

# りん除去における PHA 等との関係

横浜市 ○米本 豊

## 1 はじめに

横浜市の水再生センターの内、東京湾に放流する水再生センターは、東京湾における化学的酸素要求量等に係る総量削減計画に基づく規制を受けている。そのため、それらの水再生センターはりん・窒素の除去に生物学的高度処理施設を導入若しくは導入を計画している。中部水再生センターでも循環式硝化脱窒法を導入する計画である。同センターの放流水のりん・窒素濃度は、横浜市の他の水再生センターに比較して低濃度であるが、より一層のりん・窒素の低減を図るための処理を行っている。

生物処理におけるりんの除去の過程であるが、まず嫌気条件で、活性汚泥を構成する細菌の細胞内でポリりん酸からりん酸への加水分解とポリヒドロキシアルカノエート（以下、PHA）の生成が起こり、次いで細胞内で過剰となったりん酸を細胞外へ排出する。そして、好気条件では、有機物と蓄積した PHA からアデノシン三リン酸（以下、ATP）や菌体の合成や、嫌気条件で排出した量以上のりん酸をポリりん酸として取り込んでいる。これらのことから、生物処理におけるりんの除去に PHA が大きく関与している。

PHA を生成する物質として一般に有機酸が知られている。そこで、水再生センターでのりん除去効率を上げるため、処理プロセスで有機酸を添加することも選択肢の一つと考えられる。しかし、有機酸の他に、他の炭化水素・窒素化合物も、りんの放出やPHAの合成が起こるとの報告<sup>1) 2)</sup>がある。そのため、一部の有機酸と炭化水素・窒素化合物でりんの放出並びに吸収の程度を確認するテーブル実験を行った。併せて、処理プロセス毎にPHAや糖類の測定も行い、そこから若干の知見を得られたので報告する。

## 2 実験方法

返送汚泥を 2 L のビーカーに 1 L 取り、P-1 0 0 0 (mg/l) の  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液を 2 mL 加えた。基質として、最初沈澱池流出水の場合は 1 L を加え、有機酸としては酢酸・プロピオン酸、炭素・窒素物質では、グルコース・ペプトンとして各 1 0 0 0 (mg/l) の濃度の溶液を濃度が 5 0 (mg/l) となるよう加え蒸留水で 2 L とした。回転子で攪拌を行い、りん放出並びに吸収での条件として、嫌気条件は 6 0 分まで、好気条件としては送気倍率 6 倍/時で 5 時間まで行った。溶解性は C 濾紙でろ過したものを測定した。有機酸の測定は、液体クロマトグラフ法とし、PHA は、坂本ら<sup>3)</sup>の方法で、アルカリ分解後、同様に液体クロマトグラフ法で測定を行った。

## 3 実験結果

最初に、酢酸についての場合のりんの放出吸収状況・PHA・糖・酢酸の変化を、図-1 に示した。

りんの放出は、嫌気状態 1 時間以降で最大となり、PHA の合成も同様であった。通常は嫌気で最大となるが、同様な報告<sup>4)</sup>もある。酢酸は、急激に減少している。好気状態では、りんも PHA も減少して行く。糖類は、酸化状態で蓄積して行くようである。

