生物活性炭処理による排水中の Bordeaux S 染料の処理

李 建 国* 横 幕 豊 一* 竹 内 雍**

The Treatment of Bordeaux S Dye Wastewater by Biological Activated Carbon

Jian-guo LI*, Toyokazu YOKOMAKU* and Yasushi TAKEUCHI**

* Kankyo Engineering Co. Ltd., 4-6-2, Hitomi, Kimitsushi, Chiba 299 Japan

** Department of Industrial Chemistry, Meiji University, 1-1-1, Higashi-Mita, Tama-ku, Kawasaki 214 Japan

Abstract

Model dye wastewater prepared by adding Bordeaux S (BS) dye was treated by a fixed bed of biological activated carbon (BAC) in comparison to granular activated carbon (GAC) treatment of the wastewater. The total removal efficiency of color and COD in the BAC and GAC column, respectively, was studied. It became clear that the biodegradation rate of BS dye was low because of the low growth rate of Y-1 culture, which was isolated from surface of BAC particles. From the study of BS dye adsorption on Y-1 culture, it was found that the adsorption rate was very high, and adsorption capacity increased greatly when the equilibrium concentration became higher. The adsorption capacity of Y-1 culture which exists on BAC surface can be increased greatly, because the concentration of BS dye on the surface of carbon particles becomes higher due to adsorption. It can be considered therefore, that the adsorption of BS dye on Y-1 culture plays an important roles for removal of BS dye by BAC treatment.

Key words: biological activated carbon, bordeaux S dye, adsorption, biodegradation, wastewater treatment

1. はじめに

染色廃水は、当然ながら染料によって着色しているのが普通であって、そのため脱色が染色廃水処理の重要な目的の一つになっている。通常、染色排水処理には、生物学的、あるいは物理・化学的処理が用いられている。その処理方法では、難分解性、溶存性染料が含まれている染色排水に対して、十分な脱色ができないということが知られている¹⁾。

また、染料は一般に芳香族化合物であって、生物分解が困難であり²⁾、かつ酸性染料および反応染料などは水溶性が高いため、染色排水は色度が高いわりには低濃度であって、凝沈・浮遊には適さない。オゾンと活

性炭吸着の組み合わせは染色排水処理の有効な手段ではあるが、他の方法に比べて処理コストが高いことが問題である³⁾。

このようなことから、染色排水の処理法は確立されたと言い難い。そこで、ここでは最近注目を浴びている生物活性炭（以下 BAC と略す）を利用して Bordeaux S 染料（以下 BS と呼ぶ）を含む染色排水処理を行った結果を報告する。

BAC 処理では、活性炭吸着と微生物作用を組み合わせることにより、難分解性有機物の除去が効率的に行われる^{4)~6)}。例えば、吸着性を持たないアンスラサイトや砂などを含む反応槽では分解が全く起こらなかった難分解有機物が、活性炭の混合槽では分解されること

* 環境エンジニアリング(株) 〒299 千葉県君津市人見 4-6-2

** 明治大学理工学部工業化学科 〒214 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1

Table 1 Physical characteristics of GAC (from Manufacturer)

Carbon material (-)	particle size (mm)	Iodine number (mg/g)	Apparent density (g/ml)
Coal base	0.5~1.68	above 980	0.36~0.44

Fig. 1 Structural formula of Bordeaux S dye

が報告されている^{7),8)}。それは、活性炭粒子表面には微生物の増殖促進効果があるためという⁸⁾。しかし、活性炭表面に生息する微生物がどのように有機物を除去するのか、また活性炭の物理的性状や吸着性能が、微生物による難分解有機物の除去にどのような影響を与えるかなどは十分知られていない。

以上の理由から、本研究では、その処理が問題となっている難分解性、溶溶性染料の一つである BS 染料を対象物質として選び、人工排水について処理法を検討した。そして、色度および COD の除去効果を調べ、活性炭表面に生息した微生物による BS 染料の除去とその除去過程における活性炭の役割などを検討した。

2. 供試試料、実験装置および実験方法

2.1 供試試料

BAC の原料となる粒状活性炭 (GAC) としては市販のツルミコール GL-30 (石炭系) を用いた。物理的特性は Table 1 に示した通りである。除去対象物質として BS 染料を用いた。それは酸性染料であり、羊毛及び絹を染める場合に用いられる。その構造式は Fig. 1 の通りである。

