

## 嫌気性消化の酸生成相に及ぼす温度と pH の影響

EFFECTS OF TEMPERATURE AND pH ON ACIDOGENIC  
PHASE OF ANAEROBIC DIGESTION

遠藤 銀朗\*・野池 達也\*\*・松本 順一郎\*\*\*

By Ginro ENDO, Tatsuya NOIKE and Jun-ichiro MATSUMOTO

## 1. はじめに

下水汚泥その他の有機性廃棄物の処理法として近年評価されつつある嫌気性消化法（メタン発酵処理法）の操作条件の中で、最も重要なものとして温度と pH を挙げることができる。微生物による有機物の代謝分解は、一般に知られているようにごく限られた温度範囲と pH 範囲でしか起こらない。さらに、この限られた範囲内においてもこれらの条件変動は必ず代謝活性の変化をもたらす。嫌気性消化法の温度特性について従来から比較的詳細な研究がなされてきているが、これは加温による消化効率の改善効果がかなり大きいこと、および嫌気性消化装置が加温に適した密閉構造を有していることによる。また嫌気性消化の pH 特性については、メタン発酵の進行が基質組成および負荷条件等の変動によって中性付近の pH からごくわずかに変化した場合においても停止してしまう現象を生ずることによって、特に制御を要する操作条件として研究されてきている。

下水汚泥の嫌気性消化に対する温度の影響に関する初期の研究は Fair と Moore<sup>1)</sup>によってまとめられており、今日においても消化槽の設計の基準として用いられている。彼らがまとめたデータによると中温域（33°C 前後を中心とする）において活発な消化反応と高温域（55°C 前後を中心とする）において活発な消化反応に分けることができるとされ、おのおの非高温消化域（non-thermophilic digestion zone）と高温消化域（thermophilic digestion zone）における消化法として実用されている。一方 Golueke<sup>2)</sup>は連続消化実験結果に基づけば、下水汚泥の消化においては中温域から高温域にわたってほぼ同程度の有機物分解が可能であることを示している。この結果

から Golueke は、下水汚泥の嫌気性消化において中温性の微生物と高温性の微生物の両者にとって不利な温度域においても十分な活性を有する通性高温菌（facultative thermophiles）が存在していると結論づけている。しかし、このような嫌気性消化の温度特性は嫌気性消化の全過程が同時に進行する際の挙動に関する情報を提供するものである。

一方、消化槽混合液の pH 値は存在するアルカリ成分および酸成分の種類と濃度比によって決定される。これらの成分のうち嫌気性消化において特に問題とされるのは、アルカリ成分としてアンモニアであり酸成分として揮発性脂肪酸および重炭酸である。また、アルカリ度等によって示される pH 緩衝能力は有機酸蓄積時の pH 変動の予測および炭酸ガス吸収量の予測にとって重要である。嫌気性消化における pH による生物反応の阻害原因については、低 pH 領域では遊離揮発性脂肪酸が主たる阻害物質となり、高 pH 領域では遊離アンモニアが主たる阻害物質となることが知られている<sup>3)</sup>。したがって遊離脂肪酸および遊離アンモニアが許容限界を超えて生成されるような値への pH の変動は、消化分解反応の進行を停滞させる結果をもたらす。しかし、pH に関するこのような従来の知見は、温度の影響に関して示されているものと同様に、嫌気性消化の全過程が同時に進行している場合についてもしくはメタン生成相についての pH の影響を示しているものである。

嫌気性消化の過程は、これまで多くの研究者によって認められているように 2 相的である。通常排出される形態の有機性廃棄物を加水分解等によって分解しさらに低級な有機酸類を発酵生成せしめる酸生成相と、それらの発酵生成物をメタンへと分解せしめるメタン生成相との 2 つの相では、これらの分解反応に関与する微生物の種類や微生物の生理的特徴が大きく異なっている。したがって、温度および pH のような微生物の生育条件がおのこの相に及ぼす影響に関しても大きな差が存在するも

\* 正会員 工博 荏原インフィルコ（株）中央研究所研究員

\*\* 正会員 工博 東北大学助教授 工学部土木工学科

\*\*\* 正会員 工博 東北大学教授 工学部土木工学科

のと推測されるが、これらの2つの相を分離しておのおのの相の温度特性および pH 特性を示した報告はほとんどみられない。特に嫌気性消化の酸生成相については、温度特性について Boelhouwer<sup>9)</sup> らによる研究が報告されているにすぎない。しかし Boelhouwer らによるこの研究も、酸生成相の温度特性を定性的に把握するだけにとどまっておき、嫌気性消化の運転操作法に役立てるには不十分である。

本研究は、上記の認識に基づき嫌気性消化の酸生成相における温度特性および pH 特性に関する総合的な基礎知見を得ることを目的としてなされた。嫌気性微生物体の滞留時間 (SRT) を制限することによって、増殖動力学的に分離された酸生成菌によってのみ構成される連続実験系を用いて、温度特性については低温域～高温域にわたる酸生成菌の基質分解活性および有機酸発酵活性等を検討した。また pH 特性については、同様に約 1.0 日に制限した SRT のもとの、酸性領域での酸生成菌の増殖活性、有機酸発酵活性等の pH による影響などについて検討した。

