

硫黄-石灰石粉混合造粒物を用いた 畑地暗渠排水の脱窒処理

河原塚琢磨*・谷田貝 敦**・増島 博***

(平成 12 年 11 月 21 日受付/平成 13 年 1 月 18 日受理)

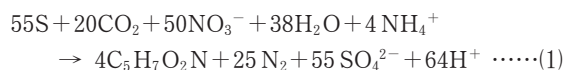
要約：固体硫黄を用いた独立栄養脱窒（SLAD）法の問題点を改善した新しい脱窒資材である硫黄-石灰石粉混合造粒物（SC11）について脱窒温度特性の測定と畑地暗渠排水における現地脱窒実験を行い、次の結果を得た。1) SC11 を用いた脱窒反応の温度特性では、15℃以上で脱窒が確認された。しかし 20℃以下での脱窒能力の低下は著しく、実用には 20℃以上が望ましい。2) SC11（2～50 mm）を用いた暗渠排水脱窒実験では、硝酸性窒素の平均濃度 75 mg/l に対し、1 日資材重量当たり 2 倍量（v/w）以下の流速、または 1 日資材 1 kg 量当たり 160 mg 以下の硝酸性窒素負荷量では 99% 以上の除去率が得られ、処理水中に亜硝酸性窒素は認められなかった。3) 1 日資材重量当たり 2 倍量以上の流速では、不完全な脱窒により処理水中に亜硝酸性窒素が残存した。このときの脱窒速度は、流速にかかわらずほぼ一定の値を示し、生成する硫酸の総量も一定であった。したがって流速を増すほど除去率は低下した。このことから硫黄を用いた脱窒処理は最適な流速の制御が重要であることが示された。4) 処理水の pH はほぼ 7.0±0.5 の範囲に保たれ、生成する硫酸濃度に関係なく優れた中和応答を持続した。

キーワード：硝酸性窒素, 独立栄養脱窒, 硫黄石灰石ろ過法, 暗渠排水

1. はじめに

近年、わが国においても地下水の硝酸性窒素汚染が問題となり、この原因の一つとして農耕地における過剰施肥が指摘されている¹⁾。しかし、農耕地のような面源由来の地下水汚染は、地下における水移動がとらえにくく、硝酸性窒素濃度の高い水の集水・回収が困難であること、また既存の水処理方式が技術的・経済的に適用しにくいなどの理由によって、これまで有効な水質浄化対策は行われていない。

汚染源であるほ場に浸透水を集水する暗渠を敷設し、その暗渠排水をほ場に近い適当な場所に集めて浄化することは、浄化効率とほ場流出率改善の面からも望ましい。しかし暗渠排水系末端での浄化は、個々の浄化施設の小型化、分散化を必要とする。したがって、汚水の集中浄化を基本とした従来の衛生工学的脱窒手法では維持管理や施設規模、経済性の面からも普及は困難である。これに対し硫黄を電子供与体とし、CO₂またはHCO₃⁻を炭素源とする独立栄養細菌による脱窒法^{2,3)}（Sulfur Limestone Autotrophic Denitrification：SLAD法）は、脱窒反応がすべて固体硫黄表面において行われる。この反応については次式が提案されている⁴⁾。



この方法は、メタノールやチオ硫酸塩溶液などの液体を電子供与体とする脱窒法とちがって、固体硫黄の電子供与体自体が微生物の担体となっており、稼動中に基質を供給する必要がなく、施設や維持管理を簡素化できる点で農地排水の浄化施設に適している。畑地への施肥に由来する地下水の硝酸性窒素汚染問題の技術的対策としては、すでにKRUIHOFら⁵⁾によって地下水揚水型の硫黄石灰石ろ過法が報告されている。この方法は、揚水した地下水を真空脱気した後に硫黄と石灰石を充填した反応槽で脱窒処理を行うもので、処理法としては極めて簡素化されたプロセスが特徴である。

これまでの固体硫黄を用いた独立栄養脱窒法は、粒状の固体硫黄と中和資材である石灰石を同一反応槽内に充填する方法^{5,6)}が一般的である。しかし、比重と硬度の異なる二つの資材を層状に、または混合して同一槽に充填するため、現場での作業性が悪く、使用する資材粒度の選択範囲が限定される等の欠点がある。

