

(31) ガス発生速度計を用いた下水汚泥嫌気性消化成分の動力学的解析

Respirometric identification of hydrolysis kinetics for the modelling of anaerobic municipal sludge digestion process

安井 英斉* 藤島 繁樹* 小松 和也* 五十嵐 英明† 大橋 晶良† 原田 秀樹†

Hideinari Yasui, Shigeki Fujishima, Kazuya Komatsu, Hideaki Igarashi, Akiyoshi Ohashi, Hideki Harada

ABSTRACT; Kinetic modelling on the hydrolysis stage of municipal sludge, which is considered as the rate-limiting step in the anaerobic digestion process, was studied using anaerobic respirometry. The respirograms in the batch tests revealed the composition of primary sludge and excess sludge could be classified into several fractions having different kinetics. In the degradation of primary sludge, a spiking gas production originated from soluble readily biodegradable compounds was detected in the initial phase. The once dropped gas production rate increased again due to production of slowly biodegradable compounds throughout the solid disintegration stage. Respirograms of the excess sludge digestion showed consistent zero-order rate-expression of Monod type in spite of conducting tests with different F/M ratio. The rate of gas production in the phase was proportional to the amount of excess sludge to be digested. This result suggests that while endogenous respiration by microorganisms in the excess sludge a part of internal cell material was released to the bulk liquid as fermented low-molecular organics being major source of the methane gas. Based on the respirograms, kinetic model for primary and excess sludge digestion were developed according to similar manner of Activated Sludge Models and Anaerobic Digestion Model proposed by IWA task groups.

KEYWORDS; Anaerobic digestion; Gas production rate; Hydrolysis; Modelling; Respirometry

1 はじめに

嫌気性消化プロセスは、酸生成細菌やメタン生成細菌をはじめとする多様な微生物群集の働きを利用した生物学的処理法である。リアクターに投入された固形有機物は、微細化を伴いながら微生物によって加水分解を受け、比較的分子量の小さい成分に変化する。これらは有機酸酵解を通して更に酢酸や水素に分解され、最終的にメタン生成細菌によって炭酸ガスとメタンに転換される。この過程はおおむね逐次反応で進むため、運転条件によっては、プロセスの進行を律速する段階が生じることがある。代表的な律速段階には、加水分解による固形物の可溶化・加水分解がある¹。このような律速段階を工学的に表現するには、各成分の生成・分解速度に着目したプロセスモデルを用いる。これに関して、嫌気性消化のモデリングに関する IWA タスクグループは、Anaerobic Digestion Model No.1(ADM1)を 2002 年に発表した²。ADM1 は、今まで様々に解釈されていた各微生物群集の反応や物理化学反応について整理した嫌気性消化プロセスモデルであり、これを元に研究者がお互いに嫌気性消化の反応を比較・議論できるようになることが意図されている。この点は、活性汚泥モデル(ASM1-ASM3)と類似のねらいと言える³。

*栗田工業株式会社 研究開発本部 (R&D division, Kurita Water industries Ltd.)

†長岡技術科学大学 環境システム工学系 (Department of Civil and Environmental Engineering, Nagaoka University of Technology)

ADMI では、固形有機物は、(1)微細化、(2)加水分解(可溶化)、(3)有機酸醱酵、(4)メタン醱酵、の各段階を経由して逐次的に分解されるものと仮定される。ADMI が ASM と異なる点は、下水汚泥や家畜糞尿をはじめとした多様な物質を適用の対象としたため、各段階の分解速度を表す速度式を処理対象に応じて構築する余地が残されていることである。ここで、有機酸醱酵以降の(3)と(4)の段階は、基本的に Monod 型の反応で進むものと考えられており、また、さまざまな動力学・化学量論や阻害の表現が知られている。一方、(1)の微細化や(2)の加水分解(可溶化)の各段階は、反応が処理対象汚泥によって大きく異なることが予想されるため、ADMI の使用にあたって特に留意しなければならない部分である。

ASM では、呼吸速度計を使って原水の COD 成分が分類・定量される⁴。原水の各 COD 成分は、生物分解速度やモデル構造に応じて、 S_s (Readily biodegradable substrate)、 S_i (Inert soluble)、 X_s (Slowly biodegradable substrate)、 X_i (Inert particulate)のように分類される。引き続き一連の解析によって、それぞれの動力学や化学量論の値が求められる。これに対して、嫌気性消化プロセスでは測定手法が研究者の間でまだ一致されておらず、別のタスクグループによる検討が始まったばかりである⁵。

嫌気性消化の状態を把握するために従来から広く採用されている手法には、発生したメタンガスを捕集してガス発生量を把握する BMP テストがある⁶。これは簡便な方法だが、ASM で用いる呼吸速度計と比較すると、得られる情報はかなり少なく、ガス発生量の傾きから全体的な分解速度や消化率が求められるに過ぎない。ASM で用いる呼吸速度計は、回分的に酸素吸収速度の経時変化を細かく記録するもので、これによって上に示したような様々な解析が可能になる。嫌気的な呼吸を呼吸速度計(ガス発生速度計)を使って同じように把握するには、メタンガスの発生速度を流量や圧力の変化に置き換えて精密に測定することが必要と言われている⁷。このような手法を用いれば、嫌気性消化反応における各段階の反応を精度よく把握することが可能になる。なかでも、下水汚泥の嫌気性消化のように複種類の汚泥を処理するプロセスでは、呼吸速度計によって各汚泥成分の分解に関するプロセスモデルを検討すれば、システム性能の向上や最適化を考える上で大いに役立つであろう。最初沈澱汚泥の主たる起源は食物残渣であり、生物分解速度が異なるはずの複種類の固形性基質と生物分解されにくい若干の難分解性成分で構成される。一方、余剰汚泥の成分は、ASM に従うと、生きているバクテリア(X_H)とその死骸(X_I)が主体とされる。従って、これらの汚泥で消化パターンはかなり異なるものと予想される。実際、下水汚泥の嫌気性消化反応では、汚泥全体の分解を一次反応で表すプロセスモデルが経験的に用いられているものの、これを使って詳細を表現することは困難と指摘されている⁸。このことを背景に、下水の最初沈澱汚泥と余剰汚泥それぞれの分解反応をモデル化することにした。本研究では、下水汚泥嫌気性消化の律速段階と見なされている(1)の微細化反応と(2)の加水分解(可溶化)反応に焦点をあて、呼吸速度計を用いた回分試験によって汚泥各成分の分類と動力学定数の把握をおこなった。

