

琉球大学学術リポジトリ

泡盛蒸留廃液のメタン発酵(農芸化学科)

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, Toyama, Seizen, Ishihara, Masanobu メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/3855

泡盛蒸留廃液のメタン発酵

当山清善*、石原昌信*

Seizen TOYAMA, Masanobu ISHIHARA : Methane fermentation of alcohol stillage derived from fermented *awamori* mash

Summary

Methane fermentation of alcohol stillage derived from fermented *awamori* mash was examined by using both 200-ml syringe and 0.6m³-pilot scale fermentor containing the sludge which were previously acclimated to the stillage. The maximum loading was about 9.9 g per L as organic matter of the stillage in 20% sludge(wet.weight), and the most favorable pH for the fermentation was 7 to 8. Gas evolution and methane content decreased significantly when the amount of loading was above 0.66g (1.32%, w/v) as organic matter of the stillage. The total gas evolved from the stillage in 10 days of fermentation was 930–1000 ml containing 67–69.5% methane per g of organic matter under mesophilic(37°C) and thermophilic (50°C) conditions. Acetic and propionic acids mainly accumulated in the mash in the early stage of fermentation and decreased gradually during further fermentation. Also, mesophilic methane fermentation was carried out by using pilot-scale fermentor and yielded 810.7 L of gas with methane ratio of 70% per Kg of organic matter in 7 days of fermentation.

緒 言

泡盛（焼酎）の製造過程で副生される蒸留廃液は、これまで主としてそのままの状態で養豚用の飼料に供せられているが、液状であるために輸送面で使用範囲が限定されること、貯蔵及び固形化には多くのコストがかかる等から養豚飼料としての需要が減少しつつある。一般に蒸留廃液は、BOD値が高いうえ、不溶性物質及び色素等を含んでいるため排水が厳しく規制されている。また、蒸留廃液を常温にて放置した場合には速やかに微生物分解を受け、悪臭物質が発生しやすいことから適切な処理を施す必要がある。余剰廃液量は年々増加する傾向にあり、廃液処理が将来重要な課題になるものと考えられることから、泡盛工場においては低コストで、且つ大型装置を要しない処理法の開発が要望されている。

アルコール蒸留廃液の利用法としては、飼料化、飼料化、肥料化及びメタン発酵法によるメタンガス化等がこれまでに試みられている^{2,7)}。現在、蒸留廃液をより付加価値の高い物質へ転換するためには

琉球大学農学部農芸化学科

*琉球大学農学部学術報告 37: 19~25 (1990)

多大のエネルギー及び新規に装置を設置する必要があることから、経済性の面からみて極めて実施困難な状況にある。最近、アルコール蒸留廃液の処理法としてメタン発酵法が再び注目されているが、従来のメタン発酵法によるアルコール蒸留廃液の処理においては、発酵終了後に発酵液の再処理工程が必要である。活性汚泥法等が発酵液の再処理法として知られているが、大型装置と多量のエネルギーを必要とする難点がある。また、蒸留廃液中の色素は発酵過程で微生物によって極めて分解され難いことが指摘されている等実施に当たってはいくつかの解決すべき点がある。しかし近年、発酵法及び発酵工程の改善が図られ、高速度メタン発酵法が開発されつつあり^{4,5)}将来メタン発酵が蒸留廃液及び各種廃液の処理法として再び実用化される可能性が高い。本報では、実用的観点から泡盛蒸留廃液の処理法としてのメタン発酵条件の確立を究極の目的として、基礎的知見を得るために液状発酵におけるガス発生条件等について調べた。

