

# 食品廃棄物のメタン発酵

Methane Fermentation of Organic Waste

田中 良※  
Ryo Tanaka  
城 康彰※  
Yasuaki Tachi

## 1. はじめに

当社はメタン発酵を用いたバイオガス発電設備を設計、製作および販売している。これまでは牛糞や豚糞などの家畜糞尿を原料にメタン発酵するバイオガス発電設備を製品化してきた。家畜糞尿を原料としたバイオガス発電設備は、畜舎からの臭気低減、および家畜糞尿処理の負担低減などの導入効果がある。その一方、家畜糞尿は分解率が低く、原料の単位重量あたりに発生するバイオガスの量が少ないため、発電設備としては初期投資の費用回収年数が長くなる傾向にある。そこで、当社は食品廃棄物を原料としたバイオガス発電設備の開発を行っている。食品廃棄物は分解率が高く、分解速度も速いものが多いため、バイオガス発電設備の費用回収年数を短くできる効果が期待できる。今回は、様々な食品の分解速度、分解率およびメタン発酵阻害の要因などを調査し、食品廃棄物のメタン発酵特性を調査した。

## 2. 目的

食品廃棄物には多種多様な物があり、バイオガス発電設備を開発する場合には、その都度、その食品廃棄物がメタン発酵に適しているか実験を行う必要がある。今回は、食品の三大栄養素（炭水化物、タンパク質、脂質）の組成に着目し、実験を行わなくても三大栄養素の成分比からある程度、メタン発酵の傾向を予測可能とすることを目標とした。既往の研究でも三大栄養素の成分比に着目し、メタン発酵を解析している研究があるが<sup>(1)</sup>、今回はADM1を用いたメタン発酵シミュレーションで、各成分の反応速度を求めることを試みた。ADM1では初めの微細化反応においてバイオマスが三大栄養素に分解することから開始しており、今回の研究目的である三大栄養素の比率からメタン発酵を考察することに適していると考えられる。なおADM1の詳細については原文<sup>(2)</sup>および弊社技報<sup>(3)</sup>を参照されたい。

また、食品廃棄物にはメタン発酵を阻害する成分も存在する。塩分、抗菌および殺菌作用のある成分を含む食品は、メタン発酵を阻害し、結果として発電設備を停止せざるを得ない状況になることも考えられる。原料としてバイオガス発電設備に食品を投入する前に、そのような阻害性のある食品を把握できていれば、未然に設備停止を防ぐことができると考えられる。そこで今回は、メタン発酵を阻害する可能性のある食品でのメタン発酵実験を実施し、メタン発酵に与える影響を調査した。

## 3. 実験装置

実験を行うために、回分実験と連続実験を行う実験装置をそれぞれ製作した。回分実験とは一般的には原料を反応容器に投入し反応させ、所定の時間経過後に取り出す実験である。今回の回分実験は、消化液と原料となる食品を試料瓶に封入し、その後は原料を投入することなく、一定間隔で発生するバイオガス量を測定した。連続実験は毎日原料となる食品を反応容器に投入し、消化液中の微生物や生成物が定常になるように継続して行う実験である。

### 3.1 連続実験装置

まず、回分実験で用いる消化液を得るために、連続実験で消化液を生成することから開始した。連続実験装置の反応容器の容量は5Lで、内部に消化液が入れられている。反応容器は二重構造になっており、外部に温水を流し反応容器内部を一定の温度に保てる構造になっている。消化液の温度は装置に設置した熱電対で測定し、消化液の温度が一定になるように循環させる温水の温度を調整した。また、反応容器に取り付けたポンプにより消化液を循環し、消化液を定期的に攪拌した。消化液を循環する配管は消化液を排出できるようにし、後述する回分実験に必要な量の消化液を取り出せるようにした。メタン発酵の原料は反応容器の上部から毎日投入する。投入された原料は反応容器内部の消化液と混合し、メタン発酵が行われる。メタン発酵によって発生したバイオガスは、反応容器の上部から排出されガスバックに捕集した。

