

(37) UASB反応器による高濃度硫酸塩含有廃水の嫌気性処理特性

Process Performance of UASB Reactor Treating a Wastewater
Containing High Strength Sulfate

山口隆司¹, 原田秀樹², 久野智明³, 山崎慎一⁴, 曾 怡禎⁵
Takashi YAMAGUCHI¹, Hideki HARADA², Tomoaki HISANO³,
Shinichi YAMAZAKI⁴, and I-Cheng TSENG⁵

ABSTRACT ; Process behavior and performance of UASB reactor receiving a high strength sulfate containing wastewater was investigated by using two UASB reactors. The two UASB reactors were operated by feeding with a sugar-VFAs mixture of 2000 mgCOD $\cdot$ l⁻¹. The first UASB reactor (referred to as R1) received a high-strength sulfate wastewater, i.e., 1000 mgSO₄²⁻ $\cdot$ S $\cdot$ l⁻¹, while the second UASB (R2) accepted a low-strength of 33 mgSO₄²⁻ $\cdot$ S $\cdot$ l⁻¹. Effect of hydrogen sulfide on microbial activities of respective reactor sludges was investigated with respect to sulfate-reducing bacteria (SRB) and methane-producing bacteria (MPB) by conducting serum vial tests.

Undissociated hydrogen sulfide caused severer inhibitory effect on MPB activity than on SRB activity. As for the R1 reactor, by the presence of 107 mgH₂S $\cdot$ S $\cdot$ l⁻¹ (undissociated), hydrogenotrophic sulfate reduction was enhanced, while methane production was completely inhibited. The R1 reactor performed only 34 % COD removal due to a significant acetate accumulation. In order to alleviate the inhibitory effect of sulfide, a sulfide-stripping device was incorporated into the R1 reactor after eight months operation. As a results, COD removal efficiency gradually increased up to 80 % due to the proliferation of acetate-consuming SRB. On the contrary, the R2 reactor functioned well as a methanogenic reactor in the presence of 5.4 $\pm$ 3.4 mgH₂S $\cdot$ S $\cdot$ l⁻¹ of sulfide, allowing a loading of 26 kgCOD m⁻³ $\cdot$ d⁻¹ with COD removal of 80-90 %.

KEY WORDS ; anaerobic digestion, bacterial metabolic activity, sulfate-reducing bacteria, sulfide, UASB reactor

1 はじめに

嫌気性廃水処理法は、好気性処理法と比較して処理プロセスへの投入エネルギーが少ないことをはじめとする優れた点を有する創・省エネルギー型の廃水処理法である。嫌気性廃水処理法のひとつにUASB法がある。UASB法とは、附着担体等を使用せず、嫌気性微生物の持つ自己固定化作用を利用して、汚泥をグラニュール状に増殖させ、その結果反応槽内への微生物の高濃度保持を実現し、廃水の高濃度処理を可能にする廃水処理技術である。UASB法は、高速・高効率の反応器処理運転が可能であることから、食品廃水や紙・パルプ廃水等の処理分野で普及してきている¹⁾。

一方、近年、各種化合物の分解や、酢酸への分解段階等に硫酸塩還元細菌 (Sulfate-reducing bacteria, SRB) が寄与することが明らかになってきていることから、廃水処理槽におけるSRBの関与についての知見も得られつつある。硫酸塩を含有した廃水処理においては、硫酸塩還元の結果生成される硫化物がメタン生成を阻害すること、あるいは反応器保持汚泥の活性を低下させることが報告されている²⁻⁵⁾。しかしながら、これまでUASB反応器の廃水処理特性と微生物代謝活性への硫化物の影響に関する知見は少ない状況にある。

そこで本報では、硫化物がUASB反応器廃水処理特性と微生物代謝活性とに与える影響について評価を行った。

1 呉工業高等専門学校 環境都市工学科 (Department of Civil Engineering, Kure National College of Tech.)

2 長岡技術科学大学 環境システム系 (Department of Environmental Systems Engineering, Nagaoka Univ. of Tech.)

3 石川島播磨重工業㈱ (Ishikawajima-harima Heavy Industries Co., Ltd.)

4 高知工業高等専門学校 建設システム工学科 (Department of Civil Engineering, Kochi National College of Tech.)

5 国立成功大学生物系 (台湾) (Department of Biology, National Cheng Kung University, Taiwan)

実験では2基のUASB型反応器を用い、それぞれ、高濃度、低濃度硫酸塩含有糖系廃水を供給して廃水処理特性を評価した。また、バイアル試験で酢酸と水素をテスト基質として、SRBとメタン生成細菌 (Methane-producing bacteria, MPB) の基質分解活性に対する硫化物の影響を評価した。

2 実験装置・方法

2.1 UASB反応器

Fig. 1 は、実験に用いたUASB反応器の概要を示す。全反応器容積は14.5 l (G S S 部分は1.26l) であり、容積負荷、HRT は全反応器基準とした。同一形状の2基の反応器を35℃恒温室に設置した。

