

VII-51

硫酸還元菌を用いた酸性廃水の処理に関する基礎的研究

岩手大学工学部 学生員 ○田中小耶子 佐々木貴史
同 上 正 員 伊藤歩 相澤治郎 海田輝之

1. はじめに

赤川は岩手県八幡平にある旧松尾鉱山の廃水処理施設からの処理水を受容する河川である。この河川では、処理水に加え、低 pH で重金属を含む浸透水が比較的多く流入し、pH は中流部においても 3~4 程度と低く、このような水環境を改善する為には、まず pH を上昇させる必要がある。現在、鉄酸化細菌と CaCO_3 を用いた鉱山廃水の処理が行われているが、長期に渡る処理費用を出来るだけ軽減する為に新たな処理手法を検討する必要があると考えられる。本研究では、酸性河川の水環境の改善を目的とし、鉱山廃水に多量に含まれる硫酸イオンの、硫酸還元菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)による還元作用に伴う水素イオンの消費とアルカリ度の生成に着目して硫酸還元菌による pH の上昇と種々の基質の利用可能性について検討した。

2. 実験方法

2.1 低 pH での PE 培地による SRB の回分培養実験

本研究に用いた SRB は下水消化污泥から分離したものである。その培養は表-1 に示す PE 培地を用いて行った。SRB による硫酸還元により pH の影響を検討するために、まず 1l 振とうフラスコに PE 培地 800ml と前培養した SRB 培養液 200ml を混合させ、pH をそれぞれ 4.5, 5.0, 5.5 に調整し、25℃の恒温室内で培養を開始した。ただし、溶存酸素濃度を低下するために、窒素曝気を行い、溶存酸素量が 0mg/l

表-1PE 培地組成

成分	
酵母エキス(g)	1.0
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COONa}$ (g)	3.5
Na_2SO_4 (g)	1.0
K_2HPO_4 (g)	0.5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	2.0
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	0.5
純水(1)	1.0
pH	7.0-7.5

になった事を確認した後、還元剤としてアスコルビン酸(0.5g)を添加した。SRB は SO_4^{2-} を還元し、培地中に黒色の FeS の沈殿物を生成する為、培地が黒変するまでは pH を調整し続けた。測定項目は pH、 SO_4^{2-} 、TOC とし、 SO_4^{2-} の測定方法は、試料を濾過後、比濁法に基づいて行った。TOC は TOC-5000A (島津製作所) で測定した。

2.2 SRB による SO_4^{2-} の還元に及ぼす基質の影響

培地は PE 培地に含まれる $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COONa}$ と粉末酵母エキスを取り除き、表-2 に示す基質と窒素源としてのモル塩 $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(0.4\text{g}))$ を添加した改変 PE 培地を用いた。これらの培地に SRB 培養液の沈殿物(遠心分離により回収)を菌体の接種源としてそれぞれ添加した。SRB は生分解性プラスチックのポリマーや、炭水化物、たんぱく質をそのまま基質として利用できないと考えられる。よって他の細菌により基質を低分子化するため、消化污泥 50g (湿潤重量) を添加した。培養方法、測定項目は 2.1 と同様である。なお、pH は 6.0 に実験初期の 2 日間だけ調整した。

3. 結果及び考察

3.1 低 pH での PE 培地による SRB の回分培養実験

この実験における pH、 SO_4^{2-} 、TOC の変化を図-1、図-2、図-3 にそれぞれ示す。pH5.5 では、培養開始後 5 日目には SO_4^{2-} 濃度が 1000mg/l 程度減少し、pH は 7.5 前後まで上昇した。pH5.0 では、 SO_4^{2-} 濃度は 600mg/l 程度減少し、pH は 6.5 前後まで増加した。pH4.5 では、培養を 30 日間続けたが SO_4^{2-} 濃度は減少せず、pH が増加することも無かった。TOC はすべての条件で減少する傾向を示した。 SO_4^{2-} 濃度が一定になった時点での SO_4^{2-} 濃度の減少量から求めた生成 H_2S 量は pH5.5 において約 350mg/l、pH5.0 において約 150mg/l となった。竹内らは H_2S が 150(mg/l)以上で SRB 活性を阻害するという結果を得ている。¹⁾

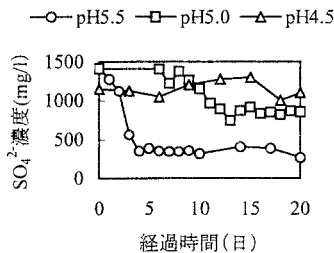
図-2 SO_4^{2-} 濃度の経時変化

表-2 実験条件

基質(湿潤 100g)		消化污泥 (湿潤重量 g)
基質名	成分	
ビオノール*1	ポリブチレンオキシド	50
レイシア*1	ポリ乳酸	
セルカグリーン PH07*1	ポリカプロラクトン	
セルカグリーン PHB02*1	ポリカプロラクトン	
乳しょう*2	乳糖、水溶性たんぱく質	
酒粕	糖	
おから	たんぱく質	

