

(27) 硫黄脱窒濾過プロセスにおける付着生物膜量及び脱窒活性の分布特性

DISTRIBUTION OF ATTACHED BIOMASS AND ACTIVITY
IN A BIOLOGICAL FILTER ENRICHED WITH SULFUR DENITRIFYING BACTERIA

田杭 秀規*・尾林 寿**・古米弘明***

Hideki TAGUI*, Hisasi OBAYASI**, Hiroaki FURUMAI***

ABSTRACT ; Two laboratory-scale biological filters were operated to investigate the nitrate removal by sulfur oxidizing denitrifiers under different influent alkalinity conditions. The raw water containing nitrate (20 mg-N/l) and thiosulfate was supplied to the top of 90cm column bed filled with granular anthracites at 20°C. The downward velocity of filtration was 4m/day. High nitrite concentration was observed in low alkalinity cases, although nitrate was completely reduced to nitrite at the top part of the filter for each case. The accumulation seemed to be due to inhibitory effect by pH drop along the filter. Monitoring data of pH and nitrite profiles along the column indicated that complete denitrification was maintained when the pH in the filter was kept at higher than 7.2. After the continuous operation we divided the filter bed into 4 parts along the column. The collected biomass was used for denitrification activity test and quinone profile analysis. Denitrification activities of the attached biomass were different at the depth along the column. However, all quinone profile of the samples were almost same, which indicated that the most predominant quinone was Q-8 and that they had a little menaquinones.

KEYWORDS ; Nitrate removal, Sulfur denitrifying bacteria, Biological filter, Quinone profiles, Attached biomass, Kinetic model

1. はじめに

地下水は良質、恒温であり安定した貴重な水道水源であるが、近年硝酸性窒素濃度の上昇が進行しつつあり、水道水質基準である10mg/lを超える井戸水も増加している¹⁾。この窒素汚染は、過剰な施肥や生活雑排水の土壌処理などが主な原因として挙げられる。硝酸性および亜硝酸性窒素を大量に摂取した場合、メトヘモグロビン血症を引き起こしたり、発ガン性物質の前駆物質であるニトロソアミンを生成し、人体に悪影響を及ぼす。地下水の移動は表層水に比べ非常に遅く、一度汚染されるとその回復は大変困難なものとなる。したがって、一度高濃度に汚染された飲料水用の井戸は使用を中止して、その他の代替水源を確保する必要がある。しかし代替水源がない場合、水道原水からの窒素除去を行う必要があり、水処理の技術開発において重要な課題となってきた。

硝酸性窒素を除去する方法は大きく分けて二つに分類できる。一つはイオン交換・逆浸透・電気透析などに代表される物理化学的方法であり、もう一つは微生物の硝酸塩呼吸を利用する生物学的脱窒処理法である。物理化学的処理法では、樹脂の再生廃液の処理や膜特性の改良、経済性に課題が残されている。生物学的処理法として一般的なのは、従属栄養細菌を利用した有機物添加方式であるが、処理速度は高いものの残留有機物や余剰汚泥による濾層閉塞などに注意が必要となる。そのため有機物の添加量制御や汚泥管理が煩雑になるこ

* 茨城大学大学院 都市システム工学専攻 (Graduate school of Science and Engineering, Ibaraki University)

** (株)西原環境衛生研究所 (Nishihara Environmental Sanitation Research)

*** 茨城大学工学部都市システム工学科 (Department of Urban and Civil Engineering, Ibaraki University)

とが指摘されている²⁾。従属栄養細菌を用いることによって生じるこれらの問題を回避するため、水素を利用する独立栄養菌の研究^{2),3),4)}なども行われているが、電子供与体である水素の溶解効率や、水素発生のための電極の取り扱いに工夫が必要となることが予想される。

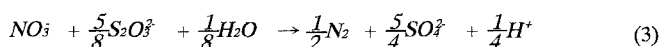
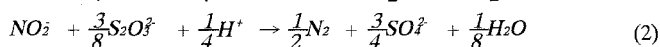
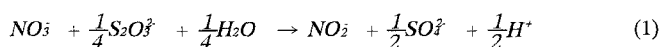
著者らは、硫黄化合物を電子供与体として利用する独立栄養細菌の硫黄脱窒細菌による硝酸性窒素の除去の可能性を、濾過筒を用いて実験的に検討している。従来の研究結果⁵⁾で、硝酸塩は濾層上部で速やかに除去されるものの、亜硝酸塩が蓄積し窒素ガスまで完全に還元しない傾向がみられた。この原因として硫黄脱窒の進行に伴うアルカリ度の消費により、付着生物膜内ではpHが液相の観測値以上に低い状態になり、生物活性が低下したことが考えられた。そこで本研究では、pH条件を変えるためにアルカリ度分の添加量を段階的に変えた連続処理実験を行い、亜硝酸塩の蓄積がない運転条件を調べた。そしてその条件における濾過筒内付着生物膜を分取し、菌体量和キノプロファイルを分析した。これらの結果と脱窒活性試験の結果とを合わせて、流下方向の菌体組成や脱窒活性分布について評価を行った。

