

## P7-1

# Effects of organic pollutant from anaerobic digestate on solubility of poly-brominated diphenylether in aquatic environment

Chen Shi<sup>1,2</sup>, Yong Hu<sup>1</sup>, Takuro Kobayashi<sup>1</sup>, Hidetoshi Kuramochi<sup>1</sup>, Kaiqin Xu<sup>1</sup> and Zhenya Zhang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Environmental Studies, <sup>2</sup>University of Tsukuba

Keywords: polybrominated diphenyl ethers, dissolved organic carbon, partition coefficient, anaerobic, aquatic environment

## ABSTRACT

In this research, two kinds of typical polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) were selected as the target pollutant and their aqueous solubility in the presence of two dissolved organic carbons (DOCs) from two different anaerobic digesters (35 °C and 55 °C) were measured. In the solubility experiment, a wide range of DOC strengths based on the chemical oxygen demand (COD) concentration was used. From the linear relationships between PBDE and DOC concentrations through 48 hours equilibrium experiment, furthermore, the partition coefficients ( $K_{DOC}$ ) of the two PBDEs between water and individual DOC were determined. The results revealed that  $K_{DOC}$  at the thermophilic condition ( $K_{DOC} = 0.0114$ ) was 10 times higher than that at the mesophilic condition ( $K_{DOC} = 0.0011$ ), suggesting that the solubility of PBDE was affected by the DOC sources in the environment.

## 1. INTRODUCTION

Because of its excellent fire resistance ability, some PBDEs as the famous retardant were widely applied in textile, plastics, and electronic circuitry industry worldwide [1]. On the one hand, it is known that such PBDEs are toxic to the endocrine system and the nervous system and also has enrichment in vivo, and has a huge threat to the humanity [2]. Currently the PBDEs are diffused everywhere in the environment, and they are easily detected especially in the water environment. Hence, they are listed as persistent organic pollutants (POPs) under the Stockholm Convention. Although these POP- PBDEs are hydrophobic, their aqueous solubility tends to increase according to the organic concentration in water. This feature is the key for POP-PBDEs to diffuse into the environment. Therefore, in order to understand the behavior of POP-PBDEs in aquatic environment, it is important to grasp dissolution characteristics for various organic pollutants in water environment.

PBDE partition coefficients ( $K_{DOC}$ ) between water and DOC components in water environments such as rivers and lakes have been measured in previous studies so far [3]. The  $K_{DOC}$  is calculated by the following equations (1-2):

$$\frac{S_{DOC}}{S_{Water}} = K_{DOC} * C_{DOC} \quad (1)$$

$$\frac{S_{Total}}{S_{Water}} = K_{DOC} * C_{DOC} + 1 \quad (2)$$

where  $S_{Total}$ ,  $S_{DOC}$ , and  $S_{Water}$  is the PBDE concentration in total solution, DOC phase, and water phase, respectively, and  $C_{DOC}$  is the DOC concentration in the solution. Because  $K_{DOC}$  is constant regardless of DOC concentration, the higher the DOC concentration, the higher the risk of contamination expansion by PBDE [3].

In this study, we focused on digested methane fermentation solution containing very high DOC as a sample of water system. Methane fermentation is operated under various conditions. Typical conditions are classified to two temperature conditions: medium (35 °C - mesophilic) and high (55 °C - thermophilic) temperatures. The objective of this study is to clarify the influences of DOC extracted from two different digested liquids of methane fermentation (35 °C and 55 °C) on aqueous solubility of two POP-PBDEs resulting in determining their  $K_{DOC}$  values for two different DOCs.

## 2. METHODS

**Solution Preparation:** The sludge was centrifuged and filtered with a 0.22 μm filter, then the supernatant was used as DOC stock solution. The DOC solution was adjusted to 0, 10, 50, 100, 250, and 500 mg/L (as COD measuring [3]), respectively. We selected BDE-47 and BDE-99 (AccuStandard Co., USA) as target POP-PBDEs. 5 mg of each PBDE was dissolved into 500 mL of hexane respectively. The solution was used as the standard solution in the following experiment.

**Equilibrium Experiment:** First, the standard PBDE hexane solution was added into a 15-mL test tube. Second,

the test tube was heated at 90°C to evaporate hexane. The amount of solidified PBDE in the tube exceeded the mass of PBDE required for preparing its solubility in 15 mL of water. Then 12 mL of prepared DOC solution was added into the tube and shaken at 35°C for 48 hours in an incubator. Three parallel experiments for each sample were carried out at the same time.

**Sample Extraction:** After the equilibrium experiment was settled down, the supernatant of the solution was filtered to remove the superfluous solid PBDE with a 0.22 µm filter paper, getting 10 mL of each sample. And dichloromethane was used to extract PBDE in the solution for 3 times, then dichloromethane in the extract was replaced with 10 mL of n-hexane. All samples were stored in brown bottle at 4°C.

**Sample Analysis:** The PBDE content in hexane was determined by a gas chromatography/electron ionization-quadrupole mass spectrometry (GC-EI-QMS) system (5975C GC/MSD system; Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA) equipped with a DB-5MS capillary column (15 m × 0.25 mm, 0.1 µm film thickness; Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA), according to a previous study [4].

### 3. RESULTS and DISCUSSION

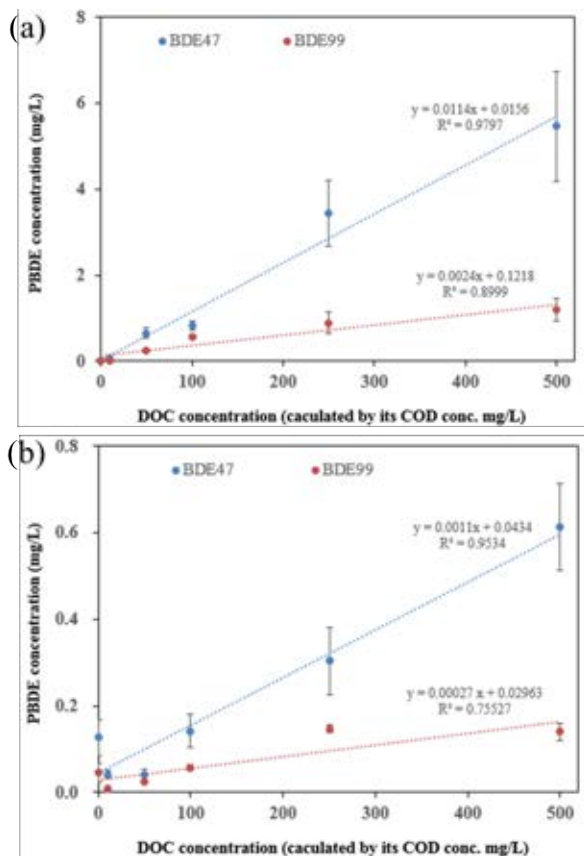


Fig. 1 KDOC of thermophilic and mesophilic DOC solution for the BDE-47 and BDE-99

Fig. 1 illustrates a linear relationship between the DOC concentration and the two PBDE contents. The correlation coefficients for BDE-47 are both higher than 95%. The  $K_{DOC}$  values for the thermophilic solution of BDE-47 and BDE-99 were 0.0114 and 0.0024, respectively, while the mesophilic  $K_{DOC}$  values for the two PBDEs were 0.0011 and 0.00027 by order.

Under both 35 and 55°C conditions, the  $K_{DOC}$  of BDE-47 was higher than that of BDE-99. This is because the increase in the number of Br in PBDE molecule decreases the solubility. [3]. In addition, the difference in  $K_{DOC}$  between mesophilic and thermophilic conditions may be due to the number of adsorption sites and types of functional groups in DOC molecule.

### 4. CONCLUSIONS

Aqueous solubility of BDE-47 and BDE-99 in the presence of DOC derived from medium temperature and high temperature anaerobic sludge were investigated. The  $K_{DOC}$  was determined from the solubility data and DOC concentration data. The results obtained in this research indicated that  $K_{DOC}$  of PBDE with DOC of thermophilic digested sludge was clearly higher than that with DOC of mesophilic sludge. It suggested that the solubility of PBDE was affected by the DOC sources in the environment. Further study is necessary to clarify the mechanisms of the factors caused high solubility of PBDE.

### REFERENCES

- [1] M. Guardia, R. Hale, E. Harvey: Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, 6247-6254, 2006.
- [2] A. Schecter, D. Haffner, J. Colacino, K. Patel, O. Pöpke, M. Opel: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Hexabromocyclodecane (HBCD) in Composite U.S. Food Samples, *Environ. Health Perspect.*, Vol. 118, 357-362, 2010.
- [3] M. Haas, K. Hageman, Y. Chin: Partitioning of Polybrominated Diphenyl Ethers to Dissolved Organic Matter Isolated from Arctic Surface Waters, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 48, 4852-4859, 2014.
- [4] H. Matsukami, G. Suzuki, M. Someya, N. Uchida, N. Tue, L. Tuyen, P. Viet, S. Takahashi, S. Tanabe, H. Takigami: Concentrations of polybrominated diphenyl ethers and alternative flame retardants in surface soils and river sediments from an electronic waste-processing area in northern Vietnam, *Chemosphere*, Vol. 167, 291-299, 2017.

# ディスポーザー排水嫌気性処理における流入濃度の影響

胡 勇<sup>1</sup>, 小林 拓朗<sup>1</sup>, Chen Shi<sup>1,2</sup>, 徐 開欽<sup>1</sup>

<sup>1</sup>国立環境研究所, <sup>2</sup>筑波大学

キーワード: バイオマス, メタン発酵, 無動力攪拌槽, 嫌気性ろ床

## 抄録

河川や湖沼流域の水質を保全するために、ディスポーザー排水を適切な処理することが重要である。本研究では、無動力攪拌槽と嫌気性ろ床槽を組み合わせたシステムに用いた都市生ごみディスポーザー排水のメタン発酵実験を行い、生ごみの流入濃度が処理性能に与える影響を検討した。流入 TS 濃度が 6.8 から 15.5 g/L に増加に伴い、システムに流入する COD が 14.4 から 35.5 g-COD/L/d に増加した。システムの前メタンガス生成速度も 0.46 から 0.92 L-CH<sub>4</sub>/L/d に増加した。一方、流入 TS 濃度が 23.8 g/L にさらに増加すると、無動力槽にスカムが大量に発生した。COD の転換率を算出した結果、いずれの希釈条件においても流出水に残存した COD が 2%前後であったが、流入濃度の増加とともに、システム槽内に残存した COD が大幅に増加した。安定したメタン発酵を維持するために、15.5 g/L 以下の TS 濃度で供給することが重要であることが分かった。

## 1. はじめに

都心部の商業ビルやショッピングセンター、ホテルなどではまとまった量の生ごみが一般廃棄物として排出され、また一定規模以上のビルには厨房除害設備を設置する必要性から余剰汚泥が排出されているところもある。これらの処分には高い場外処分費がかかり、その貯蔵、運搬には臭気が出るなど衛生面の問題も大きかった<sup>[1]</sup>。一方で、エネルギー回収と減量化の 2 つのメリットを有するメタン発酵技術は、生ごみのようなバイオマスの利活用拡大に資する技術として期待されている。生ごみをディスポーザーで破碎、水道水で希釈した後の排水がサイフォン式無動力メタン発酵槽を用いた研究が報告されているが<sup>[2,3]</sup>、このディスポーザー排水の流入濃度が処理性能に与える影響に関する先行研究はまだ少ない。また、この排水処理がうまくいかないと河川や湖沼流域に汚濁負荷源になる恐れもある。

本研究では、メタン発酵の処理性能を向上することを目指し、サイフォン式無動力攪拌槽と嫌気性ろ床槽の組み合わせた高効率なシステムの確立に向けた検討を行った。生ごみをディスポーザーで破碎処理した後、組み合わせた処理システムによってエネルギー回収することを想定し、処理性能に対する生ごみの流入 TS 濃度の影響を究明することを目的とした。

## 2. 方法

茨城県つくば市にある和食店の生ゴミを破碎機によって破碎し、微細化した後、表 1 に示した各希釈倍率の水道水で希釈し、基質タンクに保存した。

表 1 実験条件まとめ

実験段階	1	2	3
日数(d)	0~63	64~133	134~145
希釈倍数	18	9	6
システムの HRT(d)	10	10	10
システムの OLR (g-COD/L/d)	1.44	3.65	6.36

図 1 に示したようにメタン発酵システムはサイフォン式無動力攪拌槽（有効容量 10 L）と嫌気性ろ床槽（有効容積 10 L）の組み合わせであった。ろ床槽の金属箱に小円筒状ろ材で充填し、2 室で合計 73%の充填率とした。無動力攪拌槽と嫌気性ろ槽側面

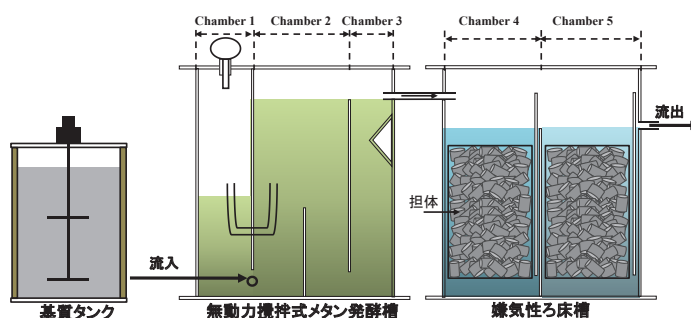


図 1 メタン発酵システム概略図

のウォータージャケットに温水循環装置から温水を供給することで常時 35 °C に保持した。タイマー制御式ローラーポンプを用いてメタン発酵システムに投入し、連続運転を行った。消化液は、オーバーフローで排出した。システムのバイオガス生成量は湿式ガスメータにより測定した。本研究では流入および流出水を週 2 回程度サンプリングし水質分析を行った。

### 3. 結果

図 2 に処理システムのメタンガス生成速度、TS および COD の経日変化の結果を示す。生ごみの流入 TS 濃度が 6.8 から 15.5 g/L に増加するとともに、基質（無動力槽流入水）の COD が 14.4 から 35.5 g-COD/L/d に増加した。これに伴い、システムのメタンガス生成速度が 0.46 から 0.92 L-CH<sub>4</sub>/L/d に増加した。これらの条件で、システムの COD 除去率が 96%以上であり、安定した処理性能を維持できた。一方、流入濃度が 23.8 g/L にさらに増加すると（実験開始 134 日目から）、メタンガス生成速度が一時的に増加したが、実験開始 143 日目に無動力槽にスカムが発生し、嫌気ろ床槽に流入した。その結果、システムのガス生成量が測定できなかった。

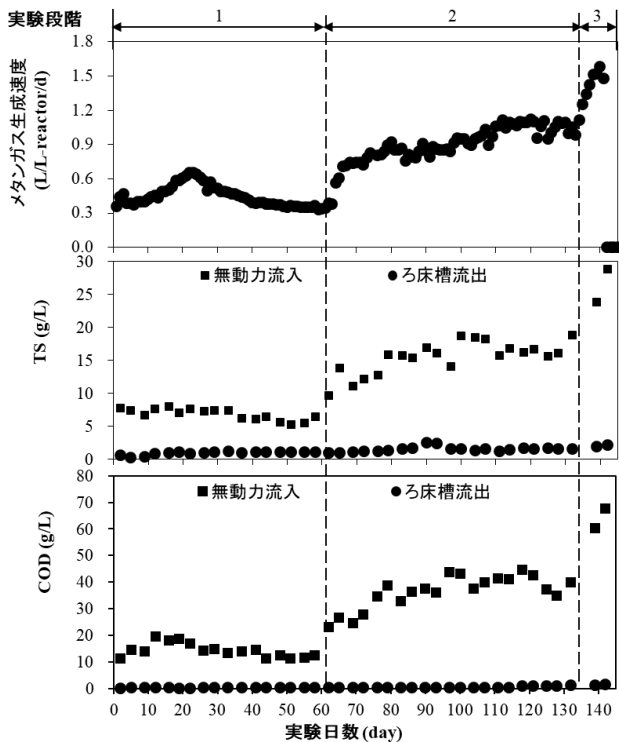


図 2 ガス生成、TS および COD の経日変化

### 4. 考察

図 3 に各希釈倍率における流入 COD の転換率を示した。流入濃度が 6.8 から 15.5 g/L に増加すると

ともに、流入 COD がメタンガスへの転換率が 90.6% から 64.8% に減少した。一方、システム槽内に残存した COD が 7.1% から 32.7% に増加した。いずれの条件においても、流出水に残存した COD が 2% 前後であった。

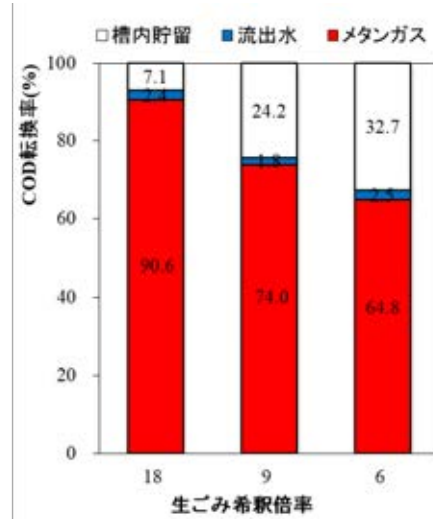


図 3 各希釈倍率における流入 COD の転換率

### 5. 結論

無動力攪拌槽と嫌気ろ床槽の組み合わせたシステムを 145 日間連続運転し、生ごみの濃度が処理性能に大きく影響することがわかった。流入 TS 濃度が 23.8 g/L の場合、メタン生成に悪影響を与えた。一定した水準以下の TS 濃度 (15.5 g/L) で供給することが良好な嫌気性処理の鍵となる。この研究の結果から、ディスポーザー排水の適切処理によって、流域への負荷削減に寄与することが示唆された。

### 引用文献

- [1] 塩田憲明, 徳田直子, 竹林徹也: あべのハルカス向け都心型バイオガスシステムの安定運転結果, 神鋼環境ソリューション技報 Vol. 13, pp. 15-20, 2016.A.
- [2] 小林拓朗, 宇佐見心, 李玉友: 無動力攪拌機構を有する新規低コストメタン発酵リアクターの開発, 水環境学会誌 Vol.33, pp.201-208, 2010.
- [3] Y. Hu, T. Kobayashi, W. Qi, H. Oshibe, K.-Q. Xu: Effect of temperature and organic loading rate on siphon-driven self-agitated anaerobic digestion performance for food waste treatment, Waste Management, Vol. 74, pp. 150-157, 2018.

# Verification on AOSD Control System as Electric Power Reduction Saving Energy /Advanced Wastewater Treatment Technology in VIETNAM and Spread for Environmental Restoration in Asian Areas

Ryuhei INAMORI<sup>1</sup>, Takashi SUEMURA<sup>1</sup>, Hideshi NISHIMURA<sup>1</sup>, Takashi KUWABARA<sup>2</sup>, Koki MACHII<sup>3</sup>,  
Rie SUZUKI<sup>4</sup>, Shoichi SAMEISHIMA<sup>5</sup>, Kai-Qin XU<sup>6</sup> and Yuhei INAMORI<sup>7</sup>

<sup>1</sup>FAIS,<sup>2</sup> Sakura Eco Tec, <sup>3</sup>Rtec co.Ltd, <sup>4</sup>Ibaraki PAIC, <sup>5</sup>Meidensya Corp., <sup>6</sup>NIES, <sup>7</sup>FAIS·NPO : BIO-ECO

Keywords: Bio-engineering system, Advanced wastewater treatment, Electric power reduction N/P, Automatic Oxygen Supply Device (AOSD) system

## ABSTRACT

The AOSD (Automatic Oxygen Supply Device) system is the latest environment renovation system which supplies only the necessary quantity of oxygen of the microorganism in the advanced sewage treatment under the electric power reduction. It also contributes to COP21 including a basin of lakes and marshes. In the sewage treatment process, optimal oxygen amounts required for organic matter removal, nitrogen nitrification-denitrification etc. are predicted by using some parameters such as water temperature and dissolved oxygen (DO), and efficiency of blowers and stirrers can be operated automatically. As the model project of Asia Water Environment Improvement by Ministry of the Environment of Japan, "Vietnam's sophistication of wastewater treatment and cost saving response control system dissemination project" is carrying out. By this project advanced BOD, nitrogen and phosphorus removal have been accomplished and verified with more than 50% electric power reduction in combination with AOSD system, simultaneously. We need to start the spread in Asian areas such as Lake KASUMIGAURA basins.

## 1. INTRODUCTION

For the restoration and preservation of lake areas, N/P removal and saving energy waste water treatment is very important.

The energy for aeration in the aeration tank usually occupies large part of total energy consumption in wastewater treatment plants. An oxic-aeration blower usually needs its operation of 24hours. AOSD system is one of the best ways for energy-saving equipment for improving advanced treated water quality. The application of this equipment will serve to improve water quality, reduce electricity cost by constantly sending to CPU-PLC information signals regarding temperature and dissolved oxygen to work out the nitrification-denitrification velocity and the proper aeration hours and the system off-aeration time. The time length for aeration depends on the load of inflowing organic substances. Automatic controls of aeration enable advanced sewage disposal, by maintaining pH for proper bio-treatment, depending on pH decrease by nitrification or pH increase by denitrification. Moreover, the Innovate AOSD system could confirm the stability of water treatment power reduction performance and best biota under on/off aeration, automatically.

In the last fiscal year, we created relationships with related government and companies in the verification, determined the candidate sites for demonstration with AOSD (Automatic Oxygen Supply Device)system which can improve performance of wastewater treatment and save

cost for aeration and investigated the conditions such as treatment method and water qualities. As a result, 4 sites were selected for the demonstration in this fiscal year as follows;1) Binh Hung Wastewater Treatment Plant at Ho Chi Minh City managed by Steering Center of the Urban Flood Control Program, 2) Thu Dau Mot Wastewater Treatment Plant at Binh Duong Province managed by Binh Duong Water Supply – Sewerage – Environment Co., Ltd. (BIWASE), 3) Wastewater Treatment facility at industrial park at Binh Duong Province managed by Investment and Industrial Development Corporation (BECAMEX),4) Wastewater Treatment facility for food processing factory at Mekong Delta area managed by private company.

## 2. METHOD

AOSD system have been introduced as a main target for Asian water environmental improvement, restoration and preservation.

The effect value on the introduction of AOSD system have been evaluated by the road map building of the spread development for environment protection revival plan in Asia. The thing with a high possibility of the business expansion estimated AOSD introduction of the system business application properties as its effect, and was inspected. These results can be contributed to the restoration and preservation of Lake KASUMIGAURA basins.

### 3. RESULTS

It succeeds at amount 140,000 m<sup>3</sup>/ day, 17,000 m<sup>3</sup>/ day sewage-treatment plants, 1,000m<sup>3</sup>/ day industrial park processing institutions and 500m<sup>3</sup>/ day fish processing effluent treatment facilities.

AOSD system introduction at a sewage-treatment plant, about more than 30-60 % of electric power reduction below T-N and the BOD10mg/L were achieved by the base of the most suitable DO control. And it was found out that a phosphorus outflow load can be reduced nearly about 50 % compared with an existence system.

In the case of introduce AOSD system for HRT about 2.8 hours of 141,000 m<sup>3</sup>/ day and change the former 2 hours for 1 cycle in 1 hour, nearly 60 % of power reduction effectiveness , and T-N and the BOD concentration less than 10mg/L was obtained. Continuous aeration for 24 hours have been caused and occurred dispersion of activated sludge in low loading in the time when that inflow large rain fall, reduction of inflow raw water volume and system trouble appears.

But, aeration time have been reduced less than nearly 10 minutes for 1 cycle under the AOSD introduction system in comparison with conventional 60 minutes. And advantage of an artificial intelligence (AI) system was inspected. For example, as the case of Thu Dau Mot Wastewater Treatment Plant, the results on AOSD system is shown in Fig.1, Table1, 2, Fig.2 and 3.

### 4. DISCUSSION

#### 4.1 Binh Hung Wastewater Treatment Plant

It succeeded that the performance of AOSD control was reproduced by the open and close of the air-flow valve on site without any influences to existing blower. And furthermore reducing the amount of air for aeration was able to make the gently mixing under the anoxic condition. As a result, AOSD could create nitrification and denitrification and removed nitrogen with higher

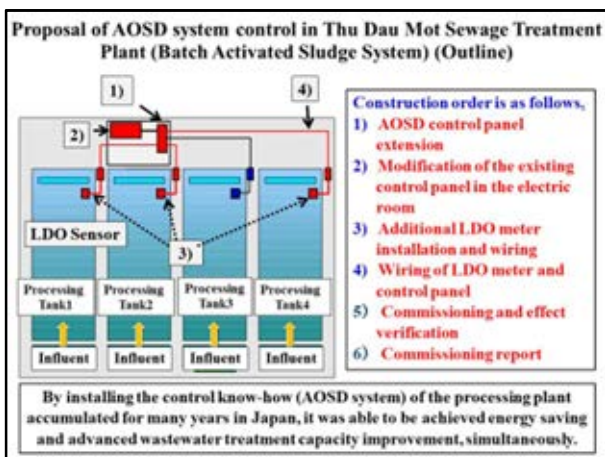


Fig.1 Effectiveness on AOSD installation

Table1 Operation time for each process of Thu Dau Mot in current operation method

Operation	Time
Aeration	5cycles(24min * 5times = 120min)
Stirring	2cycles(24min * 2times = 48min)
Settle (Precipitation)	60min
Supernatant discharge	60min
Per 1 cycle	288min (4.8hr)
Pre 1 day	288min * 5 cycle= 1,440min (24hr)

Table 2 Operation time for each process of Thu Dau Mot after AOSD installation

Operation	Time
Aeration	3cycles(28min, 14min, 14min; Sub-total 56min)
Stirring	3cycles(28min, 42min, 42min; Sub-total 112min)
Settl (Precipitation)	60min
Supernatant discharge	60min
Per 1 cycle	288min (4.8hr)
Per 1 day	288min * 5 cycle= 1,440min (24hr)

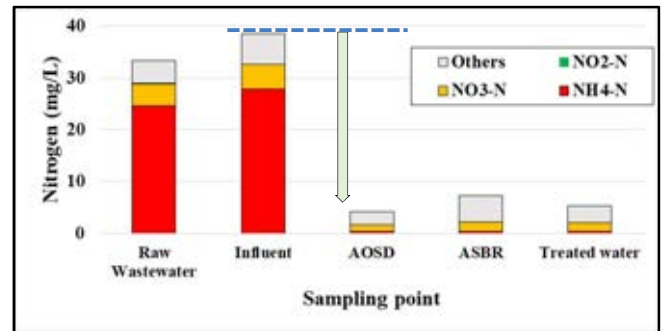


Fig.2 Average integrated value of each nitrogen form

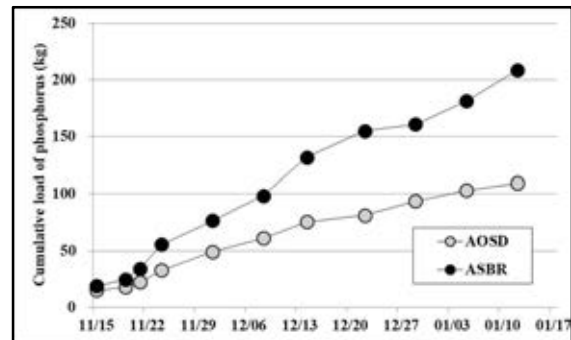


Fig.3 Reduction of effect by AOSD on phosphorus load

Percentage than existing system. Therefore, AOSD system reduced 13% (5,587 kg) of the load of nitrogen discharged to the natural environment compared with existing system during the demonstration. The reduction ratio of electricity consumption calculated by the opening time and closing time of air-flow valve was 42 ~ 61% with high performance, although it fluctuated in consequence of seasonal change.

#### 4.2 Thu Dau Mot Wastewater Treatment Plant

AOSD system carried out the improvement of wastewater treatment and saving electric consumption at the same time with higher performances even though the existing system

was already installed PID control program to save electricity with DO sensor. In particular, 35.2 minutes of aeration time can be reduced and reduction ratio of electricity consumption was 15.5% compared with existing system. High performances to treat organic pollutants such as BOD and COD and SS were maintained and treatment of nitrogen was improved. It is particularly worth noting that phosphorus removal was improved dramatically compared with existing system. Therefore, AOSD system reduced 47.1% of the load of phosphorus discharged to natural environment compared with existing system during the demonstration (for 65 days). Additionally, as a consequence of whole day research, we found that the performance of wastewater treatment by AOSD was highly stable even though there has fluctuation of concentration of wastewater.

#### 4.3 BECAMEX wastewater Treatment facility

Because of the raw water acceptance discharged from another wastewater treatment facility managed by BECAMEX, the facility subjected to have installed AOSD system needed to receive the wastewater and the amount became more than usual. Under the quantitative and qualitative fluctuation of wastewater, AOSD system maintained the performance of wastewater treatment. At the same time, 74.3% of aeration time saved and estimated reduction ratio of electricity consumption was 53.0% compared with existing system. The saving electricity arises from the suitable control of amount of air required for removal of organic pollutant.

#### 4.4 Mekong Delta wastewater Treatment facility

The quality of wastewater in Mekong Delta facility included high nitrogen and much fluctuation of raw water that is typical of industrial wastewater. Under the control of AOSD system, microbial reaction such as BOD oxidation and nitrification-denitrification maintained good condition and quality of treated water was stable highly. As a result, removal for BOD, COD were almost perfect. Regarding the treatment of nitrogen, nitrification ratio was 95.8% and removal ratio of nitrogen was 90.5%. Both high performance of wastewater treatment and reduction ratio of electricity consumption was 61.1% as average in demonstration period and 83.7% in lunar New Year holidays. We found that AOSD carried out the electricity saving not only daily operation but also big event such as long vacation.

#### 4.5 Cost evaluation

Based on the results of demonstration related to reduction of electricity, the cost evaluation was studied. Applied

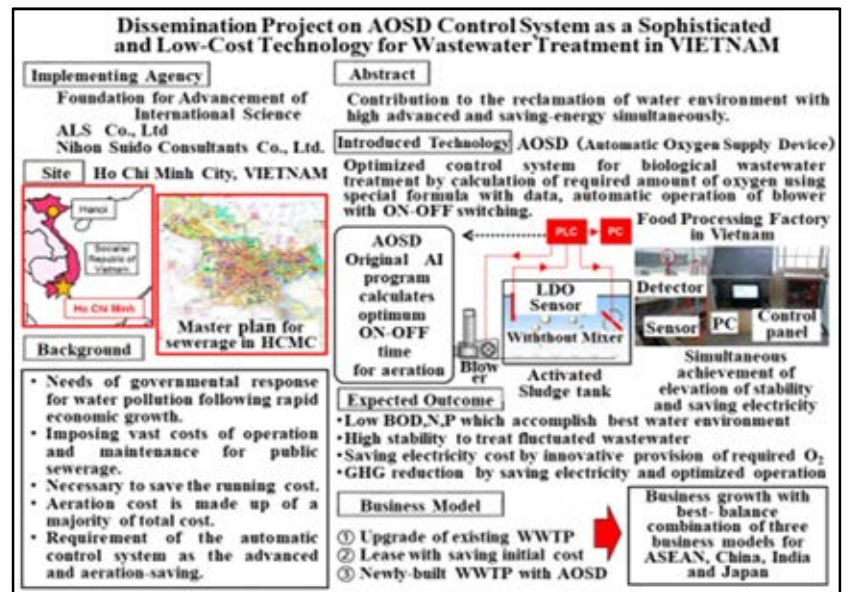


Fig.4 The outline of this project and effects of the AOSD system introduction by Ministry of the Environment of Japan.

methods were B/C method as one of Present Value method, EIRR method as one of Internal Rate of Return method and Payback Period method. As a result, for example in case of Binh Hung Wastewater Treatment Plant, investment efficiency on introduction of AOSD system was high in all applied methods and it expects these results served as a great incentive to install the system.

Fig.4 show the outline of this project and effects of the AOSD system introduction.

## 5. CONCLUSION

The new challenges emerged from the demonstration in this fiscal year will be revealed through verification test with high accuracy. Based on the obtainable data, the project effect including the cost evaluation will be estimated and studied, and the business plan made from feasibility study in the last fiscal year will be readjusted for commercialization. Depending on the result of summary, we have to put forward a suggestion to government that changes enforcement of policy. In parallel to the establishment on business model, the enlargement of sales activities such as the installation of AOSD system to planned projects of sewerage system in Vietnam and the spread to Japanese private companies have to promote strongly. Based on these win-win advanced treatment and electric power reduction results, we need to pursue the preparation to start the spread in Asian areas such as Lake KASUMIGAURA basins. From fiscal year 2018, in the bottom of cooperation and support of Rtec co.LTD, using AOSD system can be contributed for the restoration of accelerated pollution environment and global warming.

# Nutrient removal performance in a constructed wetland using modified biochar as a bed filter

Kaoru Abe<sup>1</sup>, Michio Komada<sup>2</sup>, and Miyoko Waki<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute for Agro-Environmental Sciences, NARO, <sup>2</sup>Central Region Agricultural Research Center, NARO, <sup>3</sup>Institute of Livestock and Grassland Science, NARO

Keywords: biochar, constructed wetland, nitrogen, tidal flow

## ABSTRACT

Nutrient removal performance in a constructed wetland using modified biochar, which has a high monovalent anion exchange capacity, was studied. Moreover, the performances of two influent feeding modes—tidal flow and horizontal subsurface flow—were compared. *Zizania latifolia* dominated in constructed wetlands with modified biochar and grew better in the horizontal subsurface-flow constructed wetland, which had a constant water level. Modified biochar effectively removed  $\text{NO}_3\text{-N}$ , whereas removal of  $\text{NH}_4\text{-N}$  was assumed to be due to plant absorption. Nitrification progressed better in the tidal-flow constructed wetland than in the horizontal subsurface-flow constructed wetland.

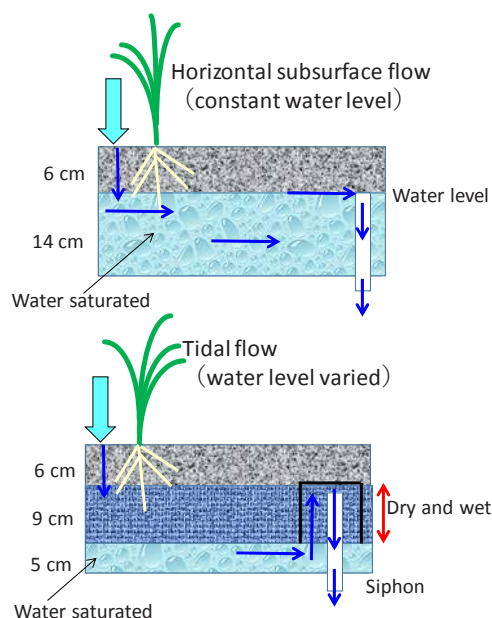
## 1. INTRODUCTION

In rural areas where sewerage systems are not constructed, either domestic wastewater is treated by household wastewater treatment facilities that combine primary and secondary treatment processes, or excrement and urine are treated and miscellaneous drainage is discharged without treatment. Therefore, in many cases, wastewater in those areas is not purified as efficiently as that processed by sewage treatment facilities. In particular, nitrogen and phosphorus are not removed sufficiently. Constructed wetlands have been studied as an advanced treatment method for such domestic wastewater.

In recent years, modified biochar, which has a high monovalent anion exchange capacity, has been commercially available. We studied the possibility of using the biochar as a bed filter in compact constructed wetlands to enhance the nitrogen purification of the effluent from a combined treatment tank. We also compared the efficacies of two different influent feeding methods, namely tidal flow and horizontal subsurface flow.

## 2. METHODS

Each model constructed wetland (0.6 m long  $\times$  0.41 m wide  $\times$  0.2 m deep) was filled with 6.67 kg (dry weight) of modified biochar (particle diameter 1–3 mm; Nisshoku Corp.), and vegetation (*Zizania latifolia* L., *Vinca major* L., *Trachelospermum asiaticum* ‘Hatsuyukikazura’, *Salvia microphylla* Kunth) was then transplanted into the wetland. Two constructed wetlands with different feeding modes of artificial wastewater were prepared. One was a tidal-flow constructed wetland (TF) with a water depth that was varied from 5 to 14 cm each day by using a siphon, and the other was a horizontal subsurface-flow



**Fig. 1** Constructed wetlands (wetland area: 0.25m<sup>2</sup>)

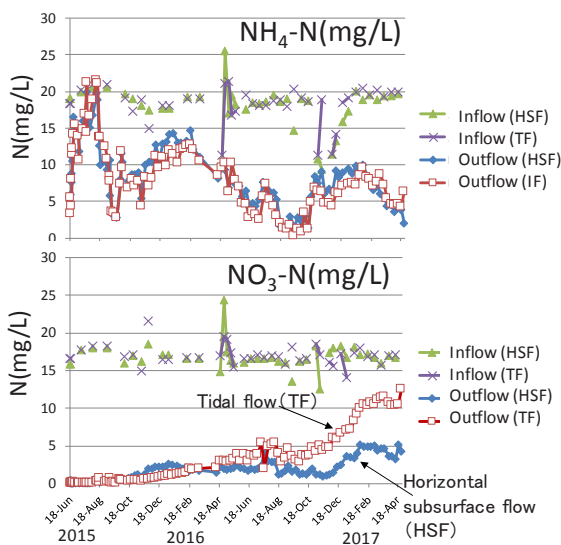
constructed wetland (HSF) with a constant water depth of 14 cm (Fig. 1). Artificial wastewater (18.5 mg/L  $\text{NH}_4\text{-N}$ , 17.0 mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$ , 5.6 mg/L  $\text{PO}_4\text{-P}$ ) representing effluent from a combined treatment tank was supplied to the constructed wetlands. The wastewater loading rate was 4 L/day (~160 mm/day). Volumes of influent and effluent, and water quality parameters, were measured weekly for 22 months. Plants in the constructed wetland were harvested several times during the experiment to measure dry weight and nitrogen and phosphorus concentrations. At the end of the experiment, the nitrogen and phosphorus concentrations of the modified biochar were measured. The amount of  $\text{NO}_3\text{-N}$  adsorbed to the modified biochar was also measured by KCl extraction.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

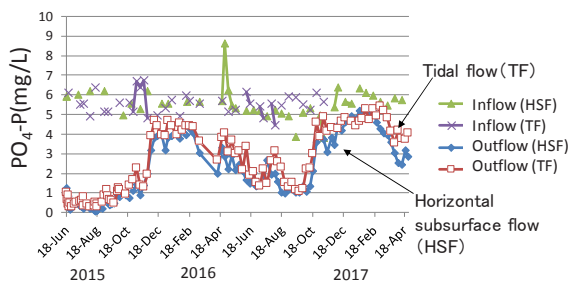


*Zizania latifolia* dominated the vegetation; the other plant species died or showed inferior growth. This outcome was likely due to the low pH of the modified biochar. The dry weight of the aboveground plant parts in HSF was about 1.5 times greater than that in TF. Thus, *Z. latifolia*, which is an emergent macrophyte, appeared to prefer the constant water level of HSF.

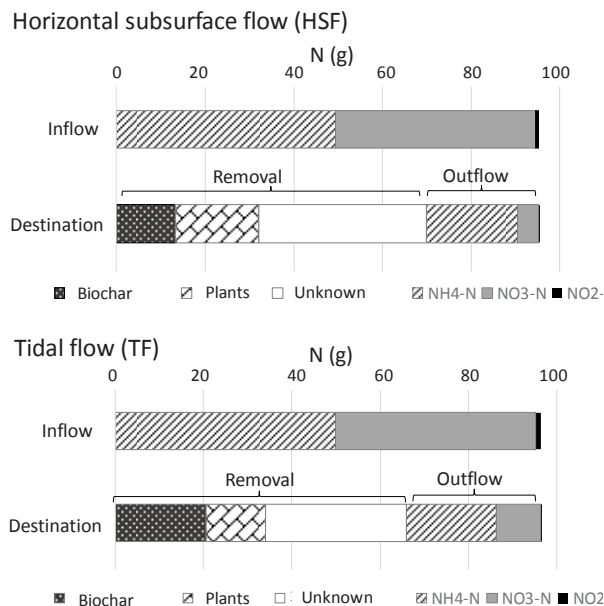
The concentration of NO<sub>3</sub>-N in effluent was less than 1 mg/L for about 6 months after the start of the experiment in June 2015, but it then shifted to 2–4 mg/L (Fig. 2). The NO<sub>3</sub>-N concentration in the effluent from TF started to rise sharply at about 18 months after the start of the experiment, suggesting that the adsorption sites of modified biochar became saturated more rapidly in TF than in HSF. On the other hand, the concentration of NH<sub>4</sub>-N showed a seasonal fluctuation that declined during summer with vigorous vegetation growth and increased during winter (Fig. 2). The PO<sub>4</sub>-P concentration of effluent remained low for about the first 4 months, but then increased and showed seasonal fluctuation (Fig. 3). The PO<sub>4</sub>-P concentration in effluent from HSF tended to be lower than that from TF.



