

(22) 硫酸塩還元細菌, 脱窒細菌による鉄鋼製造プロセス排水の分解性

Decomposition of Steel Process Wastewater Using Sulfate Reducing Bacteria and Denitrification Bacteria

池本良子*・三原孝之**・高野典礼*・宮里直樹*

Ryoko YAMAMOTO-IKEMOTO, Takayuki MIHARA, Morihiro TAKANO, Naoki MIYAZATO

ABSTRACT: Denitrification and sulfate reduction of phenolic wastewater were examined using anaerobic-oxic biological filter reactor. In the anaerobic reactor, sulfate reduction occurred. However phenol was not removed. In the anoxic reactor, heterotrophic denitrification and sulfur denitrification were occurred simultaneously. Phenol was utilized for denitrification. Utilization of cokes gas liquor wastewater by sulfate reduction and denitrification was examined using the biofilm in the reactor. Sulfate reduction occurred using ammonia stripped wastewater of the cokes gas liquor. However the phenol decomposition rates were very low. Heterotrophic denitrification occurred using the wastewater. Sulfur denitrification was not suppressed by the addition of the wastewater. Recovered sulfide from the gas liquor was utilized for sulfur denitrification.

KEY WORDS; steel process wastewater, sulfate reduction, denitrification, sulfur denitrification.

1. 緒言

鉄鋼関連の事業者はほとんどが臨海地区に位置しており、海域の水質保全のためには鉄鋼製造プロセスから発生する排水の適正処理が重要な課題である。特に、コークス炉ガス洗浄排水はタール分、フェノール類、シアン類等の有害物質を多量に含んでいることに加え、富栄養化の原因となるアンモニアを多く含んでおり¹⁾、これらの除去が不可欠となっている。現在多く用いられている活性汚泥法では、活性汚泥をフェノールに馴養させる必要があること、CODが残存すること、窒素除去率が低いこと、余剰汚泥発生量が多いことなどの問題があげられる。

筆者ら²⁾³⁾は、自然界に存在する硫酸塩還元細菌と硫黄脱窒細菌を活用し、窒素と有機炭素を効率的に除去する方法を提案している。本処理方式は、有機物の分解の多くを汚泥転換率の低い硫酸塩還元が担うことから、極めて汚泥発生量が少ないという特性をもっている。さらに、硫酸塩還元により生成した硫化物を硫黄脱窒に利用することから、処理槽に硫黄粒が蓄積され、窒素の負荷変動に強いという特性⁴⁾も有しており、窒素を含有する高濃度有機性排水の処理に適している。ある種の硫酸塩還元細菌は芳香族分解性があることが知られていること⁵⁾から、鉄鋼製造プロセス排水(以下、鉄鋼排水)の処理に本処理法を適用する事により、硫酸塩還元細菌の働きによって排水中の炭化水素類の分解性が向上することが期待できる。また、排ガス中にはチオ硫酸やチ、

* 金沢大学大学院自然科学研究科 (Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University), ** 株式会社西原環境テクノロジー (Nishihara Environment Technology, Inc.)

オシアンが高濃度に含まれているため、これらを脱窒に利用すれば、窒素除去率の向上が見込まれる⁹⁾。さらに、硝酸洗浄排水が同一事業所内に発生する場合には、脱窒処理に組み込むことが可能である。

そこで、本研究では図1に示すような2種類の生物ろ床型処理プロセスを提案する。プロセス1は、硫酸塩還元槽、脱窒槽、硝化槽の3槽の生物反応槽から構成され、2、3槽で硝化液循環を行うものである。排水中のC/N比が高いので、排ガス中から回収した硫化物溶液を第2槽下部より添加する。酸洗浄排水が同一施設で発生する場合には中和処理の後第2槽下部から流入させる。プロセス2では窒素除去率を向上させるために、さらに脱窒槽と酸化槽を設けたものである。第3槽からの循環比を下げ、流出した硝酸を排ガス中から回収した硫化物を用いて脱窒する方式とする。

鉄鋼プロセス排水中には、フェノールを始めとする炭化水素類やシアン等の様々な有害で難分解性の物質が含まれている。本処理プロセスを鉄鋼排水の処理に適用する場合に、これらの毒性と分解性を明らかにしておく必要がある。そこで本研究では、フェノールを含む人工排水を用いて、硫酸塩還元・硫黄脱窒処理装置を運転し、その影響を検討した。さらに、生育した微生物を用いて、硫酸塩還元細菌、脱窒細菌、硫黄脱窒細菌による鉄鋼プロセス排水の分解性を検討した。

