

## リンゴ圧搾残渣のメタン発酵回分実験における基質投与量の影響

浅野憲哉\*1・木内僚\*2・曾根川大治\*3

Methane Fermentation of Apple Pomace in Batch Reactor on Several Substrate Concentrations.

ASANO Kenya and KIUCHI Ryou and SONEGAWA Daichi

Mesophilic Methane fermentation of apple pomace was tested in laboratory scale (volume 1.8L) fermenter stirred with impeller. Seed sludge was obtained from sewage sludge treatment plant of Nagano-city, and apple pomace was gained by apple-juice production. The experiment was conducted at a temperature of 37°C, and apple pomace (50,100,150,200g-wet) was added sequentially when substrate consumed entirely. When adding weight was 200g-wet, irreversible influence of methanogenesis by decreasing of pH was observed. Methane yield of apple pomace was estimated 243-292 mL-CH<sub>4</sub>/g-VS in these conditions.

キーワード：メタン発酵，リンゴ圧搾残渣，回分培養，酸生成，動植物性有機物

## 1. 研究背景

リンゴ果汁の加工は、圧搾段階で原料の 20-30% 程度の搾汁残渣の発生を伴う。平成 20 年の国内における 5 倍濃縮果汁換算生産量が 23,705 トンであることを考えると、全国でリンゴ果汁加工に用いられるリンゴは、原料ベースで年間 15 万トン程度と考えることができる。りんご加工工場は青森県や長野県に集中しているが、食品リサイクル法により一定規模の食品加工工場より排出される圧搾残渣の有効利用が義務付けられているものの、発生する地域や季節が限定的であるために利用価値の高い飼料としての利用は限定的であり、残渣の大半は開放系での単純な堆肥化が一般的である。こうした利用方法には、残渣の輸送コストがかかる他に、堆肥化の発酵過程で大気中へメタンガスを放出してしまう問題がある。メタンガスは二酸化炭素の 21 倍の温暖化係数を持つ温室効果ガスであるが、天然ガスの主成分でもあるために回収すれば燃料として利用でき、燃焼に伴っ

てほぼ同体積の二酸化炭素に変化する。

一般に、こうした残渣の減量化・堆肥化は、発生した施設の近辺に小規模な閉鎖系の発酵設備を設置し、メタンガスを回収しながら実施することが望ましい。水分を多く含む有機系廃棄物の減量化に広く利用されるメタン発酵は、原料の分解性が高すぎると急激に揮発性脂肪酸を主とする有機酸が大量に発生し、その後のメタン生成を不可逆的に阻害する。そのために、食品系の廃棄物を大規模に連続的にメタン発酵するには、中和のためにアルカリを添加したり、前段階に酸生成用の設備を設けて多段式の発酵を行うことが多い<sup>2)</sup>。

しかし、単純な設備で小規模に堆肥化・減量化のメタン発酵をするには、アルカリ添加を極力抑えながら回分式の発酵をすることが望ましい。また、酸生成を抑えるために基質を希釈して投与したり、少量投与するなどして有機物負荷を下げると、単位残渣処理量あたりの発酵タンク体積が大型化してしまうために望ましくない。

本研究では、実際にリンゴ加工工場より発生した圧搾残渣を用いて、実験室規模のバイオリアクターにより、基質添加量を変化させたメタン発酵の回分実験を行い、メタンガス収率により発酵の妥当性を調査した。その際、アルカリの添加の必要性も調査した。

\*1 環境都市工学科助教

\*2 中部電力株式会社

\*3 新潟大学工学部建設学科

原稿受付 2012 年 5 月 15 日

## 2. 研究方法

### 2-1 メタン発酵の種汚泥

メタン発酵の種汚泥には、長野県の下水処理場の汚泥消化槽より入手した消化汚泥を用いた。消化汚泥は入手後室温で半年放置して基質が残留しない状態にし、続いて37℃に加温しながら数回にわたってリンゴ残渣を投与して、この基質より約250mL-CH<sub>4</sub>/g-VSの収率でメタンが得られることを確認した。その後再び37℃で数ヶ月攪拌し、基質の欠乏によりメタン生成が停止した状態にしたものを本研究の種汚泥とした。

