

琉球大学学術リポジトリ

泡盛蒸留廃液のメタン発酵：第2報 ガス発生量に及ぼす炭酸カルシウム添加の影響(生物 資源科学科)

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学農学部 公開日: 2008-02-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 当山, 清善, 石原, 昌信, 平山, 正次, Toyama, Seizen, Ishihara, Masanobu, Hirayama, Shoji メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/3814

泡盛蒸留廃液のメタン発酵

第2報 ガス発生量に及ぼす炭酸カルシウム添加の影響

当山清善^{*}・石原昌信^{*}・平山正次^{**}

Seizen TOYAMA, Masanobu ISHIHARA, and Shoji HIRAYAMA : Methane fermentation of alcohol stillage derived from fermented *awamori* mash (II) Effect of the addition of calcium carbonate on gas production

Summary

Effect of calcium carbonate on methane production from alcohol stillage derived from fermented *awamori* mash was studied using 200 ml syringe.

Addition of calcium carbonate to the acclimated sludge containing a large quantity of substrate found to be effective for gas production in the mesophilic methane fermentation. The gas production increased with an increase in organic matter of stillage, however, the volatile fatty acids were significantly accumulated in the mash when the amount of loading was more than 0.9 g of organic matter of stillage. The maximum loading of substrate on anaerobic fermentation in the presence of calcium carbonate was about 3 times higher than that of control. The whole gas production was 696 ml per g of organic matter of stillage and methane ratio was 69%.

The COD value of the mash rapidly decreased in the early stage of fermentation and achieved from 8,000 to 30 ppm in 8 days of incubation. Gas production in continuous methane fermentation was about 500 ml per g of organic matter of stillage with a methane ratio of 61%.

緒言

近年、有機系廃棄物からのエネルギー回収方法として再びメタン発酵が注目されるようになり、各方面で研究が推進されている。^{2,3)}しかし、同発酵においては発酵装置の大型化及び発酵液の再処理を要す

* 琉球大学農学部生物資源科学科

** 現在 日本商事株式会社

ることから、経済的に成立し難い現状にあり、これらの問題点を解決するための技術開発が重要な課題となっている。^{5,6)} 通常、易分解物を基質とした嫌気消化においては過度の基質を負荷した場合には発酵液中に酢酸等の低級脂肪酸が著量蓄積することにより発酵液のpHが低下し、メタン生成細菌群によるガス化が抑制される。これはメタン生成細菌の増殖速度が酸生成細菌に比べて極端に遅いことに起因しており、消化反応の律速段階となっている。最近、メタン生成細菌の濃縮・固定化や発酵装置及び発酵条件の改善に基づく高速且つ高負荷メタン発酵法に関する研究が活発に行われるようになり、発酵速度を高めるための最適条件が設定されつつある。^{7,11)}

本研究では泡盛蒸留廃液からエネルギー回収を目的としたメタン発酵を効率的に推進するための発酵条件を設定するに当たり、ガス発生量等からみた基質負荷量に及ぼす炭酸カルシウムの添加効果について調べた。

実験方法

- (1)泡盛蒸留廃液：泡盛工場において蒸留直後に採取された蒸留廃液を直ちに冷凍保存し、使用時に溶解して実験に供した。蒸留廃液の組成は前報¹⁰⁾と同様である。
- (2)メタン発酵用種スラッジの調製：供試種スラッジは河川から採取した汚泥に上記蒸留廃液を所定量加え、37℃で常法通り嫌気条件下で馴養を行なった。
- (3)メタン発酵：メタン発酵は200ml容シリンジを用いて前報¹⁰⁾に準じて行なった。
- (4)発生ガス及び揮発性有機酸の分析：発生ガスの組成は前報¹⁰⁾に従って島津GC-4CPTF型のガスクロマトグラフを用いて分析し、発生ガス中のメタン含量は標準ガスの分析値から算出し、%で表示した。発酵液中の揮発性有機酸量は前報¹⁰⁾の方法に従って分析した。
- (5)化学的酸素要求量 (COD) の測定：化学的酸素要求量 (ppm) はCODメーターHC-207型 (セントラル化学(株)) を用い、電量滴定法により測定した。

