

(6) 嫌気性消化の反応機構に関する研究

東京大学工学部 ○花木 啓祐

〃 松尾 友矩

嫌気性消化法は下水汚泥の処理法として古くから使われ、それに関する種々の研究がなされているが、複雑な生物反応であるため、その反応機構や諸特性については十分に把握されていない。反応をつかさどる酸生成菌とメタン菌の両者によって、投与された基質が分解されていく過程に生じる様々な現象を把握することを第1の目的として、筆者らはバッチ式の基質投与実験を実施した。実験結果の一部は先に発表した⁽¹⁾がここではその後得られた結果も合わせて種々の検討を加えた。

1. 実験方法

図1に示すような装置を数系列用意しバッチ実験を行なった。

基質としてはM社製ベビーミルク、グルコース、酢酸を用い、東京都芝浦下水処理場で採取した消化汚泥を前記のミルクで馴致したものを種汚泥とした。消化槽は37℃に保ち、マグネチックスターラで連続かくはんを行なった。装置内を窒素ガスで置換した後基質を投与して実験を開始し、その後適宜混合液を採取し遠心分離(3000rpm、5分)の上ずみ液を分析に供した。各種の分析項目のうち、揮発酸各成分の測定は、No.1

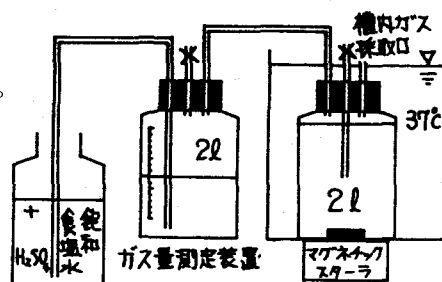


図1 実験装置概略図

～8についてはシリカゲルカラムクロマトグラフィーの簡便法によって酢酸、プロピオン酸、酪酸の3種を分離定量し、No.9～13についてはガスクロ(FID)で前記3種の他に吉草酸、カブロン酸をも定量した。これらの測定を行なうとともに、ガス生成量を読みとり、ガス組成の測定値を用いて、メタン生成量を算出した。また、実験開始時にMLVSSを測定し、これで生物量を代表させた。実験の全期間にわたってPHが7.6～8.6に保たれるようNaHCO₃を投与した。

2. 実験結果と考察

酸生成相、メタン生成相にわたる物質の変化を把握するには、CODを基準単位として採用すると、基質からメタンへ変化する間の収支がとれ都合がよいので、以下の考察までは主として、COD単位で物質量を表わした。

(1)最終成績について：13回のバッチ実験のうち、No.8と13の2回を除いては、基質CODからメタンへの転換収率は82～96%に達した。いまメタンの持つ熱量192カロリー/モルと、ミルクの製品表示の熱量からエネルギー収率を算出すると70～80%となる。これらのことは、エネルギー回収手段としての嫌気性消化法の有用性を示している。

(2)反応過程で起きる現象：得られた分析結果から酸生成反応、メタン生成反応の各々の進行状況を次のようにして把握する。実質的な酸生成量(酸生成段階で生産されるH₂も含む)は次式で算出できる。

$$A = C_A + \frac{M}{Y} + H \quad \dots\dots(1)$$

A : 実質酸生成量累積値 (COD mg/ℓ)
C_A : 揮発酸濃度 (COD mg/ℓ)
M : メタン生成量累積値 (COD mg/ℓ)

Y : 揮発酸からメタンへの転換収率 H : 水素生成量累積値 (COD mg/ℓ)

酢酸を基質に用いた場合には反応過程での新たな酸生成がないためAは一定値をとるはずである。従ってその場合の実験結果を利用してYの値を決めることができ、今回の場合 Y = 0.96 と推定された。

すなわち、

$$A = C_A + 1.04M + H \quad \cdots \cdots (2)$$

なお、これらの式を用いる C_A 値は COD 単位であるから、全揮発酸の測定値をそのまま用いることはできず、揮発酸各成分の測定値が必要である。一方、メタン生成反応はメタン生成量累積値 M を追うことによって直接把握できるが、 M の算出の際には温度補正を行なった。

