

Hydrogen and Methane Fermentation of Solid Wastes from Food Industry

食品廃棄物のメタン発酵
及び水素・メタン二段発酵

中島田 豊 西尾 尚道

Yutaka Nakashimada Naomichi Nishio

広島大学大学院先端物質科学研究科分子生命機能科学専攻
広島県東広島市鏡山1-3-1Department of Molecular Biotechnology, Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University
1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 739-8530, Japan

Summary

To treat and recover energy from food industrial solid wastes, methane fermentation is very attractive. In this article, therefore, researches on methane fermentation of solid wastes from a Japanese Sake brewery, bread manufacture, and soy sauce brewery were reviewed. To solubilize and acidify the waste from a Japanese Sake brewery, hyperthermophilic archaeon *Pyrococcus furiosus* could be applied. A perfusion culture developed to increase cell concentration gave 0.4 g/l/h of acetate production rate from rice powder. Furthermore, a continuous culture using the cells fixed on a porous ceramic carrier gave 0.14 g/l/h of acetate production rate at the dilution rate of 0.4 h⁻¹. By using a microbial consortium, when 100 g-wet wt./l of the bread waste was fermented under controlled pH 7 conditions, 91% SS was reduced after 24 h and 240 mM H₂ was produced. When the

diluted culture broth after the hydrogen fermentation was supplied continuously into a UASB methanogenic reactor, the optimum loading of 9.5 g-TOC/l/day gave 80% TOC removal, 408 mmol/l/day of methane production rate and ca. 0.6 methane yield as carbon base. To reduce MLSS in soy sauce refuse (SSR) and produce methane successfully, thermophilic methanogenic sludge obtained from a municipal wastewater treatment plant could be used as seed. At 25 g-wet wt./l of SSR, 120 mM CH₄ production and 50% (w/v) MLSS reduction were observed after 35 d. Acclimatization of the sludge to the waste was effective to increase the methane production rate in the pH-controlled fed-batch culture using the stirred tank reactor. Development of high rate production of hydrogen-methane in two-stage process was also discussed.

1. はじめに

種々の食品製造において様々な形態の食品廃棄物が生じているが、産業廃棄物として340万トン、事業系一般廃棄物として600万トンの計940万トンが事業系食品廃棄物として排出されている^{1,2)}。これら食品製造業等から排出される産業廃棄物の約48%が肥料、飼料等に再利用されている。しかし、一般家庭、食品流通業及び飲食店業から排出される家庭系/事業系の一般廃棄物は再利用が進んでおらず、99.7% (1,595万トン) が焼却埋め立て処分されているのが現状である。一方で、埋め立て、焼却

処理に伴う最終処分場の残余容量の逼迫やダイオキシン等廃棄物処理に伴う様々な環境負荷が大きな社会問題となっている。そのような背景のもと、食品廃棄物の減量、発生抑制、再利用を通じた排出抑制を促進する「食品循環資源の再生利用等の促進に関する法律」いわゆる「食品リサイクル法」が2001年5月施行された。このような環境問題の高まりと共に、バイオマス廃資源からの再生可能エネルギーへの変換技術、メタン発酵が注目されるようになった。

2. 固体有機廃棄物のメタン発酵の難しさ

メタン発酵は通常、酸生成相とメタン生成相に分けられる(図1)。可溶性基質の場合は微生物が容易に資化分解できアルコール、低級脂肪酸(VFA; プロピオン酸、酪酸など)を生成する。酸生成過程で生成されたプロピオン酸や酪酸などの低級脂肪酸は、水素生成酢酸菌などにより、酢酸および水素と炭酸ガスに分解される。メタン生成菌の利用できる有機物は非常に限られている。人工的なメタン発酵におけるメタン生成の直接の基質は酢酸および水素と炭酸ガスであり、これらは上記のとおり他の微生物群によって供給される。低SS有機廃棄物ではメタン生成段階が律速となりやすく、上向流嫌気汚泥床(Uplow Anaerobic Sludge Blanket, UASB)³⁾を始めとする高速メタン発酵法ではメタン生成菌を高密度でリアクター内に滞留することにより高速化を実現している。

一方、高SS含有廃棄物の場合、固形分に含まれる繊維、タンパク質、脂質、デンプンなどの高分子物質の加水分解速度が処理の律速となることが多く、そのまま高速メタン発酵法を適用した場合、リアクター内にSSが堆積し処理が不安定になるため、その高速化は難しい。高SS含有廃棄物のメタン発酵を高速化するためには有機固形分の可溶化速度の向上が必須である。

