

B-16 地球温暖化抑制のための CH₄, N₂O の対策技術開発と評価に関する研究

(6) 東北アジア地域における CH₄, N₂O 抑制のための汚水・汚泥の適正処理技術開発に関する研究

③ CH₄, N₂O 抑制のための汚水・汚泥の適正処理技術開発

研究代表者 地域環境研究グループ 稲森悠平

環境庁国立環境研究所

地域環境研究グループ 開発途上国環境改善（水質）研究チーム 稲森悠平

水落元之

呂 錫武(EFF)

平成 10 年～11 年度合計予算額 4,911 千円
(平成 11 年度予算額 2,407 千円)

[要旨] 生活系排水からの窒素除去の強化と、窒素除去の基本となる硝化・脱窒反応に伴う温室効果ガス (GHG) の排出抑制を目的として、中国においても今後、小規模・分散型の処理方式として需要が大きいと考えられる回分式活性汚泥法 (Sequential Batch Reactor : SBR) をベースとして、同時硝化脱窒プロセス (Simultaneous Nitrification Denitrification Process : SND) と連続 (反復) 硝化脱窒プロセス (Sequential Nitrification Denitrification Process : SQND) に注目して処理水質および GHG 排出の両面から比較検討を行った。

その結果、SND および SQND はそれぞれ 41% と 46% と比較的良好な窒素除去率を示した。SQND は SND に比べて若干高い窒素除去率を示したが、主要な GHG である N₂O の排出量は若干増加する傾向が示された。また、連続的に曝気を行う SND においては窒素除去に対する溶存酸素 (DO) 濃度の影響が大きく、DO 濃度の低下に伴って窒素除去率が増加する傾向が示された。SND および SQND の検討結果を受けて、これら両方式の長所を生かしたプロセスとして間欠曝気式 SBR 処理プロセス (Intermittent SQND : ISQND) を考え、検討を行った結果、80% 以上の非常に高い窒素除去効率が得られた。これらの検討結果より、ISQND は極めて水域の富栄養化対策として極めて有効な処理プロセスであると考えられた。

[キーワード] 同時硝化脱窒処理プロセス、窒素除去、温室効果ガス、亜酸化窒素

1. はじめに

中国では生活排水等の未処理放流により公共用水域の水質汚濁が深刻となっているが、特に排水中に含まれる栄養塩類である窒素、リンの流入により富栄養化が大きな問題となっている。富栄養化による藻類の異常増殖が頻繁に起こるようになり、利水障害だけでなく、藻類が産出する毒性物質による健康被害の発生なども懸念されている。このような富栄養化対策として生活排水等からの窒素、リン除去は非常に重要であり、窒素除去可能な処理プロセスの開発は急務となっている。しかし、これらの窒素除去は微生物反応としての硝化・脱窒反応を基本とするために、反応に伴う主要な温室効果ガス (GHG) である亜酸化窒素 (N₂O) の排出が考えられる。排水処理 (下水処理) はこれまで N₂O の全地球レベルでの排出量推

定において排出源としての推計が成されてこなかった。しかし、排水処理由来の全地球的な N_2O の排出量は $0.3\text{-}3\text{Tg}$ に達するとの報告もある(1)。それ故、これまで当該分野での抑制手法の検討が行われているものの、排水処理プロセスはその工程が複雑かつ、多岐にわたるため抑制手法が確立されているとは言えない。

