

(6) 嫌気性酸生成相における水素生成に及ぼす基質濃度の影響

EFFECTS OF SUBSTRATE CONCENTRATION ON HYDROGEN PRODUCTION IN ACID-FORMING PHASE OF ANAEROBIC TREATMENT PROCESSES

小木曾直行^{*}・中村玄正^{*}・松本順一郎^{*}

Naoyuki Ogiso^{*}, Michimasa Nakamura^{*}, Jun'ichiro Matsumoto^{*}

ABSTRACT; Effects of substrate concentration on the hydrogen gas production in acid-forming phase of anaerobic treatment process were investigated using chemostat-reactors. Six reactors were used with the influent glucose concentrations of 1,000, 3,162, 10,000, 31,620, 100,000, 316,200 mg/l, respectively. The SRT of each reactor was set at 4 hours and the reactor temperatures were maintained at $30 \pm 1^\circ\text{C}$. The glucose degradation efficiencies of each reactors were decreased with increasing substrate concentrations. The most effective hydrogen production was performed when influence substrate concentration was 10,000 mg/l. Hydrogen gas was not produced sufficiently in the concentration range of 1,000-3,162 mg/l because substrate concentrations were low. The production rate of hydrogen gas did not increase when the substrate concentrations were 100,000 mg/l or above. Most of the COD_{Cr} was not removed from the liquid phase of all reactors at a SRT of 4 hours, which is the most suitable SRT for the highest hydrogen production rate. The effects of glucose concentration on the distribution of total anaerobic bacteria, acid forming bacteria, genus *Clostridium* and sulfate reducing bacteria were studied by counting colony forming unit.

KEYWORDS; anaerobic treatment process, acid-forming phase, hydrogen gas production, substrate concentrations, COD mass balance

1. はじめに

下水やし尿、あるいは産業廃水に含まれる有機物は人間活動の最終廃棄物ではなく、利用可能で貴重な資源であると考えられる。嫌気性消化法は、これまでエネルギー回収型処理法として、消化ガスの回収が実用であるとして注目され、研究・開発が行われてきている。現在わが国では下水汚泥やし尿処理法として嫌気性消化法が採用され、発生するメタンガスの燃料利用とともに16ヶ所で消化ガス発電が行われている。今後も消化ガス発電などの余剰エネルギーの有効利用施策が推進されると思われる¹⁾。嫌気性処理過程で生成するその他の資源の中には、水素、エタノール、酢酸等が考えられる。中でも水素は燃料として、単位重さ当たりのカロリーが他の燃料と比較して抜群に高いといった優れた特性を持っており、将来は化石燃料に代わるエネルギー源になるであろうと期待されている²⁾。通常の嫌気性処理過程の中では、水素は異なる細菌群の菌種間水素伝達により速やかに消費されるのであまり多く検出されることはない。

^{*} 日本大学工学部土木工学科 (Dept. of Civil Engineering, College of Engineering, Nihon Univ.)

嫌気的な分解過程における酸生成細菌の水素の生成はおよそ次の通りである。すなわち、高分子有機物が分解して生成したプロピオン酸、酪酸、吉草酸などの炭素数が3以上の揮発性脂肪酸（VFA）は、水素生成性酢酸生成細菌と呼ばれる細菌群により酢酸へと分解される。この際にプロトンの還元による水素生成が行われる。また、ホモ酢酸生成細菌は酢酸から水素と二酸化炭素を生成したり、反対に水素と二酸化炭素から酢酸を生成したりする。しかし水素が蓄積し圧が高くなると、プロピオン酸などの標準自由エネルギー変化が正值の反応は進行が停止し、このため有機物の分解に支障が生じることから、嫌気性処理過程で生成した水素は、水素を消費する細菌群により速やかに処理されなければならない。

嫌気性酸生成相における物質分解特性については、基質に炭水化物を用いた実験がいくつか行われている。神戸ら³⁾⁴⁾はグルコースを基質に用いた研究で、酸生成相の水素生成と細菌群の分布特性について検討している。遠藤⁵⁾はグルコースを基質に用いた研究で、酸生成相の動力学的特性を明らかにしている。Zoetemeijerら⁶⁾⁷⁾はグルコースを基質に用いた研究で、VFA等の発酵産物の構成がSRTと温度とpHにより変化することを報告している。車ら⁸⁾⁹⁾はデンプンを用いた実験で、低温域における酸発酵特性を明らかにしている。松井ら¹⁰⁾は気相部を減圧して水素コントロールの研究を行っている。

本研究は、嫌気性処理の酸生成相で生成する水素の回収の可能性を検討する一連の研究の一環である。これまで水素生成に及ぼすSRT³⁾、温度⁴⁾、pH¹¹⁾の影響について研究を行ってきたが、本報告では流入有機物濃度の違いが水素生成にどのような影響を及ぼすのか検討することを目的としている。すなわち、嫌気性酸分解過程で生成する水素の回収の可能性を基質濃度の点から検討するとともに、嫌気性細菌群の分布特性についても検討した。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

