

中温および高温嫌気性処理における パルミチン酸の分解特性

楮 春鳳¹・宮原高志²・野池達也³

¹ 工博 (株) 荏原総合研究所 先端バイオ研究室 (〒251 藤沢市本藤沢4-2-1)

² 正会員 工博 東北大学講師 大学院工学研究科 (〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉)

³ フェロー会員 工博 東北大学教授 大学院工学研究科 (〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉)

中温および高温におけるパルミチン酸の嫌気性処理特性について比較検討を行った。中温と比較して高温において、パルミチン酸の分解速度は約1.4倍大きく、限界濃度は1.8倍大きかった。一方、高級脂肪酸は β -酸化によって酢酸と水素を經由してメタンまで分解される。中温と比較して高温の場合には、パルミチン酸の分解速度が高いにもかかわらず、中間生成物である酢酸の分解速度が高くないため、それに伴って生成するメタンの生成量は中温と高温で同様な値を示した。水素資化性メタン生成細菌の細菌数は中温より高温の方が2オーダーほど高い値となった。

Key Words: anaerobic degradations, long chain fatty acid, mesophilic, palmitic acid, thermophilic

1. はじめに

脂質は下水汚泥、食品工場排水、食堂排水、パーム油工場排水等に幅広い範囲の濃度で含まれており、下水汚泥の場合は、全CODの40%、食堂排水では30%を占めているが、処理が困難な物質として知られている¹⁾²⁾。従って処理特性の向上に関する研究報告も多くなされてきており、脂質の分解で最も重要なステップは、中間物質である高級脂肪酸の分解であることが明らかにされている。中温嫌気性処理における高級脂肪酸の分解に関する報告は行われており³⁾⁴⁾、高級脂肪酸は中性脂肪の加水分解によって生成されること、この中性脂肪から不飽和高級脂肪酸あるいは飽和高級脂肪酸までの分解速度および不飽和高級脂肪酸から飽和高級脂肪酸までの分解速度は速いこと等が明らかにされている⁵⁾⁶⁾⁷⁾。生成した飽和高級脂肪酸は中間生成物である酢酸と水素を經由してメタンまで分解される。この水素生成を伴う高級脂肪酸から酢酸への分解反応は β -酸化と呼ばれている。 β -酸化は熱力学的に不利な反応であるため、水素除去者(水素資化性硫酸塩還元細菌、水素資化性メタン生成細菌等)との共生によって反応の進行が可能になる。このため高級脂肪酸の分解速度も β -酸化の生

成物の一つである水素の除去速度に大きく依存するため、分解システム全過程の律速段階となる⁸⁾⁹⁾。

高級脂肪酸は嫌気性細菌によってメタンまで分解される一方で嫌気性細菌に対する阻害性を有していることが知られている。この中温および高温嫌気性処理における高級脂肪酸の嫌気性細菌に対する阻害特性については¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾、高級脂肪酸による阻害は嫌気性処理の各段階を担う細菌群の種類あるいは高級脂肪酸の種類によって異なること、飽和と高級脂肪酸と比較して不飽和高級脂肪酸の阻害性が大きいこと、飽和と高級脂肪酸の中では $C_{12:0}$ 、 $C_{14:0}$ の阻害性が大きく炭素数の増加につれて阻害性が低下すること、不飽和高級脂肪酸は二重鎖数が増加するほど阻害性は大きくなること、多くの高級脂肪酸による阻害は中温と比較して高温で著しく緩和されること等が明らかにされている。このことから高級脂肪酸を分解可能な細菌群に関しても他の細菌群と同様に高級脂肪酸による阻害性は高温嫌気性処理にすることで緩和されることが容易に推察可能である。

有機性廃水の嫌気性処理においては一般に中温域より高温域における分解速度が高いことと同時に運転条件の変化に対する反応が大きいことから高温域では維持管理が困難であることが知られている。しか

し、既に述べたように高級脂肪酸の嫌気性処理に関する従来の研究は中温嫌気性処理に集中しており、高温嫌気性処理における高級脂肪酸の分解特性はほとんど知られていない。

本研究では、脂質の分解に伴って生成する高級脂肪酸の中で、一般に最も高い比率で存在するパルミチン酸を高級脂肪酸のモデルとして選び、中温および高温におけるパルミチン酸の嫌気性処理特性を動力学モデルを用いた解析によって比較検討した。

2. 実験方法

(1) 種汚泥

中温および高温嫌気性処理に用いた種汚泥は、それぞれM流域下水処理場の中温汚泥消化槽およびT下水処理場の高温汚泥消化槽より採取した消化汚泥にパルミチン酸を単一有機炭素源とした人工合成基質を添加して、中温(35°C)および高温(55°C)の条件下でそれぞれ6ヶ月以上馴致したものである。汚泥馴致用基質の組成(mg・L⁻¹)は、パルミチン酸: 5000; (NH₄)₂HPO₄: 700; MgSO₄・7H₂O: 250; NH₄Cl: 850; KCl: 750; MgCl₂・6H₂O: 810; FeCl₃・6H₂O: 420; NaHCO₃: 6720; CoCl₂・6H₂O: 18であった。中温および高温嫌気性処理用種汚泥の培養に用いた反応槽はそれぞれ有効容積8L, 6Lの嫌気性ケモスタット型反応槽であり、滞留時間はいずれも12日であった。回分実験は処理効率の安定した種汚泥を用いて行った。