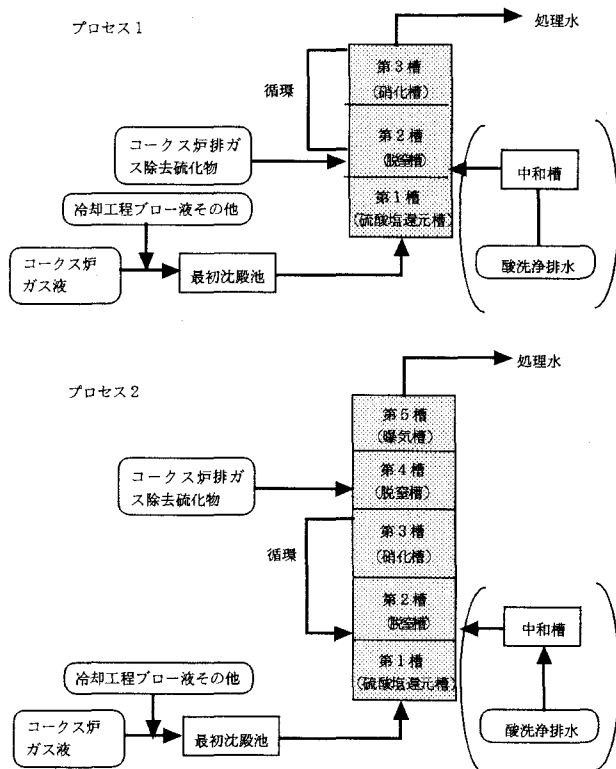


図1 本研究で提案するプロセス

2. 実験装置と実験方法

2. 1 実験装置と運転方法

本実験に用いた実験装置の概要を図2に示す。実験装置1は、提案した実処理装置の第1槽（硫酸塩還元槽）から第2槽（脱窒槽）までを想定したものであり、高さ260mm、直径70mm、容積1.000Lの亚克力樹脂製の円筒形カラムに微生物の付着担体として発泡ポリプロピレンを全体に充填した上向流の生物ろ

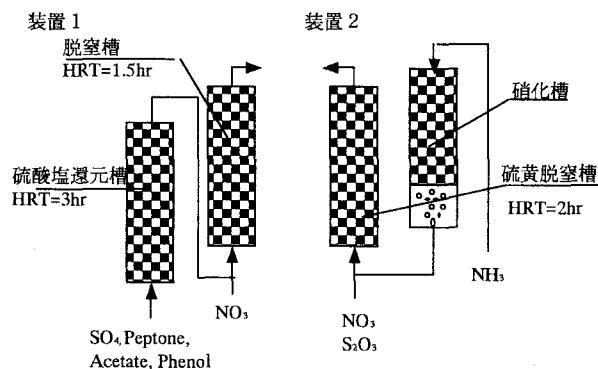


図2 実験装置の概要

表1 装置1の運転条件と人工排水の組成

	HRT	Run 1					Run 2									
		0~11	~97	~138	~169		0~13	~45	~111	~129	~156	~169	~217			
		3.0h	1.5h	1.5h	1.5h		3.0h	1.5h	1.5h	1.5h	3.0h	3.0h	3.0h			
Sulfate reducing reactor	CH ₃ COOK	100	100	100	100		100	100	100	100	0	0	0			
	Polypepton	200	200	200	200		200	200	200	200	150	150	150			
	Yeast Extract	20	20	20	20		20	20	20	20	20	20	20			
	Phenol	0	0	0	0		0	0	0	0	1	5~50	100			
	NaHCO ₃	70	70	70	70		70	70	70	70	70	70	70			
	KCl	175	175	175	175		175	175	175	175	175	175	175			
	CaCl ₂ · 2H ₂ O	50	50	50	50		50	50	50	50	50	50	50			
	KH ₂ PO ₄	90	90	90	90		90	90	90	90	90	90	90			
	MgCl ₂ · 6H ₂ O	60	60	60	60		60	60	60	60	60	60	60			
	MgSO ₄ · 7H ₂ O	360	256	154	154		154	154	154	154	154	154	154			
Denitrification reactor	HRT		0.75h	1.2h	3.0h		1.0h	1.0h	1.0h	1.5h	1.5h	1.5h				
	CH ₃ COOK										133					
	Polypepton										20					
	NaHCO ₃										70					
	KCl										175					
	CaCl ₂ · 2H ₂ O										50					
	KH ₂ PO ₄										90					
	MgCl ₂ · 6H ₂ O										60					
	NaNO ₃			205	1810				550	1810	400	905	411		411	
	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O								885							

表2 装置2の運転条件と人工排水の組成

	Run No.	Run 3			Run 4		
		Period			Period		
		0~60	~97	~131	0~12	~34	~80
Nitrification Reactor	HRT	3.0h	3.0h	3.0h	6.0h	6.0h	3.0h
	NaHCO ₃				345	345	345
	KCl				175	175	175
	CaCl ₂ · 2H ₂ O				50	50	50
	KH ₂ PO ₄				90	90	90
	MgCl ₂ · 6H ₂ O				60	60	60
	MgSO ₄ · 7H ₂ O				60	60	60
	NH ₄ Cl				77	150	215
	HRT	3.0h	3.0h	3.0h			3.0h
	CH ₃ COOK	10	10	10			
Denitrification reactor	Polypepton	20	20	20			
	NaHCO ₃	70	70	70			
	KCl	175	175	175			
	CaCl ₂ · 2H ₂ O	50	50	50			
	KH ₂ PO ₄	90	90	90			
	MgCl ₂ · 6H ₂ O	60	60	60			
	NaNO ₃	500	275	616			
	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	700	388	855			
							870

