特集・生物膜法による排水処理の現状と動向 — 第2回生物膜法研究シンポジウムより —

多孔質セラミックを微生物担体とした 嫌気性固定床による排水処理

本 田 繁*・柴 崎 和 夫**

1. はじめに

嫌気性微生物による排水処理は省エネルギーの観点から注目を受け研究が進められており、特にここ数年、産業排水処理に適用しようとする研究が多くなってきた。嫌気性生物処理は、有機物の分解速度が遅い、好気性生物処理に比べ有機物の除去率が悪いなどの点を解決するため、リアクターからの微生物流出を防ぎ、水理学的滞留時間と無関係に微生物をリアクター内に留め、微生物濃度を高めて処理効率を高めようとする気運が高まりつつある。最近検討されている方法は、菌体フロック分離・濃縮型^{1) 2)}と菌体固定型に大別される。菌体固定型には、有機物ゲルマトリックス内に菌をとじ込める包括固定法^{3) ~ 7)}と、リアクター内に充填物(担体)を入れ菌を付着(吸着)固定した嫌気性菌生物膜による方法がある。^{8) ~ 15)}筆者らは適切な固定化担体の性状を明らかにするために担体表面と微生物付着等について報告してきたが、^{16) ~ 18)}今回は、生物膜の発達に適したサイズにコントロールされた性状を持つ多孔質セラミックを充填した嫌気固定床による中温メタン発酵を検討し、担体の形状と処理性能及び担体形状と菌体付着性について報告する。

2. 実験方法

嫌気発酵槽の実験装置を図-1に示す。発酵槽は内径40mm、高さ100mm(液深約80mm)の亚克力製円筒で、その中にセラミック担体を充填した。用いた担体の性状を表1、担体充填量を表2に示す。光合成細菌の増殖を防ぐため発酵槽全体をアルミニウムホイルでカバーし、下水処理場の消化汚泥を表3に示すグルコース、ペプトン系人工下水で馴養したものを種菌として用い、

菌を循環させ担体への菌体付着固定を行い、固定化菌の馴養を兼ねた菌活性試験を約35日間行った後連続処理試験を開始した。連続処理実験条件は、有機物負荷量を0.3kg TOC/m³・日から1.4kg TOC/m³・日の範囲で変化させ、HRT(担体充填部のみの空塔滞留時間

図-1 実験装置フロー

表1 多孔質セラミックスの性状

名称	組	織	平均ポアサイズ (分 布)	気孔率
A-4	Al ₂ O ₃ SiO ₂	54.3% 40.7%	28 μm. (1~60 μm)	80.1%
L-23	Al ₂ O ₃ SiO ₂	39.6% 55.5%	50 μm (1~200 μm)	79.7%
L-20	Al ₂ O ₃ SiO ₂	42.9% 51.8%	60 μm (4~150 μm)	81.6%

表2 担 体 充 填 量

リアクタ No.	充填担体 名 称	担 体 サ イ ズ	充填個数	充填高さ
1	A - 4	10mm 角	450 個	80 cm
2	A - 4	15mm 角	100 個	85 cm
3	L - 23	10mm 角	450 個	83 cm
4	L - 23	15mm 角	100 個	81 cm
5	L - 20	10mm 角	450 個	77 cm

* 工業技術院 大阪工業技術試験所
Shigeru HONDA

** (株) 東芝重電技術研究所
Kazuo SHIBAZAKI

表3 人工排水の組成

成分	単位 (mg/ℓ)
グルコース	8,000
ペプトン	3,000
KH ₂ PO ₄	200
NaHCO ₃	2,000
CaCl ₂ ・6H ₂ O	20
MgSO ₄ ・7H ₂ O	50
TOC	5,000