2. 実験方法

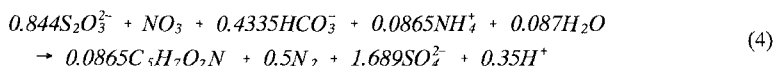
2.1 硫黄脱窒細菌の集積培養

連続実験に先立ち、都市下水処理場の活性汚泥を植種源に、硫黄脱窒細菌の集積培養を行った。培地として Baalsrud⁶⁾の培地を用い、5 Lのフラスコを用いて週2回の割合で培養基質の交換を行った。そして、この集積培養懸濁液を濾層に注入し、連続濾過実験を行った。また、注入の後、濾層内に菌体を分散させるため、濾層下部より窒素ガスによる曝気を行い層内を攪拌した。

*Thiobacillus*属の中でも、特に脱窒能を有する菌が硫黄脱窒細菌 (*Thiobacillus denitrificans*) と呼ばれる。生育の際の電子供与体には還元硫黄化合物を用い、これを硫酸塩まで酸化するときに電子受容体として亜硝酸塩や硝酸塩などを用いることができる⁷⁾。但し、硝酸塩より酸素を好むために、脱窒反応は酸素がなく硝酸塩の存在する無酸素条件で起きる。以下にチオ硫酸塩を用いた場合における硫黄脱窒細菌による硝酸塩、亜硝酸塩の還元反応の化学量論式を示す。



式(1)の硝酸塩から亜硝酸塩への還元経路において、 H^+ の生成、つまりアルカリ度の消費が進む。逆に式(2)の亜硝酸塩からの脱窒では、 H^+ を取り込み、アルカリ度を生成することになる。また式(1),(2)を合わせた全体の反応式が式(3)である。以下に菌体合成を考えたときの化学量論式⁸⁾を示す。



この硫黄脱窒反応により、10mg-N/lを除去した場合、式(4)より約120mg/lの硫酸塩を生成することになる。水道水質基準にはないものの、WHO飲料水質ガイドラインでは、硫酸塩として250mg/l以下とされており、処理に伴い生成した硫酸塩が高濃度に残存すると、味を損なうなどの原因となることが考えられる。

2.2 実験装置および実験条件

2基の濾過筒を用いて、粒状濾層による連続濾過処理実験を行った。実験装置の概略と連続実験条件をFig.1に示した。実験に使用した濾過筒は、内径10cm、高さ200cmのアクリル樹脂製であり、濾材として粒径2~3mm、均等係数1.4のアンスラサイトを高さ90cmまで充填している。また、濾層高さごとの水質分布を測定するために、サンプリングポートを濾層底面から14, 38, 66, 78,そして90cmの高さに配置している。濾過速度は緩速濾過レベルを想定して、下向流で4 m/dayになるように原水をポンプで流入させた。

2 系列の濾過実験の運転期間や流入水の組成をTable 1に示した。流入水中の硝酸性窒素濃度は、飲料水水質基準値の 2 倍の20mg-N/l とした。脱窒の電子供与体として用いる硫黄化合物については、単体硫黄S⁰が毒性もなく単位電子供与体当たりのコストも低い。しかし単体硫黄は水に不溶であることから、本研究では高い溶解性と低い毒性、その取扱い性からチオ硫酸ナトリウムを用いた。このチオ硫酸ナトリウムは、式(3)から窒素20mgを除去するために必要な量の 3 倍（菌体合成を考慮した場合2.22倍）を添加している。そして、pH調整に必要となるアルカリ度分（NaHCO₃）は、式(3)をもとに計算し、その 2～5 倍量を段階的に添加した 2 系統の連続実験を行った。Run AはNaHCO₃を120→150→240mg/lへと段階的に上昇させ、Run BではNaHCO₃を300→240mg/lへ低下させた。これらの濃度は、式(4)から計算される必要重炭酸量（炭素源及びアルカリ度消費分）を基準にすると、添加量は1.28～3.19倍となる。なお、各期間とも20～30日間程度であり、処理水質が安定するに十分なものであった。

流入水は水道水を用いていることから酸素が存在するものの、十分量のチオ硫酸塩を添加していたため、3 cmの濾層上の滞水層で、すでに無酸素状態が創出されていると考えられる。

