

硫黄脱窒による生物脱臭装置の窒素除去能強化  
に向けた検討

## 硫黄脱窒による生物脱臭装置の窒素除去能強化に向けた検討

農研機構 畜産研究部門 畜産環境研究領域

安田 知子

### 1. はじめに

畜産現場で利用される脱臭方法には、各種の方法があり、それぞれに一長一短がある。生物脱臭法は、臭気成分を捕集した後、微生物を保持する脱臭担体に通気し、臭気成分を吸着、吸収するステップと、微生物の働きにより分解するステップにより脱臭する技術である。吸着法や燃焼法、薬液処理法などと比較すると、対象とする臭気は低濃度域であるが、運転コストが抑えられるというメリットがある<sup>1)</sup>。

畜産分野で比較的良好に用いられている形態としては、土壌脱臭、ロックウール脱臭、軽石脱臭、おが屑、ピートなどの脱臭担体を充填したものや、ハニカム脱臭と呼ばれる散水ろ床(ぬれ棚)タイプのもの<sup>2)、3)、4)</sup>があるが、いずれにおいても、臭気成分が吸着、吸収され、微生物の酸化分解によって臭気成分が除去されるという基本的なメカニズムは同様である<sup>5)</sup>。畜産現場で問題となる臭気は窒素化合物、硫黄化合物、炭素化合物に大きく分類できるが<sup>6)</sup>、これらの成分は脱臭装置内で酸化され、有機物は最終的に二酸化炭素と水に、窒素は硝化作用により亜硝酸や硝酸に、イオウは亜硫酸や硫酸になり、酸化生成物は排水中に放出されることになる。実際に、脱臭排水には、アンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素が含まれる。硝酸性窒素等は水質汚濁防止法による排水の規制対象となっており、適切に処理する必要がある。

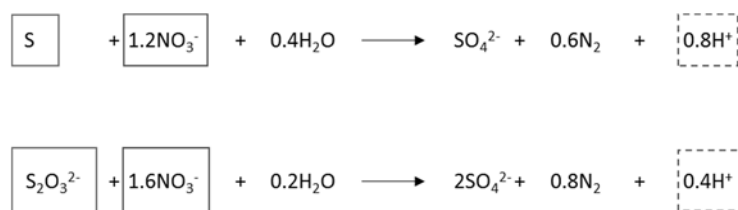
### 2. 堆肥化からのアンモニア揮散量と生物脱臭装置の窒素バランス

堆肥化の過程で揮散するアンモニアについて、家畜ふん尿中の窒素排泄量の原単位<sup>7)、8)、9)</sup>、飼養頭羽数<sup>10)</sup>、全国の頭数ベースの排泄物処理方法の調査データ<sup>11)</sup>、畜種とふん尿処理方式に対応したアンモニア揮散割合<sup>8)</sup>を基に試算を行った。ふん尿中の含まれる窒素に対して、乳牛で約6%、肉牛で約13%、豚で約8%、鶏で29~45%が堆肥化時にアンモニアとして揮散すると試算された。これらのアンモニアを放置することは、酸性雨や富栄養化、河川の水質汚濁、温室効果ガスの増加などの環境汚染につながる<sup>12)</sup>。一方、生物脱臭装置での窒素バランスを考えると、ロックウール脱臭担体を用いて調べたところ、流入アンモニアに対して、循環水中には持ち込み分に流入分を加えた量を100%とすると、5~10%の窒素が移行し、運転日数を経るにつれて循環水中の存在量が増えていた<sup>13)</sup>。脱臭装置の運転条件により排水中に移行する窒素量および窒素の組成は変化する可能性がある。脱臭排水に含まれる窒素は、肥料として利用されれば、資源循環の観点から望ましいが、成分の安定性や広域利用の際の輸送費など課題も多く、窒素を除去