床装置とした。実験装置の運転条件と用いた人工排水の組成を表2に示す。Run 1では、それぞれの槽に、金沢市西部下水処理場の返送汚泥を種汚泥として投入して、硫酸塩還元槽にはペプトンと酢酸を主体とする人工排水を、脱窒槽にはチオ硫酸ナトリウムと硝酸塩からなる人工排水を通水して、独立して運転を開始した。装置内の担体に細菌の付着・集積を確認後接続した。接続後は、後続の硝化槽からの返送を想定して、脱窒槽下部から硝酸塩溶液を流入流量と同じ流量で添加した。Run 2では、種汚泥を添加して同様に運転を再開し、130日目より基質にフェノールの添加を開始するとともに人工排水の濃度を低下させた。この期間は、硫化物の脱窒槽への流入が抑制されることが想定されたため、硫酸塩還元槽と切り離し、当初の馴養基質に切り替えた。硫酸塩還元槽へのフェノールの影響が小さかったことから、157日目に両槽を再び接続し、フェノール濃度5mg/Lから100mg/Lまで段階的に増加した。

実験装置2は第3槽（硝化槽）から第2槽（脱窒槽）への返送を想定したものであり、両槽ともに、装置1と同サイズのアクリルカラムを用い、脱窒槽は上向流方式、硝化槽は下降流として装置下部からエアープンプにより曝気を行った。実験条件を表2に示す。Run 3では、脱窒槽に硝酸塩とチオ硫酸塩を含む人工排水（S/N=2.2）を通水した。Run 4では、硝化槽にアンモニアを含む人工排水を通水し、硝化が進行してから脱窒槽を接続し、脱窒槽下方からチオ硫酸塩をS/N比3.6で添加した。

カラムの流入部、中部、流出部から採水し、0.2 μmのメンブレンフィルターでろ過した後、水質分析を行った。分析項目は、硫酸塩、チオ硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩（イオンクロマトグラフ）、TOCおよびIC（TOC分析計）、フェノール（キャピラリーガスクロマトグラフ）である。

2. 2 装置内生物膜によるコークス炉ガス洗浄排水の分解性および毒性の検討方法

処理槽内に増殖した微生物を用いて、次のような方法で回分実験を行うことにより、排水の分解性を調べるとともに、毒性物質の影響を検討した。

実験装置を分解して装置内汚泥混合液を担体ごと採取し、人工排水から有機物を除いた無機基質を用いて担体に付着した汚泥を剥離して、最終MLSS濃度が1000mg/Lとなるように遠心分離装置（5000rpm, 5分）で濃縮してふらん瓶に投入する。基質を添加し、空気が混入しないように注意しながら栓をし、20℃の恒温槽でマグネチックスターラーにより攪拌培養し、一定時間おきに

1個ずつ開栓した。遠心分離後、上澄み液を0.2 μ mのメンブレンフィルターでろ過して、水質分析を行う。分析項目は装置内水質分析と同様である。実験には、馴養基質、コークス炉ガス洗浄プロセスから採取した脱安水およびフェノールを組み合わせ用いた。また、実験Dでは、基質の再添加実験を行った。これは、三角フラスコ内でふらん瓶と同一の条件で一定期間培養した後、遠心分離によって汚泥を回収し、ふらん瓶に移して同様の手順で回分実験を行ったものである。

2. 3 実験に用いた脱安水および脱硫水の組成

実験には、コークス炉ガス洗浄排水からストリップングによりアンモニア濃度を低下させた脱安水と呼ばれる排水と、ガス生成設備で生成する脱硫水と呼ばれる排水を用いた。実験に用いた脱安水および脱硫水の組成を表3、4に示す。脱安水中の有機物はフェノールが最も多く、クレゾールも少量検出された。その他ベンゼン、トルエン、キシレン等のフェノールよりも低沸点の炭化水素が多数検出されたが、高沸点の多環芳香族化合物などは検出されなかった。また、酢酸などの有機酸も検出されなかった。TOCのうち、約50%がフェノールであり、残りの50%をその他の炭化水素が占めていた。排水のC/N比は1.02であり、脱窒に利用できる有機炭素量が不足していることがわかる。一方、C/S比は23と高く、硫酸塩が不足しているが、海水で希釈することにより、十分な硫酸塩濃度を確保できると考えられる。排水中に含まれる炭化水素は硫酸塩還元細菌の基質になりうると考えられるが、フェノールやシアンの微生物への毒性影響が懸念される排水組成であることから、十分な検討が必要である。一方、脱硫水中には高濃度のチオ硫酸塩とチオシアンが含まれていた。チオ硫酸塩は極めて脱窒に利用されやすい基質であるが、チオシアンの微生物への毒性および処理水への残存が問題となるため、この影響を検討する必要がある。

表3 実験に用いた脱安水の組成

項目	濃度 (mg/L)	項目	濃度 (mg/L)
pH	7.8	TOC	1360
Free-NH ₃	260	IC	20
Fix-NH ₃	1390	フェノール	800
S ₂ O ₃ ²⁻	151	油分	177
SO ₄ ²⁻	170	SCN	408
HS	0.9	CN	9.4

