

(4) 低温域における酸発酵特性に及ぼす 温度とHRTの影響

EFFECTS OF TEMPERATURE AND HYDRAULIC RETENTION TIME ON THE CHARACTERISTICS
OF ANAEROBIC ACIDOGENESIS IN THE LOW TEMPERATURE RANGE

車 基喆*・李 玉友*・野池 達也*
Gi Cheol CHA*, Yu-You LI*, Tatsuya NOIKE*

ABSTRACT: Effect of temperature and hydraulic retention time (HRT) on the characteristics of acidogenesis in anaerobic digestion were investigated using anaerobic chemostat-type reactor, which soluble starch was fed as a substrate.

The HRTs were 0.25d, 0.5d, 1.0d and 2.0d. The experimental temperature was changed in the range from 10°C to 30°C. The degradation efficiency of the substrate and the composition of volatile fatty acids (VFA) produced in anaerobic acidogenesis were significantly affected by the temperature and HRT. The necessary HRT for obtaining the high degradation efficiency of 95% at the temperature ranges of 20°C to 30°C and 10°C to 20°C were 1.0d and 2.0d, respectively. At the condition that the temperature ranged from 20°C to 25°C and the HRT ranged from 1.0d to 2.0d, the COD yields of various products to the influent substrate in the reactors ranged in the following percentage: VSS:20 to 22%, VFA:41 to 54%, Others:9 to 30%, H_2 :6 to 12% and CH_4 :0.4 to 0.8%. The effects of temperature and HRT on the distribution of acidogenic bacteria, homo-acetogenic bacteria, acetate-consuming methanogenic bacteria and H_2 -consuming methanogenic bacteria were studied by enumerating the bacterial population levels. From this investigation, it was elucidated that the complete phase separation of acidogenesis and methanogenesis was possible by conducting the acidogenesis below the temperature of 25°C.

KEYWORDS: Anaerobic digestion, Acidogenesis, Soluble starch, Temperature characteristics, Bacterial population levels.

1. はじめに

近年、省資源・省エネルギー型廃水、汚泥処理法開発の重要性が認識され、メタン生成の機能を有する嫌気性消化法は、唯一のエネルギー回収型生物学的処理法として内外で注目されるようになった。複雑な有機物からメタンを生成する過程は酸生成細菌、水素生成性酢酸生成細菌、ホモ酢酸生成細菌およびメタン生成細菌の緊密な相互作用による生物化学反応であり、そのプロセスは加水分解、酸生成、酢酸生成およびメタン生成の4段階に分けられている。下・廃水処理の分野において、加水分解と酸生成の2段階を酸生成相、後続の2段階をメタン生成相と呼ぶことが一般的である。嫌気性消化法の効率化のためには、各物質代謝過程に関与する細菌群の代謝および分布特性を詳細に解明し、最適操作条件を把握する必要がある。嫌気性消化プロセスの酸生成相およびメタン生成相の物質代謝特性や微生物の増殖特性に関する研究は数多く行われてきているが^{1) 2)}、その大部分は中温および高温域におけるメタン生成相の研究に集中しており、低温域における酸発酵特性に関する研究は少なく、特に低温酸発酵条件における酸生成特性および細菌群の挙動に関する研究はほとんど行われていない。一方、最近の工場廃水の嫌気性消化プロセスにおいては二相嫌気性消化法の適用例も見られるようになり、無加温の酸発酵槽も数多く設置されている。また、無加温嫌気性消化を採用する場合、寒冷地では消化槽内温度が10℃近くまで降下する可能性も考えられる。従って、低温域における酸発酵特性および細菌群の挙動を解明することが必要とされる。

本研究では可溶性デンプンを基質として用い、温度を30℃から10℃まで5℃間隔に変化させて、水理

* 東北大学工学部土木工学科 〒980 仙台市荒巻字青葉

Department of Civil Engineering, Tohoku University, Aoba, Sendai, 980 Japan

学的滞留時間 (HRT) 0.25 日、0.5 日、1 日および 2 日の条件で連続実験を行い、基質の分解率、酸発酵特性および各細菌群の分布に及ぼす温度と滞留時間の影響について検討したものである。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

Fig.1 に実験装置を示す。基質はマイクロチューブポンプを用いて連続的に投入し、発生する消化ガスを循環させることによって反応槽内を攪拌し、同時に生ずる吸引力によって消化混合液の引き抜きを連続的に行う嫌気的ケモスタット型反応槽である。また温度をコントロールするために、反応槽を恒温槽内に設置した。発生したガスは、水中に溶け込まないように硫酸酸性の飽和食塩水 (H_2SO_4 . 2%vol) による水上置換法を用いて収集した。基質である溶解性デンプンは室温の条件下では変質しやすいので、冷却装置を用いて基質タンク内の温度を $3 \pm 1^\circ\text{C}$ に保持した。

