

第8章 タンパク質を用いた泡沫分離法の適用例

処理特性を調べ、除去機構を解明するためには、単純で濁質および水質が一定かつ明瞭な原水を用いることが必要であった。したがって、前章までにおける泡沫分離処理の実験においては、モデル濁水としてカオリン懸濁水を対象として研究を進めてきた。しかし、泡沫分離法を汚濁排水の懸濁物除去プロセスの一つに位置づけるためには、多様多様な成分を含む実排水および環境水について検討し、その適用性の是非を明確に示す必要がある。

そこで、本章前半部においては、凝集・泡沫分離法による都市下水をはじめとする数種類の濁質の汚濁水の処理を検討した。後半部においては、魚類体表面粘質物を利用した泡沫分離プロセスを導入した魚類飼育システムを構築し、魚類の飼育実験の結果を示した。

本章は、丸山らの研究グループ（宮崎大学）による泡沫分離法に関する一連の研究成果を取りまとめたものであるが、データの解釈および考察については、前章までに得られた知見に基づいている。

8.1 都市下水の処理^{1), 2)}

都市下水は、処理されなければならない最も重要な排水である。現在の都市下水に対しては、一般に、一次処理として、スクリーン、沈砂池、沈殿池などの物理処理プロセス、二次処理として、一次処理に後続させた活性汚泥法やオキシデーショントッチ法などの生物処理プロセスが採用されている。最初沈殿池から越流してきた懸濁性有機物および溶解性有機物の処理は、すべて生物処理に依存しており、その負荷量は大きく、変動幅も広いとされる。処理水の水質を安定に維持管理するためには、生物処理プロセスへの負荷量を減らすとともに、負荷変動を極力少なくすることが望ましい。現在も、多くの処理場において、生物処理プロセスの管理が最も重要な問題となっている。

最初沈殿池越流水に含まれる浮遊懸濁物を除去することができれば、生物処理への負荷を削減できる。さらに、溶解性有機物は生物処理が容易である³⁾とされることから、処理水の水質管理が容易になり、処理時間の短縮化も期待できる。したがって、都市下水の懸濁物を短時間で除去できる処理プロセスが開発されれば、下水処理場の水処理システムに与えるメリットは、極めて大きい。過去において、Rubin et al.⁴⁾ (U.S. Dep. of Health, Education, and Welfare, 1963)は、数十カ所の下水処理場の都市下水を対象にして、無注薬の泡沫分離法（送気方式）による都市下水の処理を精力的に検討したが、合成洗剤のアルキルベンゼンスルホン酸（ABS）の除去には極めて効果的であるが、SS成分の除去は、ほとんど期待できない‘Little or no diminution in total solids’と結論づけている。

しかしながら、本研究で得られた基礎的知見から、凝集剤とタンパク質を用いた凝集・泡沫分離法は、不特定の懸濁物あるいは数種類のイオンや合成洗剤などの化学物質を含む排水に対する適用性を有することが示唆された。そこで、凝集・泡沫分離法による都市下水の処理について検討した。

8.1.1 材料と方法

(1) 試料採水

某都市下水処理場（終末処理場）の最初沈殿池越流水を採水し、都市下水の原水とした。原水は、採取してから直ちに実験室に持ち帰り、実験に供した。

(2) 試薬

鉄塩凝集剤には塩化第二鉄 (FeCl_2)（和光純薬社製、特級），アルミニウム塩凝集剤にはポリ塩化アルミニウム（PAC，多木化学製）を用いた。カゼイン原液は，0.01N水酸化ナトリウム水溶液にカゼイン（乳製，化学用和光純薬製）を溶解させて，10.0g/Lに調整した。

(3) ジャーテスト

原水500mLを500mLビーカーに取り，急速攪拌を行いながらpH調整剤（0.1～1N塩酸または水酸化ナトリウム溶液）と凝集剤を所定濃度となるように加えた。攪拌条件等は，ジャーテスター（宮本製作所製，MJS-8型）を用いて，急速攪拌（150rpm）5分間，緩速攪拌（40rpm）15分間，静置15分間とした。静置後の上澄水を採取し，濁度とpHを測定した。

(4) 凝集・泡沫分離実験

原水1,000mLを1,000mLビーカーに取り，急速攪拌を行いながらpH調整剤（0.1N水酸化ナトリウム溶液）で凝集最適pHとなるように調整し，所定量の凝集剤を加えて5分間急速攪拌した後，所定量のカゼインを加え，さらに1分間急速攪拌した。この懸濁液の850mLを分取し，回分式泡沫分離装置（図-4.1）の気液接触塔に移して，泡沫分離処理を行った。送気量は，0.5L/min，送気時間は，5分とした。気液接触塔本体は，塔高100cm，内径3.6cmの亚克力管とし，底部には微細気泡を供給するためのガラスボールフィルターを取り付けた。通気ガスには空気をを用い，送気ポンプ（レイシー社製）および流量計（小島製作所製）によって所定の流量に調整して塔内に通気した。水面上に形成される安定泡沫は，吸引ポンプ（レイシー社製）によって吸引・回収した。処理水は，底部のドレンより採水し，濁度とその他の水質を分析した。

(5) 水質分析

分析項目と分析方法は次の通りとした。濁度（積分球式光電光度法，三菱化成社製 SEP-PT-706D型），浮遊物質（以降SSとする）（ろ紙法，孔径1 μm のメンブレンフィルター），溶解性有機炭素（以降DOCとする）と全有機性炭素（以降TOCとする）（燃焼-赤外線分析法，島津製作所製 TOC-5000型）， $\text{NH}_4\text{-N}$ （ネスラー法，HACH製 DR-2000型），全窒素（以降T-Nとする）（アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解-紫外外部吸光光度法），リン酸態リン（以降 $\text{PO}_4\text{-P}$ とする）（アミノ酸法，HACH製 DR-2000型），全リン（以降T-Pとする）（ペルオキシ二硫酸カリウム分解法），陰イオン界面活性剤（Co-PADAP比色法）。

8.1.2 結果と考察

(1) 鉄塩による凝集沈殿処理

FeCl_2 による都市下水の凝集沈殿処理におけるpHと濁度除去の関係を図-8.1に示した。1.8mg-Fe/Lでは，凝集によるフロック形成はみられず，濁度除去率は低い。5.6mg-Fe/Lでは，pH3付近

の低いpH領域で凝集沈殿が認められた。10~32mg-Fe/Lの添加濃度においては、pH5~5.5の領域を中心として、添加濃度の増加とともに、高濁度除去率の得られるpH領域が広がっていく傾向を示した。したがって、鉄塩による都市下水の凝集沈殿の最適な処理条件は、鉄塩添加濃度18mg-Fe/L、pH5.5程度であると判断される。

(2) 鉄塩を用いた場合における凝集・泡沫分離処理の適切なカゼイン添加濃度

FeCl₃とカゼインを用いた都市下水の凝集・泡沫分離処理におけるカゼイン添加濃度と濁度除去率の関係を図-8.2に示した。凝集処理条件である鉄塩添加濃度とpHは、18mg-Fe/Lとし、pHはpH5.5を目標に調整したが、濃度区毎で0.3程度変動した。カゼイン無添加では、泡沫が生成されたにも関わらず、懸濁物の凝集フロックはほとんど除去されなかった。泡沫の生成要因は、都市下水中に含まれる洗剤などの界面活性剤であると考えられる。フロックの界面を疎水化しなければ、気泡に吸着されず、界面活性剤によって泡沫が生成されても、懸濁物は除去できないことが明らかである。第6章において、合成界面活性剤は、フロック界面を疎水化する機能がないことを示している。ところが、カゼインを僅か0.5mg/Lとなるように添加しただけで、濁度除去率は急激に上昇し、カゼイン添加濃度3.2mg/Lにおいて、98.5±1.5% (n=3) の濁度除去率が得られた。カゼイン添加濃度5.6mg/L~10mg/Lにおいては、99%以上の濁度除去率となった。泡沫分離プロセスにおいて、カゼインによるフロック疎水化は不可欠なプロセスであることが明らかである。

都市下水の凝集・泡沫分離処理における適切なカゼイン添加濃度は、3.2 (≒3) mg/Lと判断される。蒸留水をベースとしたカオリン懸濁液については、適切なカゼイン添加濃度は20mg/L (攪拌時間1分)であったが、実際の都市下水の処理では、約1/7のカゼイン添加濃度で良いことになる。これは、都市下水中

に含まれる界面活性剤が起泡剤として働くため、起泡剤としてのカゼインが不要になるためであると考えられる。カオリン懸濁液の処理においても、陰イオン界面活性剤のLASを利用することによって、カゼイン添加濃度は大幅に削減できることが示されている (第6章)。

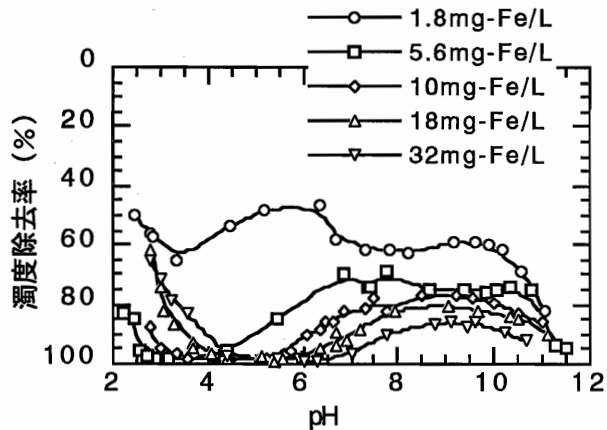


図-8.1 鉄塩による都市下水の凝集沈殿処理におけるpHと濁度除去率の関係。急速攪拌5分、緩速攪拌15分、静置15分。

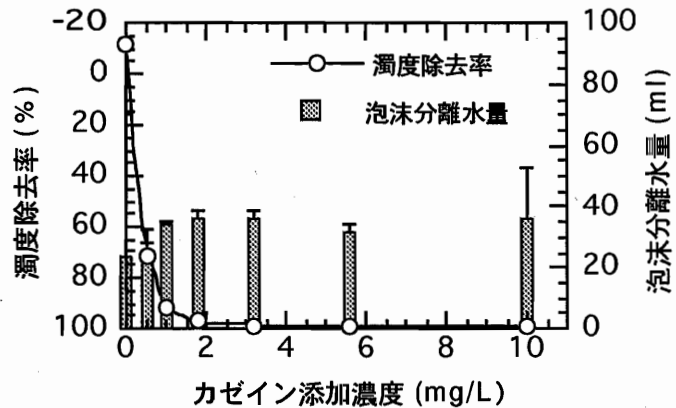


図-8.2 都市下水の凝集・泡沫分離処理におけるカゼイン添加濃度、濁度除去率および泡沫分離水量の関係。(n=3, 平均±SD) FeCl₃, 18mg-Fe/L; pH 5.5.

なお、鉄塩凝集剤として、硫酸第二鉄 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、ならびにポリ硫酸第二鉄を用いた場合についても、 FeCl_3 と同一条件、すなわち、鉄塩添加濃度 18mg-Fe/L 、カゼイン添加濃度 3.2mg/L 、 $\text{pH}5$ 前後の領域において、98%以上の除去率が得られている。鉄塩の種類の違いによる処理性の違いはないものとみなせる。

(3) 凝集・泡沫分離処理のpH領域 (鉄塩の場合)

FeCl_3 とカゼインによる都市下水の凝集・泡沫分離処理の適切なpH領域を明らかとするため、鉄塩とカゼインの添加濃度をそれぞれ、 18mg-Fe/L 、カゼイン 3.2mg/L の注薬条件で一定とし、pHを変化させ、pHと濁度除去率の関係を調べた(図-8.3)。pH5~6の領域において高い濁度除去率が得られた。凝集・泡沫分離処理の適切なpH領域は、凝集沈殿処理のpH領域に支配されることがわかった。凝集沈殿処理において高濁度除去率の得られるpH領域以外の領域においては、泡沫分離法による高い濁度除去は望めない。

(4) 凝集・泡沫分離法による都市下水処理水の水質 (鉄塩の場合)

FeCl_3 とカゼインを用いた凝集・泡沫分離法による都市下水処理水の水質を表-8.1に示した。懸濁物の指標となる濁度およびSSの除去率は、98%を上回った。また、大腸菌群数の除去率も高く、処理水中の大腸菌群数は、公共用下水処理場処理水の排出基準の $3,000$ 個/mLを下回る低さであった。溶解性有機物の除去率は、25%程度であり、濁度やSSと比較して処理性が低いため、残留する溶解性有機物の影響を受けたBODの除去率は、60%に留まった。また、鉄塩凝集の際に水酸化鉄に吸着されると考えられるリン酸塩も98%以上の高い除去率を示した。さらに、界面活性剤も極めて良好に泡沫として分離・除去され、陰イオン界面活性剤の除去率は96.5%となった。

