

## 2 槽式 UASB と DHS による高度硫酸塩含有天然ゴム廃液の 処理特性評価と菌叢解析

長岡技術科学大学大学院 学生会員 ○熊倉 真也, 山下 拓也  
正会員 高橋 優信, 川上 周司, 山口 隆司

Khon Kaen University Pairaya Kucivilize CHOEISAI, 国立環境研究所 珠坪 一晃

### 1. はじめに

天然ゴム原産国において、製造工場から排出される廃液は硫酸添加によるゴム回収と生物安定池法が広く適用されてきた。しかし、これらの方法は広大な敷地面積、長い滞留時間、曝気動力や余剰汚泥の処理を必要としている。さらに、有機物の大部分はメタンなどの温室効果ガスとして大気中に放出され、地球温暖化に寄与すると懸念される。そこで、本研究ではこれらの問題を解決する新規処理システムの開発を行なった。本プロセスは天然ゴム製造廃液の一種で高濃度に硫酸塩、有機物を含有する Latex 廃液を対象とし、UASB を 2 槽設け、1st UASB で硫酸塩除去とメタン回収、2nd UASB ではメタン回収を主に行う事で安定的な処理の確立を目指した。後段には UASB で生成された硫化物を酸化除去するために DHS(Down-flow hanging sponge)を設けた。本稿では、高濃度硫酸塩含有廃液の連続処理実験による処理特性と各 UASB 槽におけるメタン生成古細菌(MPA)、硫酸塩還元細菌(SRB)の分解に対する寄与度を活性試験から評価した。さらに各反応槽に対し、16S rRNA 遺伝子に基づいた菌叢解析を行ない、LATEX 廃水の処理に寄与する微生物の特定を試みた。

### 2. 実験方法

本研究ではタイ(スラタニ)にある天然ゴム工場内にパイロットスケールの実機プラントを建設して連続処理実験を行った。植種汚泥として UASB には同工場内の嫌気性地底泥、DHS には酸化池の余剰汚泥を用いた。供給廃液は同工場の LATEX 廃液を使用した。1st UASB には、最初沈殿・酸性生成槽を通過し、NaOH で pH6.9-7.5 程度に調節した廃液を供した。運転条件は流入 COD・硫酸塩濃度、HRT の組み合わせによって 9 つの Phase にわけ、運転開始 92 日目までは馴致期間とした。なお、1st UASB 処理水の循環は循環比 2 で行った。UASB 保持汚泥(87, 196 日目)について、メタン生成活性試験(SMA)と硫酸塩還元活性試験(SSA)について実施した。各試験は 35°C で行い、用いた基質は酢酸、プロピオン酸、水素とした。硫酸塩還元活性試験については、電子受容体として Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を 200 mgS・l<sup>-1</sup>、メタン生成抑制として CHCl<sub>3</sub> を 5mg・l<sup>-1</sup> 注入した。細菌群集の解析は、運転開始 196 日目の汚泥について行った。採取した汚泥からの DNA 抽出および生成には ISOIL Beads Beating (NIPPON GENE)と GENE CLEAN kit Turbo (Q・BIO)を用いた。PCR 増幅には Bacteria の 16S rRNA 遺伝子を標的としたプライマーセット(8F-UNIV1500rm)と Archaea の 16S rRNA 遺伝子を標的としたプライマーセット(Arc109f-UNIV1500rm)を用いた。PCR 産物からのクローンライブラリーの作成には TOPO TA Cloning kit (Invitrogen) を用い、UNIV907R プライマーにより無作為選択したクローンの塩基配列の一部を決定した。得られたクローンの塩基配列は Ribosomal Database Project の Classifier を用いて近縁種の特定および分類を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 連続処理実験

図 1 に流入廃水および各反応槽の処理水の COD 濃度、硫酸塩濃度の経日変化を示す。ここでは、HRT の違いによる影響をみるために流入 COD 濃度が同程度だった Phase3c (HRT; 6.0hr) と Phase7 (HRT; 11.1hr) の両者について比較する(平均流入 COD 濃度; 9,435mgCOD・l<sup>-1</sup>)。OLR は、それぞれ 2.53, 1.57 kgCOD・l<sup>-1</sup> であり、Phase3c では 1st UASB のみの COD 除去率は 28.1%と低かったが、後段の DHS で良好に処理され、全プロセス

キーワード 天然ゴム製造廃液, 硫酸塩

連絡先 〒940-2118 新潟県長岡市上富岡町 1603-1 長岡技術科学大学 環境建設系 水圏土壌環境制御研究室

E-mail:kuma0213@stn.nagaokaut.ac.jp

で COD 除去率 97.6%, 処理水の COD は  $251 \text{ mgCOD} \cdot \text{l}^{-1}$  を達成した. OLR が低い Phase7 においては, 1st UASB のみの COD 除去率は 73.4%と高い値を示し, システム全体での除去率は 92.9%であった. これら結果から, 流入負荷が高くとも, システム全体で十分に処理可能であるが, 1stUASB で高負荷になりメタン発酵が十分に進行できないことが考えられ, メタンガスの回収という点ではある程度の HRT を確保する必要があると思われる.

硫化物の挙動については, 1st UASB において流入硫化物の多くは硫化水素に還元され, 2nd UASB への硫化物阻害は見られなかった. また, UASB で生成した硫化水素は DHS において酸化され, 適切に処理が行われていた(データ非表示).