2.2 種汚泥

本実験に用いた種汚泥は、仙塩流域下水処理場の下水汚泥消化槽より採取した消化汚泥に溶解性デンプンを半連続的に投入して、 35°C の温度および水理学的滞留時間 (HRT) 20 日の条件で 3 ヶ月以上基質に馴養したものである。

2.3 投入基質

本実験に用いた基質は、Table 1 に示すように、溶解性デンプンに無機栄養塩を配合した合成基質である。有機物濃度は炭水化物が $9044 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ で、 COD_{cr} としては $10656 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ である。

2.4 実験条件

実験条件は、Table 2 に示すように、温度範囲は 30°C の中温から 10°C まで、 5°C 間隔に実験温度を変化させ、各実験温度に対して 0.25 日、0.5 日、1 日および 2 日の HRT を設定した。温度に対する馴養を図るために、温度変化は 1 週間に 1°C ずつ徐々に下げ、各実験温度に対して、約 2 ヶ月間の連続運転を行った。また各 HRT 条件の実験に対して定常状態に達したことを確認するために、ガス生成量、ガス組成、揮発性脂肪酸 (VFA) 濃度および COD 濃度などに関して、1 週間に 1~2 回の測定を行った。測定値の変動範囲が平均値の 10% 以下になった時、定常状態が達成されたと見なして定常状態における 5 回測定の実験データを平均し、各実験温度での代表値とした。

2.5 細菌群計数の方法

定常状態における酸生成細菌、ホモ酢酸生成細菌、水素酸化性メタン生成細菌および酢酸酸化性メタン生成細菌の細菌数について、それぞれ以下の方法で計数した。

嫌気的操作は Hungate のガス噴射法を用い、噴射ガスは 350°C で還元銅カラムによって脱酸素された CO_2 ガスである。サンプルの希釈や接種などのあらゆる操作は嫌気的条件において行った。希釈水の組成は蒸留水 1 L あたり、 NaHCO_3 4.36g、 K_2HPO_4 0.4g、 KH_2PO_4 0.4g、 NH_4Cl 1.0g、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1g、0.1% レザス

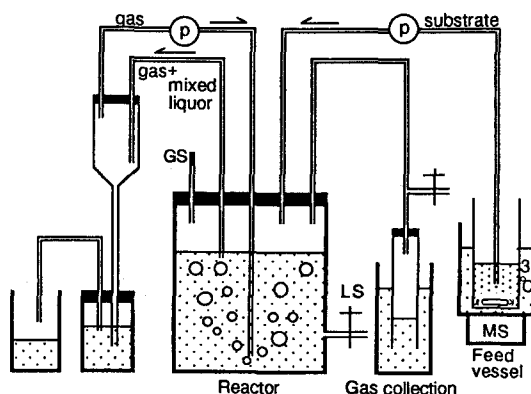


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus ; (GS) gas sampling port, (LS) mixed liquor port, (MS) magnetic stirrer

Table 1 Composition of the synthetic substrate

Components	Concentration ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Starch	10500
NH_4HCO_3	4740
NaHCO_3	2000
K_2HPO_4	125
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	15
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.125
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25

Table 2 Experimental conditions

HRT (=SRT) (d)	0.25, 0.5, 1, 2
Temperature ($^\circ\text{C}$)	$30 \rightarrow 25 \rightarrow 20 \rightarrow 15 \rightarrow 10$

Table 3 Composition of the media used for enumeration of anaerobic bacteria (per liter)

Components	Acidogenic bacteria	Homoacetogenic bacteria	Methanogenic bacteria (H ₂ -consuming)	(HAC-consuming)
Glucose	5.0 g	—	—	—
Peptone	2.0 g	—	—	—
Yeast extract	2.0 g	0.3 g	0.3 g	0.3 g
Sodium acetate	—	—	—	3.0 g
H ₂ (80%) + CO ₂ (20%)	—	2 atm ^{a)}	2 atm	—
NaCl	3.0 g	—	—	—
KH ₂ PO ₄	—	0.4 g	0.4 g	0.4 g
K ₂ HPO ₄	—	0.4 g	0.4 g	0.4 g
NH ₄ Cl	—	1.0 g	1.0 g	1.0 g
MgCl ₂	—	0.1 g	0.1 g	0.1 g
Mineral solution ^{b)}	—	10 ml	10 ml	10 ml
Vitamin solution ^{c)}	—	10 ml	10 ml	10 ml
NaHCO ₃	6.0 g	6.0 g	6.0 g	6.0 g
Cystein-HCl·H ₂ O	0.5 g	0.5 g	0.5 g	0.5 g
Na ₂ S·9H ₂ O	0.5 g	0.25 g	0.25 g	0.25 g
Resazurine	0.002 g	0.002 g	0.002 g	0.002 g
pH	7.4	7.2	7.2	7.2

a) The final gas phase of tubed medium being an H₂ (80%) + CO₂ (20%) gas mixture at 2 atmospheres pressure.

