

(7) 嫌気性消化における揮発性有機酸構成成分の挙動

建設省土木研究所 佐藤 和明

1. はじめに

土木研究所では、下水汚泥の処理技術に関してエネルギーおよび資源の回収という観点から研究をすすめており、昭和50年度からは嫌気性消化によって得られるメタンガスの有効利用を目的とした調査を開始している。元来わが国の下水処理場より発生する汚泥は、その量も少なく有機物含有率も低いものとされ、消化ガスの有効利用も否定的な見方が一般的であった。しかしながら、昨今の生活様式の向上および合流から分流への排除方式の転換などにより、処理場発生汚泥の有機物含有量は着実に高まってきており、欧米なみの消化ガス発電などの有効利用の方策も現実的な課題となってきた。筆者らのわが国の発生汚泥を対象とした試算によれば、消化ガスから得られる電力により2次処理施設までの処理場使用電力量の約半分を補填することが可能であるという結果を得ている。¹⁾

以上の目的から筆者はこれまでに各種下水汚泥のガス化ポテンシャルの計測、エネルギー回収に最適な消化温度、消化日数に関する検討実験などを行っており、これらの実験と平行してガスクロマトグラフによる揮発性有機酸成分の測定を行ってきた。揮発性有機酸は消化状況を判定するための有力な指標であるばかりでなく、嫌気性消化における1次生産物を代表するものとして、その成分の構成や挙動の把握は嫌気性消化法に一層の改良を加えていくためには基本的な情報となるものである。揮発性有機酸を構成する個々の有機酸成分に関しては、既にいくつかの報告^{2), 3)}がなされているが、これらの結果の多くはシリカゲルクロマトグラフ法によって得られたものであり、より定量に正確さが認められるガスクロマトグラフによるものは少ない。又、わが国においてはこの種の測定は殆ど行なわれておらず、未だその情報量は十分とは言えない状態である。この様な理由から、今回ガスクロマトグラフ法によって得られた揮発性有機酸成分に関する若干の知見を発表するものである。

2. 揮発性有機酸の測定

2-1 ガスクロマトグラフによる測定

揮発性有機酸は炭素数が1から6までのカルボン酸により構成されているが、これらのガスクロマトグラフによる定量分析方法は1960年代にAndrew⁴⁾らによって紹介されており、その精度や再現性にはかなり信頼がおけることが確かめられている。このガスクロマトグラフ分析によって定量できる有機酸成分はイソ形のものを含めて7成分であり、炭素数1の蟻酸は検出されない。以上の揮発性有機酸の名称と分子式などを本文の図表に掲げる略号と合わせて表-1に示す。使用するガスクロマトグラフの形式は水素炎イオン化ディテクタ(FID)であり、カラム充填剤はリン酸をコーティングしたポリエチレングリコール(PEG)である。今回の一連の分析に使用したガスクロの

表-1 揮発性有機酸成分

設定条件を表-2に示すが、これらは上記の文献に準拠したものである。

ガスクロに打込むサンプルの前処理としては、消化汚泥混合液または脱離液を遠心分離するか逕過を行えば良いが、今回は従来法の蒸留滴定法との相関をみるために、下水道試験法による水蒸気蒸留の留出液を用い、濃度の低い場合はアルカリで固定した後、蒸留操作による濃縮を行っていた。なお、遠心分離上液を直接打込む場合には

略号	名 称	分 子 式	分子量	酢酸換算係数
C ₁	蟻 酸	H-COOH	46.03	1.3046
C ₂	酢 酸	CH ₃ -COOH	60.05	1
C ₃	プロピオン酸	C ₂ H ₅ -COOH	74.08	0.8106
C ₄	酪 酸	CH ₃ (CH ₂) ₂ -COOH	88.11	0.6815
isoC ₄	イソ酪酸	(CH ₃) ₂ CH-COOH	88.11	0.6815
C ₅	吉 草 酸	CH ₃ (CH ₂) ₃ -COOH	102.1	0.5881
isoC ₅	イソ吉草酸	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -COOH	102.1	0.5881
C ₆	カブロン酸	CH ₃ (CH ₂) ₄ -COOH	116.2	0.5168

