

(69) 2槽式UASB反応槽とDHS反応槽による 高濃度硫酸塩含有天然ゴム製造廃液の連続処理

熊倉 真也¹・佐藤 浩太¹・山下 拓也¹・幡本 将史¹・Pairaya Kucivilize Choeisai²
珠坪 一晃³・荒木 信夫⁴・山崎 慎一⁵・山口 隆司^{1*}

¹長岡技術科学大学大学院 環境システム工学専攻 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

²Department of Environmental Engineering, Khon Kaen University (Khon Kaen, 40002, Thailand)

³国立環境研究所 土壌圏環境研究領域 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

⁴長岡工業高等専門学校 環境都市工学科 (〒940-8532 新潟県長岡市西片貝888)

⁵高知工業高等専門学校 環境都市デザイン工学科 (〒783-8508 高知県南国市物部乙200-1)

* E-mail: ecoya@vos.nagaokaut.ac.jp

天然ゴム製造工程から排出される高濃度に硫酸塩・有機物を含有するラテックス廃液の処理を行うため、2槽の upflow anaerobic sludge blanket (UASB) 槽とその後段の down-flow hanging sponge (DHS) 反応槽からなる新規処理プロセスを開発した。ラテックス廃液 ($10,200 \text{ mgCOD}\cdot\text{l}^{-1}$) をこの新規処理プロセスを用いて COD 容積負荷 (OLR) $0.91 \text{ kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 、水理学的滞留時間 11.1 days の条件において処理した結果、COD 除去率 97.6%、処理水の COD 濃度 $251 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ を達成した。しかしながら、OLR を $2.0 \text{ kg}\cdot\text{COD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 以上にしたところ、COD 除去率は 37% に、メタン転換率は 23% 以下にそれぞれ低下した。UASB 槽で生成された硫化物は後段の DHS 槽でほぼ完全に酸化され硫酸塩が再生成されていた。活性試験の結果から、UASB 槽内では酢酸はメタン生成古細菌に、また水素は硫酸還元細菌によって優先的に資化されていることがわかった。

Key Words : natural rubber, latex wastewater, methane production, sulfate reduction

1. はじめに

天然ゴムはタイヤを始め各種工業用品、接着剤、ゴム手袋など様々な製品に利用されており、その生産量はタイ、インドネシア、マレーシアの 3 カ国で世界生産量の約 74% を占めている¹⁾。天然ゴムの製造工程からはラテックスの濃縮、硫酸添加によるゴム分の分離後に残る高濃度の有機物・硫酸塩を含むラテックス廃液や固形ゴム洗浄廃水が多量に排出されるが、現在のところそのほとんどが安定化池法 (曝気式酸化池、嫌気性池、通性池) によって処理されている^{2,3)}。これらの方法は広大な敷地面積、曝気動力や余剰汚泥の処理を必要としており、さらには硫化水素ガスによる悪臭、またメタンなどの温室効果ガスも多量に放出されることから、安定化池法に替わる処理プロセスの開発・適用が急務となっている。

最近では新規な天然ゴム廃水の処理方法として、凝集・ろ過を用いた物理化学処理や電気分解処理⁴⁾、オゾン酸化処理⁵⁾などの手法が報告されているが、低コスト・省エネルギーさらにエネルギー回収の観点から、嫌気性処理法も有力な

選択肢の1つである。しかしながら嫌気性処理法のみでは有機物除去が不十分であり^{6,7)}、さらに硫酸塩還元の結果生じる高濃度の硫化物が処理水中に残存していることから、処理水質の向上には何らかの後段処理が必要である。

我々の研究グループでは、嫌気性処理法である upflow anaerobic sludge blanket (UASB) 法とその後段にスポンジ担体を用いた好気性処理法の down-flow hanging sponge (DHS) リアクターを組み合わせた廃水処理プロセスの研究開発を行ってきており、これまでにその処理性能の高さや経済性、余剰汚泥の少なさ等を実証している^{8,9,10)}。また硫酸塩を含む廃水を UASB+DHS システムで処理した場合、UASB 槽で生成された硫化物は DHS 槽で速やかに酸化される事が実証されている¹¹⁾。したがって、UASB+DHS システムは有機物に加え高濃度の硫酸塩を含む天然ゴム廃水を低コストで処理できる新規な処理システムとなりうるはずである。

そこで、本研究では UASB+DHS システムを天然ゴム製造廃液の一種で高濃度に硫酸塩と有機物を含有するラテックス廃液の処理に適用し、連続処理実験により、その処理性能

