

畜産汚水を対象とした高度処理に関する研究 — 硫黄酸化菌による窒素除去等 —

和波 一夫 嶋津 暉之* 羽田野一幸** 谷田貝 敦**

(*元・東京都環境科学研究所 **クリオン(株))

要 旨

水質汚濁に係る環境基準のうち硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素については地下水や河川水で基準値を超えることがあり、その対策が求められている。水質汚濁防止法の硝酸性窒素等の排水基準を直ちに対応することが困難な業種については、現在、暫定的な排水基準が適用されているが、処理技術の開発などの支援が必要である。当研究所ではこれまで硫黄酸化細菌による硝酸性窒素除去等の排水処理研究を進めてきた。これらの研究成果を活用し、今回、窒素・りん濃度が高い養豚場の排水を対象に、硫黄・カルシウム系基材を用いての硫黄酸化脱窒細菌による硝酸性窒素除去、珪酸カルシウム系基材を用いての物理化学的りん除去の排水処理実証実験を行った。養豚場の排水処理工程水（全窒素濃度 100mg/l～500 mg/l、全りん濃度 30mg/l～90mg/l）を原水にして、処理量 1.5 m³/日、メンテナンスフリーの条件で実験装置を 10 カ月間稼働させた。その結果、実験装置による窒素平均除去率は 68%、りん平均除去率は 70%であった。処理水の pH のレベルは実験期間にわたっておおよそ中性であった。

キーワード：脱窒、硫黄酸化脱窒細菌、硝酸性窒素、硫黄、石灰石、りん酸、排水処理

Denitrification of Nitrate-contaminated water using sulfur limestone material with Bacteria (*Thiobacillus denitrificans*)

WANAMI Kazuo, SHIMAZU Teruyuki*, HATANO Kazuyuki**, YATAGAI Atsushi**

*Former position, Tokyo Metro. Res. Inst. Environ. Protect. **CLION Co., Ltd.

Summary

Nitrate contamination of ground and surface waters has become an increasingly serious problem in Japan. It is necessary to develop an effluent-treatment technology to keep nitrate environmental standard. We have studied new applied denitrification system for 10 months in the pig farm. Denitrification of nitrate-contaminated water (nitrate nitrogen concentration was 100mg/l-500 mg/l) was investigated using the sulfur and calcium material (SC) with enriched cultures of sulfur-oxidizing bacteria (*Thiobacillus denitrificans*), and treatment of phosphorus contaminated water (phosphorus concentration was 30mg/l-90 mg/l) was investigated using the calcium silicate material. As a result, 68 % of nitrate nitrogen and 70 % of phosphorus were removed. The pH level of the treated water was approximately neutral.

Key word : denitrification, *Thiobacillus denitrificans*, nitrate, sulfur, limestone, phosphate, water treatment

1 はじめに

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素については、人体への健康被害を防ぐことを目的に、1999年にWHO飲用水質ガイドラインや水道水水質基準等を参考に環境基準（10mg/l以下）が設定された。これを受けて「アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物（アンモニア性窒素×0.4+亜硝酸性窒素+硝酸性窒素=100mg/l以下）」の一律排水基準が2001年7月に施行された。ただし、ほう素、ふつ素、硝酸化合物等の3種類の有害物質排水基準を直ちに対応することが困難な40業種については、3年間期限の暫定排水基準が設定され、そのうち26業種については期限2004年7月の暫定措置がさらに3年間延長された。その暫定措置が終了した2007年7月以降の取扱いについては、「一律排水基準設定後6年を経過した現在においても21業種について暫定排水基準を適用せざるを得ない状況を踏まえ、次の3年間においてはこれまで以上の改善を進めるために、業界ごとに実行可能な計画の作成、専門家による技術的助言の実施、処理技術の開発などを実施し、産官学一体となって、フォローアップに努めるものとする。」（環境省報道発表資料2007年3月29日）とされている。つまり、引き続き暫定排水基準が適用されている21業種は排水処理技術の開発が課題となっている。例えば、硝酸化合物等の暫定排水基準900mg/lが適用されている畜産農業の養豚の場合、尿と畜舎洗浄水に糞の一部混入して発生する畜舎汚水については肥料として散布できる圃場を有する場合はほとんど無いため、汚水処理技術の適用が不可欠になる¹⁾。

当研究所では、窒素除去に関して独立栄養細菌である硫黄酸化脱窒細菌を用いた硝酸性窒素除去技術の研究²⁾を進めてきた。また、難分解性有機物質及び富栄養化の主因であるりんについてはメンテナンスフリーの除去技術の研究³⁾を行ってきた。これらの研究成果を活用し、硝酸性窒素およびりんを同時除去する高度処理装置を開発するため、共同研究を2004～2006年度に行ってきた。2004年度は下水処理場の処理工程水（最終沈殿槽上澄水）を利用した実証試験⁴⁾を実施した。2005年度は養豚場の高濃度窒素排水を対象に実証試験⁵⁾を行った。2006年度は前年度と同じ養豚場の排水について引き続き実証試験を行ったので、その結果を報告する。