b) Contains, in grams per liter of distilled water: nitrilotriacetic acid:4.5, FeCl₂·4H₂O:0.4, CoCl₂·6H₂O:0.12, AlK(SO₄)₂:0.01, NaCl:1.0, CaCl₂:0.02, Na₂MoO₄:0.01, MnCl₂·4H₂O:0.1, ZnCl₂:0.1, H₃BO₃:0.01, CuSO₄·5H₂O:0.01, NiCl₂·6H₂O:0.02

c) Contains, in milligrams per liter of distilled water: Biotin:2, Folic acid:2, Pyridoxine HCl:10, Thiamine HCl:5, Riboflavin:5, Nicotinic acid:5, DL-calcium-pantothenate:5, Vitamine B₁₂:0.1, P-aminobenzoic acid:5, Lipoic acid:5

リン 2 ml、システイン-塩酸塩 0.5g、Na₂S·9H₂O 0.25g である³⁾。各細菌群の計数に用いた培地はTable 3 に示すように、基礎培地にそれぞれのエネルギー源を添加して作成した。供試サンプルを前記の希釈水で希釈して各細菌種の選択培地に 5 段階・5 本ずつ接種して、36±1℃の恒温孵卵器で 4 週間以上培養した。酸生成細菌、ホモ酢酸生成細菌およびメタン生成細菌の各細菌群の増殖の有無はそれぞれVFA の生成、酢酸の生成およびメタンの生成を確認することによって判定した。各細菌種のMPN(最確数)は 5-5-5法の最確数表より計算した。

2.6 分析方法⁴⁾

VFAおよびガス組成 (H₂, N₂, CH₄, CO₂)はそれぞれ FIDガスクロマトグラフィおよびTCD ガスクロマトグラフィで測定した。各水質項目は混合液を 10000rpm で10分間遠心分離して、その上澄液について分析したものである。pH、VSS および COD_{Cr}は下水試験法、炭水化物はアンスロン-硫酸法により、それぞれ測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 炭水化物の分解率

Fig.2 に各 HRT条件における炭水化物の分解率に及ぼす温度の影響を示す。炭水化物の分解率は同一のHRT 条件で温度が低いほど減少した。HRT2日の場合、15℃以上の温度条件では90%以上の分解率が得られたが、10℃になると66.1%まで減少した。HRT 0.25日の場合、20℃以上の温度条件で、74%以上の分解率が得られたのに対して、15℃および10℃では炭水化物の分解率がそれぞれ25.9%および12.9%まで低下した。一方、同一の温度条件におけるHRT の影響を見ると、炭水化物の分解率はおおむねHRT の増大に伴って高くなる。30℃から20℃までの温度条件において、HRT を2日から1日まで短縮させても炭水化物の分解率の低下がほとんどなく、95%以上に維持されている。また HRTを0.25日まで短くすると炭水化物の分解率が明らかに低下したものの、74%以上の分解率が得られている。これに対して、温度が15℃以下に低くなると分解

率が急激に低下しており、1日のHRTにおいても高い炭水化物の分解率が得られなかった。Zhangら⁵⁾は35℃の温度条件で可溶性デンプンを基質として、連続実験を行い、炭水化物の分解率に及ぼすHRTの影響を検討した結果、HRTを0.35日から2日まで変化させても炭水化物の分解率の低下がほとんど見られなかったと報告している。本研究の結果より、可溶性デンプンの高い分解率を得るためには、20℃以上の温度では1日で十分であるのに対して、15℃以下の場合には2日以上HRTが必要であることが分かる。

3.2 MLVSS 濃度

Fig.3はMLVSS濃度に及ぼす温度とHRTの影響を示している。この結果より、MLVSS濃度は同一のHRT条件で温度が高いほど高く、また同一の温度条件ではHRTが長いほど高いことが分かった。20℃以上の温度条件において、MLVSSの濃度は1450～2050 mg・L⁻¹の範囲にあるが、15℃以下の温度条件においては、MLVSS濃度は1152 mg・L⁻¹まで大きく低下したことが見られる。これをFig.2とFig.3およびTable 4と関連させて考察すると、基質分解率、菌体濃度およびVFA生成量に対する温度の影響はほぼ同一の傾向を示すことが分かる。

