

(33) 汚泥乾燥工程廃水中の硝化阻害物質の同定に関する研究

IDENTIFICATION OF NITRIFICATION-INHIBITORY COMPOUNDS
IN WASTEWATER FROM SLUDGE-DRYING PROCESS

津野 洋*、宗宮 功*、西村 文武*、高原 伸兒**

Hiroshi TSUNO*, Isao SOMIYA*, Fumitake NISHIMURA*, Sinji TAKAHARA**

ABSTRACT ; Wastewater from sludge drying process in sludge melting system contains both ammonium nitrogen and dissolved organic compounds in high concentrations. It also contains inhibitory organic compounds to nitrification, which are biodegradable and absorbable to granulated activated carbon (GAC). The inhibition is transitory as nitrification activity recovers immediately after the inhibitory compounds are removed. With combination of several pretreatment methods for concentration and extraction such as Sep-Pak C18 concentration, GAC extraction, vacuum evaporation and liquid-liquid extraction, and GC-MS analysis, paramethylphenol(*p*-cresol) is determined as a main inhibitory organic compound to nitrification in the wastewater. From the inhibition test with standard reagent of *p*-cresol, the 90% inhibitory concentration is determined to be $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. *P*-cresol is also shown to be biodegradable and absorbable to GAC, that indicates the availability of treatment with biological activated carbon (BAC).

KEYWORDS ; Wastewater from sludge drying process, Inhibitory compounds to nitrification, *p*-cresol, GC-MS analysis

1. はじめに

閉鎖性水域の富栄養化防止、水道水源の保全等の観点から廃水中からの栄養塩除去、とりわけアンモニア性窒素の除去が重要かつ必要な項目として関心が持たれている。この処理法の中で生物学的硝化脱窒法は、活性汚泥法の延長上の技術であること、自然の物質循環系に乗せることができること等の利点から最も有効な手法の一つである。生物学的硝化脱窒処理を効率的に行わせるためには、プロセスの第一段階である硝化に関与する細菌を反応器内に多量に保持し、かつその活性を高く維持することが必要となる。しかしながら、一部の産業廃水や都市下水処理においても硝化菌の活性を阻害する物質の存在が指摘されており^{1),2),3),4)}、それらが汚泥処理施設からの返流水起源であるケースも報告されている。津野ら¹⁾は都市下水処理において硝化阻害が生ずることがあるが、この阻害物質は生物分解性であり、またオゾンや活性炭処理で除去可能であることを示している。角野ら²⁾は返流水中の硝化阻害物質を調査し、活性汚泥処理での硝化阻害性の低減・除去パターンや廃水中濃度等から阻害物質は汚泥焼却の際に生成されたシアンであることを報告している。中村ら³⁾は未規制の有機塩素化合物が下水中から検出されることがあり、硝化への影響を指摘している。

硝化阻害の形態は、永続的なものと、一過性のものとに分けられるが、高濃度アンモニア性窒素、有機塩素化合物などは一過性の阻害を示すことが知られている^{4),5)}。またシアンについても、 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ の存在で汚泥の硝化能が30%半永久的に低減するとの報告があるが⁶⁾、 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度の低濃度であれば、混合微生物系では他栄養性細菌による分解が期待でき、シアン濃度の低減に伴い硝化活性が回復するとの報告もある²⁾。このため硝化阻害原因物質の特定がなされれば、物質特性から硝化阻害除去の最適手法を検討することができ、またその発生源からの抑制などの対策もとることが可能となる。

本研究では、廃水中の硝化阻害物質を同定する手法を開発することを目的に、種々の分離・濃縮

* 京都大学大学院工学研究科 Graduate school of Eng., Kyoto University

** 兵庫県環境局 Bureau of Environment, Hyogo Prefecture

および抽出手法を用いてGC-MS分析を行うとともに硝化活性度測定を組み合わせ、汚泥溶融プロセスの乾燥工程廃ガス洗浄スクラパー廃水(以下乾燥工程廃水という)を対象水として、その中に含まれる硝化阻害物質の同定を試みた。汚泥溶融法は汚泥処理法のひとつであり、汚泥の減容化が図れること、溶融スラグの資源化や重金属の封じ込めが可能等の利点から近年採用されつつある。しかし一連の各工程において排出される廃水、特に乾燥工程廃水は汚泥系返流水として水処理系に負荷をかけることとなり、適切な処理が水処理系ひいては廃水処理全体において重要な事項となる^{7),8)}。

2. 乾燥工程廃水

本研究で対象とした廃水は、A処理場内の汚泥溶融施設の乾燥工程廃水である。乾燥工程廃水の水質を表-1に示す。この処理場内では搬入された汚泥は溶融処理される前に10日前後貯留されている。この間に脱水ケーキの嫌気性分解反応が進行し、汚泥中には有機酸およびアンモニア性窒素が生成され高濃度に含有されることとなり、乾燥工程で有機酸およびアンモニア性窒素が気化し、乾燥廃ガス洗浄スクラパーで凝縮されることになる。乾燥工程廃水中のDOCおよびアンモニア性窒素濃度は各々120~2000mgC・L⁻¹および100~650mgN・L⁻¹であり都市下水と比較して5~10倍程度高い。ATU-BOD値はDOCの約2.5倍の値を示し、有機物のほとんどは易分解性の有機物である。またDOCの90~95%は有機酸で、その中で酢酸とイソ酪酸で50%以上を占めることが示されている。

