

磁化活性汚泥法の特徴を生かした
難生分解性有機排水処理プロセスの創成

高 娃

(平成 31 年 3 月 31 日 宇都宮大学大学院 工学研究科
博士後期課程システム創成工学専攻・単位満期退学)

謝 辞

本論文は、筆者が宇都宮大学大学院 工学研究科システム創成工学専攻、博士課程在学中に、水処理化学研究室において行なった研究の成果をまとめたものです。

本研究を進めるに当たって、宇都宮大学大学院システム創成工学専攻の酒井保藏准教授には指導として、8年間にわたって終始、ご指導を頂きました。研究発表や論文作成について多くのご指導ご鞭撻を賜りました。心より感謝の意を表します。

同専攻、上原伸夫教授には副指導教員および副査として、長くご指導いただき深く感謝いたします。ご退職されました鈴木昇元教授には、予備資格審査まで副指導教員として、長くご指導頂きました。深く感謝申し上げます。

単躍進教授、加藤紀弘教授、古澤毅教授には副査として、ご指導して頂き、貴重なご助言を賜りました。ここに深謝の意を表します。

また、鄒艶華准教授、吉原佐知雄准教授には、副専門のご指導を賜りました。深く感謝申し上げます。

同研究室の荷方稔之助教、技術職員の六本木美紀様には、日頃より、実験のご指導、ご助言を頂きました。厚くお礼申し上げます。

投稿論文の著作については、テトラサイクリンの LC-MS/MS の測定において、宇都宮大学、バイオサイエンス教育研究センターの謝肖男准教授にご協力を頂きました。また微生物学の立場から、バングラデシュ・ダッカ大学のミヒル ラル サハ教授にご指導を頂きました。さらに、抗生剤の電気化学的な分解を研究されている神戸大学の井原一高准教授から、実験や考察に関して、ご指導を頂きました。心から感謝申し上げます。

最後に、8年間を共に研究をご一緒させていただきました、研究室の皆様には、大変お世話になりました。心からお礼申し上げます。

目次

第1章 序論

1.1	SDGsにおける水環境保全技術の重要性.....	7
1.2	世界の水資源と日本の水資源.....	9
1.3	日本の上水に含まれる下水再生水の割合.....	14
1.4	水の浄化技術と陸の豊かさ，海の豊かさ.....	15
1.5	下水処理プロセスから発生する汚泥の環境負荷.....	19
1.6	汚水処理法.....	20
1.6.1	生物学的水処理.....	22
1.6.1.1	概要.....	22
1.6.1.2	生物処理法の分類.....	23
1.6.1.3	生物相の特徴.....	24
1.6.2	活性汚泥法.....	25
1.6.2.1	活性汚泥法の歴史.....	25
1.6.2.2	活性汚泥と活性汚泥法.....	25
1.6.2.3	活性汚泥法の課題.....	27
i)	余剰汚泥の発生.....	27
ii)	バルキング.....	28
iii)	曝気動力.....	29
1.7	磁化活性汚泥法.....	31
1.7.1	活性汚泥の強磁性化と磁気分離の特徴.....	31
i)	活性汚泥の強磁性化と磁気分離の特徴.....	34
ii)	磁化活性汚泥法の難分解処理への適応可能性.....	36
iii)	磁化活性汚泥の実験装置，実用磁気分離装置の開発.....	38

1.8 本研究の着想と目的	39
第2章 家畜用抗生剤を含む模擬廃棄乳の磁化活性汚泥法による生分解処理	
2.1 緒言	40
2.1.1 酪農排水および家畜用抗生剤の現状	40
2.1.2 抗生剤を含む酪農排水処理技術の研究動向	42
2.1.3 テトラサイクリンについて	47
2.1.4 本研究の目的	48
2.2 試薬, 汚泥, 使用機器及び分析手法	49
2.2.1 試薬	49
2.2.2 活性汚泥	49
2.2.3 磁化活性汚泥	49
2.2.4 使用機器	49
2.2.5 分析方法	50
2.2.6 テトラサイクリン分析方法	53
2.3 実験方法	54
2.3.1 模擬廃棄乳	54
2.3.2 実験装置	54
2.3.2.1 磁化活性汚泥法	55
2.3.2.2 接触酸化法 (CO)	55
2.3.2.3 微生物培養実験	56
2.4 実験結果	57
2.4.1 COD _{Cr} 濃度の経日変化	57
2.4.2 濁度の経日変化	58
2.4.3 汚泥濃度の経日変化	60

2.4.4 TCの濃度変化	61
2.4.4.1 吸光度測定結果	61
2.4.4.2 LC-MS/MS測定結果	62
2.4.5 微生物培養実験結果	64
2.5 第2章のまとめ	65

第3章 磁化活性汚泥法による1,4-ジオキサンの生分解処理の検討

3.1 緒言	66
3.1.1 1,4-ジオキサン	67
3.1.2 1,4-ジオキサン含有排水の処理	70
3.1.3 本研究の目的	72
3.2 試薬, 汚泥, 使用機器及び分析手法	73
3.2.1 試薬	73
3.2.2 活性汚泥	74
3.2.3 磁化活性汚泥	74
3.2.4 使用機器	74
3.2.5 分析方法	75
3.3 実験方法	81
3.3.1 バッチ式による1,4-ジオキサンの分解及び蒸散実験	81
3.3.2 磁化活性汚泥法の連続処理による1,4-ジオキサンの生分解試験	82
3.4 実験結果及び考察	86
3.4.1 1,4-ジオキサンの蒸散予測モデル	86
3.4.1.1 バッチ試験における蒸散予測式	86
3.4.1.2 連続処理における蒸散予測式	87
3.4.2 バッチ式による蒸散, 生分解試験	88

3.4.3	磁化活性汚泥法による連続処理の検討.....	89
3.4.3.1	汚泥濃度の経日変化.....	89
3.4.3.2	1,4-ジオキサン濃度の経日変化.....	90
3.4.3.3	TOCの経日変化.....	91
3.4.3.4	COD _{Cr} の経日変化.....	92
3.4.3.5	BODの経日変化.....	93
3.5	第3章のまとめ.....	94
3.6	今後の展望.....	94
第4章 総括.....		96
引用文献.....		97
博士論文の概要.....		107
参考論本.....		109

第1章 序論

1.1 SDGsにおける水環境保全技術の重要性

2015年9月に国連サミットで17項目の Sustainable Development Goals (持続可能な開発目標), SDGs が採択された(図 1.1.1)。



図 1.1.1 SDGs(Sustainable Development Goals, 持続可能な開発目標) のロゴ
外務省 HP より https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/sdgs/pdf/sdgs_gaiyou_202108.pdf

外務省資料(2015)によれば、以下のように翻訳されている。

目標 1. あらゆる場所のあらゆる形態の貧困を終わらせる

目標 2. 飢餓を終わらせ、食料安全保障及び栄養改善を実現し、持続可能な農業を促進する

目標 3. あらゆる年齢のすべての人々の健康的な生活を確保し、福祉を促進する

目標 4. すべての人々への包摂的かつ公正な質の高い教育を提供し、生涯学習の機会を促進する

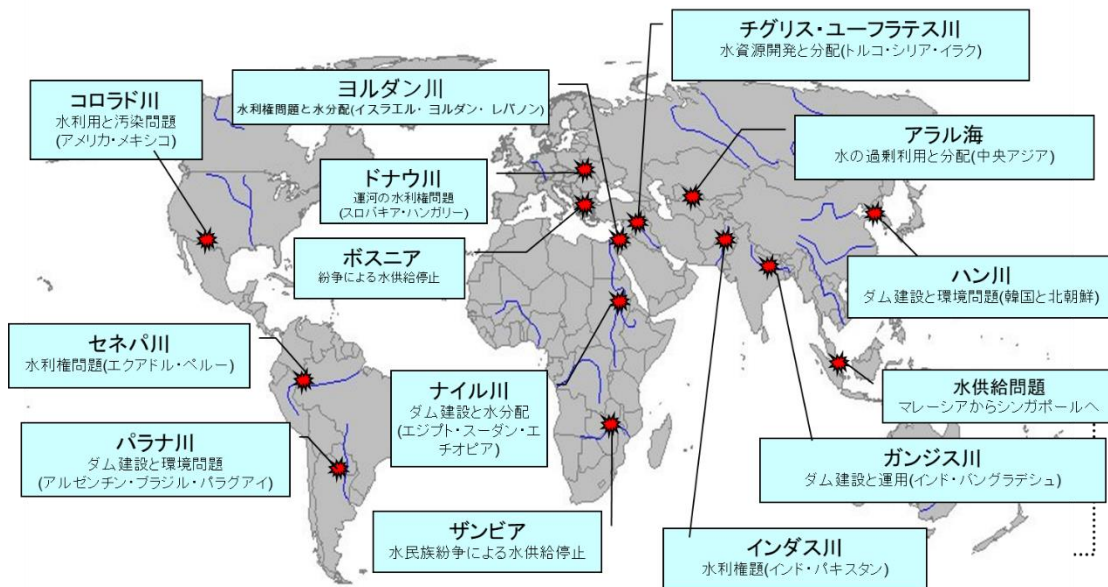
目標 5. ジェンダー平等を達成し、すべての女性及び女児の能力強化を行う

- 目標 6. すべての人々の水と衛生の利用可能性と持続可能な管理を確保する
- 目標 7. すべての人々の, 安価かつ信頼できる持続可能な近代的エネルギーへのアクセスを確保する
- 目標 8. 包摂的かつ持続可能な経済成長及びすべての人々の完全かつ生産的な雇用と働きがいのある人間らしい雇用(ディーセント・ワーク)を促進する
- 目標 9. 強靱(レジリエント)なインフラ構築, 包摂的かつ持続可能な産業化の促進及びイノベーションの推進を図る
- 目標 10. 各国内及び各国間の不平等を是正する
- 目標 11. 包摂的で安全かつ強靱(レジリエント)で持続可能な都市及び人間居住を実現する
- 目標 12. 持続可能な生産消費形態を確保する
- 目標 13. 気候変動及びその影響を軽減するための緊急対策を講じる
- 目標 14. 持続可能な開発のために海洋・海洋資源を保全し, 持続可能な形で利用する
- 目標 15. 陸域生態系の保護, 回復, 持続可能な利用の推進, 持続可能な森林の経営, 砂漠化への対処, ならびに土地の劣化の阻止・回復及び生物多様性の損失を阻止する
- 目標 16. 持続可能な開発のための平和で包摂的な社会を促進し, すべての人々に司法へのアクセスを提供し, あらゆるレベルにおいて効果的で説明責任のある包摂的な制度を構築する
- 目標 17. 持続可能な開発のための実施手段を強化し, グローバル・パートナーシップを活性化

17 項目の分野は多岐に渡るが, 水環境保全に関係するものは, 直接関係する 6 だけでなく, 2, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 などと間接的に関係している。本研究は, 水を磁気分離を利用した新たな水処理プロセスである磁化活性汚泥法の抗生剤を含む廃棄乳の浄化プロセスへの応用を試みる。また, 近年, 環境基本法の有害物質に追加された難処理物質である 1,4-ジオキサンの処理への応用も試みる。これらの成果によって SDGs の目標達成に寄与することを目標とする。

1.2 世界の水資源と日本の水資源

2015年にSDGsが採択される以前から、世界の水問題は国連で議論されており、1995年、世界銀行の副総裁であったイスマイル・セラゲリディン氏が、「20世紀は石油紛争の時代だったが、21世紀は水紛争の時代になる」と語ったことはよく知られている。実際に、複数の国をまたいで流れる河川の水利権や水質汚染問題から国際紛争が多数発生している(図1.2.1. 世界の水紛争)。

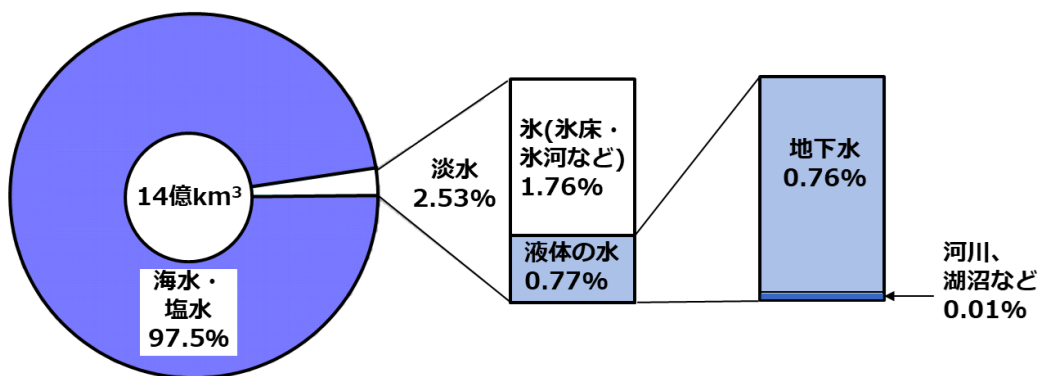


国土交通省 HP 水資源問題の原因 より加工して掲載

https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/mizsei/mizukokudo_mizsei_tk2_000021.html より加工

図 1.2.1 世界の水紛争
(国土交通省 HP 水資源問題の原因より, 2021)

地球は水の惑星と呼ばれるように、14 億 km³ の水が存在する。地球を球として、全表面積で割ると 2.6 km の深さで覆える量である。しかしながら、図 1.2.2 に示すように、地球上の水の 97.5%は海水や塩水で存在する。これらの水は飲用はもちろん、農業用水としても利用できない。海水から人工的に淡水を得るには、逆浸透ろ過や蒸留など高度な技術やエネルギーが必要である。2.5%の水の 2/3 は氷河で、1/3 は地下水で存在する。利便性の高い河川や湖沼の水は 14 億 km³ の 0.01%に過ぎない。このわずかな水をよりどころに人類の文明が発生したように、安心・安全な水が簡単に手に入ることは人類をはじめ、多くの生物にとって環境の最も重要な基本要素といえる。

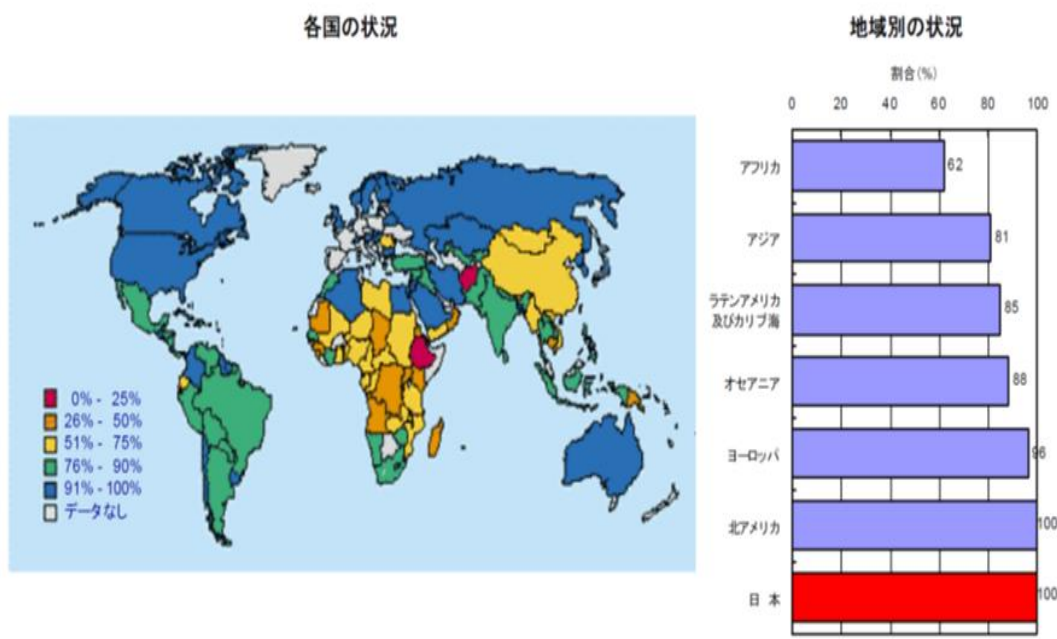


地球上の水

国土交通省 「平成 15 年版 日本の水資源」より

図 1.2.2 地球上の水資源の内訳～河川・湖沼水は 0.01%
(国土交通省 資料「水資源に関する世界の現状, 日本の現状」より)

日本は、安全な飲料水が蛇口をひねるだけで手に入る世界でも恵まれた国であり、水道水をそのまま飲料水として利用できる国は世界的にみるとわずかである。図 1.2.3 に世界の水問題の現状を図示した。図中の％は国別に安全な水を手に入れられる人の割合を示している。北半球の高緯度地域は氷河が豊かな水資源となっている。低緯度地域ではアフリカを中心として、安全な水を手にはアクセスできない人が存在し、世界全体で 12 億人(2000 年の世界人口の 20%)が安全な飲料水を手に入れられない状況にあると言われている。中国も 51～75%の範囲となっており、改善すべき課題となっている。また、2000 年時点で、世界人口 60 億人のうち、24 億人が下水道等の衛生施設を持っておらず、これらの劣悪な衛生環境により、年間約 200 万人の子供が水に起因する病気で死亡していると推計されている。

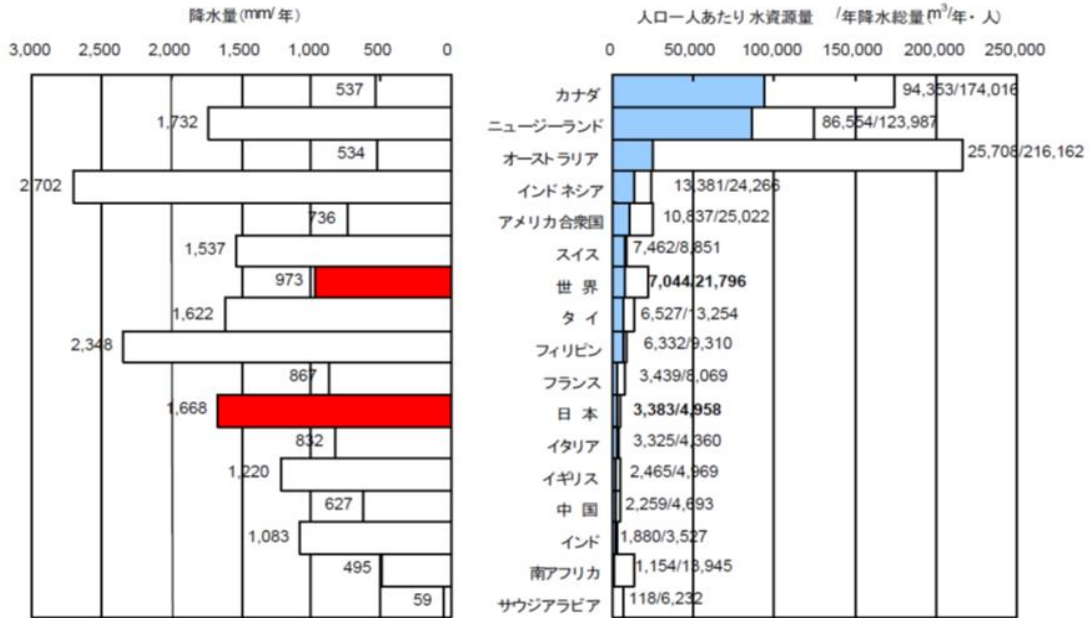


国土交通省 HP 資料 水資源に関する世界の現状, 日本の現状 (世界保健機関, 国連児童基金「Global Water Supply and Sanitation Assessment 2000 Report」より)

図 1.2.3 世界における安全な水を手に入れられる人の割合
(国土交通省 資料「水資源に関する世界の現状, 日本の現状」より)

日本国内に目を向けると、日本の降水量は世界平均の約 2 倍あるが、人口一人当たりになると、世界平均の 1/4 程度、水資源量では 1/2 程度に過ぎない(図 1.2.4)。一人当たりの水資源量は $3,400 \text{ m}^3/(\text{年}\cdot\text{人})$ であり、1 日当たりすると、およそ $10 \text{ m}^3/(\text{d}\cdot\text{人})$ と推算される。この中から農業用水や工業用水も利用される。また、生活水だけを考えても、一人当たりの BOD 原単位は $40\sim 55 \text{ g}(\text{d}\cdot\text{人})$ と言われることから(新・公害防止の技術と法規 編集委員会, BOD 原単位, 2016), 仮に 10 m^3 の水資源量のすべてで希釈されたと仮定しても、約 5 mg/L の BOD となる。環境基準に当てはめると、水道 3 級(上水道の原水として利用するための最低レベル)の BOD 値である 3 mg/L を大きく上回る。畜産排水や工業排水などその他の汚濁負荷は生活排水の汚濁負荷を大きく上回ると考えられることから、水処理を怠れば、河川水や湖沼水を飲用に用いる状況にはない環境に住んでいることが推察できる。日本の水環境が世界的に見て非常によい状態を維持できている理由は、生活排水や工業排水を丁寧に水処理して自然に戻しているからであると言える。中国では揚子江流域は比較的水が豊富にある地域であるが、黄河流域では深刻な水不足となっている。安心、安全な水資源の確保のため、生活排水や工業排水を浄化して河川に戻すことで、日本と同様に水資源の一部として利用することを考えてゆく必要がある。

世界各国の降水量等

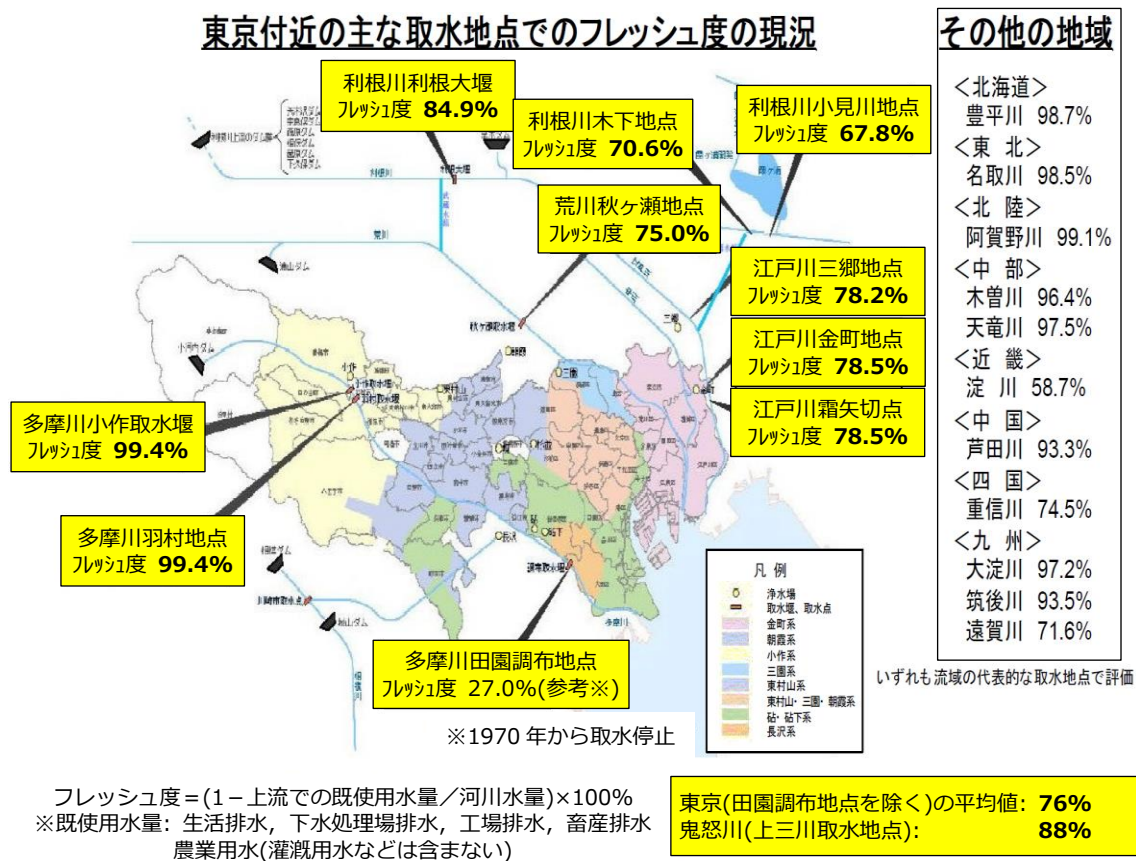


国連食糧農業機関ウェブサイト「AQUASTAT」、国土交通省水資源部「平成15年版 日本の水資源」

図 1.2.4 世界の水資源と日本の水資源の比較
 国土交通省 HP 資料 水資源に関する世界の現状, 日本の現状

1.3 日本の上水に含まれる下水再生水の割合～水の循環利用の重要性

日本では、河川水を水道水の水源として用いる場合がほとんどであるが、上流で下水処理後、放流された水が、下流の都市の水源として利用されている。国土交通省が、水道水となった水の原水中に何%の下水処理水が含まれているかを推計したデータがフレッシュ度として公開されている。東京都のデータを下に図示した。70%台の取水場所が一般的で、多摩川下流では 27%のところもかつてはあった。全国のデータも一部掲載されており、淀川は 59%、鬼怒川の上三川取水地点は 88%と報告されている。生活排水や畜産排水でも、適性に水処理を行ない放流し、さらに河川を流下する過程で、自然の浄化作用によって水道原水に利用できる良好な水質(水道 3 級の環境基準 3 mg/L 以下)を維持しているといえる。



資料：国土交通省河川局ウェブサイト

図 1.3.1 東京付近の上水取水地点でのフレッシュ度
(上水中に含まれる上流で水処理後放流された下水の割合)

(国交省 資料, 水資源に関する世界の現状, 日本の現状)

水資源は使用しても、大部分の水量は保持されたまま、減容化することではなく、汚染された排水となる。日本では、排水から汚濁物質を丁寧に除去することで、自然の浄化作用で十分に元の自然水の水質に戻せる状態として、自然に戻すことで良好な水環境を維持していると言える。下水の水量は年間を通じて安定しているため、良好に処理された下水は、渇水期の水資源として機能していると言われている。

1.4 水の浄化技術と陸の豊かさ、海の豊かさ

栃木県は日本の最初の公害とされる足尾銅山鉛毒事件が発生している(新・公害防止の技術と法規 編集委員会(足尾銅山), 2019, 栃木県総合教育センター資料, 2013)。足尾銅山から流出する鉛毒により、足尾の山々に源を発する渡良瀬川流域の農漁業に被害がでたものである。1880年には栃木県が渡良瀬川の魚は有害であるので捕獲を禁止するという布告を発している。精錬所からのばい煙による周辺森林への被害だけでなく、排水中の銅化合物による流域地域の農地汚染は400 km²におよび、渡良瀬川流域にとどまらず、江戸川、利根川を経由して霞ヶ浦まで広がったとされている。1950年代に確認された新潟水俣病はアセトアルデヒド製造に用いる水銀触媒の一部が反応して生成したメチル水銀による河川汚染が原因とされる(新潟県 HP「新潟水俣病」2015)。また、1910年頃(大正時代)から富山県神通川流域の風土病と考えられていたイタイイタイ病は亜鉛精錬工場の排水に含まれるカドミウムが原因であった(新・公害防止の技術と法規編集委員会(イタイイタイ病) 2016, 富山県 HP, 2021)。いずれも流域の田畑を広く汚染し、直接、汚染水を飲用したり、農作物や生物濃縮され魚介類を摂取することで大きな健康被害が発生し、日本の歴史的な公害事例となった。1971年に制定された農用地土壌汚染防止法では、カドミウム、銅、ひ素の3種類が特定有害物質として指定されている。

日本国内の海域汚染の公害としては、1956年に公式確認された熊本水俣湾の水俣病、1960年代～1970年代前半の田子ノ浦港へドロ公害が代表的な事例である。水俣病の原因は、新潟水俣病と同じ工程から生成するメチル水銀で、海洋生物による生物濃縮を経て、汚

染された魚介類を摂取することにより、深刻なメチル水銀中毒を発症した(新・公害防止の技術と法規 編集委員会(水俣病), 2016)。後者は、富士市にある4つの製紙工場からの製紙排水を原因とした海洋汚染公害であり、生物濃縮された魚を摂取することで深刻な健康被害が発生した。また、漁獲禁止となることで、大きな漁業被害が長期に渡り発生した。田子ノ浦へドロ公害でも、製紙工場と駿河湾周辺の漁業者との大きな争いになった。

さらに、閉鎖性海域への栄養塩の過度の流入を原因とする赤潮による漁業被害も、海洋汚染の大きな課題とされた。閉鎖性水域では水の滞留時間が長いため、栄養塩(主に窒素、リン)が存在すると、レッドフィールド比と呼ばれる植物プランクトンのマクロ栄養素に関する体組成比 $C:N:P=106:16:1$ に従って、リン1に対し、あるいは窒素16に対して106のCODが光合成によって無機炭素(炭酸イオン)から生産され、海域の汚濁が進行する。河川からのBODがゼロであっても、窒素とリンが十分に除去されなければ閉鎖性水域ではCODの環境基準の達成は難しいとされる理由である(新・公害防止の技術と法規 編集委員会(富栄養化), 2016)。