主な分析項目（方法）は以下の通りである。pH（電極法）、総アルカリ度、硝酸塩と亜硝酸塩（イオンクロマトグラフ法）。

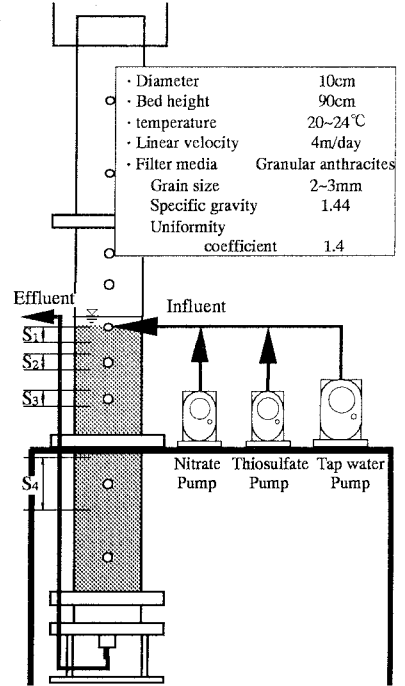


Fig.1 Experimental apparatus and operational conditions

Table 1 Influent composition for the continuous treatment

Run name	Run A			Run B	
Phase	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 1	Phase 2
Period	33days	31days	21days	33days	31days
KNO ₃	20 mg-N/l				
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	665 mg/l				
KH ₂ PO ₄	1.0 mg-P/l				
NaHCO ₃	120 mg/l	150 mg/l	240 mg/l	300 mg/l	240 mg/l

2.3 付着生物膜の採取方法とキノンプロファイル分析法

付着生物膜の採取は、処理が良好に行われていたRun Bの連続実験終了後に行った。アンスラサイト濾層をサンプリングポートを基準として深さ方向にS1、S2、S3（各5cm）、S4（15cm）の 4 区間（Fig.1参照）に分割して取り出し、水道水と混合攪拌することで懸濁液として付着生物膜を回収した。生物膜量としてVSを測定し、また同試料についてキノン（ユビキノン：Q、メナキノン：MK）のプロファイル分析⁹⁾も行った。Fig.2にその分析手順の概略を示す。

細菌の細胞膜に含まれる呼吸鎖や光合成電子伝達鎖の必須成分であるキノンは、一般に1つの菌種・菌属には一つの優占キノン分子種が存在しており、混合培養系のキノン分子種の存在比は、そのまま各キノン系分類群の分布を反映しているとみなすことができる¹¹⁾。ここでは、各断面での微生物群構造を比較する意味で、キノンプロファイルの非類似度(D)を計算した。ここで、非類似

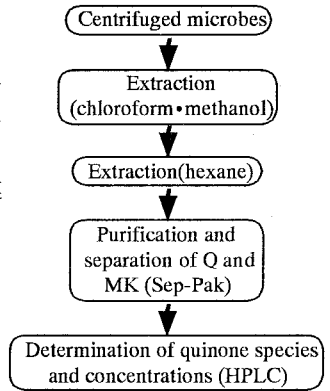


Fig.2 Analytical procedures of cellular quinones¹⁰⁾

度(D)とは、2つの異なる試料*i, j*の各々のキノン分子種*k*の存在比*P_{ki}, P_{kj}*についてその存在比の差の総和で評価する相対値である。その計算式を(5)に示す。

$$Dissimilarity (D) = \frac{1}{2} \sum |P_{ki} - P_{kj}| \tag{5}$$

非類似度(D)はお互いのキノンプロファイルに差が生じると大きくなり、両者の組成比が全く同じ場合は0を、全く異なる場合は1を示すことになる。

2.4 脱窒活性試験方法と動力学的モデル

濾過筒から回収した4区間の付着生物膜について、脱窒活性試験を実施した。各試料とも、電子受容体として硝酸塩と亜硝酸塩をそれぞれ単独に20mg-N/l添加した2系統の回分試験を行った。回分試験装置をFig.3に、基質組成をTable 2に示す。実験には気相部分を窒素に置換した120mlのバイアルビンに、基質と菌体の懸濁試料を合わせて100mlになるよう注入したものを用いた。そして、20℃の恒温槽内でロータリーシェイカーにより100rpmで巡回振盪した。

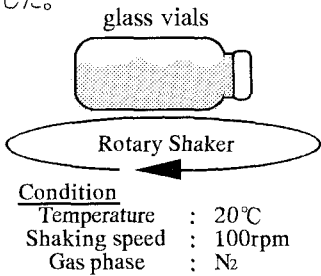


Table 2 Medium for batch experiment

Component	Concentration
KNO ₃ or KNO ₂	20 mg-N/l
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	665 mg/l
NaHCO ₃	300 mg/l
KH ₂ PO ₄	1.0 mg-P/l

