

# 薄膜固定光触媒を利用した脱窒菌共存光合成細菌による脱色リアクターの効率化

洪 静蘭<sup>1</sup>・大瀧雅寛<sup>2</sup>

<sup>1</sup>工修 お茶の水女子大学人間文化研究科博士後期課程（〒112-8610 東京都文京区大塚 2-1-1）

<sup>2</sup>正会員 工博 お茶の水女子大学助教授（〒112-8610 東京都文京区大塚 2-1-1）

脱窒菌と共生する光合成細菌を用いて染料を連続脱色処理する際、照射リアクター内での藻類の増殖や壁面に付着により、固液分離用の濾過膜の閉塞、光透過の低下などの問題が生じてしまう。本研究では、内壁を二酸化チタンの薄膜でコーティングした石英リアクターを用いて、紫外線照射による藻類の付着、繁殖防止効果によって脱色処理の高効率化を実現した。

**Key Words:** algae, adhesion, UV-radiation, photosynthesis bacteria, photocatalysis

## 1. はじめに

現在、染色排水には染料だけではなく、窒素分も高濃度で含まれており、その窒素も同時に除去することが求められている。光依存性脱窒汚泥(photo dependent denitrifying sludge: 以下 PDDS と略す)は、高い脱色速度を持つ紅色非硫黄細菌と脱窒活性汚泥とが安定して共生する活性汚泥であり、可視光照射条件下でアゾ系酸性染料の分解と脱窒を同時に行うことができるものである<sup>1),2),3)</sup>。また、実用化に向けて実際の染色排水により近い組成の模擬染色排水を処理対象排水とし、連続処理リアクターを構築した。この処理系で、染色排水に脱窒の水素供与体としてメタノールを添加し、照射条件下で PDDS を用いて脱窒ならびに染料分解を行なった。その結果、流入する窒素の 90% 以上を脱窒処理できること、アゾ系酸性染料による着色も 50~60% の効率で除去できることが明らかとなった<sup>4)</sup>。しかし、可視光照射によりリアクター内で藻類の増殖及び壁面への付着がおり、固液分離効率の悪化、光透過量の低下などの問題が生じる。そこで本研究は、光触媒を利用してこの藻類の増殖と付着を抑制し、脱色効率の改善を試みたものである。光触媒とし

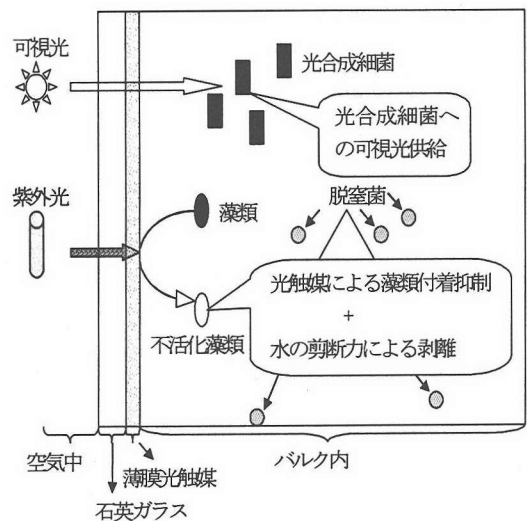


図-1 光触媒利用型リアクターにおける想定している防藻のメカニズム

て、二酸化チタンを用いた。

二酸化チタンは 380nm 以下の光を吸収し、その表面に電子・正孔という二つのキャリアが生成し、酸化還

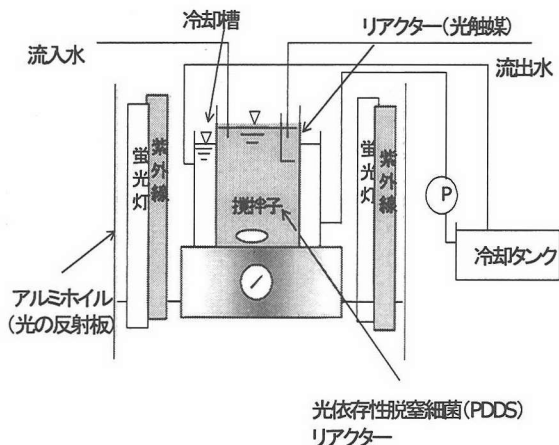
元反応がおこる。これらは  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{O}_2^\cdot$  などと反応して  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2$  などの反応活性種が生成し、これらによっても酸化還元反応が起こる。この光触媒反応については、1980年代から主に、有機物の酸化分解作用について研究されてきている<sup>5),6),7)</sup>。1990年代に入ってから、微生物の殺菌不活化に応用する研究が行われており、細菌では *E. coli*, ウィルスは大腸菌ファージ  $Q_\phi$  が対象とされた研究も見られる<sup>8)</sup>。また、酸化チタンコーティング処理を行った玉砂利の表面では、藻類の付着が抑制されることも報告されている<sup>9)</sup>。