硝化とはアンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) が亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$) を経て硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) に変換される反応であり、一般的には独立栄養細菌に因るものと考えられている。一方、脱窒は通性嫌気条件において従属栄養細菌によって $\text{NO}_2\text{-N}$ や $\text{NO}_3\text{-N}$ が窒素ガス (N_2) までに変換される反応であり、水中の溶存酸素 (DO) の存在が反応を阻害すると考えられてきた(2)。このような知見から窒素除去は硝化反応のための好気条件と脱窒反応のための嫌気条件を明確に設定する連続 (反復) 硝化脱窒プロセス (Sequential Nitrification Denitrification Process : SQND) のみで達成されるものとして、既存の下水処理においては本プロセスが用いられてきた。しかし、近年、多くの従属栄養細菌による従属栄養的な硝化・脱窒の同時進行による $\text{NH}_4\text{-N}$ の N_2 までの直接の変換の可能性が示され(3)、これらの細菌の実際の処理への寄与の割合が注目されている。これまでの窒素除去を目的とした硝化・脱窒の運転は明確な好気条件と嫌気条件の設定が必要との認識で行われてきたが、これらの従属栄養的な硝化・脱窒の可能性により、硝化・脱窒両方の反応が同一プロセス内で達せられ、ある運転条件下では同時硝化脱窒プロセス (Simultaneous Nitrification Denitrification Process : SND) が SQND よりも有利である可能性が報告されている(6,7)。しかし、SND に関する検討はフラスコレベルの純粋培養系での検討が主であり、従来の SQND との比較や GHG に注目した体系的な検討はほとんど行われてこなかった。本研究では上記の点に鑑み、窒素除去と GHG としての N_2O の排出に主として注目して SND と SQND を実験的に比較検討し、それらの特徴を評価・解析した。

2. 方法

2. 1 実験装置

SND、SQND とも直径 150mm、高さ 500mm の円筒状の反応容器を用いて検討を行った。反応容器は 20°C 恒温室に設置し、1 サイクルの HRT および流入、好気 (曝気)、無酸素 (SQND のみ、非曝気で攪拌を行う)、沈殿、排出の各工程の操作時間は必要に応じて変化させた。

2. 2 供試排水

供試排水として研究所に近接する住宅地域のコミュニティプラントの流入排水および人工排水を用いたが、主として Table 1 に示した化学組成の人工排水を用いた。ここで、本実験に用いた人工排水は中国の実状を反映させ、日本における標準的な組成に比べ、炭素濃度に対する窒素濃度が若干高いという特徴を有している。 N_2O 排出に対する C/N 比の影響を検討した場合は $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は一定とし、全有機性炭素 (TOC : Sugar) 濃度を变化させ、調整した。

2. 3 供試種汚泥

供試種汚泥として上述のコミュニティプラントの返送汚泥を用いた。採取された返送汚泥は SND、SQND それぞれの操作条件において 15 日間馴養された後、反応容器に投入され実験に供された。

Table 1 Constituents of Artificial Wastewater

Constituents	Concentration
NH ₄ Cl	20-40 mg · l ⁻¹ as N
Sugar (as TOC)	600-400 mg · l ⁻¹ as required
Na ₂ CO ₃	100-280 mg · l ⁻¹
Phosphate buffer solution*	0.5 ml · l ⁻¹
Magnesium sulfate solution*	0.5 ml · l ⁻¹
Calcium chloride solution*	0.5 ml · l ⁻¹
Ferric chloride solution*	0.5 ml · l ⁻¹

* Made in the same prescriptions as reagents of BOD₅ measurement (Standard Method, 1989).

2. 4 運転サイクル

SND の運転 1 サイクルは 12 時間 (1 日 2 サイクル) であり、各工程での時間配分は流入 10 分、好気 11 時間、沈殿 40 分、排出 10 分に設定された。SQND も 1 サイクルは 12 時間であるが、各工程での時間配分は流入 10 分、好気 2 時間、無酸素 9 時間、沈殿 40 分、排出 10 分であった。SND、SQND とも 1 サイクルで反応槽内の 50% を処理水として排出し、新たに流入水と入れ替えた。

2. 5 分析

水質分析は流入水と処理水について行った。分析項目は NH₄-N、NO₂-N、NO₃-N、全窒素 (T-N)、全リン (T-P)、TOC および化学的酸素要求量 (COD) であり、それぞれ下水試験方法および Standard Method に準拠して行った。なお、NH₄-N、NO₂-N、NO₃-N、T-N、T-P 各濃度の分析には TRAACS-800 (BRAN+LUEBBE) を、TOC の分析には TOC-5000 (島津製作所) を用いた。N₂O およびメタン (CH₄) の分析にはそれぞれ GC-ECD および GC-FID (いずれも島津製作所) を用いた。

3. 結果および考察

3. 1 窒素除去

3. 1. 1 SND および SQND における窒素除去率の比較解析

Fig.1, 2 に SND、SQND それぞれの処理工程 1 サイクルにおける形態別窒素の経時変化を示した。SND、SQND におけるそれぞれの窒素除去率は 41% および 45% であり、SQND の方が除去率として若干高い傾向を示した。