実験結果

1. ガス発生量に及ぼす炭酸カルシウム添加の影響

ガス発生量に及ぼす炭酸カルシウムの添加効果について調べる目的で、馴養スラッジ20mlに蒸留廃液を有機物量として0から1.44gまで添加量を変えて加え、炭酸カルシウム (3g) を添加した系と無添加の系について37℃にて30日間嫌気発酵を行ない、ガス発生量と発酵液中の揮発性有機酸量の変化について調べた。Fig. 1 に示したように、馴養スラッジに炭酸カルシウムを加えていない発酵系では基質負荷量を有機物量として0.29g以上添加するとガス発生が著しく抑制され、発酵液中には著量の揮発性有機酸の蓄積が認められた。これに対して、炭酸カルシウムを加えた発酵系では基質添加量の増加に伴ってガス発生量が増大し、

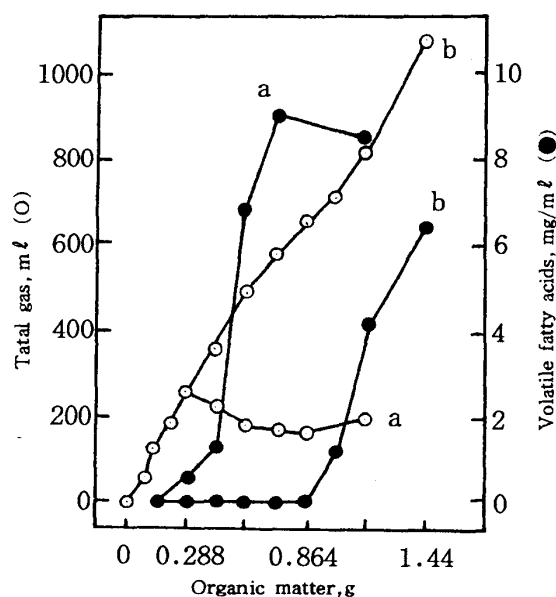


Fig. 1 Effect of the addition of calcium carbonate to the mash on the gas production in methane fermentation

Methan fermentation was carried out at 37°C and pH 7.5 with or without calcium carbonate (3g) by using 200ml syring containing 20 ml of acclimated sludge and various concentration of alcohol stillage derived from fermented *awamori* mash. After fermentation, the volume of gas evolved was measured.

The gas composition and volatile fatty acids in the mash were determined using a gas chromatography. (a) without CaCO₃, (b) with CaCO₃.

有機物量を0.86gまで負荷しても発酵液中への揮発性有機酸の蓄積はみられない。しかし、これ以上の基質量を添加した発酵においてはガス発生量の増加はみられるが、発酵液中に揮発性有機酸が基質負荷量の増加とともに蓄積した。この結果から、馴養スラッジに炭酸カルシウムを添加することにより、無添加に比べて最大基質負荷量を約3倍まで高め得ることがわかった。

2. 炭酸カルシウム添加スラッジを用いた回分式メタン発酵

炭酸カルシウムを添加した回分式メタン発酵におけるガス発生量、発生ガス中のメタン含量、発酵液のCOD値及び発酵液中の揮発性有機酸量等の変化を経日的に調べ、結果をFig. 2及びFig. 3に示した。ガス発生量は発酵時間の経過に伴ない増大し、発酵8日間で430mlに達した。発生ガス中のメタン含量は発酵初期には低い値であったが、発酵2日目にはほぼ最大値をとり、発生ガス中の69%をしめた。発酵液中の揮発性有機酸量は発酵開始とともに増大し、発酵3日目に最大値に達し、以後発酵時間の経過に伴なって減少した。しかし、プロピオン酸量は発酵後期においても一定量を推移した。発酵液のpHは発酵液中の揮発性有機酸の生成・蓄積に伴ない6.2付近まで低下したが、発酵の進行とともに上昇した。また、発酵液のCOD値は発酵開始とともに急激に減少し、発酵8日目には8,000ppmから30ppmに低下した。図には表示していないが、発酵液のCOD値は発酵開始時の12,000ppmから5,000ppmに減少した。

