

有機性廃棄物のメタン発酵処理特性

三津橋浩行, 浅野 孝幸, 鎌田 樹志, 佐々木雄真

The Research on Methane Fermentation Treatment of Various Organic Waste

Hiroyuki MITSUHASHI, Takayuki ASANO
Tatsuyuki KAMADA, Takema SASAKI

抄 録

食品系有機性廃棄物のメタン発酵処理について、蛋白質、脂質、炭水化物成分の組成による発酵特性や発酵阻害物質生成への影響と発酵条件を検討した。成分組成の異なる種々の模擬食品系廃棄物を調製してTestTubeによるメタン発酵回分試験を行い、脂質および炭水化物の組成が分解速度や発酵阻害物質であるVFAの生成量に影響を与えることがわかった。また、発酵条件について検討し、脂質組成比の高い廃棄物の適正な負荷量と処理日数について知見を得た。

キーワード：メタン発酵，食品系廃棄物，蛋白質，脂質，炭水化物，発酵特性，発酵阻害

Abstract

The characteristics of methane fermentation for treating food wastes were examined. The TestTube batch method was adopted to test various food waste samples containing protein, lipid and carbohydrate in different ratio. The results showed that lipid and carbohydrate contents strongly affected the decomposition rate and the formation of VFA which is one of the fermentation inhibitor. Suitable fermentation conditions on loads and processing days for the food wastes containing lipid in high ratio is high was obtained.

KEY-WORDS : methane fermentation, food wastes, protein, lipid, carbohydrate, fermentation characteristics, fermentation inhibitor

1. はじめに

北海道内で発生する都市生ゴミや農・水産業および食品加工業から排出される残さなどの食品系有機性廃棄物は図1に示すように年間約157万tに達している。食品系有機性廃棄物は、有機物濃度の高い含水廃棄物で腐敗しやすく、多くは焼却や埋立により処分されている。焼却では含水率の高さからエネルギー効率の悪化を招くほか、ダイオキシン等の問題を抱えており、埋立では先で排出される焼却灰も含めて受け入れる処分場が逼迫している状況にある。このため、食品リ

サイクル法等によって食品系有機性廃棄物の発生抑制とともに再生利用の促進が強く進められており、再生利用方法とし

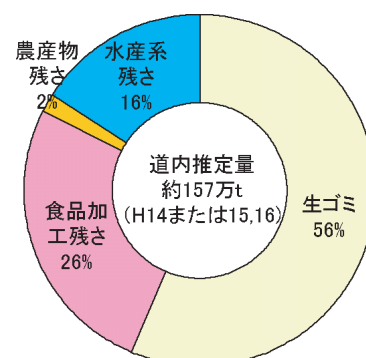


図1 食品系有機性廃棄物の種類別推定量

事業名：一般試験研究

課題名：有機性廃棄物のメタン発酵処理技術に関する研究

て、食品リサイクル法では肥料化、飼料化、油脂・油脂製品化ならびにメタン化が指定されている。

これらの再生利用方法のなかで、メタン化は主に嫌気性微生物による代謝を利用して有機物を分解・低分子化し、生成するメタンをエネルギー利用しようとするものである。この生物処理はメタン発酵処理と呼ばれ、高濃度有機性廃棄物の処理方法としてエネルギー資源回収と有機物負荷低減が同時にできる有効な技術であり、道内でも都市生ゴミを対象とした大規模処理施設が導入されている。

メタン発酵処理では有機性廃棄物中の蛋白質、脂質、炭水化物成分は図2に示すような発酵過程で多種多様な微生物群の複雑な相互関与により分解し、最終的にメタンおよび炭酸ガス(バイオガス)を生成する。しかし、各成分により分解過程で関与する微生物群や生成する代謝物が異なるため、有機性廃棄物中の成分組成が発酵速度やバイオガス生成量およびガス組成等の発酵特性に影響する。さらに分解過程で生成するアンモニアや揮発性脂肪酸はメタン菌の生育を阻害することが知られており、成分組成はこれら阻害物質の生成量にも影響する。

有機性廃棄物の成分組成は種類によって大きく異なるので、そのメタン発酵処理は発酵特性を把握し、阻害物質の生成を防止あるいは回避する処理条件により行う必要があると考えられる。そこで本研究では成分組成の異なる有機性廃棄物試料を調製してメタン発酵試験を行い、成分組成に起因する特徴的な発酵特性や発酵阻害について把握し、成分組成に応じた適当な処理条件を検討した。

