

種菌を用いない食品廃棄物からの水素回収に関する検討

村瀬佳史・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

Examination on Hydrogen Production from Food Waste without Seeding

Yoshifumi MURASE, Koichi KUBOKURA, Kazuto YOSITAKE

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

要約

基質として給食残渣の生ごみ処理機生成物を用い、種菌を使用せずに嫌気発酵させた場合と、種菌として下水消化汚泥を使用した場合の水素産生のガス発生条件を比較して考察を行った。その結果、種菌を使用せずに嫌気発酵させた場合、下水消化汚泥を使用した場合と比較し、水素ガスの発生までの培養時間は長くなるが、水素収率は高くなることが分かった。20 と 37 の培養温度で比較すると、20 培養ではガス発生終了まで 4 日以上であるのに対し、37 培養では 3 日以内であり、水素収率の面でも 37 培養の方が高く有利であった。窒素源による影響については、窒素源を添加すると、ガス発生開始までの期間は短くなったが、水素収率は低くなった。また、異なる事業所から入手した生ごみ処理機生成物でも、同様に水素ガスの発生が認められた。このことから、食品廃棄物からの自然水素発生は、特定の食品廃棄物にだけ見られる現象ではなく、種菌を使用しなくても、食品廃棄物中に存在する微生物により発酵が生じ、連続培養による種菌流出の問題を解消できる可能性が考えられた。

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

1 はじめに

近年、埋立場の不足や焼却時に発生するダイオキシンなどが問題となっており、循環型社会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いる。また、エネルギーの 8 割を輸入に依存している日本では廃棄物からのエネルギー回収技術は重要な課題である。

廃棄物を利用したエネルギー回収方法として、微生物を利用したエネルギー変換技術がある。特に水素発酵で得られる水素は、化石燃料に代わるクリーンなエネルギーとして注目を浴びており、微生物発酵を用いた有機性廃棄物からの水素回収技術の研究^{1), 2)}が行われるよう

になった。水素はメタンと異なり直接燃料電池で電気エネルギーとして利用でき、有機性廃棄物処理により水素を回収することができれば循環型社会構築に寄与できる。水素発酵は下水消化汚泥等を種菌として使用する方法が主であるが、種菌を使用しないものも報告されている³⁾。

前報⁴⁾では、基質として給食残渣の生ごみ処理機生成物を用い、種菌に下水消化汚泥液を使用し、水素発酵実験を行ってきた。しかし、我々の実験で種菌を使用しなくても、基質中に存在する微生物により発酵が起こり、水素を発生する事例が確認された。連続発酵を行う場合の問題として種菌の流出があるが、種菌を使用せずに基質中に存在する微生物により水素発酵を行うことができ

れば、この問題を解消できる。

そこで、本報では種菌を添加せずに生ごみ処理機生成物に水を加えたものを用いて水素発酵試験を行い、基礎的な培養温度や初期 pH などの条件を検討したので報告する。

2 試験方法

2.1 使用基質

基質には前報⁴⁾と同様に、給食残渣の生ごみ処理機生成物を 1.0mm メッシュで篩い、異物を除去したものをを用いた。基質中の全糖度は、既報⁵⁾を参考にし食品廃棄物中に含まれる炭水化物を全て糖と換算し 50%とした。

2.2 発酵条件及び試験装置

2.2.1 回分試験

試験は次に示す条件で行った。

- ・ 基質...7.5g/200mL
- ・ 栄養塩類...NH₄Cl (窒素源) 340mg/L
Na₂CO₃ 400mg/L
- ・ 初期 pH...8.4
- ・ 培養温度...20 , 37

200mL バイアルビンに生ごみ処理機生成物(給食残渣) 7.5g と表 1 に示した培養液 200mL をとり、N₂置換した後ガスバッグを接続して、スターラーにて攪拌しながらインキュベーター内で 1 週間培養して、累積発生ガス量、水素濃度、培養終了後 pH 及び水素収率を測定した。

培養条件は表 1 に示した 4 種で、それぞれ 37 と 20 条件下で行った。Run1 は基質に水を加え NaOH にて初期 pH を 8.4 に調整したもので、Run2 は Run1 に窒素源を添加したものである。比較試験の Run3, Run4 は、前報⁴⁾と同様の下水消化汚泥を使用し、窒素源の有無についての検討も行った。本試験で使用した回分試験装置の概略を図 1 に示す。発生ガスはガスバッグに回収し、ガス組成を GC-TCD で分析した後、水上置換にて発生ガス量を測定した。ガス回収については、ガス発生が見られた場合にガスバッグの交換を行った。

