高濃度の $S_2O_3^{2-}$ を含む高塩類、高 COD の 写真廃液に増殖可能な硫黄酸化細菌汚泥の 馴養及びこの汚泥を用いた廃液処理特性

Acclimation of Sulfur-Oxidizing Bacteria to Photo-Processing Waste Containing High-Strength Thiosulfate, Salinity, COD and the Waste Treatment Performance by the Acclimated Bacteria

林 彬勒、細見正明、村上昭彦

東京農工大学工学研究科物質生物工学専攻
〒184 東京都小金井市中町2-24-16

BIN LE LIN, MASA AKI HOSOMI and AKIHIKO MURAKAMI
Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture
& Technology 2-24-16, Nakamachi, Koganei-Shi, Tokyo, 184 Japan.

ABSTRACT

Establishing a treatment process for practical, economic disposal of photo-processing waste (PW) has become an urgent environmental concern under recently enacted revisions of London Treaty. This paper describes the acclimation of sulfur-oxidizing bacteria (SOB), and the PW treatment performance by acclimated SOB in conjunction with granular activated carbon (GAC), which demonstrates as an effective biological treatment method.

No distinct difference in acclimating SOB to strong dilution of PW (50-times to 12-times dilution) was observed between two acclimation methods, i.e., using diluted PW directly and using ONM medium firstly to accumulate SOB. Comparison of SOB/GAC and SOB acclimation systems for further acclimation (10-times to 3-times dilution), demonstrated that SOB/GAC system succeeded in acclimating SOB to 3-times diluted PW, while SOB system failed in even 6-times dilution. Meanwhile, culture of SOB in various dilutions of calcination PW system and inorganic salts of PW composition system clarified that SOB can grow even on solution of raw PW containing 12% salinity.

Weak dilution of PW (5-times to 4-times dilution) was treated by using SOB in conjunction with 10 g/l GAC in a long-term (98 d) continuous treatment (HRT=1.9-7.7 d) such that mass-reduced sulfur compounds were completely oxidized to sulfate, while biodegradable organics in dissolved organic carbon (DOC) were simultaneously degraded at a removal rate of 55%, and resulted in 68% removal rate in chemical oxygen demand (COD).

Selective culture of the SOB sludge by using seven kinds of medium revealed that about 90% of the SOB was facultative chemoautotrophic bacteria and also two kinds of heterotrophic bacteria were present.

Key words : Acclimation, Facultative chemoautotrophic bacteria, Granular activated carbon, Heterotrophic bacteria, Photo-processing waste, Sulfur-oxidizing bacteria, Salinity, Thiosulfate oxidation.

1. はじめに

写真廃液は高濃度の還元性硫黄化合物、高濃度の塩類、COD、窒素を含み、かつ生物的に難分解性や阻害性のある現象主薬などが多く含まれている廃液である¹⁻³⁾。従来では、回収業者は廃液中の銀を回収してから海洋投棄を行ってきた^{1, 4)}。しかし、『廃棄物などの投棄による海洋汚染の防止条約』であるロンドン条約の改正を受け、1996年1月1日以降は海洋投棄が全面禁止されることになり、除去効率の良い、コストの安い、実用性の高い陸上における処理プロセスの研究開発は社会的急務となっている。

写真廃液処理に関する既往の研究は、物理処理⁵⁻⁸⁾、化学処理⁹⁻¹³⁾と生物処理¹⁴⁻¹⁹⁾と複合処理^{1, 4, 20)}に分けられる。物理処理及び化学処理では処理効率は良いものの、コストが極めて高いという問題があるため、コストの低い生物処理が注目されてきた。しかし、従来の生物処理では写真廃液のCODを80~90%除去するのに、10~100倍の大量希釈、15~50日の長い処理期間を必要としたため、装置の大型化や高い運転コストが問題となっている。また、複合処理は2例報告されているが、除去効率、経済性及び実用性において種々の問題があった。膜分離高濃度汚泥処理—オゾン処理—浸漬ろ床法との複合処理方法では、写真廃液を10~60倍希釈でTOC(全有機酸素)78%、COD96%除去できたと報告されているが、膜分離高濃度汚泥法と浸漬ろ床法には運転管理面での技術的な問題があり、オゾン処理とを組み合わせた実用装置では複雑でランニングコストが高くなると指摘されている。また、フェントン処理—活性汚泥処理との複合処理方法²⁰⁾では、写真廃液のCODを83~92%除去するには大量の過酸化水素(H_2O_2)及び大量の希釈(30~100倍)を必要とし、窒素の除去については検討されなかった。

