光依存性脱窒汚泥によるアゾ系酸性染料と窒素の連続処理

Continuous Treatment of Acid Azo Dyes and Nitrogen
by Photo-dependent Denitrifying Sludge

黒木征一郎¹、洪静蘭¹、中岡元信²、古川憲治³

¹熊本大学大学院自然科学研究科、³熊本大学工学部環境システム工学科／〒860-8555 熊本市黒髪2-39-1

²和歌山県工業技術センター／〒649-6261 和歌山市小倉60

KUROKI SEIICHIROU¹, HONG JING-LAN¹, NAKAOKA MOTONOBU², and FURUKAWA KENJI³

¹Department of Environmental Science, Graduate School of Science and Technology,
Kumamoto University,

³Department of Civil Engineering & Architecture, Kumamoto University
/2-39-1, Kurokami, Kumamoto city, 860-8555, Japan

²Wakayama Industrial Technology Center/60, Ogura, Wakayama city, 649-6261, Japan

Abstract

The development of effective and economical treatment of textile waste water is required. Simultaneous removal of dye and nitrogen by photo-dependent denitrifying sludge (PDDS), which has the potential to remove the color and nitrate nitrogen under denitrifying and lighting conditions, was developed. A successful continuous dye treatment system was demonstrated by bench-scale experiments. The optimal C/N ratio for the degradation of dyes by PDDS was determined to be 1.5 : 1. The specific removal rate of Acid Blue 92 (AB-92) decreased with an increase in nitrate loading rate. And, the specific removal rate of AB-92 increased with a decrease in MLSS concentration. Bench scale treatment system which has nitrifying reactor and denitrifying reactor was constructed and its treatment capabilities were experimentally evaluated through continuous treatment of synthetic textile waste water. The nitrifying reactor in this system could nitrify the synthetic textile waste water which contains urea as organic nitrogen and several kinds of dyes. The denitrifying reactor could reduce the color intensity under light-denitrifying condition by PDDS.

Key words : azo dye, textile waste water, continuous treatment system, denitrifying, decolorization

1. 緒言

現在、染色工場より排出される排水については、その多くが公共下水道に放流され、一般都市排水と混合のうえ、都市下水処理場で処理されている。しかし、活性汚

泥法による公共の下水処理場ではSSとBODの除去が主たる目的で、染料に起因する着色度はほとんど除去する事ができない。広く用いられている酸性染料はアゾ結合を有し、複雑な分子構造をとっているため難生物分解性で、活性汚泥により一部吸着除去できるものの、その除

去率は必ずしも高くなく、ほとんど処理されないまま河川などに放流されているのが現状である。これまで、着色度除去に関しては、凝集沈殿法、活性炭による吸着除去、オゾンによる酸化分解などの物理化学的処理法を中心に検討されてきた。しかしながら、これら物理化学処理で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ない排水量が膨大になった場合には、コスト上の問題から、広く実用化されるに至っていない。

一方、閉鎖性水域の富栄養化防止のため、従来からのBOD除去に加え、窒素やリンの除去を行なう高度処理が下水処理場をはじめとする特定事業所で求められている。特に染色排水には尿素が高濃度で含まれているため、高度処理による窒素除去プロセスの早急な確立が求められている。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¹⁻⁷⁾という知見が得られていることから、硝化・脱窒法による窒素除去プロセスの過程で硝化菌や脱窒菌の働きで染料がある程度分解されるのではないかと仮定のもと、研究室で馴養調製している脱窒活性汚泥を用いて、アゾ系酸性染料の分解について検討を開始した。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。

染料の処理については白色腐朽菌を用いたアゾ系染料の分解⁸⁾や、UASBリアクターを用いた染色工場排水の嫌気処理⁹⁾が研究されているが、それらは窒素除去に関わる事ができない。PDDSは、光照射条件下でアゾ系酸性染料の除去と脱窒を同時に行うというこれまでに報告のない能力を有しており¹⁰⁾、これを用いたアゾ系酸性染料と窒素の同時除去について検討を進めている。今回、これまでに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。

2. 実験材料ならびに方法

2. 1 供試汚泥

供試硝化汚泥には、研究室で肉エキスとペプトンを主体とする合成下水¹¹⁾を用いて長期間馴養調製している硝化活性汚泥を種汚泥とし、表-1に示す組成の合成染色排水を用いてfill and draw法で徐々に負荷量を高めながら好氣的に馴養を行なったものを用いた。

