

天然ゴム製造工程廃水中の窒素除去手法の検討

長岡技科大院・工 学生会員 ○渡利 高大, 武笠 巨堯, 中原 望, 幡本 将史, 福田 雅夫, 山口 隆司
 吳高専 正会員 谷川 大輔, 国環研 正会員 珠坪 一晃

Hanoi University of Science and Technology 非会員 Nguyen Thi Thanh, Nguyen Lan Huong,
 Nguyen Minh Tan, Huynh Trung Hai

1. はじめに

天然ゴムは、自動車用のタイヤやゴム手袋など幅広く使用されている。パラゴムノキから採取した天然ラテックスには腐敗を防ぐため、アンモニアが添加されるが、それが天然ゴム製造工程廃水に多く残存する。これまで、本廃水の処理には、嫌気性ラグーンと好気性ラグーンを複合させた処理システムなどが導入されているが、全窒素 (Total Nitrogen: Tn) や浮遊物などの排水基準を満たしていない。そのため、アンモニアをはじめとした窒素成分の効率的な除去手法の開発が求められている。本研究グループでは、これまで、天然ゴム製造工程廃水に対して、バフルドリアクター (baffled reactor, BR) とメタンガスの回収が可能である上向流嫌気性汚泥床 (upflow anaerobic sludge blanket, UASB) と下降流懸垂型スポンジ (downflow hanging sponge, DHS) を組み合わせた処理システムを開発し、連続処理実験を行った¹⁾。その結果、良好な有機物除去を達成したが、依然として、高濃度の窒素が残存していた。そこで、本研究では、DHS での硝化反応を確認したのち、DHS 処理水を UASB の流入口に返送することによって脱窒を試みた。また、高い窒素除去性能が確認された DHS のスポンジ保持汚泥に対して、16S rRNA 遺伝子に基づいた微生物群集構造解析を行った。

2. 実験方法

ラボスケール BR (全容積 43.7 L), UASB (全容積 9.0 L), DHS (有効容積 6.4 L) は、Hanoi University of Science and Technology に設置し連続処理実験を行った (Fig.1)。Phase 1 では、DHS における硝化性能を評価した。Phase 2 以降は、UASB での脱窒を目的に、DHS 処理水を UASB 入口に返送した (循環比:1)。供試廃水は、Phase 1 から Phase 2 までは、ベトナム・タインホア省の Vietnamese Standard

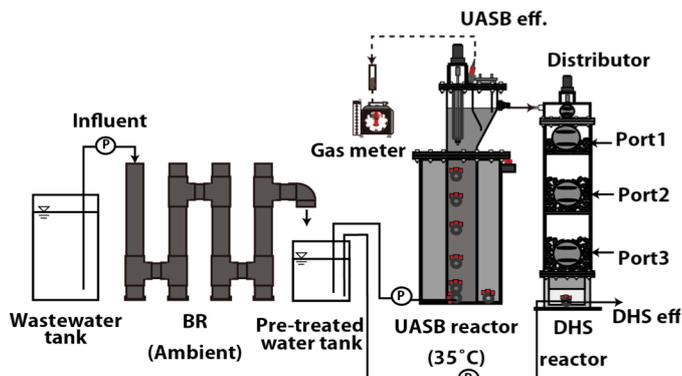


Fig.1 システムの概略図

Rubber (SVR) を製造する工場から採取した廃水、Phase 3 以降では天然ゴムラテックスに酢酸を添加し、ゴム分を除去した模擬廃水 (ラテックス廃水) を用いた。Phase 4 ではシステム全体における最大許容窒素負荷量の推定、Phase 5 では、実天然ゴム製造工程廃水と同程度の窒素濃度で運転を行った。

水質分析試料の採水箇所は、廃水タンク、BR eff., UASB eff., DHS eff.とした。分析項目は COD, 硝酸態窒素, 亜硝酸態窒素, アンモニア態窒素とした。硝酸態窒素, 亜硝酸態窒素, アンモニア態窒素はイオンクロマトグラフ (LC-20AD, Shimadzu) を用いて測定した。汚泥サンプルは、運転開始より 92 日目と 238 日目に DHS のサンプリングポート 1~3 より採取し、DNA 抽出を行った。抽出 DNA を鋳型として、原核生物の 16S rRNA 遺伝子を対象とした Univ515F-Univ806R プライマーセットを用いて PCR 反応を行った。PCR 増幅産物は精製後、次世代シーケンサー MiSeq (Illumina) により多様性を解析した。16S rRNA 遺伝子のシーケンシングは Caporaso *et al.*の方法に従った²⁾。得られた遺伝子配列情報は、QIIME ソフトウェアを用いて解析した。また、NCBI の BLAST (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>) により既知種から相同性の高い種を検索した。

キーワード DHS, 窒素除去, 微生物群集構造

連絡先 〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1 長岡技術科学大学 水圏土壌環境制御工学研究室 Tel 0258-47-1611