著者らは、写真廃液処理の実用化プロセスに関する一連の研究を行っている。 H_2O_2 のみを加え、 H_2O_2 処理—有機物質除去・硝化—脱窒という処理効率のよい複合処理プロセスを提案した³⁾。しかし、このプロセスでは、廃液1000 mlに対して670 mlもの30% H_2O_2 を必要とし、 H_2O_2 のコストが問題となる。また、 H_2O_2 を廃液に加えた時に、大量のガスが発生するとともに激しく沸騰するため、実処理においては突沸の危険性が予想される。

写真廃液の H_2O_2 処理における主な H_2O_2 消費反応は次の3つが考えられる。

- (1) 大量の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 等の還元性硫黄化合物の酸化

- (2) 酢酸等の易分解性有機物質の無機化

- (3) ヒドロキシルアミン、EDTA等の難分解性現象主薬の易分解性化

特に写真廃液中の大量の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 等の酸化は次の反応式により、大量の H_2O_2 が消費すると同時に、大量の反応熱が放出すると考えられる。

そこで、これらの大量の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ や SO_3^{2-} のような無機性還元物質、及び酢酸等の易分解性有機物質を、低い希釈倍率で先に微生物により酸化処理すれば、それに続く化学処理での H_2O_2 使用量が大幅に削減できるとともに、突沸の危険性も克服できると思われる。本報では高濃度の写真廃液中に増殖可能な硫黄酸化細菌(SOB)汚泥の馴養、及びこのSOB汚泥を用いた廃液の連続処理結果、SOB汚泥の菌組成について報告する。

2. 実験及び方法

2.1 供試写真廃液

本実験では一般的に使用される現象廃液と定着廃液を体積比1:1で混合したモデル写真廃液を供試廃液とした^{2, 3)}。供試廃液の主な特徴は以下に挙げられる。

1. pH 8.8~9.2の黒褐色液体であり、強いアンモニア臭($\text{NH}_4\text{-N}$ として約10,000 mg/lを含む)を有している。
2. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2SO_3 などの塩類濃度が高く、約12%である。
3. 還元性物質として $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は約35,000 mg/l、 SO_3^{2-} は約3,000~6,000 mg/lを含んでおり、ヨウ素消費量は56,000~60,000 mg/lである。
4. COD_{Mn} は約38,000 mg/lと極めて高い。このうち還元性硫黄化合物に依存している無機性CODは約50%を占めている。
5. ヒドロキシルアミン、フェニレンジアミン、フェニドン、EDTAなどの難分解性かつ生物阻害性のある有機物質を多く含み、生物分解性の指標値BOD/ COD_{Mn} 比はわずか0.39である。その有機物質の組成をTable 1に示す。

Table 1 Organic compounds contained in model PW

Organic compound	Ratio (%)	Organic compound	Ratio (%)
Hydroquinone	21.8	<i>p</i> -phenylene diamine	2.1
Acetic acid 90%	18.4	<i>p</i> -toluenesulfonate sodium	1.9
5-sulfosalicylic acid dihydrate	14.5	Tartaric acid	1.6
EDTA・Fe	7.5	Surface active agents	1.7
CD-3, CD-4	5.7	Aminopolycarboxylic acid	1.4
Heterocyclic compounds	4.9	Hydroxylamine	1.0
Triethylene glycol	3.5	EDTA	0.6
Diethylene glycol	3.5	Glutaraldehyde	0.5
Boric acid	3.3	Formalin	0.3
Chelating agents	1.7	Phenydone	0.3
Benzyl alcohol	2.5	Triethanol amine	0.1

2. 2 SOB汚泥の馴養

写真廃液の高い塩類濃度、しかも変動しやすい特徴を考慮し、塩類濃度の変動に耐えやすい微生物群が存在していると思われる多摩川河口域底泥に注目し、植種源として採用した。馴養実験は、全て 1 l の回分装置を用いて、 25 ± 1 °C の恒温室にて曝気による培養を行った。なお、汚泥の馴養の判断は $\text{SO}_4\text{-S}$ の生成量、pH の変化により評価した。馴養方法は、下記の 2 通りを検討した。

2.2.1 培地系と廃液系による馴養

SOB の集積培養によく使われる ONM 培地²¹⁾ (培地系) と 50 倍希釈した供試廃液 (廃液系) を用いて、河口域の底泥を約 20 g/l の割合で植種し、SOB の集積培養と廃液馴養を始めた。ONM 培地の組成を Table 2 に示す。

