

膜光触媒による光依存性脱窒汚泥の影響

Effect of photo-dependent denitrify sludge by thin film photocatalysis

洪静蘭 ・ 大瀧雅寛

Jinglan HONG and Masahiro OTAKI

(お茶の水女子大学・人間文化研究科・人間環境科学専攻)

1. はじめに

現在、染色排水の多くは公共下水道に放流され、他の都市排水と混合された状態で処理されている。しかし、都市下水の処理の主役を担っている活性汚泥法の主目的は排水の BOD と SS を除去することで、染料に基づく色度はほとんど除去することができない。染料は排水中に数 mg/L 残存するだけで、排水に大きな着色度を与える。着色された処理水は再利用が難しいばかりでなく、美観上の問題があることから、現在、経済的な脱色法として微生物処理による脱色が注目され、活性汚泥、嫌気汚泥、白色腐朽菌などによる染料除去が研究されている。しかし、一般的にその脱色速度が低いという欠点がある。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脱窒活性汚泥と紅色非硫黄細菌とが安定した共生する活性汚泥である。この PDDS は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という、これまでにない全く新しい特性を有する⁽¹⁻⁴⁾。

光合成細菌の一種である紅色非硫黄細菌は廃水処理に適しており、様々な廃水を処理できることが報告されている⁽⁵⁾。特に高濃度の有機性廃水を無希釈で処理できるという特長があり、実処理プラン

トが稼働している実績がある⁽⁶⁾。しかし、紅色非硫黄細菌を光照射下で培養すると、菌体の一部がリアクターの壁面すなわち光照射面に付着する。また、窒素、リン、炭素量等の栄養源が豊かな廃水には、光を照射するとリアクター内に藻類が増殖、壁面に藻類が付着する。菌体と藻類が壁面へ付着すると、リアクター壁面の光の透過性が悪くなり、紅色非硫黄細菌の働きは低下されるという問題が生じる。

酸化チタンは 380nm 以下の光を照射すると、その表面に電子・正孔という二つのキャリアが生成し、これらが OH⁻ や H₂O と反応して OH[•] などの反応活性種が生成し、強力な酸化力を持つ光触媒として注目されており、1980 年代から、有機物の酸化分解について研究されてきている⁽⁷⁻⁹⁾。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*、ウイルスは大腸菌ファージ Q_β がある⁽¹⁰⁾。また、酸化チタンコーティング処理を行ったタイル上では、藻類の付着が抑制されることも報告されている。そこで本研究では、より効率的な実験装置を検討するため、光触媒を用いたリアクターを設計し、藻類の付着、繁殖防止について検討を行った。今回、これまでに試験において得られた知見⁽¹¹⁾をもとに、膜光触媒を持つ染

