

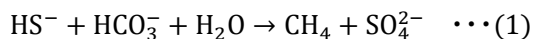
低温環境下における UASB リアクター内の硫黄動態に関する評価

長岡技術科学大学大学院 (学)○中久保敬悟 (正)幡本将史 (正)渡利高大 (正)山口隆司

1. はじめに

硫黄の酸化還元サイクルに関与する微生物 (硫酸塩還元細菌, 硫黄酸化細菌) は, 産業・工業の分野において重要な役割を果たしている. しかしながら, 廃水を処理する嫌気性リアクター内では, 硫酸塩還元細菌の働きにより, 数百～数千 ppm の硫化水素 (硫化物) が生成される. 硫化水素の存在は, バイオガスの品質低下, 設備の腐食, メタン発酵の反応阻害といった問題を生じる. この対策の一つとして微生物の働きにより硫化水素を酸化する生物学的脱硫法がある. この脱硫方式は, リアクターの気相部に対して微量の空気を注入するタイプと硫黄酸化細菌の培養担体を充填した塔にバイオガスを通すタイプがある. いずれの場合も, 脱硫スペースにおいて蓄積した菌体や硫黄などを洗い流すだけで維持できるため, 維持管理が容易でコストがかからない脱硫方法として注目されている.

本研究室で新たに発見された嫌氣的硫黄酸化反応は, 低温環境下において活性が維持可能な硫酸塩還元細菌を主な有機物分解者と設定した上昇流嫌気性汚泥床 (UASB : Up-flow Anaerobic Sludge Blanket) リアクター内で, 酸素や硝酸, 亜硝酸, 光などを使用せず, リアクター下部で硫化物に還元された硫酸塩が再酸化される現象である¹⁾. 反応式としては式(1)が提案されている. この現象を活用することで新たな脱硫システムを構築できると考えられる.



既往の研究により, 基質や温度条件を変化させた場合の嫌氣的硫黄酸化反応の再現が行われてきた. しかしながら, リアクターを一度停止させ, 再スタートアップさせた際の嫌氣的硫黄酸化反応の再現は行われていない. よって本研究では, 嫌氣的硫黄酸化反応が確認されたリアクターを2か月間停止させたのち, 再スタートアップさせた際の嫌氣的硫黄酸化反応の発生状況について報告する.

2. 実験方法

2.1. UASB リアクター

本実験では UASB リアクター (リアクター高さ : 1.42 m, 排出口 : 1.1 m, 総容積 : 13.7 L, サンプリングポート : 0.1 m 間隔ごとに 9 個) を使用した. UASB リアクターの保持汚泥には, 過去に嫌氣的硫黄酸化反応が確認されたグラニュール汚泥を使用した. 模擬廃水は, 1.5 mM 硫酸ナトリウム, および糖蜜を 200 mg-Chemical Oxygen Demand (COD)/L となるように添加し, pH を 7.5 程度に調節して UASB リアクター下部から供給した. また, 水温はウォータージャケットにより 10～12℃に制御し, 水理学的滞留時間 (Hydraulic Retention Time: HRT) は 8 時間に設定して運転した.

2.2. 分析方法

サンプルの硫酸塩, および炭酸塩濃度の測定は, キャピラリー電気泳動装置 (Agilent 7100, Agilent technology) を用いて行った. 硫化物濃度については, 下水試験方法に記載されているヨウ素滴定法に準じて測定した. 溶存メタン濃度については, 溶存メタンをヘッドスペース法でガス化させたのち, ガスクロマトグラフィーTCD (GC-8A, 島津製作所) を用いて測定した.

2.3. 16S rRNA 遺伝子に基づく微生物群集構造解析

UASB リアクターを再スタートアップさせた際のグラニュール汚泥対し, 16S rRNA 遺伝子を対象とした微生物群集構造解析を行った. 比較対象として以前, 嫌氣的硫黄酸化反応が進行していた時のグラニュール汚泥の解析結果を用いた. 汚泥の採取場所は, リアクター高さ 0.1～0.3 m (Port1～Port3)とした. DNA 抽出は Fast DNA Spin Kit for Soil (MP Biomedicals) を用いて行った. PCR 増幅には 515F/806R のプライマーセットを用いた. PCR 増幅産物は QIAquick PCR Purification Kit (QIAGEN) を用いて精製し, その後, iSeq 100 により塩基配列を決定した. 得られた 16S rRNA 遺伝子データは QIIME 2 ソフトウェアにより解析した.