**Fig. 2** NH<sub>4</sub>-N and NO<sub>3</sub>-N concentrations in influent and effluent of constructed wetlands



**Fig. 3** PO<sub>4</sub>-P concentrations in influent and effluent of constructed wetlands



**Fig. 4** Nitrogen balances in constructed wetlands

In a batch adsorption test using artificial sewage, modified biochar adsorbed NO<sub>3</sub>-N at a maximum of 7 mg/g (dry weight; data not shown). A KCl extraction test indicated that the NO<sub>3</sub>-N adsorbed on the modified biochar in TF reached 34% (3.44 mg/g) of removed N, whereas that in HSF, where the vegetation grew better, reached only 11% (1.27 mg/g). Based on the N balance illustrated in Fig. 4, we assumed that NH<sub>4</sub>-N was removed mainly via absorption by *Z. latifolia*, because this species absorbs NH<sub>4</sub>-N preferentially over NO<sub>3</sub>-N [1]. Nitrification N (NH<sub>4</sub>-N decreased – N absorbed) was estimated as 21% of influent NH<sub>4</sub>-N in HSF and as 32% in TF. Thus, TF seemed to be advantageous in terms of oxygen supply to the bed filter. Most unknown parts in the N balance are assumed to have been due to denitrification. In HSF, denitrification seems to have progressed well because of the abundant supply of organic matter from the roots due to the vigorous plant growth.

**4. CONCLUSION**

*Zizania latifolia* dominated in the constructed wetlands with modified biochar and grew better in the HSF system, which had a constant water level. Modified biochar effectively removed NO<sub>3</sub>-N, whereas the removal of NH<sub>4</sub>-N was considered to be due to plant absorption. Nitrification progressed better in TF than in HSF.

**REFERENCES**

[1] A. Kohama, K. Enari, S. Tamaoka, and M. Nakayama: Evaluation of the amount of nitrogen and phosphorus absorption by the aquatic plant (*Zizania latifolia*), Journal of Japanese Society of Water Treatment Biology, Vol. 39, pp. 59–66, 2003.

# Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal Type Onsite Wastewater Treatment System and Applicability to Foreign Countries

Yosuke Tabata<sup>1</sup>, Kazuya Tanaka<sup>1</sup>, Tsuyoshi Ichinari<sup>1</sup> and Masashi Goto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fuji Clean Co., Ltd.

Keywords: domestic wastewater control, nitrogen removal, phosphorus removal, iron electrolysis

## ABSTRACT

Small-scale onsite wastewater treatment plants are widely used as decentralized wastewater treatment systems in sparsely populated areas of Japan. The Fuji Clean CRX II model has been developed in Japan as an enhanced nitrogen and phosphorus removal system using an iron electrolytic process. The structure, function and mechanics of the CRX II model is introduced along with performance data from grab samples taken from 27 actual sites. The result showed high treatment performance, suggesting that the CRX II model is an effective option to protect water resources worldwide.

## 1. INTRODUCTION

Small-scale onsite wastewater treatment plants referred to as *Jokaso* are widely used to treat domestic wastewater in sparsely populated areas of Japan. *Jokaso* means “purification tank” in Japanese. The current number of operating *Jokasos* in Japan as of March 2017 is 7,589,176<sup>[1]</sup>. Recent developments in *Jokaso* technology provide for reduction in nitrogen and phosphorus compounds as well as BOD and SS. These nutrient reduction systems are increasingly popular to prevent eutrophication in the environmentally sensitive areas near compromised water bodies.

Fuji Clean Co., Ltd developed the CRX model as the first phosphorus removal type *Jokaso* in 2002 and has installed about 4,000 units in Japan. The CRX model uses iron electrolysis to remove phosphorus. Because of its easy installation and maintenance properties, this model was well received in the industry. More recently, the updated CRX II model was released in November 2016<sup>[2]</sup> featuring reduced energy consumption as well as even easier installation and maintenance. In this paper, structure and function of the CRX II model, and actual field testing results are described. Then challenges for exporting Japanese *Jokaso* technology to the other countries are discussed.

## 2. STRUCTURE AND FUNCTION OF CRX II

The CRX II model was tested and accredited by the Building Center of Japan with a treatment performance of biochemical oxygen demand (BOD)  $\leq 10$  mg/L, total nitrogen (TN)  $\leq 10$  mg/L, total phosphorus (TP)  $\leq 1$  mg/L, suspended solids (SS)  $\leq 10$  mg/L and chemical oxygen demand by  $\text{KMnO}_4$  (COD<sub>Mn</sub>)  $\leq 15$  mg/L. The tank is made of fiber-reinforced plastic and contains five functional treatment chambers (Fig.1 and Table 1). The

first chamber is a sedimentation chamber and the second chamber is an anaerobic filtration chamber which contains cylindrical skeleton filter media. These two

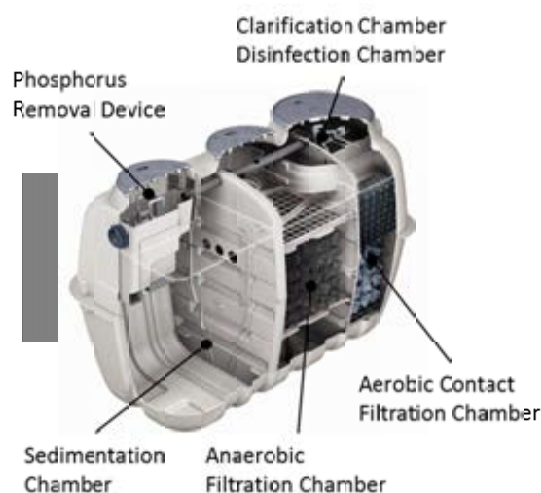


Fig. 1 Structure of CRX II model

Table 1 Design specification of CRX II model

Model	CRX II -5	CRX II -7	CRX II -10
Person Equivalent (PE)	5	7	10
Hydraulic Loading (m <sup>3</sup> /d)	1.0	1.4	2.0
Total Volume (m <sup>3</sup> ):			
Sedimentation	1.048	1.502	2.113
Anaerobic Filtration	1.052	1.498	2.106
Aerobic Contact Filtration	0.482	0.687	0.939
Clarification	0.237	0.339	0.470
Disinfection	0.015	0.021	0.044
Total	2.834	4.047	5.672
Blower Flow Rate (L/min)	60	90	110
Power Consumption (W):			
Blower	45	58	80
Phosphorus Removal Device	3.8	7.4	10.7
Total	48.8	65.4	90.7

chambers provide primary treatment functions such as sludge separation, sludge accumulation and anaerobic decomposition. The third chamber is an aerobic contact filtration chamber which is filled with two different types of media; board contact media in the upper section and cylindrical net contact/filter media in the lower section. In aerobic chamber, organics are biologically decomposed and ammonia is nitrified to nitrite or nitrate. The fourth chamber is a clarification chamber followed by a disinfection chamber. A recirculation air-lift pump is equipped to constantly return treated water from the bottom of the clarification chamber back to the sedimentation chamber through a phosphorus removal device installed in the sedimentation chamber. Recirculation volume is 4-6 times  $Q$  (4-6  $Q$ ) with 1 $Q$  equivalent to total daily flow. Sludge accumulated at the bottom of the clarification chamber is transferred to the sedimentation chamber by this recirculation process. Nitrified process water is also recirculated to the sedimentation chamber as nitrite and nitrate solutions, which are converted to inert nitrogen gas in the anaerobic filtration chamber and vented to the ambient air.

The phosphorus removal device is composed of two or three pairs of iron electrodes (quantity depends on system size) connected to direct current power source. Fig.2 shows the process of phosphorus removal by iron electrolysis. Iron released from the anode is oxidized to ferric ions. These ferric ions combine with phosphate ions to form phosphorus compounds which precipitate and settle in the sedimentation chamber. Eventually, phosphorus compounds are removed by the occasional sludge pump out procedure. The amount of iron released from electrodes can be controlled via a control panel by adjusting electric current flow. The recommended molar ratio (Fe:P) is 1.7. The polarity is inverted every 24 hours to prevent forming an oxide layer, which doesn't conduct electricity.

### 3. METHOD

Twenty seven sites at five prefectures (regions) in Japan were investigated from October to December, 2017; 9 in Kanagawa, 8 in Ibaraki, 5 in Fukushima, 4 in Miyagi and 2 in Gifu -prefectures. The investigated number of models CRX II -5, CRX II -7 and CRX II -10 were 20, 4 and 3, respectively. In Japan, a CRX II -5-person equivalent (PE) tank is typically installed for a house with a total floor space equal to or less than 130m<sup>2</sup>, a CRX II -7 PE is for houses larger than 130m<sup>2</sup> and a CRX II -10 PE is for a two-family house (duplex). The average water temperature in the aerobic contact filtration chamber was 19.7°C with a range of 12.6 to 25.8°C.

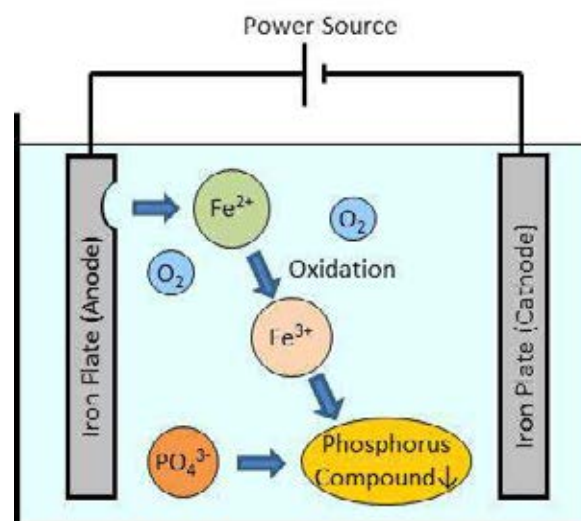


Fig. 2 Process of phosphorus removal

Grab samples were taken from the clarification chamber at each site. BOD, CBOD, SS, TN, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, and TP were measured.

### 4. RESULTS AND DISCUSSION

All effluent data are summarized in Table 2. The average concentrations of BOD, CBOD, SS, TN and TP expressed in mg/L are 8.0, 3.2, 4.3, 10.0 and 0.5, respectively, showing good treatment performance.

However, the maximum values were much higher than the average and median values. These were mainly caused by sites with a high number of occupants and improper operation, such as an improper recirculation rate setting. At the site of CRX II -5 where 7 people are living (two more than standard for this model), BOD, SS, TN and TP were 13.3 mg/L, 13 mg/L, 25.2 mg/L and 2.3 mg/L, respectively. At the site with no recirculation, BOD, SS, TN and TP were 55.1 mg/L, 8.0 mg/L, 23.2 mg/L and 1.4 mg/L, respectively. At the site whose recirculation rate was as much as 19  $Q$  (too high), BOD, SS, TN and TP were 28.7 mg/L, 24 mg/L, 7.4 mg/L and 1.0 mg/L, respectively. These data indicate that adjusting recirculation properly is one of the most important maintenance procedures and essential to good treatment performance.

Fig.3 shows accumulated distribution data for BOD, CBOD, SS, TN and TP. More than 90% of the data points are less than 20 mg/L of BOD, CBOD, SS and TN, and 85% are less than 1.0 mg/L of TP.

Overall, the result shows good treatment performance for every analytical parameter. Furthermore, effluent quality could be further improved by proper maintenance including adjustment of recirculation and electric current.

Upsizing to a larger blower is also one proven technique to improve treatment quality on sites with high inflow loading.

### 5. APPLICABILITY TO FOREIGN COUNTRIES

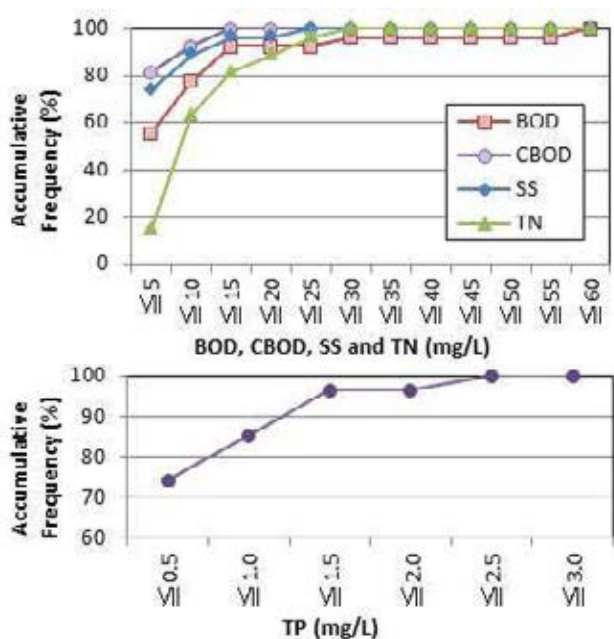
Table 3 shows national testing condition in Japan<sup>[3]</sup> compared to those in the United States of America<sup>[4]</sup>, EU<sup>[5]</sup> and Australia<sup>[6]</sup>. There is a significant difference between Japanese standard and the other countries. The range and maximum are typically wider and higher for other countries. As shown in Table 3, phosphorus concentrations in the other countries are much higher than that of Japan. It means that more electric current, larger iron electrodes and more tank volume for sludge accumulation derived from phosphorus removal may be necessary in order to treat this high concentration wastewater properly.

The data of BOD and CBOD in Table 2 and Fig. 3 show that more than half of the BOD was derived from nitrification. This is because the effluent sample is usually taken from the clarification chamber before disinfection in Japan. On the other hand, CBOD is measured in the USA and Germany. In Australia, effluent

**Table 2 Summary of effluent data from 27 sites in Japan**

	BOD mg/L	CBOD mg/L	SS mg/L	TN mg/L	NH <sub>4</sub> -N mg/L	NOx-N mg/L	TP mg/L
Avg.	8.0	3.2	4.3	10.0	2.3	6.2	0.5
S.D.	11.1	3.1	5.3	6.3	4.9	5.2	0.5
Med.	3.8	2.0	2.0	7.4	0.5	4.4	0.3
Max.	55.1	11.5	24.0	25.2	22.7	21.7	2.3

NOx-N is sum of NO<sub>2</sub>-N and NO<sub>3</sub>-N



**Fig. 3 Effluent quality**

**Table 3 Comparison of influent concentrations**

	Japan	USA	EU	Australia
BOD (mg/L)	180-220	100-300	150-500	150-750
CODcr (mg/L)	-	-	300-1000	-
SS (mg/L)	145-175	100-350	200-700	150-750
TN (mg/L)	40-50	-	-	20-150
TKN (mg/L)	-	35-70	25-100	-
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	-	-	22-80	-
TP (mg/L)	4-6	-	5-20	6-25

is taken from the disinfection chamber after chlorination and BOD is measured after de-chlorination. In this case, the BOD value becomes similar to CBOD because nitrifying bacteria is sterilized by chlorination procedure.

It is important to understand such differences in standards as described above, and to incorporate these differences in model design and selection when the Japanese *Jokaso* system is exported to the other countries.

### 6. CONCLUSION

About 120,000 onsite aerobic wastewater treatment units for residential use are sold annually in Japan. Fuji Clean CRX II model is a high-performance model which can reduce nitrogen and phosphorus as well as BOD and SS. This study demonstrated that treatment performance is very high showing an average effluent quality of 8.0 mg/L for BOD, 4.3 mg/L for SS, 10.0 mg/L for TN and 0.5 mg/L for TP. It is anticipated that this *Jokaso* technology will work for other countries as well, if it is properly operated and maintained and model selection considers wastewater characteristics within each country.

### REFERENCES

- [1] Ministry of the Environment: Information for Jokaso installation as of March 2017, 2017. (Japanese) <https://www.env.go.jp/press/105299-print.html>
- [2] Y. Tabata, M. Hama, T. Ichinari, M. Goto and K. XU: Structure and Treatment Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal Type Johkasou Using Iron Electrolytic Method, journal of Water and Waste, Vol. 59, No. 7, pp. 548-553, 2017. (Japanese)
- [3] The Building Center of Japan: Performance evaluation method of Jokaso Ver.1.11, 2015. (Japanese)
- [4] NSF/ANSI 245 – 2002 Wastewater Treatment Systems – Nitrogen Reduction, 2012.
- [5] EN 12566-3:2005+A2, Small wastewater treatment system for up to 50 PT – Part 3: Packaged and/or site assembled domestic wastewater treatment plants, 2013.
- [6] AS 1546.3:2017, On-site domestic wastewater treatment units Part 3: Secondary treatment systems, 2017.

# Nutrient Removal from Domestic Wastewater by *Johkasou* in Watershed of Lakes

Yoko Fujimura<sup>1</sup>, Katsumasa Hanno<sup>2</sup>, Hisako Ogura<sup>2\*</sup>, Yoshimasa Amano<sup>1,3</sup> and Motoi Machida<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Chiba University, <sup>2</sup> Chiba Prefectural Environmental Research Center, <sup>3</sup> Safety and Health Organization, Chiba University

Keywords: domestic wastewater, nutrient removal, *Johkasou*

## ABSTRACT

The removal performance of nutrient (nitrogen and phosphorus) by actual *Johkasou*, on-site household domestic wastewater treatment facility was investigated in the watershed of Lake *Inba-numa*. The nitrogen removal type *Johkasou* showed better performance for BOD and nitrogen removal than the conventional *Johkasou*. The high performance of nitrogen removal type *Johkasou* was attributed to a mixed liquor (after aerated) circulating system for denitrification. However, phosphorus in the effluent from nitrogen removal type *Johkasou* was not different from that of conventional *Johkasou*. Therefore, in order to reduce phosphorus from *Johkasou*, the phosphorus removal pellets which recently developed were put into various types *Johkasous*. When 400 g of phosphorus removal pellets were placed in the *Johkasou* in one week, total phosphorus (T-P) and orthophosphate (PO<sub>4</sub>-P) in the effluent from various types *Johkasous* decreased. By using these systems the *Johkasou* is able to remove nutrient from domestic wastewater in areas not provided with a public sewerage system in watershed of lakes.

## 1. INTRODUCTION

Lake *Tega-numa* and Lake *Inba-numa* are polluted lakes in Japan (Fig. 1), and their chemical oxygen demand (CODMn) are about 10 mg / L. One of the causes of pollution of these lakes is eutrophication. Chiba Prefectural Government and other organizations implemented various measures such as sewerage system construction for the reduction of nutrient mainly nitrogen and phosphorus in lake water. In these watersheds of lakes there are also areas without sewerage, and in these area most of the domestic wastewater is treated with various on-site treatment systems. The on-site treatment systems are called *Johkasou* which plays an important role to reduce pollutants caused by domestic wastewater in Japan. As shown in Fig. 2, domestic wastewater accounts for a large proportion among the nutrient loads of the watershed of Lake *Tega-numa* and Lake *Inba-numa*. Most of the load of these domestic wastewaters is discharged from the house using various *Johkasous*. As shown in Fig. 3, *Johkasou* for domestic wastewater is classified into *Tandoku-shori Johkasou*, conventional *Johkasou*, and nitrogen removal type *Johkasou*, and the like. (In Japan *Tandoku-shori Johkasou* is not allowed to be newly installed now.) It is important to reduce nutrient from the *Johkasou*. Therefore, in this paper, we studied a method of removing nutrients from the effluent from *Johkasou*.

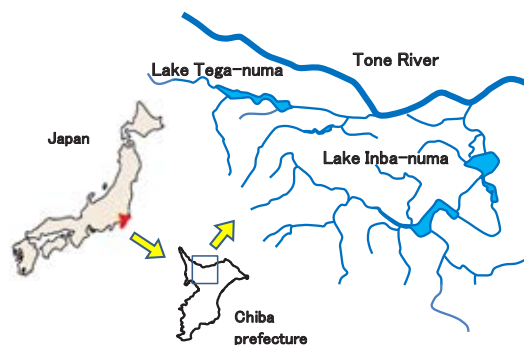


Fig.1 Lake *Tega-numa* and Lake *Inba-numa*

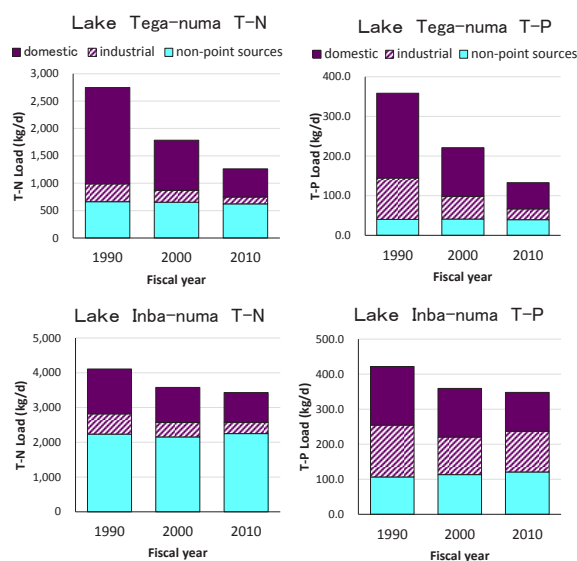


Fig.2 The Load of T-N and T-P in Watershed of Lake *Tega-numa* and Lake *Inba-numa*

\* Present address : The Committee for the Lake *Inba-numa* Watershed Management

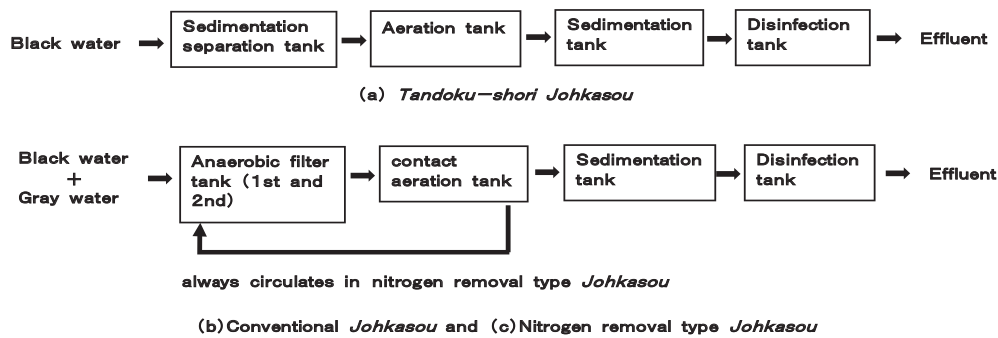


Fig. 3 Typical process of (a) Tandoku-shori Johkasou, (b) Conventional Johkasou and (c) Nitrogen removal type Johkasou

## 2. NITROGEN REMOVAL TYPE JOHKASOU

Conventional *Johkasou* generally treats black water (night soil) and gray water (domestic wastewater) and the biochemical oxygen demand (BOD) of the effluent after treatments of these systems is expected to be less than 20 mg/L in most of the cases [1]. Nitrogen removal type *Johkasou* is widely used in Japan recently. The nitrogen removal type *Johkasou* is equipped with a device constantly circulating treated water in a conventional general system and having an anaerobic tank and a contact aeration tank (Fig 4). In this paper, we report the results of the survey of the effluent water of the actual 34 nitrogen removal type *Johkaosu*. Those nitrogen removal type *Johkasous* smaller than 10 population equivalents (p.e.) in watershed of Lake *Inba-numa* (Chiba Prefecture) were surveyed from 1998 to 2004. The results of survey approximately 80% of BOD and T-N data for the final effluent water exhibit below 15 mg/L [2]. The data ranges for the effluent water qualities and their average values are shown in Table 1. The results were represented for nitrogen removal type *Johkasou* compared with conventional type without recycling [2]. It was clear that the values of BOD and T-N for the nitrogen removal type *Johkasou* were lower than those of conventional *Johkasou*. The significant decrease in T-N suggested that the denitrification of  $\text{NO}_3\text{-N}$  could take place in the anaerobic filter tanks by recycling liquor containing  $\text{NO}_3\text{-N}$  [2]. Whereas the T-P concentration for nitrogen removal type *Johkasou* was not remarkably different from the conventional *Johkaosu* (Table 1), because the nitrogen removal type *Johkasou* does not have any function to remove phosphorus. In watershed of lakes it is desirable to use a *Johkasou* with phosphorus removal function in addition to nitrogen removal function.

## 3. PHOSPHORUS REMOVAL PELLET

Phosphorus removal pellets for the reduction of phosphorus were tested in existing *Johkasou*. The pellet was developed by Sugawara et al. [3] and was produced by

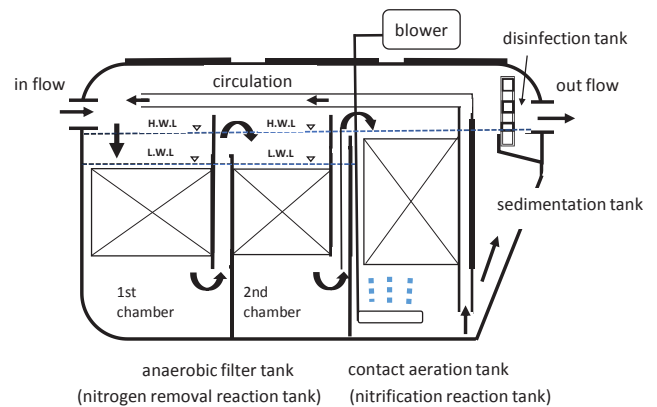


Fig. 4 Typical scheme of small-scale nitrogen removal type *Johkasou*; individual household type.

Table 1 Effluent water qualities in the nitrogen removal type *Johkasou* and conventional *Johkasou*

	mg/L			
	Nitrogen removal type <i>Johkasou</i> n = 75		Conventional <i>Johkasou</i> without treated water recycle n = 68	
	min-max	average	min-max	average
BOD	0.9 - 55	10	2.3 - 127	19
COD <sub>Mn</sub>	6.0 - 38	14	7.1 - 47	17
SS	1 - 59	8.4	0.5 - 63	13
T-N	4.0 - 33	12	7.1 - 74	25
T-P	0.7 - 8.5	2.9	0.31 - 7.6	3.1

Table 2 Types of *Johkaosu* investigated for phosphorus removal

Type of <i>Johkasou</i>	Equipment No.	Number of users for design	Actual number of users
<i>Tandoku-shori Johkasou</i>	T-1	5	3
	T-2	7	5
	T-3	10	3
Conventional <i>Johkasou</i>	C-1	7	3
	C-2	5	3
Nitrogen removal type <i>Johkasou</i>	N-1	5	4
	N-2	10	7
	N-3	7	3
	N-4	7	4

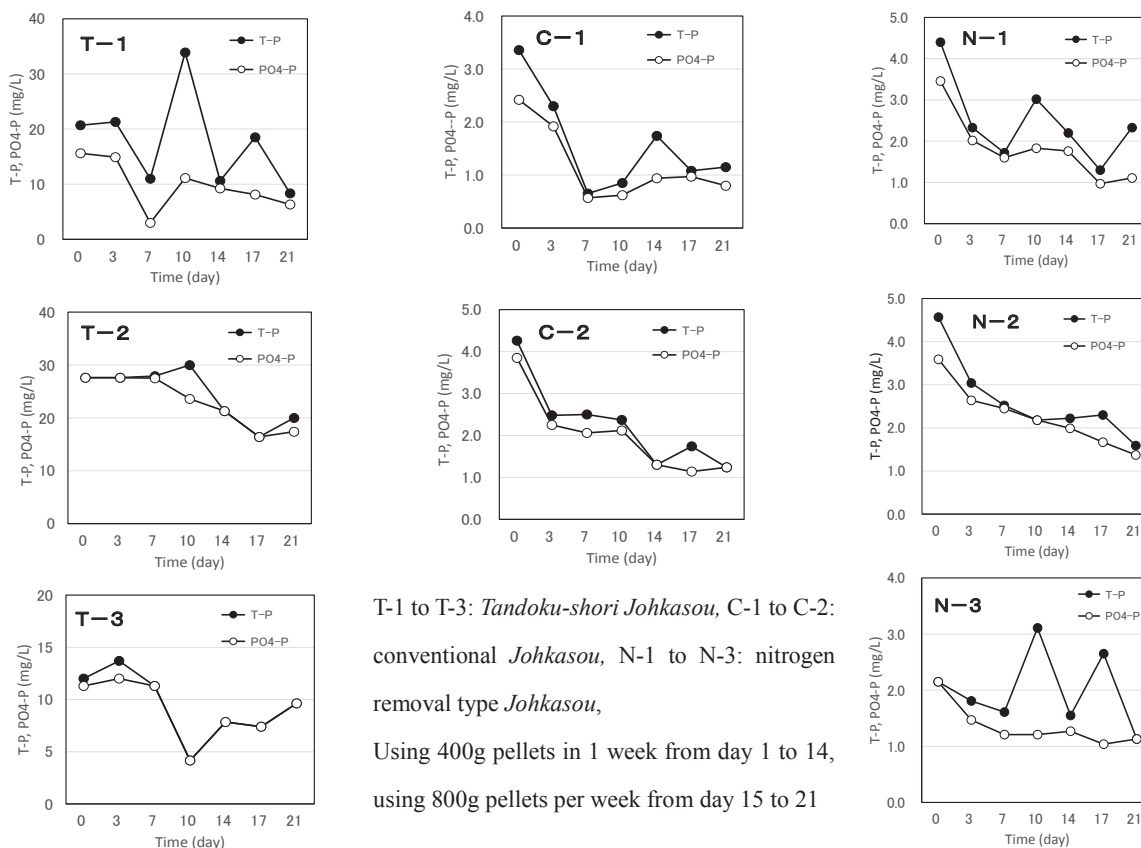


Fig. 5 Changes of T-P and PO<sub>4</sub>-P in effluent water from various *Johkasous*

Nikka Maintenance Co., Ltd, Japan. Main component of the pellet is potassium aluminum sulfate (AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O) and the pellet was formed with adding a small amount of auxiliary materials. Potassium aluminum sulfate has been used as a coagulant, the pellet became safer to human body and easier to handling by molding into tablets.

Various *Johkasous* shown in Table 2 were investigated in cooperation with *Johkasou* users in watershed of Lake *Inba-numa* (Sakura City) in 2010.

Fig. 5 shows the phosphorus concentration in the effluent water from *Johkasou* when the pellet was added into the raw water tank of various *Johkasous* (sedimentation separation tank or anaerobic filter tank, Fig. 3). There was no input of pellets on day 0 and 400 g of pellets were put in one week from day 1 to 14. Then pellets of 800 g were put in one week from day 15 to day 21. As shown in Fig. 5, when the pellet was put in the raw water tank, the phosphor concentration of effluent water in various *Johkasous* was reduced, and the effect of pellet on the reduction of the phosphorus was clarified.

**4. NUTRIENT REDUCTION BY JOHKASOU**

*Johkasou* has been used mainly for the purpose of reducing organic matter of domestic wastewater. However, in the area without sewerages in the watershed of lakes, reduction of nutrient in effluent from *Johkasou* is required.

T-1 to T-3: *Tandoku-shori Johkasou*, C-1 to C-2: conventional *Johkasou*, N-1 to N-3: nitrogen removal type *Johkasou*,  
Using 400g pellets in 1 week from day 1 to 14, using 800g pellets per week from day 15 to 21

Nitrogen can be reduced by the *Johkasou* circulating treated water, and phosphorus can be reduced by using phosphorus removal pellets. The reduction of nutrient in domestic wastewater is expected in the future by various methods.

**5. ACKNOWLEDGEMENT**

We would like to thank Dr. Inamori, Dr. Sugawara and Mr.Kondo for helpful advice for the study on phosphorus removal pellets. We also thank Chiba Prefecture Water Quality Conservation Division and Sakura City Living Environment Section for their cooperation on this research. In addition, we would like to express our gratitude for the fact that this research was carried out in the project of the Committee for Lake *Inba-numa* Watershed Management.

**REFERENCES**

[1] J. Nakajima, Y. Fujimura, Y. Inamori: Performance evaluation of on-site treatment facilities for wastewater from households, hotels and restaurants, *Water Sci. Technol.*, Vol. 39, pp. 85-92, 1999  
 [2] Y. Fujimura, K. Kiuchi, Y. Amano, M. Machida: Performance evaluation of nitrogen removal type on-site treatment system for domestic wastewater, *Jpn. J. Water Treat. Bol.*, Vol. 53, pp. 111-118, 2017  
 [3] M. Sugawara, M. Kondo, H. Yamazaki, K.Q. Xu, R. Inamori, Y. Inamori: Evaluation of nutrient removal performance in a bench-scale *Johkasou* system using phosphorus removal pellet, *J. Bioind. Sci.*, Vol. 1, pp. 25-31, 2012

# 環境技術実証事業の概要と有機性排水処理技術の性能評価

岸田 直裕<sup>1</sup>, 大塚俊彦<sup>1</sup>, 浅川 進<sup>1</sup>, 野口裕司<sup>1</sup>

<sup>1</sup>一般社団法人埼玉県環境検査研究協会

キーワード: 浄水・排水処理技術, 技術実証, 性能評価

## 抄録

環境技術実証事業では、環境技術の普及を支援する目的で、第三者機関が技術の環境保全効果を実証している。実証対象技術分野の一つである有機性排水処理技術分野では、装置における流入水と流出水の汚濁負荷量を比較することで、装置の性能(除去効率)を評価している。しかしながら、小規模の飲食店や食品工場等からの排水は、流量や汚濁物質濃度の変動が激しいため、一般的な採水及び分析に基づく手法では、汚濁負荷量を正確に把握することが難しい。本稿では、この課題を解決するために採用した、コンポジット採水手法や原単位を用いた性能評価手法について紹介した。

## 1. 環境技術実証事業の概要

環境保全に有用であると考えられる環境技術の中には、その性能が客観的に評価されていないために、ユーザーからの信頼が得られず、普及が進んでいないものがある。環境省の事業の一つである「環境技術実証事業(ETV 事業)」では、そのような技術の普及を支援する目的で、技術開発者でもユーザーでもない「実証機関」と称する第三者機関が、環境保全効果等を実証している。実証結果は、環境省のウェブサイトに掲載され、ユーザー等が自由に閲覧することができる。また、実証済みの技術には、図1に示すとおり、技術毎に個別のロゴマークが交付され、技術紹介・広告等のために使用することができる<sup>[1]</sup>。



図1 交付される個別ロゴマークの1例  
(有機性排水処理技術分野の場合)

環境技術実証事業では、現在(2018 年度)、次の 8 つの分野で実証が行われている。このうち、有機性排水処理技術分野では、当協会が実証機関として選定され、技術の処理性能等を試験している(実証試験)。本技術分野が環境技術実証事業で取り上げられた理由は、下水道普及率の向上に伴い、下水道未普及地域での排水規制対象外の小規模施設からの排水が、水環境保全上の大きな課題となっていることから、適切な排水処理技術を普及させ、環境保全に資すること等であったと報告されている<sup>[2]</sup>。

表 1 に、近年実証された技術の概要を示す。ノルマルヘキササン抽出物質のみを処理対象とした、排水からの油分除去・回収技術は、レストランや小規模の食品工場等のユーザーからの関心が高く、近年はこれらの技術の性能が実証されることが多くなっている。

### 【実証対象技術分野(2018 年度)】

- ① 中小水力発電技術分野
- ② 自然地域トイレし尿処理技術分野
- ③ 有機性排水処理技術分野
- ④ 閉鎖性海域における水環境改善技術分野
- ⑤ 湖沼等水質浄化技術分野
- ⑥ ヒートアイランド対策技術分野(建築物外皮による空調負荷低減等技術)
- ⑦ ヒートアイランド対策技術分野(地中熱・下水等を利用したヒートポンプ空調システム)
- ⑧ テーマ自由枠(特定の対象技術を定めない、上記技術分野以外の環境技術が対象)



表1 環境技術実証事業「有機性排水処理技術分野」で近年実証した技術の概要

実証年度	実証技術名	申請者	浄化原理の概要
2017	油脂分離回収装置 「環吉君 Jr.」	株式会社 ティービーエム	既存のグリース阻集器に後付で設置し、水と油の比重差を利用して阻集器内の浮上油分を回収する。
2016	厨房及び食品工場排水 油水分離回収・SS回収装置 グリス ECO SS+2	株式会社 大都技研	厨房排水等の油分を油水分離器により回収するとともに、スクリー式の加圧ろ過装置で浮遊物質を除去する。
2015	BS-400 バイオ固形剤による 阻集器内油分除去方法	セキュリオン ・24 株式会社	配合菌が分泌する酵素の油脂分解能を利用して油水分離槽の機能を補完し、油分含有排水を処理する。
2014	遠心分離方式搾油機 「レノバティ」	有限会社 ウイングダム	揚げ物調理で発生する揚げカスから油分を遠心分離により回収し、洗浄排水への油分混入を低減する。
	酵素工場システム	株式会社 メイカム	担体流動方式による生物処理に消化酵素を加え、油分が多い排水を処理する。

## 2. 有機性排水処理技術の評価における採水手法の課題

有機性排水処理技術分野では、実証対象となる処理装置における流入水と流出水の汚濁負荷量を測定することで、装置の性能(除去効率)を評価している。このため、流入汚濁負荷量を正確に把握することは重要である。しかしながら、小規模事業場の排水は、流量や汚濁物質濃度の変動が激しいため、一般的な採水方法では、代表的な水質の排水を採取することが困難であり、汚濁負荷量を把握することが難しい。

図2には、A事業場において排水を高頻度で採水した際の濃度変化(油分:n-Hex)を示しているが、このような排水濃度変動の激しい事業場では、採水のタイミングによって水質濃度が大きく変化するため、採水間隔を適切に設定しないと、汚濁負荷量が過大または過小評価されるおそれがある。採水間隔を短くすれば短くするほど、より正確に汚濁負荷量を把握することが可能となるが、採水や分析に係る作業量が増加し、試験費用が増大するという問題が発生する。また、敷地面積の限られる飲食店等では、排水処理装置が厨房フロア(床)に埋設されているケースもあり、高頻度の採水作業は、営業の妨げになることもある。

## 3. コンポジット採水手法

上記の採水手法の課題を解決するため、筆者らは、コンポジット採水手法を検討した<sup>[3]</sup>。本手法では、図3に示すような小型の採水ポンプを用いて、排水を少量ずつ自動で採取して混合することで、対象期間中の平均的な水質の排水を採取することが可能である。混合されたコンポジット試料を分析するため、分析試料数も少なくすることができる。また、自動で採水が行われるため、採水作業に伴う営業の妨げも防止することが可能である。

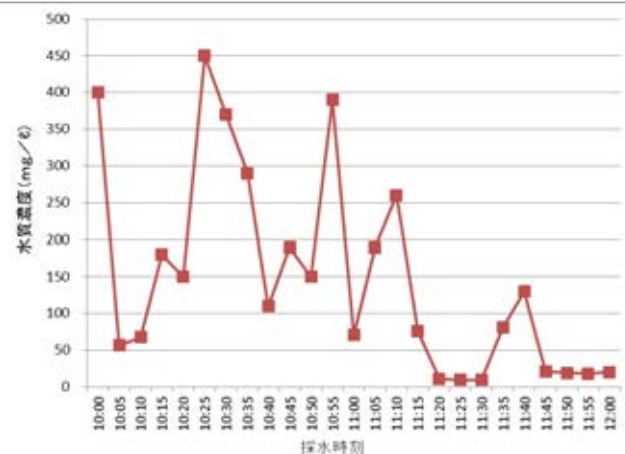


図2 小規模事業場排水における濃度変動の1例  
(文献<sup>[3]</sup>を一部改編)



図3 コンポジット採水機器の1例

一方、水質のみでなく流量変動も激しい事業場の場合は、本手法を用いても評価が困難となる。正確な汚濁負荷量を把握するためには、流量に比例させて採水速度を変化させる必要があるが、小規模事業場において、流量変動をリアルタイムで把握し、それに合わせて採水速度を自動的に制御することは困難である。実際に過去の試験において、短期間に高濃度の排水が大量に発生した際に、本手法で採取した排水は僅かな水質濃度の上昇に留まり、汚濁負荷量が過小評価されたことがある<sup>[4]</sup>。この際は、この高濃度の排水の汚濁負荷量を個別に調査することで、全体の汚濁負荷量の補正を行った。

油分が除去対象の場合は、水中に均一に分散していないため、採水チューブの吸引口の位置によって採取される排水の濃度が大きく変化するおそれもある。さらに、懸濁物質が多い等、排水性状によっては、採水チューブの閉塞が生じるため、本手法を採用することが困難となる。

#### 4. 原単位を用いた有機性排水処理技術の性能評価

採水および水質分析に基づく従来の評価手法に代わる手法として、筆者らは原単位を用いた評価手法を検討した<sup>[5]</sup>。本手法は、小規模事業場の主要な汚濁排出工程における汚濁負荷量を把握する際に利用することができる。たとえば、ラーメン店においては、下式に示すとおり、ラーメン1杯あたりの平均的な残汁の水量および濃度を測定することで、1食あたりの汚濁負荷量(原単位)を把握し、さらに店舗から提供された食数を掛け合わせることで、主要な汚濁源である残汁由来の汚濁負荷量を算出することが可能である。

$$\{\text{汚濁原単位 (g/食)}\} = \{\text{残汁量 (L/食)}\} \times \{\text{残汁濃度 (g/L)}\}$$

$$\{\text{汚濁負荷量 (g/日)}\} = \{\text{汚濁原単位 (g/食)}\} \times \{\text{食数 (食/日)}\}$$

表2に、事業場 B(ラーメン店)における、原単位を用いた残汁排水の汚濁負荷量の算出例を示す。上記の方法でメニュー毎の汚濁原単位を調査した結果、4.6～29.9g/食であった。それぞれの原単位の値に、店舗から提供された食数の値を掛け合わせることで、汚濁負荷量を算出した。その合計は約 4,470g であった。別に求めた流出汚濁負荷量(約 110g)から、処理装置の除去効率を約 98%と算出した。一方、通常の定時採水及び分析に基づいて流入汚濁負荷量を評価した場合は 934g であり、原単位調査と比べ、低い値であった。一時

的に発生する高濃度の排水を、定時採水では採取することができず、結果として汚濁負荷量が過小評価されたと考えられた。

原単位を活用した評価手法では、排水の濃度・流量変動の影響を受けずに流入汚濁負荷量を把握することが可能であり、小規模事業場からの排水に対しては、有用な手法であると考えられる。一方、排水工程やメニューの種類が多い場合には、調査試料が多くなり、調査が煩雑化し、費用も増大するおそれがある。また、食数データの入手のために、事業場の協力が不可欠である。

#### 5. 結論

有機性排水処理技術の性能をより正確に評価するために、コンポジット採水手法や原単位を用いた評価手法を検討し、一部の実証試験において採用した。一方、これらの手法にも課題が存在することから、調査対象事業場の排水の流出特性に合わせて、適切な手法を選択するとともに、複数の採水・評価手法を組み合わせる等の工夫が必要である。

#### 引用文献

- [1] 環境省 HP (<http://www.env.go.jp/policy/etv/>)
- [2] 藤田正憲: 有機性排水処理技術分野における環境技術実証事業の意義と動向, 用水と廃水, Vol. 55, pp. 737-740, 2013.
- [3] 野口裕司, 浅川 進, 大塚俊彦, 鈴木 章: 小規模事業場向け有機性排水処理技術の評価, 用水と廃水, Vol. 56, pp. 825-833, 2014.
- [4] 平成 28 年度環境技術実証事業(有機性排水処理技術分野) 実証試験結果報告書(実証番号: 020-1601), 2017.
- [5] 野口裕司, 浅川 進, 鈴木 章, 大塚俊彦: 工程別原単位を活用した有機性排水処理技術の評価について, 第 17 回日本水環境学会シンポジウム講演要旨集, pp. 119-120, 2014.