1 日 1 回 pH を測定し、pH の低下が認められなくなっ

た時点で、その培養液中の $\text{S}_2\text{O}_3\text{-S}$ 、 $\text{SO}_4\text{-S}$ を測定した。 $\text{S}_2\text{O}_3\text{-S}$ が完全に $\text{SO}_4\text{-S}$ に酸化されたことを確認した後、培養液から遠心集菌 (6,000 rpm、15 min、4 °C) し、更に高濃度の供試廃液中に植菌して馴養を行った。このように、培地系では ONM 集積培養 → 28 倍希釈 → 18 倍 → 13 倍 → 11 倍、廃液系では 50 倍希釈 → 30 倍 → 20 倍 → 15 倍 → 12 倍、順次に供試廃液の希釈倍率を低めながら馴養を行った。その後、培地系から得られた SOB 汚泥を用い、粒状活性炭 (GAC) 馴養法を用いてより高濃度の廃液馴養を検討した。

2.2.2 SOB/GAC 系および SOB 系による馴養

難分解性廃液の生物処理において、活性炭の添加による促進効果があると多数報告されている²¹⁻²⁵⁾。供試廃液中には難分解性の現象主薬や生物阻害性のあるヒドロキシルアミン、フェニレンジアミン等が多く含まれている

Table 2 Composition of ONM medium used for SOB enrichment

Constituents	Concentration (g/l)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20.0 (8.0*)
KH_2PO_4	4.0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.0
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.3
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.3
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.01
Yeast extract	0.5
Glucose*	3.0
Powdered agar	15.0
pH	5.0

*Only used in calcination system and selective culture of SOB sludge.

ため、本実験では、10倍希釈廃液からの馴養において、GACを10 g/lの割合で添加するSOB/GAC系とGACを添加しないSOB系を用い、8倍希釈→6倍→4倍→3倍まで順次希釈倍率を低めながら馴養を検討した。1日～2日に1回pHを測定し、培養液中の S_2O_3-S 、 SO_4-S を測定した。

2. 3 SOB汚泥の耐塩性についての検討

供試廃液の塩類濃度は12%で、その大部分は $(NH_4)_2S_2O_3$ 、 $Na_2S_2O_3$ 、 Na_2SO_3 などの還元性硫黄化合物によるものである。SOB汚泥の耐塩性を検討するため、下記の2通りの方法でその耐塩性を評価した。

2.3.1 蒸発残渣実験系

供試廃液中の難分解性および阻害性有機物質を含むあらゆる有機物を除去するため、強熱（600℃、30 min）処理を行った。残った蒸発残渣（無機塩類）にONM培地（Table 2）を添加して、超音波を約5分間かけて均一に

混ぜた。この溶液の塩類濃度を供試廃液原液の塩類濃度とした。この溶液（無希釈）及び、この溶液をONM培地で2倍、4倍、6倍、8倍、10倍に希釈した計6系列に、遠心集菌したSOB汚泥（MLVSS=740 mg/l）を均等に植菌した。ONM培地のみの系を対照系とした。SOB汚泥の活性をpH変化、 SO_4-S の生成率、及び S_2O_3-S の酸化率で検討した。

2.3.2 供試廃液組成の無機塩濃度を再現した無機塩成分実験系

2.3.1の方法では、供試廃液中の高濃度 $S_2O_3^{2-}$ など無機性硫黄還元物質は強熱により、硫酸に酸化されたため、供試廃液の組成成分中の無機塩のみ（Table 3）での実験系を設けた。つまり、無機塩成分で作った溶液に有機物質としてグルコース（3.0 g/l）、酵母エキス（0.5 g/l）を加え、この溶液を2.3.1と同じように6系列に希釈し、SOB汚泥の活性を検討した（MLVSS=860 mg/l）。希釈にはグルコース、酵母エキスを含む溶液を用いた。

Table 3 Composition of inorganic constituents in simulated model PW made from typical constituents of developer and fix-stabilizer wastes (1 : 1 by vol.)

Developer waste (g/l)		Fix-stabilizer waste (g/l)	
Na_2SO_3	4.3	Ammonium thiosulfate (70%)	117.0 ml
K_2SO_3	21.7	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	15.5
K_2CO_3	12.0	Ammonium sulfite	2.1
$NaHCO_3$	1.0	Na_2SO_3	2.5
KOH	20.0	$NaHSO_3$	3.0
NaOH	2.5	Ammonium sulfate (27%)	17.5
NH_4Br	0.5	Sulfuric acid	1.3
KBr	4.9	Liquid ammonium (27%)	5.9
		NH_4NO_3	1.3
		Nitric acid (67%)	0.6
		Na_2S	0.04
		NaOH	3.4
		KCl	0.5
		NH_4Br	3.3
		KBr	1.6

2. 4 SOB/GAC系による供試廃液の連続処理

回分装置を用いた馴養結果を踏まえて、GACを10 g/l添加したSOB/GAC系（回分馴養で得られたSOB汚泥を用いた）による供試廃液の連続処理を行った。連続処理は25℃±1℃の恒温室にてFig. 1に示した3lの処理装置を用いた。

8倍希釈廃液の処理からスタートし、主に5倍、4倍希釈廃液を中心に処理を行った。連続処理においては、流入廃液のpH調整及び反応槽中のpH制御は行わなかった。また、2日に1回流入廃液及び処理水をサンプリングし、 S_2O_3-S 、 SO_4-S 、DOC、 COD_m の濃度を定量した。

Fig. 1 Reactor system used for continuous treatment experiment.