1978年に水質汚濁防止法の改訂により、水質総量規制が制度化され、瀬戸内海(大阪湾を含む)、伊勢湾、東京湾に政府の総量削減方針が定められ、それに基づき、関連する地方公共団体が総量削減計画を立て、これらの海域に接続する河川への排水について、COD、窒素、リンの総量規制が開始された。2019年度の広域的な閉鎖性海域のCOD環境基準達成率は環境白書によれば、瀬戸内海(大阪湾を除く)が77%、大阪湾が67%、東京湾が68%、伊勢湾(三河湾を含む)が63%となっている。水質測定がはじめられた1974年度の値が、それぞれ、約71%、約67%、約43%、47%であり、若干の改善が認められる。図1.4.1に示すように、瀬戸内海の赤潮発生件数の推移を見ると(水産庁瀬戸内海漁業調整事務所, 2020)、瀬戸内海における赤潮発生件数は1976年をピークに総量規制が始まった頃から、減少傾向となり、近年は100件程度で推移している。発生した赤潮のおよそ10%で養殖業などへの漁業被害が発生している。一方で、最近では、窒素やリンの不足による海苔の不作や漁獲量の減少などが瀬戸内海に限らず発生しており、海の豊かさを維持しながら環境も保全してゆく生態系のバランスの維持の難しさも新たな課題となっている。

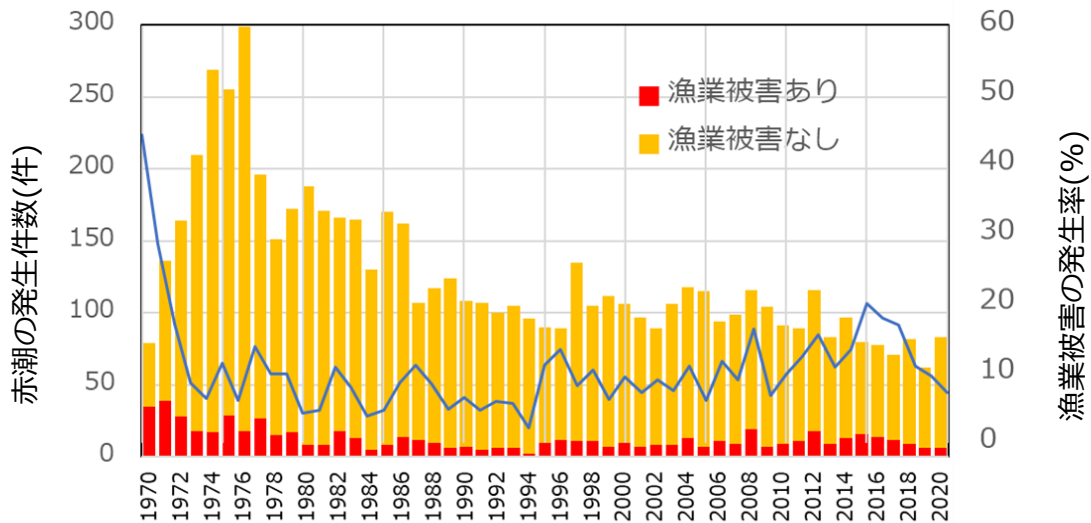


図 1.4.1 瀬戸内海における赤潮の発生件数の推移
 (瀬戸内漁業調整事務所 HP「瀬戸内海の赤潮」より加工して引用)

また、最近の海洋汚染に関するトピックスとして、マイクロプラスチック(一般に 5 mm 以下の微細なプラスチック類をいう。)による海洋汚染が大きな課題として注目されている(環境白書 2021)。環境省の令和元年度 環境・循環型社会・生物多様性白書(いわゆる環境白書)によれば (環境白書 2019)、マイクロプラスチックの汚染は地球全域にすでに及んでおり、南極や北極の氷の中からも観測されている。以前はサーマルリサイクルとして、焼却・熱回収が循環利用の一手法として使えたが、近年、石油を原料とするプラスチックは焼却によって温室効果ガスを発生させるため、安易にサーマルリサイクルすることが難しくなっている。環境中に放出されたプラスチックは分解に数百年以上かかるといわれ、1950 年以降に生産されたプラスチック 83 億トン超のうち、約 63 億トンがゴミとして廃棄されたとの報告もある。毎年、800 万トン/年のプラスチックゴミが海洋に流出しているという試算もある。これらのプラスチックから紫外線や波浪によって次第に破碎され、マイクロプラスチックが発生している。これらのマイクロプラスチックは何百年も分解せず、海洋に蓄積されつづけることになる。海洋生物に影響があるとされる

2016年時点と50年後の2月と8月における海洋表層のマイクロプラスチック重量濃度分布

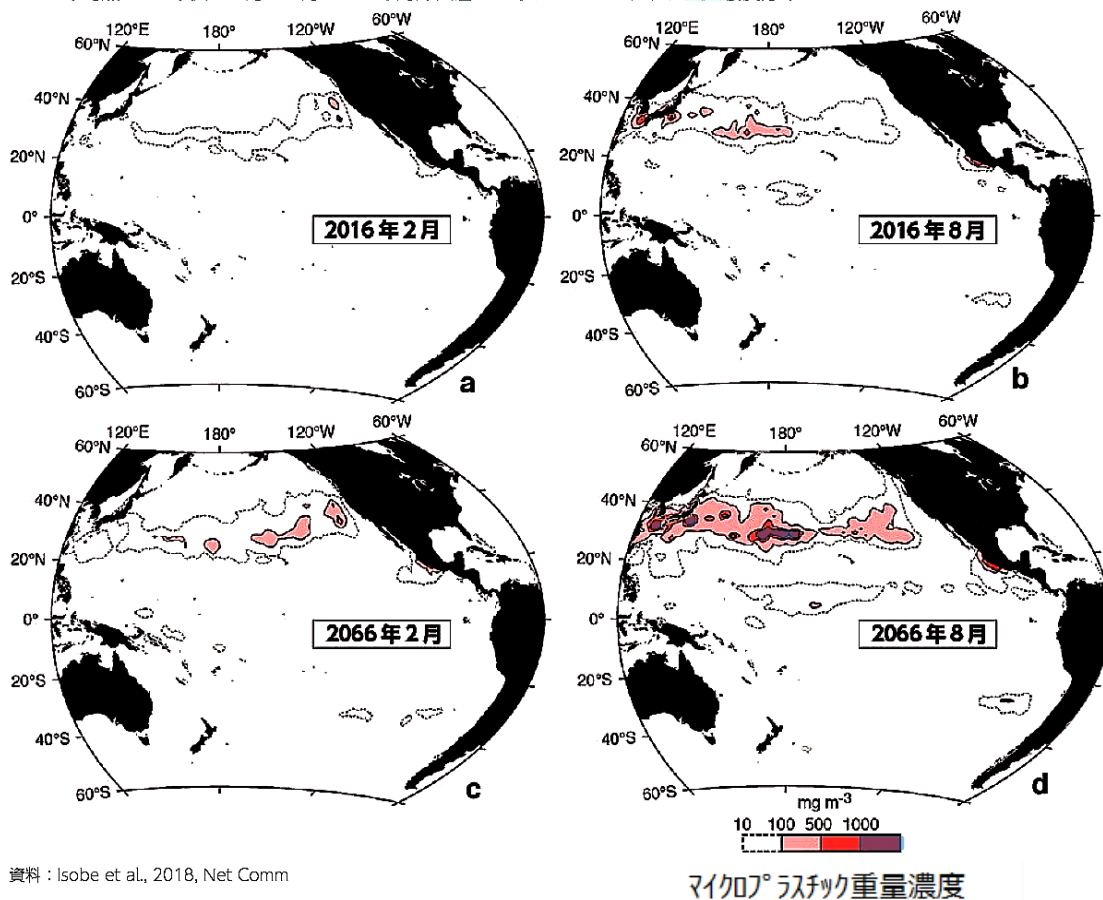
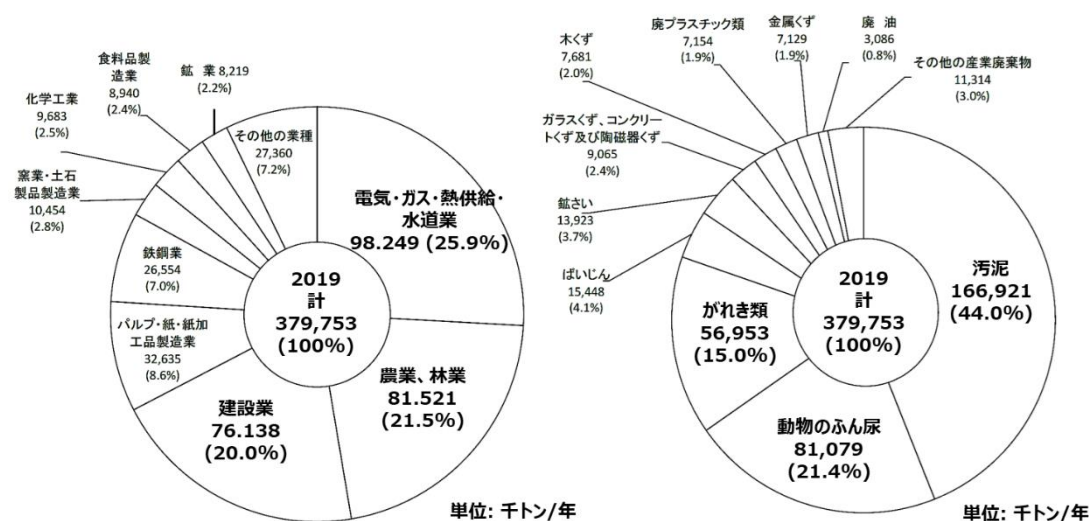


図 1.4.2 2016年時点と50年後の2月と8月における海洋表層の
マイクロプラスチック重量濃度分布
(R1年環境白書 pp.68-72 から加工して引用)

1 g/m³の濃度を越えているとみられる海域が日本近海や太平洋の赤道付近に発生しているという報告もあり、魚が誤ってエサとして取り込むことで成長を阻害し、漁業資源の減少につながる可能性が指摘されている。また、プラスチックに添加される紫外線吸収剤や可塑剤などには発癌性など有毒なものもあり、それらの影響も懸念されている。さらに、微細なナノプラスチックと呼ばれる1 μm以下まで破碎されたマイクロプラスチックは、ウイルスなどと同様に魚の胃や腸から吸収され、生物濃縮を経て、人に濃縮される可能性があり、マイクロプラスチックそのものの人体影響や、添加剤の人体影響リスクが懸念され、安心・安全な海洋資源の持続性に警鐘が鳴らされている。

1.5 下水処理プロセスから発生する汚泥の環境負荷

下水処理や工場排水処理に多様されている活性汚泥法は、処理した有機物のおよそ半分が微生物に転換され増殖する(新・公害防止の技術と法規 編集委員会編(汚泥増殖), 2016)。水処理に伴って大量の微生物ゴミが発生し、「汚泥」に分類される産業廃棄物を排出している。水の浄化により、ゴミの問題が発生している構図となっている。図 1.5.1 に 2019 年度の産業廃棄物の業種別／種類別の排出量を示した(環境省公開資料, 2019)。汚泥発生量約 1.7 億トン/年の排出量のうち下水汚泥は約 8,000 万トン/年(水分 97%)とされている。沈降分離法では水分 98%まで濃縮することは困難なので、実際はこの 1.5 倍以上の沈降分離汚泥をメタン発酵, 脱水, 焼却の処理を行なっていると考えられる。産業排水処理からも同程度の汚泥が排出されていると推計されており, 産業廃棄物の種類別で半分近くを占め, 最も発生量の大きい「汚泥」のほとんどは水処理から発生する汚泥であると推察できる。業種別の産業廃棄物排出量についても, 電気・ガス・熱供給・水道業からの産業廃棄物排出量のうち 8 割は下水処理汚泥と推察できる。このように, 水処理に伴う汚泥は産業廃棄物の大きな部分を占めており,



産業廃棄物の業種・種類別排出量 (2019年度)

環境省公開資料 産業廃棄物排出・処理状況調査報告書 令和元年度速報値 (概要版)より

図 1.5.1 産業廃棄物の業種別, 種類別の排出割合

その処理に化石燃料などエネルギーを大量に消費し、温室効果ガスを排出している。また最終処分場に大きな負荷をかけている。

水資源問題、水環境保全是SDGsの多くの目標に関係する21世紀の重要課題であり、水資源の確保には、使用して汚染された水の浄化が、最も基本的な解決策となることは、10～30%の下水浄化水を水源として利用している東京などの日本の都市部の現状が証明していると考えられる。水資源そのものが不足している地域では、地球上に豊富にある海水の淡水化が一つの解決策として利用可能であるが、その場合も、使用した汚水を環境中にそのまま放流すれば、海水が汚染されて淡水化の障害になるので、水を浄化して河川に戻す、あるいは再利用する技術が重要となることは変わりないと考えられる。

本論文では、生物学的な水処理が難しい有機物が、排水に含まれる場合の浄化技術について検討する。解説策として、磁気分離技術を導入した新たな活性汚泥法を導入することで実現させることを目指す。同時に、汚泥の発生を極力抑制し、水問題の解決が、産業廃棄物である汚泥のゴミ問題を発生させるというトレードオフの課題を解決することも目指す。また、水問題が発展途上国を中心に深刻な状況になっていることも考え、高度な運転管理技術を必要とせず、簡単かつ安定した浄化処理法の提案を目指す。

1.6 汚水処理法

現在、水処理においては排水中の汚濁物質に合わせて様々な汚水処理法が用いられている。処理法は大別すると物理化学処理法と生物処理法に分類できる。通常排水中の汚濁物質は複数存在しており、それぞれの適切な除去のために、複数の操作を組み合わせたプロセスが用いられる。処理の目的を大別すると、以下の6つに分類できる。

- ① 固液分離(SS(懸濁物質：Suspended Solid), 油分など)
- ② 有機物 (BOD, COD 等), 還元性物質の酸化及び分解
- ③ pH 調整
- ④ 有害物質の除去

⑤ 無機栄養塩類の除去（主としてリン化合物，窒素化合物）

⑥ 汚泥（スラッジ）の処分

以下では，本研究に関する処理法について述べる。

1.6.1 生物学的水処理

1.6.1.1 概要

生物処理法とは、排水の中に含まれる汚濁物質を、自然界に存在する各種の微生物や細菌を利用して有機物を分解する自然の浄化機能を応用した処理方法である。主として溶解性有機物の生物菌体への変化、不溶化技術として、排水処理の上では主要な二次処理技術として位置付けられている。

有機性排水の生物処理は、図.1.6.1 に示すような流れに沿って行われる。排水は、まず一次処理では、スクリーンや浮上・沈降分離装置などによって、油や固形物が除去される。次に二次処理では、調整槽に導かれ、水質・水量的な均一化が図られ、場合によっては、pH 調整や栄養源の補填が行われた後、生物処理により BOD が除去される。水の再利用などのため、残存する有機物や無機物をさらに除去する場合、それらは三次処理あるいは高度処理と呼ばれる。主にりんと窒素は高度処理と位置付けられている。

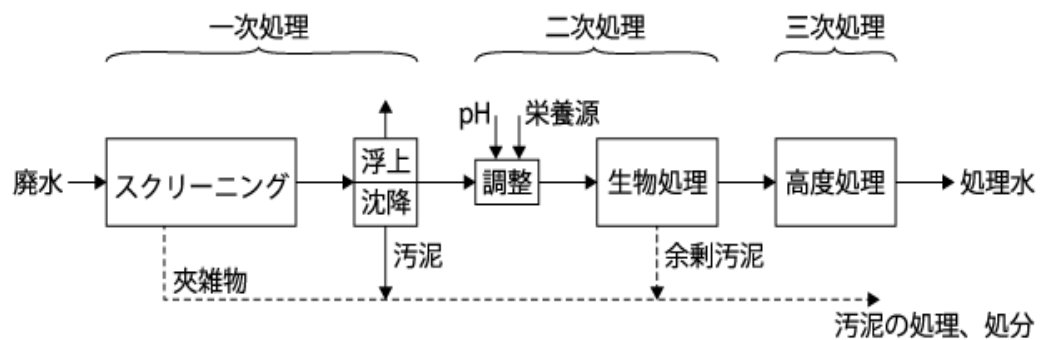


図 1.6.1 生物処理プロセス

1.6.1.2 生物処理法の分類

生物処理法は、有機物の分解・代謝の経路により分類すると、大きく2つのルートがある。酸化分解による好気処理法と、還元分解による嫌気処理法に分けられる。酸化分解による好気処理法では、好気微生物の代謝反応により有機炭素成分は二酸化炭素と水、窒素成分は亜硝酸塩や硝酸塩に、硫黄成分は硫酸塩になる。還元分解による嫌気処理法では、嫌気微生物の代謝反応により有機物はアミノ酸、有機酸、アルコールなどを経て、二酸化炭素、水素、硫化水素、アンモニア、メタンなどの生成物になる。一般に好気処理は、嫌気処理に比べてエネルギー生成効率がよく、そのため菌体生成量(余剰汚泥)も多いといえる。

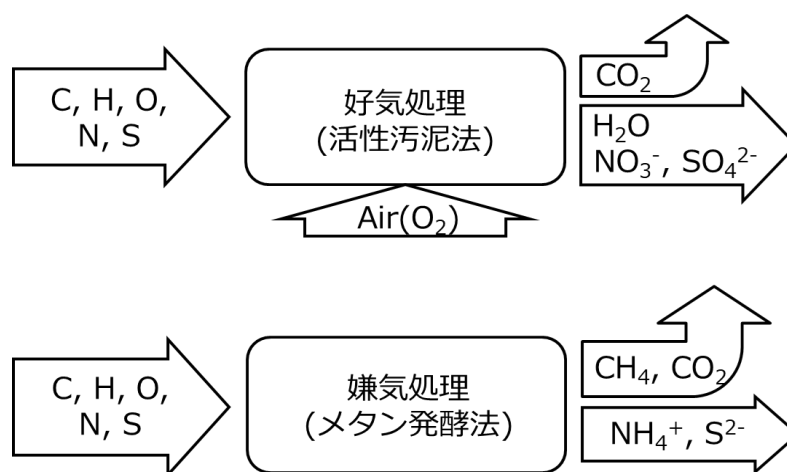


図 1.6.2 生物処理値における好気処理と嫌気処理

これらの生物処理法は懸濁微生物を用いた方法であるが、支持体を用いて表面に微生物膜を増殖させて水処理を行なう生物膜法も種々の方法が実用化されている。最近では、1 cm 程度のキューブ上のスポンジを支持体として曝気槽に投入し、流動化させながら、スポンジ表面に固定化した微生物により有機物の酸化分解を行なう担体流動法(または担体添加法) (新・公害防止の技術と法規 編集委員会(担体流動法), 2016)が、下水放流を前提とした産業排水処理に用いられるようになってきている。固定層で担体を用いる場合、上流側で過負荷状態となる場合が多く、固定層の閉塞などの対策が必要となるが、流動化させることで生物膜の偏在を抑制できる。担体の流動化により一定の生物膜が剥離す

るが、下水放流の排除基準以下の懸濁物質濃度（600 mg/L 程度が多い）であれば、そのまま放流できる。それを超える場合でも、簡単な沈殿池で排除基準以下とすることができる。固定化微生物法の課題である微生物の偏在がおこりにくいことから、近年、簡易処理として利用されるようになった。

嫌気処理では、自己造粒させた硝化汚泥によるUASB法(新・公害防止の技術と法規 編集委員会(UASB 法), 2016)が一部の高濃度の有機排水処理に利用されている。メタン発酵法の数倍の微生物をリアクター内に保持でき、容積負荷を一般的な標準活性汚泥法の 10 倍以上で高速水処理が可能である。

1.6.1.3 生物相の特徴

一般に生物相は細菌が主体であるが、真菌類、藻類、原生動物、微小な後生動物などから構成されている。微生物の植物連鎖により、排水の浄化に伴う水質の変化と出現する生物種の遷移の間には相関性がある。特に原生動物は細菌の捕食者としてだけではなく、処理水質を推定する指標生物ともなっている。代表的な生物処理法は、活性汚泥法である。

活性汚泥法は汚泥の沈降性を維持するために、微生物が毎日 1～2 割増殖するような負荷条件で運転されることが多い。そして、反応槽内の汚泥濃度を一定に維持するために、増殖に相当する量の活性汚泥を随時引き抜く操作を行なう。微生物から見ると、全ての微生物種が均等に毎日 1～2 割、間引かれている状況が継続されていることになる。従って、増殖速度が間引き速度よりも遅い微生物は次第に減少し生き残れない。アンモニアを酸化する硝化細菌や、難分解性有機物を分解する微生物、最近、窒素除去法として注目されているアナモックス菌などは増殖が遅いため、硝化を促進したり、難分解性有機物を生分解する場合は、汚泥の引抜き量を減らしたり、固定化担体に特殊微生物を固定化したりする工夫が必要となる。

1.6.2 活性汚泥法

1.6.2.1 活性汚泥法の歴史

活性汚泥法は1913年に英国で発見された。その後、1912～1915年にはアメリカ、イギリスで活性汚泥法が実用化され、汚水処理施設の建設も行われた(IWA publishing, 2021)

日本では1930年に最初の活性汚泥法による下水処理施設が名古屋市の堀留処理場で運転を開始し(中本至, 1981), 活性汚泥法が下水処理の主役となった。現在、ほとんどの都市下水処理は活性汚泥法で処理されている。1971年には本田技研工業、浜松製作所により日本で最初の活性汚泥方式の総合排水処理場が建設されたとされている。

前述のとおり、下水処理の黎明期からの活性汚泥法への先進的な取り組みが、今日まではもともと広く普及している排水処理技術の発展の礎になっている。その間、活性汚泥法は、省スペース化や処理の効率化、様々な要求に応じて、多数の処理プロセスが開発・実用化されている。

1.6.2.2 活性汚泥と活性汚泥法

活性汚泥は多数の好気性微生物や有機・無機性の浮遊物質などから成るゼラチン状のフロックであり、排水中に含まれる有機物を吸着して酸化する能力、および凝集して沈降分離する能力に優れる。活性汚泥中には数多くのフロック形成能力を持つ微生物が存在する。

活性汚泥法は排水がスクリーニングや浮上・沈降などにより一次処理された後の二次処理法として位置づけられており、これらによる排水中の有機物除去と、それに伴う活性汚泥の増殖および自己酸化が複雑に行われることで、排水処理が進行していく。活性汚泥法は、特に生

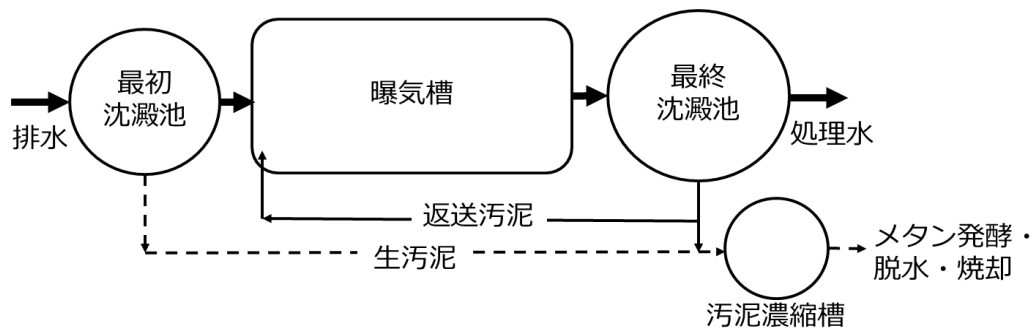


図 1.6.3 標準活性汚泥法のプロセスフロー

活排水に対して高い浄化能力があり、かつ比較的安価に運転管理が可能であることから、各国の下水処理に活用されている。図 1.6.3 に、標準活性汚泥法のプロセスフローを示す。

一次沈降層は懸濁物質などの非溶解性物質の除去を目的に置かれる。非溶解性物質は槽内に沈降し、次の曝気層には溶解性の汚濁物質のみが移される。曝気槽には活性汚泥が入っており、ここで溶存性の有機物は微生物に分解される。処理水は二次沈降層に移され、ここで沈降分離により沈降した活性汚泥と上澄みの処理水に分けられる。沈降した汚泥は引き抜かれ、一部は返送汚泥として曝気槽に戻され、他は余剰汚泥として系外に引き抜かれる。一般に、沈降した汚泥の大部分が曝気槽の流入部に返送される返送汚泥となる。返送汚泥量は沈殿槽の汚泥濃縮率に依存し、曝気槽濃度の 5 倍まで沈降濃縮できる場合は、流入する排水量に対して 1/4 量になるように返送し、排水と混合後に曝気槽の汚泥濃度と同じ濃度になるように調節される。後述するとおり、汚泥の沈降性は変動しやすく、沈殿池の濃縮度を常時モニターして、返送汚泥量を制御しなければならない。標準的な運転条件では、一日当たり汚泥量が 1.1～1.2 倍増えるため、増殖分を沈降濃縮汚泥から引抜き、最初沈殿池の汚泥(生汚泥)と合わせて 1～2 日沈降濃縮する。多くの下水処理場では沈降濃縮後に、メタン発酵で汚泥を減容化し、脱水・焼却後、最終処分あるいはセメント骨材などにリサイクルされる。産業排水では、最初沈殿池が省略され、余剰汚泥を脱水処理して中間処分業者に処分委託することが多い。

1.6.2.3 活性汚泥法の課題

i) 余剰汚泥の発生

活性汚泥法は都市下水、有機性廃水の処理技術として開発され、経済的で処理効率のよい生物酸化処理法であるが、その原理上、余剰汚泥の発生を逃げて通れない。汚泥の増殖について以下の式が成り立つ(新・公害防止の技術と法規 編集委員会(バルキング, 2016))。

$$\Delta S = a L_r - b Sa \quad (1.5.1)$$

ここに ΔS : 汚泥生成量(kg/d)

L_r : 除去 BOD 量(kg/d)

Sa : 曝気槽内汚泥量(kg)

a : 除去 BOD の汚泥への転換率

b : 内生呼吸による汚泥の自己酸化率(1/d)

すなわち、汚濁物質を資化することで汚泥は増殖し高濃度となっていく。しかし汚泥が高濃度になることにより、二次沈降層において沈降分離後の汚泥が占める体積が大きくなっていくため処理水を得ることが難しくなる。そこで、汚泥濃度を適切に維持するために増殖した分だけ汚泥を系外に引き抜く必要がある。しかし、引き抜いた余剰汚泥は一次沈降槽で除去される生汚泥と併せて廃棄される。

余剰汚泥の処分に際しては、その減容化を図るために焼却処理を採用し、結果として多量の炭酸ガスを発生させている。環境省の調査によると、令和元年度の産業廃棄物の種類別排出量は汚泥の排出量が最も多く、約 166,921 千トン(全体の 44.0%)になっている。そのうち再利用されているのは 6.1%であり、92%は減量化処理を実施してい

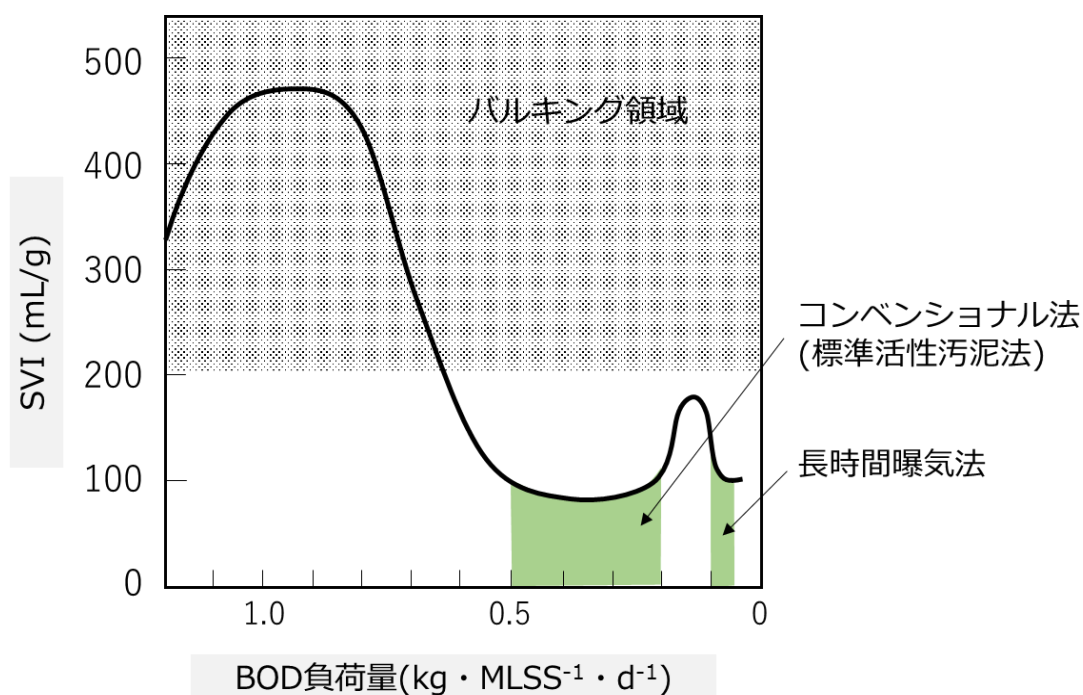
る。そのため、余剰汚泥の発生抑制、汚泥の処分費用削減は重要な課題である

ii) バルキング

活性汚泥法排水処理施設の維持管理においてバルキングは最大のトラブルである。バルキングとは沈殿槽で沈降し、圧密されるはずの汚泥が沈降せず、汚泥と上澄水が上手く分離できなくなる現象である。一般的に、汚泥容量指標(SVI)が200を超え、汚泥が膨化した状態で、汚泥が分離できないため、汚泥が溢れ出してしまい、結果的に処理水の水質を悪化させる。

図 1.6.4 に示すように、BOD 汚泥負荷が適正值である $0.2\sim 0.5 \text{ kg}/(\text{kg}\text{-MLSS}\cdot\text{d})$ から外れると高負荷側でも低負荷側でも汚泥の沈降性指標である SVI が大きくなる(新・公害防止の技術と法規 編集委員会(バルキング), 2016)。

