

海域底質における有機物分解に伴う硫酸還元とメタン生成について

東北大学工学部 学生員 ○神整 進
東北大学工学部 正 員 花木啓祐
東北大学工学部 学生員 桑森貞彦

1. はじめに

自然水系に有機性汚濁物質が流入し、それが埋蔵すると底質となって分解反応を起す。汚濁を受けた底質中では、初期の溶存酸素の消失に始まり、1 だいに嫌氣的雰囲気となり、そこで起る反応は、嫌氣性消化の場合と同様、メタン生成反応である。しかしながら、海域底質中でのメタン生成反応は、海域である故、諸々の制約を受け、特に豊富に存在する硫酸塩を用いた硫酸還元菌による硫酸還元反応とのかがわり合いは、重要な研究対象と考えられている。海域底質における両反応の研究は、未だ十分なものではなく、また、淡水域のものに比べて遅れている。本研究では、海域底質中での硫酸還元反応とメタン生成反応について、まず、回分実験により、基質としてグルコース、酢酸を用いた時、それら有機物が最終生成物の CO_2 や CH_4 に分解される過程において硫酸還元菌がどのように関与するかを明らかにし、続いて、ケモスタット型連続実験によって滞留日数と反応機構の違い及び動力学解析を試みたので、ここに結果を報告する。

2. 実験方法及び材料

(1) 回分実験……宮城県塩釜湾の感潮河川河口部において、コサンプラーにより採取された底泥および海水を MLSS 値で約 2500 ppm になるよう混合し、これに、表-1 に示す基質を添加した後、容量約 70cc のバイアルに 20cc づつ入れ、気相を N_2 で置換し密栓後、振とう培養器で 25℃ に incubate した。このようなサンプルを各系において数多く用意しており、時間の経過とともに 1 つづつ開封し、pH、グルコース濃度、硫酸イオン濃度、TOA 濃度などをチェックした。

(2) 連続実験……実験装置は、図-1 に示すケモスタット型連続培養装置である。種汚泥は、塩釜湾より採取した底泥を、表-2 に示すグルコースを単一炭素源とする人工海水で 3 ヶ月以上にわたって馴致したものをを用いた。表-2 中、種汚泥の馴致には NaOH は加えていない。基質の流入にはマイクロチューブポンプを使い、マイクロチューブポンプの流量と反応容積に

よって、表-3 に示す菌体滞留時間 (SRT) を設定した。各反応槽は、恒温水槽により 25℃ に維持された。各 SRT の約 1 ～ 2 倍以上運転した後、pH、TOA、ガス発生量の安定をもって定常状態を確保した。定常状態における主な分析項目は、pH、TOA、ガス発生量及び組成、グルコース濃度、硫酸イオン濃度、硫化物量、VFA 組成、MLSS である。

3. 実験結果及び考察

表-1. 各系へ添加された基質

	(mg/l)	(mg/l)
RUN.1	blank	
RUN.2	Acetate 1000	
RUN.3	Glucose 1000	NaHCO_3 400
RUN.4	Glucose 2500	NaHCO_3 800
RUN.5	blank	
RUN.6	Acetate 2500	
RUN.7	Glucose 2500	NaHCO_3 1500

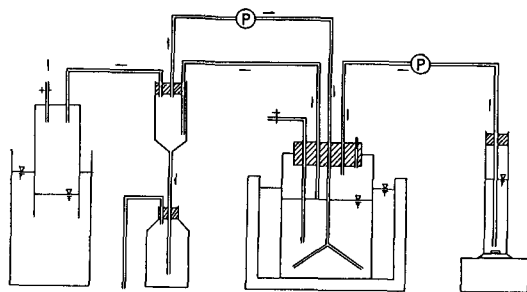


図-1. 連続実験装置

表-2. 基質の組成 (mg/l)

Carbon source	
Glucose	10000
Artificial sea water	
NaCl	27800
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8440
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3530
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2260
K_2SO_4	890
NH_4Cl	1530
KH_2PO_4	350
1N NaOH	100 cc/l

表-3. 設定 SRT

反応槽 No	設定 SRT (day)
RUN.1	13.7
RUN.2	8.3
RUN.3	5.2
RUN.4	30.4
RUN.5	19.5
RUN.6	2.8
RUN.7	1.4