筆者らはこれらの問題点を改善するため、電子供与体、中和剤及び微生物担体の3者の機能を合わせ持つ新しい硫黄-石灰石混合造粒資材を開発した。これを用いた独立栄養脱窒法を既存の畑地暗渠集水機構に組み合わせて、簡易脱窒技術の可能性を検討した。

2.1 脱窒資材

著者らが新たに開発した硫黄-石灰石混合造粒資材は、

* 東京農業大学大学院農学研究科農芸化学専攻（現 株式会社ニッチツ）

** 株式会社ニッチツ

*** 東京農業大学応用生物科学部生物応用化学科

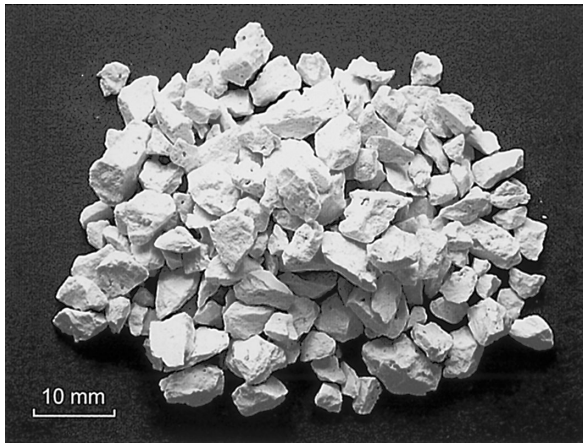


写真1 硫黄石灰石脱窒資材 (SC11)



写真2 排水ピット内に設置した脱窒試験装置

固体硫黄を120℃で溶融し、硫黄と同重量の石灰石粉を混合した後、冷却破碎し、ふるい分けして、粒径をそろえたものである。硫黄は軽井沢精錬所製純粉末硫黄、石灰石粉は埼玉県大滝村産、CaCO₃98%以上、粒度300メッシュ以下のものを用いた。本造粒資材は、固体硫黄のマトリック中に石灰石粉が分散した構造をもち、比重1.85、硬度(モー)2.5、淡黄色の角ばった粒状を呈している(写真1)。以下、本造粒資材をSC11と仮称する。通常、SLAD法に用いる硫黄と石灰石の比は1:1から3:1とされているが⁴⁾、ここではほぼ中性の原水での使用を考慮し、後述の理由から重量比で1:1とした。

2.2 SC11を用いた脱窒温度特性の検討

SC11の脱窒温度特性を知るため、SC11(粒径1.0~2.0 mm)5gに原水として硝酸性窒素濃度100 mg/lの硝酸カルシウム溶液50 mlを試験管にとり、さらに微生物源として都市河川(埼玉県上尾市鴨川)底質を、電子供与体としてチオ硫酸を含む液体培地であるTAYLOR培地⁷⁾で培養した懸濁液5 mlを加え、バッチ法で5連の培養実験を行った。温度水準は30, 20, 15, 10℃の4水準とし、2~4日ごとに水相の分析を行った。分析測定は試験管内容をろ過したろ液について、pHはガラス電極法、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素および硝酸性窒素はフローインジェク

ション分析法、硫酸性硫黄およびCa²⁺は、ICP-AES法によって行った。

2.3 現地脱窒実験

ほ場での実験装置は、反応槽として40 l容のポリプロピレン製容器(43 cm×29 cm×33 cm)3基を直列に塩化ビニル管で接続し、各容器の内部には下向流と上向流が交互となるよう整流板を垂直等間隔に2枚ずつ設置した。この反応槽に脱窒資材であるSC11(粒径5~20 mm)80 kg(かさ容積94 l)を充填し、埼玉県深谷市人見の農家ほ場の暗渠排水を集水する明渠末端部ピット内に設置した(写真2)。暗渠は黒ボク土の畑地に、深さ0.6~1.0 m、間隔12.5 mで敷設されており、排水はほ場の一辺に設けた明渠に集水される。集水面積は約0.5 haである。

