

建設技術研究開発費補助金総合研究報告書

課題番号 第9号

「嫌気性下水処理における溶存メタン温室効果
ガスの放散防止とエネルギー回収」

平成22年4月

研究代表者 大橋 晶 良
広島大学大学院工学研究院・教授

建設技術研究開発費補助金総合研究報告書

1. 課題番号 第9号

2. 研究課題名

「嫌気性下水処理における溶存メタン温室効果ガスの放散防止とエネルギー回収」

3. 研究期間 平成 19 年度～平成 21 年度

4. 代表者及び研究代表者、分担研究者

代表者	浅原 利正	広島大学・学長
研究代表者	大橋 晶良	広島大学大学院工学研究科・教授
分担研究者	角野 晴彦	岐阜高等専門学校・講師
分担研究者	珠坪 一晃	国立環境研究所・主任研究員

5. 補助金交付総額 39,260,000円

6. 研究・技術開発の目的

低濃度の排水処理において、先進国では依然として活性汚泥法に頼っており、処理に莫大なエネルギー(主に曝気動力)が投入されている。さらに除去有機物の50%程度が最終的に廃棄物となる余剰汚泥に姿を変え、その処理コストに悲鳴を上げているのが実状である。一方、途上国ではお金とエネルギーを存分にかけるといったような活性汚泥法は根付かず、低濃度の下水に対しては低コストでしかもメタンガスとしてエネルギー回収できる嫌気性処理法の一つである上向流嫌気性スラッジブランケット(UASB)法が採用され、これがコアの処理技術として普及しようとしている。この嫌気性処理法は非常に理想的な処理法であり、途上国に限らず先進国にも導入すべき活性汚泥法に代わる次世代の技術にする必要がある。

しかし、低濃度の排水に対して嫌気性処理法が採用されない理由が2つある。一つは、嫌気性処理法では生成されたメタンの一部が処理水に溶存し、いずれは大気に揮散される。これではエネルギーとして利用可能なメタンの回収量が減少するだけでなく、環境負荷の低減を図れると期待される嫌気性廃水処理法が、皮肉なことに、二酸化炭素の21倍以上の温室効果があるとされる溶存メタンの放散により地球温暖化の促進要因となってしまう。ただし、溶存メタンを回収さえすれば、CO₂排出量を減らせ、かつエネルギー生成量も大きく、魅力的で優れた処理方法である。2つ目の理由は、低濃度排水処理では嫌気性微生物を良好に処理装置内に保持することができなくて、処理速度は実用化に耐えられる性能を有するまでに至らず、良好な水質を得ることはできないと言われてきた。

すなわち、上述の2つの問題点を克服できる装置が開発されれば、環境にやさしく

とは言えない活性汚泥法に代わる次世代を担う環境低負荷型の排水処理技術となり得る。

そこで、本研究の目的は、次項の次世代を担う環境低負荷型の排水処理技術を開発することであり、低濃度有機性の実下水を用い、新規に開発した嫌気性DHS（Downflow Hanging Sponge）リアクターと溶存メタン回収装置のパイロットプラントによる長期連続運転を実施して、冬季の常温下においても、良好な水質と溶存メタンが回収できることを実証する。

（１）新規嫌気性DHSリアクターによる低濃度有機性排水処理技術

低濃度・低温の下水でも処理可能な嫌気性処理装置・嫌気DHSリアクターの性能を活性汚泥法と同等にする。

（２）溶存メタン温室効果ガスの放散防止とエネルギー回収

嫌気性処理水中に溶存しているメタンを密閉DHS型回収装置で自燃出来るメタン濃度30%以上となるガスとして回収する操作方法を確立する。

（３）残存溶存メタンのメタン酸化細菌による分解除去

密閉DHS型メタン回収装置で回収できなかった残存溶存メタンを好気性DHSリアクターで微生物分解し、メタン放散量を90%以上低減する。また、嫌気性処理水のポリッシュアップとしての機能を持たせ、BOD20mg/l以下の処理性能を達成する。

7. 研究・技術開発の内容と成果

(1) 新規嫌気性DHSリアクターによる低濃度有機性排水処理技術

1.1 人工排水を用いた処理

低濃度有機性排水（下水と同程度）に適用可能な嫌気性処理として開発した嫌気性DHSリアクターの有効性を明らかにするため、人工排水を用いた連続処理実験を実施した。

1.1.1 実験方法

(i) 実験装置

図1に人工排水の処理に用いた嫌気性DHSリアクターの概要を示す。担体には、三角柱（柱長20cm、断面積 4.5cm^2 、孔径 0.83mm ）のスポンジを用いた。スポンジ柱37本を簾状となるように塩化ビニール板に接着し、スポンジ高さ165cmのろ床とした。スポンジの全間隙（有効）容積は 3.0L であり、水理的滞留時間（HRT）の算定に用いた。ろ床を槽内に懸垂配置し、これを密閉した。流出とガス回収部に水封槽を設置することで、外気との接触を遮断した。排水はリアクター上部の越流型散水装置よりろ床に滴下され、嫌気性微生物が付着したスポンジを通過することで処理される。リアクターには、処理水を流入部へ循環させるラインを設けた。

運転開始前に消化汚泥、運転36日に分散処理した中温グラニューールを植種した。2度の植種による汚泥濃度は 7.4gVSS/L-sponge であった。

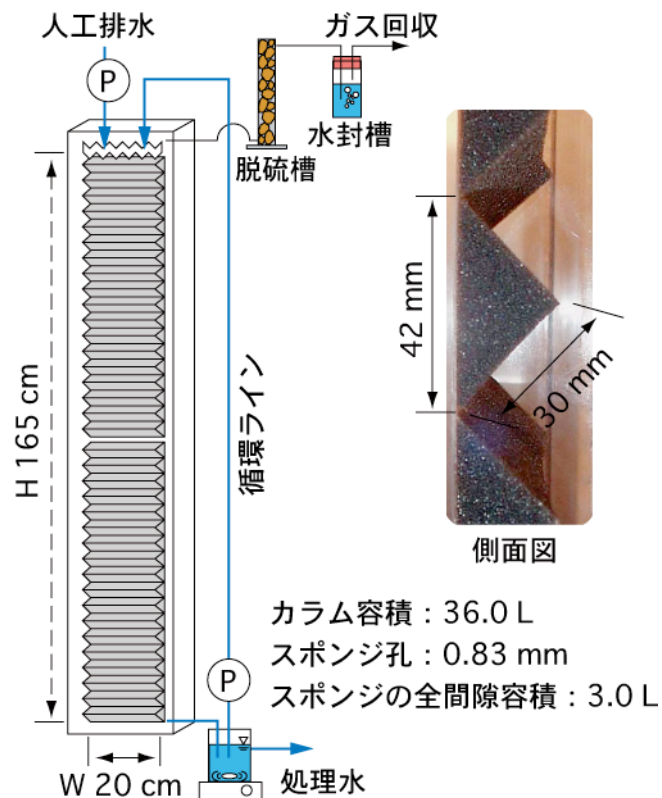


図1 人工排水を連続処理する嫌気性DHSリアクターの概要

(ii) 連続処理実験

連続処理実験で供給する人工排水は、400mgCOD/Lに調整した。炭素源として酢酸、プロピオン酸、スクロース、酵母エキスをCOD比4.5 : 2.25 : 2.25 : 1で組成し、嫌気性微生物に必要な無機塩類を加えた。また、pH緩衝剤として炭酸水素ナトリウムを1g/L、ORP制御のための硫化ナトリウムをそれぞれ0.005g/Lとなるよう加えた。リアクターの運転条件は、室温、HRT、循環比を変化させ、各条件における排水処理状況を調査した。

(iii) 単一基質供給実験

室温20℃、HRT2hr、循環比0の条件（運転355日以降）で、酢酸、プロピオン酸、スクロースのいずれかを単一基質としてリアクターに供給した。基質濃度は、それぞれ50-3000mgCOD/L間で段階的に変化させた。有機物以外の組成は、連続処理実験と同じとした。通水からHRTの4倍時間後（8hr）に流入出水を採取し、分析に供した。流入水と流出水の各単一基質濃度の差を、除去CODとして評価した。

室温15℃、HRT4hr、循環比0の条件（運転426日）で500mgCOD/Lのスクロースの単一基質を供給した。通水からHRTの4倍時間後（16hr）に流入出水に加え、リアクター内部の水を採取し、分析に供した。

(iv) 汚泥濃度

運転最終日（運転618日）に汚泥濃度を測定した。密閉槽より取り出したろ床を高さ方向6区間に切り分け、それぞれのスポンジから汚泥を搾汁し、測定に供した¹⁾。

(v) DGGE 法

運転最終日（運転618日）にリアクターの下段（リアクター高さ：0～55cm）、中段（55～115cm）、上段（115～165cm）より採取した汚泥より全DNAを抽出し、標的細菌に特異的なプライマーセットを用いてPCR（Polymerase Chain Reaction）増幅した後、変性剤濃度勾配ゲル電気泳動法（DGGE：Denaturing Gradient Gel Electrophoresis）により菌叢解析を行った。DNAの抽出は、ビーズビーダー法により行った。真正細菌、メタン生成細菌（古細菌）を標的とし、それぞれに特異的なプライマーセット341F-GC/534R、Parch340FG-GC/Parch519Rを用いた。泳動は、変性剤濃度40-60%、泳動時間3.5hr、60℃の温度条件下で行った。また、本リアクターと同様の植種汚泥を用い、類似した排水を処理する2基のEGSB（Expanded Granular Sludge Bed）リアクター^{2) 3)}から採取した汚泥にもDGGE法を用い、菌叢の比較を行った。

1.1.2 実験結果および考察

(i) 連続処理実験

図2にCOD除去率、メタン回収率の経日変化を示す。全・溶解性COD除去率は、室温20℃、HRT4hr、循環比2の条件（運転140日以降）で80%程度まで達した。

運転161日にHRT 2 hrへ短縮後、循環比2と1の条件において、全COD除去率は剥離汚泥によるSS混入により時折悪化した。溶解性COD除去率は循環比2で59（標準偏差±14）%、循環比1で66（±6）%と安定していた。循環比を0にすると、流出SSは減少し、全COD除去率は76（±10）%、溶解性COD除去率は78（±12）%にまで向上した。従来法のEGSBリアクターでは、処理水循環によって適切な攪拌作用を与え、微生物-基質の接触を確保し処理性能を安定・向上させている^{2) 4)}。本リアクターは、循環を行わない条件（循環比0）で最も高い処理が得られた。嫌気性DHSリアクターでは、懸垂したスポンジろ床を微生物の支持体として用い、排水を重力で流下させることで、物理的な攪拌なしにスポンジ内の微生物に基質が供給されていると考えられる。メタン生成細菌の酢酸分解に対する基質の半飽和定数 K_s は164mgCOD/Lと高く⁵⁾、排水の有機物濃度が低い場合、微生物活性や増殖速度の低下を招く。嫌気性DHSリアクターでは、処理水循環を行わないことで有機物濃度を高く維持でき、COD除去率が向上したと考えられる。以後、循環比0として運転した。

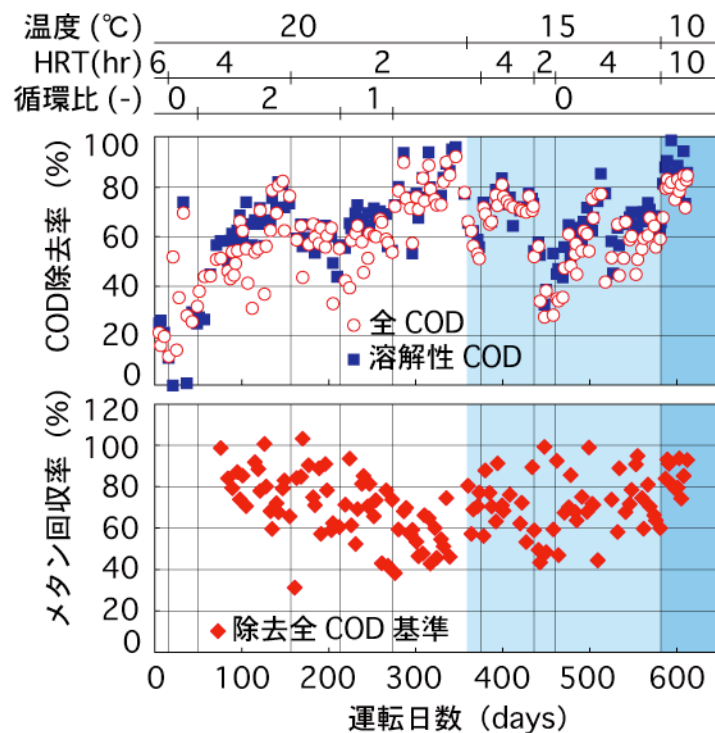


図2 COD除去率、メタン回収率の経日変化

運転359日に室温15°Cに変更した。変更直後のHRT2hrの条件で全・溶解性COD除去率は著しく低下した。全・溶解性COD除去率の回復を図り運転373日にHRT4hrに変更した。運転377日以降、全COD、溶解性COD除去率は回復し、それぞれ72（±4）、73（±5）%で安定した。運転434日より再度HRT2hrへの短縮を試みたが、全・溶解性COD除去率は著しく低下し、良好な処理性能は確保できなかった。運転455日に再びHRT 4 hrに変更し処理を安定させた。

運転582日に室温10°C、HRT10hrに変更した。変更直後より全・溶解性COD除去率は80～90%で安定した。HRT10hrは、室温10°Cにおいて良好な処理を得るために十分な時間であったと言える。表1に室温10°C、HRT10hr、循環比0における処理特性をまとめた。全COD、溶解性CODは、それぞれ平均80（±28）、47（±30）mg/Lの良好な処理水が得られ、除去率はそれ

ぞれ平均79 (±5)、86 (±7) %を達成した。

全実験期間を通じて、メタン回収率は50~90 %であり、本リアクターのような嫌気性処理の散水ろ床においてもメタン発酵処理が可能であった。

表1 室温10℃、HRT10 hr、循環比0における処理特性 (運転582日~最終日)

	人工排水	処理水
全 COD (mg/L)	383 (57)	80 (28)
固形性 COD (mg/L)	80 (43)	26 (27)
溶解性 COD (mg/L)	303 (84)	47 (30)
酢酸 (mg/L) [*]	117 (38)	19 (15)
プロピオン酸 (mg/L) [*]	98 (28)	15 (11)
全 COD 除去率 (%)		79 (5)
溶解性 COD 除去率 (%)		86 (7)
除去全 COD 基準 メタン回収率 (%)		86 (7)

※COD換算、(): 標準偏差

(ii) 単一基質供給実験

図3に、各流入濃度における単一基質供給実験の結果を示す。基質には、異なる濃度の酢酸、プロピオン酸あるいはスクロースを用いた。VFAとスクロース濃度は、COD換算値で示した。この実験は、運転335日目以降の室温20℃、HRT 2 hr、循環比0の運転条件で行った。図3 (a) の流入100 mgCOD/L レベルでは、全ての基質 (酢酸、プロピオン酸、スクロース) において、流出CODは20 mgCOD/L以下、流出VFAは10 mgCOD/L以下となった。これより嫌気性DHSリアクターは、本連続実験よりも更に低有機物濃度の排水処理を試みる価値がある。

酢酸基質では、図3 (b) の流入500 mgCOD/Lレベルにおいても、流出水中の酢酸は検出限界 (1 mgCOD/L) 以下となった。酢酸基質の流入が1000~2600 mgCOD/Lでは、酢酸の除去量はほぼ一定となった (データ不提示)。これは基質濃度1000 mgCOD/L以上の条件で、基質最大消費量に達しており、図3 (c) の流入1500 mgCOD/Lレベルの値よりリアクター容積 (スポンジ内の間隙体積) 当たりの酢酸基質の活性値を求めると、13.0 kgCOD/m³/dayとなった。同様の流入CODレベルにおいて、プロピオン酸、スクロース基質を供給し活性値とすると、9.2、10.4 kgCOD/m³/dayとなった。これらは、連続運転の容積負荷4.2 kgCOD/m³/dayの2~3倍高い値であった。

プロピオン酸基質では流入500・1500 mgCOD/Lレベルにおいて、流出CODのほとんどがプロピオン酸であり、プロピオン酸分解に伴って生成された酢酸は速やかにメタンに変換されていると考えられる。

スクロース基質では、流入500 mgCOD/L レベルにおいて流出CODは酢酸とプロピオン酸がほとんどを占め、流入1500 mgCOD/L レベルにおいては未分解のスクロースと未同定のCOD成分が加えて検出された。

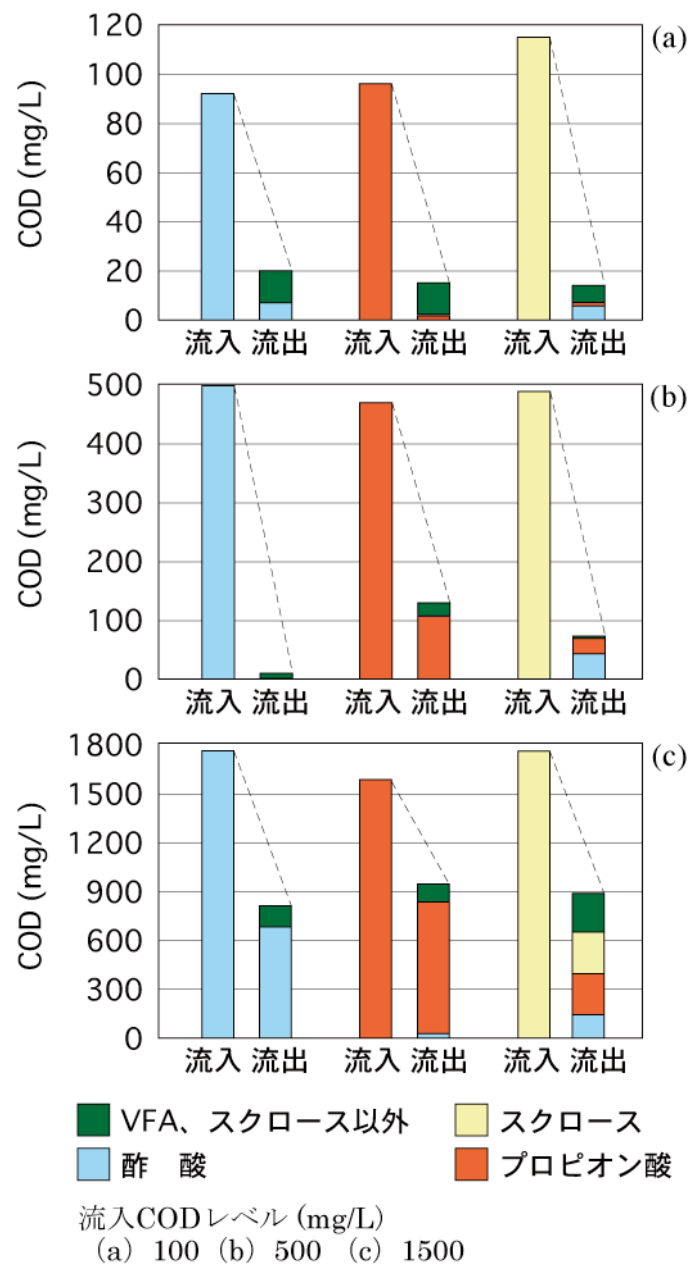


図3 各流入濃度における単一基質供給実験の結果
 (室温20℃、HRT 2 hr、循環比0)

図4に室温15℃、HRT 4 hr、循環比0における流入500 mgCOD/Lレベルの単一基質供給実験の結果を示す。この実験は、運転425日目以降に行った。プロピオン酸とスクロース基質ではCOD除去率が、68%、84%であった。この結果は、室温20℃、HRT 2 hr、循環比0において流入500 mgCOD/Lレベルの単一基質を供給した場合(図3 (b))のCOD除去率72%(プロピオン酸基質)、85%(スクロース基質)と同等であり、流出水のCOD組成も顕著な差はなかった。よって、プロピオン酸とスクロース基質では室温20℃から15℃の低下に対して、HRTを2倍にすることで同等のCOD除去率を得ることができた。

酢酸基質では、流出の酢酸が室温20℃、HRT 2 hr、循環比0（図3（b））で検出限界以下であったものが、室温15℃、HRT 4 hr、循環比0（図4）の実験では108 mgCOD/L残存した。よって、本リアクターの有機物分解過程において、酢酸資化性メタン生成細菌が温度低下に対して比較的影響を受けやすいことがわかった。

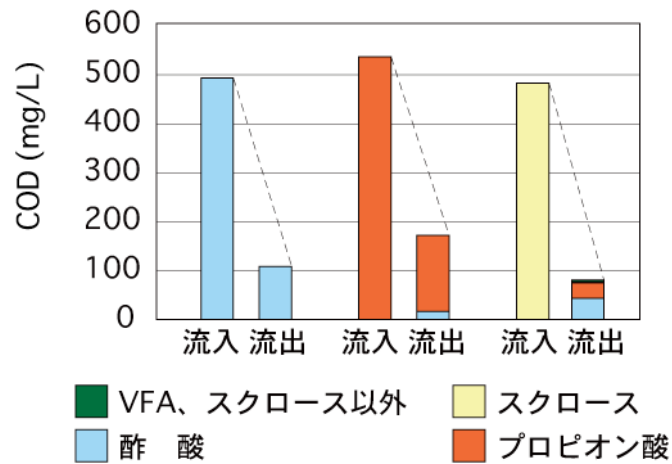


図4 流入500 mgCOD/L レベルの単一基質供給実験の結果（室温15℃、HRT 4 hr、循環比0）

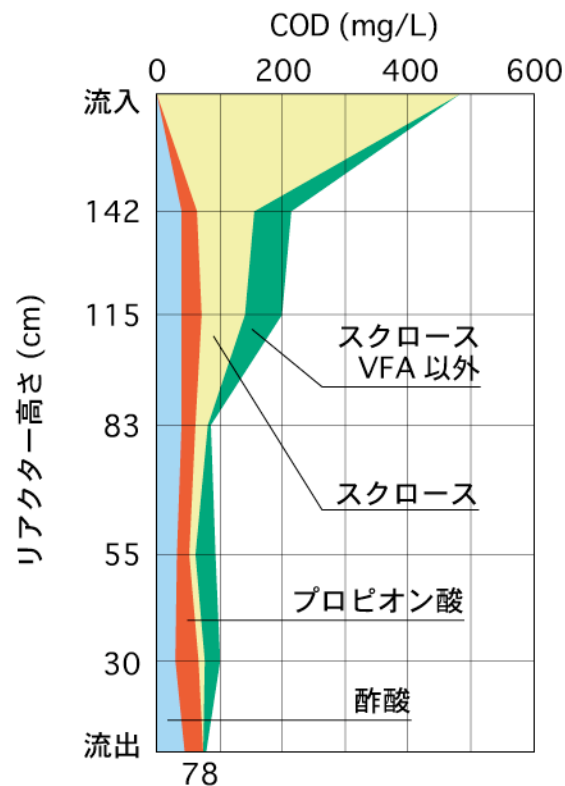


図5 スクロース基質を供給した場合のリアクター高さ方向におけるCODの挙動（室温15℃、HRT 4 hr、循環比0：運転426日）

図5に図4のスクロース基質を供給した場合（室温15℃、HRT 4 hr、循環比0：運転426日）のリアクター高さ方向基質分解状況を示す。CODは、リアクター高さ142 cmで流入濃度の半