Fig.1 から SND ではサイクルの初期段階で好気脱窒が起きていることが示唆されており、好気工程の開始から 4 時間の間に NH₄-N 濃度は減少するものの、NO₃-N および NO₂-N 濃度の増加は見られなかった。これらの現象は処理工程の前半部分で同時に硝化・脱窒が進行した結果と考えられる。これに対して SND、SQND ともに好気工程の後半に T-N 濃度の変化が少なくなるとともに NH₄-N 濃度が減少し、NO₃-N 濃度が増加する傾向が認められ、硝化反応のみが卓越した結果と考えられた。Fig.3 に処理工程における TOC 濃度の経時変化を示した。TOC 濃度は曝気 (好気工程) の進行とともに急激に減少する傾向が見られ、好気工程の前半部分では脱窒の電子供与体 (炭素源) である TOC の存在により脱窒も進行し得るが、後半部分では炭素源不足により、硝化反応のみが進行するものと考えられた。

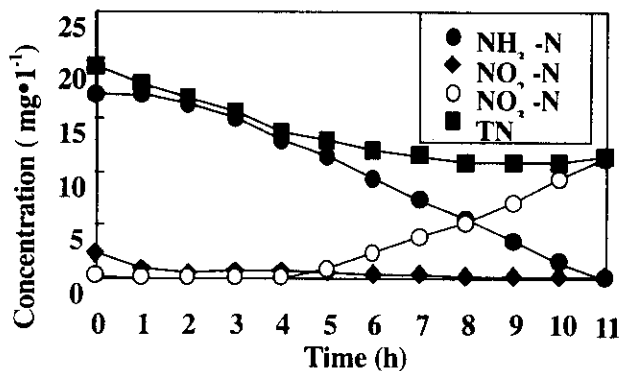


Fig. 1 Nitrogen removal by SND

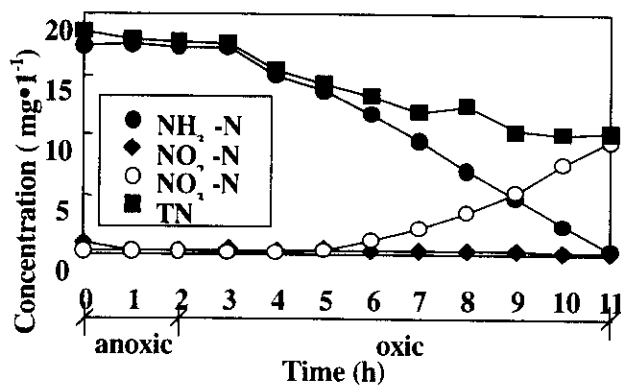


Fig. 2 Nitrogen removal by SQND

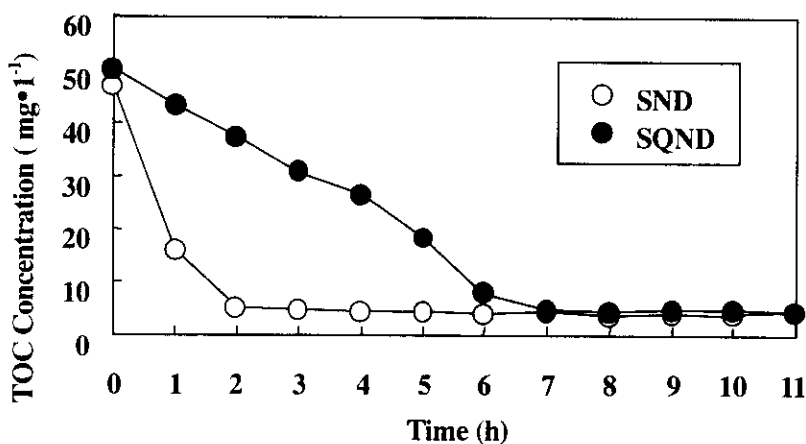


Fig. 3 TOC removal during one cycle of SND and SQND

3. 1. 2 SNDにおける窒素除去に対するDO濃度の影響

Fig.4にSNDにおける窒素除去率に対するDO濃度の影響を示した。COD 400mg/L、NH₃-N 40mg/Lの流入条件でDO濃度 0.5、2.0、4.0mg/Lの設定条件において窒素除去率はそれぞれ36、48、66%となり、DO濃度の低下とともに窒素除去率が増加する結果が示された。DO濃度の減少とともに、活性汚泥フロック内への酸素供給が遅速となり、フロック内部がより嫌気（無酸素）状態となり、この部分が脱窒反応の場として利用されることにより、好気条件化での硝化・脱窒が同時に進行し得るものと考えられる。一方、前述した独立栄養的に硝化・脱窒を行う細菌もDO濃度の低い、つまり微好気的条件下で機能を発揮するといわれており、SNDではこれらの複合した機能により窒素除去が行われるものと考えられる。