供試脱窒汚泥には、表-2に示す組成のメタノールとKNO₃を主体とする脱窒培地を用い、研究室で光照射を

行いながら長期間fill and draw法により馴養調製されてきたPDDSを用いた。PDDSは、脱窒活性汚泥を明所で馴養調製する中で光合成細菌が増殖し、脱窒活性汚泥と光合成細菌が安定した共生系を保っているものである。光合成細菌については難分解性化合物の分解に関与できることが明らかとなっており¹²⁻¹⁷⁾、PDDS中においては水素供与体としてのメタノールを消費しながら脱窒菌が脱窒を行うと同時に、明条件下において光合成細菌が染料分解に関与することが分かっている^{18,19)}。

2. 2 供試合成染色排水

染色工程においては主に酸性染料と反応性染料が用いられており、うち酸性染料が70～80%の割合で用いられている。そこで本研究での供試合成染色排水としては、図-1に示すアゾ系酸性染料Acid Blue 92 (C.I. 13390、東京化成工業、吸光特性：OD₆₆₀、以下AB-92)、Acid Black 1 (C.I. 20470、東京化成工業、吸光特性：OD₆₃₀、以下AB-1)ならびに反応性染料Reactive Black 5 (C.I. 20505、Aldrich Chemical Company, INC.、吸光特性：

Table 1 Composition of synthetic textile water

	Composition (mg/l)
Sodium Alginate	100
<i>m</i> -Nitrobenzenesulfonic acid sodium	50
Urea	500
NaHCO ₃	100
NaCl	2.0
KCl	2.8
CaCl ₂	2.8
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	4.0
Acid Blue 92	10～40
Acid Black 1	10～40
Reactive Black 5	5～20

Table 2 Composition of denitrifying medium

	Composition (mg/l)
K ₂ HPO ₄	116.7
KH ₂ PO ₄	16.7
NaCl	6.0
KCl	2.8
CaCl ₂	3.7
MgSO ₄ · 7H ₂ O	4.1
KNO ₃	1,000
CH ₃ OH	3,000

OD₅₉₇、以下RB-5)を用いた。これらはいずれもアゾ系染料で、構造中にアゾ結合を有し、これを開裂させることにより着色を除去できる。

2. 3 連続処理試験

まず、連続的にアゾ系酸性染料の除去が行えることを確認するために、表-3の組成の脱窒培地にアゾ系酸性染料を所定の濃度となるよう添加した培地を供試培地として、照射脱窒条件下でのアゾ系酸性染料の連続処理試験を行った。次いで、表-1に示す合成染色排水を表-4に示す運転条件に合わせ所定の濃度に希釈し、硝化・脱窒条件下での染料による着色度の除去ならびに窒素除去について検討を行った。

Fig. 1 Structure of Acid azo dyes

連続処理リアクターの模式図を図-2に示す。リアクターは硝化槽、脱窒槽の2槽からなり、連続硝化・脱窒試験を除いては脱窒槽のみについて試験を行なった。硝化槽は5 l容とし、槽内への酸素供給のためにエアポンプにより1.2 l/minの通気速度で曝気を行なった。不織布を用いた付着固定化法では活性汚泥はすべて不織布に担持され、SSをほとんど含まない清澄な流出水が得られるので、沈殿池を省略することが可能である。本実験では合成染色排水で馴養した硝化活性汚泥約10gを幅5 cm、長さ25 cm、厚さ0.5 cmのポリエステル製不織布(日本バイリーン製)5枚に付着固定化した。不織布は硝化槽の上から針金で吊り下げ、不織布と排水との接触効率を向上させると同時に、不織布どうしが接触することにより担持された汚泥が剥離することを防止するために、直径6 mmのガラス棒をそれぞれの不織布の間にスペーサーとして挿入した。脱窒槽も同じく5 l容で、供試汚泥としてのPDDSを約15g投入し、遮光のためにリアクター全体を黒色ビニルで覆い、上部から白熱灯により10,000 lxの照度となるように照射を行なった。槽内は攪拌機(東京理化 MAZELA Z-1300)を用いて直径6 cmのタービン翼2枚により70rpmで緩速攪拌を行なった。固液分離は沈殿池を設けず、直径10 cmのアクリル製の円筒の底部に工業用パッド(住友3 M、スコッチブライイト印、タイプA、very fine)を装着したフィルター・セパレーターで