2 硫黄酸化脱窒細菌による窒素除去の利点

硝酸性窒素を除去する処理法としては、イオン交換法などの物理化学的処理法と微生物を利用する生物学的脱窒処理法がある。物理化学的処理法は、排水から分離した後の高濃度窒素の処理が問題となる。生物学的脱窒処理法のうち下水処理場などで導入されている脱窒活性汚泥法は、電子供与体としての有機物(BOD)が菌体の合成に必要なものを含めて硝酸性窒素量の約3倍必要であり、BODが少ない排水には適用できない。畜舎汚水の場合は、都市下水に比べてBOD/N比が低く、硝酸性窒素を窒素ガスに還元するためのBODが不足していて、脱窒活性汚泥法は適用できない。電子供与体としてメタノールなどの有機物を添加する方法はあるが、適切な注入量の制御が難しく、メタノールには毒性があるため処理水に残存すると問題になる⁶⁾。その点、硫黄酸化脱窒細菌を利用した脱窒法はメタノールなどの有機物添加が不要であり、還元硫黄化合物が電子供与体であることから管理が比較的容易である。電子供与体として固体硫黄を使用し処理槽に充填すれば、電子供与体を処理槽に常時供給する必要はない。また、固体硫黄が硫黄酸化脱窒細菌の担体になる利点もある。

3 調査方法

(1) 実験装置

硝酸性窒素除去及びりん除去の実験装置を養豚汚水処理施設の脇に設置した。同汚水処理施設は、日量約100m³の汚水を固液分離し、活性汚泥膜処理後に、凝集沈殿処理している。実験装置への外気温影響を避けるには実験装置を地下に埋設することが望ましいが、養豚汚水処理施設の土地条件等の制約があり地上部に設置した。実験装置の概要を表1に、処理フローを図1に、断面図を図2に示す。また、実験装置の外観を図3に示す。

実験は、養豚汚水処理施設の処理工程水（活性汚泥膜処理水）を原水とし、実験は第1系統（以下、第1系）と第2系統（第2系）の処理系統で行った。第1系には長径10cm程度にブロック化した硫黄-カルシウム系脱窒材(SC材)を脱窒槽（第2・3槽）に充填し、第2系にはラシヒリング状（中空の円筒形の充填物。直径、長さは8cm）に加工したSC材を充填した。充填材形状以外は、第1系と第2系は同一条件の装置である。図4に硫黄酸化脱窒細菌による

反応メカニズムを示す。

表 1 実験装置の概要

槽名称	条件等
接触ばっ気槽(第1槽) 容量0.4m ³	珪酸カルシウム系ろ材を充填してばっ気
脱窒槽第1室(第2槽) 0.4m ³	硫黄—カルシウム系脱窒材を充填
脱窒槽第2室(第3槽) 0.4m ³	硫黄—カルシウム系脱窒材を充填
再ばっ気槽(第4槽) 0.4m ³	珪酸カルシウム系ろ材を充填してばっ気
各槽容量合計	1.6m ³
原水の流入方式	流量調整型 : 20分ごとに定量流入
処理水量(処理時間)	1.5m ³ /日 (26時間)

第1系、第2系とも共通

硫酸化細菌は、元素状硫黄、硫化物、チオ硫酸塩などの還元硫黄化合物を酸化するときに発生するエネルギーを利用して増殖する。無機的环境下にも生育できる化学合成独立栄養細菌であり、特に脱窒能を有する種類は硫酸化脱窒細菌と呼ばれ、河川、海水、鉱山、土壌などに広く分布する。硫酸化脱窒細菌は、嫌気的狀態で硝酸性窒素または亜硝酸性窒素を窒素ガスにする。硫酸化反応では硫酸イオンが生成するため処理水は酸性になるが、SC材を用いると配合されているカルシウムが硫酸イオンと結合して硫酸カルシウムを形成し、処理水の酸性化を防止する。

接触ばっ気槽(第1槽)と再ばっ気槽(第4槽)には、りんを吸着する珪酸カルシウム系ろ材を充填した。第1槽と第4槽では、常時エアレーションを行い、流入水中の有機物を除去させるとともに、流入水中のりんをりん酸カルシウムとして除去する。また、第1槽では原水のアンモニア性窒素の硝化を進める。

(2) 実験時期等

2006年4月11日から2007年1月23日まで実験装置をメンテナンスフリーの条件で稼働させた。第1系、第2系への原水流入方式は流量調整型とし、20分ごとに定量ポンプで流入させ、原水流入量は1.5m³/日とした。第1系、第2系とも総容量1.6m³であり、滞留時間は約26時間である。水質分析用の採水は、2週間に1回程度の頻度で計19回行った。

(3) 分析測定項目

現場では、各槽の水温、水素イオン濃度(pH)、溶存酸素量(DO)、透視度を測定した。表1に示す各槽の水質については、次の項目について分析を行った。生物化学的酸素要求量(BOD。硝化細菌の作用を抑制しない分析方法のBODをT-BOD、同作用を抑制した分析方法のBODをC-BODと表記する。)、化学的酸素要

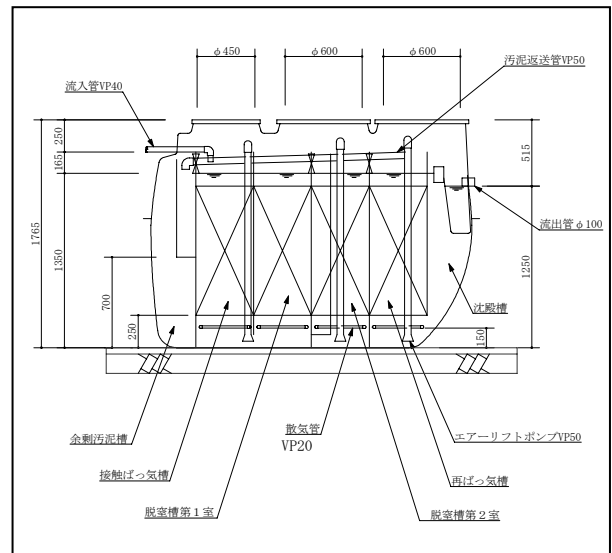
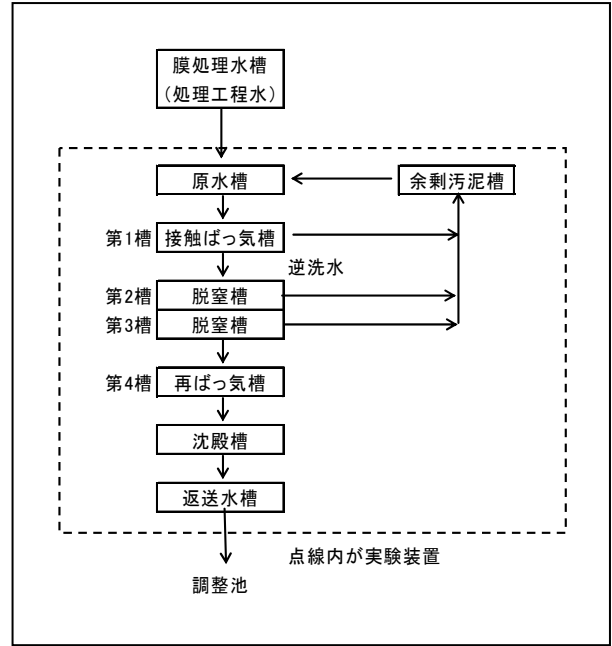