実験期間中の栽培作物はネギであった。明渠末端部の落差を利用した集水樋に流入した暗渠排水の一部を土粒子沈降トラップを経て実験装置に導水した。また反応槽入り口には流量調節用バルブを設け処理槽への導水量を調節できるようにした。処理槽への導水量は、測定ごとに1日当たり資材重量に対し0.5~10倍量(v/w)(20~400 l/d)の範囲で変化させ、実験を行った。したがって、ほ場排水量に対して実験装置に導入する水量の比は一定ではない。実験期間は1998年6月から同年11月までの6か月間で、22回の測定を行った。

装置稼働の前処理として、実験装置設置後に現地暗渠排水によって湛水し、微生物源として現地ほ場の表層土100 gをチオ硫酸培地400 mlで培養したものを添加し、静水状態で8日間装置内で馴養した。本微生物培養液の添加時の微生物濃度は、TAYLOR培地を用いた嫌気培養のMPN法⁷⁾による計測では1 ml当たり7.9×10⁷であった。

試料の採取は、原則として降雨の後を避け、1週間に2回の割合で行った。実験期間中は、集水明渠の流量がなくなることはなかった。降雨時には表面流去した土粒子が実験装置に流入するため、水試料採取の2日前に、集水樋と土粒子トラップの清掃及び条件流量の調整を行う以外、実験期間中の装置管理としての、加温、ろ材の逆洗等は行わなかった。水試料は、流量を測定後、実験装置への流入水及び装置からの流出水それぞれを500 ml容ポリエチレン容器に採取し、実験室に持ち帰り、pH、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、硫酸性硫黄およびカルシウムについて分析を行った。分析方法は実験1と同じである。

3. 結果と考察

3.1 硫黄脱窒の温度特性

橋本⁸⁾によれば*Thiobacillus*属の増殖に最適な温度条件は30℃である。また、CLAUSとKUTZNER⁹⁾は*Thiobacillus denitrificans*の脱窒最適温度は30℃で、20℃以下及び40℃以上で急激に失活すると報告している。しかし今回新たに開発した資材SC11を用いた脱窒プロセスの温度特性は不明であり、これを明らかにする必要がある。屋外での地表水や土壤浸透水が30℃を越える場合は極め

てまれであるので、今回の実験の温度条件の上限値は30℃とした。

各温度水準別の硝酸性窒素と亜硝酸性窒素濃度の16日間の変化を図1に示した。温度が低いほど硝酸性窒素の除去速度は低下し、10℃では、硝酸性窒素濃度の低下はほとんど見られなかった。また各温度水準とも、SC11を加えない対照区では硝酸性窒素濃度の変化はほとんど認められなかった。図1から、硝酸性窒素濃度が半減するおおよそ

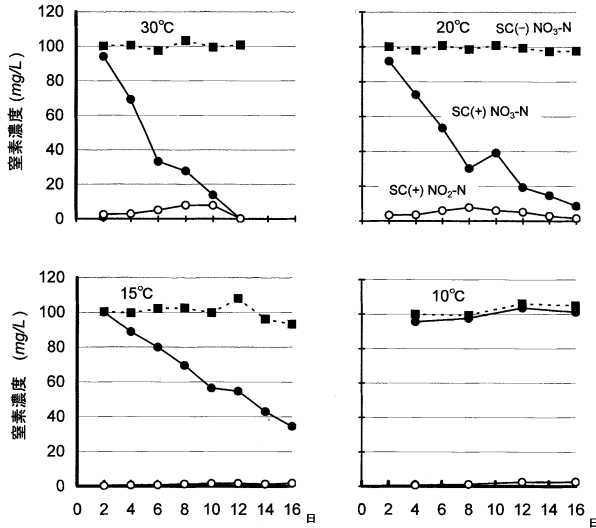


図1 硝酸性窒素除去に及ぼす温度の影響

の時間は30℃で5日、20℃で6日、15℃では13日となる。この硝酸性窒素除去速度の差は、30℃と20℃間の差よりも20℃と15℃間の差がより大きい。

脱窒反応の中間生成物である亜硝酸性窒素の消長は、30℃系列の8日目に8 mg/lに達したが、硝酸性窒素が消失した時期には亜硝酸性窒素も認められなくなった。また、SC11を加えない対照区の亜硝酸性窒素濃度は2 mg/l以下で時間的な変化は少なかった。硫黄の存在下で脱窒に伴い生成する硫酸性硫黄濃度は、硝酸性窒素減少の傾向にしたがい、硝酸性窒素が減少しない低温条件では、硫酸の生成はほとんど認められなかった。