表2 原単位を用いた汚濁負荷量の評価事例

メニュー	原単位(g/食)	食数(食/日)	汚濁負荷量(g/日)
A	29.9	122	3,642
B	13.5	51	690
C	6.4	19	121
D	6.4	2	13
合計			4,466

## 鉛直流式人工湿地による直鎖アルキルベンゼンスルホン酸の除去

井上 大介<sup>1</sup>, 藤井 大輝<sup>1</sup>, 黒田 真史<sup>1</sup>, 池 道彦<sup>1</sup><sup>1</sup>大阪大学大学院工学研究科

キーワード:生活排水対策, 浄水・排水処理技術, 人工湿地, 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸

## 抄録

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)は、陰イオン界面活性剤の一種であり、家庭用洗剤として汎用されている。生活排水に含まれる主な汚濁物質の一つであり、水生生物に対する毒性を有することから、日本では、水生生物の保全に関わる水質環境基準項目の一つになっている。本研究では、環境適合性と経済性に優れた排水処理技術として多様な有機・無機化合物の除去に適用されている人工湿地による LAS の除去について検討を行った。ヨシ植栽／非植栽のラボスケール鉛直流式人工湿地システムを用いてモデル下水二次処理水及びモデル河川水中の LAS の除去を試みた結果、植栽の有無によらず LAS の除去が可能であった。また、詳細な検討の結果、LAS の除去は主に吸着により生じており、非植栽系では吸着飽和によって除去率が時間とともに低下したが、植栽系では長期にわたり高い除去率が維持され、植物の存在による除去能の向上が示唆された。

## 1. はじめに

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)は、陰イオン界面活性剤の一種であり、家庭用洗剤として利用されているほか、各種工業においても幅広く利用されている。特に家庭用洗剤としての使用により、LAS は生活排水中の主な汚濁物質の一つになっており<sup>[1]</sup>、世界中で下排水処理に汎用されている活性汚泥法等による処理後にも一部が残存し、水環境中に排出されている<sup>[2]</sup>。LAS は比較的分解されやすい物質ではあるものの、魚類や藻類などの水生生物に対して毒性を示す可能性があることから、日本では 2013 年に水生生物の保全に関わる水質環境基準項目に追加され、適切な汚濁防止対策が求められている。

人工湿地は、湿地の植物、土壌(基材)、微生物など自然生態系の自浄作用を活用して排水処理方法である。処理に広い面積を要し、処理性能が天候に左右されるという問題点を有するものの、環境適合性や経済性に優れ、また、運転や維持管理が容易であることから、発展途上国にも適用可能な排水処理技術として注目されている。人工湿地では、植物によって吸収される栄養塩類(窒素, リン)や金属類に加え、基材への吸着や微生物による分解により有機化合物の除去も可能である。既往研究では、医薬品類<sup>[3]</sup>や多環芳香族化合物<sup>[4]</sup>などの有害化学物質の除去について検討され、多様な有機化合物を除去し得ることが示されている。我々のグループにおいても、鉛直流式人工湿地システムを用いて、廃棄物最終処分場の浸出水中に含まれる重金属類<sup>[5]</sup>及びフェノール性の難分解性有機化合物<sup>[6]</sup>の除去が可能である

ことを示してきた。

そこで本研究では、生活排水由来の汚濁物質の除去、ならびに水域保全に対する鉛直流式人工湿地システムの有効性を検討するため、家庭排水由来の主要汚濁物質である LAS の除去について一連の検討を行った。

## 2. 方法

## 2.1. 鉛直流式人工湿地システム

大学構内にある温室にラボスケールの人工湿地リアクターを設置し、実験を行った(図 1)。温室内では、ガラス面を透過する太陽光に加え、地表面における照度が約 2000 lux の照明を午前 6 時から午後 6 時まで点灯した。高さ 63 cm, 直径 18 cm の透明な塩化ビニル製容器に粒径約 15 mm の砂利を基材として約 50 cm 敷き詰めたものを人工湿地として 4 基作製した。その内、2 基にはヨシを植え付けて植栽系とし、残り 2 基はヨシの植え付けを行わず、非植栽系とした。

## 2.2. 人工湿地による LAS 除去実験

下水二次処理水及び環境水中に含まれる LAS の除去を想定して、それぞれ合成下水を活性汚泥で 1 日処理し、ろ過して 2 倍希釈した水(モデル下水二次処理水)及び合成河川水(モデル河川水)を用意し、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(炭素数 12)を LAS として添加して、実験に用いる流入水とした。人工湿地の上部から各流入水を 5 L 流入し、1 日間ポンプで人工湿地内を循環させた後、人工湿地内の水(処理水)をすべて排出し、新たな流入水を上部から流入することを 5 回繰り返す。流入水及び処理水中の LAS 濃度を測定した。

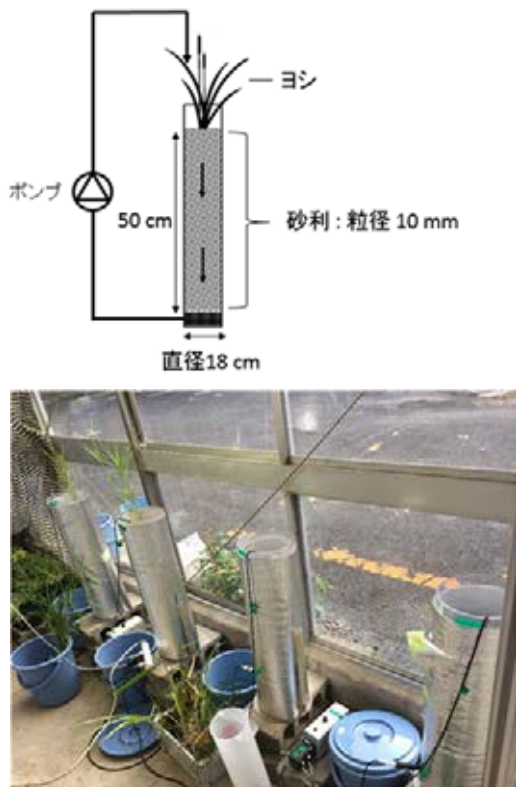


図1 人工湿地システム(上)及び温室内に設置した人工湿地の外観(下)

### 2.3. LAS 除去メカニズムの検討

人工湿地システムで確認された LAS 除去のメカニズムを詳細に理解するため、小型の実験系を用いた検討を行った。まず、オートクレーブ滅菌した砂利を 500 mL 容トルビーカー6 つに敷き詰め、その内 3 つにヨシを植え付けて植栽系とし、残りの 3 つを非植栽系とした。また、滅菌した 1 L 容褐色瓶を 3 つ用意し、500 mL になるように滅菌した砂利を入れ、滅菌系とした。LAS を添加した合成河川水を流入水とし、流入水 250 mL をこれらの小型実験系に加え、2 日間温室で静置させた後に排出し(処理水)、新たに流入水を加えることを 7 回繰り返す、流入水と処理水の LAS 濃度を測定した。

### 2.4. 分析方法

流入水及び処理水中の LAS は、InterSep SlimJ C18-ENV カートリッジを用いて抽出した後、高速液体クロマトグラフィーにより定量分析した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1. 鉛直流式人工湿地によるモデル下水二次処理水及びモデル河川水中の LAS の除去

モデル下水二次処理水及びモデル河川水を用いた鉛直流式人工湿地システムによる LAS 除去実験におい

て、水温はそれぞれ約 25°C 及び約 29°C であった。各実験における LAS 除去の結果を図 2 に示す。流入水においては、モデル河川水を用いた実験の一部で測定ミスによるデータの欠損があったが、LAS 濃度は実験期間を通じて 7 mg/L 弱であった。処理水中の LAS 濃度は、植栽系、非植栽系ともに、モデル下水二次処理水を用いた実験では 1 mg/L 以下、モデル河川水を用いた実験では 2 日目を除いて 1.5 mg/L 以下となり、ヨシの有無によらず、LAS が除去可能であることが示された。既往研究では、水平流式の人工湿地システムを用いた LAS の除去がわずかに報告されているが<sup>4,7)</sup>、本研究により、鉛直流式人工湿地システムでも LAS を除去することが可能であることが示された。また、モデル下水二次処理水を用いた実験では 2 日目以降、モデル河川水を用いた実験では 3 日目以降に除去率が向上したことから、サイクルを重ねることで LAS 除去に寄与するメカニズムがより効果的に作用したものと考えられた。

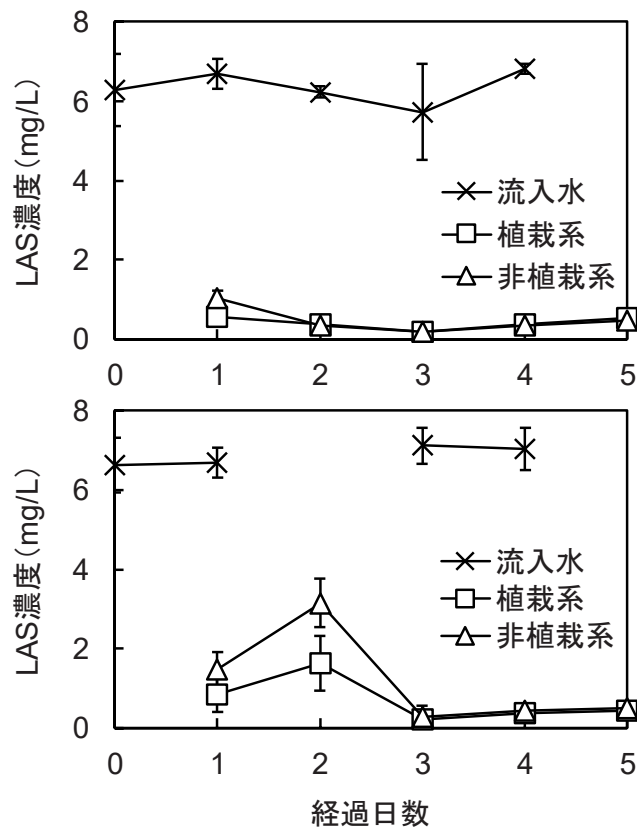


図2 人工湿地システムによるモデル下水二次処理水(上)及びモデル河川水(下)中の LAS の除去 (n=2)

### 3.2. LAS の除去メカニズム

小型の実験系(植栽系、非植栽系、滅菌系)を用いた LAS 除去実験の結果を図 3 に示す。流入水中に約 10

mg/L 含まれる LAS は、いずれの実験系においても除去された。しかし、その除去率は植栽系 > 非植栽系 > 滅菌系であった。さらに、植栽系においては実験期間を通じて同等の除去率が維持されたが、非植栽系及び滅菌系では時間の経過とともに除去率が低下し、特に滅菌系では 12 日目には殆ど除去されなくなった。これらの結果から、LAS の除去は主に砂利(基材)への吸着によって生じていることが示唆され、非植栽系及び滅菌系においては閉塞の進行によって除去率が低下し、滅菌系では実験終盤に吸着飽和に達したものと考えられた。一方、植栽系においては、砂利への吸着だけでなく、ヨシによる吸収や根圏微生物による分解の活性化が同時に生じることにより、非植栽系及び滅菌系に比べて長い期間優れた LAS 除去能が維持されたものと示唆された。

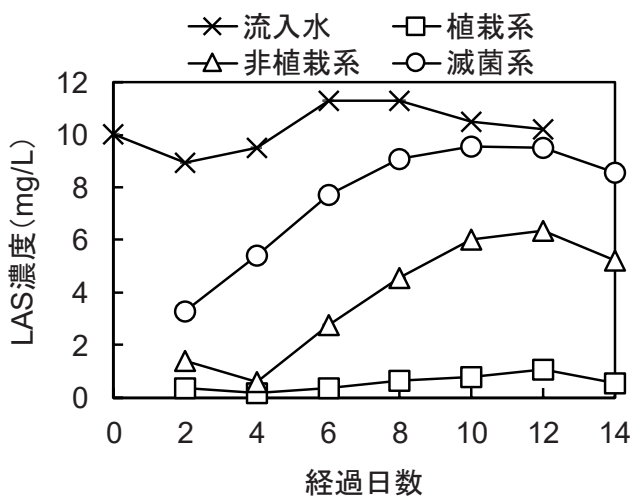


図3 小型実験系を用いた LAS 除去実験の結果 (n=3)

#### 4. 結論

本研究の結果より、LAS が鉛直流式人工湿地システムにより除去可能であることが明らかとなった。また、LAS は主に吸着によって除去され、非植栽系では時間経過とともに除去能が低下するが、ヨシを植栽した場合には吸着以外の除去メカニズムが働き、優れた除去能が長期間維持されることが示唆された。

#### 謝辞

本研究の一部は、(独)環境再生保全機構の環境研究総合推進費(S-17-4(3))により実施された。ここに記して謝意を表す。

#### 引用文献

[1] J. Šíma, M. Havelka, V. Holcová: Removal of anionic surfactants from wastewater using a constructed wetland, *Chemistry and Biodiversity*, Vol. 6 Issue 9, pp. 1350-1363,

2009.

- [2] A. K. Mungray, P. Kumar: Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: a review, *International Biodeterioration and Biodegradation*, Vol. 63 Issue 8, pp. 981-987, 2009.
- [3] Y. Li, G. Zhu, W. J. Ng, S. K. Tan: A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism, *Science of the Total Environment*, Vol. 468-469, pp. 908-932, 2014.
- [4] M. S. Fountoulakis, S. Terzakis, A. Chatzinotas, H. Brix, N. Kalogerakis, T. Manios: Pilot-scale comparison of constructed wetlands operated under high hydraulic loading rates and attached biofilm reactors for domestic wastewater treatment, *Science of the Total Environment*, Vol. 407 Issue 8, pp. 2996-3003, 2009.
- [5] D. A, M. Oka, Y. Fujii, S. Soda, T. Ishigaki, T. Machimura, M. Ike: Removal of heavy metals from synthetic landfill leachate in lab-scale vertical flow constructed wetlands, *Science of the Total Environment*, Vol. 584-585, pp. 742-750, 2017.
- [6] D. A, D. Fujii, S. Soda, T. Machimura, M. Ike: Removal of phenol, bisphenol A, and 4-*tert*-butylphenol from synthetic landfill leachate by vertical flow constructed wetlands, *Science of the Total Environment*, Vol. 578, pp. 566-576, 2017.
- [7] Y. Huang, A. Latorre, D. Barceló, J. García, R. Mujeriego, J. M. Bayona: Factors affecting linear alkylbenzene sulfonates removal in subsurface flow constructed wetlands, *Environmental Science and Technology*, Vol. 38 No. 9, pp. 2657-2663, 2004.

# グレイウォーターフットプリントによる油水分離装置導入効果の解明

大塚 俊彦<sup>1</sup>, 野口 裕司<sup>1</sup>, 岸田 直裕<sup>1</sup>

<sup>1</sup>一般社団法人埼玉県環境検査研究協会

キーワード:グレイウォーターフットプリント, 油水分離装置, 環境影響評価, 環境容量に基づく管理

## 抄録

排水中の油分は、下水道管の閉塞や生物処理槽へ悪影響を及ぼすだけでなく、十分に処理されないまま公共用水域に排出されると、有機物汚濁を引き起こし、水生生物への悪影響や悪臭の原因となる。そのため、排水中の油分を処理対象とする環境技術は数多く開発されている。そのため、環境技術を導入するユーザーは、性能・効果を見分ける必要があり、環境技術を客観的に評価する手法が求められている。そこで、飲食店で油水分離装置が導入された場合における環境影響評価手法の確立を目的として、店舗外に排出される排水による環境への影響を評価するために直接的な  $WF_{grey}$  による解析を行った。グレイウォーターフットプリント解析により、油水分離装置導入によってn-Hex 抽出物質による環境影響は 88.8%削減されるとともに、除去率 54.5%以上の油水分離装置を導入することで、販売食数の増加に伴い、排水量が増加しても水環境の負荷低減が可能なことが明らかとなった。

## 1. はじめに

日排水量が少なく、油を多量に使用する飲食店や食品加工場などの小規模事業所からは、油分濃度の高い排水が排出される。排水中の油分は、下水道管の閉塞や生物処理槽へ悪影響を及ぼすだけでなく、十分に処理されないまま公共用水域に排出されると、有機物汚濁を引き起こし、水生生物への悪影響や悪臭の原因となる。そのため、油分の流出を防ぐために油脂分離槽であるグリストラップ(以下「GT」)などの油分除害設備を、厨房にできるだけ近い排水管の途中に設ける必要がある。しかし、一般的に設置されているGTは、GTの滞留時間が1分以内の場合もあり、GTの油分除去効果は十分でないことが報告されている<sup>[1]</sup>。また、GTの油分除去効果を上げるために、微生物資材を利用したバイオ技術など、様々な環境技術が開発されている。しかし、微生物資材には、品質管理の法的な制度や基準がなく、その効果は十分に確認されていないものも多い。そのため、GTからの油分流出により、東京湾へオイルボールとして漂着するといった環境問題が報告されている。

排水を含む水環境への影響評価は LCA などの手法では困難とされているため、水利用に関する潜在的な環境影響を評価する手法としてウォーターフットプリントの活用が期待されている。Water Footprint Network が提唱するウォーターフットプリント<sup>[2]</sup>は、表流水や地下水のうち

消費された量を Blue water footprint, 雨水のうち作物に取り込まれた量及び、土壌中に水分として蓄えられた量を Green water footprint, システム境界外に排出される環境負荷物質を環境基準まで希釈するのに必要な水量として算出することができる Grey water footprint(以下「 $WF_{grey}$ 」)を用いて、ある製品を生産する際の水環境への影響を、直接的ならびに間接的に消費される水量として示すことができる評価手法である。しかしながら、国内において、排水処理にウォーターフットプリントを用いた評価事例は少ない。

そこで、筆者らは、飲食店で油水分離装置が導入された場合における環境影響評価手法の確立を目的として、店舗外に排出される排水による環境への影響を評価するために直接的な  $WF_{grey}$  による解析を行った<sup>[3]</sup>。本稿では、その一部を示す。

## 2. 方法

### 2.1 調査対象施設

本研究では、宮城県仙台市にあるラーメン店(以下「S店」)を調査対象とした。S店では、自社工場で一括生産されたラーメンスープや麺などを調理し提供している。S店では、ラーメン残汁中の油分により店舗敷地内の下水道管の閉塞が年に数回起きていたため、2009年10月に食器洗浄プロセスに油水分離装置を導入した。

## 2. 2 $WF_{grey}$ による水環境への影響評価

$WF_{grey}$  は、排出される環境負荷物質の負荷量を環境負荷物質の環境基準値から排出先(受水域)を自然値とした水質濃度を引いた値で除して算出される<sup>[4]</sup>。排出される環境負荷物質の負荷量を  $L$  [mg], 環境基準値を  $S$  [mg/L], 受水域の水質濃度  $N$  [mg/L]を用いて

$$WF_{grey} = \frac{L}{S - N} \quad (1)$$

とした。

環境負荷物質は、排水中の油分濃度を示す n-Hex 抽出物質 [mg/L], 有機物による汚濁の指標となる BOD [mg/L]の2種を用いた。環境基準値は下水排除基準<sup>[5]</sup>を、受水域は排出先である流域下水道の直近下流の接続点の水質データ<sup>[6]</sup>を用いた。それぞれの水質濃度を表1に示す。

表1 下水排除基準と仙台1号の水質濃度

項目	下水排除基準	受水域の水質濃度
BOD [mg/L]	600	190
n-Hex 抽出物質 [mg/L]	30	15

システム境界外に排出される環境負荷物質の負荷量  $L$  [mg]は、厨房排水水質を  $C$  [mg/L], GTからの排水量を  $V$  [L], 油水分離装置による除去率を  $R$  [%], GTによる除去率  $G$  [%]を用いて

$$L = C \times V \times \left(1 - \frac{R}{100}\right) \times \left(1 - \frac{G}{100}\right) \quad (2)$$

とした。

なお、油水分離装置導入前後の水質ならびに、油水分離装置による油分除去率ならびに BOD 除去率は、平成 21 年度環境省実証事業報告書<sup>[7]</sup>より用いた。GTの油分除去率は SHASE 規格の 90%<sup>[8]</sup>を、BOD 除去率は千葉県環境研究センター年報<sup>[9]</sup>より算出した。油水分離装置導入前後における各項目の水質濃度を表2に示し、油水分離装置とGTの除去率を表3に示す。

表2 油水分離装置導入前後における各項目の水質濃度

項目	水質濃度 [mg/L]	
	油水分離装置導入前	油水分離装置導入後
BOD	3,500	3,909
n-Hex 抽出物質	4,000	330

表3 油水分離装置とGTの除去率

項目	除去率* [%]	
	油水分離装置	GT
BOD	46.1	20.6**
n-Hex 抽出物質	94.9	90

\*油水分離装置の除去率は、実地試験の結果から算出した除去率であり、GTの除去率は、性能評価基準として示されている除去率である。

\*\*GTによる BOD 除去率は、小島らによる飲食店(ラーメン・中華)の排水等に関する調査結果<sup>[9]</sup>の流入水平均濃度 2,455 mg/L, 処理水平均濃度 1,948 mg/L から算出した。

## 3. 結果

### 3.1 $WF_{grey}$ による水環境への影響評価結果

油水分離装置導入前後におけるひと月あたりの  $WF_{grey}$  算出結果を図1に示す。

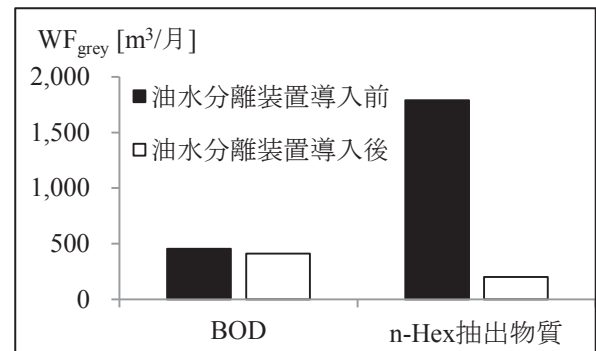


図1 油水分離装置導入前後のひと月あたりの  $WF_{grey}$

油水分離装置導入前の排水では、BOD の  $WF_{grey}$  は 454 m³/月であり、n-Hex 抽出物質の  $WF_{grey}$  は 1790 m³/月であった。そのため、油水分離装置導入前の排水において BOD による水環境への影響よりも、n-Hex 抽出物質による水環境への影響の方が、およそ 4 倍あり、油水分離の必要性が示された。

また、油水分離装置導入前後の  $WF_{grey}$  削減率を比較すると、BOD において 9.25%であり、n-Hex 抽出物質では 88.8%であった。これにより、調査対象施設に導入した油水分離装置は、n-Hex 抽出物質を除去するのに特化した装置であることが示された。

油水分離装置導入後の n-Hex 抽出物質による  $WF_{grey}$  と、下水排除基準である n-Hex 抽出物質濃度 30 mg/L の排水が、油水分離装置導入後の GT からの排水量で、店舗から排出したと仮定した場合の  $WF_{grey}$  を比較した。店舗外に排出される n-Hex 抽出物質による環境負荷量

は、下水排除基準の n-Hex 抽出物質濃度に、油水分離装置導入後のGTからの排水量を乗じて算出した。その結果を図2に示す。

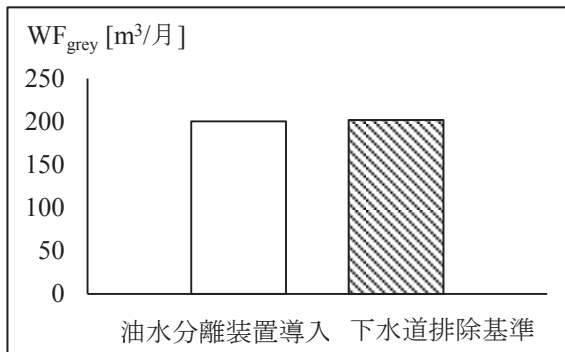


図2 導入後と下水排除基準の n-Hex 抽出物質における WF<sub>grey</sub> の比較

下水排除基準の n-Hex 抽出物質による WF<sub>grey</sub> は 202 m³/月であり、油水分離装置導入後の n-Hex 抽出物質による WF<sub>grey</sub> 200 m³/月と同程度であった。よって、下水排除基準の WF<sub>grey</sub> と油水分離装置導入後の WF<sub>grey</sub> の差から、油水分離装置導入後の n-Hex 抽出物質濃度において、ひと月あたり 680 L の排水量が増加した場合、下水排除基準の WF<sub>grey</sub> に達することが示された。油水分離装置の性能を評価するために、油水分離装置による除去率を変化させ、油水分離装置導入前の WF<sub>grey</sub> と比較した。その結果を図3に示す。本研究の事例において、除去率 54.5%以上の油水分離装置を導入する事で、販売食数の増加に伴い、排水量が増加しても水環境への負荷低減に繋がることが示された。また、平成 21 年度環境技術実証事業で示された油水分離装置の流入水と処理水から算出した油分除去率は、94.9%であるため、導入された油水分離装置は、本調査対象施設に適した装置とみなすことができる。

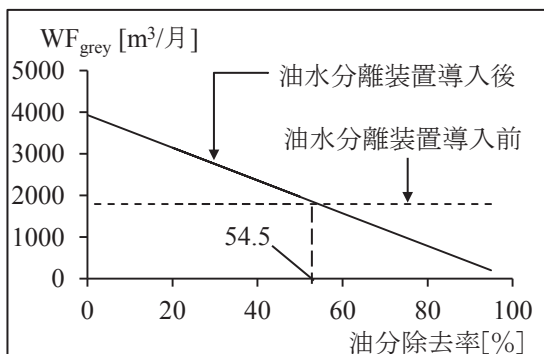


図3 油分除去率が WF<sub>grey</sub> に与える影響と導入前後の比較

#### 4. 結論

本研究で示した WF<sub>grey</sub> を用いた環境影響評価手法は、環境負荷物質の濃度と排水量を考慮するため、調査対象とした飲食店や油水分離装置のみならず、一般的な飲食店において、油水分離装置を導入した場合の環境への影響評価に応用可能である。また、油水分離装置の性能評価結果から、導入予定の環境技術に対して、環境負荷を低減するのに必要な性能を導入以前に推定できると考えられる。よって、飲食店における油水分離装置導入に対する有効な環境影響評価手法を確立することができた。

#### 参考文献

- [1] 登美鈴恵, 池本良子, 中木原江利, 江川史将; 飲食店廃水の特長およびグリストラップの機能と管理に関する調査, 土木学会論文集 G(環境), 67, (7), p.III\_633-641, 2011.
- [2] 伊坪徳宏; ISO14046(ウォーターフットプリント)の動向, 環境管理, 46, (6), p.452-458, 2010.
- [3] 大塚俊彦, 安久絵里子, 野口良造; 飲食店排水への油水分離装置導入による環境影響評価, 環境技術, 45, (12), p.640-649, 2016.
- [4] 環境省; ウォーターフットプリント算出事例集, p.8, 2014.
- [5] 宮城県東部下水道事務所; “下水排除基準”, <http://www.pref.miyagi.jp/soshiki/ktkm-wwt/haijokijun.html> .
- [6] 宮城県中南部下水道事務所; 平成 25 年度阿武隈川下流域下水道維持管理年報より接続点「仙台 1 号」の水質を引用, p.54, 2014.
- [7] 環境省; 環境省平成 21 年度環境技術実証事業小規模事業場向け有機性排水処理技術分野 実証試験結果報告書《詳細版》, p.8, 19-20, 2009.
- [8] 高地進, 小南和也; オイル阻集器“SHASE-S 221”の紹介, GBRC, 38, (1), p.31-38, 2013.
- [9] 小島博義, 藤村葉子; 飲食店(ラーメン・中華)の排水等に関する調査結果, 千葉県環境研究センター年報, (9), p.121-122, 2011.



# Efficient and Sustainable Removal of Phenolic Endocrine-Disrupting Chemicals by Common Reed and Degrading Bacterial Association

Tadashi Toyama<sup>1</sup>, Tomoki Iwashita<sup>2</sup>, Yasuhiro Tanaka<sup>1</sup> and Kazuhiro Mori<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi, <sup>2</sup>Integrated Graduate School of Medicine, Engineering, and Agricultural Science, University of Yamanashi

Keywords: endocrine-disrupting chemicals, common reed, degrading bacteria

## ABSTRACT

The efficacy of rhizobacterium (*Sphingobium fuliginis* TIK1) of common reed (*Phragmites australis*) for the sustainable treatment of phenolic endocrine-disrupting chemicals (EDCs) contaminated wastewater was investigated. Strain TIK1 had been isolated from common reed rhizosphere. Strain TIK1 degraded various 4-alkylphenols (4-*tert*-butylphenol, 4-*tert*-octylphenol and 4-nonylphenol) and bisphenols (bisphenol A, bisphenol F and bisphenol S). Thus, strain TIK1 has a wide degradation spectra for phenolic EDCs. The strain TIK1 utilized common reed root compounds as a sole carbon source and sustainably colonized common reed roots, where the strain degraded phenolic EDCs. In sequencing batch reactor experiments using common reed-strain TIK1 association (strain TIK inoculated common reed) completely and sustainably removed phenolic EDCs (bisphenol A, bisphenol S, 4-*tert*-butylphenol, 4-*tert*-octylphenol and 4-nonylphenol) from polluted wastewater. The results suggest that hydroponic systems using common reed-strain TIK1 association will be useful for sustainable treatment of polluted waters containing various phenolic EDCs.

## 1. INTRODUCTION

4-Alkylphenols including 4-nonylphenol (4-NP), 4-*tert*-octylphenol (4-*tert*-OP) and 4-*tert*-butylphenol (4-*tert*-BP) and bisphenols including bisphenol A (BPA), bisphenol F (BPF) and bisphenol S (BPS) are persistent and toxic compounds classified as endocrine-disrupting chemicals (EDCs) capable of interfering with the hormonal systems of numerous organisms. The widespread and extensive use of these phenolic EDCs has led to their release into aquatic environments. Phenolic EDCs are often found in effluents of sewage and wastewater treatment plants and in surface waters and sediments. It is therefore necessary to establish technologies to decontaminate waters polluted with phenolic EDCs.

Rhizoremediation, the degradation and removal of pollutants by microbial activity in the rhizosphere of plants, is a cost-effective and environmentally friendly remediation technology [1]. Recently, an emergent aquatic plant, common reed (*Phragmites australis*) have been shown to accelerate the biodegradation of BPA and 4-NP in the rhizosphere [2, 3]. In the rhizosphere, oxygen and organic compounds released from plant roots are known to support bacterial growth and accelerate biodegradation [1]. However, rhizoremediation processes are often limited by the presence of persistent and toxic pollutants. The introduction of specific pollutant-degrading bacteria to the rhizosphere, that is bioaugmentation into rhizosphere, will enhance the efficacy of rhizoremediation.

The aim of this study was to treat waters polluted with

phenolic EDCs by using common reed in association with its rhizobacteria. Recently, *Sphingobium fuliginis* TIK1 was isolated from the common reed rhizosphere [4]. First, the biodegradation activity of strain TIK1 for alkylphenols and bisphenols were assessed. Second, the survival and biodegradation activities of strain TIK1 on the root surfaces of common reed were examined. Third, common reed-strain TIK1 association (strain TIK inoculated common reed) hydroponic reactor was prepared. The performance of this reactor to remove EDCs removal from wastewater was examined.

## 2. METHODS

*Sphingobium fuliginis* strain TIK1 was used in this study.

To assess the ability of strain TIK1 to degrade various phenolic EDCs, cells of TIK1 were incubated in liquid medium with each phenolic EDC (0.5 mM) as sole carbon source. Concentration of phenolic EDC was monitored during 24-h experimental period.

To assess the ability of strain TIK1 to utilize common reed root compounds for the cell growth, strain TIK1 was inoculated into liquid medium with common reed root compounds as sole carbon source. Cell density was monitored during 36-h experimental period. In addition, cells of TIK1 were inoculated on the root surface of sterilized common reed. Colonized TIK1 cells on the root surface were monitored.

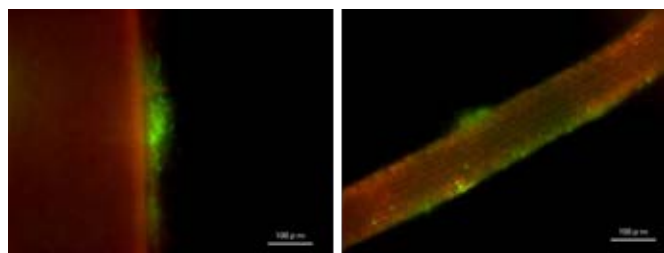
To prepare common reed-strain TIK1 association, strain TIK1 was inoculated on the root surface of common reed.

The common reed-strain TIK1 was cultured in 1000 mL bottle. The culture was defined as common reed-strain TIK1 hydroponic reactor. The common reed-strain TIK1 and non-inoculated common reed reactors treated EDCs (5 mg/L BPA, 5 mg/L BPS, 5 mg/L 4-*tert*-BP, 2.5 mg/L 4-*tert*-OP and 2.5 mg/L 4-NP)-polluted wastewater. The reactors were operated in a fill-and-drain sequencing batch mode (12 h reaction time/cycle). In every 12-h cycle, the reactors were filled with 500 mL of EDCs-polluted wastewater for 12 h. After 12h, the wastewater was drained from the reactor. The fill-and-drain sequencing batch was repeated for 10 cycles. During the sequencing batch experiments, concentrations of the EDCs were monitored.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Strain TIK1 degraded various 4-alkylphenols (4-*tert*-BP, 4-*tert*-OP and 4-NP) and bisphenols (BPA, BPF and BPS). Therefore, strain TIK1 has a wide degradation spectra for phenolic EDCs and is potentially useful for the treatment of various phenolic EDCs-polluted wasters.

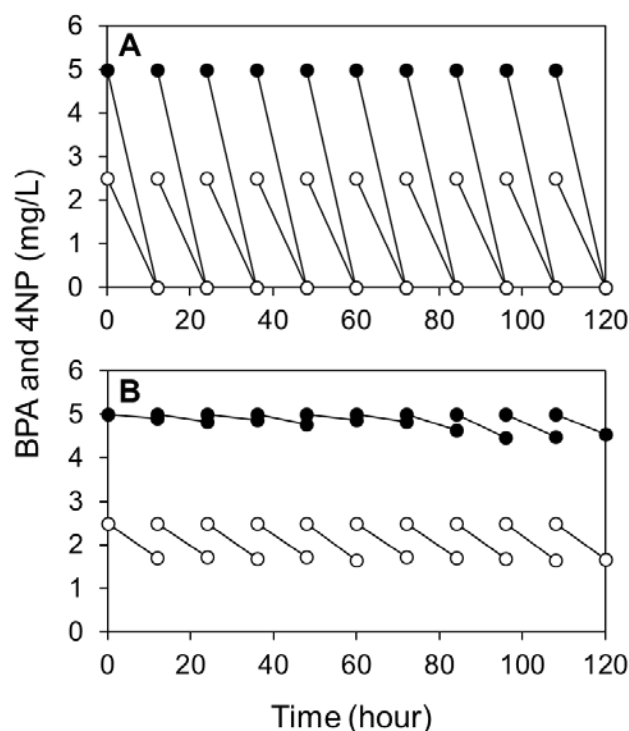
Strain TIK1 grew using the root compound of common reed as carbon source. The yield coefficients of the cell mass was  $0.74 \text{ mg dry-weight (mg carbon of root compound)}^{-1}$ . After inoculation of the strain to root surface of common reed, strain TIK1 colonized the roots at a density of  $9.1 \pm 2.3 \times 10^{10} \text{ CFU (g dry root)}^{-1}$  and maintained high cell density for long-term (Fig. 1). In addition, the colonized strain TIK1 effectively degraded phenolic EDCs on the root surface. The results suggest that common reed root provide growth space for strain TIK1 and support its growth and phenolic EDCs-degradation for long-term.



**Fig. 1** Observation of colonizing TIK1 strain on the root surface of sterilized common reed. The high intensity of green fluorescent indicates strain TIK1.

Sequencing batch reactor experiments were conducted to evaluate the potential for using common reed-TIK1 association to treat EDCs-polluted wastewater. Non-inoculated common reed reactor removed small amounts of EDCs (BPA, BPS, 4-*tert*-BP, 4-*tert*-OP and 4-NP) from

wastewater (Fig. 2). In contrast, common reed-strain TIK1 association reactor completely and sustainably removal of all phenolic EDCs from wastewater throughout all 10 cycles. The results suggest that strain TIK1 can thoroughly colonize on the surface of common reed roots. Common reed-strain TIK1 association hydroponic reactor will be used for long-term simultaneous removal of phenolic EDCs from polluted wastewater.



**Fig. 2.** Changes in concentration of BPA and 4-NP of EDCs-polluted wastewater in the common reed-strain TIK1 association hydroponic reactor (A) and non-inoculated common reed reactor (B).

### 4. CONCLUSION

This study showed that *Sphingobium fuliginis* strain TIK1, which have been isolated from common reed rhizosphere, can degrade various 4-alkylphenols and bisphenols. Strain TIK1 was shown to have a wide degradation spectra for phenolic EDCs. The strain sustainably colonized the roots of common reed, with the support of organic compounds exuded from the roots, and inoculated common reed was able to simultaneously and sustainably remove various phenolic EDCs from polluted water. We conclude that the use of hydroponic system using common reed-strain TIK1 association will be an effective strategy for the sustainable treatment of various phenolic EDCs-polluted waters.

## REFERENCES

- [1] L. J. Shaw, R. C. Burns: Biodegradation of organic pollutants in the rhizosphere, *Adv. Appl. Microbiol.*, Vol. 53, pp. 1-60, 2001.
- [2] T., Toyama, Y. Sato, D. Inoue, K. Sei, Y.-C., Chang, S. Kikuchi, M. Ike: Biodegradation of bisphenol A and bisphenol F in the rhizosphere sediment of *Phragmites australis*, *J. Biosci. Bioeng.*, Vol. 108, pp. 147-150, 2009.
- [3] T. Toyama, N. Momotani, Y. Ogata, Y. Miyamori, D. Inoue, K. Sei, K. Mori, S. Kikuchi, M. Ike: Isolation and characterization of 4-*tert*-butylphenol-utilizing *Sphingobium fuliginis* strains from *Phragmites australis* rhizosphere sediment, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 76, pp. 6733-6740, 2010.
- [4] T. Toyama, M. Murashita, K. Kobayashi, S. Kikuchi, K. Sei, Y. Tanaka, M. Ike, K. Mori: Acceleration of nonylphenol and 4-*tert*-octylphenol degradation in sediment by *Phragmites australis* and associated rhizosphere bacteria, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 45, pp. 6524-6530, 2011.