実験装置の概略をFig. 1に示す。実験装置は硬質ガラス製の嫌気性ケモスタット型反応槽である。反応槽の全有効容量は2.8ℓ、うち液相部容量は1.0ℓである。流入基質は貯留槽からマイクロチューブポンプを用いて連続的に反応槽内に注入した。槽内水の攪拌は発生したガスをガスポンプで循環させ液相内で曝気して行った。発生したガスはシリンドーを通じてガスバックから回収した。基質は貯留槽内で変質しないようにクーラーを用いて、5℃以下に冷却した。

2.2 実験条件

本研究では酸生成相での水素回収の可能性を基質濃度の点から検討することを目的としている。先に行われた神戸ら³⁾の研究により水素生成速度は、SRTが2～4hrの範囲では短いほど大きいことが分かったが、SRT=2hrでは基質分解率が低いので本研究ではSRT=4hrに設定した。また、SRTを4hrに設定することにより、メタン生成細菌をwash-outするようにした。基質にグルコースを用いた理由は、短いSRTでも高い分解率が得られることと、文献⁶⁾⁸⁾から炭水化物の分解により高い割合の水素が検出されていることによるものである。基

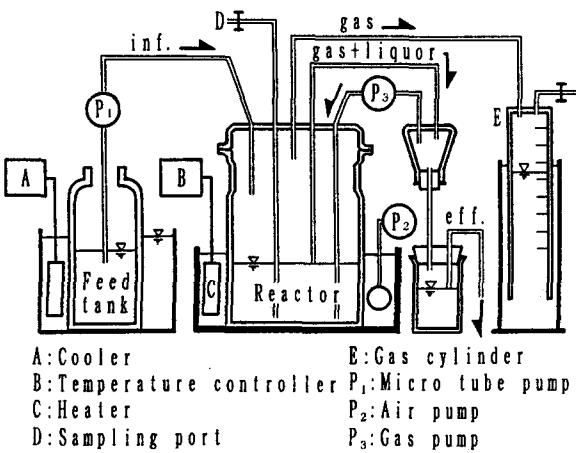


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

Table 1 Substrate and nutrient composition

Substrate		
Glucose	1000	mg/ℓ
	3162	mg/ℓ
	10000	mg/ℓ
	31620	mg/ℓ
	100000	mg/ℓ
	316200	mg/ℓ
Nutrient composition		
Yeast extract	100	mg/ℓ
NaHCO ₃	4800	mg/ℓ
NH ₄ Cl	38.2	mg/ℓ
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	34.6	mg/ℓ
KH ₂ PO ₄	5.2	mg/ℓ
MgCl ₂ ·6H ₂ O	32.0	mg/ℓ
MnSO ₄ ·4H ₂ O	5.2	mg/ℓ
CuSO ₄ ·5H ₂ O	1.6	mg/ℓ
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.03	mg/ℓ
FeSO ₄ ·7H ₂ O	8.0	mg/ℓ

Table 2 Composition of the media used for enumeration of anaerobic bacteria

Total anaerobic bacteria		Genus <u>Clostridium</u>	
Mineral solution I ^{a)}	75.0 ml/ℓ	Beef extract	10.0 g/ℓ
Mineral solution II ^{b)}	75.0 ml/ℓ	Yeast extract	1.5 g/ℓ
Resazurin(0.2%)	0.5 ml/ℓ	Peptone	10.0 g/ℓ
Peptone	10.0 g/ℓ	Soluble starch	1.0 g/ℓ
Yeast extract	5.0 g/ℓ	Dextrose	1.0 g/ℓ
Beef extract	2.0 g/ℓ	Sodium acetate	5.0 g/ℓ
Hemin(0.07%)	10.0 ml/ℓ	L-cysteine	0.5 g/ℓ
Na ₂ CO ₃ (8.0%)	50.0 ml/ℓ	Resazurin(0.2%)	0.5 ml/ℓ
L-cysteine·HCl·H ₂ O	0.3 g/ℓ	Na ₂ S(4.0%)	1.0 ml/ℓ
Agar	17.0 g/ℓ	Ferric citrate(7.0%)	1.0 ml/ℓ
		Agar	17.0 g/ℓ

