

VII-55 生分解性プラスチックを用いた嫌気性細菌群による酸性廃水の処理に関する基礎的研究

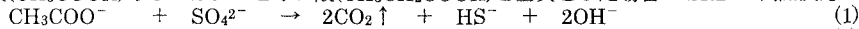
岩手大学工学部 学生員 工藤美美子 ○佐々木貴史
同 上 正 員 伊藤歩 相澤治郎 海田輝之

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。現在旧松尾鉱山跡地では、鉄酸化細菌と CaCO_3 を用いた廃水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は、新たな経済的処理手法を開発する必要があると考えられる¹⁾。本研究は、鉱山廃水に多量に含まれる硫酸イオンと硫酸還元菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)を用いて、その還元作用により廃水のアルカリ度を上昇させ、酸性河川の水環境の改善を目的とした。また、SRB の基質として今後その需要の拡大が予想される生分解性プラスチック²⁾(CGPH07)の利用可能性について検討した。

2.SRB の代謝反応³⁾

酢酸(CH_3COOH)あるいはプロピオン酸($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)を基質とした場合の SRB の代謝反応を以下に示す。



HCO_3^- と HS^- は、生成されると水中に溶解するが、その溶解度以上になると H^+ と結合し、それぞれ CO_2 と H_2S となり、系外に放出される。これらの反応式から、アルカリが生成され pH が上昇する。

3.生分解性プラスチック

本実験で用いた生分解性プラスチックは CGPH07 である。これはメチレン基とエステル基の単一ユニットを繰り返した構造を持つ熱可塑性ポリマーであり、現在フィルム包装資材やコンポストバックに利用されている。CGPH07 は、好氣的、嫌氣的分解によって有機物を溶出する事が知られている。

4.実験方法

4.1 酢酸を用いた SRB の培養実験

酢酸を SRB の基質として、その資化性について検討する為に以下の条件で実験を行った。5 L 容の三角フラスコに表-1 の培地 5 L と消化汚泥を 4 g/L になるように添加し、窒素曝気を行い、溶存酸素濃度がほぼ 0 mg/L になったことを確認した後、還元剤としてアスコルビン酸を 0.4 g/L になるように加えた。その後、pH を 6.0 に調整し、25℃ の恒温室内でスターラーにより攪拌し、嫌氣的に培養を行った。測定項目は、pH、硫酸イオン、有機酸、TOC とした。

4.2 生分解性プラスチックを用いた SRB の半回分培養実験

生分解性プラスチックの嫌氣的分解と、その代謝物を利用した SRB による硫酸塩還元を目的として、以下の条件で実験を行った。

Sample : 1 L の振とうフラスコに生分解性プラスチック(CGPH07) 750cm³、溶液①(表-2 に示す培地の基質分を抜き、 SO_4^{2-} 濃度 2 倍の改変 PE 培地(培地 A)800mL に、SRB 培養液 80mL を遠心分離して得られた沈殿物と消化汚泥 50g(湿潤重量)を混合したもの) 600mL を添加した。

ブランク : 1 L の振とうフラスコに生分解性プラスチック(CGPH07) 750cm³、溶液②(表-3 に示す基質分と硫酸塩抜きの改変 PE 培地(培地 B)800mL に消化汚泥 50g(湿潤重量)を混合したもの)を 600mL 添加した。

各種初期濃度を測定する為に、培養開始前にあらかじめフラスコ内の溶液 100mL を引き抜き、新たに上記の各溶液で損失分を補った。その後、窒素曝気を行い、液相の溶存酸素濃度がほぼ 0 mg/L になった事を確認し、窒素曝気を行いながら HCl、または NaOH を用いて、Sample は pH6.0、ブランクは pH5.5 に調整し、気相部を N_2 ガスで置換した後、25℃ の恒温室内で嫌氣的培養を開始した。

pH は毎日モニタリングし、Sample では pH の低下が生じた場合に、pH の低下による SRB の生育阻害を防ぐ為、pH を 6.0 に調整し、ブランクは pH を 5.5 に保った。滞留時間を 30 日とし、5 日毎に培養液 100mL を抜き取り、10 日毎にそれぞれの培地 300mL を補充した。Sample は培地 B に補充までの間に消費した分の硫酸塩(Na_2SO_4 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)を添加したもの、ブランクは培地 B で補充した。補充の際、Sample は pH を 6.0 に調整し、pH が再度上昇するかを見た。また、測定項目は、pH、硫酸イオン(Sample のみ)、有機酸及び TOC とした。