料の脱色処理システムを構築し、その処理能力について検討した。

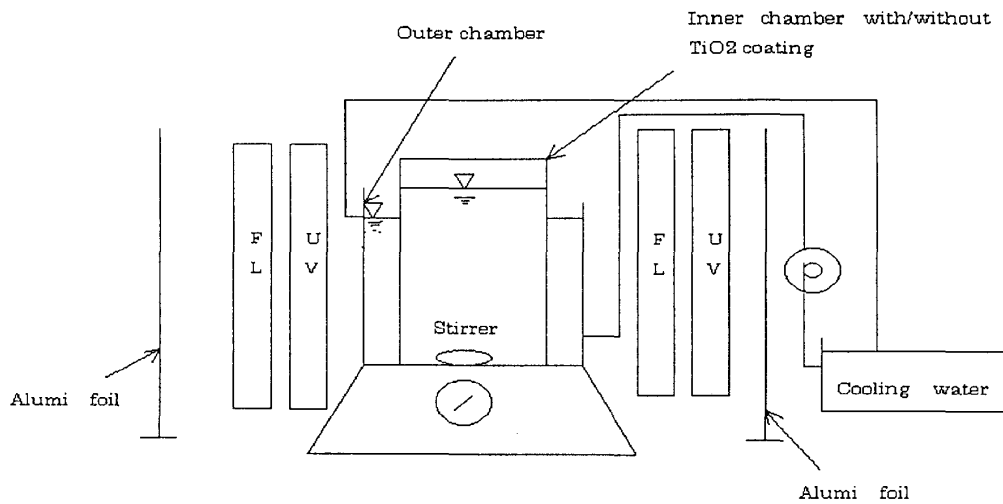
2.実験材料と方法

2.1 実験装置

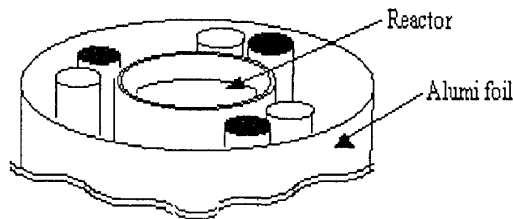
PDDS のリアクター壁面の藻類付着を防止するため、図-1 のような二重円筒管型石英リアクターを作製した。二重円筒管の内管部分の高さは 15cm、直径は 9cm、

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 殺菌ランプ三本と 6w 蛍光ランプ 3 本を使用した。冷却水は二重円筒管外管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。冷却水は貯水槽とポンプを用いて循環させた。PDDS リアクター内は磁気攪拌子を用いて常時攪拌させた。



a) PDDS reactor with photocatalysis



- UV lamp
- Fluorescent light lamp

b) Lamp position

図-1 実験装置

2.2 BL 照射による PDDS の影響について

TiO₂なしのリアクターを用いて、BL 照射のみを行い PDDS の脱色効率を測定した。これは近紫外線による PDDS 自体の影響を調べるために行った。

2.3 UV 照射による膜光触媒リアクター内に微生物相の影響について

膜光触媒リアクター内の PDDS 影響原因としては UV 照射と光触媒反応の二つに分けられる。焼成した膜光触媒は 290nm 以下の波長はほとんど吸収し⁽¹¹⁾、透過されないことより、UV による微生物の殺菌は起こられないと考えられる。そこで、光触媒反応に励起された強力な酸化反応種は PDDS にどのような影響が与えるかを知るため、UV 照射下の膜光触媒リアクター内の PDDS による AB92 分解の回分試験を行った。

2.4 細菌数の測定

光触媒によって PDDS 中の脱窒菌や光合成細菌の役割がどのような影響を受けるか、また処理能力にどのような影響があるのかを調べるため、PDDS 中に含まれる脱窒菌と光合成細菌の菌数を MPN 法によって計数した。光合成細菌数計測培地として表-1 に示す G-M 培地⁽¹²⁾を、脱窒菌数計測培地として表-2 に示す Giltay⁽¹³⁾培地を用いた。

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 lx の照度で光照射を行った。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。

表-1 GM 培地の組成

組成	濃度 (g/L)
KH ₂ PO ₄	0.5
K ₂ HPO ₄	0.5
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.2
CaCl ₂ · 2H ₂ O	5.3 × 10 ⁻²
Thiamine-HCl	1.0 × 10 ⁻³
nicotinic acid	1.0 × 10 ⁻³
biotin	1.0 × 10 ⁻⁵
MnSO ₄ · 5H ₂ O	1.2 × 10 ⁻³
ferric cittrate	2.45 × 10 ⁻³
CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.95 × 10 ⁻³
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	1.0 × 10 ⁻³

表-2 Giltay 培地の組成

A 液

組成	濃度
KNO ₃	1.0g
アスパラギン	1.0g
1%ブロムチモールブルー・アルコール溶液	5ml
蒸留水	500ml

B 液

組成	濃度
クエン酸ナトリウム	3.5g
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1.0g
FeCl ₃ · 6H ₂ O	0.05g
KH ₂ PO ₄	1.0g
CaCl ₂ · 6H ₂ O	0.2g
蒸留水	500ml

A, B 両溶液を混合する (pH=7.0~7.2)

