

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K21024

研究課題名(和文) 促進活性汚泥法に関する研究

研究課題名(英文) Advanced Activated Sludge Process

研究代表者

榊原 豊 (Sakakibara, Yutaka)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：80143204

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：マグネタイト微粒子を添加した嫌気・好気活性汚泥法を提案し、SBRおよび連続反応槽を用いて、合成下水の処理実験を行った。その結果、本法はCOD, TN, TP及び抗生物質の一斉除去が可能であることがわかった。嫌気・好気条件下では、マグネタイトのFe( / )の酸化還元サイクルが形成された。また、嫌気後の好気条件で生物学的な過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)生成反応が進行し、マグネタイト触媒によるバイオフェントン反応が進行した。さらに、従来の嫌気・好気活性汚泥法と同様に生物学的脱リン反応および硝化・脱窒反応が進行した。マグネタイトの添加により、抗生物質の除去率が増加し、最適条件下ではほぼ100%となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

薬剤耐性は地球規模の環境問題として顕在化している。都市下水中にはその原因物質である抗生物質や耐性菌が存在するが、現行の下排水処理法では十分に除去できず、多くが環境中に放出されている。本研究により、従来の水質項目に加えて、抗生物質を高効率で除去できることが示された。本法の適用・普及により、水環境中の抗生物質濃度や耐性菌等の出現頻度が減少すると考えられる。すなわち、本研究成果は新興汚染物質の無害化・環境放出量の減少、耐性菌による感染症死亡率の減少、水再生利用の推進などに貢献すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Anaerobic and aerobic activated sludge process with magnetite particles was proposed and the treatment performances were investigated using SBR and continuous reactors. Experimental results demonstrated that simultaneous removals of COD, TN, TP and antibiotics were achieved by the process. Moreover, the oxidation and reduction cycle of Fe( / ) of magnetite was established under anaerobic and aerobic conditions. Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) was biologically produced and converted to OH radicals in aerobic conditions by biological Fenton reaction. In the same manner as the conventional anaerobic and aerobic process, nitrification and denitrification as well as phosphorous release and uptake reactions proceeded. Removal efficiencies of antibiotics increased with increasing amounts of magnetite and attained 100% at an optimal condition.

研究分野：水環境工学

キーワード：促進活性汚泥法 バイオフィントン反応 マグネタイト 過酸化水素 嫌気好気処理 OHラジカル SBR

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

- (1) 抗生物質および抗生物質耐性菌による公共用水域の汚染と薬剤耐性問題は、地球的規模の環境問題になりつつある。都市下水は多くの抗生物質等を含んでいるが、現行の下水処理法はそれらの除去能力が低く、多くが未処理のまま環境中に流出している。したがって、これらの汚染物質を効率よく無害化する新規技術の開発が必要である。
- (2) 抗生物質を無害化するためには、OH ラジカルを発生させて酸化分解する促進酸化処理法(AOP)が有効である。しかしながら、これまでに提案されている AOP は UV 照射、オゾンや過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の連続注入など、資源・エネルギー消費量が大きく、その適用には限界がある。
- (3) このような問題を解決する方法として、研究代表者らは植物が産生する H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及びマグネタイト粒子等の鉄触媒を用いることにより OH ラジカルを生成させ、ペンタクロロフェノールや医薬品等を分解するバイオフィenton法を世界で初めて提案した(Reis et al., 2013)。さらに、熱帯および亜熱帯植物は特に高濃度の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を産生することから、熱帯域に多い開発途上国の水処理技術として研究開発を行っている (Inagaki et al., 2016)。
- (4) 対象とする生物を植物から活性汚泥に転ずると、嫌気性微生物は好気性微生物と異なり活性酸素の解毒系を有していない場合が多いこと、絶対嫌気性菌を除けば酸素暴露条件下でも生育できること (川崎ら, 2013)、さらに嫌気性汚泥をばっ気すると H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が短時間に槽内に蓄積したことから、活性汚泥法に新たな促進酸化能力を付与できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究は、先進国を中心に広く用いられている活性汚泥法を対象として、有機性汚濁物質と栄養塩類の効率的除去に加えて、生物学的に OH ラジカルを生成させることにより、抗生物質等の新興汚染物質を効率よく無害化する促進活性汚泥法を開発する。これを達成するために、マグネタイト微粒子添加条件下の装置構造、操作方法、排水処理条件および COD, TN, TP 及び抗生物質を主対象とした処理性能を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成