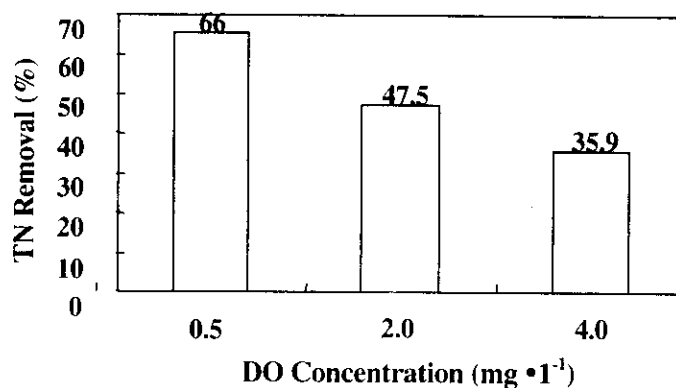


Fig. 4 Effect of DO on nitrogen removal

3. 1. 3 間欠曝気式 SBR 処理プロセス

SND、SQND の検討結果をもとに、それらの長所を組み入れ、間欠曝気式 SBR 処理プロセス (Intermittent SQND : ISQND) を設計し、処理性能の検討を行った。本プロセスは基本的には改良型の SQND と考えられるが、好気工程の DO 濃度を低く設定することにより、SND で認められた同時硝化・脱窒の効果も発揮されるように設計されている。ISQND は 4.5 時間を 1 サイクルとしてその中で 1 時間の曝気と 0.5 時間の非曝気攪拌を繰り返すものである。Fig.5 に 1 サイクルにおける形態別の窒素濃度の経時変化を示した。SND、SQND に比べ 80%以上の安定した高い窒素除去率が得られた。Fig.6、7 に ISQND の 1 サイクルにおける DO 濃度と pH の挙動を示した。高い窒素除去率は 1 サイクル内での好気工程と無酸素工程の繰り返し頻度を増加させたことにより、同一サイクル内での $\text{NO}_2\text{-N}$ および $\text{NO}_3\text{-N}$ の蓄積が抑制され、硝化速度が増加したこと、各無酸素工程での脱窒時に炭素源が存在すること、好気工程での脱窒も期待できることにより得られたものと考えられる。このように ISQND は窒素除去に関しては有効な処理手法と考えることができるが、このような硝化・脱窒反応に付随する N_2O の放出あるいは実下水への適応などが今後の検討課題である。しかし、既往研究では硝化速度の増加により N_2O 排出量は減少することが知られており、ISQND は窒素除去のみならず、 N_2O 排出抑制にも効果的であると考えられる。