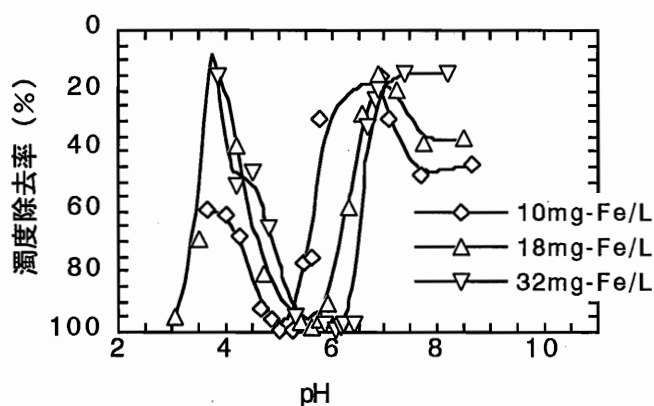


図-8.3 都市下水の凝集・泡沫分離処理におけるpHと濁度除去率の関係。カゼイン、 3.2mg/L 。

(5) アルミニウム塩を用いた場合における凝集・泡沫分離処理における適切なカゼイン添加濃度

都市下水は、PAC添加濃度 18mg-Al/L において、pH調整せずとも、沈殿処理後のpHは7付近となり、良好に凝集沈殿することがわかった。そこで、PAC添加濃度 18mg-Al/L の一定とし、凝集・泡沫分離処理におけるカゼイン添加濃度と濁度除去率の関係を図-8.4に示した。鉄塩の場合と同様に、カゼイン無添加では、洗剤などによる泡沫は生成されたが、懸濁物の凝集フロックはほとんど除去されなかった。しかし、カゼイン添加濃度 0.5mg/L では、急激に処理性が向上し、 1.0mg/L 以上の濃度区では、濁度除去率は95%以上となった。適切なカゼイン添加濃度は 3.2mg/L と判断した。

凝集剤にPACを用いた場合においても、鉄塩と同様に、凝集条件において、凝集処理後にカゼインを用いて泡沫分離処理することによって、極めて高い濁度除去率が得られることが明らかである。

表-8.1 凝集・泡沫分離法による都市下水処理水の水質 (凝集剤: FeCl₃)

測定項目	下水	処理水	除去率 (%)	測定回数
濁度 (TU)	73.5±14.1	1.3±0.6	98.2±1.1	15
SS (mg/L)	69.8±18.3	1.3±0.9	98.1±1.5	5
大腸菌群数 (個/mL)	(2.0±0.2)×10 ⁵	(7.7±6.3)×10 ²	99.6±0.3	3
BOD (mg/L)	99.9±8.70	36.2±6.8	60.1±5.8	5
TOC (mg-C/L)	61.9±10.8	25.1±7.2	56.3±4.6	15
DOC (mg-C/L)	29.8±3.1	22.3±3.8	25.1±4.2	10
POC (mg-C/L)	32.2±4.2	2.8±1.2	95.2±3.8	10
PO ₄ ³⁻ -P (mg-P/L)	6.91±2.3	0.13±0.11	98.1±1.2	5
T-P (mg-P/L)	9.18±0.32	0.49±0.21	94.7±0.4	5
NH ₄ ⁺ -N (mg-N/L)	29.8±3.3	27.1±4.4	9.06±1.36	5
陰イオン界面活性剤 (mg/L)	5.93±0.86	0.21±0.34	96.5±0.9	5

(6) 凝集・泡沫分離処理の適切なpH領域 (PACの場合)

PACを用いた場合の凝集・泡沫分離処理の適切なpH領域を明らかとするため、アルミニウム塩とカゼインの添加濃度をそれぞれ、18mg-Al/L、カゼイン3.2mg/Lのそれぞれ一定とし、pHを変化させ、pHと濁度除去率の関係を調べた(図-8.5)。pH5.6~7.6の領域において97%以上の濁度除去率が得られた。PACを用いた場合におけるpH領域は、鉄塩と比較して、中性側にあり、pH未調整にて極めて高い処理性が得られることが特長であった。

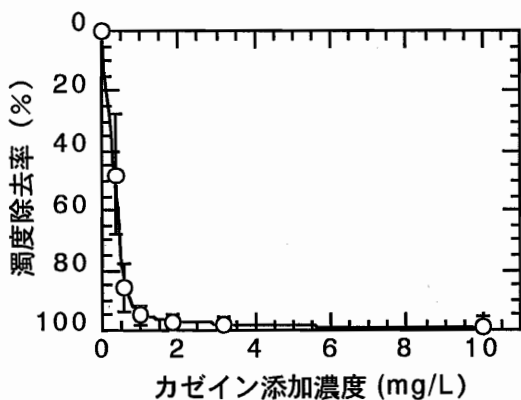


図-8.4 都市下水の凝集・泡沫分離処理におけるカゼイン添加濃度と濁度除去率の関係。(n=3, 平均±SD)
PAC, 18mg-Al/L; pH未調整 (pH7付近)。

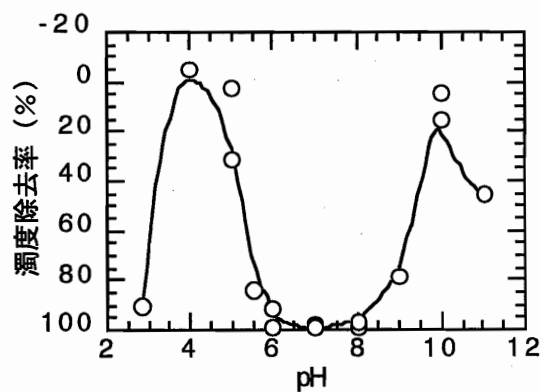


図-8.5 PACによる都市下水の凝集・泡沫分離処理におけるpHと濁度除去率の関係。
PAC, 18mg-Al/L.

(7) 凝集・泡沫分離法による都市下水処理水の水質 (PACの場合)

PACとカゼインを用いた凝集・泡沫分離法による都市下水処理水の水質を表-8.2に示した。各水質項目の値は、表-8.1の鉄塩の結果と類似し、懸濁物成分の指標となる濁度およびSSの除去率は、いずれも97%を上回った。BOD、TOCあるいはリン酸塩など他の成分の除去率も良く一致した。

表-8.2 凝集・泡沫分離法による都市下水処理水の水質（凝集剤：PAC）

測定項目	下水	処理水	除去率 (%)	測定回数
濁度 (TU)	65.2±16.2	1.3±1.0	97.8±1.6	20
SS (mg/L)	66.7±20.9	1.2±0.6	97.7±1.6	5
大腸菌群数 (個/mL)	(1.0±0.4)×10 ⁵	(1.2±1.1)×10 ³	98.8±1.3	5
BOD (mg/L)	81.4±20.4	30.1±7.8	61.1±10.7	5
TOC (mg-C/L)	49.0±13.0	19.4±5.7	60.4±6.0	13
DOC (mg-C/L)	27.8±6.0	21.3±4.2	22.7±9.2	8
POC (mg-C/L)	26.0±7.8	1.0±0.6	96.0±3.1	8
PO ₄ ³⁻ -P (mg-P/L)	2.55±0.85	0.06±0.03	97.8±0.8	5
T-P (mg-P/L)	6.72±1.58	0.34±0.01	94.9±0.5	5
NH ₄ ⁺ -N (mg-N/L)	18.3±2.9	18.0±2.0	0.7±4.9	5

8.1.3 まとめ

都市下水を対象として、金属塩（鉄塩、アルミニウム塩）凝集剤とカゼインを用いた凝集・泡沫分離法の適用性を検討し、以下の知見を得た。

- (1) 都市下水の凝集・泡沫分離処理の適切なpH領域は、凝集のpH領域に支配される。
- (2) 凝集プロセスに必要なFeCl₃の添加濃度は18mg-Fe/L、泡沫分離プロセスの捕集剤としてのカゼイン添加濃度は3.2mg/Lであり、pH5~6の領域において、濁度およびSSは、98%以上の除去が期待できる。さらに、リン酸塩と陰イオン界面活性剤についても、96~98%の除去が可能である。ただし、凝集・泡沫分離法では、溶解性で界面活性を持たない有機物の除去は、期待できず、BODの除去率は、60%程度である。
- (3) 凝集剤として、PACを用いた場合においても、凝集・泡沫分離処理で極めて高い懸濁物除去ができる。97%以上の濁度除去率が期待できる注薬・pH条件は、次の通りである。PAC添加濃度,18mg-Al/L；カゼイン添加濃度, 3.2mg/L；pH領域5.6~7.6。
- (4) 鉄塩とアルミニウム塩の処理性について比較すると、処理水水質は極めて良く一致したが、鉄塩の場合には、凝集時のpH制御が必要となる。

8.2 海水性汚濁排水⁵⁾

陸と海の境、すなわちウォーターフロントに開発のニーズが高まるとともに、閉鎖性水域の湾奥部、港湾、あるいは運河などの水質の浄化対策技術の開発が必要とされている。しかしながら、海水あるいは塩分を含む汚濁排水は、高濃度のイオンが存在し、淡水とは界面化学的性質が大きく異なるため、界面活性物質を用いた起泡分離法による処理は、困難であるとされる⁶⁾⁻⁹⁾。しかし、本研究において、凝集剤とタンパク質を用いた凝集・泡沫分離法は、高濃度の塩類と共存することによって、著しく処

理性が向上することがこれまでの実験で示唆された。そこで、塩分を高濃度に含む汚濁排水について、凝集・泡沫分離法の適用性を検討した。

8.2.1 材料と方法

(1) 試料採水

某都市下水処理場の最初沈殿池越流水を採水し、同量の人工海水と混合して、海水混入率50%の海水性汚濁排水（塩分17.5, pH7.8, 電気伝導度23.5mS/cm）を作成し、原水とした。

(2) 試薬

鉄塩凝集剤には、ポリ硫酸第二鉄（日鉄鉱業製、以降、ポリ鉄と略称する）を用いた。ポリ鉄は鉄系の無機高分子凝集剤で、一般式は $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ で表される¹⁰⁾。カゼイン原液は、0.01N水酸化ナトリウム水溶液にカゼイン（乳製、化学用和光純薬製）を溶解させて、10.0g/Lに調整した。

(3) 凝集・泡沫分離実験

原水1,000mLを1,000mLビーカーに取り、所定量のポリ鉄を加えて、5分間急速攪拌（150rpm）した後、所定量のカゼインを加え、さらに5分間急速攪拌した。この懸濁液の850mLを分取し、回分式泡沫分離装置の気液接触塔に移して、泡沫分離処理を行った。送気量は、0.5L/min、送気時間は、5分とした。

水質分析項目は、8.1と同様である。

8.2.2 結果と考察

海水性汚濁排水は、ポリ鉄添加濃度が10mg-Fe/Lのとき、pH無調整で良好に凝集することがわかった。そこで、ポリ鉄添加濃度を10mg-Fe/Lの一定とし、カゼイン添加濃度の変化と処理水の濁度除去率の関係を図-8.6に示した。カゼイン無添加の場合には、濁度除去率の変動幅が大きく、平均で55%であり、処理性は低かった。ところが、カゼインを僅か1mg/L添加するだけで、濁度除去率は90%を超えて飛躍的に上昇し、1.8~30mg/Lの広い添加濃度濃度区において、90%以上の高い除去率を示した。カゼインがフロックの捕集剤として、極めて効率よく機能することが明らかである。カゼイン無添加においても、送気によって、泡沫が良好に生成され、泡沫分離水として30mL程度が回収された。これは、都市下水で作成した海水性汚濁排水には、合成洗剤などの界面活性剤が含まれているためと考えられる。下水と海水が混合したような排水の場合には、合成洗剤の起泡剤としての機能が期待できる。カゼインの添加によって処理性が著しく向上したことから、カゼインによるフロックの疎水化が凝集・泡沫分離法の処理性を支配する重要な要因であることが明らかである。

つぎに、図-8.7には、カゼイン添加濃度を3.2mg/Lの一定とし、ポリ鉄添加濃度の変化と濁度除去率の関係を示した。ポリ鉄無添加の場合における除去率は40%と低く、海水性汚濁排水の処理には、懸濁粒子の凝集が不可欠であることがわかった。ポリ鉄で凝集処理することによって、処理性は向上し、10mg-Fe/Lのポリ鉄添加濃度では94%、30~40mg-Fe/Lでは、ほぼ100%に達した。凝集・泡沫分離法は、海水性汚濁排水の処理において、極めて高い濁度除去能を有していることが明ら