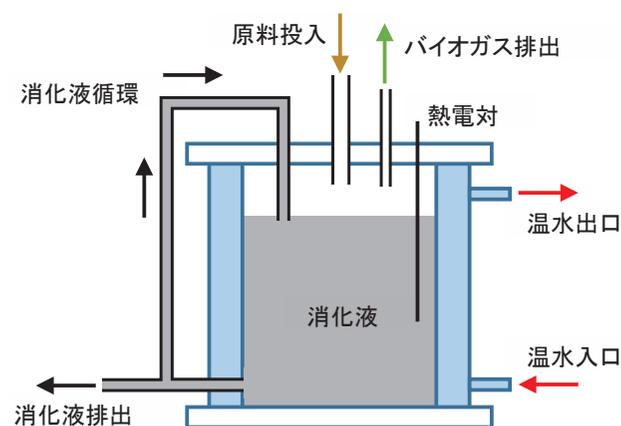


図1 連続実験装置概略図

※ 電力事業部 電力システム部 プラントG

## 3.2 回分実験装置

回分実験は食品の反応速度および分解率を測定するために実施する。回分実験装置は図2のような200 mLの試料瓶を反応容器とし、連続実験で得られた消化液と食品を混合し、密閉することでメタン発酵を行った。また、消化液はマグネティックスタラで常時攪拌する。これらの装置は一定温度に保たれたインキュベータ内に設置し、消化液は常時メタン発酵に適した温度に保持される。発生したバイオガスは試料瓶に取り付けたガスバックに捕集し発生量を測定した。

## 4. 実験方法

### 4.1 消化液の生成

通常、メタン発酵の実験で用いる消化液は安定稼働中のバイオガス発電設備から入手することが多い。その場合、バイオガス発電設備の原料の成分に適した消化液となる。今回は三大栄養素別に反応速度等の測定を実施するため、炭水化物などの特定の栄養素に適した消化液よりも、三大栄養素がバランス良く含まれている原料で生成した消化液が望ましい。そこで三大栄養素がバランス良く配合されている大塚製薬株式会社のカロリーメイトのリキッドタイプを原料として馴致することで、三大栄養素に対応した消化液を新たに生成することとした。

#### (1) 原料調整

一般的に湿式の完全混合法のメタン発酵では、攪拌性を考慮してTS(固形分濃度)を10%前後に調整する。今回の実験では無機分はほとんど含まれていないため、TSとVS(揮発性固形物)はほぼ同じ濃度である。そこで今回の実験では原料のVSを10%程度に調整した。カロリーメイトの水分の割合は78%であった。そこで、純水を加えてVSを10%に調整し原料とした。また、カロリーメイトに十分な量のメタン発酵に必要な元素が含まれているか不明であったため、VSを10%に調整する時に、必須元素である鉄、ニッケル、コバルトの塩化物を加えた。仮にカロリーメイトに全く鉄、ニッケル、コバルトが含まれていなかったとしても調整後には鉄10 mg/L、ニッケル1 mg/L、コバルト1 mg/Lの濃度で含まれる。

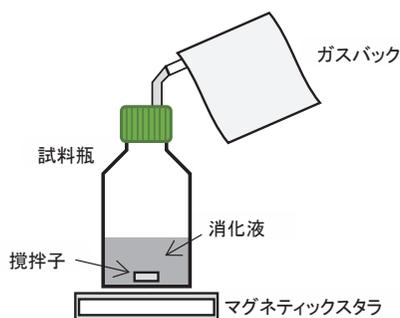


図2 回分実験装置概略図

#### (2) 原料投入量と消化液循環量

消化液の生成には図1の連続実験装置を用いた。反応容器内に稼働しているバイオガス発電設備から入手した消化液を3.5 L投入し実験を開始した。前記のように調整したカロリーメイトは1日1回、連続実験装置に投入する。原料の見かけ上の装置滞留時間を示すHRT(水理学的滞留時間)を170日程度から徐々に減少させ、最終的には原料投入量を50 g、反応容器内の消化液量を4 Lとしたので、HRTは80日となった。回分実験時に必要な消化液量は2 Lである。消化液を抜き取った場合もカロリーメイトの投入量は50 gで一定としたので、連続実験装置のHRTは40～80日程度である。

消化液を循環させるポンプには流量38 L/minのマグネットポンプを用いた。循環の間隔は5分に1回、循環時間は32秒間とし、消化液が4 Lの場合に5回循環させる設定とした。