2. 5 7種類の選択培地を用いた単離実験

SOB汚泥の菌組成及び栄養性について、集積培養に使用したONM培地を基礎培地²¹⁾として、Table 4に示す7種類の選択培地を汚泥の単離実験に用いた。7種類の選択培地をオートクレープで滅菌し、シャーレに分注して固化させた。連続処理実験(45日目)のSOB汚泥を遠心集菌(6,000 rpm、15 min、4℃)した後、生理食塩水で $10^{-4} \sim 10^{-8}$ 倍に希釈した。希釈された菌液を0.1 ml 寒天培地に塗布し、 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ で3日間培養した。出現したコロニーの形態を観察・分類した。

2. 6 分析方法

DOCは、全有機炭素分析計(島津製作所、TOC-500型)を用いて分析した。COD_{Mn}、pH、及びMLVSSは、下水試験方法²⁶⁾に従って測定した。また、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -S、 SO_4^{2-} -Sはイオンクロマトグラフ(横河、IC7000-E)を用いて測定した。全てのサンプルはGF/Fガラスフィルター(ポアサイズ=0.8 μm)により濾過してから、分析するまで4℃の冷蔵庫に保存した。

3. 実験結果及び考察

3. 1 SOB 汚泥の馴養

3.1.1 培地系と廃液系を用いた馴養

イオンクロマトグラフによる分析結果から、培地系と廃液系との両系列による馴養では、供試廃液中の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Sは完全に SO_4^{2-} -Sに酸化され、pHが低下した。

これはSOB汚泥の働きによるものと示唆された。馴養期間におけるpHの経時変化をFig. 2に示す。各希釈系のpHの低下速度には、両系列の間に有意な差は認められなかった。

3.1.2 SOB/GAC系およびSOB系による馴養

SOB/GAC系とSOB系との両系を用いた10倍、8倍、6倍、4倍及び3倍希釈廃液での馴養結果をTable 5に示す。そのうちの10倍、8倍、6倍希釈廃液までのpH経時変化をFig. 3、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Sと SO_4^{2-} -Sの経時変化をFig. 4に示す。

10倍と8倍希釈廃液での馴養において、両系のpHはともに低下し、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Sが全量 SO_4^{2-} -Sに酸化された。しかし、SOB/GAC系の方ではpHが早く低下し、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Sも早く全量 SO_4^{2-} -Sに酸化された。これはGACが共存するSOB汚泥の酸化活性を促進したと考えられる。また、6倍希釈での馴養において、SOB系では約2週間の馴養で、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Sは45%しか消滅しなかった。これに対して、SOB/GAC系では約1週間でpHが3まで下がり、約2週間の馴養で $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Sが完全に SO_4^{2-} -Sに酸化され、 SO_4^{2-} -Sの生成率は111%であった。このように、SOB系では十分なSOB汚泥の馴養が認められなかったのに、SOB/GAC系では約2週間で馴養が認められた。これは供試廃液中の毒性を持つ現象主薬などがGACにより吸着されたため、SOB汚泥の活性が阻害されなかったと考えられる。

また、4倍、3倍希釈廃液での馴養については、SOB/GAC系では何れも供試廃液中の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Sが全量消滅し、馴養が認められた(Table 5)。しかし、 SO_4^{2-} -S

Table 4 Observed colonies after selective culture (for three days) with seven kinds medium.

Medium	Morphology of colony*		
1. Inorganic-ONM (Composition of Table 2 without yeast extract and glucose)	A		
2. Inorganic-ONM+yeast extract (1.0 g/l)	A	B	C
3. Inorganic-ONM+sodium acetate (15 g/l)	A	B	
4. Inorganic-ONM+glucose (4.5 g/l)	A	B	
5. Inorganic-ONM without $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ +yeast extract (1.0 g/l)		B	C
6. Inorganic-ONM without $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ +sodium acetate (15 g/l)		B	C
7. Inorganic-ONM without $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ +glucose (4.5 g/l)		B	C

