

廃棄物系バイオマスの炭水化物，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

眞部 薫¹・古市 徹²・金 相烈³・石井 一英⁴

¹非会員 北海道大学大学院（〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目）

E-mail: kgm0656@ec.hokudai.ac.jp

²正会員 北海道大学大学院工学院 教授（〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目）

E-mail: t-furu@eng.hokudai.ac.jp

³非会員 北海道大学大学院工学院 特任助教（〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目）

E-mail: sykim@eng.hokudai.ac.jp

⁴正会員 北海道大学大学院工学院 准教授（〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目）

E-mail: k-ishii@eng.hokudai.ac.jp

近年家庭系生ごみ・下水汚泥など混合廃棄物をインプットとするバイオガス化処理施設の稼働を実現させようとする動きがあるが、受け入れる廃棄物の多様化に伴うバイオガス発生量の増減や発酵阻害に関する情報はあまりない。そこで、本研究では受け入れる廃棄物の多様化に伴うメタン発生量や発酵特性を評価するために、有機成分の炭水化物・脂質・タンパク質の割合に着目し、3成分の割合の変化によるメタン発生量特性をバッチ実験で定量的に明らかにした。また、2種類の生ごみ（大学生協（食堂）と自宅から出た生ごみ）も同様な方法で実験を行った。その結果、混合廃棄物であっても炭水化物・脂質・タンパク質の3成分の割合により、バイオガス・メタン発生量の傾向を推定することが実験的に示された。

Key Words : food waste, methane fermentation, mixed biomass, protein, carbohydrate, lipid

1. はじめに

(1) 研究背景

メタン発酵は下水汚泥や生ごみなど廃棄物系バイオマスを資源にメタンを多く含有するバイオガスを生産するバイオマス資源化の方法の一つである。メタンを主成分とするバイオガスはカーボンニュートラルなエネルギーを有するガスであり、熱利用、発電利用を介し多様な利用が可能で、バイオガス化施設及び近隣施設へエネルギー供給やバイオガス、電気の売却が可能である。しかしながら、国内の既存のバイオガス化施設は受け入れ量（資源インプット）が計画量を下回ることによる運転効率の悪化やアウトプットの不足、廃棄物回収やバイオガス・電力売却に関する法令の制限で事業採算性の悪化を引き起こしている傾向にある。

計画量不足を解消するために家庭系生ごみ・下水汚泥など当初の事業計画にない廃棄物の受け入れを進め、集約型のバイオガス化処理施設の稼働を実現させようとする動きがある。ただし、バイオガスの源となる有機成分であるが、有機成分の主な成分である炭水化物、脂質、タンパク質ではそれぞれ発酵特性が異なるため、受け入れる廃棄物の多様化に伴うバイオガス発生量の増減や発酵阻

害を事前に予測することが重要である。

したがって、インプットの容容が及ぼす影響を評価するためには、分解特性の異なる炭水化物・脂質・タンパク質の割合によるメタン発酵特性を把握することが有効と思われる。

(2) 目的

本研究では、背景で述べた受け入れる廃棄物の多様化に伴うメタン発生量と阻害要素の把握の必要性のうち、特にメタン発生量に焦点をおき、次の二点を目的とする。

①バイオガス発生量・メタン発生量の推定について、既存の総有機成分量からの推定法と比較を行い、炭水化物・脂質・タンパク質の3成分の割合による推定法の有効性を評価する。