汚泥のバルキングは固液分離の問題だけでなく、運転管理上も重大な支障となる。一般的な運転条件では、曝気槽の汚泥濃度は 2 g/L 程度で運転されており、 $\text{SVI}=100 \text{ mL/g}$ の性状な汚泥であれば、沈降分離槽で5倍濃縮できる。濃縮汚泥の大部分は返送汚泥として曝気槽に戻され、汚水を混合して、もとの 2 g/L の濃度で水処理に供される。原水 1 に対して、返送



新・公害防止の技術と法規2016 Ⅲ 汚水処理特論 Ⅲ.3 生物処理法 p68

図 1.6.4 BOD 汚泥負荷量と SVI（汚泥沈降指標）の関係

汚泥は 0.25 となり、混合後の水量は 1.25 となる。ところが、SVI が 250 mL/g になると、2 倍濃縮しかできなくなるため、原水 1 に対して、返送汚泥は 1 となり、混合後の水量は 2 となる。曝気槽での分解時間が半分、沈降分離槽の滞留時間も半分となり、運転管理はきわめて難しくなる。このように SVI の変動に対して余裕をもった曝気槽や沈澱槽の設計が必要で、活性汚泥法のコンパクト化が難しい一因となっている。

iii) 曝気動力

活性汚泥法は微生物を生態触媒として、排水中の有機物を炭酸ガスと水に分解するプロセスである。有機物の半分は微生物に添加されるが、残りの半分は炭酸ガスと水に無機化される。炭酸ガスの酸素は溶存酸素として曝気槽で供給されるが、通気量は標準活性汚泥法の場合で、通数量の数倍程度必要とされており、水深 3~6m 程度の深さに、ほぼ、24 時間連続曝気するため、曝気用のブローを駆動する電力消費が大きい。活性汚泥法のプラント運転に必要な

な電力の大部分は曝気動力であると言われる。効率的な曝気システムや DO を常時モニターして過剰な曝気を抑制するプロセス、ファインバブルの活用など、現在も研究されている。抜本的な解決法として、メタン発酵による水処理プロセスが検討されているが、固液分離が難しいため、UASB 法のように造粒化した消化汚泥の活用が一部の高濃度廃水処理で実用化されており、膜分離メタン発酵法が研究報告されている。近年、人類の持続的発展にふさわしい水処理法として、曝気動力が不要で、メタンガスを回収でき、高負荷運転可能なメタン発酵法の積極的な活用が水処理分野で検討され始めている。

1.7 磁化活性汚泥法

1.7.1 活性汚泥の強磁性化と磁気分離の特徴

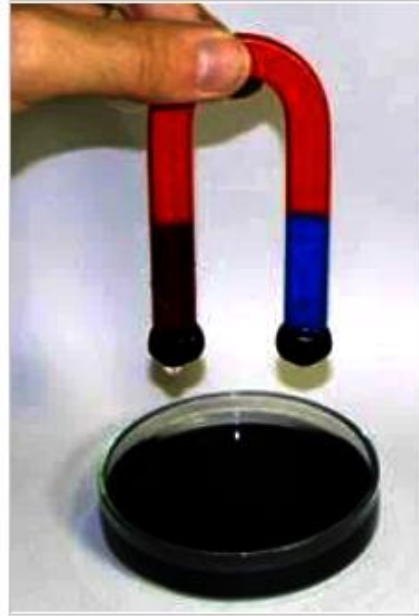
磁化活性汚泥法は、従来、沈降分離で微生物と処理水を分離する活性汚泥法において、磁気分離により活性汚泥法の固液分離を行なう活性汚泥法である。図 1.7.1 に磁石に付着する磁化活性汚泥の写真を示した (Nature News, 2003)。

1987 年頃から水処理への応用研究が開始された。(Yasuzo Sakai, 1991, 1992, 酒井保藏, 1992), 固液分離が簡単に行なえ、活性汚泥法の固液分離の難しさが原理的に改善できることが示された。磁性粉を添加した活性汚泥は磁化活性汚泥, Magnetic Activated Sludge と呼ばれ、磁化活性汚泥法は MAS 法と名付けられた。

複数のパイロットプラント試験(酒井保藏, 2008, 2014, 2016, 2020)を経て、現在、小規模な実施設で、実証試験が進められている。

今までの研究により、磁化活性汚泥法により以下の点が改善されることが示唆されており、活性汚泥法を分離原理から革新するゲームチェンジャー的な発展が期待されている。

- ① 水処理にともなう微生物増殖ゼロすなわち余剰汚泥ゼロエミッションでの水処理。
- ② 磁気分離法による糸状菌とフロック形成菌の分離。磁気分離法によるフロック形成菌の優先的増殖。
- ③ 幅広い負荷範囲、種々の廃水に対する安定した水処理性能。



A magnet drags iron-clad bacteria free of sewage. Credit: © Y. Sakai

図 1.7.1 活性汚泥の磁気分離

④ 2万 mg/L を越える MLVSS 汚泥の高速分離。

磁気分離を活性汚泥法に適用するためには、まず、活性汚泥が磁石に吸引されなければならない。活性汚泥はそのままでは磁石に吸引されないため、強磁性粉の一つである四三酸化鉄(マグネタイト)と活性汚泥を一体化させる必要がある。活性汚泥の磁気シーディングと呼ばれるが、活性汚泥に市販のマグネタイトを混合するだけで、特別な操作を必要とせず、汚泥フロックに強磁性粉がたちまち捕捉されて、活性汚泥は磁性粉と共に磁石に付着するようになる。

図 1.7.2 に活性汚泥の磁気シーディングと磁気分離の概念を示した。活性汚泥は水処理によ

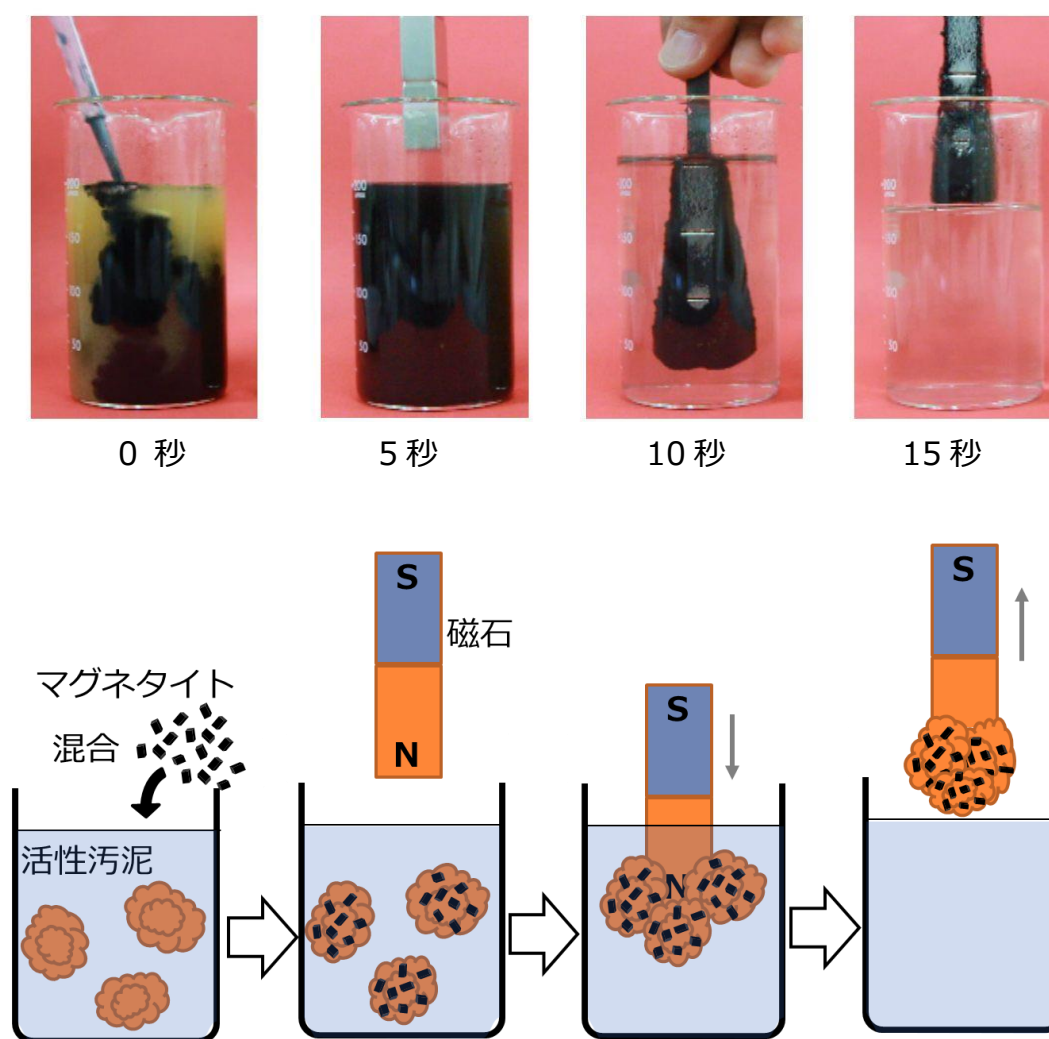


図 1.7.2 活性汚泥の強磁性化と磁気分離の概念と実際の磁気分離の写真

って増殖し、一部の微生物は死滅・分解するが、マグネタイトは新たに増殖した活性汚泥フロックに取り込まれ、活性汚泥の磁気分離を継続できる。活性汚泥が増殖・死滅を繰り返しても、マグネタイトは活性汚泥の間で共有され、長期水処理実験を行なっても磁気分離が破綻することはなかった。また、マグネタイトは水中で化学的に安定であり、水に不溶で、強磁性も変化しないため、初期に投入したマグネタイトは漏出させない限り、半永久的に曝気槽内で利用できる。

i) 磁化活性汚泥法が余剰汚泥の引抜きなしで連続水処理が可能な理由

活性汚泥法が水処理法であるというのは一面であり、別の見方をすれば、廃水中の有機物を利用した菌体生産のバイオリアクターでもある。一般的に 100 kg の廃水中の有機物を取り込んで、40~70 kg の菌体を生産するといわれる。これが余剰汚泥となる(式 1.5.1)。

汚泥減量をめざした最近のアプローチには、高熱細菌など特殊菌を活用するもの(桂 健治, 1998), オゾン処理(H. Yasui, 1994), 薬剤処理(V. Aravinthan, 1998), 水熱反応(奥田友章, 2002), 超音波処理(見手倉幸雄, 2002), ミル破碎(名和慶東, 1999), 高速回転円板(今井剛, 2001), 膜分離法活性汚泥法を応用したもの(Mohammad Alizadeh Fard, 2013)によるものなど様々ある。

特殊菌による手法は除去 BOD の汚泥への転換率, a を小さくしようとするものといえる。微生物相によって a は影響される。しかしながら一般に a を小さく保つためには自然に安定する生物相から外れた状態を維持する必要があり、特定菌を優先的に増殖させるには、定期的な菌株の補充や特殊な条件に設定するなど、コストや技術が必要となる。

オゾン, 超音波, 薬剤, 機械的, 水熱反応な細胞破碎を利用する手法は内生呼吸による汚泥の自己酸化率 b を人為的に大きくしようとするものといえる。自己酸化(死滅・分解)を促進するために常にオゾンや超音波を曝露し続けなければならない、コスト的な問題が伴う。

膜分離法による余剰汚泥減量のアプローチは微生物濃度を増加させることにより右辺の第二項を増やす手法であるが、自己消化を促進させるため、汚泥の可溶化を併用する例が多い。我々の磁化活性汚泥法では基本的に可溶化を考慮せず、微生物を高濃度に磁気分離することで微生物の本来の性質を利用して、余剰汚泥を削減させようとするものである(酒井保藏, 1992, 2004)。

もともと、式 1.5.1 は、除去 BOD 量(kg/d), L_r が一定であれば、微生物濃度が増加していく過程のどこかで、第一項第二項が釣り合って、余剰汚泥ゼロエミッションが達成できる式となっている。自然界において生物量が一定となったバランスのとれた生態系はある条件のもとで時間をかけて第一項と第二項が釣り合った状態にたどりついたものと言える。

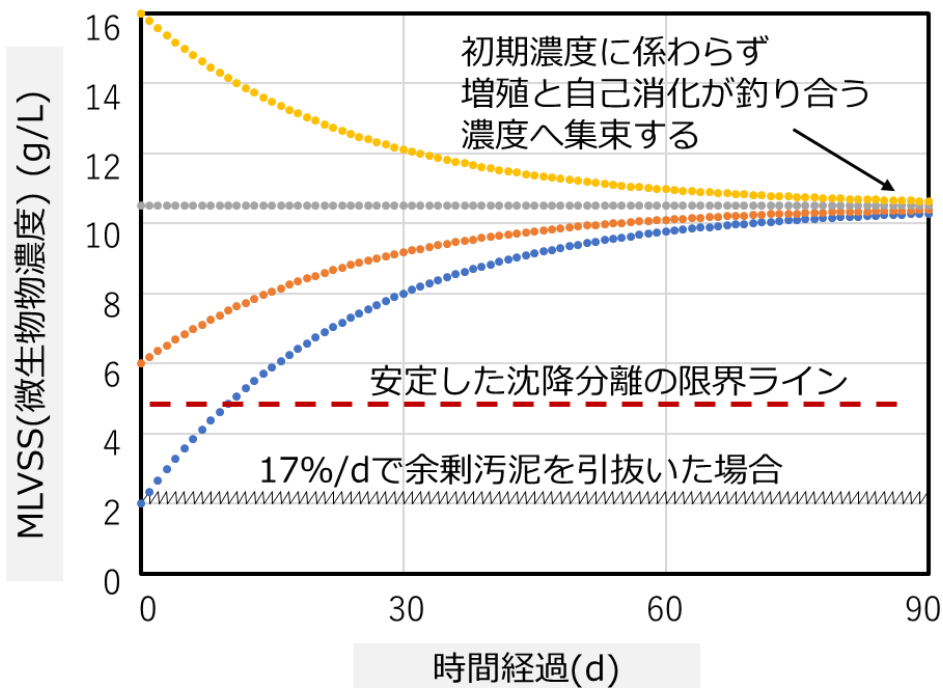


図 1.7.3 余剰汚泥引抜きなし，増殖と自己消化が釣り合う濃度で
 運転できる磁化活性汚泥法

活性汚泥法においても，流入する[1 日あたりの有機物量] が一定であれば，微生物濃度は際限なく増加することなく，増殖と自己分解のバランスがとれたところで一定になり，定常状態の生態系を形成するはずである。しかしながら，沈降分離法では 5 g/L をこえる微生物を安定して固液分離できない。たとえば，上式に一般的な a , b の値, 0.7, 0.04 d^{-1} を代入し，有機物負荷を 0.6 $g/(L \cdot d)$ とすると汚泥濃度の増加は図 1.7.3 の曲線のようになる。負荷条件が変わらなければ，汚泥濃度が上昇するほど自己分解を表す第二項が増加 するために汚泥の増殖は抑制され，やがて，汚泥増殖と自己分解の速度が釣り合って汚泥の増殖が止まる。上記の条件では約 10.5 g/L になったところで汚泥濃度が一定となる。10.5 g/L より高濃度からスタートすれば，自己分解速度が増殖速度より速い条件であるため，次第に減少し，10.5 g/L で一定となる。沈降分離の場合，微生物濃度が 5 g/L を超えると，バルキングなどに対する余裕がなくなり，水処理の安定運転が難しくなるが，磁化活性汚泥法は汚泥濃度 20 g/L でも安定した固液分離が行なえることが長期の連続水処理運転で確かめられている。

余剰汚泥を出さない水処理は，本来，微生物が持っている能力であり，ある一定負荷の条件

のもとで自然にまかせてゆけば、負荷に応じた微生物濃度で安定する。従来の活性汚泥法は、沈降分離の固液分離性能を維持するため、平衡濃度より、低い汚泥濃度に設定し、やや過負荷な条件で運転し、毎日 1～2 割増殖するようにしていると考えられる。余剰汚泥の減容化は活性汚泥法の大きな課題であり、余剰汚泥の引抜きを原則として行なわない磁化活性汚泥法の特徴は、汚泥ゴミの環境負荷、汚泥処理のエネルギー消費を軽減し、持続的発展に寄与するメリットと言える。

ii) 磁化活性汚泥法の難分解処理への適応可能性

磁化活性汚泥法は原則として余剰汚泥を引き抜かずに運転する。これは、磁性粉を補充する必要もなくなるメリットを生んでいる。さらに、生物処理としての機能を考えると、汚泥の反応槽内の滞留時間、SRT (Sludge retention time) が原理的に無限大になるため、活性汚泥微生物群の汚濁有機成分に対する馴化が最大限に進む利点がある。

活性汚泥には多種多様な微生物が環境中から混入して、その排水中の有機物を栄養として摂取して増殖を競っている。従来の活性汚泥法では、毎日 1～2 割の汚泥を引抜き、汚泥濃度を一定に維持している。微生物から見ると、全ての種類の微生物が、常時、引抜き率で等しく間引きされていることになる。間引きより速く増殖できない微生物は引抜きを繰り返すうちに減少し、生息できなくなる。

生物学的窒素除去法では、排水中のアンモニウムイオンを硝酸まで酸化してから窒素に還元する。アンモニアを酸化する微生物は、アンモニアを水素供与態として、炭酸イオンを菌体に同化する独立栄養細菌であり、有機物を摂取して増殖する一般的な BOD 酸化菌と比較して増殖速度が一桁遅いと言われている。そのため、生物学的窒素除去プロセスでは、アンモニア酸化微生物を曝気槽に一定量保持するため、負荷を軽くして余剰汚泥の引抜きを抑制し、曝気槽の汚泥滞留時間を通常の活性汚泥法より長い 10～14 日に維持することが推奨されている。磁化活性汚泥法による生物学的窒素では汚泥の引抜きを原則として行なわないため増殖の遅い硝化細菌も曝気槽で増殖でき、高い窒素除去性能を維持できることが報告されてい

る(Ying, Chun, 2010)。

活性汚泥法による難分解性有機物の分解においても同様に長い汚泥滞留時間が必要とされる場合が多い。一般的に、難分解性有機物を分解する微生物は増殖が遅いことが多く、さらに、難分解性有機物は排水中の微量成分として含まれる場合が多いため、活性汚泥微生物の中で、難分解性有機物を資化できる微生物の増殖は遅いことが多い。分解対象とする難分解性有機物を分解できる資化微生物を曝気槽に保持するために、ゲルなどに固定化して利用する方法も研究されている。(前田 秋一, 1991, 石黒 智彦, 1999)

磁化活性汚泥法は、基本的に余剰汚泥を引き抜かないため、微生物の固定化をしなくても、増殖の遅い微生物や微量の難分解性有機物や微生物への毒性を示す有機物に対しても、資化できる微生物がゆっくりと増殖し、分解処理できる生物プロセスを原理的に構築できる特性を有している。

この磁化活性汚泥法の利点を活用することで、高濃度の有機排水中に微量含まれ、生物毒でもある難生分解性物質の家畜用抗生剤を生分解できると考えられる。また、難分解性物質であり生分解性の極めて低い1,4 ジオキサン¹⁾の生分解も可能と考えられる。

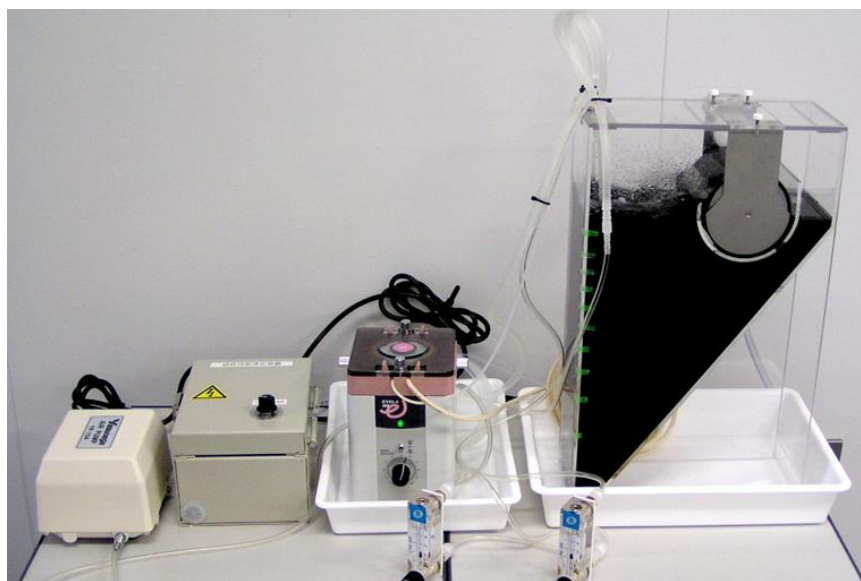


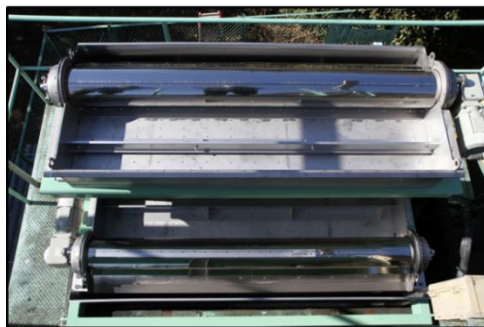
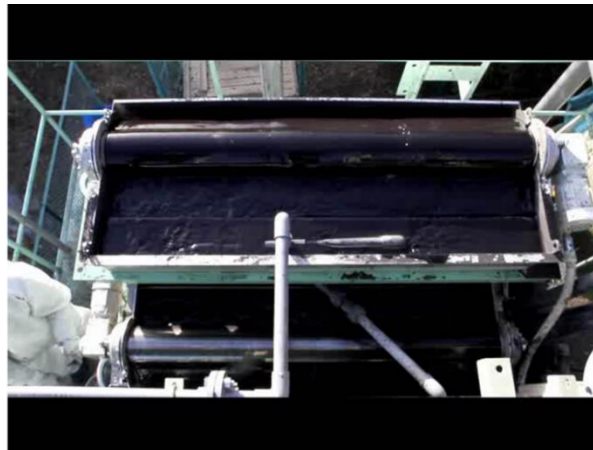
図 1.7.4 標準型の磁気分離装置付磁化活性汚泥実験装置一式

iii) 磁化活性汚泥の実験装置, 実用磁気分離装置の開発(酒井保藏, 2014)

磁化活性汚泥法の磁気分離装置は磁化活性汚泥法の研究の発展とともに, 工夫, 改良が加えられ, パイロットスケールでは円板磁石型, 磁石ドラム型などが試されてきたが, 磁石に付着した磁化活性汚泥をかき取るスクレーパがシンプルでトラブルが少ない磁石ドラム型が標準となっている。標準型の磁気分離装置付磁化活性汚泥実験装置一式を図 1.7.4 に示した。

磁気分離装置はドラム表面にプラスチック磁石を貼付したもので, 表面磁束密度は 0.09Tと低い, 6 mm ピッチでストライプ状に着磁しているため, 磁場勾配は比較的大きくとれるため, ベンチ実験装置としては十分な磁気分離性能をもっている。沈降分離困難な高濃度の磁化活性汚泥を曝気槽の滞留時間 0.5 h(流量 240 L/d)の条件で十分に固液分離できる。

実用の磁気分離装置は鉄粉などの回収用に市販されているクーラントセパレータとよばれる回転ドラム式の磁気分離装置を磁化活性汚泥向けに改造して用いることができる。表面の磁束密度が 0.3~0.5 T と大きく, 磁化活性汚泥を最適条件において, 最大流量 200 m³/d で分離することができる。我々がパイロット実験に用いている実用規模の磁気分離装置の写真を図 1.7.5 に示した。



二段式回転ドラム型磁気分離装置
ドラム径 16.5cm
ドラム長さ 1.5m
ドラム表面磁束密度 0.5 T
最大分離流量 200m³/d

図 1.7.5 実用規模の磁気分離装置

1.8 本研究の着想と目的

生物処理では、微生物を排水中の汚濁有機物質に馴化させる処理が必ず必要となる。この操作を資化や馴化と呼ぶ。磁化活性汚泥法は余剰汚泥を引き抜かない運転を基本とするため、反応槽内の汚泥滞留時間は原理的には無限大である。微生物は世代交代しながら、長く反応槽にとどまり、特殊な廃水に対しても十分に馴化されることが期待された。従来の活性汚泥法は毎日1～2割引き抜く運転が標準であるため、増殖の遅い難分解性微生物や、微量成分を特異的に資化できる微生物は、増殖速度よりも引き抜き速度が速いため、水処理を続けてゆくと曝気槽から除かれてしまい、プロセスとして生分解能力が維持できない。

水環境保全の現状を見ると、家畜抗生剤が環境中に放出されて耐性菌を発生させる原因となっていることが指摘されている。これは、家畜の体内で分解できず廃棄乳やふん尿中とともに排泄された抗生剤が、難分解性かつ微量であることにより、農場内での活性汚泥法による畜産廃水処理で分解できずに放流されているためである。

抗生剤を資化できる微生物を馴養し固定化担体などに固定して用いるアプローチもあるが、ゲルなどによる包括固定化は物質移動を妨げ、分解対象が大きな分子であったり、高分子の場合は物質移動律速がより顕著となる。ゲルの劣化も徐々に進むため、固定化微生物を補充する必要がある。筆者は、磁化活性汚泥法が余剰汚泥を引き抜かないことから、抗生剤を資化できる微生物が自然と曝気槽で増加し、固定化操作を行なわなくても分解できるようになると考えた。

また、2009年に環境基準が設定され、準備期間を経て、2015年から本格的な規制が始まった1,4 ジオキサンについて、通常の生物処理では分解せず、活性炭吸着も難しい難処理有害物質であることから、抗生剤と同様に、磁化活性汚泥法により分解できないかと考えた。

本研究ではこれらの仮説を実験的に確かめ、磁化活性汚泥法による難分解性有機廃水の処理の可能性を確かめることを目的とした。

第2章 家畜用抗生剤を含む模擬廃棄乳の磁化活性汚泥法による生分解処理

2.1 緒言

2.1.1 酪農排水および家畜用抗生剤の現状

酪農業において、乳牛の乳房炎は重要な問題の一つである(E. Shima et al., 2002)。菊(2015)の日本の308名の獣医師のアンケート調査(2013年実施)の結果によれば、乳房炎は乳牛の疾病の中で「最も重要」、あるいは「重要」と回答した獣医師は99.4%であり、その低減に向けて「大部分の人が強く力を注ぐべき」、あるいは「力を注ぐべき」と回答した割合は96.8%であった。その理由の1位は経済的損失(88%)、2位は牛乳の品質保持(34%)であった。乳房炎で抗生剤を投薬した場合、1～2週間の搾乳は廃棄しなければならず、酪農業における最大の経済損失原因といわれている(P. L. Ruegg, 2003)。Stockler et al.,(2009)は、200 mgの抗生物質を乳腺注射された乳牛の搾乳中に44.2 mg/Lの抗生物質が含まれていたと報告している。日本の乳の動物用医薬品の残留基準値16品目中のテトラサイクリン類の値0.1 ppmの442倍濃度に達する。そのため、投薬後一定期間は廃棄することが定められている。さらに乳牛は年1回程度出産し、産後の初乳は1週間程度、免疫物質が高濃度に含まれるため食品として市場への出荷を禁じられている。

農林省家畜共催統計表(政府統計 e-stat, 家畜共済統計表, 2018)から、2013年度の共催加入の乳牛2,204千頭に対して、傷病事故件数は1,397千件あり、約63%に達する。菊(2015)によれば、そのうち泌乳器疾患(乳房炎関係)は傷病事故の31.4%、すなわち、439千件とされる。2009～2018年度の10年で見ると、加入頭数が2,274千頭から2,034千頭と漸減しているのに対して、事故件数も1,412千件から1,318千件まで漸減していることから、菊らが報告した状況は常態化していると推察される。2百万頭を超える日本の乳牛のうち、毎年、のべ40万頭(約2割)が乳房炎を発症し、家畜用抗生剤による治療を受けているということになる。海外の文献(R. Kasravi et al., 2011)では、乳房炎の発症率は1.7～54.6%(中央値14.2%)と報告されている。抗生剤投薬後1～2週間の搾乳分は市場に流通できず、廃棄されるため、20～30 L/d

の原乳が廃棄される。経済的損失に加えて、酪農場の排水処理施設の大きな負荷増加の変動原因となっている。

代謝で分解されない分は、ふん尿や廃棄乳に含まれて排出される。堆肥にリサイクルされないふんの一部、尿の大部分は排水処理施設に流入し、廃棄乳処理は農家により違いがあるが、排水処理施設に余裕があれば、排水処理施設に投棄される場合がある。酪農排水は搾乳場(ミルクパーラー)とその待機場の洗浄水、乳牛や器具の搾乳器具の洗浄水である。搾乳牛の汚濁負荷量(原単位)として、千葉県・印旛沼プロジェクトの調査報告では、ふん/尿について、45 kg/d/15 kg/d, BOD 濃度として 24,000 mg/L/4000 mg/L, BOD 負荷量として 1,080 g/d/60 g/L と報告されている(千葉県 HP 印旛沼プロジェクト, 2008)。排水量は栃木県 HP に搾乳牛 20~50 頭規模 90 L/d 頭, 50~100 頭規模 60 L/d, 201 頭以上の規模で 50 L/d と報告されている(栃木県 HP パーラー排水処理施設管理のポイント, 2018)。人の BOD 負荷は 40~55 g/d (ふん尿含む), 排水量は 200~400 L/d であることから、搾乳牛 1 頭の BOD 負荷は人の約 20 倍、排水量は約 1/5 となる。下水処理に比べると、酪農排水処理は 10~20 倍濃厚排水を処理することになる。廃棄乳は約 150,000 mg/L の BOD 濃度があり、搾乳量 20~30 L/d から、負荷量は 3~5 kg/d に相当する。適切に処理または管理されていない廃乳は、有機物や窒素、リン濃度が高いため、農村地域の主な汚染源となっている場合がある(E. J. Dunne et al., 2004)。100 頭規模の平常の負荷量が 6 kg/d 程度であることから、1 頭分の廃棄乳を排水処理施設に投入すると、平常時の 1.5 倍以上の負荷に増加する可能性がある。廃棄乳は 1~2 週間連続廃棄されること、泌乳器以外の傷病を含めると 2009~2018 年で 59~65%の傷病率であること、初乳由来の廃棄乳も発生することから、農場内で、同時に数頭から廃棄乳が発生のすることも十分考えられ、通常負荷の 2 倍を超える負荷変動が頻繁に発生することが予想される。生物処理では大きな負荷変動はバルキングによる固液分離トラブルの原因とされ、酪農排水処理の安定運転を困難にする要因となっている。