Fig.3 Apparatus for batch test

菌体濃度を一定としたMonod型の動力学式を適用すると、回分試験における硝酸塩及び亜硝酸塩の消費は、以下のように表される。

$$\frac{dS_i}{dt} = - \frac{k_i S_i}{K_{S_i} + S_i} X \tag{6.a}$$

$$t = \frac{K_{S_i}}{k_i X} \ln \frac{S_i}{S_{0,i}} + (S_i - S_{0,i}) \tag{6.b}$$

k_i : 最大比基質消費速度、*S_i* : 基質濃度、*K_{S*i*}* : 飽和定数、*X* : 菌体濃度、添字*i* : 1は硝酸塩, 2は亜硝酸塩、0 : 初期値
硝酸塩と亜硝酸塩を用いた回分活性試験データをもとに、式(6.b)を用いて硝酸塩と亜硝酸塩が制限基質となる条件での*k*と*K_S*をそれぞれ推定することを試みた。その際、式(6.b)に測定濃度を代入することで計算される時間と、実際のサンプリング時間との差の2乗和が最小となるような*k*と*K_S*を試行錯誤的に求めた。また、これらの係数を求めた後、硝酸塩添加系での亜硝酸塩濃度変化を式(7)を用いて表現した。

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{k_1 S_1}{K_{S_1} + S_1} X \cdot (1 - \alpha_n) - \frac{k_2 S_2}{K_{S_2} + S_2} X \tag{7}$$

α_n : 菌体合成に用いられる窒素の割合 (今回は *α_n*=0)

3. 実験結果と考察

3.1 連続濾過処理実験による処理状況

全運転期間における流出水の硝酸塩、亜硝酸塩の濃度変化をFig.4に示す。Run A,Bともに硝酸塩は速やかに除去が終了していることがわかる。亜硝酸塩について着目すると、NaHCO₃添加濃度300mg/lのRun B-1では、初期に亜硝酸塩の蓄積があったものの、その後は処理が良好に行われている。これに対し、添加濃度120mg/lのRun A-1では、亜硝酸塩の残留が確認されている。しかし、120→150→240mg/lとNaHCO₃濃度を上昇させるととも

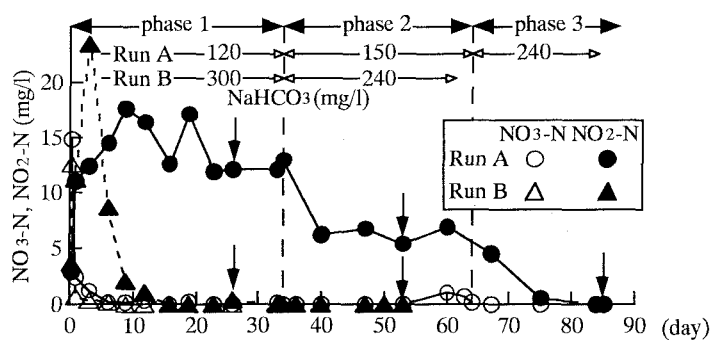


Fig.4 Changes of nitrate and nitrite concentrations in effluent for Run A and Run B

に、その流出レベルの低下が見られた。処理が安定したと思われる点におけるそのレベルは、硝酸塩の添加濃度に対し60%→30%→0%と減少している。

ここで、処理が安定したと考えられる時点 (Fig.4中の矢印↓) における深さ方向のpHの分布をFig.5に示した。各phaseとも、硝酸塩から亜硝酸塩までの還元の際に、アルカリ度が消費 (式(1)参照) されるため、pHの低下がみられた。このうち亜硝酸塩の流出が解消されている実験 (Run B-1, B-2, A-3) において観測されたpHでは、最小値が約7.2であることから、亜硝酸塩の流出がない状態を確保するためには、少なくとも液相側でpHが7.2以下にならないように、アルカリ度を調整する必要があることがわかる。

次に濾過筒内の水質分布の一例として、ここでは処理が良好に行われているRunB-2における硝酸塩及び亜硝酸塩の流下方向の分布をFig.6に示した。硝酸塩濃度の急激な除去が濾層上部で見られ、その除去に伴って亜硝酸塩が蓄積している。そして、蓄積した亜硝酸塩は濾層中部までで完全に除去されていることがわかる。なお、A筒では、全期間において濾過抵抗の上昇は確認されなかった。これに対しB筒では、54日後に急激な濾過抵抗の上昇を確認した。

3.2 付着生物膜量とキノンプロファイル

Fig.7に、単位濾層体積当たりの付着生物膜量としてVSを分析した結果を示す。特に、90~85cm (S1) と69~64cm (S3) の菌体量が、他の2点に比べかなり高い。実験中においてS1とS3では、黄白色の付着物が目視により多く確認されていたが、81~76cm (S2) 付近では、さほど多く存在していなかったことも対応していた。Fig.5に示したpHの流下方向のプロファイルでは、S2とS3に大きなpHの違いはないにもかかわらず、その菌体量には大きな差がある。Fig.6に示した硝酸塩と亜硝酸塩の流下方向のプロファイルから推察するに、硝酸塩の残存するS2は、pHが更に低下するポテンシャルを持つと考えられる。また、S3では硝酸塩がほとんど存在せず、亜硝酸塩の除去、すなわちpHが上昇するポテンシャルを持っていることが考えられる。したがって、液相のpHは同程度であっても、付着生物膜内のpH状態に差があり、菌体量の差を生む一つの要因となっていると考えられる。しかしS2とS3の菌体量の差は、それだけで説明するにはあまりにも大きすぎ、明らかではないがその他の要因もあると思われる。

