

B-39 硫黄の酸化還元微生物およびanammox微生物を利用した窒素除去

○平田 悠介¹・張 裕さん¹・池本 良子^{2*}・中木原 江利³・本多 了⁴

¹金沢大学大学院自然研究科 (〒920-1192 石川県金沢市角間町)

²金沢大学理工研究域環境デザイン学系 (〒920-1192 石川県金沢市角間町)

³岡山大学若手研究者キャリア支援センター (〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号)

⁴金沢大学理工研究サステナブルエネルギー研究センター(〒920-1192 石川県金沢市角間町)

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

1. はじめに

下排水からの省エネルギーな窒素除去の開発は、富栄養化防止の観点から喫緊の課題となっている。

硫黄脱窒反応を利用した窒素除去は汚泥発生量が少なく効率的な方法であるが、還元型硫黄の添加が必要であることが難点となっている。本研究室では、硫酸塩還元に伴い生成された硫化物を利用した硫酸塩還元硫黄脱窒プロセスを提案し、基礎的な研究を行ってきた¹⁾²⁾。しかし、本処理法では、硝化液を脱窒槽に循環する必要があるために、処理水中に硝酸塩が残存し、除去率が低いことが欠点である。

一方、anammox微生物が発見されて以来、anammox反応を利用した窒素除去法が注目されている。anammox微生物は、無酸素条件下で亜硝酸態窒素を電子受容体としてアンモニア態窒素を酸化し、窒素ガスに変換する独立栄養微生物である。しかし、本微生物は増殖速度が遅く、有機物存在下では、優占化しないことが知られている³⁾。

そこで、本研究では、硝化槽において亜硝酸化を行い、無酸素槽に返送することにより、無酸素槽内でanammox微生物と脱窒微生物の共存系によりアンモニア除去を行うプロセスを想定し、人工排水を用いた室内連続実験を行い、最適な運転条件を検討するとともに、無酸素槽における微生物相互作用について検討した。

2. 実験方法

2.1 実験装置および運転方法

図-1に示す実験装置を20℃の室内に設置し、表-1に示す運転条件で連続運転を行った。装置は、内径62mm、高さ330mm、内容量約1Lのアクリル樹脂カラムを接続し、

生物付着担体として、炭素繊維を充填した。嫌気槽(第1槽)には、種汚泥として、実下水を処理する嫌気性ろ床の汚泥、無酸素槽(第2槽)には、活性汚泥を添加した。Run1, Run2ともに、嫌気槽には表-2に示す酢酸とペプトンを主とする人工排水(AW)を装置の下部から滞留時間が1.5hrとなるように供給した。無酸素槽には、硝化槽からの返流水を想定して、Run 1では硝酸塩溶液、Run 2では亜硝酸塩溶液を装置下部から、Period 1では流入流量の1/2、Period 2以降は、1/10の流量で添加した。Period 4からは、無酸素槽(第2槽)の滞留時間を延ばすために、上部にカラムを連結した。(図-1は、Period 4以降の装置を示している) Period 6からは、人工排水中のペプト

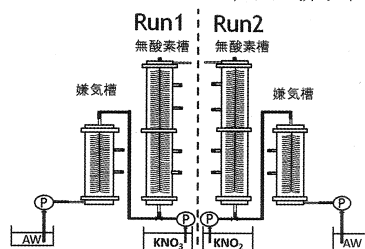


図-1 実験装置(period4以降)
表-1 運転条件

Run No.	Run 1						
Period (days)	1 (167-286)	2 (287-369)	3 (370-447)	4 (448-531)	5 (532-762)	6 (763-922)	7 (923-)
HRT (hrs)							
嫌気槽	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
無酸素槽	0.75	1.4	1.4	3	3	3	3
人工排水 (AW)							
嫌気槽	AW	AW	AW	AW	AW	AW	AW
無酸素槽							
NaNO ₂ (mg/l)	336						
KNO ₃ (mg/l)		1996	4330	4330	4330	4330	4330
Run No.	Run 2						
Period (days)	1 (167-286)	2 (287-363)	3 (364-447)	4 (448-531)	5 (532-762)	6 (763-915)	7 (916-)
HRT (hrs)							
嫌気槽	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
無酸素槽	0.75	1.4	1.4	3	3	3	3
人工排水							
嫌気槽	AW	AW	AW	AW	AW	AW	AW
無酸素槽							
NaNO ₂ (mg/l)	274						
KNO ₂ (mg/l)		1670	3645	3645	5468	5468	5468