これらの結果から、SC11を用いた脱窒反応の発現温度の下限は10℃から15℃の間であり、15℃以上であれば脱窒は可能であるが、処理能力の点からは20℃以上が望ましいと考えられる。実際に屋外において20℃以上の条件を確保することは可能であり、関東以南の地域では暗渠排水量の多い春から秋にかけては無加温条件で脱窒処理が可能と考えられる。また、脱窒発現のない低温条件では硫黄の酸化は極めて少なく、屋外で冬季の低温条件下に長期間湛水放置しても、資材中硫黄の目的外消費量は少ないと考えられた。

3.2 SC11の暗渠排水脱窒処理への適用

実験装置への流入水(原水)及び装置からの流出水(処理水)の主要な水質項目の測定値を表1に示した。なお、

表1 水質調査結果

月日	水温 ℃	流量 L/d	(濃度単位:mg/l)									
			pH		NO ₃ -N		NO ₂ -N	NH ₄ -N	SO ₄ -S		Ca	
			流入水	流出水	流入水	流出水	流出水	流出水	流入水	流出水	流入水	流出水
7/02	24.0	1008	6.8	7.0	85.9	77.7	9.5	0.8	29	58	121	158
7/05	25.0	471	6.8	6.9	92.7	81.0	4.9	0.4	32	74	142	184
7/09	22.7	46	7.0	7.2	91.5	0.5	0.0	0.4	32	227	129	313
7/13	20.7	46	7.0	7.2	70.1	0.0	0.0	0.4	23	187	91	238
7/19	21.5	41	7.0	7.2	86.5	48.3	9.9	1.1	30	134	135	245
7/27	21.2	112	7.2	7.2	61.5	0.0	0.0	0.5	22	192	84	259
7/27	24.3	41	6.9	7.1	73.2	0.0	0.0	1.4	28	216	93	286
8/09	21.4	218	7.1	7.3	77.2	6.5	3.9	0.2	31	194	111	237
8/15	22.3	109	7.0	7.2	81.8	0.0	0.0	0.3	36	214	121	270
8/17	25.2	479	7.3	6.9	79.9	50.0	7.9	0.1	37	116	121	187
8/18	22.6	294	7.6	7.0	82.3	31.2	8.4	0.4	38	161	124	224
8/20	24.6	778	8.0	6.8	81.3	59.0	8.1	0.0	37	94	122	172
8/21	23.9	164	7.0	6.8	81.1	0.0	0.0	0.4	37	198	122	249
8/27	26.6	346	6.9	6.9	85.5	44.8	12.4	0.4	37	153	130	205
9/06	22.3	259	7.2	6.5	69.1	12.4	3.4	0.1	32	174	118	216
9/13	21.4	280	7.0	6.9	64.1	16.4	4.4	0.2	31	169	109	192
9/22	20.4	521	6.6	7.1	52.4	21.6	7.4	0.1	28	103	85	129
10/04	24.3	664	8.0	7.6	68.2	17.3	7.6	0.2	30	92	132	168
10/26	19.1	432	6.7	6.5	60.0	39.3	2.7	0.5	38	71	87	116
11/02	18.2	136	7.5	7.0	62.4	0.0	0.0	0.2	32	175	124	246
11/16	17.7	415	6.8	7.0	68.3	55.0	3.3	0.3	40	82	115	142
11/17	17.1	294	6.9	7.3	64.4	46.5	3.0	0.3	35	87	114	146
平均	22.1	325	7.1	7.0	74.5	27.6	4.4	0.4	33	144	115	208
標準偏差	2.6	256	0.4	0.3	11.1	26.8	3.9	0.3	5	54	17	53