表4 実験に用いた脱硫水の組成

項目	濃度 (mg/L)	項目	濃度 (mg/L)
pH	7.1	SS	11
NO ₃ ⁻	32.0	TOC	270
S ₂ O ₃ ²⁻	522	IC	29
SO ₄ ²⁻	142	SCN	914
HS	2.5		

3. 実験結果と考察

3. 1 実験装置内の水質変化

図3は装置1を用いたRun2の硫酸塩還元槽および脱窒槽の流入水質、流出水質の経日変化を示したものである。硫酸塩還元槽では、硫酸塩還元が徐々に進行し、約50日後には流出水中の硫酸塩はほとんど検出されなくなった。110日目から一時的に滞留時間を半分にしたら、硫酸塩還元率が約50%に低下した。130日後から低濃度のフェノールを添加した人工排水に変更し、滞留時間を3時間に戻したが、硫酸塩還元率が徐々に低下した。しかし、流入フェノール濃度を100mg/Lにしてからは、硫酸塩還元が回復し、ほとんどの硫酸塩が還元された。しかしフェノールは全く除去されていないことから、硫酸塩還元が回復したのは、硫酸塩還元細菌がフェノール

の毒性に対して耐性を獲得したためと考えられる。実験期間を通じて、硫酸塩還元槽ではTOCの減少に伴い、酢酸とICの増加が認められ、TCの変化はほとんどないことから、この槽では酸発酵と硫酸塩還元が主体的に起こり、メタン生成はほとんど起こっていなかったと考えられる。一方、脱窒槽では硝酸塩の減少にともない、ICの増加と硫酸塩濃度の増加が見られ、他栄養性脱窒と硫黄脱窒反応が同時に起こっていることが確認された。また、脱窒槽では、フェノールの添加により一時的に脱窒率が低下し、フェノールが処理水中に検出されたが、その後徐々に脱窒率が向上しフェノールも除去された。脱窒槽においては、脱窒細菌がフェノールの分解能を獲得したものと推定することができる。

一方、装置2の硫黄脱窒槽では、硝酸塩の減少に伴って、チオ硫酸塩が減少し、硫酸塩が増加した。図4は硫黄脱窒槽内での硝酸塩の減少量と硫酸塩の増加量の関係を示したものである。図中の点線は、チオ硫酸塩を用いた硫黄脱窒の量論線であるが、Run 3 (S/N比=2.2)の実験値はほぼ量論線と一致しており、硫黄脱窒が装置内で量論的に起こっていることがわかる。一方、図5は、装置内でのチオ硫酸塩の減少量と硫酸塩の増加量の関係を示したものであるが、とくに、S/Nの大きいRun 4でチオ硫酸塩の減少量の方が両論値を上回っており、処理槽内で硫黄の蓄積が起こっていると推定された。

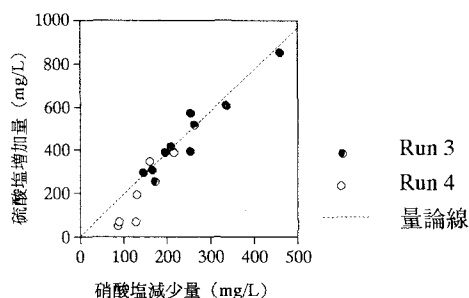
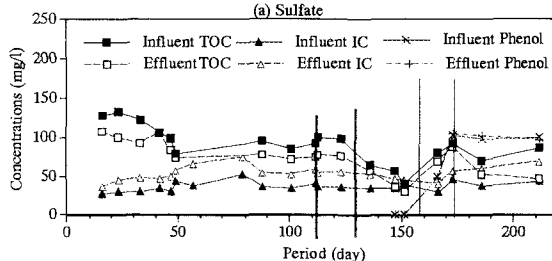
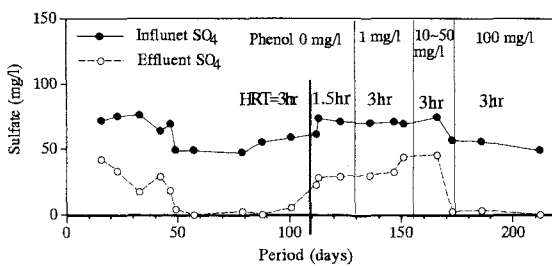
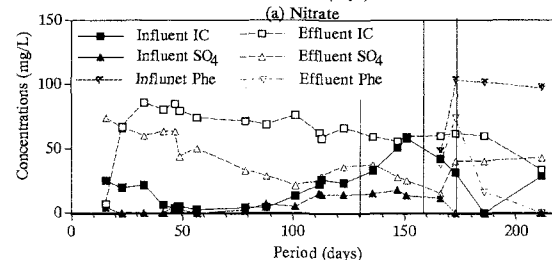
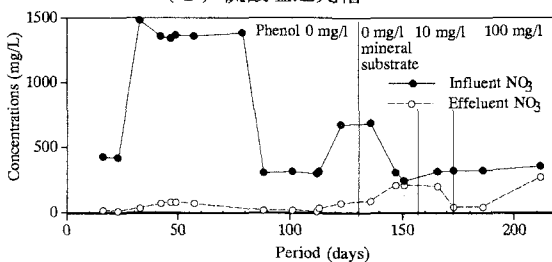


図4 硫黄脱窒槽における硝酸塩減少量と硫酸塩増加量の関係



(c) TOC, IC and phenol concentrations.

