

東京大学工学部 学生員 ○花木 啓祐  
 東京大学工学部 正会員 松尾 友矩

1. はじめに 下水汚泥の処理法として広く用いられている嫌気性消化法が酸生成相とメタン生成相からなる2段階の生物反応であることはよく知られているが、実際の消化槽中での両段階の反応の進行状況や相互の関連については十分に解明されていない。本研究は、人工基質を使って嫌気性消化のバッチ実験を実施し基質の分解過程を両段階別に調べたものである。

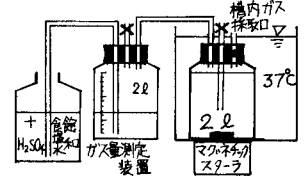


図1 実験装置概略図

2. 実験方法 図1に示す装置をA, B 2系列用意し、各々5回、4回のバッチ実験を37°C、連続かくはんの条件下で実施した。この際、各バッチ実験終了後上ずみ液の交換は行わず、サンプリングによって減少した分を水道水で補給して引き続き次のバッチ実験を行なう方式をとった。基質にはM社製ヤビーミルクの他グルコース、酢酸を用い、アルカリ剤としてNaHCO<sub>3</sub>を適量投与した。種汚泥には、東京都芝浦処理場の消化汚泥を前記のミルクで約6ヶ月間連続培養した後、基質投与を中止しガスが生成しなくなったものを用いた。N<sub>2</sub>ガスで槽内のガスを置換した後基質を投与し、その後適当な時間間隔で混合液を採取し、直ちにpHを測定した後遠心分離(3000rpm, 5分)の上ずみ部分に対しTOC, COD(Cr), 揮発酸を測定した。(なお、新鮮なミルクは全量上ずみ部分に残る)揮発酸は全揮発酸(Standard Methodsによる)だけでなく、揮発酸各成分をも測定した。後者は、Muellerらによるカラムクロマトグラフィー法<sup>3)</sup>を簡便化して行なった。本法は、水溶液試料をシリカゲルに保持させておき、比率の異なる数種のn-ブタール=クロロホルム系溶媒をそこに通すことにより各種の有機酸を分離するものであるが、今回は酪酸、プロピオン酸、酢酸以外の有機酸は存在しないものと仮定し、溶出液を3つの大きなフラクションに分取しNaOHで滴定して各揮発酸成分の濃度を求めた。使用した溶媒系は順に、0.5% n-ブタール=クロロホルム溶液、2% 同、15% 同である。なお、標準物質を使って先に述べた3種の酸が完全に分離され100%近い回収率が得られることを確かめた。また、これらの分析と共に生成ガス量を毎日読み、同時に槽内のガス組成をガスクロで調べ、所定の式からメタン生成量を算出した。

3. 実験結果と考察 ①各バッチ実験の最終成績……ガス生成が停止しかつ揮発酸が50mg/l以下になった時点で分解反応が終了したものとし、その結果を実験条件とあわせて表Iに示した。上ずみTOCの除去率が高いことから、投与基質のほとんどがメタンと炭酸ガスに分解されたと考えられ、基質CODのメタンへの転換率と熱量転換率の高いことはそれと同時に菌体に転換する基質が少ないことを示している。なお、反応に要した日数はA-3が特に長い他は7~11日であり、バッチ実験の全期間にわたりpHはほぼ6.6~7.6に保たれていた。

②酸生成相、メタン生成相の各反応の進行過程について……一例として、バッチB-4の場合の結果を示す。

バッチ No. <sup>a)</sup>		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3	B-4
条 件	基質の種類	ミルク	ミルク	ミルク	グルコース	酢酸	ミルク	ミルク	ミルク	ミルク
	投与基質濃度 (mg/l)	1500	1500	4000	1500	2000	1500	1500	1500	3000
	同 TOC換算 <sup>b)</sup> (mg/l)	750	750	2000	600	800	750	750	750	1500
	同 COD(Cr)換算 <sup>c)</sup> (mg/l)	2130	2130	5680	1600	2133	2130	2130	2130	4260
	実験開始時のMLVSS (mg/l)	2740	2410	1880	1445	1195	1140	1175	1245	1355
結 果	上ずみTOCの除去率 (%)	93.7	90.1	95.0	88.8	98.9	83.1	83.2	81.9	90.1
	基質COD(Cr)→CH <sub>4</sub> 転換率 <sup>d)</sup> (%)	不明	94.4	91.6	82.2	95.7	86.1	93.6	83.5	82.1
	基質の熱量→CH <sub>4</sub> 転換率 <sup>d)</sup> (%)	〃	88.2	85.6	77.8	97.6	80.3	87.5	78.1	76.8

a) たとえばA-4はA系列の4回目のバッチ実験という意味である。  
 b) ミルクの場合は実測値に基いて算出し、他の場合は理論値を示した。  
 c) 投与基質のCOD成分のうち、メタンになったものの比率をあらわす。基質が完全に分解され、かつ菌体合成がないなら100%になるはずである。  
 d) 基質の持つ熱量のうちメタンとして回収されたものの比率で、各物質の標準熱(ミルクはメーカーの表示値によった)から算出した。