排水に含まれる抗生剤濃度については、テトラサイクリン系抗生剤の適正な経口投与の一日用量(DCD)140 mg/kg, 乳牛の体重 637 kg より、1 頭が発症すると投薬量 89 g/d となる(松

田真理ら, 2018)。乳牛 100 頭規模で考えると、総排水量は排水負荷量から $6 \text{ m}^3/\text{d}$ と見積もられるため、排水中の抗生剤濃度は、尿への排泄率を 50%と仮定すると 7.4 mg/L となる。通常は症状が収まるまで数日間投与される。乳牛の傷病率が年間 6 割程度であることから、100 頭の 6 割の乳牛が 4 日間投薬を受けた場合、平均すると 1 年のうち 240 日は一頭が治療を受けていることになる。同時に数頭が治療を受けると、尿への排泄率が 25%以下でも排水中の抗生剤濃度は 10 mg/L を超えると予想される。ちなみに日本における動物用抗菌剤の使用量は家畜および養殖魚に対して年間約 1,000 t と推定されると報告されている(井原一高, 2013, 田村豊, 2007)。

抗生剤が排水処理施設から公共用水域や地下水に流出した場合、その抗生剤に対する耐性菌の発生の原因となる可能性がある(畠山敬ら, 2009)。抗生剤は新規開発と耐性菌の発生との競争で一定期間ごとに新たな開発を繰り返してきた。耐性菌の発生を抑制する上でも、できるだけ排水処理施設で除去することが望ましいが、一般に、生物毒であり、難分解性である抗生剤を生物処理プロセスである活性汚泥法で生分解するのは難しいとされている(Bing Li et al., 2013)。日本では、多くの酪農業は、「家畜排せつ物の管理の適正化及び利用の促進に関する法律」により、畜産排水を処理する設備を有している。しかし、抗生剤は一般的には、排水中に 10 mg/L 程度かそれ以下の低濃度でしか含まれず、抗生剤を資化できる微生物の増殖に不利な一方で、他の有機成分は、BODとして $4,000 \text{ mg/L}$ 程度含まれ、それらを資化する微生物の増殖に有利なことから、抗生剤成分は十分に処理できずに環境中に放流されていると考えられる。実際に、畜産・酪農地域の河川において、家畜抗生剤が日本や海外で検出され問題となっている(清野 敦子ら, 2004, Luke Randall et al., 2014, 内藤宏孝, 2015)

2.1.2 抗生剤を含む酪農排水処理技術の研究動向

前節で記述したように、高濃度の有機生物の中に、抗生剤を低濃度で含む酪農排水の処理には、現在、活性汚泥法が多用されている。しかしながら、畜産排水が放流されている公共用水域の周辺では抗生剤が 1 L あたり、ナノグラムからマイクログラムオーダーで含まれることが知

られている(清野敦子ら, 2004)。酪農排水処理施設から河川までの抗生剤濃度変化についての報告(遠藤美砂子, 2009)では、オキシテトラサイクリンについて排水処理前のスクリーン地点で 160~760 μ g/L, 排水処理施設の最終沈殿池で 3.9~46 μ g/L, 沢への接続地点で 0.28~1.2 μ g/L, 河川への合流地点で ND (0.01 μ g/L 以下)であった。耐性菌は沢への接続地点までは菌全体の 8 割以上を占めていたが、河川までの経路では、1 割以下まで減少し、河川との合流後はほぼ耐性菌はゼロとなった。別の抗生剤であるリンコマイシンは最終沈殿池で 64 μ g/L, 河川合流後も 0.17 μ g/L 残留したとされる。同じ地点での耐性菌と非耐性菌の比率については、菌数は減少するがほぼ 100%耐性菌であり、抗生剤によって大きな差がみられた。

投薬後の廃棄乳中の抗生剤濃度については既往の報告例を表 2.1.1 にまとめた。排水中の濃度と比較すると、2~3 桁高濃度で排泄されていることがわかる。

表 2.1.1 テトラサイク類の投薬後の廃棄乳およびふん尿中の抗生剤濃度

		テトラサイクリン類の濃度	
	投与量	廃棄乳中	
テトラサイクリン	3 g(子宮内)	0.16~0.72 mg/kg	Hajurka et al.
テトラサイクリン	6 g(静脈注射)	6.18±0.74 mg/L	Rodrigues C.A et al.
	(注)乳牛600 kgと仮定	(注)標準的な乳量は20-30L/d	
		糞尿中	
オキシテトラサイクリン		872 mg/kg	De Liguoro M. et al.
クロルテトラサイクリン		46 mg/kg	Mart ínez-Carballo E. et al.
オキシテトラサイクリン		354 mg/kg	Chen Y. S. et al.
		(注)標準的な乳量は20-30L/d	

本研究と同様に、新たな抗生剤を含む排水処理方法が研究されてきた。以下にまとめる。

i) 磁化活性汚泥法によるテトラサイクリンを含む排水の生物処理のアプローチは本論文で報告する。

ii) 電気化学的手法を利用した抗生剤の分解処理は Y. Kitazono ら(2012, 2017)によって研究され報告されている。高濃度の有機汚濁物質の中の微量のテトラサイクリンやオキシテトラサイクリンを選択的に分解できたと報告されている。好氣的な生物処理では困難な 10 g/L 以上の BOD 濃度の廃棄乳に含まれる低濃度の抗生剤を電気化学的に分解処理できる。

iii) Sicheng Shao ら(2018, 2019)は *Klebsiella* sp.によるテトラサイクリンの分解と窒素成分の同時除去について検討し、硝酸塩を脱窒除去しながら、テトラサイクリンを分解できると報告している。同様な特殊な抗生剤耐性菌を用いた研究が複数ある(B. Halling-Sørensen, 2002, Qiang Wang et al, 2019)。

iv) Omar A. Alsager et al.(2018)はオゾン処理による分解を検討した。75 mg/L の比較的低いオゾン濃度でも 95%分解できること、有機物を高濃度を含む模擬廃棄乳中でも、有機物に妨害されず、むしろ、より高速で分解できたと報告している。

v) Nolwenn Prado et al.(2009)は膜分離活性汚泥法の適用を検討した。膜分離活性汚泥法では、10~20 mg/L のテトラオキシサイクリンは生分解活性に影響がなかった。一方、通常の活性汚泥法は 50%程度の活性低下が認められたと報告している。

vi) メタン発酵によるテトラサイクリンの生分解も試みられている。井原ら(2012)は、嫌気性消化への抗生剤の影響を検討し、10 mg/L, 50mg/L のクロルテトラサイクリンをスパイクしたが、メタン発酵は性状に運転できたと報告している。用いた消化汚泥はすでに抗生剤に耐性があったと推察した。UASB や EGSB など造粒汚泥によるメタン発酵へのテトラサイクリン類への影響も検討された。ゼロ価鉄と活性炭を添加した EGSB で 250 mg/L のテトラサイクリン濃度でメタン発酵が運転できたと報告されている(Z Zhang et al., 2018)。オキシテトラサイクリンの製造工場排水への UASB 法適用のフルスケール試験では 110°C1 時間の熱処理でオキシテトラサイクリン濃度が 1/1000 まで減少し、UASB 処理が可能となったと報告されている(Ye Tian et al.,

2021)。ナノゼロ価鉄を添加したメタン発酵で 150 mg/L までのテトラサイクリン添加下でメタン発酵を継続できたと報告されている(Xiao fang et al., 2019)。さらに Fe₃O₄(マグネタイト)を添加したメタン発酵法ではテトラサイクリンのみが炭素源である人工排水で 99%の除去率を示したと報告されている(Zisheng Zhao et al., 2020)。

vii) Luyun Luo et al.(2020)は堆肥化とメタン発酵におけるテトラサイクリン類の分解や耐性遺伝子の蓄積について検討した。豚糞中の約 15 mg/kg のテトラサイクリンとオキシテトラサイクリン, 43 mg/kg のクロルテトラサイクリン濃度は堆肥化, メタン発酵の両方で約 90%以上分解できたと報告されている。

viii)光触媒を用いた分解も検討されている。Richeng Xuan et al.(2009)はオキテトラサイクリンの加水分解と光触媒反応を検討し, 加水分解が中性域で進みやすく, 4°Cから 60°Cに上昇すると半減期が 120 日から 0.15 日に減少した。光触媒による分解は反応速度定数が 3.6 d⁻¹と報告されている。また Ca イオンが反応を促進したと報告している。。(CMC)/MIL-101(Fe)/β-CDP 複合ハイドロゲル (Hui Zhang et al., 2020), ZnO/γ-Fe₂O₃ 常磁性ナノ複合材 (Paola Semeraro et al., 2020), Ag/AgBr 触媒(Jingtao Dai et al., 2019), を用いた光触媒反応によるテトラサイクリンの分解についても報告されている。

ix) 電気フェントン反応を生物処理の前処理として用い, 100 mg/L のテトラサイクリンを前処理して生分解したところ最大 86%の分解率が得られた(Fatiha Ferrag-Siagh et al., 2012)。

x)酸化/還元反応でラジカルを生成しテトラサイクリンを分解する方法も検討されている。(Joonseon Jeonga et al., 2010, Chikang WANG, et al., 2015)により報告されている。また, 生物燃料電池の反応を利用してテトラサイクリンを還元極側で嫌氣的に分解する方法も報告されている(Ji Wang et al., 2020)。7 日間で 79%の除去率が得られメタン発酵による方法より高い除去率となった。

これらの個別の抗生剤の手法に関する研究報告の他, 論文の他, Fiaz Ahmad et al. (2021)は, テトラサイクリン類の自然水や土壌での分解について, テトラサイクリンの微生物分解や非微生物分解(促進酸化, オゾン処理, フェントン処理, 光反応, 生分解の代謝経路, 生分解に及

ばす因子, 酵素分解, ファクター, 耐性菌の利用, 高度な分析法, バイオレメディエーションの限界と展望などについて 145 論文をレビューしている。また, [Sicheng Shao ら\(2020\)](#)は生物処理を中心としたテトラサイクリンの分解について様々な手法, 活性汚泥法や人工湿地, 高度処理におけるテトラサイクリンの除去, 複合生物処理による分解, 生分解メカニズムなどについて 61 論文をレビューしている。

テトラサイクリンの分解プロセスは多岐に渡って検討されている。しかしながら, 酪農家が排水処理施設を管理している現状を考えると, 低コストで運転でき, 簡単で安定したプロセスが適していると考えられる。光触媒は排水の一般にSS濃度が高いことから光源から遠い水中での反応が阻害される可能性がある。酸化剤を使ったり, 電気分解を行なう場合は, 高濃度の有機物中の 10 mg/L 程度と予想されるテトラサイクリンを選択的に反応させることができるかが重要となる。そうでなければ, 大量の酸化剤や電力が必要となると予想される。対象物質の濃度が大幅に変化するため, 自動で酸化剤の添加量や電流を制御する必要がある。生物処理は低コストであるため, 効率良く処理できれば実用性は最も高いと考えられる。嫌気処理は通気が不要でメタンガスが得られるため原理的には優れた方法であるが, 悪臭が発生すること, 負荷変動で pH が低下すると有機物処理としての活性も低下し, pH を戻しても復帰には 1 カ月以上かかる場合も多いなど運転管理が難しい。清澄な処理水が原理的に得られないため, 好気処理を後段に追加する必要もある。

1.7.1 ii) で述べたように, 磁化活性汚泥法は余剰汚泥の引抜きを原則として行なわないため, 曝気槽に微生物群が長くとどまる。難分解性物質が低濃度でも供給され続ける状況であれば, 難分解性有機物を資化できる微生物が増殖し, 生物毒である抗生剤を分解できる可能性があると考えた。加えて, 磁化活性汚泥法は汚泥濃度が高いため, 有機物の分解活性も高いと推察され, 高濃度の有機物と抗生剤を含む廃棄乳排水の生分解処理に適用可能と考えた。薬剤の添加や電力, 特殊微生物の追加やゲルへの固定化操作も不要であり, 既往の研究例よりも簡単に低コストな方法になると期待できる。

2.1.3 テトラサイクリンについて

テトラサイクリンの構造式を図 2.1.1 に示した。抗生物質を含む排水，廃棄乳は酪農業において環境汚染につながる重要な問題ととらえられており，分解方法や環境中の濃度分布などについての研究例も多い。

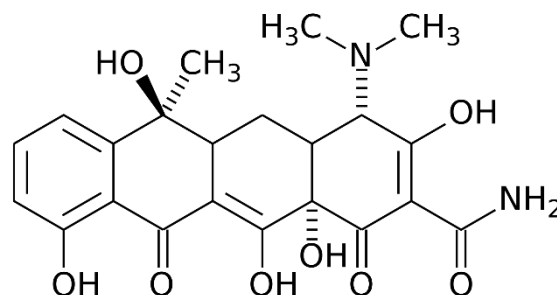


図 2.1.1 テトラサイクリンの構造式

以下では物性や生物毒性，産業での用途などテトラサイクリン抗生物質に関する基本的な物質事項について述べる。

① 物性

テトラサイクリンはテトラサイクリン系に属する抗菌薬である。化学式は $C_{22}H_{24}N_2O_8$ で表される，分子量 444.435，黄色結晶，無臭，塩酸塩(塩酸テトラサイクリン)は黄色結晶性粉末である。

② 産業上の用途

テトラサイクリン抗生物質は，人や動物に使用されているが，特に動物用としての使用が多く，動物用医薬品だけでなく健康維持のための飼料添加物としても用いられており，畜産業で最も使用頻度の高い抗生物質の 1 つである。特に，牛の乳房炎治療や子宮内膜炎治療に幅広く使用されている。一方で，治療に使用されたテトラサイクリンは乳中へ移行する (Omar A. Alsager et al., 2018)。牛乳および動物組織中に残留したテトラサイクリン系抗生物質の問題は国際的な重要課題となっている(Bing Li et al, 2013)。

家畜への抗菌剤の使用により増加した薬剤耐性菌が，畜産物等を介して，人の感染症の治療を困難にすることが懸念されている(畠山敬ら, 2009)。アメリカ食品医薬品局(Food and Drug Administration, U.S.)の 2011 年のデータによると，約 560 万 kg のテトラサイクリンがアメリカの家畜生産と疾病管理に使用され，これは，家畜動物に投与される抗生物質全体の約 42% に相当している。中国では，テトラサイクリンは 1 番目に幅広く使用されている (Qiang Wang et al., 2019, Guangying Hou et al., 2016)。日本では，令和元年 12 月 27 日により，テトラサイクリン系物質については，飼料添加物としての指定を取消し，使用禁止を施行されている。

2.1.4 本研究の目的

家畜用抗生剤が環境中に放出され、耐性菌の発生原因になっていることは水環境分野における解決されていない課題の一つである。余剰汚泥を一定量引き抜きつづける通常活性汚泥法では、難分解性物質や毒性物質を資化できる特殊な微生物は曝気槽中で増殖しにくい環境であるため原理的に難しいテーマであった。本研究では、磁気分離を活性汚泥法に活用することで、余剰汚泥引抜きを行わない活性汚泥法による畜産排水処理を提案し、曝気槽中に微生物を長く保持することで、自然発生的に増殖する資化菌による抗生剤の生分解が行なえると考えた。この仮説を実験的に連続水処理試験によって検証することを目的とした。また、同時に、従来、高濃度で乳脂肪など生分解しにくいとされた廃棄乳模擬排水を対象として、簡単に余剰汚泥処理の負担も軽減できる磁化活性汚泥法の畜産廃水処理における有用性についても検討する。

2.2 試薬, 汚泥, 使用機器及び分析手法

2.2.1 試薬

四酸化三鉄

塩化ナトリウム

硫酸

硫酸銀

二クロム酸カリウム

硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物

1, 10-フェナントロリン鉄

塩化アンモニウム

りん酸水素二カリウム

塩化鉄(III)六水和物

水酸化ナトリウム

塩酸

2.2.2 活性汚泥

本研究に用いた活性汚泥は, 宇都宮市川田水再生センターの曝気槽から採取したものを模擬廃水で馴養して用いた。

2.2.3 磁化活性汚泥

上の活性汚泥を合成排水で馴養したものを用いた。四酸化三鉄を MLVSS と 1:1 になるように加え調整した。

2.2.4 使用機器

pHメーター (株)東亜 DKK HM-31P

DOメーター (株)東亜 DKK DO-31P

温度データロガー (株)ティアンドデイ TR-71wf

濁度計 HACH 2100P

電子天秤 エーアンドディー(株) GF-8000, GH-252, GX-200

乾燥機 (株)東京理化器械 NDO-500

マッフル炉 (株)ADVANTEC FUL242FA

磁化活性汚泥処理装置 パルシステム(株)

マイクロチューブポンプ (株)東京理化器械 MP-1000

エアレーションポンプ 安永エアポンプ(株) LP-30A

直流電源装置 (株)高砂製作所 LX018-2A

モーター (株)ユニテック DME44bb

流量計 (株)コフロック RK1150

分光光度計, V-630, JASCO

2.2.5 分析方法

① 活性汚泥浮遊物質(MLSS)

MLSS の分析は JIS K 0102 (2013)14.2 全蒸発残留物に従って測定した。以下に手順を示す。

試料をメスシリンダーに採取し体積を測定する。あらかじめ恒量にしたるつぼをデシケーター中に放冷した後、その質量を測る。試料をるつぼに蒸留水で洗いこみ、105～110℃で24時間以上加熱し、先のデシケーター中で放冷した後、その質量を測定した。次式によって MLSS (mg/L)を算出した。

$$\text{MLSS}=(a-b)\times 1000/V$$

ここに MLSS:活性汚泥浮遊物質 (mg/L)

a: 残留物の入ったるつぼの質量(mg)

b: るつぼの質量(mg)

V: 試料(mL)

② 活性汚泥有機性浮遊物質(MLVSS)

MLVSS の分析は JIS K 0102 (2013) 14.4 強熱残留物及び 14.5 強熱減量に従って測定した。以下に手順を示す。

MLSS の測定後、るつぼをそのままマッフル炉で約 600 °C で 6 時間以上灰化させる。デシケーター中で放冷した後、その質量を測定した。次式によって MLVSS (mg/L) を算出した。

$$MLVSS = (a - b) \times 1000 / V$$

ここに MLVSS: 活性汚泥有機性浮遊物質 (mg/L)

a: MLSS が入ったるつぼの質量(mg)

b: るつぼの質量(mg)

V: 試料(mL)

③ 活性汚泥沈殿率(SV₃₀)

SV₃₀ は、磁化活性汚泥装置内の汚泥が懸濁した状態で、50 mL のメスシリンダーに採り、30 分間静置した後、直ちに沈殿量(a mL)読み取り、次式によって算出した。

$$SV_{30} = a / V \times 100$$

ここに SV₃₀: 活性汚泥沈殿率(%)

a: 30 分間静置沈殿量(mL)

V: 試料採取量(mL)

④ pH

pH メーター((株)東亜 DKK M-22P) (リン酸標準液 pH6.86 でゼロ補正, フタル酸標準液

pH4.01 でスパン補正する)を用いて測定した。装置管理や流出管理のために適時測定を行った。

⑤ 水温

温度データロガー((株)ティアンドデイ TR-71wf)を用いて測定した。装置管理のために適時測定を行った。

⑥ 溶存酸素(DO)

DO メーター((株)東亜 DKK DO-24P)を用いて測定した。装置管理のために適時測定を行った。

⑦ 濁度

濁度計(HACH 2100P)を用いて測定した。処理水の観察のために適時測定を行った。

⑧ ニクロム酸カリウムによる酸素消費量(COD_{Cr})

COD_{Cr} 濃度の分析は JIS K 0102(2013)20.ニクロム酸カリウムによる酸素消費量(COD_{Cr})に従って測定した。以下に手順を示す。

試料を三角フラスコ 300 mL にそれぞれ適量採り、蒸留水を加えて 20 mL とし、よく振り混ぜる。ニクロム酸カリウム溶液(1/240 mol/L) 10 mL を加え、注意してよく振り混ぜながら硫酸銀-硫酸溶液 30 mL を加えた後、沸騰石 5~7 個入れる。還流冷却器を付けて 2 時間煮沸する。冷却した後、蒸留水約 10 mL で還流冷却器を洗って洗液をフラスコに流し入れ、更に蒸留水で約 140 mL に薄める。指示薬として 1, 10-フェナントリン鉄(II) 溶液 2, 3 滴を加えて、過剰のニクロム酸カリウムを 25 mmol/L 硫酸アンモニウム鉄(II) 溶液で滴定し、溶液の色が青緑から赤褐色に変わった点を終点とする。別に、蒸留水 20 mL をとり、同様の操作を行なう。次式によって COD_{Cr}(mg/L)を算出した。

$$\text{COD}_{\text{Cr}} = (b - a) \times f \times 1000 / V \times 0.2$$

ここに COD_{Cr} :ニクロム酸カリウムによる酸素消費量(mg/L)

a: 滴定に要した 25 mmol/L 硫酸アンモニウム鉄(II) 溶液 (mL)

b: 蒸留水を用いた試験の滴定に要した 25 mmol/L 硫酸アンモニウム鉄(II) 溶液 (mL)

f: 25 mmol/L 硫酸アンモニウム鉄(II) 溶液のファクター

V: 試料 (mL)

0.2: 25 mmol/L 硫酸アンモニウム鉄(II) 溶液 1 mL の酸素相当量 (mg)

2.2.6 テトラサイクリン分析方法

テトラサイクリン抗生物質の定量は、種々の化学的定量法が報告されている。本研究では UV 分光光度分析, または LC-MS/MS 測定装置(液体クロマトグラフ(HPLC)(Nexera X2, 島津製作所)および液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS/MS) (QTRAP 5500, AB Sciex) によって測定された。図 2.1.2 に構成を示した。HPLC で分画された成分は真空部とインターフェイトイオナイザを経てイオン化され, 一つ目の四重極, MS1 で測定対象のイオンを透過させ, 衝突室に導く。衝突室では, アルゴンや窒素などの不活性ガスと衝突させ, 化学結合の弱い部位で開裂させる。このイオンはプロダクトイオンと呼ばれ, プロダクトイオンをさらに二つ目の四

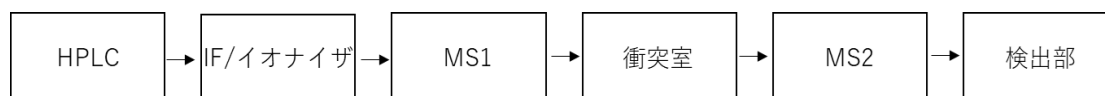


図 2.1.2 LC-MS/MS の原理図

重極質量分析装置 MS2 で分析する。本研究では MS/MS 部は MRM (Multiple Reaction Monitoring) を用いて, 27V の衝突エネルギーで実行され, m/z 455-427 および 455-410 の transition を ESI ポジティブモードで検出した。テトラサイクリンの検出は実験に用いたテトラサイクリンを用いて合成標準を作成して用いた。水処理水のサンプル液は 50%メタノール水溶液に混合し, 0.45 μm のミリポアフィルターでろ過後, 既知のテトラサイクリン標準を含む純水なメ

タノールまたは 50%メタノールのいずれかの量で希釈し HPLC に注入した。クロマトグラムピーク面積の増加はテトラサイクリン標準の量に対応しており、それを基準としてサンプル中の TC 量を推定した。

2.3 実験方法

2.3.1 模擬廃棄乳

本研究で模擬畜産排水は、廃棄乳に抗生剤が含まれる状況を模するため、市販の牛乳を蒸留水で 50 倍に希釈して調製した。COD_{Cr}は約 4,500 mg/L であった。抗生剤の分解性能を調べるため、実験開始 53 d から代表的な家畜用抗生剤であるテトラサイクリン (TC) を 10 mg/L になるように追加した。模擬畜産排水中のテトラサイクリン濃度は 100 頭規模の酪農排水において、最近 10 年間の統計から乳房炎の発症頻度を推察し、標準的な投薬量と投薬期間を 4 日、排水量を 60 L/頭と仮定して推算すると数 mg/L の濃度が予想されたことから、10 mg/L とした。過去の論文では 1~200 mg/L 程度の範囲で実験されている。

2.3.2 実験装置

水処理装置は磁化活性汚泥法(Magnetic Activated Sludge: MAS)と接触酸化法(Contact Oxidation: CO)の二段からなる。前段を MAS 法とし、後段を CO 法とした。MAS 法に一定流量で模擬排水が導入され、磁気分離装置から越流によって処理水が流出する。流出した処理水はサンプリングのための取水を除いて全量が CO 法に導入された。CO 法では MAS 法と同様に越流で処理水が流出する。

2.3.2.1 磁化活性汚泥法

磁化活性汚泥法ベンチスケール実験装置を図 2.2.1 に示す。実験用汚泥は市下水道の水再生センターから採取し、合成排水で馴養したものを 5 L の曝気槽に MLVSS 濃度とマグネタイトを同濃度になるように加えた。流量 1 L/d, HRT は 5 dとした。実験は $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 温度で行われた。COD_{Cr} 容積負荷は 0.9 kg/(m³・d)となる。

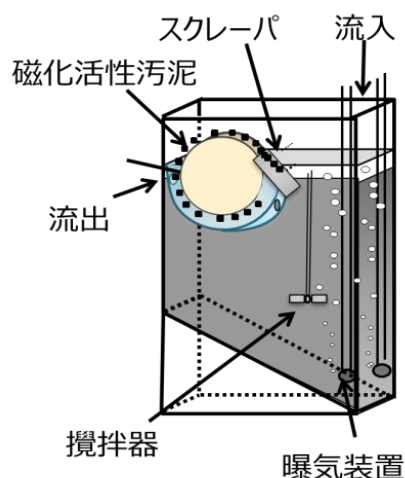


図 2.2.1 磁化活性汚泥法標準装置

2.3.2.2 接触酸化法(CO)

CO 法は適切な支持体を水中に浸漬し・固定し、排水をエアリフトなどで循環させ、支持体表面に付着・成長する生物膜により排水中の有機物を酸化分解し、一部はゲル状の生物膜に懸濁物質を補足することで除去するプロセスである。接触曝気法とも呼ばれる(新・公害防止の技術と法規 編集委員会(接触曝気法), 2016)。支持体上の微生物が槽内に長くとどまるため、原生動物などの増殖に有利で汚泥増殖が抑制される。一方、高負荷条件で運転すると固定層の閉塞や生物膜の剥離が起こる欠点もある。負荷が軽いときには沈殿池が不要となる。本研究では、支持体として、1cm×1cm×1cm のスポンジ(固定化微生物用に市販されているもの)を反応槽に充填した。反応槽の容積は 2.5L で HRT は 2.5 日である。CO 法では残留する有機物をさらに分解、浄化する。図 2.2.2 に実験装置を示す。

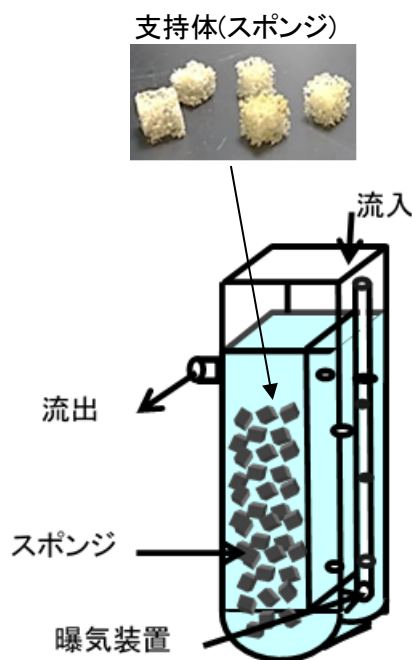


図 2.2.2 接触酸化装置

2.3.2.3 微生物培養実験

抗生剤の生分解性を確かめるために寒天培地法を用いて 35°C で 39 時間静置培養した。図 2.2.3 に示すように、それぞれ通常の活性汚泥のみ(対照)、通常の活性汚泥に TC を 10mg/g になるように加えたもの、MAS のみ(対照)、MAS に TC 10 mg/L を加えたものの 4 種類の平板培地を用意して比較した。寒天培地は市販の普通寒天培地(顆粒)、日水製薬性を用いた。一般細菌の培養に用いる培地で、成分は肉エキス 5 g、ペプトン 100 g、塩化ナトリウム 5.0g、寒天 15 g である。これを 1 L の温水に溶かし、121°C、15 分間高圧蒸気滅菌して用いた。

