

B-2 粒状層濾過実験における硫黄脱窒反応に及ぼすチオ硫酸塩添加濃度の影響

茨城大学工学部

○西川 智世子

東京大学工学系研究科

古米 弘明

1 はじめに

地下水は、良質で水量が安定した重要な水道水源であり、飲用水としても利用されている。しかし、近年の過剰な窒素肥料の散布等により、水道水質基準の10mg/lを超える硝酸性窒素が検出される井戸が増加しており、硝酸性窒素の除去は重要な課題である。

本研究では、有機物を用いない独立栄養性の硫黄脱窒細菌を利用した、粒状層濾過プロセスによる硝酸塩除去について検討を行った。この処理に影響を与える因子には、濾過速度、流入負荷、濾層内の水温、pH、またアンモニア塩、リン酸塩、炭酸塩、チオ硫酸塩などの添加濃度が挙げられる。既存の研究より、アンモニア塩については、一旦生物ろ過膜が形成されると、その添加の有無が除去速度に影響を及ぼさないことが報告¹⁾されており、また炭酸塩については、pH値を制御するためのアルカリ度分としても十分に添加することにより、亜硝酸塩の蓄積のない良好な処理が得られたことが報告²⁾されている。そこで本研究では、影響因子の一つであるチオ硫酸塩に着目し、その添加濃度を段階的に変化させた回分活性試験と連続処理実験を行い、チオ硫酸塩の添加濃度の最適化に関する知見を得ることを目的とした。

2 回分活性試験

2.1 回分活性試験の方法及び実験条件

回分活性試験は、気相部分を窒素に置換した120ml容のバイアルビンに、基質と集積培養³⁾した菌体の懸濁体を合わせて100mlになるように注入して行った。その後バイアルを20℃の恒温槽内で振とう培養し、随時サンプリングを行いNO₂-N・NO₃-Nなどの水質項目について経時的に測定を行った。

この活性試験における基質組成を表1に、回分試験装置及び条件を図1に示す。基質中の硝酸塩濃度は水道水質基準の2倍の20mg-N/lとし、炭酸塩とリン酸塩については制限因子とならないよう十分量添加した。実験は、チオ硫酸ナトリウムの添加量を0、100、300mg/lと段階的に設定した場合と、チオ硫酸ナトリウムとの比較のためにコロイド状硫黄を51mg/l添加した場合の計4ケース(RunA1～RunA4)について行った。

表1 活性試験の基質組成

	RunA1	RunA2	RunA3	RunA4
KNO ₃	144mg/l(20mg-N/l)			
NaHCO ₃	300mg/l			
KH ₂ PO ₄	8.8mg/l(2mg/l)			
Na ₂ S ₂ O ₃ ・5H ₂ O	-	0mg/l	100mg/l	300mg/l
コロイドS	51mg/l	-	-	-

温度	20℃
振とう速度	100rpm
液量	100ml



図1 活性試験装置および条件

2.2 回分活性試験の結果及び考察

コロイド状硫黄を添加したRunA1と、チオ硫酸ナトリウム無添加のRunA2におけるNO₂-N・NO₃-N濃度の経時変化を図2に示した。RunA2では基質中に電子供与体が存在しないため、理論的には脱窒反応は起こり得ない。しかし図2より、速度は遅いものの反応が進行していることがわかる。塩山らの研究により、硫黄脱窒細菌は菌体内部に硫黄粒を蓄積することが可能であることが知られており⁴⁾、集積培養菌体は菌体内部に硫黄粒を蓄積していたものと推測され、RunA2ではその硫黄粒をエネルギー源として脱窒反応を行ったものと考えられる。次に、RunA1とRunA2を比較すると、NO₂-N・NO₃-N濃度の経時変化はほぼ同じであり、単体硫黄が培地中に存在していても、それを利用して脱窒速度が上昇することではなく、菌体内部にある硫黄粒を優先的に用いて脱窒反応を行うことがわかった。

図3には、チオ硫酸ナトリウムの添加濃度が100mg/lのRunA3と、300mg/lのRunA4におけるNO₂-N・NO₃-N濃度の経時変化を示した。NO₃-Nについては、両Runともに速やかに除去が終了した。しかしNO₂-Nについては、チオ硫酸塩添加濃度の少ないRunA3で多く蓄積し、除去速度も遅かった。硝酸塩20mg-N/lを完全に脱窒するためには化学量論的にチオ硫酸ナトリウムが300mg/l必要であり、その内訳は、NO₃-NをNO₂-Nまで還元するために120mg/l、NO₂-NをN₂ガスまで還元するのに180mg/l利用される。これよりRunA3ではNO₂-Nの還元を利用するチオ硫酸ナトリウムが不足していたため、NO₂-Nの除去速度が遅くなったものと考えられた。