を評価した。また、UASB 槽におけるメタン生成古細菌、硫酸塩還元細菌の分解に対する寄与度を活性試験から推定し、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、ラテックス廃水の処理に寄与する微生物群集を明らかにした。

2. 実験方法

(1) 実験装置および運転条件

本研究では、タイのスラタニ県にある天然ゴム製造工場敷地内に、1st UASB (高さ 5.2 m, 容積 997 L), 2nd UASB (高さ 4.9 m, 容積 597 L), DHS (高さ 4.5 m, 容積 364 L), 最終沈殿槽 (148 L) から構成されるパイロットプラントを設置し、同工場から排出されるラテックス廃液 (表-1) の処理実験を行った。ラテックス廃液には回収されなかったラテックス等の SS 成分が残存していることから、1st UASB には最初沈殿池・酸生成槽 (1,180 L) を通過し、水酸化ナトリウムで pH 6.8 - 7.7 程度に調整した廃液 (表-1; 1st UASB 流入水) を供した。DHS に用いたスポンジ担体は、1 辺が 30 mm の立方体スポンジを硬質プラスチック製ネットリング (φ 30 mm × 30 mm) に挿入したものを使用し、カラム部にランダムに充填した (充填率 53.5%)。有機物容積負荷 (OLR), 水理学的滞留時間 (HRT) の算出には UASB は反応槽容積, DHS はスポンジ担体容積を用いた。システム全体の負荷は最終沈殿槽を含めて計算した。植種汚泥として UASB には、ラテックス廃液と固形ゴム洗浄廃水を処理する同工場の嫌気性池底泥, DHS には、ラテックス廃液を処理する同工場の酸化池の余剰汚泥を用いた。

運転条件は、流入 COD, 硫酸塩濃度および HRT の組み合わせによって phase 1 から 7b の 10 の期間に分けた (表-2)。また、1st UASB では処理水の一部を循環させ、循環比は全期間を通して基質流入流量に対して 2.0 ± 0.2 とした。温度制御は行わなかったがサンプリング時 (午前 8 時から 9 時頃) の気温は、 $27.5 \pm 2.2^\circ\text{C}$, 1st UASB 流出水温度は $27.2 \pm 1.2^\circ\text{C}$, DHS 流出水は $27.5 \pm 1.6^\circ\text{C}$ であった。なお、運転開始 92 日目までは馴養期間とし、2nd UASB 処理水を 1st UASB 流入部に循環させた (運転開始 0 - 41 日目は循環比 5.2 ± 0.8 , 運転開始 42 - 92 日目は循環比 4.3 ± 0.2)。

(2) 分析方法

発生バイオガス組成の測定には TCD 検出器を装備したガスクロマトグラフ (GC-8A, SHIMADZU) を用いた。リアクターの流入水および処理水の各硫酸塩濃度は、保留粒子径 $0.45 \mu\text{m}$ のガラス繊維ろ紙 (GB-140, Advantec) を用いて濾過した後、SulfaVer4 法 (DR890, HACH) により測定した。分析方法は、ポータブル吸光度計 DR800 シリーズ取扱説明書に準拠した。COD_{Cr} の測定は重クロム酸カリウム法を、硫化物の測

表-1 ラテックス廃液と 1st UASB 流入水の組成

	廃液	1st UASB 流入水
pH (-)	5.62 (0.56)	7.15 (0.42)
Total COD (mg·l ⁻¹)	9,660 (2,610)	7,950 (1,850)
Soluble COD (mg·l ⁻¹)	8,220 (2,020)	7,160 (1,860)
Total BOD (mg·l ⁻¹)	8,670 (2,750)	7,380 (2,590)
Soluble BOD (mg·l ⁻¹)	7,300 (2,320)	6,750 (2,270)
Total VFA (mg-COD·l ⁻¹)	4,460 (1,290)	4,350 (1,270)
TN (mg·N·l ⁻¹)	1,370 (480)	1,210 (400)
SO ₄ ²⁻ (mg-S·l ⁻¹)	1,420 (490)	970 (140)
SS (mg·l ⁻¹)	1,780 (1,260)	940 (430)
VSS (mg·l ⁻¹)	1,050 (760)	460 (180)