分程度まで減少した。リアクター高さ83 cm以降での減少は見られず、78 mg/Lの処理水が得られた。

流下に伴いスクロースが減少し、どの位置においても酢酸、プロピオン酸が目立った蓄積や増加は見られなかった。これより、スクロースからメタン生成に至るまでを担う嫌気性微生物群がリアクター高さ方向に分散することなく、近い位置にまんべんなく混在していると推測できる。

(iii) 汚泥濃度

図6に運転618日におけるリアクター高さ方向での汚泥濃度の分布状況を示す。汚泥濃度の分布は、ほぼ均一で平均18.7 gVSS/L-spongeと高濃度であった。嫌気性DHSリアクターは、分散した汚泥を植種に用いたにも関わらず、生物膜が形成され、高濃度な汚泥保持を実現した。連続処理実験中、汚泥に関するトラブル（汚泥流失など）は全く見られず、従来法より簡便な維持管理で汚泥保持が可能であった。

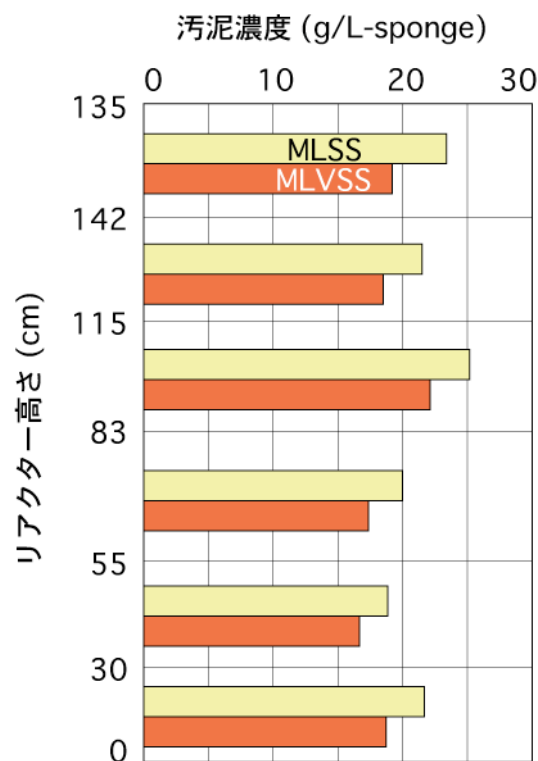


図6 リアクター高さ方向での汚泥濃度の分布状況 (運転618日)

(iv) DGGE 法による保持汚泥の菌叢解析

図7にDGGE法による保持汚泥の菌叢解析の結果を示す。DGGE法は、長さの揃った複数種のDNAにおいても塩基配列の違いにより、分離できる方法である。すなわち、分離されたバンド数が生物の多様性を示すことになり、異なるサンプルで水平方向に同一のバンドが検出されれば近縁な種が存在していることになる。嫌気性DHSリアクターでは、真正細菌、古細菌ともにリアクター高さに依らず、真正細菌ではバンド1-7、古細菌ではバンド6、7の等しいバンドが示された。これから、リアクター高さ方向における菌叢の違いは少ないと考え

られる。この結果は、スクロース基質供給実験により得られた考察と合致する。

EGSBリアクターと比較すると、同様の植種汚泥を用いたにも関わらず、嫌気性DHSリアクターで特異的なバンド3、5、6、7が示された。嫌気性DHSリアクターでは、真正細菌、古細菌ともにEGSBリアクターに比べ検出されたバンドが少なく、処理を担っている生物の多様性は少ないと考えられる。

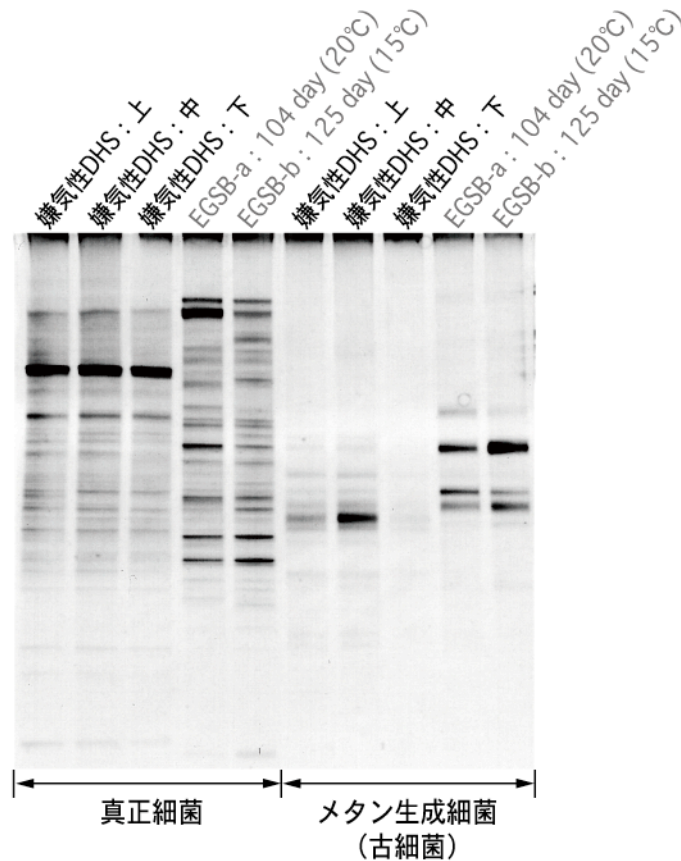


図7 保持汚泥のDGGE結果(運転618日)

本実験では、嫌気性DHSリアクターが低濃度かつ低温度排水向けの嫌気性処理として有望な技術であることを示した。

1.2 実下水を用いた処理

嫌気性DHSリアクターによって低濃度有機性排水の代表である下水の連続処理実験を行い、その適用性を評価した。また、既存技術であるUASBリアクターを並列運転し、嫌気性DHSリアクターの処理特性を明確にした。

1.2.1 実験方法

(i) 実験装置

図8に実下水の処理に用いた嫌気性DHSリアクターの概要を示す。担体には、ネットリン

グ（ $\phi 3 \text{ cm} \times H 3 \text{ cm}$ ）にスポンジ（孔径0.56 mm）を詰めたものを用いた。これをカラム（断面 $W 13 \times D 13 \text{ cm}$ ）に高さ方向4層に分けて担体を充填し、担体の充填高さを140 cmとした。カラムは、水封槽により外気との接触を遮断した。スポンジの全間隙（有効）容積は8.0 Lとなり、これをHRTの算定に用いた。

並列運転するUASBリアクターは、カラム6.0 L（断面 $\phi 8 \text{ cm}$ ）とGSS（Gas Solid Separator）2.0 Lからなり、全水（有効）容積は8.0 Lである。

植種汚泥には、消化汚泥と分散処理した中温グラニュールを用いた。植種後の汚泥濃度は、嫌気性DHSリアクターで3.2 gVSS/L -sponge、UASBリアクターで10.2 gVSS/L であった。

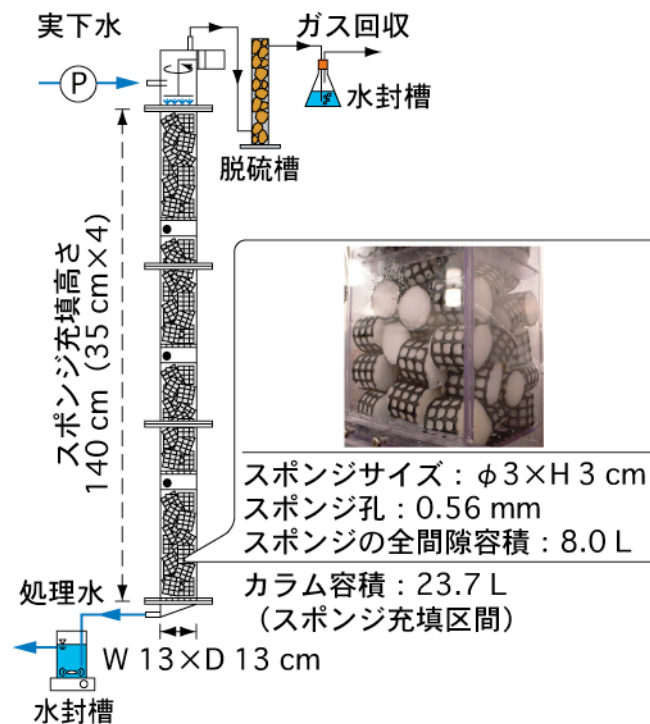


図8 実下水を連続処理する嫌気性DHSリアクターの概要

(ii) 連続処理実験

連続処理実験で供給する実下水は、本校の合併浄化槽調整槽（沈砂後）より採取した。これを2.5 mm孔のスクリーンに通し、連続処理実験に供した。

両リアクターともに、室温は20℃に制御し、HRTは、運転開始～43日までは10 hr、以降は6 hrとした。嫌気性DHSリアクターでは、運転162日に、各層で一旦担体を取り出し、充填し直す作業を行い、担体を混合させた（以降、担体の混合作業とする）。

UASBリアクターは運転59日に、嫌気性DHSリアクターは運転126日に、リアクター高さ方向におけるCODの挙動を調査した。

(iii) トレーサー試験

嫌気性DHSリアクターでは、運転0（植種前）、161、164、291、373日において、塩化ナトリウム添加法4)によって、トレーサー試験を行った。水道水をHRTの4倍時間（24 hr）供

給した後、流入水に飽和食塩水を0.7 mL投入した。その直後より、流出水の電気伝導度を経時的に測定し、電気伝導度が最も高い値を示した経過時間（実HRT）とスポンジの全間隙容積と流量から算出した設定HRTを比較することにより、本リアクターの接触効率を評価した。

（iv）保持汚泥CODの分画

運転374日に両リアクター保持汚泥のMLVSS、タンパク質、糖を測定した。汚泥の採取は、水道水を24 hr通水後に行った。各値ともCOD基準で評価した。嫌気性DHSリアクターの汚泥は、担体内部と表面に分けた。MLVSSのCOD当量は、実測値を用いた。タンパク質は、Lowry法⁶⁾により測定した（COD当量1.16 gCOD/gAlbumin⁷⁾）。糖は、フェノール硫酸法⁸⁾により測定した（COD当量1.06 gCOD/gGlucose）。

（v）DGGE法

運転374日に嫌気性DHSリアクター（リアクター高さ：85 cm）、UASBリアクター（65 cm）より採取した汚泥より全DNAを抽出し、標的細菌に特異的なプライマーセットを用いてPCR増幅した後、DGGEを行った。DNAの抽出は、ビーズビーター法により行った。プライマーセットは、真正細菌を標的とする341F-GC/534Rのみを用いた。泳動は、変成剤濃度35～55%、泳動時間3.5 hr、60℃の温度条件下で行った。嫌気性DHSリアクターの汚泥は、担体内部と表面に分けた。比較対象として、植種汚泥、低濃度の人工排水を処理する2基のEGSBリアクターより採取した汚泥を用いた。

1.2.2 実験結果および考察

（i）連続処理実験

図9に全BOD、SSの経日変化を示す。下水の平均は、全BOD 91（標準偏差±37）mg/L、溶解性BOD 28（±13）mg/L、SS 124（±43）mg/Lであった。下水中の全BODの約7割を固形性BODが占めていた。両リアクターの汚泥の馴致期間として、HRT 10 hrで運転したところウォッシュアウト等の汚泥に関するトラブルがなかったため、運転44日にHRT 6 hrに短縮した。

直後から嫌気性DHSリアクター処理水の全BOD、SSは変動し、全BODで50 mg/L以上をしばしば示した。嫌気性DHSリアクターでは運転162日に、担体の混合作業を行った。これにより処理水質の変動は一旦収まり、運転163～193日で、平均全BODは32（±7）mg/L、平均SSは18（±3）mg/Lであった。しかし、運転200日付近より再び処理水質は変動した。

一方、UASBリアクター処理水は、HRT 6 hrの期間中において安定しており、平均全BODは26（±12）mg/L、平均SSは29（±33）mg/Lであった。

図10に嫌気性DHS・UASBリアクターのCOD除去率の経日変化を示す。嫌気性DHSリアクターでは運転開始後間もなく、不安定ではあるが溶解性CODの除去が認められた。HRT 6 hrに短縮直後から、処理水全BODと同様に全COD除去率は変動した。運転120日付近から溶解性COD除去率は低下傾向となり、運転151日では0%を示した。溶解性COD除去率の低下に伴い、この間では全COD除去率も低下傾向を示した。運転162日における担体の混合作業後、全・溶

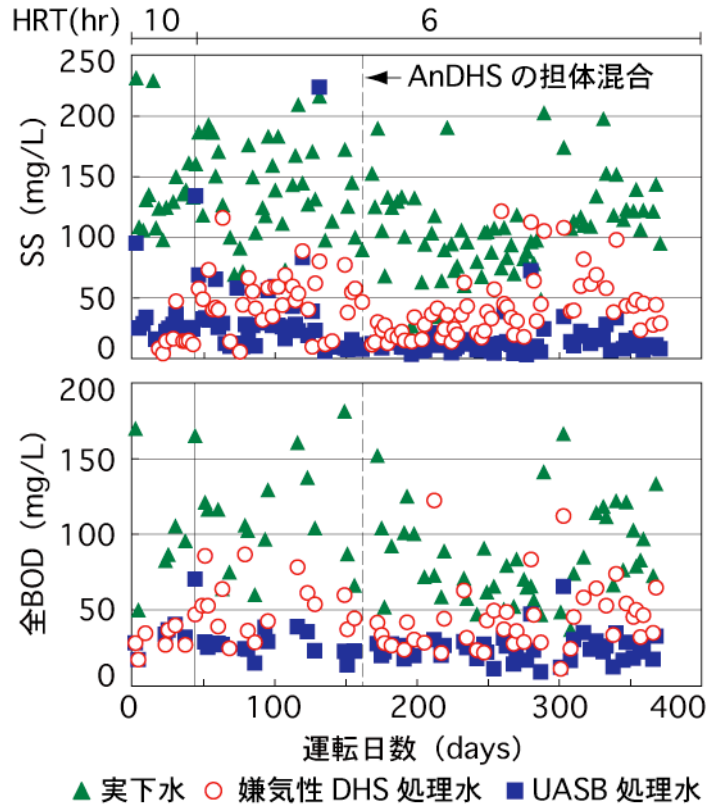


図9 SS、全BODの経日変化

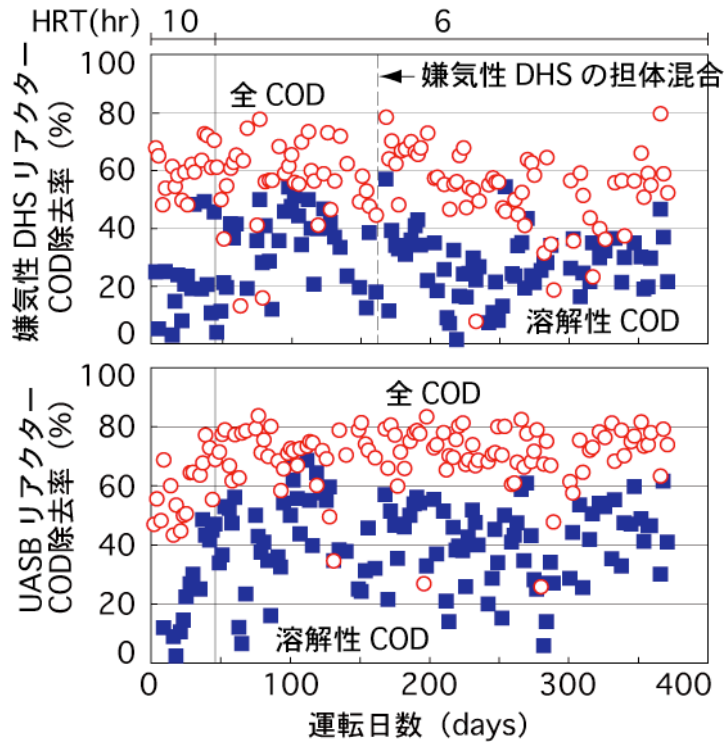


図10 COD除去率の経日変化

解性COD除去率は、同時に向上し、運転163～193日においては、概ね安定しており平均 66 (±7) ・ 36 (±11) %となった。運転200日付近より、全・溶解性COD除去率は再び低下す

る傾向を示した。

UASBリアクターのHRT 6 hrにおける全COD除去率は、平均 70 (±10) %であり嫌気性DHSリアクターより安定していた。溶解性COD除去率は、下水濃度の変化などにより変動した。

(ii) トレーサー試験

表2に嫌気性DHSリアクターのトレーサー試験の結果を示す。植種前の設定HRT 600、120 minの試験において、実HRT/設定HRTは21、25 %であった。溶解性COD除去率が最も悪化した付近である運転161日において、実HRT/設定HRTは4 %、実HRTはわずか16 minであり、極度の短絡流が発生していた。運転162日における担体の混合作業後、実HRT/設定HRTは55 %に向上し、短絡流は改善された。同時に全・溶解性COD除去率も回復した。よって嫌気性DHSリアクターでは、高い実HRT/設定HRTを確保することが、高いCOD除去率を得るために重要であると考えられる。運転291、373日における実HRT/設定HRTは、それぞれ7、4 %であり再び短縮されていた。

表2 嫌気性DHSリアクターのトレーサー試験の結果

運転日数 (days)	設定HRT (min)	実HRT (min)	実HRT / 設定HRT (%)
0 ^{※1}	600	124	21
	120	30	25
161	360	16	4
164 ^{※2}	360	199	55
291	360	24	7
373	360	15	4

※1 植種前 ※2 ろ材の混合作業後

同様なろ床形状の好気性DHSリアクターによって、SS 100~180 mg/Lを含有するUASB流出水を連続処理した結果、運転430日においても実HRTに極度な短縮はなかった⁹⁾。本実験では同レベルのSS (平均124 mg/L) を含む下水を連続処理した結果、運転161日において極端な実HRTの短縮が見られた。よって、下水を嫌気性DHSリアクターで処理した場合、嫌気条件下でのSSの加水分解が律速となり、SSが蓄積し、短絡流を引き起こしていると考えられる。実際に流入するSSが、担体表面や隣り合う担体間を埋めるように蓄積していた様子が観察されていた (データ不提示)。浸漬型嫌気性リアクターにおけるSSの可溶化機構については、様々な因子が関与していると報告されているが、その機構は明らかではない^{10) 11)}。本リアクターのような散水ろ床型の嫌気性リアクターでは、浸漬型嫌気性リアクターの加水分解機構と異なる因子があると考えられる。

(iii) リアクター高さ方向でのCODの挙動

図11に (a) UASBリアクター (運転59日) と (b) 嫌気性DHSリアクター (運転126日) におけるリアクター高さ方向での溶解性CODの挙動を示す。UASBでリアクター高さ48 cmまで固形性CODの可溶化と推測される溶解性CODの増加があり、その後減少する傾向にあった。嫌気性DHSリアクターでは、高さ方向で溶解性CODは徐々に減少していた。嫌気性DHSリアクターでは、メタンとして回収されたCOD量より (データ不提示) 固形性CODの可溶化の進行が認められることから、固形性CODの可溶化と可溶化成分の分解機構にUASBリアクターと大きな差があると考えられる。

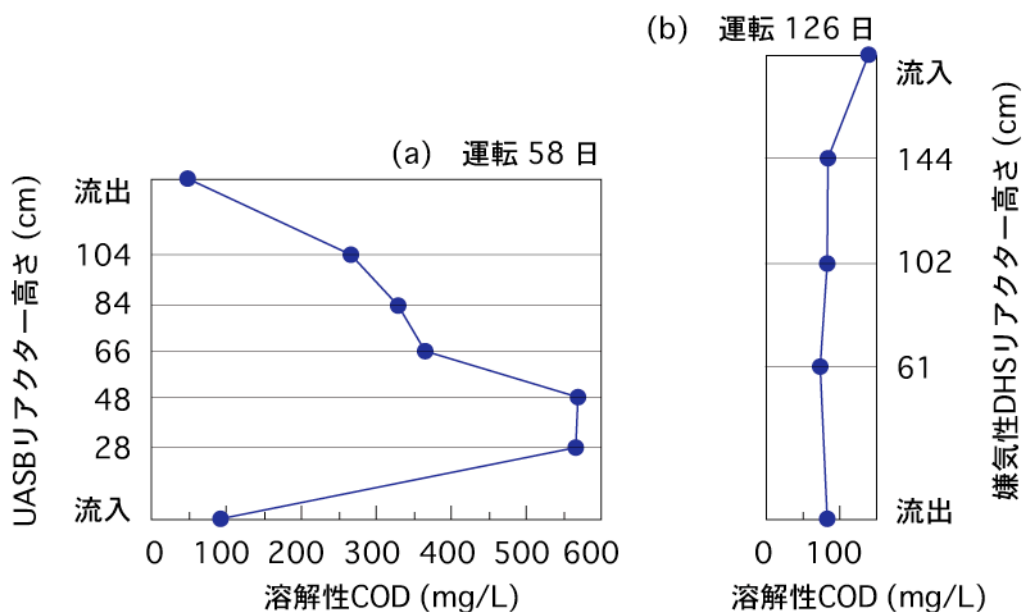


図11 リアクター高さ方向での溶解性CODの挙動

(iv) 保持汚泥のCOD分画

図12に運転374日における嫌気性DHS・UASBリアクターの高さ方向3カ所での汚泥のCOD分画を示す。両リアクターの汚泥CODは流れ方向で低くなった。嫌気性DHSリアクターの担体表面の汚泥CODは、リアクター高さ120 cmにおいて27.3 gCOD/L-spongeであったが、リアクター高さ85、40 cmではその1/3、1/13と極端に減少した。これは、リアクター高さ120 cm以下における流入下水の分散の不均一により、担体が持つ固形性CODの捕捉能力が十分に発揮されていないことが原因と考えられる。糖は、流入するセルロースの蓄積の指標として調べた。汚泥COD中の糖の割合は、嫌気性DHSリアクターの担体内部・表面でどちらも平均15%、UASBリアクターで平均12%であった。タンパク質は、保持微生物量の指標として調べた。嫌気性DHSリアクターの担体内部と表面におけるタンパク質濃度を加算すると、流れ方向で20.2、12.3、8.0 gCOD/L-spongeであった。UASBリアクターのタンパク質濃度は、流れ方向で11.6、9.9、7.9 gCOD/L-reactorであった。嫌気性DHSリアクターはUASBリアクターと遜色ない生物量を保持していた。嫌気性DHSリアクターの処理を向上するには、リアクター中段以下の担体を有効に利用することが必要であると考えられる。