ここに、酸生成量の経時変化の 2、3 の典型的パターンを図 2 に示し、あわせてメタン生成のパターンを

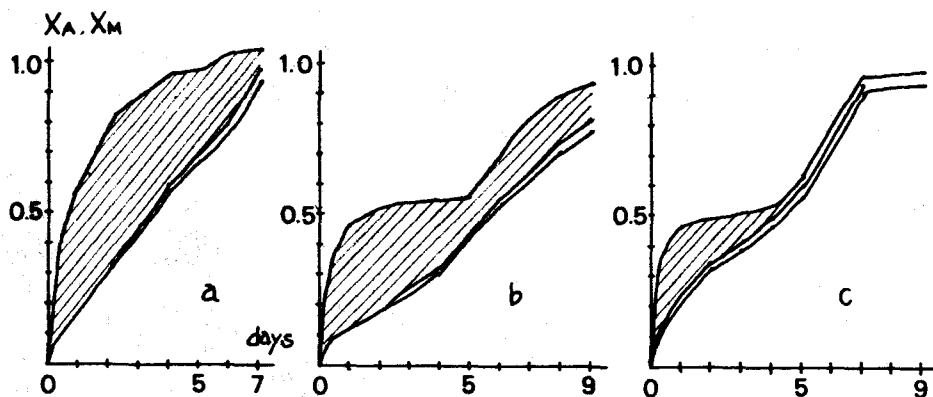


図 2 種々の酸生成パターンとメタン生成パターン

も示した。図中斜線部は各時点での揮発酸濃度 (COD) を表わしている。ここでタテ軸 X_A , X_M は投与基質濃度 C_0 に対する各々酸生成、メタン生成反応の進行率を示すものである。すなわち、

$$X_A = A/C_0, \quad X_M = M/C_0 \quad (A, M, C_0 \text{ の単位は COD mg/l})$$

a 図の場合は酸生成反応が終始 1 次反応的に進行した場合である。b 図の場合は、酸生成反応が 2 段にわかれており、第 1 段酸生成と第 2 段酸生成との間に反応が減退する中休み期間がある場合である。そしてこの場合、第 1 段反応は上ずみ中の基質が直接酸になる反応であり、第 2 段反応は一旦汚泥部分に移行した基質成分が酸になる反応であることが他の指標との関連から明らかになっている⁽¹⁾。c 図の場合は酸生成パターンは b 図と同様だが、第 2 段酸生成反応が開始する前の 5 日目には揮発酸は 5.6 mg/l と極めて低くなっており、蓄積揮発酸が低いからといって必ずしも十分に分解が進んでいると言えない場合があることを示している。

(3) 蓄積する揮発酸について：分析の対象にした 8 種の揮発酸 (酢酸、プロピオン酸、 n -酪酸、イソ酪酸、 n -吉草酸、イソ吉草酸、 n -カプロン酸、イソカプロン酸) は、ガスクロで分析を行なったいずれのバッチ実験の場合にも、ほとんど 8 種とも出現した。しかし、それらの比率は各々のバッチ実験により一定でない。グルコースのようにミルクに比べ単純な基質を投与した場合にも、ミルクの場合と同程度あるいはそれ以上の濃度のカプロン酸 (最高 7.0 mg/l as 酢酸) が実験開始後 2 日目以降に蓄積した点は注目される。 C_6 のカプロン酸が同じ C_6 のグルコースから生産されるとは考えにくく、おそらく一旦汚泥の生物体に転換した基質が再分解してカプロン酸を生成したと考えられる。

(4) 水素ガスの生成について：正常にメタンが生成しているバッチ実験のほとんどの場合、生成ガス中に水素は検出されなかったが、高基質負荷で行なった場合には、反応の初期にメタンと同時に水素が一時的に生成した。この時期は酸生成が極めて活発な時であり、酸生成反応に伴って水素が生成していると推定される。多くの場合水素ガスが出現しないのは、水素からメタンへの転換速度が大きいためと考えられる。また、高濃度のグルコースを基質にした場合には水素と同時にギ酸が蓄積していることがわかった。ギ酸はガスクロの分析で検出されないが、カラムクロマトグラフィーによって検出された。一方、ミルクを基質にした場合

には、ガスクロによる揮発酸測定値の合計と全揮発酸測定値⁽²⁾がほぼ一致していることから、水素出現時にもギ酸は蓄積していないと考えられる。

(5)酸生成反応の特性：ここでは先に定性的に述べた種々の酸生成反応のパターンを実験条件との関係で整理を行なった。2段階の酸生成反応において $-\ln(1-X_A)$ を時間 t に対しプロットすると図3のようになる。反応の次数が1次なれば直線になり、その傾きから反応速度定数を求めることができる。今右図において、反応初期の直線部の傾きから第1段酸生成反応の速度定数 K_1 を、反応末期の直線部の傾きから第2段酸生成反応の速度定数 K_2 を各々求めた。そして図3に示すように曲線の変曲点Pを通る水平線と第1段反応、第2段反応の直線との交点M、N間の距離によって反応の中休み期間 T を定義した。実際に K_1 を求める際にはうまく直線にのらない場合もあるので、0.333日のデータから K_1 を求めた。表1に各バッチ実験における K_1 、 K_2 、 T の値と実験条件とを示した。

