

〈論 文〉

担体にアンバーライトを用いた流動床による生物学的硝化

川 村 潤* 海 田 輝 之* 大 村 達 夫*
相 沢 治 郎* 大 沼 正 郎*Biological Nitrification in the Fluidized Bed Reactor
with Amberlite IRA-938 as a Support MediumJun KAWAMURA*, Teruyuki UMITA*, Tatsuo OMURA*
Jiro AIZAWA* and Masao ONUMA*

* Iwate University, 4-3-5, Ueda, Morioka, Iwate 020 Japan

Abstract

A fluidized bed reactor with Amberlite IRA-938 as a support medium was employed for accomplishing the high efficient biological nitrification. Effects of the hydraulic retention time (HRT) and the influent glucose concentration on the efficiency of the biological nitrification were investigated.

More than 90% of influent $\text{NH}_4\text{-N}$ was nitrified even at a HRT of 0.5h. The maximum nitrification rate in this study was $1300\text{mg}\cdot\text{N}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, which was much greater than that obtained in activated sludge process. This high nitrification rate was attributed to the macroporus characteristics of Amberlite because Amberlite could maintain a large number of nitrifying bacteria in its inside. Results of batch experiments on the nitrification rate indicated that the oxidation of $\text{NH}_4\text{-N}$ proceeded in the outer region of the Amberlite and that of $\text{NO}_2\text{-N}$ did in the inner region.

In both experiments with influent glucose concentrations of $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ at a HRT of 0.5h and $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ at a HRT of 2h, more than 90% of influent $\text{NH}_4\text{-N}$ was nitrified. Therefore, this type of fluidized bed reactor could be applied to the advanced treatment of sewage.

Key words: biological nitrification, fluidized bed reactor, Amberlite IRA-938, hydraulic retention time, specific nitrification rate

1. はじめに

下水中に含まれるアンモニア性窒素は受容水域における富栄養化現象の要因となり、かつ水生生物や農作物などへ様々な悪影響を及ぼすことが知られている。しかしながら、下水中に含まれるアンモニア性窒素は通常の二次処理だけでは除去されずに放流水中に多量に含まれている。

$\text{NH}_4\text{-N}$ の除去法としては物理化学処理としてアンモニアストリッピング法、イオン交換法、ゼオライト

吸着法、不連続点塩素注入法などがあり、他に生物学的硝化・脱窒法がある^{1),2)}。これらのうち生物学的硝化・脱窒法がコスト、環境へ及ぼす影響、再生方法などの点から $\text{NH}_4\text{-N}$ の除去に適するとされている。

生物学的な硝化・脱窒は、通常の活性汚泥法や生物膜法の二次処理においても BOD 除去と同時に起こることが知られており、とくに回転円板法の生物膜処理においてその効果が顕著であるとされている³⁾。しかし活性汚泥法においては、BOD の90%以上が除去されているにもかかわらず、窒素化合物の除去率は

* 岩手大学工学部土木工学科 〒020 盛岡市上田 4-3-5

20~40%であることが多いといわれている⁴⁾。

そこで本研究では三次処理を対象として生物学的に硝化を行うためにアンバーライト（イオン交換樹脂IRA-938）を担体として用いた三相流動床の適用性を実験的に検討した。実験は基質中に有機物（グルコース）を添加した場合としない場合について、水理学的滞留時間（HRT）を変化させ、どの程度まで高速硝化を行わせることができるか、また、他栄養細菌の増殖に伴う硝化速度および硝化菌に及ぼす影響について検討した。また、回分実験および担体内部の電子顕微鏡写真の撮影を行い、担体内での硝化菌の付着状況を検討した。

2. 実験装置および方法

2.1 硝化菌の採取

本実験に用いた硝化菌は、岩手県北上川流域下水処理場のエアレーションタンクより採取した。エアレーションタンク内の硝化菌の計数はMPN法⁵⁾によって行い、亜硝酸菌濃度は $1.6 \times 10^7 \text{ cell} \cdot \text{m}^{-1}$ 、硝酸菌濃度は $3.5 \times 10^4 \text{ cell} \cdot \text{m}^{-1}$ であった。

2.2 アンバーライトの特性

Fig. 1 に本実験で担体として用いたアンバーライト（IRA-938）の電子顕微鏡写真を示す。このアンバーライトは見かけ密度 $0.56 \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}$ 、真の密度 $1.20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}$ 、水分保有能力69~77%、有効径 $0.30 \sim 0.40 \text{ mm}$ の強塩基性陰イオン交換樹脂である。Fig. 1 から分るようにこのアンバーライトはMacro-porusな性質を持っており、ポアサイズは平均 $10 \mu\text{m}$ 程度である。また、このアンバーライトはエアレーションによる攪拌ではほとんど破壊されないことを予め確認した。

