

光依存性脱窒条件下に染料の連続処理に関する研究

Continuous Treatment of Dyes Under Photo-dependent Denitrifying Conditions

洪静蘭・大瀧雅寛・*古川憲治

Jinglan Hong, Masahiro OTAKI and Kenji Furukawa

(お茶の水女子大学・人間文化研究科・人間環境科学専攻, *熊本大学工学部)

1. はじめに

脱色技術は、染料分子を水中から除く方法と染料分子の光吸収を化学的になくす方法の二つに分類される⁽¹⁾。具体的には、凝集沈殿法、活性炭吸着法、過酸化水素、オゾン、紫外線照射、電気分解、膜・濾過、微生物分解等がある。物理化学処理では着色度は高い効率で除去できるものの、処理しなければならぬ排水量が膨大になった場合にはコスト上の問題があり、広く採用されるに至っていない。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。

一方、従来からの BOD 除去に加え、窒素やリンの除去を行う高度処理が下水処理等の特定施設で求められている。染料排水には尿素が高濃度で含有されることから、染料と同時に窒素の除去をすることが求められている。近年、硝化脱窒反応が難生物分解性物質の分解除去に関与できるという知見^{(2)~(8)}が得られていることから、染料の除去と硝化-脱窒法による窒素除去が同時に行えるのではないかと期待し、窒素の除去に関与する脱窒活性汚泥を研究室で馴養調製し、アゾ系酸性染料の分解について検討を行った。その研究の中で、脱窒活性汚泥と光合成細菌とが安定した共生系を保った光依存性脱窒汚泥(photo dependent denitrifying sludge: 以下 PDDS と略す)が偶然にも得られた。この光依存性脱窒汚泥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して

おり⁽¹⁰⁾、これを用いたアゾ系酸性染料の分解について現在検討を進めている。今回これまでの回分試験において得られた知見をもとに、染料の連続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 PDDS の馴養調製

PDDS は、15L の脱窒槽で一日を 1 サイクルとする fill and draw 法により馴養した。脱窒槽は攪拌機(MAZELAZ-1300, 東京理科器械)に、直径 7cm のタービン型の攪拌翼を 1 枚取り付け、130rpm で緩速攪拌した。一日に一度攪拌を止め、汚泥を沈殿させ、上澄み液を除去した。次いで、水道水を注入し 15L にメスアップした後、濃厚脱窒培地を投入した。NO₃-N を一日当たり 45.25g 投入した。水温は、室温の低下する秋口以降は 20℃前後となるよう、ヒーターおよびサーモスタットで調製を行った。pH は培地中のリン酸緩衝液の働きにより 7~9 前後に維持された。

2.2 PDDS によるアゾ系酸性染料の連続処理の材料と方法

(1) 供試汚泥

長期間研究室でメタノールを炭素源とする脱窒培地で fill and draw 法で馴養調製した PDDS を使用した。

(2) 流入水の組成

脱窒培地(表-1)に供試染料(Acid blue92, Acid orange20, Reactive blue2, Reactive blue5)を添加したものを使用した。

表-1: 脱窒培地組成

Composing	Concentration (mg/l)
K ₂ HPO ₄	74.4
KH ₂ PO ₄	10.7
NaCl	6.0
KCl	2.8
CaCl ₂	3.7
MgSO ₄	4.1
KNO ₃	1,000
CH ₃ OH	555

pH=7~8

(3) 供試染料

i) アゾ系酸性染料：これまでに分子量の大きい染料、アゾ結合の数が多い染料、アゾ結合 (-N=N-) と水酸基 (-OH) が ortho の関係にある染料は分解されにくいこと、またアゾ結合と水酸基が para の関係にある染料は最も分解されやすいことが報告されている⁽⁵⁾。そこで本研究では、これまでの回分試験において最もよく分解された分子量が大きく、アゾ結合と水酸基が para の関係にない Acid Blue 92 と分子量が小さく、アゾ結合と水酸基が para の関係にある Acid Orange 20 を連続試験に用いた。

- ・ Acid Orange 20 (C. I. 14600, 和光純薬、測定吸光波長：483nm、以下 OR20 と略す)
- ・ Acid Blue 92 (C. I. 13390, 東京化成工業、測定吸光波長：560nm、以下 AB92 と略す)

