

清水建設(株) 正員 丹羽 千明

1 はじめに

近年高分子材料を用いた微生物の包括固定化担体の有機性廃水処理への応用について研究され始めだが、処理速度が速い反面、有効な処理出来る廃水にかなり条件がついたり、生理活性の解明が不十分であるなど検討すべき課題も多い。ここでは生分解性のカラギーナンで包括後アクリルアミドゲルで包括した微生物担体（以下単一包括体という）を用いて、主として人工下水を処理し、実用上処理に重要な影響を及ぼす酸素消費速度、処理特性、未重合モノマーの溶出の有無などについてみ、その知見を得たので報告する。

2 微生物固定化担体（包括体）製造法と未重合モノマーの溶出

活性汚泥等微生物をポリマーゲル内に包括固定するに際し、モノマー、架橋剤、重合開始剤等の微生物への薬害が生じ、包括体製造後の活性にかなりのバラツキが生じる。今回は包括体使用段階で微生物によって分解出来る物質（ここではKCl入り混合カラギーナン）使用により一旦ゲル状に固定し、その後側面をアクリルアミド（AA）で固定することにより、前述の化学薬品による薬害を防止すると同時に、使用段階での気泡率の増加、有効床数の増大をねらった。製造工程を図-1に示す。表-1には包括体製造後の日産培養後の酸素消費速度のAA単用の場合等との比較を示した。

図-1の手法により製造した包括体に肉エキス、ペプトン系人工下水（BOD250mg/l）を包括体かけ容積成全容積の10%になるようにfill & draw法で毎日添加し、溶出する未重合アクリルアミドの濃度をFID型ガスクロロマト定量した。図-2にガスクロの条件とチャート例を示す。アクリルアミドは才1目のみ検出限界値（約15mg/l）程度のピークが検出されたが、それ以後全く検出されなかった。

3 種々な条件下での酸素消費速度試験と基質除去特性

表-2に処理実験及び酸素消費速度試験に用いた人工下水の組成を、また図-3には酸素消費速度試験に用いた測定装置を示す。

まず、培養条件及び負荷条件による呼吸速度及び酸素消費速度の差異並びに除去反応の律速因子について検討した。

図-4はfill & draw法による培養条件が異なる包括体について酸素消費速度の差をとったものである。内性呼吸は、0.6mgBOD/（ml・日以上）の培養条件であれば、それ程大きい変化はないが、基質を負荷したときの酸素消費速度は25mgBOD/m³・日附近にピーク値が存在する。また、人工下水による種々の負荷条件で培養した包括体から得られるカーブ上に人工下水で培養した活性汚泥及び生活廃水処

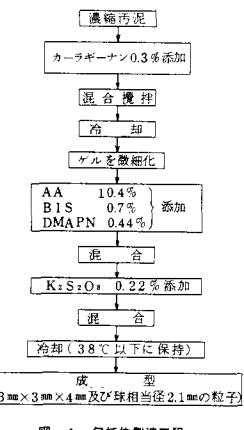


図-1 包括体製造工程

表-1 酸素消費速度の比較

アクリルアミド単用、二重膜包被体 粒子を球とした包括体		
酸素消費速度	100	154
注1: BOD容積負荷 0.5kg/m ³ 日でFill & draw 法で培養		
2. 培養槽中の製造段位溶解度を導入してBOD200mg/l		
初期時の酸素消費速度 / 初期濃度 (D0.6mg/lまでの比)		
* 3mm x 3mm x 4mm形状体を用		
** 基質性粒子を球とした2重膜包被体 粒子径 1mm		

表-2 人工下水の組成

ペプトン	100g	塩化ナトリウム	5g
肉エキス	66.7g	塩化カリウム	2.5g
尿素	16.7g	硫酸マグネシウム	1.7g
リン酸二ナトリウム	16.7g		

上記は1ℓ中への溶解量；BO D10万mg/lの所定濃度に稀釈して使用した。

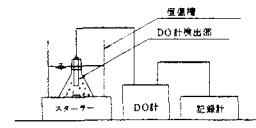


図-3 酸素消費速度測定装置

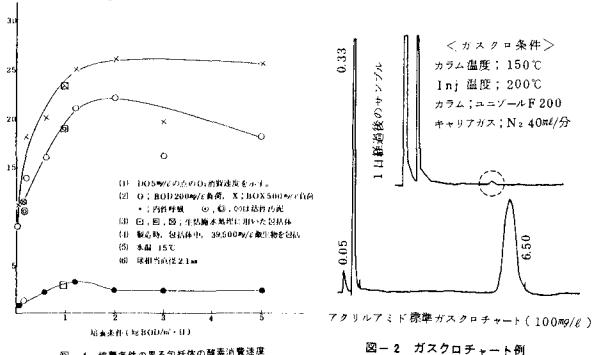


図-2 ガスクロチャート例

理に用いた包括体もほぼのってくることがわかる。1. $\text{kg BOD}/\text{m}^3\text{日}$ 以上の培養条件では包括時(39,500 mg/l)の約2倍量まで微生物の増殖が進行しているものと推定される。包括体を実装置で使用するに際し低負荷から高負荷への急変に対する順応性に関しては注意が必要であることを示している。

除去反応が包括体内への酸素拡散律速になる場合は、図-5に示すように酸素消費速度はDOの $\frac{1}{2}$ 乗に比例してくる。図-6に前述の各条件で培養した包括体(BODを200 mg/l, 500 mg/l 負荷した場合の液中DOと酸素消費速度の関係を示す。

