

食品廃棄物を用いた水素発酵条件の最適化

草野陽子・久保倉宏一・吉武和人

福岡市保健環境研究所廃棄物試験研究センター

Fundamental Study on Hydrogen Fermentation Conditions for Food Waste Treatment

Yoko KUSANO, Koichi KUBOKURA and Kazuto YOSHITAKE

Waste Research Center, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

summary

In search for the effective utilization of food wastes as a biomass, Fukuoka City has focused on hydrogen fermentation to recover gas energy. In this study, school lunch wastes from garbage treatment machines and sewage digestion sludge were used for anaerobic fermentation to run hydrogen generation tests and examine basic conditions to maximize the amount of hydrogen generation, such as the effect of sludge heat treatment, culture temperature, initial pH, and substrate concentration. The test results showed that the maximum gas recovery from one gram of dried food waste was about 150 mL, of which about 60 mL was hydrogen. With regard to the digestion sludge used as the inoculum, big difference was not found in the amount of hydrogen generation between boiled sludge and non-treated sludge. No methane formation with the non-treated sludge led to the judgment that it could be used as an inoculum for hydrogen fermentation. Also, culture temperature did not affect the amount of hydrogen generation very much. The amount of hydrogen generation tended to sharply decrease at a substrate concentration of 6.6% or higher. The result showed that substrate concentration greatly influences hydrogen generation.

Key Words: 食品廃棄物 food waste, 水素発酵 hydrogen fermentation, メタン methane, 消化汚泥 digested sewage sludge, 嫌気発酵 anaerobic fermentation

はじめに

近年、循環型社会の構築に向けて廃棄物の発生抑制やリサイクルに関する技術開発が急がれており、特にエネルギーの大部分を輸入に頼る日本では廃棄物からのエネルギー回収技術が重要な課題となっている。

化石燃料に替わるクリーンなエネルギーとして水素が注目を浴びており、微生物発酵を用いた有機性廃棄物からの水素やメタン回収技術の研究が行われようになった。水素はメタンと異なり改質器で変換せずに直接燃料電池で電気エネルギーとして利用できるため、有機性廃棄物処理により水素回収を行うことができれば循環型社会構築に大きく寄与できる¹⁾。

従来の水素発酵研究ではグルコースやでんぷんなどの単一炭水化物を対象とした基礎研究が多く、脂肪・たんぱく質などを含んだ複合基質を用いた報告は多くはない。また、種菌については Enterobacter 属や Clostridium 属、例えばシロアリから単離同定された AM21B 株²⁾といった水素回収に有望な微生物の単離菌を用いた研究が多い。このように、現時点において水素発酵研究は純粋培養系での研究が多いため、実用化に向けて食品廃棄物からの雑菌混入などを考慮した試験を行う必要がある。

そこで、本研究では基質として乾燥食品廃棄物を、種菌として複合微生物系の下水消化汚泥を用いて実用化に向けた水素発酵試験を行い、基質濃度、初期pH、培養温度などの基礎的条件を検討したので報告する。

実験方法

1. 基質及び種菌

基質には Table 1 に示す学校給食残渣が乾燥粉末化されたもの(生ごみ処理機生成物)を, 0.5mm のメッシュで篩い異物を除去したものをを用いた.

Table 1 Characteristics of food waste material

Size	Under 0.5mm
Moisture	4.2 %
Ash	8.9 %
Fat	13.7 %
Total nitrogen	4.2 %
Total carbon	47.4 %
Protein*	26.3 %
Carbohydrate**	46.9 %

*: calculated using nitrogen coefficient of 6.25

** : calculated "by difference"

種菌は, 下水の消化汚泥を 0.5mm のメッシュでろ過して雑物を除いたものをを用いた.

2. 発酵条件及び回分試験装置

回分試験は, 次に示す条件で行った.

- ・ 種菌...煮沸処理及び未処理消化汚泥
- ・ 基質濃度...1.7, 3.3, 6.6, 10.0 %
- ・ 初期 pH...5.4, 6.4, 7.4
- ・ 培養温度...30, 37, 50

消化汚泥の煮沸処理は, ねじ口ボトルを用い沸騰水浴中 30分加熱で行ない, 冷後 pH5.4 と pH6.4 については 10% 塩酸を用いて pH 調整を行なった. pH7.4 の汚泥は消化汚泥を pH 調整せずに直接用いた.