Table 1 は、反応器運転条件を示す (以下、硫酸塩 1000 mgSO₄²⁻·S·l⁻¹ の反応器を R 1, 33 mgSO₄²⁻·S·l⁻¹ の反応器を R 2 と呼ぶ)。供給基質は、Table 1 の基質構成物に、以下の微量元素(単位: mg·l⁻¹)を添加して構成した; NH₄Cl, 500 (R 2 のみ); MgCl₂·6H₂O, 400; KCl, 300; KH₂PO₄, 200; CaCl₂·2H₂O, 150; FeCl₂·4H₂O, 5.0; MnCl₂·2H₂O, 0.50; CoCl₂·6H₂O, 0.17; ZnCl₂, 0.07; H₃BO₃, 0.06; NiCl₂·6H₂O, 0.04; CuCl₂·2H₂O, 0.027; Na₂MoO₄·2H₂O, 0.025。

R 1 (sulfate rich) には、硫酸塩還元反応の結果生じる硫化物が保持汚泥活性を低下させることを軽減するために、流出液を不活性ガスで曝気脱硫する脱硫装置を運転経過 238 日目に装着した (Fig. 1 中の No. 9, 10, 11, 12 で構成した)。脱硫カラム (No. 9) は、不活性ガスでカラム単位容積当たり 20 ~ 5 l·gas·l·column⁻¹·min⁻¹ の範囲でパージした。硫化水素捕捉カラム (No. 10) には酸化鉄ペレット (日産ガードラー触媒, N-IDS) を充填した)。脱硫液の反応器への返送比は、基質流入流量に対して 2 とした。

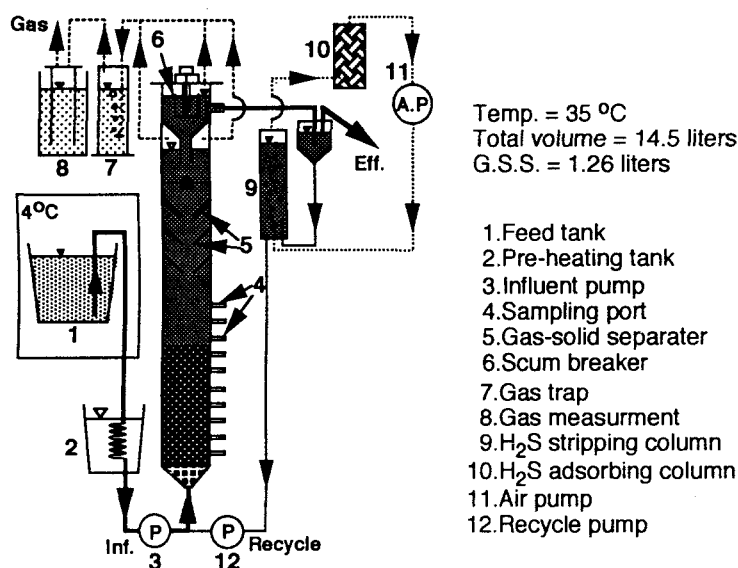


Fig.1 Schematic Diagram of the UASB reactor.

Table 1 Operating condition of R1 and R2.

UASB reactor	R1	R2
Sulfate conc. ($\text{mgSO}_4^{2-}\cdot\text{S}\cdot\text{l}^{-1}$) ^{a)}	1000	33
Composition of carbon source (feeding period, day)	Com-A ^{b)} (1-237)	Com-A (1-301)
	Com-B ^{c)} (after 237)	Com-B (after 301)

^{a)} Sulfate was composed of Na_2SO_4 ($\text{mgS}\cdot\text{l}^{-1}$:338), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (387), and K_2SO_4 (275) for R1, and Na_2SO_4 for R2.

^{b)} Composition-A: sucrose:peptone = 90:10. ^{c)} Composition-B: sucrose:propionate:acetate:peptone = 45:22.5:22.5:10. COD concentration : $2000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$; Temperature: 35°C .

種汚泥には、長岡市下水処理場の中温消化汚泥を自然沈降濃縮したもの ($14\text{ gVSS}\cdot\text{l}^{-1}$, VSS/SS比 = 0.5) を反応器当たり約 10 l 用いた。

COD容積負荷は、COD除去率約 80 % 以上を保つようにしながら HRT を短縮させることにより上昇させた。実験期間中、pH制御は $1000\sim 2000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の NaHCO_3 の添加操作で行った。

2.2 活性評価試験

種汚泥と反応器培養汚泥について、メタン生成活性 (Methane-producing activity, MPA), 硫酸塩還元活性 (Sulfate-reducing activity, SRA), プロピオン酸分解活性 (Propionate-degrading activity, PDA) を評価した。いずれも COD換算として、 $\text{gCOD}\cdot\text{gVSS}\cdot\text{l}\cdot\text{d}^{-1}$ 単位で求めた。

嫌気条件下で、汚泥を活性試験用培地内で分散処理した。培地は、リン酸緩衝液、無機塩、酸化還元指示薬等を含んでいる。分散処理は、汚泥混合液 50 ml をホモジナイザー (ヒストコロン, 日音理科 (株)) に 1 分間供して行った。分散処理した汚泥をバイアル瓶に分注した。硫化ナトリウムを用いてバイアル毎に異なる硫化物濃度を与えた後、バイアル液相の pH を 7.0 に調整した。硫酸塩を添加する場合、硫酸塩濃度は、微生物群の分解能を考慮して適宜 $100\sim 300\text{mgSO}_4^{2-}\cdot\text{S}\cdot\text{l}^{-1}$ vialliquid とした。バイアル瓶をロータリー・シェーカー (回転半径 5 cm , 120rpm , 35°C) に装着した。経時的にガス量, ガス組成, 炭素源, 硫酸塩濃度を測定して、これらの時間に対する濃度変化から活性を求めた (詳細: 山口らの方法⁶⁾)。また、高濃度硫酸塩系の R 1 の酢酸・水素資化性 SRA は、培養汚泥の MPA が低いことから、酢酸・水素分解活性を SRA として評価した。