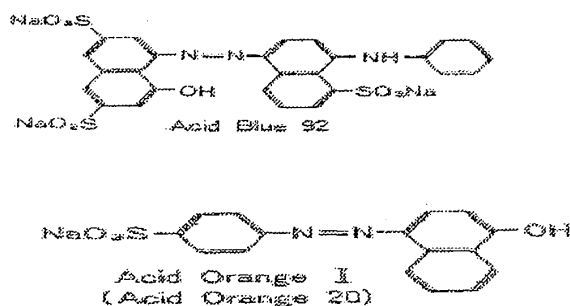
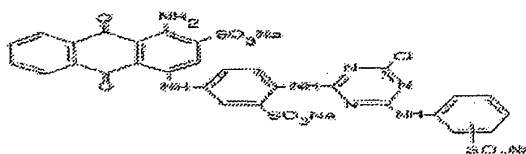


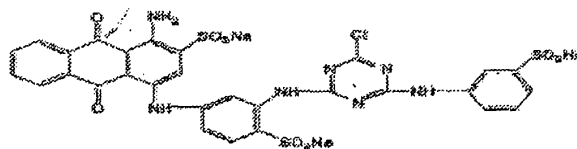
図-1 AB92 と A020 の構造式

ii) アントラキノン反応性染料：反応性染料は試薬として市販されてないので、和歌山県工業技術センターの中岡博士から分与していただいた下記の二種の反応性染料を実験に供した。

- ・ Reactive Blue 2 (測定吸光波長：607nm、以下 RB2 と略す)
- ・ Reactive Blue 5 (測定吸光波長：600nm、以下 RB5 と略す)



C. I. Reactive Blue2



C. I. Reactive Blue5

図-2 RB2 と RB5 の構造式

2.3 実験方法：

供試汚泥を 5L 容の反応槽 (図-3) に投入した後、表-1 組成の染料排水を 7.5L/日で連続的に供給した。槽内は攪拌棒の先端と水面下 2cm の位置に直径 8cm のタービン型の攪拌翼を 2 枚を取り付けた攪拌機により 70rpm で緩速攪拌した。反応槽のまわりは光を遮光するために黒いビニルで覆い、反応槽上部から 10,000lux の強度となるよう 100W のタングステンランプで照射した。実験は 30℃で行った。固液分離は直径 10cm の円筒の底部に工業用パッド (住友 3M 製、タイプ A、very fine) を装着したフィルタ・セパレータで行った。流入水と流出水について、TOC、NO₃-N、供試染料の吸光特性値、色度を測定した。染料の濃度は各々の測定波長における吸光度を吸光度計 (日立・レシオビーム分光光度計 U-1100) で測定した。

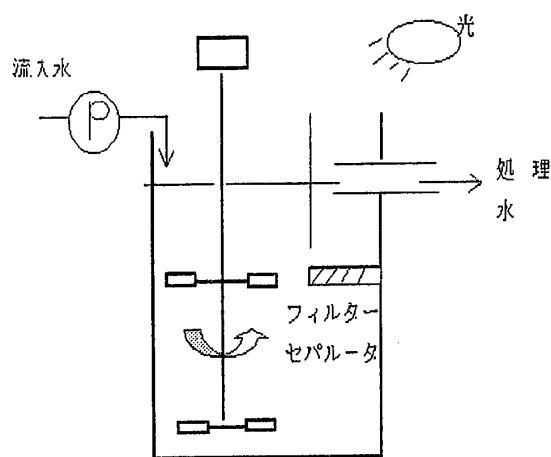


図-3 実験装置図

3. 実験結果ならびに考察

広く使われているアゾ系酸性染料は、アゾ結合(-N=N-)を有するうえ複雑な分子構造をとっているため一般的に難生物分解性である。しかし、構造中のアゾ結合を開裂させると着色度が除去されることが明らかになっている。これまでの回分試験において得られた知見をもとに、PDDS による染料の連続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。

3.1 アゾ系酸性染料の連続処理実験

(1) PDDS による AB92 の連続処理

実際の織物工場廃水（染料濃度は 10ppm~20ppm）を PDDS で処理する可能性を検討するため、流入水の AB92 の濃度を 10ppm~100ppm の範囲で変化させた実験を行った。図-4 には SRT (sludge retention time, 汚泥停留時間) を 15 日に維持した PDDS による AB92 分解の経時変化を示した。表-5 には流入水の AB92 濃度を変化させた実験で、処理水質と汚泥濃度が安定した定常域での処理成績を表示した。AB92 は 40mg/l までは、濃度が高い程除去率が向上した。この理由として、AB92 濃度が高くなるにつれて槽内