3. 乾燥工程廃水の硝化阻害特性および粒状活性炭による阻害除去効果

3.1 概要

まず、乾燥工程廃水の硝化阻害の特性として有機物濃度との関係および活性炭吸着性を回分式実験にて検討した。さらに一過性の阻害であるのか永続的なものかの検討も行った。

3.2 実験方法

汚泥乾燥工程廃水の硝化阻害特性は、回分式実験により、硝化菌の乾燥工程廃水中での酸化態窒素生成速度と、硝化阻害性のない人工廃水中での酸化態窒素生成速度とを比較することより評価した。用いた硝化菌はあらかじめ表-2に示される人工廃水を用いて1.2cm×1.2cm×1.5cmの直方体のポリウレタンフォームに付着増殖させたものである。回分式実験はこの硝化菌付着ポリウレタンフォーム200個と、人工廃水または1μmメンブランフィルターでろ過した後の乾燥工程廃水とを3Lづつ容積4Lの反応器に各々投入して行った(このときの硝化菌付着ポリウレタンフォームの体積充填率は6.7%となる)。十分な曝気条件下で、経時的に試水を採取し、pH、アルカリ度、アンモニア性窒素、酸化態窒素および溶解性有機炭素について分析を行った。

また、活性炭吸着処理による硝化阻害性の除去効果を把握する目的で以下の実験を行った。平均粒径0.9-1.1mmの粒状活性炭(東洋カルボン株式会社製:FILTRASORB 400)をイオン交換水で洗浄し、恒量が得られるまで105℃に設定した乾燥器中およびデシケーターにて乾燥させたものを供試活性炭とした。乾燥工程廃水各3Lを投入した回分式反応器を5ケース用意し、各々に供試活性炭を投入率0~2.5gGAC・L⁻¹の範囲で所定量(0、0.5、1.0、1.5、2.5 gGAC・L⁻¹)投入した。この後にジャーテスターを用いて3時間混合攪拌し、活性炭処理を

表-1 乾燥工程廃水の水質

Item	Concentration
NH ₄ ⁺ -N	100-650 mgN・L ⁻¹
NO ₂ ⁻ -N	0-1 mgN・L ⁻¹
NO ₃ ⁻ -N	0-5 mgN・L ⁻¹
T-N	110-700 mgN・L ⁻¹
DOC	120-2000 mgC・L ⁻¹
(VFAの組成)	(DOCの90~95%)
酢酸	25.2 %
プロピオン酸	17.3 %
n-酪酸	6.9 %
i-酪酸	27.3 %
n-吉草酸	13.4 %
i-吉草酸	9.9 %
ATU-BOD	300-5000 mg・L ⁻¹
アルカリ度	400-2000 mg・L ⁻¹
pH	5.5-9.5

表-2 硝化活性測定時の人工廃水

成分	濃度 [mg・L ⁻¹]
NH ₄ Cl	770
NaHCO ₃	2900
KH ₂ PO ₄	66.7
水道水	1 L

行った。各々の活性炭処理水は、1 μ m のメンブランフィルターでろ過し、活性炭処理乾燥工程廃水とした。また pH および NH₄⁺-N 濃度がこの乾燥工程廃水と等しくなるように作成した人工廃水 (表-3)を対照として用いた。

これらの活性炭処理乾燥工程廃水または人工廃水が各 3L 入った容積 4L の回分式反応器に硝化菌付着ポリウレタンフォーム 160 個を各々投入し、曝気条件下で 13 時間での酸化態窒素生成速度を測定し、それを各活性炭処理水での硝化活性とした。さらに、汚泥乾燥工程廃水の硝化阻害が一過性のものであるのか、または硝化菌を死滅あるいは不活性化させるものであるのかを調べる目的で、各活性炭処理水での硝化活性測定後の硝化菌付着ポリウレタンフォームを、再度表-3で示される組成の人工廃水中に各々移して、7 時間にわたり、硝化活性を測定した。以上の実験は 20℃に保たれた恒温室内で行った。

3.3 実験結果および考察

人工廃水および乾燥工程廃水を対象としたポリウレタンフォーム付着硝化菌による回分式硝化実験での酸化態窒素濃度ならびにアンモニア性窒素濃度の経時変化を図- 1の上段に、またその下段に DOC 濃度の経時変化を示す。人工廃水では、硝化は実験開始直後から時間遅れを来すことなく発現しており、45 時間後には完了することが示されている。

これに対して、乾燥工程廃水では実験開始後約 36 時間経過するまでは反応槽内での酸化態窒素の増加は観察されず、36 時間以降から酸化態窒素が増加していることが示されている。DOC 濃度は、ポリウレタンフォームに硝化菌とともに付着した他栄養性細菌により 36 時間までに 210mgC・L⁻¹から 43mgC・L⁻¹まで除去されている。乾燥工程廃水での、36 時間までのアンモニア性窒素の減少量は、DOC の除去に伴う菌体への同化量に相当する。酸化

