

乳牛糞尿メタン発酵処理システム
における温度依存性

1998年1月

岩手大学大学院
連合農学研究科
生物環境科学専攻
(帯広畜産大学)
木村 義彰

①

乳牛糞尿メタン発酵処理システム
における温度依存性

(博士論文)

1998年1月

岩手大学大学院
連合農学研究科
生物環境科学専攻
(帯広畜産大学)

木村義彰

目 次

第 1 章	緒 論	1
第 1 節	序 文	1
第 2 節	研究動向の概要	3
	1. 連続式メタン発酵	3
	2. 貯留式メタン発酵	3
第 3 節	メタン発酵について	6
	1. メタン発酵の原理	6
	2. 消化ガスの組成と性状	8
第 4 節	研究目的と本論文の構成	9
第 2 章	連続式メタン発酵による乳牛糞尿処理	10
第 1 節	本章の目的	10
第 2 節	連続式発酵槽の条件	11
	1. 乳牛糞尿を対象としたメタン発酵の適温	11
	2. 最適固形分濃度	12
	3. 水理学的平均滞留日数	12
	4. 発酵槽の形式	13
	5. 連続式メタン発酵の運転条件	14
第 3 節	乳牛糞尿の高率メタン発酵処理	15
	1. 実験装置と方法	15
	1.1 実験装置と発酵条件	15
	1.2 測定項目及び測定方法	17
	1.3 解析の方法	18
	2. 結果及び考察	22
	2.1 バイオガス生成	22
	2.2 投入原料及び脱離液の組成	24
	2.3 投入有機物当たりのメタンガス生成量の子測	25

第4節	メタン発酵処理の雑草拡散抑制効果	27
1.	実験装置と方法	27
1.1	実験方法	27
1.2	測定項目	28
1.3	供試雑草種子	29
1.4	発芽試験	29
2.	結果及び考察	30
2.1	供試種子の発芽力	30
2.2	温度処理と雑草種子死滅率 (RUN 1)	31
2.3	メタン発酵処理と雑草種子死滅率 (RUN 2)	32
第5節	本章のまとめ	36
第3章	中温連続式メタン発酵脱離液の冷温域への適応性	37
第1節	本章の目的	37
第2節	脱離液の冷温域への適応性	38
1.	実験方法	38
1.1	実験装置	38
1.2	実験方法	38
1.3	メタンガス量の解析	39
1.4	測定項目及び測定方法	41
2.	結果及び考察	42
2.1	メタンガス生成	42
2.2	実験終了時の消化液の組成	50
第3節	本章のまとめ	56
第4章	貯留式メタン発酵の温度依存性	57
第1節	本章の目的	57
第2節	乳牛生糞尿を対象とした貯留式メタン発酵	57
1.	実験装置及び実験方法	58
1.1	実験装置	58

1.2	実験方法	61
2.	結果及び考察	62
2.1	供試原料	62
2.2	乳牛生糞尿を用いた	
	貯留式発酵槽のバイオガス生成	62
2.3	乳牛生糞尿を用いた	
	貯留式発酵槽の貯留液組成	68
3.	本節のまとめ	79
第3節	メタン発酵脱離液を対象とした貯留式メタン発酵	80
1.	実験装置及び実験方法	80
1.1	実験装置	80
1.2	実験方法	80
2.	結果及び考察	81
2.1	脱離液を用いた	
	貯留式発酵槽のバイオガス生成	81
2.2	脱離液を用いた	
	貯留式発酵槽の貯留液組成	86
3.	本節のまとめ	94
第4節	各処理システムの比較	95
1.	メタンガス生成量	95
2.	有機物分解率	96
3.	BOD除去率	98
4.	本節のまとめ	99
第5節	本章のまとめ	100
1.	乳牛糞尿を対象とした貯留式メタン発酵	100
2.	脱離液を対象とした貯留式メタン発酵	101
3.	各処理システムの比較	101

第5章	実用規模メタンガス生産施設の熱収支の試算	103
第1節	本章の目的	103
第2節	モデルプラントの熱収支の試算	104
	1. モデルプラントの規模	104
	2. 発生メタンガス発熱量の試算	104
	3. 発酵槽からの放熱量	105
	4. 原料加温熱量	112
	5. 余剰熱量	113
第3節	本章のまとめ	115
第6章	総括	116
	1. 連続式メタン発酵による乳牛糞尿処理	116
	2. 中温連続式メタン発酵脱離液の冷温域への適応性	117
	3. 貯留式メタン発酵の温度依存性	118
	4. 実用規模メタンガス生産施設の熱収支の試算	121
	5. 結論	122
参考文献		123
謝辞		134

第1章 緒論

第1節 序文

二酸化炭素，メタンガス等の温室効果ガスは地球温暖化の原因の中で大きな要素を占める。大気中へのメタンガスの放出は過去200年の間に $0.7\mu\text{L/L}$ ～ $1.8\mu\text{L/L}$ に増加した(Pearmanら，1986)。特にメタンガスは1980年以來，温室効果に約15%関わっている(Shineら1990)。また，オゾン層の破壊に関わる温室効果ガスの内，約85%はメタンガスである(Ciceroneら，1988)。大気に放出されるメタンガスの内，約6%は家畜糞尿に起因する(農業環境技術研究所，1993)。地球温暖化現象の要因として家畜糞尿から放出されるメタンガスの割合は必ずしも高くないが，グローバルな視点で考えると，人口が増大し，それに比例して食料生産量も増大し，重要なタンパク源である家畜の飼養頭数が増大する昨今，畜産業から排出されるメタンガスは無視できなくなっている。このような状況下で近年は，家畜糞尿からの二酸化炭素やメタンガス等の温室効果ガスの放散を防ぐために，好気性発酵処理を禁止し，嫌気性発酵処理を普及させる動きが強くなり，密閉型貯留槽による糞尿貯留の義務付けがヨーロッパ諸国で広まりつつある。

このような動向の中で密閉貯留槽を嫌気発酵槽として利用し，連続式嫌気発酵槽の補助施設とする処理システムがデンマーク(Danish Energy Agency, 1995)で稼

働している。このシステムは、連続式嫌気発酵槽から排出された未分解物質を含む脱離液を貯留槽で再び嫌気発酵させ、更なるバイオガス採集および有機物の分解促進を目的としている。連続式嫌気発酵槽の付帯施設として脱離液貯留槽は必要施設である。これを利用した貯留式嫌気発酵は施設のバイオガス生成効率の向上、有機物分解率の向上、バイオガス生成量に対する施設コストの低減などの効果が期待される。しかし、貯留式嫌気発酵の温度依存性や発酵特性などは明らかにされていない。貯留式嫌気発酵槽を効率的に運用するためこれらの解明が急がれる。

