

## &lt;論文&gt;

## 硝化細菌バイオセンサを用いた下水処理場への化学物質の流入回避について

### Biosensor-based Control of Nitrification Inhibitor in Municipal Wastewater Treatment Plants

○ 岡安祐司<sup>1</sup>, 田中宏明<sup>2</sup>, 田中良春<sup>3</sup>, 乾 貴誌<sup>3</sup>

1. 独立行政法人土木研究所水循環研究グループ水質チーム研究員
2. 京都大学大学院工学研究科環境質制御研究センター教授
3. 富士電機アドバンステクノロジー(株)

Y. Okayasu<sup>1</sup>, H. Tanaka<sup>2</sup>, Y. Tanaka<sup>3</sup> and T. Inui<sup>3</sup>

1. Public Works Research Institute
2. Kyoto University
3. Fuji Electric Advanced Technology co., Ltd.

Effect of potassium cyanide (KCN) on nitrification process in municipal wastewater treatment plants was studied by batch nitrification tests, which indicated that nitrification process tends to be inhibited at a lower KCN concentration than present discharge standard to sewerage. The experiment of the biosensor using nitrifying bacteria was also conducted for continuous monitoring of nitrification inhibitor in influent wastewater, and demonstrated that the biosensor can detect KCN at as low as EC10 of the above-mentioned batch nitrification test. Moreover, to know the effectiveness of application of the biosensor to avoid the impact of KCN due to accidental spill in sewerage system, KCN was intentionally injected into both the experimental models of activated sludge process equipped with and without the biosensor. The model with the biosensor that could detect KCN could divert the wastewater including KCN to a refuge tank, which resulted in the avoidance of upset of the activated sludge process. On the other hand, the model without the biosensor was upset in nitrification process due to KCN. Such difference demonstrates the effectiveness of the biosensor applied to countermeasures of accidental spill of toxic chemicals to avoid upset of nitrification in municipal wastewater treatment plants.

Key words: biosensor, nitrifying bacteria, wastewater treatment plant, chemical spill, cyanide

#### 1. はじめに

下水道は、生活排水や産業排水を収集し処理した後、水域へ排出している。生活排水や産業排水には多種多様な自然由来や人工の化学物質が含まれており、1980年代以降、化学物質に関して、環境中などでの挙動・運命と生物への影響について注目が高まっていることから、下水道における化学物質の管理は重要な課題となっている。下水道における化学物質の管理に関する法体系は、下水道法において、下水道施設の機能を妨げ又は施設を損傷するおそれのある下水から下水道施設を保護し、水環境保全のための施設である終末処理場の機能を確保するため、必要な限度において下水道に排除する下水の水質を規制することとなっているが、現状では、事業場等からの下水道への受け入れ基準（下水排除基準）は、下水道施設（特に下水処理生物）の機能の保護を考慮したものではなく、下水道法施行令第9条の4で、カドミウムからダイオキシン類までの処理困難物質については、各特定事業場が仮に下水道に下水を排除せず、直接公共用水域に下水を排除する場合に適用される水質汚濁防止法の適用水質基準をそのまま適用させ、下水処理場の放流水に適用される処理困難物質の水質汚濁防止法や条例等による水質規制に整合するように下水排除基準を設けているだけである。水質汚濁防止法における水質基準項目は、主にヒトの健康への影響に基づき定められており、化学物質が下水処理生物の機能に与える影響を考慮して定められたものではない。

これまでの我が国の下水道政策の展開においては、普及率の向上に重点が置かれ、下水処理場からの放流水が求められる

水質基準については、BOD、SS等の有機性汚濁指標が念頭に置かれてきたこと、一般に、化学物質が有機物除去工程に与える影響は小さいこと等から、下水処理機能への化学物質の影響については、大きくは認識されてこなかったところである。しかし、近年では、湖沼・内湾などの閉鎖性水域における富栄養化対策として、下水処理場からの放流水中のCOD、窒素、リンの低減が求められており、それに対応するために高度処理の導入が図られ始めている。窒素除去に際しては、硝化工程と脱窒工程を組み合わせた生物学的脱窒素法を採用するのが一般的であるが、硝化工程は、未規制の化学物質による阻害影響を受けること<sup>1)</sup>や、現状の下水排除基準項目については排除基準値よりも低い濃度で阻害影響を受けることが田中、岡安、小森らの多くの既往の知見より得られており、下水道施設の機能である硝化工程を保護する観点から、現状の下水排除基準を見直し、再検討することが必要であると考えられる。

また、除害施設の不適切な運用や、事故などによる、下水道への悪質排水流入事例は下水道の普及とともに年々増加する傾向にある。これらの流入は、現状の頻度での流入下水のモニタリングや事業場への立入では、発見することが難しく、生物処理工程へ流入し、処理水質の悪化や処理機能の低下を引き起こした時点で初めて、悪質排水流入が発見される場合が多く見られる<sup>2)</sup>。流入下水のモニタリング体制(項目、頻度)については、改善の余地があると考えられるが、下水処理工程に影響を与える化学物質すべてを個々に、高頻度で計測、分析することは事実上困難であることから、スクリーニング手法として、生物や生体材料を用いた総括的毒性評価手法であるバイオアッセイを水質連続監視に適用することが有効と考えられる。このような背景から、我々は下水処理の硝化工程を担う微生物である硝化細菌を固定化した化学物質検出用呼吸活性連続監視型バイオセンサ(以後、毒物センサと表記)を開発し<sup>3) 4)</sup>、流入下水中の硝化阻害物質の検出のための検討<sup>5)</sup>を行っている。本研究では、下水道への流入の結果、処理水質(COD<sub>Cr</sub>)の悪化や活性汚泥の解体等の処理機能の低下などの報告<sup>2)</sup>のあるシアン化カリウムについて、