回分試験装置の概略を Fig. 1 に示す. 容積 130mL のセプタムキャップ付きバイアル瓶に, 各 pH に調整した種菌汚泥を 30mL ずつ入れ, 各濃度になるように基質を添加した後, N₂ 置換で嫌気条件にして密栓し, 恒温水槽内で振とう培養した. 16時間後, バイアル瓶中に溜まったガスをニードル付きチューブで水を満たしたシリンダー内に導いて発生ガ

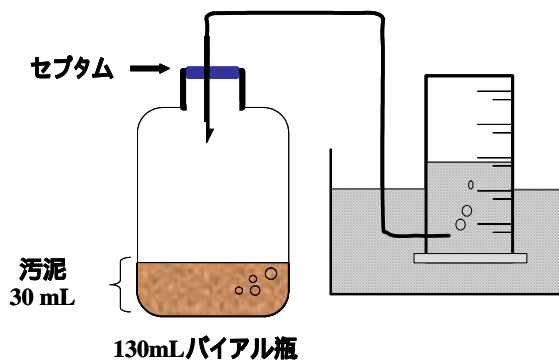


Fig.1 Schematic diagram of hydrogen fermentation

量を測定した. その後バイアル瓶の残存ヘッドスペースガスのガス組成を Table 2 の TCD-GC 条件で測定した.

Table 2 Conditions for analysis of gas composition

Equipment	Yanaco G3800
Column	Unibeads C 60/80, 2m×3mm id
Carrier gas	Ar 40ml/min
Column temp.	125
TCD temp.	160
TCD current	100mA
Gases analyzed	H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , N ₂

結果及び考察

Table 3 ~ 5 に 30, 37, 50 の培養温度ごとに 16 時間回分試験後の発生ガス量と発酵液の pH を示す.

1. 汚泥熱処理の有効性

培養温度ごとに, 煮沸処理汚泥と未処理汚泥を用いた場合の発生ガス量を基質 1g あたりに換算して比較すると, 30 では煮沸処理: 20 ~ 110mL, 未処理: 10 ~ 120mL で両者に大きな差はなかった. 同様に 37 では煮沸処理: 20 ~ 140mL, 未処理: 20 ~ 130mL, 50 では煮沸処理: 20 ~ 150mL, 未処理: 20 ~ 160mL と差は認められなかった.

各発生ガスの組成分析を行った結果, いずれの培養温度においても下水消化汚泥を直接使用した未処理汚泥からもメタンの発生はまったく見られなかった. また, 発生ガス組成は水素が約 40%, 二酸化炭素が約 60% でほぼ一定であり, 水素が基質 1g あたり最大約 60mL であった. Table 1 の基材成分中の炭水化物 47% を全てグルコースと計算して水素 60ml の収率を求めると 1.0mol H₂/mol グルコースであった. 現在グルコースを用いて研究されている多くの水素発酵では, この収率が 1.0 ~ 2.0mol/mol であるので, 前記の値は若干低い収率であるが, 蛋白や脂肪を含んだ混合系であることを考慮すれば評価できる値であると考えられる.

一般的に下水消化汚泥を水素発酵の種菌として用いると, 生成した水素は速やかに水素資化性のメタン生成菌によって消費されることから, 水素回収は困難であるといわれる. このような水素資化菌の活動を抑制する方法として, 熱処理や酸処理などの改質法による水素資化性メタン生成菌の死滅が有効であるとの知見がある³⁾. しかし, 未改質の下水消化汚泥を用いて水素発酵を行っても, 発酵槽内 pH を制御することによりメタン発酵反応を抑制することで水素生成汚泥として利用できるとの知見もある⁴⁾.