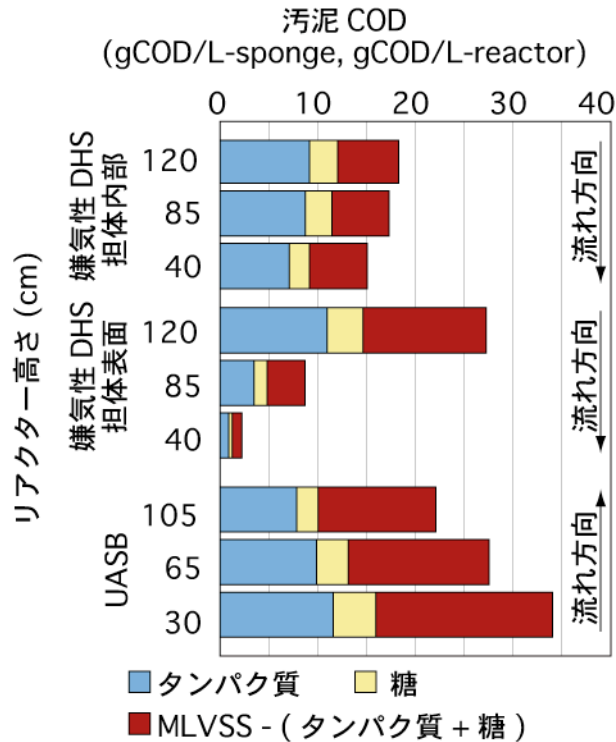


図12 リアクターの高さ方向での汚泥のCOD分画 (運転374日)

(v) DGGE 法による菌叢解析

図13にDGGE法による植種時と運転374日における嫌気性DHS・UASBリアクター保持汚泥の菌叢解析の結果を示す。UASB・嫌気性DHSリアクターでは、植種汚泥とは異なるバンド1-5が示され、運転の経過に伴う菌叢の変化が見られた。嫌気性DHSリアクター担体表面とUASBリアクターで示されたバンドは、全て同一のバンドであった。これに対して、嫌気性DHSリアクター担体表面と内部ではそれぞれに特異的なバンド1、3、5、バンド2、4が示された。嫌気性DHSリアクター内部で示されたバンド2は、EGSBリアクターにおいても同一のバンドが示され、この2つの保持汚泥には、近縁な種が存在する。EGSBリアクターには、人工排水を供給している。嫌気性DHSリアクター担体内部には、担体表面で可溶化された有機物が供給されていると考えられる。よってEGSBリアクターと嫌気性DHSリアクター担体内部の保持汚泥には、溶解性の有機物を分解する微生物が集積化していると考えられる。グラニュールは、表層から内部にかけてメタン生成までを担う細菌群が層状構造を成していることが知られている¹²⁾。嫌気性DHSリアクターの担体一個あたりにおいても、担体表面から内部にかけてメタン生成までを担う細菌群が段階的に存在すると考えられる。

1.3 小 括

担体形状の異なる2基の嫌気性DHSリアクターによってそれぞれ人工排水 (設定値: 400 mgCOD/L) と実下水を連続処理し、以下の知見が得られた。

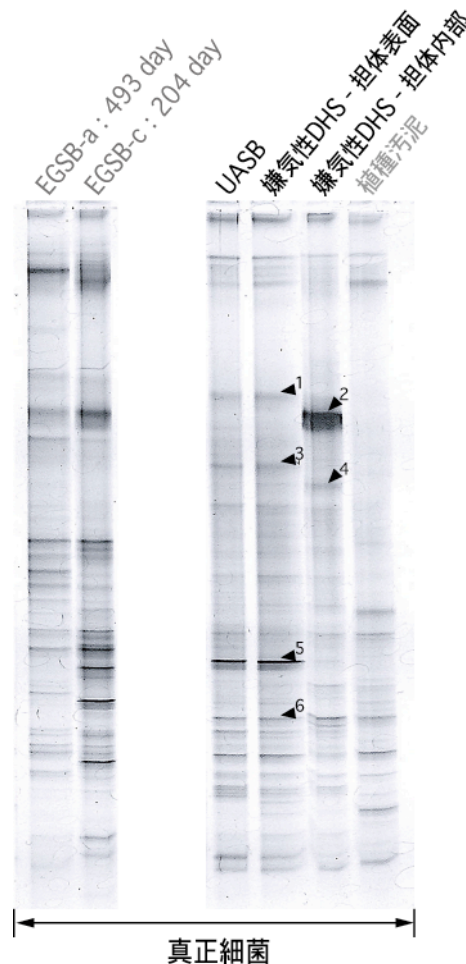


図13 保持汚泥のDGGE結果（植種、運転374日）

1.3.1 人工排水処理実験

- 処理水循環を行わないことがCOD除去に有効であった。本リアクターの基質の供給機構と無希釈の基質の供給が、処理効率の向上に寄与したと考えられる。
- 室温20℃・HRT 2 hr、室温15℃、HRT 4 hr、室温10℃・HRT 10 hrそれぞれ循環比0の運転条件において、全COD除去率は70～80%でありメタン回収率は50～90%であった。
- 汚泥濃度は平均18.7 gVSS/L-spongeであり、高濃度汚泥の形成・維持が可能であった。全実験期間を通じて汚泥に関するトラブルは皆無であり、従来法より簡便な維持管理であった。
- 嫌気性DHSリアクターの基質消費活性値は、連続処理時（20℃、HRT 2 hr、循環比0）のCOD容積負荷の2～3倍であった。酢酸分解は、温度低下によりスクロース、プロピオン酸分解よりも悪影響を受けた。
- リアクター高さ方向でのCOD挙動を調査した結果、どの位置においてもスクロースは減少し、VFAの蓄積増加は見られなかった。DGGE法による保持汚泥の菌叢解析を行った結果、リアクター高さ方向で菌叢に違いは見られなかった。この2点より、メタン生成までを担う微生物群が高さ方向に分散することなく、まんべんなく混在している。

1.3.2 実下水処理実験

- ・ 室温20℃、HRT 6 hrの条件で実下水を連続処理した結果、UASBリアクターでは全BOD平均 26 mg/Lの安定した処理水が得られた。これと比較して、嫌気性DHSリアクターでは実HRTが短縮すると処理の水質、安定性は劣った。
- ・ 保持汚泥のタンパク質を測定した。ここでのタンパク質が微生物由来とすると嫌気性DHSリアクターは、UASBリアクターと遜色ない生物量を保持していた。実HRTの短縮と基質分散の不均一さを改善し、この生物量を有効に利用することが処理能力向上の鍵と考えられる。
- ・ DGGE法による保持汚泥の菌叢解析を行った結果、嫌気性DHSリアクター担体内部と表面の菌槽は異なった。人工排水を処理したEGSBリアクター汚泥との比較より、嫌気性DHSリアクター担体内部では、溶解性の有機物を分解する細菌の集積化が示唆された。

参考文献

- 1) 下水試験法 上巻 1997年版、(社)日本下水道協会
- 2) 川崎達也、大橋晶良、原田秀樹、珠坪一晃：EGSBリアクターによる低濃度有機性排水の高速メタン発酵、環境工学研究論文集、Vol.42、pp.39-49、2005
- 3) Yoochatchaval, W., 原田秀樹、大橋晶良、珠坪一晃：Influence of recirculation condition on the process performance of EGSB reactor for treating of low strength wastewater、第41回日本水環境学会講演集、p.329、2007
- 4) Lettinga, G., Rebac, S., Zeeman, G.: Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment, TRENDS in Biotechnology, Vol.19, No.9, pp.363-370, 2001
- 5) 松井三郎、高島正信 (R.E.Speece原著)：産業廃水処理のための嫌気性バイオテクノロジー、技報堂出版、1999
- 6) 新実験化学講座 20 生物化学[I]、社団法人 日本化学会、1978
- 7) 土木学会 衛生工学委員会：環境微生物工学研究法、技報堂出版、1993
- 8) 新実験化学講座 20 生物化学[II]、社団法人 日本化学会、1978
- 9) 高橋優信、山口隆司、上村繁樹、大橋晶良、原田秀樹：発展途上国に適用可能なエネルギー最小消費型の下水処理プロセスの開発 ～スポンジ担体散水ろ床 (DHS-G3) リアクターの処理特性～、環境工学研究論文集、Vol.41、pp.175-186、2004
- 10) Mahmoud, N., Zeeman, G., Gijzen, H., Lettinga, G.: Solids removal in up-flow anaerobic reactors, a review, Bioresource Technology 90, p.1-9, 2003
- 11) Elmitwalli, T. A., Soellner, J., Keizer, A.D., Bruning, H., Zeeman, G., Lettinga, G.: Biodegradability and change of physical characteristics of particles during anaerobic digestion of domestic sewage, Water Research, vol.35, No.5, pp.1311-1317, 2001
- 12) 大森俊雄：微生物生態工学 -環境問題解決の原理と実例-、昭晃堂、2003

(2) 溶存メタン温室効果ガスの放散防止とエネルギー回収

2.1 溶存メタンのガス化回収

2.1.1 ガス化回収原理

嫌気性処理水を密閉型DHSリアクターの上部から散水すると、溶存メタンは液相からリアクターの気相へ気液平衡に向かって物理的に放散される。その気相部のメタンをリアクター下部から送風する少量の空気と共に上部から回収する。気相部は高さ方向にメタン濃度勾配が生じ、上部ほどメタン濃度が高くなっている。従って、上部から排出されるガスを自燃する有用なガスとして回収することができる(図14)。回収ガスのメタン濃度は、空気送風量などに依存するが、理論的に送風量を無限に小さくすれば、嫌気性処理槽から発生するバイオガスのメタン濃度まで高められる。ただし、メタン濃度の高いガスを回収しようとする、溶存メタンの回収率は低下することが予測される。

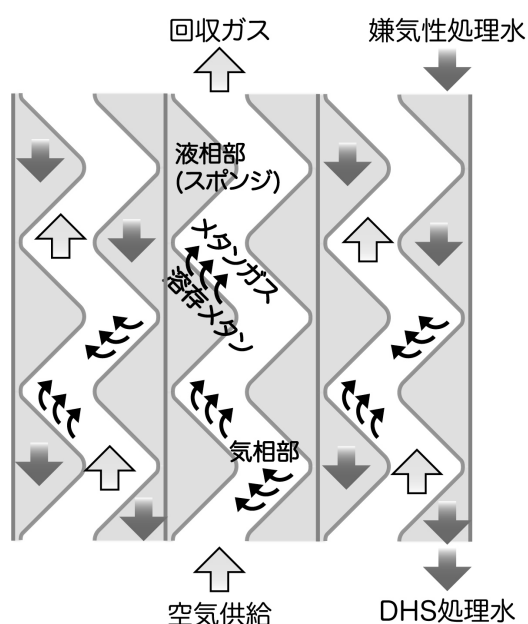


図14 密閉型DHSリアクターによる溶存メタンのガス化回収の原理

2.1.2 実験方法

(i) 実験装置

図15に本研究で用いた密閉型DHS装置の概要を示す。装置は、高さ2 m、断面0.2 m×0.2 mで容積80 Lの直方体形状である。リアクター内部には、スポンジ担体として三角柱(30 mm×30 mm×30√2 mm)型のスポンジを塩化ビニール板の両面に鉛直方向に46列配置したシートを10枚設置した。装置内に設置したスポンジ担体の体積は35.2 Lで、装置体積に対する充填率は44%である。サンプリングポートは装置上部(スポンジ上端部)より50 cm、100 cm、150 cmの位置に設置した。

密閉型DHS装置は長岡中央浄化センター(新潟県長岡市)で実下水の嫌気処理実験を行っているexpanded granular sludge bed(EGSB)リアクターとupflow anaerobic sludge blanket(UASB)リアクターの後段に設置した。EGSBリアクターは既報の研究¹⁾と同じもの

を用い、EGSBリアクターの循環を停止する事によりUASBリアクターとしても運転を行った。実験開始当初は、スクリーン通過後の実下水を沈殿槽に貯留し、水理的滞留時間（HRT）2時間のEGSBリアクターで嫌氣的処理を施したものを密閉型DHS装置に供給した。その後、運転開始後356日目以降はスクリーン通過後の下水を直接HRT 4時間のUASBリアクターで嫌氣的処理を施したものをを用いた。密閉型DHS装置にはHRT4.4時間（スポンジ体積基準で2時間）、 $420 \text{ L} \cdot \text{day}^{-1}$ ($5.25 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{-reactor volume/day}$) で嫌気性処理水を流入し、常温下で運転した。密閉型DHS装置への空気供給は、下部よりポンプで供給し、上部より回収した。なお、密閉型DHS装置に汚泥の植種は行わなかった。

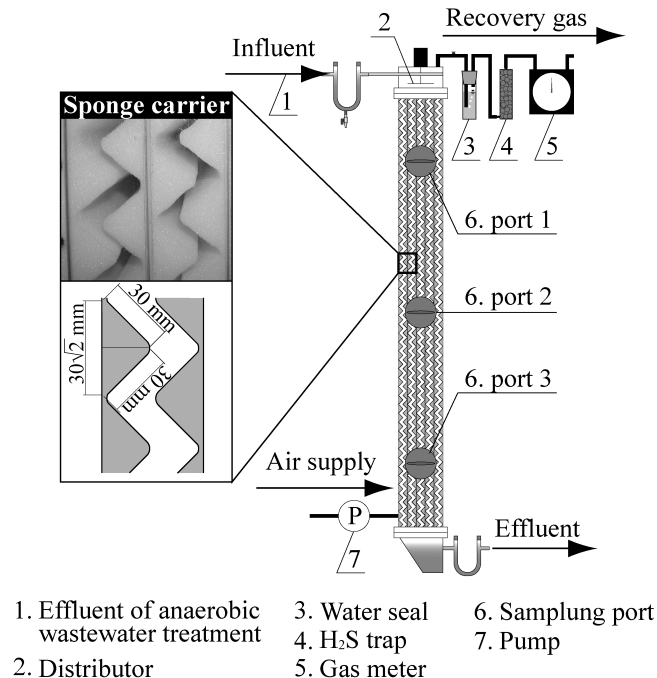


図15 溶存メタン回収型DHSリアクター

(ii) 密閉型DHS装置への空気供給量

図16(a)に密閉型DHS装置への空気供給量を示す。実験当初は、効率的に溶存メタンを回収するための空気供給量が不明であったため、初期の空気供給量は嫌気性処理水に含まれる有機物の酸化分解に必要な空気供給量を元に算定した。空気中の酸素濃度を21%、密閉型DHS装置内で50 mgCOD/Lの有機物が除去されると考えた場合、必要となる空気供給量は $73 \text{ L} \cdot \text{day}^{-1}$ ($0.91 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{-reactor volume/day}$) であるため、実験開始はこの流量を供給した。その後は、回収ガス中のメタン濃度を参考にしながら空気供給量を適宜変更した。

(iii) 水質分析

密閉型DHS装置による溶存メタンのガス化回収性能評価のため、流入・流出水のCOD_{Cr}濃度、回収ガス量および組成、溶存メタン濃度を測定した。COD_{Cr}濃度の測定には、多項目水質分析計（DR-2500、HACH社）を用いた。回収ガス量の測定には湿式ガスメーターを用い、水封槽・脱硫塔通過後のガスを測定した。回収ガス組成の分析には、TCD型ガスクロマトグ

ラフ (GC-8A、Shimadzu) を使用した。

(iv) 溶存メタンの定量

溶存メタンの測定は既報¹⁾に準じて次のように行った。サンプリングは、容量122 mLセラムバイアル瓶に気泡が混入しないよう緩やかに行い、セラムバイアル瓶の2倍量以上をオーバーフローさせ、瓶内を空気に触れていないサンプルで満たした。次に、20 mMのHgCl₂溶液を1mL添加して、生物学的メタン酸化を抑制し、ブチルゴム栓とアルミシールで密栓した。バイアル内の溶液を混合し20 mLをシリンジで引き抜いて窒素ガスと交換し、ヘッドスペースを設けた (液量102 mL)。次に25°Cに設定したウォーターバスにセラムバイアル瓶を設置し、100 rpmで約1時間振とうさせ瓶内が気液平衡状態になった後、気相部のメタン濃度をTCD-GCで測定し、25°C、1 atmにおけるメタンの溶解度 (ブンゼンの吸収係数: 0.0301) を用いてバイアル内の気相、液相におけるメタン量を求めた。

(v) メタン生成および酸化活性試験

保持汚泥のメタン生成および酸化活性は運転開始後468日目に装置内のスポンジから採取した保持汚泥について測定した。供試汚泥は25 mMリン酸緩衝液で基質洗浄を行い、ホモジナイザーで均一に分散 (10,000 rpm、約30秒間) させたものを試験に用いた。活性試験の温度は20°Cと30°Cの2条件で行った。メタン生成活性試験は基質として酢酸 (200 mgCOD/L) を用い、port 1 (図15) から採取した汚泥に対して、既報³⁾に準じて活性を測定した。

メタン酸化活性はport 3 (図15) より採取した保持汚泥について測定した。試験培地には、Nitrate Mineral Salts medium (ATTC Culture Medium No.1306) を使用した。試験は、容量122 mLのセラムバイアル内に予め作成した培地20 mLと濃度測定済みの汚泥を2 mL投入し、ブチルゴム栓とアルミシールで密閉した。その後、バイアル瓶の気相部を空気で置換し、基質として100%のメタンガスを20 mL加圧投入した。このときの気相部の酸素とメタンの分圧はそれぞれ約24 kPaとなる。その後、セラムバイアルを激しく振とうして気液平衡とした後、気相部のガス組成を測定し初期値とした。経時的にセラムバイアル内のガス組成とガス量を測定することにより、単位汚泥量 (gVSS) 当たりのメタン消費量を求め、メタン酸化活性値とした。

(vi) 保持汚泥の微生物群集解析

運転開始後183日目のスポンジ担体保持汚泥に対して、細菌の16S rRNA遺伝子に基づいたクローン解析を行った。汚泥はport 1, 2, 3 (図15) からそれぞれ採取し、DNA抽出にはUltra Clean Soil DNA kit (MO BIO) を用いた。PCR増幅にはEUB338⁴⁾ (5' -AC[A/T]CCTACGGG[T/A]GGC[T/A]GC-3') と1500R⁵⁾ (5' -GGTACCTTGTTACGACTT-3') のプライマーセットを用いて、細菌の16S rRNA遺伝子領域を特異的に増幅した。得られたPCR産物はTOPO TA Cloning kit (Invitrogen) によってクローン化し、塩基配列の解析に用いた。塩基配列の解析にはDTCS Quick Start Kit (BECKMAN COULTER) およびCEQ8000 (BECKMAN COULTER) シーケンサーを用い約500塩基を解読した。得られた塩基配列データは、国際塩基配列データベース (NCBI : <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>) のBLAST searchにより相

同性検索を行い、既知種との相同性が95%以上で同じ属、90%以上で同じ門として分類し、その間の目や科についてはデータベース上の情報を元に適宜分類した。

2.1.3 実験結果

(i) 実下水の嫌気性処理によるメタン生成

図16(b)に密閉型DHSへの流入水温、図16(c)に密閉型DHS装置の前段の嫌気性処理装置(EGSB, UASB)から発生した処理水1 L当りのメタンガス生成量および溶存メタン濃度(COD当量で表記)の経日変化を示す。嫌気性処理装置からのメタンガス生成量は、流入水の水温の影響を顕著に受けており、流入水の水温が低下する冬季においてはメタンガスの生成はほぼゼロにまで落ち込んだ(図16(b, c))。一方、溶存メタンは季節によらず定常的に生成し、おおむねメタンガス生成量を上回っていた(図17)。また、この溶存メタン濃度は嫌気性処理装置から発生するメタンガスの分圧から計算される飽和溶存メタン濃度よりも高い濃度で流出しており、その過飽和度(実測の溶存メタン濃度を飽和溶存メタン濃度で除したものはEGSBの期間で平均1.7、UASBの期間で平均1.3であった。この過飽和度はHartleyら5)の報告にある過飽和度1.9~6.9よりは低いものの、本研究においても嫌気性処理水中には理論値以上のメタンが溶存している事が明らかとなった。

(ii) 溶存メタンのガス化回収連続実験

メタンの空気中での爆発限界濃度は5.4%⁶⁾と言われているが、密閉型DHS装置からの回収ガスが空気中で継続して自燃するためには、より高濃度のメタンガスが必要となる。我々は、実際に回収ガスの燃焼実験を行い回収ガス中のメタン濃度が30%以上なら自燃可能であることを確認した。そこで、本研究では嫌気性処理水に含まれる溶存メタンを、自燃可能な濃度であるメタン濃度30%以上含むガスとして回収する事にした。

図16(d, e)に密閉型DHS装置による溶存メタンのガス化回収連続実験の結果を示す。運転開始直後は流入水の水温が低かったため、前段のEGSBリアクターの全メタン生成量(メタンガス+溶存メタン)が少なく、密閉型DHS装置への流入水中の溶存メタン濃度も低かった。そのため、密閉型DHS装置での溶存メタン回収率は90%を超えたが、回収メタンガス濃度は低い値(10%以下)となった。外気温の上昇と共に前段のEGSBリアクターの処理性能も向上し、溶存メタン濃度も上昇することが確認できた。その後、密閉型DHS装置への空気供給量を30~40 L/day(0.375~0.5 m³/m³-reactor volume/day)に減少させたところ(図16(a))、回収ガス中のメタン濃度の上昇が確認でき、最大で回収ガス中のメタン濃度が37%に達した(図16(d))。また、前段の嫌気性処理装置をUASBリアクターに変更後、流入水の水温の上昇に伴いUASBリアクターのメタン生成能力が向上し溶存メタン濃度の上昇が観察されたため、空気供給量を約35 L/dayから55 L/dayに上昇させたが、回収ガス中のメタン濃度は30%以上を達成することが出来た。

密閉型DHS装置からの回収メタンガス濃度と溶存メタン回収率の関係をプロットすると図18のようになる。この図から回収メタンガス濃度と溶存メタン回収率はトレードオフの関係であることは明らかである。また、低温条件下(10~15°C)では、回収ガス中のメタン濃度は20%以下の低い値を示している。これは、低温条件により、嫌気性処理装置でのメタン生成量が激減することにより、空気供給量を制御しても高濃度メタンガスの回収が困難であったためと考えられる。