- ① 下水処理場での硝化工程へ影響を与える、シアン化カリウムの濃度を把握する。
- ② 毒物センサによる流入下水中の硝化阻害物質の連続監視を実施するとともに、流入下水中のシアン化カリウムを検出し、さらに、シアン化カリウムを含む流入下水の生物処理工程への流入を回避する制御を実施する。

について検討を行った。

## 2. 回分式硝化速度試験による、硝化工程へ影響を与えるシアン化カリウム濃度の推定

### 2.1 実験方法

硝化工程へ影響を与えるシアン化カリウム濃度を推定するために、回分式硝化速度試験<sup>6)</sup>を応用した手法を用いて検討を行った。具体的な方法は以下のとおりである。

- ① 採取する全試料量の10倍程度の容量の反応容器を複数準備し、各容器にてエアストーンによりエアレーションを行う。
- ② シアン化カリウムに汚染されていない下水処理場のエアレーションタンクの混合溶液を採取し、所定量(本実験では1L)を各反応容器に投入する。なお、本実験では、工場排水の受け入れ量が少ない茨城県霞ヶ浦流域下水道湖北処理場の実流入下水を流入水として運転されている標準活性汚泥処理実験装置のエアレーションタンクの終末部分の活性汚泥を使用した。
- ③ 各反応容器に、硝化のための基質であるアンモニア性窒素を、混合溶液中の初期濃度が30mgN/Lとなるように塩化アンモニウムを添加する。
- ④ 反応容器の1系列をコントロール系(シアン化カリウムを添加しない系列)とする一方、残りの反応容器に、シアン化

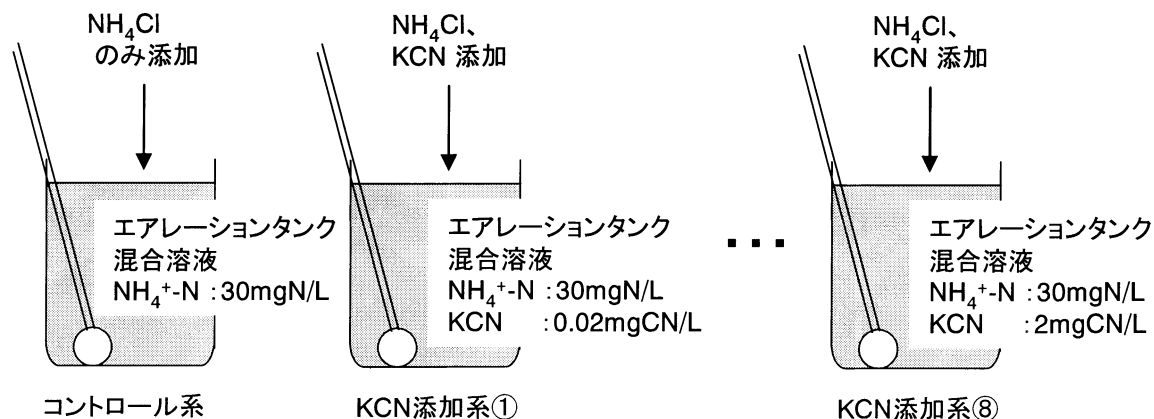


図1 回分式硝化速度試験による、硝化工程へ影響を与えるシアン化カリウム濃度の推定

カリウムの希釈列(混合溶液中のシアン化カリウム濃度が0.02~2mgCN/Lの8段階になるように設定した)を添加する。

- ⑤ 各反応容器の溶存酸素濃度を2mg/L以上に確保し、混合溶液の採取を開始する。試料は、硝化速度が一定となるような間隔で採取し、採取液は、ガラス繊維濾紙GF/B(保持径1μm)により、採取後直ちにろ過し、ろ液中のアンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素濃度をイオンクロマトグラフにより測定した。
- ⑥ 以下の式のように、硝酸性窒素生成速度から、硝化速度を算出する。

$$\text{混合液単位容量当たりの硝化速度 (mgN/L} \cdot \text{時間)} = \text{硝酸性窒素濃度の増加量 (mgN/L)} / \text{経過時間 (時間)}$$

- ⑦ コントロール系の硝化速度(硝酸性窒素生成速度)に対する、他の系列の比速度を求める。
- ⑧ 添加したシアン化カリウムの濃度と、比速度の関係から、用量反応関係を得る。

なお、①から⑧までの検討は、20℃に調整された恒温室内にて実施した。実験期間中を通じて、水温は、19~21℃の範囲内であった。

## 2. 2 結果と考察

図2に、混合溶液中のシアン化カリウム添加濃度と比速度の関係をまとめた。なお、図中には、プロビットモデルを仮定した場合で得られる、回帰曲線を合わせて示した。くり返し性から有意な阻害と判定できる限界のEC10(10%阻害影響濃度)の値は、0.05~0.1mgCN/Lの間であった。また、EC50は0.31mgCN/Lであった。これらの値を、下水排除基準値(1mgCN/L)と比較すると、仮に、この基準値が遵守されている場合(基準値以下の濃度のシアン化カリウムの流入)でも、下水処理の硝化工程が影響を受ける可能性が考えられ、下水道の機能を保全する観点からは、下水排除基準値の設定値について検討する必要があると考えられた。なお、回分式硝化速度試験における条件は、実際の下水処理場における活性汚泥処理における条件と比べると、①温度、②MLSS濃度、③pHの変動、④溶存酸素濃度、⑤シアン化カリウムと活性汚泥の接触・曝露の状況などが完全には一致しない。このため、回分試験での影響濃度は、実施設での阻害特性と異なることが考えられるので、より実施設に近い形状のベンチスケール実験装置や、実施設の硝化槽を中心とした窒素の収支から求めた硝化速度と比較する必要があると考えられる。

