〈論 文〉

二相式嫌気性メンブレンリアクターにおけるメタン生成細菌の活性について

油 科 嘉 則* 長 谷 川 潤*

Methane Production Activity of Methanogenic Bacteria in a Two-Phase Anaerobic Membrane Reactor

Yoshinori YUSHINA* and Jun HASEGAWA*

Research & Development Center, Chiyoda corporation, 3-13 Moriya-cho, Kanagawa-ku, Yokohama 221 Japan

Abstract

Specific methane production activities (SMPAs) of methanogenic bacteria attached on carriers in a pilot-scale two-phase anaerobic membrane reactor were investigated. In the process a membrane was placed between acidification and methane reactors. The plant treated continuously a soybean processing wastewater. Vial tests were conducted using six different substrates and bacteria grown in each fixed bed reactor. The test results are shown as follows ;

1) Bacteria attached on the methane reactor carriers showed higher SMPAs than those of bacteria in the acidification reactor in case of using formate, acetate, propionate or butyrate as a substrate.

2) A SMPA of ethanol decomposition revealed an extremely high value concerning bacteria in the acidification reactor. It was assessed that metabolic groups of bacteria converting ethanol to methane played an important role in the acidification reactor.

3) In comparison with SMPAs of UASB granules in the literature, methane reactor bacteria had almost equal or higher SMPAs and demonstrated a similarity of UASB granules cultured by a mixture of organic acids. Hence, the methanogenic consortia similar to those in UASB granules were estimated to be present on the carriers in the existing methane reactor.

Key words : methane fermentation, two-phase, membrane reactor, vial test, specific methane production activity

1. はじめに

メタン発酵プロセスの処理効率を向上させるために、二相式メタン発酵法は研究開発されすでに実用化されている。メタン発酵における基質分解過程は、一般に酸生成過程とメタン生成過程の二つに分けられてきた。そして、各々の過程に関与する細菌を酸生成細菌、メタン生成細菌と呼ぶ。二相式メタン発酵装置においては両者の細菌が二槽内に各々独立して存在する

わけではなく、廃水中の有機物の組成および存在形態によって種々の細菌が共生関係を維持していると考えられる。つまり工場廃水や都市下水等の嫌気性生物処理においては異種の基質の分解ならびに固形物や高分子有機物の可溶化と生物学的分解が逐時並行的に行われ、化学的組成が常に変化している。これらの変化する基質の分解に関与する細菌は互いに競合関係や共生関係を保ちつつ、酸発酵槽およびメタン発酵槽に生存している¹⁾。

* 千代田化工建設(株)環境技術開発センター 〒221 横浜市中区神奈川区守屋町3-13

Fig. 1 Process flow diagram

ブラックボックスとして扱われてきた発酵槽内の細菌の構成および活性度を知るために、細菌の MPN 計数やバイアルびんによる代謝活性測定が行われている^{2),3)}。二相式メタン発酵法の細菌群の挙動についてはラボスケール装置での研究が実施されているが、パイロットスケール以上での実廃水処理の研究は少ない。そこで、本研究では分離膜を複合化したパイロットスケールの固定床型二相式メタン発酵法である「二相式嫌気性メンブレンバイオリアクター」における両槽の細菌の構成および活性について調査した。

本研究では、Fig. 1 に示す酸発酵槽メタン発酵槽の中間に分離膜を複合化させたプロセスを採用し、有機性固形物を含有する大豆タンパク加工実廃水(BOD 約 $1,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, SS 約 $700\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) を処理するフィールドテスト(バイオリアクター有効容積 3 m^3)を行った。両槽のリアクターには微生物付着用担体として不織布を用いた。パイロットプラントを用いた連続処理試験については、SS の可溶化およびガス化が高効率で行えること、固形物基質の分解よりみた二相分離特性が顕著なこと、さらに酸発酵とメタン発酵の両槽よりメタンが生成されることを報告した^{4),5)}。

