

金沢大学 建設工学科 正員 松井三郎

金沢大学 大学院 学生員 井手慎司

金沢大学 大学院 学生員 大竜裕一

1. はじめに

近年、エネルギー事情の悪化に伴い、廃水処理法として嫌気性処理方式が見直されてきている。本研究では、都市下水のような低濃度廃水(COD 600 mg/l以下)に、嫌気性処理方式を適用するため、処理方式として非常に効率の良い流動床方式を採用した。更に、処理の効率化をめざし二相嫌気性消化法を想定し、有機酸生成を試みた。その際、有機酸生成に伴ない顕著な SO_4^{2-} 濃度の低下(脱硫現象)が見られた。酸生成相における反応機構に関わるこの脱硫現象を解明するため、種々の純粋基質を用い脱硫菌が電子供与体として利用可能な物質の決定、反応機構の解明を試みたのでここに報告する。

2. 実験装置及び方法

流動床カラムは、高さ100cm、内径5cmのアクリル樹脂製であり生物膜担体としては造粒型軽量骨材($P=2.328\text{g/cm}^3$)を用い、粒径は日本工業規格No.0.4mmとNo.0.85mmの篩によって整えた。微生物の接種は金沢市A下水処理場の初沈液上清を用いた。実験装置及び主な実験条件は、それぞれ図-1、表-1に示した。

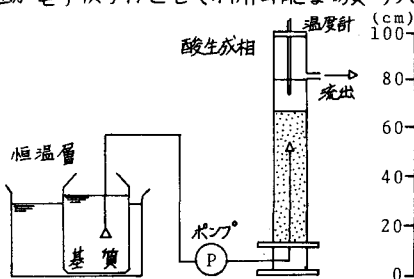


図-1 実験装置の概要

3. 実験結果及び考察

(1) 純粋基質による定性実験 嫌気性消化の酸生成段階で蓄積されうる主要な物質を純粋基質として流動床に与え、脱硫の有無、生成物質を調べた。その結果を表-2に示す。表より、乳酸、エタノール、プロピオン酸については脱硫が盛んに行なわれることがわかった。

(2) 純粋基質による定量実験 実験(1)において脱硫を引き起こした乳酸、エタノール、プロピオン酸及び酢酸について、その反応機構、化学量論的反応式を求める一連の実験を行った。

A、プロピオン酸：プロピオン酸を炭化できる脱硫菌の報告例はない。本実験において起ったプロピオン酸による脱硫現象を解釈する方法としては、(i)ある細菌がプロピオン酸を用いた脱水素反応を行い、これより生じた水素分子を脱硫菌が自家栄養的に利用していると考える方法、(ii)ある細菌がプロピオン酸を電子供与体として利用可能な有機物質に転換し、これを脱硫菌が他家栄養的に利用していると考えする方法がある。(i)(ii)とも代謝経路の違いはあっても、最終的な脱硫反応は次のように仮定できる。

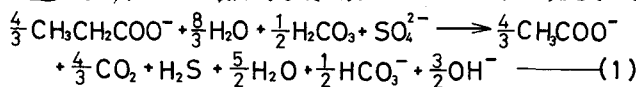


図-2は、流入 SO_4^{2-} 濃度を一定(75.9 mg/l)のもとで、流入プロピオン酸濃度を変動させたものである。図中、直線(a)は実験データより最小二乗法より求めたもので、直線(b)は、脱硫反応が式(1)に従うと仮定して流入プロピオン酸濃度を用いて求めた理論線である。図-3は流

表-1 主要な実験条件

項目	実験条件
HRT	11.1±1.0 min
流量	109±10cc/min
初高	56.4±2.5 cm
層高	62.0±2.7 cm
層膨張率	1.10±0.04
線流速	5.67±0.54cm/min
VSS	11800~22600mg/l
温度	22.1±1.2°C
pH	7.05±0.45

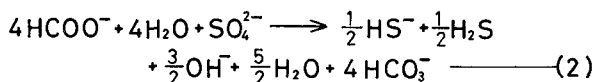
表-2 純粋基質による定性的脱硫実験

VSS=11800mg/l HRT 11.1 温度 22.1°C pH 7.05						
基質	流入 Conc. mg/l	流入 SO_4^{2-} mg/l	流出 Conc. mg/l	流出 SO_4^{2-} mg/l	酢酸 mg/l	脱硫率 %
酢酸	356.7	72.3	344.4	76.4	-	0
乳酸	359.3	77.2	73.6	12.8	143.9	83.4
	122.1	82.6	16.6	39.5	59.5	52.2
エタノール	293.3	78.5	-	1.8	136.5	97.7
	65.2	76.2	-	37.8	53.4	50.4
酢酸	82.4	76.2	0	57.6	7.4	24.4
プロピオン酸	284.2	75.3	225.9	13.5	61.5	82.1
n-酪酸	216.3	75.1	-	66.5	29.5	11.5
	50.0	79.4	-	75.3	19.0	5.2
iso-酪酸	314.4	76.4	-	72.9	27.1	4.6
n-酪酸	311.1	77.2	-	70.3	11.8	8.9
iso-酪酸	300.1	76.2	-	74.0	7.4	2.9

