

固体有機物の嫌気的加水分解・可溶化過程におけるpH緩衝効果と温度の影響

京都大学大学院工学研究科 学生員 林 信州
 株式会社 竹中工務店 高岸 健
 京都大学大学院工学研究科 正員 寺島 泰

1.はじめに 固形物の加水分解・可溶化段階では、固体物に含まれる有機成分は物理化学的に溶出したり、生物学的に分解されると思われる。生物学的なにおいては、固体有機物の加水分解・可溶化は反応系内に存在している微生物が分泌した加水分解酵素などの触媒作用で促進される。この生化学的触媒作用は、反応系の内部環境条件に影響を受けるため、固体有機物の分解もそれによって左右される。本研究では、反応系内の環境因子のうち、pH緩衝効果と温度を取り上げ、固体有機物分解速度に対するこれらの環境因子の影響を検討した。

2.実験方法 対象とする固体有機物はそれぞれ炭水化物類と蛋白質類の一例として、もち（市販の切り餅）と熱凝固卵白（市販の鶏卵の卵白を温浴上で固体化したもの）を取り上げた。実験用サンプルの形状は立方形、大きさ1.5cm角とした。以下、切り餅と熱凝固卵白を炭水化物試料と蛋白質試料と呼ぶ。人工下水で3ヶ月以上馴養した嫌気性消化汚泥の上澄み液を用いた種菌とpHを7.0～7.1に調整した栄養培地（表1）とを混合し（種菌量を体積比5%に調整した）、固体有機物の分解に伴う急激なpH変化を緩衝するため、 NaHCO_3 を16g/Lになるように添加したものを混合液（pH緩衝系）とした。pH緩衝効果を検討するため、 NaHCO_3 を添加しない混合液（pH非緩衝系）も作成した。図1に示す反応槽は500mLのガラス瓶に混合液320mLを入れ、固体有機物をポリエチレンフィルターを敷いたステンレス製のかごに入れ、そのかごを反応槽の蓋（ガスサンプリング口とエアバッグを取り付けたゴム栓）の下部より吊るして、固体有機物を混合液中に浸漬した。さらに蓋を密閉し、ヘッドスペースを窒素ガスで置換して密封し、これを反応槽とした。サンプリングは順次反応槽を解体して行うため、反応槽は必要数を予め準備した。反応槽の25, 35, 45°Cにおけるインキュベーション開始時点を実験開始とした。実験開始後、サンプリング毎に反応槽を解体し、固体分の重量、液相の水質及びガス発生の測定を行った。

3.結果と考察

(1) pH緩衝効果の影響 実験終了時の炭水化物試料の分解量はpH緩衝系が92%, pH非緩衝系が94%であり、その差は小さいものの固体物の分解において、pH緩衝系は24日間で安定になるのに対し、pH非緩衝系では32日間であり、その差は8日間もあった。ここでは炭水化物試料の分解率とpHの経時変化を図2に示す。固体物が分解された後、生成した有機酸は反応系内で蓄積した結果pHの変動が生じ、pH緩衝系は7.0以上に維持されたが、pH非緩衝系では固体物の分解に伴ってpHが6.0以下に低下し実験終了時点ではpHは4.4まで低下した。蛋白質試料については、pH緩衝系では89%（32日間）が、pH非緩衝系では81%（48日間）の固体物が分解され、pHの変動は炭水化物試料の場合に比べて小さいものの、固体物の最終的分解率に対するpH緩衝効果の影響は炭水化物試料に比べて顕著であった。pH緩衝効果が分解速度に与える影響について、分解過程における固体物の重量変化を一次反応式 $-(dW/dt) = K_h \cdot W$ に適用し、得られた加水分解

表1 栄養培地の成分

| | |
|---|-----------|
| $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 0.0801g/L |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.2505g/L |
| NH_4Cl | 0.3990g/L |
| $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 1.8000g/L |
| KCl | 1.3005g/L |
| $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 0.0200g/L |
| $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.0300g/L |
| H_3BO_4 | 0.0057g/L |
| $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.0027g/L |
| $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.0026g/L |
| ZnCl_2 | 0.0021g/L |
| $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.0003g/L |
| $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 0.3700g/L |
| $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 0.5000g/L |

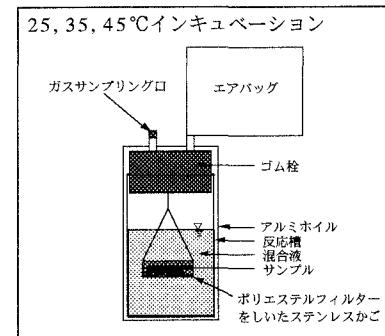


図1 実験装置

連絡先：〒606-8501 京都市左京区吉田本町 京都大学大学院工学研究科環境工学専攻 TEL:075-753-5171

速度を表2に示す。ここに、 $-dW/dt$ は加水分解速度、 K_h は加水分解速度定数である。炭水化物試料の場合、pH非緩衝系の加水分解速度はpH緩衝系の加水分解速度定数の0.79倍であり、蛋白質試料の場合0.45倍であった。pH変動により生ずる生物学的・物理化学的反応を含めて、固体有機物の分解速度に対するpH緩衝効果の影響は、炭水化物試料よりも蛋白質試料のほうが顕著であることがわかった。