表 1 種菌及び窒素源の有無に関する培養条件

条件	種菌	培養液
Run1	なし	基質けん濁水を NaOH で初期 pH8.4
Run2	なし	NH ₄ Cl(1.7g/L)+Na ₂ CO ₃ (2.0g/L)pH8.4
Run3	消化汚泥	基質けん濁水を NaOH で初期 pH8.4
Run4	消化汚泥	NH ₄ Cl(1.7g/L)+Na ₂ CO ₃ (2.0g/L)pH8.4

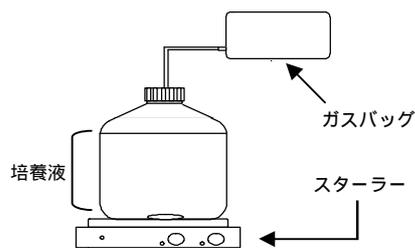


図 1 回分試験装置の概要

2.2.2 pH 及び発生ガス量の経時変化

発酵槽内の pH 及び発生ガス量の経時変化測定試験を図 2 に示す装置で行った。ウォータージャケット式リアクターに基質 37.5g と水 1L 加え、NaOH で pH を 8.4 に調整した後、N₂置換を行い嫌気条件にしスターラーにて攪拌しながら 37 で培養した。

培養終了時までの pH 経時変化を測定しながら、発生ガスはガスバッグに回収した。

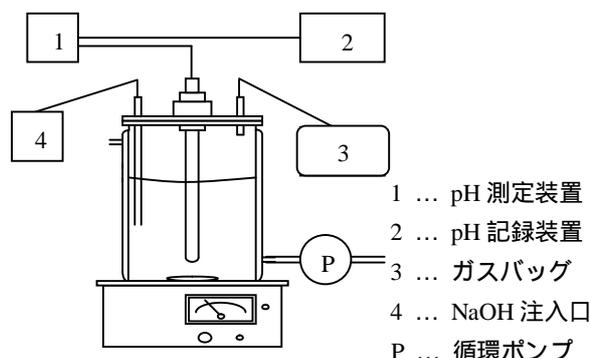


図 2 pH 及び発生ガス量の経時変化測定装置概要

2.3 分析法および条件

ガスバッグに回収した発生ガスの組成を表 2 に示す条件で GC-TCD にて測定後、発生ガス量を水上置換法にて測定した。水素収率については、食品廃棄物に含まれる糖濃度は 50%とし次に示す式で計算した。

$$\text{水素収率} = \frac{\text{発生ガス量} \times \text{水素濃度} / 22,400\text{mL}}{\text{食品廃棄物 7.5 g 中の糖含有量} / 180}$$

[mol H₂/mol glucose]

表 2 ガス組成分析条件

装置	Yanaco G3800
カラム	MS5A+Porapak(2m×6 + 1.5m×5)
キャリアーガス	He 28mL/min
カラム温度	50
TCD 温度	150
TCD 電流	100mA
分析ガス	CO ₂ , CH ₄ , N ₂ , O ₂
カラム	Unibeads(2m×3)
キャリアーガス	Ar 50mL/min
カラム温度	125
TCD 温度	150
TCD 電流	60mA
分析ガス	H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , Air(N ₂ +O ₂)

3 結果および考察

3.1 培養温度および pH

培養条件 Run1 ~ Run4 で、培養温度 37 についての累積発生ガス量の変化を図 3 に、回分試験終了後の発生ガス量や培養後の pH などの結果を表 3 に示す。また、20 での試験結果をそれぞれ図 4、表 4 に示す。

37 培養について、Run3、Run4 では、ガス発生停止までに要する期間は約 48 時間であるのに対し、Run1、Run2 では 72 時間以上と長くなったが、培養終了後の累積発生ガス量はほぼ同じであった。

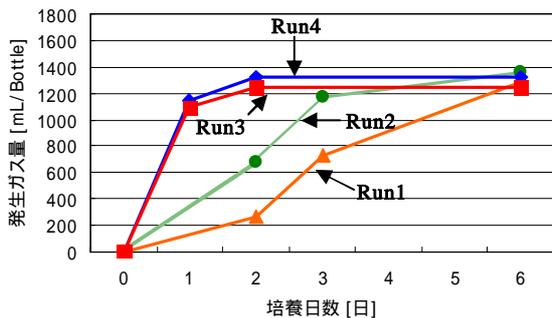


図 3 37 培養での累積発生ガス量の変化

表 3 37 での回分試験結果

条件	発生ガス量 (mL)	H ₂ 濃度 (%)	培養後 pH	水素収率 (mol-H ₂ /mol-glucose)
Run1	1280	59.4	4.2	1.7
Run2	1360	48.2	4.4	1.3
Run3	1240	37.7	5.6	1.1
Run4	1320	31.2	5.4	0.9

