３－６りん除去メカニズムからみたＡ$_2$Ｏ法のりん処理対策について

流域下水道本部北多摩二号水再生センター　浅川水質管理係
佐久間真理子　葛西孝司　平地敏真　小池範明

１．　調査目的

平成１６年４月より、ＣＯＤに加えて窒素やりんも対象とした第５次総量規制が施行され、当局でもその対策の一環として、多くの処理場でＡ$_2$Ｏ系列やＡＯ系列が稼動している。生物学的窒素りんの同時除去をめざしたＡ$_2$Ｏ法は、効率的ではあるが、りん除去の不安定さが指摘されている。

一方その不安定さの原因となっている流入水の有機物不足を補うために、生汚泥投入・一沈バイパス等の対策がいくつかのセンターで実施されているが、全ての処理場に同じ対策は適用できない。

本調査は、浅川水再生センターのＡ$_2$Ｏ系列について、運転状況、水質状況、改善対策の実績などの実態把握をおこない、生汚泥を投入した平成 15 年度と投入しなかった平成 14 年度を比較し、従来の水質分析項目に加えりん蓄積菌のりん処理能力を高めるりん蓄積菌内の PHA（ﾎﾟﾘﾋﾄﾞﾛｷｼﾙｱﾙｶﾉｴｲﾄ）濃度を測定することにより、生汚泥投入によってりん処理が改善した要因を明らかにすることを目的とした。

２．　生汚泥投入の有無による処理実績の比較

当センターでは、平成１４年４月から 3-1 系でＡ$_2$Ｏ法が稼動した。施設の概要を図１と表１に示す。また運転状況等を表２に、反応タンク流入水質を表３に示す。

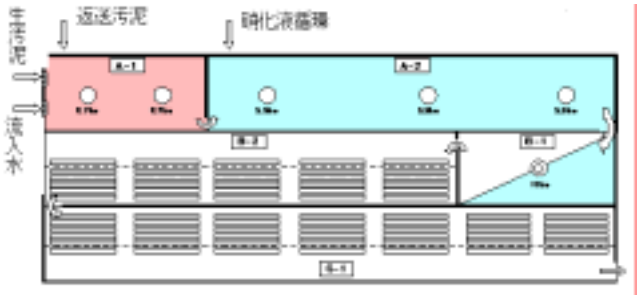

図１　処理フロー

表１　施設概要

設計処理能力（m3/日）		１４,３００（日平均下水量、冬季最大） １８,２００（日最大下水量）				
設備	項目	一沈	嫌気槽	無酸素槽	好気槽	二沈
	容量(m3)	1,425	909	3,181	5,453	3,770
	HRT(hr)	2.4	1.5	5.3	9.1	6.3

表２　Ａ$_2$Ｏ施設運転条件

	平成14年度	平成15年度
流入水量(m3/日)	約14000	約14000
MLSS(mg/l)	約1000	1300～1800
ASRT(日)	6～7	5.5～6.5
返送汚泥率(%)	50	30～50
硝化液循環率(%)	100	100
生汚泥投入kg/日	0	400～800

表３　流入水質

項目(mg/l)	平成14年度	平成15年度
BOD	108	91
SS	41	37
全窒素	27.4	26.9
全りん	2.8	2.7

平成１４年度の調査により当センターではりん除去が不安定であることがわかったので、平成１５年の２月より反応タンクへの生汚泥投入を開始し、平成１５年４月以降はほぼ年間を通して、反応タンク入り口（嫌気槽）へ生汚泥の投入を続けた。その処理実績を図２、図３に示す。