の PDDS と染料の接触効率が向上したためと考えられる。また、AB92 の流入水濃度が 50ppm 以上になると PDDS による AB92 の分解が阻害された。従って AB92 濃度が 40ppm のときに最も良好な除去率が得られた。この結果から PDDS を活用して実際の織物工場廃水を処理する可能性があることが明らかになった。図-4 には TOC と NO₃-N 除去の経時変化も示している。NO₃-N はほぼ完全に除去することができた。TOC も実験開始から高い除去率が達成されている。ORP は染料の分解に適した嫌気状態を示した。処理水に含まれる SS は検出されなかった。写真-1 は光依存性脱窒汚泥により AB92 が約 80% 分解された状況をそれぞれに示したものである。

表-2 PDDS による AB92 の分解処理成績

染料濃度 (mg/l)	10	15	20	30	40	50	75	100
TOC Inf. (mg/l)	197.71	125.53	146.41	151.65	154.95	173.4	175.68	154.52
TOC Eff. (mg/l)	20.7	25.79	19.76	20.49	27.91	28.12	22.98	31.72
NO ₃ -N Inf. (mg/l)	161.9	144.41	156.79	156.68	137.32	147.82	170.07	170.5
NO ₃ -N Eff. (mg/l)	ND	ND	ND	1.66	ND	1.86	0	0.24
OD ₅₀₀ Inf.	0.286	0.429	0.483	0.64	1.196	1.646	2.118	2.975
OD ₅₀₀ Eff.	0.064	0.061	0.089	0.085	0.1	0.573	1.039	1.193
Degradation rate of AB92%	75.72	85.88	81.16	85.13	87.52	63.45	51.16	35.78
ORP (mv)	-14	-36	-28	-43	-23	-28	-30	-35
MLSS (mg/l)	2619	2848	2300	2686	3430	3320	3012	2768
SSEff (mg/l)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PH Inf.	7.2	7.7	7.5	7.6	7.1	7.3	7.4	7.3
PH Eff.	8.76	9.01	9.06	9.21	8.6	8.7	8.5	9.0
DO Inf.	5.0	4.2	5.3	5.4	5.2	5.1	5.0	5.1
DO Eff.	1.2	0.8	0.9	0.8	0.4	0.4	0.5	0.3

Temp. 30°C、 V=5.0L、 Q=7.5l/d、

SRT=15 d、 Stirring rate=70rpm、

light intensity=10,000lux、

ND: 検出されず

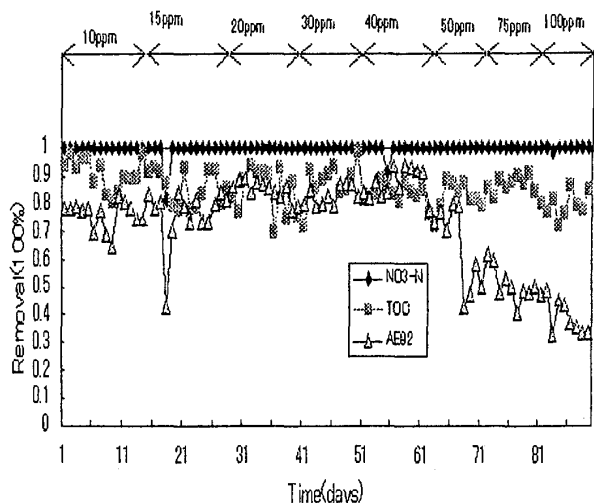
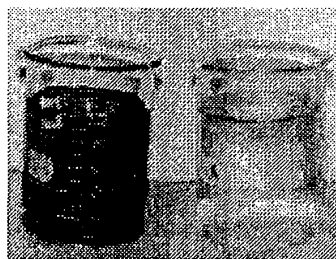


図-4 PDDSによるAB92の連続除去試験における AB92濃度の影響 (SRT=15日)



染料濃度 10 (mg/l)
左：流入水 右：流出水

写真-1 PDDS による AB92 の除去

(2)PDDS による A020 の連続処理

図-5 には SRT を 15 日に設定し、PDDS によって A020 を処理した際の経時変化を示した。表-3 には流入水中の A020 濃度を变化させた実験で、処理水質と汚泥濃度が安定した定常域で処理成績を一括表示した。流入する A020 濃度が 30mg/l 以下では、流入 A020 濃度が高くなると A020 の除去率は高くなった。この原因は AB92 の場合と同じ理由だと考えられる。また、流入水の A020 の濃度が 40mg/l 以上になると光依存性脱窒汚泥による染料 A020 の分解が阻害された。従って、流入水の A020 の濃度が 30mg/l のときが一番高い除去率が得られた。脱窒反応は流入水の