2 実験方法

2.1 回分式呼吸速度計

呼吸速度計は、34–36°C に制御された恒温器、恒温器内に設置された有効容積 400 mL 容の密封培養槽、培養槽に接続したガス抜き用の電磁弁、培養槽気相部の CO_2 を除去するソーダライムカラム、このカラム出口に接続した圧力センサー(AP-52A, Keyence 社)、およびセンサー出力信号を記録するとともに電磁弁の開閉を制御するコンピュータから構成される。圧力の制御は、圧力センサーの検出限界能(0.1 kPa)よりも充分に高く、また大気圧よりも著しく高くならないように留意し、電磁弁の開を 6.0 kPa、閉を 0.5 kPa でおこなうようにした。培養に伴う消化ガスの発生によって槽内の圧力が 6.0 kPa を越えると、電磁弁が瞬間的に開いてガスが槽外へ排出され、内圧は 0.5 kPa に下がる。これが培養期間を通して連続的に繰り返され、経時的な圧力の上昇がコンピュータに記録される。この値は、コンピュータによってメタンガス発生速度に換算される。

2.2 供試汚泥

標準活性汚泥法を採用している N 県 N 市中央浄化センターの重力濃縮槽、機械濃縮槽から最初沈澱汚泥、余剰汚泥をそれぞれ採取した。種汚泥は、同施設内に設置したパイロット規模嫌気性消化装置から採取した。このパイロット装置は、最初沈澱汚泥(39,700 mgCOD/L)と余剰汚泥(55,800 mgCOD/L)を体積比で 1:2 の割合で投入し、SRT を 58 日に設定したケモスタットの条件で 10 ヶ月以上の連続運転をおこなっているものである。試料とする汚泥を緩衝液で pH を 7.55 に調整するとともに所定の濃度に希釈し、種汚泥とともに窒素ガスでバージした後、密栓して呼吸速度計の槽で回分培養をおこなった。これら最初沈澱汚泥と余剰汚泥の性状と呼吸速度の試験条件を Table 1 に示した。

Table 1 List of sludge composition for the respirometry test

	Primary Sludge	Excess Sludge	Anaerobically digested sludge	Respirometry test**	
pH(-)	6.00	6.65	7.49	Primary sludge	Seed sludge
TS (mgCOD/L)	36,000	46,500	25,300	Run 1)	0 mg/L : 10,400 mg/L
VS (mgCOD/L)	27,000	35,400	14,700	Run 2)	975 mg/L : 10,400 mg/L
COD, Total (mg/L)	39,000	56,000	22,000	Run 3)	1,450 mg/L : 10,400 mg/L
COD, Soluble (mg/L)	1,800	2,700	944	Run 4)	1,950 mg/L : 10,400 mg/L
Acetate (mgCOD/L)	610	730	Not measured		
Propionate(mgCOD/L)	560	370	ditto	Excess sludge	: Seed sludge
Carbohydrate, Total (mg/L)	19,000	6,800	ditto	Run A)	0 mg/L : 10,400 mg/L
Carbohydrate Soluble (mg/L)	120	260	ditto	Run B)	700 mg/L : 10,400 mg/L
Protein, Total (mg/L)	6,030	16,600	ditto	Run C)	1,400 mg/L : 10,400 mg/L
Protein, Soluble (mg/L)	150	340	ditto	Run D)	2,100 mg/L : 10,400 mg/L
Buffer solution	NaHCO ₃ : 4360mg/L, K ₂ HPO ₄ : 400 mg/L, KH ₂ PO ₄ : 400 mg/L, MgCl ₂ ·6H ₂ O: 100 mg/L				

2.3 汚泥成分の分類

(1) モデル構造

本研究で用いた嫌気性消化プロセスモデルの構造を Figure 1 に示した。このモデルは、以下に示す 4 段階で逐次的に嫌気消化反応が進むものと仮定し、ADMI に微細化段階を加えるとともに加水分解産物と有機酸発酵の反応を単純化したものである。

段階 1 (微細化) :

消化処理される汚泥の固形有機成分(X_C)は、槽内の微生物によって分解される成分(X_P)と生物分解されない不活性な成分(X_I)で構成される。 X_C は槽内で物理的・生物学的に微細化される。微細化の度合いによっては、固形有機成分の表面積が増加することも考えられる。 X_P は比較的大きい固形物を想定しており、これは微生物による加水分解を受け、コロイド状の成分(X_S)になる。

段階 2 (加水分解) :

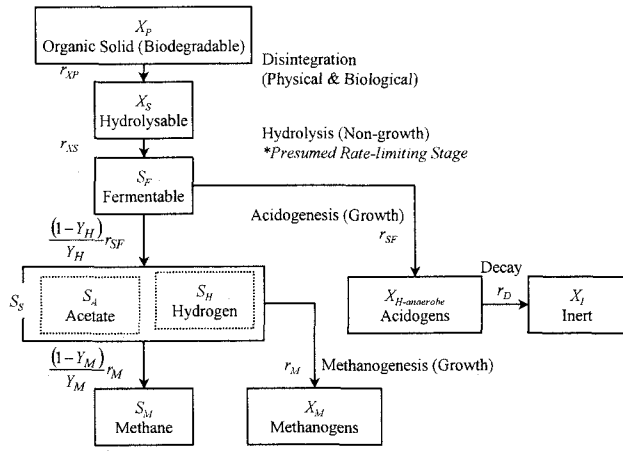
この段階では、成分 X_S は更に加水分解されて溶解性の低分子(S_F)になる。対象の汚泥成分が複雑な場合は、複種類の X_S や S_F を考える必要がある。ADMI では、 X_S を有機物の種類(炭水化物・蛋白質・脂質)に着目して区別し、対応した生成物 S_F は、単糖類、アミノ酸、低級脂肪酸である。これに対して本研究のモデルでは、生成物を「醗酵可能な成分 S_F 」と一種類に単純化した。この理由は、本研究の検討範囲が X_S の分解反応までであり、生成物の種類が反応に影響する段階 3 と段階 4 に焦点をあてなかったためである。

段階3 (有機酸酵解) :

有機酸酵解によって、 S_F から酢酸や水素が生成する。この過程で酸生成細菌($X_{H-anaerob}$)が増殖する。この増殖には Monod 式を一般に適用できる。本モデルでは、成分 S_F の酵解産物を区分けすることなく、まとめて成分 S_S として表した。

段階4 (メタン酵解) :