本論文では、この二相式嫌気性メンブレンバイオリアクターにおける細菌群の特徴を把握するために、酸発酵槽とメタン発酵槽の担体付着細菌についてバイアルテストを行い、細菌の各種単一基質に対するメタン生成比活性およびその比活性に及ぼす pH の影響について検討した。また担体付着細菌に対して、メタン生成細菌の補酵素である F_{420} を測定した。これらの結果から SS 閉鎖系である分離膜複合化酸発酵槽および膜透過水を受容しているメタン発酵槽において生育する細菌について二、三の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 担体付着細菌

全水理学的滞留時間は18.6h(酸発酵槽6.2h, メタン発酵槽12.4h), 全 COD 負荷は $1.82\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (酸発酵槽のみの COD 負荷は $5.46\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) の条件⁵⁾での連続処理試験終了後、二相式嫌気性メンブレンバイオリアクターの酸発酵槽とメタン発酵槽より担体付着

細菌を嫌気状態で採取し、担体付着細菌についてバイアルテストを実施した。

2.2 バイアルテスト

バイアルテストは J. Dolfig らの方法³⁾を改良し、以下に示す方法を用いて実施した。

- 1) 基質溶液 (TOC 濃度 $2\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) 20 ml と Table 1 に示す無機塩溶液 20 ml に、遠心分離 (約 $12,000\text{G}$, 10 分間) した担体付着細菌を湿潤状態で 10 g 秤量し、内容 130 ml のバイアル瓶に入れ混合する。
- 2) 12N の水酸化ナトリウム溶液を用い、pH 計で測定しながら初期 pH を約 7.5 に調整し、脱気した純水にて全量を 100 ml にし窒素パージ後密栓をした。
- 3) バイアル瓶を 30°C の恒温振盪培養器に入れ、圧力トランスデューサを用いた微小圧力計 (鈴木製作所製、最小圧力検出限界 10 mmHg) を用いて、バイアル瓶の圧力上昇を連続的に測定記録した。
- 4) 一定時間後にヘッドスペースのガス組成をガスクロマトグラフにより分析測定した。またバイアル瓶中の細菌量、および残存基質濃度を求めるために MLSS, MLVSS, DOC (溶解性 TOC) を分析した。
- 5) ガス発生がほぼ直線的に観察された時間範囲についてガス生成速度を求め、バイアル瓶内の液体へのガス溶解分を補正した。ガスクロマトグラフで分析したメタン濃度より 1 日当りのメタン生成量を算出した。またバイアル瓶内の MLVSS よりメタン生成比活性を計算した。

供試細菌として酸発酵槽およびメタン発酵槽から嫌気状態でサンプリングした担体付着細菌を用いた。2

Table 1 Composition of inorganic chemicals

NaHCO_3	$10.0\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$
NH_4Cl	$0.5\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$
$\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$0.4\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$
KH_2PO_4	$0.4\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$
$\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$0.25\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$

種の細菌に対して、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、メタノール、エタノールの6種類の基質を用いて、基質分解特性を調査した。また pH の影響を検討する際にはリン酸緩衝液、炭酸水素ナトリウムを用いた。

2.3 補酵素 F₄₂₀ 分析方法

補酵素 F₄₂₀ の定量方法は、以下に示す J. Dolfing らの方法³⁾を参考にした。

- 1) 試料 2 ml と 10 mM グリシン + 5 mM Mg-EDTA 混合溶液 (pH 7) 8 ml を試験管に加えよく混合する。
- 2) 沸騰水中にて試験管を14分間煮沸した後、水を用いて急冷させ、室温にする。
- 3) 遠心分離 (約12,000G) を10分間行った後、清澄液 5 ml を分取し、イソプロピルアルコール10ml と混合する。
- 4) 再度遠心分離 (約12,000G) を10分間行った後、清

Fig. 2 Relationship between Na₂S Conc. and specific CH₄ production activity (●: Acidification Bioreactor, ■: Methane Bioreactor)

