硫黄酸化細菌の造粒化と高濃度硝酸性窒素含有廃水への基礎的適用検討

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2022-01-24 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 三木, 理, 加藤, 敏朗, 伊藤, 公成, Miki, Osamu, Kato, Toshiaki, Ito, Kimio メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00064541

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.

〔水環境学会誌　第24巻 第8号　551—556　2001〕

〈技術報告〉

硫黄酸化細菌の造粒化と高濃度硝酸性窒素含有廃水への基礎的適用検討

三木　理*　加藤敏朗*　伊藤公夫*

Self-immobilization of Sulfur Bacteria and the Basic Application Examination to Remove Nitrogen from Wastewater containing High Concentration of Nitrate

Osamu MIKI* , Toshiaki KATO* and Kimio ITO*

* Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp, 20-1, Shintomi, Futtsu, Chiba 293-8511 Japan

Abstract

The application of the sulfur oxidizing bacteria to wastewater including high concentration of nitrate was basically examined by the experiment using artificial wastewater. As a result, the following were clarified.

Sulfur oxidizing bacteria having the denitrification function was acclimated by using artificial wastewater containing only nitrate as a nitrogen source from the activated sludge of the sewage plant in about three weeks This bacteria was able to remove nitrogen from artificial wastewater which included nitrate of 900-1300mg-N・l^{-1} under the condition of 1.5-3 hours of HRT (The water temperature: 20°C). This sulfur source was thiosulfate and 3.5-4 was suitable in the S/N ratio. As for the acclimated sulfur oxidizing bacteria, the denitrification rate was presumed to be large since it was easy to make self-immobilized and was maintained to be hightly concentrated in the reactor. On the other hand, it was thought that there was a problem in the maintenance management by accumulating sulfur when an excessive high load operation was continued.

Key words: sulfur bacteria, wastewater treatment, nitrate, denitrification, self-immobilization

1．研究の背景

下水・廃水中の硝酸性窒素を除去する方法として脱窒細菌を用いた生物学的脱窒法が広く知られており，*Pseudomonas* 属などの従属栄養細菌を用いた脱窒法は下水・廃水処理において数多く適用されている[1]。水素供与体として，都市下水処理の場合BODで表示される有機物が，又，有機物を含まない産業廃水の場合は，メチルアルコールが広く用いられている。本方法は反応速度が早い等の利点を有しており，広く実用化されている。

一方，近年，従属栄養細菌ではなく，独立栄養細菌を用いた脱窒法の研究が精力的に進められている[2~10,14~16]。脱窒機能を有する独立栄養細菌として硫黄酸化細菌や水素細菌が古くから知られているが，中でも硫黄酸化細菌の *Thiobacillus denitrificans* を用いた脱窒の研究例が多い。硫黄酸化細菌は CO_2 を用いて菌体を生成するため，余剰汚泥発生量を従属栄養細菌法よりも小さくできる利点があると考えられる。また，硫黄酸化細菌は大量に存在する硫黄を利用できる利点がある。

硫黄源としてはチオ硫酸（以下，$S_2O_3^{2-}$ と表示）を使用した研究が多い。これは安全性，反応速度を考慮したものと思われる[2,3,6,7]。$S_2O_3^{2-}$ よりも安価な固体硫黄を用いた研究も多く報告されている[4,5,10]。さらに，嫌気性処理水中の硫化水素を用いる方法も提案されている[8,9]。

硫黄酸化細菌を用いた脱窒法を廃水処理に適用する場合，硫黄を含有する廃液等を有効に利用でき，かつ，ある程度の反応速度を安定的に得ることが可能であれば，従来の従属栄養細菌を用いた方法よりも維持管理費を低減できる可能性がある。特に，硫黄化合物と高濃度の窒素を含む工場廃水処理等に適用できれば，余剰汚泥処理や薬品費削減の効果が大きいと思われる。

硫黄酸化細菌を用いた脱窒法を数百から数千 mg-N・l^{-1}程度の高濃度の窒素を含む廃水処理に適用を検討した事例は，地下水等を対象とした検討事例と比較して少ない[14,15]。例えば，Kim and Bae[14]は，硫黄を充填した固定層反応器を用い，750mg-N・l^{-1}の人工廃水及び埋立地浸出水を，水温35°C，HRT＝2.34時間，窒素容積負荷2.2Kg-N・m^{-3}・d^{-1}の条件の基で，98%以上の除去結果が得られたことを報告している。また，従来のメチルアルコールを利用した従属栄養細菌による脱窒法と併用する

* 新日本製鐵㈱技術開発本部先端技術研究所　〒293-8511　千葉県富津市新富20-1

ことにより，アルカリ度を補給する方法を提案している。

硫黄酸化細菌を用いた脱窒法を数百から数千 mg-N・l^{-1}程度の高濃度の窒素を含む廃水処理に適用するためには，現場での硫黄酸化細菌の馴養方法，安定した脱窒速度，生成する硫酸イオンの影響，用いる硫黄源および共存物質の影響，安価なアルカリ度補給方法，硫黄酸化細菌の固液分離性能など検討すべき点が多く残されていると考えられる。

