

3. 2 水質浄化濾剤の実用化

秋田県立大学木材高度加工研究所	栗本 康司
秋田県健康環境センター	斉藤 勝美
秋田県立大学生物資源科学部	石川 祐一
秋田県立大学生物資源科学部	日高 伸
能代市環境部環境企画課	穴山 和照
能代市環境部環境企画課	小山 靖順

概 要

本研究では、水中の窒素、リンおよび TOC（全有機炭素）量を低減できる機能を備えた高性能濾剤及び濾剤の入れ替えが地域住民一人で出来る簡易な濾剤充填装置を開発しその水質浄化性能の評価を行った。モデル汚水を用いた室内試験、市販のリン吸着剤との比較試験、屋外浄化試験などを通して、開発した濾剤は高いリン除去性能を有することが検証できた。また、アンモニア態窒素は濾剤を通過することにより硝酸態窒素への形態変化が極めて速やかなことが見い出せた。硫黄含有鉱物（硫黄材）を浄化水路の後段に用いることで硫黄脱窒が認められた。これらのことから、水質浄化濾剤と硫黄材を組み合わせることで、家庭雑排水中の窒素及びリンを低減する簡易な浄化システムを作ることができた。事業化については、研究会参加の企業を中心に進めることとした。今後、地域密着の地場産業として発展させるためには、濾剤の製造コストを下げるのが課題である。

3. 2. 1 はじめに

大量の食飼料をはじめとする物資が海外から輸入されているわが国の物質収支の現状では、自然の浄化機能をはるかに超えた負荷が環境に加えられ、その結果、種々の物質の異常集積を受けた汚染の状況が発現するようになって久しい。水環境について言えば、八郎湖のような一部の地域における水質の汚濁は深刻な状況にある。また、比較的自然に恵まれた農村地域においても水質の悪化が進行している。これら地域における水質汚濁の原因は、家庭雑排水に高濃度に含まれている窒素、リン及び有機汚濁物質が、適切な処理を受けることなく側溝等を通じて排水されていることが一因となっている。

そこで、本研究課題では一つの濾剤で水中の窒素、リン及び TOC（全有機炭素）を低減できる機能を備えた高性能濾剤と、濾剤の入れ替えが地域住民一人で出来る簡易な濾剤充填装置をセットで開発し、モデル汚水を用いた室内実験や屋外での水質浄化試験により性能の評価を行った。このような形式の水質浄化装置は本研究開発が嚆矢であり、多くの小規模の自治体で強く望まれていただければ需要は高いことが予想され、新しい地域産業を興し、長期的な地場産業としての発展が期待できる。

3. 2. 2 基礎となる要素技術

濾剤はアンモニア態窒素の吸着能を有する地元能代市（二ツ井）のゼオライト、リンを吸着・固定する炭酸カルシウム及び有機汚濁物質の分解を行う微生物の住処（マイクロハビタット）を提供するスギ間伐材木炭片から構成され、これらを体積比で 5:2:1 または 5:1:1 で練り上げ、直径 10 mm 程度のほぼ球状体に整形した後、550℃、1 時間加熱処理したものである（図 1）。加熱処理した球体表面にある木炭片は燃焼・消失し、代わって多くの窪みと細孔が出現するが内部はそのままゼオライト層と共にマイクロハビタットとして機能する（図 2）。このような独自の内部構造を有した濾剤は、本事業の基盤となった「都市エリア産学官連携促進事業（連携基盤整備型）【米代川流域エリア】（平成 15-17 年）」の中で材料設計がなされ、本研究事業で明らかとなった特徴である。

3. 2. 3 開発研究

（1）濾剤の量産化に関する検討

これまでに得られた要素技術を基に濾剤の量産化を図るため、基本的な配合を調整し、球状成形するための装置開発を行った。濾剤は成形後、以下の温度と保持時間で焼成した。

焼成条件：室温 → 250℃（75 分）、250℃ → 400℃（50 分）、400℃ → 550℃（50 分）、550℃ 保持（60 分）、放冷。

（2）濾剤の空隙特性及び元素組成の測定

濾剤の空隙特性を評価するため直径 4.5 nm 以上のメソ孔・マクロ孔域の細孔分布を水銀圧入法により（Auto Pore IV、島津製作所）評価した。また、直径 2 nm 以下のマイクロ孔の評価は液体窒素温度下における窒素ガスの吸着等温線を測定し（NOVA-1200、ユアサイオニクス）t 曲線