今回の試験では下水消化汚泥を直接使用した場合でもメタンの生成が認められず, 煮沸処理と未処理の場合で発

Table 3 Fermentation gas volum(mL) and pH after 16hr. incubation at 30 (figures in parentheses are pH of fermentation solution)

Substrate concentration	Boiling treatment			Non treatment		
	Initial pH pH 5.4	pH 6.4	pH 7.4	pH 5.4	pH 6.4	pH 7.4
1.7% (0.5g/30mL)	40 (pH5.0)	55 (pH 5.7)	55 (pH 6.4)	50 (pH 5.0)	55 (pH 5.6)	60 (pH 6.3)
3.3% (1.0g/30mL)	40 (pH 5.0)	80 (pH 5.1)	110 (pH 5.5)	50 (pH 4.4)	100 (pH 5.2)	110 (pH 5.5)
6.6% (2.0g/30mL)	40 (pH 5.0)	100 (pH 5.1)	140 (pH 5.2)	40 (pH 4.4)	80 (pH 4.8)	110 (pH 5.0)
10% (3.0g/30mL)	60 (pH 4.9)	90 (pH 5.1)	150 (pH 5.2)	30 (pH 4.5)	90 (pH 4.8)	120 (pH 4.9)

Table 4 Fermentation gas volum(mL) and pH after 16hr. incubation at 37 (figures in parentheses are pH of fermentation solution)

Substrate concentration	Boiling treatment			Non treatment		
	Initial pH pH 5.4	pH 6.4	pH 7.4	pH 5.4	pH 6.4	pH 7.4
1.7% (0.5g/30mL)	50 (pH5.0)	70 (pH 5.7)	50 (pH 6.4)	60 (pH 5.0)	65 (pH 5.6)	50 (pH 6.3)
3.3% (1.0g/30mL)	50 (pH 5.0)	130 (pH 5.1)	110 (pH 5.5)	50 (pH 4.4)	120 (pH 5.2)	130 (pH 5.5)
6.6% (2.0g/30mL)	60 (pH 5.0)	160 (pH 5.1)	220 (pH 5.2)	40 (pH 4.4)	120 (pH 4.8)	220 (pH 5.0)
10% (3.0g/30mL)	60 (pH 4.9)	120 (pH 5.1)	210 (pH 5.2)	60 (pH 4.5)	60 (pH 4.8)	240 (pH 4.9)

Table 5 Fermentation gas volum(mL) and pH after 16hr. incubation at 50 (figures in parentheses are pH of fermentation solution)

Substrate concentration	Boiling treatment			Non treatment		
	Initial pH pH 5.4	pH 6.4	pH 7.4	pH 5.4	pH 6.4	pH 7.4
1.7% (0.5g/30mL)	40 (pH5.0)	55 (pH 5.7)	55 (pH 6.4)	50 (pH 5.0)	55 (pH 5.6)	60 (pH 6.3)
3.3% (1.0g/30mL)	40 (pH 5.0)	80 (pH 5.1)	110 (pH 5.5)	50 (pH 4.4)	100 (pH 5.2)	110 (pH 5.5)
6.6% (2.0g/30mL)	40 (pH 5.0)	100 (pH 5.1)	140 (pH 5.2)	40 (pH 4.4)	80 (pH 4.8)	120 (pH 5.0)
10% (3.0g/30mL)	60 (pH 4.9)	90 (pH 5.1)	150 (pH 5.2)	30 (pH 4.5)	90 (pH 4.8)	120 (pH 4.9)

生ガス量に大きな差がなかったことから、回分試験条件下においては水素生成菌がメタン生成菌よりも優占化していると考えられた。この理由として、水素生成菌はメタン生成菌よりも増殖速度、有機物分解速度が格段に速い⁵⁾ため、16時間の培養ではメタン生成菌が優占化するに至らなかったと考えられた。

さらに、回分試験終了時の発酵液pHはいずれも4.0~6.8の範囲内にあり、メタン生成菌の増殖に適するpH6.8~7.5よりも低かったことも理由として考えられる。これらのことから、培養時間やpH制御を調整すれば、未処理汚泥を種菌として用いることが可能であると考えられた。

2. 培養温度

基質1gあたりのガス発生量を各培養温度にて比較した結果、30℃では10~120mL、37℃では20~140mL、50℃では20~160mLと全体的に見ると培養温度が上昇するにつれ若干ガス発生量が増大したが、大きな差は認められなかった。水素発酵では、中温の30℃前後か高温の50℃前後での培養が多く見られるが、培養温度の影響は基質や種菌と関係があるとされている。今回用いた基質、種菌の試験では、発酵液中に中温及び高温水素生成菌が存