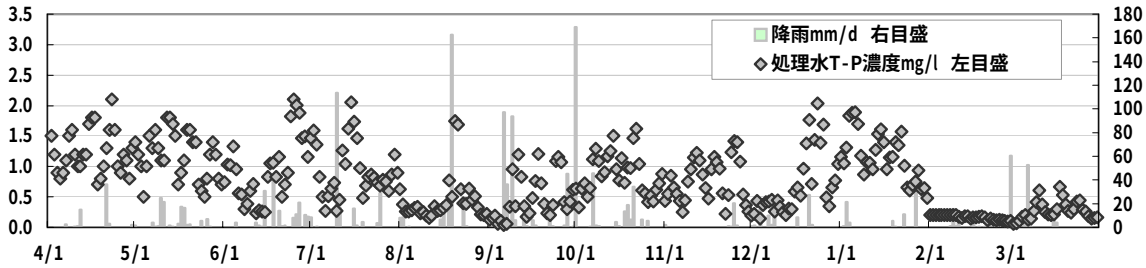

図２　平成１４年度Ａ$_2$Ｏ系列処理水Ｔ-Ｐ濃度

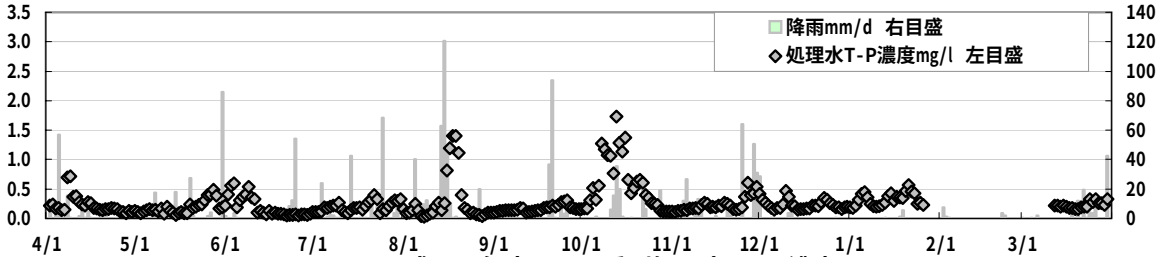

図３　平成１５年度Ａ$_2$Ｏ系列処理水Ｔ-Ｐ濃度

図２の生汚泥を投入していない平成１４年度の特徴としては次の点があげられる。①週間変動がある②少量の降雨でもすぐに処理が悪化する③多量の降雨は処理の回復までに時間がかかる。それに対して、図３の生汚泥を投入した平成１５年度は、④週間変動が消えた⑤晴天が続いたあとの降雨では、かなりの降雨量でもほとんど処理に影響を与えない⑥しかし、連続した降雨には対応できない可能性もある、などの特徴がみられた。

３．特徴的な現象の解析―りん除去メカニズムからみて

３．１りん除去メカニズム

りん除去メカニズムは次のように説明されている。[1)]

(1)嫌気状態とそれに続く好気状態を経て、活性汚泥微生物に摂取された溶解性りんは、細胞中にポリりん酸の顆粒として蓄積される。

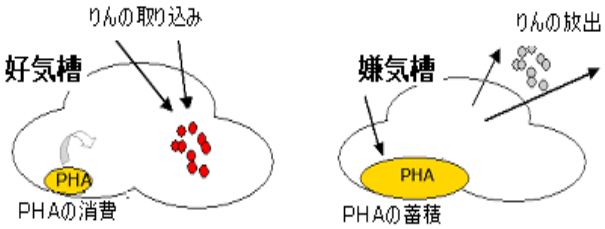

図４　りん蓄積菌の代謝

(2)嫌気状態では、細胞中に蓄積されたポリりん酸は加水分解されて溶解性りんとして混合液中に放出され、混合液中の有機物は細胞内に摂取される。

(3) 嫌気状態での溶解性りん放出に伴い摂取された有機物は、グリコーゲンや PHA（ﾎﾟﾘﾋﾄﾞﾛｷｼｱﾙｶﾉｴｲﾄ）等の基質として細胞内に貯蔵される。

(4)好気状態では、これらの細胞内貯蔵基質は酸化・分解されて減少する。活性汚泥微生物はこのエネルギーを利用して、嫌気状態で放出した以上の溶解性りんを摂取し、ポリりん酸として再合成する。

(5)上記(1)～(4)の繰り返しにより、活性汚泥微生物のりん除去機能は高まっていく。

まだ明確になっていない面は多く残っているものの、このような挙動を示す活性汚泥微生物群をりん蓄積細菌と呼んでいる。

３．２細胞内貯蔵基質ＰＨＡの挙動

ここで、２であげたりん除去に関わる特徴的な現象を、りん除去メカニズムから考察した場合、キーポイントとなるのが、りん蓄積細菌のなかの貯蔵基質、すなわち PHA である。実機での現象の多くは、PHA の量と関わっていると思われたので、各工程の PHA を測定することにより、りん除去能力の程度を知ることができると考えた。

