

VII-53

牛ふん尿の水素発酵に関する研究

東北大学大学院工学研究科 学生員 ○早川 寛
正会員 高 仁範
フェロー 野池達也

1. 緒言

近年、バイオマスニッポン総合戦略の閣議決定やバイオマス発電促進のための法制度成立など、バイオマスの有効利用に対する政策支援が強化されている。牛ふん尿は年間の排出量が6000万tを超え、産業廃棄物の実に15%を占める実廃棄バイオマスであるが、そのほとんどが堆積処理されている一方で、平成16年には屋内管理が義務付けられる。バイオマスを用いた微生物による水素発酵では、炭水化物、タンパク質、脂質などの有機物が加水分解された後に、酢酸などを經由して最終的にメタンにまで分解される。水素はその分解過程の中間代謝物として、主に炭水化物（糖類）の分解過程から生成される。牛ふん尿を用いた水素発酵においては、従来の水素発酵研究で使われてきた人工基質と比べ、VFA等の多様な成分を含んでおり、これらが水素発酵を阻害する¹⁾。また、牛ふん尿に含まれる炭水化物の多くは固形質のセルロース（炭水化物の約34%）またはヘミセルロースであり、そのままでは発酵代謝に利用するのが難しい。そこで本研究では、水素発酵技術の発展および畜産廃棄物の有効利用という観点に立ち、搾乳牛ふん尿を基質とした連続的な水素発酵を試みた。

2. 牛ふん尿の可溶化実験

本研究では、試料として一般畜産業者の家畜排泄物管理貯留槽から採取した搾乳牛ふん尿を用いた。試料の基本的な性状を表1に示した。試料のままでは発酵代謝に利用できないため、HClを用いて固形有機成分の加水分解を試みた。牛ふん尿は1倍(TS=11.2%)、2倍(5.7%)、4倍(2.9%)に希釈し、HCl濃度は0.50%、0.75%、1.00%(v/w)に変化させた。可溶化促進のために、121℃の高温高圧条件下で20分間反応させた。

表2に、それぞれの系で得られた溶解性炭水化物濃度と可溶化率を示した。TS=11.2%の系列では総じて可溶化率が低く、また水素発酵で効率的となる溶解性炭水化物濃度は得られなかった。TS=5.7%の系列では、酸濃度が高くなるにつれ可溶化率が増大し、HCl濃度1%の系では39.7%の可溶化率と10g/Lの溶解性炭水化物濃度が得られた。TS=2.9%の系列では、可溶化率は高くなったが十分な溶解性炭水化物濃度は得られなかった。酸濃度から考えると、主な分解対象はヘミセルロースと考えられ、そこから生成される五炭糖を中心とする単糖類は、水素発酵に適応できることが確認されている²⁾。

表1. 搾乳牛ふん尿の基礎成分

TS (w/w%)		8.0~11.6
VS (w/w%)		6.5~10.5
pH		6.9~7.5
COD _{Cr} (g/L)	Total	120.0~180.0
	Soluble	20.0~27.0
炭水化物 (g/L)	Total	33.0~48.0
	Soluble	0.6~1.2
タンパク質 (g/L)	Total	24.0~37.0
	Soluble	4.5~6.6
有機酸 (g/L)	酢酸	4.0~6.0
	プロピオン酸	1.5~2.0
	酪酸	1.0~1.5
	ギ酸, 乳酸	<0.5
NH ₄ -N (g/L)		1.5~2.0

表2. 牛ふん尿の可溶化

基質 TS	11.2%	5.7%	2.9%
HCl 濃度			
0.50%	2.2/4.7	2.0/8.1	4.4/35.1
0.75%	5.0/10.0	7.5/30.3	4.7/37.5
1.00%	6.0/12.5	10.0/39.7	5.5/42.8

※可溶化後溶解性炭水化物濃度(g/L)/可溶化率(%)