2.3 連続実験の方法

実験に用いた流動体の概略を Fig. 2 に示す。カラム

は内径5 cm、外径10cm、高さ100cmの亚克力樹脂製の二重円筒であり、内筒は反応槽、外筒は反応槽内の水温を一定に保つための槽でこの筒内に恒温水を循環させた。内筒の上部には固液分離装置を有する。この装置も二重円筒となっており、内筒は外筒に固定され、内筒最下部と反応槽最上部とは2~3 mm程度の間隙を有する。空気は内筒から放出され、外筒へ入ってきた担体は流速が遅くなるため、沈降して反応槽に戻り、担体が流出しない構造になっている。反応槽の有効容量は1.9L、固液分離装置を含めて2.2Lである。内筒下部からエアポンプでディフューザーを通して空気を送り、基質も定量ポンプで連続的に供給した。したがって流動床内は水、空気、担体の三相からなっている。なお流出水の返送は行っていない。

実験開始時には担体のアンバーライトに充分硝化菌を付着させるために内筒にアンバーライト（IRA-938）420ml（みかけ体積）、Table 1 に示す培地そして前述の

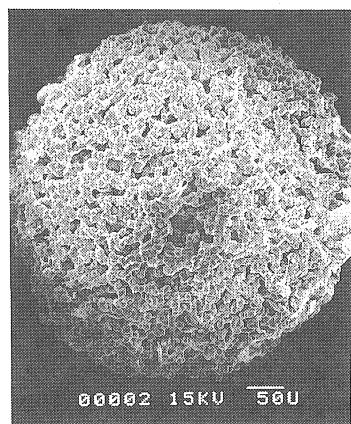
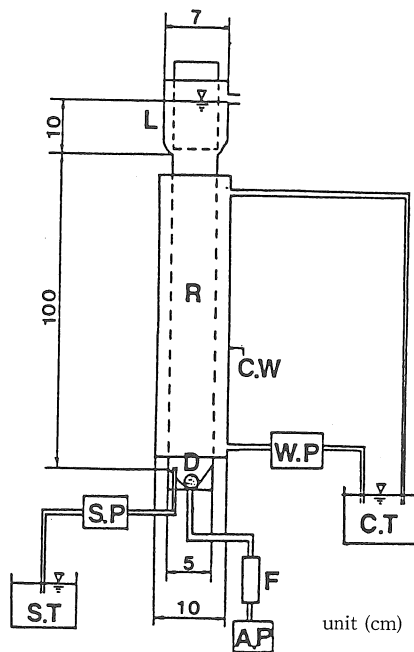


Fig. 1 SEM of Amberlite IRA-938



- A.P : air pump
- C.T : constant water tank
- C.W : constant water column
- D : diffuser
- F : flow meter
- L : solid-liquid separator
- S.T : substrate tank
- S.P : substrate pump
- W.P : water pump

Fig. 2 Fluidized bed reactor

Table 1 Composition of synthetic substrate

(NH ₄) ₂ SO ₄	0.1415g (30mg as N)
NaCl	0.085g
K ₂ HPO ₄	0.283g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.085g
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.0085g
Tap Water	1.0l

活性汚泥を植種として入れ、約10日間通気培養を行った。その後連続実験を開始し、Table 1 に示す基質を連続的に流入させた。基質中に有機物を添加する実験においては Table 1 の培地にグルコース10mg および20mg を添加した。基質中の NH₄-N 濃度は通常二次処理水中に含まれている濃度にほぼ等しい約30mg・l⁻¹とし、pHの低下を防ぐためにリン酸緩衝液を基質流量の1%の割合で注入し、基質のpHを約7.4とした。反応槽内の水温は約20°Cとした。

実験は有機物を添加しないもの、添加したものそれぞれ二系列ずつ行い、流入基質を無機物のみのものについては、水理学的滞留時間(HRT)を10→4→1h、5→2→0.5hと流出NH₄-N、NO₂-NおよびNO₃-N濃度がほぼ一定になった(定常状態)後に変化させた。また、基質中に有機物(グルコース濃度10mg・l⁻¹)を添加したものについてはHRTを6→2→0.5h、3→1hと変化させ、グルコース濃度が20mg・l⁻¹の場合はHRTを4→2→0.5hと、各HRTで定常状態になった後、変化させて実験を行った。

測定項目として流出水中のNH₄-N、NO₂-N、NO₃-N、溶存酸素濃度、pHをそれぞれ測定した。基質中にグルコースを添加した実験ではグルコース濃度も測定した。また、定常状態における担体への付着菌数も測定した。

2.4 付着菌数の測定方法

付着菌数の測定は、定常状態において反応槽内より採取した担体10mlを蒸留水50mlを含む100ml容量のビーカー中に入れ、Fine社製マグネチックスターラー(F202)で20mm回転子を用いて強く攪拌して担体を破壊した後、その懸濁液を順次希釈し、予め滅菌して試験管に分注してある培地に植種してMPN法⁵⁾によって測定した。ただし、有機物無添加の場合は付着菌数として亜硝酸菌と硝酸菌のみ測定し、基質中に有機物を添加した場合には亜硝酸菌、硝酸菌の他に一般細菌および脱窒菌数も同様にMPN法で測定した。培養日数は亜硝酸菌30日、硝酸菌40日、一般細菌3日、脱窒菌14日であり、培養温度は28°Cとした。