また、図2と図3のNO₃-Nの除去速度を比較すると、菌体内部の硫黄粒を用いたと想定される除去速度は、チオ硫酸塩利用による除去速度の約1/3であった。

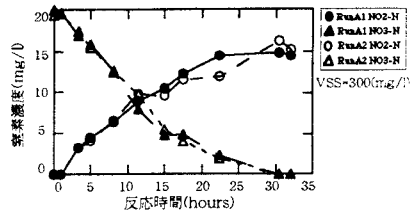


図2 無添加系とコロイドS添加系の比較

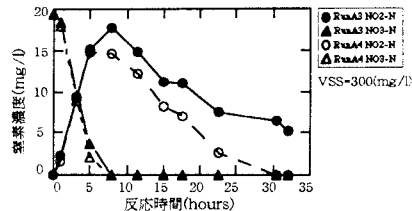


図3 チオ硫酸ナトリウム添加量
100mg/lと300mg/lの比較

3 連続処理実験

3.1 連続実験方法及び実験条件

実験装置の概略を図4に示す。濾過筒は、全長約2m、透明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深さ900mmまで充填した。濾過筒内の温度は、地下水温を想定して18℃～22℃とし、また、濾過速度は緩速濾過レベルの4m/dayとなるように、水道水に硝酸カリウム等を添加して作成した模擬原水（硝酸塩濃度は10mg-N/l）をポンプで流入させた。5つのポートと濾層下部取水口の合計6つからサンプリングを行い、流下方向の水質分布を調べた。表2に各Runにおける流入原水濃度を示す。運転開始から約2カ月間は脱窒処理が安定するまでのスタートアップ期間とし、一旦処理が良好に行われている状態をつくり出した後、チオ硫酸塩の添加濃度を12時間おきに0→700→300→120→160→120mg/lのように段階的に変化させた6ケース（RunB1～B6）について行った。

3.2 処理水質の経時的変化

連続実験における各Runの処理水質の平均値についてまとめたものを表3に示す。良好な処理が行われている状態から、チオ硫酸ナトリウムの流入濃度を

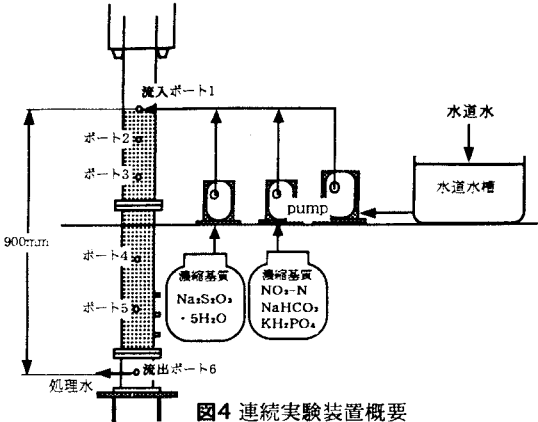


図4 連続実験装置概要

表2 連続実験における流入原水

	RunB1	RunB2	RunB3	RunB4	RunB5	RunB6
運転時間	12 h	10 h	10 h	12 h	12 h	12 h
KNO ₃	72mg/l (10mg-N/l)					
NaHCO ₃	400mg/l					
KH ₂ PO ₄	4.4mg/l (1mg/l)					
NH ₄ Cl	3.8mg/l (1mg/l)					
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	0mg/l	700mg/l	300mg/l	120mg/l	160mg/l	120mg/l

表3 連続実験処理水質

	RunB1	RunB2	RunB3	RunB4	RunB5	RunB6
NO ₂ -N(mg/l)	0.8	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
NO ₃ -N(mg/l)	4.7	0.0	0.0	1.2	0.0	2.3

0mg/lにしたRunB1でも、若干の脱窒反応の進行がみられた。これは、前述の回分活性試験の結果と同様、濾層付着生物膜内に蓄積していたと思われる硫黄粒を用いて除去が行われたためと推測された。

また、硝酸塩10mg-N/lを消費するために化学量論的に必要なチオ硫酸ナトリウムの量は、150mg/lであり、理論値よりも過剰量添加しているRunB2、RunB3においては良好な処理水質が得られた。さらに、添加濃度を120mg/lに下げたRunB4で、処理水にNO₂-Nの蓄積がみられ、160mg/lにしたRunB5では、NO₂-N・NO₃-N両者の除去は、再び完了した。また、確認のために、RunB6で再度チオ硫酸ナトリウムの濃度を120mg/lに低下させると処理水質は悪化した。

3.3 流下方向分布

RunB1におけるNO₂-N・NO₃-N濃度の流下方向分布を図5に示した。NO₃-Nについては濾層の上部から徐々に除去されているが、濾層下部にも残存しており、NO₂-Nについては濾層全体に分布している。

次に、流入硝酸塩10mg-N/lの除去に必要なチオ硫酸ナトリウムの化学量論量（150mg/l）付近に設定したRunB4、RunB5、RunB6の3ケースについて、NO₃-N