第2節 研究動向の概要

1. 連続式メタン発酵

家畜糞尿からのメタンガス生産はインド、中国などで古くから行われていた。その殆どは一定量の原料を投入・排出する連続式メタン発酵である。連続式メタン発酵に関する研究は都市下水、産業廃水処理、家畜や人間の尿尿処理など多々あり、施設設計の理論付けは殆ど完成している。

家畜糞尿を対象とした連続式メタン発酵施設の事例は多く、Vetterら(1990)は北米の事例を、Oliverら(1986)とZubr(1991)は欧州の事例について報告している。また、国際援助の一貫としてアフリカ諸国などへメタン発酵処理施設の普及活動がなされている(Dayら, 1990)。

国内では、1981年に愛媛県にオーストラリア企業の開発した技術を基にメタン発酵処理施設が建設された。1988年には沖縄県に110m³のメタン発酵槽が建設された。特に乳牛糞尿を対象とした事例では長野県(平方ら, 1992)や北海道(高畑ら 1991; 山品ら, 1995)で行われたものなどがあるが、いずれも実験的施設の段階である。

2. 貯留式メタン発酵

貯留式メタン発酵は嫌氣的に密封した貯留タンクを用いる。その過程はセミバッチ方式と呼ばれる方法で、有効容積の20~30%を種汚泥として、毎日一定量の原料

を投入し，発酵槽が最大有効容積に達するまで排出しない方法である。

家畜糞尿を対象とした貯留式メタン発酵に関する研究は，Allenら(1976)，Chandlerら(1983)，Hillら(1981)，Safleyら(1988)などの報告がある。Hillら(1981)以外の報告に共通することは，発酵槽の温度調節を行っていない点である。貯留式メタン発酵の発酵槽内温度に関する報告ではHillら(1981)が21.1と35℃の恒温条件で実験している。Chandlerら(1983)が発酵槽内液の通年温度が11～22℃，Allenら(1976)は9月～2月までの平均温度14℃の条件で実験している。特に，寒冷地を対象とした研究は，外気温が-28～15℃の条件で地下埋設型スラリータンクを用いて実験を行ったPatniら(1995)の報告がある。

貯留式メタン発酵は連続式メタン発酵に比べ以下のような利点がある(Hillら1981)。

- A) 家畜の排泄物処理を毎日管理しなくて良いので，貯留周期を農家の都合に合わせることが可能である。
- B) 貯留式メタン発酵と連続式メタン発酵は，微生物による反応は同じであるが，貯留式メタン発酵では消化液の排出行程がないため発酵槽内の微生物密度が変わらない。そのため，安定した運転が可能となる。

このように、貯留式メタン発酵は連続式メタン発酵に比べ、省力的であるが、発酵槽の容積が連続式メタン発酵に比べ大きくなるという欠点がある。

これらの特徴は、生糞尿を対象にして得られた知見であり、原料にメタン発酵脱離液を使用した場合には不明であり、実験的に確認する必要がある。

第3節 メタン発酵について

1. メタン発酵の原理

家畜糞尿に含まれた有機物が分解されメタンガスに変換される過程を図1-1に示す。メタン発酵はメタン菌により有機物が分解されメタンガスを発生する反応と、水素と炭酸ガスからメタンガスを生成する反応とに分けられる。高級な有機物から低級な有機物への分解は、相Iの加水分解過程（相IA）と酸発酵過程（相IB）より構成され、通性嫌気性菌群により酢酸、プロピオン酸、アルコール、水素及び炭酸ガス等の中間生成物となる。プロピオン酸、酪酸は酢酸に分解されたのち炭酸ガスを経てメタンに還元される。

各相別の最適環境条件を表1-1に示す。相Iで関与する通性嫌気性菌群は、酸素の存在、不足状態でも生存が可能である。相IAの加水分解過程の通性嫌気性菌群は炭水化物分解菌、繊維分解菌、タンパク質分解菌に分類される。相IBの酸発酵過程では酸生成菌により高級脂肪酸は低級脂肪酸に分解される。さらに相IIのメタン発酵過程ではこれらの低級脂肪酸からメタンガスを生成する。絶対嫌気性菌群であるメタン菌群は極めて基質特異性の高い菌で、主に特定の低級脂肪酸を分解する（古賀，1988）。通常、有機物の腐敗に関与する菌は数百種類に及ぶとされ、家畜糞尿は雑多な有機物を含んでいるため、その有機物の分解やメタン化は非常に複雑であると考えられている。

一般的なメタン発酵の適温領域は中温領域(35~45℃)と高温領域(55~65℃)とされ、連続式メタン発酵の場合、原料の加温・保温の消費熱量を考慮すると中温領域が熱収支的に有利なため、35℃を発酵温度とした実験例、運転例が多い。

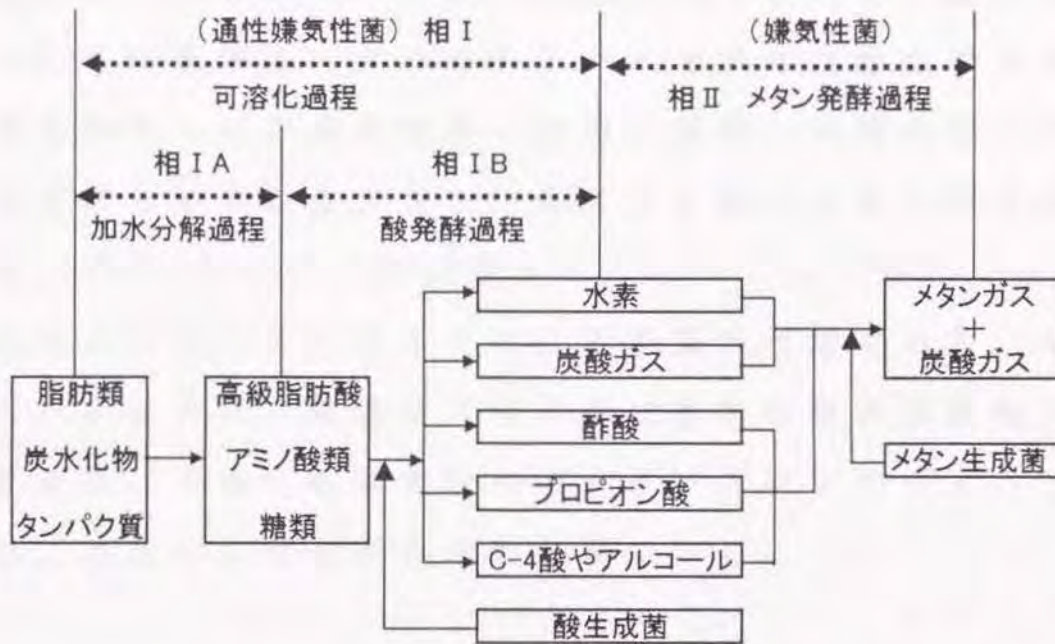


図1-1 メタン発酵の原理 (畜産環境対策大辞典, 1995)

