

(71) 独立栄養および従属栄養脱窒細菌が共存する脱窒槽における硫黄の蓄積

池本 良子^{1*}・山下 恭広¹・金子 えりか¹

¹金沢大学大学院自然科学研究科 (〒920-1192 金沢市角間町)

* E-mail: rikemoto@t.kanazawa-u.ac.jp

硫酸塩還元により生成した硫化物と有機物が流入する脱窒生物ろ床を種々の窒素負荷条件で運転し、装置内での硫黄粒の蓄積について検討した。脱窒槽では硫黄脱窒と他栄養性脱窒が同時に進行したが、硝酸塩は、硫黄脱窒に優先的に利用された。流入する排水の S/N 比が 1.0 以上では、硫黄粒が装置内に蓄積され、S/N 比が 0.5 以下になると蓄積された硫黄粒が脱窒に利用された。蓄積された硫黄粒は脱窒細菌による利用性が高く、嫌気条件では硫化物に還元された。脱窒反応槽内の生物膜は高い脱窒活性とともに硫酸塩還元活性を有しており、脱窒細菌とともに硫酸塩還元細菌が計数されたことから、硫酸塩還元細菌と硫黄脱窒細菌によって硫黄の酸化還元サイクルが形成されていると推定された。

Key Words : Sulfur denitrification, sulfate reduction, sulfur granule, denitrification, sulfur cycle.

1. 諸言

水環境中の窒素濃度の増大が水域の生態系に大きな影響をもたらせており、排水処理段階での窒素除去の重要性が高まっている。硫黄脱窒は有機物濃度の低い排水からの窒素除去法として有効であることが知られており、チオ硫酸塩や硫黄粒などを電子供与体として用いた脱窒法が提案されている。特に、硫黄粒を用いた脱窒に関しては、多くの研究例があり^{1)~4)}、対象とする水も、埋立浸出水²⁾、地下水^{1),3),4)}、水耕栽培排水⁵⁾、産業排水⁶⁾などさまざまな水の浄化に適用されている。

一方、有機物が十分に存在する排水の場合には、硫酸塩還元によって生成する硫化物を脱窒に利用することが可能である。筆者らは、小規模排水処理施設を対象とした新規窒素除去システムとして、硫酸塩還元硫黄脱窒プロセスを提案してきた^{7),8)}。本プロセスは Fig. 1 に示すような嫌気、無酸素、好気生物膜処理装置からなる。第1槽では硫酸塩還元によって有機物を主に有機酸に分解する。硫酸塩還元細菌は汚泥転換率が低いために増殖収率が少なくなる。すなわち汚泥発生量を抑制することが可能である。さらに、嫌気条件とすることによって、一部の難分解性物質の分解が可能となる⁹⁾。第2槽では、第3槽から返送された硝酸塩を主に硫黄脱窒によって除

去するものである。第2槽には嫌気性の代謝産物も流入するので、この槽では、他栄養性脱窒も同時に起こることになる。Oh¹⁰⁾らは、硫黄粒を充填した生物ろ床を用いて、硫黄脱窒におよぼす有機物の影響について検討した結果、流入した硝酸塩の一部が他栄養性脱窒に利用され、残りが硫黄脱窒に利用されると報告している。しかし、硫酸塩還元・硫黄脱窒プロセスのように、硫化物を用いた硫黄脱窒と他栄養性脱窒の相互作用についてはほとんど知見がない。一方、チオ硫酸塩を用いた脱窒プロセスでは、硫黄粒が反応槽内に蓄積され窒素除去に重要な役割を担っていることが報告されている⁷⁾。硫酸塩還元硫黄脱窒プロセスにおいても、脱窒槽では、チオ硫酸塩を用いた硫黄脱窒反応槽と同様に、大量の硫黄粒が蓄積されることが報告されている⁸⁾。本脱窒プロセスを制御するためには、槽内に蓄積される硫黄粒の役割を明らかにすることが極めて重要である。

本研究では、硫酸塩還元硫黄脱窒プロセスを想定し、硫酸塩還元により生成した硫化物と有機物が流入する脱窒生物ろ床を種々の窒素負荷条件で運転し、脱窒槽内の硫黄粒の蓄積について実験的検討を行なうとともに、装置内の硫酸塩還元細菌、硫黄脱窒細菌および他栄養性脱窒細菌の現存量と活性について検討を行なった。

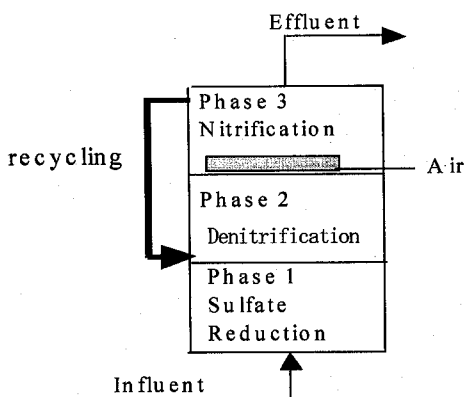


Fig. 1 Concept proposed sulfate reduction-sulfur denitrification process.