A020 濃度が 30mg/l 以下ではほぼ完全に進行したが、40mg/l 以上になると脱窒が若干阻害され、処理水中に NO₃-N と TOC 成分が残存するようになる。ORP も染料の分解に適した嫌気な状態を示し、処理水に含まれる SS も検出されなかった。写真-2 には PDDS による A020 の分解状況を示したものである。

表-3 PDDS による A020 の分解処理成績

染料濃度 (μg/l)	10	20	30	40	50
TOC Inf (μg/l)	169.5	149.8	171.2	164.2	161.1
TOC Eff (μg/l)	19.94	12.92	17.98	21.9	26.8
NO ₃ -N Inf (mg/l)	166.9	171.8	189.6	187.2	195.5
NO ₃ -N Eff (mg/l)	ND	0.185	ND	1.20	7.80
OD ₄₀₀ Inf	0.710	1.516	2.448	2.982	3.836
OD ₄₀₀ Eff	0.189	0.422	0.634	1.562	2.823
Degradation rate of A020%	71.97	72.16	74.1	47.95	26.40
ORP (mv)	-70	-60	-20	-92	-84
MLSS (μg/l)	2156	1981	2190	2160	2148
SSeff (μg/l)	ND	ND	ND	ND	ND
PH Inf	6.9	7.4	7.2	6.6	6.5
PH Eff	8.4	8.9	8.1	8.0	7.7
DO Inf	6.4	6.3	6.0	6.3	6.6
DO Eff	0.5	0.2	0.6	0.4	0.5

Temp. 30°C、V=5.0L、Q=7.5l/d、
SRT=15 d、Stirring rate=70rpm、
light intensity=10,000lux、ND:検出されず

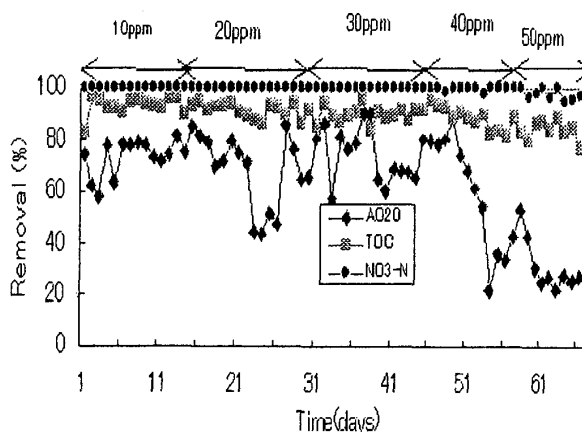
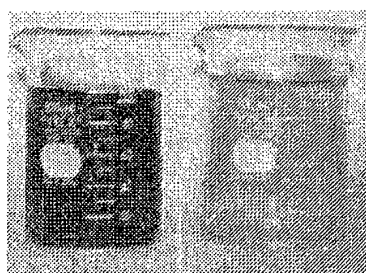


図-5 PDDSによるA020の連続処理除去試験におけるA020濃度の影響 (Temp.30°C, SRT=15days, HRT=16h)



染料濃度 10(mg/l)
左：流入水 右：流出水

写真-2 PDDS による A020 の除去

3.2 反応性染料の連続処理実験

(1) Reactive blue 2 (RB2) の連続処理

PDDS を RB2 に一週間馴養させた後、連続実験を行った。流入水と流出水のサンプルについて RB2 の吸光特性値 607nm での吸光度を測定したが、流出水の吸光度が流入水の吸光度より高く出てしまった (図-6)。この結果は、PDDS で RB2 を処理すると OD₆₀₇ に吸光特性を有する中間代謝物質が生成されたことを示唆している。その中間代謝物質を明らかにすることは今後の課題である。

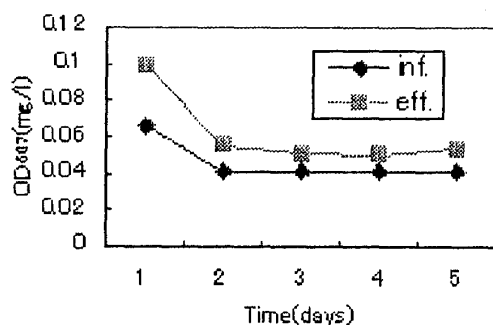


図-6: PDDS による RB2 の除去

(HRT=16h, SRT=15 日、Temp. = 30°C)