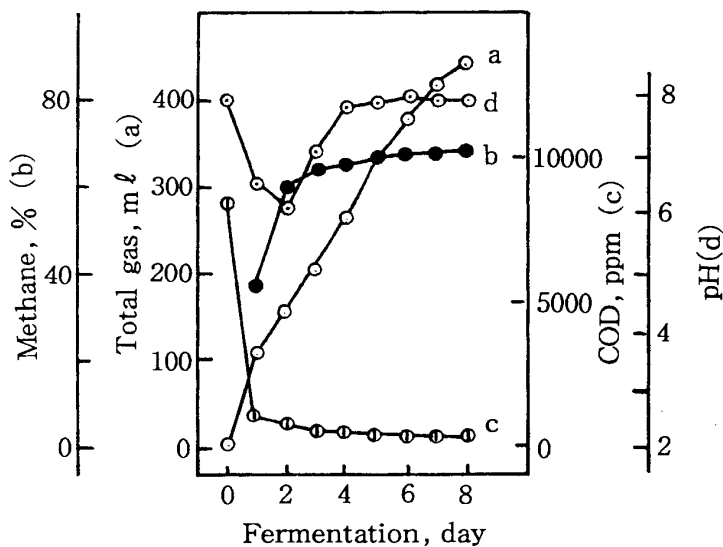
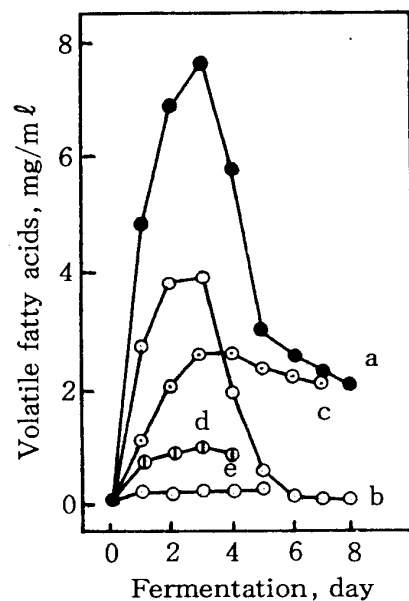


Fig. 2 Mesophilic methane fermentation of alcohol stillage by the acclimated sludge containing calcium carbonate

Methane fermentation was carried out at 37°C for 8 days in a 200ml syringe containing 20 ml of acclimated sludge, 3 g of calcium carbonate and 0.72 g of organic matter of stillage. The volume of gas evolved and gas composition were measured. The COD value of the mash was determined by COD meter (Central kagaku HC-207).

Other conditions are stated in the legend to Fig. 1.



(a) Total Volatile fatty acid (b) Acetate (c) Propionate (d) n-Butyrate (e) i-Valerate

Fig. 3 Volatile fatty acids concentration in the mash containing calcium carbonate during methane fermentation.

3. 炭酸カルシウム添加スラッジを用いた連続メタン発酵

泡盛蒸留廃液を原料とした連続メタン発酵を炭酸カルシウム添加スラッジを用いて行ない、ガス発生量、発生ガス中のメタン含量及び発酵液中の揮発性有機酸量の変動を追跡した。発酵は炭酸カルシウム3gを添加した馴養スラッジ20mlを用い、基質添加量を段階的に増加する方法で所定量を毎日加え、37°Cで20日間に渡って行なった。Fig. 4に示したように、基質添加量が有機物量として0.36gまでは基質添加量の増加に伴ないガス発生量は増大し、発生ガス中のメタン含量も高い値を示した。また同発酵系

における発酵液中の揮発性有機酸量は微量であり、発酵液のpHは中性付近を推移した。有機物量として0.45g以上添加した場合にはメタンガスの発生は通常発酵と同様にみられるが、発酵液中に酢酸やプロピオンの酸等が揮発性有機酸が基質添加量の増加とともに蓄積された。以上のことから、泡盛蒸留廃液を基質とした連続メタン発酵における最大基質負荷量は有機物量として0.36g付近だと判断された。なお、本発酵における有機物1g当たりのガス発生量は500mlであり、発生ガス中のメタン含量は61%であった。

