【報告】

オゾンを利用した小規模酪農用排水処理装置の開発（第１報）

— 酪農排水に含まれる抗生物質のオゾン分解 —

環境科　岡本哲志
株式会社ハマネツ　坂田訓章

Development of Wastewater Treatment Equipment for Small-scale Dairies Using Ozone (1st report)

－Ozonolysis of Two Antibioticses Contained in Dairy Wastewater－

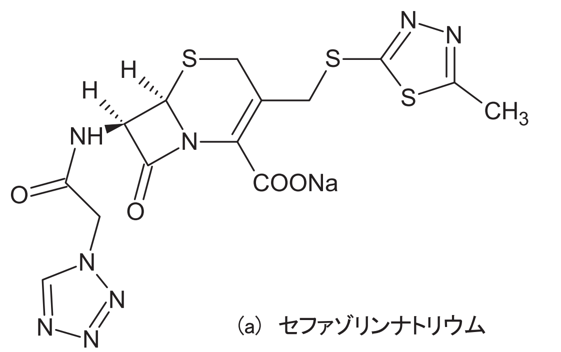
Tetsuji Okamoto and Kuniaki Sakata

This study investigated the degradation characteristics of two antibioticses for treatment with a possibility of mixing in a dairy wastewater by ‘alkaline ozone process’ (ozonization under alkaline condition). To begin with, through preliminary test (treatment scale: 0.1L), we searched for the conditions which could degrade the antibioticses completely. As a result, organic carbon was not detected, and sulfur atom contained in the antibioticses was oxidized not less than 90% to sulfate ion, which suggested that the antibioticses were mineralized. Subsequently, based on the result of the preliminary test, the scale up (treatment scale: 17L) using a prototype was performed. About the non detection of the antibioticses and the nearly quantitive generation of sulfate ion, the same results as the preliminary test were obtained, and the scale up was possible.

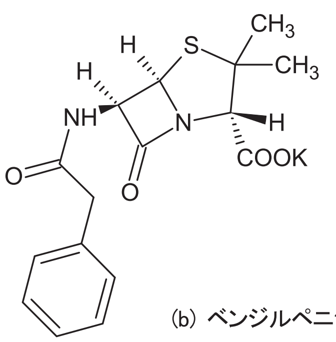
１．はじめに

平均排水量が50m^3／日未満の小規模事業場は、水質汚濁防止法に基づく排水規制の対象となっておらず、十分な排水処理対策が行われていないため、小規模事業場を対象にした新たな規制の動きも自治体レベルで出始めている[1)]。小規模事業場の中で、同法に基づく特定事業場の届出数で２番目に多い業種が畜産農業である。特に酪農場では、経営合理化のため、１戸当たりの飼養頭数の増加と共に排水量が増加する一方で、飼料高騰等の不安定な経済情勢のため、新たな投資意欲が減退している。

そこで、本研究では、県内の小規模酪農家を対象とした、小型で安価な排水処理装置を開発することを目的とした。酪農排水には、畜舎や搾乳施設の洗浄水のほか廃棄乳が含まれ、通常の活性汚泥法では処理が困難な成分が含まれている。例えば、廃棄乳には、治療用抗生物質を含有するものもあり、国内の河川においても微量ながら検出例が多数報告されている[2)]。本研究では、酪農排水中の難分解性成分の分解に、強い酸化力を持つオゾン（化学式：O_3）を利用した。特に、排水をアルカリ性としたオゾン処理（以下、アルカリ・オゾン処理）を行うことで、分解が促進されることを他の難分解性有機物に対し



(a)　セファゾリンナトリウム



(b)　ベンジルペニシリンカリウム

図１：選抜した抗生物質の化学構造

見出した[3)]。本報では、上記抗生物質としてセファゾリンナトリウム（CS）及びベンジルペニシリンカリウム（BPP）（図１）を選抜し、これらを完全分解（炭酸ガス化）することを目的として、アルカリ・オゾン処理による分解特性を調べたので、以下に報告する。

２．実験方法

２．１　実験室レベルでの基礎試験

最初に、少量の排水（0.1L）を用いて実験室レベルでの基礎試験を行い、抗生物質を完全分解できる条件を探索した。

試験排水は、各抗生物質（初発濃度：50mg/L）及び水酸化ナトリウム（最終濃度：0.1M）を含む水溶液として個別に調製した。この試験排水100mLをガラス管（直径：30mm、長さ：275mm）に添加し、オゾンガス（0.1L/分）を吹き込んだ（図２）。この条件で蒸留水100mLに吹き込んだ時の水中のオゾン濃度は３mg/Lでほぼ一定であった（図３）。