本研究に想定される光触媒利用型リアクターの藻類増殖抑制メカニズムの概念図を図-1に示す。光触媒は紫外光を吸収して酸化還元反応により藻類の増殖、付着を防止する一方、可視光は吸収せずに、可視光利用効率を促進させることができる。この機構により、脱色菌共存光合成細菌による脱色高効率リアクターの開発を行うものである。

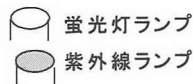
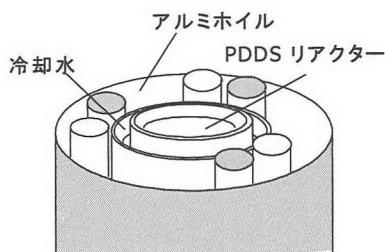
## 2. 実験材料と方法

### (1) 実験装置

PPDS のリアクターは図-2のような二重円筒管型石英リアクターで作製した。二重円筒管の内管部分の高さは15cm、直径は9cm、容量は0.9Lで、内壁を光触媒である二酸化チタンの薄膜でコーティングした。光源として、6w 蛍光灯ランプ（日立 FL6W-B）三本を使用した。冷却水は二重円筒管外筒の下部の注入口から外筒と内筒の間を流れて上部の注出口から出るようにした。途中に冷却水槽とローラー式ポンプを取り付け、冷却水を循環させた。染色排水を連続的に供給し、PPDSは磁気攪拌子により85rpmで緩速攪拌させた。固液分離は直径2cmの円筒の底部に工業用パッドを装着したフィルタ・セパレータで行った。また採集した全てのサンプルは孔径  $0.45\mu\text{m}$  のセルローズアセテート製のフィルターで濾過してから、測定を行った。光触媒用の紫外線光源として6w 殺菌ランプ（日立 GL6）もしくは6w ブラックライト（三共電気 FL6BLB）を用い、図-2b)のように各ランプを配置した。以後、蛍光灯ランプはFL、紫外線ランプはUV、ブラックライトランプはBLと略す。一つのリアクターは、藻類の付着を防止する目的で、浸漬法により石英管の内側表面に光触媒である二酸化チタンを薄膜状にコーティングした。二酸化チタンは日本曹達株式会社製保護接着層塗布（NDC-100A）と光触媒層塗布液（NDC-100C）を用いた。引き上げ速度は30mm/minとし、直ちに120°Cで15分間乾燥させた。二酸化チタン層の膜厚はおおよそ  $1\mu\text{m}$  であった。また、各光源による光の透過率を調べるため、測光システ



a) PPDS reactor with photocatalysis



b) Lamp position

図-2 実験装置

ム（MCPD-2000:大塚電子製）を用いて、UVランプ、ブラックランプ、蛍光灯の各光源について、光触媒コーティングガラスと、コーティングなしのガラスの透過光スペクトルを測定した。

### (2) 実験手順と方法

膜光触媒リアクター内のPPDSへの影響原因として透過した紫外光によるPPDSへの影響、及び光触媒反応がPPDSに与える影響が考えられる。そのため、下記の表-1の様に実験条件をRun1~Run10まで設定した。光触媒反応による藻類付着、繁殖防止効果を確認するため、Run1は図-2と同じガラス製リアクターを作製し、対照実験とし、Run2,3と共に回分式で行った。又、Run1とRun2については連続式でも行った。ここでいう回分式実験は、図-2の流入、流出を止めて行い、連続実験は、流入、流出を行って実施した。Run4,5,6は光触媒による直接の脱色効果を見るために行い、Run1と比較した。Run7~Run10は光触媒反応によるリアクター内の菌数