# Pollution of Water Bodies and Mitigation in Sri Lanka

Eng. I.V.W. Ediriweera

National Water Supply and Drainage Board, Sri Lanka

Keywords: industrial waste, water bodies, water pollution, run off, land use practices

## ABSTRACT

Kelani River is one of the main rivers in Sri Lanka. Although not the largest in the country, this river is considered very important for the water requirements of Colombo, the capital city of Sri Lanka and its suburbs. The water needs include domestic, industrial, institutional, environmental and other needs. The water requirement from the Kelani River is increasing continuously due to rapid urbanization. Deterioration of water quality in the river creates adverse impacts on human health and to the socio economic development of the country. Due to the rapid development, most of these water bodies are being continuously polluted at an alarmingly increasing rate. These pollution sources mainly include point sources such as industrial discharges and uncontrolled sewage discharges and non-point sources of pollution which primarily include the storm water runoff from residential, industrial, commercial and agricultural lands. The analysis of the quality of river water revealed that it requires extensive purification before it is rendered suitable for drinking. Therefore, the people living along the coasts of Kelani River should be made aware about the chemical contaminations within the river basin resulting from anthropological activities, land use practices and industrial discharges. Harnessing the potential of the local community to play a more proactive role in preserving their own environment, as well as to communicate the overall message of preventing pollution in the Kelani River to other communities living in the vicinity, is a critical step forward.

## 1. INTRODUCTION

Majority of the population in Colombo and Gampaha districts receive pipe borne water abstracted from Kelani river by the National Water Supply and Drainage Board (NWSDB). There are several major water intakes located along the Kelani river viz., at Avissawella, Kosgama, Kelani Right bank, Chico, Pugoda and Ambathale. There are the other intakes on the tributaries of Kelani river such as Seethawaka Ganga (Penrithwatta) and Wakkoya. Further, there are two impounding reservoirs located at Labugama and Kalatuwawa in which two water intakes are located.



Fig. 1 Industries along the Kelani River

## 2. METHODOLOGY/APPROACH

The methodology of this research has been designed to accomplish the aim of the present research which is to explore the factors that cause water pollution, with the primary focus on Kelani River.

The main purpose of this study is twofold. First, to understand the impact of industrial water discharge on Kelani River and to study the contaminants in the industrial waste which may pose substantial health risk. Second is to propose a strategy for minimizing the impact of industrial pollution on human health.

For achieving these objectives, two methods of data collection were adopted (primary and secondary) along with questionnaires. Semi structured interviews were also conducted at some of the sample collection sites. The study revealed the direct relationship between turbidity, E.coli, Electrical Conductivity, Cl- and BOD.

The flow of the river changes during the monsoon period and the dry season. For instance, during monsoon the river flow is 800-1500 m<sup>3</sup>/s and during the dry season it is some 20-25 m<sup>3</sup>/s. The water quality data for the selected sites were collected from the NWSDB, Sri Lanka. All the samples collected were then tested for a range of physical, chemical and biological water quality parameters according to the specified Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.

### 3. ANALYSIS AND RESULTS

A total of 11 water quality parameters were measured to identify the water pollution trend in the study area. The data thus obtained were compiled and subjected to statistical analysis. Descriptive statistics for every water quality parameter were worked out. Mean values of samples were analyzed using descriptive statistics for all selected water quality parameters. It was observed that pollution levels vary depending on the type and quantity of waste generated and disposed; also by the type of the industry and the type of raw material they use. Eg. Textile, Rubber, Leather production, paint or fertilizers. Industrial effluents mainly consist of heavy metals, chemicals, enzymes, antibiotics, phthalates, etc.

The study also lead to the conclusion that highest value of conductivity, TDS, hardness, heavy metals, COD, BOD, nitrates and low level of DO values were detected from the latter part (meandering part) of the river basin and most of the parameters exceed the World Health Organization guideline values. The middle part of the river basin showed low pH values and recorded as acidic and the head part of the river contaminated with total and fecal coliform bacteria as well.

### 4. DISCUSSION

The main sources of water pollution are the release of industrial waste, dumping of solid waste, sewage, human waste including fecal matter and sediment run off due to soil erosion. As a result, concentration of dissolved carbons, heavy metals, biohazards such as bacteria and virus and other nutrients in water sources have increased.

These wastes disposed to the environment, with partial or without treatment, pollute the surface and ground water bodies, directly or indirectly. Since the cost of industrial waste treatment is high, in order to optimize operational cost and to make a large profit margin, industries tend to discharge wastes without even partial treatment.

Although these issues have been continuously raised by environmentalists and civil society activists, so far the authorities have not been able to provide a permanent solution.

### 5. CONCLUSION AND RECOMMENDATION

Regulatory authorities have already paid increasing attention to safeguard the water quality mainly by implementing various mitigation actions such as structural and non-structural best management practices and water quality monitoring programs.

With the intention of controlling future disasters and damages to the Kelani river water quality, real time monitoring of water quality will be carried out, to enable the concerned authorities to prevent damages likely to be caused by industries as well as from other sources to the Kelani River.

To strengthen water quality monitoring, development of knowledge products to facilitate environment management and conservation will be done and key stakeholder groups will be identified at minor-watershed level to initiate implementation of best practices.

### REFERENCES

- [1] Mahagamage, M. G., & Manage, P. M. (2014). Water Quality Index (CCME-WQI) Based Assessment Study Of Water Quality In Kelani River Basin, Sri Lanka. *International Journal of Environment and natural resources*, 199-204.
- [2] Rowley, C., & Beavis, B. (1974). Long Range Planning. In *The Control of Industrial Discharges into Tidal Rivers and Estuaries* (pp. 256-258). NewCastle: Department of Economics.

## 題名: マグネシウム系材料による底質改善とその応用

田中 俊也<sup>1</sup>, 近藤 篤史<sup>1</sup>, 高橋 広樹<sup>1</sup>, 渡辺 国男<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 宇部マテリアルズ株式会社

キーワード: アオコ, 富栄養化, 底泥溶出, 湖内浄化対策

### 抄録

海水中のマグネシウムイオンを抽出し精製して得られるマグネシウム系材料は、1995年頃から国内の養殖場の底質改善に使用されており生体に対して安全であることも確認されている。当社はマグネシウム系材料の底質改善効果を実証するため H27 年度環境省環境技術実証(ETV)事業を申請、閉鎖性海域における水環境改善技術分野において「酸化マグネシウムの散布による底質改善技術」を実証した。酸化マグネシウムの散布の有無による効果を確認するため試験区(散布区)と対照区(無散布区)を設定し実証試験を行った。期間中の底質の pH, 硫化物(AVS), 間隙水中の硫化水素, 底生生物調査を行ったところ散布後 2 週間程度底質中の pH を 8.5 以上まで上昇させる効果がみられ、底質の硫化物, 硫化水素ともに対照区と比較し試験区では低い値を維持する傾向が見られた。また硫化物(AVS)の上昇を抑制した期間中、試験区において対照区と比較して、底生生物の減少が緩和された。

### 1. はじめに

河川や湖沼と同じく多くの内湾では栄養塩負荷による富栄養化状態が続いている。富栄養化は底質の貧酸素化をもたらし、環境悪化の要因となる硫酸塩還元菌の活動によって有毒な硫化水素が発生する。複雑な入り江や湾奥では養殖の残餌による負荷も問題になっており、貧酸素化により底泥から硫化水素が発生することで養殖生産活動にも影響している。

このような底質環境悪化への対応として、従来から堆積有機物の分解促進のために生菌製剤や、有機酸の生成による底質の酸性化対策のための貝化石や生石灰散布などと共に、海水中のマグネシウムイオンをアルカリ源と反応させて得られるマグネシウム系材料が使用されてきた。このマグネシウム系材料は 1995 年頃から国内の養殖場の底質改善に使用されており、生体に対して安全であることも確認されているが、材料の効果メカニズムをより明確にするため、公的な第三者機関での実証として H27 年度環境省環境技術実証(ETV)事業に申請し、閉鎖性海域における水環境改善技術分野「酸化マグネシウムの散布による底質改善技術」を実証した(実証番号:090-1402)ので、ここで報告する。

### 2. 方法

試験は、大村湾の湾奥部に位置する長崎県時津町浦郷の地先で実施した。試験区、対照区はそれぞれ 3m×3m の区画で 3m ずつ離して設定した。試験区には当社製の酸化マグネシウムを 400g/m<sup>2</sup> 散布した。比較のため水酸化マグネシウムでも並行して区画を設けて同様の試験を行った。各マグネシウム系材料の特性を表 1

に示す。

散布作業は 6/23 に行い、継続効果確認のため 2 回散布区画を別途設定し 8/7 に 2 回目の散布を行った。均等に散布するため、潜水土により目視の上で手作業にて散布した。散布後の調査は約 2 週間ごとに潜水土により採泥し実施した。調査項目および分析方法を表 2 に示す。

表 1 マグネシウム系材料の性状

		MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>
化学組成 (%)	MgO	99.2	
	Mg(OH) <sub>2</sub>		97.7
	CaO	0.58	0.62
	SiO <sub>2</sub>	0.12	0.09
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.03
形状	0.15mm 以下の微粒品	2mm の粒状品	

表 2 調査項目および分析方法

項目	分析方法	
底質調査	pH	ガラス電極法
	硫化物 (AVS)	水質汚濁調査指針 5.11.12 (検知管法)
	強熱減量	底質調査方法 (H24.8) II-4.2
	酸化還元電位 (ORP)	白金電極法
	粒度	JIS A 1204 (2009)
	含水比	底質調査方法 (H24.8) II-4.1
	クロロフィル a	海洋観測指針 6.3 蛍光光度法に準拠
底生生物調査	個体数	顕微鏡観察
	湿重量	
	種類数	
水質調査	水温	白金電極法
	塩分	電磁誘導法
	溶存酸素濃度	ガルバニ電極法

### 3. 結果

底質の pH は、酸化マグネシウムの散布による鉛直効果範囲を測定するため柱状に採泥し、底泥表面下 1cm, 3cm, 6cm, 9cm を測定した (図 1)。対照区の底質の pH は試験開始の 6 月から 12 月まで海水の pH より若干低く pH7.3~7.7 の間を推移したのに対し、試験区は底面下 6cm の所まで pH の上昇効果が見られ、表層 1cm においては約 1.5 ヶ月間 pH8 以上を維持した。

底質表層の硫化物 (AVS) は、対照区において上昇している一方、試験区では上昇が抑制された (図 2)。

底質表層の間隙水中の硫化水素 (H<sub>2</sub>S) は、1 回目散布の試験区では 2 週間後の 7/7 において、対照区と比較して有意に低い値を示した (図 3)。7/7 以降は対照区の硫化水素が減少したため試験区においてもの硫化水素の明確な抑制は確認できなかった。しかしながら、硫化水素の発生に起因する硫化物 (AVS) の上昇が試験区において抑制されており、当該期間中の硫化水素の発生を抑制していたと推測される。

底生生物調査は、底質表層のサンプルを、1mm の篩にかけ篩上に残った試料の底生生物の種類、個体数、湿重量を顕微鏡観察にて測定した (図 4)。9 月以降、試験区、対照区それぞれ環境の変化に伴って種類、個体数、湿重量の減少が確認されたが、対照区と比較して試験区の方が減少の度合いが緩やかであり、その後も高い値を維持した。底泥から 20cm の水深の溶存酸素を連続測定したところ、9 月上旬および下旬に底層水の貧酸素化が見られたが、試験区では対照区と比較して 7~8 月にかけて硫化水素の影響が少なかったため底生生物の減少が緩和されたと考えられる。

なお、ETV の実証報告書に記載されている酸化マグネシウムと並行して水酸化マグネシウムでも確認試験を行い、同様の効果が得られることを確認した。

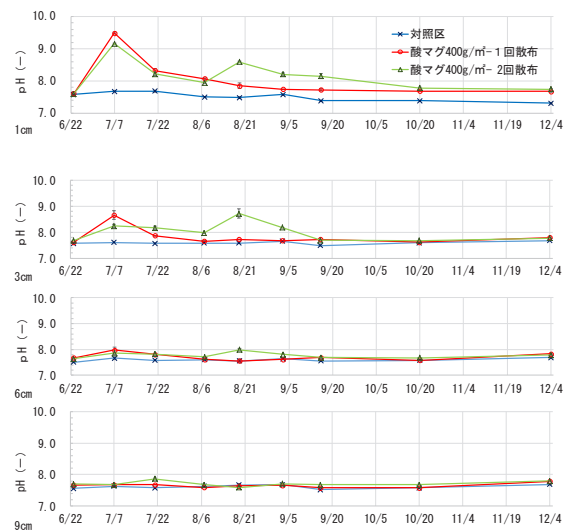


図 1 底質の pH の経時変化

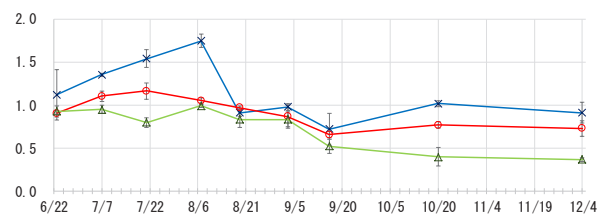


図 2 底質の硫化物 (AVS) の経時変化

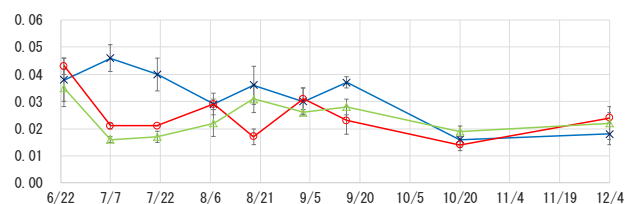


図 3 底質の硫化水素 (H<sub>2</sub>S) の経時変化

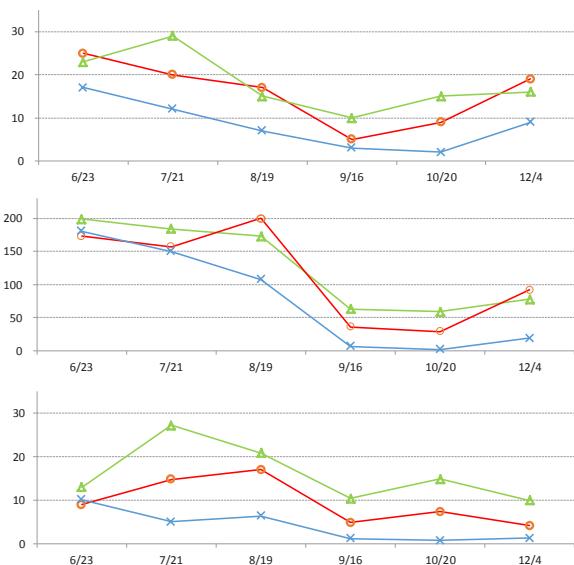


図 4 底生生物の経時変化

#### 4. 考察

本試験により、マグネシウム系材料を散布することにより底質表層を pH8.0 に維持でき、硫酸塩還元菌の活動を抑制することで環境改善の効果が確認された。秋口に逆転層が起こって海底に酸素が供給されるまでの間、可能な限り多くの底生生物が存在する環境を作ることが、底質の自浄作用のスピードアップの鍵となる。酸化マグネシウム系材料を散布することで底生生物の減少が緩和され、底質の自浄作用の促進が可能となる。また、底泥が貧酸素化する前に散布し、硫酸塩還元菌が活動しにくい環境を整えておくことが、本技術の効果的な適用方法であると言える。

#### 5. 結論

本試験により、マグネシウム系材料の有効性が確認され、現在は更に陸水系に向けた展開として、都市部の人工的な池の環境改善、湖沼のアオコ対策やビルの地下ピットからの硫化水素を原因とする悪臭の対策など、新しい環境分野への応用を進めている。今後も無機材料の供給メーカーとしての責任を果たし、多くの分野に貢献できるよう、より良い製品の開発に努めていきたい。



## 養豚廃水処理施設に存在するアナモックス菌バイオフィルムの探索

和木美代子<sup>1</sup>, 須藤立<sup>2</sup>, 石本史子<sup>3</sup>, 知久幹夫<sup>4</sup>, 合原義人<sup>2</sup>, 宮下理<sup>2</sup>, 松本俊美<sup>1</sup>,  
上西博英<sup>1</sup>, 安田知子<sup>1</sup>, 福本泰之<sup>1</sup>, 斉藤裕明<sup>5</sup>, 横島弘樹<sup>5</sup>

<sup>1</sup>農研機構, <sup>2</sup>茨城県畜産センター, <sup>3</sup>静岡県畜産技術研究所中小家畜研究センター, <sup>4</sup>静岡県西部家畜保健衛生所<sup>5</sup>  
ヨシモトアグリ株式会社

キーワード: 養豚廃水, 活性汚泥, アナモックス, 窒素除去

### 抄録

アナモックス反応は、亜硝酸とアンモニアのカップリングにより、窒素ガスを発生させる反応である。養豚廃水への応用が期待されているが、増殖速度が遅いため、十分な菌体量を得るのに時間と労力を要していた。本研究では、養豚廃水の活性汚泥処理施設を調査し、アナモックス菌を高濃度に含むバイオフィルムが存在する施設を4カ所見いだした。バイオフィルムのアナモックス菌 DNA 濃度および活性はそれぞれ、 $2.8 \times 10^8$ - $1.4 \times 10^{12}$  copy/g-IL および  $0.06$ - $560$   $\mu\text{mol-N}_2/\text{g-IL/hr}$  であり、最も高いものは、合成培地で集積されたアナモックス汚泥と同レベルであった。同一施設において、バイオフィルム中にアナモックス菌は安定して高濃度に存在する施設と、採取時期によってその濃度が大きく変動した施設があった。バイオフィルムが存在する施設に共通する施設条件は見いだされなかったが、曝気槽中の溶存酸素濃度は低い傾向にあった。

### 1. はじめに

養豚廃水には高濃度の窒素が含まれており、放流する際は窒素の除去が必要である。窒素除去は、通常微生物反応により、アンモニアを亜硝酸、もしくは硝酸まで硝化させた後、脱窒反応により窒素ガスに還元を行うが、養豚廃水は有機物/窒素比 (BOD/N 比) が低いため、通常的手段では十分な窒素除去が行われない。近年報告されているアナモックス反応は、亜硝酸とアンモニアのカップリングにより、窒素ガスを発生させ、窒素除去に有機炭素を必要としないため(図1)、BOD/N 比が低い養豚廃水への応用が期待されている。

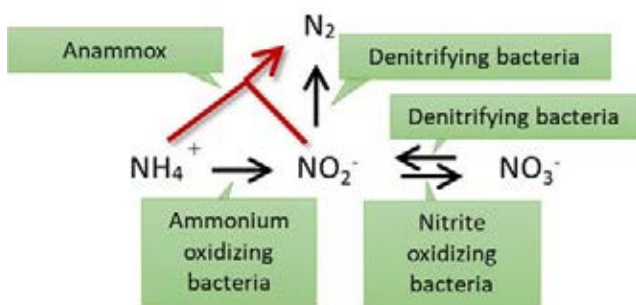


Fig. 1 Change of inorganic nitrogen compounds by microbes

アナモックス菌は増殖速度が遅いため、十分な菌体量を得るのに時間と労力を要していたが、近年、一部の養豚廃水処理施設に、アナモックス菌を高濃度の含むバイオフィルムが存在することが示されている<sup>[1]</sup>。このバ

イオフィルムを利用することにより、アナモックス処理装置の短期間での立ち上げや、活性汚泥処理施設の運転性能改善への利用が期待されるが、バイオフィルムの存在条件の詳細は明らかとなっていない。本研究では、当該施設の調査を継続するとともに、新たな施設を探索した結果を報告する。

### 2. 方法

茨城県、静岡県、埼玉県内で養豚廃水を活性汚泥処理している養豚農家を対象に2014年から2017年にかけて調査を行った。アナモックス菌バイオフィルムが見いだされた一部の農家については、バイオフィルムについて複数回調査を行った。一般水質項目の測定を行うとともに、アナモックス菌の濃度と活性について測定を行った。アナモックス菌濃度の測定は施設内曝気槽から活性汚泥が混合した汚水もしくは曝気槽・沈殿槽壁面から得たバイオフィルムを採取し、DNAを抽出した後、アナモックス菌に特異的なプライマー amx368F/820R を用いて、リアルタイム PCR 法により DNA 量を測定した。アナモックス活性は、<sup>15</sup>N 標識亜硝酸塩と非標識アンモニウム塩を含む無機塩培地で無酸素培養を行い、培養によりアナモックス反応で発生した <sup>29</sup>N<sub>2</sub> を四重極 MS を用いて経時的に測定することにより求めた<sup>[2]</sup>。

### 3. 結果

調査を実施した浄化処理施設 11 施設 (A-K, Table 1) 中 4 施設 (農家名 H, I, J, K) において、目視でアナモッ

クス菌に特徴的である赤色のバイオフィルムを確認した。調査した施設における浮遊汚泥のアナモック菌濃度は  $8.0 \times 10^6$ - $5.2 \times 10^9$  copy/g-VSS であった。一方、バイオフィルムについては  $2.8 \times 10^8$ - $1.4 \times 10^{12}$  copy/g-IL であり、一例を除いて浮遊汚泥より高い値が得られ、最も高い濃度は、既往研究の集積汚泥と同等レベル( $6.23 \times 10^{12}$  copies/g-VSS)<sup>[3]</sup>と同等であった。アナモックス活性については、浮遊汚泥において、 $0.03$ - $3 \mu\text{mol-N}_2/\text{g-VSS/hr}$  の値が示され、バイオフィルムにおいては  $0.06$ - $560 \mu\text{mol-N}_2/\text{g-IL/hr}$  の値が得られ、アナモックス菌濃度と活性の正の相関が見られた (Fig. 2)。ただし、農家 I において、アンモニア濃度が非常に高濃度になった時期に採取された赤色でないバイオフィルムは活性が検出されなかった。農家 H においては 2014 年から 2017 の間の 3 度の測定において、 $240$ - $550 \mu\text{mol-N}_2/\text{g-IL/hr}$  の安定した高いアナモックス活性が得られた。一方、農家 I と J においては、採取場所と採取時期により活性に大きな変動があり、I においては、2017 年に高濃度のアンモニアが蓄積した際に、菌濃度が激減したと考えられた。アナモックス菌バイオフィルムが得られた浄化槽の方式は様々であり、共通する条件は見いだされなかったものの、曝気槽の溶存酸素濃度は多くの場合において、 $0.5 \text{mg/L}$  以下であり、一般的な畜産廃水の活性汚泥の曝気槽より低い条件であった。アナモックス菌は無酸素条件を好むため、曝気槽中の低溶存酸素条件が生育に適していたと考えられた。

4. 結論

アナモックス菌を高濃度に含むバイオフィルムが存在する養豚廃水の活性汚泥処理施設を 4 カ所見いだした。同一施設において、継続して高濃度に存在する場合と、採取時期によって濃度が大きく変動した施設があった。

バイオフィルムが存在する施設に共通する施設の条件は見いだされなかったが、曝気槽中の溶存酸素濃度は低い傾向にあった。

引用文献

[1] Suto, R., C. Ishimoto, M. Chikyu, Y. Aihara, T. Matsumoto, H. Uenishi, T. Yasuda, Y. Fukumoto, M. Waki, 2017. Anammox biofilm in activated sludge swine wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 167, 300-307.  
 [2] Yoshinaga, I., T. Amano, T. Yamagishi, K. Okada, S. Ueda, Y. Sako, Y. Suwa, 2011. Distribution and diversity of anaerobic ammonium oxidation (anammox) bacteria in the sediment of a eutrophic freshwater lake, Lake Kitaura, Japan. *Microbes and Environments*, 26(3), 189-197.  
 [3] Bae, H., K.-S. Park, Y.-C. Chung, J.-Y. Jung, 2010. Distribution of anammox bacteria in domestic WWTPs and their enrichments evaluated by real-time quantitative PCR. *Process Biochemistry*, 45(3), 323-334.

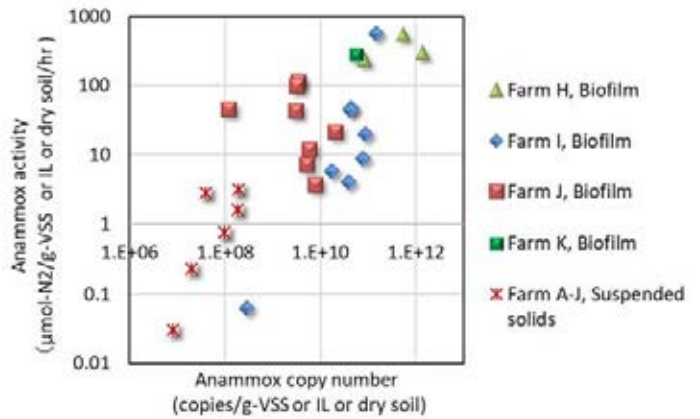


Fig. 2 Relationship between anammox activity and anammox DNA copy number

謝辞

本研究の一部はイノベーション創出強化研究推進事業(農林水産業・食品産業科学技術研究推進事業、28008A)により実施した。

Table 1. Waste water treatment facility conditions

Farm name	Location	Pretreatment method for solid-liquid separation	Treatment method	Aeration condition
A	Ibaraki pref.	Mechanical separation with flocculation agent	Continuous reactor and settler	Continuous
B	Ibaraki pref.	Gravity sedimentation	Sequencing batch reactor	Continuous
C	Ibaraki pref.	Mechanical separation with flocculation agent	Continuous reactor and settler	Continuous
D	Ibaraki pref.	Gravity sedimentation	Continuous reactor and settler	Continuous
E	Ibaraki pref.	Gravity sedimentation	Sequencing batch reactor	Intermittent
F	Ibaraki pref.	Mechanical separation with flocculation agent	Continuous reactor and settler	Continuous
G	Ibaraki pref.	Gravity sedimentation	Continuous reactor and settler	Continuous
H	Ibaraki pref.	Gravity sedimentation	Sequencing batch reactor	Intermittent
I	Ibaraki pref.	Mechanical separation with flocculation agent	Three-stage continuous reactor and settler Two-stage continuous reactor and settler (Activated sludge and Contact aeration)	Continuous
J	Shizuoka pref.	Screen for solid-liquid separation	Three-stage continuous membrane reactor	Intermittent (the 1 <sup>st</sup> tank), Continuous (the 2 <sup>nd</sup> , and 3 <sup>rd</sup> tanks)
K	Saitama pref.	Mechanical separation with flocculation agent	Three-stage continuous membrane reactor	Intermittent (the 1 <sup>st</sup> tank), Continuous (the 2 <sup>nd</sup> , and 3 <sup>rd</sup> tanks)

## Paper title : Enhancement in Energy Conservation by Using Liquid-Film-Forming Apparatus in Shrimp Cultivation Pond

Passaworn Warunyuwong<sup>1</sup>, Maliwan Kutako<sup>2</sup>, Pisut Painmanakul<sup>3</sup>, and Tsuyoshi Imai<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Division of Environmental Engineering, Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University;

<sup>2</sup>Faculty of Marine Technology, Burapha University;

<sup>3</sup>Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University

Keywords: liquid film, volumetric mass transfer coefficient, oxygen transfer power efficiency, shrimp cultivation, appropriate technologies for developing regions

### ABSTRACT

The aeration process is widely applied to provide dissolved oxygen (DO) into the water for aquaculture to survive. Generally, the mechanical aeration on the water surface is commonly used in large-scale pond due to providing sufficient oxygen and mixing, however, it requires high energy. Liquid-Film-Forming Apparatus (LFFA) is a simple device which does not consume any additional energy besides the air pump for the diffused aerator. The large-scale experiment was conducted with the variety of installations to compare the oxygen transfer performance. It was found that the volumetric mass transfer coefficient provided from the paddle equipment was higher than that from the LFFA due to the strong turbulence for favorable mixing condition. However, in terms of power efficiency, the paddle equipment showed the lower of oxygen transfer power efficiency compared with the LFFA. This can prove that the LFFA system has an ability for energy-saving. Regarding the usage application in shrimp cultivation, even though the yield of shrimps in the LFFA pond was lower than that in the paddle pond, the power required for aeration was lower while obtaining the same amount of yield, indicating that the energy saving by using LFFA in the large pond was confirmed.

### 1. INTRODUCTION

Generally, the conventional aeration introduces oxygen into liquid by either diffused or mechanical aerators. The oxygen in gas can be dissolved into liquid by two primary processes. The first process is bubble transfer which gas containing oxygen is introduced into the liquid and forms as bubbles dispersing inside the liquid. The second process is surface transfer which allows oxygen in the atmosphere to be dissolved due to the turbulence of water surface. The dissolved oxygen (DO) is the important factor for aquatic cultivation which farmers have to ensure that the DO in the cultivation pond is sufficient for organism respiration for their survival.

The common method to supply oxygen in the large-scale aquatic cultivation pond is mechanical surface agitation using paddle equipment to create turbulence on water surface. It is reasonable that the more oxygen can be dissolved, the larger yield of product can be obtained. However, it is recognized that this method is not efficient in terms of energy usage since the obtained yield can be offset by the cost from power consumption. Thus, it comes to another aspect to improve oxygen transfer by increasing contact area between gas phase and liquid phase from diffused aerator.

This study aimed to improve the oxygen transfer by promoting the surface transfer while maintaining the

benefit from bubble transfer. There is evidence indicating that about one-third of the total volumetric mass transfer coefficient comes from surface transfer [1-2]. The Liquid-Film-Forming Apparatus (LFFA) was developed to enhance surface transfer. It has simple design and can be directly installed on water surface above the existing gas diffusers without sophisticated modification [3-4]. Thin liquid films generated by this device can increase contact areas between gas and liquid phases and promote oxygen dissolution from the atmosphere by retaining on the water surface in a long period of time. The experiments in laboratory scale have confirmed that the LFFA could improve the aeration performance [3-4]. However, there is no substantial research devoting in large scale. In this study, the aeration methods by using LFFA and paddle equipment were compared. Then, the application of LFFA was carried out in shrimp culturing, aiming for the yield, and survival rate of shrimps, and power consumption rate.

### 2. METHOD

#### 2.1 Liquid-Film-Forming Apparatus (LFFA)

Schematic drawing of the LFFA is illustrated in Fig.1. The LFFA consists of a cone-shaped part and an effluent part. The cone-shaped part functions as bubbles collector from gas diffuser to the effluent part where liquid foams are released onto the water surface (Fig.2). The device was placed on the water surface above the air diffuser. When

the air is diffused into water in the form of bubbles, the bubbles will pass through the device and emerge onto the surface of the water. These bubbles will accumulate and form as liquid foams on the top of the effluent part. Thin liquid films of these foams allow oxygen to dissolve into the water from the inner interface (between air bubble and liquid film) and the outer interface (between atmosphere and liquid film) of the film, increasing the available interfacial area between oxygen and water, in turn, promoting the oxygen transfer efficiency.

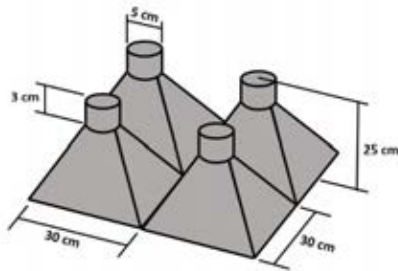


Fig.1 Liquid-film-forming apparatus.

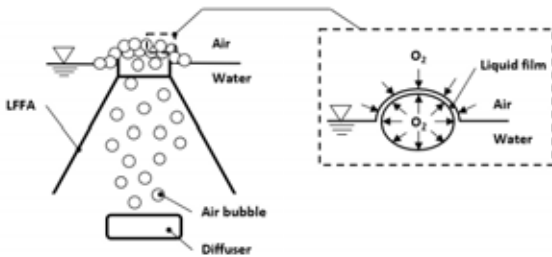


Fig.2 The mechanism of LFFA and liquid film

2.2 Oxygen Transfer Performance Determination

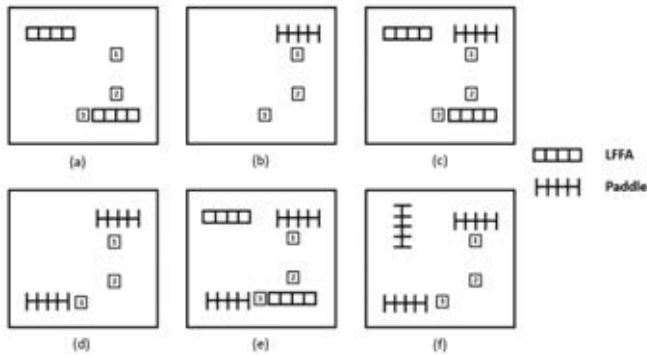


Fig.3 The setup and measuring point for DO

- (a) 2 LFFAs (b) 1 Paddle (c) 1 Paddle and 2 LFFAs
- (d) 2 Paddles (e) 2 Paddles and 2 LFFAs (f) 3 Paddles

The experiments were conducted in the pond (23m width, 25m length, and 1m depth) in Chanthaburi, Thailand. The brackish water with 0.7% salinity was used to represent the condition that is suitable for *Litopenaeus vannamei* shrimp cultivation. The installations of the pond are shown in Fig.3. One LFFA configuration consisted of four sets. Each set included four LFFA units and one air diffuser connected to an air pump (100 L/min). During the aeration process, DO concentration was measured using DO meters (HOBIRA,

OM-51). The probes were located at three positions as shown in Fig.3 with two levels near bottom and the surface for each position. The average value was calculated to represent the average DO concentration for the whole volume in the pond.

The oxygen transfer was determined in terms of the volumetric mass transfer coefficient by the standard method of ASCE (1993) [5]. Sodium sulfite was added in the appropriate amount to reduce the DO concentration of the water to approximately 0 to 4 mg/L. The change of DO concentration was measured during the aeration. Then, the volumetric mass transfer coefficient at the actual water temperature  $T$  °C,  $k_L a_T$  [hr<sup>-1</sup>] was evaluated graphically from the slopes of graphs of  $\ln(C^* - C_t)$  versus time  $t$ .

$$\ln(C^* - C_t) = -k_L a_T t + \ln(C^* - C_0) \quad (1)$$

where  $C^*$  and  $C_t$  are the saturated concentration of DO in water [mg/L] and the concentration of DO measured at time  $t$  [mg/L], respectively. The obtained  $k_L a_T$  was then calibrated to the standard temperature of 20 °C,  $k_L a_{(20)}$  [hr<sup>-1</sup>].

$$k_L a_{(20)} = k_L a_T \times 1.024^{(20-T)} \quad (2)$$

Another criterion to evaluate oxygen transfer performance can be assessed in terms of energy efficiency [4].

$$E_p = \frac{k_L a_{(20)} \times C_{s(20)} \times V}{P} \times 100 \quad (3)$$

where  $E_p$  is oxygen transfer power efficiency [%],  $C_{s(20)}$  is saturated oxygen concentration in water at 20 °C [mg/L],  $V$  is water volume [m<sup>3</sup>],  $P$  is power required [kW]. The power requirement is approximately 2.2 kW per unit for paddle aerator and 0.4 to 0.8 kW for the LFFA system.

2.3 Application in Shrimp Cultivation

The two-paddle-and-two-LFFA pond (in this section referred to as the LFFA pond) and the three-paddle pond (in this section referred to as the paddle pond) were used for shrimp cultivation. The pond size was 20m length, 40m width, and 1.5m depth. In each pond, 50 thousand of 15-day-old shrimps were discharged and cultured for 85 days. The measurement parameters were the average weight, and survival rate of shrimps, and power consumption of each pond. To determine the average values, 50 samples of shrimps were harvested to measure their weight and subsequently returned to the ponds.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Oxygen Transfer Performance

The oxygen transfer performance is shown in Fig.4. The pond which had only two LFFAs had the lowest volumetric mass transfer coefficient, whereas the pond with three paddles had the highest value, which was about 5 times higher. It was noticeable that the more paddles were used, the higher value could be obtained. This is because the

paddle caused strong turbulence contributing to the mixing ability which allowed the oxygen to be dissolved into water at a great rate. However, regarding the addition of LFFA in the ponds with paddles, the LFFA could effectively increase the mass transfer coefficient as well.

Regarding the oxygen transfer power efficiency. The LFFA-only pond provided the highest power efficiency, about 1.7 times higher than the paddle pond, even though it provided low mass transfer coefficient. The main reason is that the LFFA system requires less power than the paddle. Therefore, it indicated that the LFFA system has an ability for energy-saving.

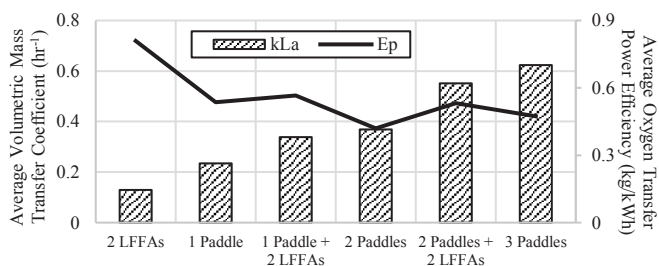


Fig.4 The oxygen transfer performance

3.2 Cultivation of shrimp in LFFA pond and paddle pond

Regarding the growth of shrimps, the shrimps in the LFFA pond could grow larger those in the paddle pond (Fig.5). This might be because the water flow in the LFFA was relatively gentle and less stress. Therefore, it is conceivable that this condition was suitable for aquatic creatures to grow healthily, not only for the shrimps but also phytoplankton which are also the nutritious food sources for shrimps.

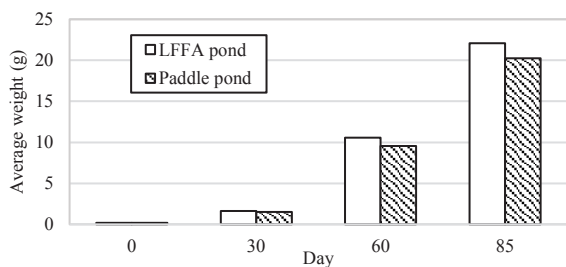


Fig.5 The average weight of shrimps

In Table 1, the survival rate of the shrimps was superior in the paddle pond, accounting for 96%, whereas the shrimps in the LFFA pond could survive only 70%. As the previous section has mentioned that the LFFA pond could provide oxygen dissolution lower than the paddle pond, the shrimps in the LFFA pond might encounter suffocation due to temporary oxygen shortage in some periods of the day, especially in the early morning as the result of the phytoplankton respiration during night-time.

The paddle pond could provide more yield than the LFFA pond (Table 1). This might be due to the temporary shortage of oxygen as explained earlier. However, regarding power consumption, the LFFA pond could save the power required

up to 36% from that the paddle pond needed. Furthermore, the power consumption per kilogram of yield of the LFFA pond was lower, indicating that the LFFA pond could save the energy while obtaining the same amount of yield.

Table 1 The results from shrimp cultivation

	LFFA pond	Paddle pond
No. of shrimps on Day 85	35,000	48,000
Survival rate [%]	70	96
Yield obtained [kg]	772.5	996.7
Overall power required [kWh]	3,030	4,740
Power consumption rate [kWh/kg]	3.9	4.9

4. CONCLUSION

The LFFA can improve the oxygen transfer power efficiency. However, it should be noted that it was difficult to supply oxygen to the large-scale pond with the LFFA system alone. It was found that the supplementary mechanical aeration was required to collaborate with the LFFA system to ensure the sufficient mixing condition. Therefore, it should be taken into consideration to keep the balance between maintaining the mixing condition and utilizing the energy. Regarding the usage application, although the yield in the LFFA pond was lower, the power requirement for aeration was lower while obtaining the same amount of yield, indicating that the energy saving by using LFFA in the large-scale pond was confirmed.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Steel Foundation for Environmental Protection Technology, Japan. Also, the authors would like to acknowledge Mr. Koki Tsukihara for great contribution for collecting data.

REFERENCES

- [1] S. C. Wilhelms and S. K. Martin, "Gas transfer in diffused bubble plumes," in Hydraulic Engineering: Saving A Threatened Resource—In Search Of Solutions, S. M. Jennings and N. G. Bhowmilk, Eds. New York: ASCE, 1992, pp. 317-322.
- [2] C. D. DeMoyer, E. L. Schierholz, J. S. Gulliver, and S. C. Wilhelms, "Impact of bubble and free surface oxygen transfer on diffused aeration systems," Water Research, vol. 37, no. 8, pp. 1890-1904, 2003.
- [3] H. Zhu, T. Imai, K. Tani, M. Ukita, M. Sekine, T. Higuchi, and Z. J. Zhang, "Enhancement of oxygen transfer efficiency in diffused aeration system using liquid-film-forming apparatus," Environmental Technology, vol. 28, no. 5, pp. 511-519, 2007.
- [4] M. Jamnongwong, T. Charoenpittaya, N. Hongprasith, T. Imai, and P. Painmanakul, "Study of Liquid Film Forming Apparatus (LFFA) Mechanisms in Terms of Oxygen Transfer and Bubble Hydrodynamic Parameters," Engineering Journal, vol. 20, no. 3, pp. 77-90, 2016.
- [5] ASCE, Measurement of Oxygen Transfer in Clean Water. American Society of Civil Engineers, 1993.