3. 各種食品系廃棄物の可溶化・メタン発酵

1992(平成4)年に廃棄物の減量化・再生利用の促進を大きな柱として「廃棄物の処理及び清掃に関する法律(廃棄物処理法)」が改正施行されたことを機に、余剰汚泥、家畜糞尿、生ごみを中心とした高SS有機廃棄物処理の高速メタン発酵システムが国内で競って開発されている。例えば、一般廃棄物である生ゴミのメタン発酵装置として、鹿島建設株式会社はSSの堆積による処理の不安定化を避けるためメタン発酵槽として微生物の付着性に優れた炭素繊維の不織布を円筒状に成型した固定床式のバイオリアクターを開発した(商品名「メタクレス」)^{4,5)}。生成メタンはリン酸型燃料電池を使用し電力に変換された。発電効率は投入バイオガスの発熱量に対し32~35%程度(送電端基準)で、バイオガスの濃縮なしで、燃料電池に直接ガスを供給し、発電が可能であるという。

さらに、2001(平成13)年に食品リサイクル法が施行されたことにより食品メーカーも廃棄物排出を抑止するとともにその廃物の20%をリサイクルする義務を課せられた。しかし、大量に発生する有機廃棄物、特に固形物の有効利用はなかなか難しい。我々は、このような有機固形分をメタン発酵により分解減量化するとともに分離・精製が容易な水素やメタンなどのバイオガスとして資源回収し、ボイラー燃料または燃料電池に利用するという廃棄物処理・エネルギーリサイクル方法が、一つの選択肢となると考えた。そこで、いくつかの食品系固形廃棄物の可溶化及びメタン発酵に関する基礎検討を行ったのでここで紹介したい。

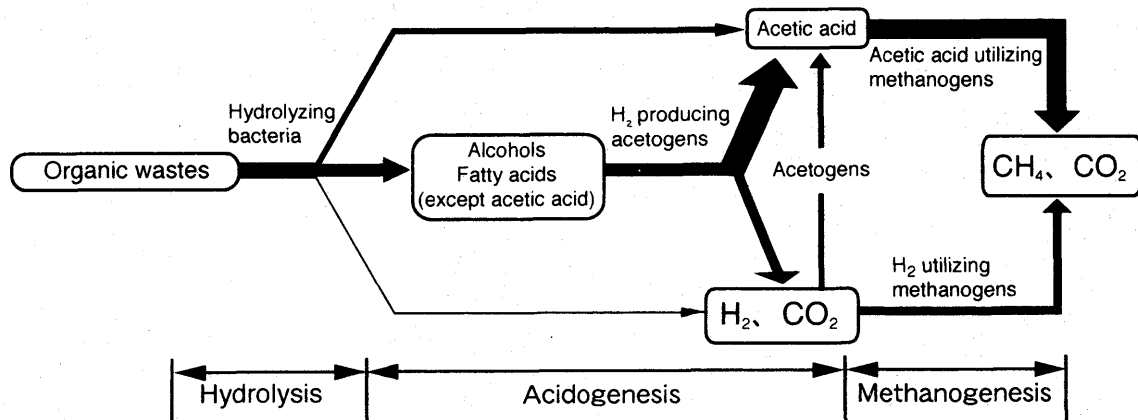


図1. 固体廃棄物のメタン発酵

3-1. 洗米排水

現在、中堅規模の酒造場では洗米廃水（COD：1200ppm）が150kl/dayも排出されており、この処理として凝集沈殿後、固形分を焼却または総合排水の一部として活性汚泥処理が行われている。しかし、固形分にはβ-デンプンが多く含まれることから、適切な前処理を施すことにより効率的な再資源化が可能である。そこで我々は超好熱始原菌*Pyrococcus furiosus*を用いた高速メタン発酵への応用を検討した。本菌の特徴は、1) 至適増殖温度域が100℃付近である、2) デンプンを主基質として増殖できる、3) 酢酸以外の有機酸をつくらない等が挙げられる。それ故、本菌を用いることでβ-デンプンのα化と同時にメタン生成菌の主基質である酢酸が効率的に生産できる。