図 2 実験装置の断面図



図 3 実験装置の外観

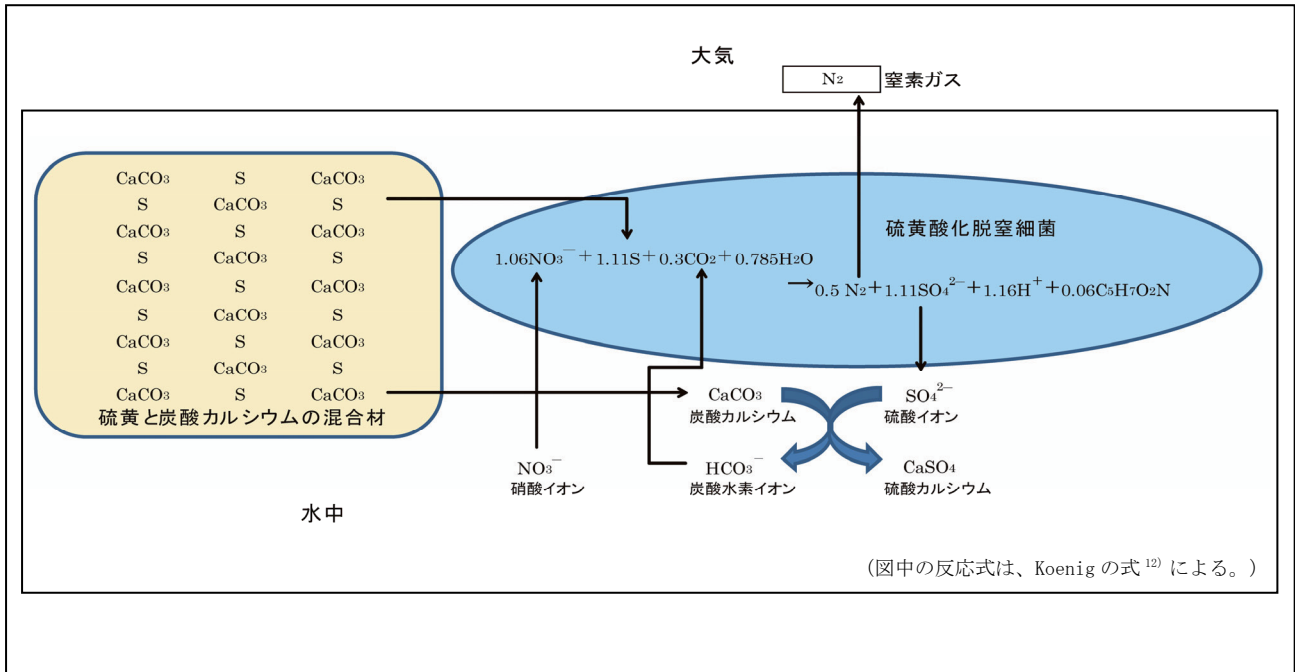


図4 硫黄酸化脱窒細菌による反応メカニズム

求量 (COD)、溶存性有機炭素量 (DOC)、全窒素 (T-N)、硝酸性窒素 (NO₃-N)、亜硝酸性窒素 (NO₂-N)、アンモニア性窒素 (NH₄-N)、全りん (T-P)、りん酸性りん (PO₄-P)。これらは工場排水試験方法に従い分析した。硫酸イオン (SO₄²⁻) はイオンクロマト法で分析した。

4 実験結果と考察

(1) 水質の変化

ア 水温

原水及び処理水の水温を図5に示す。実験期間中の水温は、原水 17℃～33℃、処理水 6℃～29℃であった。原水は冬季であっても 15℃を下回ることにはなかったが、処理水は外気温の影響が大きく、1月には 6℃に低下した。

河原塚ら⁷⁾のSC材を用いた畑地暗渠排水の脱窒処理実験では、脱窒反応の発現温度の下限は 10℃から 15℃の間であり、10℃以下では脱窒がみられなかった。三好ら⁸⁾の硫黄酸化菌を利用した室内実験では、10℃を基点とした温度による相対的脱窒能力比でみると、37℃までは温度の上昇とともに脱窒量は向上するが 42℃になると急激に低下した。以上から脱窒反応の発現温度範囲が 10℃～37℃程度とすると本実験装置における処理水の水温は、夏季は脱窒反応の発現温度内であるが、冬季は脱窒反応の発現温度外になる。冬季の水温低下防止策が課題となるが、原水の水温は冬季でも 15℃以上なので、本実験装置を地下埋設などによって保温措置すれば、冬季であっても脱窒反応の発現温度内を維持できるものと考えられる。

