

固定化担体を活用する新規窒素除去法の
開発に関する研究

Studies on the development of novel nitrogen
removal process using biomass carriers

2010年3月

熊本大学大学院自然科学研究科

山際 秀誠

Yoshinobu Yamagiwa

固定化担体を活用する新規窒素除去法の開発に関する研究
Studies on the development of novel nitrogen removal process using biomass carriers

山際 秀誠

熊本大学大学院自然科学研究科複合新領域科学専攻
〒860-8555 熊本市黒髪 2-39-1

Yoshinobu Yamagiwa
Department of Environment and Science,
Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University
2-39-1 Kurokami, Kumamoto city, 860-8555, Japan

Abstract

This doctoral thesis was compiled several studies on the development of novel nitrogen removal processes using non-woven and acrylic pile fabrics as biomass carriers. Bench and pilot plant nitrogen removal studies on the wastewater from dye factory were carried out. Nitrogen removal process by nitrification and denitrification process using pile fabrics as biomass carriers was established. Anammox process, which is now attracting much attention as a new nitrogen conversion pass way, was investigated to achieve higher nitrogen removal rate. Up-flow anammox column reactor could be established using activated sludge of Wakagawa domestic sewage treatment plant as seed sludge. Partial nitrification (PN) process using acrylic pile fabrics as biomass carriers was also established as the pretreatment of anammox process. Simultaneous occurrence of PN and anammox reactions was observed during long term operation of this PN reactor. This reaction was quite resembled to single stage nitrogen removal using anammox and partial nitrification (SNAP). Therefore, studies on this SNAP performance were also evaluated.

A novel nitrogen removal process setting non-woven biomass carriers unit in the aeration chamber was developed by the Wakayama Industrial Technology Center. A novel nonwoven support-surrounded cell (SSC) process was established and its bench-scale treatment studies were carried out. Fifty six % of total nitrogen and 90 % of total carbon removal efficiencies was obtained under hydraulic retention time (HRT) of 1.3 days and T-N loading rate of $0.2 \text{ kg-N/m}^3 \cdot \text{d}$ using synthetic dye wastewater supplemented with organic carbon and phosphoric acid. Pilot scale SSC reactor was set at dyeing factory and continuous nitrogen removal experiments were conducted using actual wastewater. By the combination of pre-aeration for 12 hours, in which normal hexane extracts were removed from dyeing wastewater, and SSC treatment process, 38 % of total nitrogen and 70 % of total carbon removal efficiencies was obtained under HRT of 1.5 days and T-N loading rate of $0.2 \text{ kg-N/m}^3 \cdot \text{d}$ without external organic carbon supplementation. However, some problems remain in this treatment process for practical application. One is the slow nitrification rate and the other is the low substrate diffusion rate for thick biofilm formed on nonwoven biomass carriers.

Pile fabrics were applied as biomass carriers for the improvement of nitrification rate. Several kinds of pile fabrics were tested in nitrification and continuous nitrification/denitrification experiments. The specific $\text{NO}_x\text{-N}$ production rate based on unit surface area for pile fabrics was 3.4 times higher than that for nonwoven biomass carriers. About 75 % of nitrification efficiency was obtained under T-N loading rate of $0.5 \text{ kg-N/m}^3 \cdot \text{d}$ and HRT of 10 hours in the continuous nitrification experiment using acrylic fabrics biomass carriers. Furthermore, continuous nitrification/denitrification experiments were carried out using acrylic fabrics in the base cloth with mesh structure for improvement of diffusion rate. Biomass accumulation on pile fabrics was limited, so that high diffusion rate through pile fabrics could be maintained for long time. Fifty six and 77 % of denitrification efficiencies were achieved with influent T-N of 200 mg/L and TOC of 450 mg/L under HRT of 12 and 19 hours, respectively.

I have succeeded the establishment of up-flow anammox column type reactor with non-woven biomass carrier using activated sludge of Wakagawa domestic sewage treatment plant. Also, PN reactor with acrylic fiber biomass carrier could be established using same activated sludge as seed sludge. During long term operation of PN treatment using acrylic fiber biomass carrier, PN reaction was converted to SNAP reaction and the highest T-N removal rate of $2.05 \text{ kg-N/m}^3 \cdot \text{d}$ was obtained. Reaction equation for SNAP process corrected with heterotrophic denitrification reaction was well agreed with experimental results. Results of bacterial consortia analysis based on 16r DNA indicated that SNAP sludge attached on acrylic fabrics contained ammonium oxidizing bacteria (close relatives of *Nitrosomonas sp.*) As to the anammox bacteria in the SNAP sludge, Anammox bacterium (close relatives of *Candidatus Anammoxoglobus propionicus*) was dominated under low T-N loading rates and Anammox bacterium (close relatives of KU2, which was found in anammox reactor operating under high T-N loading rate) was dominated under high T-N loading rates. This obtained SNAP sludge was stored in the refrigerator for more than one month and used as seed sludge for the re-start up of SNAP process. In this re-start-up experiment, T-N removal rate of $1.5 \text{ kg-N/m}^3 \cdot \text{d}$ was obtained after 3 months of operation.

Based on these doctoral research works, two kinds of novel nitrogen removal processes were developed. For the wastewater containing organic compound, treatment process setting acrylic pile fabrics biomass carrier unit in the aeration chamber is effective for simultaneous nitrogen and carbon removal. For the wastewater containing no organic compound, one tank type nitrogen removal process of SNAP was proved to be effective.

目次

第1章 序論	
第1節 総量規制について	
1-1-1 総量規制の経緯	1
1-1-2 和歌山県における総量削減計画	2
第2節 窒素除去技術	
1-2-1 生物学的硝化・脱窒処理方法	2
1-2-2 微生物固定化法を用いた硝化・脱窒処理法	3
第3節 新しい窒素除去技術	
1-3-1 ANAMMOX 反応の発見	4
1-3-2 ANAMMOX 反応の機構	5
1-3-3 ANAMMOX 反応の特徴	6
1-3-4 一槽型の ANAMMOX 反応	6
第4節 本論文の目的と構成	7
第1章参考文献	8
第2章 不織布を用いた合成染色廃水の硝化・脱窒処理	
第1節 概説	12
第2節 実験方法	
2-2-1 供試汚泥	12
2-2-2 不織布	13
2-2-3 固定化材 (Support surrounded Cell: SSC)	13
2-2-4 供試廃水	13
2-2-5 SSC を用いた連続硝化・脱窒試験	15
2-2-6 分析方法	15
第3節 実験結果および考察	
2-3-1 合成染色廃水の連続硝化・脱窒試験	16
2-3-2 無機態炭素添加による硝化・脱窒への影響	17
2-3-3 硝化・脱窒に及ぼす廃水成分の影響	18
2-3-4 硝化・脱窒効率の検討	19
第4節 結言	21
第2章参考文献	23
第3章 染色工場廃水からの窒素除去	
第1節 概説	24
第2節 実験方法	
3-2-1 固定化材 (Support surrounded Cell: SSC)	24
3-2-2 パイロットプラント試験	25
3-2-3 ノルマルヘキサン抽出物質(n-Hx)除去試験	27

3-2-4	分析方法	27
第3節	実験結果および考察	
3-3-1	パイロットプラントによる連続硝化試験	27
3-3-2	ノルマルヘキサン抽出物質の除去	28
3-3-3	空気曝気の効果	29
3-3-4	HRTの影響	31
第4節	結言	34
第3章	参考文献	35
第4章	パイル織物を用いた染色廃水からの窒素除去	
第1節	概説	36
第2節	実験方法	
4-2-1	供試汚泥	36
4-2-2	パイル織物を用いた初期硝化速度の測定	36
4-2-3	パイル織物を用いた汚泥付着量の測定	37
4-2-4	アクリル製パイル織物を用いた硝化速度の測定	38
4-2-5	アクリル製パイル織物を用いた連続硝化・脱窒試験	39
4-2-6	分析方法	39
4-2-7	クローニング法による微生物構成の解析	40
第3節	実験結果および考察	
4-3-1	固定化担体として種々のパイル織物を用いた場合の硝化速度と汚泥付着量	41
4-3-2	パイル密度の硝化速度に及ぼす影響	41
4-3-3	固定化担体としてパイル織物を用いた連続硝化試験	43
4-3-4	固定化担体としてパイル織物を用いた連続硝化・脱窒試験	44
4-3-5	有機態炭素源の検討	46
4-3-6	パイル織物に付着固定された汚泥の顕微鏡観察	50
4-3-7	クローニング法による菌叢解析	52
第4節	結言	56
第4章	参考文献	58
第5章	固定化担体を用いた ANAMMOX 反応	
第1節	概説	59
第2節	実験方法	
5-2-1	供試汚泥	59
5-2-2	不織布を用いた ANAMMOX 処理	60
5-2-3	パイル織物を用いた部分亜硝酸化処理および SNAP 処理試験	61
5-2-4	SNAP 汚泥を用いた脱窒処理試験	62
5-2-5	パイル織物を用いた SNAP リアクタの立ち上げ	62

5-2-6	分析方法	63
5-2-7	SNAP 汚泥のクローニング法による菌叢解析	63
第3節 実験結果および考察		
5-3-1	和歌川終末処理場汚泥からの ANAMMOX 汚泥の集積培養	64
5-3-2	パイル織物を用いた部分亜硝酸化反応	66
5-3-3	SNAP 反応における流入アンモニア濃度の影響	68
5-3-4	SNAP 汚泥の脱窒活性	72
5-3-5	SNAP 反応における HRT の影響	73
5-3-6	SNAP 汚泥の菌叢解析	76
5-3-7	SNAP リアクタの立ち上げに関する検討	78
第4節 結言		80
第5章参考文献		82
第6章 結論		83
謝辞		87
本論文に関する発表		88

第1章 序論

第1節 総量規制について

1-1-1 総量規制の経緯

水質汚濁防止のために、「水質保全2法」（水質保全法・工場排水規制法）が昭和33年に制定され、はじめて工場排水に規制がかけられた。この法律は、指定された公共用水域に限定されたものであり、当時の高度成長における水質汚濁の多様化に対応できなくなった。これに代わって全国的に対応可能となる法律として、産業排水に対する水質濃度規制を定めた「水質汚濁防止法」が昭和45年に制定された。水質濃度に加えて排水量を規制したのは、昭和48年に制定された「瀬戸内海環境保全臨時措置法」であった。この法律は五年間の時限法であり、その後の昭和53年に恒久法として「瀬戸内海環境保全特別措置法」として改正された。

水質汚濁防止法の制定により、公共用水域の水質は相対的に改善されたが、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海等の閉鎖性水域においては、水質環境基準達成が困難であり、このような閉鎖性水域の水質改善を図るために、流入する汚濁負荷量の総量を削減するための「総量規制」制度の導入が検討された。これを受けて、昭和53年に「水質汚濁防止法」および「瀬戸内海環境保全特別措置法」の改正によって総量規制が制度化された。

「第一次 COD 総量規制」は昭和54年に制定され、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海において、昭和54年度のCOD負荷量に対する昭和59年度の削減目標として、それぞれ87%、93%、89%に設定された。これによって三海域のCOD負荷量は7～13%程度減少したが、水質環境基準の改善は十分ではなかった。

そこで、昭和62年に「第二次 COD 総量規制」が制定され、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海において、昭和54年度のCOD負荷量に対する平成元年の削減目標として、それぞれ74%、89%、83%に設定された。これによって三海域のCOD負荷量は11～26%程度減少したが、水質環境基準の改善はなお十分ではなかった。

さらに、産業系排水の規制とともに負荷割合の大きい生活系排水対策を強化するために平成3年に「第三次 COD 総量規制」が制定された。この法律では、昭和54年度のCOD負荷量に対する平成6年の削減目標として、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海において、それぞれ60%、80%、74%に設定された。この生活排水を含めた削減対策の結果、対象海域のCOD汚濁はやや改善されたものの、横ばいの状態が続いた。

平成8年に制定された「第四次 COD 総量規制」においては、指定地域内事業所の排水水質の実態、処理技術の現状、これまでの負荷量削減対策、窒素・リンの暫定排水基準適用業種、排水対策費用等が調査・検討され、一層の負荷量削減を図ることが求められた。昭和54年度のCOD負荷量に対する平成11年の削減目標として、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海において、それぞれ55%、75%、71%に設定された。これによってCOD負荷量は大幅に削減されたものの、なお対象海域のCOD濃度におおきな改善が認められなかった。その原因として、富栄養化の原因物質である窒素、リンに由来する植物プランクトンによるCODの増加が指摘された。

そこで、「第五次総量規制」においては、これまでのCODに加え、窒素とリンについても新たに総量規制の対象となった。それぞれの削減目標はCOD：昭和54年度の

負荷量に対する平成 16 年の削減目標として、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海において、それぞれ 41%、66%、62%、窒素：平成 11 年度の負荷量に対する平成 16 年の削減目標として、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海において、それぞれ 98%、96%、95%、リン：平成 11 年度の負荷量に対する平成 16 年の削減目標として、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海において、それぞれ 91%、92%、94%、であったり。その結果、大阪湾を除く瀬戸内海においては、窒素およびリンについては環境基準を概ね達成しており、COD の環境基準達成率は 70%にとどまっているものの、濃度レベルは他の指定地域に比較して低くなっていた。一方で、東京湾、伊勢湾、大阪湾においては、COD、窒素、リンの環境基準達成率の改善は依然として不十分な状態であった。

現在は、平成 19 年に制定された「第六次水質総量規制」によって、削減目標が定められており、COD：昭和 54 年度の負荷量に対する平成 21 年の削減目標として、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海において、それぞれ 40%、54%、53%、窒素：平成 11 年度の負荷量に対する平成 21 年の削減目標として、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海において、それぞれ 78%、86%、78%、リン：平成 11 年度の負荷量に対する平成 21 年の削減目標として、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海において、それぞれ 66%、63%、77%、が制定されている²⁾。

1-1-2 和歌山県における総量削減計画

現在、和歌山県における総量削減計画は、環境省が定めた総量削減基本方針（平成 18 年 11 月 21 日付け策定）に基づき生活系、産業系、その他系ごとの COD、窒素、リンの削減目標量およびその方途について和歌山県知事が定めたものである。この計画において、和歌山県の紀伊日ノ御崎灯台よりも北部の海域（瀬戸内海区域）に属する工場・事業場（日平均排水量 50 m³以上）に対して、工場・事業場から排出される汚泥負荷量（COD、窒素、リン）を規制するための総量規制基準が設けられている。この基準は、環境省が平成 18 年 10 月 13 日付けで行った COD 量、窒素含有量、リン含有量についての告示に基づき、和歌山県における総量規制基準が設定され、業種毎、排水量毎に細かくその排出量が規制されている³⁾。和歌山県では捺染染色業が盛んであるが、これらの廃水中には多量の尿素が含まれており、窒素成分の除去が大きな課題になっている。多くの捺染染色業では、標準活性汚泥法と凝集沈殿法等のいくつかの工程を組み合わせることによって排水処理を行い、総量規制に対応しているが、今後も規制値の強化が予想されることから、より高効率で安定的な窒素除去技術の開発が強く望まれている。

第 2 節 窒素除去技術

1-2-1 生物学的硝化・脱窒処理方法

生物学的硝化・脱窒において、微生物が処理プロセスの効率化に密接に関係している。

まず、硝化反応は、アンモニア酸化と硝酸化に分けられ、アンモニア(NH₄⁺)を亜硝酸(NO₂)に酸化させるアンモニア酸化細菌(ammonium oxidizing bacteria : AOB, *Nitrosomonas* 属等)と、NO₂を硝酸(NO₃)に酸化させる亜硝酸酸化細菌(nitrite oxidizing bacteria : NOB, *Nitrobacter* 属等)からなる。これらの硝化細菌のほとん

どは独立栄養細菌であり、 NH_4^+ または NO_2^- の酸化によりエネルギーを獲得し、炭酸ガス、炭酸および重炭酸を炭素源として細胞合成を行うことを特徴としている。すなわち細胞内の細胞構成物質、アミノ酸およびビタミン類はすべて無機栄養塩と炭酸ガスから合成するが、有機物の酸化の場合とは異なり、その中間分解産物を菌体合成に使用できないので、生じた ATP (アデノシン三リン酸) の多くを消費して炭酸ガスを還元して菌体を合成している。そのため、硝化細菌の比増殖速度 (μ) は *Nitrosomonas* 属で 0.21~1.08 (1/day)、*Nitrobacter* 属で 0.28~1.44 (1/day) であり、大腸菌 (*Escherichia coli*) などの 40~60 (1/day) に比較してきわめて小さい。このように硝化菌の菌体合成のエネルギー効率が約 7 % と低いことが、槽内の硝化反応に関わるバイオマス量を高めにくい原因となっている。

硝化細菌を反応槽内で優占化させるには汚泥滞留時間 (SRT) を長く保持し、硝化細菌の流出が生じないような運転管理が必要になる。同時に、硝化作用は AOB の増殖が律速因子となることから、硝化プロセスの設計・操作因子は AOB の増殖をもとに決定されなければならない。また、硝化細菌は付着物体の存在により、増殖が促進することから、硝化細菌が付着できる担体を有する微生物固定化法は硝化促進に効果的である。

一方、脱窒細菌は酸素が存在する場合、これを用いて呼吸を行うが、嫌気性条件下においては亜硝酸または硝酸を利用して硝酸呼吸を行い増殖する。その結果、2 モルの硝酸および亜硝酸から 1 モルの窒素ガスが生成し脱窒が行われる。脱窒細菌のなかでは特に *Pseudomonas denitrificans* は脱窒活性が高いことが知られている。脱窒反応が行われる場合、電子供与体として有機態炭素源が必要となるが、効果的な基質としてはメタノール、糖類、汚泥脱離液および原排水が用いられる。現在、硝化・脱窒プロセスとしては原水の排水中に含まれる有機態炭素源を利用する方法が主流となっているが、原水中の C/N 比が低い場合には、脱窒槽にメタノールを添加することが多い⁴⁾。

1-2-2 微生物固定化法を用いた硝化・脱窒処理法

硝化・脱窒処理を効率的に行うために、様々な微生物固定化担体が用いられている。包括固定化法によって硝化菌を固定する目的で PVA ゲルビーズ⁵⁾、光架橋性樹脂⁶⁾、ポリエチレングリコール (PEG)^{7,8)}を用いた研究が行われており、硝化プロセスの処理効率が飛躍的に向上した。しかしながら、包括固定化法の共通の課題として、担体内部への酸素供給が律速となり、好気性の硝化菌が増殖できる領域が担体表面に限定されて担体の容積利用効率が低下することが知られている。また、担体内部の嫌気化によって、脱窒反応が進行し、担体を破壊するといった問題もある。これらの問題を解決するために担体内部への酸素供給を分子拡散だけでなく、液の対流によって担体中心部まで酸素を運び込むような微生物担体として、数十 μm の孔径を有するような汚泥付着固定化担体の開発も進んでおり、多孔性セルロース担体^{9,10)}やポリエチレングリコール系のスポンジ状担体¹¹⁾を用いた検討が行われている。また、バイオフィリンジと呼ばれるアクリル繊維性の担体¹²⁾を用いた硝化についても研究が進められている。

一方で、硝化反応と脱窒反応を一つの反応槽内で進行させることが出来るリアクタの開発も進んでいる。外側に硝化細菌、内側に脱窒細菌をそれぞれ包括固定化したり

アクタ^{13,14}、中空糸膜の表面に膜→硝化細菌→脱窒細菌の順に付着固定させ、膜側から通気することによって硝化・脱窒処理を行うリアクタ^{15,16}、ポリアクリルアミドゲル担体とセルロース担体にそれぞれ硝化菌と脱窒菌を別々に固定化し、両者を一つの反応槽中に投入し、硝化・脱窒を達成するリアクタ¹⁷などが開発されている。

和歌山県工業技術センターにおいてもポリエステル製不織布を汚泥付着固定用の担体として用いた固定化材を作成し、曝気槽中にこの固定化材を設置することによって硝化反応と脱窒反応が同時に進行するような、一槽型の硝化・脱窒処理システムを開発した^{18,19,20}。この処理システムでは、Fig. 1-1 に示したような物質の移動が提唱されている。

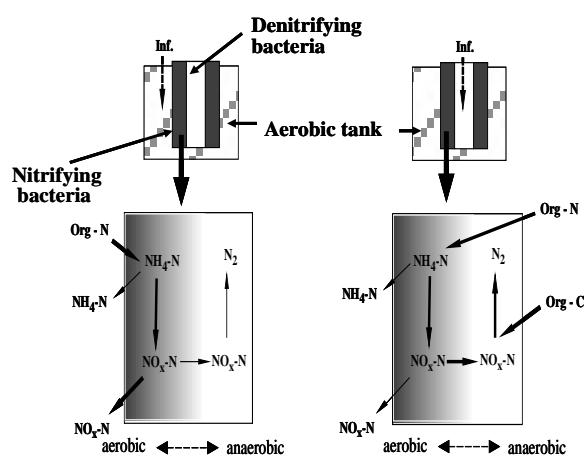


Fig. 1-1 Mechanism of nitrification and denitrification reaction with nonwoven as biomass carrier

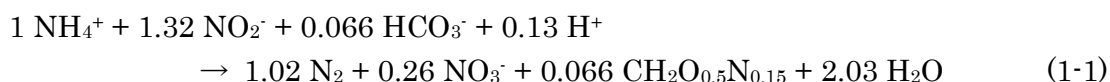
まず、固定化材は曝気槽中に設置され、固定化材の外部は好気状態を保ち好気性の硝化反応が進行する。一方で、不織布で分画された固定化材内部は嫌気状態を保つことが可能になり、嫌気性の脱窒反応が進行することができる。さらに、脱窒に必要な有機物は、固定化材内部の嫌気部分に有機物を含んだ原排水を投入することによって余分な有機物源の添加が不要になるシステムになっている。

第3節 新しい窒素除去技術

1-3-1 ANAMMOX 反応の発見

近年、従来の硝化・脱窒法とは異なる微生物による窒素除去反応に関連する研究が、数多く出されている。その中でも、嫌氣的アンモニア酸化法 (ANAMMOX: ANaerobic AMMonium OXidation) は、オランダのデルフト工科大学の研究グループにより発見され、1995年に初めて論文として報告された方法であり、新規な生物学的窒素除去プロセスである²⁰。この発見以降 ANAMMOX 反応に対する注目は非常に大きく、国内外の他の研究グループからもこの反応に関する報告が出されている²¹⁻³⁰。その結果、現在では複数の ANAMMOX 菌が存在すること、またこの微生物は自然環境中に広く存在しており、ANAMMOX 反応が地球の窒素サイクルに大きな割合を占めている可能性が指摘されつつある。

ANAMMOX 反応は NO_2^- と NH_4^+ から窒素除去が進行する反応であり、菌体の増殖を加味した反応式は以下のように提案されている³¹。



つまり、1 mol の NH_4^+ を除去するために、1.32 mol の NO_2^- を必要とし、結果として 1.02 mol の窒素ガス (N_2) と 0.26 mol の NO_3^- を生成する。この反応は無酸素条件下で起こり、有機物を必要としない独立栄養生物による反応であることから、従来の硝化・脱窒反応とは全く異なる新しい反応である。

部分亜硝酸化－ANAMMOX プロセスと従来の硝化・脱窒法の反応式を比較すると、ANAMMOX 反応においては、前段の部分亜硝酸化工程において流入 NH_4^+ の約半量を NO_2^- に酸化するだけの酸素供給ですむ為、理論必要酸素量は約 6 割削減可能である。ANAMMOX 反応で生成する硝酸を除去するための有機物添加量は約 1 割である。また、部分亜硝酸化に関わる AOB と ANAMMOX 菌は、共に独立栄養性微生物であり、部分亜硝酸化－ANAMMOX プロセスから発生する汚泥量も大幅な削減が期待できる。これらのことより、ANAMMOX プロセスにおいては、運転費用の大幅な低下を見込むことができ、従来の硝化・脱窒法に代わり得る有望な窒素除去プロセスである。

1-3-2 ANAMMOX 反応の機構

ANAMMOX 反応を含めた窒素サイクルを Fig. 1-2 に示す。ANAMMOX 反応では、まず NO_2^- がヒドロキシルアミン (NH_2OH) に還元される。この NH_2OH と NH_4^+ からヒドラジン (N_2H_4) が生成する。 N_2H_4 は窒素ガスへと酸化され、生じた電子が NO_2^- の還元に使われる。この結果、 NO_2^- と NH_4^+ から窒素ガスが除去される。中間生成物として N_2H_4 を経由するこの反応経路は従来の硝化・脱窒の経路とは全く異なっている³²⁾。この反応には 3 種類の酵素、亜硝酸還元酵素 (NIR)、ヒドラジン生成酵素 (HH: hydrazine hydrolase) とヒドラジン酸化酵素 (HZO) が関与する。酵素の精製と性質に関する研究も進んでおり、ANAMMOX 菌から精製された HZO の性質が報告されている。ただし、この酵素は NH_2OH の酸化活性が高いため、報告された論文の中ではヒドロキシルアミン酸化酵素 (HAO) と呼ばれている³³⁾。主となる反応はこの NH_4^+ と NO_2^- の窒素ガスへの転換反応であるが、同時に NO_2^- が NO_3^- へ酸化される。これは、微生物の増殖に使われる炭酸の固定のための還元等量を産生するためと考えられる³⁴⁾。

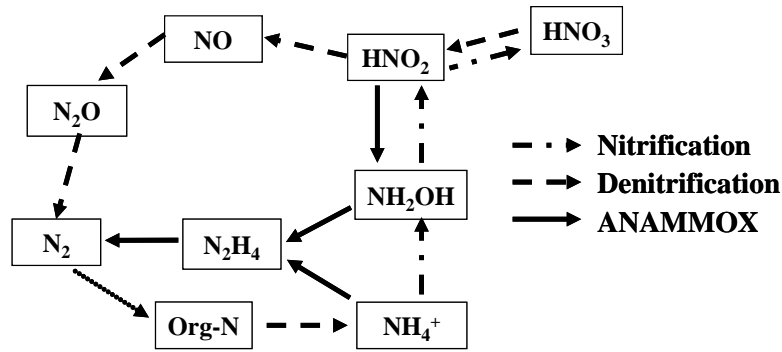


Fig. 1-2 The metabolic pathway of ANAMMOX reaction and nitrification and denitrification reaction

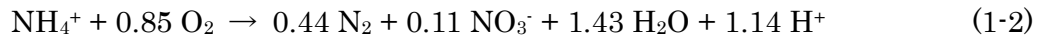
1-3-3 ANAMMOX 反応の特徴

ANAMMOX 菌は NH_4^+ と NO_2^- を基質とする性質の他に、比増殖速度 (μ) が 0.0027 (h⁻¹) すなわち倍化時間が 10.7 日であり増殖速度が極めて遅い、また酸素への暴露により可逆的な反応阻害を受けるという性質を有する³⁵⁾。また基質となる NO_2^- は 100 mg-N/L 以上の濃度になると ANAMMOX 反応に阻害を与えることも報告されている³⁶⁾。温度や pH 等の増殖に適する条件を調べた報告も出されており、その至適 pH は 7.0~8.5 (最大速度は 8.0)、至適温度は 30~36°C とされている³⁷⁾。

また、 NH_4^+ と NO_2^- が直接窒素ガスに転換される反応は、1:1 のモル比で行われる。炭酸固定に伴う NO_2^- の NO_3^- への酸化を加味すると、 NH_4^+ 1 モルに対して NO_2^- は 1.31 モル、生成される硝酸は 0.26 モルとされる。排水処理において、流入する原水に含まれる窒素源が NH_4^+ であるとした場合、ANAMMOX プロセスの前段階で流入する NH_4^+ の約半量を NO_2^- に酸化することによって、ANAMMOX プロセスで NH_4^+ と NO_2^- は窒素ガスへと除去され、その結果、流入する NH_4^+ の約 11 % が硝酸として排出されることになる。例えば、脱窒に利用できる有機態炭素源が含まれていない排水に対して、部分亜硝酸化-ANAMMOX-後脱窒というプロセスで窒素除去を行うとした場合、従来の硝化・脱窒プロセスと比較して理論必要酸素量は約 4 割、脱窒のための有機態炭素源の添加は約 1 割で済むなど、ランニングコストの低減効果が高い。この低減効果は、処理対象排水の窒素濃度が高いほど、かつ有機物濃度が低いほど高くなる。また、ANAMMOX 菌は独立栄養細菌であり、その収率が低いことから、汚泥発生量も従来の硝化・脱窒プロセスと比較して約 2 割で済み、大幅な削減が可能になる、汚泥の処理コストの削減も可能になる。また、反応経路の中間生成物には、従来の硝化・脱窒プロセスで発生するような亜酸化窒素 (N_2O) は発生せず、温暖化ガスを発生させるといった懸念がない。これらのことから、ANAMMOX プロセスを利用した窒素除去システムは環境負荷低減の面でも優れた技術である。

1-3-4 一槽型の ANAMMOX 反応

近年、絶対嫌気性の ANAMMOX 菌に環境適応能力があることが明らかになり、その特性を生かした部分亜硝酸化反応と ANAMMOX 反応を一つの反応槽で行う一槽型の ANAMMOX 反応の開発が進んでいる。一槽型 ANAMMOX 反応の反応式は以下のように表される³⁸⁾。



最初に報告された一槽型 ANAMMOX 反応は CANON (Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite)である³⁹⁾。この方法は、Sequential Batch Reactor (SBR)の ANAMMOX リアクタに微量の酸素を供給することで流入する NH_4^+ の約半量を AOB の働きによって NO_2^- に変換し、一つの槽で NH_4^+ の除去が進行する方法であるが、その除去速度は $0.064 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ と低かった。しかし、ガスリフト型のリアクタを使った CANON 法では、 $1.5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ の高い除去速度が得られている⁴⁰⁾。

硝化活性汚泥を植種した SBR を酸素制限条件で運転すると、ANAMMOX 菌の生育環境が整い、一槽で NH_4^+ が除去できる。この処理法は OLAND (Oxygen Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification)と名付けられた。SBR を用いた OLAND 法では、窒素除去速度は $0.05 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ と低い⁴¹⁾、高負荷の回転円盤リアクタに ANAMMOX 汚泥を植種し OLAND 法で運転した場合には、 $1.06 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ の高い窒素除去速度が得られている⁴²⁾。

また、熊本大学では、固定化担体を用いた部分亜硝酸化処理の長期にわたる安定性を検討する試験の中で、一槽で NH_4^+ が除去されることを発見した。固定化担体に付着固定された硝化活性汚泥の内部に ANAMMOX 菌の生育に適した環境が形成されたことによって起こった現象であった⁴³⁾。この反応は SNAP (Single stage Nitrogen removal using Anammox and Partial nitritation)と名付けられ、T-N 容積負荷 $1.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ の条件で約 80 %の T-N 除去率が達成された。また、その後も研究開発が進み、T-N 容積負荷 $0.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ の条件で運転された SNAP プロセスにおける汚泥収率は $0.045 \text{ mg-VSS/mg-N}$ であったと報告されている⁴⁴⁾。さらに、他の研究グループでは部分亜硝酸化反応と ANAMMOX 反応に脱窒反応を組み合わせた SNAD (Simultaneous partial Nitritation, Anammox and Denitrification)と呼ばれる一槽型の ANAMMOX 反応槽も報告されている⁴⁵⁾。

第4節 本論文の目的と構成

本論文は、固定化担体を用いた窒素除去技術システムを構築することを目的として、平成 14 年から行った研究をまとめたものである。以下、第 2 章では固定化担体として不織布を用いた硝化・脱窒処理システムについて、合成染色排水からの窒素除去について述べる。第 3 章では、不織布を用いた硝化・脱窒処理システムについて、染色工場にパイロットスケールの試験設備を設置し、染色排水からの窒素除去技術について検討を行った結果について述べる。第 4 章では、染色工場におけるパイロットスケール試験で発生した課題の解決のために、固定化担体として種々のパイル織物を用いた、硝化・脱窒処理試験を行った結果について述べる。第 5 章では、より高い窒素除去速度の達成のために ANAMMOX 反応を適応することを目指し、和歌山市の終末処理場の汚泥を種汚泥とした ANAMMOX 細菌の集積培養を行った結果と、パイル織物を固定化担体として用いた部分亜硝酸化反応（実験途中で SNAP 反応に移行する）について検討を行った結果について述べる。第 6 章で本研究をまとめる。

第1章参考文献

- 1) 中西弘: 第5次総量規制について, 水処理技術, **44** (7) 2003
- 2) 環境省: 化学的酸素要求量、窒素含有量及びりん含有量に係る総量削減基本方針に関する資料 平成18年
- 3) 和歌山県ホームページ:
<http://www.pref.wakayama.lg.jp/prefg/032100/souryoukisei/index/html>
- 4) 稲森悠平、林紀男、国安克彦: 生物膜法による処理の高度・効率化と開発の動向、用水と廃水, **39** (8), 655-665 (1997)
- 5) 角野立夫、大竹康友、中村裕紀、宮入篤、川口幸男、富沢健二: アクリルアミド包括固定化法による排水処理、用水と廃水, **29** (8), 735-741 (1987)
- 6) 市村國宏、三島浩二、渡辺昭: 光架橋性樹脂プレポリマー包括固定化法による硝化菌の固定化、用水と廃水, **29** (8), 742-749 (1987)
- 7) 角野立夫、江森弘祥: 包括固定化微生物担体を用いた高度処理技術、用水と廃水, **39** (8), 672-677 (1997)
- 8) Emori, H., Nakamura, H., Sumino, T., Takesima, T., Motegi, K. and Tanaka, K.: High rate and compact single sludge pre-denitrification process for retrofit, *Wat. Sci. Tech.*, **30** (6) 31-40 (1994)
- 9) 松村正利: 吸着固定化微生物による窒素除去プロセスの高効率化、用水と廃水, **39** (8), 666-671 (1997)
- 10) Matsumura, M., Yamamoto, T., Wang, P. C., Shinabe, K. and Yasuda, K.: Rapid nitrification with immobilized cell using macro-porous cellulose carrier, *Wat. Res.*, **31** (5) 1027-1034 (1997)
- 11) 徳野光宏、小三田栄、塚本祐司: スポンジ状担体を用いた流動床形生物膜処理法による工場排水処理、用水と廃水, **46** (3) 213-220 (2004)
- 12) Doan, T. H., Kutsumoto, R., Koyama, T. and Furukawa, K.: Nitrification of Ammonium-Contaminated Hanoi Groundwater using Swim-Bed Technology, *Japanese J. Wat. Treat. Biol.*, **41** (3) 141-152 (2005)
- 13) Uemoto, H. and Saiki, H.: Distribution of *Nitrosomonas europaea* and *Paracoccus denitrificans* immobilized in tubular polymeric gel for nitrogen removal, *Appl. Environ. Microbiol.*, **66** (2) 816-819 (2000)
- 14) Uemoto, H. and Saiki, H.: Nitrogen removal reactor using packed gel envelopes containing *Nitrosomonas europaea* and *Paracoccus denitrificans*, *Biotechnol. Bioeng.*, **67** (1) 80-86 (2000)
- 15) 寺田昭彦、日比谷和明、常田聡、平田彰: メンブレンエアレーション法を応用した単一槽内有機物・窒素同時除去システム、用水と廃水, **46** (2) 148-155 (2004)
- 16) Hibiya, K., Terada, A., Tsuneda, A. and Hirata, A.: Simultaneous nitrification and denitrification by controlling vertical and horizontal microenvironment in a membrane-aerated biofilm reactor, *J. Biotechnol.*, **100** (1) 23-32 (2003)
- 17) Nakano, K., Iwasawa, H., Ito, O., Lee, T.J. and Matsumura, M.: Simultaneous Nitrification-Denitrification under Constant Dissolved Oxygen Condition by Using Two Different Immobilized Carriers with Specific Oxygen Transfer Characteristics,

