

VII-166 高負荷硝化脱窒法からの亜酸化窒素発生におよぼす微量金属塩添加の効果

中央大学理工学部 学生会員 柳瀬 真
正会員 松尾吉高

1 はじめに

富栄養化対策として排水中の窒素除去の必要性から硝化脱窒法が重要視されてきた。近年、地球温暖化問題との関連で同法からの亜酸化窒素(N_2O)発生が注目されている。筆者らはし尿処理で多用されている高負荷硝化脱窒法を模した室内実験によってこの問題を検討している。昨年までの実験から、適切な温度、PH、DOで運転を行ったし尿処理模擬実験装置でも、基質中に微量金属を添加していなかった時期からは、多くの亜酸化窒素の発生が見られることが分かった。そこで本研究では合成排水中の微量金属、とりわけCuの有無と N_2O 発生との関係を調べることを目的とした。

2 実験方法

連続実験には図1に示すような固液分離にUF膜を利用した室内規模の循環式硝化脱窒実験装置を2系列作成し、全く同じ運転条件で、Cu添加系には $CuSO_4$ を0.16mg/Lを含む排水を、またCu欠乏系にはそれを全く含まない排水を通水した。なお、 $CuSO_4$ 以外の組成は両排水とも図1に示す共通のものであった。 N_2O の測定はPIDを検出器とするGCで、また、液体中の NH_4-N の測定には電量適法、 NO_2-N と NO_3-N の測定にはイオンクロマトを用いた。

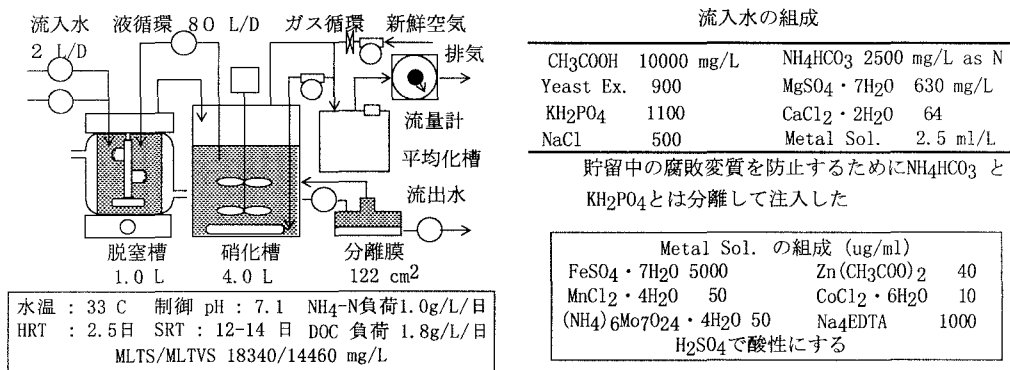
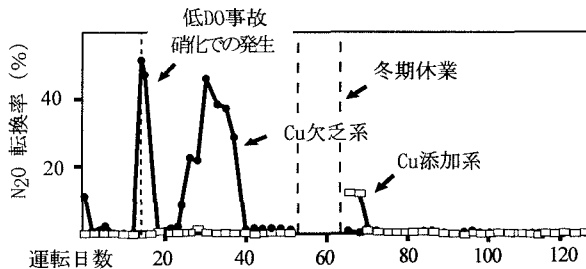


図1 実験装置、運転条件、流入水の組成

3 実験結果と考察

連続実験装置での N_2O 発生

予備的な運転を開始した後、約一ヶ月で、Cu欠乏系では多量の N_2O が発生した。この予備実験では装置の不備もあり、硝化不良もみられたので、Cu添加系の活性汚泥をCu欠乏系に1/10容量加えて、再度実験を開始した。図2は運転を再開した日を0日目とした時の、両系列での N_2O 転換率の推移を示したグラフである。表1には、安定して運転が行われた23-125日間の両系列での液質の平均値を示す。液中の窒素化合物の除去に着目するならば、両系列ともほぼ理想的な処理成績が得られている。しかし、Cu添加系では N_2O がほとんど発生しなかったのに対し、Cu欠乏系では20日目を越えた頃から N_2O 転換率が徐々に増加していった。しかしその後 N_2O 転換率は徐々に減少し、40日目以降、Cu添加系と差のない状態となり安定した。

図2 連続実験系での N_2O 転換率の推移表1 流出水水質 (day 23-125 平均)
(単位: mg/L)

	NH ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	DOC
Cu添加系	5.3	2.0	59.1	19.1
Cu欠乏系	4.7	4.7	53.2	17.3

