

ショ糖の水素発酵における硫酸塩濃度の影響

長野工業高等専門学校 助 手 正会員 ○浅野憲哉
長野工業高等専門学校 学 生 小林裕・水上清治
信州大学 学 生 長谷川大
信州大学 助教授 正会員 松本明人
東北大学 教 授 正会員 野池達也

1. はじめに

人口の増加、都市の巨大化およびエネルギーの大量消費など、人類環境は大きな影響を受けて今日に至るが、これ程のエネルギー消費量の増大は地球の歴史上かつて例をみない。また、石油、天然ガスおよび石炭等の化石燃料の可採年数には限りがあるほか、それらの燃焼は大気中における二酸化炭素などの温室効果ガスの増加を伴い、地球温暖化の原因となりうる。未利用資源である有機性廃棄物からの微生物を利用した水素生産は、これらの対策の一つとして期待される。さらに、水素はメタンなどと比べ、燃焼の際に二酸化炭素を排出せず、利用手段にも燃料電池や宇宙利用などがあり、利用価値が高いという利点がある。

水素発酵は、嫌気性条件下で水素生成細菌群がニトロゲナーゼやヒドロゲナーゼによりグルコースなどの易分解性有機化合物を水素と二酸化炭素と揮発性脂肪酸とに分解して、微生物の生活活動に必要なエネルギーを得ることである。このとき、水素資化性細菌群が共生していない場合には、水素はガスとして放出される。ところが、廃棄物中に硫酸塩が高濃度に含まれる場合、水素資化性硫酸塩還元細菌の働きにより水素生成が阻害されることがある。しかし、水素発酵における硫酸塩還元細菌の影響については今のところあまり研究されていない。

本研究では、硫酸塩濃度を变化させてショ糖を基質とした回分実験を行い、水素ガス生成量の変化を調べた。

2. 実験方法

回分実験の種汚泥には、乳酸菌飲料、大豆および酒かすの混合物より分離した水素生成細菌叢を用いた。種汚泥の馴養は、水理学的滞留時間 10 時間の完全混合型の反応槽により、ショ糖 18,000ppm(COD_{Cr}として 20,000ppm)含む表 1 に示す基質を用いて、35℃で行った。種汚泥 40ml を、あらかじめ窒素充填しておいた容積 120ml のバイアルへ注入し、ブチルゴム栓とアルミシールにより封印した。その後ガス発生が停止するまで、温度 35℃、振とう数 100spm で振とう培養し、種汚泥に残留している基質を完全に消費させた。

実験の概念図を図 1 に示す。実験は硫酸塩が低濃度(硫酸イオンとして 100~1,700ppm)の場合と高濃度(硫酸イオンとして 100~10,000ppm)の場合とに分けて行った。低濃度の実験は基質添加後の硫酸イオン濃度が 100, 700, 1,200 および

1,700ppm となるように調整し、高濃度の実験は硫酸イオン濃度が 100、5,000 および 10,000ppm となるように調整した。各バイアルに基質 40ml と 1N NaOH1.2ml を添加し、温度条件および振とう数はそのままで回分実験を開始した。その後数時間おきに発生したガスを採取し、ガス発生がおおむね停止するまで全ガス生成量および水素ガス濃度を調べた。

表 1 種汚泥馴養および回分基質組成

試 薬	濃度(mg/l)
Sucrose	18000
NH ₄ HCO ₃	3800
K ₂ HPO ₄	130
MgCl ₂ ・6H ₂ O	100
FeSO ₄ ・7H ₂ O	282
Na ₂ CO ₃ ・10H ₂ O	2500
微量金属類	

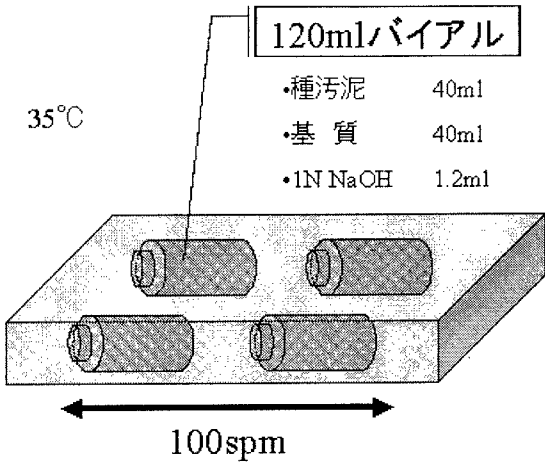


図 1 回分実験概念図

ガス発生量はガラスシリンジを用いて測定した。また、水素ガス濃度は、TCD-ガスクロマトグラフ法により測定した。

ガス発生が停止した後、液層部の pH を測定した。さらに、低濃度の実験では残留した硫酸塩濃度(K₂SO₄を標準とした陰イオンクロマトグラフ法)を測定した。また、高濃度の実験では、COD_{Cr}(HACH 社製 COD 分析試薬による吸光度法)を測定した。

3. 結果と考察

低濃度の実験の全ガス発生量を図 2 に、水素ガス発生量を図 3 に示す。どの試験区でも、経過時間 14～30 時間の間にガス発生が最大となった。累積ガス体積は、いずれの試験区でも全ガスで 320～340ml に、水素ガスで 160～180ml の範囲におさまった。硫酸イオン濃度の違いによる累積ガス体積およびガス生成速度の顕著な変化は見られなかった。回分実験開始時の pH はいずれも 7.6～8.0 の範囲にあったが、ガス発生停止後の pH は 4.0～4.2 であった。水素発酵は一般に pH4.0 以下ではおこらないため、ガス発生が停止したのは pH の低下によると考えられる。また、硫酸イオン濃度は、初期濃度 100、700、1,200 および 1,700ppm でそれぞれ 100、700、1,200、1,700 と変化が見られず、硫酸塩還元はおきなかったと考えられる。

