

B-52 メチル基資化性メタン生成古細菌を用いた 水酸化テトラメチルアンモニウムの嫌気分解

○角田 一泰¹・吉永 耕平¹・寺嶋 光春¹ 安井 英斉^{1*}

¹北九州市立大学国際環境工学部 (〒808-0135 福岡県北九州市若松区ひびきの1番1号)

* E-mail: hidenari-yasui@kitakyu-u.ac.jp

1. 緒言

テトラメチルアンモニウム(TMAH)は、電子・半導体産業において幅広く利用されている現像液の主成分である。これらの工場から排出される希薄 TMAH 溶液は、ほとんどのケースで工場内の排水処理施設で活性汚泥法もしくはその変法によって処理されている。このような好気処理では多量の電力をエアレーションが必要とされるため、これに代わる低コスト技術の開発が期待されている。これについて、十分に馴養された嫌気消化汚泥を用いれば TMAH をはじめとするメチル基化合物をメタンまで嫌氣的に分解できることが近年の研究により明らかになった¹⁾。嫌気処理であればエアレーションは不要となる上、資源となり得るメタンも生成することができる。しかしながら嫌気分解に関わる動力学的パラメータをはじめとした化学工学的知見はまだ少なく、嫌気プロセスの実用化には課題が残されている。そこで、本研究では TMAH を分解する嫌気性微生物群を集積し、一連の回分実験によってこれらの動力学的パラメータを求めることとした。

2. 実験方法

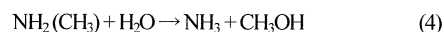
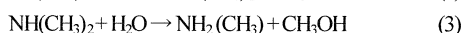
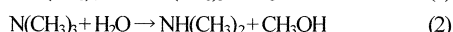
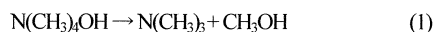
(1)TMAH分解微生物群の集積

北九州市日明浄化センターの嫌気消化汚泥4 L (8,752 mgTVS/L)を種汚泥に用い、TMAHを2.2 gCOD/Lの初発濃度に調整して緩やかに攪拌しながら中温条件(35℃)でメタンの生成を回分的に測定し、TMAH分解微生物群を集積した。培養を開始して30日後から、適宜槽内の一部の汚泥を引き抜いて同容積のTMAH含有培地(TMAH: 2.2 gCOD/L, KH₂PO₄: 80 mg/L, K₂HPO₄: 80 mg/L, NaHCO₃: 872 mg/L, CoCl₂: 1 mg/L, NiCl₂: 1 mg/L)と置換した。槽内のpHは塩酸を用いて7.0～8.0に制御した。TMAHの分解による

十分なメタン生成を確認した後、室温条件における最大比増殖速度(μ_{max})を求めるため、馴養した汚泥を新たな種汚泥として浄化センターの消化汚泥と再度混合し、室温下で更なる集積培養を3ヶ月に亘って進めた。その後、この汚泥を23, 25, 27, 29, 31℃にそれぞれ設定した培養器に分注し、250 mgCOD/Lの初発TMAH濃度において12時間に亘ってそれぞれのメタン生成速度を回分的に求めた。

(2)TMAHの嫌気分解反応

TMAHの嫌気分解における異化反応を式(1)-(5)とおき、TMAHとその分解過程で生成する中間体(トリメチルアミン(TMA)、ジメチルアミン(DMA)、モノメチルアミン(MMA)、メタノール(MeOH))の濃度を23℃の回分実験によって分析した。TMAHの同化反応は、TMAH分解微生物群がメタノールから増殖すると仮定した。



これらの反応と元の嫌気消化汚泥に存在するその他のバイオマス(遅分解成分、酸生成細菌、通常のメタン生成古細菌)のモデルを表1と表2にまとめ、プロセスシミュレータGPS-X (Hydromantis)を用いて回分実験結果のシミュレーションをおこなった²⁾。

TMAH、TMA、DMA、MMAの定量は、25 mMメタンスルホン酸水溶液を無勾配溶離液とした陽イオンサプレッサー(Dionex CSRS-300)付きクロマトグラフィー(ICS-1000; CS10, 4 mm)でおこなった。MeOHの定量は、ヘリウムをキャリアガス(1.35 mL/min)としたFIDガスクロマトグラフィー(Agilent Technologies 7890A, 注入口240℃, カラム110℃, 検出器240℃, Gaspack 54, 3 mm x 3 m)でおこなった。

表 1 TMAH および中間体ならびにバイオマスの反応速度式

Process	Rate equation
r1 TMA production from TMAH	Monod 型
r2 DMA production from TMA	Monod 型
r3 MMA production from DMA	Monod 型
r4 MeOH production from MMA	Monod 型
r5 Growth of TMAH-degrader	Monod 型
r6 Decay of TMAH-degrader	1 次反応型 ($b=0.01d^{-1}$)
r7 Hydrolysis of slowly hydrolysable compounds by acidogens	Contois 型
r8 Growth of acidogens	Monod 型
r9 Decay of acidogens	1 次反応型 ($b=0.05d^{-1}$)
r10 Growth of ordinal methanogens (acetate/hydrogen utiliser)	Monod 型
r11 Decay of ordinal methanogens (acetate/hydrogen utiliser)	1 次反応型 ($b=0.04d^{-1}$)

