

嫌気処理におけるシリンジテスト

A Syringe Test Method for Anaerobic Treatment



環境装置事業部 技術室
山崎 慎一
Shinichi Yamazaki

A syringe test has been considered as an simplified batch test to estimate anaerobic biodegradability of waste water. But its test method does not define how to maintain the optimum pH range of a medium and to select the optimum ratio of a substrate and sludge in a syringe, both of which significantly affect the biodegradability. By clarifying the influence of these factors, we developed a new test method. The comparison using the test method confirmed that the biodegradability was generally low in chemical wastewater than in food processing wastewater. Also, the biodegradability shown by the syringe test was about half compared with that by the pilot test presumably owing to the acclimation time required.

まえがき

現在、廃水の嫌気分解性を評価するバッチテストとして当社ではシリンジテストを行っている。本テストは、廃水の嫌気分解性の評価に限らず、実装置の処理性能が悪化した時など、その原因を調査するための重要なテストとして考えられている。また短期間で結果が得られる上に、操作が簡便で、幅広く応用できる利点も有している。

しかし最近、嫌気性処理が化学産業分野をはじめ適用範囲の拡大に応じ、従来のテスト方法に幾つかの問題点が生じてきた。

そこで、まずテスト方法を見直し基準化を行い、高精度のテスト法を確立した。そしてこの基準法により、実廃水を想定した化学物質を含む人工廃水を用い嫌気処理適用判定図を作成し、実廃水でその適用性を示した。またその人工廃水中の化学物質の分解性および阻害性の評価、実廃水による阻害形態の検討も行った。

さらに、シリンジテストから得られる活性度から容積負荷を推定し、どの程度実装置の処理性能をシリンジテストで推定できるかの検討も行ったのでその結果を報告する。

1. 従来法の見直し

1.1 最適 pH の維持

従来法のシリンジ内培養液の pH を 7 に維持するための緩衝液は NaHCO_2 を使用していた。しかし従来、廃水の種類により緩衝能が異なるなどの考慮がされておらず、また NaHCO_3 では緩衝能が低く、多量の投入は Na 阻害を及ぼすとの報告もある¹⁾²⁾³⁾。

そこで緩衝液をリン酸カリウムに変更し、ガス化率の比較実験を行った結果を第 1 図に示す。テスト方法は 3 章に記述し、テスト基質はグルコースを用いた。ここで図中の F/M 比とはシリンジ内に投入する廃水濃度と汚泥濃度の比 (gTOC/gSS) である。

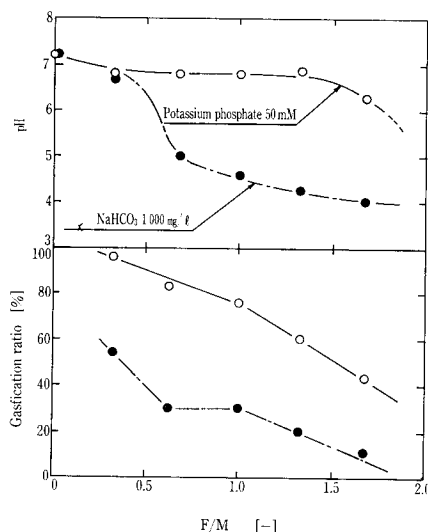
リン酸カリウムは F/M 比 1.3 まで pH 約 7 を維持した

が、 NaHCO_3 は F/M 比 0.3 以上で著しく pH が低下し、ガス化率も減少した。従って、緩衝液はリン酸カリウムの方が適していることを確認した。また本実験結果はグルコースを単一基質としたために 50 mM でテストを行ったが、実廃水においては 100 mM、場合によっては 200 mM の緩衝液濃度が必要であることも判明した。