メタン(S_M)の生成は、酢酸と水素をそれぞれの基質とする別種のメタン生成細菌が司る。本モデルでは、両細菌群を区別することなく、メタン生成細菌のバイオマスを成分 X_M としてまとめて表した。



$$\begin{aligned} \frac{dX_P}{dt} &= -r_{XP} & \text{Eq. 1} \\ \frac{dX_S}{dt} &= r_{XP} - r_{XS} & \text{Eq. 2} \\ \frac{dS_F}{dt} &= r_{XS} - \frac{1}{Y_H} r_{SF} & \text{Eq. 3} \\ \frac{dS_S}{dt} &= \left(\frac{1-Y_H}{Y_H} \right) r_{SF} - \frac{1}{Y_M} r_M & \text{Eq. 4} \\ \frac{dS_M}{dt} &= \left(\frac{1-Y_M}{Y_M} \right) r_M & \text{Eq. 5} \\ \frac{dX_I}{dt} &= r_D & \text{Eq. 6} \\ \frac{dX_H}{dt} &= r_{SF} - r_D & \text{Eq. 7} \\ \frac{dX_M}{dt} &= r_M & \text{Eq. 8} \end{aligned}$$

Figure 1 Model structure regarding COD degradation in the anaerobic municipal sludge digestion (Left: Process diagram, Right : Process definition)

呼吸速度計で検出される成分はメタン(S_M)のみであり、また X_P や X_S はモデル上の仮想成分であって、実測する意味があまりない。従って、 S_M の測定だけで段階1と段階2の反応を把握するためには、全体反応を単純化した仮定が必要である。ここで、Eq. 5 のメタン生成細菌(X_M)の収率(Y_M)が充分小さいものとして $1-Y_M \cong 1$ とすればメタン生成の変化(=メタンガスの発生速度) $\frac{dS_M}{dt}$ は、の S_S の除去速度 $\frac{1}{Y_M} r_M$ に近似できる。また、加水分解反応が律速段階と仮定して、Eq. 3 の $\frac{dS_F}{dt}$ と Eq. 4 の $\frac{dS_S}{dt}$ の変化をほぼゼロと考え、更に酸生成細菌の収率でも $1-Y_H \cong 1$ と見なすと、メタンガス発生速度 $\frac{1}{Y_M} r_M$ を X_S の分解速度 r_{XS} に近似できる。このため、試験結果の解析に当たっては、Eq. 1 と Eq. 2(ただし、 $r_{XS} \cong r_M$)だけを考えればよい。

下水汚泥の嫌気性消化では、加水分解段階は以降の段階よりも反応速度が遅く、有機酸の蓄積は例外的な現象と見なされていることから、このような単純化した仮定でも大きな不都合は生じないであろう。F/M 比が高い試験条件では、適宜、槽内の VFA 濃度(S_F, S_S)を測って、この前提を確かめる必要がある。

(2) レスピログラムによる汚泥成分の分類

最初沈殿汚泥を消化した回分試験のレスピログラムを例として、各成分の分類・定量手法を Figure 2 によって説明する。図中の各 Region は、まず目視によって大まかに区分され、次にプ

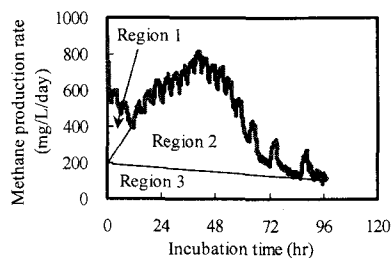


Figure 2 Identification of organic fraction by the respirogram

ロセスモデルの計算値が測定値と整合するよう微調整される¹⁰。この Run では、初期に極めて速い速度でメタンガスが生成し短時間の内に低下した(Region 1)。その後、メタンガス発生速度は徐々に上昇し、しばらく一定速度で推移した後に急減した(Region 2)。その後は、極めて低いメタンガスの発生速度が一貫して続く(Region 3)。このことから、最初沈澱汚泥には、少なくとも三種類の基質が系内に存在したと考えられる。Region 1 は生物分解速度が速い成分を表しており、これは供試した汚泥にわずかにしか含まれていないことが Region 1 の面積(20 mgCOD/L)から明らかである。実際、この量は、汚泥試料に含まれていた溶解性の炭水化物・蛋白質・有機酸などの合計とほぼ同じであった。Region 2 のパターンは、基質となる成分の濃度が徐々に高まり、これに従ってメタンガス発生速度が上昇したことを示す。その後、基質が消費されることでメタンガスの生成は低下する。従って、この領域を X_S 成分の生成と分解を表すと見なすことができる。Region 3 は、種汚泥に由来するメタンガスの発生、あるいは最初沈澱汚泥に含まれている生物分解の極めて遅い成分 X_{IS} (X_S の一種)の分解を示すものと考えられる。

なお、グラフのガス発生速度が一定頻度で小さく上下している理由は、恒温器の温度変化($\pm 2^\circ\text{C}$)によるものである。振れを最小限に抑えるには、温度調整をより精密に制御する必要がある。

(3) 動力学定数・速度式の把握

① 加水分解段階

最初沈澱汚泥の添加量が最も多い Run 4 のレシピログラムにおいて、Region 2 でメタンガス発生速度が一定値で推移してその後に減少する部分に注目し、 r_{XS} の速度式を Monod 型と見なした。この最大分解速度と親和定数をカーブフィッティングによって求めた(Figure 3 右のグラフ)。

メタンガスの発生速度 $\frac{1}{Y_M} r_M$ を X_S の分解速度 r_{XS} に近似した仮定から、両者の関係は Eq. 9 のように表すことができる。ここで、 K_{max-XS} は X_S の最大非分解速度(day^{-1})、 K_S は親和定数(mgCOD/L)、 $X_{H-anaerobe}$ は消化汚泥中の酸生成細菌濃度(mgCOD/L)をそれぞれ示す。

$$\frac{1}{Y_M} r_M \equiv K_{max-XS} \frac{X_S}{K_S + X_S} X_{H-anaerobe} \quad \text{Eq. 9}$$