2.5 回分実験の方法

基質中に有機物を添加しない実験においては、他栄養細菌の担体への付着増殖は比較的少ないと考えられ、反応槽内においては一般細菌による窒素の取り込みや脱窒菌による窒素ガスへの還元は無視でき、硝化菌による硝化反応のみが主に起こっているものと考えられる。そこで、付着硝化菌数の最も多かったHRTが0.5hの実験において、定常状態時に反応槽内より担体を採取し、NH₄-NおよびNO₂-Nの酸化速度に及ぼす初期NH₄-NおよびNO₂-N濃度の影響を回分実験により検討した。

実験は500mlの三角フラスコ中にNH₄-Nのみ含む基質とNO₂-Nのみ含む基質をそれぞれ200mlずつ入れ、カラムより採取した担体を所定量入れ、振とう培養を行った。初期NH₄-NおよびNO₂-N濃度はそれぞれ1~30mg・l⁻¹の間で6段階に変化させた。この回分実験においては担体そのままの場合と、担体を前述の方法で破壊して菌を分散状態にした場合の両方について実験を行い、両者の硝化速度の違いから硝化菌の担体への付着状況について検討を行った。

2.6 付着細菌の電子顕微鏡写真の撮影方法

回分実験に用いた担体の電子顕微鏡写真より、硝化菌のアンバーライトに対する付着状況を調べた。

試料の作成は以下に示すようにして行った。まず反応槽内から担体を採取し、2.5%グルタルアルデヒドで固定した。次にエタノールで脱水を行った。このときエタノール濃度を50%から10%ずつ順次100%になるまで増加させた。その後酢酸イソアミルで20分ずつ2回洗浄し、臨界点乾燥後、金を蒸着させた。このとき試料をカッターナイフで切断し、担体表面のほかに担体内部の観察を走査型電子顕微鏡(日立製S-450)で行った。

また、基質中に有機物を添加した場合においても、定常状態時における担体について同様に観察した。

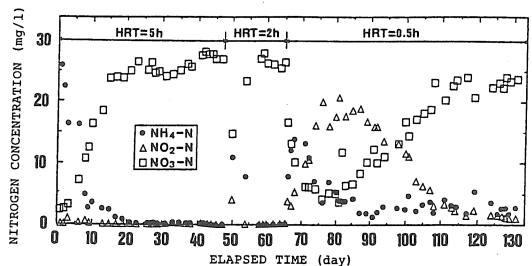


Fig. 3 Variations of effluent NH₄-N, NO₂-N and NO₃-N concentrations in the case of no addition of glucose in the effluent

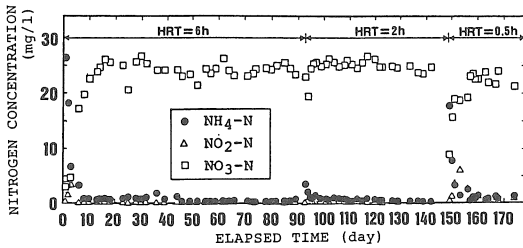


Fig. 4 Variations of effluent $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations in the case of addition of glucose ($10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) in the influent

Table 2 Effluent $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations at steady state in the case of no addition of glucose in the influent

HRT (h)	concentrations in the effluent ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)			unknown N conc. in the effluent ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	
10	0.16	0.02	27.58	2.24
5	0.13	0.04	27.45	2.38
4	0.18	0.04	26.66	3.12
2	0.20	0.18	26.73	2.89
1	0.16	0.63	27.76	1.45
0.5	2.53	1.66	23.23	2.58

3. 実験結果および考察

3.1 連続実験

3.1.1 硝化およびグルコース除去特性

Fig. 3, 4 に例として基質が無機物のみの場合および基質中に有機物 (グルコース濃度 $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) を含む場

合について、HRT をそれぞれ $5 \rightarrow 2 \rightarrow 0.5 \text{ h}$, $6 \rightarrow 2 \rightarrow 0.5 \text{ h}$ と変化させたときの流出各態窒素濃度の経日変化を示す。また、Table 2 および Table 3 にそれぞれ基質が無機物のみの場合と基質に有機物を含む場合に、各 HRT の定常状態時の流出各態窒素濃度と流出グルコース濃度を示す。

まず硝化については、HRT が 1 h までは基質中の有機物の有無にかかわらず流出水中に $\text{NH}_4\text{-N}$ はほとんど認められず、ほぼ 100% の硝化が観察された。また HRT が 0.5 h の場合でも基質が無機物のみの場合では 90%、基質にグルコース $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ を添加した場合は 95% という高い硝化率が得られた。しかし、基質がグルコースを $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 含む場合は、担体表面が糸状性の細菌などにより覆われ、ほとんど硝化が起こらず、流出水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は $23.62 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ となり、これ以上硝化実験を行うことが不可能となった。

次に、グルコースの除去については、流入グルコース濃度が $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ のとき、HRT 6 ~ 1 h までは流出水中にグルコースはほとんど検出されず、ほぼ 100% が除去され、HRT 0.5 h においても約 80% が除去された。また、流入グルコース濃度が $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の場合では HRT が 4 h でほぼ 100%、HRT が 2 h でも 90% 以上除去された。

