

(14) 畜産廃棄物のメタン発酵における分解速度

群馬大学工学部

黒田 正和

〇武井 章博

〇油川 幸男

愛知工業大学

杉山

幸男

畜産廃棄物は家畜の集団飼育化にともない集中多量化し、環境汚染問題が多発するようになった。その解決策の1つとして、廃棄物を嫌気性消化して自然還元しかつその時発生するメタンガスをエネルギー源として活用できるメタン発酵法が研究されている。

メタン発酵は2種類の菌すなわち酸生成菌とメタン菌の作用により、酸発酵とガス発酵の2つの分解過程に分けられ、それぞれの過程における分解速度を明らかにすることが重要である。従来畜産廃棄物のメタン発酵に関する研究は、豚糞¹⁾について鎌田らによる発酵条件、発生ガス量の研究および油川²⁾らによる総括分解速度(ガス発生速度)式についての研究があるのみである。本研究は高負荷で豚糞のメタン発酵処理を行うことを目的とし、まず酢酸を基質としてガス発酵における分解速度を求め、豚糞を試料としたメタン発酵の結果より酸発酵における分解速度式を得、その妥当性について検討を行った。

1. 実験装置および方法

回分式発酵装置の概略をFig. 1に示した。メタン発酵槽としては、300あるいは500mlの三角フラスコを使用し、ガス貯留・計量ビンおよび封液流入ビンとして2ℓポリエチレン製試薬ビンを使用した。封液は飽和食塩水を用いた。

発酵は一定温度に設定した恒温槽内で行い、発生ガスは貯留計量ビンまで導かれ、そこで封液と置換し、ガス発生量を測定した。

Fig. 2には連続発酵槽装置の概略を示した。発酵槽は300あるいは1000mlの三角フラスコを使用し、試料および消化液の供給、排出には、マイクロチューブポンプを使用した。消化液の攪拌はマグネチックスターラーを使用した。

種消化汚泥は桐生市衛生センターより得た消化汚泥を豚糞により充分馴養し、25メッシュの金網でこした糞1gに対し350~400ml/dayのガスが発生する汚泥を使用した。試料豚糞は、残飯飼料と人工飼料との比が7:3の豚の糞を用い、その元素分析結果をTable 1に示した。