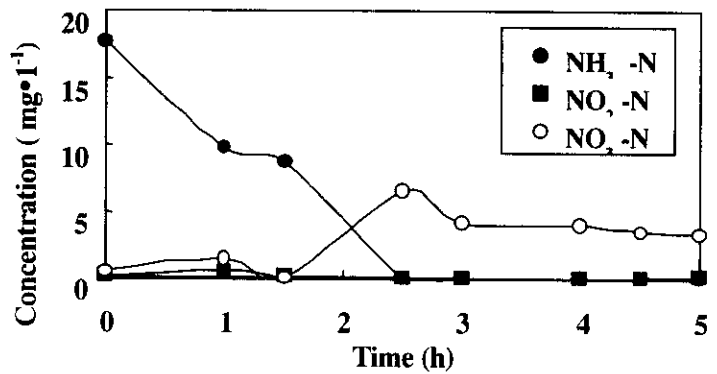


Fig. 5 Nitrogen removal by intermittent aeration system

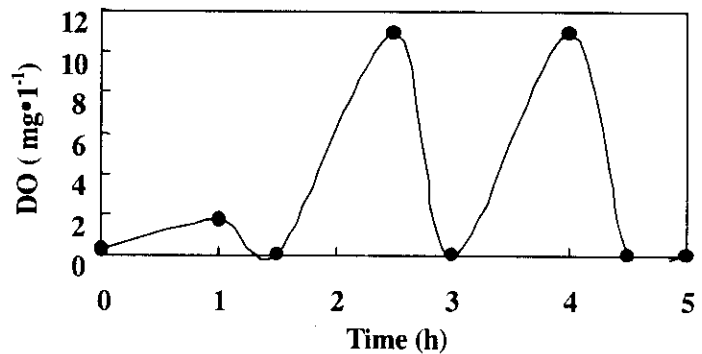


Fig. 6 DO concentration during one cycle of intermittent aeration system

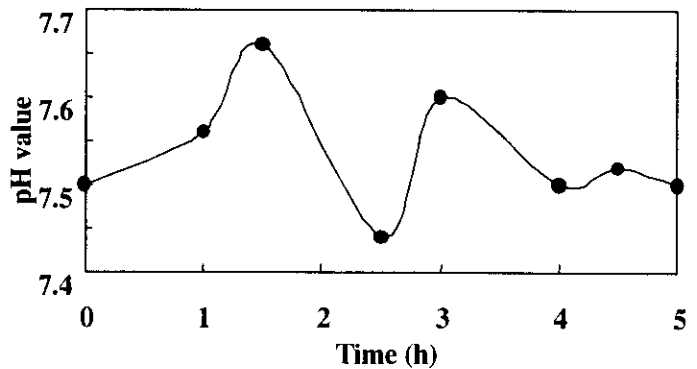


Fig. 7 pH value during one cycle of intermittent aeration system

3. 2 GHG としての CH_4 、 N_2O の排出

3. 2. 1 SND、SQND における N_2O 排出量の比較解析

前述したように SND、SQND の 1 サイクルはそれぞれ好気 11 時間および無酸素 2 時間、好気 9 時間であった。 CH_4 、 N_2O 分析のための気体試料の捕集は 1 時間毎に行い、好気工程時は曝気空気を直接捕集し、ガス濃度と曝気量から排出量を算出した。無酸素工程ではリアクター上部を Ar ガスでページ、密封

し、一定時間後のガス濃度の増加量を水面からの排出フラックスとして排出量を求めた。Fig.8 に SND、SQND での 1 サイクルにおける N_2O 排出量の経時変化を示し、Fig.9 にはそれぞれからの排出量の累積量を示した。1 サイクルの N_2O 排出量は SND の方が SQND よりも少なかったが、SND では同時硝化・脱窒の起きている前半部分で、SQND では硝化の進行する好気工程での排出量が卓越していた。Fig.9 から明らかのように、特に SQND では硝化反応に伴う排出が全体の排出量に対して大きな割合を示すと考えらる。一方、SND では硝化反応が卓越する後半部分での大きな N_2O 排出は認められない。これは硝化反応時での NO_3^-N の蓄積量に起因するのではないかと推測される。