以上より、本装置では基質に有機物を添加した場合でも高い硝化率および硝化速度が得られ、かつ低濃度の有機物の除去に対しても充分対応できることが分る。いいかえると、有機物添加によって増殖した他栄養細菌の担体への付着も硝化菌と同様、良好に行われ、同時に世代時間の長い硝化菌の担体への付着増殖が世代時間の短い他栄養細菌の付着増殖によってもそれほど影響を受けないことが分った。

3.1.2 硝化速度

Table 3 Effluent $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations at steady state in the case of addition of glucose in the influent

HRT (h)	influent Glucose conc. ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	concentrations in the effluent ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)				unknown N conc. in the effluent ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
		Glucose	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	
6	10	0.00	0.23	0.03	24.77	4.97
3		0.00	0.44	0.03	24.57	4.06
2		0.09	0.38	0.05	24.71	4.86
1		0.07	0.66	0.11	24.18	5.05
0.5		2.45	0.81	0.55	22.66	5.98
4	20	0.61	0.24	0.05	21.20	8.51
2		1.51	0.50	0.17	21.22	8.11
0.5		3.84	23.62	1.13	2.68	2.57

硝化速度が最も速い HRT が 0.5h の定常状態時を考えると、流入量 $3.8\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ 、流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度 $30\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で、平均流出 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は無機物の場合 $2.53\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、グルコース $10\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 添加の場合 $0.81\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であるので、反応槽単位容積当りの硝化速度はそれぞれ $1.3\times 10^3\text{ mgN}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 、 $1.4\times 10^3\text{ mgN}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ となる。二次処理において有機物除去と同時に生物学的硝化・脱窒が顕著に起こり得るとされている回転円板法による実験では、高硝化率達成時における硝化速度は約 $300\text{ mgN}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ である³⁾。また活性汚泥では、最適条件下において約 $500\text{ mgN}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 、本研究とほぼ同様の実験条件、 $\text{pH}7.0$ 、 20°C では、約 $250\text{ mgN}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ と報告されている⁶⁾。これにより担体にアンバーライトを用いた本装置では従来の方法にくらべ反応槽容積当りの $\text{NH}_4\text{-N}$ 負荷を大きくできることが分った。これは明らかに担体であるアンバーライトの内部に多数の硝化菌を保持することができることによるものと考えられる。つまり、Table 4⁷⁾ に亜硝酸菌および硝酸菌の代表的な世代時間を示しているが、これらの値は本実験時の HRT よりかなり大きな値である。硝化菌のアンバーライトへの付着メカニズムは現在のところ明らかではないが、このことは硝化菌がアンバーライトに対して強い付着性を有していることを示している。また、アンバーライトの空隙の大きさは平均 $10\mu\text{m}$ 程度であり、これは Table 4 に示される硝化菌の長径 ($1\sim 1.5\mu\text{m}$) よりかなり大きいので、硝化菌が容易に担体内へ浸入できることも考え得る。さらに、このアンバーライトは陰イオン交換樹脂であり、負に帯電している菌を引き付けやすいという特徴も硝化菌を多数担体内に保持するという点で大いに役立っているものと

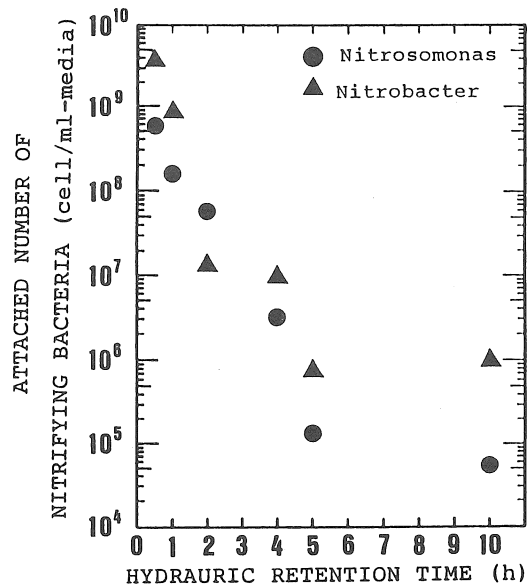


Fig. 5 Number of nitrifying bacteria attaching to the Amberlite at steady state in the case of no addition of glucose in the influent

考えられる。これらの点については硝化菌と同様にグラム陰性の桿菌である鉄酸化バクテリアの種々の担体への付着実験⁸⁾からも活性炭、砂、シリカサンドおよびガラスビーズなどよりアンバーライトが付着担体として有効であることと同様の結果を示すものと思われる。