(): 標準偏差

表-2 運転条件

Phase	期間(日)	水理学的滞留時間(日)			有機物容積負荷(kgCOD·m ⁻³ ·d ⁻¹)		
		1st UASB	2nd UASB	DHS	1st UASB	2nd UASB	DHS
1	93-107	4.1±0.1	2.5±0.0	0.8±0.0	1.42±0.06	0.70±0.08	0.61±0.35
2	108-155	2.0±0.2	1.2±0.1	0.4±0.0	4.04±0.79	4.78±1.35	18.5±11.7
3a	156-164	3.9±0.3	2.3±0.2	0.8±0.1	2.34±0.26	2.80±0.25	7.59±0.33
3b	165-181	3.9±0.1	2.3±0.1	2.5±0.2	2.18±0.37	2.64±0.95	1.81±0.31
3c	182-205	4.0±0.1	2.4±0.0	4.7±0.6	2.53±0.32	2.66±0.21	1.00±0.08
4	206-236	4.0±0.1	2.4±0.1	5.0±1.0	1.60±0.12	0.89±0.38	0.39±0.25
5	237-248	3.0±0.1	1.8±0.1	2.7±0.7	1.49±0.26	0.76±0.07	0.53±0.18
6	249-267	2.0±0.0	1.2±0.0	2.7±0.5	3.48±1.09	2.37±1.27	0.81±0.50
7a	268-303	5.8±0.6	3.5±0.4	2.5±0.4	1.58±0.10	0.73±0.10	1.04±0.10
7b	304-321	6.0±0.2	3.6±0.1	1.2±0.0	1.47±0.09	0.59±0.04	1.83±0.17

平均値±標準偏差

定にはメチレンブルー法を用い、水質分析計 (DR890, HACH) を用いて計測した。その他の分析項目は下水試験方法¹²⁾に準じて行った。

(3) メタン生成および硫酸塩還元活性試験

植種汚泥および運転開始後 87, 156, 251 日目の UASB 保持汚泥 (カラム下部から 0.5 m の箇所より採取) について、35°C におけるメタン生成活性 (MPA) と硫酸塩還元活性 (SRA) を評価した。評価基質は、酢酸ナトリウム (2,000 mg-COD·l⁻¹), プロピオン酸ナトリウム (1,000 mg-COD·l⁻¹), 水素 (H₂/CO₂ = 80/20 [v/v], 140 kPa) とした。硫酸塩還元活性試験では、電子受容体として硫酸ナトリウムを初期濃度 200 mg-S·l⁻¹, メタン生成抑制剤としてクロロホルムを 5 mg·l⁻¹ を添加した。その他詳細な手順は既報¹³⁾に準じて行い、経時的にガス組成、ガス生成量、硫酸塩濃度を測定して MPA と SRA を算出した。

(4) 16S rRNA 遺伝子に基づく微生物群集解析

微生物群集解析は運転開始 196 日目の汚泥について行った。採取した汚泥からの DNA 抽出および精製には ISOIL Beads Beating (NIPPON GENE) と GENE CLEAN Turbo kit (Q-BIO) を用いた。PCR 増幅には細菌の 16S rRNA 遺伝子を標的としたプライマーセット (8F-UNIV1500m)¹⁴⁾と古細菌の 16S rRNA 遺伝子を標的としたプライマーセット (Arc109f-UNIV1500m)^{15,16)}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、UNIV907R¹⁶ 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

