

B-11 UASBグラニューール内の水素生成速度の解析

八戸工業大学 ○佐藤 久
北海道大学大学院 岡部 聡

1. はじめに

上向流嫌気性スラッジブランケット(UASB)法は、充填材を必要とせず、高負荷でも効率よく廃水処理できるため、廃水の嫌気性処理に適用されている。嫌気性処理においては、廃水中の複雑な有機化合物は加水分解により単純な有機物に、単純な有機物は酸生成反応により有機酸に、有機酸は水素(H_2)と酢酸に、といったように段階的に変換され、最終的にメタンと二酸化炭素が生成される。中間代謝物である H_2 は、プロピオン酸をはじめとする多数の中間代謝物の分解が迅速かつ効率的に進むためには熱力学的に H_2 濃度が低く維持されなければならないという理由から、嫌気性処理プロセスにおいて極めて重要な物質である。従って、嫌気性処理プロセスの安定性を高めるにはグラニューール内の H_2 濃度に関する知見を得る必要がある。しかしながら、既往の研究においてリアクター内の H_2 濃度は測定されてきたものの、グラニューール内の H_2 濃度を測定した例は極めて少ない。そこで本研究では、 H_2 測定用微小電極を用いてUASBグラニューール内の H_2 濃度を測定し、 H_2 生成および消費速度を解析した。

2. 実験装置と実験方法

2. 1 実験装置および運転条件・・・本研究ではベンチスケールのUASBリアクター(高さ50cm、半径2.5cmの円筒形)から採取したグラニューールを実験に用いた。異性化糖製造工程廃水を処理するUASBリアクターから採取したグラニューールを植種汚泥としてリアクターに投入し、人工廃水を流量約4L/day(HRTは約6h)で供給した。リアクターは恒温槽内に設置し水温を35°Cに維持した。人工廃水の組成をTable1に示した。定期的に人工廃水および処理水の水質を測定した。測定項目は溶解性COD(0.45 μ mのろ紙のろ過液のCOD)、pH、水温、有機酸(乳酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、n-酪酸)とした。

2. 2 微小電極を用いたグラニューール内の H_2 濃度分布の測定・・・グラニューール内の H_2 濃度を H_2 測定用微小電極を用いて以下の手順により測定した。採取したグラニューールを微小電極測定用培地(4L)が満たされた容器内に針を用いて固定した。測定用培地は粉ミルクの代わりにグルコース(150mg-C/L)を有機源として添加した人工廃水である。測定時は培地を N_2 曝気することで O_2 を除去し、水温を28°Cに維持した。測定は1つのグラニューールにつき1回のみとし、一測定条件につき5回測定した。 H_2 生成ポテンシャルを測定する場合には、50mMの2-プロモエタンスルホン酸ナトリウム(BES)を培地に添加すること、または培地のpHを約2.0に調整することにより、メタン生成反応を抑制した。 H_2 消費ポテンシャルを測定する場合には、 H_2 生成反応を抑制するために培地に有機物を添加せず、 H_2 のみを通気した。測定した H_2 濃度分布から、Santegoeds *et al.*⁹⁾の方法に準拠し、単位体積当たりの H_2 生成速度($R(H_2)$) (μ mol/cm³/h)を求めた。図中の負の $R(H_2)$ は H_2 消費速度を表す。

3. 実験結果と考察

3. 1 人工廃水およびUASB処理水の水質・・・人工廃水の溶解性CODは730 $\pm$ 150mg/L(平均濃度 $\pm$ 標準偏差)であり、これは3.0kgCOD/m³/dの容積負荷に相当する。処理水の溶解性CODは60 $\pm$ 30mg/Lであり、溶解性CODの除去率は約90%であった。処理水中には2.8 $\pm$ 0.3mg-C/Lの酢酸が検出されたものの、他の有機酸は検出されなかった。人工廃水のpHは約8.0、処理水のpHは約6.9であった。

Table 1 Synthetic medium composition for granule cultivation

Powdered milk	1250
NaHCO ₃	1000
K ₂ HPO ₄	50
(NH ₄) ₂ HPO ₄	28
KCl	28
NH ₄ Cl	32
FeCl ₃ 6H ₂ O	16
MgCl ₂ 6H ₂ O	32
MnSO ₄ 6H ₂ O	0.2
CuSO ₄ 6H ₂ O	0.2
CoCl ₂ 6H ₂ O	0.2
Ni	0.2
Zn	0.2