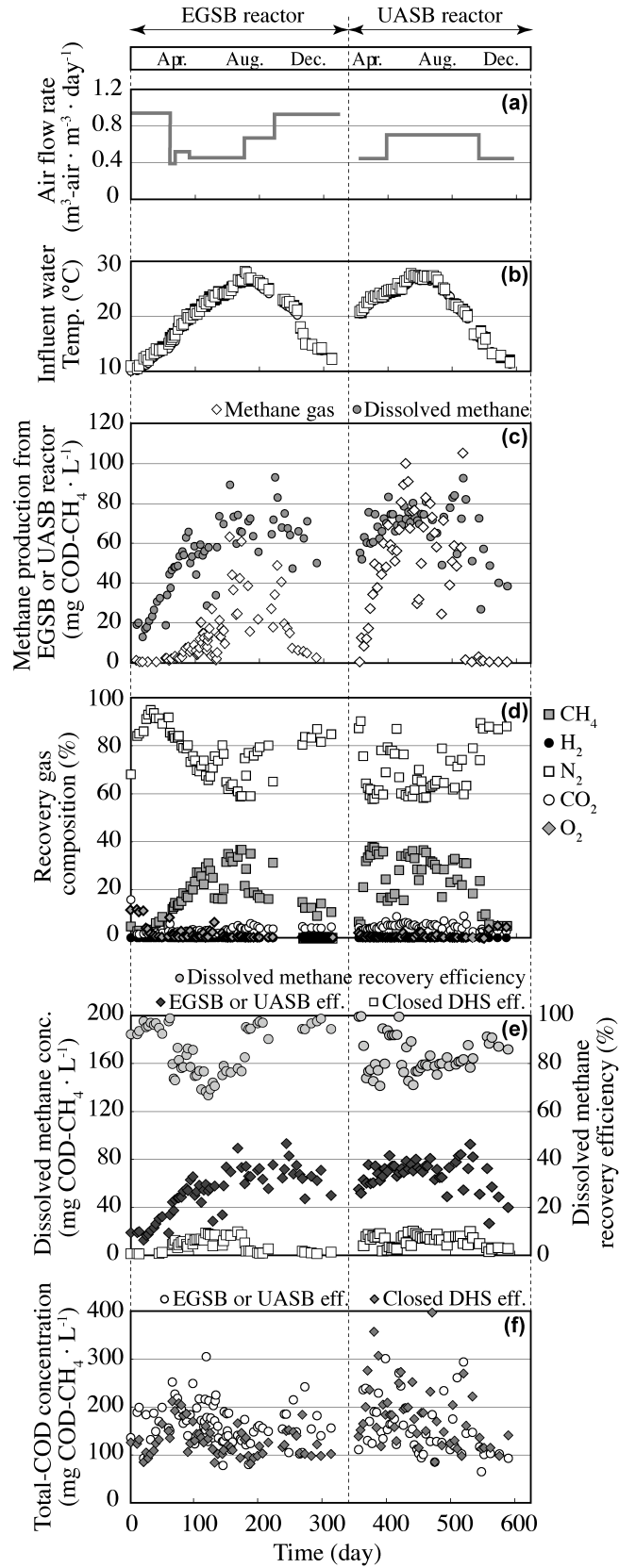


図16 連続実験結果；(a) 供給酸素速度，(b) 水温，(c) EGSBとUASBのメタン生成量，(d) 密閉型DHSの回収ガス組成，(e) 溶存メタン濃度と回収率，(f) COD 濃度

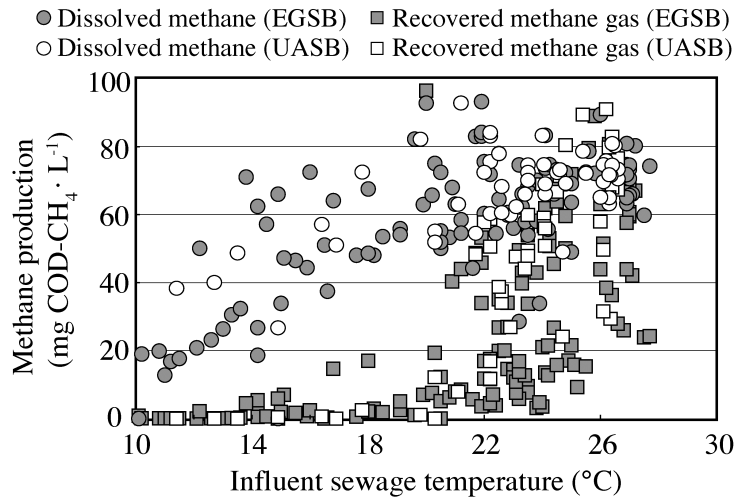


図17 メタン生成量の温度依存 (EGSBリアクターとUASBリアクター)

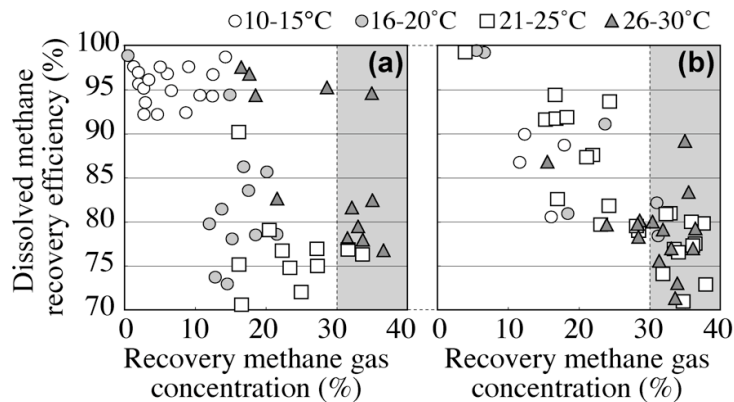


図18 回収メタン濃度とメタン回収率の関係; (a)EGSBリアクター, (b)UASBリアクター, グレーエリアは自然可能濃度を示す

(iii) 有機物除去性能

図16(f)に流入および流出水の全COD濃度の経日変化を示す。嫌気性処理水のCOD濃度は、200 mgCOD/L前後であるが、密閉型DHS装置からの流出水のCOD濃度も嫌気性処理水と同等か少し低い程度であり、溶存メタンの回収を目的とした密閉型DHS装置でのCOD除去はあまり望めないことがわかった。また、前段の嫌気性処理装置としてEGSBリアクターを用いている期間は、EGSBリアクターの前段にSS除去を目的とした沈殿槽を設けているため、EGSBリアクター処理水のSS濃度も低く、処理水のCOD濃度に対する影響も少なかった。一方で、前段の嫌気性処理装置としてUASBリアクターを用いている期間は沈殿槽を設けていなかったため、UASBリアクター処理水のSS濃度の変動が激しかった。そのため、密閉型DHS装置への流入水 (UASBリアクター処理水) のCOD濃度はSS由来のCODの影響を強く受け、嫌気性処理装置にEGSBリアクターを用いている期間に比べ、変動が激しい結果となった。

(iv) UASB及び密閉型DHS装置内の全メタン量の内訳

前段の嫌気性処理装置（UASB）で生成されたメタンの内訳（メタンガスと溶存メタンのそれぞれの量）を流入水温別にまとめると図19のようになる。流入下水の水温が20℃から23℃の期間（図19(a)）では、UASBからの全メタン生成量（メタンガス+溶存メタン）のうち、約80%が処理水中に溶存していることがわかる。嫌気性処理水中の溶存メタン濃度は水温の上昇に伴い増加する傾向にあったが、全メタン生成量に対する溶存メタンの割合は、水温が23℃から26℃の期間で約61%（図19(b)）、26℃から28℃の期間で約52%（図19(c)）と減少傾向にあった。これは、水温の上昇に伴うメタンガス量の増加のためである。なお流入下水の水温が20℃未満の場合には、メタンガスはほとんど回収できず生成したメタンの大部分が溶存メタンとして流出していた（図17）ため図示していない。

密閉型DHS装置に流入した溶存メタンをガス化回収した割合（溶存メタン回収率）は、水温が20℃から23℃の期間では約84%（図19(a)）であり、23℃から26℃の期間では約85%（図19(b)）、26℃から28℃の期間では約88%（図19(c)）であった。以上のことから、本システムを適用することで、これまで環境中に放散していた嫌気性処理水中の溶存メタンの80%以上をガス化回収できることが確認できた。

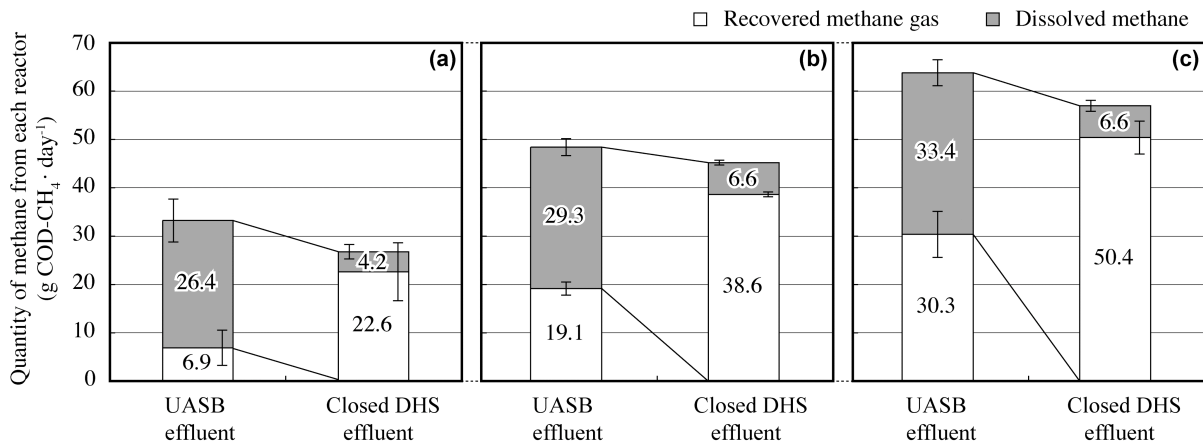


図19 UASBリアクターから発生するメタン生成速度とDHSリアクターから回収されるメタン回収速度，下水温度：(a)20℃-23℃，(b)23℃-26℃，(c)26℃-28℃

(v) 保持汚泥のメタン生成活性およびメタン酸化活性

表3にメタン生成およびメタン酸化活性試験の結果を示す。メタン生成活性については、20℃ではDHS保持汚泥からのメタン生成活性は検出されず、この温度域では装置内でメタン生成がほぼ起きていないことが示された。一方で、30℃ではDHS保持汚泥からのメタン生成が確認できた。

メタン酸化活性については、測定温度による活性の差はほぼ皆無であり、また、その値はメタン生成活性と比較して2オーダー低い結果となった。微生物によるメタン酸化は溶存メタンの回収率や回収ガス濃度を低下させる要因であるが、本装置ではこのような影響はほぼ無いと考えられた。

表3 DHSリアクター内のメタン酸化活性とメタン生成活性.

Test temp.	CH ₄ production	CH ₄ oxidation
	g COD · gVSS ⁻¹ · day ⁻¹	
30°C	0.0125	0.0005
20°C	N.D.*	0.0004

*Not Detectable

表4 16S rRNA 遺伝子をターゲットとしたクローン解析結果

Classification	Port 1	Port 2	Port 3	Number of clones
<i>Alpha-proteobacteria</i>				
<i>polyprosthocobacteria</i>	1			1
<i>Beta-proteobacteria</i>				
<i>Thiomonas</i>	2	1	5	8
<i>Gamma-proteobacteria</i>				
<i>Acinetobacter</i>	1	1	7	9
<i>Aeromonas</i>	8	1	3	12
<i>Enterobacter</i>			2	2
<i>Halothiobacillus</i>		1		1
<i>Pseudomonas</i>	40	18	8	66
<i>Delta-proteobacteria</i>				
<i>Nitrospina</i>	1			1
<i>Epsilon-ptoteobacteria</i>				
<i>Sulfurospirillum</i>		1		1
<i>Sulfurovum</i>	1	2		3
<i>Bacteroidetes</i>				
<i>Chryseobacterium</i>			2	2
other <i>Bacteroidetes</i>	14	9	6	28
<i>Chamydiae</i>			1	1
<i>Chlorobi</i>	6	1	4	11
<i>Firmicutes</i>				
<i>Acetivibrio</i>	1			1
<i>Catabacter</i>	6	6	3	15
<i>Clostridium</i>		1	4	5
<i>Eubacterium</i>	2			2
<i>Mogibacterium</i>	1			1
<i>Peptostpreptococcus</i>		1	15	16
other <i>Firmicutes</i>			4	1
<i>Spirochaetes</i>	1		2	3
WS6	3	3		6
OP5	3	1		4
Unclassified <i>bacterium</i>	4	2	1	7
Total	95	49	67	211

(vi) 保持汚泥の微生物群集解析

表4に運転183日目における密閉型DHS装置内保持汚泥の微生物群集解析の結果を示す。密閉型DHS装置内には*Proteobacteria*、*Bacteroidetes*および*Firmicutes*に分類される細菌群が優占して存在していることが示唆された。特に*Gammaproteobacteria*に分類される*Pseudomonas*属がport 1、2で最も高頻度に得られた他、*Acinetobacter*属や*Aeromonas*属、*Enterobacter*属といった下水中に恒常的に存在している細菌群に近縁なクローンが比較的高頻度に得られた。また*Betaproteobacteria*の*Thiomonas*属をはじめ、*Halothiobacillus*属や*Sulfurovum*属といった多様な硫黄酸化細菌群⁷⁻⁹⁾の存在が示唆された。一方で、溶存メタンのガス化回収の低下要因として懸念されていたメタン酸化細菌に近縁なクローンは検出されなかった。*Bacteroidetes*に分類されたクローンの大半は既知種との相同性が低く(16S rRNA遺伝子の相同性95%未満)、属レベルでの特定はできなかったが、化学汚染された土壌や水域堆積物から排水処理システム、さらには鍾乳洞内の生物膜と様々な環境下から得られたクローン配列¹⁰⁻¹²⁾などと最も高い相同性を示しており、多様性の大きいことが示唆された。*Firmicutes*については*Peptostreptococcus*属に近縁なクローンがport 3において最も高頻度に得られた他、*Catabacter*属に近縁なクローンが比較的高頻度に得られた。

2.1.3 考察

(i) 嫌気性処理水に含まれるに溶存メタン

実下水の水温と嫌気性処理による処理水1 L当りのメタンガスおよび溶存メタンの生成量の関係(図17)をみると、各温度においてEGSBリアクターとUASBリアクターはほぼ同じ傾向を示している。また特に、水温が20℃を下回るとメタンガスの回収はほとんど望めないことが分かる。その一方で、溶存メタン生成量は水温が20℃を下回っても減少する傾向は小さく、14℃を下回った時点で初めて顕著な減少傾向が見られた。都市下水や低濃度有機性排水の多くは20℃以下の低温条件で排出されており^{13, 14)}、これらの排水を常温(無加温)条件で嫌気性処理を行うと、生成されたメタンの大半が溶存メタンとなることを示している。したがって、エネルギー回収の観点だけではなく、地球温暖化防止の点からも処理水中に含まれる溶存メタン回収が必要であるといえる。

(ii) 密閉型DHS装置による溶存メタンのガス化回収性能

密閉型DHS装置を用いた溶存メタンのガス化回収では、回収メタンガス濃度と溶存メタン回収率はトレードオフの関係にあり、自然可能なガスとして回収しようとする、溶存メタン回収率は低下してしまい、おおよそ25%の溶存メタンは回収しきれずに大気放出されることになる(図18)。このメタン回収率は密閉型DHS装置の高さやHRTによって変ると考えられることから、今後は密閉型DHS装置の高さやHRTと回収率の関係を把握する必要がある。

理論的に「嫌気性処理水中の溶存メタン量」つまり「密閉型DHS装置に流入する溶存メタン量」は「密閉型DHS装置での回収メタン量と流出溶存メタン量の合計」と同じになるはずである。事実、水温が20~23℃の期間においては同一の値を示した(図19(a))。しかし、水温が23~26℃(図19(b))の期間、及び26~28℃の期間(図19(c))では、密閉型DHS装置での回収メタン量と流出溶存メタン量の合計は、UASBリアクター処理水中の溶存メタン量のそれぞれ1.5倍、1.7倍となった。これは、水温の高い期間に装置内においてメタン生成

が生じていることを示唆するデータであり、この事はまたスポンジ担体保持汚泥のメタン生成活性の測定結果からも支持される。スポンジ保持汚泥のメタン酸化活性は非常に低い一方で、30℃では顕著なメタン生成活性が確認できた。これは密閉型DHS装置内が嫌気的狀態になっていたため（回収ガス中の酸素は検出限界（0.03%）以下）、前段の嫌気性処理装置から流出してくるメタン生成古細菌がスポンジ担体に保持されて、水温が高い夏季において機能していたためではないかと考えられる。したがって、水温が高い夏季において空気供給量を増加させても回収メタンガス濃度を自燃可能な濃度である30%以上を維持できた要因の1つは密閉型DHS装置内におけるメタン生成であると考えられる。

溶存メタンのガス化回収のため密閉型DHS装置には空気を供給していた。そのため運転開始直後は回収ガス中に酸素が検出されていたが、運転の継続に伴って検出されなくなった（図16(d)）。これは、スポンジに保持された微生物による有機物分解もしくは硫化物の生物酸化の2通りもしくは両方が考えられる。しかしながら、回収ガス中の二酸化炭素濃度は運転期間中において空気供給量を変更しているにもかかわらず、ほぼ一定であったこと、またCODが装置内であまり除去されていない一方で、本装置への流入硫酸塩濃度はゼロであるのに対し、流出水中の硫酸塩濃度は25 mgSO₄²⁻/L程度であった事などから、供給空気中の酸素は好気性微生物による有機物の酸化反応よりも、硫化物の生物学的酸化反応に優先的に消費されたものと推測される。この事は、本装置内のスポンジ表面には、運転日数を重ねるにつれて固体硫黄の蓄積が観察されていた（データ非表示）事や、細菌の16S rRNA遺伝子に基づいたクローン解析で硫黄酸化細菌が検出されたことから支持されるものである。

（iii） 密閉型DHS装置保持汚泥の微生物群集

密閉型DHS装置のスポンジ担体保持汚泥は、*Betaproteobacteria*や*Gammaproteobacteria*といった活性汚泥で優占して検出されるグループの細菌^{15, 16)}および、嫌気性汚泥で比較的多く検出される*Bacteroidetes*や*Firmicutes*¹⁷⁾が主要な細菌であった。本装置は植種を行わずに実験を開始したため、装置内に保持された微生物は、流入水（=前段嫌気性処理槽からの流出水）中に含まれる微生物がスポンジに捕捉され増殖したものと考えられる。嫌気処理槽からの流出水には嫌気性細菌が含まれるが、実下水の処理を行っているEGSBリアクターの流出水には流入下水に由来する細菌も含まれることが知られている¹⁾。また、本装置は溶存メタンを回収するため、酸素を含んだ空気を供給しているがその酸素は全て消費されており、したがって装置内には好気～嫌気にわたる様々な条件が形成されているはずである。このような特殊な条件であったため、本装置の汚泥は活性汚泥と嫌気性汚泥の両方の特徴的な微生物を保持していたと考えられる。

溶存メタンガスの回収を目的とした本装置において、メタン酸化細菌はメタンガス回収効率を低下させる生物学的な主要因として考えられる。しかしながら、既知のメタン酸化細菌に近縁なクローンは検出されず、またメタン酸化活性も非常に小さい値であった。メタン酸化細菌は有機物濃度が低い条件下でないと従属栄養細菌との競合に敗れてしまうことや、酢酸などの有機酸が存在する場合にはメタンよりも有機酸を優先して利用するメタン酸化細菌も存在することが知られている^{18, 19)}。このようなメタン酸化細菌の特性が本装置には有利に働き、生物学的なメタン酸化による回収メタンガス濃度の減少を回避できた

ものと考えられる。

2.2 ガス化回収実験のシミュレーション構築

メタン濃度30%以上のガスとして溶存メタンを回収しようとする、溶存メタン回収率は75%を切ってしまう実験結果であったが、DHSリアクターの高さやHRTによって回収率は変わると考えられる。そこで、溶存メタンがガス化回収される現象をモデル化（図20）し、シミュレーションから回収率への影響を検討する。

DHSリアクターの高さ方向に分割し、それぞれの微小区間でのメタン、窒素、二酸化炭素、酸素の物質移動に関して収支を考える。微小区間*i*における溶存ガスが気相へガス化する物質流束式は

$$F_i = K_L a (C_{L,i} - C'_{G,i}) \quad (1)$$

で表される。ここに、 F_i : 物質流束 (mmol/L/d)、 $K_L a$: 総括物質移動容量係数 (1/d)、 $C_{L,i}$: 溶存ガス濃度 (mmol/L)、 $C'_{G,i}$: 気相のガス濃度 (mmol/L) に平衡な溶存ガス濃度 (=ブンゼン係数×) (mmol/L)。また、微小区間*i*と*i+1*におけるガス流量 (L/d) の関係は

$$Q_{G,i} = Q_{G,i+1} + \sum_{j=CH_4, N_2, CO_2, O_2} F_{i,j} \times 22.4 \times \Delta V \quad (2)$$

である。ここに V_L : 微小区間の体積 (L)。液相の溶存ガス濃度が定常状態になっていない場合、微小区間*i*での、ある時刻 t から $t + \Delta t$ 後の溶存ガス濃度 (mmol/L) を差分表示で示すと

$$C_{L,i}^{t+\Delta t} = C_{L,i}^t + \frac{\Delta t}{V_L} (Q_L C'_{L,i-1} - Q_L C'_{L,i} - F_i \Delta V) \quad (3)$$

となる。ここに V_G : 微小区間のスポンジ担体の体積 (L)、 Q_G : 排水流量 (L/d)。同様に、 $t + \Delta t$ 後の気相のガス濃度 (mmol/L) は

$$C'_{G,i}^{t+\Delta t} = C'_{G,i}^t + \frac{\Delta t}{V_G} (Q'_{G,i+1} C'_{G,i+1} - Q'_{G,i} C'_{G,i} + F_i \Delta V) \quad (4)$$

である。ここに V_G : 微小区間の気相の体積 (L)。上式(1)、(3)、(4)はメタン、窒素、二酸化炭素、酸素に対して成立し、上部から流入する嫌気性処理水の各溶存ガス濃度と下部から供給する空気の各ガス濃度の境界条件を設けることで、定常状態におけるDHSリアクター内の各溶存ガス濃度および気相のガス濃度プロファイルを計算することができる。ただし、酸素はリアクター内において生物学的に速やかに消費されることが考えられるため、液相中の溶存酸素濃度はゼロと仮定する。なお、式中の未知数 $K_L a$ は別途実験より評価したところ、排水の流下速度 (m/h) と関係があり、次の実験式を得た。

$$K_L a = 210v / (0.31 + v) \quad (5)$$

上記の数学的モデルを用いて、回収ガスのメタン濃度が30%になる条件を検討するために、一例としてDHSリアクター高さ4、8、12mを想定したシミュレーションを行った（図21）。HRTを長くする、またはリアクターを高くすれば、溶存メタン回収率を上げることができる。

しかし、例えば、回収ガスメタン濃度30%で溶存メタン回収率90%を達成しようとする、高さ4mのリアクターではHRTが10h、HRTを短く4hにすれば高さ12mのリアクターになり、溶存メタンの大気放散を防止し高い回収率を得ようとするDHSリアクターは巨大になる。

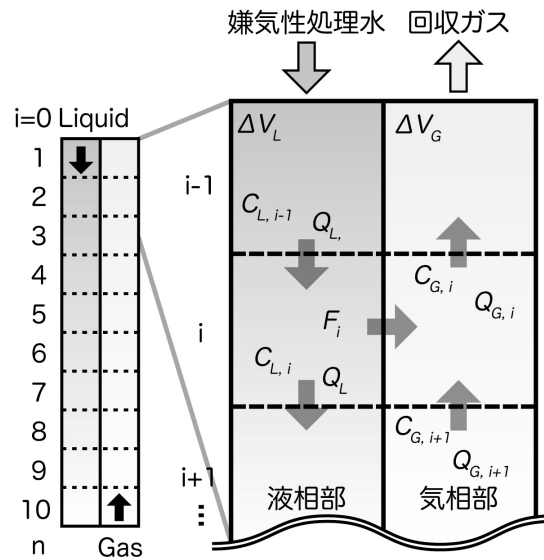


図20 DHSリアクター内での物質移動現象のモデル概念図

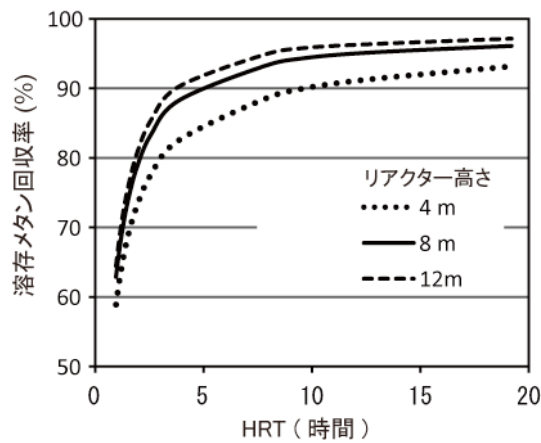


図21 回収ガスメタン濃度30%を達成するためのHRTと回収率の関係

参考文献

- 1) 大河原正博, 西山桂太, 山口隆司, 珠坪一晃, 井町寛之, 原田秀樹, 大橋晶良 (2007) Expanded Granular Sludge Bed (EGSB) リアクターによる実下水処理特性の評価, 環境工学研究論文集, 44, 579-587.

