

B-65 硫酸塩還元を利用した稲わらからの酢酸回収

○大月 紳司^{1*}・熊代 和也¹・池本 良子²・中木原 江利²・高野 典礼³¹金沢大学大学院 (〒920-1192石川県金沢市角間町)²金沢大学理工研究域 (〒920-1192石川県金沢市角間町)³石川工業高等専門学校 (〒929-0392石川県河北郡津幡町北中条タ1)

* E-mail: rikemoto@t.kanazawa-u.ac.jp

1. はじめに

近年、エネルギー問題や地球温暖化問題の解決のために、バイオマスの有効活用が求められている。稲わらの年間国内発生量は約900万トンであり、約75%は鋤き込みに利用されているが、排水不良田ではメタンガス発生量の増大に繋がるとの報告がある。このような背景から、稲わらバイオマスの新たな利用方法の開発が望まれている。稲わらの主成分であるヘミセルロースは微生物分解性が悪いので、バイオマスとして活用するためには、前処理が必要である。本研究では、稲わらが硫酸塩還元条件で分解することを明らかにしており、硫酸塩還元微生物を活用して、バイオガス回収量を増大させることが可能であると考えられる。

そこで、本研究では、稲わらからのメタンガス回収システムとして、硫酸塩還元反応を稲わらの前処理に利用し、メタン菌の基質となる酢酸などの溶存態の有機物を回収するシステムを提案し、この有効性の検討を行った。初めに硫酸塩還元が稲わらの分解に及ぼす影響を検討するために回分式嫌気性消化実験を行った。次に温度条件、長期運転による動向を検討するために硫酸塩還元条件での連続式稲わら分解実験を行った。さらに、装置内に増殖した微生物を用いた回分実験により、硫酸塩還元条件における稲わら分解に及ぼすpHの影響も検討した。

2. 実験方法

(1) 硫酸塩還元条件での回分式嫌気性消化実験

稲わらは石川県白山市で産出されたものを水道水で洗浄し、約5 cmに切断したもの、消化汚泥は、金沢市城北水質管理センターの返送汚泥を使用し、MLSSが100mg/Lとなるように投入した。装置は3系列準備し、温度条件をそれぞれ20℃、30℃、40℃に設定して、Run 1~3とした。BOD希釈液に硫酸ナトリウムと亜硫酸ナトリウムを添加することにより硫酸塩濃度を306mg/Lに調整した培養液を連続

泥と稲わらをシリンジに投入し、内部の気泡を取り除いたのち、ゴムチューブと金属性クリップで密閉することで嫌気条件を維持した。各条件のシリンジを数本準備し、30℃の恒温槽内で静置培養を行う。一日ごとのガス発生量をシリンジの目盛を用いて、読み取るとともに、ガス組成及び脱離液中のイオン濃度、TOCなどを測定した。実験条件をTable. 1に示す。実験1-0、2-0は、ブランクとして消化汚泥のみの条件（メタン発酵条件）および、消化汚泥に硫酸塩濃度200mg/Lとなるように硫酸ナトリウムを添加した条件（硫酸塩還元条件）で行ったものであり、実験1-1、2-1は洗浄、カットした稲わらを乾燥重量で1g添加して、同様にメタン発酵条件および硫酸塩還元条件で行ったものである。

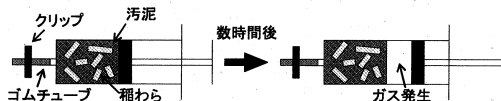


Fig. 1 回分式嫌気性消化実験

Table. 1 回分式嫌気性消化実験実験条件

No.	稲わら	SO ₄ ²⁻ 濃度	消化汚泥
0-1	0g	0	全量 30mL
0-2		200	
1-1	1g	0	
1-2		200	

(2) 硫酸塩還元条件での連続式稲わら分解実験

実験装置の概要を Fig. 2 に示す。容積 720mL の吸引ビンに、稲わら 35g と植種源として金沢市城北水質管理センターの返送汚泥を使用し、MLSS が 100mg/L となるように投入した。装置は 3 系列準備し、温度条件をそれぞれ 20℃、30℃、40℃ に設定して、Run 1~3 とした。BOD 希釈液に硫酸ナトリウムと亜硫酸ナトリウムを添加することにより硫酸塩濃度を 306mg/L に調整した培養液を連続

的に投入した。当初は培養液の滞留時間を 72 時間に設定し、120 日目以降は 24 時間に短縮、295 日目から 72 時間に戻した。定期的に、それぞれの装置の流入水および流出水を採取し、水質分析を行った。

