

酪酸の嫌氣的分解に及ぼす硫酸塩濃度および COD/S 比の影響

東北大学工学部土木工学科

○水野 修 李 玉友 野池達也

1. はじめに

下水汚泥、し尿及び産業廃水の嫌気性消化において、 H_2S の発生することが一般的に知られている。 H_2S の生成は、 SO_4^{2-} の存在する条件下で、硫酸塩還元細菌が嫌気性消化の中間代謝物を利用して増殖し、メタン生成細菌と基質の競合関係を形成するためであると指摘されている。パルプ工業廃水や醸造廃水、くえん酸工場廃水などのような高濃度の硫酸塩を含有する廃水を嫌気性消化で処理する場合、硫酸塩還元の進行によりメタン生成量が減少する。硫酸塩還元によって発生した H_2S は、毒性、腐食性のガスであるため、設備の腐食などの問題を引き起こす恐れもある。また、水中に溶けている硫化物は、流出水の水質を悪化させることになる。さらに、硫化物の蓄積は、メタン生成細菌に阻害影響を及ぼし、場合によってはメタン生成反応を完全に阻害することもありうる。従って、様々な性状の廃水に対して良好な嫌気性消化を行うためには、同プロセスに関与する硫酸塩還元細菌の挙動と役割を十分に把握することが必要とされる。本研究では、酪酸の嫌氣的分解におけるメタン生成と硫酸塩還元に及ぼす硫酸塩濃度と COD/S 比の影響を解明するために、ケモスタット型消化槽を用いて連続実験を行い、基質の COD/S 比を 1.5 から 148 まで変化させて異なる条件における COD 物質収支、電子流れ及び硫黄収支を検討した。

2. 実験材料及び方法

2.1 種汚泥

種汚泥は、仙台市南蒲生下水処理場の最初沈殿池汚泥から採取し、酪酸単一基質で馴養したものをを用いた。馴養には嫌気性ケモスタット型消化槽を用い、培養温度 $35^\circ C$ 、汚泥滞留時間 20 日の条件で約 6 ヶ月間培養した。

2.2 連続実験

実験には酪酸単一基質を用い、Sulfate-S 濃度及び COD 濃度を変化させて硫酸塩還元による影響を調べた。Fig. 1 には、実験に用いたアクリル製の嫌気性ケモスタット型消化槽の概略を示した。消化槽の有効容積は 2000ml、内部は発生した消化ガスを循環させることにより攪拌を行っている。このような消化槽を 6 本用意し、培養温度 $35^\circ C$ 、汚泥滞留時間 (SRT) 20 日の条件で運転した。実験に用いた基質組成を Table 1 に、COD 濃度、Sulfate-S 濃度及び COD/S 比を Table 2 に示した。Run 1, Run 2, Run 3 及び Run 4 においては、COD 濃度を 10000mg/l と一定にして Sulfate-S 濃度を変化させた。また、Run 4, Run 5 及び Run 6 では、Sulfate-S 濃度を 1667mg/l に固定し、COD 濃度を変化させた。

2.3 分析方法

pH 測定にはガラス電極 pH メーターを用いた。MLSS, MLVSS 及び COD_{cr} 濃度は、下水試験方法により測定した。全硫化物及び溶存硫化物は、下水試験方法 (よう素滴定法) により測定し、遊離硫化水素は、Isa¹⁾ らの計算方法より算出した。揮発性脂肪酸の定量には FID-ガスクロマトグラフ法、ガス組成には TCD-ガスクロマトグラフ法を用いた。また、硫化水素は、酢酸亜鉛溶液 (20W/V%) を入れた三角フラスコをガスコレクター-消化槽間に設け、 H_2S -S を硫化亜鉛 (ZnS) として固定し、下水試験方法 (よう素滴定法) で定量した。