## 2. 実験材料および方法

本研究において用いた実験装置は前報<sup>5)</sup>において示したのと同じく、ガス循環によって反応液の搅拌混合を行う嫌気的ケモスタット反応槽である。

反応槽の植種に用いた種汚泥は、前報<sup>5)</sup>とほぼ同様に下水消化汚泥 (中温消化汚泥) を約 1 年間グルコースを単一有機炭素源、重炭酸アンモニウムを単一窒素源とする基質に馴致させたものである。

温度の影響に関する実験においては、上記の馴致種汚泥を各温度での植種汚泥とするために、温度昇降速度を 1°C/Week としさらに 5°C ごとの実験温度においては約 2 か月間の連続培養を行って温度馴致を図った。この方法によって 35°C の中温種汚泥から 55°C の高温植種汚泥および 15°C の低温植種汚泥を馴致するまでにおおの約 12 か月を要した。連続実験温度は 5°C～60°C において 5°C ごとに設定されたが、これは低温発酵域から高温発酵域にわたる嫌気性消化のほぼ全温度条件を包含するものである。

pH の影響に関する実験においては、種汚泥は上記の 35°C にて培養したものと同様に馴致したものをを用い、全連続実験において温度条件は 35°C とした。しかし、これらの種汚泥は各 pH 条件下において馴致したものではない。いずれの pH においても SRT を約 1 日に設定した連続実験反応槽に上記種汚泥を分注し、約 1.0 日に制限された SRT の条件と pH 条件によって選択される酸生成菌の活性が定常状態に達するのをまわって実験デ

Table 1 pH values of reactor mixed liquor.

Added volume of 10 N-NaOH or 12 N-HCl solution into 1 000 ml/ substrate sol.	Achieved value of pH in reactor liquor at steady-state.
(NaOH sol.) 7 ml	6.39
(NaOH sol.) 3 ml	5.72
Control	5.15
(HCl sol.) 2 ml	4.48
(HCl sol.) 5 ml	3.60
(HCl sol.) 6 ml	2.70

ータを得た。pH 条件の設定は、投入基質に 12 N-HCl 溶液または 10 N-NaOH 溶液を添加することによってなされたが、投入基質 1 l 当たりの HCl 溶液と NaOH 溶液の添加量と定常状態で設定できた pH の値を Table 1 に示した。

温度の影響および pH の影響のいずれにおいても、用いた投入基質の組成は前報<sup>5)</sup>において用いたグルコースを単一有機炭素源とするものと同じである。

定常状態の条件が十分に確立されることを保障するために、各実験反応槽は各温度および各 pH において約 2 か月間連続運転され、定常状態でのデータを得た。反応槽混合液 (= 流出液) と発生ガスに関しては、前報<sup>5)</sup>と同じ手法によって約 2 回/Week の頻度で定期的な分析がなされた。

## 3. 実験結果および考察

### (1) 酸生成相に及ぼす温度の影響

Fig. 1 に、連続実験によって検討された各温度における槽内グルコース濃度および溶解性 COD<sub>Cr</sub> 濃度の定常状態での平均値を示した。15°C 以下および 45°C 以

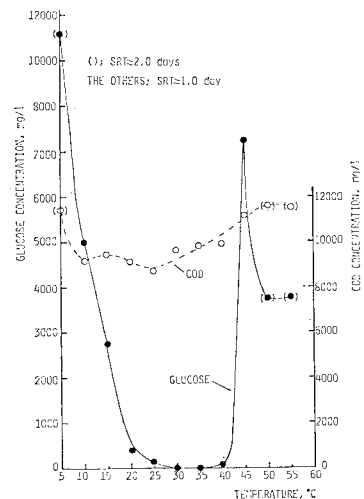


Fig. 1 The steady-state data on the concentration of glucose and dissolved COD<sub>Cr</sub> at different temperatures.

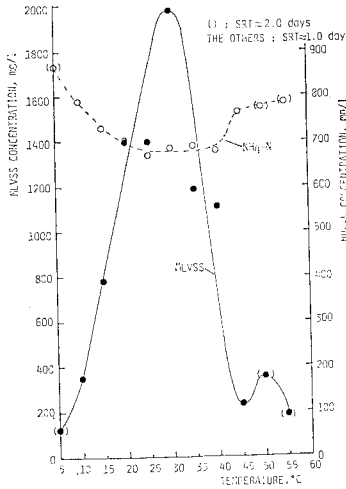


Fig. 2 The steady-state data on the concentration of MLVSS and  $\text{NH}_4\text{-N}$  at different temperatures.