3.1.3 担体内での付着硝化菌数

Fig. 5 に基質が無機物の場合の各 HRT で定常状態時における付着菌数を示す。HRT が減少するに

Table 4 Characteristics of nitrifying bacteria

	Nitrosomonas sp.	Nitrobacter sp.
Cell shape	Ovoid to rod-shaped	Ovoid to rod-shaped
Cell size	$1\times 1.5\mu\text{m}$	$0.5\times 1.0\mu\text{m}$
Motile	May or may or not be	May or may or not be
Cell weight ($\text{g}\cdot\text{cell}^{-1}$)	$(1.2\sim 5.0)\times 10^{-13}$	—
Gram test	Negative	Negative
Specific Growth Rate (day^{-1})	$0.46\sim 2.2$	$0.28\sim 1.44$
Estimated Generation Time (hr)	$8\sim 36$	$12\sim 59$
Autotroph	Obligate	Facultative
Dissolved Oxygen Requirement	Strict Aerobe	Strict Aerobe
Yield ($\text{g-VSS}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{N}^{-1}$)	$0.03\sim 0.13$	$0.02\sim 0.08$
Half-Saturation Coefficient(DO)(mg/l)	$0.3\sim 1.3$	$0.25\sim 1.3$
Half-Saturation Coefficient(substrate)(mg/l)	$0.06\sim 5.6$	$0.06\sim 8.4$
Optimum pH	$8.0\sim 8.5$	$7.0\sim 7.5$
Optimum Temperature ($^\circ\text{C}$)	$28\sim 36$	$28\sim 36$

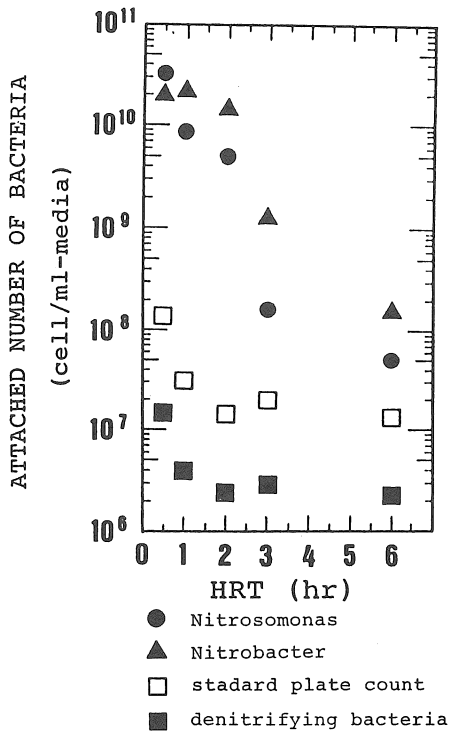


Fig. 6 Number of nitrifying bacteria attaching to the Amberlite at steady state in the case of addition of glucose ($10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) in the influent

つれて亜硝酸菌および硝酸菌数のどちらも増加し、HRT が0.5hの時には、亜硝酸菌が担体1 ml 当り 10^8 のオーダー、硝酸菌が 10^9 のオーダーとなった。これらの値はHRTが10hの時の 10^4 倍にもなっている。前にも述べたように担体であるアンバーライトはMacroporousな性質を持っており、HRTが0.5h以下においても付着菌数はまだ増加する可能性が残っているものと思われる。また、HRTが2hの時を除いて硝酸菌数の方が亜硝酸菌数よりも多いという結果となった。亜硝酸菌の収率は、硝酸菌より大きいと報告されている^{7,9)}。また、水生植物による窒素除去システムでは、流入下水中および反応槽内において亜硝酸菌の方が硝酸菌より多く¹⁰⁾、汚染された河川水¹¹⁾および活性汚泥¹²⁾においても同様の報告がなされている。しかしながら、本実験結果はこれらの報告と逆になっている。これは流出水中の硝化菌がHRT0.5hの場合、亜硝酸菌数が 10^7 のオーダー、硝酸菌数が 10^5 のオーダーであり、亜硝酸菌が流出水中に多量に含まれており、亜硝酸菌および硝酸菌のアンバーライトに対する付着特性の相違が一因ではないかと思われる。

Fig. 6 に基質中に有機物 (グルコース濃度 $10 \text{ mg} \cdot$

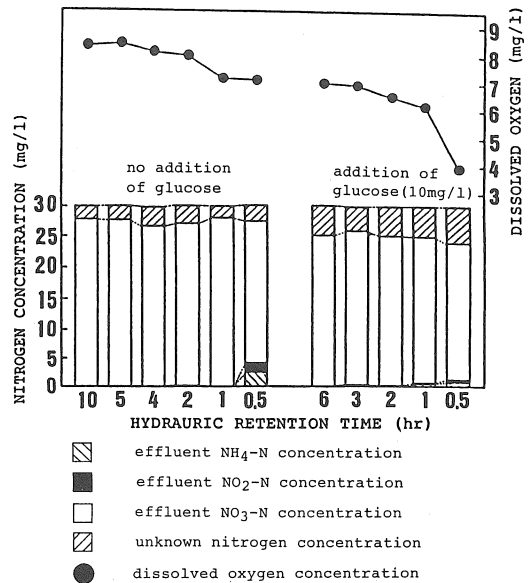


Fig. 7 Nitrogen balance and effluent dissolved oxygen concentration at steady state

