

メタン生成反応に及ぼす高級脂肪酸の影響

東北大学工学部 王 ○花木 啓祐

同 学 石川 徳春

同 学 石井 宏和

1 はじめに

嫌気性消化プロセスにおいては、とりわけそのメタン生成相の反応が種々の環境因子の影響を受け易く、プロセス全体を律速すると考えられている。有機物の分解の結果生じる揮発性脂肪酸とそれに伴うpHの低下はメタン生成相に対する阻害因子になり得るが、それに加えて、脂質の分解過程で生じる高級脂肪酸も反応を阻害する可能性がある¹⁾。高級脂肪酸は水中のカルシウムイオンやマグネシウムイオンと結合して不溶性の塩を形成し、その結果毒性が緩和される場合があることがわかっている¹⁾。本報告では、酢酸からのメタン生成反応に対する高級脂肪酸の毒性について、マグネシウムイオン存在下で行った回分実験と、同条件下で行った連続実験の結果を示し、併せてマグネシウムイオン欠乏の影響についても検討を加えた。

2 実験装置と実験方法

(1)回分実験……50 mlの遠沈管を反応容器に用いた図-1に示すような実験装置を $35 \pm 1^\circ\text{C}$ に保った恒温器内に8組準備し、段階的に濃度を変えたオレイン酸ナトリウム(和光純薬製)を投与し、その阻害効果を調べた。表-1に示す組成の基質を1日1回投与し、滞留日数20日で長期間にわたって培養を続けているものの混合液を種汚泥として用いた。種汚泥を加えた後の最終的な濃度が0, 5, 10, 20, 50, 100, 200および500 mg/lになるようにオレイン酸ナトリウムの濃厚溶液を1 ml 遠沈管にとり、 N_2-CO_2 混合ガス(65:35)で遠沈管内の気相部分を置換する。次に、酢酸約1000 mg/lを投与した直後の種汚泥23 mlを注射器を用いて空気に触れぬように遠沈管に注入する。直ちに遠沈管とガス捕集管を接続して実験を開始し、48時間経過後に実験を終了させた。終了後、遠沈管とガス捕集管の両者に対してメタンガスの比率をガスクロマトグラフによって分析し、ガス捕集管内のガス量を測定した。一方、混合液に対しては全有機酸(酢酸が大部分である)をカラムクロマト法(Standard Methods)によって分析した他、遠心分離を行った後の上ずみ部分と固形物部分の両者に対して脂質の抽出を実施し、高級脂肪酸の分析をガスクロマトグラフにより行った。

(2)連続実験……図-2に示すようなケモスタット型の装置を3組用意し、 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ の条件下で連続実験を行い、マグネシウム欠乏の影響とオレイン酸ナトリウムの阻害効果を調べた。当初は表-1の基質からMg塩類を除いたもののみを投与する実験を行った。次に、それに加えてオレイン酸ナトリウム100 mg/lを併せて投与する実験を行った。なお、この場合、2倍の濃度で基質を作成し、オレイン酸ナトリウムと他の基質も別々に等量ずつ注入する方式をとった。

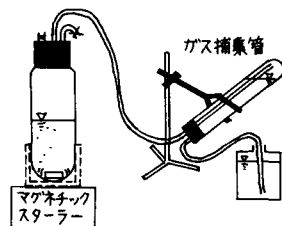


図-1 回分実験装置

表-1 基質の組成

CH_3COOH	20 000 mg/l
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	700 mg/l
NH_4Cl	850 mg/l
KCl	750 mg/l
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	420 mg/l
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18 mg/l
NaHCO_3	6 720 mg/l
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	810 mg/l
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250 mg/l
水道水	861 ml/l

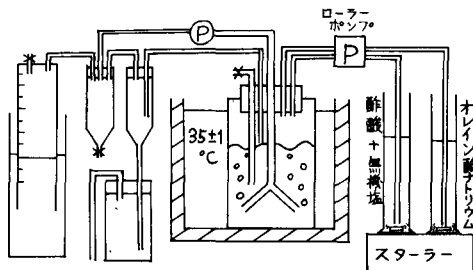


図-2 連続実験装置

3. 実験結果と考察

(1) 回分実験……表-2に48時間後のメタン生成量と全有機酸を示す。オレイン酸ナトリウム無添加の場合には酢酸のほぼ全量が分解してメタンが生成したのに対し、同5mg/L添加の場合にはメタン生成量が減少し、10mg/L以上添加の場合にはメタン生成反応が停止した。このことから、極めて低い濃度でもオレイン酸ナトリウムは酢酸発酵メタン生成菌を阻害することがわかる。なお、全有機酸のデータにはバラツキがみられるが、その原因は不明である。高級脂肪酸分析の結果、投与したオレイン酸ナトリウムは48時間後にはすべて固形物部分に存在していることがわかった。これは、種汚泥中に含まれているマグネシウムイオンと反応して不溶性塩が形成したためと考えられる。しかし、不溶性塩の形成によって阻害が緩和されるような現象はこの場合見られなかった。