ここでは，下水処理場の活性汚泥から硝酸性窒素（以下，NO_3-N と表示）と $S_2O_3^{2-}$を含む人工廃水から硫黄酸化細菌を馴養し，この硫黄酸化細菌を用いて，300から1,300mg・l^{-1}程度の NO_3-N を含む人工廃水を対象とした連続実験を行い，基礎的な性能を評価した。この結果，高濃度の NO_3-N を含む人工廃水で馴養した硫黄酸化細菌は，自己造粒化しやすく，反応槽に高濃度に維持されて，高い脱窒速度を得ることが可能であった等を知見したので報告する。

なお，本報では，$S_2O_3^{2-}$を用いて活性汚泥から馴養した $S_2O_3^{2-}$を用いて脱窒反応を行える微生物群を硫黄酸化細菌と呼称している。

2．実験装置と実験方法

2.1 実験装置

実験装置を **Fig. 1** に示す。反応槽は透明アクリル製で有効容量20l（内径150mm，有効深さ1,100mm）である。また，反応槽には空隙率が99%のプラスチックス製の円筒型担体（内径：50mm，長さ：50mm）を14l（反応槽容積あたり70V/V%）充填した。硫黄酸化細菌の *Thiobacillus denitrificans* が非凝集性であるとの報告[5]及び反応槽での汚泥増殖による閉塞の防止する観点から，空隙率の高いこのような担体を使用した。人工廃水および $S_2O_3^{2-}$は反応槽下部から上向流方式でポンプにより供給した。ORP（金/銀-塩化銀複合電極，電気化学計器製6026型），pH（ガラス電極，電気化学計器製6075型）は連続測定し記録した。今回の実験期間中，反応槽の水温は20-23℃に維持した。反応槽の pH 制御は，人工廃水に過剰のアルカリ度をあらかじめ補給したため実施しなかった。また，反応槽の逆洗も実施しなかった。

2.2 実験方法

2.2.1 硫黄酸化細菌の馴養（RUN1：1998年10月17日-12月19日）

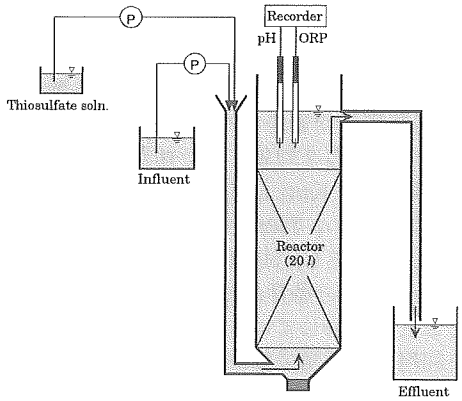

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

下水処理場から入手した活性汚泥を用いた硫黄酸化細菌の馴養は以下の手順で行った。

まず，下水処理場から入手した活性汚泥20l を **Fig. 1** の反応槽に投入した後，人工廃水 A（工業用水に硝酸カリウムを NO_3-N で300-350mg・l^{-1}，燐酸水素カリウムを PO_4-P で 5 mg・l^{-1}，さらに炭酸水素ナトリウムを4.5g・l^{-1}添加し，pH を8.5-8.8とした人工廃水，以下人工廃水 A と述べる）を反応槽の水理学的滞留時間（HRT：Hydraulic Retention Time）が 8 時間となるように廃水供給ポンプ（水量：42ml・min^{-1}）で反応槽に上向流で供給した。なお，NO_3-N は300mg・l^{-1}を想定していたが，薬剤をやや過多に投入した場合があり，変動が生じている。

Thiobacillus denitrificans の馴養には，アンモニウム塩（以下，NH_4-N と表示）が必要との報告もあるが，今回は廃水を直接利用して馴養を考えているため，人工廃水 A に NH_4-N を添加しなかった。

硫黄源としてチオ硫酸ナトリウム・5水塩の濃厚液を作成し，硫黄と人工廃水 A 中の NO_3-N の重量比（以下，S/N 比と述べる）が，当初2.5-3程度，11月28日以降は，3.5-4程度を目標値として，薬注ポンプ（添加量：1-2 ml・min^{-1}）の流量を調整し，反応槽に人工廃水 A と共に添加した。薬品使用量は，薬品タンク残量を測定・記録し，薬品濃度と使用量から 1 日あたりの硫黄添加量を計算した。

さらに，処理水中の窒素濃度および硫黄濃度を測定しながら，ポンプによる人工廃水 A の供給量を増加させることにより，反応槽の滞留時間（HRT：Hydraulic Retention Time）を，8時間から6時間（11月12日-11月28日），4時間（11月29日-12月4日），3時間（12月5日-12月14日），2時間（12月15日-12月19日）と順次短縮して，結果を評価した。