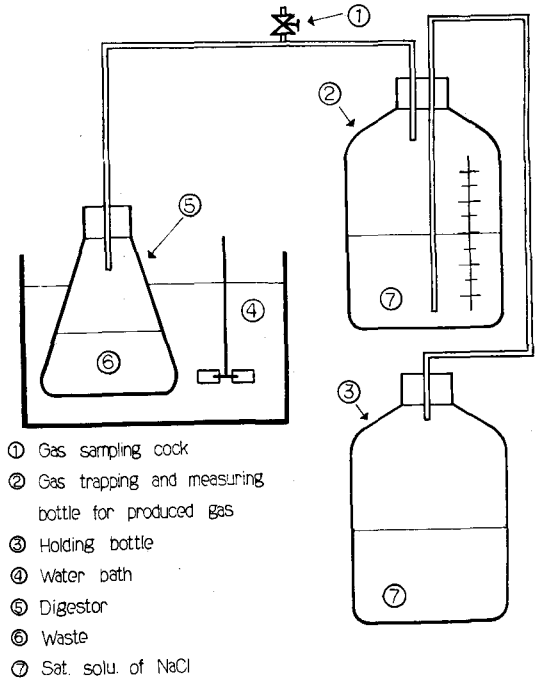


Fig-1

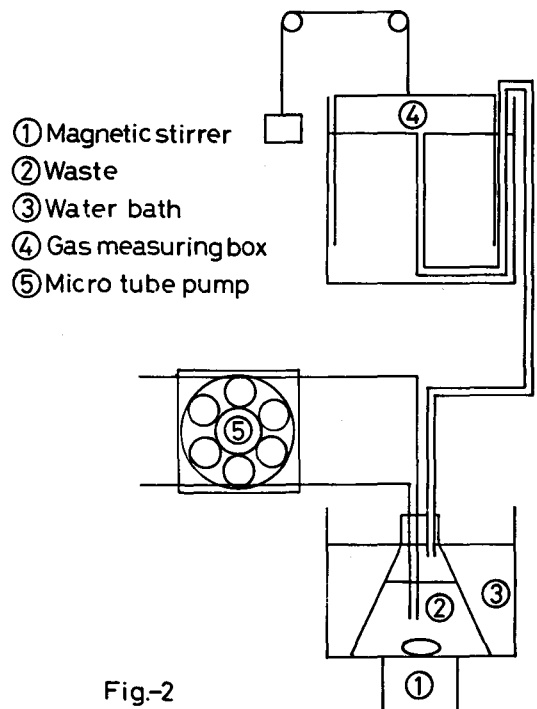


Fig-2

豚糞試料濃度および消化汚泥濃度は、乾燥残留物重量で決定した。

ガス発酵の基質は酢酸（試薬特級）水溶液を炭酸アンモニウム（試薬特級）でpH6〜7に調整して用いた。

ガス発酵において発酵槽中の酸濃度の変化は、ガスクロマトグラフィーにより測定したが、多くは発生ガスを基に計算して求めた。なおガスクロマトグラフィーによる測定結果と発生ガス量よりの計算値はほぼ一致していた。

2. 実験結果および考察

2-1 ガス発酵における分解速度

基質を加えない種消化汚泥のみによる発生ガス量の変化をFig. 3に示した。図からわかるように、馴養培地中の残留基質の分解によるガス発生がある。よって基質を加えてガス発酵させた場合、発生ガス量はこの値だけ補正した。

Fig. 4は種々の濃度の酢酸を基質としてガス発酵を行った場合のYと ξ の関係を示す。ここにYは全ガス発生量の理論ガス量（酢酸1モルに対しメタンおよび炭酸ガスがそれぞれ1モル発生する）に対する割合、 ξ は酢酸濃度と消化汚泥濃度との比である。図からわかるようにYは、 ξ が0.05以上ではほぼ0.55で一定となった。 ξ が小さいところではYは必ずしも一定ではないが、これは酢酸濃度が低いため発生ガス量が少なく、測定上の誤差によると思われる。発酵終了後の消化液中には、未消化の酢酸がないことを水素炎ガスクロマトグラフィーにより確かめた。本実験におけるYの値は、酢酸アンモニウム³⁾を基質として使用したMcCartyらの結果と一致している。

酢酸濃度を500〜5000ppmで種々変化させ、消化汚泥濃度を28.4g/lとした場合のガス発生量を日数に対して点綴したのがFig. 5である。Fig. 6は消化汚泥濃度を42.6g/lとした場合の結果である。図からわかるようにガス発生速度は酸濃度および消化汚泥濃度が大きいほど大きい。酢酸濃度が3000ppm程度で基質阻害が現われるといわれているが、適度なpHに調節した本実験では発酵は順調で、基質阻害は見られなかった。