により算出) 3～8時間で行い37℃±2℃で上向流で表3に示す組成の人工下水を所定の濃度にうすめ、連続投入し、TOC除去率等を測定した。

3. 結果

3.1 菌体付着性

筆者らは先に、菌体付着性に影響する担体の細孔径、見掛け空孔率の影響について報告してきたが、今回は、表1に示すような、見掛け気孔率80%程度、平均細孔径28μmから60μm(あわの部分を除く) Al₂O₃/SiO₂比0.71から1.33の担体を用いて、ポンプP₂で菌を循環し、人工下水を1日1回投与し、付着試験を行った結果を図-2に、実験終了後付着菌体量を表4に示す。

担体への菌体付着のメカニズムはPertsovskaya et al¹⁹⁾、Marshall and Cruickshank²⁰⁾及び森ら²¹⁾により報告されている。固定化担体の研究としては、Kennedy⁹⁾や松山²²⁾の研究等があり、いずれも、中温の嫌気性菌の固定化には表面の荒い材質が有利であったことを報告している。微生物の付着あるいは吸着の引き金がDLVO理論によるとすれば表面の化学的性質が大きく左右すると考えられるが、今回実験に供したセラミックスの主成分はアルミナとシリカであり、

図-2 付着菌体経時変化

表4 付着菌体量

担体名	有効リアクタ容	総菌体量	菌体濃度
A-4 10mm角	942 mℓ	9220 mg	9790 mg/ℓ
A-4 15mm角	817 mℓ	4650 mg	5690 mg/ℓ
LBK-23 10mm角	930 mℓ	7530 mg	8100 mg/ℓ
LBK-23 15mm角	779 mℓ		
LBK-20 10mm角	892 mℓ	7850 mg	8800 mg/ℓ

このため化学組成の影響はアルミナ、シリカの比率によると思われるが、アルミナ、シリカ比による影響は殆んどなかった。VSSの増加からみて30日から40日程度で担体の表面(内部表面を除く)への菌体付着が完了し、生物膜が形成される。顕微鏡による観察結果からも同様のことが認められた。以後徐々に担体内部の細孔表面に菌体が付着し生物膜が形成されていくものと考えられるが、その速度は初期の担体表面への付着に比べ遅いことが判った。担体内部への生物膜の形成速度の遅い理由は、あわの如く大きな孔径のところは生物膜による閉塞が起らず基質の供給が十分であり、菌体量も多く供給されるが、孔径の小さいところでは、孔内部で閉塞あるいは開口部を生物膜で覆われてしまうために、液相中の基質濃度が全細菌の増殖を支えるのに充分なほど高くても、細孔内間隙においては、この部分に存在する増殖細胞の活発な基質とり込みにより局部的に基質欠乏状態となる可能性が充分にある。又菌の付着には液相に分散している菌の量と比例関係があるが、細孔の閉塞によって菌が細孔内に到達出来ないために付着速度が遅くなったものと判断される。また Atkinsonら²³⁾によれば、biofilm内のすべての細胞が活性化しているとき、その厚さは通常70から100μmであるといわれている。一方McCartyら²⁴⁾によると、酢酸ナトリウムを基質としてbiofilmを形成する場合、酢酸ナトリウム濃度が0.66mg/ℓに近づくとフィルムの厚さが急激に減少することを見出している。あわの部分で生物膜がよく発達していることや、筆者らの先の報告の結果からbiofilmの形成には、20μm以下の細孔は無効である。しかし表面の荒い材料が有利であると言う点では有効であろう。最適孔径は以上の理由から400μmから500μmと判断され、あわの部分がこれに相当する。