2. 実験方法

(1) 実験装置と運転方法

Fig. 2 に示す実験装置を 20℃の恒温室内に設置し Table 2 に示す運転条件で連続運転を行った。装置は内径 100mm 高さ 300mm のアクリル樹脂性透明カラムからなり、100mm および 200mm の位置にサンプリングタップを

設けてある。装置内には、生物附着担体として発泡ポリプロピレンを充填した。種汚泥としてそれぞれのカラムに都市下水処理場から採取した返送汚泥を添加し、第 1 槽には Table 1 に示す酢酸とペプトンを主体とする人工排水 AW1 を装置下方から通水した。第 2 槽には、装置下方から、チオ硫酸塩、硝酸塩を主体とし AW1 の 1/10 の濃度の酢酸とペプトンを含む人工排水 AW2 を通水して脱窒細菌を集積した (Run1-0, Run 2-0) 後に、第 1 槽と接続した。第 1 槽との接続後 (Run1-1, 1-2, Run 2-2 から Run 2-5) には、硝化槽からの返流水を想定して硝酸塩溶液 (硝酸塩の濃度は Table 2 に示すとおり) を第 2 槽下部から流入流量と同じ流量で混合して通水した。Run 1 と Run 2-0 から Run 2-3 では、第 1 槽の HRT がそれぞれ 1.5 時間および 0.75 時間になるように流量を調整した。Runs 2-4 and 2-5 では Fig. 2 に示すように第 2 槽の上部に同じサイズのアクリルカラムを連結することによって、第 2 槽の HRT を 1.5 時間に延長した。その他の実験条件は、Table 2 に示すとおりである。

(2) 水質分析

運転が定常になってから、流入排水、第 1 槽流出水、第 2 槽中間、第 2 槽流出水を採水し水質分析を行った。第 2 槽のカラムを増設した後の Run 2-4 および 2-5 で

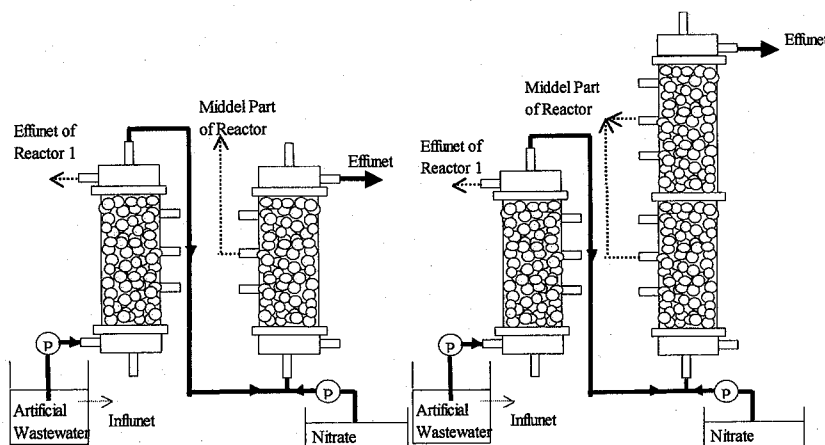


Fig. 2 Experimental set up and sampling points.

Table 1 Composition of artificial wastewater.

	Concentrations (mg/l)	
	AW 1	AW 2
CH ₃ COOK	100	10
Polypeptone	200	20
Yeast Extract	20	0
NaHCO ₃	71	71
KCl	174	174
MgSO ₄ ·7H ₂ O	157	157
CaCl ₂	51	51
KH ₂ PO ₄	91	91
MgCl ₂	61	61
NaNO ₃		550
Na ₂ S ₂ O ₃		1100

Table 2 Experimental conditions

Run No. Period (days)	Run 1			Run 2					
	1-0 (0-29)	1-1 (-200)	1-2 (-250)	2-0 (0-38)	2-1 (-99)	2-2 (-117)	2-3 (-155)	2-4 (-170)	2-5 (-243)
HRT (hrs)									
Reactor 1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Reactor 2	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	1.5	1.5
Artificial wastewater									
Reactor 1	AW 1	AW 1	AW 1	AW 1	AW 1	AW 1	AW 1	AW 1	AW 1
Reactor 2	AW 2			AW 2					
NaNO ₃ *(mg/l)	110	220		168	0	330	330	550	

*Nitrate was added to the bottom of reactor 2 without period 0

Table 3 Substrates using the batch experiments.