l^{-1}) を添加した場合の各 HRT で定常状態時における硝化菌、一般細菌、脱窒菌の計数結果を示す。グルコース負荷が最大でも $480 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ と比較的低いため、この場合も硝化菌数はHRTが短くなるにつれて増加している。しかし、一般細菌および脱窒菌はHRTが1hまではほぼ一定の値を示している。またこの実験において菌数は多い順に硝化菌、一般細菌、脱窒菌の順になった。活性汚泥による報告¹²⁾ではエアレーションタンク内において一般細菌の方が硝化菌よりも多く存在しているといわれている。本研究においては、スタートアップ時に有機物を含まない基質で充分硝化菌を担体に付着させてから実験を行ったのでその効果によるものと推察される。また、HRTが6~1hまでは硝酸菌の方が亜硝酸菌よりも多く計数されており、有機物を添加しない場合と同様の傾向が見られるが、HRTが0.5hでは逆の結果となっており、かつ硝酸菌数の増加も頭打ちになっているように見られる。これに相反するようにそれまでほぼ一定であった一般細菌および脱窒菌の数はHRTが0.5hにおいて急に増加している。これは有機基質の負荷が大きくなるに伴い他栄養細菌である一般細菌および脱窒菌の増殖が顕著になり、これによって $\text{NH}_4\text{-N} \rightarrow \text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3\text{-N}$ という酸化過程もさることながら、一般細菌による窒素の取り込みおよび脱窒菌による窒素ガスへの還元の影響によるものと思われる。

3.1.4 窒素収支

Fig. 7 に有機物無添加と添加（グルコース $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ）の場合の各 HRT の定常状態における窒素収支と反応槽内の溶存酸素濃度を示す。これによると明らかに有機物を添加した方が窒素収支の取れない部分が多く、HRT が 0.5h では約 $6.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ になった。この値は同じ HRT 0.5h で無機塩のみの基質を用いた場合の2倍強となっている。また、有機物を添加した方が添加しない場合より溶存酸素濃度の低下がみられる。硝化率はさほど変化がなく、一般細菌が付着していることからこの溶存酸素濃度の差は他栄養の有機物分解細菌の酸素消費と考えられ、担体深部では通性嫌気性菌である脱窒菌が増殖しやすい状況になったものと考えられる。

3.2 回分実験

初期 $\text{NH}_4\text{-N}$ および $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度 C ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) と担体単位体積当りの初期比酸化速度 ν ($\text{mgN}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^3\text{-media}^{-1}$) との関係を示す。担体そのままのものと担体を破壊し分散状態にして求めた結果を Fig. 8 に示す。これにより ν は Michaelis-Menten 式によって表され、Hanes-Woolf プロット¹³⁾より

$\text{NH}_4\text{-N}$ の酸化

担体そのままの場合

$$\nu(\text{mgNH}_4\text{-N}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^3\text{-media}^{-1}) = \frac{0.123C}{3.161 + C}$$

担体を破壊した場合

$$\nu(\text{mgNH}_4\text{-N}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^3\text{-media}^{-1}) = \frac{0.149C}{2.234 + C}$$

$\text{NO}_2\text{-N}$ の場合

担体そのままの場合

$$\nu(\text{mgNO}_2\text{-N}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^3\text{-media}^{-1}) = \frac{0.713C}{11.780 + C}$$

担体を破壊した場合

$$\nu(\text{mgNO}_2\text{-N}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^3\text{-media}^{-1}) = \frac{1.164C}{5.399 + C}$$

として表し得た。動力学定数の値は物質の移動抵抗によって影響される^{14),15)}。本実験で得られた Michaelis 定数の値は担体を破壊した場合の方が担体そのまま得たものより小さくなり、一方、最大比基質消費速度の値は逆の傾向を示した。本研究で用いた担体が陰イオン交換樹脂であり、基質としての $\text{NO}_2\text{-N}$ とは静電的な誘引力が増加するにもかかわらず、Michaelis 定数の低下は $\text{NO}_2\text{-N}$ の酸化において顕著であり、担体を破壊した場合はそうでない場合の $1/2$ の値となった。このことは担体内部への $\text{NO}_2\text{-N}$ の拡散が $\text{NO}_2\text{-N}$ の酸化過程に大きな影響を与えていることを示すものであり、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が表面近くで酸化されるのに対し、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の酸化は担体のより内部で進行して

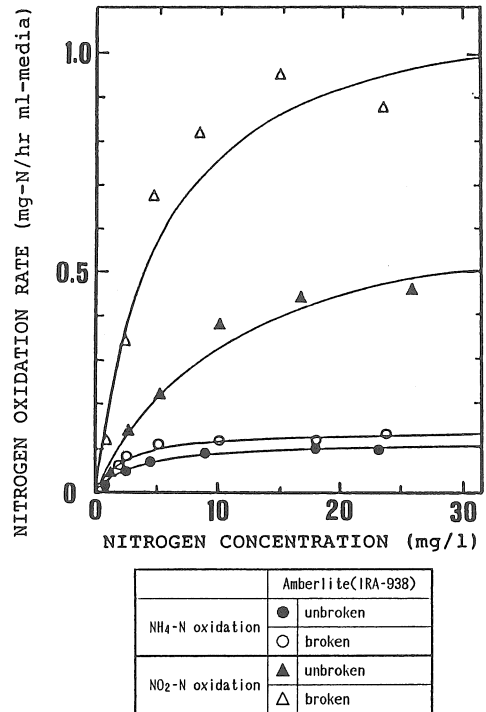


Fig. 8 Effects of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_2\text{-N}$ concentrations on the nitrogen oxidation rate