(1) UASB-DHS システムの有機物除去

本研究ではラテックス廃液の処理を目的として、UASBを2槽設け、1st UASBで硫酸塩還元とメタン回収、2nd UASBではメタン回収を主に行う事で嫌気性処理の安定化を図り、後段にはUASBで生成された硫化物と残存有機物を酸化するためにDHSを設けた処理システムを構築し連続処理実験を行った。図-1に連続処理実験におけるCOD濃度及びCOD容積負荷の経日変化を示す。Phase 1では、プロセス全体での全COD除去率が $89.9 \pm 2.3\%$ であったが、1st UASBのみで全COD除去率は $70.2 \pm 4.4\%$ を示していた。この時の1st UASBのOLRは $1.42 \pm 0.32 \text{ kg-COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ であった。しかし、HRTをphase 1の半分に短縮したphase 2では、流入廃水のCOD濃度の上昇とも相まって両UASBにおけるOLRが $4 \text{ kg-COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 以上という高負荷状態となり、SSが多量に流出($17,500 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)して安定した処理が困難となった(図-1)。このとき、UASB槽から流出したSSの影響でDHSのOLRが $18 \text{ kg-COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 以上に急上昇しシステム全体のCODの除去率は60%程度まで低下した。そこで、phase 3a-4ではUASBのHRTをphase 1のと同様条件に戻し運転を行った(表-2)。さらにDHSにおいては硫黄が多量に蓄積していたことから(後述)、この硫黄分の除去とDHSの処理能力と調査するため、DHSに供給する水量を調節し、前段UASBとは独立してHRTを制御した(表-2)。負荷の調節の結果、1st UASBからのSS流出はほぼ無くなったが、phase 3c(OLR $2.53 \pm 0.32 \text{ kg-COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)においても1st UASBのCOD除去率は $36.9 \pm 2.8\%$ 程度であった。しかし、後段の2nd UASBとDHSによってCODは良好に除去され、全プロセスで全COD除去率 $97.6 \pm 1.1\%$ 、流入全COD $10,200 \pm 1,370 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ に対して処理水全COD $251 \pm 126 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ を達成した。この時(phase 3c)の全プロセスの運転条件はHRT $11.1 \pm 0.7 \text{ days}$ 、OLR $0.91 \pm 0.12 \text{ kg-COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ であった(表-2、図-1B)。

Phase 4以降(流入有機物及び硫酸塩濃度の急上昇したphase 6は除く)は、1st UASBのOLRを $1.5\text{--}1.6 \text{ kg-COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 程度となるようにHRTを制御して運転を継続した。その結果1st UASB単独でのCOD除去率は徐々に上昇し、phase 7bでは全COD除去率 $76.2 \pm 0.7\%$ を示して安定した。OLRが $2 \text{ kg-COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ を上回っていたphase 3a-cではCOD除去率は40%を下回っていたことから、1st UASBの処理の限界はOLR $1.5\text{--}2 \text{ kg}$ ・

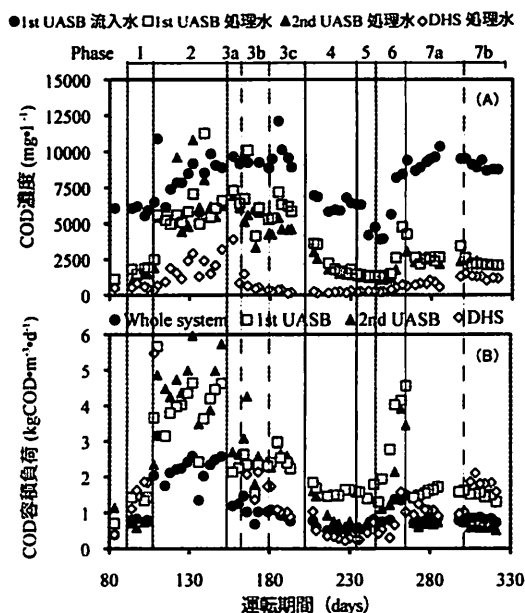


図-1 連続処理実験結果 (A) COD 濃度, (B) COD 容積負荷

$\text{COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 程度であると思われる。この処理速度は他の産業廃液処理を行った中温UASBよりも低いものであるが¹⁷⁾、この理由はラテックス廃水に含まれる高濃度硫酸塩の還元によって発生する硫化水素の影響ではないかと考えられる。Lens ら¹⁸⁾がまとめたところによると、グラニュール汚泥において硫化水素濃度 $90\text{--}250 \text{ mg-H}_2\text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ でメタン生成が50%阻害されると報告している。Phase 3cの1st UASB処理水の硫化水素濃度は $130 \pm 0.9 \text{ mg-H}_2\text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ であり、処理が良好であったphase 7bにおいても硫化水素濃度は $154 \pm 9.5 \text{ mg-H}_2\text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度であった。したがって、高濃度の硫化水素によってUASBリアクター内の微生物が阻害を受けていた事は十分に考えられる。

DHSではphase 4以降徐々に処理水量を増加させHRTを短縮しOLRを上昇させていった。その結果、OLRが $1 \text{ kg-COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 以下であったphase 4-6ではDHSのCOD除去率は80%程度を維持していたが、それ以降は負荷の上昇に伴ってCOD除去率は低下し、最終的にphase 7bで $43.7 \pm 5.0\%$ (OLR $1.83 \pm 0.17 \text{ kg-COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)まで低下した。これまでの研究から、DHSでは酸素消費速度でおよそ $2 \text{ kg-O}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 程度が処理の上限ではないかと示唆されており¹⁹⁾、phase 7におけるOLRと硫化物負荷による酸素要求量を計算するとおよそ $2.5 \text{ kg-O}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ になることから、phase 7bでのCOD除去率の低下は負荷がDHSの許容量を超えたためではないかと考えられる。