供試種汚泥として、好気性活性汚泥(A)、嫌気性消化汚泥(B)及びこれらの混合汚泥(C)を用い、嫌気・好気条件を繰り返して、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成能力及びその安定性について検討を行った。ここで、実験は各汚泥を用いた3系列で、鉄触媒無添加(A-1, B-1, C-1)、マグネタイト(1,000mg/L)添加系(A-2, B-2, C-2)及び塩化第一鉄(0.1M)添加系(A-3, B-3, C-3)を比較した。実験ではN<sub>2</sub>ばっ気による嫌気期間3日、空気ばっ気による好気期間3日よりなり、好気期間終了後に上澄みの一部を合成下水と入れ替えた。初期COD濃度は、200~300(mg/L)とした。また、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は好気期間終了時に測定した。なお、合成下水の組成は(2)の処理実験と同様である。

(2) 合成下水の処理実験

シーケンシングバッチ反応槽(SBR)および連続反応槽を作製し、異なるマグネタイト添加条件下で合成下水の処理実験を行った。流入下水、反応槽内および処理水のCOD, TN, TP, 抗生物質濃度、MLSS, MLVSS, pH, DO等を測定し、処理性能を評価するためのデータを収集した。図1にSBR及び連続反応槽内で進行すると考えられる反応を示した。供試抗生物質は主としてスルファメトキサゾール(SMX)を用いたが、連続反応槽を用いた実験ではトリメトプリム(TMP)及びクラリスロマイシン(CLA)も用いた。なお、SBRでは1サイクルの反応時間を6日~6時間、引抜き量(供給量)を装置容積の半分(1L)とし、一方、連続反応槽を用いた実験では嫌気・好気槽の滞留時間(HRT)を5日~1.25日に設定した。合成下水(COD=405mg/L)の組成は、ペプトン(150mg/L)、グルコース(150mg/L)、酢酸アンモニウム(52mg/L)、尿素(52mg/L)、濃縮無機溶液(1mL/L)とした。抗生物質濃度はSBR実験でSMX(1mg/L)一定とし、連続実験ではSMX(0.3~1.0mg/L)、TMP(0.3mg/L)、CLA(0.3mg/L)とした。

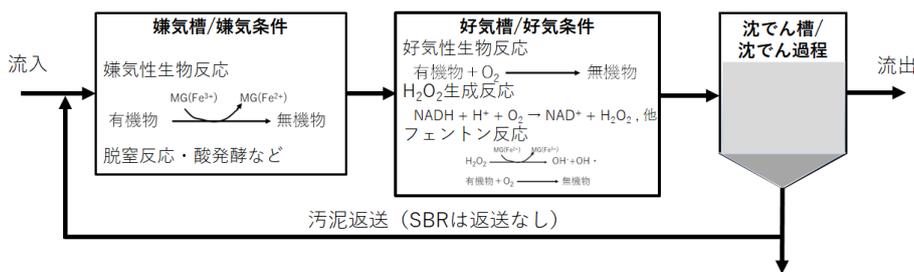


図1 実験装置及び仮定した反応

ここで、SBRを用いた実験では、マグネタイト無添加系(SBR0)、マグネタイト1,000(mg/L)添加系(SBR1)及び3,000(mg/L)添加系(SBR2)の3系列を同時運転して性能を比較した。一方、連続反