カラムの寿命が若干短くなる様である。ガスクロマトグラフへの打込みは試料を硫酸でPH 3にした後 $5 \mu\text{l}$ 程度の量を打込んでいる。この分析の定量限界は、濃縮を行わない場合、 5 mg/l 程度である。未消化汚泥の脱離液に対する分析チャート例を図-1に示す。

2-2 蒸留滴定法との比較

一般に揮発性有機酸の定量は、蒸留留出液をマルカリで滴定した値を酢酸量に換算し、 mg/l で表示したものであるが、今回のガスクロマトグラフで測定した各種揮発性有機酸成分の酢酸換算合計値が、従来の蒸留滴定法の値とどの様な関係になっているかを検討してみた。図-2にガスクロ法と滴定法との値の関係を示す。ガスクロに供した試料は前述の様に水蒸気蒸留留出液であり、滴定に供したものと同一である。図からわかる様に、滴定法で求めた値の方が若干高い数値を示している場合が多いが、その差は概ね 100 mg/l 以内の範囲である。よって 500 mg/l 以上の高濃度の場合には、分析値間の相対誤差は10%程度となり良い一致をみるが、 100 mg/l 以下の場合には分析値の差が顕著となり、滴定法で得られた値がガスクロ法の2倍以上となる例も見られる。

以上の差の原因と考えられるものを列記すると次の様になる。

- i ガスクロ法における蟻酸の定量の欠落
- ii 蒸留法における無機酸（硫酸ミストおよび試料中の塩素イオンに起因する塩酸ミスト）の蒸留捕集
- iii 試料中に含まれる油脂類による滴定の妨害

以上の項目を更に検討するために表-3に示す様な手順でガスクロ法と蒸留滴定法の差の検討を行なった。蟻酸の分析は試料をマグネシウムで還元しホルムアルデヒドとして比色定量したものであり、分析精度に

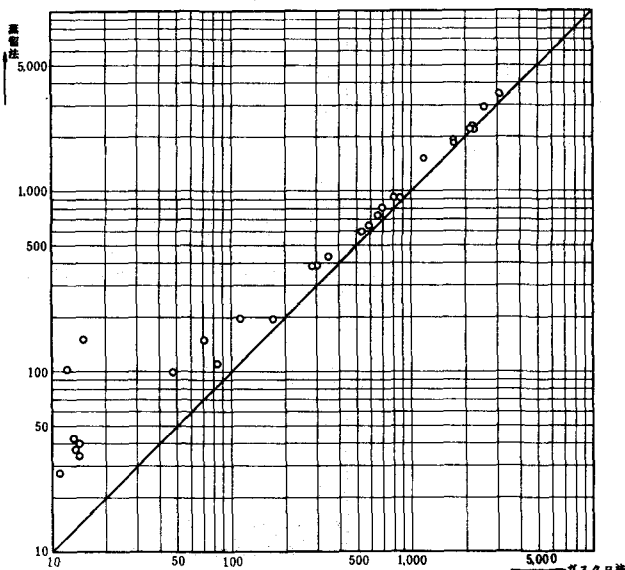


図-2 ガスクロ法と従来法の分析値の相関

表-2 ガスクロマトグラフ分析条件

カラム	ガラス 3m 3φ
充てん剤	Carbowax-20M+2% H ₃ PO ₄ 60/80メッシュ 酸処理
設定温度	導入部 - 250℃ 検出部 - 250℃ カラム - 130℃
流 任	水素 - 70 ml/min 空気 - 2.0 kg/cm ² キャリア(N ₂) - 3.5 kg/cm ²
感 度	2×10^{-2} A·fs
記録計速度	10 mm/min