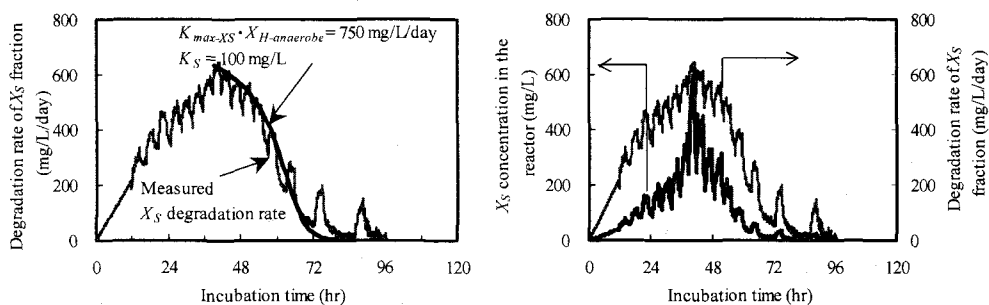


Figure 3 Evaluation of kinetics for r_{XS} and X_S concentration in Run 4
(Left: kinetics for r_{XS} Right: X_S concentration in the reactor)

培養期間中の $\frac{1}{Y_M} r_M$ は測定されているから、カーブフィッティングによって得た動力学定数を Eq. 9 に代入すれば、時間 t における X_S 濃度を把握することは容易である。カーブフィッティングならびに Run 4 における X_S の生成・消費の経時的な変化を求めた結果を Figure 3 に示した。

② 微細化段階

t 時間後の X_S 濃度は、Eq. 2 を積分した Eq. 10 で表される。式中の $\int_0^t r_{XP} dt$ と $\int_0^t r_{XS} dt$ は、それぞれ t 時間後までに X_P から生成した X_S の量(= X_P の分解量)と除去された X_S の量を示す。

$$X_S = \int_0^{X_S} dX_S = \int_0^t (r_{XP} - r_{XS}) dt \quad \text{Eq. 10}$$

r_{XS} は Eq. 9 の右辺で与えられているから、これを Eq. 10 に代入し、Eq. 11 が得られる。ここで、 t 時間における X_S 濃度と動力学定数は既に Figure 3 で得られているから、時間 t までに分解した X_P の量(左辺の値)が求められる。これは、時間 t までに生成した X_S と等しい。

$$\int_0^t r_{XP} dt = X_S + \int_0^t K_{max-XS} \frac{X_S}{K_S + X_S} X_{H-anaerobe} dt \quad \text{Eq. 11}$$

次に、Eq. 11 によって得られた生成 X_S と時間 t の関係をグラフにプロットし、これを最もよく表現できる $X_S = F(t)$ を定義する。 $F(t)$ を t について微分すれば、 X_P の分解速度 $-r_{XP}$ を Eq. 12 から得られる。

$$-r_{XP} = -\frac{dF(t)}{dt} \quad \text{Eq. 12}$$

③ 種汚泥由来の基質分解

F/M 比が十分に小さい条件下で試験がおこなわれたため、培養による微生物の増殖量は無視できる。そこで、最初沈澱汚泥・余剰汚泥を添加した系の respirogram から種汚泥に由来するガス発生を差し引けば、添加汚泥由来の respirogram を抽出できる。種汚泥のみのガス発生を測定した対照試験(Run 1)の積算ガス発生量、ならびにガス発生を一次反応として回帰した結果を Figure 4 にそれぞれ示した。これによって求めた最大ガス発生量 G_{max} と速度定数 $K_{VS}(\text{day}^{-1})$ を使って、Run 2-4, Run B-D のガス発生速度から種汚泥由来の分を差し引いた。 K_{VS} は $0.16-0.20 \text{ day}^{-1}$ 程度であり、熱力学的に推定した維持代謝速度定数と較べるとかなり大きかった¹¹。従って、対照試験のガス発生は、主にパイロット試験装置の消化汚泥に残存していた原泥(最初沈澱汚泥・余剰汚泥)由来のものと考えられる。

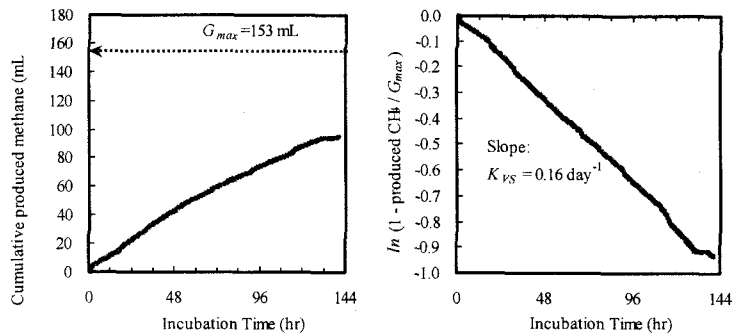


Figure 4 Evaluation of background gas production (Run 1) (Left: cumulative gas production in Runland its ultimate gas production (G_{max}) Right: Kinetic constant (K_{VS}) (Cumulative produced $\text{CH}_4 = G_{max}(1 - e^{-K_{VS}t})$)

Figure 4 にそれぞれ示した。これによって求めた最大ガス発生量 G_{max} と速度定数 $K_{VS}(\text{day}^{-1})$ を使って、Run 2-4, Run B-D のガス発生速度から種汚泥由来の分を差し引いた。 K_{VS} は $0.16-0.20 \text{ day}^{-1}$ 程度であり、熱力学的に推定した維持代謝速度定数と較べるとかなり大きかった¹¹。従って、対照試験のガス発生は、主にパイロット試験装置の消化汚泥に残存していた原泥(最初沈澱汚泥・余剰汚泥)由来のものと考えられる。

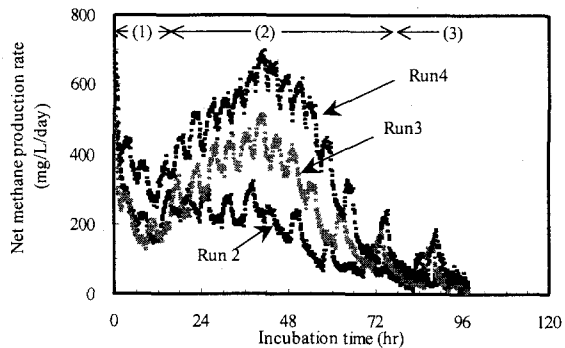


Figure 5 Respirogram in Run 2 - Run 4 (Primary sludge)

3 実験結果

3.1 最初沈澱汚泥

種汚泥由来のガス発生速度を差し引き、最初沈澱池汚泥の消化レシプログラムを測定した結果を Figure 5 に示す。いずれも、(1)培養開始初期に高いピークが短時間出現する領域、(2)いったんガス発生が低下した後、(3)緩やかに速度が上昇し、再び低下する領域、(3)ガス発生速度がきわめて緩やかに低下していく領域、の3種類が培養時間によって観察された。各領域のガス発生速度は、添加汚泥量が多い Run ほど高かった。