(1) 硫酸塩還元槽



(b) IC and Sulfate
(2) 脱窒槽

図3 Run 2の各槽の水質の経日変化

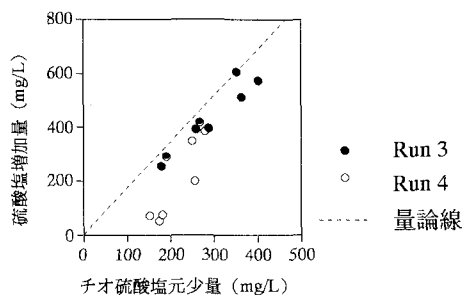


図5 硫黄脱窒槽におけるチオ硫酸塩減少量と硫酸塩増加量の関係

3. 2 脱安水の硫酸塩還元細菌による分解性と毒性

装置1の硫酸塩還元槽内に生育した生物膜を用いて行った回分実験条件と得られた硫酸塩還元速度およびフェノール分解速度を表5にまとめて示した。回分実験Aはフェノールを添加しなかったRun1の硫酸塩還元槽の微生物を用いたものであり、回分実験BはRun2のフェノールを添加する前の微生物を用いた回分実験である。馴養基質と同組成の基質を用いた場合(B-1)には、硫酸塩が急激に減少したのに対し、そこにモリブデンを添加した場合(B-2)には硫酸の減少がなかったことから、ここでの硫酸塩の減少を硫酸塩還元速度として計算した。馴養基質にフェノールを5mg/L添加した場合(B-4)も脱安水を10%添加した基質を用いた場合(B-5)も、硫酸塩還元速度は馴養基質のみを用いた場合(B-1)とほぼ等しく、フェノールの分解はほとんど認められなかったことから、硫酸塩還元は脱安水やフェノールによって阻害されないこと、硫酸塩還元細菌は、利用しやすい有機物が存在すると、フェノールを利用しないことがわかる。脱安水をそのまま用いた場合(A2)には、硫酸塩還元もICの増大も全く認められなかった。これは、フェノールやシアンにより、硫酸塩還元細菌の活性が抑制されたためと考えられる。実排水処理においても、これらが高濃度であるため、海水により希釈を行っていることから、本実験においても、希釈を行うこととした。10%脱安水のみを基質として用いた場合(A-1,3,4,B-6)には、硫酸塩還元速度は馴養基質を用いた場合(B-1)と比べると低下したが、脱安水中のフェノールの分解がやや認められた。しかし、その分解速度は極めて遅いことから、脱安水中のフェノール以外の有機物の利用が示唆される。一方、フェノールのみを基質として用いた場合(B-3)には、フェノールの分解が認められた。以上のことから、本研究で集積した下水由来の硫酸塩還元微生物群は弱いフェノール分解能があったことから、馴養によるフェノールの分解能の向上を期待して、130日目から馴養基質にフェノールを添加しその濃度を段階的に上昇した。

フェノール馴養後の硫酸塩還元槽内生物膜を用いた回分実験(D-1-D-4)では、硫酸塩還元は、基質を添加しない場合(D-2)も活発におこり、フェノールを基質としても(D-1)硫酸塩還元が抑制

表5 装置1 硫酸塩還元槽内生物膜による硫酸塩還元速度とフェノール分解速度

Reactor	Batch Exp. No.	硫酸塩 (mg/L)	脱安水 (%)	フェノール (mg/L)	ペプトン (mg/L)	エタノール (mg/L)	モリブデン酸 (mg/L)	硫酸塩還元速度 (mg/gSS.day)	フェノール分解速度 (mg/gSS.day)
Run 1	A-1	100	10	0	0	0	0	13.9	2.6
	A-2	100	100	0	0	0	0	0	0
	A-3	150	10	0	0	0	0	18.2	4.9
	A-4	200	10	0	0	0	0	31.7	1.7
Run 2-1 Phenol 0mg/L	B-1	100	0	0	200	0	0	96.7	-
	B-2	100	0	0	200	0	50	0.6	-
	B-3	100	0	20	0	0	50	4.6	1.5
	B-4	100	0	5	200	0	0	96.5	0
	B-5	100	10	0	200	0	0	95.7	0
	B-6	100	10	0	0	0	0	22.3	2.9
Run 2-2 Phenol 1mg/l	C-1	300	0	20	0	200	0	295.1	0
	C-2	300	0	100	0	200	0	298.5	0
	C-3	400	60	0	0	0	0	0.2	0
	C-4	200	10	0	0	0	0	21.2	0
Run 2-4 Phenol 100mg/L	D-1	200	0	100	0	0	0	22.7	0.1
	D-1R*	200	0	100	0	0	0	26.7	1.6
	D-2	200	0	0	0	0	0	19.9	0
	D-2R*	200	0	100	0	0	0	27.1	2.3
	D-3**	200	0	100	0	0	0	0.2	0
	D-4	200	10	0	0	0	0	25.7	0.1