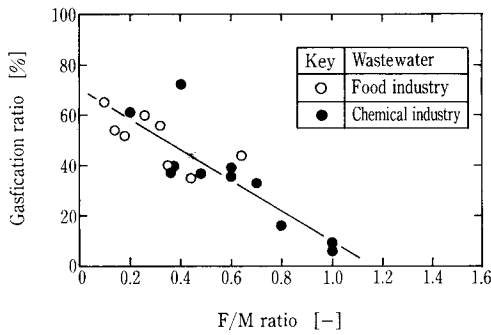
1.2 F/M 比の最適化

ガス化率はシリンジ内の F/M 比が高くなる程低下することが従来の結果から得られている。これは廃水中に含まれる阻害物が生物に影響を与えたことが原因と考えられる。そこで数種類の食品系、化学系廃水について F/M 比とガス化率の関係を評価した。その結果を第 2 図に示す。

F/M 比が高くなると生物に阻害を与える物質の量が多くなるなどの理由によりガス化率は低下した。従って F/



第 1 図 緩衝液によるガス化率の比較
Fig. 1 Comparison of gasification ratio by buffer solution



第2図 F/M比とガス化率の関係
Fig. 2 Comparison of F/M ratio and gasification ratio

M比を小さくした方がガス化率に与える要因が排除でき、信頼性のある結果が得られると考えられる。しかしF/M比0.2以下では理論ガス発生量が少なく測定の精度上好ましくなく、また実装置のリアクター内のF/M比も考慮するとF/M比は0.2が最も適当と判断される。ただし阻害物の影響を調査する必要がある廃水については数とおりのF/M比を設定する方が望ましい。

1.3 テスト精度の向上

従来法の嫌気分解性はガス化率のみで評価していた。しかしこの方法では、培養初期のガス発生に lag time が生じた場合（汚泥の馴養が必要）やガス発生速度が遅い場合（汚泥中の菌体数が少ない、廃水中の阻害物の影響）、実際の廃水処理能力が把握できない。そこでガス化率に加えてTOC除去率、活性度（培養開始直後の最大ガス発生速度）を評価基準に加え、テスト精度を高めた。

1.4 処理適用判定基準の明確化

従来は、判定基準があいまいで、処理可能性の判断に個人差が生じた。そこで分解性の良い廃水から阻害物を含む廃水まで人工的に作成しテストを行い、ガス化率、TOC除去率および活性度によりその廃水の分解性を分類し、嫌気処理適用判定基準を明確にした。また廃水中の阻害物の影響についても検討を加えた。