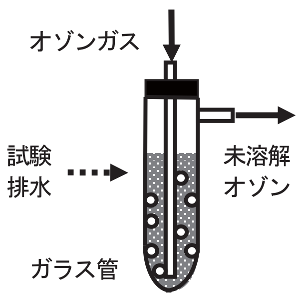


図２：基礎試験装置

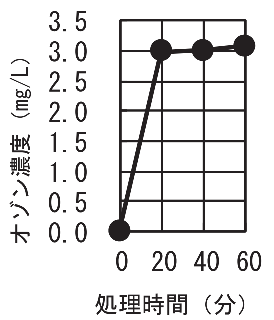
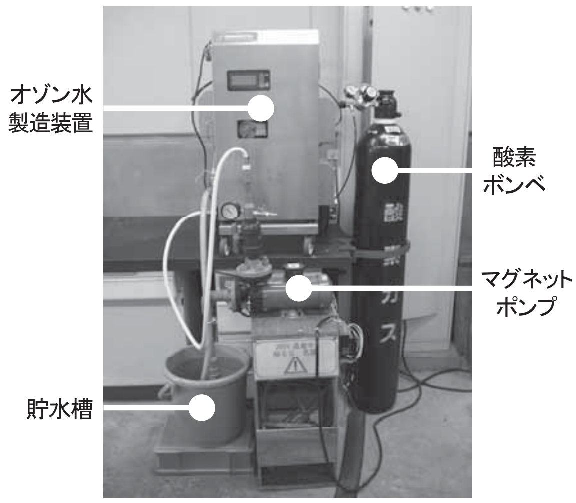


図３：水中のオゾン濃度の経時変化

抗生物質の分解特性を評価するために、排水中の抗生物質及び全有機体炭素（TOC）、並びに、生成物である硫酸イオンの各濃度の経時変化を調べた。排水中の抗生物質の濃度は、公定法[4)]を参考に高速液体クロマトグラフ（東ソー、CCP&8010）により定量した。また、TOC濃度はTOC分析計（島津製作所、TOC-500）、硫酸イオン濃度はイオンクロマトグラフ（日本ダイオネクス、DX-320）を用いて各々定量した。

２．２　試作機によるスケールアップ

次に、２．１で得られた条件を基に、処理規模を17Lに拡大した。使用した試験装置（写真）は、共同研究企業である株式会社ハマネツが開発した、オゾン水製造装置（HOW-1）を基に試作され、他にマグネットポンプ、貯水槽、酸素ボンベから構成されている。処理の流れとしては、１）貯水槽内の排水をマグネットポンプで汲み上げ、オゾン水製造装置に供給する。２）装置に供給された排水には、オゾンが溶解され、再び貯水槽に返送される、という操作が繰り返される。この過程で、溶解したオゾンが排水中の有機物を酸化分解する。また、図４のオゾン水生成簡易フローに示すように、未溶解オゾンガスは気液分離タンクにて分離され、新たに追加した酸素と共に、再びオゾン発生器を通過して再オゾン化され循環する。このようにオゾンを効率良く排水に溶解させることで、未溶解のオゾンを捨ててしまう従来型の基礎試験の方式に比べ、処理コストの低減を実現している。



写真：排水処理装置（（株）ハマネツ試作）

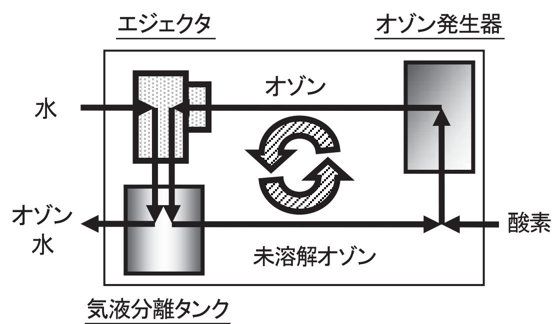


図４：オゾン水生成簡易フロー

試験条件を下表にまとめた。抗生物質の初発濃度や、水酸化ナトリウムの添加濃度は２．１と同一とした。また、抗生物質の分解特性を評価するための

分析項目も２．１と同一とした。

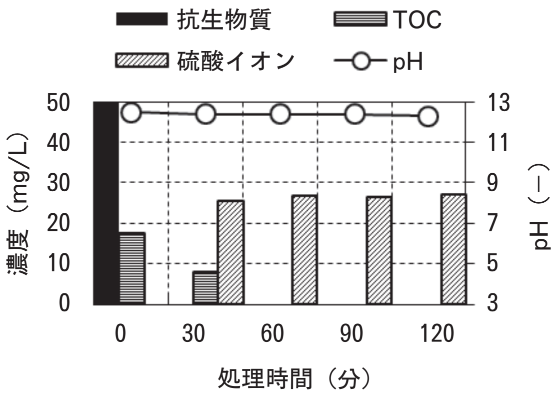
表：試作機による処理条件

排水量（L）	17
循環速度（L/min）	15.0±0.2
オゾン発生器出力 （オゾン水濃度）	100%ボリューム （5.0mg/L）[5]