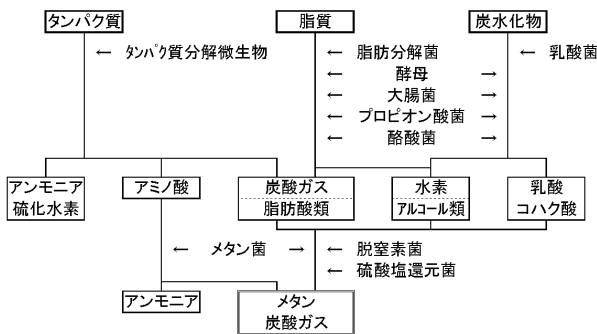


図2 メタン発酵処理過程

2. 試験方法

2.1 試料の成分組成と調製

試験には種類の異なる食品系有機性廃棄物4系列(都市生ゴミ系、農産物系、畜産物系、水産物系)から表1に示した各1-4点、計7点の試料を用いた。有機性廃棄物試料は変質しやすく長期保管が困難であること、および全試験期間で投入試料を一定成分組成にすることが重要と考え、イカゴロを除き各種類代表成分組成の模擬廃棄物を調製して試料とした。

表1 試料の成分組成

食品系有機性廃棄物種類	試料名	水分	灰分	VS	VS100gあたりの成分量 g		
		wt. %	wt. %	wt. %	蛋白質	脂質	炭水化物
厨芥生ゴミ系	模擬厨芥生ゴミ	4	6	90	23	27	51
	蛋白質1.5倍	4	4	91	37	22	42
	脂質1.5倍	3	4	93	18	42	40
	炭水化物1.5倍	5	4	91	15	18	67
農産物系	野菜ジュース	92	1	7	5	0	95
畜産物系	牛乳	87	1	12	28	32	40
水産物系	イカゴロ	51	1	47	45	49	6

- (1) 厨芥生ゴミ系試料については、札幌市内の事業所から収集した事業系生ゴミの成分組成を参考にして市販固形ドッグフード(ユニチャームペットケア(株)製)に食用なたね油(日清オイリオグループ(株)製)を添加した模擬厨芥生ゴミ試料を調製して試験に用いた。さらに、成分組成の影響を検討するため、この模擬厨芥生ゴミの成分量の0.5倍量を加えて1.5倍量とした試料を各成分で調製し、蛋白質1.5倍および脂質1.5倍、炭水化物1.5倍と表記した。各成分には蛋白質成分にカゼイン(乳製)(関東化学(株)製)、脂質成分は前述の食用なたね油、炭水化物成分にデンプン(溶性)(関東化学(株)製)を用いた。
- (2) 農産物系試料については食物繊維が多く、糖類無添加の市販野菜ジュース(カゴメ(株)製)を購入した。
- (3) 畜産物系試料についても市販牛乳(北海道保証牛乳(株)製)を購入した。
- (4) 水産物系試料については水産加工場から入手したイカゴロをミートチョッパーで破碎後、少量に分けて袋詰めし、全てを冷凍(-10℃)保存した。いずれも使用時に所定の濃度まで蒸留水で希釈後、フードプロセッサで攪拌・切断したスラリーを原料と表記し、各試験で用いた。

2.2 種汚泥の準備

試験に用いた種汚泥は、家畜ふん尿の嫌気発酵処理施設から入手した消化液に対し、VS 5 wt. %に調製した模擬厨芥生ゴミスラリーを約0.5kg-VS/m³・dで投入し、36℃で2ヶ月以上馴養した。この種汚泥を遠心分離(15,000rpm, 15min)し、濃縮物を水洗後、再度遠心分離した脱水汚泥を各試験に用いた。

2.3 試験装置

成分組成の異なる模擬廃棄物のメタン発酵試験は、図3に示すTestTube(最大容積63.5mL)を用いて回分試験により行った。脱水汚泥約300mg-VSおよび原料を汚泥負荷(原料/脱水汚泥VS比)0.3, 0.6, 0.9を目標として加えた後、脱酸素希釈水で全量20mLにして試験液を調製し、プチルゴム栓で密封して36℃の恒温槽に静置した。試験は各原料において汚泥負荷0.3を目標として投入した汚泥負荷を低負荷、同0.6を中負荷、同0.9を高負荷と表記し、表2に示す全試験点数を同時に行っ