- Japanese J. Wat. Treat. Biol.*, **40** (1) 29-35 (2004)
- 18) 高辻渉、阪井幸宏、中岡元信: 和歌山県工業技術センター平成 12 年度研究報告、P.23
 - 19) 高辻渉、阪井幸宏、中岡元信: 和歌山県工業技術センター平成 13 年度研究報告、P.23
 - 20) Takatsuji, W., Nakaoka, M., Sakai, Y. and Furukawa, K.: Novel Nitrogen Removal Process Using Attached Activated Sludge. *Japanese. J. Wat. Treat. Biol.*, **38**, 211-218 (2002)
 - 21) Mulder, A., van de Graaf, A. A., Robertson, L. A. and Kuenen, J. G.: Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor, *FEMS Microbiology Ecology*, **16**, 177-184 (1995)
 - 22) Helmer, C., Tromm, C., Hippen, A., Rosewinke, K.-H., Seyfried, C. F. and kunst, S.: Single stage biological nitrogen removal by nitrification and aerobic ammonium oxidation in biofilm system, *1st World Water Congress of the IWA in Paris, conference reprint*, **6**, 130-137 (2000)
 - 23) Siegrist, H., Reithaar, S., Koch, G. and Lais, P.: Nitrogen loss in a nitrifying rotating contactor treating ammonium-rich wastewater without organic carbon, *Wat. Sci. Tech.*, **28**(8-9), 241-248 (1998)
 - 24) Koch, G., Egli, K., Van der Meer, J.R. and Siegrist, H.: Mathematical modeling of autotrophic denitrification in a nitrifying biofilm of a rotating biological contactor, *Wat. Sci. Tech.*, **41**(4-5), 191-198 (2000)
 - 25) Egli, K., Fanger, U., Alvarez, P.J.J., Siegrist, H., Van der Meer, J.R. and Zehnder, A.J.B.: Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate, *Arch. Microbiol.*, **175**,198-207 (2001)
 - 26) Dalsgaard, T., Canfield, D.E., Peterson, J., Thamdrup, BO. and Acuna-Gonzales, J.: N₂ production by the anammox reaction in the anoxic water column of Golfo Dulce, Costa Rica, *Nature*, **422**, 606-608 (2003)
 - 27) Kuypers, M.M.M., Sliekers, A.O., Lavik, G. Schmid, M., Jorgensen, BO B., Kuenen. J.G., Damste, J.S.S., Strous, M. and Jetten, M.S.M.: Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea, *Nature*, **422**, 608-611 (2003)
 - 28) Amano, T., Yoshinaga, I., Okada, K., Yamagishi, T., Ueda, S., Obuchi, A., Sako, Y. and Suwa, Y.: Detection of Anammox Activity and Diversity of Anammox Bacteria Related 16S rRNA Genes in Coastal Marine Sediment in Japan, *Microbes Environ.*, **22** (3), 232-242 (2007)
 - 29) Isaka, K., Sumino, T. and Tsuneda, S.: High Nitrogen Removal Performance at Moderately Low Temperature Utilizing Anaerobic Ammonium Oxidation Reactions, *J. Biosci. Bioeng.*, **103** (5) 486-490 (2007)
 - 30) Fujii, T., Sugino, H., Rouse, J.D. and Furukawa, K.: Characterization of the Microbial Community in an Anaerobic Ammonium-Oxidizing Biofilm Cultured on a Nonwoven Biomass Carrier, *J. Biosci. Bioeng.*, **94** (5) 412-418 (2002)
 - 31) Strous, M., Heijnen, J.J., Kuenen, J.G. and Jetten, M.S.M.: The sequencing batch

- reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **50**, 589-596 (1998)
- 32) Van de Graaf, A.A., De Bruijn, P., Robertson, L.A., Jetten, M.S.M. and Kuenen J.G.T.: Metabolic Pathway of anaerobic oxidation on the basis of ¹⁵N studies in a fluidized bed reactor, *Microbiology*, **143**, 2415-2541 (1997)
 - 33) Schalk, J., Vries, S., Kuenen, J.G. and Jetten, M.S.M.: Involvement of a novel hydroxylamine oxidoreductase in anaerobic ammonium oxidation, *Biochemistry*, **39**, 5405-5412 (2000)
 - 34) Van de Graaf, A.A., De Bruijn, P., Robertson, L.A., Jetten, M.S.M. and Kuenen J.G.T.: Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor, *Microbiology*, **142**, 2187-2196 (1996)
 - 35) Strous, M., Van Gerven, E., Kuenen, J.G. and Jetten, M.S.M.: Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) sludge, *Appl. Environ. Microbiol.*, **63** (6), 2446-2448 (1997)
 - 36) Strous, M., Kuenen, J.G. and Jetten, M.S.M.: Key physiology of anaerobic ammonium oxidation, *Appl. Environ. Microbiol.*, **65** (7), 3248-3250 (1999)
 - 37) Strous, M., Van Gerven, E., Zheng, P., Kuenen, J.G. and Jetten, M.: Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process in different reactor configurations, *Wat. Res.*, **31** (8), 1955-1962 (1997)
 - 38) 古川憲治: 実用化に入ってきた anammox 技術、*化学工学会誌*, **70** (11), 608-611 (2006)
 - 39) Sliemers, A.O., Derwort, N., Gomez, J.L.C., Strous, M., Kuenen, J.G. and Jetten M.S.M.: Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor, *Wat. Res.*, **36**, 2475-2482 (2002)
 - 40) Sliemers, A.O., Third, K.A., Abma, W., Kuenen, J.G. and Jetten, M.S.M.: Canon and anammox in a gas-lift reactor, *FEMS Microbiol.*, **218**, 339-344 (2003)
 - 41) Kuai L., Verstraete W.: Ammonia removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system, *App. Environ. Microbiol.* **64** (11), 4500-4506 (1998)
 - 42) Pynaert, K., Smets, B.F., Wyffels, S., Beheydt, D., Siciliano, S.D. and Verstraete, W.: Characterization of an Autotrophic Nitrogen-Removing Biofilm from a Highly Loaded Lab-Scale Rotating Biological Contactor, *App. Environ. Microbiol.* **69** (6), 3626-3635 (2003)
 - 43) Lieu, P.K., Hatozaki, R., Homan, H. and Furukawa, K.: Single-Stage Nitrogen Removal Using Anammox and Partial Nitritation (SNAP) for Treatment of Synthetic Landfill Leachate, *Japanese. J. Wat. Treat. Biol.*, **41** (2), 103-112 (2005)
 - 44) Lieu, P.K., Homan, H., Kurogi, A., Kawagoshi, Y., Fujii, T. and Furukawa, K.: Characterization of Sludge from Single-stage Nitrogen Removal Using Anammox and Partial nitritation (SNAP), *Japanese. J. Wat. Treat. Biol.*, **42** (2), 53-64 (2006)

- 45) Chen, H., Liu, S., Yang, F., Xue, Y. and Wang, T.: The development of simultaneously partial nitrification ,ANAMMOX and denitrification (SNAD) process in a single reactor for nitrogen removal, *Bioresource Technol.*, **100**, 1548-154 (2009)

第2章 不織布を用いた合成染色廃水の硝化・脱窒処理

第1節 概説

生物脱窒法は、硝化・脱窒という異なる機能の組み合わせにより成り立っているが、染色排水のような有機物（BOD）成分が多く含まれる排水の場合には、BOD 除去の機能も含んでいる。硝化・脱窒反応は以下の3段階を通して行われる。

- (1) 有機態窒素は、BOD 成分を分解する細菌（通常の活性汚泥等）の作用により、 NH_4^+ に分解される。
- (2) NH_4^+ は、硝化工程において、硝化細菌の作用により NO_2^- 、または NO_2^- を経由して NO_3^- に酸化される。
- (3) NO_2^- 、 NO_3^- は脱窒工程において、脱窒細菌の作用によって窒素ガスに還元される。

以上の工程により、廃水中の窒素成分は窒素ガスへと大気中に放散され、廃水中より除去される。それぞれの工程での反応は、全く異なる細菌の作用によって反応が進行するため、各工程で作用する細菌に適した条件を整えることが重要になる。

まず、硝化工程には好気性の細菌である *Nitrosomonas* や *Nitrosococcus* の AOB や *Nitrobacter* 等の NOB の作用によって進む。これらの細菌は無機栄養細菌に属し、その増殖には有機物を必要としないが、菌体の核酸成分を合成するために硝化した窒素に対して約 0.1 % のリンが必要とされる。また、これらの細菌は、通常の活性汚泥に比べ、その増殖速度は 1/2 から 1/3 以下である。そのため硝化槽内の SRT は 7 日間以上にする必要があるとされる。

一方、脱窒工程においては、溶存酸素 (DO) が存在しない嫌気条件下で *Pseudomonas* 等の脱窒細菌の作用により、脱窒が進行するが、この脱窒反応では、 NO_2^- や NO_3^- を窒素ガスに還元するために電子供与体としての BOD が必要になる。電子供与体として廃水中の BOD を利用する場合には、菌体の合成に利用される BOD を含めると、流入窒素の 2～3 倍の BOD 量が必要とされる¹⁾。

これらの硝化工程および脱窒工程に関与する細菌を同時に保持できかつ BOD 成分の除去も同時に可能となるシステムとして、和歌山県工業技術センターではポリエステル製不織布を汚泥付着用固定化担体として用いる固定化材を開発し、この固定化材を曝気槽に投入することによって、合成下水からの窒素除去が可能となる廃水処理システムを開発した^{2),3),4)}。

本章では、この固定化材による染色廃水の連続硝化・脱窒処理システムを構築するために合成染色廃水を用いて染色廃水中の各成分が処理に及ぼす影響について調べることを目的とする。

第2節 実験方法

2-2-1 供試汚泥

供試汚泥としては、一般的な汚泥として和歌山市にある和歌川終末処理場の活性汚泥を採取して、種汚泥として用いた。この終末処理場には生活廃水だけでなく化学工場排水も流入しており、標準活性汚泥法により処理している。

また、より染色廃水に馴応していると考えられるA社の染色工場廃水処理場の活性汚泥槽からも種汚泥を採取した。この染色工場の排水処理設備においては、捺染工程から排出される染色廃水を標準活性汚泥法により処理を行っている。

2-2-2 不織布

汚泥付着用の固定化担体として日本バイリーン（株）社製のポリエステル製不織布 MB-T9-P を固定化担体として用いた。この不織布の材質としてはポリエステル製であるが、汚泥の付着能を改善させることを目的として、ポリエステル繊維を4ビニルピリジンスチレンコポリマー4級化塩に含浸処理することでポリエステル繊維をプラスに荷電させる処理を施したものである。今回用いた不織布は約9mmの厚みを有している。

2-2-3 固定化材 (Support Surrounded Cell: SSC)

Fig. 2-1 に使用した固定化材を示す。不織布は SSC の両面にそれぞれ3枚ずつセットし、フレームで保持体に固定した。SSC の側面に取り付けた不織布の面積は 50 cm^2 ($10\text{ cm} \times 5\text{ cm}$)、SSC の水平方向の内部断面積は 17.5 cm^2 ($5\text{ cm} \times 3.5\text{ cm}$) である。廃水および DO は不織布を通してのみ SSC 内部に入ることが可能となるように設計している。なお、この SSC 内部の嫌気部分の有効容積は約 175 cm^3 ($5\text{ cm} \times 3.5\text{ cm} \times 10\text{ cm}$) であった。

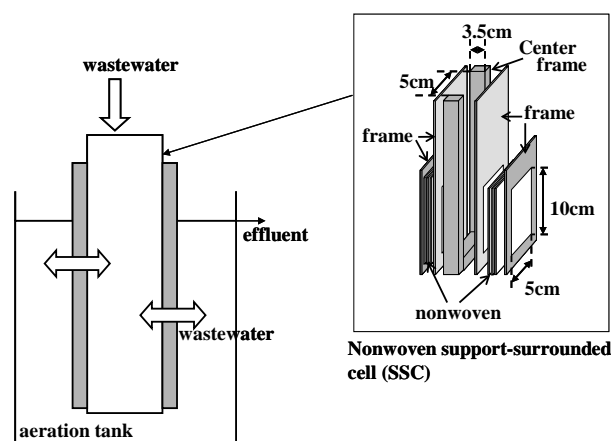


Fig.2-1 Schematic diagram of nonwoven support-surrounded cell (SSC)

2-2-4 供試廃水

Table 2-1 に使用した合成染色廃水の組成を示す。TOC 濃度はでんぷんの添加量を調整することによって、TOC = 118~250 mg-C/L の範囲で変化させた。T-N 濃度は約 200 mg-N/L になるように尿素を添加した。無機炭素 (IC) 濃度を变化させるために炭酸水素ナトリウムの添加量を変化させた。染料については染色工場で使用されている反応染料の内、赤 ; Cibacron Red P-B (33 %)、青 ; Procion Blue P-GR (40 %)、黄 ; Kayacron Yellow P-N3R (33 %) の 3 種類の染料を代表的な染料として使用した。反応染料は、セルロース中の水酸基と反応させて染色する染料であり、比較的、鮮明で良好な堅ろう度の染色物が得られるため、捺染染色においては、広く使用されている。

また、系内には、染色工場で広く使用されている m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液(20 %、還元防止剤)やアルギン酸ナトリウム溶液(5 %)も添加した。

一方、処理に及ぼすミネラル分の影響を調べるために Table 2-2 の合成染色廃水を用いた。表中、Aは、染料と m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液(20%)を添加せず、リン源として、リン酸一水素カリウムとリン酸二水素カリウムを混合した系を用いた。BではAに染料を加えた系とした。CではBに m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液(20 %)を添加した系とした。Dでは硫酸マンガン等の微量元素を添加せず、また、リン源として、リン酸一水素カリウムとリン酸二水素カリウムの代わりに、染色工場排水処理設備で、リン源として一般的に使用されている 85 %リン酸を添加した。

Table 2-1 Compositions of synthetic dyeing wastewater

Components	Concentration
Urea	0.40 g/L
NaHCO ₃	0 ~ 0.40 g/L
Sodium Alginate (5%)	1.72 g/L
Starch	0 ~ 0.80 g/L
m-Nitrobenzenesulfonic acid sodium (20%)	0.20 g/L
Cibacron Red P-B (33%)	6.0 mg/L
Procion Blue P-GR (40%)	5.2 mg/L
Kayacion Yellow P-M3R (33%)	6.0 mg/L
Tap water	1.0 L

Table 2-2 Composition of synthetic wastewaters

Components	Synthetic wastewaters			
	A	B	C	D
Urea	0.40 g/L	0.40 g/L	0.40 g/L	0.40 g/L
NaHCO ₃	0.40 g/L	0.40 g/L	0.40 g/L	0.40 g/L
Sodium Alginate (5%)	1.72 g/L	1.72 g/L	1.72 g/L	1.72 g/L
Starch	0.20 g/L	0.20 g/L	0.20 g/L	0.20 g/L
K ₂ HPO ₄	173 mg/L	173 mg/L	173 mg/L	-
KH ₂ PO ₄	68 mg/L	68 mg/L	68 mg/L	-
H ₃ PO ₄ (85%)	-	-	-	7.4 mg/L
MgSO ₄ ·7H ₂ O	10 mg/L	10 mg/L	10 mg/L	-
CaCl ₂ ·2H ₂ O	2 mg/L	2 mg/L	2 mg/L	-
MnSO ₄ ·4~6H ₂ O	3 mg/L	3 mg/L	3 mg/L	-
FeSO ₄ ·7H ₂ O	3 mg/L	3 mg/L	3 mg/L	-
Cibacron Red P-B (33%)	-	6 mg/L	6 mg/L	6 mg/L
Procion Blue P-GR (40%)	-	5.2 mg/L	5.2 mg/L	5.2 mg/L
Kayacion Yellow P-M3R (33%)	-	6 mg/L	6 mg/L	6 mg/L
m-Nitrobenzenesulfonic acid sodium (20%)	-	-	0.20 g/L	0.20 g/L
Tap water	1.0 L	1.0 L	1.0 L	1.0 L

2-2-5 SSCを用いた連続硝化・脱窒試験

供試汚泥と合成染色廃水を曝気槽（縦 9 cm、横 29 cm、深さ 19 cm、容積 3.8 L）に添加した後に SSC を 3 個投入し、1 日間空気曝気（1.5～4 L/min）することで汚泥を不織布に付着固定化させた。その後、空気曝気を行いながら滞留時間 1 日で合成染色廃水を連続的に SSC 内部に供給した。試験装置の模式図を Fig. 2-3 に、また試験条件を Table 2-3 に示した。RUN 2.1 では、種汚泥として和歌川終末処理場の活性汚泥を用いた。また、RUN 2.2～2.5 では、種汚泥として染色工場排水処理設備の活性汚泥槽より採取した活性汚泥を用いた。

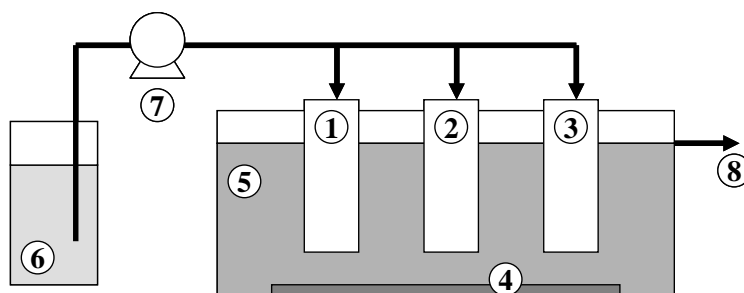


Fig. 2-3 Schematic diagram of bench scale reactor using SSC

①-③; SSC, ④; aeration instrument, ⑤; aeration tank,
⑥; influent storage tank, ⑦; feed pump, ⑧; effluent

Table 2-3 Experimental conditions for continuous treatment of synthetic dyeing wastewater

	RUN 2.1	RUN 2.2	RUN 2.3	RUN 2.4	RUN 2.5
Seed sludge	W	A	A	A	A
Initial MLSS (mg/L)	2,500	5,000	4,000	2,000	2,600
Aeration (L/min)	4.0	1.0	4.0	2.0	2.0
Addition place	①,②	①,②	①	①	①,②,③
Inf.T-N (mg/L)	218	211	170	167,179	199
Inf.TOC (mg/L)	118,179,243	167,226	149,217	148	170,210,250,310
Inf.IC (mg/L)	22	25	61	66	70

W: activated sludge from a domestic sewage treatment plant in Wakayama city

A: activated sludge from a wastewater treatment plant of the dye industry

2-2-6 分析方法

アンモニア態窒素 (NH₄-N) はインドフェノール青吸光光度法により定量した (JIS K-0102、1998)。酸化態窒素 (NO_x-N = 硝酸態窒素 (NO₃-N) + 亜硝酸態窒素 (NO₂-N)) は銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法によ

り定量した (JIS K-0102、1998)。T-N、T-C および I-C は酸化触媒処理付属のガスクロマト装置 (SUMIGRAPH GCT-12、(株) 住化分析センター製) で測定した。TOC は TC から IC を差し引いて求めた。pH は、DKK・TOA (株) の HM-20P で測定した。

第3節 実験結果および考察

2-3-1 合成染色廃水の連続硝化・脱窒試験

和歌川終末処理場の活性汚泥を用いて Table 2-1 に示した合成染色廃水の連続硝化・脱窒試験を行った。実験条件を Table 2-3 に示す。初期 MLSS は 2,500 mg/L、原水中の T-N 濃度 (Inf. T-N) は 218 mg-N/L であった。一方、原水の TOC 濃度 (Inf. TOC) は 118、179、234 mg/L の 3 段階に変化させた。原水は固定化材の 2 カ所 (Fig. 2-3 の①と②) に投入した。処理成績を Table 2-4 の RUN 2.1 に示した。

Table 2-4 Treatment results of nitrogen removal for synthetic dyeing wastewater (RUN 2.1-2.3)

	RUN 2.1	RUN 2.2	RUN 2.3
Steady-state period	5-15days	5-20days	5-25days
Eff.NO_x-N	32 mg/L	64 mg/L	84 mg/L
Eff.NH₄-N	80 mg/L	69 mg/L	23 mg/L
Eff.T-N	202 mg/L	160 mg/L	149 mg/L
Nitrification efficiency *	22 %	55 %	62 %
Nitrogen removal efficiency #	7 %	24 %	12 %
effluent pH	8.4	7.5	7.6
40days after			
Eff.NO_x-N	5 mg/L	4 mg/L	6 mg/L
Eff.NH₄-N	114 mg/L	116 mg/L	56 mg/L
Eff.T-N	140 mg/L	137 mg/L	91 mg/L
Nitrogen removal efficiency	36 %	35 %	46 %
effluent pH	8.8	8.4	8.9

*Nitrification efficiency = {[Eff.NO_x-N+(Inf.T-N-Eff.T-N)]/Inf.T-N}

#Nitrogen removal efficiency = [(Inf.T-N-Eff.T-N)/Inf.T-N]

運転時間が 15 日目までは処理水中の T-N 濃度 (Eff. T-N) および酸化態窒素 (Eff. NO_x-N) はそれぞれ平均 202 mg/L と 32 mg/L であった。また、窒素除去率は平均 7 % であり、この時の硝化率は平均 22 % であった。これらの値は高辻ら³⁾の合成下水を用いて硝化・脱窒を行った場合の窒素除去率 75 %、硝化率 90 % と比較して、小さくなった。これは、染色廃水中に含まれる染料や還元防止剤などが都市下水汚泥中の硝化菌の活性を阻害している、または必要な栄養源が足りないといった原因が考えられた。

そこで RUN 2.2 では染色工場廃水処理設備から採取した活性汚泥を用いて、連続硝化・脱窒試験を行った。初期 MLSS は 5,000 mg/L、Inf. T-N は 211 mg/L であった。Inf. TOC は 167 mg/L と 226 mg/L の 2 段階に変化させた。原水は固定化材の 2 カ所

(Fig. 2-3 の①, ②) に投入した。処理成績を Table 2-4 の RUN 2.2 に示した。20 日目までの Eff. T-N は平均 160 mg/L で窒素除去率は 24 %、Eff. NO_x-N は 64 mg/L で硝化率は 55 % でほぼ一定となり、ともに RUN 2.1 よりも高くなった。これらの結果より、供試汚泥としては、染料や還元防止剤といった物質に対して馴養されている染色工場廃水処理設備の汚泥を用いる方が初期の硝化活性は高くなることが確認された。また、RUN 2.1 では 15 日目頃から、RUN 2.2 では 20 日目頃から Eff. NO_x-N の値が徐々に減少し、処理液中のアンモニア濃度 (Eff. NH₄-N) が増加し、アンモニアの残存率が高くなった。この結果、処理水 pH は RUN 2.1 では pH 8.4 から 8.8 に、RUN 2.2 では pH 7.5 から 8.4 まで上昇した。この Eff. NH₄-N の上昇は、栄養源不足もしくは廃水中の成分が影響しているものと考えられた。

一方、これらの RUN 2.1 および RUN 2.2 における TOC の処理成績を Table 2-5 に示した。どちらの実験においても、試験途中で Inf. TOC を上昇させても Eff. TOC は 40 mg/L 以下を維持し、TOC 除去率は 80~92 % に達した。曝気槽中に固定化材を投入することによって、好気部分の容積が 3.8 L から 3.3 L に減少するものの、その影響がないことが確認でき、従来の活性汚泥法の役割も十分に果たすことの出来ることが判った。

Table 2-5 Treatment results of TOC removal for synthetic dyeing wastewater (RUN 2.1-2.3).

	RUN 2.1	RUN 2.2	RUN 2.3
Steady-state period	5-15days	5-20days	5-25days
Inf.TOC	179 mg/L	167 mg/L	149 mg/L
Eff.TOC	36 mg/L	14 mg/L	17 mg/L
TOC removal efficiency	80 %	92 %	89 %
40days after			
Inf.TOC	243 mg/L	226 mg/L	217 mg/L
Eff.TOC	26 mg/L	28 mg/L	38 mg/L
TOC removal efficiency	89 %	88 %	82 %

2-3-2 無機態炭素添加による硝化・脱窒への影響

合成染色廃水に硝化菌の栄養源となる IC (炭酸水素ナトリウム) を添加した系での連続硝化・脱窒試験を実施した。実験条件は Table 2-3 RUN 2.3 に示した。初期 MLSS は 4,000 mg/L、Inf. T-N は 170 mg/L であり、Inf. TOC を 149 mg/L と 217 mg/L の 2 段階に変化させた。原水は固定化材の 1 カ所 (Fig. 2-3 の①) に投入した。処理成績を Table 2-4 の RUN 2.3 に示した。運転時間が 25 日目までは Eff. T-N は平均 149 mg/L で窒素除去率は 12 %、Eff. NO_x-N は 84 mg/L で硝化率は 62 % であった。RUN 2.2 と比較して、硝化率が高くなったのは無機態炭素の添加により独立栄養細菌である硝化菌の活性が上がったためと考えられる。一方で、窒素除去率が低くなったのは、廃水の投入箇所が RUN 2.2 では 2 カ所であるのに対し、RUN 2.3 では 1 カ所であるため、RUN 2.2 の方が廃水中の TOC を電子供与体として利用する効率が高く、より

脱窒が進行し易くなるためであると推測された。また、25日目以降 Eff. NO_x-N が減少し、40日目では RUN 2.1 および RUN 2.2 と同様に、Eff. NO_x-N が 10 mg/L 以下まで下がり Eff. NH₄-N が 56 mg/L まで増加した。無機態炭素の添加は硝化活性を改善する効果は認められたが、その効果を長期間、安定して維持することができなかった。一方、TOC の処理成績を Table 2-5 の RUN 2.3 に示した。この結果、RUN 2.1 および RUN 2.2 と同様に 80% 以上の TOC 除去率を維持することが出来た。

2-3-3 硝化・脱窒に及ぼす廃水成分の影響

Table 2-1 に示した合成染色廃水を用いた連続硝化・脱窒処理試験では処理開始後 20 日前後で硝化活性の低下が確認された。この原因を明らかにする目的で、Table 2-2 に示した活性汚泥微生物の増殖に必要なミネラル分を入れた合成染色廃水を使い、ミネラル成分の硝化・脱窒活性に及ぼす影響について検討した (RUN 2.4)。実験条件は Table 2-3 の RUN 2.4 に示した。初期 MLSS は 2,000 mg/L、Inf. T-N は 167 mg/L (74 日目以降 179 mg/L) であり、原水の投入は 1 カ所 (Fig. 2-3 の①) とした。Fig. 2-4 に連続硝化・脱窒試験の形態別窒素濃度の経日変化を示した。

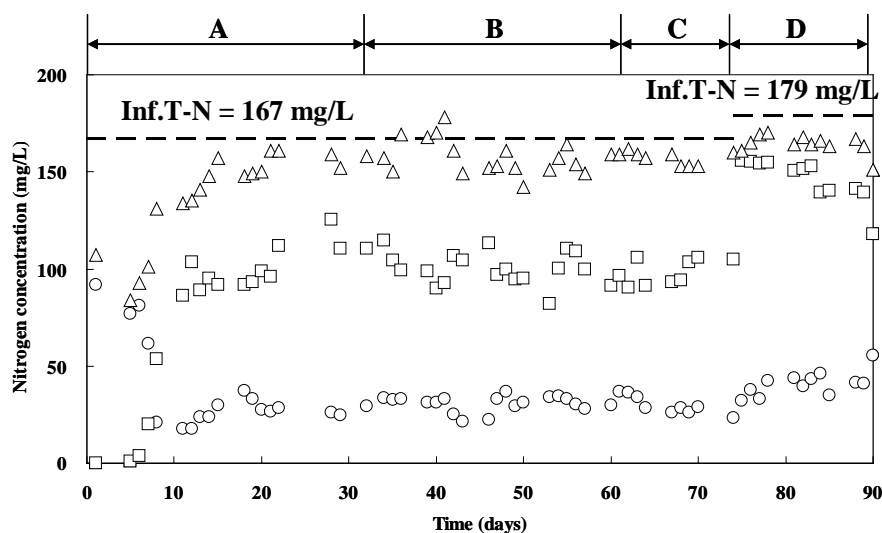


Fig. 2-4 Changes in effluent nitrogen concentration during continuous treatment of synthetic dyeing wastewaters with various influent compositions (RUN 2.4)
Symbols: ○, effluent NH₄-N; □, effluent NO_x-N; △, effluent T-N; - - -, average influent T-N

染料および還元防止剤 (m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム) を含まず、リン源や微量元素がリッチな条件下 (区間 A : Fig. 2-4 中 0 ~ 32 日目) では、処理開始後から約 14 日でほぼ定常状態になり、Eff. T-N は平均 157 mg/L で窒素除去率 6 %、Eff. NO_x-N は平均 102 mg/L で硝化率 73 %となり、30 日を越えても硝化活性が低下することはなかった。次に、染料を添加することによる影響 (区間 B : Fig. 2-4 中 32 ~ 62 日目) および還元防止剤の添加による影響 (区間 C : Fig. 2-4 中 62 ~ 74 日目) について検討した。これらの区間では、Eff. T-N は平均 158 mg/L で窒素除去率 5 %、Eff. NO_x-N は平均 100 mg/L で硝化率 65 %となり、染料と還元防止剤は共に汚泥の硝化・脱窒活性に大きく影響しないことが確認された。

また、この期間中の原液中のリン濃度 (Inf. T-P) と処理液中のリン濃度 (Eff. T-P) は両者共に約 40 mg/L でほとんど消費されていなかった。このことから、Table 2-4 に示した RUN 2.1 から RUN 2.3 までの処理試験において、硝化活性が低下するのは、染料や還元防止剤の影響ではなく、リン源不足であると考えられ、その必要量はごく少量でよいものと考えた。そこで、RUN 2.1 ~ 2.3 の試験で用いた合成染色廃水にリン源としてリン酸のみを添加 (Inf. T-P = 2 mg/L) し硝化・脱窒試験を行った (区間 D : Fig. 2-4 中 74 日目以降)。リン酸を用いたのは、染色工場排水処理設備において、リン源として 85%リン酸溶液を添加しているためである。その結果、Eff. T-N は平均 164 mg/L (Inf. T-N = 179 mg/L) で窒素除去率 8 %、Eff. NO_x-N は平均 131 mg/L で硝化率は 82 %となった。このときのリンの消費もほとんど認められず、Inf. T-P、Eff. T-P ともに 2 mg/L 程度であった。このことから、高い硝化活性を長期安定的に維持するためには、少量のリン源の添加が不可避であるがその濃度は数 mg/L で良いことが判った。

また、処理期間中の各態炭素の挙動を Fig. 2-5 に示した。試験中を通して高い TOC の処理効率が維持されること、硝化率が高く硝化菌の活性が高いと考えられる期間では、硝化菌の栄養源となる IC の消費も大きいことが確認された。

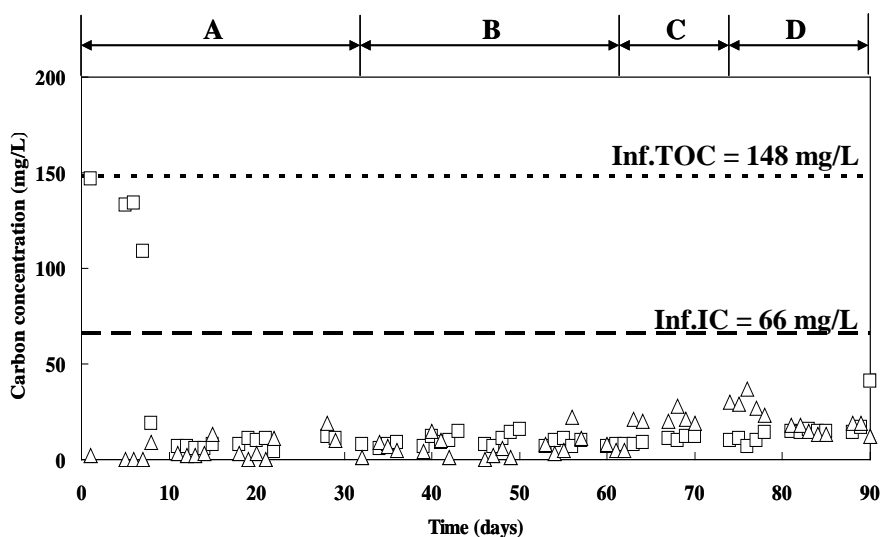


Fig. 2-5 Changes in effluent carbon concentrations during continuous treatment of synthetic dyeing wastewaters with various influent compositions (RUN 2.4)
Symbols: □, effluent IC; △, effluent TOC; - - - , average influent IC; ———, average of influent TOC

2-3-4 硝化・脱窒効率の検討

以上の結果から、合成染色廃水にリン源を投入することによって、高い硝化活性が長期安定的に維持できることが確認された。そこで、Table 2-1 に示した合成染色廃水にリン源としてリン酸 (Inf. T-P = 2 mg/L) を追加した合成染色廃水を用いて連続硝化脱窒試験を行った (RUN 2.5)。実験条件は Table 2-3 の RUN 2.5 に示した。初期 MLSS は 2,600 mg/L、Inf. T-N は 199 mg/L であり、Inf. TOC を 0 ~ 47 日は 170 mg/L、47 ~ 68 日は 210 mg/L、68 ~ 86 日は 250 mg/L、86 日以降は 310 mg/L にそれぞれ

れ変化させた。原水の投入は 0 ~19 日 ; 1 カ所 (Fig. 2-3 の①)、19 ~33 日 ; 2 カ所 (Fig. 2-3 の①、②)、33 日以降 ; 3 カ所 (Fig. 2-3 の①、②、③) に変化させた。Fig. 2-6 に形態別窒素濃度の経日変化を、Fig. 2-7 に形態別炭素濃度の経日変化を示した。

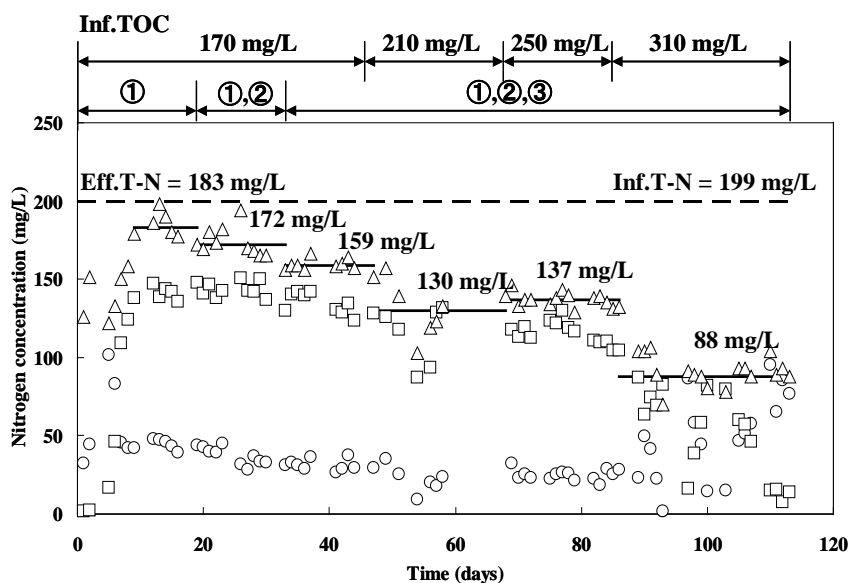


Fig. 2-6 Changes in effluent nitrogen concentrations during continuous treatment of synthetic dyeing wastewater with addition of NaHCO_3 and H_3PO_4 (RUN 2.5)
 Symbols: ○, effluent $\text{NH}_4\text{-N}$; □, effluent $\text{NO}_x\text{-N}$; △, effluent T-N; ----, average influent T-N; —, average effluent T-N