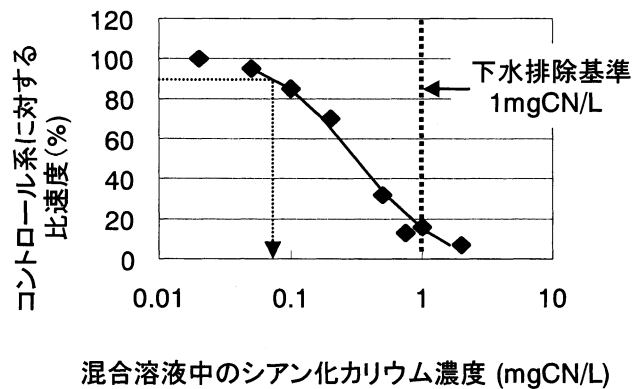


図2 回分式硝化速度試験を応用した方法によるシアン化カリウムの硝化阻害影響濃度の推定

## 3. 毒物センサによるシアン化カリウムの検出と回避制御

### 3. 1 毒物センサ

毒物センサの検出素子には、化学物質により容易に呼吸阻害を受けやすい硝化細菌の一種であるアンモニア酸化細菌(*Nitrosomonas europaea*: ATCC25978)を用いた。継代培養したアンモニア酸化細菌の培養状態を亜硝酸性窒素生成量等の指標で管理し、一定量を0.45μm孔径の孔を多く有する2枚の膜の間に固定化し、そこに溶存酸素電極を密着させ、呼吸活性検知型のバイオセンサを構成した。これを恒温のフローセルに装着し使用した。さらに、各種溶液(基質、緩衝溶液、洗浄用酸)を定量で送液するポンプ、曝気を行うポンプ及び配管、流路切り替えのための弁、運転制御を行う制御部、溶存酸素電極の出力データの表示・解析装置などを組み合わせて装置を構成した。なお、本装置は、土木研究所と富士電機が共同開発し、富士電機システムズより「水質安全モニタ」として市販されている。毒物センサにより、実際に試験水の毒性判定を行うに際しては、図3に示すように、以下のI~IIIの段階を経る。

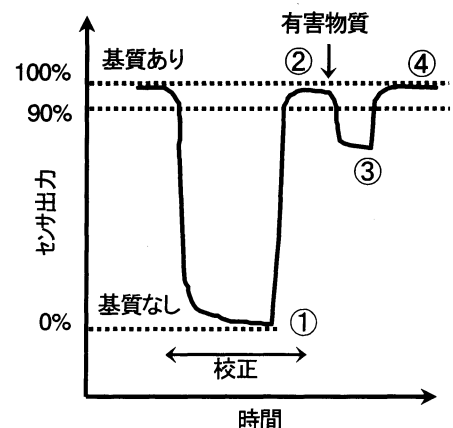


図3 毒物センサの挙動例

### I ゼロ校正

：基質を含まない緩衝液と純水の混合溶液を通水した際の溶存酸素消費を確認する。この状態は、硝化細菌の内生呼吸に起因するものと考えられる。

### II スパン校正

：基質であるアンモニア性窒素を含む緩衝液と純水の混合液を通水し、化学物質による阻害を受けない場合の、潜在的な最大酸素消費速度を測定する。なお、アンモニア性窒素濃度は十分大きく設定されているため、アンモニア性窒素濃度が反応の律速になることはないと考えられる。ここで、ゼロ校正時の溶存酸素電極の出力を 0%、スパン校正時の溶存酸素電極の出力を 100%と定義する。

### III 試験水の評価

：ゼロ校正、スパン校正を終了した後、アンモニア性窒素を含む緩衝液と飽和溶存酸素濃度になるように曝気した試験水の混合液を通水する。試験水中に硝化細菌の呼吸を阻害する物質が存在すると、硝化細菌の酸素消費速度が低下し、固定化微生物膜内の溶存酸素濃度が上昇してセンサ出力が変化する。この変化をもって、水中の硝化阻害物質を検知する。センサ出力の変化が閾値（通常 10%）を超えた場合に、試料水中の硝化阻害物質検知の警報を出力する。この際、採水装置が稼動し、原因物質特定のための精密化学分析用に供する試料水を保存する機構となっている。

## 3. 2 毒物センサによるシアン化カリウムの検出

シアン化カリウムに対する、毒物センサの応答性について説明する。0.01、0.05、0.1、0.5mgCN/L のシアン化カリウム標準溶液（純水にシアン化カリウムを溶解させたもの）を毒物センサに 20 分間通水した後のセンサ出力を図 4 に示す。通常、くり返し性の観点や微小の変動（ノイズ）を誤判定しないために、センサ出力が 10%以上低下した場合を水質異常と判定することとしているため、0.05~0.1mgCN/L の濃度のシアン化カリウムを検出することが可能であると考えられる。なお、この濃度は、曝露時間が短いにもかかわらず、前述の回分式硝化速度試験による検討結果の EC10 とほぼ同等の数値である。