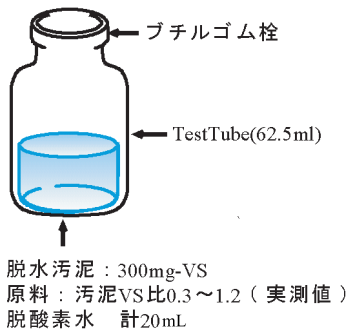


図3 回分試験装置(TestTube)

た。理論バイオガス生成量は表3に示す成分別の化学量論式を用いて原料の各成分量から算出した。1~2日毎に組成ガス分圧を分析し、また生成バイオガスを前後の圧力差から求めた。分析後にガス抜きおよび振とうによる撈拌を行った。試験終了後、発酵液のpH、NH₄⁺-N(アンモニア態窒素)濃度およびVFA(揮発性脂肪酸)濃度を分析した。

表2 試験液初期条件

原料	汚泥負荷		理論バイオガス生成量 mL
	原料/汚泥VS比		
模擬厨芥生ゴミ	低	0.28	89
	中	0.55	179
	高	0.80	267
蛋白質1.5倍	低	0.29	88
	中	0.54	174
	高	0.79	256
脂質1.5倍	低	0.27	98
	中	0.55	199
	高	0.78	299
炭水化物1.5倍	低	0.27	87
	中	0.55	172
	高	0.81	253
牛乳	低	0.39	98
	中	0.81	194
	高	1.14	290
野菜ジュース	低	0.39	81
	中	0.76	160
	高	1.12	241
イカゴロ	低	0.38	106
	中	0.72	205
	高	1.07	309

表3 メタン発酵における成分別化学量論式

成分	メタン発酵の化学量論式	バイオガス生成量 Nm ³ /kg-VS
蛋白質	$C_{16}H_{24}O_2N_4 + 14.5H_2O \rightarrow 8.25CH_4 + 3.75CO_2 + 4NH_4^+ + 4HCO_3^-$	0.764
脂質	$C_{50}H_{90}O_5 + 24.5H_2O \rightarrow 34.75CH_4 + 15.25CO_2$	1.425
炭水化物	$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow 3nCH_4 + 3nCO_2$	0.830

2.4 分析方法

(1) 試料の水分、灰分、VS(有機分)はJIS-K-0102工場排水試験方法により、全蒸発残留物および強熱残留物を分析

し、試料と全蒸発残留物の差を水分、強熱残留物を灰分、全蒸発残留物と強熱残留物の差をVSとした。

- (2) 試料VS中の蛋白質含量はケルダール法または元素分析装置(Elementar社製VarioEL)により窒素量を分析し、換算係数6.25を乗じて算出した。脂質含量は酸分解法により分析した。炭水化物含量はVS量から蛋白質含量および脂質含量を減じて算出した。但し、市販野菜ジュースおよび牛乳は製品に記載されている成分値を用いた。
- (3) ガス組成物であるメタンおよび炭酸ガスの分圧はガスクロマトグラフ(島津製作所社製GC-8A, PorapakQカラム: 80, TCD検出器: 100, Heキャリアーガス: 40mL/min)により分析した。
- (4) 発酵液のNH₄⁺-N濃度はネスラー法またはイオンクロマトグラフ(東ソー社製IC-2001, TSKgel Super IC-Cationカラム: 40, 検出器CM, 溶離液2.5 mmol/L HNO₃ + 0.5 mmol/L ヒスチジン: 1.0 mL/min), VS濃度は試料と同方法により分析した。VFA濃度は高速液体クロマトグラフ(東ソー社製LC-8020 model, TSKgel OApak-Aカラム: 40, 検出器UV: 450nm, 溶離液0.75mmol/L H₂SO₄: 0.8mL/min)により乳酸、酢酸、プロピオン酸、n-およびiso-酪酸、n-およびiso-吉草酸を分析し、酢酸濃度に換算して総量を算出した。