$$\text{可溶化率} = \frac{\text{溶解性炭水化物濃度増加量}}{\text{初期全炭水化物濃度}} \times 100(\%)$$

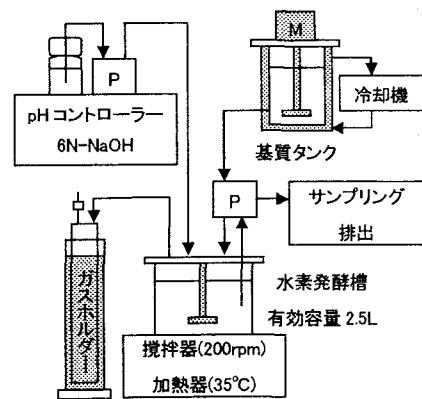


図1. 連続的水素発酵実験概略図

3. 牛ふん尿の可溶化溶液を用いた連続的水素発酵実験

本実験の概略図を図1に示した。本実験では、容量2.5Lのケモスタット型反応槽を用いた。基質は前節のTS5.7%、1.00%の系と同様に可溶化した牛ふん尿とし、pHを10N-NaOHで概ね6.0に合わせ、10分間3000rpmで遠心分離したものを1.2L用いた。種菌として、水素爆発を起こした大豆サイロから採取した*Clostridium*属細菌の優占した汚泥を、グルコース中心の培地で培養して300mL接種した。容器を密閉して気相部を窒素で置換し、培養温度を35℃に保ちながら200rpmで攪拌した。pHは6N-NaOHを用いて6.0に制御した。実験開始直後は回分状態で実験を進め、ガス生成がほぼ停止した18時間目から連続的に基質の流入出を開始した。また、その際の水理学的滞留時間HRTは12時間とした。

ガス生成量、溶解性炭水化物濃度、有機酸濃度の実験結果を図2~4に示した。ガス生成量は16時間目以降に大きく減少し、連続実験開始後に回復した。回分状態では、約3.7L/Lの総ガス量と約2.6L/Lの水素が得られた。水素生成速度は、連続状態に入った直後に最大値237mL/L/hrとなったが、その後漸減し、120時間目以降は約125mL/L/hr前後で安定した。溶解性炭水化物濃度は、回分状態で反応のほぼ停止した18時間目においても約2g/Lが残留した。また連続開始直後から漸増し、62時間目以降は約4g/Lが残存した状態で安定した。VFAに関しては、流入基質に酢酸約3g/L、プロピオン酸約1g/Lが含まれていた。そのため実験開始時から酢酸が3g/Lと高濃度となっており、実験を通して漸増して最終的に5g/Lを超えた。酪酸は回分状態で0.5g/Lから2.9g/Lまで増加し、連続開始後に減少し、50時間目以降は約2g/Lで安定した。

従来のグルコースを用いた研究と比較すると、炭水化物が残存して水素収率は50%程度となった。これらは、可溶化や実験条件の最適化によって効率化を図ることができると思われる。また、液相に含まれるVFAや抗生物質³⁾等による発酵阻害が指摘できるが、これらは希釈やpHの制御などによってある程度抑制できると思われる。牛ふん尿には菌体の増殖に必要な窒素源や金属類が元から含まれており、簡易な前処理で水素発酵に適した基質を作ることができるため、連続的な水素発酵に適用することが可能であると考えられる。

4. 結論

- ・搾乳牛ふん尿は、希釈と酸による加水分解を施すことで、水素発酵に適した濃度の溶解性炭水化物が得られる。
- ・搾乳牛ふん尿の可溶化溶液を用いて、連続的に水素発酵を行うことができる。

謝辞：本研究は、農業・生物系特定産業技術研究機構により行ったものである。記して謝意を表する。

<参考文献>

- 1) 早川寛ら：搾乳牛ふん尿からの嫌気的水素発酵に関する研究，第40回下水道研究発表会講演集，222-224，2003
- 2) Taguchi F. et al. : Isolation of a hydrogen-producing bacterium *Clostridium beijerinckii* strain AM21B from termites, *Canadian Journal of Microbiology*, Vol.39, pp.726-730, 1993
- 3) 浮田良則ら：バイオガス実用技術，pp.21-22，オーム社，2002

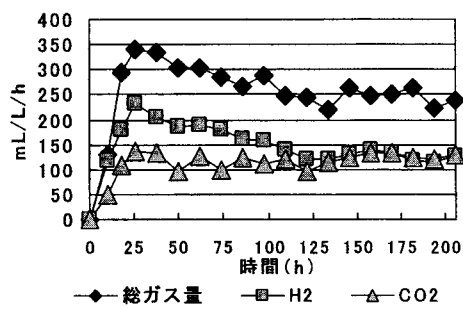


図2. バイオガス生成速度

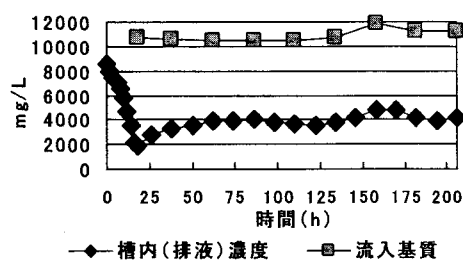


図3. 溶解性炭水化物濃度

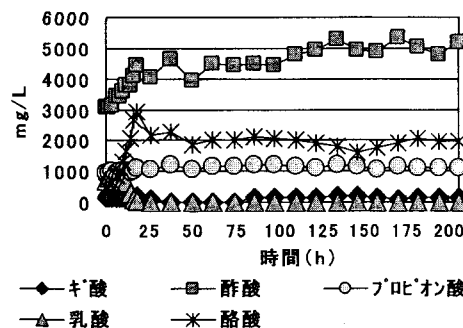


図4. 有機酸濃度