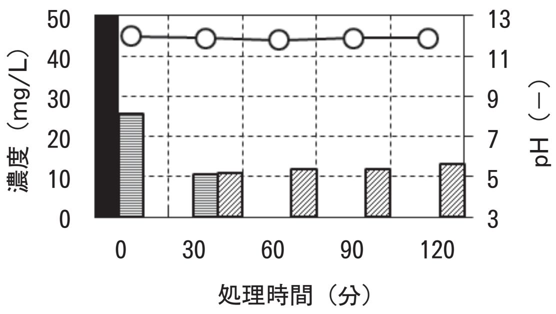
３．結果及び考察

３．１　実験室レベルでの基礎試験

供試した２種類の抗生物質に対する処理結果を図５に示す。アルカリ・オゾン処理により、両物質とも処理開始30分後には検出されなかった。また、TOCも60分後には検出されなかったことから、完全分解（炭酸ガス化）しているものと判断した。さらに、両物質に含まれる硫黄も、酸化分解により硫酸イオンとして90%以上生成した（硫黄から100%変換された時の硫酸イオン濃度（mg/L）：30.2（CS），12.9（BPP））。



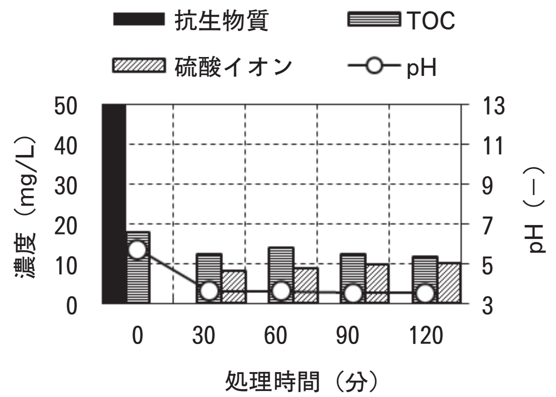
(a)　セファゾリンナトリウム



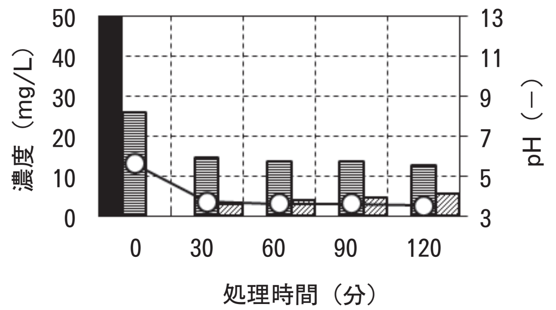
(b)　ベンジルペニシリンカリウム

図５：抗生物質排水のアルカリ・オゾン処理（基礎試験）

一方、アルカリを添加しない場合（図６）には、抗生物質自体は分解したが、処理の過程でTOC濃度の減少速度が急速に低下したため、中間生成物が残留しているものと考えられた。



(a)　セファゾリンナトリウム



(b)　ベンジルペニシリンカリウム

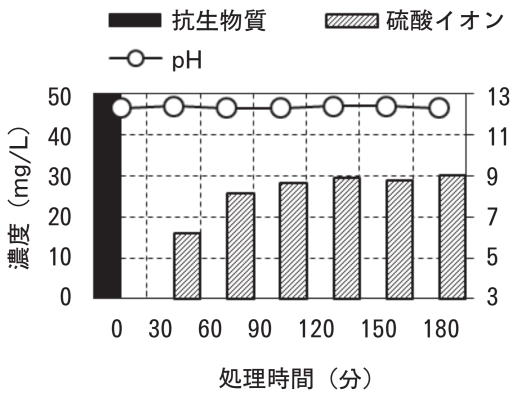
図６：抗生物質排水のオゾン処理（アルカリ添加無し）

アルカリ・オゾン処理では、オゾンの半減期がpH８以上で急減する性質[6]を利用し、アルカリ性条件下でオゾンの一部を分解させ、オゾンに比べ基質特異性が低く反応性が高い活性酸素種を生成させることで、抗生物質の分解を促進していると考えられた。また、今回設定した処理条件では、抗生物質に比べ水酸化ナトリウムの添加濃度が高かった。しかし、上記の理由でオゾン分解が促進されているのであれば、水酸化ナトリウムの添加量は処理過程における排水の液性をアルカリ性に保持できる程度まで減らすことができ、これにより、処理後のpH調整の負担や、処理水に残留する塩濃度を低減できると考えられた。抗生物質排水のオゾン分解をアルカリ剤以外で促進させた研究例（過酸化水素を使用）[7]では、排水の初期pHがアルカリ性であっても、処理の過程で中性から酸性と遷移する実験系で