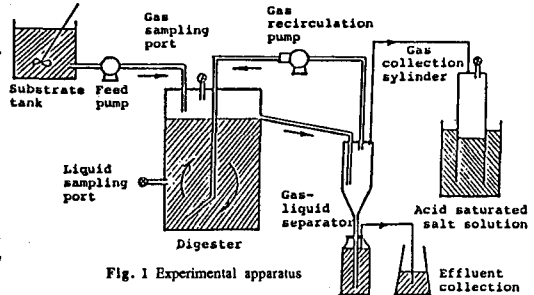


Fig. 1 Experimental apparatus

Table 1 Composition of substrate for experiments

Composition	Concentration (mg/l)
$CH_3(CH_2)_4COOH$	*
$(NH_4)_2HPO_4$	700
$NaCl$	850
KCl	750
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	810
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	420
Na_2SO_4	*
$NaHCO_3$	*
KI	2.5
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	2.5
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	2.5
$ZnCl_2$	0.5
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0.5
H_3BO_3	0.5
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0.5

*: see Table 2

Table 2 Experimental conditions

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6
n-Butyric acid (mg-COD/l)	10000	10000	10000	10000	5000	2500
Sulfate-S(mg/l)	68	333	667	1667	1667	1667
COD/S ratio	148	30	15	6	3	1.5
$NaHCO_3$ (mg/l)	2000	1000	1000	0	0	0

3. 実験結果及び考察

3.1 定常状態における実験結果の平均値

Table 3 には、定常状態における実験結果の平均値を示した。Sulfate-S 濃度が低い Run 1、Run 2 において、メタン

発酵は良好に行われており、硫酸塩還元の影響はほとんど見られなかった。Sulfate-Sは硫酸塩のみならず、菌体の硫黄としても利用される。このため、Sulfate-S濃度が低い場合には、硫酸塩還元細菌の利用できる Sulfate-Sは制限されると考えられる。Sulfate-S濃度の高い Run 3～Run 6 では、硫酸塩還元の影響が現われている。Run 4 では、消化ガス生成量が減少し、消化ガス中の硫化水素が 1.41 % まで上昇している。また、全硫化物も 372.91mg/l と高濃度になっていることから、硫酸塩還元細菌により基質利用が行われていると思われる。Run 5、Run 6 では、COD濃度が Run 4 の 1/2、1/4 であるにもかかわらず、流出水中の Sulfate-S 濃度はほぼ同じであった。このことから、Run 5、Run 6 ではかなり活発な硫酸塩還元が行われているものと思われる。

3.2 メタン生成速度と Sulfate-S 利用速度に及ぼす Sulfate-S 濃度の影響

Fig.2 には、メタン生成速度と Sulfate-S 利用速度に及ぼす Sulfate-S 濃度の影響を示した。Sulfate-S 利用速度は、Sulfate-S 濃度の減少から算出しているため、硫酸塩還元により利用されたもののみではなく、菌体などに利用されたものも含んでいる。しかし、菌体に利用される硫黄は微量であるので、Sulfate-S 利用速度の大幅な上昇は、硫酸塩還元によるものとしても問題は生じないと考える。このグラフから、Sulfate-S 濃度が増加するに従って、Sulfate-S 利用速度も上昇する傾向にあることがわかる。顕微鏡による観察を行ったところ、消化槽内には硫黄の結晶が多数存在していたため、利用された Sulfate-S の一部分は、なんらかの生物学的または化学的反応で結晶したものと思われる。

3.3 メタン生成細菌と硫酸塩還元細菌の間の電子流れに及ぼす COD/S 比の影響

Fig.3 には、メタン生成細菌と硫酸塩還元細菌の間の電子流れを示した。電子流れは、Isa²⁾ らの方法によって算出した。COD/S 比が 148 の場合において、基質のほとんどはメタン生成細菌に利用されていることがわかる。COD/S 比が低下するに従い、電子流れは、硫酸塩還元細菌の利用割合が少しずつ増加し、COD/S 比が 6 の場合では 18.3 % となっている。COD/S 比が 3 になると、硫酸塩還元細菌の割合が 38.5 % と急激に上昇し、さらに 1.5 では 66.6 % となり、メタン生成細菌よりも硫酸塩還元細菌の方が有利な状態になることがわかる。

