

UASB-DHS システムによる化学合成樹脂含有廃水の分解

長岡技術科学大学 ○(学) 谷口涼子、高松高専 (正) 多川正、高知高専 (正) 山崎慎一
長岡高専 (正) 荒木信夫、長岡技術科学大学 (正) 山口隆司

1. はじめに

化学合成樹脂の一つであるポリビニルアルコール (PVA) は、プラスチックでありながら水に溶けるといった特徴を持っている。2004 年、日本では約 20 万トンの PVA が生産され、紡績工場や製紙工場などにおいて多く使用されている。この PVA は生分解性を示すプラスチックで、好気的環境下において、その分解に数日～数週間を要する。Fig.1 は Matsumura らが報告した好気性細菌による PVA の分解メカニズムである。PVA は PVADH 酵素によって低分子化され、ケトンとカルボン酸に分解される。カルボン酸はβ酸化によって分解されることから、PVA の分解には PVA の低分子化及びケトンの分解が重要となってくると思われる。一方、嫌気環境下での PVA の分解は遅く、リアクターを用いた実験ではその分解に数ヶ月を要するなどの報告がなされている。また、嫌気環境下における PVA の低分子化などに関する知見は少ないのが現状である。

そこで本研究では、化学合成樹脂含有廃水の処理のため、UASB-DHS システムを用いた。前段上昇流嫌気性スラッジブランケット (UASB) リアクターでは易分解性の有機物の処理及び PVA の低分子化を目的とした。また後段の下降流懸架型スポンジ (DHS) リアクターに流入する易分解性有機物濃度を低く保つ事で、PVA 分解菌及びケトン分解菌の存在比率を高め、選択的な PVA の分解をねらった。

2. 実験方法

2.1 UASB-DHS システムによる連続実験

Fig.2 は本実験に用いたシステムの概要である。供給した廃水には化学合成樹脂である PVA (クラレポバール・重合度 1700) に加え、易分解性有機物源としてデンプン (Wako Chemical) を用い、COD_{Cr}値が同等となるようにし配合した (連続運転 0～14 日; システム COD 負荷 0.3 kg・m³・day⁻¹、15～20 日; システム COD 負荷 0.6 kg・m³・day⁻¹、21～147 日; システム COD 負荷 1.2 kg・m³・day⁻¹)。前段 UASB リアクターはウォータージャケットを用いて 37℃ にコントロールし、後段の DHS リアクターは無加温 (冬期水温は DHS eff. で 10～13℃) とした。また水理学的滞留時間 (HRT) を UASB で 6 hr、DHS で 6 hr とするようにした。

リアクター運転の指標として、COD_{Cr} の測定を行うとともに、易分解性有機物の指標として BOD を測定した。

また PVA の検出を行うにあたって、高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いた (ディテクター: RID-10A [Shimadzu]; カラム: Shodex Ohpak SB-806 HQ; 移動相: 0.1M 硝酸ナトリウム; ゲル濾過法によって PVA 検出)。

2.2 DHS 担体汚泥の菌叢解析

DHS 内の菌叢を把握するために、分子生物学的手法の一つである Cloning 法を用い、16S rRNA を標的とした解析を行った。連続運転 129 日目の DHS リアクター内から、スポンジ担体に付着した汚泥 (上・中・下を混合) を採取し、ISOIL for Beads Beating (NIPPON GENE CO., LTD.) にて DNA を抽出。全真正細菌を標的とするプライマー 8F (5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3') 及び UNIV1500 (5'-GGTTACCTTGTTACGACTT-3') を用いて PCR (1 サイクル-95℃: 10 分、23 サイクル-95℃: 30 秒、50℃: 30 秒、72℃: 2 分 30 秒、1 サイクル-72℃: 10 分) を行い、TOPO TA Cloning kit (Invitrogen) によりクローンを作成し、解析を行った。