する手段を用意しておく必要がある。

### 3. 硫黄脱窒

窒素を含有する脱臭排水を処理する方法としては、さまざまな方法が考えられるが、常時通気している脱臭装置内でも脱窒菌が存在し、窒素除去に寄与していることが示唆されているため<sup>14)</sup>、脱臭槽とは別に排水処理槽を設けるのではなく、脱臭装置内で硫黄脱窒反応を利用することを試みた。硫黄脱窒とは、独立栄養の微生物によって硫黄源を電子供与体として硝酸を還元する反応であり、反応式は以下のとおりである<sup>15)</sup>。



生物脱臭装置に組み込む方法として硫黄脱窒を選んだ理由としては、従属栄養の脱窒菌が優先すると、装置の閉塞に繋がること、残存有機物を処理する必要があること、独立栄養の硝化が抑制されること、また、畜産排水処理の研究が先行して行われておりこれまでより安価に硫黄脱窒に必要な硫黄資材が入手できる見込みがあること<sup>16)</sup>、硫黄脱窒菌は従属栄養の脱窒菌より増殖速度が遅いものの、たとえば *Thiobacillus thiophilus* で 0.051/h で<sup>17)</sup>、硝化細菌と同程度で (0.012~0.088/h)<sup>18)</sup>、装置の再立ち上げも比較的容易であることなどがあげられる。

生物脱臭の試験に先立ち、硫黄脱窒反応に与える酸素の影響を調べた。窒素の安定同位体を用いたトレーサー法により、チオ硫酸を電子供与体とした硫黄脱窒活性を測定した。畜舎汚水を処理する排水処理施設から採取した活性汚泥を種汚泥とし、硫黄脱窒条件<sup>19)</sup>で集積したものをを用いた。集積汚泥を MLVSS 150mg/L に希釈し、バイアル瓶にて<sup>15</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を添加し 28℃で 5 時間静置培養した。<sup>30</sup>N<sub>2</sub> 生成量を GC/MS で測定し、生成速度から脱窒活性を求めた。培養液中の酸素濃度については、培養開始前後に非接触・非破壊酸素濃度計 (Fibox3, PreSens) を用いて測定した。その結果、溶存酸素濃度がわずかに存在すると脱窒活性は急激に低下するが、培養時平均の溶存酸素濃度が 5% 程度でも最大活性 (182.7 μmol/g VSS/h) の約 30% 維持されていた。

### 4. 小規模リアクター試験でのアンモニアと窒素除去

硫黄脱窒を生物脱臭に組み込むことが可能であるかを、小規模リアクター試験を用いて調べた。まず試験 1 では、プラスチック製円筒容器 (直径 7.5cm、高さ 30cm) に脱臭担体を 0.84~0.88L 充填し、約 100ppm のアンモニアを毎分 0.42L で下部から通気し 52 日間 20℃の恒温室内で運転した。脱臭担体として粒状ロックウール (穀殻、ゼオライ

ト、ウレタンチップを含む；パナソニック環境エンジニアリング（株）、または大谷石（粒径2～約10mm；大谷石材協同組合）に活性汚泥を接種して試験に供試した。循環水は上部から1～4日毎に1回、約27ml散水した。硫黄添加区と無添加区を設け、運転開始後14日目に、硫黄添加区に硫黄脱窒集積汚泥とチオ硫酸ナトリウムを添加し、循環水中の無機態窒素濃度の変化を硫黄添加の有無で比較した。チオ硫酸ナトリウム添加前には、同じ担体を用いたリアクター間でイオン成分は同様の挙動を示していたのに対し、硫黄添加後には、無添加区と比較して硫黄添加区において循環水中の硝酸態・亜硝酸態濃度の減少と、硫酸の増加が確認された。試験終了時では、循環水中の無機態窒素濃度は、チオ硫酸ナトリウムの添加により、ロックウール区と大谷石区でそれぞれ28%と44%低減した。一方、硫黄添加により特に大谷石区でアンモニウム態窒素濃度が増加し、pHが低下する傾向がみられた。