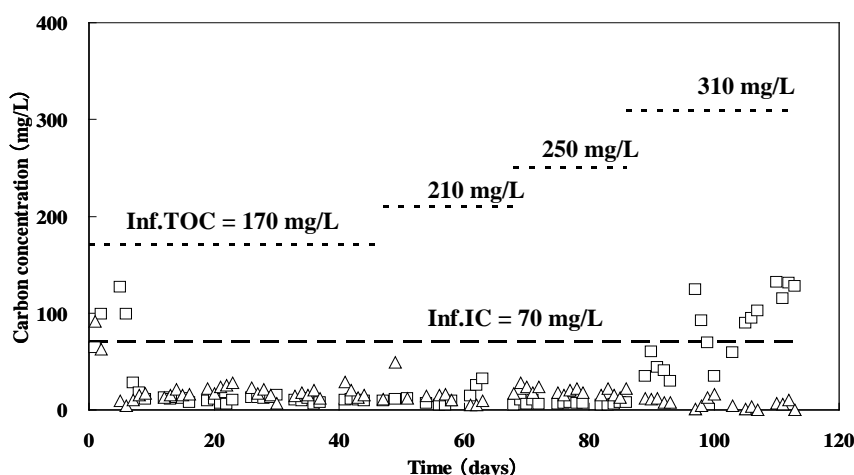


Fig. 2-7 Changes in effluent carbon concentrations during continuous treatment of synthetic dyeing wastewater with addition of NaHCO_3 and H_3PO_4 (RUN 2.5)
 Symbols: □, effluent IC; △, effluent TOC; ----, average of influent IC; —, average of influent TOC

硝化率について、原水の投入箇所を増やした場合および TOC 濃度を変化させた場合共に、硝化率は約 80 % を維持することが出来た。硝化率が一定となるのは、原水の投入箇所を増加させた場合でも、硝酸菌が固定されている好気部の膜面積に変化がなく、硝化が TOC の濃度に依存しないためである。一方、脱窒率については、原水の投入箇所を増やすことで脱窒率が向上した。投入箇所が 1 カ所の場合 Eff. T-N が 183 mg/L

で脱窒率 8 %、2 カ所の場合 Eff. T-N が 172 mg/L で脱窒率 14 %、3 カ所の場合 Eff. T-N が 159 mg/L で脱窒率 20 % と上昇した。原水の投入箇所を増やすことにより脱窒効率が向上するのは、嫌気部への TOC の投入がより分散されるため電子供与体としての TOC の利用効率が改善されたためであると考えられた。原水の投入箇所を 3 カ所としたまま TOC 濃度を増加させると、Inf. TOC が 170 mg/L の時 Eff. T-N は 159 mg/L で脱窒率 21 %、Inf. TOC が 210 mg/L の時 Eff. T-N は 130 mg/L で脱窒率 35 %、Inf. TOC が 250 mg/L の時 Eff. T-N は 137 mg/L で脱窒率 32 %、Inf. TOC が 310 mg/L の時 Eff. T-N は 88 mg/L で脱窒率 56 % になった。TOC 濃度を変化させた場合、脱窒率は増加する傾向にあるが、比例関係にはならなかった。この原因としては、TOC が脱窒に利用されるよりも早く、不織布表層部分の好気域で消費されてしまうためであると考えられた。以上の結果より、Inf. T-N に対し約 1.5 倍量の TOC 源を投入することにより、脱窒率 50 % 以上を達成することが可能であることが判った。Table 2-6 に RUN 2.5 の結果をまとめた。全ての期間を通じて、80~90 % の硝化率を得ることが出来ると共に、TOC 除去率もほぼ 90 % 以上を維持することが出来た。また、脱窒率は TOC 源を増加させることによって 50 % 以上に達した。以上のことより、染色廃水からの TOC 成分と窒素成分の同時除去に対して、本システムの適応可能性を示すことが出来た。

Table 2-6 Results of continuous nitrification / denitrification treatment for synthetic dyeing wastewater

RUN	Addition place	Influent TOC (mg/L)	Nitrification efficiencies (%)	Denitrification efficiencies (%)	TOC removal efficiencies (%)
2.5.1	①	170	79	8	92
2.5.2	①,②	170	86	14	88
2.5.3	①,②,③	170	88	21	90
2.5.4	①,②,③	210	93	35	93
2.5.5	①,②,③	250	90	32	92
2.5.6	①,②,③	310	83	56	97

Influent T-N=199mg/L

第4節 結言

有効容量：約 3.85 L の曝気槽中に、ポリエステル製不織布を汚泥付着用の固定化担体として用いた固定化材 (SSC) を投入して合成染色廃水の硝化・脱窒処理試験を行った。供試汚泥として和歌山市の終末処理場の活性汚泥を用いた場合、硝化率が 22 % と低く、また 15 日以降に硝化率が低下し、安定した硝化処理を行うことは出来なかった。一方で、染色廃水に馴養されている染色業 A 社の活性汚泥を用いた場合には、硝化率は 55 % に改善されたが、やはり、20 日以降に硝化率が低下し、安定した硝化処

理が出来なかった。このため、硝化菌の炭素源となる IC を添加したところ、硝化能力は 62 %まで向上した。しかしながら、この場合にも 25 日以降に硝化率が低下した。これらの実験において、硝化能が低下するのは、合成染色廃水中の成分が原因ではないかと考え、染料や還元防止剤、微量元素群の影響について検討した。その結果、硝化効率を長期安定的に維持するために、合成染色廃水中にリン源を添加すると大きな効果があることが判った。そこで、リン酸を含む合成染色廃水の連続硝化・脱窒処理試験を行ったところ、硝化率は試験期間を通じて約 80 %以上を維持することが出来た。一方、脱窒率については、合成染色廃水の添加場所を増やしていくことによって、7~8 %程度ずつ上昇し、さらに Inf. TOC を徐々に上げ、Inf. T-N の約 1.5 倍量に相当する Inf. TOC = 310 mg/L を添加した時に、約 56 %の脱窒率に達した。この実験期間中は、TOC 成分は約 90 %程度の効率で除去された。

第2章参考文献

- 1) 吉村二三隆、これでわかる水処理技術、栗田工業(株)監修、(株)工業調査会
- 2) 高辻渉、阪井幸宏、中岡元信: 和歌山県工業技術センター平成 12 年度研究報告、P.23 (2001)
- 3) 高辻渉、阪井幸宏、中岡元信: 和歌山県工業技術センター平成 13 年度研究報告、P.23 (2002)
- 4) W.Takatsuji, M.Nakaoka, Y.Sakai and K.Furukawa: Novel Nitrogen Removal Process Using Attached Activated Sludge. *Japanese. J. Wat. Treat. Biol.*, **38** (4), 211-218 (2002)

第3章 染色工場廃水からの窒素除去

第1節 概説

和歌山県における綿捺染染色業では、尿素を多量に使用しているため、廃水からの窒素除去が大きな課題となっている。染色廃水中には尿素由来の有機態窒素が多く含まれるため、これを物理化学的に処理するにはまず有機態窒素を NH_4^+ に変換しなければならない。さらに、染色廃水中には窒素以外にも多くの有機物が含まれているため、生物処理も必要となる。このため、多くの捺染染色業では標準活性汚泥法や凝集沈殿処理法、加圧浮上法等の処理方法を組み合わせて廃水処理を行い、排水基準値をクリアしている。

我々はポリエステル製不織布を活性汚泥の付着固定化担体として用いる固定化材を開発し、これを曝気槽に設置することによって、合成下水からの窒素除去が可能となる廃水処理システムを開発し^{1),2),3)}、特許を取得した。この処理システムを用いて合成染色廃水の連続硝化・脱窒処理試験を行ったところ、HRTが1日の曝気槽中に固定化材を設置することによって、窒素除去が可能となることを確認した^{4),5)}。この処理システムの実用化を目指し、我々は捺染染色業の廃水処理設備にパイロットプラントを設置し、染色実廃水の連続硝化・脱窒試験を行い、本廃水処理システムの実用性について検討を行った。

第2節 実験方法

3-2-1 固定化材 (Support Surrounded Cell: SSC)

Fig. 3-1 に使用した固定化材を示す。日本バイリーン(株)製のポリエステル製不織布 MB-T9 (縦 75 cm、横 50 cm、厚み 9 mm) を SSC の両面に1枚または3枚を重ねてセットし、フレームで保持体に固定した。廃水および空気は不織布を通してのみ SSC 内部に入ることが可能となるように設計している。なお、この SSC 内部の嫌気部分の有効容積は約 63 L ($60 \text{ cm} \times 14 \text{ cm} \times 75 \text{ cm} = 63,000 \text{ cm}^3$)であった。

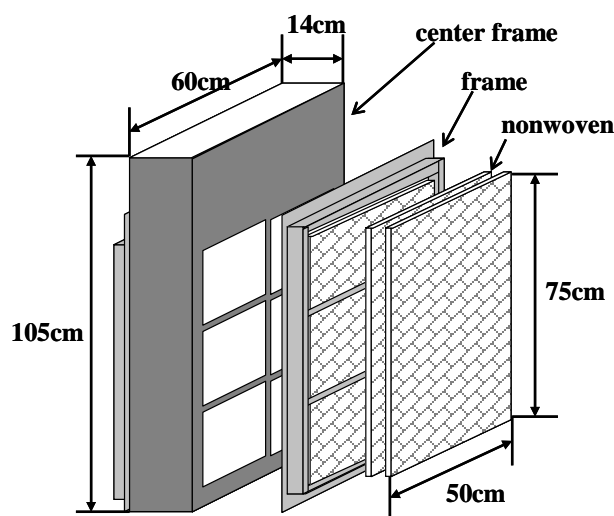


Fig. 3-1 Schematic diagram of nonwoven support-surrounded cell (SSC)

3-2-2 パイロットプラント試験

和歌山市の捺染染色業A社の工場内にある廃水処理設備に Fig. 3-2 に示したフローのパイロットプラントを設置した。A社では捺染工程から排出される染色廃水に対して、pH 調整後に標準活性汚泥法と加圧浮上法等により廃水処理を行っている。今回のパイロットプラントでは、pH 調整後の活性汚泥槽に入る直前の廃水を採取し、試験に用いた。

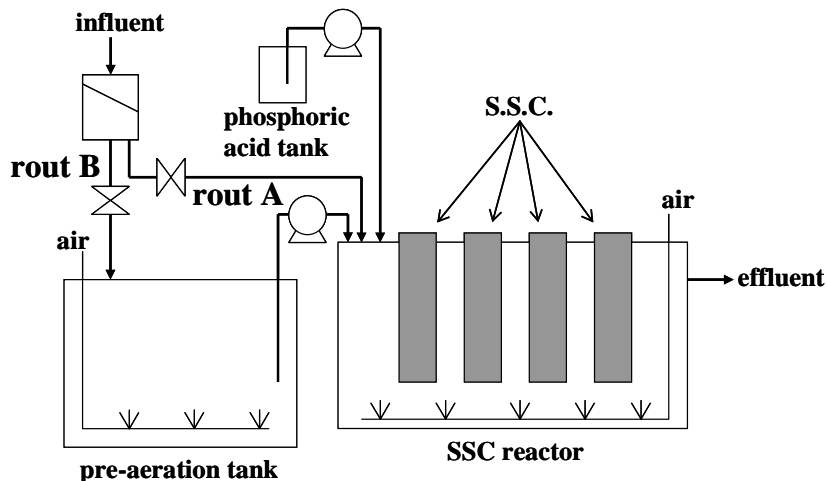


Fig. 3-2 Schematic diagram of pilot plant using SSC reactor

700 L の処理槽（縦 124 cm、横 61 cm、高さ 93 cm）にA社の活性汚泥（MLSS＝2,000-7,500 mg/L）を投入した後に、SSC を設置した。SSC 投入後、1 日間空気曝気（40 L/min）を行い SSC に汚泥を付着固定化させた（以後この槽を SSC リアクタと呼ぶ）。その後、工場設備から pH 調整後の廃水を採取して SSC リアクタの曝気部（好気部）または SSC 内部（嫌気部）に投入し、HRT を 0.7～2.5 日に変化させて連続硝化・脱窒処理試験を行った。SSC リアクタには沈降槽は設置せず、ワンパスでの処理を行った。RUN 3.1 と RUN 3.2 では分取した廃水をそのまま処理槽に送るルート (Fig. 3-2, rout A) を使用し、RUN 3.3 と RUN 3.4 では廃水を空気曝気してから処理槽に送るルート (Fig. 3-2, rout B) を使用した。運転条件を Table 3-1 にまとめた。

Table 3-1 Operational conditions for continuous treatment of dyeing wastewater

	RUN 3.1	RUN 3.2	RUN 3.3	RUN 3.4
Initial MLSS (mg/L)	4,000	2,000	7,500	7,200
Addition of NaHCO₃*	—	+	+	+
Feed route	A	A	B	B
pre-aeration	—	—	+	+

* 300 g/day

比較対照として同じスケールでの標準活性汚泥法（conventional activated sludge: CAS リアクタ）による処理試験を行った。CAS リアクタには曝気槽の後段に沈降槽を

設置し、返送工程を備えており、返送比 0.8~1.0 で運転を行った。供試工場廃水の各成分濃度を Table 3-2 に示した。リン源については工場の廃水処理設備でも活性汚泥槽にリン酸溶液を別途添加していることから、今回のパイロット試験においても工場廃水に 85%リン酸を 1,000 倍希釈した溶液を 2 mL/min で添加した。なお、Table 3-2 中の pH 値は、系内に流入する廃水に pH 異常があった RUN 3.4 の 70~92 日のデータは反映させなかった。

Table 3-2 Composition of dyeing wastewater

COD_{Mn}	330 ± 80 mg/L
TOC	210 ± 80 mg/L
IC	130 ± 90 mg/L
n-Hx	145 ± 10 mg/L
T-N	210 ± 70 mg/L
NH₄-N	60 ± 60 mg/L
NO_x-N	1 ± 0.3 mg/L
T-P	1.1 ± 0.7 mg/L
pH	8.7 ± 0.8

*n-hexane extracts

Fig. 3-3 に設置したパイロットプラントの写真を示す。(A) は SSC リアクタ (SSC を二個投入時) の写真、(B) は CAS リアクタの写真、(C) は使用した SSC の写真である。

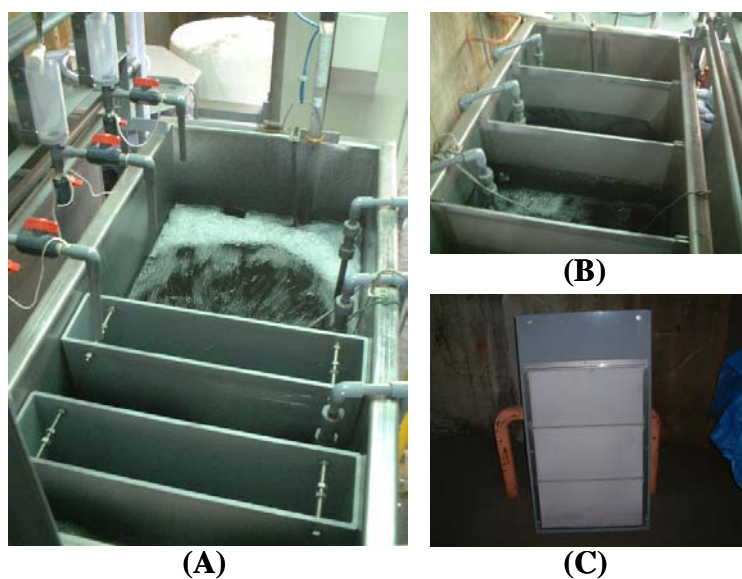


Fig. 3-3 Photos of pilot plants using SSC reactor; (A), CAS reactor; (B) and SSC; (C)

3-2-3 ノルマルヘキサン抽出物質 (n-Hx) 除去試験

A社の工場廃水 2 L をビーカーに入れ、空気曝気 (通気量: 2 L/min) を行い、染色廃水中に含まれる n-Hx と溶存酸素 (DO) 濃度の経時変化を調べた。

3-2-4 分析方法

酸化態窒素 (NO_x-N、硝酸態窒素 (NO₃-N) + 亜硝酸態窒素 (NO₂-N)) は銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (JIS K 0102-1998) により定量した。全窒素 (T-N)、全炭素 (TC) および無機態炭素 (IC) は酸化触媒処理付属のガスクロマト装置 (SUMIGRAPH GCT-12、(株)住化分析センター製) で測定した。有機態炭素 (TOC) は全炭素から無機態炭素を差し引いて求めた。n-Hx は、液-液抽出法 (JIS K 0102-1998) により定量した。pH、DO 濃度は、それぞれ DKK・TOA Co. の HM-20P、DO-21P で測定した。

第3節 実験結果および考察

3-3-1 パイロットプラントによる連続硝化試験

まず、SSCリアクタの硝化能力を明らかにするために、染色業A社の pH 調整後の染色廃水をそのまま SSCリアクタの曝気部に投入 (Fig. 3-2, rout A) し、連続硝化試験を行った (RUN 3.1)。比較のために CASリアクタによる連続処理試験も行った。初期 MLSS 濃度は 4,000 mg/L に設定した。Table 3-3 に RUN 3.1, 3.2 における処理成績を示した。

Table 3-3 Treatment results for CAS* and SSC reactors

	RUN 3.1		RUN 3.2	
	CAS reactor	SSC reactor	CAS reactor	SSC reactor
Nitrification efficiency (%)	0	0	53	0
TOC removal efficiency (%)	37	35	71	67
DO (mg/L)	1.0	3.3	0.8	2.2

RUN 3.1; Inf.T-N = 182 ± 65 mg/L, Inf.TOC = 201 ± 44 mg/L

RUN 3.2; Inf.T-N = 197 ± 80 mg/L, Inf.TOC = 201 ± 50 mg/L

***CAS (conventional activated sludge)**

RUN 3.1 では、CASリアクタと SSCリアクタいずれも硝化反応は進行しなかった。この期間の SSCリアクタおよび CASリアクタ両槽での平均液温は約 28°C、平均 pH は約 7.8 程度であった。我々の以前の研究⁵⁾においても、合成染色排水を用いた場合に、無機態炭素源やリン源などの栄養源不足により、硝化活性が低下することを確認している。今回の実験では捺染染色排水中の T-P 濃度は Table 3.2 に示したように 1.1 ± 0.7 mg/L 程度であったが、系内にリン酸を添加することによって、処理水中の T-P

濃度は 4.8 ± 2.1 mg/L で残存していた。一方、無機態炭素源は SSC リアクタおよび CAS リアクタ両槽において、約 60 mg/L 程度残存していたが、さらに硝化活性を改善する為に、RUN 3.2 では無機炭素源として一日あたり 300 g の炭酸水素ナトリウムを流入廃水に添加して、連続硝化試験を行った。試験条件は Table 3-1 の RUN 3.2 に示した。初期 MLSS 濃度は 2,000 mg/L であった。この結果、CAS リアクタによる処理での硝化率は平均 53 % になった。これは、試験期間中に活性汚泥の引抜を行わなかったために硝化菌が系外に流出せず、硝化菌の増殖に十分な汚泥滞留時間 (SRT) が確保されたためである。これに対し、SSC リアクタでは硝化反応が進行しなかった。SSC の膜表面に糊状の物質 (油分等) が付着しており、膜表面での硝化菌の生育が阻害された可能性が高い。

また、RUN 3.1 および RUN 3.2 では SSC リアクタの TOC 除去率は CAS リアクタの TOC 除去率とほぼ同等であり、TOC 成分の分解能力については、標準活性汚泥法と同等の処理能力を維持することが出来た。

Fig. 3-4 に SSC リアクタの浮遊汚泥 (A)、CAS リアクタの汚泥 (B)、染色工場曝気槽から採取した汚泥 (C) の写真を示した。SSC リアクタの浮遊汚泥濃度は平均で約 180 mg/L 程度にまで低下し、CAS リアクタの MLSS (RUN 3.1; 平均 MLSS = 5,300 mg/L、RUN 3.2; 平均 MLSS = 4,400 mg/L) と比較して非常に低くなった。浮遊汚泥の減少により、曝気効率の改善が認められ、CAS リアクタで 1 mg/L 以下であった DO 濃度が SSC リアクタでは 2.2~3.3 mg/L にまで上昇した (Table 3-3)。このことは SSC リアクタを使うことで曝気量の削減が可能であることを示すものである。

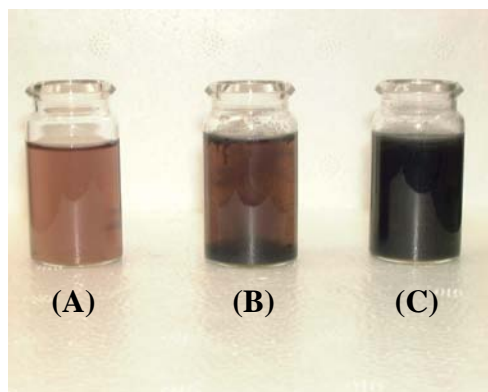


Fig.3-4 Photos of sludge in aeration tanks
(A); SSC reactor
(B); CAS reactor
(C); dye industry's plant

3-3-2 ノルマルヘキサン抽出物質の除去

工場から排出される廃液中には n-Hx が含まれており、それが SSC 表面での硝化菌の生育に悪影響を与えているとの判断から、n-Hx の除去について検討を行った。Fig. 3-5 に n-Hx 除去率と DO 濃度の経時変化を示した。曝気開始 6 時間までは DO 濃度が減少し、n-Hx の除去が急速に進んだ。その後は n-Hx の除去が緩やかになり、DO 濃度が上昇に転じた。最終的には、曝気開始から約 12 時間程度で、n-Hx 除去率は 70~80 % 程度、DO 濃度は 5~6 mg/L でほぼ一定になった。この時点で残存する n-Hx

は空気曝気だけでは除去が困難な物質であると考えられた。このことより、工場から排出される廃水中に含まれる n-Hx の除去を行うためには少なくとも約 12 時間以上の空気曝気が必要であることが判った。なお、今回パイロットプラントを設置した染色工場の排水処理設備では、流量調整槽（滞留時間；約 12 時間）において空気曝気を行うことが可能であり、n-Hx の除去方法として空気曝気を用いた。しかしながら、一般的な加圧浮上法などの油分除去技術を適応すれば、より低ランニングコストでの n-Hx 除去が可能になるものと推測される。

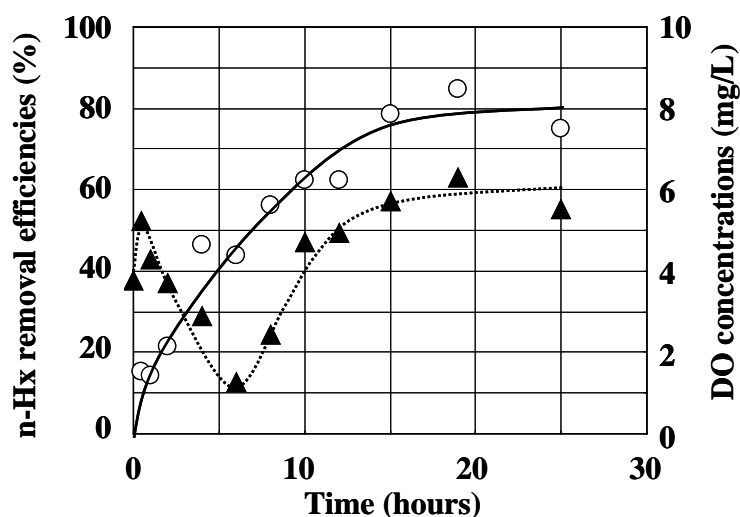


Fig. 3-5 Changes in n-hexane extracts removal efficiencies and DO concentrations during aerobic treatment of dyeing wastewater
Symbols: ○, n-Hx removal efficiencies; ▲, DO

3-3-3 空気曝気の効果

空気曝気を行うことで供試廃水中の n-Hx を比較的容易に除去できることが明らかになったことから、試験設備に Fig. 3-2, ルート B で示した空気曝気槽 (1m³のタンク 2 基直列に設置) を追加し、そこで空気曝気を行うことで、後段の SSC リアクタでの硝化反応にどのような影響があるか検討した (RUN 3.3)。まず、MLSS が 7,500mg/L の活性汚泥槽に 12 時間空気曝気処理を行った廃水を添加して標準活性汚泥法による処理を行った。曝気槽での HRT は 2.5 日に調整し、運転中は汚泥の抜き出しを行わなかった。NO_x-N 濃度と T-N 濃度の経日変化を Fig. 3-6 に、TOC 濃度の経日変化を Fig. 3-7 にそれぞれ示した。

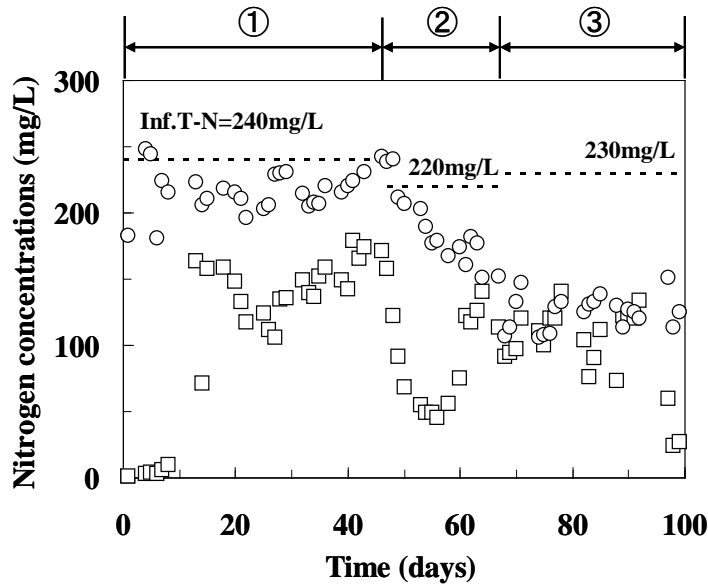


Fig. 3-6 Changes in effluent nitrogen concentrations during continuous treatment of dyeing wastewater with pre-aeration (RUN 3.3)
 Symbols: ○, effluent T-N; □, effluent NO_x-N; ---, average influent T-N

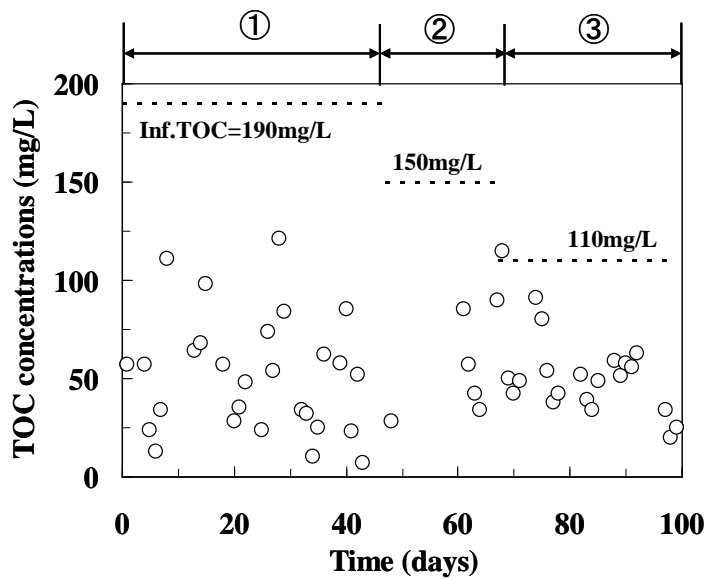


Fig. 3-7 Changes in effluent TOC concentrations during continuous treatment of dyeing wastewaters with pre-aeration (RUN 3.3)
 Symbols: ○, effluent TOC; ---, average influent TOC

運転開始約 10 日目頃より硝化反応が進行し、40 日を超えても高い硝化活性が維持された (Fig. 3-6-①、Fig. 3-7-①)。そこで、47 日目に SSC 4 個を曝気槽に設置し、SSC の設置効果について検討した (Fig. 3-6-②、Fig. 3-7-②)。廃水は好気部分に添加した。SSC 投入直後、処理液中の NO_x-N の低下が認められた。これは、処理水 T-N 濃度が低下していることから脱窒が起こったことに加え、SSC を設置することによって、系内の好気部分の容積が約 750 L から約 500 L に減少し、一時的にリアクタの硝化能力が低下したことが原因であると考えられた。SSC を曝気槽に設置することにより、曝気槽中の浮遊活性汚泥は SSC に付着固定化されてしまい、浮遊活性汚泥がほとんど

認められなくなった。浮遊活性汚泥が曝気槽中にほとんど存在しない状態でも、SSCの設置から10日を過ぎた58日頃より再び硝化活性が上昇しており、硝化菌がSSCの膜面上で増殖したことを示している。

次に、好気部分に添加していた流入水をSSC内部に添加するように変更し、連続硝化脱窒処理試験を継続した (Fig. 3-6-③、Fig. 3-7-③)。結果、処理水中のT-N濃度、TOC濃度の平均値はそれぞれ約125 mg/L、約50 mg/Lになり、平均46%の脱窒率を達成することができた。TOCが残存しているにもかかわらず、脱窒率が向上しなかったことから、処理水中に残留しているTOC成分は難分解性のものであることが示唆された。実際に、染色工場で使用されている原料から推測すると、廃水中にはポリビニルアルコールや鉱物油等の難分解性物質が含まれており、これらの物質が残留しているものと推測される。

3-3-4 HRTの影響

以上の試験の結果、染色工場廃水に対して空気曝気による前処理を12時間行うことによってパイロットプラントにおいても高い硝化活性が長期安定的に維持出来ると共に、脱窒反応も進行することが確認できた。そこで、空気曝気による前処理を行った廃水をSSCの内部に添加し、HRTを変化させた連続硝化脱窒処理試験を行った (RUN 3.4)。試験条件はTable 3-1のRUN 3.4に示した。初期MLSSは7,200 mg/L、空気曝気槽でのHRTは12時間で行った。SSCを曝気槽中に4個設置し、廃水はそれぞれのSSC内部の嫌気部分にそれぞれ添加した。SSCリアクタでのHRTを経過日数0~36日は2.5日、36~71日は1.5日、71~94日は0.7日、94~113日は1.5日、113日以降は1.0日に変化させた。比較対象として、CASリアクタでも同じHRTでの処理試験を行った。Fig. 3-8にSSCリアクタ中の処理水NO_x-N濃度とT-N濃度の経日変化を示した。

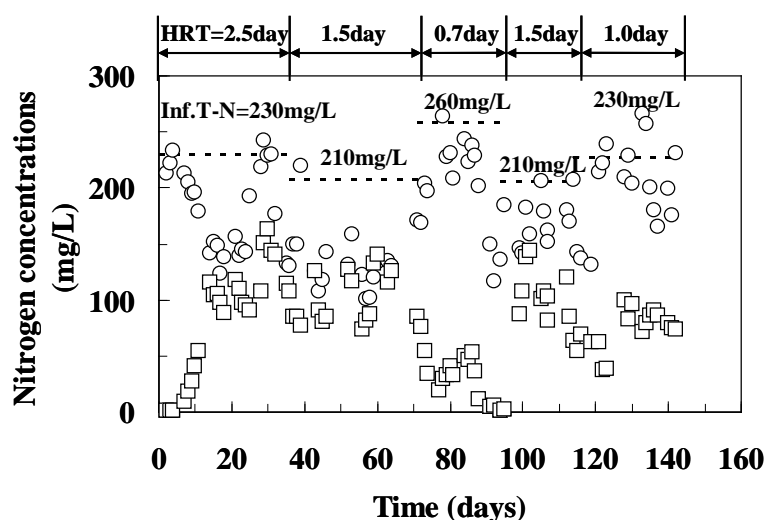


Fig. 3-8 Changes in effluent nitrogen concentrations during continuous treatment of dyeing wastewater with pre-aeration (RUN 3.4)

Symbols: ○, effluent T-N; □, effluent NO_x-N; ---, average influent T-N

Fig. 3-9 には、SSC リアクタと CAS リアクタの処理水 TOC の経日変化を示した。

Fig. 3-10 に流入廃水と SSC リアクタ中の pH の経日変化を示した。また、各区間での窒素除去率、硝化率の結果を Table 3-4 にまとめた。

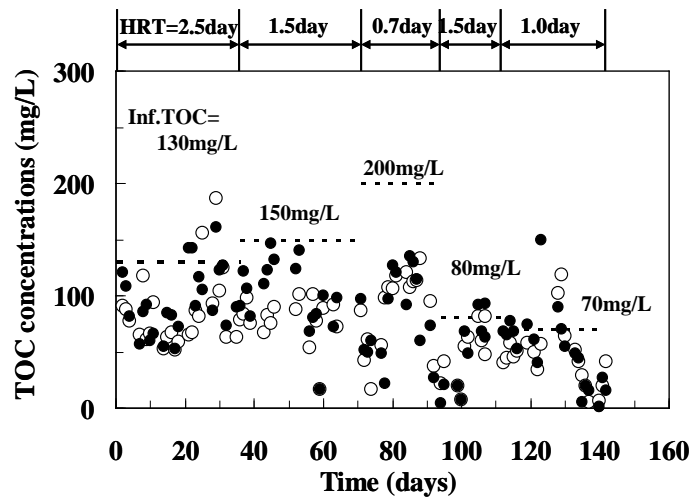


Fig. 3-9 Changes in effluent TOC during continuous treatment of dye wastewater with CAS and SSC reactors (RUN 3.4)

Symbols: ●, CAS reactor; ○, SSC reactor; ---, influent TOC

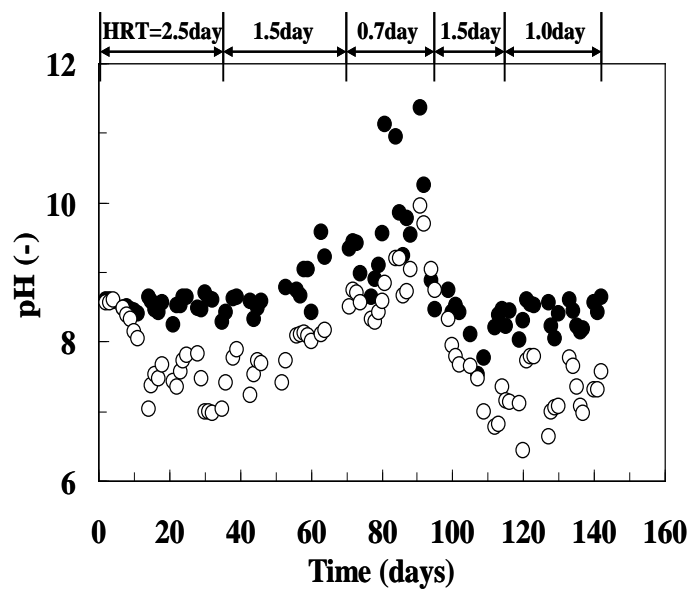


Fig. 3-10 Changes in effluent pH during continuous treatment of dyeing wastewater with pre-aeration (RUN 3.4)

Symbols: ●, influent pH; ○, effluent pH

Table 3-4 Results of continuous treatment experiment for dye wastewater with CAS and SSC reactors (RUN 3.4)

Time (days)	Inf.T-N (mg/L)	Eff.T-N (mg/L)		Nitrogen removal efficiencies # (%)		Eff.NOx-N (mg/L)		Nitrification efficiencies * (%)	
		CAS	SSC	CAS	SSC	CAS	SSC	CAS	SSC
0-36	233±46	234±41	185±41	0	22	179±24	121±25	77	72
36-71	207±42	176±35	134±27	15	38	149±30	102±22	87	86
71-94	258±54	212±38	211±44	18	19	90±19	38±22	53	35
94-113	206±19	164±27	167±20	20	19	133±25	90±43	85	62
113-143	227±46	175±35	200±38	23	13	66±24	73±17	52	44

#Nitrogen removal efficiency=[(Inf.T-N-Eff.T-N)/Inf.T-N]

*Nitrification efficiency=[{Eff.NOx-N+(Inf.T-N-Eff.T-N)}/Inf.T-N]