方法：混釈平板法

培地：栄養寒天（脱水）

活性汚泥 450 mg/L、磁化活性汚泥 (MAS) 160 mg-VSS/L
及び TC 10 mg/L を接種し 35°C の下、39 時間培養させた

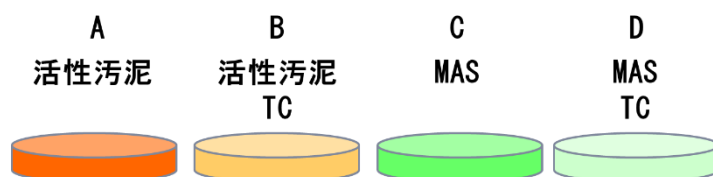


図 2.2.3 微生物培養実験

2.4 実験結果

2.4.1 COD_{Cr} 濃度の経日変化

図 2.4.1 に MAS と CO 装置の流出水の COD_{Cr} 濃度の経日変化を示した。MAS 法からの流出水の COD_{Cr} と接触酸化装置からの流出水の COD_{Cr} は水処理実験の経過とともに次第 52 日までに低下し、模擬廃水中の有機化合物の順応することにより、徐々に減少することがわかった。53 日目にテトラサイクリンを加えた後、排水の COD_{Cr} 濃度は一時的に増加したが、130 日まで徐々に回復した。回復は、抗生物質への MAS の順応であると考えられた。140 日後、排水中の有機懸濁物質の増加により、COD_{Cr} 濃度は約 140 mg/L まで増加した。MAS プロセスは、すべての実験期間中に抗生物質として 10 mg/L テトラサイクリンを含む廃棄乳をシミュレートした 4,500 mg/L COD_{Cr} を含む模擬廃水を COD_{Cr} 濃度 140 mg/L 未満に生分解することができた。10 mg/L の抗生剤濃度は酪農排水処理の現場ではかなり高濃度の生物処理にとって厳しい条件と考えられるが、MAS 法のみで COD_{Cr} 除去率は 97% に達した。COD_{Cr} の値は BOD の 2.1 倍程度と言われること(下水道事業団・JS 技術開発情報メール, 2014), 我々の研究室の最近のデータでは MAS 処理水について BOD は COD_{Cr} の 1/3 程度であることから、BOD は MAS 法処理水で 50~70 mg/L 程度と推察された。これは日本の一般排水基準(日間

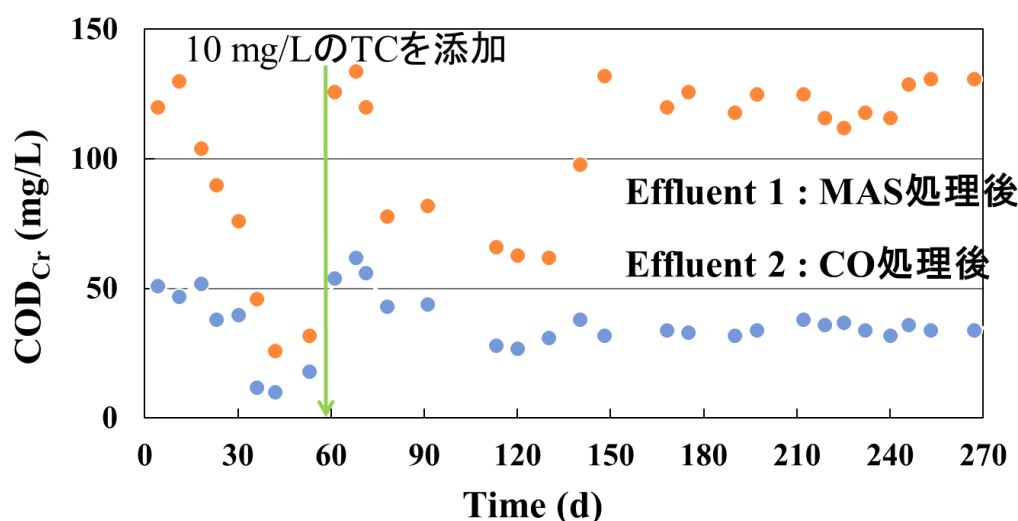


図 2.4.1 COD_{Cr} 濃度の経日変化

平均 120 mg/L)の半分程度の値であり、十分に排水基準をクリアできることが示唆される。

実験中、テトラサイクリンの投入開始時を含めて、特に大きな運転管理上の問題も発生せず、余剰汚泥の引抜きも必要ないなど、維持管理のための操作も簡易化できることが示唆された。さらに、MAS 処理後に CO 法を追加し、CO 処理後の COD_{Cr} 濃度も測定した。その結果も、合わせて、図 2.4.1 に示した。テトラサイクリンを含む模擬廃棄乳廃水に切り換えた直後は一時的に、COD_{Cr} 濃度が増加した約 60 mg/L まで増加したが、2 カ月程度で 30 mg/L まで低下し、安定した。COD_{Cr} 除去率は 99.3% 達した。BOD 値は 10~15 mg/L と推察され、栃木県の上乗せ排水基準(日間平均 20 mg/L)を達成し、そのまま河川放流できるレベルまで有機成分を除去できた。

MAS 法流出水の COD_{Cr} 濃度が実験開始後 40 日目付近で 25 mg/L まで低下したあと、約 3 カ月かけて徐々に増加し 150 日目以降、120~130 mg/L で安定しているが、これは、余剰汚泥を引き抜かずには運転する MAS 法の一般的傾向であり、汚泥濃度が増加し、汚泥の増殖と自己消化がバランスする平衡濃度になると、磁気分離されない(マグネタイトを吸着できない)、自己消化に由来する難分解性懸濁物質が磁気分離を通過して、COD_{Cr} として検出されるためである。平衡濃度に達するまでは、増殖した微生物が懸濁物質を吸着するため懸濁物質の流出が抑制されるが、汚泥濃度が平衡に達すると、吸着できなくなり、懸濁物質の流出が始まると考えられる。CO 法は磁気分離を通過した有機懸濁の除去に適しているため、安定して良好な COD 除去率を維持できたと考えられる。

除去性能に対するテトラサイクリンの影響は 100 日後に観察されなかった。この結果は、MAS と CO プロセスの組み合わせで安定した処理が達成できることを示していると考えられた。

2.4.2 濁度の経日変化

MAS と CO 装置からの流出水の濁度の経日変化を図 2.4.2 に示した。MAS 法からの流出水の濁度変化は 78 日目まで 10 NTU 以下の良好な値を維持した。COD_{Cr} の経日変化はテトラサイクリンの投入開始後に一時的に上昇したが、濁度にはほとんど影響がみられなかった。

従って、テトラサイクリンの投入開始によって、一時的に、溶解性の有機成分のみが増加したと推察された。実験開始, 100 目以後, 徐々に濁度が上昇し 30 mg/L まで増加した。この傾向は MAS 法の実験ではよく見られる傾向であり, 前節で述べたとおりである。一方, CO 法からの流出水の濁度も同様な傾向がみられるが, ほぼ 10 NTU を維持しており, CO 法が濁度成分の除去に効果的であることが示された。濁度と懸濁物質濃度は 100 NTU 程度までであれば, 1 NTU はほぼ 0.8~1.2 mg/L の範囲に収まることが確かめられており, MAS および CO プロセスの排水の濁度から, MAS 法単独で一律排水基準(日間平均 150 mg/L)だけでなく, 栃木県上乘せ排水基準(日間平均 40 mg/L)もクリアできることを示唆している。

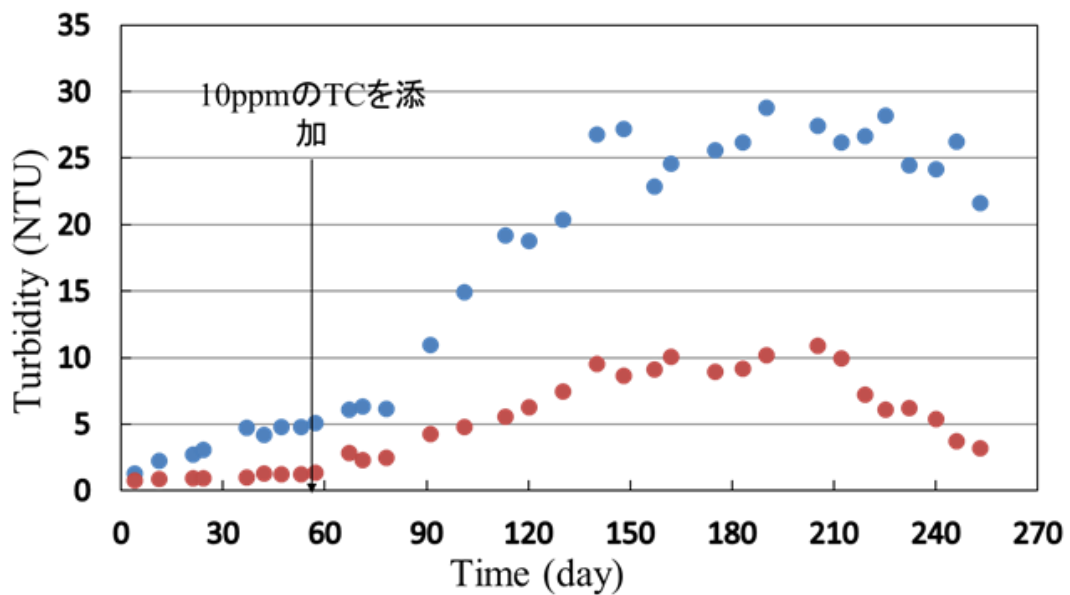


図 2.4.2 濁度の経日変化

2.4.3 汚泥濃度の経日変化

MAS 法における MLSS と MLVSS の濃度変化を図 2.4.3 に示した。余剰汚泥の引抜きを行なわない運転であるため、最初は、MLVSS は 1 日あたり約 1%増加した。MLVSS 濃度から、F/M (MLVSS) 比は $0.10 \text{ kg COD}_{\text{Cr}} / (\text{kg MLVSS} \cdot \text{d})$ から $0.15 \text{ kg-COD}_{\text{Cr}} / (\text{kg-MLVSS} \cdot \text{d})$ と推定された。150 日で、MLVSS 濃度は一定値、約 $12,000 \text{ mg/L}$ に達した。このときの F/M 比は約 $0.075 \text{ kg-COD}_{\text{Cr}} / (\text{kg-MLVSS} \cdot \text{d})$ と見積もられた。マグネタイト/ MLVSS 比を 1/1 に調整するために、マグネタイトを MAS プロセスの曝気槽に 42 日に添加した。MLVSS 約 8000 mg/L に対して、MLSS 濃度は $15,000 \text{ mg/L}$ に増加した。その後、MAS 曝気槽にマグネタイトを追加する必要はなかった。磁気分離は MLVSS が $15,000 \text{ mg/L}$ 付近まで増加しても安定した固液分離が可能だったため、実験終了まで MAS 槽から余剰汚泥を引き抜く必要はなかった。接触酸化槽の閉塞が目立ってきたため、205 日以降、接触酸化槽を適宜逆洗し、逆洗で発生した余剰汚泥を MAS 槽に返送した。これにより、図 2.4.2 濁度の経日変化で示された MAS 槽からの SS 成分が MAS 槽に戻されたため、MAS の平衡濃度が上昇した。余剰汚泥が発生しない本方法は、引き抜いた汚泥の脱水処理も不要となるため、通常の活性汚泥法と比べると、維持管理の手間は大幅に軽減される。

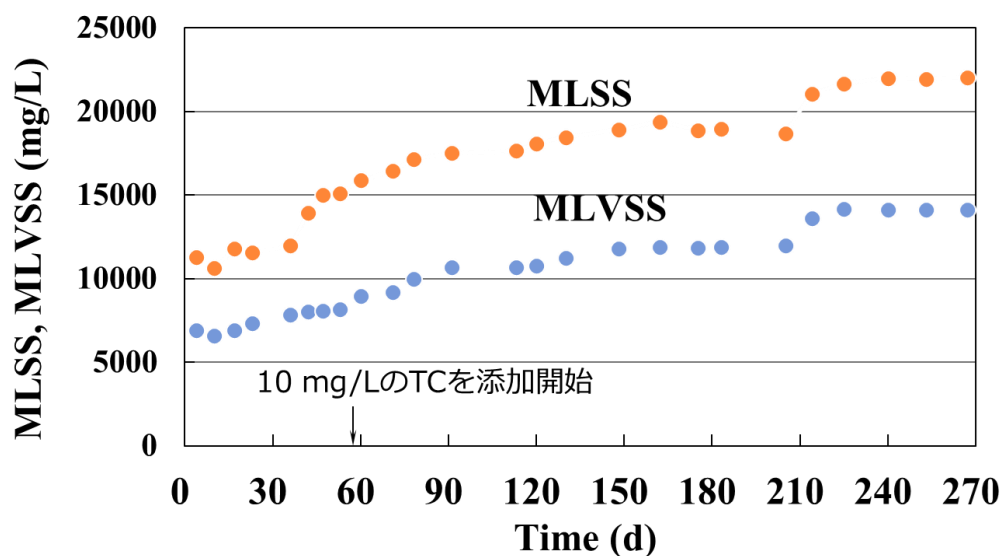


図 2.4.3 汚泥濃度の経日変化

2.4.4 TC の濃度変化

2.4.4.1 吸光度測定結果

図 2.4.4 に、実験 53 日目にテトラサイクリンを加えたあとの MAS 槽流出液中の紫外部の吸収スペクトル変化を示した。プロット「●」は 10 mg/L のテトラサイクリン水溶液の吸収スペクトルである。353nm に多環化合物の共役二重結合による吸収ピークが見られる。

MAS 槽は曝気により十分に混合されており、模擬排水の HRT(滞留時間)が 5 日と長いため、完全混合の連続反応装置と考えられる。53 日目にテトラサイクリンを 10 mg/L 含む模擬排水に切り換えたが、HRT が 5 日であるため、曝気槽中のテトラサイクリン濃度はゆっくりと上昇する。テトラサイクリンが全く分解しないと仮定した場合、テトラサイクリン投入開始後 14 日目のテトラサイクリン濃度は 8.6 mg/L と推定できる。しかし、実際の 14 日後の吸収スペクトル(プロット ■)にはほとんど吸収ピークが認められなかった。その後、テトラサイクリン投入開始後 23、191 日後の吸収スペクトルからもテトラサイクリンの吸収ピークはほとんど認められなかった。多環式化合物に特徴的な二重結合の共役系の吸収ピークが消失したことにより、テトラサイクリンの多環式構造が生物処理によって壊れていると推察できる。すなわちテトラサイクリンが生分解

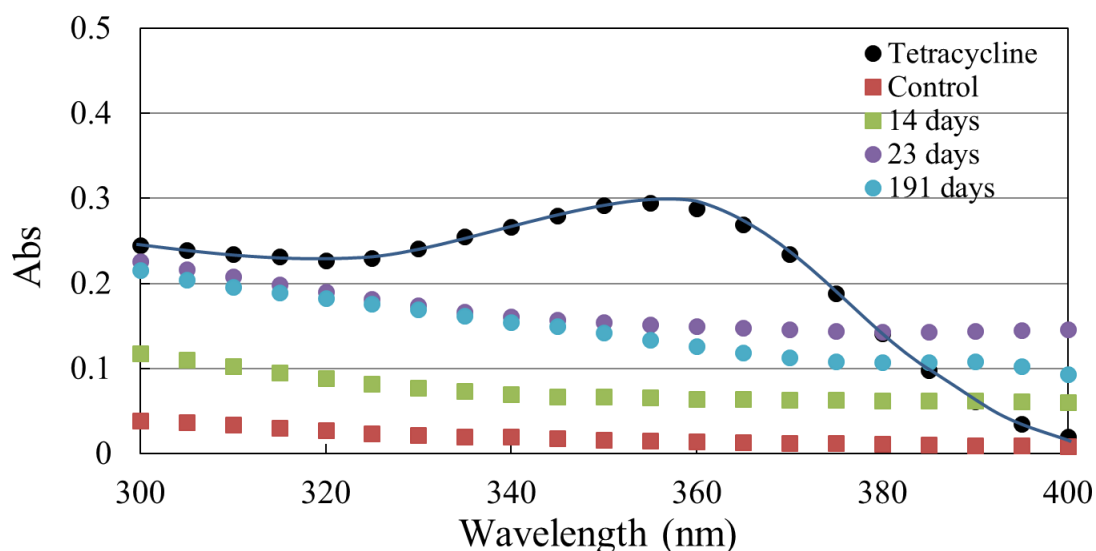


図 2.4.4 テトラサイクリンの紫外部の吸収ピークの消失

を受けていることが推察された。そこで、実験開始後から、適宜、MAS 槽流出液をサンプリングし、 -40°C で凍結保存しておいたものを、実験終了後、LS-MS/MS で定量した。

2.4.4.2 LC-MS/MS 測定結果

LC-MS/MSを用いて経日的に測定したテトラサイクリン濃度の変化を図 2.4.5 に示した。添加したテトラサイクリンが分解しなかった場合のシミュレートされる TC 濃度の増加曲線を図 2.4.5 に点線で示した。MAS 装置の HRT は 5 日であるため、分解しなかった場合のテトラサイクリン濃度は約 1 ヶ月をかけて 10 mg/L まで徐々に増加する。一方で、60 日から 200 日までの MAS 槽からの流出液中のテトラサイクリン濃度は平均 0.6 mg/L であった。この結果は、テトラサイクリンの約 94% が除去されたことを示唆している。一方、 COD_{Cr} 濃度は 53 日で 32 mg/L から 61 日で 126 mg/L まで一時的に増加した(図 2.4.1)。抗生物質の濃度が高いため、 COD_{Cr} 除去率が、若干、低下したものの、実験期間中のテトラサイクリン除去率は 90% 以上を維持した。

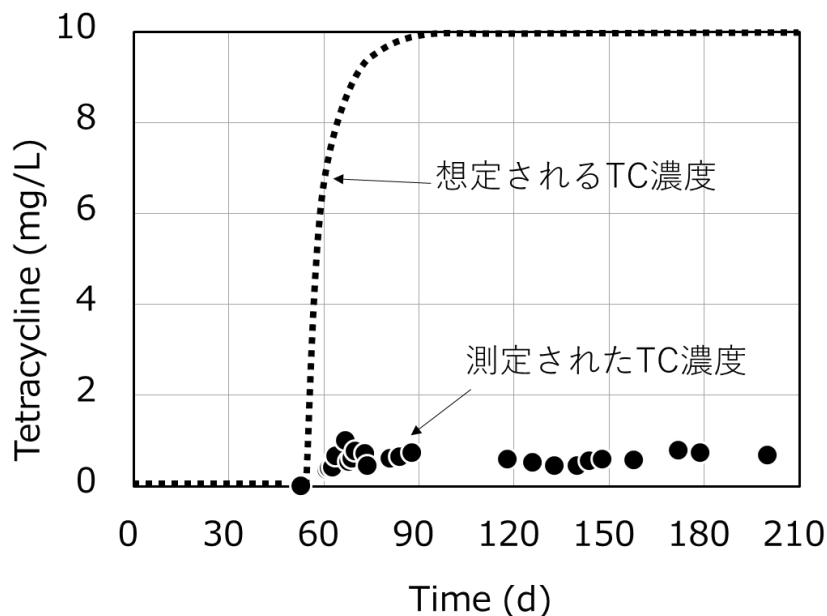


図 2.4.5 処理水中の TC 濃度の経日変化と添加された TC 濃度の比較

テトラサイクリンの理論上の COD_{Cr} は約 19 mg/L であると計算される。流入液中の他の有機栄養素 ($4,500 \text{ mg-COD}_{\text{Cr}}/\text{L}$) と比較して、有機化合物として含まれるテトラサイクリンはごくわずかであるため、テトラサイクリン資化微生物の増殖速度は他の微生物と比較して非常に遅いと考えられる。従来の活性汚泥プロセスでは、一般的に、一日当たり、活性汚泥の 10% から 20% が余剰汚泥として曝気槽から引き抜かれる。微生物は、反応槽内で生き残るために、汚泥引抜き速度よりも速い速度で成長しなければならない。余剰汚泥の引抜きを行わずに運転される MAS プロセスは、テトラサイクリンを生分解できる微生物も引き抜かれることなく反応器内で増殖できるため、曝気槽全体としてのテトラサイクリン分解能力を維持でき、十分なテトラサイクリン除去率を実現できたと考えられた。

2.4.5 微生物培養実験結果

図 2.4.6 に活性汚泥 AS(Activated Sludge:AS)と MAS 培養実験の写真を示した。AS 培養実験の写真(a))は、テトラサイクリンの非存在下で様々なコロニーを示している。一方、AS に 10 mg / L のテトラサイクリンを添加するとほとんど生き残ることができなかった(写真(b))。しかしながら、MAS 培養実験(写真(c)および(d))では 10mg/ L のテトラサイクリンを添加しても多くの小さなコロニーが成長した。テトラサイクリンの有無でコロニー数に大きな違いは見られなかった。MAS プロセス内の微生物の大部分が抗生物質であるテトラサイクリンが 10mg/L で存在する中で、培地中の有機成分である肉エキスとペプトンを取り込んで増殖できたとき考えられる。これは、テトラサイクリンに順応した微生物が MAS 槽内に豊富に存在することを示唆している。MAS プロセスがテトラサイクリンを生分解できることが期待される。

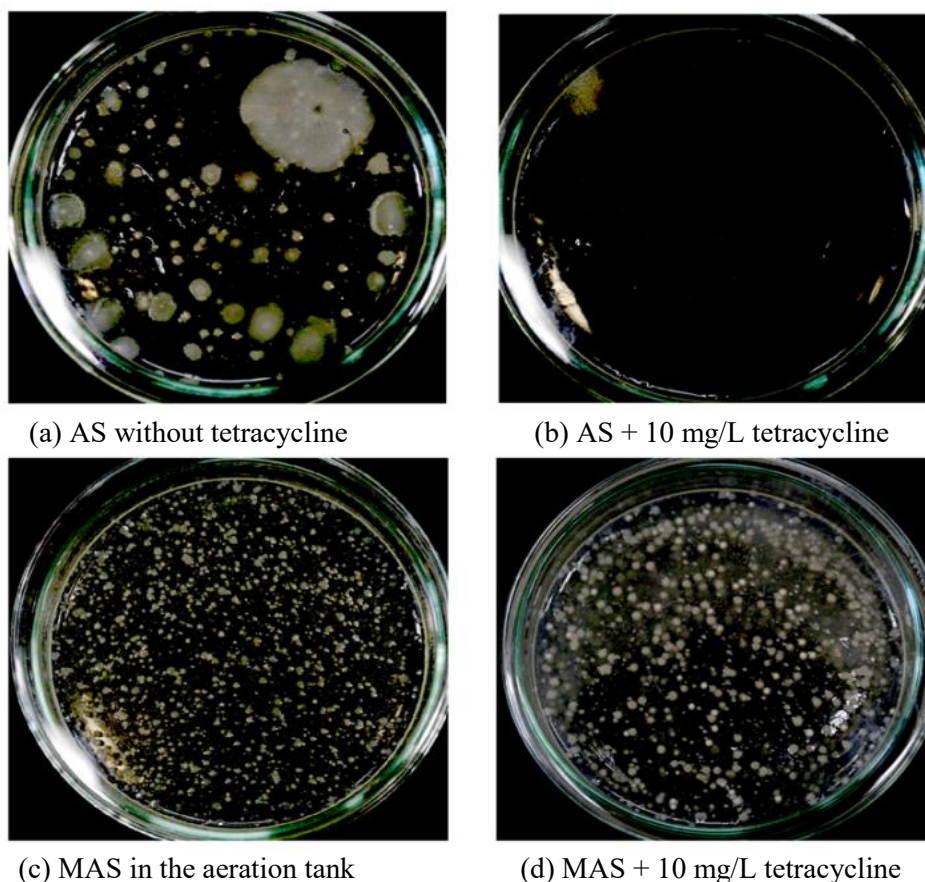


図 2.4.6 The photograph of AS and MAS culture plate

2.5 第2章のまとめ

抗生剤を含む廃棄乳廃水への磁化活性汚泥法の処理プロセスとしての可能性を、テトラサイクリンを含む模擬廃水を用いた長期連続処理実験で検証した。その結果、BOD 濃度 4500 mg/L の高濃度有機物を含む廃棄乳中に 10 mg/L の低濃度で含まれるテトラサイクリンを 90%以上生分解処理して除去できることが示された。またテトラサイクリンの微生物への影響は若干認められたが、MAS 法のみで COD や懸濁物質を排水基準以下まで浄化できることが示唆された。また、CO 法を追加することでさらに良好な処理水を得ることができた。実験期間中、余剰汚泥の引き抜きは不要で、維持管理が簡単で安定した水処理ができることが示され、農家の排水処理施設管理の負担も軽減できることが期待できる。

第3章 磁化活性汚泥法による1,4-ジオキサンの生分解処理の検討

3.1 緒言

1,4 ジオキサンは各種化学，医薬品工業・繊維工業等で汎用されており，水に任意に混和するが，揮発性，個相への吸着性，光分解性，加水分解，生分解性が低い (Kazunari SEI et al., 2013)。化学的に安定な分子構造を有しているため，環境中へ放出されると長期間水環境中に残留しやすい。実際に，先進国の河川や，産業廃棄物不法投棄現場や最終処分場等の周辺の地下水において汚染が進んでいる(山本哲史ら, 2013)。河川水や地下水など様々な水域から数十～数百 $\mu\text{g/L}$ の濃度で検出されたとの報告があり， (Daria K. et al., 2014, M.A. Myers et al., 2018)。近年，新たな環境汚染物質として認識されるようになった(Amie C et al., 2019, Julie A, et al., 2003)。

1,4 ジオキサンとは環状エーテル構造を持つ有機化合物で，急性，慢性毒性がある上 (U. S. Environmental Protection Agency, 2013)，国際がん研究機関(IARC)から発がん性が疑われる物質(2B)に指定されている有害物質である (Agents Classified by the IARC Monographs, 2014, Daisuke Inoue et al., 2021)。

水環境における残留性と毒性から，重要な汚染化学物質と認識され，各種の基準が定められている。2003年，世界保健機構(WHO)により1,4ジオキサンは，飲料水水質ガイドライン値 (0.05 mg/L) (WHO 飲料水水質ガイドライン, 2006)の対象とされたが，日本でも，2004年4月，水道水質基準値 (0.05 mg/L 以下) が設定され，2009年11月，水質環境基準項目 (いずれも 0.05 mg/L) に追加され，2012年5月に一律排水基準 (0.5 mg/L) が新たに設定された(環境庁告示第59号付表7(2015-2))。

現在では，促進酸化法を中心とした，物理化学的処理が普及しているが，排水に希薄に含まれる場合は，他の有機物を除去した後に，酸化剤を投入しなければ，有機物の酸化に消費されるため，大量の薬剤が必要となる。また濃度変動がある場合には，過剰に加えると酸化剤が無駄になり，不足すると処理不十分になるため，何らかの方法で濃度

を予測して添加する必要がある。現状の方法では、ランニングコストの高さや運転管理の難しさなどに課題がある。活性炭による吸着も効率的でないと報告されている(森田実幸, 2004, 久保正弘ら, 2005, Fukuhara et al, 2011)。物理化学処理に代わる生物処理の導入や、新たな処理方式の研究が行われており、まだ改善及び発展の可能性が大きい分野である。運転及び管理が簡単な新たな処理技術の実現化が望まれている。

3.1.1 1,4-ジオキサン

① 1,4-ジオキサン (図 3.1.1)

ジオキサンは、前述のとおり、水処理分野においてその処理が新たな課題となっている物質である。以下では物性や生物毒性、産業での用途などジオキサンに関する基本的な物質事項について述べる(新・公害防止の技術と法規 編集委員会(ジオキサン), 2016, 環境省化学物質の環境リスク評価, 2003)。

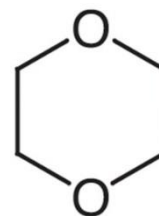


図 3.1.1 1,4-ジオキサン

② 物性

ジオキサンは化学式 $C_4H_8O_2$ で表される、6員環構造の中に2つのエーテル基を持った揮発性有機化合物である。分子量 88.11, エーテル臭を持った無色の液体である。主な物性値は、融点 $11.80^{\circ}C$, 沸点 $101.1^{\circ}C$, 比重 $1.0337(20^{\circ}C)$, 蒸気圧 37 mmHg である。水溶性が高く任意の割合で溶解する。また、油にも溶解することから広く溶剤として用いられている。

③ 環境中の挙動

1,4-ジオキサンは、化学工業をはじめとした製造業においては、抽出・反応溶媒や洗浄剤として汎用されている化学物質である。

2010 年度 PRTR データによると、日本では 1 年間に約 300 トンが環境中に排出されたと計算されている。主な排出先は海域及び河川であるが、大気中にも排出されている。

ジオキサンは大気中では化学反応により分解され、1~2 日程度で半分の濃度になると計算される(化学物質評価研究機構, 化学物質の初期リスク評価書 2005, Platz, J., et al., 1997)。一方で、水中では加水分解されず生分解性も低いことから、大気中に揮発していくことで少しずつ濃度が低下していくと考えられている。また土壌への吸着性が低いいため、地下への浸透水に含まれた場合はそのまま地下水まで流れ込み、地下水汚染の原因になると考えられる。

上でも述べたが生分解性は低く、好氣的にも嫌氣的にも難分解性とされる。また、水環境中での生物濃縮性についての報告はなく、生物濃縮は非常に低いと推定されている。これらの特徴は水と任意な割合で相互に溶解する親水性によると考えられる。