表 2 TMAH および中間体ならびにバイオマスの反応マップ

Process/ 状態変数	S_{TMAH}	S_{TMA}	S_{DMA}	S_{MMA}	S_{MeOH}	$X_{R/TMAH}$	$S_{S_{ac}}$	$X_{B_{ac}}$	$S_{S_{ch}}$	$X_{B_{ch}}$	X_U	X_S
r1	-1	0.75			0.25							
r2		-1	0.67		0.33							
r3			-1	0.5	0.5							
r4				-1	1							
r5					$-1/Y_{TMAH}$	1						
r6						-1					f_U	$1-f_U$
r7							1					-1
r8							$-1/Y_{ac}$	1				
r9								-1			f_U	$1-f_U$
r10									$-1/Y_{ch}$	1		
r11									$1-f_U$	-1	f_U	

S_{TMAH} : Tetramethylammonium hydroxide (gCOD/m³), S_{TMA} : Trimethylamine, S_{DMA} : Dimethylamine (gCOD/m³), S_{MMA} : Monomethylamine (gCOD/m³), S_{MeOH} : Methanol (gCOD/m³), $X_{R/TMAH}$: Methanogens (gCOD/m³), $S_{S_{ac}}$: Substrate for acidogens (gCOD/m³), $X_{B_{ac}}$: Acidogens (gCOD/m³), $S_{S_{ch}}$: Substrate for acetate/hydrogen utilising methanogens (gCOD/m³), $X_{B_{ch}}$: Acetate/hydrogen utilising methanogens (gCOD/m³), X_U : Particulate inert organic material from decay (gCOD/m³), X_S : Slowly hydrolysable compound (gCOD/m³), Y_{TMAH} : Production of TMAH utilising methanogens (TMAH-degrader) (0.04gCOD/gCOD), Y_{ac} : Production of acetate/hydrogen utilising methanogens (0.08gCOD/gCOD), Y_{ch} : Production of acetate/hydrogen utilising methanogens (0.08gCOD/gCOD), f_U : Inert fraction (0.08gCOD/gCOD)

3. 実験結果と考察

(1) TMAH 分解微生物群の集積

集積培養におけるメタン生成速度は、培養を開始した初期で図1で示すように緩やかに減少し、20日以降から指数的に増加した。初期のメタン生成とその減少は、消化汚泥中に残存する遅分解成分（例えば活性汚泥由来の微生物）の嫌気分解によるものと推定された。一方、生活排水中にメチル基を持つ有機物はあまり含まれていないはずなので、消化汚泥に存在するメチル基資化性のメタン生成古細菌は極めて少ないと予想される。従って、20日以降の指数的なメタン生成速度の増加は、TMAHの分解を司る微生物群が大幅に増殖したことによると考えられる。図1のカーブを回帰した結果から、TMAH分解微生物群の初発濃度と35℃における最大比増殖速度は、それぞれ $7.8 \cdot 10^5$ mgCOD/L、 $\mu_{max,TMAH} = 0.58 d^{-1}$ と見積もられた。このことから実験に用いた嫌気性消化汚泥に存在するTMAH分解微生物群の濃度は極めて低く、固形物COD基準では、汚泥CODの約 10^{-8} がTMAH分解微生物群のバイオマスと推定された。また、続く21℃の集積条件におけるTMAH分解微生物群の比

最大増殖速度は、図2のように $\mu_{max,TMAH} = 0.155 d^{-1}$ が得られた。この値は、中温(35℃)の約1/3～1/4に過ぎなかった。

図3に示した回分的メタン生成速度と温度の関係によれば、TMAHからのメタン生成は温度の逆数に対して直線的となる典型的なアレニウス型のパターンを示した。この直線の傾きから、本反応の温度係数 θ は1.09程度であり、また活性化エネルギーは65 kJ/molと見積もられた。微生物反応における一般的な温度係数の範囲は1.02～1.25であり、本研究で得られた値はLinら(1987)による不揮発性脂肪酸の嫌気分解における温度係数 $\theta = 1.08$ とほぼ同じで、やや温度依存性が強い特性であった³⁾。この温度係数と21℃におけるTMAHのメタン生成速度を用いて35℃における反応計算すると15 mgCOD/gVSS/hrになり、これはHuら(2010)が得た値と同レベルであった¹⁾。これは、20℃の条件においてもリアクターの汚泥濃度を3.0 gVSS/L程度に維持すれば、少なくとも1.0 kgCOD/m³/dの反応速度が期待できることを意味する。