*Colony-A: 0.5 mm in diameter, opaque, light yellow or white

Colony-B: 1.0 mm in diameter, opaque, light pink

Colony-C: 1.5 mm in diameter, transparent, milky white

Fig. 2 Variations in pH during the SOB acclimation using the waste and inorganic acclimation systems. Symbols: ■, 50-times dilution (waste) and ONM (inorganic), ◆, 30-times dilution (waste) and 28-times dilution (inorganic), ●, 20-times dilution (waste) and 18-times dilution (inorganic), 15-times dilution (waste) and 13-times dilution (inorganic), ▼, 12-times dilution (waste) and 11-times dilution (inorganic)

の生成率はそれぞれ82%、72%であった。これは一部の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が単体硫黄になってSOBの細胞内に蓄積したためと考えられた²⁷⁾。また、4倍、3倍希釈廃液中のGACは6倍希釈系と同じ添加量 (10 g/l) であったため、阻害性有機物質がすべてGACに吸着されず、液中に一部残っていた結果、SOB汚泥の活性が阻害されたことも一因と考えられる。

3. 2 SOB汚泥の耐塩性

3.2.1 蒸発残渣実験系

各系列のpHの経時変化をFig. 5、 S_2O_3 -Sの酸化率及び SO_4 -Sの生成率をTable 6に示す。塩類濃度12%の無希釈系では、305時間の培養で、 S_2O_3 -Sが全量 SO_4 -Sに酸化され、pHは3.1まで低下した。他の各系では、177時間の培養でONM対照系と同じく、 S_2O_3 -Sが全量 SO_4 -Sに酸化された。特に、10倍希釈 (1.2%)、8倍

Table 5 Effect of GAC on acclimation ability of SOB inoculated into various dilutions of PW

Parameter	10-times dilu.		8-times dilu.		6-times dilu.		4-times dilu.		3-times dilu.	
	GAC	No GAC	GAC	No GAC	GAC	No GAC	GAC	No GAC	GAC	No GAC
MLVSS (mg/l) ^a	760	760	720	720	680	680	720	720	880	880
S_2O_3-S (mg/l) ^a	1,300	1,300	2,189	2,189	2,928	2,928	4,097	4,097	6,336	6,336
SO_4-S (mg/l) ^a	640	640	170	170	1,057	1,057	1,523	1,523	2,399	2,399
Acclimation time (d)	4.6	9.5	10.8	17.1	13.7	17.7	19.7	—	19.3	—
Resultant SO_4-S (mg/l)	2,071	1,999	2,322	2,125	4,308	1,727	4,850	—	6,985	—
Oxidation rate ^b (%)	110	104	98	89	111	23	82	—	72	—
Oxidation rate ^c	650	315	493	313	550	—	505	—	620	—

^aInitial value.^bValue indicates percent of thiosulfate completely oxidized to sulfate, i.e., the difference between the initial SO_4-S and resultant SO_4-S divided by the initial S_2O_3-S .^cGiven as $mg\ S_2O_3^{2-} \cdot g\ MLVSS^{-1} \cdot d^{-1}$.

Fig. 3 Effect of GAC on pH during acclimation of SOB at indicated PW dilutions. Symbols: ■, with GAC; □, without GAC

希釈（1.5％）の両系におけるpHはONM対照系と極めて似た挙動であった（Fig. 5）。この結果から、12％という高塩類濃度の環境中において、SOB汚泥の活性が若干影響されたものの、増殖可能なことが明らかにされた。

3.2.2 無機塩成分実験系

各系列のpHの経時変化をFig. 5 に示す。また、 S_2O_3-S の酸化率及び SO_4-S の生成率（液中の SO_3-S の酸化による SO_4-S の生成を差し引いた）をTable 7 に示す。3.2.1と同じく、無希釈系（13.6％）を除いた各

系では S_2O_3-S が全量 SO_4-S に酸化され、そのpH変化はONM対照系と似た挙動であった。無希釈系（34, 120 mg/l の $S_2O_3^{2-}$ 、かつ13.6％の高塩類濃度）では、317時間の培養で S_2O_3-S が全量 SO_4-S に酸化され、pHが3.5まで低下した。従って、SOB汚泥は高濃度の $S_2O_3^{2-}$ を含む高塩類濃度の環境中でも増殖可能なことが再び確認された。

3.2.1および3.2.2との両実験系から、SOB汚泥は高濃度 $S_2O_3^{2-}$ を含む高塩類濃度の廃液中に増殖可能なこと

Fig. 4 Effect of GAC on thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) oxidation and sulfate (SO_4^{2-}) formation during acclimation of SOB at indicated PW dilutions. Symbols: ■, with GAC/ S_2O_3 -S, ●, with GAC/ SO_4 -S, □, without GAC/ S_2O_3 -S, ○, without GAC/ SO_4 -S