## 湖沼底層の貧酸素化が底質中の藻類細胞の再増殖に及ぼす影響

田中 仁志<sup>1</sup>, 古田 世子<sup>2</sup>, 一瀬 諭<sup>2</sup>, 馬場 大哉<sup>3</sup>, 西村 修<sup>4</sup><sup>1</sup>埼玉県環境科学国際センター, <sup>2</sup>滋賀県琵琶湖環境科学研究センター, <sup>3</sup>東レテクノ, <sup>4</sup>東北大学大学院

キーワード: 貧酸素化, アオコ, 植物プランクトン, 底質有機化, 湖沼沿岸帯

## 抄録

湖沼沿岸帯の底質は、植物プランクトン(藻類)の供給源として機能し、そこから回帰した藻類が水質形成へ大きく影響する。近年問題となっている湖沼底層水の貧酸素化は、底質中の保存藻類へ作用し、水質保全やプランクトン生態系へ悪影響を及ぼす可能性がある。本研究では、埼玉県の富栄養湖沼山ノ神沼の底泥を用いて、保存時の溶存酸素量(DO)および暴露時間をパラメータとした藻類回帰実験を行った。その結果、貧酸素(DO 0mg/L)または好気(DO >6mg/L)のDOが異なる条件で100日間保存した底質からは、貧酸素条件では藍藻が、好気条件では緑藻、珪藻および藍藻が水中へ回帰した。微好気(DO 2~3mg/L)条件で保存した底質からは、珪藻が優占して観察された。これらの結果は、湖沼底層の貧酸素状態が出現藻類に対する藍藻の優占化をもたらすことを示唆しており、貧酸素状態が解消され、少なくとも微好気の状態が維持されることが望ましいと考えられる。

## 1. はじめに

日本における湖沼のCODによる環境基準達成率は依然として低く、2016年は56.7%である<sup>[1]</sup>。富栄養化は、水質のみならず底質の有機化を進行させ、底層での酸素消費が増加し、貧酸素化を引き起こす。そして、水生生物保全の観点から、2016年には、底層溶存酸素量が湖沼の環境基準へ新たに追加された<sup>[2]</sup>。一方、一般に湖沼における植物プランクトン(藻類)の優占種は、周期的な季節変動を示す。その際、底質は沈降した藻類の細胞を保存し、再び水中へ回帰させる供給源として、重要な機能(シードバンク)を有していると考えられる。底層の貧酸素化に伴い、シードバンク機能にもダメージが与えられ、劣化している可能性があるものの、明らかになっていない。本研究では、将来的な沿岸帯管理のあり方に関する基礎的情報収集を目的として、底質の藻類シードバンク機能に着目し、富栄養湖沼山ノ神沼(埼玉県蓮田市)(**図1**)をモデルとして、溶存酸素量および時間をパラメータとした藻類回帰実験を行った。

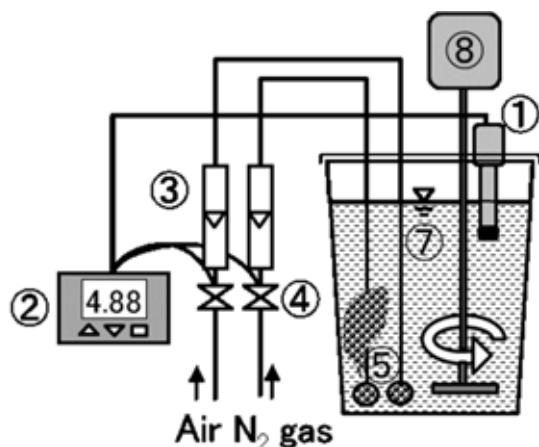


図1 山ノ神沼位置図(埼玉県蓮田市)

## 2. 方法

山ノ神沼は、面積約3ha、平均水深1m程度の浅い天然湖沼で、現在は富栄養化が進行し、毎年夏期にはアオコが発生するが、かつては水深も深く、沈水植物が繁茂し、底まで見えるほど透明度が高かった。山ノ神沼は灌漑用水源として重要な役割を担ってきたが、現在は散策や魚釣りなど主にレクリエーション目的で利用されている。実験に用いた底質は、エクスマンバージ採泥器で採取した山ノ神沼底質ケーキの表層1cmまでの部分を削り取ってよく混ぜたものをビニール袋に密閉し、4℃暗所で実験開始まで保存した。山ノ神沼底質の性状の季節平均は、全炭素 68g/kg・dry、全窒素 7.6g/kg・dry、全リン 1.7g/kg・dryである。その底質を室温(空調設定温度 21℃)において、DO濃度を0, 2~3, >6mg/Lの3段階に設定して100日以上保存した底質を用いてシードバンク機能への影響を評価した。DO 0mg/Lの状態は、密閉容器に脱酸素剤エージレス(三菱ガス化学製)とともに保存することで作り出した。DO 2~3mg/Lでの保存は、山形東亜 DKK 製溶存酸素計(YPMS-48DO)を用いて、溶存酸素濃度をモニタリングし、DO 2~3mg/Lの範囲を逸脱すると電磁弁が開き、窒素ガス(N<sub>2</sub>ガス)または空気が吹き込まれるリアルタイム制御システムを構築して行った(**図2**)。DO >6mg/Lの保存は、常時空気を吹き込み、最低DOを6mg/Lとして実施した。底質からの回帰藻類の評価方法は、底質を採泥した地点の湖沼水800ml(0.45μmのメンブレンフィルターでろ過)を1Lトルビーカーに満たし、試料の底質80mLを加え、水とよく攪拌してから一時間以上静置して砂などの易沈降性の懸濁物質を沈降させた後、実験を開始した。光条件は、タイマー運転した蛍光灯照明

(2,500lux[約  $47 \mu \text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ])下の 12hr/12hr 周期明暗条件(以下, 明暗条件)またはアルミホイルを用いて完全遮光した連続暗条件(以下, 暗条件)で行った。温度条件は室温 23°Cとし, 各ビーカー内の水温, pH および DO は, 多項目水質計(ハイドロラボ社製 MS5)を用いて 20 分間隔で連続記録した。水中に回帰した植物プランクトンは, 生物顕微鏡により観察した。



①DO 電極 ②DO コントローラー ③流量計 ④電磁弁  
⑤エアストーン ⑥遮光容器 ⑦底質 ⑧攪拌機

図2 本研究で用いた溶存酸素量制御システム

### 3. 結果

保存時の DO 条件を 2~3mg/L および >6mg/L に設定し, 室温遮光状態で 100 日保存した山ノ神沼底質を用いた実験中の水質は, 保存時の DO が 2~3mg/L, >6mg/L のどちらも連続暗条件では, DO は一次反動的に減少後, 6 日目以降はほぼ 0mg/L で推移した。一方, 12h/12h 周期明暗条件では, 実験開始直後の DO は連続暗条件と同様に減少したが, その後異なる変化を示し, 明期中は DO と連動して pH が一時的に上昇する特徴が見られた。この現象は, 設定 DO が 2~3mg/L では 2 日目から, >6mg/L では 3 日目から上昇傾向を示し, 10 日目には約 8mg/L まで上昇した。pH は, 設定 DO が 2~3mg/L よりも >6mg/L の方が低い値を示した。水中の藻類を光学顕微鏡で観察した結果, 出現した種類数は極わずかで, 藍藻は *Synechococcus* sp. や *Merismopedium tenuissimum*, 緑藻は *Scenedesmus* spp., そして珪藻は *Nitzschia* spp. であった。

### 4. 考察

藻類回帰実験中に観察された DO および pH の変化は, 底質から回帰・増殖した藻類の光合成による酸素供給が DO を, 炭酸同化作用が pH をそれぞれ上昇させたと考察された。本実験において, 保存時の DO 条件が低かった実験区ほど, 藍藻は緑藻や珪藻よりも高い細胞密度で観察さ

れたことから, 底層の貧酸素化は, 藍藻にとって再増殖可能な活性が維持された状態で細胞が保存されていたと考えられるため, 有利な環境条件である可能性が示唆された。なお, 珪藻類は保存条件が DO 2~3mg/L において最も保存されていた結果となった(図 3)。本研究から貧酸素(DO 0mg/L)状態で保存した底質からは藍藻が優占して観察された。一方, 好気(同 >6mg/L)状態で保存した底質からは, 緑藻, 珪藻, 藍藻がバランスよく観察できた。また, 微好気(同 2~3mg/L)状態で保存した底質から珪藻が最も多く観察された。これらのことから, 藻類のシードバンク機能を維持するために必要な DO 量を評価すると, 貧酸素状態は藍藻の優占化を引き起こす恐れがあるため, 微好気の状態が最低限維持されることが望ましいと考察された。なお, 山ノ神沼の藻類調査の結果では, 夏季には *Microcystis* 属を主とするアオコ(藍藻)が発生する。一方, 冬季の藻類相は *Nitzschia acicularis* を始めとする珪藻が優占する。山ノ神沼底層は, 高有機物含有底質のため, すでに潜在的貧酸素状態になっているものの, 水深の浅いことが幸いし, 底層の貧酸素化が解消されやすい環境であると考察された<sup>[3]</sup>。

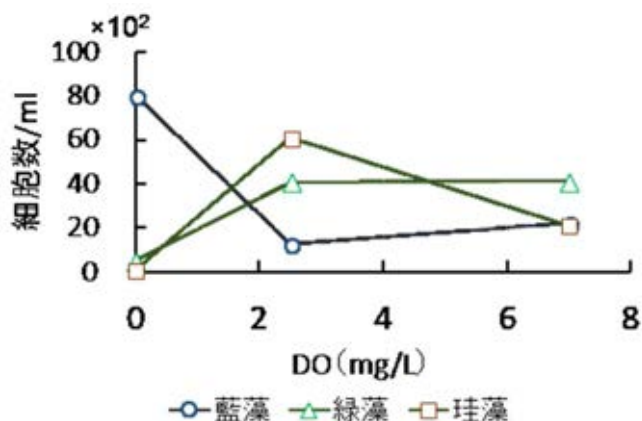


図3 底質保存時の DO 条件(0, 2~3, >6mg/L)の各条件と底質から再増殖した藻類細胞数の関係

### 5. 結論

富栄養湖沼山ノ神沼で採取した泥質の底質を用いて藻類回帰実験を行った結果, 貧酸素状態は回帰・再増殖が可能な状態の藻類シード(細胞)が保存される上で, 緑藻や珪藻よりも藍藻にとって有利な状況を作り出すと考えられる。したがって, 緑藻・珪藻を含む藻類のシードバンク機能が持続するためには, 底層の貧酸素状態は解消される必要がある。そのためには, 湖沼の沿岸帯整備の際には, ならかな形状を復活させることにより, 水の滞留域の解消による泥質化の抑制および藻類の光合成を可能とする光環境の改善が有効である

ことが推察された。

## 謝辞

本研究は、環境省環境研究総合推進費「湖沼水質形成における沿岸帯の機能とその影響因子の評価」(平成 23～25 年度)のサブテーマ 3(分担)として実施した。ここに記して深謝する。

## 引用文献

- [1] 環境省水・大気環境局水環境課：平成 28 年度公共用水域水質測定結果，2017.
- [2] 環境省水・大気環境局水環境課：(お知らせ) 水質汚濁に係る環境基準の追加等に係る告示改正について，環境省 HP 報道発表資料，2016.
- [3] 田中仁志ほか：沿岸帯の機能評価③～山ノ神沼底質における藻類シードバンク機能と環境因子の影響～，第 39 回環境保全・公害防止研究発表会，2013.



# Economics of Non-point Source Pollution Control: An Overview and A Proposal for A Relative Evaluation Approach

Eiji Sawada<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kyushu Sangyo University

Keywords: Closed water area pollution, nonpoint source pollution, incentive-based control policies, relative evaluation

## ABSTRACT

Many of the wetlands are in closed water areas or semi-closed water areas where water circulation is less working and are suffered from Non-point source (NPS) pollution. It is well known that the traditional environmental policies could not be applied to the NPS pollution and therefore wetlands pollution has not been well improved for a long time. So far, a variety of NPS pollution control policies have been discussed in the environmental economic theory studies, though applications are still few. There still exists a major gap between environmental theory studies and the ongoing environmental programs for the NPS pollution control. In this article, we firstly overview the NPS pollution control policy studies and examine which NPS pollution control policies are relatively more realistic and show the better improvement for each type of wetlands under the different practical or physical constraints. After that, we also propose a tournament tax policy as the possible efficient NPS pollution control policy. By numerical calculations with the specified model for two polluters, we show the proposed policy satisfies the major properties such as 1) efficiency, 2) truth-telling, 3) budget-balancing, 4) collusion proofness.

## 1. INTRODUCTION

In the environmental economic theory studies, it has been long considered that two difficulties make pollution control in closed water areas difficult. One is its difficulty to observe the individual pollution emissions and the other is its difficulty to estimate the emissions amount due to stochastic natural factors. Because the traditional environmental policies (e.g. Pigovian tax) could not be applied to such pollution, various alternative environmental policies have been discussed.

Firstly, input taxes and output taxes have been considered mainly in the agricultural economics studies. Input taxes could attain the first-best outcome, though the calculation of the optimal tax rates is complex. Outcome taxes could not even attain the first-best outcome. So, uniform tax rates among different economic agents, different inputs and outputs have been adopted as a second-best policy. After that, nonlinear taxes or damage based taxes were proposed by Hansen (1998) and Horan et al. (1998). This type of tax is simple and efficient, but it must put too heavy burden on the economic agents. Another representative policy, self-reported emissions based policy, proposed by Hansen and Romstad (2007) improved the problems of the former mechanisms, but requires a large number of economic agents to efficiently work. Thus, in the present circumstances, applying different policies to the small and large scale NPS pollution could be the relatively more realistic policy

implementation.

In the following sections, we therefore would like to introduce a tournament tax policy which has the potential to attain the first-best outcome independent of the scale of NPS pollution and could be advantageous to any existing NPS pollution control policies.

## 2. METHOD

We consider a closed water area polluted by the two economic agents,  $i = 1, 2$ . Let the profit function of the agent  $i$  be  $B_i(z_i)$ , which is  $C^2$  class concave function and increasing in pollution emissions  $z_i$ . And let the environmental damage function be  $D(z_1 + z_2, \varepsilon)$ , which is  $C^2$  class convex function, increasing in overall pollution emissions  $z_1 + z_2$  and increasing in stochastic variable  $\varepsilon$  reflecting the natural factors. Then, social optimal level of pollution emissions is determined by solving

$$\max_{z_1, z_2} (B_1(z_1) + B_2(z_2) - E[D(z_1 + z_2, \varepsilon)]) \quad (1)$$

and let the solutions of this problem be  $z_1^*$  and  $z_2^*$ . In numerical calculations, we specify the profit function by the logarithmic function and specify the damage function by the quadratic function assuming that the expected value of the stochastic variable is zero.

Next, we would like to introduce the relative evaluation method we call "a tournament tax policy". Under the mechanism, the policy maker requires agents to

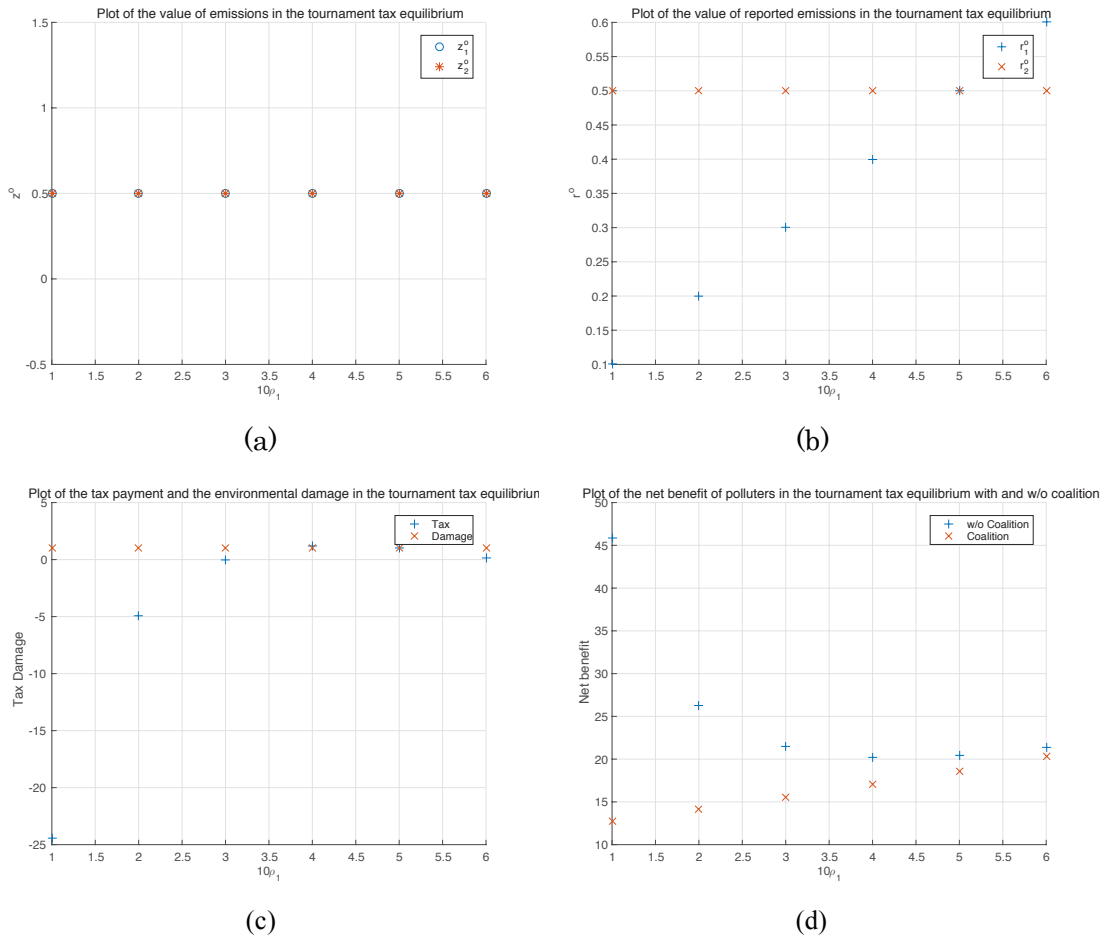


Fig.1 Calculation results for (a) efficiency, (b) the policy target control, (c) budget-balancing, (d) collusion proofness.

inform their emissions amount. Let the reported emissions by agent 1 and agent 2 be  $r_1$  and  $r_2$ , respectively. These  $r_1$  and  $r_2$  are not necessarily equal to  $z_1$  and  $z_2$ . Then, the amount of tax payment for agent  $i$  is expressed by

$$T_i(z_i, r_i; z_j, r_j) = t_i r_i + (\bar{T} - s_i T_i), \quad (2)$$

where  $t_i$  is the tax rate on the reported emissions,  $\bar{T}$  is the lump-sum tax and  $s_i T_i$  is the tax refund composed by the two factors, the refund rate  $s_i$  and the refund base  $T_i$ . This amount of tax payment takes the different forms according to the magnitude relationship between self-report based damage and the realized damage which is stochastically determined due to the natural factors. Thus, policy maker informs economic agents of the probability where the self-report based damage becomes lower than the realized damage given pollution emissions and reported emissions:

$$\Pr\{D(r_1 + r_2) < D(z_1 + z_2, \varepsilon)\} = \frac{p \cdot (z_1 + z_2)}{p \cdot (z_1 + z_2) + r_1 + r_2}, \quad (3)$$

where  $p$  is the positive parameter reflecting the characteristics of the natural factors. Then, the refund rate could be characterized by

$$s_i = \begin{cases} \alpha_i & \text{if } D(r_1 + r_2) \geq D(z_1 + z_2, \varepsilon) \\ \beta_i & \text{if } D(r_1 + r_2) < D(z_1 + z_2, \varepsilon) \text{ for } Q_i \\ \gamma_i & \text{if } D(r_1 + r_2) < D(z_1 + z_2, \varepsilon) \text{ for } 1 - Q_i \end{cases}, \quad (4)$$

where,  $\alpha_i \geq \beta_i > \gamma_i$ ,  $Q_i$  is the probability where the refund rate for agent  $i$  becomes  $\beta_i$  and  $1 - Q_i$  is the probability where the refund rate for agent  $i$  becomes  $\gamma_i$ . This probability for two agents is expressed by

$$Q_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2}, \quad (5)$$

$$Q_2 = \frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}, \quad (6)$$

where  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$  are the target levels of reported emissions explained later. These probabilities are also informed to economic agents in advance.

To sum up the mechanism, if the observed damage is less than or equal to the self-report based damage, then the tax refund could take the maximum value. And if the observed damage level is greater than the reported damage, then the tax refund rate would become lower and stochastically determined by the probability informed by the policy maker.

Finally, private optimal level of pollution emissions and reported emissions for agent  $i$  is determined by solving

$$\max_{z_i, r_i} (B_i(z_i) - E[T_i(z_i, r_i; z_j, r_j)]) \text{ for } i = 1, 2 \quad (7)$$

and let the solutions of this problems be  $z_1^o, r_1^o, z_2^o, r_2^o$ .

Based on the above understanding, we calculate the solutions and examine whether the proposal policy satisfy the four economically important properties, efficiency, truth-telling, budget-balancing and collusion proofness.

### 3. RESULTS

Fig.1 (a) shows the private optimal level of pollution emissions under the tournament tax policy for  $p = 1$ ,  $\rho_1 = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  and  $\rho_2 = 0.5$ . Optimal pollution emissions are  $z_1^* = z_2^* = 0.5$  in the calculations. Therefore, the tournament tax policy could attain the efficiency independent of the selection of the policy targets. On the other hand, Fig.1 (b) shows the private optimal level of the reported emissions for  $p = 1$ ,  $\rho_1 = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  and  $\rho_2 = 0.5$ . In the figure, the reported emissions and the target level always take the same value and that is the reason why we call  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$  target levels target level. Thus, truth-telling properties could be satisfied by setting the target level at the social optimal pollution emissions (in this case,  $\rho_1 = 0.5$ ).

Fig.1 (c) shows the amount of tax payment and the level of environmental damage in the private optimal equilibrium. The amount of tax payment includes the lump-sum part  $\bar{T}$ . In the calculation, we preset  $\bar{T} = 9.5$  so that it satisfies the budget-balancing property if economic agents efficiently emit pollutions and honestly report their pollution emissions. In the figure, we could find that the both values become equivalent when  $\rho_1 = 0.5$ . Thus, if efficiency and truth-telling are satisfied, then budget-balancing is also satisfied.

Fig.1 (d) shows the net profit of economic agents in the private optimal equilibrium with and w/o collusion. When they collude, economic agents choose the pollution emissions and reported emissions which maximize the

sum of their net profit shown in (7). In the figure, the profit of economic agents w/o collusion is always greater than that with collusion. Therefore, as far as our setup in the numerical calculations, economic agents do not have the incentive to collude and deviate from the efficient pollution emissions in the private optimal equilibrium.

### 4. DISCUSSION

In this article, although we limit our analysis to the two economic agents, the proposed policy for paired up economic agents could be easily expanded to the  $N$  economic agents. If there exists an even number of economic agents, we could directly apply the policy to the  $N/2$  number of paired up agents. And if there exists an odd number of economic agents, we could attain the first-best outcome by applying the policy to  $(N - 1)/2$  number of paired up economic agents while applying the traditional emissions tax to the rest of one economic agent.

A truth-telling property and a budget-balancing property are also easily examined by directly applying the procedure for two economic agents. However, collusion-proof property would become somewhat more complex, because a wide variety of combination of the collusion would become possible. Especially, we must carefully examine the collusion which would newly appear between one of the paired up economic agents and the non-paired up single economic agent.

### 5. CONCLUSION

In this article, we show that the application of a tournament tax policy to NPS pollution control could attain the first-best outcome while satisfying truth-telling, budget-balancing and collusion proofness by the numerical calculations for the two economic agents. As we discussed here, environmental policies could effectively incentivize the economic agents whose pollution emissions are hardly observed. We expect the increasing discussions about the implementation of the environmental policies in the NPS pollution improvement programs.

### REFERENCES

- [1] L. G. Hansen: A Damage Based Tax Mechanism for Regulation of Non-Point Emissions, *Environmental and Resource Economics*, Vol. 12, pp. 99-112, 1998.
- [2] L. G. Hansen and E. Romstad: Non-point source regulation-A self reporting mechanism, *Ecological Economics*, Vol. 62, pp. 529-537, 2007.
- [3] R. Horan and J. S. Shortle and D. G. Abler: Ambient Taxes When Polluters Have Multiple Choices, *Journal of Environmental Economics and Management*, Vol. 36, pp. 186-199, 1998.

## 鉄イオン溶出法による富栄養河川等のリン削減に関する実用装置の開発

福田 直三<sup>1</sup>, 丸山 健吉<sup>2</sup>, 遠藤 茂<sup>3</sup>, 小浪 岳治<sup>4</sup>, 杉本 幹生<sup>5</sup><sup>1</sup>復建調査設計(株), <sup>2</sup>(株)ジオデザイン, <sup>3</sup>(株)ゲット, <sup>4</sup>岡三リビック(株), <sup>5</sup>無有産研究所

キーワード: 河川のリン削減, 鉄イオン溶出, 植物プランクトン, 実用装置

## 抄録

湖や池の富栄養化による植物プランクトンの発生を抑制することが長年の課題となっている。霞ヶ浦においても同様であり、茨城県は 2013 年度より 4 年間にわたり公募型新たな水質浄化空間創出事業において、霞ヶ浦流入河川等におけるリン削減として民間提案の鉄イオン溶出法による実証試験を適用した。2013・2014 年度は 3m<sup>3</sup> の中型実証試験によって処理流量 43m<sup>3</sup>/日に対して PO<sub>4</sub>-P の年平均削減率 24.8%を得た。2015 年度は装置を改良し、10 m<sup>3</sup> の処理槽(2 槽)と 5m<sup>3</sup> の反応槽による大型実証試験装置によって処理水量 100~300m<sup>3</sup>/日に対して PO<sub>4</sub>-P を計画の 30%を上回る結果を得た。2016 年度は反応槽を 10m<sup>3</sup> と大きくし、土浦市の既設浄化施設の沈澱槽 50m<sup>3</sup> と曝気等を加える改良によって 400~550 m<sup>3</sup>/日に対して PO<sub>4</sub>-P のみならず TP の削減率 30%を達成し、実用型装置の稼動につなげた。

## 1. はじめに

湖や池などの富栄養化による植物プランクトン(アオコ)の発生が長年の問題となっている。筆者らは、鉄イオン溶出体(以下 D 材と称す。)<sup>[1]</sup>を用いて、植物プランクトンの栄養源となる溶解性のリン(PO<sub>4</sub>-P)を低減させる技術に取り組んでいる<sup>[2]</sup>。茨城県は 2013 年度より 4 年間にわたり公募型新たな水質浄化空間創出事業として霞ヶ浦流入河川等におけるリン等を削減する実証試験を実施し、この事業に鉄イオン溶出による方法が一手法として適用されることとなった。

室内実験による PO<sub>4</sub>-P 削減効果の確認を踏まえ、2013・2014 年度は 3m<sup>3</sup> の中型実証試験(単管および二重管カートリッジ, D 材 48kg)によって処理流量 43m<sup>3</sup>/日に対して PO<sub>4</sub>-P の年平均削減率 24.8%を得た<sup>[3]</sup>。2015 年度からは回転ドラム式カートリッジ(以下ドラムと称す)の装置に改良し、処理槽の規模を 25m<sup>3</sup>(2015 年度)および 30m<sup>3</sup>(2016 年度)とし、処理流量を 100~550m<sup>3</sup>/日と実用レベルを目指す大型実証試験を実施した。

本論文は、メカニズムに関する室内実験とともに、大型実証試験の結果について報告するものである。

## 2. 方法

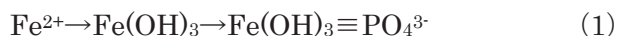
2.1 鉄イオン溶出と PO<sub>4</sub>-P 削減の原理

本実証試験では、金属鉄と炭素材を固着させた D 材を用いた。一般に、鉄を水中に置くだけではイオン化させることは困難であり、溶出しても極微量である。これに対して共著者である杉本は図 1 に示すように電気陰性度の異なる金属鉄と炭素材とを固着させた D 材を水など電解液に浸潤させることにより両

材料間で局部電池が生じ、金属鉄(0 価)が二価鉄イオン(以下, Fe<sup>2+</sup>)として高濃度で溶出させる技術を開発した。

図 1 鉄イオン Fe<sup>2+</sup>溶出のメカニズム

溶出した Fe<sup>2+</sup>は水酸化第二鉄 Fe(OH)<sub>3</sub> となり、富栄養な水域に存在する PO<sub>4</sub>-P と式(1)のように化学的に吸着し、懸濁態(TP)となる。



このメカニズムによって水域の PO<sub>4</sub>-P の濃度の減少が図れることから、これを栄養源とするアオコや水生植物の繁茂を抑制に寄与することができる。ダム湖水 10L を水槽に入れ D 材を 100g 投入することによって溶解性リン D-TP が 1 週間で初期濃度の 10%まで削減されることを確認している<sup>[4]</sup>。

2.2 流水条件における PO<sub>4</sub>-P 削減のカラム実験

流水条件において Fe<sup>2+</sup>を溶出させた場合の PO<sub>4</sub>-P の削減効果を把握するために、写真 1 に示すカラム(長さ



写真 1 D 材を封入したカラムテスト

10cm, 内径 19mm)内に直径約 10mm の D 材 17.9g を封入し, 流量を変化させて水道水および 1.0mg/L に調整した PO<sub>4</sub>-P 溶液を通水させる実験を行った。図 2 の水道水実験では流量が 0.033 から 0.385mL/s と多くなると, 溶解性鉄(D-Fe)濃度は 1.83 から 0.74mg/L と希釈されて低くなる傾向が確認された。図 3 は同じカラム条件で 1.0 mg/L に調整した PO<sub>4</sub>-P 溶液を通水した実験結果であり, 流量を 0.385 から 0.033mL/s と少なくすると, D-Fe は PO<sub>4</sub>-P と反応して 0.03 から 0.59mg/L に増加し, 一方, PO<sub>4</sub>-P は D-Fe と反応し 0.91 から 0.64mg/L と減少している。流水条件下において両者が即時的に化学的吸着を生じていることが分かる。

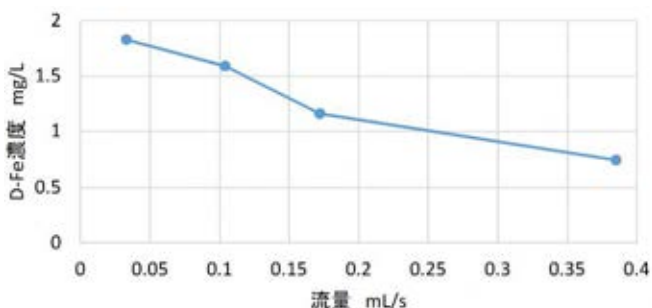


図 2 水道水の流量と溶出した D-Fe 濃度との関係

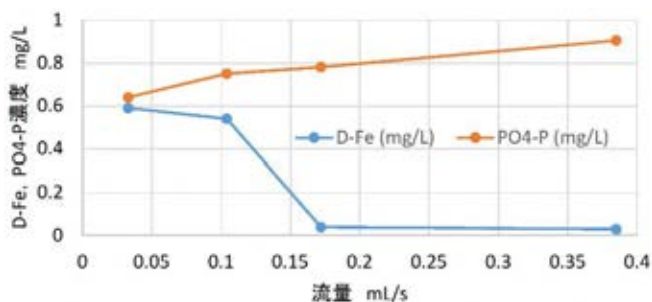


図 3 1mg/L 調整 PO<sub>4</sub>-P 溶液の流量と濃度との関係

### 2.3 大型実証試験

本実証試験は, 霞ヶ浦に流入する新川上流部(虫掛生活排水路, 茨城県土浦市)で実施した。実施場所には BOD 削減を目的とした既設浄化施設があり, この施設で処理する前の河川水を実証試験の原水とした。

D 材 0.0179kg(=0.0179kg, M<sub>cd</sub>)を用いたカラムテスト(図 2)をもとに, PO<sub>4</sub>-P の濃度が 0.7mg/L すなわち初期濃度 1.0mg/L に対する削減率 30%に相当する流量が 0.1mL/s(=0.00864m<sup>3</sup>/日, Q<sub>c30</sub>)となる結果をもとに, 実証試験の処理流量を 200m<sup>3</sup>/日程度として D 材必要量を試算 390kg(M<sub>d</sub>)とした。鉄イオン溶出装置 4 ユニット(1 ユニット 8 ドラム)の装置を製作した。実証試験の処理流量を 2015 年度は 100~300m<sup>3</sup>/日とし, 2016 年度は 400~550m<sup>3</sup>/日に上昇させ, リンの低削減効果を把握するとともに, 削減率 30%を達成させるために装置を改良した。各クールで流量を 100m<sup>3</sup>/日ごと増加させ, 表 1 に示す

試験条件を適用した。

図 4 および写真 2 は 2016 年度の装置仕様である。既設浄化施設の沈砂槽から原水を取水し, 鉄イオン溶出槽と PO<sub>4</sub>-P との反応をさせ, その後同施設の処理槽の一つ(50m<sup>3</sup>)を使用して懸濁態となった TP を沈澱させる仕様としている。

表 1 実証試験各クールの条件

クール	流量(換算) Q m <sup>3</sup> /日	工程	データ数	ドラム秒/回転	曝気	ユニット数
第1	100	2ヶ月	5	30	無し	4
第2	200	2ヶ月	4	30	無し	4
第3	300	2ヶ月	4	30	無し	4
第4	400	1・2週	2	45	無し	4
		3・4週	2	30	無し	4
		5・6週	2	15	無し	4
		7・8週	2	30	3槽2台	4
第5	500 (667) (1000)	1・2週	2	30	3槽2台	4
		3・4週	2			3
		5・6週	2			2
		7・8週	2			1槽2台
第6	550	1・4週	4	30	1・2槽各1 (3槽充填材)	4
		5・8週	4			4

1槽:第1鉄イオン発生槽, 2槽:第2鉄イオン発生槽, 3槽:反応槽

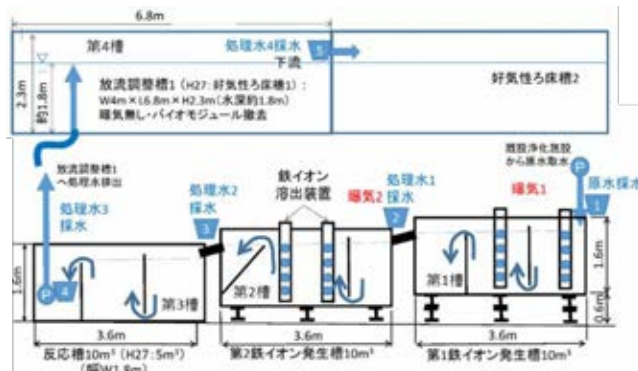


図 4 実証試験装置の配置模式図および採水位置



写真 2 装置の運転状況

### 3. 結果

#### 3.1 処理流量 100~300m<sup>3</sup>/日の PO<sub>4</sub>-P 削減効果

図 5 に各クールの原水および各処理段階の処理水の PO<sub>4</sub>-P の平均値の変化を示した。PO<sub>4</sub>-P の削減率 [(原水-処理水)/原水]は, 処理水 1 (鉄イオン発生槽 1) では鉄イオン発生装置は 2 ユニットのため削減率は低かった。処理水 2 以降は同 4 ユニットとなっている。処理水 3 において第 1 クール 44.1%, 第 2 クール 31.4%, 第 3 クール 41.2%であり目標 30%を上回った。また, 複合処理水は既設浄化施設における 5 つの水槽を経過したものであり, それぞれ 33.9%, 47.1%, 58.6%と第 1 クールを除いて削減率がより増

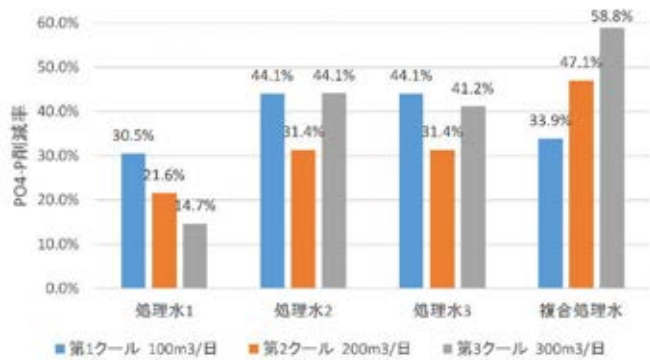


図5 処理流量と各処理段階における PO<sub>4</sub>-P の削減効果

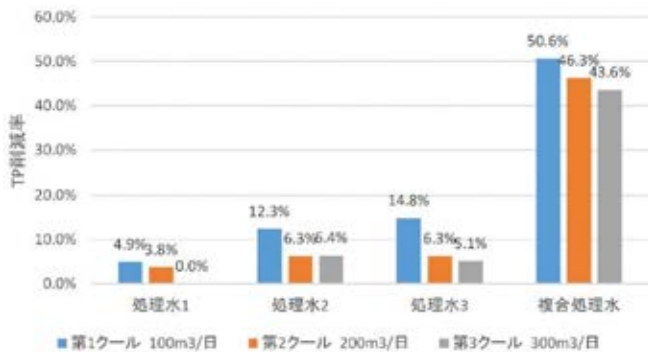


図6 処理流量と各処理段階における TP の削減効果

加した。図6はTPの削減効果を同様に整理したものであるが、処理水3において14.8%から5.1%と小さい値となった。一方、複合処理水ではTPの沈澱効果が発揮され50.6%から43.6%と高い値となった。

### 3.2 処理流量 400m<sup>3</sup>/日以上における TP 削減効果

PO<sub>4</sub>-PとFe(OH)<sub>3</sub>の吸着は還元条件において分離されPO<sub>4</sub>-Pは溶存態にもどる。したがって、この実証試験では懸濁態となったTPを確実に沈澱させ、濃度低減された処理水を放流することとし、TPを30%削減するための装置条件について検討することとした。

図7は400m<sup>3</sup>/日の処理流量における各処理段階におけるTPの削減率(比)を比較したものである。第4-1~4-3クールまではTPが増加するケースもあったが、第4-4クールでは反応槽に曝気を行ったことからTPが安定的に削減でき、しかも削減率の増加が確認された。

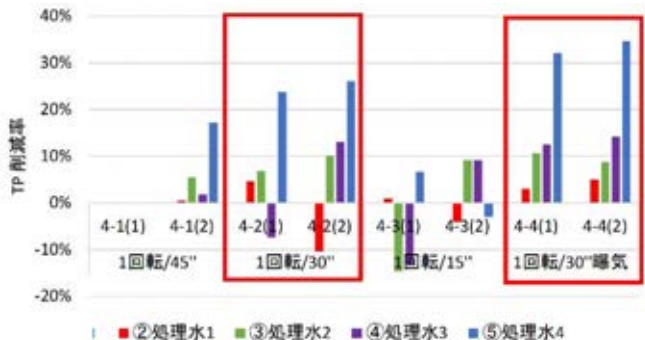


図7 反応槽の曝気による TP 削減効果の向上

図8は処理流量550m<sup>3</sup>/日の条件においてTPの削減効果を比較した結果である。第6-1クール~第6-2クールにおいてTP削減率は処理水3で最大7.2%、処理水4で最大18.8%と計画の30%に対して低い値を示した。したがって、反応槽に充填材(中空のプラスチック製、比表面積500m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, 2m<sup>3</sup>)を処理水の流れの抵抗体として設置し、TPの削減効果を試行的に確認した。その結果、処理水3で最大19.3%、処理水4で最大36.1%のTP削減効果が発揮された。

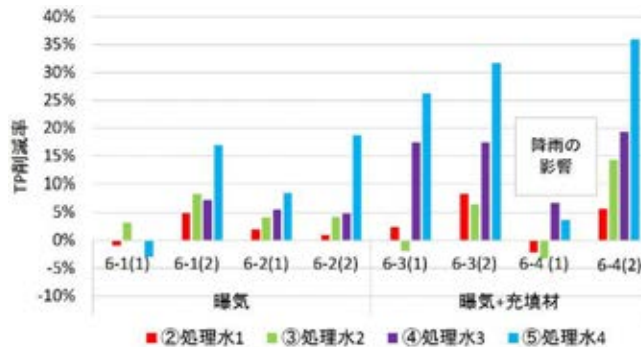


図8 充填材設置による TP 削減効果(550m<sup>3</sup>/日, 曝気有り)

### 4. 結論

室内カラム試験によって、D材の量と流量の関係のもとに、処理水量を100~550m<sup>3</sup>/日とした際の河川水のPO<sub>4</sub>-Pを30%削減するための大型実証試験を実施した。回転ドラム方式装置によって処理流量が300m<sup>3</sup>/日程度までであれば鉄イオン発生槽および反応槽までの規模でPO<sub>4</sub>-Pの30%削減が達成できた。一方、400m<sup>3</sup>/日以上ではTPを確実に沈澱させることとし50m<sup>3</sup>の沈澱槽の追加、曝気や反応槽の充填材設置の改良によって550m<sup>3</sup>/日においてTP削減率30%を達成した。この実証試験によって、実用レベルの装置として有効性を確認できた。

謝辞 本実証試験は茨城県の「公募型新たな水質浄化空間創出事業に係る実証試験業務(土浦市虫掛地内)」に基づき、茨城県から復建調査設計(株)への委託により行われたものである。また、水質分析に関しては茨城県環境科学センター、土地等の利用に関しては土浦市市民生活部環境保全課にご協力をいただいた。記して謝意を表します。

### 引用文献

- [1] 杉本幹生他：鉄イオン溶出体，特許 5258171.
- [2] 福田直三・杉本幹生・松山貴幸・西本秀憲・青山勇一・菅野孝則・遠藤茂：二価鉄イオン供給による富栄養ダム湖の水質改善調査，土木学会西部支部研究発表会，II-032，pp.183-184，2014.
- [3] 福田直三・岡崎由憲・杉本幹生・小波岳治・遠藤茂・丸山健吉：鉄イオン溶出による河川等の水質浄化実証試験，土木学会第70回年次学術講演会，VII-036，pp.71-72，2015.