(7) 回合実験……図-2、図-3にR/VN-6、R/VN-7の硫酸イオン、TOA(VFA)、グルコースの各濃度の経日変化を示す。R/VN-6では、実験初期から12日目にかけてVFAの減少と硫酸イオンの減少が進行し、以降、硫酸イオンが少くなるとVFAの減少が止まっている。R/VN-7においても、硫酸イオン減少は17日目から20日目にかけてVFAの減少と同時に進行しており、以後、硫酸イオンが消失するとVFAの減少も止まっている。いずれにおいても硫酸還元菌の還元とVFAの酸化が同時に起きていることを示すもので、この点から、塩釜汚底質中の硫酸還元菌は酢酸利用種である *Desulfotomaculum acetoxidans* である可能性が高い。酢酸は、メタン生成菌の重要な基質でもあり、本実験では、メタン生成菌と硫酸還元菌は、利用する基質において整合関係にあることが示された。なお、メタン生成はR/VN-6で30日目以後、R/VN-7で33日目以後に検出されたが、微量であり定量するには至らなかった。

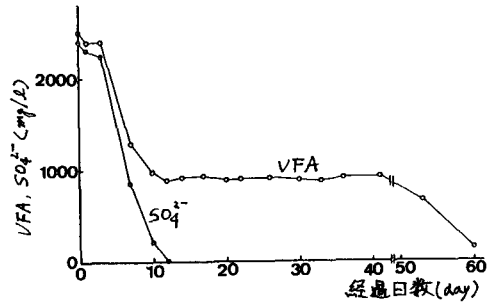


図-2. R/VN-6の経日変化

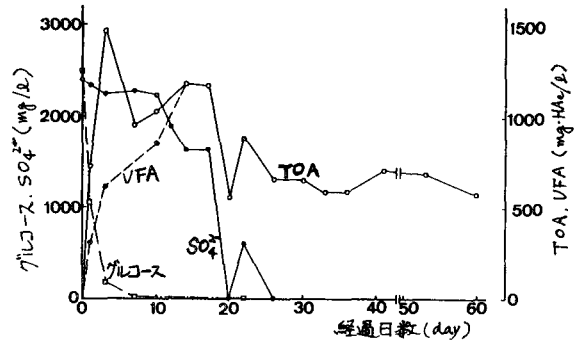


図-3. R/VN-7の経日変化

(4) 連続実験……図-4は、定常状態におけるSRTと物質のC/Dバランスの関係である。SRTの変化によってC/Dバランスが変化し槽内の反応が遷移しているのがわかる。槽内では、SRTが増加するとともに、酸生成→酸生成+硫酸還元→酸生成+硫酸還元+メタン生成と遷移している。メタンの生成は、通常の嫌気性消化に比べ長いSRTを必要としているが、これは海成である故、塩分濃度が高く、嫌気性消化槽よりも低温(25℃)で運転されていることが原因であろう。また、すべてのSRTにおいてTOA濃度が高く、このこともメタン生成に影響を及ぼしていると考えられる。本研究では、硫酸還元反応において動力学解析を試みた。得られた動力学定数は以下の通りである。

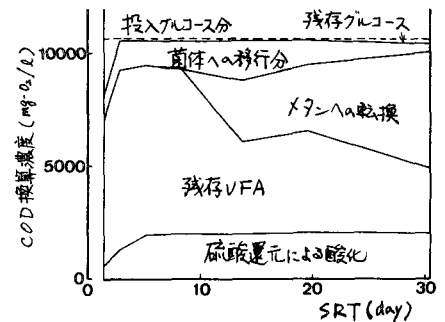


図-4. 定常状態における物質のC/DバランスとSRTの関係

最大比増殖速度 $\mu_{max} = 0.690 \text{ day}^{-1}$ 飽和定数 $K_s = 339 \text{ mg/L}$
 最小菌体滞留時間 $S_{min} = 1.45 \text{ day}$
 最小世代時間 $g_{min} = 1.00 \text{ day}$

μ_{max} および K_s は、図-5のHofstee plotより求められ、定数は、残存硫酸イオン濃度(mg/L)を用いた。得られた動力学定数については、今後、検討の余地を残している。

4. おわりに

硫酸還元菌とメタン生成菌の両者の混合培養では、各々の動力学特性を見つけることは難しく、とりわけ、両菌の菌体濃度の評価に問題を残した。

(参考文献) 1) Friedrich Widdel and Norbert Pfennig, Arch. Microbiol. 112 119-122 (1977)

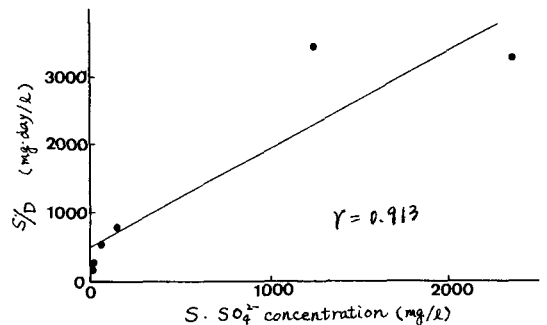


図-5. 硫酸還元反応に対するHofstee plot