図 1 浄化濾剤の外観



図 2 水質浄化後の濾剤内部の観察例

を作成（MP法）することにより評価した。

濾剤の安全性を確認するため元素分析を PIXE 法で行った。また、溶出試験を定法（昭和 48 年環境庁告示第 13 号「産廃告示」）に従い、元素分析は PIXE 法で行った。

（3）濾剤の水質浄化性能に関する検討ーモデル汚水による室内試験ー

濾剤の浄化能力を評価するため下水道原水をモデル汚水とした室内静置試験を行った。測定項目は、NO₃-N（硝酸態窒素）、NO₂-N（亜硝酸態窒素）、NH₄-N（アンモニア態窒素）、T-N（全窒素）、PO₄-P（リン酸態リン）、T-P（全リン）TOC（全有機炭素）などである。また、濾剤 1 に対して試験水 25 の割合（SV 1:25）とした。T-P については、濾剤中に吸収された量を測定し、試験水中の消失量との差を評価した。

（4）濾剤の水質浄化性能に関する検討ー市販リン吸着剤との比較ー

市販のリン吸着剤（ピーキャッチ、（株）クレアテラ製）との性能比較を、室内静置試験により行った。試験は、濾剤 1 に対して試験水 25（能代市内一般民家合併浄化槽より採水）の割合（SV 1:25）とし、室温下（18-22℃）で約 30 日間行った。

（5）濾剤の水質浄化性能評価ー二次処理水の連続的負荷

濾剤槽、硫黄含有鉱物（以下硫黄）槽の順に排水処理装置（各処理槽の容量 10 L）を設置し（図 3 参照）、二次処理水を連続的に装置内に流入させて滞留時間 8 時間となるよう流量（32.4 L/day）を調節した。硫黄槽は、実験開始前に能代市内水田下層土生土壤（深度約 1 m）で馴致した。実験期間は 2008 年 2 月 4 日～4 月 23 日、9 月 3 日～11 月 28 日とした。約 3 日おきに排水処理装置入口・濾剤槽・硫黄槽から採水を行い、水質分析を行った。

（6）濾剤の水質浄化性能評価ー二次処理水の間断的負荷

木製の浄化水路を試作し浄化試験を試みた（図 4）。浄化水路（（内径：350×600×3000 mm）×2 台）の内部に濾剤約 60 kg（厚み 10 cm 程度）を敷き詰め、その上にバーミキュライトで被覆した。合併浄化槽の 2 次処理排水は、浄化槽内の水位が所定位置より上昇した際にポンプで自動的に汲み上げ、間断的に装置内に流入さ