(2) 試薬および培地

パルミチン酸ナトリウムは東京化成工業株式会社の薬品を用いた。Table 1は回分実験用基礎培地を示した。この培地にパルミチン酸塩を単一有機基質として添加し、その濃度を変化させて実験を行った。

(3) 回分実験の操作および分析方法

本研究に用いた実験装置は120mLのバイアル瓶をそれぞれ35°Cおよび55°Cの恒温振盪培養槽に設置したものである。バイアル瓶には、それぞれ種汚泥40mLとパルミチン酸濃度を調節した培地40mLを注入した。また、回分実験では種汚泥が空気と接触することを避けるため、バイアル瓶の気相部をN₂(80%) + CO₂(20%)の混合ガスで換気しながら注射器を用いて種汚泥40mlを注入し、速やかにブチルゴム栓とアルミ製綿金属で密栓した。次に注射器を用いてパルミチン酸濃度を調整した培地40mlを注入し、1分間ほど換気した。また、pHによるメタン生成細菌への阻害の影響を無視するため、この時点でpH7.1程度にな

Table 1 Media composition for batch culture and MPN test.

Nutrient	Concentration
Resazurine	0.002 g/L
Mineral solution ^(a)	10 ml/L
Vitamin solution ^(b)	10 ml/L
KH ₂ PO ₄	0.4 g/L
K ₂ HPO ₄	0.4 g/L
NH ₄ Cl	1.0 g/L
MgCl ₂ ・6H ₂ O	0.21 g/L
Na ₂ S・9H ₂ O	0.25 g/L
L-Cysteine・HCl・H ₂ O	0.5 g/L
NaHCO ₃	4.36 g/L
pH	7.0 - 7.2

(a) Contains, in grams per liter of distilled water: N(CH₂COOH)₃, 4.5; FeCl₂・4H₂O, 0.4; CoCl₂・6H₂O, 0.12; AlK(SO₄)₂, 0.01; NaCl, 1.0; CaCl₂, 0.02; Na₂MoO₄, 0.01; MnCl₂・4H₂O, 0.10; ZnCl₂, 0.10; H₃BO₃, 0.01; CuSO₄・5H₂O, 0.01; NiCl₂・6H₂O, 0.02.

(b) Contains, in milligrams per liter of distilled water: biotin, 2; folic acid, 2; pyridoxine HCl, 10; thiamine HCl, 5; riboflavin, 5; nicotinic acid, 5; DL-calcium pantothenate, 5; Vitamin B12, 0.1; p-aminobenzoic acid, 5; lipoic acid (DL-thioctic acid), 5.

るように調整した。

種汚泥の菌体濃度は回分実験直前に測定した。中温および高温の菌体濃度はそれぞれ203mgVSS/L, 261mgVSS/Lであった。種汚泥の細菌数は全回分実験終了後測定した。ガス生成量およびガス組成は経時変化を測定した。揮発性脂肪酸(VFA)およびパルミチン酸濃度の経時変化は、中温および高温嫌気性処理においてパルミチン酸濃度が1000mgCOD/Lおよび3000mgCOD/Lの場合について測定した。

ガス生成量はゴム栓に注射器を差し込むことによって定量した。ガス組成(N₂, CO₂, CH₄)はTCD式ガスクロマトグラフを用いて測定した。揮発性脂肪酸(VFA)は、まず上澄液に0.1Nの塩酸溶液を添加してpHが2.0以下になる(上澄液:塩酸溶液=1:1)ように調節してから、FID式ガスクロマトグラフ(島津GC-8A型, カラム充填剤 KOCL-FM, 検出器温度:190°C, カラム温度:170°C, キャリアガス:ヘリウム)で分析した。パルミチン酸の測定はm-メトキシフェナシルプロマイド(東京化成工業株式会社)を用いて前処理した後、HPLC高速液体クロマトグラフ(カラム: Shim-pack CLC-ODS, 溶離液:アセトンニトリル:リン酸:水=90:5:5, 流速:1.5mL/min, カラム温度:40°C, 検出器:紫外分光光度計UV250nm)で分析した。