Table 3 Composition of influent for denitrification treatment

Composition (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 ·7H ₂ O	4.1
KNO ₃	1,000
CH ₃ OH	555

Table 4 Operational conditions for continuous dye treatment by PDDS

Run	Time (days)	HRT (hour)	T-N conc. (mg/l)	N-loading rate (mg-N/l/d)	AB-92-loading rate (mg-AB-92/l/d)
1	0 ~ 22	9.0	23.3	62.1	26.7
2	22 ~ 71	12.0	46.6	93.2	40.0
3	71 ~	15.0	93.2	149.1	64.0

Temperature : 27°C, C/N=1.5

Fig. 2 Flow diagram of experimental continuous dye treatment system. 1, Nitrifying reactor (5l: 100×150×333mm); 2, Nonwoven fabrics; 3, PDDS reactor (5l: 100×150×333mm); 4, Separator; 5, Filter; 6, Turbine; 7, Incandescent lamp (100W)

行ない、SSを含まない清澄な処理水のみが流出水として得られるようにした。

本処理システムの脱窒槽における汚泥滞留時間 (SRT) は、次式で示すように引抜き汚泥量 (S_w) を変化させる事で簡単に制御できる。

$$SRT = \frac{S + S_x}{S_w + S_e} = \frac{S}{S_w} \dots (1)$$

ここで、 S : 反応槽内の汚泥量 (g)、 S_x : 沈殿槽などに存在する汚泥量濃度 (g)、 S_w : 引抜き汚泥量 (g/d)、 S_e : 処理水中の浮遊物量 (g/d) である。そこで、一日に一回、所定量の汚泥懸濁液を引き抜くことにより一定の SRT を維持した。

処理試験は原則として30℃で行った。

2. 4 分析

連続処理リアクターの流入水、流出水について、随時サンプリングを行い、TOC、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、T-N濃度を測定した。TOC濃度はTOC分析計 (島津製作所、TOC-5050A) により測定した。また、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度はブルシン・スルファニル酸法²⁰⁾、T-N濃度はケルダール法²¹⁾ により測定した。

また、染料の除去は供試染料がAB-92のみの試験においては吸光度計を用い、 OD_{560} における吸光特性値で評価し、複数の種類の染料を添加した合成染色排水を用いた試験においては和歌山市条例による着色度²²⁾ で評価した。

2. 5 細菌数の測定

光合成細菌数計測培地として表-5に示すG-M培地²³⁾ を、脱窒菌数計測培地として表-6に示すGiltay培地を用い最確数法 (MPN法) により細菌数を測定した。

培養に先立ち、試験管 (内径15mm、長さ105mm) にそれぞれ培地を4.5ml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。超音波破砕機 (日本精機、300W、400 μ A、1分間) により、PDDSブロックを分散した後、生理食塩水を用いて10倍希釈列を作り、殺菌した培地に希釈した試料を0.5ml、接種した。光合成細菌の培養は嫌気ジャー (三菱ガス化学、アネロバック) を用い、4,000 lxの照射で光照射を行なった。脱窒菌の培養は暗条件下で行なった。30℃で1~2週間培養後、菌の生育の認められた試験管

Table 5 Composition of G-M medium

Composition (mg/l)	
KH_2PO_4	500
K_2HPO_4	500
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	53
Thiamine-HCl	1.0
Nicotinic acid	1.0
Biotin	1.0
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.2
Ferric citrate	2.45
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.95
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.0
L-Malic acid	2,700
L-Glutamic acid monosodium salt	3,800
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	800

pH=6.8

Table 6 Composition of Giltay medium

Composition	
KNO_3	1.0g
L-Aspartic acid	1.0g
1 % Bromothymol Blue-Ethanol solution	5 ml
tri-Sodium citrate dihydrate	8.5g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.0g
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.05g
KH_2PO_4	1.0g
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2g