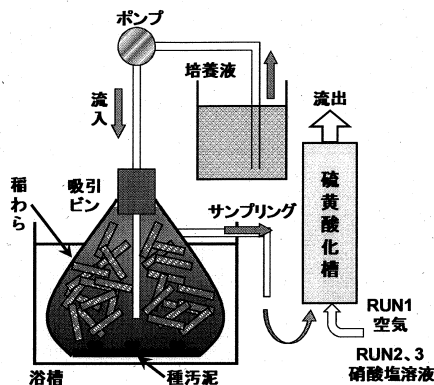


Fig. 2 連続式稲わら分解実験装置概要図

(3)連続装置内の稲わらを用いた 回分式稲わら分解実験

前述の連続分解実験において 428 日目に Run 1 装置より取り出した微生物が付着した稲わらを用いて、50mL のプラスチック製のシリンジ内で、Table. 1 の条件で回分実験を行った。No. 1 および No. 3 では、装置から取り出した稲わらに培養時の基質を添加して、20℃の条件で嫌気培養し、72 時間後のろ液の水質分析を行った。No. 2 では、さらに未使用の稲わら 1 g を投入して同様な実験を行った。No. 3 及び 4 は、リン酸緩衝液の濃度を変えることにより、基質の pH を 6 に調整して、No. 1、2 と同様な条件で行ったものである。

Table. 2 回分実験の条件

条件	pH	稲わら	全量	HRT
No.1	7.5	A	40mL	72h
No.2	7.5	A+B		
No.3	6	A		
No.4	6	A+B		

A：取り出した稲わら，B：新しい稲わら

3. 実験結果

(1) 硫酸塩還元が稲わらの分解に及ぼす影響

各条件の培養48h後での硫酸イオン濃度減少量とガス発生量をTable. 3に、培養0h及び48hの脱離液中の溶存態有機物濃度をFig. 3に示す。汚泥のみである0-1、0-2ではほとんどガスの発生がなく、有機物の生成も見られなかった。稲わらを投入した1-1では5mL程度のガスが発生し、溶存態有機物の生成も見られた。これは稲わらが嫌気性条件で分解されたためだと考えられる。硫酸塩還元条件

で稲わらを投入した条件1-2では1-1に比較して、約1.7倍のガスが発生し、有機酸の生成量も増加した。特に酢酸生成量は約2.6倍に増加した。以上のことから硫酸塩還元条件で稲わらの分解は促進されることが示唆された。

Table. 3 回分式嫌気性消化実験
48h後の硫酸イオン濃度減少量とガス発生量

No.	硫酸イオン濃度減少量 (mg/L)	ガス発生量 (mL)
0-1	0	0.5
0-2	4.1	0.5
1-1	0	5.5
1-2	30.9	9.5

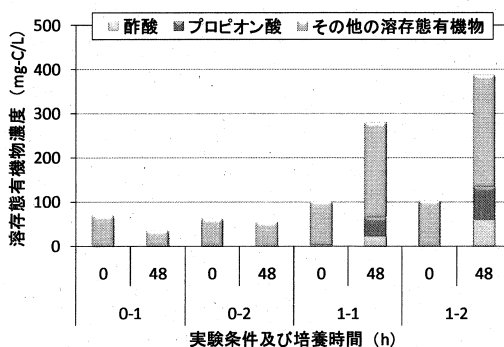


Fig. 3 回分式嫌気性消化実験
溶存態有機物濃度

(2) 連続装置の水質変化

硫酸塩濃度の経日変化をFig. 4に示す。全ての温度条件で硫酸塩濃度が低下していることから、硫酸塩還元が進行していることがわかる。中でも30℃で最も硫酸塩還元が進行していることが確認できた。Fig. 5に流出水ろ液中の溶存態有機物濃度の経日変化を示す。Run 2では、運転開始から60日程度まで、酢酸やプロピオン酸の生成が認められたことから、不完全酸化型の硫酸塩還元が進行していたと考えられる。Run 1ではRun 2ほどの酢酸などは検出されなかったが同様な結果となった。しかし60日目以降は、共に酢酸やプロピオン酸の生成量が減少し、重炭酸が増大した。稲わらの交換をせずに長期間運転したためだと考えられる。一方、Run 3では実験開始から2週間ほどで酢酸の生成は認められなくなった。流出水での溶存態有機物及び無機物の増加量から稲わら中炭素の分解率を求めた結果をTable. 4に示す。有機炭素への分解率及び全体の分解率は共にRun 2で高かった。以上のことから、30℃以下で、60日間程度で稲わらを交換する条件であれば、硫酸塩還元条件の前処理で稲わらからメタン生成菌の基質となる酢酸、プロピオン酸を生成することが可能であると考えられる。