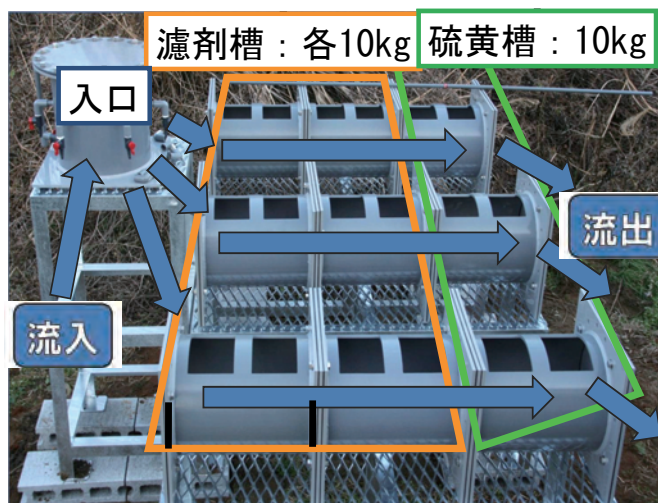


図 3 屋外試験による浄化性能評価（連続的負荷）

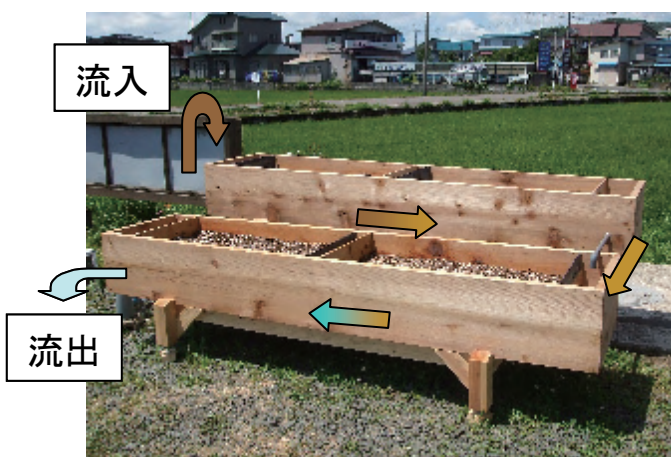


図 4 屋外試験による浄化性能評価（間断的負荷）

せた。試験期間は、2007年10月始めから11月末の約2ヶ月、2008年5月始めから11月末の約6ヶ月であった。なお、2008年9月22日から硫黄含有鉱物（約12kg）を濾剤の最後段に設置した。

(7) 硫黄脱室に関わる微生物の単離・同定

(5)で設置した廃水処理装置の硫黄槽から採取した処理水の希釈液を、チオ硫酸ナトリウム5水和物を1%添加した Giltay S 培地で30℃で培養し、BTB 溶液による濃青色への変色と、ダーラム管に気泡がたまっていたことが確認できたものに関しては、さらに寒天を1.5%加えた Giltay S 寒天培地に移植し、単離を行った。

GiltayS 培地を用いて硫黄槽から単離した菌について、16 SrDNA を約1500 bp に全長増幅し、ダイレクトシーケンス法により解析を行った。解析は秋田県立大学バイオテクノロジーセンターに委託した。得られた塩基配列の相同性を検索し、系統樹を作成して、近縁種及び帰属分類群の検討を行った。

3. 2. 4 結果と考察

(1) 濾剤の機械生産に関する検討

濾剤は、ゼオライト：石灰：木炭（5：2：1）を、ニーダーを用いて湿式で混合したのち図5に示す成形機で円柱状に押出成形し、マルメライザー（図6）で球状化した。これは、脱水成形した濾剤の粘着性が高く、球状の成形体を効率よく生産することが困難であったために2段階の製造方式としたものである。これら装置を用いた濾剤の生産能力は7,000粒（7kg）/日・人程度である。

(2) 濾剤の空隙特性および元素組成の測定

濾剤の空隙率を水銀圧入法で評価したところ空隙率は42.0%であった。また、細孔分布

（図7）をみると0.044 μm にピークを持ち0.01から0.1 μm の細孔が多いが200 μm 程度まで幅広いサイズの空隙を有している。一方、液体窒素温度下で測定した窒素ガス吸着等温線からは、100.2 m^2 の比表面積が求められ、このうちマイクロポアの占める割合は73%であった。また、平均細孔半径は2.92 nmであった。このように、濾剤は粗から細の空隙を有した階層構造を持つ。