Substrate	D-1	D-2	D-3	D-3h	D-4	S-1
CH ₃ COOK	100	0	0	0	0	100
Polypeptone	200	0	0	0	0	200
Yeast Extract	20	0	0	0	0	20
Na ₂ S ₂ O ₃	0	338	0	0	0	0
S powder	0	0	0	0	100	0
NaNO ₃	411	411	411	822	411	0
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0	0	0	0	0	157

(mg/l)

は、連結後のカラムの中間からも採水を行った。採水した試料は直ちに $0.2\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過した後、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫化物および有機物の分析を行った。

TOCおよびICの分析はTOC分析計 (Shimadzu Co. Ltd., TOC-5000) を用いた。亜硝酸塩、硝酸塩および硫酸塩の分析にはイオンクロマトグラフ (Shimadzu Co. Ltd., IC-10AD) を用いた。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸の分析は、イオンクロマトグラフ有機酸分析システム (ポストカラム誘導体化法) (Shimadzu Co. Ltd., LC-10AD) により行った。硫化物はガス検知管による方法¹⁰⁾を用いた。

(3) 微生物活性と現存量の測定

運転が終了した後、カラム内の生物膜を取り出して、Table 3 に示すさまざまな基質条件でフラン瓶を用いた

回分実験を行った。さらに、同様の生物膜について、硫酸塩還元細菌数、脱窒細菌数および硫黄脱窒細菌数を MPN 法を用いて測定した。

3. 実験結果と考察

(1) 処理水質の変化

Fig. 3 は炭素、窒素及び硫黄濃度の経日変化を示したものである。また、Table 4 に第 1 槽における各 Run の運転開始から 50 日以降の平均 TOC 除去率、硫酸塩還元率および、第 2 槽における各運転期間の窒素負荷、TOC 除去率、脱窒率をまとめて示した。Run 1, 2 ともに第 1 槽において硫酸塩の 79-80% が硫化物に還元され、TOC が減少した。TOC の減少量は Run 1 と Run 2 で異なっていたが、いずれも徐々に TOC 除去率が增大する傾向に

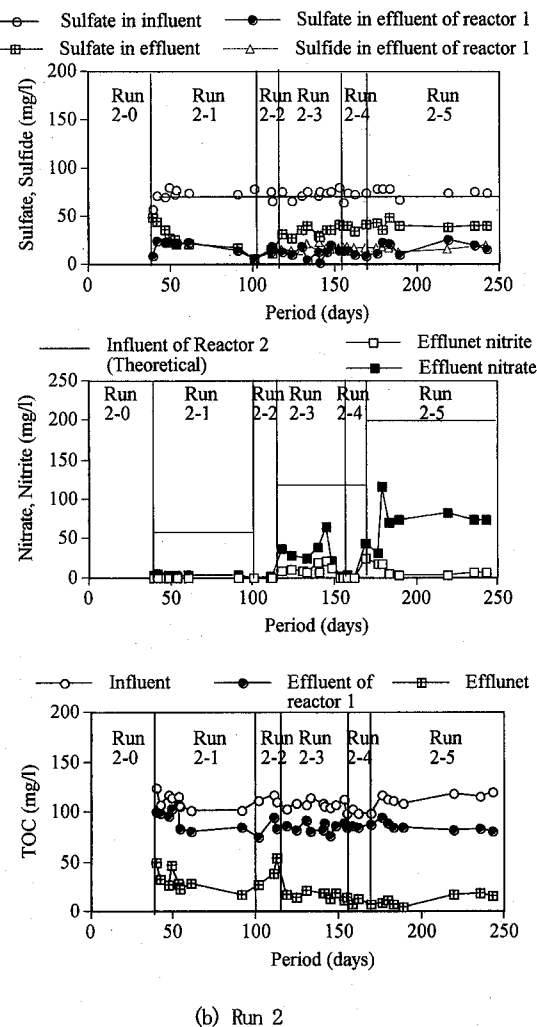
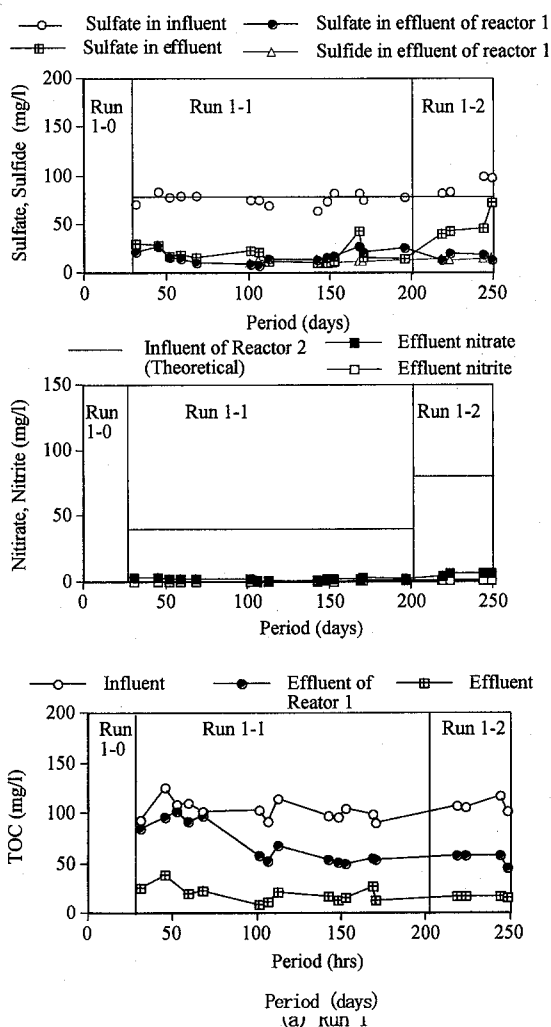


Fig. 3 Courses of carbon, nitrogen and sulfur in the effluent of both reactors.