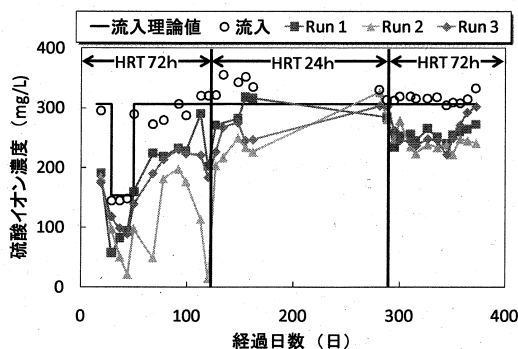


Fig. 4 硫酸イオン濃度の経日変化

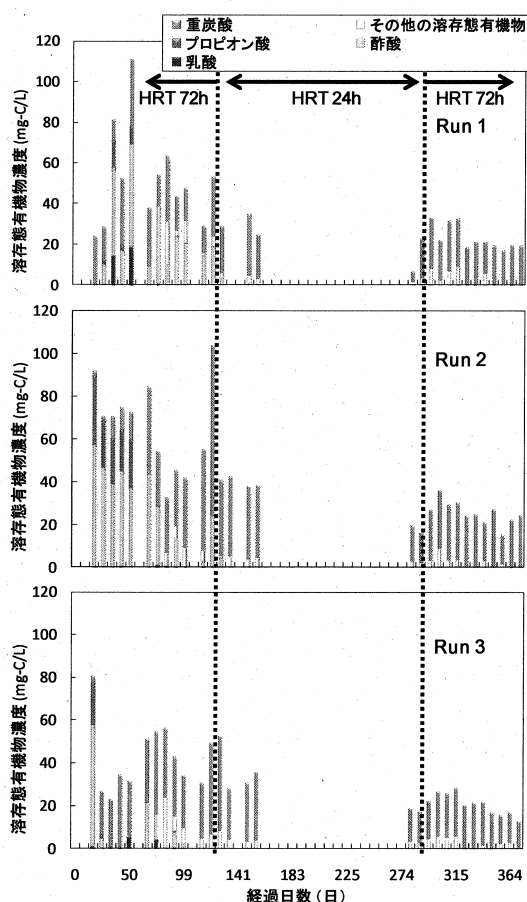


Fig. 5 溶存態有機物の経日変化

Table. 4 稲わら中炭素の分解率

	溶存態有機物	溶存態無機物	total
Run 1	13% (4.8%)	20%	33%
Run 2	18% (6.3%)	30%	48%
Run 3	10% (2.0%)	26%	36%

(一) 酢酸への分解率

(3) 装置内の微生物付着稲わらを用いた回分実験結果

Table. 5に回分実験における72時間後の水質分析結果を示す。取り出した稲わらのみを投入したNo. 1, 3では30~50mg/Lの硫酸塩濃度の減少が認められた。無機炭素の増加は確認できたが、有機酸の生成は全く認められなかった。この結果は、連続装置の水質分析結果とよく一致していた。新しい稲わらを投入したNo. 2, 4では多くの有機酸が生成され、硫酸塩濃度も共に約190mg/L低下した。装置内の稲わらに付着した硫酸塩還元微生物が、投入した稲わら由来の有機物を分解し、酢酸などを生成したのと考えられる。しかしNo. 2, 4の間には大きな違いは認められなかった。これは共に生成された有機酸によって、pHが5~6まで低下したためと考えられる。連続分解実験での流出水のpHは7前後であったことから、pHを5~6に調節することで有機酸回収量が增大する可能性が示唆された。

Table. 5 回分実験の結果

条件		No.1	No.2	No.3	No.4
pH		6.4	5.0	4.7	4.9
硫酸塩濃度減少量 (mg/L)		45	184	29	190
有機炭素濃度 (mg/L)	乳酸	0	37	0	62
	蟻酸	0	2	0	2
	酢酸	0.1	181	0	175
	プロピオン酸	0	14	0	10
	酪酸	0	0	0	282
	イソ吉草酸	0	0	2	7
	その他	5	350	2	178
無機炭素濃度増加量 (mg/L)		3	15	3	23

4. まとめ

稲わらを硫酸塩還元条件で分解することにより、以下のことが示された。

1. 硫酸塩還元により、稲わらから低分子有機物への分解が促進した。
2. 稲わらを30℃以下の条件で、約60日間、硫酸塩還元条件で処理することにより、稲わらから酢酸などの有機物を連続的に回収することが可能であった。
3. 稲わらに付着した微生物が硫酸塩還元条件下で稲わら由来有機物を酢酸等に低分子化した。