

有機性廃棄物の再資源化に関する研究

【環境化学室】

松田直子・門木秀幸

1 はじめに

鳥取県は梨、ラッキョウ、スイカの全国で有数の産地であり、本県をイメージ付ける特産品となっている。しかしその一方で、ラッキョウの加工残さや、規格外の梨くず、スイカくずなどの廃棄物が多量に発生しており、その処理が課題となっている。今後、資源循環型社会の推進や地球温暖化の問題から、これらの有機性廃棄物をバイオマスとして有効に利用していくことが重要である。

そこで、本研究ではこれらの有機性廃棄物の再資源化を行うため、化学組成分析を行い、メタン発酵法によるバイオガス化の手法を用いて、ガス生成特性の把握、発酵阻害因子の分析について検討を行った。

2 実験方法

本研究の対象の廃棄物はスイカくず、梨くず、ラッキョウくずとした。スイカくず及び梨くずは規格外品として発生することから、商品として販売されているもの全量を、ラッキョウくずはラッキョウ加工場から発生するラッキョウの外皮を中心とする廃棄物を使用した。また、これらの廃棄物は検体採取後、ミキサーで破砕し、冷凍保存したものを試験時に適宜解凍して化学組成分析及びメタン発酵試験の原料として使用した。

1) 対象廃棄物の化学組成分析

分析項目は水分、灰分、タンパク質、脂質、ホロセルロース、 β -セルロース、リグノセルロース、リグニンとした。水分、灰分、タンパク質、脂質は衛生試験法¹⁾により分析した。ホロセルロースは亜塩素酸ナトリウム法 (Wise法)²⁾により、リグニンはKlason法²⁾により分析した。 β -セルロースは、塩素水と亜硫酸ナトリウムによる処理でヘミセルロースを除き、17.5%水酸化ナトリウムに浸漬した後、ろ過し不溶のもの重量を β -セルロースとした²⁾。ヘミセルロースはホロセルロースから β -セルロースを除いたものとした。

2) バッチ式メタン発酵試験

メタン発酵試験には鳥取県天神浄化センターの消化汚泥槽から採取した消化汚泥を、35℃で約1ヶ月間馴養してメタン発酵試験の種汚泥として用いた。

(1) バッチ式メタン発酵試験³⁾

発酵槽として500mlの三角フラスコを用い、各原料を有機物量が2gとなるように三角フラスコに採取し、水を加えて試料容量を100mlに調製した。有機物量は全体から水分及び灰分を除いたものとし、各原料の有機物量2gはスイカ27.47g、梨15.82g、ラッキョウくず13.19gであった。次に三角フラスコに種汚泥250mlを添加し、発酵槽の中の空気を窒素ガスで置換した後、直ちにポリプロピレンチューブをつないだゴム栓で封をして、チューブの先はガスホルダーと接続した。ガスホルダーは2Lのメスシリンダーとし、封水として塩酸酸性飽和食塩水を用い水上置換することによりバイオガスの回収を行った。三角フラスコは35℃の恒温水槽に入れ培養した。概略図を図1に示す。

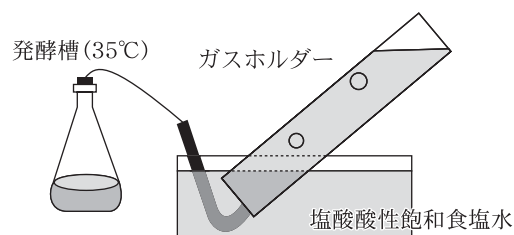


図1 メタン発酵試験 (バッチ式) の概略図

(2) バッチ式フェライト添加メタン発酵試験

梨の有機物量2gを水で100mlとし、種汚泥250mlを加えた三角フラスコに、Fe-Ni-Coフェライト (栄養塩であるNiとCoを含んだフェライト) を100、500、1000mg/lの濃度になるように添加した。他の操作はバッチ式メタン発酵試験と同様に行い、発生ガス量を測定した。

