

B-24 糖蜜系廃液の嫌気性処理における カチオン阻害特性の評価

○ 小野寺 崇¹・佐瀬 信哉^{1,2}・Pairaya CHOEISAI³
Wilasinee YOOCHATCHAVAL⁴・角野 晴彦⁵・山口 隆司²・蛭江 美孝⁶
徐 開欽⁶・富岡 典子¹・珠坪 一晃^{1*}

¹ (独) 国立環境研究所 地域環境研究センター (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

² 長岡技術科学大学 環境・建設系 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1)

³ Dept. of Environ. Eng., Khon Kaen University, Thailand

⁴ Dept. of Environ. Eng., King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand

⁵ (独) 岐阜工業高等専門学校 環境都市工学科 (〒501-0495 岐阜県本巣市上真桑2236-2)

⁶ (独) 国立環境研究所 循環型社会・廃棄物研究センター

* E-mail: stubo@nies.go.jp

1. はじめに

開発途上国では、有機物が高濃度に含まれる糖蜜系廃液（バイオエタノール蒸留廃液や蒸留酒廃液など）の不適切処理による水環境の汚染や温室効果ガスの放出が問題となっている。そのためメタン発酵法等による低コスト・高効率な処理が求められている。しかし糖蜜系廃液をメタン発酵処理する場合、有機物濃度に加えカリウムなどのカチオン濃度が高いため、その阻害により微生物活性が低下し、処理性能の悪化を招く恐れがある。特に、糖蜜系廃液の希釈に処理水を用いる場合、カチオン濃度は低減しないため、阻害の影響が顕著になると考えられる。そこで、安定的なメタン発酵を行うため、嫌気性微生物に対するカチオン阻害の影響を定量的に評価し、適切な廃液の希釈条件を探索する必要がある。また、長期的な安定運転のためには、保持汚泥の高いカチオン濃度への長時間曝露の影響を経時的に把握することが必要である。そこで本研究では、糖蜜系廃液を模擬した人工廃水のメタン発酵リアクター（UASB）による連続処理試験を行い、廃水のカチオン濃度の上昇が処理性能に与える影響の評価を行った。また、UASB保持汚泥のメタン生成活性に及ぼすカチオン阻害の影響を回分試験により評価した。

2. 実験条件および方法

(1) メタン発酵リアクターの運転条件

本研究では、UASBリアクター（以下、UASB）を用い

て糖蜜廃水のメタン発酵処理を行った。UASBは高さ78 cm、内径5 cm、容量2.0 Lであり、運転温度は35℃に制御した。植種汚泥として糖蜜廃水処理UASBより採取したグラニュール汚泥を用いた。

表-1にUASBの運転条件を示す。糖蜜廃水は糖蜜を水道水で希釈して所定のCOD濃度に調整した。UASBのCOD負荷は、Phase1を除き、3 kgCOD/m³ dayに設定した。同一有機物負荷条件下でカチオン濃度を上昇させるため、段階的に廃水濃度の増加を行い、同時に供給廃水量を減少させた。また、循環流量を調整しUASBの汚泥床部における線流速を一定に設定した。

(2) カチオン阻害試験

運転61日目、112日目および202日目において、UASBの保持汚泥を用いて、メタン生成活性へのカチオン阻害の影響評価を行った。糖蜜廃水は、他のカチオンに比べてカリウム濃度が高いことから、カリウム単独での阻害を把握した。カリウム阻害試験は、メタン生成活性試験に準じて行い、異なるカリウム濃度の培地を用いてメタン生成活性を35℃条件下で測定した。活性試験の基質は、

表-1 運転条件

		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Phase 5
運転期間	day	0-9	10-63	64-126	127-213	214-294
流入COD濃度	g/L	1.5	3.0	120	240	460
供給水量	ml/day	2000	2000	50	25	13
循環水量	ml/day	2000	2000	4000	4000	4000
COD負荷	kgCOD/m ³ day	1.5	3.0	3.0	3.0	3.0

水素と二酸化炭素の混合ガス（80%:20%），酢酸およびプロピオン酸とした。培地へのカリウムの添加には4.0 M KCl溶液を用いた。メタン生成活性の測定は，カリウム添加から数時間経過し，メタン生成速度が安定した後に行った。

(3) 分析方法

UASBへの供給廃水および処理水の水質分析を定期的に行った。温度およびpHはサンプリング後すみやかに測定した。CODおよび硫酸塩濃度の測定はHACHを使用した。揮発性有機脂肪酸（VFA）濃度は水素炎イオン化検出器型ガスクロマトグラフ（FID-GC）を用いて測定した。カチオン濃度は高速液体クロマトグラフ（HPLC）を用いて測定した。UASBから発生するメタンガス量は，ガスバックで収集した後にガスメータを用いて測定した。バイオガス組成は熱伝導度検出器ガスクロマトグラフ（TCD-GC）を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