かとなった。

ポリ鉄 (10mg-Fe/L) とカゼイン (3.2mg/L) を用いた凝集・泡沫分離法による海水性汚濁排水処理水の水質項目ごとの除去率は次の通りであった。TU, 91.3~97.5% ; SS, 95.8~98.2% ; BOD, 55~59% ; TOC, 56.3~75% ; PO₄-P, 94.7~100% ; T-P, 92.0~95.5% (すべてn=3)。

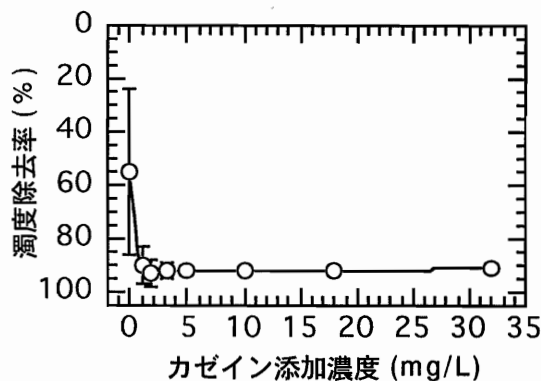


図-8.6 海水性汚濁排水の凝集・泡沫分離処理におけるカゼイン添加濃度と濁度除去率の関係 (n=3, 平均±SD)

ポリ鉄, 10mg-Fe/L; pH未調整 (pH7.5付近)。

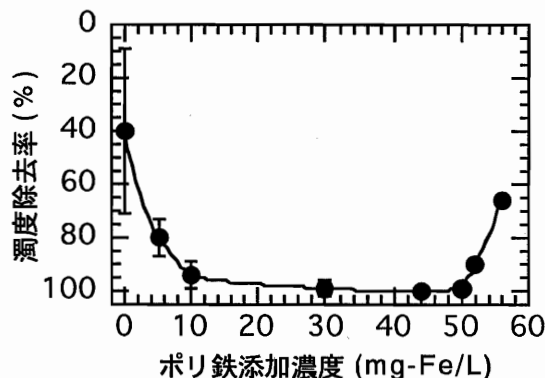


図-8.7 海水性汚濁排水の凝集・泡沫分離処理におけるポリ鉄添加濃度と濁度除去率の関係 (n=3, 平均±SD)

カゼイン, 3.2mg/L; pH未調整 (pH7.5付近)。

8.2.3 まとめ

鉄塩凝集剤とカゼインを用いた凝集・泡沫分離法は、海水が混入した塩分の高い汚濁排水に含まれる有機・無機懸濁物、およびリン酸塩などの種々の成分を、極めて効率良く処理できることが明らかとなった。

8.3 淡水産植物プランクトンの除去^{11), 12)}

湖沼・貯水池では、富栄養化によって“アオコ”と呼ばれる植物プランクトンの異常増殖が頻繁に起こっている。特に、*Microcystis* sp.の増殖は、浄水において凝集不良、異臭味発現、ろ過閉塞、有毒物質（トリハロメタン）の生成などを生じ、浄水処理に多大な被害をもたらしている¹²⁾⁻¹⁶⁾。水道原水の水質悪化は、我々の健康に直接的影響を及ぼす可能性が高く、早急に適切な対策を講じなければならない。湖沼への負荷削減が行われてきたが、環境基準達成率（環境庁調べ）はここ10年で横這い状態であり、発生が抑制される方向に進んでいない。また、硫酸銅などの薬剤、紫外線照射などによる植物プランクトンの死滅・分解、あるいは凝集剤を対象水域に直接散布する凝集沈殿法による湖沼底への除去は、栄養塩の物質循環からみると再びアオコが発生する可能性が高い。ここで、もう一つの対策として植物プランクトンを系外に除く直接的な回収除去法がある。植物プランクトンは、栄養塩を濃縮した有機懸濁物として捉えることができ、これを回収・除去できれば、再増殖および富栄養化が抑制できる。

植物プランクトンも懸濁物の一つであるから泡沫分離法の利用が可能と考えられる。植物プランクトンは水中に懸濁していることから、凝集剤によって凝集させてから泡沫分離処理することによって効率的に除去できるはずである。この“凝集・泡沫分離法”による植物プランクトンの除去が連続的に可能であれば、湖沼・貯水池の大量の水の処理が期待でき、かつ空気分散方式であるから、加圧浮上システムの加圧装置（高圧で空気を溶解させる装置）を必要とせず、維持管理も極めて容易にできる。これらの点を鑑みると、泡沫分離法は湖沼・貯水池のアオコ対策として、極めて効果的な直接回収法となり得る。

ここでは、凝集剤としてポリ塩化アルミニウム（PAC）、タンパク質として乳製カゼイン（以下、カゼイン）を併用した空気分散型・凝集泡沫分離法による淡水植物プランクトンの除去能を明らかにし、湖沼・貯水池からのアオコの回収・除去技術に関する基礎的知見を得ることを目的とした。

8.3.1 材料と方法

(1) 供試プランクトン

藍藻類の*Microcystis aeruginosa* の培養条件は、温度25℃、照度2000lux（明暗周期12hL：12hD）の条件下で静置培養した。培地は、M-11改変培地¹⁷⁾を用いた。*M. aeruginosa*の培養液を攪拌後、30分静置沈殿させた培養液（以降、培養液と称する）の上澄み水が濁度50TUに達したもの（増殖停滞期前）を*Microcystis*懸濁液とし、本実験の原水とした。*Microcystis*懸濁液の濁度と細胞数の関係を求めた結果、両者間には高い相関関係があり、濁度1TUは細胞数約 $1.1 \times 10^5 \text{ cells} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($r=0.95$)に相当した。*M. aeruginosa*と同様にして、緑藻類の*Selenastrum capricornutum*、*Chlorella pyrenoidosa*の懸濁液（増殖停滞期の懸濁液を使用）についても検討した。

(2) 実験方法

ジャーテストおよび凝集・泡沫分離実験の操作手順、その他の詳細は、8.1と同様である。植物プランクトンの除去率は、原水と処理水の濁度から求めた。

(3) 水質分析方法

*Microcystis*懸濁液の処理水に含まれるアルミニウム（Al）、カゼイン、硝酸性窒素（ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）、リン酸塩（ $\text{PO}_4\text{-P}$ ）、ならびに溶解性有機炭素（DOC）の濃度を測定した。各試水は、Alの測定を除き、ろ過（ $0.45 \mu\text{m}$ ）してから分析した。Alは、アルミノン法（Hach社製、DR2000）を用いて測定した。カゼインは、タンパク質の定量法であるBradford法¹⁸⁾に従い、Coomassie Brilliant Blue（CBB）色素試液（ナカライテスク社製）を用いて測定した。 $\text{NO}_3\text{-N}$ はカドミウム還元法（Hach社製、DR2000）、 $\text{PO}_4\text{-P}$ はモリブデン青法（Hach社製、DR2000）によった。

8.3.2 結果と考察

(1) 凝集沈殿

図-8.8には、*Microcystis*懸濁液の凝集沈殿処理におけるPAC添加濃度とpHの変化、および濁度除

去の関係を示した。PAC添加濃度が3mg-Al/L以上、pH5.5~9.0の広い領域において95%程度の高い濁度除去率を示した。Microcystis懸濁液における凝集沈殿の適切な処理条件は、PAC添加濃度3mg-Al/L以上、およびpH領域pH5.5~9.0であることがわかった。

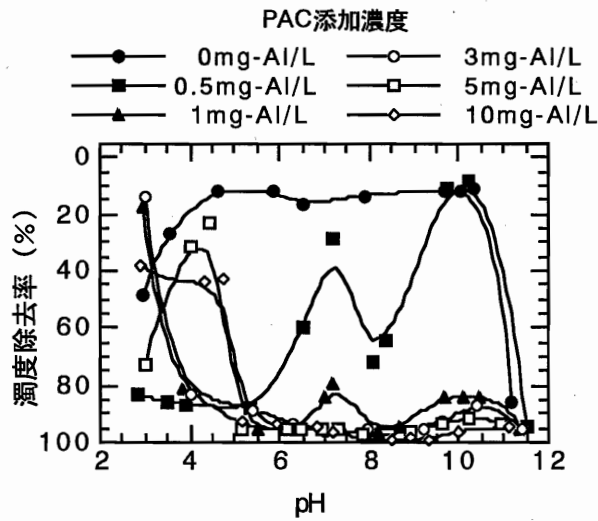


図-8.8 PACによるMicrocystis懸濁液の凝集沈殿処理におけるpHと除去率の関係。

(2) 凝集・泡沫分離処理

pHとカゼイン添加濃度を変量とし、PAC添加量を3mg-Al/Lに固定し、Microcystis懸濁液の濁度除去率と泡沫分離水量を求めた(図-8.9)。カゼイン無添加の場合にはすべてのpHの範囲において、濁度除去率は20%以下と著しく低い。また、カゼイン添加濃度が1~5mg/L、pH6.5~7.0付近において、懸濁液の濁度が若干減少する傾向が認められたが、泡沫として回収されなかった。疎水化されたフロックが気液接触塔内壁に付着したためである。ところが、カゼイン添加濃度が10mg/Lに増加すると、6.5~8.5の領域において、懸濁物フロックを濃縮した泡沫

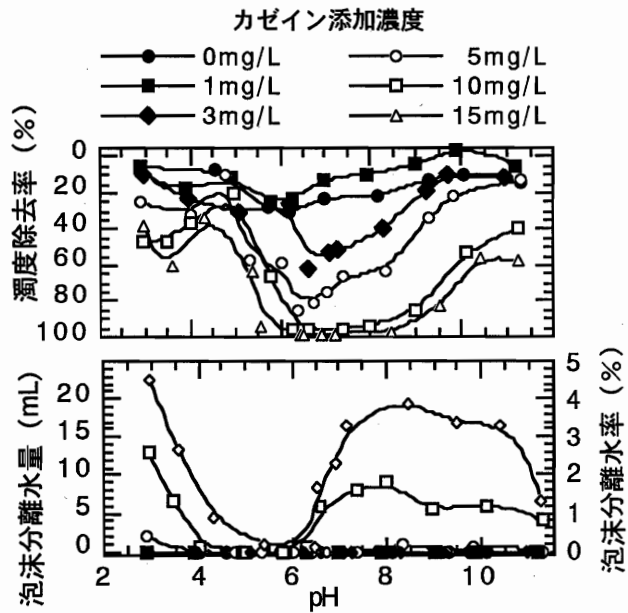


図-8.9 Microcystis懸濁液の凝集・泡沫分離処理におけるカゼイン添加濃度、pH、除去率、および泡沫分離水量の関係。

PAC, 3mg-Al/L ; pH, 7.

が回収されるようになり、濁度除去率は急激に上昇し、90%以上の濁度除去率が得られた。さらに、カゼイン添加濃度15mg/Lでは濁度除去率は、95%以上に達した。強酸性および強アルカリ性の条件では、カゼインによる泡沫生成は良好であっても、凝集条件を満たさず、全く処理できないことがわかる。Microcystis懸濁液を凝集・泡沫分離法で処理する場合には、凝集条件を満たし、かつカゼイ

ンが泡沫を生成するに十分な加濃度に設定することが重要であることが明らかである。

そこで、カゼイン添加濃度を15mg/Lの一定とし、PACの添加濃度は、凝集沈殿の適切な3~10mg/Lで変化させ、pHは6.7~7.3内に固定して、凝集・泡沫分離実験を行った。PACの添加濃度3, 5, および10mg/Lの濁度除去率は、それぞれ、 $96.2 \pm 0.3\%$ (平均±標準偏差, n=3), $97.2 \pm 0.4\%$ (n=3), および $96.8 \pm 0.9\%$ (n=3) となった。このときの泡沫分離水量は、約10mLであり、泡沫分離水率として2%であった。また、泡沫分離水に回収された沈殿物は、60分の沈降分離によって、1/2以下に濃縮された。

以上の結果から、Microcystis懸濁液の凝集・泡沫分離法による適切な処理条件は、凝集条件として、PAC添加濃度5mg-Al/L, pH7, 急速攪拌3分, 泡沫分離条件として、カゼイン添加濃度15mg/L, カゼイン添加後攪拌時間0.5分, 送気時間(泡沫分離時間)5分, 送気量0.2L/minとなった。

(3) その他の植物プランクトンの除去率

Microcystis懸濁液を用いて得られた処理条件において、その他の植物プランクトンの濁度と細胞の除去率を求めた。なおpH条件は7.0~7.9の範囲とした。その結果、緑藻類の*S. capricornutum*, *C. pyrenoidosa*の濁度除去率はそれぞれ $97.4 \pm 0.1\%$, $96.4 \pm 2.0\%$ であり、また細胞除去率ではそれぞれ $99.0 \pm 0.9\%$, $98.0 \pm 1.0\%$ と極めて高い除去率が得られた(表-8.3)。