2.3 分析方法

分析方法は以下の通り: ガス組成 (ガスクロマトグラフ, T CD, Unibeads-C, $60/80$, Col.Temp. 145°C , Carrier press $1.60\text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ Ar), 揮発性脂肪酸 (ガスクロマトグラフ, FID, Thermon3000, 5% , $60/80$, Col.Temp. 130°C , Carrier press $0.75\text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ N_2), 硫酸塩 (イオンクロマトグラフ, CDD, Shimpack-A1, Col.Temp. 40°C , Movelphase: Potassiumhydrogenphthalate 2.5mM)。その他の分析は、下水試験方法⁷⁾ によった。

3 実験結果・考察

3.1 反応器運転結果

Fig. 2 と Fig. 3 は、それぞれ、R 1 と R 2 の反応器運転結果を示す: (a) COD容積負荷と除去率; (b) 硫酸塩容積負荷と除去率; (c) 流出液中の硫黄形態。また、Table 2 と Table 3 は、R 1 と R 2 の運転における COD収支と

硫黄収支を示す。

R1の運転は、COD容積負荷 $1.0 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ に設定して開始した。R1の生成ガスに占めるメタンガスの割合は、実験開始時で約60%であったが、50日目にはゼロとなり、MPBが完全に駆逐された (Fig. 2-a)。50日以降メタン生成は回復せず、メタン生成によるCOD除去は運転期間を通して無視できるレベルであった。メタン生成が阻害されたR1でのCOD除去は、硫酸塩還元によってのみ遂行されるものとなった (Fig. 2-a, b)。

一般に高濃度硫酸塩含有廃水処理プロセスにおいて、メタン生成が抑制される原因には、(1)SRBとMPBとの基質競合⁸⁾、(2)硫酸塩還元反応により生成する硫化物によるMPBの生育阻害⁴⁾が報告されている。本実験でメタン生成が阻害された原因は、メタン生成が停止された期間が50日と短期間であったことから(2)の硫化物阻害が主であると考えられる。

運転開始から234日目までの期間では、流出水の全硫化物濃度が $229 \pm 114 \text{ mgS}^{2-} \cdot \text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ 、硫化水素濃度が $107 \pm 69 \text{ mgH}_2\text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ と高く、COD除去率は $33.7 \pm 12.6\%$ (平均士標準偏差) と低レベルであった。

硫化物負荷の軽減によってCOD除去率の上昇を図るために、R1には運転238日目に脱硫装置を付加した。脱硫装置付加から2ヶ月程度の期間では、反応槽のpHは7.5程度に上昇し、流出水の硫化水素濃度は $90 \pm 24 \text{ mgH}_2\text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ にまで低下した (Fig. 2-c)。この結果、COD除去率は $77.0 \pm 4.8\%$ (335~375日目) まで上昇した。脱硫装置は、反応槽内のpH上昇と硫化物濃度の低減を行い、UASB型反応器の良好な運転を行うために有効であるといえる。