3.3 VFA の生成

各実験条件におけるTotal VFAおよびその組成をTable 4に示す。実験では酢酸、プロピオン酸、i-酪酸、n-酪酸、i-吉草酸、n-吉草酸、i-カブロン酸 および n-カブロン酸の8種類のVFAについて測定したが、

iso系のVFAは微量しか検出されなかったもので、ここに示さなかった。Table 4に示したように、30℃、25℃、20℃、15℃および10℃でのTotal VFA濃度はHRT 2日の条件でそれぞれ6138 mg・L⁻¹、5751 mg・L⁻¹、4821 mg・L⁻¹、4354 mg・L⁻¹、3739 mg・L⁻¹であったのに対して、HRT 0.25日の条件ではそれぞれ3934 mg・L⁻¹、3937 mg・L⁻¹、1593 mg・L⁻¹、471 mg・L⁻¹および153 mg・L⁻¹と低くなっている。これはグルコースを用いて行った遠藤ら⁶⁾の研究報告と同様な傾向を示している。生成したVFA組成としては、あらゆる実験条件において酢酸、プロピオン酸および酪酸の3種類が主成分であるが、その構成割合が温度とHRTによって異なっている。30℃の温度条件では0.25日の短いHRTにおいて、VFA濃度はn-酪酸>酢酸>プロピオン酸の順で、n-酪酸が最も多く生成したのに対して、HRTが2日と長くなると、VFA濃度の順序はプロピオン酸>酢酸>n-酪酸に変化し、プロピオン酸が多量に生成した。一方、25℃以下の温度条件では、いずれのHRTにおいても酢酸とn-酪酸が多量に生成し、一般にメタン生成相において蓄積しやすいプロピオン酸はあまり生成されなかった。この結果は、二相消化の酸生成相を25℃以下の温度条件にコントロールすることによってメタン生成相で蓄積しやすいプロピオン酸の生成が抑制できることを示唆している。本研究におけるpH値は全温度条件において5.8～6.7であり、各温度条件でHRTが長いほどpH値は減少した。これはVFA生成量の増加によると考えられる。

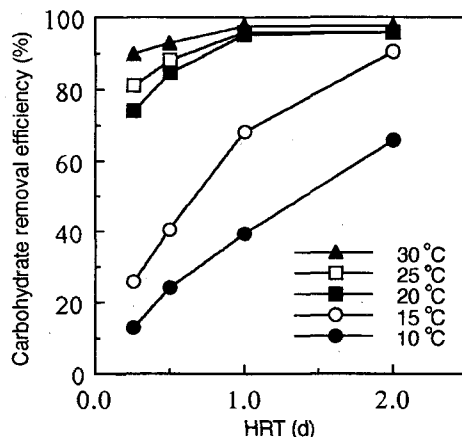


Fig.2 Effect of temperature on the carbohydrate removal efficiency at various HRTs

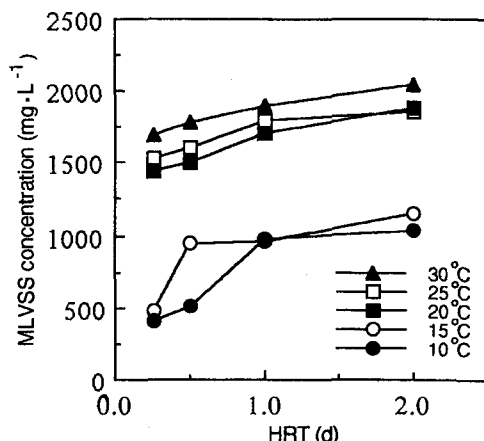


Fig.3 Effect of temperature on the MLVSS concentration at various HRTs

Table 4 Effects of temperature and HRT on the pH, the volatile fatty acids production and the gas production rate

Temp. (°C)	HRT (d)	pH	VFA production (mgCOD·L ⁻¹)						Gas production			
			Total	HAC	HPR	Composition n-HBU	n-HVA	n-HCA	rate ^{a)}	Composition (%) CO ₂ H ₂ CH ₄		
30	0.25	6.4	3933.9	1005.2	107.6	2684.1	82.1	0	2811.2	64.0	34.4	0.3
	0.5	6.2	4928.3	957.1	331.2	3487.1	112.0	0	4096.0	64.7	33.9	0.4
	1	5.8	6415.9	1087.0	2707.6	1878.4	182.3	401.5	2449.0	66.8	28.9	1.8
	2	5.8	6137.6	1181.9	3333.9	818.4	280.0	446.0	3334.6	70.7	26.6	1.3
25	0.25	6.5	3937.0	1108.5	80.1	2799.0	208.3	0	2607.9	65.1	33.6	0.1
	0.5	6.3	4782.6	1376.9	75.7	3214.8	106.7	0	3472.2	63.4	35.3	0.1
	1	6.2	5685.4	1404.0	283.7	3737.5	91.6	136.8	5107.8	62.6	34.2	1.3
	2	6.3	5751.4	1792.5	524.6	2654.8	152.1	447.3	3046.2	67.5	30.4	0.9
20	0.25	6.3	1592.8	461.7	170.1	914.1	18.5	20.3	2201.3	70.1	28.9	0.07
	0.5	6.4	2136.1	641.6	68.0	1373.7	13.0	26.4	2995.2	61.6	37.2	0.07
	1	6.3	4358.6	909.4	133.6	3200.9	19.1	86.8	4345.0	60.4	37.8	0.6
	2	6.0	4821.3	1320.8	109.8	2923.6	37.0	389.4	4690.5	63.3	35.4	0.3
15	0.25	6.7	471.3	187.0	133.3	129.6	10.2	11.2	476.3	74.1	17.3	0.07
	0.5	6.7	549.6	133.6	33.8	371.7	5.9	4.6	1120.5	68.8	28.6	0.07
	1	6.3	2196.9	494.2	152.7	1488.1	42.3	19.6	1636.1	70.6	26.9	0.3
	2	6.2	4353.5	1306.1	182.9	2836.2	9.6	18.7	3628.0	65.4	33.5	0.1
10	0.25	6.6	152.6	78.3	19.4	46.1	8.8	0	111.2	57.9	5.8	0.05
	0.5	6.5	243.2	119.7	22.8	79.3	21.4	0	310.5	68.7	16.4	0.06
	1	6.3	1767.2	666.5	302.2	731.8	66.7	0	554.7	75.4	14.1	0.3
	2	6.0	3739.1	1221.6	203.7	2214.5	44.3	0	2040.3	72.7	23.6	0.1