③ 産業上の用途及び生成

1,4-ジオキサンは直接利用に加えて、洗剤に含まれる界面活性剤やポリエチレンテレフタレート (PET) などの化成品の製造工程において、非意図的かつ不可避に生成することが明らかとなっており(細見正明, 2011), それらに起因する環境汚染の可能性もある。

水にも油にも溶けやすい性質から、主な用途として有機合成の反応溶剤や合成皮革や塗料の溶剤に用いられている。過去には 1,1,1-トリクロロエタンの安定剤(U. S. Environmental Protection Agency, 2013)に用いられていたが、1996 年に 1,1,1-トリクロロエタンが使用禁止になって以降、この分野での用途は減少している。使用以外においては、エチレンオキサイド及びエチレンオキサイドを原料とする化学物質製造などの際に、副生成物質としてジオキサンが生じる。そのため、処理技術の確立を待って、暫定基準が設けられていた。既に暫定基準の適用期間が終了し、一律排水基準 値に移行しているが、エチレングリコール (EG) 及びエチレンオキサイド (EO) 製造業においては、様々なアプローチで排出削減対策が進められているものの、一律排水基準の達成が困難

とされ、限定された業種を対象として、以下の暫定排水基準が定められている(環境省「1,4-ジオキサンに係る暫定排水基準の見直しについて」2021)。

表 3.1.1 1,4-ジオキサンの暫定排水基準値と適用期間

① 1,4-ジオキサンに係る一般排水基準：0.5 mg/L

② 1,4-ジオキサンに係る暫定排水基準対象業種の変遷

対象業種	暫定排水基準 (mg/L)		
	H24. 5. 25～ H27. 5. 24	H27. 5. 25～ H30. 5. 24	H30. 5. 25～ R3. 5. 24
感光性樹脂製造業	200	一般排水基準に移行	
エチレンオキサイド製造業	10	6	3
エチレングリコール製造業	10	6	3
ポリエチレンテレフタレート製造業	2 (H26. 5. 24 まで)	一般排水基準に移行 (H26. 5. 25 以降)	
下水道業 ^{*1}	25	一般排水基準に移行	

*下水道業は、感光性樹脂製造業に属する特定事業所の排水を一定の条件で受け入れているものに限る。

《参考》1,4-ジオキサン（健康項目）の主な影響

ヒトの皮膚、眼、気道粘膜に対し刺激性を有する。蒸気を吸入すると、目、鼻、のどの刺激症状のほか催眠、頭痛、吐き気などを起こし、高濃度の蒸気を吸入した場合は死亡する。

実験動物では発がん性が認められるものの、ヒトでの発がん性に関しては十分な証拠がないため、IARC の評価では2B（ヒトに対して発がん性が有るかもしれない）に分類されている。

3.1.2 1,4-ジオキサン含有排水の処理

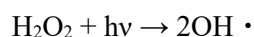
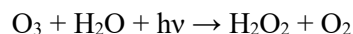
ジオキサンは高い親水性のために、活性炭吸着での除去効率が低い(Fukuhara, T., et al., 2011)。また紫外線域や可視光線域に吸収ピークがないことから、光分解も難しい。生分解性も低いことから、現状では促進酸化(AOPs)法が広く用いられている。また、生物処理法の研究開発についても進められている。以下では、現状ジオキサンの分解処理に用いられている技術と、新たに研究が進められている技術について述べる。

① AOPs(促進酸化処理:Advanced Oxidation Processes)法(Wenhua Shen et al., 2017, Gangadhar Andaluri et al., 2017)

AOPs 法とは、汚水処理法の中で挙げた酸化還元処理について、酸化剤として OH ラジカルを発生させて分解処理する手法である。OH ラジカルの酸化還元電位は 2.38 V とフッ素に次いで高いため、選択性が低く様々な物質に酸化剤として働く。そのため、ジオキサンのような難生分解性有機化合物についても強制的に酸化することで、炭酸まで分解することが可能である。

AOPs 法の代表的なものに、オゾン処理と紫外線照射を組み合わせたものや、フェントン反応と呼ばれる過酸化水素とII価の鉄イオンの組み合わせの反応がある。また、オゾン処理と電気分解を組み合わせた処理についても研究が行われている。以下に、それぞれの OH ラジカル生成における反応式を示す。

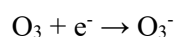
(i)オゾン処理+紫外線照射



(ii)フェントン反応



(iii)オゾン処理+電気分解(陽極での反応)





AOPs 法は、処理に要するエネルギーや薬剤使用量が多い ため、高コストであるだけでなく、CO₂ 排出量が多いなどの課題がある。さらに、AOPs 法は非特異的な酸化反応であり、1, 4-ジオキサン以外に他の有機物が共存する条件下では 1,4-ジオキサンの処理性能が大幅に低下することから(Adams, C. D. et al., 1994, Kosaka, K. et al., 2000), 多様な化学物質が共存することの多い実際の産業排水の処理にとって必ずしも現実的な選択肢であるとは言えない。

② 包括固定化法による生物処理(Daisuke Inoue et al., 2021, 吉田隆, 2000)

ジオキサンは難生分解性ではあるが、資化できる微生物も報告されている。そこで高分子ポリマーでできた担体内にジオキサン資化菌を包括し、その担体を反応槽内に保持することで生物処理する方法が実用化されている。AOPs 法に比べ、試薬などのランニングコストが抑えられることや、大規模排水に対しても適用しやすい処理技術である。包括固定化するのは、他の有機物を摂取できる微生物との競争により反応槽内で活性を失わないためであるが、物質移動が制限されること、ゲル状の担体の機械的な破壊による消耗などが課題となること、固定化微生物のコストなどが課題となると考えられる。

③ 共代謝分解による生物処理(Kazunari SEI, 2013)

共代謝とは、増殖や活動のためのエネルギー源を生産する代謝とは異なる代謝である。近年、テトラヒドロフラン(以下、THF)資化菌が共代謝によりジオキサンを分解することが報告された。

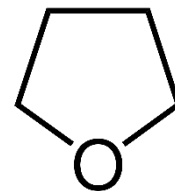


図 3.1.2 テトラヒドロフラン

THF の構造式を図 3.1.2 に示す。ジオキサンから

酸素原子を除いた類似の構造をしており、THF を分解する酵素が非代謝的にジオキサンを分解すると考えられる。THF を資化できる微生物は活性汚泥中に広く分布するた

め、THF を添加することでダイオキシンの分解が進行する。この共代謝を利用したジオキサン含有排水の処理技術の開発に向けた研究が進められている。THF 資化菌の同定や性質の検討、また共代謝分解の際の THF/ジオキサン比について近年報告されている。

3.1.3 本研究の目的

ジオキサンは最近に環境基準項目に追加された。また、2021 年 5 月には暫定一律排水基準が終了するなど、その適切な処理は水処理における課題として新しいものであるといえる。現在用いられている AOPs 法により基準値までの処理は可能であるが、オゾン発生器の運転や試薬の添加による、ランニングコストが課題とされる。また、発生させたオゾンの適切な処理や、過酸化水素などの劇物の扱いといった安全管理の面も課題であるといえるだろう。一方、生物処理が適用可能であれば、薬剤添加のコストや添加量の制御なども不要となり、有用な方法になりうると考えられた。

MAS 法が原理的に余剰汚泥を引抜きしないことから、ジオキサンを資化できる微生物の増殖が期待できると考えた。

資化菌による分解が困難な場合は、THF による共代謝プロセスの検討も行なうこととした。共代謝による分解菌が磁気分離システムの中で曝気槽に保持できるかどうかを確認する。

本研究の最終目標は、維持管理が容易で低コストであるジオキサン含有廃水の新しい処理法として MAS 法による生分解処理を提案することである。提案する磁気分離を利用した新しい生物処理法の特性を活用し、ジオキサンを生分解処理可能かを検証することが目的である。そのため、ラボスケールでジオキサンを含む模擬排水の連続水処理試験を実施し、ジオキサン排水処理への MAS 法適用の可能性について検討を行った。

3.2 試薬, 汚泥, 使用機器及び分析手法

3.2.1 試薬

四酸化三鉄

1,4-ジオキサン

テトラヒドロフラン

グルコース

ポリペプトン

尿素

塩化ナトリウム

塩化カルシウム

塩化カリウム

硫酸マグネシウム七水和物

りん酸二水素カリウム

りん酸水素二ナトリウム十二水和物

硫酸鉄(II)七水和物

硫酸マンガン(II)五水和物

硫酸亜鉛七水和物

塩化コバルト(II)六水和物

エチレンジアミン四酢酸

硫酸

硫酸銀

二クロム酸カリウム

硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物

1, 10-フェナントロリン鉄

塩化アンモニウム

りん酸水素二カリウム

塩化鉄(III)六水和物

水酸化ナトリウム

塩酸

3.2.2 活性汚泥

本研究に用いた活性汚泥は、宇都宮市下河原水再生センターの曝気槽から採取した。

3.2.3 磁化活性汚泥

上の活性汚泥を合成排水で馴養したものをを用いた。四酸化三鉄を MLVSS と 1:1 になるように加え調整した。

3.2.4 使用機器

pH メーター (株)東亜 DKK HM-31P

DO メーター (株)東亜 DKK DO-31P

温度データロガー (株)ティアンドデイ TR-71wf

濁度計 HACH 2100P

電子天秤 エーアンドディー(株) GF-8000, GH-252, GX-200

乾燥機 (株)東京理化器械 NDO-500

マッフル炉 (株)ADVANTEC FUL242FA

磁化活性汚泥処理装置 パルシステム(株)

マイクロチューブポンプ (株)東京理化器械 MP-1000

エアレーションポンプ 安永エアポンプ(株) LP-30A

直流電源装置 (株)高砂製作所 LX018-2A

モーター (株)ユニテック DME44bb

流量計 (株)コフロック RK1150

TOC 計 島津製作所(株) TOC-V CPH

3.2.5 分析方法

① 活性汚泥浮遊物質(MLSS)

MLSS の分析は JIS K 0102 (2013) 14.2 全蒸発残留物に従って測定した。以下に手順を示す。

試料をメスシリンダーに採取し体積を測定する。あらかじめ恒量にしたるつぼをデシケーター中に放冷した後、その質量を測る。試料をるつぼに蒸留水で洗いこみ、105～110℃で24時間以上加熱し、先のデシケーター中で放冷した後、その質量を測定した。次式によって MLSS (mg/L) を算出した。

$$\text{MLSS} = (a - b) \times 1000 / V$$

ここに MLSS : 活性汚泥浮遊物質 (mg/L)

a : 残留物の入ったるつぼの質量 (mg)

b : るつぼの質量 (mg)

V : 試料 (mL)

② 活性汚泥有機性浮遊物質 (MLVSS)

MLVSS の分析は JIS K 0102 (2013) 14.4 強熱残留物及び 14.5 強熱減量に従って測定した。以下に手順を示す。

MLSS の測定後、るつぼをそのままマッフル炉で約 600℃で6時間以上灰化させる。デシケーター中で放冷した後、その質量を測定した。次式によって MLVSS (mg/L) を算出した。

$$\text{MLVSS} = (a - b) \times 1000 / V$$

ここに MLVSS : 活性汚泥有機性浮遊物質 (mg/L)

a : MLSS が入ったるつぼの質量 (mg)

b : るつぼの質量 (mg)

V : 試料 (mL)

③ 活性汚泥沈殿率 (SV₃₀)

SV₃₀ は、磁化活性汚泥装置内の汚泥が懸濁した状態で、50 mL のメスシリンダーに採り、30 分間静置した後、直ちに沈殿量 (a mL) 読み取り、次式によって算出した。

$$SV_{30} = a/V \times 100$$

ここに SV₃₀ : 活性汚泥沈殿率 (%)

a : 30 分間静置沈殿量 (mL)

V : 試料採取量(mL)

④ pH

pH メーター ((株)東亜 DKK M-22P) (リン酸標準液 pH6.86 でゼロ補正, フタル酸標準液 pH4.01 でスパン補正する) を用いて測定した。装置管理や流出管理のために適時測定を行なった。

⑤ 水温

温度データロガー((株)ティアンドデイ TR-71wf)を用いて測定した。装置管理のために適時測定を行った。

⑥ 溶存酸素 (DO)

DO メーター ((株)東亜 DKK DO-24P) を用いて測定した。装置管理のために適時測定を行なった。

⑦ 濁度

濁度計(HACH 2100P)を用いて測定した。処理水の観察のために適時測定を行った。

⑧ ニクロム酸カリウムによる酸素消費量 (COD_{Cr})

COD_{Cr}濃度の分析は JIS K 0102(2013)20.ニクロム酸カリウムによる酸素消費量(COD_{Cr})に従って測定した。以下に手順を示す。

試料を三角フラスコ 300 mL にそれぞれ適量採り、蒸留水を加えて 20 mL とし、よく振り混ぜる。ニクロム酸カリウム溶液 (1/240 mol/L) 10 mL を加え、注意してよく振り混ぜながら硫酸銀-硫酸溶液 30 mL を加えた後、沸騰石 5~7 個入れる。還流冷却器を付けて 2 時間煮沸する。冷却した後、蒸留水約 10 mL で還流冷却器を洗って洗液をフラスコに流し入れ、更に蒸留水で約 140 mL に薄める。指示薬として 1, 10-フェナントロリン鉄 (II) 溶液 2, 3 滴を加えて、過剰のニクロム酸カリウムを 25 mmol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液で滴定し、溶液の色が青緑から赤褐色に変わった点を終点とする。別に、蒸留水 20 mL をとり、同様の操作を行なう。次式によって COD_{Cr} (mg/L) を算出した。

$$\text{COD}_{\text{Cr}} = (b - a) \times f \times 1000 / V \times 0.2$$

ここに COD_{Cr} : ニクロム酸カリウムによる酸素消費量 (mg/L)

a : 滴定に要した 25 mmol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液 (mL)

b : 蒸留水を用いた試験の滴定に要した 25 mmol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液 (mL)

f : 25 mmol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液のファクター

V : 試料 (mL)

0.2 : 25 mmol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液 1 mL の酸素相当量 (mg)

⑨ TOC

TOC は JIS K 0102 (2013) 22.2 燃焼酸化-赤外線式 TOC 計測法に従って、TOC 計(島津製

作所製 TOC-V CPH)を用いて測定した。

⑩ BOD

BOD は、JIS K 0102(2013)21.生物化学的酸素消費量(BOD)に従って測定を行った。以下に手順を示す。

(i)試薬

りん酸水素二カリウム 21.75 g, りん酸二水素カリウム 8.5 g, りん酸水素二ナトリウム十二水和物 44.6 g, 塩化アンモニウム 1.7 g を水に溶かして 1 L にしたものを A 液とする。

硫酸マグネシウム七水和物 22.5 g を水に溶かして 1 L にしたものを B 液とする。

塩化カルシウム 27.5 g を水に溶かして 1 L にしたものを C 液とする。

塩化鉄(III)六水和物 0.25 g を水に溶かして 1 L にしたものを D 液とする。これは使用時に調製を行った。

水温 20 °C とし、曝気して溶存酸素を飽和させた水 1 L に対し A 液, B 液, C 液, D 液をそれぞれ 1 mL ずつ加えた。この溶液の pH が 7.2 からずれていた場合, 1 mol/L の塩酸もしくは 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で調節した。これを希釈水とする。

(ii)実験操作

泡が入らないように注意して希釈水を 1,000 mL メスシリンダーに約半分まで入れ、試料の適量を加えてから希釈水をくわえ全量を 1,000 mL とし、静かに混ぜ合わせた。調製した希釈試料 1 種類につき培養瓶を 3 本用意し、それぞれに希釈試料を移し入れ、十分にあふれさせた後密栓した。1 本は培養前の溶存酸素の定量に用い、試料を移し入れてから 15 分後に測定した。他の 2 本は暗所 20±1 °C で 5 日間培養し、培養後に溶存酸素を測定した。

次式によって BOD(mg/L)を算出した。

$$\text{BOD} = \frac{(D1 - D2)}{f}$$

ここに BOD : 生物化学的酸素消費量(mg/L)

D1 : 15 分後の溶存酸素濃度(mg/L)

D2 : 5 日間培養後の溶存酸素濃度(mg/L)

f : 試料体積(mL)/希釈試料体積(mL)

⑩ 1,4-ジオキサン

ジオキサンは環境庁告示第 59 号付表 7 で定めるパージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法に従って測定した。以下に手順を示す。

(i)測定用試料の調製

試料の適量(0.5~25 mL)を泡立てないようにパージ容器に全量ピペット等で静かに注入し、内標準液(1,4-ジオキサン d_8)を加えて 20 $\mu\text{g/L}$ になるようにし測定用試料とする。

(ii)空試験液の調製

試料と同量の水を用いて(i)と同様にして得られる液を、空試験液とする。

(iii)分析

パージ容器をパージ容器恒温装置に入れ、試料の温度を一定(例えば、40℃以下)にする。トラップ管の温度が室温程度であることを確認して、パージガスを一定量通気して対象物質を気相中に移動させてトラップ管に捕集する。トラップ管を加熱し対象物質を脱着させ、冷却凝縮装置に吸着させる。次に、冷却凝縮装置を加熱し、対象物質をガスクロマトグラフ質量分析計に導入する。ガスクロマトグラフ質量分析では、あらかじめ特定した特有の質量数について選択イオン検出法又はこれと同等の方法によって測定を行い、そのクロマトグラムを記録する。保持時間並びに定量用質量数及び確認用質量数のイオン強度比を確認し、該当するピーク面積を測定する。ジオキサン及び内標準(ジオキサン d_8)のピーク面積比並びに内標準(1,4-ジオキサン d_8)の添加量から、あらかじめ作成した検量線を用いてジオキサンの検出量を求め、次式によってジオキサンの濃度を計算する。

$$\text{ジオキサン濃度}(\mu\text{g/L}) = \frac{A - B}{V}$$

ここに A : ジオキサン検出量(μg)

A : 空試験液のジオキサン検出量(μg)

A : 試料量(L)

なお, 本方法は研究室の設備では行えないため, 分析は平成理研株式会社へ委託した。

3.3 実験方法

3.3.1 バッチ式による 1,4-ジオキサン分解及び蒸散実験

バッチ式でジオキサン分解及び蒸散について実験を行った。図 3.3.1 に装置の概略図を示した。磁化活性汚泥処理装置の容器を用いて、装置内全量 4 L/min で曝気をおこなった。組成を表 3.3.1 に示す。本研究では、以下の 2 条件を並行して運転を行った。

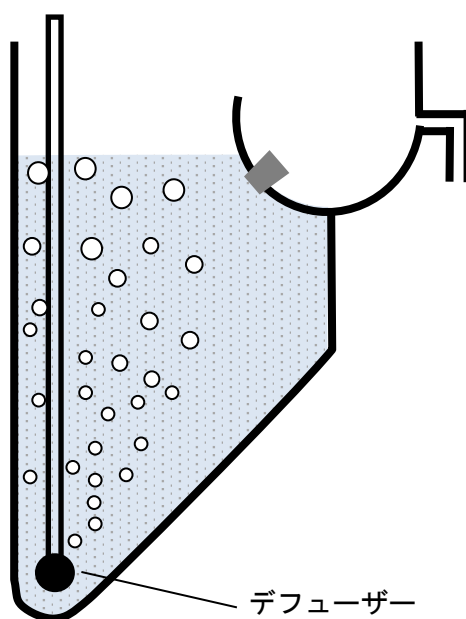


図 3.3.1 バッチ試験装置概略図

表 3.3.1 バッチ式実験における組成

物質	濃度(mg/L)
1,4-ジオキサン	500
尿素	75
NaCl	30
KC l	14
CaCl ₂	14
MgSO 4	10
KH ₂ PO ₄	16
Na ₂ HPO ₄	32

(i)磁化活性汚泥(MAS)の添加

この後 3.3.2 節で述べる引き抜き汚泥を集めたものを添加して、生分解が行われているか検討を行った。また、適時槽内の水を新たなものに切り替える際に、大学構内でサンプリングした土壌から抽出した微生物をジオキササンで馴養したものを添加し、ジオキササン資化菌の探索も並行して行った。

(ii)曝気のみ

微生物の添加を行わないことで、曝気による蒸散の検討を行った。

有機物がジオキササンのみであったため、TOC を測定することでジオキササンの減少について確認した。

3.3.2 磁化活性汚泥法の連続処理による 1,4-ジオキササンの生分解試験

MAS 法による連続処理実験を行った。図 3.3.2 に連続処理実験の装置概略を図示した。運転条件は流量 5 L/d で装置内体積 5 L でとした。また曝気の流量はバッチ試験と同一の条件で開始し、好気条件を維持するために DO が低下したときに適宜流量を増やした。

実排水を想定し、合成排水は表 3.3.2 に示すように他の有機物よりジオキササン濃度を低く設定した。合成排水の COD_{Cr} は約 650 mg/L, BOD で約 550 mg/L であった。

連続処理実験も 2 条件を並行して行い、途中で運転条件の見直しも行った。それぞれの運転条件を以下に述べる。

(I)Phase I (運転開始 93 日目まで)

研究室で馴養した磁化活性汚泥を用いた。それぞれ運転開始時の初期汚泥濃度は、MLVSS で 2,500 mg/L 程度であった。

(i)MAS 系 標準的な MAS 法に従って運転を行った。すなわち、運転期間の間汚泥の

引き抜きは行わなかった。

(ii)AS系 活性汚泥法の見立てを行うために、こちらの系では平日に1日1割の汚泥の引き抜きを行った。装置内から磁化活性汚泥が懸濁している状態で500 mL採取し、磁石によって固液分離を行った。上澄みは槽内に戻し、引き抜いた汚泥は3-1章のバッチ試験に用いた。42 d以降は汚泥濃度が低くなったため、引き抜きは行わなかった。

(II)Phase II (運転開始 94 日目～114 日目)

MAS系とAS系の槽内の汚泥と排水を一つのバケツにまとめ混合したあと再分配した。標準的なMAS法の運転によって、以下の2条件をおこなった。

(i)THF系 共代謝物質としてテトラヒドロフランを100 mg/Lになるよう合成排水に添加した。

(ii)AIR系 エアレーションポンプを40分OFF/20分ONの1時間サイクルになるよう設定し、嫌気/好気を組み合わせて運転を行った。非曝気中も槽内が攪拌されるよう、攪拌機を取り付けた。

(III)Phase III(運転開始 115 日目以降)

Phase IIのテトラヒドロフランの添加量についてそれぞれ見直しを行った。他の運転条件は引き継いで行った。

(i)THF系 テトラヒドロフランの添加量を100 mg/Lから50 mg/Lに変更した。

(ii)AIR系 テトラヒドロフランを100 mg/Lになるよう合成排水に添加開始した。

連続処理実験の運転条件をまとめたものを図 3.3.3 に示す。

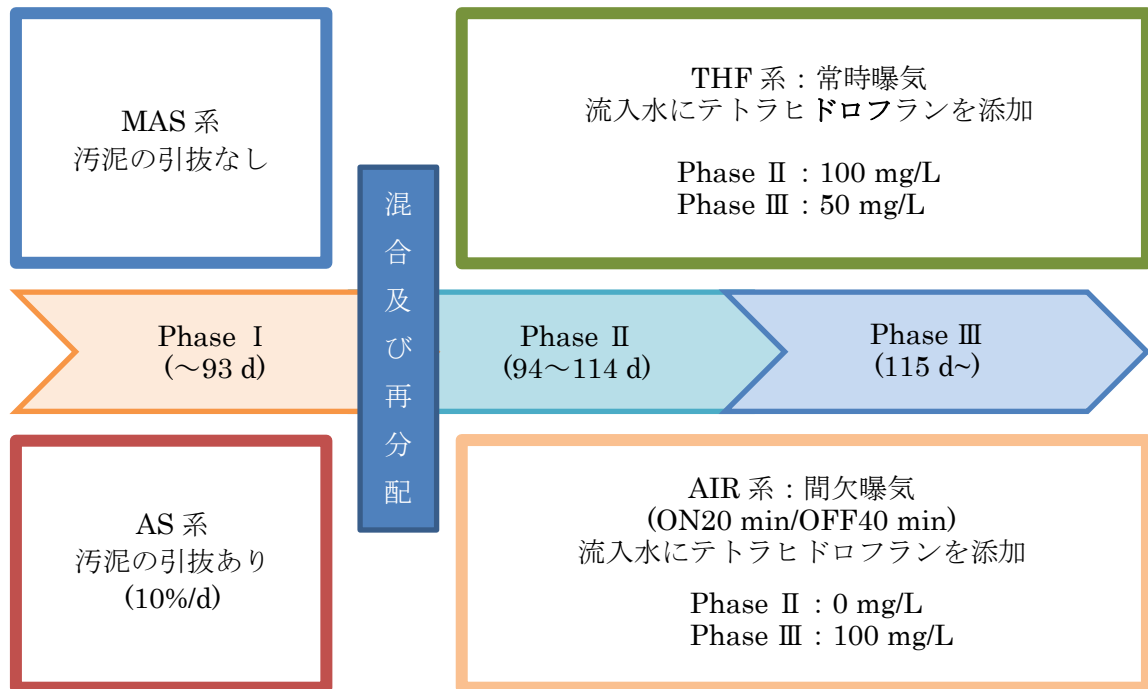


図 3.3.3 連続処理実験における運転条件フロー

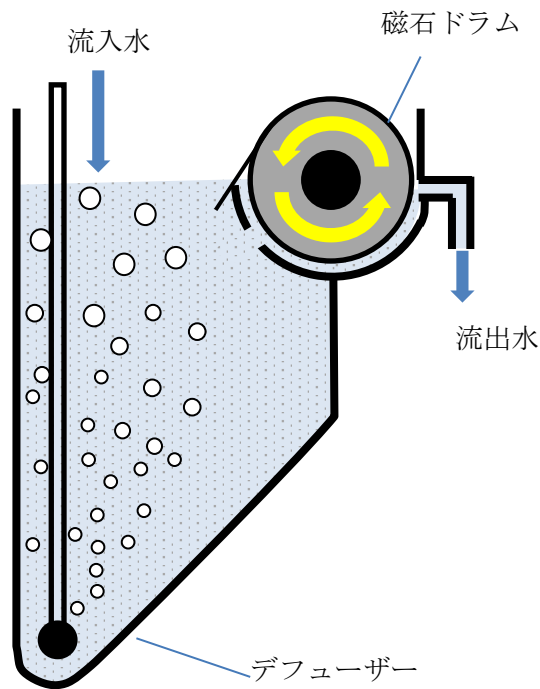


図 3.3.2 連続処理装置概略図

表 3.3.2 連続処理実験における合成排水組成

物質		濃度(mg/L)
1,4-ジオキサン		50
グルコース		250
ポリペプトン		250
テトラヒドロフラン		100
尿素		75
無機栄養塩	NaCl	30
	KCl	14
	CaCl ₂	14
	MgSO ₄	10
	KH ₂ PO ₄	16
	Na ₂ HPO ₄	32
遷移元素	FeSO ₄	0.67
	MnSO ₄	0.27
	ZnSO ₄	0.17
	CoCl ₂	0.06
	EDTA	1.26

以上4つの全ての系において、pHを6~8になるように、またDOを好気条件で3 mg/L以上になるよう適時調節した。また、汚泥濃度の上昇に合わせて、適時Fe₃O₄の添加を行った。

3.4 実験結果及び考察

3.4.1 1,4-ジオキサンの蒸散予測モデル

バッチ試験及び連続処理におけるジオキサンの蒸散について、予測モデルの検討を行った。この予測における条件設定は以下の通りである。

- ① 蒸散速度は反応槽内のジオキサン濃度に比例する。
- ② 蒸散における速度定数は曝気量によって定められる。
- ③ MAS の存在は蒸散に影響を与えない。

予測では、以下のパラメータを用いた。

$C(t)$: 時間 t におけるジオキサン濃度

C_0 : バッチ試験のジオキサン初期濃度

C_i : 連続処理におけるジオキサン流入濃度

V : 装置体積

W : 流量

τ : 滞留時間($=V/W$)

k : 蒸散における速度定数

3.4.1.1 バッチ試験における蒸散予測式

反応槽内における物質収支は以下の式で示される。

$$V \frac{dC(t)}{dt} = -kVC(t)$$

$C(0)=C_0$ であることを踏まえてこの微分方程式を解いて、以下の式を得た。

$$C(t) = C_0 e^{-kt}$$

この式とバッチ試験の蒸散の比較を行うことで、速度定数 k の設定を試みた。

3.4.1.2 連続処理における蒸散予測式

反応槽内における物質収支は以下の式で示される。

$$V \frac{dC(t)}{dt} = -kVC(t) - wC(t) + WC_i$$
$$\tau \frac{dC(t)}{dt} + (1 + k\tau)C(t) = C_i$$

$C(0)=0$ であることを踏まえてこの微分方程式を解いて、以下の式を得た。

$$C(t) = \frac{C_i}{1 + k\tau} \left(1 - e^{-(1+k\tau)t} \right)$$

この式にバッチ試験の結果から得た速度定数を代入し、Phase IIにおける MAS 系の減少と比較することで、生分解について検討することを試みた。

3.4.2 バッチ式による蒸散, 生分解試験

図 3.4.1 にバッチ試験における TOC の経日変化を示した。MAS を添加した系の方がより減少する傾向を示したことから、蒸散だけでなく生分解が行われている可能性が示唆された。2 系列間の差分が生分解による効果とすると、生分解速度は 6~8 mg-TOC/d であったと考えられる。

蒸散予測では、 k の値を変化させて、実験結果とより一致する k の値を求めた。この結果、 $k=0.09 \text{ d}^{-1}$ という値を得た。

バッチ試験では、大学構内の土壌サンプルに、ジオキサンを加え、数ヶ月馴養した微生物を添加し同様のバッチ試験を行ったが、図 3.4.1 のプロットに近く大きな濃度変化は見られなかった。サンプルした土壌菌にジオキサン資化菌は少なかったと考えられる。