さてメタン発酵のような複雑な混合培養系では、酵素濃度および基質濃度を厳密に表すことは困難である

Table 1		
C	N	H
44.8%	3.65%	5.81%

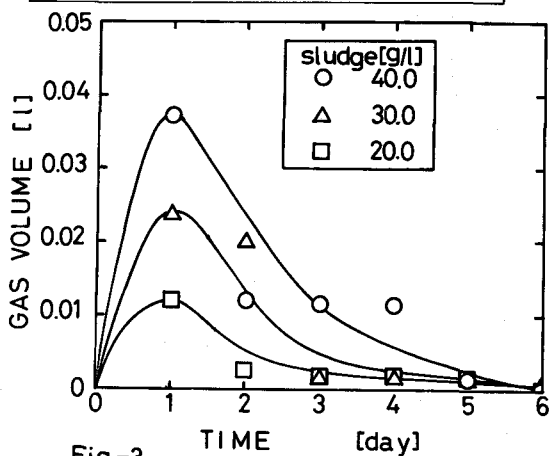


Fig.-3

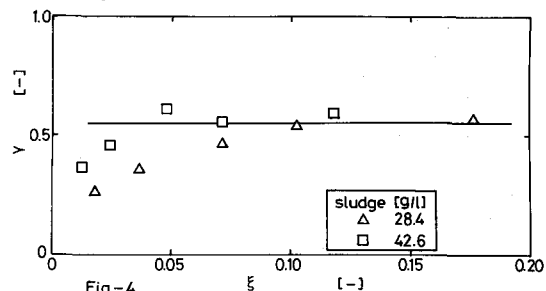


Fig.-4

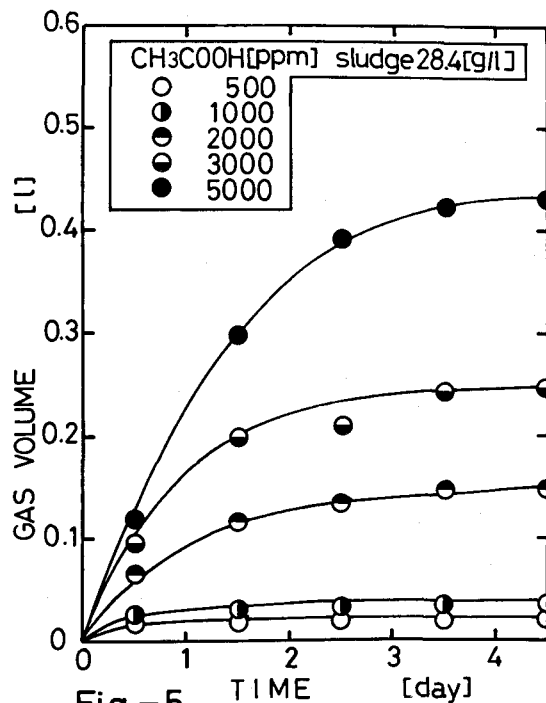
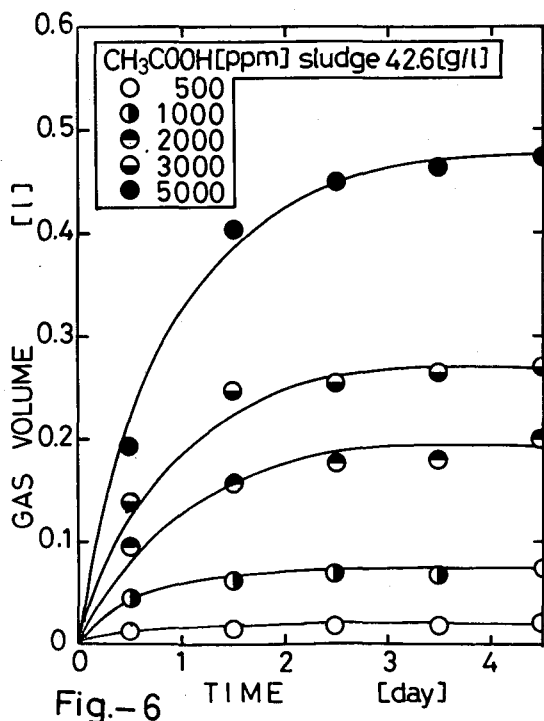


Fig.-5



。ここでは、酵素濃度は消化汚泥初濃度に比例し、基質（酢酸）の分解速度はMichaelis-Menten型酵素反応速度式で表されるとする。これよりガス発生速度は次式のように表される。