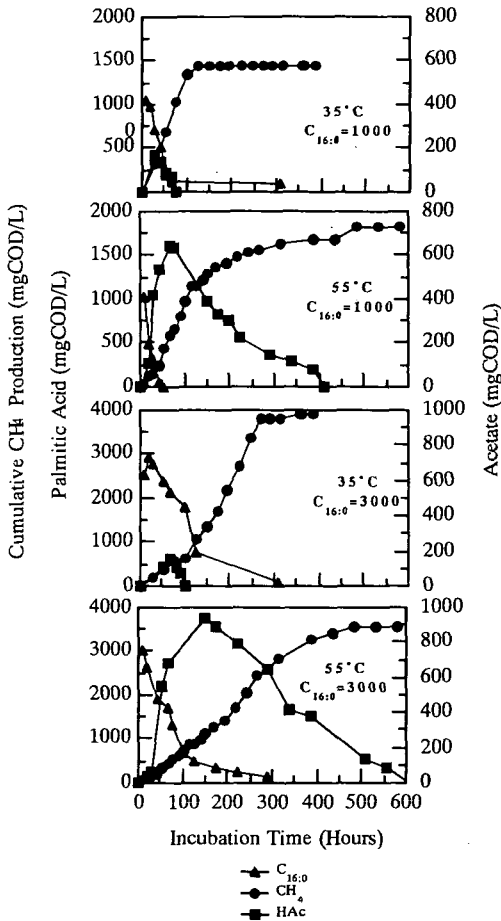


Fig. 1 Palmitic acid, acetate and cumulative methane production under palmitic acid degradation at mesophilic and thermophilic batch experiments.

供試種汚泥の水素資化性メタン生成細菌の細菌数はMPN法で測定した¹⁰⁾。種汚泥をTable1の希釈水で希釈した後、水素資化性メタン生成細菌用の選択培地に接種して、中温および高温それぞれ35°Cおよび55°Cの恒温ふ卵器で4週間培養した。メタン生成細菌の存在の有無はCH₄の生成によって判定した。細菌種のMPN(最確数)は5-5-5法¹¹⁾の最確数表より計算した。

pHは下水試験法に従って測定した。本研究では高級脂肪酸が菌体に付着することによる影響を除くためにタンパク質濃度を菌体量の指標とした¹²⁾。タンパク質の定量はLowry法により行い、(菌体タンパク質)/(VSS)=0.6¹⁴⁾の換算係数を用いて菌体VSS量を算出した。

3. 実験結果

(1) パルミチン酸の中温および高温嫌気性処理における基質、中間生成物および最終生成物の経時変化

中温および高温におけるパルミチン酸の分解特性を明らかにするため、中温(35°C)ではパルミチン酸濃度を0~5000mgCOD/Lの範囲、高温(55°C)ではパルミチン酸濃度を0~15000mgCOD/Lの範囲で変化させて回分実験を行った。中温および高温の種汚泥の菌体濃度はそれぞれ203mgVSS/Lおよび261mgVSS/Lであった。パルミチン酸はβ-酸化によって、酢酸、水素を經由してメタンまで分解されることから、回分実験においては、基質としてパルミチン酸、中間代謝物としてVFAおよび最終生成物としてメタンの経時変化を測定した。測定されたVFAは酢酸だけであった。Fig. 1はパルミチン酸濃度が1000および3000mgCOD/Lの場合のパルミチン酸濃度、酢酸濃度および累積メタン生成量の経時変化を示した。Fig. 1から基質であるパルミチン酸濃度の低下につれて累積メタン生成量が増加しており、パルミチン酸濃度が1000および3000mgCOD/Lのいずれの場合においても、パルミチン酸の分解は中温より高温の方が速く進行する傾向が見られた。中間生成物である酢酸は、中温と比較して高温で蓄積現象が見られた。

(2) パルミチン酸の中温および高温嫌気性処理におけるメタン生成特性

各回分実験における最大メタン生成速度および遅滞時間を指標としてパルミチン酸分解におけるメタン生成特性を定量評価した。最大メタン生成速度および遅滞時間は次に示したGompertz型式¹⁵⁾を用いて算出した。

$$M = P \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{V_m \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$$

ここで、

- M : 生成したメタン量 (mgCOD/L)
- P : 生成可能な最大メタン量 (mgCOD/L)
- V_m : 最大メタン生成速度 (mgCOD/L/hr)
- λ : 遅滞時間 (hr)
- t : 経過時間 (hr)

Fig. 2は累積メタン生成量の経時変化におけるGompertz型式の各パラメータの意味を示した。Gompertz型式を用いてMicrosoft Excel version 5.0 (Trade secret, Soft-Art, Inc.) で非線形解析を行い、各動力学パラメータを求めた。このパラメータの有意性

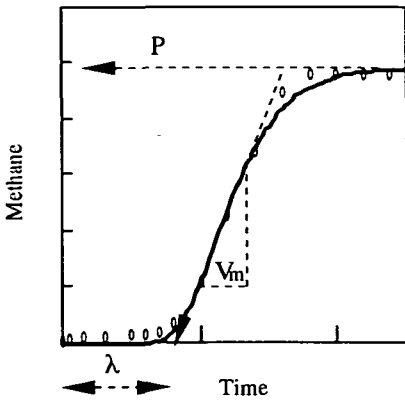


Fig. 2 The schematic methane production curve of modified Gompertz equation.