図5 押出成形による円柱状濾剤の製造機



図6 マルメライザーによる球状成形

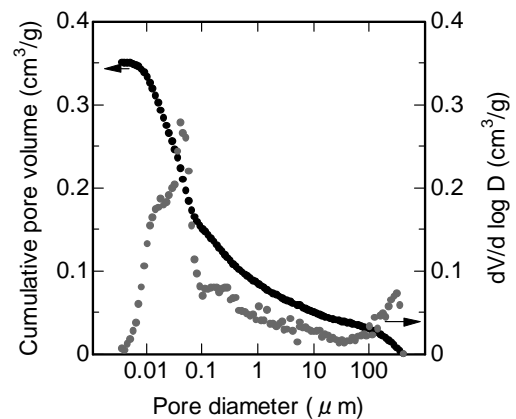


図7 水銀圧入法により求めた濾剤の細孔分布

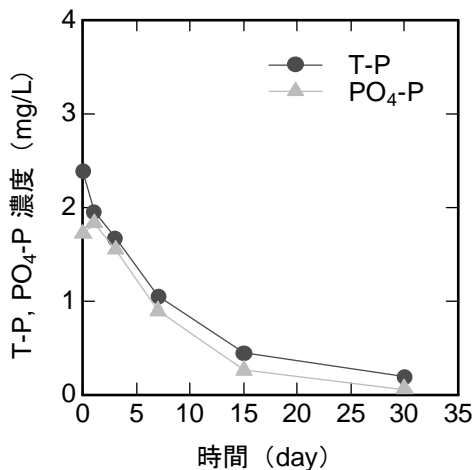


図 8 リン濃度の変化

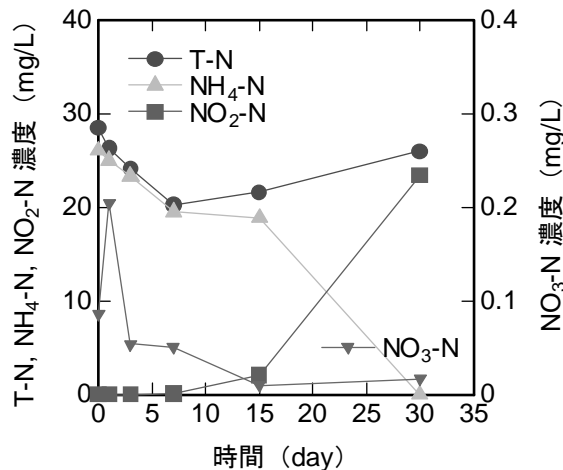


図 9 窒素濃度の変化

PIXE 法による元素分析の結果、濾剤は Na、Mg、Al、Si、S、K、Ca、Fe などの元素から成り、Si と Ca が主要な元素であった。また、重金属の Hg と Pb が検出されたが、土壤汚染法の基準 (Hg 15 mg/kg 以下、Pb 150 mg/kg 以下) を超える含有量は認められなかった。溶出試験においては、Hg の溶出はほとんど認められず、Pb も土壤汚染法における溶出量の基準値 (Hg 0.0005 mg/L 以下、Pb 0.01 mg/L 以下) を超えるものではなかった。これらのことから濾剤はその使用に際し環境への負荷を引き起こさないものとする。

(3) 濾剤の水質浄化性能に関する検討—モデル汚水による室内試験—

下水道原水を用いたモデル実験では、15 日目でリン酸は約 85% (図 8)、全リンは約 80% が吸収され、高いリン除去能が認められた。窒素に関しては、濾剤に付着した亜硝酸菌により 30 日目で全てのアンモニウムは亜硝酸に変化した (図 9)。有機物の指標である TOC (全有機炭素) は、リンと同様の吸収傾向にあった。負荷試験から濾剤 1 g 当たりの全リン、全窒素及び TOC の吸収量は、それぞれ 0.22 mg/g、1.2 mg/g、3.6 mg/g と算定された。また、処理期間毎に濾剤中のリン量をバナドモリブデン酸法 (土壤養分分析法) により測定した結果、試験水中の消失量の 86-106% に相当した。このことは、試験水中のリンはほぼ全量が濾剤にトラップされていることを示唆している。

(4) 濾剤の水質浄化性能に関する検討—市販リン吸着剤との比較—

リンの除去性能について市販のリン吸着材と比較した。図 10 に示すように、濾剤のリン除去能は市販品より劣り、同等の性能を得るためには約 2 倍の使用量が必要であった。しかしながら、濾剤はリン除去と同時に、アンモニア態窒素濃度の低下が顕著に認められた (図 11)。市販のリン吸着材は全窒素の低減にはほとんど寄与しなかつ

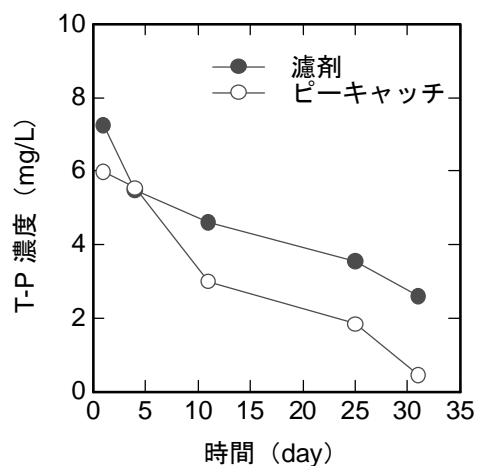


図 10 試作濾剤と市販品の比較—リン濃度—

たことから、濾剤は窒素・リンの総合的な除去に有効であると考えられた。

(5) 濾剤の水質浄化性能評価—二次処理水の連続的負荷（秋田市）

上述のような基礎的な検討の結果、開発した濾剤はリンの除去性能に加えて、アンモニア態窒素の吸着と硝酸態窒素への形態変化を促すことが認められた。一方、濾剤は硝酸態窒素を除去出来ないことから、硝酸態窒素の対策が必要と考えられた。そこで、排水処理装置の後段に硫黄含有鉱物を組み合わせた浄化装置を考案し、長期的な浄化性能の評価を行った。なお、硫黄含有鉱物の添加により硫黄脱窒 ($5S + 6NO_3^- + 2H_2O \rightarrow 3SO_4^{2-} + 2H_2SO_4 + 3N_2$) が促進され硝酸態窒素の低減が期待できる。