pH=7.0~7.2

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。

3. 結果ならびに考察

3.1 染料の連続処理に及ぼす光照射の影響

脱窒条件下でのPDDSによるアゾ系酸性染料処理の回分試験においては、染料の比除去速度は照度に比例する事が明らかになっている。そこで、連続処理において、光照射がAB-92の除去率にどのような影響を及ぼすか検討した。AB-92濃度は5 mg/l、HRTは7.5時間、SRTは25日、PDDS濃度3,000mg/lに設定し、明条件については白熱灯により10,000 lxで光照射を行い、暗条件については光を遮断して実験を行った。表-7には処理水質が安定した時期での処理水質を基にして計算したAB-92、NO₃-N、それにTOCの除去率の比較を示した。その結果、明条件下ではAB-92の除去率は良好な成績を示したが、暗条件下ではAB-92の除去率が20%以下に低下することがわかる。これにより、TOCとNO₃-Nの除去は光照射の有無に関係ないが、PDDSによるアゾ系酸性染料の連続処理は光に依存している事が示され、光照射が染料除去において重要な役割を果たしている事が明らかとなった。

3.2 染料の連続処理に及ぼすC/N比の影響

PDDSによるアゾ系酸性染料除去にC/N比が関与し、回分試験の結果ではC/N比が1.0以下の範囲においてはAB-92の除去速度が低下することが明らかとなっている¹⁸⁾。そこで、連続試験で同様の現象が起こるかどうか検討した。流入水のC/N比は脱窒の炭素源として添加するメタノール濃度を調節する事により変化させ、AB-92濃度は5 mg/l、HRTは7.5時間、SRTは25日、MLSS濃度は4,800 mg/l前後で実験を行った(図-3)。0～5日間は流入水のC/N比を2.0に維持して処理を行ったところ、最大で84%のAB-92が除去された。しかし処理水TOC濃度が高くなったため6日目からC/N比を1.0に低下させて処理を行ったところ、AB-92の除去率が低下し、最大でも48%までしか除去できなかった。また、処理水のTOC濃度が低下した一方でNO₃-Nが残留した。これより、TOC、NO₃-Nの両方の残留量が最も少なくなるC/N比は1.0～2.0の間と考えられたので、13日目からC/N比を1.5として実験を行った。その結果、最大で85%のAB-92が除去されるとともに、TOCも75～85%前後で安定して除去され

ることがわかった。

メタノールを脱窒の水素供与体とする脱窒反応は次式で表わされる²⁴⁾。

これより理論上のC/N比は0.838となり、PDDSを用いた染色排水の連続処理における最適なC/N比は理論上のC/N比よりも若干高い範囲にあることが明らかとなった。以後の実験では、C/N比は1.5で実験を行った。

3.3 窒素と染料の連続処理に及ぼす容積負荷量の影響

本処理プロセスにおいては、沈殿池を設けずにフィルターセパレータを用いていることから、流入水量を調整してHRTを変化させる事により、容積負荷量を制御する事ができる。PDDSによるアゾ系酸性染料の除去に合成染色排水の容積負荷量がどのように影響するか、AB-92濃度を5 mg/l、SRTを25日、MLSS濃度を2,500mg/lとし、6～7日ごとに容積負荷量を変化させて実験を行った

Table 7 Effect of light exposure on treatment of denitrifying medium containing AB-92

	AB-92	Removal rate (%)	
		Nitrate-N	TOC
Light	57.2	100	81.3
Dark	19.0	100	71.4

Fig. 3 Time course of AB-92, TOC and NO₃-N removal under various C/N ratio conditions.
Symbol : ■, AB-92 ; △, TOC ; ◇, NO₃-N.

(図-4)。窒素容積負荷量の増加に伴い比脱窒速度は上昇したが、窒素容積負荷量が 300mg-N/l/d を超えるとAB-92の比除去速度は明らかに低下した。これは、容積負荷量の増加に伴って有機性基質の負荷量も増加するものの、脱窒にかかわる脱窒菌と染料分解に係わる光合成細菌との間で有機性基質の競合が発生し、AB-92の除去が阻害されるためと考えられる。そのため、PDDSによるAB-92の除去においては窒素容積負荷量の管理が重要であることが明らかとなったが、PDDSは比較的高い容積負荷量に耐えうることも示された。