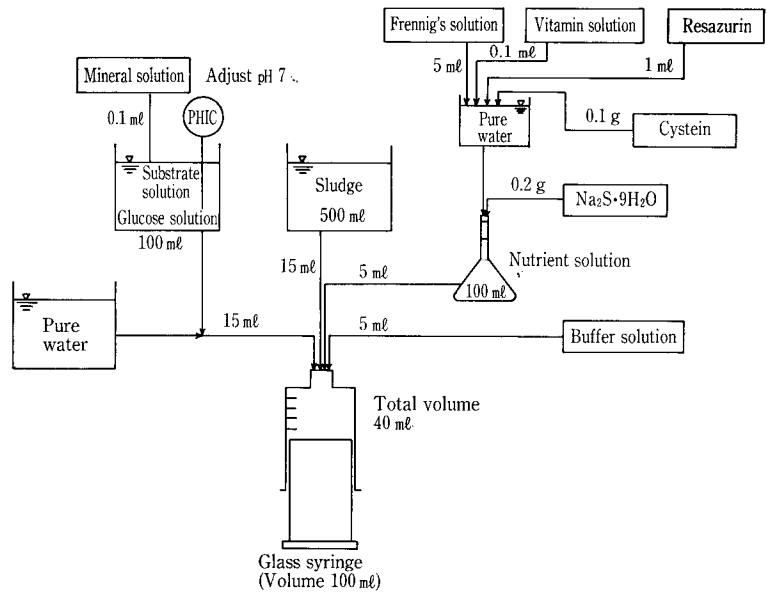
2. 基準化したテスト方法

2.1 使用溶液

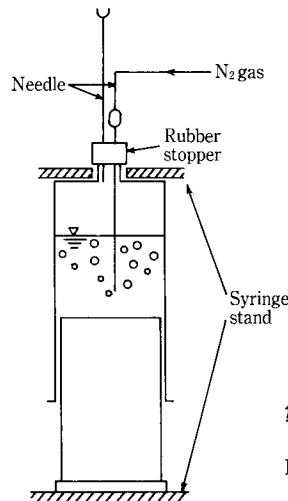
テストには、グルコース溶液、廃水、汚泥、緩衝液および栄養溶液を使用する。ここでグルコース溶液は、使用汚泥の活性状態の確認のために投入する（シリンジ内濃度3000 mgTOC/l）。廃水はシリンジ内濃度で600 mgTOC/l（F/M比0.2に対応）になるように調整したもの。汚泥は、食品廃水処理嫌気リアクター引き抜き汚泥を32メッシュふるいで濾過したもの（シリンジ内濃度3000 mgSS/l）、緩衝液はリン酸カリウム（シリンジ内濃度100 mMあるいは200 mM）、栄養溶液は少量のビタミン、微量金属塩（Fe, Mg, Ca, Co, Ni）、酸化還元指示薬および還元剤（ $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、システイン HCl 各々シリンジ内濃度250, 125 mg/l）の混合液とした⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

2.2 テスト方法

第3図にテスト仕込み条件を示す。テスト方法は、まず



第3図 テスト仕込条件（テスト本数20本用）
Fig. 3 Test condition



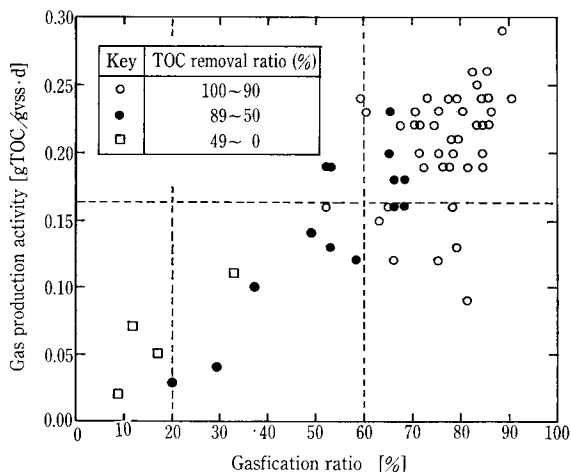
第4図 窒素パージ方法
Fig. 4 How to purge on Nitrogen

各使用溶液濃縮液を嫌気的にガラスシリンジ（容量100 ml）中に所定量投入し総量40 mlとする。シリンジを押し上げシリンジ内のガスを抜き、ゴム栓をし、2本の注射針を介して窒素ガスで約5分間パージする（第4図）。次に35°Cの恒温槽で培養し、経時的にガス発生量を測定する。数日後ガス発生が停止したのを確認後、培養液を取り出し、遠心分離（4°C, 15000 rpm, 10 min）上澄液のpH, TOC, VFAを測定する。ここでpHが6.6~7.5の範囲になれば緩衝液濃度を高め最実験を行う。

2.3 嫌気分解評価方法

評価は、ガス化率、TOC除去率および活性度の3指標によって行う。各々の算出方法を式(1)~(3)に示す。

$$\text{ガス化率}(\%) = \frac{\text{発生ガス量}(\text{Nm}\ell) \times 12(\text{mg-C})}{\text{投入TOC量}(\text{mg-C}) \times 22.4(\text{Nm}\ell)} \times 100 \quad \dots(1)$$



第5図 人工廃水による嫌気分解判定図
Fig. 5 Anaerobic biodegradability judgment diagram by artificial wastewater