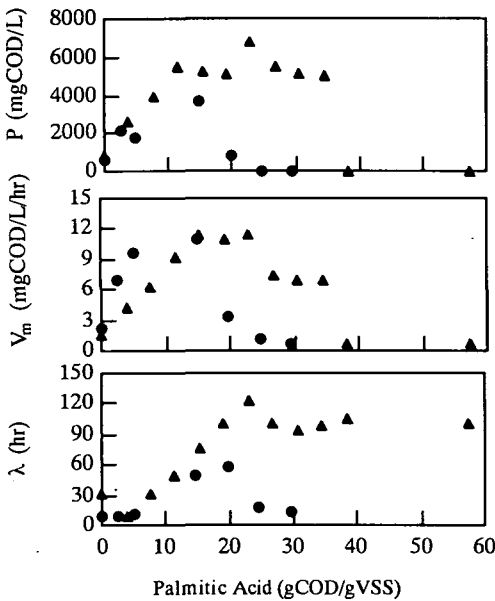


Fig. 3 Effects of palmitic acid loading rate on methane production potential, maximum methane production rate and lagphase. Symbols: ● 35°C, ▲ 55°C

を検定するため、t-検定を行った。相関係数 R^2 は0.87以上、信頼区間は90-99%の範囲であった。Fig. 3は中温および高温におけるGompertz型式のパラメータに及ぼすパルミチン酸負荷の影響を示した。

生成可能な最大メタン量(P)は各実験条件において無限時間後までの累積メタン生成量を表しており、同じパルミチン酸負荷の場合、中温より高温の方が大きかった。Pは中温および高温とも、パルミチン酸負荷の低い場合には負荷の増加に伴って大きくなるが、ある負荷を越えると負荷の増加とともに小さく

なった。すなわち、パルミチン酸からのメタン生成能力は中温および高温ともある負荷より高くなるとパルミチン酸負荷の増加によって阻害を受けた。この阻害は高温より中温の方がより低いパルミチン酸負荷で起こることが示唆された。

最大メタン生成速度(V_m)は、中温および高温とも、パルミチン酸負荷の増加につれて大きくなり、ある一定の負荷を越えると小さくなった。また、中温および高温の最大メタン生成速度(V_m)の範囲はほぼ同じであった。なお、中温の最大メタン生成速度11.0mgCOD/L/hrに対するパルミチン酸負荷は14.8gCOD/gVSSであったのに対し、高温の最大メタン生成速度11.5mgCOD/L/hrに対するパルミチン酸負荷は23.0gCOD/gVSSとなり、中温と比較して高温の最大メタン生成速度を示すパルミチン酸負荷は1.6倍であった。すなわち、中温嫌気性処理と比較して高温嫌気性処理のパルミチン酸を分解可能な負荷は1.6倍ほど高い値であった。

全体として、Pおよび V_m の変化には同じ傾向が見られた。中温および高温の場合、パルミチン酸負荷がそれぞれ14.8および23.0gCOD/gVSSの時、Pおよび V_m が最大値を示した。

比メタン生成速度とパルミチン酸による阻害作用との関係は修正Haldane型式で表せると仮定すると次式のようになる¹⁶⁾。

$$R = \frac{R_m}{\frac{K_s}{S} + 1 + \left(\frac{S}{K_i}\right)^n}$$

ここで、

- R : 比メタン生成速度 (mgCOD/gVSS/hr)
- R_m : 最大比メタン生成速度 (mgCOD/gVSS/hr)
- K_s : 半飽和定数 (gCOD/gVSS)
- K_i : 阻害定数 (gCOD/gVSS)
- S : パルミチン酸負荷 (gCOD/gVSS)
- n : 定数

Fig. 4は修正Haldane型式の動力学パラメータの意味を簡単に示した¹⁷⁾。基質負荷の低い場合には、基質阻害はなくなることから修正Haldane型式の $(S/K_i)^n$ は小さくなり、修正Haldane型式はMonod式と等しくなる。Fig. 4より、nが大きくなるにつれて修正Haldane型式の曲線は下がり方が急になり、基質の細菌に対する阻害性の現れ方は強くなる。従って、nは細菌の基質阻害に対する敏感度のパラメータとなる¹⁷⁾。実際に反応槽を運転する場合には、細菌の活性が最大となる条件で運転することが望ましい、つまり、Fig. 4における限界比メタン生成速度(μ')のときの限界基質

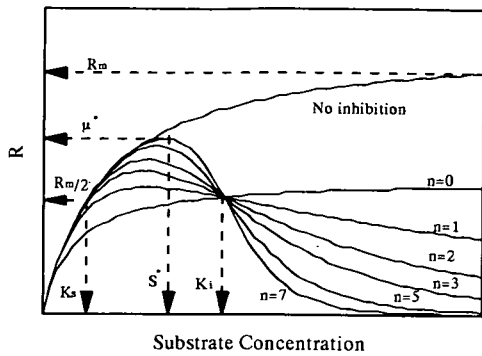


Fig. 4 The schematic diagram of the specific methane production rate described by modified Haldane equation.