連続的な2次処理水の負荷に対して1月10日までの通算約4ヶ月間濾剤槽でリン除去能が持続することが認められた(図12)。この期間におけるリン濃度の平均減少率は48.3%であった。また、流量から求めたリン吸収量の総量は0.32 mg/gとなりモデル汚水による評価と近い値を示した。12月10日以降ではリン濃度の平均減少率はマイナスとなり、破過に達したものと考えられた。

次に窒素濃度の変化を見てみる(図13)。試験期間を通して硫黄槽でT-N、NO₃-N濃度が濾剤槽のそれより減少している。硫酸イオン濃度の測定も同時に行ったが、NO₃-N濃度の減少と硫黄槽出口の硫酸イオン濃度の変動が一致する傾向が見られ、硫黄酸化菌による脱窒が起きていることが推定できた。また、11月から1月の外気温が低い時期でも脱窒の効果が低下することはなかった。水質測定期間におけるT-N濃度の平均減少率は37.7%、NO₃-Nのそれは53.6%であった。試験期間を通して濾剤の崩壊は認められなかった。

(6) 濾剤の水質浄化性能評価—二次処理水の間断的負荷（能代市一般民家）

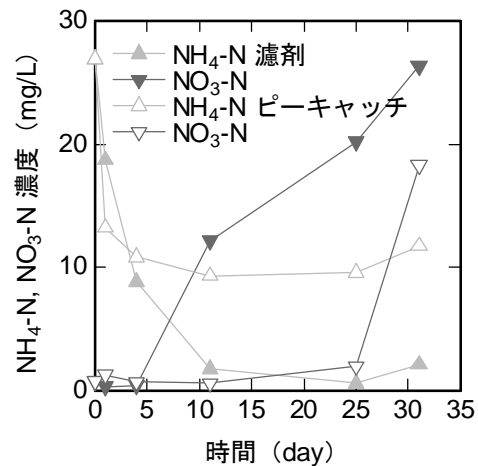


図11 試作濾剤と市販品の比較-窒素濃度-

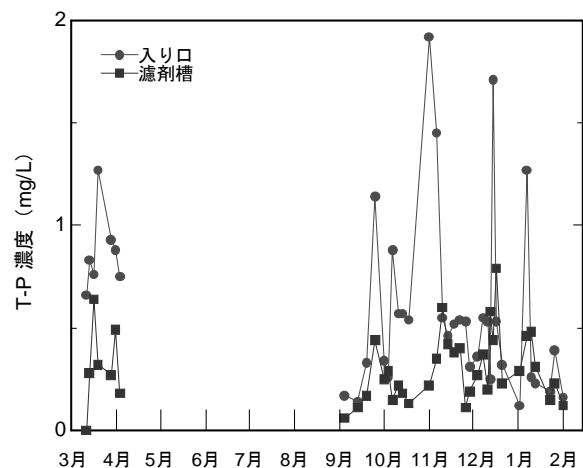


図12 連続的負荷試験によるリン濃度の変化

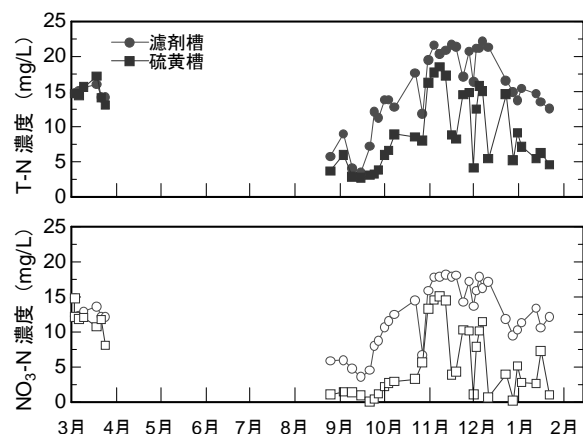


図13 連続的負荷試験による窒素濃度の変化

民家合併浄化槽からの排水を濾剤を敷き詰めた木製水路に通し、流入水と流出水の水質分析を行った。硫黄材を使用していない2007年9月20日～2007年11月26日間の測定では(図14)、T-Pの低下は平均で47.1%、T-Nでは平均33.0%であった(平均の処理量:167L/日)。