実験方法で述べた手順に従い、(1)の領域を S_F の分解、(2)を X_P から X_S が生成して、これが分解される領域、(3)を生物分解速度が極めて遅い成分(X_{IS})の分解に由来する領域、と考えて各領域を区分けした。次に Figure 3 で求めた動力学定数(K_{max, X_S} ・

$X_{H-anaerobe} = 750 \text{ mgCOD/L/day}$ 、 $K_S = 130 \text{ mgCOD/L}$)を用いて X_S の槽内濃度を求め、 X_P から生成する X_S の経過を計算した。Run 4 におけるこれらの結果を Figure 6 に示す。

X_P から X_S への転換は培養時間の経過とともに急増し、約 40 時間で反応が終了するようであった。 X_P の分解が急増することは、反応する最初沈澱汚泥の表面積が増えることを示唆する。これは、汚泥の微細化が時間とともに進んだ現象を表すものと考えられる。生成

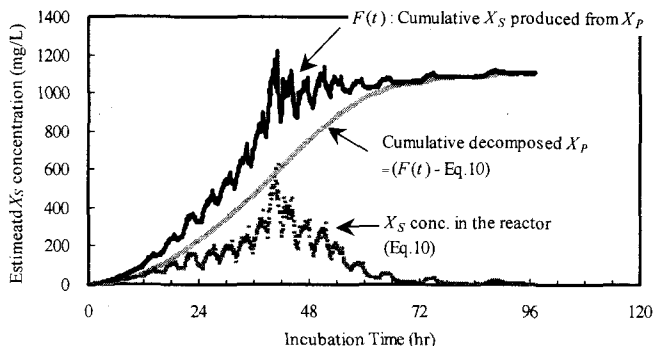


Figure 6 Estimated X_S concentration in the reactor and its production from the degradation of X_P compounds (Run 4)

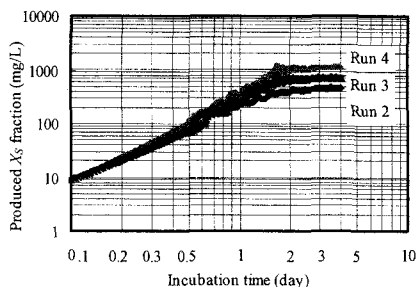


Figure 7 Logarithm plot of time and X_S production from the degradation of X_P compounds

した X_S の量($F(t)$)と培養時間 t は、片対数プロットで全く直線関係がみられなかった。このことは、 X_P の分解を一次反応として表せないことを意味する。両対数プロットを使うと、転換が終了する 40 時間まで、 X_S の量を時間 t についてほぼ同一直線上に表すことができた。この結果を Figure 7 に示す。各 Run の傾きは、およそ 1.4–1.8 の範囲であった。

以上の結果をもとに、最初沈澱汚泥の各有機成分を Figure 8 のように分類した。最初沈澱汚泥の有機物は、 S_F 、 X_P 、 X_{IS} 、 X_I の 4 種類に区別された。 S_F は、消化初期の間に速い速度でメタンに転換したもので、汚泥中にわずかに含まれる溶解性の易生物分解成分である。 X_P は、生物学的に加水分解されて X_S に転換されるものであり、レシプログラムのほとんどを占める。 X_{IS} は、加水分解速度が極めて遅い成分で、これは種汚泥中に残存した

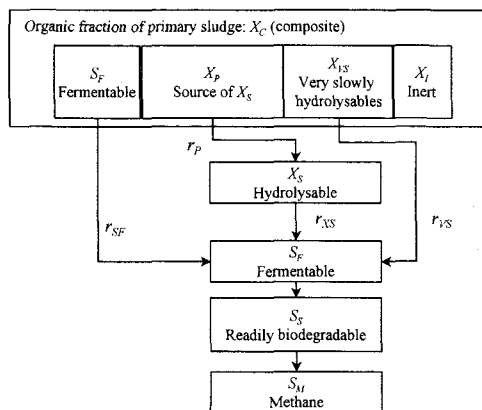


Figure 8 Suggested sludge composition and its degradation (primary sludge)

種汚泥中に残存した

生物分解性の成分と同程度の速度定数を示す。 X_I は、生物学的に消化されない不活性の成分であり、これは投入した汚泥の COD 量とレシピログラムの面積の差から求めた。成分 S_F 以外の三成分は、ADMI で定義される固形の有機成分 X_C を構成するものである。

最初沈澱汚泥の微細化段階ならびに可溶化段階の反応モデルを Table 2 にまとめた。このモデルを使って Run A – Run D におけるメタンガスの発生速度をシミュレーションした結果を Figure 9 に示す。シミュレーションの前提となる最初沈澱汚泥の添加量が少なかった Run 2 では、測定結果とシミュレーションはやや乖離がみられたが、Run 3 と Run 4 では、きわめてよく整合した。Run 2 で乖離がみられた理由のひとつには、全般にガス発生速度がかなり低かったため、計算の根拠となる測定値を精度良く求められなかったことが挙げられる。

Table 2 List of the composition of primary sludge, rate expression and kinetics

Composition of the primary sludge		Rate expression	Kinetics
X_{SV} fraction	21%	$r_{XSV} = K_{XSV} X_{SV}$	$K_{XSV} = 0.18 \text{ day}^{-1}$
X_P fraction	49%	$r_{XP} = K_{XP} X_{P0} t^n$	$K_{XP} = 0.66 \text{ day}^{-1}$ $n = 0.67$
X_S fraction	0%	$r_{XS} = K_{max-XS} \frac{X_S}{K_S + X_S} X_{H-anaerobe}$	$K_{max-XS} X_{H-anaerobe} = 750 \text{ mgCOD/L/day}$ $K_S = 130 \text{ CODmg/L}$
S_F fraction	6%	$r_{SF} = V_{max-SF} \frac{S_F}{K_S + S_F} X_{H-anaerobe}$	$V_{max-SF} X_{H-anaerobe} = 2,000 \text{ mgCOD/L/day}$ $K_S = 150 \text{ CODmg/L}$
X_I fraction	24%	Nil	Non biodegradable