(4) 添加薬剤 (Al, カゼイン) と残留性とNO₃-N, およびPO₄-Pの除去性

泡沫分離処理後の処理水は、再び現場水域に戻すことになる。PACはアルミ系凝集剤であり、Al塩の処理水への残留は、水域生態系のみならず、水道水源における人体への影響も危惧されている。カゼインは乳製品であり、食品添加物にも広く使用されていることから生物の生育を阻害することはないが、残留性が高ければ汚染の原因となる可能性がある。本実験で用いた薬剤の残留性の有無は極めて重要である。そこで、最適な処理条件であったPAC添加量5mg-Al/L, カゼイン添加濃度15mg/Lときの培養液の処理水中のAl³⁺とカゼインの濃度を測定した。培養液の処理前後のAl濃度は、それぞれ0.00mg-Al/Lと0.02mg-Al/Lであり、添加したアルミニウムの残留性はほとんど認められなかった。カゼインについてみると、凝集後に15mg/Lとなるように添加したが、処理水中からは検出されなかった(検出限界0.1mg/L以下)。これは、カゼインがフロックへの吸着と安定泡沫の生成によって試水中からほぼ完全に除去されたためである。

さらに栄養塩に関してみると、培養液のPO₄-P濃度は0.65mg-P/Lであったが、処理水の濃度は0.05mg-P/Lとなり、約92%のPO₄-Pが除去された。これは、PACがプランクトンを凝集する際にPAC添加によって生成されたリン酸アルミニウムを取り込んでフロックを形成するため、試水中から除去されたと考えられる。なお、NO₃-Nの濃度は処理前後でそれぞれ11.9mg-N/Lと11.7mg-N/Lでほぼ等しく、硝酸イオンの除去は期待できない。

表-8.3 凝集泡沫分離法による淡水産植物プランクトンの除去

植物プランクトン	原水		処理水		除去率 (%)	
	細胞密度 (cells/mL)	濁度(TU)	細胞密度 (cells/mL)	濁度(TU)	細胞密度	濁度
<i>M. aeruginosa</i>	1.86×10^6	50.0	1.86×10^5	1.5	93.2	97.0
<i>S. capricornutum</i>	9.57×10^5	30.3	2.14×10^4	0.8	97.7	97.3
<i>C. pyrenoidosa</i>	5.36×10^5	31.7	1.81×10^4	0.7	96.6	97.9

8.3.3 まとめ

凝集・泡沫分離法による淡水産植物プランクトンの除去について、得られた知見を以下に示す。

- (1) 凝集・泡沫分離法は、PACとカゼインを併用することによって、淡水植物プランクトンである *M. aeruginosa*, *S. capricornutum*, および *C. pyrenoidosa* を極めて効率よく、かつ短時間 (8.5分) で回収できる。PAC添加量を5mg-Al/L, カゼイン添加濃度を15mg/Lと設定した場合、本実験で用いた *M. aeruginosa* 懸濁水の濁度除去率は95%と高い。
- (2) 添加した薬剤であるAlとカゼインの残留性について検討した結果、添加した薬剤は泡沫分離処理によってほぼ100%が回収・除去され、本法の処理水による汚染の可能性がないことが確認された。また、培養液中に含まれるリン酸塩は、92%除去できる。

8.4 海産赤潮プランクトンの除去¹⁹⁾

海産植物プランクトンの異常増殖すなわち赤潮は、魚介類の大量へい死を引き起こし、漁業に重大な被害をもたらしており、わが国の沿岸域における最も深刻な問題である。

赤潮プランクトンは栄養塩を摂取して増殖することから、栄養塩を濃縮した懸濁物として捉えることができ、これを海水中から分離回収することができれば、単にプランクトンの回収のみならず、対象水域の栄養塩量を低下させ、赤潮の再発防止が期待できる。赤潮プランクトンの直接回収法については、1973年～1975年にかけて水産庁を中心として、実規模の赤潮回収船を建造して検討が行われている²⁰⁾。この回収システムは船上に赤潮海水を揚水した後、凝集剤を添加してプランクトンを凝集させ、加圧浮上装置によって、フロックを水面近くまで浮上させて回収するようになっている。しかし、回収したスカムの水量が多いため、さらに遠心分離のプロセスも必要であり、また船上で作業する場合、装置は揺れるために、加圧浮上装置はこの条件での運転が困難になることなどから、このシステムは実用化に至っていない。

そこで、凝集剤としてポリ鉄、カゼインを用い、回分式泡沫分離処理における適切な処理条件を求め、赤潮プランクトンの除去能を明らかにすることを目的とした。さらに、添加した薬剤の残留性および処理水における赤潮プランクトンの増殖ポテンシャル (AGP) についても検討した。

8.4.1 材料と方法

(1) 供試プランクトン

本実験に供した赤潮プランクトンはラフィド藻類の *Heterosigma akashiwo*, *Chattonella antiqua*, 渦鞭毛藻類の *Gymnodinium mikimotoi*, 珪藻類の *Pheodactylum tricornerutum*, *Skeletonema costatum*, *Chaetoceros sociale* とした。 (*C. antiqua* と *G. mikimotoi* は香川県赤潮研究所, その他は北海道大学水産学部より分譲を受けた)。これらのプランクトンは、f/2培地²¹⁾を用いて培養した。培地に用いた海水は宮崎県青島海岸で採水し、0.45 μm

のメンブランフィルターでろ過後、高圧高温滅菌 (121℃, 1.2atm, 30min) したものをを用いた。*G. mikimotoi* と *C. antiqua* の培地は、蒸留水10%を添加して塩分調整を行った。培養条件は、温度 20±1℃, 照度4000lux (明暗周期14hL:10hD) の条件下で藻類培養用インキュベーター (島津製作所製, BITEC-400) 内で静置培養した。培養容器は容量2Lと3Lの三角フラスコを複数個用い、準備した培地 (1~1.5L) に対して保存培地が10%になるように植種した。培養期間中は1日2回攪拌し、1~2週間程度で対数増殖終期ないし安定期に達した。赤潮プランクトン懸濁培地 (以降、赤潮海水と称する) の細胞密度はトーマ血球計算盤 (日本臨床器械工業製) を用いて倒立顕微鏡 (ニコン社製, TMD300型) により計数し、対数増殖終期 (安定期) の細胞密度 (*H. akashiwo* の場合は約 1×10^5 cells/mL) に達したものを実験に用いた。

(2) 実験条件と操作手順

本法における処理条件のうち、本実験では適切なポリ鉄添加濃度、カゼイン添加濃度、ならびにカゼイン添加後の急速攪拌時間を求めることとし、pHは未調整とした。下水および下水性汚濁海水の泡沫分離処理に用いられるポリ鉄添加濃度の結果を参考とし、本実験のポリ鉄添加濃度は、0~50mg-Fe/Lの間で変化させた。カゼイン添加濃度は、0~22.4mg/Lとした。カゼイン添加後の急速攪拌時間は0~10分とした。最適条件の求め方は、求めようとする1変数を変量とし、それ以外の諸条件はすべて一定としてそれぞれの項目について実験し、適切な組み合わせを選定した。

赤潮海水 (500mL) にポリ鉄を所定量添加し、ジャーテスター (ミヤモト製, 6連式) で急速攪拌 (150rpm) を3分間行い、つづいてカゼインを所定量添加し攪拌を続けた。実用時の処理水量が大量でpHの調整が容易でないこと、および海水のpHは一般に8.2~8.4で一定であること、およびpH未調整においても10mg-Fe/Lのポリ鉄によって良好にフロックがされたことから、pHの調整は行わなかった。つづいて、この急速凝集後の赤潮海水を泡沫分離装置の気液接触塔に移し、底部のガラスボールフィルターから所定量を送気して水面上に形成される安定泡沫をトラップ瓶に吸引回収した。吸引管は水面から約5cmの位置に固定設置した。泡沫分離の操作条件は、送気流量を0.2L/min, 気液比 (試水量に対する空気量の比) を1.2, 泡沫分離処理時間を3分間とした。泡沫分離処理終了後、ドレンより気液接触塔内の処理水を採水し、赤潮プランクトンの細胞密度を計数した。除去率は処理前後の細胞密度より算出した。1条件につき3回の繰り返し実験を行い、このときの供試プランクトンは別々の培養系のものをを用いた。

本実験では、*H. akashiwo* を用いて泡沫分離法の最適条件を求め、その得られた条件における他のプランクトンの処理能を検討した。

(3) 水質分析方法

赤潮海水の処理水に含まれる鉄 (Fe), カゼイン, 硝酸性窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$), ならびにリン酸塩 ($\text{PO}_4\text{-P}$) の濃度を測定した。各試水は、Feの測定を除き、ろ過 (0.45 μm) してから分析した。Feは、フェロジン法²²⁾ (3-(2-Pyridyl)-5, 6-bis (4-sulfophenyl) -1,2,4-triazine, disodium salt; Ferrozine, ドータイト製) を用いて全Feを測定した。カゼインはBradford法, $\text{NO}_3\text{-N}$ はカドミウム還元法, $\text{PO}_4\text{-P}$ はモリブデン青法によった。

(4) AGP試験

赤潮海水と処理水のAGP試験を行った。AGP試験用藻類の前培養には栄養制限状態の培地を用い

た。すなわち、*H. akashiwo* と *C. antiqua* の前培養には、バッチ法によって1/5倍に希釈したf/2培地、*G. mikimotoi*はf/2培地で培養し、対数増殖終期に培地交換を行い、この操作を3回繰り返した。AGP試験では、*H. akashiwo*、*C. antiqua* および *G. mikimotoi* について処理前の赤潮海水と最適条件で得られた処理水のろ水 ($0.45 \mu\text{m}$) をそれぞれの試験水とした。試験水50mLに栄養制限状態で培養した試験プランクトンを植種 (2mL) し、24時間ごとに細胞密度を計数した。試験は3連で行った。

8.4.2 結果と考察

(1) *H. akashiwo* の適切な除去条件

(a) ポリ鉄添加濃度

ポリ鉄添加濃度を変量とし、カゼイン添加濃度は 3.2 mg/L に固定して *H. akashiwo* の除去率を求めた (図-8.10)。操作条件は、急速攪拌速度を150rpm、ポリ鉄添加後の急速攪拌時間を3分、カゼイン添加後の急速攪拌時間を3分、泡沫分離処理時間を3分とした。原水は同一のものをを用い、泡沫分離実験を3回繰り返した。ポリ鉄が無添加の場合、除去率はカゼインのみで $32.6 \pm 12.7\%$ ($n=3$) と低い。しかし、ポリ鉄添加濃度の増加に伴って除去率は向上し、 5.6 mg-Fe/L では90%以上に達し、 10 mg-Fe/L では $96.1 \pm 1.6\%$ ($n=3$) に達した。ポリ鉄を添加すること

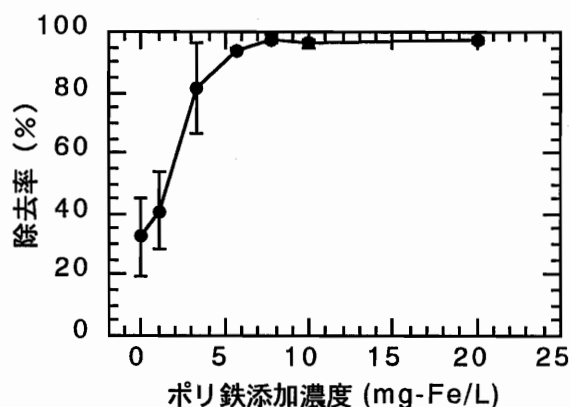


図-8.10 赤潮海水の凝集・泡沫分離処理におけるポリ鉄添加濃度と除去率の関係
($n=3$, 平均±SD)
カゼイン, 3.2 mg/L .