また水質分析から、モデル汚水を用いた試験と同様に、流入水中のアンモニア濃度は極めて効率的に減少することが認められるとともに、形態変化した硝酸や亜硝酸は流入時の濃度よりも増加する場合もあった。落雪や凍結の影響を避けるために浄化試験を中断し2008年5月より再開したが、リン除去性能やアンモニアの形態変化は前年度と同じ傾向を示した。(5)の屋外試験で

硝酸態窒素の低減が認められたことから2008年9月22日より硫黄材を用いた。その結果、硝酸態窒素濃度は低下しその平均減少率は32.0%であった。

以上、2カ所の屋外試験を通して濾剤は高いリン除去性能を有することが検証できた。また、硫黄材を浄化水路の後段に用いることで硫黄脱窒が認められ、硝酸態窒素の低減が可能であった。これらのことから、水質浄化濾剤と硫黄材を組み合わせることで、家庭雑排水中の窒素及びリンを低減する簡易な浄化システムを作ることが可能である。

(7) 硫黄脱窒に関わる微生物の単離・同定

単離操作によって(図15)得られた菌株をS-2、3、4、5、6、7の6株とした。Giltay S培地で単離した菌株と近縁種の分子進化系統樹を図16に示す。図中赤色枠で示した *Pseudomonas denitrificans*、*Paracoccus denitrificans*、*Thiobacillus denitrificans* は、脱窒・硫黄脱窒を行うことが広く知られている。今回単離した菌株S-3～7は *Pseudomonas* 属のクラスターに位置しているものの、*Pseudomonas denitrificans* とは比較的離れていた。また、菌株S-2は *Aeromonas hydrophila* に属していると推定され、いずれも一般的な脱窒・硫黄脱窒を行う菌とは異なると考えられた。(5)で硫黄酸化菌による脱窒が起きていることが推定されたが、これらの菌が装置内の脱窒にどれくらい寄与しているかは、今後、脱窒活性を測定することが必要である。