表-2 人工排水の組成

(mg/l)	Period 1-5	Period 6-7
CH ₃ COOK	35	35
yeast extract	-	7
Polypeptone	140	70
NaHCO ₃	71	71
KCl	174	174
MgSO ₄ ·7H ₂ O	157	157
CaCl ₂	51	51
KH ₂ PO ₄	91	91
NH ₄ Cl	-	115
MgCl ₂ ·6H ₂ O	61	61

表-3 微量金属

Trace element solution I (mg/l)	
EDTA	5
FeSO ₄	5
Trace element solution II (mg/l)	
EDTA	15
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.43
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.24
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.99
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.25
NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0.22
NiCl ₂ ·2H ₂ O	0.19
NaSeO ₄ ·10H ₂ O	0.21
H ₃ BO ₃	0.014

ンの濃度を1/2とし、NH₄Clおよびyeast extractを添加し、Period 7では、表-3に示す微量金属を無酸素槽への返流水に添加した。

週1回、人工排水、各槽からの流出水を採取するとともに、Period 5(734, 748, 755日)、Period 6(853, 881, 888, 895日)、およびPeriod 7(944日)において、流入口から14, 24, 41, 51cmのサンプリングタップから採水を行った。採水した試料は、0.2μmのメンブレンフィルターでろ過した後、分析に供した。溶存態有機炭素(DOC)濃度、溶存態窒素(DN)濃度は、TOC計(SHIMADZU, TOC-VCP N・TM-1)、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩濃度は高速液体イオンクロマトグラフ(SHIMADZU, Prominenceシステム)、有機酸濃度は高速液体クロマトグラフ(SHIMADZU, Prominenceシステム)により分析した。

3. 実験結果

3.1 処理水質の変化

図-2, 3にそれぞれRun 1, Run 2のDOC, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-NおよびSO₄²⁻濃度の経日変化を示す。嫌気槽では、両Runで硫酸イオン濃度が低下し、同時にDOC濃度が低下していることから、硫酸塩還元反応が起きていることがわかる。また、無酸素槽では、溶存態有機炭素濃度の低下、硫酸イオン濃度の上昇、無酸素槽下部から添加した硝酸

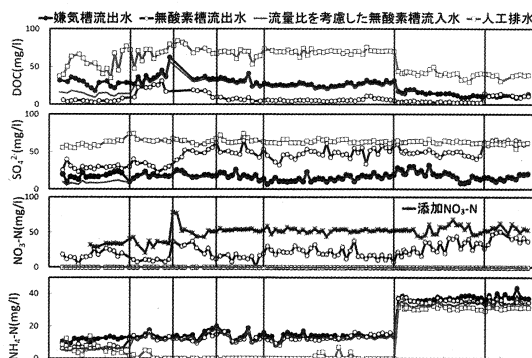


図-2 Run1の水質経日変化

塩または亜硝酸塩の消費が認められ、従属栄養脱窒と硫酸脱窒反応が進行していると判断できる。さらに、Run 2ではアンモニア態窒素濃度の低下が認められたことから、anammox反応が進行していることが示唆された。

3.2 無酸素槽における物質収支

(1) Run1 (硝酸塩添加)