の影響を調べるために行った。

返送汚泥は、光合成細菌の働きをもたない汚泥として東京都内の下水処理場から採集したものを PDDS の MLSS 同程度の約 3500mg/L まで希釈して用いた。PDDS は一日を 1 サイクルとする fill and draw 法により馴養した。一日に一度攪拌を止め、汚泥を沈殿させ、上澄み液を除去した。次いで、水道水を注入し、メスアップした後、脱窒培地を投入した(表-2)。pH は培地中のリン酸緩衝液の働きにより 7.5 前後に維持された。菌数の測定は MPN 法によって計数した。脱窒菌数計測培地として表-3 に示す Giltay<sup>10)</sup>培地を、光合成細菌数計測培地として表-4 に示す G-M 培地<sup>11)</sup>を、用いた。培養に先立ち、試験管(内径 18mm にそれぞれ培地を 9ml 分注した。脱窒菌の計数に関しては、脱窒ガス捕集のためダーラム管を培地中に封入した。フロックを分散した PDDS を 0.1%生理食塩水で 10 倍希釈列を作り、殺菌した培地に希釈した試料を 1ml、接種し、培養は暗条件下で行なった。光合成細菌の培養は嫌気ジャー(三菱ガス化学、アネロパック)を用い、約 4,000 lux の照度で照射を行った。どちらの菌も 30°C で 1~2 週間培養後、菌の生育の認められた試験管数を数え、MPN 法により細菌数を求めた。なお菌の生育については、光合成細菌については培地が赤色に懸濁したもの、脱窒菌については BTB 指示薬による着色の変化ならびにガス発生の有無により確認した。

### (3) 対象物質

PDDS 汚泥の分解対象染料として Acid Blue 92 (C. I. 13390, 東京化成工業、測定吸光波長: 560nm, 以下 AB92 と略す)を用いた。この構造式を図-3 に示す。この AB92 を表-2 の脱窒培地に添加して供試試料とした。

表-1 実験条件(FL:蛍光灯ランプ, UV:紫外線殺菌ランプ, BL:ブラックライトランプ)

RUN NO.	TiO <sub>2</sub> の有無	光源	共存液	実験方式
1	×	FL	PDDS	回分、連続式
2	○	FL+UV	PDDS	回分、連続式
3	○	FL+BL	PDDS	回分式
4	○	UV	返送汚泥	回分式
5	×	FL	返送汚泥	回分式
6	○	UV	イオン交換水	回分式
7	×	UV	PDDS	回分式
8	×	BL	PDDS	回分式
9	○	UV	PDDS	回分式
10	○	BL	PDDS	回分式

表-2 脱窒培地組成

組成	濃度(mg/l)
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	74.4
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10.7
NaCl	6.0
KCl	2.8
CaCl <sub>2</sub>	3.7
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	4.1
KNO <sub>3</sub>	1000
CH <sub>3</sub> OH	555

表-3 Giltay 培地の組成

A 液	
組成	濃度
KNO <sub>3</sub>	1.0g
L-Asparagine Monodyrate	1.0g
1%Bromothymol blue · alcohol	5ml
Ion exchange water	500ml

B 液	
組成	濃度
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	8.5g
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	1.0g
FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.05g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.0g
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.2g
Ion exchange water	500ml

A, B 両溶液を混合する (pH=7.0~7.2)

表-4 GM 培地の組成

組成	濃度(g/L)
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.5
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.5
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.2
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	5.3 × 10 <sup>-2</sup>
Taiiamine-HCl	1.0 × 10 <sup>-3</sup>
Nicotinic acid	1.0 × 10 <sup>-3</sup>
Biotin	1.0 × 10 <sup>-6</sup>
MnSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.2 × 10 <sup>-3</sup>
Ferric cittrate	2.45 × 10 <sup>-3</sup>
CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.95 × 10 <sup>-3</sup>
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1.0 × 10 <sup>-3</sup>
L(-)-Malic Acid	2.7
HOOCCH(NH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONa · H <sub>2</sub> O	3.8
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.8