表1-1 各相別の最適環境条件

相	過程	酸素	温度(℃)
I	可溶化過程	通性	30~40
II	メタン発酵過程	嫌気性	中温発酵30~40 高温発酵50~55

(畜産環境対策大辞典, 1995)

2. 消化ガスの組成と性状

嫌気発酵により発生するバイオガスは、乳牛糞尿を原料とした場合、50～70%がメタンで、残りの50～30%の炭酸ガス、微量の硫化水素、水素、窒素などで構成されている。例えば、メタン濃度60%のバイオガスの発熱量は約 $25.08\text{MJ}/\text{m}^3$ (約 $6,000\text{Kcal}/\text{m}^3$)であり、都市ガス6Bに相当する。すなわち、バイオガスは都市ガス用機器を利用して牛舎や家屋の給湯、暖房、厨房熱源に利用することができる。また、ガスが大量に生産できる場合は、化石エネルギーの代替エネルギーとして利用でき、ガスエンジン、ガスボイラによる発電も可能である。なお、バイオガス、燃焼ガス中の硫化水素は金属腐食性ガスであり、人体にも有毒なのでメタンガスを利用するときは、あらかじめ脱硫処理が必要である。

第4節 研究目的と本論文の構成

家畜糞尿の内，乳牛糞尿は，繊維質が多いため連続式メタン発酵ではメタンガス生成量が少なく，かつ有機物分解率が低いため，経済的に，また熱収支的にメタン発酵処理は不利とされてきた。その解決策として発酵期間の延長があり，大型貯留槽を有効利用する貯留式メタン発酵の導入が考えられる。本研究は，発酵槽の小型化を目的とする連続式高率メタン発酵の発酵特性と糞尿中の雑草種子駆除を目的とする発酵条件を明らかにし，更に貯留式メタン発酵の有機物分解率とメタンガス生成量の温度依存性を明らかにし，熱収支的に最も有利なメタン発酵処理システムを構築する基礎資料を得ることを目的とする。

第1章では緒論，第2章では高率連続式メタン発酵槽の試作を試み，発酵特性と雑草種子の駆除効果を明らかにした。第3章では貯留式メタン発酵の発酵温度依存性を回分式試験により検討した。第4章では乳牛生糞尿を用いた貯留式メタン発酵及び連続式メタン発酵脱離液を用いた貯留式メタン発酵の発酵温度依存性を比較検討した。第5章では乳牛生糞尿を用いた貯留式メタン発酵及び連続式メタン発酵と貯留式メタン発酵の複合処理システムの熱収支の比較を行った。第6章でこれらを総括した。

第2章 連続式メタン発酵による乳牛糞尿処理

第1節 本章の目的

Hill (1984) は中温メタン発酵における畜種別比較を行い、メタンガス生成量は豚糞尿が最も多く、以下、鶏糞、肉牛糞尿、乳牛糞尿の順となり、有機物分解率は鶏糞、豚糞尿が約 50%、肉牛糞尿が約 40%、乳牛糞尿は約 20% で最も低いと報告している。すなわち、乳牛糞尿は他の家畜に比べて粗飼料を多給するため難分解性の繊維質が多いため、有機物分解率が低く、投入有機物当たりのメタンガス生成量が少なく効率が良くないとされている。しかし、乳牛糞尿のメタン発酵処理において有機物分解率の向上は重要な課題である。

本章では連続式発酵槽 (Continuously Flow Anaerobic Digester : CFD) の運転条件を明らかにするため過去の事例を基に試作した CFD の試験運転結果及び CFD によるメタン発酵の副次的効果として雑草種子の駆除効果の試験結果について述べる。第2節では、CFD の運転諸元となる発酵温度、投入原料固形分濃度、水理学的平均滞留日数とメタンガス生成量の関係に関する過去の事例・報告をまとめ、簡易構造の CFD の運転条件を求めた。第3節では第2節で明らかにした条件を基礎に簡易型 CFD を試作し、その 150 日間の運転記録を述べる。第4節では糞尿の圃場還元時に問題となる雑草種子をメタン発酵処理により生物学的防除の可能性を検討した。

第2節 連続式発酵槽の条件

1. 乳牛糞尿を対象としたメタン発酵の適温

メタン発酵の発酵温度領域には前章第3節で述べたように中温発酵（35～45℃）と高温発酵（55～65℃）がある。高温発酵は中温発酵に比べバイオガス生成量，有機物分解率共に高く，発酵槽は小型化するため高い温度で排出される廃液の処理には有効である。しかし，発酵槽温度の維持に多くの熱量を必要とすることや発酵が不安定であるという欠点があると報告している（Varelら，1980；Rorickら，1980）。すなわち，中温発酵は発酵が安定でかつ熱収支的に高温発酵に比べ有利であるとされている。

乳牛糞尿を用いた過去の事例では Hill ら（1984）が肉牛，豚，乳牛，鶏の糞尿について既知のデータを用い中温領域と高温領域の比較を行い，中温領域メタン発酵の優位性を明らかにしている。また，Iwabuchi ら（1993）は発酵温度 20，30，40，48℃の連続式メタン発酵試験を行い 40℃の有利性を示している。Hill ら（1983a）はシミュレーションにより 40℃を乳牛糞尿の適温と報告している。特に，梅津（1993）は，乳牛糞尿を用いた中温域における最適発酵温度を求める試験を行い 42.5℃と報告している。一般に連続式メタン発酵では発酵温度を 35℃とした運転例が多い。しかし，乳牛糞尿の場合，乳牛の消化管内の温度に近い 40℃前後，特に 42.5℃がメタン発酵には最適といえる。これらの報告結果より本研

究では CFD の発酵温度 42.5°C を採用した。

2. 最適固形分濃度

一般的な乳牛糞尿の成分を表 2-1 に示す。糞と尿の混合スラリーの固形分濃度が高すぎると、ポンプなどによる移送や攪拌に多くの動力が必要となる。Hills (1980) は 15% 以上の高濃度原料を用い実験を行ったが、発酵槽内の攪拌に問題が生じたと報告している。一般に畜舎雑用排水混入糞尿の固形分濃度は 6~8% と言われている。乳牛糞尿を用いた場合、梅津 (1993) は固形分濃度を 3~11% で実験を行い、9% が最もガス生成量が高かったと報告している。この報告より投入原料の固形分濃度を 9% に調整することとした。

表 2-1 乳牛糞尿の成分含量

	含水率	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	pH
生糞	80.1	0.42	0.34	0.34	7.8
生尿	99.3	0.56	0.01	0.87	9.4

