

(17) 低級脂肪酸による堆肥化過程の阻害に関する研究

INHIBITION BY LOWER FATTY ACIDS IN COMPOSTING

北勝秀敏*・藤田賢二*

Hidetoshi KITAWAKI*, Kenji FUJITA*

ABSTRACT; The inhibition process in composting was examined using newsprint and dog food as substrates. In the studies, it was often observed that there was apparently little amount of oxygen consumption when compost had a low pH. It was found that the inhibition was mainly due to the formation of lower fatty acids and the eventual decline of pH. To know the effects of pH and lower fatty acids on composting process, oxygen consumption was measured at different pH which was controlled with acetic acid, sulfuric acid, ammonia and potassium hydroxide. In all cases, the optimum pH for oxygen consumption was in the alkaline phase. On the other hand, little oxygen consumption was observed in the acid phase. The decomposition rate of acetic acid was also studied by dosing acetic acid to ripe compost. There was time lag before decomposition of dosed acetic acid began. The lag time was prolonged exponentially with the increase of its dosing level. However, dosed acetic acid was decomposed rapidly after this lag time.

KEYWORDS; COMPOST, LOWER FATTY ACIDS, INHIBITION

1. 緒言

都市廃棄物の堆肥化過程において発酵阻害が生じた場合、堆肥化が不十分なためコンポストが未熟なまま排出され、諸々の障害が引き起こされる懸念がある。発酵阻害の原因としては、含水率、温度、通気等の異常があげられるが、本研究では堆肥化過程における有機物の成分変化と密接に関係しているpH異常をとらげる。

コンポストのpHは、原料の組成および堆肥化過程で発生する中間生成物により決定される。すなわち脱水剤として石灰を添加した下水汚泥を原料として用いたコンポストや、pHの高いコンポストを返送したコンポストでは初期pHが高く、腐敗したちゅう芥などを原料とするものでは一般に初期のpHが低い。

また堆肥化過程におけるpH変化の原因としては、pHを降下させるものに炭酸ガス、低級脂肪酸が考えられ、pHを上昇させるものにアンモニアガスが考えられる。これらの物質の量的なバランスによりpHの変化がもたらされる。

発酵過程において生成する低級脂肪酸が比較的速やかに分解されている場合にはpHの低下は起きず、発酵は迅速に起こる。ところが酢酸を始めとする低級脂肪酸が大量に生成し、その蓄積が起こると、pHの低下とともに発酵に対する阻害が生じる。高濃度の低級脂肪酸は難分解性であり、一度pHが低下すると、かなり長時間にわたって堆肥化の遅延が見られる。本研究においてはこの発酵阻害の過程を主に酢酸の挙動を追うことによって検討する。

* 東京大学 Univ. of Tokyo

2 実験装置および方法

2.1 基 質

本研究においては、堆肥化実験の基質として、新聞紙およびドッグフードを用いた。本来ならば都市廃棄物を原料として用いるべきであるが、再現性のよい原料を得ることが難しいため、あえてこれらの原料を人工ごみとして採用した。

新聞紙は窒素をほとんど含んでおらず、主に炭素源として、またドッグフードは窒素および易分解性の炭素源として発酵に供される。新聞紙はシュレッダーで細かく切断した後ふるい分け、粒径を5 mm以下としたものを用いた。またドッグフードは同様にミキサーで粉砕し、粒径を1 mm以下としたものを用いた。これらの基質の組成はTable 1に示す。実際に発酵槽に基質を投入するときには、これらの原料を一定の比率で混合し、さらに種コンポストを添加した。

2.2 実験装置および堆肥化実験

実験装置をFig.1に示す。発酵槽は、内径30 cmの円筒形で、槽の内部にらせん状の攪拌スクリューを持つ。このスクリューの刃は内側に傾きを持っており、内部のコンポストは外壁にそって上昇し、軸付近で落下するようになっている。この働きにより、コンポストはほぼ完全に攪拌される。保温は、発酵槽

