

B-9 硫酸塩添加によるデンプン排水の嫌気性処理の促進

○高橋 佑輔¹・池本 良子^{2*}・中木原 江利²・上原 邦弘¹

¹金沢大学大学院自然科学研究科社会基盤工学専攻（〒920-1192 石川県金沢市角間町）

²金沢大学理工研究域環境デザイン学系（〒920-1192 石川県金沢市角間町）

* E-mail: rikemoto@i.kanazawa-u.ac.jp

1. はじめに

食品や菓子製造業などから発生する高濃度のデンプンを含む排水に、好気性微生物による処理を行う場合には、曝気に大量のエネルギーを要するだけでなく、大量の汚泥が発生することが欠点となっている。小規模事業所の場合には、沈殿処理だけで放流する場合もあり、デンプンの腐敗による悪臭発生など放水先の水質悪化の原因となっている場合も少なくない。嫌気性処理をデンプンなどの固形有機物濃度の高い排水に適用する場合には、排水の固液分離が必要であり、分離した固形物の処理が必要となる。しかし、沈殿したデンプンが固まりやすく腐敗しやすいため、沈殿物の処理が困難である。一方、筆者らは硫酸塩還元条件により稲わら等の固形有機物が効率的に有機酸に分解されることを報告しており、硫酸塩還元により固体有機物であるデンプンを低分子有機酸に分解することができれば、効率的な嫌気性処理が可能となると考えられる。

そこで本研究では、嫌気性生物ろ床装置を用いて人工デンプン排水の処理実験を行うとともに、装置内の微生物活性を評価することにより、硫酸塩還元微生物の役割を検討した。

調整のために炭酸カルシウムを投入した中和槽を設けている。嫌気槽1に種汚泥として下水処理場から採取した消化汚泥を300mL添加し、人工排水を流量1.0L/dayで装置下部から流入させた。運転開始から114日後に、消化汚泥200mLを植種した嫌気槽2を接続した。装置の運転条件を表1に示す。Run 1では硫酸塩を含まない人工デンプン排水（Starch: 2,250, NH_4Cl : 556, K_2HPO_4 : 21.75, KH_2PO_4 : 8.5, $\text{NaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 44.6, CaCl_2 : 27.5, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0.25 (単位はmg/L)）を、Run 2では嫌気槽1の人工デンプン排水に表1に示す濃度の硫酸塩を添加した人工デンプン排水（Run 1の人工デンプン排水の NH_4Cl と等モルの NH_4 となるように $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ におきかえたもの）を流入水とした。デンプンは、期間によって表1に示す3種類のものを用いTOCは1000mg/Lとなるように設定した。可溶性デンプンA, Bは $0.2\mu\text{m}$ 以下の粒子の成分がそれぞれ3%および49%と、粒子サイズの異なるものを用いた。馬鈴薯デンプンはすべてが $0.2\mu\text{m}$ 以上の粒子である。原則として1-2週間に1回流入水と嫌気槽1, 2の流出水を採水し、水質の測定を行った。また嫌気槽上部に設置したガスパックに捕集された発生ガス量およびガス組成を分析した。

2. 実験方法

(1) 連続デンプン分解実験

実験には図1に示す容積2.7Lのカラムに微生物付着担体として、炭素繊維60cmを投入した嫌気槽1と、容積約2Lのカラムに炭素繊維約60cmを投入した嫌気槽2を組み合わせたものに、嫌気槽の後処理を目的とした好気槽を設けた装置を2系列用いた。嫌気槽1と嫌気槽2の間にpH

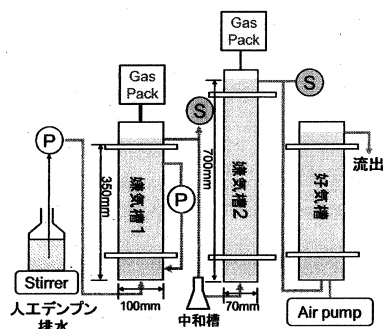


図1 実験装置概要図

表1 連続デンプン分解実験運転条件

実験期間(day)	期間1 (0-154)	期間2 (155-190)	期間3 (191-309)	期間4 (310-357)	期間5 (358-672)
sterch	可溶性デンプンA	可溶性デンプンB	馬鈴薯デンプン		
SO ₄ ²⁻ (mg/L) (Run 2のみ)	500		300		
温度(°C)		20		35	

(2) 硫酸塩還元およびメタン生成活性試験

連続実験開始から 647 日後に嫌気槽 2 を、672 日後に嫌気槽 1 を解体して、内部の生物膜を取り出し、Run 1 についてはメタン生成活性を、Run 2 についてはメタン生成活性と硫酸塩還元活性を、表 2 に示す条件の回分試験により検討した。回分実験は 100mL のプラスチックシリンジを用いて、以下の手順で行なった。まず装置より取り出した生物膜の SS を、デンプンが蓄積されていた嫌気槽 1 では 100g/L、ほとんどが生物膜であった嫌気槽 2 では 1000mg/L となるように調整した。メタン生成活性試験では SS を調整した生物膜と表 2 に示す基質を混合し、30mL をシリンジに投入した。実験 4 では、生物膜 30mL と混合ガス 70mL (H₂:CO₂=80:20) を用いた。それぞれのシリンジを 35℃ の恒温室内で振とうし、定期的に発生ガス量を測定するとともに、30 日経過後にシリンジ内の水質分析と発生ガスの分析を行なった。硫酸塩還元活