(2) 硫酸塩還元と硫化物酸化

図-2に、連続処理実験における硫酸塩濃度と硫酸塩容積負荷の経日変化を示す。硫酸塩は負荷が大きく変動した

phase 2と突発的な負荷上昇が起こったphase 6を除いて、1st UASBで90%以上還元されていた。硫酸塩負荷が高くて比較的大きかったphase 2においても、 $75.4 \pm 11.8\%$ の流入硫酸塩が1st UASBで還元されていた。この1st UASBにおける硫酸塩除去率は、高濃度に硫酸塩を含む廃水処理を行っている嫌気性リアクターと比較しても、非常に効率の高いものであった²⁰。つまり、1st UASBは当初の想定通りCOD除去だけでなく、硫酸塩還元槽としても機能していた。従って、2nd UASB流入水の硫酸塩濃度を低く維持する事ができたことから、2nd UASBは、メタン発酵(生成)が優占する環境にあったと考えられる。

UASBで生成された硫化物(COD成分)は、環境中に流出すると水生生物に悪影響を与え、腐食の要因となるため、酸化する必要がある。硫化物はDHSによって酸化されるはずであったが、運転開始当初(phase 1-3a)はDHSのHRTが短く負荷が高すぎたため硫酸塩の再生成はほとんど起こらなかった(表-1、図-2)。実際この期間ではDHSのスポンジ担体表面が硫黄と思われる黄色い析出物で覆われており、硫黄が蓄積しているものと考えられた。その後のphase 3c-4の期間ではDHS処理水の硫酸塩濃度が1st UASBの流入硫酸塩の4倍近い値となったが、これはphase 1-3aの期間にDHSに蓄積された硫黄が、OLRが低いphase 3c以降に酸化された結果だと推察される。負荷が安定していたphase 7ではDHSの硫化物酸化率がほぼ100%であり、1st UASBに流入した硫酸塩濃度よりやや少ない程度の硫化物が生成されていた(図-2(a))。硫酸塩濃度の減少は恐らく、硫化水素ガスとして水中より除去されたものと思われるので、DHSは硫化物酸化装置として、UASBの後段処理に適していると考えられた。

(3) メタン生成・硫酸還元活性試験

図-3に1st UASBおよび2nd UASB保持汚泥の各基質に対するメタン生成活性(MPA)を、図-4に1st UASBと2nd UASB保持汚泥の各基質に対する硫酸塩還元活性(SRA)を示す。両UASBとも酢酸とプロピオン酸のMPAは運転経過日数とともに徐々に増加したが、水素基質のMPAは非常に小さい値のままであり、87日目をピークに以降は徐々に減少した。一方、水素基質のSRAは、他の基質に比べて非常に高かった。廃水に十分な量の硫酸塩が含まれていた場合、水素酸化性の硫酸塩還元細菌は水素酸化性のメタン生成古細菌よりも優占するとされていることから²⁰、両リアクターとも水素に関しては硫酸塩還元細菌に優占的に利用されていたものと考えられる。酢酸・プロピオン酸基質において、2nd UASBのMPAは、1st UASBと比較して1.3-1.8倍ほど高い値を示した。これは、2nd UASB流入水の硫酸塩濃度が1st UASBの1/10程度に低減されており、2nd UASBでは硫酸塩還元細菌が1st UASBほどに優占せず、メタン生成古細菌が優占したためと思われる。