(2) 連続実験……希釈率0.036～0.154/日(滞留日数27.9～6.5日)の範囲で得た定常期の結果を図-3～5に示す。なお、マグネシウムが欠乏状態にある今回の実験結果と併せて、マグネシウムを含む表-1の基質を用いた際の当研究室での既往の実験結果^{2), 3)}をもこれらの図に示した。マグネシウム欠乏の影響はメタン生成速度(図-3)には現れないが、高希釈率域ではMLVSS(図-4)に影響が現れた。これは、マグネシウム欠乏のため酢酸から菌体への転換収率が高希釈率域で低下したためと考えられる。その結果、マグネシウム欠乏時には高希釈率域で比メタン生成速度が極めて高い値になっている(図-5)。希釈率0.154/日の系では定常期のデータをとった後残存酢酸濃度がしだいに高くなり、ついにメタン生成が停止する事態に至った。これは比メタン生成速度が限界に達したため、基質を十分に分解し得なくなったためと考えられる。マグネシウムを含む培地の場合、高希釈率ではハニ球菌が優占となる³⁾が、今回の場合にはすべての場合に桿菌が優占種となった。

希釈率0.048, 0.094/日の系に対してオレイン酸ナトリウム100mg/Lを投与したが、後者の場合には定常状態に達せず、酢酸が蓄積しメタン生成反応が停止した。これが高級脂肪酸の毒性によるものか、マグネシウム欠乏の結果であるかは不明である。希釈率0.048/日の場合、図-3～5に示すようにオレイン酸ナトリウム投与による悪影響は出ていない。なお、MLVSSは、不溶性のオレイン酸が含まれないようにSS性有機性窒素の分析値をもとに算出した。回分実験で阻害が起きた濃度に比べてかなり高い濃度でオレイン酸ナトリウムを投与したにもかかわらず阻害が起きなかったのは汚泥が馴致されたためとも考えられるが、この点については更に検討が必要である。また、投与されたオレイン酸ナトリウムの一部は必ずみ中に残り、一部は固形物中に残ることが分析の結果判明した。

(参考文献) 1) 花木, 松尾, 長瀬; 第35回年譜(1980) 2) 高尾, 松本, 野池, 第34回年譜(1979) 3) 張, 松本, 野池, 第35回年譜(1980)

表-2 回分実験結果

オレイン酸ナトリウム投与量 (mg/L)	メタン生成量 (mL)	全有機酸 (mg/L as HAc)
0	5.59	2
5	2.06	292
10	0	710
20	0	631
50	0	631
100	0	531
200	0	714
500	0	727

初期条件: MLVSS 203 mg/L
全有機酸 910 mg/L as HAc

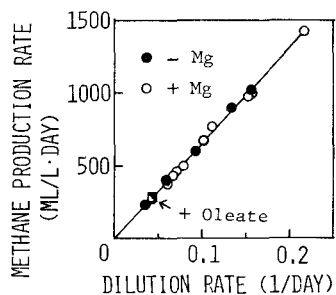


図-3. メタン生成速度

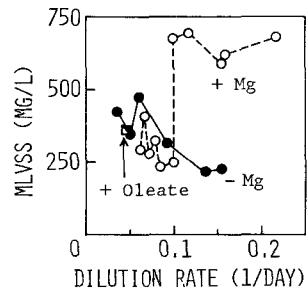


図-4 MLVSS

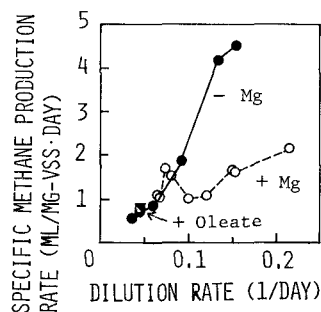


図-5 比メタン生成速度