3. 4 染料の連続処理に及ぼす汚泥濃度の影響

PDDSを用いた回分試験においてはアゾ系酸性染料の除去率は照度按比例し、また、汚泥濃度が低くなるにつれアゾ系酸性染料の比除去速度が上昇するという結果が得られている¹⁰⁾。図-5に、AB-92濃度 5mg/l 、HRTを 7.5 時間とし、SRTを調整することにより汚泥濃度を变化させた試験について、処理水質と汚泥濃度が安定した領域での光依存性脱窒汚泥による処理成績を示したが、回分試験と同様に、槽内の汚泥濃度が減少するにつれAB-92の比除去速度は上昇することがわかった。これは、連続処理においても槽内の汚泥濃度が減少する事により光の透過性が向上し、染料分解に関わる光合成細菌の働きが活発になると同時に、これに汚泥の引き抜きによる若干の吸着の影響が加わり、染料の除去が促進されるためと考えられる。しかし汚泥濃度の減少は染料除去の絶対

量の抑制を招き、本実験においても汚泥濃度とAB-92の除去率との間には明白な関係は認められなかった。そのため、染料除去に限定して処理を行う場合には短いSRT運転を行う必要性は低く、むしろ槽内への光の透過性に考慮すべきであると思われる。

3. 5 染料の連続処理に及ぼす染料濃度の影響

負荷量が変動する実際の染色工場排水をPDDSで処理する可能性を検討するため、HRTを 7.5 時間とし、流入水のAB-92濃度を $10\sim 100\text{mg/l}$ で变化させた実験を行った。実験期間中のSRTは 25 日に設定し、MLSS濃度は $2,500\sim 3,500\text{mg/l}$ 前後で変動した。図-6に、処理水質が安定した領域での処理成績をもとに、AB-92濃度と比除去速度、除去率との関係を示した。AB-92濃度の上昇にともない、比除去速度も向上した。これは染料濃度の上昇により、槽内のPDDSと染料の接触効率が向上するためと考えられるが、PDDS中において、染料の分解除去に関与する光合成細菌の割合が染料濃度の上昇に伴い増加した事も考えられる。一方でAB-92の除去率はAB-92濃度が 40mg/l 以下の時に最も高くなり、それ以上の濃度においてはAB-92の除去率は低下した。これは高濃度の染料により槽内への光の透過性が低下した事が原因となっているものと考えている。

脱窒はほぼ完全に行われ、TOCも 90% という高い効率で除去された(データ不載)。実際の染色排水中の染料濃度は $50\sim 100\text{mg/l}$ 、さらに前処理として排水中のコロイ

Fig. 4 Effects of nitrate loading rate on specific AB-92 removal rate and specific denitrification rate.
Symbol : $\blacklozenge$, AB-92 ; $\square$, $\text{NO}_3\text{-N}$.

Fig. 5 Effects of MLSS concentration on specific AB-92 removal rate and removal rate.
Symbol : $\blacklozenge$, Specific removal rate ; $\square$, removal rate.

ド状の懸濁物質を除去するための凝集沈殿処理を施した場合には5～20 mg/lであることから、PDDSを活用して実際の染色工場排水が処理できる可能性が示された。

3. 6 光依存性脱窒汚泥に含まれる光合成細菌数の挙動

PDDSの染料除去能や脱窒能を明らかにするには、それらの役割を担う脱窒菌や光合成細菌がどのような割合でPDDSに含まれているか、また、染料濃度に対して光合成細菌がどのような挙動を示すかの知見は欠かせない。そこでAB-92の連続処理試験のうち、AB-92濃度を変化させた条件下におけるPDDS中に含まれる脱窒菌と光合成細菌の菌数を測定した。光合成細菌の計数に用いたG-M培地では培養7日目頃から培養液に赤味が見られるようになり、14日目に結果が安定した。また、脱窒菌の計数に用いたGiltay培地では3日目に脱窒ガスの発生が見られ、7日目に結果が安定した。測定の結果、光合成細菌の数は脱窒菌の数 ($2.8 \sim 3.9 \times 10^6$ cells/g-MLSS) よりも2～3オーダー低いものとなり、また、光合成細菌と脱窒菌の数が処理期間中に大きく変化しなかった。そのため、光合成細菌が脱窒菌を主体とする微生物コンソーシアに安定して組みこまれている事が示された。

また、図-7に示すようにAB-92濃度の上昇に従い、光合成細菌の菌体数も増加する傾向にあることが分かった。連続処理において流入水のAB-92濃度の上昇に伴い比除去速度が上昇するという結果が得られたが、これもAB-92の分解除去に関与する光合成細菌の増殖によるものと推察される。

Fig. 6 Effects of AB-92 concentration on specific removal rate and removal rate of AB-92.
Symbol : ◆, Specific removal rate ;
□, removal rate.