運転開始後 10 日目頃より SSC リアクタおよび CAS リアクタの両槽で硝化反応が進み、HRT が 2.5 日では SSC リアクタでは、硝化率は平均 72 % で脱窒率は平均 22 % になり、CAS リアクタでは、硝化率は平均 77 % になったが、脱窒反応は進行しなかった。さらに、HRT を 1.5 日にした時には、SSC リアクタおよび CAS リアクタでの硝化率はそれぞれ平均 86 % と平均 87 %、脱窒率はそれぞれ平均 38 % と平均 15 % になった。

脱窒率がこの値にとどまったのは、脱窒反応に必要な水素供与体としての有機炭素源が不足したものと考えられる。しかしながら、処理水には 50 ~ 100 mg/L の TOC が残存しており (Fig. 3-9)、残存する TOC が脱窒の電子供与体として使われていないことが推測された。この点については、HRT を 0.7~2.5 日に変化させた場合にも処理水 TOC 濃度はほぼ同程度であったことから、処理水中に残留している TOC 成分はポリビニルアルコールや鉱物油等の難分解性のものであり、脱窒の水素供与体としては不適な物質であると考えられた。

さらに、HRT を 0.7 日と短くすると SSC リアクタおよび CAS リアクタの両方で、硝化率、脱窒率ともに低下した。これは HRT が短くなったことも一因であると考えられるが、この区間では pH 9 以上の廃水が流入してくる日が続く、リアクタ内の pH が上昇したために、硝化菌と脱窒菌の活性が pH の影響で低下したものと考えられる (Fig. 3-10)。

その後、HRT を再び 1.5 日に戻すと、硝化率は SSC リアクタで平均 62 % に、CAS リアクタでは平均 85 % に改善した。一方で、脱窒率はどちらのリアクタでも 20 % 程度で、低くなった。これは、流入 TOC 濃度が平均約 80 mg/L であり、脱窒の有機炭素源として分解できるものがほとんどなかったためである。その後、HRT を 1.0 日とした時には、硝化率は SSC リアクタで約 44 %、CAS リアクタでも約 52 % にまで低下し、HRT の不足が認められた。

今回の実験では、捺染工場排水からの窒素除去を行う為に、SSC リアクタの HRT を 1.5 日以上とし、約 12 時間の空気曝気で行った前処理した廃水を SSC リアクタの嫌気部

分に添加することによって、有機態炭素源の添加なしに平均約 38 %の窒素が除去できる可能性を示すことが出来た。

第4節 結言

SSC を設置したパイロットプラントを用いて捺染工場廃水の硝化・脱窒処理試験を行い次の結果を得た。

1. SSC リアクタで工場廃水を前処理無しに硝化・脱窒処理を行うと、無機炭素源の有無にかかわらず、硝化反応はほとんど進行せず、SSC の生物膜面上にのり状の物質が付着した。
2. 工場廃水を 12 時間程度空気曝気による前処理を施すことによって、廃水中の n-Hx を 60%以上除去することができた。
3. 空気曝気による前処理を施した廃水に対し SSC を設置したリアクタで連続処理し、リアクタ内で硝化・脱窒反応が同時に進行することを確認した。
4. 空気曝気槽での HRT を 12 時間、SSC リアクタでの HRT を 1.5 日以上とすることで、廃水への TOC 源の添加無しに、約 38 %の脱窒率を得ることが出来た。

本研究において、我々が開発した TOC 成分と窒素成分の同時除去システムが、染色廃水処理に適応できる可能性を示すことが出来た。ただし、実用化の為にはより除去効率が高くかつ安定した処理が出来なければならない。そのためにも、今後は有機態炭素源の添加や、より短い滞留時間での処理についての検討を行う必要がある。

第3章参考文献

- 1)高辻渉、阪井幸宏、中岡元信: 和歌山県工業技術センター平成12年度研究報告、p.23 (2001)
- 2)高辻渉、阪井幸宏、中岡元信: 和歌山県工業技術センター平成13年度研究報告、p.23 (2002)
- 3)W. Takatsuji, M. Nakaoka, Y. Sakai and K. Furukawa: Novel Nitrogen Removal Process Using Attached Activated Sludge. *Japanese J. Wat. Treat. Biol.*, **38** (4), 211-218 (2002)
- 4)山際秀誠、高辻渉、阪井幸宏、中岡元信、加藤久棋: 和歌山県工業技術センター平成14年度研究報告、14-16 (2003)
- 5)山際秀誠、高辻渉、中岡元信、古川憲治: 汚泥付着固定化材を用いた染色廃水からの窒素除去, 日本水処理生物学会誌, **41** (1), 1-7 (2005)

第4章 パイル織物を用いた染色廃水からの窒素除去

第1節 概説

我々はポリエステル製不織布を活性汚泥の付着固定化担体として用いる固定化材を開発し、これを曝気槽に設置することによって、合成下水からの窒素除去が可能となる廃水処理システムを開発し^{1),2),3)}、特許を取得した。この処理システムを用いて合成染色廃水の連続硝化・脱窒処理試験を行ったところ、HRTが1日の曝気槽中に固定化材を設置することによって、窒素除去が進行することを確認した^{4),5)}。さらに、この処理システムの実用化を目指し、我々は和歌山市にある捺染染色業の廃水処理設備にパイロットプラントを設置し、染色実廃水の連続硝化・脱窒試験を行い、本廃水処理システムの実用性について検討を行った。その結果、HRT 1.5日の返送行程無し、窒素負荷 $0.2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ の条件で、窒素除去率約 40%、有機態炭素除去率 70%を達成した^{6),7)}。

しかしながら、これらの実験の結果、我々の開発した処理システムを実用化する為には2つの大きな課題が残った。一つは、硝化速度の改善である。我々の試験では、染色廃水を NO_3^- に変換する硝化反応の為に、1.5日かかっており、この硝化速度の改善が大きな課題になった。さらに、もう一点は、不織布を介した物質移動を高く維持することである。パイロットプラントにおける実験では、長期間にわたり試験を継続すると、不織布の目詰まりが生じ、良好な物質移動を長期間、安定的に維持する点で課題が残った。そこで、我々は硝化・脱窒効率の改善と安定した物質移動の維持を目標に、固定化担体としてポリエステル製不織布の代わりに、パイル織物を用いた試験を行うことにした。

パイル織物は、和歌山県の地場産業の一つであり、その材質および形状を種々に設計することが出来るため、汚泥付着用の固定化担体として有効なパイル織物を設計・開発することが可能である。そこで、我々は、種々のパイル織物を入手し、硝化・脱窒反応のための固定化担体としての有効性について評価を行った。

第2節 実験方法

4-2-1 供試汚泥

供試汚泥には和歌山市にある和歌川終末処理場の活性汚泥を用いた。この終末処理場には生活廃水だけでなく化学工場排水も流入しており、標準活性汚泥法により処理している。

また、より染色廃水に馴応していると考えられるA社の染色工場廃水処理場の活性汚泥槽からの活性汚泥も種汚泥として用いた。この染色工場の排水処理設備においては、捺染工程から排出される染色廃水を標準活性汚泥法により処理を行っている。

4-2-2 パイル織物を用いた初期硝化速度の測定

材質および形状が異なる6種類のパイル織物(オーヤパイル(株)製、 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 、6枚)を試験に用いた(Fig. 4-1)。染色会社活性汚泥と合成染色廃水(Table 4-1)を混合し、MLSS濃度を $80 \sim 100 \text{ mg/L}$ に調整した。曝気槽(縦 9 cm 、横 29 cm 、深さ 19 cm 、容積 3.85 L)にパイル織物を投入し、HRT 1日で合成染色廃水を供給することで連続硝化試験を行い、1週間後の酸化態窒素($\text{NO}_x\text{-N} = \text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$)の生成量を測定した。また、比較対象として日本バイリーン(株)製のポリエステル製不織布 MB-T9-P(ポリエステル織

維を 4 ビニルピリジンスチレンコポリマー4 級化塩に含浸処理することでポリエステル繊維をプラスに荷電させている厚み 9 mm の不織布) を用いて同様の試験を行った。

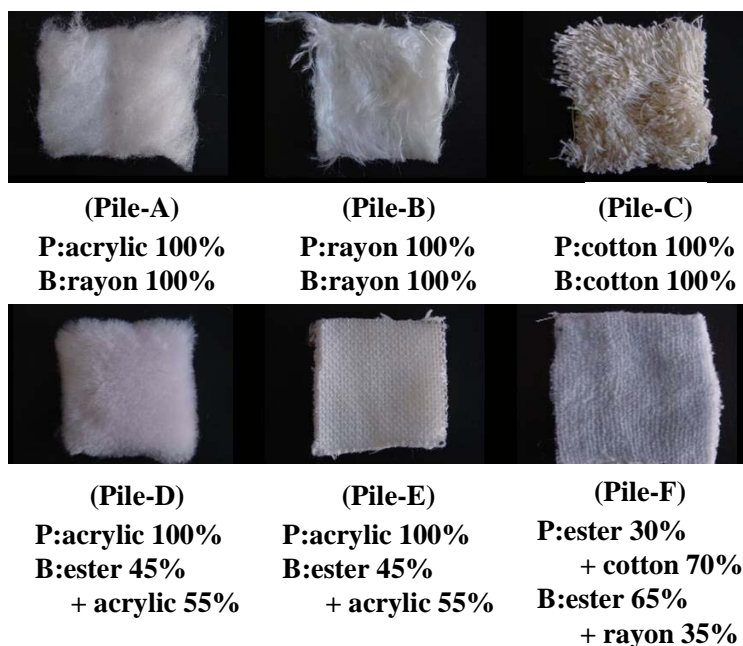


Fig. 4-1 Photographs of pile fabrics biomass carriers

P: material of the pile part of pile fabrics

B: material of the base part of pile fabrics

Table 4-1 Composition of synthetic dyeing wastewater

Components	Concentration
Urea	0.40 g/L
NaHCO ₃	0.40 g/L
Sodium Alginate (5%)	1.72 g/L
Starch	0.20 g/L
H ₃ PO ₄ (85%)	7.4 mg/L
Cibacron Red P-B (33%)	6 mg/L
Procion Blue P-GR (40%)	5.2 mg/L
Kayacion Yellow P-M3R (33%)	6 mg/L
m-Nitrobenzensulfonic acid sodium (20%)	0.20 g/L
Tap water	1.0L

4-2-3 パイル織物を用いた汚泥付着量の測定

Fig. 4-1 に示した 6 種類のパイル織物 (5 cm × 5 cm) をそれぞれ乾燥機中で 80 °C、1 時間乾燥させ、デシケータ中で放冷後秤量した (W₁)。これらのパイル織物を染色会社活性汚泥 (MLSS 濃度 : 5,000 mg/L) 500 ml の入ったビーカーに投入し、室温で 20 時間攪拌した。その後、パイル織物を取り出し、乾燥機中で 80 °C、1 時間乾燥させ、デシケ

ータ中で放冷後秤量した (W_2)。ブランク溶液として、染色会社活性汚泥を遠心分離 (8,000 rpm、5 分間) とろ過 ($0.2 \mu\text{m}$ のフィルター) によって、固形分を除いた溶液 500 mL を得た。この溶液を用いて、同様にパイル織物に付着した重量 (W_0) を測定した。式 5-1 によって汚泥付着量 (S_w) を求めた。比較対象としてポリエステル製不織布 (MB-T9-P) を用いて同様の実験を行った。

$$S_w = (W_2 - W_0) - W_1 \quad (4-1)$$

4-2-4 アクリル製パイル織物を用いた硝化速度の測定

Fig. 4-2 に硝化速度の測定試験に固定化担体として用いたパイル織物の写真を示す。これらのパイル織物の材質はアクリル繊維で、パイル部分の太さは直径 1 mm であった。パイルの長さは、Pile-G が 1.0 cm、Pile-H が 3.0 cm で、それぞれの数値はパイルの密度を示している。これらのパイル織物に対して、それぞれ 50 cm^2 ($10 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) の面積になるように Fig. 4-3-(A) に示す固定化材を 6 個作製した。これらの固定化材を活性汚泥 (和歌川終末処理場活性汚泥) を添加した曝気槽 (Fig. 4-3-(B)、容積 3.85 L) に設置し、1 日間空気曝気 (3 L/min) することで汚泥を不織布に付着固定化させた。そこに HRT 1 日で合成染色廃水を添加し連続硝化試験を行い、固定化材の馴養を行った。処理液中の $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度がほぼ一定となるのを確認してから、硝化速度の測定を行った。硝化速度測定のために、馴養した固定化材を 1 つ取り出し、Table 4-2 に示した硝化速度測定用の培地、1.5 L が入った容器にその固定化材を設置し、好気条件下で、生成する $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度の経時変化を測定した。また、実験終了時には、付着した汚泥の乾燥重量を測定した。

この実験においても比較対象にポリエステル製不織布 (MB-T9-P) を用いた実験を行った。

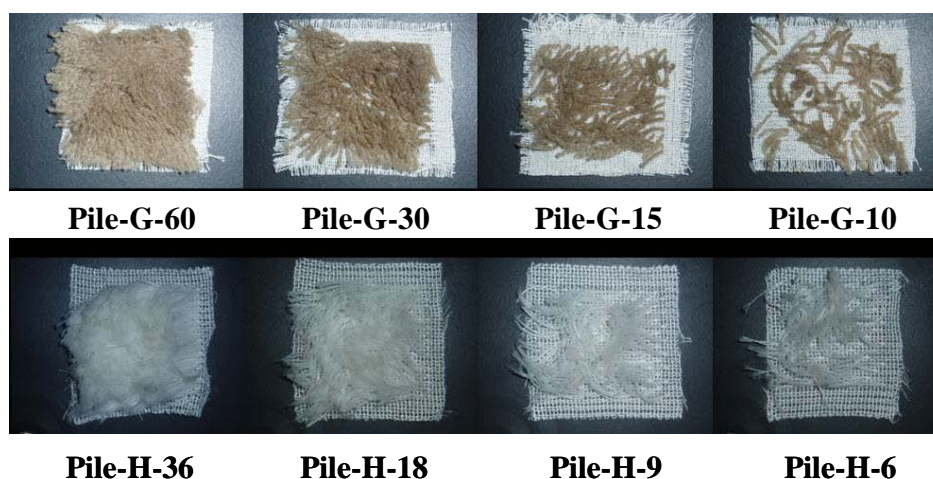


Fig. 4-2 Photographs of acrylic pile fabrics biomass carriers
Material; acrylic fiber
Diameter of a pile; 1 mm
Length of pile; Pile-G: 1.0 cm, Pile-H: 3.0 cm
Last number indicates the pile per 1 cm^2

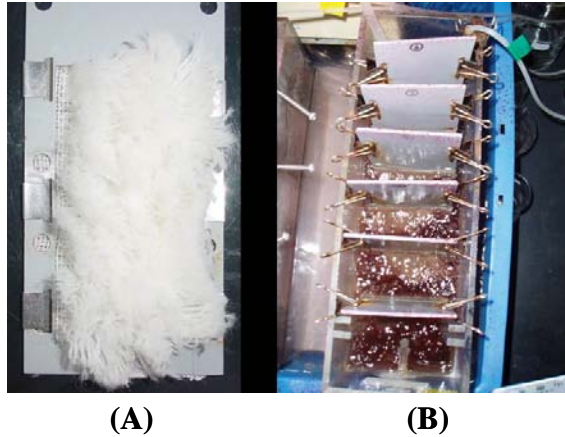


Fig. 4-3 Photographs of the biomass carriers (A) and continuous nitrification treatment tank (B) using acrylic pile fabrics

Table 4-2 Composition of synthetic medium for measurement of nitrification rate

Components	Concentration
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	943 mg/L
KH_2PO_4	100 mg/L
NaHCO_3	400 mg/L
Na_2CO_3	360 mg/L
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	60 mg/L
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8 mg/L
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8 mg/L
Tap water	1.0L

4-2-5 アクリル製パイル織物を用いた連続硝化・脱窒試験

試験装置の模式図を Fig. 4-4 に、用いた固定化材の写真を Fig. 4-5 に示した。供試汚泥（和歌川終末処理場活性汚泥）と合成染色廃水を曝気槽（容積 3.85 L）に添加した後、パイル織物を用いて作成した固定化材を設置し、1 日間空気曝気（3 L/min）することで汚泥を不織布に付着固定化させた。その後、空気曝気を行いながら HRT1 日で合成染色廃水を曝気槽または固定化材内部に供給した。固定化材の内部は固定化材の内部が嫌気状態になるように、材の両側にアクリル製のパイル織物を取り付けた(Fig. 4-5 (A))。連続試験はワンプラスで行い、返送工程は備えていない。

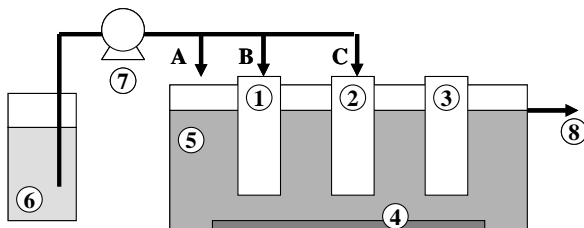


Fig. 4-4 Schematic diagram of continuous nitrification and denitrification treatment using acrylic pile fabrics

① - ③ ; biomass carriers, ④ ; aeration instrument, ⑤ ; aeration tank, ⑥ ; influent storage tank, ⑦ ; feed pump, ⑧ ; effluent

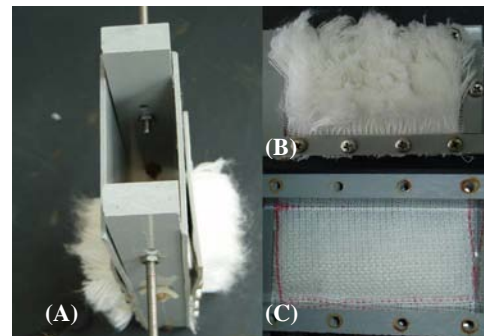


Fig. 4-5 Photographs of continuous nitrification and denitrification treatment using acrylic pile fabrics (Pile-H-36)

(A); biomass carriers
(B); outside, aerobic zone
(C); inside, anaerobic zone

4-2-6 分析方法

$\text{NH}_4\text{-N}$ はインドフェノール青吸光光度法により定量した (JIS K-0102、1998)。 $\text{NO}_x\text{-N}$ ($\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$) は銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により定

量した(JIS K-0102, 1998)。全窒素 (T-N)、有機態炭素 (TOC) は(株)島津製作所社製の全有機態炭素計 TOC-V_{CPH/CPN} で測定した。溶存酸素濃度 (DO)、pH は、それぞれ DKK・TOA 株の DO-21P、HM-20P で測定した。

4-2-7 クローニング法による微生物構成の解析

実験に用いた試薬等を Table 4-3 に示す。

固定化担体の表面に付着固定された汚泥を 1 白金耳採取し、DNA の抽出を行った。抽出した染色体 DNA の濃度を分光光度計により測定し、10 ng/μL に希釈した。1μL を鋳型としてバクテリアプライマー 357F (5'-CCTACGGGAGGCAGCAG-3') と 534R (5'-ATTACCGCGGCTGCTGG-3') で PCR を行った。PCR 条件は denaturing 94°C 15 sec、annealing 60°C 30 sec、extension 68°C 15 sec とし、30 cycle 行った。

増殖した DNA をプラスミドベクター(p-Bluescript KS+)を用いて大腸菌 (DH10B) に形質転換を行った。形質転換により得られた白いコロニーを選択後、LB+Amp 液体培地で一晩培養し、プラスミドを抽出した。制限酵素 EcoR I および Xho I により消化し、アガロースゲル電気泳動によりインサートを確認した。

インサートを確認したクローンについて、シーケンスを行い、NCBI BLAST プログラム (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>) を用いて相同性検索を行った。

Table 4-3 Experimental materials and reagents for community analysis

KOD-Plus-polymerase (TOYOBO)
pre-mix (KOD buffer, MgSO ₄ 1 mM, dNTP 0.2 mM each)
p-Bluescript KS+
Wizard SV Gel and PCR Clean-Up System (Promega)
Restriction enzyme (EcoR I , Xho I)
1 × TAE buffer (50 × TAE buffer: Tris 242 g/L, glacial acetic acid 57.1 mL/L, 0.5 M EDTA (pH 8.0)100 mL/L)
DNA Ligation Kit Ver. 2 solution I (Takara)
<i>E.coli</i> DH10B
X-gal (5-bromo-4-chloro-3-indolyl- β -D-galactopyranoside)
IPTG (isopropyl- β -D-galactoside)
Solution I (glucose 50mM, Tris-HCl (pH8.0) 25mM, EDTA (pH8.0) 10mM)
Solution II (NaOH 0.2 N, SDS 1 %)
Solution III (5 M potassium acetate 60 mL, glacial acetoc acid 11.5 mL, sterilized water 28.5 mL)
LB plate (+Amp, +IPTG, +X-gal, Polypepton 10 g/L, Yeast extract 5 g/L, Bacto-Tryptone 10 g/L, NaCl 5 g/L)
LB +Amp medium solution (Ampicillin Sodium 0.1 g/L, Polypepton 10 g/L, Yeast extract 5 g/L, Bacto-Tryptone 10 g/L, NaCl 5 g/L)
TE buffer (Tris-HCl 1.21 g/L, EDTA 0.37 g/L)

第3節 実験結果および考察

4-3-1 固定化担体として種々のパイル織物を用いた場合の硝化速度と汚泥付着量

まず、Fig. 4-1 に示した種々のパイル織物を用いて、それぞれのパイル織物を固定化担体として用いた連続硝化試験を行い、開始後1週間での NO_x-N 生成活性を測定した。また、パイル織物への初期の汚泥付着量についても検討を行った。結果を Table 4-4 に示す。NO_x-N 生成濃度は Pile-C が最も高くなり 30 mg-N/L に達したが、それ以外のパイル織物では、不織布を用いた場合とほぼ同等の NO_x-N 生成濃度となった。Pile-C において生成した NO_x-N 濃度が高くなった要因は、他の担体と比較して凹凸差が大きく、担体に付着した汚泥と処理液との接触面積が大きくなるためであると考えられた。

一方、汚泥付着量は、Pile-A、D、E が不織布を用いた場合と比較して同等かまたはそれ以上の付着量となった。これらの3種類のパイル織物の材質にはアクリル繊維が含まれており、より多くの汚泥を付着固定させる為の素材としては、アクリル繊維が適していると考えられた。以上のことより、硝化汚泥付着用の固定化担体としては、汚泥付着量が大きくなるように材質はアクリル製で、凹凸が大きくなるようにパイル部分の長さは出来るだけ長いものが適していると判断した。そこで、Pile-C の形状に似たアクリル製パイル織物 Pile-G および Pile-H を入手し、それぞれの硝化能力について検討を行った。

Table 4-4 NO_x-N production and the amounts of attached sludge on biomass carrier in continuous nitrification treatment.

Biomass carriers	NO _x -N production* ¹	Amounts of attached sludge* ²
Pile-A	8.5 mg/L	96 g/m ²
Pile-B	12.2 mg/L	57 g/m ²
Pile-C	30.0 mg/L	58 g/m ²
Pile-D	10.3 mg/L	102 g/m ²
Pile-E	10.6 mg/L	68 g/m ²
Pile-F	8.2 mg/L	43 g/m ²
MB* ³	10.4 mg/L	71 g/m ²

*1; NO_x-N concentrations after one week

*2; after 20 hours, 5cm × 5cm biomass carrier

*3; MB-T9-P (non-woven)

4-3-2 パイル密度の硝化速度に及ぼす影響

Fig. 4-6 にパイルの長さが 1.0 cm のアクリル製パイル織物 Pile-G を用いて硝化試験を行った結果を、Fig. 4-7 にパイルの長さが 3.0 cm のアクリル製パイル織物 Pile-H を用いて硝化試験を行った結果を示した。パイル長が 1.0 cm の Pile-G を用いた場合、パイル密度の異なる4種類のパイル織物で、生成した NO_x-N 量に大きな差はなく、不織布 (MB-T9-P) を用いた場合と比較しても、ほぼ同程度であった (Fig. 4-6)。一方、パイル長が 3.0 cm の Pile-H を用いた場合、パイル密度が高くなるにつれて、生成する NO_x-N 量も多くなった。また、これらの図において、それぞれの NO_x-N 量は時間に対して一次関数

的に増加した。これらの直線の傾きから単位面積当たりの NO_x-N 生成速度を算出し、Table 4-5 に示した。結果、Pile-G を用いた場合には、パイル密度に関係なく一定になり、その値は MB-T9-P を用いた場合と同等であった。しかしながら、Pile-H を用いた場合の NO_x-N の比生成速度は MB-T9-P の 2 倍以上の値になった。特に、Pile-H-36 を用いた時に、NO_x-N の比生成速度は 20.1 g-NO_x-N/m²/day に達し、MB-T9-P を用いた場合の約 3.4 倍になった。一方、パイル織物に付着した汚泥量においても、NO_x-N の比生成速度と同様の傾向を示し、Pile-H-36 を用いたときの汚泥付着量は、MB-T9-P を用いたときの約 3.4 倍の汚泥付着量になった。これらの結果から、NO_x-N の比生成速度はパイル織物に付着する汚泥量に依存することが判った。

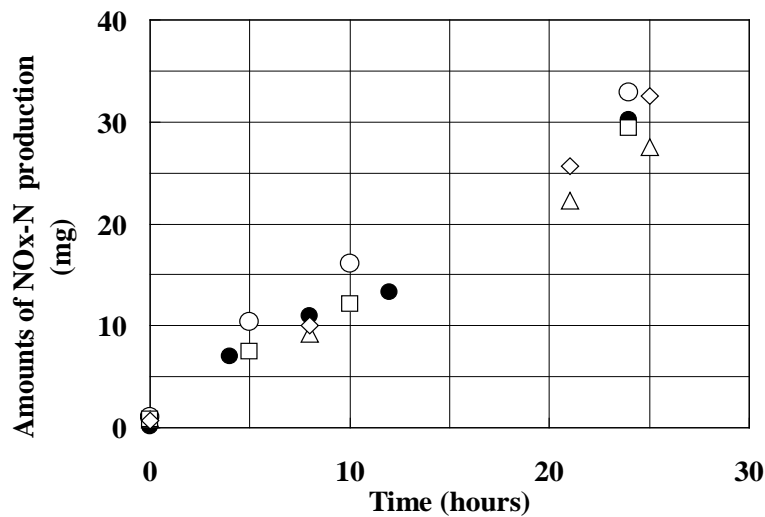


Fig. 4-6 Changes in amounts of NO_x-N production during batch treatment of synthetic influents using various density of pile fabrics with pile length 1.0 cm
 Symbols: ○; Pile-G-60, △ ; Pile-G-30, □; Pile-G-15, ◇; Pile-G-10,●; MB-T9-P

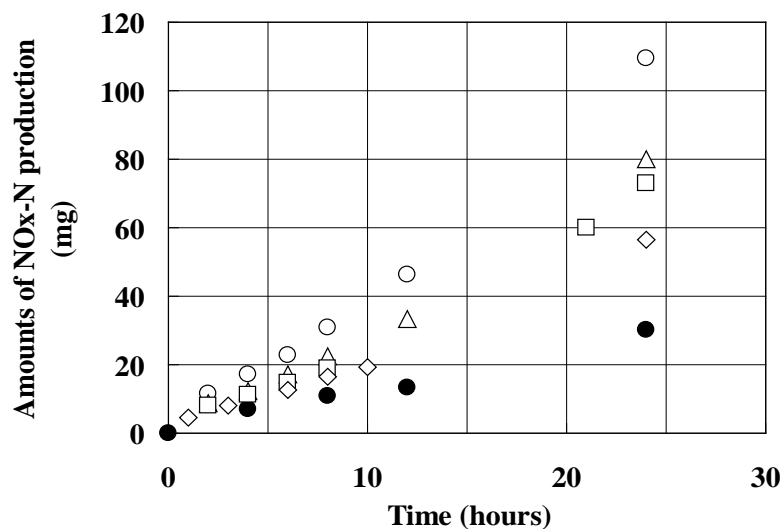


Fig. 4-7 Changes in amounts of NO_x-N production during batch treatment of synthetic influents using various density of pile fabrics with pile length 3.0 cm
 Symbols: ○; Pile-H-36, △ ; Pile-H-18, □; Pile-H-9, ◇; Pile-H-6,●; MB-T9-P

Table 4-5 Amounts of attached sludge on biomass carrier and specific nitrification rates in batch nitrification experiments.

Biomass carriers	Amounts of attached sludge (g)	Specific nitrification rates (g-NO _x -N/m ² ·day)
MB	0.252	5.9
G-60	0.284	8.7
G-30	0.275	4.9
G-15	0.243	5.4
G-10	0.160	5.0
H-36	0.845	20.1
H-18	0.610	13.5
H-9	0.526	12.6
H-6	0.594	11.6

MB; MB-T9-P,
G; Pile length 1.0 cm, H; Pile length 3.0 cm

4-3-3 固定化担体としてパイル織物を用いた連続硝化試験

これまでの硝化試験において、最も高い硝化速度が得られたアクリル製のパイル織物 Pile-H-36 を汚泥付着用の固定化担体として用いて、連続硝化試験を行った。この連続硝化試験における硝化率の経日変化を Fig. 4-8 に示した。

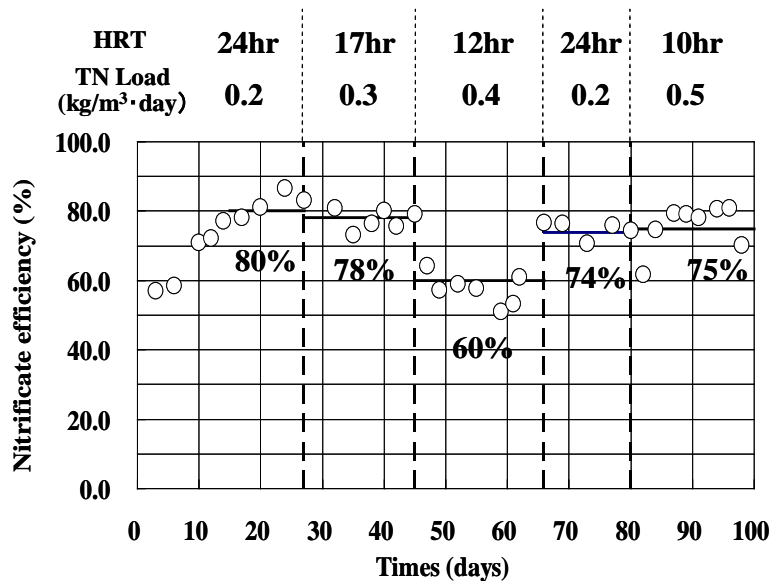


Fig. 4-8 Changes in nitrification efficiencies during continuous treatment of synthetic dyeing wastewater using acrylic pile fabrics (Pile-H-36) as biomass carrier

HRT を 24 hr、17 hr、12 hr と徐々に短くすることによって、流入窒素負荷量を段階的に上げていった。流入窒素負荷量が高くなるにつれ、硝化率が低下し、窒素負荷が 0.4

kg/m³·day で 60 %程度になった。その後、流入窒素負荷を 0.2 kg/m³·day に戻すことによって、硝化率を高めた後、再度、流入窒素負荷量を 0.5 kg/m³·day にまで上げたところ、約 75 %の硝化率を維持することが出来た。このことより、Pile-H-36 が硝化汚泥用の固定化担体として、有効であることが判った。

4-3-4 固定化担体としてパイル織物を用いた連続硝化・脱窒試験

アクリル製のパイル織物 Pile-H-36 を汚泥付着用の固定化担体として用いて Fig. 4-5 に示すような固定化材を作製し、合成染色廃水の連続硝化・脱窒処理試験を行った。結果を Fig. 4-9 に示した。

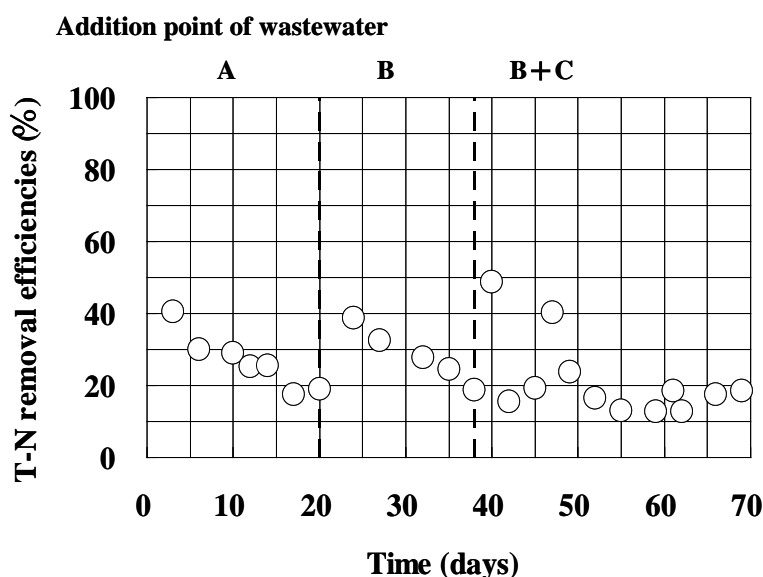


Fig. 4-9 Changes in T-N removal efficiencies during continuous treatment of synthetic dyeing wastewaters using acrylic pile fabrics (Pile-H-36) as biomass carriers.