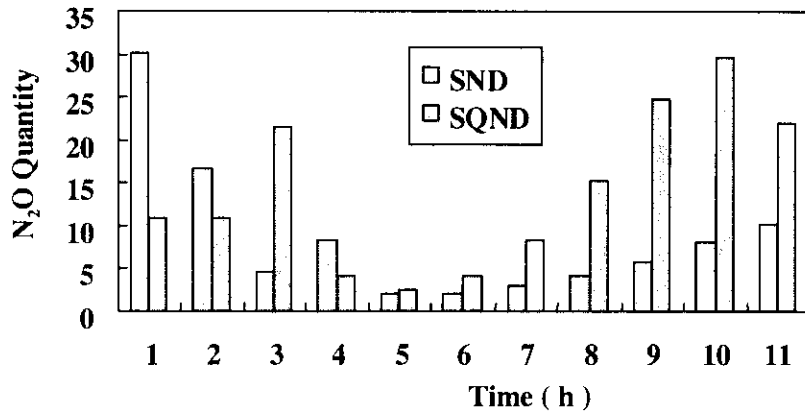


Fig.8 N_2O emission throughout One Cycle

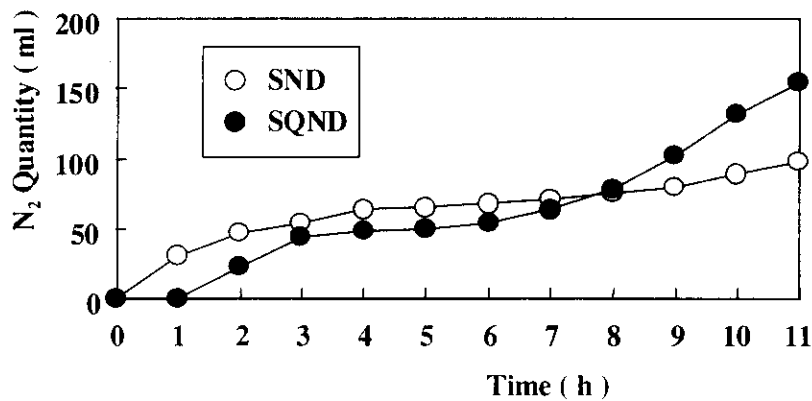


Fig.9 Accumulated N_2O emission in one cycle

3. 2. 2 N₂O 排出に関する流入水の TOC/N 比の影響

Fig.10 に SQND における N₂O 排出に対する TOC/N 比の影響を示した。ここでは NH₄-N を 40mg/L に固定し、TOC 濃度を変化させて検討を行った。Fig.11 には SND における TOC/N 比の N₂O 排出に対する影響を処理工程 1 サイクルでの累積量として示した。いずれも TOC/N 比が低い場合に N₂O 排出量は増加しており、主として脱窒反応時における炭素源の不足に起因するものと考えられるが、硝化反応時への影響についてもあるものと考えられる。

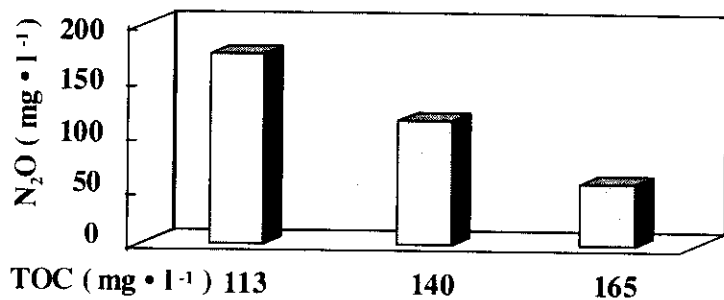


Fig.10 Influence of TOC in N₂O emission

3. 2. 3 CH₄ の排出特性

Fig.12 に SND、SQND における処理工程 1 サイクルにおける CH₄ の累積排出量を示した。ここで SND1 と SND2 は流入水の TOC 濃度が違い、それぞれ 130 および 70mg/L であった。SQND は SND1 と同様の流入条件であった。いずれも 1 サイクルの排出量として大きな差が認められなかった。

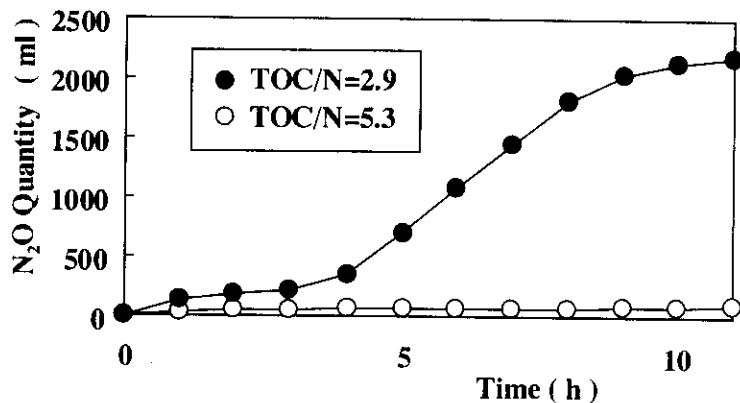


Fig.11 N₂O emission from SND at different TOC/N

3. 3 リン除去

Fig.13 に SND、SQND での処理工程 1 サイクルにおけるリン濃度の挙動を示す。これらは既往文献等の結果と矛盾はなく、低 DO 条件化でのリン濃度の増加と DO 濃度の増加に伴う濃度の急激な減少が示されており、活性汚泥中のリン蓄積菌によるリンの吐き出しとリンの吸収の結果である。ここでリンは基本的には活性汚泥内に蓄積されることから、効率的なリン除去にはこれらの特性を十分に踏まえた汚泥管理の適正化が非常に重要である。