現物中%

3. 水理学的平均滞留日数と有機物負荷

一般に発酵槽単位容積当たりのメタンガス発生量を増加させるため有機物負荷を上昇させると水理学的平均滞留日数 (HRT) が減少する。極端な HRT の短縮はメタン菌の流失 (Wash out) を招き、同時に有機物分解率の低下を招く (Morris ら, 1977)。Takahata ら (1989) は 4,000L

の連続式発酵槽を用い有機物負荷を 6~8 g/L/day, 槽容積当たりガス生成量を最大にする最適 HRT を 10 日と報告している。この結果より CFD の有機物負荷の上限 6~8 g/L/day, HRT 10 日を実験条件とした。

4. 発酵槽の形式

1 つの発酵槽でメタン発酵させる 1 相式 CFD の場合, 通性嫌気性菌群と絶対嫌気性菌群の共生状態でメタン発酵を行うこととなる。第 1 章で述べたようにメタン発酵過程には可溶化過程とメタン発酵過程があるが, それぞれの過程を支配する菌群の環境条件, 生理的栄養要求, 増殖速度が異なっている。したがって, 共生による発酵方法では処理能力を高めるのに限界がある。Pohland ら (1971) はそれぞれの細菌群の最適生育条件を整え発酵過程を可溶化過程とメタン発酵過程に分離する 2 相式 CFD を提唱し, メタン発酵槽に酸発酵槽を併設することを提唱した。

1 相式と 2 相式 CFD の比較を Lo ら (1985, 1986a, 1986b), 梅津 (1993) は乳牛糞尿を用いて行い, 両者のバイオガス生成量に有意な差は認められないが, メタン濃度は 2 相式が高いと報告している。また, 併設される可溶化過程を行う酸発酵槽は, 通性嫌気性菌群を優占種とした槽であるばかりでなく, 原料投入時の温度ショックを抑える効果がある (Umetsu, 1992)。

すなわち，2相式は1相式に比べ酸生成と温度ショック対策に有利であり，本実験では2相式CFDを採用した。ただし，本章第3節で試作した発酵槽(図2-1)の円版に取り付けた攪拌羽根の下の空間を酸発酵槽と見立て，投入された原料が直接酸発酵槽を経由して，上方のメタン発酵槽に移動する構造とした。酸発酵槽容積は1日分とし，HRTに含めた。

5. 連続式メタン発酵槽の運転条件

前項までの結果を要約すると以下の通りである。

- ① メタン発酵槽の設定温度を42.5℃とする。
- ② 投入原料の固形分濃度を投入前に9%に希釈・調整する。
- ③ 水理学的平均滞留日数(HRT)を10日，有機物負荷を6～8 g/L/dayとする。
- ④ 発酵槽形式は2相式とする。

以上の4項目を連続式メタン発酵槽の条件とし，ベンチサイズのプラグフロー式連続式メタン発酵槽を試作した。

第3節 乳牛糞尿の高率メタン発酵処理

1. 実験装置と方法

1.1 実験装置と発酵条件

CFDの供試装置図及び写真を図2-1, 写真2-1に示す。発酵槽には容積100L, 有効容積60Lのステンレス製容器を使用した。加温はテープヒータで行い温度調節は温度センサ(CHINO GD201)とサーモスタットで行った。

供試乳牛糞尿は帯広畜産大学付属農場の搾乳待機場より週1回採取した。固形分濃度を水道水で約9%に調整した乳牛糞尿スラリーを毎日6kg投入した。発酵槽の攪拌は1日1回, 原料投入後に行った。

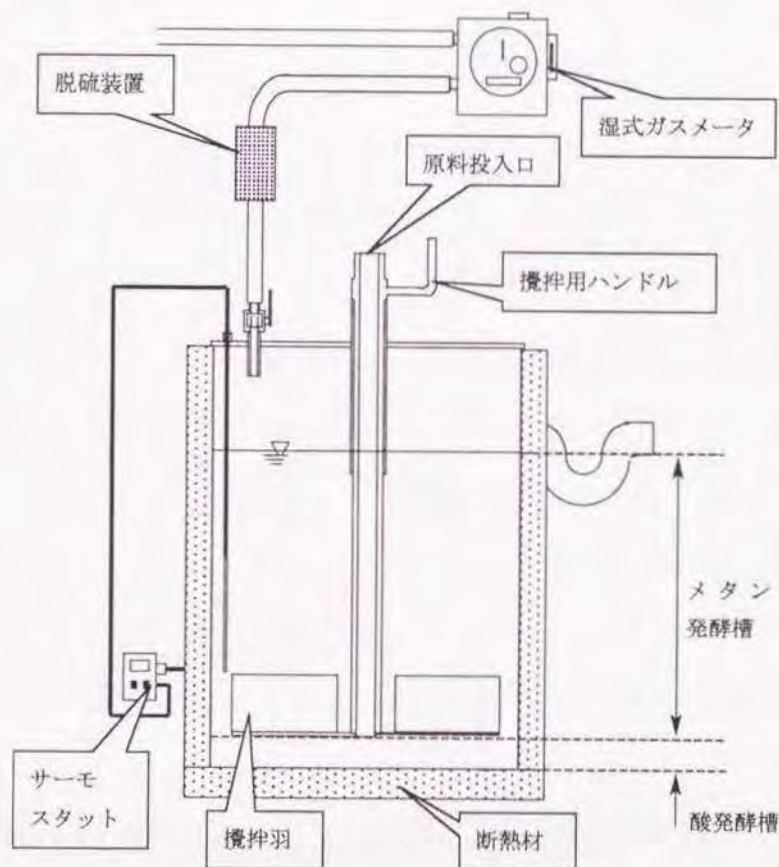


図2-1 供試連続式メタン発酵槽の概略



写真 2-1 供試連続式メタン発酵槽

1.2 測定項目及び測定方法

測定項目および測定方法を以下に示す。

- A) 固形分濃度 : TS (%) : 105°C 24 時間法
- B) 有機物濃度 : VS (%) : 550°C 4 時間法
- C) pH 値 : 電極法
- D) バイオガス生成量 : (L) : 湿式ガスメータ (品川計測器 WE-1B) にて測定した。
- E) バイオガス組成 : (vol %) : ガスクロマトグラフ (SIMADZU GC-4C) を用い分析した。カラムはシリカゲル 80/100 メッシュ, キャリアガスはヘリウム (流量 28mL/min), カラム恒温槽内温度 80°C, 熱伝導型検出器の温度を 120°C とした。
- F) 揮発性総有機酸量 : TVA (mg/L) : 高速液体クロマトグラフ (HPLC : SIMADZU, LC-10AD) を用いて測定した。カラム (Shim-pack SCR-102H) を使用し, カラム温度を 45°C とした。移動相は 5mM の p-トルエンスルホン酸水溶液, 流量は 0.8mL/min とした。緩衝液は 5mM の p-トルエンスルホン酸水溶液, 20mM の Bis-Tris と 100 μ M のエチレンジアミン四酢酸の混合液を用い, 流量は 0.8mL/min とした。サンプルの前処理は, 試料 3g に 10% タングステン酸 6mL と 2/3N 硫酸 6mL を加え, ホモジナイズ (5min) した後, 遠心分離 (10,000rpm, 20min) し, 上澄み液を HPLC に注入した。
- G) 生物学的酸素要求量 : BOD (mg/L) : JIS K 0102 . 21, 32.1
- H) 化学的酸素要求量 : COD (mg/L) : JIS K 0102 . 17