第1表 供試化学物質
Table 1 Test chemicals

A. ALCOHOLS	C. KETONES	19. Succinic acid
1. Methanol	10. Methyl ethyl ketone	20. Adipic acid
2. Ethanol	11. Acetone	E. ESTERS
3. Propanol	D. CARBOXYLIC ACIDS	21. Methyl acetate
4. Butanol	12. Formic acid	22. Ethyl acetate
5. Ethylene glycol	13. Acetic acid	F. AROMATIC COMPOUNDS
6. Glycerol	14. Propionic acid	23. Phenol
B. ALDEHYDES	15. Butyric acid	24. Benzyl alcohol
7. Form aldehyde	16. Palmitic acid	25. Benzoic acid
8. Acetaldehyde	17. Stearic acid	26. Salicylic acid
9. Propion aldehyde	18. Oleic acid	27. Phthalic acid

$$\text{TOC除去率(\%)} = \frac{\text{TOC除去量 (mg-C)}}{\text{開始時TOC量(mg-C)}} \times 100 \quad \dots\dots(2)$$

※ 開始時TOC量=汚泥時持込みTOC量+投入TOC量

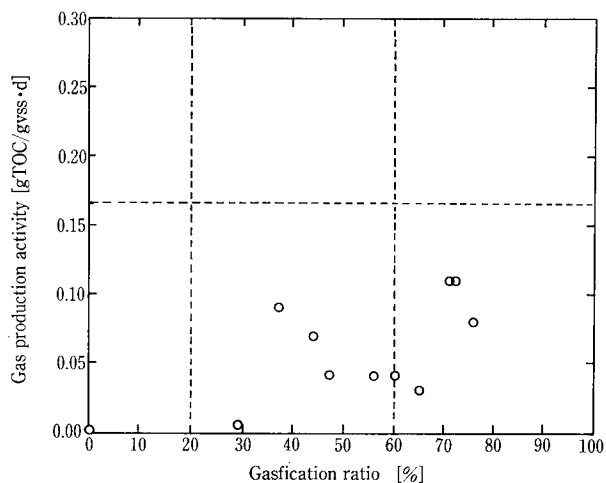
$$\text{活性度 (gTOC/gVSS·d)} = \frac{\text{ガス発生速度 (Nm}^3\text{/d)}}{\text{開始時汚泥濃度(mgVSS)}} \times \frac{12 \text{ (mg-C)}}{22.4 \text{ (Nm}^3\text{)}} \quad \dots\dots(3)$$

3. 処理適用判定基準の明確化

3.1 人工廃水による判定基準の作成

第5図に嫌気性処理判定図を示す。図中のデータは人工廃水でテストを行い、グルコース（シリンジ内濃度 2000 mgTOC/l）をベースとして実廃水中に含まれると考えられる第1表の27種類の化学物質（シリンジ内濃度 100~1500 mgTOC/l）を各々投入したものを使用した。判定は、ガス化率、TOC除去率、活性度の3指標で決定されており、この4領域（A~D）の分類は、その領域における物質の分解性および阻害性を文献⁽⁷⁾⁽⁸⁾などから考察して、ほぼ妥当と考えられる。

ガス化率60%以上において活性度 0.17 gTOC/gVSS·d以上の領域A廃水は、実装置への適用に全く問題ないといえる。また 0.17 gTOC/gVSS·d未達の領域B廃水も、馴養すれば活性度は増加すると考えられ、嫌気分解は良好と考えられる。しかし領域C廃水はガス化率20~60%と嫌気分解可能だが、実装置へ適用した場合、低負荷が予想される。従って、廃水中に含まれる阻害物の嫌気分解に与える



Factory	Manufacturing waste water	Gasification ratio (%)	Activity (gTOC/gVSS·d)	Judgement
I	Starch	60	0.04	B
II	Starch	56	0.04	C
III	Boil bean	65	0.03	B
IV	Chemicals	72	0.11	B
V	Chemicals	38	0.09	C
VI	Dyestuffs	44	0.07	C
VII	Organic solvent	0	0.00	D
VIII	Washing wool	29	0.005	C