2.2 実験装置および実験方法

Fig. 2 に実験装置の概略図を示した。直径80mm、長さ880mmの亚克力樹脂製のカラム2本にそれぞれ GAC 800g を充填した。そして、一つのカラムには予め、染色排水処理に用いた活性汚泥から採取した微生物を接種した。それらを並列に接続し、カラムの上部に十分曝気した供試排水を所定の流量 $15\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (滞留時間30min) で通水した。

ただし、一つのカラム (BAC カラム) へは、N, P

Fig. 2 Schematic of experimental apparatus

など栄養源を加えた人工排水を流した。その人工排水の組成を Table 2 に示した。他の一つへは、比較のため、栄養塩を含まない人工排水を通水した。BS 染料の濃度は、いずれも $30\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で同じとした。そして、各カラムの出口に設けたコックにより、流量を制御した。それぞれのカラムの逆洗は一カ月一回とした。

各カラムからの流出水を一週間に一度採取し、下水試験法⁹⁾に準拠して、アルカリ性過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 (COD)、色度 (10mm フローセルで370nm における吸光度より求めた)、有機体炭素量 (TOC)、溶存酸素濃度 (DO) などを測定した。なお、DO は、空気が入らないように注意しながら、各カラムからの水を採取し、溶存酸素計を用いて測定した。

2.3 微生物の分離と培養

BAC カラム中の微生物を分離するため、次のように分離操作を行った^{10),11)}。

通水10カ月後、40W、30秒間の超音波処理を行って、BAC 粒子表面に付着した生物膜を剝離した¹²⁾。その混合液を BS 染料分解微生物の分離源として用いて、平板塗抹培養法による分離操作を行った。Table 3 に示した無機塩、ビタミン類を含む合成培地¹³⁾を使用し、炭

Table 2 Composition and quality of model dye wastewater

Composition of model dye wastewater					
BS dye (mg/l)	Carbamide (mg-N/l)	K ₂ HPO ₄ (mg-P/l)	MgSO ₄ · 7H ₂ O (mg/l)	CaCl ₂ (mg/l)	FeCl ₃ · 6H ₂ O (mg/l)
30	1	0.2	2.25	2.75	0.3
Quality of model dye wastewater					
BOD (mg/l)	COD (mg/l)	Color (unit)	TOC (mg/l)	T-N (mg/l)	T-P (mg/l)
1.4	20	105	12.5	3.2	1.5

Table 3 Composition of isolation medium

Bordeaux S Dye	0.5	g/l	Ca-Pantothuate	0.4	mg/l
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.0	g/l	Inositol	2.0	mg/l
K ₂ HPO ₄	1.6	g/l	Niacin	0.4	mg/l
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.2	g/l	P-Aminoben Zoic Acid	0.2	mg/l
NaCl	0.1	g/l	Pyridoxine HCl	0.4	mg/l
CaCl · 2H ₂ O	0.02	g/l	Thiamine	0.4	mg/l
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.01	g/l	Riboflavin	0.4	mg/l
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.5	g/l	Biotin	2.0	μ g/l
Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	0.5	g/l	Vitamin B ₁₂	0.5	μ g/l
MnSO ₄	0.5	g/l	pH7.5		

素源としては BS 染料を100mg・l⁻¹加えて溶解した。また、分離した微生物を Table 3 に示した合成培地に殖えつけ、25℃ で連続振とう培養した。微生物の生育状況は比色計による濁度 (OD 660nm) の測定結果から得られる生育曲線により調べた。

分離した微生物の分類・同定を行うため、分離した微生物を MY 培地 (Yeast Extract 3g, Malt Extract 3g, Polypepton 10g, Glucose 20g, 脱イオン水1,000 ml, pH7.0) により28℃ で3日間培養した後、顕微鏡により栄養細胞の形および増殖形式を観察し、栄養増殖法を含めた形態的性質の試験を行った¹⁴⁾。

その分離した微生物をさらに大量培養するため、分離した微生物を500ml の MY 培地に接種し、30℃ で三日間振とう培養した。培養終了後、6,000rpm、5分

間、5℃ で冷却遠心分離し、沈殿した微生物を5℃ の滅菌生理塩水中に懸濁し、上記の条件で3回菌体を洗浄し、実験に供した。

前述の方法を用いて活性炭表面に付着した微生物を剥離し、Nutrient Broth 培地 (Difco 社製) による平板培養法で活性炭表面の付着細菌数を測定した。

2.4 活性炭および菌体の吸着試験

BS 染料、フェノールおよびメタノールの活性炭への吸着性を調べるため、濃度100mg・l⁻¹の各溶液を用いて吸着処理試験を行った。すなわち、供試排水250ml を500ml 三角フラスコに取り、これに所定量 (200~2,500mg・l⁻¹) の粒状活性炭を添加して、pH7.0、温度25℃ で48時間振とうし、固液を十分接触させた。その後、濾紙5℃ で混合液を濾過し、得られ