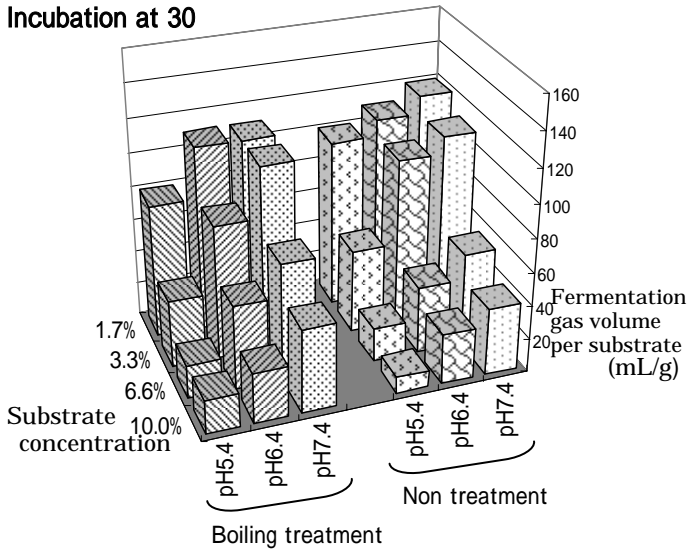
在していると考えられた。

培養温度50℃という高温においても発生ガス量が低下しないということは、食品廃棄物を使用した連続発酵において共存菌の活動を抑制できるため有利である。しかし、今回の回分試験で37℃と50℃でガスを発生している菌が同一菌であるか異なる菌種であるかは不明であるので今後解析が必要である。

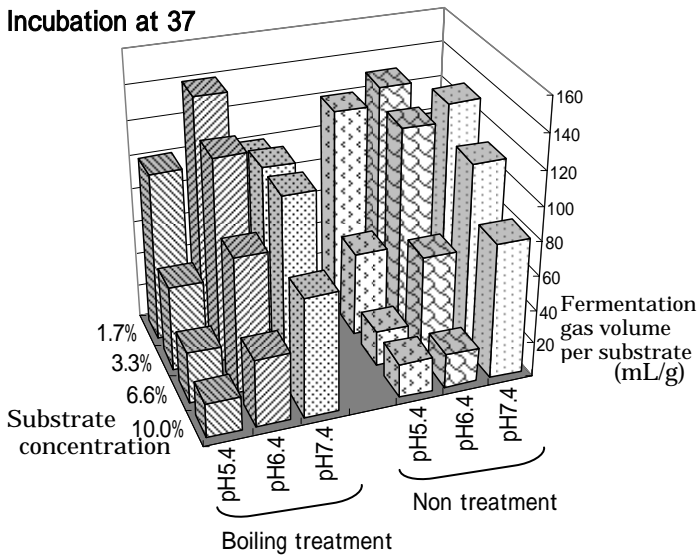
3. 基質濃度及び初期pH

培養温度ごとに基質濃度、初期pH別で基質1gあたりの発生ガス量の比較をFig.2に示す。30℃では、煮沸処理及び未処理汚泥において基質濃度が高くなるほど1gあたりのガス発生量が低下しており、基質濃度が6.6%以上になると発生ガス量が急激に低くなった。初期pHでは、pH7.4とpH6.4では同程度のガス発生量であったが、pH5.4では基質濃度が3.3%でも急激なガス発生量の低下が見られた。各温度において急激なガス発生量の低下が見られたものは、培養終了時の発酵液pHが多くの場合5.0以下になっていた。このことからガス発生量と基質濃度、pHには密接な関係があると考えられたが、これは水素発酵の過程において基質が分解されたときに生成した酢酸などの有機酸が蓄積して発