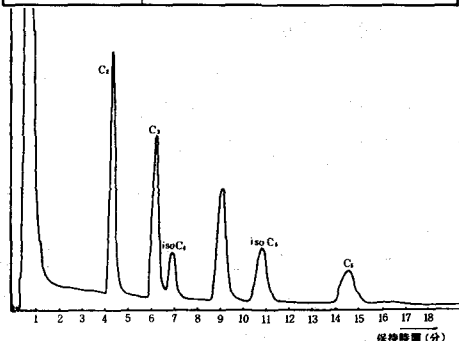
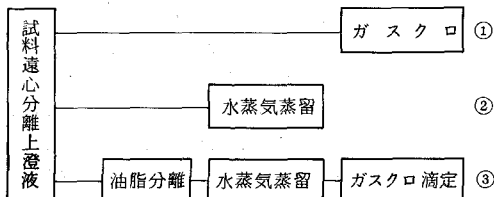


図-1 分析チャート例

表-3 ガスクロ法と滴定法の検討

試料番号	①直接打込	②直接蒸留	③n-ヘキサン処理蒸留	蟻酸
1	3452	3269 3715	3112 3485	27
2	838	895 1077	882 926	26
3	604	583 697	538 600	19
4	397	374 529	351 439	20

上段ガスクロ法、下段滴定法



なお疑問が残るものの、大体の濃度は把握できたものと考えられる。この分析結果によれば、蟻酸の濃度は $20\text{mg}/\ell$ 程度であるので、これが差の一因とはなるものの、主要原因となっているものとは考えられない。無機酸の留出については、定性的にその影響を確認しているが、蒸留速度とかなり密接な関係がある様で、現在この問題については検討中である。又、 n -ヘキサンを用いて油脂類を除いたサンプルに対しては、分析値は多少低目に出るもののガスクロ法と適定法の測定値の差が少なくなることが認められた。

以上、ガスクロ法と蒸留適定法によって得られる測定値の差についてはなお検討が必要となるものと思われるが、ガスクロマトグラフにより蟻酸以外の揮発性有機酸成分が容易に計測されることがわかり、 $500\text{mg}/\ell$ 以上の高濃度では、その成分の和は従来の水蒸気蒸留法により得られた値と比較的良好の一致を示すことがわかった。低濃度においては、かなりの差が出るが、これは従来の分析法に問題があるものと考えられる。

3. 有機酸の挙動

3-1 バッチ式の消化における挙動

下水処理場の発生汚泥を種付けなしに消化した場合の有機酸の挙動を図-3, 4, 5に示す。又、図-6にガス発生状態を積算値で示す。封入した汚泥量は 10ℓ であり、常時攪拌を行なっている。消化温度は 30°C である。汚泥Aは明らかに酸性発酵期に停滞した後にメタン発酵期に移ったものであるが、汚泥B, Cはいずれも1週間程度のラグ期の後、活発なガス発生をみたものである。これらの消化過程の相異は、汚泥中のメタン細菌の多寡および汚泥中の有機物の構成の違いによるものと考えられるが、因みに汚泥Aは汚泥処理施設のない処理場からの発生汚泥であり、汚泥B, Cは消化タンク施設を有する処理場の発生汚泥である。

汚泥Aについては最初に酢酸が消費された後に酪酸以上の高分子の有機酸の消費が起きていることがわかる。酪酸以上の有機酸が消費される時点とガス発生が急激に起きる時点とは一致しており、蓄積された有機酸がメタン菌によりすみやかにガス化されているものと考えられる。しかし、この時点ではプロピオン酸およびイソ吉草酸のガス化は定かではなく、なお蓄積の傾向が続き、他の有機酸が消費された後にプロピ