た汚液を分析した。

菌体への吸着量を調べるため、 $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ のBS染料溶液 5ml を 10ml の試験管に取り、これに所定量($1\sim 12.5\text{mg}$)の菌体を添加し、 $\text{pH}7.0$ 、温度 25°C で振とうして、菌体へのBS染料の吸着を調べた。菌体と試料の接触時間は30分間とした。菌体は極めて小さいので、 $0.2\mu\text{m}$ Syringe Filter を用いて混合液をろ過して除菌した後、その汚液を分析に供した。染料濃度の測定は、溶液の極大吸光度付近の波長部分でBeerの法則に従う範囲を用いて行った¹⁵⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 供試排水の処理性の評価

供試排水の水質分析結果より、CODあるいはTOCに比べてBODの占める割合が著しく低いこと($\text{BOD}/\text{COD}<0.1$, $\text{BOD}/\text{TOC}<0.15$)から、生分解性が低いことが分かった。また、BS染料は構造式(Fig. 1)から分かるように、多環芳香族の有機物であり、生物学的に分解困難と見られる。

BS染料、フェノール、メタノールの活性炭への吸着を調べ、活性炭単位重量あたりの吸着量を求めた結果、平衡濃度(残存濃度)と吸着量の関係(吸着等温線)はFig. 3に示したようになった。これより、BS染料の平衡吸着量はフェノールとほぼ等しく、メタノールはほとんど吸着されないことが分かった。フェノールは比較的吸着しやすい物質であることは既に知られている¹⁶⁾が、BS染料は、その構造からもフェノールよりも吸着性が良いことが分かった。

3.2 BACおよびGACカラム処理水のCODおよび色度の経時変化

BACおよびGACカラムに人工排水を連続通水し、処理水の色度およびCODの変化を調べた結果をFig.

Fig. 3 Activated carbon adsorption isotherm of Bordeaux S dye, phenol, methanol

4およびFig. 5に示した。

人工排水中のBS染料濃度が $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (色度2.5度)以上になると、水はやや赤色の着色が見られた。GACカラムでは通水中の変化を調べたところ、通水時間が100日前後になると、処理水はやや赤色に着色することがわかった。これに対して、BACカラムではそれ以上の通水時間を経過しても、無色透明で、水質も安定した流出液が得られた。BACカラムでは通水時間の増加につれて、活性炭吸着に加えて活性炭表面に生息する微生物による有機物の除去効果が徐々に上がることが知られている^{5),6)}が、ここでも、そちらと同じ結果が得られた。しかし、BS染料は難分解性であるため、吸着と微生物作用が独立して作用すると言い難い。従って、BACカラム中で活性炭による吸着と微生物作用の相互的な効果が存在すると考えられる。

長時間連続通水を行った時、GACカラムには初めに活性汚泥を添加しなくても、このカラム中の微生物が生息し、生分解の効果が生じる可能性がある。そこで、通水10ヵ月後のBACカラムおよびGACカラム中の

Fig. 4 Comparison of color of effluent from BAC and GAC Columns

Fig. 5 Comparison of COD of effluent from BAC and GAC columns

活性炭表面の付着細菌数を測定して比較した。その結果、BAC カラム中の活性炭表面に付着した細菌数は活性炭 1 g あたり 4.7×10^8 個に対して、GAC カラム中のそれは上記の値の 1,000 分の 1 程度であった。これより、GAC カラム中での生分解作用は無視できると考えられる。

3.3 溶存酸素濃度の変化

生分解に影響すると思われる溶存酸素濃度 (DO) の変化を BAC カラムと GAC カラムについて比較した。すなわち、通水中の処理水の DO を測定し、結果を Fig. 6 に示した。

GAC カラムにおいては、通水初期には試料水の溶存酸素は入口で $8 \sim 11 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であったが、出口では $1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 付近に減少した。活性炭は、酸素を吸着する性質を持っていることが報告されている^{17),18)}。従って、水中に溶けている酸素の一部が活性炭に吸着され、処理水の DO が流入水のそれより減少したものと考えられる。しかし、酸素の吸着が飽和に近づくにつれ、処理水 DO は徐々に増加し、通水時間が約 25 日以上になると、処理水の溶存酸素濃度はほぼ一定になった。総通水量約 550 l でほぼ飽和に達したとして得られる DO の最大吸着量は活性炭単位重量 (g) あたり $0.05 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ -GAC であった。酸素の活性炭への吸着量は、活性炭重量の 2～25% に達することが報告されており¹⁷⁾、本実験の結果と一致した。