あった。TOC 除去率が両者で異なっていたのは、運転時期が異なっており、種汚泥の違いなどによるものと考えられるが、詳細は不明であり、今後の検討が必要である。

第 2 槽では硫化物の消失による硫酸塩の増大に伴って硝酸塩と TOC が減少した。Run 1-1 では流出水の硫酸塩濃度が理論値（第 1 槽流入水の約 1/2）の半分程度となった。流出水中に硫化物は検出されなかったこと、薄い黄色の粉状のものが反応槽内に認められたことから、第 2 槽に流入した硫化物の多くが硫黄粒として槽内に蓄積されたものと考えられる。Run 1-2 では第 2 槽に添加する硝酸塩濃度を増大した結果、硝酸塩がほとんど消失し、流出水中に硫酸塩が理論値以上に検出されたことから、第 2 槽に流入した硫化物がほとんど硫酸塩に酸化されることがわかる。Run 2-1 では、硝酸塩が除去されたが、硫化物は約半量が硫酸塩に酸化され、TOC が処理水に残存した。Run 2-2 では、第 2 槽への硝酸塩の添加を停止した結果、硫酸塩の増大は認められなくなった。Run 2-3 では第 2 槽に添加する硝酸塩の濃度を増大した結果、硝酸塩が処理水中に残存し、亜硝酸塩の蓄積が認められた。Run 2-4 では、装置を改良して第 2 槽の HRT を 1.5 時間に延長したために、硝酸塩がほぼ消失するようになったが、Run 2-5 でさらに硝酸塩濃度を増大した結果、硝酸塩が流出水に残存した。

Fig. 4 は Run 2 の各運転期間における反応槽内縦方向の水質変化の典型例を示したものである。嫌気条件の第

1 槽では、硫酸塩還元が進行し、酢酸が生成していることがわかる。Run 2-1 から Run 2-5 と運転日数が増えるにしたがって、酢酸の生成量が減少し無機化が進行していることから、硫酸塩還元が不完全酸化型から完全酸化型に徐々に移行しているものと考えられる。Run 1 ではこの完全酸化型への移行が早かったものと考えられ、長期の運転により第 2 槽への酢酸の流入は減少していくものと推定される。無酸素条件の第 2 槽では、硝酸塩の減少に伴って、有機物と硫化物の減少が認められる。硫化物の酸化が中間部で終了しているのに対し、有機物はカラム全体で減少していることから、硫黄脱窒がカラムの下層部で、他栄養性脱窒がカラム全体で進行していることがわかる。特に、中間層で酢酸が残存しているにもかかわらず、硫化物が消失していることから、カラム下層部で硫黄脱窒が優先的に進行しているものと考えられる。電子供与体として硫化物を用いた場合 ($\Delta G^\circ = 92.9 \text{ kJ}$ (授受 e^- あたり)) と酢酸を用いた場合 ($\Delta G^\circ = 99.3 \text{ kJ}$ (授受 e^- あたり)) では熱力学的にはほとんど差がないことから、硫黄脱窒が優先化したのは、カラム下層部での硫化物による脱窒細菌の阻害などの影響が考えられる。

(2) 脱窒反応槽における硫黄粒の蓄積

硫黄脱窒が式 (1) および式 (2) に従って進行すると仮定して、第 2 槽における窒素濃度および硫黄濃度の収支を以下のように計算し、Fig. 5 および Fig. 6 に示す。

Table 4 Summary of the reactor performance.

		Run 1		Run 2				
		1-1	1-2	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
Reactor 1	TOC removal ratio	0.39		0.20				
	sulfate reducing ratio	0.80		0.80				
	nitrogen loading	0.27	0.54	0.42	0.00	0.82	0.82	1.36
Reactor 2* (gN/l·day)	S/N	1.1	0.7	1.3		0.7	0.8	0.4
	C/N	3.8	1.5	3.4		1.6	1.6	0.9
	TOC removal ratio	0.47	0.38	0.39	0.07	0.66	0.80	0.64
	denitrification ratio	0.96	0.93	0.95		0.56	0.87	0.53

*The value of influent of Reactor 2 was the theoretical value calculated from the value of effluent of Reactor 1 and nitrate concentration added to Reactor 2