にかぶせた発泡スチロールと、その外側を覆う発泡スチロール製の外槽によりおこなわれ、さらに、発酵槽と外槽との間には、ファン付きのヒーターを置き、温度差コントローラーと連動させることにより、発酵槽と外槽との温度差を一定に調整している。通気はブ

ロウから流量計を通り、加湿器で加湿された後発酵槽内へ導かれる。排気は、発酵槽上部から排出され、水トラップを通り、除湿された後、酸素濃度計に入る。発酵槽は、フラットスケールの上に乗せられており、発酵槽ごと質量が測定される。バッチ式発酵を行うときは、この装置に原料を投入した後12時間連続攪拌を行い、その後は1日に4回、

15分ずつ攪拌をした。含水率は50%前後を保つように、低下することに調整をした。解析に用いたRUNの実験条件等はTable 2に示す。

Table 1 Components of the substrates used in the experiments

Indexes	Dog food	Newsprint
Volatile solid [%]	92.5	97.7
Carbon [%]	43.5	47.5
Nitrogen [%]	4.66	0.058
C/N ratio	9.34	826
Sugar* [%]	16.6	0.25
Crude protein** [%]	29.1	0.36

* Sugar extracted by hot water and detected by anthrone method

** Calculated as Nitrogen $\times$ 6.25

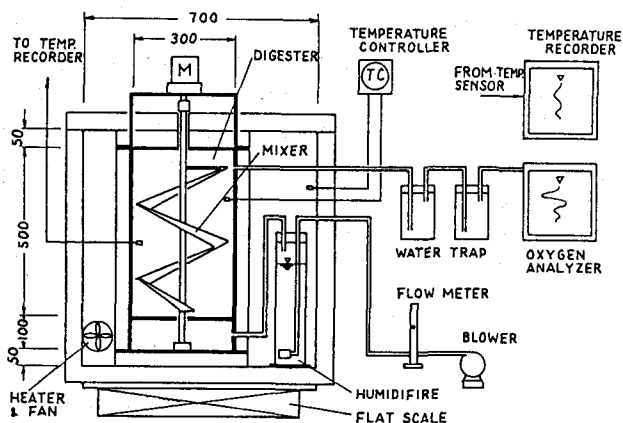


FIG.1 EXPERIMENTAL DIGESTER AND INSTRUMENTS

Table 2 Experimental conditions of batch runs and inhibition

Experiment	Dog food [g]	Newsprint [g]	Seed compost [g]	Initial m.c. [%]	Initial C/N ratio	Air Flow rate [l/min]	Inhibition
RUN 1	953	953	100	50	about 20	2.0	exist
RUN 2	950	950	100	50	about 20	2.0	exist
RUN 3	955	955	100	50	about 20	2.0	non-exist
RUN 4*	921	943	97	50	about 20	2.0	exist

* Product of RUN 4 was used in the experiment described in 3.5

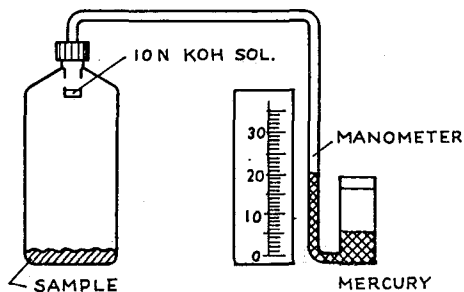


FIG.2 RESPIRATION APPARATUS

2. 3 pHおよび低級脂肪酸の測定方法

コンポスト中の水可溶成分の抽出は次のように行った。すなわち、コンポスト10gに水90mlを加え30分間スターラーで攪拌した後30分間遠心分離を行い、上澄をNo. 5Cのろ紙でろ過した。以後この液を浸出液(Leachate)と呼ぶことにする。コンポストのpHおよびECは、この浸出液のpHを用いて表現した。低級脂肪酸の分析は浸出液をメンブレンフィルター(0.45 μ)でろ過したものを柳本ガスクロマトグラフィーGCG550Fで分析した。