- I) 総窒素 (ケルダール窒素) : T-N (mg/L) : JIS K 0102 ,
45.1 総和法
- J) アンモニア性窒素 : $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ (mg/L) : イオンクロマトグラフ法
- K) 硝酸性窒素 : $\text{NO}_3^- \text{-N}$ (mg/L) : 還元蒸留法
- L) 亜硝酸性窒素 : $\text{NO}_2^- \text{-N}$ (mg/L) : N-(1-ナフチル)エチレンジアミン吸光光度法
- M) リン : P_2O_5 : モリブデン青吸光光度法
- N) カリ : K_2O : 原子吸光法
- O) C/N 比 : C/N レコーダー法

1.3 解析の方法

連続式メタン発酵槽の運転データについて Chan ら (1978) が提唱した, Chan & Hashimoto モデルを用いて解析を行った。以下 Chan & Hashimoto モデルについて述べる。

菌体の変化と基質の濃度は (2-1), (2-2) 式で表される。

$$\frac{dM}{dt} = \mu M t - \frac{M}{\text{HRT}} \quad (2-1)$$

$$\frac{dS}{dt} = -Ft - \frac{S_0 - M}{\text{HRT}} \quad (2-2)$$

M : 菌体量 (g/L)

μ : 比増殖速度 (day⁻¹)

F : 基質利用率 (g/L·day)

S : 排出基質濃度 (g/L)

S₀ : 流入基質濃度 (g/L)

HRT : 滞留日数 (day)

ここで q を比基質利用率, Y を増殖定数とすると比増殖速度 μ と基質利用率 F の関係は (2-3) 式で表される。

$$\mu = Yq = (Y/M)F \quad (2-3)$$

更に (2-1), (2-2), (2-3) 式より (2-4), (2-5), (2-6) 式が得られる。

$$\mu = 1/HRT \quad (2-4)$$

$$F = (S_0 - S)/HRT \quad (2-5)$$

$$M = Y(S_0 - S) \quad (2-6)$$

比増殖速度 μ は HRT の逆数であり, 基質利用率 F は (2-5) 式より求めることができる。また, 測定が困難である菌体量 M は (2-1) 式に代わり (2-6) 式より計算できる。比増殖速度 μ を菌体量 M と排出基質濃度 S の関係で表した Contois (1959) のモデルを (2-7) 式に示す。

$$\mu = \mu_m S / (B M + S) \quad (2-7)$$

(2-7)式は(2-6)式を用いて(2-8)式に書き換えることができる。

$$\mu / \mu_m = S / BY(S_0 - S) + S \quad (2-8)$$

μ_m : 最大比増殖速度 (day^{-1})

B : 動力学変数

さらに増殖定数と動力学変数の積を K とおいて ($BY = K$), K を無次元の動力学変数とすると(2-9)式が導かれる。

$$\frac{\mu}{\mu_m} = \frac{(S/S_0)}{K + (1-K)S/S_0} \quad (2-9)$$

K 値は発酵阻害の程度を表す変数として用いることができる。すなわち, K 値が高いほど発酵阻害が起こる確率が高いことを示す。さらに(2-4), (2-9)式の最大比増殖速度 μ_m と K 値は HRT と $(S_0 - S)/S$ の関係より HRT は(2-10)式のように示される。

$$\text{HRT} = 1/\mu_m + (K/\mu_m)(S_0 - S)/S \quad (2-10)$$

すなわち, HRT と $(S_0 - S)/S$ は直線的関係にあり切片は $1/\mu$, 傾きは K/μ_m となる。また, (2-4), (2-9)式より

(2-11)式が得られる。

$$\frac{S}{S_0} = \frac{K}{HRT/HRT_m - 1 + K} \quad (2-11)$$

HRT_m : 最少水理学的平均滞留日数 (day)

(2-11)式は流入濃度と排出濃度が比例関係にあることを示している。流入基質濃度は一般に有機物濃度で表すことができ、有機物分解率とメタン生成率とは高い相関関係にあるため、投入有機物当たりのメタンガス生成量を β (L CH₄ / g 投入有機物), HRT を無限大とした場合の投入有機物当たりのメタンガス生成量を β_0 (L CH₄ / g 投入有機物, HRT $\rightarrow \infty$) とすると (2-12)式に書き換えることができる。

$$\frac{\beta_0 - \beta}{\beta} = \frac{K}{HRT/HRT_m - 1 + K} \quad (2-12)$$

または

$$\beta = \beta_0 \left\{ 1 - \frac{K}{HRT/HRT_m - 1 + K} \right\} \quad (2-13)$$

さらに、(2-13)式は(2-14)式と表すことができ、 μ_m と K 値を求めることができる。すなわち、HRT と $\beta / (\beta_0 - \beta)$ は直線的関係にあり切片は HRT_m, 傾きは HRT_m · K となる。

$$HRT = HRT_m + HRT_m \cdot K \left\{ \beta / (\beta_0 - \beta) \right\} \quad (2-14)$$

また、最小滞留日数 HRT_m は最大比増殖速度 μ_m の逆数として(2-15)式で表すことができる。

$$HRT_m = 1 / \mu_m \quad (2-15)$$

さらに発酵槽有効容積当たりのメタンガス生成量 v_v は投入有機物当たりのメタン生成量 β に有機物負荷 S_o/RT を乗じた値と等しく、(2-13)、(2-15)式より(2-16)式で表すことができる。

$$v_v = \frac{\beta S_o}{HRT} = \frac{\beta_o S_o}{HRT} \left\{ 1 - \frac{K}{\mu_m - 1 + K} \right\} \quad (2-16)$$

すなわち、 β_o は投入原料のメタン生産ポテンシャル、 μ_m は菌体の増殖速度、 K 値は発酵阻害の程度を表し、(2-16)式は既知の β_o 値と μ_m 値を用いて、投入有機物濃度と水理学的平均滞留日数から発酵槽有効容積当たりのメタン生成量が予測できる。