a) mL · L⁻¹ · d⁻¹

3.4 ガス生成

Table 4 に示すように、ガス生成速度は全体的に温度が低く、HRT が短いほど減少した。ガス組成はCO₂ 58 ~ 75 %、H₂ 6 ~ 38%、CH₄ 0.05 ~ 1.8%で、温度とHRT によって変化しているが、いずれの実験条件においてもCO₂ とH₂が主成分となっており、メタンは微量しか生成しなかった。特にH₂は HRT 0.5日以上の条件で温度が30℃から20℃までの低下に伴い増加し、H₂の蓄積が見られた。

3.5 酸生成細菌およびメタン生成細菌の分布

Fig. 4 は酸生成細菌およびメタン生成細菌の生菌数の分布に及ぼす温度と HRTの影響を示している。酸生成細菌の生菌数は温度の低下および HRTの短縮に伴って若干減少しているが、全体としては顕著な変化がなく、いずれの実験条件においても、その菌数が10⁷ ~ 10⁹ MPN·mL⁻¹の範囲にあった。Chen²⁾は中温と高温の条件でデンプン分解細菌の生菌数は10⁷ ~ 10⁸ MPN·mL⁻¹であることを報告している。このことより酸生成細菌は高温から低温にわたって温度の影響をほとんど受けないことが分かる。これに対して、ホモ酢酸生成細菌数は 25℃と 30℃の各 HRT条件において細菌数が10⁶ ~ 10⁷ MPN·mL⁻¹程度であるが、温度条件が 20℃以下になるとホモ酢酸生成細菌の生菌数は急激に減少し、各 HRT条件において 10³ MPN·mL⁻¹以下になっている。李⁷⁾は35℃の下水汚泥消化槽において、ホモ酢酸生成細菌数が10⁵ ~ 10⁷ MPN·mL⁻¹のオーダーで検出されたことを報告している。Zhang ら⁵⁾は 35℃の温度条件で、ホモ酢酸生成細菌数は HRT 2日 ~ 0.35日においてHRT が短いほど増加し、10⁶ ~ 10⁹ MPN·mL⁻¹ほど計数されたと報告している。本研究の結果はホモ酢酸生成細菌数が25℃以上の温度条件で10⁶ ~ 10⁷ MPN·mL⁻¹にあり、20℃以下の条件になると 3 ~ 6 オーダーほど減少した。このことよりホモ酢酸生成細菌は 25℃以上の温度条件で温度の影響をほとんど受けないが、20℃以下になると温度および HRTに大きく影響されることが分かる。一方、酢酸資化性メタン生成細菌数は 30℃の全HRT 条件においては 10⁴ MPN·mL⁻¹のオーダーで検出されたが、25℃の温度条件では急激に減少し、HRT 0.5 日以下では検出されなかった。さらに20℃以下のあらゆる温度条件においては酢酸資化性メタン生成細菌が全く検出されなかった。この結果より、25℃における酢酸資化性メタン