実験方法

- (1) 泡盛蒸留廃液：本実験に供したアルコール蒸留廃液は泡盛工場において泡盛モロミの蒸留工程で副生したもので、蒸留直後に採取し、凍結保存した。蒸留廃液の組成は水分89.3%、有機物8.37%であった。
- (2) メタン発酵用種スラッジの馴養：供試スラッジは、河川から採取した汚泥に上記蒸留廃液を加えて、37℃でインキュベーションすることにより馴養した種スラッジ並びに松下電器産業電気研究所にて調製された種スラッジである。後者のスラッジの馴養はスラッジ(60 l)に蒸留廃液5 lを6日間隔で添加し、37℃で間欠的に攪拌することにより行った。
- (3) メタン発酵：200ml容注射筒を用いた発酵には当研究室で調製された前者のスラッジを用い、容積量0.6m³の一層式発酵槽を用いた発酵には後者のスラッジを用いた。発酵は前報^{1,10)}に準じて行った。
- (4) 発生ガス、揮発性有機酸及び全糖の分析：発生ガスの分析は、前報¹⁰⁾に準じて島津G C-4 G型のガスクロマトグラフィーを用いて行ない、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は前報¹⁰⁾に準じて硫酸酸性下でエチルエーテル抽出により分別したのち、ガスクロマトグラフィーにより定量した。全糖量はフェノール硫酸法により定量し、グルコースの%で示した。
- (5) 化学的酸素要求量(COD)の測定：化学的酸素要求量の分析はCODメーターHC-207

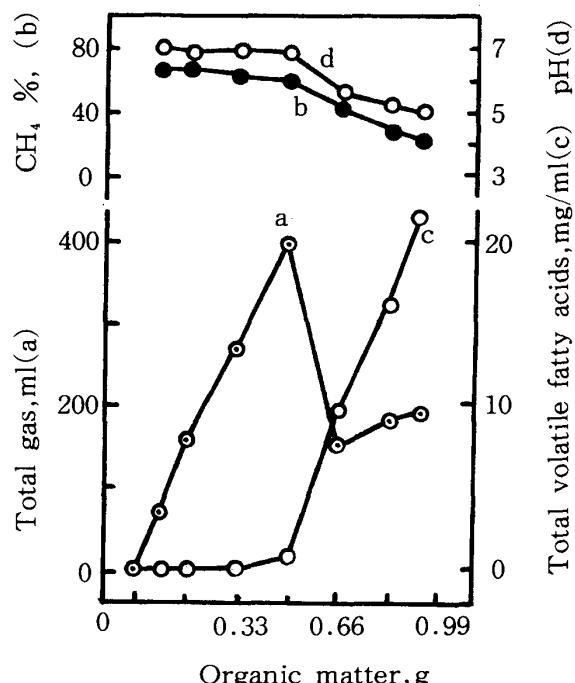


Fig.1. Effect of substrate concentration on the gas production in the methane fermentation

The alcohol stillage derived from fermented *awamori* mash was conducted to methane fermentation. The sludge used was previously acclimated to the same substrate. Methane fermentation was carried out at 37°C for 10 days in a 200-ml syringe containing 10 ml of the acclimated sludge and 0.083 to 0.908 g of organic matter of the stillage in a final volume of 50 ml. The initial pH of the mash was adjusted to 7. After fermentation, the volume of gas evolved and the pH of the mash were determined. The gas composition and volatile fatty acids in the mash were analyzed using a gas chromatography.

型（セントラル科学株）を用いて電量滴定法により測定し、ppmで表示した。

実験結果

1. ガス発生量に及ぼす蒸留廃液添加量の影響

Fig. 1は、200ml容注射筒に馴養スラッジ10mlを採り、これに蒸留廃液を有機物量として0.083～0.908 gまで量を変えて加え、pH7.0、37℃で10日間のメタン発酵を行い、全ガス発生量、ガス組成、発酵液中の揮発性有機酸量及びpHについて調べた結果である。全ガス発生量は基質量（有機物）が0.495 gまでは基質添加量の増加に伴い比例的に増大し、発生ガス中のメタン含量も60～70%と高い値を示した。基質を0.66 g以上添加した場合には発酵液中に過剰の揮発性有機酸が蓄積し、発酵液のpHが低下するとともに全ガス発生量は減少した。また、発生ガス中のメタン含量は基質添加量の増加に伴ない徐々に減少し、基質を0.908 g加えた時には約20%であった。ガス発生量からみた場合、スラッジ10mlに添加できる基質量は0.495 g（0.99%）付近であることがわかったので、以下の実験では有機物量を調節して発酵条件を検討した。