これから各条件とも液中のDOが3~4 mg/l以下で包括体内へのDO拡散律速にならっていようことが分かる。①と⑤においては6~7 mg/lといつて高いDOからDO拡散律速になった原因は、BOD 200 mg/l 添加後、約15分しささりにBOD 300 mg/l を添加したため酸素消費速度試験開始時刻から十分包括体内部まで基質が運搬していくことによると考えられる。一方③はBOD 100 mg/l 日培養の包括体をすりつぶした⑦、⑧についてはDO拡散律速は観察されず、包括体の有効が率としてDO 4 mg/l以上で約70%が得られたが、DO拡散律速となる低DOになら程低下した。

除去反応が酸素 \rightarrow 包括体への拡散律速にならうを防止するためには液中のDOを高く保つ必要があることが解るが、包括体の場合は活性汚泥法に比べMLSSが高くても酸素吸収効率が低下しない利点があることが流動床型処理槽で確かめられた。

図-7は実装置における負荷の急変と運転条件と律速因子の関係を明確にする目的でBOD負荷を人工下水により10倍から図示した条件で階級的に600 mg/lまで増加した場合の酸素消費速度を検討したものである。BOD負荷100 mg/l以上において基質拡散律速の負荷がやはりDO 3 mg/l以下において存在し、それ以下のBOD負荷ではDO消費は基質濃度及びその拡散に左右されることがわかる。図-8は包括体20 g/m³を用いて人工下水を対象として、各々反応時間正極、並定期間反応液を排除して、所定量まで蒸留水で満たし酸素消費実験を行った結果を示す。また図-9は反応時間別の処理結果を示す。1時間以下の反応時間では包括体中へ吸着、脱着量が多く、反応液中後も徐々に約1時間とかけで脱離されていることが分る。反応液中には一部基質が一旦S上に転化し、反応液中の残留CODの約1/3をしめ、反応時間の経過と共にそれも減少していく。

4 おわりに

(1) 微生物包括体を製造する際、生分解性のカラギーナンで一旦包摶し、その後アクリラミド(AA)で包摶することによりAA單用に比べ害虫が防止出来た。

(2) 製造後のAAモナマーの包括体からの溶出は1日程度ガスクロ検出限界以下まで低下した。

(3) 球相当径2.1 mmの包括体を用いて人工下水による膜(参考文献) 千畑一郎編: 固定化酵素

$$\text{包括体細孔内の酸素の物質収支は, } \text{条件下では, } z = \varepsilon a \text{ まで酸素が浸透したと} \\ \text{D}_o \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{dc}{dz} - R_o = 0 \quad (1) \quad \text{すると} \\ \text{内性呼吸及び基質除去に伴う酸素消費速度 } C = 0 \text{ で } C = C_0 \\ \text{の和を } R_o \text{ とし基質除去を0次反応とする, } z = \varepsilon a \text{ で } \frac{dc}{dz} = 0 \quad (2) \quad \text{の環境条件で} \\ R_o \text{ は一定値となり, 常態状態では(3)となる。 } C = \frac{R_o}{2D_o} z^2 - \frac{R_o}{D_o} \varepsilon a z + C_0 \quad (4) \\ R_o = (r_o + b) S \quad (5), \quad z: \text{表面から} \quad z = \varepsilon a \text{ で } C \ll C_0 \text{ 故に(4)式より} \\ \text{の距離 } D_o \frac{\partial C}{\partial z} = R_o \quad (6), \quad b: \text{内性} \quad \varepsilon a \leq (\frac{2D_o C_0}{R_o})^{\frac{1}{2}} \quad \text{酸素が浸透したところ} \\ \text{呼吸, } D_o: \text{包括体内的酸素の分子拡散係数, } \text{まで基質除去反応が行なわれ, それに伴う} \\ C_0: \text{液中の DO 濃度, } S: \text{微生物濃度, 基質濃度, } \text{で酸素消費が起るとすると, 酸素消費速度} \\ \text{質の浸透障壁に比べ酸素の浸透が不完全な } R_d \text{ は, } R_d = R_o \cdot L_a \approx (C_0)^{\frac{1}{2}}$$

図-5 包括体細孔内の酸素の拡散

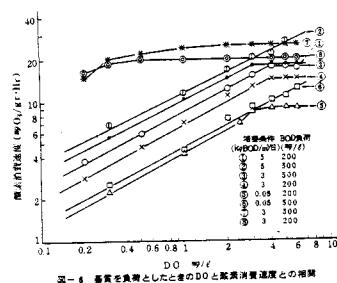


図-5 包括体細孔内の酸素の拡散

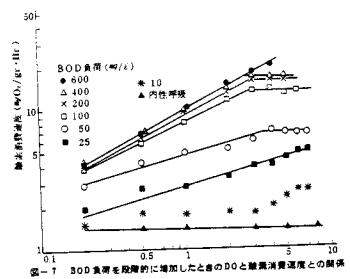


図-6 基質を負荷としたときのDOと酸素消費速度との関係

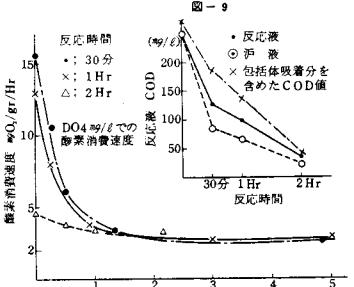


図-7 BOD負荷を規則的に増加したときのDOと酸素消費速度との関係

酸素消費実験ではBOD 100 mg/l以上がDO 3~4 mg/l以下で包括体中への酸素拡散律速となつた。

(4) 回分反応において、初期程包括体へ吸着脱離される基質量が多く、それらは徐々に代謝される。