Concentration : mg/L

3. 2 グラニユール内の H_2 濃度および H_2 生成速度分布・・・Fig.1に微小電極を用いて測定したUASBグラニユール内の平均 H_2 濃度分布を示した。グラニユールの半径は1300~2000 μm であった。培地のpHが約6.5の時、 H_2 は培地中には検出されなかったものの、グラニユール表面で僅かに検出され、中心に近づくにつれて増大し、中心から約300 μm の地点で最大となった。最大 H_2 濃度は約2.7 μM (約 3.4×10^{-3} atmの H_2 分圧に相当)であった。中心の H_2 濃度は最大濃度より僅かに低かった。培地のpHが約7.0、7.5、8.2の時はグラニユール内の H_2 濃度は検出限界値以下であった(データは掲載せず)。小粥らは糖系人工廃水処理する中温USABリアクターから採取したグラニユール内の H_2 濃度を測定し、 H_2 濃度は表面から300~500 μm の領域において最も高く(約20 μM)、中心部では低かったことを報告している²⁾。本研究の H_2 濃度分布がこの結果と異なった理由として、グラニユール内の水素生成およびメタン生成菌の菌体密度分布が異なること、測定用培地の組成が異なること、等が考えられる。McCarty and Smithは、プロピオン酸は H_2 濃度が約 10^{-4} atm以下の条件においてのみ熱力学的に分解可能であることを指摘している(プロピオン酸の活量を0.0001として計算)³⁾。本研究では培地のpHが約6.5以下の場合にのみ 10^{-4} atmを超える H_2 が検出された。以上の結果から、リアクター内には H_2 が検出されなくてもグラニユール内には H_2 が蓄積しメタン生成プロセスに影響を及ぼす可能性が示唆された。

H_2 濃度分布から $R(H_2)$ を算出した(Fig.1)。 H_2 は中心から200~1000 μm の領域において生成された。生成された H_2 は中心から100 μm の領域および表面から900 μm の領域において消費された。生成および消費速度は0.3 $\mu mol/cm^3/h$ 以下であった。以上の結果から、グラニユール内では H_2 消費反応は表層で、 H_2 生成反応は中層で、メタン生成反応は中心付近で進行していたと考えられる。この結果と同様に、数学的モデルを用いた既往の研究において、 H_2 消費細菌は表層に、 H_2 生成細菌は中層に、メタン生成菌は中心付近に存在することが報告されている¹⁾。

3. 3 グラニユール内の H_2 生成および消費ポテンシャル・・・Fig.1に示した H_2 生成速度は正味の速度であるため、 H_2 生成ポテンシャルを求めることを試みた。始めに、培地にBESを添加しグラニユール内の H_2 濃度分布を測定したところ、グラニユール内の H_2 濃度は検出限界値以下であった。次に、培地のpHを約2.0に設定しグラニユール内の H_2 濃度分布を測定した(Fig.2)。 H_2 はグラニユール中心に向かい増大し、中心から100 μm の地点で最大となった。平均 H_2 濃度は最大で約340 μM であり、この値はFig.1の最大 H_2 濃度の約120倍であった。この条件では H_2 はグラニユール全体で生成された(Fig.2)。 H_2 生成速度は中心から100 μm の地点で最大(37 $\mu mol/cm^3/h$)となった。この値は正味の H_2 生成速度の約120倍であった。以上の結果から、グラニユール内では活発に H_2 が生成されていることが明らかとなった。しかしながら、以上の方法はpHの低下がメタン生成菌のみならず水素生成細菌や有機物の加水分解に関与する細菌にも影響を与

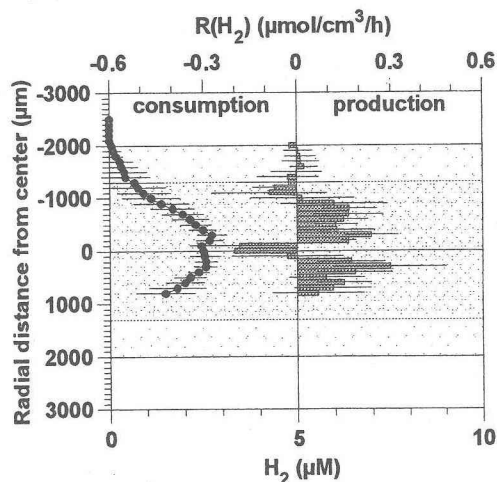


Fig.1 Average H_2 concentration profile (symbols) and average H_2 production rates (bars) in UASB granules.

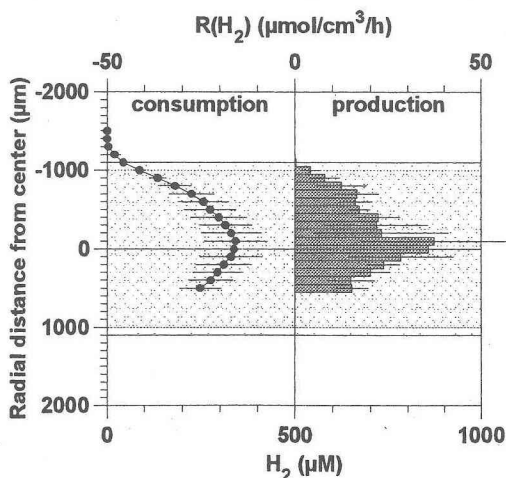


Fig.2 Average H_2 concentration profile (symbols) and average H_2 production rates (bars) in UASB granules.