PHA としては、酢酸の場合ポリヒドロキシブチレート（以下、PHB）の生成がほとんどであった。プロピ

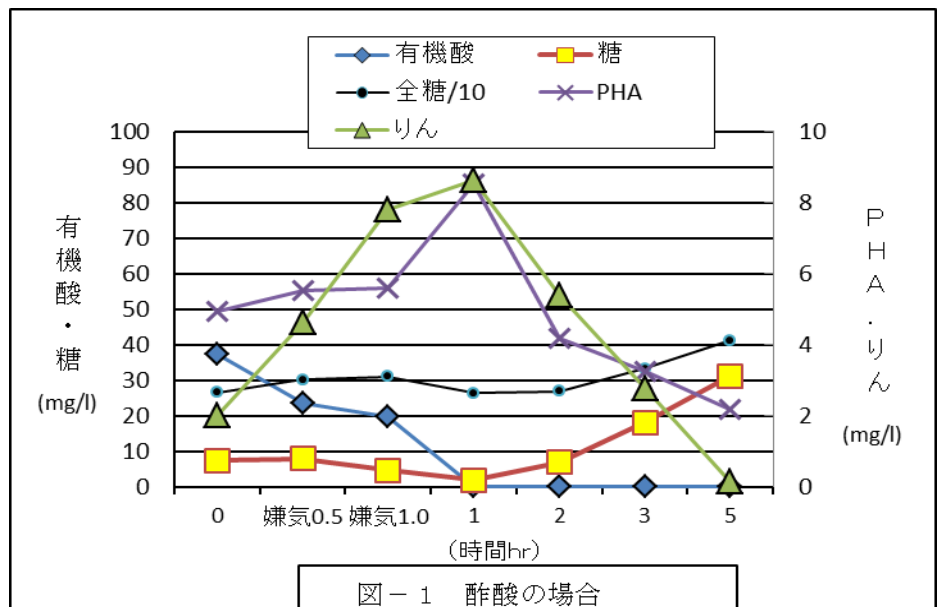


図-1 酢酸の場合

れ酸は、主にポリヒドロキシバリレート（以下、PHV）が生成された。PHA は、C(カーボン)単位として表した。

次に最初沈殿池流出水、有機酸として酢酸・プロピオン酸、炭素・窒素物質としてグルコース・ペプトンを最初沈殿池流出水と同程度の BOD 濃度となるように 50(mg/l)程度で添加した場合のりん、糖類、PHA の変化を図 2 ～ 4 に示した。

図-2 の各物質によるりんの放出・吸収の状況では、放出濃度が高く吸収も良いのは、酢酸であった。プロピオン酸は、この実験条件では放出濃度は高いが、吸収が不十分であった。グルコースは、最初沈殿池流出水と同程度の放出となった。放出、吸収の良い酢酸では、残りりん濃度が一番低い状態となった。