表I. 各バッチ実験の最終成績

図2は上ずみのTOCと揮発酸の測定値から、揮発酸に起因するTOCとそれ以外のTOC(主としてミルクに起因する)を算出し、その推移を示したものである。図3は酸生成相とメタン生成相の反応生産物の累積を示す図であり、後者はメタン生成量で直接示される。一方前者はCODを単位として[系内の揮発酸]+[メタン生成量]+[メタン菌への転換分]の式によって実際の酸生成量を求めることができるが、ここでは第3項を無視した。図4は上ずみと生成ガスとの炭素収支から、汚泥部分に移行した基質の量(斜線部)を推定したものである。各々の図から酸生成反応に関してわかることは、

(i)最初の1日で上ずみからミルクがなくなる。(ii)酸生成は最初の1日及び4日目以降に活発であり、1~4日目の間に「中休み」がある。(iii)最初の1日にかんりの差質が汚泥部分に移行し、その後それが徐々に減って行く。の3点である。これらのことから、基質の一部は最初の1日で一旦汚泥部分に移行(沈んで吸着による)し、それが徐々に分解を受けて揮発酸として溶出したと推定できる。そしてこの溶出反応の開始の遅れが酸生成の「中休み」の原因になっている。このような現象はカルコースを基質にした場合にも起きているが、この例ほど顕著ではない。また「中休み」の程度は各バッチ実験により大きく異なっている。一方、メタン生成速度は図3のようにほぼ一定であり、各バッチの平均値は  $77 \sim 106 \text{ CH}_4/\text{reactor}/\text{日}$  (A-3を除く)であった。図5に蓄積した揮発酸の種類を示したが、初期には酢酸が、末期にはプロピオン酸が多く蓄積する傾向が見られた。

③ 反応阻害の形態... 図6にバッチA-3の反応過程を示す。2~11日目の間メタン生成が中断しているが、興味深いのはその期間には酸生成も中断していることであり、必ずしも酸生成反応のみが一方的に進行してしまうとは限らないことを示している。

④ 酸生成に及ぼすpHの影響... 前記のバッチ実験とは別に、メタン生成能のない汚泥を使ってカルコースからの酸生成を、pHを中性に保った場合と無調整で4.5まで低下した場合の双方に対して調べた。揮発酸成分の測定値から生成物を推定し、それをCOD単位で示したのが図7である。(菌体への転換分を無視した。また、揮発酸とTOCの測定値の比較からアルコール類は生成していないと考えられる。)低pHの場合には、比較的メタン菌に分解されにくいと言われて<sup>2)</sup>いる「プロピオン酸」がほとんど生成しない点が注目されるが、中性pHの場合に比べ酸生成速度は低かった。また、これらの実験においてはH<sub>2</sub>は実際に検出されたが、メタン生成の起きた前記のバッチ実験中には全く検出されなかった。

4. おわりに 今回の実験の結果、嫌気性消化反応のうちとりわけ酸生成反応(加水分解過程も含めて)は複雑な挙動を示すことが明らかになった。各バッチ実験毎の「中休み」の相違の原因やpHの影響、あるいはメタン生成反応の阻害との関連について、今後更に研究する必要がある。

(参考文献) 1) Mueller, et al.; Sew. & Ind. Was., 28, 3 (1956), 2) Andrews, Pearson; Int. J. Air Wat. Poll. 9, 76, (1965)

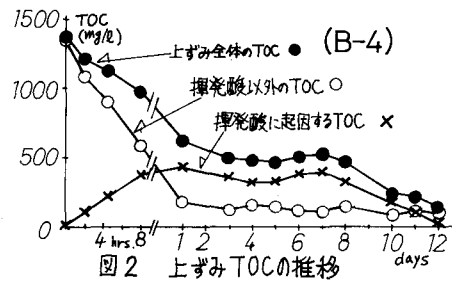


図2 上ずみ TOCの推移

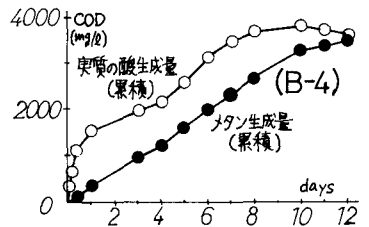


図3 兩段階の反応の進行過程

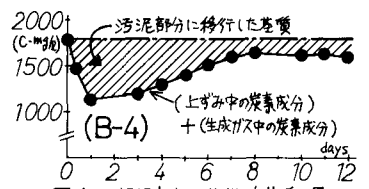


図4 汚泥部分に移行した基質の量

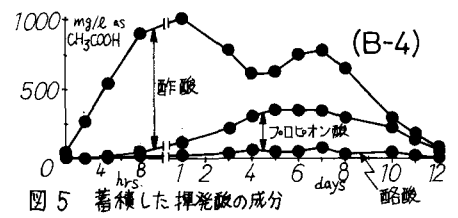


図5 蓄積した揮発酸の成分

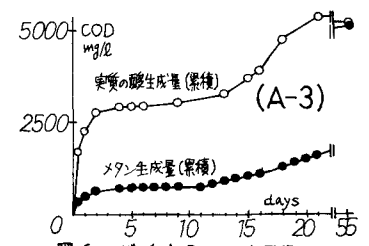


図6 バッチA-3の反応過程

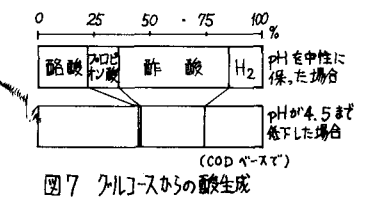


図7 グルコースからの酸生成