*基質の再添加実験

**減菌微生物を用いた実験

されることはなく、フェノールの分解もほとんど認められなかった。さらに、それらにフェノール基質を再添加すると (D-1R, D-2R), 硫酸塩還元は再び同様に起こり、フェノールがやや減少したが、その速度はフェノール馴養前の微生物を用いた実験Bと比べると、むしろ小さかった。脱安水を用いて14日まで実験を継続したが (D-4), 14日後には硫酸塩がすべて還元されているにもかかわらず、フェノール濃度の大きな変化は認められなかった。硫酸塩還元は、基質を添加しない場合も起こっており、フェノールの分解に伴う硫酸塩還元はわずかであると判断された。

3. 3 脱安水の脱窒細菌による分解性

図6にフェノールで馴養する前の脱窒槽 (装置1) で育成した生物膜を用いた回分実験の結果を、図7に馴用後の脱窒槽生物膜を用いた回分実験の結果を示した。表6に、実験から得られた

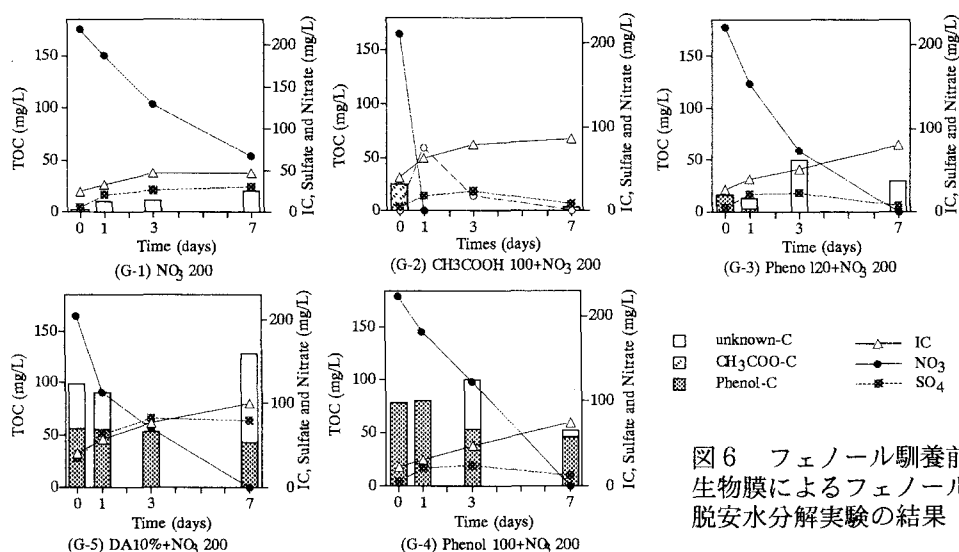


図6 フェノール馴養前の脱窒生物膜によるフェノールおよび脱安水分解実験の結果

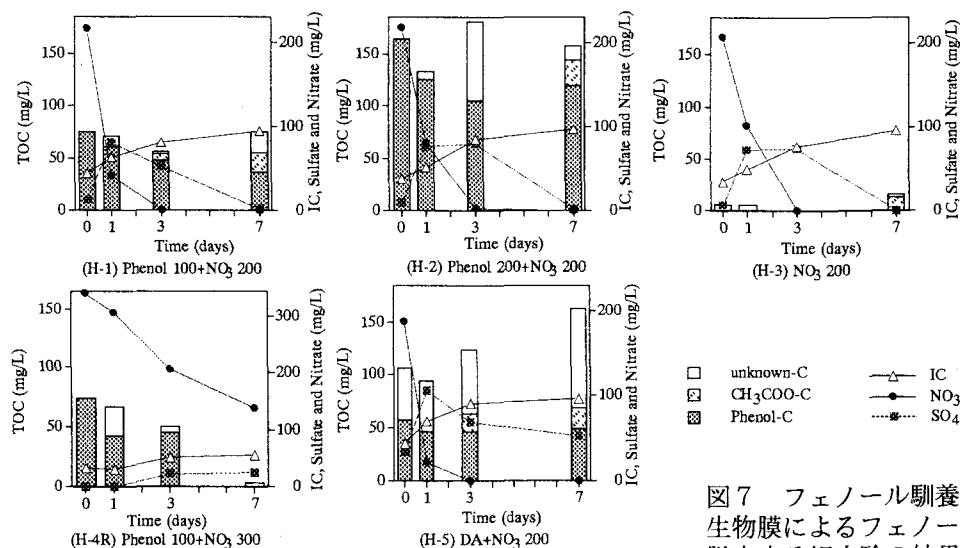


図7 フェノール馴養後の脱窒生物膜によるフェノールおよび脱安水分解実験の結果

表6 装置1脱窒槽の生物膜による脱窒速度およびフェノール分解速度

生物膜	Exp. No	NO ₃ ⁻ (mg/L)	脱安水 (%)	phenol (mg/L)	CH ₃ COOH (mg/L)	Heterotrophic Denitrification Rate (mgN/gSS.day)	Sulfur Denitrification Rate (mgN/gSS.day)	Phenol Decreasing rate (mgC/gSS.day)
Run 2-1 Phenol 0 mg/L	G-1	200	0	0	0	5.8	3.3	0
	G-2	200	0	0	100	24.4	3.0	0
	G-3	200	0	20	0	13.7	3.7	13.5
	G-4	200	0	100	0	8.3	3.5	5.1
	G-5	200	10	0	0	13.2	6.6	1.9
Run 2-4 Phenol 100mg/L	H-1	200	0	100	0	27.5	15.6	5.0
	H-2	200	0	200	0	19.0	15.2	4.8
	H-3	200	0	0	0	12.4	15.0	0
	H-4	300	0	0	0	9.5	15.1	0
	H-5	200	10	0	0	25.1	16.0	0.6
	H-4R*	300	0	100	0	7.7	1.8	8.1