応槽を用いた実験では、マグネタイト無添加系及びマグネタイト 1,000 (mg/L)添加系の 2 系列を運転し、両者の結果を比較した。

### (3) OH ラジカル生成

処理実験中の装置内活性汚泥を採取し、OH ラジカルプローブのアミノフェニルフルオレセン (APF) を注入して蛍光観察を行った。OH ラジカルなどの酸化力が強い活性酸素が発生すると APF は分解され、強蛍光性物質のフルオレセインが生成されるため、励起波長約 490 nm、蛍光波長約 515 nm で観察した。

## 4. 研究成果

(1) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成実験の一例を図 2 に示す。嫌気性消化汚泥 (B 系列) あるいは混合汚泥 (C 系列) の結果と好気性活性汚泥のみ (A 系列) の結果を比較すると、B と C 系列が A 系列より H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度が高くなり、嫌気性消化汚泥中の微生物がより多くの過酸化水素を産生した。一方、鉄化合物添加系は、無添加系に比べて、高濃度の過酸化水素が生成された。しかしながら、系列 B-2、C-2 にみられるように、マグネタイト添加系ではサイクル数の増加につれ、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成が上昇するが、塩化第一鉄ではサイクル数の増加につれ減少する傾向がみられた。すなわち、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成を安定して進行させるためには嫌気性消化汚泥あるいは活性汚泥との混合汚泥を種汚泥とし、マグネタイトを添加することが重要である。

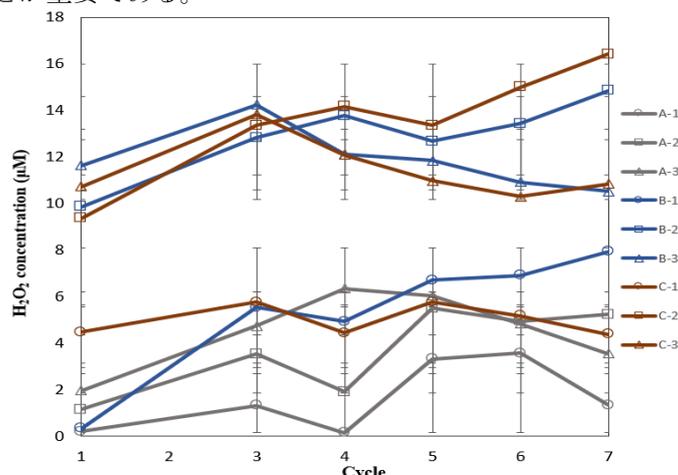


図 2 回分培養を繰り返した場合の過酸化水素生成量の比較  
(系列 A : 好気性活性汚泥、B:嫌気性消化汚泥、C:嫌気・好気活性汚泥混合汚泥)

### (2) 合成下水の処理結果

3 系列の SBR を同条件で運転した結果の一例を図 3 に示す。処理実験は(1)の結果に基づき、活性汚泥と嫌気性消化汚泥を乾燥重量比 1:1 で接種し、Phase I が 1 サイクル 6 日、Phase II が 2 日で運転した。槽内汚泥の SVI はマグネタイト添加により減少し、100 (mL/g) 以下になった。沈降性は極めてよい。また、活性汚泥は良好に増殖し、マグネタイト添加系の SBR1 及び SBR2 は 42 サイクル前後で 6~7 (g/L) 前後になった。なお、嫌気条件及び好気条件下における形態別窒素、リン酸濃度及び COD 分析から、反応槽内では脱窒反応、脱リン反応及び COD 分解反応が進行していることがわかった。