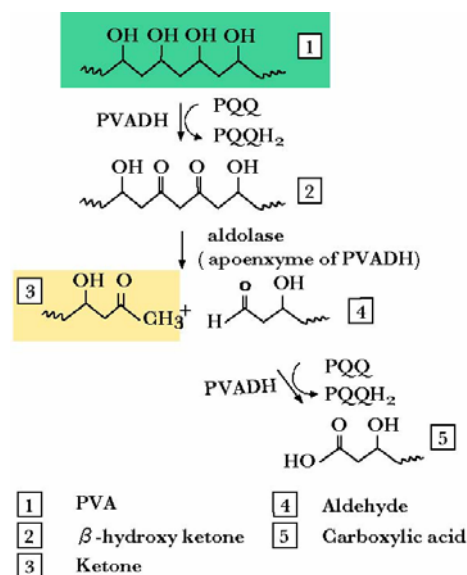


Fig.1 PVA degradation mechanism by the PVADH from *alcaligenes faecalis* (Shuichi Matsumura et al, 1999)

易分解性有機物濃度を低く保つ事で、PVA 分解菌

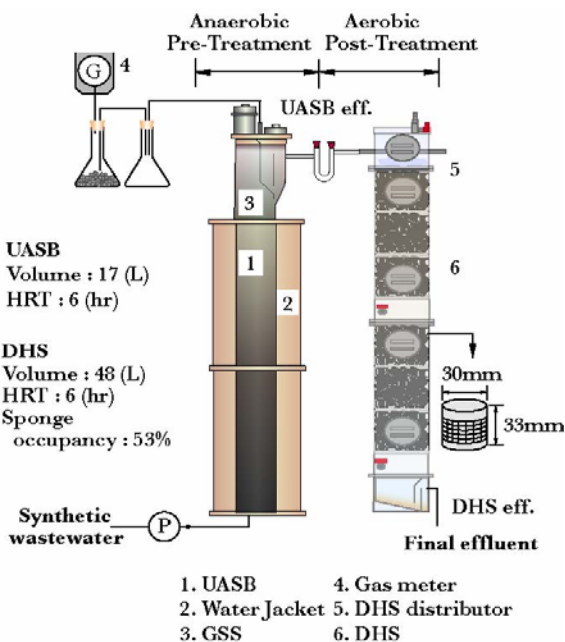


Fig.2 Schematic diagram of experimental set-up

キーワード: UASB-DHS、化学合成樹脂、PVA、低分子、PVA 分解菌、ケトン分解菌

連絡先 〒 940-2188 新潟県長岡市上富岡 1603-1 長岡技術科学大学 水圏環境制御研究室 TEL: 0258-47-1611 (6646)

3. 実験結果及び考察

3.1 UASB-DHS システムによる連続実験

連続運転 21 日から 147 日における平均COD_{Cr}除去率は 83%となった (HRT 12hr)。またUASB eff.のBOD濃度は 4~20 mg・L⁻¹となっており、このことからDHSリアクターに流入する易分解性有機物濃度を低く保つ事ができたと推測される。

Fig. 3は基質、UASB eff.、DHS eff.に含まれる PVA の濃度を分析した結果である。嫌気環境下での PVA 分解を評価するためにまず、PVA の重合度と HPLC カラム内への滞留時間の関係を調べた。HPLC を使用し、ゲル濾過法によって PVA 標準物質 (重合度 500、1000、1700、2000 それぞれ PVA-500、PVA-1000、PVA-1700、PVA-2000) の検出を行ったところ、重合度が小さいもののほどカラムへの滞留時間は長いものとなった (Fig.3 参照)。また Fig.3 から基質に含まれる PVA と UASB eff.に含まれる PVA のカラム滞留時間は、それぞれ基質で 10.1 min、UASB eff.で 10.7 min となった。このことから、Fig. 3 の斜線部分に相当する PVA が嫌気環下で低分子化したと考えられる。また DHS eff.に含まれる PVA は検出限界を下回っており、DHS リアクター内において好氣的に PVA が分解されたと考えられる。これらのことから嫌気反応槽は PVA を低分子化し、後段での好気処理に貢献しているものと考えられた。