降雨時は嫌気槽でりんの放出がほとんどなくなる。しかし、平成１５年度はそのような場合でも好気槽で十分にりんが取り込まれていた。それは嫌気槽でりん放出が無く、新たなＰＨＡの蓄積が無いにもかかわらず、それまでに蓄えていた PHA がまだ残っていたためと思われた。通常 PHA は好気槽でりん摂取のために消費されるが、前述のような現象は好気槽末端で消費されない余分なＰＨＡが残っていたと考えられた。そこで机上実験で嫌気・無酸素・好気の工程を再現し、ＰＨＡとりん処理の関係の考察をおこなった。

３．３ＰＨＡの測定

PHA の分析は、東京大学で実施されている方法を基本に、低濃度の PHA に対しても精度の高い結果が得られるよう一部変更して行った。分析フローを図５に示す。この分析の内部標準には安息香酸を用いた。

活性汚泥中の PHA は、硫酸メタノール溶液によって分解・メチル化される。これをクロロホルムで抽出し、GC 分析で定量した。標準溶液は、３－ヒドロキシ酪酸ナトリウム溶液を凍結乾燥させ、サンプルと同様の操作で作成した。なお、凍結乾燥は、デシケーターに冷凍したサンプルと共に、シリカゲルを入れ、真空ポンプで真空状態にしてから、冷凍庫内で乾燥させる方法をとった。この方法では、乾燥が完了するまでに３日程度要した。

GC 分析では、検出器として FID を用いた。そのときの分析条件を表４に示す。

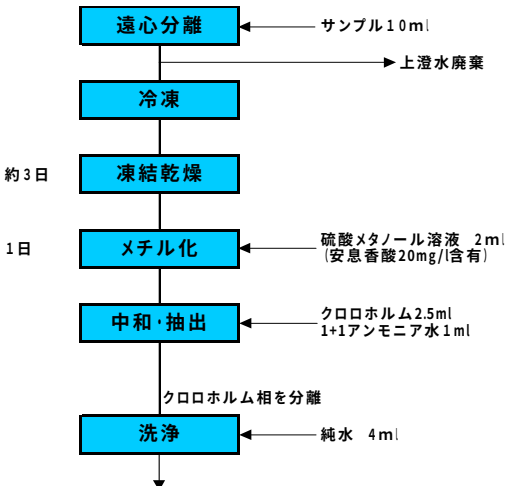

図５　ＰＨＡ分析フロー

表４　ＧＣ分析の条件

カラムの種類	GLｻｲｴﾝｽ社 NEUTRA BOND-1 30m×0.25mm
キャリアガス	ヘリウム
スプリット比	1：20
注入口温度	250℃
検出部温度	280℃
カラム温度	60℃→260℃

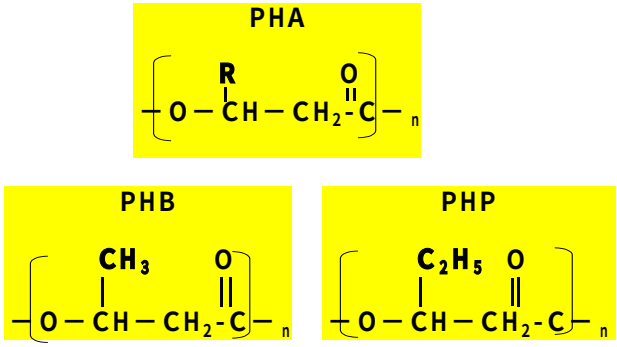

図６　ＰＨＡの構造式

３．４PHA の定量

図６に PHA の構造式を示す。

東京大学の実験プラントを用いた研究では、アルキル基の部分がメチル基であるポリヒドロキシ酪酸（PHB）が測定されている。これは酢酸を添加したときに合成される PHA は、大部分が PHB であるためである。しかし、実施設では流入水の組成が変動することなどから、PHB 以外の PHA の存在が無視できないことが予想された。そこで、嫌気工程と好気工程のそれぞれについて開始時と終了時のクロマトグラムを比較し、PHB のピークと同様の動きをしているピークがあるかどうかについて調べた。クロマトグラム上で PHB に相当するピークの保持時間が 5.4 分付近であるのに対して、9.1 分付近にも同様の動きをするピークが存在しており、これも PHA であると考えられた。分子量が大きくなると保持時間が長くなることから、このピークはポリヒドロキシ吉草酸（PHP）と推察されたが、標準物質が一般に市販されていないため確認することができなかった。そのため、これを PHP?として取り扱い、定量には PHB の検量線を転用することとした。また、PHA の量として両者の和を用いた。

