琉球大学学術リポジトリ

甘藷芋アルコール蒸留液のメタン発酵：第２報大型発酵槽を用いた発酵(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: 石原, 昌信, 大久保, 勉, 与那覇, 和雄, 当山, 清善, Ishihara, Masanobu, Ohkubo, Tsutomu, Yonaha, Kazuo, Toyama, Seizen
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/3923

甘藷芋アルコール蒸留液のメタン発酵

第2報　大型発酵槽を用いた発酵

石原昌信*・大久保勉**・与那覇和雄*・当山清善*

Masanobu ISHIHARA, Tsutomu OHKUBO, Kazuo YONAHA and Seizen TOYAMA: Methane fermentation of alcohol stillage derived from sweet potato tuber (II) Pilot-scale methane fermentation

Summary

Methane fermentation of the alcohol stillage derived from raw sweet potato tuber was carried out at 37°C, pH 7.5 in a pilot-scale fermentor(0.6 m^3) containing the sludge which was previously acclimated to the same substrate, and following results were obtained.

The total gas evolved was 819 L per kg of organic matter of the substrate and the methane ratio was 62%. About 90 % of the total volume of gas evolved in 5 days. The volatile acids were mainly accumulated at the first day of fermentation and decreased gradually during the fermentation process. Gas production in the semicontinuous and continuous fermentation were 860 L (CH_4,70.6%) and 889 L(CH_4,62.3%) per kg of the organic matter of the stillage, respectively.

緒　　言

石油ショック以来，石油資源の有限性が叫ばれ，石油代替燃料を確保するという観点から、再生可能なバイオマス資源からの液体燃料（アルコール）や気体燃料（メタンガス）の生産に関する研究が推進されている[4,5,6,7,8,9,19]。各種バイオマス資源の中でも，甘藷やキャツサバ等の澱粉質作物は省エネルギー的糖化技術を確立することにより重要なアルコール発酵原料になり得るものと考えられる。

最近、甘藷等の芋類に酵素剤や麹を加えて無加水のまま無蒸煮で澱粉を糖化することにより従来の原料を蒸煮する方法と比べて省エネルギー型のアルコール発酵方式が開発されつつある[11,13,16,17,18]。著者らは[1,10,12,14,15]，甘藷等の芋類を原料とした省エネルギー型アルコール発酵方式を確立する目的で，酵素剤を用いて生甘藷でんぷんを糖化し、酵母によるアルコール発酵を行うとともにアルコール蒸留廃液のメタン発酵により得られたメタンガスをアルコール発酵の所要熱源として利用するシステムを設定した。

---

† 農産廃棄物を原料とするメタン発酵に関する研究（第4報）

*琉球大学農学部農芸化学科

**太陽化学㈱

琉球大学農学部学術報告　33：95～102（1986）

本研究では，酵素剤を用いた生甘藷を原料としたアルコール発酵で副成した蒸留廃液の大型発酵槽を用いたメタン発酵条件について調べた。

実　験　方　法

(1) **アルコール蒸留廃液**：実験に供した蒸留廃液は，前報[16]に従って次の如く調製した。生甘藷100kgを磨砕したのちペクチナーゼ剤及びアミラーゼ剤で処理を行い糖化液を調製した。糖化液に酵母を加えて150ℓ容発酵装置にてアルコール発酵を行い，発酵終了後発酵液を150ℓ容蒸留装置（ポットスチル）を用いてアルコールを蒸留して廃液を得た。アルコール発酵歩合及び蒸留歩合はそれぞれ86%及び96%であった。蒸留廃液の組成（湿重）は水分84.3%，有機物13.7%及び全糖9.5%であった。

(2) **メタン発酵槽**：実験に用いた発酵槽は，前報[16]で紹介した内容量0.6m³の一層式発酵槽である。

(3) **メタン発酵用種スラッジとその馴養**：供試スラッジは松下電器産業電化研究所で調製され，メタン生成速度が良好なメタン菌（メタノバクテリウム　カドメンシス ST23）と酸生成菌を集殖・馴養したものである。蒸留廃液のメタン発酵用スラッジとして使用するために，上記スラッジ液（0.6m³，pH7.5）に蒸留廃液1ℓを6日間隔で数回添加し37°Cで間欠的に攪拌して菌の馴養を行った。本発酵には，ガス発生を中止した馴養スラッジを用いた。スラッジ液を遠心分離（10,000rpm,10分間）して得られる沈澱物（スラッジ量）は湿重で10%である。