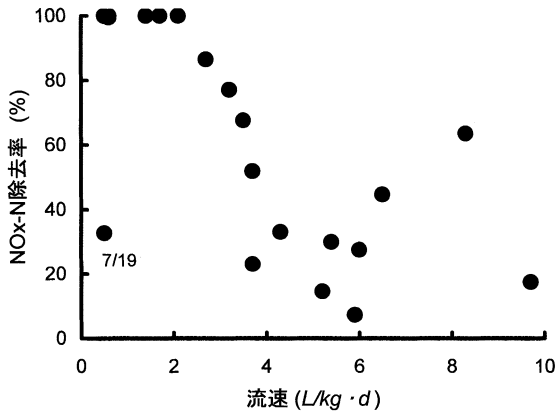


図 2 流速と NO_x-N 除去率の関係

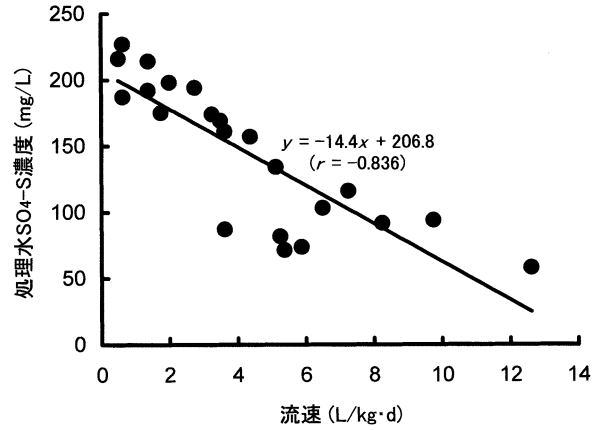


図 4 流速と処理水中の SO₄-S 濃度との関係

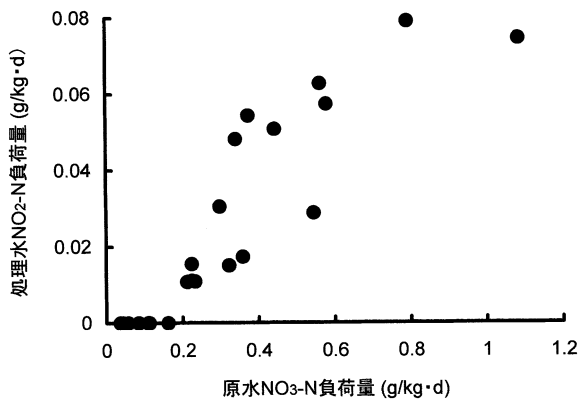


図 3 原水 NO₃-N 負荷量と処理水 NO₂-N 負荷量との関係

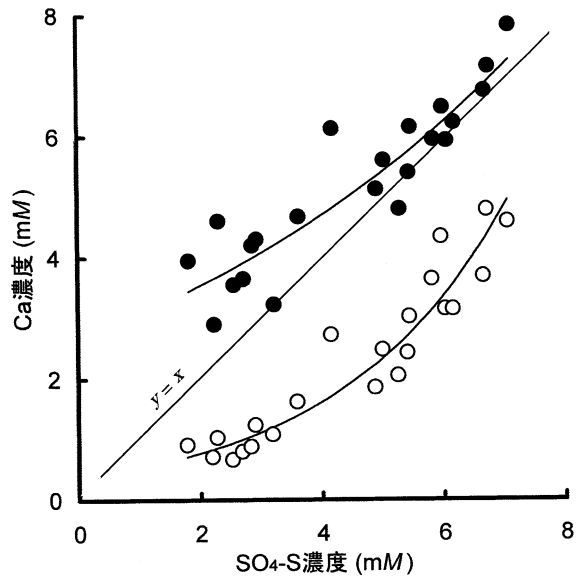


図 5 処理水 SO₄-S 濃度と Ca 濃度との関係

● : 処理水 Ca 濃度
○ : 処理水 Ca 濃度から原水 Ca 濃度を差し引いた値

全期間にわたって流入水中の亜硝酸性窒素とアンモニア性窒素は検出されなかった。実験期間中の硝酸性窒素と亜硝酸性窒素の含量 (NO_x-N) の除去率と流速の関係を図 2 に示した。今回実験に用いた SC11 (粒径 5~20 mm) では、流速 2 l/kg・d (1 日資材 1 kg 当たりの負荷水量、以下同じ) までは原水に対し 99% 以上の硝酸性窒素の除去率を示した。しかし流速 2 l/kg・d 以上では、原水中の硝酸性窒素の還元が不十分となり、流速 4 l/kg・d までは除去率は急激に低下し、それ以上では不安定な結果を示した。このことから、硝酸性窒素濃度約 75 mg/l の原水に対し、粒径 5~20 mm の SC11 では、1 日資材総重量に対し 2 倍量の水量 (処理槽滞留時間約 6 時間に相当) までが処理限界であり、それ以上の流速では著しい処理効率の低下が起こることが明らかとなった。なお、図 2 で 7 月 19 日の記入のあるプロットで、流速が遅い (滞留時間が長い) にもかかわらず、低い除去率を示したのは、7 月 13 日の定期測定後に硝酸性窒素 136.5 mg/l 硫酸性硫黄 40.8 mg/l の高濃度の水の流入が観測されており、その影響が残ったものと考えられる。

脱窒資材に対する硝酸性窒素負荷量と処理水として流出する亜硝酸性窒素負荷量との関係を図 3 に示した。原水は亜硝酸性窒素をほとんど含まないが、硝酸性窒素負荷量 0.2 g/kg・d 以下では亜硝酸性窒素の流出はなく、それ以上の