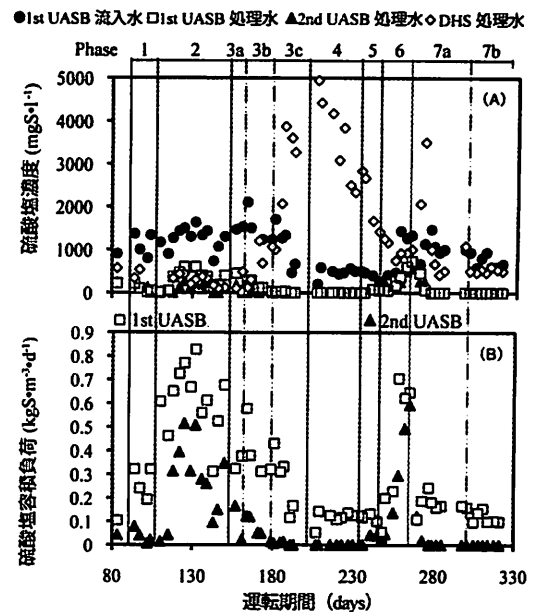


図-2 連続処理実験結果 (A) 硫酸塩濃度, (B) 硫酸塩容積負荷

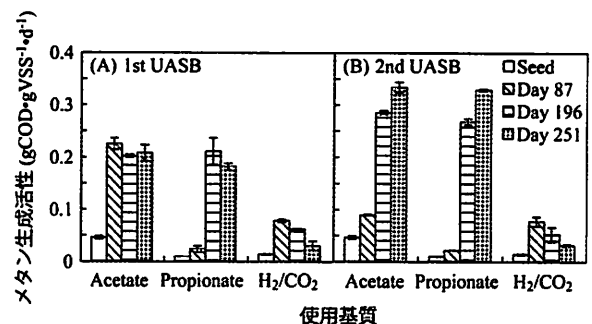


図-3 UASB 保持汚泥のメタン生成活性

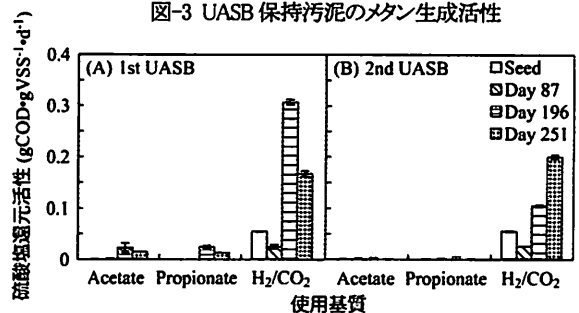


図-4 UASB 保持汚泥の硫酸塩還元活性

(4) 16S rRNA遺伝子に基づく微生物群集解析

UASBリアクター保持汚泥の微生物群集の解析は、196日目(phase 3c)に採取したサンプルについて行った。その結果得られたクローンライブラリーを表-3、4に示す。両UASBともにArchaeaでは*Euryarchaeota*のみが検出された。その内、1st

UASBでは*Methanomethylovorans* (62%), *Methanosaeta* (13%), 2nd UASBでは*Methanomethylovorans* (49%), *Methanosaeta* (35%) の2属が全クローンの7割以上を占めていた。中でも特に多く検出された*Methanomethylovorans*属はメタノールやメチル化合物を利用し、メタン生成古細菌に一般的な基質である酢酸や水素を利用しないとされている²¹⁾。実際にこの種のメタン生成古細菌はメタノール主成分とする産業廃水処理したUASBリアクター保持汚泥内において、優占して存在していたと報告されている²¹⁾。B. Jiangら²²⁾によると、*Methanomethylovorans*属はメタノールの他に硫酸ジメチル等を利用すると報告しており、硫酸塩濃度の高かった本実験でのUASB内で何らかの有機物分解を担っていると考えられるが、その詳細は今のところ不明である。

バクテリアのクローン解析の結果 (表-4) から 1st UASBでは *Proteobacteria* (39%), *Firmicutes* (30%), 2nd UASBでは *Firmicutes* (23%), *Proteobacteria* (21%) 及び *Bacteroidetes* (12%) が門レベルで主要なグループとなった。*Proteobacteria*では硫酸塩還元細菌である*Desulfomicrobium*属の近縁種が数多く検出され、1st UASBにおいては全95クローン中17クローン、2nd UASBにおいては全90クローン中6クローンを占め、硫酸塩濃度が高い1st UASBにおいて多くの硫酸塩還元細菌が検出された。

4. まとめ

本実験では、ラテックス廃液を用いた2槽式 UASB 反応と DHS 反応槽による連続廃液処理実験を行った。当初の想定通り、主に 1st UASB は硫酸塩還元と有機物の除去、2nd UASB はメタン発酵、DHS は硫化物除去と残存有機物の除去が行われていた。

全 COD_{10,200} ± 1,370 mg・l⁻¹ に対して処理水全 COD 251 ± 126 mg・l⁻¹、全 COD 除去率 97.6 ± 1.1% を達成した (Phase3c)。硫酸塩は負荷が大きく変動した期間を除いて、1st UASB で 90% 以上除去されていた。生成された硫化物は DHS においてほぼ 100% 酸化除去されていた。前段 UASB 内で、酢酸はメタン生成細菌、水素は硫酸塩還元細菌によって優先的に資化されていた。

参考文献

- 1) International Rubber Study Group (IRSG) : STATISTICAL SUMMARY OF WORLD RUBBER SITUATION, 2008.
<http://www.rubberstudy.com/>
- 2) Tekasakul P. and Tekasakul S. : Environmental problems related to natural rubber production in Thailand, *Journal of Aerosol Research*, 21, pp.122-129, 2006.