### 2-2 基質のリンゴ圧搾残渣

基質のリンゴ圧搾残渣は、長野市内のリンゴ果汁加工工場で購入したものを直ちに冷凍保管し、実験に供する前に解凍した。基質の総固形物量(TS)は21.8%で、そのうち揮発性固形物(VS)は97.0%であった。一般的なリンゴ圧搾残渣の組成を表1に示す。果汁を搾取したとはいえ、リンゴ残渣の水分は約80%程度と十分に水分に富む。また、蛋白質や脂質は1%未満と少なく、固形物のほとんどが糖分、可溶性無窒素物(NFE)および繊維質である<sup>3)</sup>。このため、メタン発酵リアクタへの基質添加を繰り返しても、下水汚泥や家畜糞尿のメタン発酵のようなアンモニア性窒素の蓄積によるメタン生成阻害のリスクは少ない。

### 2-3 回分実験の方法と測定項目

本研究で用いたメタン発酵装置の概念図を図1に示す。本研究は、有効容積1.8Lの気密性アクリル製水槽を用いてメタン発酵槽を行った。アクリル水槽上部にはテフロン製の二重構造の軸受けを使用し、気密性を保ったまま内部を攪拌した。水槽側面は二重構造にし、温水を循環させることで内部の水温を37℃に保った。また、温度計とpH計をゴム栓に挿して取り付け、内部の水温およびpHを観察した。発酵により発生したガスは、気相部よりビニル管で連結したメスシリンダーを改造したガスホルダーおよびガスバッグにてガス体積を測定した。メタンガス濃度はTCD-ガスクロマトグラフ(Shimadzu GC-8A)にて測定した。カラムにはステンレスカラムを、充填剤にはPorapak Qを、キャリアガスにはアルゴンガスを用いた。

回分1回あたりの基質添加量は、湿潤重量で50から200 g-wetの範囲で変則的に変化させながら、ガス生成が落ち着くの見計らい、次々と投与していった。まず、基質を湿潤重量で50 g-wet投与し(Stage 1)、

表1 リンゴ圧搾残渣組成<sup>3)</sup>

	一般成分 [%]					
	水分	粗蛋白質	粗脂質	NFE	粗繊維	粗灰分
リンゴ かす	79.7	0.9	0.9	14.2	3.9	0.4

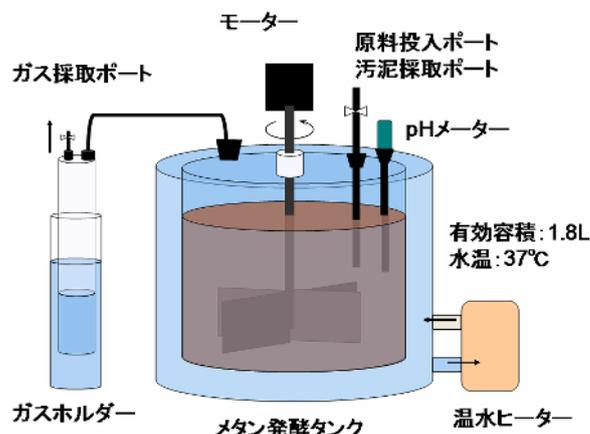


図1 メタン発酵回分培養装置概念図

メタン発酵が概ね停止するまでガス生成を測定した。その際、pH値がメタン発酵の不可逆的阻害を引き起こす目安の5.0以下ではないことを確認した。一日あたりのガス生成量が10mL未満であれば概ねガス生成が停止したと判断した。次に、50(Stage 2)、100(Stage 3)、200(Stage 4)、150(Stage 5) g-wetと同様にガス生成が概ね停止したら添加していき、投与量ごとに累積メタン生成量を測定した。なお、有機酸の急激な蓄積によりpHの不可逆的な低下が起きメタン発酵が阻害されたときは、4.0 mol/LのNaOHを添加してpH値を約6.0に調整した。