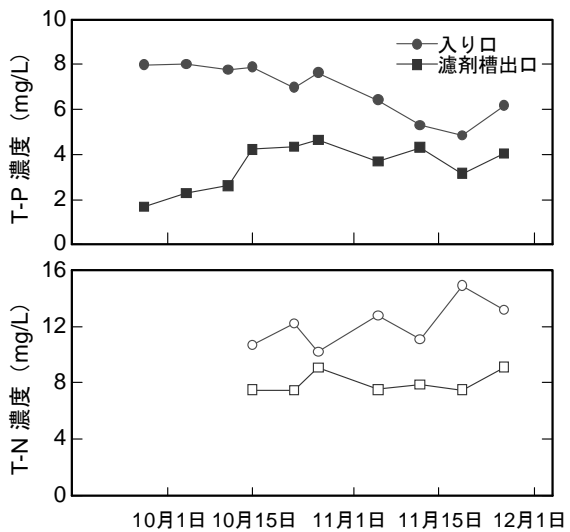


図14 間断的負荷試験によるT-P、T-Nの変化

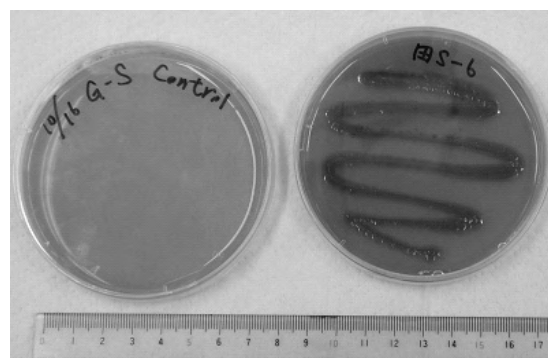


図15 培地の青変による菌の単離

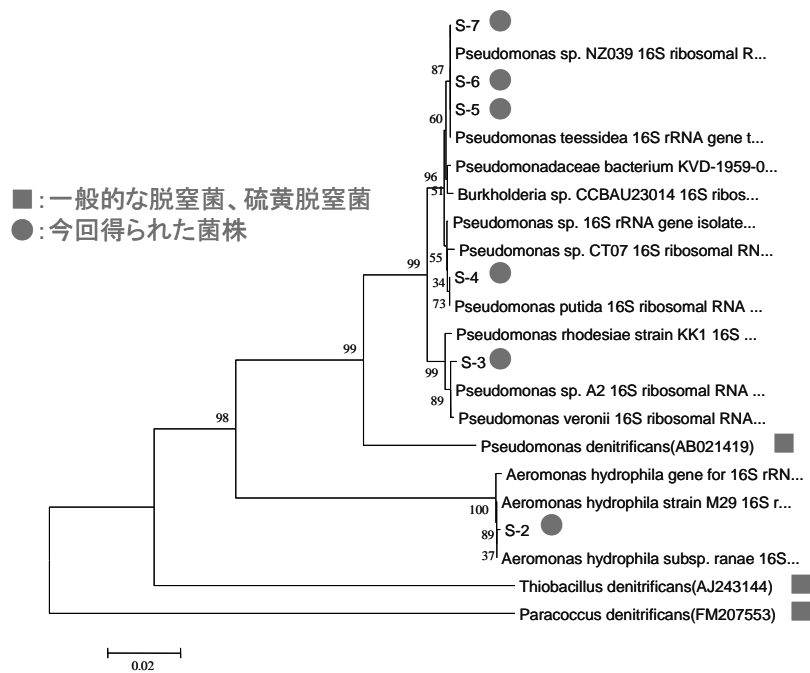


図 16 単離された菌株 (S-2、S-3、S-4、S-5、S-6、S-7) と近縁種の分子系統樹

3. 2. 5 今後の課題・取組

開発した濾剤及び浄化装置は、二次処理排水の連続的・間断的な負荷試験により長期間にわたるリン除去能の持続性が確認できた。また、硫黄資材との組み合わせで硝酸態窒素の除去にも効果があった。地元二ツ井産のゼオライトや間伐材木炭を利用して製造した濾剤は、安全性が高く、また地元の技術を活かして生産できるユニークな商品である。

今後、研究会参加企業を中心に事業化を進める予定であるが、地域密着の地場産業として発展させるためには、濾剤の製造コストを下げるのが課題であり、設備投資を伴った量産体制や販売体制の構築が必要である。また、対象とする水の水質にあわせた水質浄化システムの最適化研究も重要であり、秋田県立大学等の機関で研究を継続していく予定である。また、学会活動を通じた情報発信も行っていく。

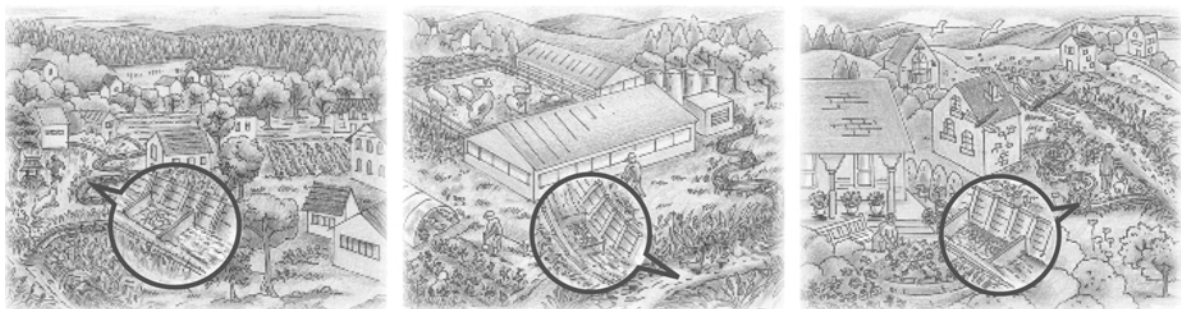


図 17 水質浄化濾剤を利用した環境保全

3. 2. 6 研究会名簿

【濾剤開発研究会】

秋田県健康環境センター、秋田県立大学生物資源科学部、秋田県立大学木材高度加工研究所、山形大学農学部、能代市環境部、(有)秋田三七三共同ビル事業部、(株)環境フロンティア、(有)北日本ゼオライト販売、(株)くどうはじめ材木店、庄内鉄工(株)、第一観光(株)、(株)安井工務店、(株)やすとく