2. 4 pH調整後の酸素消費速度測定実験

コンポストのpHを調整して、一定条件での酸素消費速度の違いを調べた。まず低級脂肪酸の生成でpHが低くなったコンポストにアルカリの添加を行なった。微生物の基質となりうる物質としてアンモニアを、また単にpHを上昇させる目的で水酸化カリウムを添加した。次に発酵が進み、アンモニアガスの発生によりpHが高くなったコンポストに、逆に酸を添加してpHを降下させて酸素消費量を測定し、pH低下による阻害を確認した。pHの調整には、基質となり得る物質として酢酸を、また単なるpH調整のために硫酸を添加した。

具体的には以下のようにして実験を行なった。すなわち、含水率50%のコンポスト20gに、Table 3に示すような酸またはアルカリ溶液5mlを加え、よく攪拌してから内容積約500mlのビンに入れる。これをFig. 2に示すような呼吸量測定装置に装着する。この装置は、ビン内に投入したコンポストが酸素を消費して生成した炭酸ガスをアルカリに吸着し、圧力減少をマンオメータを用いて測定して酸素消費速度の概略を知るものである。これを室温20℃の恒温室内に置き、ビン内での酸素消費量の経時変化を測定した。なお、ビン内の酸素分圧が小さくなるごとに、ビン内の空気をすべて入替えた。

2. 5 酢酸投与実験

低級脂肪酸の存在による堆肥化阻害過程を調べるために酢酸の投与実験を行なった。すなわち、RUN 4において熟成が進み、酸素消費速度もかなり低くなった時点で、コンポストに異ったレベルの酢酸を投与した。実験は、初めに少量の酢酸を投与し、それが分解された後、順次高濃度に酢酸を投与していった。

3 結果および考察

3. 1 堆肥化過程

堆肥化が進行するに伴い、酸素の消費とともに易分解性物質の分解が起き、乾燥質量の減少が見られる。バッチ式発酵による実験の場合、一般に発酵初期に急激に発酵が進むため、炭酸ガスや発酵の中間生成物としての低級脂肪酸の生成のためにpHの低下が見られることが多い。これに対し、蛋白質の分解が同時に行われれば、発生するアンモニアガスのためにpHが上昇する。堆肥化速度を表わすと考えられる酸素消費速度は、pH、含水率、温度などの条件により左右されるが、易分解性物質量の低減とともに、最終的にはきわめて低い値となる。酸素消費速度は、発酵阻害が起きた場合にも減少するが、本研究においてはいわゆる一次発酵の終了点として、低級脂肪酸等の阻害物質が存在せず、かつ酸素消費速度が低いという状態になった時を考えた。