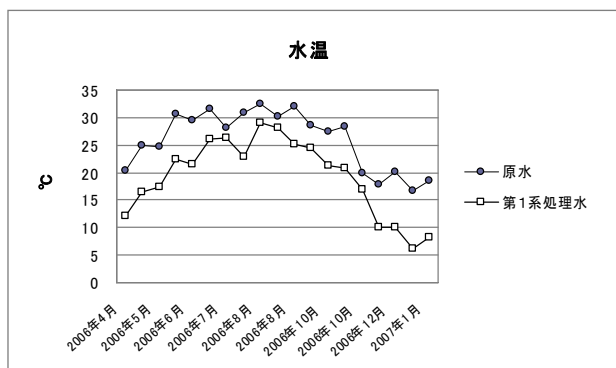


図5 水温の変化

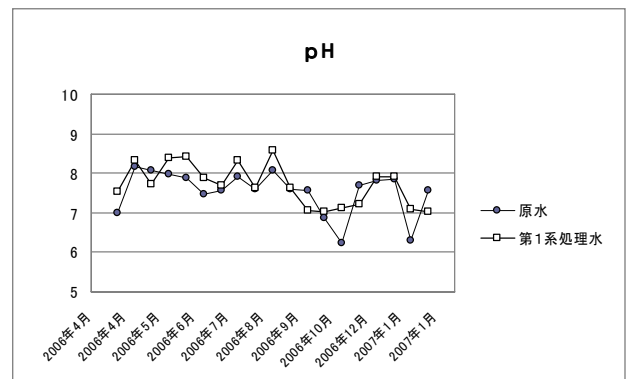


図6 pHの変化

イ pH

原水及び処理水の pH を図 6 に示す。実験期間中の原水 pH は 6.3～8.2、第 1 系の処理水 pH7.0～8.6、第 2 系の処理水 pH7.0～8.7 であり、硫黄酸化脱窒細菌の生育最適 pH とされる 7～8 の範囲であった。脱窒過程で発生する硫酸イオンは処理水の pH を下げますが、硫黄と一緒に配合したカルシウムがこの硫酸イオンと結合して処理水の酸性化は防止されていた。

ウ DO の変化

DO の経時変化を図 7 に示す。脱窒機能を維持するために第 2・3 槽の DO が低くなるように設定した。しかし、水温が低くなった冬季は酸素溶解度が高くなり、第 1 槽 DO の上昇とともに第 2・3 槽の DO も上昇した。第 1 槽での硝化を進めるに必要な DO を維持しながら、第 2・3 槽では DO を低く維持していくことが低水温時の課題である。

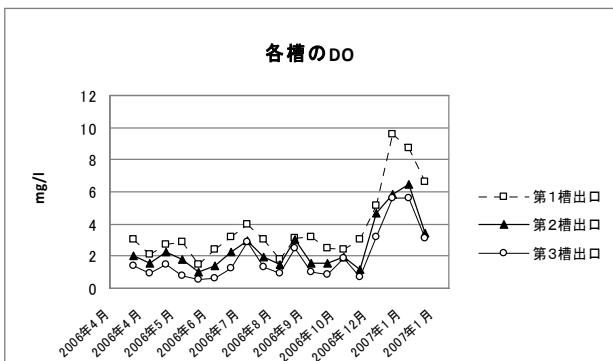


図 7 DO の変化 (第 1 系)

エ 透視度の変化

透視度の経時変化を図 8 に示す。第 1 系の処理水の透視度は原水に比べて平均値では 11cm 高く、第 2 系の処理水は 7cm 高かった。原水の透視度はもともと高いので処理上の問題はないが、本実験装置によって透視度の向上が認められた。

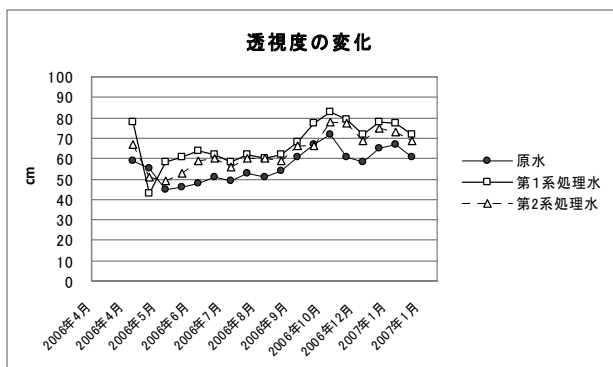


図 8 透視度の変化

オ BOD 等の変化

T-BOD、C-BOD、COD、DOC の経時変化を図 9～12 に示す。原水の T-BOD 濃度範囲は 1mg/l～79mg/l、C-BOD は 1mg/l～8mg/l であり、T-BOD の変化は大きく、C-BOD の変化は小さかった。T-BOD が最高値 79mg/l であった時の C-BOD は 3mg/l、NH₄-N は 103mg/l であり、T-BOD が 79mg/l という高い値になったのは、NH₄-N の硝化による酸素消費によるものと推測された。処理水の T-BOD は 1mg/l～20mg/l、C-BOD は 1mg/l～5mg/l の低い値であった。このように C-BOD は原水、処理水とも 8mg/l 以下の低い値であり、生物分解できる有機物は養豚処理施設の活性汚泥膜処理で十分に処理されていた。一方、COD は C-BOD とは対照的に原水・処理水のとも高く 75 mg/l～183mg/l であった。DOC も原水・処理水とも高く 52 mg/l ～115mg/l であった。COD と C-BOD の平均濃度比 (COD / C-BOD) は原水で 91、第 1 系の処理水では 69、第 2 系の処理水では 80 であった。また、第 1 系の COD 平均除去率は 13%、DOC 平均除去率は 12%、第 2 系の COD 平均除去率は 9%、DOC 平均除去率は 10% であった。以上のことから、原水には生物分解できない難分解性有機物が多く残存し、本実験装置によっても 10% 程度しか分解できない難分解性有機物が残存していると推測された。