3.実験結果ならびに考察

3.1 BL 照射による PDDS の影響について

BL 照射による PDDS の影響を図 2,3 に示した。BL 照射下に 2 週間目になると、PDDS による AB92 の分解効率、比染料除去速度が大幅に減ってきたことが分かった。それは、PDDS に含まれる光合成細菌が BL 照射下に、何らかの阻害が発生したと考えられる。

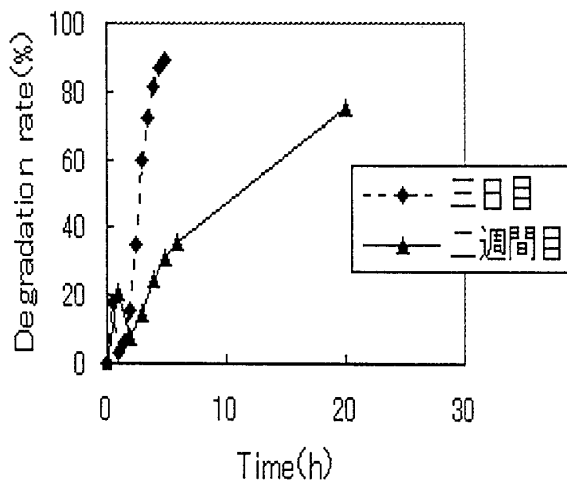


図-2 BL 照射による PDDS の影響 (BL 照射量 = 0.4~0.8mw/cm²、MLSS=4000mg/l)

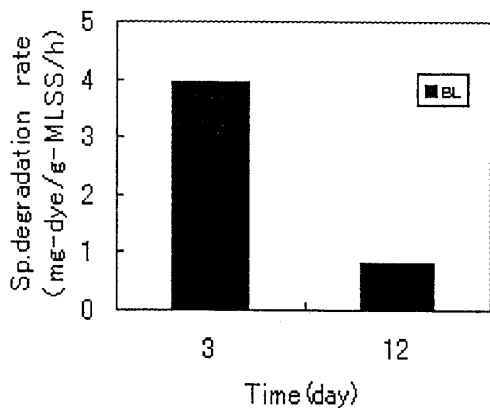


図-3 BL 照射による PDDS の比染料除去速度の影響 (BL 照射量 = 0.4~0.8mw/cm²、MLSS=4000mg/l)

3.2 UV 照射による膜光触媒リアクター内に微生物相の影響について

図-4,5 に示したように、膜光触媒コーティングリアクター内で十日間 UV 照射を受けた PDDS の分解効率と比染料分解速度は、十日間前の PDDS の分解能と比べ、ほとんど変化してないことが分かった。従って、本実験条件下での光触媒反応は PDDS の分解能に影響が少ないと考えられる。

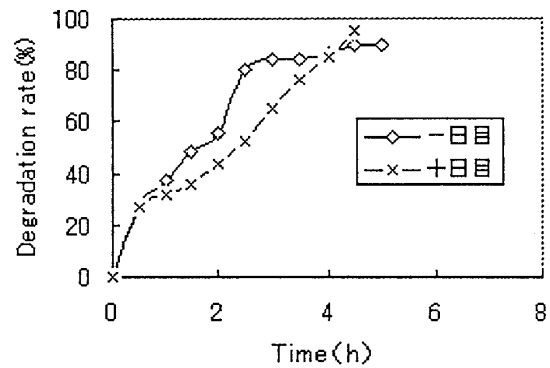


図-4 UV 照射による膜光触媒リアクター内の PDDS の影響 (UV 照射量 = 0.5~0.9mw/cm²、MLSS=3500mg/l)

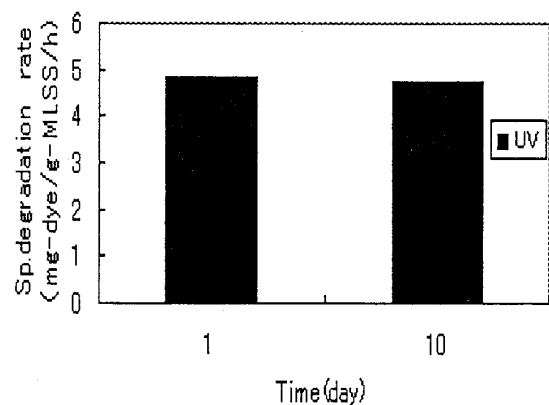


図-5 UV 照射による膜光触媒リアクター内に PDDS の比染料除去速度の影響 (UV 照射量 = 0.5~0.9mw/cm²、MLSS=3500mg/l)