(1) UASBの連続処理性能

図-1に流入廃水の全COD（A）および処理水の溶解性CODおよびVFA（B）の結果を示す。UASBによる廃水処理試験では，運転開始直後（0から8日目）は，流入COD濃度を1,500 mg/Lに設定し（Phase 1），処理性能が安定している事を確認後，9日目以降に3,000 mg/Lとした（Phase 2）。なお，流入廃水は3日以上放置し，酸生成させた後に供給した。実際の流入水のCOD濃度は平均2,500（標準偏差±500）mg/Lであり，処理水のCOD濃度は290（±90）mg/Lであった。流入硫酸塩濃度は平均130 mgSO₄/Lであり，UASBにおいて完全に硫酸還元された。UASBにおけるメタン転換率は85%程度で推移した。安定した処理性能が維持されたため，64日目に供給する糖蜜廃水の濃度を上昇させ，UASBのカチオン濃度の増加を図った。

高濃度廃水を供給後（Phase 3），処理水の溶解性COD濃度が徐々に増加する傾向が確認されたが，処理水のVFA濃度が低く推移していることから，糖蜜に含まれる難生物分解性の有機物が検出されたと考えられた。Phase 3および4では，UASBからのメタン生成は安定的に行われ，処理水中のVFA濃度も低く維持された。しかし，267日目（Phase 5）頃から，UASB処理水のVFA濃度（主に酢酸）が増加する傾向が確認された。これは，高濃度の流入廃水を継続的に供給することにより，UASBの液中のカチオンなどの糖蜜廃水由来の阻害物質の蓄積し，メタン菌の活性が阻害されたことが要因であると考えられる。実際に，UASBのバルクにおけるカリウム濃度は246日目に約260 mM（10.3gK/L）に達しており，後に示すよ

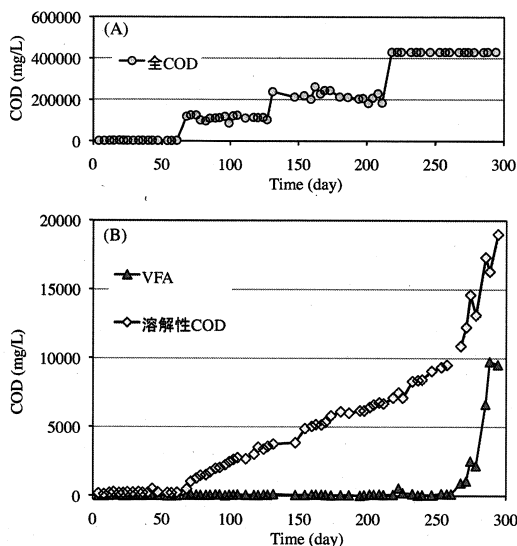


図-1 CODの経日変化 (A) 流入廃水, (B) 処理水

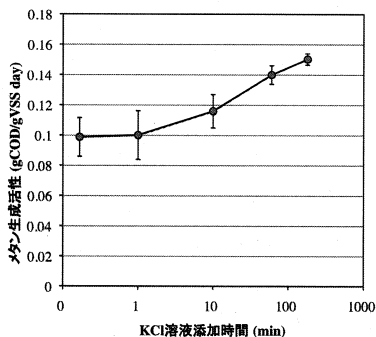


図-2 KCl溶液添加時間と活性の関係

うにカリウム濃度が35 mMの場合に比べて，酢酸基質におけるメタン生成活性が60%程度にまで減少することが確認されている。最終的には，UASBは有機物負荷3 kgCOD/m³ dayを許容できず，VFA濃度の蓄積が確認され，プロセスが破綻した。このため，流入廃水濃度が徐々に増加する条件においても，UASBの処理性能が維持できないことが確認された。

(2) カチオン濃度の上昇速度がメタン生成活性に及ぼす影響

本実験はカチオン濃度の上昇速度が活性に及ぼす影響について酢酸を基質としたメタン生成活性試験により評価した。カリウムの供給は，4.0 M KCl溶液を用いて行い，培地の最終カリウム濃度は300 mM（11.73 gK/L）とした。添加時間10分，60分および180分の条件では，KCl溶液の添加は11回に分けて行なった。図-2にカリウム溶液の添加時間と活性の関係を示す。KClを添加しない場合のメタン生成活性は0.31 gCOD/gVSS dayであった。KCl溶液を添加することでメタン生成活性が低下したが，カリウム

溶液を短時間（10秒）で添加した場合、徐々に添加した場合よりも活性がより低下することが確認された。つまり同一カリウム濃度においても、濃度の上昇が早い場合には、活性が比較的大きく低下した。このため、メタン生成細菌の活性は、浸透圧の変化速度に対して影響を受けていることが示唆された。