により、水酸化鉄とプランクトンが凝集し、プランクトンを捕捉したフロックの界面はカゼインの吸着によって疎水化され、気泡に吸着しやすくなるためと考えられる。このことから凝集・泡沫分離法においては、凝集剤を添加してフロックを形成する必要があることがわかった。しかし、さらにポリ鉄を 20 mg-Fe/L 以上になるまで添加すると、フロックは完全に回収されず、処理水中にポリ鉄の凝集物が少量ではあるが残存した。このフロックを検鏡した結果、プランクトンはほとんど含まれず、ポリ鉄のフロックのみであった。この理由として、ポリ鉄を過剰量添加すると、プランクトンとポリ鉄のフロック以外にも、ポリ鉄のフロック (水酸化鉄) が多く生成され、これに対するカゼイン添加濃度が 3.2 mg/L では少なかったために、フロック全量が気液界面に吸着されるに至らなかったと考えられる。フロックが処理水中に残存する場合には、さらにカゼインの添加量を増加させることによって対処できると考えられる。したがって、適切なポリ鉄添加濃度は 10 mg-Fe/L と判断した。

なお、ポリ鉄と同様にして塩化第二鉄、ポリ塩化アルミニウム (PAC)、ならびに含鉄PACを凝集剤として用いた実験の結果、いずれの場合も95%以上の高い除去率が得られた。その添加量は、

塩化第二鉄では10mg-Fe/L, PACでは10mg-Al/L, および含鉄PACでは0.4mg-Fe/L+9.6mg-Al/Lであった。鉄塩およびアルミニウム塩凝集剤の種類の違いによる処理性への影響は、認められなかった。

(b) カゼイン添加濃度

カゼインの適切な添加濃度を検討するため、カゼイン添加濃度を変量とし、ポリ鉄添加濃度を10.0mg-Fe/Lの一定として除去率を調べた(図-8.11)。カゼイン無添加の場合は、水面上に安定な泡沫が形成されず、除去率が $40.5 \pm 9.4\%$ ($n=3$)と低い。約40%回収できたのは、海水面で気泡がはじける際に、水面付近まで浮上してきたフロックが吸気ノズルおよび気液接触塔の管壁に付着して回収されたためと考えられる。カゼイン添加濃度の増加に伴って除去率は増加し、3.2~5.6mg/Lでは95%以上の極めて高い除去率を示した。このときの赤潮海水全量に対する回収されたフロックを含む泡沫分離水量の割合(泡沫分離水率, %)は、2.5~4%程度であった。泡沫分離水は、カゼイン添加濃度の増加に伴って増加した。これは、カゼインの添加量の増加に依存して、安定な泡沫の生成量も増加するので、このときに海水も安定な泡沫に連行されたためである。泡沫分離水率が高くなることは、余分に海水を回収することになるので処理効率が悪くなることを意味する。したがって、適切なカゼイン添加濃度は3.2mg/Lが良いが安全をみて5.6mg/Lと判断した。

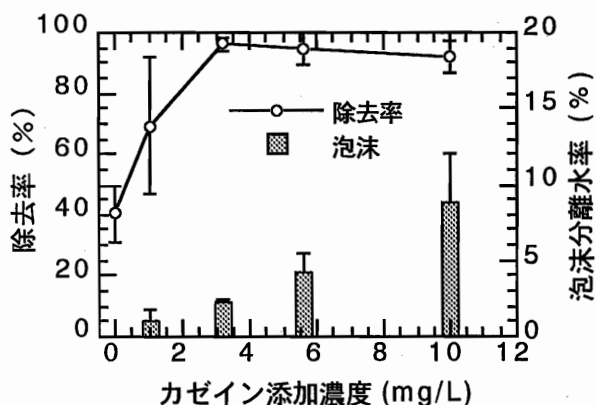


図-8.11 赤潮海水の凝集・泡沫分離処理におけるカゼイン添加濃度、除去率、および泡沫分離水率の関係。
($n=3$, 平均 \pm SD)
ポリ鉄, 10mg-Fe/L; pH未調整.

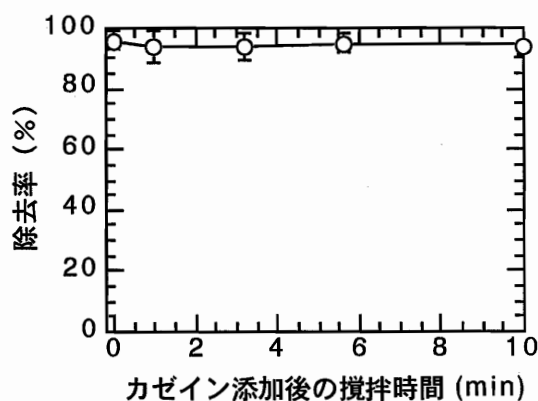


図-8.12 赤潮海水の凝集・泡沫分離処理におけるカゼイン添加後の攪拌時間と除去率の関係
($n=3$, 平均 \pm SD)
ポリ鉄, 10mg-Fe/L; pH未調整;
カゼイン, 3.2mg/L.

(c) カゼイン添加後の攪拌時間

カゼイン添加後の急速攪拌時間が除去率に及ぼす影響を調べるため、カゼイン添加後の急速攪拌時間を変量とし、ポリ鉄とカゼインの添加量はあらかじめ定めた条件から、それぞれ10mg-Fe/Lと3.2mg/Lとした。除去率はカゼイン添加後の急速攪拌時間と関係なく、0~10分まで極めて高い除去率が得られた(図-8.12)。このことは、カゼインのフロックへの吸着およびフロックに吸着したカゼインの気泡への吸着が極めて早く、短時間の混合で十分に行われることを示し、その混合の強さと混合時間は、ジャーテストでの3分間の急速攪拌後カゼインを添加してそのまま気液接触塔に移す程度の混合で十分であることが明らかとなった。したがって、カゼイン添加後の急速攪拌時間は1分で

十分であると判断される。

これらの結果から、 9.5×10^4 cells/mLの *H. akashiwo* の凝集・泡沫分離処理の最適条件はつぎのようになった。ポリ鉄添加濃度は10.0mg-Fe/L, ポリ鉄添加後の急速攪拌時間は3分, カゼイン添加濃度は5.6mg/L, カゼイン添加後の急速攪拌時間は1分, 泡沫処理時間は3分である。このときの *H. akashiwo* の細胞数は 9.5×10^4 cells/mL (濁度13.0TU) から 5.3×10^3 cells/mL (濁度0.7TU) となり, 除去率として $94.5 \pm 5.3\%$ (n=3) が得られた。このときの処理海水のpHは6.9であった。また, *H. akashiwo* の細胞密度が $10^3 \sim 10^5$ cells/mLの範囲においては, 密度の違いによる除去率の違いはみられなかった。

(2) その他の植物プランクトンの除去率

H. akashiwo を用いて上記(1)で得られた条件で, その他の植物プランクトンの除去率を求めた。その結果, *P. tricornutum*, *S. costatum*, *C. sociale* は, それぞれ 99.6 ± 0.2 , 99.8 ± 0.1 , $94.7 \pm 4.1\%$ (n=3) と極めて高い除去率が得られた(表-8.4)。これらのプランクトンは, 細胞のサイズが $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度と小さく, ポリ鉄添加濃度が10mg-Fe/Lで良好に凝集捕捉され, 泡沫分離処理されたためと考えられる。しかし, ハマチを死亡させるラフィド藻類の *C. antiqua* と渦鞭毛藻類で貝毒を起こす *G. mikimotoi* の除去率は, それぞれ 31.7 ± 18.3 , $16.2 \pm 5.2\%$ (n=3) と低かった(表-8.4)。この原因としては, これらのプランクトンの細胞表面の形状が複雑であることや細胞外代謝物などによって凝集剤添加量が不足し, 良好なフロックが形成できなかったためと考えられた。視覚的にもフロックの形成は認められなかった。この2種類のプランクトンの大増殖が実際の赤潮被害の原因となっている場合が多い²³⁾。そこで, この *C. antiqua* と *G. mikimotoi* についての適切な注薬条件についてさらに検討した。

表-8.4 凝集泡沫分離法による海産赤潮プランクトンの除去

植物プランクトン	原水	除去率 (%) 平均±SD, n=3
	細胞密度 (cells/mL)	
<i>H. akashiwo</i>	9.5×10^4	94.5 ± 3.5
<i>P. tricornutum</i>	3.2×10^5	99.6 ± 0.2
<i>S. costatum</i>	2.9×10^5	99.8 ± 0.1
<i>C. sociale</i>	1.7×10^5	94.7 ± 4.1
<i>C. antiqua</i>	1.5×10^5	31.7 ± 18.3
<i>G. mikimotoi</i>	2.3×10^5	16.2 ± 5.2

(3) *C. antiqua* と *G. mikimotoi* の除去条件

これまでの結果から, ポリ鉄とカゼインの添加量を増やすことによって凝集性の悪いこれらのプランクトンの除去も可能と考えられた。そこで, *C. antiqua* と *G. mikimotoi* についてポリ鉄とカゼインのそれぞれの添加濃度を適当に増加させて濁度除去率を調べた。

その結果, *C. antiqua* と *G. mikimotoi* の回収を目的とする場合は, ポリ鉄添加濃度40mg-Fe/L, カゼイン添加濃度15mg/Lが適切であることがわかった。この条件で処理した結果, *C. antiqua* 赤潮海水の細胞密度は, 2.2×10^3 cells/mLから 7.6×10^0 cells/mLに減少し, 除去率は $99.6 \pm 0.2\%$ (n=3) であった。*G. mikimotoi* 赤潮海水の細胞密度は, 3.1×10^3 cells/mLから 9.7×10^1 cells/

mLに減少し、除去率は $96.9 \pm 1.1\%$ ($n=3$)であった。処理水のpHは6.5付近であった。また、泡沫分離水率はそれぞれ、 8.8 ± 0.3 , $8.0 \pm 0.4\%$ ($n=3$)であり、極めて効率よくプランクトンが回収・除去できることが明らかとなった。なお、この条件における*H. akashiwo* 赤潮海水の除去率は $99.9 \pm 0.1\%$ ($n=3$) (濁度0.1TU以下)となり、ポリ鉄とカゼインの添加量を増加させることによって、表-8.4の結果よりさらに高い除去率が得られた。

(4) 処理海水中の鉄、カゼイン、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、および $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度

泡沫分離処理後の処理水は、再び現場海域に戻すことになる。ポリ鉄は鉄系凝集剤であり、Feは全ての生物の必須元素であり毒性はない。しかし、赤潮発生の引き金の要因として働くことが報告されている²⁴⁻²⁶⁾。本実験で用いた薬剤の残留性の有無は極めて重要である。そこで、実験に供したすべてのプランクトンを除去できる適切な注薬条件であったポリ鉄添加濃度40mg-Fe/L、カゼイン添加濃度15mg/Lのときの赤潮海水の処理水中のFeとカゼインの濃度を測定した。赤潮海水の処理前後の全Fe濃度は、それぞれ0.308mg-Fe/Lと0.231mg-Fe/Lであり、凝集剤を40mg-Fe/L加えたにも関わらず、処理することによって約25%減少した。これは、f/2培地をベースとした赤潮海水中に含まれるFeが凝集処理によって除去されたと考えられる。このことから凝集剤としてポリ鉄を用いた場合においても処理水中にFeが増加することはなく、むしろもともと赤潮海水に含まれるFeを除去できることが明らかとなった。なお、f/2培地のFe濃度は0.655mg-Fe/Lであるが、0.308mg-Fe/Lに減少した理由はプランクトンへの摂取とフラスコ等への吸着によって減少したものと考えられる。カゼインについてみると、プランクトンを凝集させたフロック懸濁液にカゼインを15mg/Lとなるように添加したが、処理水中からは検出されなかった(検出限界0.1mg/L以下)。これは、カゼインがフロックへの吸着および安定泡沫として海水中から完全に除かれたためである。このことから、カゼインの残留はないことが明らかとなった。

さらに栄養塩に関してみると、赤潮海水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は0.420mg-P/Lであったが、処理水の濃度は極めて低く0.011mg-P/Lとなり、約97%の $\text{PO}_4\text{-P}$ が除去された。これは、ポリ鉄がプランクトンを凝集する際にポリ鉄添加によって生成されたリン酸鉄を取り込んでフロックを形成するために海水中から除去されたと考えられる。水産用水基準(1983年)²⁷⁾では赤潮発生のP濃度の下限条件として0.007~0.03mg-P/Lと示されており、処理水中のリン酸塩は赤潮の発生防止が期待できる濃度まで除去できることが明らかとなった。なお、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度は処理前後でそれぞれ7.4mg-N/Lと7.6mg-N/Lでほぼ等しく、本法では硝酸イオンの除去は期待できないことがわかった。

(5) 泡沫分離水の沈殿物量

回収した泡沫分離水の沈殿物量について検討した。泡沫分離水は、注薬条件をポリ鉄添加濃度40mg-Fe/L、カゼイン添加濃度15mg/Lとし、*H. akashiwo* 赤潮海水を

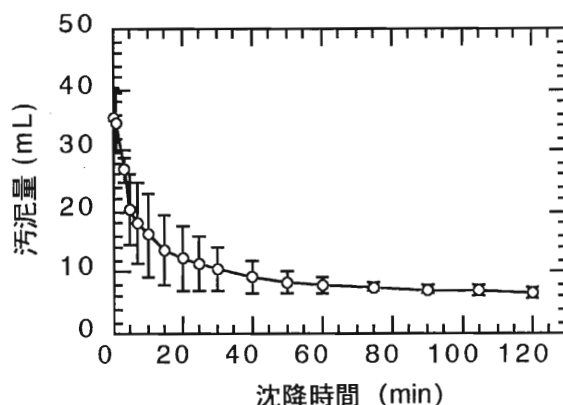


図-8.13 静置沈降による赤潮回収汚泥量の経時的変化 ($n=3$, 平均 \pm SD)