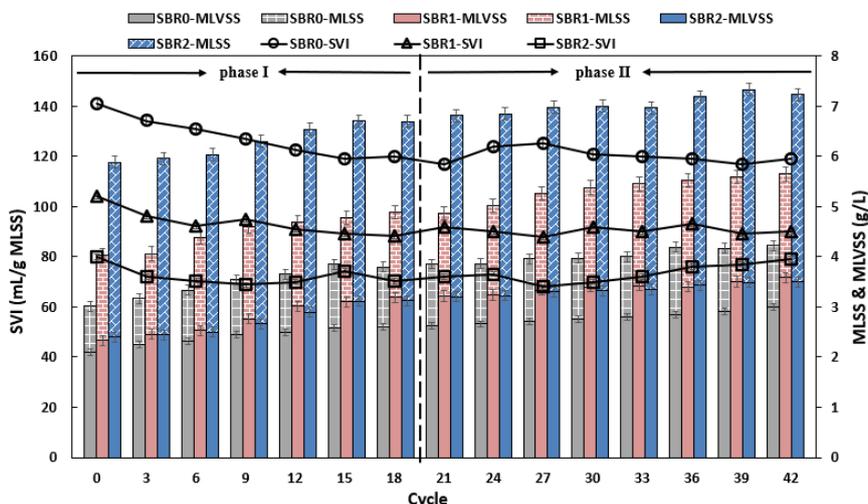


図 3 SBR 内の汚泥 MLSS・MLVSS 濃度及び SVI の経日変化

図4はマグネタイト 1,000 (mg/L) 添加した SBR1 の嫌気・好気サイクル中の二価、三価鉄濃度の変化を示したものである。全鉄濃度は、マグネタイト添加量とほぼ一致している。図中の灰色ゾーンが嫌気状態、白色ゾーンが好気状態を示す。図に示されるように、 $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  は一定のパターンが形成されている。すなわち、好気条件では  $Fe^{2+}$  が減少してほぼ同量の  $Fe^{3+}$  が生成され、嫌気条件下では  $Fe^{3+}$  が減少してほぼ同量の  $Fe^{2+}$  が生成され、これが繰り返されている。つまり、マグネタイトの酸化還元サイクルが形成されている。ここで、マグネタイトを 3,000 (mg/L) 添加した SBR2 でも同様に安定した酸化還元サイクルが形成された。

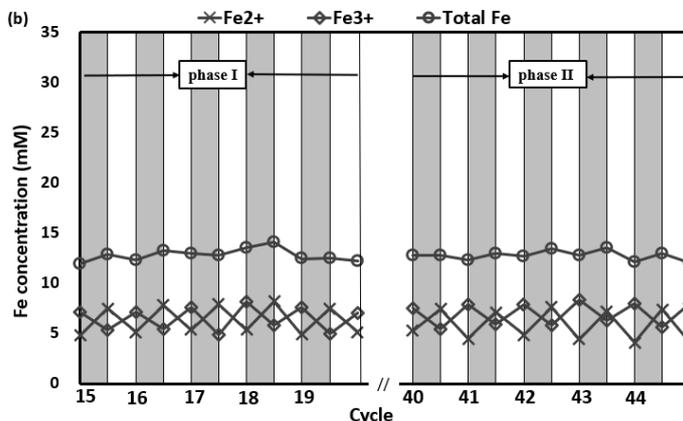


図4 マグネタイトの酸化還元サイクル

図5はPhase I～Phase VにおけるSBR1(マグネタイト添加量が1,000(mg/L))のSMX除去率を比較したものである。各条件共にほぼ安定してSMXが除去された。SMX除去率は反応時間の減少につれ上昇し、Phase IIIとIVではほぼ100%となった。さらに反応時間を減少させたPhase Vでは、除去率は大きく減少した。これは主として過酸化水素の生成が大きく減少したことによると考えられた。

