

# イオウ化合物の硝化に与える影響

水質管理課

山内 泉

竹村 伸一

○米本 豊

活性汚泥による窒素化合物の酸化工程（硝化）は、ある種の要因により阻害または停止される場合がある。この原因についてはまだ十分に解明されていない部分もあり、現在でも研究が行われている。特に、高度処理による窒素の除去はこの硝化反応を利用して行うものであり、硝化が阻害されると窒素の除去が極端に低くなることから、硝化抑制物質を検索し、その影響の程度を把握することは重要である。

本市の下水処理場では、過去に硝化抑制物質が流入したと考えられる事例があり、この原因がイオウ化合物である可能性が考えられることから、今回、代表的なイオウ化合物について硝化抑制実験を行い、若干の知見が得られたので報告する。

## 1. 文献調査

最初に硝化抑制物質に関する研究について、20年前まで遡り文献調査した。その結果、表-1に示す41物質が報告されていた。

ATUに代表されるイオウ化合物の硝化阻害機構としては、アンモニア酸化細菌の硝化酵素に含まれる銅にイオウが結合し、硝化阻害が起きることが知られている。これは、有機物分子内でイオウ原子がマイナスに帯電するため、一価の銅と結合しやすくなる反応に基づいている。また、この作用の程度については、イオウ化合物の形態によって異なることが予想される。

表-1において、文献によって抑制濃度が異なる場合や、アンモニア酸化細菌と亜硝酸酸化細菌のどちらに影響を与えたのか明らかでない場合もあることから、代表的なイオウ化合物について硝化抑制実験を行った。

## 2. 硝化抑制実験

実験方法は、活性汚泥に検討物質を段階的に濃度を変えて添加し、エアレーションしながら0～6時間の範囲で混合液を採取し、そのろ液について、TOC、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素などを測定した。

窒素・炭素源としては横浜市の合流式処理場の最初沈殿池流出水を用い、同処理場の返送汚泥でMLSSを調整した。検討物質としては、有機物質ではチオ尿素とし、無機化合物として硫化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、硫化水素とした。

表-1 研究された硝化阻害物質と阻害濃度(1979以降)

物質名	濃度(mg/l)
シアン化カリウム	0.05
フェノール	0.7
3,5ジクロロフェノール	0.2
トリクロロエチレン	9
テトラクロロエチレン	6
1,1,2トリクロロエタン	10
1,2ジクロロエタン	60
ペンタブロモフェノール	50
2,4,6トリブロモフェノール	50
ブロモジクロロプロパン	84
2,3,4,6テトラブロモフェノール	310
ジブロモエタン	59
クロロベンゼン	165以上
ビスフェノールA	50以上
テトラブロモビスフェノールA	50以上
硫化物	* 5~25(Sとして)
チオ硫酸ナトリウム	* 33以上(Sとして)
アリルチオ尿素	* 5
チオ尿素	* 0.8~3.8
メチルチオ尿素	* 4.5
アミノチオ尿素	* 4.5
チオセミカルバザイド	* 1.8
チオアセトアミド	* 0.52
メチルジチオカルバマイトNa塩	* 0.93
ジチオオキサマイド	* 1.1
メチルイソチオシアネート	* 0.8
メチオカプトベンゾチオゾール	* 3
アリールイソチオシアネート	* 1.9
臭素酸カリウム	67
過塩素酸カリウム	49
銅	0.1~12
カドミウム	2~5
ニッケル	2
クロム	0.1~0.5
亜鉛	0.5
アルミニウム	4
マグネシウム	50~100
コバルト	0.03~0.5
オゾン	0.3
塩素	0.4
光	410~415nm

\*\* 活性汚泥に対して

\* イオウ化合物

### (1) チオ尿素

チオ尿素は、硝化抑制で使用されるATUのアリル基の無い物質であり、文献では、ATUよりも低濃度で影響を示すことが報告されている。また、P R T R法の第一種指定化学物質にも含まれている。

TOC、硝酸性窒素の結果を図-1, 2に示した。添加量 1mg/ℓ 以上で硝化が完全に停止した。アンモニア性窒素などの結果から判断して、アンモニア酸化細菌の活動が阻害されたことがわかった。しかし、TOCについては、チオ尿素の添加による増分しか加算されてないため、従属栄養細菌への作用は与えておらず、ATUと同様の作用と考えられる。