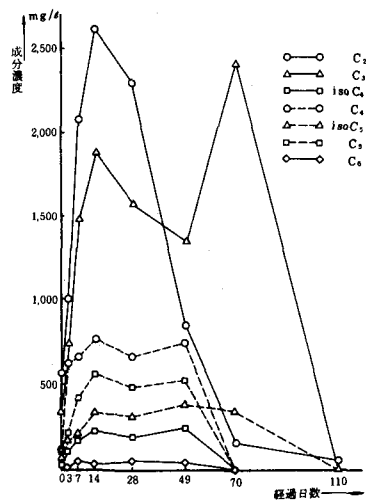


図-3 汚泥Aにおける有機酸の挙動

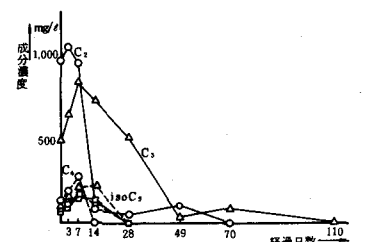


図-4 汚泥Bにおける有機酸の挙動

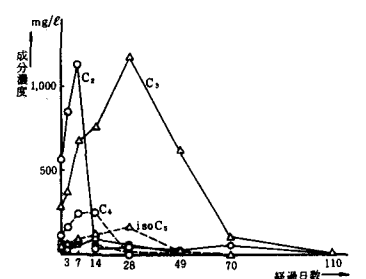


図-5 汚泥Cにおける有機酸の挙動

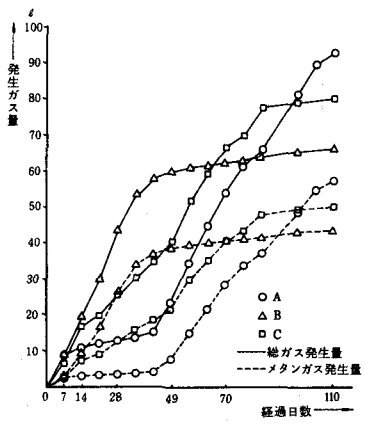


図-6 バッチ実験ガス発生グラフ

オン酸およびイソ吉草酸の消費が起きている様である。この様な有機酸成分の消長状態は、汚泥B、Cに関しても同様な傾向が出ており、種付けのないあるいは種付けの十分でないバッチ式の汚泥消化における一般的な揮発性有機酸成分の挙動であると考えられる。

図-7に同一の処理場から発生した最初沈殿池汚泥と余剰汚泥に対する酸発酵段階の有機酸成分の分析結果を示す。この両者を混合した汚泥は（固形物比1対1に混合）汚泥採取日は異なっているものの前記汚泥Aと対応するものである。実験形態は前段と同様で嫌気状態で6日間おいたものであるが、消化温度は35℃である。発生ガスの成分は、最初沈殿池汚泥、混合汚泥で炭酸ガスが殆どを占めていたが、余剰汚泥では6日目にメタンガスの発生が認められた。な

おpHは最初沈殿池汚泥、混合汚泥で5付近まで低下したが、余剰汚泥では6以下には下がらなかった。図-7からわかる様に、有機酸成分はカプロン酸を除いて全て一様に増加しており、酢酸、プロピオン酸、酪酸が上位3成分となっている。又、余剰汚泥は最初沈殿池汚泥に較べて酢酸の比率が高くなっており、6日目ではメタンガス発生に伴うとみられる酢酸の減少が起きている。

3-2 連続投入実験における挙動

図-8に消化温度30℃の条件下で消化日数を変えて行なった実験の消化汚泥サンプルに対する揮発性有機酸成分の分析結果を示す。実験形式は1日に1回汚泥の引抜き投入を行なうものであり、1週間分の投入汚泥量の5分の1量を月曜日から金曜日の5日間に投入している。20日、30日、40日の消化実験は同時平行して4週間行なったものであり、投入汚泥は同一のものである。なお20日消化の槽は10日消化の条件で続けて2週間実験を行なっている。

この実験では、種汚泥として封入した消化汚泥中のメタン菌量が十分でない様で、実験初期の週ではガス発生量も少なくまた有機酸濃度も高くなっており、この傾向は消化日数が短い場合に顕著である。有機酸成分のうち主成分として現れるのは酢酸とプロピオン酸であり、他の成分は比較的濃度が低い。酢酸とプロピオン酸の関係は酢酸