2.2.2 脱窒性能評価方法

脱窒性能の評価は以下の 3 方法で実施した。

(1) 水量変動実験（RUN2：1998年12月20日-1999年3月5日）

工場廃水の場合，工場の操業条件により廃水の流入が長期間停止したり，休日に著しく廃水量が低下する場合がある。このため，馴養した硫黄酸化細菌を用いて本実験を実施した。

硫黄酸化細菌の馴養完了後，12月20日から 1 月 5 日まで17日間人工廃水 A の供給を休止した。休止期間中は腐敗防止のため，反応槽を空気 1 l・min^{-1}で連続曝気した。その後，1 月 6 日から 1 月25日まで人工廃水 A を反応槽の HRT が 2 時間（平日）から 4 時間（土，日）となるように供給した。さらに，1 月26日から 3 月 5 日まで HRT が 1 時間（平日）から 4 時間（土，日）となるように運転条件を変更して窒素除去性能を評価した。チオ硫酸ナトリウム・5水塩は S/N 比が3.5-4を目標値として添加した。1 日の硫黄添加量は上述した方法で計算した。

(2) 高負荷処理実験（RUN3：1999年 3 月 6 日-5 月25日）

窒素濃度を増加させた人工廃水 B（工業用水に硝酸カリウムを NO_3-N として900-1,300mg・l^{-1}，燐酸水素カリウムを PO_4-P で 5 mg・l^{-1}，さらに炭酸水素ナトリウムを4.5g・l^{-1}添加し pH を8.5-8.8とした人工廃水，以下

人工廃水Bと述べる)を高負荷処理実験に用いた。なお，NO_3-Nは1,000mg・l^{-1}を想定していたが，薬剤を過少または過多に投入した場合があり，変動が生じている。

人工廃水Bの供給量を変化させ，反応槽のHRTを3時間(3月5日-3月25日)，2時間(3月26日-4月21日)，1.5時間（4月22日-5月25日）と順次短縮し窒素除去性能を評価した。チオ硫酸ナトリウム・5水塩は，RUN2と同様にS/N比として3.5-4を目標値として添加した。1日の硫黄添加量は上述した方法で計算した。

(3) S/N比と残留CODの検討(RUN4：1999年9月1日-11月19日)

S/N比が処理の安定性を維持するのに重要と考えられたため，S/N比のみを変動させ，窒素除去性能および処理水に残留する$S_2O_3^{2-}$に起因するCOD_{Mn}について検討した。人工廃水Aを用い，反応槽のHRTを3時間一定とし，窒素供給量がほぼ一定の基で，S/N比が2から8以内となるように，2-3日毎にチオ硫酸ナトリウム・5水塩の濃度及び添加量を変動させ，評価した。なお，RUN3の継続ではなく，新たに立ち上げた硫黄酸化細菌を用いている。1日の硫黄添加量は上述した方法で計算した。

2.3 分析方法

人工排水および処理水の分析は週に2回実施した。NO_3-N，NO_2-Nはオートアナライザー(ブランルーベ社製)，SO_4^{2-}はイオンクロマトグラフ（日本ダイオネクス社製，DX-300)を用いて測定した。$S_2O_3^{2-}$はヨウ素滴定法により測定した。COD_{Mn}およびSSは，JISの工場排水分析法（JISK0102）に，MLSS，MLVSSは下水試験方法に従い分析した。汚泥中の硫黄は下水試験方法に従い硝酸と過塩素酸により汚泥を分解後ICPにより分析した。

3．実験結果と考察

3.1 硫黄酸化細菌の馴養（RUN1）

Fig. 2に，S/N比，人工廃水Aおよび処理水の窒素濃度と硫黄濃度の経日変化を示す。

処理水のNO_3-Nは，馴養開始以降約3週間で検出されなくなった。また，処理水の$S_2O_3^{2-}$が減少し，SO_4^{2-}が増加していることから硫黄酸化細菌が順調に馴養されていると考えられた。しかし，11月12日にHRTを8時間から6時間に短縮すると，窒素除去性能が悪化した。NO_3-Nばかりでなく，NO_2-Nも残留した。

人工廃水AのpHは8.5-8.8，処理水のpHは7.9-8.1で推移し，また，水温も20℃にほぼ維持されていたため，pHや水温の影響は考えられなかった。一方で，処理悪化時には，処理水に$S_2O_3^{2-}$が残留しておらず，また，S/N比も低下していたことから，硫黄律速となっていることが推定された。そこで，11月28日に$S_2O_3^{2-}$の添加量をS/N比が3.5-4程度(硫黄として1,200-1,300mg・l^{-1})となるよう増加させた。この結果，窒素除去性能は直ちに回復した。S/N比を増加させた後は，HRTを4時間，3時間，2時間と順次短縮しても窒素除去性能の低下は見られなかった。

