

II-527 生物膜内での有機酸の拡散

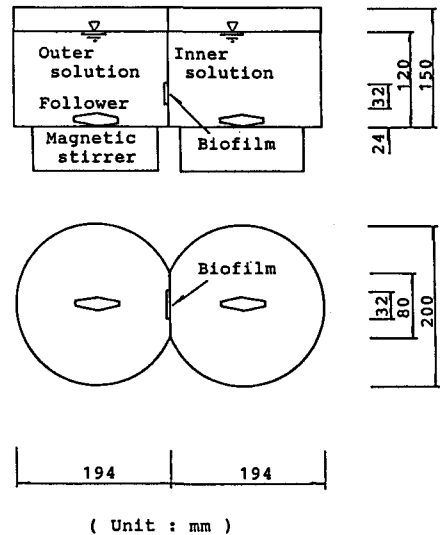
広島大学大学院 学生員 本安 邦成
 広島大学工学部 正 員 寺西 靖治
 西川ゴム工業㈱ 正 員 橋本 邦彦

1. はじめに 生物膜内における反応物質には外部から流入してくる各種の有機物、酸素、各態の窒素・リンなどの基質のほか、生物膜中で生成(Lysis反応等)された2次基質も考えられる。本研究は、2次基質としてTCA回路を構成する有機酸を考え、生物膜内の拡散実験を行い、拡散層厚と膜内の拡散係数を求めたものである。

2. 実験装置と実験方法 実験装置は、Fig.1 に示すように直径 200mmのアクリル製水槽(容量 3.1 l) 2基を連結し、その隔壁に直径36mmの穴をあけ、付着用ろ材(メンブランフィルター、孔径 1.0 μm)を用いて生物膜を設置したものである。生物膜はBOD 100mg/l₁の合成下水を基質とし、滞留時間が10時間(2時間/1槽×5槽、直列に配置した)の接触ばっ気槽で約6ヵ月間培養してゴム板に附着させたものである。拡散実験用の生物膜はゴム板に附着した生物膜をはぎ取り 0.1% HgCl₂溶液 (1ml/g・ss) で不活性化した後、メンブランフィルターでろ過することにより作成した。溶液の攪拌はマグネティックスターラーを用いて行い、攪拌速度は付属の回転計の目盛によって調節した。

拡散実験は、Table 1 に示すとおり回転数と膜厚を変化させて行った。また、拡散実験の初期濃度は、生活排水の水質、水質分析の定量限界、および実験時間を考慮し、Table 2 に示すよう設定した。グルコースは、TOCとして分析(島津製作所製、TOC-500型)した。また各種の有機酸は、液体クロマトグラフ(島津製作所製、LC-6A型)を用いて分析した。実験は恒温室で行い、実験中の水温は20 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ に保持した。

3. 結果と考察 本研究における生物膜内外の物質濃度分布をFig.2 およびFig.3 に示す。これらのモデル化にあたっては、生物膜とその近傍における物理・化学的条件について以下のように仮定した。i) 生物膜内において、生物密度、生物相、および膜構造等は均一である。ii) 拡散層は液本体の乱流条件に基づく L₁ 層および L₃ 層と生物膜表面の粗さ(凹凸)等による L₂ 層からなる。iii) 液本体においては、物質濃度が一様である。iv) 生物膜内と拡散層内の物質移動は、Fickの第1法則に従う。v) 拡散層における拡散係数は、水中の拡



(Unit : mm)

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1 Experimental conditions.

Species	Biofilm Thickness (μm)	Rotational Speed (rpm)
Pyruvic acid	0 , 150	250
Succinic acid	0 , 150	250
Oxalacetic acid	0 , 150	250
Malic acid	0 , 150	250
α -ketoglutaric acid	0	100, 150, 200, 250, 300, 350, 400
	100, 150, 200, 250, 300	250
Citric acid	0 , 150	250
Glucose	0 , 150	250

Table 2 Initial concentration of each species in bulk water.

Species	Rational formula	Concentration in bulk water (mg/l) (Filter)	(Filter + Biofilm)
Pyruvic acid	CH_3COCOON	1,000	1,000
Succinic acid	$\text{COOHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	1,000	1,000
Oxalacetic acid	$\text{COOHCOCH}_2\text{COOH}$	1,000	1,000
Malic acid	$\text{COOHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	1,000	1,000
α -ketoglutaric acid	$\text{COOHCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	1,000	1,000
Citric acid	$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$	1,000	2,000
Glucose	(D-Glucose)	1,000	2,000

散係数に等しい。vi) 生物膜は不活性で、膜内に sink と source がない。これらの仮定により Fig. 2 を参考にすれば、次式が導かれる。

$$\ln \left[-\frac{C_i(t) - C_i(0) - C_m}{C_m} \right] / \left(-\frac{2A}{V} \right) = M_f \cdot t \quad (1)$$