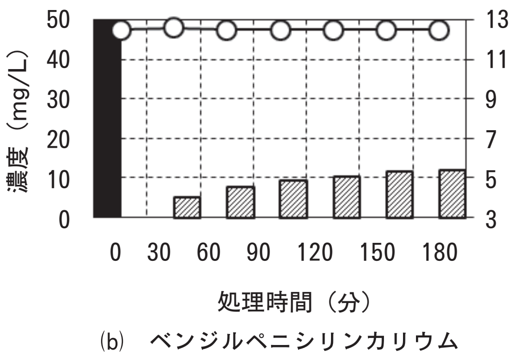
は、抗生物質由来の有機物（COD濃度で評価）が残留することが報告されている。

3．2　試作機によるスケールアップ

3．1の結果を基に、試作機を利用したスケールアップした処理系においても適用できるか検討した。供試した2種類の抗生物質に対する処理結果（図7）を示す。両物質とも、処理開始30分後には、3．1の結果と同様に検出されなかった。また、硫酸イオンも3．1と同等以上の回収率が得られ、完全分解が示唆された。一方で、3．1で可能だったTOC濃度の定量が困難であったため、完全分解の確証は得られなかった。これは、本研究と平行して酪農排水本体の処理条件の検討を行っており、試験後の十分な洗浄でも酪農排水由来の有機物を除去できなかったためと考えられた。但し、硫酸イオンの全てが、分解された抗生物質由来であることは、抗生物質を含まない試験排水を使用した対照試験で、硫酸イオンが検出されなかったことから確認された。



(a)　セファゾリンナトリウム



(b)　ベンジルペニシリンカリウム

図7：抗生物質排水のアルカリ・オゾン処理（試作機使用）

以上の結果から、抗生物質排水のオゾン処理水の安全性を、完全分解を指標に試作機レベルで追跡することには限界があった。今後は、オゾン処理した抗生物質排水に対し、微生物を用いた安全性試験を行いたいと考えている。

今回試作された処理装置のベースとなっている、オゾン水製造装置自体は、医療や食品の分野で普及が始まっている。この試作機を酪農排水処理分野でも普及させていくためには、ベースとなる同装置に加える改良を最小限に留め、運転方法で最適化していく方が、全体のスケールメリットによる製造コストの削減につながると考えている。

4．まとめ

本研究では、酪農排水に混入する恐れのある2種類の治療用抗生物質を完全分解することを目的として、アルカリ・オゾン処理による分解特性を調べ、以下のことがわかった。

1）最初に、少量の排水（0.1L）を用いて基礎試験を行い、抗生物質を完全分解できる条件を探索した。排水の液性をアルカリ性に保持しながらオゾン処理を行うことで、TOCが検出されず、抗生物質に含有する硫黄も硫酸イオンとして90%以上生成したことから、完全分解しているものと判断された。

2）基礎試験の結果を踏まえ、試作機を用いたスケールアップ（処理規模：17L）を行った。TOC濃度を精確に定量できなかったが、抗生物質の非検出や硫酸イオンの定量的な回収については基礎試験と同様の結果が得られ、スケールアップは可能だった。

謝辞

本研究は、農林水産省の「新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業」（課題名：中小規模酪農用オゾン高度排水処理装置の開発と処理水の安全性確保、共同研究機関：静岡県畜産技術研究所、（株）ハマネツ、静岡大学創造科学技術大学院）として実施した。また、本研究の遂行に当たり、国立大学法人 静岡大学工学部 物質工学科の前澤昭禮准

【報告】

教授には、外部研究員として懇切丁寧なご指導をいただきました。ここに深く謝意を表します。

参考文献

１）香川県生活環境の保全に関する条例（H24.4.1から適用）など.

２）村田綾子他：「日本の河川の抗生物質汚染の実態解明」，第15回環境化学討論会講演要旨集，pp.190-191（2006）.

３）岡本哲志、松本豊、山本須美夫：「オゾンを利用したVOC汚染土壌の原位置浄化技術－アルカリ・オゾン処理による有機塩素系排水の無害化－」，環境浄化技術，第７巻，第４号，pp.49-53（2008）.

４）厚生労働省：第十六改正日本薬局方，pp.777-778（2011）.

５）株式会社ハマネツ：オゾン水製造装置（HOW-1）技術資料.

６）杉光英俊：「オゾンの基礎と応用」，光琳，pp.248（2004）.

７）Iskender, G. et al.：Water. Sci. Technol., Vol.55, pp.217-225（2007）.