3. 2 pH異常による発酵阻害

RUN 1 ~ RUN 3の乾燥質量の変化の様子をFig. 3に示す。これらのRUNは、ほぼ同一条件で発酵を始め

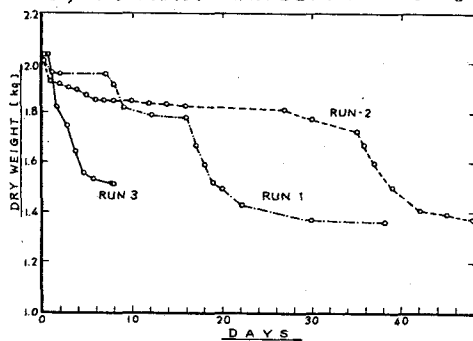


FIG. 3 DRY WEIGHT OF COMPOSTING MATERIALS

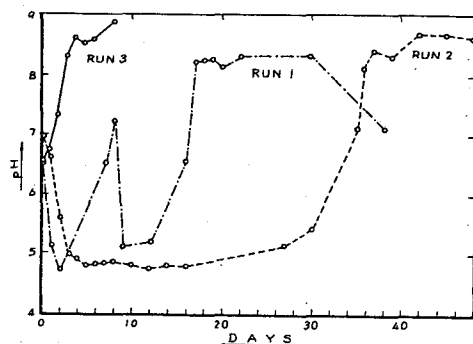


FIG. 4 pH OF LEACHATE FROM COMPOSTS

たにもかかわらず、乾燥質量の変化は大きな違いがある。

Fig. 3 において、乾燥質量の減少が非常に緩慢な部分は、発酵過程に対して何らかの阻害が生じたものと考えられる。ここで Fig. 4 に示した各 RUN の pH の測定結果を見ると、Fig. 3 で乾燥質量の減少の激しいところでは、そのときの pH が高く、阻害が起きているところでは pH が低いことがわかる。このときの pH と、発酵槽内での単位乾燥質量あたりの酸素消費速度の関係を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 に示されるように、一般に pH がアルカリ性側にあるときには酸素消費速度が大きく、酸性側にあるときには小さい。ただし、Fig. 5 はコンボストの発酵日数を考えにいれず、作成した図であるため、若干の不都合がある。すなわち、発酵の終期には必ず酸素消費速度が減少し、pH もおおむね高い値を示す。Fig. 5 において pH が高い部分で酸素消費速度が低くなっているのは、発酵が終了に近づいたことによるものである。

3. 3 低級脂肪酸と pH の関係

pH 低下の主要な原因は、低級脂肪酸の生成と考えられる。Fig. 6 に pH が低下した場合の低級脂肪酸の内訳の例として RUN 2 の浸出液中での低級脂肪酸濃度を示す。

低級脂肪酸のなかでは、酢酸の濃度が高く、ついで i - 酢酸、i - 吉草酸が多く、プロピオン酸の濃度は低かった。Fig. 6 から、pH 低下の原因は主に酢酸によるものと考えられる。堆肥化過程において測定した酢酸濃度と pH の関係を Fig. 7 に示す。浸出液中の酢酸濃度は、最高約 1500 mg/l 程度まで上昇し、このとき pH は 5 以下まで低下する。ここで浸出液は、測定方法の項で示したように含水率約 50% のコンボスト 10 g に水 90 ml を加えて抽出したものであるから、コンボスト間隙水中での酢酸濃度は浸出液中の約 20 倍で、同じく pH 値もその酢酸濃度に対応して、かなり低い値を示しているものと考えられる。

3. 4 pH 調整の影響

発酵槽内でコンボストを pH を調整せず発酵させた時の pH と酸素消費速度の関係はすでに考察した。ここでは低級脂肪酸の生成に伴って阻害が起きたとき、人為的に pH を上昇させた場合の酸素消費速度の動きを調べた。また低級脂肪酸をほとんど含まないコンボストに酸を投与した場合に、どのような影響が及ぼされるかについても調べた。これらの実験の概要を Table 3 に示す。