一般にチオ尿素は、アンモニア成分の硝酸化を抑制するため肥料に添加されており、下水処理場に流入する可能性があると考えられる。

### (2) 硫化ナトリウム

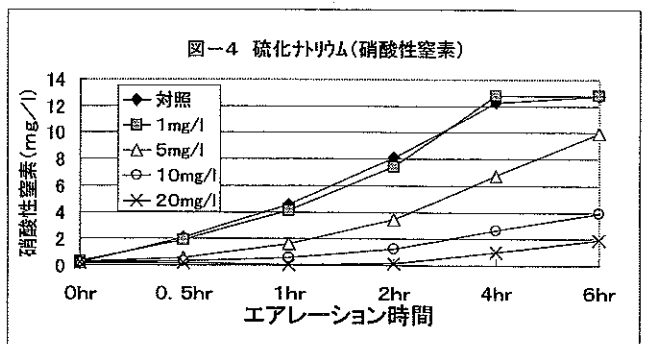
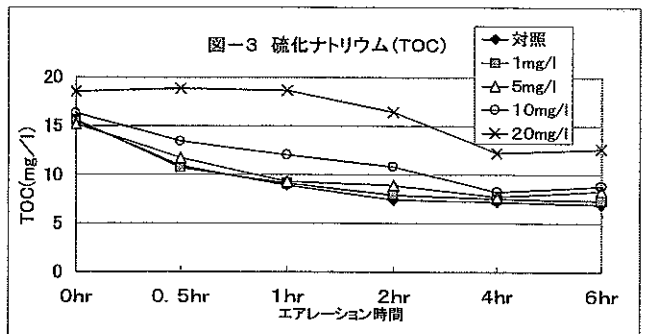
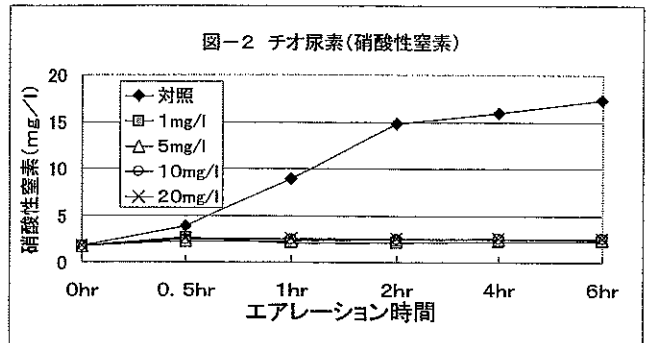
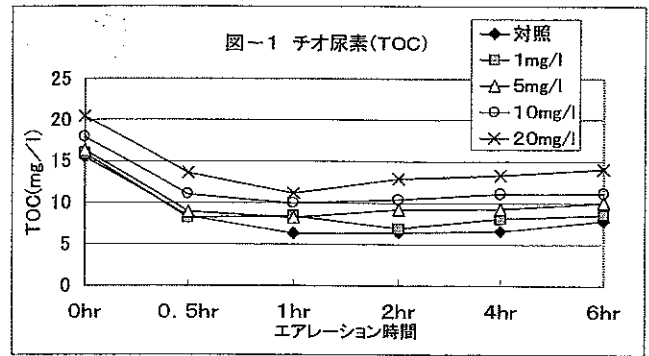
TOC、硝酸性窒素の結果を図-3, 4に示した。TOCの結果から、20mg/ℓ 程度で従属栄養細菌の作用にも影響を与えるが、時間が経過すれば影響が薄くなるようである。硝化については 5mg/ℓ から影響が現れ、アンモニア性窒素の残存量が増加し、硝酸性窒素の低下及び亜硝酸の生成が認められた。したがって、濃度によっては従属栄養細菌の作用には影響が小さく、アンモニア酸化細菌と亜硝酸酸化細菌には大きな影響を与える場合があることがわかった。

硫化ナトリウムは、金属の沈殿処理に使用する不溶化剤、硫化染色、皮の脱毛剤、写真の調色剤として使用されている。この中で金属の沈殿処理に使用される濃度は30~40%で、イオウとして約14万 mg/ℓ を含有しているため、このような高濃度廃液が流入した場合、流量比で約3万分の1程度でも 5mg/ℓ に達することから、その影響が懸念される。

### (3) チオ硫酸ナトリウム

同物質は写真の定着液などに使用されている。チオ硫酸ナトリウムの処理法では、活性汚泥の馴致が必要との報告があったため、20mg/ℓ を上限として実験を行った。

結果を図-5, 6に示したが、20mg/ℓ まで従属栄養細菌の作用にも硝化細菌の作用にも影響がみられなかった。しかし、写真定着液は約25%程度のチオ硫酸ナトリウムを含み、イオウとしては約10万 mg/ℓ を含有している。したがって、今後、高濃度の場合の検討を予定している。



#### (4) 硫化水素

硫化水素については、これまであまり研究報告が見られない。理由として、ガス化しやすいため、水中に溶けている濃度が変化しやすく、実験が難しいことがあげられる。

結果を図-7, 8に示した。TOCの結果では、比較的短い時間の範囲で、従属栄養細菌の作用にも影響を与えていることが示されている。

硝化については、2.7mg/l程度から遅れることが認められ、硫化ナトリウムと同様に、アンモニア酸化細菌、亜硝酸酸化細菌の両方に影響を与えることがわかった。また、濃度によっては、従属栄養細菌には影響を与えずに硝化細菌には大きな影響を与えることも示された。

一般に下水道管内の気相中の硫化水素濃度は、2～120ppm程度といわれており、気相と液相での濃度比が概ね50:1程度であるとの報告もあることから、硫化水素による影響も考慮する必要があることがわかる。

#### 3. まとめ

下水処理場へ流入する可能性がある代表的なイオウ化合物について、下水処理場の活性汚泥を用いて硝化抑制実験を行い、次のような結論を得た。

- ①チオ尿素は、1mg/l以上でアンモニア酸化細菌に抑制作用を示した。
- ②硫化ナトリウムは5mg/l以上でアンモニア酸化細菌・亜硝酸酸化細菌に抑制作用を示した。
- ③チオ硫酸ナトリウムは、20mg/lまで影響が見られなかった。
- ④硫化水素は、2.7mg/l以上でアンモニア酸化細菌・亜硝酸酸化細菌に抑制作用を示した。

#### (参考文献)

- 1) L. B. Wood, B.J.E Hurley, Water Res., 15, 543, (1981)
- 2) Forrest E. Dierberg, Water Res., 16, 123, (1982)
- 3) R. D. Neufeld, Water Res., 14, 1695, (1980)
- 4) L. Szyrkowicz, Water Res., 25, 1351, (1991)
- 5) Susan C. Harper, Water Environ. Res., 68, 19, (1996)
- 6) 田中良春, 水と廃水, 40, 16, (1998)
- 7) 北川三夫, その他, 第32回下水道研究発表会講演習集, 974, (1995)

問い合わせ先：横浜市下水道局水質管理課

横浜市中区本牧十二天1-1

☎ 045(621)4343