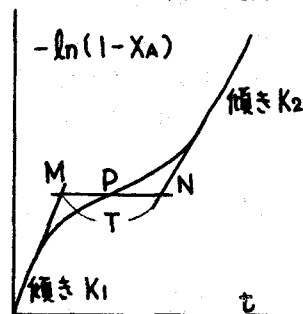


図3 K_1 、 K_2 、 T の求め方

バッチ No.	基質の種類	投与基質濃度 as COD mg / ℓ	MLVSS mg / ℓ	COD-ML VSS 負荷	K_1 1/day	K_2 1/day	T day
1	ミ ル ク	2130	2410	0.884	1.275	0.760	0.1
2	ミ ル ク	5680	1879	3.023	0.774	0.367	14.1
3	グルコース	1600	1445	1.107	1.587	0.505	1.1
4	ミ ル ク	2130	1140	1.868	0.924	0.645	0.3
5	ミ ル ク	2130	1175	1.813	0.921	0.790	1.6
6	ミ ル ク	2130	1245	1.711	0.963	0.311	2.2
7	ミ ル ク	4260	1355	3.144	0.879	0.380	3.3
8	ミ ル ク	2130	8145	0.262	1.496	—	—
9	グルコース	4270	1012	4.216	1.002	0.365	1.1
10	ミ ル ク	4260	2823	1.509	1.159	1.08	4.2
11	ミ ル ク	8520	2382	3.577	1.144	0.565	4.6
12	ミ ル ク	4260	1663	2.562	1.231	—	—
13	ミ ル ク	4260	1404	3.034	0.945	—	—

表1 酸生成反応における K_1 、 K_2 、 T

K_1 と MLVSS との関係調べたのが図4である。ミルクの場合にはややバラツキが大きい、 K_1 が MLVSS の 0.3 乗に比例することが読みとれ、酸生成速度は単純に MLVSS に比例していないことがわかる。一方グルコースの場合はデータが2コしかないので明確なことはわからないが、ミルクの場合に比べ同一 MLVSS で高い K_1 値を示しており分解されやすいことを示している。 K_2 を MLVSS に対しプロットしてみると非常にバラツキが大きく両者の明確な関係は見出せなかった。特に表1におけるNo.4～6

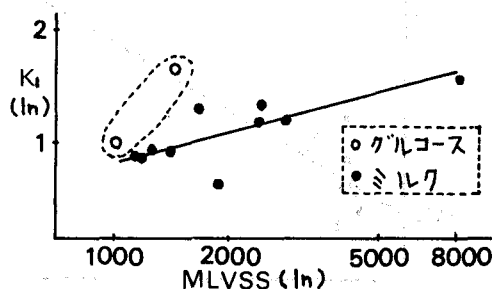


図4 第1段酸生成反応速度定数と MLVSS

を比べると、基質投与量、MLVSS共ほぼ同程度であるにもかかわらず、 K_2 値には大きな差が出ている。また中休みの長さTは基質-MLVSS負荷が高い場合に大きい値をとる傾向が見られるが個々のバラツキは大きい。Tは、換言すれば第2段反応の開始のおくれであるから、これらの結果から第2段反応、すなわち一旦汚泥部分に移行した基質からの酸生成反応においては、MLVSSや基質-MLVSS負荷は卓越した要因にならないことがわかる。

(6)メタン生成反応の特性：嫌気性消化におけるメタン生成反応は、揮発酸もしくは H_2 を基質とする反応であり、メタン生成速度は次式で表わすことができよう。

$$\frac{dM}{dt} = \ell_1 \times C_A^n + \ell_2 \frac{dA}{dt} - Y' \frac{dH}{dt} \dots\dots\dots(3)$$

$\frac{dM}{dt}$: メタン生成速度 (COD mg / ℓ / 日)

X : メタン菌の濃度 (ここではMLVSSで代表させる。g / ℓ)

C_A : 揮発酸濃度 (COD mg / ℓ)

$\frac{dA}{dt}$: 実質酸生成速度 (COD mg / ℓ / 日)

$\frac{dH}{dt}$: 水素生成速度 (COD mg / ℓ / 日)

ℓ_1 、 ℓ_2 、 n : 定数 Y' : 水素からメタンへの転換収率

上記の右辺の第1項は揮発酸からのメタン生成を示しており、その速度が揮発酸濃度の n 乗に比例するものとした。第2項は酸生成に伴って生成する水素からメタンに転換するものを表わし、酸生成速度に比例すると考えられよう。第3項は上述のようにして生成した水素のうちメタンに転換しなかったものを表わす項であるが、この項はほとんどの場合には零である。今 Y' の代りに先に述べた $Y = 0.96$ を用いた。