Acid forming bacteria		Sulfate reducing bacteria	
Mineral solution I ^{a)}	75.0 ml/ℓ	KH ₂ PO ₄	0.5 g/ℓ
Mineral solution II ^{b)}	75.0 ml/ℓ	NH ₄ Cl	1.0 g/ℓ
Peptone	10.0 g/ℓ	Na ₂ SO ₄	2.0 g/ℓ
Yeast extract	5.0 g/ℓ	CaCl ₂	0.3 g/ℓ
Resazurin(0.2%)	1.0 ml/ℓ	MgSO ₄ ·7H ₂ O	2.0 g/ℓ
Dextrose	0.25 g/ℓ	Sodium lactate	2.0 g/ℓ
Cellobiose	0.25 g/ℓ	Propionic acid	0.4 ml/ℓ
Maltose	0.25 g/ℓ	Sodium acetate	0.5 g/ℓ
Soluble starch	0.25 g/ℓ	Yeast extract	1.0 g/ℓ
L-cysteine·HCl·H ₂ O	0.3 g/ℓ	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.1 g/ℓ
Na ₂ CO ₃ (8.0%)	2.5 ml/ℓ	L-cysteine·HCl·H ₂ O	0.5 g/ℓ
Agar	17.0 g/ℓ	Na ₂ CO ₃	0.2 g/ℓ
		Resazurin(0.2%)	0.5 ml/ℓ
		Mineral solution III ^{c)}	10.0 ml/ℓ
		Trace vitamin solution ^{d)}	10.0 ml/ℓ
		Agar	17.0 g/ℓ

a) Contains per liter of distilled water.

K₂HPO₄(6.0g)

b) Contains per liter of distilled water.

KH₂PO₄(6.0g), (NH₄)₂SO₄(6.0g), NaCl(12.0g), MgSO₄·7H₂O(2.6g), CaCl₂·2H₂O(0.16g)

c) Contains per liter of distilled water (pH to 7.0 with KOH)

Nitritotriacetic acid(1.5g), MgSO₄·7H₂O(3.0g), MnSO₄·7H₂O(0.63g), NaCl(1.0g),

FeSO₄·7H₂O(0.1g), CoCl₂(0.1g), ZnSO₄·7H₂O(0.178g), CuSO₄·5H₂O(0.01g),

AlKSO₄·12H₂O(0.01g), H₃BO₃(0.01g), NaMoO₄·2H₂O(0.01g)

d) Contains per liter of distilled water.

Biotin(2mg), Folic acid(2mg), Pyridoxine hydrochloride(10mg), Lipoic acid(5mg),

P-aminobenzoic acid(5mg), DL-calcium pantothenate(5mg), Vitamin B₁₂(0.1mg),

Riboflavin(5mg), Nicotinic acid(5mg), Thiamine hydrochloride(5mg)

質・栄養塩組成をTable 1に示す。流入水は水道水にグルコース濃度を、1,000、3,162、10,000、31,620、100,000、316,200mg/ℓになるように加え、さらに栄養塩類も加えたものであり、6基の反応槽を平行運転し同時比較実験を行えるようにした。本研究はグルコース濃度の相対的な比較であり、栄養塩濃度については変化させていない。C/N比の範囲は40~12,650である。反応槽内温度は先に行われた神戸ら⁴⁾の研究により、水素生成速度は25℃付近で最大になることが分かったが、酸生成細菌の至適温度を考慮して $30 \pm 1^\circ\text{C}$ に設定した。

2.3 種汚泥および馴致

実験に供した汚泥は、郡山市の終末処理場の消化汚泥である。これを約2ヵ月間かけて徐々にグルコース投入量を増やし基質のグルコースについて馴致すると共に、SRTを短くしていった。次にそれぞれのグルコース濃度の設定に当たっては15~30日にわたり徐々に移行させた。その後、VFA濃度およびガス生成量が安定し、定常期に入ったものとして各水質項目の分析に入った。

2.4 分析方法

pH (ガラス電極法)、 COD_{Cr} 、VSSは下水試験方法に従い分析した。グルコース濃度はソモギ法¹²⁾で測定した。VFA濃度とエタノールはFIDガスクロマトグラフィーで、ガス組成(H_2 , N_2 , CH_4 , CO_2)はTCDガスクロマトグラフィーで測定した。

2.5 嫌気性細菌の培養方法

Table 2に各細菌群の計数に用いた培地を示す。分離培養にあたっては選択培地を用いたロールチューブ法で行った。各細菌を $30 \pm 1^\circ\text{C}$ で20日間培養した後、コロニー形成数(CFU/mℓ)を測定した。

3. 実験結果と考察

約3ヶ月間にわたる定常期間中の分析結果を平均し、各グルコース濃度に対する代表値とした。

3.1 グルコースの分解

Fig. 2 にグルコース濃度とグルコース分解率との関係を示す。これまでの研究結果に基づき水素生成速度を最大にするために滞留時間を4hrに設定したので、グルコース濃度が高くなると未分解のまま流出するグルコースの割合が増加した。グルコース分解率は濃度の一番低い1,000mg/ℓでは96%であるが、グルコース濃度が高くなるにつれ81, 45, 34, 13, 11%と順に低下した。なおグルコース濃度316,200mg/ℓでは分析時の希釈倍率が高く直接グルコース濃度を測定することが困難であったので、VFA, エタノール, VSS等の生成物からグルコース消費量を計算し、分解率を求めた。