2. 結果及び考察

2.1 バイオガス生成

連続式発酵槽の運転状況を表 2-2 に示す。発酵槽当たりのバイオガス生成量 $2.05L/L/day$ 、メタン濃度 52.17% であり、投入有機物当たりのメタン生成量 0.16

L/g/day, 分解有機物当たりのメタン生成量 0.50L/g/day であった。梅津(1993)の連続試験と比較するとメタン濃度, 投入有機物当たりのメタンガス生成量共にやや低い, 後述の有機酸量の差が原因と考えられる。しかし, 乳牛糞尿を対象とするメタン発酵で有機物負荷 2.5g/L/day の条件で, 投入有機物当たりメタン生成量約 0.1L/g/day, 分解有機物当たりメタン生成量約 0.3L/g/day と比較すると極めて高効率のメタン発酵である。有機物分解率は 31.81% であり, 発酵槽の小型化と短期間の易分解有機物処理の機能を十分に発揮していると考えられる。すなわち, 繊維質などの難分解性のメタン発酵を別途行うと仮定すると前段のメタン発酵処理法として高率発酵は有効であると考えられる。

表2-2 高負荷連続式メタン発酵槽の運転状況

運転条件	
発酵温度	42.5 (°C)
水理学的平均滞留日数	10 (日)
発酵槽有効容積	60 L
一日当たりの原料投入量	6,000 (g)
有機物負荷	7.68 (g VS/L/day)
有機物分解率	31.81 (%)
バイオガス生成量およびメタン濃度	
一日当たりのバイオガス生成量	142 (L/day)
発酵槽当たりのバイオガス生成量	2.37 (L/L/day)
平均メタン濃度	52.17 (%)
投入有機物当たりの平均メタンガス生成量	0.16 (L CH ₄ /g VSA)
分解有機物当たりのメタン生成量	0.50 (L CH ₄ /g VSD)

VSA: 投入有機物 VSD: 分解有機物

2.2 投入原料及び脱離液の組成

投入原料の組成を表 2-3 に示す。投入原料に占める有機物の割合は 84.7%、揮発性総有機酸量は 3,072mg/L であった。同濃度の乳牛糞尿を用いた Umetsu ら (1990) の報告と比較すると、投入原料に占める有機物の割合がほぼ同様の値、揮発性総有機酸量は約 1/2 であった。供試原料中の揮発性総有機酸に占める酢酸とプロピオン酸は 90.33% であった。総窒素量に占めるアンモニア性窒素は 24.67% であった。BOD は 13,875mg/L で、固形分濃度 11.3% の乳牛糞尿を用いた山品ら (1995) の報告の約 1/2 であった。C/N 比は実験が冬期で乳牛に給餌した配合飼料が多かったため 16.05 と低かった。

脱離液の組成は、pH 8.03、平均有機物分解率 31.81%、平均揮発性有機酸消費率 68.62% であった。総窒素量は投入原料に対しやや増加したが、有機窒素の無機化が進みアンモニア性窒素が増加した。梅津 (1993) の報告と比較すると、pH、有機物分解率はやや高く、揮発性総有機酸消費率が低かった。BOD 除去率は 58.29% であった。Hill ら (1981) は連続式発酵においてプロピオン酸が 800mg/L 以上で発酵阻害を誘発し、P/A (プロピオン酸/酢酸) 比が 1.4 以下で良好な状態で発酵が進行すると述べている。脱離液の平均プロピオン酸量は 158mg/L、平均 P/A 比は 0.20 であり連続式発酵は順調に進行していたと考えられる。

表2-3 投入原料及び脱離液の組成

		投入原料		脱離液	
TS	(%)	9.06 ±	0.18	6.50 ±	0.20
VS	(%)	7.67 ±	0.23	5.23 ±	0.18
pH		7.07 ±	0.19	8.03 ±	0.12
TVA	(mg/L)	3,072 ±	395	964 ±	223
FA	(mg/L)	130 ±	85	1 ±	3
AA	(mg/L)	2,281 ±	472	800 ±	181
PA	(mg/L)	494 ±	473	158 ±	80
BA	(mg/L)	167 ±	47	5 ±	6
BOD	(mg/L)	13,875 ±	2,167	5,788 ±	638
T-N	(mg/L)	2,700 ±	365	2,925 ±	296
NH ₄ ⁺ -N	(mg/L)	666 ±	147	895 ±	149
P ₂ O ₅	(mg/L)	1,066 ±	117	1,125 ±	89
K ₂ O	(mg/L)	3,714 ±	1,290	3,325 ±	609
C/N		16.05 ±	1.05	14.13 ±	0.59

TS: 固形分濃度 VS: 有機物濃度 TVA: 揮発性総有機酸量 FA: 蟻酸 AA: 酢酸
 PA: プロピオン酸 BA: 酪酸 COD: 生物学的酸素要求量 BOD: 化学的酸素要求量
 T-N: 全窒素 NH₄⁺-N: アンモニア性窒素 P₂O₅: リン K₂O: カリ C/N: 全炭素/全窒素

2.3 投入有機物当たりのメタンガス生成量の予測

表 2-2 の投入原料を用いた 1 相式 CFD の投入有機物当たりのメタンガス生成量 (β) の予測を, 梅津 (1993) は原料有機物濃度における滞留日数 (RT) と K 値の関係から (2-14), (2-15) 式より (2-17) 式を用い K 値を求め, K 値と有機物濃度 (S_0) の関係より回帰式 (2-18) を求めた。また, Hashimoto ら (1981) が発酵温度 t (°C) の関数として求めた (2-19) 式を用い μ_m を求め, (2-17) 式に代入し β を求めた。

$$K = (\mu_m \cdot \text{HRT} - 1) (\beta_0 - \beta) / \beta \quad (2-17)$$

$$K = 0.614 \exp 0.021 \cdot S_0 \quad (2-18)$$

$$\mu_m = 0.013 \cdot t^{-0.129} \quad (2-19)$$

同様の計算手法で、(2-17)、(2-18)、(2-19)式を用い1相式CFDの予測値を $S_0 = 7.68 \text{ g VS/L}$ 、 $\text{RT} = 10$ 日、Hashimotoら(1983)の報告から引用した $\beta_0 = 0.2 \text{ L CH}_4/\text{g VSA}$ を代入し、予測 $\beta = 0.11 \text{ L CH}_4/\text{g VSA}$ (VSA: 投入有機物) を算出した。

表 2-2 に示すように、本実験の $0.16 \text{ L CH}_4/\text{g VSA}$ は上記の予測 β より高く2相式CFDの優位性が裏付けられた。また、Umetsuら(1992)の2相式CFDの実験値 $0.15 \text{ L CH}_4/\text{g VSA}$ に比べ本実験結果の方がやや高かった。すなわち、供試装置は酸発酵槽とメタン発酵槽を完全に分離した2相式CFDとほぼ同様の機能を持つことが明らかとなった。