また、下水試料中にシアン化カリウムが存在する場合、下水中の他の物質による検出の妨害や、他の物質との相乗または拮抗作用が考えられたため、流入下水を 0.2 $\mu$ m 孔径の MF でろ過したろ液にシアン化カリウムを添加した試験溶液に関しても、標準溶液と同様の実験を実施した。その結果、標準溶液の場合と比べてほぼ同等の検出感度を持っていた。

以上より、毒物センサは、下水排除基準値を下回り硝化工程へ影響を与える恐れのあるシアン化合物の存在を検出することが可能であることが実験的に示された。

## 3. 3 毒物センサによる流入下水中のシアン化カリウムの検出と回避

下水道へ硝化阻害物質が常時連続的に流入している場合には、下水処理場で硝化を促進する運転条件を設定しても硝化が妨げられることから、原因物質はわからないにしても、その存在を把握することは比較的容易に可能であり、常時排出している発生源への対策を施すことで、比較的容易に対処することが可能と考えられる。他方、突発的な事故などによる流入の際には、限られた時間であるため発生源の特定は難しい。また、下水処理場へ到達する際の濃度や時間の分布については、事故の発生時刻、規模、処理区の水理学的特性などにより左右されるため、現象の把握は難しく、実態についての知見がほとんどないのが現状である。よって、対策技術は全く準備されていない。このような背景を受け、我々は、実下水処理場の流入下水を毒物センサにより連続的にモニタリングし、これらの知見の収集を図っているところである<sup>5)</sup>。

今後、下水処理場への硝化阻害物質の流入実態に情報が収集されれば、実態に応じた対策技術を考察することとなるが、可能性がある対策の一つは、毒物センサで、硝化阻害物質を含む流入下水を検知し、その流入下水の生物反応水槽への流入を回避し、一時的に貯留槽へ導く方法が考えられる。ここでは、一定の濃度条件および流入継続時間の条件で流入下水中にシアン化カリウムを添加し、これを毒物センサによって検出し、流入継続時間以上の時間の流入下水を貯留できる回避池へ回避する制御が行えるか検討した。

### 3. 3. 1 実験方法

図 5 に実験装置の概要を示す。試料水は、茨城県霞ヶ浦流域下水道湖北処理場の流入下水をポンプアップし、下水中のトイレットペーパーや毛髪などの夾雑物を 0.5mm 幅のスクリーン（東洋スクリーン工業製 S200/500 型ウルトラ TN ス