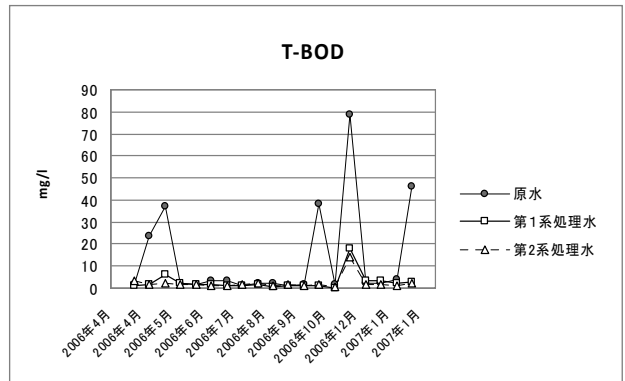


図 9 T-BOD の変化

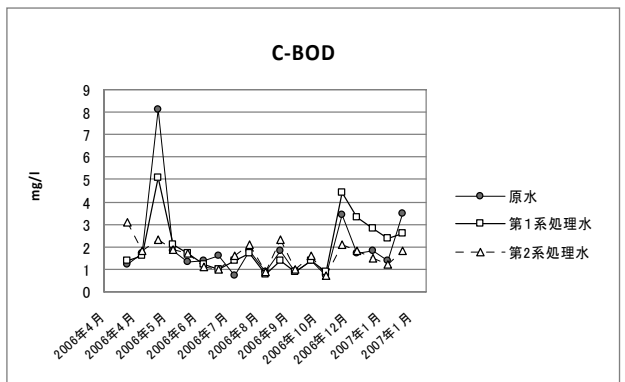


図 10 C-BOD の変化

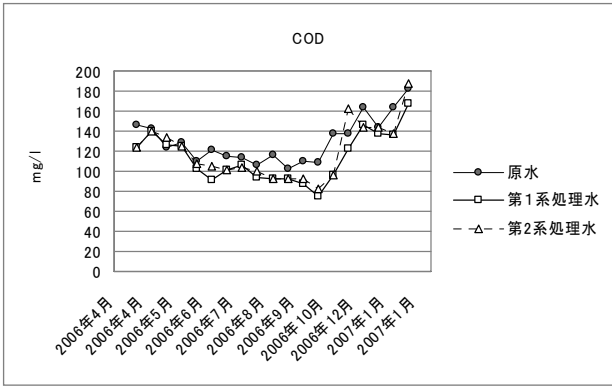


図 11 COD の変化

120mg/l を適用すると測定回数 19 回中 5 回が基準を超える。この基準を超える 5 回はすべて原水が 200mg/l 以上の場合である。同様に硝酸性化合物等の一律排水基準 100mg/l を適用すると測定回数 19 回中 4 回が基準を超える。この基準を超える 4 回はすべて原水が 300mg/l 以上の場合である。原水濃度は養豚生産ライン増減に伴い変動するが、原水を夏季と同じレベルの 200mg/l 以下までに安定処理できれば、第 1 系の処理水は排水基準に適合すると推測された。

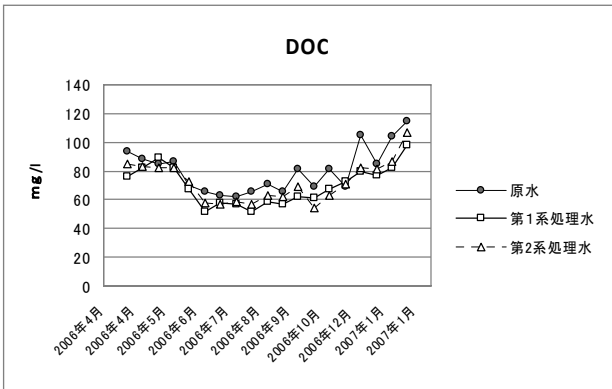


図 12 DOC の変化

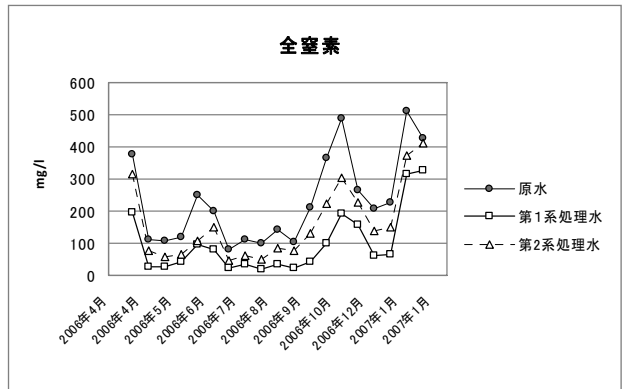


図 13 T-N の変化

カ T-N 等の経時変化と除去率

T-N、NO₃-N、NO₂-N、NH₄-N、有害基準の硝酸性化合物等 (NH₄-N×0.4+NO₂-N+NO₃-N) の経時変化を 図 13～17 に示す。また、原水の窒素構成を 図 18 に示す。原水の T-N は夏季では概ね 200mg/l 以下であったが、9 月下旬から冬季は 200mg/l を超えていた。原水の C-BOD / T-N 比は 0.001～0.074 であり、窒素に対して BOD が非常に低い水質であった。