(2) 温度の影響 炭水化物試料の分解において、45°Cの場合は7日間で92%、35°Cの場合は24日間で92%が分解されて安定となり、25°Cの場合は実験終了時点(32日間)で分解率は43%であった。35°Cの場合の総括分解速度(分解量を実験経過時間で割った値)を基準にすると、固体物の分解率が定常となる時点は、45°Cの場合は35°Cの場合の約3倍であり、25°Cの場合に実験終了時点の分解率(43%)を基準にすると、その総括分解速度は35°Cの場合のそれの約1/3倍であることから、本実験の範囲では温度が10°C上ることによって、総括分解速度は約3倍になる結果を得た。蛋白質試料の分解率が安定になるまでの経過時間と分解率については、45°Cの場合は20日間で84%、35°Cの場合は40日間で89%、25°Cの場合は32日間で76%であり、総括分解速度は温度が高くなるにつれ速くなるものの、炭水化物試料の場合ほど明らかな差はなかった。温度条件が分解速度に与える影響について、分解過程における固体物の重量変化を一次反応式に適用し、得られた加水分解速度定数と加水分解速度を表3に示す。炭水化物試料も蛋白質試料も温度が上がるにつれ加水分解速度ははやくなることがわかった。また、固体有機物の分解速度に対する温度の依存性について、表3に示した加水分解速度を用いてアレニウス式と同形で活性化エネルギーを導入しない式($\ln(\text{反応速度}) = -\mu \cdot (1/T) + C$)に適用した結果を図3に示す。ここに、反応速度は加水分解速度、 μ は温度依存係数、Cは定数である。図3に示した近似直線の傾きは温度依存係数を表すため、固体有機物の加水分解・可溶化において温度に対する依存性は蛋白質試料よりも炭水化物試料のほうが大きいことがわかった。

4.まとめ pH緩衝効果の影響について、炭水化物試料の場合、pH非緩衝系の加水分解速度はpH緩衝系の加水分解速度定数の0.79倍、蛋白質試料の場合のそれは0.45倍であり、分解速度に対するpH緩衝効果は、炭水化物試料よりも蛋白質試料のほうが顕著であることがわかった。温度の影響について、炭水化物試料も蛋白質試料も温度の上昇と共に加水分解速度がはやくなるが、固体有機物の加水分解・可溶化において温度に対する依存性は蛋白質試料よりも炭水化物試料のほうが高いことがわかった。また、炭水化物試料の場合、本研究で検討した温度範囲内では、温度が10°C上ることによって総括分解速度は約3倍になる結果を得た。

参考文献 (1)李玉友、野池達也：嫌気性消化の酸生成相における余剰汚泥の分解特性、水質汚濁研究、第10巻、第12号、729~740、1987 (2)遠藤銀朗：嫌気性消化の酸生成に及ぼす温度とpHの影響、土木学会論文報告集、第330号、1983 (3)上木勝司、永井史郎：嫌気微生物学、養賢堂、1993

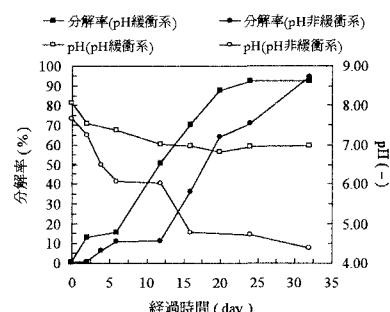


図2 炭水化物試料の分解過程における固体物の分解率と液相中pHの経時変化

表2 pH緩衝効果における加水分解速度(g/day)

| | 炭水化物試料 | 蛋白質試料 |
|--------|--------|--------|
| pH緩衝系 | 0.2010 | 0.0213 |
| pH非緩衝系 | 0.1587 | 0.0097 |

表3 各温度条件下での加水分解速度(g/day)

| 温度 | 炭水化物試料 | 蛋白質試料 |
|------|--------|--------|
| 45°C | 0.7940 | 0.0307 |
| 35°C | 0.2010 | 0.0213 |
| 25°C | 0.0199 | 0.0174 |

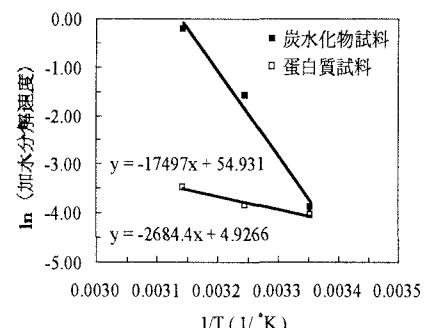


図3 固体有機物の加水分解に対する温度の依存性