3. 実験結果

3.1. UASB リアクターのプロファイル結果

図1に運転開始59日目のプロファイル結果を示す。硫酸塩濃度は流入時の1.64 mMからほとんど変化せず、リアクター高さ0.9 mまで推移した。硫化物濃度は0.1 mで0.62 mMまで増加し、0.2 mで0.4 mMまで減少した。この硫黄動態から、まだリアクター内では、嫌氣的硫黄酸化反応が起きていないことが示唆された。また、Jiang らにより元素硫黄の還元速度は、硫酸塩の還元速度と比較して、はるかに遅いことが明らかとなっている²⁾。本プロファイル結果の0.1 m地点で硫酸塩濃度が変化していないにもかかわらず、硫化物濃度が増加した理由としては、リアクター内に残存していた元素硫黄などの他の硫黄化合物が還元されたからではないかと推察される。また、嫌氣的硫黄酸化反応では、炭酸塩を使用したメタン生成が行われることが明らかとなっているが¹⁾、炭酸塩はリアクター高さが高くなるに従い増加し、溶存メタン濃度はリアクター高さに関係なく極めて低いことから、炭素の動態からも嫌氣的硫黄酸化反応が進行していないことがわかる。

3.2. 微生物群集構造結果

UASB 保持汚泥のサンプルについて、16S rRNA 遺伝子解析結果から、硫酸塩還元細菌とメタン生成古細菌のバブルプロットを作成した(図2)。反応×が再スタートアップ後59日目の菌叢、反応○が嫌氣的硫黄酸化反応進行時の菌叢である。反応×の菌叢では、硫酸塩還元細菌は*Desulfatirhabdium* 属、*Desulfovibrio* 属、*Desulfobulbus* 属、*Desulfomicrobium* 属、*Desulfobacterium* 属が1%以上存在していた。メタン生成古細菌では、*Methanosaeta* 属と*Methanobacterium* 属が1%以上存在していた。反応○の菌叢は、硫酸塩還元細菌は*Desulfobulbus* 属が1%以上存在しており、メタン生成古細菌では、*Methanosaeta* 属が1%以上存在していた。両菌叢とも*Desulfobulbus* 属、*Methanosaeta* 属が検出され、*Desulfobulbus* 属は同程度検出されていたが、*Methanosaeta* 属は再スタートアップ後の菌叢の方が、存在割合が少ない結果となった。これによりリアクター内の溶存メタン濃度が低くなった

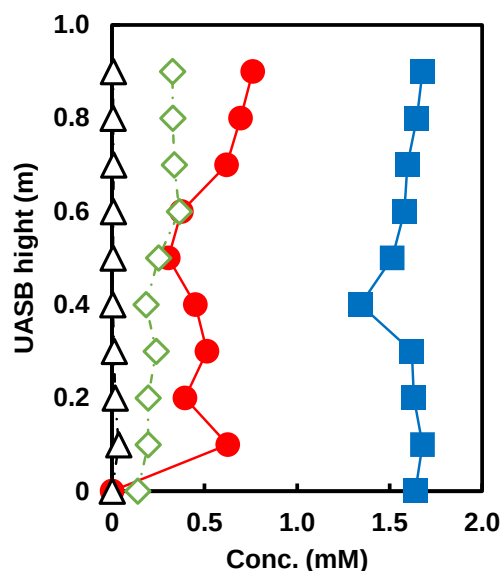


図1. UASB リアクターのプロファイル結果
(■: 硫酸塩, ●: 硫化物, ◇: 炭酸塩, △: メタン)

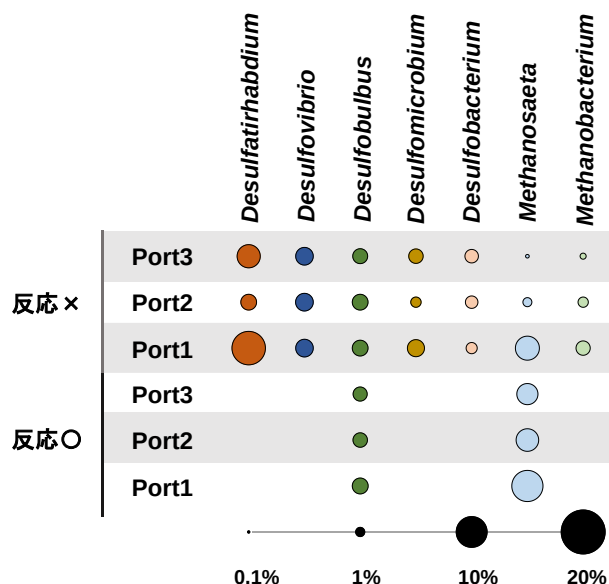


図2. 硫酸塩還元細菌とメタン生成古細菌のバブルプロット(Port1~3の平均存在割合1%以上)

と考えられる。

4. まとめ

UASB リアクターを再スタートアップさせた結果、まだ嫌氣的硫黄酸化反応は起きていないことが示唆された。そのため、引き続きリアクターの運転を行い、更なる硫黄動態解明のため、リアクター内の硫黄代謝についても調査していく予定である。

参考文献

- (1) 幡本ら, 日本微生物生態学誌, 29(2): 76-77 (2014).
- (2) Jiang, G. et al. Water Research, 43:4430-4440 (2009).