澄液の pH が 8.8 近傍であることを確認する。大きく異なる場合は KOH にて調整する。

- 5) 直ちに、分光光度計にて 420 nm の波長で励起させ、470 nm の波長で放射される蛍光強度を測定する。

2.4 分析項目

水質分析として TOC は島津製作所 TOC-500, SS (JISKO102), 揮発性脂肪酸 (液体クロマトグラフィ), MLVSS (下水試験法), 補酵素 F₄₂₀ 蛍光強度 (分光光度計), この他に走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。ガス分析は, CH₄, CO₂, N₂ をガスクロマトグラフィにより測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 バイアルテスト方法の検討

Table 1 の無機塩溶液組成には硫化ナトリウムを加えているが J. Dolfing らの方法³⁾では硫化ナトリウムは添加されていない。硫化ナトリウムを添加しない方法ではバイアル瓶中の ORP (酸化還元電位) はメタン生成がなされる範囲に到達していないため、硫化ナトリウムの添加量を検討した。その結果, Fig. 2 に示すように、酸発酵槽およびメタン発酵槽からの担体付着細菌を用いても、どちらの細菌ともに高いメタン生成比活性を示した Na₂S·9H₂O 添加量 250 mg·l⁻¹ を採用し

Fig. 3 Gas accumulation as a function of time

Table 2 Specific CH₄ production activities

unit: g-COD-CH₄·g-VSS⁻¹·d⁻¹

Test substrate	HFor	HAc	HPr	HBut	MOH	EOH	Blank
Acidification Bioreactor	0.79	0.47	0.46	0.66	0.01	1.30	0.01
Methane Bioreactor	1.63	0.95	0.56	1.00	0.01	0.78	0.00

HFor: Formate, HAC: Acetate, HPr: Propionate, HBut: Butyrate, MOH: Methanol, EOH: Ethanol

バイアルテストを行った。

3.2 メタン生成細菌のバイアルテスト

バイアルテストでは基質を添加しないブランクのほかにギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、メタノール、エタノールを基質として添加したが、ブランクおよびメタノール基質の場合はガス発生が認められなかった。ガス発生が認められたケースについて、発生ガス積算量の経時変化についてメタン発酵槽の付着細菌の場合を Fig. 3 に示した。図中、ギ酸基質の場合を除いてほぼ直線的にガス発生が観察された。ギ酸基質の場合は、ギ酸の分解と共にバイアル瓶内の pH が 9.0 まで上昇し、メタン生成の至適 pH 範囲を外れたためガス発生の停滞を示したと考えられる。

Table 2 は酸発酵槽、メタン発酵槽より採取した担体付着細菌についての pH7.5 におけるメタン生成比活性の比較結果を示している。メタン生成比活性は、原田らの文献値^{6),7)}と比較するためにメタンの完全酸化に必要な酸素量 $\text{g-COD-CH}_4 \cdot \text{g-VSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ($= \text{NmI-CH}_4 \cdot \text{g-VSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \times 0.002857$) で表した。充填容積基準の酸発酵槽 VSS 濃度とメタン発酵槽 VSS 濃度は、各々 20.4, 17.9 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ とほぼ同じ濃度であった。酸発酵槽の VSS 中には、メタン発酵細菌以外に大豆タンパク SS の可溶化や酸発酵を担う細菌がより多く含まれており、また、酸発酵およびメタン発酵の各槽の pH は 6.0 および 7.5 に制御したが、バイアルテストは pH7.5 で行ったため、各種基質に対するバイアルテ

ストにて酸発酵槽の細菌がメタン発酵槽の細菌よりおおむね低いメタン生成比活性を示したものと考えられる。

ギ酸を基質としたバイアルテスト結果について、酸発酵槽とメタン発酵槽の細菌は各々 0.79, 1.63 $\text{g-COD-CH}_4 \cdot \text{g-VSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ と他の基質に較べて高い値を示しており、両槽に水素資化性メタン生成細菌が高い比率で存在していることが推定される。とくにメタン発酵槽においてギ酸は最大の比活性を示しており、酸発酵槽の場合の 2 倍である。Dolfing らの報告³⁾では、水素資化性メタン生成細菌のメタン生成比活性は酢酸資化メタン生成細菌の約 10 倍の値を示しているため、細菌単位重量から見ると酢酸資化性メタン生成細菌の 10 分の 1 の水素資化性メタン生成細菌が、同量のメタンを生成することとなる。したがって、水素資化性メタン生成細菌が検鏡観察では支配的になっていないと考えられる。

