

N-11 難分解性着色廃水の生物脱色技術の開発

○武関公世¹・弘瀬智隆²・渡邊智秀¹・伊藤司^{1*}

¹群馬大学大学院工学研究科(〒376-8515 群馬県桐生市天神町一丁目 5 番 1 号)

²群馬大学工学部(同上)

*E-mail: Lito@ce.gunma-u.ac.jp

1. 背景

染色整理業の工場廃水は生物処理のみでは対応困難な廃水として過去数十年間その位置づけは変わっていない。特に着色成分が生物難分解性であり色の除去は困難であることと、染色整理業は中小企業が大部分を占めることにより、着色廃水はほとんど処理されずに河川放流されている場合が多い。そこで本研究では、小規模工場も導入可能な、高度処理を用いない、簡易で低コストの脱色技術を開発することを目的とし、脱色効果が期待される染色工場汚泥を用いて、脱色が微生物作用であること(生物脱色)の確認と生物脱色の促進条件について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 生物脱色と吸着の検討実験

染色工場汚泥による着色物質の生分解能はオートクレーブ滅菌と非滅菌の 2 種類の汚泥を用意し着色廃水に植菌して脱色の進行を観察することにより行った。生菌のコントロールとして *E.coli* K12 を使用した。実験には約 30 mL のガラス製の密閉可能なゴム栓つき試験管を用い、染色工場着色廃水はオートクレーブ滅菌して用いた。染色工場汚泥は染色工場着色廃水の排水管内バイオフィームを用いた。オートクレーブ滅菌は 121℃ 15 分で行った。試験管に着色廃水を 20 mL 入れ、滅菌汚泥と非滅菌汚泥を 0.4 mg-SS ずつ植菌した。*E.coli* K12 は 27 mg-SS 植菌した。培養開始時の気相部には空気を封入した。試験管は 38℃ の恒温槽で静置培養し、脱色の進行を観察した。4 日後、ガスクロマトグラフで気相部のガス組成を測定した。

2.2 異なる温度条件による生物脱色実験

染色工場汚泥による着色廃水の生分解能につい

て、培養温度の異なる系を作成し観察することにより行った。染色工場廃水に似せて作成した模擬廃水を使用した。約 30 mL の密閉可能な試験管を用い、模擬排水は GF/B でろ過した。模擬廃水は紫色であった。培養温度は 4℃、15℃、26℃、38℃、48℃、60℃に設定した。試験管に着色廃水を 25 mL 入れ、染色工場汚泥を 3.3 mg-SS 植菌した。各試験管を所定の温度にて培養し、脱色の進行を観察した。

同様の実験を河川底泥に対しても行った。底泥は染色工場廃水が排出されている矢場川の排水ポイントから、約 2 km 下流の底泥である。試験管に入れた着色廃水 25 mL に対し、底泥は 25 mg-SS 植菌した。

生物脱色の対照実験として着色廃水 25 mL に対して、90℃で 30 分間加熱させた底泥を植菌したものを 38℃で静置培養した。同時にこれは死滅菌体に対する吸着の検討にも用いた。その他、生菌への吸着を検討する目的で、着色廃水中に大腸菌(*E.coli* K12)を用いた 38℃と 60℃の培養系を設けた。

2.3 補助基質による生物脱色促進実験

染色工場汚泥に補助基質を添加したときの脱色の進行と着色廃水中の有機物除去については次のように実験を行った。有機物除去に関しては、100 mL のバイアル瓶を用い、着色廃水 50 mL に染色工場汚泥を植菌し、約 1 週間の回分培養期間において、経日的に COD (GF/B でろ過後)を測定することにより行った。植菌量は 8 mg-SS とした。このとき染色工場汚泥はオートクレーブ滅菌と非滅菌の 2 種類を用意した。オートクレーブ滅菌は 121℃ 15 分の条件で行った。補助基質にはグルコースと酢酸を用い、それぞれ 100 mg-C L⁻¹ または 500 mg-C L⁻¹ の濃度で添加し、38℃の恒温槽で静置培養した。脱色の進行を観察し、培養開始時の色を 1、脱色は 0、