連続処理実験終了後、担体を取り出し担体内部への菌体付着性を調べたところ、担体表面から3mmから5mm程度であり、15mm角の担体では中心部に菌が付着し

ておらずデットスペースになっていた。このため15mm角ではリアクター内の総菌量が少なく処理効率も悪くなった。担体の形状としては一辺10mm以下の方形、球形または無定形のもので400 μm から500 μm の孔径が多く空隙率が80%程度のものが良いと推定される。55日以後は菌の循環を止め、基質を一過方式で連続供給し、付着菌体の剥離、菌体活性としてTOC除去率、処理水のTOC濃度を調べた結果の一例を図-3に示す。菌体の洩れははゞ認められなかったが、No.2のリアクターで初期に2度少量の菌洩れが認められた。これは付着菌が剥離したものと考えより、担体の空隙に沈着していた菌がバイオガスにより搬出されたものと考えるのが妥当であろう。処理水のTOCは比較的安定しており菌の活性は十分であると判断される。

図-3 付着菌活性試験

3.2 連続処理試験

菌体付着試験、付着菌活性試験終了後の発酵槽へ基質濃度を変えて連続投入し、容積負荷を変え、TOC除去率への影響、及び基質の投入量を変えて担体充填部のみの空塔滞留時間(HRTと記す)の影響を調べた結果を図-4に示す。

HRTが8時間以上の場合、処理水のTOC値は比較的安定した値を示し、TOC分解率も容積負荷量が0.3 kg TOC / $\text{m}^3 \cdot \text{日}$ から1.4 kg / $\text{m}^3 \cdot \text{日}$ の間ではほとんど変化がなく、発酵が十分行なわれていることを示しているが、HRTを低げていき4時間以下にすると、容積負荷量が0.4 kg / $\text{m}^3 \cdot \text{日}$ の軽負荷にもかかわらずTOC分解率は急激に悪くなり、処理水pHも酸性側に移行してpH 6.5以下になりメタン生成菌の活性最適pH範囲から逸脱してくる。先に報告¹⁶⁾したように固定床方式で偏流が生じていると推定されるのと、担体中心部がデットスペースになっているのでHRTに比べ実際の反応時間(RT)はかなり短くなっていると推定される。特に15mm角の担体ではその差が大きい。このため加水分解反応、酸生成反応がメタン生成反応より優位になり、低級脂肪酸特に酢酸のメタン化率が低下し、pHが低下したものと考えられる。このことは嫌気性水処理における菌体高濃度化による処理時間の短縮に限度があることを示唆しているようである。しかし pH

図-4 連続試験結果

5以下に低下した場合でも、HRTを8時間以上にのぼすとTOC除去率は回復するとともに、24時間後の処理水水質はほぼ正常にもどることから、固定化菌体はpH変動に対してかなりの耐性を有している様にみられる。

生物膜内の基質濃度は、液相とフィルムの界面で高く界面から内部に移行する程低くなりフィルム最深处(担体表面)で最も低くなる。フィルムが活性化を保っている厚さの範囲内にあるときは、基質吸収速度はフィルムの厚さにほぼ比例することから、界面から一定の距離にある点では、基質拡散速度により基質濃度が低く、酸生成反応により生成される低級脂肪酸特に酢酸濃度が低く、メタン生成菌により消費される量と生成される酢酸等低級脂肪酸量が均衡するためpHも変動せずメタン生成菌の活性阻害を受けない。短時間であればメタン生成菌の活性阻害はフィルムの表面近くにとどまっているので、一見pH変動に対する耐性を有しているようにみえるものと考ええる。

一過方式で処理試験を開始して30日目ごろから、槽内担体の底の部分から白色懸濁物の付着が認められ、除々に上部へ拡大し、120日目ごろに最上部まで達した。

基質タンクを腐敗を防ぐため5℃以下に保っていたが、基質調整24時間後には白濁してくる。特に外気温が高い時にその度合が高い。この白濁物質が付着したものと考えられる。この白濁物をとって高級脂肪酸、アミノ酸の分析を行ったところ、高級脂肪酸はほとんど認められず、高級脂肪酸によるものでないことが判