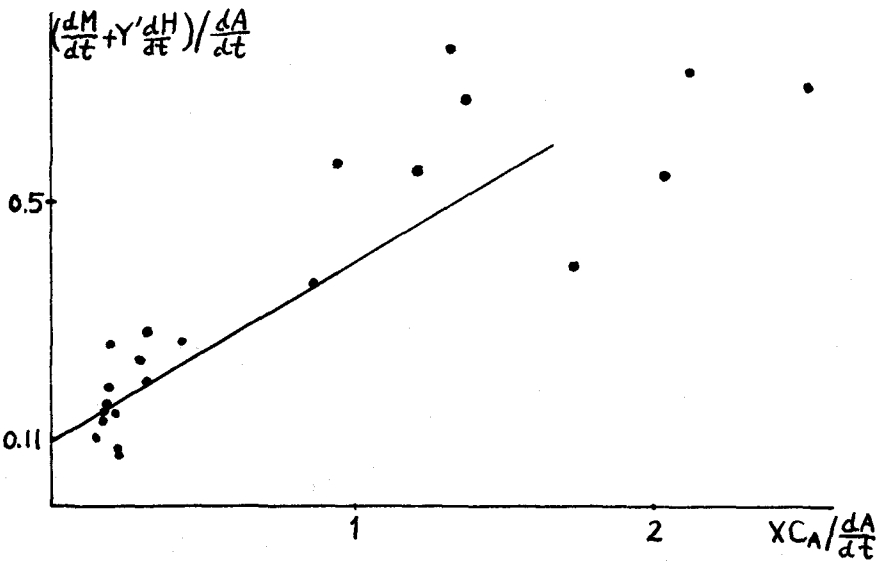


図5 定数 ℓ_2 の推定

次に、バッチ実験の各測定区間でのデータを用いて(3)式の ℓ_1 、 ℓ_2 、 n を決定する。まず変形して、

$$\left(\frac{dM}{dt} + Y' \frac{dH}{dt} \right) / \frac{dA}{dt} = \ell_1 \times C_A^n / \frac{dA}{dt} + \ell_2 \dots\dots\dots(4)$$

このままではデータをプロットして定数を決めることはできないが $\frac{dA}{dt}$ が C_A に比べ大きい場合、すなわち(3)式右辺の第2項が卓越している場合のデータのみを使えば、 $n=1$ とおいて ℓ_2 を算出することができる。そのようにして $X C_A / (dA/dt)$ が極めて小さいデータのみをプロットしたのが図5である。ここでタテ軸の切片 0.11 が ℓ_2 の推定値になる。次に(3)を変形し、

$$\left(\frac{dM}{dt} + Y' \frac{dH}{dt} - \ell_2 \frac{dA}{dt} \right) / X = \ell_1 C_A^n \dots\dots\dots(5)$$

$$\ln \left(\frac{dM_2}{dt} / X \right) = \ln \ell_1 + n \ln C_A \dots\dots\dots(6) \quad \frac{dM_2}{dt}: \text{揮発酸からのメタン生成速度}$$

(6)式のプロットの傾きから n が、切片から ℓ_1 が推定できる。結果を図6に示すが、 C_A が低濃度の領域ではほぼ傾き1の直線にのる傾向を示すが、 C_A がある臨界値以上になると逆に右下りの傾向が見られる。これは高濃度の揮発酸による阻害作用と考えられるが、その臨界値と阻害の程度はバッチによる差違が見られている。この差違の原因については不明である。

3. おわりに

複雑な嫌気性消化反応の中でおきている諸現象について、なるべく現象を分離しながら速度定数などの定量化を進めてみた。

モデル構成など試論的段階を

持つ面の多い解析になっているが諸賢のご検討を頂ければ幸せである。

現象的には、酸生成過程において発生する水素ガスの挙動と役割、中休み期間 T の長さを支配する要因、メタン生成の阻害要因としての揮発酸の作用などに興味を持たれ今後の検討課題と考えられる。

4. 参考文献

- (1)花木・松尾、「嫌気性消化における基質分解過程について」第32回土木学会年講
- (2)Standard Methods

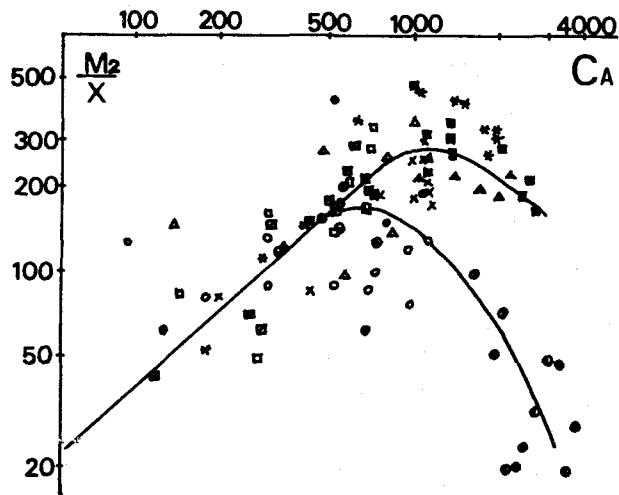


図6 メタン生成反応の次数

以上