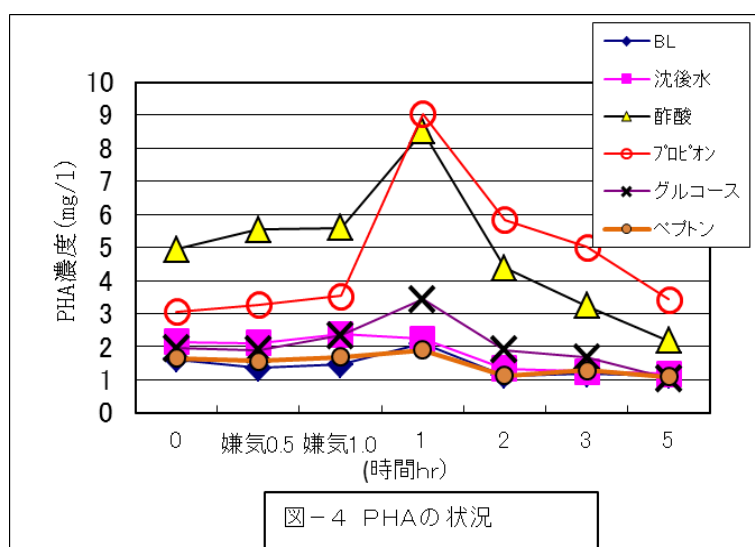
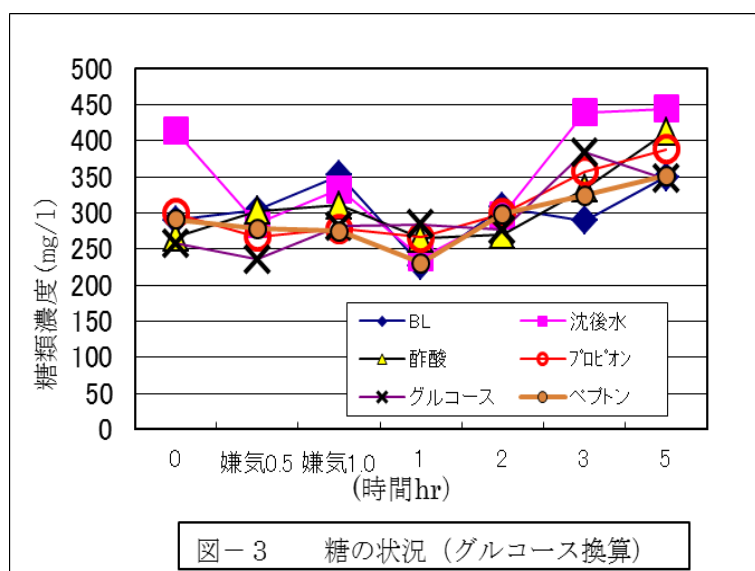
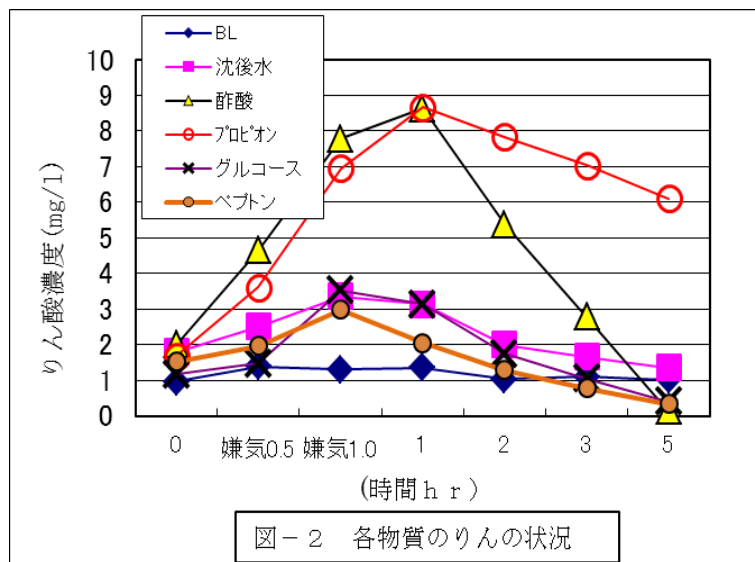
プロピオン酸は、他の実験から、送気倍率がもう少し高ければ、吸収が早いようなので、有機物質として分解するために酢酸より酸素を消費するからではないかと思われる。酢酸から生成する PHB の方が PHV よりもりんの吸収に高く関与するかは、有機物として十分な反応条件で無かったので、解明出来なかった。

図-3 の糖類の結果から。最初沈殿池流出水が実験開始時に高く測定されている。溶解性では、グルコースを添加した場合が高く測定されていた。好気条件では、糖が増加し、GAO(グリコーゲン蓄積細菌)の傾向も見られるが、生物の同定をした分けでは無いので、占有率は確認できなかった。

図-4 の PHA の状況の結果では、嫌気時間 1 時間以降で酢酸・プロピオン酸が高くなり、グルコースも若干高く測定された。

PHA として、酢酸からは PHB、プロピオン酸からは PHV が主な物質であるが、酢酸で実験初期に高いのは、添加してすぐに PHB に変化したものと思われ、生成反応が簡潔に進むと考えられる。PHB と PHV を生成する場合にどちらの方が有機物摂取に伴うりんの放出速度が高いかは、分かっていないが、アセチルコエンザイム A を 2 分子使用して、PHB・PHV が生成される過程は、ある程度解明されている<sup>2)</sup>。

次に、PHA 濃度とりんの放出・吸収時の濃度の関係について調査した結果を図-5 に示す。この結果、りん濃度の放出・吸収とも良い相関が得られ、PHA の関与が確認された。



最後に、糖・PHA の合成量を検討した結果を示す。表－1 に、酢酸・フマル酸それぞれ 50 (mg/l) とグルコースとペプトンをそれぞれ 50 (mg/l) 添加した場合での平均増加量を示した。糖類では、実験開始時と好気 5 時間後、PHA では、嫌気 1 時間以上との比較から結果を求め示した。糖類でペプトンについては、数度の実験でも減少した結果となった。