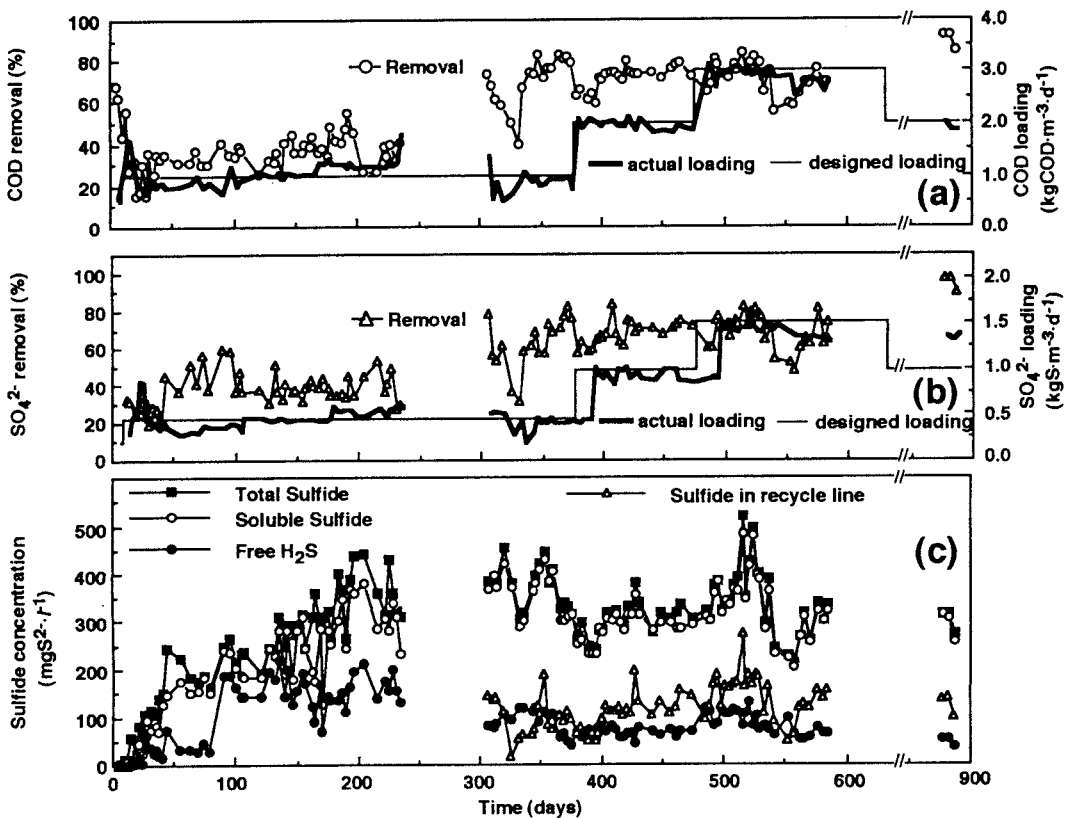


Fig. 2 Performance of R1 ($2000 \text{ mgCOD} \cdot \text{l}^{-1}$, $1000 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{S} \cdot \text{l}^{-1}$)
 (a) COD removal efficiency and volumetric COD loading rate.
 (b) Sulfate removal efficiency and volumetric sulfate loading rate.
 (c) Sulfide species in the reactor.

実験期間中、COD容積負荷は、 $2.94 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (486～584日目)まで増加させた。対応して硫酸塩容積負荷は $1.38 \text{ kgSO}_4^{2-} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ まで増加した。この容積負荷では、それぞれ、COD除去率 $69.3 \pm 8.9\%$ 、硫酸塩除去率 $68.9 \pm 9.1\%$ を達成した。R1 では運転 878～887日目では、流出硫化水素濃度 $46.2 \pm 7.7 \text{ mgH}_2\text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ で、COD除去率が90%に達したが (COD容積負荷 $1.94 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 、硫酸塩容積負荷 $1.37 \text{ kgSO}_4^{2-} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)、実験期間中保持汚泥のグラニュレーションは観察されなかった。

Fig. 3 は、R2 の運転結果を示す。R2 では健全なグラニュレーションが進行し、容積負荷 $26 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ で、COD除去率 80-90 %程度の高負荷処理を安定して許容した。対応する硫酸塩容積負荷は $0.37 \text{ kgSO}_4^{2-} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ まで増加した。メタン転換率は運転期間を通して 70～80 %であり、メタン生成の卓越した保持汚泥となった。流出全硫化物濃度は、運転150日程度までは、数十～ $250 \text{ mgS}^{2-} \cdot \text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度と高かった。これは、HRT短縮によるSSの流出に起因する硫化物成分と考えられる。R2 の運転における流出硫化水素濃度は、 $5.4 \pm 3.4 \text{ mgH}_2\text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ という低いレベルであった。

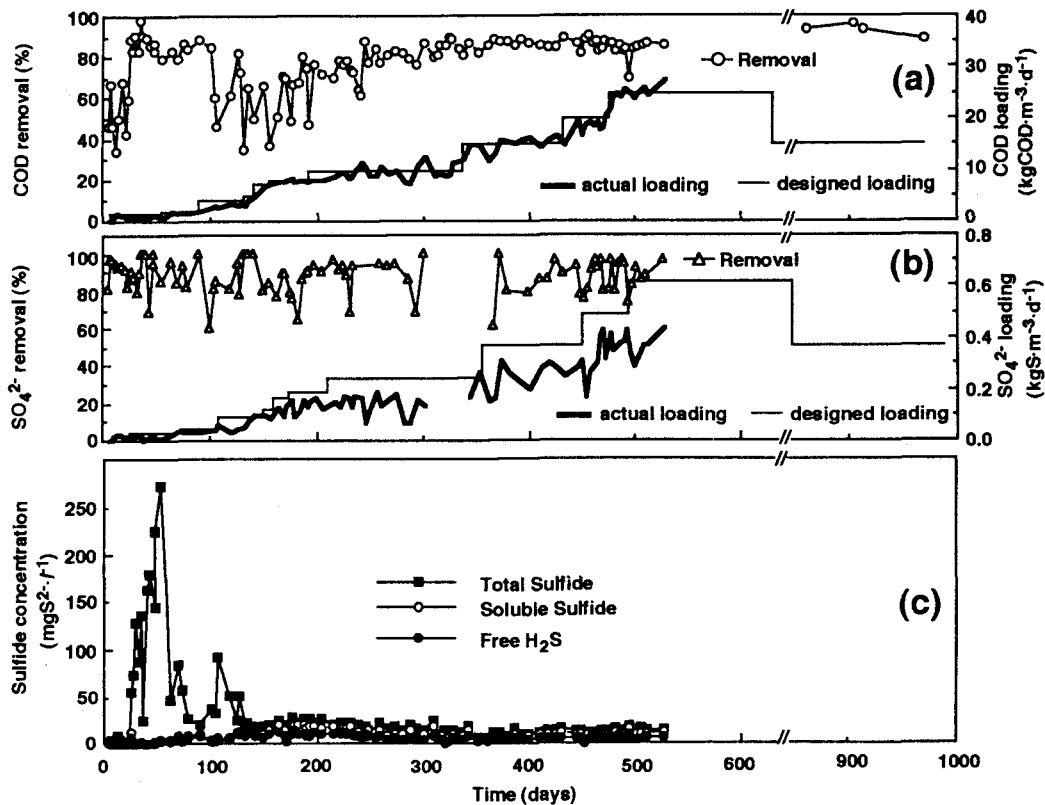


Fig. 3 Performance of R2 ($2000 \text{ mgCOD} \cdot \text{l}^{-1}$, $33 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{S} \cdot \text{l}^{-1}$)
 (a) COD removal efficiency and volumetric COD loading rate.
 (b) Sulfate removal efficiency and volumetric sulfate loading rate.
 (c) Sulfide species in the reactor.