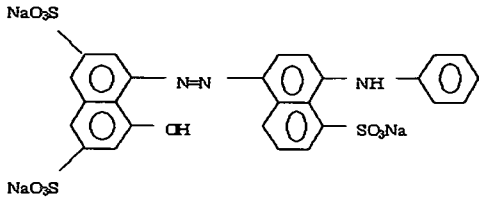


図-3 AB92の構造

### 3. 実験結果及び考察

#### (1) 照射スペクトルの測定

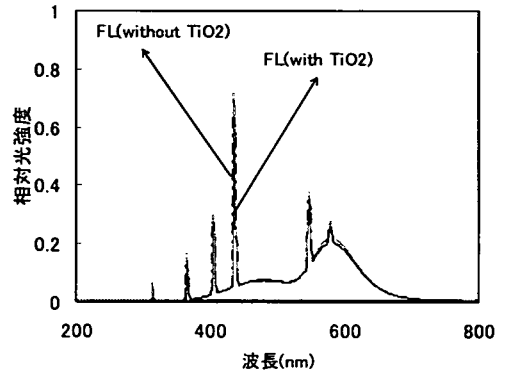
光触媒透過による各光源照射スペクトルの変化を図-4に表示した。図に示されるように、薄膜固定光触媒は290nm以下の波長はほとんど吸収されている。例えば、図-4b)において254nmの波長は、光触媒により相対光強度が0.8から0.04となり、5%のみが透過していることが分かる。従って、透過UV光による微生物への影響は少ないと考えられる。また、図-4c)には360nm前後の波長は85%以上が透過するが、Meulemans, C. C. E.の研究<sup>12)</sup>によれば、320nm以上の光は不活化効果少ないことより、透過BL光による微生物への影響小さいと考えられる。

#### (2) UV/BL照射効果について

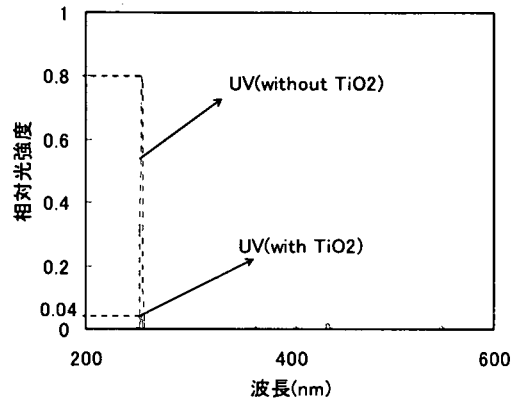
##### a) UV/BL照射による防藻性能の評価(回分実験)

藻類付着、繁殖防止を確認するため、図-2に示す装置を用いて、Run1, Run2とRun3を回分式にて行った。Run2では、リアクターに藻類の付着と繁殖は見られなかったが、Run1ではリアクター内のPDSSには装置運転の二日目に大量の藻類が繁殖し、汚泥の全体的な色は褐黄色から緑色に変わったことが観察された。Run3では最初一週間内に藻類の大量に繁殖が見られたが、八日目になると藻類が減少し始め、その後汚泥の全体的な色は緑色から黄色に変わったことが見られた。それは、(1)で述べたようにBL照射光透過性が高く、藻類への不活化能力は小さいものの、長時間照射によって徐々に不活化効果が見られたと考えられる。実験開始一ヶ月後のRun1及びRun2リアクター壁面への藻類付着の違いを図-5に示す。これにより薄膜固定光触媒リアクターに、UVを照射した場合、藻類の付着を抑制する効果が顕著に見られることが明らかになった。すなわち薄膜固定光触媒が紫外光を吸収して酸化還元反応を発生させ、その生成した活性種の強力な酸化還元力によって、藻類細胞に損傷を与え、かつリアクター内の流れによるせん断力により壁面への付着を防いだためと考えられる。また、顕微鏡で行った観察結果により、増殖した藻類は藍藻のクロオコックス属が主で

