

氏名	ジャン 張	ヒエ 鶴	チン 清
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)		
学位記番号	工 博 第 2710 号		
学位授与の日付	平成 18 年 9 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
研究科・専攻	工学研究科都市環境工学専攻		
学位論文題目	BEHAVIOR OF ENDOCRINE DISRUPTING CHEMICALS IN WASTEWATER TREATMENT PROCESS AND THEIR REMOVAL BY OZONATION (内分泌攪乱化学物質の下水処理過程における挙動とオゾン処理による除去 特性)		
論文調査委員	(主査) 教授 津野 洋	教授 田中宏明	教授 伊藤禎彦

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、環境水中の内分泌攪乱化学物質は下水処理施設からの放流水に由来していることが指摘されているところから、液相および汚泥相の内分泌攪乱化学物質の濃度を測定しうる機器分析法および生物試験法を提示し、それらを用いて下水高度処理過程での挙動を把握するとともに、それらの除去技術としてオゾン処理技術を開発し、実証施設での実証を行った結果をまとめたものであって、7章からなっている。

第1章は序論であり、本研究の背景、位置づけおよび目的について言及し、下水処理過程での内分泌攪乱化学物質の挙動の把握と、その下水中からの除去技術の開発の意義を述べ、本論文の構成を示している。

第2章では、内分泌攪乱化学物質の特性と分析法、下水処理過程などでの挙動、および除去法について文献考察を行っている。その結果、下水処理場における内分泌攪乱化学物質の挙動を固相における吸着過程をも含め明らかにすること、および一次処理水や二次処理水を対象に除去するためのオゾン処理の研究と技術開発が重要であることを提示した。

第3章では、液相および汚泥相の内分泌攪乱化学物質の濃度を測定しうる機器分析法および生物試験法の開発を試みている。固相抽出法による回収率に関する実験結果から、本研究で確立した前処理方法は高い信頼性があることを明らかとした。また、生物試験法では、二つの方法を用いて、エストロゲン活性を評価し、その結果、蛍光偏光度による方法では下水中に共存する蛍光物質がエストロゲン様活性値に与える影響が大きいことを明らかにし、そして核内受容体結合(NRL)アッセイは下水処理における内分泌攪乱化学物質(エストロゲン様活性)の測定に適用できる生物試験法であることを明らかにした。

第4章では、本研究で確立した分析方法を用いて、高度下水処理プロセスのA2O法とステップAO法における内分泌攪乱化学物質の挙動について、調査実験を行っている。NRLアッセイ手法を用いてエストロゲン様活性を測定するとともに、生物処理過程における内分泌攪乱化学物質(E1, E2, E3, NPとBPA)の濃度をGC-MSにより測定した。これらでは、上澄み液および汚泥に存在している内分泌攪乱化学物質を分離してそれぞれ測定を行った。その結果、高度下水処理プロセスのフローにおいて、エストロゲン様活性は低下し、エストロゲン様活性の除去効率はA2O法においては99.0%で、ステップAO法においては98.9%であった。超高度処理であるオゾン処理およびBAC処理では、E2等価濃度は10ng/L以下に低減しており、水生生物に対する内分泌攪乱化学物質の安全レベル以下であることを確認した。また、汚泥に吸着したエストロゲン様活性は全量の45~90%であった。そしてA2O法において、活性汚泥中の内分泌攪乱化学物質のE2等価濃度は110~180ng/gSSであり、ステップAO法では110~160ng/gSSであることも明らかとした。さらに、生物学的処理過程において、天然内分泌攪乱化学物質は著しく減少したが、人工内分泌攪乱化学物質は活性汚泥に吸着されほとんど減少はしないことも明らかとした。このことから、後続の汚泥の処理方法によっては、一次処理水に対するオゾン処理プロセスが必要であることを提示した。

第5章では、下水の一次処理水および二次処理水を対象に実験室規模のオゾン処理を行い、処理技術の開発と操作因子の提示を試みている。その結果、オゾン処理は、二次処理水および一次処理水から、エストロゲン様活性を効率的に除去できることを明らかとした。下水二次処理水については、オゾン処理条件は溶存オゾン濃度が0.1mg/Lまでのオゾン処理で副生成物の生成を抑制しつつ内分泌攪乱化学物質を効率的に除去しうることが明らかとした。この条件では、初期DOCあたりのオゾン消費量が1mgO<sub>3</sub>/mgCであり、また、SUVA値が0.013L/(mgC×cm)に達した時である。一次処理水についても溶存オゾン濃度が0.1mg/Lに達するまでのオゾン処理で副生成物の生成を抑制しつつ内分泌攪乱化学物質を効率的に除去しうることが明らかとした。この条件では、初期DOCあたりのオゾン消費量が0.5mgO<sub>3</sub>/mgCであり、またSUVA値が0.008L/(mgC×cm)に達した時である。また、一次処理水のオゾン処理において浮遊物が共存することによる明らかな影響は無いことも明らかにした。さらにこの一次処理水のオゾン処理について、溶存オゾン濃度、エストロゲン様活性の低減、有機物の酸化および臭素化合物の変化について良好にシミュレートしうる数理モデルを開発した。