P. furiosus DSM 3638株を用い、回分、および連続培養により本菌の増殖特性を解析したところ、α-デンプンからの連続的な酢酸生産に関して最適な希釈率（D）は0.6 h⁻¹であることを見出した。次に、連続培養によるβ-デンプン資化に対する特性と酢酸の連続生産について検討を行ったところ、D=0.05 h⁻¹の時にβ-デンプンは完全に酢酸に変換された。また、D=0.1 h⁻¹において最大生産速度0.05g/l/hに達したが、その後は徐々に低下し、酢酸の高速生産は困難であった。そこで、ろ過培養による菌体の高密度化を行うこととした。

一般に、酸生成菌は自身の生産する有機酸により、その増殖が著しく阻害されるので、本菌の高密度化を行う

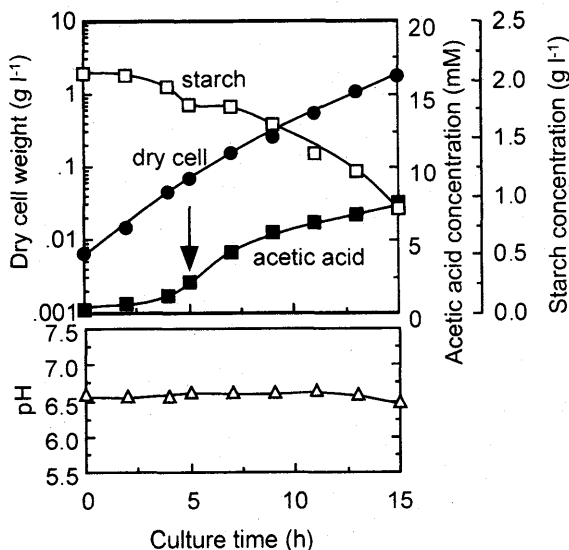


図2. *P. furiosus*のでんぷん基質下でのろ過培養
矢印はろ過培養を開始した時点を示す

に先立ち、本菌の増殖に対する酢酸の影響を検討した。その結果、本菌の増殖は非解離型酢酸により著しく阻害されることが判明した⁶⁾。この結果に基づき、ろ過培養によりリアクター内の酢酸濃度を低濃度に保つことで、その阻害効果を緩和し、従来の10倍濃度の高菌体を得た（図2）。このシステムを用いてβ-デンプンからの酢酸生産を検討したところ、50時間後に生産速度が約0.4g/l/hに達した。これは、通常の連続培養における最大値の8倍であった。

さらに、高密度化した菌体を多孔質セラミックス担体を用いて固定した後、連続培養に移行し、高速且つ安定な連続酢酸生産系の構築を検討した。D=0.2~0.4 h⁻¹の範囲では安定に酢酸を生産でき、D=0.4 h⁻¹で最大生産速度0.14g/l/hに達した（図3）。この結果、β-デンプンの酢酸への変換速度はメタン発酵における可溶性デンプンの処理速度の2倍に達し、本菌を用いたβ-デンプンの高速メタン発酵の可能性が示唆された。

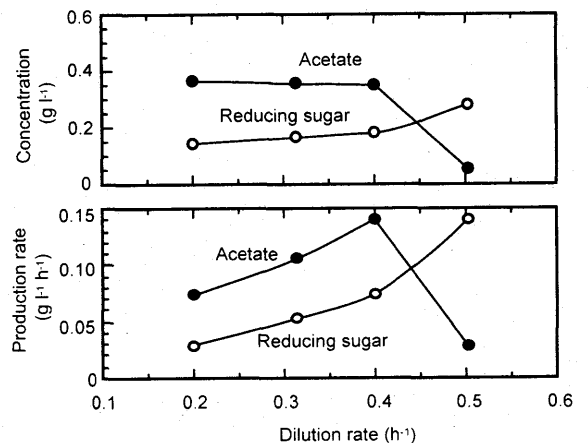


図3. 多孔質セラミックス担体に固定した*P. furiosus*の連続培養

3-2. パン製造工程廃棄物

現在、広島県内のある製パン工場では週当たり約16トンの廃棄パンが排出されている。それらの内、約45%はそのまま畜産農家が引き取り、飼料として利用されており、また、残りの55%は、処理業者が引き取り飼料に利用されているようである。しかし、需要の減少などの不安定な要因を含んでおり、なんらかの方法で処理が求められている。そこで、パン廃棄物の水素・メタン二段発酵処理の可能性について検討した。