3) 連続式メタン発酵試験

(1) 連続式メタン発酵試験

発酵槽としてセパラブルフラスコを用い、種汚泥を1000ml添加し、水を加えて2500mlに調製した。セパラブルフラスコに3本チューブを接続し、それぞれ原料投入用、発酵液引き抜き用、バイオガス回収用とした。バイオガス回収は、塩酸酸性飽和食塩水中で水上置換することによりバイオガスの回収を行った。装置の概略図を図2に示す。

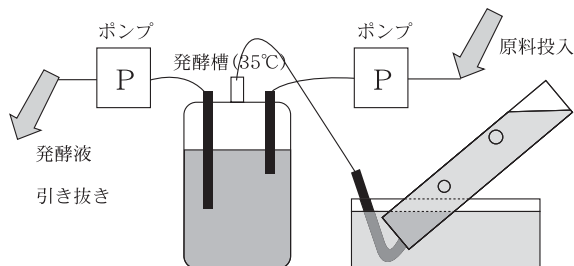


図2 メタン発酵試験（連続式）概略図

発酵槽は35℃に保った。原料等の投入及び発酵液の引き抜きはポンプで行い、発酵液を50ml引き抜いた後、各原料の有機物量2gを水で50mlとしたものを投入した。この操作を1日1回行った。また、ブランクは発酵液50mlを引き抜いた後、水50mlを投入した。

(2) 阻害物質の分析

連続式試験において引き抜いた発酵液のpH、アンモニウムイオン及び揮発性有機酸（酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、酪酸、イソ吉草酸、吉草酸）を測定した。PHはガラス電極法により、アンモニウムイオンは発酵液を遠心分離し上澄みを0.45μmのフィルターを通した後、イオンクロマトグラフにより測定した。

揮発性有機酸は同様に0.45μmのフィルターを通した後、FID-ガスクロマトグラフ（カラム：10%PEG20M Shimalite-TPA）で、条件はキャリアガス(N₂):170kpa、H₂:75kPa、Air:50kpa、カラム温度180℃、注入温度250℃、検出器温度250℃で測定した。

3 結果及び考察

1) 対象廃棄物の化学組成分析結果

対象廃棄物の化学組成分析結果を表1に示す。いずれの廃棄物も水分が全体の84~92%と多く、たんぱく質及び脂質は少なかった。また梨は、メタン発酵効率を下げ可溶化の妨げになるセルロース及び分解が困難だとされているリグニン⁴⁾を有機物中の65%と多く含有していた。

表1 対象廃棄物の化学組成分析結果

	水分 (%)	灰分 (%)	有機物 (%)					
			たんぱく質	脂質	-セルロース	ヘミセルロース	リグニン	
スイカ	92.30	0.42	7.28	0.66 (9.07)	0.19 (2.61)	1.58 (21.70)	1.38 (18.96)	0.89 (12.23)
梨	87.03	0.33	12.64	0.42 (3.32)	0.18 (1.42)	3.22 (25.47)	2.91 (23.02)	2.19 (17.33)
ラッキョウ	84.63	0.21	15.16	0.53 (3.50)	0.34 (2.24)	1.07 (7.06)	2.09 (13.79)	0.67 (4.42)

2) バッチ式メタン発酵試験

(1) バッチ式メタン発酵試験の結果

バッチ式メタン発酵試験の結果を図2に示す。発生量はスイカで434Nml/g-有機物、梨で333Nml/g-有機物、ラッキョウで272Nml/g-有機物であり、スイカくずにおいてバイオガス発生量が多く、ラッキョウくずでは少なかった。いずれも7~10日でバイオガスの発生が停止した。

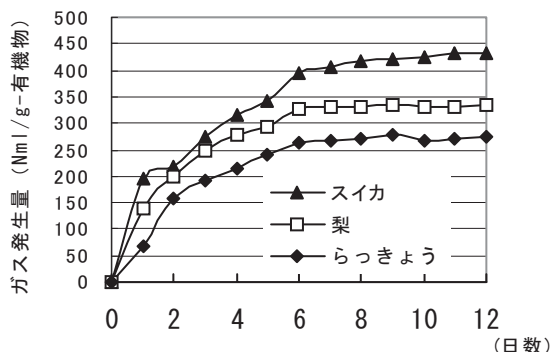


図3 バイオガス発生量（バッチ式試験）

(2) バイオガス発生量予測値と実測値との比較

廃棄物の化学組成分析結果から予測したバイオガス回収量と実測値を比較した。メタンガスの発生量を予測するため安井らの式 (A)⁵⁾を用いた。

$$\text{メタンガス発生量 } V \text{ (L/g)} = 3.16 \times 10^{-3} \times C + 0.03 \quad (A)$$