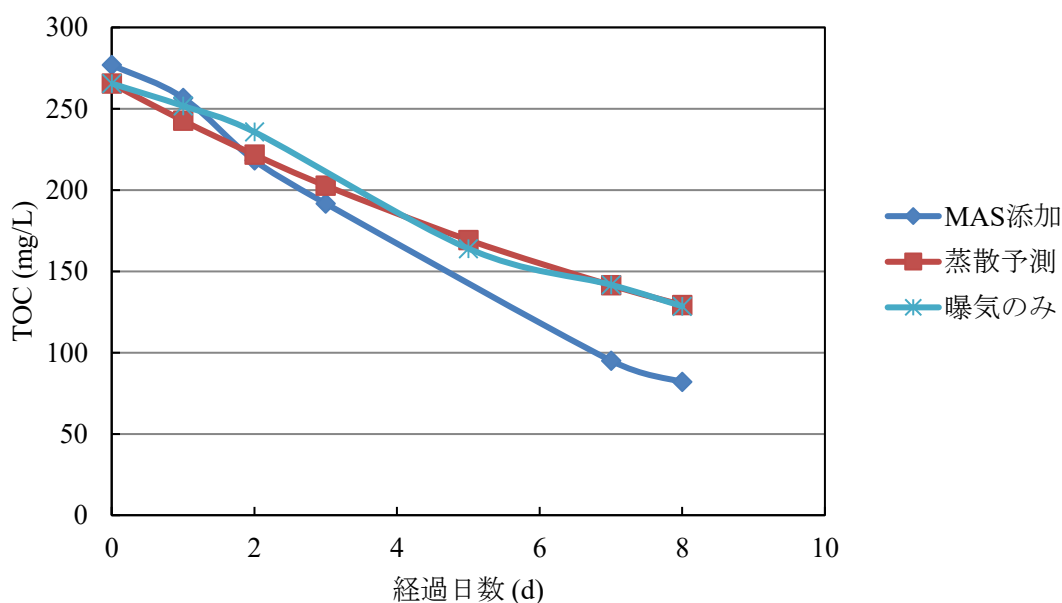


図 3.4.1 バッチ試験における TOC の経日変化

3.4.3 磁化活性汚泥法による連続処理の検討

3.4.3.1 汚泥濃度の経日変化

図 3.4.2 に汚泥濃度の経日変化を示した。Phase Iにおいて、引き抜きなしの MAS 系において、30 d 以降に MLVSS の減少が確認された。同時期に MAS 系の反応槽内において、図 3.4.3 に示した *Aelosoma* 属と思われる後生動物の増殖が確認されたことから、後生動物による MAS の捕食が起り、MLVSS の減少につながったと考えられる。

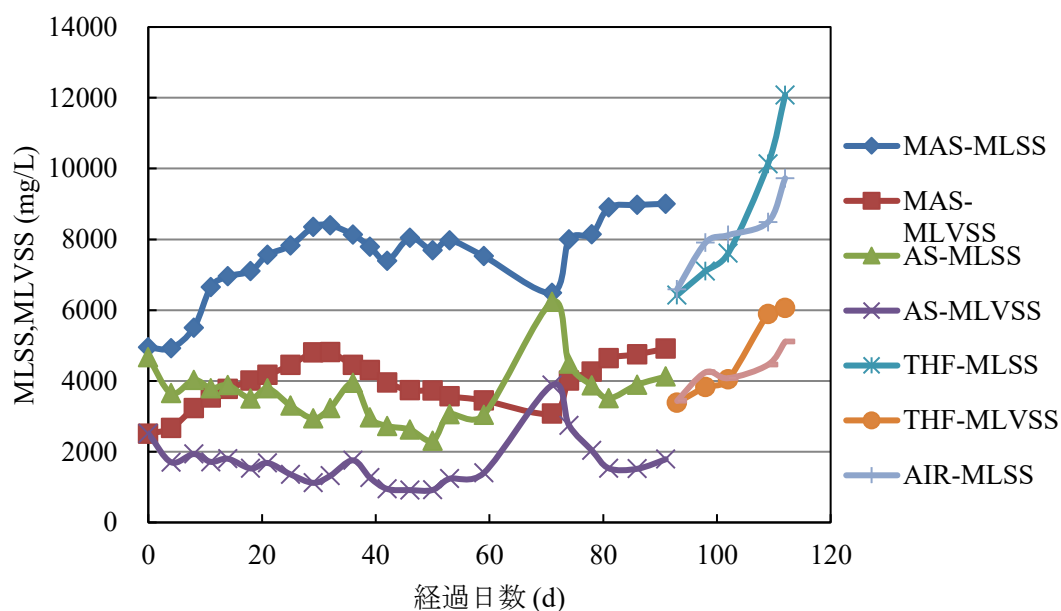


図 3.4.2 連続処理における汚泥濃度



図 3.4.3 生物反応槽内で確認された後生動物

3.4.3.2 1,4-ジオキサン濃度の経日変化

図 3.4.4 にジオキサン濃度の経日変化を示した。Phase I では値にばらつきはあるが、バッチ試験より得られた蒸散速度定数 k の値から計算したプロットと比較すると、MAS 系、AS 系どちらにおいても蒸散よりジオキサン濃度が下がっていると推察された。このことから生分解処理が行われている可能性は示唆されたが、良好な処理はできなかったと言える。

この理由として 2 つが考えられる。1 つ目はジオキサン資化菌の増殖速度が極めて遅いため、馴致にかかる時間が実験期間では不十分であった可能性がある。2 つ目は後生動物による影響である。本来引き抜きがない MAS 系においても、後生動物による汚泥の捕食が、引き抜きと同じ役割を果たし、ジオキサン資化菌の増殖が妨げられたと考えられる。

Phase II では、THF 系において大きな濃度減少が確認された。101 d における THF 系のジオキサン濃度は 0.035 mg/L であった。また、AIR 系でも Phase III からテトラヒドロフラン添加開始したことで、大きな濃度減少が確認された。共代謝分解を MAS 法に応用することで、ジオキサンの生分解処理を実現化できる可能性が示唆された。また Phase III の実験では THF 系で THF 濃度を Phase II の半分に減らしたがジオキサンの良好な共代謝による分解が維持された。

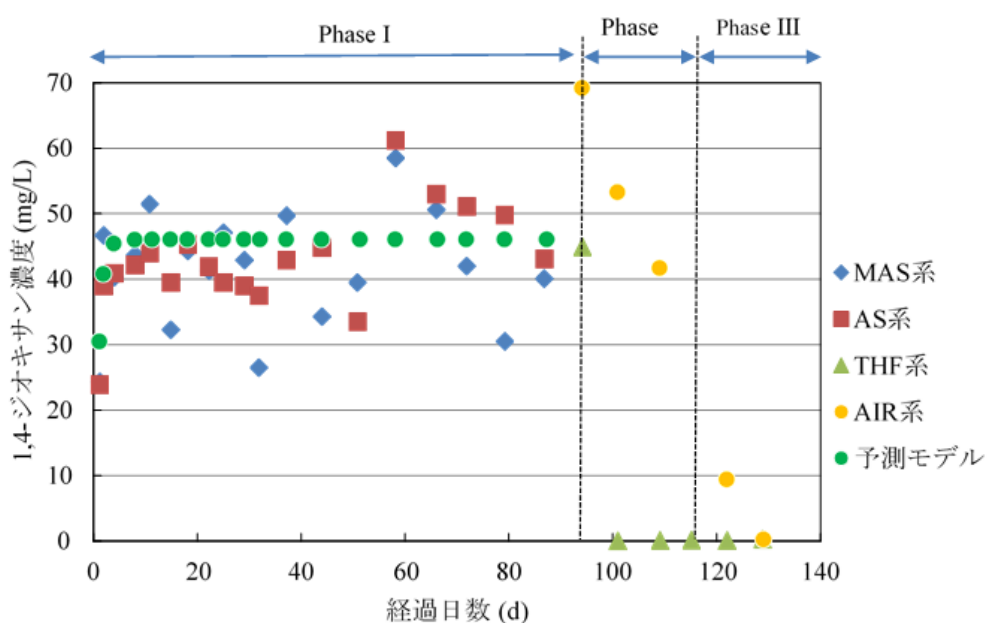


図 3.4.4 連続処理における処理水中の 1,4-ジオキサン濃度の経日変化

3.4.3.3 TOC の経日変化

図 3.4.5 に TOC の経日変化を示した。Phase I では MAS 系と AS 系ともに 40 mg/L 以下を推移することが多かった。ジオキサン 50 mg/L を TOC に換算すると 27.3 mg/L であることを踏まえれば、TOC の主成分はジオキサンであり、グルコースとポリペプトンは良好に分解されていると推察された。

また Phase II では、THF 系においてジオキサン濃度の大幅な減少が見られたにも関わらず、TOC ではそこまで大きな減少が確認されなかった。これは何らかの中間代謝物が生成し、分解されずに残留したためであると推察された。また、継続して TOC が減少したことから、中間代謝物に対して反応槽内の馴致が進み、さらなる TOC の低下につながったと推察された。

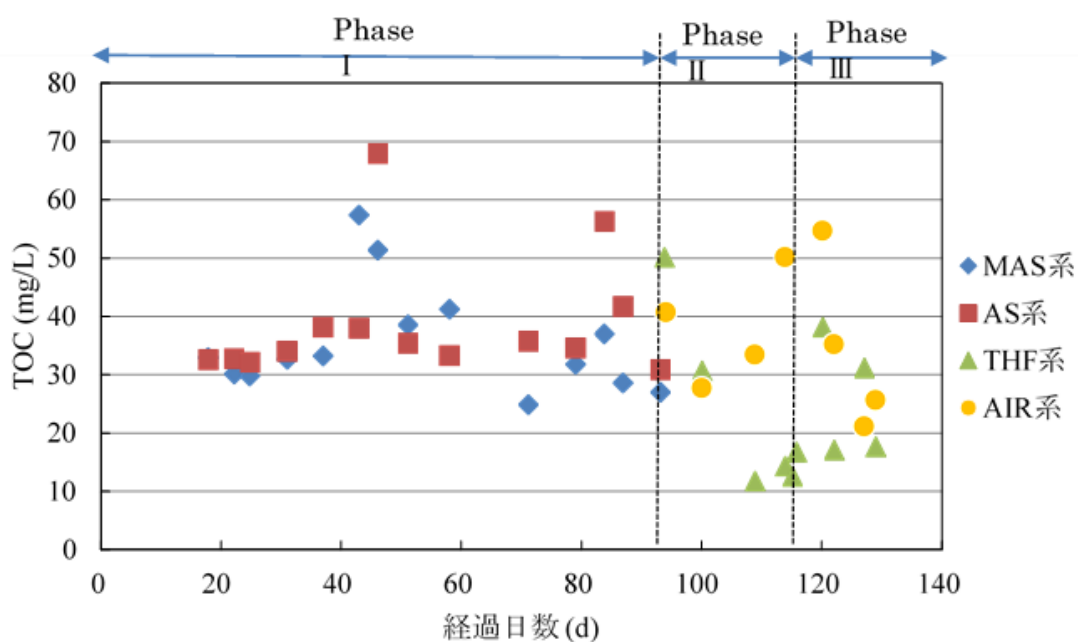


図 3.4.5 連続処理における処理水中の TOC の経日変化

3.4.3.4 COD_{Cr}の経日変化

図 3.4.6 に COD_{Cr} の経日変化を示した。

Phase Iでは MAS 系と AS 系どちらも 80 mg/L 以上を推移した。ジオキサンの理論上の化学的酸素要求量は 1.8 mg-O/mg-C₄H₈O₂ であり、80 mg/L はジオキサン 44.4 mg/L に相当する。ジオキサンの残留量を踏まえると、COD_{Cr} の主成分はジオキサンであり、TOC の推察と一致した。

Phase IIの THF 系では最初は Phase Iと同程度であったが、その後急激に減少した。このことから、中間代謝物を分解できる微生物の馴致が進行していると推察された。AIR 系では上昇が確認された。常時曝気から嫌気時間が増えたことで、菌叢に影響が出たためだと思われる。

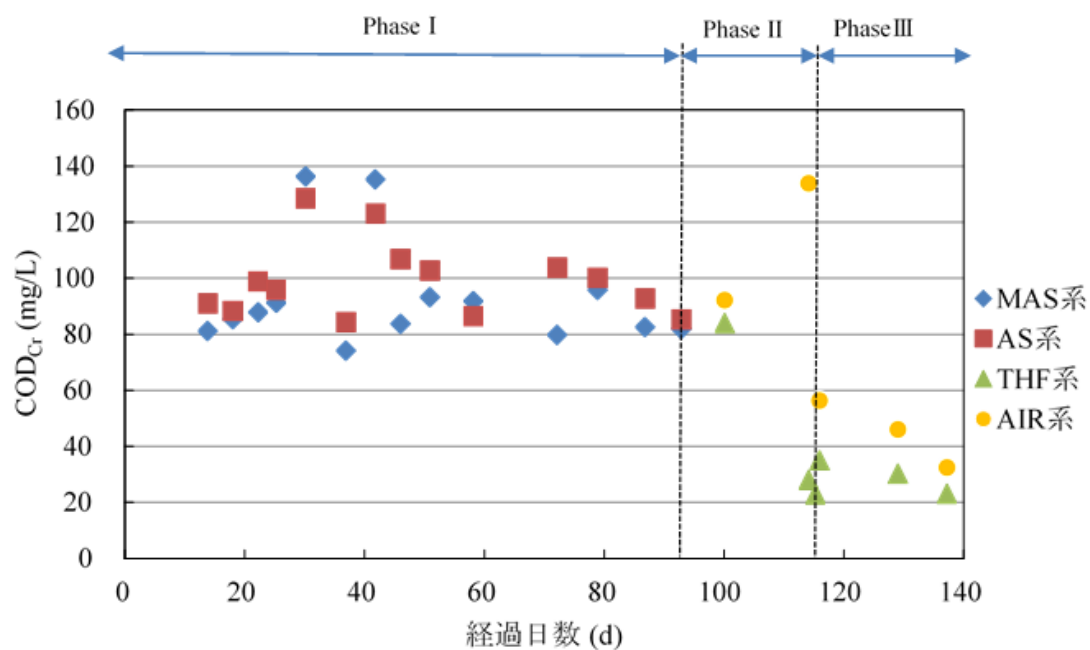


図 3.4.6 連続処理における処理水中の COD_{Cr} の経日変化

3.4.3.5 BOD の経日変化

図 3.4.7 に BOD の経日変化を示した。流出の BOD は Phase I, II の 4 つの系全てにおいて流出濃度が 30 mg/L を推移した。難生分解性であるジオキサンは BOD 成分として検出されないと思われるので、これはその他の有機物成分の残留量に関する値となる。このことから、ジオキサンの存在が他の有機物の分解に影響をあまり与えないことが確認された。ジオキサン存在下でも他の有機物が良好に処理できることが示された。また図 3.4.7 のプロットの中で、処理水中で一番高い BOD 値を示したのが THF 系の 101 d であった。これは先で示した中間代謝物が分解されずに残ったためだと思われる。BOD 成分として検出されることから、生物反応槽の馴致が進むことで良好な処理が行える可能性が示唆された。

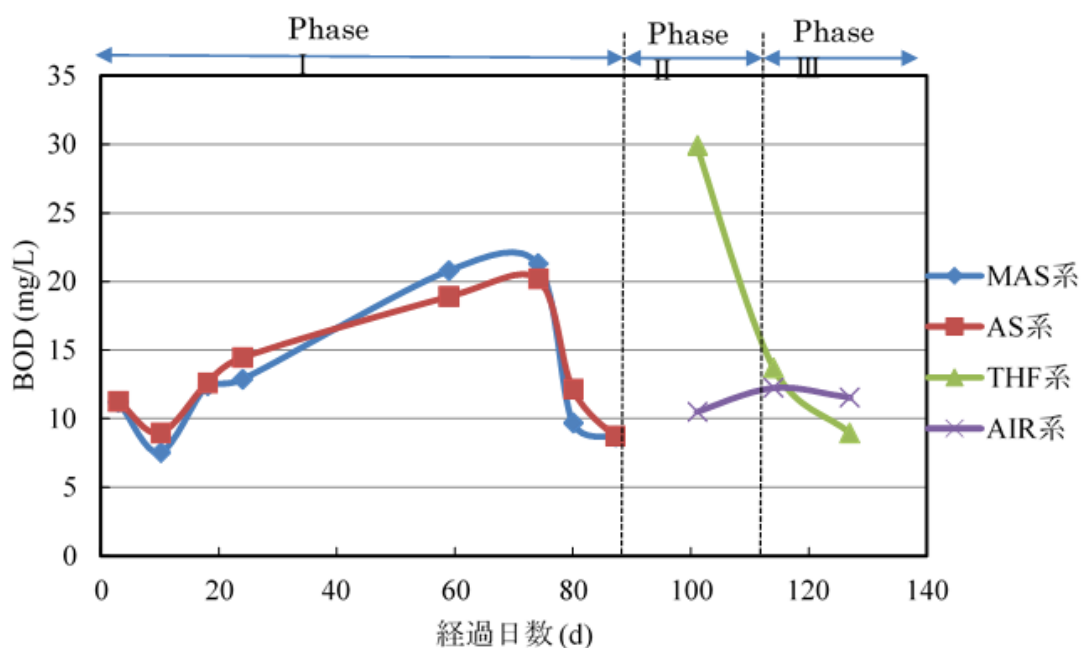


図 3.4.7 連続処理における処理水中の BOD の経日変化

3.5 第3章のまとめ

ベンチスケールでの連続処理実験の結果より、標準的な MAS 法によってジオキサンを生分解処理できる可能性は示唆されたが、効果的な除去まではできなかった。理由としては後生動物による汚泥の捕食により、ジオキサン資化菌の増殖が妨げられたことが考えられる。引き抜きを行った活性汚泥法の見立ての系と同程度の除去率だったことも、捕食が引き抜きと同じ役割を果たしたためであると推察された。

一方で MAS 法に共代謝分解を応用することにより、ベンチスケールの連続処理において、一律排水基準以下までジオキサンを生分解処理することができた。処理技術としての実現化の可能性が示唆された。しかし実現化においては、共代謝物質を連続投入することが課題であるといえる。大規模排水に対し薬品を添加する処理はランニングコストの面で難しい。また、ジオキサンの負荷変動に対して共代謝物質の投入が一定の割合であっても安定して処理が行えるのかなど、本研究の結果ではわからない点が多い。

3.6 今後の展望

まとめを踏まえて、本研究の今後の展望として以下の3点を挙げたいと思う。

1 点目は後生動物の処理についてである。余剰汚泥の引き抜きがない MAS 法では、後生動物は流出に含まれない限りは系外には出られないため、反応槽内が後生動物に有利な環境であれば、今回のような増殖が起これらと思われる。ジオキサン資化菌に限らず、難生分解性有機物資化菌は増殖が遅いため、後生動物による捕食がある状況は不利な環境である。後生動物の活動を抑える方法や、効果的な除去が行える方法を検討する必要があるといえる。一方で、後生動物の増殖は汚泥の発生抑制に効果があると歓迎する意見もあり、磁化活性汚泥法の特徴の一つとして、注目する必要があると思われる。

2 点目は共代謝物質の必要量の検討である。添加量を抑えることができればランニングコスト節約に直結するため、生分解処理の最低限の必要量を検討することが重要である。共代謝物質自身が有機溶剤の一つであり、有毒性があり、発癌性が疑われる物質で

あるため、添加量の最適化を検討する必要がある。

また、共代謝分解が行われている間にジオキサン分解酵素が作り出されている可能性もあり、共代謝物質の添加は分解酵素生成のための初期コストとしてとらえることができるようになる。この場合では、一度の添加で良好な処理がどれだけ持続できるのかを検討する必要がある。

3点目はジオキサン資化菌の馴致及び探索である。本研究においては、標準的なMAS法ではジオキサンの効果的な除去はされなかった。しかし、生分解処理は行われている可能性が示唆されたことから、本研究より十分な期間で馴致を行えば、共代謝物質の添加なく生分解処理できるのではないかと考える。また、より馴致が進行しやすい菌株を探索するのも一つの方法である。

第4章 総括

1) 模擬廃棄乳を用いた MAS 法の適用性については高濃度の有機物や脂肪分を含む 4,500 mg/L の高い COD_{Cr} 濃度の廃水を栃木県上乘せ排水基準以下まで浄化しながら、わずか 10 mg/L 含まれる家畜用抗生剤であり生物毒であるテトラサイクリンを 90%以上(平均 94%)分解処理できた。

2) 難分解性有機物である 1,4-ジオキサンの生分解処理への MAS 法の適用性については THF を共代謝物質として添加することで 99%分解できた。一方で、余剰汚泥引抜きなしで長期運転したにもかかわらず、共代謝物質なしでの馴致による生分解能力の改善はほとんどみとめられなかった。

磁化活性汚泥法は、馴致可能な難分解性有機物に対しては余剰汚泥の引抜きを行わない効果が出て、生分解処理性能の向上が認められることが示された。

一方で、馴致されない場合には、さらなる資化菌の探索や共代謝などの工夫が必要であることが示された。

引用文献

Adams, C. D., Scanlan, P. A. and Secrist, N. D.,(1994): "Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-dioxane using hydrogen peroxide and ozone", *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1812-1818 (1994) "Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–110.

IARC (International Agency for Research on Cancer) (2014) <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications> (2021,12 現在)"

Amie C. McElroy, Michael R. Hyman, Detlef R.U. Knappe,(2019): "1,4-Dioxane in drinking water: emerging for 40 years and still unregulated", *Current Opinion in Environmental Science Health* 7, pp.117-125.

B. Halling-Sørensen, G. Sengeløv & J. Tjørnelund, (2002): Toxicity of Tetracyclines and Tetracycline Degradation Products to Environmentally Relevant Bacteria, Including Selected Tetracycline-Resistant Bacteria, *Arch Environ Contam Toxicol.* 2002 Apr;42(3):263-71. doi: 10.1007/s00244-001-0017-2.

Bing Li, Xuxiang Zhang, Feng Guo, Weimin Wu, Tong Zhang, (2013): "Characterization of tetracycline resistant bacterial community in saline activated sludge using batch stress incubation with high-throughput sequencing analysis", *Water Res.* 47(13), pp.4207-4216. doi: 10.1016/j.watres.2013.04.021. Epub 2013 May 3.

Chen Y.S., Zhang H. B., Luo Y.M., Song J. (2012): "Occurrence and assessment of veterinar y antibi otics in swine manures: A case stud y in East China", *Chinese Science Bulletin*, 57(6), pp.606-614.

Chikang WANG, Jhong-Jheng JIAN, (2015): "Degradation and Detoxicity of Tetracycline by an Enhanced Sonolysis", 13(4), Issue 4, pp.325-334.

Daisuke Inoue, Takumi Yoshikawa, Takuya Okumura, Yoshinori Yabuki, Michihiko Ike, (2021): "Treatment of 1,4-dioxane-containing water using carriers immobilized with indigenous microorganisms in landfill leachate treatment sludge: A laboratory-scale reactor study", *Journal of Hazardous Materials*, 414, 125497, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125497

Daria K. Stepien, Peter Diehl, Johanna Helm, Alina Thoms, Wilhelm Püttmann, (2014): "Fate of 1,4-dioxane in the aquatic environment: from sewage to drinking water", *Water Reserch*, 48, pp. 406-419, doi: 10.1016/j.watres.2013.09.057. Epub 2013 Oct 23.

De Liguoro M., Cibir V., Capolongo F., Halling -Sørensen B., Montesissa C. (2003): "Use of oxytetracycline and tylosin in intensive calf farming: evaluation of transfer to manure and soil", *Chemosphere*, 52 (1), 203-212.

E. J. Dunne, N. Culleton, G. O'Donovan, R. Harrington, A. E. Olsen, (2004), "An integrated constructed wetland to treat contaminants and nutrients from dairy farmyard dirty water", *Ecological Engineering*, 24, pp.221–234.

E. Shima, I. F. Svoboda, S. Tsutsumi, H. Ohkubo, (2002), "Waste management system of dairy cattle farms in Japan", *Water Science Technology*, 45 (12), pp.63–69.

Fatiha Ferrag-Siagh, Florence Fourcade, Isabelle Soutrel, Hamid Aït-Amar, Hayet Djelal, Abdeltif Amrane, (2013): "Tetracycline degradation and mineralization by the coupling of an electro-Fenton pretreatment and a biological process", *J. Chem. Tech. Biotech.* 88(7), pp.1380-1386. <https://doi.org/10.1002/jctb.3990>

Fiaz Ahmad, Daochen Zhu and Jianzhong Sun, (2021): "Environmental fate of tetracycline antibiotics: degradation pathway mechanisms, challenges, and perspectives", *Environmental Sciences Europe*, 33, Article number 64 (2021) 33-64. <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00511-0>

Fukuhara, T., Iwasaki, S., Hasegawa, T., Ishihara, K., Fujiwara, (2011): "M. and Abe, I.: Absorption of 1,4-dioxane from aqueous solution onto various activated carbons", *J. Water Environ. Technol.*, 9(3), 249-258 (2011). DOI:10.2965/jwet.2011.249

Food and Drug Administration, FDA Annual Report on Antimicrobials Sold or Distributed for Food-producing Animals in 2011, U.S. Food and Drug Administration, Rockville, MD (2011)

Guangying Hou, Xiaoyan Hao, Rui Zhang, Jing Wang, Rutao Liu, Chunguang Liu, (2016): "Tetracycline removal and effect on the formation and degradation of extracellular polymeric substances and volatile fatty acids in the process of hydrogen fermentation", *Bioresource Technology.*, 212, pp. 20-25

Gangadhar Andaluri, Rominder Suri, (2017) "Removal of 1,4-dioxane and volatile organic compounds from groundwater using ozone-based advanced oxidation process, *Ozone, Science Engineering*, 39, pp.423-434.

Gaowa, Yasuzo Sakai, Xiaonan Xie, Mihir Lal Saha, Ikko Ihara, (2021) "Treatment of Milking Parlor Wastewater Containing Tetracycline by Magnetic Activated Sludge and Contact Oxidation Process, *Progress in Superconductivity and Cryogenics*", 23(3) pp.32-36. 1229-3008(pISSN), 2287-6251(eISSN), <https://doi.org/10.9714/psac.2021.23.3.032>

Hajurka J., Nagy J., Popelka P., Rózanska H., Sokol J., Cabadaj R., Hura V. (2003): "Tetracycline concentrations in blood and milk of cows following intrauterine treatment of acute or subacute/chronic endometritis", *Bulletin of Veterinary Institute in Pulawy*, 47 (2), 435 -447.

Hui Zhang, Liang Zhou, Jing Li, Sijia Rong, Jianping Jiang, Shengquan Liu, Photocatalytic Degradation of Tetracycline by a Novel (CMC)/MIL-101(Fe)/ β -CDP Composite Hydrogel, *Front. Chem.*, 12, (2021) 8:593730. doi:10.3389/fchem.2020.593730

Website of IWA publishing, "Activated sludge process", <https://www.iwapublishing.com/news/activated-sludge-process> (2021/12/25)

"Ji Wang, Ming-Fang He, Dalu Zhang, Ziyu Ren, Tian-shun Song, and Jingjing Xie, Simultaneous degradation of tetracycline by a microbial fuel cell and its toxicity evaluation by zebrafish, *Issue 70, 2017, Issue in Progress*, DOI <https://doi.org/10.1039/C7RA07799H>"

Jingtao Dai¹, Yufeng Sun¹ and Zongtang Liu, Efficient degradation of tetracycline in aqueous solution by Ag/AgBr catalyst under solar irradiation, (2019): *Materials Research Express*, 6(8), 085512.

Joonseon Jeonga, Weihua Songa, William J.Coopera, Jinyoung Jungb, John Greavesc, (2010): "Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes", *Chemosphere*, 78(5), pp.533-540.

Julie A. Stickney, Shawn L. Sager, Jacquelyn R. Clarkson, Lee Ann Smith, Betty J. Locey, Michael J. Bock, Rolf Hartung, Steven F. Olp, (2003): "An updated evaluation of the carcinogenic potential of 1,4- dioxane", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 38 183–195.

Kazunari SEI, Masao OYAMA, Takashi KAKINOKI, Daisuke INOUE, Michihiko IKE, (2013): "Isolation and Characterization of Tetrahydrofuran-Degrading Bacteria for 1, 4-Dioxane-Containing Wastewater Treatment by Co-Metabolic Degradation", *Journal of Water and Environment Technology*, 11(1) 11-19, 2013

Kosaka, K., Yamada, H., Matsui, S. and Shishida, K. (2000): "The effect of the co-existing compounds on the decomposition of micropollutants using the ozone/hydrogen peroxide process", *Water Sci. Technol.*, 42, 353-361. DOI <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0588>

Luke Randall, Katharina Heinrich, Robert Horton, Lucy Brunton, Matthew Sharman, Victoria Bailey-Horne, Meenaxi Sharma, Ian McLaren, Nick Coldham, Chris Teale, Jeff Jones, (2014): "Detection of antibiotic residues and association of cefquinome residues with the occurrence of Extended-Spectrum β -Lactamase (ESBL)- producing bacteria in waste milk samples from dairy farms in England and Wales in 2011", *Research in Veterinary Science*, 96(1), pp.15-24.