3. 7 合成染色排水の連続硝化-脱窒処理

以上の結果より、PDDSが脱窒条件下でアゾ系酸性染料を連続的に除去できることが明らかとなったので、実際の染色排水により近い組成の合成染色排水を硝化処理し、PDDSを用いて、脱窒ならびに着色除去について検討を加えた。

合成染色排水で馴養された硝化活性汚泥はフロックを形成しにくく、汚泥の担持体として用いた不織布への付着固定化は困難であった。これは合成染色排水中の染料あるいはその他の物質が良好なフロック形成を阻害しているためと考えられる。しかし、この硝化活性汚泥を硝化リアクターに投入し、12時間緩やかな曝気をかけることで不織布にほとんどの硝化活性汚泥を担持させる事ができた。流入水の有機窒素濃度と流出水の $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度の関係を図-8に示した。硝化処理により流入する有機窒素量をほぼ50～80%の効率で硝化処理できたものの完全な硝化は達成できず、合成染色排水に含まれる成分が硝化活性汚泥によるアンモニア酸化を阻害した可能性がある。この硝化処理排水のPDDSによる脱窒処理につき連続法で検討した。合成染色排水の硝化処理液にC/N比が1.5となるようにメタノールを添加し、水温30℃、白熱灯による10,000 lxの光照射条件下で実験を行った結果を図-9に示した。60～75%の $\text{NO}_x\text{-N}$ が安定して脱窒されるようになったが、完全な脱窒には至らなかった。比脱窒速度は30～50mg-N/g-MLSS/dにとどまり、これは種汚泥を硝酸カリウムとメタノールを主体とする脱窒培地で馴養した際に得られる比脱窒速度180mg-N/g-MLSS/d、

Fig. 7 Relationship between AB-92 concentration and cell number of photosynthetic bacteria.

さらにAB-92を添加した脱窒培地を用いた連続試験で得られた比脱窒速度 $100\sim150\text{mg-N/g-MLSS/d}$ と比較すると低い脱窒活性であり、合成染色排水の硝化処理水中にはPDDSの脱窒を阻害する成分が含まれていることがわかった。

硝化槽流入水および脱窒槽流出水の総窒素濃度の経時変化を図-10に示した。窒素除去率は当初30~50%であったものが最終的には60%以上の除去率が安定して得られるようになったが、硝化および脱窒が完全でないため高濃度の $\text{NH}_4\text{-N}$ および $\text{NO}_x\text{-N}$ 窒素がなお流出水に残存す

Fig. 8 Changes in nitrogen concentration during nitrification treatment of synthetic textile waste water : 30°C , MLSS : $1,200\sim1,500\text{mg/l}$. Symbol : $\blacklozenge$, Inf. T-N ; $\square$, Eff. $\text{NO}_x\text{-N}$.

Fig. 9 Changes in $\text{NO}_x\text{-N}$ concentration during denitrification treatment of synthetic textile waste water : 30°C , MLSS : $700\sim800\text{mg/l}$. Symbol : $\blacklozenge$, Inf. $\text{NO}_x\text{-N}$; $\square$, Eff. $\text{NO}_x\text{-N}$.

る結果となっている。比硝化速度および比脱窒速度が低い水準にあるのは、フロック形成と同様、合成染色排水に何らかの阻害要因があるものと考えられる。しかし分析の結果、硝化リアクターの流出水中の有機窒素はほとんど $\text{NH}_4\text{-N}$ に無機化されており、滞留時間を大きく取るなどの対策を施せば、より高い処理効率が見られると考えられる。

また、流入水、硝化リアクター流出水、光依存性脱窒リアクター流出水の着色度を表-8に示すが、着色度は約50%の効率で除去された。

硝化細菌は有機塩素化合物などの構造中の二重結合の開裂に関与できるアンモニア酸化酵素 (Ammonia Monooxygenase) を有し、それがアゾ系酸性染料の発色団となっている構造中の二重結合を開裂させることができるのではないかと期待した。しかし硝化リアクターにおける着色度の除去はほとんど認められず、着色除去はそのほとんどが光依存性脱窒リアクターにおいて行われた。また、pHは流入水で7.2前後であるが、硝化リアクターにおいては硝化により5.5~6.5まで低下し、光依存性脱窒リアクターにおいては脱窒により7.5~8.0まで上

Fig. 10 Changes in T-N concentration during nitrification and denitrification treatment of synthetic textile waste water. Symbol : $\blacklozenge$, Inf. T-N ; $\square$, Eff. T-N.