この差「1」を脱色に要した日数で除したものを脱色速度として評価した。COD は GF/B でろ過後に測定した。

2.4 酸素濃度の生物脱色に対する影響の検討

2.3 と同様の実験を着色廃水の半流動寒天培地を作成して行い、酸素の影響を検討した。半流動寒天培地は染色廃水量に対して 0.3 % 量の粉末寒天を廃水に添加して作成した。培地中の溶存酸素濃度に変化を与えるために、試験管の気相部の酸素分圧を操作した。気相部の酸素分圧は 21% (大気圧)、0.4% (グローブボックスによる制御)、0% (窒素置換) に設定した。さらに、気相部を水で置換した培養系も作成した。植菌量は染色工場汚泥を 0.05 mg-SS ずつとした。各試験管は 38℃ の恒温槽で静置培養し、脱色の進行を観察した。

2.5 希釈汚泥の脱色能力

染色工場汚泥の希釈系列を作成し、脱色の進行を観察した。実験には 50 mL のポリプロピレンチューブを用い、染色工場着色廃水は GC50 でろ過して用いた。50 mL チューブに廃水を 30 mL 入れ、染色工場汚泥を 0.6 mg-SS 植菌したものを 1 倍とした。このチューブから別の 50 mL チューブに 10 倍希釈になるように次々と希釈系列を作成し、 10^7 倍希釈まで作成した。50 mL チューブは 38℃ の恒温槽で培養し、脱色の進行を観察した。培養開始時の色を 1、脱色は 0、この差「1」を脱色に要した日数で除したものを脱色速度とした。

3. 結果

3.1 染色工場汚泥による生物脱色の可能性および吸着の影響

表 1 に染色工場汚泥による脱色成功率の結果を示す。染色工場汚泥を植菌した系では着色廃水の脱色が認められたが、滅菌汚泥と *E. coli* K12 では脱色は認められなかった。脱色が認められた試験管の気相部のガス分析を行ったところメタンが検出され、嫌気的な生物活性が確認された。一方、脱色が認められなかった系ではメタンは検出されなかった。吸着の影響については 3.2 以降に含めて結果を述べた。

3.2 生物脱色に対する温度の影響

図 1 に染色工場汚泥と底泥の着色廃水に対する脱色能と温度の関係を示す。脱色能とは着色廃水の紫色を薄くし、最終的に無色にする速さを表す。プラス(+)は脱色能があることを意味し、数値が大きいほど脱色速度が速い。0 は脱色能なしである。染

表 1 染色工場汚泥による脱色成功率

植種源	脱色成功率 (%)
染色工場汚泥	95/103 (92%)
染色工場汚泥 (オートクレーブ処理)	0/11 (0%)
<i>E. coli</i> K12	0/5 (0%)

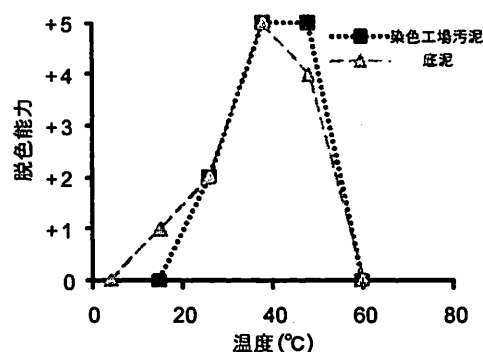


図 1 染色工場汚泥および底泥の脱色能力と温度の関係

色工場汚泥は 48℃ と 38℃ で紫色着色成分が最も早く落ち始め、紫色が完全に脱色されたため、最も脱色能力が高い +5 とした。続いて、26℃ の条件が脱色したため +2 とした。15℃ と 60℃ は脱色が認められなかったため 0 とした。

底泥の場合は 38℃ で最も早く脱色が始まり、4℃ と 60℃ では脱色が認められなかった。

3.3 生物分解を促進する補助基質の検討

染色工場汚泥に補助基質を与えて回分培養し、COD と pH を経日的に測定し、同時に脱色速度を求めた。補助基質としてグルコース、酢酸いずれも添加しなかったときの脱色速度は 0.14 day^{-1} であった。脱色速度は、酢酸を 100 mg-C L^{-1} 添加したときは 0.25 day^{-1} であった。酢酸を 500 mg-C L^{-1} 添加したときは 0.33 day^{-1} と脱色速度が上昇した。酢酸の系の pH は 7.7-8.2 の範囲で推移した。グルコースを 100 mg-C L^{-1} 添加したときの脱色速度は 0.33 day^{-1} であった。pH は 6.8-7.1 の範囲であった。一方、グルコースを 500 mg-C L^{-1} 添加したときは、脱色が認められなかった。培養 0 日目に pH が 6.7 であったが、7 日目に 4.2 と酸性側に低下したため、このことが脱色微生物の活性を阻害したと考えられた。対照実験として、滅菌した染色工場汚泥に酢酸を