##### a) 蛍光灯ランプ



##### b) 低圧UVランプ



##### c) ブラックライト

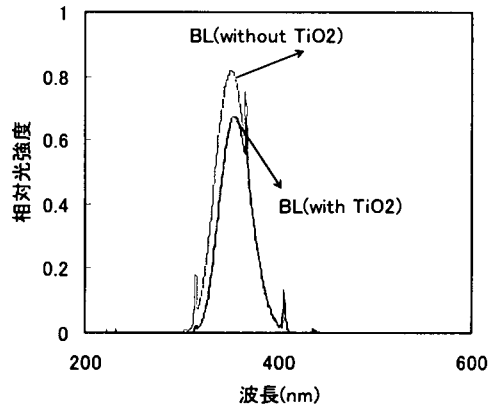
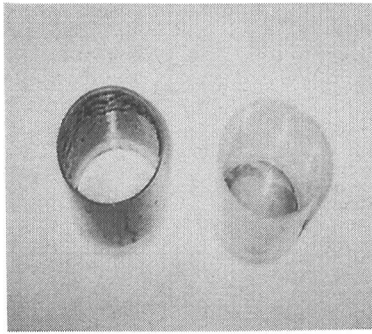


図-4 光触媒コーティングの有無による各光源のガラス透過光スペクトルの相違

あった。そこで、純株 *Chroococcus* sp. (ATCC, 27269) を実験に用いて、光触媒反応による藻類の影響について観察を行った。2.5時間後の試料中には、光触媒反応 (UV=1.20mw/cm<sup>2</sup>) を受けた藻類細胞は脱色され、細胞



左: Run1 右: Run2

図-5 リアクター壁面への藻類の付着

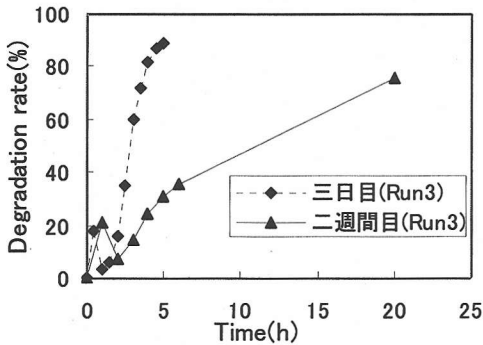


図-6 BL照射によるPDDSの影響(BL照射量=0.4~0.8mw/cm<sup>2</sup>, MLSS=4000mg/L)

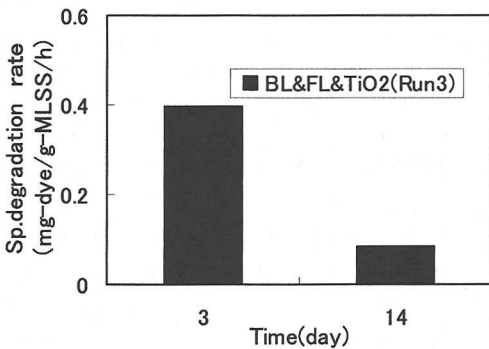


図-7 BL照射によるPDDSの比脱色速度の影響 (BL照射量=0.4~0.8mw/cm<sup>2</sup>, MLSS=4000mg/L)

変形したものが見られた。また、二日間光触媒処理を行った藻類細胞を蛍光灯(3000 lux)で2日間に渡って照射したが、細胞は増殖せず、逆に細胞数は  $150 \times 10^3$  [個/ml] から  $35 \times 10^3$  [個/ml] まで減少したことが分かった。これは、光触媒反応により藻類の増殖能が破壊したためと考えられる。Run1 リアクター内では光触

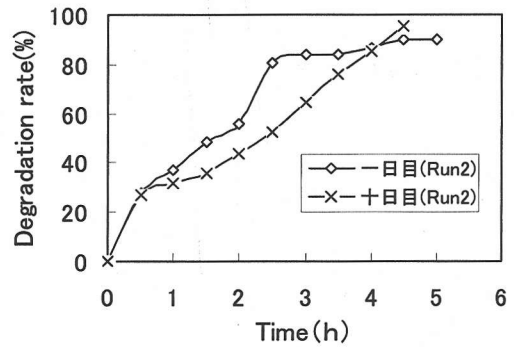


図-8 UV照射による光触媒リアクター内のPDDSの影響(UV照射量=0.5~0.9mw/cm<sup>2</sup>, MLSS=3500mg/L)