キーワード : 硝化脱窒法、亜酸化窒素(N_2O)、微量金属塩、酵素活性中心

連絡先 : 〒112-0003 東京都文京区春日1-3-27 TEL 03-3817-1806 FAX 03-3817-1803

回分実験による比較

連続実験で得られた結果が活性汚泥の代謝によるものであることを確認するために、Cu 欠乏系で N_2O が発生していた時期に、 NO_3^- および NO_2^- を脱窒させる回分実験を両系列の汚泥について行った。図3に実験装置を示す。反応槽は窒素ガスを連続的に吹き込むことにより嫌気状態を保ち、液温は 33°C 、 $\text{pH}7.1$ に制御した。汚泥は連続実験装置から 100ml 採取し、 1.0L に希釈したものを用いた。基質には酢酸ナトリウム (50mg-C) と、硝酸ナトリウム (140mg-N) または亜硝酸ナトリウム (200mg-N) を用いた。測定は 30 分間隔で行い、 N_2O の測定はPIDを検出器とするGCで、液体中の NO_2^- と NO_3^- の測定にはイオンクロマトを用いた。結果を図4、5に示す。 NO_3^- 脱窒の場合、Cu 添加系の活性汚泥ではほとんど N_2O を発生しなかったのに対して、Cu 欠乏系活性汚泥では液から除去された NO_3^- のほとんどすべてが N_2O として排出された。 NO_2^- 脱窒の場合には、Cu 添加系汚泥は高速の脱窒を行ったが、Cu 欠乏系汚泥では水素供与体である酢酸が多く残留しているにも関わらず、脱窒は低速でしか進行しなかった。

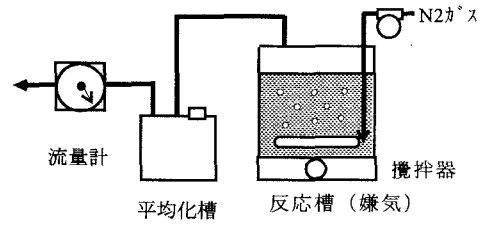


図3 回分実験装置

Cu 欠乏連続実験系と回分実験系で N_2O 転換率が異なる理由は、連続系の脱窒槽では一端液に放出された N_2O を脱窒菌が利用できるのに対して、回分実験槽では脱窒菌が利用する速度より早い速度で窒素ガス気流が生成 N_2O を搬出してしまいうためであると考えられる。

連続実験において運転を長期間続けていると次第に Cu 欠乏系からの N_2O 発生が見られなくなった。そこでこの時期でも両系列での NO_3^- 脱窒の回分実験を行った。結果を図6に示す。Cu 欠乏系汚泥から若干の N_2O の発生が見られるが、図4の時期と比較して、Cu 添加系との差がほとんどないのが分かる。当初、この原因として、微量の銅が混入していると考え、攪拌器の羽根（ステンレス製）以外の金属部品の、汚泥への接触を断ち、微量の銅を含むと考えられる流入基質中の酵母エキス量を $1/10$ にし、溶媒を純水に切り替えるなどの処置を施したが、依然として N_2O の発生は見られなかった。その他の原因として、銅を必要とせず N_2O 還元を行える脱窒菌が増殖してきたことなどが考えられるが、この点に関してはさらに詳しい検討が必要である。

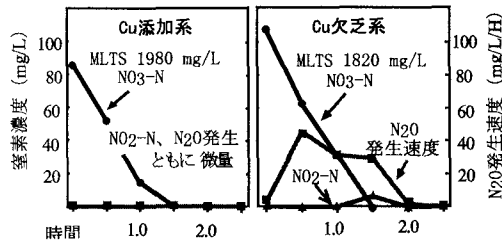


図4 両汚泥による NO_3^- -N脱窒
運転日数（左）28日目（右）30日目

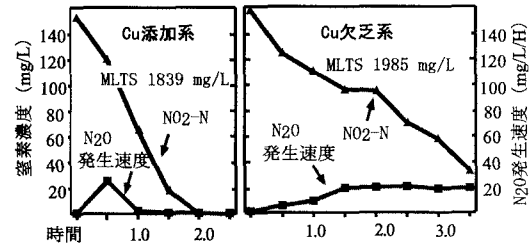


図5 両汚泥による NO_2^- -N脱窒
運転日数（左）35日目（右）33日目

4. まとめ

連続運転を行った高負荷硝化脱窒装置において、Cu 添加系では終始良好な運転が行われたが、Cu 欠乏系では一時的ではあるが大量の N_2O の発生が見られた。また回分実験より、この現象が活性汚泥の代謝によるものであることが確かめられた。

Zumft らの研究によれば N_2O 還元酵素の活性中心は Cu である。また、多くの脱窒菌の NO_2^- 還元酵素の活性中心も Cu であるといわれているが、本研究の結果はこれらの知見と一致する可能性があることを示した。

希薄合成排水の場合には水道水に含まれる Cu 量だけで、この酵素合成に必要な Cu 量が供給され得ると思われるが、尿を模擬するような高負荷の合成排水の場合には Cu 添加の有無が N_2O 発生の多寡に大きく影響する可能性があることを本実験結果は示している。

Cu 欠乏系で N_2O の発生が見られなくなった原因として脱窒菌種の交替（銅以外の金属を N_2O 還元酵素の活性中心に持つ脱窒菌）などが考えられるが、今後の研究課題である。

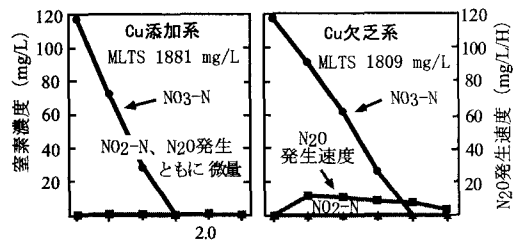


図6 両汚泥による NO_3^- -N脱窒
運転日数（左）44日目（右）47日目

- 【参考文献】 W.G.Zumft: Cell Biology and Molecular Basis of Denitrification (Microbiol.Mol.Biol.Reviews,1997)
W.G.Zumft: The Denitrifying Prokaryotes