2. ガス発生量に及ぼす初発pHの影響

ガス発生量に及ぼす発酵開始時のpHの影響について調べるため、馴養スラッジ10mlに基質を0.165 g加え、pH4.0～9.0の間で37℃、10日間のメタン発酵を行なった。全ガス発生量、発生ガス中のメタン含量及び発酵液のpHの変化をFig. 2に示した。結果より、初発pHが4.0の酸性側及びpH9.0のアルカリ側での発酵でも比較的良好なガス発生がみられた。最も高いガス発生量を示したのは初発pHを7～8付近に調節した場合に認められ、この時の発生ガス中のメタン含量は70%であった。発酵液のpHは各系で6.2～7.1の範囲であった。

3. ガス発生量に及ぼす発酵温度の影響

次に、ガス発生量に及ぼす発酵温度の影響について調べたのがTable 1である。発酵は、前述の組成比でpHを7.0に調節したのち、37℃の中温及び50℃の高温にて10日間行なった。中温発酵においてはメタン含量69.5%のガスが150ml発生し、これは有機物1 g当たり903.6mlのガス発生量に相当した。発酵液のCOD値は発酵開始前には522ppmであったが、発酵終了後には196ppmに減少し、約62.5%のCOD物質が除去された。全糖量は発酵開始とともに減少し、発酵終了後には0.024 mg/mlであった。他方、高温発酵においては中温発酵より約1.1倍高いガス発生量がみられたが、メタン含量は若干低い値であった。発

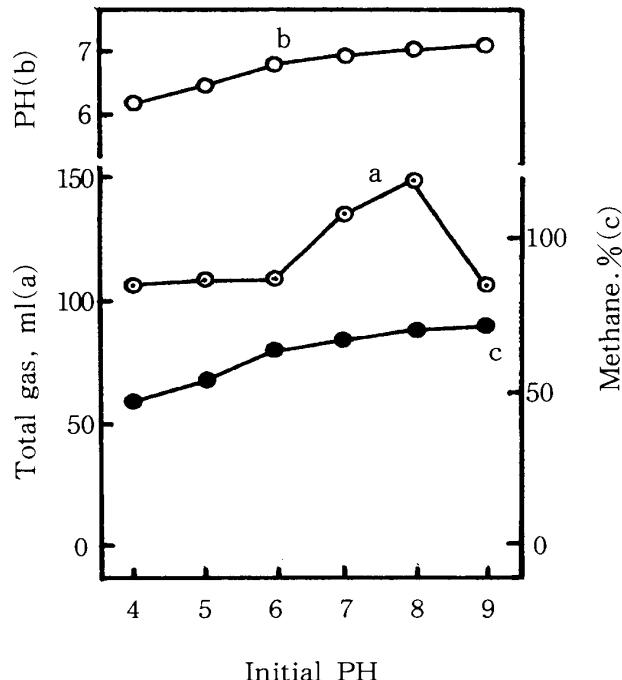


Fig.2. Effect of pH on the gas production in the methane fermentation

Methane fermentation was carried out at indicated pH for 10 days in a 200-ml syringe containing 10 ml of the acclimated sludge and 0.165 g of organic matter of the stillage in a final volume of 50 ml. Other conditions are stated in the legend to Fig.1.

酵液のCOD値は576ppmから290ppmに減少し、約50%のCOD物質が除去された。全糖量は中温発酵を行なった時とほぼ同程度の値であった。発酵液のpHは中温及び高温発酵で6.7であった。

Table 1 Effect of temperature on the gas production in the methane fermentation

Fermentation condition	Total gas (ml)	Gas/Substrate, g (ml)	Methane (%)	COD (ppm)	Total sugar (mg/ml)	pH
Mesophilic (37°C)	150	903.6	69.5	196	0.02	6.7
Thermophilic (50°C)	170	1024	67.4	290	0.07	6.7

Methane fermentation was carried out at indicated temperature for 10 days in a 200-ml syringe containing 10 ml of acclimated sludge and 0.165 g of organic matter of the stillage in a final volume of 50 ml. Total sugar in the mash was determined by phenol-sulfuric acid method. The COD value of the mash was measured by COD meter (Central Kagaku HC-207). Other conditions are the stated in the legend to Fig.1.