表-3 人工廃水の組成

成分	濃度[mg]
NH ₄ Cl	2540
NaHCO ₃	1780
KH ₂ PO ₄	200
MgSO ₄ ・7H ₂ O	200
水道水	1L

態窒素濃度の増加で示される硝化の発現は、36 時間までは抑制され、DOC 濃度が低下した後に行われていることから、有機物の減少あるいはその生物学的な分解と並行して起こる硝化阻害物質の分解に伴って硝化阻害が除去されたものと推察され、乾燥工程廃水中に含まれる硝化阻害物質は生物分解可能なものであると考えられる。硝化活性は人工廃水においては 56.4 μ gN・h⁻¹・(個・ポリウレタンフォーム)⁻¹であり、また乾燥工程廃水においては硝化発現後の活性では 35.8 μ gN・h⁻¹・(個・ポリウレタンフォーム)⁻¹であり、硝化阻害物質除去後の硝化活性は約 6 割近く回復されていることが示されている。

図- 2に、各活性炭処理乾燥工程廃水および未処理水での硝化活性、ならびにそれら各廃水中のポリウレタンフォーム付着硝化菌を人工廃水に移行させた後の硝化活性を、対照とした人工廃水中での硝化活性(潜在的硝化

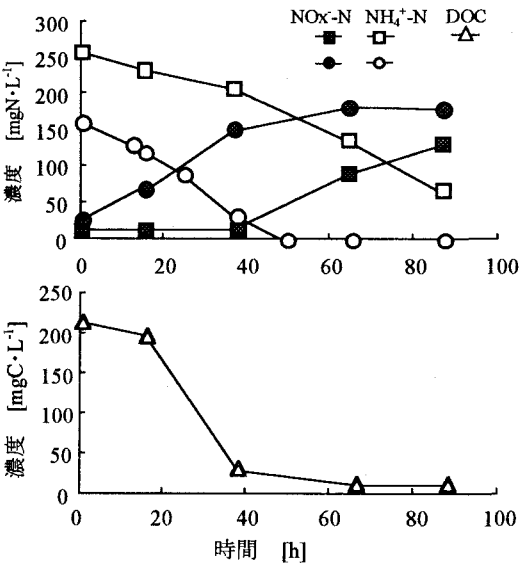


図-1 回分実験での酸化態窒素濃度、アンモニア性窒素濃度ならびにDOC濃度の経時変化

活性)に対する比で示す。この実験に供したポリウレタンフォーム付着硝化菌の潜在的硝化活性は $43.8 \mu\text{gN}\cdot\text{h}^{-1}\cdot(\text{個}\cdot\text{ポリウレタンフォーム})^{-1}$ であった。13 時間の硝化実験時間内においては、活性炭処理を行わなかった乾燥工程廃水は硝化阻害性が高く、対照とした人工廃水での活性の 1 割以下の活性しか発現しないことが示されている。これに対し、活性炭処理を行った乾燥工程廃水では、硝化阻害性が低減されていることが示されており、活性炭投入率を $0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ とした処理水で硝化活性が人工廃水の 7 割、活性炭投入率が $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上の処理水では人工廃水中の硝化活性とほぼ同等の活性が得られることが示されている。活性炭処理を行わなかった廃水中で阻害を受けた硝化菌は、人工廃水中に移行した後は活性を潜在的活性の約 6 割まで回復することが、また活性炭投入率を $0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ とした処理水では約 8 割まで回復することが示されている。これらの結果より、乾燥工程廃水中の硝化阻害物質は、活性炭処理により除去することが可能であること、またその硝化阻害物質による阻害は一過性のものであることが示された。

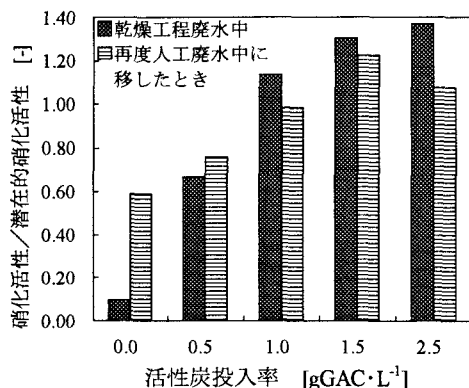


図-2 活性炭処理乾燥工程廃水での硝化活性と再度人工廃水中に移したときの硝化活性

4 硝化阻害物質の検出

4.1 概要

硝化阻害物質は、有機物である可能性が高いことが示されたため、乾燥工程廃水中の主な有機物である有機酸、そして微量有機物質について検討し、阻害物質の検出を試みた。

4.2 実験方法

(1)有機酸の硝化菌への阻害性試験

有機酸の硝化菌への阻害性を以下の手順による回分式実験により検討した。はじめにポリウレタンフォーム付着硝化菌を用い、人工廃水中で硝化を行わせ、開始後3時間後の時点で調査対象の有機酸を所定の初期濃度になるように投入し、有機酸投入前と投入後の酸化態窒素生成速度から硝化活性に及ぼす有機酸濃度の影響について検討した。実験は、乾燥工程廃水中に含まれるプロピオン酸、n-酪酸、i-酪酸、n-吉草酸、およびi-吉草酸の5種の有機酸を調査対象物質とし、各々初期濃度が 0、50、400、および $800\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ である4ケース、計20ケース行った。投入有機酸としては市販のカリウム塩あるいはナトリウム塩を用いることとした。ただし吉草酸に関しては市販の吉草酸を炭酸水素ナトリウムで中和させたものを用いた。