酢酸基質の比活性は、メタン発酵槽内の細菌が 0.95, 酸発酵槽の場合 0.47 $\text{g COD-CH}_4 \cdot \text{g-VSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ でメタン発酵槽内の細菌の比活性は約 2 倍であった。酸発酵槽の細菌の酢酸に対する比活性は、プロピオン酸と同等で低い部類に属し、一方メタン発酵槽の細菌は高い比活性の部類に入る。これは、メタン発酵槽へは主に酢酸を含む有機混合水が流入しているためと考えられる。*Methanosarcina* 属や *Methanothrix* 属は酢酸からメタンを生成するが、Fig. 4 に示すようにメタン発

Fig. 4 SEM of microbes in Methane Bioreactor

Fig. 5 SEM of microbes in Acidification Bioreactor

Table 3 Specific CH₄ production activities of bacteria grown in various anaerobic wastewaters and substrates

unit: g-COD-CH₄·g-VSS⁻¹·d⁻¹

Growth substrate and bacteria	HFor	HAc	Test substrate				ref.
			HPr	HBut	MOH	EOH	
Organic acids,UASB	2.10	0.73	0.43				6)
HAc,UASB	0.086	2.10	0.035				
Rice starch,UASB	1.33	0.90	0.23				
Glucose,UASB	1.30	0.62	0.16				
Digestion,sludge	0.055	0.0177	0.013				
HAc,UASB	0.37	2.32	0.011			0.35	10)
HPr,UASB		4.30	2.74				
EOH,UASB	6.40	1.49	0.007			2.74	
Liq.sugar waste-water,UASB	2.02	1.84	0.83			1.31	
Starch waste-water,UASB	1.47	0.18	0.24			0.37	
Soybean processing waste-water							
							this study
Acidification bioreactor	0.79	0.47	0.46	0.66	0.01	1.30	
Methane bioreactor	1.63	0.95	0.56	1.00	0.01	0.78	

HFor:Formate, HAc:Acetate, HPr:Propionate, HBut:Butyrate, MOH:Methanol, EOH:Ethanol

酵槽内では多くの *Methanothrix* 属と思われる細菌が観察されたが、酸発酵槽内では Fig. 5 に示すように球菌、桿菌等が支配的で *Methanothrix* 属は少なかった。メタン発酵槽の細菌はギ酸に対して高い比活性を示したが検鏡的には *Methanothrix* 属と考えられる細菌が多く観察された。このことについて松本らは嫌気性流動床の観察で *Methanothrix* 属と思われる細菌が多かったが、MPN 法分析をしたところ実際は水素資化性メタン生成細菌の数が最も多く、酢酸資化性メタン生成細菌の数は最も少なかったと報告している⁸⁾。

プロピオン酸基質に対する比活性は0.46, 0.56COD-CH₄·g-VSS⁻¹·d⁻¹と他の基質に較べ最も低い値を示した。両槽の細菌の比活性の比較ではメタン発酵槽内の細菌が1.2倍の値を示し共生細菌の存在、水素分圧等の環境条件がメタン発酵槽が酸発酵槽のそれよりやや好適な状況にあったことを示しているが、プロピオン酸の比活性は最も低いいため反応律速となることが容易に考えられる。連続処理試験結果において、メタン発酵槽処理水中に平均 7 mg·l⁻¹のプロピオン酸が検出されたのも低い比活性によるものと考えられる。

酪酸に対するメタン生成比活性は酸発酵およびメタン発酵槽の細菌について各々0.66, 1.00g COD-CH₄·

g-VSS⁻¹·d⁻¹でメタン発酵槽の細菌の比活性が1.5倍となった。メタン発酵槽の細菌の他の基質に対する比活性を比較すると酪酸は比活性が高く、その結果メタン発酵槽処理水中には酪酸は認められなかった。