*基質再添加実験

脱窒速度とフェノール分解速度をまとめて示した。馴養前は、酢酸を基質とした場合(G-2)に、脱窒が最も活発に起こった。酢酸濃度の低下と同時に硫酸塩の増大も認められたことから、生物膜内に蓄積された硫黄粒を用いた脱窒も同時に起こったことがわかる。脱窒終了後に硫酸塩還元も認められた。電子供与体を添加せずに硝酸塩のみを用いた回分実験(G-1)では、脱窒速度は低下したが、硫酸塩の増加とICの増加から、生物膜内に蓄積された硫黄粒と有機物を用いた脱窒が起こっていることがわかる。ここに、フェノールを添加すると(G-3,4)、脱窒速度が増大し、フェノールがICに転換されている。このことは、生物膜内の他栄養性脱窒細菌にフェノール分解能があることを示すものである。さらに、硫酸塩の増加速度に変化がないことから、本生物膜内の硫黄脱窒細菌は100mg/Lという高濃度のフェノールが存在しても活性が阻害されることがないことを示している。さらに、10%脱安水を添加した場合(G-5)も、高い脱窒速度を示したが、脱安水中のフェノールの分解速度は、フェノールのみを基質とした場合よりも低下した。これは、脱安水中のフェノール以外の有機物をより優先的に摂取しているためと考えられる。以上のことから、フェノールで馴養を行わなくても、生物膜のフェノールに対する耐性が高く、さらにフェノール分解能もあることが示された。

フェノールで馴養した生物膜を用いた場合(図7 H1-H5)には、電子供与体を添加せず硝酸塩のみを添加したH-3で、同様な条件で馴養前に行った回分実験(G-1)よりも脱窒速度が高くなった。硫酸塩の増加量が多いことから、生物膜内に蓄積された硫黄粒が多く、硫黄脱窒細菌の活性が高まったことが原因と考えられる。そこにフェノールや脱安水を添加するとさらに脱窒速度が高まり、ICの増加が認められたことから、フェノールを用いた脱窒も馴養前と同様に起こっていることがわかる。しかし、フェノールの分解速度は馴養前と差はなかった。これは、硫黄脱窒細菌の活性が高いことが原因していると考えられるため、硝酸のみの基質を数回添加することによって、生物膜内に蓄積した硫黄粒をすべて消費させた後に、フェノールを添加する実験を行った(H-4R)。その結果、脱窒速度は低下したが、フェノールが完全に分解された。フェノール200mg/Lの分解に伴い、硝酸塩は約100mg/L減少したことから、フェノールの分解に必要なC/N比は約1.7であった。以上のことから、フェノールで馴養することにより、他栄養性脱窒細菌によるフェノール分解能が増大したことが示された。本回分実験の条件下では、フェノール分解速度は最大でも8mgC/gMLSS.dayと遅かったが、実処理装置内では、1.5時間の滞留時間で100mg/Lのフェノールがすべて分解されていることから、フェノール分解活性は、50mg/gMLSS.day程度であると推定さ

れる。実排水中のフェノール濃度は800mg/L程度であることから滞留時間を12時間程度にするか、排水を希釈することによって、フェノールを脱窒によって除去することは十分に可能であると考えられる。さらに、高濃度のフェノールで馴養を行えば、フェノール分解速度が増大することが期待できる。排水のC/N比は1.02であり、その約半分がフェノールであることから、フェノール以外の有機物を硫酸塩還元槽で分解すれば、ほとんどのフェノールを脱窒により、分解することが可能であると予想される。

3. 4 脱硫水を用いた脱窒実験結果

装置2の生物膜を用いた回分実験の結果の一例として添加硝酸塩濃度1000mg/Lで行った回分実験E-2の結果を図8示す。添加した硝酸塩は亜硝酸塩を経由して脱窒され、脱硫水中のチオ硫酸塩が減少して硫酸塩が増加している。また、ICの増加も同時に認められることから、他栄養性脱窒が同時に進行していることがわかる。チオ硫酸塩は1時間後にはすべて消失しているが、その後も硝酸塩の減少にともない硫酸塩が増加し、硝酸塩が消失すると硫酸塩の増加が停止していることから、生物膜内に多量に蓄積された硫黄粒を用いた脱窒が進行していると考えられる。脱硫水中のチオシアンは、脱窒で用いられることはなかった。