硫黄脱窒を担う微生物については、主に *Thiobacillus* 属に属する細菌が知られている。試験1の脱臭担体サンプルからDNAを抽出し、細菌の16S rRNA遺伝子をターゲットとした微生物叢解析を行ったところ、硫黄脱窒能を持つ *Thiobacillus* 属の菌が0.002～0.01%の割合で存在していることを示唆する結果を得た。硫黄無添加区ではこれらの配列は検出されなかった。

## 5. pH制御の重要性

上記の反応式からわかるように、硫黄脱窒は硝化と同様、pHを下げる反応である。試験1において、アンモニウム態窒素濃度の増加は、pHの低下と関係していることが示唆された。アンモニウムイオンの酸解離定数  $pK_a$  は9.25 (25°C) であり、pHの低下により、遊離  $NH_3$  濃度が減少する。そのため、アンモニア酸化活性は基質の減少により低下が起ることが考えられた。20°Cにおいて遊離  $NH_3$  濃度はpH7の前後で大きく変化するため、試験2では試験1と同様のリアクターに大谷石を充填し、散水時のpHを6.7あるいは7.7前後にコントロールする処理区を設け、pHの影響を検討した。その結果、pHを7.7付近に維持した場合に無機態窒素の減少量が有意に増加していた。炭酸カルシウムを循環水貯めに添加することで、両区ともpHを7.3前後に維持でき、循環水中の無機態窒素は一ヶ月以上安定して両区でそれぞれ32%と39%減少した。なお、硫黄添加区では亜硝酸濃度が高くなる傾向があり、pH6.7で運転していた区で顕著であった。

試験2において、硫黄添加により減少した窒素量を硫黄無添加区との差から求め、投入したチオ硫酸の量から計算すると、窒素1gを除去するのに対してpH6.7区で22.0±12.7g、pH7区で12.9±4.2gの硫黄が必要であった。理論値は菌体合成を考慮しないと窒素1gに対し硫黄2.9gであるが、菌体合成を考慮すると、3.9gと計算されている<sup>20)</sup>。これに対し、畜舎排水処理では、必要な硫黄量の目安としてS/N比（重量ベース）で約7という値が示されている<sup>21)</sup>。

## 6. 残された課題

今回の検討により、循環水に硫黄源（チオ硫酸ナトリウム）を添加することで、硫黄脱窒を生物脱臭装置に組み込めることが確認できた。また、その際には循環水中の pH の低下を抑制することが重要であることが示された。アンモニア以外の臭気成分が硫黄脱窒反応に与える影響、あるいは硫黄資材の添加が他の臭気成分除去に与える影響を精査する必要があるため、現在、堆肥排気を用いた試験を実施している。さらに、添加する硫黄資材量をできるだけ減らし、窒素処理にどれほど有効性があるかを検証する必要がある。また硫黄添加により脱窒の中間代謝産物の発生量が変化する可能性があり、詳細な検討は今後の課題として残されている。

## 謝辞

硫黄脱窒を付与した生物脱臭技術の基礎的検討は、農林水産省委託プロジェクト「家畜ふん尿処理過程からの悪臭低減技術の高度化」により実施しました。ここに記して謝意を表します。