Table 8 Results of color removal in continuous nitrification and denitrification treatment

Run	Inf.	Eff.
1	282.8	141.4
2	565.7	282.8
3	1131.4	565.7

Inf : Influent water, Eff : Effluent water, Unit : Color intensity

昇した。PDDSによるアゾ系酸性染料の分解における最適なpHは8.0²⁶⁾前後であるので、光依存性脱窒リアクターにおける着色除去は最適pHの範囲にきわめて近い条件で行えることになる。

染色工場排水の処理に関しては、O'NeillらがUASBリアクターを用い、3.8g/lの澱粉と0.75g/lのアゾ系酸性染料を含んだ合成染色排水について、HRTを1日とし、COD容積負荷量を3.90g-COD/l/dとした条件下で77%の着色除去率を得るなど、嫌気処理により高濃度の染色排水を比較的短時間で処理できるという知見が得られている⁹⁾。しかし染色排水の処理にUASBリアクターを用いる場合には、窒素除去のために硝化-脱窒処理をさらに加えなければならない。

PDDSを用いた合成染色排水の連続処理試験により、PDDSは染色工場排水の着色と窒素の同時除去を行える可能性が示された。しかし染料容積負荷量はRUN3における64.0mg-dye/l/dが最大であり、今後はより高負荷の排水の処理が可能となるよう、HRTやリアクターの形状、光照射の条件を種々検討するなど、さらなる効果的な処理法の確立が課題となる。

4. 結論

染色排水に含まれるアゾ系酸性染料は複雑な分子構造ゆえに難分解性であり、アゾ系酸性染料を含む排水の多く流入する都市下水処理場で行な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としてAB-92を取り上げ、PDDSによる染料除去および脱窒処理試験を連続的行なった。その結果をまとめると以下ようになる。

- 1) PDDSによるAB-92の分解は光に依存した。
- 2) AB-92とTOCの除去に最適なC/N比は1.5前後であった。
- 3) AB-92の比除去速度は窒素容積負荷量が増加するにつれて低下し、汚泥濃度が減少するにつれ上昇した。
- 4) AB-92の除去率はAB-92濃度が40mg/lの時に最も高くなり、それ以上の濃度においては低下した。
- 5) 光合成細菌はPDDS中において安定して保持され、その菌体数は脱窒菌より2～3オーダー少なかった。
- 6) 合成染色排水の連続硝化-脱窒処理試験を行い、流入する窒素の30～50%、最終的には60%を硝化・脱窒できる事、着色度を50%程度の効率で除去できる事が明らかとなった。