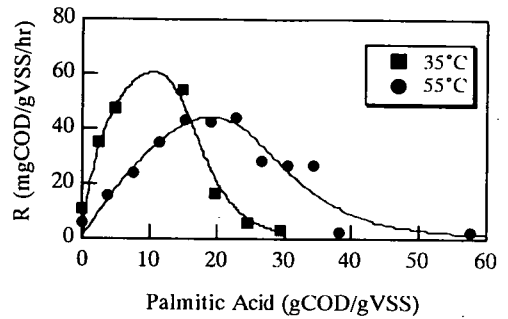


Fig. 5 Effect of palmitic acid loading rate on specific methane production rate at mesophilic and thermophilic conditions.

Table 2 Summary of kinetic parameters and statistic indicators obtained using Haldane equation for methane production at mesophilic and thermophilic condition.

T	R_m (mgCOD/gVSS/hr)	K_s (gCOD/gVSS)	K_i (gCOD/gVSS)	n	R^2	Confidence intervals
35°C	87	3.9	16.7	6	0.936	0.93
55°C	124	28.5	24.3	5	0.903	0.92

負荷(S^*)で運転すると最適となる。従って、 S^* は反応槽の運転において重要なパラメータである¹⁸⁾。

修正Haldane型式に従って算出した各パラメータをTable 2に示した。Fig. 5はパルミチン酸の中温および高温嫌気性処理における比メタン生成速度に及ぼすパルミチン酸負荷の影響を示した。図中の点はGompertz型式により得られた値であり、曲線は修正Haldane型式により非線形回帰したものである。

最大比メタン生成速度(R_m)は、中温の場合には87mgCOD/gVSS/hrであったが、高温の場合には124mgCOD/gVSS/hrとなり、中温より高温の方が1.4倍高かった。半飽和定数(K_s)は細菌の基質に対する親和力を表しており、 K_s が小さいほど基質親和力大きい¹⁹⁾。中温の場合の K_s は3.9gCOD/gVSSであったのに対して高温の場合は28.5gCOD/gVSSとなり、中温より高温の方が7.3倍大きい値であった。従って、細菌のパルミチン酸に対する親和力は高温より中温の方が7.3倍大きかった。阻害定数(K_i)は基質の阻害負荷を表す。 K_i は中温の場合16.7gCOD/gVSSであるのに対して、高温の場合24.3gCOD/gVSSとなり、中温より高温の方が1.5倍大きかった。すなわち、パルミチン酸の阻害負荷は中温より高温の方が1.5倍大きく、パルミチン酸分解は高温でより高負荷まで処理可能であることが示唆される。定数(n)は前述したように細菌の基質阻害に対する感度を表す。中温の場合nは6であったのに対し、高温の場合5であった

ことから高温と中温の細菌のパルミチン酸による阻害に対する感度はほぼ等しいと考えられる。Fig. 4に示したように限界比メタン生成速度(μ^*)に対するパルミチン酸負荷が限界パルミチン酸負荷(S^*)であり、限界パルミチン酸負荷において比メタン生成速度は最も高くなる。本研究においては、限界パルミチン酸負荷は中温の場合11gCOD/gVSSであったのに対し、高温の場合20gCOD/gVSSとなり、中温より高温の方が1.8倍大きかった。すなわち、nが5あるいは6であったことを考慮するとパルミチン酸からのメタン生成は中温より高温の方が広い負荷範囲で行えると考えられる。

(3) 中温および高温におけるパルミチン酸の分解特性

パルミチン酸の分解特性を定量評価するために、前述のGompertz型式を用いて検討することができる。ここでは、Gompertz型式のパラメータをそれぞれ次のように置き換えた。

- M : 分解したパルミチン酸量 (mgCOD/L)
- P : 分解可能な最大パルミチン酸量 (mgCOD/L)
- V_m : 最大パルミチン酸分解速度 (mgCOD/L/hr)
- λ : 遅滞時間 (hr)
- t : 経過時間 (hr)

前述と同様な方法で非線形解析を行い、動力学パラメータを求めた。相関係数 R^2 は0.92以上、信頼区間は95~98%の範囲であった。Gompertz型式から得られた中温および高温のP、 V_m および λ の値をFig. 6に示した。パルミチン酸をそれぞれ1000、3000mgCOD/L入れた場合、最大分解可能なパルミチン酸量(P)は、中温の場合それぞれ950、2460mgCOD/Lであったのに対して、高温の場合それぞれ1019、2900mgCOD/Lとなった。Pはパルミチン酸の分解可能な比率と考えら