えると考えられるため、今後 H_2 生成ポテンシャルを求める場合にはメタン生成菌の活性のみを阻害する条件を検討する必要がある。

次に、培地中に H_2 を通気した条件でグラニューール内の H_2 濃度分布を測定し、 H_2 消費ポテンシャルを求めた。 H_2 を通気したところ、培地中の H_2 濃度は約 $500\mu M$ となった(Fig.3)。 H_2 濃度はグラニューール表面に存在する濃度境界層およびグラニューール内で低下し、中心付近では検出限界値以下となった。 H_2 はグラニューール全体で消費され、 H_2 消費速度は表面から $100\mu m$ の地点で最大($-78\mu mol/cm^3/h$)となり、中心に向かうにつれて低下した(Fig.3)。最大消費速度は H_2 生成ポテンシャルの約2.1倍であった。以上の結果から、グラニューール内では H_2 生成反応が活発であるものの、それ以上に H_2 消費反応が活発であるために、グラニューール内やリアクター内の H_2 濃度が低く保たれることが明らかとなった。

以上の実験において中心付近では H_2 濃度が律速したと考えられたため、グラニューールを半分に切断することで中心付近に H_2 を供給し、 H_2 消費ポテンシャルを求めることを試みた。Fig.4に切断したグラニューール内の2次元等 H_2 濃度分布を示した。 H_2 は切断面において $200\sim 250\mu M$ であり、深さ $700\sim 900\mu m$ の地点で枯渇した。中心から水平方向に $1000\mu m$ 離れた地点よりも外側の領域ではグラニューール側面から H_2 が供給されたため、中心から水平方向に $800\mu m$ の領域に限定し $R(H_2)$ を算出した。 H_2 消費速度は中心で最大($-10\mu mol/cm^3/h$)となり、中心から $200, 400, 600\mu m$ の地点では約 $-6\mu mol/cm^3/h$ であった(Fig.4)。この値はFig.3の中心から $300\mu m$ の $R(H_2)$ と同程度であったことから、切断することの H_2 消費反応への影響は小さかったと考えられる。以上の結果から、グラニューール内の H_2 消費ポテンシャルは表層部、中心付近、中層部の順に高いことが明らかとなった。

4. まとめ

本研究では H_2 微小電極を用いてUASBグラニューール内の H_2 濃度分布を測定し、 H_2 生成および消費速度を算出した。pHが約7.0以上の条件ではグラニューール内に H_2 は検出されなかったものの、pHが約6.5の場合には中心付近に約 $2.7\mu M$ の H_2 が蓄積した。正味の H_2 生成および消費速度は最大で約 $0.3\mu mol/cm^3/h$ であったのに対し、 H_2 生成および消費ポテンシャルはこれより2オーダー高いことが明らかとなった。

【謝辞】 本研究はNEDOの「生分解・処理メカニズムの解析と制御技術開発」の一部として行われたこと、微小電極の作製に当たり安川基行氏のご協力を得たことを付記し、感謝申し上げます。

【参考文献】 1) Santegoeds *et al.* (1999) Distribution of sulfate-reducing bacteria and methanogenic bacteria in anaerobic aggregates determined by microsensor and molecular analyses. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 4618-4629.
2) 小粥ら (2001) 水素微小電極による嫌気性微生物グラニューール内の水素分圧分布測定. 第35回日本水環境学会年会講演集, 393.

3) McCarty and Smith (1986) Anaerobic wastewater treatment. *Environ. Sci. Tech.*, 20, 1200-1206.

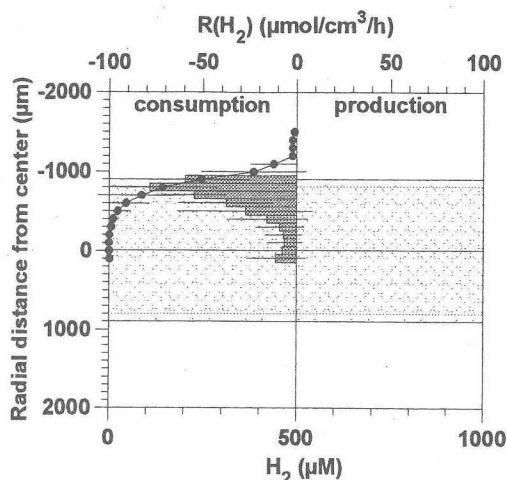


Fig.3 Average H_2 concentration profile (symbols) and average H_2 production rates (bars) in UASB granules.

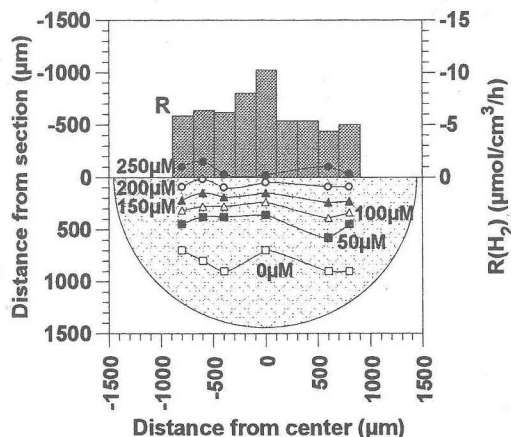


Fig.4 Representative 2-D contour plots of H_2 concentrations (symbols) and H_2 production rates (bars) in a sectioned UASB granule.