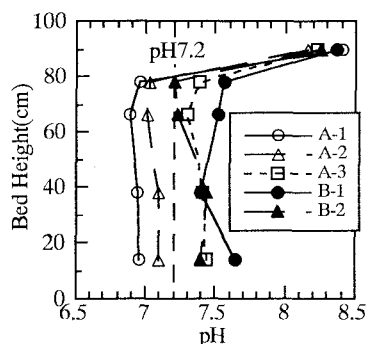


Fig.5 pH profiles along the column

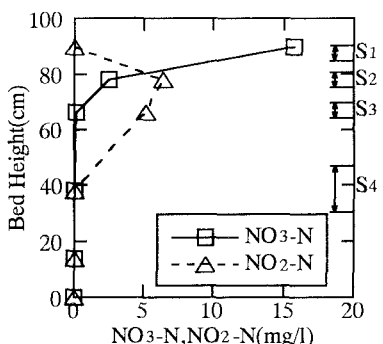


Fig.6 Nitrate and nitrite profiles along the column (Run B-2)

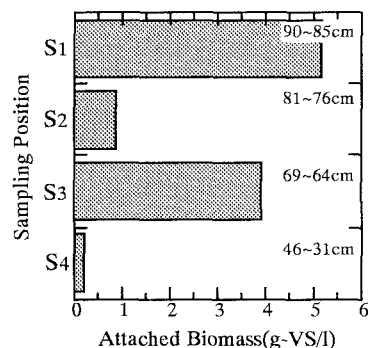


Fig.7 Attached biomass along the column

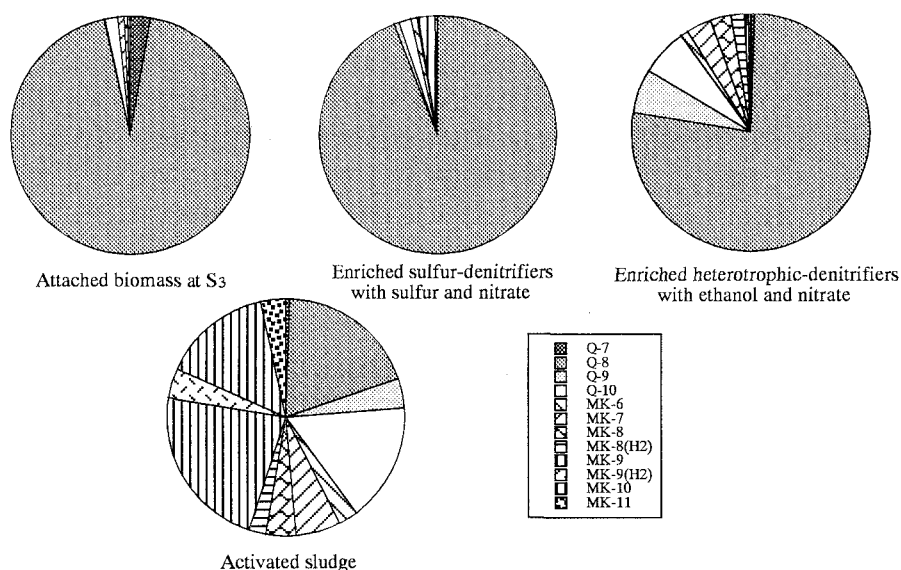


Fig.8 Quinone profiles of attached biomass, enriched sulfur-denitrifiers, enriched heterotrophic-denitrifiers, activated sludge

Fig.8には、付着生物膜のキノプロファイルの代表として、S3におけるデータを示した。また、比較として硫黄脱窒菌の植種源である活性汚泥、その活性汚泥にエタノールと硝酸塩を添加して集積培養した従属栄養性脱窒細菌（以下、エタノール脱窒細菌）、そして前述の集積培養した硫黄脱窒細菌（以下、集積硫黄脱窒細菌）のプロファイルも示した。

S3と集積硫黄脱窒細菌のキノン種のうち、ユビキノ-8(Q-8)はともに94%を占めており、*T. denitrificans*の優占キノンに関する報告¹²⁾と一致した。これらのキノプロファイルに比較して、特に活性汚泥の持つキノン種は多様であり、非常に異なったキノプロファイルを有していた。このキノプロファイルの違いを定量的に評価するために、上記の試料の非類似度(*D*)を求め、その結果をTable 3にまとめて示した。集積硫黄脱窒細菌とS3の非類似度(*D*)は、0.036とほぼ0に近いことから、同一微生物群構造を有すると考えられる。両者に対して、エタノール脱窒細菌はそれぞれ $D=0.176$ と 0.190 でありながら、同じように従属栄養細菌の微生物群構造を有する活性汚泥は $D=0.751$ 、 0.768 とかなり大きな値となっている。集積硫黄脱窒細菌と同様に硝酸塩添加により集積したエタノール脱窒細菌は、Q-8を優占キノンとして有していることがわかる。しかし、活性汚泥は存在キノン種が多様であり、他に比べメナキノンを多く有していることが、大きな非類似度に反映されている。