まずバイアル瓶を用いて、廃棄パン生地の可溶性・水素生産を試みた。水素生成の種汚泥として広島県内の下水処理場の高温（50℃）消化汚泥を用い、パン生地濃度

及び前処理（100℃、10分、加熱処理）の効果を検討した。培養は静置で、pHはサンプリング時に手動で調整した。その結果、15日程度の処理日数を要したが加熱処理無しでも、パン生地100g/l（水分含量は43%）で可溶性全有機炭素（TOC）15g/l、VFA10g/l、水素も230mM生成した。

ついで、完全混合リアクター、CSTRを用いて、さらに、可溶化促進を図った。パン生地100g/l、種汚泥30%を加え、pH無制御、5、7制御下で検討した。その結果、pH無制御、7制御では、MLSS減少率、つまり固形物減少率は80%（24h）が得られたが、無制御系では、VFA及び水素生成は低いものであった。しかし、pH7に制御することにより、24hでVFAとして主に酢酸、酪酸が各150mM生産され、可溶化率91%、可溶性TOCは2000ppmに達した。一方、pH5制御では、乳酸が主に生産された⁷⁾（図4）。

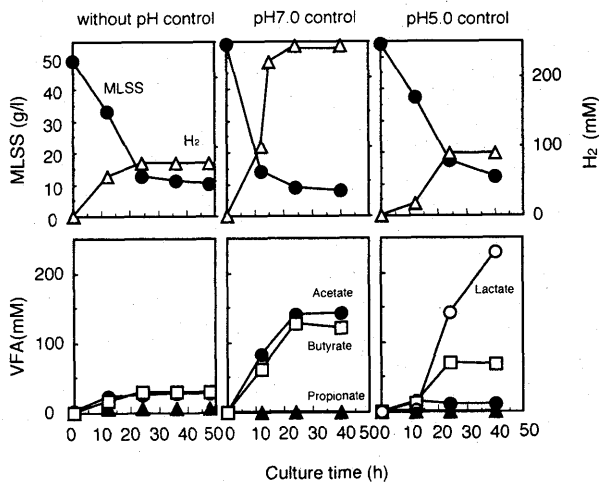


図4. パン廃棄物の嫌気可溶化および水素発酵に対するpHの効果

24時間で十分可溶化されることがわかったので、可溶化・酸生成槽で生成した可溶性有機廃液のUASBメタン発酵による高速処理を行った。このメタン発酵の種汚泥としては、清涼飲料水製造工場のUASBメタン発酵汚泥を用い、有機廃液のTOCは2000~5000ppmに希釈し37℃で負荷を0.87~1.8g TOC/l/dayに変えて行った。その結果、約10g TOC/l/dayまでは、メタン生成速度は増加し400mmol/l/dayに達した（図5）。その後、TOC除去率は低下した。従って、最適条件は負荷9.5g TOC/l/dayであり、その時、メタン生成速度は408mmol/l/day、TOC除去率は79%、メタン収率は0.65g-C CH₄/g TOC (=1.2 l CH₄/g TOC) に達した。これは1kgのパン生地より193 lのメタンを回収できることを意味する。

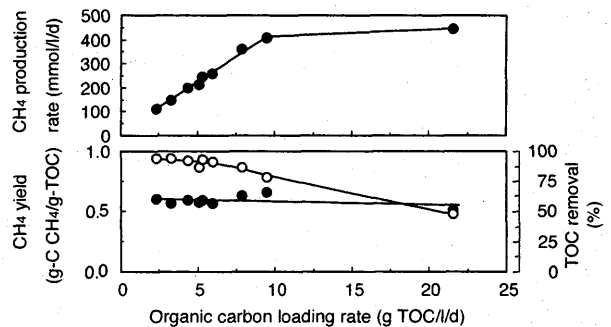


図5. パン廃棄物の可溶化液を用いたUASBメタン発酵

3-3. 醤油粕

醤油製造工程で排出される醤油粕は、高SSに加えて食塩含量が8%以上と非常に高くパン生地と比較して生物処理はさらに難しい⁹⁾。そこで我々は、醤油粕を単一炭素源および窒素源とする培地を用いて、様々な場所から汚泥や土壌を採取し醤油粕分解能を調べたところ、パン生地処理で用いた高温嫌気消化汚泥を用いた時に醤油粕の減量化率が最も高かった⁹⁾。