処理したものをを用いた。回収した泡沫分離水をメスシリンダーに取り、静かに転倒混合してから静置し、時間の経過と沈殿物量の関係を調べた (n=3)。その結果 (図-8.13), 沈殿物量は時間の経過とともに減少し、60分後には泡沫分離量に対する沈殿物量の割合は22%でほぼ一定となった。このことから、泡沫分離水中の沈殿物は60分程度の沈降分離によって5倍程度に濃縮できることが示された。したがって赤潮海水500mLを処理した場合の発生汚泥量は、泡沫分離水を沈降分離処理することによって、約8mL (赤潮海水の2%以下) にまで減量できると考えられる。

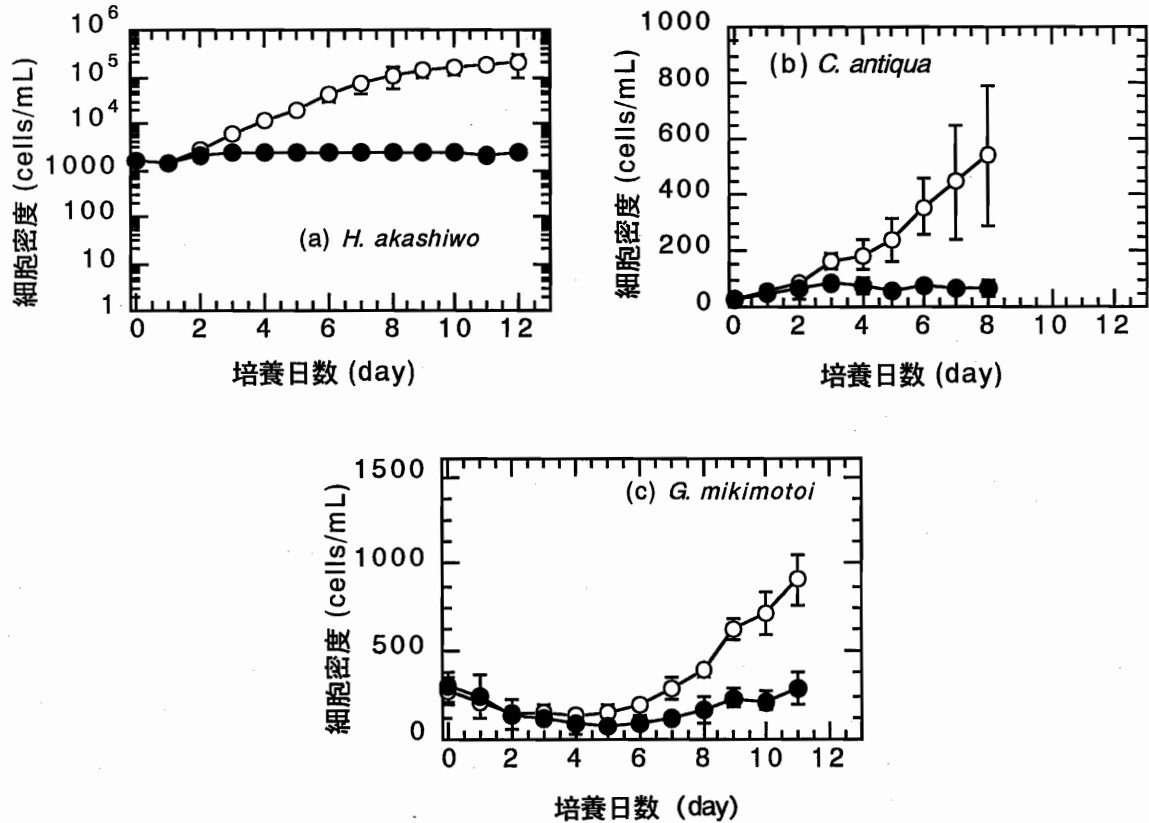


図-8.14 凝集・泡沫分離法による赤潮海水処理水のAGP試験。(n=3, 平均±SD)

○, 未処理海水; ●, 処理海水.

(6) 処理水のAGP試験

H. akashiwo によるAGP試験を行った結果を図-8.14aに示す。処理前の赤潮海水においては、培養日数とともに細胞密度が増加し、初期密度 10^3 cells/mLから10日目には 10^5 cells/mLに達して赤潮 (プランクトンの集積) 状態となった。これに対して処理水では、初期の細胞密度よりもわずかに増殖した程度であり、著しく増殖が制限されていた。同様に *C. antiqua* と *G. mikimotoi* についても処理水では、増殖が著しく制限された (図-8.14b, 図-8.14c)。本実験で泡沫分離処理した海水のN/P比 ($\text{NO}_3\text{-N}/\text{PO}_4\text{-P}$) は約700であり、これまで報告されている *H. akashiwo* の細胞内N/P比は11~29^{28), 29)}と比較して30~70倍も大きく、処理水中の赤潮プランクトンは著しいリン制限下であったことがわかる。この原因は、先述したように赤潮海水中的のリン酸塩が除去されたためと考えることがで

きる。

以上の結果から赤潮海水を本法で処理してから、再び海域に戻しても赤潮プランクトンが再増殖する可能性はないといえる。

8.4.3 まとめ

本研究で検討した凝集・泡沫分離法による海産赤潮プランクトンの回収能について得られた知見を以下にまとめる。

- (1) ポリ鉄とカゼインを併用することによって、海産赤潮プランクトンである *H. akashiwo*, *C. antiqua*, *G. mikimotoi*, およびその他の植物プランクトン（珪藻類 *P. tricornutum*, *S. costatum*, *C. sociale*）を極めて効率よく、かつ短時間（7分で回収できることが明らかとなった。ポリ鉄添加濃度を40mg-Fe/L, カゼイン添加濃度を15mg/Lと設定した場合、本研究で用いた3種類のすべての海産赤潮プランクトンの除去率は99%と極めて高く、しかも、泡沫分離水率は約8%以下であった。泡沫分離水中の沈殿物は60分程度の沈降分離によって5倍程度に濃縮できる。なお、*C. antiqua*, *G. mikimotoi*を除く4種類のプランクトンの至適添加量は、ポリ鉄10mg-Fe/L, カゼイン添加濃度を5.6mg/Lで、95~99%の除去率が得られる。
- (2) 添加した薬剤であるFeとカゼインの残留性について検討した結果、添加した薬剤は泡沫分離処理によってほぼ100%回収され、本法による汚染の可能性がないことが確認された。また、海水中に含まれるリン酸塩については、ほぼ99%除去（回収）できた。
- (3) 本法で処理した赤潮海水の処理水は、*H. akashiwo*, *C. antiqua* および *G. mikimotoi* の増殖は、著しく制限され、処理水を再び海域に戻すことによる赤潮の再発生の可能性は極めて低い。

8.5 油濁水からの油分除去^{30)~32)}

鉱油の排出源は、石油精製業、車両整備業、ガソリンスタンドなど非常に多い。鉱油や動植物油は、生物処理が容易でなく、さらに生物処理の処理効果を低下させる。また、環境に放出されると、河海の汚染問題を引き起こす。油類の主な処理法として、重力分離方式のAPI (American Petroleum Institute), およびPPI (Parallel Plate Interceptor type) オイルセパレーターがある。しかしながら、エマルジョン化した微細油滴 (30 μm以下) として排水に分散している場合には、重力分離方式による処理は期待できないとされる³³⁾。現在の微細油滴の処理には、凝集・加圧浮上法が主流である。

分散している微細油滴は、粒子として捉えることができ、凝集・泡沫分離法による処理が十分に可能であると考えられた。そこで、微細油滴を含む廃水（油濁水）について、塩凝集剤にPAC, 捕集剤兼起泡剤にカゼインを用いて、回分式泡沫分離実験を行った。また、起泡剤として、陰イオン界面活性剤の利用も検討した。ここでは、凝集・泡沫分離法による油濁水からの油分除去の可能性を検討した。

8.5.1 材料と方法

(1) 材料

鉱物油には、ガソリン、灯油、グリス、軽油、重油、ならびにエンジンオイルなどの鉱物油のうち、潤滑油の一つであるエンジンオイルを使用することとし、市販のエンジンオイル（Shell製、HELIX Premium 5W-30, Semi-synthetic Motor Oil）を使用した。

(2) 油濁水の作成方法

200mLの水道水が入った200mL容のビーカーに約0.18mLになるように計りとったエンジンオイルを加え、ホモジェナイザー（Kinematica製、Poritoron PCU11型）でエマルジョン化した。このエマルジョン油濁液を800mLの水道水に混合し、これを1,000mLの油濁水のモデル原水とした。この原水の油分濃度は90~100mg/L、油滴粒径は5 μ m以下に集中し、平均粒径は2~4 μ mでほぼ一定となる。

(3) ジャーテストによる凝集沈殿処理

原水1,000mLを1,000mLビーカーに取り、急速攪拌を行いながらpH調整剤（0.1~1N塩酸または水酸化ナトリウム溶液）とPACを所定濃度となるように加えた。攪拌条件等は、ジャーテスター（宮本製作所製、MJS-8型）を用いて、急速攪拌（150rpm）3分間、緩速攪拌（40rpm）20分間、静置60分間とした。静置後の上澄水を採取し、油分濃度とpHを測定した。原水および処理水（上澄水）の油分濃度は、溶媒S-316（堀場製作所製）で抽出し、油分濃度計（堀場製作所製、OCMA-300）で測定した。

(4) PACとカゼインを用いた凝集・泡沫分離実験

原水800mLをビーカーに取り、急速攪拌を行いながらpH調整剤（0.1N水酸化ナトリウム溶液）で凝集最適pHの7となるように調整し、所定量の凝集剤を加えて3分間急速攪拌した後、所定量のカゼインを加え、さらに1分間急速攪拌した。この懸濁液を回分式泡沫分離装置の気液接触塔に移して、泡沫分離処理を行った。送気量は0.5L/min、送気時間は5分とした。気液接触塔本体は、塔高100cm、内径3.6cmのアクリル管とし、底部には微細気泡を供給するためのガラスボールフィルターを取り付けた。通気ガスには空気を用い、送気ポンプおよび流量計によって所定の流量に調整して塔内に通気した。水面上に形成される安定泡沫は、吸引ポンプで吸引・回収した。泡沫分離処理後、処理水をドレンから全量を取り取り出して、油分濃度（堀場製、油分濃度計、OCMA-300型）を測定した。

(5) PAC, カゼイン, およびLASを用いた凝集・泡沫分離実験

原水800mLをビーカーに取り、急速攪拌を行いながらpH調整剤（0.1N水酸化ナトリウム溶液）で凝集最適pHの7となるように調整し、所定量の凝集剤を加えて3分間急速攪拌した後、所定量のカゼインを加えて1分間急速攪拌した。さらに、所定量のLAS（直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）を加えて、1分間急速攪拌した。この懸濁液を回分式泡沫分離装置の気液接触塔に移して、泡沫分離処理を行った。

8.5.2 結果と考察

(1) 凝集沈殿処理

図-8.15には、油濁廃水の凝集沈殿処理におけるPAC添加濃度とpHの変化、および処理水残油濃度の関係を示した。PAC無添加のときには残油濃度の低下はほとんど起きていない。PAC添加量が3mg-Al/Lのときには、pHが7~10にかけて残油濃度がPAC無添加の場合よりも高くなっている。このとき、フロックは形成したが沈降せず、水面に浮上していた。これは、PAC添加量が少なく、荷電中和による凝集は行われるが、架橋作用を生じるに十分なアルミニウム量は不足し、沈降できるだけの大きなフロックが形成されなかったためと考えられる。すなわち、微細油滴のマイクロフロックは油含有量が多く、その浮力によって、水面に浮上しないしは液中に浮遊するため、残留濃度が高くなったと考えられる。

PAC添加量の増加に伴って、フロックの巨大化が起こり、沈殿が十分に起こったために、残油濃度は低下するようになった。PAC添加量が20mg-Al/L、pH6~10にかけて残油濃度は5mg/Lとなり、良好な凝集沈殿が起こっていることが分かる。これは、PAC添加量の増加に伴い、荷電中和とともに十分な架橋作用が起こり、沈降できるだけの大きなフロックが形成されるためであると考えられる。

以上の結果から、凝集沈殿処理において、着実にフロックを形成して残油濃度を5mg/L以下（鉱油類の排水基準および下水への排除基準）まで処理するための最適なPAC添加量は20mg-Al/Lとなった。