# Contamination of River Ecosystems with Harmful Organic Chemicals Released from Recycling of Electronic-Waste in Northern Vietnam

Hidenori Matsukami<sup>1</sup>, Natsuyo Uchida<sup>1</sup>, Nguyen Minh Tue<sup>2,3</sup>, Le Huu Tuyen<sup>3</sup>, Pham Hung Viet<sup>3</sup>, Shin Takahashi<sup>2</sup>, Tatsuya Kunisue<sup>2</sup>, Go Suzuki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Environmental Studies, <sup>2</sup>Ehime University, <sup>3</sup>VNU Hanoi University of Science

Keywords: river ecosystems, chemical contamination, electronic-waste recycling, Vietnam

## ABSTRACT

Waste from end-of-life electrical and electronic equipment, known as e-waste, is a rapidly growing environmental problem worldwide. There is considerable interest in recovery of valuable and reusable materials from e-wastes for environmental and economic reasons. However, concerns were raised about environmental and human health risks posed by harmful organic chemicals, such as polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their alternative flame retardants, associated with primitive recycling of e-wastes in developing world. We investigated contamination of river ecosystems with PBDEs and their alternative flame retardants released from processing of e-wastes in a village in northern Vietnam. On the basis of the obtained results, we determined concentrations of PBDEs and their alternatives in river fish and sediment samples and identified potential processes for contamination formation. Our findings suggested that open-storage of e-wastes should be prohibited and that wastewater treatment should be implemented at each workshop to reduce contamination of river ecosystems with harmful organic chemicals from recycling of e-wastes in developing world.

## 1. INTRODUCTION

Waste from end-of-life electrical and electronic equipment, known as e-waste, is a rapidly growing environmental problem worldwide. According to a press release by the United Nations University, the world generated 44.7 million metric tonnes of e-wastes by 2016<sup>[1]</sup>. There is considerable interest in recovery of valuable and reusable materials from e-wastes for environmental and economic reasons. However, concerns were raised about environmental and human health risks posed by hazardous components, such as heavy metals, plastic flame retardants, and dioxins. Primitive processing of e-wastes in developing world have been recognized as causing localized environmental contamination and human exposure, as well as widespread contamination due to subsequent hazardous component emissions into indoor and outdoor environments.

A broad array of plastic flame retardants has been used for several decades to reduce flammability of polymeric materials in electronic products in order to pass fire safety regulations. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) were extremely common flame retardants before 2004<sup>[2]</sup>. In the last decade, commercial PBDE mixtures have been globally banned as persistent organic pollutants under the Stockholm Convention, because of their persistence, bioaccumulation, and potentially toxic effects<sup>[3,4]</sup>. The strict bans have been imposed on the worldwide use of

PBDEs during the past decade. Emerging halogenated and organophosphorus flame retardants were introduced as alternatives for PBDEs<sup>[5]</sup>.

Our earlier studies<sup>[6-8]</sup> reported that primitive processing to recover valuable and reusable materials of e-wastes in an informal e-waste-processing area in northern Vietnam resulted in causing contamination of river sediments with PBDEs and their alternatives. The occurrence of PBDEs and their alternatives in river sediments suggested that ecological exposure to PBDEs and their alternatives may be caused from the processing of e-wastes.

To provide data on contamination of river ecosystems with harmful organic chemicals released from recycling of e-wastes in developing world, this study measured PBDEs and their alternatives in fish samples collected from a farming pond and the river that flows through the e-waste-processing area in northern Vietnam.

## 2. METHOD

Fish samples were collected from an e-waste-processing area in Bui Dau (Cam Xa, Hung Yen province), northern Vietnam. Five samples of fish in a farming pond and fifteen samples of fish in the river that flows through the e-waste processing area were collected in December 2014. The samples of fish muscles were stored in amber glass bottles at -20 °C until chemical analysis.

Thirteen PBDE congeners (BDE-28, 47, 49, 99, 100, 153, 154, 183, 196, 197, 206, 207, and 209), five alternative halogenated flame retardants (AHFRs), and eleven organophosphorus flame retardants (PFRs) were selected for the target analysis of PBDEs and their alternatives based on results of environmental occurrence in our earlier studies [6–8], current understanding of potential replacements for PBDEs [5], health concerns [5], and

analytical capability. Following homogenization and freeze-drying, approximately 5 g of each sample was extracted using a rapid solvent extractor (SE-100; Mitsubishi Chemical Analytech) with acetone:*n*-hexane (1:1, v/v) mixture and toluene. The extract after the purification was subjected to measurement using GC-MS (Agilent Technologies) and LC-MSMS (Waters).

Table 1. Concentrations of PBDEs, AHFRs, and PFRs in pond fish, river fish, and river sediment samples collected in Bui Dau in 2014. The data of river sediment samples were adopted from Matsukami et al. (2017) [9].

	Pond fish (n = 5)			River fish (n = 15)			River sediment (n = 8)		
	Min.	Median	Max.	Min.	Median	Max.	Min.	Median	Max.
	ng/g lipid weight			ng/g lipid weight			ng/g dry weight		
Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)									
BDE-28	0.25	0.64	4.8	0.68	13	59	0	0	0.56
BDE-47	2.2	3.8	18	7.9	71	370	0	0.14	2.2
BDE-49	0.95	1.2	4.6	1.3	17	77	0	0.14	3.3
BDE-99	<0.3	<0.3	0.52	0.52	5.4	79	0	0	0.44
BDE-100	<0.2	0.42	1.7	1.2	8.4	41	0.069	0.61	9.8
BDE-153	<0.3	<0.3	<0.3	2.6	15	110	0	0.09	1.8
BDE-154	1.0	1.9	7.3	7.8	54	410	0.56	3.4	55
BDE-183	<0.7	<0.7	<0.7	<0.7	2.0	75	0.36	1.4	25
BDE-196	<2	<2	<2	<2	<2	7.9	0.43	2	31
BDE-197	<2	<2	<2	<2	<2	18	0.077	0.2	2.4
BDE-206	<4	<4	<4	<4	<4	56	2.4	11	180
BDE-207	<4	<4	<4	<4	<4	25	1.4	7.1	81
BDE-209	<7	<7	<7	8.4	73	1400	46	170	1700
Alternative halogenated flame retardants (AHFRs)									
TBBPA	<15	<15	310	<15	19	190	41	110	710
HBB	<2	2.2	4.1	<2	2.2	5.3	0.25	0.59	12
BTBPE	<8	<8	<8	<8	<8	<8	0	0	4.6
DBDPE	<40	<40	<40	<40	<40	2600	9	23	680
DP	<0.2	0.67	24	4.6	270	880	0	2.02	24
Σ 5AHFRs	<40	24	320	4.6	390	3700	50	140	1400
Organophosphorus flame retardants (PFRs)									
TCEP	29	54	85	<20	46	160	0	0	0
TCIPP	68	170	290	63	130	300	0	5	140
TDCIPP	<10	21	40	12	27	79	0	0	6.7
TPHP	9.2	28	94	43	92	230	0	36	200
MPDPP	6.1	12	31	11	24	68	0	1	14
EHDPP	<5	<5	12	<5	<5	11	0	0	6.8
TMPP	<5	12	61	11	37	94	0	0	20
TDMPP	<5	<5	<5	<5	<5	7.9	0	0	14
PBDPP	<5	8.0	9.5	<5	6.1	8.2	2.3	42	330
BPA-BDPP	<5	<5	5.3	<5	<5	10	5.7	48	400
PBDMPP	<5	<5	<5	<5	<5	9.3	0	9.5	51
Σ 11PFRs	140	310	580	180	410	730	9.7	180	1200
Σ 13PBDEs	<7	7.8	36	43	250	2300	51	220	2100
Σ 16PBDE alternatives	160	310	790	210	790	4200	25	340	6800

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

All 29 target compounds measured in this study were detected in fish samples collected from a farming pond and river in Bui Dau (Table 1). The concentrations of PBDEs in pond and river fish samples ranged from <7–36 and 43–2300 ng/g lipid weight (lw), whereas those of PBDE alternatives ranged from 160–790 and 210–4200, respectively. The levels of PBDE alternatives in fish samples were higher than those of PBDEs. Of the

detected flame retardants, PBDEs, tetrabromobisphenol A (TBBPA), decabromodiphenyl ethane (DBDPE), dechlorane plus (DP), tris(2-chloro ethyl) phosphate (TCEP), tris(2-chloroisopropyl) phosphate (TCIPP), and triphenyl phosphate (TPHP) were dominant in fish samples.

Commercial PBDE mixtures have been incorporated into polymeric materials of Cathode Ray Tube monitors and TVs, and household appliances for high temperature



applications. TBBPA is used mainly as a reactive agent in PCBs and the housings of electronic products. TBBPA is a high-production volume unregulated flame retardant with applications similar to those of PBDEs. DBDPE, which was introduced in the mid-1980s, is used as a replacement for PBDEs. DP is used as an additive for polymeric materials, such as electrical wire and cable coatings, and computer connectors. TCEP, TCIPP, and TPHP have been used as replacements for PBDEs in polyurethane foam. These applications suggest that open storage of large amounts of polymeric materials in e-wastes along the riverside and e-waste-processing associated wastewater might contribute to elevated concentrations of these flame retardants in fish samples.

According to our earlier studies<sup>[6-8]</sup>, the concentrations of PBDEs and their alternatives in river sediments in 2014 ranged from 51–2100 and 25–6800 ng/g dry weight, respectively (Table 1). The contamination of river environments with PBDEs and their alternatives resulted in accumulation of PBDEs and their alternatives in the river ecosystems. These concentrations in fish samples varied by more than about 2–3 orders of magnitude between the farming pond and river. The difference among sampling sites suggests that the concentrations of PBDEs and their alternatives in fish samples might reflect the contamination of their living environments.

It is noteworthy that concentrations of PBDPP and BPA-BDPP in fish samples were 1–3 order of magnitude lower than those of other flame retardants (Table 1), even though the concentrations of PBDPP and BPA-BDPP in river sediments were high side for those of target compounds measured in this study. The results of this study indicate lower bioaccumulation potential of PBDPP and BPA-BDPP compared with other flame retardants.

#### 4. CONCLUSION

Results of this study provided information on the contamination of river ecosystems with harmful organic chemicals released from the primitive recycling of e-wastes in the developing world. On the basis of the obtained results, open-storage of e-wastes should be prohibited and that wastewater treatment should be implemented at each workshop in order to reduce the contamination by harmful organic chemicals in the river ecosystems. This information would be useful for planning appropriate measures for the environmentally sound management of e-wastes in the developing world. This is also expected to help address the Sustainable Development Goals (SDGs) related to environmental protection (Goals 6, 11, 12, and 14) and health (Goal 3).

Our data suggests that the potential bioaccumulations of PBDPP and BPA-BDPP in fish muscle tissues might be lower than those of other flame retardants. This information on their bioaccumulations obtained from this study might give a hint to consider a design of flame retardants with low bioaccumulative potential.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

We gratefully acknowledge the analytical assistance of Ms. Kyoko Yoneoka and Mr. Hiroo Takagi, Mr. Akinori Hashimoto of the National Institute for Environmental Studies and sampling assistance of members of VNU Hanoi University of Science in Vietnam.

#### REFERENCES

- [1] C. P. Baldé, V. Forti, V. Gray, R. Kuehr, P. Stegmann: The global E-waste Monitor –2017. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna.
- [2] World Health Organization (WHO): Environmental health criteria 162. Brominated Diphenyl Ethers. International Program on Chemical Safety, Geneva, Switzerland, 1994.
- [3] M.G. Ikonou, S. Rayne, R.F. Addison: Exponential increases of the brominated flame retardants, polybrominated diphenyl ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1886-1892, 2002.
- [4] L.S. Birnbaum, D.F. Staskal: Brominated flame retardants: cause for concern? *Environ. Health Perspect.* 112, 9-17, 2004.
- [5] R.E. Dodson, L.J. Perovich, A. Covaci, N. Van den Eede, A.C. Ionas, A.C. Dirtu, J.G. Brody, R.A. Rudel: After the PBDE phase-out: a broad suite of flame retardants in repeat house dust samples from California. *Environ. Sci. Technol.* 46, 13056–13066, 2012.
- [6] H. Matsukami, N.M. Tue, G. Suzuki, M. Someya, L.H. Tuyen, P.H. Viet, S. Takahashi, S. Tanabe, H. Takigami: Flame retardant emission from e-waste recycling operation in northern Vietnam: environmental occurrence of emerging organophosphorus esters used as alternatives for PBDEs, *Sci. Total Environ.* 514: 492–499, 2015.
- [7] M. Someya, G. Suzuki, A.C. Ionas, N.M. Tue, F. Xu, H. Matsukami, A. Covaci, L.H. Tuyen, P.H. Viet, S. Takahashi, S. Tanabe, H. Takigami: Occurrence of emerging flame retardants from e-waste recycling activities in the northern part of Vietnam. *Emerg. Contam.* 2, 58-65, 2016.
- [8] H. Matsukami, G. Suzuki, M. Someya, N. Uchida, N.M. Tue, L.H. Tuyen, P.H. Viet, S. Takahashi, S. Tanabe, H. Takigami: Concentrations of polybrominated diphenyl ethers and alternative flame retardants in surface soils and river sediments from an electronic waste-processing area in northern Vietnam, 2012-2014, *Chemosphere* 167, 291–299, 2017.

## 下水処理水有効利用のための下水再生処理システムの実証研究

中村 知弥<sup>1</sup>, 永松 真一<sup>1</sup>, 田中 宏明<sup>2</sup>, 山本 明広<sup>3</sup><sup>1</sup>西原環境, <sup>2</sup>京都大学, <sup>3</sup>国土交通省国土技術政策総合研究所

キーワード: 下水, ウイルス, 紫外線, 水資源の利用・開発, 浄水・排水処理技術

## 抄録

都市における水資源として、下水処理水の有効利用が求められているが、下水処理水中に残存するウイルスや、クリプトスピリジウムのような病原性微生物に関する安全性を確保する必要がある。紫外線消毒は塩素消毒に比べて、設置面積の節約と有害な副生成物の懸念の少ないことが特徴であり、安全性確保の手法として有望視されている。紫外線の消毒効果は紫外線照射量で示され、その測定は生物線量計に依っているが、生物線量測定は装置規模が大きくなると実施が困難なことが課題であった。下水再生処理システムの実証研究では、下水二次処理水中のウイルスのうち F-RNA フェージに着目し、その指標性を検討して、本システムの安全性、経済的有効性について実証した。本報告では実証研究の中で検証したウイルス不活化の評価方法について報告する。なお、本実証研究は平成 27 年～28 年にかけて国土技術政策総合研究所からの委託研究として実施したものである。

## 1. はじめに

近年、病原性微生物の検出技術の進歩により、下水処理水中に残存するノロウイルス (NV)<sup>[1]</sup>のような病原性微生物への関心も高まっており、下水試験方法でも、水質汚濁防止法排水基準の規制対象であるこれまでの大腸菌群数に加え、規制対象にない NV に関する記述も掲載された。従来の塩素消毒によるウイルス除去には、ヒトが直接触れても安全なレベルとされる 5Log 以上 (99.999%以上)の除去率と同等とするに必要な CT 値は 450 とされ、且つ接触時間は 90 分以上となっている<sup>[2]</sup>。従来の塩素消毒では残留塩素および消毒副生成物の懸念があるため、高い CT 値を要求されるウイルスの低減には、残留性や副生成物のない紫外線 (UV) 消毒による不活化が効果的であると考えられる。

筆者らは、国土交通省が実施している下水道革新的技術実証事業 (B-DASH プロジェクト) において、限外ろ過膜 (UF) と UV 消毒の組み合わせによる下水処理水の再生処理システム (本システム) に関する実証研究を行い、直接灌漑の用途にも用いることのできる安全な下水再生処理システムを実証した<sup>[3]</sup>。下水二次処理水中に存在するウイルスに対して、UV による不活化効果を直接評価した例は少ないが、本研究において京都大学の田中宏明教授らのグループの協力を得て、下水二次処理水中に存在するウイルスの中から UV 消毒効果を測定できるウイルス (NV は現状これに該当しない) を特定し、UF と UV によって高い安全レベルとされる 5.2Log 以上のウイルス除去率を直接評価した<sup>[4]</sup>。

## 2. 方法

## 2-1 実証施設

1,000m<sup>3</sup>/日の処理能力の下水再生処理実証施設 (本施設) を沖縄県糸満市浄化センターに設置し、平成 27 年から 28 年の 2 カ年に亘り B-DASH プロジェクトとして実証研究を行った。

本施設のフローを図 1 に示す。本施設では糸満市浄化センターの下水二次処理水を原水とし、その UF ろ過水を UV 消毒することによって安全な再生水に処理した。本施設の UV 消毒槽は迂回形開水路で 3 つのモジュールを直列に配置し、2 モジュールを常用として 1 モジュールを予備とした。

本施設で製造された再生水は農地に運搬し、栽培試験や収穫物の実証販売によるアンケート調査などを行って、再生水の利用促進に取り組んだ。

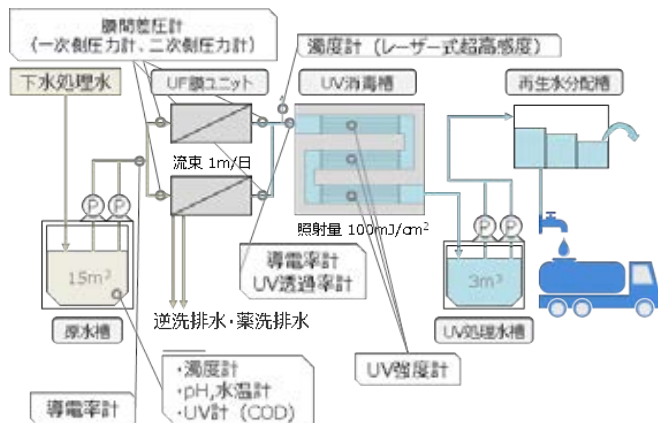


図 1 再生水実証施設のフロー

また、モデルウイルス (MS2) の添加実験は本施設の規模ではウイルス量確保の観点から実験が困難であっ

ため、同センター内の 10m<sup>3</sup>/日の処理能力のパイロットプラントで実施した。パイロットプラントの処理フローを図 2 に示す。パイロットプラントの UV 消毒装置は密閉式の直列 4 基で構成され、UV1 本目の処理水から 4 本目の処理水まで各途中段階の処理水の採水が可能な構造である。

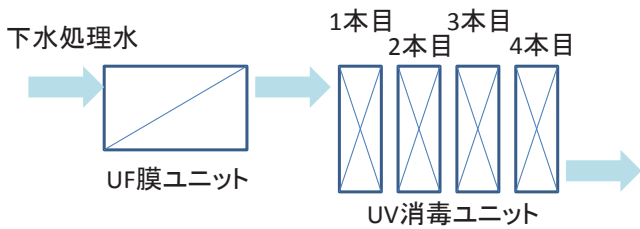


図 2 パイロットプラントの処理フロー

2-2 ウイルス分析

ICC-PCR 法 (Integrated Cell Culture - Polymerase Chain Reaction 法) は、培養法と PCR 法を組み合わせることによりウイルスの増殖能力の有無を測り、不活化評価が可能な方法である。UV 消毒は生物の DNA や RNA を損傷させ、細胞の増殖能力を失わせるが、消毒効果の確認のためには、ウイルスを細菌などのホストに感染させる必要がある。本実証研究では、大腸菌 (WG49) を含む液体培地で F-RNA フェージを増殖させ、その後 PCR を行うことで、対象とする遺伝子型の感染力の有無を判断した。この方法では、定性的な結果しか得られないが、同時に最確数法 (MPN 法) を適用することにより定量性の有るデータを取得することができる。

3. 結果

3-1 ウイルス不活化の実証結果

糸満市浄化センターの下水二次処理水中 (原水) に残存する F-RNA フェージの存在濃度を ICC-PCR により測定した。結果を図 3 に示す。原水の F-RNA フェージは GI と GII タイプが他のタイプと比べて高濃度で検出され、GIV タイプはほとんど検出されなかった。

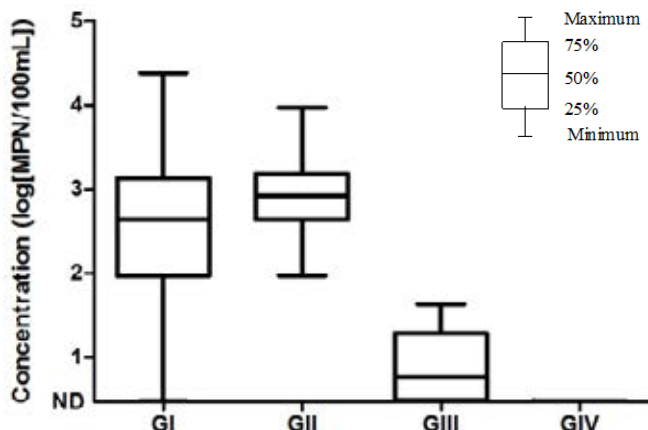


図 3 原水の F-RNA フェージ測定結果 (ICC-PCR)

原水中に比較的高濃度に存在する GI タイプと GII タイプによって、人為的にウイルスを添加せずに本システムのウイルス除去率を直接評価できると考え、ICC-PCR による再生水のフェージ分析を行なった。UF と UV によるフェージ除去性能を図 4 に示す。実証施設のフェージ除去率は 6Log 程度を上限として、それ以下の場合も ICC-PCR の定量下限値未満の存在濃度までフェージを不活化する結果となり、本システムで 5.2Log 以上の除去率であることを直接実証した。また、パイロットプラントでは人為的に培養した MS2 の添加実験による評価も併せて行ない、MS2 で本システムが 5.2Log 以上の除去率であることを確認すると共に、GI タイプで定量下限値以下の 5Log を超える除去率が得られた。

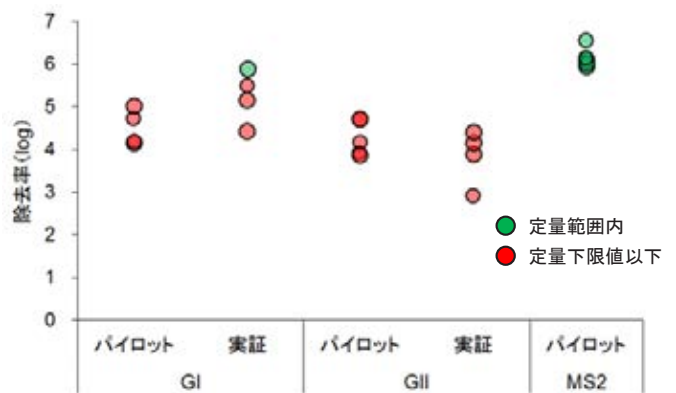


図 4 UF+UV のフェージ除去性能

3-2 原水の F-RNA フェージの指標性

原水中の F-RNA フェージが MS2 と同様に UV 照射量の指標になり得るかを検討するため、同一の運転条件でパイロットプラントの MS2 と原水の F-RNA フェージの除去率を求め、それぞれの UV 感受性を比較した。結果を図 5 に示す。

図 5 では UF 処理水および、直列 4 基の UV 消毒装置の 1 基目流出水から 4 基目流出水までそれぞれの地点で採水した結果を示しており、UV1 本目の照射量に対し、4 本目では 4 倍の照射量になる。

各フェージは UF 膜で 1.5~2Log 程度除去され、UF 膜から合計して UV1 本目で GII タイプは 4Log 程度、MS2 と GI タイプは 3Log 程度の除去率を示した。UV2 本目では GII タイプは 5Log 程度、MS2 は 4Log 程度で GI タイプは 4Log を若干下回る程度の除去率を示した。UV3 本目で GII タイプは検出されなくなり、MS2 は 5Log 程度、GI タイプは 4.4Log 程度の除去率を示した。UV4 本目では GI タイプも検出されなくなったが、本試験の原水に存在する GI タイプの濃度が少なかったためと考えられる。前述の図 3 の結果にもみられるように、原水中に残存する F-RNA フェージの存在濃度には変動があり、

それによって確認できる除去率は ICC-PCR の定量下限値により制限がある。一方 MS2 は高濃度で添加しているため、UV4 本目でも検出がみられ、求められたファージ除去率は 6Log 程度であった。

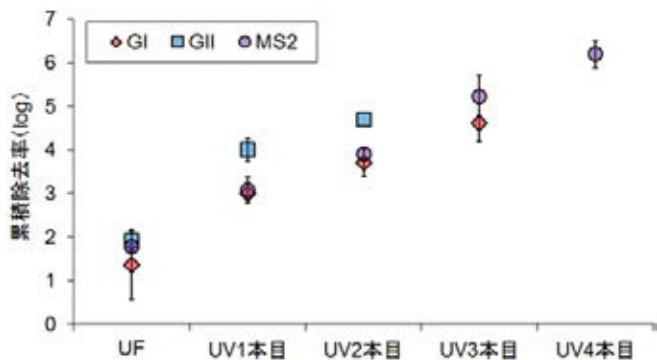


図 5 MS2 と F-RNA ファージの UV 感受性の比較

パイロットプラントの紫外線照射量(生物線量)を文献値<sup>[5]</sup>から式 1 により MS2 の除去率ごとに算出した。GIタイプと GIIタイプの F-RNA ファージ除去率と MS2 による生物線量との関係を図 6 に示す。

$$\text{平均不活化率}(\text{Log Inactivation}) = -0.0001 \times \text{照射量}^2 + 0.0607 \times \text{照射量} - 0.0017 \quad (\text{式 1})$$

F-RNA ファージの GI、GIIタイプは MS2 を用いた測定による 60mJ/cm<sup>2</sup> 未満の UV 照射量では、MS2 より除去率がやや高いが、GIタイプは全体的に UV 感受性が MS2 とほぼ同等でやや安全側の指標となることが予想される。すなわち、本システムで確保する 5.2Log のウイルス除去率のうち、図 5 の結果のように UF で 1Log 程度、UV で 4.2Log 程度の除去率を確保するには 85 mJ/cm<sup>2</sup> 程度の UV 照射量が必要であるが、実験結果より、GIタイプは 85mJ/cm<sup>2</sup> 程度の UV 照射量において MS2 よりも UV 感受性が低い可能性が示唆された。

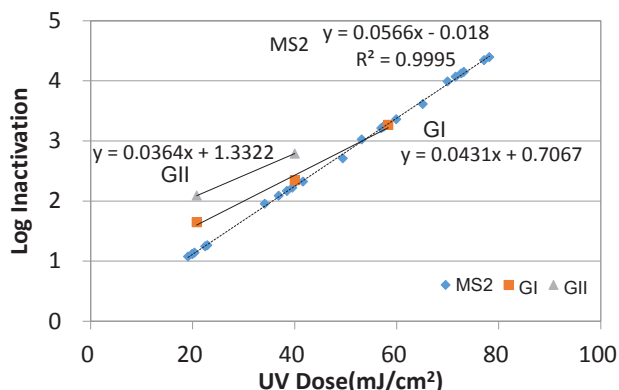


図 6 F-RNA ファージ除去率と MS2 生物線量の関係

#### 4. 考察

本システムの目標値である 5.2Log のウイルス除去率のうち、4.2Log 程度を UV 消毒で確保することを検証するうえで、下水二次処理水中に存在する F-RNA ファー

ジは、従来指標として用いられてきた MS2 と同等かやや安全側の指標として UV 消毒装置の生物線量計に用いることができると考えられる。MS2 による評価では人為的に添加する必要があることが課題であったが、F-RNA ファージは自然に存在しているため、施設規模による制約は無いと考えられる。一方で、F-RNA ファージの存在濃度は一定ではないため、例えば必要なウイルス除去率を 5Log とした場合、原水の存在濃度が満たなければ ICC-PCR 法の定量下限値未満となって、必要なウイルス除去率を評価できない可能性がある。

また、例えば F-RNA ファージ GIタイプは、MS2 のような単一種を指すものではないため、MS2 との UV 感受性の比較について、さらに知見を収集するべきであると考えられる。

#### 5. 結論

UF と UV の組み合わせによる下水再生処理システムのウイルス除去性能が実証された。また、下水処理における UV 消毒効果の検証において、従来課題であった規模の大きな施設での生物線量試験の実施に、従来の指標である MS2 と同等かやや安全側の指標として F-RNA ファージ GIタイプを用いられる可能性が示唆された。ICC-PCR 法によって従来よりも低濃度のサンプルでも定量性のあるウイルス評価が行なえるため、下水二次処理水中に存在している F-RNA ファージを用いた評価では、MS2 のような人為的な添加の必要がない。

F-RNA ファージの存在濃度は地域や季節で異なる可能性が懸念されるものの、実際に存在するウイルスに対して、UV 処理能力を設計値に適用し、さらに試運転などで検証できる可能性が示されたことは、再生水をはじめとする様々な水処理分野でさらに UV が普及拡大し、残留性や有害副生成物のない安全な消毒技術として、水環境の保全や新たな水循環システム構築に役立つのではないかと期待する。

#### 引用文献

- [1] 南山瑞彦ら: 水環境中における病原性微生物の対策技術の構築に関する研究, 平成 27 年度土木研究所下水道関係調査年次報告集, pp. 65-78, 2015
- [2] State Water Resources Control Board Regulations Related to Recycled Water (Title22 California Code of Regulations), 2015
- [3] 小関進介ら: 下水処理水の再生水処理システムに関する実証研究, 第 54 回下水道研究発表会講演集, 2017
- [4] Lee S, Tanaka H et al, Evaluation of virus reduction at a large-scale wastewater reclamation plant by detection of indigenous F-specific RNA bacteriophage genotypes. Environ Technol, March 2018.
- [5] EPA UV Disinfection Guidance Manual For the Final LT2ESWTR, November 2006.

## 下水処理場における化学物質の除去－1,4-ジオキサンの場合－

藤田 貴之<sup>1</sup>, 清水 雅也<sup>1</sup>, 菅谷 和寿<sup>1</sup><sup>1</sup>茨城県鹿島下水道事務所

キーワード: 下水道, 化学物質, 1,4-ジオキサン, 排水処理技術

## 抄録

深芝処理場の流入水には石油化学工業を主とする工場から排出される多様な化学物質が含まれる。しかし、放流水の有機物量の指標は、流入水に比べ十分低く、化学物質が処理場内で除去されていることが推測される。そこで、処理場の流入水に含まれる化学物質の中から、発がん性が疑われ、生物分解性が低いとされる1,4-ジオキサンを調査対象物質に選定し、処理場内における物質収支及び生物分解性試験を実施した。その結果、深芝処理場では、1,4-ジオキサンは、標準活性汚泥法を採用する反応槽の流入水に比べ流出水で濃度が低くなっており、微生物により除去されていることが示唆された。また、処理場における1,4-ジオキサンの除去率は、最低でも30%以上で、最高では90%を超えた。一方、都市下水処理場の活性汚泥には、1,4-ジオキサン除去能は認められなかった。本研究では深芝処理場の活性汚泥が特有の化学物質除去能を有することを示した。

## 1. はじめに

化学物質は、全世界で2,600万種を超える物質<sup>[1]</sup>が知られている。しかし、多種多様な化学物質のなかには、環境残留性や発がん性を有する有害物質も存在する。そのような化学物質の一つに、1,4-ジオキサン<sup>[2]</sup>がある。

1,4-ジオキサンは国際がん研究機関(IARC)の発がん性分類で、ヒトに対して発がん性を示す可能性があるグループ2Bに分類<sup>[3]</sup>される化学物質で、化学的安定性が高く、水や有機溶媒と任意の割合で混和することなどから化学反応の溶媒として使用されている。また、界面活性剤の基材であるエチレングリコールを製造する際に副生し、末端の消費者が使用する洗剤やシャンプーに含まれることもある化学物質である。1,4-ジオキサンは化学的安定性が高いために、物理化学的分解を受けにくく、処理法が確立されていない<sup>[4]</sup>。つまり、1,4-ジオキサンが環境中に放出されると、長期に渡り環境を汚染することとなる。

しかし、近年、1,4-ジオキサンを分解する微生物が、河川や底泥等の水環境あるいは活性汚泥中から発見<sup>[5]</sup>され、浄化装置への応用が研究されているが、研究開発段階にある<sup>[6]</sup>と考えられる。

茨城県の深芝処理場は、1970年の開所以来、石油化学工業から排出される多種多様な化学物質を含む廃水を処理しており、処理場の流入水には1,4-ジオキサンも含まれていることから、処理場の活性汚泥は1,4-ジオキサンの除去能を有することが期待される。

そこで、処理場内における1,4-ジオキサンの物質収支調査及び活性汚泥を用いた生物分解性試験を実施し、

活性汚泥の1,4-ジオキサン除去能を評価した。

## 2. 方法

## 2.1 深芝処理場について

深芝処理場は、茨城県の東南部に所在する鹿島臨海工業地帯の一角に位置し、石油化学工業を中心とする工場・事業場から排出される廃水を標準活性汚泥法により処理し、処理水は太平洋へ放流している。

処理工程は、沈砂池、曝気油脂分離槽、調整槽、最初沈殿池(初沈)、反応槽、最終沈殿池(終沈)、塩素混和池の順に配置され、初沈から終沈まではA系とB系の2系列がある。一日当りの処理能力は、A系が125,000 m<sup>3</sup>、B系が40,000 m<sup>3</sup>で合計165,000 m<sup>3</sup>である。

流入水量は、工場・事業場が一斉に点検や修理を行う5月から6月に減少し、年間を通じた流入水量は日量100,000～130,000 m<sup>3</sup>の間で変動がみられ、日平均約120,000 m<sup>3</sup>であり、このうち約90%を工場・事業場廃水が占めている。流入水は調整槽を経た後、B系に一日当たり約30,000 m<sup>3</sup>を、残りをA系に分配している。

流入水及び放流水の主な水質を表1に示す。放流水

表1 深芝処理場の流入水及び放流水の水質

	流入水	放流水
COD[mg/L]	86	20
BOD[mg/L]	86	4
TOC[mg/L]	53	15
Ca [mg/L]	2,000	2,000
Cl [mg/L]	5,200	5,200

2012～2016年度の平均

の化学的酸素要求量(COD), 生物化学的酸素要求量(BOD)及び全有機炭素濃度(TOC)等の有機物を表す指標は流入水に比べ, 十分低くなっており, 流入水に含まれる化学物質が除去されていることが推察される。また, その他の特徴として, 海水の組成に対し, カルシウム(Ca)が約 5 倍, 塩素(Cl)が約 4 分の 1 の濃度で含まれていることが挙げられる。

## 2.2 物質収支に係る調査方法

物質収支調査は, 平成 28 年 12 月から平成 29 年 7 月の間に計 8 回, 実施した。

水試料として, 流入水, A 系及び B 系の初沈越流水, A 系及び B 系の終沈越流水, 放流水, 返流水の 7ヶ所, 大気試料として, 曝気油脂分離槽及び調整槽からの排気用の送気管, A 系反応槽水面の直上大気, B 系反応槽からの排気用の送気管の 3ヶ所, 汚泥試料として A 系及び B 系の初沈引抜汚泥, A 系及び B 系の終沈引抜汚泥(返送汚泥)の 4ヶ所, で採取した。

なお, 大気試料の採取は, ダイアフラムポンプにより 1 L/分の流速で 100 L の大気を捕集ビンに吸引通気し, 1,4-ジオキサンを捕集ビン中の精製水に捕集した。この捕集液を 1,4-ジオキサン濃度測定に供した。

また, 反応槽の水面直上大気は, 1,4-ジオキサンの散逸を防ぐため, 縁にポリエチレンシートを備えた箱で反応槽の水面を覆い, 箱の底部中央に貫通させたステンレス管から大気試料と同様の装置で採取した。

移動量は, 各試料の濃度に, 調査日の各処理施設の水量(m<sup>3</sup>), 送風量(Nm<sup>3</sup>)又は汚泥量(m<sup>3</sup>)を各々掛け合わせ算出した。

## 2.3 生物分解性試験

生物分解性試験<sup>[7]</sup>は, 返送汚泥と初沈越流水に 1,4-ジオキサン溶液を添加し, 1,4-ジオキサン濃度 約 1 mg/L, MLSS 約 1,500 mg/L に調整した混合液 500 mL を入れた三角フラスコを振とう培養器に入れ, 所定の水溫, 振とう速度 70 rpm で 12 時間培養した。比較のため主に都市下水を処理している利根浄化センター及び潮来浄化センターの汚泥についても調べた。

## 2.4 1,4-ジオキサンの測定方法

1,4-ジオキサンの測定は, ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計を用い, 日本工業規格 K0125 5.2 に規定された方法に基づいて実施した。また, 試料における定量下限は, 水及び汚泥試料が 0.001 mg/L, 大気試料が 0.0001 mg/Nm<sup>3</sup>である。

## 3. 結果

### 3.1 処理場内の 1,4-ジオキサンの物質収支

図1に示すように, 各試料における 1,4-ジオキサンの 1 日当たりの移動量は, 流入水では平均 12.1 kg, 初沈越流水では 10.6 kg, 終沈越流水では 5.0 kg, と反応槽の前後で移動量は半減した。環境への 1,4-ジオキサンの排出量は, 大気への放出量が 0.01 kg 未満で, 放流水が 4.2 kg となっており, 主に水系へ排出されていた。

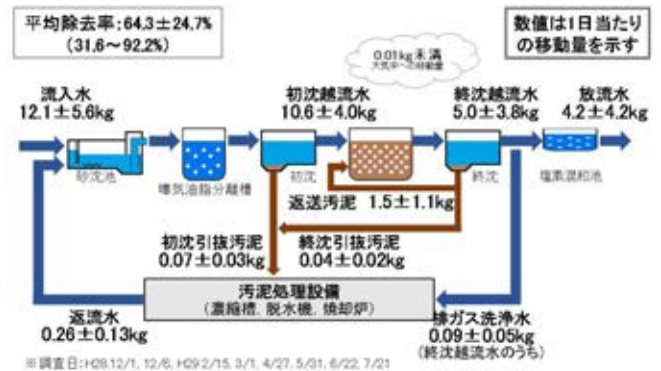


図 1 処理場内における 1,4-ジオキサンの物質収支

また, 処理工程内での移動量をみると, 返送汚泥として 1.5 kg が反応槽と終沈を循環し, 初沈引抜汚泥, 終沈引抜汚泥及び排ガス洗浄水の合計量 0.20 kg は, 汚泥処理設備で処理された後の絞り水と排ガス洗浄水が合流した返流水に含まれる量 0.26 kg と同等であることから, 汚泥への吸着や汚泥処理系での除去は無視できると考えられた。

### 3.2 生物分解性試験での除去率

図 2 に示すように, 1,4-ジオキサンの除去率は, いずれの処理場の活性汚泥でも時間の経過とともに上昇した。12 時間後では, 深芝処理場の活性汚泥は, 24°C ~ 34°C の範囲の水溫で, 88% ~ 97% と良好な値を示し, 都市下水を処理している利根浄化センターと潮来浄化センターの活性汚泥では, 高くても 40% に留まった。

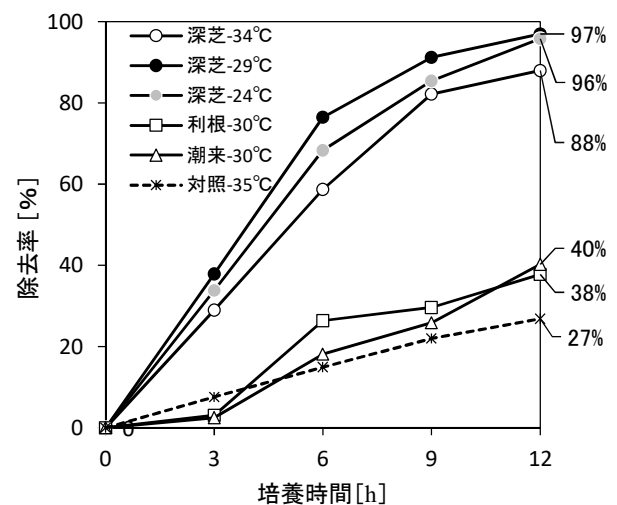


図 2 各処理場の活性汚泥を用いた生物分解性試験における 1,4-ジオキサンの除去率と水溫の関係

ただ、これらの値は、活性汚泥を加えず精製水に 1,4-ジオキサンのみを添加した対照の除去率 27%を差し引いて評価する必要があるが、深芝処理場の活性汚泥は利根浄化センターや潮来浄化センターの活性汚泥に比べ、高い 1,4-ジオキサン分解能を有すると考えられる。

## 4. 考察

### 4.1 物質収支に基づく 1,4-ジオキサンの除去率

深芝処理場における除去率は最低で 31.6 %で、最高では 92.2%と、既報<sup>[8]</sup>の 8.5 %に比べれば約 4~11 倍の除去率であるが、変動が大きい。変動を大きくしている要因は、除去率が 30%台の調査が 2 回あるためである。除去率が低くなった 2 回の調査日は、5 月 31 日と 6 月 22 日で、工場・事業場が一斉に点検や修理を行っていた時期に相当し、通常時の流入水に含まれ 1,4-ジオキサンの分解を支援する物質<sup>[9]</sup>の欠如や微生物の活性を阻害する物質<sup>[10]</sup>の混入等、流入水の変質が 1,4-ジオキサンの除去に影響した可能性が考えられる。1,4-ジオキサン分解菌として分離同定されている微生物の中には、1,4-ブタンジオールで前培養すると 1,4-ジオキサンの分解速度が高まる種が知られている<sup>[11]</sup>。良好な 1,4-ジオキサンの除去を維持するためには、流入水に含まれる化学物質の詳細な調査が必要と考える。

### 4.2 1,4-ジオキサン分解に関与する微生物

1,4-ジオキサン分解菌として分離同定された微生物は環状エーテルを酸化する酵素をコードする *thmC* 遺伝子<sup>[9]</sup>を有するとされる。そこで、深芝処理場と利根浄化センター及び潮来浄化センターの活性汚泥中の *thmC* 遺伝子濃度を調べた。図 3 に示すように *thmC* 遺伝子濃度は、深芝処理場の活性汚泥には常時、 $10^{10}$  copies/g-MLSS オーダー以上の濃度で存在するが、都市下水処理場である利根浄化センターと潮来浄化センターの活性汚泥

からは定量下限未満の濃度であった。

このことは、深芝処理場の活性汚泥には 1,4-ジオキサン分解菌が常在し、他の処理場の活性汚泥には分解菌が存在しないことを示しており、生物分解性試験による 1,4-ジオキサンの除去率に違いがみられた原因と考えられる。

深芝処理場の流入水には多種多様な化学物質が含まれており、それらを利用して増殖できるように細菌叢が形成されたものと推察され、化学物質に対する高い除去能は深芝処理場に特有と考えられる。

## 5. 結論

深芝処理場に排出される化学物質の中から発がん性が疑われ、生物分解性が低いとされる 1,4-ジオキサンを調査対象として、処理場内の物質収支を調査したところ、深芝処理場における除去率は、最低でも 30%以上で、最高では 90%を超過することが判明した。また、1,4-ジオキサンの除去には活性汚泥中の微生物が関与していることが示唆され、特有の化学物質除去能を有していることが推察された。

## 引用文献

- [1] Chemical Abstracts Service: CAS Statistical Summary 1907-2007, 2008.
- [2] 産業総合研究所化学物質リスク管理研究センター編: 1,4-ジオキサン, 2005.
- [3] International Agency for Research on Cancer: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, pp.589-602, 1999.
- [4] 公益社団法人日本下水道協会: 事業場排水指導指針と解説 2016, pp.443-446, 2016.
- [5] K.Sei et al: Evaluation of the biodegradation potential of 1,4-dioxan in river, soil and activated sludge sample, Biodegradation, Vol.21, pp.585-591, 2010.
- [6] 一般社団法人産業環境管理協会: 新・公害防止の技術と法規 2017 水質編 技術編, pp.290-291, 2017.
- [7] 公益社団法人日本下水道協会: 下水試験方法(上巻)2012 年版, pp.702-706, 2012.
- [8] 牧野良治ら: 1,4-ジオキサンの下水処理場における除去率について, 水環境学会誌, Vol.28 No.3, pp.211-215, 2005.
- [9] 課題代表者 池道彦: 平成 24 年度環境省環境研究総合推進費 5B-1201 1,4-ジオキサン汚染地下水の生物浄化可能性の評価診断ツールの開発と浄化戦略の実証, 2005.
- [10] 川辺能成, 坂本靖英: 1,4-ジオキサンの微生物分解に及ぼす共存化学物質の影響, 第 51 回日本水環境学会年会講演集, p.524, 2017.
- [11] 角田翼, 井上大輔, 清和成: 新規 1,4-ジオキサン分解菌 *Rhodococcus aetherivorans* JCM14343T 株の 1,4-ジオキサン分解特性の評価, 第 50 回日本水環境学会年会講演集, p.37, 2016.