### 3.2 活性試験

図2に UASB 保持汚泥(196日目)の各基質に対する SMA と SSA を示す. 2nd UASB の SMA (酢酸, プロピオン酸基質) は, 1st UASB と比較して 1.3-1.4 倍程高かった. これは, 2nd UASB 流入水に硫酸塩がほぼ含有されておらず, MPA が SRB と基質競合する環境にないものと考えられる. また, 1st UASB では酢酸・プロピオン酸分解における SRB の活性を有していた. 両 UASB 内とも水素資化性 MPA の活性は低く, 酢酸資化性, プロピオン酸資化性 MPA が優勢であった.

### 3.3 細菌群集解析

表1に処理水質が安定していた運転開始 196 日目の各 UASB 汚泥から採取したクローンライブラリーを示した. Bacteria では硫酸塩還元細菌である *Desulfomicrobium* 属の近縁種が 1st UASB において全 95 クローン中 17 クローン, 2ndUASB においては全 90 クローン中 6クローンと両反応槽において硫酸塩還元細菌の近縁種が検出された. また, Archaea においては酢酸資化性メタン生成古細菌である *Methanomethylovarans*, *Methanosaeta* 属の近縁種が検出された.

### 4. まとめ

Latex 廃液 ( $10,200 \text{ mgCOD} \cdot \text{l}^{-1}$ ) を 2 槽式 UASB と DHS を用いて OLR  $0.91 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , HRT $11.1\text{d}$  の条件において処理した結果, COD 除去率 97.6%, 処理水  $251 \text{ mgCOD} \cdot \text{l}^{-1}$  を達成した. また, DHS では十分な硫酸化能を有していた.

菌叢解析の結果から, 1st UASB, 2nd UASB ともにメタン生成古細菌, 硫酸塩還元細菌の近縁種が検出された. しかし, 活性試験の結果から, 2nd UASB で硫酸塩還元活性は低く, 1st UASB において硫酸塩除去, メタン発酵, 2nd UASB においてはメタン発酵と選択的な処理が行われている事が示唆された.

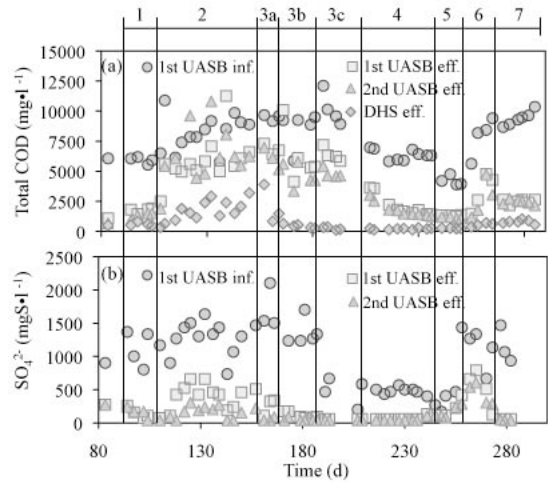


図1 連続処理実験結果 (a) COD, (b) 硫酸塩

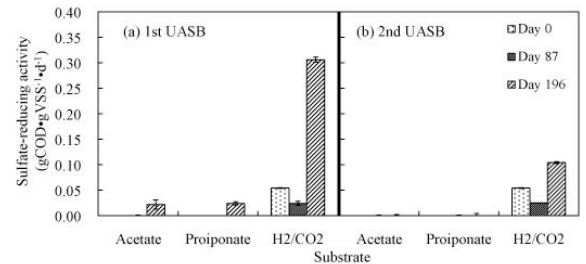


図2 硫酸塩還元活性試験結果

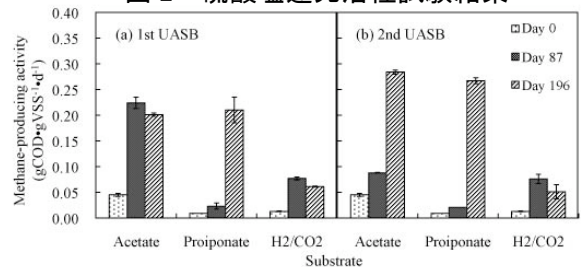


図3 メタン生成活性試験結果

表1 クローニングによる菌叢解析結果

	1st	2nd
<b>Archaea</b>		
<i>Euryarchaeota</i>		
<i>Methanospaera</i> sp.	0	1
<i>Methanolobus</i> sp.	2	3
<i>Methanomethylovarans</i> sp.	29	22
<i>Methanosaeta</i> sp.	6	16
Other <i>Euryarchaeota</i>	7	4
Other Archaea	1	1
	45	48
<b>Bacteria</b>		
<i>Synergistetes</i>	0	2
<i>Actinobacteria</i>	0	3
OP11	0	1
OP10	0	1
<i>Chloroflexi</i>	0	2
<i>Firmicutes</i>	30	25
<i>Bacteroidetes</i>	5	11
<i>Chloroflexi</i>	5	0
<i>Verrucomicrobia</i>	1	2
<i>Proteobacteria</i>		
<i>Desulfomicrobium</i> sp	17	6
Other <i>Proteobacteria</i>	19	14
Other Bacteria	18	23
	95	90