注：PHA の単位　通常 mg-C/l などの単位を付けるが、本報告では、PHP?と推察した物質の検量線ができていないため、敢えて無単位として記した。

４．測定結果

４．１嫌気工程でのりんと PHA の関係

嫌気工程は次の方法によって行った。

A2O 系列の返送汚泥と反応槽流入水を 3：10 の割合（返送率３０％）で、２㍑のビーカーに移し、マグネットを入れて、ビーカーの内径に合わせて円形に切り取ったポリエチレン膜で水面に蓋をした。蓋の外側一ヶ所に約１ｃｍ角の穴を空けておき、ここから混合液を採取した。

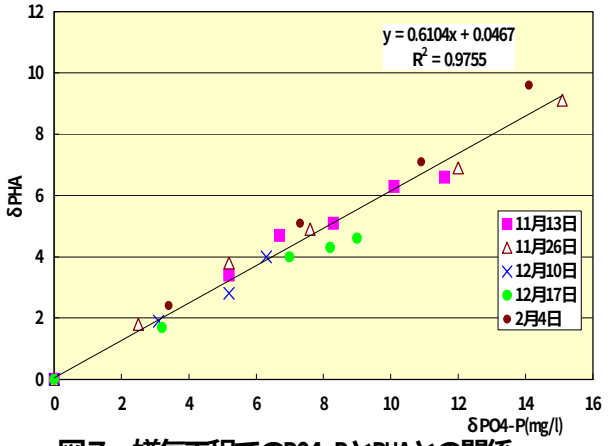

図7　嫌気工程でのPO4-PとPHAとの関係

嫌気工程での PO_4-P と PHA との関係を図７に示す。

初期濃度が異なるため、グラフでは、実験開始時の PO4-P 及び PHA の値を差し引いた量（δPO_4-P と δPHA）で示した。

実験日によって多少の違いがあるが、りんの放出と PHA の増加には相関が認められた。その傾きは、0.61 であった。すなわち、PO4-P が 1mg/l 増えると PHA が 0.61 合成されることになる。また、ここでは、（PHA）＝（PHB）＋（PHP?）としたが、図７の近似直線より上にある 11 月 13 日および２月４日のデータでは PHP?よりも PHB が多く合成されていたことから、PHP?の合成には多くの PO_4-P の放出が必要だと考えられる。今後、PHB と PHP?を個別に評価できれば、より正確な値が導き出せる。ちなみに、酢酸を多く含む流入水では PHB が、プロピオン酸が多くなると PHP?が主として合成される。

４．２無酸素状態での PO_4-P と PHA の関係

「嫌気-好気法（AO 法）」と「嫌気-無酸素-好気法（A_2O法）」を比較すると、A_2O法の方が、りんの除去が不安定になることが知られている。このため、両者の工程での PO_4-P と PHA の関係を比較するため次のような実験を行った。

２㍑のビーカー２個にA_2O系列の返送汚泥と反応槽流入水を入れ、嫌気状態にして PHA を蓄積させた。その後、一方には、硝酸カリウム溶液を加えて撹拌を続け、２時間無酸素状態とした後、蓋を外してエアレーションを開始した。他方は、すぐに蓋を外してエアレーションを開始した。そのときの PO_4-P と PHA の関係を図８に示す。

好気工程のグラフよりも、無酸素-好気工程のグラフの方が下にきていた。すなわち、PO_4-P 濃度が同一レベルになるのに無酸素-好気工程では、より多くの PHA が消費されていた。次に、無酸素状態での PO_4-P、PHA と NO3-N の関係を図９に示す。

図９で、NO3-N との相関が認められたことから、無酸素状態のりん蓄積菌は、硝酸分子中の酸素を呼吸に利用（硝酸呼吸）しているものと考えられた。硝酸呼吸では、酸素を使った呼吸よりも多くのエネルギーを必要とした（このことは、活性汚泥の混合液中に溶存酸素が少しでも存在する場合、NO3-N よりも酸素が消費されることからも理解できる）。結果として、PHA が余分に消費されるため、A_2O法では PHA の蓄積量が少なくなり、りん除去が不安定になりやすいと考えられた。