酸素消費速度測定実験の例として、発酵終期のコンボストに酢酸を添加した時の実験結果を Fig. 8 に示す。図中

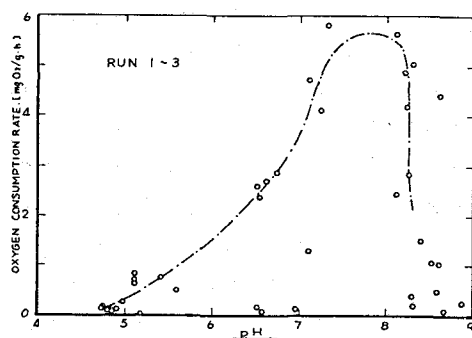


FIG. 5 pH OF LEACHATE VS. OXYGEN CONSUMPTION RATE

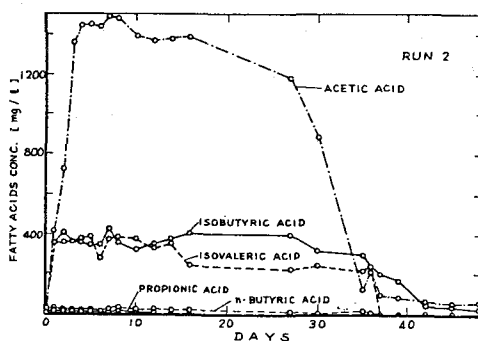


FIG. 6 LOWER FATTY ACIDS CONCENTRATION IN LEACHATE

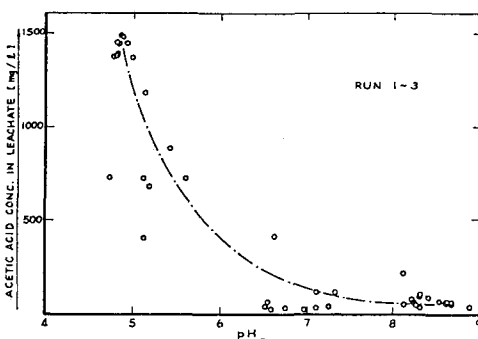


FIG. 7 pH VS. ACETIC ACID CONCENTRATION IN LEACHATE

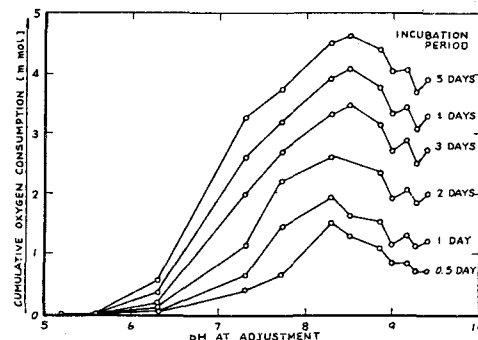


FIG. 8 OXYGEN CONSUMPTION AT DIFFERENT pH ADJUSTED BY ACETIC ACID

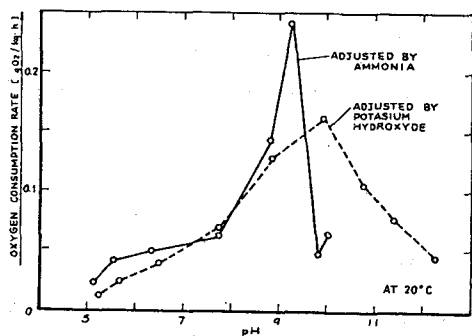


FIG. 9-a OXYGEN CONSUMPTION AT DIFFERENT pH ADJUSTED BY ALKALIS

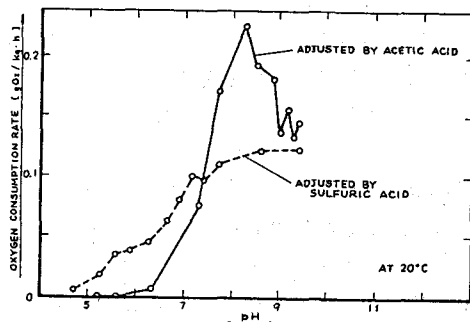


FIG. 9-b OXYGEN CONSUMPTION AT DIFFERENT pH ADJUSTED BY ACIDS

に示した数字は、20℃でインキュベーションし

た日数である。インキュベーションの日数が長くなるほど、当然酸素消費累積値も大きくなり、読みとり誤差は小さくなるが、pHがインキュベーションの間に変化して

Table 3 Change of oxygen consumption rate caused by pH adjustment

Added chemicals	Maturity of compost	HAc in compost	NH ₃ in compost	pH before adjustment [-]	Oxygen consumption before adj. [g/kg·h]	Optimum pH* after adj. [-]	Oxygen consumption at optimum pH [g/kg·h]
NH	immature	high	low	5.11	0.023	9.23	0.242
KOH	immature	high	low	5.23	0.012	9.92	0.162
CH ₃ COOH	mature	low	high	9.41	0.145	8.51	0.230
H ₂ SO ₄	mature	low	high	9.40	0.123	9.40	0.123

* Optimum pH values were judged by the oxygen consumption amount after 1 day's incubation