流入負荷で亜硝酸性窒素の流出負荷は急激に増大した。流入硝酸性窒素量に対する亜硝酸性窒素の流出割合は、最高で約 10% であった。今回の実験では、硝酸性窒素負荷量 0.2 g/kg・d 以下の条件は図 2 の流速 2 l/kg・d 以下の条件に一致する。つまり、ある程度以上の負荷条件では、硝酸性窒素の除去率低下だけでなく、中間生成物の亜硝酸性窒素の残存がみられる。このことから、水温 20℃ 以上、硝酸性窒素約 75 mg/l の原水に対し、粒径 5~20 mm の SC11 を使用する場合、流量として 1 日資材重量に対し 2 倍量、硝酸性窒素負荷量として 1 日資材 1 kg あたり 160 mg 以下の処理条件を保つべきと考えられる。

3.3 SC11 による硫酸イオンの生成と中和

処理水中の硫酸性硫黄濃度と流速の関係を図 4 に示した。硫酸性硫黄濃度は流速に反比例する傾向があり、見かけ上脱窒率に関係なく硫黄の酸化が一定になると考えられた。硫黄を脱窒基質とする反応系では、硫黄は主に溶存酸

素及び硝酸により酸化される。脱窒に関わらない硫黄の酸化を抑制するためには、流速を一定値以下に保つべきと考えられる。今回の実験では、前節で述べた脱窒の最適条件である1日当たり資材重量に対し2倍量の流速では処理水中の硫酸性硫黄濃度は168 mg/lとなり、原水の硝酸性窒素濃度を75 mg/lとして(1)式から求めた理論値にほぼ一致したが、処理槽内の水の流れがピストン流となっている保証はなく、原水濃度の変動も考えられるので、化学量論的検討は困難である。

処理水中の硫酸性硫黄濃度とカルシウムイオン濃度の関係を図5に示した。カルシウムイオン濃度は処理水中濃度から原水に含まれる濃度を差し引いた値も示した。処理水中の両イオン濃度は当量値よりもカルシウムイオン濃度がやや高いが、硫酸濃度が高くなると当量値に近づく傾向が見られた。原水の濃度を差し引いたカルシウムイオン濃度は当量値よりも低く、原水中に硝酸イオンのカウンターイオンとして存在したカルシウムイオンも生成した硫酸の中和に寄与していることが考えられた。

SLAD法は、硫黄が酸化し硫酸となるため、処理水のpH変動が問題であるが、この実験期間中を通して処理水のpHは6.5~7.6の範囲に保たれた。また、処理水の硫酸イオン濃度とカルシウムイオン濃度は、硫酸カルシウムの溶解度をはるかに下回っており、装置内や放流口付近での硫酸カルシウムの沈着は認められなかった。固体硫黄の内部に石灰石粉を均一に分散させたSC11では、硫黄の消費量に応じた資材表面の侵食により、内部の石灰石粒子が表面に現れるため、高い中和応答とその持続に優れた特性を持つことが明らかとなった。