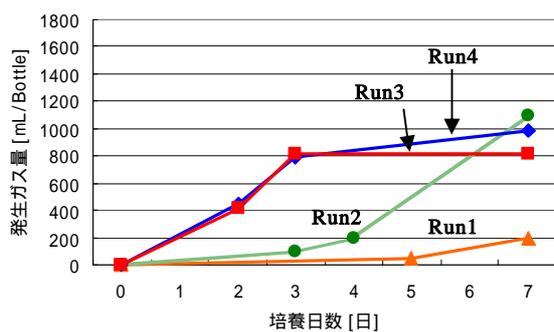


図 4 20 培養での累積発生ガス量の変化

表 4 20 での回分試験結果

条件	発生ガス量 (mL)	H ₂ 濃度 (%)	培養後 pH	水素収率 (mol-H ₂ /mol-glucose)
Run1	200	63.5	4.8	0.3
Run2	1140	39.8	4.6	1.0
Run3	810	38.3	4.7	0.7
Run4	990	34.5	4.2	0.6

発生ガス中の水素割合は Run1、Run2 の場合 約 50 ~ 60% であったが、Run3、Run4 では約 30 ~ 40% であり、種菌を使用しない方が発生ガス中の水素割合が高かった。また、Run1 と Run2 を比較すると水素発生に要する時間は窒素源添加の方が短い、逆に水素割合は添加しない方が高くなった。Run3、Run4 では窒素源を加えたときのガス発生に要する時間の短縮は見られなかったが、水素割合の増加については同様の結果が得られた。20 でもほぼ同じ結果だったが、発生ガス量は低かった。

培養終了後の pH について、種菌の有無で比較すると、37 では種菌未使用の方が低かったが、20 では逆の結果となった。生ごみ処理機生成物の糖含有率を 50% としたときの水素収率を比較すると、培養日数 6 日間では 37 の Run1 が最も水素の収率が高く水素回収に有利であると考えられた。

次に、異なる事業所の生ごみ処理機生成物を用いて、種菌を使用せずに初期 pH8.4、温度 37 で 7 日間試験を行った結果を表 5 に示す。基質の違いで発生ガス量に差はあったが、どちらの生ごみ処理機生成物からも水素発生が起これ、双方ともに 50% 近い水素ガス濃度が得られた。事業所 A の生ごみ処理機生成物を使用した培養では、水素濃度に関しては低かったが、得られた累積発生ガス量は給食残渣の場合と同程度であった。

3 種の生ごみ処理機生成物を使用した培養実験で同様に水素発生が認められたことから、生ごみ処理機生成物に種菌を使用せずに水素発生が起こることは一般的に認められる現象であると考えられた。このことにより、食品廃棄物中に存在する微生物により発酵が生じ、連続培養による種菌流出の問題を解消できることが考えられた。

また、発生ガスの組成分析を行った結果、水素以外に二酸化炭素の発生が見られたが、メタンの発生は確認されなかった。

表 5 異なる生ごみ処理機生成物を基質とした培養結果

	発生ガス量 (mL)	H ₂ 濃度 (%)	水素収率 (mol-H ₂ /mol-glucose)
事業所 A	1250	48.1	1.3
事業所 B	760	52.6	0.9

3.2 pH 及び発生ガス量の経時変化

培養中の pH の経時変化と 1 時間ごとの発生ガス量を測定した。図 5 に示す装置で発生するガスの気泡数をカウントし、1 時間あたりの発生ガス量を測定した。なお、この装置はガス発生に伴い水中から出る気泡が、レーザーを遮ることにより、その気泡数を逐時カウントし、積算して出力し発生ガス量を求める仕組みになっている。