(2) PACとカゼインを用いた凝集・泡沫分離処理

図-8.16には、PAC添加量を一定の20mg-Al/Lとし、泡沫分離処理におけるカゼイン添加濃度とpHの変化に伴う処理水の残油濃度と泡沫分離水率（処理水に対する泡沫分離水の占める割合%）の関係を示した。カゼイン無添加の場合には、残油濃度は低下していない。これは、カゼインが添加されないためフロックが気泡に吸着されず、したがって水面に輸送・集積されず、また、安定泡沫も形成されないためである。ところが、残油濃度は、カゼイン添加濃度の増加に伴って低下し、カゼイン添加濃度50mg/Lにおいて、pH6.5~7.5の領域で、5mg/L以下となっている。カゼインによる微細油滴の凝集フロック界面の疎水化および泡沫生成によって、フロックが泡沫に良好に濃縮され、泡沫分離水として回収できることがわかった。

ところで、図-8.15に示した泡沫分離処理におけるPAC添加濃度は、凝集沈殿処理において最適条

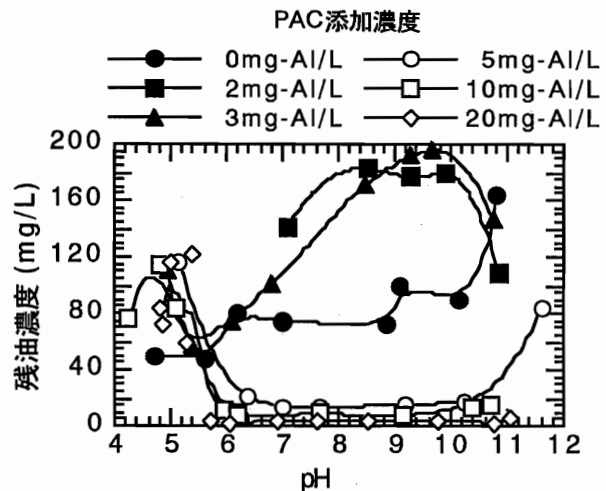


図-8.15 PACによる油濁水の凝集沈殿処理におけるpHと処理水残油濃度の関係。
原水油分濃度、 102.5 ± 3.5 mg/L；
急速攪拌時間（150rpm）、3min；
緩速攪拌時間（40rpm）、20分；
沈殿時間、60min。

件（残油濃度5mg/L以下まで処理できる条件）であった20mg-Al/Lとした。しかし、泡沫分離法においては、沈殿するに十分なフロック密度は必要でないと考えられた。すなわち、泡沫分離法ではエマルジョンのマイクロフロックさえ形成されれば、除去される可能性が高いと考えられるからである。そこで、PAC添加濃度の低減化の是非を検討するため、カゼイン添加濃度を50mg/Lの一定として、PACの添加濃度を変量とした場合における凝集・泡沫分離実験を行った。その結果、PAC添加濃度がわずか3mg-Al/Lにおいて、残油濃度は2.2mg/Lとなり、極めて良好な除去が行われた。したがって、泡沫分離処理では、沈降できるだけの大きなフロックを形成させなくても、マイクロフロックさえ形成させれば、十分処理可能であることがわかった。

フロック量が減量化されれば、捕集剤・起泡剤としてのカゼイン添加濃度は、さらに低減化できると考えられた。そこで、PAC添加濃度を3mg-Al/Lで一定とし、カゼインの添加濃度を変量とした場合における凝集・泡沫分離実験を行った。その結果、カゼイン添加濃度の増加に伴って残油濃度は低下し、カゼイン30mg/L以上において、残油濃度は5mg/L以下となり、極めて良好な除去が行われた。

（3）PAC、カゼインおよびLASを利用した凝集・泡沫分離処理

PACとカゼインを用いた凝集・泡沫分離法によって、微細油濁水からの油分除去が可能であることが明らかとなった。しかし、油濁フロックは、壁面への付着性が高く、また粘性も高く、起泡剤としてのカゼインが多量に必要であることがわかった。第6章において、カゼインで疎水化されたフロックの回収には、起泡剤としての合成界面活性剤が極めて効果的であることを明らかにしている。そこで、起泡剤として、陰イオン界面活性剤の利用を考えた。

凝集条件となるPAC添加濃度とpHは、それぞれ3mg-Al/LとpH7とし、カゼイン添加濃度とLAS添加濃度をそれぞれ変量として、凝集・泡沫分離実験を行った。

図-8.17には、カゼインおよびLASの添加濃度を变化させたときの処理水の残油濃度を示した。残油濃度を5mg/L以下にするために必要なカゼイン添加濃度は、LAS添加濃度の増加に伴って減少した。LAS添加濃度10mg/Lの場合、カゼイン添加濃度は、僅か1mg/Lで残油濃度5mg/Lまで除去できた。このとき泡沫分離水率は約3%であり、安定泡沫が良好に形成され、油分の壁面への付着も絶対量で10mg程度と大幅に減量できた。これは、LASを併用することで、①表面張力の低下によって微細気泡が発生するようになって気液面積が著しく増大し、②フロックを吸着したカゼインとこの微細気泡が効率よく吸着すること、および③LASが安定泡沫の形成に大きく役立っているため、と考え

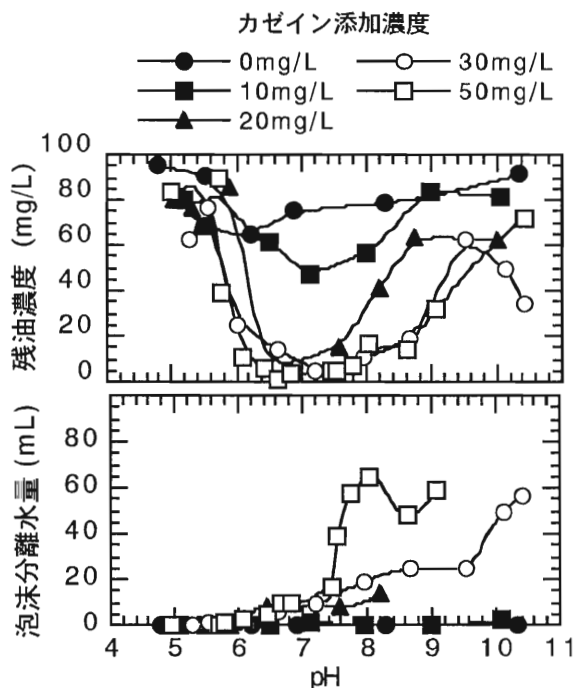


図-8.16 カゼイン添加濃度の変化に伴うpHと処理水残油濃度および泡沫分離水率の関係
PAC, 20mg-Al/L ; pH7.

られる。PAC、カゼインおよび陰イオン界面活性剤を利用した凝集・泡沫分離法による油濁廃水（油分濃度90mg/L程度）の注薬条件は、PAC添加濃度3mg-Al/L、カゼイン添加濃度1mg/L、およびLAS添加濃度10mg/Lとなる。

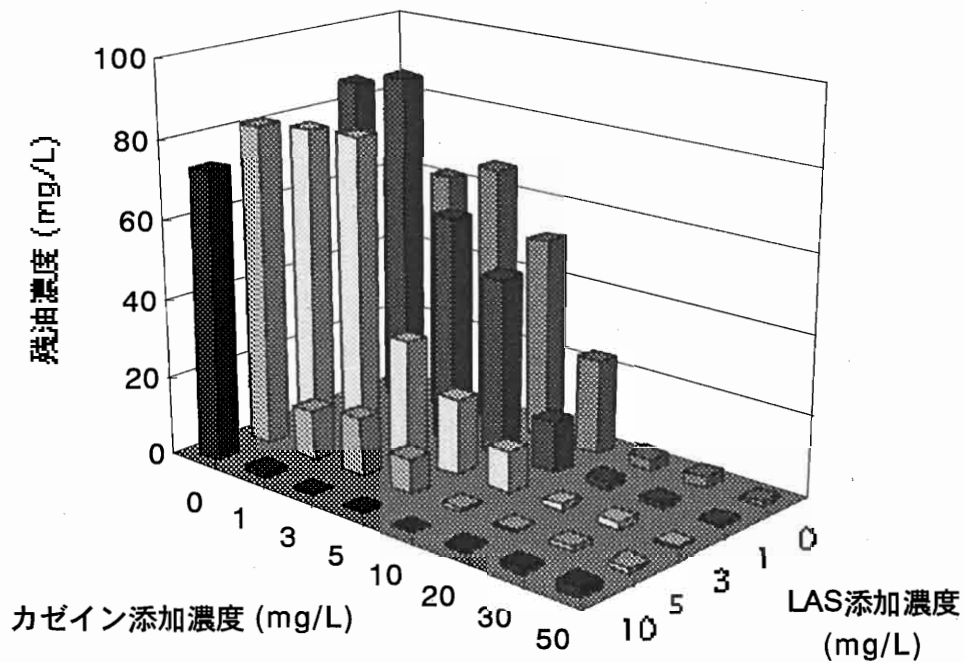


図-8.17 カゼインとLASの添加濃度を変量とした場合における処理水残油濃度。
原水油分濃度, 83.7±13.6mg/L ; PAC, 3mg-Al/L ; pH7.

8.5.3 まとめ

凝集剤としてPAC、捕集剤としてカゼイン、および起泡剤としてLASを用いることによって、凝集・泡沫分離法によるエンジンオイルの微細油濁水からの効率的な油分除去が可能であることが明らかとなった。以下に、得られた知見を示す。

- (1) 油分濃度が80~100mg/Lの微細油濁水の凝集・泡沫分離処理において、凝集処理に必要なPAC添加濃度は、凝集沈殿処理と比較して大幅に低減できる。すなわち、凝集・泡沫分離法は、凝集プロセスにおいて、大型のフロックを形成させる必要がないことを意味する。
- (2) 起泡剤としてLASを利用することによって、LAS無添加の場合と比較して、カゼイン添加濃度は、30mg/Lから1mg/Lに著しく低減できる。すなわち、フロック疎水化に必要なカゼインは、少なくて良いことがわかる。

8.6 泡沫分離プロセスを導入した閉鎖循環式魚類飼育システムの開発

現在の給餌養殖の主な形態は、開放型の飼育方式であり、排泄物や残餌はすべて環境に排出されている。養殖場からの汚濁負荷量は、養殖場実排水の調査、給餌量、および魚類養殖の生産量から試算すると、人口等量で約1,000万人分にも相当する³⁴⁾。我々の推測を遙かに超える負荷量である。したがって、現在の養殖場は、重要な汚濁負荷源であると言わざるを得ない。

一方で、魚類は、貴重なタンパク資源であり、これからの養殖業は極めて重要である。したがって、環境へのダメージを最小限度にとどめた状態で、タンパク源である魚介類を生産・供給していくためには、新しい持続可能な養殖形態に早急に移行しなければならない。養殖排水を全く出さずに、これまで以上の収穫量を上げることができる養殖システムが開発できれば、汚濁負荷量の削減に著しく寄与でき、さらには富栄養化の進んだ水環境の環境修復にも寄与できると考えられる。このような背景から、最近、飼育水を排水せずに浄化し、繰り返し使用する「閉鎖循環式」の「高密度飼育」が可能なシステム (Closed recirculating system for intensive aquaculture) , すなわちゼロエミッション型養殖システムの研究・開発に対するニーズが高まってきている^{35), 36)}。

そこで、飼育水の浄化に魚類の体表面粘質物を利用した泡沫分離システムを組み込んだ閉鎖循環式魚類飼育システムを構築し、ゼロエミッション型養殖の可能性を検討した。

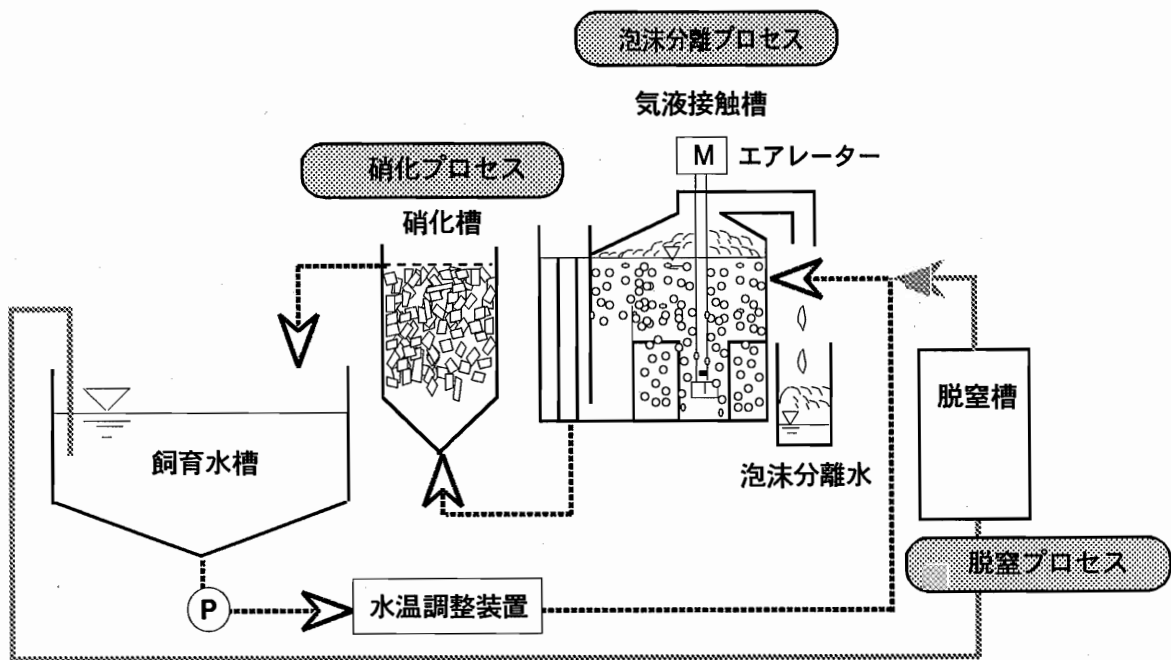


図-8.18 泡沫分離プロセスを導入した閉鎖循環式魚類飼育システム.
(泡沫分離・硝化脱窒システム)