- 2) 江口拓, 大橋晶良, 原田秀樹 (2003) UASB下水処理水の後段処理DHSリアクター内での溶存メタンの微生物酸化と物理的消散, 日本水環境学会年会講演集, 37, 189.
- 3) Syutsubo K., Sinthurat N., Ohashi A. and Harada H. (2001). Population dynamics of anaerobic microbial consortia in thermophilic granular sludge in response to feed composition change, *Water Sci. Technol.*, 43, 59-66.
- 4) Daims H.,A. Bruhl, R. Amann, K. H. Schleifer, and M. Wagner. (1999) The domain-specific probe EUB338 is insufficient for the detection of all Bacteria: Development and evaluation of a more comprehensive probe set, *System. Appl. Microbiol.*, 22, 434-444.
- 5) Weisburg, W. G., S. M. Barns, D. A. Pelletier, and D. J. Lane. (1991) 16S ribosomal DNA amplification for phylogenetic study, *J. Bacteriol.*, 173, 697-703.
- 6) 東京天文台 (1980) 理科年表, p.物162, 丸善 (株), 東京.
- 7) Kelly, D.P., Uchino, Y., Huber, H., Amils, R., and Wood, A.P. (2007) Reassessment of the phylogenetic relationships of *Thiomonas cuprina*, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 57, 2720-2724.
- 8) Kelly, D.P., and Wood, A.P. (2000) Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov., *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 50, 511-516.
- 9) Inagaki, F., Takai, K., Nealson, K.H., and Horikoshi, K. (2004) *Sulfurovum lithotrophicum* gen. nov., sp. nov., a novel sulfur-oxidizing chemolithoautotroph within the epsilon-Proteobacteria isolated from Okinawa Trough hydrothermal sediments, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 54, 1477-1482.
- 10) Schlötelburg, C., Von Wintzingerode, F., Hauck, R., Hegemann, W., and Göbel, U.B. (2000) Bacteria of an anaerobic 1,2-dichloropropane-dechlorinating mixed culture are phylogenetically related to those of other anaerobic dechlorinating consortia, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 50, 1505-1511.
- 11) Bedard, D.L., Ritalahti, K.M., and Löffler, F.E. (2007) The Dehalococcoides population in sediment-free mixed cultures metabolically dechlorinates the commercial polychlorinated biphenyl mixture aroclor 1260, *Appl. Environ. Microbiol.*, 73, 2513-2521.
- 12) Macalady, J.L., Lyon, E.H., Koffman, B., Albertson, L.K., Meyer, K., Galdenzi, S., and Mariani, S. (2006) Dominant microbial populations in limestone-corroding stream biofilms, Frasassi cave system, Italy, *Appl. Environ. Microbiol.*, 72, 5596-5609.
- 13) Lettinga, G., S. Rebac, S. Parshina, A. Nozhevnikova, J. B. van Lier, and A. J. M. Stams. (1999) High-rate anaerobic treatment of wastewater at low temperatures, *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 1696-1702.
- 14) Rebac, S., van Lier, J.B., Lens, P.N., Stams, A.J.M., Dekkers, F., Swinkels, K.Th.M., Lettinga, G. (1999) Psychrophilic anerobic treatment of low strength wastewaters, *Water Sci. Technol.* 39, 203-210.
- 15) Wagner M., Loy A., (2002) Bacterial community composition and function in sewage treatment systems, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 13, 218-227.
- 16) Manz W., Wagner M., Amann R., Schleifer K.-H., (1994) In situ characterization of the

- microbial consortia active in two wastewater treatment plants, *Water Res.*, 28, 1715-1723.
- 17) Takashi Narihiro, Takeshi Terada, Kae Kikuchi, Akinori Iguchi, Mizuyo Ikeda, Toshihiro Yamauchi, Koji Shiraishi, Yoichi Kamagata, Kazunori Nakamura and Yuji Sekiguchi. (2009) Comparative analysis of bacterial and archaeal communities in methanogenic sludge granules from upflow anaerobic sludge blanket reactors treating various food-processing, high-strength organic wastewaters, *Microbes Environ.* 24, 88-96 .
 - 18) Van Bodegom, P., Stams, F., Mollema, L., Boeke, S., Leffelaar, P. (2001) Methane oxidation and the competition for oxygen in the rice rhizosphere, *Appl. Envir. Microbiol.*, 67, 3586-3597.
 - 19) Dedysh, S. N., C. Knief, and P. F. Dunfield. (2005) *Methylocella* species are facultatively methanotrophic, *J. Bacteriol.* 187, 4665-4670.

(3) 残存溶存メタンのメタン酸化細菌による分解除去

密閉DHS型メタン回収装置の高さを非常に大きくすれば、メタン濃度30%以上のガス回収と共にメタン回収率90%以上が可能であるが、このような装置の高さは実用的とは言えず、密閉DHS型メタン回収装置で回収できなかった残存溶存メタンを後段の好気性DHSリアクターで微生物分解する方法を採用した方が適切と考えられる。そこで、密閉DHS型メタン回収装置からの処理水を好気性DHSリアクターに通水して、残存溶存メタンの微生物酸化の性能を調べ、メタン放散量を90%以上低減できるような運転方法を検討した。

3.1 溶存メタンのガス化回収およびメタン酸化の実証実験

3.1.1 実験方法

(i) 実験装置

実下水を処理しているミニパイロットUASBの後段に2基の密閉型DHSを直列に配置した(図22)。UASBは高さ4 m、内径0.2 mであり、リアクター上部にGSSを兼ね備えた円筒構造となっている。リアクター容量はGSSを含む155 Lである。植種に用いた汚泥は数年間下水を基質として供給した汚泥を用いた。1st DHSおよび2nd DHSは高さ2.0 m、縦横0.2 mの直方体構造である。リアクター容積は80 Lであり、内部のスポンジの充填率は44%である。充填してあるスポンジ担体は、断面二等辺三角形の三角柱スポンジ(30 mm×30 mm×200 mm)を46列均等に塩化ビニール板の両面に貼り合わせた、DHS-G2型のスポンジシートである¹⁾。スポンジシートを4列並べ、装置の内面にもスポンジシートを貼り付けた構造である。DHSの植種汚泥UASB処理水を使用し、実験開始前に水で微生物保持担体のスポンジを洗浄した。先ほども述べたが、1st DHSは、下部から空気を供給し上部でガスを回収する仕組みである。その空気供給量はPhase 1では375 L/m³/day、Phase 2では250 L/m³/dayで運転した。2nd DHSは、上部から空気を供給し、下部から空気を放出する仕組みであり、保持された汚泥による微生物酸化を狙った。空気供給量は2500 L/m³/dayで運転した。装置は全て屋内常温下(21~28℃)で運転した。下水の供給流量は2710 L/m³/day(420 L/day)であり、滞留時間は12.8時間(UASB: 8.8時間、各DHS: 2時間)で運転した。

(ii) 溶存メタン測定方法

溶存メタン分析用の排水サンプルは122 mLのバイアル瓶にサンプルをオーバーフローさせて満水採取した。20 mMの塩化第二水銀(HgCl₂)を1 mL添加することにより生物学的メタン酸化を抑制し、ブチルゴム栓とアルミシールで密栓をした。バイアル瓶のヘッドスペースを窒素で20 mL置換する。ウォーターバスで1時間程度振盪(25℃、100 rpm)させヘッドスペースからガスを採取し、ガス分析にはGC-TCD(Shimadzu GC-8A)を使用した。

(iii) 水質およびガス分析

システムの処理性能評価をすべく、経時的にDO、pH、ORP、温度を分析した。BOD、COD、SS、VSSは下水試験法に従った。アンモニア、硝酸、亜硝酸、硫酸塩は高速液体クロマトグラフ(HPLC; Shimadzu LC 20 -ADsp)で分析した。バイオガスの分析にはGC-TCDを用いた。

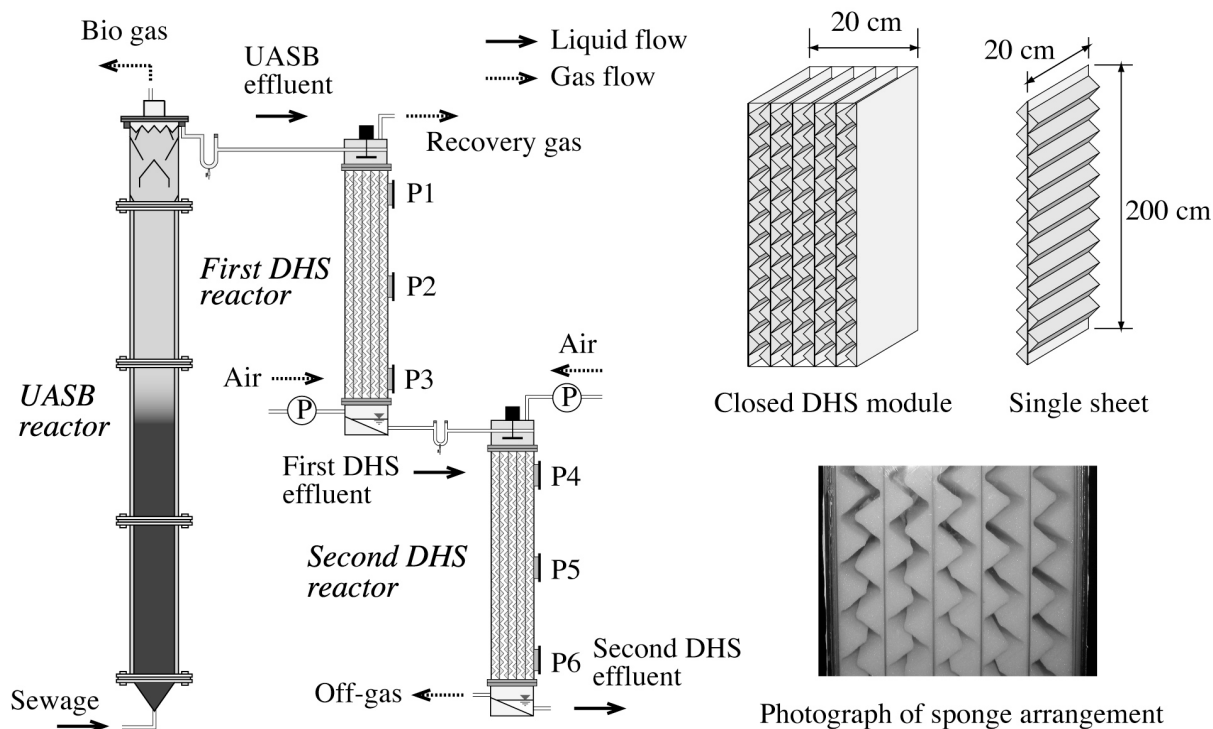


図22 UASBと二段式密閉型DHSリアクター

(iv) 保持汚泥のサンプリング

保持汚泥のサンプリングは運転開始110日目（1st DHS）と112日目（2nd DHS）に行った。DHSリアクターの各ポート（1st DHS：P1, P2, P3、2nd DHS：P4, P5, P6）よりスポンジを3列ずつランダムに剥がし、サンプルとなる汚泥を得た。スポンジに補足された汚泥を圧搾、遠心分離（10000 rpm × 5 min）を繰り返すことで、スポンジ内の汚泥を全量採取した。同時にリン酸緩衝液（pH7.2）による基質洗浄も行った。その後、緩衝溶液にて希釈し各ポート全て等量の汚泥サンプルとした。この汚泥サンプルより、汚泥濃度、メタン酸化活性、メタン生成活性、硫黄酸化活性、酸素利用速度を分析した。

(v) 微生物活性実験

DHSリアクター（1st DHS, 2nd DHS）に保持された汚泥のメタン酸化活性を把握する為に、メタン酸化活性試験を行った。122 mLのセラムバイアル瓶に、NMS培地（ATCC medium 1306）と汚泥を22 mLになるように調整し投入した。ブチルゴム栓とアルミキャップで密栓した後、基質となるメタンをガラスシリンジで20 mLセラムバイアルに加圧投入した（メタン：酸素=1：1）。培養にはシェイキングバスを用い、温度は25℃、振盪数は100 rpm/min条件下で振盪培養を行った。ヘッドスペースのサンプリングを経時的に行い、メタン濃度をGC-TCD（Shimadzu, GC-8A）にて分析を行った。

メタン生成活性試験は1st DHSリアクターの保持汚泥を採取し分析した。実験方法はSyutsuboらの方法に従った²⁾。基質には、酢酸および水素を用いた。酢酸基質はバイアル内濃度が200 mg COD・L⁻¹となるよう調整した。水素基質は水素を40 mLと二酸化炭素を10 mL

ガラスシリンジで加え、バイアル瓶内の水素と二酸化炭素の割合が80:20になるようにした。分析にはGC-TCD (Shimadzu, GC-8A) を使用し、メタン濃度を経時的に分析した。

硫黄酸化活性試験は、1st DHSリアクターの保持汚泥を採取して行った。基質にはチオ硫酸ナトリウム溶液 (200 mg S·L⁻¹) を用いた。バイアル瓶に汚泥と基質を入れ、酸素は大気中から取り込ませた。基質注入直後のサンプル溶液を初期値とした。分析には高速液体クロマトグラフィ (Shimadzu LC 20-ADsp) を使用しチオ硫酸ナトリウムの濃度を経時的に分析した。

酸素利用速度試験は2nd DHSの保持汚泥を採取して行った。実験方法はTandukarらの方法に準じて行った³⁾。基質には酢酸を用いた。容量100mLのDO瓶に汚泥と基質およびミネラル水を混和させた。ミネラル水は下水試験法に記してあるBDO分析に使用する溶液を用い、同時に硝化抑制を行うためにATUの添加も行った。分析にはDOメーター (YSI 5100) を用いた。直線が得られた後、分析を終了した。なお、上記の微生物活性試験は全て25℃で行った。

(vi) 保持汚泥の微生物群集解析

サンプルからのDNA抽出にFast DNA SPIN Kit for Soil (Q-BIO gene) を用いた。抽出DNAからPCR増幅する為のプライマーセットはバクテリアの16S rRNA遺伝子領域を標的としたプライマーセット (EUB338f-mix, Univ1492r-M) を用いた⁴⁾。PCR反応は、94℃ : 5min、(94℃ : 30sec, 50℃ : 30sec, 72℃ : 80sec) × 20cycle、72℃ : 4minで行った。その後、各PCR産物をアガロース電気泳動にて、PCR産物の確認を行った。PCR産物の精製にはQIAquick PCR Purification kit (QIAGEN) を用い、クローニングにはTOPO XL PCR Cloning Kit (Invitrogen) を用いた。シーケンスはTKARAに外注委託した。得られたシーケンスから、FastGroupII⁵⁾にて、相同性97%以上でグルーピングを行ったのち、代表クローンをRebosomal Database ProjectおよびArbプログラムにて、系統解析を行った⁶⁾。

3.1.2 実験結果

(i) UASBから発生するメタンの挙動

運転期間約360日間の下水の平均COD濃度は337 mg/Lであった。流入下水はUASB内で処理され、運転開始直後のCOD濃度は180 mg/Lであった。その後、処理水濃度は徐々に減少し、運転開始40日目の処理水は70 mg/Lまで低下した (図25(A))。運転開始50日付近から処理水濃度の上昇傾向が見られ、処理水は不安定な値を示していた。運転期間を通してのUASB処理水の平均COD濃度は126 mg/Lであり、平均除去率は63%であった。

排水処理の過程で、UASBから発生するメタンの形態は一般的にガスとして回収出来るメタンガスと水中に溶存してあるメタンガスがある。図23(A, B)に運転期間中の気温とUASBから発生するメタンの行方を示した。その結果、生成するメタンガスは、気温の受け、著しく増減する傾向を示した。運転開始直後、気温の上昇に伴いメタンガスとして回収できるメタン量は徐々に増加した。夏の生成メタンガス量は平均80.2 NL CH₄/m³/dayであった。気温が低下するに従い、生成メタンガス量は減少する傾向を示した。冬の生成メタンガス量は34.6 NL CH₄/m³/dayであった。生成メタンガス量に付随して、生成ガスのメタン濃度も減少傾向を示した (図23(B))。夏のメタン濃度は74%あり、冬では64%であった。秋の生

成メタンガス量は57.9 NL CH₄/m³/dayであったが、春は秋より生成メタンガス量は増加し、その量は88.6 NL CH₄·m⁻³·day⁻¹であった。生成されたメタンガスに対し、溶存メタンガスは運転期間通して、ほぼ一定量（平均70.7 ± 11.2 NL CH₄/m³/day）溶存されていた。溶存メタンと温度との関係を示しても、温度依存性はないと言える（図23(B)）。夏の全生成メタンガス（生成メタンガス+溶存メタン）に対する溶存メタンの割合は、45%であり、冬は64%であった。

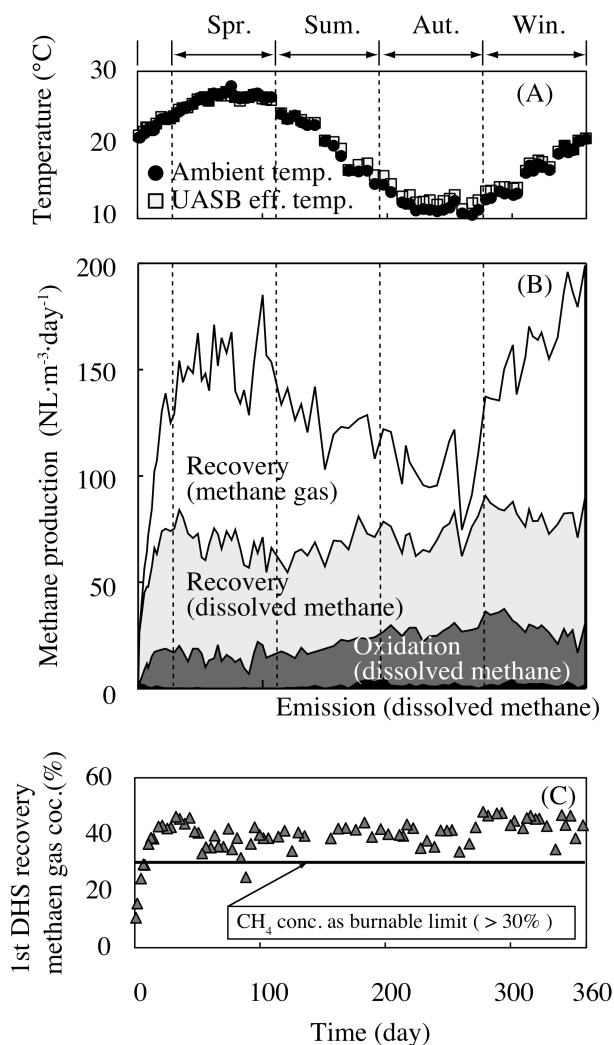


図23 連続実験結果； (A) 温度 (B) UASBから発生するメタンの挙動 (C) 1st DHS回収メタンガス濃度

(ii) 密閉型DHSによる溶存メタン回収および酸化

溶存メタン回収を目的とする1st DHSでは、自然可能濃度のメタンガスを得ることを目的としている。そのDHSリアクターにおいて、運転開始直後の流入メタン濃度は定常に達していなかった為、回収メタン濃度30%を下回っていた（図23(C)）。だが、溶存メタン濃度が

上昇するまで運転を継続したところ、溶存メタン濃度が70 mg COD/Lを超えた所で、回収濃度30%を達成した。その後、流入溶存メタンの低下に伴い、回収メタン濃度も徐々に低下する傾向を示した。そして、運転開始89日目で回収メタン濃度30%を下回った。この要因として、気温上昇による溶存メタンの溶解度の低下が考えられた。しかしながら、本装置は常温環境下で制御している為、温度の調節は困難であった。そこで、メタン濃度30%を維持する為、89日目以降は、空気供給量を375 L/m³/dayから250 L/m³/dayに減らして運転を試みた。その結果、再びメタン濃度30%以上を維持した。このことから、空気供給量を調節することで、回収メタン濃度は上昇することが判明した。1st DHSに流入する溶存メタン (UASB eff.) の増減に対して、流出する溶存メタン濃度も増減する傾向を示している (図23(B))。夏の溶存メタンの除去率 (回収率) は約75%であり、冬では約60%であった。なお、運転期間中の回収ガス組成はメタン37%、二酸化炭素6%、窒素58%であった。酸素濃度は検出限界以下であった。以上の結果を元に、図3にUASB処理水の溶存メタンを100%とした時の密閉型DHSのメタンバランスを示した。溶存メタンは1st DHSにて65.8%が回収され、未回収の溶存メタンは34.2%であった。

2nd DHSでは、主に1st DHSで処理しきれなかった溶存メタンと有機物を処理する。流入する溶存メタンは平均18.5 mg COD/Lであり、流入溶存メタン濃度にほとんど左右されることなく運転期間を通して、安定した溶存メタンの酸化処理が行われた (図23(B))。流出した溶存メタン濃度は平均0.1 mg COD/Lであった。また、ガス体として流出するメタン量は処理水1L当り0.22 ±0.1 mg COD/Lであった。UASB処理水の溶存メタンに対し、2nd DHSにて流出した溶存メタンの割合はわずか0.7%であった (図24)。