メタノールについては、酸発酵槽およびメタン発酵槽のいずれの細菌もメタノールに対して反応を示さなかった。

エタノール基質のバイアルテスト結果は、酸発酵槽の細菌が極めて高いメタン生成比活性を示した。酸発酵槽およびメタン発酵槽の細菌の比活性は各々1.30, 0.78g COD-CH₄·g-VSS⁻¹·d⁻¹で酸発酵槽の細菌がメタン発酵槽の細菌の1.7倍となった。酸発酵槽の細菌はエタノール以外のすべての基質に対してメタン発酵槽の細菌より常に低い値を示しているが、エタノールに対してのみ高い比活性を示した。エタノール分解は共生反応により進行するため、水素分圧の条件が、3 × 10⁻¹~10⁻⁶atm の範囲で^{9),10)}プロピオン酸、酪酸の場合より条件が緩いためと考えられる。

連続処理試験結果から全メタン生成量は酸発酵槽より73%, メタン発酵槽より27%の割合になっており酸発酵槽より生成するメタンが多い⁵⁾。バイアルテスト結果および連続処理試験結果より考察すると、エタ

ノールからメタン生成に関与する共生細菌が好適環境条件下で酸発酵槽内で活躍しメタン生成に大きく寄与しているものと推定される。後述するようにデンプン工場や製糖工場の UASB 処理におけるグラニールと比較して、酸発酵槽の細菌は、高いエタノールのメタン生成比活性を示した¹¹⁾。各種基質に対するバイアルテストにて酸発酵槽の細菌がメタン発酵槽の細菌よりおおむね低いメタン生成比活性を示した点を考慮すると、エタノールについて極めて高いメタン生成比活性を持ち、共生関係が形成されていたと思われる。

以上のような単一基質に対するバイアルテスト結果をまとめると、ギ酸、プロピオン酸、酪酸、エタノール等の水素を生成する反応において水素資化性メタン生成細菌の共生が酸発酵槽およびメタン発酵槽内に認められた。水素分圧の要求範囲が最も厳しいプロピオン酸は両槽の細菌とも他の基質に比較して最も低い比活性を示した。酢酸の比活性はメタン発酵槽で高く槽内には *Methanothrix* 属と思われる細菌が多く存在していた。エタノールの比活性は酸発酵槽の細菌で顕著な値を示した。プロセス全体の約3/4を占める酸発酵槽からのメタン生成はタンパク質・アミノ酸・エタノール分解経路が大きく寄与していると推定された。

バイアルテストで得られたメタン生成比活性を文献上で報告されている消化汚泥、人工基質で培養した UASB、実排水の UASB 菌^{6),11)}と比較して Table 3 に示した。本バイオリアクターの細菌は消化汚泥に対して一桁以上の高い比活性を示した。本メタン発酵槽の細菌は、デンプン工場の実排水の UASB 菌に対しギ酸、酢酸、プロピオン酸基質について、より高い比活性を示した。また、ショ糖培養、製糖工場排水の UASB 菌に対してもギ酸、酢酸、プロピオン酸、エタノール基質について、一部を除いて高い比活性を示した。さ

Fig. 6 Specific CH₄ production activity on a basis of F.I.

らに有機酸培養 UASB 菌と比較すると、ギ酸、酢酸、プロピオン酸の基質に対してほぼ同様の比活性を有していることがわかった。これは、メタン発酵槽に膜透過水である有機酸混合水が流入するためであり、また不織布担体に UASB 菌と同様な共生関係を有する細菌が固定されているためと考えられる。

本酸発酵槽の細菌の比活性は UASB 菌と比較するとその値は低い、酢酸、プロピオン酸基質については一部の UASB 菌より高い値を示している。エタノール基質に対して、最も高い値を示す製糖工場廃水 UASB 菌と同等である。本酸発酵のように SS が高濃度に存在する槽においても UASB 菌と同様の比活性を一部において示しているのはメタン発酵槽と同様に担体に好適環境条件下で多様な細菌が固定化されているためと考えられる。