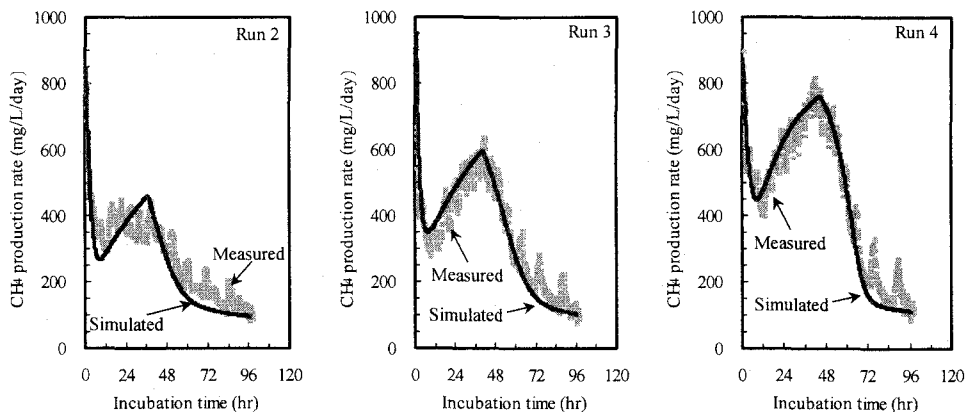


Figure 9 Simulated gas production rate in Run 1 – Run 3 (Primary sludge)
(Dot: measured, Line: Simulated)

3.2 余剰汚泥

種汚泥由来のガス発生速度を差し引いた余剰汚泥の消化レシピログラムを Figure 11 に示す。培養開始初期には、最初沈澱汚泥のレシピログラムと同じようにスパイク状のピークが出現したものの、ガス発生が一時的に低下した後に緩やかに速度が上昇するパターンは明確に観察されなかった。このことから、余剰汚泥の消化を表すために成分 X_P を考慮せず、 X_S の分解を主体としてモデルを考えた。

これらのレシピログラムで特徴的なパターンは、どの Run とも、(1)ガス発生速度が 48 時間ほど一定水準を保った後に急減すること、(2)一定値を維持している時のガス発生速度は、添加した余剰汚泥の濃度にはほぼ比例すること、であった。

(1)のパターンは、 X_S の分解を Monod 式で表現できる。ただし、(2)の現象を説明するには、Monod 式における最大ガス発生速度は、消化汚泥の濃度ではなく、添加した余剰汚泥の濃度に比例した関数として考える必要がある。つまり、ガス発生の起源となる成分 S_F や S_S は、余剰汚泥中の生きている微生物の体内から生成されていると考えなければならない。これは、余剰汚泥中の微生物 $X_{H-aerobe}$ が体内の成分を培養期間中に代謝し、一部を S_F として菌体外へ放出していると考えerことで説明できる。活性汚泥の微生物は、多くが通性嫌気であり、嫌気条件でも生存できる¹²。これら微生物は、嫌気条件において体内の貯蔵物質を消費しながら生存するものの、電子伝達系が機能しないため、最終産物として低級有機酸を体外へ排出せざるを得ないのかもしれない。この種の低分子化合物が種汚泥中の微生物によってメタンに転換されるのであろう。

この結果をもとに、余剰汚泥有機成分の分解を Figure 10、余剰汚泥各成分の濃度、加水分解段階の動力学

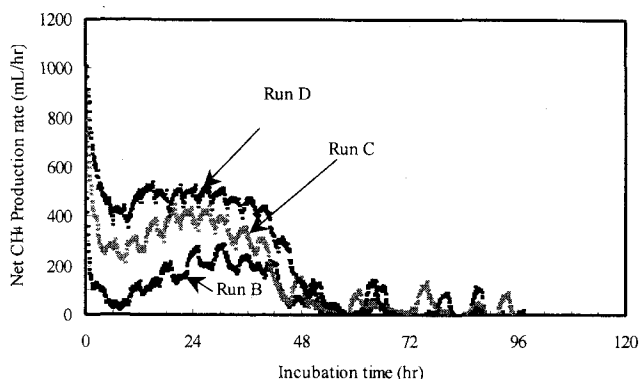


Figure 11 Respirogram in Run 2 – Run 4 (Excess sludge)

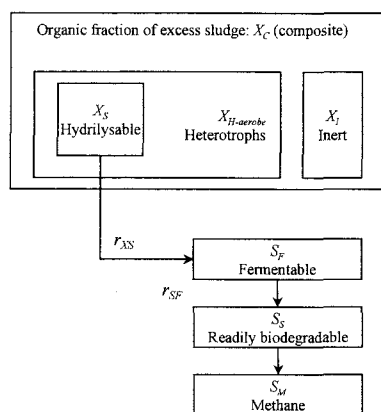


Figure 10 Suggested sludge composition and its degradation (Excess sludge)

Table 3 List of the composition of excess sludge, rate expression and kinetics

Composition of the excess sludge	Rate expression	Kinetics
X_S fraction	49% $r_{XS} = K_{max-XS} \frac{X_S}{K_S + X_S} X_{H-aerobe}$	$K_{max-XS} X_{H-aerobe}$ Run B = 170 mgCOD/L/day Run C = 340 mgCOD/L/day Run D = 500 mgCOD/L/day $K_S = 20 \text{ mgCOD/L}$
S_F (S_S ?) fraction	1% $r_{SF} = V_{max-SF} \frac{S_F}{K_S + S_F} X_{H-anaerobe}$	$V_{max-SF} X_{H-anaerobe} = 2,000 \text{ mgCOD/L/day}$ $K_S = 70 \text{ mgCOD/L}$
$X_{H-aerobe} + X_I$ fraction	50% Not identified	Not identified

定数と速度式を Table 3 にそれぞれまとめた。 X_S は、余剰汚泥の消化主成分であり、微生物の貯蔵物質あるいは細胞質の一部である。 S_F は、試料とした余剰汚泥に含まれていた溶解性の易生物分解成分であり、これは濃縮槽に滞留している間に生成したものと考えられる。おそらく、この成分は、本来、新鮮な余剰汚泥には含まれていないであろう。 $X_{H-aerobe}$ は、余剰汚泥中の生きている微生物である。 X_I は、前述のごとく、消化されない不活性の成分である。成分 $X_{H-aerobe}$ の濃度は好氣的な呼吸速度計を使ってのみ定量できるため、ここでは X_I と区別せず合計値を示した。

次に、Run B—Run Dにおけるメタンガスの発生速度をシミュレーションした結果を Figure 12 に示す。余剰汚泥の添加量が少なかった Run B では、少量の最初沈澱汚泥を用いた Run 2 と同じく、シミュレーション結果は測定値とわずかに乖離した。