(2) TMAHの嫌気分解経路

TMAH分解の回分実験において、メタン生成速度な

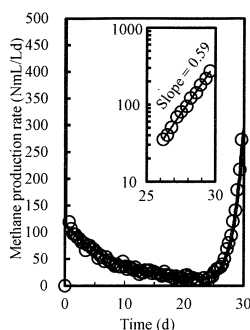


図1集積培養（35℃）におけるメタン生成速度(○:実測値, 線:計算)

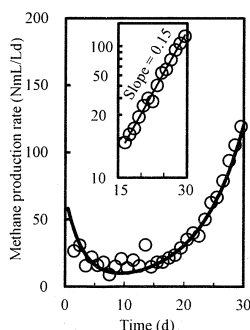


図2集積培養（21℃）におけるメタン生成速度(○:実測値, 線:計算)

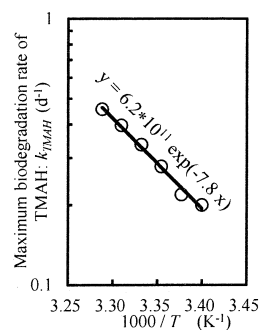


図3 TMAH 分解反応のアレニウスプロット

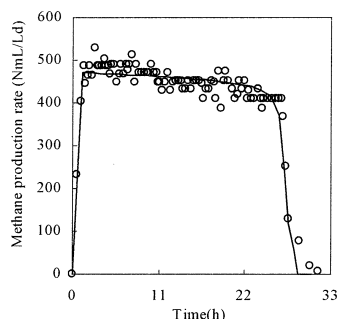


図4メタン生成速度の経時変化(○:実測値, 線:計算)

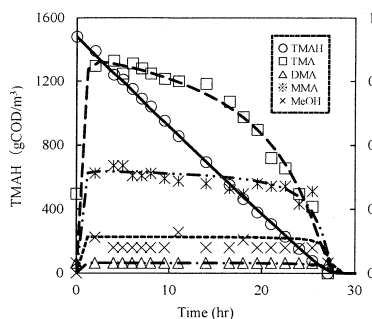


図5中間体成分濃度の経時変化(プロット:実測値, 線:計算)

表3 動力学パラメータ

r1	K_{max}	1.09
	K_S	10
r2	K_{max}	1.11
	K_S	0.03
r3	K_{max}	4.16
	K_S	0.11
r4	K_{max}	1.29
	K_S	0.073
r5	K_{max}	2.5
	K_S	0.16

K_{max} : 最大比反応速度 (mmol/gCOD/d)
 K_S : 親和定数 (mgCOD/L)

らびにTMAH、TMA、DMA、MMA、MeOH濃度の経時変化とこれらのシミュレーション結果をそれぞれ図4と図5に示した。メタン生成速度は、実験開始後2時間以内に450 NmL/Ld以上まで上昇し、ほぼ一定の値を保った後、27時間後に急減してゼロになった。この間、TMAH濃度はほぼ直線的に減少し、この傾向は10 mg/L程度に低下するまで一貫していた。TMAは2時間以内に0.3mg/Lの生成が認められ、いったん0.8 mg/Lまで蓄積した後、緩やかに減少した。DMAとMMAはそれぞれ2時間後で0.05 mg/L、0.3 mg/Lの極めて低い濃度で検出され、25時間後には検出限界以下となった。メタノールは、ほとんどの期間で定量下限値(0.1 mg/L)以下であった。

表3にシミュレーションに用いた動力学パラメータを整理した。モル基準の基質で最大比反応速度を考えると、TMAHの分解反応が最も遅いようであった。このことから、システムの反応を律速するプロセスは、TMAHから1つのメチル基が脱落してメタノールが生成する段階であると考えられた。

4. 結論

(1) 下水処理場から得た嫌気性消化汚泥を用いて、嫌気的にTMAHを分解する微生物群を集積した。これら微

生物は、元の消化汚泥に $7.8 \cdot 10^5$ mgCOD/Lほど含まれると推定された。

(2) TMAHがメタンに分解する際の律速は、TMAHがメタノールとトリメチルアミンに分解する段階と考えられた。

5. 参考文献

- 1) Hu, T. H., Whang, L. M., Lei, C. N., Chen, C. F., Chiang, T. Y., Lin, L. B., Chen, H. W., Liu, P. W. G. & S. S. Cheng 2010 Evaluation of methanogenic treatment of TMAH (tetra-methyl ammonium hydroxide) in a full-scale TFT-LCD wastewater treatment process. *Wat. Sci. Technol.* 62(2), 403–409.
- 2) Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Roxxi, A., Sanders, W. T. M., Siegrist, H. & Vavilin, V. A. 2002 Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1). IWA Scientific and Technical report. 13, IWA.
- 3) Lin, C. Y., Noike, T., Sato, K. and Matsumoto, J. 1987 Temperature Characteristics of the Methanogenesis Process in Anaerobic Digestion, *Wat. Sci. Technol.* 19 299–300.