3.3 補酵素 F₄₂₀基準のメタン生成比活性

メタン細菌のエネルギー代謝系には、メタン細菌特有の電子伝達物質が存在し、メタン生成反応に中心的役割を果たしており、その中のひとつの補酵素 F₄₂₀を定量化することにより、メタン細菌の活性を推察することが可能であるといわれている¹²⁾。各槽における担体付着細菌の g-VSS 当りの補酵素 F₄₂₀蛍光強度 (F.I.) は、酸発酵槽では 38F₄₂₀F.I.·g-VSS⁻¹、メタン発酵槽では 80F₄₂₀F.I.·g-VSS⁻¹でメタン発酵槽の細菌は酸発酵槽の細菌の 2.1 倍の値を示した。

酸発酵槽およびメタン発酵槽の細菌の F₄₂₀の蛍光強度あたりのメタン生成比活性を Fig. 6 に示した。この結果より両槽の細菌の F₄₂₀基準の比活性はギ酸、酢酸についてはほぼ同等の値を示した。Dolfing らは水

Fig. 7 Relationship between pH and methanogenic activity

素資化性メタン生成細菌の F_{420} 含有率は高く酢酸資化性メタン生成細菌の F_{420} 含有率は一桁低いこと、またメタン生成比活性と F_{420} の関係について、相関関係が成立する基質はギ酸のみであり、使用した他の基質である酢酸、プロピオン酸、エタノールについては明確な相関関係を見い出せなかったと報告している¹³⁾。本バイアルテストのギ酸基質の結果は、Dolfing らの結果と同様に酸発酵槽およびメタン発酵槽内メタン生成比活性が同等であり、相関性があることを示した。しかし、明確な相関関係がないと指摘された酢酸について、本バイアルテスト結果では F_{420} 基準の比活性はほぼ同等の値を示した。このような相関関係が得られた理由として酸発酵槽およびメタン発酵槽は、分離膜により区別されているが、両槽とも同じ有機酸の混合水からメタン生成を行っていることと、酢酸はメタン生成細菌が直接メタンへ転換できる基質であるためと考えられる。その他の基質、プロピオン酸、酪酸、エタノールについては、両槽のメタン生成比活性と F_{420} には相関関係がないと判断される。

3.4 メタン生成比活性に及ぼす pH の影響

メタン発酵槽の担体付着細菌を用い、酢酸ならびにプロピオン酸を基質としてメタン生成比活性に及ぼす pH の影響を検討した。Fig. 7 に示すように最大比活性は、酢酸基質の場合 pH8.0 近傍に、プロピオン酸基質の場合 pH7.5 近傍に認められた。全体的には pH 7 ~ 8 において高い比活性を示したが、pH が 6 以下、あるいは 9 以上においては活性は認められなかった。Zehnder らの文献によるとメタン生成細菌の属種の違いにより至適 pH は 6 ~ 8 の比較的狭い範囲に存在している¹⁴⁾。一般にメタン発酵による排水処理において重要な役割を担っている *Methanothrix* 属の至適 pH は 7.6 近傍に存在している。また Dolfing らは UASB のグラニュールを用いた場合、酢酸基質で pH7.1、プロピオン酸基質で pH7.6 に最大メタン生成比活性が発現することを示している³⁾。本実験ではメタン発酵槽の pH を 7.5 に制御し *Methanothrix* 属のメタン生成細菌を高度に集積することを図った。Fig. 4 に示す走査型電子顕微鏡写真の観察結果およびバイアルテストによる至適 pH の検討結果より、固定床担体に高活性なメタン生成細菌を高濃度に固定化できたことが確認された。

4. ま と め

パイロットプラントスケールの固定床型酸発酵槽とメタン発酵槽の間に分離膜を設置した二相式嫌気性メンブレンバイオリアクターの担体に付着しているメタン生成細菌の比活性をバイアルテストにより調査し