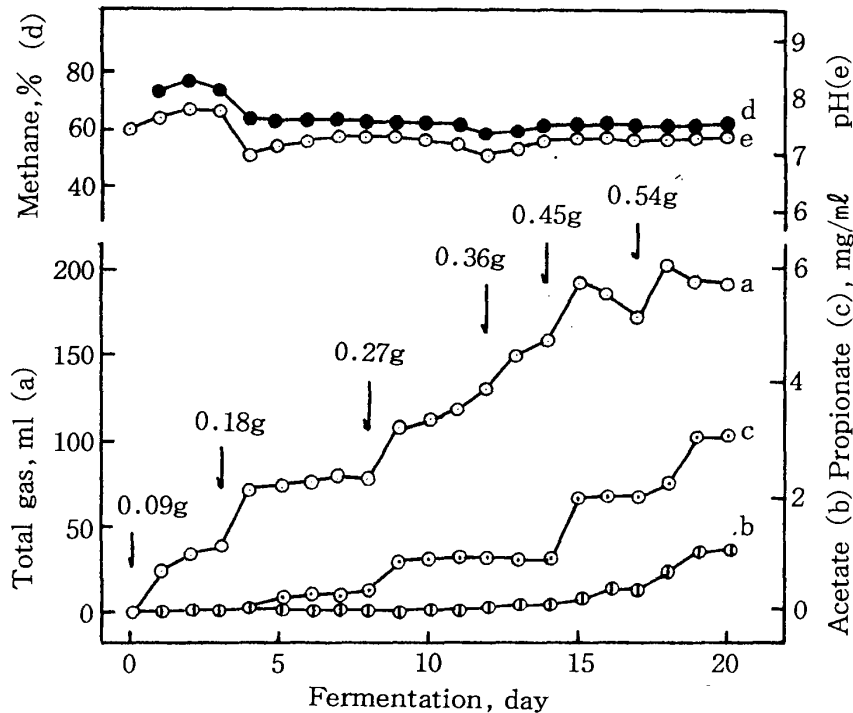


Fig. 4 Continuous methane fermentation of alcohol stillage by the acclimated sludge containing calcium carbonate.

Methane fermentation was carried out at 37°C for 20 days by the addition of from 0.09 to 0.54 g per day of organic matter of stillage. Other conditions are stated in the legend to Fig. 1.

考 察

メタン発酵^{3,4)}は比較的簡単な装置を用いてクリーンな燃料エネルギーを回収することができる利点を有しているが、反面処理速度が遅いために発酵装置の大型化を余儀なくされるうえ、発酵廃液の再処理に多量のエネルギーを要する等実用化に際しては検討すべき点が多い。本研究では泡盛蒸留廃液を原料としたメタン発酵¹⁰⁾における基質添加量の増大を図る目的で、発生ガス量に及ぼす炭酸カルシウム添加の影響等について調べた。

過度の基質を添加した発酵では発酵液中に揮発性有機酸の蓄積に伴ない発酵液のpHが低下し、ガス発生が抑制されたが、発酵開始時に所定量の炭酸カルシウムを馴養スラッジへ添加すると発酵液のpH低下は認められず、順調なガス発生経過がみられた。しかし、20%(v/v)馴養スラッジへ有機物量として1.0g以上の基質を加えた場合には発酵液中に未分解の揮発性有機酸の蓄積がみられ、蓄積量は基質添加量の増加に伴ない増大した。炭酸カルシウムを加えた発酵における最適基質負荷量は有機物量として0.86g付近であり、通常発酵の時の値の約3倍に相当した。これらの結果から、高負荷での発酵条件を設定するにあたっては酢酸資化性メタン細菌等の増殖特性を解明する必要があると思われる。次に、炭酸カルシウム添加スラッジを用いた回分式メタン発酵を行なった結果、有機物0.72gから発酵8日間で

430mlのガス発生量が得られ、そのうち69%がメタンガスであった。揮発性有機酸の生成・蓄積量は発酵3日目に最大値をとり、これに伴ない発酵液のpHは急激に低下した。発酵時間の経過に伴ない揮発性有機酸量は減少したが、プロピオン酸の蓄積量は一定値を推移した。これは、プロピオン酸のメタンガスへの変換速度が比較的遅いためだと考えられるが、プロピオン酸資化性嫌気性細菌^{1,8)}に関する研究論文は少ない。発酵液中に蓄積された揮発性有機酸の減少に伴ない発酵液のpHは上昇し、発酵終了時には8.0に達した。発酵液のCOD値は発酵開始とともに急激に減少し、発酵2日目には90%以上のCOD物質が消失した。一方、BOD除去率は発酵8日間で約50%程度であり、発酵液の排水にあたっては二次処理を要することがわかった。