500 mg-C L⁻¹ 添加した系では、75 日まで培養しても全く脱色が認められなかった。pH は 7.3-7.5 と中性を維持していた。

3.4 酸素濃度の生物脱色に対する影響

廃水中の溶存酸素濃度が脱色速度に及ぼす影響を調査するために試験管内に半流動着色培地を作成し、気相部を変えることで間接的に培地中の溶存酸素を変化させることを試みた。結果を表 2 に示す。初めに脱色したのは O₂ 濃度 21% の試験管であった。続いて脱色した順に、気相部の O₂ 濃度が 0.4% の試験管、O₂ 濃度 0% (N₂ 置換) の試験管、蒸留水で気相部を置換した試験管の順であった。ただし、半流動培地においては試験管中央部から脱色が進行することが確認された。

表 2 気相部の酸素分圧のちがいと脱色順位

気相部	脱色順
O ₂ 21%	1
O ₂ 0.4%	2
O ₂ 0%	3
蒸留水	3

3.5 希釈汚泥の脱色能力

図 2 に染色工場汚泥の希釈系列の脱色速度を示す。脱色は 1 倍から 0.6 mg-SS⁻¹ L では培養 1 日目で脱色が認められた。10⁶ mg-SS⁻¹ L までは最大 7 日間のタイムラグが生じたが、脱色が認められた。仮に脱色菌 1 個で脱色能力を示すと考えると、10⁶ mg-SS⁻¹ L まで脱色が認められたことから、染色工場汚泥には少なくとも 10⁹ 個 m L⁻¹ の脱色菌がいた計算になる。10⁷ mg-SS⁻¹ L では継続して培養したが脱色が認められなかった。

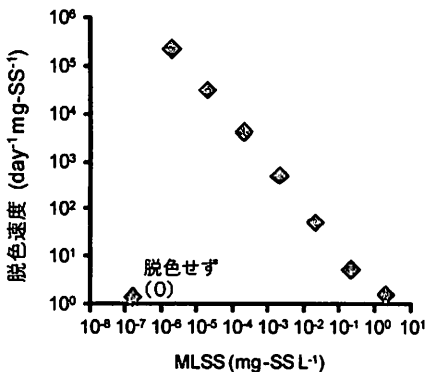


図 2 希釈汚泥の脱色能力

4. 考察

4.1 生物脱色と吸着の可能性の検討

染色工場汚泥による脱色について生物脱色と吸着の両方の観点から検討を行ったところ、脱色現象は生物学的作用によるものであることが確認された。染色工場汚泥はオートクレーブ滅菌することにより脱色能力が失われたためである (表 1)。加えて、温度変化が脱色に影響するということは、着色廃水の脱色が生物学的脱色であることを意味する結果である (図 1)。さらに 15℃ と 60℃ では脱色が認められなかったことも生物学的脱色を裏付ける。一方、*E.coli* K12 では脱色が認められなかったことから、染色工場汚泥は脱色能がある特殊な微生物が存在しているといえる。

4.2 生物脱色促進条件の検討

染色工場汚泥に存在する脱色菌は酢酸の存在する環境で脱色能力を高めるが、補助基質としてのグルコースが存在する環境において脱色能力が低下した。脱色速度は酢酸濃度に比例して上昇した。

グルコース添加系では、グルコースの分解により生成したと考えられる酢酸によりグルコース濃度 100 mg-C L⁻¹ では脱色が進行したと思われる。グルコースそのものは脱色を促進しないと考えられた。

染色工場汚泥中の脱色能力に与える温度影響から推察し、脱色菌は中温菌と推測されるが、48℃ でも比較的高い活性が認められたことから、至適温度は 40℃ を超える可能性があり、今後検討が必要である。

酸素濃度については、一般的な好気、嫌気環境でなく、微好気溶存酸素濃度環境が適していると考えられた。これは脱色が溶存酸素濃度の低いと予想される試験管中央部から進行したためである。また、これまで、嫌気条件や曝気による好気条件では脱色しないという結果が得られている。

5. 結論

染色工場汚泥による着色廃水の脱色現象は生物学的脱色であり、染色工場汚泥には特徴的な脱色菌が存在すると考えられた。この脱色菌に対して、酢酸の添加は脱色を促進し、グルコースは脱色を低下させた。脱色の最適温度は 38~48℃ にあったため、中温性と推測された。酸素濃度条件は一般的な好気、嫌気ではなく脱色を促進する微好気的な溶存酸素濃度があると考えられる。今後、これらの条件を利用し、脱色技術として開発していく予定である。