(4) **メタン発酵と発生ガス量**：発酵は蒸留廃液（有機物0.788kg）を馴養スラッジ（0.6m³）に加え，初発 pH を7.5に調節し37°Cで5～10日間攪拌して行った。発生ガスの量は積算ガスメーターの目盛りの変化を読みとり，全発生ガス量（ℓ）及び発酵1日当たりの発生ガス量（ℓ／day）で表示した。

(5) **発生ガス，有機物及び全糖の分析**：発生ガスの分析は，前報[16]に準じて島津 GC－4C型のガスクロマトグラフィーを用いて行った。発生ガス中のメタン含量は標準ガス分析値から算出し，%で示した。発酵液中の揮発性有機酸は，発酵液から酸性下で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を用いて定量し，mg/ℓで示した。発酵液中の全糖量はフェノール硫酸法により定量し，グルコースのmg/mℓで示した。

(6) **化学的酸素要求量（COD）の分析**：化学的酸素要求量の分析は，CODメーター HC－207型（セントラル科学株式会社）を用いて電量滴定法により測定し，ppm で示した。

実　験　結　果

1．生甘藷を原料としたアルコール蒸留廃液の回分メタン発酵

0.6m³容発酵槽にて馴養したスラッジ液に蒸留廃液を有機物として0.788kg（湿重）を加え，初発 pH7.5，37°Cで7日間回分発酵を行い発酵過程におけるガス発生経過及び揮発性有機酸の生成経過等について調べた結果を Fig. 1に示した。

全ガス発生量は発酵4日までは直線的に増加し，7日目にはガス発生は停止した。1日当たりのガス発生量は発酵1日目で最も多く，2日目以後次第に減少した。発酵液中の全糖量は発酵に伴いゆるやかに減少し，全糖量の減少とともにCOD値は低下した。発酵1日目から有機酸の生成・蓄積がみられ2日目が最高値となり，3日目以後減少した。発酵2日目における有機酸の組成は，酢酸：プロピオン酸：酪酸：iso－吉草酸（64：25：2：9）であった。有機酸の蓄積に伴い pH は若干低下したが，有機酸の減少とともに上昇し一定となった。発生ガス中のメタン含量は発酵初期には低く，発酵3日目以後発酵液中の有機酸の減少に伴い高くなった。7日間の回分発酵で，蒸留廃液中の有機物kg当たり819ℓのガスが発生し，発生ガス中のメタン含量は69.8%であった。