8.6.1 システムの構成

閉鎖循環式の泡沫分離・硝化脱窒システム (以降、本システムとする) を図-8.18に示した。飼育水は、循環ポンプで空気自給式エアレーターを設置した気液接触槽に送られ、ここで溶存酸素濃度

(以降DOとする)は飽和に達し、同時に懸濁物などが泡沫分離処理される。続いて、上向流の硝化槽でアンモニア性窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) が硝化され、同時に懸濁物が除去されて、処理水は再び飼育水槽に返送される。飼育水のpHと水温は、自動制御装置で管理した。飼育水槽、気液接触槽、および硝化槽を循環する経路とは別に、飼育水槽から上向流の脱窒槽を通り、脱窒処理された飼育水は気液接触槽に返送される。硝化槽と脱窒槽には、高密度ポリエチレン製波状円筒形の担体を充填した。このシステムは、泡沫分離と蒸発による飼育水の減少量を水道水で補充するのみであり、完全な閉鎖循環式システムといえる。

本システムの特徴は、飼育水の処理に泡沫分離プロセスを導入した点であり、酸素の供給と同時に、魚から分泌されるタンパク質である体表面粘質物が懸濁物を気泡に吸着させる捕集剤としての役割を果たし、かつ水面に泡沫を生成させる起泡剤として働く性質を利用していることである(第3章、第4章参照)。

8.6.2 結果と考察

(1) 海産魚ヒラメの飼育^{37), 38)}

本システムにおける生残率は、93.5~99.5%と極めて高く、飼育成績は成長速度および飼料効率も一般の流水式システムに匹敵し、極めて良好であった。本システムにおいて、海産魚ヒラメは長期間に亘る高密度飼育が可能であることが明らかとなった。魚類生存の絶対条件である飼育水のDOは、気液接触槽における酸素供給が効率よく行われ、実験期間を通して約90%の酸素飽和度に維持された。また、魚類の生育に阻害影響を及ぼす $\text{NH}_4\text{-N}$ は、硝化プロセスが良好に働き、低濃度で維持された。懸濁物は、硝化槽のろ過プロセスおよび泡沫分離プロセスによって極めて効率よく除去され、飼育水濁度は平均3TUと低く維持された。さらに、生菌群も泡沫分離水に高濃度に濃縮され、飼育水から除去された。飼育期間中のシステムにおける物質収支から泡沫分離プロセスによる除去率を見積もると、魚から排泄される処理しなければならない窒素とリンの総量のおよそ10~20%が除去されることがわかった。

(2) 淡水養殖魚ウナギの飼育³⁹⁾

閉鎖循環式の条件で、2~3月力間に亘って淡水養殖魚ウナギの高密度飼育(飼育密度2.3%以上)ができた。なお、一般の養殖場ではウナギの飼育密度は0.6%程度とされている。この間、死亡した個体は全くなく、生残率は100%であった。気液接触槽において飼育水に酸素が効率良く溶解し、飼育水のDO飽和度は常時90%前後に維持できた。また、体表面粘質物によって生成された泡沫を分離することによって、体表面粘質物と微細懸濁物を同時に除去できた。特に、ろ過処理が極めて困難とされるコロイダル状の色度成分が泡沫分離水として除去された。一方、硝化槽では、魚から排泄される $\text{NH}_4\text{-N}$ が速やかに硝化されると同時に、主要な懸濁物除去プロセスとしても働いた。また、脱窒槽では、硝化によって飼育水に蓄積される $\text{NO}_3\text{-N}$ を脱窒反応でシステム外に除去し、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を約7mg-N/Lまで低下できた。

8.6.3 まとめ

泡沫分離プロセスを導入した本システムは、海産魚および淡水魚のいずれの魚種に対しても、注水・排水しない閉鎖循環式の条件で長期間に亘って飼育条件を満足し得る水質に維持できることが明らかであった。泡沫分離プロセスは、懸濁物、色度成分、および体表面粘質物の除去と同時に、飼育水に酸素を効率的に供給する役割を果たし、本システムに不可欠なプロセスであった。本システムによる魚類飼育実験の結果から、技術的にはゼロエミッション型養殖が十分に実施可能であることが示唆された。

第8章 引用文献

- 1) 後藤崇, 丸山俊朗, 鈴木祥広, 土手裕 (1996) 泡沫分離法の下水の処理能に関する研究, 土木学会第51回年次学術講演会概要集第7部, 228-229.
- 2) 手金浩嗣, 丸山俊朗, 鈴木祥広 (1999) 泡沫分離法による鉄塩凝集剤を用いた下水の処理能に関する研究, 第54回年次学術講演会概要集第7部, 366-367.
- 3) 建設省 (1993) 粒状ろ材固定床型好気性バイオリアクターの開発 (バイオテクノロジーを活用した新排水システムの開発), pp. 572-582, 土木研究センター, 東京.
- 4) Rubin, E., J. R. Everett, J. J. Wenistock and H. M. Schoen (1963) Contaminant removal from sewage plant effluents by foaming, No. 999-WP-5 (E. U. S. Department of Health and Welfare), pp. Public Health Service Publication, Cincinnati, Ohio.
- 5) 後藤崇, 丸山俊朗, 鈴木祥広, 土手裕 (1995) 泡沫分離法の下水の処理能に関する研究, 土木学会第50回年次学術講演会概要集第2部B, 1048-1049.
- 6) Horng, J. and S. Huang (1993) Removal of organic dye (Direct Blue) from synthetic wastewater by adsorptive bubble separation techniques, *Environmental Science and Technology*, **27**, 1169-1175.
- 7) Peng, F. F. and P. Di (1994) Removal of arsenic from aqueous solution by adsorbing colloid flotation, *Industrial Engineering Chemical Research*, **33**, 922-928.
- 8) Huang, S. D., H. Ho, Y. Li and C. Lin (1995) Adsorbing colloid flotation of heavy metal ions from aqueous solutions at large ionic strength, *Environmental Science and Technology*, **29**, 1802-1807.
- 9) Beheir, S. G. and M. Aziz (1996) Removal of Zn(II) from dilute aqueous solution and radioactive process wastewater by foam separation, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **209**, 75-89.
- 10) 西澤正美, 松崎尚介 (1996) 下水処理におけるポリ硫酸第二鉄の適用と効果, *PPM*, **27**, 32-41.
- 11) 丸山俊朗, 鈴木祥広, 河添智 (1997) 泡沫分離法による *Microcystis aeruginosa* の除去に関する研究, 第48回全国水道研究発表会講演集, 80-81.
- 12) 河添智, 丸山俊朗, 鈴木祥広 (1997) 泡沫分離法による淡水植物プランクトンの除去に関する研究, 土木学会第52回年次学術講演会講演概要集, 第7部, 520-521.
- 13) 斉藤昭二 (1993) 藻類による浄水処理障害-かび臭, ろ過閉塞, 着濁, 水道協会雑誌, **62**, 2-16.
- 14) 斉藤昭二 (1994) 浄水処理工程における *Microcystis* およびその他藻類の挙動, *水環境学会誌*, **17**, 24-28 (562-566).
- 15) 彼谷邦光 (1994) アオコの有毒物質の毒性について, *水環境学会誌*, **17**, 13-18 (551-556).
- 16) 稲森悠平, 近山憲幸, 杉浦則夫, 近村正利 (1996) トリハロメタン生成能に及ぼす藻類由来有機物の影響, 水

- 環境学会誌, 19, 885-890.
- 17) 秋葉道宏, 後藤光亀, 佐藤敦久 (1992) 緑藻2種の凝集特性に関する基礎的研究, 水道協会雑誌, 61, 2-11.
 - 18) Bradford, M. M. (1976) A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding, *Analytical Chemistry*, 72, 248-254.
 - 19) 丸山俊朗, 鈴木祥広, 河添智, 土手裕, 増田純雄 (1998) 凝集剤とタンパク質を併用した空気分散型凝集-泡沫分離法による海産赤潮プランクトンの直接回収, 水環境学会誌, 21, 310-317.
 - 20) 日本水産資源保護協会 (1976) 赤潮防除技術事業化試験 報告書, 47 pp., 日本水産資源保護協会, 東京.
 - 21) 渡辺信, 笠井文絵 (1985) 保存株リスト第一版 微細藻類, p.93, 環境庁国立公害研究所.
 - 22) Stockey, L. L. (1970) Ferrozine-A New Spectrophotometric Reagent For Iron, *Analytical Chemistry*, 42, 779-781.
 - 23) 岡市友利 (1997) 赤潮の科学 (第二版), 337pp., 恒星社厚生閣.
 - 24) Matsunaga, K., K. Igarashi, S. Fukase and H. Tsubota (1984) Behavior of organically-bound iron in seawater of estuaries, *Estuarine, coastal and shelf science*, 18, 615-622.
 - 25) Wells, M. L., L. M. Mayer and R. R. L. Guillard (1991) Evaluation of iron as a triggering factor for red tide blooms, *Marine Ecology Progress Series*, 69, 93-102.
 - 26) 門谷茂, 岡市友利 (1997) 鉄およびその吸収機構「赤潮の科学 (第二版)」(岡市友利編), pp. 227-239, 恒星社厚生閣, 東京.
 - 27) 日本水産資源保護協会 (1983) 水産用水基準, 29 pp., 日本水産資源保護協会, 東京.
 - 28) 山口峰生 (1993) 渦鞭毛藻類「水域の窒素: リン比と水産生物」(吉田陽一編), pp. 11-19, 恒星社厚生閣, 東京.
 - 29) 西島敏隆, 深見公雄 (1993) ラフィド藻類及び珪藻類「水域の窒素: リン比と水産生物」(吉田陽一編), pp. 20-28, 恒星社厚生閣, 東京.
 - 30) 坂口正一, 丸山俊朗, 鈴木祥広 (1996) 空気分散型凝集・泡沫分離法による油水分離に関する研究, 土木学会第51回年次学術講演会概要集第7部, 206-207.
 - 31) 守谷亮介, 丸山俊朗, 鈴木祥広 (1997) 空気分散型凝集-泡沫分離法による油水分離に関する研究, 土木学会第52回年次学術講演会概要集第7部, 416-417, 土木学会.
 - 32) 守谷亮介, 丸山俊朗, 鈴木祥広 (1998) PAC, カゼイン, およびLASを用いた空気分散型凝集-泡沫分離法による油水分離, 土木学会第53回年次学術講演会概要集第7部, 260-261, 土木学会.
 - 33) 富田繁 (1986) 含油廃水の高度処理技術に関する研究, *化学工業資料*, 20, 179-191.
 - 34) 丸山俊朗, 鈴木祥広 (1998) 養魚排水の現状と水域への負荷-問題点とクローズド化への展望, *日本水産学会誌*, 64, 216-226.
 - 35) 水産庁栽培養殖課 (1998) 環境創出型養殖技術の開発, *養殖*, 5, 38-40.
 - 36) 日野明德, 丸山俊朗, 黒倉寿 (1999) 水産養殖とゼロエミッション研究 (日本水産学会), 140pp., 恒星社厚生閣, 東京.
 - 37) 丸山俊朗, 鈴木祥広, 佐藤大輔, 神田猛, 道下保 (1999) 泡沫分離・硝化システムによるヒラメの閉鎖循環式高密度飼育, *日本水産学会誌*, 65, 818-825.
 - 38) 鈴木祥広, 丸山俊朗, 佐藤大輔, 神田猛, 道下保 (2000) 閉鎖循環式泡沫分離・硝化システムを用いたヒラメの飼育における飼育水水質の変化および物質収支, *日本水産学会誌*, 66, 1-9.
 - 39) 鈴木祥広, 丸山俊朗, 竹本進, 小田リサ (1999) 泡沫分離・硝化脱窒システムによるウナギの閉鎖循環式高密度飼育, *水環境学会誌*, 22, 896-903.