(2)微量有機物質中の硝化阻害物質の特定試験

微量有機物を揮発性・疎水性・親水性および活性炭吸着性の観点から分画を試み、その分画の各々について硝化活性を測定し、阻害物の移行画分の把握を行った。そして重要画分についてはGC-MS分析を行い、そのマスクロマトグラムの比較により、阻害物質の特定を試みた。揮発性はロータリーエバポレータを用い判定することとし、 35°C で真空条件下において蒸留画分および濃縮画分に分離した。疎水性・親水性については、Sep-Pak C18による吸着を行い吸着画分および透過画分に分取した。また、活性炭吸着画分については乾燥工程廃水排出部にタンクを設置し、その中に活性炭を2週間浸漬させることにより得た。硝化阻害物質の特定のための分画操作図を図-3に示す。Sep-Pak C18吸着画分は、ジクロロメタンを用い被吸着物を抽出し、硫酸ナトリウムによる脱水処理を行った後、GC-MS分析に供した。また粒状活性炭を用いたケースでは、ジクロロメタンを用い、ソックスレー抽出およびKD濃縮器での濃縮後、GC-MS分析に供した。蒸留画分はpH2に調整した後

—315—

図- 6および図- 7に乾燥工程廃水中の活性炭吸着-ジクロロメタン抽出画分①およびSep-Pak C18吸着-ジクロロメタン抽出画分②でのマスクロマトグラムを示す。活性炭吸着画分ではフェノール、クレゾールなどの芳香族化合物が主に吸着され、Sep-Pak C18吸着によりアルコールやシクロプロパンなどの飽和環状炭化水素系化合物が主に吸着されていることが示されている。量的にわずかながら高級炭化水素や高級アルコールの存在も認められる。またこれらの吸着画分中ではハロゲン化有機物(特に有機塩素化合物)は検出されなかったが、芳香族化合物およびベンゼンアセトニトリルや-メチルインドリジンなどの窒素化合物誘導体、窒素含有複素環式化合物などの窒素含有有機物が存在することが特徴としてあげられる。

図- 8に蒸留- Sep-Pak C18吸着-ジクロロメタン抽出画分③でのGC-MS分析分析結果について示す。また図- 9に蒸留画分④をジクロロメタンとの液液抽出したときのGC-MS分析分析結果について示す。図- 8から蒸留Sep-Pak C18吸着-ジクロロメタン抽出画分中には、炭化水素化合物が多く検出されており、これらは乾燥工程廃水での硝化阻害原因物質である可能性が小さいものと考えられる。また図- 9から蒸留画分中には、パラメチルフェノール(*p*-クレゾール)、3-メチルインドリジン、フタル酸エステルが比較的多く存在していることが示されている。

以上より、硝化阻害物質が含まれていると考えられる画分①および④に含まれ、硝化阻害の程度の低い画分②および③にあまり含まれない物質として*p*-クレゾールが注目され、その物質が硝化阻害物質のひとつであると推定された。

5. *p*-クレゾールの硝化阻害特性および乾燥工程廃水中の濃度

5.1 概要

硝化阻害のひとつとして*p*-クレゾールが推定されたため、*p*-クレゾールについて標準物質を用い、硝化阻害性を検討した。また乾燥工程廃水中濃度を測定し、*p*-クレゾールの影響について検討した。

5.2 実験方法

p-クレゾールの硝化阻害性は、表- 2に示す人工廃水中に市販の標準物質を用いて*p*-クレゾール濃度が1~25mg *p*-クレゾール・L⁻¹の範囲となるように段階的に投入したものを供試廃水とし、硝化菌付着ポリウレタンフォームを体積充填率が約10%となるように投入し、各々の供試廃水での硝化速度