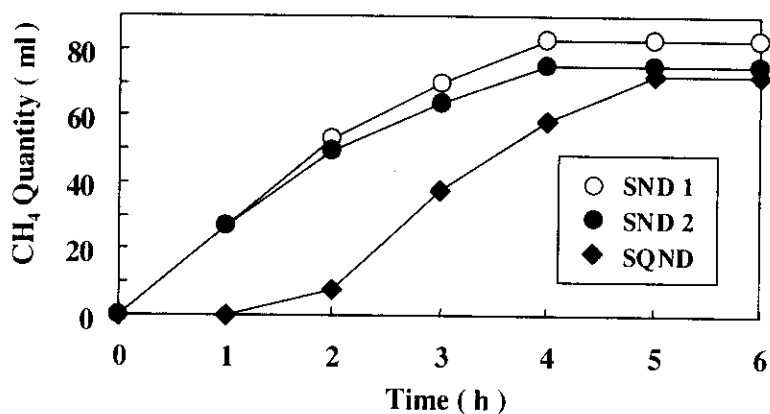


Fig.12 CH₄ emission from different process

4. まとめ

(1)SND、SQND それぞれの窒素除去率は41%および46%であり、比較的良好な除去率を示した。ここでSQNDの方が若干高い除去率を示したが、反対にSNDの N_2O 排出量は少なかった。

(2) NH_4-N/TOC 比は N_2O 排出に関して重要な因子であることが明らかになった。比の増加とともに N_2O 排出量は増加するが、TOCの減少が脱窒反応における炭素源の不足を招いた結果に因るものと考えられた。

(3)SNDの窒素除去率はDO濃度に強く依存し、COD400mg/L、 NH_4-N 40mg/Lの流入条件でDO濃度4.0、2.0、0.5mg/Lにおいてそれぞれ36、48、66%となり、低いDO濃度で高い除去率が得られる結果となった。これは活性汚泥フロック内への酸素の拡散律速による嫌気ゾーンの拡大によって説明される。

(4)SND、SQNDでの検討結果を踏まえ、両者の長所を取り入れた間欠曝気によるISQNDは80%以上の高い窒素除去率を示し、中国で深刻化する水道水源域の富栄養化対策として期待される排水処理プロセスであるが、実排水への適用、 N_2O の排出特性の解明が今後の検討課題である。