Table 2 COD mass-balance of R1 reactor and R2 reactor.

Reactor	Operating period (day)	Loading ^{a)}	eff-SS ^{b)} (%)	eff-sol ^{c)} (%)	CH ₄ aq ^{d)} (%)	CH ₄ gas ^{e)} (%)	SO ₄ ²⁻ red ^{f)} (%)	Recovery (%)
R1 (SO ₄ ²⁻ rich)	0 - 234	0.99	17 ± 10	50 ± 14	0 ± 0	0 ± 0	34 ± 12	101
	302 - 375	0.89	4 ± 6	26 ± 9	0 ± 0	0 ± 0	62 ± 16	92
	379 - 474	2.00	4 ± 2	25 ± 6	0 ± 0	0 ± 0	67 ± 6	96
	486 - 584	2.94	5 ± 2	23 ± 7	0 ± 0	0 ± 0	69 ± 9	97
R2 (SO ₄ ²⁻ poor)	5 - 54	1.3	14 ± 14	13 ± 9	2 ± 0	69 ± 15	3 ± 1	101
	63 - 234	6.0	36 ± 41	10 ± 4	2 ± 0	75 ± 9	3 ± 1	126
	238 - 431	12.1	11 ± 6	6 ± 2	3 ± 0	78 ± 10	2 ± 2	100
	445 - 475	19.4	8 ± 2	5 ± 1	3 ± 0	69 ± 5	3 ± 1	88
	478 - 527	25.5	10 ± 4	6 ± 1	3 ± 0	66 ± 4	3 ± 1	88

^{a)}COD loading rate = kgCOD · m⁻³ · d⁻¹; ^{b)}eff-SS = COD of suspended solid in the effluent; ^{c)}eff-sol = soluble COD in the effluent; ^{d)}CH₄ aq = dissolved CH₄-COD in the effluent; ^{e)}CH₄ gas = recovered CH₄-COD in gas phase; ^{f)}SO₄²⁻ red = COD reduced by sulfate reduction).

Table 3 Sulfur mass-balance of R1 reactor and R2 reactor.

Reactor	Operating period (day)	Loading ^{a)}	eff-SO ₄ ²⁻ ^{b)} (%)	eff-sol.sulfide ^{c)} (%)	eff-metataric sulfide ^{d)} (%)	H ₂ S-gas ^{e)} (%)	Recovery (%)
R1 (SO ₄ ²⁻ rich)	0 - 234	0.46	64 ± 9	17 ± 8	4 ± 5	17 ± 8	102
	302 - 375	0.41	37 ± 14	35 ± 4	1 ± 1	14 ± 3	87
	379 - 474	0.88	32 ± 6	29 ± 4	1 ± 1	35 ± 4	97
	486 - 584	1.38	31 ± 9	33 ± 7	1 ± 1	53 ± 10	118
R2 (SO ₄ ²⁻ poor)	5 - 54	0.020	10 ± 8	4 ± 7	267 ± 341	4 ± 8	285
	63 - 234	0.099	14 ± 10	34 ± 16	44 ± 49	36 ± 17	128
	238 - 431	0.19	8 ± 11	34 ± 20	14 ± 8	33 ± 19	89
	445 - 475	0.30	14 ± 8	24 ± 8	13 ± 8	18 ± 7	69
	478 - 527	0.37	11 ± 7	35 ± 7	12 ± 4	28 ± 6	86

^{a)}Sulfur loading rate = kgS · m⁻³ · d⁻¹; ^{b)}eff-SO₄²⁻ = sulfate in the effluent; ^{c)}eff-sol sulfide = soluble sulfide in the effluent; ^{d)}eff-metalic sulfide = metallic sulfide in the effluent; ^{e)}H₂S-gas = (hydrogen sulfide in gas phase) + (stripped sulfide in H₂S adsorbing column).

3.2 保持汚泥のメタン生成活性と硫酸塩還元活性

Table 4 は, R1 (861日目) と R2 (751日目) の各基質分解における MPA と SRA をバイアル活性試験で評価した結果を示す。活性試験における培地の全硫化物濃度は 33 mgS²⁻ · S⁻¹ (pH7.0) に調製した。

活性試験の結果から, R1 (sulfate rich) では, 水素・酢酸資化性 MPB が阻害され, 一方, 酢酸資化性 SRB が増殖して有機物の完全分解を行っていたことが分かる。一般に, 水素資化性 SRA は, 酢酸資化性 SRA よりも高い傾向にあるが^{3,6)}, R1 ではそれらは同程度であった。これは, 流入基質を SRB が酸化するために, 流入基質の中間体としての水素が反応槽内に生成されないためと考えられる。

R2 (sulfate poor) では MPB が優勢であった。また, 水素, プロピオン酸分解過程における SRB のポテンシャルも存在した。酢酸資化性 SRB の活性はゼロであり, 増殖は認められなかった。

Table 4 Methane-producing and sulfate-reducing activities (based on $\text{gCOD} \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) of seeded sludge, R1 sludge (sulfate rich), and R2 sludge (sulfate poor).