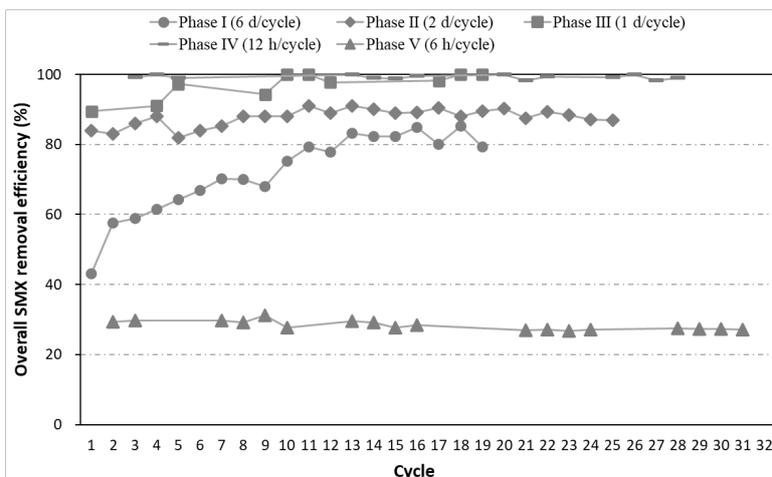


図5 SMX除去率の比較

図6は比SMX除去速度を比較したものである。比除去速度はPhase IVまで負荷の増加につれ増加したが、最も負荷の大きいPhase Vで減少した。また、マグネタイトの添加濃度はSMX除去速度に影響し、1,000 (mg/L) の条件で最大となった。なお、COD除去速度はマグネタイト添加量により若干上昇する傾向がみられたが、COD負荷の増加につれ増加した。

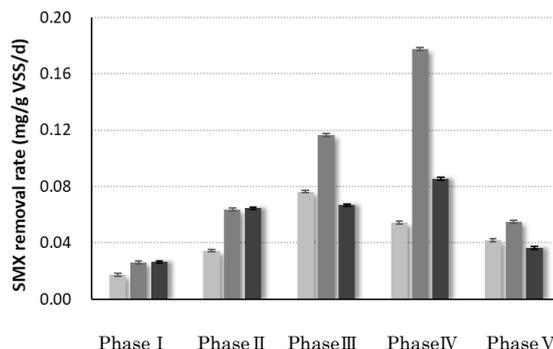


図6 異なる負荷条件下のCOD除去速度及びSMX除去速度 (各Phaseの左側：SBR0, 中央：SBR1, 右側：SBR2)

連続処理槽を用いた実験では、HRT=1.25~5（日）の範囲でSMX及びCLAは高効率で除去され、マグネタイト添加系及び無添加系でほぼ同様であった。一方、TMPはSMX等と比べて流出濃度が高く、除去率は50~80%の範囲にあった。TMP除去率及び好気槽の $H_2O_2$ 濃度はマグネタイト添加系が高かった。SMXに注目して連続槽とSBRの結果を比較すると、連続槽の方が効率よく抗生物質を除去する傾向があった。

### (3) OHラジカル生成

図7に装置内の汚泥観察結果を示す。上段が光学顕微鏡による観察結果、下段が蛍光観察結果である。写真中の黒い点がマグネタイト粒子である。同じ汚泥ブロックに対して、SBR1およびSBR2は鮮明な蛍光を発しており、ブロック内でOHラジカルが生成されていることを示している。マグネタイト無添加のSBR0も微弱の蛍光を発しているものの、その強度はSBR1、SBR2と比べて小さかった。