Fig. 5 Variations in pH of various dilutions in calcination PW sy stem and inorganic salts of composition in PW system. Symbols: ■, ONM; ◆, 10-times dilution; ○, 8-times dilution; △, 4-times dilution; ●, 2-times dilution; ▲, no dilution

Table 6 Formation rates of $\text{SO}_4\text{—S}$ and oxidation rates of $\text{S}_2\text{O}_3\text{—S}$ in various dilution series in calcination PW system during the culture

Culture time (hr)	Compare items	1-times dilution	2-times dilution	4-times dilution	8-times dilution	10-times dilution	ONM (control)
	Salinity con.	12.0%	6.0%	3.0%	1.5%	1.2%	—
26	$\text{SO}_4\text{—S}/\text{S}_2\text{O}_3\text{—S}$	18/85	80/100	35/97	78/100	83/100	100/99
177	$\text{SO}_4\text{—S}/\text{S}_2\text{O}_3\text{—S}$	82/100	135/100	120/100	124/100	104/100	116/100
305	$\text{SO}_4\text{—S}/\text{S}_2\text{O}_3\text{—S}$	115/100	—	—	—	—	—

Table 7 Formation rates of $\text{SO}_4\text{—S}$ and oxidation rates of $\text{S}_2\text{O}_3\text{—S}$ in various dilution series in system of inorganic salts of composition from model PW during the culture

Culture time (hr)	Compare items	1-times dilution	2-times dilution	4-times dilution	8-times dilution	10-times dilution	ONM (control)
	Salinity con.	13.6%	6.8%	3.4%	1.7%	1.4%	—
32	$\text{SO}_4\text{—S}/\text{S}_2\text{O}_3\text{—S}$	21/87	54/82	88/99	100/100	95/100	100/99
100	$\text{SO}_4\text{—S}/\text{S}_2\text{O}_3\text{—S}$	68/100	99/100	121/100	112/100	105/100	100/100
156	$\text{SO}_4\text{—S}/\text{S}_2\text{O}_3\text{—S}$	79/100	105/100	119/100	109/100	114/100	120/100
297	$\text{SO}_4\text{—S}/\text{S}_2\text{O}_3\text{—S}$	112/100	—	—	—	—	—

が確認された。しかし、完全に SO_4^{2-} まで酸化するには長時間の処理を必要とするため、実際のプロセスでの処理効率から見れば、希釈して処理の方が効率が良いと思われる。また、GACを用いた馴養結果を考慮すると、この高耐塩性のSOB汚泥を用いた供試廃液処理では、汚泥の活性に阻害を与えたのは、現像主薬に含まれる阻害性有機物質であることが示唆された。

3. 3 SOB/GAC系による供試廃液の連続処理

98日間の連続処理における $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、DOC、 COD_{Mn} の負荷量、除去率及び供試廃液の希釈倍率、塩類濃度を Table 8 に示す。槽中の pH、流入廃液及び処理水中の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、DOC、 COD_{Mn} の経時変化を Fig. 6 に示す。

5～4 倍希釈廃液を HRT1.9～7.7 日で98日間にわたって連続処理を行った。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の負荷量は 0.8～3.7 kg/l/d で、97%～100% の酸化率が得られ、その平均酸化率は 100% であった。また、イオンクロマトグラフ分析の結果から、 $\text{S}_2\text{O}_3\text{—S}$ が全量 $\text{SO}_4\text{—S}$ に酸化されたことも確認された。アルカリ性の流入廃液は生成した硫酸により、槽中の pH が常に酸性側の 3.8～4.5 の間に保持された。

また、この連続処理では供試廃液中の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ のような還元性硫黄化合物が酸化されたと同時に、DOC も除去された。DOC の負荷量は 0.5～1.8 kg/l/d で 38.6%～62.0% の除去率が得られ、その平均除去率は 55% であった。また、 COD_{Mn} の除去については、負荷量 0.8～3.1 kg/l/d で、44.8%～75.0% の除去率が得られ、その平均除去率は 68.0% であった。

98日間の連続処理の経験から、高い負荷量での連続処理では、高い曝気量を維持することが重要である。しかし、供試廃液中には界面活性剤 (Table 1) などの物質が含まれているため、曝気と共に泡が生じ、高い曝気量の維持は困難であった。ただし、消泡剤の検討は行われていない。

3. 4 7 種類の選択培地を用いた SOB 汚泥の単離結果

連続処理の結果から、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が 100% 酸化されたと同時に、供試廃液中の DOC も平均 55% 除去されたことが分かった。このような高塩類、高 COD の供試廃液中に増殖可能な SOB は、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ を酸化すると同時に廃液中の易分解性有機物質をも分解したと予想された。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ を酸化可能な細菌は SOB の他に、土壌から単離した従属栄養細菌もこの酸化能力を有している²⁷⁾。SOB については、

