

シンポジウム (環境浄化技術)

207 染色排水処理における生物利用
 —とくにアゾ染料含有排水について—
 (岐阜大・工) 小川利彦

1. はじめに. 染色排水の浄化処理には, 凝集沈殿法, 加圧浮上法, その他の物理化学的方法が多く採用されている。しかし, それらの方法では, 排水中の成分物質は分解されずにそのままスラッジに残るので, その処理を別に考慮しなければならない。

一般に環境汚染の多くは, 産業活動等によって生じた汚染物質が, 自然界の物質循環システムに容易に導入されないことによつておこる。この物質循環には微生物が重要な役割を果たしている。したがって, 排水浄化においても, 環境汚染物質を微生物により無害な形態に分解させ自然系に還元させることは, 理想的な方式といえよう。しかし, 合成有機化合物には, 微生物に毒性を有し, 難分解性のものが多い。このことは, 産業廃液の浄化に生物処理法を適用するのに大きな制約となる。

染料の多くもまた, 微生物に毒性を有し, 難分解である。そのため, 現在一部に生物処理法が採用されてはいるが, その結果は満足し得るものとは言えない。例えば, ある地区では, 市内の各染色工場排水を一括して, 都市下水と混合処理している。そこでの染料除去は主として bioflocculation に基づき, その除去率は必ずしも高くない。そして, 染料, 合成洗剤, その他有害物質が水質規制値(とくに COD について)の達成に支障を与えている。これらのことから, 染色排水の生物処理に係る課題として, 染料の毒性, 生分解性, 及び染料分解菌による処理等について, それぞれ検討した。

2. 染料の毒性. 活性汚泥懸濁液に染料を添加し, それによる DO の減少速度の変化から呼吸阻害を測定した。毒性の特に強いものは, 5 ppm 程度で阻害性を示す。染料の種類別に阻害性を大別すると, 右のような関係にある。pH 3.6 では酸性染料, pH 7.5 では塩基性染料がそれぞれ高い阻害性を示し, また荷電イオンをもたない分散染料は, 何れの pH でも阻害性が低い。これらのことから, 菌体へのイオン吸着が毒性に関与することが知られる。しかし, 分子容の大きい直接染料は, 菌体によく吸着されるに拘らず阻害性が低い。塩基性染料と酸性染料とが同当量共存すると, 両染料間で複合体を形成して, 阻害を全く示さなくなる。

pH 3.6		pH 7.5
塩基性染料	<	塩基性染料
∧		∨
酸性染料		酸性染料
∨		∥
直接染料		直接染料
∥		∥
分散染料	≈	分散染料

また, 染料を含む培地で長期間培養する過程で, 次第に菌は耐毒性を強める。その馴養菌を他の染料に適用した場合, 構造の類似する染料間については馴養効果が保持される。

3. 生物分解. 現行の生物処理法では, 前述のように染料の除去は主として bioflocculation による。染料分解菌を用いて浄化機能のより高い処理方法と確立することが期待される。岐阜市内の染色工場排水溝より汚泥を採取して, アゾ染料と資化する2種の菌株 *Aeromonas hydrophila* var. 24B, *Pseudomonas pseudomallei* 13NA

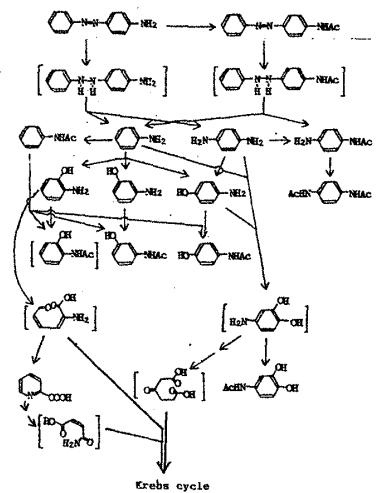
と単離、同定した。これら以外に *Bacillus subtilis* IFO 3022, *E. Coli* O-111 (Eiken) によっても分解する。 *Pseudomonas pseudomallei* 13NA による代謝経路は右のようである。