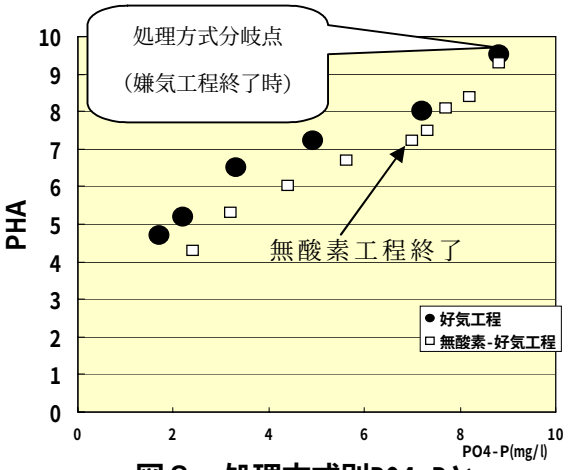

図８　処理方式別PO4-Pと PHAの関係

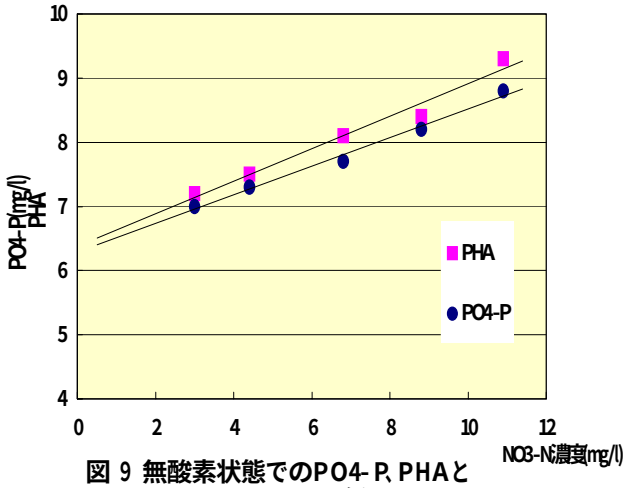

図 9 無酸素状態でのPO4-P、PHAと NO3-Nとの関係

４．３好気工程での PHA

好気工程での PO_4-P と PHA との関係を図１０に示す。

実験日によって程度の差があるもののいずれの場合にも S 字状のカーブを描いていた。このグラフから好気工程に移ってから中程（エアレーション開始３０～120 分程度）で、PO_4-P の吸収に対して PHA の減少が小さいことがわかる。りん蓄積菌内の PHA は、りん吸収のほかに増殖等にも利用されることから、エアレーション開始から終了までに PHA の主な使われ方が異なっているのかもしれない。また、PHA の変化を好気工程時間の対数に対してプロットした図１１で、初めは傾きにバラツキがあるが、後半は一様に減少していた。このような工程初期の状況がりん除去の良・不良に影響しているように思われ、りんの過剰摂取メカニズム解明に役立つものと思われた。