そこで、本汚泥を用い攪拌槽型リアクターによる醤油粕の流加式嫌気消化処理を行った。リアクター内のpHを7.0に維持し、初発醤油粕濃度25g/l（湿重量）で処理を開始したところ、10日後に酢酸、プロピオン酸、酪酸が蓄積したが、メタン生成に従い急速に減少した（図6）。2回目添加では、処理日数が40日から30日に短縮され190mMのメタンが生成した。次に、醤油粕添加濃度を10g/lに変更したところ、有機酸の蓄積は無く、pH無制御でも順調な固形分減量化、メタン生成がみられた。本条件で、醤油粕負荷速度0.70kg/m³/day、メタン収率0.13Nm³/kg、醤油粕懸濁時の可溶化分を含めたトータルの減量化率は84%に達した（全て乾物基準）。さらに醤油粕流加を続けると、有機酸が蓄積しはじめメタン生成が阻害された。これは醤油粕に含まれる食塩によりメタン生成が阻害されたためと考えられた。

攪拌槽型リアクターを用いた一槽式の処理では、メタン発酵が酸発酵に比べて遅いことから処理速度を上げることができない。そこで、独立した高負荷型の酸発酵槽とメタン発酵槽を連結する二槽式嫌気消化法を行った。上述の結果から醤油粕25g/lを嫌気消化した場合、10日間で懸濁による可溶化を合わせると約60%（乾物基準）の醤油粕を減量化できることがわかっている。これは減量化速度として1.18kg/m³/dayであり一槽式の2.1倍の高速化となる。そこで、可溶化・酸発酵を10日間行ったの

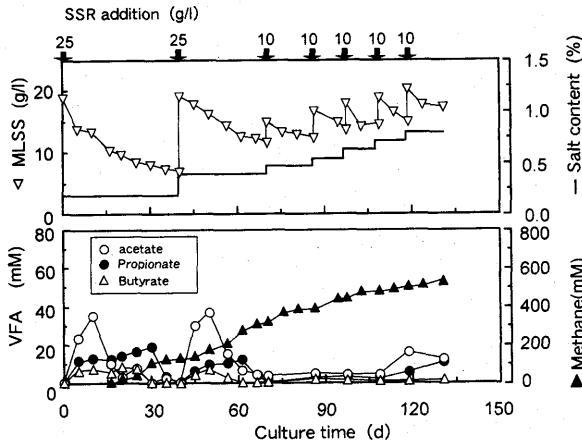


図6. 醤油粕の流加メタン発酵

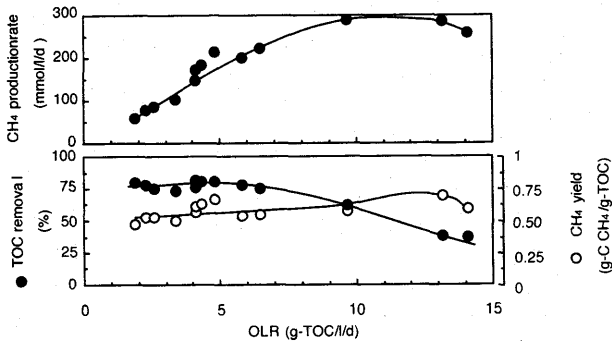


図7. 醤油粕の可溶性・酸発酵液を用いたUASBメタン発酵

ち可溶性画分をUASB高速メタン発酵したところ、可溶性有機物負荷速度、4.8kg-TOC/m³/dayで81%のTOC除去率を示した(図7)。この時、メタン生成速度4.8 Nm³/m³/day、メタン収率20.3Nm³/100kg-醤油粕となり、一槽式のそれぞれ55倍、1.5倍と大幅に向上した。

4. 水素・メタン二段階発酵

先に述べた通り、メタン発酵法は加水分解・酸生成相とメタン生成相の二つに分けることができる。固体有機廃棄物処理では加水分解・酸生成相を最適化することが処理速度を向上させるために非常に重要である。さらに我々は加水分解・酸生成相に新しい価値を見いだしている。例えばグルコース1molを有機酸発酵した場合、最大で4molの水素が生産されることから、加水分解・酸生成相は見方を変えると水素生産相とも言える。水素は次世代のクリーンエネルギーとして大いに期待されており、廃棄物から直接水素を取り出し燃料電池に適用すること