しまうので、実験の性格上不都合である。事実、約10日間のインキュベーションの後では、ビン内での発酵の結果、大半のサンプルが発酵終期によく見られる約9という高いpHを示した。このため、Table 3に示した最適pHは、調整したpHが、あまり変化していないと考えられる0～1日の間の酸素消費速度を用いて表現した。

次に0～1日の間の酸素消費速度の値を初期pH別にFig. 9-a, 9-bに示す。Fig. 9-aは、酸が発生して発酵が停止したコンポストをアルカリを用いてpHを上昇させた場合であり、Fig. 9-bは熟成したコンポストに酸を加えてpHを下げた場合である。Fig. 9-aに示すように、低pHのコンポストをアルカリを用いてpH調整を行った場合には、かなり高いpHで大きな酸素消費を示す。水酸化カリウムを用いてpH調整を行ったものの方がアンモニアを用いたものより高いpHでは大きな酸素消費を示している。これは水酸化カリウムの方がアンモニアより、高pH時において微生物に与える影響が小さいためであろう。

一方、Fig. 9-bに示すように熟成したコンポストに酸を添加した実験においては、Fig. 9-aと比較してやや低いpHで良好な酸素消費が見られた。この実験で、硫酸を添加したサンプルの酸素消費速度がpHの低下とともに単調に減少しているのに対し、酢酸を添加した方はpH 8前後でピークが見られる。これは、添加した酢酸が、阻害を生じない程度の濃度の場合には基質として分解されるためであろう。Fig. 9-bにおいて酢酸と硫酸の及ぼす影響を比較した場合、pHが低い場合に、酢酸を投与した場合の方が阻害が大きい。従って、酢酸は単にpHを低下させることによって阻害を生じるだけではなく、高濃度に存在すること自体が阻害につながると考えてよいであろう。Fig. 10には発酵槽での酢酸濃度と酸素消費速度の関係を示す。この図からも、酢酸は低濃度で基質として働き、高濃度で阻害を生じることがわかる。なお、発酵槽内では温度が上昇するため、酸素消費速度は20℃で測定したものより大きな値を示している。

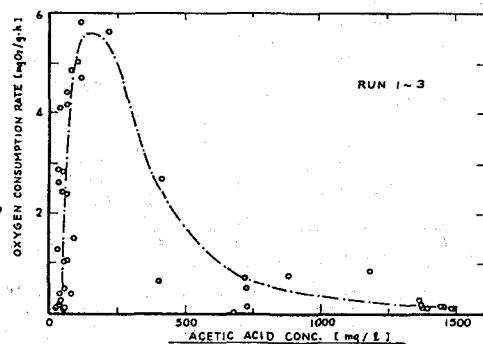


FIG. 10 ACETIC ACID CONCENTRATION VS. OXYGEN CONSUMPTION RATE

3. 5 酢酸の分解過程

堆肥化過程で生成蓄積した酢酸は、高濃度になると発酵を阻害し、その分解速度も非常に小さくなるが、最終的には生物学的に分解される。以下にコンポストに投与された酢酸の分解の様子を考察する。実験の結果を Table 4 および Fig. 11 に示す。

この実験で用いたような発酵終期のコンポストは一般に pH が高く、少量の酢酸を投与しても速やかに中和が行われ、発酵過程に阻害は生じない。ところが投与量が多くなると、分解が始まるまでの時間 (time lag) は、飛躍的に増大する。酢酸が投与されてから分解されるまでの酸素濃度変化を Fig. 11 に示す。 Fig. 11

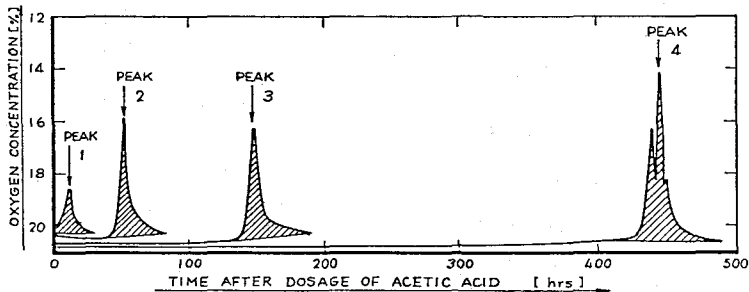


FIG. 11 OXYGEN CONCENTRATION IN DIGESTER AFTER DOSAGE OF ACETIC ACID EACH NUMBER CORRESPONDS TO EXPERIMENTAL NUMBER IN TABLE 4.