基質添加量を段階的に増加する方法で連続メタン発酵を行なった結果、基質添加量が0.4g以上の時にはガス発生は認められるが、発酵液中に酢酸やプロピオン酸等の揮発性有機酸の蓄積がみられた。20%馴養スラッジを用いた連続メタン発酵における最大基質負荷量は有機物量として0.36g付近だと判断され、この発酵での有機物1g当たりのガス発生量は500mlであり、発生ガス中のメタン含量は61%であった。ガス発生量からみた場合、発酵液の約10%に相当する基質量を連続的に発酵に供することができることが明らかになったが、馴養カラッジ量を増加することによって基質負荷量をさらに高めることができるものと思われる。

要 約

泡盛蒸留廃液のメタン発酵におけるガス発生量に及ぼす炭酸カルシウム添加の影響等を小型発酵により調べた。

馴養スラッジへ炭酸カルシウムを混合して発酵を行なうことにより高負荷条件下でも良好なガス発生量が得られた。ガス発生量は基質添加量の増加とともに増大したが、基質添加量が有機物量として0.9g以上の時には発酵液中に酢酸やプロピオン酸等の揮発性有機酸の蓄積が認められた。本発酵における最大基質負荷量は炭酸カルシウム無添加の発酵に比較して約3倍高い値であった。また、基質1g当たりのガス発生量は694mlであり、発生ガス中メタン含量は69%であった。発酵液のCOD値は発酵初期に急激に低下し、発酵8日間で8000ppmから30ppmに減少した。炭酸カルシウム添加スラッジを用いた連続メタン発酵における基質1g当たりのガス発生量は500mlであり、そのうち61%がメタンガスであった。

本研究を遂行するにあたり、アルコール蒸留廃液を提供して下さいました瑞泉酒造(株)に感謝致します。

引用文献

1. Boone, D. R., and Bryant, M. P. 1980 Propionate-degrading bacterium, *Syntrophobacter wolini* sp. nov. gen. nov., from methanogenic ecosystem. Appl. Environ. Microbiol. 40(3): 626~632
2. Dahab, M. F., and Young, J. C. 1981 Energy recovery from alcohol stillage using anaerobic filters. Biotechnol. bioeng. Symp. (11): 381~397
3. 濱川 悟、日高照利、工藤哲三、中山貫三 1983 焼酎蒸留廃液のメタン発酵 醸協 78(7): 564~565
4. 石原昌信、大久保 勉、与那覇和雄、当山清善 1986甘藷芋アルコール蒸留廃液のメタン発酵 第2報 大型発酵槽を用いた発酵 琉大農学報 33: 95~102
5. 木田健治、西晋一郎、岸本真希男、三野禎男 1986 アルコール蒸留廃液のエネルギー変換一新し

- い廃水処理システムの検討—醸工 64 : 215~218
6. 園田頼和 1976 メタン発酵による有機系廃棄物の処理と燃料ガス生産 発酵と工業 34 (4) : 248~257
 7. Taneura, K., Kida, K., Iwasaki, K., and Sonoda, Y. 1992 Operation conditions for anaerobic fermentation of waste water from a beer brewery. J. Ferment. Bioeng. 73 (4) : 332~335
 8. Tholozan, J., L., Samain, E., Grivet, J. P., Moletta, R., Dubourguier, H. C., and Albagnac, G. 1988 Reductive carboxylation of propionate to butyrate in methanoenic ecosystems. Appl. Environ. Microbiol. 54 (2) : 441~445
 9. 当山清善、石原昌信、大久保 勉、与那覇和雄 1985 甘藷芋アルコール蒸留廃液のメタン発酵 第1報 小型容器を用いた発酵 琉大農学報 32 : 55~62
 10. 当山清善、石原昌信 1990 泡盛蒸留廃液のメタン発酵 琉大農学報 37 : 19~25
 11. 山澤新吾 1987 メタン発酵の問題点 微生物 3(6) : 13~23