第6図 実廃水による嫌気分解判定図
Fig. 6 Anaerobic biodegradability judgment diagram by practical waste water

影響（阻害濃度および形態）を調査することが必要である。領域D廃水は嫌気分解不可能と考えられる。

3.2 実廃水による嫌気分解の判定

第6図に実廃水による嫌気分解判定結果を示す。食品廃水において、工場I、IIの廃水（領域B）は馴養すれば処理適用可能と判断できるが、工場III（領域C）の廃水は処理しても低負荷が予想される。従って、廃水中の繊維状のSSあるいは蛋白質などの高分子物質が分解性を低くした大きな要因と考えられ、その影響濃度等の調査を行った上で適用の判断をする必要がある。また化学廃水においても、工場IVを除いて、全体的に判定C（工場V、VI、VIII）の傾向が強い。（工場VIIは適用不可。）従って、実装置への適用に対しては、廃水中に含まれる阻害を与える化学物質などの影響について検討する必要があると判断される。

3.3 化学物質の分解性および阻害性

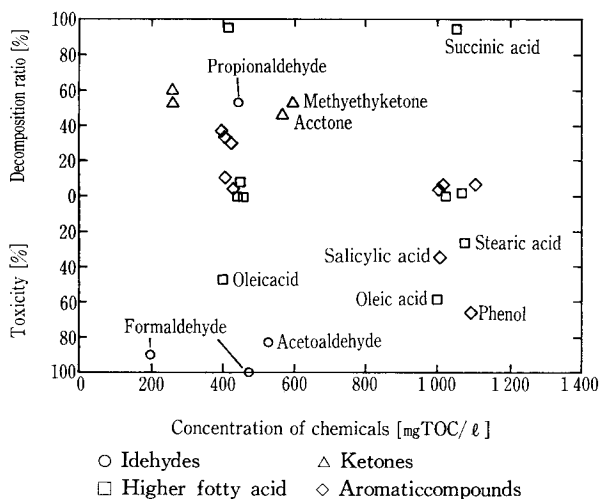
人工廃水中の化学物質の分解性および阻害性の調査は、3.1でテストしたTOC除去率を用いて評価した。しかしこのTOC除去率はグルコースおよび化学物質の両方を伴っている。そこで次のように化学物質分解率、阻害率を式(5)、(6)に定義する。

T-TOC 除去率：グルコースおよび化学物質の両方を伴う場合の TOC 除去率

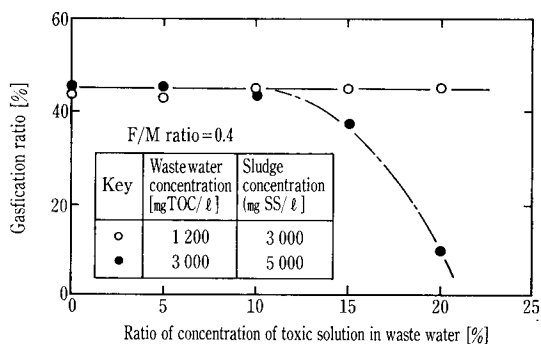
G-TOC 除去率：グルコースのみの場合の TOC 除去率

[T-TOC 除去率 > G-TOC 除去率の場合]

$$\text{分解率(\%)} = \frac{\text{T-TOC除去量} - \text{G-TOC除去量 (mg-C)}}{\text{投入化学物質量 (mg-C)}} \times 100 \quad \dots\dots(5)$$