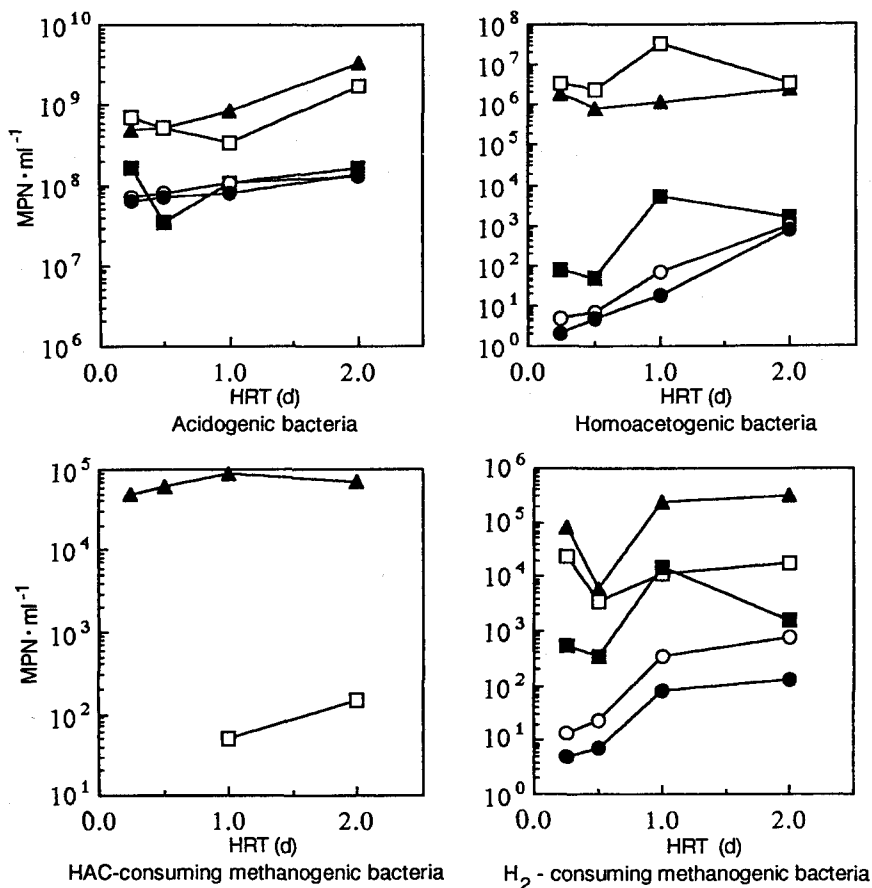


Fig.4 The distribution of bacterial population;(▲) 30 °C,(□) 25 °C,(■) 20 °C,(○) 15 °C,(●) 10 °C.

生成細菌の washoutが生ずる HRTは1日より短いものに対して、温度が20℃以下になると、washout が生ずる HRT は2日以上になることが分かる。水素資化性メタン生成細菌数は30℃の温度条件で $10^3 \sim 10^5 \text{ MPN} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 程度であるが、25℃以下の温度条件では完全な washout現象は見られなかったものの、水素資化性メタン生成細菌が $10^3 \text{ MPN} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 以下と低く計数された。一般的に、メタン生成が順調に進んでいる中温消化槽における酢酸資化性および水素資化性メタン生成細菌の細菌数は $10^6 \sim 10^8 \text{ MPN} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ のオーダーで計数されている^{7) 8)}。しかし、本研究の一番長いHRT 2日の条件においてもメタン生成細菌は最大でも $10^5 \text{ MPN} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 程度しか検出されなかった。この結果より、30℃以下の温度条件ではメタン生成細菌の washout現象が HRT 2日で起こることを示唆している。また従来の35℃における研究によれば、HRT を0.5日まで短くしても、水素資化性メタン生成細菌が多く増殖しており、HRT 制御による完全な二相分離が困難であるとされていたが、本研究によれば25℃以下の低温酸発酵を行うことによって、酢酸資化性メタン生成細菌および水素資化性メタン生成細菌はほぼ washoutされていることが分かる。

3.6 COD 物質収支および二相分離

各実験条件における物質分解状況の全体を把握するためには、COD 物質収支を取って見るのが分かりやすい。本研究では流入 CODを100%とし、流出を残存炭水化物、菌体VSS、VFA、Others（その他の溶解性有機物）、H₂およびCH₄の6つの部分に分けて、各条件の反応槽におけるCOD物質収支を算出し、その結果をTable 5に示す。Table 5に示すように、あらゆる実験条件において流出CODの回収率は92～110%の

Table 5 COD mass-balance

Temp. (°C)	HRT (d)	Inf. COD (%)	Effluent COD (%)						Recovery
			Carbo. ^{a)}	Products					
				VSS	VFA	Others ^{b)}	H ₂	CH ₄	
30	0.25	100	9.1	19.4	36.9	23.0	6.5	0.2	95.1
	0.5	100	6.5	20.5	46.2	13.9	9.3	0.44	96.9
	1	100	2.0	21.8	60.2	2.6	4.7	1.2	92.7
	2	100	1.9	23.5	57.6	3.8	5.9	1.2	93.9
25	0.25	100	17.6	17.6	36.9	21.9	5.9	0.07	99.9
	0.5	100	11.2	18.4	44.9	15.1	8.2	0.09	97.9
	1	100	3.7	20.7	53.3	12.3	11.7	0.8	103.5
	2	100	3.5	21.2	53.9	9.4	6.2	0.7	94.9
20	0.25	100	23.9	16.6	14.9	50.1	4.3	0.04	109.9
	0.5	100	14.0	17.2	20.0	50.3	7.5	0.02	109.1
	1	100	4.0	19.5	40.9	29.8	11.0	0.7	106.4
	2	100	3.8	21.7	45.2	25.1	11.1	0.4	107.3
15	0.25	100	67.0	5.4	4.4	22.4	0.6	0.01	99.8
	0.5	100	54.1	10.9	5.2	33.6	2.1	0.02	105.9
	1	100	28.9	11.1	20.6	37.0	2.9	0.1	100.5
	2	100	8.4	13.2	40.9	34.1	8.1	0.09	104.8
10	0.25	100	78.9	4.6	1.4	14.4	0.04	0.001	99.3
	0.5	100	68.6	5.8	2.3	22.7	0.3	0.005	99.7
	1	100	54.6	11.2	16.6	17.6	0.5	0.04	100.5
	2	100	30.7	11.8	35.1	19.8	3.2	0.05	100.7