4. 小型容器を用いた回分式メタン発酵

回分式メタン発酵過程における各種成分の変化を調べる目的で、馴養スラッジに基質0.165 gを加え、pH7.0、37°Cで10日間発酵を行ない、全ガス発生量、メタン含量、揮発性有機酸量及び発酵液のpHについて調べた。結果をFig. 3に示した。ガス発生量は発酵時間の経過に伴い増大し、発酵7日目でほぼ一定の値を示した。メタン含量は発酵初期に低い値であったが発酵の進行に伴ない増大し、発酵5日目には約69%に達した。10日間の発酵で発生したガス量は150 mlであり、その69.5%がメタンであった。発酵初期には発酵液中に酢酸、プロピオン酸、n-酪酸及びiso-吉草酸等の揮発性有機酸が生成、蓄積され、これに伴ない発酵液のpHが低下した。有機酸の減少に伴ない発酵液のpHは上昇に向い、順調に発酵が進行した。

5. 大型発酵槽を用いた回分式メタン発酵

小型容器を用いたメタン発酵条件に基づいて大型発酵槽を用いた回分式メタン発酵試験を行い、発酵過程における各種成分の変化について調べた (Fig.4)。発酵は0.6m³の大型発酵槽に基質7l (有機物、0.586kg) を加え、pH8.4、37°Cで7日間間欠的に攪拌して行なった。全ガス発生量は発酵時間の経過とともに増大し、発酵7日目で475lに達した。有機物1kg当たり810.7lのガス発生量がみられ、小型容器を用

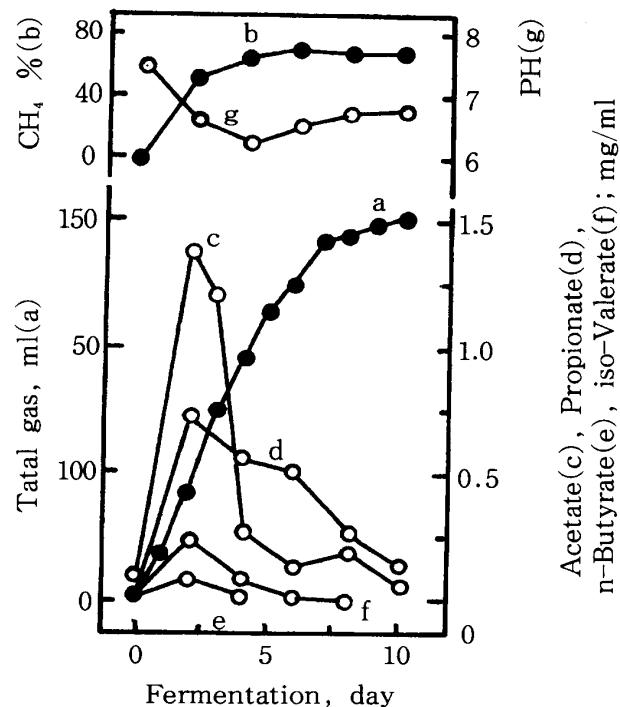


Fig.3. Methane fermentation of alcohol stillage derived from fermented *awamori* mash by batch method

Methane fermentation was carried out at 37°C for 10 days in a 200-ml syringe containing 10ml of the acclimated sludge and 0.165g of organic matter of the stillage in a final volume of 50ml. Other conditions are stated in the legend to Fig.1.

いた発酵で得られた結果とほぼ近い値を示した。発生ガス中のメタン含量は発酵初期から高い値を示し、発酵4日目には約70%に達した。1日当たりのガス発生量は発酵1日目で最も高い値を示し、発酵7日目にはガス発生は終了した。発酵初期には発酵液中に酢酸、プロピオン酸及びn-酪酸等の揮発性有機酸の蓄積がみられたが、発酵経過に伴い減少し、良好に発酵が進行したことが確認された。