の流下方向分布を図6に、NO₂-Nの流下方向分布を図7に示した。NO₃-Nの除去に関しては、各ケースともに濾層の上部付近で良好に進んでいるものの、NO₂-Nに関しては、RunB4 (120mg/l) では、濾層上部から下部において処理が速やかに進行しているとはいえず、RunB5 (160mg/l) では、処理が確実に進行する結果が得られた。また、図7にみられるように添加濃度が同じRunB4とRunB6のNO₂-Nの流下方向分布について比較してみると、RunB4よりもRunB6のほうが悪化しており、チオ硫酸塩を制限した実験を行っていくうちに、菌体内部の硫黄粒の蓄積量が徐々に低下したために除去が遅れるようになったものと推測された。

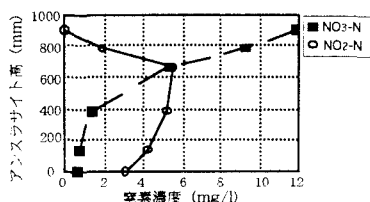


図5 無添加系の流下方向分布

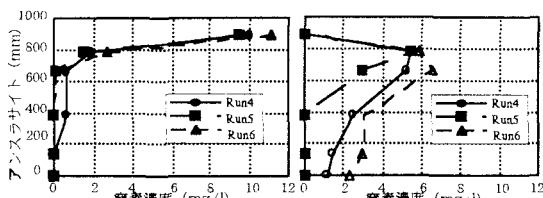


図6 硝酸塩流下方向分布 図7 亜硝酸塩流下方向分布

3.4 チオ硫酸ナトリウム添加濃度の影響

図8にはチオ硫酸ナトリウムの添加量と、処理が完了した地点でのチオ硫酸ナトリウムの残存量の関係を示す。添加濃度が160mg/lより多い場合にはチオ硫酸ナトリウムは残存しており、それ以下になると残存しなくなる。

図9には、チオ硫酸ナトリウム添加濃度とNO₃-N除去率、そして脱窒率との関係を示した。添加チオ硫酸ナトリウム濃度が低くなるにつれ、NO₃-N除去率は低下するものの、硫黄粒が生物ろ過膜に蓄積されていたため、理論値以下でも95%程度除去可能であった。しかし、NO₂-Nを含めた全体の除去率、すなわち脱窒率ではチオ硫酸ナトリウムの理論値を下回ると急激に低下することがわかる。これより、流入硝酸塩濃度に対してその脱窒に必要な理論量に見合う量で十分な脱窒を完了させることが可能であるが、チオ硫酸ナトリウ

ムの濃度が理論値よりも若干低下しただけで、容易にNO₂-Nが蓄積してしまい処理が悪化することが明らかとなった。

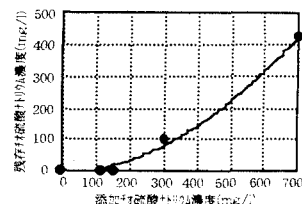


図8 添加量に対するチオ硫酸残存量

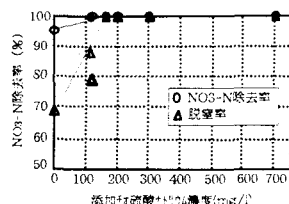


図9 添加量に対する硝酸塩除去率及び脱窒率

4 まとめ

- (1) 硫黄脱窒細菌が菌体内部の硫黄粒を用いてNO₃-Nの除去を行う場合、その除去速度がチオ硫酸ナトリウムを用いた場合の約1/3程度である。
- (2) 回分活性試験において、単体硫黄が培地中に存在していてもそれを利用して脱窒反応を行うことはなく、菌体内部に硫黄粒を蓄積している場合には、それを優先的に用いる。
- (3) 連続濾過処理実験において、チオ硫酸ナトリウムの添加濃度は、流入硝酸塩10mg/lに対して、160mg/l添加することで良好な除去を得ることが可能だが、理論値である150mg/lよりも若干低下しただけで、容易にNO₂-Nが蓄積してしまい処理が悪化してしまうことから、連続処理の最適化に関して十分な注意が必要である。

<参考文献>

- 1) 古米弘明、尾林寿、藤田賢司：硫黄脱窒作用を利用した生物ろ過による硝酸性窒素の除去、水環境学会誌、第19巻、第9号、715-713、1996
- 2) 古米弘明、田杭秀規：粒状ろ過における硫黄脱窒反応に及ぼすアルカリ度の影響、第47回全国水道研究発表会、112-113、1996
- 3) Baalsrud K, Baalsrud KS: Studies on Thiobacillus denitrificans. Arch Microbiol 20:34-62. 1954
- 4) 塩山昌彦：硫黄脱窒反応活用の下水処理に関する研究、博士論文（大阪大学）、1988