水素回収で有利と考えられた Run1 の条件で経時変化測

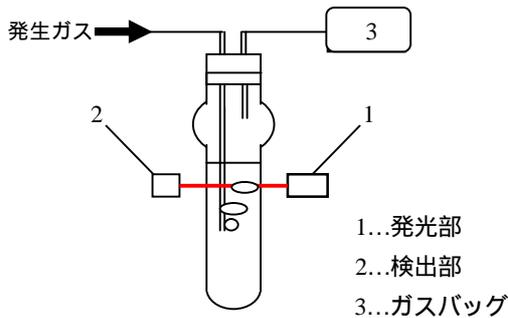


図5 気泡発生数カウント装置の概略図

定試験を行った結果を図6に示す。培養開始後14時間位までにpHの急激な低下が見られ、その後pH変化がゆるやかになった。ガス発生は、pH変化がゆるやかになったpH5.0あたりから始まり、1時間あたりの発生ガス量が最大となったのは、培養開始後57時間が経過したところであった。その後、発生ガス量は次第に少なくなり、培養開始後100時間あたりになると水素発生は見られなくなった。ガス発生開始のpHは5.0でガス発生終了時のpHは4.0でありガス発生開始から終了までの間で大きなpH変化は見られなかった。この試験によりガス発生がpH4.0~5.0付近で起こり発生ガス量が最大となるpHがおおよそ4.3付近であるという結果が得られた。水素発生の最適pHなどについては、今後検討していく必要があると考えられた。

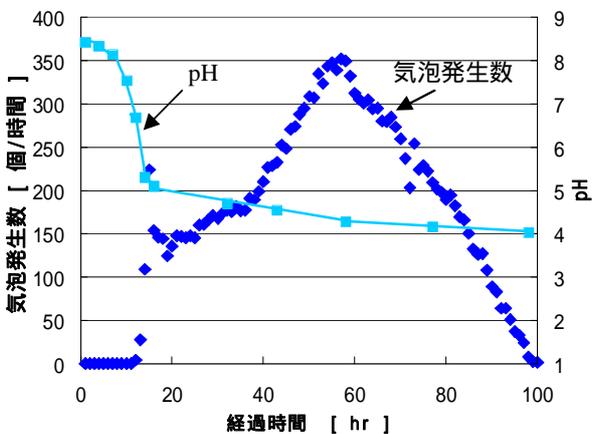


図6 pH及び発生ガス量の経時変化

4 まとめ

生ごみ処理機生成物を基材として使用し、種菌を使用せずに水素発酵試験を行ったところ、次のことが分かった。

1. 種菌を使用せずに培養を行った結果、消化汚泥を種

菌として使用した場合と比較し、ガス発生に要する期間は長くなったが、累積発生ガス量には大きな違いは見られなかった。

2. 37 と 20 で培養を行った結果、37 培養の方が水素発生終了までの期間、発生ガス量、水素収率において水素ガス回収に有利な結果が得られた。そのため種菌未使用での培養条件として 37 での培養が適していると考えられた。
3. 窒素源の添加により、ガス発生に要する時間が短くなったためガス発生時間短縮において有用であると考えられるが、水素収率は低下した。
4. 種菌を使用せずに培養する場合、37 で基質に水を加え pH を 8.4 に調整を行ったとき、水素収率が 1.7 mol-H₂/mol-glucose となり、Run1 ~ Run4 の中で最も高くなった。
5. 回分試験中の pH と発生ガス量の経時変化測定の結果、培養開始後 14 時間くらいまでに pH5.0 付近まで急激な pH の低下が見られ、その後 pH4.0 まで徐々に低下した。
6. この時の発生ガス量の変化は、培養開始後約 14 時間からガス発生が始まり、57 時間後に 1 時間あたりの発生ガス量が最大となった。
7. 種菌を使用しなくても、食品廃棄物中に存在する微生物により発酵が生じ、連続培養による種菌流出の問題を解消できる可能性が考えられた。

本研究の概要は、第 43 回日本水環境学会年会で口頭発表した。

文献

- 1) 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(その1), クリモト技報 No.51
- 2) 片岡直明, 他: 微生物による水素生産システムに関する研究, エバラ時報 No.183
- 3) 清水哲, 他: 種菌を接種しない食品廃棄物の水素発酵に pH 制御が及ぼす影響, 第 18 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 545-547, 2007
- 4) 村瀬佳史, 久保倉宏一, 吉武和人: 食品廃棄物を用いた水素発酵条件の基礎的検討(), 福岡市保健環境研究所報, 33, 146~150, 2007
- 5) 草野陽子, 久保倉宏一, 吉武和人: 食品廃棄物を用いた水素発酵条件の最適化, 福岡市保健環境研究所報, 32, 45~49, 2006