ここに、 $C_i(t)$: 内部溶液の濃度 (mg/l), $C_m = \{C_o(0) - C_i(0)\} / 2$, A : 拡散面積 (cm^2), V : 外部および内部溶液の量 (cm^3), M_f : フィルターの物質移動係数 (cm/sec), t : 経過時間 (sec), である。

$$2 \frac{L_3}{D_w} + \frac{L_f}{D_f} = \frac{1}{M_f} \quad (2)$$

ここに、 L_f : フィルターの厚さ (cm), D_w, D_f : 拡散層内およびフィルター内の拡散係数 (cm^2/sec), である。

内部溶液の測定結果を式(1)に従ってプロットすれば、 M_f が求まる。 α -ケトグルタル酸の M_f と液本体の攪拌速度 λ (rpm) の関係を図示すると、Fig. 4 に示す結果が得られた。 λ の増加とともに M_f は大きくなり、 $\lambda > 300 \text{ rpm}$ でほぼ一定値に近づいた。また、式(2)を用いて拡散層厚 L_3 を計算した結果も図中に示した。 L_3 は λ の増加とともに急激に減少し、 $\lambda = 300 \text{ rpm}$ のあたりでほぼゼロとなることが分った。

Fig. 3 を参考にすれば、 M_f と同様にして、生物膜+フィルターの物質移動係数 M_b が得られる。 M_f, M_b , および生物膜内の拡散係数 D_b には、次のような関係がある。

$$\frac{1}{M_b} = \frac{L_b}{D_b} + \frac{L_2}{D_w} + \frac{1}{M_f} \quad (3)$$

ここに、 L_b : 生物膜の厚さ (cm), である。

$1/M_b$ と L_b の関係をプロットしたものが Fig. 5 である。式 (3) から明らかなように、その勾配が $1/D_b$ で、切片は L_2/D_w と $1/M_f$ の和となっている。このようにして求めた各物質の拡散係数を Table 3 にまとめて示す。なお、表中には、 $\text{O}_2, \text{NH}_4^+-\text{N}, \text{NO}_2^--\text{N}, \text{NO}_3^--\text{N}, \text{PO}_4^{3-}-\text{P}$, およびグルコースについて行った実験結果¹⁾ も示した。一方、生物膜表面の粗さに由来する L_2 層の厚さは、 $20 \mu\text{m}$ と求めることができた。Table 3 より生物膜内における有機酸の拡散係数は、ほぼ水中の拡散係数の 40~50% の範囲にあること、酸素や各態の窒素・リンと比較し有機酸の (D_b/D_w) は小さいこと、が明らかになった。

参考文献 1) 橋本邦彦, 寺西靖治 : 生物膜と拡散層内の物質移動, 広島大学工学部研究報告, 第36巻, 第2号, pp. 171~179, 1988

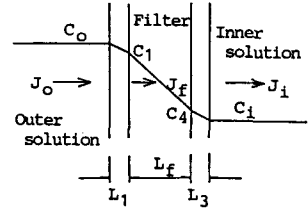


Fig. 2 Concentration profiles within support filter.

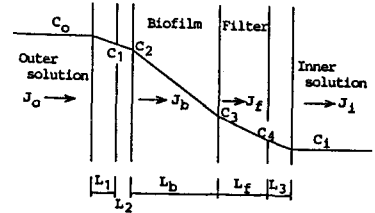


Fig. 3 Concentration profiles within biofilm and support filter.

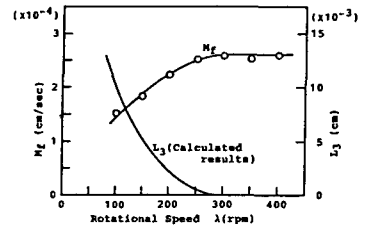


Fig. 4 Plots of M_f for α -ketoglutaric acid L_3 against λ .

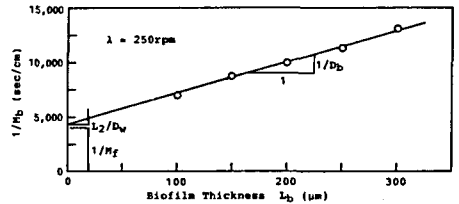


Fig. 5 Plots of $1/M_b$ for α -ketoglutaric acid against biofilm thickness.

Table 3 Aqueous diffusion coefficients D_w and biofilm diffusion coefficients D_b at 20°C .

Species	D_w ($\times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$)	D_b Mean $\pm$ SD ($\times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$)	D_b/D_w (%)
O_2	2.6	1.9 ± 0.5	73
NH_4^+-N	1.5	1.5 ± 0.4	100
NO_2^--N	1.5	1.7 ± 0.3	110
NO_3^--N	1.5	1.7 ± 0.2	110
$\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$	0.9	0.88 ± 0.12	98
Pyruvic acid	0.86	0.32 ± 0.03	37
Succinic acid	0.76	0.30 ± 0.05	39
Oxalacetic acid	0.74	0.33 ± 0.05	45
Malic acid	0.73	0.065 ± 0.009	9
α -ketoglutaric acid	0.67	0.31 ± 0.05	46
Citric acid	0.59	0.26 ± 0.04	44
Glucose	0.59	0.45 ± 0.07	76