東京都環境確保条例の窒素含有量に係る基準（畜舎）の 120mg/l をこの原水に適用すると秋季から冬季にはすべて基準を超える。また、硝酸性化合物等の一律排水基準 100mg/l を適用すると原水は測定回数 19 回中 13 回が基準を超える。原水中の窒素構成の多くを占めるのは NO₃-N であり（図 18）、有害基準の一律排水基準に対処するためには、NO₃-N の除去が必要となる。

T-N 除去率の経時変化を 図 19 に示す。第 1 系の平均除去率は 64%であった。水温が 10℃以下の 1 月を除くと平均除去率は 68%であった。第 2 系の除去率は前年度の実験結果と同様に低く平均除去率は 36%であった。除去率の高い第 1 系について同上の基準

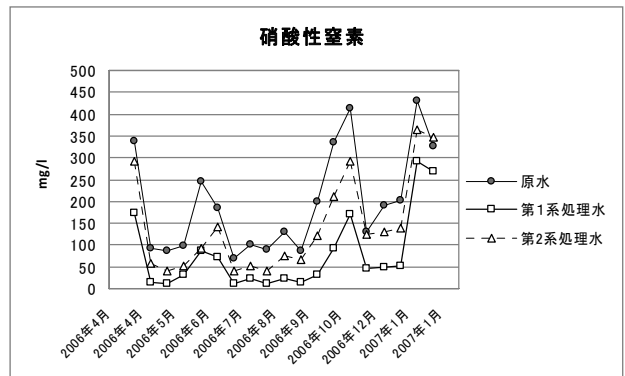


図 14 NO₃-N の変化

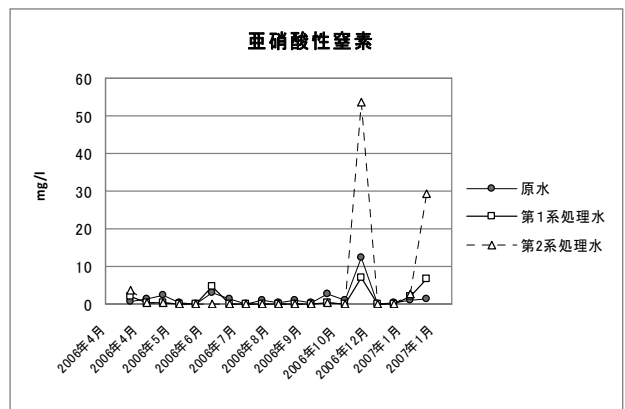


図 15 NO₂-N の変化

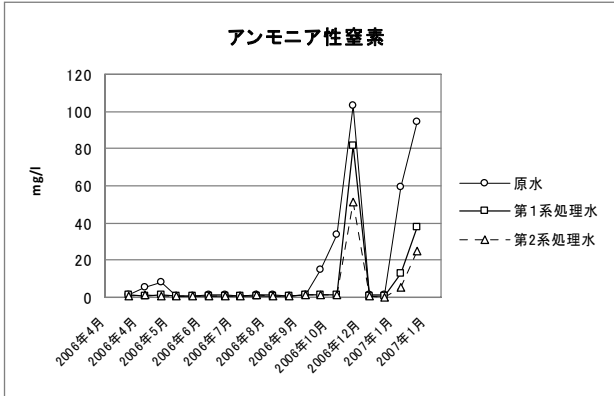


図 16 NH₄-N の変化

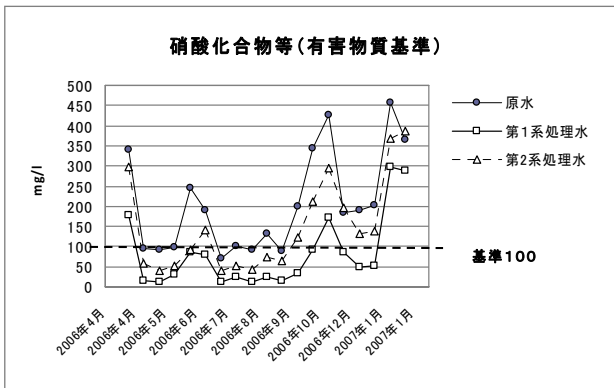


図 17 硝酸化合物等

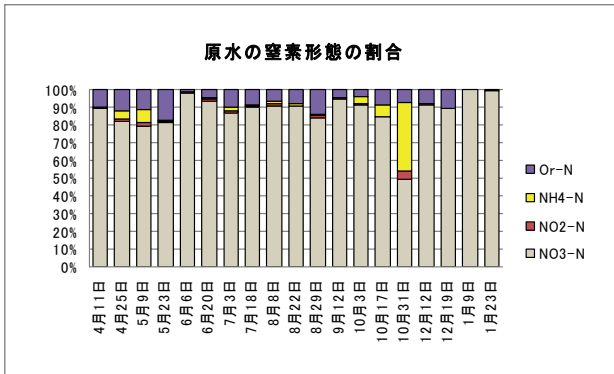


図 18 原水の窒素構成

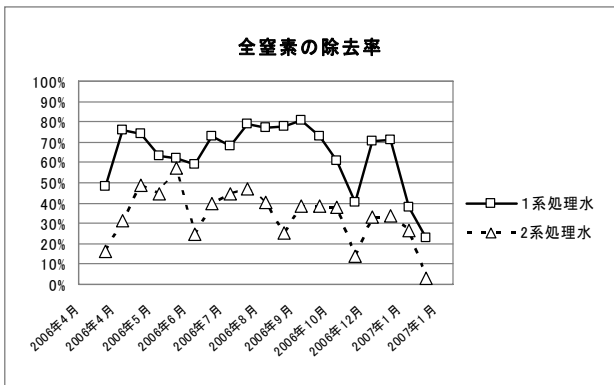


図 19 T-N の除去率

キ T-P の経時変化と除去率

T-P の濃度経時変化を図 20 に示す。原水の T-P は夏季には 50mg/l 以下であったが、9 月下旬から冬季には 50mg/l 以上になった。東京都環境確保条例のりん含有量に係る基準（畜舎）の 16mg/l を適用すると原水は測定回数 19 回中 19 回が基準を超える。ただし、本実験装置を設置した養豚汚水施設では、活性汚泥生物膜処理の後に塩化鉄による凝集沈殿処理を行っている。凝集沈殿処理水の T-P は 1mg/l の低い濃度であり、放流水の T-P については基準以下に処理されている。