また，本実験期間中の硫黄および窒素の収支を**Fig. 3**に示す。まず，硫黄の収支であるが，本実験期間中，人工廃水の硫黄（$S_2O_3^{2-}$として）添加量は約6,500gであった。一方，処理水中の，$S_2O_3^{2-}$，SO_4^{2-}，SS濃度は，それぞれ，平均210mg・l^{-1}，平均2,570mg・l^{-1}，平均55mg・l^{-1}であった。これらの値と汚泥中の硫黄含有量（約100mg・g^{-1}dry weight solids，後述）から，処理水中に流出した硫黄は，約6,430gと推定された。また，実験終了時の反応槽の汚泥濃度（自己造粒および担体付着濃度）は約30g・l^{-1}（約600g/反応槽20l）であり，汚泥中の硫黄は約60gと推定された。したがって，添加した硫黄の約99%は処理水中の$S_2O_3^{2-}$，SO_4^{2-}，およびSS中の硫黄として流出し，また，約1%が汚泥中に硫黄として残留したものと推定された。窒素は1,970gの流入に対して，1,650gが脱窒され，処理水には320g残留した。また，実験期間中の硫黄酸化細菌増殖量は，SSと汚泥濃度（硫黄を除く)から，除去窒素量あたり，0.5g/g-N程度と推定された。

また，反応槽出口付近のORPを連続で測定したが，S_2

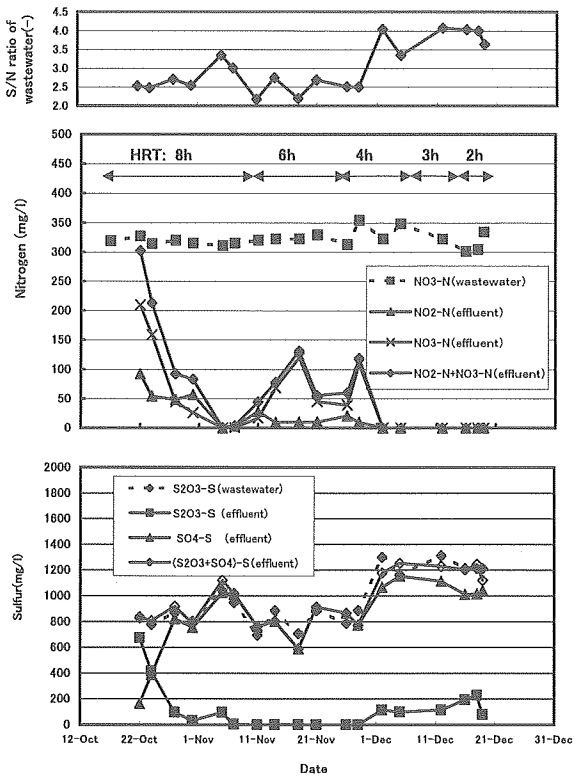

Fig. 2 Time course changes of S/N ratio, nitrogen and sulfur in the period of acclimiation of sulfur bacteria. (RUN1)

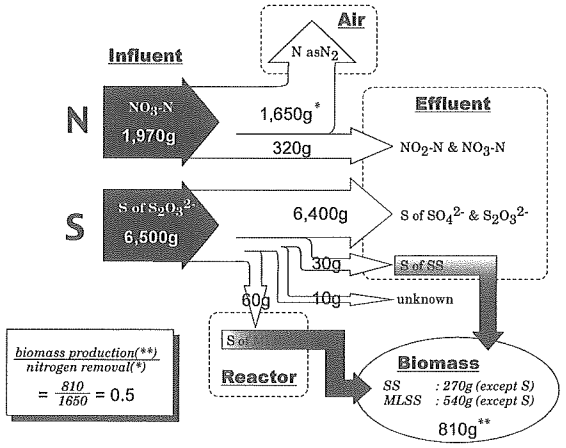

Fig. 3 Sulfur and nitrogen balance in Run 1 (61 days).

O_3^{2-}の添加量が不足しNO_3-Nが残存している場合，ORP値が−100mV前後であるが，$S_2O_3^{2-}$の添加量を増加させNO_3-Nが完全に消失している場合は，−350mVから−450mV程度まで低下していた。これから，ORP値によって窒素除去性能をある程度推定できる可能性があることが推定された。

これらの結果から，NH_4-Nを新たに人工廃水に添加せずにNO_3-Nのみを含む廃水を用いて，$S_2O_3^{2-}$を利用して脱窒素を行う硫黄酸化細菌を馴養できたと考えられた。Claus and Kutzner[2]も，*Thiobacillus denitrificans*の菌体合成にはNH_4-Nは不要と述べているが，今回のような活性汚泥から馴養した硫黄酸化細菌の場合も，この結果と一致した。

3.2 硫黄酸化細菌の自己造粒化（RUN1）

硫黄酸化細菌は一般的に独立栄養細菌とされており，脱窒速度が遅いことも懸念されたが，HRTが2時間で300mg・l^{-1}の窒素をほぼ完全に除去できた。この原因として，反応槽内部に硫黄酸化細菌が高濃度に維持されていたことが推定されるが，今回の実験中，硫黄酸化細菌は担体に付着して増殖するばかりでなく，数mm程度に自己造粒化して反応槽下部に大量に沈降していた。