一般に、偏性好気性の独立栄養性細菌はユビキノ-8(Q-8)を、通性嫌気性細菌はユビキノ-8(Q-8)とメナキノ-8(MK-8)の両方を、そして偏性嫌気性細菌はメナキノ-8(MK-8)のみを持つとされており¹⁰⁾、今回得たキノプロファイルから植種した集積培養懸濁液と付着生物膜菌の集積度が高いことや、活性汚泥は多くの通性嫌気性あるいは嫌気性細菌を含有していることがわかる。

Table 3 Dissimilarity of quinone profiles

	S3	ESD	EHD	AS
S3	-	0.036	0.190	0.768
ESD	-	-	0.176	0.751
EHD	-	-	-	0.599

ESD:enriched sulfur-denitrifiers with sulfur and nitrate

EHD:enriched heterotrophic denitrifiers with ethanol and nitrate

AS :activated sludge

3.4 脱窒活性とその動力学モデルによる考察

2.4で示した動力学モデルを基礎に、基質濃度が0付近になるまでの回分試験での基質消費データを用いて、最小二乗法により硝酸塩と亜硝酸塩に対する k と Ks をそれぞれ求めた。その結果を、バイオマス濃度の測定値(X)、分散(s)、データ数(n)とともにTable 4に示した。低濃度領域のデータ数が少ない場合の推定値の精度は低いと思われるため、Fig.9.a),b)には、最適推定値とともに分散の10%誤差範囲での推定値の変動幅も示した。変動幅を考慮した結果からも、明らかに4区間の付着生物膜の最大比消費速度に違いが見られる。この違いをグループ別に分類してみると、group 1：硝酸塩の最大比消費速度は高いが亜硝酸塩のそれは低いS1,S2、group 2：硝酸塩の最大比消費速度は低いが亜硝酸塩のそれは高いS3、group 3：硝酸塩、亜硝酸塩の最大比消費速度がともに低いS4、の3つに分類できる。また、これをFig.6の流下方向の硝酸塩及び亜硝酸塩濃度分布と比較すると、group 1は硝酸塩が残存する系、group 2は亜硝酸塩のみの系、そしてgroup 3は硝酸塩と亜硝酸塩の両方がほとんど存在しない系に分類できることから、電子受容体の存在状態に対応した活性分布になっていることがわかる。S2のように硝酸塩と亜硝酸塩の両方が存在する場合、硝酸塩を電子受容体として用いる活性の方が高いことも伺える。S2については、硝酸塩の最大比消費速度が最も高い値を示している一方で、Fig.7に示したように単位濾層体積当たりの付着生物量は、S1やS3に比べかなり少ない量となっている。これは、実際にS2付近では硫黄脱窒菌にとってpH環境は悪かったものの、回分試験のように良好なpH条件下では高い活性を発揮できる生物膜が、量は少ないながらも形成されていたと考えられる。

また、S4を除き亜硝酸塩の飽和定数は、全般的に硝酸塩のそれに比べ高めに推定されており、このことも亜硝酸塩の蓄積傾向と関係しているものと考察される。

Table 4 Estimated kinetic constants

Batch test		X	k	Ks	s	n
NO ₃ -N	S1	124	13.7	0.2	0.06	4
	S2	80	17.0	0.3	3.02	4
	S3	350	7.8	0.0	0.01	3
	S4	107	6.5	0.0	0.20	7
NO ₂ -N	S1	124	4.5	8.2	16.87	10
	S2	80	7.5	5.0	2.25	8
	S3	350	17.6	4.5	1×10^{-5}	3
	S4	107	7.3	0.0	0.46	6

X : biomass concentration (mg-VS/l)
 k : maximum specific removal rate (mg-N/g-VS/hr)
 Ks : saturation constant (mg-N/l)
 s : variance (hr²)
 n : number of data