3.3 PDDS 中の細菌数の測定

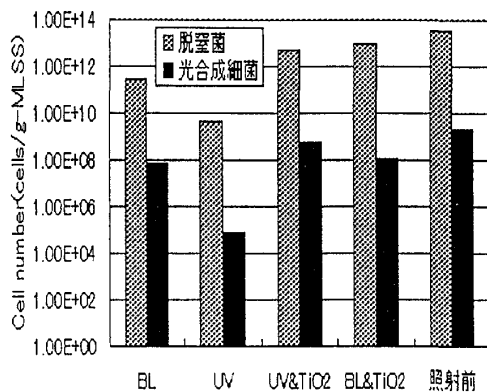


図-6 照射後の菌体量の変化（照射時間＝五日）

図-6 に、各状態下の菌体量についての分析結果を示す。BL 照射を五日間行った後は菌体濃度は照射前より 1~2 オーダ低いことと UV 照射時間が 5 日にした後の菌体濃度は照射前より 4~5 オーダ減ることが分かった。また、酸化チタンを壁面に固定したリアクター内に、UV 照射を 5 日間行った後の菌体濃度は照射前と大きな違いはないといえる。よって、コーティングした酸化チタンは PDDS 内の菌体の増殖には大きな影響を及ぼしてないと考えられる。

4. 結論

- (1) 14 日間の BL 照射によって、PDDS 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。
- (2) 本実験条件においては、十日間にわたる光触媒反応は PDDS の分解能に影響をほとんど与えないことが分かった。

- (3) 脱窒菌、光合成細菌とも、UV 及び BL 照射 5 日間で、4~5 オーダ減少することが分かった。しかし、膜光触媒を透過させ、かつ光触媒反応下においても菌体数は影響を受けなことが分かった。

5. 参考文献

- (1) G.Stucki, C.W.Yu, T.Baumgartner, J.F.G-Valero : Microbial atrazine mineralisation under carbon limited and denitrifying conditions, *Wat.Res.Vol.29, No.1, pp.291-296 (1995)*
- (2) 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)*
- (3) 黒木征一郎 : 無酸素条件下における難分解性色素の微生物分解に関する研究熊本大学工学部卒業論文 (1997)
- (4) 洪 静蘭 : 光依存性脱窒汚泥による染料の連続処理に関する研究熊本大学自然研究科学科修士論文 (2001)
- (5) 小林正泰 : 光合成細菌による高濃度有機廃水処理法 (PSB 処理法), *発酵と工業, Vol.36, pp.753-756, 1978.*
- (6) 北村 博 : 光合成細菌による有機性廃水処理(日本微生物生態学会編「微生物の生態 5 環境汚染をめぐって」), 学会出版センター, pp.86-121, 1978
- (7) Huster, K. & Moza, P.N. (1997).

- Photochemical degradation of dicarboximide fungicides in the presence of soil constituencies. *Chemosphere*, 35,33-37.
- (8) Sturini,M., Fasani,E., Prandi,C., and Albini, A.(1997). Titanium dioxide-photocatalysed degradation of some anilides. *Chemosphere*,35, 931-937.
- (9) R.Franke and C.franke; Model reactor for photocatalytic degradation of persistent chemicals in ponds and wastewater, *chemosphere*, Vol.39,No.15,pp.2651-2659,1999.
- (10) M.Otaki.T. Hirata and S. Ohgaki; Aqueous Microorganisms inactivation by photocatalytic reaction, *Water Science and Technology*, Vol.43,pp115-118,2000
- (11) 洪静蘭、大瀧雅寛：膜光触媒による光依存性脱窒リアクターの高効率化、*生活工学研究* Vol.4, No.1, pp106 -111,2002
- (12) 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)
- (13) 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)