(2) Reactive blue 5 (RB5) の連続処理

PDDS を RB5 に馴養させた後、連続実験を始めた。流入水と流出水のサンプルについて RB5 の吸光特性値 600nm での吸光度を測定し、その

結果は表-4 に示した。TOC は減少したが、NO₃-N については、AB92, A020 (アゾ系酸性染料) の実験では 100%近い除去率が得られたにも関わらず、RB5 の実験では流出水に高濃度の NO₃-N が残存し、吸光度も減少しなかった。この結果は、RB5 が PDDS によって分解の難しい染料であることを示している。同時に RB5 は PDDS の脱窒能も阻害したと考えられる。

表-4 PDDS による RB5 の処理

濃度	Reactive blue 5		TOC(mg/l)		NO ₃ -N(mg/l)	
	inf.	Eff.	inf.	Eff.	inf.	Eff.
0.167ml/l	0.497	0.474	145.8	22.59	244.34	50.10
0.12ml/l	0.378	0.347	128.36	25.68	286.32	48.1
0.1ml/l	0.314	0.289	181.49	23.55	248.48	43.47

HRT=32h、SRT=15 d、MLSS=3002 mg/l

4. 総括ならびに結論

現在染色排水に含まれるアゾ系酸性染料とアントラキノン反応性染料は複雑な分子構造ゆえに難分解性であり、アゾ系酸性染料とアントラキノン反応性染料排水の多く流入する都市下水処理場で行われている標準活性汚泥法では除去が困難である。そこで、本研究ではアゾ系酸性染料の分解能を有する PDDS によるこれら染料のベンチスケールの処理プラントによる連続処理を行い、次の知見を得た。

(1) 連続処理実験の結果、PDDS により実際の織物工場アゾ系酸性染料廃水を処理する可能性のあることが明らかになった。

(2) 光依存性脱窒汚泥によりアントラキノン反応性染料はほとんど分解できないことが明らかになった。

5. 参考文献

- (1) 海賀信好、三好康彦 脱色技術の方法と問題点、公害と対策、27(8), pp. 11-18(1991).
- (2) 高橋信行、中井敏博、佐藤芳夫：水溶性染料のオゾン酸化による脱色と色度測定法による評価、水環境学会誌、Vol. 19, No. 4 pp. 306-314 (1996)
- (3) I. Nevalainen, E. Kostyal, E. N-Lassilia, J. A. Puhakka, M. S. S-Salonen : Dechlorination of 2,4,6-trichlorophenol by a nitrifying biofilm, Wat. Res. Vol.27, No.5, pp757-767 (1993)
- (4) Vannelli, M. Logan, D.M. Arciero, A.B. Hooper : Degradation of halogenated aliphatic compounds by the ammonia-oxidizing bacterium *Nitrosomonas europaea*, Appl. and Environ. Microbiol., Vol. 56 pp. 1169-1171 (1990)
- (5) P. J. Evans, D. T. Mang, K. Kim, L. Y. Young : Anaerobic degradation of toluene by a denitrifying bacterium, Appl. and Environ. Microbiol., Vol. 57 (4) pp. 1139-1145 (1991)
- (6) M. R. Fries, J. Zhou, J. C-Sandford, J. M. Tiedje : Isolation, characterization, and distribution of denitrifying toluene degraders from a variety of habitats, Appl. and Environ. Microbiol., Vol. 60, pp. 2802-2810 (1994)
- (7) P. Morgan, S. T. Lewis, R. J. Watkinson : Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in gas condensate-contaminated groundwater, Environ. Pollut. Vol. 82 pp. 181-190 (1993)
- (8) T. Biegert, G. Fuchs : Anaerobic oxidation of toluene (analogues) to benzoate (analogues) by wholecells and by cell extracts of a denitrifying *Thauera* sp., Arch. Microbiol., Vol. 163, pp. 407-417 (1995)
- (9) 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)
- (10) 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)
- (11) 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)
- (12) 古川憲治：下・廃水の生物学的窒素除去に関する研究大阪大学博士論文 (1980)
- (13) 柳 秀林：海水馴養硝化-脱窒汚泥を用いるアンモニア汚染海水の浄化に関する研究大阪大学博士論文 (1994)
- (14) M. Pasti-Grigsby, N. Burke, S. Goszczynski, D. Crawford : Appl. & Environ. Microbiol., Vol. 62, No. 5, pp. 1814-1817 (1996)
- (15) 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)
- (16) 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)