図-4に、Run 1の期間ごとの溶存態有機物および硫酸の収支を示す。嫌気槽では、Period 5までは、ペプトンの分解が進み、酢酸がやや増加したが、有機物濃度を低下させたPeriod 6以降は、酢酸の分解も進んでいる。無酸素槽では、酢酸の分解が進行した。硫酸塩は、嫌気槽において減少したが、Period 6までは理論値に回復せず、無酸素槽内に硫酸塩の蓄積が認められた。Period 7においては、理論値を超える硫酸塩濃度が検出されたことから、蓄積された硫酸塩を利用した脱窒素が進行したものと推定される。硫酸塩の増加が硫酸脱窒によるものと仮定して、硫酸脱窒により消費された硝酸塩濃度を求めるとともに、硝酸塩の減少量から硫酸脱窒による消費量を差し引いた値を従属栄養脱窒素により消費された硝酸塩量と仮定して、硝酸塩の利用内訳を計算し、図-5に示した。

Run 1では、Period 1において、硫酸脱窒と従属栄養脱窒が同程度に進行していたが、硫酸塩が理論濃度まで回復したにもかかわらず、有機物が処理水に残存していたことから、硫酸脱窒が優先的に硝酸塩を利用したものと考えられる。Period 2において、硝酸液の流量を下げた結果、滞留時間を増加したが流入濃度が増加したために、有機物も還元型硫酸塩も残存したため、Period 3で硝酸塩濃度を増加した結果、Period 1と同様に、硫酸脱窒の方が先行して起こる結果となった。Period 4, 5において、滞留時間を増加させた結果、残存する有機物が減り、従属栄養脱窒で消費される硝酸塩が増加した。

Period 6において、流入有機物濃度を低下させた結果、従属栄養脱窒量が減少した。Period 7において、金属を添加した結果、従属栄養脱窒が抑制され、硫酸脱窒がより優先化して、槽内に蓄積された硫酸塩の酸化も進行した。

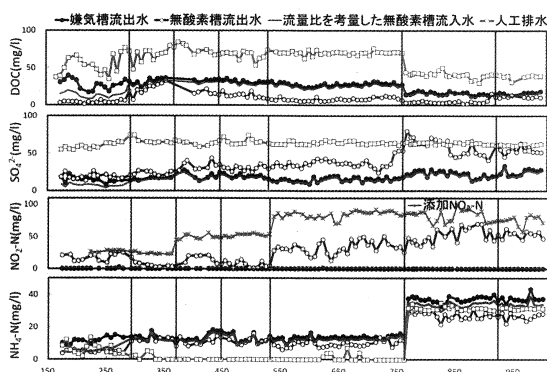


図-3 Run2の水質経日変化

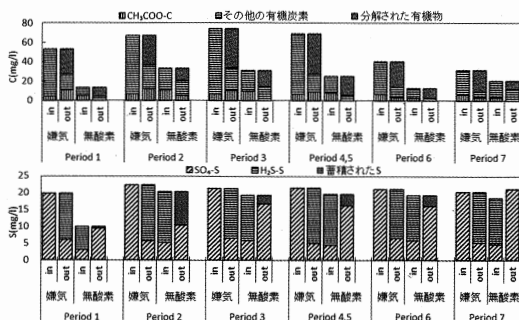


図-4 Run 1における各槽の有機物、硫黄収支

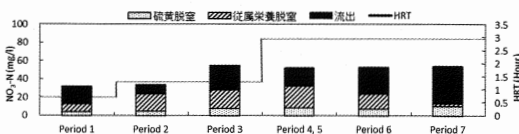


図-5 Run 1の無酸素槽における硝酸態窒素の利用内訳

図-6に、Run 2の期間ごとの溶存態有機物および硫黄の収支を示す。Run 2では、槽内に蓄積される硫黄量がRun 1と比較して多く、硫黄脱室よりも従属栄養脱室の方が暗転して進行した。Period 5以降、アンモニア態窒素濃度の低下が認められた。アンモニア態窒素濃度の低下をanammox反応によるものと仮定して、anammoxで消費された亜硝酸塩を求めて、図-7に示した。Period 6において、有機物濃度を低下させた結果、anammox反応が促進され、従属栄養脱室および硫黄脱室も同時に進行した。Period 7において、微量金属の添加により従属栄養脱室が抑制され、anammox反応が促進された。