#### (3) バイオガス測定

発生したバイオガスは、反応容器に取り付けたガスバックで捕集した。ガスバックは2日に1回交換し、生成したバイオガスの量を測定した。また、バイオガスの組成は週1回測定し、メタン発酵が安定していることを確認した。

### 4.2 食品の反応速度および分解率調査

食品のメタン発酵の反応速度および分解率を調査するために回分実験を実施した。食品は連続実験と同様にVSが10%になるように事前に調整した。消化液は前記の連続実験で得られた消化液を用いた。VSを10%に調整した食品を5 g、消化液を95 g混合し、合計100 gとして試料瓶に入れ、回分実験を行った。発生したバイオガスは、反応容器に取り付けたガスバックで捕集し、その発生量を測定した。実験開始直後は毎日バイオガス発生量を調査するが、バイオガスの発生量が少なくなるにつれて測定間隔を長くした。今回は200 mLの小型試料瓶を用いて、試料量100 mLの少量で実験しているため、試料の偏りなど実験による誤差が大きくなる可能性がある。そこで、同一条件ごとに3個の回分実験装置を用意し、その平均値を実験結果とした。

一方、消化液に全く食品を加えない場合もバイオガスが発生する。これは、前述の連続実験時の分解途中の物質が分解したり、メタン菌がメタン菌を原料に、自己消化してバイオガスが発生したりするためである。よって、食品からのバイオガス発生量を調査するためには、消化液から発生するバイオガス量を減算する必要がある。そこで、回分実験時では食品の代わりに純水を加えた実験を行い(ブランク実験)、各装置からのバイオガス発生量から減算することで食品からのバイオガス発生量を求めた。

実験には三大栄養素が平均的に含まれているもの、また

偏って含まれているものなど、様々な食品を用いた。実験に用いた食品を表1に示す。なお、食品に食品成分表示の記載があるものは食品成分表示の値を、ないものに関しては文部科学省の食品成分データベースのデータから計算した値を記載した<sup>(4)</sup>。

本実験では、三大栄養素の比によるメタン発酵の傾向を調査することが目的であるので、食品の形状は一定にし、メタン発酵の第1段階である微細化反応での差を小さくする必要があり。消化液に容易に分散または可溶化するものは、そのまま実験に用いた。しかし、可溶化しにくい米粉と牛肉に関しては前処理を行った。米粉は、α化(加熱することでデンプンが糊状に変化すること)するために水を加えて恒温槽を用いて120℃で1時間加熱した物を使用した。牛肉は水を加えて食品用のミキサーを用いて10分間攪拌し、ゲル状にして使用した。

### 4.3 阻害物質の調査

食品には食塩や各種の調味料が加えられているものが多い。これには味付けはもちろんのこと、食品の腐敗を防ぎ、食品の保存期間を長くする効果がある。メタン発酵はメタン菌の活動によるものであるため、これらの成分が含まれるとメタン発酵が阻害される可能性がある。そこで今回は塩分と各種調味料のメタン発酵に与える影響を調査した。

#### (1) 塩分による阻害

塩分はある濃度になるとメタン発酵を阻害するとされている。メタン菌の中には好塩性の菌も存在するが、ナトリウムのIC<sub>50</sub>(発酵の50%が阻害される濃度)は7.4 g/L(0.74%)とされている<sup>(5)</sup>。今回はナトリウムの濃度が0~2.0%のものについて、メタン発酵の反応速度と分解率を調査することとした。連続実験で得られた消化液に塩化ナトリウムを規定量加え、0~2.0%のナトリウムを含むように消化液を調整した。原料には牛乳を用い、各ナトリウム濃度に調整した消化液で分解率がどの程度になるか調査した。実験条件は前述の回分実験と同様で、原料である牛乳5gに消化液を95g混合し、回分実験を実施した。

表1 実験に用いた食品の固形分中の三大栄養素組成

	炭水化物 [%]	タンパク質 [%]	脂質 [%]
米 粉	92.1	6.7	0.8
マヨネーズ	0.8	3.3	93.3
牛 乳	39.8	27.3	31.4
アイスクリーム	56.3	8.5	30.3
牛 肉	3.6	30.6	43.2
豆 乳	18.7	41.9	36.9
ニンニク	73.2	9.8	0.0
生 姜	82.8	5.9	0.0
唐 辛 子	67.5	16.4	9.8