において投与した酢酸の浸出液中の濃度と 1 a g 時間の対数の関係をプロットしたものが Fig. 1 2 である。

Fig. 1 2 から、1 a g 時間と浸出液中の酢酸濃度との間には指数関数的な関係が成り立つことがわかる。

この現象は、おそらく酢酸を分解する微生物が、投与した酢酸の分解が可能な程度まで増殖するのにある一定の時間を要することから起きるのであろう。従って、この 1 a g 時間はコンポストの温度や含水率に依存することが考えられる。

浸出液中の酢酸濃度と 1 a g 時間との間に Fig. 1 2 のような関係が成り立つと仮定すると、1 a g 時間を $T [hrs]$ 、浸出液中の酢酸濃度を $C [mg/l]$ とした場合、 a 、 b を回帰係数として、次式が成り立つ。

Table 4 Lag time before the decomposition of added acetic acid and the amount of wxygen required in decomposition

Experimental Number		1	2	3	4
Acetic acid additional rate	Additional amount [g]	10	20	30	40
	Compost dry mass [kg]	1.224	1.157	1.087	1.044
	Additional rate[g/kg]	8.2	17.3	27.6	38.3
pH	Before addition	9.26	9.10	9.28	9.45
	After addition	8.58	6.48	5.52	5.18
	After decomposition	9.10	9.28	9.45	9.52
Acetic acid concentration in leachate	Before addition[mg/l]	8	0	0	1
	After addition [mg/l]	490	868	1259	1553
	After decomposition[mg/l]	0	0	1	6
Air flow [l/min]		1.0	1.0	1.0	1.0
Moisture content [%]		53	55	57	59
Temperature * [°C]		25	23	22	22
Lag time ** [hrs]		11	53	149	446
Oxygen required in decomposition	Theoretical *** [g]	10.7	21.3	32.0	42.7
	Observed **** [g]	11.9	31.1	37.5	61.6
	Observed/Theoretical [g]	1.11	1.46	1.17	1.44

* Compost temperature at time lag
** Time between acetic acid addition and the peak of its decomposition(Fig.11)
*** Oxygen required in complete oxydation of added acetic acid
**** Oxygen consumed in hatched area in Fig. 11

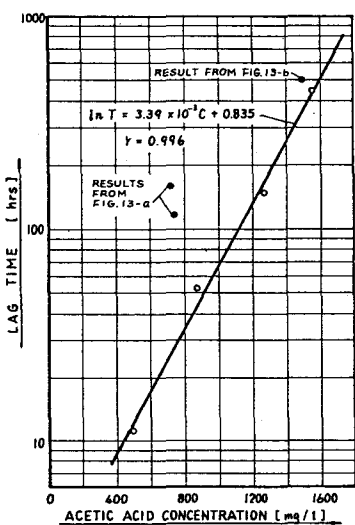


FIG. 12 ACETIC ACID CONCENTRATION IN LEACHATE VS. LAG TIME BEFORE DECOMPOSITION

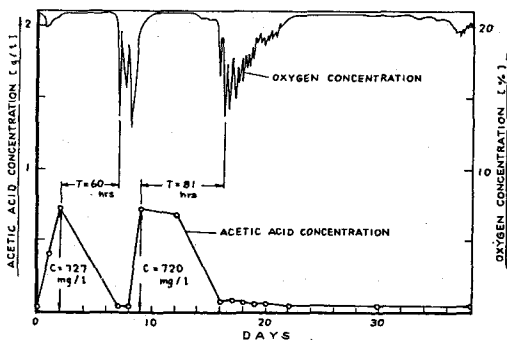


FIG. 13-a ACETIC ACID CONCENTRATION AND OXYGEN CONCENTRATION IN COMPOSTING DIGESTER (RUN-1)