Incubation at 30



Incubation at 37



Incubation at 50

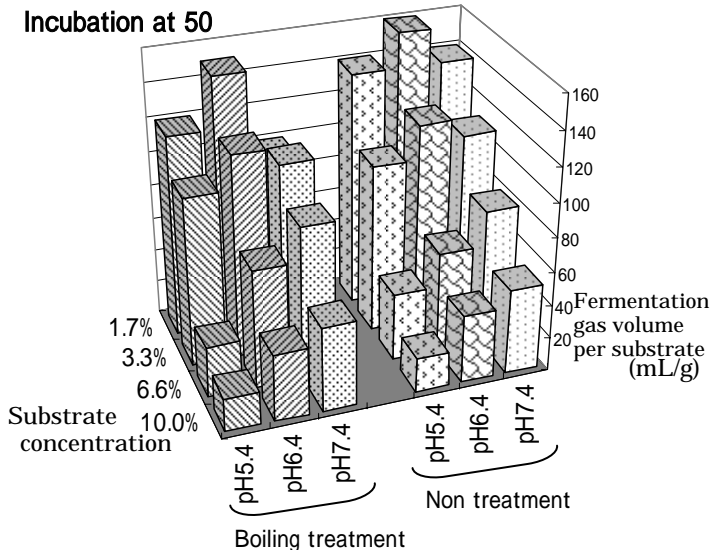


Fig.2 Comparison of hydrogen gas volume per substrate based on pH, substrate concentration and treatment condition at different incubation temperature

酵液のpHが水素発酵の至適pHよりも低くなるためであると考えられた。

しかし、総合的に見るとpHや温度条件の違いよりも基質濃度の変化の方が、発酵ガス発生量に及ぼす影響が大きいと考えられるので、今後この結果に基づいて更なる検討が必要である。

まとめ

基質として乾燥食品廃棄物を、種菌として下水消化汚泥を用いたバイアル瓶での水素発酵回分試験の結果、次のことがわかった。

1. 乾燥食品廃棄物 1g あたり発生ガス量は最大 150mL で、この内水素は約 60mL であった。食品成分の炭水化物を全てグルコースとすれば、水素収率は $1.0\text{molH}_2/\text{mol}$ グルコースであった。
2. 煮沸処理汚泥と未処理汚泥で、水素発生量に大きな差が見られず、未処理汚泥でもメタンが発生しなかった。このことから、水素発酵を行うときに未処理汚泥を種菌として用いることが可能であった。
3. 培養温度 (30, 37, 50) による水素発生量の差は大きくなかった。
4. 初期 pH が 7.4, 6.4, 5.4 と低下するに従って水素発生量が低くなる傾向にあり、基質分解に伴う有機酸の蓄積により、発酵至適 pH よりも発酵液 pH が低下することが原因であると考えられた。
5. 基質濃度が 6.6%以上になると水素発生量が急激に低下する傾向にあったことから、基質濃度条件の方が pH や温度条件よりも水素発生量に与える影響が大きかった。

本研究の概要は、第41回日本水環境学会年会で口頭発表した。

文献

- 1) 雷書紅：微生物を利用した生ごみからの水素製造技術, ECO INDUSTRY, 8(9), 19-25, 2003
- 2) 田口文章, 他：シロアリから分離した水素生成菌による廃棄物処理と水素生産, 用水と排水, 36(3), 37-44, 1994
- 3) 独立行政法人国立環境研究所：平成15年度環境省受託業務報告書『バイオ資源・廃棄物からの水素製造技術開発』
- 4) 藤田由季子, 他：有機性廃棄物の高効率発酵に関する基礎的研究, クリモト技報No.51, 16-21

5) 中尾雅治, 他: ポリビニルアルコール (PVA) ゲルビーズ流動床による嫌気性水素発酵の安定化, 水処理技

術, 48(1), 1-6, 2007

要約

福岡市では食品廃棄物をバイオマスとして有効利用する方法を模索しており, 水素発酵によるガスエネルギー回収に着目している. 本研究では乾燥食品廃棄物として学校給食残渣の生ごみ処理機生成物を, また種菌として下水消化汚泥を用いて嫌気発酵による水素回収試験を行い, 汚泥熱処理の有効性, および培養温度, 初期 pH, 基質濃度などの基礎的条件を検討した.

その結果, 乾燥食品廃棄物 1g あたり最大約 140mL のガスが回収され, この内水素は約 50mL であった. 種菌の消化汚泥については煮沸処理と未処理の条件で水素発生量に大きな差が見られず, 未処理条件でもメタンが発生しなかったことから水素発酵を行うときに未処理汚泥を種菌として用いることが可能であることが判明した. また, 培養温度による水素発生量の差は大きくはなかった. 基質濃度については, 濃度 6.6%以上になると水素発生量が急激に低下する傾向にあったことから, 水素発生に対する影響は基質濃度が大きいことがわかった.