一方、メタン菌は塩分が高い環境に馴化(慣れる)できるとされている<sup>(6)</sup>。そこで図1の連続実験装置を用いて塩分濃度の高い原料を供給し、メタン菌が塩分濃度の高い環境に馴化できるか確認した。実験は、食塩を加えてナトリウム濃度を調整したVS 10%のカロリーメイトを原料に、連続実験装置で生成した消化液を用いて、連続実験と同様の条件で100日間の連続実験を実施し分解率を調査した。

#### (2) 塩分以外の阻害

にんにくに含まれるアリシン、生姜に含まれるジンゲロール、唐辛子に含まれるカプサイシン、わさびに含まれるアリルイソチオシアネートには、抗菌や殺菌などの効果があるとされている。これらの成分がメタン発酵を阻害しないか調査した。実験方法はまずこれまでと同様に回分実験装置を用いて、反応速度および分解率を調査した。次に分解率の低いものについては、メタン発酵を阻害している可能性があるため、牛乳と混合し、その分解率を調査することで阻害性の有無を検討した。実験条件は前述の食品の反応速度および分解率調査と同様で、VS10%に調整した各調味料5gを95gの消化液と混合し回分実験を実施した。

## 5. 実験結果および考察

### 5.1 連続実験

原料からバイオガスの発生した割合を評価するために、今回は式(1)のような炭素基準の分解率を用いた。これは原料に含まれる炭素がバイオガスに変化した割合である。CHNコーダで分析したところ、今回原料として用いたカロリーメイトの固形分中では47.3%の炭素が含まれていた。この分析値と実際に発生したバイオガス量から式(1)を用いて分解率を計算した。

$$\text{分解率} = \frac{\text{バイオガスに含まれる炭素量}}{\text{原料に含まれる炭素量}} \times 100 \quad \dots (1)$$

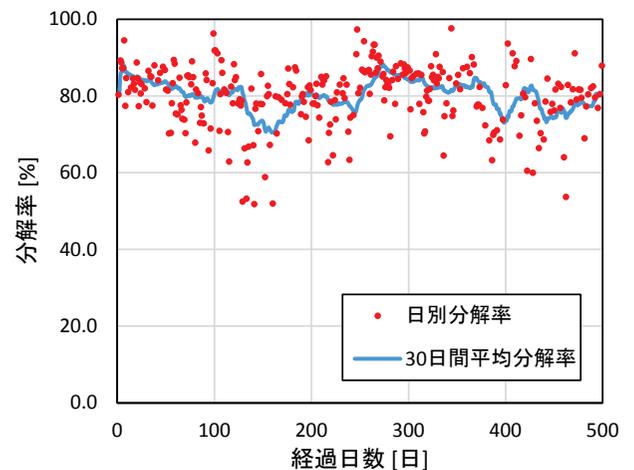


図3 連続実験結果

連続実験の結果を図3に示す。図の赤色のプロットは日別の分解率を示し50～95%で変動している。回分実験に用いるために消化液を2～4週間間隔で取り出しているため、消化液を取り出した直後は分解率が下がる傾向にある。また、青色のグラフは30日間の平均分解率を示し、80%前後で変動している。メタン濃度については、連続実験中、55%でほぼ一定であった。連続実験は現在も継続中であるが、本原稿執筆時点で500日程度経過しており、連続実験は概ね安定している。また、現時点で最初に準備した消化液は計算では全体の0.1%以下になっており、その間に新たな消化液は追加していない。投入しているカロリーメイトにはメタン菌は含まれていないことから、初めの消化液中のメタン発酵環境が、カロリーメイトで馴致することで自立、維持、再生産されていると考えられる。また、連続実験により三大栄養素に平均的に対応できる消化液を入手できるようになった。

## 5.2 シミュレーションによるメタン発酵予測

回分実験による実験結果を用いて、シミュレーションのフィッティングパラメータ(実験とシミュレーションの結果が近づくように変化させる値)を調整し、実験を行っていない未知の食品のメタン発酵を予測することを検討した。まず、シミュレーションの調整は以下の手順で行った。

