

金沢大学工学部土木建設工学科 池本良子 小森友明
 金沢大学大学院土木建設工学専攻 ○三宅祐司
 京都大学工学部環境微量汚染制御実験施設 松井三郎

1. はじめに

硫酸塩還元菌は自然界に多く分布する細菌であり、近年、廃水処理においてもその存在が確認されている。筆者らは以前より硫酸塩還元が活性汚泥パルキングの一因であることを指摘している。環境中の硫酸塩還元菌について検討する場合、その存在量と活性を区別し、両者を測定する必要がある。硫酸塩還元活性の測定方法としてはトレーサー実験が一般的であるが、活性汚泥の場合、懸濁系であることから、回分実験で容易に硫酸塩還元速度を求めることができる。本研究室では、バイアル瓶を用いて振とう条件で硫酸塩還元速度を測定する方法を用いていたが、その方法では硫酸塩還元速度が非常に遅く、硫酸塩還元菌が利用する有機酸の生成の方が律速になる場合があると考えられた。そこで本研究では、腐乱瓶を用いた攪拌条件で回分実験を行い、前者の方法と比較するとともに、汚泥濃度、硫酸塩濃度、および温度の影響を明らかにし、活性汚泥の硫酸塩還元活性の測定方法を提案する。

2 実験方法

2.1 振とう条件による回分実験の方法(振とう法)

1) 活性汚泥を遠心分離によって濃縮させ、所定の汚泥濃度が得られるように数個のバイアル瓶(容量60mL)内に投入する。2) バイアル瓶内に基質を満し、20℃の恒温槽で振とう培養する。3) 一定時間おきにバイアル瓶を2個ずつ開封し、1個は検知管法による硫化物の分析に、もう1個はメンブレンフィルターでろ過した後硫酸塩(イオンクロマトグラフ)および有機酸(液クロマトグラフポストカラム反応法)の分析に供する。

2.2 攪拌条件による回分実験の方法(攪拌法)

1) 振とう法と同様に活性汚泥を遠心分離によって濃縮し、数個の腐乱瓶内(容量102mL)に投入する。2) 腐乱瓶内に基質と攪拌子を投入し、恒温(4℃、20℃、30℃)で攪拌培養する。3) 一定時間おきに腐乱瓶を1個ずつ開封し、振とう法同様硫化物、硫酸および有機酸の測定を行う。

2.3 実験に用いた活性汚泥と基質

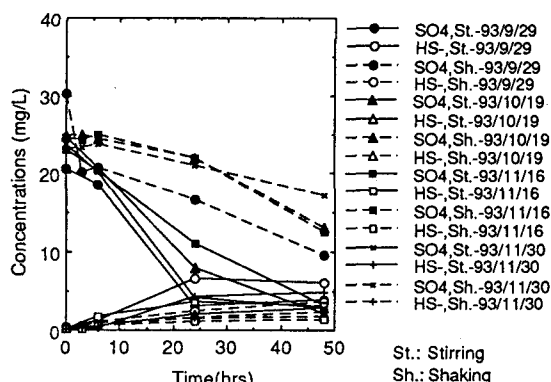


Fig.1 Comparison between the results of stirring vial batch experiments and shaking batch experiments.

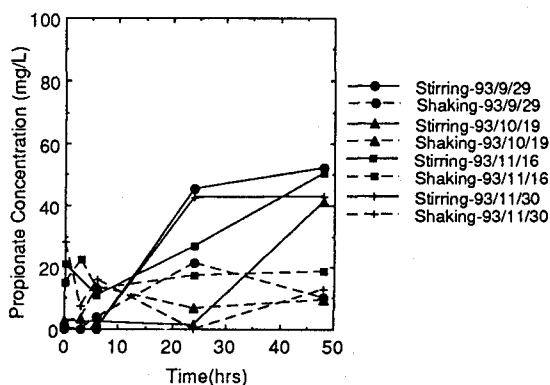


Fig.2 Comparison between propionate accumulation in the stirring vial batch experiments and those in the shaking vial batch experiments.