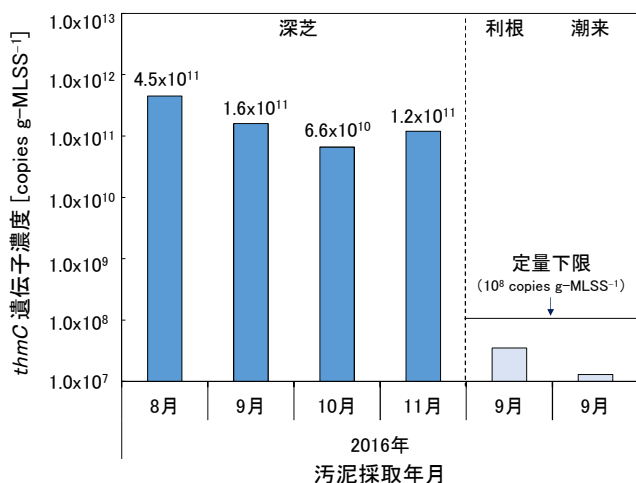


図 3 活性汚泥中の *thmC* 遺伝子濃度

# Evaluation of partitioning potential and bioaccumulation of seven SCCPs in lake ecosystem

Zhenyi Zhang, Hidetoshi Kuramochi, Takuro Kobayashi, Kaiqin Xu

<sup>1</sup>National Institute for Environmental Studies

Keywords: Short chain chlorinated paraffins, Phase partitioning, Bioaccumulation

## ABSTRACT

Short chain chlorinated paraffins (SCCPs) have been listed in Stockholm convention as persistent organic pollutants (POPs). SCCPs are of great concern due to recently increasing detection in the environment, including lakes. Since the aquatic bioaccumulation is crucial in the food chain, there is potential risk of SCCPs to human health. In this paper, we evaluated the potential influence of seven SCCPs in lake ecosystem, based on phase partitioning estimation between air, water and sediment, as well as the bioaccumulation calculation. The results indicated that the water is the main compartment for SCCPs with proportion of 51-71%. Multi-chlorinated SCCPs are favorable in sediment as well. The bioaccumulation factor (BAF) results indicated that the potential risk is higher in multi-chlorinated SCCPs. The variety of molecular structures of SCCPs would lead to different influence in lake ecosystem.

## 1. INTRODUCTION

Short chain chlorinated paraffins (SCCPs) are highly complex technical mixtures with general formula of  $C_nH_{2n+x-m}Cl_m$ , where the value of n is between 10-13. SCCPs are of great concern due to their high persistence, bioaccumulation potential and toxicity. Currently, SCCPs have been listed as persistent organic pollutants (POPs) for global regulation under Stockholm Convention. The environmental existence at various matrices (air, water, soil and sediment) have been widely reported [1].

Lake, the typical aquatic ecosystem, could also encounter the environmental challenge along with the intervention of SCCPs, i.g. by effluent from sewage treatment plants [2]. It is still under great challenge for quantifying SCCPs in environmental samples [3], resulting in relatively weak environmental management of SCCPs releasing. Recently, the bioaccumulation of SCCPs in lake ecosystem has been increasing investigated [4,5]. The potential risk of SCCPs has received great attention.

In this study, the potential influence of seven typical SCCPs in lake ecosystem was evaluated by estimating their environmental partitioning between air, water and sediment, and assessing the potential of bioaccumulation. The distinction between different SCCPs was also discussed.

## 2. METHODS

Seven typical SCCPs with chain length of 10 and chlorine number from 1 to 4, including 1-Chlorodecan, 1,10-Dichlorodecan, 1,1,1-Trichlorodecane, 1,1,1,3-Tetrachlorodecane, 1,1,10,10-Tetrachlorodecane, 5,5,6,6-Tetrachlorodecane, and 1,5,6,10-Tetrachlorodecane, are assumed as the target pollutants for phase partitioning and

bioaccumulation calculation (See Table 1).

**Table 1 Seven SCCPs used as the model compounds**

CAS No.	Name
1002-69-3	1-Chlorodecan
2162-98-3	1,10-Dichlorodecan
64554-71-8	1,1,1-Trichlorodecane
51755-60-3	1,1,1,3-Tetrachlorodecane
33025-70-6	1,1,10,10-Tetrachlorodecane
91087-09-1	5,5,6,6-Tetrachlorodecane
102880-00-2	1,5,6,10-Tetrachlorodecane

The modified fugacity model was applied to evaluate the partitioning of SCCPs in the main compartments including air, water and sediment [6].

The partitioning parameters were generally calculated using fragment contribution method. Briefly, the values of octanol-water partitioning coefficient  $K_{ow}$ , Henry's law constant H, were obtained by multiple regression of reliably measure data from a universal database with correlation.

The conceptional equation is as follows.

$$\log K_{ow} = \sum(p_i)n_i + a \quad (1)$$

$$H = \sum(h_i)m_i + b \quad (2)$$

Where  $p_i$ ,  $h_i$  denote the contribution factor of certain fragment;  $n_i$ ,  $m_i$  denote the number of fragment in the chemical; and a,b represent the correction constant.

The octanol-air partitioning coefficient  $K_{oa}$  is then calculated as follows.

$$\log K_{oa} = \log K_{ow} - \log(H/RT) \quad (3)$$

where R and T represent ideal gas constant and absolute temperature, respectively.



The sediment adsorption coefficient  $K_{oc}$  is estimated by the following equation according to quantitative structure–activity relationship model.

$$\log K_{oc} = 0.5213 \times c + 0.60 \quad (4)$$

where  $c$  is the molecular connectivity index.

Subcooled liquid vapor pressure,  $S$ , is estimated using the modified equation.

$$S = 888 \exp((-4.4 + \ln T_b)[1.803(T_b/T - 1) - 0.803 \ln(T_b/T)] - 5.8(T_m/T - 1)) \quad (5)$$

where  $T_b$  and  $T_m$  denote the boiling point and the melting point, and  $T$  is the desired temperature.

Arnot-Gobas prediction model is used to evaluate the bioaccumulation factor (BAF) at general tropic levels and representative environmental condition with input  $K_{ow}$  of chemical normalized fish whole-body metabolic biotransformation rate constant  $K_M$  [7].

### 3. RESULTS

The simulated partitioning results are shown in Fig. 1.

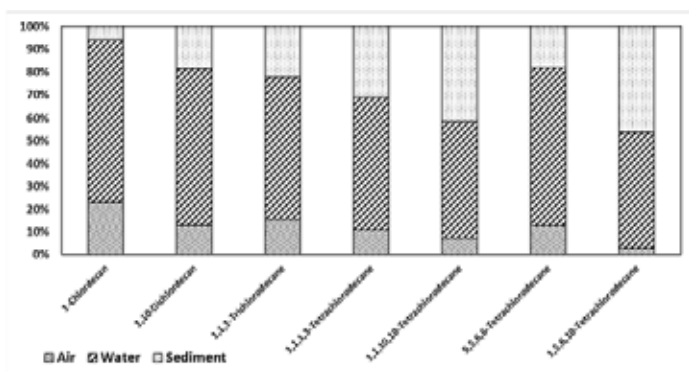


Fig. 1 Partitioning of different SCCPs in air, water and sediment

The calculated values of  $\log BAF$  are shown in Fig. 2.

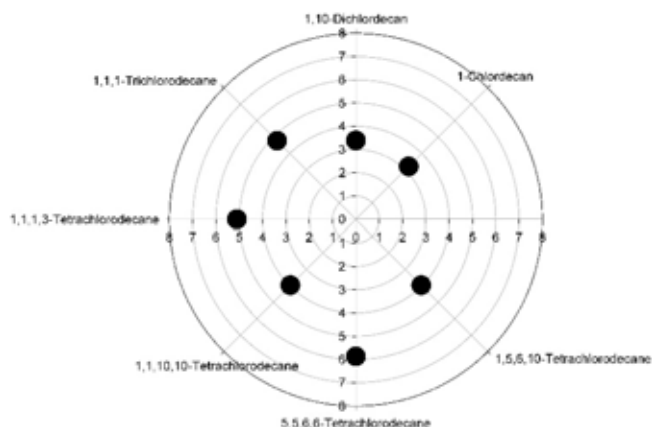


Fig. 2  $\log BAF$  values of different SCCPs

### 4. DISCUSSION

The results (Fig. 1) indicated that in lake ecosystem, water is the main compartment for the seven selected SCCPs, with proportion ranging from 51% to 71%. The SCCPs

transporting phenomenon including emission to air and absorption to sediment should be also taken serious consideration since there are still rational distributions in the air and sediment compartments. The results also revealed the distinction for different SCCPs, implying the chemical structure with more chlorines would be more favorable in the compartment of sediment, which should be ascribed to the strong absorption of SCCPs to sediment. The calculated values of  $\log BAF$  for the seven SCCPs were ranging from 3.204 and 5.864, with maximal risk potential for 5,5,6,6-Tetrachlorodecane and minimal risk potential for 1-Chlorodecan, respectively. For the chemical structure with 4 chlorines, it is observed that SCCP with chlorinated position in middle of the chain would be more easily bioaccumulated than that with chlorinated position in one end or both ends of the chain.

### 5. CONCLUSIONS

The potential influence of SCCPs in lake ecosystem was evaluated in this study. The methodology by estimating the partitioning and bioaccumulation behavior of SCCPs was adopted. The variety for molecular structures of SCCPs would lead to different influence in lake ecosystem.

### REFERENCES

- [1] Bayen, S., Obbard, J. P., & Thomas, G. O. (2006). Chlorinated paraffins: A review of analysis and environmental occurrence. *Environment International*, 32(7), 915-929.
- [2] Zeng, L., Wang, T., Wang, P., Liu, Q., Han, S., Yuan, B., ... & Jiang, G. (2011). Distribution and trophic transfer of short-chain chlorinated paraffins in an aquatic ecosystem receiving effluents from a sewage treatment plant. *Environmental science & technology*, 45(13), 5529-5535.
- [3] Sverko, E., Tomy, G. T., Märvin, C. H., & Muir, D. C. (2012). Improving the quality of environmental measurements on short chain chlorinated paraffins to support global regulatory efforts.
- [4] Houde, M., Muir, D. C., Tomy, G. T., Whittle, D. M., Teixeira, C., & Moore, S. (2008). Bioaccumulation and trophic magnification of short-and medium-chain chlorinated paraffins in food webs from Lake Ontario and Lake Michigan. *Environmental science & technology*, 42(10), 3893-3899.
- [5] Ma, X., Zhang, H., Wang, Z., Yao, Z., Chen, J., & Chen, J. (2014). Bioaccumulation and trophic transfer of short chain chlorinated paraffins in a marine food web from Liaodong Bay, North China. *Environmental science & technology*, 48(10), 5964-5971.
- [6] Mackay, D., Joy, M., & Paterson, S. (1983). A quantitative water, air, sediment interaction (QWASI) fugacity model for describing the fate of chemicals in lakes. *Chemosphere*, 12(7-8), 981-997.
- [7] Arnot, J. A., & Gobas, F. A. (2006). A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews*, 14(4), 257-297.

# Lake Chad: Need for Restoration for Peace

Natoi Allah RINGAR

Lake Chad Protection and Development Specialist

Keywords: LAKE CHAD, WATERPOLLUTION, ARMED CONFLICTS, WATER LEVEL DECLINE, WILD LIFE LOSSES

## ABSTRACT

Lake Chad faces wars and terrorism, extreme poverty, loss of cultural heritage and other human-centric problems. These problems have led to serious water pollution resulting in massive fish kills, extensive habitat loss of wildlife including one for hippopotamus and large-scale riparian land degradation. Combined, the resultant situation is severe deterioration of quantity and quality of water, of crop land and forest land, and of most other riparian and upland ecosystems. This paper give a picturesque message on the state of Lake Chad, while calling for a global initiative for its restoration that would contribute to bringing peace and stability in the region.

the objective is to presented lake Chad and this conference for every person work for to reduce poverty and in long the run to enhance the condition of living of the population living in the region of the lake Chad.

## 1. INTRODUCTION

Lake Chad water surface area occupies less than 1 percent of its draining basin, but remains the fourth biggest Africa lake after Lake Victoria, Tanganyika and Nyassa. It extends over the territories of four countries: Chad, Niger, Nigeria and Cameroon. The main inflowing river are Chari and Logone traversing the Central African Republic, Cameroun and Chad. These two rivers account for 95 percent of the total inflow, though extremely seasonal. Apparently no river flows out from the lake, though some water is said to percolate along the dry bed of the Gazal River to feed the oases of the Bodele, It is very shallow even in normal years, averaging 1.5 m in depth. Traditionally, local inhabitants use the stems of papyrus as material for canoe making. There are many small islands formed by the invasion of moving sand dunes near the northeastern coast; some of them are inhabited and utilized as bases for fishing. Besides the products of agriculture, livestock grazing and fishery, the drainage basin is known for its yield of natural soda, an activity that contributes to keeping the lake water fresh [1]. However, the seize of the open water part shrank from 25000 km<sup>2</sup> in 1973 to less 2.500 km<sup>2</sup> in 1990, believed to have been cause in part to the climate change, over drafting of river waters and the subsidence of groundwater level for some unknown reasons. At the same time, the regional political and military conflicts surrounding the region have seriously exasperated the ecosystem deterioration and the living condition of the residents in the region.

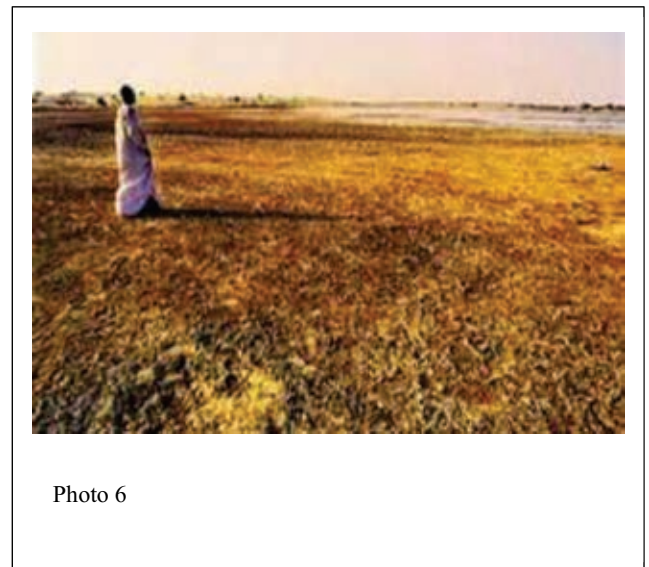
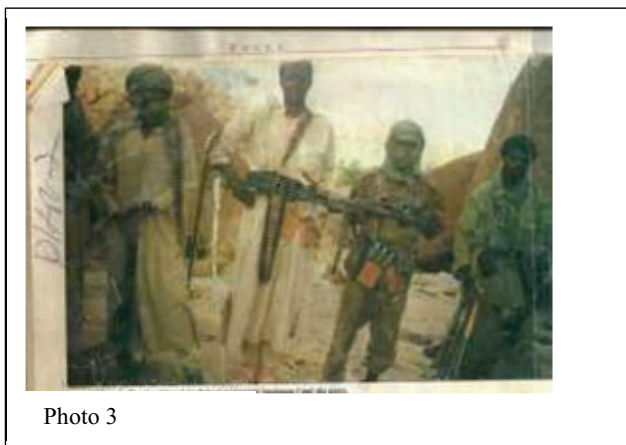
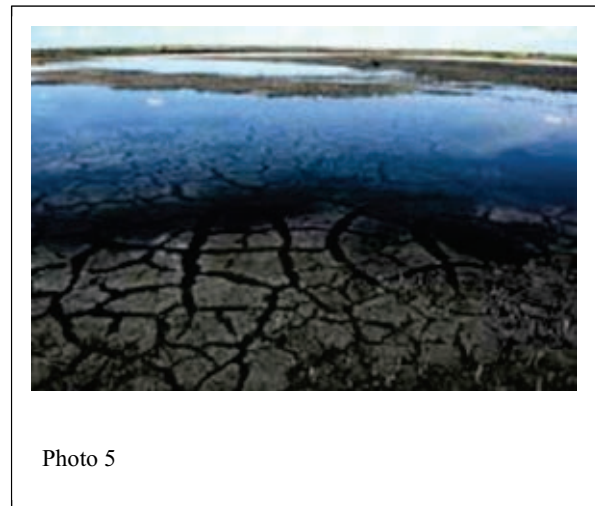
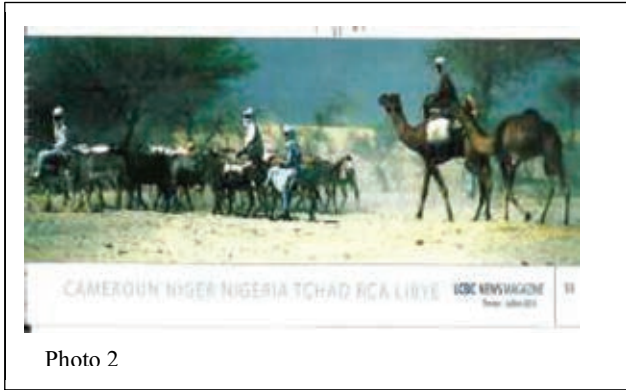
## 2. METHOD

Being a Lake Chad education expert, the method adopted for this investigative reporting is one based on making field observations and on assembling and interpreting the visual materials on the problematic aspects of Lake Chad. Attempts have been also to present some potentially useful ways to address the problems that should be supportable by the international community.

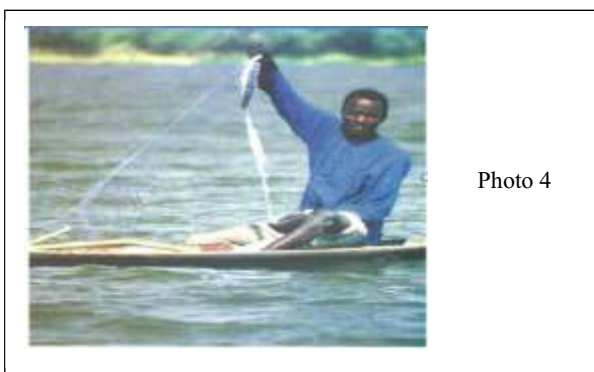
## 3. OBSERVATIONS

During the last decades, terrorism became the gravest misfortune for Lake Chad that creates all the ill (Photos 1, 2 and 3).





Also dramatic is the fact that the size of the open water part of the lake has shrank from 25000 km<sup>2</sup> in 1973 to less 2.500 km<sup>2</sup> in 1990. The meager fish catch is causing affecting the livelihood of local fishermen (Photo. 4). Actually, the climates of basin region have dramatically changed from hot to desiccating (Photo 5-6), causing fish kills and diseases to Kouri cattle of Lake Chad (Photo. 7).



Nonetheless, there are ongoing restoration effort made by the local community to restore lake's biodiversity resources. Even in the wake of terrorism attack, efforts to restoration and enhance lake water quality and quantity continues, for example, by planting greenery from the pirogue boats (Photo 8). Restoration of the shoreline biodiversity will help the spinning gear fishery to support the meager family livelihood (Photo 9).



Photo 8



Photo 9

Without such efforts, reinforcement of the socio-economic base of the region, enhancement of the agro pastoral and fishing production, and sustainable management of the natural resources and preservation of the ecosystem of Lake Chad won't be possible. Without ecosystem preservation of lake and its catchment area, promotion of integration and preservation of peace and security in the Lake Chad area won't be achievable. Such ecosystem restoration research together with restitution of sustainable management efforts for Lake Chad, together with halting of terrorism attacks around Lake Chad will lead to restoration of its fisheries and wildlife habitat.

#### 4. DISCUSSION

Through this international conference, I would like to address the need for development of a plan toward 2015 for the restoration of Lake Chad by the years 2025. This vision underpins all the development activities to be implemented with the cooperation of every partners. The framework of such a strategic action plan be for 2018-2025. Development of such a vision will be the priority. By

then, the lake's common heritage and the wetland resources need to be brought under preservavtion plan for sustainable development. The economic security of the fresh water ecosystem and sustained biodiversity and aquatic resources of the basin should be equitably pursued to meet the need of the Lake Chad population.

#### 5. CONCLUSION

The theme of this visual resource presentation is about Lake Chad's yesterday, today and tomorrow. Everyone attending this conference should accept the responsibilities for conservation of freshwater ecosystem and its biodiversity, together with judicious implementation of integrated river and lake basin management. It applies to Lake Chad as well. Achievement of sustainable development of Lake Chad won't possible without such attitude. Without saving Lake Chad and without having adequate water resources, meeting the needs of people and exercising the rights for accessing the fresh water resources won't be possible.

#### REFERENCES

[1] World Lake Database, Lake Chad

<http://wldb.ilec.or.jp/Details/Lake/AFR-02>

# An Attempt for Improvement of Water Quality and Cultivation of Plankton by Conducting Polymers

Aohan Wang, Kuniharu Nakajima, Atsushi Yokoo, and Hiromasa Goto\*

Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,

Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan. \*Correspondence to H. Goto (e-mail: [gotoh@ims.tsukuba.ac.jp](mailto:gotoh@ims.tsukuba.ac.jp))

Keywords: paramecium, conducting polymers, polyaniline

## ABSTRACT

We conduct cultivation of paramecium in the presence of polyaniline as an electroactive-conducting polymer. The polyaniline employed in this study is in a form of half-doped state. The half-doped state partly has acid as a dopant in the main-chain. Paramecium discharges ammonia because no Ornithine cycle exists in their organs, resulting the discharged ammonia pollutes water environment. The half-doped state of polyaniline absorbs ammonia as a neutral agent. This function of electroactive polymer can be useful for purification of water. Furthermore, the conducting polymers have capturing function of heavy metals. These characters of the conducting polymer can be expected to improve the water quality for biological system. Cultivation of paramecium in the presence of the polyaniline depress the increase of pH with time. However, film form of the polyaniline could not improve the increase of pH in the cultivation system. Oxidation-reduction potential (ORP) value of the cultivation water in the presence of polyaniline is also monitored.

## 1. INTRODUCTION

Plankton in the water system does not possess Ornithine cycle, resulting discharge of ammonia as a poison chemical. In the case of mass generation of plankton occasionally, discharge of ammonia from the plankton deteriorates the environment. We have studied on conducting polymers for cultivation of microbes in the water [1,2]. Half-doped state of the conducting polymers as a characteristic electronic state can neutralize ammonia without any negative effect against biological system in the laboratory. In this research, we cultivate a microorganism and measure change in pH and ORP. We discuss possibilities for improvement of water environment system using this unique advantage of conducting polymers.

## 2. MATERIALS AND METHOD

Polyaniline as a conducting polymer was prepared with oxidative polymerization with ammonium persulfate (APS). As prepared polyaniline was treated with ammonia/water to remove excess amount of acid dopant. The as prepared polyaniline (full doped state, emeraldine salt) cannot be employed for cultivation of paramecium due to strong acid. Polyaniline thus obtained is half-doped state (reduced) as emeraldine base (PANI-EB) form, remaining small parts of acid fractions in the main-chain (Scheme 1). Polyaniline cast film was

prepared from polyaniline/*N*-methylpyrrolidone (NMP) solution. Fig. 1 shows an example of the polyaniline film. Paramecium was provided by Fujishima lab. (Yamaguchi Univ., Japan). Fig. 2 shows optical microscopy and polarized microscopy images of the paramecium with transmission and reflection light.

## 3. RESULTS

Cultivation of paramecium in the presence of polyaniline was carried out. Fig. 3 shows change in pH of the cultivation water in the presence of polyaniline (powder form, normal PANI), camphor sulfonic acid (CSA), polyaniline film (PANI film), or control (no polyaniline).



Figure 1. A polyaniline film.

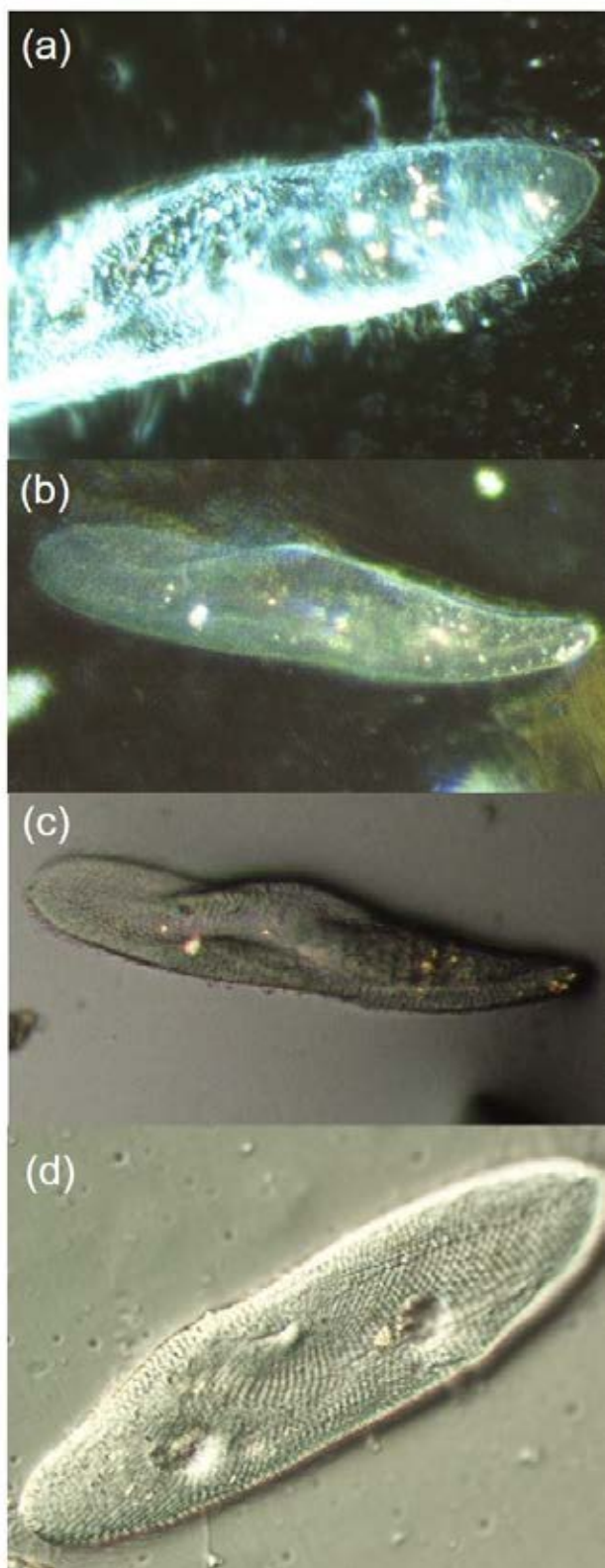
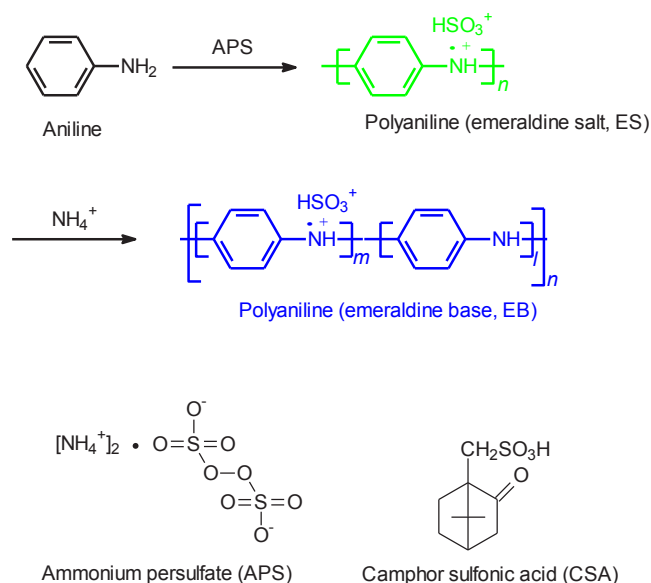


Figure 2. Optical microscopy images of a paramecium. (a) Optical microscopy images of paramecium with reflection light. (b) Optical microscopy image of moving paramecium with transmission light. (c) Optical microscopy image of moving paramecium with reflection light. (d) An entire figure of paramecium with transmission light.



Scheme 1. Synthetic route of polyaniline emeraldine base (PANI-EB) and molecular structure of camphor sulfonic acid (CSA). APS = ammonium persulfate.

The pH value increased with time because the paramecium in the water discharged ammonia. The polyaniline bulk (normal polyaniline, powder form) can suppress increase of pH value. Small amount of acid parts in the main-chain of the polyaniline (emeraldine base) neutralizes ammonia in the water. This function can provide a favor environment for cultivation of paramecium in the water. While, the polyaniline film could not effectively function for neutralization of the water.

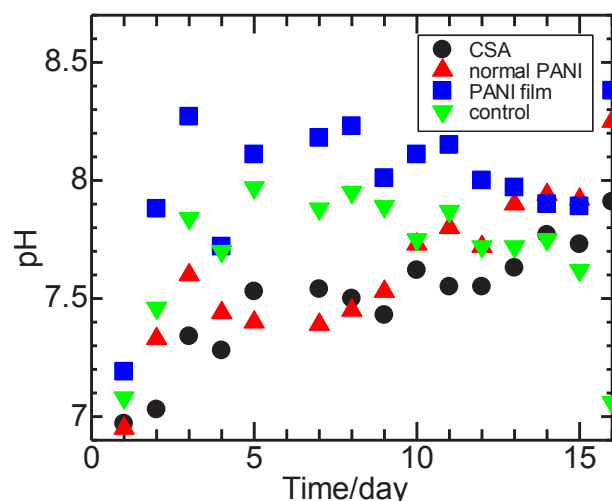


Figure 3. Change in pH value vs. time (day) of the water in the presence of paramecium, and polyaniline (powder form, normal PANI), camphor sulfonic acid (CSA), polyaniline film (PANI film), or control.

Fig. 4 shows oxidation-reduction potential (ORP) value of the cultivation water in the presence of paramecium as a function of time (days). Higher ORP value of the water was observed in the presence of CSA and normal polyaniline (powder form).

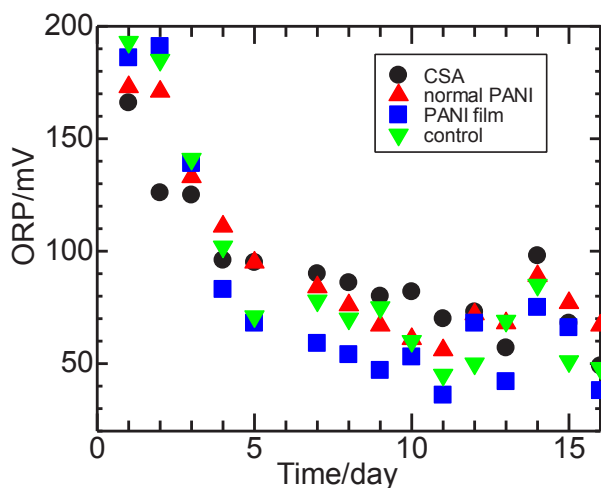


Figure 4. Change in oxidation-reduction potential (ORP) value vs. time (day) of the water in the presence of paramecium, and polyaniline (powder form, normal PANI), camphor sulfonic acid (CSA), polyaniline film (PANI film), or control.

#### 4. DISCUSSION

Polyaniline emeraldine base functions as a neutralizer for the water in the presence of paramecium. The ammonium element discharged from paramecium becomes biological poison in the water environment. Polyaniline as a conducting polymer can absorb ammonia or other discharged materials from microbes in the water.

It may purify the water suitable for living organism in the lake and improve the water environment. This research is a new attempt for the water purification using conducting polymers.

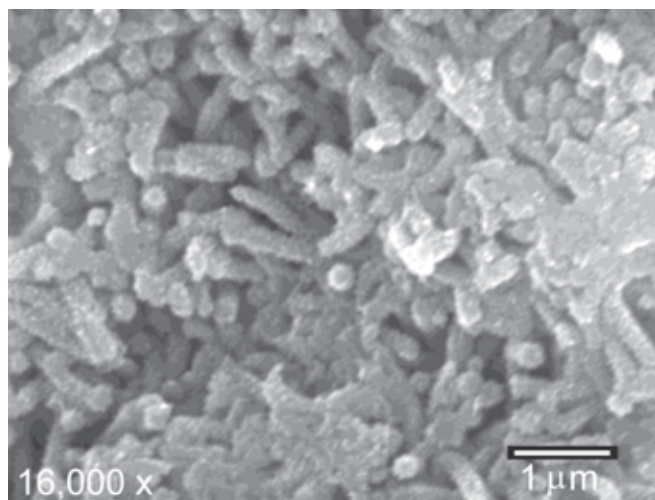


Figure 5. Scanning electron microscopy image of polyaniline prepared with camphor sulfonic acid (CSA).

#### 5. FUTURE ASPECT

Polyaniline forms several characteristic nano-structures. For example, polyaniline prepared with camphor sulfonic acid forms a nano-fiber structure (in this case small amount of a platinum complex  $[\text{Ph}(\text{CN})_2\text{PtCl}_2]$  was added in the polymerization reaction. Ph = phenyl) [3], Fig. 5. Polymerization of aniline in the presence of polyvinylalcohol (PVA) can produce polyaniline microsphere [4]. Large surface area derived from the nano-structure can provide good contact with water to exhibit the water purification function. Materials with unique micro- or nano-structures have possibilities to show fine performance in environmental science. Conducting polymers are one of the candidates as organic functional material for it.

#### ACKNOWLEDGMENTS

*Paramecium* strain (*P. caudatum* KNZ1207 (PC012005A)) used in this study was provided by Symbiosis Laboratory, Yamaguchi University with support in part by the National Bio-Resource Project of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.

#### REFERENCES

- [1] H. Goto, K. Nakajima, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* 2299-3843, Vol. 46, pp 26-29, 2015.
- [2] H. Goto, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 54, 012024, 2014.
- [3] H. Goto, A. Yokoo, M. Takeguchi, K. Kawabata, *Int. J. Polym. Mater. Biomater.*, 62, 426-432, 2013.
- [4] H. Goto, A. Yokoo, *J. Disp. Sci. Tech.*, 34, 406-410, 2013.