- ① 食品の栄養成分表示から分解率計算の元となる食品に含まれる炭素量を求める。
- ② ①で求めた炭素量を用いて、回分実験結果から食品の分解率を求める。
- ③ ②の回分実験結果とシミュレーションが一致するようにフィッティングパラメータを調整する。

次に、上記のように調整したシミュレーションを用いて、三大栄養素の各成分の分解率は一定であると仮定して三大栄養素の分解率を求めた。実験を行っていない未知の食品は、三大栄養素組成からその食品の分解率を計算し、その分解率を用いてシミュレーションを行うことで、メタン発酵を予測する。

### (1) 食品の炭素量推定

食品の分解率は連続実験と同様に式(1)のように炭素基準の分解率で計算した。食品に含まれる炭素量を調査するために、CHNコードを用いると値は正確であるが、分析時間が2週間から1ヶ月程度かかる。食品ごとに分析を実施するとシミュレーションに入力する物性値を得るのに時間がかかり、シミュレーションによって予測する意味がなくなってしまう。そこで、食品に含まれる炭素量を、栄養成分表示から計算することを試みた。加工食品および添加物については食品表示法で三大栄養素、熱量、塩分などの

栄養成分を表示することが定められており、分析しなくても、その成分を知ることができる。しかし食品によっては推定値と表示されており、どの程度正確であるか比較した。炭水化物を $(C_6H_{10}O_5)_m$ 、タンパク質を $C_{16}H_{24}O_5N_4$ 、脂質 $C_{50}H_{90}O_6$ の分子式と仮定し炭素量を計算した結果と、実際にCHNコードで分析した結果の比較を表2に示す。今回比較した食品では±5%以内の差であり、栄養成分表示から食品の炭素量を求めても問題ないと判断した。

### (2) 実験とシミュレーションの比較

実験は、表1の食品について、図2の回分実験装置を用いてメタン発酵を行い、発生するガス量を測定した。この回分実験結果から、前項の栄養成分表示から求めた食品に含まれる炭素量を用いて分解率を計算した。

シミュレーションは、これまでの研究で制作したADM1を用いたプログラムを用いた<sup>(3)</sup>。反応速度定数および加水分解反応以降の成分比率、菌体収率などの計算に必要な値はADM1の文献値を用いた。食品ごとに変化させる入力値は、投入する食品の有機物濃度(COD)と三大栄養素比率である。そして今回は食品に含まれる有機物の活性成分の割合、すなわち有機物の分解率をフィッティングパラメータとした。実験結果とシミュレーションの比較の一部を図4に示す。図4のプロットは実験結果を示し、曲線はシミュレーションの結果を示す。実験開始直後の分解率に誤差が大きいものの、全体としては概ね実験結果を再現できている。

表2 栄養成分表示からの炭素量推定

	CHNコード [%]	栄養成分表示 [%]
米 粉	44.0	45.2
マヨネーズ	75.8	73.4
牛 乳	54.1	56.5
アイスクリーム	54.1	52.8