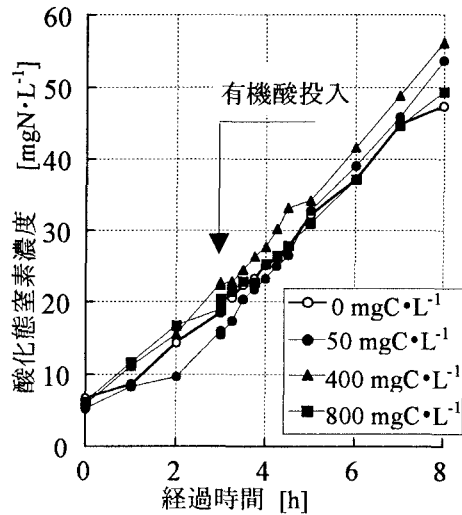


図- 4 有機酸投入ケースの酸化態窒素の経時変化

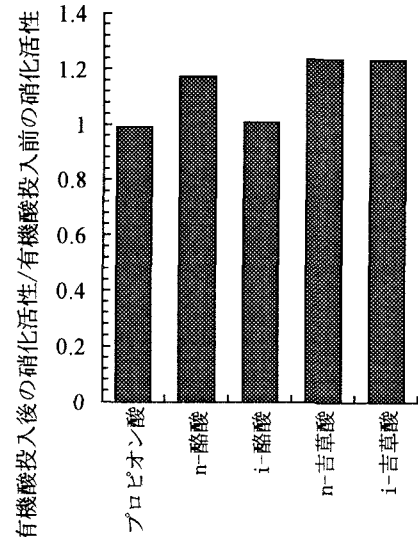


図- 5 硝化活性の有機酸(800mg・L⁻¹)投入前の値に対する投入後の値の比

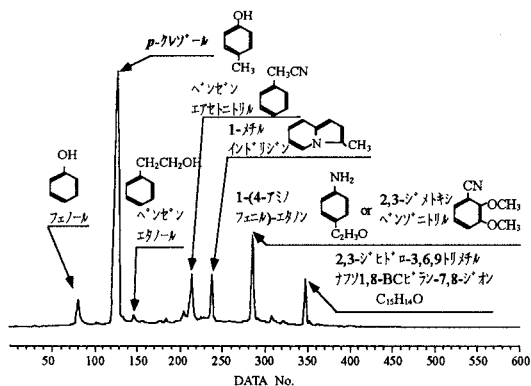


図-6 活性炭吸着—ジクロロメタン抽出画分①のマスキロマトグラム

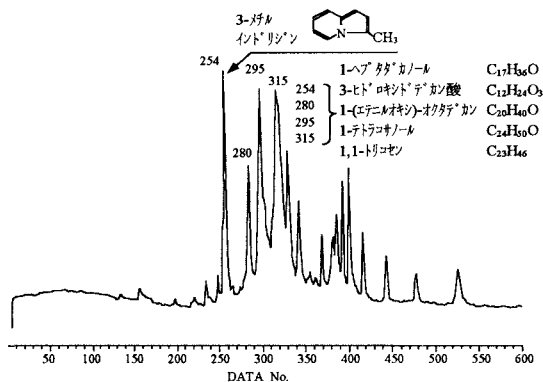


図-8 ロータリーエバポレータによる蒸留画分③のマスキロマトグラム

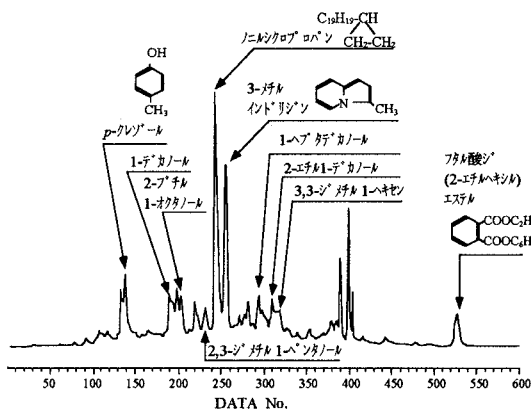


図-7 乾燥工程廃水の Sep-Pak C18 吸着—ジクロロメタン抽出画分②のマスキロマトグラム

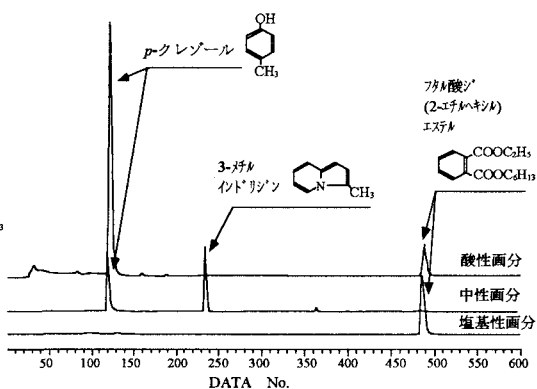


図-9 流入水の蒸留画分の水—ジクロロメタン液抽出④での各画分のマスキロマトグラム

をp-クレゾールの含有されないケースでの速度と比較することにより検討した。

また乾燥工程廃水中の p-クレゾール濃度は以下の手順により測定した。まず廃水を活性炭吸着処理—ジクロロメタンによるソックスレー抽出・KD 濃縮し、濃縮液の濃度を GC-MS の MF により測定した。次に既知濃度試料の濃縮液を同様な手順で作成、MF による濃度測定を行い、一連の操作での回収率をもとめ、これから廃水中濃度を算出した。

5.3 実験結果および考察

p-クレゾール標準物質での硝化阻害性測定結果を図-10に示す。p-クレゾール濃度が $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 程度存在することにより、硝化活性が9割近く低下することが示されている。また乾燥工程廃水中のp-クレゾール濃度の