まず、合成染色廃水を Fig. 4-4 に示した A の位置に投入した時、窒素除去率は開始後 1 週間で約 40 %程度であったが、徐々に低下し約 20 %程度になった。この期間では処理液 pH は 8~9 であり、硝化が進行する前の段階でアンモニアストリッピングによる窒素除去が生じたと考えられた。次に、合成染色廃水の添加場所を Fig. 4-4 に示した B の位置に変更したところ、窒素除去率は約 40 %程度にまで上昇したが、その後徐々に低下していき、20 %以下にまで低下した。さらに、合成染色廃水の添加場所を Fig. 4-4 に示した B に加え、C の位置にも添加するように変更したところ、T-N 除去率は、一時的に 50 %を越えたものの、その後は徐々に低下していき、20 %以下に低下した。

この実験終了時に、パイル織物への汚泥の付着の様子を観察した。その写真を Fig. 4-10 に示した。左側の写真の Biomass carrier ②は廃水を固定化材内部の嫌気部分へ投入したパイル織物、右側の写真の Biomass carrier ③は廃水を固定化材の内部に添加しなかったものである。どちらの固定化担体でも、好気側のパイル部分には、汚泥が付着しているのが判った。また、Biomass carrier ③の嫌気側では、目詰まりは認められず、パイル織物はきれいなままであり、一方、廃水を内部に添加した Biomass carrier ②の嫌気側では、パイル一面に目詰まりが認められ、物質移動の点で問題のあることが明らかとなり、安定的に窒素除去を行う為には、目詰まりの改善が必要であることが判った。

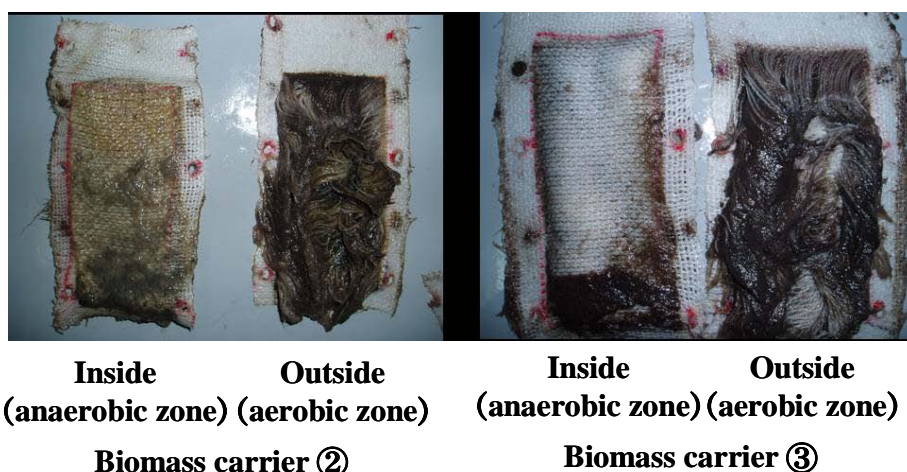


Fig. 4-10 Photographs of biomass carriers at the end of experiment

そこで、Fig. 4-11 の写真のようなベース部分が格子状になっているアクリル製パイル織物 Pile-I (オーヤパイル株式会社製) を用いて、固定化材を作製し、合成染色廃水の連続硝化・脱窒処理試験を行った。結果を Table 4-6 にまとめた。

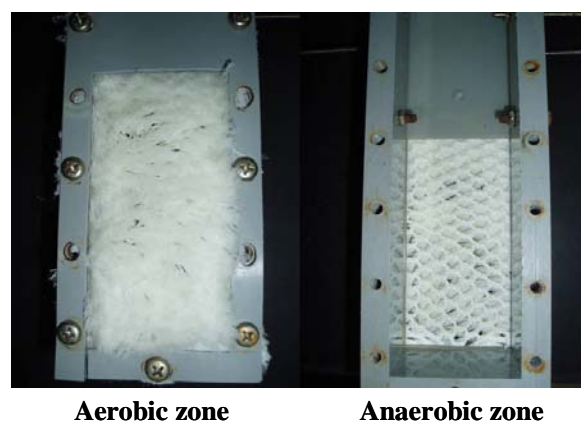


Fig. 4-11 Photographs of biomass carriers (Pile-I) for continuous nitrification and denitrification treatment

流入窒素濃度は 200 mg/L で一定の条件で、HRT を 23 hr、15 hr、12 hr と段階的に短くした場合 (RUN-I ~ III) にも、約 80 % の高い硝化率を維持することが出来たが、窒素除去率については HRT に関係なく約 24 % と低かった。一方で、TOC 除去率は 82 ~ 93 % で非常に高かった。このことより脱窒が進行しなかった原因として、電子供与体の不足が考えられた。そこで、RUN-IV、RUN-V では合成染色廃水中のでんぷんの添加量を段階的に増加させ、流入 TOC 濃度 (Inf. TOC) を変化させた。この結果、HRT = 12 hr で Inf. TOC = 270 mg/L の時に窒素除去率 35%、Inf. TOC = 450 mg/L の時に窒素除去率 56 % を達成した。さらに HRT = 19 hr に落とした条件 (RUN-VI) では、Inf. TOC = 450 mg/L で窒素除去率 77 % を達成することが出来た。

Table 4-6 Results of continuous nitrification and T-N removal efficiencies using acrylic pile fabrics (Pile-I) as biomass carrier

RUN	HRT (hrs)	Influent TOC (mg/L)	Nitrification efficiencies (%)	T-N removal efficiencies (%)	TOC removal efficiencies (%)
I	23	210	84	24	93
II	15	210	82	23	93
III	12	210	77	24	82
IV	12	270	81	35	93
V	12	450	82	56	96
VI	19	450	99	77	95

Average Influent T-N = 200 mg/L

この試験終了時に、固定化担体として用いたパイル織物への汚泥が付着の様子を観察した。Fig. 4-12 に汚泥が付着した固定化材の写真を示した。固定化材の外側の好気部分では、パイル表面に汚泥が付着されているのが観察でき、一方で固定化材の内側の嫌気部分では、メッシュ部分に汚泥が付着しているが、目詰まりは少なく良好な物質移動が維持できていると推測された。

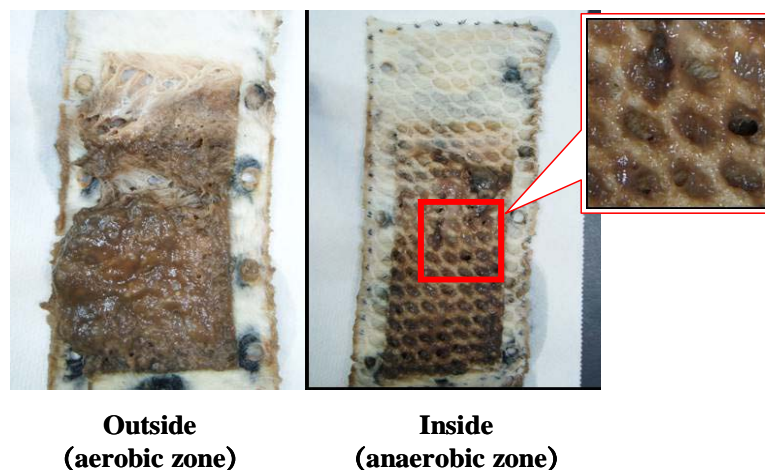


Fig. 4-12 Photographs of biomass carriers (Pile-I) at the end of continuous nitrification and denitrification treatment

4-3-5 有機態炭素源の検討

これまでの試験において、窒素除去を効率的に行うためには、TOC/T-N比を上げる必要があり、合成染色廃水中のでんぷん添加量を増加させることによって滞留時間 12 時間で 50%以上の窒素除去率が得られることがわかった。そこで、でんぷん以外の有機体炭素源についてその脱窒反応に必要な電子供与体としての効果について検討した。TOC 源としては、でんぷんの他に、メタノール、酢酸ナトリウムおよびポリビニルアルコール(PVA)について検討を行った。メタノールは、脱窒のための電子供与体として、最も一般的に使わ

れている物質であるが、危険物第四類アルコール類に指定されており、その保管や取り扱い等の問題から廃水工場での使用に課題が残る。一方、酢酸ナトリウムは水への溶解性も高くハンドリングが良い点、および保管場所等の問題もない点で優れており、排水工場の現場で使用する電子供与体として、適していると考えられる。また、和歌山市にある化学工場では酢酸ナトリウムが副産物として発生し、その産業廃棄物処理が大きな課題になっている企業もある。そこで、酢酸ナトリウムの電子供与体としての評価を行った。PVAは染色工程から排出される排水（精錬排水と呼ばれる）中に多く含まれている物資であり、難分解性の物質の一つであるため、一般の捺染染色排水とは別ルートにて約1週間程度のHRTを維持した標準活性汚泥法により処理を行っている。このPVA含有排水の利用の可能性について評価を行うためにPVAを用いた実験も行った。

実験は、Pile-Iを用いて、固定化材を作製し（Fig. 4-11参照）、でんぷん、メタノール、酢酸ナトリウム、PVAをそれぞれ電子供与体として用いた合成染色廃水の連続硝化・脱窒処理試験を行った。各実験開始時には、Table 4-1の合成染色排水を用いて18～42日間連続処理を行い、固定化担体として用いたPile-Iに汚泥が十分に付着固定され、硝化率、窒素除去率が共に安定したのを確認してから、電子供与体として各物質を追加していった（Phase I）。

まず、電子供与体としてでんぷんを用いた場合の結果を Fig. 4-13 に示す。

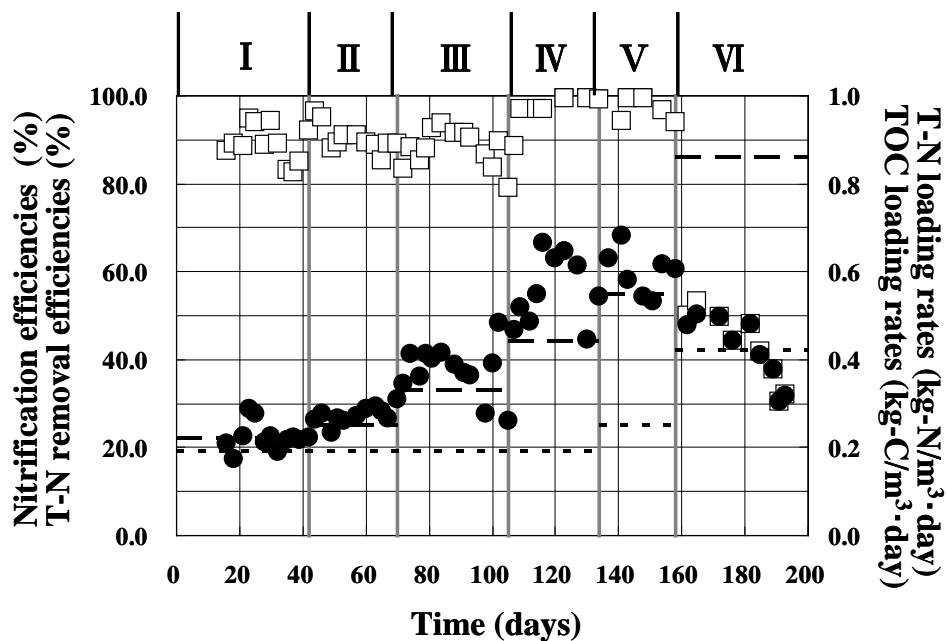


Fig. 4-13 Changes in nitrification efficiencies and T-N removal efficiencies during continuous treatment using Pile-I with starch as the TOC source
Symbols: □; nitrification efficiencies, ● ; T-N removal efficiencies, ; T-N loading rate, - - - . ; TOC loading rate

実験開始後42日目以降、流入窒素負荷を0.2 kg/m³·dayで一定にしたまま、でんぷんの添加量を順次増やし、Fig. 4-13のPhase II～IVでは、TOC負荷をそれぞれ0.25、0.32、0.42 kg/m³/dayと増加させた。この結果、硝化率は80%以上を維持したままで、平均窒素除去率は27%、38%、56%になり、TOC負荷の増加と共に高くなった。そこで、廃水の濃度組成は一定のまま、HRTを短くすることによって、流入窒素負荷および流入TOC

負荷を上げていった (Fig. 4-13 Phase VおよびVI)。結果、流入窒素負荷および流入 TOC 負荷をそれぞれ、 $0.25 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ および $0.55 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ にした Phase V では、平均硝化率は 98 %、平均窒素除去率は 60 % に達した。さらに、負荷を上昇させ、平均流入窒素負荷 $0.42 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 、平均流入 TOC 負荷 $0.88 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ にした Phase VI では、平均硝化率は 43 %、平均窒素除去率は 42 % にまで低下した。硝化率と窒素除去率が低下した理由は、系内に流入する有機物量が多くなるため、固定化担体に付着固定される汚泥量が増えたために硝化反応に必要となる酸素量が十分でなかったためであると考えられた。一方で、TOC 除去については、全ての期間において 94 % 以上の高い除去率を得ることが出来た。これらの結果より、でんぷんを電子供与体として用いた場合には、流入窒素負荷を $0.2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ とし、TOC/T-N 比を 2 倍程度になるようにでんぷんを添加することによって、約 60 % の窒素除去と 90 % 以上の TOC 除去が同時に進行することが確認できた。

次に、メタノールを電子供与体として用いた時の結果を Fig. 4-14 に示す。

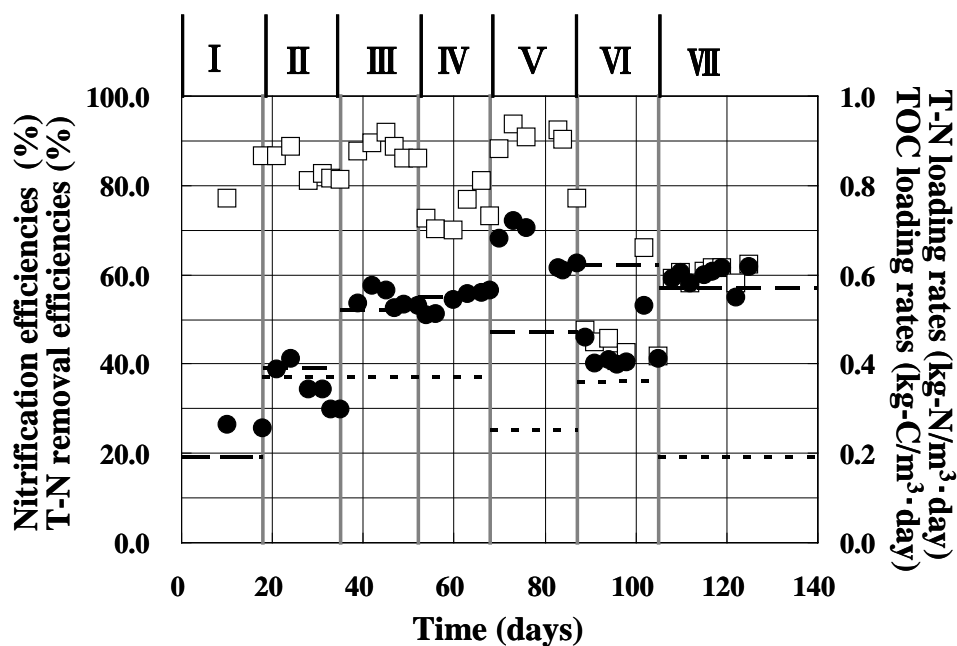


Fig. 4-14 Changes in nitrification efficiencies and T-N removal efficiencies during continuous treatment using Pile-I with methanol as the TOC source

Symbols: □; nitrification efficiencies, ●; T-N removal efficiencies,; T-N loading rate, - - -; TOC loading rate

流入窒素負荷を $0.37 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ とした時の Phase II～IV では、流入 TOC 負荷は $0.41 \sim 0.52 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ で、この期間、メタノールの添加量が増加するに連れて、窒素除去率も高くなる傾向が認められた。でんぷんを用いた場合には、50 % の窒素除去率を達成するためには、流入窒素負荷の 2 倍程度の TOC の添加が必要であったが、メタノールを用いた場合には、流入窒素負荷の 1.4 倍程度の TOC の添加で 50 % の窒素除去率を得ることができた。しかしながら、流入窒素負荷の約 2.1 倍の TOC 負荷になるようにメタノールを添加した Phase VI において、硝化率、窒素除去率ともに 50 % 以下にまで低下した。この原因は、でんぷんを用いた場合と同様に、系内に流入する有機物量が多くなるため、固定化担体に付着固定される汚泥量が増えたために硝化反応に必要となる酸素量が十分でなかつ

たことが考えられた。一方で、TOC 除去については、全ての期間において 92 % 以上の高い除去率を得ることが出来ていた。これらの結果より、メタノールを電子供与体として用いた場合には、流入窒素負荷を $0.25 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ とし、TOC/T-N 比を 2 倍程度になるようにメタノールを添加することによって、60 % 以上の窒素除去と 90 % 以上の TOC 除去が同時に進行することが確認できた。

次に、酢酸ナトリウムを電子供与体として用いた時の結果を Fig. 4-15 に示す。

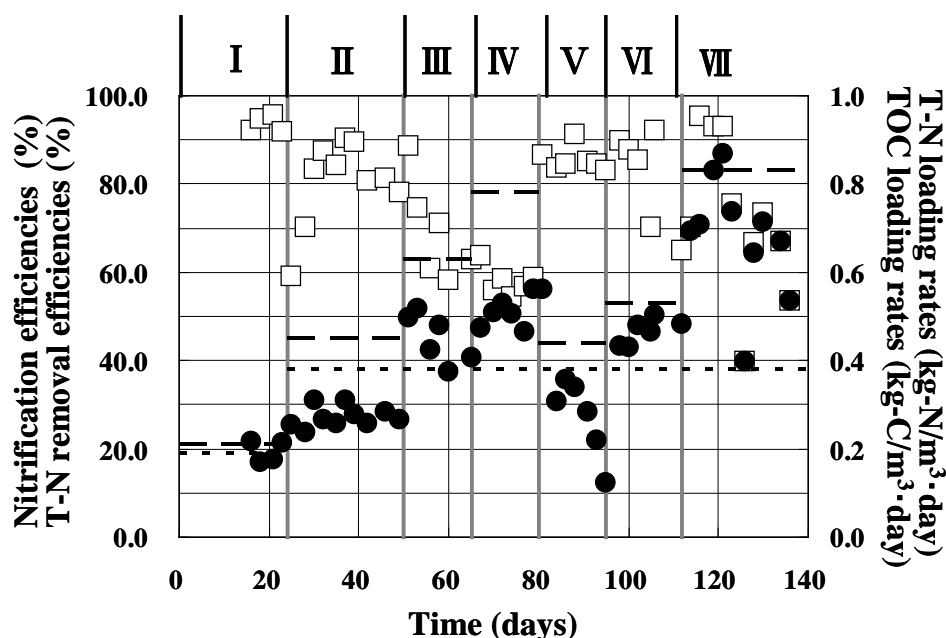


Fig. 4-15 Changes in nitrification efficiencies and T-N removal efficiencies during continuous treatment using Pile-I with sodium acetate as the TOC source

Symbols: □; nitrification efficiencies, ● ; T-N removal efficiencies, ; T-N loading rate, - - - ; TOC loading rate

Phase II 以降の運転では、流入窒素負荷を $0.38 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ で一定として実験を行った。Phase II ~ IV では、 $0.45 \sim 0.78 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ の範囲で流入 TOC 負荷を段階的に上げた。酢酸ナトリウムの添加量が増加するに連れて、窒素除去率も高くなる傾向が認められた。しかし、硝化率も同様に低下していき、でんぷんやメタノールを用いた場合とは異なる結果となった。そこで、流入窒素負荷はそのまま、流入 TOC 負荷を $0.44 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ にまで下げて、硝化率が 80 % 以上に回復したのを確認してから (Fig. 4-15 Phase V)、再び流入 TOC 負荷を上げていったところ、流入窒素負荷が $0.38 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ で、TOC/T-N 比を 2.2 倍になるように酢酸ナトリウムを添加することによって、60 % の窒素除去と 83 % 以上の TOC 除去が同時に進行することが確認できた。

最後に、PVA を電子供与体として用いた時の結果を Fig. 4-16 に示す。流入窒素負荷が $0.2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 程度の比較的低い負荷において、PVA の添加量を増やし、流入 TOC 負荷を上げた場合、硝化率は 70 % 以上を維持することができたが、窒素除去率はおおむね 20 % 以下で低かった。このことから、PVA は脱窒反応における電子供与体としては不適であることが判った。一方で、TOC 除去率は 95 % 以上を維持しており、非常に高い値になった。一般的に PVA は難分解性の物質であるとされており、染色工場においても、通常の廃水

処理とは別ルートにおいて、非常に長い HRT を維持した標準活性汚泥法 (HRT=3~7 日程度) にて処理を行っている。しかしながら、今回の実験では、HRT 18 時間程度で数百 mg/L 程度の流入 PVA を約 98% 分解除去することが出来ており、効率よい PVA 除去法の可能性を示すことが出来た。このことは、染色工場における精練廃水と呼ばれる PVA 含有排水の処理について、新たな可能性を示すものであり、今後の発展的な研究課題として、今後も検討していきたいと考える。

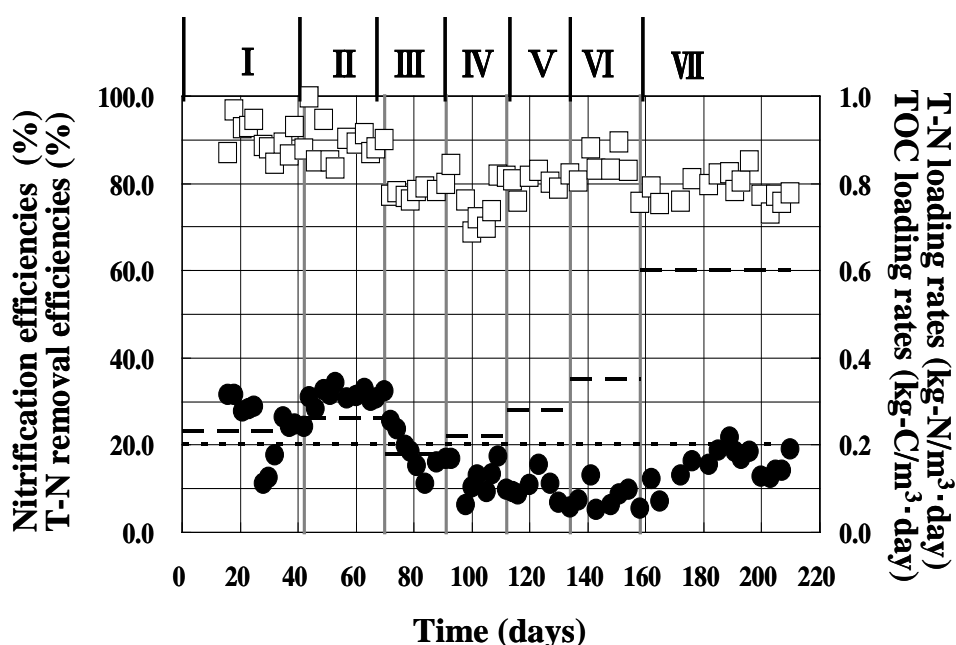


Fig. 4-16 Changes in nitrification efficiencies and T-N removal efficiencies during continuous treatment using Pile-I with PVA as the TOC source

Symbols: □; nitrification efficiencies, ●; T-N removal efficiencies,; T-N loading rate, - - -; TOC loading rate

4-3-6 パイル織物に付着固定された汚泥の顕微鏡観察

Fig. 4-17に Pile-I を用いて連続消化脱窒処理試験を行った時の固定化担体への汚泥の付着状態を観察した写真を示した。(A) は電子供与体としてでんぷんを用いた場合、(B) は PVA を用いた時の写真を示した。電子供与体としてでんぷんを用いた場合には、Pile-I の表面全面に汚泥が付着固定されており、浮遊汚泥はほとんど観察できなかった。一方、PVA を用いた場合には、気液の界面付近に汚泥の付着が確認できたが、反応槽内に完全に浸かっていた部分には、汚泥の付着はあまり認められず、パイル生地が見えるような状況であった。また、この時も浮遊汚泥もほとんど観察できず、汚泥量は非常に少なかった。しかしながら、PVA を用いた場合にも、硝化率や TOC 分解率はでんぷんを用いた場合と大きな差はなく、処理性能は維持されており、非常に少ない汚泥量ながらも効率よく硝化反応や TOC 分解反応が進行していた。

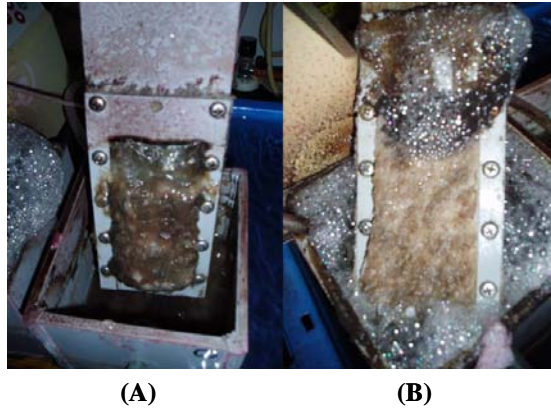


Fig. 4-17 Photographs of biomass carriers (Pile-I) at the end of continuous nitrification and denitrification treatment with starch (A) and PVA (B) as the TOC source

また、それぞれの固定化担体に付着固定されている汚泥中に存在する微小動物を光学顕微鏡により観察した。Fig. 4-18 に電子供与体としてでんぷんおよびPVAを用いた時の顕微鏡写真を示した。付着汚泥の観察は Fig. 4-13 および Fig. 4-16 で示した実験中の 98 日、137 日、158 日に行った。

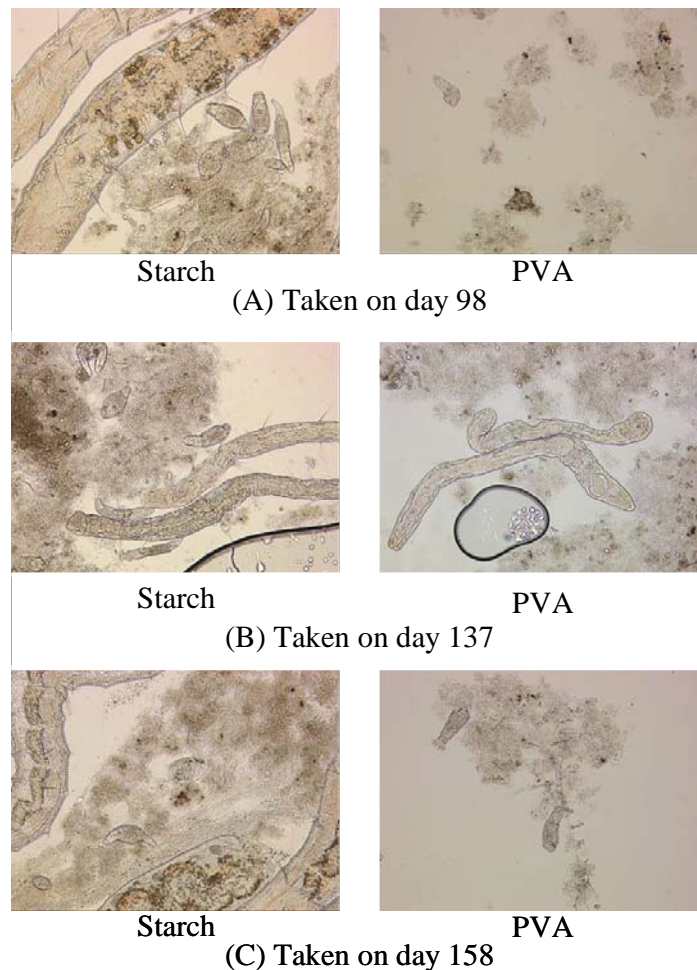


Fig. 4-18 Microscopic photographs of sludge attached on Pile-I during continuous treatment using starch and PVA as the TOC source

この結果、でんぷんを用いた場合、約 30 日前後で *Aerosoma* 属が観察されるようになり、実験終了時まで常に観察された。また、*Vorticella* 属や *Rotaria* 属も実験期間中に多く観察することが出来た。これらの生物における汚泥変換率は *Aerosoma* 属で 0.22、*Vorticella* 属で 0.47、*Rotaria* 属で 0.39 と低い⁸⁾ことから、汚泥の減容化につながったと推察している。今回用いた実験装置は、沈降槽を設置しなかったにも関わらず SS フリーの澄明な処理水が得られた。PVA を用いた場合、*Aerosoma* 属は 98 日目と 158 日には観察できなかったが、137 日目には観察できた。でんぷんを用いた場合と同様の微小動物が観察されており、でんぷんを用いた場合と同様、汚泥の減溶化が進んだものと考えられる。

4-3-7 クローニング法による菌叢解析

Pile-I を用いた連続硝化脱窒処理試験において、でんぷんと PVA を電子供与体として用いた時にパイル織物に付着固定された汚泥についてそれぞれクローニング法による菌叢解析を行った。Table 4-7 に汚泥のサンプリング条件とクローニング法により得られたクローンの総数をまとめた。

Table 4-7 Sampling list for bacterial community analysis of sludge from nitrification / denitrification reactor using acrylic pile fabrics as biomass carriers

RUN	Days	TOC source	Condition	Number of clones
1	14	Starch	aerobic	11
2		Starch	anaerobic	9
3	150	Starch	aerobic	21
4		PVA	aerobic	25

まず、でんぷんを電子供与体として用いた時の、運転開始直後の 14 日目に Pile-I に付着固定された汚泥から、RUN 1 では担体の外側の好気側に付着した汚泥を、RUN 2 では担体の内側の嫌気側に付着した汚泥を採取し、菌叢解析を行った。RUN 1 および RUN 2 の結果をそれぞれ Table 4-8 と Table 4-9 にまとめた。

RUN 1 の結果、Pile-I の好気側に付着していた汚泥をサンプリングしたにも関わらず、硝化反応に関与する細菌は 1 種類のみ (No. 1-1) で、脱窒反応に関与する細菌は *Thauera* sp. に近縁の細菌を含めて 5 種類 (No. 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6) が確認できた。一方、RUN 2 では、Pile-I の嫌気側でサンプリングしたにも関わらず、*Nitrobacter*.sp に近縁の細菌を含めて 2 種類 (No. 2-1, 2-2) の硝化反応に関与する細菌が確認でき、脱窒反応に関与する細菌は *Thauera* sp. に近縁の細菌を含めて 2 種類 (No. 2-3, 2-4) が確認できた。これらの結果、連続硝化・脱窒処理に Pile-I を用いた実験において、実験開始初期には、パイル織物の内側まで好気性の細菌が存在しており、パイル織物を介した物質移動が良好であるこ

とが確認された。

また、今回の実験で用いた汚泥中には、後述の ANAMMOX 汚泥で検出された細菌 (RUN 1 の No. 1-9) も存在することが判った。この実験で用いた種汚泥は和歌山市の和歌川終末処理場の汚泥を用いたが、この終末処理場には、一般家庭からの生活排水の他にも地下水を多く使用している化学工場廃水が流入しており、地下水由来の ANAMMOX 細菌が存在している可能性もあり、非常に興味深い結果が得られた。

Table 4-8 Results of BLAST search for samples of aerate part on day 14 with starach as the TOC source

No.	Taxon	Accession No.	Identity (%)	Number of clones	Notes from database
1-1	Unidentified bacterium R-23032	AJ786812.1	100	2	The microbial community composition of a commercial nitrifying inoculum
	Uncultured bacterium clone 23-ORF15	DQ376560.1	99		
1-2	Uncultured eubacterium clone F13.29	AF495425.1	96	1	
	<i>Acidovorax</i> sp. R-25076	AM084035.1	91		Cultivation of denitrifying bacteria
1-3	<i>Rhodobacteraceae</i> bacterium D11-58	AM403233.1	97	1	Diversity of Nitrate-reducing and Denitrifying Bacteria in a Marine Aquaculture Biofilter
	Uncultured sludge bacterium A41	AF234761.1	97		The microbial community composition of a nitrifying-denitrifying activated sludge from an industrial sewage treatment plant analyzed by the full-cycle rRNA approach
1-4	Uncultured bacterium SJA-10	AJ009452.1	95	1	
	<i>Thauera</i> sp. R-26885	AM084104.1	90		Cultivation of denitrifying bacteria:
1-5	<i>Thauera aromatica</i> strain 3CB3	AF229882.1	97	1	Isolation and characterization of diverse halobenzoate-degrading denitrifying bacteria from soils and sediments
	<i>Thauera</i> sp. R-26885	AM084104.1	96		Cultivation of denitrifying bacteria
1-6	<i>Hyphomicrobium</i> sp. HM	AF156711.1	94	1	Denitrification with methane as electron donor in oxygen-limited bioreactors
	<i>Hyphomicrobium denitrificans</i>	AJ854111.1	94		Stable carbon isotope fractionation during aerobic and anaerobic degradation of dichloromethane
1-7	<i>Flavobacterium</i> sp. H198	EF204444.1	100	1	
	<i>Flavobacterium</i> sp. YO66	DQ778318.1	100		
1-8	Uncultured bacterium gene TB127-25	AB196115.1	94	2	
	Uncultured bacterium clone RABC-B97	DQ106982.1	93		
1-9	Uncultured bacterium clone MB-34	DQ507185.1	97	1	Phylogenetic analysis of microbial community from a DEAMOX reactor carrying out anaerobic ammonia oxidation under sulphide-driven denitrifying conditions
	Uncultured bacterium clone 1-3	AY548932.1	96		The use of 16S rDNA clone libraries to study microbial communities of ANAMMOX sludge

Table 4-9 Results of BLAST search for samples of anaerobic part on day 14 with starch as the TOC source

No.	Taxon	Accession No.	Identity (%)	Number of clones	Notes from database
2-1	Uncultured bacterium clone HKT133	DQ439567.1	100	1	Nitrification Performance and Microbial Ecology of Nitrifying Bacteria in different Wastewater Treatment Plants
	Uncultured <i>Nitrobacter</i> sp. clone Ab-05-12	EF434834.1	100		
2-2	Unidentified bacterium R-23032	AJ786812.1	100	1	The microbial community composition of a commercial nitrifying inoculum
	Uncultured bacterium clone 23-ORF15	DQ376560.1	99		
2-3	Uncultured bacterium clone DB-5	DQ836749.1	93	1	Bacterial community of attached biomass in a denitrifying bioreactor Identification of denitrifier strain T1 as <i>Thauera aromatica</i> and proposal for emendation of the genus <i>Thauera</i> definition
	<i>Thauera</i> sp. T1	U95176.1	93		
2-4	Uncultured bacterium clone ICBTC9	AF390911.1	99	1	Spatial distribution of total, ammonia-oxidizing, and denitrifying bacteria in biological wastewater treatment reactors for bioregenerative life support
	<i>Brachymonas denitrificans</i> strain 13A	DQ836253.1	97		
2-5	Uncultured bacterium gene SsB17	AB291305.1	96	1	
2-6	<i>Flavobacterium</i> sp. H198	EF204444.1	100	1	
	<i>Flavobacterium</i> sp. YO66	DQ778318.1	100		
2-7	Uncultured anaerobic bacterium clone B-1H	AY953176.1	100	1	
	<i>Arcobacter cryaerophilus</i> strain CCUG 12018	EF064151.1	100		
2-8	Uncultured <i>Bacteroidetes</i> bacterium clone Skagenf24	DQ640685.1	88	1	
2-9	Uncultured bacterium clone H1	DQ339476.1	99	1	Bacterial communities in A/O MBR with nitrogen removal
	Uncultured <i>Chlorobi</i> bacterium clone OMBR51	DQ119089.1	91		

次に、RUN 3 では電子供与体としてでんぷんを用いて連続・硝化脱窒処理を 150 日間行った時の Pile-I の好気側表面付近に付着固定された汚泥について菌叢解析を行った。結果を Table 4-10 にまとめた。この結果、硝化反応に関わる細菌としては *Nitrospira* sp. に近縁の細菌を含めて 2 種類 (No. 3-1, 3-2) が検出されたが、どちらの細菌も実験開始後 14 日目には検出されなかった細菌であった。一方で、脱窒反応に関わる細菌としては、*Acidovorax* sp. に近縁の細菌を含めて 4 種類 (No. 3-3, 3-4, 3-5, 3-6) が検出された。この中では、No. 3-6 の *Hyphomicrobium* sp. に近縁の細菌のみが実験開始直後から検出されており (No. 1-6)、長期にわたり脱窒反応に関与していたことが判った。逆に、14 日目には比較的多く検出された *Thauera* sp. に近縁の細菌 (No. 1-4, 1-5, 2-3) は、150 日目には検出されなかった。これらの結果より、硝化反応および脱窒反応に寄与している細菌群は、大きく変遷していることが確認できた。

Table 4-10 Results of BLAST search for samples of aerate part on day 150 with starch as the TOC source