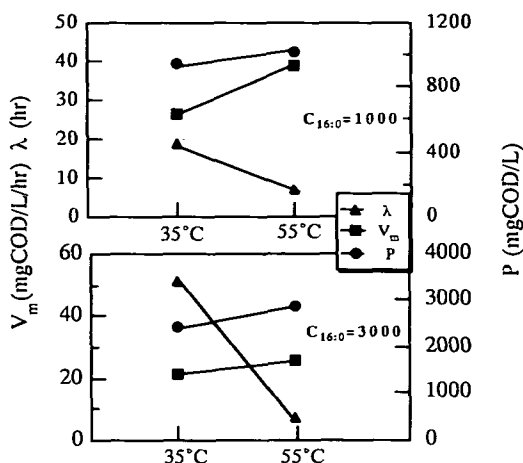


Fig. 6 Effects of temperature on palmitic acid degradation potential, maximum palmitic acid degradation rate and lag phase.

れることから中温より高温の方がパルミチン酸の分解可能な比率は高いと推定される。最大パルミチン酸分解速度(V_m)は、パルミチン酸濃度が1000および3000mgCOD/Lに対して中温の場合それぞれ26.4、20.9mgCOD/L/hrであったが、高温の場合それぞれ39.0、25.7mgCOD/L/hrとなり、中温より高温の方が約1.4倍大きかった。

(4) 中温および高温における種汚泥の細菌数の比較

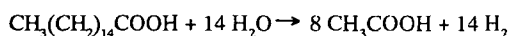
水素資化性メタン生成細菌はパルミチン酸のβ-酸化で生成する中間生成物である水素を消費する細菌であり、この細菌によって水素が消費されないとパルミチン酸の分解はスムーズに行われない。本研究で用いた種汚泥における水素資化性メタン生成細菌の細菌数は、中温で 4.9×10^6 MPN/mLであり、高温で 1.7×10^6 MPN/mLであった。高温種汚泥の水素生成メタン生成細菌数は中温と比較して2オーダーほど高い値であった。

4. 考察

嫌気性処理法は中温(35°C)あるいは高温(55°C)で運転されることが多いが、これらの処理に関与する細菌は異なった種類であることから、処理特性も異なる。高級脂肪酸の中温および高温嫌気性処理の処理特性の違いはこの細菌群の違いだけではなく、高級脂肪酸が阻害剤としても振る舞うことからそれぞれの嫌気性細菌の活性に対する影響、そして熱力学的

な変化などが原因となると考えられる。高級脂肪酸はβ-酸化され最終的には酢酸と水素まで分解される。この反応は、標準状態では自由エネルギー変化が正であるため自発的に進行しない。Hanakiら²⁰⁾は、高級脂肪酸の分解に必要な水素分圧は 10^{-4} atm以下であることを報告した。実際の反応系では、水素資化性メタン生成細菌あるいは硫酸塩還元細菌と共生させることで生成した水素は速やかに利用されることで低い水素分圧が維持できるため、反応の自由エネルギー変化は負の値になり、高級脂肪酸の分解が可能になる。

反応の自由エネルギー変化は温度によって変化することから、本研究では、パルミチン酸の嫌気分解(β-酸化)の中間生成物として酢酸のみが検出されたことを踏まえて、パルミチン酸から酢酸までの次次の分解反応についてその自由エネルギー変化を中温(35°C)および高温(55°C)の条件で検討した。



この分解反応について中温(35°C)および高温(55°C)の自由エネルギー変化はそれぞれ $\Delta G_{35} = 638$ (kJ/mol) および $\Delta G_{55} = 617$ (kJ/mol)であり^{21),22)}、熱力学的に中温と比較して高温の方がやや有利な反応であった。

Table 3は、中温及び高温水素資化性メタン生成細菌の増殖収率、比増殖速度および飽和定数を示した^{23),24)}。Table 3より、比増殖速度(μ_m)は中温の場合0.05~4.02d⁻¹であるのに対し、高温の場合4.15~7.49d⁻¹の範囲であり、中温より高温の方が水素資化性メタン生成細菌の比増殖速度が高い。また、中温と高温で飽和定数には大きな違いがなかった。

高温では、熱力学的には不利である酢酸を水素に分解しメタンを生成する経路が存在しており、パルミチン酸の分解で生成された酢酸は一旦水素に分解され、この水素が水素資化性メタン生成細菌によってメタンへ転換されていた可能性がある^{25),26),27)}。このため、中温と比較して高温で水素資化性メタン生成細菌の細菌数が多いことおよび増殖速度が高いことだけでは高温の方が水素の消費速度と生成速度を共に考慮した場合有利とは言えない。しかし、生成した酢酸が全て水素経由でメタンに転換されるとした場合でも単位パルミチン酸当たりの水素生成量は考慮しない場合の3倍程度であり²⁵⁾、水素資化性メタン生成細菌の細菌数が2オーダー違っていることから、中温と比較して高温の方が水素を効率よく消費できる生物相であったと考えられる。これによって、中温より高温の方がパルミチン酸の分解がスムーズに行わ

Table 3 Maximum yield coefficient, specific growth rates and saturation coefficient of hydrogen-utilizing methanogenic bacteria at mesophilic and thermophilic condition .