上段は基質濃度、下段は不純物 * はTOCからの推定値

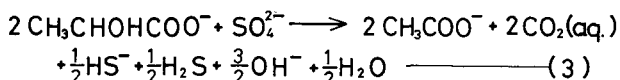
入プロピオン酸濃度に対して流出酢酸濃度をプロットしたものである。直線(c)は、除去SO₄²⁻量から式(1)を用いて推定した理論線である。更に図-4,5は、それぞれプロピオン酸濃度に対する、無機炭素増加濃度、あるいは式(1)を利用して除去SO₄²⁻量より求めたアルカリ度の増加量に対して、実験のアルカリ度をプロットしたものである。各図より、プロピオン酸による脱硫反応が式(1)に従って起ることが推測される。一般に、プロピオン酸はメタン生成菌にとって利用されにくい基質であることより、酸生成段階において脱硫を積極的に行わせることによりプロピオン酸の蓄積を避けることが可能となろう。

B. 蟻酸：蟻酸による脱硫機構には、間接的な代謝機構と、直接的な代謝機構が考えられるが、いずれにしても反応式は次のように仮定できる。



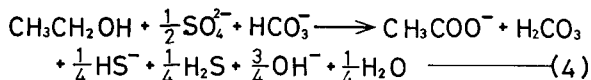
蟻酸についてもプロピオン酸と同様の実験を行い、蟻酸による脱硫反応は式(2)に従っていることが確認された。

C. 乳酸：脱硫菌による乳酸の他家栄養的代謝は次式に従うことがすでに報告されている。



乳酸について物質収支としては式(3)に従ったが、脱硫菌による乳酸の利用効率は64.1%と比較的悪い。これは、乳酸が脱硫菌以外の細菌の代謝を受け、酢酸、蟻酸、プロピオン酸などに転換される反応が同時に起っていることによるものと考えられる。

D. エタノール：エタノールによる脱硫現象としては次の三つが考えられる。(i)エタノールを直接酸化できる菌による反応。(ii)脱水素反応の介在による自家栄養的脱硫反応。(iii)他の細菌によるエタノール代謝産物を用いた他家栄養的脱硫反応。いずれにせよ反応式は次式のように仮定できる。



エタノールについても同様の実験の結果、脱硫反応は式(4)に従って起っていることが確認された。

4. まとめ

以上A～Dの基質と、グルコース、複合基質として性状が比較的都市下水に類似していると考えられるスキムミルクについての実験結果、すなわち単位重量当りの除去SO₄²⁻量、及び脱硫菌による利用効率をまとめたのが表-3である。今後は、より詳しい酸生成相の機構、メタン発酵相の反応機構を研究していく方向である。

最後に、研究に協力してくれた水処理建設竹内勝信君、戸田建設茶木肇君に感謝します。

参考文献 1) Doelle, H.W., "Bacterial Metabolism" Academic Press (1968)

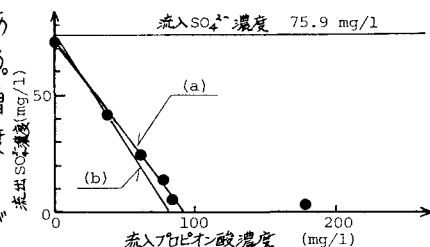


図-2 流入プロピオン酸濃度に対する流出SO₄²⁻濃度

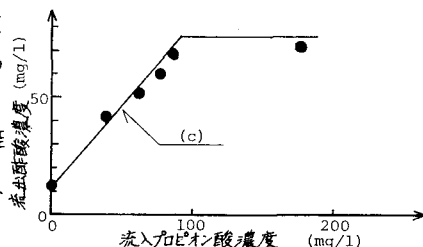


図-3 流入プロピオン酸濃度に対する流出酢酸濃度

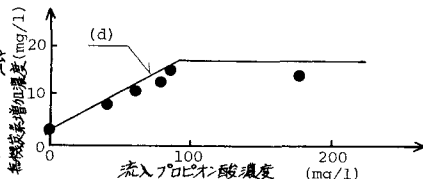


図-4 流入プロピオン酸濃度に対する無機炭素増加濃度

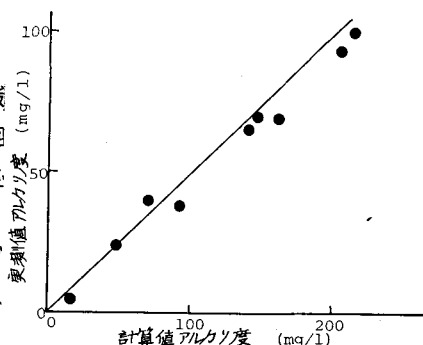


図-5 計算値アルカリ度に対する実験値アルカリ度

表-3 各種物質による除去SO₄²⁻量及び利用効率

物質	除去SO ₄ ²⁻ mg/mg	除去SO ₄ ²⁻ mg/TOCmg	利用効率 %
蟻酸	0.50	1.92	95.6
プロピオン酸	0.77	1.58	86.7
乳酸	0.33	0.83	64.1
エタノール	0.94	1.80	90.5
グルコース	0.26	0.64	
スキムミルク	-	0.62	