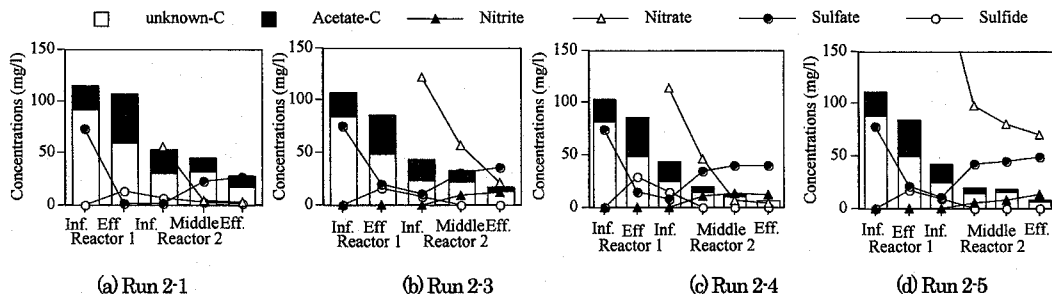
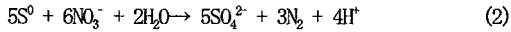
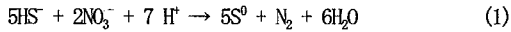


Fig. 4 Typical results of water characteristics through the reactors.



①硫黄脱室によって硫酸塩にまで酸化された硫化物硫黄 S_c

$$\text{S}_c = \text{SO}_4 - \text{S}_{\text{out}} - \text{SO}_4 - \text{S}_{\text{in}}$$

$\text{SO}_4 - \text{S}_{\text{out}}$: 流出硫酸性硫黄濃度 (mg S/l)

$\text{SO}_4 - \text{S}_{\text{in}}$: 流入硫酸性硫黄濃度 (mg S/l)

②硫黄脱室によって蓄積された硫黄粒 S_{gl}

$$\text{S}_{gl} = \text{SO}_4 - \text{S}_c - \text{SO}_4 - \text{S}_{\text{out}}$$

$\text{SO}_4 - \text{S}_{gl}$: 硫化物がすべて硫酸塩にまで酸化された場合の理論硫酸性硫黄濃度

③蓄積された硫黄粒から生成した硫酸性硫黄 S_g

$$\text{S}_g = \text{SO}_4 - \text{S}_{\text{out}} - \text{SO}_4 - \text{S}_c$$

④硫黄脱室によって利用された窒素 N_{DNB}

$$\text{N}_{\text{DNB}} = \text{S}_c \times 0.7 + \text{S}_{gl} \times 0.175 + \text{S}_g \times 0.525$$

⑤他栄養性脱室によって利用された窒素 N_{NB}

$$\text{N}_{\text{NB}} = (\text{N}_{\text{in}} - \text{N}_{\text{out}}) - \text{N}_{\text{DNB}}$$

窒素濃度収支に着目すると、Run 1, 2 ともに、実験期間を通じて約 8mg/l の硝酸塩が硫黄脱室に利用され、残りの硝酸塩が他栄養性脱室に利用されたことがわかる。

特に窒素負荷が高い Run 2-3 では、有機物が処理水に残存しているにもかかわらず、一定濃度の窒素が硫黄脱室に利用されたことから、先にも述べたように、硫黄脱室がカラム下層部で優先的に進行していると考えられる。0h から¹⁰⁾の実験結果では、流入した硝酸塩の一部が他栄養性脱室に利用され、残りが硫黄脱室に利用されると報告されている。0h らの実験条件では、メタノールを用いた脱室 ($\Delta G^\circ = 109.2\text{kJ}$ (授受 e^- あたり))と硫黄粒を用いた硫黄脱室 ($\Delta G^\circ = 91.15\text{kJ}$ (授受 e^- あたり))を比較すると自由エネルギーの変化量はメタノール脱室の方が大きいこと、および硫化水素が存在しないために、他栄養性脱室が硫黄脱室よりも優先的に起こったと考えられる。それに対し、本実験では、先にも述べたように硫化水素を用いた場合の自由エネルギーの変化量が大きいこと、硫化物の阻害があることなどにより、硫黄脱室が下層部で優先的に進行したものと考えられる。しかし、HRT を増大した Run 2-4 と 2-5 では他栄養性脱室に利用された硝酸塩が増大したが、有機物の除去量は、Fig. 3 に示すように、Run 2-4, 2-5 の前半でやや増大しているとはいえ説明できるだけの増加量ではなく、後半減少傾向にあった。これは、有機物が不足した状態で内生脱室が進行し、難分解性有機物が増加したことや、硫黄脱室による有機物の生成などが考えられるが、今後の検討が必

SDNB: Sulfur denitrification bacteria, DNB: Heterotrophic denitrification bacteria