3. 試験結果と考察

3.1 分解特性

理論バイオガス生成量に対するバイオガス生成量の百分率を分解率とし、汚泥負荷が低負荷での分解率の経時変化を図4に示した。低負荷において多くの原料で分解率80%までの所要日数は20日程度であった。しかし、厨芥生ゴミ系で成分組成に対する分解率80%の所要日数を比較すると、炭水化物1.5倍が16日と最も短く、脂質1.5倍では30日とほぼ倍の日数を要した。牛乳も22日とわずかに長く、脂質組成比の高い原料の中に分解速度が低い原料がみられた。

試験では、期間中に油状物質が液面に浮上し、一部は容器壁面に付着していた。脂質は一般に水溶性が低く、比重が小さい。また、図5に脂質のメタン発酵処理過程における中間生成物を示したが、加水分解により生成する脂肪酸も水溶性が低く、比重が小さい。脂質1.5倍原料の調製に用いたなたね油の脂肪酸分は94wt.%であり、そのほとんどがオレイン酸である。脂質組成比の高い原料では、脂質分または加水分解された脂肪酸が発酵液面に浮上し、液中の絶対嫌気性細菌による脂肪酸からのメタン化が進行しにくく、分解速度が低かったと考えられる。イカゴロでは脂質組成比が高いにも関わらず分解速度が速い。期間途中で油状物質が液面に浮上または壁面に付着していたが、20日目を過ぎる頃から減少していた。イカゴロの脂質物質が分解されやすいか、または

蛋白質組成比が高いことから後述するようにメタン生成菌の生育が良好であり、速やかに脂肪酸をメタン化したことが考えられる。

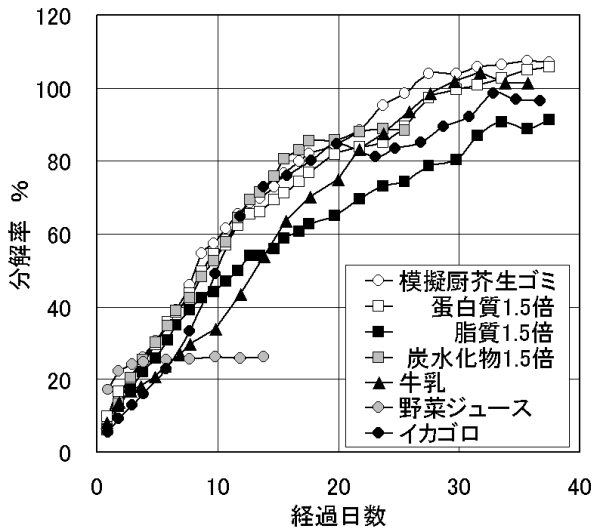


図4 模擬廃棄物のメタン発酵(低負荷)

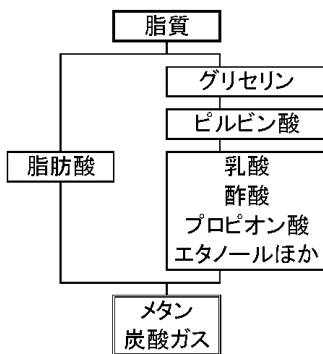


図5 脂質のメタン発酵過程

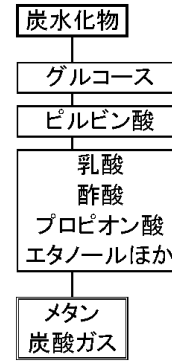


図6 炭水化物のメタン発酵過程

次に中負荷での分解率の経時変化を図7に示した。中負荷では脂質組成が40wt.%を超える厨芥生ゴミ系の脂質1.5倍およびイカゴロのみで分解率80%に達し、他原料は分解率が20%以下であった。脂質1.5倍およびイカゴロはいずれも脂質組成比が高い原料である。また、高負荷ではいずれの原料も分解率80%に達しなかった。

中負荷での試験後のVFAを図8に示した。脂質1.5倍およびイカゴロで200mg/L以下であるのに対し、他原料では2,700-4,000mg/Lであった。pHは試験前の全試験液が8.7、試験後は脂質1.5倍およびイカゴロ原料で7.1、他原料は6.0以下であった。