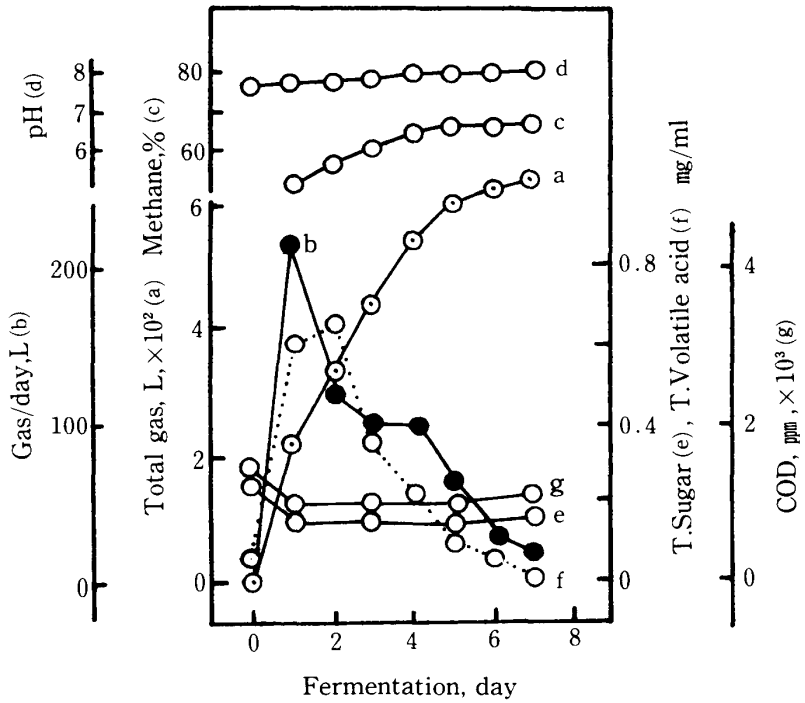


Fig. 1 Methane fermentation of sweet potato distillery waste by batch method

The substrate used was the alcohol stillage derived from sweet potato tubers which were fermented by using enzymes without cooking. The sludge used was previously acclimated to the same substrate. Methane fermentation was carried out at 37 °C for 7 days in a fermentor containing 0.6 m³ of the acclimated sludge and 0.788 kg of organic matter of the substrate. The volume of gas evolved and pH of the mash were determined. The gas composition and volatile acids in the mash were analyzed using gas chromatography. The total sugar in the mash was determined by phenol-H_2SO_4 method.

2．生甘藷を原料としたアルコール蒸留廃液の半連続メタン発酵

蒸留廃液の仕込み回数とガス発生量との関係を調べるため，蒸留廃液を一定量半連続的に添加した発酵におけるガス発生経過について調べた。発酵は，馴養スラッジに廃液（有機物，0.788kg）を5日毎に添加し，pH7.5，37°Cで30日間行った。結果を Fig. 2 に示した。

仕込み回数を増すにつれ発酵は安定化し，ガス発生速度も早くなり，発酵期間も短縮され，発生ガス中のメタン含量も増加した。廃液を5日毎に添加する半連続発酵での有機物kg当たりのガス発生量は860ℓで，メタン含量は70.6%であった。