C: 有機物量(%) - ヘミセルロース(%) - リグニン(%)

また、メタン発酵におけるバイオガス中のメタンガス含有率を60%⁶⁾し、式 (B) のとおりバイオガス発生量を求めた

$$\text{バイオガス発生量 (L/g)} = V \times 100 / 60 \quad (B)$$

V: メタンガス発生量 (L/g)

この予測式から求めた値を有機物量1g（スイカ13.74g、梨7.91g、ラッキョウくず6.60g）あたりに換

算した予測値とバッチ式メタン発酵試験におけるバイオガス発生量の比較を表2に示す。

この結果、予測値と実測値を比較すると梨で約50%、スイカで約40%、ラッキョウで約35%であった。

表2 バイオガス発生量予測値と実測値の比較

	予測値 (Nml/g・有機物)	ガス発生量 (実測値) (Nml/g・有機物)	回収率 (%) (実測値/予測値 ×100)
スイカ	1048	434	41.4
梨	710	333	49.0
ラッキョウ	760	272	35.7

(3) フェライト添加メタン発酵試験の結果

Fe-Ni-Coフェライトを添加したメタン発酵試験の結果を図4に示す。

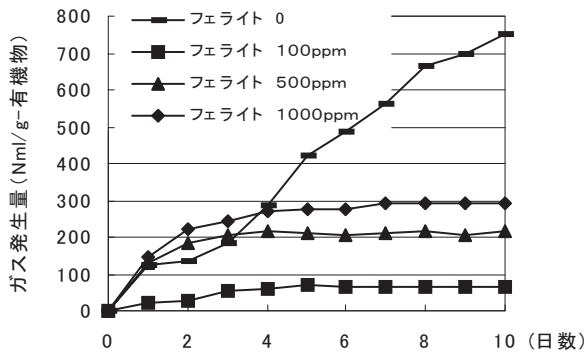


図4 バイオガス発生量 (フェライト添加試験)

添加量による相違はあるものの栄養塩を含有したフェライトを添加したことによるバイオガス発生量の増加効果は見られず、むしろフェライトを添加しないものの方においてバイオガス発生量が多かった。フェライトを添加せず、有機物量2gの梨を添加しただけのものにおいては、バイオガス発生量は752Nml/g・有機物量であり、化学組成より求めたバイオガス発生量の予測値710Nml/g・有機物量と比較すると、106%の回収率であった。

2) 連続式メタン発酵試験の結果

(1) バイオガス発生量

連続式メタン発酵試験の結果を図5に示す。梨くずにおいては17日目~20日目の1日あたりのバイオガス発生量の平均は515Nml/g・有機物であり、予測値に対する回収率は約70%で比較的良好なバイオガスの発生が見られた。スイカくず (最大302Nml/g・有機物)、ラッキョウくず (最大59Nml/g・有機物) においてはバイオガスの発生量が少なかった。

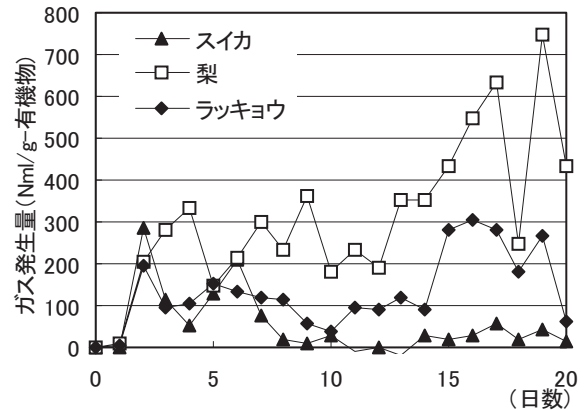


図5 バイオガス発生量 (連続式試験)