Luyun Luo, Chengjia Zhang, Zhuo Zhang, Jing Peng, Yongqin Han, Pei Wang, Xiaoting Kong, Hamid Muhammad Rizwan, Deyong Zhang, Pin Su and Yong Liu, (2020): "Differences in Tetracycline Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community Structure During Aerobic Composting and Anaerobic Digestion", *Front. Microbiol.*, 16. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.583995>

"

M.A. Myers, N.W. Johnson, E.Z. Marin, Shaily Mahendra, Peerapong Pornwongthong, (2018): " Abiotic and bioaugmented granular activated carbon for the treatment of 1,4-dioxane-contaminated water", *Environ. Pollut.*, 240, pp.916-924. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.04.011

Mart ínez-Carballo E., Gonz ález -Barreir o C., Scharf S., Gans O., (2007) : Environmental monitoring stud y of selected veterinar y antibiotics in animal manure and soils in Austria , *Environmental Pollution*, 14 8, 570-579.

Mohammad Alizadeh Fard, Behnoush Aminzadeh, Mansoor Taheri, Sajjad Farhadi, Mostafa Maghsoodi, (2013): "MBR excess sludge reduction by combination of electrocoagulation and Fenton oxidation processes Separation and Purification Technology", 120 (13) pp378-385, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.012>

Nolwenn Prado, Juan Ochoa, Abdeltif Amrane, (2009): "Biodegradation by activated sludge and toxicity of tetracycline into a semi-industrial membrane bioreactor," *Bioresource Technology*, Vol. 100 No. 15, pp. 3769–3774.

Omar A. Alsager, Mohammed N. Alnajrani, Hatem A. Abuelizz, Ibrahim A. Aldaghmania, (2018): "Removal of antibiotics from water and waste milk by ozonation: kinetics, byproducts, and antimicrobial activity", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 158, pp.114-122.

P.L. Ruegg, (2003) "Investigation of mastitis problems on farms (REVIEW ARTICLE)", *Vet. Clin. North Am. Food Anim. Pract.* 19 (1), pp.47-73, 01. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0749-0720\(02\)00078-6](https://doi.org/10.1016/S0749-0720(02)00078-6)

Paola Semeraro, Simona Bettini, Shadi Sawalha, Sudipto Pal, Antonio Licciulli, Fabio Marzo, Nicola Lovergine, Ludovico Valli, and Gabriele Giancane", *Photocatalytic Degradation of Tetracycline by ZnO/ γ -Fe₂O₃ Paramagnetic Nanocomposite Material*", *Nanomaterials (Basel)*, 10(8): 1458. doi: 10.3390/nano10081458"

Platz, J., Sehested, J., Mogelberg, T., Nielsen, O.J., Wallington, T. J., (1997): Atmospheric chemistry of 1,4-dioxane Laboratory studies, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 2855-2863.

Qiang Wang, Xunan Li, Qingxiang Yang, Yulong Chen, Bingbing Dua, (2019): "Evolution of microbial community and drug resistance during enrichment of tetracycline-degrading bacteria". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 171, 746-752. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.01.047

R. Kasravi, M. Bolourchi, N. Farzanch, H.A. Seifi, A. Barin, P. Hovareshti, F. Gharagozlou, (2011): "Efficacy of conventional and extended intra-mammary treatment of persistent sub-clinical mastitis with cefquinome in lactating dairy cows", *Trop. Anim. Health Prod*, 43, pp.1203–1210. DOI:10.1007/s11250-011-9826-0

Richeng Xuan, Lestley Arisi, Qiquan Wang, Scott R. Yates, Keka C. Biswas, (2009): "Hydrolysis and photolysis of oxytetracycline in aqueous solution, *Journal of Environmental Science and Health, Part B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 45, pp.73-71 (2009) DOI:10.1080/03601230903404556

Rodrigues C.A., Hussni C.A., Nascimento E.S., Esteban C., Perri S. H.V., (2009): "Pharmacokinetics of tetracycline in plasma, synovial fluid and milk using single intravenous and single intravenous regional doses in dairy cattle with papillomatous digital dermatitis", *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics*, 33(4), 363-370. doi: 10.1111/j.1365-2885.2009.01138.x.

Sicheng Shao, Yongyou Hua, Jianhua Cheng, Yuancai Chen, (2019): "Effects of carbon source, nitrogen source, and natural algal powder-derived carbon source on biodegradation of tetracycline (TEC) ", *Bioresource Technology*, 288, 121567. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121567

Sicheng Shao & Xiangwei Wu, (2020): "Microbial degradation of tetracycline in the aquatic environment: a review", *Critical Reviews in Biotechnology*, 40, pp.1010-1018 (2020). <https://doi.org/10.1080/07388551.2020.1805585>

Sicheng Shao, Yongyou Hu, Ce Cheng, Jianhua Cheng, Yuancai Chen.(2018). Simultaneous degradation of tetracycline and denitrification by a novel bacterium, *Klebsiella* sp. SQY5. *Chemosphere*, Pages 35-43

R.M. Stockler, D.E. Morin, R.K. Lantz, W.L. Hurley, P.D. Constable, (2009): "Effect of milk fraction on concentrations of cephapirin and desacetylcephapirin in bovine milk after intramammary infusion of cephapirin sodium", *J. Vet. Pharmacol. Ther.* 32 345–352.

U. S. Environmental Protection Agency (US EPA), (2013): "Integrated Risk Information System (IRIS), Toxicological Review of 1,4-Dioxane", CASRN 123-91-1, <https://iris.epa.gov/static/pdfs/0326tr.pdf> (2021,12 現在)

V. Aravinthan, T. Mino, H. Satoh, S. Takizawa, T. Matsuo, (1998): "Alkaline, Acid and Thermal Solubilization for Minimization of Waste sludge", *環境工学研究論文集*, 35, pp189-198. (in English)

Wenhua Shen, Yujue Wang, Juhong Zhan, Bin Wang, Jun Huang, Shubo Deng, Gang Yu, (2017): "Kinetics and operational parameters for 1,4-dioxane degradation by the photoelectro-peroxone process", *Chemical Engineering Journal*, 310, pp. 249-258.

WHO 飲料水水質ガイドライン(第3版 1次追補版), (2006): "Guidelines for drinking water quality, First Addendum To 3rd ed.Vol.1. Recommendations. (World Health Organization,2006).

Xiao fang, Pana NanLv, Chunxing Li, Jing Ning, Tao Wang, Ruming Wang, Mingdian Zhou, Gefu Zhu, (2019): "Impact of nano zero valent iron on tetracycline degradation and microbial community succession during anaerobic digestion", *Chemical Engineering Journal*, 359, pp.662-671. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.135>

Y. Kitazono, I. Ihara, G. Yoshida, K. Toyoda, K. Umetsu, (2012): "Selective degradation of tetracycline antibiotics present in raw milk by electrochemical method", *Journal of Hazardous Materials*, 243, 112-116. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.10.009

Yasui H., M. Shibata M. (1994): "An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process" *Water Science Technology*, 30(9), pp.11-20

Y. Sakai, S. Kurakata, F. Takahashi, (1991): "Magnetic forced sedimentation of flocs in activated sludge supplemented with ferromagnetic powder of iron oxide," *J. Biosci. Bioeng.* 71(3) pp. 208-210.

Yasuzo Sakai, Kazuaki Tani, Fujio Takahashi, (1992): "Sewage Treatment under Conditions of Balancing Microbial Growth and Cell Decay with a High Concentration of Activated Sludge Supplemented with Ferromagnetic Powder". Yasuzo Sakai, Kazuaki Tani, Fujio Takahashi J., *Ferment. Bioeng.* 74(6) 413-415.

Ye Tian, Zhe Tian, Yupeng He, Guangxi Sun, Yu Zhang, Min Yang, (2021): "Removal of denatured protein particles enhanced UASB treatment of oxytetracycline production wastewater", *Science of The Total Environment*, 10, 151549

Chun Ying, Kazutaka Umetsu, Ikko Ihara, Yasuzo Sakai, Takaki Yamashiro, (2010): "Simultaneous removal of organic matter and nitrogen from milking parlor wastewater by a magnetic activated sludge (MAS) process," *Journal of Bioresource Technology*, 101(12), pp.4349-4353.

Yumika Kitazono, Ikko Ihara, Kiyohiko Toyoda, Kazutaka Umetsu, (2017): "Antibiotic removal from waste milk by electrochemical process: degradation characteristics in concentrated organic solution", *J Mater Cycles Waste Manag*, 19, pp.1261–1269.

Z. Zhang, P. Gao, J. Cheng, G. Liu, X. Zhang, Y. Feng, (2018): "Enhancing anaerobic digestion and methane production of tetracycline wastewater in EGSB reactor with GAC/NZVI mediator", *Water research*, 136(1), pp.54-63. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.025>

Zisheng Zhao, Guangyi Zhang, Yaobin Zhang, Ming Dou, Yang Li, (2020): " Fe_3O_4 accelerates tetracycline degradation during anaerobic digestion: Synergistic role of adsorption and microbial metabolism", *Water Res.* 185, 116225. doi: 10.1016/j.watres.2020.116225. Epub 2020 Jul 24.

石黒 智彦, 中村 智明, 稲森 悠平, 雨谷 敬史, 相馬 光之, 松下 秀鶴, (1999): 「微生物包括固定化法によるジベンゾフラン, クロロフェノールの生分解及びアンモニア性窒素の除去」*環境化学* 9 (3) pp. 673-680. DOI <https://doi.org/10.5985/jec.9.673>

井原一高, 吉田 弦, 豊田浮彦, 岩崎匡洋, 梅津一孝, (2012): 「動物用抗菌剤の環境影響と嫌気性消化によるリスク低減」, *土と微生物*, 66(2), pp.47-50.

井原一高, (2013): 「電気化学反応を活用した畜舎汚水中動物用抗菌剤の分離・分解技術」平成 25 年度家畜ふん尿処理利用研究会資料, pp.79-81.

今井 剛, 浮田 正夫, 深川 勝之, 河村 友喜, 関根 雅彦, 樋口 隆哉, (2001): 「高速回転ディスクによる余剰汚泥の高効率可溶化処理に関する研究」, *環境工学研究論文集*, (38), pp.131-139, 2001.

遠藤美砂子, (2009): 「畜舎中の抗菌剤の分析 宮城県保健環境センター年報」, 27, pp.52-55 (2009).

奥田友章, 村上定瞭, 笠原伸介, 石川宗孝, (2002): 「水熱反応を利用した余剰汚泥削減型活性汚泥法に関する研究」, *環境工学研究論文集*, 39, pp.43-54.

外務省 HP, (2021): 「持続可能な開発目標 (SDGs) 達成に向けて日本が果たす役割」, 外務省国際協力局地球規模課題総括課, https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/sdgs/pdf/sdgs_gaiyou_202108.pdf

外務省 HP (2021): 「我々の世界を変革する: 持続可能な開発のための 2030 アジェンダ(仮訳)」, <https://www.mofa.go.jp/mofaj/files/000101402.pdf>(2021/12 現在)

化学物質評価研究機構, (2005): 「化学物質の初期リスク評価書 Ver.1.0」((独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 委託事業, 2005 年公表)
https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip_search/dt/pdf/CI_02_001/risk/pdf_hyoukasyo/113riskdoc.pdf

桂 健治, 三浦 雅彦, 長谷川 進, (1998): 「好熱性微生物を利用した余剰汚泥が発生しない活性汚泥プロセス」水環境学会誌, 21 (1998)(6), pp.360-366

環境省 HP, (2003): 「化学物質の環境リスク評価 第2巻」, [9] 1,4-ジオキサン, <https://www.env.go.jp/chemi/report/h15-01/pdf/chap01/02-2/09.pdf>, 2003

環境庁告示第 59 号付表 7(2015-2), http://www.env.go.jp/kijun/wt_a07.html (2021/12 現在)

環境省「1,4-ジオキサンに係る暫定排水基準の見直しについて」(2021) https://www.env.go.jp/council/49wat-doj/y490-01b/mat04_1-1-1.pdf (2021/12 現在)

環境省公開資料, (2019): 「産業廃棄物排出・処理状況調査報告書 令和元年度速報値(概要版)」 pp.43, 44

環境省 HP. (2021): 「令和元年度版 環境白書」, pp.68.
<https://www.env.go.jp/policy/hakusyo/r01/pdf.html>(2021/12/24)

環境省 HP. (2019): 「令和3年版 環境白書」pp.234, pp.329.
<https://www.env.go.jp/policy/hakusyo/r03/pdf.html>(2021/12/24)

菊佳男, (2015): 「わが国における牛乳房炎の発生状況ならびにその問題点と対策—乳牛の乳房炎に関する全国アンケート調査から—」, The Journal of Farm Animal in Infectious Disease, 4(3), (2015).

久保正弘, 藤田準二, (2005): 「活性炭による 1,4-ジオキサン除去, 香川県環境保健センター所報」, 4, 188-190.

熊本県 HP, (2021): 「水俣病の発生・症候」<https://www.pref.kumamoto.jp/soshiki/47/1707.html>(2021/12 現在)

国土交通省 HP, (2021): 「資料 水資源に関する世界の現状, 日本の現状」より加工して掲載: <https://www.mlit.go.jp/common/001020285.pdf>(2021/12/20 現在)

国土交通省 HP, (2021): 「水資源問題の原因」より加工して掲載 https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/mizsei/mizukokudo_mizsei_tk2_000021.html (2021/12/20 現在)

酒井保藏, 蔵方伸, 高橋不二雄, (1992): 「強磁性粉添加活性汚泥法における強磁性粉の回収と再利用」, 15(2), pp.126-130

酒井保藏, 岩渕和則, 柏崎勝, 梅津一孝, 井原一高, ミヒル ラル サハ, 渡辺恒雄, 西嶋茂宏, (2008): 「磁化活性汚泥法の研究経過～研究戦略と高度処理, 多段処理への応用展開まで」～ASC-08-7

酒井保藏, (2014): 「余剰汚泥ゼロをめざす磁化活性汚泥法」, 環境浄化技術 3(5) p14-18.

酒井保藏, (2016): 「磁気分離による水処理の新たな領域開拓の可能性」, 日本磁気学会 第 207 回研

研究会資料, pp.5-10.

酒井保藏, (2004): 「磁気分離の活用による活性汚泥法の新しい展開」, 用水と排水, 46(10) pp.803-810.

酒井保藏, (2020): 「生物学的水処理法に磁気分離を活用した磁化活性汚泥法の特徴と実用化」, 低温工学, 55(3), pp.156-163. DOI <https://doi.org/10.2221/jcsj.55.156>

新・公害防止の技術と法規 編集委員会, 「新・公害防止の技術と法規 2016 水質編, 水質概論」, pp.54, pp.129, pp.135-142, pp.185.

新・公害防止の技術と法規 編集委員会(足尾銅山), 「新・公害防止の技術と法規 2016 水質編, 水質概論」, pp.54-55.

新・公害防止の技術と法規 編集委員会(BOD 原単位), 「新・公害防止の技術と法規 2016 水質編, 水質概論」pp.107.

新・公害防止の技術と法規 編集委員会(水俣病), 「新・公害防止の技術と法規 2016 水質編, 水質概論」, pp.130.

新・公害防止の技術と法規 編集委員会(イタイイタイ病), 「新・公害防止の技術と法規 2016 水質編, 水質概論」, pp.135, pp.143.

新・公害防止の技術と法規 編集委員会(富栄養化), 「新・公害防止の技術と法規 2016 水質編, 水質概論」, pp.124-129

新・公害防止の技術と法規 編集委員会(バルキング), 「公害防止の技術と法規 2016 水質編, 汚水処理特論」, pp.68.

新・公害防止の技術と法規 編集委員会(汚泥増殖), 「新・公害防止の技術と法規 2016 水質編, 汚水処理特論」, pp.69

新・公害防止の技術と法規 編集委員会(担体添加法), 「新・公害防止の技術と法規 2016 水質編, 汚水処理特論」pp.75

新・公害防止の技術と法規 編集委員会(接触曝気法), 「新・公害防止の技術と法規 2016 水質編, 汚水処理特論」pp.76

新・公害防止の技術と法規 編集委員会(UASB), 「新・公害防止の技術と法規 2016 水質編, 汚水処理特論」pp.84, 85

新・公害防止の技術と法規 編集委員会, 「新・公害防止の技術と法規 2016, 水質編, 汚水処理特論, 1, 4-ジオキササン排水の処理」, pp. 290-291 (2016)

清野 敦子, 古荘 早苗, 益永 茂樹, 我が国の水環境中における人用・動物用医薬品の存在」水環境学会誌, 27(11). pp. 685-691 (2004)

政府統計 e-stat, 家畜共済統計表 / 確報 平成 30 年度農業災害補償制度家畜共済統計表, H30 年度, (2018) <https://www.e-stat.go.jp/statistics/00500605> (2022/12 現在)

瀬戸内漁業調整事務所 HP「瀬戸内海の赤潮」<https://www.jfa.maff.go.jp/setouti/akasio/>(2021/12/24)

田村豊,「動物用抗菌剤の使用状況と耐性菌の現状-ヒトにいたる耐性菌の伝播経路-」, 動薬研究, 64(3), 12-17 (2007)

千葉県 HP 印旛沼プロジェクト,印旛沼をモデルとした特定流域圏における環境改善と再生に関する研究報告書(平成 20 年 3 月), 調査研究 1(3) 畜産排水原単位と排出率の検討, pp.37-39 (2008).<https://www.pref.chiba.lg.jp/wit/suishitsu/inbanuma/documents/8-tikusanhaisuigentani.pdf> (2021/12 現在)

栃木県 HP 畜産酪農研究センター, 研究の成果等, 各マニュアル, 事例集など, 平成 29 年度「酪農におけるパーラー排水処理施設管理のポイント」(2018/3).
<https://www.pref.tochigi.lg.jp/g70/kenkyuseika/documents/parlorhaisui30.pdf> (2021/12 現在)

「足尾銅山を知ろう」https://www.tochigi-edu.ed.jp/center/cyosa/jissenshiryou/kankyo/chu-kou/pdf/H25_kankyogakushu_01-01-03.pdf(2021/12/20 現在)

「農漁業被害とイタイイタイ病」<https://www.pref.toyama.jp/1291/kurashi/kenkou/iryuu/1291/100035/virtual/virtual02/virtual02-2.html>(2021/12/24 現在)

内藤宏孝,「LC-MS/MS による水環境試料中のテトラサイクリン系抗生物質およびその代謝物の定量」, 分析化学, 64(1), pp.25-34 (2015)

最近における活性汚泥法など水処理技術の動向, 環境技術, Vol.10, pp.576-583 (1981)

名和 慶東, ミル破碎工程を含む汚泥減容化の研究(1999): 環境技術, 28(8), p. 562-565, <https://doi.org/10.5956/jriet.28.562>

畠山敬, 矢崎知子, 佐々木美江, 渡邊節,「畜産施設排水における薬剤耐性菌の動向」宮城県保健環境センター年報 第 27 号, pp.40-43 (2009).

細見正明 : 1, 4-ジオキサンの水質規制の動向, 用水と廃水, 53, 535-541 (2011)

前田 秋一 (1991) 「非イオン界面活性剤分解菌による染色廃水に残存する TOC の分解挙動について」日本水処理生物学会誌, 27(1) pp. 117-121 <https://doi.org/10.2521/jswtb.27.117>

松田真理, 儀村れん, Nigel C. L. Kwan, 川西路子, 小澤真名緒, 木島まゆみ, 杉浦勝明, 「家畜暴露レベルを指標とした日本の動物用抗菌剤使用量の算出」家畜衛生学雑誌. 43(4), pp.161-168 (2018).

古崎康哲, 榊原隆司, 安藤卓也, 笠原伸介, 石川宗孝 (2002), 「超音波を用いた余剰汚泥削減システムに関する研究」, 環境工学研究論文集, 39, pp11-21.

森田実幸:膜分離法によるジオキサン含有排水の高次処理, 科学と工業, 78, 146-151 (2004)

山本哲史, 斎藤祐二, 池道彦, 清和成, 井上大介 : 1, 4-ジオキサン汚染地下水の生物浄化に関する研究, 大成建設技術センター報, 46, 53-1-53-4(2013)

吉田隆, 微生物固定化法による水処理, p109-127, 2000, 株式会社エヌ・ティー・エス.

Appendix

1) 論文の概要

本論文は、磁気分離を応用した生物学的な水処理である磁化活性汚泥法の難分解性有機排水処理への適用可能性を検証したものである。

1章は、SDGsにおける水環境技術保全技術の重要性、水資源の現状、水処理により発生する汚泥の環境負荷などについてまとめた。また、磁化活性汚泥法の基本となっている活性汚泥法について、その特徴や課題をまとめた。次いで、本研究で用いた磁化活性汚泥法の原理、特徴をまとめた。磁化活性汚泥法の運転上の特徴として、余剰汚泥を引抜かない運転を行なえるため、微生物の馴化が進み、難分解性排水への適応性に優れていることについて論じた。この特徴を生かし、生物処理が困難とされる排水にも馴致された微生物による浄化プロセスが適用できるとした本研究の着想点を述べた。磁化活性汚泥法の実用化に向けての研究の現状についてもまとめた。

2章は、畜産排水中に含まれる抗生物質の磁化活性汚泥法による分解処理プロセスの創成についての研究をまとめた。畜産業では、感染症を防止するため家畜用抗生物質が多様される。抗生物質の一部は分解されず排泄され、水処理でも除去しきれず、環境中に漏出している。抗生物質の漏出は耐性菌発生の一因とされ解決すべき課題となっている。抗生物質は、活性汚泥法に悪影響を与える恐れもある。本章では、排水中の抗生物質処理について既往の研究動向をまとめた。本研究で取り上げた抗生物質であるテトラサイクリンの特徴もまとめた。既往の研究を踏まえて、薬剤、電力、固定化微生物など使用せず、自然発生的なテトラサイクリン資化微生物によって廃棄乳排水中の抗生物質の生分解をめざす本研究の着想点、研究目的を示した。実験の部では、ベンチスケール実験装置の仕様(磁化活性汚泥法(5 L)と接触酸化法(2.5 L)の2段処理など)、実験条件(模擬排水 COD_{Cr}濃度 4,500 mg/L、テトラサイクリン 10 mg/L、流量 5 L/d など)、分析法(各種 JIS 法, LC-MS/MS 法など)などを示した。結果の部では、有機物処理について①は磁化活性汚泥法単独で一般排水基準をクリアし、後段の接触酸化処理後は、より厳しい栃木県の上乗せ排水基準をクリアした。実験 53 日目からテトラサイクリンを含む模擬排水に切り換えたが、その後 270 日目まで、安定かつ良好な水処理が維持された。テトラサイクリンの除去率は MAS 法単独で 90%以下(平均 94%)となった。磁化活性汚泥中の微生物は抗生物質が含まれる寒天培地中で増殖でき、テトラサイクリン資化菌が

磁化活性汚泥中に存在することが確かめられた。270日の実験期間中、余剰汚泥引抜きが不要で、汚泥処理の負担軽減となることも確かめられた。この研究成果は国際会議で発表され、データを追加して2021年11月に査読付英文誌に掲載された。

3章は、磁化活性汚泥法に初めて共代謝メカニズムによる難分解性有機物分解処理の適用を試みた研究成果についてまとめた。2009年、1,4 ジオキサン(以下ジオキサン)が有害物質に指定され、2012年から排水基準0.5 mg/Lが設定された。ジオキサンは水にも油にも任意の割合で溶解し、日本国内で約4,500 t製造されている。発がん性が疑われる揮発性有機化合物で日本国内では環境中に数百 t/年放出されているとされる。難生分解性で、活性炭にほとんど吸着せず、酸化剤などの薬剤を用いた化学的分解法が多用されているが、薬剤のコストや最適投薬量管理の煩雑さから、新たな処理法が期待されている。近年、テトラヒドロフラン(以下 THF)を共代謝物質として添加することで、ジオキサンが生分解できることが報告された。そこで、まず、2章のテトラサイクリンの分解と同様に、馴致によって、ジオキサンの生分解が可能かどうかを検討し、さらに、磁化活性汚泥法による共代謝プロセスを検討してみることにした。実験は、2章と同じ磁化活性汚泥装置を用い、ジオキサンを50 mg/L含むCOD_{Cr}約650 mg/Lの合成排水を5 L/dの一定流量で連続処理した。結果として、Phase Iでは、約3カ月連続処理したが、ジオキサン濃度は低下せず、馴致によるジオキサンの資化菌の自然発生は難しいと考えられた。そこで、Phase II、IIIでは、THFを共代謝物質として添加した。その結果、合成排水中の50 mg/Lのジオキサンは0.05 mg/L以下(99.9%除去)まで低下した。しかし、THFの添加を停止すると、再び分解率が低下した。これらの結果から、馴致による資化菌の増殖は難しいこと、磁化活性汚泥法においてもジオキサンの共代謝による生分解が有効であることがわかった。

4章は、本論文の研究成果をまとめた。本論文により、難分解性物質の新たな生分解プロセスとして、磁化活性汚泥法の適用を提案し、その有用性を実験的に検証できた。

2) 参考論文

参考論文等

Treatment of milking parlor wastewater containing tetracycline by magnetic activated sludge and contact oxidation process

Gaowa , Yasuzo Sakaia , Xiaonan Xie , Mihir Lal Saha , Ikko Ihara

Progress in Superconductivity and Cryogenics Vol.23, No.3, (2021), pp.32~36

国際会議プロシーディング

Treatment of Waste-milk Containing Tetracycline by Magnetic Activated Sludge and Contact Oxidation Process

Gaowa, Yasuzo Sakai, Mihir Lal Saha, Ikko Ihara

9th IWA International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, vol.1,322-328 (2014)

口頭発表

1. 題目:抗生物質を含む廃棄乳の磁化活性汚泥処理に関する基礎的研究

Gaowa, Yasuzo Sakai

磁気力制御・磁場応用 夏の学校, 電気学会 B 部門, 国内学会, 2013 年 9 月(大阪)

2. 題目:Treatment of Waste-milk Containing Tetracycline by Magnetic Activated Sludge Process and Contact Oxidation Process

Gaowa, Yasuzo Sakai, Mihir Lal Saha

5th International Forum on Magnetic Force Control,国際会議ポスター発表, 2013 年 11 月(大阪)

3. 題目:家畜用抗生剤と高濃度有機物を含む廃棄乳の磁化活性汚泥による処理

高娃, 酒井保藏, 井原一高

第 48 回 日本水環境学会年会, 国内学会口頭発表, 2014 年 3 月

4. 題目:テトラサイクリンを含む廃棄乳の磁化活性汚泥による無害化処理

高娃, 酒井保藏, 石田勝優, ミヒル ラル サハ, 井原一高

日本畜産学会 日本畜産学会第 118 回大会, 国内学会口頭発表, 2014 年 3 月

5. 題目:Treatment of waste-milk containing Tetracycline by magnetic activated sludge process and Contact Oxidation Process

Gaowa, Yasuzo Sakai, Mihir Lal Saha

7th International plant Tissue Culture & Biotechnology Conference, 国際会議ポスター発表, 2014 年 3 月(Dhaka, Bangladesh)

6. 題目:Treatment of waste-milk containing antibiotic by magnetic activated sludge process

Gaowa, Yasuzo Sakai, Mihir Lal Saha, Ikko Ihara

- 6th International Workshop on Analysis and Processing in Magnetic Fields (MAP6) 国際会議ポスター発表, 2014年7月(沖縄)
7. 題目:家畜用抗生剤を含む模擬廃棄乳の磁化活性汚泥法による生分解処理
酒井保藏, 小野寺利仁, 高娃, ミヒル ラル サハ, 井原一高
2014年度農業施設学会大会, 国内学会口頭発表, 2014年8月(宇都宮)
8. 題目:Treatment of Waste-milk Containing Tetracycline by Magnetic Activated Sludge and Contact Oxidation Process
Gaowa, Yasuzo Sakai, Mihir Lal Saha, Ikko Ihara
9th IWA International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries (AGRO)国際会議口頭発表 abstract (Proceeding は1ページに掲載済), 122, 2014年9月
9. 題目:Treatment of waste-milk containing antibiotic by magnetic activated sludge process
Gaowa, Yasuzo Sakai, Mihir Lal Saha
磁気力制御・磁場応用 夏の学校 電気学会B部門, 国内学会ポスター発表, 2014年9月
10. 題目:家畜用各種抗生剤を含む模擬廃棄乳の磁化活性汚泥法による生分解処理
高娃, 酒井保藏, 井原一高, サハ ミヒル ラル
第49回 日本水環境学会年会, 国内学会口頭発表, 2015年3月
11. 題目:磁化活性汚泥法の特徴を生かした難生分解性有機排水処理の検討
高娃, 酒井保藏
平成29年度宇都宮大学 CDI ヤングイノベーションスカラーシップ研究成果報告会
学内発表会口頭発表, 2018年3月
12. 題目:磁化活性汚泥法によるテトラサイクリンを含む酪農排水処理
高娃, 酒井保藏, 井原一高, サハ ミヒル ラル
宇都宮大学附属農場研究成果報告会, 学内発表会口頭発表, 2018年3月
13. 題目:Application of magnetic activated sludge process for treatment of a milking parlor wastewater containing antibiotics of livestock
Zhangming JIA, Gaowa, Yasuzo SAKAI, Toshiyuki NIKATA, Mihir Lal SAHA, (国際会議ポスター発表), Abstract book of the 10th International Forum on Magnetic Force Control (IFMFC), 31-32, (P-12) (2019/8/29)
14. 題目:磁気分離を用いる磁化活性汚泥法を活用した畜産排水の高度処理
高娃, 酒井保藏, 荷方稔之
2020年度春季第99回低温工学・超電導学会研究発表会, 国内学会オーラル, 2020年7月