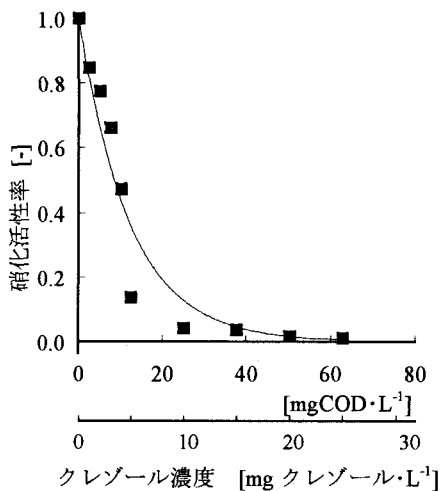


図-10 p-クレゾールでの硝化阻害

測定結果より、その濃度は20-50 mg *p*-クレゾール・L⁻¹であり、乾燥工程廃水中のDOC中の5～10%を占めることが示された。この濃度範囲では、硝化活性は1割以下に抑制されることになり、乾燥工程廃水の主な硝化阻害物質であることが示唆された。

6. *p*-クレゾールの活性炭吸着特性および生物分解性

6.1 概要

乾燥工程廃水の硝化阻害物質は活性炭吸着により除去でき、生物分解性もあることが 2.より示されているが、*p*-クレゾールの活性炭吸着特性ならびに生物分解性を検討した。

6.2 実験方法

p-クレゾールの活性炭吸着特性は、回分式実験において、供試活性炭として東洋カルゴン社製の FILTRASORB 400 を用いて行った。実験は、活性炭投入率を 1gGAC・L⁻¹ に固定し、市販の *p*-クレゾール標準物質をイオン交換水に添加した溶液（以下 *p*-クレゾール標準液と呼ぶ）の濃度を 0 から 1000mg *p*-クレゾール・L⁻¹ まで（0、5、15、30、50、75、100、200、300、500、750 及び 1000 mg *p*-クレゾール・L⁻¹）変化させたケース、及び *p*-クレゾール標準液の濃度を 450mg *p*-クレゾール・L⁻¹ に固定し、活性炭投入率を 0～2.5gGAC・L⁻¹ まで（0、0.5、1.0、1.5、2.0 及び 2.5gGAC・L⁻¹）変化させたケースで行った。活性炭投入後直ちにジャーテスターで攪拌を開始し、経時的に 5mL ずつ採水した。サンプリング液は 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した後、波長 277nm の吸光度を測定し、あらかじめ求めておいた検量線により濃度を把握した。

また生物分解性についても回分式実験により検討した。表- 2 に示されるものと同じ組成でアンモニア性窒素濃度が 20mgN・L⁻¹ である人工廃水中に有機物として *p*-クレゾールのみを加えた人工廃水を作成し、汚泥系返流水処理施設の活性汚泥を SS 濃度として約 3000 mg・L⁻¹ となるように投入して曝気条件下で処理を行い、DOC の減少により *p*-クレゾールの分解を把握した。また酸化態窒素濃度も測定し、*p*-クレゾールの分解と硝化抑制緩和の関係についても検討した。実験は *p*-クレゾールの初期濃度が 80、100、120、160、200 および 240mgC・L⁻¹ となるケース、そして対照として無機基質のみを加えたケースを設定した。なお、活性炭吸着特性および生物分解性把握実験は 20℃に保たれた恒温室で行った。

6.3 実験結果および考察

吸着特性把握実験において平衡状態になった後のデータを用いて吸着等温線図を作成した。これを図- 11に示す。これらの関係は Freundlich 型の吸着等温式($q'=kC^{1/n}$ 、 k 及び n は定数)を用い、以下のように式示された。

$$q' = 92.5C^{0.196} \quad (1)$$

津野、河村ら^{9、10}は、同種の粒状活性炭を用いた実験により、フェノールについては $q' = 43.1 C^{0.276}$ 、PCP については $q' = 131C^{0.279}$ という式を示している。これらと比較すると、*p*-クレゾールにおける k の値は 92.5 となり、フェノールと PCP の 43.1 と 131 の間の値であり、*p*-クレゾールの吸着効率はフェノールの約 2 倍、PCP の約 70%となっている。一般に、 $1/n$ については 0.1～0.5 なら吸着は容易であり、2 以上の物質は難吸着性であるとされている。本実験から *p*-クレゾールについては、 $1/n=0.196$ であり、吸着性の高い物質であると言える。

また、回分式反応器での *p*-クレゾールの活性炭への吸着反応による液相中の *p*-クレゾール濃度の経時変化は簡易的に以下の式で表すことができる。

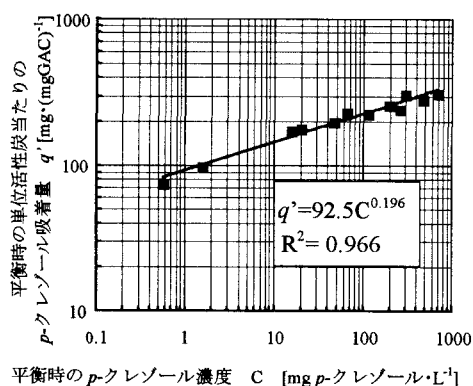


図- 11 等温吸着線

$$V(dC/dt) = -k_v(q' - q)M$$

(2)

$$dq/dt = k_v(q' - q)$$

(3)