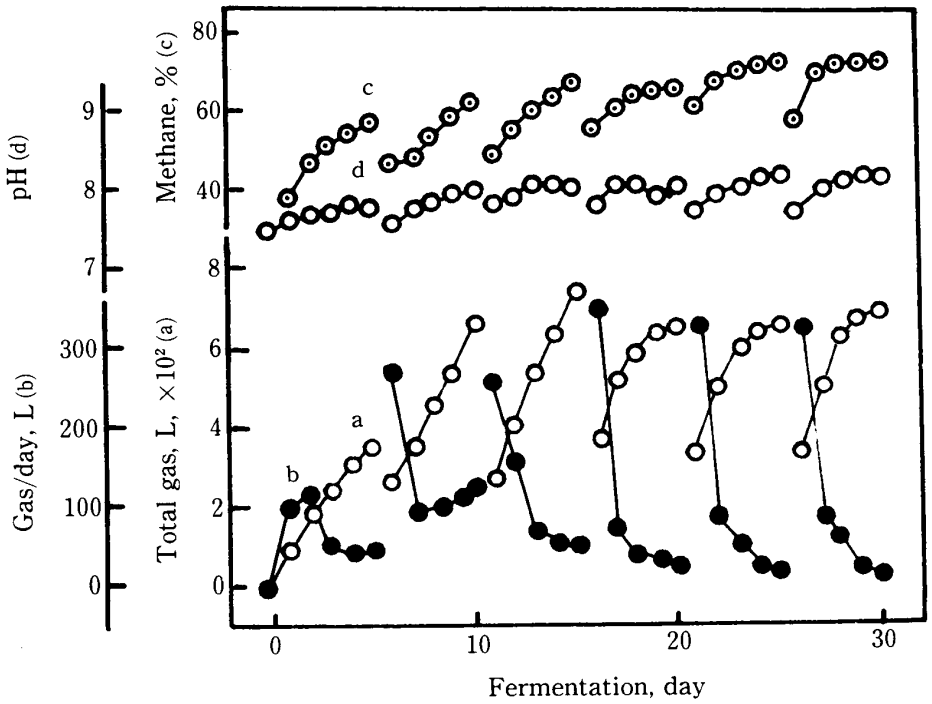


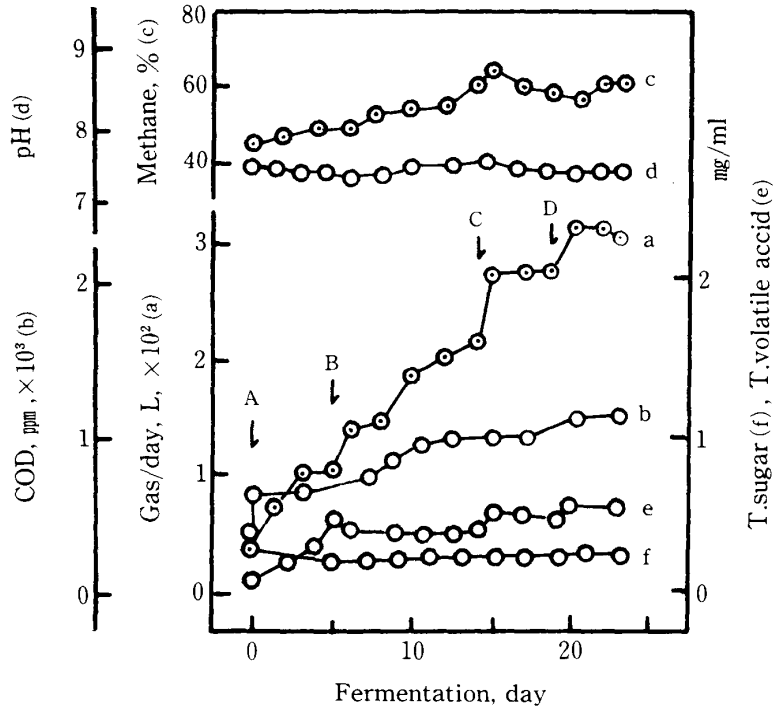
Fig. 2　Semicontinuous methane fermentations of sweet patato distillery waste

Methane fermentation was carried out for 30 days by the addition of 0.788 kg of organic matter of the substrate at 5 day intervals.
Other conditions stated in the legend to Fig. 1.

3．生甘藷を原料としたアルコール蒸留廃液の連続メタン発酵

廃液を半連続的に添加することにより廃液 1 kg当たりのガス発生量が増加することがわかったので，次に廃液を連日添加する連続メタン発酵についてガス発生経過等を調べた。発酵は馴養スラッジに蒸留廃液（0.158～0.394kg，有機物）を順次増量し，連日添加して23日間発酵を行い 1 日当たりのガス発生経過を調べた（Fig. 3）。

1 日当たりの添加量を有機物として0.236kgまでは安定した発酵が進行し，発酵液中への有機酸の蓄積量は少ない。廃液を更に増量して連日添加した発酵では，発酵液中に有機酸の蓄積が増大し，COD 値も高くなった。発酵液中の全糖量は発酵期間中で低い値であった。ガス発生経過からみた廃液の最大添加量（負荷量）は 1 日当たり有機物0.315kgが適当で，この場合のガス発生量は有機物kg当たり889mlであった。Fig. 4 は，蒸留廃液の連続メタン発酵における 1 日当たりの添加廃液量と有機物kg当たりのガス発生量との関係について示したものである。有機物kg当たりのガス発生量は，有機物が，0.158～0.236kgまでは廃液量とガス発生量との間には直線関係が認められた。さらに有機物量を増大すると有機物kg当たりのガス発生量は減少する傾向を示した。有機物kg当たりのガス発生量からみた廃液の最大添加量は有機物として0.315kg付近であることが確認された。



Substrate (organic matter, kg , wet);
(A)0.158(B)0.236(C)0.315(D)0.394

Fig. 3. Continuous methane fermentation of sweet potato distillery waste

Methane fermentation was carried out for 23 days by the addition of the waste from 0.158 to 0.394 kg per day of organic matter.
Other conditions stated in legened to Fig. 1.