第6章では、実験室規模の実験から得られた結果に基づいた操作により、内分泌攪乱化学物質の除去を行うとともに、オゾン処理副生成物の生成を制御できることを、愛知万博の実証施設と染色工場廃水の処理の実証スケールプラントでそれぞれ実証を試みている。愛知万博の実証施設では、初期TOCあたりのオゾン消費量が1mgO<sub>3</sub>/mgCであるオゾン処理の条件下で、内分泌攪乱化学物質の効率的な除去と副生成物の制御が達成されていたことを確認できた。また、このときの条件でSUVA値はオゾン/紫外線処理およびオゾン単独処理で、それぞれ0.006および0.009L/(mg×cm)まで低下した。これらの結果は、実験室規模の二次処理水のオゾン処理実験から得られた結論と合致している。オゾン単独処理あるいはオゾン/紫外線処理の最終放流水のE2等価濃度は1ng/Lであった。SS、TOC、およびUV254もまた大幅に低減された。そして副生成物である臭素酸イオンとTOBrの生成はどちらも低濃度で制御された。またAmesテストの結果、突然変異原性物質は検出されず、処理水中にも生成が認められなかったことも明らかとした。

染色廃水実証施設では、色度は90%程度低減され、副生成物は制御されており、適切にオゾン処理がなされていることを検証した。SUVA値が0.032L/(mgC×cm)から0.0015L/(mgC×cm)に低下するまでの条件が、運転パラメーターとして提案できた。染色廃水中のE2等価濃度は、オゾン処理によって36.2ng/Lから3.8ng/Lまで低減し、その後の生物的処理によってさらに1.7ng/Lまで減少した。SSは90%以上、TOCは74%の低減であった。このプラントにおいても、突然変異原性物質はオゾン処理の前後で検出されなかった。

第7章は結論であり、本論文で得られた成果について要約するとともに、今後の検討課題を提示している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、液相および汚泥相の内分泌攪乱化学物質の濃度を測定しうる機器分析法および生物試験法を提示し、それらを用いて下水高度処理過程での挙動を把握するとともに、それらの除去技術としてオゾン処理技術を開発し、実証施設での実証を行った結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 内分泌攪乱化学物質の汚泥相からの抽出法と、その濃縮のための固相抽出法を提示し、また、GC/MSを用いた機器分析法と生物試験法を提示し、回収率や精度などについて検討を加え、適用性を明らかにした。

2. これらの方法を用いて、下水高度処理プロセスであるA2O法とステップAO法ならびにオゾン・生物活性炭の各過程での内分泌攪乱化学物質の挙動を液相および汚泥相において把握し検討した。その結果、エストロゲン様活性は下水処理過程で低下することが明らかにされ、処理過程での除去率は、A2O法およびステップAO法の両方で99%程度であること、そしてオゾン・生物活性炭処理でE2等価濃度として10ng/L以下に低減しうることが明らかにした。

3. 下水一次処理水および二次処理水に対してオゾン処理を行い、両者より内分泌攪乱化学物質の除去を効果的に行うことを明らかとし、オゾン処理を効果的に行うとともに、臭素酸などのオゾン処理副生成物の生成を抑制しうる操作法として、初期TOC(DOC)あたりのオゾン消費量が重要であることを提示した。そしてこの操作のために、溶存オゾン濃度が0.1mg/Lとなる時点までのオゾン処理やSUVA値での監視・制御が有用であることを明らかとした。

4. これらの成果を基に、愛知万博の下水を対象とした実証施設での運転結果の分析・解析を行った。その結果、実験室レベルと同じ操作因子で、オゾン処理副生成物を抑制しうると同時に生物学的処理水から内分泌攪乱化学物質を効果的に除

去しうることを明らかにした。

以上要するに、本論文は、安全な水環境の保全・創造に貢献するために、液相および汚泥相の内分泌攪乱化学物質の下水高度処理過程での挙動を明らかにするとともに、それらの除去技術としてオゾン処理技術を実験室レベルおよび実証施設レベルで開発したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年8月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。