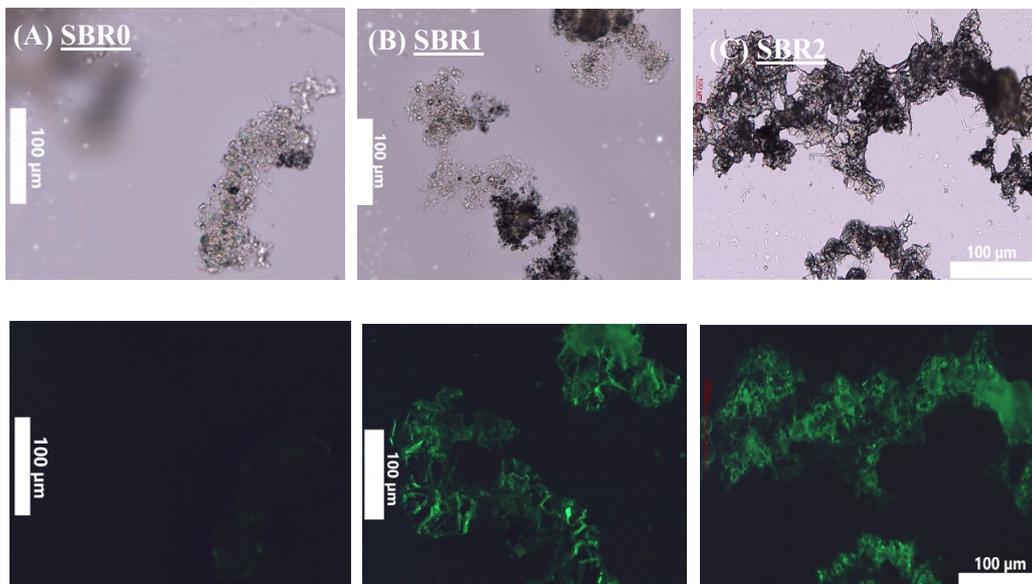


図7 光学顕微鏡観察結果（上段）と蛍光観察結果（下段）

## 5. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) マグネタイトを添加した嫌気・好気促進活性汚泥法は、無添加条件に比べて、COD、TN、TP等の一般水質項目及び抗生物質を安定して、かつ高効率で一斉除去できる。
- (2) 反応槽内では好気条件下で添加マグネタイト微粒子のFe(II)がFe(III)に酸化され、嫌気条件下でFe(III)がFe(II)に還元される酸化還元サイクルが形成される。
- (3) 好気条件下では生物学的に過酸化水素が生成され、同時にマグネタイトを触媒としたバイオフェントン反応が進行する。これにより、抗生物質等の汚染物質が除去される。
- (4) 抗生物質の除去率および除去速度は処理時間の減少あるいは流入負荷の増加につれ増加して最大値となるが、さらに処理時間を減少あるいは負荷を増加させると、逆に減少した。
- (5) 抗生物質除去速度、脱窒速度及び脱リン能力は、マグネタイト添加率に影響された。本実験条件下の最適な添加率は、1,000(mg/L)前後と考えられた。
- (6) SBRと連続槽の処理結果を比較すると、連続槽の抗生物質除去性能が大きくなった。

## 引用文献

- 池本良子ら, 環境工学研究論文集, **38**, 335-344 (2001).  
 飯田健一郎, 福岡医学雑誌, **101**(2), 19-26 (2010).  
 川崎信治ら, *Japanese Journal of Lactic Acid Bacteria*, **24** (2), 79-87 (2013).  
 A. Zach-Maor et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, **363**, 608-614 (2011).  
 P. Baldrian et al., *Applied Catalysis B: Environmental and Energy*, **66**, 258-264 (2006).  
 B. E. Logan, A John Wiley & Sons, Inc., Publication (2007).  
 Y. Inagaki et al., *Chemosphere*, **144**, 1443-1450 (2016).  
 S. Nara et al., *7th International Conference on Water, Energy & Environment*, United Arab Emirates, Feb. 28-Mar. 2 (2017).  
 A. R. Reis et al., *Bull Environ Contam Toxicol*, **91**, 718-723 (2013).  
 N. H. Tran et al., *Water Research*, **133**, 182-207 (2018).  
 Sun et al. *J. Chem. Eng.*, **203**, 326-332 (2012).  
 Li et al. *Environ. Res.*, **196**, 110331 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shen Tong、Inagaki Yoshihiko、Komori Masahito、Sakakibara Yutaka	4. 巻 48
2. 論文標題 Enhanced removal of sulfamethoxazole by an anaerobic/aerobic SBR with an oxidation-reduction cycle of magnetite	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Water Process Engineering	6. 最初と最後の頁 102817 ~ 102817
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jwpe.2022.102817	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shen Tong、Inagaki Yoshihiko、Koike Hiroki、Vaddake Pariyarath Ranjusha、Komori Masahito、Sakakibara Yutaka	4. 巻 25
2. 論文標題 Enhanced sulfamethoxazole removal using anaerobic and aerobic sequencing batch reactor with magnetite	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ENGINEERING FOR RURAL DEVELOPMENT	6. 最初と最後の頁 96 ~ 103
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.22616/ERDev.2022.21.TF026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Y. SAKAKIBARA
2. 発表標題 Biological Advanced Oxidation Process (Bio-AOP) - An Innovative Environmental Technology for Sustainable Development-
3. 学会等名 The International Conference on Sustainability in Environment and Agriculture (ICSEA2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 蒲 豊臣、青木 颯良、榊原 豊
2. 発表標題 Continuous sulfamethoxazole removal by advanced activated sludge process with magnetite [VII-62]
3. 学会等名 土木学会 第77回 年次学術講演会
4. 発表年 2022年