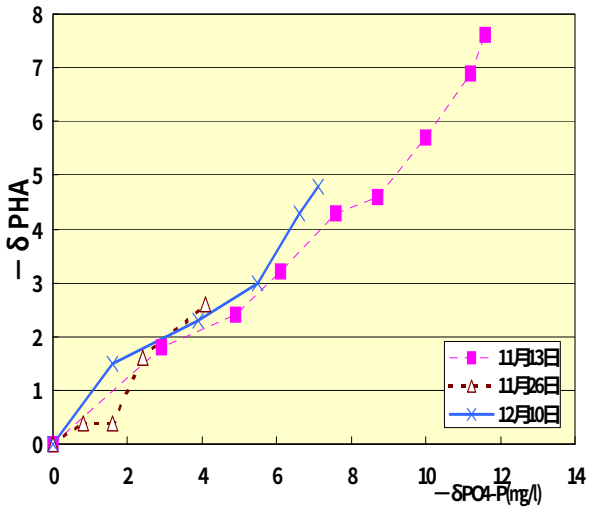

図10好気工程でのPO4-PとPHAとの関係

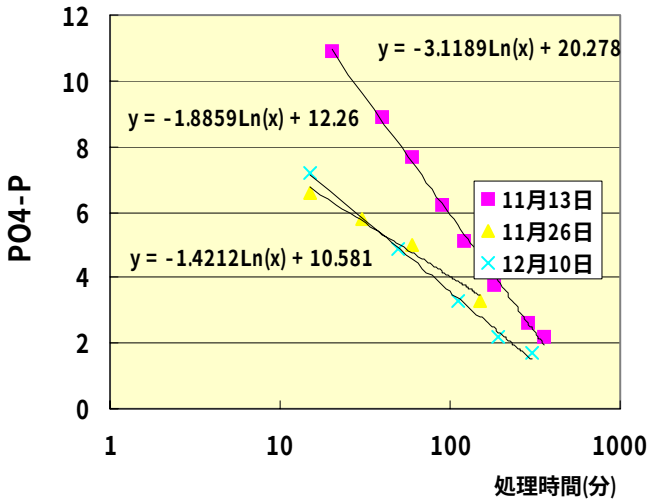

図11　ばっ気時間によるPO4-Pの変動

４．４　実機Ａ$_2$Ｏ系列の状況

実機Ａ$_2$Ｏ系列の反応タンク処理状況を図１２に示す。

机上実験の結果からＰＨＡの重要性、すなわち嫌気槽でいかにＰＨＡを溜め込むかがりん処理の成否を分けていると考えられた。

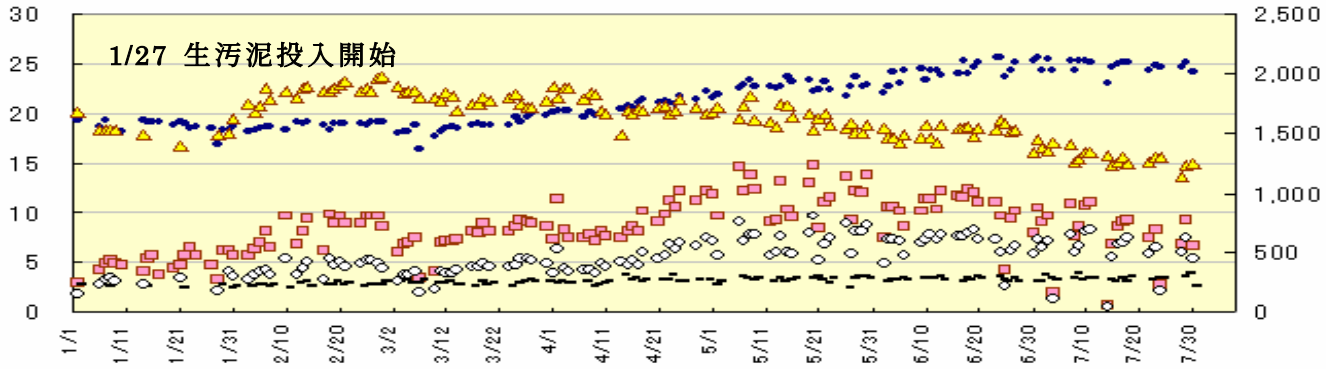

図１２　反応タンクの処理状況

流入水の有機物がりん除去に大きく影響を与えていることは古くから知られており、BOD/P 比で２０以上が必要とも言われてきた。[2] しかし、実機では必ずしあてはまらないケースも出てきており、近年の研究では、BOD のなかでも有機酸、特に酢酸が影響が大きいことがわかってきた。[3]　流入水の有機物濃度が高ければ、嫌気槽のりん放出濃度は高まり、好気槽でのりん取り込みが大きくなる。したがって良好なりん除去を確保するためには嫌気槽のりん放出量を増やし、できるだけＰＨＡを蓄積することである。