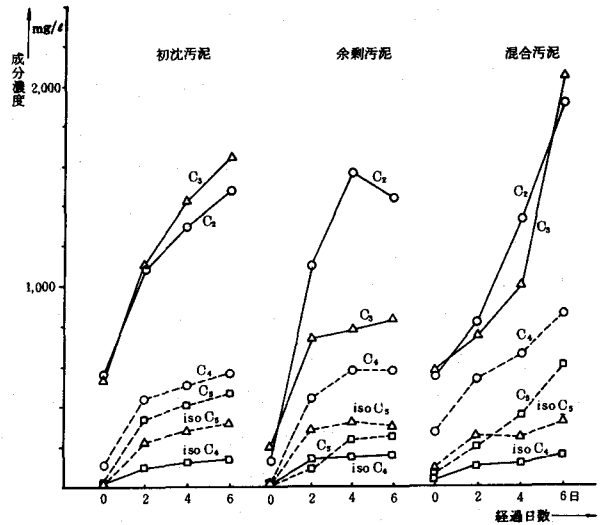


図-7 酸性発酵時の有機酸成分

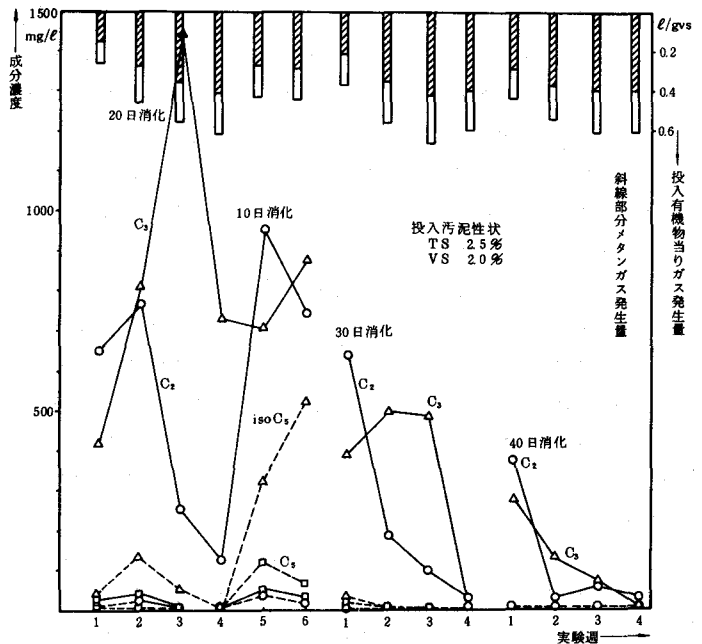


図-8 消化日数と有機酸成分

が消費された後にプロピオン酸の消費が起きており、このことはバッチ実験で確認した傾向と一致している。又、消化が安定した4週目ではプロピオン酸が酢酸よりも低くなるのが30日および40日消化においてみられる。このことは20日消化から10日消化へと負荷を上げた場合、プロピオン酸が酢酸を上回るとい現象と共に、有機酸構成は負荷と密接な関係があるものと考えられる。

図-9に消化温度を30℃、35℃、40℃の3段階に分けて行なった実験⁵⁾の消化汚泥サンプルに対する有機酸成分の分析結果を示す。実験形態は前段のものに準じているが、実験期間は8週間であり、2週間ずつ40日消化から10日消化まで負荷を上げていったものである。実験初期の40日消化の期間においては消化状態が安定していないため、有機酸の残留が認められ、特に30℃においてはその傾向が著しい。30日、20日消化においては、有機酸成分として検出されているのは酢酸とプロピオン酸のみであり、30℃の消化温度では両成分共50mg/l内外、又、40℃では酢酸のみが10mg/lのオーダーで検出されている。40℃の場合の様に、投入負荷に対して消化条件に余裕のある場合は、酢酸のみが低濃度で存在するものと考えられる。10日消化の高負荷条件においては、酢酸、プロピオン酸共に高濃度で存在するようになり、酪酸以上の有機酸も出現している。又、30℃においてはプロピオン酸が酢酸を上回る現象が現れており、前段の実験の10日消化と同様な傾向を示している。しかしながら、40℃は30℃に比べ、酢酸、プロピオン酸濃度も低く、又、プロピオン酸が高濃度に留まる傾向が表れていない。これらの有機酸成分の挙動により、30℃では10日消化で過負荷の状態に近付くが、40℃ではまだ余裕のある消化状態であることが推測される。以上、30℃と40℃を対照してみてきたが、35℃では丁度これらの中間の状況が表れている。