3.4 COD 物質収支

流入 COD を 100 % として、流出 COD は菌体量 (VSS)、最終生成物 (CH₄, H₂S, Sulfide)、及び揮発性脂肪酸 (VFA) に分けてそれぞれの回収率を算出した。COD 物質収支の結果を Table 4 に示す。総硫化物及び硫化水素は硫酸塩還元によるものである。Run.1～Run.6 において揮発性脂肪酸の大量蓄積は見られず、Sulfide-S 濃度による阻害はほとんどなかった。Run 1、Run 2 ではメタン発酵が良好であり、流入 COD の 86 % ほどがメタンガスに変換されている。Run 3～Run 6 では硫酸塩還元の影響が現れており、COD/S 比が小さくなるに従ってメタンガスの割合が増加していることがわかる。Run 4、Run 5 において、メタン生成反応は依然として硫酸塩還元反応を上回っているため、COD/S 比が 3 以上の場合、硫化物による阻害が起きない限り、メタン生成反応が主反応であると言える。また、Run 4～Run 6 では COD 回収率が低下している。その原因としては、後の硫黄収支で明らかのように、測定した総硫化物及び硫化水素のみで

Table 3 Summary of steady state data

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6
pH	7.21	7.32	7.46	7.52	7.56	8.12
VFA (mg/l)						
HAc	40.99	52.44	-	70.17	372.22	-
I-HBu	-	-	53.28	-	-	-
N-HBu	-	-	25.70	58.83	49.64	39.15
Soluble-COD (mg/l)	74.54	61.64	157.26	256.25	465.10	552.38
Total-COD (mg/l)	497.07	523.13	675.07	776.71	852.29	939.68
MLSS (mg/l)	1277.08	907.08	1070.83	1077.49	1177.80	1334.17
MLVSS (mg/l)	524.17	672.19	623.50	568.53	477.22	461.23
Biogas production rate (mg/l)	206.29	210.39	206.12	184.99	72.63	30.11
Biogas composition (%)						
N ₂	5.04	9.82	9.30	7.87	24.04	66.86
CH ₄	72.73	71.21	70.13	68.67	62.38	21.89
CO ₂	22.22	18.92	18.38	23.38	13.74	7.47
H ₂ S	0.01	0.05	0.89	1.41	1.93	3.79
Total sulfide-S (mg/l)	8.28	47.36	172.66	372.91	230.46	342.31
Metallic sulfide-S (mg/l)	*	44.31	82.88	210.71	116.40	179.50
Dissolved sulfide-S (mg/l)	*	3.05	89.78	162.20	114.06	162.81
Free H ₂ S (mg/l)	*	0.74	16.95	27.33	17.79	7.88
Sulfate-S (mg/l)	-	-	19.96	829.86	822.79	822.92

- : not detected

* : not dated

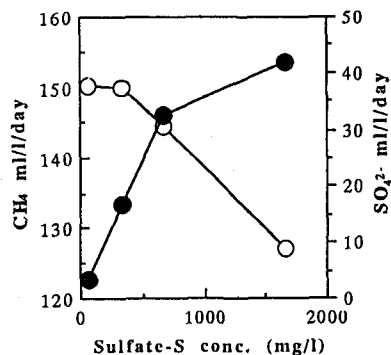
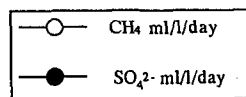


Fig. 2 Effect of sulfate-S concentration on the methane production rate and sulfate-S utilization rate.