a) Carbo. = Carbohydrate b) Others = Soluble COD - VFA - Carbohydrate

範囲にある。炭水化物の酸発酵過程に及ぼす温度と HRT の影響を見ると、温度の上昇および HRT の増大に伴って、未分解の炭水化物は少なくなっている。これに対して、生成物である VFA および菌体 VSS の収率は徐々に高くなっている。温度が 20℃ 以上、また HRT が 1 日以上条件においては炭水化物の残存率が 4.0% 以下となり、基質がほとんど分解されていると考えられる。このような酸発酵反応がほぼ完全に進行した場合には流入 COD に対する菌体 VSS、VFA、Others および H₂ の収率はそれぞれ 20~24%、41~60%、3~30%、5~12% の範囲で変化している。Table 5 において Others は炭水化物の酸発酵過程で生成した VFA 以外の溶解性有機物を意味している。本研究では Others は多く生成されており、多い場合にはその収率が 50% に達している。その中味については分析していないが、酸発酵の代謝経路⁹⁾ および残存炭水化物量との関連性から見て、それらはアルコール類あるいはその他の酸発酵中間体であると考えられる。本研究のあらゆる実験条件においては、メタンの収率は 1% 以下と低く、消化ガスにおけるメタンの含有率は 1.8% 以下になっている。メタンの変わりに水素ガスが多く生成し、その収率は投入 COD の 12% に達している場合もある。また、消化ガスにおける水素の含有率は全実験条件にわたって 6~38% の範囲で変化している。矢口ら¹⁰⁾ は本研究と同一の基質を用い、35℃ における嫌気性消化を行った結果、HRT が 0.7 日以下の条件では、メタンの生成は完全に停止し、変って水素の発生が活発になることを報告している。一方、Zhang ら⁵⁾ は HRT が 0.35 日ほど短くても、水素資化性メタン生成細菌の増殖により、投入 COD の 4% 程度のメタンが生成し、酸生成とメタン生成の完全な二相分離が難しいと報告している。本研究によれば、温度を 25℃ 以下に制御することによって HRT が 2 日まで長くてもメタンがほとんど生成せずメタン生成細菌は明らかに wash out されている。この結果は低温酸発酵を行うことにより、完全な二相分離が実現できることを示唆している。

3.7 比酸生成速度

Fig. 5 は比酸生成速度に及ぼす温度と HRT の影響を示している。同一温度条件において、比酸生成速度はおおむね HRT が短いほど高くなっている。また同一 HRT において、比酸生成速度は温度の上昇に伴って高く

なっているが、HRT 2日の場合には、温度変化による顕著な影響がなかった。これは HRT 2日の条件では基質濃度が制限因子になっているためである。Lin¹¹⁾は比メタン生成速度に及ぼす温度と HRTの影響を検討した結果、比メタン生成速度は温度が低く、また HRTが長いほど低下することを報告している。本研究の結果をLinの実験結果と比較すると、酸生成菌およびメタン生成菌の代謝活性に対する温度と滞留時間の影響はほぼ同様なパターンを示すことが分かる。

