

II-473 嫌気性処理における高級脂肪酸の阻害と相分離の効果

東京大学大学院 学生員 小松俊哉
 東京大学工学部 正 員 花木啓祐
 東京大学工学部 正 員 松尾友矩

1. はじめに

嫌気性処理プロセスにおいて、高級脂肪酸（LFA）がそれ自身の分解及びメタン生成に阻害を及ぼすことが知られている。本研究では、LFAの種類による阻害効果の強さの違いを調べた。さらに、酸生成槽の連続運転を行い、相分離による阻害緩和を検討した。

2. 実験方法

バイアルびんを用いたバッチ実験を行った。種汚泥はベビーミルクを基質として長期間半連続培養を行ったもので、MLVSSは約 350 mg/l であった。バイアルに種汚泥と基質を等量混合し気相部を N₂ ガスでバージ後密栓し37°Cで反応を進行させた。基質LFAは、ミリスチン酸（C_{14:0}, My）、パルミチン酸（C_{16:0}, Pa）、ステアリン酸（C_{18:0}, St）、オレイン酸（C_{18:1}, Ol）、リノール酸（C_{18:2}, Li）の各水溶性ナトリウム塩を用い、酢酸（ナトリウム塩）を同時投与した（実験 I）。一方、酸生成槽はグルコース（1000 mgCOD/l）及びオレイン酸（1230 mgCOD/l）を炭素源に用い、pH 約 6.0、約 7.0（NaOH 添加）の 2 系列を連続運転し、滞留時間（HRT）を 18 h から 4 h に順次短縮させた。以下、各々系列 A 1、A 2 とする。反応槽の容積は各 1.1 リットル で温度は 37°C とした。各 HRT で 10 日以上運転し基質の分解を調べた。さらに、相分離の効果を検討するために、酸生成槽を通さない生基質と酸生成槽混合液の分解をバイアル実験で比較した（実験 II）。各バイアル実験条件を表 1 に示す。

LFAの抽出はnヘキサン、イソプロパノール混合液で行い、ガスクロマトグラフで定量した。また、酸生成槽の生物量指標はローリー法によるタンパク質濃度を用い、MLVSS に換算した。物質収支は、メタン生成量、酸生成量（メタン生成量+揮発酸濃度）を COD 当量で扱った。

3 実験結果及び考察

3. 1 各LFAの阻害効果（実験 I）

各LFAの分解を図 1 に示す。飽和LFAのMyは初期のメタン生成量が酢酸単独よりも大きく、酢酸経由のメタン生成に対して阻害を起こさなかったことがわかる（図 1 B）。かつそれ自身も遅滞なく分解され（図 1 A）、各反応は 8 日でほぼ完了した。また、同条件の実験で Pa、St（純度が低く約 30% の Pa を含む）も My と同パターンの分解を示した。以上から飽和LFAは、この実験に用いた濃度では全く阻害を起こさないことがわかった。一方、ほぼ同濃度の不飽和LFAは、酢酸経由のメタン生成を長期間停止させ、かつ酸生成も遅かった。不飽和結合を 2 個持つ Li は Ol よりもさらに酸生成、メタン生成の遅滞期間が長く、阻害効果が強いことがわかる。

図 2 にこの実験における Ol、Li の分解過程を示す。各不飽和LFAとも 2 日後には、そのほぼ全量が遠心分離の汚泥部分に移行（吸着）していた。各不飽和LFAの分解中間体として蓄積した主な飽和LFAは、Ol の場合は Pa であり、Li の場合は Pa と My（その割合はほぼ 2:1）であった。両者とも炭素数が等しい飽和LFAの St は検出さ

表 1 バイアル実験条件

実験	基質	COD	実験中 pH*
I	ミリスチン酸	810	7.70→7.55
	オレイン酸	810	7.70→7.45
	リノール酸	850	7.75→7.35
	酢酸単独	510	7.70→7.45
II	生基質	2250	7.75→7.10
	A2-12	2150	7.25→6.95

* 初期値と最低値

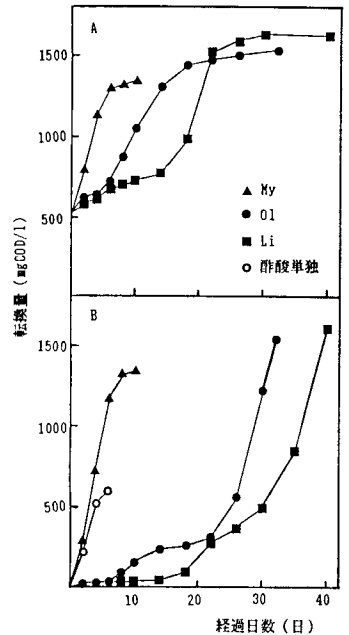


図 1 各LFAの分解 (A)酸生成量 (B)メタン生成量

れなかった。O1は8日、Liは6日で飽和化がほぼ完了しており、その後の飽和LFAの分解（β酸化）に時間がかかることがわかる。すなわち、不飽和LFAの分解では汚泥部分への移行（吸着）、及び飽和化とともに律速段階ではないと考えられる。