VFA濃度が3,000mg/L程度から発酵阻害が発生するとされ、汚泥負荷の増加に伴い蓄積したVFAがpHの低下を招くとともにバイオガス生成が停止したと考えられる。脂質組成の高い原料では、脂質からのVFAの生成経路が加水分解されたグリセリンからであり、分解グリセリン量はなたね油では6wt.%であるなど一般的に低いためにVFA生成量が少なかったと思われる。一方で脂肪酸経路からメタン化が進行し、発酵阻害を受けることなくバイオガス生成が進行したと思われる。

3.2 発酵阻害

低負荷試験において野菜ジュースは他と比較して初期の分解率が高いが、3日目より増加せず、分解率約25%でバイオガス生成が停止した。この時の発酵液VFA濃度は2,600mg/Lであり、他原料では170mg/L以下であった。野菜ジュースの成分組成は炭水化物が95wt.%、蛋白質が5wt.%であり、窒素がほとんど含まれていない。炭水化物は図6に示すように乳酸、プロピオン酸、酢酸などのVFAを生成し、VFA中の酢酸がメタン生成菌によりメタン化する。グルコースは易分解性であることから速やかにVFAを生成するが、メタン生成菌の生育に必要な窒素が少ないためメタン化が進まず、バイオガス生成が停止し、VFAが蓄積したと考えられる。試験後のNH₄⁺-N濃度はイオンクロマトグラフでも検出限界以下であった。初期に分解率が高いのは、速やかに生成した酢酸が汚泥中のメタン生成菌によりメタン化したためと思われる。

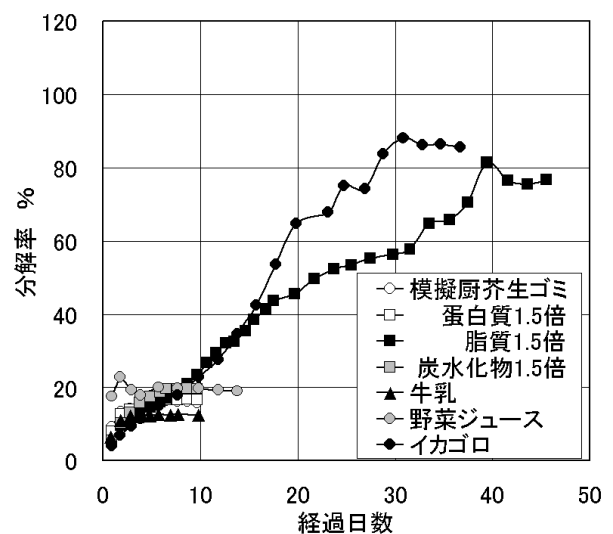


図7 模擬廃棄物のメタン発酵(中負荷)

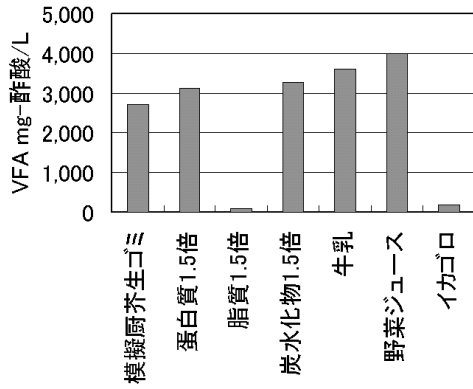


図8 試験後の発酵液VFA(中負荷)

発酵阻害はVFAの蓄積以外に $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の蓄積でも1,000mg/L以上で発生するが、今回の試験では高負荷の原料でも700mg/L以下であった。

次にVFA蓄積による発酵阻害を抑制する手法として微量元素(Fe, Co, Ni)の添加効果を検討した。微量元素はメタ

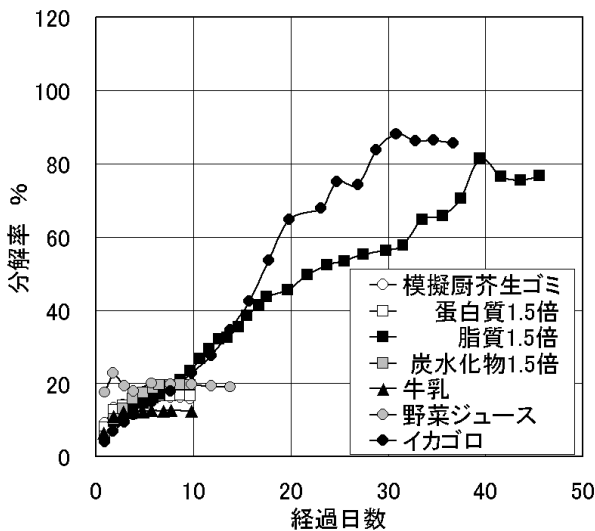


図9 微量元素添加効果(炭水化物1.5倍, 高負荷)