3.2 DHS 担体汚泥の菌叢解析

Table 1 に DHS リアクターにおける菌叢解析の結果を示す。既知の PVA 分解菌として報告されている *Alcaligenes*、*Pseudomonas*、*Sphingomonas* に近縁だと推測されるクローンが全クローンの 41.9%検出された。また、PVA 分解代謝物である β-ヒドロキシケトン及びアセトンの分解菌として報告されている *Xanthobacter* 及び *Paracoccus* に近縁だと思われるクローンが全クローンの 4.3%検出された。このことは PVA の低分子化及びベクトンの分解を行う細菌の存在を示唆しており、Fig.1 に示された PVA の分解メカニズムに沿っているものと考えられる。これらの事から DHS リアクター内では、PVA 分解菌と β-ヒドロキシケトン、アセトンの分解菌による連携した PVA の分解が起きていると考えられた。

4. まとめ

- (1) 連続運転 21 日から 147 日における平均COD_{Cr}除去率は 83%を達成した (HRT12 hr)。またUASB eff.におけるBODは 4~20 mg・L⁻¹であったことから易分解性有機物はほぼ除去されたと考えられた。
- (2) HPLC のゲル濾過法を使用した PVA 分析により、嫌気環境下での PVA の低分子化が示唆された。前段 UASB リアクターでの PVA の低分子化は、後段リアクターでの PVA 分解に貢献しているものと考えられた。

- (3) 16S rRNA を標的としたCloning法による菌叢解析の結果、DHS リアクター内では、細菌による PVA の連携した分解が起きていると示唆された。このことは前段 UASB において易分解性有機物の除去及び PVA の低分子化がなされたため、後段 DHS において PVA 分解菌、β-ヒドロキシケトン、アセトン分解菌の存在が集積された結果だと考えられる。

謝辞

本研究は文部科学省科学研究費(基盤研究(B)、課題番号:19310058、研究代表者山口隆司)を受けて実施したものです。ここに記して感謝致します。

参考文献

Matsumura et al., Novel poly (vinyl alcohol)-Degrading Enzyme and the Degradation Mechanism, *Macromolecules*, 1999, 32, 7753-7761

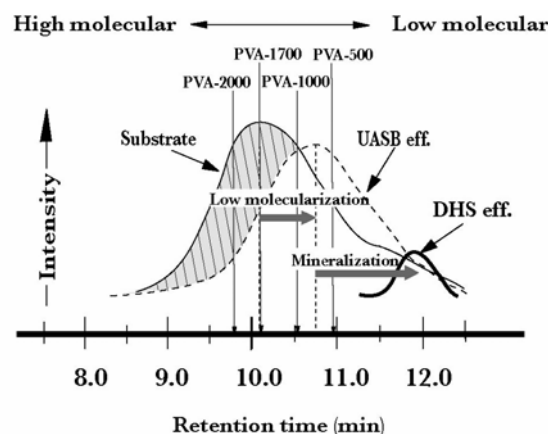


Fig.3 Low molecularization of polyvinyl alcohol by UASB reactor under anaerobic condition.

Table 1 Distribution of 16S rRNA clones detected in the sludge

Phylogenetic group	No. of clones	Percentage(%)
<i>Fusobacteria</i>		
<i>Fusobacteriales</i>	1	1.1
<i>Acidobacteria</i>		
<i>Acidobacteriales</i>	1	1.1
<i>Firmicutes</i>		
<i>Acholeplasmatales</i>	1	1.1
<i>Clostridiales</i>	2	2.2
<i>Planctomycetes</i>		
<i>Planctomycetales</i>	1	1.1
<i>Bacteroidetes</i>		
<i>Bacteroidales</i>	2	2.2
<i>Sphingobacteriales</i>	8	8.6
unclassified <i>Sphingobacteriales</i>	6	6.5
<i>Proteobacteria</i>		
<i>Myxococcales</i>	2	2.2
<i>Nitrosomonadales</i>	1	1.1
<i>Burkholderiales</i>	7	7.5
<i>Rhodocyclales</i>	10	10.8
<i>Aeromonadales</i>	1	1.1
<i>Xanthomonadales</i>	5	5.4
unclassified <i>Gammaproteobacteria</i>	32	34.4
<i>Rhodobacterales</i>	1	1.1
unclassified <i>Alphaproteobacteria</i>	3	3.2
Other	9	9.7
Total	93	100

Putative PVA degrading bacteria

Putative acetone degrading bacteria