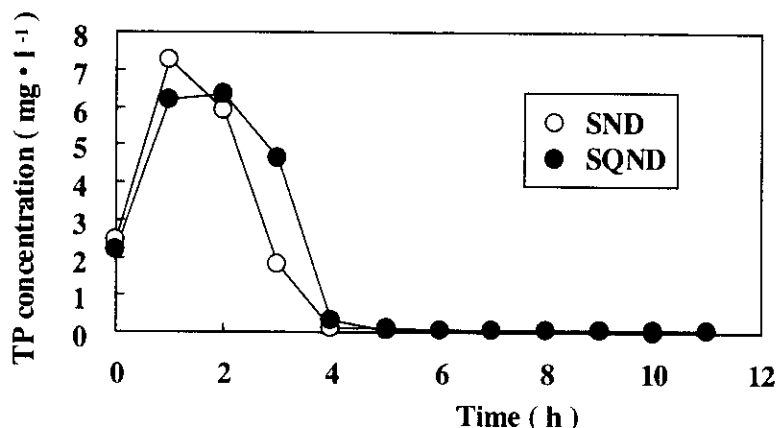


Fig.13 Phosphorus removal by SND and SQND

5.参考文献

1. M. A. K. Khalil and R. A. Rasmussen, The Global Sources of Nitrous Oxide, Journal of Geophysical Research, Vol. 97, No. D13, p 14,651-14660, Sept. 20, 1992
2. Knowles R. (1982) Denitrification. Microbiol. Rev. 46, 43-70
3. Robertson L. A., van Niel E. W. J., Torremans R. A. M. and Kuenen J. G. (1988) Simultaneous nitrification and denitrification in aerobic chemostat cultures of *Thiosphaera pantotropha*. Appl. Environ. Microbiol. 54 (11), 2812-2818
4. Robertson L. A. and Kuenen J. G. (1992) Nitrogen removal from water and waste. In Microbial Control of Pollution, ed. J. C. Fry, G. M. Gadd, R. A. Herbert, C. W. Jones and I. A. Watson-Craik. Cambridge University Press, Cambridge.
5. Meiberg J. B. M., Bruinenberg P. M. and Harder W. (1980) Effect of dissolved oxygen tension on the metabolism of methylated amines in *Hyphomicrobium X* in the absence and presence of nitrate: aerobic denitrification. J. Gen. Microbiol. 120, 453-463
6. Yuzuru Kimochi, Yuhei Inamiri, et al, Characteristics of N_2O Emission and Nitrogen Removal at a DO Controlled Intermittent Aeration Activated Sludge Process, Japanese Journal of Water Treatment Biology, 34 (2) 1-14, 1998
7. Bruce E. Rittmann, Wayne E. Langeland, Simultaneous denitrification with nitrification in single-channel oxidation ditches, J. Water Pollution Control Federation, 57 (4), 300-308. 1985

8. Roy R. and Knowles R., Effects of methane metabolism on nitrification and nitrous oxide production in polluted freshwater sediment, *Appl. Environ. Microbiol.*, 60: 3307-3314, 1994
9. Lesley A. Robertson, et al, Simultaneous Nitrification and Denitrification in Aerobic Chemostat Cultures of *Thiosphaera pantotropha*, *Applied and Environmental Microbiology*, 54 (11), 1988
10. Motoyuki Mizuochi, Kazuaki Sato, Yuhei Inamori and Masatoshi Matsumura, Emission Characteristics of Greenhouse Gas N₂O from Sewage Sludge Incineration Process, *Japanese Journal of Water Treatment Biology*, 34 (4), 267-277, 1998
11. Hong W. Zhao, Donald S. Mavinic, et al, Controlling factors for simultaneous nitrification and denitrification in a two-stage intermittent aeration process treating domestic sewage, *Water Research*. 33 (4), 961-970, 1999

[研究成果の発表状況]

(1) 口頭発表

- ① Lu Xiwu, Yuhei Inamori and Motoyuki Mizuochi, A General Survey of China Taihu Lake and Strategies for Its Pollution Control, Proc. 33th Conference of Japan Water Environment Society, Sendai, Japan, March 16-18, 1999
- ② Lu Xiwu, Yuhei Inamori and Motoyuki Mizuchi, Development of Appropriate Wastewater Treatment Technology for Controlling N₂O Emission, *Japanese Journal of Water Treatment Biology*, B24, Addition Issue of No. 19, 1999
- ③ Yuhei Inamori, Xiwu Lu and Kaiqin Xu, Comparative Studies on Nitrogen Removal between the Treatment Processes of SND and SQND for Controlling N₂O Emission, Researches Related to the UNESCO's Man and the Biosphere Program in Japan, 1999-2000
- ④ Xiwu Lu, Yuhei Inamori, Motoyuki Mizuochi and Hainan Kong, Nitrogen Removal by Simultaneous Nitrification and Denitrification with Consideration of N₂O Emission Control, Proceedings, 34th Conference of Japan Water Environment Society, Kyoto, Japan March 16-18, 2000

(2) 論文発表

- ① Lu Xiwu, Ma Chun and Chen Jun, In Situ Experiment and Mechanism Study on Combined Process of Roughing and Slow-sand Filtration for Removing Nitrogen Ammonia, *China Environmental Science*, V.18, No.4 (1998)
- ② Lu Xiwu, Yuhei Inamori and Ding Guoji, Degradation of Cyanobacteria and its Toxins under Biological Process, *China Environmental Science*, Vol. 19, No.4 (1999)
- ③ Xiwu Lu, Yuhei Inamori and Motoyuki Mizuochi, A Study on the Phenomenon and Mechanism of Aerobic Denitrification during the Ammonia Wastewater Treatment by SBR System, Accepted and to be published in *Water and Wastewater*, China