$$\ln T = a \cdot C + b$$

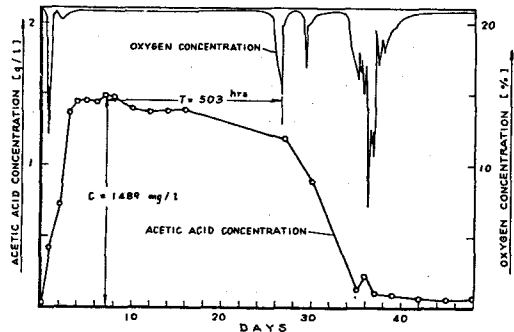


FIG. 13-b ACETIC ACID CONCENTRATION AND OXYGEN CONCENTRATION IN COMPOSTING DIGESTER (RUN-2)

$$(1)$$

従って、

$$T = \exp(a \cdot C + b) \quad (2)$$

となる。 Fig. 1 2 および (1) 式から、最小二乗法を用いて、

$$a = 3.39 \times 10^{-3}, \quad b = 0.835 \quad (r = 0.996)$$

となる。ただし、 r は相関係数である。ここで (2) 式より

$$T = \exp(3.39 \times 10^{-3} \cdot C + 0.835) \quad (3)$$

となる。time lagの間は、酸素消費速度はきわめて低く、また安定しており、pHや浸出液中の酢酸濃度等の指標の変化もほとんど見られない。ところが酸素濃度のピークの前後で、急激なpHの上昇と浸出液中の酢酸量の減少が見られる。このとき、Fig. 1 1においてtime lagの部分の酸素濃度をベースラインとして酸素消費のピークで消費された酸素量を計算した結果(Fig. 1 1の斜線部分)、投与した酢酸の分解に必要な酸素量と同程度もしくはやや大きめの値が得られた(Table 4)。従って投与した酢酸は、この酸素消費のピークが見られたときにほとんど全量が分解されたと考えられる。このように、酢酸を高濃度に投与した時には、一定期間のtime lagが見られ、投与した酢酸はそのtime lagの後、一挙に分解されることがわかった。

この酢酸投与実験と同様に、堆肥化過程において生成された酢酸によって阻害がもたらされた場合もtime lagの後に急激な発酵が起きている。この現象も、阻害の原因となった酢酸が、基質として一挙に分解される結果であると考えられる。この例としてRUN 1およびRUN 2の酢酸濃度と酸素濃度変化との関係をFig. 1 3-aおよびFig. 1 3-bに示す。Fig. 1 3-aおよびFig. 1 3-bにおける酢酸濃度とlag時間の関係をFig. 1 2中に併記した。lag時間が(3)式で与えられる値より大きくなるのは、酢酸以外の低級脂肪酸がもたらす影響のためであろう。

4. 結 語

堆肥化過程においてpH異常は、発酵阻害の主な原因である。ここでは酢酸を始めとする低級脂肪酸によるpH低下を考えた。その結果、酢酸濃度が上昇すると、阻害の程度を表わすと考えられるtime lagが、指数関数的に長くなることがわかった。従って、堆肥化過程に阻害が起きた場合には、製品コンポストの返送量の増加、添加材の混入などの操作を行えば、pHの上昇や酸の希釈によって阻害を緩和することができる。根本的に阻害を低減させるためには、低級脂肪酸の過剰の生成と蓄積を防ぐことが必要だと考えられる。しかし、コンポストニングにおける酸生成機構には不明な点が多く、阻害の予測と防止は難しい。今後はこれらの低級脂肪酸の生成機構と分解過程の両面からの把握が課題だと考えている。

参考文献

- 1) 北脇秀敏・藤田賢二，固形廃棄物の堆肥化における成分変化とpH，ECの挙動，第4回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp 92～95 (1983)