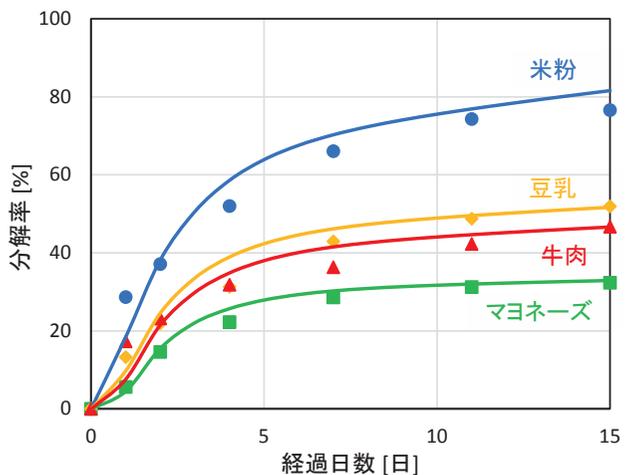


図4 実験とシミュレーションの比較



そこで、原料に含まれるナトリウム濃度を0.5%に低下させ、馴致を再開したところ、その後は順調に分解率が上昇した。分解率の上昇とともにHRTを上昇させ、現在はHRTが70日程度になっている。実験開始から約100日経過したが、消化液中のナトリウム濃度は0.5%で、分解率は80%まで回復している。回分実験でナトリウム濃度0.5%の環境では、ナトリウムが含まれない環境の半分程度まで分解率は低下していたが、時間をかけて塩分に馴化させたところ、ナトリウム濃度0.5%でも塩分を含まない条件と変わらない分解率でメタン発酵が進んでいる。今回の実験でメタン菌は塩分に馴化できることが確認できた。今後は徐々に原料中の塩分濃度を上昇させ、メタン発酵が可能な限界塩分濃度を調査する予定である。

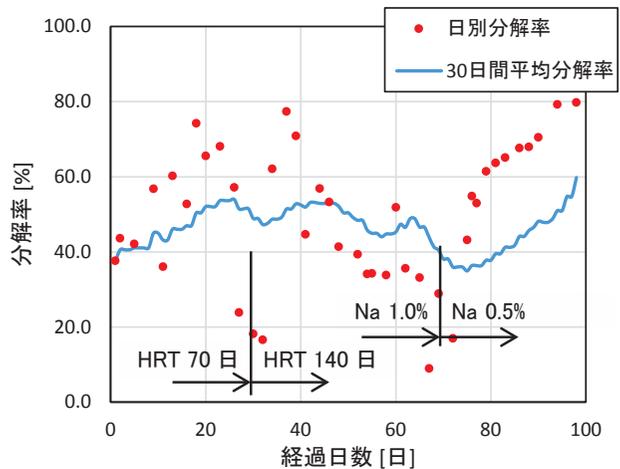


図6 塩分馴化実験結果

## 5.4 その他の阻害物質調査

### (1) 調味料の分解率調査

調味料のメタン発酵に与える影響を調査するために、回分実験を行った。結果を図7に示す。生姜に関しては分解率が60%程度あり、含まれる成分のメタン発酵阻害性はないか、またはメタン発酵に影響を与える濃度以下と考えられる。ニンニクと唐辛子に関しては分解率が40%と、一般的な食品のメタン発酵と比較すると分解率が低い、実際のバイオガス発電設備では他の食品と混合されることを考えると、阻害性が問題になることはないと考えられる。わさびに関しては分解率が20%と低いため、単純にわさび自体の分解率が低い可能性も考えられるが、阻害性が大きい可能性も否定できない。そこで、別途実験を行いメタン発酵の阻害性を調査することとした。

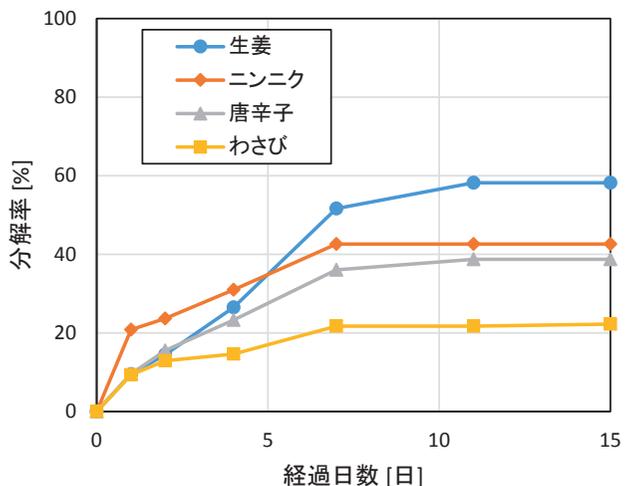


図7 各調味料の回分実験結果

### (2) わさびの影響調査

わさびのメタン発酵阻害性を調査するために、わさびと牛乳をVSでそれぞれ5%含み、合計でVS10%とした原料でメタン発酵の回分実験を実施した。比較のため、牛乳単体でVS10%とわさび単体でVS10%についても調査した。結果を図8に示す。仮にわさびと牛乳の混合した原料でも、それぞれの単体での分解率と同様であったとすると、混合した原料の分解率は40%程度となる。実験結果はその半分程度となったため、わさびは、わさび自身の分解率が低いだけでなく、牛乳の分解も阻害しているのではないかと考えられる。今回は回分実験装置が小型なため、実験による誤差も大きい。今後、容量の大きい回分実験装置で実験し、わさびのメタン発酵阻害性を確認する予定である。