上の温度における残存グルコースの増加は、この温度領域での基質消費活性の低下を示すものである。一方、20°C~40°C の中温条件域においては、流入グルコース (11 700 mg/l) が滞留時間 1.0 日の間にほとんどすべて消費され、この温度域においては基質消費活性の高いことが知られる。溶解性  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  濃度の温度による変化はグルコースのような大幅な変動を示すものではなかったが、これは残存グルコースと発酵によって生成される揮発性脂肪酸等の生産物がともに COD 物質であることよっている。この溶解性  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  濃度は 10°C~25°C の比較的低い温度において減少する傾向がみられたが、後に示す反応槽混合液中の有機性浮遊物 (MLVSS) およびガス発生状況に関するデータから推察されるように、この温度域における多量の水素ガスの発生による溶解性 COD のガス状 COD への転換の結果として除去されたものと考えられる。

Fig. 2 に、各温度における定常状態での MLVSS とアンモニア性窒素濃度を示した。MLVSS は 30°C で最大値をとり、中温域において一般的に高濃度となった。この結果は酸生成菌の増殖活性が中温域において高いことを示している。20°C 以下の低温域では、MLVSS が温度の低下に伴って直線的に減少し、一方 45°C 以上の高温域における酸生成菌の菌体濃度は中温域におけるものと比較してかなり低いものであった。特に 50°C および 55°C においては、滞留時間約 1.0 日の条件下では菌体の洗出 (washout) が起こり、60°C では約 2.0 日の滞留時間によっても菌体は洗出し酸生成菌のみの単独培養系を確立し得なかった。アンモニア性窒素濃度は MLVSS が増加した場合に減少しており、減少分は細菌体の同化に利用されたことが知られる。

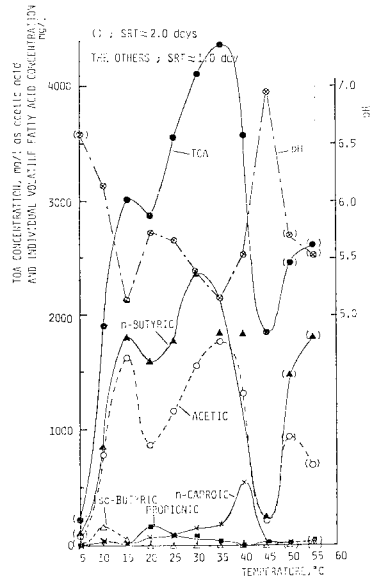
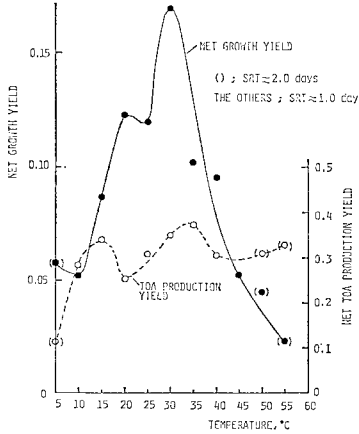


Fig. 3 The steady-state data on the concentration of TOA and individual volatile fatty acids and the value of pH at different temperatures.

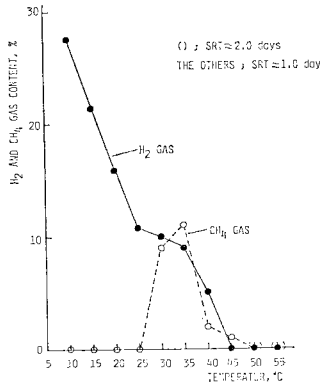
Fig. 3 に、発酵生産された総有機酸 (TOA) 濃度、各揮発性脂肪酸濃度および pH の、定常状態における平均値を示した。Fig. 2 に示されたように酸生成菌の増殖が 30°C において最大であったのに対し、TOA の発酵生産は 35°C において最大活性を示した。また 45°C を境として中温域から高温域へと移行するに従い顕著な活性の低下がみられる点は、増殖活性の温度依存性と一致している。したがって温度変化に対する特性は、基本的には基質消費、菌体増殖および有機酸発酵のいずれもほぼ同様な傾向をもつものと考えられる。

発酵生産された揮発性脂肪酸の成分で主要なものは、酢酸、*n*-酪酸および *n*-カプロン酸といった直鎖の偶数炭素酸であり、側鎖型の酸や奇数炭素酸はいずれの温度においても微量にすぎなかった。しかしこれらの酸の濃度比率は温度条件によって異なり、揮発性脂肪酸としての主たる最終産物が温度によって変化することが知られた。メタン生成菌に対する純粋培養による研究結果から、メタン生成菌にとって直接基質として利用できる脂肪酸は蟻酸と酢酸に限定されるとの報告がなされているが<sup>9)</sup>、このうち酢酸について本実験結果において示された発酵の最適温度条件は、低温域では 15°C が中温域では 35°C がほぼ同程度の高活性を有する温度といえる。

以上の実験結果に示されたように、嫌気性消化の酸生成相に關与する細菌種の温度による区分も従来の一般的な微生物の温度区分<sup>7)</sup>に従うものと考えられ、低温菌 (20°C 以下)、中温菌 (20°C~45°C) および高温菌 (45°C 以上) とに分類できるものとみなされる。しかし、メタン生成相をも含む嫌気性消化全体について一般に述べら



**Fig. 4** The steady-state data on the yield coefficient for net growth and TOA production at different temperatures.



**Fig. 5** The steady-state data on the content of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in produced gas at different temperatures.