性試験では、SS を調整した生物膜と基質を混合したものを 80mL シリンジに投入し、35℃ の恒温室内で振とうした。実験開始から 6, 12, 24, 48 時間後にシリンジ内の混合液を 20mL ずつ取り出し、水質分析を行なった。

表2 硫酸塩還元活性、メタン生成活性実験条件

	メタン生成活性 (Run 1, 2)			
	実験1	実験2	実験3	実験4
グルコース (mg/L)	0	1000	0	0
酢酸 (mg/L)	0	0	2267	0
水素・二酸化炭素 (mL)	0	0	0	70
	硫酸塩還元活性 (Run 2)			
	実験5	実験6	実験7	実験8
グルコース (mg/L)	0	1000	0	1000
硫酸ナトリウム (mg/L)	444	444	444	444
クロロホルム (mg/L)	0	0	5	5

いずれも、無機塩類 (NH₄Cl:556, K₂HPO₄:21.75, KH₂PO₄:8.5, NaH₂PO₄:12H₂O:44.6, CaCl₂:27.5, FeCl₃:6H₂O:0.25 (単位は mg/L)) で希釈

3. 実験結果と考察

(1) 実験装置内の経日変化

図2に嫌気槽内の水質の経日変化を示す。Run 1では、0.2μm以下の粒子の多い可溶性デンプンBを用いた期間3

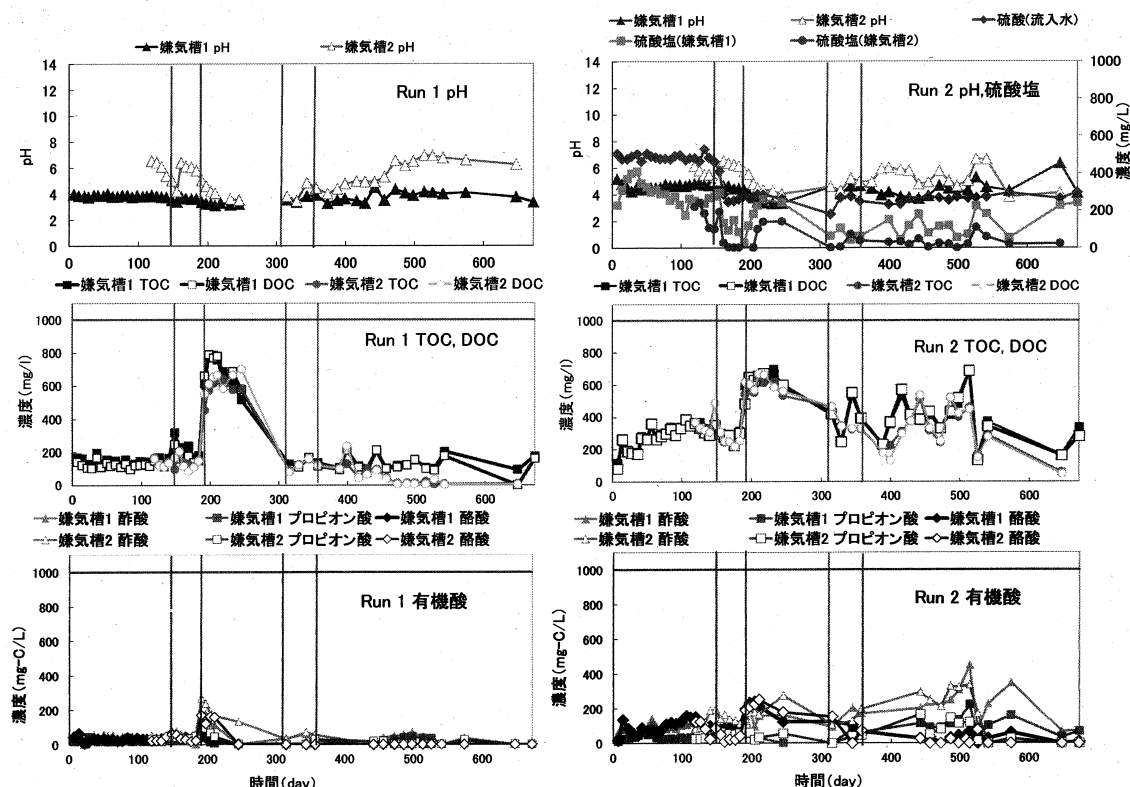


図2 嫌気槽内の水質の経日変化

以外では、投入したデンプンの2割程度がDOCとして流出水に検出された。また、嫌気槽1の底部に大量のデンプン粒子が蓄積していたことから、デンプンの分解が進んでいなかったものと推定される。嫌気槽2では水温が20℃の期間4まではほとんどDOCに変化が認められなかったが、35℃に上昇させた期間5ではDOCが減少した。ガスの発生が認められたこと、槽内pHが中性付近であったことからメタン発酵が進行したと考えられる。一方、Run 2では、嫌気槽1において硫酸塩が消費され高濃度の有機酸が生成していることから、硫酸塩還元に伴ってデンプンが有機酸に分解されたと考えられる。嫌気槽2では、嫌気槽1で残存した硫酸塩がさらに還元され、有機酸の生成が認められたが、DOCに大きな変化はなかった。しかし、期間5の後半では、嫌気槽1流出水中のDOCが減少し、嫌気槽2において有機酸およびDOCの減少が認められた。メタン生成が硫酸塩還元とともに進行したものと考えられる。

(2) 硫酸塩還元およびメタン生成活性試験

嫌気槽1の生物膜を用いた回分試験から求めた硫酸塩還元およびメタン生成活性を表3に示す。嫌気槽1においてRun 1では、水素資化性のメタン生成活性(実験4)はわずかに認められるものの、酢酸資化性のメタン生成活性(実験3)は認められないのに対し、Run 2では水素資化性メタン生成活性(実験4)も酢酸資化性メタン生成活性(実験3)もRun 1よりも高い値を示している。両者とも、汚泥のみを添加した実験1およびグルコースを添加した実験2においてメタン生成は認められなかったことから、大量に生物膜内に蓄積されたデンプンもグルコースも分解されないために、分解産物を利用するメタン生成が起こらなかったものと考えられる。一方、Run 2の硫酸塩還元活性は、槽内に蓄積されたデンプンのみを用いた方(実験5, 7)が、グルコースを添加した条件(実験6, 8)よりも活性が高く、クロロホルムによって、メタン生成を阻害した系の方(実験7, 8)がより活性が増加している。以上のことは、Run 1ではデンプンの分解が進まず、