3.2 VSS濃度

基質の分解率を高め水素生成速度を大きくするためには、反応槽内により多くの菌体を増殖させることと、その増殖した菌体の活性を高めることが重要である。本実験では流入

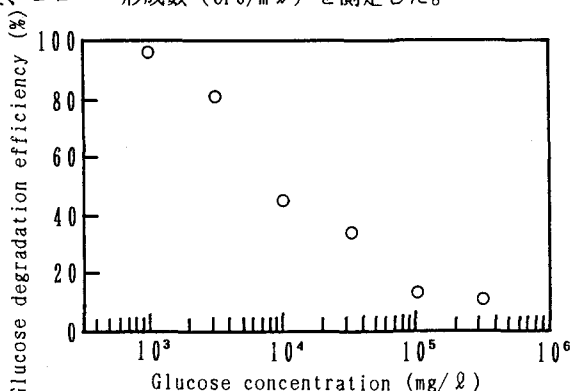


Fig. 2 Relationship between glucose concentration and glucose degradation efficiency

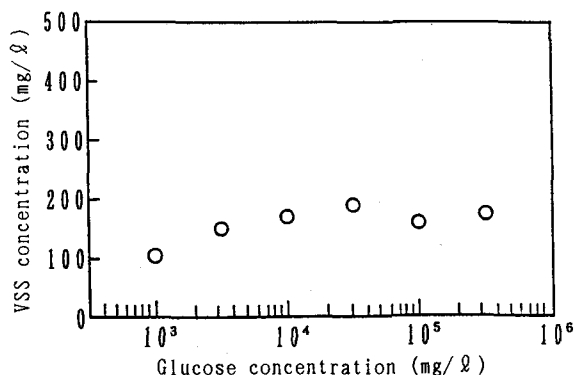


Fig. 3 Relationship between glucose concentration and VSS concentration

水は溶解性物質しか含んでいないので、VSSは増殖した菌体の代表値であると考えてよい。Fig. 3にグルコース濃度とVSS濃度の関係を示す。グルコース濃度が3,162~316,200mg/ℓの範囲では、VSS濃度は200mg/ℓ付近であり、グルコース濃度の違いによるVSS濃度の影響は見られない。最もグルコース濃度の低い1,000mg/ℓでは、VSS濃度110mg/ℓであった。従って、グルコース濃度が高い場合は基質の十分な供給を受けて菌体量はそれぞれ近い値を示し、グルコース濃度が低いところでは細菌の増殖に対し十分な基質が供給されないで菌体量が少なくなったものと考えられる。

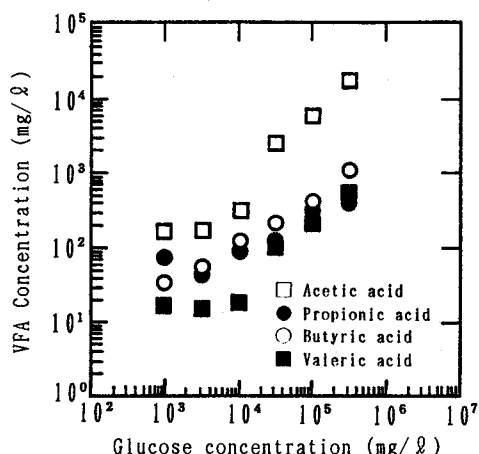


Fig. 4 Relationship between glucose concentration and volatile fatty acids in effluent

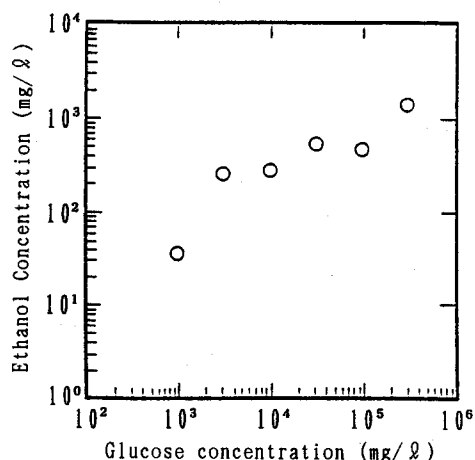


Fig. 5 Relationship between glucose concentration and ethanol concentration in effluent

3.3 VFAおよびエタノール濃度

Fig. 4にグルコース濃度とVFA濃度の関係を示す。これよりグルコース濃度が指数関数的に増大するにつれて酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸の濃度も指数関数的に増大することが分かる。またVFA濃度は、酢酸が最も高かった。Fig. 5にグルコース濃度とエタノール濃度の関係を示す。エタノール濃度は、グルコース濃度 3,162~316,200mg/ℓの範囲では200~1,100mg/ℓの範囲である。グルコース1,000mg/ℓでは基質濃度が低いのでエタノール生成量は少なかった。