れている高温消化菌の中温消化菌に対する活性の優位性とは異なり、酸生成菌においては中温菌の代謝活性が高温菌のそれよりも高いことが知られる。このことは、嫌気性消化の全過程が同時進行的になされている場合には酸生成菌のこのような温度特性が嫌気性消化全体の温度特性を決定するものではないことを示しており、したがってグルコースのような溶解性有機物を基質とする場合の酸生成相は嫌気性消化の律速段階ではないことが結論できる。温度特性に関する上記結果は、嫌気性消化の律速段階は基質の種類に応じて高分子有機物の加水分解相(=液化段階)あるいはメタン生成相であるとした前報<sup>5)</sup>を支持するものである。

**Fig. 4** に、みかけの増殖収率 (MLVSS/消費グルコース濃度) および TOA 生成収率 (TOA 濃度/消費グルコース濃度) を示した。増殖収率が最大となった温度は 30°C であり、20°C~30°C と中温条件下でも特に低温側で酸生成菌の増殖活性が高い。35°C 以上において

は、温度の上昇に伴って増殖収率が減少し、特に高温条件下での収率が小さい値を示したが、これは増殖エネルギーおよび維持代謝のための基質の要求が高温ほど増大するためと考えられる。このような増殖収率の温度依存性とは異なり、TOA 生成収率は各温度域にわたってほぼ一定でありその値は 0.25~0.37 であった。

**Fig. 5** に、温度条件による発生ガスの組成変化を示した。この図においてはメタンガスと水素ガスの含有率についてのみ示したが、残りの含有ガスの大部分は炭酸ガスである。SRT を約 1.0 日に制限した連続実験反応槽においても、30°C~45°C の温度条件下においてはメタンガスの発生がみられる。一方水素ガスの発生は 40°C 以下においてみられ、特に低温域において発生量が増大している。SRT を約 1.0 日に制限した条件のもとでのメタンガスの発生は、最大比増殖速度から判断して酢酸利用性のメタン生成菌の作用によるもの<sup>8),9)</sup>ではない。これは増殖速度の比較的大きい水素ガス利用性のメタン生成菌の作用によるもの<sup>9),10)</sup>であるが、低温域における水素ガスの発生はこの温度条件下での水素利用性のメタン生成菌の活性が低いことを示している。また高温域におけるメタンガス発生量の減少は、メタン生成菌の活性の有無にかかわらず水素生産性の酸生成菌の代謝活性が低いことによるものと考えられる。

化学反応においては、温度と反応速度との関係として次のようなアレニウスの式が一般に適用できることが知られている：

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、*k*：反応速度定数、*R*：気体定数 (1.987 cal/mol·deg)、*E*：活性化エネルギー、*T*：温度

式 (1) を積分して次式を得る：

$$\ln k = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \dots\dots\dots (2)$$

式 (2) に基づく ln *k* 対 1/*T* のプロットより化学反応の活性化エネルギー *E* を求めることができる。生物化学的な反応系においても式 (2) を適用することは可能である。しかし、ここで求まる活性化エネルギー *E* の値は複雑な生物反応系である細菌の増殖を全体的な現象として取り扱ったりする場合には、得られた活性化エネルギーの値がいかなる反応に関係するものであるかは決定し得ず、アレニウスの式を本来の意味で適用することは困難である。

上記理由により、酸生成相における総体的生物反応である基質消費、菌体増殖および有機酸発酵の各速度がいかなる温度依存性を示すかについて、アレニウス式と同形ではあるが活性化エネルギーを導入しない次式によって以下に検討する：

$$\text{反応速度} = c \cdot e^{-u/T} \dots\dots\dots (3)$$

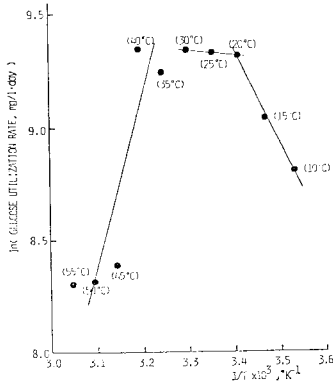


Fig. 6 A plot of  $1/T$  vs.  $\ln$  (glucose utilization rate).

Table 2 Temperature dependent coefficient  $u$  in Equation (4).

Reaction	Range of temperature (°C)	$u$ (°K)
Glucose consumption	10~20	4 260
	35~55	-5 900
Microbial growth	10~30	6 950
	30~55	-13 400
TOA production	10~35	2 750
	35~55	-6 860

$$\ln(\text{反応速度}) = -u \cdot \frac{1}{T} + c' \dots\dots\dots(4)$$

ここに、 $u$ ：温度依存係数、 $c, c'$ ：定数、反応速度：おのおの、基質消費速度、増殖速度、および TOA 生成速度

また、酸生成相における反応速度は温度そのものによって決定されるだけではなく、付随的に変化する基質濃度、生産物濃度および pH などの環境因子によって二次的な影響を受ける。したがって、ここでは全体的な反応速度を対象として温度によって決定される環境条件の総合的な影響について考察するものとする。

Fig. 6 に、グルコースの消費速度の対数 vs.  $1/T$  のプロットを示した。この図より低温域における温度の上昇に伴う基質消費の活性化過程と、中温域における安定状態および高温域における失活化過程の3つの範囲に温度依存性を区分できることが知られる。各温度範囲において算定された式(3)中の温度依存係数  $u$  の値を Table 2 に示した。