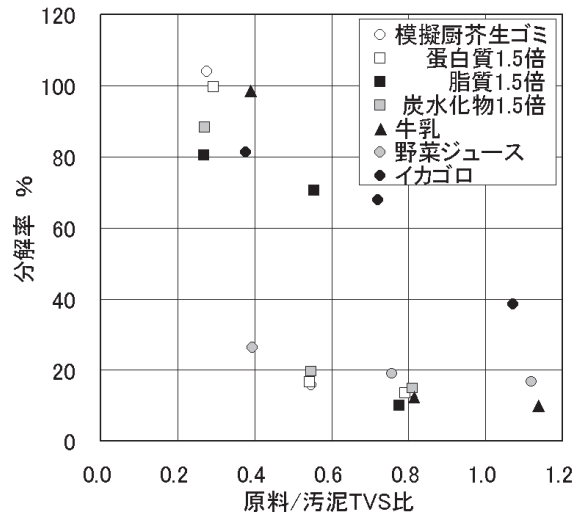


図10 汚泥負荷に対する分解率(30日目)

ン生成菌の必要元素であり、添加によりメタン化能が向上することが報告されている¹⁾。そこで炭水化物1.5倍の高負荷試験に原料から FeCl_3 (100mg/L), CoCl_2 (10mg/L), NiCl_2 (10mg/L)を添加して、発酵阻害の抑制を試みた。無添加と比較した結果を図9に示した。今回の試験では微量元素の添加でも無添加と同様のVFA蓄積により発酵阻害が発生した。各微量元素を5倍量添加した試験も行ったが同様であった。このように無添加でVFA濃度が4,000mg/Lに至る汚泥負荷条件では、微量元素の添加効果がみられなかった。

3.3 発酵条件の検討

メタン発酵では投入VSの10-20%が汚泥に転化する¹⁾とされており、自己消化による発酵能力の低下を防止するには分解率80%程度が適当と考える。生ゴミのメタン発酵処理実証施設でも分解率80%で長期稼働している例が見られる¹⁾。分解率を80%とする条件には処理日数と汚泥負荷のパラメータがあり、仮に処理日数を30日間とすると、図10に示すように汚泥負荷は0.4以下であることが必要となる。

表4 発酵条件(分解率80%)

	VS g/100g	分解率80%可能 汚泥負荷	分解率80% 所要日数	VS投入 負荷指数	原料投入 負荷指数	バイオガス生成量 m ³ /kg-VS	CH ₄ 濃度 vol.%
模擬厨芥生ゴミ	30	0.3	18.0	1.56	0.05	0.79	66.1
蛋白質1.5倍	30	0.3	20.0	1.45	0.05	0.76	67.5
脂質1.5倍	30	0.6	39.0	1.42	0.05	0.86	66.2
炭水化物1.5倍	30	0.3	16.0	1.69	0.06	0.74	63.5
牛乳	12	0.4	22.0	1.77	0.15	0.83	68.5
野菜ジュース	7	—	—	—	—	—	—
イカゴロ	47	0.7	29.0	2.48	0.05	0.90	72.0

$$\text{VS投入負荷指数} = \frac{\text{原料VS/汚泥VS} \cdot \text{日}}{\text{汚泥負荷} \times 100 / \text{所要日数}}$$

$$\text{原料投入負荷指数} = \frac{\text{原料投入量/汚泥VS} \cdot \text{日}}{\text{汚泥負荷} \times 100 / \text{VS} \times \text{所要日数}}$$

表4に分解率80%達成可能な汚泥負荷と所要日数を示した。脂質1.5倍とイカゴロおよび野菜ジュースを除き、汚泥負荷は0.3で、所要日数は16-22日であった。脂質組成比の高い脂質1.5倍では分解速度が低いために所要日数が長くなるが、汚泥負荷を高くすることが可能であり、処理効率を示すVS投入負荷指数は他原料と同等以上であった。イカゴロは分解速度が脂質組成比の低い原料と同等であるにも関わらず汚泥負荷を高くすることが可能であり、VS投入負荷指数が他原料に比較して高い。