グルコースのみの実験結果から、開始時の糖類/PHA 比で、最大 4 倍の差が見られ、PAO と GAO の占有率が異なる様子が見られた。

PHA では酢酸とフマル酸が他の物質より桁違いの生成量となる結果が得られ、効率の良い物質であることが示されている。

幾度かの実験の結果、リンの放出・吸収では、雨や水温の影響を強く受け、同一条件で比較できない場合があったので、それらは結果から除いている。今回行った実験から、リン・糖類・PHA 等の比較は年間を通しての比較も重要であり、また、他の分析項目 (TOC や COD・BOD 等) も比較する必要もあると考えられる。今後、これらの条件を踏まえて実験していきたいと考えている。

#### 4 まとめ

- (1) 嫌気・好気条件での実験により、リン・糖類・PHA の変化が測定された。
- (2) PHA 量とリンの放出・吸収量との関係が確認された。
- (3) 一部の物質による糖・PHA の生成量が実験的に示された。

リン除去には関与する因子・条件が多く、今回の取り組みでは、リン除去メカニズムを明確に解明するには至らなかった。しかし、リン除去に有機酸が有効であるとの知見から、今回も添加剤として酢酸を使用した検討を行った。今回の検討の結果でも、酢酸がリン除去に効果的であることが確認された。また、PHA の簡便かつ迅速な測定法が検討され、リン除去メカニズムの解明に資するものと思われる。

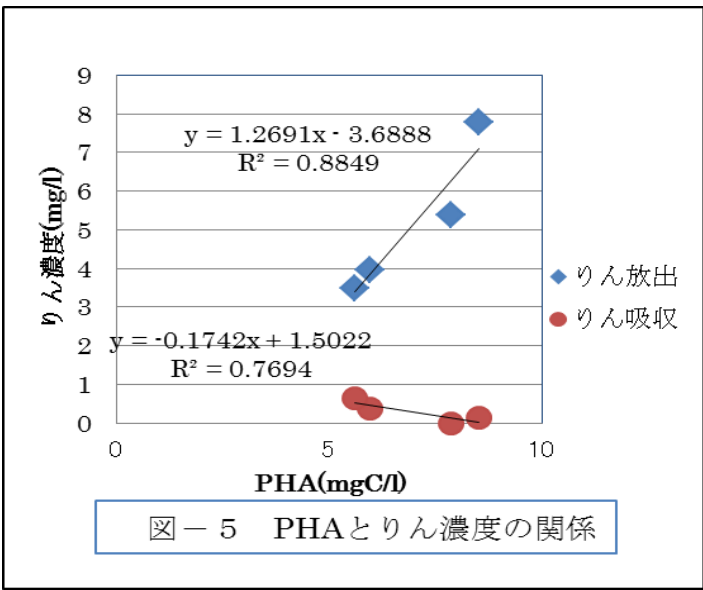
参考文献 1) 松尾 吉高 他、「嫌気好気活性汚泥の嫌氣的有機物摂取」、衛生工学研究論文集、第 23 巻、287、(1987)

2) 佐藤 引泰 他、「嫌気好気式活性汚泥による低級脂肪酸及び TCA サイクル周辺の有機酸の代謝」、環境工学研究論文集、第 32 巻、329、(1995)

3) 坂本 俊彦 他「アルカリ分解を用いた活性汚泥一時貯蔵物質 PHA の測定法」横浜市環境創造局 (2013)

4) 高畠 寛生 他「活性汚泥による生分解性プラスチック生産における PHA 蓄積微生物集積条件の検討」、第 35 回環境工学フォーラム講演集、120、(1998)

問い合わせ 環境創造局下水道水質課 横浜市中区本牧十二天 1-1 TEL045-621-4343



表－1 糖とPHAの生成量

| 物質    | 糖類 (mg/gMLSS) | PHA (mgC/gMLSS) |
|-------|---------------|-----------------|
| BL    | 1.24          | 0.06            |
| 沈後水   | 10.74         | 0.20            |
| 酢酸    | 13.25         | 2.62            |
| フマル酸  | 6.45          | 2.17            |
| グルコース | 8.88          | 0.42            |
| ペプトン  | -9.69         | 0.13            |

BL・沈後水以外、各物質濃度50mg/lでの増加量