3.4 ガス生成

Fig. 6にグルコース濃度とガス生成量の関係を示す。グルコース濃度1,000~3,162mg/ℓの範囲で、ガスがほとんど生成しなかったのは、基質濃度が低く細菌の増殖に必要な有機物が不足していることによると考えられた。グルコース濃度の高い100,000~316,200mg/ℓでもガスの生成量は少なかった。各反応槽とも生成ガスの80%以上がCO₂であった。

Fig. 7にグルコース濃度と水素・メタン生成速度の関係を示す。水素生成速度が最も大きかったのはグルコース濃度10,000mg/ℓで、水素生成速度は最大値746mℓ/ℓ・dayを示した。グルコース濃度1,000~3,162mg/ℓではグルコース濃度が低いため水素はほとんど生成し

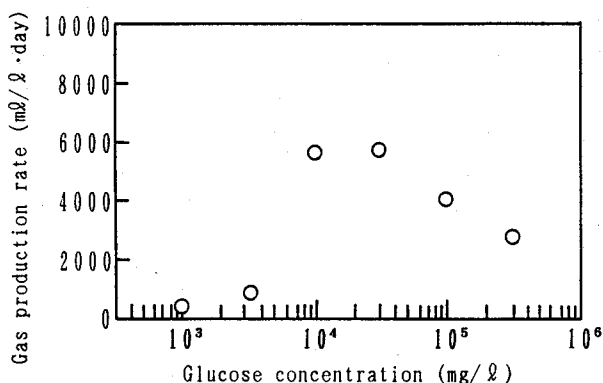


Fig. 6 Total gas production rate on each glucose concentration

なかった。またこの範囲ではメタンがわずかではあるが生成した。張ら¹³⁾は酢酸を単一基質に用いた実験でメタン生成細菌の限界菌体滞留時間として 3.0日という値を報告しているが、本実験ではSR74hrでもメタンの生成が見られた。これは反応槽内にわずかに付着した生物膜中にメタン生成菌が存在し、メタンが生成したものと考えられる。グルコース濃度 10,000 ~ 31,620mg/ℓ で水素生成速度は高い値を示し、これより濃度の高い 100,000 ~ 316,200mg/ℓ では若干低くなるという結果が得られた。これらのことより、水素生成にはグルコース濃度 10,000mg/ℓ 以上が必要であることがわかる。しかし、グルコース濃度を 100,000mg/ℓ 以上にしても、大部分のグルコースは分解されず、水素ガス生成速度は増加しないということが分かった。

Fig. 8 にグルコース濃度とグルコース 1g 当りの水素生成量の関係を示す。グルコース 1g 当り最も効率よく水素を生成したのはグルコース濃度 10,000mg/ℓ であった。グルコース濃度 1,000 ~ 3,162mg/ℓ ではグルコース濃度が低く、ほとんどガスが生成しなかったので水素の生成効率が低かった。グルコース濃度 31,620mg/ℓ 以上ではグルコース分解率が低く、未分解で流出するグルコースが多いので効率が低下する傾向が見られた。

3.5 細菌相

Fig. 9 にグルコース濃度と一般嫌気性細菌、酸生成細菌、*Clostridium* 属、硫酸塩還元細菌のコロニー形成数の関係を示す。一般嫌気性細菌、酸生成細菌のコロニー形成数は 31,620mg/ℓ 付近で最大値を示しているが、全体的にグルコース濃度の違いによる大きな差は見られない。一般嫌気性細菌のコロニー形成数に大きな差がなかったことから、嫌気性ケモστάット型反応槽中では基質が十分にある場合は、基質濃度を高くしても増殖しうる細菌数は限られていると考えられる。*Clostridium* 属のコロニー形成数は 31,620mg/ℓ 付近で最大値を示し、316,200mg/ℓ で最小となった。硫酸塩還元細菌はグルコース濃度の違いによる

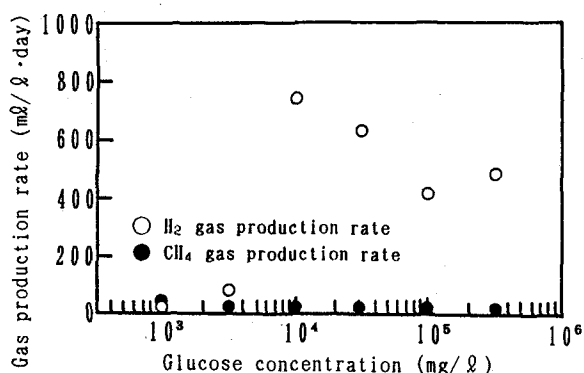


Fig. 7 H₂ and CH₄ gas production rate on each glucose concentration

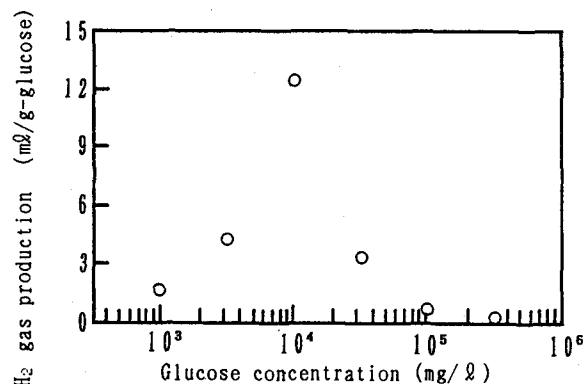


Fig. 8 Relationship between glucose concentration and H₂ gas production per 1g of glucose