野菜ジュースは単独での処理が困難であり、メタン発酵処理するためには蛋白質や NH_4^+-N を含む有機性廃棄物(生ゴミ、家畜ふん尿等)との混合処理が必要である。

4. まとめ

成分組成の異なる有機性廃棄物を調製してメタン発酵試験を行い、発酵特性や発酵阻害について把握し、成分組成に応じた適当な処理条件を検討した。

試験はTestTube回分試験により行い、試料として長期保管、一定成分組成での投入の観点からイカゴロを除き各種類代表成分組成の模擬廃棄物を調製した。汚泥負荷を各試料で低・中・高の3段階で行い、期間中のバイオガス生成量から分解率を算出し、試験後のVFA濃度とともに分解特性、発酵阻害の影響、発酵条件の検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 脂質組成比の高い脂質1.5倍原料では分解速度が低い。これは脂質分または加水分解された脂肪酸が発酵液面に浮上し、容器壁面に付着するなどにより液中の絶対嫌気性細菌による脂肪酸からのメタン化が進行しにくいと考えられる。
- (2) 炭水化物組成比が非常に高い野菜ジュースでは初期の分解速度が高いが、メタン生成菌の生育に必要な窒素分が少なく、VFAが蓄積した。これらによりバイオガス生成が停止したと考えられる。
- (3) 蛋白質はメタン生成菌に必要な窒素を含有しており、野菜屑など炭水化物組成比が高い廃棄物のメタン発酵は、蛋白質や NH_4^+-N を含む廃棄物との混合処理が必要と思われる。
- (4) 汚泥負荷が0.4を超える試験では、ほとんどの原料でVFAが2,700mg/L以上の高濃度に蓄積し、発酵阻害が起きた。しかし、脂質組成比が40wt%を超える脂質1.5倍およびイカゴロでは発酵が順調に進み、VFAが蓄積しなかった。これはメタン発酵でVFAに転化するグリセリン量が油脂では非常に少ないためと考えられる。
- (5) 発酵阻害を抑制するため微量元素を添加したが、今回の試験条件下では添加効果がみられなかった。
- (6) 以上の結果をもとに、高い処理効率を得られる発酵条

件を検討した。処理での分解率は80%が適当と考えられ、これを達成する汚泥負荷と所要日数を明らかにした。脂質組成比の高い脂質1.5倍とイカゴロは所要日数が長くなるが、汚泥負荷を高くすることが可能であり、処理効率が他原料と同等以上になることがわかった。

引用文献

- 1) 北海道農政部食の安全推進室食品政策課編：北海道バイオマス活用マスタープラン，北海道，39pp (2006)
- 2) 平成17年度食品リサイクル法の概要とリサイクルの基礎知識，農林水産省，41pp (2005)
- 3) バイオマスエネルギー導入ガイドブック(第2版)，NEDO，264pp, (2005)
- 4) 生物系廃棄物資源化・リサイクル技術，エヌ・ティー・エス，337pp, (2000)
- 5) 大野真穂・東城清秀・前田悠貴・渡辺兼五：乾式メタン発酵における発酵阻害とモニタリング手法の検討，第16回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.509-511, (2005) ほか
- 6) 河村清史：有機性廃棄物の資源化技術 - 嫌気性消化によるメタン回収 - ，廃棄物学会誌，Vol11 No.5, pp344-354, (2000)
- 7) 香川芳子監修：五訂食品成分表2003，女子栄養大学出版部，464pp, (2003)
- 8) 佐々木宏・李玉友・奥野芳男・上垣内郁夫・関廣二：生ゴミの高温メタン発酵特性，第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.305-307, (1997)
- 9) 渋谷勝利：家畜ふん尿および生ゴミ等の有機性廃棄物メタン発酵 - アンモニアによる発酵阻害および微量元素添加による発酵促進 - ，第7回日本水環境学会シンポジウム講演集2004，pp.170-173, (2004)
- 10) 今中忠行監修：微生物利用の大展開，エヌ・ティー・エス，1324pp., (2002)
- 11) 浜嶋光洋ほか：厨芥を主体とする生ゴミのメタン発酵処理技術(北見市実証試験の報告)，第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.334-336, (2002)ほか