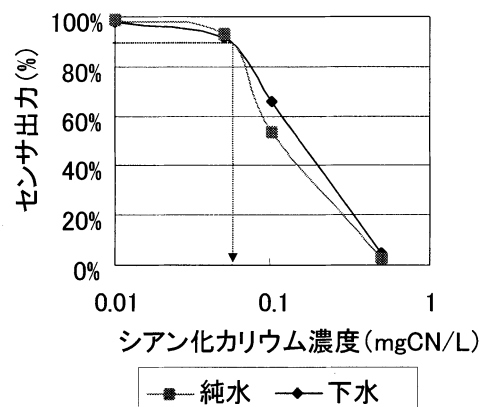


図4 シアン化カリウム溶液を20分間曝露後の毒物センサの応答

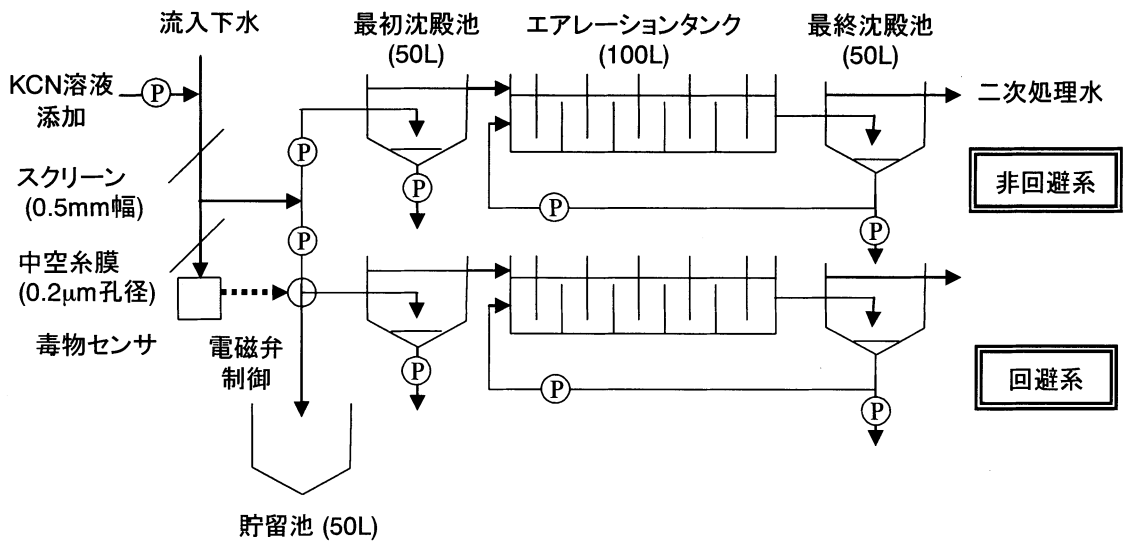


図5 毒物センサによる流入下水中のシアン化カリウムの検出および回避実験装置の概要

クリーン)で除去した後、標準活性汚泥処理実験装置と毒物センサに通水した。標準活性汚泥処理実験装置は2系列とし、一方を非回避系、他方を、毒物センサにより回避制御を行う回避系とした。両系列とも、流入水量 288L/日 (0.2L/分)、最初沈殿池容量 50L、エアレーションタンク容量 100L、最終沈殿池容量は 50L である。なお、エアレーションタンクは、押し出し流れを再現するために 10 分割されている。水理的滞留時間は、最初沈殿池が 4.2hr、エアレーションタンクが 8.3hr、最終沈殿池 4.2hr である。汚泥の返送率は 30% とし、余剰汚泥の引き抜きは 4L/日、A-SRT は約 3 週間程度であり、硝化促進型運転を実施した。活性汚泥の履歴は、標準活性汚泥法で運転されている実下水処理場汚泥を種汚泥として、本実験条件で 2 か月以上馴致したものである。なお、当該下水道は、収集方式が一部合流式であるため、以下の実験は、2004 年 3 月～4 月の雨水の影響が少ない日を選定して実施した。回避系には、最初沈殿池と同容積 (50L) で 4.2 時間分の流入下水を貯留する貯留池を設置した。毒物センサへは、スクリーンを通過した試験水をさらに 0.2μm 孔径の中空糸膜除濁装置により夾雑物を除去した試験水を通水した。中空糸膜ろ過装置は、中空糸膜内部から吸引することにより、膜表面で夾雑物を捕捉し、ろ過水を得る方式のものである<sup>5)</sup>。

シアン化カリウムの添加は、流入下水中濃度が 2.23mgCN/L となるように設定し、2 時間継続して行った。非回避系には、 $2.23\text{mgCN/L} \times 0.2\text{L/min} \times 120\text{min} = 53.5\text{mgCN}$  のシアン化カリウムが流入する。濃度の設定は、流入したシアン化カリウムが直ちに、最初沈殿池 (50L)、エアレーションタンク (100L)、最終沈殿池 (50L) の合計容量 200L で希釈されたとした場合に、 $53.5\text{mgCN}/(50+100+50)\text{L} = 0.268\text{mgCN/L}$  となり、前述の回分式硝化速度試験における EC50 値 (0.31mgCN/L) と同等程度になることを目安にした。

### 3.3.2 結果と考察

図6にシアン化カリウムを添加後の毒物センサの応答を示す。シアン化カリウムを注入後、毒物センサの出力の変化が生じるまでには、15分を要した。スクリーン、中空糸膜除濁装置および毒物センサの配管内部を通過しセンサーフローセル部分へシアン化カリウムが到達し、固定化微生物膜内部へ浸透拡散し、硝化細菌に対して阻害影響を与えるまでに要した時間であると考えられる。15分後以降、硝化細菌の呼吸活性が低下し、溶存酸素濃度は上昇した。毒物センサでは、誤出力の発信防止のために、6分間に1回、出力の異常判定を実施し、異常判定が2回異常連続した場合に警報を出力するシステムを採用しているため、1回目の異常判定を行ったのはシ

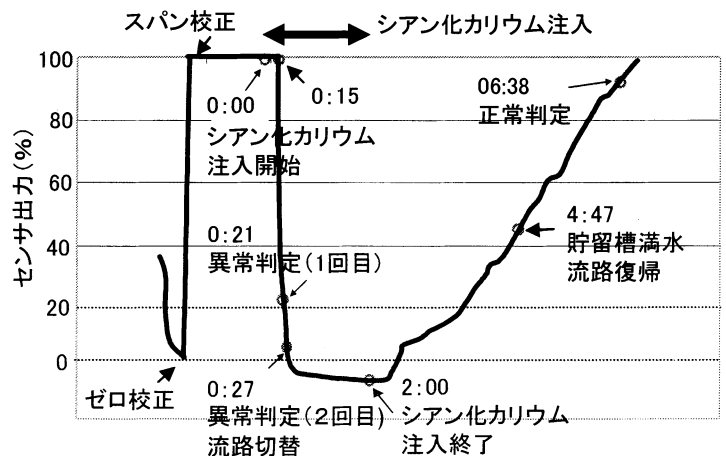


図6 シアン化カリウム注入時の毒物センサの応答

アン化カリウム注入後 21 分後、2 回目の異常判定を行ったのは 27 分後となった。2 回目の異常判定後は、回避系における流入水の流路を回避池へ切り替え、その後回避系の流入下水は貯留池へと流入した。シアン化カリウムの注入を停止した後は、流入下水中のシアン化カリウム濃度は直ちに低下する一方で、毒物センサのセンサ出力はゆるやかにしか回復しなかった。配管内部や、固定化微生物膜内部に残留したシアン化カリウムが影響していた可能性や、シアン化カリウムが取り除かれたとしても、硝化細菌の呼吸活性の回復に時間が要することなどが示唆された。硝化阻害物質の流入が終了した後でも、センサ出力が低下したままで出力が戻らない場合には、終了を判定することが時間的に遅れ、過剰な対処を続けることになるため、改善の必要があると考えられる。