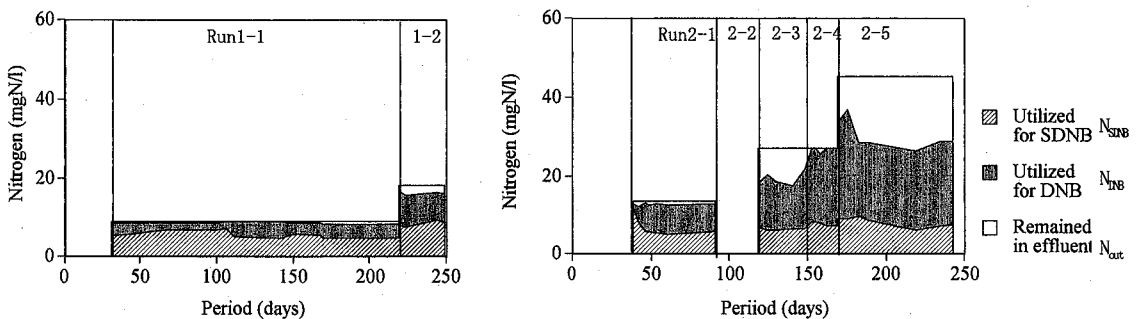


Fig. 5 Nitrogen concentration balance in the reactor 2

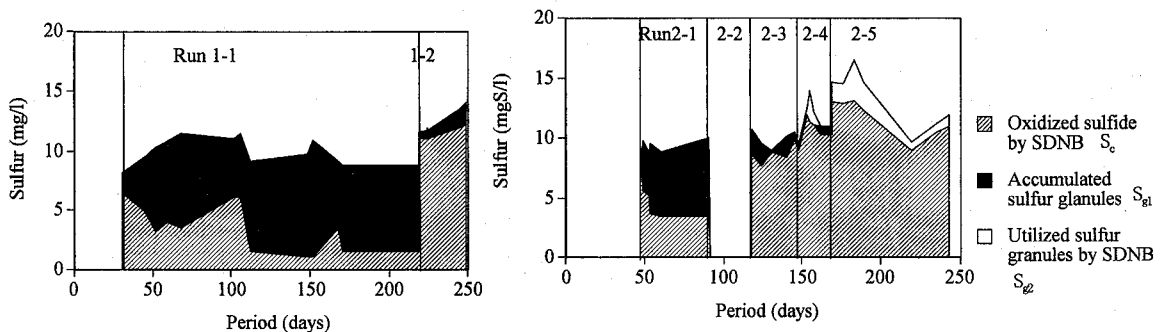


Fig. 6 Sulfur concentration balance in the reactor 2.

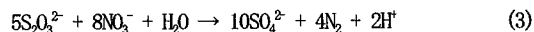
要である。

一方、硫黄収支は脱窒槽に流入する排水中の硫化物に対する窒素の比率、S/N 比に大きく依存した。すなわち、S/N 比が 1.0 以上の Run 1-1 と Run 2-1 では、大量の硫黄粒が生物膜内に蓄積された。S/N 比が 0.7-0.8 の Run 1-2, Run 2-3 および Run 2-4 では、硫黄粒の蓄積も蓄積された硫黄粒の分解もわずかであり、両者のバランスが保たれていた。それに対し、S/N 比が 0.5 以下の Run 2-5 では、生物膜内に蓄積されていた硫黄粒が硫黄脱窒に利用された。このように、槽内の硫黄粒は流入水の組成にあわせて蓄積と消費を繰り返しており、急激な硝酸負荷の変動に柔軟に対応することが示された。これは、本プロセスの大きな利点となるものと考えられる。

(3) 脱窒反応槽の微生物反応

Fig. 7 は第 2 槽内の生物膜を用いて行った回分実験結果の典型例を示したものである。酢酸とペプトンを電子供与体として用い、硝酸塩を添加した条件で行った Exp. D-1 では、硝酸塩と TOC が減少し IC が生成されたことから、他栄養性脱窒が進行していることがわかる。また、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ていた硫黄粒を用いた硫黄脱窒が同時に進行したことを示している。硫酸塩の増加速度から硫黄脱窒速度を求めるとともに、硫黄脱窒で利用された硝酸濃度を補正して、他栄養性脱窒速度を計算した。電子供与体としてチオ硫酸塩を用い硝酸塩を添加した条件で行った Exp. D-2 では、チオ硫酸塩の減少に伴って当量の硫酸塩が増大し、硝酸塩が減少した。硝酸塩の減少量と硫酸塩の増加量を比較すると、チオ硫酸塩を電子供与体とした硫黄脱窒が式(3)に従って量論的に進行していたことがわかる。そこで、硝酸塩の減少速度から硫黄脱窒速度を求めた。電子供与体を添加せずに硝酸塩のみを添加した条件で行った Exp. D-3, および Exp. D-3h と、電子供与体として硫黄粒を用いた Exp. D-4 では似かよった結果が得られた。

すなわち、生物膜内に蓄積された硫黄粒を利用した硫黄脱窒が式(2)に従って量論的に進行した。脱窒速度が極めて速いこと、外からの硫黄粒の添加は硫黄脱窒を促進しなかったことから、生物膜内に蓄積された硫黄粒は生物利用性が極めて高い形態をしていたと考えられる。