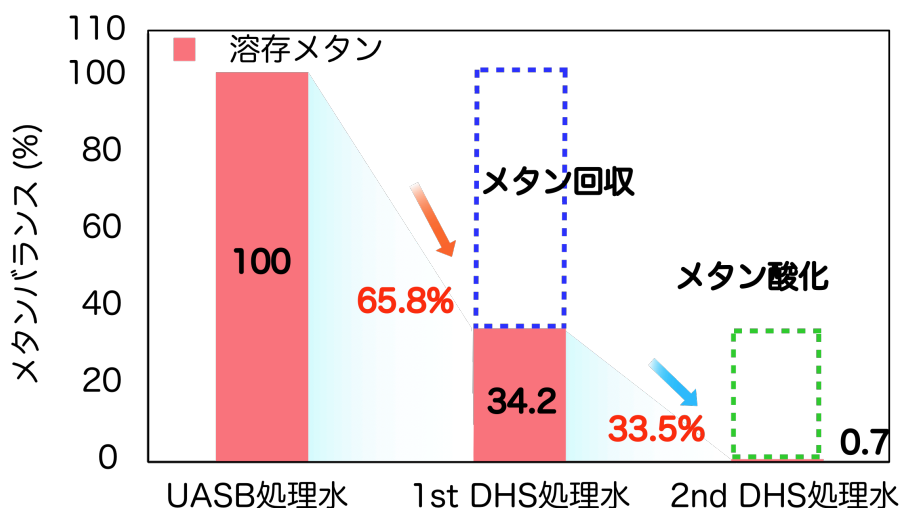


図24 メタンバランス

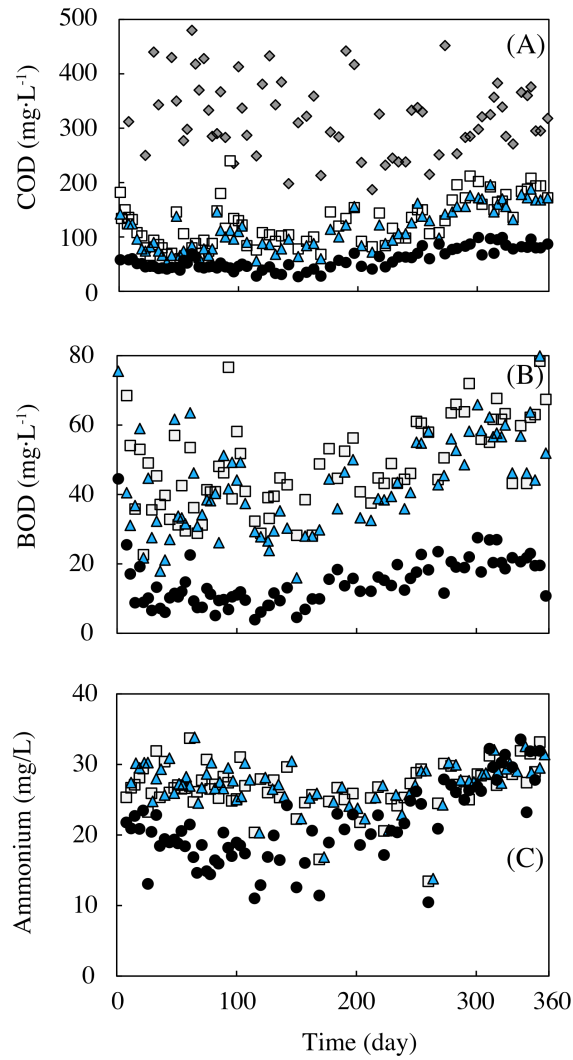


図4 連続実験結果；(A) BOD，(B) COD，(C)アンモニア

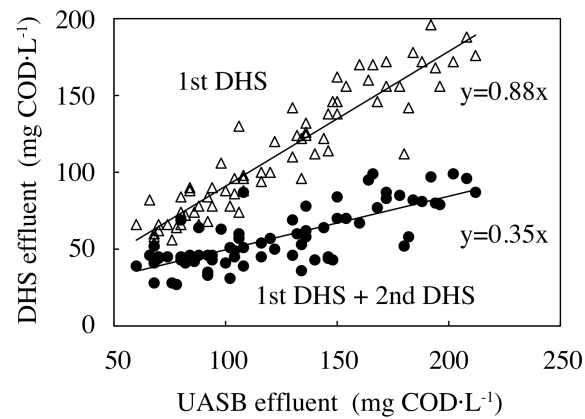


図5 UASB処理水と各DHSから排出されるCODの関係

表5 季節毎のリアクターパフォーマンス (運転期間 360 日)

Season Term	Summer 2008 6/23 - 9/22			Autumn 2008 9/23 - 12/22			Winter 2008 12/23 - 2009 3/22			Spring 2009 3/23 - 6/22 (Delete start up term)			All season 2008 6/4 - 2009 5/29		
	Sewage	UABS	1st DHS 2nd DHS	Sewage	UABS	1st DHS 2nd DHS	Sewage	UABS	1st DHS 2nd DHS	Sewage	UABS	1st DHS 2nd DHS	Sewage	UABS	1st DHS 2nd DHS
Temperature (°C)	23.5 - 26.5			14.6 - 24.2			10.5 - 13.7			13.2 - 20.8			13.2 - 20.8		
COD (mg COD/L)	369	103	86 47	331	106	90 42	295	127	120 65	325	180	168 86	337	126	112 58
BOD (mg/L)	-	43	39 11	-	41	32 10	-	51	45 17	-	61	56 22	-	49	42 15
SS (mg/L)	121	43	32 17	120	33	29 10	108	36	35 19	97	83	76 31	122	47	40 19
NH4+ (mg/L)	21.1	27.4	27.9 18.4	22.9	26.8	27.2 21.3	21.8	25.4	25.5 22.1	27.3	29.2	29.7 29.2	22.9	26.8	27.2 21.3
NO2- (mg/L)	0.0	0.0	0.0 0.1	0.0	0.0	0.0 0.1	0.0	0.0	0.0 0.1	0.0	0.0	0.0 0.0	0.0	0.0	0.0 0.1
NO3- (mg/L)	0.1	0.0	0.0 7.4	0.0	0.0	0.0 5.1	0.0	0.0	0.0 3.3	0.0	0.0	0.0 2.0	0.0	0.0	0.0 5.1
SO4- (mg/L)	20.2	5.6	20.6 25.5	24.8	5.4	18.5 27.6	30.2	5.7	16.8 29.1	26.1	4.7	16.4 28.5	24.8	5.4	18.5 27.6
Dissolved methane (mg COD/L)	-	73.7	16.7 0.0	-	72.2	22.6 0.2	-	78.5	30.2 0.2	-	84.5	29.2 0.2	-	74.7	22.5 0.1

(iii) 排水処理パフォーマンス

本処理プロセスでは、下水処理を対象にしている為、排水処理としての機能も果たさなければならない。そこで、有機物処理性の評価として、BOD、COD、アンモニアの経日変化を図25に示し、季節毎の処理水質を表1に示した。下水を除去平均 337 ± 87 mg COD/Lの濃度で流入する下水をUASBにて処理すると、平均処理水質は 126 ± 43 mg COD/Lとなった。分解されたCOD成分の内訳を見ると、メタンガスが70 mg COD/L、溶存メタンが75 mg COD/L、硫酸塩還元が23 mg COD/Lとなっていた。残りは蓄積や微量重金属の酸化などに利用されたと考えられる。冬から気温が上昇する春にかけては、UASBからの汚泥ウォッシュアウトが頻繁に観測され、UASB処理水は悪化した。

溶存メタンを回収する1st DHSの有機物処理性能は、運転期間通してUASB処理水をほとんどポリッシュアップすることが出来ず、処理水質は112 mg COD/Lであった。一方、溶存メタン酸化型DHSでは、有機物分解が可能であり、処理水質は58 mg COD/Lであり、1st DHSで除去できなかった有機物の多くを除去することが可能であった。DHS処理水質は、流入するUASB処理水質に依存していると考えられたため、UASB処理水に対する、DHSの処理水との関係を示したところ、比例の関係が見られた(図26)。1st DHSは $y=0.88x$ の関係であり、除去率は12%であることが分かる。また2nd DHSでは、 $y=0.35x$ であった。これは、流入するUASB流入水のCODを溶存メタン回収型DHSと酸化型DHSにて65%除去出来ることを意味している。また、流入下水に対する最終処理水の除去率は83%であった。BODについてもCODと同様の傾向を示しており、平均処理水質は15 mg/Lであった。DHSにおける硝化(アンモニア酸化)反応は、夏期で最も高く、硝化率は33%であった。しかし、季節が温暖な夏から冬に進につれ、硝化率は低下する傾向が見られた。冬期での硝化率は、13%であった。

(iv) 酸素消費速度

通常、開放系のリアクターでは、流入するメタンの95%は揮散することが知られているため^{7,8)}、溶存メタン酸化に利用される酸素量は僅かである。また、開放系である為、酸素量は無限に供給される。リアクターを密閉型にし、空気供給量を定量することで、供給した酸素がどのような酸化に利用されたのか把握できる。1st DHSに流入する硫酸塩濃度は運転期間通してほぼ一定であり、その濃度は5.4 mg/Lであった。空気供給量 $250 \text{ L/m}^3/\text{day}$ で運転した期間における処理水の硫酸塩濃度は18.5 mg/Lであることから、供給した酸素のうち57%は硫黄酸化に利用された。また、空気供給量 $375 \text{ L/m}^3/\text{day}$ で運転した期間の硫黄酸化に寄与する酸素消費率は、48%であった。残りは、有機物酸化やメタン酸化に利用されと考えられる。しかし、リアクターのポート2で、酸素濃度を分析したところ、検出限界以下であった。すなわち、1st DHSの半分は嫌気的環境下にある。そのため、有機物分解は、嫌気と好気によって進んでいる。また、メタン酸化も進行するがメタン生成も進行する、よって、残りの酸素消費の行方は正確に求めることが出来ない。

2nd DHSに流入する空気量は $2500 \text{ L/m}^3/\text{day}$ であり、供給した酸素量を $750 \text{ g O}_2/\text{m}^3/\text{day}$ となる。各酸化反応に利用される酸素消費量は、季節(温度)によって微生物酸化速度の違いがあると考えられる為、季節毎の酸素消費量を示した(図27)。その結果、運転開始後の有機物酸化は $209 \text{ g O}_2/\text{m}^3/\text{day}$ であり、溶存メタンは $83 \text{ g O}_2/\text{m}^3/\text{day}$ であった。また、ア

アンモニア酸化に占める割合は比較的多く、流入酸素（750 g O₂/m³/day）のうち、24%であった。1st DHSで酸化出来なかった硫化水素などの硫黄分は20 g O₂/m³/dayであった。微生物が利用することが出来なかった流出酸素は135 g O₂/m³/dayであった。流入させた酸素の750 g O₂/m³/dayのうち、123 g O₂/m³/dayは、自己分解などに利用されたと考えられる。以降、季節変化に伴う温度低下により、アンモニア酸化に消費される割合は減少した。秋になると15%、冬では7%と減少した。温度低下によって、アンモニア酸化細菌が著しくダメージを受けていることがわかる。また、温度が上昇する春では、アンモニア酸化が進行していなかった。一方、1st DHSの溶存メタン回収率は気温低下に伴って減少するため、2nd DHSに流入する溶存メタン濃度は上昇している（図23(A, B)）。流入溶存メタンの上昇に伴い、2nd DHSの酸素消費は増加した。そのメタン消費占める酸素消費量は秋で13%であり、冬では21%であった。また、微生物が利用できない流出酸素量は温度が減少する冬で最も高く275 g O₂/m³/dayであり、夏は135 g O₂/m³/dayであった。

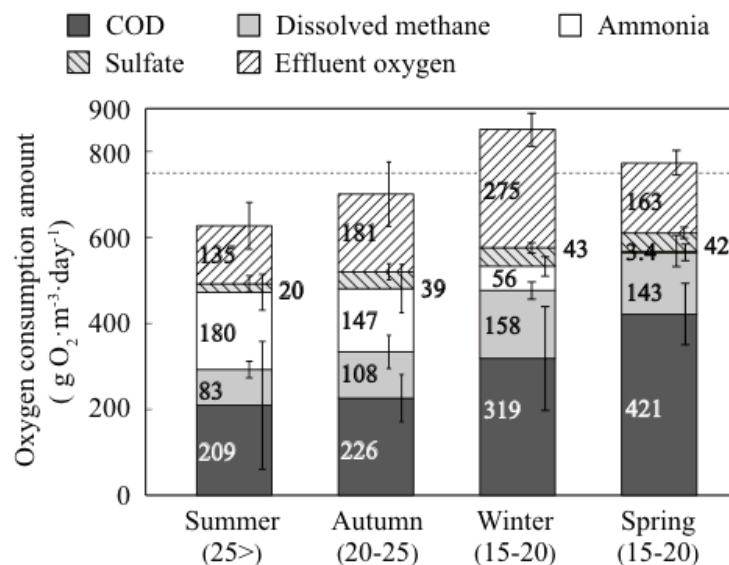


図27 2nd DHS内の酸素消費量

(v) 微生物活性

以上のリアクターパフォーマンスから、1st DHSの保持汚泥では硫黄酸化活性、メタン生成活性、メタン酸化活性を把握した。硫黄酸化活性を測定したところ、リアクター下部（P3）の活性が最も高かった（図28(A)）。その活性は0.79 g COD/g VS/dayであり、中部（P2）では、0.35 g COD/g VS/day、上部（P1）では0.40 g COD/g VS/dayであった。次に、酸素を必要とするメタン酸化活性を測定した（図28(B)）。その結果、1st DHSのメタン酸化活性は各ポートほとんど変わらず低活性であった。硫黄酸化活性が著しく高かったP3では、メタン酸化活性は0.005 g COD/g VS/dayと硫黄酸化活性に比べ、2オーダー以上低かった。流入酸素の多くは活性の高い硫黄酸化に消費されることが改めてわかった。また、リアクターP2の酸素濃度を測定すると検出限界以下であり、リアクターの中部から上部にかけて、半分以上は嫌気環境であると考えられる。そこで、メタン生成活性を測定した（図28(C)）。

P3では、メタン生成活性はほとんど見られず、嫌気環境であるP1およびP2で活性が見られた。

良好なメタン酸化および有機物酸化が行われていることから、2nd DHS内の保持汚泥のメタン酸化活性値および有機物酸化活性値を把握した。メタン酸化活性はP4で0.109 g COD/g VS/dayと最も高い活性を有していた（図28(D)）。下部に進むに連れ、活性値は徐々に低下した。流入酸素量の約40%の有機物酸化に消費していた2nd DHSの有機物酸化活性は、メタン酸化活性と同じくP4で最も活性が高く、0.104 g COD/g VS/dayであった。下部に進むに連れ、活性値は徐々に低下した。メタン酸化と有機物酸化はほぼ同じ様な活性値を有していることが分かった。

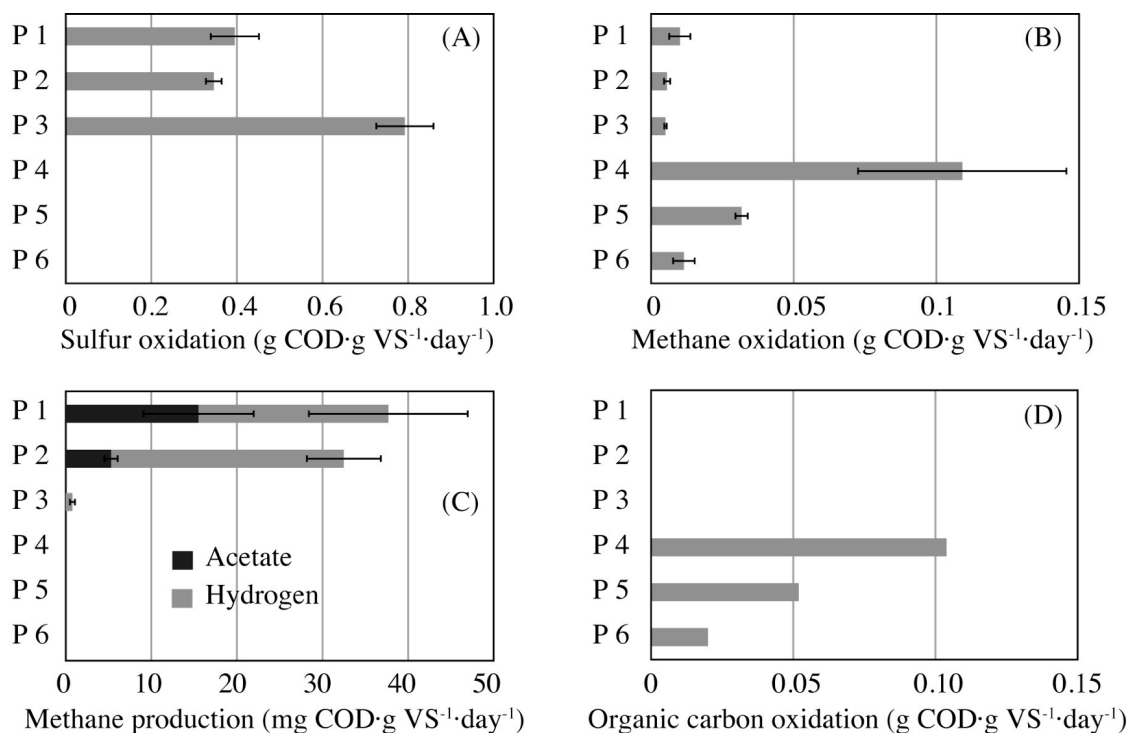


図28 微生物活性実験結果；(A)硫黄酸化活性値，(B)メタン酸化活性値，(C)メタン生成活性値，(D)有機物酸化活性値

(vi) 微生物群集解析

(v) に示したバッチ実験の結果からメタン回収型DHSリアクターとメタン酸化型DHSリアクターでは、異なる微生物群で構成されていると考えられる為、1st DHSのP3と2nd DHSのP4においてバクテリアをターゲットとした16S rRNA遺伝子に基づいたクローニング解析を行った（表6）。その結果、1st DHS P3夏期汚泥では、Deltaproteobacteriaに属する硫酸塩還元菌やBacteroidetesなどの嫌気性微生物が目立った。硫酸化細菌に属する *Aciditibacillales*、*Sulfurovum*や*Sulfricurvum*は7/95クローンと多く検出された。冬期汚泥では、*Aciditibacillales* が59クローン検出され、*Sulfricurvum*なども含めると硫酸化細菌群は94クローン中67クローンも検出された。このように、1st DHSリアクター内で

表6 16S rRNA 遺伝子をターゲットとしたクローニング結果

Phylogenetic group	P3		P4	
	Summer	Winter	Summer	Winter
Gammaproteobacteria				
Methylobactor			2	
Methylomicrobium			2	
Methylocaldum	1			6
Methylomonas				4
Unclassified Methylococcaceae				3
Acidithiobacillales	1	59		
Xanthomonadales		5	10	5
Pseudomonadales		1	4	13
Other Gammaproteobacteria	1	2	10	1
Alphaproteobacteria				
Methylocystis		1		4
Rhodospirillales			2	3
Other Alphaproteobacteria		1	2	3
Epsilonproteobacteria				
Sulfurovum	4			
Sulfuricurvum	2	7		
Sulfurospirillum		1		
Other Epsilonproteobacteria	2	1	1	1
Betaproteobacteria				
Burkholderiales	1		4	5
Rhodocyclales	1		4	4
Methylophilales			1	2
Neisseriales	9		1	
Deltaproteobacteria				
Desulfobacteraceae	2			
Desulfovibrionales	3	1		
Desulfurellales		1		
Syntrophobacterales	7			
Other Deltaproteobacteria	4		2	1
Bacteroidetes	16		19	13
Firmicutes	3	14	8	6
Actinobacteria	8		2	8
Acidobacteria			9	
OP5	5		2	
Chloroflexi	2		2	
Chlorobi	4		1	
Chlamydiae	3		1	
Flavobacteria				9
Verrucomicrobia	5			1
Other Bacteria	11		4	2
	95	94	93	94

は、硫黄酸化細菌が優占していることが明らかとなった。また、メタン酸化細菌は夏期と冬期で1クローンずつ検出された。しかし、夏期は、Gammaproteobacteriaに属する *Methylocaldum* (Type Iメタン酸化細菌) であり、冬期はAlphaproteobacteriaに属する *Methylocystis* (Type IIメタン酸化細菌) であった。一方、2nd DHSリアクターでは、Gammaproteobacteriaに属する *Xanthomonadales* や *Pseudomonadales*、*Mthantrophs* が目立ち、Bacteroidetes も比較的多く検出された。夏期P4におけるメタン酸化細菌は Gammaproteobacteriaに属する *Methylobactor*、*Methylomicrobium* が2クローンずつ検出された。しかし、冬期においては、夏期に検出されたメタン酸化細菌群は検出されなかった。また、検出されたクローン数も94クローン中17クローンと全体の約20%を占めた。検出されたType Iメタン酸化細菌は *Methylocaldum*、*Methylomonas* であった。さらに、Type IIメタン酸化細菌 *Methylocystis* が4クローン検出された。また、メタンを酸化する際の間mediate代謝物であるメタノールを資化する *Methylophilales* はP4において検出された。このように、1st DHSリアクターと2nd DHSリアクターでは、存在する微生物群集は、違うことが明らかとなった。さらに、溶存メタンの酸化分解は、夏期と冬期では異なるメタン酸化細菌群によって進行していたことが明らかとなった。

3.1.3 考察

(i) 溶存メタン回収

1st DHSの回収メタン濃度は流入の空気供給量に影響されると考えられる。そこで、自然可能なメタン濃度30%以上で回収する為に、リアクターに供給する空気供給量を変化させて運転した。初期空気供給量375 L/m³/dayで運転したところ、我々が目標とするメタン濃度30%以上を達成した。そのため、空気供給量375 L/m³/dayの条件で運転を続けたが、運転開始89日目にして回収メタン濃度が30%を下回った。回収メタン濃度を上昇させる為、空気供給量を減少させる必要があった。しかし、空気供給量をどの程度減らして良いのか分からなかった為、約33%減の250 L/m³/dayに調節した。その結果、回収メタン濃度は再び30%以上を達成した。このことから、溶存メタンを自然可能ガスで回収する事は比較的容易であることが示唆された。一方で、溶存メタンの回収率も重要となる。例えば、嫌気性処理プロセスから排出されるメタンガス濃度65%のような高いメタン濃度のガスを回収する事は可能である。しかし、1st DHSで、65%のメタンガス濃度を達成しようとするれば、溶存メタンの回収率はゼロに近くなる。高さ2.0 mの密閉型DHSを実験に用いて回収メタン濃度30%以上を達成する場合、メタン回収率は約70%となる。本実験装置において、回収メタン濃度の範囲は30%~65%となり、それに付随する溶存メタン回収率は70%~0%となる。もし、高さ2.0 mの密閉型DHSではなく、もっと高い密閉型DHSを用いた場合、自然可能濃度を達成しながらも、溶存メタン回収率は上昇すると考えられる。なぜなら、溶存メタン回収率は、排水の滞留時間や表面積に付随しているからである。現在のところ、実験では、実証していないため、これらの関係は詳しく調査する必要がある。