Fig. 4に自己造粒化し沈降していた硫黄酸化細菌を示す。RUN1の終了時で，反応槽下部への堆積量は約6 lであり，濃度はMLSSで90g・l^{-1}であった。これから計算すると，担体付着分を除いた反応槽容積あたりのMLSS濃度は約27g・l^{-1}となる。硫黄酸化細菌がこのように高濃度に維持されていたことから脱窒速度が向上したと思われる。なお，担体部分のMLSS濃度は，付着のばらつきが大きく，正確な測定が困難であるが，反応槽容積あたり5 g・l^{-1}程度と推定された。

さらに，堆積している自己造粒化硫黄酸化細菌の成分を分析したところ，95-108mg・g^{-1}dry weight solidsの硫黄が含まれていた。馴養に用いた下水汚泥の硫黄含有量は，当初，10mg・g^{-1}dry weight solidsであったため，硫黄含有量が約10倍に増加したことになった。この値はIkemoto et al.の報告[15]による7％と近似している。また，西川ら[16]は，粒状ろ過プロセスにおいて，硫黄酸化細菌の硫黄の含有率が23-33％程度であったことを報告しているが，これらの硫黄含有率の差は馴養期間や運転条件などの影響によるものと思われる。

$S_2O_3^{2-}$を用いて集積した硫黄脱窒細菌は，凝集性が少ないと報告されているが[5]，今回の実験結果から，$S_2O_3^{2-}$を用いて自己造粒化する硫黄酸化細菌を得ることも可能であると思われる。硫黄酸化細菌の自己造粒現象には，運転条件や中間生成物である硫黄が造粒化に関与していることが推定される。また，反応槽に担体を充填する必要性も無いことも予想される。今後，更に，硫黄酸化細菌の自己造粒化機構について検討を進める予定である。

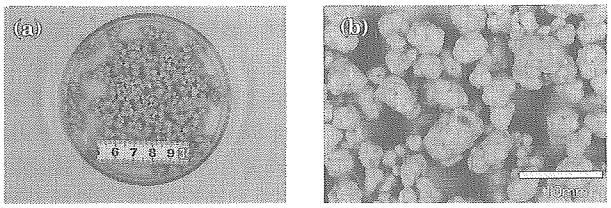

Fig. 4 Photographs of granules immobilizing sulfur bacteria.

3.3 水量変動の影響（RUN2）

人工廃水Aの供給を17日間停止した後，1月6日にHRTが2時間の条件で人工廃水A（平均NO_3-N濃度：330mg・l^{-1}）を通水したが，処理水のNO_3-Nは，翌日の1月7日には0.1mg-N・l^{-1}とほとんど検出されなかった。この結果から，今回馴養した硫黄酸化細菌は17日程度，廃水の供給を休止しても処理性能は低下しないものと考えられた。

さらに，この後，反応槽のHRTを平日2時間，休日4時間とする水量変動実験を行ったところ，HRTを2時間に短縮した翌日の測定では，処理水のNO_3-Nはほとんど検出されなかった（平均0.5mg-N・l^{-1}，N＝3）。続いて，HRTを平日1時間，休日4時間とする水量変動実験を行っても，HRTを1時間に短縮した翌日の測定では，処理水のNO_3-Nはほとんど検出されなかった（平均0.3mg-N・l^{-1}，N＝5）。

なお，RUN2の実験中，人工廃水のpHは8.5-8.8，処理水のpHは7.5-8.1で推移していた。

このように，今回馴養した硫黄酸化細菌の窒素除去性能は，17日間の廃水供給停止や休日に1/4-1/2に水量が低下するような条件下でも悪化する傾向は認められなかった。

3.4 高負荷処理の影響（RUN3）

Fig. 5に，S/N比，人工廃水Bおよび処理水の窒素濃度と硫黄濃度の経日変化を示す。

NO_3-N濃度が平均1,070mg・l^{-1}（900-1,300mg・l^{-1}）と高い人工廃水Bを，反応槽のHRTが1.5時間から3時間の高負荷条件（NO_3-N反応槽容積負荷：7-20kg-N・reactorm^{-3}・d^{-1}）で通水しても，処理水にNO_3-Nは