No.	Taxon (Accession No.)	Identity (%)	Number of clones	Notes from database
3-1	Uncultured bacterium gene 12C-A39 (AB205777.1)	100	1	Nitrification and Diversity of Ammonia Oxidizing Bacteria in the Bed of a Polluted Ephemeral Desert Stream
	Uncultured <i>Nitrosospira</i> sp. clone 47-2 (EF042993.1)	95		
3-2	Uncultured bacterium gene 37-06 (AB158682.1)	99	1	Molecular analysis of bacterial communities and ammonia oxidizing bacterial populations in sequencing batch reactor
	<i>Rhodobacter</i> sp. AB01 (EF655911.1)	99		Continuous hydrogen production from mixed organic acids by enriched phototrophic sludge
3-3	<i>Rhodobacteraceae</i> bacterium D11-58 (AM403233.1)	100	1	Diversity of Nitrate-reducing and Denitrifying Bacteria in a Marine Aquaculture Biofilter
	<i>Paracoccus</i> sp. 'CJSPY1 (P-I)' (EF205262.1)	97		Diversity of newly isolated heterocyclic amine-degrading denitrifying bacteria assessed by 16S rRNA genes, nitrite reductase (<i>nir</i>) genes and phenotypic characteristics
3-4	Uncultured bacterium gene TH-139 (AB185011.1)	100	2	Molecular analysis of microbial population transition associated with the start of denitrification in a wastewater treatment process
	Uncultured bacterium gene 1d33 (AB238731.1)	99		Community structures and activities of nitrifying and denitrifying bacteria in industrial wastewater-treating biofilms
3-5	<i>Acidovorax</i> sp. OS-6 (AB076844.1)	92	1	Cultivation of denitrifying bacteria
	<i>Acidovorax</i> sp. R-24607 (AM084011.1)	90		
3-6	<i>Hyphomicrobium denitrificans</i> (AJ854111.1)	100	1	Denitrification with methane as electron donor in oxygen-limited bioreactors
	<i>Hyphomicrobium</i> sp. HM (AF156711.1)	100		
3-7	Uncultured bacterium gene NK230 (AB064702.1)	100	1	
	Uncultured bacterium clone PC-06 (DQ322189.2)	98		
3-8	Uncultured bacterium P2CN80 (AJ504617.1)	99	1	
	Uncultured bacterium clone Kazan-1B-08/BC19-1B-08 (AY592085.1)	86		
3-9	<i>Sphaerotilus</i> sp. L1 (AB087560.1)	100	1	
	<i>Leptothrix</i> sp. LA (AB087569.1)	99		
3-10	Uncultured bacterium clone URA024 (EU284203.1)	99	1	
	Uncultured bacterium gene OS-17 (AB205948.1)	98		
3-11	Uncultured anaerobic bacterium clone A-3D (AY953234.1)	100	1	
	<i>Porphyromonadaceae</i> bacterium JN18_A107_G (DQ168658.1)	99		
3-12	Uncultured bacterium clone 2 (DQ413062.1)	98	1	
	Uncultured bacterium gene YH-45 (AB185013.1)	95		
3-13	<i>Spirosoma aquatica</i> strain WPCB128 (EF507901.1)	87	1	
	Uncultured bacterium clone mdt16c12 (AY537038.1)	87		
3-14	Uncultured soil bacterium clone S098 (AY037618.1)	96	1	
	<i>Flexibacter flexilis</i> partial 16S rRNA gene, clone 153-1 (AJ871243.1)	93		
3-15	Uncultured bacterium clone LaC15L17 (EF667579.1)	99	1	
	Uncultured <i>Chloroflexi</i> bacterium clone AKYH1447 (AY921689.1)	92		
3-16	Uncultured bacterium gene 37-05 (AB158681.1)	97	1	
	Uncultured bacterium clone DR-13 (AY945923.1)	97		
3-17	<i>Enchelyodon</i> sp. (ESU80313.1)	99	1	
	Uncultured ciliate clone CCA76 (AY179986.1)	98		
3-18	<i>Zoogloea oryzae</i> A-4 (AB201044.1)	96	2	<i>Zoogloea oryzae</i> sp. nov., a nitrogen-fixing bacterium isolated from rice paddy soil
3-19	Uncultured bacterium clone PC-10 (DQ322193.1)	93	1	Cultivation-independent identification of phenol-degrading bacteria in activated sludge by stable isotope probing
	Uncultured <i>Planctomycetaceae</i> bacterium clone MB-44 (DQ507168.1)	88		Phylogenetic analysis of microbial community from a DEAMOX reactor carrying out anaerobic ammonia oxidation under sulphide-driven denitrifying conditions

RUN 4 では電子供与体として PVA を用いて連続・硝化脱窒処理を 150 日間行った時の Pile-I の好気側表面付近に付着固定された汚泥について菌叢解析を行った。結果を Table 4-11 にまとめた。この結果、硝化反応に関わる細菌としては *Nitrosospira* sp. に近縁の細菌を含めて 5 種類 (No. 4-1, 4-2, 4-3, 4-4, 4-5) が検出された。その中でも、*Flavobacterium*

sp.に近縁の細菌がクローン数が6検体検出されており、優占種であるものと考えられた。一方で、脱窒反応に関わる細菌としては、*Acidovorax* sp.に近縁の細菌を含めて2種類(No. 4-6, 4-7)が検出されたのみであり、脱窒菌の種類は、でんぷんを用いたときよりも少ないことが判った。

Table 4-11 Results of BLAST search for samples of aerate part on day 150 with PVA as the TOC source

No.	Taxon (Accession No.)	Identity (%)	Number of clones	Notes from database
4-1	<i>Flavobacterium</i> sp. P-135 (AM412169.1)	100	6	The microbial community composition of a commercial nitrifying inoculum
	<i>Flavobacterium</i> sp. R-20822 (AJ786788.1)	98		
4-2	<i>Nitrosospira</i> sp. DNB_E1 (AY138531.1)	100	1	Molecular microbial ecology of nitrification in an activated sludge process treating refinery wastewater
	Uncultured bacterium gene G2-A-4 (AB176879.1)	100		
4-3	Uncultured sludge bacterium A37 (AF234753.1)	98	2	Composition of ammonia-oxidizing bacteria in soil planted with common bean
	Uncultured beta proteobacterium clone SNT3-67 (AY944208.1)	98		
4-4	<i>Pseudomonas</i> sp. R21-1 (AY618578.1)	100	1	Isolation, identification and characteristics of acid-tolerant nitrifiers from tea orchard soil
	<i>Pseudomonas</i> sp. N1 (EU275166.1)	99		
4-5	<i>Thermomonas</i> haemolytica isolate S6 (AF508109.1)	100	1	Nitrification Performance and Microbial Ecology of Nitrifying Bacteria in different Wastewater Treatment Plants
	Uncultured <i>Nitrobacter</i> sp. clone Sb-05-27 (EF434832.1)	98		
4-6	<i>Acidovorax temperans</i> strain 4x (DQ836254.1)	99	1	Cultivation of denitrifying bacteria
	<i>Acidovorax</i> sp. R-25074 (AM084034.1)	99		
4-7	<i>Thermomonas</i> sp. EMB 79 (DQ413155.1)	100	1	Anaerobic, Nitrate-Dependent Microbial Oxidation of Ferrous Iron
	Denitrifying Fe<II>-oxidizing bacteria (U51103.1)	98		
4-8	Uncultured bacterium clone UASB_brew_B36 (AF332715.1)	99	2	
	Uncultured epsilon proteobacterium clone PD-UASB-61 (AY261819.1)	98		
4-9	Uncultured bacterium gene 13C-A37 (AB205682.1)	100	2	
	Uncultured bacterium clone DR-29 (AY945920.1)	98		
4-10	<i>Acidovorax</i> sp. G3DM-83 (EU037287.1)	99	1	
	Uncultured bacterium clone LLR96 (EU247506.1)	99		
4-11	Uncultured bacterium clone S4A5 (AY382154.1)	100	1	
	Uncultured bacterium clone R1Cb1 (EF063625.1)	95		
4-12	<i>Novosphingobium indicum</i> (EF549586)	100	1	
	<i>Sphingomonas</i> sp. S11-S-1 (EU016172)	100		
4-13	Uncultured soil bacterium clone E10M13R (AY943348.1)	98	1	
	Uncultured <i>Sphingobacteriales</i> bacterium clone LEO_07 (EU158812.1)	94		
4-14	Uncultured bacterium gene NB-11 (AB117715.1)	99	1	
	Uncultured bacterium clone DSBR-B064 (AY302126.1)	96		
4-15	Uncultured <i>Flavobacteria</i> bacterium clone GASP-MA4W2_F10 (EF664354.1)	100	1	
	Uncultured bacterium clone F001C07.x0 (EF430392.1)	100		
4-16	Uncultured bacterium gene DGGE_band_s03 (AB158714.1)	96	1	
	Uncultured bacterium gene TH-90 (AB185010.1)	91		
4-17	Uncultured <i>Flexibacteraceae</i> bacterium clone MB-47 (DQ507162.1)	94	1	Phylogenetic analysis of microbial community from a DEAMOX reactor carrying out anaerobic ammonia oxidation under sulphide-driven denitrifying conditions The analysis of a methanol denitrifying microbial community by stable isotope probing, full cycle rRNA analysis and fluorescence in situ hybridization-microautoradiography
	Uncultured bacterium clone DSBR-B080 (AY302127.1)	94		

第4節 結言

合成染色廃水からの窒素除去についてパイル織物を汚泥付着用の固定化担体として用いた処理試験を行い、次の結果を得た。

1. 硝化汚泥付着用の固定化担体としてパイル織物を用いる場合には、汚泥付着量が多くなるように材質はアクリル製とし、さらに、パイル長は凹凸が大きくなるように出来るだけ長い方がよいことがわかった。
2. パイル織物を用いた場合、単位面積あたりの硝化速度を測定すると、最大で約 20.1 g-N/m²/day になり、不織布を用いた場合の約 3.4 倍になった。このパイル織物を用いた連続硝化試験では、HRT=10 hr で流入 T-N 負荷量が 0.5 kg/m³/day の条件でも、約 75 %の高い硝化率を得ることが出来た。
3. パイル織物を用いた連続硝化・脱窒処理試験では、固定化材内部への糊状の物質が付着することによって、物質移動の悪化することが観察された。このことより、安定的に窒素除去を行うためには、目詰まりの改善が必要であることが判った。
4. ベース部分が格子状になったパイル織物を用いることによって、膜間の物質移動が改善でき、さらに脱窒の水素供与体としてでんぷんを添加することによって、ワンパスの連続硝化・脱窒処理試験において、HRT=12 hr で約 56 %、HRT=19 hr で約 77 %の窒素除去率を達成することに成功した。
5. 脱窒の際に必要な電子供与体としてでんぷん、メタノール、酢酸ナトリウム、PVA の4種類を取り上げ、その添加効果について検討を行ったところ、PVA 以外の物質では、TOC/T-N 比を2程度になるように添加することによって脱窒率 50 %以上を維持することが出来たが、有機物の添加量が多くなると汚泥の発生量が多くなり、硝化反応に必要な酸素量の不足することが認められた。一方、PVA を用いた場合、電子供与体としての効果は認められず、パイル織物に付着固定される汚泥量は極端に少なくなるが、硝化反応や有機物の分解は進行することが確認できた。
6. でんぷんと PVA を用いた時に、微小動物の顕微鏡観察を行ったところ、共に *Aerosoma* 属や *Vorticella* 属、*Rotaria* 属が実験期間中に多く観察することが出来た。また、それぞれの系について汚泥中の菌叢解析を行ったところ、様々な菌種が確認され、その微生物の多様性を確認できた。また、この菌叢解析結果において ANAMMOX 汚泥で発見されているような細菌の存在も確認できた。

第4章参考文献

- 1) 高辻渉、阪井幸宏、中岡元信: 和歌山県工業技術センター平成 12 年度研究報告、p.23 (2001)
- 2) 高辻渉、阪井幸宏、中岡元信: 和歌山県工業技術センター平成 13 年度研究報告、p.23 (2002)
- 3) W. Takatsuji, M. Nakaoka, Y. Sakai and K. Furukawa: Novel Nitrogen Removal Process Using Attached Activated Sludge. *Japanese J. Wat. Treat. Biol.*, **38**, pp.211-218 (2002)
- 4) 山際秀誠、高辻渉、阪井幸宏、中岡元信、加藤久棋: 和歌山県工業技術センター平成 14 年度研究報告、pp.14-16 (2003)
- 5) 山際秀誠、高辻渉、中岡元信、古川憲治: 汚泥付着固定化材を用いた染色廃水からの窒素除去, *日本水処理生物学会誌*, **41**,pp.1-7 (2005)
- 6) 高辻渉、山際秀誠、阪井幸宏、中岡元信: 汚泥付着固定化材による曝気槽中での染色排水の窒素除去システム、**46**,pp.12-17 (2004)
- 7) 山際秀誠、高辻渉、花本敏和、中岡元信、古川憲治: 捺染工場廃水からの窒素除去, *日本水処理生物学会誌*, **45**,pp.99-105 (2009)
- 8) 大内山高広、稲森悠平: 原生動物・微小後生動物の生態と機能, *用水と廃水*, **48**, pp.88-94 (2006)

第5章 固定化担体を用いた ANAMMOX 反応

第1節 概説

これまで、生物学的窒素除去法において、汚泥付着用の固定化担体として不織布やパイル織物を用いた固定化材を作製し、これを曝気槽中に設置することによって、硝化・脱窒反応と有機物の除去が同時に可能になる処理システムを構築してきた。その結果、返送工程なしのワンパス運転で、流入窒素負荷が約 $0.4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 、 $\text{TOC/T-N} = 2$ 程度に有機物を添加した処理条件での硝化・脱窒処理試験において、60 ~ 70 % の窒素除去と 80 ~ 90 % の有機態炭素の同時分解を達成することができた。さらに、固定化担体として用いたパイル織物に付着固定された汚泥の菌叢解析を行ったところ、様々な細菌と共存して、硝化菌、脱窒菌が存在し、硝化・脱窒反応に寄与していることが確認できた。一方、この菌叢解析の結果、パイル織物に付着固定された汚泥の中から、ANAMMOX リアクタから検出された細菌の存在も確認でき、種汚泥として用いた和歌川終末処理場の活性汚泥中に、ANAMMOX 菌が存在する可能性があることが明らかとなった。

ANAMMOX 反応では従来の生物学的窒素循環系とは全く異なる窒素変換経路であり、 NH_4^+ が水素供与体、 NO_2^- が水素受容体となる自栄養性の脱窒反応である。ANAMMOX 反応は、 NO_2^- が nitrite reductase によって NH_2OH に還元され、さらに NH_2OH と NH_4^+ から hydrazine forming enzyme の働きで N_2H_4 が生成する。この N_2H_4 は hydroxylamine oxidoreductase の働きで窒素ガスに酸化される。ANAMMOX 反応では、従来の他栄養性の脱窒反応と比較すると、電子供与体としての有機物の添加が不要であること、温暖化効果ガスである N_2O が発生しないといった特性を有している。さらに、ANAMMOX 反応における窒素除去速度は、従来の硝化・脱窒と比較して非常に高いため、窒素除去設備の建設コストを抑えることが出来るといった利点もある。

そこで、我々は、ANAMMOX 反応を活用する新規窒素除去プロセスの開発を目指し、和歌川終末処理場の汚泥を種汚泥として ANAMMOX 菌の集積培養を行うこととした。一方で、ANAMMOX 反応を NH_4^+ の除去に適応するためには、その前処理として流入 NH_4^+ の約半量を NO_2^- に変換する、部分亜硝酸化処理が必要である。この部分亜硝酸化については、これまでの硝化・脱窒反応に関する研究の中で、アクリル製パイル織物が硝化反応のための固定化担体として有効であることがわかっているので、このアクリル製パイル織物を固定化担体として活用した。

第2節 実験方法

5-2-1 供試汚泥

供試汚泥として、和歌山市の和歌川終末処理場の活性汚泥を用いた。この終末処理場には、生活排水の他に化学工場排水の処理も行っている。また、第4章では、この終末処理場の活性汚泥中には、ANAMMOX 菌が存在している可能性があることを明らかにしている。

5-2-2 不織布を用いた ANAMMOX 処理

Fig. 5-1 に ANAMMOX 反応装置と微生物付着固定用の担体として用いた菊花状のポリエステル製不織布（日本バイリーン(株)製）の写真を示した。円筒状の上向流型反応槽（高さ：50 cm、内径：10 cm、有効容量：約 4 L）に 40 cm の不織布を Fig. 5-1 のように設置し、汚泥付着後に反応槽の下部より無機合成廃水を上向流で供給し、ANAMMOX 処理を行った。種汚泥を初発 MLSS 濃度が 500 mg/L の濃度になるようにリアクタに投入し、一日間、ポンプにより内部循環を行い、不織布の表面に種汚泥を付着固定させた。ANAMMOX 処理に使った無機合成廃水の組成を Table 5-1 に示した。また無機合成廃水の調整に使った Main salt solution および Trace element solution の組成を Table 5-2 に示した。反応槽内の液温を 30~35 °C に保ち、HRT を約 15~24 時間になるように無機合成廃水を添加し、連続 ANAMMOX 処理を行った。連続試験は内部循環は行わず、返送工程を備えないワンパスで処理を行った。



Fig. 5-1 Photographs of up-flow ANAMMOX column reactor and non-woven as biomass carrier

Table 5-1 Composition of synthetic wastewater for ANAMMOX treatment

Compounds	Concentrations (mg/L)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20-200 (as N)
NaNO_2	20-200 (as N)
KHCO_3	125
KH_2PO_4	54
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9
$\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$	5
Main salt solution	2.0 mL/L
Trace element solution	1.0 mL/L
Tap water	1L

Table 5-2 Main salt and trace element solution compositions

Main salt solution		Trace element solution	
Compounds	Concentrations	Compounds	Concentrations
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	700 mg/L	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.24 g/L
KCl	700 mg/L	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.25 g/L
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	500 mg/L	H_3BO_4	0.014 g/L
NaCl	500 mg/L	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.99 g/L
		$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.22 g/L
		$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.11 g/L
		$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.19 g/L
		$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.43 g/L

5-2-3 パイル織物を用いた部分亜硝酸化処理および SNAP 処理試験

Fig. 5-2 に部分亜硝酸化処理装置の概略図を示した。有効容量約 5 L の円筒状の反応槽の中央部分に Fig. 5-3 に示したアクリル製パイル織物 (Pile-H-36、パイル長: 3 cm、面積: 684 cm²、充填率: 13.7 m²/m³) を設置した。パイル織物の設置によって、通気を行っているサイドでは、上昇流が、その反対側では下降流が生じるように設計した。種汚泥を初発 MLSS 濃度が 3,000 mg/L の濃度になるようにリアクタに投入した。一日間、エアレーションを行うことによって、アクリル製パイル織物の表面に付着固定させた後、合成無機廃水を HRT が約 15~24 時間になるように供給し、連続処理を行った。連続試験はワンパスで行い、返送工程は備えなかった。Table 5-3 に用いた部分亜硝酸化試験に使用した無機合成廃水の組成を示した。窒素源として NH₄Cl のみを用いており、流入 NH₄-N 濃度を部分亜硝酸化処理試験中は 50 mg/L から 199 mg/L まで段階的濃度を上げ、SNAP 処理試験においては、199 mg/L から 1,525 mg/L まで上げた。また、無機合成廃水には微量元素群として Table 5-2 で示した Trace element solution を 1 mL/L で添加した。50 g/L NaHCO₃ 溶液を用いてリアクタ内の pH を 7.5 に調整した。また、通気量を調整することによって DO 濃度を部分亜硝酸化処理実験中は 0.5~1.0 mg/L の範囲で、SNAP 処理試験中は、0.5~4.0 mg/L の範囲で流入窒素負荷に応じて変化させた。反応液温は 35 °C に調整した。

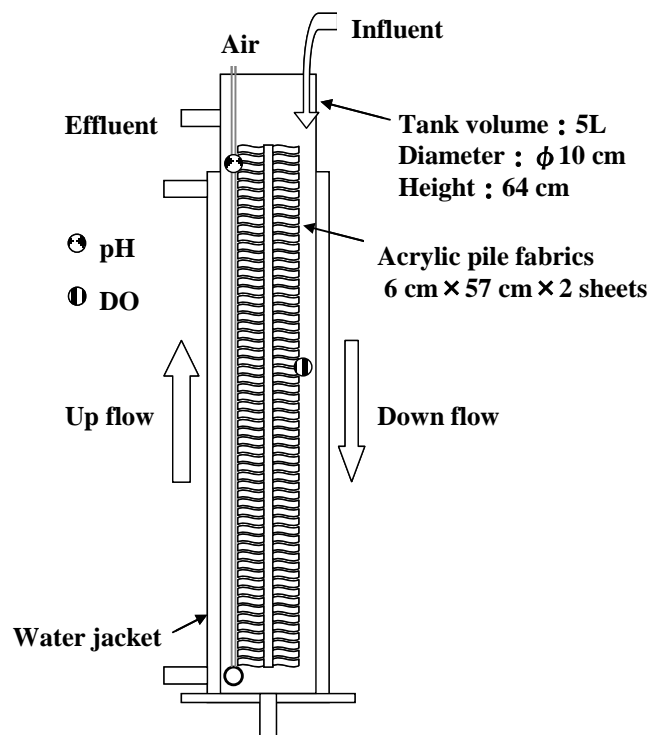


Fig. 5-2 Schematic diagrams of partial nitritation and SNAP treatment



Fig. 5-3 Photographs of acrylic pile fabrics (Pile-H-36) biomass carriers material; acrylic fiber diameter of a pile; 1 mm length of pile; 3 cm

Table 5-3 Composition of synthetic wastewater for partial nitrification and SNAP treatment

Compounds	Concentrations
NH_4Cl	192-3821 mg/L
KH_2PO_4	10-200 mg/L
KCl	4-80 mg/L
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.5-30 mg/L
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5-10 mg/L
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9 mg/L
EDTA·2Na	5 mg/L
Trace element solution	1 mL/L
Tap water	1 L

5-2-4 SNAP 汚泥を用いた脱窒処理試験

500 mL 三角フラスコに、脱窒試験用の培地を 300 mL 入れた。脱窒用培地の組成は Table 5-3 で示した SNAP 反应用合成廃水の内、 NH_4Cl の代わりに KNO_3 を 200 mg/L の濃度になるように添加した。培地を三角フラスコに添加後、約 1 分間、窒素ガスを通気することによって脱酸素処理を行った。その後 5-2-3 の実験で運転している SNAP リアクタから採取した底抜き汚泥を初期 MLSS 濃度が 500 mg/L になるように三角フラスコに投入した後、パラフィルムにて密栓し、スターラーによってゆっくりと攪拌して反応を行った。途中、実験開始後約 25 時間経過した時点で、脱窒反応のための電子供与体として酢酸ナトリウムを TOC/T-N 比が 2 程度になるように、添加した。実験は、30 °C の恒温室内で行った。

5-2-5 パイル織物を用いた SNAP リアクタの立ち上げ

Fig. 5-2 示した部分亜硝酸化処理装置と同様で、反応槽の高さを 44 cm に変更したリアクタ（有効容量：約 3.5 L）を作製し、アクリル製パイル織物（Pile-H-36、パイル長：3 cm、面積：444 cm²、充填率：11.0 m²/m³、Fig. 5-3 参照）をリアクタ内に設置した。種汚泥として、5-2-3 の実験で運転している SNAP リアクタから採取した汚泥を用いて、初期 MLSS 濃度が 1,500 mg/L になるようにリアクタに投入し、一日間、エアレーションを行うことによって、パイル織物の表面に汚泥を付着固定させた後、無機合成廃水を HRT が 17 時間になるように供給して連続処理を行った。無機合成廃水は Table 5-3 で示した無機合成廃水の中で、塩化アンモニウムの代わりに硫酸アンモニウムを用いたものを作製した。連続試験はワンパスで行い、返送工程は備えなかった。連続試験中、50 g/L NaHCO_3 溶液を用いてリアクタ内の pH を 7.5 に調整し、通気量を調整することによって DO 濃度を 0.5~3.0 mg/L の範囲で調整した。また、SNAP 反応は 30~35°C の範囲で調整した。

5-2-6 分析方法

アンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) はインドフェノール青吸光光度法により定量した (JIS K 0102-1998)。酸化態窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$ 、硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) + 亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$)) は銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により定量し、亜硝酸態窒素はナフチルエチレンジアミン吸光光度法により定量した (JIS K 0102-1998)。硝酸態窒素は酸化態窒素と亜硝酸態窒素の差より求めた。全窒素 (T-N) は $\text{TOC-V}_{\text{CPH/CPN}}$ (株島津製作所社製) で測定した。pH は FD-02 (東京硝子器械(株)社製) で測定した。溶存酸素濃度 (DO) は DO-21P (DKK・TOA (株)社製) で測定した。

5-2-7 SNAP 汚泥のクローニング法による菌叢解析

実験に用いた試薬等を Table 5-4 に示す。

Table 5-4 Experimental materials and reagents for community analysis

Phusion High-Fidelity DNA polymerase (FINNYZMES)
pre-mix (KOD buffer, MgSO_4 1 mM, dNTP 0.2 mM each)
p-Bluescript KS+
Wizard SV Gel and PCR Clean-Up System (Promega)
Restriction enzyme (EcoR V)
1 × TAE buffer (50 × TAE buffer: Tris 242 g/L, glacial acetic acid 57.1 mL/L, 0.5 M EDTA (pH 8.0) 100 mL/L)
DNA Ligation Kit Ver. 2 solution I (Takara)
<i>E.coli</i> DH5 α
X-gal (5-bromo-4-chloro-3-indolyl- β -D-galactopyranoside)
IPTG (isopropyl- β -D-galactoside)
Solution I (glucose 50mM, Tris-HCl (pH8.0) 25mM, EDTA (pH8.0) 10mM)
Solution II (NaOH 0.2 N, SDS 1 %)
Solution III (5 M potassium acetate 60 mL, glacial acetoc acid 11.5 mL, sterilized water 28.5 mL)
LB plate (+Amp, +IPTG, +X-gal, Polypepton 10 g/L, Yeast extract 5 g/L, Bacto-Tryptone 10 g/L, NaCl 5 g/L)
LB +Amp medium solution (Ampicillin Sodium 0.1 g/L, Polypepton 10 g/L, Yeast extract 5 g/L, Bacto-Tryptone 10 g/L, NaCl 5 g/L)
TE buffer (Tris-HCl 1.21 g/L, EDTA 0.37 g/L)

固定化担体の表面に付着固定された汚泥を 1 白金耳採取し、DNA の抽出を行った。抽出した染色体 DNA の濃度を分光光度計により測定し、10 ng/ μL に希釈した。この染色体 DNA 溶液 1 μL を鋳型としてバクテリアルプライマー 6F (5'-GGAGAGTTAGATCTTGCTCAG-3') と 1492R (5'-GGTTACCTTGTTACGAT-3') で PCR を行った。PCR 条件は denaturing 98 °C 10 sec、annealing 51 °C 20 sec、

extension 72 °C 35 sec とし、25 cycle 行った。得られた PCR 産物を Wizard SV Gel and PCR Clean-Up System を用いて精製した。

増殖した DNA をプラスミドベクター(p-Bluescript KS+)を用いて大腸菌 (DH5 α) に形質転換を行った。形質転換により得られた白色コロニーを選択後、LB+Amp 液体培地で一晚培養し、プラスミドを抽出した。制限酵素 EcoRV により消化し、アガロースゲル電気泳動によりインサートを確認した。

インサートを確認したクローンについて、シーケンスを行い、NCBI BLAST プログラム (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>) を用いて相同性検索を行った。

第3節 実験結果および考察

5-3-1 和歌川終末処理場汚泥からの ANAMMOX 汚泥の集積培養

和歌山市の終末処理場である和歌川終末処理場の活性汚泥を種汚泥とした ANAMMOX 汚泥の集積培養を試みた。ANAMMOX 汚泥の集積培養に実績のある菊花状ポリエステル製不織布を固定担体として用いて、無機合成廃水を連続的に添加することによって集積培養を行った。

流入窒素負荷と窒素除去率の経日変化を Fig. 5-4 に、反応槽内の pH と DO 濃度の経日変化を Fig. 5-5 にそれぞれ示した。

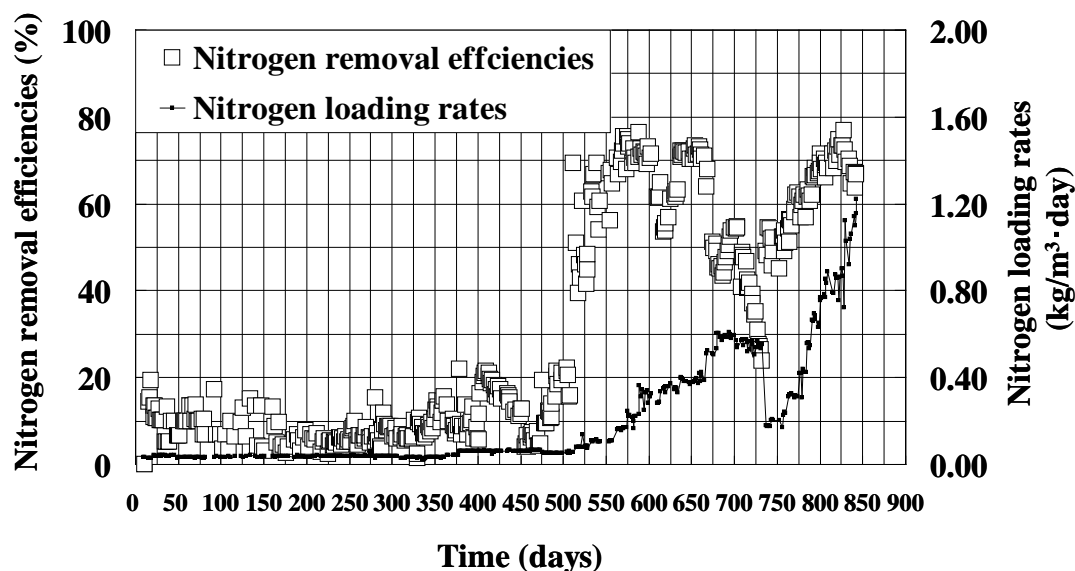


Fig. 5-4 Changes in nitrogen removal efficiencies and nitrogen loading rates during ANAMMOX treatment using nonwoven as biomass carrier

実験開始後、約 300 日間は窒素除去率は 10 %以下を推移し、ANAMMOX 反応の進行は確認できなかったが、300 日を越えた辺りから、窒素除去率は上昇と下降を繰り返した。その後、450 日以降は、窒素除去率は徐々に上昇し、550 日では、60 %以上の窒素除去率に達した。また、これに伴って、反応槽内の pH は 450 日では 7.4 程度であったものが、550 日では 8.6 にまで上昇していった。DO 濃度は 0.2~0.6 mg/L 程度で低かった。これらの現象より、ANAMMOX 反応の進行を確認した。ANAMMOX 反応が進行し始めるのに、約一年間を要した要因としては、初期の汚泥量が 500

mg-MLSS/L と低かったことと、この期間の運転では、処理液中の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度が 20 mg/L 以下になるように、流入窒素負荷を $0.05 \text{ kg/m}^3\cdot\text{day}$ 以下の非常に低い負荷で運転管理していたために、ANAMMOX 反応が進行する汚泥量まで ANAMMOX 汚泥が増殖するのに長期間を要したことが考えられる。

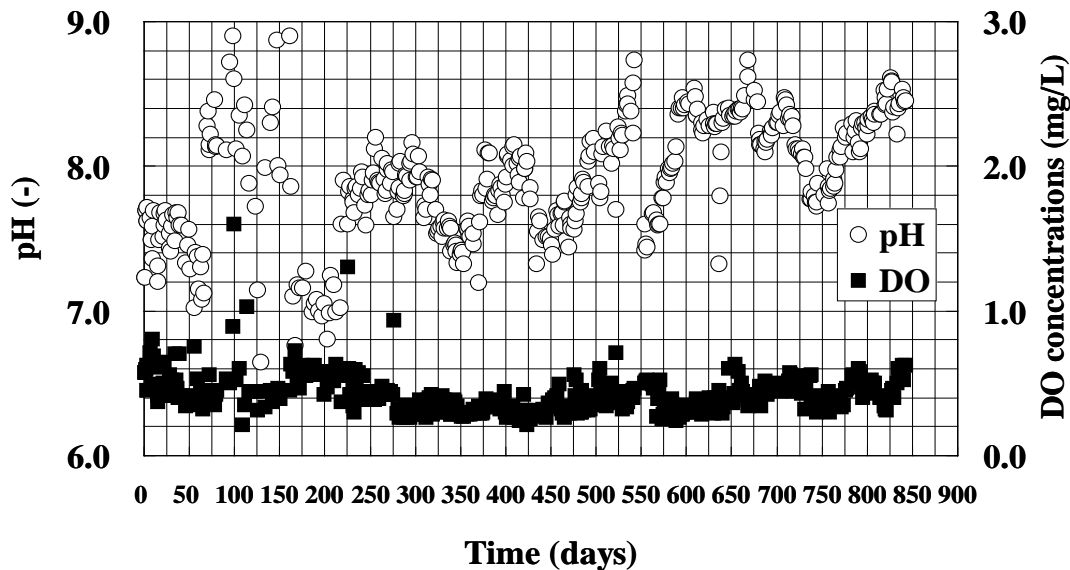


Fig. 5-5 Changes in pHs and DO concentrations during ANAMMOX treatment using nonwoven as biomass carrier

また、実験開始後、500 日以降の、処理液中の T-N、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の各濃度と流入窒素負荷の経日変化を Fig. 5-6 に示した。

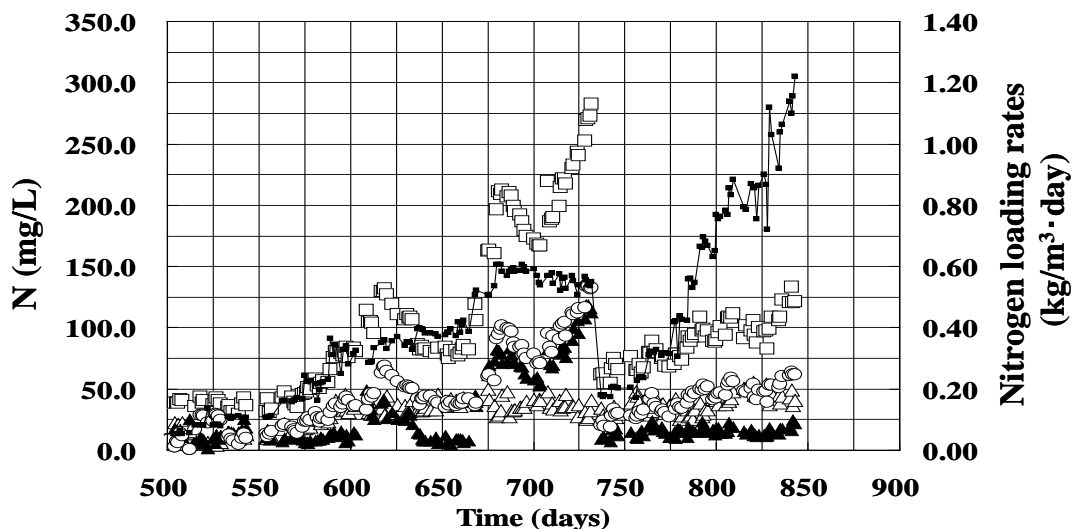


Fig. 5-6 Changes in effluent T-N, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ concentrations and nitrogen loading rates in ANAMMOX reaction using nonwoven as biomass carrier
 Symbols: \square ; effluent T-N, \triangle ; effluent $\text{NO}_3\text{-N}$, \blacktriangle ; effluent $\text{NO}_2\text{-N}$, \circ ; effluent $\text{NH}_4\text{-N}$, \blacksquare ; nitrogen loading rates

500 日目以降に、流入窒素負荷を徐々に上昇させ、 $0.5\sim 0.6 \text{ kg/m}^3\cdot\text{day}$ で処理を行ったところ、700 日目頃から T-N 濃度が徐々に高くなり、730 日目頃には窒素除去率は

30%以下になった (Fig. 5-4 参照)。この時、処理液中の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度は 50 mg/L 以上になり 720 日以降では 100 mg/L を越えた。このことより窒素除去率の低下は、残留する $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度が主要因であると考え、740 日目以降に、流入窒素負荷を $0.2 \text{ kg/m}^3\cdot\text{day}$ 程度にまで低下させることによって、処理液中の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度を 20 mg/L 以下にまで低下させ、ANAMMOX 反応の回復を図った。流入窒素負荷を低下させると、すぐに窒素除去率は 50%程度にまで回復し、その後、処理水中の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度が 20 mg/L 以下で維持しつつ、流入窒素負荷を上昇させたところ、830 日目以降では、流入窒素負荷が平均 $1.1 \text{ kg/m}^3\cdot\text{day}$ の条件下で窒素除去率は約 68%、最大窒素除去速度は $0.82 \text{ kg/m}^3\cdot\text{day}$ を達成できた。

また、窒素除去率が 50%以上の ANAMMOX 反応が比較的良好に進行している期間における T-N 除去速度、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 除去速度および $\text{NO}_3\text{-N}$ 生成速度と $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去速度の関係を Fig. 5-7 に示した。