図 7、8 に、活性汚泥処理実験装置の二次処理水中の溶解性窒素形態の時間変化を示す。シアン化カリウム添加以前は、両系列とも、硝化が促進し、二次処理水中の溶解性窒素の形態は、80%以上が硝酸性窒素であり、硝化が促進していた。シアン化カリウム添加後は、非回避系では、シアン化カリウムを含む流入下水が流入し、最初沈殿池、エアレーションタンク、最終沈殿池での移流および拡散により、反応系列全体に行き渡ったと考えられる。二次処理水中の溶解性窒素の形態は、シアン化カリウム添加後 4 時間程度以降、亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素の割合が増加し、硝化工程が阻害されたと考えられた。最初沈殿池がほぼ完全混合になっていたことや、エアレーションタンクにおける返送汚泥による希釈の影響により、平均水理学的滞留時間よりも短時間で影響が現れ始めたと考えられる。なお、有機物の指標 (SS、DOC など) に関しては大きな変化は見られなかった。一方、毒物センサによりシアン化カリウムを検知し、流路を貯留池へ切り替えた回避系では、シアン化カリウム添加後、毒物センサがシアン化カリウム流入を判定するまでの 27 分間、シアン化カリウムを含む流入下水が、生物処理工程へ流入した。27 分後から、回避池が満水になる 4 時間 47 分後までの間は、シアン化カリウムを含む流入下水が貯留池へ流れ、生物反応槽への流入が抑えられた。この間は、流入下水の流入がないため、最終沈殿池からの越流はなく、返送汚泥が循環する状態となった。

回避池が満水になった後、流路が正常に戻り、シアン化カリウムを含まない流入下水が生物処理工程へ流入するようになり、その後は、二次処理水中の溶解性窒素の形態は硝酸性窒素が 80%以上を占め、硝化が促進した状態が継続した。両者を比較すると、回避制御を行わず、シアン化カリウムを含む流入下水が 2 時間にわたって流入した非回避系においては処理水質の悪化が見られた一方、回避制御を行い、シアン化カリウムを含む流入下水の流入を 27 分間に抑えた回避系では、大きな処理水質の悪化は見られなかった。このことから、毒物センサを用いた流入下水中の硝化阻害物質の監視と、硝化阻害物質を含む流入下水の回避制御を行うことで、一定の効果が得られることがわかった。今後の課題は、硝化阻害物質の流入から、毒物センサによる異常判定までの時間差を考慮して、毒物センサをより上流側へ設置することが必要であると考えられる。また、いったん硝化阻害物質に曝露したセンサは、可逆性を失うことから硝化阻害物質の流入濃度とセンサ出力の回復特性の関係を把握しておく必要があると考えられた。さらに、硝化阻害物質を含む流入下水を

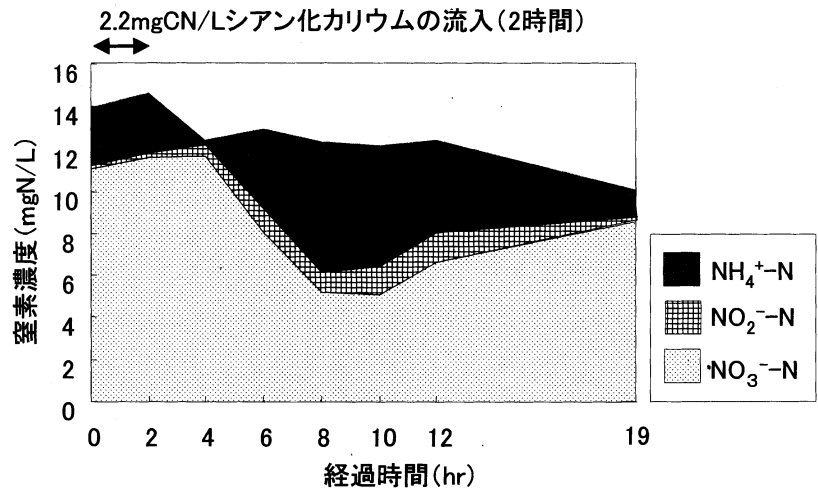


図7 非回避系の二次処理水中の溶解性窒素形態の時間変化

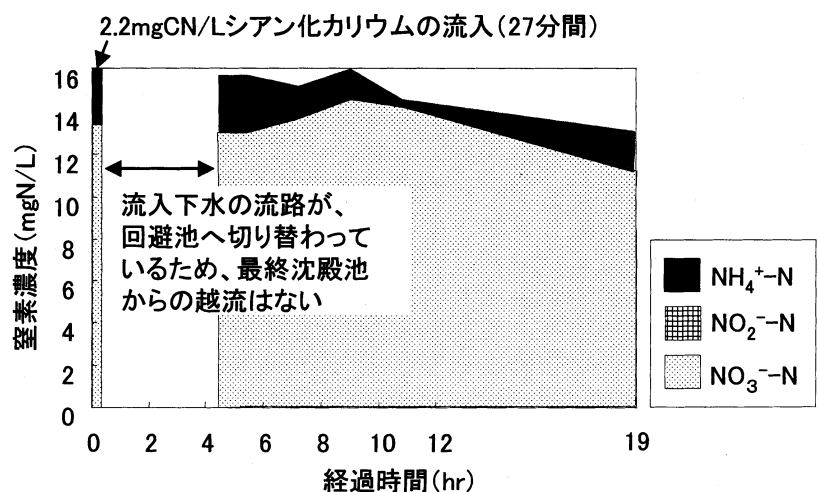


図8 回避系の二次処理水中の溶解性窒素形態の時間変化

回避するための貯留池の容量の設定、運用方法については、連続流入時間や濃度の分布などの特性を把握し、その情報を基に決定する必要があると考えられる。なお、実際の下水処理場へ適用する際には、毒物センサや回避池の設置費用や維持管理費用と、回避システムにより得られる効果の比較による経済評価が必要である。