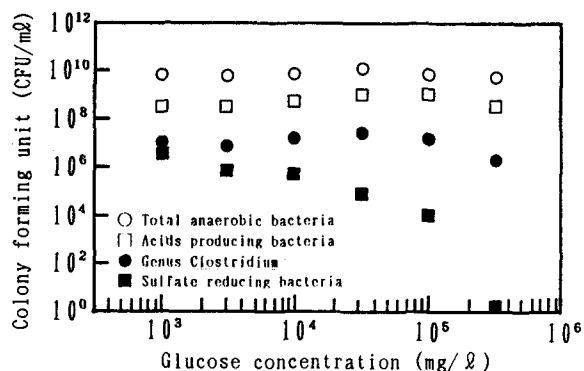


Fig. 9 Relationship between glucose concentration and colony forming unit in 1ml mixed liquor

影響が顕著に現れている。硫酸塩還元細菌はグルコース濃度が最も低い1,000mg/ℓで多く、濃度が高くなるにつれて減少した。グルコース濃度の一番高い316,200mg/ℓではコロニーは形成しなかった。ガス組成分析と嫌気性細菌の培養実験の結果から、グルコース濃度316,200mg/ℓの槽ではメタン生成細菌と硫酸塩還元細菌は存在しないと考えられる。このことよりグルコース濃度316,200mg/ℓの槽では水素消費をホモ酢酸生成細菌が行っていることが考えられる。

3.6 COD収支率

各設定グルコース濃度における物質分解状況を把握するためにCOD物質収支を取りTable 3に示した。本研究では、流入CODを100%とし、流出を未分解のグルコース、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、乳酸、エタノール、VSS、COD_cで検出された溶解性有機物のうち上記のいずれにも属さないもの（Others）、ガスを水素、メタンに分けて算出した。その結果、CODの回収率は91～112%の範囲であった。SRT=4hrという設定なので、グルコース濃度が高くなると分解されずに流出する割合が増え分解率は低くなる。VFAの割合は全体的に、グルコースの分解が進んでいる濃度の低い槽で高くなっている。しかし酢酸についてはグルコース濃度の高い槽でも高い割合を示している。エタノールはグルコースの分解経路のなかで比較的速い段階で生成する。本実験ではSRT=4hrに設定したのでエタノールが多く生成した。VSSはグルコース濃度の低い槽で高い割合を示しており、分解されたグルコースが菌体合成に利用される割合は高いことが分かる。Othersはグルコース濃度が低い槽ほど高い割合を示しており、細菌の種類あるいは代謝反応が多種多様である結果によるものと考えられる。水素、メタンはグルコース濃度の増大とともにその割合が低くなっている。このことより、グルコース濃度の低い槽では酸発酵が進行しており、ガス生成割合は高いことが分かる。ところで、水処理としての観点からCOD収支率を検討すると、本実験では水素ガス生成速度を大きくするために滞留時間の短い運転操作をしたので、液相中の有機物はほとんどガス化しなかった。このことから、水素回収を目的とする酸発酵槽ではCODの除去はあまり期待できないことになる。しかし酸発酵過程で生成したVFAおよびCO₂等は後段にメタン発酵槽を設けることで処理することができると考える。

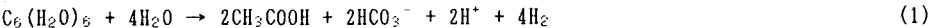
Table 3 COD mass balance

Glucose conc. (mg/ℓ)	C O D influent (%)	C O D effluent (%)									G a s (%)		Recovery (%)
		Glucose effluent	Acetic acid	Propionic acid	Butyric acid	Valeric acid	Lactic acid	Ethanol	V S S	Others	H ₂	C H ₄	
1000	100.0	4.0	20.0	9.5	7.0	2.5	1.0	7.4	13.3	31.6	0.11	1.91	98.3
3162	100.0	20.3	6.5	3.3	3.2	0.7	0.2	17.5	6.4	32.2	0.71	0.78	91.8
10000	100.0	60.3	4.4	1.3	2.5	0.5	0.2	6.0	2.3	20.5	0.88	0.04	98.9
31620	100.0	72.5	10.7	0.7	1.9	0.7	0.3	3.6	0.8	7.2	0.27	0.00	98.7
100000	100.0	94.1	7.6	0.5	0.7	0.4	0.1	1.0	0.2	—	0.05	0.00	104.7
316200	100.0	100.0	9.1	0.4	0.8	0.5	0.1	1.0	0.1	—	0.02	0.00	112.0