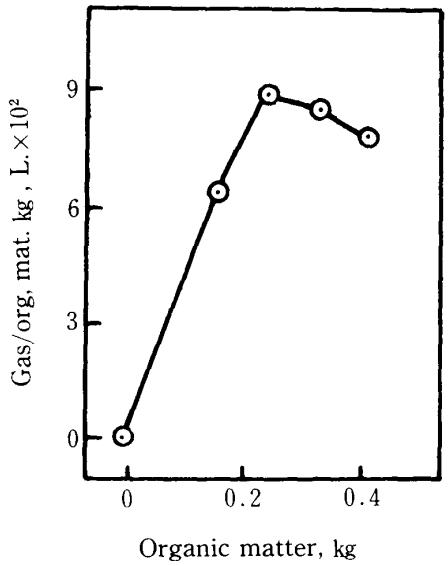


Fig. 4. Relationship between substrate concentrations and gas production in the methane fermentation

The conditions of methane fermentation stated in the legend to Fig. 1.

考　　察

甘藷等の芋類を原料とした無蒸煮アルコール発酵において，副成する蒸留廃液をメタンガスへ変換し，アルコール発酵の所要熱源として利用を図ることは実用的な面から重要であると考えられる。著者らは[15,16]，前報[16]に小型容器を用いた蒸留廃液のメタン発酵について調べ発生ガス量とスラッジ濃度及び廃液量との関係等について報告したが，本報では0.6m³容大型発酵槽を用いた廃液のメタン発酵条件について調べた。

蒸留廃液を原料とした発酵におけるガス発生経過及びガス発生量は，スラッジ量と廃液量などの発酵条件によって異なる。大型発酵槽の馴養スラッジ（0.6m³）に蒸留廃液を添加して回分発酵を行った結果，発酵初期の有機酸生成蓄積時には1日当たりの発生ガス量が最も高く，多量の炭酸ガスが発生し，発生ガス中のメタン含量は低い値であった。発酵液中の有機酸は酢酸とプロピオン酸が主で，iso－吉草酸及び酪酸が少量認められた。発酵の進行に伴い有機酸は減少し，メタン含量の高いガスが発生した。これは，有機酸からメタンへの変換が順調に進行していることを示している。小型容器を用いた発酵では有機酸生成蓄積時にpH低下がみられたが[16]，大型発酵槽ではpH低下はみられない。これは，発酵液当たりの添加廃液量が異なるためだと考えられる。廃液は発酵7日間でほぼ完全にメタンへ変換され，総ガス発生量の約90％は発酵5日間で発生することがわかった。

廃液を5日毎に添加する半連続発酵を行った結果，廃液添加回数の増加に伴ってガス発生速度が早くなり，発酵期間が短縮された。廃液の有機物kg当たりの総発生ガス量は，発酵7日間の回分発酵では819ℓであったが，半連続発酵を行うことにより860ℓに増加した。次に，廃液を連日添加する連続発酵における最適廃液添加量は有機物量として0.315kg付近であることが明らかとなり，この場合の廃液当たりのガス発生量は有機物kg当たり889ℓであった。小野ら[2]は糖蜜廃液及び切干一澱粉粕混合醪廃液の大型発酵槽による発酵条件について調べ，メタン発酵による有機物の処理能力は2.5kg／m³／dayが限度であって，この場合のガス発生量は有機物に対して500～700ℓ／kgであることを報告している。

生甘藷芋100kgから副成する蒸留廃液は約60ℓで連続メタン発酵を行うことによりメタン含量62％のガスが生産され，発生したメタンガスはアルコール発酵における所要熱源として利用できることが確認された。

要　　約

0.6m³容大型発酵槽にて馴養したスラッジに生甘藷アルコール蒸留廃液を混合しpH7.5，37°Cでメタン発酵を行い，ガス生成経過，発生ガス量及び発生ガス中のメタン含量等について調べた。

蒸留廃液を7日間メタン発酵して得られる総発生ガス量は廃液の有機物kg当たり819ℓで，その90％は発酵5日間で発生した。発生ガス中のメタン含量は69.8％に達した。発酵1日目から有機酸（酢酸，プロピオン酸等）の蓄積がみられたが，発酵3日目以後は減少した。