また、アゾ染料 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, *Pseudomonas pseudomallei* 13NA 1300 ppm において静置培養した際の染料の分解速度と半退色時間とを示すと、表のようである。Acid Orange 7 と Acid Orange 20 と比較すると、前者の方が分解が難しい。これはアゾ基と水酸基との分子内水素結合が還元解裂を困難にしているものと推定される。また、分子容の大きい直接染料は他のアゾ染料に比して分解速度が遅い。

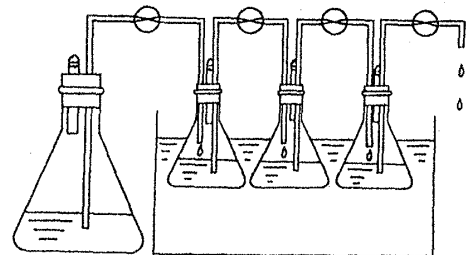
4. 処理技術、活性汚泥法、散水汚床法等の通常の処理条件下で、アゾ染料資化性菌を添加して都市下水と混合処理しても、そのさいの染料除去率は一般に低い。それは、染料の分解が表からも判断されるように、他の栄養源に比して遅いことによる。したがって、高い染料除去率を得るには、貧栄養下での処理を必要とする。また、工場レベルでの適用にさいしては、連続処理し得ることが望ましい。これらにより、次の処理方法を検討し、実用化への可能性が示唆された。

i. 菌固定化による処理：アゾ染料資化性菌をカラギーナンまたはポリアクリルアミド中に封じた固定相に染料溶液を通した。その結果、染料の分解能は十分に保持されており、また繰返し使用した後、栄養を補給することにより、分解能を回復する。そして、この方法を回転円盤法に適用することも可能であることが知られた。

ii. 多段式連続培養：数個の培養フラスコを右図のように連結し、染料を含む培養液を定流量ポンプで連続的に送る。第1の培養フラスコに染料資化性菌を接種すると、そこでは主として染料以外の栄養を資化して増殖する。菌懸濁液が第2以下の培養フラスコに移行するに従って、順次染料以外の栄養濃度は低くなり、一方増殖した菌により次第に染料を資化する条件が高まる。この方法により、従来の生物処理法に比して高率に染料を除去し得る結果と得た。



染料		半退色時間 (hr)
p-hydroxyazobenzene	<chem>Nc1ccc(N=Nc2ccc(O)cc2)cc1</chem>	15
p-aminoazobenzene	<chem>Nc1ccc(N=Nc2ccccc2)cc1</chem>	9
C.I. Acid Orange 7	<chem>[Na+].[O-]S(=O)(=O)c1ccc(N=Nc2ccc(O)cc2)cc1</chem>	26
C.I. Acid Orange 20	<chem>[Na+].[O-]S(=O)(=O)c1ccc(N=Nc2ccc(O)cc2)cc1</chem>	3
C.I. Acid Red 88	<chem>[Na+].[O-]S(=O)(=O)c1ccc(N=Nc2ccc(O)cc2)cc1</chem>	13
C.I. Acid Orange 12	<chem>[Na+].[O-]S(=O)(=O)c1ccc(N=Nc2ccc(O)cc2)cc1</chem>	49
C.I. Direct Red 28	<chem>Nc1ccc(N=Nc2ccc(N=Nc3ccc(N)cc3S(=O)(=O)[Na+])cc2)cc1S(=O)(=O)[Na+]</chem>	76
C.I. Direct Yellow 4	<chem>[Na+].[O-]S(=O)(=O)c1ccc(N=Nc2ccc(N=Nc3ccc(N)cc3S(=O)(=O)[Na+])cc2)cc1</chem>	>48



"The three stages type uses three incubation flasks in the same bath".

Continuous culture apparatus