分解産物を利用したメタン生成もほとんど起こっていなかったのに対し、硫酸塩還元条件のRun 2では、硫酸塩還元に伴いデンプンの低分子化が進行し、メタン生成古細菌が活動していたことを示すものである。

表4は、嫌気槽2の生物膜を用いた回分実験の結果を示している。全体的に、嫌気槽1と比較すると高い値を示しているが、嫌気槽1では生物膜内に蓄積されていたデンプンを含んだSSで除していることから、両者を比較することはできないため、Run 1と2の比較のみを行う。Run 1, Run 2ともに酢酸資化性(実験3)、水素資化性(実験4)のメタン生成活性が認められたが、その活性はRun 2の方が高い値を示した。嫌気槽2内には、酢酸などの低分子有機酸が流入し、その濃度がRun 2の方が高かったこととよく一致する結果である。また、グルコース添加条件で、高い硫酸塩還元活性が認められた。Run 2嫌気槽1で、高濃度の有機酸以外のDOC成分が検出されており、嫌気槽1で加水分解により生成した糖が嫌気槽2に流入し、嫌気槽2で硫酸塩還元に伴って分解されたと考えられる。

以上のことから、硫酸塩還元条件でデンプンの低分子化反応が進行したことが明らかとなった。低分子化させた有機物をうまくメタン生成古細菌の基質とすることができれば、効率的なメタン回収が可能となると考えられる。しかし、硫酸塩還元微生物が直接デンプンを資化するのか、硫酸塩還元条件により加水分解を行う微生物の活性が高まるのかについては、不明な点が多いことから、今後さらなる検討が必要である。

4. まとめ

硫酸塩還元条件でのデンプン排水の処理実験を行った結果、硫酸塩還元条件でデンプンの可溶化が促進されることが分かった。活性試験の結果、硫酸塩の添加によりメタン生成活性が増大したことから、メタン発酵の促進が可能であると推定された。

表3 嫌気槽1の硫酸塩還元活性、メタン生成活性

	メタン生成活性(Run 1, 2)(mgCOD/gSS,day)				硫酸塩還元活性(Run 2)(mgCOD/gSS,day)			
	実験1	実験2	実験3	実験4	実験5	実験6	実験7	実験8
Run 1	0.00	0.00	0.00	0.03				
Run 2	0.00	0.00	0.03	0.15	0.15	0.10	0.22	0.12

表4 嫌気槽2の硫酸塩還元活性、メタン生成活性

	メタン生成活性(Run 1, 2)(mgCOD/gSS,day)				硫酸塩還元活性(Run 2)(mgCOD/gSS,day)			
	実験1	実験2	実験3	実験4	実験5	実験6	実験7	実験8
Run 1	0.00	0.50	0.24	5.78				
Run 2	0.00	0.00	2.08	10.19	1.99	58.97	4.10	51.96