4. おわりに

可溶性デンプンを基質とした連続実験を行い、酸発酵特性に及ぼす温度と滞留時間の影響を検討した結果、次のような知見が得られた。

- (1) 炭水化物の分解率は温度および HRTにより大きく影響される。20℃以上の温度条件ではHRT 1日で95%以上の炭水化物分解率が得られている。15℃以下の温度条件では炭水化物の分解率が急激に低下したため、90%以上の高い分解率を得るにはHRTを2日以上長くする必要がある。
- (2) 酸発酵により生成したVFAの主成分は酢酸、プロピオン酸および酪酸であり、その構成割合は温度とHRTによって異なる。30℃の温度条件ではHRTが長いほどプロピオン酸が多量に生成したが、25℃以下の温度条件では生成したVFAは酢酸と酪酸が主成分となり、プロピオン酸はあまり生成しなかった。即ち、二相消化の酸生成相を25℃以下にコントロールすることによって、メタン生成相で蓄積しやすいプロピオン酸の生成が抑制できる。
- (3) 酸生成細菌およびメタン生成細菌数は温度とHRTによって大きく左右される。酸生成細菌は温度の低下およびHRTの短縮に伴って若干減少しており、温度条件が10～30℃、HRTが0.25～2日の条件において、 $10^7 \sim 10^9$ MPN・mL⁻¹のオーダーで計数された。また、ホモ酢酸生成細菌数は25℃、30℃では $10^6 \sim 10^7$ MPN・mL⁻¹のオーダーで計数されたが、20℃以下の温度では 10^3 MPN・mL⁻¹以下に低下している。一方、水素資化性メタン生成細菌および酢酸資化性メタン生成細菌のwashoutが生ずるHRTは温度によって大きく異なっている。温度が25℃以下、HRTが2日以下の条件で酸発酵を行う場合には、酢酸資化性メタン生成細菌および水素資化性メタン生成細菌はほとんどwashoutされている。
- (4) 酸発酵を20～25℃の低温域で行う場合、HRT1日で酸生成反応が十分進行していたのに対して、メタン生成はほとんど見られなかった。このような条件においては流入CODに対する菌体VSS、VFA、Others、H₂およびメタンの収率はそれぞれ20～22%、41～54%、9～30%、6～12%および0.4～0.8%であった。この結果から、酸発酵を低温域で行うことにより酸生成相とメタン生成相の完全な二相分離が可能と考えられる。

謝辞：本研究を行うに当たり、実験の面でご尽力いただいた東北大学工学部土木工学科学生（当時）三宅将君に心より感謝致します。

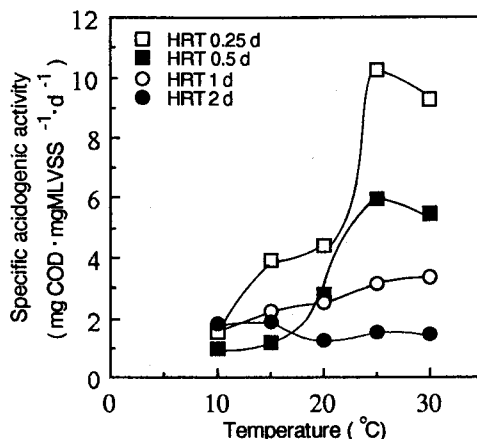


Fig.5 Specific acidogenic activity in relation to digestion temperature

[参 考 文 献]

- 1) R.I.Mackie and M.P.Bryant; Metabolic activity of fatty acid oxidizing bacteria and CO₂ to methanogenesis in cattle waste at 40°C and 60 °C, Appl. Environ. Microbiol., Vol.41, pp.1363-1373, 1981
- 2) M. Chen; Difference in sporogenous bacterial populations in thermophilic (55 °C) and mesophilic (35 °C) anaerobic sewage digestion, Appl. Environ. Microbiol., Vol.53, pp.2414-2419, 1987
- 3) M.Braun, S.Schoberth and K.Gottshalk; Enumeration of bacteria forming acetate from H₂ and CO₂ in anaerobic habitats, Arch. Microbiol., Vol.120, pp.201-204, 1979
- 4) 李 玉友, 野池達也; 嫌気性消化の酸生成相における余剰活性汚泥の分解特性, 水質汚濁研究, Vol.10, pp.729-740, 1987
- 5) T.C. Zhang and T. Noike; Comparison of one-phase and two-phase anaerobic digestion in characteristics of substrate degradation and bacterial population levels, Water Sci. Technol., Vol.23, Kyoto, pp.1157-1166, 1991
- 6) 遠藤銀朗, 野池達也, 松本順一郎; 嫌気性消化の酸生成相に及ぼす温度とpHの影響, 土木学会論文報告集, 第 330号, pp.49-57, 1983
- 7) 李 玉友, 野池達也; 汚泥の嫌気性消化における細菌群の分布と物質分解特性—メタン生成菌とホモ酢酸生成菌を中心として—, 水質汚濁研究, Vol.12, pp.771-780, 1989
- 8) M. Chartrain, L. Bhatnagar and J.G.Zeikus; Microbial ecophysiology of whey biomethanation : Comparision of carbon transformation parameters, species composition and starter culture performance in continuous culture, Appl. Environ. Microbiol., Vol.53, pp.1147-1156, 1987
- 9) R.Y.スタニエ et al著, 高橋 甫 ら訳; 微生物学 (下), 第5版, 培風館, pp.118-138, 1989
- 10) 矢口淳一, 野池達也, 松本順一郎; 可溶性デンプンの嫌気性発酵に関する研究, 第36回土木学会年講, 1978
- 11) C.Y. Lin, T.Noike and J. Matsumoto; Temperature characteristics of the methanogenesis in anaerobic digestion, Water Sci. Technol., Vol.19, Rio., pp.299-310, 1987