

プロピオン酸の嫌気的分解に対する硫酸塩と硝酸塩の影響

吳工業高等専門学校 正会員 山口隆司
 長岡技術科学大学 学生会員 ○重本幹成
 中国施設設計(株) 正会員 信田知美
 長岡技術科学大学 正会員 原田秀樹

1. はじめに

プロピオン酸は、嫌気性廃水処理プロセスで蓄積しやすい有機物のひとつである。プロピオン酸の分解は、水素生産性酢酸生成菌(PRA)とメタン生成細菌(MPB)の共生系によって遂行されることは知られている(分解過程概要図は、Fig. 3 参照)。しかしながら、プロピオン酸分解に硫酸塩還元細菌(SRB), 硝酸塩還元細菌(NRB)をも考慮した知見は未だ十分でない。

そこで本研究では、硫酸塩・硝酸塩負荷の低い環境下で培養したグラニュール汚泥を供試汚泥として、プロピオン酸分解に対する硫酸塩還元細菌、硝酸塩還元細菌の寄与特性を、PRAとMPB共生系の寄与特性と比較・評価した。

2. 実験方法

汚泥培養には、UASB型反応器(35°C , 16.0 liter)を用いた。人工廃水(COD, 2000mg·l⁻¹; スクロース: 酢酸: プロピオン酸: ベプトン=45 : 22.5 : 22.5 : 10 as COD; 硫酸塩, 100mg·l⁻¹; 硝酸塩, 0mg·l⁻¹)をCOD容積負荷15kgCOD·m⁻³·d⁻¹で供給して、グラニュール汚泥の培養を行った。尚、種汚泥には、糖系廃水を処理していた中温グラニュール汚泥を用いた。

プロピオン酸分解活性実験: プロピオン酸分解のルート①, ②, ③, ④, ⑤(ただし、①: PRAとMPB共生系、②: PRAと水素資化性SRB共生系、③: プロピオン酸資化性SRB、④: PRAと水素資化性NRB共生系、⑤: プロピオン酸資化性NRB, Table 1 参照)の活性比較を、Table 1 に示す8種のバイアル実験で行った(気相部ガス組成、液相部添加物、各バイアル条件下でプロピオン酸分解に寄与し得る微生物)。嫌気的条件下において培養汚泥を培地中(ミネラル、レサズリン、pH緩衝液を含む)で分散し、バイアル瓶に分注する。バイアルをガスで置換後、シェーカーに取り付けて振とうする(35°C , 回転半径4 cm, 150rpm)。

3. 実験結果・考察

反応槽の運転全期間のCOD除去率は平均90%であった。流入CODを100%としたとき、回収CODの83%がメタンであり、反応槽はメタン発酵が卓越していた。一方、硫酸塩還元によるCOD除去の割合はわずか2.7%であった(硝酸塩還元によるCOD除去の割合はゼロであった)。

Fig. 1に、硫酸塩・硝酸塩無添加系(Table 1 中、バイアル条件1の活性)、硫酸塩添加系(同、バイアル条件4)、硝酸塩添加系(同、バイアル条件7)の各プロピオン酸分解活性の経日変化を示す。硫酸塩、硝酸塩の添加によってプロピオン酸分解が、無添加系に比較して、それぞれ、2~4倍、1.3~2倍促進される結果となった。

Table 1 プロピオン酸分解活性実験のバイアル条件

バイアル条件	1	2	3	4	5	-	6	7	8	-
気相	N ₂	○	×	○	○	×	○	○	×	
	H ₂	×	○	×	×	○	×	×	○	
液相	Propionate	○	○	○	○	○	○	○	○	
	CHCl ₃	×	○	○	×	○	○	×	○	
SO_4^{2-}	×	×	○	○	○		×	×	×	
	NO_3^-	×	×	×	×	×	○	○	○	
微生物 ^{a)}	P	P	P	M	P	P	P	M	P	
	M	M		S	S	S	H-S			
	S							N	N	
	N							N	N	H-N
ルート ^{b)}	1				3	2			5	4

○: 添加; ×: 無添加。

a) : P: 水素生産性酢酸生成細菌; M: メタン生成細菌; S: 硫酸塩還元細菌; N: 硝酸塩還元細菌; H-S(N): 水素資化性硫酸塩還元細菌(硝酸塩還元細菌)。

b) : ルート2と4の活性は、それぞれ、(バイアル3)-(バイアル5)の活性、(バイアル6)-(バイアル8)の活性から算出した。

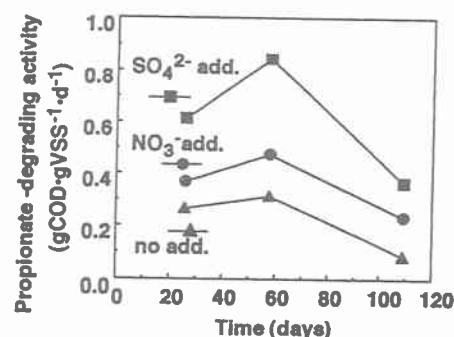


Fig. 1 硫酸塩、硝酸塩添加がプロピオン酸分解活性に及ぼす影響(運転全期間)