UASB reactor	Methane-producing activity		Sulfate-reducing activity as COD equilibrium ^{a)}		
	acetate	H_2/CO_2	acetate	H_2/CO_2	propionate
Seeded sludge	0.043	0.145	0.0025	0.14	0.031
R1 (day 861)	0.14 ± 0.01 ^{b)}	0.00 ± 0.00	0.27 ± 0.01	0.26 ± 0.00	1.01 ± 0.02
R2 (day 751)	2.74 ± 0.08	2.16 ± 0.02	0.00 ± 0.00	0.33 ± 0.00	0.44 ± 0.04

^{a)} determined by sulfate reduction; ^{b)} average $\pm$ S.D.

3.3 UASB反応器のCOD除去率とCOD・硫酸塩利用速度の関係

Fig. 4は、R1とR2のCOD・硫酸塩利用速度の変遷を示す。COD・硫酸塩利用速度は、それぞれ、CODと硫酸塩に関する容積負荷と除去率の積として求めた。

R1は最終的にCOD除去率90%を保持しつつ、硫酸塩利用速度 $1.3 \text{ kgSO}_4^{2-} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ を達成した。R1は、高濃度硫酸塩含有廃水の分解を許容できる反応器といえる。また、R2は最終的にCOD利用速度が $21 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ に達し、比較的高速の運転が可能であった。COD除去率84%を保ちながら、硫酸塩利用速度も $0.34 \text{ kgSO}_4^{2-} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ にまで上昇した。

反応器のCOD除去率に対する硫黄種の影響因子としては、(1)反応槽内の硫化水素濃度、(2)基質の硫酸塩/COD比、(3)硫酸塩容積負荷、等がある、が、この3者の中で影響度の最も高い因子は、(1)の硫化水素濃度と考えられる。(2)硫酸塩/COD比の影響度は、R1とR2の結果ように、保持汚泥の菌叢が基質の硫酸塩/COD比に馴致されることで低くなる。(3)硫酸塩容積負荷自体の影響は、反応器の運転においては問題にはならないと思われる。例えば珠坪らは、高温UASB反応器を用いて、COD容積負荷 $45 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 、硫酸塩容積負荷 $0.76 \text{ kgSO}_4^{2-} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 、COD除去率90%を達成している⁹⁾。

以下本報では、硫化水素濃度が反応器運転と微生物代謝活性に与える影響について検討した。

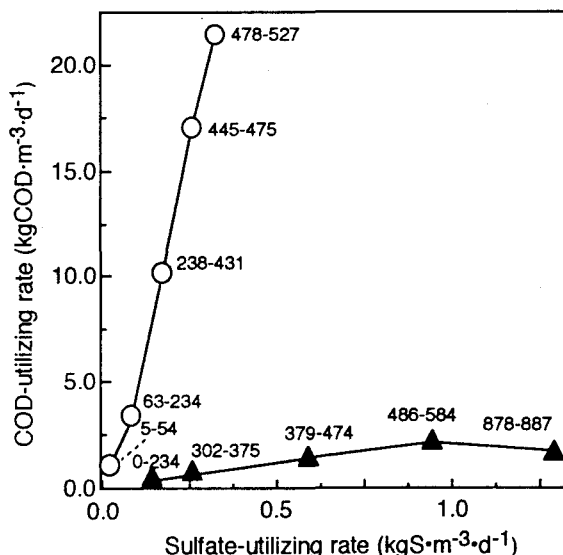


Fig.4 Variation of relationship between COD-utilizing rate and sulfate-utilizing rate for R1 reactor (sulfate rich, $\blacktriangle$) and R2 reactor (sulfate poor, $\bigcirc$). Values indicate operation period of R1 and R2.

3.4 硫化物濃度とCOD除去率の関係

Fig. 5 は、R1 と R2 の運転における硫化水素濃度とCOD除去率の関係を示す。Fig. 5 中の点線は、COD除去率の上限を示す。硫化水素濃度が高くなると、COD除去率の上限が低下することから、硫化水素濃度がCOD除去率に関与することがわかる。硫酸塩還元の卓越した R1 では、脱硫装置なしの運転開始から234日目における硫化水素濃度は $107 \pm 69 \text{ mgH}_2\text{SS} \cdot \text{t}^{-1}$ であり、COD除去率は $33.7 \pm 12.6\%$ と低レベルであった。しかし、脱硫装置追加（238日目）以降では硫化物負荷が低減してCOD除去率は最終的に90%にまで上昇した。また、メタン発酵の卓越した R2 では運転期間を通して硫化水素濃度 $5.4 \pm 3.4 \text{ mgH}_2\text{SS} \cdot \text{t}^{-1}$ で、COD除去率 80 % であった。以上、Fig. 5 から、80%以上のCOD除去率を発揮するためには反応槽硫化水素濃度を $100 \text{ mgH}_2\text{SS} \cdot \text{t}^{-1}$ 以下で維持することが必要と考えられる。なお、Fig. 5 中で硫化水素濃度 $100 \text{ mgH}_2\text{SS} \cdot \text{t}^{-1}$ 以下で除去率が60%以下と低くなっているところがある。その要因としては、(1)R1 では、運転80日目までの除去率がこれにあたることから、駆逐された MPB に代わるCOD除去者がいまだ十分に繁殖していなかったこと、また、(2)R2 では、運転初期20日目までと、容積負荷を上昇させた100~200日頃に汚泥流出が起きたことが考えられる。したがって、これらのデータ・ポイントは他と区別するためにグレーで示した。