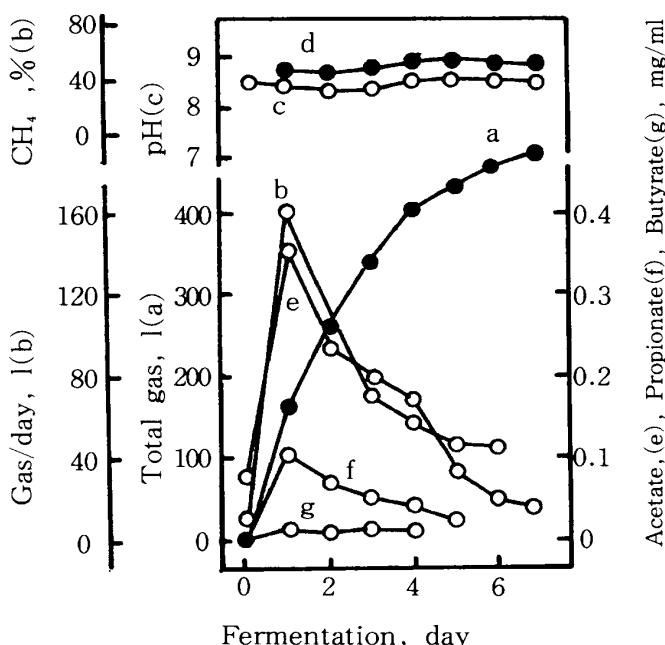


Fig.4. Methane fermentation of alcohol stillage derived from fermented *azamori* mash by using pilot-scale fermentor

Methane fermentation was carried out at 37°C for 7 days in a 0.6m³-fermentor containing 60 L of acclimated sludge and 0.586kg of organic matter of the stillage. The initial pH of the mash was set at 8.4. Other conditions are stated in the legend to Fig.1.

考 察

従来のメタン発酵は、メタン生成細菌群の増殖速度が緩慢であるために処理期間が長く大型発酵槽を必要とすると同時に発酵終了後に二次処理工程が必須である。近年^{3,5)}、原料の前処理法、二相式メタン発酵法及び菌体固定化技術の開発によりメタン発酵の高速化及び効率的二次処理工程が開発されつつある。本研究では、メタン発酵による泡盛蒸留廃液の処理を前提としたメタンガス生産条件を確立する目的で、泡盛蒸留廃液の液状メタン発酵における発酵条件とガス発生量との関係について調べた。

200ml容注射筒を用いてガス発生量に及ぼす基質添加量の影響について調べた結果、全ガス発生量は基質添加量が有機物として0.495 gまでは基質量とほぼ比例関係にあり、発生ガス中のメタン含量も60～70%と高い値を示した。しかし、基質を0.66 g以上添加した発酵では発酵液中に過剰の有機酸の蓄積がみられ、これに伴い発酵液のpHが低下し、全ガス発生量及びメタン含量は著しく減少した。ガス発生量等からみた場合、20%スラッジに対する最適負荷量は有機物として0.9%付近であることがわかった。また、ガス発生量に及ぼす初発pHの影響について調べた結果、pH 4～9の広い範囲で良好なガス発生がみられ、pH 7～8付近で最も高いガス発生量が認められた。中温及び高温発酵におけるガス発生量には著しい差は認められず、有機物1 g当たり930～1000mlのガス発生がみられ、発生ガス中のメタン含量は67～69.5%の範囲であった。半連続的に基質添加した発酵においてもガス発生量に顕著な差はみられなかった。一般に、高温発酵は中温発酵より発酵速度が速く、発生ガス量も高いことが知られているが^{8,9,11)}、供試スラッジでは両発酵におけるガス発生量に著しい差は認められなかった。小野らは⁶⁾廃糖蜜及び切干甘藷澱粉粕を原料としたアルコール蒸留廃液についてメタン発酵試験を行い、前者