は、硫酸塩還元の影響を十分に把握できなかったためである。Sulfate の減少量から硫酸塩還元にかかる COD を計算したところ、未回収の硫黄が回収率低下の原因であることがわかった。括弧内は、Sulfate の減少量から計算した回収率である。

3.5 硫黄収支

Table 5 には、硫黄の収支を示した。Sulfate-S として流入した硫黄は、流出水中の Sulfate-S、硫化物-S、硫化水素-S、菌体-S を測定することにより回収した。菌体-S は、細胞の化学組成 $C_5H_7O_2NP_{0.06}S_{0.1}$ ³⁾ より算出した。回収率にはかなりの差が見られるが、基質に含まれる Sulfate-S 濃度が高くなるに従い、回収率も高くなっているのがわかる。Run 1、Run 2 において Sulfate-S はすべて消費され、流出水中には検出されなかった。Sulfate-S は硫酸塩還元だけでなく、菌体-S としての同化も行われる。このため、Sulfate-S 濃度の低い Run 1、Run 2 では、菌体-S の割合が高くなっている。各 Run において、硫黄の回収率は 76 % 以下にとどまっており、消費された Sulfate-S の一部分は H_2S 、TS (Total Sulfide) 以外の物質に変換されていることが伺える。

4. おわりに

- 1) 本実験において、消化槽内では Sulfate-S 濃度及び Sulfide-S 濃度による阻害はなかったと言える。
- 2) COD 濃度が一定の場合、メタン生成速度は Sulfate-S 濃度の増大に伴って低下した。これは、硫酸塩還元とメタン生成細菌の基質競合によるものである。
- 3) 基質をめぐるメタン生成細菌と硫酸塩還元細菌の競合は、COD/S 比によって大きく左右される。COD/S 比の低下に伴いメタン生成細菌への電子流れは低くなり、COD/S 比が 3.0 以下の場合、硫酸塩還元はメタン生成を上回ることがわかった。

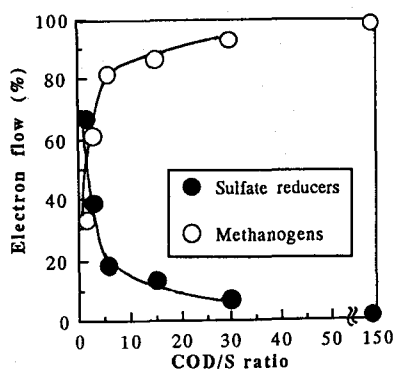


Fig. 3 Effect of COD/S ratio on the electron flow methanogens and sulfate reducers.

Table 4 COD mass balance

Run No.	COD/S	Influent	Effluent					Recovery
			VFA	VSS	CH ₄	TS	H ₂ S	
1	148	100	1.8	7.4	85.7	0.2	0.01	95.1 (96.0)*
2	30	100	1.7	8.8	85.6	0.9	0.06	97.8 (102.5)
3	15	100	1.4	8.8	82.6	3.5	1.05	97.4 (105.4)
4	6	100	1.8	8.1	72.6	7.5	1.49	91.5 (99.0)
5	3	100	9.7	13.5	51.8	9.2	1.60	85.8 (108.3)
6	1.5	100	2.8	26.1	15.1	27.4	2.61	74.0 (111.4)

*: These data was calculated by decrease of sulfate-S.

Table 5 Sulfur balance

Run No.	COD/S	Influent	Effluent				Recovery	S ⁰ in effluent
			Sulfate-S	TS-S	H ₂ S-S	Bacteria-S		
1	148	100	-	12.2	0.9	19.3	32.4	57.6*
2	30	100	-	14.2	0.6	5.0	19.8	80.2
3	15	100	3.0	25.9	5.2	2.3	36.4	63.6
4	6	100	49.8	22.4	2.9	0.9	76.0	24.0
5	3	100	49.4	13.8	1.6	0.7	65.5	34.5
6	1.5	100	49.4	20.5	1.3	0.7	71.9	28.1

*: These data was calculated by sulfur balance.

参考文献

- 1) Isa, Z., S. Grusenmeyer, and W. Verstraete. (1986) Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: technical aspects., *Appl Environ Microbiol*, 51, 572-579.
- 2) Isa, Z., S. Grusenmeyer, and W. Verstraete. (1986) Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: Microbiological aspects., *Appl Environ Microbiol*, 51, 580-587.
- 3) 富沢健二、木全隆 (1987) 嫌気性微生物を利用した新しい下水処理技術の開発調査, 日本下水道事業団技術開発部 技術開発部報, 77-97.