表-3 16S rRNA 遺伝子に基づく微生物群集解析

分類	1st UASB		2nd UASB	
	クローン数	割合 (%)	クローン数	割合 (%)
Archaea				
<i>Euryarchaeota</i>				
<i>Methanobolus</i>	2	4	3	7
<i>Methanomethylovorans</i>	29	62	22	49
<i>Methanosaeta</i>	6	13	16	35
<i>Methanospaera</i>	0	0	1	2
unclassified <i>Methanosarcinales</i>	3	6	0	0
unclassified <i>Euryarchaeota</i>	7	14	4	9
total	47	100	46	100

表-4 16S rRNA 遺伝子に基づく微生物群集解析

分類	1st UASB		2nd UASB	
	クローン数	割合 (%)	クローン数	割合 (%)
Bacteria				
<i>Actinobacteria</i>	0	0	3	3
<i>Bacteroidetes</i>	5	5	11	12
<i>Chloroflexi</i>	5	5	2	2
<i>Firmicutes</i>	29	30	22	23
<i>OP10</i>	0	0	1	1
<i>OP11</i>	0	0	1	1
<i>Proteobacteria</i>				
<i>Desulfuromonadaceae</i>	4	4	0	0
<i>Desulfobacteraceae</i>	15	16	10	11
<i>Desulfomicrobiaceae</i>	17	18	6	6
<i>Others</i>	0	0	4	4
<i>Synergistetes</i>	0	0	2	2
<i>Verrucomicrobia</i>	1	1	2	2
unclassified Bacteria	19	20	30	31
total	96	100	94	100

- 3) Chaiprapat S. and Sdoodee S. : Effects of wastewater recycling from natural rubber smoked sheet production on economic crops in southern Thailand, *Resources, Conservation and Recycling*, 51, pp.577-590, 2007.
- 4) Vijayanagavan K., Ahmad D. and Yazid A. : Electrolytic treatment of standard malaysian rubber process wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 50, pp.351-356, 2008.
- 5) Runguang N., and Babel S. : Treatment of natural rubber processing wastewater by combination of ozonation and activated sludge process, *International Conference on Environmental Research and Technology (ICERT)*, pp.28-30, 2008.
- 6) Anotai J., Tontisirin P. and Churod P. : Integrated treatment scheme for rubber thread wastewater: Sulfide precipitation and biological processes, *Journal of Hazardous Materials*, 141, pp.1-7, 2007.
- 7) Sanitpongteeraka, K. : Effects of pH adjustment by parawood ash and effluent recycle ratio on the performance of anaerobic baffled reactors treating high sulfate wastewater, *Bioresour. Technology*, 99, pp.8987-8994, 2008.
- 8) Machdar I., Sekiguchi Y., Sumino H., Ohashi A. and Harada H. : Combined of a UASB reactor and a curtain type DHS (downflow hanging sponge) reactor as a cost-effective sewage treatment system for development countries, *Water Science and Technology*, 42, pp.83-88, 2000.
- 9) Tanduker M., Ohashi A. and Harada H. : Performance comparison of a pilot-scale UASB and DHS system and activated sludge process for the treatment of municipal wastewater, *Water Research*, 41, pp.2697-2705, 2007.
- 10) 松永健吾, 小野寺崇, 上村繁樹, 山田真義, 山内正二, 高橋優信,