Fig. 7 には、酸生成菌の増殖速度の対数 vs.  $1/T$  のプロットを示した。基質の消費速度に対するものとは異なり、増殖速度の温度依存性には中温域における安定状態のみならず、5°C~30°C における活性化過程と 35°C 以上における失活化過程とに分けられる。活性化過程および失活化過程の温度依存係数は、ともに増殖に対するものが基質消費に対するものよりも大きく、酸生成菌の

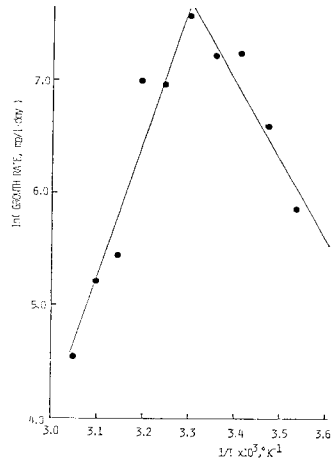


Fig. 7 A plot of  $1/T$  vs.  $\ln$  (growth rate).

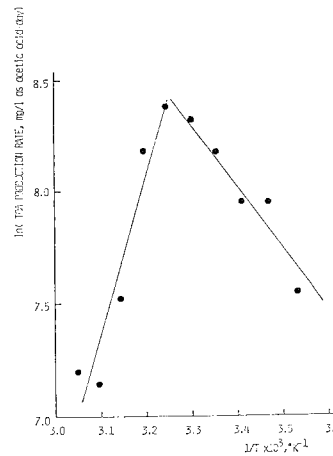


Fig. 8 A plot of  $1/T$  vs.  $\ln$  (TOA production rate).

増殖は温度の影響を基質消費以上に受けやすいといえる。また 35°C の中温条件下において、すでに増殖活性の低下がみられる点は温度に対する特性が基質消費に対するものとは異なるものである。

Fig. 8 には、TOA の生成速度の対数 vs.  $1/T$  のプロットを示した。TOA の生成速度は 5°C~35°C にかけて温度の上昇に伴って活性化され 40°C 以上において失活化過程に入ることが知られる。このような温度依存の特性は、増殖速度の温度の依存性と類似するものである。しかし、活性化領域において算定された温度依存係数  $u$  の値は、むしろ基質消費速度に対して求められた温度依存係数に近いものであった。このことは、グルコースからの TOA の生成収率が Fig. 4 に示されたように増殖収率に比較して約 2~15 倍と高いものであることを反映しているものと考えられる。特にこの収率の差は高温域において大きく、55°C における増殖収率はわずか 0.02 であったのに対して TOA の生成収率は

0.33 であった。

**Table 2** には算定された増殖および TOA 生成に対する温度依存係数をも合わせて示した。

## (2) 酸生成相に及ぼす pH の影響

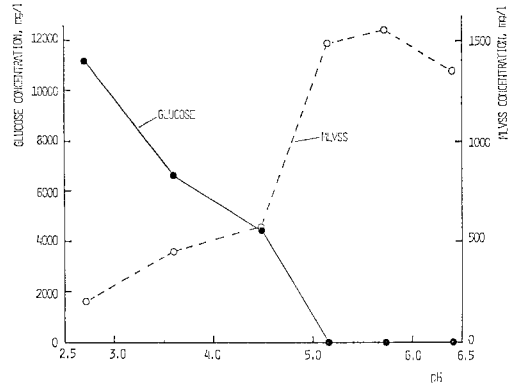
pH を段階的に変化させた 6 つの反応槽による実験のうち、5.15 以上の pH に保たれた反応槽においてメタンガスの発生（発生ガスのメタン含有率 5~11%）がみられたが、実質的にはいずれの反応槽も酸生成相にあるものとみなして考察するものとする。

**Fig. 9** に、各 pH に保たれた反応槽での実験における定常状態での平均残存グルコース濃度と平均 MLVSS を示した。5.15 以上の pH での実験においては、投入したグルコースのほぼ全量が消費されてしまうが、4.48 以下の pH での実験においては残存するグルコースは pH の低下に伴ってほぼ直線的に増加し、pH 2.70 においては流入グルコース濃度 11 700 mg/l に対して消費された濃度はわずかに 530 mg/l にすぎなかった。MLVSS についても 5.15 以上の pH においては 1 400~1 500 mg/l の高濃度を維持したが、これ以下の pH においては減少し、酸生成菌の基質消費および増殖の活性に対する低 pH の影響が顕著となるのは 5 前後の pH 以下においてであることが知られる。このような pH の影響の領域は、メタン生成菌について述べられているものに比較してかなり低いものであって、酸生成菌は耐酸性の細菌によって構成されているといえる。