(3) カリウム濃度とメタン生成活性との関係

図-3にUASBの運転61日目、112日目および202日目に採取した汚泥を用いた各基質におけるカリウム濃度とメタン生成活性との関係を示す。本阻害試験では、カチオン濃度増加速度による影響を極力少なくするため、KCl溶液の添加時間を100分（11回に分けて添加）とした。61日目（Phase 2）では、カリウム濃度35 mMにおける活性（gCOD/gVSS day）は、 H_2/CO_2 基質で1.8、酢酸基質で0.49、プロピオン酸基質で0.07であった。なお、メタン生成活性を割合で示す場合、35 mMの活性を100%とした。メタン生成活性はカリウム濃度にほぼ比例して低下することが明らかとなった。メタン生成活性が半減するカリウム濃度は、水素基質で約600 mM（23.5 gK/L）、酢酸基質で約300 mM（11.7 gK/L）、プロピオン酸基質で約280 mM（10.9 gK/L）となった。本結果から、水素資化メタン生成細菌は、酢酸資化メタン生成細菌やプロピオン酸分解菌よりもカリウム阻害への耐性が高いことが確認された。なお、保持汚泥では、菌相解析により、*Methanobacterium* 属の水素資化性メタン生成細菌の優占化が確認された。

202日目（Phase 4）の汚泥では、カリウム添加なしの各メタン生成活性は61日目や112日目の汚泥よりも低下

する傾向が見られたが、これは流入COD濃度の上昇とともにリアクターの保持汚泥の中に酸生成汚泥が増殖し、VSSに占めるメタン菌の割合が減少したためと考えられる。また、112および202日目の汚泥は、比較的高いカチオン濃度における汚泥にもかかわらず、カリウム濃度と活性の関係は61日目と同様の傾向が確認された。仮に保持汚泥が阻害に対する耐性を獲得した場合、高濃度のカリウム存在下においても活性を高く維持する傾向を示すと予測される。このため、本保持汚泥は、カチオン濃度が比較的高い条件下で馴養されていたが、カリウムに対する耐性の変化（保持汚泥の馴致）は確認されなかった。

4. まとめ

本研究では、糖蜜処理UASBにおける保持汚泥のカチオン阻害への耐性についてメタン生成活性試験によって評価を行った。その結果、カリウム濃度とメタン生成活性の減少には比例関係があることが認められた。また、水素資化性メタン生成細菌は酢酸資化性メタン生成細菌よりもカチオンに対する耐性が高いことが示された。UASBの運転の継続により、カチオン濃度が高い条件下において馴養された汚泥においても、カチオン阻害に対する耐性の変化は確認されなかった。

謝辞

本研究は、国立環境研究所 特別研究「資源作物由来液状廃棄物のコベネフィット型処理システムの開発」（研究代表者 珠坪一晃）の助成を受けて実施した。

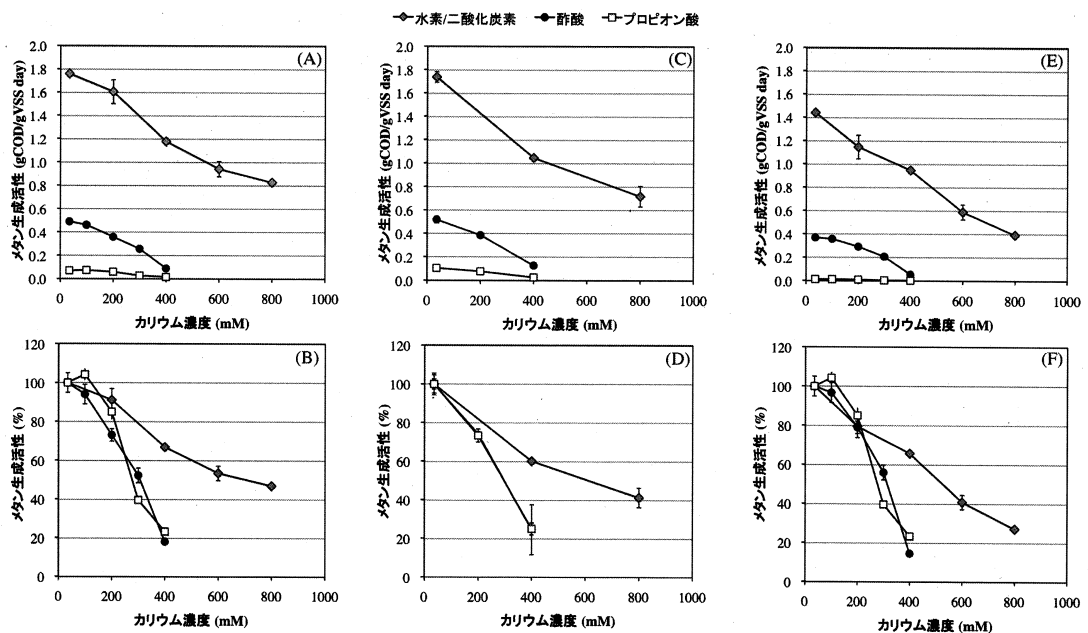


図-3 カリウム濃度とメタン生成活性の関係

(A)61日目,(B)61日目(割合表示),(C)112日目,(D)112日目(割合表示),(E)202日目,(F)202日目(割合表示)