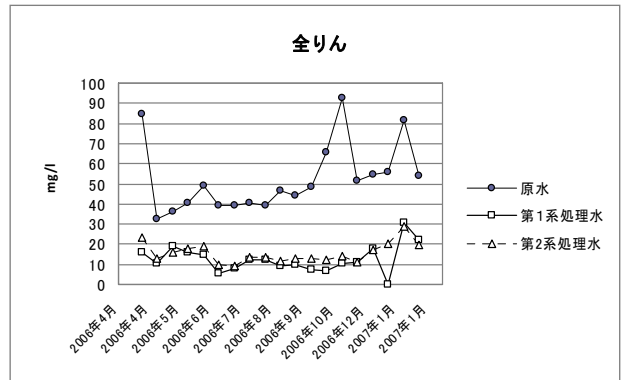


図 20 T-P の変化

実験装置の処理水 T-P は、原水 T-P が変化しても比較的安定しており、夏季は 20mg/l 以下であった。T-P 除去率の経時変化を図 21 に示す。第 1 系、第 2 系とも除去率は概ね 60% 以上であり、平均除去率は 70% であった。よって本実験装置の処理方式によるりん除去を凝集沈殿の前処理で行えば、凝集剤添加量の削減が可能である。

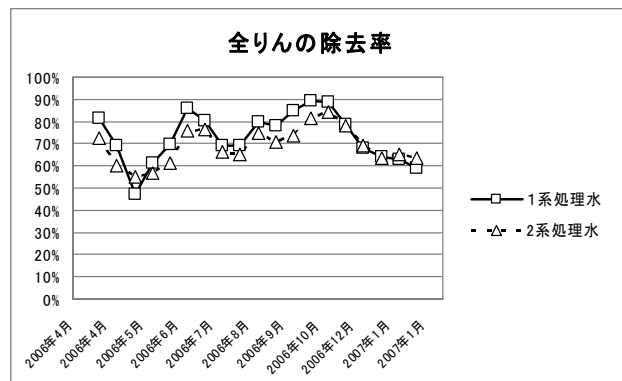


図 21 T-P の除去率

(2) 窒素及びりんの流入量と除去量の関係

第 1 系の除去能力を判断するために流入量と除去量との関係を検討する。T-N 及び T-P の流入量と除去量を図 22、23 に示す。なお、1 月は処理水の水温が

10℃以下であり、硫黄酸化脱窒細菌による脱窒能が低下するので、1月のデータを除いたものを示す。T-Nの場合は流入量が120g/日～730g/日の範囲（容積負荷量75g/m³～460g/m³）で、T-Pの場合は流入量50g/日～140g/日（容積負荷量31g/m³～88g/m³）の範囲で流入量と除去量に正の相関傾向が見られた。回帰式からT-Nでは62%、T-Pでは73%の除去率が期待できる。

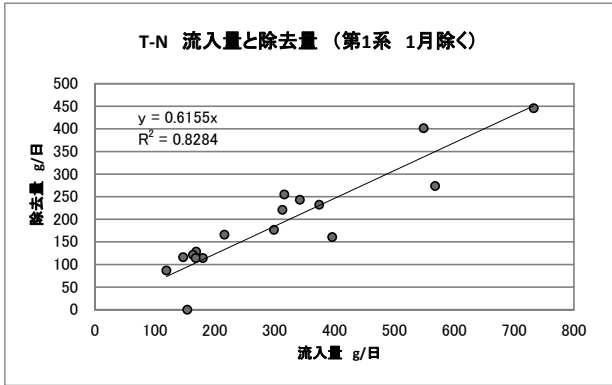


図 22 T-N 流入量と除去量

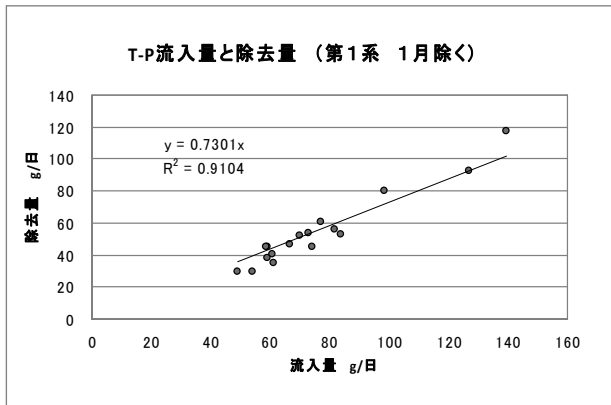


図 23 T-P 流入量と除去量

第1系の窒素除去量と処理水中の硫酸イオン増加量との関係を図24に示す。窒素除去量と処理水中の硫酸イオン増加量には正の相関傾向が見られ、回帰式による重量比は0.138であった。これは、SC材を用いた宮永ら⁹⁾の実験結果とも一致する。硫黄酸化脱窒細菌の反応については、Dricoll¹⁰⁾、Zhang¹¹⁾、Koenig¹²⁾らが反応式を提案しているが、本実験結果の重量比は、Koenigの式による重量比(1.06N/1.11SO₄=0.139)とほぼ一致している。そこで下記に示すKoenig式を用いて、硝酸性窒素(NO₃-N)の処理量に必要な硫黄と炭酸カルシウム(CaCO₃)の消費量を計算する。