## 3. 結果

食品系残渣のメタン発酵は、物質代謝の点から大まかに4つの段階に分類できる。第一段階では、セルロースやペクチンなどの懸濁状の高分子が酸生成細菌の分泌する酵素により加水分解を受けて低分子化していく。第二段階では、第一段階で生成した加水分解産物や原料に元から存在した低分子化合物が、酸生成細菌の働きにより水素や二酸化炭素の発生を伴いながら低分子の有機酸やアルコールへと分解される。そして、それらの産物は次の段階で酢酸と水素と二酸化炭素に分解される。最終的に、メタン生成細菌によって酢酸、水素、二酸化炭素からメタンガスが生成される<sup>2)</sup>。

一般的に、懸濁物質の多い基質のメタン発酵では、

加水分解段階が代謝全体の反応速度を決める律速段階となる。しかし、食品系残渣のようにセルロースの少ない分解性の高い廃棄物のメタン発酵では、最後のメタン生成段階のほうが律速段階になることが多い。そのため、有機物負荷がかかりすぎると、有機酸の生成速度が消費速度を大幅に上回り、急激にVFAが蓄積してpHが不可逆的に低下してメタン発酵が阻害される<sup>2)</sup>。

図2に基質投与量を変化させたときのメタン発酵回分実験における累積メタン生成量のパターンを示す。基質投与後、ガス発生が開始した時点を実験区の原点として累積メタン生成を求めた。50から150 g-wetの試験区(St.1,2,3,5)では培地のpHはメタン生成とともに回復したが、200 g-wet投与した試験区(St.4)では添加量に見合ったメタン生成が起こる前に培地のpHが5.0以下に低下し、不可逆的なメタン発酵阻害が確認された。メタン発酵が完全に阻害されたのを確認後4N NaOHによりpHを6.0に調整したところ、メタン生成が再開しそれ以降pHの不可逆的な低下は起こらなかった。

本稿には記載していないが、全ての試験区で基質添加の直後に水素生成が活発に起こり、培地のpH低下が確認された<sup>4)</sup>。また、St.4で基質投与直後とpH低下のためにメタンガス生成が停止した投与15日目に揮発性脂肪酸(VFA)濃度を測定したところ、基質投与直後は酢酸400ppm、プロピオン酸180ppm、酪酸100ppm、吉草酸150ppmであったが、15日目には酢酸5750ppm、プロピオン酸370ppm、酪酸2420ppm、吉草酸190ppmとなっており、酢酸と酪酸の蓄積が著しいことが確認できた。式1および式2に示すとおり、一般にグルコースの水素発酵には酢酸または酪酸の生成を伴う。



プロピオン酸や吉草酸の濃度と比較して酢酸と酪酸の濃度の増加が著しいのは、本研究ではこれらの水素発酵の代謝が卓越したためだといえる。従って、培地のpHが著しく低下した原因は水素発酵が急激に起きたためであると考えられる。しかし、酢酸も酪酸もメタン発酵の基質となり得るため、培地がメタン生成細菌が活動可能なpH値以上であって、これらのVFAがメタン発酵の原料として順調に消費されていけば、次第にpHは元の中性付近に回復する。St.4で一旦メタン発酵が完全に停止した後に、アルカリ添加によってpHを調整したところメタン発酵が再

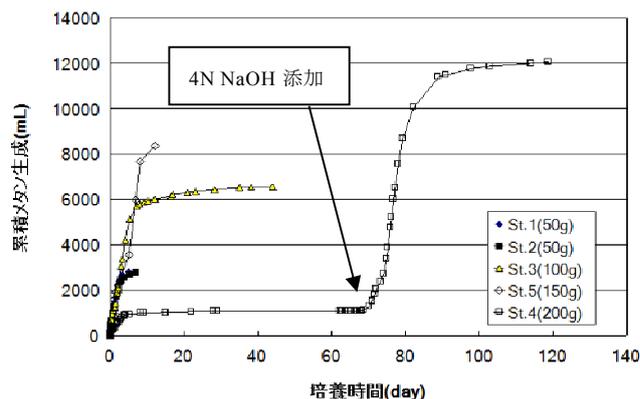


図2 基質投与量と累積メタン生成

表2 基質投与量ごとのメタン収率 [mL-CH<sub>4</sub>/g-VS]