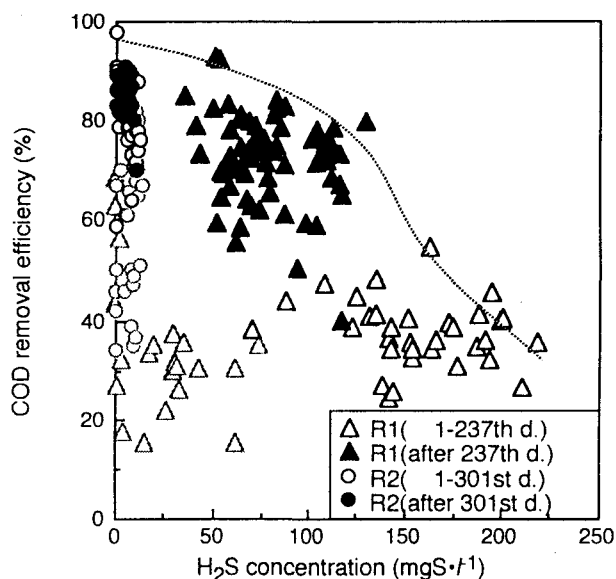


Fig. 5 Relationship between undissociated hydrogen-sulfide of reactor-liquid and COD removal efficiency for R1 (sulfate-rich) reactor and R2 (sulfate-poor) reactor.

3.5 微生物の代謝活性に対する硫化物濃度の影響

Fig. 6 は、微生物代謝活性に対する硫化水素濃度の影響をバイアル試験で評価した結果を示す。Fig. 6 -Aは、酢酸、水素分解過程における硫酸塩還元活性（SRA）に対する硫化水素濃度の影響を、培養658日目と773日目のR1 (sulfate rich) 汚泥を供試汚泥に用いて比率として評価した結果である（活性比率は、硫化水素濃度が最も低い条件で試験を行った活性値をコントロール（100%）として求めた）。SRAは、培養日数の影響を受けず、硫化水素濃度の増大により一様に阻害された。硫化水素耐性は、水素資化性SRB が酢酸資化性SRB より高く、50%のSRAとなる硫化水素は、それぞれ、380、270 $\text{mgH}_2\text{SS} \cdot \text{t}^{-1}$ 程度であった。硫化物濃度の増大によっ

てSRBの代謝活性が一様に低下することは、硫化物がSRBの代謝産物であることも要因と考えられる。

Fig.6-Bは、酢酸・水素資化性メタン生成活性(MPA)に対する硫化水素濃度の影響を、培養658日目と814日目のR2(sulfate poor)汚泥を供試汚泥に用いて評価した結果である。酢酸と水素基質に対するMPAは、培養日数の影響を受けず、硫化水素の増大により一様に低下した。硫化水素に対する耐性は、水素資化性MPBが酢酸資化性MPBより高く、それぞれ、50% MPAとなる硫化水素濃度は、220, 160 $\text{mgH}_2\text{S}\cdot\text{t}^{-1}$ 程度であった。

以上、バイアル活性試験の結果から、硫化水素の阻害の影響度は、高い順に酢酸資化性MPB、水素資化性MPB、酢酸資化性SRB、水素資化性SRBであった。また、R1のような高濃度硫酸塩含有廃水処理槽では、硫酸塩還元の結果生じる硫化物(硫化水素濃度)の影響によって酢酸資化性MPBの増殖は阻害され、酢酸資化性SRBが増殖して酢酸分解に寄与する生態系となることがわかった。

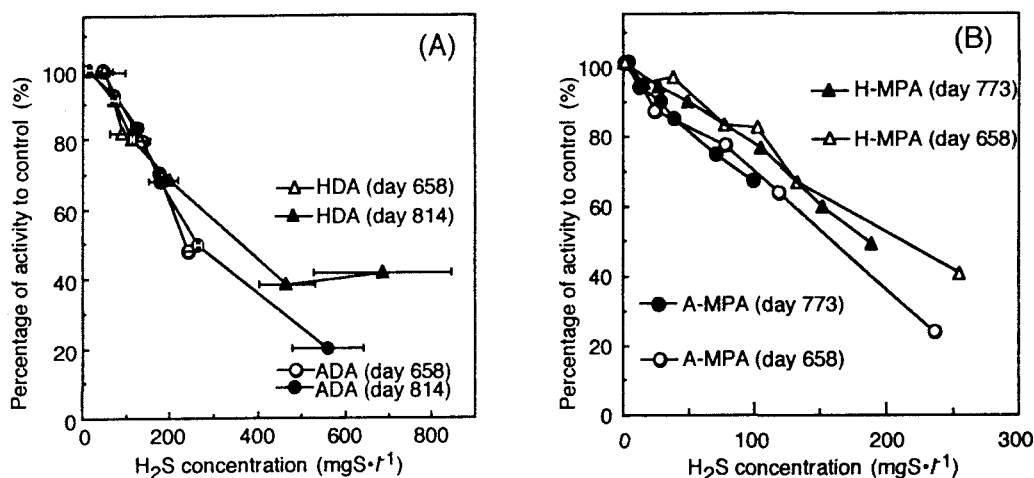


Fig.6 Effect of undissociated hydrogen sulfide on relative activity, using the reference-activity at the lowest hydrogen sulfide.