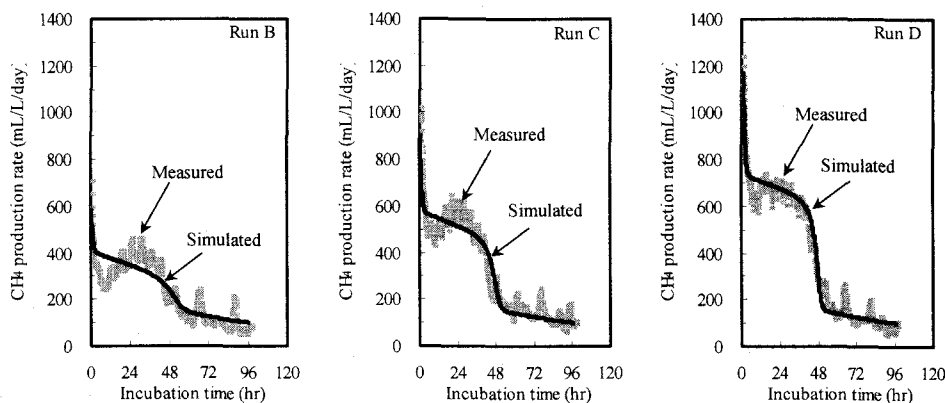


Figure 12 Simulated gas production rate in Run B—Run D (degradation of excess sludge)
(Dot: measured, Line: Simulated)

4 考察

4.1 最初沈澱汚泥

固形物の消化に関する従来のモデルでは、分解速度を基質に関する一次反応として表すものが多い¹³。¹⁴。これは、ガス発生速度が汚泥の投入初期で最も高く、次第に低下する傾向を巨視的に表現するために適したモデルである。しかし、今回の分析で得られたように、ガス発生速度は消化期間中で複雑に変化しており、厳密には、全体を一次反応として表現できないことは明らかである。特に、消化をはじめた後でガス発生速度が一時的に上昇する現象は、このモデルでは表現できない。この一時上昇を説明する考え方として、加水分解を司る細菌のコロニーが固形物表面で次第に増殖すると仮定したモデルがある¹⁵。このモデルは、ガス発生の上昇をコロニーの増加速度に対応すると見なしており、細菌が完全に固形物表面を覆った時点で最大のガス発生速度が得られる。ただし、これに従うと、分解は固形物の「有効な」表面で進むため、飽和点に達した以降のガス発生速度の減少は、有効表面積の減少と仮定する必要がある。また、ガス発生速度は、一貫して初発の添加原料(最初沈澱汚泥)の濃度に正比例することになる。しかし、添加汚泥の量を段階的に変えた Run では、お互いのレシピログラムはほぼ相似形でなかった。このことから、上のモデルは、本測定で観察された結果を適切に説明できるとはいえない。一方、Figure 9 のシミュレーションで示したように、原料(X_P)から中間体(X_S)が次第に生成し、これが逐次的に消費されるモデルを用いると、レシピログラムをかなりよく説明できる。

レシピログラムの解析から、 X_p の分解による X_s の生成が時間の経過とともに急上昇することが示された。ここで、種汚泥中の微生物($X_{H-aerobe}$)によって X_p が加水分解を受けて X_s が生成したものと見なすと、この種の微生物の濃度が十分に高ければ、生成速度は X_p の表面積に比例すると考えられる。最初沈澱汚泥が徐々に細くなり、これによって微生物と接触できる表面積が次第に増加したと考えれば、速度の上昇をうまく説明できる。固形物から X_s が徐々に液中へ失われると、その強度は低下し、更に微細化が起りやすくなるであろう。このようにして微細化が加速され、表面積が累乗的に増加したものと考えられる。

そこで、 X_p の分解速度 r_{XP} は、Eq. 13 のように一般化される。これは、Table 2 で示した r_{XP} を X_p の関数で表し直したもので、 $\kappa = (n+1)K_{XP}^{\frac{1}{n+1}}$ 、 $m = \frac{n}{n+1}$ である。 κ は加水分解速度定数(day^{-1})、 X_{P0} は初発の X_p 濃度 (mgCOD/L)、 m は固形物の壊れやすさを示す定数(-)をそれぞれ示す。本実験で用いた最初沈澱汚泥では、 $\kappa=1.3$ 、 $m=0.4$ であった。加水分解や微細化されやすい汚泥では、 κ と m は高い値を示すであろう。

$$r_{XP} = \kappa X_{P0} \left(1 - \frac{X_p}{X_{P0}} \right)^m \quad \text{Eq. 13}$$

4.2 余剰汚泥

余剰汚泥のレシピログラムは、最初沈澱汚泥の結果とかなり異なるパターンを示した。なかでも、 X_s の分解速度が添加した余剰汚泥濃度に比例し、全ての Run でガス発生がゼロ次反応で進む領域がみられたことが特徴的であった。このことを説明するには、 X_s の生成が余剰汚泥微生物の代謝に由来し、更に、この反応は Monod 型で進むものと見なす必要があった。このことから、余剰汚泥由来の成分 X_s の生成速度 r_{XS} は以下のように一般化される。ここで、 K_{max-XS} は余剰汚泥微生物の体内に含まれる X_s の最大比分解速度 (mgCOD/mgCOD/day)、 K は無次元の親和定数、 $X_{H-aerobe}$ は余剰汚泥中の活性な微生物濃度(mgCOD/L)をそれぞれ示す。

$$r_{XS} = K_{max-XS} \frac{X_s/X_{H-aerobe}}{K + X_s/X_{H-aerobe}} X_{H-aerobe} \quad \text{Eq. 14}$$

試験に用いた余剰汚泥は全槽が好氣的な標準活性汚泥法の下水処理施設から採取したものであり、生物脱リンシステムの汚泥と違って、貯蔵物質を多く含む組成にはなりにくい¹⁶。このため、レシピログラムで測定された X_s は、ASM で定義する本来の貯蔵物質 X_{STO} (例えば PHB)が主体でなく、余剰汚泥微生物の細胞質であった可能性もある。

培養期間中のほとんどの時間でガス発生がゼロ次反応を示したことは、 X_s を分解する $X_{H-aerobe}$ の濃度がこの期間で大きく変化しなかったことを意味する。これは、 $X_{H-aerobe}$ が細胞内の有機物(X_s)を呼吸に利用したことで、失活しなかったためと考えられる。従って、この消化反応は、生きている微生物の数が減少する“Decay”や“Lysis”ではなく、“Maintenance”と定義するべきであろう¹⁷。好氣的な環境では、微生物は一定頻度(一次反応)で失活すると通常考えられている。一方、消化の反応が Monod 式を示したことは、余剰汚泥の微生物が嫌気条件におかれた場合には、好気の場合と維持代謝の反応が異なる可能性を示唆する。実際、環境が大きく変化した場合、細菌は休眠状態に入り、死ぬことはないことが実験的に明らかにされている¹⁸。消化でゼロ次反応を示している間は、活性な微生物の数が変わらず重量だけが減少し、以降で数も減少しはじめる(休眠状態)のかもしれない。このことを示すには、何らかの方法で $X_{H-aerobe}$ を計数する必要がある。余剰汚泥の消化反応を更に把握するためには、SRT やシステムの条件が異なる施設の余剰汚泥レシピログラムを調べるほかに、生理学的な検討も今後は必要であろう。