	Y (mg VSS/mg COD)	μ_m (d ⁻¹)	Ks (mg COD/L)
Mesophilic			
<i>Methanobrevibacter arboriphilus</i>	0.040	1.4	0.6
<i>Methanobrevibacter smithii</i>	0.045	4.02	0.018
<i>Methanospirillum hungatei</i> JF-1	0.017-0.025	0.05	0.093-0.117
<i>M. arboriphilicus</i> strain AZ	0.042	3.46	-
<i>Methanobacterium bryantii</i> strain M. o. H.	0.039	2.35	-
<i>Methanobacterium formicum</i>	0.055	1.97	-
<i>Methanosarcina barkeri</i>	0.100	1.39	-
Thermophilic			
<i>Methanobacterium thermoautotrophicum</i>	0.13	-	0.093-0.136
<i>M. thermoautotrophicum</i> strain Marburg	0.025	7.49	-
<i>M. thermoautotrophicum</i> strain ΔH	0.009-0.025	4.15-5.54	-

れたと推定される。実際には、Fig.1より明らかなように酢酸濃度が高いこと、および酢酸から水素を経由してメタンが生成される経路は酢酸濃度が低くかつ高温の場合に酢酸からメタンが直接生成される経路に優先することから、酢酸から水素を経由してメタン生成を行う反応は本回分実験系ではほとんど起こっていなかったと考えられる²⁶⁾。

本研究の場合、Fig.6より中温と比較して高温の方がパルミチン酸分解速度は高かったが、Fig.3より最大メタン生成速度は中温と高温に差はほとんどなかった。高温ではパルミチン酸の分解速度が高いため酢酸の蓄積現象が見られており、パルミチン酸からのメタン生成反応において、酢酸からのメタン生成反応が律速段階であったと考えられる。

本研究では高温嫌気性処理の処理温度として最も一般的である55°Cを選び、中温嫌気性処理(35°C)と比較した結果、高温嫌気性処理が高級脂肪酸の処理に関して優れていることが明らかにされたが、既に述べたように高温嫌気性細菌はより高い温度に最適増殖速度を有する種類も存在していることおよび工場排水の中にはより高い温度のものも存在することから、更に高い温度での高級脂肪酸の処理の可能性についても今後検討が必要と考えられる。

5. 結論

中温および高温嫌気性処理におけるパルミチン酸の嫌気性処理特性を動力学モデルを用いた解析によって比較検討した結果、以下の結論が得られた。

- (1) パルミチン酸の分解速度は、中温と比較して高温において約1.4倍大きかった。
- (2) パルミチン酸を処理可能な負荷は中温と比較して高温において1.8倍大きかった。

(3) 中温と比較して高温の場合には、パルミチン酸の分解速度が高いにもかかわらず、中間生成物である酢酸の分解速度が高くないため、それに伴って生成するメタンの生成量は中温と高温で同様な値を示した。

(4) 水素資化性メタン生成細菌の細菌数は中温より高温の方が2オーダーほど高い値となった。

参考文献

- 1) You, H.S.: Examples of the assessment in the food processing wastewater treatment process, *The workshop of the assessment technology of wastewater treatment process and the technology of anaerobic fluidized bed in wastewater treatment, Shinjvu, Taiwan*, pp.4-21, 1991.
- 2) Quemeneur, M. and Marty, Y.: Fatty acids and sterols in domestic wastewaters, *Wat. Res.*, Vol.28, No.5, pp.1217-1226, 1994.
- 3) Eastman, J.A. and Ferguson, J.F.: Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion, *J. WPCF*, Vol.53, No.3, pp.352-366, 1981.
- 4) Ma, A.N. and Ong, A.S.H.: Palm oil processing - new development in effluent treatment, *Wat. Sci. Technol.*, Vol.18, pp.35-40, 1986.
- 5) Hanaki, K., Matsuo, T. and Kumazaki, K.: Treatment of oily cafeteria wastewater by single-phase and two-phase anaerobic filter, *Wat. Sci. Technol.*, Vol.22, pp.299-306, 1990.
- 6) 亀井昌敏, 桃井清至, 原田秀樹, 滝沢智, 津恵直美: 上昇流嫌気性スラジッベッド反応槽による脂質含有廃水の嫌気性処理, *水処理技術*, Vol.30, pp.17-25, 1989.
- 7) 花木啓祐, 松尾友矩, 長瀬道彦: 嫌気性消化における種類の基質の分解過程(Ⅰ) - 余剰活性汚泥と脂質の分解に関する検討, *下水道協会誌*, Vol.17, pp.40-49, 1980.
- 8) 花木啓祐, 松尾友矩, 長瀬道彦: 嫌気性消化における脂肪酸の代謝, *下水道協会誌*, Vol.18, pp.30-39, 1981.
- 9) Novak, J.T. and Carlson, D.A.: The kinetics of anaerobic long chain fatty acid degradation, *J. WPCF*, Vol.42, pp.1932-1943, 1970.
- 10) Gi Cheol CHA, 李玉友, 野池達也: 低温域における酸発酵特性に及ぼす温度とHRTの影響, *衛生工学研究論文集*, Vol.28, pp.29-37, 1992.
- 11) 椿春鳳, 宮原高志, 野池達也: 嫌気性細菌に及ぼすパルミチン酸の阻害機構, *工業用水*, No.455, pp.16-21, 1996.
- 12) 椿春鳳, 李玉友, 宮原高志, 野池達也: 中温および高温メタン発酵に及ぼす高級脂肪酸の阻害効果の比較, *土木学会論文集*, Vol.7-2, No.559, pp.31-38, 1997.
- 13) 小松俊哉, 花木啓祐, 松尾友矩: 嫌気性消化における不飽和脂肪酸阻害及び分解過程, *衛生工学研究論文集*, Vol.26, pp. 1-8, 1990.
- 14) 古米弘明, 松本明人, 松本順一郎: 嫌気性膨張床におけるメタン生成に及ぼす流入負荷の影響, *下水道協会誌*, Vol.24, No.280, pp.25-34, 1987.