った。アミノ酸も顕著に認められなかった。そこで生菌検査を行ったところ表5に示す様な結果がえられた。

これは増殖したメタン発酵菌群によるものか、基質に混入した雑菌によるものか現在検討中である。

4. おわりに

以上の結果より次のことが明らかになった。

1. 担体表面への生物膜の形成は約30日から40日必要である。
2. 担体の形状は、20 μm 以下の細孔表面はほとんど有効にいかされていない。担体の有効細孔径は300 μm 以上必要である。大きさは10mm以上になると内部がデットスペースになる可能性が大である。
3. 生物膜はpH変動に対する見掛けの耐性はかなり大きい。
4. 反応時間が短かいと加水分解反応、酸生成反応が優先し、メタン生成反応が十分に行われない。

嫌気性生物膜法は種々の濃度の排水に適用が可能であり、担体により微生物が保持され、微生物の活性を効果的に作用させられる処理方式の一つと考えられる。

最後に、本研究にご協力下さった(株)東芝重電研究所の早川、土田両氏に感謝します。

参考文献

- 1) 原田ら; 衛生工学研究論文集, **21**, 153 (1985)。
- 2) 遠矢ら; 環境技術 **16**, 487, (1987)。
- 3) W. M. Wiegant et al *Biotechnology and Bioeng* **27**, 1374, (1985)。
- 4) 村上ら; 大工試季報 **37**, (4), 25, (1986)。
- 5) 本田ら; 用水と廃水 **29**, (8), 28, (1987)。
- 6) 田中; 第21回水質汚濁学会講演集 p 271 (1987)。
- 7) 橋本ら; 用水と廃水 **29**, (8), 3 (1987)。
- 8) R. E. Speece; *Environ. Sci. Technol* **17**, (9)416, (1983)。
- 9) K. J. Kennedy, et al *Biotechna & Bioeng* **27**, 86, (1985)。
- 10) 黒田; 水処理技術 **28**, 347, 455, (1987)。
- 11) 長谷川; 同上 **28**, 29, (1987)。
- 12) K. J. Kennedy et al *Journal WPCF* **59**, 212, (1987)。
- 13) 川瀬; 環境技術 **16**, 497 (1987)。
- 14) 堂本ら; 同上 **16**, 492, (1987)。
- 15) 石黒ら; 第2回生物膜法シンポジウム論文集p 95 (1987)。
- 16) 柴崎ら; 用水と廃水 **29**, (8) 757 (1987)。
- 17) 本田ら; 水処理技術 **28**, (2) 69 (1987)。
- 18) 本田ら; 日化第55秋季年会予稿集 II 3099 p 618 (1987)。
- 19) Pertsovskaia, A.F., et al *Sov. Soil Sci* **4**, 684 (1972)。
- 20) Marshall, K. C., et al *Arch Mikrobiol.* **91**, 29 (1973)。
- 21) 森, 服部; “界面と微生物” 学会出版センター p 28 (1986)。
- 22) 松山ら; 水質汚濁研究 **8**, (2) 49 (1985)。
- 23) Atkinson, B., et al; *Adv. Biochem. Eng.*, **3**, 221 (1974)。
- 24) P. L. McCarty et al; *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 2343 (1980)。

表5 白濁物同定試験結果

TOC変化		
Start	2	271.2 (mg/ℓ)
Aft.	2 hr	219.2 (mg/ℓ)
Aft.	4 hr	214.6 (mg/ℓ)
Aft.	6 hr	204.0 (mg/ℓ)
Aft.	24 hr	167.5 (mg/ℓ)
生菌数変化		
Start		1.7×10^7
Aft.	2 hr	1.4×10^7
Aft.	4 hr	1.3×10^7
Aft.	6 hr	3.7×10^8
Aft.	24 hr	1.5×10^8
酢酸濃度変化		
Start		22.8 (mg/ℓ)
Aft.	2 hr	20.5 (mg/ℓ)
Aft.	4 hr	8.0 (mg/ℓ)
Aft.	6 hr	22.0 (mg/ℓ)
Aft.	24 hr	70.0 (mg/ℓ)