1st DHSから回収したガスは、大気中の空気を供給しているにもかかわらず、酸素はほとんど検出されなかった。さらに、1st DHSの中間ポート (P2) においても酸素はほとんど検出されなかった。実験結果より流入酸素の多くは硫黄酸化に利用されていることが分かっ

た。1st DHS流出の硫酸塩濃度は26.1 mg/Lであり、酸化に利用された酸素量を求めたところ、4.3 g O₂/dayであった。これは、供給した酸素量のうち、71.1%が硫黄酸化に利用された事になる。硫黄酸化活性試験と保持汚泥量から、硫黄酸化細菌による酸素消費速度を計算したところ、6.6~14.5 g O₂/dayであり、リアクター内の酸素消費量を十分に上回っていた。一方で、メタン酸化活性は硫黄酸化活性の2オーダー以上も低かった。この事は、メタン酸化による酸素消費が非常に低いものである事を意味している。また、微生物の観点から見ると、硫黄酸化細菌、メタン酸化細菌、有機物酸化細菌の酸素に対する親和性の報告があり、いずれも硫黄酸化細菌が酸素に対する親和性が高い事が分かっている⁹⁻¹¹⁾。この事からも、硫黄酸化は早い段階で進行する事が示唆できる。すなわち、供給した酸素の多くは、1st DHS下部で硫黄酸化反応に利用されると考えられる。また、1st DHSは溶存メタン回収のため空気の供給に制限があり、好氣的な高い有機物除去は見込めない。逆に空気供給量を高めるとメタン濃度30%を超える自然可能濃度で溶存メタンを回収する事ができない。

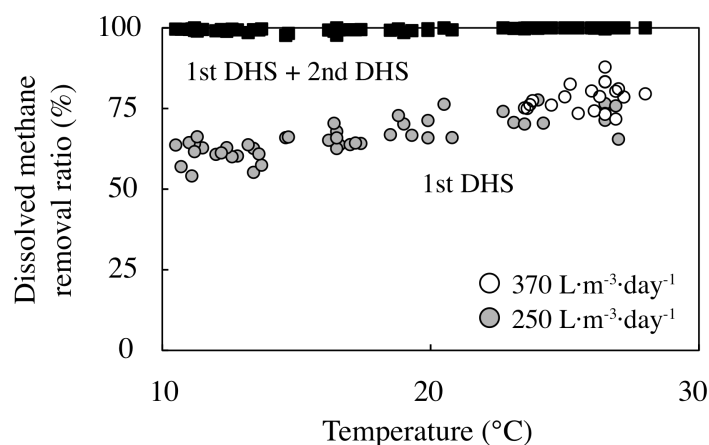


図29 溶存メタンの除去率と温度の関係

溶存メタンの回収は、空気供給量を頻繁に変えることなく、1年間通して自然可能濃度で回収することができた。冒頭でも述べたが、溶存メタンの回収は、気液平衡の原理で成り立っている。液相部から気相部へのメタンガス移動は、Fickの第一法則で表せられる。Fickの第一法則によると、気相部から液相部へ物質流束(F)は、拡散係数(D)と濃度勾配(dc/dx)に比例する。温度が25°C付近である夏期のUASBから発生する溶存メタン濃度は約70 mg COD/Lであり、温度が10°C付近になる冬期の溶存メタン濃度は約80 mg COD/Lである。このことから、温度が15°C低下すると、リアクターの気相部と液相部の濃度勾配は、1.14倍上昇することになる。一方、拡散係数にも温度の項が生ずる。拡散係数の対数は1/Tに比例すると報告されている¹²⁾。今回のように、温度が15°C低下すると、拡散係数は1.4倍低下する。以上のことから、温度が15°C低下すると物質流速Fは1.2倍低下することになる。実際、夏期の1st DHSの溶存メタン回収率は73%であり、冬期なると60%であることから、回収率は約82%低下している(図26)。このように、冬期では、溶存メタンは回収しづらくなることが分かる。もし、冬期で生成バイオガスのメタン分圧が低下し、溶存メタン濃度低くなった

場合、この空気供給量では自然可能濃度を達成することは困難である可能性が示唆される。その際には、空気供給量を減少させて運転することが望まれる。

(ii) 溶存メタンの微生物酸化

1st DHSでは化学量論的計算から流入酸素のうち約50%が硫黄酸化に利用されている。このことから、1st DHS内の主な酸化反応は、硫黄酸化反応である。また、活性試験の結果からも1st DHS P3で最も活性が高いことから、硫黄酸化反応はリアクター下部で起きていると考えられる。その1st DHS P3でクローニングをしたところ、多くの硫黄酸化細菌が検出された。特に*Acidithiobacilales*に着目すると、夏は95クローン中1クローンであったのに対し、冬の94クローン中59クローンになっていた。Halinenらは、堆積物からのバイオリッチングの温度影響を把握するために7°C、21°C、35°C、55°Cに振り分けて、硫黄酸化細菌を培養した。*Acidithiobacillales*に属する*Acidithiobacillus ferrooxidans*は7°Cで最も増殖し、21°C、35°C、55°Cで培養した系よりワンオーダー以上の菌体数であったと報告している¹³⁾。その他にも硫黄酸化細菌は低温でも硫黄酸化機能を失う事無く増殖すると言われている¹⁴⁾。このことから、硫黄酸化細菌は、他の微生物群に比べ、低温に強いこと、嫌気性処理水中の硫化水素は*Acidithiobacilales*によって、硫黄もしくは硫酸塩に酸化される(低温時)ことが判明した。

2nd DHSでは、1st DHSで未回収の溶存メタンを酸化分解することが可能であり、温度と溶存メタン除去の結果からも、その能力は温度への依存性はほとんどないことがわかる(図29)。微生物解析によって、溶存メタンの酸化取り巻く微生物群集を把握したところ、季節が変化すると、生息するメタン酸化細菌種は変化することがわかった(表6)。低温で活性を有するメタン酸化細菌はいくつか報告されている。Kevbrinaらは、温度の影響(低温)によるMethanotrophsの影響を把握するため、*Methylocystis*、*Methylomonas*、*Methylosinus*、*Methylobactor*の菌株で比増殖速度の実験を行った。その結果、全ての種は、10°Cで増殖することが可能であると報告している¹⁵⁾。また、*Methylobactor psychrophilus*の増殖可能環境は1°C~20°Cであり、最適な温度は6~10°C¹⁶⁾、*Methylosphaera hansonii*の増殖可能温度は0°C~20°Cであり、最適環境は10°C~13°C¹⁷⁾、*Methylomonas scandinavica*は15°Cが最適温度である¹⁸⁾などといった数多くの報告がある。クローニングの結果から、冬においては、報告されている通り、低温に耐性のある*Methylomonas*が検出された。6/17クローンも検出された*Methylocaldum*は、一般に45°C付近の好熱性細菌であるが¹⁹⁾、冬期の10°C環境下で検出されている。BLASTサーチでの相同性検索を行ったところ、近縁種との相同性は95%であった。そこで、系統樹上で近縁種をチェックしたところ、近縁種は全て未培養グループであった。同じく、Hatamotoらの報告は、人工排水でメタン酸化DHSリアクターを運転し、16S rRNAの系統解析を行ったところ、同じように*Methylocaldum*が多く検出されていた。また、pmoA遺伝子の系統解析によって、検出された*Methylocaldum*は未培養グループに属していることから、新規の*Methylocaldum*であると述べている²⁰⁾。本リアクターで検出された*Methylocaldum*もHatamotoらが行ったクローン解析と同じグループに属していることから、新規の微生物であると推測出来る。以上のことから、温度が低下しても溶存メタンの酸化分解に寄与する微生物は、温度変化に適応したMethanotrophsが増殖することで、年間通し

て溶存メタンを酸化分解出来ることが判明した。

(iii) リアクターパフォーマンス

嫌気性処理法で、有機系排水を処理するとメタンが発生する。当然、気温が高い方が微生物活性は高くなり、気温が低下すると活性は低下する。我々の実験結果であるメタン生成量すなわち生成速度は季節毎に変化があった(図23(A))。また、気温が低下するに連れ、ガスとして回収出来るメタンガス濃度も低下する現象が見られた(図30(A))。それに付随して、溶存するメタンガスも低下すると考えられる。しかし、今回は実験では溶存メタン濃度の低下は観測されなかった。これは、温度低下によるメタン溶解度の上昇によるものと、気相部のメタンガス分圧が低下したからである。先程も述べたが、25℃付近の溶存メタン濃度は約70 mg COD・L⁻¹であり、10℃付近の溶存メタン濃度は約80 mg COD・L⁻¹である(図30(C))。メタン濃度はそれぞれ約75%、約60%である。一方、メタンの溶解度は、25℃で30 mL/Lであり、10℃で42 mL/Lである(ブンゼンの吸収係数、メタン濃度100%)。15℃温度が低下するとメタンの溶解度は1.4倍上昇する。しかし、気相部であるバイオガスのメタン濃度が1.25倍減少するため、理論的にはUASBから排出されるメタン濃度は1.12倍上昇する。実験結果では、1.14倍上昇している。このことから、溶存メタン濃度は、気温が低下しても、殆ど変化しないことが明らかである。冬ではかろうじてガスとしてのメタンが発生しているが、これ以上流入負荷が低くなったり、気温が低下してメタンが生成しにくい状況になったとすれば、メタン生成菌によるガスの生成量は低下する。また、溶存メタン濃度に低下が見られると、ガスとして回収出来る量はほぼゼロに等しくなるに違いない。次に、秋と春のメタンガス生成量の変化を見ると、春の20℃付近のメタン生成量は約100 NL CH₄/m³/dayであり、秋の20℃付近のメタン生成量の2倍近くメタンガスが生成をしている事に気づく(図30(B))。低温では、メタン生成より加水分解が律速と報告があることから²¹⁾、活性の低い冬期にUASBリアクター内に蓄積されたSS分が、気温の上昇する春に一気に分解した事で、生成メタンガス量が増加したと考えられる。UASBリアクター内に蓄積されたSS分が夏でほぼ分解するとすれば、UASBリアクターから発生するメタン生成量のグラフは、円を描くような挙動を示すと考えられる。

図27に示すように、夏と秋では流入酸素が損失するバランスとなっており、逆に冬、春では流入酸素に対し、利用された酸素が多い結果となっている。これは、UASBに起こる現象がDHSでも起こっていると考えられる。気温の高い時期では、流入SSの分解や自己分解に酸素を消費する。その為、実際流入した酸化物に対し、流出するバランスが合わなくなる。気温の低い時期では、微生物活性の低下により、自己分解が進行せず、流入有機物(特にSS分)がスポンジに蓄積されたと考えられる。よって、見かけ上、流入している有機物はトラップ分も酸化されたことになっている。実際、2nd DHSリアクター内の汚泥量を測定したところ、1020 g(運転開始110日目)から、1250 g(運転開始222日目)に増加していた。冬場では、流入SSや増殖した汚泥はスポンジにトラップされ、夏場ではスポンジに付着した有機物を分解が進行すると考えられる。

以上のことから、冬期やUASB処理水の悪化は、最終処理水質の低下を引き起こすため、季節に応じた適切な空気供給量やHRT等のパラメーターを把握する必要がある。

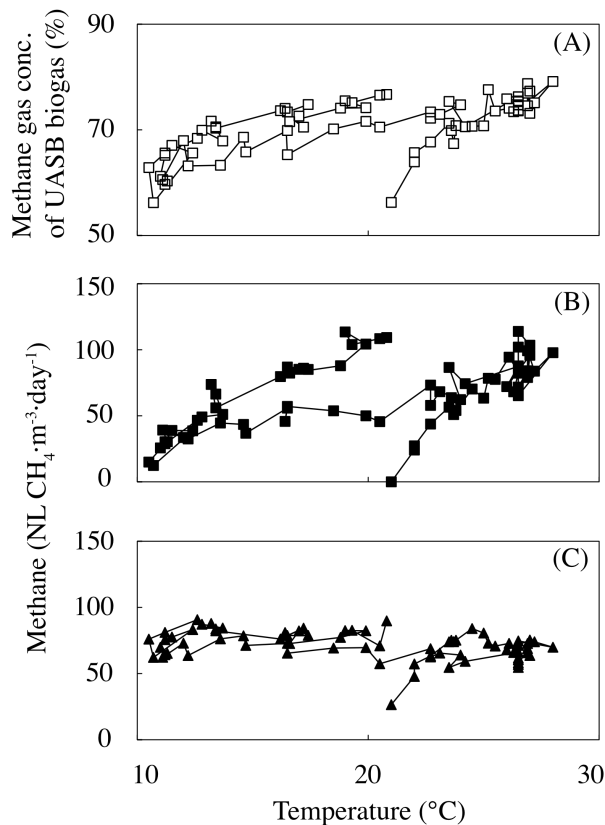


図30 UASBリアクターにおける温度依存；(A)生成バイオガス中のメタン濃度，(B)生成バイオガス中のメタン量，(C)処理水中の溶存メタン量

季節変化によって2nd DHS内のアンモニア酸化細菌群がダメージを受けていることが図6から伺える。夏と冬では、約70%もアンモニア酸化能は低下した。アンモニア酸化を抑制する因子は温度、酸素濃度、pHなどあるが、そのうち、温度と酸素濃度は本実験で変化していることが確認されている。一般的に、アンモニア酸化は溶存酸素濃度0.5~2 mg/Lを確保する必要があると言われていたが²²⁾、冬期の実験結果の溶存酸素濃度は、3 mg/L付近であるため、溶存酸素濃度ではないと考えると、温度の低下がアンモニア酸化の活性低下の主な原因であると考えられる。一方、DHSリアクターP4に対するクロン解析では*Nitrosomonas*や*Nitrospira*に属するアンモニア酸化細菌は検出されなかった。DHSリアクターに対しクロン解析を行った結果、リアクターの下部にてアンモニア酸化が進行していることから、2nd DHSリアクター上部では、アンモニア酸化細菌は優先しなかったと考えられる。しかし、下部に進につれ、アンモニア酸化活性が増加していることから、下部では検出されると考えられる。秋と春での温度範囲は、ほとんど同じ条件であるにもかかわらず、同じような酸素消費バランスを示さなかった。図25(B)に示したCOD濃度の結果より、秋と春では、DHSへの流入有機物濃度が2倍近く違うことがわかる。春では、UASB汚泥のウォッシュアウトが観測されており、このことが原因で、有機物酸化に消費される酸素量が増加したと考えられる。加えて、春ではアンモニア酸化がほとんど進行していない。アン

モニア酸化細菌と従属栄養細菌は酸素をめぐる競合の関係にあり、C/N比が高くなると従属栄養細菌が優占化すると報告されている²³⁾。以上のことから、春では、有機物負荷上昇によってアンモニア酸化まで到達出来なかったと考えられる。以上の結果および参考文献から、下水を基質とした嫌気性処理の排水を密閉型DHSのようなプラグフローリアクターで処理すると、微生物の酸化分解は以下のように進行すると考えられる。基質親和性および活性の高い硫黄酸化が最初に起こり、次いで、メタンと有機物酸化である。活性から微生物酸化速度を比較すると、殆ど同じであるため、同時に進行していると考えられる。しかし、メタン酸化細菌は、基質であるメタンに親和性が高いため、低濃度まで酸化分解可能である。一方、有機物酸化は、微生物にとって酸化しにくい物質も含まれている。例えば、内分泌かく乱物質、PAHsなどがある²⁴⁾。そのため、低濃度まで分解するには時間がかかる。最後に、メタンや有機物から少し遅れて、硝化が進行する。バッチ実験によるアンモニア酸化活性値は求めなかったが、C/Nが低くならないとアンモニア酸化反応は進行しない報告や、メタン酸化とアンモニア酸化の微生物競合は、メタン酸化が優占するとの報告もある²⁰⁾。

このように、密閉型DHSを嫌気処理後段に適用した場合、従来放出されていた硫化水素や溶存メタンは微生物による除去が可能であり、容易にできることが示唆された。また、密閉型のDHSリアクターは微生物から発生するガスやVOCなどの揮発性ガスも処理出来る可能性がある。

3.1.4. 結論

溶存メタン回収型DHSリアクターと溶存メタン酸化型DHSリアクターは、溶存メタンをエネルギー源として回収でき、微生物酸化を組み合わせることで溶存メタン揮散による温室効果ガスを大幅に削減できる為、嫌気性処理法の後段には必要不可欠な技術である。溶存メタンの排出防止を考慮した後段処理装置は、BOD濃度15mg/Lと活性汚泥に匹敵する処理水質を得ることが可能であった。しかし、冬期やUASB処理水の悪化は、最終処理水質の低下を引き起こすため、本プロセスの本格的適用には、季節に応じた適切な空気供給量やHRT等のパラメーターを把握する必要がある。UASBから発生する溶存メタン濃度は季節変化によって、溶解度やバイオガス中のメタン濃度が変化するため、ほとんど変化しないことが明らかとなった。溶存メタン回収リアクターは一定量の空気を供給することで自然可能濃度のメタンガスを回収できるが、季節変動によって溶存メタンの回収率は低下することがわかった。しかしながら、溶存メタンの回収率が低下しても、後段に付加したメタン酸化型リアクターによって微生物酸化が可能であり、冬期でも活性は低下することはなかった。メタン酸化型リアクターの微生物叢は、気温に適応したメタン酸化細菌が増殖する事で、高いメタン酸化性能が維持されることが判明した。

3.2 嫌気DHSリアクター/密閉型メタン回収DHS装置/好気密閉型DHSリアクターによる実下水処理実証実験

3.2.1 目的

上述したように本研究結果では、嫌気DHSによる人工下水の処理性能が実証できた。また嫌気性処理装置（UASB）から排出される溶存メタンを自燃可能濃度として回収することができた。さらに、実下水に対してUASBと密閉型DHSを組み合わせた処理プロセスによって、溶存メタンを自燃可能濃度で回収、分解しつつ、下水処理することが可能であった。そこで嫌気DHSリアクター/密閉型メタン回収DHS装置/好気密閉型DHSリアクターにより、より良好な処理が行えるかどうか、実下水を用いて実証実験を行った。

3.2.2 実験方法

(i) 実験装置

実下水を処理しているミニパイロットAn-DHSの後段に2基の密閉型DHSを直列に配置した（図31）。An-DHSは高さ4 m、内径0.3 mであり円筒構造となっている。リアクター容量は200 Lである。リアクター内部には、円筒形の不織布を巻いたDHSを充填した。植種に用いた汚泥は数年間下水を基質として供給した汚泥を用いた。1st DHSおよび2nd DHSは高さ2.0 m、縦横0.2 mの直方体構造である。リアクター容積は80 Lであり、内部のスポンジの充填率は44%である。充填してあるスポンジ担体は、断面二等辺三角形の三角柱スポンジ（30 mm×30 mm×200 mm）を46列均等に塩化ビニール板の両面に貼り合わせた、DHS-G2型のスポンジシートである¹⁾。スポンジシートを4列並べ、装置の内面にもスポンジシートを貼り付けた構造である。上述のように、1st DHSは下部から空気を供給し上部でガスを回収する仕組みである。その空気供給量は125 L/m³/dayで運転した。2nd DHSは、上部から空気を供給し、下部から空気を放出する仕組みであり、保持された汚泥による微生物酸化を狙った。空気供給量は2500 L/m³/dayで運転した。装置は全て屋内常温下（21～28℃）で運転した。下水の供給流量は2710 L/m³/day（420 L/day）であり、滞留時間は12.8時間（An-DHS：8.8時間、各DHS：2時間）で運転した。

(ii) 分析方法

溶存メタン分析用の排水サンプルは122 mLのバイアル瓶にサンプルをオーバーフローさせて満水採取した。20 mMの塩化第二水銀（HgCl₂）を1 mL添加することにより生物学的メタン酸化を抑制し、ブチルゴム栓とアルミシールで密栓をした。バイアル瓶のヘッドスペースを窒素で20 mL置換する。ウォーターバスで1時間程度振盪（25℃、100 rpm）させヘッドスペースからガスを採取し、ガス分析にはGC-TCD（Shimadzu GC-8A）を使用した。

システムの処理性能評価をすべく、経時的にDO、pH、ORP、温度を分析した。BOD、COD、SS、VSSは下水試験法に従った。

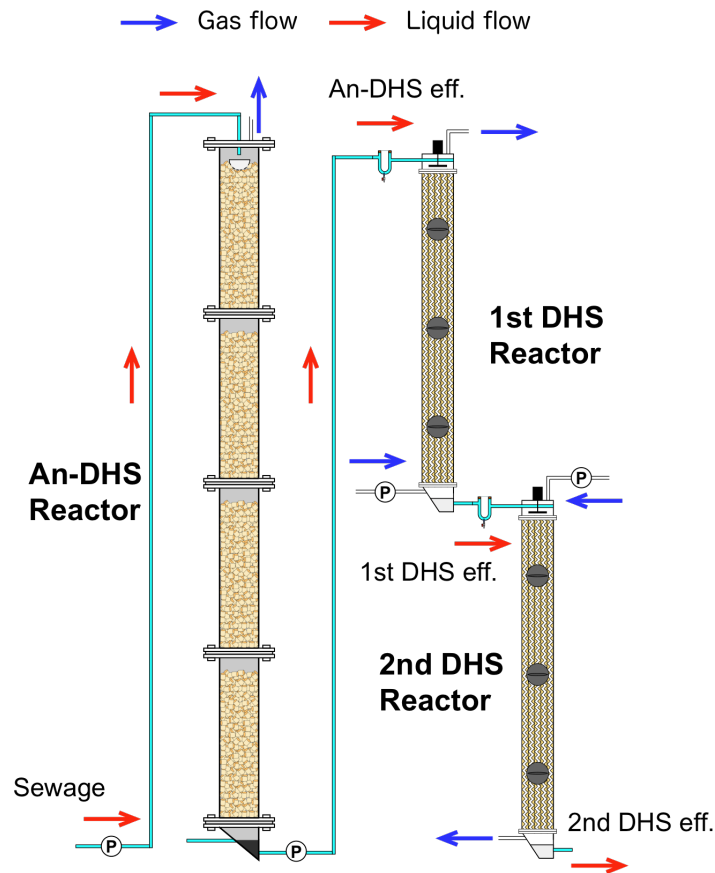


図31 An-DHSと二段式密閉型DHSリアクター

3.2.2 実験結果および考察

(i) An-DHSの処理性能

本装置を実下水に適用した結果を図32に示す。An-DHS流入する下水のCOD濃度は平均251 mg/Lであり、An-DHSの処理水質は218 mg/Lであった。流入有機物の13%が処理された。通常UASBでは、下水を60%程度除去されるが、今回の実験では立ち上げた時期が冬期であることから、有機物の除去率は低かったものと考えられる。有機物除去に伴ってメタンガスが生成される。しかし、有機物の除去性能を見ると分かるように、An-DHSでは有機物除去性能が良好でない。An-DHS内のメタン分圧を測定すると、運転開始直後から徐々に増加しているが、約100日目のメタン分圧は10%程度であった。このことから、An-DHSのリアクター立ち上げには運転期間が半年ほど必要であることが伺える。また、An-DHSから回収できるメタンガスは皆無であった。しかし、An-DHSから排出される処理水にはメタンガスが含まれていることが確認された(図32(C))。運転開始後の溶存メタン濃度は5-10 mg/Lであったが、徐々に溶存メタン濃度は増加し、に運転約100日目には22 mg COD/Lであった。これは、排出されメタンの殆どは溶存メタンとして排出していることを示している。