- 15) Zwietering, M.H., Jongenburger, I., Rombouts, F.M. and van't Riet, K.: Modeling of the bacterial growth curve, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol.56, No.6, pp.1875-1881, 1990.
- 16) Wen, T.C., Cheng, S.S. and Lay, J.J.: A kinetic model of a recirculated upflow anaerobic sludge blanket treating phenolic wastewater, *Wat. Res.*, Vol.66, No.6, pp.794-799, 1994.
- 17) Neufeld, R.D., Mack, J.D. and Strakey, J.P.: Anaerobic phenol biokinetics, *J. WPCF*, Vol.52, No.9, pp.2367-2377, 1980.
- 18) Gaudy, A.F., Lowe, J.W., Rozich, A. and Colvin, R.: Practical methodology for predicting critical operating range of biological systems treating inhibitory substrates. *J. WPCF*, Vol.60, No.1, pp.77-85, 1988.
- 19) Wiegant, W.M. and de Man, A.W.A.: Granulation of biomass in thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors treating acidified wastewaters, *Biotechnol. Bioeng.*, Vol.28, pp.718-727, 1986.
- 20) Hanaki, K., Noike, T. and Matsumoto, J.: Mathematical modelling of the anaerobic digestion process, Jorgensen, S.E and Gromiec, M.J. (eds.), *Mathematical Models in Biological Waste Water Treatment*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Netherlands, pp.583-635, 1985.
- 21) Brown, H.D.: *Biochemical Microcalorimetry*, Academic Press, Inc., New York, London, pp.305-317, 1969.
- 22) 蒔田董, 原納淑郎, 鈴木啓三: 応用物理化学Ⅱ, エネルギーと平衡, 培風館, 1985.
- 23) Pavlostathis, S.G. and Giraldo-Gomez, E.: Kinetics of anaerobic treatment, *Wat. Sci. Technol.*, Vol.24, No.8, pp.35-59, 1991.
- 24) Zehnder, A.J.B.: *Biology of Anaerobic Microorganisms*, Ralph Mitchell, Chap.13, 1988.
- 25) Wiegant, W.M., Hennink, M. and Lettinga, G.: Separation of the propionate degradation to improve the efficiency of thermophilic anaerobic treatment of acidified wastewaters, *Wat. Res.*, Vol.20, No.4, pp.517-524, 1986.
- 26) van Lier, J.B.: Limitations of thermophilic anaerobic wastewater treatment and the consequences for process design, *Antonie van Leeuwenhoek*, Vol.69, pp.1-14, 1996.
- 27) Ahring, B.K.: Methanogenesis in thermophilic biogas reactors, *Antonie van Leeuwenhoek*, Vol.67, pp.91-102, 1995.

(1997. 3. 25 受付)

TREATMENT CHARACTERISTICS OF PALMITIC ACID BY MESOPHILIC AND THERMOPHILIC ANAEROBIC DEGRADATION

Chun-Feng CHU, Takashi MIYAHARA and Tatsuya NOIKE

The anaerobic degradations of palmitic acid was investigated by the batch experiments at 35°C and 55°C. Palmitic acid degradation rate and the maximum loading rate under thermophilic condition were 1.4 and 1.8 times higher than that under mesophilic condition, respectively. Although in thermophilic palmitic acid degradation rate was higher than that in mesophilic, acetate degradation rate was almost the same. Then methane production rate was same at mesophilic and thermophilic conditions. The number of hydrogen utilizing methanogenic bacteria in mesophilic and thermophilic sludge were 4.9×10^6 MPN/mL and 1.7×10^8 MPN/mL, respectively.