## 引用文献

- 1) 道宗直昭 (2014) 畜産におけるこれからの脱臭技術の考え方ーわが国の畜産に適した臭気対策をー 畜産コンサルタント 50:12-16.
- 2) Melse RW, Mol G (2004) Odour and ammonia removal from pig house exhaust air using a biotrickling filter. *Water Science and Technology* 50:275-282.
- 3) Kristiansen A, Lindholm S, Feilberg A, Nielsen PH, Neufeld JD, Nielsen JL (2011) Butyric acid- and dimethyl disulfide-assimilating microorganisms in a biofilter treating air emissions from a livestock facility. *Applied and Environmental Microbiology* 77:8595-8604.
- 4) 泉 稔久 (2014) バイオフィルターシステムによる臭気低減効果ー生物膜に臭気成分と粉じんを吸着させ硝化ー 畜産コンサルタント 50:32-35.
- 5) 本多淳裕 (1988) 第1章 生物脱臭のための基礎知識. 生物脱臭の基礎と応用ーバイオテクノロジーの新分野ー. (社) 臭気対策研究協会. pp. 1-48.
- 6) 羽賀清典 (2015) においの見える化と悪臭対策. 畜産環境情報 61:21-26.
- 7) 畜産環境整備機構 (1998) 家畜ふん尿処理・利用の手引き. 畜産環境整備機構. 東京. 202pp.
- 8) 寶示戸雅之、池口厚男、神山和則、島田和宏、荻野暁史、三島慎一郎、賀来康一 (2003) わが国農耕地における窒素負荷の都道府県別評価と改善シナリオ. 日本土壤肥料学雑誌 74:467-474.
- 9) Ogino A, Murakami H, Yamashita T, Furuya M, Kawahara H, Ohkubo T, Osada T (2017) Estimation of nutrient excretion factors of broiler and layer

- chickens in Japan. *Animal Science Journal* 88:659-668.
- 10) 農林水産省統計情報 畜産統計調査  
<<http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/tikusan/index.html>>
  - 11) 農林水産省生産局畜産部 (2011) 家畜排せつ物処理状況調査結果.  
<<http://www.maff.go.jp/j/chikusan/kankyo/taisaku/pdf/syori-joukyou.pdf>>
  - 12) Hayashi K, Yan X (2010) Airborne nitrogen load in Japanese and Chinese agroecosystems. *Soil Science and Plant Nutrition* 56:2-18.
  - 13) Yasuda T, Waki M, Kuroda K, Hanajima D, Fukumoto Y, Yamagishi T, Suwa Y, Suzuki K. (2013) Responses of community structure of amoA-encoding archaea and ammonia-oxidizing bacteria in ammonia biofilter with rockwool mixtures to the gradual increases in ammonium and nitrate. *Journal of Applied Microbiology* 114:746-761.
  - 14) Yasuda T, Waki M, Fukumoto Y, Hanajima D, Kuroda K, Suzuki K (2017) Characterization of the denitrifying bacterial community in a full-scale rockwool biofilter for compost waste-gas treatment. *Applied Microbiology Biotechnology* 101:6779-6792.
  - 15) Sierra-Alvarez R, Beristain-Cardoso R, Salazar M, Gómez J, Razo-Flores E, Field JA (2007) Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment. *Water Research* 41:1253-1262.
  - 16) 長谷川輝明、笠原和久、田中康男 (2016) 養豚排水の硫黄脱窒処理に利用する高性能資材の開発. 日本畜産環境学会会誌 15:44-50.
  - 17) Kellermann C, Griebler C (2009) *Thiobacillus thiophilus* sp. nov., a chemolithoautotrophic, thiosulfate-oxidizing bacterium isolated from contaminated aquifer sediments. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 59:583-588.
  - 18) Prosser JI (1989) Autotrophic nitrification in bacteria. *Advances in Microbial Physiology* 30:125-181.
  - 19) 橋本 奨、古川憲治、塩山昌彦 (1989) 硫黄脱窒菌の集積と単体硫黄への順養. 水質汚濁研究 12:431-440.
  - 20) 三木 理、加藤敏朗、伊藤公夫 (2001) 硫黄酸化細菌の造粒化と高濃度硝酸性窒素含有廃水への基礎的適用検討. 水環境学会誌 24:551-556.
  - 21) 長谷川輝明、田中康男 (2012) チオ硫酸ナトリウムを利用した畜産排水の窒素低減技術. 日本畜産環境学会会誌 11:46-56.

本資料より転載・複製する場合は国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構の許可を得てください。

畜産研究部門 平 29-3 資料

平成 29 年度家畜ふん尿処理利用研究会資料

編集・発行 国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構 畜産研究部門  
企画管理部企画連携室

Tel.029-838-8593、 Fax.029-838-8606

〒305-0901 茨城県つくば市池の台 2

発行日 平成 29 年 11 月 9 日

印刷所