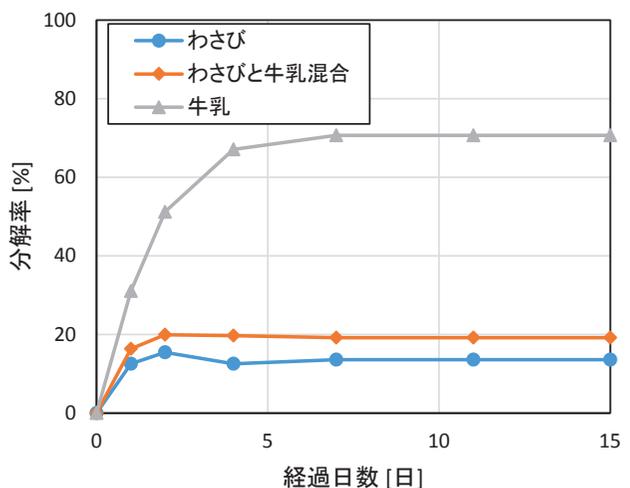


図8 わさびのメタン発酵に与える影響

## 6. まとめ

食品廃棄物向けのバイオガス発電設備でメタン発酵を行うために、実験から様々な食品の分解速度、分解率およびメタン発酵阻害性について調査した。また、実験結果からADM1を用いたシミュレーションにより、未知の食品の分解率を計算し、メタン発酵特性を予測することを試みた。シミュレーションは分解率をパラメータにすることで概ね実験結果を再現できた。また、三大栄養素の各々の分解率を求めることで、メタン発酵実験を実施しなくても、食品の三大栄養素の成分比がわかれば、ある程度、メタン発酵の傾向を掴むことができるようになった。食品廃棄物向けのバイオガス発電設備を製品化する上で今回の知見を利用したい。

また、食品中の塩分はメタン発酵を阻害すること、およびメタン菌は塩分に馴化できることを確認した。食品廃棄物には高濃度の塩分が含まれていることがあり、メタン発酵に影響を与える可能性がある。今後はメタン発酵の行える塩分濃度の限界値を調査し、バイオガス発電設備に受入れ可能な食品の選定に利用したい。

さらに、調味料を対象にメタン発酵阻害を起こす可能性のある食品を調査した。実際のバイオガス発電設備では特定の調味料だけを単体で原料とすることは少なく、他の食品で希釈されるため、特定の物質がバイオガス発電設備に致命的な影響を与える場面は少ないと考えられる。しかし、メタン発酵に影響を与える食品を事前に把握することで、事前にバイオガス発電設備に影響を与える食品を受入れないような体制を取ること、バイオガス発電設備の安定稼働には重要であると考えている。

## 参考文献

- (1) 眞部、古市、金、石井：「廃棄物系バイオマスの炭化水素、脂質、タンパク質の混合比に注目したメタン発酵特性の実験的考察」第40回環境システム研究論文発表会講演集(2012)
- (2) Batstone、Keller、Angelidaki、Kalyuzhnyi、Pavlostathis、Rozzi、Sanders、Siegrist、Vavilin：「Anaerobic Digestion Model No.1」IWA Publishing (2002)
- (3) 田中：「嫌気性消化モデル(ADM1)を用いたバイオガス発電の最適化」愛知電機技報(No.39/2018年3月)
- (4) 「食品成分データベース」  
文部科学省 <https://fooddb.mext.go.jp/>
- (5) 野池、佐藤、安井、李、落、河野、渋谷、松本：「メタン発酵」技報堂出版株式会社(2009)
- (6) 松井、高島：「産業廃水処理のための嫌気性バイオテクノロジー」技報堂出版株式会社(1999)
- (7) 幡本、井町、大橋、原田：「嫌気性廃水処理プロセスにおいて高級脂肪酸の分解を担う細菌の分離・培養と特異的検出」環境工学研究論文集 vol.42(2005)
- (8) 李、山下、水野、佐々木、関：「高濃度共発酵法を用いた油脂のメタン化技術」環境技術 vol.32(2003)