3.2 酸生成槽運転結果

各運転条件の定常状態における分析値の平均値を表2に示す。実質的COD除去はCH₄及びH₂の生成からのみ達成されるので、ほとんどなかったと言える。基質の分解については、グルコースはすべての条件でほぼ完全に分解された。それに伴い菌体増殖が起こり揮発酸が代謝産物として生成した。各系列とも酢酸とプロピオン酸が主要産物で酪酸は少なかった。一方、O1はHRT 8h以上の場合、ある程度（9~25%）飽和化した。中間体の飽和LFAはバッチ実験と同様Paであった。しかし、Paのβ酸化による分解は起きなかったと考えられる。A2はA1よりも飽和化率が高いが、HRT 4hでは両系列とも飽和化が起きなかった。

表2 酸生成槽連続運転結果

系	HRT	Gl	O1*	VSS	VFA			gas	
					HAc	HP	HB	CH ₄	H ₂
A1	18	25	15	119	280	210	25	17	0
	12	20	15	164	270	230	30	8	5
	8	25	9	143	270	120	15	0	7
	4	20	0	103	240	70	10	0	6
A2	18	30	25	173	270	430	10	11	0
	12	25	22	198	240	430	10	4	0
	8	25	20	187	270	170	15	0	2
	4	20	0	154	270	60	0	0	0

O1* オレイン酸の飽和化率(%)
単位は MLVSS mg/l、他の濃度は mgCOD/l

として生成した。各系列とも酢酸とプロピオン酸が主要産物で酪酸は少なかった。一方、O1はHRT 8h以上の場合、ある程度（9~25%）飽和化した。中間体の飽和LFAはバッチ実験と同様Paであった。しかし、Paのβ酸化による分解は起きなかったと考えられる。A2はA1よりも飽和化率が高いが、HRT 4hでは両系列とも飽和化が起きなかった。

3.3 相分離による阻害緩和

図3に生基質及びHRT 8h以上の酸生成槽混合液の分解例を示す（実験II）。生基質の酸生成は二段階反応を示した。初期の酸生成は主にグルコースの分解であり、8日頃に開始した第二次酸生成は主にO1の飽和化によって生じたPaのβ酸化による分解である。メタン生成では強い阻害を受け遅滞日数が30日以上に及んだ。一方、酸生成槽混合液（A2-12）の分解を生基質と比較すると、酸生成に要する日数はさほど短縮されないが、メタン生成では長期の遅滞がなく、反応完了に要する日数も10日程度短縮されたことがわかる。次にHRT 4hの酸生成槽混合液の場合は図には示さないが、生基質と同パターンを示し阻害は緩和されなかった。なお、酸生成槽においてグルコースはほぼ完全に分解されており、かつ、O1の40%程度が汚泥部分に移行していた。よって、増殖した菌体への吸着のみでは阻害は緩和されないと考えられる。

図4に最終的酸生成量の80%の酸、メタン各々の転換に要した日数を酸生成槽のHRT毎にまとめた。HRT 0hは生基質を表す。HRT 8h以上でメタン生成に要する日数が短縮され、相分離が有効であることがわかる。酸生成槽におけるO1の飽和化によって、酢酸経由のメタン生成に対する阻害が緩和されたためと考えられる。

4. まとめ

高級脂肪酸は種類によって阻害効果が異なった。飽和高级脂肪酸は容易に分解され、阻害を起さなかった。一方、不飽和高级脂肪酸は、汚泥部分への移行（吸着）及び飽和化は速く進行したが、β酸化及びメタン生成に阻害を及ぼした。グルコースを同時投与した酸生成槽において、滞留時間が8時間以上の場合にオレイン酸の20%程度がパルミチン酸に飽和化し、メタン生成に対する阻害が緩和された。

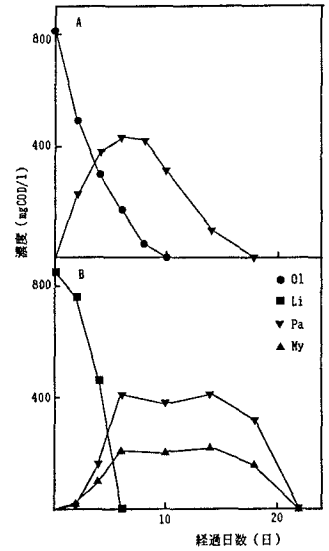


図2 不飽和LFAの分解過程 (A)オレイン酸 (B)リノール酸

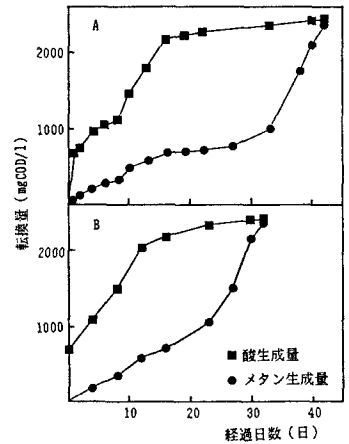


図3 (A)生基質の分解 (B)酸生成槽混合液 (A2-12)の分解

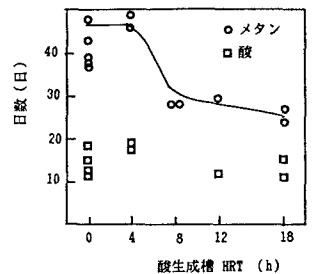


図4 酸生成槽 HRT と 80%転換日数の関係