高濃度の実験の全ガス発生量を図 4 に、水素ガス発生量を図 5 に示す。実験開始後、12～34 時間の間に主なガス発生が見られた。硫酸イオン濃度 100ppm で累積体積は、全ガスが約 250ml、水素ガスが約 130ml であったのに対し、5,000ppm と 10,000ppm とでは、全ガスが約 220ml と約 210ml、水素ガスがどちらも約 100ml であった。実験終了時の pH は 0、5,000 および 10,000ppm でそれぞれ 4.2、4.7 および 4.7 であり、硫酸イオンを高濃度を含むものは pH がわずかに高かった。COD は、実験開始時はどの試験区でも 19,000ppm 程度であったが、終了後は 0、5,000 および 10,000ppm でそれぞれ 15,000、17,000 および 17,000 であった。高濃度の実験では、わずかに硫酸イオンの影響が見られた。

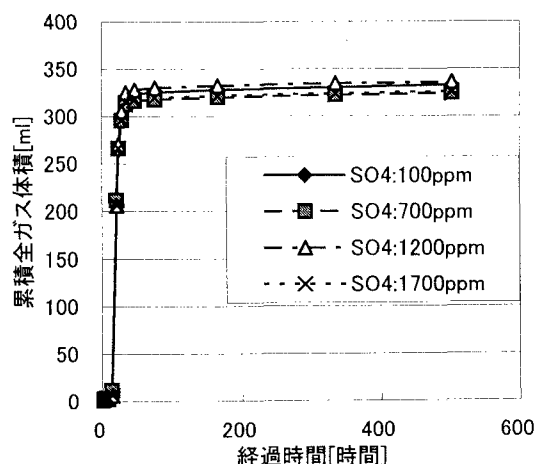


図 2 全ガスに及ぼす硫酸塩の影響(低濃度)

ショ糖を酸発酵した水野らの研究報告⁹⁾では、硫酸イオン 600～2,400ppm 含む基質を pH6.0～6.5 で処理したところ、硫酸イオンの 60%以上が還元された。このことから、ショ糖を基質とした水素発酵の回分実験では、pH を調整しなければ硫酸塩の還元はほとんど、あるいは全く起こらなかったことが分かる。

硫酸塩還元が起こらなかった原因が pH によることを確認するためには、今後、高濃度の硫酸塩存在下で pH を制御しながら実験する必要がある。

参考文献

- 1) 水野修、李玉友、野池達也(1995)スクロースの酸発酵における硫酸塩還元の影響、水環境学会誌、18, 894-900

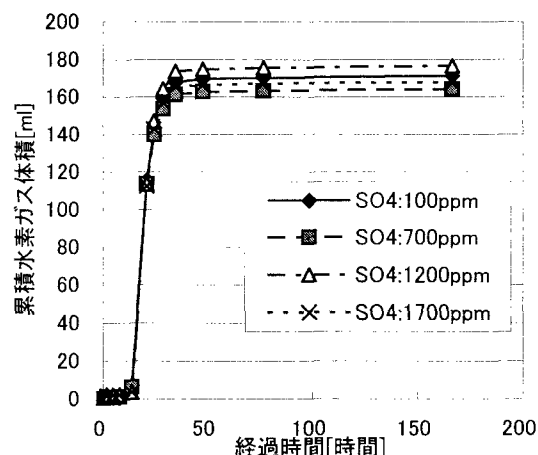


図 3 水素ガスに及ぼす硫酸塩の影響(低濃度)

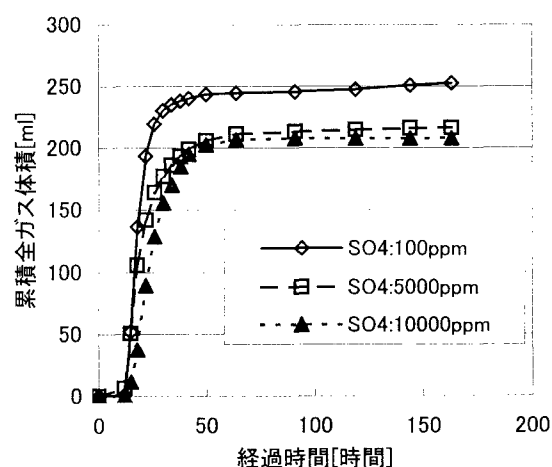


図 4 全ガスに及ぼす硫酸塩の影響(高濃度)

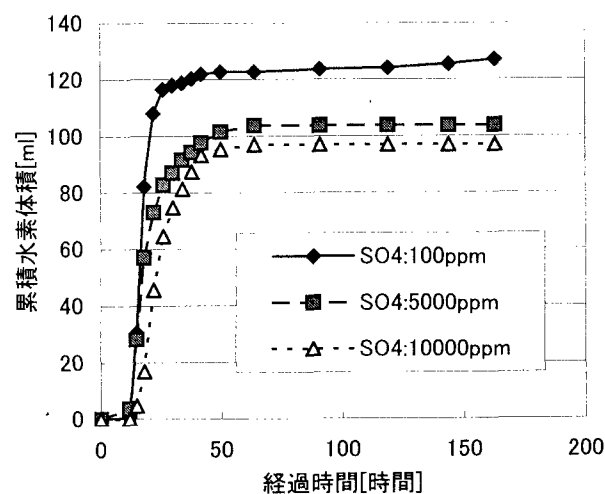


図 5 水素ガスに及ぼす硫酸塩の影響(高濃度)