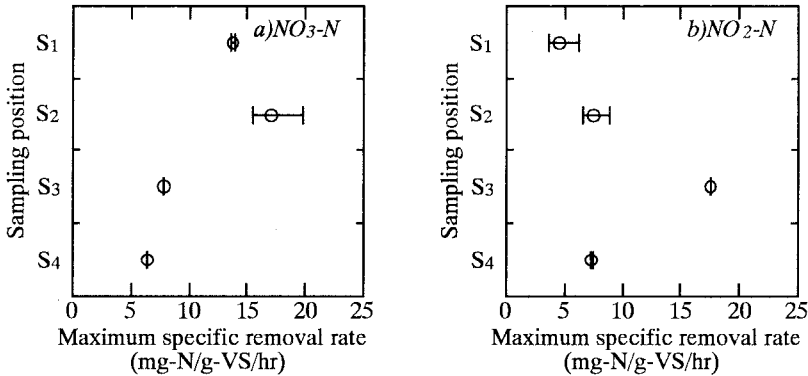


Fig. 9 Estimated maximum specific removal rate along the column

次に、この脱窒活性の分布と付着生物膜のキノプロファイルの関係を調べた。Table 5に、S1-S4と集積硫黄脱窒細菌のキノプロファイルの非類似度(D)を示した。相互に0に近い非類似度を示しており、流下方向にキノプロファイルの差がないことがわかる。したがって、上記の脱窒活性の違いをキノプロファイルを用いて評価することはできないことが明らかとなった。

Table 5 Dissimilarity of quinone profiles for the attached biomass along the column and enriched sulfur-denitrifiers

	S1	S2	S3	S4	ESD
S1	-	0.033	0.039	0.025	0.056
S2	-	-	0.034	0.021	0.037
S3	-	-	-	0.016	0.036
S4	-	-	-	-	0.037

ESD:enriched sulfur-denitrifiers with sulfur and nitrate

最後に、Table 4に示した動力学定数を用いて、硝酸塩を添加した活性試験における亜硝酸塩濃度の経時変化を、再現可能かどうかを検討した。その結果をFig.10.a)~d)に示した。まず、分析結果から、亜硝酸塩濃度の経時変化にはS1,S2のような亜硝酸塩の蓄積が顕著であるものと、S3,S4のような亜硝酸塩が蓄積が小さいものの2つに大別できた。これは、硝酸塩と亜硝酸塩の最大比消費速度の比較から、硝酸塩の最大比消費速度が亜硝酸塩のそれより高いものがS1,S2、その逆がS3,S4となっていることに対応している。また、動力学モデル式(7)を用いた亜硝酸塩濃度の経時変化の計算結果は、実測値とよく一致している。したがって、それぞれ硝酸塩、亜硝酸塩を単独添加での活性試験データから独立に求めた動力学定数を用いて、硝酸塩を添加した時の亜硝酸塩濃度の経時変化を精度よく再現できることがわかった。

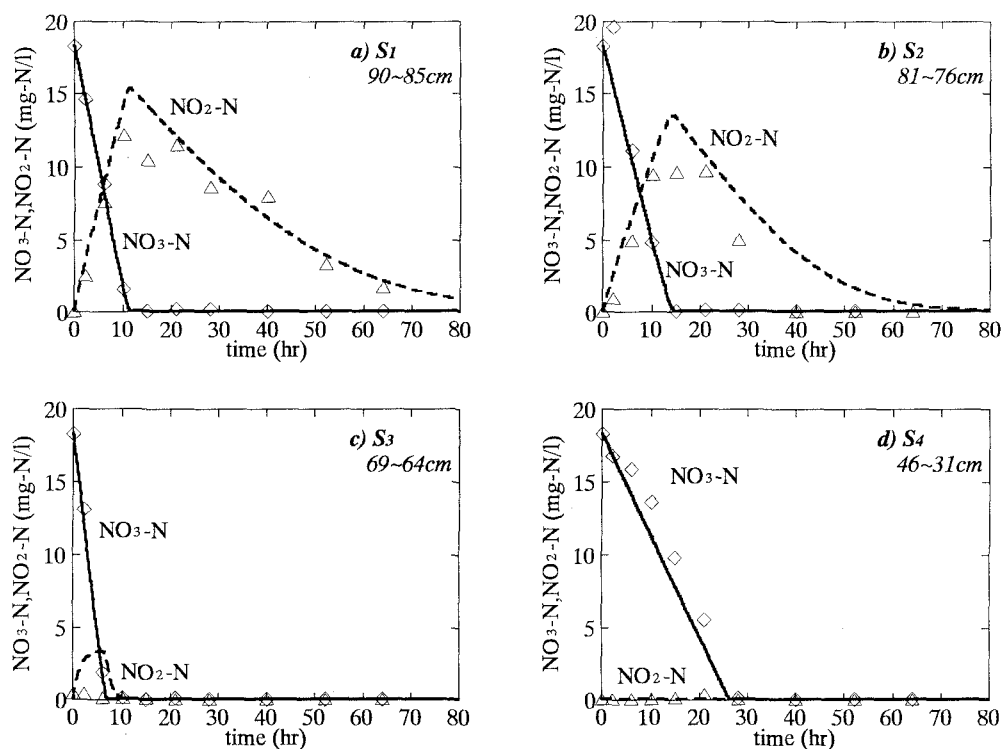


Fig.10 Denitrification by attached biomass in batch tests with nitrate addition

今回推定された最大比消費速度を用いて、生物ろ過プロセスの最大許容ろ過速度を推算した結果を以下に示す。硝酸塩や亜硝酸塩の比消費速度を10mg-N/g-VS/hr (S1~S4の概略値)として、濾過筒内全体に単位生物膜量として5g-VS/l (S1の生物膜量)を保持できれば、水温20℃、層厚約80cmで除去を完了できる最大ろ過速度は約50m/dayとなり、現在の10倍以上の処理が可能となる。