実験には都市下水処理場の返送汚泥を用い、汚泥濃度は500~3000mgMLSS/Lの範囲で任意に設定した。基質には同処理場の最初沈殿池越流水を用い、硫酸塩濃度の影響を調べるために適量の硫酸カリウム (K_2SO_4) を添加した。

3. 実験結果および考察

3.1 振とう法と攪拌法における硫酸塩還元速度の比較

Fig.1は振とう法および攪拌法による回分実験の硫酸塩濃度と硫化物濃度の変化を示したものである。両者ともに硫酸塩の減少、硫化物の増加が見られ、系内で硫酸塩還元が起こっていることがわかる。しかし、その速度はどちらも振とう法によるものの方が小さかった。筆者らは、活性汚泥中の硫酸塩還元菌は酢酸生成に関与していること、嫌気性流動床中の硫酸塩還元菌はプロピオン酸からの酢酸生成に関与していることを報告している。Fig.2は本実験におけるプロピオン酸濃度の変化を示したものである。振とう法では0~20mgSO₄/Lの範囲で一定であり、生成されたプロピオン酸塩はほとんど硫酸塩還元菌によって利用されたと考えられる。一方、攪拌法では6時間以降、プロピオン酸塩が蓄積されている。このことより、振とう法に対し、攪拌法では硫酸塩還元菌の利用できる有機酸の生成速度は硫酸塩還元速度の律速条件となっていないと考えられる。

Fig.3は振とう法および攪拌法による回分実験での硫酸塩の減少量と硫化物の増加量の関係を示したものである。図中の実線は硫酸塩(SO_4^{2-})1分子が硫化物(H_2S)1分子に還元された場合の理論線を表わしている。振とう法ではほぼ1:1の対応となっており、硫酸塩の減少は硫酸塩還元によると判断できる。一方、攪拌法では硫酸塩の減少に比べ硫化物の増加が小さい傾向にあった。これは、振とう法では硫化物用に1個のバイアル瓶を開封するため気相への揮散は起こらないが、攪拌法では1個の腐乱瓶で全ての項目の水質分析を行なっていたため、その間に硫化水素が気相中に放出されたものと考えられる。以上のことから、本研究では攪拌法の回分実験での硫酸塩の減少量から硫酸塩還元活性の測定を行う。

3.2 温度の影響

Fig.4は4~30℃の範囲の異なる温度条件での回分実験における硫酸塩濃度の変化を示したものである。この範囲では温度が高くなるとともに硫酸塩還元速度が大きくなっている。したがって、硫酸塩還元速度を測定する際、温度条件を一定にする必要がある。通常の曝気槽の水温が20~25℃程度で

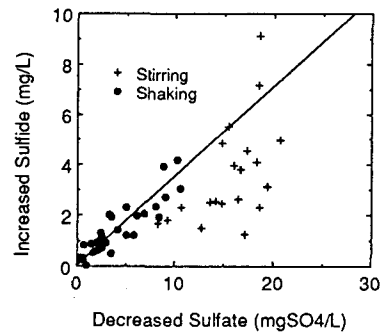


Fig.3 Relationship between decreased sulfate and increased sulfide in the vial batch experiments.

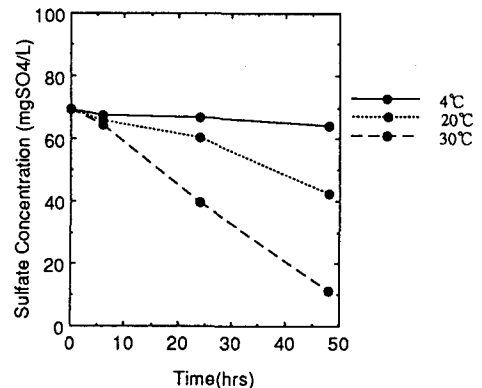


Fig.4 Results of stirring vial batch experiments in the conditions of several temperature.

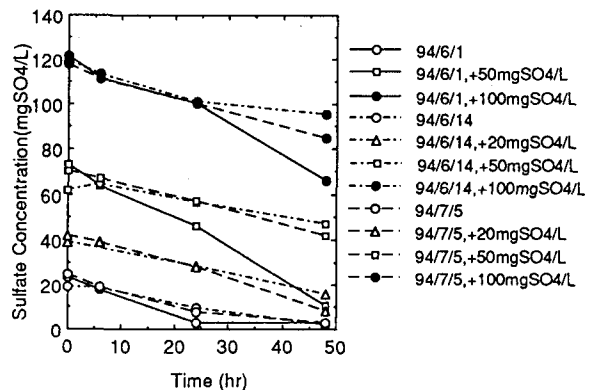


Fig.5 Results of stirring vial batch experiments in the conditions of several initial sulfate concentrations.