Fig. 2 に培養汚泥の、ルート①から⑤までのプロピオン酸分解活性値の経日変化を示す。ルート③のプロピオン酸分解活性は、58日目ではルート①の0.80倍のレベルであったが、109日目では1.3倍に高まつた (Fig. 2 (A))。また、硝酸塩添加の場合、ルート⑤の活性も109日目にはルート①の活性の2.3倍となつた (Fig. 2 (B))。これら結果から、硫酸塩低濃度、硝酸塩無添加の環境下で培養された汚泥中でも、プロピオニ酸酸化を行う硫酸塩還元細菌と硝酸塩利用細菌が生育することがわかつた。

Fig. 3 は、反応器運転4ヶ月目のプロピオニ酸分解過程への硫酸塩と硝酸塩の影響について、(1)プロピオニ酸分解ルート①から⑤の比較と、(2)硫酸塩・硝酸塩還元活性と、COD換算活性比率で図示してまとめたものである。

4. 結論

COD : 硫酸塩 : 硝酸塩 = 2000 : 100 : 0(単位 : mg H₂O)の糖・VFA混合廃水をUASB型反応器(35°C)に供給して4ヶ月間培養したグラニュール汚泥をバイアル活性実験に供した結果、以下の知見が得られた。

- (1) プロピオニ酸分解活性は、無添加系に比べて、硫酸塩添加系では1.3倍、硝酸塩添加系では2.3倍高くなつた。
- (2) プロピオニ酸分解(酸化)活性比率は、分解ルート① : ② : ③ : ④ : ⑤ = 100 : 238 : 132 : 19 : 234となつた。
- (3) 水素・酢酸・プロピオニ酸基質について硫酸塩・硝酸塩還元活性を調べたところ、硫酸塩還元活性比は水素 : 酢酸 : プロピオニ酸 = 100 : 6 : 80、硝酸塩還元活性比は水素 : 酢酸 : プロピオニ酸 = 100 : 23 : 58であった。

[謝辞] 本研究は、一部(財)昭和シェル石油環境研究助成財団より助成を受けて行われたものである。記して謝意を表します。

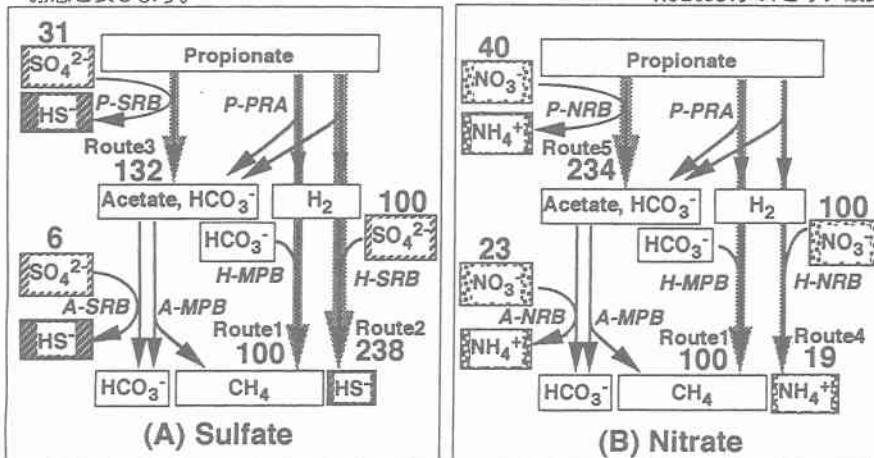


Fig. 3 プロピオニ酸分解過程における(A)硫酸塩と(B)硝酸塩の関与(運転4ヶ月目)

- (1) プロピオニ酸分解ルート1, 2, 3, 4, 5の活性比較
(Route1の活性を100としたCOD換算活性)
- (2) 硫酸塩・硝酸塩還元活性比較(水素、酢酸、プロピオニ酸；水素資化性硫酸塩還元・硝酸塩還元活性を100としたCOD換算活性)

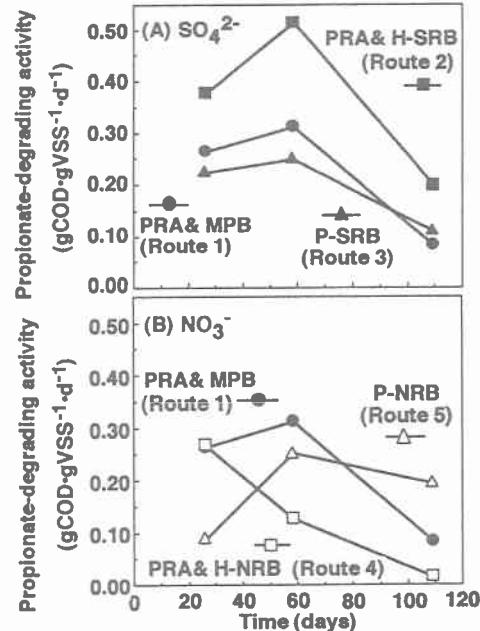


Fig. 2 プロピオニ酸分解活性の経日変化
(A : 硫酸塩添加系, B : 硝酸塩添加系)
Route1:水素生産性酢酸生成細菌(PRA)
Route2:PRAと水素資化性SRBの共生系
Route3:プロピオニ酸資化性SRB
Route4:PRAと水素資化性硝酸塩還元
細菌(NRB)の共生系
Route5:プロピオニ酸資化性NRB