	St.1	St.2	St.3	St.4	St.5
原料湿潤重量 g	50.0	50.0	98.9	200.0	150.0
(原料乾燥 g-TS)	(10.9)	(10.9)	(21.6)	(43.6)	(32.7)
yield N mL/g-VS	248	243	292	265	246
NaOH添加量 m mol	0	0	0	124	0

開したのは、蓄積していたVFAがメタン発酵の基質として利用されたためである。

表2に基質投与量ごとの累積メタン生成量より得られた、基質投与量あたりのメタン収率を示す。本研究で全試験区を通して得られた、標準状態におけるメタン収率の平均は259 mL/g-VSであり、基質投与量により多少の差は見られるものの目立った傾向は見られず243~292 mL/g-VSの範囲であった。著者らが過去に実施したメタン発酵の回分実験でも約250 mL/g-VSのメタン収率を得たが、本研究でも近い値が得られた<sup>5)</sup>。一般に陽イオンが高濃度に含まれる基質のメタン発酵では発酵速度が低下するなどの阻害が起きる可能性がある。St.4でpH調整により124m molのNaOHを添加したが、本研究ではメタン収率には目立った阻害は見られなかった。また、その後のSt.5でもメタン生成が著しく低下するなどの阻害は確認されなかった。

Bouallaguiらの食品残渣のメタン発酵に関する報告では、回分実験におけるメタン収率は160-260 mL/g-VS程度と、本研究と近い値が報告された。それに対して、連続実験では340~470 mL/g-VSと有為に高い値が報告された。一方、櫻井らが牛ふん尿を中温条件で高濃度に連続培養した実験結果では、110~200 mL/g-VSというメタン収率が報告されており、リンゴ圧搾残渣を含む食品残渣系廃棄物はメタン収率が高いことがわかる。

#### 4. まとめ

リンゴ圧搾残渣の中温条件でのメタン発酵回分実験において、次の知見が得られた。

- (1) 種汚泥 1.8L に対する初期投与量を 50~200 g-wet で変化させたところ、投与量に対して 243~292 mL/g-VS のメタン収率が得られた。
- (2) 過負荷により酸生成が起こり不可逆的な酸敗が起きて、アルカリ添加により pH を 6.0 以上に調整すればメタン発酵は継続できた。また、次のステージで投与した基質もメタン発酵可能であった。
- (3) 酸生成により酢酸と酪酸が顕著に発生し、プロピオン酸や吉草酸はほとんど発生しなかった。

#### 謝 辞

本研究は、長岡技術科学大学の平成 23 年度「高専-長岡技大連携教育研究の推進」として行ったものである。ここに記して謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) 内閣府 第 3 回食品表示部会、資料 1-4、果汁飲料の流通状況について、

[http://www.cao.go.jp/consumer/history/01/kabusoshiki/syokuhinhyouji/doc/003\\_100721\\_shiryuu1-4.pdf](http://www.cao.go.jp/consumer/history/01/kabusoshiki/syokuhinhyouji/doc/003_100721_shiryuu1-4.pdf)

- 2) H.Bouallagui, Y.Touhami, R.Ben Cheikh, M.Hamdi: Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes ,Process Biochemistry,Vol.40,pp989-995 (2005)
- 3) 有機質資源化推進会議 編,有機廃棄物資源化大事典 (農山漁村文化協会), pp.212-215 (1997.3)
- 4) 木内僚, 浅野憲哉: リンゴ圧搾残渣のメタン発酵収率に関する研究, 平成 23 年度土木学会中部支部研究発表会研究発表会講演概要集, VII-022, p.495-496(2012)
- 5) 浅野憲哉, 奥原達朗, 林完: リンゴ圧搾残渣のメタン発酵における分解特性, 平成 22 年度土木学会中部支部研究発表会研究発表会講演概要集, VII-31, (2011)
- 6) 櫻井邦宣, 李玉友, 野池達也: 高濃度牛ふん尿の中温メタン発酵特性, 廃棄物学会論文誌, Vol.16, No.1, pp.65-73 (2005)