あるので本研究では20℃で実験を行うこととした。

3.3 基質中の硫酸塩濃度の影響

基質に用いた最初沈殿池越流水には20~30 mgSO₄/Lの硫酸塩が含まれているが、それに20~100 mgSO₄/Lの硫酸塩をさらに添加して行った回分実験の硫酸塩濃度の変化をFig.5に示す。基質中に硫酸塩が十分に存在する場合、硫酸塩濃度に関係なく硫酸塩はほぼ直線的に減少している。そこで、各々の実験において硫酸塩が5mgSO₄/L以上存在する範囲での単位時間当たりの硫酸塩減少量を硫酸塩還元速度として求め、その速度と添加硫酸塩濃度との関係をFig.6に示す。硫酸塩還元速度はそれぞれの活性汚泥ごとに異なるが、基質中の硫酸塩濃度には関係がなくほぼ一定であった。本研究では、硫酸塩還元速度を求める際、基質中の硫酸塩濃度は任意に設定することとした。

3.4 汚泥濃度の与える影響

Fig.7は汚泥濃度を500~3000mgMLSS/Lの範囲で任意に設定して行った回分実験における硫酸塩濃度の変化を示したものである。7/5および9/6の実験においては基質中にさらに50mgSO₄/Lの硫酸塩を添加している。各々の実験において、汚泥濃度が大きくなるほど硫酸塩還元速度も大きくなっていることがわかる。Fig.8は3.3と同様にそれぞれの硫酸塩還元速度を求め、初期汚泥濃度との関係を示したものである。汚泥濃度が1500mgMLSS/L程度以下の範囲では硫酸塩還元速度は汚泥濃度に比例して大きくなっているが、それ以上ではほとんど一定になる傾向にあった。したがって、硫酸塩還元速度は汚泥濃度を1500mgMLSS/L以下に設定すれば、単位汚泥質量、単位時間当たりの硫酸塩の減少量として求めることができる。

4. まとめ

本研究により得られた結果は以下のようにまとめられる。1) 攪拌法では硫酸塩還元菌の利用する有機酸の生成が律速となることはない。2) 培養温度が高いと硫酸塩還元速度は大きくなるため、温度条件を一定にする必要がある。3) 硫酸塩還元速度は基質中の初期硫酸塩濃度に依存しない。4) 硫酸塩還元速度は初期汚泥濃度が1500mgMLSS/L程度以下の範囲では汚泥濃度に比例するため、単位汚泥質量当りの速度として求めることができる。5) 以上のことより、20℃の攪拌条件で求めた硫酸塩還元速度 (mgMLSS/L/hr)を硫酸塩還元活性の指標として提案する。

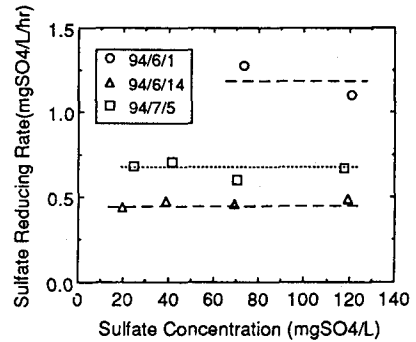


Fig.6 Effects of the initial sulfate concentrations on the sulfate reducing rate.

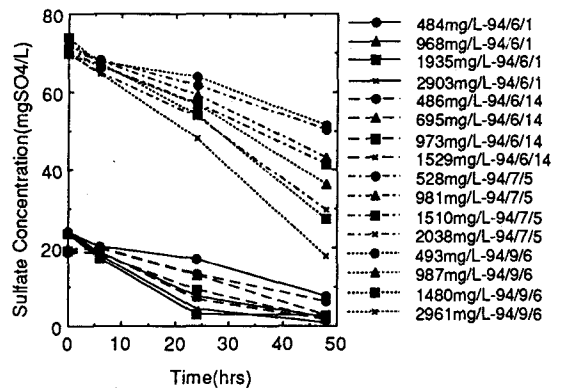


Fig.7 Results of stirring batch experiments in the conditions of several MLSS in the vial.

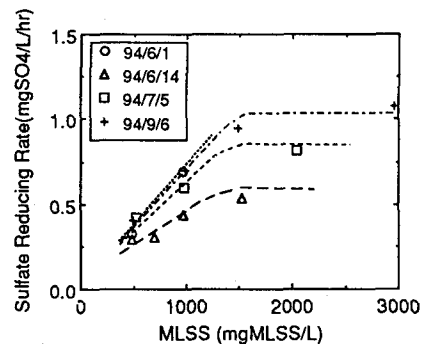


Fig.8 Effects of MLSS on the sulfate reducing rate in the stirring vial batch experiments.