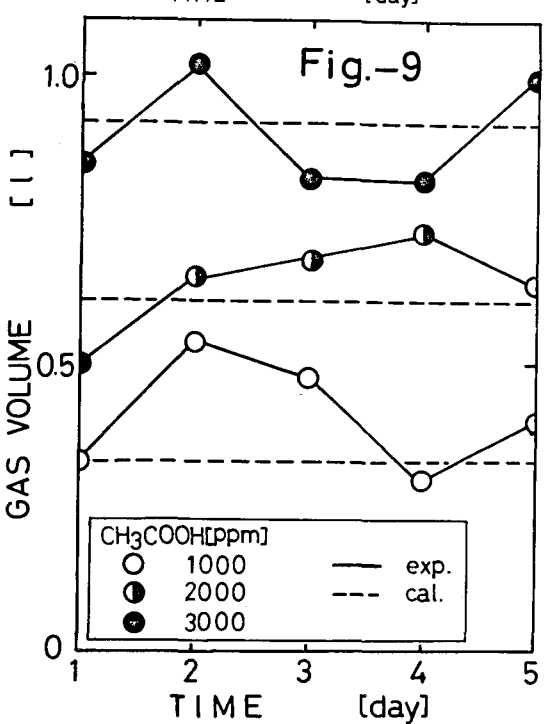
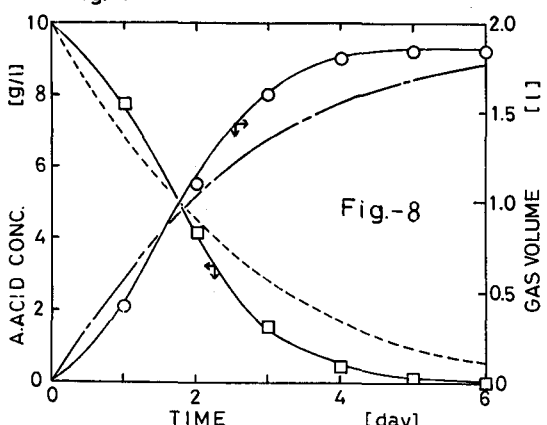
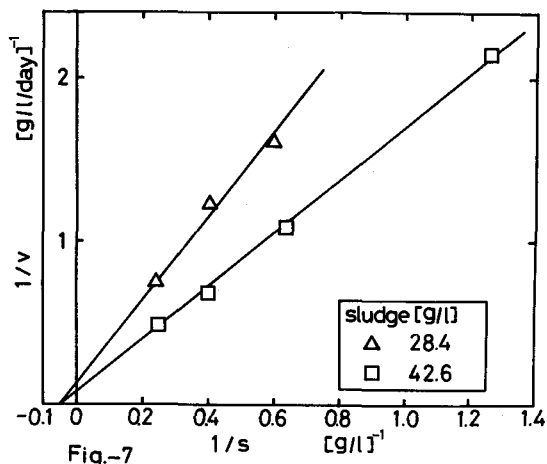
$$\frac{d[G]}{dt} = \frac{C_2[E][A]}{K_G + [A]} \quad (1)$$

Eq. (1) の係数 C_2 および定数 K_G は実験により求められる。

Figs. 5, 6 の結果より、添加酢酸量の 0.55 がガスになるとして、発酵槽の初期における平均酢酸濃度とガス発生量についてLineweaver-Bulk plotをしたのがFig. 7である。Fig. 7よりEq. (1) の C_2 および K_G はそれぞれ 0.308, 20.6 となった。ガス発生速度は次式で表われる。

$$\frac{d[G]}{dt} = \frac{0.308[E][A]}{20.6 + [A]} \quad (2)$$

Fig. 8 は酢酸初濃度 10000 ppm, 消化汚泥濃度 20.0 g/l の回分ガス発酵の結果, Fig. 9 は消化汚泥濃度 20.0 g/l, 発酵槽内酢酸濃度を 1000, 2000, 3000 ppm で一定となるように酢酸および消化液を連続供給, 排出させ, 連続ガス発酵を行った結果である。図中実線は実測直の



平均値を表わしている。比較のためEq. (2)により求めた発生ガス量および酢酸濃度の計算値を一点鎖線で示す。図からわかるように、連続発酵ではガス発生量が必ずしも一定ではないが、回分および連続ガス発酵とも計算値は実測値の傾向をよく表わし、ガス発生速度式Eq. (2)は妥当と考えられる。

2-2 酸発酵における分解速度

酸発酵における基質分解速度は、基質の生汚泥が種々の成分の混合物であり定量することが困難である。また生成される酸の総量および組成は有機物負荷によって変わるが、主として生成される酸は酢酸³⁾であると考えられる。よって酸発酵における基質分解速度は、豚糞のメタン発酵の結果より、以下のように求めた。

Fig. 10は初期基質濃度20.4 g/l、消化汚泥濃度18.1 g/lとした回分発酵の結果で、ガス発生量とガス発生速度の時間的变化を示す。

さて酸発酵においても分解速度はMichaelis-Menten型酵素反応速度式で表されるとすると、分解速度式は次式となる。

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{C_1[E][S]}{K_A + [S]} \quad (3)$$

したがって発酵槽中の酸濃度の変化は次式で表される。

$$\frac{d[A]}{dt} = -\left(\frac{d[S]}{dt} + \frac{d[G]}{dt}\right) \quad (4)$$

ここで基質濃度は生汚泥濃度に相当し、酵素濃度は消化汚泥初濃度に比例するとする。

Eq. (3)を解き、Fig. 10に示すようなガス発生速度が最大となる日ならびに発生ガス量が実測値と一致するように求めた。なお計算に際し酸発酵により豚糞が分解されるのは、試料総揮発分の40 wt %⁴⁾とし、Eq. (3)の定数 K_A はEq. (1)の K_G と等しいと置いた。このようにして、次式のような酸発酵における基質分解速度式が得られた。