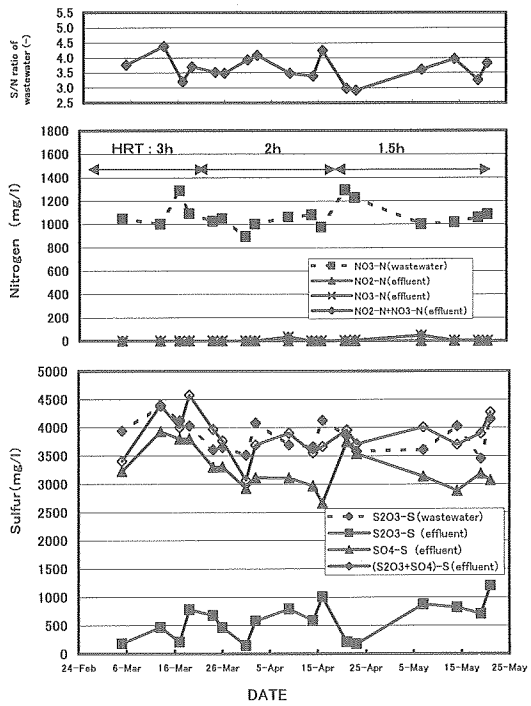

Fig. 5 Time course changes of S/N ratio, nitrogen and sulflr in the period of high nitrogen loading. (RUN3)

Fig. 5 に示すようにほとんど検出されなかった。また，実験期間中，S/N 比が一時的に 3 程度まで低下した場合があるが，RUN1のような顕著な処理性能の低下は見られなかった。これは，古米らの報告[17]にもあるが，長期間の実験継続による硫黄の蓄積効果によるものと推定される。

なお，RUN3の実験期間中，人工廃水Bの pH は 8.5-8.8，処理水の pH は7.3-7.7で推移していた。

メチルアルコールを用いた従属栄養細菌による高濃度の NO_3-N を含む廃水処理の場合，NO_3-N 反応槽容積負荷としては，矢部らの報告[13]では，最大 5 kg-N・reactorm^{-3}・d^{-1}程度（固定床型反応槽利用）である。また，USB 型の従属栄養細菌自己造粒汚泥を用いた横幕の報告[18]では，10kg-N・reactorm^{-3}・d^{-1}以上の処理が可能とされている。したがって，これらの報告と比較すると，硫黄酸化細菌を用いた方法が従属栄養細菌法よりも NO_3-N 容積負荷が小さくなるとは必ずしも言えないと思われる。

また，SO_4^{2-}濃度が5,000mg・l^{-1}を超えると顕著な悪影響が出るとの報告[2]もあるが，今回の実験では SO_4^{2-}濃度が平均9,900mg・l^{-1}（8,900-12,000mg・l^{-1}）もあったが，脱窒素性能の低下は認められなかった。

一方で，このような高負荷条件下で実験を継続すると，NO_3-N は除去されているものの，反応槽の配管等で硫黄による閉塞が生じやすく，安定的な運転の継続が難しかった。また，処理水中の SS も平均250mg・l^{-1}と増大した。

RUN3では，**Fig. 6** に示すように，RUN1および RUN2の結果と比較すると，$S_2O_3^{2-}$から SO_4^{2-}への酸化のばらつきが大きく，また，酸化の割合も低下していることが認められ，中間生成物である硫黄の蓄積量が増大していることが推定された。

したがって，RUN3のような窒素の高負荷処理運転を長期間行った場合，反応槽での硫黄の過剰な蓄積による障害の発生が予想される。このような高負荷運転については，さらに詳細な検討が必要であると思われる。

また，硫黄酸化細菌を用いた脱窒プロセスの余剰汚泥の正確な発生量は，菌体の生成ばかりでなく窒素負荷によって硫黄の蓄積割合が大きく変動することがこれらの結果から推定され，硫黄の蓄積を考慮して検討する必要があると考えられる。

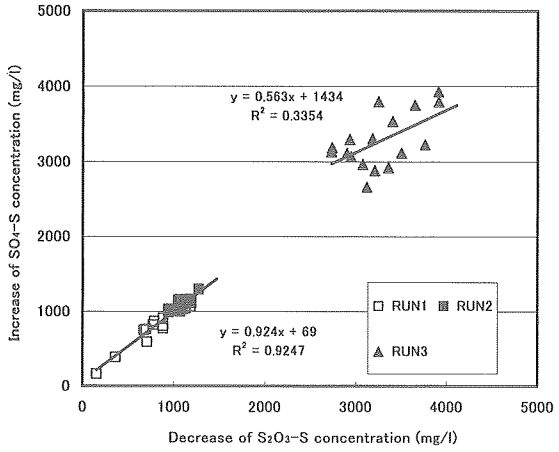

Fig. 6 Relationship between increase of SO_4-S concentration and decrease of S_2O_3-S concentration.