ができる。また、水素生産後の主に有機酸を含む廃液から高速メタン発酵により回収されたメタンをボイラー燃料などの熱源として利用できる。つまり我々は、加水分解・酸生成相とメタン生成相を別のリアクターで行う現在の二段式メタン発酵プロセスを水素・メタン二段発酵プロセスとして捉え直すことを提案している。例えば、先に述べたパン生地の二段式メタン発酵法を水素・メタン二段発酵法として見直すと図8のようになる。廃棄物排出量の日当たり2.67トンは、26.7m³の水素発酵槽で処理でき、145m³ H₂/dayの水素が生成し、燃料電池の変換効率50%とすると214kwhの電力が得られ、毎日20家庭分の電力消費を賄える事になる。2槽目で可溶化液を56m³のUASBメタン発酵で処理すると514m³ CH₄/dayが得られ、これは530 l重油/dayに対応し工場の日当たりの重油消費量の1/4を賄える事になる。この時、リアクターの全容積は83m³でありコンパクトな設備での処理が可能である。あくまでも、研究室レベルの結果に基づいた見積もりであるが、水素・メタン二段発酵法が有効であり実用化されることを切に望む。

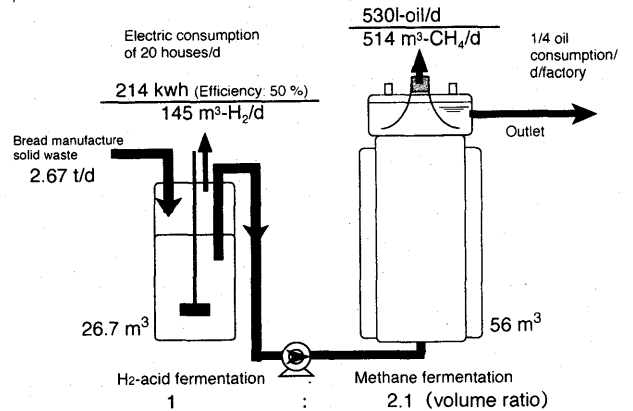


図8. パン廃棄物からのエネルギー回収の見積り

5. おわりに

本総説では、固体有機廃棄物の処理及びエネルギー回収法としてメタン発酵法及び水素・メタン二段発酵法が適用できることを述べてきたが、現状での処理速度にはまだまだ改善の余地がある。また、食品産業廃棄物は多様であることから、現状ではそれぞれの廃棄物に適した処理方法を個別に検討しなければならず、開発期間が長くなる傾向にある。今後は、より簡単に最適処理法を提示し得るような系統的研究をさらに推し進めてゆく必要

があろう。食品廃棄物は単なる廃棄物ではなく、比較的容易にエネルギーとして再生利用可能な資源である。その活用法の開発は資源の大部分を輸入に頼る日本人がなすべき責務と考える。

引用文献

- 1) 厚生省, 平成8年度の一般廃棄物の排出及び処理状況等について(1999).
- 2) 生物系廃棄物リサイクル研究会, 生物系廃棄物のリサイクルの現状と課題(1999).
- 3) G. Lettinga, *Antonie van Leeuwenhoek*, **67**, 3-28(1995).
- 4) 東郷芳孝, 多田羅昌浩, 後藤雅史, 鹿島建設技術研究所年報, **49**, 56-62(1999).
- 5) 東郷芳孝, 多田羅昌浩, 後藤雅史, 建築設備士, **32**, 50-53(2000).
- 6) Y. Nakashimada, K. Nakae and N. Nishio, *J. Biosci. Bioeng.*, **87**, 149-154(1999).
- 7) N. Nishio and Y. Nakashimada, "Biotechnology for sustainable utilization of biological resources in the tropics Vol. 16", Y. Murooka, T. Yoshida, T. Seki, P. Matangkasombut, T. M. Espino, U. Soetisna and M. I. A. Karim eds., IC Biotech. (In press).
- 8) 永井宏幸, 古林万木夫, 辻安信, 高田一也, 中島田豊, 柿菌俊英, 西尾尚道, 日本醤油研究所雑誌, **26**, 295-300(2000).
- 9) H. Nagai, M. Kobayashi, Y. Tsuji, Y. Nakashimada, T. Kakizono and N. Nishio, *Wat. Sci. Technol.*, **45**, 335-338(2002).

PROFILE



中島田 豊

広島大学大学院先端物質科学研究科
分子生命機能科学専攻
助手
工学博士

1968年愛知県生まれ、1995年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了、同年広島大学助手、現在に至る。



西尾 尚道

広島大学大学院先端物質科学研究科
分子生命機能科学専攻
教授
農学博士

1945年鳥取県生まれ、1970年広島大学理学部卒業、同年同助手、1986年同助教、1993年同教授、現在に至る。