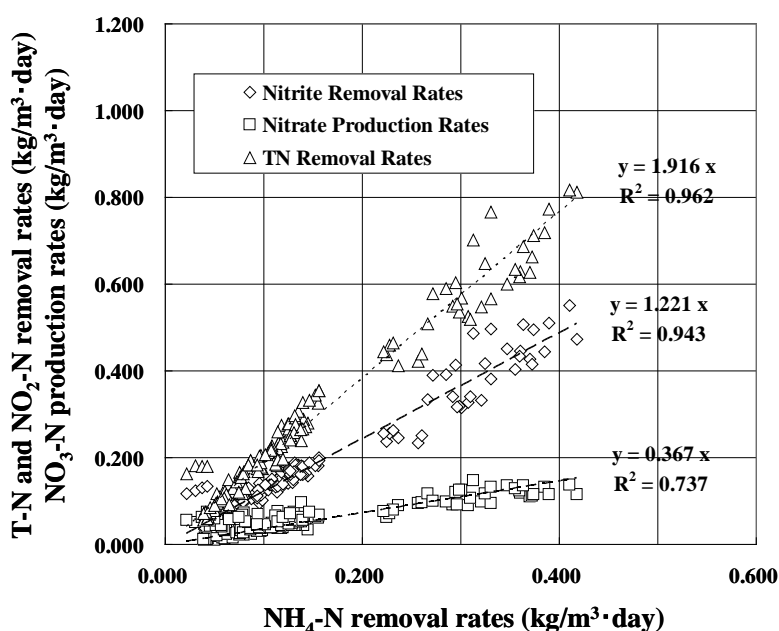


Fig. 5-7 T-N removal rates, $\text{NO}_2\text{-N}$ removal rates and $\text{NO}_3\text{-N}$ production rates with respect to $\text{NH}_4\text{-N}$ removal rates in ANAMMOX reaction using nonwoven as biomass carrier

この結果、T-N 除去速度と $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去速度の比 ($\text{T-N}/\text{NH}_4\text{-N}$)、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 除去速度と $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去速度の比 ($\text{NO}_2\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$) および $\text{NO}_3\text{-N}$ 生成速度と $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去速度の比 ($\text{NO}_3\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$) はそれぞれ、1.92、1.22、0.37 になった。これらの値は、これまでに報告されている ANAMMOX 反応の実験式 (第 1 章 (1-1)式参照) の値である $\text{T-N}/\text{NH}_4\text{-N} = 2.04$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N} = 1.32$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N} = 0.26$ と比較して、 $\text{T-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ は低く、 $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ は高くなった。このことは、亜硝酸から硝酸への亜硝酸酸化反応が一部進行している可能性を示しているが、この亜硝酸酸化反応のための酸素源としては、流入排水中に含まれる DO が考えられた。

5-3-2 パイル織物を用いた部分亜硝酸化反応

NH_4^+ 含有排水に ANAMMOX 反応を適応させるためには、ANAMMOX 反応の前処

理として、部分亜硝酸化反応が不可欠である。そこで、これまでの硝化・脱窒処理試験に関する研究の中で、硝化汚泥付着用の固定化担体として、最も有望であった Pile-H-36 (Fig. 5-3) をアンモニア酸化細菌固定用の担体として用いた部分亜硝酸化処理について検討を行った。

和歌川終末処理場の活性汚泥を種汚泥 (初発 MLSS : 3,00 mg/L) として用い、この汚泥を固定化担体として使用したパイル織物に十分に付着固定させた後、無機合成廃水を供給し、連続部分亜硝酸化処理実験を行った。部分亜硝酸化処理実験においては、HRT を 22~24 時間でほぼ一定として、流入 NH₄-N 濃度を 50 mg/L から 199 mg/L まで段階的に上げていき、流入窒素負荷を上昇させた。結果を Table 5-5 にまとめた。

Table 5-5 Results of partial nitritation using Pile-H-36 as biomass carrier

RUN	HRT (hrs)	Inf. T-N (kg/m ³ ·day)	% of nitrogen removal	% of ammonium oxidation*1	% of nitrification*2	% of nitritation*3
1	23	0.01	31	76	51	25
2	23	0.05	17	68	30	38
3	22	0.10	13	72	24	48
4	23	0.16	15	70	3	67
5	23	0.20	15	63	2	61
6	23	0.24	10	48	5	42
7	24	0.26	12	50	2	48

$$*1: \% \text{ of ammonium oxidation} = \frac{\text{Eff. NO}_2\text{-N} + \text{Eff. NO}_3\text{-N}}{\text{Inf. T-N}}$$

$$*2: \% \text{ of nitrification} = \frac{\text{Eff. NO}_3\text{-N}}{\text{Inf. T-N}}$$

$$*3: \% \text{ of nitritation} = \frac{\text{Eff. NO}_2\text{-N}}{\text{Inf. T-N}}$$

運転開始後の流入窒素負荷が低い RUN 1 においては、アンモニア酸化率は 76 % であったが、この内、NH₄⁺から NO₂⁻への亜硝酸化率は 25 % で低く、NO₂⁻から NO₃⁻への硝化率は 51 % と高かった。このことから、この時点では、アンモニア酸化だけでなく、亜硝酸酸化も進行していることが推測できた。また、流入窒素負荷を 0.16 kg/m³·day まで徐々に上げていくと、アンモニア酸化率は 70 % を維持したままで、硝化率は 3 % にまで低下し、亜硝酸化率が 67 % まで上昇し、部分亜硝酸化が進行していった (RUN 2~4)。その後、さらに流入窒素負荷を上げていくと、アンモニア酸化率は 50 ~ 63 % になる一方で、硝化率が 2~5 % 程度に制御され、部分亜硝酸化反応が進行していることを確認した (RUN 5~7)。その後、運転開始 260 日以降に流入窒素負荷を 0.10 kg/m³·day まで下げて、再び段階的に負荷をあげていった。260 日から 380 日の期間の流入窒素負荷と窒素除去率の経日変化を Fig. 5-8 に示した。

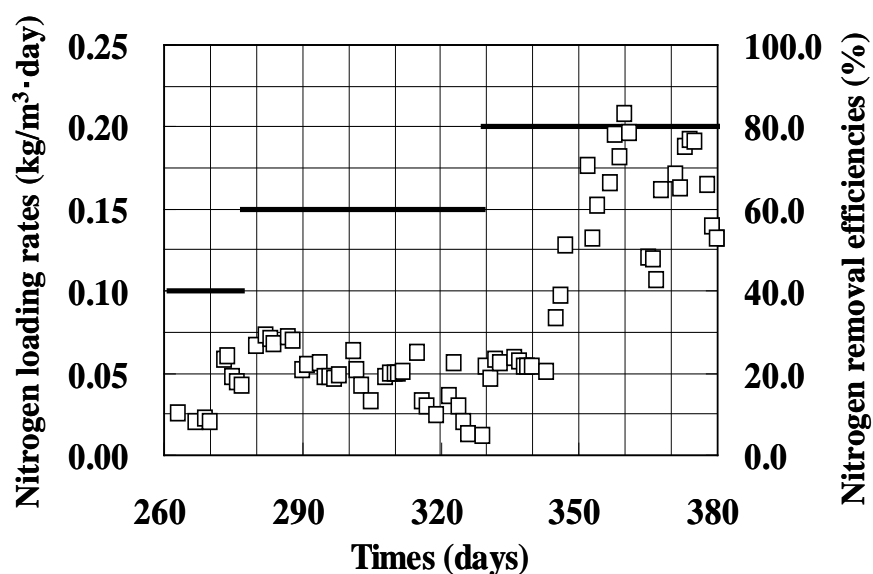


Fig. 5-8 Changes in average nitrogen loading rates and nitrogen removal efficiencies during partial nitrification reaction using Pile-H-36 as biomass carrier

流入窒素負荷を上げていった場合にも、窒素除去率は20%前後を推移していたが、340日を越えた辺りから、急激に窒素除去率が上昇し、360日には80%を超える窒素除去率が得られた。この窒素除去については、用いた合成無機排水中に有機物は添加されておらず、従属栄養細菌による脱窒反応ではなくANAMMOX反応による脱窒反応が進行しているものと推測された。しかし、この時点では、パイル織物に付着固定されている汚泥には、ANAMMOX汚泥特有の赤い汚泥は確認できなかった。

5-3-3 SNAP反応における流入アンモニア濃度の影響

部分亜硝酸化槽において、ANAMMOX反応に起因すると推測される窒素除去が進行した。そこで、HRTを約23時間で一定として、合成無機排水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を上げることによって、流入窒素負荷を上げていった。330日以降の平均流入窒素濃度と処理水中窒素濃度の経日変化をFig. 5-9に示した。

平均流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を199、240、295、341mg/Lに徐々に上げた場合にも、それぞれの期間での処理水中の平均窒素除去率は65.0、76.0、79.2、77.9%になり徐々に高くなると共に、窒素除去率のばらつきも徐々に小さくなっていった。また、流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を341mg/Lで運転していた434日目に固定化担体を反応槽から取り出し、パイル織物への汚泥の付着状態を観察した。汚泥観察時の写真をFig. 5-10に示す。左の写真は固定化材の全体を右の写真は固定化材上部をクローズアップした写真である。これらの写真より固定化担体として用いたパイル織物全面に汚泥が付着しており、その汚泥の中には、360日後には確認できなかったANAMMOX汚泥特有の赤色の汚泥が確認できた。このことより、部分亜硝酸化反応からSNAP反応への移行が明らかとなった。

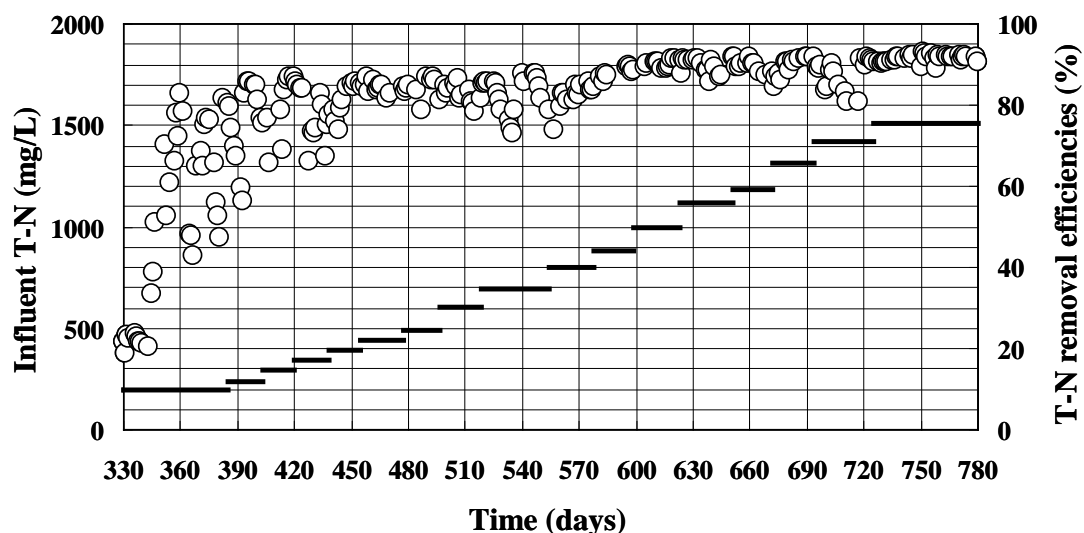


Fig. 5-9 Changes in average influent T-N concentrations and nitrogen removal efficiencies during SNAP treatment using Pile-H-36 as biomass carrier
 Symbols: ○; nitrogen removal efficiencies, — ; average influent T-N



Fig. 5-10 Photographs of biomass carriers (Pile-H-36) at days 434 in SNAP treatment

また、取り出した固定化材を再び反応槽内に設置し、流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を上げていった。流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を上昇させた場合にも、高い窒素除去率を維持することができ、流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が約 1500mg/L 程度までは SNAP 反応への流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の影響はほとんど無いことが示された。流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を約 900 mg/L 以下で運転を行った 600 日までは 80~85 %の窒素除去率、流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を約 1000 mg/L 以上で運転を行った 600 日以降は 85~95 %の窒素除去率で推移した。725 日以降に流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を平均 1525 mg/L として処理を行ったところ、平均窒素除去率および平均窒素除去速度はそれぞれ約 91.4 %と約 1.46 kg/m³·day に達した。

一方、比較的安定した窒素除去率が得られた 450 日以降においても、520~570 日および 690~720 日の間に、窒素除去率が急激に低下することがあった。この要因を解析するために、500 日以降の処理水 T-N 濃度、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の経日変化と DO 濃度の経日変化を Fig. 5-11 に示した。

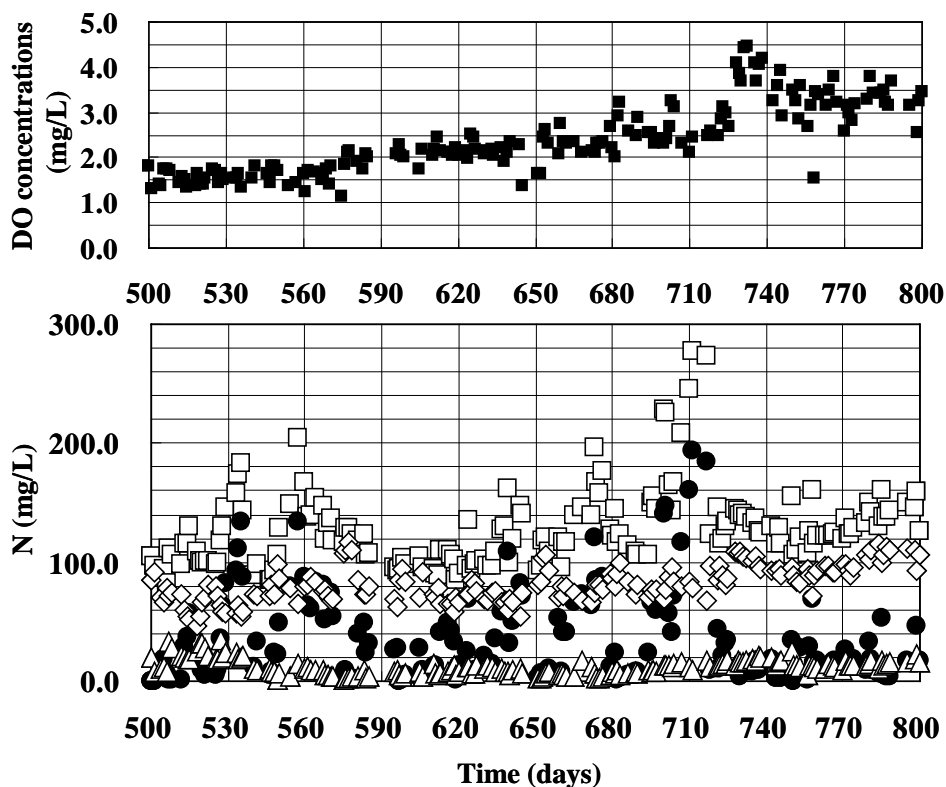


Fig. 5-11 Changes in effluent T-N, NO₃-N, NO₂-N and NH₄-N concentrations during SNAP treatment using Pile-H-36 as biomass carrier
Symbols: □; effluent T-N, ◇; effluent NO₃-N, △; effluent NO₂-N, ●; effluent NH₄-N, ■; DO concentrations

この結果、NO₃-N濃度は約60~100 mg/L、NO₂-N濃度は20 mg/Lを維持しており、大きな変動がないことが判った。一方で、処理液中 T-N濃度が高くなった期間においては、NH₄-N濃度が高くなっており、このNH₄-N濃度の変動が処理液中の窒素濃度の変動の最大の原因であることが判った。このNH₄-N濃度が高くなった時には、液中のDO濃度が低下する傾向が認められた。このDO濃度が低下することによって、NH₄⁺からNO₂⁻へのアンモニア酸化反応が律速になって処理液中のNH₄-N濃度が増加していることが推測された。これらのことより、725日以降では、処理液中のNH₄-N濃度とDO濃度の変動に注意しながら通気量を調整するように運転管理を行ったところ、非常に安定したSNAP処理を維持することが出来た。SNAP反応において、第1章中の(1-2)式の実験式で示したように、理論上、1 molのNH₄⁺から0.11 molのNO₃⁻が生成する。今回の実験において、725日以降で流入NH₄-N濃度が1525 mg/Lで運転した期間では、理論上NO₃-Nは168 mg/Lの濃度で生成されることになる。しかしながら、本実験結果の725日以降では、処理水中のNO₃-N濃度は平均96 mg/Lで、低くなっていることが判った。

また、SNAP反応が進行し始めた期間をRUN S-1として、その後の流入T-N濃度毎の、NH₄-N除去速度、T-N除去率、T-N除去速度、NO₃-N生成速度の平均値を算出し、Table 5-6にまとめた。

Table 5-6 Results of SNAP treatment using Pile-H-36 as biomass carrier

RUN	Inf. T-N (kg/m³·day)	NH₄-N removal rates (kg/m³·day)	T-N removal efficiencies (%)	T-N removal rates (kg/m³·day)	NO₃-N product rates (kg/m³·day)
S-1	0.20	0.162	65.0	0.137	0.024
S-2	0.24	0.217	76.0	0.184	0.023
S-3	0.31	0.282	79.2	0.245	0.028
S-4	0.37	0.356	77.9	0.281	0.066
S-5	0.41	0.374	81.5	0.330	0.044
S-6	0.46	0.453	84.5	0.388	0.061
S-7	0.50	0.484	84.2	0.419	0.056
S-8	0.61	0.594	82.8	0.506	0.069
S-9	0.71	0.663	82.9	0.585	0.071
S-10	0.84	0.783	82.5	0.695	0.090
S-11	0.93	0.896	87.5	0.809	0.082
S-12	1.04	1.02	90.2	0.941	0.073
S-13	1.16	1.12	89.6	1.04	0.084
S-14	1.23	1.18	90.1	1.09	0.086
S-15	1.40	1.35	89.7	1.24	0.086
S-16	1.52	1.44	87.7	1.34	0.087
S-17	1.59	1.57	91.5	1.46	0.100

結果、NH₄-N 除去速度の平均値は、RUN S-1 以外の期間では、流入 T-N 負荷の 90 % 以上の値になっており、NH₄-N としての残存率が低いことが示された。T-N 除去率は、RUN S-1～S-4 では 70 % 代、RUN S-5～S-10 では 80 % 代、RUN S-6 以降では 90 % 前後の T-N 除去率が得られ、非常に高い T-N 除去率を維持することが出来た。また、T-N 除去速度は、流入 T-N 負荷の上昇と共に高くなり、RUN S-17 では、1.46 kg/m³·day の T-N 除去速度を得た。一方、NO₃-N 生成速度は、流入 T-N 負荷が比較的低い 0.84 kg/m³·day 以下 (RUN S-1～S-10) の時には、負荷の上昇と共に NO₃-N 生成速度が上昇する傾向が認められたが、RUN S-11 以降では、流入 T-N 負荷が高くなっても、NO₃-N 生成速度は 0.73 ~ 1.00 kg/m³·day で大きな変動は認められなかった。そこで、これらの結果より NH₄-N 除去速度と NO₃-N 生成速度、NH₄-N 除去速度と T-N 除去速度の関係を Fig. 5-12 に示した。

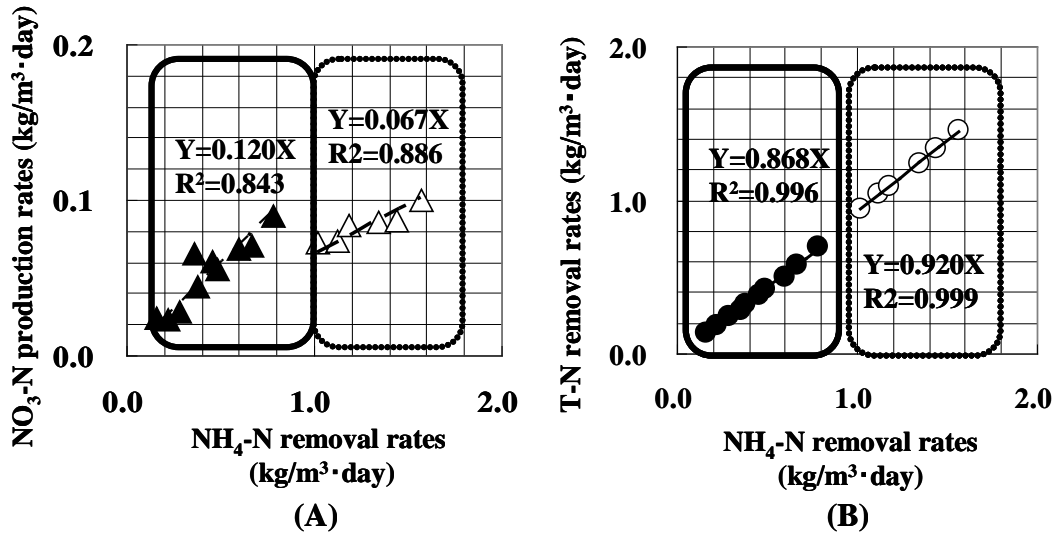


Fig. 5-12 $\text{NO}_3\text{-N}$ production rates (A) and T-N removal rates (B) with respect to $\text{NH}_4\text{-N}$ removal rate for SNAP treatment using Pile-H-36 as biomass carrier

この結果、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去速度が $1.0 \text{ kg/m}^3\cdot\text{day}$ 以下の場合には、 $(\text{NO}_3\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N})$ は 0.120 、 $(\text{T-N}/\text{NH}_4\text{-N})$ は 0.868 になった。これらの値は、SNAP 反応として報告されている実験式（第 1 章(1-2)式参照）から算出される値 $(\text{NO}_3\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N})=0.11$ 、 $(\text{T-N}/\text{NH}_4\text{-N})=0.86$ にほぼ一致する値になった。しかしながら、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去速度が $1.0 \text{ kg/m}^3\cdot\text{day}$ 以上の場合には、 $(\text{NO}_3\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N})=0.067$ 、 $(\text{T-N}/\text{NH}_4\text{-N})=0.920$ になり、明らかに $\text{NO}_3\text{-N}$ 生成速度が実験式よりも低くなることが判った。この原因としては、ANAMMOX 菌以外の従属栄養細菌による脱窒反応の進行が考えられる。

5-3-4 SNAP 汚泥の脱窒活性

SNAP リアクタにおいて、ANAMMOX 反応以外の従属栄養細菌による脱窒の可能性が示唆された。このため、SNAP リアクタから採取した底抜き汚泥を用いて、酢酸ナトリウムを電子供与体とした時の脱窒活性を検討した。各態窒素の経時変化を Fig. 5-13 に示した。

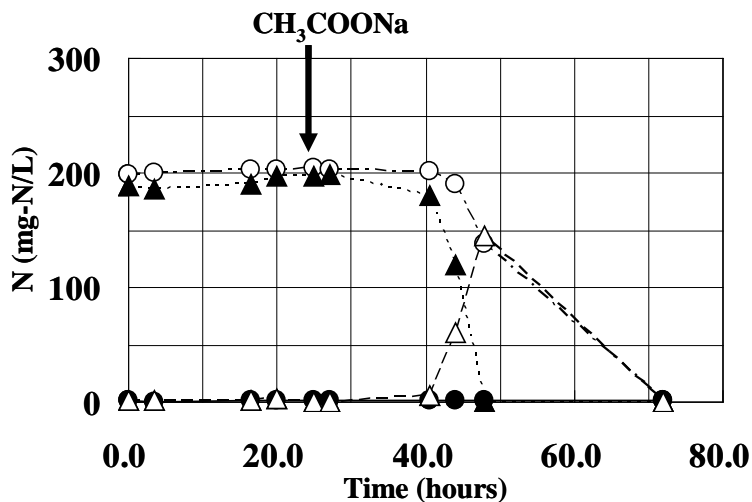


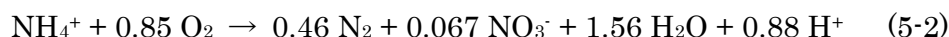
Fig. 5-13 Changes in T-N (○), $\text{NH}_4\text{-N}$ (●), $\text{NO}_2\text{-N}$ (△) and $\text{NO}_3\text{-N}$ (▲) concentrations during denitrification treatment using sludge of SNAP reactor

実験スタート時には電子供与体としての有機物が含まれておらず従属栄養細菌による脱窒反応は進行せず、NO₃-N 濃度と T-N 濃度がほぼ同程度になった。そこで、実験開始後 25 時間で、電子供与体として酢酸ナトリウムを添加した。その結果、40 時間を超えたあたりから NO₃-N および T-N 濃度が減少し、NO₂-N 濃度が増加した。48 時間後には、NO₃⁻はほとんどが還元され、NO₂⁻のみが存在した。その後、NO₂⁻も還元され、最終的に 72 時間後には、T-N 除去率はほぼ 100 %に達した。このことより、SNAP リアクタから採取された汚泥を用いて酢酸ナトリウムを電子供与体とした脱窒反応が進行することが確認できた。このことは、SNAP 汚泥中に、ANAMMOX 菌以外にも脱窒に関与する従属栄養細菌の存在する可能性が示唆された。

そこで、SNAP リアクタにおいて、SNAP 反応と従属栄養細菌による脱窒反応が同時に進行すると仮定し、SNAP 反応の実験式（第 1 章(1-2)式参照）の、NO₃⁻生成にかかる係数が 0.067 になるとすると、差し引き 0.043 mol の NO₃⁻が脱窒処理されることになる。脱窒反応の実験式を



とすると、0.043 mol の NO₃⁻からは 0.0215 mol の窒素ガスが発生し、窒素除去分に追加され、窒素ガスの生成にかかる係数が、0.44 から 0.46 になり、我々の実験値 T-N/NH₄-N=0.920 に一致した。本実験結果と(1-2)式および(5-1)式から、本 SNAP リアクタにおける SNAP 反応+脱窒反応の実験式として、



を、提唱する。

ただし、脱窒が進行するためには電子供与体の存在が必要になるが、今回用いている無機合成排水中には、該当するような物質が含まれておらず、電子供与体が何かは現時点では明らかにすることは出来なかったが、SNAP 汚泥の自己消化によって、発生した有機物が脱窒の電子供与体として働いたものと推測された。

5-3-5 SNAP 反応における HRT の影響

SNAP リアクタにおいて HRT 23 時間、流入 NH₄-N 濃度 1525 mg/L で、安定した窒素除去が進行することを確認できた。そこで、流入 NH₄-N 濃度一定で、滞留時間を短くすることによって流入窒素負荷を段階的に上げた。その実験結果を Fig. 5-14 に示した。

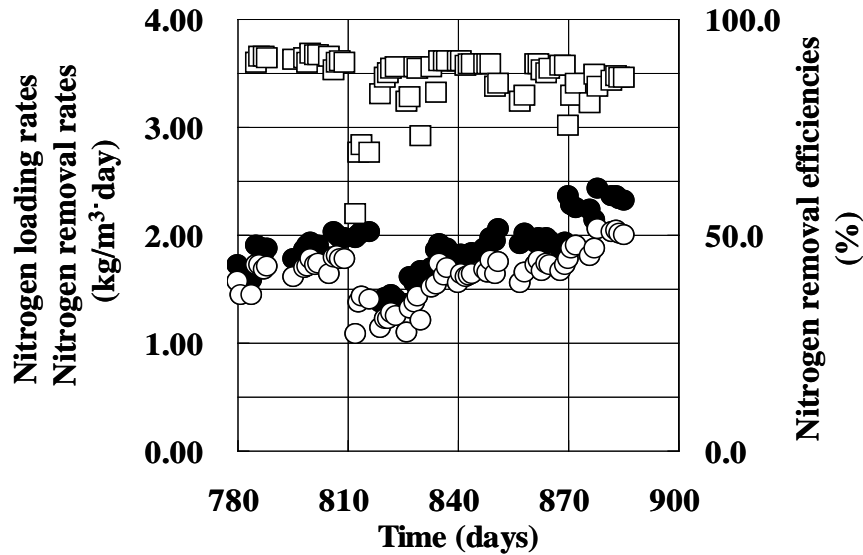


Fig. 5-14 Changes in nitrogen loading rates (●), nitrogen removal rates (○) and nitrogen removal efficiencies (□) during SNAP treatment using Pile-H-36 as biomass carrier

HRT を徐々に短くすることによって、流入 T-N 負荷を約 2 kg-N/m³/day まで上げたところ、810 日を過ぎたところで、急激に T-N 除去速度および T-N 除去率が低下した。そこで、一度流入 T-N 負荷を 1 kg/m³·day 程度にまで下げ、T-N 除去率の回復を行い、T-N 除去率が約 80 %程度に回復したのを確認後、再び流入 T-N 負荷を上げていったところ、約 3 週間で約 1.5 kg/m³·day の T-N 除去速度に回復した。その後も、流入 T-N 負荷を上げていき、平均流入 T-N 負荷を約 2.3 kg/m³·day で運転を行った 870 日以降において、平均 T-N 除去速度は約 1.94 kg/m³·day、最大 T-N 除去速度は 2.05 kg/m³·day に達し、一槽型の ANAMMOX 反応槽として、非常に高い T-N 除去速度を達成することが出来た。Table 5-7 に他の一槽型の ANAMMOX 反応の処理速度との比較をまとめた。

Table 5-7 Comparison of nitrogen removal rates for one-reactor ANAMMOX process

Process	Wastewater	Nitrogen loading rates (kg/m ³ ·day)	Nitrogen removal rates (kg/m ³ ·day)	References
CANON				
gas-lift reactor	Synthetic	3.7	1.5	(1)
Air pulsing SBR *)	Sludge liquor	0.46	0.36	(2)
OLAND				
RBC #)	Synthetic	1.2	1.0	(3)
RBC	Black water	0.94	0.7	(4)
SNAD				
RBC with nonwoven	Synthetic	0.69	0.48	(5)
SNAP				
Biofix	Synthetic	1.0	0.8	(6)
Biofix	Sludge liquor	1.85	1.6	(7)
Acrylic pile fabrics	Synthetic	2.3	2.05	This study

*) Sequencing Batch Reactor, #) Rotating Biological Contactor

今回の実験で得られた最大 T-N 除去速度の 2.05 kg/m³·day は、無機合成排水を用いてはいるものの、その処理速度および T-N 除去率は他の一槽型 ANAMMOX 反応と比較して高くなった。

また、約 2 kg/m³·day の流入 T-N 負荷で運転を行っていた 809 日目に固定化担体として用いたパイル織物への汚泥の付着の様子を観察した。その時の固定化担体の写真を Fig. 5-15 に示す。約 1 年前の 434 日目に観察した固定化担体に付着した汚泥 (Fig. 5-4 参照) と比較すると、汚泥の量は非常に多くなり、さらにピンク色の汚泥が一樣にパイル織物に付着固定されているのが観察された。そこで、この観察時に固定間担体の上部に付着固定されていた汚泥を一部採取し、クローニングによる菌叢解析を行うこととした。



Fig. 5-15 Photographs of biomass carriers (Pile-H-36) at days 809 of SNAP treatment

5-3-6 SNAP 汚泥の菌叢解析

Fig. 5-4 中の 434 日目と Fig. 5-15 中の 809 日目に行った固定化担体の観察時に採取した汚泥を用いて、それぞれの菌叢を 16S rDNA のクローニングと塩基配列の決定により解析した。

まず、434 日目の比較的流入 T-N 負荷が低い条件下で SNAP 処理を行っていたときに採取した汚泥の菌叢解析結果を Table 5-8 に示す。

Table 5-8 Results of BLAST search for sludge of day 434 in SNAP treatment

Phylum	Taxon	Identity	Number of clones	Accession	OTU	
Planctomycetes	<i>Candidatus Anammoxoglobus propionicus</i>	99	16	EU478694.1	5-1	
	Uncultured bacterium clone 7-1	99		GQ344835.1		
	<i>Planctomycete</i> KSU-1	91		AB057453.1		
	Planctomycetes	<i>Candidatus Anammoxoglobus propionicus</i>	94	1	EU478694.1	5-2
		Uncultured bacterium clone 7-1	94		GQ344835.1	
		Uncultured bacterium clone:G1_4.	92		AB277768.1	
		<i>Candidatus Anammoxoglobus propionicus</i>	91	1	EU478694.1	5-3
	Uncultured bacterium clone 7-1	91	GQ344835.1			
	Uncultured bacterium clone:G3	89	AB264123.1			
Chlorobi	Chlorobi bacterium Mat9-16	97	4	AB478415.1	5-4	
	Uncultured bacterium clone XJ118	97		EF648160.1		
	Uncultured <i>Chlorobi</i> bacterium clone ZAMB25	92		FJ484824.1		
Proteobacteria	<i>Nitrosomonas europaea</i> strain ATCC 25978	99	2	GQ451713.1	5-5	
	<i>Nitrosomonas europaea</i> ATCC 19718	99		AL954747.1		
	<i>Nitrosomonas</i> sp. ENI-11	99		AB079053.1		
	Proteobacteria	Uncultured bacterium clone KIST-JJY036	99	1	EF654705.1	5-6
		Uncultured bacterium clone:A	99		AB194898.1	
		Uncultured beta proteobacterium clone Cart-N1	96	1	AY118150.1	5-7
		<i>Lysobacter brunescens</i> strain F2	97		GQ859167.1	
	Chloroflexi	Bacterium SG-3	97	1	AF548381.1	5-7
Uncultured gamma proteobacterium clone MEsu06cnp11C8		96	FJ828374.1			
Uncultured bacterium clone ES3-11		97	1		DQ444135.1	
Uncultured <i>Chloroflexi</i> bacterium clone: UH-9		97		AB265903.2		
Uncultured <i>Chloroflexi</i> bacterium clone C07_WMSP1		95		DQ450733.1		
Chloroflexi		Uncultured bacterium clone C25	98	1	EF590006.2	5-9
		Uncultured bacterium clone 35-7	97		DQ833481.1	
		Uncultured <i>Chloroflexi</i> bacterium clone CARS58	95	1	FJ902466.1	5-10
		Uncultured bacterium clone sbrh_117	90		FJ175075.1	
	Uncultured <i>Chloroflexi</i> bacterium clone AUVE_15B02	89	EF651709.1			
Unclassified	Uncultured <i>Chloroflexi</i> bacterium clone E5-00YK9	88	2	EU376434.1	5-11	
	Uncultured bacterium clone: AnSal-04	99		AB434256.1		
	Uncultured bacterium clone: AnSal-02	99		AB434254.1		
Unclassified	Uncultured <i>Planctomycetales</i> bacterium clone DTU1-12	99		FJ710638.1		

31 クローンの 16S rDNA について部分塩基配列を決定した。結果、*Planctomycetes*、*Proteobacteria*、*Chlorobi*、*Chloroflexi* などの各門に分類される細菌が確認された。優先菌は *Candidatus Anammoxoglobus propionicus* と近縁の ANAMMOX 細菌 (OTU 5-1) であった (16 クローン)。一方、*Nitrosomonas europaea* (OTU 5-5) も 2 クローン確認され、これらが SNAP 反応を担っていることが推察された。

実験開始から 430 日余りの段階では *Candidatus Anammoxoglobus propionicus* の近縁種が優占となり ANAMMOX 反応が進行していると考えられるが、この細菌については、オランダのデルフト工科大がプロピオン酸の添加により、他の ANAMMOX 菌よりも優先化される細菌であると報告している⁸⁾。しかしながら、今回用いた無機合成排水中に有機態炭素は含まれておらず、使用した和歌川終末処理場の汚泥に由来する *Candidatus Anammoxoglobus propionicus* の近縁種が集積化されたと考えられる。

また、809 日目の比較的流入窒素負荷が高い条件下で SNAP 処理を行っていたときに採取した汚泥の菌叢解析結果を Table 5-9 に示す。

32 クローンの 16S rDNA について部分塩基配列を決定した。結果、*Planctomycetes*、*Proteobacteria* などの各門に分類される細菌が確認された。*Nitrosomonas* 属細菌が 9 クローン (OTU 6-1, OTU 6-2) 検出された。一方、熊本大学で報告されている ANAMMOX 細菌の KU2 に近縁のものが 4 クローン (OTU 6-5, OTU 6-6) 確認され、これらの細菌が SNAP 反応を担っていることが明らかになった。KU2 株は、ANAMMOX リアクタの中を比較的高負荷で運転した際に検出される細菌である。また最も多く確認された細菌は熊本大学のリアクタで検出され、Uncultured bacterium clone AnSal-10 と近縁のもの⁹⁾であったが、この細菌については、詳細は不明である。実験開始から 434 日と 809 日の SNAP 汚泥の菌叢解析結果を比較すると、どちらの汚泥においても *Nitrosomonas* 属細菌が部分亜硝酸化反応を担っているが、ANAMMOX 反応を担う細菌は *Candidatus* 属細菌から KU2 に変遷していることが判った。