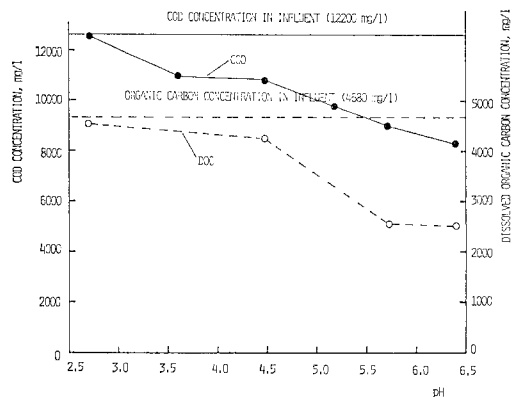
**Fig. 10** に、各 pH に保たれた反応槽内における溶解性 COD<sub>Cr</sub> と溶解性有機炭素 (DOC) の定常状態での平均値を示した。酸生成反応槽まわりの COD の物質収支は次式によって表現できる：

$$\begin{aligned} \text{流入 COD} &= \text{流出溶解性 COD} + (\text{菌体 COD} \\ &+ \text{菌体以外の不溶性 COD}) \\ &+ (\text{メタンガス COD} + \text{水素ガス COD} \\ &+ \text{CH}_4, \text{H}_2 \text{ 以外のガス態 COD}) \\ &\dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

ここで菌体以外の不溶性 COD と CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 以外に放出されたガス態 COD はごく微量であるものとして以下の考察を行うものとする。pH 3.60~4.48 の低 pH 領域における溶解性 COD<sub>Cr</sub> の減少は、メタンガスの発生がみられなかったことから細菌体への同化か水素ガスとして系外に放出されたものとみなされる。この低 pH 領域での水素ガス発生量は、**Fig. 9** に示された MLVSS の値と Speece と McCarty<sup>11)</sup> によって報告された菌体組成 C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N から菌体に同化された COD を仮定しそれを除去 COD から差し引くことによって推定できる。この結果、この低 pH 領域では流入 COD 12 200 mg/l のうち 600 mg/l~700 mg/l の COD に相当する水素ガ



**Fig. 9** The steady-state on the concentration of glucose and MLVSS at different values of pH.



**Fig. 10** The steady-state data on the concentration of dissolved COD<sub>Cr</sub> and dissolved organic carbon at different values of pH.

スが放出されたことが推定できる。一方 pH 5.15 以上においては菌体への同化のほかにメタンガスとして放出された COD がそれぞれ 210 mg/l (pH 5.15), 280 mg/l (pH 5.72), 320 mg/l (pH 6.39) であったため、これらを減少 COD から差し引いて同様に水素ガスとしての COD の放出量を推定すると、それぞれ約 300 mg/l (pH 5.15), 1 000 mg/l (pH 5.72), 1 400 mg/l (pH 6.39) となり、pH が中性付近に近づくにつれ水素ガスの発生量が増加することを示唆している。

DOC については、pH の変化に対して COD とほぼ類似の挙動を示している。また pH 5.15 以上においては、基質中でグルコースとして存在していた有機炭素 (OC) はほぼ完全に形態変化を生じ他の物質に転換されている。

このような有機物の代謝をより詳細に検討するために、**Fig. 11** に pH による炭素の収支の変化を示した。細菌体中の炭素は前記 Speece と McCarty による嫌気性細菌の平均菌体組成式を用いて MLVSS の値より推

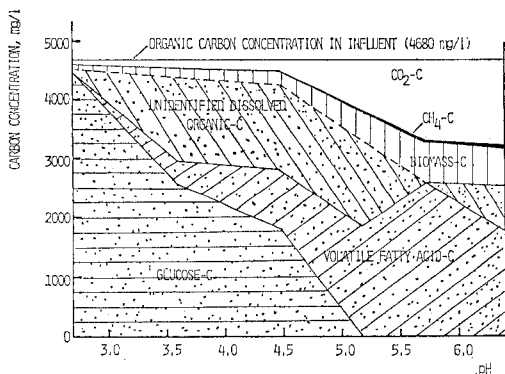


Fig. 11 The massbalance for carbon at different values of pH.

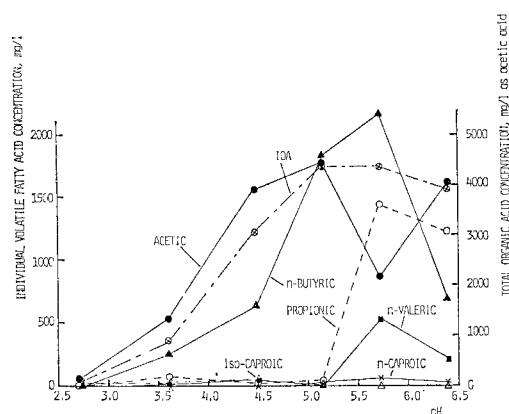


Fig. 12 The steady-state data on the concentration of TOA and individual volatile fatty acids at different values of pH.

