

高温メタン発酵プロセスにおける有機酸蓄積抑制因子の調査

長岡技術科学大学

呉工業高等専門学校

（独）国立環境研究所

（株）荏原製作所

長岡技術科学大学

学 ○谷川大輔

正 山口隆司

正 市坪 誠

正 珠坪一晃

正 宮 晶子

正 原田秀樹

1. はじめに

有機性廃棄物処理手法のひとつであるメタン発酵法は、エネルギー回収が可能であるという利点を有することから、循環型処理技術として注目されている。その中でも、高温メタン発酵法は、処理速度、有機物分解率が中温メタン発酵法と比較して高いことから、実用化に向けての研究が進められている。しかしながら、発酵の過程で生成されるプロピオン酸等の有機酸の蓄積が発酵の妨げになり、その適切な制御方法に関する知見は少ない。そこで本研究では、高温メタン発酵プロセスの制御因子の検討を目的として実験を行った。実験では、培養条件の異なる5系列の高温完全混合型リアクター（Completely stirred tank reactor、CSTR）を運転し、その発酵特性の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 集積培養

図-1に示すCSTR（液層部10L）を用い、高温消化汚泥を植種汚泥として、溶性スターチを炭素源とし、HRT 25日、55℃の条件で運転を行った。pH 7、硫酸塩濃度 33 mgSO₄²⁻-S/L、COD容積負荷 12 kgCODcr/m³/dとしたものをコントロール系S-7とし、pH 6, 8の系をそれぞれS-6、S-8、硫酸塩濃度 100 mgSO₄²⁻-S/Lとした系をS-S、COD容積負荷を3.0 kgCODcr/m³/dとした系をS-Hとし、計5系列の運転を行った。

本実験における運転期間は、基質の投入頻度によりRUN1～RUN4からなる。RUN1では投入基質COD量に相当するメタン生成量が確認されてから基質を投入した（HRT 25～75日）。全系列共に処理が安定してきたため、RUN2では毎日基質投入を行った（HRT 25日）。RUN3では、RUN2の期間に蓄積した有機酸を分解させるため、一時的に基質の投入を停止し、酢酸濃度が400 mgCODcr/L以下となった系列のみに基質投入を行った。有機酸の蓄積阻害を緩和するため、運転133日目にS-6、S-8、S-Hについて無機培地を用いリアクター混合液を2倍希釈した。RUN3の期間中、良好なメタン発酵が確認されなかったため、運転193日目に植種汚泥を新たに2Lずつ添加したRUN4では、3～4日に1度の基質投入とし、有機酸分解を十分進行させてから基質投入を行った（1回当たりの基質投入量をRUN1、RUN2の3倍とした、HRT 25～33日）。

2.2 プロピオン酸分解実験

プロピオン酸分解に対する硫酸塩濃度の影響を評価

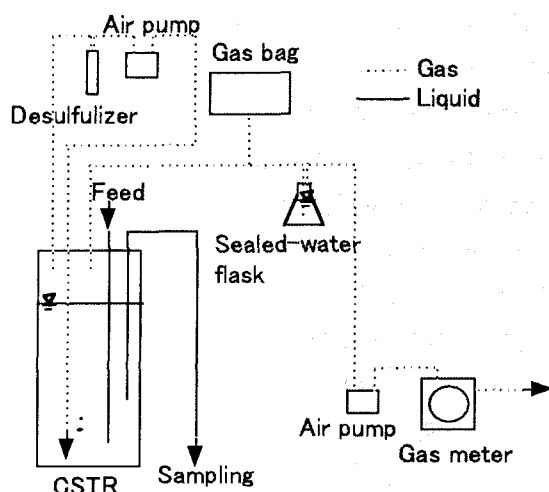


図-1 高温嫌気性CSTRの概要図

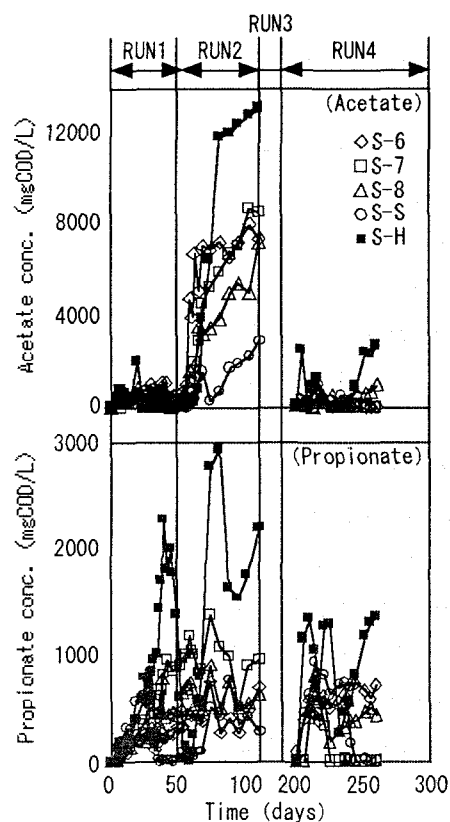


図-2 酢酸・プロピオン酸濃度の経日変化

するため、回分初期硫酸塩濃度をふったバイアル瓶（添加硫酸塩濃度：0、33、100、200、400 mgSO₄²⁻-S/L）のシリーズを用い、プロピオン酸分解活性を測定した。なお、活性はCOD換算とし、gCOD/gVSS/d単位で求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 発酵特性