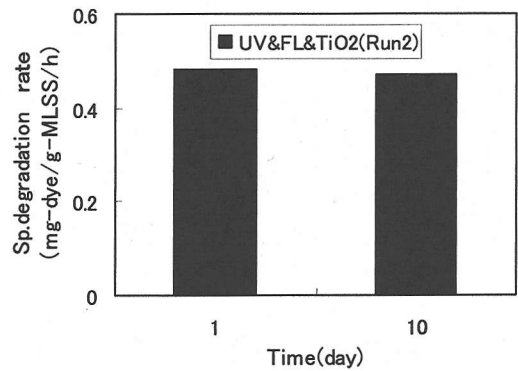


図-9 UV照射による光触媒リアクター内にPDDSの比脱色速度の影響(UV照射量=0.5~0.9mw/cm<sup>2</sup>, MLSS=3500mg/L)

媒反応がないため、増殖した藻類は、粘着物を分泌してリアクター壁面に付着し、可視光の透過を阻害したと考えられる。

#### b) UV/BL照射によるPDDSの脱色能の影響について

(1)で述べたようにBLではTiO<sub>2</sub>の透過率が高く、BL照射光によるPDDSへの影響が考えられる。そこで、Run3の条件下で14日間運転し、3日と14日目のPDDSのAB92の脱色効率を回分試験にて測定した結果を図-6,7に示した。BL照射下に14日目では、PDDSによるAB92の脱色効率、比脱色速度が大幅に減った。320nm以上の光は不活化効果が少ないことを報告<sup>12)</sup>されたが、この結果はPDDS中の光合成細菌がBL照射下によって、阻害影響を受けたことを示唆した。一方、UVではTiO<sub>2</sub>の透過率が非常に低いため、直接の阻害影響は考えにくい。吸収されたUVがTiO<sub>2</sub>を励起して、生成される酸化還元力によりPDDSが影響を受けることが考えられる。そこで、10日間運転を行い、一日目と10日目にPDDSによるAB92の脱色能力を測定するために、

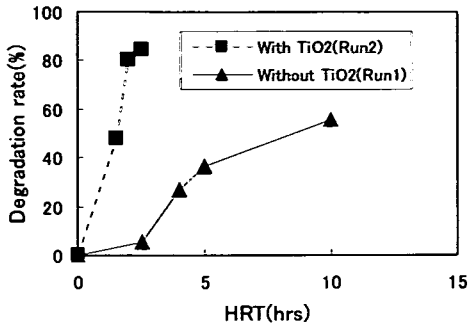


図-10 PDDSによるAB92の除去及ばすHRTの影響 (MLSS=3800 mg/L)

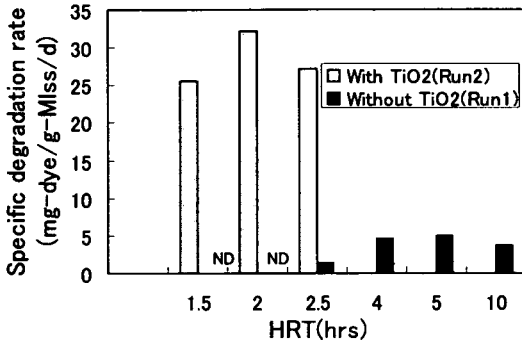


図-11 PDDSの比脱色除去速度とHRTの関係 (MLSS=3800mg/L, ND=no data)

回分式験を行った。

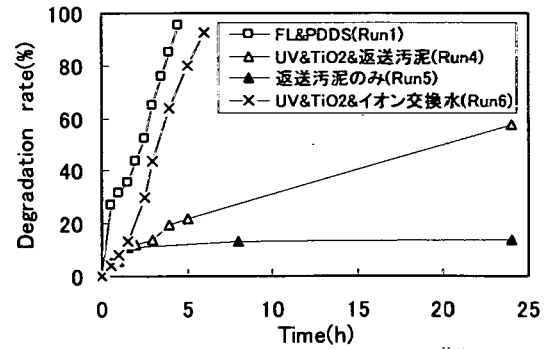
図-8, 9に示したように、十日間UV+FL照射下で流通実験を行った。光触媒リアクター内のPDDSによるAB92の脱色効率と比脱色速度は、一日目のPDDSの脱色能と比べ、変動がほとんどないことが分かった。従って、本装置における光触媒反応はPDDSの脱色能には影響が少ないと考えられた。