ここで、 V ：反応器容量 [L]
 M ：粒状活性炭量 [gGAC]
 C ：液中 p -クレゾール濃度 [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]
 k_v ：吸着反応速度定数 [h^{-1}]
 q' ： p -クレゾールの活性炭平衡吸着量 [$\text{mg} \cdot (\text{gGAC}^{-1})$]
 q ： p -クレゾールの活性炭吸着量 [$\text{mg} \cdot (\text{gGAC}^{-1})$]

式(1)～(3)を用いてシミュレーションを行い、ベストフィットの値として吸着速度係数を求めたところ $0.25 [\text{h}^{-1}]$ の値が得られた。津野、河村ら^{9,10)}は、フェノール及び PCP で吸着速度定数として $1.5(\text{h}^{-1})$ 及び $0.05(\text{h}^{-1})$ と示しており、 p -クレゾールはこれらの値の間に位置し、活性炭に吸着される速さはフェノールの 1/6、PCP の 5 倍であった。これらによると p -クレゾール標準液を粒状活性炭投入率 $1\text{gGAC} \cdot \text{L}^{-1}$ で 3 時間の活性炭吸着処理を行う場合、 p -クレゾール初期濃度が $50\text{mg } p\text{-クレゾール} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下ではほぼ 100%活性炭に吸着される結果となる。

また生物分解性把握実験の結果を図-12 に示す。これは初期 p -クレゾール濃度が $40\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ のケースであるが、DOC 濃度は実験開始直後から減少しており、 p -クレゾールが生物分解性であることが示されている。また p -クレゾールが生物分解され濃度が低下するにつれ、初期には硝化が抑制されていたものが緩和され、硝化が発現していることが示されている。これらは 3. で示した結果と一致する。他の p -クレゾール濃度の実験でも同様の傾向が示された。

以上の結果、 p -クレゾールは活性炭への吸着性が高い物質であり、生物分解性であることが示され、乾燥工程廃水中の硝化阻害物質の特性と一致することが示された。これより乾燥工程廃水中の主な硝化阻害物質は p -クレゾールであると判断され、またその処理には生物活性炭処理が有効であることも示された。

7. まとめ

本研究では、廃水中の硝化阻害物質の同定のための手法を開発することを目的とし、汚泥の溶融処理法の前処理である汚泥乾燥工程の際に発生する乾燥工程廃水を対象として、含有される硝化阻害物質の特定を試みた。本研究で得られた主な結果を以下に示す。

- 1) 乾燥工程廃水には、硝化阻害物質が含まれるが、活性炭吸着処理による除去が可能である。
- 2) この硝化阻害物質は廃水中の DOC 濃度の生物学的な分解と並行して低減することが示され、生物分解が可能なのであると判断される。
- 3) 乾燥工程廃水の硝化阻害は、硝化菌を死滅させるものではなく、阻害物質を除去すると硝化活性が回復する一過性のものである。
- 4) 汚泥乾燥工程廃水中の有機物は、90%以上が有機酸であり、易分解性物質である有機酸は硝化阻害を示さない。
- 5) 含有微量有機物を揮発性・疎水性および活性炭吸着性の観点から分画し、それらの硝化活性の測定と GC-MS 分析を行い、乾燥工程廃水中の硝化阻害物質のひとつとして p -クレゾールを推定した。そしてそれは乾燥工程廃水中には $20 \sim 50 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含有される。

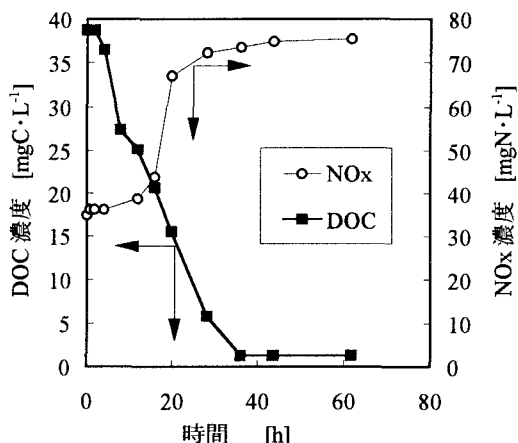


図-12 p -クレゾールの生物分解性把握実験結果

村ら^{9,10)}は、フェノール及び PCP で吸着速度定数として $1.5(\text{h}^{-1})$ 及び $0.05(\text{h}^{-1})$ と示しており、 p -クレゾールはこれらの値の間に位置し、活性炭に吸着される速さはフェノールの 1/6、PCP の 5 倍であった。これらによると p -クレゾール標準液を粒状活性炭投入率 $1\text{gGAC} \cdot \text{L}^{-1}$ で 3 時間の活性炭吸着処理を行う場合、 p -クレゾール初期濃度が $50\text{mg } p\text{-クレゾール} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下ではほぼ 100%活性炭に吸着される結果となる。

また生物分解性把握実験の結果を図-12 に示す。これは初期 p -クレゾール濃度が $40\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ のケースであるが、DOC 濃度は実験開始直後から減少しており、 p -クレゾールが生物分解性であることが示されている。また p -クレゾールが生物分解され濃度が低下するにつれ、初期には硝化が抑制されていたものが緩和され、硝化が発現していることが示されている。これらは 3. で示した結果と一致する。他の p -クレゾール濃度の実験でも同様の傾向が示された。