Table 8 Volume load and the removal rates of thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$), DOC, and COD during long-term, continuous treatment by the aerobic SOB/GAC system

Period (d)	Dilu. times Salinity con.	HRT (d)	$S_2O_3^{2-}$ (kg/l/day)/ Removal rate (%)	DOC (kg/l/day)/ Removal rate (%)	COD (kg/l/day)/ Removal rate (%)
0.0~8.2*	8/1.5%	9.6	0.4/100	0.3/62.0	0.6/75.0
8.2~14.0		4.8	0.8/100	0.5/62.0	1.2/75.0
14.0~35.0	5/2.4%	7.7	0.8/100	0.5/59.5	0.8/69.1
35.0~47.9		5.7	1.1/100	0.6/59.0	1.1/71.6
47.9~63.9		2.8	2.7/100	1.3/59.2	2.5/72.8
63.9~72.9		1.9	3.7/97	1.8/53.3	3.0/67.6
72.9~85.9	4/3.0%	5.9	1.6/100	0.7/49.5	1.5/64.5
85.9~97.9		3.5	2.6/100	1.3/38.6	3.1/44.8

*Indicates as reference data due to the initial period of the continuous treatment.

Fig. 6 Variations in $S_2O_3^{2-}$, reactor pH, DOC and COD in influent and effluent during continuous treatment. Symbols : ■, influent; ○, effluent; ▲, reactor pH

古くから化学独立栄養細菌群に属するとされている。その栄養性から更に絶対化学独立栄養細菌、通性化学独立栄養細菌と混合性化学独立栄養細菌に分けられる²⁷⁾。

単離実験に使われた7種類の培地、及びSOB汚泥を単離した結果をTable 4に示した。コロニーAはNo. 1の無機培地のみならず (ONM培地中の有機物質を除いた無機成分のみ)、有機物質を加えたNo. 2, 3, 4の培地にも増殖可能であったことから、コロニーAは通性化学独立栄養のSOBであることが分かった。コロニーB、CはNo. 1の無機培地を除いて、他の6種類の培地で増殖可能であったことから、 $S_2O_3^{2-}$ の酸化が可能な従属栄養細菌であると思われる。特にコロニーBは独特なピンク色のコロニーであった。また、コロニーの数の計数によって、約90%のコロニーがAであったことから、この汚泥は主に通性化学独立栄養のSOBであることが明らかにされた。

4. まとめ

除去効率の良い、コストの安い、実用性の高い陸上における写真廃液処理プロセスの研究開発を目指し、化学処理の前段としてSOBを用いた生物処理についての検討を行った本研究では、以下の結果が得られた。

1. 培地系と廃液系との両系列を用いた馴養では、両系とも12倍希釈廃液の馴養まで順調に行われたが、両系の間に有意な差は認められなかった。
2. 供試廃液中の阻害性有機物質は活性炭に吸着されたため、SOB/GAC系では3倍希釈廃液までの馴養が認められたことに対して、SOB系では6倍希釈廃液での馴養は認められなかった。
3. SOB汚泥は高濃度の $S_2O_3^{2-}$ を含む高塩類濃度の供試廃液中にも増殖可能ことが確認された。
4. 得られたSOB汚泥による連続処理は98日間安定して行われた。4～5倍希釈廃液をHRT1.9～7.6日で運転した結果、 $S_2O_3^{2-}$ が完全に酸化されたと同時に、DOCの除去率は平均55%、 COD_{Mn} は平均68%であった。
5. 7種類の選択培地による汚泥のSOB単離実験から、約90%のコロニーは通性化学独立栄養のSOBで、 $S_2O_3^{2-}$ を酸化可能な従属栄養細菌も2種類共存していることが確認された。

このように、写真廃液中の大量の $S_2O_3^{2-}$ や SO_3^{2-} のような還元性物質、及び易分解性の有機物質は先にSOB汚泥により効率よく酸化処理できたため、それに続くフェントン処理での H_2O_2 の使用量が大幅に削減できると