定したものである。この菌体に同化された炭素は pH の上昇につれだいに増加している。またこれらの結果において特に重要な点は、増殖の活性と有機酸発酵の活性が異なる pH 依存性を示していることである。たとえば、pH 6.39 において消費グルコース中の OC のより多くの割合が細菌体へと転換され菌体生成量が多いのに対して、pH 4.48 においては消費グルコースの OC の約 85% が有機酸を中心とする代謝産物の溶解性 OC として存在している。嫌気性消化における第一義的な目的は存在有機物の減量である。この観点から菌体収量が多いことは負の要因となる。特に嫌気性消化を 2 段階過程としてとらえる場合には、より多くの有機物をメタン生成菌にとって利用可能な種類の低級有機物に転換せしめることが第一の要件となる。したがって、本研究において示された pH 4.48 の条件下における低菌体収率・高中間代謝産物収率の発酵は、pH 6.39 におけるものよりも基本的には好ましい発酵であるといえる。しかしながら、本研究において採用したケモスタット培養による発酵では、菌体収率の低下は反応槽内の菌体濃度を低く

してしまっていることも事実であり、pH 4.48 以下の pH において基質グルコースの残存が生じてしまう。これを防ぐことは可能であって、反応槽流出液からの菌体の分離と反応槽への返送および固定床、流動床を利用した高濃度菌体の維持といった方法を取り得る。

Fig. 12 に、各 pH において発酵された揮発性脂肪酸濃度の定常状態における平均値を示した。TOA の濃度は pH の上昇につれて増加するが、5.15 以上の pH においてはほぼ一定となる。この現象は、pH 5.15 以上において利用できるグルコースが消費されつくされてしまうことと、有機酸の生成収率が一定限度以上には増加できないことによるためと考えられる。一方発酵された揮発性脂肪酸の濃度成分構成は pH の変化に伴って大幅な変化を示した。嫌気性消化に関する実験においては、基質負荷量を増加させた場合プロピオン酸と *n*-酪酸の蓄積が生ずることが報告されている<sup>12)</sup>。このうちのプロピオン酸の代謝分解には特殊な細菌による特殊な酵素系の作用が必要とされることが知られている<sup>13)</sup>。したがって、この酸を分解し得るに十分な細菌叢が培養系内に確立されている場合を除いて、このようなプロピオン酸の蓄積は嫌気性消化の進行にとって好ましいものとは考えられない。本研究におけるプロピオン酸の蓄積は低 pH よりむしろ 5.72 以上の pH において顕著であり、5.72 以上の pH においてはプロピオン酸と同じ奇数炭素酸である吉草酸の増加も同時に観察されている。また酢酸の濃度は pH 4.48~5.15 において高く、メタン生成菌にとって酢酸は直接的な基質として利用可能である。このような酢酸生成の pH 特性からも判断して、酸生成相の有機酸発酵に対する最適 pH は中性に近いものよりむしろ 4.48~5.15 付近の酸性領域とみなされる。前述のように、この pH 領域における酸生成菌の基質消費活性および増殖活性はより中性に近い pH におけるそ

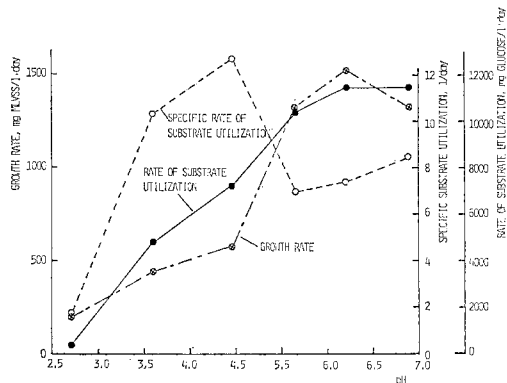


Fig. 13 The steady-state data on the rate of glucose utilization and microbial growth and the specific rate of glucose utilization at different values of pH.

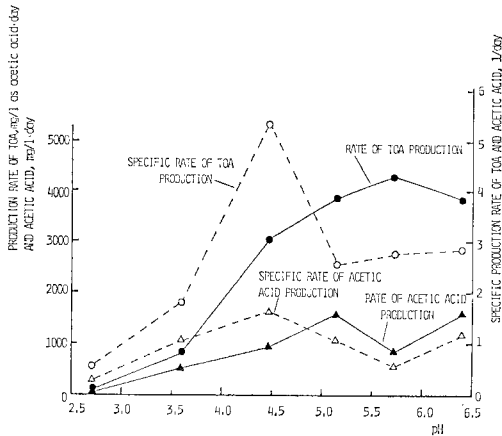


Fig. 14 The steady-state data on the production rate of TOA and acetic acid and the specific production rate of TOA and acetic acid at different values of pH.

れらより低い。したがって、人為的な槽内菌体の高濃度維持法を伴う5前後のpHに制御することによる酸発酵法は、酢酸の最大収量を得る目的のためにも効果のある方法と考えられる。

Fig. 13に、pHによるグルコース消費速度、比グルコース消費速度(消費グルコース濃度/MLVSS・SRT)および増殖速度の変化を示した。グルコース消費速度と増殖速度はpHの上昇に伴って増大しているが、比グルコース消費速度は3.60~4.48の低pH領域において高い。したがって、この低pH領域における菌体濃度の低い原因は、増殖収率の低さとそれによる比増殖速度の抑制によるものと考えられる。