Exp. S-1 では、嫌気条件における硫酸塩還元について検討した。硫酸塩が減少して硫化物が増大しており、硫酸塩還元が進行していることがわかる。しかし、Run 1-2 の生物膜を用いた場合に、硫化物の生成量が硫酸塩の減少量をはるかに上回っていた。この条件では前述したように、生物膜内に硫黄粒が大量に蓄積されており蓄積硫黄粒を利用した硫酸塩還元が進行したものと考えられる。硫酸塩の減少速度から硫酸塩を用いた硫酸塩還元速度を、硫化物の増加量から硫酸塩還元によって生成した理論硫化物濃度を補正して硫黄粒還元速度を求めた。一方、Run 2-5 の生物膜を用いた実験では、硫酸塩の減少量と硫化物の増加量がほぼ一致していた。Run 2-5 では低い S/N 比で運転していたために、実験終了時には蓄積硫黄粒の多くが脱窒によって消費されてしまっていたためと考えられる。以上のことから、生物膜内に蓄積された硫黄粒は嫌気条件になると還元されることが示された。装置の休止などの場合、硫化物が生成する可能性があることから、注意が必要であろう。

(4) 硫酸塩還元細菌、他栄養性脱窒細菌および硫黄脱窒細菌の現存量と活性

回分実験から得られた脱窒速度と硫酸塩還元速度を Table 5 にまとめて示す。MPN 法で求められた硫酸塩還元細菌数、他栄養性脱窒細菌数および硫黄脱窒細菌数も同時に示した。最も低い窒素負荷で運転した Run 1-1 では、第 2 槽生物膜の他栄養性脱窒速度も硫黄脱窒速度も

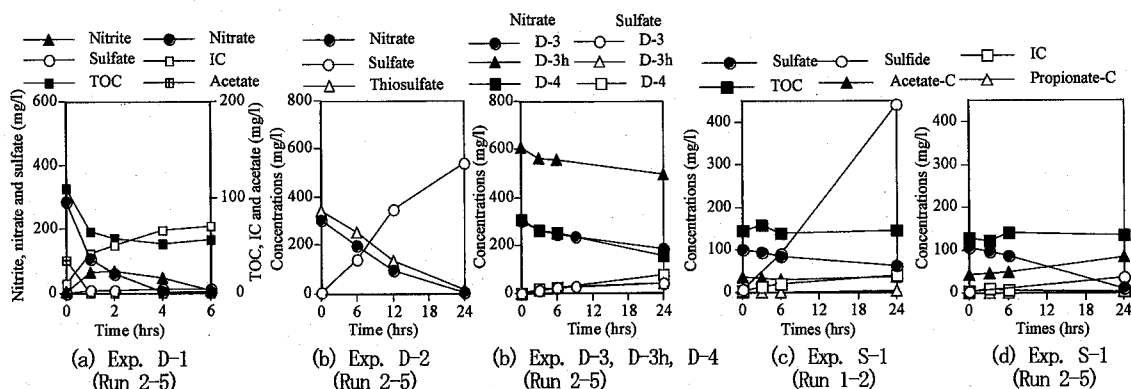


Fig. 7 Typical results of the batch experiments using biofilm in the denitrification reactor.

Table 5 Summary of denitrification and sulfate reduction rates.

	Number ($\times 10^7$ MPN/gMLSS)				Rates (mgCOD/gMLSS.hr)					
	Reactor 1		Reactor 2		Reactor 1		Reactor 2			
	SRB		DNB	SDNB	SRB	DNB	SDNB	SDNB	SRB	SRB
							(Thiosulfate)	(Sulfur)	(Sulfate)	(Sulfur)
Run 1-1			0.46	2.8	7.9	3.6	0.6	1.1	0.8	2.7
Run 1-2	49		0.79	4.9	13.0	6.7	12.3	3.0	3.8	1.1
Run 2-5	100		-	3.1	31.0	11.0	13.1	2.5	0.6	2.7
										0.0

Run1-2 および Run2-5 よりも低く、MPN 法で求めた脱窒細菌数も最も低い値を示した。一方、Run 1-2 と Run 2-5 を比較すると、両者の C/N 比が異なっていたにも関わらず、他栄養性脱窒速度はほぼ等しい値を示した。Run 1-2 では生物膜内に大量の硫黄粒が蓄積されていたために、硫黄脱窒速度は硫黄粒を電子供与体とした場合 (3.8mgCOD/gMLSS.hr) の方が、チオ硫酸ナトリウムを電子供与体として添加した場合 (3.0mgCOD/gMLSS.hr) よりも速く、硫黄脱窒活性は Run 2-5 (S/N=0.4) よりも Run 1-2 (S/N=0.7) の方が高かった。処理槽内では、硫化水素を用いた脱窒が進行していると推定されるが、硫化水素を用いた脱窒実験を回分条件で行うことは困難であったことから、本実験では、チオ硫酸塩を用いた脱窒速度を硫黄脱窒活性として扱った。そのために、他栄養性脱窒速度よりも低い値となったが、処理槽内の脱窒速度から考えると硫化水素を用いた場合にはより高い脱窒速度が得られたものと推定される。