(2) 阻害物質の分析

各対象廃棄物投入におけるpHの変動を図6、アンモニウムイオンの変動を図7、有機酸の変動を図8~10に示す。

いずれの廃棄物においても初期pHの7.3から、連続試験開始後徐々に下がり、6.8付近で推移した。メタン発酵の至適pHは6.5~8.2とされており⁵⁾、pH6.8付近ではメタン発酵には問題ないと考えられる。アンモニウムイオンは710~960mg/lの間で推移した。スイカ、梨、ラッキョウは窒素を含有するたんぱく質の量が少ないため廃棄物の添加による変動やブランク試験との差は見られなかった。アンモニウムイオンの発酵阻害濃度は2000mg/l以上と言われており⁷⁾、710~960mg/lでは阻害が起きていないと考えられる。

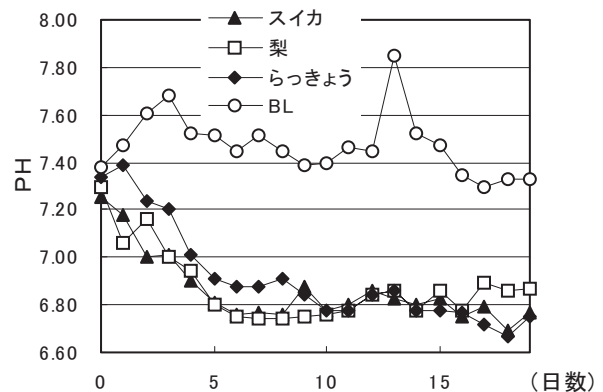


図6 廃棄物添加によるpHの変動

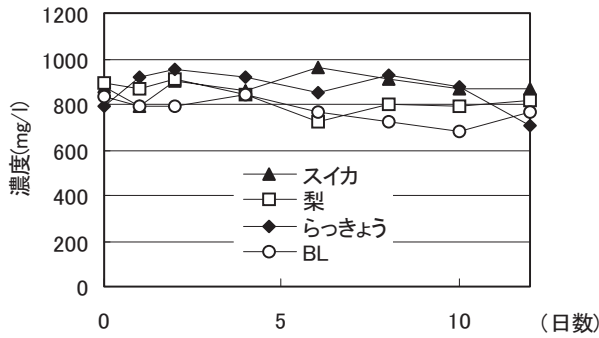


図7 廃棄物添加によるアンモニウムイオンの変動

揮発性有機酸分析ではプロピオン酸の蓄積が若干見られた。梨、ラッキョウにおいてはプロピオン酸の蓄積が試験開始初期に若干見られた。しかし10日目以降はほとんど見られず、バイオガス発生量は増加した。

このことから、梨、ラッキョウにおいては10日目以降生成された揮発性有機酸は分解され、メタン及び二酸化炭素等のバイオガスになっていると考えられた。

スイカにおいては8日目にプロピオン酸が483mg/lと高い値を示し、それ以降徐々に減少した。バイオガス発生量は8日目以降平均18Nml/g・有機物とほとんどみられず、新たな酸の蓄積も見られなかった。このことからスイカでは、8日目以降メタン生成及び酸生成が行われていないと考えられた。しかし、プロピオン酸の阻害濃度は3000mg/l以上であると言われており⁷⁾、この濃度ではプロピオン酸による発酵阻害は起こっていないと考えられる。

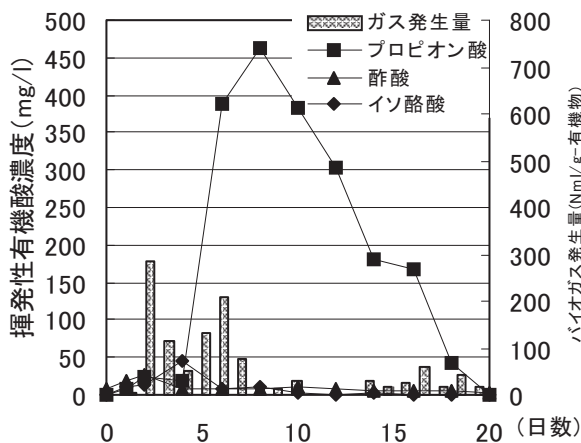


図8 揮発性有機酸とバイオガス発生量 (スイカ)