3.5 S／N 比の影響と残留 COD_{Mn}（RUN4）

Fig. 7 に人工廃水の S/N 比と窒素除去率の関係を示す。本実験においても，RUN1の結果と同様，完全な窒素除去を得るためには S/N 比が3.5以上必要であった。また，**Fig. 8** に人工廃水の S/N 比と処理水に残留する $S_2O_3^{2-}$ の関係を示す。この結果からも，残留する $S_2O_3^{2-}$ がほぼ 0 となるのは S/N 比が3.5程度と推定される。

硫黄酸化細菌の場合，NO_3^{2-}からの菌体合成を考えない場合，(1)式に従い窒素が除去される。

$$NO_3^{2-} + 5/8\ S_2O_3^{2-} + 1/8\ H_2O \rightarrow 1/2\ N_2 + 5/4\ SO_4^{2-} + 1/4\ H^+ \quad (1)$$

窒素除去に必要な硫黄量は(1)式からは，S/N 比で2.85と計算される。しかし，実際には菌体合成を考慮する必要があり，菌体合成を加えた式としては(2)式が報告されている[5,7]。

$$NO_3^{2-} + 0.844S_2O_3^{2-} + 0.347CO_2 + 0.0865HCO_3^- + 0.0865NH_4^+ + 0.434H_2O \rightarrow 0.0865C_5H_7O_2N + 0.5N_2 + 1.689SO_4^{2-} + 0.697H^+ \quad (2)$$

(2)式からは窒素除去に必要な硫黄量は S/N 比で3.86と計算される。今回の実験では，窒素源として NH_4^+を用いていないため，厳密な比較はできないが，S/N 比の値としては近い値が得られた。また，硫黄酸化細菌を用いる場合の最適な S/N 比としては，橋本ら[5]によって3.67，あるいは Ikemoto et al.[15]によって3.3の値が報告されている。今回の高濃度の窒素含有廃水を対象とした実験においても，これらの報告と近似する結果が得られた。

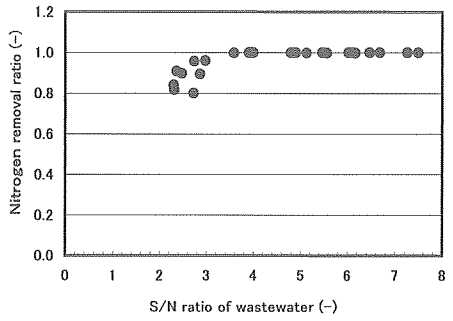

Fig. 7 Relationship between S/N ratio of wastewater and nitrogen removal ratio.

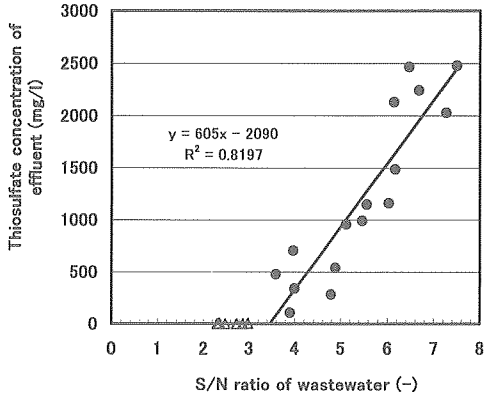

Fig. 8 Relationship between S/N ratio of wastewater and thiosulfate concentration of effluent.

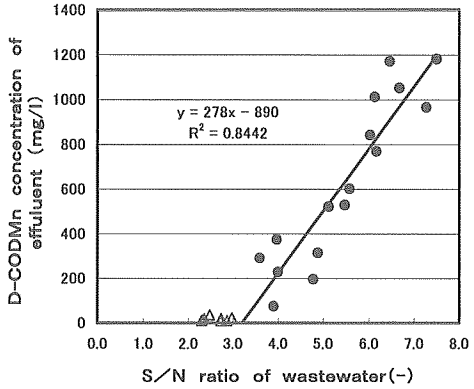

Fig. 9 Relationship between S/N ratio of wastewater and D-COD_{Mn} concentration of effluent.

高濃度の窒素を含む廃水から生物学的に窒素を除去する場合，添加するメチルアルコールなどの有機物や硫黄化合物の濃度も必然的に高くなる。この結果，処理水に残存する有機物や硫黄化合物に起因するCOD_{Mn}処理の必要性が，窒素濃度が低い場合に比べて極めて高くなる。したがって，C/N 比や S/N 比の適正な制御が実用上の観点からは重要である。**Fig. 9** に排水の S/N 比と処理水の D-COD_{Mn}の関係を示す。これから，S/N 比が上昇し，$S_2O_3^{2-}$が残留すると，かなりの D-COD_{Mn}が検出されることがわかる。したがって，D-COD_{Mn}処理の観点からは，S/N 比を3.5から 4 程度に維持することが望ましいと思われる。なお，$S_2O_3^{2-}$ 1 mg・l^{-1}あたりのCOD_{Mn}は，測定結果で，約0.47mg・l^{-1}であり，ほぼ理論値と一致している。なお，$S_2O_3^{2-}$は，好気性の条件下で硫黄酸化細菌を用いれば，SO_4^{2-}まで容易に酸化処理できる[11,12]。

4．結　　論

高濃度の硝酸性窒素を含む廃水処理への硫黄酸化細菌の適用を目的とし，人工廃水を用いた室内実験により基礎的検討を行った。この結果，以下のことを明らかにした。

1）下水処理場の活性汚泥から，NO_3-N のみを窒素として含む人工廃水を用い，約 3 週間で脱窒機能を有する硫黄酸化細菌を馴養できた。

2）300mg・l^{-1}の NO_3-N を含む人工廃水を，反応槽の HRT が 1 - 2 時間の条件（水温：20-23°C，S/N 比：3.5- 4）でほぼ完全に処理できた。17日間の廃水の供給休止や休日の水量低下に対しても，翌日の測定では窒素除去性能の低下は認められなかった。