第4節 メタン発酵処理の雑草拡散抑制効果

家畜糞尿の圃場還元の問題点のひとつとして、雑草の拡散が挙げられる。これは堆肥や糞尿スラリーに雑草種子が混入していることに起因する。雑草種子は殻に守られており家畜の消化器を通過する間に死滅することは少なく最終的に排泄物を通して土壌に戻る (Atkeson ら, 1934; Harmon ら, 1934)。一般に放牧中の牛の雑草に対する嗜好性は低く食することはないとされるが、サイレージ等の粗飼料中に雑草種子が混入し家畜を経て圃場に戻ることが多いと考えられている。

メタン発酵処理とスラリー中の種子の生存率との関係については、発酵温度 35℃による Jeyanayagam ら (1984) の報告があるが、中温発酵領域の上位温度、特に本章第2節で求めた高率メタン発酵の発酵温度 42.5℃が雑草種子防除に対して有効であるか否かは明らかにされていない。本節では、メタン発酵処理による雑草種子の生物学的防除法をエゾノギシギシ種子を用いて検討した。

1. 実験装置と方法

1.1 実験方法

実験は RUN 1, 2 より構成される。RUN 1 ではエゾノギシギシ種子を嫌気下条件で温度処理を行った。RUN 2 では嫌気発酵処理を行った後、それぞれについて発芽試験を行った。温度設定は中温域で一般的に採用されている 35℃と乳牛糞尿スラリーを用いた場合に有効とされ

る 42.5℃とした。種子の水理学的平均滞留日数，すなわち処理日数は 35℃では 10, 15, 20 日，42.5℃では 10, 15 日とした。

1.1.1 RUN 1

滅菌，脱気したイオン交換水とともに嫌気的狀態で供試種子 100 粒を RIA テストチューブに入れ，これを恒温水槽内に設置し，所定の滞留日数が経過した後に取り出した。各処理とも 5 反復した。

1.1.2 RUN 2

嫌気発酵処理に用いた連続式発酵槽は容積 2L（有効内容積 1.5L）の 3 フラスコを使用した。原料の固形分濃度は蒸留水を用い 9% に調整した。発酵槽の攪拌は 1 日 1 回，原料投入後に行った。発生したバイオガスは脱硫装置を通してガスバッグに捕集した。エゾノギシギシ種子は乳牛糞尿スラリーの水理学的平均滞留日数と同期させるために 100 粒づつを 18 メッシュのナイロン性網袋に包み，5 袋を種子投入口より投入し，所定の水理学的平均滞留日数が経過した後に取り出した。

1.2 測定項目

バイオガス生成量およびバイオガス組成の測定を毎日，固形分濃度（TS），揮発性固形分（VS），pH 値，揮発性総有機酸（TVA）およびフェノール（ C_6H_5OH ）の測定

を種子の投入時と取り出し時に行った。フェノールは 4-アミノアンチピリン吸光光度法にて測定した。バイオガス生成量，バイオガス組成，固形分濃度，揮発性固形分，pH 値，揮発性総有機酸は本章第 3 節 1.2 と同一なので省略する。

1.3 供試雑草種子

供試種子は帯広畜産大学付属農場より採取した。試験前に内花被片を除去し，大きさ，形，色の同じものを選別し実験に供試した。

1.4 発芽試験

各滞留日数を過ぎた種子はエタノール(70%)および蒸留水で洗浄し，直径 7cm，深さ 2.5cm のシャーレ上に濾紙を敷き，その上に 100 粒ずつ置床し，温度 25℃，光源 2,000Lux の恒温器で発芽試験を行い，無休眠種子を選別した。次に，シャーレ内に残った種子を休眠覚醒処理のため $3 \pm 1^\circ\text{C}$ で 30 日間冷蔵保存し，再び発芽試験を行い，一次休眠種子を選別した。最後まで発芽せずシャーレ内に残った種子はテトラゾリウムテストを行い二次休眠種子と死滅種子を判別した。

2. 結果及び考察

2.1 供試種子の発芽力

供試種子の千粒重は 2.88 ± 0.20 g であった。供試種子の発芽試験の結果を表 2-4 に示す。発芽勢(7日)は 97.8%、発芽率(14日)は 98.2% と高い値を示した。また、一次休眠種子は 0.4% で二次休眠種子は確認されなかった。

清水(1978)はエゾノギシギシ種子の登熟過程について登熟期は 30~40 日間で温度が高ければ早く進み、開花後約 2 週間で発芽能力を獲得し、その後約 2 週間で休眠性が発現し、種子の含水率の減少に伴い休眠性が確立すると報告している。供試種子における休眠種子の比率は本江(1986)の報告と比べ非常に少なかった。これは種子の採取を牧草の刈り取り時期に合わせ早めに行ったため休眠性が確立していなかったこと、冬期間、種子の保存中にある程度の低温に遭遇し休眠が覚醒したものと考えられる。しかし、発芽勢、発芽率は非常に高く、供試種子として十分な発芽力があることが確認された。

表2-4 供試種子の発芽試験結果

無休眠 (%)	98.2 ± 1.4
一次休眠 (%)	0.4 ± 0.7
二次休眠 (%)	0.0 ± 0.0
死滅 (%)	1.4 ± 1.1
合計 (%)	100.0

平均±標準偏差

2.2 温度処理と雑草種子死滅率 (RUN 1)

温度処理を行った場合の各滞留日数におけるエゾノギシギシ種子の生存率を表 2-5 に示す。35℃では滞留日数が長くなるに従い無休眠種子の比率は減少し、一次休眠、二次休眠、死滅種子の比率が増加した。しかし滞留日数 20 日でも死滅種子の比率は 25.8% に留まった。42.5℃では滞留日数 10 日で死滅種子の比率は 96.2%、滞留日数 15 日では死滅種子が 100% となり、温度による影響が明らかに認められた。

エゾノギシギシ種子の休眠については、一次休眠から覚醒した種子は緩やかに二次休眠に入り、この過程は高温ほど促進され (Totterdell ら 1979)、また短期の酸素欠乏によっても促進される (Mullverstedt 1963)。また、Taylorson (1979) は雑草種子を 50℃、7 日間で感熱処理をおこなった後発芽試験を行い、休眠度の低下に伴って酸素の吸収と二酸化炭素の放出の著しい増加があると報告している。

本実験では RIA テストチューブ内の嫌気的高温環境が種子を休眠させ、更に滞留日数が長くなるに従い一次休眠から二次休眠への移行または死滅に至ったと考えられ、エゾノギシギシ種子の生存率は温度による影響を強く受けることが明らかとなった。