有機酸の蓄積に対するpHの影響（pH6、7、8）を評価すると、S-6では、酪酸濃度が3000mgCOD/Lまで蓄積したことが特徴であり、S-7、S-8の約3倍の蓄積レベルであった。S-7のプロピオン酸蓄積状況に注目すると、RUN2の期間では、最も高いプロピオン酸蓄積が起きた。この原因としては、高濃度に蓄積した酢酸が、プロピオン酸分解を阻害したことが考えられる。一方、RUN4では、RUN2と負荷が同程度であるにもかかわらず、プロピオン酸の蓄積は見られなかった。S-Hでは、酢酸・プロピオン酸・酪酸が蓄積しやすく、S-7と比較して、酢酸・プロピオン酸では2〜3倍、酪酸では5倍程度の蓄積が見られた。有機酸の蓄積に対する硫酸塩濃度の影響を評価すると、S-Sでは、全期間を通して、有機酸の蓄積が低レベルに抑えられ、有機酸の蓄積が確認されたRUN2の期間においても、S-7の約1/10の蓄積量であった。よって、硫酸塩添加操作により、有機酸の蓄積を低く抑えることができることが分かった。

3.2 プロピオン酸分解実験

図3は、S-7とS-Sにおけるプロピオン酸分解活性と回分初期硫酸塩濃度の関係を示す。S-7では硫酸塩添加による活性の上昇は見られなかった。これに対してS-Sでは、硫酸塩濃度の増加に対応した活性の上昇が見られた。通常培養時の硫酸塩濃度である100mgSO₄²⁻-S/Lでは、無添加時と比較して、活性は2.0倍上昇した。ここで、回分終了時における各系列の硫酸塩濃度を測定したところ、S-7では最大利用量が50mgSO₄²⁻-S/L程度であったのに対し、S-Sでは最大170mgSO₄²⁻-S/Lの利用が確認された。すなわち、元々高い硫酸塩還元能を有するS-Sでは、硫酸塩濃度に対応したプロピオン酸分解が可能であるが、S-7では硫酸塩還元能の限界が50mgSO₄²⁻-S/L程度であるため、硫酸塩濃度の増加に関わらず、活性がほぼ一定となったものと考えられる。すなわち、S-Sでは、硫酸塩還元細菌がプロピオン酸分解に寄与していることが考えられる。

図4はプロピオン酸分解実験における硫酸塩無添加系（S0）と硫酸塩400mgS/L添加系（S400）の水素濃度の経時変化を示したものである。S400では、初期に水素濃度が高くなっているものの、その後は常にS0よりも低い状態を保っている。ここで、高い水素分圧の履歴をうけることによってプロピオン酸分解活性が低下することが確認されている。従って、硫酸塩還元細菌は、水素除去者として共生系におけるプロピオン酸分解に寄与すると共に、初期水素分圧の履歴によるプロピオン酸分解活性を防いでいることが明らかになった。

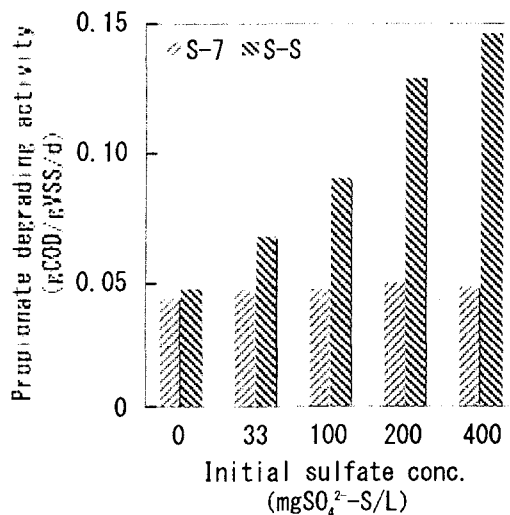


図-3 各初期硫酸塩濃度におけるプロピオン酸分解活性

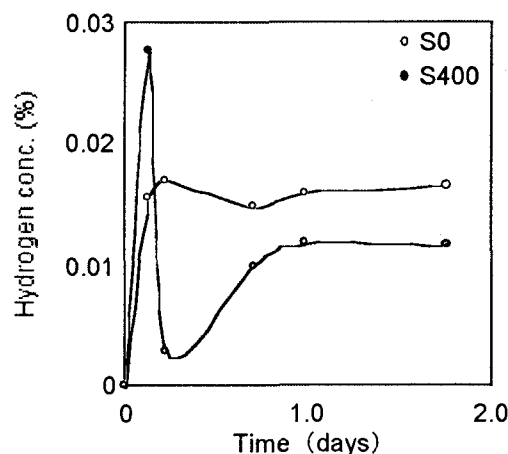


図-4 プロピオン酸分解実験におけるS0とS400の水素濃度の経時変化

4. 結論

- (1) 硫酸塩の添加操作により、酢酸、プロピオン酸の蓄積を低く抑えることができた。
- (2) プロピオン酸の分解促進のためには、硫酸塩還元細菌の寄与が有効であることが分かった。
- (3) 硫酸塩還元細菌は、水素除去者として共生系におけるプロピオン酸分解に寄与すると共に、初期水素分圧の履歴によるプロピオン酸分解活性の低下を防いでいることが新たに明らかになった。

【謝 辞】本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の「生分解・処理メカニズムの解析と制御技術の開発」プロジェクトの一環として実施しました。関係者各位に深謝致します。