3）今回馴養した硫黄酸化細菌は，自己造粒化しやすく，この自己造粒作用により，硫黄酸化細菌が反応槽内に高濃度に維持され，脱窒速度が向上するとともに水量変動にも対応できたものと推定した。この自己造粒化には$S_2O_3^{2-}$の中間生成物である硫黄が関与していることが考えられた。

4）900-1300mg・l^{-1}の NO_3-N を含む人工廃水を，反応槽の HRT が1.5- 3 時間の条件（水温：20°C，S/N 比：3.5- 4，NO_3-N 反応槽容積負荷：7 -20kg-N・reactorm^{-3}・d^{-1}）でほぼ完全に処理できた。しかし，高負荷運転を継続すると，硫黄が過剰に蓄積しやすく，運転管理の面から課題があると考えられた。

5）S/N 比が3.5程度で処理水に残留する NO_3-N および$S_2O_3^{2-}$がほぼ 0 となると推定された。S/N 比が高すぎると処理水に残留する$S_2O_3^{2-}$起因のCOD_{Mn}処理が課題となる。S/N 比は，3.5から 4 に制御することが適当であると考えられた。

（原稿受付　2000年10月12日）
（原稿受理　2001年 6 月 8 日）

参　考　文　献

1）井出哲夫 (1990) 水処理工学，第 2 版，300-303，技報堂出版.
2）Claus, G. and Kutzner, H.J. (1985) Physiology and kinetics of autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans*, *Applied Microbiology Biotechnology*, **22**, 283-288.
3）Claus, G. and Kutzner, H.J. (1985) Autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans* in a packed bed reactor, *Applied Microbiology Biotechnology*, **22**, 289-296.
4）橋本奨，古川憲治，塩山昌彦 (1988) 硫黄馴養活性汚泥の脱窒機能に関する研究，衛生工学研究論文集，**24**，85-94.
5）橋本奨，古川憲治，塩山昌彦 (1989) 硫黄脱窒菌の集積と単体硫黄への馴養，水質汚濁研究，12，7，431-440.
6）古米弘明，尾林寿，藤田賢二 (1996) 硫黄脱窒作用を利用した生物濾過による硝酸性窒素の除去，水環境学会誌，**19**，715-723.
7）田杭秀規，尾林寿，古米弘明(1996)硫黄脱窒濾過プロセスにおける付着生物膜量及び脱窒活性の分布特性，環境工学研究論文集，**33**，247-255.
8）池本良子，小森友明，井出康行，金井一人(1998)硫酸塩還元・硫黄脱窒プロセスによる有機物窒素除去に関する基礎的研究，環境技術，**27**，432-439.
9）松井三郎，山本良子，土屋之也 (1989) イオウ細菌による脱窒および硫酸塩還元を伴う炭水化物の分解経路，用水と廃水，**31** (4)，35-52.
10)高梨啓和，ルディヌグロホ，平田誠，羽野忠(2000)硫黄酸化細菌を用いた簡易脱窒処理方法の開発，第34回日本水環境学会年会講演集，373.
11）三木理，嘉森裕史，井上展夫，藤井正博 (1995) 活性汚泥からの硫黄酸化細菌の馴養とチオ硫酸の除去特性，水環境学会誌，**18**，231-239.
12）三木理，嘉森裕史，矢部英昭，藤井正博 (1996) 硫黄酸化細菌による流化水素含有アルカリ廃水の生物学的処理，水環境学会誌，**19**，40-46.
13）矢部英昭，嘉森裕史，三木理 (1998) 固定床型リアクターによる硝酸性窒素の除去，第32回日本水環境学会年会講演集，373.
14）Kim, E.W. and Bae, J.H. (2000) Alkalinity requirements and the possibility of simultaneous heterotrophic denitrification during sulfur-utilizing autotrophic denitrification, *Water Science Technology*, **42**, 233-238.
15）Yamamoto-Ikemoto, R., Komori, T., Nomura, M., Ide, Y. and Matsukami, T. (2000) Nitrogen removal from hydroponic culture wastewater by autotrophic denitrification using thiosulfate, *Water Science Technology*, **42**, 369-376.
16）西川智世子，佐々木類子，神子直之，古米弘明 (1999) 硫黄脱窒における菌体内硫黄の形成と処理能力に関する研究，第33回日本水環境学会年会講演集，257.
17）古米弘明，西川智世子，神子直之 (1999) 粒状層硫黄脱窒による地下水からの硝酸性窒素除去，水道協会雑誌，**68**(12)，12-21.
18）横幕豊一(2000)USB リアクター，高効率硝酸態窒素含有廃水処理装置，産業と環境，**29**，73-75.