4. おわりに

硫黄脱窒細菌を利用した生物ろ過プロセスにおける硝酸塩除去へのアルカリ度の影響を調べ、濾過筒内の付着生物膜について、脱窒活性試験やキノンプロファイル分析を行った結果、以下のようなことがわかった。

- 1) アルカリ度として供給した重炭酸ナトリウムの量が少ない処理系では、亜硝酸塩が蓄積したが、重炭酸ナトリウムの供給量を段階的に上昇させるにつれ、流出水中の亜硝酸塩濃度は低くなった。またその時、亜硝酸塩の流出のない良好な処理をするためには、濾層の全域にわたって液相のpHを7.2以上にする必要があることがわかった。
- 2) 付着生物膜の硝酸塩及び亜硝酸塩の最大比消費速度については、濾層上部で硝酸塩消費が、また濾層中央部では亜硝酸塩消費が高くなった。これらのことは濾層上部では硝酸塩が、また濾層中央部では亜硝酸塩が電子受容体として存在していたことから、それに対応した活性分布になったと考えられる。最大比消費速度の推定範囲は、硝酸塩で6.5~17mg-N/g-VS/hr、亜硝酸塩で4.5~18mg-N/g-VS/hrとなった。また、飽和定数については、硝酸塩に比べ亜硝酸塩で高めに推定された。
- 3) キノンプロファイル分析より、濾層内の付着生物膜の優占キノンはユビキノ-8であること、硫黄脱窒細菌の集積培養のプロファイルとも非常によく一致していることがわかり、濾層内に硫黄脱窒菌が集積していることが確認された。また、流下方向に付着生物膜の存在量や脱窒活性に違いがあったが、微生物群構造を表すと考えられるキノンプロファイルには違いは見られなかった。
- 4) 硝酸塩と亜硝酸塩を単独に添加した回分活性試験結果から独立に求めた動力学定数を用いて、硝酸塩を添加した活性試験における亜硝酸塩濃度の経時変化を、精度良く再現できることが明らかとなった。そして、本濾過プロセスの最大許容ろ過速度を推算したところ、50m/day程度と見積もられた。

[謝辞]

本研究の一部は、文部省科学研究費(一般研究C 068050469)の補助を受けて行った。記して謝意を表します。

<参考文献>

- 1) 佐谷戸安好：土壌・地下水の汚染の現状と課題, 水環境学会誌, Vol.17, No.2, p1-30, 1994
- 2) 明賀春樹：硝酸性窒素で汚染された地下水の修復技術, 用水と廃水, Vol.36, No.8, p33-40, 1994
- 3) Kurt, M., I. J. Dumm, and J. R. Bourne : Biological Denitrification of Drinking Water Using Autotrophic Organisms with H₂ in a Fluidized-Bed Biofilm Reactor, Biotechnology and Bioengineering, Vol.29, p493-501, 1987
- 4) 黒田正和ら：バイオエレクトロ法による硝酸汚染水脱窒素特性とその高速処理に関する検討, 水環境学会誌, Vol.17, No.10, p669-631, 1994
- 5) 尾林寿、古米弘明：硫黄脱窒作用による硝酸性窒素の除去特性, 第45回全国水道研究発表会講演集, p236-237, 1994
- 6) Baalsrud, K. and K. S. Baalsrud : Studies on *Thiobacillus denitrificans*, Archiv fur Microbiologie, Vol.20, p44-62, 1954
- 7) 松井三郎、立脇征弘：硫黄脱窒菌, 環境技術, Vol.18, No.6, p41-45, 1989
- 8) Bisogni, J. Jr. and Driscoll, C. T. Jr. : Denitrification using Thiosulfate and Sulfide, J. Env. Eng., Am. Soc. Civ. Eng., Vol.103, No.EE4, p593-604, 1977
- 9) 胡 洪宮：好気性バイオフィルターの性能解析, 横浜国立大学博士学位論文, 1993
- 10) Fujie, K, et al : Ecological Studies of Aerobic Submerged Biofilter on the Basis of Respiratory Quinome Profiles, Wat. Sci. Tech. Vol.29, No.7, p373-376, 1994
- 11) 平石 明：ポピュレーションダイナミックスと環境浄化, 水環境学会誌, Vol.15, No.9, p2-7, 1992
- 12) Katayama, Y, et al : Ubiquinone, fatty acid and DNA base composition determination as a guide to the taxonomy of the Genus *Thiobacillus*, Journal of General Microbiology, Vol.128, p1599-1611, 1982