図-10に過負荷によりメタン発酵の停止した実験槽に種汚泥の投入を行ないガス発生を改復させた場合の有機酸の挙動を示す。有機酸の消費傾向は大体バッチ実験のものと同様であるが、酢酸、酪酸が他のものよりも先にガス化されているのがより明確に表れている。又、プロピオン酸が他の酸が消費される段階で反対に増加しているが、これもバッチ実験で現れた傾向と一致するものである。

図-10には種汚泥投入後の3日目からの積算ガス量(汚泥1ℓ当り)を示してあるが、2週間で総ガス量2495ml、メタンガス量1750mlのガスが発生している。有機質の分解によるガス発生量に関しては次のBuswellの標準式によって理論的に計算ができるので、この2週間中の各有機酸の消費量を元に発生ガスの理論的な計算を行なった。

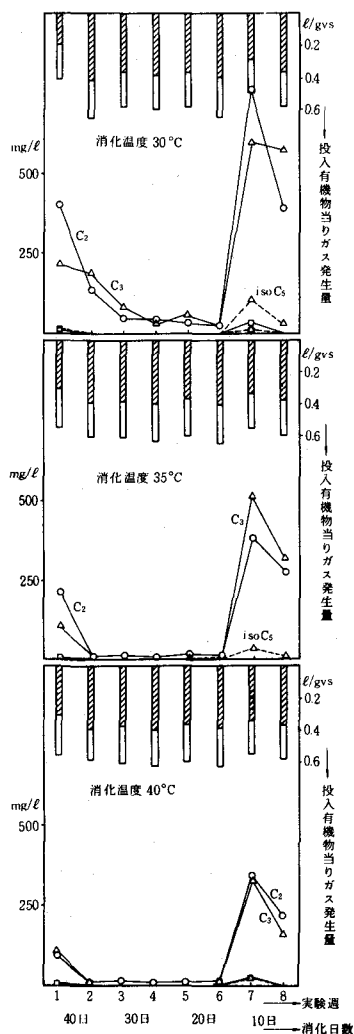


図-9 消化温度と有機酸

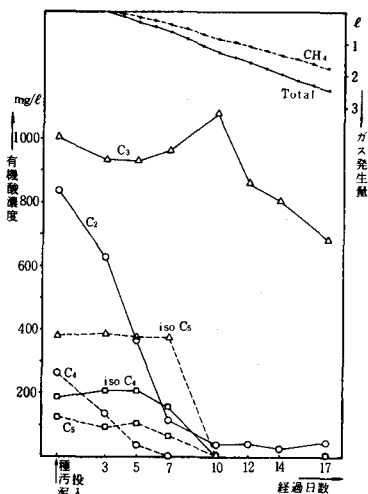


図-10 メタン発酵回復期の有機酸

$$C_n H_a O_b + \left(n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2}\right) \cdot H_2 O \rightarrow \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}\right) \cdot CH_4 + \left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4}\right) \cdot CO_2 \quad (\text{Buswell の標準式})$$

計算の経過は紙面の都合で省略するが、メタンガスで 1138 ml、炭酸ガスで 790 ml という計算結果となった。炭酸ガスは消化混合液中にかなり溶解するので簡単に比較はできないが、メタンガス量で比較すると、実測ガス量に対して 65% の値となっている。