5.実験結果及び考察

酢酸を用いた実験の pH と硫酸イオン濃度の経時変化を図-1 に示す。pH は培養開始 2 日目までは調整を行った。培養開始直後では pH の上昇や、硫酸イオン濃度の減少は見られなかったが、15 日目から pH は上昇し始め、7 6 日目には 8.3 まで上昇した。また、硫酸イオン濃度は 7 6 日目にほぼ 0 mg/L まで減少した。有機酸濃度の経時変化を図-2 に示す。プロピオン酸は実験を通じて 80 mg/L 以下であった。また、酢酸は実験開始直後に一度上昇したが 50 日目から減少し、7 6 日目には 743 mg/L になった。よって、酢酸を基質とする SRB の増殖は緩慢である事が分かる。

表-1 PE 培地組成

成分	
酵母エキス(g)	1.0
CH_3COOH (g)	1.9
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(L)	1.0
pH	6.0

表-2 改変 PE 培地組成(培地 A)

成分	
酵母エキス(g)	1.0
Na_2SO_4 (g)	2.0
K_2HPO_4 (g)	0.5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	4.0
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	1.0
純水(L)	1.0
pH	6.0

表-3 改変 PE 培地組成(培地 B)

成分	
酵母エキス(g)	1.0
K_2HPO_4 (g)	0.5
純水(L)	1.0
pH	6.0

Sample 及びブランクの TOC 濃度経時変化を図-3、4 に、また、Sample の pH と硫酸イオン濃度の経時変化を図-5 に示す。ブランクは pH の変化があまり見られなかった為、グラフの表示は行わなかった。図-3、4 については培養開始から 70 日目以降で縦軸を拡大したものを含わせて表示した。図-3 と 5 から、Sample では培養開始から 10 日目にかけ、TOC 濃度は約 4000mg/L まで上昇し、pH は 40 日目まで低下する傾向が見られた。TOC 濃度の上昇は、以前行った同濃度の汚泥のみを基質とした実験において TOC 濃度の最大値が 2400mg/L 程度であったことから、CGPH07 の加水分解が行われた為と推察される。また、この培養初期に pH の上昇が見られなかったのは、酸生成菌による酸の生成量が、SRB によるアルカリ生成量を上回った為と考えられる。40 日目以降は、硫酸イオン濃度の減少に伴い pH が上昇した。一方、試料引き抜き時における TOC 濃度は、半回分培養を繰り返すにつれて減少し、120 日目には 200mg/L 以下になった。また、62 日目までは補充により減少した TOC 濃度が次の補充までの期間で上昇するが、その後は TOC の上昇は見られなくなった。これは、62 日目までは CGPH07 が分解されているが、それ以降は CGPH07 の分解が十分に行われなかった為と推測される。分解が不十分となった原因として、滞留時間が短すぎた事も考えられる。また、培養 98 日目から培地の補充後、TOC 濃度の上昇が確認された。これは、培地に含まれる酵母エキス中の有機分である。98 日目以降は、培地補充までの TOC の減少量と補充による増加量がほぼ等しく、減少した TOC は、殆どが酵母エキスに由来するものと考えられる。有機酸濃度と硫酸イオンの関係を図-6 に示す。73~85 日目、114~126 日目を例に取ると、培地補充から 5 日目までは酢酸の濃度は上昇し、それ以降は減少する。また、硫酸イオン濃度は 5 日目までは大きく減少し、それ以降の減少は小さい。他の期間においても同様の傾向が見られる。補充から 5 日目までは CGPH07 の分解物又は酵母エキス中の高分子の有機物が更に分解され酢酸が生じ、それ以降は減少した酢酸と硫酸イオンが前出の式(1)に示した化学当量にほぼ等しいことから、酢酸を基質とした硫酸還元が行われていたと考えられる。培地補充から 5 日目までの酢酸の生成は、酢酸を基質とする SRB の代謝反応よりも酸生成菌による酢酸生成が多い事や、酢酸より高分子の有機酸を基質とし、酢酸を生成する SRB 代謝が行われている事が考えられる。