3.7 水素収支率

有機物の分解状況と水素回収後の水質を把握するためには、COD収支率を検討することが重要である。水素生成の割合を比較検討する場合についても、COD収支率から判断できる。一方、流入グルコース中の水素が酸発酵の過程でどの様に配分されたのかを見るためには、またどれほどの水素がガスとして生成したのかを知るためには水素収支率を検討することも重要であると考えられる。Table 4に水素収支率を示す。ここでVSSは、Speece¹⁴⁾らによって示された嫌気性細菌の平均的元素組成、C₅H₉O₃Nを用いて計算した。H₂O and Othersについては、流入グルコースを構成する水素を100%とし、各分析項目で検出された代謝産物を構成する水素を差し引いた残りの割合を表示した。

ところで、微生物による有機物分解に関する反応の中には、H₂Oを必要とする加水分解反応であるものがある。例えばClostridium Pasteurianumの水素生成反応¹⁵⁾では、



のようにH₂Oから水素が取り込まれるため、流入グルコースを構成する水素を100%として計算した場合、水素収支率が最終的には100%以上になることが考えられる。このような場合、反応を通してH₂Oからどれほどの水素が取り込まれるか計算することが可能であれば、それを含めて水素収支率を計算するべきである。一方、今回の研究は種汚泥として下水の嫌気性消化汚泥を用いており、グルコースの分解過程には多くの酸生成細菌群が関与していると考えられる。従って、VFAの生成過程は複雑であり、今回はH₂Oから取り込まれる水素量を考慮していない。

Table 4に示すように、流入グルコース濃度が違うと、水素の各生成物質への配分割合も異なることが分かる。本実験では流入グルコースを構成する水素のうち、水素ガスとして回収できたのは0.03~1.62%であった。流入グルコースを構成している水素から水素ガスの生成割合が最も高かったのは、グルコース濃度10,000mg/ℓであった。グルコース濃度10,000~316,200mg/ℓでは、流出グルコースを構成している水素が多く、基質の分解率が低いことが水素ガスの回収率を低下させる一因になっている。一方1,000~3,162mg/ℓでは基質の分解率は高いが水素ガスの回収率は低い。また、H₂O and Othersに含まれる割合が高いが、グルコースを構成している水素がH₂Oになる1つの例としては、グルコースが分解されてH₂とCO₂が生成したのち、ホモ酢酸生成細菌による酢酸生成反応がある。



今回の実験では、水素生成速度（1日当りの水素ガス生成量mℓ/ℓ・day）が最大になるようにSRT=4hrに設定したが、滞留時間が短いと基質の消費量が多くなり、単位基質当りの水素ガス生成量（mℓ/g-glucose）は大きくならない。COD収支率と水素収支率の水素ガス回収率を高くするためには、単位基質当りの水素ガス生成量を大きくする必要がある。文献⁶⁾⁹⁾より、滞留時間をもう少し長く（SRT=1~2day）設定することにより、単位基質当りの水素ガス生成量を大きくすることができると考えられる。

Table 4 Hydrogen balance

Glucose conc. (mg/ℓ)	H ₂ of glucose inflent (%)	H ₂ effluent (%)									Gas (%)	
		Glucose effluent	Acetic acid	Propionic acid	Butyric acid	Valeric acid	Lactic acid	Ethanol	VSS	H ₂ O and Others	H ₂	CH ₄
1000	100.0	3.8	19.2	7.8	5.4	1.8	0.9	7.1	8.3	43.57	0.22	1.82
3162	100.0	19.1	6.1	2.7	2.4	0.5	0.2	16.5	4.2	47.42	0.57	0.32
10000	100.0	55.2	4.1	1.0	1.8	0.3	0.2	5.5	1.2	29.09	1.62	0.04
31620	100.0	66.2	9.8	0.6	1.4	0.5	0.3	3.3	0.4	17.29	0.42	0.00
100000	100.0	87.2	7.1	0.4	0.6	0.3	0.1	0.9	0.1	3.24	0.09	0.00
316200	100.0	88.6	8.5	0.3	1.2	0.4	0.1	0.9	0.02	—	0.03	0.00

4. おわりに

嫌気性酸生成相での水素ガス生成に関する基質濃度の影響について実験を行い、グルコース濃度の違いが酸発酵物質の生成に及ぼす影響と、水素ガスの生成に及ぼす影響を検討した結果、次のような結論が得られた。