Fig. 14に、有機酸発酵速度および比発酵速度のpHによる変化を示した。TOAの発酵速度はpHの上昇に伴って増大しているが、TOAの比発酵速度(TOA濃度/MLVSS・SRT)はpH4.48において最大となっている。この結果はFig. 11の炭素の収支において示されたように、pH4.48における低菌体収率・高中間代謝産物収率によるものと考えられ、このような発酵生産は前述のように嫌気性消化の酸生成相にとっては好ましい発酵形式とみなすことができる。酢酸の発酵速度に関しては、TOAに対するものに比較してpHの変化に伴いやや複雑な変動を示している。しかし、酢酸の比生成速度(酢酸濃度/MLVSS・SRT)に関してはTOAのそれと同様にpH4.48において最大値をとっている。したがって、有機酸の生成を目的とした嫌気性消化の酸生成相の能力を十分に発揮させるためには、菌体濃度の減少を防ぐための技術的方法を取り入れることを前提として、比較的低い値(4.5程度)にpHを制御せしめることが運転操作上の一方法として効果をもつものとする

ことができる。

#### 4. 結 論

嫌気性消化の酸生成相における温度とpHの影響に関する実験より得られた結果をまとめると次のとおりである。

##### (1) 温度の影響に関して

a) 酸生成菌の基質消費および増殖の活性は20°C~40°Cの中温条件において高く、45°C以上の高温条件および15°C以下の低温条件において低い。

b) 有機酸の発酵収率によって示される発酵生産性は、全温度域にわたって大きな変化を示さないが、生成された酸の種類は温度によって変動し、メタン生成菌によって直接利用される酢酸の生成は15°C付近の低温条件と25°C~40°Cの中温域において活発である。

c) 基質消費速度、菌体増殖速度および有機酸発酵速度のアレニウス型の温度依存式によって評価される温度特性は、一般に低温条件から中温条件にかけての温度上昇に伴う活性化過程と、高温条件下での失活化過程とに分類できる。また、増殖活性は最も大きい温度の影響を受けることが温度依存係数の高さから推定できる。

##### (2) pHの影響に関して

a) 中性付近のpHにおいては、菌体の増殖収率が高まることによって菌体濃度が高く、基質の消費量および発酵生産される総有機酸量が多い。

b) 単位菌体濃度当たりの基質消費速度および有機酸発酵速度は、中性付近よりもむしろpH4.5付近を中心とする酸性度の比較的強い条件において高く、生成される酸のうちメタン生成菌の基質となる酢酸の比率も高い。したがって、菌体の高濃度維持法に基づく発酵装置によれば、4.5付近におけるpHの条件は酸生成相の最適pH条件となり得る。

謝 辞: 本研究を行うにあたり、試料採取の面でご協力をいただいた仙台市下水道部の諸氏に感謝いたします。また、実験研究においてご尽力下された東北大学工学部学生(当時)常山 哲、矢口淳一の両氏に感謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) Fair, G.M. and E.W. Moore: Time and Rate of Sludge Digestion, and Their Variation with Temperature, Sew. Works Jour., Vol. 6, pp. 3~13, 1934.
- 2) Golueke, C.G.: Temperature Effects on Anaerobic Digestion of Raw Sewage Sludge, Sew. and Ind. Wastes, Vol. 30, pp. 1225~1232, 1958.



- 3) Kroeker, E.J. et al. : Anaerobic Treatment Process Stability, J. WPCF, Vol. 51, pp. 718~727, 1979.
  - 4) Boelhouwer, C. : Aspects of the Two-Stage Anaerobic Digestion of Organic Waste, Special Lecture in Tohoku Univ., Sendai, Japan, 1979.
  - 5) 遠藤銀朗・野池達也・松本順一郎：嫌気性消化の酸生成相におけるセルロースとグルコースの分解特性, 土木学会論文報告集, 第 325 号, pp. 61~68, 1982.
  - 6) McNerney, M.J. and M.P. Bryant : Metabolic Stages and Energetics of Microbial Anaerobic Digestion, in 'Anaerobic Digestion', Applied Science Publishers Ltd., 1980.
  - 7) Stanier, R.Y. et al. : The Microbial World, Fourth Ed., Prentice-Hall, 1976.
  - 8) Lawrence, A.W. and P.L. McCarty : Kinetics of Methane Fermentation in Anaerobic Treatment, J. WPCF, Vol. 41, pp. R1~R17, 1969.
  - 9) 張 祖恩・松本順一郎・野池達也：嫌気性消化のメタン生成相に及ぼす基質負荷および滞留時間の影響について, 土木学会年講, pp. 662~663, 昭和 55 年.
  - 10) Shea, T.G. et al. : Kinetics of Hydrogen Assimilation in the Methane Fermentation, Wat. Res., Vol. 2, pp. 833~848, 1968.
  - 11) Speece, R.E. and P.L. McCarty : Nutrient Requirements and Biological Solids Accumulation in Anaerobic Digestion, in Advances in Water Pollution Research, Vol. 2, Pergamon Press, 1964.
  - 12) Mueller, L.E. et al. : Some Characteristics of Anaerobic Sludge Digestion, Sewage and Industrial Wastes, Vol. 31, No. 6, pp. 669~677, 1959.
  - 13) Conn, E.E. and P.K. Stumpf : Outlines of Biochemistry, Third Edition, John Wiley & Sons, 1972.  
(1981.6.12・受付)
-