4.3 結論

メタン生成速度を測定する呼吸速度計を用いて下水の最初沈澱汚泥と余剰汚泥の嫌気性消化レシピログラムを求めた。このレシピログラムをもとに微細化段階と加水分解段階の反応を考察し、次の結果を得た。

1. 最初沈澱汚泥、余剰汚泥の微細化・加水分解に関する動力学定数を嫌気呼吸速度計によって定量できた。
2. 最初沈澱汚泥の消化では、汚泥の微細化によって中間体が生成し、これが加水分解を経てメタンへ醗酵されると見なすことで、レシピログラムと整合するプロセスモデルが得られた。
3. 余剰汚泥の消化では、汚泥微生物の維持代謝によって体内成分の一部が液中に放出されると仮定したプロセスモデルがレシピログラムと整合した。

5 記号

State variables: S_4 : 酢酸(mgCOD/L), S_F : 醗酵可能な易生物分解性有機物(mgCOD/L), S_H : 水素(mgCOD/L), S_I : 溶解性非生物分解性有機物(mgCOD/L), S_M : メタン(mgCOD/L), S_S : 易生物分解性有機物(mgCOD/L), X_C : 汚泥有機物(mgCOD/L), $X_{H-anaerobe}$: 余剰汚泥中の微生物(mgCOD/L), $X_{H-anaerobe}$: 消化汚泥中の酸生成細菌(mg/L), X_I : 固形性非生物分解性有機物(mgCOD/L), X_M : 消化汚泥中のメタン細菌(mgCOD/L), X_P : 固形性生物分解性有機物(mgCOD/L), X_{P0} : 初発の固形性生物分解性有機物(mgCOD/L), X_S : 遅生物分解性有機物(mgCOD/L), X_{S1} : 遅生物分解性有機物(mgCOD/L)

Rate expressions: r_D : $X_{H-anaerobe}$ の自己分解速度(mgCOD/L/day⁻¹), r_{SF} : S_F を基質とする $X_{H-anaerobe}$ の増殖速度((mgCOD/L/day⁻¹), r_M : S_S を基質とする X_M の増殖速度(mgCOD/L/day⁻¹), r_{XP} : X_P の分解速度(mgCOD/L/day), r_{XS} : X_S の分解速度(mgCOD/L/day)

Stoichiometrics Y_H : $X_{H-anaerobe}$ の収率(-), Y_M : X_M の収率(-)

Kinetics K : 親和定数(-), K_{max-XS} : X_S の最大比加水分解速度(day⁻¹), K_S : 親和定数(mgCOD/L), K_{XP} : X_P の比加水分解速度(day⁻¹), K_{XS1} : X_{S1} の比加水分解速度(day⁻¹), m : 定数(-), n : 定数(-), t : 時間(day), V_{max-SF} : S_F の最大比分解速度(day⁻¹), κ : X_P の比加水分解速度(day⁻¹)

6 引用文献

- 1 Eastman, J. A. and Ferguson, J. F. (1981). Solubilization of Particulate Organic Carbon during the Acid Phase of Anaerobic Digestion. *JWPCF*, Vol.53, pp.352-362
- 2 Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., Vavilin, V.A. (2002) *Anaerobic Digestion Model No.1*. (IWA Scientific and Technical report No.13) London: IWA
- 3 Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Loosdrecht, M., (2000) *Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2D, ASM3* (IWA Scientific and Technical report No.9) London: IWA
- 4 Kappeler, J., Gujer, W., (1992) Estimation of Kinetic Parameters of Heterotrophic Biomass under Aerobic Conditions and Characterization of Wastewater for Activated Sludge Modelling. *Wat.Sci.Tech.* Vol.25, No.6, pp.125-139
- 5 IWA-AD task group on Harmonization of Anaerobic Biodegradation, Activity and Inhibition Assay (TG ABAD). (2003) www.fhns.wau.nl/mt/abai/
- 6 Speece, R.E. (1996) *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archae Press: USA, ISBN 0-9650226-0-9
- 7 Young, J.C., Kuss, M.L. and Nelson, M.A. (1991) Use of Anaerobic Respirometers for Measuring Gas production in Toxicity and Treatability Tests. *Proc.84th Annual Meeting of Air and Waste Management Association, AWMA*
- 8 李玉友 (1989) 嫌気性消化槽における下水汚泥の分解機構に関する研究. 東北大学審査博士学位論文
- 9 *ibid.*3
- 10 *ibid.*4
- 11 Flickinger, M.C. and Drew, S.W. (1999) Bioenergetics of Microbial Growth. *Encyclopaedia of Bioprocess Technology: Fermentation, Biocatalysis, Bioremediation*. John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-13822-3
- 12 Wanner, J. (1997) *Activated Sludge Bulking and Foaming Control*. Technomic Publishing USA ISBN 1-56676-121-2
- 13 Pavlostathis, S.G. (1991) Kinetics of Anaerobic Treatment: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Control* Vol.21, No.5/6, pp.411-490
- 14 Vavilin, V.A., Rytov, S.V., Lokshina, L.Ya. (1996) A Description of Hydrolysis Kinetics in Anaerobic Degradation of Particulate Organic Matter. *Bioresour. Technology* Vol.56, pp.229-237
- 15 Vasiliev, V.B., Vavilin, V.A., Rytov, S.V. and Ponomarev, A.V. (1993) Simulation Model of Anaerobic Digestion of Organic Matter by a Microorganism Consortium: Basic Equations. *Water Resources* Vol.20, pp.633-643
- 16 *ibid.*12
- 17 Loosdrecht, M.C.M. and Henze, M. (1999) Maintenance, Endogenous Respiration, Lysis, Decay and Predation. *Wat.Sci.Tech.* Vol.39, No.1, pp.107-117
- 18 Kaprelyants, A.S. and Kell, D.B. (1996) Do Bacteria Need to Communicate with Each Other for Growth? *TIBS*, Vol.4, pp.237-242