また、実験開始後 600 日以降の SNAP リアクタにおいては、SNAP 反応による窒素除去に加え、従属栄養細菌による脱窒反応が進行していると推測されたが、今回の菌叢解析結果においては、脱窒反応に関与する細菌は検出できなかった。この点については、809 日目における汚泥のサンプリングは固定化担体の上部 (Fig. 5-15 参照) のパイル織物の毛先部分に付着した汚泥をサンプリングしたため、脱窒反応に関与する従属栄養細菌が存在している場所をサンプリング出来なかった可能性がある。脱窒反応が進行しているとすれば、汚泥の自己消化が進んでいる場所であると考えられるため、固定化担体の下部のパイル織物の基部付近の汚泥をサンプリングすることによって、ANAMMOX 細菌以外の脱窒細菌が検出されるのではないかと推測している。

Table 5-9 Results of BLAST search for sludge of day 809 in SNAP treatment

Phylum	Taxon	Identity	Number of clones	Accession	OTU
Proteobacteria	<i>Nitrosomonas europaea</i> strain ATCC 25978	99	8	GQ451713.1	6-1
	<i>Nitrosomonas europaea</i> ATCC 19718	99		AL954747.1	
	<i>Nitrosomonas</i> sp. ENI-11	99		AB079053.1	
	<i>Nitrosomonas europaea</i> strain ATCC 25978	97	1	GQ451713.1	6-2
	<i>Nitrosomonas europaea</i> ATCC 19718	97		AL954747.1	
	<i>Nitrosomonas</i> sp. ENI-11	97		AB079053.1	
	Uncultured bacterium clone HAW-R60-B-924d-AH	99	4	FN436156.1	6-3
	Uncultured <i>Xanthomonadaceae</i> bacterium clone PII6E	98		F1439078.1	
	Uncultured bacterium clone D17	96		EF590063.2	
	Uncultured bacterium clone LVH4-G4B	92	1	EF465081.1	6-4
	Uncultured delta proteobacterium clone FI-1M_B12	92		EF220572.1	
	Uncultured <i>Myxococcales</i> bacterium clone GASP-KC1W1_A08	92		EU299332.1	
Planctomycetes	<i>Kuenenia stuttgartiensis</i>	99	3	CT573071.1	6-5
	Uncultured anoxic sludge bacterium KU2	99		AB054007.1	
	Uncultured <i>Planctomycetales</i> bacterium clone Pla46	99		GQ359859.1	
	Uncultured <i>Planctomycetales</i> bacterium clone Ge1	97	1	FJ710645.1	6-6
	<i>Kuenenia stuttgartiensis</i>	97		CT573071.1	
	Uncultured anoxic sludge bacterium KU2	97		AB054007.1	
Unclassified	Uncultured bacterium clone: AnSal-10	99	11	AB434262.1	6-7
	Uncultured bacterium clone S-73	99		EF522844.1	
	Uncultured <i>Planctomycetales</i> bacterium clone HF500_02G17	91		EU361149.1	
	Uncultured bacterium clone FFCH7865	88	1	EU134143.1	6-8
	Uncultured bacterium clone AA004	86		GQ859787.1	
	Uncultured <i>Chloroflexi</i> bacterium clone AKYG1624	86		AY921865.1	
	Uncultured bacterium clone HF70_E12_P2	88	1	DQ300882.1	6-9
	Uncultured delta proteobacterium clone HF770_13K19	87		EU361327.1	
	Uncultured bacterium clone SGUS842	86		FJ202240.1	
Unclassified	Uncultured bacterium clone WC2_05	94	1	GQ263851.1	6-10
	Uncultured <i>Verrucomicrobiales</i> bacterium clone A03-04A	94		FJ542833.1	
	Uncultured <i>Verrucomicrobiae</i> bacterium clone GASP-MB3S3_C12	93		EF665744.1	

5-3-7 SNAP リアクタの立ち上げに関する検討

これまでの実験において、部分亜硝酸化槽から SNAP リアクタへ移行するのに約 1 年かかっており、SNAP リアクタの早期立ち上げ方法の確立が重要な課題として残った。そこで、有効容量が約 3.5 L の反応槽に汚泥付着用の固定化担体としてアクリル製パイル織物(Pile-H-36)を用いた No.2 SNAP リアクタを作製した。種汚泥としては、これまでの実験で用いた SNAP リアクタの下部から抜き出した浮遊汚泥（余剰汚泥）を冷蔵庫で 1～2 ヶ月間、保存していたものを用いた。この種汚泥を初発 MLSS が 1,500 mg/L の濃度になるようにして反応槽に添加し、一日間空気曝気を行うことによってパイル織物に十分に SNAP 汚泥を付着固定させた後、窒素源として硫酸アンモニウムを用いた無機合成廃水を連続的に添加して、SNAP 処理をスタートさせた。HRT

は 17 時間で一定で、硫酸アンモニウムの濃度を変更することによって、流入 T-N 負荷を 0.14 ~ 1.8 kg/m³·day の範囲で変化させた。No.2 SNAP リアクタにおける窒素除去の経日変化を Fig. 5-16 に示した。

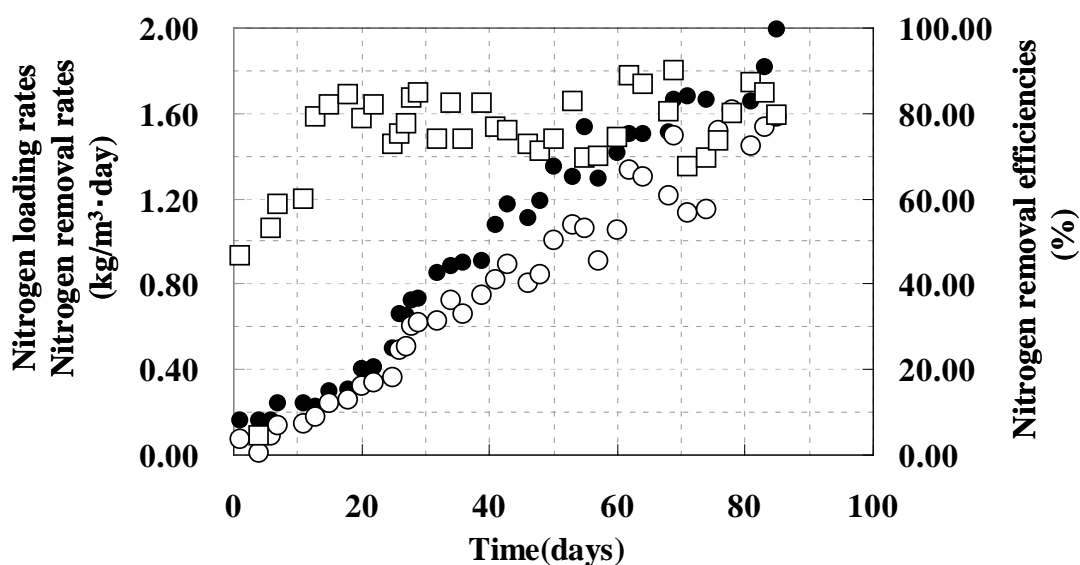


Fig. 5-16 Changes in nitrogen loading rates (●), nitrogen removal rates (○) and nitrogen removal efficiencies (□) during start-up of SNAP reaction using Pile-H-36 as biomass carrier

結果、流入窒素負荷を 0.14 kg-N/m³/day でスタートしてから 1 週間で窒素除去率は 50 % を越え、15 日目には窒素除去率は 80 % 以上になり、SNAP 反応の立ち上がりを確認した。その後、さらに流入窒素負荷を上げていき、27 日目には窒素除去速度は 0.50 kg/m³·day、50 日目には 1.00 kg/m³·day に達した。さらに 74 日目滞留時間を 14 時間として、平均流入窒素負荷を 2.0 kg/m³·day 前後にまで上げたところ、85 日目までの最大窒素除去速度は 1.62 kg/m³·day に達し、約 3 ヶ月の立ち上げ期間で、平均 1.5 kg/m³·day の窒素除去が達成できることを確認できた。この実験で用いた種汚泥は、他の SNAP リアクタから余剰汚泥として採取された浮遊汚泥を冷蔵庫で保管していた汚泥を用いており、冷蔵保存した SNAP 汚泥が種汚泥として十分に活用でき、かつ、初期汚泥濃度が 1,500 mg-MLSS/L 程度の低い種汚泥濃度でも 25 日で 0.5 kg/m³·day、50 日で 1.0 kg/m³·day の窒素除去速度に到達し、3 ヶ月後には平均 1.5 kg/m³·day を越える窒素除去速度を示す SNAP リアクタを立ち上げることが出来た。

また、No.2 SNAP リアクタにおける T-N 除去速度と NH₄-N 除去速度および NO₃-N 生成速度と NH₄-N 除去速度の関係を Fig. 5-17 に示した。

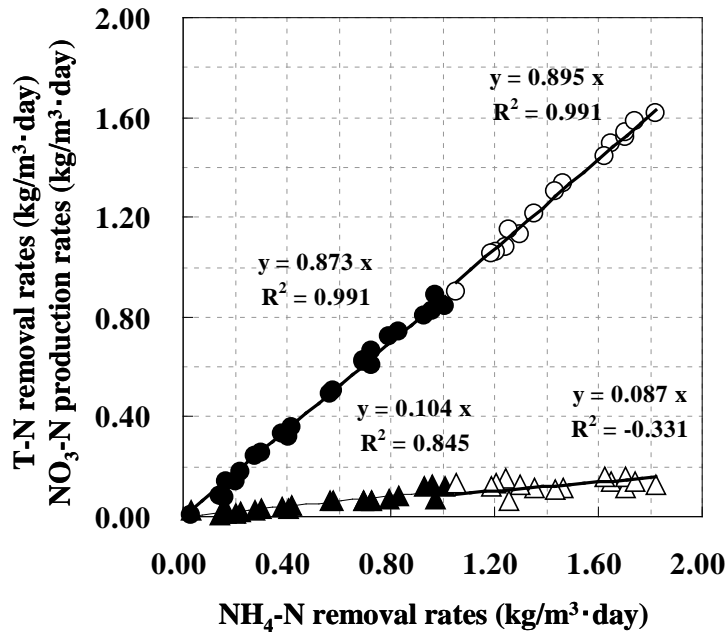


Fig. 5-17 T-N removal rates and $\text{NO}_3\text{-N}$ production rates with respect to $\text{NH}_4\text{-N}$ removal rates in start-up of SNAP reaction using Pile-H-36 as biomass carrier

この結果、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去速度が $1.0 \text{ kg/m}^3\cdot\text{day}$ 以下の場合には、 $(\text{NO}_3\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N})$ は 0.104 、 $(\text{T-N}/\text{NH}_4\text{-N})$ は 0.873 になった。これらの値は、SNAP 反応として提唱されている実験式（第 1 章(1-2)式参照）から算出される値 $(\text{NO}_3\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}) = 0.11$ 、 $(\text{T-N}/\text{NH}_4\text{-N}) = 0.86$ に比較的近い値になった。しかしながら、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去速度が $1.0 \text{ kg/m}^3\cdot\text{day}$ 以上の場合には、 $(\text{NO}_3\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}) = 0.087$ 、 $(\text{T-N}/\text{NH}_4\text{-N}) = 0.895$ になり、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 生成速度が実験式よりも低くなることが確認された。これらの結果は、5-3-3 の Fig. 5-12 で示した結果に同様の傾向を示した。このことから、No.2 SNAP リアクタにおける窒素除去が、前節で述べた SNAP リアクタと同様の窒素除去特性を示すことが確認できた。

以上の結果より、SNAP リアクタから採取された汚泥を冷蔵保存した SNAP 汚泥を種汚泥として、約 3 ヶ月で $1.5 \text{ kg/m}^3\cdot\text{day}$ の窒素除去速度を有する SNAP リアクタへの立ち上げが可能で、立ち上げ後の窒素除去特性は、汚泥の供給源となった SNAP リアクタと同等になることが判った。

第 4 節 結言

和歌山市の和歌川終末処理場の活性汚泥を種汚泥とした ANAMMOX 反応と部分亜硝酸化反応について検討を行い、以下の結果を得た。

1. 和歌川終末処理場の活性汚泥を種汚泥として用い、菊花状のポリエステル製不織布を汚泥付着要の固定化担体とした反応槽を作製し、ANAMMOX 汚泥の集積培養を行ったところ、500 日を経過した辺りから ANAMMOX 反応による窒素除去が進行し始め、最大窒素除去速度は $0.82 \text{ kg/m}^3\cdot\text{day}$ を得ることができた。
2. 汚泥付着用の固定化担体としてアクリル製パイル織物(Pile-H-36)を用いた部分亜

硝酸化処理試験を行ったところ、流入窒素負荷が $0.26 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 以下の低負荷の範囲で、部分亜硝酸化反応が進行することを確認した。さらに流入負荷を上げ部分亜硝酸化反応を継続したところ、340 日を経過したところで、窒素除去率が徐々に高まり、360 日目には 80 % を越える窒素除去率が得られ、SNAP 反応の進行が確認できた。

3. SNAP 反応の進行後、HRT を 23 時間で一定にして、流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を徐々に上げていき、流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が $200 \sim 1525 \text{ mg/L}$ の濃度範囲で SNAP 反応を行ったところ、流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の影響はほとんどなく、おおむね 80 % 以上の高い窒素除去率が得られた。さらに HRT を短くすることによって、流入窒素負荷を上げていったところ、平均流入窒素負荷が約 $2.3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ の条件下で、平均窒素除去速度は $1.94 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 、最大窒素除去速度は $2.05 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ を達成できた。
4. パイル織物を用いた SNAP 反応における、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去速度と T-N 除去速度および $\text{NO}_3\text{-N}$ 生成速度の関係は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去速度が $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 以下の場合には、これまでに提唱されている実験式の値にほぼ一致した。一方、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去速度が $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 以上の場合には、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 生成速度が低く、従属栄養細菌による脱窒反応が進行している可能性が示唆された。
5. SNAP リアクタから引き抜いた汚泥を種汚泥として、従属栄養細菌による脱窒反応の進行を確認したところ、電子供与体の添加によって、脱窒反応が進行することを確認した。この結果より、パイル織物を用いた SNAP 反応における実験式に、従属栄養細菌による脱窒分を補正したところ、本 SNAP リアクタにおける実験式を示すことが出来た。
6. 実験開始 434 日目と 809 日目に固定化担体として用いたパイル織物に付着した SNAP 汚泥を採取して、それぞれの菌叢解析を行った。どちらのサンプルにおいても、*Nitrosomonas* 属の細菌が部分亜硝酸化反応を担っているが判った。一方、ANAMMOX 反応を担っている細菌については、434 日目には *Candidatus Anammoxoglobus propionicus* に近縁の細菌が優占種となったが、809 日目には ANAMMOX リアクタを比較的高負荷で運転した際に出現する KU2 に近縁の細菌が優占種となった。
7. SNAP リアクタから採取した余剰汚泥を一時的に冷蔵保存しておき、それを新たな SNAP リアクタの立ち上げのための種汚泥として活用できるか検討した。約 2 ヶ月で $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 以上の窒素除去速度を達成でき、冷蔵保存した SNAP 汚泥が種汚泥として利用可能であることが判った。また、立ち上がった SNAP リアクタの窒素除去特性は、種汚泥を採取した元の SNAP リアクタにおける窒素除去特性と同等となった。

第5章参考文献

- 1) Sliemers, A.O., Third, K.A., Abma, W., Kuenen, J.G. and Jetten, M.S.M.: Canon and anammox in a gas-lift reactor, *FEMS Microbiol.*, **218**, 339-344 (2003)
- 2) Vazquez-Padin, J.R., Pozo, M.J., Jarpa, M., Figueroa, M., Franco, A., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L. and Mendez, R.: Treatment of anaerobic sludge digester effluents by the CANON process in an air pulsing SBR, *J. Hazardous Materials*, **166**, 336-341 (2009)
- 3) Pynaert, K., Smets, B.F., Wyffels, S., Beheydt, D., Siciliano, S.D. and Verstraete, W.: Characterization of an Autotrophic Nitrogen-Removing Biofilm from a Highly Loaded Lab-Scale Rotating Biological Contactor, *App. Environ. Microbiol.* **69** (6), 3626-3635 (2003)
- 4) Vlaeminck, S.E., Terada, A., Smets, B., Linden, D.V.D., Boon, N., Verstraete, W. and Carballa, M.: Nitrogen Removal from Digested Black Water by One-Stage Partial Nitritation and Anammox, *Environ. Sci. Technol.*, **43** (13) 5035-5041 (2009)
- 5) Chen, H., Liu, S., Yang, F., Xue, Y. and Wang, T.: The development of simultaneously partial nitritation ,ANAMMOX and denitrification (SNAD) process in a single reactor for nitrogen removal, *Bioresource Technol.*, **100**, 1548-1554 (2009)
- 6) Lieu, P.K., Hatozaki, R., Homan, H. and Furukawa, K.: Single-Stage Nitrogen Removal Using Anammox and Partial Nitritation (SNAP) for Treatment of Synthetic Landfill Leachate, *Japanese. J. Wat. Treat. Biol.*, **41** (2), 103-112 (2005)
- 7) Kawakubo, Y., Takekawa, M. and Furukawa, K.: Application of SNAP process for nitrogen removal from domestic anaerobic sludge digester liquor: *The 2nd Joint workshop between Pusan National University and Kumamoto University “Advanced Engineering Technology for Environment and Energy*, (2009)
- 8) Kartal, B., Rattray, J., Niftrik, L.A., Vossenberg, J., Schmid, M.C., Webb, R.I., Schouten, S., Fuerst, J., Damsté, J.S., Jetten, M.S.M. and Strous, M.: *Candidatus* “Anammoxoglobus propionicus” a new propionate oxidizing species of anaerobic ammonium oxidizing bacteria, *Systematic Appl. Microbiol.*, **30** (1) 39-49 (2007)
- 9) Liu, C., Yamamoto, T., Nishiyama, T., Fujii, T. and Furukawa, K.: Effect of salt concentration in anammox treatment using nonwoven biomass carrier, *J. Biosci. Bioeng.*, **107** (5) 519-523 (2009)

第6章 結論

閉鎖性水域の水質汚濁および富栄養化の対策として、第五次水質総量規制以降、COD、窒素、リンの総量規制が実施されている。和歌山県においても紀伊日ノ御崎灯台よりも北部の海域において第五次水質総量規制の対象地域に指定された。現在、施行されている第六次水質総量規制においては、和歌山県のごく一部のみがその対象地域になっているだけで、多くの事業所は引き続き第五次水質総量規制による規制が施行されている。しかしながら、今後、規制対象排水量の低減による対象事業所の拡大や規制エリアの拡大といった可能性が強いことから、規制基準を達成するための処理システムの導入と経済的な運転管理法の確立が求められている。和歌山県工業技術センターにおいては、汚泥付着用の固定化材としてポリエステル製不織布を用いた固定化材を既存の曝気槽中に設置するだけで、合成下水からの硝化・脱窒処理と有機物処理を同時に行うことが出来る排水処理システムを開発しているが、その染色廃水への適応が強く望まれていた。一方で、近年では硝化・脱窒と比較してエネルギー的および薬品コストなどの点で経済的な方法であると言われている嫌気性アンモニア酸化 (anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX) 反応の開発が急速に進んでおり、この ANAMMOX 反応を用いた効率的な窒素除去技術の開発も望まれているところである。

本論文は、ポリエステル製不織布やパイル織物を汚泥付着用の固定化担体として用いた窒素除去システムの開発を目的として平成 14 年から行ってきた研究をまとめたものである。まず、和歌山県工業技術センターで開発されたポリエステル製不織布を用いた硝化・脱窒システムについて、擦染染色工場廃水をターゲットとしてビーカースケールおよびパイロットスケール試験を行い、硝化・脱窒処理システムの染色廃水への適応性について検討した。その結果得られた課題解決のために、固定化担体としてパイル織物を用いた硝化・脱窒処理システムの開発を行った。さらに、より高い窒素除去速度の達成を目指し、和歌山市の終末処理場汚泥から ANAMMOX 細菌の集積培養を行うと共に、パイル織物を用いた部分亜硝酸化反応についての検討を行った。さらに、長期間にわたり部分亜硝酸化反応を継続したところ、部分亜硝酸化反応と ANAMMOX 反応が同時に進行する一槽型の ANAMMOX 反応 (Single-stag nitrogen removal using anammox and partial nitritation, SNAP) が進行することが確認できたので、その処理性能についての検討を行った。

第2章では、ポリエステル製不織布を汚泥付着用の固定化担体として用いた固定化材を曝気槽に設置し、合成染色廃水の硝化・脱窒処理について検討を行った。その結果、種汚泥として染色工場廃水処理場の活性汚泥を用いた方が、終末処理場の活性汚泥を用いた場合よりも硝化率が高くなること、安定した硝化・脱窒処理を行う上では、リン源の存在が重要であることが判った。また、流入炭素源を流入窒素源の 1.5 倍量添加したときに、約 56 %の脱窒率が得られると共に有機態炭素源は約 90 %程度の効率で除去され、開発した窒素源と有機物の同時除去システムが染色廃水にも適応できることが明らかになった。

第3章では、ポリエステル製不織布を用いた固定化材を曝気槽に設置する硝化・脱

窒処理システムの染色工場廃水へ適応できるかどうかを明らかにするために、捺染染色工場にパイロットプラントを設置し、実廃水を用いた硝化・脱窒処理試験を行った。pH 調整後の染色工場廃水の処理では、不織布表面に油分を含むノリ状の物質が付着し、硝化、脱窒反応は共に進行しなかった。そのため、油分除去のための前処理法として空気曝気によるノルマルヘキサン抽出物質の除去の適応について検討し、約 12 時間程度の空気曝気を行うことによって廃水中のノルマルヘキサン抽出物質を 60 % 以上除去することができ、この空気曝気を行った廃水を用いて硝化・脱窒処理試験を行ったところ、不織布へのノリ状の物質の付着がなくなり、硝化・脱窒反応が進行することを確認した。約 12 時間の空気曝気処理した染色廃水を滞留時間 1.5 日の条件で硝化・脱窒処理を行ったところ、TOC 源の添加なしに約 38 % の窒素除去率を達成することが出来た。しかしながら、実用化のためには、窒素除去効率の改善のために硝化効率の改善と安定した処理条件の確立が課題として残った。

第 4 章では、第 3 章で得られた課題を解決するために、パイル織物を汚泥付着用の固定化担体として用いた固定化材を作製し、硝化・脱窒処理システムへの適応について検討を行った。種々の材質、形状のパイル織物について硝化速度と汚泥付着量について評価したところ、材質はアクリル製のものが汚泥の付着量が高くなるため有利であり、形状は出来るだけパイル織物表面での凹凸が大きくなるようにパイルの長さがより長いものが有利であることが判った。単位面積当たりの硝化速度を測定したところ、最も硝化速度が速かったパイル長が 3 cm のアクリル製のパイル織物 (Pile-H-36) の硝化速度は不織布の硝化速度の約 3.4 倍に達した。この Pile-H-36 を用いた硝化・脱窒処理試験では、硝化速度の改善効果は認められたものの脱窒効率の改善にはいたらなかった。この原因は、連続処理を継続した時に、パイル織物のベース部分における目詰まりがパイル織物を介した物質移動を悪化させていることが判った。そこで、ベース部分の形状が格子状になったアクリル製のパイル織物 (Pile-I) を用いて硝化・脱窒処理試験を行った。結果、長期間にわたり安定的に硝化・脱窒処理が出来ることが判った。連続処理における窒素除去率は、電子供与体の添加条件下で、HRT = 12 時間で約 56 %、HRT = 19 時間で約 77 % に達した。また、電子供与体の添加についての検討も行い、でんぷん、メタノール、酢酸ナトリウムを用いた系では、TOC/T-N 比を 2 程度になるように電子供与体を添加したところ、50 % 以上の窒素除去率が得られた。一方、ポリビニルアルコール (PVA) を用いた系では、硝化反応は進行するものの、脱窒反応が進まず、PVA が脱窒反応のための電子供与体として利用できないことが判った。しかしながら、PVA を用いた時には、パイル織物への汚泥付着量が非常に少なくなるにもかかわらず、硝化反応や有機物の分解が進行することが判った。PVA については、染色工場において PVA 含有排水の処理は、通常約 1 週間程度の滞留時間をかけて分解を行っているが、今回の実験では、1 日以下の滞留時間で 90 % 以上の分解率が得られており、本窒素除去システムの PVA 分解技術への展開も今後の検討課題として残った。電子供与体としてでんぷんと PVA を用いた時にパイル織物に付着した汚泥について、顕微鏡観察を行ったところ、どちらの系においても汚泥減溶化効果が高いと報告されている *Aerosoma* 属や *Vorticella* 属、*Rotaria* 属が多く観察された。また、これらの汚泥についてクローニング法による菌叢解析を行ったところ、多種多

様な細菌の存在が確認でき、その中には、ANAMMOX 汚泥の中で発見された細菌に近縁のものも検出された。この結果は、本実験で種汚泥として用いた和歌山市の終末処理場の活性汚泥中に、ANAMMOX 菌が存在する可能性を示すものであった。

第5章では、第4章で得られた和歌川終末処理場活性汚泥中の ANAMMOX 菌の存在について検討を行うために、菊花状不織布を用いた上向流リアクタを用いて集積培養を試みた。実験開始後 500 日を経過した辺りから ANAMMOX 反応による窒素除去が進行し始め、現在までに最大 $0.8 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ の窒素除去速度が得られ、その ANAMMOX 菌の集積培養に成功した。一方で、固定化担体として硝化反応に有効であったアクリル製パイル織物を用いて、部分亜硝酸化反応についての検討を行ったところ、流入窒素負荷が $0.26 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 以下の低負荷の範囲で、部分亜硝酸化反応が進行することを確認した。さらに流入負荷を上げて部分亜硝酸化反応を継続したところ、実験開始後 340 日を経過したところで、窒素除去率が徐々に高くなり、360 日目には 80 % を越える窒素除去率が得られ、一槽型の ANAMMOX 反応である SNAP 反応への移行が確認できた。SNAP 反応の進行後は、滞留時間一定で、流入アンモニア濃度を徐々に上げていき、流入アンモニア濃度を 1525 mg-N/L まで高めたが、SNAP 反応への流入アンモニア濃度の影響はほとんどなく、おおむね 80 % 以上の高い窒素除去率が得られた。さらにその後、流入アンモニア濃度一定で滞留時間を上げることによって、流入窒素負荷を上げていったところ、平均流入窒素負荷が約 $2.3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ の条件下で、平均窒素除去速度は $1.94 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 、最大窒素除去速度は $2.05 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ に達し、非常に高い窒素除去速度が得られた。パイル織物を用いた SNAP 反応における、アンモニア除去速度と窒素除去速度および硝酸生成速度の関係は、アンモニア除去速度が $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 以下の場合には、これまでに提唱されている量論式の値にほぼ一致した。一方、アンモニア除去速度が $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 以上の場合には、硝酸生成速度が両論値から算出された値より低くなり、従属栄養細菌による脱窒反応が進行している可能性が示唆された。そこで、SNAP リアクタから取り出した底抜き汚泥（浮遊汚泥）を種汚泥として、従属栄養細菌による脱窒反応が進行するかを確認したところ、電子供与体の添加によって、脱窒反応が進行することを確認した。この結果より、パイル織物を用いた SNAP 反応における量論式に、従属栄養細菌による脱窒分を補正したところ、本 SNAP リアクタにおける量論式が実験結果に一致することが判った。さらに、パイル織物に付着固定された SNAP 汚泥を採取して菌叢解析を行ったところ、*Nitrosomonas* 属の細菌が部分亜硝酸化反応を担っていることが判った。一方、ANAMMOX 反応を担っている細菌については、流入窒素負荷が比較的低い時には *Candidatus Anammoxoglobus propionicus* に近縁の細菌が優占種であり、流入窒素負荷が高くなった時には、熊本大学の ANAMMOX 槽で比較的負荷が高い場所で発見された KU2 に近縁の細菌が優占種となり ANAMMOX 反応を担っていることが判った。また、SNAP リアクタから採取された余剰汚泥（浮遊汚泥）を一時的に冷蔵保存しておき、その後、新たな SNAP リアクタの立ち上げのための種汚泥として用いて SNAP 反応槽のスタートアップに関する検討を行ったところ、約 3 ヶ月で $1.5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 以上の窒素除去速度が得られ、冷蔵保存した SNAP 汚泥が種汚泥として利用可能であることが判った。また、立ち上がった SNAP リアクタでの窒素除去特性は、種汚泥を採

取した元の SNAP リアクタにおける窒素除去特性と同等のものが得られた。

本研究において、和歌山県工業技術センターで開発された不織布を汚泥付着用の固定化担体として用いた硝化・脱窒処理システムについて不織布の代わりにアクリル製のパイル織物を用いることによって、既存の曝気槽に固定化材を設置するだけで、高効率で硝化・脱窒反応と有機物の処理が同時に可能になる処理システムを確立できた。また、一方で、より高速の窒素除去が可能になる ANAMMOX 反応についても、和歌山市の終末処理場の活性汚泥から ANAMMOX 菌の集積培養に成功するとともに、パイル織物を汚泥付着用の固定化担体として用いることによって、部分亜硝酸化反応と ANAMMOX 反応が同時に進行する SNAP 反応が進行することを確認した。その SNAP 反応における窒素除去速度は、最大 $2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 以上に達し、一槽型の ANAMMOX 反応として、非常に高い窒素除去速度が得られた。

以上の結果より、固定化担体を用いた窒素除去システムとして、窒素源の他に有機物を含む廃水に対しては、曝気槽に固定化担体を投入することによって硝化・脱窒と有機物の分解を同時に行う窒素除去システムを提案することが出来た。また、有機物を含まない窒素含有廃水に対しては、一槽型の ANAMMOX 反応である SNAP 法を用いた窒素除去システムを提案することが出来た。

謝辞

本論文は、著者が和歌山県工業技術センターに入所してからの7年半における研究開発と、熊本大学大学院自然科学研究科複合新領域科学専攻博士後期課程在学中の3年間の研究成果をまとめたものです。

本研究の遂行にあたり、和歌山県工業技術センターへの入所以来の研究開発に対しましてご指導を賜り、博士課程在学中におきましても常に著者の事情を考慮しつつ、公私にわたりあらゆるサポートをして下さいました熊本大学大学院自然科学研究科教授 古川憲治先生に心より感謝申し上げます。また、本研究をまとめるにあたり、ご指導を賜りました熊本大学大学院自然科学研究科教授 安部眞一先生、同科教授 瀧尾進先生、同科教授 北園芳人先生に深く感謝申し上げます。

また、崇城大学応用生命科学科教授藤井隆夫先生のご尽力により、リアクタ内の菌叢解析を行うことができましたこと、深く感謝申し上げます。

崇城大学の西山孝先生には菌叢解析の実験におきまして、細部にわたり丁寧なご指導を賜ると共に、得られた結果についてもご討議を頂きました。

熊本大学古川研究室の平大輔博士には、SNAP 汚泥に関する菌叢解析を、古川研究室の学生である川久保祐貴氏と武川将士氏には、SNAP リアクタの立ち上げに関する実験に協力頂きました。

和歌山県工業技術センターにおきましても、大変多くの方々にお世話になりました。上司である高辻渉博士には、常に研究の方向性や実験手法についてアドバイスを頂くと共に、有意義なご討議を頂きました。元和歌山県工業技術センター副所長の中岡元信博士には、研究開発を行う上で、様々な視点からご助言を頂くと共に染色排水処理に関するご討議をさせて頂きました。花本敏和氏には排水処理設備の設計と運転管理に関するアドバイスを頂きました。本研究を博士論文としてまとめるために、様々なご助言およびアドバイスを頂きましたことに心より感謝申し上げます。また、著者が和歌山県工業技術センターにおいて廃水処理に関する研究開発を継続して行うことをサポートして頂きました請川孝治博士、山口正之氏、久保田静男博士、上川二三雄氏の歴代の和歌山県工業技術センター所長および、元皮革分場長元吉治雄博士、元化学技術部長谷口久次博士、生活産業部長池本重明博士にも深く感謝申し上げます。他にも部内外の多くの方々の支えがあって、本研究を遂行することが出来ました。

著者の研究を支えて下さった全ての方々に改めて厚く御礼申し上げます。

最後に、博士課程入学といった著者のわがまを快く許してくれた家族に感謝致します。幼いながらも様々な我慢をしてくれた娘の山際愛花ちゃんと息子の山際悠葵くんに感謝すると共に、著者の研究以外の負担軽減のために、仕事をしながらも子育てや家事のほとんどを引き受けてくれた最愛の妻山際美和子氏に心から感謝致します。

平成 22 年 3 月

本論文に関する発表

論文

1. 山際秀誠、高辻渉、中岡元信、古川憲治: 汚泥付着固定化材を用いた染色廃水からの窒素除去, 日本水処理生物学会誌, 41 (1), 1-7 (2005)
2. 山際秀誠、高辻渉、花本敏和、中岡元信、古川憲治: 染色工場廃水からの窒素除去, 日本水処理生物学会誌, 45 (3), 99-105 (2009)
3. Yamagiwa, Y., Takatsuji, W., Nakaoka, M. and Furukawa, K.: Nitrogen removal from dyeing-industry wastewater using pile fabrics, *Jpn. J. Wat. Treat. Biol.*, 46 (2) (in process) (2010)

発表

1. 山際秀誠、高辻渉、阪井幸宏、中岡元信、加藤久棋、古川憲治: 汚泥付着固定化材を用いた染色廃水からの窒素除去, 第40回日本水処理生物学会年会要旨集, **23**, 39 (平成15年11月)
2. 山際秀誠、高辻渉、中岡元信、古川憲治: 硝化・脱窒に有効な固定化材の開発, 第41回日本水処理生物学会年会要旨集, **24**, 104 (平成16年11月)
3. 山際秀誠、高辻渉、花本敏和、谷口久次、古川憲治: パイル織物を用いた高効率窒素除去～染色工場廃水の窒素除去～, 第42回日本水処理生物学会年会要旨集, **25**, 99 (平成17年11月)
4. 山際秀誠、高辻渉、花本敏和、中岡元信、古川憲治: パイル織物を用いた染色廃水からの窒素除去～有機態炭素源添加の効果～, 第44回日本水処理生物学会年会要旨集, **27**, 86 (平成19年11月)
5. 山際秀誠、高辻渉、花本敏和、中岡元信、古川憲治: パイル織物を固定化担体として用いた部分亜硝酸化反応, 第45回日本水処理生物学会年会要旨集, **28**, 33 (平成20年11月)
6. Yamagiwa, Y. and Furukawa, K.: Single-stage nitrogen removal using ANAMMOX and partial nitritation (SNAP) with acrylic pile fabrics as biomass carrier: *proceeding of The 2nd Joint workshop between Pusan National University and Kumamoto University “Advanced Engineering Technology for Environment and Energy*, (2009)
7. 山際秀誠、高辻渉、古川憲治: パイル織物を固定化担体として用いた一槽型ANAMMOX反応, 第46回日本水処理生物学会年会要旨集, **29**, 54 (平成21年11月)

その他

解説

1. 高辻渉、山際秀誠、阪井幸宏、中岡元信: 汚泥付着固定化材による曝気槽中での染色排水の窒素除去システム, 用水と廃水, **46** (5), 364-369 (2004)