(A) (ADA) acetate-utilizing and (HDA) hydrogen-utilizing SRB activity for R1 (sulfate rich) sludge.

(B) (A-MPA) acetate-utilizing and (H-MPA) hydrogen-utilizing MPB activity for R2 (sulfate poor) sludge.

4 まとめ

本研究により以下の知見が得られた。

- (1) R1 (sulfate rich)では、運転初期に流出硫化水素が $107 \pm 69 \text{ mg}\cdot\text{t}^{-1}$ 程度のレベルとなり、メタン生成が完全に阻害されて、硫酸塩還元が卓越した。反応槽内硫化物負荷低減のための脱硫装置を反応器に付加後、酢酸資化性SRBが徐々に増殖して、最終的に流出硫化水素濃度 $46.2 \pm 7.7 \text{ mgH}_2\text{S}\cdot\text{t}^{-1}$ のレベルで、COD除去率90%を保持しつつ、硫酸塩利用速度 $1.3 \text{ kgSO}_4^{2-}\cdot\text{S}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ を達成した。
- (2) R2 (sulfate poor)では、運転期間を通して硫化水素濃度が $5.4 \pm 3.4 \text{ mgH}_2\text{S}\cdot\text{t}^{-1}$ で、メタン生成が卓越した。健全なグラニュレーションが進行し、容積負荷 $25.5 \text{ kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ で、COD除去率80%程度の高負荷処理を安定して許容した。
- (3) UASBの運転において80%以上のCOD除去率を保持するためには反応槽硫化水素濃度を $100 \text{ mgH}_2\text{S}\cdot\text{t}^{-1}$

以下で維持することが必要と考えられた。

- (4) SRBによる水素・酢酸分解活性が50%まで阻害される硫化物濃度は、それぞれ、380, 270 mgH₂S-S・l⁻¹であった。また、MPBによる水素・酢酸分解活性が50%まで阻害される硫化物濃度は、それぞれ、220, 160 mgH₂S-S・l⁻¹であった。
- (5) 高濃度硫酸塩含有廃水処理槽では、硫酸塩還元の結果生じる硫化水素の影響によって酢酸資化性MPBの生育は阻害され、酢酸資化性SRBが増殖して酢酸分解に寄与する生態系となった。

略記号一覧

MPA	: methane-producing activity, メタン生成活性
MPB	: methane-producing bacteria, メタン生成細菌
PDA	: propionate-degrading activity, プロピオン酸分解活性
PDB	: propionate-degrading bacteria, プロピオン酸分解細菌
SRA	: sulfate-reducing activity, 硫酸塩還元活性
SRB	: sulfate-reducing bacteria, 硫酸塩還元細菌

参考文献

- (1) Lettinga, G. and L. W. Holshoff P. (1991) UASB-Process Design for Various Type of Wastewaters, Wat. Sci. Tech., 24, 87-107.
- (2) 山口隆司, 原田秀樹 (1996) パルミチン酸・プロピオン酸分解過程における硫酸塩還元細菌と水素生産性酢酸生成細菌の活性に及ぼす硫化物の影響, 環境工学研究論文集, 第33巻, 257-267.
- (3) Harada, H., S. Uemura, and K. Momonoi, (1994) Interaction between Sulfate-Reducing Bacteria and Methane-Producing Bacteria in UASB Reactors Fed with Low Strength Wastes Containing Different Levels of Sulfate, Wat. Res., 28, 355-367.
- (4) Clancy, P.B., N. Venkataraman and L.R. Lynd (1992) Biochemical Inhibition of Sulfate Reduction in Batch and Continuous Anaerobic Digesters, Wat. Sci. Tech., 25, 51-60.
- (5) Rinzeema, A. and G. Lettinga (1988) The Effect of Sulphide on the Anaerobic Degradation of Propionate, Environ. Technol. Lett., 9, 83-88.
- (6) 山口隆司, 原田秀樹, 桃井清至, 曾 怡禎 (1995) 高級脂肪酸の嫌氣的分解過程における硫酸塩還元菌の生態学的役割, 水環境学会誌, Vol.18, 499-510.
- (7) 下水試験方法 (1984) 社団法人日本下水道協会
- (8) Yamaguchi, T., Harada H., and I-Cheng Tseng (1997) Competitive Exclusion of Methane-producing Bacteria by Sulfate-Reducing Bacteria in Anaerobic Degradation of Long Chain Fatty Acids, Proceedings of The 8th International Conference on Anaerobic Digestion, Vol.2, 362-370.
- (9) 珠坪一晃, 原田秀樹, 曾 怡禎, 桃井清至 (1994) 高温 UASBリアクター保持微生物のグラニュール形成過程における構造的特性とメタン生成活性の推移, 環境工学研究論文集, 31, 57-67.