### c) UV照射によるAB92の連続処理の影響について

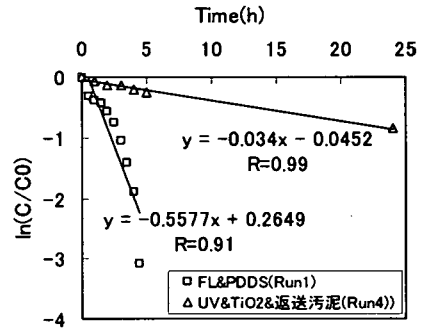
Run1とRun2リアクターにおいて、PDDSによるAB92の連続処理実験を行った結果を図-10に示した。HRTが2.5時間ではRun2リアクター内のAB92は80%以上に分解されたが、Run1のリアクター内では5%以下しか除去できなかった。また、Run2のリアクター内PDDSの比脱色速度はRun1より大幅に増加した(図-11)。Run1の比脱色速度が非常に小さかった。この原因として、Run1のリアクター壁面に藻類が付着し、リアクター内への光の供給が悪くなったことによるものと考えられる。

### (3) 光触媒リアクター中のTiO<sub>2</sub>反応の寄与分

Run2の実験においてTiO<sub>2</sub>によるAB92の直接酸化分解への寄与を調べるため、共存物質下での触媒効果に



a) AB92の除去速度の経時変化 (MLSS=3500mg/L, AB92=1.0mg/l)



b) PDDS及び触媒反応の脱色効果

図-12 光触媒リアクター中のTiO<sub>2</sub>反応の寄与分

について検討した(図-12, a)。返送汚泥のみRun5の条件下ではAB92の除去は約13%を見られた。汚泥によるAB92の吸着を考え、返送汚泥はAB92をほとんど脱色できないことが分かった。共存物質は存在しないRun6の条件下ではAB92の60%除去には約4時間が必要であったが、Run4では約24時間が必要であった。そこで、共存物質量が増加するにつれて、触媒効果が低下していくことが分かった。また、触媒脱色速度とPDDSの生物的脱色速度を比較するため、Run1とRun4の脱色反応を一次反応と仮定して、図-12, b)に示した。Run1の速度係数値は0.56[1/h]、Run4の速度定数値は0.03[1/h]であることが分かった。Run1でPDDSによるAB92の生物的脱色速度はRun4の共存物質下での触媒的脱色速度は約16倍大きく、触媒反応による脱色への寄与分は、非常に小さいことが分かる。

### (4) PDDS中の細菌数の測定

図-13は各状態下の菌体量についての分析結果である。光触媒のないリアクターでは、Run7でUV照射5日後の菌体濃度は照射前より4~5オーダー低いことが分かった。それは透過した紫外線の殺菌効果と考えら

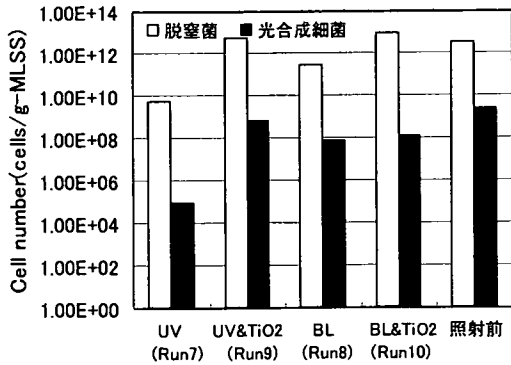


図-13 照射後の菌体量の変化 (運転時間=5日間)

れる。一方、光触媒がある Run9 では、UV 照射 5 日後の菌体濃度は照射前より、大きな違いはないといえる。従って、本実験条件では光触媒の酸化還元力によって、リアクター内の菌体の増殖へは大きな影響を及ぼしていなかったと考えられる。また、Run8 と Run10 で BL 照射時間が 5 日後の菌体濃度も照射前より大きな違いがないことがと見られた。それは、照射時間が短いためと考えられる。(2)で述べたように、14 日間運転後の PDSS の脱色速度は大幅に減ったことより、BL を長時間照射すると PDSS 内の菌が不活化される可能性がある。