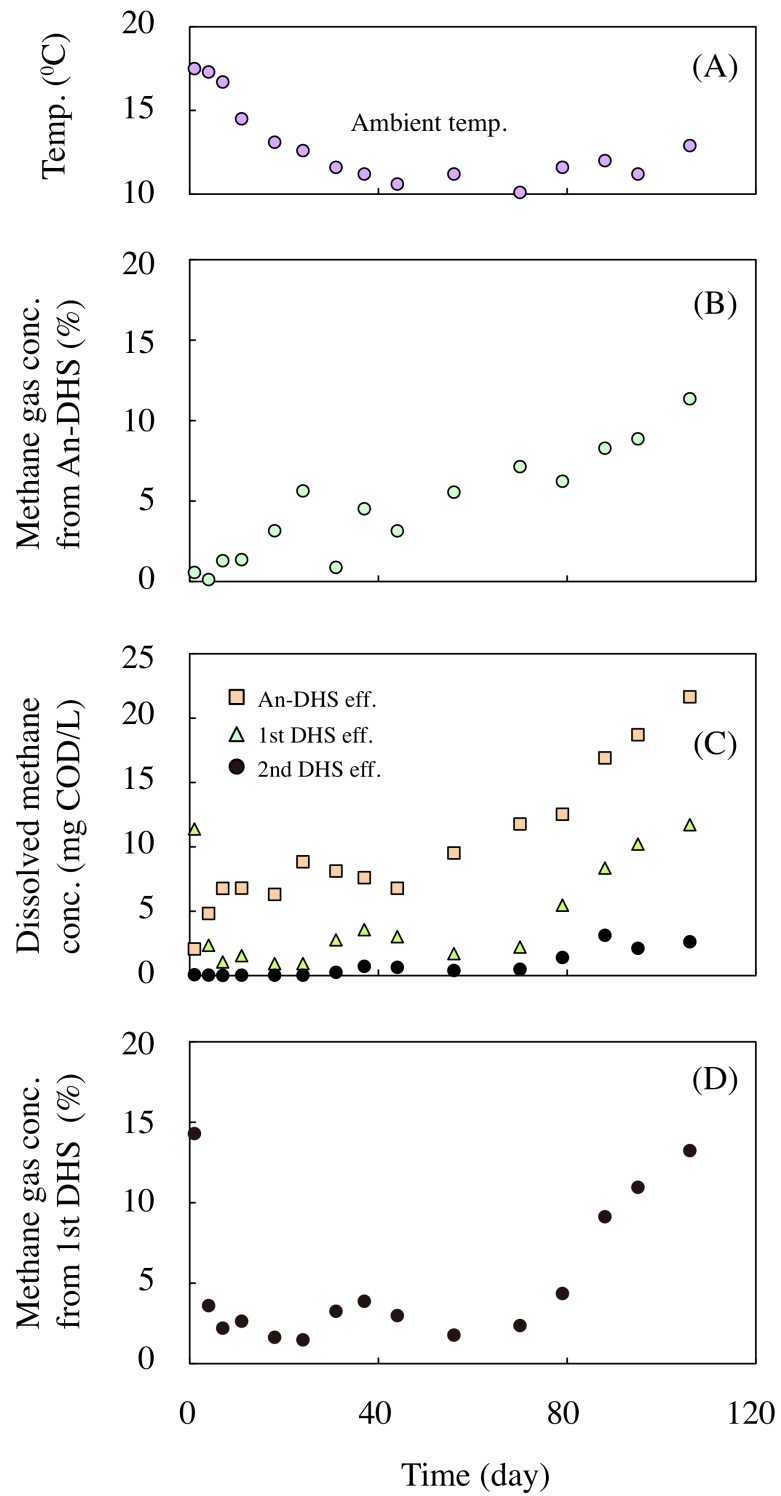


図32 連続運転結果 (A) 気温, (B) An-DHS内のメタンガス濃度, (C) 溶存メタン濃度, (D) 回収メタンガス濃度 (1st DHS)

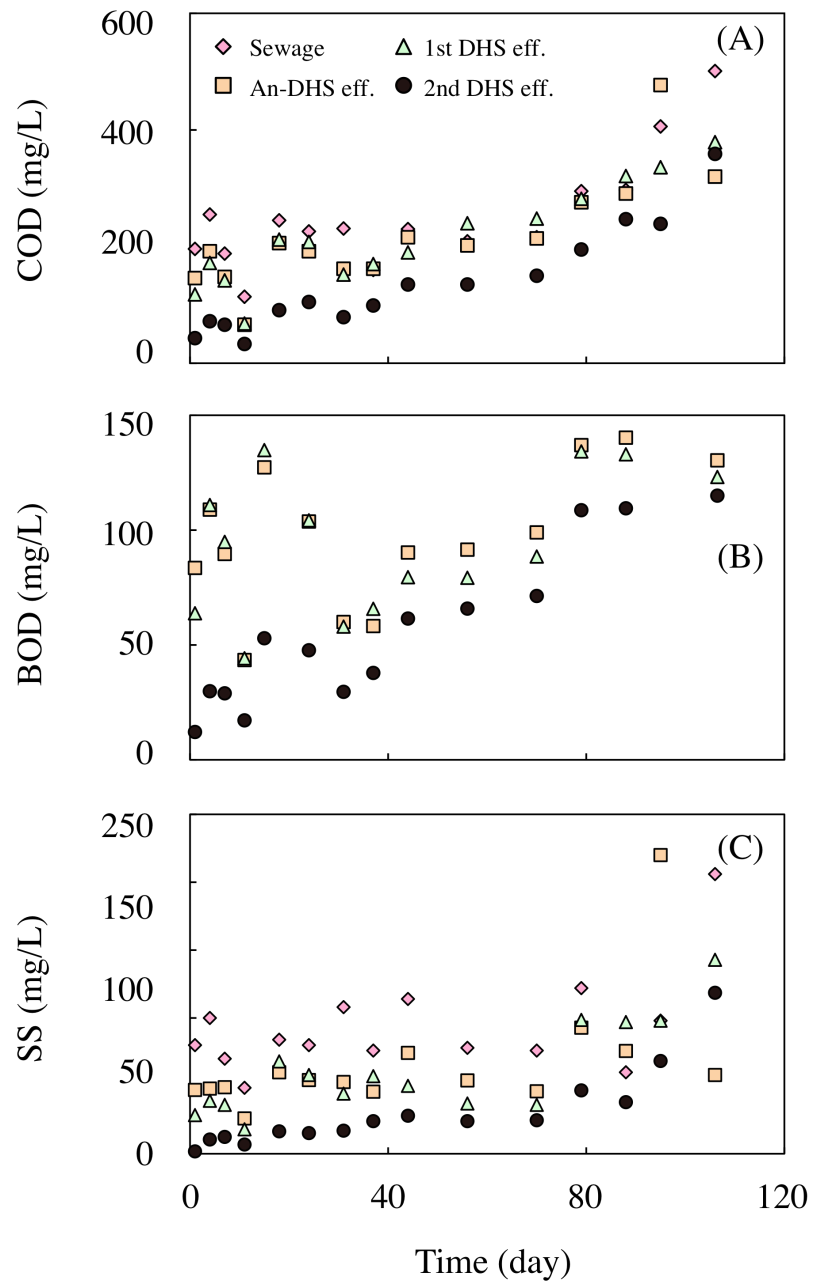


図33 連続排水処理結果 (A) COD, (B) BOD, (C) SS

(ii) 溶存メタン回収DHS

密閉型の溶存メタン回収DHSは、An-DHSから排出される、溶存メタンを回収することを目的としている。その為、空気供給量を10L/dayと制限して運転を行った。その結果、運転開始後は、流入溶存メタン濃度が低かったため、回収メタン濃度は5%程度であったが、流入溶存メタン濃度の上昇に伴い、回収メタンガス濃度も上昇し、運転開始約100日目には15%程度であった。一般に自然可能濃度と呼ばれる濃度は30%である。しかし、その濃度には及ばなかったものの、An-DHSの保持汚泥が活性を有することで、自然可能濃度は達成するこ

とが可能であると考えられる。

次に有機物除去についての実験結果を図33(A, B, C)に示した。1st DHSの流入COD(平均218 mg COD/L)に対し、処理水は平均216 mg COD/Lであった。また、BODも同様な傾向を示した。有機物の除去に関してであるが、やはりUASBで実証した結果と同様に1st DHSでの有機物除去は見込めないことがわかった。

(iii) 溶存メタン酸化DHS

溶存メタン酸化DHSは、主に、溶存メタン回収DHSにて回収出来なかった溶存メタンの微生物分解を目的としている。また、UASBと密閉型DHSでは有機物の除去も実証済みであることから、有機物除去も可能であると考えている。連続運転結果より、1st DHSから排出される溶存メタン濃度4.5 mg COD/Lは2nd DHSにて0.8 mg COD/Lにまで低減することが可能であった(図32(C))。2nd DHSの溶存メタン除去率は82%であった。また、1st DHSの回収と2nd DHSの酸化にて溶存メタンは、92%除去することが可能であった。

有機物除去に関してであるが、1st DHSの平均COD濃度216 mg/Lに対し、2nd DHSでは平均137 mg/Lであった。BOD濃度は99 mg/Lに対し、2nd DHSでは59 mg/Lであった(図33(A, B, C))。以上のことから2nd DHSでは有機物除去も溶存メタンの除去も可能であった。しかし、良好な処理水質を得るためには、An-DHSの安定した処理性能の維持が重要である。

3.2.3 結論

嫌気-好気DHSリアクターによる下水処理の結果、以下の知見が得られた。An-DHSを実下水に適用した場合、立ち上がり時間に時間を有することがわかった。An-DHSが定常状態に達していない場合、回収出来るメタンガスは無くとも、処理水に含まれているため、何らかの除去プロセスは必要であることが示された。また、排出される溶存メタンは1st DHSで回収することが可能であった。しかし、流入溶存メタン濃度が低いため、自然可能濃度までには至らなかったものの、15%のメタン分圧のガスが回収できた。未回収の溶存メタンと有機物は2nd DHSにて微生物分解が可能であった。回収と酸化を組み合わせることで、92%の溶存メタン排出を防止することができた。また、処理水質には若干の不安があるものの、An-DHSリアクターの安定した処理性能により、BOD濃度20 mg/L以下の処理水質が得られると期待される。

参考文献

- 1) Machdar I., Sekiguchi Y., Sumino H., Ohashi A. and Harada H. (2000). Combination of a UASB reactor and a curtain type DHS (downflow hanging sponge) reactor as a cost-effective sewage treatment system for developing countries. *Water Science and Technology*, 42(3-4), 83-88.
- 2) Syutsubo K., Sinthurat N., Ohashi A. and Harada H. (2001). Population dynamics of anaerobic microbial consortia in thermophilic granular sludge in response to feed composition change. *Water Science and Technology*, 43(1), 59-66.

- 3) Tandukar M., Uemura S., Ohashi A. and Harada H. (2006). Combining UASB and the “fourth generation” down-flow hanging sponge reactor for municipal wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 53(3), 209-218.
- 4) Hatamoto, M., Imachi, H., Ohashi, A. and Harada, H. (2007). Identification and cultivation of anaerobic, syntrophic long-chain fatty acid-degrading microbes from mesophilic and thermophilic methanogenic sludges. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(4), 1332-1340.
- 5) Yu, Y., Breitbart, M., McNairnie, P. and Rohwer, F. (2006). FastGroupII: A web-based bioinformatics platform for analyses of large 16S rDNA libraries. *BMC Bioinformatics* 7(1),
- 6) Ludwig, W., Strunk, O., Westram, R., Richter, L., Meier, H., Yadhukumar, A., Buchner, A., Lai, T., Steppi, S., Jobb, G., Forster, W., Brettske, I., Gerber, S., Ginhart, A.W., Gross, O., Grumann, S., Hermann, S., Jost, R., Konig, A., Liss, T., Lussmann, R., May, M., Nonhoff, B., Reichel, B., Strehlow, R., Stamatakis, A., Stuckmann, N., Vilbig, A., Lenke, M., Ludwig, T., Bode, A. and Schleifer, K.H. (2004). ARB: a software environment for sequence data. *Nucleic Acids Resarch*. 32(4), 1363-1371.
- 7) 江口拓, 大橋晶良, 原田秀樹 (2003). UASB下水処理水の後段処理DHSリアクター内での溶存メタンの微生物酸化と物理的消滅. *日本水環境学会年会講演集*, 37, 189.
- 8) 松浦哲久, 江口拓, 幡本将史, 原田秀樹, 大橋晶良 (2010) 嫌気性下水処理の後段DHSリアクターにおける溶存メタンの生物学的酸化と物理的揮散. *土木学会論文集G*, 印刷中.
- 9) David W. K. and Jonathan B. W. (1990). Hemoglobins of the *Lucina pectinatu*/Bacteria Symbiosis. *Biological Chemistry*, 265(27), 16043-16053.
- 10) Shen C. F., Miguez C. B., Bourque D., Groleau D. and Guiot S.R. (1996). Methanotroph and methanogen coupling in granular biofilm under O₂-limited conditions. *Biotechnology Letters*, 18(5), 495-500.
- 11) Rieger L., Koch G., Kühni M., Gujer W. and Siegrist H. (2001). The EAWAG Bio-P module for activated sludge model No. 3. *Water Research*, 35(16), 3887-3903.
- 12) 大江修造 (2002). 物性推算法. データブック出版社, 281-305
- 13) Halinen A., Rahunen N., Kaksonen A. and Puhakka J. (2009). Heap bioleaching of a complex sulfide ore: Part II. Effect of temperature on base metal extraction and bacterial compositions. *Hydrometallurgy*, 98, 101-107.
- 14) Daniel Kupka, Olena I Rzhepishevskaya, Mark Dopson, E Börje Lindström, Olya V Karnachuk, Olli H Tuovinen (2007). Bacterial oxidation of ferrous iron at low temperatures. *Biotechnology and Bioengineering*, 97(6), 1470-1478.
- 15) Kevbrina M. V., Okhapkina A. A., Akhlynin D. S., Kravchenko I. K., Nozhevnikova A. N. and Gal'chenko V. F. (2001). Growth of mesophilic methanotrophs at low temperatures, *Microbiology*, 70(4), 444-451.
- 16) Omel'chenko M. V., Vasil'eva V., Zavarzin G. A., Savel'eva N. D., Lysenko A. M., Mityushina L. L., Khmelenina V. N., Trotsenko Y. A. (1996). A novel psychrophilic

- methanotroph of the genus *Methlobactor*. *Microbiology*, 65, 339-343.
- 17) John P. Bowman, Sharee A. McCammon, Jenny H. Skerratt (1997). *Methylosphaera hansonii* gen. nov., sp. nov., a psychrophilic, group I methanotroph from Antarctic marine-salinity, meromictic lakes. *Microbiology*, 143, 1451-1459.
 - 18) Kalyuzhnaya MG, Khmelenina VN, Kotelnikova S, Holmquist L, Pedersen K, Trotsenko YA. (1999). *Methylomonas scandinavica* sp. nov., a new methanotrophic psychrotrophic bacterium isolated from deep igneous rock ground water of Sweden. *Syst Appl Microbiol*, 22(4), 565-72.
 - 19) Levente Bodrossy, Elizabeth M. Holmes, Andrew J. Holmes, Kornél L. Kovács and J. Colin Murrell. (1997). Analysis of 16S rRNA and methane monooxygenase gene sequences reveals a novel group of thermotolerant and thermophilic methanotrophs, *Methylocaldum* gen. nov., *Archives of Microbiology*, 168, p493-503
 - 20) Masashi Hatamoto, Hiroki Yamamoto, Tomonori Kindaichi, Noriatsu Ozaki, Akiyoshi Ohashi (2009). Biological oxidation of dissolved methane in effluents from anaerobic reactors using a down-flow hanging sponge reactor. *Water Research*, 44(5), 1409-1418
 - 21) Miron Y., Zeeman G., van Lier J. B. and Lettinga G. (2000). The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems. *Water Research*, 34(5), 1705-1713.
 - 22) Hanaki, K., Wantawin, C. and Ohgaki, S. (1990). Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. *Water Research*, 24(3) 297-302.
 - 23) Satoshi Okabe, Tomonori Kindaichi, Tsukasa Ito, Hisashi Satoh (2004). Analysis of size distribution and areal cell density of ammonia-oxidizing bacterial microcolonies in relation to substrate microprofiles in biofilms. *Biotechnology and bioengineering*, 85(1) 86-95.
 - 24) 成宮正倫, 奥田隆, 中田典秀, 山下尚之, 田中宏明, 佐藤和志, 末岡峯数 (2009) 溶存態・懸濁態中多種医薬品を対象にした下水処理過程における挙動解明, 第44回水環境学会年会講演集, p547

(4) まとめ

次項の次世代を担う環境低負荷型の排水処理システム技術開発を目的に、低濃度有機性の実下水を用い、新規に開発した嫌気性DHSリアクターと溶存メタン回収装置のパイロットプラントによる長期連続運転を実施した。その結果、年間を通して溶存メタンは自燃可能なガス（メタン分圧30%）として回収することが可能であった。溶存メタンの回収率は70%程度であるが、2nd DHSでの残存溶存メタンの微生物酸化によりDHS全体での溶存メタン除去率（回収+微生物酸化）は99%以上であり、大気中に放出されるメタン量を1/100以下に低減することが可能であった。溶存メタンを回収する1st DHSの有機物処理性能は、不安定でBODの除去率は10%程度であるが、2nd DHSで有機物の処理が行われており、処理水のBOD濃度は10 mg/L程度と運転期間を通して良好な処理が行えることが実証された。

8. 研究成果の刊行に関する一覧表

刊行書籍又は雑誌名（雑誌のときは雑誌名、巻号数、論文名）	刊行年月日	刊行書店名	執筆者氏名
環境工学研究フォーラム講演集、第44回、p39-41、学校下水を連続処理する嫌気性散水ろ床（AnDHSリアクター）の特性 -並列運転するUASBリアクターとの比較-	2007. 11. 16	土木学会環境工学委員会	室田龍一、角野晴彦、原田秀樹、大橋晶良、珠坪一晃
Proceeding of the 21st Century's COE the 8th Symposium on Global Renaissance by Green Energy Revolution, 8, p127, Characteristic of an AnDHS reactor treating sewage from the college -Compared with a UASB reactor as conventional anaerobic process-	2008. 1. 22	Nagaoka University of Technology	Nishikawa R.,Murota R,SuminoH.,Harada H,Ohashi A., Syutsubo K.
土木学会中部支部研究発表会、平成20年度、p485-486、嫌気性散水ろ床（AnDHSリアクター）による下水処理性能と保持汚泥性状	2008. 3. 7	土木学会中部支部	室田龍一、西川竜太、角野晴彦、大橋晶良、原田秀樹、珠坪一晃
日本水環境学会年会講演集、第42回、p181、嫌気性処理水に含まれる溶存メタンの大気放散技術防止	2008. 3. 19	日本水環境学会	大河原正博、山口隆司、井町寛之、原田秀樹、珠坪一晃、大橋晶良
International symposium on Green Technology for global carbon cycle in Asia, p.191, Treatment of sewage by an anaerobic down-flow hanging sponge (AnDHS) reactor	2008. 3. 23	Nagaoka University of Technology	Wada, K., Murota R., Sumino H., Harada H.,Ohashi A., Syutsubo K.
International symposium on Green Technology for global carbon cycle in Asia, p.173, Development of novel post	2008. 3. 23	Nagaoka University of Technology	Matsuura Norihisa, Masashi Hatamoto, Takashi Yamaguchi,

treatment process with prevention of dissolved methane emission by recovery and oxidation			Akiyoshi Ohashi
土木学会関東支部新潟会研究調査研究発表会論文集、第26回、p340-341、嫌気性排水の溶存メタン大気放散防止型後段処理システムの開発	2008.11.13	土木学会関東支部新潟会	松浦哲久、山口隆司、角野晴彦、珠坪一晃、大橋晶良
環境工学研究フォーラム講演集、第45回、p38-44、スポンジ担体充填型の嫌気性散水ろ床（AnDHSリアクター）による下水の長期連続処理	2008.11.28	土木学会環境工学委員会	角野晴彦、和田桂児、室田龍一、原田秀樹、大橋晶良、珠坪一晃
日本水環境学会年会講演集、第43回、p254、嫌気性処理水に含まれる溶存メタンの大気放散技術防止	2009.3.16	日本水環境学会	松浦哲久、山口隆司、角野晴彦、珠坪一晃、幡本将史、大橋晶良
全国土木学会学術講演会講演集、第64回、CD-R(VII-50)、嫌気性処理水に含まれる溶存メタンの回収と酸化処理	2009.9.2	土木学会	松浦哲久、幡本将史、角野晴彦、珠坪一晃、山口隆司、大橋晶良
The 3rd IWA-ASPIRE Conference, STD-05-04, Closed DHS system to Prevent Dissolved Methane Emitting as Greenhouse Gas in Anaerobic Wastewater Treatment by its Recovery and Biological Oxidation	2009.10.20	International Water Association-ASPIRE Conference	Matsuura N., Hatamoto M., Sumino H., Syutsubo K., Yamaguchi T. & Ohashi A.
月刊浄化槽、406号、p19-25、密閉型DHSリアクターによる省エネルギー型高度処理	2010.2	財団法人日本環境整備教育センター	大橋晶良、幡本将史、松浦哲久

日本水環境学会年会講演集、第44回、p695、UASBおよびAnDHS (Anaerobic Down-flow Hanging Sponge)リアクターによるメタノール含有排水処理の適用性評価	2010.3.15	日本水環境学会	和田桂児、柳島謙太、問山聡一郎、角野晴彦、原田秀樹、珠坪一晃、大橋晶良
日本水環境学会年会講演集、第44回、p297、嫌気性処理水に溶存するメタンガスの大気放散防止技術	2010.3.16	日本水環境学会	松浦哲久、幡本将史、角野晴彦、珠坪一晃、山口隆司、大橋晶良

9. 研究成果による知的財産権の出願・取得状況

知的財産権の内容	知的財産権の種類、番号	出願年月日	取得年月日	権利者名
なし				

10. 成果の実用化の見通し

本研究は地球温暖化に歯止めをかける技術開発であり、社会的ニーズの高い内容である。これまで溶存メタンを回収する技術は提案されておらず、このことが低濃度排水の嫌気性処理の普及を妨げていた一因である。本研究において、実排水を用いて低濃度排水の嫌気性処理でも良好な水質が得られ、溶存メタンが回収できることを実証した。本技術は実用化レベルに達したと言える。

11. その他

特になし