そのために生汚泥投入は効果が大きいと思われる。その理由のひとつは投入する生汚泥そのものに有機酸が多いことである。[4] しかし投入量そのものは流入水量に比べればそれほど多くはないため、流入水全体からみた場合、上乗せする有機酸量はせいぜい１～２

mg/l 程度である。[5] ふたつめは、投入する生汚泥と返送汚泥によって嫌気槽であらたに有機酸などが供給されるのではないかということである。新たに供給された有機酸は脱窒細菌などの通性嫌気性細菌などによってただちに消費されるため供給量の全体量を把握することは困難である。しかし、新たに供給された有機酸の一部はＰＨＡとしてりん蓄積菌に蓄積されるため、りん放出量の増加を観察することにより、間接的に嫌気槽で供給された有機酸などを知ることができる。つまり、生汚泥投入によりりん吐き出しが明らかに増加した場合は、嫌気槽であらたに有機酸などが供給されたと考えてよいと思われる。

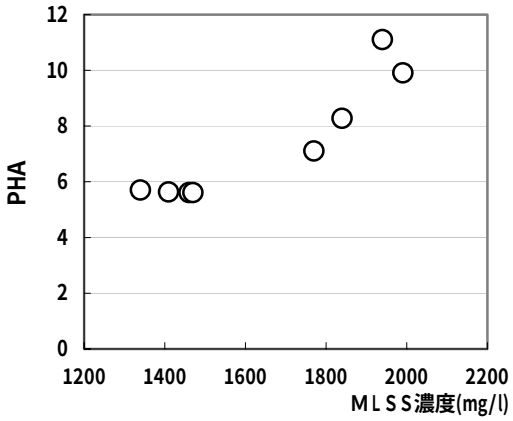

図１３　ＭＬＳＳ濃度とＰＨＡ

また、ＰＨＡ生産に関する机上実験を行う際に実機の活性汚泥（好気槽末端相当）のＰＨＡを測定した結果を図１３に示す。

これらの結果とＰＨＡの机上実験の結果より次のことがわかった。

① 生汚泥を添加（平成１５年１月２７日添加開始）するとＭＬＳＳ濃度が高まった。（その後、適正な硝化運転のためＡ－ＳＲＴを短縮しＭＬＳＳ濃度を下げた。）

② 汚泥中りん濃度は高まる傾向であった。3.5%くらいが上限のようである。

③ ＭＬＳＳ濃度と汚泥中りん濃度が高くなるとりん放出量も増加した。ＰＨＡも増加した。その後のＭＬＳＳ濃度の減少に伴いりん放出量は減少したが、単位ＭＬＳＳあたりの放出量は減少していない。

④　処理水のりん濃度はほとんどの場合 0.5mg/l 以下であった。

これらの結果より、生汚泥の投入量を増やせば、より多量の降雨に対応できることが推測された。

５．まとめと今後の課題

生汚泥の投入により、A_2O系列の処理水りん濃度は、豪雨時と異常流入事故時以外は、すべて高度処理基準値である 1mg/l 以下であった。そのメカニズム解明のために PHA を測定し、従来の水質項目である嫌気槽でのりん放出濃度や、無酸素槽での脱窒状況等とあわせて解析し以下の結果が得られた。

(1)　生汚泥投入により、MLSS 濃度の増加や嫌気槽でのりん放出量の増加があった。

(2)　りん放出量の増加にともない嫌気槽でのりん蓄積細菌の PHA の蓄積量が増えた。

(3)　菌体内の PHA の蓄積量増加により、好気槽末端で消費されずに菌体内に残留する PHA の量が増加した。

(4)　残留する PHA 量の増加によって、流入負荷変動時や降雨時にも、良好なりん除去ができた。

今回の調査結果とあわせて、実機のりん処理に関する反応速度等を正確に測定することにより、今後検討が必要な以下の課題の解決に役立つ。

①連続降雨時の予防的対策とその限界の明確化

②嫌気槽の HRT 算出の理論的根拠の構築

③りん除去における流量変動の許容範囲（好気槽のりん摂取必要ＨＲＴ）の算定手法の確立

④ 活性汚泥モデルにおけるりん処理にかかるパラメータの精緻化

参考文献

１）「高度処理施設設計マニュアル（案）」日本下水道協会　平成６年
２）「りん除去設計マニュアル」日本下水道協会訳　昭和６３年
３）「合流式下水処理場のりん除去に及ぼす流入有機酸濃度の影響」佐久間ら　第３９回下水道研究発表会論文集
４）「平成１４年度流域A_2O検討会報告書」　流域下水道本部　平成１５年３月
５）「有機酸添加によるりん除去性能向上に関する実証調査」　下水道局共同研究報告書　平成１４年３月