4. 考 察

以上に示した有機酸の挙動について、前述の報告と比較すると次の様になる。バッチ実験下における有機酸の挙動に関しては Mahr²⁾ によって同様な結果が得られている。この様な結果は、Mahr や Heukelekian⁶⁾ も考察している様に、炭素数が奇数、偶数によって有機酸の分解にあずかる微生物集団が相異なるものであることを示しており、 $C_4 \rightarrow C_2 \rightarrow \text{Gas}$ という経路は $C_5 \rightarrow C_3 \rightarrow \text{Gas}$ という経路に較べて、分解過程が早いあるいは環境条件に強いものであるということが推測される。又、連続投入実験下においては、Mueller³⁾ らによって、酢酸、プロピオン酸、酪酸の構成が負荷との関係でまとめられているが、本研究の結果とかなり相異なる点は、酪酸が本研究においては負荷と相関して出現していないということである。本研究で得られた結果では、通常の負荷範囲では、酢酸とプロピオン酸が揮発性有機酸の構成成分となっており、負荷が高い場合には酪酸よりもむしろ吉草酸（特にイソ吉草酸）が現れている。酪酸が有機酸の相当量を占める場合は、消化状態がかなり悪化した時点である。以上の差異に関しては、供試汚泥の成分の違いによるものとも考えられるが、上記の文献は全てシリカゲルクロマト法によっているので、まずこれらの測定方法の比較検討が必要であるものと考えられる。

揮発性有機酸は消化プロセスの中間生成物を代表するものといわれているが、酸性発酵の終期における生成有機酸量を元にガス発生量を算出すると、前段で示した様に実測発生ガス量よりもかなり低くなることが認められる。これらはメタン発酵期の段階で新たな酸生成が起きているものとも考えられるが、アルコール類などの有機酸以外の中間生成物もメタン発酵の基質として重要な部分を占めるのではないかと推測される。

5. ま と め

ガスクロマトグラフを使用した揮発性有機酸の測定およびその挙動の解析により次のことがわかった。

i) ガスクロ法は蟻酸の定量ができないという欠点はあるものの、従来の蒸留滴定法よりも正確に揮発性有機酸を定量しているものと考えられる。

ii) バッチ実験を対象とした測定により、酸発酵期に揮発性有機酸を主として構成する成分は、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸であり、酢酸、プロピオン酸、酪酸が上位 3 成分となっている。又、その消費の順位は酢酸が最初であり、プロピオン酸が最後となる。

iii) 連続投入実験を対象とした分析により、通常の消化条件では酢酸とプロピオン酸が有機酸成分の内容となり、負荷条件の高い場合はプロピオン酸濃度が酢酸濃度に比較して高くなることが認められた。

iv) 上記の事項は酢酸系の有機酸とプロピオン酸系の有機酸が相異した経路でガス化されるということを示しており、プロピオン酸系の有機酸は良好な消化条件でのみ十分に分解ガス化されるものと考えられる。なお、酢酸系の代表的な成分としては酪酸があげられ、プロピオン酸系としてはイソ吉草酸があげられる。

< 参 考 文 献 >

- 1) 科学技術庁、「微生物利用による都市廃水・汚泥処理の高度化に関する総合研究」研究成果報告書 1977
- 2) Ingrid Mahr, "Untersuchungen über die Rolle der Niederen Fettsäuren beim Anaeroben Faulprozess und Einblicke in seine Biozönose", Water Research, 1969.
- 3) Lee E. Mueller et al, "Some Characteristics of Anaerobic Sludge Digestion" Sewage and Industrial Wastes June 1959.
- 4) J.F. Andrew et al, "Determination of Volatile Acids by Gaschromatography," Water and Sewage Works, April, 1964.
- 5) 佐藤, "エネルギー回収を目的とした嫌気性消化法の検討(第1報) — 消化温度と最適消化日数について —", 下水道研究発表会, 1977.
- 6) Heukelekian H., "Basic Principle of Sludge Digestion," Biological Treatment of Sewage and Industrial Treatment, (1957)