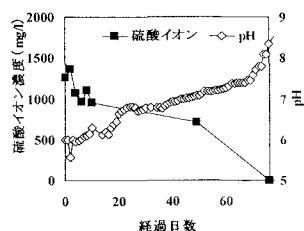


図-1 pH 及び硫酸イオン濃度の経時変化(酢酸利用)

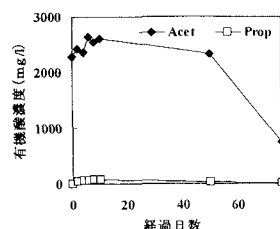


図-2 有機酸の経時変化(酢酸利用)

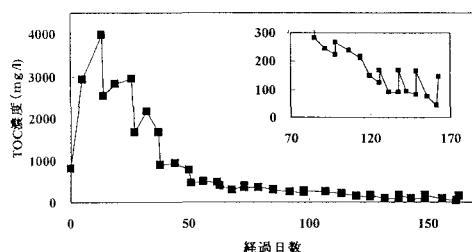


図-3 TOC 経時変化 (Sample)

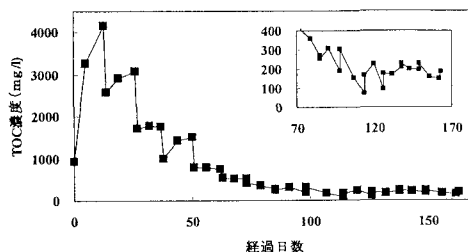


図-4 TOC 経時変化(ブランク)

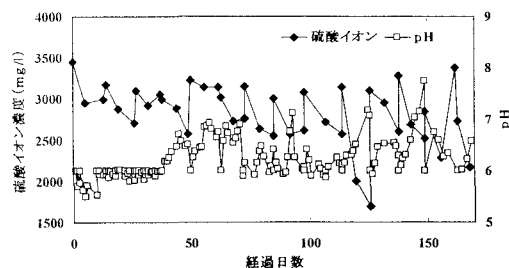


図-5 pH 及び硫酸イオン濃度の経時変化(Sample)

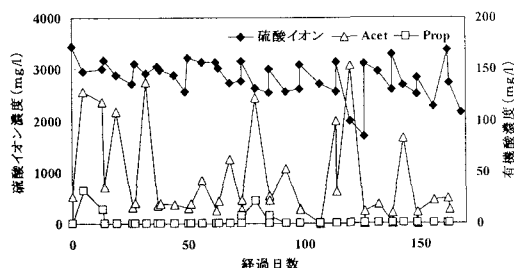


図-6 有機酸及び硫酸イオン経時変化(Sample)

6.まとめ

- ・ 生分解性プラスチック(CGPH07)の嫌氣的分解の進行によって、SRB の基質が生成され、硫酸還元による pH の上昇が起こる事が分かった。
- ・ CGPH07 の嫌氣的分解は緩慢であり、本実験で用いた滞留時間では短い事が分かった。これらの事から、嫌気性細菌の菌体濃度を高く維持し、その活性を保つ必要がある。

(参考文献)

- 1) Vick S.Steed: Development of a Sulfate-Reducing Biological Process To Remove Heavy Metals From Acid Mine Drainage, Water Environment Research, Vol. 72, No. 5, 530-535, 2000
- 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
- 3) 上木勝司: 嫌気微生物学, (株) 養賢堂, 1993