脱窒速度をTNの減少速度から求めて表7示した。装置内の脱窒速度約3mg/gSS.hrと比較しても、脱窒速度は極めて速く、1%程度の濃度であれば、排水の毒性は脱窒細菌に影響を与えないことがわかる。以上のことから、脱窒水を脱窒に利用することが可能であることが示された。

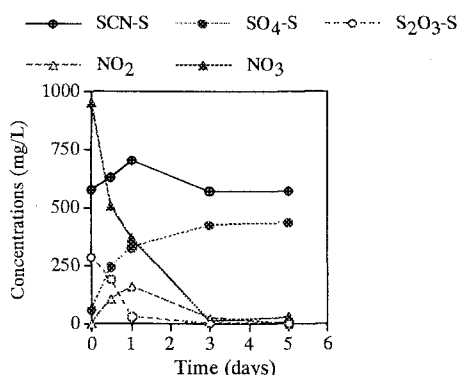


図8 装置2 硫黄脱窒槽生物膜による脱硫水分解実験の結果

表7 脱窒槽内生物膜による硫黄脱窒速度

	Exp. No.	硝酸塩 (mg/L)	脱硫水 (%)	脱窒速度 (mg/gSS.day)
Run 4	E-1	360	1	25.3
	E-2	1000	1	65.8
	E-3	1000	1	46.9
	E-4	2000	1	50.8
	E-5	2000	1	49.5
	E-6	3000	1	58.3
Run 2-4	H-6	500	10	19.3
	H-7	300	1	47.3

4. 結言

鉄鉍排水の硫酸塩還元および硫黄脱窒細菌による分解性を検討した結果、以下のようにまとめられる。

- 1) 脱安水を用いた硫酸塩還元が認められたが、フェノールで馴養しても硫酸塩還元に伴うフェノールの分解はわずかであり、フェノール以外の有機物の分解が起こった。
- 2) 脱安水の添加により他栄養性脱窒や硫黄脱窒細菌の活性に影響を与えることはなかった。さらに、脱安水中のフェノールは他栄養性脱窒細菌により分解された。その分解能は、フェノールによる馴養により促進された。

3) 脱硫水は硫黄脱窒細菌に影響を与えず、脱硫水中のチオ硫酸塩は硫黄脱窒細菌による代謝に利用された。しかし脱硫水中のチオシアン酸の分解は認められなかった。

以上のことより、図1で提案したような処理プロセスが、適用可能であると考えられる。第1槽では硫酸塩還元細菌によりフェノール以外の有機物を用いた硫酸塩還元を促進する。第2槽ではフェノールを用いた脱窒と1槽から流入する硫化物を用いた脱窒を促進する。さらに第3槽では硝化を促進する。脱硫水を2槽または後処理に用いれば、脱窒を促進することができる。脱硫水中のチオシアン酸は硫黄脱窒によって分解されなかったが、脱窒または、後処理槽で分解が可能であると推定される。一方、硫酸塩還元条件でのフェノール分解能が低いことから、第1槽を省略した硝化脱窒プロセスもスケールメリットが大きいと考えられる。脱窒槽に脱安水を添加することにより硫黄脱窒が促進され、通常の硝化脱窒プロセスよりも窒素の除去率が增大することが期待できる。

本実験で、都市下水汚泥を種汚泥として集積された硫酸塩還元細菌のフェノール分解能は極めて小さかったが、ある種の硫酸塩還元細菌はフェノール分解能があることが報告されている^{9,10}ことから、フェノール分解能のある硫酸塩還元細菌を集積するための検討が必要であると考えられる。

謝辞：本研究は、平成11年度、12年度鉄鋼業環境保全技術開発基金の助成を受けて行いました。

参考文献

- 1) 公害防止の技術と法規，公害防止の技術と法規編集委員会，経済産業省産業技術環境局，1995/05.
- 2) 池本良子・小森友明・井出康行・金井一人，硫酸塩還元・硫黄酸化プロセスによる有機物窒素除去に関する基礎的研究，環境技術，Vol. 27, No. 6, pp. 432-439, 1998, 6
- 3) R. Yamamoto Ikemoto and T. Komor, Effects of C/N, C/S and S/N ratios on TOC and Nitrogen Removal in the sulfate reduction-sulfur denitrification process. *Journal of Water and Environment Technology*, Vol. 1, No. 1, pp. 7-12 2003.4
- 4) R. Yamamoto-Ikemoto, T. Komori, M. Nomura, Y. Ide and T. Matsukami, Nitrogen removal from hydroponic culture wastewater by autotrophic denitrification using thiosulfate. *Water Science and Technology*, Vol. 42, No. 3-4, pp. 369-376, 2000.3
- 5) J.M. Odom and Rivers Singleton, Jr Editors, *The Sulfate Reducing Bacteria Contemporary Perspectives*, Springer,
- 6) B. Ramaraj, Isolation and characterization of a phenol-degrading, sulfate-reducing bacterium from swine manure. *Bioresource Technology*, Vol. 54, pp. 29-33, 1995.
- 7) O. Drzyzga, S. Jannsen and K. Blotvogel, Mineralization of monofluorobenzoate by a diculture under sulfate-reducing conditions. *FEMS Microbiology Letters*, Vol. 116, No. 2, pp. 215-219, 1994.