- 久保田健吾, 原田秀樹, 山口隆司: 下水処理 UASB 後段の DHS における余剰汚泥量の抑制要因の評価, 環境工学研究論文集, 46, pp.623-628, 2009.
- 11) 角野晴彦, 山口隆司, 谷川大輔, 岡崎優子, 荒木信夫, 川上周司, 山崎慎一, 原田秀樹: 前段 UASB 後段好気槽を組み合わせたシステムの硫黄酸化還元サイクルを利用した下水処理, 環境工学研究論文集, 40, pp.431-440, 2003.
- 12) 日本下水道協会: 下水試験方法, 1997 年版
- 13) Syutsubo K., Shinturath N., Ohashi A. & Harada H.: Population dynamics of anaerobic microbial consortia in thermophilic granular sludge in response to feed composition change. *Water Science and Technology* 43, pp.59-66, 2001.
- 14) Ovreas L., Fomey L. and Dae F.L., Distribution of bacterioplankton in meromictic lake, *Applied and environmental microbiology*, 63, pp.3367-3373, 1997.
- 15) Lane D.J.: 16S/23S rRNA sequencing. In Estabrobrandt, and M. Goodfellow (ed), *Nucleic acid techniques in bacterial systematics*, Jhon Wiley & Sons, Chichester, UK, pp.115-175, 1991.
- 16) Reging G., Peter H. J. and Werner L., Diversity and structure of the methanogenic community in anoxic rice paddy soil microcosms as examined by cultivation and direct 16S rRNA gene sequence retrieval, *American Society for Microbiology*, 64, pp. 960-969, 1998.
- 17) Gali S. Veeresh, Pradeep Kumar, Indu Mehrotra: Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review, *Water Research*, 39, pp.154-170, 2005.
- 18) P. N. L. Lens, A. Visser, A. J. H. Janssen, L. W. Hulshoff Pol, and G. Lettinga, Biotechnological Treatment of Substrate-Rich Wastewater, *Critical reviews in Environmental Science and Technology*, 28, pp.41-88, 1998.
- 19) Hatamoto, M., Yamamoto, H., Kindaichi, T., Ozaki, N., Ohashi, A., Biological oxidation of dissolved methane in effluents from anaerobic reactors using a down-flow hanging sponge reactor, *Water Research* 44, pp.1409-1418, 2010.
- 20) Look W. Hulshoff Pol, Piet N. L. Lens, Alfons J. M. Stams & Gatzert Lettinga: Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters, *Biodegradation*, 9, pp.213-224, 1998.
- 21) 中村明靖, 山口隆司, 徳富孝明, 大橋晶良: 嫌気メタノール廃水処理槽内のグラニユールに存在する主要微生物の検出, 日本水環境学会年会講演集, 48, pp.478, 2008.
- 22) Jiang, B., Pashina, N. S.: *Methanomethylovorans thermophila* sp. nov., a thermophilic, methylotrophic methanogen from anaerobic reactor fed with methanol, *Systematic and Evolutionary Microbiology*, 55, pp.2465-2470, 2005.

(2010. 5. 21 受付)

Two-stage UASB and DHS Reactors for Treatment of Concentrated Rubber Latex Wastewater Containing High Strength Sulfate

Shinya KUMAKURA¹, Kota SATO¹, Takuya YAMASHITA¹, Masashi HATAMOTO¹,
Pairaya Kucivilize Choeisai², Kazuaki SHUTUBO³ Nobuo ARAKI⁴,
Shinichi YAMAZAKI⁵ and Takashi YAMAGUCHI¹

¹Dept. of Environmental Systems Engineering, Nagaoka University of Technology

²Dept. of Environmental Engineering, Khon Kaen University.

³Water and Soil Environment Division, National Institute for Environmental Studies

⁴Dept. of Civil Engineering, Nagaoka National College of Technology

⁵Dept. of Environmental Civil Engineering and Architecture, Kochi National College of Technology

We developed a wastewater treatment system consisting of two staged upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors and following down-flow hanging sponge (DHS) reactor for wastewater from the natural rubber manufacturing process containing high concentration of COD and sulfate. The newly developed system efficiently treat the latex wastewater (10,200 mgCOD $\cdot$ l⁻¹) under the condition of 0.91 kg-COD $\cdot$ m⁻³ $\cdot$ d⁻¹ and HRT of 11.1 days with COD removal efficiency of 97.6% and 251 mg-COD $\cdot$ l⁻¹ in effluent. But for increasing the organic loading rate over 2 kg-COD $\cdot$ m⁻³ $\cdot$ d⁻¹ resulted in deterioration of COD removal efficiency and methane conversion ratio for below 37% and 23%, respectively. The sulfide generated in UASB reactor was mostly re-oxidized in DHS reactor and formed sulfate. In addition, the results of activity test indicated that acetate was mostly utilized by acetoclastic methanogen and hydrogen was mostly utilized by sulfate-reducing bacteria in UASB reactor.