いることを示している。

ここで示した最大比酸化速度 ν_{max} は担体単位体積当りの値であり、回分実験時の亜硝酸菌および硝酸菌の付着菌数はそれぞれ 4.9×10^9 ($\text{cell}\cdot\text{m}^3\text{-media}^{-1}$)、 3.2×10^{10} ($\text{cell}\cdot\text{m}^3\text{-media}^{-1}$)であった。これより分散状態における ν_{max} の値を cell 当りに直すと、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の酸化については 3.0×10^{-11} ($\text{mgN}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cell}^{-1}$)、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の酸化については 3.6×10^{-11} ($\text{mgN}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cell}^{-1}$)でほぼ同じ値になった。

3.3 付着細菌の電子顕微鏡写真

Fig. 9 に有機物無添加で HRT が 0.5h の定常状態における、担体の表面近くと担体中心部の付着菌の存在状況をそれぞれ示す。菌濃度としては明らかに担体の表面近くの方が中心部より高く、硝化菌と思われる $1\sim 1.5\mu\text{m}$ 程度の桿菌が付着していることがわかる。また、表面近くでは分散して付着している菌は比較的少なく、集塊となって付着し、桿菌以外の菌は少ないことがわかる。

Fig. 10 に基質中にグルコース $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を添加した場合と $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を添加した場合の HRT が 2h における担体表面の電顕写真をそれぞれ示す。どちらの表面にも桿菌以外に糸状細菌の付着が見られる。これらの実験において硝化とグルコース除去がスムーズに進

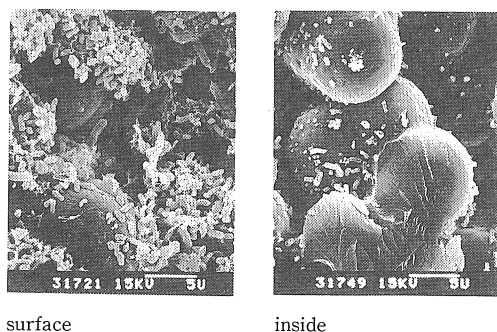


Fig. 9 SEM of Amberlite IRA-938 in the fluidized bed reactor (HRT=0.5h) in the case of no addition of glucose

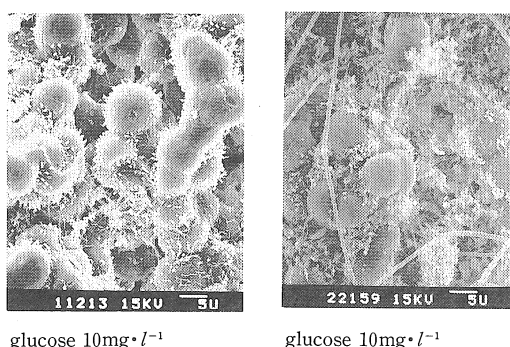


Fig. 10 SEM of Amberlite IRA-938 in the fluidized bed reactor (HRT=2.0h) in the case of addition of glucose

行していることを考慮すると、硝化菌および一般細菌が担体に対してうまく共存して付着していることが考えられる。しかし、グルコース濃度 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合には糸状細菌の付着がより多く、これ以上有機物負荷を高くしたHRT0.5hの場合には実験を続行することが不可能になったことを考慮すると、本装置では有機物の最大許容負荷量が存在すると考えられ、この点についてはさらに検討が必要である。

4. 結 論

(1) 基質に有機物を添加しない場合、HRTが10~1hのとき、流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ はほぼ100%が硝化された。HRTが0.5hにおいても90%に達し、このときの硝化速度は $1.3\times 10^3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ となり、回転円板法や活性汚泥法に比べて大きいものとなった。

(2) 基質に有機物(グルコース濃度 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)を添加した場合においてもHRTが1hまではほぼ100%が硝化され、流入グルコースもほぼ100%が除去された。HRTが0.5hのときは95%の硝化および75%のグルコース除去となった。よって、この程度の有機物負荷の条件ならば硝化および有機物除去に対して充分対応できることが分った。

(3) 基質中に有機物を添加することにより、無機物のみの場合に比べて収支のとれない窒素濃度の割合が大きくなった。これは一般細菌による窒素の取り込みや脱窒菌による窒素ガスへの還元による効果と考えられる。

(4) 担体への付着硝化菌数はHRTが短くなるにつれて多くなった。基質が無機物のみの場合には、硝化菌数の方が亜硝化菌数よりも多くなったが、有機物を添加したHRTが0.5hの場合には、一般細菌による窒素の取り込みや、脱窒菌による窒素ガスへの還元がよ

り顕著となり、亜硝化菌数の方が大きい値となった。

(5) 回分実験により担体を破壊した場合と破壊しない場合においてそれぞれ求められたMichaelis定数と最大比酸化速度の値の差は $\text{NH}_4\text{-N}$ の酸化よりも $\text{NO}_2\text{-N}$ の酸化の方が大きかった。したがって担体の表面近くでは $\text{NH}_4\text{-N}$ の酸化が、担体のより内部では $\text{NO}_2\text{-N}$ の酸化が進行していると考えられる。