### 3. 4 回避水の処理について

硝化阻害物質を含む水の処理に際しては、実際の水質事故の場合には、原因物質が不明であるため、各種の規制項目や要監視項目等についての水質分析等を実施し原因物質を特定し、さらに、原因物質に応じた処理<sup>7)</sup>を行うことになる。回避した水の処理方法の一つとして、希釈しながら水処理系に戻して処理する方法が考えられる。その際には、水質汚濁防止法や条例などの排水基準値を遵守し、かつ硝化工程に対して影響を与えない希釈倍率を設定する必要がある。ここでは、希釈処理を想定し、規制遵守と硝化工程への影響を判定するために、以下の判定フローを実施した。

#### 3. 4. 1 実験方法

##### I 排水基準等への適合性の検討

本実験の回避水中に含まれる硝化阻害物質は、シアン化カリウムで 2.23mgCN/L 程度であることが既にわかっているの  
で、水質汚濁防止法の排水基準 1mgCN/L 以下を遵守するために、2.23 倍以上の希釈が必要である。

##### II 硝化工程への影響の判定

回避水を水処理系に戻した場合に、硝化工程へ与える影響を判定するために、回分式硝化速度試験<sup>6)</sup>を応用した手法を用  
いて検討を行った。具体的な方法は以下に示すとおりである。

- ① 採取する全試料量の 10 倍程度の容量の反応容器を複数準備し、各容器にてエアストーンによりエアレーションを行う。
- ② 硝化阻害物質に汚染されていない下水処理場の返送汚泥と流入下水を採取する。本実験では、茨城県霞ヶ浦流域下水道  
湖北処理場の実流入下水と、その流入下水を流入水として標準活性汚泥法により運転されている活性汚泥処理実験装置  
の返送汚泥を使用した。
- ③ 反応容器のうち 1 系列をコントロール系とし、流入下水と返送汚泥をそれぞれの流量比に応じて反応容器に加える。
- ④ 残りの反応容器は、③における流入下水の一部を回避水の希釈列で置換する。本実験では、反応容器内の回避水の割合  
を、5、10、20、70%とした 4 系列について検討した。
- ⑤ 各反応容器の溶存酸素濃度を 2mg/L 以上に確保し、混合溶液の採取を開始する。試料は、硝化速度の一定部分が数点  
となるような間隔で採取し、採取液は、ガラス繊維濾紙 GF/B (保持径 1 $\mu$ m) により、採取後直ちにろ過し、ろ液中の  
アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素濃度をイオンクロマトグラフにより測定した。
- ⑥ 以下の式のように、硝酸性窒素生成速度から、硝化速度を算出する。

$$\text{混合液単位容量当たりの硝化速度 (mgN/L} \cdot \text{時間)} = \text{硝酸性窒素濃度の増加量 (mgN/L)} / \text{経過時間 (時間)}$$

- ⑦ コントロール系の硝化速度 (硝酸性窒素生成速度) に対する、他の系列の比速度を求める。
- ⑧ 回避した水の添加割合と、比速度の関係から、用量反応関係を得る。

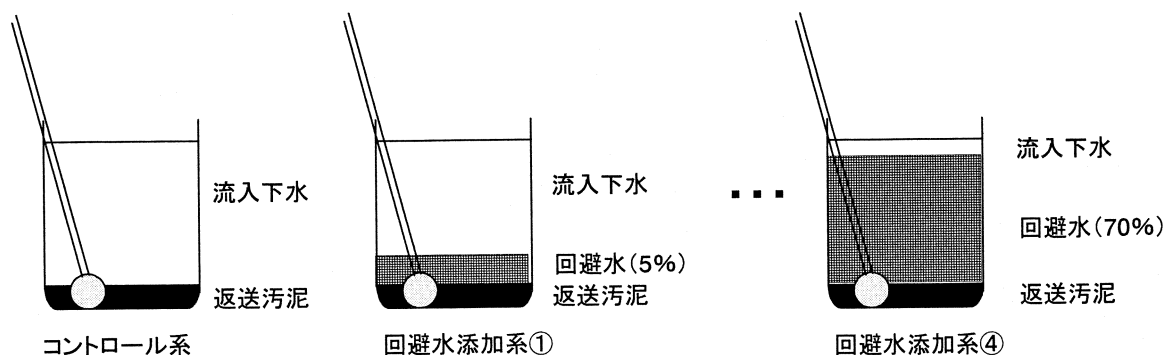


図9 回分式硝化速度試験を応用した手法による、回避水希釈濃度の検討

#### 3. 4. 2 結果と考察

図 10 に回避水の添加割合と比速度の関係を示した。なお、図中にはプロビットモデルを仮定した場合に得られる回帰曲  
線をあわせて示した。有意な阻害と判定できる EC10 値は 6.4% となった。この結果から、流入下水に占める回避水の混入