3.3 無酸素槽縦方向の水質変化

図-8、9にRun 1、2の無酸素槽縦方向水質変化を示す。

Run 1では、装置下部(0-14cm)において、硝酸塩の減少およびDOC濃度の低下と硫酸イオン濃度の上昇が認められる。これは、装置の下部において従属栄養脱室および硫黄脱室が同時に進行していることを示している。一方、Run 2では、亜硝酸塩および、DOCが槽内で徐々に低下し、硫酸イオン濃度も徐々に上昇していることがわかる。すなわち、従属栄養脱室および硫黄脱室は、リアクター内全体で進行していると考えられる。これに対し、アンモニア態窒素濃度の低下は装置下部で認められたことから、anammox反応は、無酸素槽下部において、進行していると考えられる。

4. まとめ

嫌気無酸素好気生物膜法へのanammoxの適用を想定し、有機物と還元型硫黄が流入する無酸素槽における微生物反応を検討した結果、次のことがわかった。

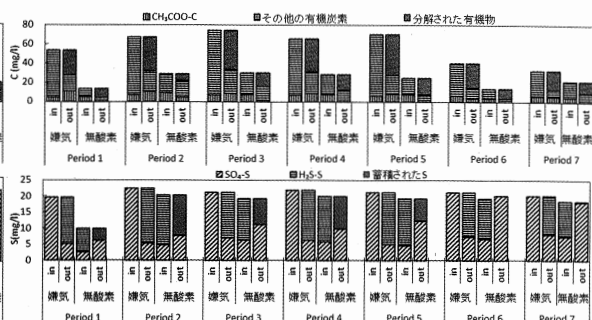


図-6 Run 2における各槽の有機物、硫黄収支

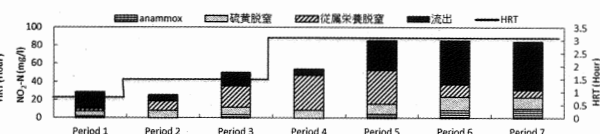


図-7 Run 2の無酸素槽における亜硝酸態窒素の利用内訳

- 1) 硝酸塩を添加した場合、従属栄養脱室と硫黄脱室が反応槽底部で同時に進行した。従属栄養脱室よりも硫黄脱室が優先して進行した。
- 2) 亜硝酸塩を添加した場合、従属栄養脱室と硫黄脱室が装置全体で進行した。それに加え、装置底部でanammox反応が進行していると考えられた。

参考文献

- 1) 池本良子ら、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、環境工学研究論文集 vol. 44, pp. 597-603, 2007
- 2) 池本良子ら、硫酸塩還元・硫酸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
- 3) Chamchoi et al., Inactivation of ANAMMOX communities under concurrent operation of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) and denitrification. Bioresource Technology 99. 9, pp. 3331-3336, 2008

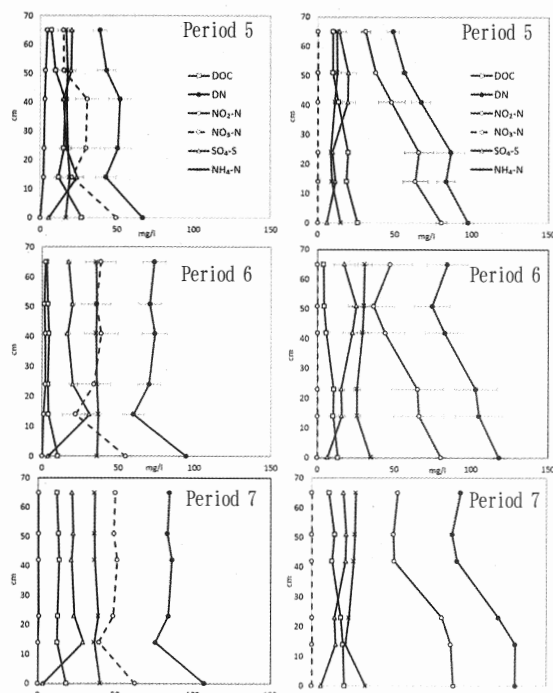


図-8 Run 1の縦方向水質変化 図-9 Run 2の縦方向水質変化