引用文献

- 1) Nevalainen I., Kostyal E., Nurmiho-Lassila E. L., Puhakka J. A., and Salkinoja-Salonen M. S. : Dechlorination of 2,4,6-Trichlorophenol by a Nitrifying Biofilm, *Wat. Res.*, 27 (5), 757-767 (1993)
- 2) Vannelli T., Logan M., Arciero D. M., and Hooper A. B. : Degradation of Hologenated Aliphatic Compounds by the Ammonia-Oxidizing Bacterium *Nitrosomonas europaea*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 56 (4), 1169-1171 (1990)
- 3) Evans P. J., Mang D. T., Kim K. S., and Young L. Y. : Anaerobic Degradation of Toluene by a Denitrifying Bacterium, *Appl. Environ. Microbiol.*, 57 (4), 1139-1145 (1991)
- 4) Fries M. R., Zhou J., Chee-Sanford J., and Tiedje J. M. : Isolation, Characterization and Distribution of Denitrifying Toluene Degraders from a Variety of Habitats, *Appl. Environ. Microbiol.*, 60 (8), 2802-2810 (1994)
- 5) Morgan P., Lewis S. T., and Watkinson R. J. : Biodegradation of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylens in Gas-Condensate-Contaminated Groundwater, *Environmental Pollution*, 82, 181-190 (1993)
- 6) Biegert T. and Fuchs G. : Anaerobic Oxidation of Toluene (analogues) to Benzoate (analogues) by Whole Cell and by Cell Extracts of a Denitrifying *Thauera sp.*, *Arch Microbiol.*, 163, 407-417 (1995)
- 7) Stucki G., Yu C. W., Baumgartner T., and G-Valero J. F. : Microbial Atrazine Mineralization under Carbon Limited and Denitrifying Conditions, *Wat. Res.*, 29 (1), 291-296 (1995)
- 8) Tatarko M. and Bumpus J. A. : Biodegradation of Congo Red by *phanerochaete chrysosporium*, *Wat. Res.*, 32 (5), 1713-1717
- 9) O'Neill C., Hawkes F.R., Hawkes D. L., Esteves S., and Wilcox S. J. : Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containing Varied Ratios of Starch and Azo Dye, *Wat. Res.*, 34 (8), 2355-2361
- 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、40 (9), 775-781 (1998)
- 11) Furukawa K., Tanaka N., and Fujita M. : Stoichiometry of Activated Sludge Process for the Treatment of Synthetic Organic Wastewater, *J. Ferment. Bioeng.*, 78 (2), 175-178 (1994)
- 12) Harwood, C. S. and Gibson J. : Anaerobic and Aerobic Metabolism of Diverse Aromatic Compounds by the Photosynthetic Bacterium *Rhodospseudomonas palustris*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 54 (3), 712-717 (1988)
- 13) Kamai, V. S. and Wyndham R. C. : Anaerobic Phototrophic Metabolism of 3-Chlorobenzoate by *Rhodospseudomonas palustris* WS17, *Appl. Environ. Microbiol.*, 56 (12), 3871-3873 (1990)

- 14) Wright, G. E., and Madigan M. T. : Photocatabolism of Aromatic Compounds by the Phototrophic Bacterium *Rhodomicrobium vannielii*, Appl. Environ. Microbiol., 57 (7), 2069-2073 (1991)
- 15) Shoreit, A. A. M., and Shabeb M. S. A. : Utilization of Aromatic Compounds by Phototrophic Purple Nonsulfur Bacteria, Biodegradation, 5, 71-76 (1994)
- 16) Mcgrath E. J., and Harfoot C. G. : Reductive Dehalogenation of Halocarboxylic Acids by the Phototrophic Genera *Rhodospillum* and *Rhodopseudomonas*, Appl. Environ. Microbiol., 63 (8), 3333-3335 (1997)
- 17) Van Fleet-Stalder, V., Chasteen T. G., Pickering I. J., George G. N., and Prince R. C. : Fate of Selenate and Selenite Metabolized by *Rhodobacter sphaeroides*, Appl. Environ. Microbiol., 66 (11), 4849-4853 (1999)
- 18) Furukawa, K., Kuroki S., and Nakaoka M. : Biodegradation of Azo Dyes under Photo-dependent Anoxic Conditions, Proc. of Water Environment Federation 72th Annual Conference & Exposition, New Orleans (1999) (CD-ROM)
- 19) Kuroki S., Yoshiyama M., Furukawa K. : Biodegradation of Acid Azo Dyes by Newly Isolated Purple Nonsulfur Bacteria, Japanese Journal of Water Treatment Biology, 37 (2), 69-75 (2001)
- 20) 上水試験方法 1993年版、日本水道協会、pp.195-196 (1993)
- 21) 下水試験方法 1974年版、日本下水道協会、pp.114-117 (1974)
- 22) 和歌山市排出水の色等規制条例施行規則、規則第54号 (1991)
- 23) 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毒素生産、水環境学会誌、19 (1), 63-70 (1996)
- 24) P. L. McCarty, L. Beck, P. St. Amant : Biological Denitrification of Wastewater by the Addition of Organic Materials, 24 th Purdue Ind. Waste Conf., Purdue Univ., W. Layette, Ind., 1271-1286 (1969)
- 25) 黒木征一郎、安部茂久、古川憲治：光依存性脱窒汚泥によるアゾ系酸性染料の分解、日本水処理生物学会誌、別巻第19号、114 (1999)

(受付 2001. 9. 18)

(受理 2002. 5. 30)