一方、脱窒が主に進行していた第 2 槽の硫酸塩還元速度 (1.1 および 2.7mgCOD/gMLSS.hr) が、硫酸塩還元が進行していた第 1 槽の生物膜のそれ (6.7 および 11.1 mgCOD/gMLSS.hr) の 1/6 から 1/4 の値を示した。さらに、硫酸塩還元細菌数も 1/3 の値を示していた。これは、脱窒条件の第 2 槽においても硫酸塩還元が進行していたことを示唆するものである。生物膜内に硫酸塩還元細菌と硫黄脱窒細菌による硫黄の酸化還元サイクルが形成されていたものと考えられる。

4. 結言

硫酸塩還元硫黄脱窒プロセスの脱窒反応槽における硫黄粒の蓄積に関して実験的検討を行った。その結果を以下のようにまとめることができる。

- 1) 脱窒槽では硫黄脱窒と他栄養性脱窒が同時に進行した。硝酸塩は、カラム下層部で硫黄脱窒に優先的に利用された。
- 2) 脱窒槽へ流入する排水の S/N 比が硫黄粒の蓄積と酸化に大きく影響した。本実験条件では S/N 比が概ね 1.0

以上では、硫黄粒が装置内に蓄積された。一方、S/N 比が 0.5 以下になると蓄積された硫黄粒が脱窒に利用された。

3) 蓄積された硫黄粒はチオ硫酸塩や市販の硫黄粉末と比べて脱窒細菌による利用性が高かった。蓄積硫黄は嫌気条件では硫化物に還元された。

4) 脱窒反応槽内の生物膜は高い脱窒活性とともに硫酸塩還元活性を有しており、脱窒細菌とともに硫酸塩還元細菌が計数されたことから、硫酸塩還元細菌と硫黄脱窒細菌によって硫黄の酸化還元サイクルが形成されていると推定された。

参考文献

- 1) 古米弘明, 西川智世子, 神子直之: 粒状層硫黄脱窒による地下水からの硝酸性窒素除去—添加基質濃度の影響, 水道協会雑誌, 68(12), pp. 12-21, 1999.
- 2) C. Z. Tian and David G. Lampe, Sulfur: limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments. *Water Research* Vol. 33, Issue 3, pp. 599-608, 1999.
- 3) M. I. M. Soares, Denitrification of groundwater with elemental sulfur. *Water Research*, Vol. 36, Issue 5, pp. 1392-1395, 2002.
- 4) R. Sierra-Alvarez, R. Beristain-Cardoso, M. Salazar, J. Gómez, E. Razo-Flores and J. A. Field, Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment. *Water Research* Volume 41, pp. 1253-1262
- 5) R. Yamamoto-Ikemoto, T. Komori and M. Nomura, Nitrogen removal from hydroponic culture wastewater by autotrophic denitrification using thiosulfate., *Water Science and Technology*, 42, 3-4, pp. 369-376, 2000.
- 6) Y. Tanaka, A. Yatagai, H. Masujima, M. Waki and H. Yokoyama, Autotrophic denitrification and chemical phosphate removal of agro-industrial wastewater by filtration with granular medium, *Bioresource Technology*, Vol. 98, pp. 787-791, Issue 4, 2007.

- 7) 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.
- 8) 池本良子, 三原孝之, 高野典礼, 宮里直樹: 硫酸塩還元細菌, 脱窒細菌による鉄鋼プロセス排水の分解性環境工学研究論文集, Vol. 41, pp. 195-204, 2004.
- 9) R. Yamamoto-Ikemoto, and T. Komori, 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 Environment and Technology*, 1, 1, pp. 7-12, 2002.
- 10) S. E. Oh, B. Y. Yoo, J. C. Young and I. S. Kim, Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions, *Journal of Biotechnology*, Vol. 92, Issue 1, pp. 1-8, 2001.
- 11) 小林義隆, 堀雅宏, 伊部幸雄, 検知管による水中の微量溶解硫化物の迅速測定法の開発, *水処理技術*, Vol. 27, No. 4, pp. 253 - 257, 1986/04.
- 12) 松井三郎, 高島正信監訳, 産業廃棄物処理のための嫌気性バイオテクノロジー, 技法堂出版, 1999.10.

(2007.5.25 受付)

Accumulation of Sulfur Granules in the Denitrification Reactor with Autotrophic and Heterotrophic Denitrification Bacteria

Ryoko YAMAMOTO-IKEMOTO¹, Takahiro YAMASHITA¹ and Erika KANEKO

¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

Sulfur accumulation in the sulfate reduction-sulfur denitrification process was examined using the laboratory scale biological filter reactors. In the sulfate-reducing reactor, sulfide and acetate were produced by sulfate reducing bacteria. In the denitrification reactor, sulfur denitrification and heterotrophic denitrification occurred simultaneously. When the S/N ratio was over 1.0, about 50% of utilized sulfide was oxidized to sulfur granules and the granules were accumulated in the reactor. Nitrate was utilized for sulfur denitrification predominantly, and remained nitrate was utilized for heterotrophic denitrification. When the S/N ratio decreased under 0.5, sulfur granules accumulated in the reactor were oxidized to sulfate. The sulfur oxidation-reduction cycle was established in the denitrification reactor.