*1 生分解性プラスチック

*2 チーズの製造のあと分離される水溶液。

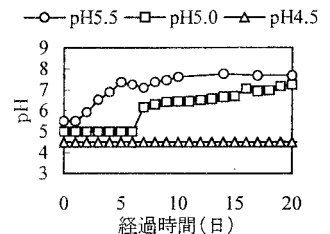
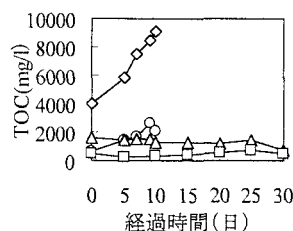
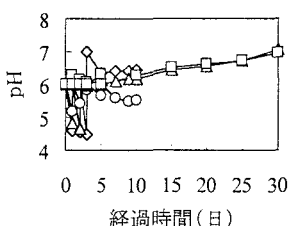
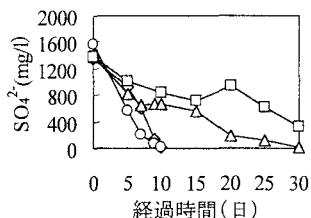


図-3 TOC の経時変化

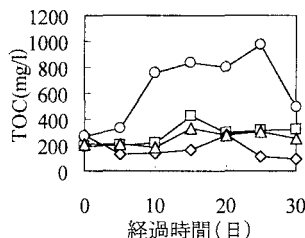
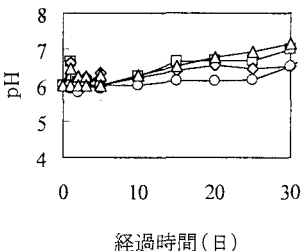
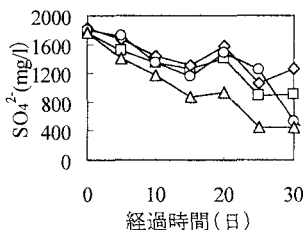


◇- 酒粕 ○- おから ▲- 乳しよ □- 牛糞

図-4 SO_4^{2-} 濃度の経時変化

図-5 pHの経時変化

図-6 TOC濃度の経時変化



□- ビオノーレ ◇- レイシア ○- CGPH07 ▲- CGPHB02

図-7 SO_4^{2-} 濃度の経時変化

図-8 pHの経時変化

図-9 TOC濃度の経時変化

本実験で SO_4^{2-} が十分に残存しているにもかかわらず SRB の活性が低くなった原因としては生成される遊離 H_2S が SRB の活性を阻害している可能性も考えられる。また、SRB に適した基質の不足も考えられるが、今回の実験データだけでは断定することはできないため、今後さらに検討する予定である。結果として本実験において SRB は pH5.0 まで硫酸塩を還元できることが分かった。

3.2 SRB による SO_4^{2-} の還元に関与する基質の影響

基質として酒粕、おから、乳しよ、牛糞を用いた場合での SO_4^{2-} 濃度、pH 及び TOC 濃度の経時変化を図 4、5、6 に示す。まず、図-4 より、酒粕とおからでは培養開始後急激に SO_4^{2-} 濃度は低下し、10 日目には 20mg/l 以下になった。乳しよと牛糞では 30 日後には SO_4^{2-} 濃度がそれぞれ 20mg/l 以下、約 300mg/l となった。牛糞では他の三種類と比較すると、 SO_4^{2-} 濃度の減少速度が少し遅い傾向にある。pH について見ると、酒粕、おから、乳しよでの実験初期の pH は変動が激しく 4.5 付近まで低下した。これは、酒粕、おから、乳しよの溶解による化学的な反応によって生じたものとも考えられた。しかしながら、それぞれ 3 種類の基質と蒸留水を混合しただけでは pH の極端な低下は認められず、消化汚泥を添加した後、約 12 時間後に pH 低下が認められたことから、糖、たんぱく質が嫌気性細菌により低級脂肪酸や有機酸に分解されたものと考えられる。また、牛糞では pH の極端な低下は認められなかった。これは牛糞に多量に含まれる NH_3 などの緩衝作用の影響によるものと分解の速度が遅いためと考えられる。以上の結果より、おから、酒粕、乳しよ、牛糞中の有機物が消化汚泥中の細菌により低分子化され SRB が利用可能な状態まで分解されることが分かった。次に、生分解性プラスチックを基質に用いた場合の SO_4^{2-} 濃度、pH、及び TOC 濃度の経時変化を図-7、8、9 に示す。図-7 より、CGPHB02 は生分解性プラスチックの中で培養初期段階から SO_4^{2-} 濃度の減少量が最も多かったのに対し、CGPH07 では培養開始後 30 日目で SO_4^{2-} 濃度が急激に減少した。これらの結果をもとに、レイシア、ビオノーレと比較して CGPHB02、CGPH07 が SRB にとって基質として利用しやすい有機物に分解されていると言える。融点はそれぞれビオノーレ 114℃、レイシア 180℃、セルグリーン 60℃であり 4 融点が高い生分解性プラスチックを基質として用いた場合、SRB の活性が高く、 SO_4^{2-} の減少量も多くなるという結果を得た。SRB の生理特性の観点から見た場合、おから、酒粕、乳しよは嫌気分解による酸生成が SRB によるアルカリ度の生成を上回ってしまい、pH が SRB の硫酸塩還元が可能な条件以下に低下した。しかしながら、牛糞、CGPHB02、CGPH07 では pH 低下は認められない為、基質としての利用に適していると考えられる。

4. おわりに

本研究では、回分培養における SRB による硫酸塩の還元は pH5.0 でも可能であり、pH が上昇した。また、混合培養において SRB はおから、酒粕、乳しよ、牛糞、CGPHB02、CGPH07 を基質として SO_4^{2-} の還元を利用できることが分かった。

<参考文献>

- 1) 竹内準一：硫酸塩還元細菌の生理生態 用水と廃水 vol.31 No.4 (1989)
- 2) 白石信夫，谷吉樹，工藤謙一，福田和彦：実用化進む生分解性プラスチック，(株)工業調査会，2000