以上の結果、 p -クレゾールは活性炭への吸着性が高い物質であり、生物分解性であることが示され、乾燥工程廃水中の硝化阻害物質の特性と一致することが示された。これより乾燥工程廃水中の主な硝化阻害物質は p -クレゾールであると判断され、またその処理には生物活性炭処理が有効であることも示された。

7. まとめ

本研究では、廃水中の硝化阻害物質の同定のための手法を開発することを目的とし、汚泥の溶融処理法の前処理である汚泥乾燥工程の際に発生する乾燥工程廃水を対象として、含有される硝化阻害物質の特定を試みた。本研究で得られた主な結果を以下に示す。

- 1) 乾燥工程廃水には、硝化阻害物質が含まれるが、活性炭吸着処理による除去が可能である。
- 2) この硝化阻害物質は廃水中の DOC 濃度の生物学的な分解と並行して低減することが示され、生物分解が可能なのであると判断される。
- 3) 乾燥工程廃水の硝化阻害は、硝化菌を死滅させるものではなく、阻害物質を除去すると硝化活性が回復する一過性のものである。
- 4) 汚泥乾燥工程廃水中の有機物は、90%以上が有機酸であり、易分解性物質である有機酸は硝化阻害を示さない。
- 5) 含有微量有機物を揮発性・疎水性および活性炭吸着性の観点から分画し、それらの硝化活性の測定と GC-MS 分析を行い、乾燥工程廃水中の硝化阻害物質のひとつとして p -クレゾールを推定した。そしてそれは乾燥工程廃水中には $20 \sim 50 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含有される。

- 6) *p*-クレゾール標準液を粒状活性炭投入率 $1\text{gGAC}\cdot\text{L}^{-1}$ で 3 時間の活性炭吸着処理を行う場合、*p*-クレゾール濃度が $50\text{mg } p\text{-クレゾール}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下では *p*-クレゾールはほぼ 100%活性炭に吸着される。
- 7) *p*-クレゾールについての等温吸着式は Freundlich の吸着等温式($q'=kC^{1/n}$ 、 k 及び n は定数)を用いて $q'=92.5C^{0.196}$ と式示された。また、*p*-クレゾールにおける k の値は 92.5 となり、フェノールと PCP での間に位置し、*p*-クレゾールの吸着効率はフェノールの約 2 倍、PCP の約 70%となった。 $1/n$ の値は 0.196 であり、吸着効率の高い物質であることが示された。
- 8) *p*-クレゾールの吸着速度係数として $0.25 [\text{h}^{-1}]$ が得られた。これは、フェノール及び PCP の吸着速度係数の値の間に位置し、活性炭に吸着される速さはフェノールの 1/6 倍、PCP の 5 倍であった。
- 9) *p*-クレゾールは活性汚泥により生物分解される物質であることが示された。

以上により本研究では、廃水中の硝化阻害物質の同定の手順を示すとともに、それに従って乾燥工程廃水中の硝化阻害物質を *p*-クレゾールであると特定し、その除去法として生物活性炭処理が有効であることも示した。

本研究の一部は、文部省科学研究費(基盤研究(A)(2) 課題番号 06558085)の補助を得て行ったものである。

引用、参考文献

- 1) 津野 洋、宗宮 功、渡辺尚之、松本信行：ポリウレタン付着微生物反応器による都市下水の BOD 除去及び硝化に関する研究 下水道協会誌論文集 Vol.30 No.357 pp.41-50 (1993)
- 2) 角野秀樹、木田孝一：硝化に及ぼす返流水の影響 第 32 回下水道研究発表会講演集 pp.520-522 (1995)
- 3) 中村栄一、小森行也：土木研究所資料第 2972 号
- 4) 田中宏明、中村栄一、小森行也：2,4 ジクロロフェノールを含む下水の活性汚泥処理特性：第 30 回下水道研究発表会講演集 pp.762-764 (1993)
- 5) A.C. Anthonisen, R.C.: Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid: Journal WPCF Vol.4 8, No.5, pp.835-853 (1976)
- 6) 遠矢泰典：生物学的脱窒素法の歴史的考察 - その 1 - 用水と廃水 Vol.13 No.11 (1971)
- 7) 西村文武、宗宮 功、津野 洋、岩部秀樹：汚泥乾燥工程廃水の活性炭流動床による硝化に関する研究：水環境学会誌 Vol.18, No.6, pp.489-498 (1995)
- 8) 栗林宗人：返流水対策を考慮した下水処理システム設計に関する研究、京都大学学位論文(1985)
- 9) 津野 洋、河村正純、宗宮 功、芳善根：粒状活性炭流動床型嫌気性反応器による高濃度フェノール廃水の処理 環境工学研究論文集 第 30 巻 pp.27-38 (1993)
- 10) 河村正純、津野 洋、宗宮 功：活性炭流動床型嫌気性反応器によるペンタクロロフェノール含有廃水の処理 環境工学研究論文集 第 32 巻 pp.129-139 (1995)