第7図 化学物質の嫌気分解性および阻害性
Fig. 7 Decomposition ratio and toxicity of chemicals



第8図 ガス化率と阻害物含率の関係
Fig. 8 Relationship of gasification ratio and toxic ratio

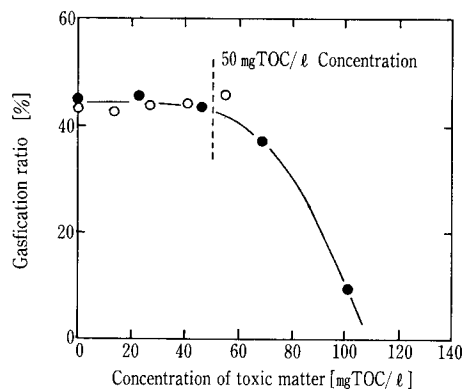
[T-TOC 除去率 < G-TOC 除去率の場合]

$$\text{阻害率}(\%) = \frac{\text{T-TOC除去量}(\text{mg-C})}{\text{投入グルコース量}(\text{mg-C})} \times 100 \quad \dots\dots(6)$$

第7図に化学物質の嫌気分解率および阻害率を示す。図中の物質は特長的なもののみを示した。得られた結果を次に示す。

- 1) アルコール, 低級脂肪酸, エステルは, この濃度域(汚泥3000 mgVSS/l に対する)では全く問題ないことを確認した。
- 2) アルデヒドは僅か数 100 mgTOC/l でメタン菌のみならず酸生成菌にも阻害を与え, またアルキル基が少ないほど阻害効果が大いことを確認した。
- 3) ケトン阻害性はないが, 難分解性物質であることを確認した。
- 4) 高級脂肪酸はコハク酸が分解性が良かった他は難分解性物質であり, 中でもオレイン酸は数 100 mgTOC/l でメタン菌に著しい阻害を及ぼすことを確認した。
- 5) 芳香族化合物は, フェノールが約 1000 mgTOC/l で著しい阻害を及ぼした他は特に大きく阻害を及ぼすものはなかった。しかしその物質自体の分解性は概めて遅いことを確認した。

この結果はあくまで目安であり, 実廃水中には多種多様の化学物質を有している。従って, 廃水中の菌体を阻害さ



第9図 ガス化率と阻害物濃度の関係
Fig. 9 Relationship of gasification ratio and concentration of toxic matter

せる化学物質を特定化する分析技術の向上が現在緊急に要求される課題と考えられる。

3. 4 実廃水の阻害物質の影響濃度および阻害形態の検討

阻害濃度および形態を検討する実廃水として, A社化学薬品製造廃水を使用した。実験条件として, F/M比を0.4に設定し, 廃水濃度および汚泥濃度を2とおりに変化したものを作成した。そしてその廃水に阻害物を濃度比で0~20%混入させて, その阻害物の影響を検討した。

第8図にガス化率と阻害物含率の関係を示す。廃水濃度/汚泥濃度=1200 mgTOC/l/3000 mgSS/l の場合, 阻害物含率が20%に増加してもガス化率は変化しない。一方, 3000 mgTOC/l/5000 mgSS/l の場合は含率が10%以上で著しい低下を示した。従って, 阻害形態は阻害物の汚泥に対する相対濃度ではなく, 阻害物の絶対濃度に起因することを確認した。また第9図にガス化率と阻害物濃度の関係を示す。本廃水に対する阻害物の影響濃度は50 mgTOC/l 以上と判明した。

4. 実装置(パイロット装置)との整合性の検討

前章より, シリンジテストによる廃水の嫌気性処理判定基準が明確となったが, 實際上, 実装置の処理性能までこのシリンジテストで評価するのは汚泥の馴養化, スケールアップ上の問題などにより困難である。しかしあらかじめの程度容積負荷をとれるかを予測することは重要と考え, 式(7)により, シリンジテストの活性度から実装置の容積負荷を推定した。

$$\text{容積負荷}(\text{kgTOC}/\text{m}^3 \cdot \text{d}) = \frac{\text{活性度}(\text{gTOC}/\text{gVSS} \cdot \text{d})}{\text{有効汚泥濃度}(\text{gVSS}/\text{m}^3)} \times 10^{-3} \quad \dots\dots(7)$$