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{1.42[E][S]}{20.6 + [S]} \quad (5)$$

Fig. 11は鎌田らによる豚糞の連続発酵の結果とEq. (2), (4), (5)による計算値とを比較したもので、一点鎖線は計算値である。計算に際し試料の総揮発分の40 wt %が分解され、酸発酵により生成される酸は酢酸のみとした。図からわかるように、発生ガス量の計算値は実測値に比較し低い値を示しているのは、酸発酵で生成される酸は酢酸¹⁾の他プロピオン酸、酪酸等もあるが、ここでは酢酸のみとしたことが一因と考えられる。

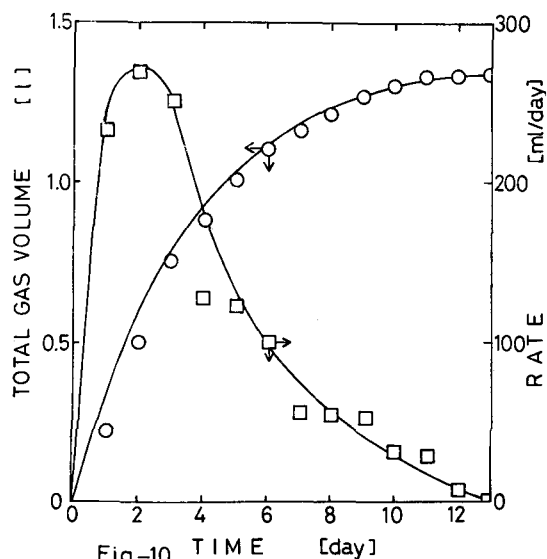


Fig-10 TIME [day]

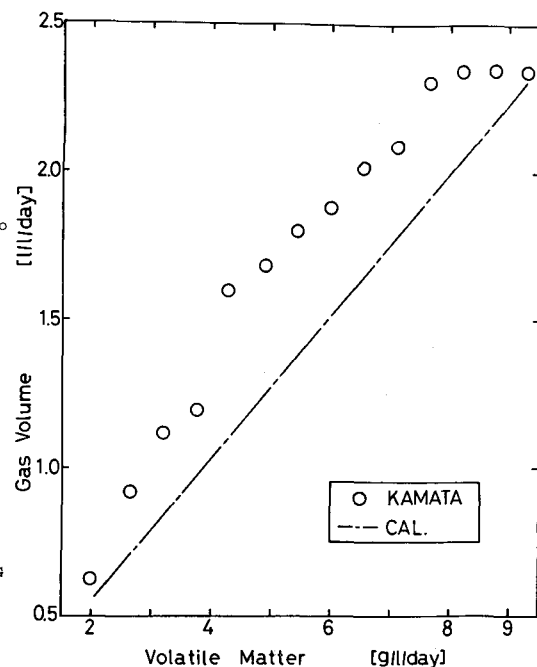


Fig.-11

結 言

メタン発酵における分解過程を酸発酵およびガス発酵の2段階に分け、それぞれの過程における速度を実験的に検討し、速度式を求めた。

従来のメタン発酵では、酸が3000 ppm以上では基質阻害が現われるとされて来たが、10000 ppmの高濃度でも基質阻害は現われなかった。

豚糞のメタン発酵では炭素源の補充添加は不用である。

記 号

A : 酸濃度 [g / l]	E : 消化汚泥濃度 [g / l]
G : 発生ガス量 [g / l]	S : 基質濃度 [g / l]
t : 時間 [day]	$K_A : K_G$: 定数 [g / l]

参考文献

- 1) 鎌田ら, 日本獣医畜産大学紀要第21号(1972)
- 2) 油川, 小林ら, 化工論 4, 300(1978)
- 3) McCarty, P.L. & R.E. McKinney; J, WPCF 33, 223 (1961)
- 4) Buhn, H.O. & J.F. Andrews; Water Research 11, 129(1977)
- 5) 水処理工学 技報堂