廃液を5日毎，半連続的に添加した発酵で発生するガス量は廃液の有機物kg当たり860ℓで，メタン含量は70.6％であった。廃液を連日添加する連続発酵における最大ガス発生量は有機物kg当たり889ℓであった。

本研究の一部は昭和60年度文部省科学研究費補助金，エネルギー特別研究によったもので謝意を表します。

引 用 文 献

1．石原昌信，与那覇和雄，当山清善　1982　微生物起源酵素剤による甘藷生澱粉および生甘藷の分解について，琉大農学報　29：39－45
2．小野英男，田中正雄，清古義雄，笠原　昭　1955　アルコール蒸留廃液のメタン発酵に関する研究（第8報）中間工業試験，発協　15：333－339
3．Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F. 1956 Colorimetric method for determination of sugars and related substances, Anal. Chem. 28：350－356
4．Fouth, G. L., Graddy, J. L. 1981 Culture studies on the conversion of corn stover to methane, Biotechnol. Bioeng. Symp. №11, 249－262
5．Laube, V. M., Martin, S. M. 1981 Conversion of cellulose to methane and carbon dioxide by triculture of *Acetivibrio cellulolyticus, Desulfovibrio* sp., and *Methano sarcina barker*, Appl. Environ. Microbiol. 42：413－420
6．Lavat, M., Garcia, J. L., Meyer, F., Deschamps, F. 1984 Anaerobic digestion of sugar beet pulps, Biotechnology Letter №6, 6：379－384
7．Nhuan, P. N., Ketan, M., Clayton, D. C. 1983 Storage of methane as volatile fatty acids for intermittent fual use, Biotechnol. Bioeng. Symp. №13, 511－527
8．Oi, S., Yamanaka, H., Yamamoto, T. 1980 Methane fermentation of bagasse and some factors to improve the fermentation, J. Ferment. Technol. 58：367－372
9．Shelef, G., Kimchie, S., Grynberg, H. 1980 High-rate thermophilic digestion of agricultural wastes, Biotechnol. Bioeng. Symp. №10, 341－35
10．当山清善，大久保勉，石原昌信，与那覇和雄　1983　甘藷茎葉のメタン発酵第1報小型容器を用いた発酵，琉大農学報　30：177－183
11．当山清善，石原昌信，与那覇和雄，大久保勉　1983　生甘藷の酵素による糖化とアルコール発酵，琉大農学報　30：185－192
12．当山清善，大久保勉，石原昌信，与那覇和雄　1983　甘藷を原料とするメタン発酵，日本農芸化学会昭和58年度西日本支部・関西支部合同大会要旨集P．29
13．当山清善，石原昌信，与那覇和雄，大久保勉　1984　酵素剤利用による甘藷芋からのエタノール生産，琉大農学報　31：35－42
14．当山清善，石原昌信，大久保勉　与那覇和雄，　1984甘藷茎葉メタン発酵第2報大型発酵槽を用いた発酵，琉大農学報　31：29－34
15．当山清善　1984　甘藷いもを原料としたアルコール蒸留廃液のメタン発酵－発酵条件の検討，文部省科学研究費，エネルギー特別研究〝生物エネルギーの利用と開発〟昭和59年度研究成果報告，P．175－180
16．当山清善，石原昌信，与那覇和雄，大久保勉　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
17．Toyama, S., Yonaha, K., Ishihara, M. 1984 Enzymatic processes of raw sweet potato tubers for ethanol fermentation, "Reserch on energy from biomass" SPEY 7 p.163－165
18．Yamamoto, T., Oi, S., Toyama, S. 1982 Methane fermentation of leaf and stem of sweet potato to supply energy for production of alcohol and fertilizer for cultivation of the crop, E C, 2nd conference on energy from biomass, Berlin
19．Yamamoto, T., Oi, S., Toyama, S., Miyasato, K. 1984 The anaerobic digestion of leaf and stem of sweet potato to save energy for production of alcohol from potato, "Reserch on energy from

biomass" SPEY 7 p.197－199
20. Y. K. Cho 1983 Performance of a two-stage methane digestor for molasses, Biotecnology Letters **5**：555－560