1 . 発表者名 X. PU and Y. SAKAKIBARA
2 . 発表標題 Degradation of Sulfamethoxazole Antibiotic by Continuous Advanced Activated Sludge Process with Magnetite
3 . 学会等名 第57回日本水環境学会
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 T. SHEN, Y. SAKAKIBARA, M. KOMORI
2 . 発表標題 Effect of HRT on the Removal of Sulfamethoxazole in a Bio-Fenton SBR
3 . 学会等名 第57回日本水環境学会
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 T. SHEN, M. KOMORI, Y. SAKAKIBARA
2 . 発表標題 Long-term Study on the Performance of a Bio-Fenton SBR and Microbial Community Analysis
3 . 学会等名 第58回日本水環境学会
4 . 発表年 2024年

1 . 発表者名 T. Shen, Y. Inagaki, H Koike, R Vaddake Pariyarth, M Komori, and Y Sakakibara
2 . 発表標題 Enhanced sulfamethoxazole removal using an anaerobic and aerobic sequencing batch reactor with magnetite
3 . 学会等名 The 4th International Symposium on Water Resource and Environmental Management ( 国際学会 )
4 . 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Shen, Y. Inagaki, and Y Sakakibara
2. 発表標題 Enhancement of sulfamethoxazole removal in an anaerobic/aerobic sequencing batch reactor with magnetite
3. 学会等名 第56回日本水環境学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 下平大貴, Shen Tong, 榊原 豊
2. 発表標題 マグネタイトを添加した促進活性汚泥法の抗生物質除去性能
3. 学会等名 第56回日本水環境学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 榊原 豊、T. Shen, 稲垣嘉彦、小森正人
2. 発表標題 生物学的促進酸化処理(Bio-AOP)に関する研究
3. 学会等名 第60回下水道研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Shen, T. Shirai, M. Komori, Y. Sakakibara
2. 発表標題 Sulfamethoxazole Removal in a Bio-Fenton SBR with Magnetite as a Heterogenous Catalyst
3. 学会等名 第60回下水道研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 X. Song, X. Pu, K. Abe, T. Shen, Y. Sakakibara
2. 発表標題 The Treatment of Antibiotics by an Advanced Activated Sludge Process in a Continuous Reactor
3. 学会等名 第60回下水道研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 榊原 豊、T. Shen, 稲垣嘉彦、小森正人
2. 発表標題 バイオフィェントンSBRに関する研究
3. 学会等名 第37回浄化槽技術研究集会講演要旨集
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

早稲田大学 榊原研究室HP <a href="https://sakakibara-cee.w.waseda.jp/">https://sakakibara-cee.w.waseda.jp/</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	申  (Shen Tong)		

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	稲垣 嘉彦  (Inagaki Yoshihiko)		
研究協力者	小森 正人  (Komori Masato)		
研究協力者	小池 海希  (Koike Hiroki)		
研究協力者	蒲 璽臣  (Pu Xichen)		
研究協力者	青木 颯良  (Aoki Sora)		
研究協力者	白井 達弥  (Shirai Tatsuya)		
研究協力者	下平 大貴  (Shimodaira Daiki)		

## 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------