た。この連続フィールドテストは大豆タンパク加工廃水を使用して実施したものである。その結果、SS 閉鎖系となった分離膜複合化酸発酵槽と膜透過水を受容するメタン発酵槽の各々を生育しているメタン生成細菌について次の知見を得た。

1) ギ酸、プロピオン酸、酪酸およびエタノールの単一基質に対するメタン生成比活性は、両槽とも共生関係によりメタン生成が行われていることを示唆した。各基質の主要なテスト結果については、プロピオン酸に対する比活性は、両槽とも低くプロピオン酸分解が律速となることが示唆された。ギ酸に対する比活性は、両槽とも高く、とくにメタン発酵槽においては 6 基質中最大の値を示した。エタノールに対してはとくに酸発酵槽の細菌が極めて高い活性を示した。酸発酵槽ではタンパク質・アミノ酸からエタノール・メタンの分解経路を担う細菌が主体を占めると推定された。一方メタン発酵槽の細菌は、プロピオン酸、メタノールを除きいずれの基質に対しても比較的高い比活性を示した。

2) 酸発酵槽とメタン発酵槽の補酵素 F_{420} 基準のメタン生成比活性はギ酸および酢酸に対して両槽ともほぼ同じ値を示した。

3) メタン発酵槽の細菌の至適 pH については pH 7 ~ 8 の狭い範囲において最大の活性を示した。

4) 実廃水を使用した UASB 菌の文献値と比較すると、ギ酸、酢酸については、ほぼ同等の比活性を示し、エタノールに対する比活性は本バイアルテスト結果の方が高い値を示した。本テストでは比較的低い値を示したプロピオン酸に対する比活性は UASB 菌と比較すると高い比活性を示した。このように、分離膜を複合化した二相式プロセスの固定床担体には、多様な細菌が好適な環境条件下で固定化され、UASB グラニュールと同等あるいはそれ以上のメタン生成比活性を有するメタン生成細菌が生存していることが判明した。

謝 辞

本研究は、通産省工業技術院大型プロジェクト「水総合再生利用システムの研究開発」の一環として、NEDO からの委託によりアクリルネサンス技術研究組合内にて実施されたものであり、関係者各位に対して厚く御礼申し上げます。また本実験に尽力のあった小山時彦、増原功、藤谷淳二の各氏に心謝します。

(原稿受付 1990年12月10日)

(原稿受理 1991年8月1日)

参 考 文 献

- 1) Novaes, R.F.V. (1986) Microbiology of anaerobic diges-

- tion, *Water Science and Technology*, **18**, (12) 1-14.
- 2) 李玉友, 野池達也 (1989) 汚泥の嫌気性消化における細菌群の分布と物質分解特性—メタン生成菌とホモ酢酸生成菌を中心として—, *水質汚濁研究*, **12**, 771-780.
 - 3) Dolfing, J. and Bloemen, W. G.B.M. (1985) Activity measurements as a tool to characterize the microbial composition of methanogenic environments, *Journal of Microbiological Methods* **4**, 1-12.
 - 4) 油科嘉則, 長谷川潤, 佐藤広己 (1991) 分離膜複合化二相式メタン発酵のプロセス比較に関する研究, *水質汚濁研究*, **14**, 312-321.
 - 5) 油科嘉則, 長谷川潤 (1991) 嫌気性 2 相式メンブレンリアクターによる大豆蛋白加工排水処理—酸発酵槽・分離膜複合反応系での可溶化・酸発酵に関する研究—, *水質汚濁研究*, **14**, 322-333.
 - 6) 外村雅生, 原田秀樹, 桃井清至 (1988) UASB 反応器培養グラニュール生物のメタン生成活性と補酵素 F_{420} の関係, 土木学会第43回年次学術講演会要旨集, 10月.
 - 7) 原田秀樹 (1989) 嫌気性処理に関する細菌群の研究現況—メタン生成細菌—, 下水の嫌気性処理に関する調査, 建設省都市局下水道部, 社団法人土木学会, 158.
 - 8) 松本明人, 坂本勝, 野池達也 (1990) 嫌気性流動床における微生物膜の菌相に関する研究, 土木学会第45回年次学術講演会要旨集, PS II—21, 42-43.
 - 9) Harper, S.R. and Pohland, F.G. (1986) Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment, *Biotechnology and Bioengineering*, **28**, 585-602.
 - 10) McCarty, P.L. (1981) One hundred years of anaerobic treatment, 2nd International Conference on Anaerobic Digestion.
 - 11) Stams, A.J.M. Grotenhuis, J.T.G. and Zehnder, A.J.B. (1989) Structure-function relationship in granular sludge, 5th International Symposium on Microbial Ecology, Kyoto.
 - 12) 磯田悟 (1988) メタン菌活性蛍光計測法, *用水と廃水*, **30** (10) 9-13.
 - 13) Dolfing, J. and Mulder, J.W. (1985) Comparison of methane production rate and coenzyme F_{420} content of methanogenic consortia in anaerobic granular sludge, *Applied and Environmental Microbiology*, **49**, 1142-1145.
 - 14) Zehnder, A.J.B. Ingoorsen, K. and Marti, T. (1981) Microbiology of methane bacteria, *Anaerobic Digestion*, Elsevier, 45-68.