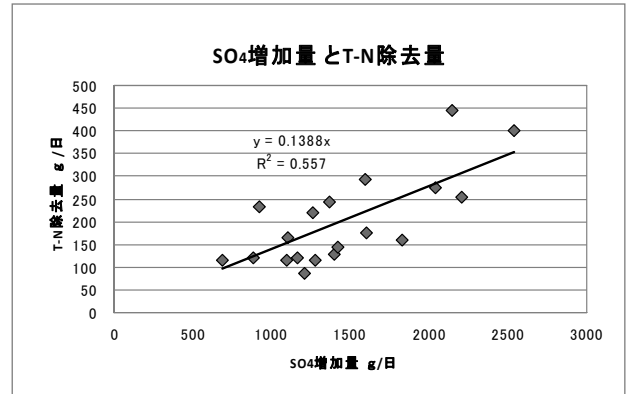
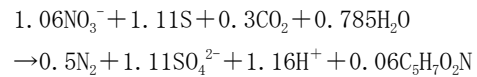


図 24 硫酸イオン増加量と T-N 除去量

Koenig の式



から

N=14、O=16、S=32、Ca=40 であるので

$$1.06\text{N} : 1.11\text{S} : 0.3\text{CaCO}_3$$

$$=14.84 : 35.52 : 30 = 1 : 2.40 : 2.02$$

この比から、NO₃-N 1kg の処理には S 2.4kg と CaCO₃ 2.02kg を消費し、SC 材 (S+ CaCO₃) の消費量は 4.42kg と算出される。次に NO₃-N 1kg の処理に、SC 材が 4.5kg 消費されるとして、1日排水量 100 m³の窒素排水を処理する場合の SC 材年間消費量を試算する。なお、原水及び処理水の硝酸化合物等はすべて NO₃-N であると仮定した。また、硝酸化合物等の一律排水基準が 100mg/l であることから、排水基準に安全係数 0.8 を掛けた 80 mg/l を処理水の NO₃-N 濃度とした。

SC 材の消費量の試算結果を表2に示す。表のように原水の NO₃-N が 200 mg/l の場合は、SC 材は年間約 20 トンが消費され、原水の NO₃-N が 400mg/l の場合は、SC 材は年間約 53 トンが消費される。つまり、この消費分を処理施設の脱窒槽に補っていくことが必要となる。

表 2 SC 材の消費量

1日排水量(m ³)	100	100	100
原水のNO ₃ -N濃度(mg/l)	200	300	400
処理水のNO ₃ -N濃度(mg/l)	80	80	80
NO ₃ -N除去率(%)	60	73	80
1日除去窒素量(kg)	12	22	32
年間除去窒素(kg)	4380	8030	11680
年間SC材消費量(t)	20	36	53

5 まとめ

大規模養豚場の処理工程水を原水にして、脱窒・脱りんの実証実験を行った。SC 材と珪酸カルシウム系ろ材を充填した実験装置を用いて、メンテナンスフリーの条件で 10 カ月間稼働させた結果、実験装置（第 1 系）の窒素平均除去率は 68%、りん平均除去率は 70%であった。畜産汚水の活性汚泥法処理水のように窒素濃度は高いが、BOD 濃度は低いという特徴をもった排水を脱窒処理するには、本実験装置の硫黄酸化脱細菌を用いた処理方法は有効である。

謝辞

本実験装置の設置および原水の提供、現地測定については、群立機器株式会社：篠崎秀明氏、渡辺是文氏のご協力をいただいた。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 田中康男：畜産業における汚水処理技術の現状と今後の展望，水環境学会誌，Vol. 26, No. 9, 557-562 (2003).
- 2) 三好康彦：硫黄酸化菌による脱窒実験，東京都環境科学研究所年報，207-211 (1995).
- 3) 嶋津暉之ら：高度処理型小型合併処理浄化槽の研究，東京都環境科学研究所年報，195-204 (1998).
- 4) 和波一夫ら：硝酸性窒素等の高度処理装置の開発に関する研究，東京都環境科学研究所年報，257-260 (2005).
- 5) 和波一夫ら：畜産汚水を対象とした高度処理に関する研究，東京都環境科学研究所年報，144-149 (2006).
- 6) 陳昌淑ら：硫黄酸化反応による畜舎汚水の窒素除去と脱色，用水と廃水，Vol. 43, No. 12, 1053-1059 (2001).
- 7) 河原塚琢磨ら：硫黄一石灰石粉混合造粒物を用いた畑地暗渠排水の脱窒処理，東農大農学集報，Vol. 46, No. 1, 7-12 (2001).
- 8) 三好康彦：硫黄酸化菌を利用した脱窒法，東京都環境科学研究所年報，165-169 (1991).
- 9) 宮永俊明：農業生産に起因する公共水域下での硝酸性窒素汚染地下水、河川及び湖沼の環境回復及び

修復技術の開発，環境研究，No. 129, 76-84 (2001).

- 10) Chales T. Dricoll ら：The use of sulfur and sulfide in packed bed reactor for autotrophic denitrification, Journal WPCF., 503, 569-577 (March 1978).
- 11) Tian C. Zhang ら：Sulfur:Limestone autotrophic Denitrification processes for treatment of nitratecontaminated water:batch experiments, Water Res., Vol. 33, No3, 599-608 (1999).
- 12) A. Koenig, L.H.Liu., Kinetic model of autotrophic denitrification in sulphur packed-bed reactors, Water Res., Vol. 35, No8, 1969-1978 (2001).