BAC カラムへの流入水の溶存酸素も $8 \sim 11 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。しかし、BAC カラムでも、通水初期に活性炭への吸着により溶存酸素が低下し、処理水の DO は $1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 付近になった。Fig. 6 より、BAC カラムでは通水時間が 25 日 (総通水量約 550 l) 以上になっても、処理水中の DO は飽和に達してならず、DO は $1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 付近でほぼ一定であった。これは、通水時間の増加に伴って、BAC 表面に生息する微生物により

活性炭表面に吸着された酸素および水中の溶存酸素を消費した結果と考えられる。また、微生物により活性炭表面に吸着された酸素が消費される結果、実験から得られる見掛けの吸着量が増加すると思われる。

なお、この処理水の DO に関する差は、BAC カラム内の微生物が主に BS 染料の酸化分解のために消費する酸素の量に相当すると思われる。

3.4 活性炭表面に生息していた微生物

Table 3 に組成を示した分離培地を使用し、BAC カラム中の微生物を分離した結果、BS 染料に対して分解能を持つ微生物 (Y-1 株と呼ぶ) が得られた。これは、通水をつづけるにつれ、活性炭表面に生息する微生物が BS 染料の影響を受けて馴養され、分解能を持つようになったものと考えられる。

この Y-1 株の分類・同定のために、栄養増殖法を含めた形態的性質について試験を行った。栄養細胞の形態および増殖形式を観察した結果、Y-1 株の栄養細胞の形態は、球形であり、栄養細胞上の小柄上に分生子を形成することにより増殖し、この分生子は射出されないことが分かった。以上の結果から、その Y-1 株は *Sterigmatomyces* 属酵母¹⁴⁾と判断される。

つぎに顕微鏡により BAC とその表面に成長した微生物を観察した。その結果、活性炭表面とその周辺には、微生物よりやや大形の原生動物や後生動物が見られた。それらの主なものは、輪虫類 (*Philodina* sp.)、鞭毛虫類 (*Vorticella* sp.)、線虫類 (*Rhabdolaimus* sp.) であった。輪虫類 *Philodina* sp. およびその他の原生動物の体の一部は赤くなっていた。それは、BS 染料が体内に取り込まれた染料の発色によって赤くなっているためと思われる。それは、BAC カラムを逆流する時、取り込まれた染料がそれらの原生動物の体内から、BAC カラム外に一部排出され、その結果、顕微鏡下では原生動物の赤色が薄くなることで確認できた。

3.5 微生物作用と活性炭吸着との関係

Table 3 に示したような BS 染料単一炭素源培地に Y-1 株を接種し、培地の OD660 の変化によって Y-1 株

Fig. 6 Comparison of DO of effluent from BAC and GAC columns

Fig. 7 OD660 changes with time (B.S Dye)

Fig. 8 Bordeaux S dye adsorbed by microorganisms during adsorption test

の菌体量の経時変化を測定し、結果を Fig. 7 に示した。この結果、生物量を表す OD660 は、培養時間によりあまり変わらず、菌体の増加量は非常に少ないことが分かった。すなわち、Y-1 株の増殖速度はかなり遅いことが分かった。これより染料の生物分解速度は低いと考えられる。

BS 染料の除去をさらに詳しく調べるため、その Y-1 菌体への吸着を調べ、Y-1 菌体を BS 染料溶液に添加してから約 10 分間後、染料の吸着は平衡に達した。これより吸着速度はかなり速いことが知られた。得られた菌体への吸着量と平衡濃度の関係を Fig. 8 に示した。図より、BS 染料の平衡濃度 $70 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で菌体への吸着量は $0.019 \text{ g-BS Dye} \cdot \text{g}^{-1}\text{-Dry cell}$ であることが分かった。また、BS 染料の平衡濃度の増加にほぼ比例して、菌体への吸着量も増加することが分かった。

以上より、Y-1 株による BS 染料の生物分解速度が遅いのに対し、菌体への吸着速度が速いので、微生物の菌体へ吸着された BS 染料の一部は微生物により分解されるとしても、大部分は菌体への吸着により蓄積され、最終的に生物膜として除かれると思われる。