- (1) 水素生成にはグルコース濃度 10,000mg/ℓ 以上が必要である。しかしグルコース濃度を100,000mg/ℓ 以上にしても大部分のグルコースは分解されず、水素ガス生成速度は増加しない。
- (2) グルコース1g当り最も効率よく水素を生成するのはグルコース濃度 10,000mg/ℓ 付近である。グルコース濃度 1,000~3,162mg/ℓ ではグルコース濃度が低く、ほとんどガスが生成しないので単位グルコース当りの水素ガス生成量は少ない。グルコース濃度 31,620mg/ℓ 以上ではグルコース分解率が低く、未分解で流出するグルコースが多いので単位グルコース当りの水素ガス生成量は少ない。
- (3) 一般嫌気性細菌、酸生成細菌のコロニー形成数は、31,620mg/ℓ 付近で最大値を示しているが、全体

的にグルコース濃度の違いによる大きな差は見られない。

- (4) 水処理としての観点からCOD収支率を検討すると、本実験では水素ガス生成速度を大きくするために滞留時間の短い運転操作をしたので、液相中の有機物はほとんどガス化しなかった。このことから、水素回収を目的とする酸発酵槽ではCODの除去はあまり期待できないことになる。しかし、酸発酵過程で生成したVFAおよびCO₂等は後段にメタン発酵槽を設けることで処理することができると考える。
- (5) 流入グルコース濃度が違うと水素の各生成物質への配分割合も異なる。本実験では流入グルコースを構成する水素のうち水素ガスとして回収できたのは0.03~1.62%であった。
- (6) 水素収支率において、水素ガスの生成割合が最も高いのはグルコース濃度10,000mg/l付近である。

謝辞：本研究を行うにあたり当時の衛生工学研究室卒業研究生、市ノ瀬克彦（現 大分市役所）、佐藤靖（現 若築建設（株））、宮村敏仁（現 関東菱重興産（株））、岡崎寿一（現 春日部市役所）、小田木信裕（現 東鉄工業（株））諸氏の多大なる協力を得ましたことをここに記し、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 松本順一郎：エネルギー回収型嫌気性処理の今後，下水道協会誌，Vol. 30 No. 359, pp. 45-48, 1993
- 2) 太田時男：水素エネルギー，森北出版，pp. 1-11, 1987
- 3) 神戸宏，中村玄正，松本順一郎：嫌気性処理におけるグルコースの酸生成分解過程と細菌群に関する基礎的研究－滞留時間の影響－，下水道協会誌論文集，Vol. 29 No. 339, pp. 12-21, 1992
- 4) 神戸宏，中村玄正，松本順一郎：嫌気性処理におけるグルコースの酸生成分解過程と細菌群に関する基礎的研究－温度の影響－，下水道協会誌論文集，Vol. 29 No. 339, pp. 22-30, 1992
- 5) 遠藤銀朗：嫌気性消化の酸生成相に関する研究，東北大学博士論文，1980
- 6) R. J. Zoetemeyer, J. C. van den Heuvel and A. Cohen: pH influence on acidogenic dissimilation of glucose in an anaerobic digester, Water Research, Vol. 16, pp. 303-311, 1982
- 7) R. J. Zoetemeyer, P. Arnoldy, A. Cohen and C. Boelhouwer: Influence of temperature on the anaerobic acidification of glucose in a mixed culture digestion process, Water Research, Vol. 16, pp. 313-321, 1982
- 8) 車基喆，李玉友，野池達也：低温域における酸発酵特性に及ぼす温度とHRTの影響，衛生工学研究論文集，Vol. 28, pp. 29-37, 1992
- 9) 車基喆，李玉友，野池達也：低温域における嫌気性酸発酵の動力学的特性に及ぼす温度の影響，土木学会論文集，No. 461/II-22, pp. 67-73, 1993
- 10) 松井三郎，石黒敬史，Bulent Inanc，井手慎司：嫌気性処理プロセスからの水素エネルギー回収を目的とした基礎的検討，環境工学研究論文集，Vol. 29, pp. 247-253, 1992
- 11) 小木曾直行，中村玄正，松本順一郎：グルコースの嫌気性酸分解過程と細菌群について－pHの影響－，土木学会第48回年次学術講演会講演概要集，第2部，pp. 24-25, 1993
- 12) 日本薬学会編：衛生試験法・注解，金原出版，pp. 170-171, 1980
- 13) 張祖恩，野池達也，松本順一郎：嫌気性消化のメタン生成相に及ぼす滞留時間と投入基質濃度の影響，土木学会論文報告集，No. 320, pp. 67-76, 1982
- 14) Speece, R. E., and McCarty, P. L.: Nutrient requirements and biological solids accumulation in anaerobic digestion, Advances in Water Pollution Research, Pergamon Press, Vol. 2, pp. 305, 1964
- 15) R. K. Thauer, K. Jungermann and K. Decker: Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria, Bacteriological Reviews, Vol. 41 No. 1, pp. 100-180, 1977