#### 4. 結論

本研究で得られた知見を以下にまとめた。

- (1) UV 照射を用いた膜光触媒リアクターにおいては、壁面に藻類付着現象及び異常増殖現象は見られなかった。
- (2) 14 日間の BL 照射により、PDSS 内細菌は影響を受け処理効率が悪化することが分かった。
- (3) 光触媒リアクターへの UV 照射による光触媒反応においては、10 日間にわたり PDSS の脱色能力に影響をほとんど与えないことが分かった。
- (4) 光触媒により藻類付着を防止して、可視光透過を維持させたことより、PDSS の脱色能力を著しく増加させ、薄膜光触媒を用いたリアクターによる AB92 の連続処理において必要な水理学停留時間を大幅に減らすことができた。
- (5) 光触媒の酸化還元力による、リアクター内の菌体増殖への著しい影響は見られなかった。

は、光依存性脱窒汚泥を提供して頂戴した。ここに記して感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 古川憲治, 黒木征一郎, 中岡元信: 光依存性脱窒条件下での染料の微生物分解, 用水と廃水, Vol. 40, No. 9, pp. 775-781, 1998.
- 2) Furukawa, K., Kuroki, S., Nakaoka, M.: Biodegradation of azo dyes under photo-dependent anoxic conditions, *Proc. of Water Environment Federation 72th Annual Conference & Exposition (CD-ROM)*, 1999.
- 3) Kuroki, S., Furukawa, K., Yoshiyama, M.: Biodegradation of acid azo dyes by newly isolated purple nonsulfur bacteria, *Japanese Journal of Water Treatment Biology*, Vol. 37, No. 2, pp. 69-75, 2001.
- 4) Hong, J., Otaki, M., Joseph D. Rouse, Furukawa, K.: Continuous Treatment of Azo Acid Dyes by Photo-Dependent Denitrifying Sludge, *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 14, No. 3, pp. 296- 302, 2002.
- 5) Huster, K. & Moza, P. N.: Photochemical degradation of dicarboximide fungicides in the presence of soil constituencies. *Chemosphere*, Vol. 35, pp. 33- 37, 1997.
- 6) Sturini, M., Fasani, E., Prandi, C., and Albini, A.: Titanium dioxide-photocatalysed degradation of some anilides. *Chemosphere*, Vol. 35, pp. 931-937, 1997.
- 7) Franke, R. and Franke, C: Model reactor for photocatalytic degradation of persistent chemicals in ponds and wastewater, *Chemosphere*, Vol. 39, No. 15, pp. 2651-2659, 1999.
- 8) Otaki, M. Hirata, T. and Ohgaki, S: Aqueous Microorganisms inactivation by photocatalytic reaction, *Water Science and Technology*, Vol. 43, pp. 115-118, 2000.
- 9) 松本豊, 堀田利恵子, 松下和弘: 光触媒による藻類の除去, *Materials Integration*, vol. 14, No. 2 pp. 19-21, 2001.
- 10) 土壤微生物研究会編, 新編土壤微生物実験法, 養賢堂, pp. 386, 1992.
- 11) 佐々木 健, 竹野健次, 江本美昭: 光合成細菌による有機酸, 揮発性脂肪酸の消費と水素生産, *水環境学会誌*, Vol. 19, No. 1 pp. 63-70, 1996.
- 12) Meulemans, C. C. E.: The basic principles of UV-disinfection of water, *Ozone Science & Engineering*, vol. 9, pp. 299-314, 1987.

(2002. 8. 1 受付)

謝辞: 本研究にあたって、熊本大学の古川憲治教授に

# IMPROVEMENT OF DECOLOR BY PHOTOSYNTHETIC BACTERIA COEXISTING WITH DENITRIFYING BACTERIA REACTOR USING THIN FILM PHOTOCATALYSIS

Jinglan HONG and Masahiro OTAKI

A successful prevention of algae adhesion and growth using thin film photocatalysis has been demonstrated in a continuous flow bench-scale photo-catalyzed reactor. The effect of UV or BL exposure on photo-dependent denitrifying sludge (PDDS) and algae coexisting in the reactor were investigated. Even though algae adhesion could be controlled by thin film photocatalysis with UV, the negative effect on PDDS was negligible and continuous biodegradation of Acid blue92 was significantly improved.