活性炭の吸着作用により炭粒子表面には溶液濃度よりかなり高い濃度の有機物域が形成されるということが既に知られている^{19),20)}。従って、活性炭の吸着作用により BS 染料が炭粒子表面に濃縮され、溶液濃度よりかなり高い BS 染料域が形成され、炭粒子表面に生息していた微生物菌体への吸着量も増加するものと考えられる。このことから、微生物菌体への吸着が BAC カラムで BS 染料を効果的に除去する一つの理由であると考えられる。

4. ま と め

BS 染料は活性炭に対する吸着性が高いが、生物学的には分解困難な有機物である。そこで BAC による

BS 染料排水の処理を試みた結果、長時間、効果的に色度を除去することができた。

BAC カラムでは微生物の活動が活発なため、BS 染料の酸化分解が生じ、それによる DO の消費が生じることが分かった。これは生物作用をほとんど持たない通常の活性炭層での処理と比較して明らかとなった。

BS 染料に対して分解能を持つ Y-1 株は *Sterigmatomyces* 属酵母であると判定された。この Y-1 株による BS 染料の生分解速度は低いのにに対して、菌体への吸着速度は非常に速いことが分かった。これより、Y-1 株による BS 染料の除去では、菌体への吸着が重要な過程と考えられる。

BS 染料の平衡濃度の増加に従って、Y-1 菌体への吸着量は大きく増加することが分かった。活性炭の吸着作用により炭粒子表面の BS 染料濃度が溶液中のそれより高くなる結果、その表面に生息する菌体への吸着量が増加すると考えられる。

(原稿受付 1993年10月5日)

(原稿受理 1994年8月30日)

引用文献

- 1) Waters, B.C. (1984) Treatment of dye wastes, Industry Wastewater Treatment, Severn-Trent Authority (USA), 192-232.
- 2) Pagga, U. and Brown, D. (1986) The degradation of dyestuffs, Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, **15**, 479-491.
- 3) 海賀信好, 三好康彦 (1991) 脱色技術の方法及び問題点, 公害と対策, **27**(8), 11-18.
- 4) Speitel, Jr., G. et al. (1989) Biodegradation and adsorption of a bisolute mixture in GAC columns, *J. WPCF*, **61**, 221-229.
- 5) 李建国, 鈴木義丈, 竹内雅 (1992) 生物活性炭による難分解性, 溶存性有機物の除去, 第26回日本水環境学会年会講演集, 130.
- 6) Speitel Jr., G.E. et al. (1988) Biodegradation of synthetic organic chemicals in GAC columns, *Water Sci. Technol.*, **20**, 463-465.
- 7) Specchia, V., Ruggeri, B. and Gianetto, A. (1988) Mechanisms of activated carbon bioremoval, *Chem. Eng. Comm.*, **68**, 99-117.
- 8) 西嶋渉, 東條光峰, 岡田光正, 村上昭彦 (1992) 生物活性炭による低濃度有機化合物の分解除去, 水環境学会誌, **15**, 683-689.
- 9) 日本下水道協会 (1984) 下水道試験法, 75-140.
- 10) 協和発酵東京研究所 (1986) 微生物実験マニュアル, pp. 22-25, ㈱講談社サイエンティフィク.
- 11) 須藤隆一 (1988) 環境微生物実験法, p.175, ㈱講談社サイエンティフィク.
- 12) 金子光美監訳 (1992) 飲料水の微生物学, p.96, 技報堂出版 (株).
- 13) (1986) 微生物の分離法, R & D プランニング, 650.

- 14) 長谷川武治 (1984) 微生物の分類と同定 (上), pp.154-175, 関学会出版センター.
- 15) 吉田高年, 佐々木久浩 (1963) 直接染料溶液の脱色に関する研究, 繊維加工, **15**, 343.
- 16) 北川浩 (1973) 活性炭について, 公害, **15**, 9.
- 17) Prober, R., Pycha, J.J. and Kidon, W.E. (1975) Interaction of activated carbon with dissolved oxygen, *AIChE Journal*, **21**, 1200-1204.
- 18) Ying, Wet-chi and Weber Jr., W.J. (1979) Bio-physico-chemical adsorption model systems for wastewater treatment, *Journal WPCF*, **51**, 2661-2676.
- 19) Manes, M. (1980) The Polanyi adsorption potential theory and its applications to adsorption from water solution onto activated carbon, in *Activated Carbon Adsorption Vol. 1* (I.H Suffet and M.J. McGuire, ed.), Ann Arbor Sci. Publ.
- 20) Kalinske, A.A. (1972) Enhancement of biological oxidation of organic wastes using activated carbon in microbial suspensions, *Water and Sewage Works*, **119**, 62-64.