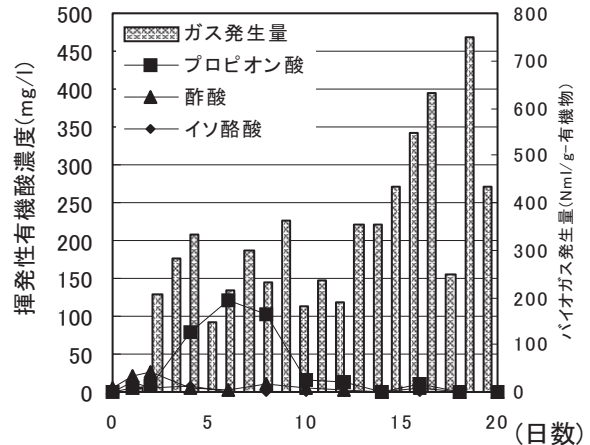


図9 揮発性有機酸とバイオガス発生量 (梨)

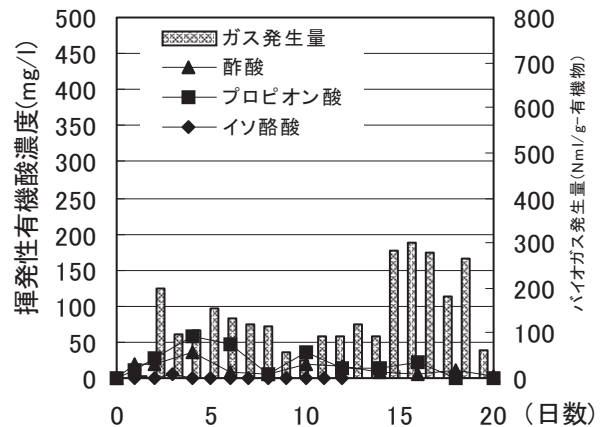


図10 揮発性有機酸とバイオガス発生量 (ラッキョウ)

4 まとめ

1) バッチ式試験ではスイカで434Nml/g・有機物、梨で333Nml/g・有機物、ラッキョウで272Nml/g・有機物のバイオガスが回収できた。しかし、予測値と比較するといずれの有機性廃棄物もガス回収率が十分でなかった。

また、栄養塩を含有するFe-Ni-Coフェライトを添加したが、発生の効果は認められなかった。

2) 連続式試験では梨で予測値と比較して70%と比較的良好なガス回収ができ、バッチ式よりバイオガス回収率の向上がみられた。スイカ、ラッキョウではバッチ式と同程度のバイオガス回収であり、予測値と比較したガス回収率は依然として低かったが、発酵液の分析では発酵阻害因子の特定はできなかった。

3) 今後、原料の前処理や発酵条件等を検討し、バイオガス回収率の向上を図る必要がある。

参考文献

- 1) 衛生試験法・注解2000、日本薬学会編、金原出版株式会社、(2000) p151-194
- 2) 日本木材学会編、木質科学実験マニュアル、文永堂出版 (2000) p92-97
- 3) 各種畜産廃棄物の嫌気消化処理におけるメタンガス発生量、廃棄物学会誌(1999) vol.10 No. 1 p1-8
- 4) 紙類のメタン発酵に及ぼす難分解性物質の影響、環境技術 (2001) vol.30 No.11 p40-45
- 5) 組成分析の基づいた有機性固形廃棄物の再資源化用途の評価、環境科学会誌 (2001) vol.14 No. 2 p 165-171
- 6) 有機性廃棄物からのバイオガス回収技術とその利用、水環境学会誌 (2004) vol.27 No.10 p11-15
- 7) 産業廃水処理のための嫌気性バイオテクノロジー、R.E.Speece 原著 松井三郎・高島正信監訳、技報堂出版 (1999) p29-35、p92-94、p293-296