# 養豚廃水の活性汚泥処理における低溶存酸素条件での窒素除去

## －パイロットプラント運転結果－

浅岡 丈楽<sup>1</sup>, 宮下 理<sup>1</sup>, 大窪 敬子<sup>1</sup>, 笠井 勝美<sup>1</sup>, 大林 康信<sup>2</sup>, 海老沢 重雄<sup>3</sup>, 福本 泰之<sup>4</sup>,  
安田 知子<sup>4</sup>, 和木美代子<sup>4</sup>

<sup>1</sup>茨城県畜産センター, <sup>2</sup>茨城県県北農林事務所, <sup>3</sup>茨城県県西農林事務所, <sup>4</sup>農研機構畜産研究部門

キーワード: 浄水・排水処理技術, 排水規制

### 抄録

高濃度の窒素を含む養豚廃水の処理において, 簡易な窒素除去技術の開発が求められている。本試験では養豚農家に広く普及している連続曝気式活性汚泥処理において, 曝気槽の溶存酸素濃度を低く保つことで窒素除去率が改善する効果を確認するため, パイロットプラントの運転を行った。固液分離後の養豚廃水を用いて, 80L 規模の 2 台のプラントを用い, 異なる溶存酸素濃度(低溶存酸素区:平均 0.48 mg/L, 対照区:2.86 mg/L)で運転し比較した。

流入水の BOD 及び全窒素(TN)濃度は各平均 1,703 mg/L, 726 mg/L であった。処理水の BOD 濃度および除去率は低溶存酸素区と対照区で各平均 188 mg/L, 92 mg/L, 86%, 93%であり, 対照区の方が除去率は有意に高かった。処理水の TN 濃度, 除去率は各平均 226mg/L, 358 mg/L, 53%, 35%であり, 除去率は低溶存酸素区が有意に高かった。活性汚泥処理において, 曝気槽中の溶存酸素濃度を低濃度に制御することにより, 窒素除去能が改善することが示された。

### 1. はじめに

養豚廃水には高濃度の窒素が含まれており, 処理水を放流する際は水質汚濁防止法におけるアンモニア, アンモニウム化合物, 亜硝酸化合物及び硝酸化合物(硝酸性窒素等;  $\text{NH}_4^+\text{-N} \times 0.4 + \text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$ )の排水基準を満たす必要がある。この排水基準について, 畜産農業では現在, 暫定基準である 600 mg/L が適用されているが, 一般排水基準は, 100 mg/L である。暫定基準は, 今後さらに厳しくなることが予想されるため, 一般排水基準にも対応できる簡易で低コストな窒素除去技術が求められている。

連続曝気式活性汚泥処理において, 曝気槽の溶存酸素濃度を低溶存酸素条件に制御することにより, 窒素を除去できることが, ラボスケールの装置および活性汚泥モデルを用いた解析により示されている<sup>1)</sup>。当該反応による窒素除去の再現性をスケールアップした条件において確認するため, パイロットプラントを異なる溶存酸素濃度で運転し比較を行った。

### 2. 方法

本県畜産センター養豚研究所に 80L 規模の連続曝気式活性汚泥処理パイロットプラントを 2 台設置し,

固液分離後の養豚廃水を水理的滞留時間 2.7 日, BOD 容積負荷 0.5kg/m<sup>3</sup>/day で処理した(図)。パイロットプラントの曝気槽の溶存酸素濃度は, 低溶存酸素条件のリアクタ(低溶存酸素区; ①)を 0.05-0.2mg/L, 通常好気条件のリアクタ(対照区; ②)を 2-2.5 mg/L とし, 曝気量制御システムで調整した。流入水, 曝気槽水, 処理水について, 毎週サンプリングを行い, pH, 溶存酸素, BOD, 無機態窒素(アンモニア, 亜硝酸, 硝酸), 全窒素等を測定した。水温は 20 度以上になるよう加温をし, 1 年 4 ヶ月間運転を行い, 運転条件の安定した 2.5 か月以降のデータを用いた。

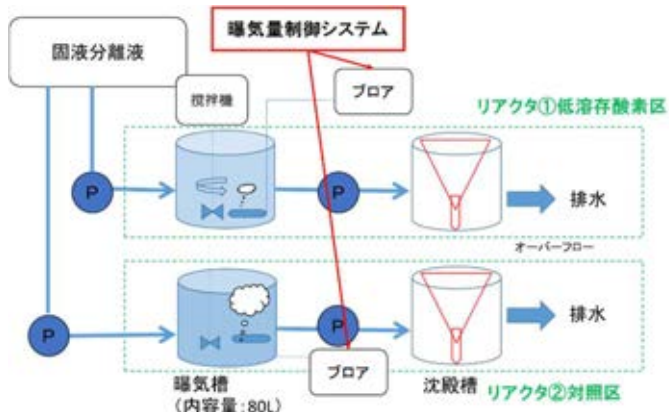


図 パイロットプラント概要図



### 3. 結果

サンプリング時の曝気槽の平均溶存酸素濃度は、流入水の負荷変動により設定値と異なる場合が生じたため、リアクタ①、②において、それぞれ、 $0.48 \pm 0.83$ ,  $2.86 \pm 1.68$  mg/L であった。pH は流入水において  $8.1 \pm 0.2$ , リアクタ①、②の処理水中においてそれぞれ、 $7.8 \pm 0.7$ ,  $7.1 \pm 0.9$  であった。BOD 濃度は流入水において  $1,703 \pm 2,322$  mg/L であったものが、リアクタ①②の処理水においてそれぞれ、 $188 \pm 258$ ,  $92 \pm 73$  mg/L となり、対照区が有意に低かった。

全窒素濃度は流入水において  $726 \pm 423$  mg/L であったものが、リアクタ①②の処理水においてそれぞれ、 $226 \pm 107$ ,  $358 \pm 104$  mg/L まで低下した。全窒素除去率はそれぞれ  $52.9 \pm 23.9$  (%),  $34.9 \pm 24.4$  (%) であり、リアクタ①の方が有意に高かった。無機態窒素濃度は流入水において  $544 \pm 234$  mg/L であったものが、リアクタ①、②の処理水においてそれぞれ、 $255 \pm 132$ ,  $338 \pm 107$  mg/L まで低下し、無機態窒素除去率はそれぞれ  $46.7 \pm 27.5$  %,  $26.5 \pm 26.5$  % であった。処理水窒素組成は、リアクタ①については、アンモニア平均 76%, 亜硝酸平均 19%, 硝酸平均 4% であったが、リアクタ②についてはアンモニア平均 52%, 亜硝酸平均 7%, 硝酸平均 41% であり、リアクタ①の処理水はアンモニアと亜硝酸の混合体で排出された。硝酸性窒素等濃度はリアクタ①、②の処理水においてそれぞれ、 $138 \pm 70$ ,  $231 \pm 67$  mg/L であり、リアクタ①においては、一般排水基準の 100 mg/L までとわずかの結果となった。

流入水の BOD/N 比が 2.1 であり、窒素除去においては不利な条件であったが、曝気槽の溶存酸素濃度を低く保つことにより、窒素除去能が改善されることが示された。また、リアクタ①の処理水は、その組成がアンモニアと亜硝酸の混合体であったことから、活性汚泥処理の後段において、窒素除去の高度処理を行う場合、アンモニアと亜硝酸のカップリングにより窒素ガスを生成する、アナモックス反応の利用に適していると考えられた。

### 4. 結論

80L 規模の連続曝気式活性汚泥処理パイロットプラントにおいても、曝気槽を低溶存酸素濃度にするこ

### 引用文献

[1] Waki et al., Bioresource Technology 2018, (250), 574-582

謝辞

本研究はイノベーション創出強化研究推進事業(農林水産業・食品産業科学技術研究推進事業, 28008A)により実施した。

# 滋賀県の下水道が琵琶湖の水質保全に果たしてきた役割と今後の課題について

松本 寛<sup>1</sup>, 一色 一平<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 滋賀県琵琶湖環境部下水道課

キーワード: 水質汚濁、富栄養化

## 抄録

滋賀県では琵琶湖の富栄養化防止に貢献するため、供用開始当初からいずれの処理場とも高度処理を導入し、通常の有機物除去を中心とした処理に加えて窒素、リンの除去を行っている。

湖南中部処理区供用開始から 36 年が経過した現在の滋賀県の下水道を紹介する。

### 1. はじめに

日本最大の湖である琵琶湖。古代より滋賀県は琵琶湖の与える恵みにより栄えてきた。しかし 1960 年代後半から高度成長に伴い、工場や生活排水の増加による琵琶湖の水質汚濁が問題となり始めた。そこで滋賀県では琵琶湖をはじめとする公共用水域の水質を保全し、県民の快適な居住環境を実現するための有効な手段として下水道を位置づけ、4 処理区からなる琵琶湖流域下水道および流域関連公共下水道と、大津市では単独公共下水道を主体とした下水道整備を進めてきた。

### 2. 経緯

琵琶湖流域下水道が着手し管渠工事や浄化センターの工事が行われていた最中の 1970 年代後半、琵琶湖に淡水赤潮が大発生した。その原因の一つが合成洗剤に含まれていたリンであることが判明すると、合成洗剤の使用をやめて粉石けんを使おうという県民運動、いわゆる「石けん運動」が巻き起こった。

県民からの強い要望を受け 1979 年に滋賀県琵琶湖の富栄養化の防止に関する条例(富栄養化防止条例)が制定され、窒素リンの規制が始まると、ただちに琵琶湖流域下水道に高度処理を導入することが決定した。

これらの琵琶湖の水質保全に関する県民意識の高まりの中、琵琶湖総合開発特別措置法のもとにおいて急ピッチに県および市町による下水道の整備が行われた結果、昭和 57 年度に 5%程度であった下水道普及率は、平成 28 年度末には 89.3%と全国第 7 位と飛躍的に上昇した。ちなみに高度処理の人口普及率は 88.2%と全国第 1 位となっている。

下水道の普及とともに琵琶湖の水質は改善傾向が見られる。ただし北湖では貯水量が南湖の 100 倍以上と膨大であるため、顕著な変化は見られない。また近年はプランクトンの大発生等により全リンの上昇が見られている。



図 1 琵琶湖流域下水道区域図<sup>[1]</sup>

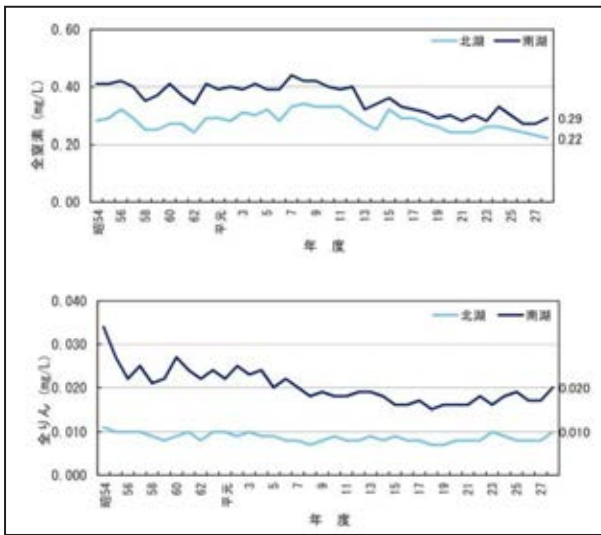


図2 琵琶湖水質の経年変化(T-N、T-P)<sup>[2]</sup>

### 3. 現在

水処理においては4処理区とも供用開始当初より、窒素除去を目的とした循環式硝化脱窒法による高度処理を実施してきた。近年では増設・改築の際にはステップ流入式多段硝化脱窒法を採用し、より高い窒素除去率を実現している。なお、リン除去については当初から現在に至るまで PAC 添加による同時凝集法により実施している。

汚泥の最終処理においては、従来より高島以外の3浄化センターで焼却溶融炉によるスラグ化を実施してきたが、溶融炉は高温で処理を行うため耐火物の交換など点検整備に多大な経費を要し、また燃料費等ユーティリティも嵩むため、東北部浄化センター以外では溶融を停止した。

このうち湖西浄化センターでは汚泥の有効利用を推進すべく、平成 28 年1月より DBO による汚泥燃料化事業を実施している。これは湖西浄化センターおよび大津市水再生センターで発生した汚泥を炭化し、燃料化物として石炭代替燃料として販売まで行う事業であり、低炭素化に寄与するものである。

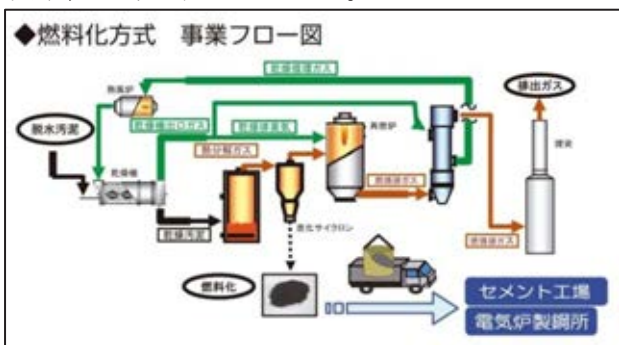


図3 湖西浄化センター燃料化施設フロー図<sup>[2]</sup>

### 4. 今後の課題

下水道の整備により琵琶湖への生活系・産業系の汚濁負荷は年々低減されている。今後は下水道以外の面源負荷の対策が必要となる。

また、分流式下水道にも関わらず大雨時に処理能力を超えて流入する不明水への対策が喫緊の課題となっている。

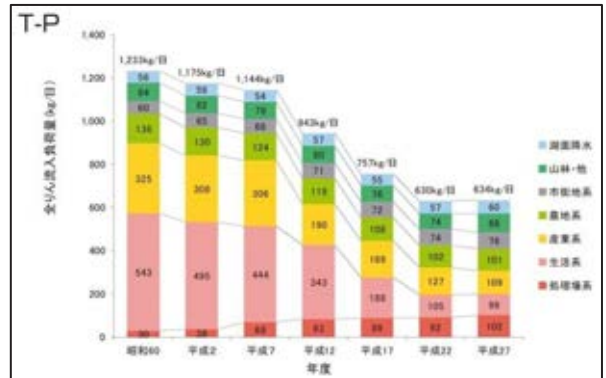


図4 琵琶湖に流入する発生源別全リンの経年変化<sup>[2]</sup>

### 引用文献

- [1] 滋賀県琵琶湖環境部下水道課:平成 29 年度滋賀県の下水道事業,pp.3,2018.
- [2] 滋賀県琵琶湖環境部環境政策課:滋賀の環境 2017, pp.23-24,33,61,2018.

## Verification Experiment for the Improvement of an Anoxic Brackish Lake

Koki SUGIHARA<sup>1</sup>, Shingo MASUKI<sup>2</sup>, Shogo SUGAHARA<sup>3</sup> and Takeshi KOJIMA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Watershed Environmental Engineering Research Team, Civil Engineering Research Institute for Cold Region,

<sup>2</sup>Estuary Research Center, Shimane University, <sup>3</sup>Graduate School of Science and Engineering, Shimane University,

<sup>4</sup>Environment Division Technological Development Section, Matsue Doken Co., Ltd.

Key words: water quality improvement, anoxic, water environmental conservation

### ABSTRACT

Lake Abashiri is a brackish lake in which there is a boundary between the underlying salt water layer and the overlying fresh water layer. Vertical water circulation in the bottom salt water layer tends to be suppressed, the anoxic condition of the bottom layer has become persistent, and hydrogen sulfide and nutrient salts have accumulated in high concentrations. When strong winds disturb the salt water layer, the substances in that layer are carried into the fresh water layer and cause the condition of the fresh water layer to deteriorate by causing water quality problems such as the abnormal propagation of algae and the occurrence of blue tides. Fishery is thriving at Lake Abashiri. Local fishermen have been suffering losses from the frequent water quality problems. To improve the water's anoxic condition and detoxify the toxicants, an oxygen supply experiment was done using an experimental plant constructed onsite with a Water Environment Preservation (WEP) system. The experiment verified that it is possible to increase the dissolved oxygen concentration to 40 mg/L and to oxygenate the hydrogen sulfide so that it becomes sulfur by supplying dissolved oxygen to the salt water. It was further verified that the orthophosphoric acid in the water decreased when water whose hydrogen sulfide had been completely oxidized was placed in contact with the bottom sediment. It was found that supplying oxygen does not affect the ammonium nitrogen.

### 1. INTRODUCTION

When the bottom water layer of a stagnant water body such as a dam reservoir, lake, pond, or sea area becomes anoxic, many problems arise with respect to fishing industry and water quality. Researchers [1] have not gained sufficient knowledge on how oxygen supply changes substances in the water and the range of dissolved oxygen (DO) recovery from oxygen supply in a brackish lake. For brackish lakes, which have a boundary between the salt water layer and the fresh water layer, a different approach is required, because it is estimated that conventional oxygen supply promotes the vertical mixing of water, the salinization of the freshwater layer, and eutrophication. Aiming at improving the anoxic condition of the bottom salt water layer, this study used an underwater gas-liquid dissolving apparatus (a WEP system) to verify the chemical changes that occurred during oxygen supply. We constructed an experimental plant onsite and used it to conduct a demonstration experiment for oxygen supply. The results are summarized in this paper.

### 2. SUBJECT WATER AREA

Lake Abashiri, the subject of this study, is in northeastern Hokkaido (Fig. 1). This lagoon lake with an area of 32.3 km<sup>2</sup> has a maximum depth of 16.1 m, an average depth of 6.1 m, and a pondage of about 230,000,000 m<sup>3</sup>. The major rivers that flow in are the Abashiri River and the Memanbetsu River. The average water level is 0.39 m above sea level. The lowest reaches of the Abashiri River connect the downstream-most area of the lake to the Sea of Okhotsk. In Lake Abashiri, a

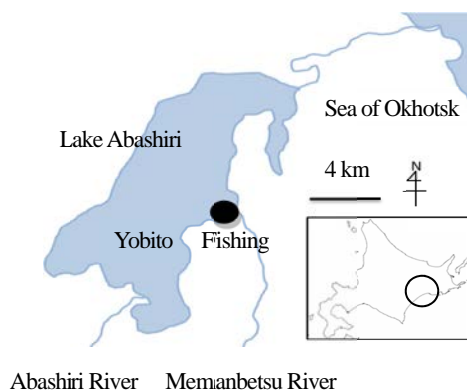


Fig. 1 Field of Observation

two-layer structure—a fresh water layer overlying an anoxic salt water layer—continuously exists, with a boundary at about EL.-6 m. Lake Abashiri requires the improvement of the anoxic condition of the salt water layer without involving the upper fresh water layer. Yajima and Masuki<sup>[2]</sup> demonstrated that a water mass with a high concentration of oxygen from the WEP system moves horizontally. This horizontal movement from the WEP system is thought to be advantageous in improving the oxygen condition of only the salt water layer in a brackish lake.

### 3. ONSITE EXPERIMENT

#### (1) Oxygen supply experiment

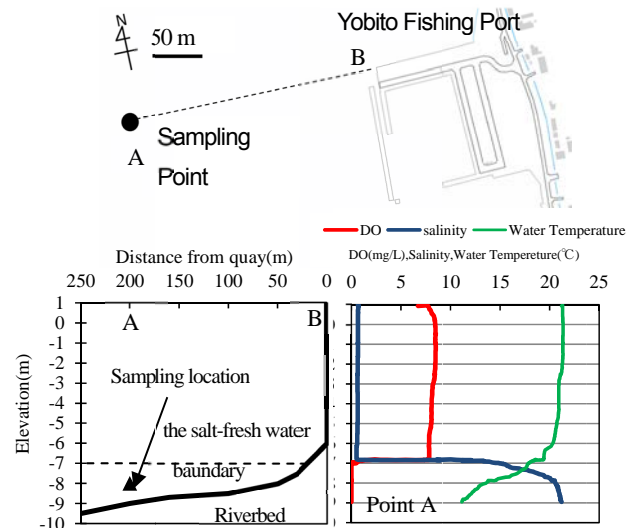
Fig. 2 shows the locations of the onsite experiment, the water sampling locations, the location of the A-B cross-section, and the vertical distribution of water quality. Water sampling was done at EL.-8m of Point A (river bottom EL. of -9m). We circulated 90 L of experiment water in an open water tank to dissolve oxygen gas (99.5 %) under 1 atm. The changes in DO, turbidity, and ORP in the tank were monitored by a water quality meter. Hydrogen sulfide was quantified in zinc acetate fixation by using the method of Sugawara et al.<sup>[3]</sup> The water quality items analyzed were total organic carbon (TOC), total phosphorus (TP), orthophosphate (PO<sub>4</sub>-P), total nitrogen (TN), ammonium nitrogen (NH<sub>4</sub>-N), nitrite nitrogen (NO<sub>2</sub>-N), and nitrate nitrogen (NO<sub>3</sub>-N).

#### (2) Experiment results

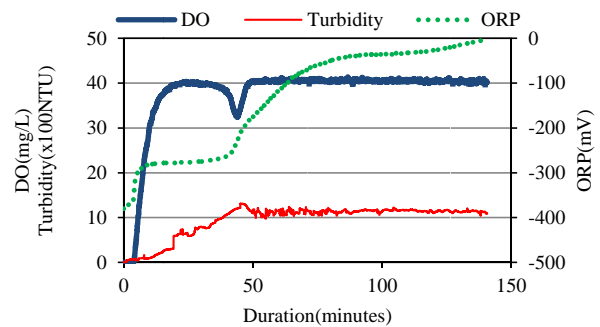
Fig. 3 shows the results of the oxygen supply experiment on the experiment water by using the WEP system. By 10 minutes after the start of oxygen supply, DO increased to 40 mg/L, then decreased once and became constant at 41 mg/L in 50 minutes. The temperature of the experiment water was 17 degrees Celsius. It was verified that the WEP system can saturate the experiment water in about 50 minutes, because the DO becomes about 42.9 mg/L at the maximum when gas intake is done at a partial pressure of oxygen of about 100 %.

The turbidity monotonically increased for 50 minutes and became constant after that. The experiment water, which was initially dark and transparent, started to change color immediately after the start of oxygen supply and became completely turbid whitish in 120 minutes. Particulate matter was found in the turbid whitish experiment water. The ORP, which was nearly constant at -290 mV from 5 minutes to 50 minutes after the start of oxygen supply, showed an increasing trend after 50 minutes, and became -10 mV at 140 minutes.

Table 1 shows the results of quality analysis for the raw



**Fig. 2 The experiment location and the surveyed water quality (bottom left: cross-section of A-B; bottom right: vertical distribution of water quality at Point A)**



**Fig. 3 Results of circulating oxygen supply in the tank**

**Table 1 Water quality analysis results**

(mg/L)	Raw water (fresh water)	Raw water (salt water)	After oxygen supply (salt water)	After 3-day contact with bottom sediment (salt water)
TOC	9.7	10	10	8.8
TP	0.12	4.3	4.3	1.3
PO <sub>4</sub> -P	0.086	4	3.8	1.1
TN	1.3	22	22	25
NH <sub>4</sub> -N	0.1	21	20	23
NO <sub>2</sub> -N	0.06	ND	ND	ND
NO <sub>3</sub> -N	0.91	ND	ND	ND

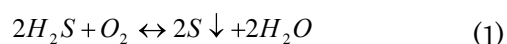
water (fresh water and salt water) and the experiment water at 120 minutes after the start of oxygen supply. “ND” in the table indicates non-detection. First, the comparison of the qualities of fresh water and salt water for the current Lake Abashiri shows that the TOCs are similar between the two; however, the concentrations of phosphorus and nitrogen differ greatly. In light of the above, it is understood that the organic matter distributes uniformly irrespective of salt concentration and that the nutrient salts accumulate in high concentration in the salt water layer. The values after oxygen supply were examined, and PO<sub>4</sub>-P and NH<sub>4</sub>-N were found to have slightly decreased. The other items showed no changes. Next, the sampled bottom

mud was placed in an acrylic tube and the experiment water after oxygen supply experiment was gently filled over the mud such as to avoid disturbing the mud. The tube was left in a dark place at a temperature of 5 degrees Celsius for 3 days. The analysis of the experiment water after 3 days showed that the TOC decreased, the TP and PO<sub>4</sub>-P markedly decreased, and TN and the NH<sub>4</sub>-N increased. The above analysis verifies that, in the case of the experiment water only, the organic matter, phosphorus and nitrogen showed no notable changes even after oxygen supply but that the other matter reacted with the supplied oxygen. When the oxygen-saturated experiment water was placed in contact with the bottom mud, the phosphorus in the water rapidly decreased. It is estimated that the PO<sub>4</sub>-P was absorbed through the oxidation of the surface of the bottom mud.

The time series changes of hydrogen sulfide is shown in Fig. 4. The concentration of hydrogen sulfide in the initial experiment water was 130 mg/L-S, which linearly decreased after the start of oxygen supply to become 0 mg/L at 50 minutes. It can be estimated from Fig. 4 that the supplied oxygen was consumed in the oxidation of hydrogen sulfide during the first 50 minutes, and that the next stage of reaction started after the disappearance of the hydrogen sulfide.

### (3) Changes during oxygen supply

The above experiments clarified that the initial reaction that occurred during the first several minutes to several days of oxygen supply was the oxidation of hydrogen sulfide in which the precipitation of solid sulfur prevailed. It was found that, during this time, hydrogen sulfide completely oxidized and that organic matter and nutrient salts showed no clear changes. Nitrification was found to have no influence, from which it is suggested that the oxidation of NH<sub>4</sub>-N is not a chemical process, but a reaction of micro-organism. The reaction that occurs in anoxic salt water when oxygen is supplied is ultimately estimated to be described by Equation (1), where the intermediate products are ignored.



From Equation (1), it is understood that making the right-hand side of the equation heavy is advantageous with respect to the detoxification of hydrogen sulfide. It is thought that oxygen supply and the removal of sulfur are effective in improving the water quality.

## 5. Conclusion

At Lake Abashiri, where the fishing industry is thriving,

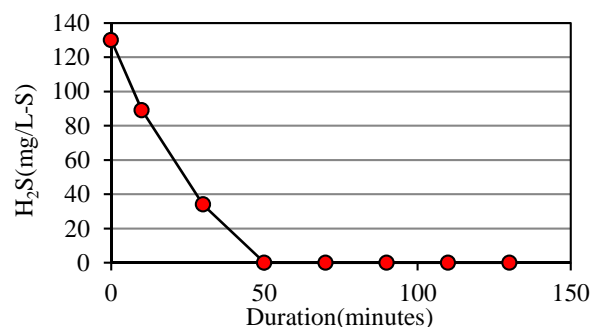


Fig. 5 Changes in the concentration of hydrogen sulfide during oxygen supply

serious losses have occurred from hazardous substances such as hydrogen sulfide and ammonia in the anoxic water mass. This study suggested that by using the WEP system, which is a high-concentration oxygen supply apparatus, it is possible to selectively improve the anoxic condition of the water and to detoxify the hydrogen sulfide.

An oxygen supply experiment on anoxic salt water in Lake Abashiri was conducted using a WEP system. The hydrogen sulfide in the water mass was oxidized and precipitated as solid sulfur. During the initial period of oxygen supply, the hydrogen sulfide reacted preferentially, with phosphorus, nitrogen, and organic carbon showing no notable changes.

It was found that, as long as the dissolved oxygen is saturated, the precipitated sulfur can be removed by settling. In contrast, it was observed that when the water became anoxic after sulfur precipitation, the sulfur re-dissolved as hydrogen sulfide.

When the water mass in which dissolved oxygen was saturated was placed in contact with the bottom mud, the concentration of PO<sub>4</sub>-P in the water mass decreased, but the ammonium nitrogen showed no changes. In light of the results of the onsite oxygen supply experiment, it is expected that the water quality would be improved by the oxidation of the hydrogen sulfide in the water mass, the oxidation of the bottom surface mud, and the absorption of phosphorus by the bottom surface mud.

## REFERENCES

- [1] Beutel, M.W., Horne, A.J.: A review of the effect of hypolimnetic oxygenation on lake and reservoir water quality, *Lake and Reservoir Management*, Vol.15, No.4, pp.285-297, 1999.
- [2] Hiroshi, Y., Shingo, M.: Flow mechanism generated by the hypolimnetic oxygenator WEP system in a reservoir, *Annual Journal of Hydraulic Engineering*, Vol.53, pp.1339-1344, 2009.
- [3] Shogo, S., Kazuhiro, A., Yukiko, S., Minoru, O., Yasushi, S.: Development of analytical method for dissolved sulfide in sandy sediments and its application to a field, Report for science Research of Japan Society for the Promotion of Science, Project No.19201016, pp.40-48, 2010.

# 投げ込み式放電リアクタによる難分解性物質の分解と細菌数の変動

松林 裕士<sup>1</sup>, 柳平 丈志<sup>1</sup>

<sup>1</sup>茨城大学工学部

キーワード: 難分解性物質, 排水処理, 個別処理, 促進酸化法, 高電圧パルス放電

## 抄録

環境対策が求められる排水中の難分解性有害物質への対応として, 高電圧放電を利用した促進酸化法と, これによる細菌数の変動について検討している. 難分解性のメチレンブルー色素および河川水を含む 3.2 L の試水を対象として, 回転電極を用いた平均電力 90 W, 30 分間までのパルス沿面放電処理を行った. 細菌数が大幅に減少する前に大部分の色素が分解され, 生分解しやすい物質にまで酸化分解された.

## 1. はじめに

人口減少時代の下水処理インフラでは, 個別処理である浄化槽の活用が重要となる. 浄化槽はコンパクト化と高度化が進められており, さらに放流水中の難分解性物質への対応が課題になる. 難分解性物質の処理では, 水中の高電圧放電を利用してオゾン・OH ラジカルといった化学活性種を発生させ, これを促進酸化法に適用することが考えられる. ここで, 水中に微生物が存在すれば, 高電圧から直接的・間接的な影響を受ける. 高電圧の効果として, 殺菌や制菌といった, いわば微生物にとっての負の作用が知られている<sup>[1]</sup>.

本研究では促進酸化法<sup>[2][3]</sup>と生物処理の組み合わせをコンパクトな一つの処理槽で行うことを目標として, 放電による微生物への影響を調べている. 微生物としては環境中の細菌群を対象としている. 作用機序は次の二段階を想定している. すなわち, ① 水と空気の境界で沿面放電させることで複数の化学活性種および紫外線が同時に発生すると, 水中の難分解性有機物の一部が生分解可能な物質へと酸化分解される. ② これを好気性の微生物が酸素を呼吸しながら栄養源として取り込んで微生物が増殖するというものである. 本研究ではコンパクトな投げ込み式の回転電極を用い実験した.

## 2. 実験方法

**投げ込み式放電リアクタ** 回転電極による投げ込み式の小型放電リアクタを製作した(図 1). リアクタの材質はテフロン(絶縁部)およびフッ素ゴム(O リング)であり, 接地電極と高電圧電極はステンレス製である. 駆動パイプは表面が絶縁されたステンレス製であり, 放電のための電力供給路と空気の供給路を兼用している. モータにより水中のリアクタを約 10,000 rpm で高速回転させると駆動パイプからエアギャップに空気が引き込まれるので, これに接した高電圧電極で気液境界の沿面放電を

起こした. また, 水の旋回流の成長を防ぐと共に, 水中の夾雑物の巻き込みを防ぐために, リアクタの回転方向は約 1 秒毎に反転させた. 高電圧は SiC トランジスタ 16 個で発生させた繰り返し周波数 1 kHz, 半値幅 230 ns, 10 kV または 15 kV の負極性の高電圧パルス(瞬時電力約 600 kW, 平均電力 90 W)である.

難分解性物質および微生物を含む試水として, 久慈川榊橋地点(茨城県日立市)で 72 時間以内に採取した

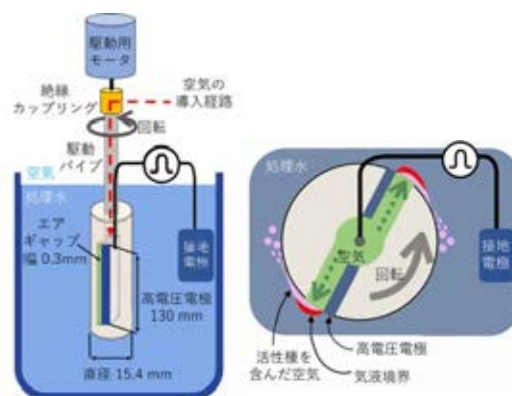


図 1 回転電極による投げ込み式リアクタ

高電圧電極はリアクタ外周上の 2カ所で処理水と接し, その部分に設けたエアギャップから空気が放出され気液境界が形成される.

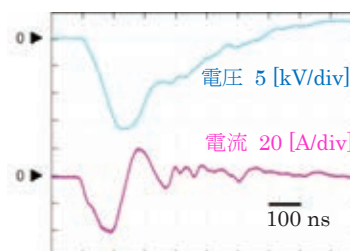


図 2 リアクタへ投入したパルス電圧および電流波形

ピーク電圧 15 kV, ピーク電流 40 A, 瞬時電力 600 kW, 半値幅 230 ns, 1 パルス当たりのエネルギー 90 mJ : 濃度 10 ppm, 導電率 2.2 mS/m, pH 6.9 のメチレンブルー溶液に対する放電処理時の波形

河川水 460 mL に、精製水(活性炭とイオン交換樹脂による、非滅菌)を加えて 3.2 L とした上で、難分解性のメチレンブルー色素を 10 ppm となるように加えたものを用いた。この時点で試水は濃い青色を呈する。

**放電によるメチレンブルー酸化分解の確認** 放電処理によりメチレンブルー色素は徐々に酸化分解されるため、試水は次第に脱色される。放電処理の開始から 5 分、10 分、20 分、30 分が経過した時点での試水のサンプルを、あらかじめ 1.5 mL マイクロチューブにて調製しておいた濃度 0.5~10 ppm の水溶液と比色することで試水のメチレンブルー濃度を測定した。

**酸化分解による生分解性向上の確認** 酸化分解により試水の生分解性が向上し、微生物が増加すると考えられる。これを確認するため BOD (Biochemical oxygen demand) 測定を行った。放電処理を開始してから 5 分間経過した時点の試水のサンプルを採り、未反応の酸化性物質の反応を終了させ、かつ溶存酸素量を飽和させるためにマグネチックスターラーで 15 分間攪拌した。これをフラン瓶 (102 mL) の半量とり、残りの半量を、微生物の生存に必須の無機塩類と緩衝液 (JIS K 0102 - 工場排水試験方法に定める A~D 液) を含む希釈水でフラン瓶を満たしたのち、20°C の暗所で 5 日間の酸素消費量を測定した。希釈水の BOD は 1.0 mg/L であった。放電処理では、高電圧パルス(ピーク電圧 15 kV または 10 kV)を加えた場合と、対照として無電圧の場合についても実験した。

**放電中の生菌数への影響の確認** 放電処理前と処理中 10 分、20 分、30 分時点での試水に含まれる従属栄養細菌の生菌数 (CFU/mL) を計数するために、オートクレーブ処理された R2A 寒天培地(低栄養培地)による平板表面塗抹法を用いた。サンプルは、オートクレーブにより滅菌された精製水により 10 倍段階希釈を行い、6 分画した寒天培地に各希釈倍率とも 20  $\mu$ L ずつマイクロピペットで滴下し、20°C で 5 日間培養後にコロニーを計数した。さらに、BOD 測定を行ったフラン瓶中の 5 日後の生菌数を調べた。

### 3. 実験結果と考察

パルス電圧 10 kV と 15 kV、放電処理時間 30 分の実験で得られたメチレンブルー濃度変化を図 3 に示す。

放電処理 10 分間までのメチレンブルーの分解量と、それに要した投入電力量からメチレンブルーの分解効率 (g/kWh) を計算した(表 1)。リアクタ部のみへの投入電力量についても付記した。

パルス電圧 10 kV では 20 分、15 kV では 10 分で試

水中のメチレンブルーの 90 % を分解できることが分かった。また、パルス電圧が低い方が投入電力当たりのメチレンブルー分解効率が高くなっている。これは、パルス発生に用いている SiC トランジスタが、15 kV 出力時にはドレイン定格電流の 80 % を超えて運転しているため出力抵抗が増加したことによると考えられる。

他グループによるメチレンブルー分解実験では、水上放電による分解効率が 0.073 ~ 1.8 g/kWh<sup>[4]</sup>、水中放電による処理では 5 g/kWh<sup>[5]</sup> と報告されており、本研究での分解効率はこれらと同程度であった。気液境界での液相の攪拌が活性種の溶け込みと分解処理に与える影響については報告例<sup>[6]</sup>がある。

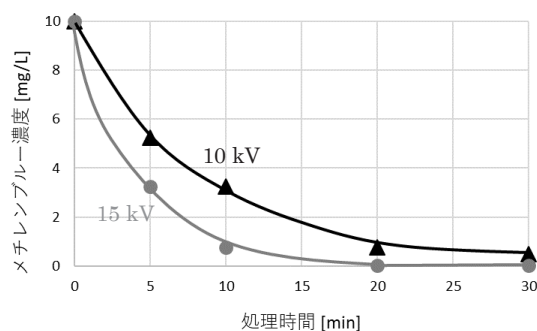


図 3 放電によるメチレンブルー濃度の変化

植種の採水日: 処理前のメチレンブルー濃度、導電率、pH  
2018/4/5 : 10 ppm, 2.2 mS/m, pH 6.9

表 1 投入電力量当たりのメチレンブルー分解効率

電圧	10 kV		15 kV	
分解量 [mg]	22		30	
投入電力量 [Wh]	全体	リアクタ部	全体	リアクタ部
	5.5	4.7	20	15
分解効率 [g/kWh]	4.0	4.7	1.5	2.0

2017/12/22 から 2018/4/6 までに 4 回行った放電処理水の BOD 測定結果を図 4 に示す。図では河川水の採水日(日によって BOD が異なる)をパラメータとしてパルス電圧の違いによる放電処理後の BOD を比較している。このうち、2017/12/22 のメチレンブルー濃度 5 ppm のデータについては曝気した水道水を原水とし、BOD 測定の初日に微生物の植種を行った。

図 4 より、全ての実験でパルス電圧を加えたことによる BOD 値の増加がみられる。メチレンブルー濃度 10 ppm の実験について、処理直後と処理 5 日後のフラン瓶中の従属栄養細菌数の比較を表 2 に示す。

この表から、5 日間で生菌数が 2 桁以上増加している



ことが分かる. このことから BOD 値の測定に用いた 5 日間の酸素消費は微生物によるものであると確認した. 以上のことから, 放電によりメチレンブルーが微生物によって BOD として測定可能な生分解されやすい物質に酸化分解され, 試験環境中の細菌が増殖したものと考えられる. 細菌の大部分は河川水に由来するが, 未滅菌の精製水(活性炭およびイオン交換樹脂による処理)および BOD 希釈水に添加する A 液, B 液由来<sup>[7]</sup>の細菌も含む. 河川水以外は低栄養状態であるため, 河川水以外に由来する細菌については芽胞を作る菌種が主になっていることが疑われた.

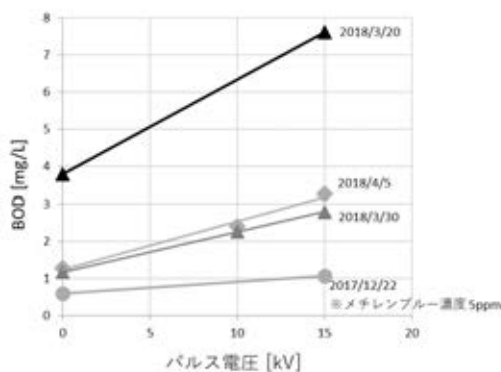


図4 各パルス電圧の BOD

採水日: 処理前のメチレンブルー濃度, 導電率, pH

- 2017/12/22 : 5 ppm, 13 mS/m, pH 8.0
- 2018/3/20 : 10 ppm, 2.1 mS/m, pH 7.3
- 2018/3/30 : 10 ppm, 2.9 mS/m, pH 7.5
- 2018/4/5 : 10 ppm, 2.2 mS/m, pH 6.9

表 2 フラン瓶中の生菌数の増加

10kV については上から 2018/4/5, 2018/3/30 の実験, 15kV については上から 2018/4/5, 2018/3/30, 2018/4/5 の実験である.

電圧 [kV]	処理直後の生菌数 [CFU/mL]	処理 5 日後の生菌数 [CFU/mL]
10	$5.0 \times 10^3$	$3.4 \times 10^5$
	$7.5 \times 10^3$	$6.0 \times 10^5$
15	$1.0 \times 10^3$	$1.2 \times 10^6$
	$8.2 \times 10^3$	$1.1 \times 10^6$
	$5.0 \times 10^2$	$3.0 \times 10^5$

30 分の放電処理中に採取したサンプルの従属栄養細菌数(R2A 培地による 20°C, 5 日間培養)を図 5 に示す. パルス電圧 10 kV 30 分の処理では生菌数に変化は見られず, パルス電圧 15 kV では 30 分経過時点で生菌数が減少した. どちらの電圧でも, この時点までにメチレンブルーの脱色が進んでいることから, この処理

では高電圧放電による殺菌効果が顕著となるまでの処理時間に酸化分解を進めることが可能であった.

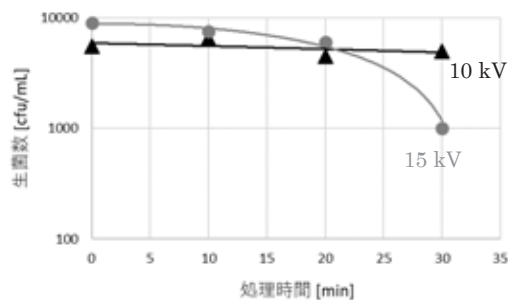


図 5 放電による生菌数の変化

植種の採水日: 処理前のメチレンブルー濃度, 導電率, pH  
2018/4/5 : 10 ppm, 2.2 mS/m, pH 6.9

4. まとめ

投げ込み式の放電リアクタを用いて水中の難分解性有機物を促進酸化処理する際の細菌数の変化を調べている. 実験では生菌数が大幅に減少する前にメチレンブルーは生分解されやすい物質にまで酸化分解され, BOD 測定中に生菌数が増加することを確認した.

今後は処理水中の細菌が放電により死滅しないリアクタの運転パターンにより, コンパクトかつ電力消費の少ない排水処理法を構成したい.

文献

- [1] 吉野 功, 大嶋 孝之, 谷野 孝徳, 佐藤 正之: “銀電極を用いた高電圧パルス殺菌装置による種々の菌に対する不活性化効果”, 静電気学会誌, Vol.34(2), pp.81-86 (2010).
- [2] 宍田 健一, 春木 裕人, 神尾 恵一, 山田 春美, 小坂 浩司, 松井 三郎: “廃棄物最終処分場浸出水のオゾン/過酸化水素法, オゾン/紫外線法, 過酸化水素/紫外線法による処理特性”, 廃棄物学会論文誌, Vol. 10, No. 5, pp. 247-256 (1999).
- [3] P. V. Nidheesha, Minghua Zhou, Mehmet A. Oturan: “An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation”, *Chemosphere*, Vol. 197, pp. 210-227 (2018).
- [4] 生駒 晋, 佐藤 孝紀, 伊藤 秀範: “大気圧パルス放電によるメチレンブルー分解”, *IEEEJ Trans. FM*, Vol.129, No. 4, pp. 237-244 (2009).
- [5] M. Magureanu, D. Piroi, F. Gherendi, N.B. Mandache, V. Parvulescu: “Decomposition of methylene blue in water by corona discharges”, *Plasma Chem. Plasma Process.*, Vol. 28, pp. 677-688 (2008).
- [6] 溝口 秀彰, 竹内 希: “気液界面を通した有機物分解処理における液相攪拌の効果”, 静電気学会誌, Vol. 40, No. 2, pp. 96-101 (2016).
- [7] 日暮 久敬, 小松 夏子, 奥田 小百合, 飯塚 智子: “高精度 BOD 測定のための希釈水の水質及び植種の活性向上の検討”, *分析化学*, Vol. 63, No. 4, pp.331-337, (2014).