3. 実験結果

Fig.2 に運転開始 45 日目 (Phase 1), 238 日目 (Phase 5) における DHS 流下方向の水質プロファイル結果を示す. 処理水循環を行わなかった Phase 1 におけるシステム全体の TN の除去率は, $44 \pm 36\%$ で, 最終処理水は, $81 \pm 13 \text{ mg-N/L}$ であった. 水質プロファイルの結果, 硝化反応は主に DHS 上・中部で生じていた. これまでの研究では, 従属栄養細菌と硝化菌の間で溶存酸素の競合が起きるため, DHS 上部で有機物分解, 下部において硝化反応が起きていた. しかしながら, 本研究では, 大部分の有機物除去が既に前段 BR と UASB で行われていたため, 硝化反応は主に上・中部で起きていたと考えられる. また, DHS 下部において, 硝酸態窒素と亜硝酸態窒素の濃度が低下し, また, 全窒素濃度も低下しているため, 硝化反応とともに脱窒反応も起きていた. DHS 処理水を UASB の流入口に循環した Phase 2 では, システム全体における TN 除去率は, $56 \pm 16\%$ に上昇した. Phase 3 から Phase 5 では, より窒素濃度の高いラテックス廃水を供給した. Phase 4 では, 流入 TN 濃度を $1,335 \text{ mg-N/L}$ まで上昇させたところ, TN 除去率は 26% まで低下した. Phase 5 では, 実際の天然ゴム工場と同程度の TN 濃度 (400 mg-N/L) に設定した. Phase 5 における, TN 除去率は $65 \pm 16\%$ で, 最終処理水の TN 濃度は, $190 \pm 165 \text{ mg-N/L}$ であった. DHS 内では, アンモニアがほぼ完全に硝酸態窒素まで酸化された. しかしながら, 酸化された硝酸態窒素が, 残存している一方で, DHS 処理水の COD は, $13.0 \pm 12.5 \text{ mg-COD/L}$ まで除去されており, 有機物不足によって脱窒まで反応が進行しなかった. 以上の結果より, ベトナムにおける産業廃水排出基準の TN 項目を満たす処理水を得るにはさらなる運転条件の検討が必要であることがわかった.

Fig. 3 に運転 92 日目 (Phase 1), 238 日目 (Phase 5) における DHS 汚泥の門レベルでの微生物群集構造を示す. DHS 汚泥では, *Proteobacteria*, *Gemmatimonadetes*, *Firmicutes*, *Chloroflexi*, *Bacteroidetes*, *Euryarchaeota* が多く検出された. 運転 92 日目では, 硝化菌では, *Nitrospira* sp. と *Nitrosomonas* sp. がそれぞれ, 1.1% から 1.8% , 0.1% から 0.5% , 検出された. 一方, 脱窒菌である

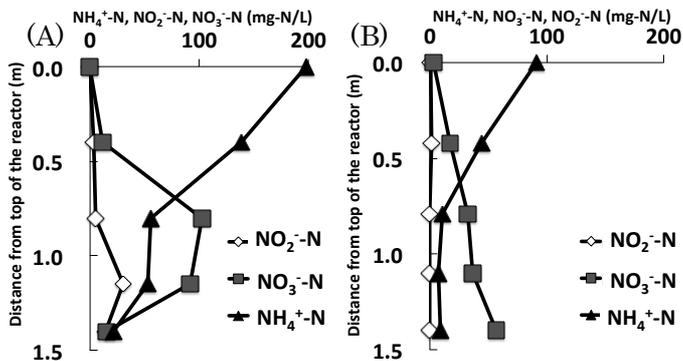


Fig.2 DHS 高さ方向の水質プロファイル結果

(A) 45 日目 (B) 238 日目

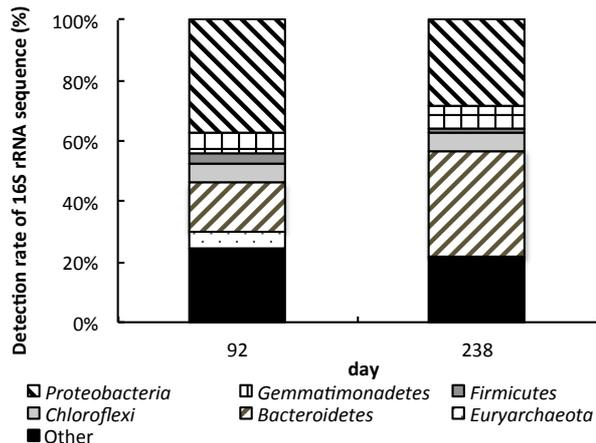


Fig. 3 運転 92 日目と 238 日目における DHS 内の門レベルでの微生物群集構造

Comomonas sp. やメタン生成古細菌である *Methanosphaera* sp. が DHS 上部で多く検出された. 運転 238 日目において, 硝化菌である *Nitrospira* sp., *Nitrosomonas* sp., *Nitrobacter* sp., がリアクター下部で多く検出された. 一方, 脱窒菌では *Comomonas* sp. と *Thauera* sp. が, 上部・下部で共通して 1.0% から 1.4% と 0.1% から 0.6% 検出された.

4. まとめ

BR-UASB-DHS システムにおいて, 処理水循環によって, TN 除去率が $65 \pm 16\%$ に向上した. しかしながら, 有機物不足によって脱窒にまで反応が至らず, 硝酸態窒素が残存した. DHS 汚泥の微生物群集構造解析の結果, 循環前後において, 硝化菌と脱窒菌の分布に違いが見られた.

参考文献

- 1) Watari *et al.* (2014), AGRO2014, p.66-73
- 2) Caporaso *et al.* (2012) ISME J. 6, pp.1621-1624.

謝辞

本研究は, JST/JICA ESCANBER PJ によって遂行いたしました.