次に室内パイロットテストによりこの推定式を実証した。テスト装置は101の塩化ビニル製カラムを3基使用し, 充填材としてポリプロピレン製のメディア(65 m²/m³)を充填した。テスト廃水はB社化学薬品製造廃水を用い, 実験開始前の各リアクターの汚泥条件を第2表に示す。そして培温度36~37°Cで連続実験を行い, 段階的に容積負荷を上昇させた。

低負荷時においては, 各リアクターの処理水質は1000 mgTOD/l 以下(VFA 100 mg/l 以下), TOD除去率85

第2表 培養開始時および終了時の処理性能
Table 2 Treatment performance

Reactor	Start		Finish		
	Sludge concentration	Sludge concentration	Treatment water		Maximum load
	[mgSS/ℓ]	[mgSS/ℓ]	[mgTOD/ℓ]	[mgVFA/ℓ]	
1	5 000 (5 000)	6 160 (4 960)	1 650	630	5.0
2	5 000 ()	3 940 (2 290)	1 000	272	3.5
3	5 800 (800)	4 370 (3 040)	1 010	242	4.0

※() is fixed sludge concentration in reactor.

%以上、ガス化率62%以上を維持した。しかし、負荷の上昇に従い処理水質は悪化し、ガス化率も低下した。この時を限界容積負荷とし、実験終了後、汚泥をリアクターより取り出しSS測定を行った。

第3表にシリンジテスト活性度より算出した容積負荷と、パイロットテストの限界負荷との比較を示す。ここでシリンジテストの負荷は活性度 0.12gTOC/gSS·d (実験値)で算出した。またパイロットテストの負荷は TOC/TOD=0.3 を乗じている。シリンジテストの推定値は、パイロットテストと比較して約半分の負荷を示し、これは汚泥の馴養状態の違いによるものと考えられる。今後さらに検討を重ね、この整合性を明確にする予定である。

む す び

従来のシリンジテストを見直すことにより、次の知見が明白となった。

- 1) テスト時間の短縮、高精度のテスト法を確立し、手法の基準化を行った。
- 2) 不明確であった嫌気処理適用判定法も、人工廃水を使用し、妥当性のある判定図を作成した。また実廃水によってこの判定図を検証した結果、意外に判定の評価

第3表 シリンジテストとパイロットテストの容積負荷の比較
Table 3 Comparison of load of of syringe test and pilot test

Reactor	Load (kgTOC/m ³ ·d)	
	Syringetest	Pilot test
1	0.74	1.5
2	0.47	1.1
3	0.52	1.2

は低く、廃水中の阻害物の影響を調査する重要性を確認した。

- 3) シリンジテストにより阻害物の影響濃度および阻害形態まで調査できることを実証した。今後、実廃水中の阻害物を特定化する分析技術の向上が緊急に行う重要課題と考えられる。
- 4) シリンジテストにより実装置の容積負荷を推定した結果、シリンジテストで推定した値は実装置負荷の約半分となった。これは汚泥の馴養度の違いが原因と考えられ、今後さらに検討を行う予定である。

〔参考文献〕

- 1) Jan Dolfing: Journal Microbiological Methods 4 (1985) 1-12
- 2) 古賀洋介: 発酵工学 第65巻 第5号 419-430 1987
- 3) 松井三郎: 環境工学のための化学 森北出版 1982
- 4) 浦野敏平: 第25回水質汚濁学会講演集 366-367
- 5) セラニーズ: 技術資料 1982
- 6) Jan Dolfing: Applied and Environmental Microbiology May 1985 1142-1145
- 7) 野池達也: 水質汚濁研究 Vol. 10 No. 11 (1987)
- 8) 花木啓祐: 微生物による環境制御・管理技術マニュアル 環境技術研究所 288-292