(6) 流入有機物負荷が低いとき(HRT0.5h, 流入グルコース濃度 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ およびHRT2h, 流入グルコース濃度 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)においては、良好な硝化が行われ、長期の運転にも支障がないことが判明した。

謝 辞

本研究を行うにあたり、岩手大学卒論生、菅谷浩一氏(現在、(株)協和技建)、小田切敢氏(現在、青森県高教)、玉山祐司氏(現在、(株)銭高組)の多大な協力を得た。ここに記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 須藤隆一(1977) 廃水処理の生物学, 産業用水調査会.
- 2) 建設産業調査会(1982) 下水道ハンドブック.
- 3) 増田純夫, 渡辺義公, 石黒政儀(1987) 回転円板微生物膜内の細菌に関する研究, 下水道協会誌, 24(278), 19~31.
- 4) 柏谷衛(1985) 生物学的窒素除去技術の現状と将来, 水質汚濁研究, 8, 142~147.
- 5) 土壤微生物研究会編(1975) 土壤微生物実験法, 養賢堂.
- 6) Shammass, N.Kh.(1986) Interaction of temperature, pH and biomass on the nitrification process, *JWPCF*, 58, 52~59.
- 7) Sharma, B. and Ahlert, R.C.(1976) Nitrification and nitrogen removal, *Water Research*, 11, 897~925.
- 8) 海田輝之, Valentin Nenov, 大村達夫, 相沢治郎, 大沼正郎(1989) 流動床による強酸性含鉄排水の処理に関する研究, 水質汚濁研究, 12, 297~305.
- 9) 森山克己(1986) 活性汚泥の浄化機構に関する基礎的研究, 九州大学博士論文.

- 10) Eighmy, T.T. and Bishop, P.L. (1989) Distribution and role of bacterial nitrifying populations in nitrogen removal in aquatic treatment systems, *Water Research*, **23**, 947~955.
- 11) Cirello, J., Rapaport, R.A., Strom, P.F., Matulewich, V.A., Morris, M.L., Goets, S. and Finstein, M.S. (1979) The question of nitrification in the Passaic River, New Jersey: an analysis of historical data and experimental investigation, *Water Research*, **13**, 525~537.
- 12) 関根孝雄 (1988) 活性汚泥の SRT 制御下における硝化特性と細菌相, 下水道協会誌, **25** (289), 29~37.
- 13) 永井裕, 石倉久之, 林利彦 (1979) シーゲル生化学計算法, 廣川書店.
- 14) 千畑一郎 (1975) 固定化酵素 講談社サイエンティフィック.
- 15) 海田輝之, Ganczarzyk, J., 大村達夫 (1991) 固定化微生物の基質利用速度に関する一考察, 第25回水質汚濁学会研究発表会 発表予定.

嫌気・好気状態の繰り返しにおける固定生物膜でのリンの挙動

尹 照熙* 鈴木 基之*

* 東京大学生産技術研究所

〈水質汚濁研究 Vol.14 No.3 (1991) pp.182~189〉

排水中の希薄リンを濃縮回収する生物学的脱リンプロセスの開発のために、嫌気・好気状態を繰り返す固定生物膜法に関して、様々な運転条件や排水中の有機物およびリン濃度における固定生物膜でのリンの挙動について基礎的な検討を行った。排水の投入方法に関しては、好気状態で連続式、嫌気状態で回分式の方がリンの回収に有効な結果が得られた。有機物の投入濃度に関しては、好気状態で低負荷、嫌気状態で高負荷の方が、生物膜内に脱リン性微生物の活性を長く維持するために有効であった。嫌気状態でのリンの放出量と好気状態でのリンの摂取量に強い相関関係があった。

担体にアンバーライトを用いた流動床による生物学的硝化

川村 潤* 海田 輝之* 大村 達夫* 相沢 治郎* 大沼 正郎*

* 岩手大学工学部土木工学科

〈水質汚濁研究 Vol.14 No.3 (1991) pp.190~198〉

下水中に含まれる窒素は、受容水域における富栄養化現象の要因となり、かつ水生生物や農作物へ様々な悪影響を及ぼすことが知られている。しかしながら、下水中に含まれる窒素は通常の二次処理では除去されずに放流水中に多量に含まれている。

そこで本研究においては、三次処理を目的として、担体にアンバーライト(イオン交換樹脂 IRA938)を使用した上向流三相流動床を用い、生物学的窒素除去法の第一段階である硝化について、水理学的滞留時間(HRT)を変化させて実験的検討を行った。

その結果、基質中の有機物の有無に係わらず、流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ は HRT が 0.5h でも 90%以上が硝化され、このときの硝化速度は $1,300 \text{ mgN}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ となり、従来の活性汚泥法に比べてかなり大きな値になった。これは、アンバーライトの Macro-porus な性質により、担体内部に多数の菌体を保持できることによる。また、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の酸化が担体の表面近くで、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の酸化が担体のより担体内部で進行することが回分実験による硝化速度の測定結果によって明らかになった。さらに、基質中に有機物を添加し、より二次処理に近い形での実験の結果、低濃度の有機物の除去も硝化と同時に起こり得ることが明らかになり、硝化菌と他栄養性細菌が担体に対して共存して付着していることが明らかになった。