論文要旨

二相式嫌気性メンブレンリアクターにおけるメタン生成細菌の活性について

油科 嘉則* 長谷川 潤*

* 千代田化工建設株式会社環境技術開発センター

〈水質汚濁研究 Vol. 14 No. 12 (1991) pp.859～866〉

大豆タンパク加工排水を処理するパイロットスケールの固定床型酸発酵槽およびメタン発酵槽の間に分離膜を設置した二相式嫌気性リアクターの各槽の担体に付着しているメタン生成細菌の活性を調査した。6種類の基質を使用したバイアルテストによりメタン生成比活性を求めた結果、SS閉鎖系となる分離膜+酸発酵槽と膜透過水を受容するメタン発酵槽の担体付着細菌について次のことがわかった。酸発酵槽の細菌は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸よりもエタノール基質に対して高い比活性を示した。メタン発酵槽の細菌は、文献のUASBグラニュールのバイアルテスト結果と比較して、同等かそれ以上の比活性を示した。本実験より、酸発酵槽からのメタン生成はタンパク質、アミノ酸、エタノール分解経路が大きく寄与していること、メタン発酵槽のメタン生成細菌は有機酸培養のUASBグラニュールと類似した共生関係を有する細菌群であることが考察された。

干潟底泥における脱窒量の測定法の比較

伊藤 和男* 土山 秀樹* 山守 英朋* 浦野 久美子**

* 名古屋市公害研究所 ** 玉野総合コンサルタント

〈水質汚濁研究 Vol. 14 No. 12 (1991) pp.867～875〉

アセチレン阻害法による底泥の脱窒活性の測定について、以下の3種の方法の比較検討を行った。

(I)スラリー状の泥をBODふらんびんで培養生成した N_2O 生成量、(II)末攪乱の柱状コア試料をガラスカラムにつめ生成する N_2O 量、(III)野外においてガラス円筒で捕集された N_2O 量、これら3種の測定値は、(I):61～62、(II):33～39、(III):47～56 $mgN_2 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ であった。スラリー状の泥の培養びん法による測定値は、末攪乱試料の測定値の約2倍であった。

名古屋港河口域の柱状コア試料による N_2O 生成量の垂直分布を、BODふらんびん培養法で測定した。

川崎市における地下水中の低沸点有機塩素化合物の調査結果

吉川 サナエ* 山本 順昭* 櫻木 進* 横田 寛**

* 川崎市公害研究所 ** 川崎市環境保全局公害部水質課

〈水質汚濁研究 Vol. 14 No. 12 (1991) pp.876～882〉

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の低沸点有機塩素化合物による川崎市内の地下水汚染の現況