の基質からは有機物 1 g 当たり 51.9% のメタンを含むガスが 471 ml 生産され、後者の基質からは有機物 1 g 当たり 50.6% のメタンを含むガスが 552 ml 生産されたことを報告している。また、著者ら¹⁰⁾は生甘藷芋アルコール蒸留廃液からは有機物 1 g 当たり 792 ml のガスが発生し、発生ガス中のメタン含量は 58 % であったことを前報で述べた。有機物 1 g 当たりのガス発生量及びメタン含量について比較した場合、上記基質よりも泡盛蒸留廃液が優っており、本廃液はメタン発酵の良好な基質であることがわかった。泡盛蒸留廃液を原料とした回分式メタン発酵を行い、発酵過程における各種成分の変化について調べた結果、発酵初期には発酵液中に酢酸及びプロピオ酸が主に蓄積し、これに伴ない発酵液の pH は低下した。発酵時間の経過に伴ない有機酸は減少し、pH が上昇に向い、メタン含量の高いガスが発生した。全ガス発生量の約 90% 以上が発酵 7 日間で発生し、発生ガス中のメタン含量は約 70% に達した。有機酸の蓄積量は発酵 2 日目で最大値を示し、その組成は酢酸、プロピオ酸、n-酪酸及び iso-吉草酸であり、組成比は 100 : 54.5 : 18.7 : 5.4 であった。次に、10% スラッジを含む 0.6 m³ 容大型発酵槽を用いて基質 7 l 添加による中温メタン発酵を行なった結果、発酵 7 日間で有機物 1 kg 当たり 810.7 l のガス発生量を示し、発生ガス中のメタン含量は 70% に達した。1 日当たりのガス発生量は発酵 1 日目で最大値を示し、発酵 7 日目でガス発生は終了した。発酵液の pH は基質添加時で 8.4 あり、発酵期間を通じて顕著な変動はみられず、順調に発酵が進行したことがわかった。

要 約

200 ml 容注射筒及び 0.6 m³ 容大型発酵槽を用いて泡盛蒸留廃液を基質としたメタン発酵を行い、ガス発生量及び発生ガス中のメタン含量等について調べた。

発酵液（20% スラッジ、湿重）への最適基質添加量は有機物として約 9.9 g/l であり、最適初発 pH は 7 ~ 8 であった。発酵液へ有機物として 0.66 g (1.32%) 以上加えるとガス発生量及びガス中のメタン含量は著しく減少した。中温発酵 (37°C) 及び高温発酵 (50°C) における発生ガス量は有機物 1 g 当たり 930 ~ 1000 ml であり、発生ガス中のメタン含量は 67 ~ 69.5% であった。発酵初期には主に酢酸及びプロピオ酸の生成、蓄積量が多く、発酵の進行に伴ない徐々に減少した。大型発酵層を用いた中温メタン発酵を行なった結果、発酵 7 日間で有機物 1 kg 当たり 810.7 l のガスが発生し、発生ガス中のメタン含量は 70% であった。

引用文献

1. 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
2. Callander, I.J., Barford, J.P 1983 Anaerobic digestion of high sulphate cane juice stillage in a tower fermenter Biotechnology letters 5 : 755 ~ 760
3. Cho, Y.K 1983 Performance of a tow-stage methane digester for alcohol stillage derived from sugarcane molasses Biotechnolgy Letters 5 : 555 ~ 560
4. 木田健治、西晋一郎、岸本真希男、三野楨男 1986 アルコール蒸留廃液のエネルギー変換 — 新しい廃水処理システムの検討 — 酸工 64 : 215 ~ 218
5. 西尾尚道 1986 メタン生成菌の増殖特性とその機能の利用 酸工 64 : 181 ~ 196
6. 小野英男、田中正雄、清古義雄 1955 アルコール蒸留廃液のメタン発酵に関する研究 第 2 報 蒸留廃液の濃度の影響について 酸工 15 : 93 ~ 97
7. 斎藤和夫、中尾強志、島靖英、下飯仁、佐藤俊一、蓼沼誠 1987 蒸留廃液利用のための基礎試験 酸協 82 : 444 ~ 446

8. Sriprasertsak, P., Dhavises, G., Oi, S 1985 Mesophilic and thermophilic methane fermentations of slop waste J. Ferment. Technol. 63 : 567~573
9. 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 : 248~257
10. 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
11. Varel, V.H., Hashimoto, A, G., Chen, Y,R 1980 Effect of temperature and retention time on methane production from beef cattle waste Environmental Microbiology 40 : 217~222