資材中の硫黄と石灰石の重量比については、生成した硫酸の中和にはSC11中のカルシウムだけでなく、原水のpHが中性付近にある限り、硝酸イオンのカウンターイオ

ンを含めたアルカリ度も中和に寄与するため、SC11で採用した硫黄対石灰石の重量比1:1は適当と考えられた。

謝辞：本研究の推進に当り、含硫物質による脱窒についての示唆と現地実験の便宜を与えられた埼玉県農林総合研究センター日高伸博士に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 熊澤喜久雄 (1999) 地下水の硝酸態窒素汚染の現況, 日土肥誌, 70, 207-213.
- 2) BAALSRUND, K. and BAALSRUND, K.S. (1954) Studies on *Thiobacillus denitrificans*, *Archiv. fur Mikrobiologie* 20, 34-62.
- 3) BACHELOR, B. and LAWRENCE, A.W. (1978) Autotrophic denitrification using elemental sulfur, *Journal of the Water Pollution Control Federation* 50, 1986-2001.
- 4) ZHANG, T.C. and LAMPE, D.G. (1999) Sulfur : limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water : Batch experiments, *Water Research* 33, 599-607.
- 5) KRUIHOF, J.C. *et al.* (1988) Nitrate removal from ground water by sulphur/limestone filtration, *Water Supply* 6, 207-217.
- 6) van der HOEK, J.P., KAPPELHOF, J.W.N.M. and HUIJEN, W.A.M. (1992) Biological nitrate removal from ground water by sulphur/limestone denitrification, *J. Chemical Technology* 54, 197-200.
- 7) 土壤微生物研究会編 (1992) 新編土壤微生物実験法, 養賢堂, 東京 45-54, 322-327.
- 8) 橋本 奨 (1989) 硫黄関連細菌と下水処理, 用水と廃水, 31, 238-305.
- 9) CLAUS, G. and KUTZNER, H.J. (1985) Physiology and kinetics of autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans*, *Applied Microbiology and Biotechnology* 22, 283-288.

Denitrification of Underdrainage by Granulated Sulfur-limestone Mixture

By

Takuma KAWAHARAZUKA*, Atsushi YATAGAI** and Hiroshi MASUJIMA***

(Received November 21, 2000/Accepted January 18, 2001)

Summary : To improve the problem of the sulfur-limestone autotrophic denitrification (SLAD) process for treatment of nitrate-nitrogen contaminated water, novel material for denitrification bed was developed such as granulated sulfur-limestone mixture (SC11) which was made from sulfur and limestone of equal quantity in weight. The feasibility of the denitrification treatment by SC11 for underdrainage was studied.

In batch experiments, the influence of temperature over the capacity of denitrification was examined with feed solution, SC11 and seed sediment. That capacity increased with the temperature in a range from 15°C to 30°C. The decline of the denitrification ability was serious at lower temperatures. Therefore, the desirable temperature condition for SLAD process was higher than 20°C.

In field experiment, nearly 100% of removal efficiency of NOx ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) was observed in the flow rate of twice as large as amount of SC11 (v/w) per day, on the effluent of the tile drain system, which contained approximately 75 mg/l of NO_3^- -N in average concentration. In this case, the maximum denitrification rate was 207 mg of N per kilogram of SC11 per day. When the flow rate exceeded the level above, NO_2^- of the intermediate product was accumulated in the treated water, so that the removal efficiency of NOx decreased. Although the flow rate fluctuated, the pH level of the treated water was approximately neutral throughout the experiment period. The neutralization capacity of SC11 performed high responsibility independent of the concentration of SO_4^{2-} which was produced in the process.

Key Words : nitrate-nitrogen, SLAD system, denitrification process, underdrainage

* Graduate School of Agricultural Chemistry, Tokyo University of Agriculture

** Nitchitsu Co. Ltd.

*** Department of Applied Biology and Chemistry, Faculty of Applied Bioscience, Tokyo University of Agriculture