割合が6.4%以下であれば、硝化工程への影響を極力小さくしながら、回避水の処理を行うことが可能であると考えられた。

実際に回避水の処理を行う際の下水処理場への流入水量は、通常の流入水量に回避水分が加わるため、水理的滞留時間が短縮される。水理的滞留時間の極度の短縮は、放流水質の悪化を招くため、現実的には、回避水流量は制約される。今回の実験では、回避水を水処理系に戻す流量を、流入水量の5% (回避水の全流入水量に占める割合の4.8%) に設定し、前述の回避系に戻した。なお、本操作は前述のシアン化カリウム添加後1週間後より実施した。回避系に27分間にわたり流入したシアン化カリウムは、汚泥への吸着性が小さいため、1週間の間に処理水中に流出していたと考えられた。本操作を実施した後の二次処理水中の溶解性窒素形態の時間変化を図11に示す。硝酸性窒素の割合は80%以上を維持し、処理水質の悪化を導くことなく、回避水の処理を行うことができた。このことから、硝化阻害物質を含む水については、回分式硝化速度試験を用いて、適切な希釈倍率を設定し、下水処理工程へ戻して処理することが対策の一つになることが示唆された。

#### 4. まとめ

1. 下水処理場の硝化工程に対してシアン化カリウムが与える阻害影響を、回分式硝化速度試験を用いた方法により考察したところ、下水排除基準値を大きく下回る濃度においても阻害影響が発生することが示唆された。
2. 硝化細菌を用いた毒物センサを流入下水中の硝化阻害物質の連続監視に適用することを検討した。下水中のシアン化カリウムに関しては、回分式硝化速度試験得られた阻害影響濃度と同程度の濃度で検出することが可能であった。
3. 下水処理場の活性汚泥処理を模擬した実験装置において、流入下水中に硝化阻害影響を与える濃度のシアン化カリウムを添加し、毒物センサを用いてその存在を検出し、シアン化カリウムを含む流入下水を貯留地へ回避する制御を行うデモンストレーションを実施した。その結果、シアン化カリウムを含む流入下水の生物反応槽への流入を回避することにより、処理水質悪化を防止でき、一定の効果を確認した。一方、検出までに要する時間遅れ、シアン化カリウムの流入が終了した後にセンサ出力が回復しないこと、回避水を貯留する池の設計、運用について課題があることがわかった。

#### 参考文献

- 1) 建設省土木研究所下水道部水質研究室：下水処理施設における微量化学物質の挙動に関する調査(2)，土木研究所資料第2972号，pp.29-56，(1991)
- 2) 国土交通省都市・地域整備局下水道部：下水道における化学物質管理検討委員会資料，(2002)
- 3) H. Tanaka et al. : Development of the ammonia biosensor monitoring system, Proceedings of 6<sup>th</sup> Workshop for Instrumentation, Control and Automation, IAWQ, pp.318-327, (1993)
- 4) H. Tanaka et al. : Development of a toxicity monitor using nitrifying bacteria, Proceedings of WEFTEC'98, Water Environmental Federation, 71, 4, pp.165-168,(1998)
- 5) 乾貴誌，田中良春，岡安祐司，田中宏明：硝化細菌バイオセンサを用いた流入下水水質監視装置の開発，EICA 学会誌，Vol.7 No.2, pp183-186, (2002)
- 6) 社団法人日本下水道協会編：下水試験方法，上巻，pp. 283-284
- 7) 社団法人日本下水道協会編：事業場排水指導指針，pp.274-277(2002)
- 8) 国土交通省水質連絡会編：水質事故対策技術 2001年版，pp. 77-87, (2001)

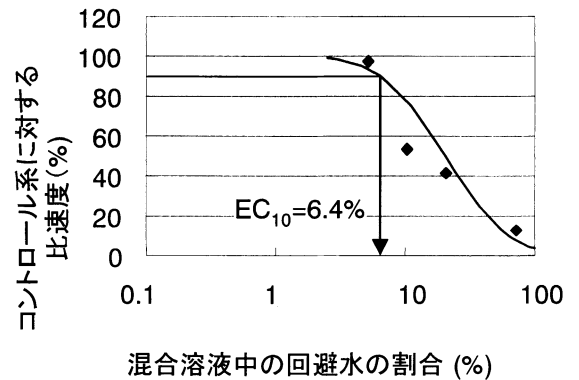


図10 回分式硝化速度試験による回避水希釈濃度の検討

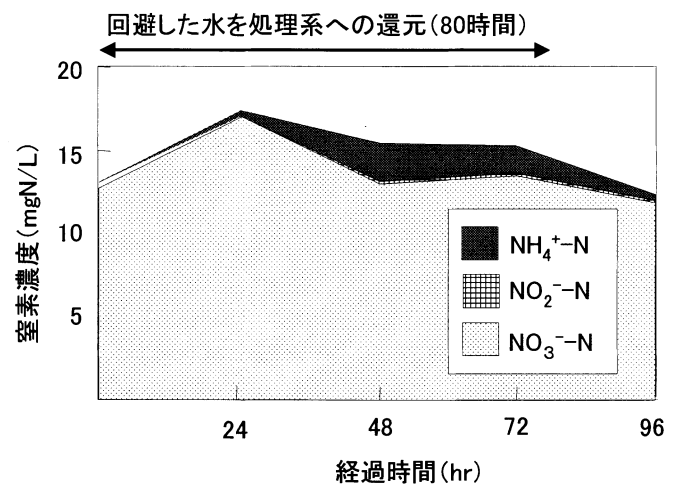


図11 回避した水を処理系へ還元した際の、二次処理水中の溶解性窒素形態の時間変化

(受付 2004 . 5 . 17)

(受理 2004 . 6 . 16)