表2-5 温度処理後の発芽試験結果 (RUN 1)

発酵温度 (°C)	35			42.5	
	10	15	20	10	15
無休眠 (%)	85.0	72.6	53.4	0.0	0.0
	± 2.0	± 4.0	± 6.9	± 0.0	± 0.0
一次休眠 (%)	3.8	10.2	12.0	0.6	0.0
	± 1.6	± 3.9	± 3.2	± 0.7	± 0.0
二次休眠 (%)	1.2	3.4	8.8	3.2	0.0
	± 1.0	± 1.9	± 2.4	± 2.4	± 0.0
死滅 (%)	10.0	13.8	25.8	96.2	100.0
	± 3.5	± 4.8	± 5.9	± 2.4	± 0.0

平均
±標準偏差

2.3 メタン発酵処理と雑草種子死滅率 (RUN 2)

RUN 2 の発酵槽有効容積当たりのバイオガス生成量、メタン濃度、pH を表 2-6 に示す。発酵槽有効容積当たりのバイオガス生成量とメタン濃度は Takahata ら (1989) や Umetsu ら (1992) の実験値よりやや高い値を示し、pH はほぼ同様の値で推移した。

表2-6 実験期間中の連続式メタン発酵槽の運転状況 (RUN 2)

発酵温度 (°C)	35			42.5	
	10	15	20	10	15
発酵槽当たりの バイオガス生成量 (L/L/d)	2.12	1.37	1.12	2.67	2.20
	± 0.23	± 0.26	± 0.16	± 0.19	± 0.27
メタン濃度 (%)	61.27	65.31	66.33	64.45	67.69
	± 4.08	± 4.32	± 3.50	± 5.31	± 4.32
pH (%)	7.63	7.76	7.88	7.89	7.86
	± 0.08	± 0.10	± 0.07	± 0.06	± 0.08

平均
±標準偏差

原料および排出汚泥の組成を表 2-7 に示す。投入原料の揮発性固形分は固形分の 84.7%であった。脱離液の平均プロピオン酸量は水理学的平均滞留日数 10 日で 216mg/L と 800mg/L 以下であり，また平均 P/A 比は 1.4 以下でありメタン発酵は順調に進行していたと考えられる。

表2-7 投入原料および排出汚泥の組成 (RUN 2)

発酵温度 (°C) 滞留日数 (日)	投入原料	排出脱離液				
		35			42.5	
		10	15	20	10	15
TS (%)	9.00	6.50	3.80	0.00	0.00	0.00
VS (%)	7.62	5.10	36.80	24.60	0.00	0.00
FA (mg/L)	14	2	1	1	3	1
AA (mg/L)	6,983	1,063	750	504	337	508
PA (mg/L)	1,610	216	100	59	67	156
BA (mg/L)	1,030	9	4	13	14	59
TVA (mg/L)	9,637	1,290	855	577	421	724
P/A	0.23	0.20	0.13	0.12	0.20	0.31
C ₆ H ₅ OH (mM)	10	7.8	8.1	7.5	7.3	6.3

TS: 固形分濃度 VS: 有機物濃度
 FA: 蟻酸 AA: 酢酸 PA: プロピオン酸 BA: 酪酸 TVA: 揮発性総有機酸量
 P/A: プロピオン酸/酢酸 C₆H₅OH: フェノール

このようなメタン発酵状態の下で嫌気発酵処理を行った場合の水理学的平均滞留日数別におけるエゾノギシギシ種子の生存率を表 2-8 に示す。発酵温度 35℃では水理学的平均滞留日数が長くなるに従い無休眠種子の比率は減少し、二次休眠と死滅種子の比率が増加する傾向が認められた。特に滞留日数 15 日以降になると無休眠種子の比率は激減し、20 日では二次休眠種子の比率が 41.4%、死滅種子の比率は 34.0%であった。Jeyanayagamら(1984)は、セイバンモロコシ種子とオオクサキビ種子を用い発酵温度を 35℃とした実験を行い、水理学的平均滞留日数 15 日より 20 日の方が種子の生存率を低下させると報告しており、RUN 2 においても同様の傾向が認められた。

発酵温度 42.5℃の場合、滞留日数 10 日で無休眠、一次、二次休眠種子ともに確認されず、滞留日数 10 日でエゾノギシギシ種子が完全に死滅することが明らかとなった。

表2-8 メタン発酵処理後の発芽試験結果 (RUN 2)

発酵温度 (°C)	35			42.5	
	10	15	20	10	15
無休眠 (%)	28.6 ± 4.7	3.8 ± 5.9	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
一次休眠 (%)	31.0 ± 0.7	36.8 ± 3.1	24.6 ± 4.5	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
二次休眠 (%)	22.0 ± 5.6	33.4 ± 6.5	41.4 ± 5.9	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
死滅 (%)	18.4 ± 8.4	26.0 ± 4.1	34.0 ± 5.3	100.0 ± 0.0	100.0 ± 0.0

平均
±標準偏差

RUN 1 と RUN 2 の生存率を比較すると 35, 42.5℃共にメタン発酵処理を行った種子の生存率は低く嫌気発酵による消化の影響が考えられる。また、発芽抑制物質として酢酸 (Evenari 1949) やフェノール (Williams ら 1982) が知られているが、前述の消化に加え、発芽抑制物質が相乗的に影響したためと考えられる。

以上の結果より、前章の連続式高率メタン発酵槽の発酵温度 42.5℃、滞留日数 10 日は雑草種子の撲滅の点から有効と考える。

第5節 本章のまとめ

本章では連続式発酵槽(CFD)の運転条件を明らかにするため過去の事例を基に試作したCFDの150日間の連続試験運転結果及びCFDによるメタン発酵の副次的効果として雑草種子の駆除効果について検討した。結果を要約すると以下の通りである。

- 1) 発酵温度 42.5°C 、水理学的平均滞留日数 10 日、投入原料の固形分濃度 9%、有機物負荷 $6\sim 8\text{ g/L/day}$ の発酵条件で乳牛糞尿の高率発酵を行った結果、メタン濃度 52.17%、投入有機物当たりメタン生成量 0.16L/g/day 、分解有機物当たりメタン生成量 0.50L/g/day が得られた。有機物分解率は 31.81% で低いが、一般の数値よりメタン生成量が多く、装置の小型化と易分解性有機物のメタン発酵処理が短期間で可能であり、メタン発酵処理システムの前段処理法として有効であると考ええる。
- 2) 試作した CFD は酸発酵槽とメタン発酵槽を完全に分離した 2 相式 CFD とほぼ同様の能力を持つことが明らかとなった。
- 3) 連続式メタン発酵処理を行った雑草種子は、発酵温度 42.5°C 、水理学的平均滞留日数 10 日の運転条件で完全に死滅することが明らかとなった。