もに、突沸の危険性の克服にも大いに期待できる。

参考文献

- 1) 竹内正美、村上定瞭、深川勝之、中西弘、北尾高嶺：写真廃液中の生物難分解性物質のオゾン処理、環境工学研究論文集、30、175-186(1993)。
- 2) Binle Lin, Futono K., Yokoi A., Hosomi M., Murakami A.: Effects of Activated Carbon on Treatment of Photo-Processing Waste by Sulfur-Oxidizing Bacteria. *Wat. Sci. Tech.*, 35(7), 187-195(1997)。
- 3) 太野公人、林彬勸、横井亜希、細見正明、村上昭彦：高濃度COD、アンモニア性窒素を含む写真廃液の処理プロセスに関する研究、廃棄物学会誌、8(7)、303-310(1997)。
- 4) 竹内正美、深川勝之、品川恵美子、村上定瞭、浮田正夫、中西弘：写真廃液処理プロセスの開発に関する研究 (膜分離高濃度活性汚泥法による1次生物処理)、衛生工学論文集、27、183-193(1991)。
- 5) 伊永隆史、竹内文章、黒瀬節夫、明道勉、高橋照男：フェントン法による写真廃液の酸化分解、水質汚濁研究、12(4)、233-238(1989)。
- 6) 五嶋伸隆：写真廃液の蒸発濃縮処理システムー発生源における減量化事例一、廃棄物学会誌、4(3)、221-237(1993)。
- 7) 岡山大学環境管理センター：環境資源科学研究成果集、1、(1987)。
- 8) K. W. Ragland, C. E. Holm, A. W. Andren: Laboratory investigation of incineration of spent photofinishing liquids, *SPSE 5th International Symp. on Photofinishing Technology*, (1990)。
- 9) Venkatadri R., Peters R. W.: Chemical Oxidation Technologies (Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis). *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 10, 107-149(1993)。
- 10) 黒川利一、石原豊、中嶋良三：写真工業廃液の処理 (I) COD低減のための基礎実験、水処理技術、28、75-81(1987)。
- 11) 横井亜希、太野公人、林彬勸、細見正明、村上昭彦：写真廃液中に含まれる成分のフェントン処理及び生分解性の評価、廃棄物学会誌、棄物学会誌、8(7)、342-347(1997)。
- 12) T. W. Bober and T. J. Dagon: Ozonation of photographic processing wastes, *JWPCF*, 8, 2114-2129(1975)。
- 13) 岩野治彦、松下幸雄、石川強、井上仁一郎：写真廃液処理に対するオゾンの適用の研究 (I) 処理液成分のオゾン分解の挙動、日本写真学会誌、39、131-138(1976)。
- 14) Pavlostathis S. G., Sridhar K.: Treatment of

- Photoprocessing Effluents by the Activated Sludge Process. *J. of Imag. Sci. and Techn.*, 36, 405-411 (1992).
- 15) Pavlostathis S. G., Morrison D.: Response of continuous-flow activated sludge reactors to photoprocessing wastewaters. *Water Res.*, 28, 269-276(1993).
- 16) Pavlostathis S. G., Morrison D.: Aerobic Biodegradation Potential of Photoprocessing Wastewater. *Water Environ. Res.*, 66, 211-219 (1994).
- 17) 城田久岳、岸野拓男、浮田正夫、中西弘：生物活性炭による写真廃液の処理、水質汚濁研究、14(10)、700-708(1991)。
- 18) T. J. Dagon: Biological Treatment of Photo Processing Effluents, *JWPCF*, 45, 2123-2135 (1973).
- 19) 竹内正美、深川勝之、村上定暉、浮田正夫、中西弘：浸積ろ床法による写真廃液処理に関する研究、環境技術、19、328-330(1990)。
- 20) 中島良三、石原豊、黒川利一、古川正道、田中一彦、中島邦雄：写真工業廃液の処理（定着及び現像廃液のシステムについて）、水処理技術、30(8)、457-465(1989)。
- 21) Waksman, S. A., Joffe, J. S.: *J. Bacterial*, 7, 239-243(1922).
- 22) Schultz J. R., Keinath T. M.: Powdered Activated Carbon Treatment Process Mechanisms. *JWPCF*, 56, 143-150(1984).
- 23) Speitel jr. G. E., Lu C. J., Zhu X. J., Turakhia M. H.: Biodegradation and Adsorption of a Bisolute Mixture in GAC Columns. *JWPCF*, 61, 221-229 (1989).
- 24) Sublette K. L., Snider E. H., Sylvester N. D.: A Review of the Mechanism of Powdered Activated Carbon Enhancement of Activated Sludge Treatment. *Water Res.*, 16, 1075-1082(1982).
- 25) 谷口日出雄、西嶋渉、村上昭彦、岡田光正、細見正明：PAC添加活性汚泥法における活性炭の効果、水環境学会誌、16(8)、577-584(1993)。
- 26) 日本下水道協会：下水試験方法 1984年版
- 27) Vishniac W., Santer M.: The Thiobacilli. *Bacterial. Rev.*, 21, 195-213(1957).
- (受付 1997. 9. 8)
(受理 1997. 11. 22)