②さらに、有機成分の3成分の割合の変化によるメタン発生量特性を定量的に明らかにする。

2. メタン発生潜在量の推定

メタンやバイオガス発生量の推定はバイオガス化施設のアウトプットの収支やエネルギー再利用の試算の重要

な要素であり、特に事業採算性を重視したバイオガス売却を収入源とする施設のデザインを行う際にはより正確に知っておくべき情報である。従来は廃棄物の組成のうち割合がメタンとなり得るのかを簡易的に知ることによってバイオガス発生量を推定するケースが殆どであった。灰分と水分を除いた揮発性有機成分(VS)量を対象の乾燥・燃焼から測って、それを基にバイオガス発生量を推定する方法、水質汚染指標として知られるBOD₅、COD_{Cr}から総有機成分量を算出し、バイオガス発生量を推定する方法らが推定方法である。これらは分解可能な有機成分全体を知るためには有効だが、分解特性が異なる炭水化物、タンパク質、脂質を一つのインデックスとしてまとめて見て同じ尺度で推定に利用するのは問題がある。表-1は有機成分をタンパク質、脂質、炭水化物に分けた場合のメタン発酵の化学量論式と式から算出されたバイオガス生成量をそれぞれ示したものである。この表のバイオガス生成量の項目を見ると、同じVS1kg当たりを発酵させた場合でも、タンパク質と脂質では約2倍のバイオガス量の違いが出ていることが分かる。しかし、脂質の分解は他の成分より遅いので一定期間内での回収量を推定する時は、こういった特性も考慮しなければならない。しかし、上記の既存の方法は有機成分の分解量や分解速度を平均化してしまうので、タンパク質、脂質、炭水化物の割合の変動による発生量の違いには対応することができない。

表-1 タンパク質、脂質、炭水化物のメタン発酵の化学量論式

成分	メタン発酵の化学量論式	バイオガス生成量 (Nm ³ /kg-VS)
蛋白質	$C_9H_{12}O_2N_4 + 14.5H_2O \rightarrow 8.25CH_4 + 3.75CO_2 + 4NH_4^+ + 4HCO_3^-$	0.764
脂質	$C_{57}H_{104}O_6 + 24.5H_2O \rightarrow 34.75CH_4 + 15.25CO_2$	1.425
炭水化物	$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow 3nCH_4 + 3nCO_2$	0.830

3. 回分式メタン発酵実験

(1) 炭水化物、脂質、タンパク質のメタン発酵特性に注目した既往研究¹⁾

炭水化物、脂質、タンパク質の割合によるメタン発酵特性の変化に関する諏訪部力¹⁾の研究によれば、炭水化物の割合が最も多いバナナ、脂質が多い鮭、タンパク質が多いいかを用いて混合サンプルを作成し、回分式中温メタン発酵させたところ、次のような結果が出た点が注目すべき点であるとした。

①バイオガス発生量への寄与度は脂質>タンパク質≒

炭水化物である。

②メタン発酵特性は混合物の混合比との一定の相関関係がある。

また、分解速度については回分式実験で脂質の分解が他の成分と比べて著しく遅いことが明らかになった。このように、脂質は分解量が多いが分解速度が遅いため、メタン発生潜在量の推定において重要な成分であるが、使用した混合試料だけでは脂質が相対的に少ないのであらゆる混合比において実験の考察で明らかにした性質が成立するかについては既往研究のみでは判断できない。したがって、既往研究で明らかになっていない混合比の発酵特性を実験的に調べ、考察された内容が他の組成条件でも同様に見られるかを評価することが必要である。

(2) 回分式実験の目的

既往の研究で明らかになっていない混合比の発酵実験のデータを追加することでタンパク質、脂質、炭水化物の3成分の混合比の違いによるバイオガスの発生量の特性を明らかにする。加えて、集約型の処理では今後、生ごみがインプットとして回収が拡大すると想定し、生ごみもメタン発酵実験の対象とし、混合試料と生ごみのメタン発生量の比較も行う。

(3) サンプリング

炭水化物、脂質、タンパク質からなる多様な組成を持つ混合試料を作るために、単体で炭水化物を多く含む試料としてバナナ、脂質を多く含む試料としてバター、タンパク質を多く含む試料として市販のプロテイン(栄養剤)をそれぞれ用意した。生ごみは大学生協(食堂)から出たごみ(以下生ごみA)、自宅から出たごみ(以下生ごみB)を用意した。生ごみは1~2日分を回収した。

(4) 前処理

均一性を保つために、バナナと生ごみを家庭用の電動ミキサーで細かく破碎した。生ごみBはそのままミキサーで粉碎したが、大学生協(食堂)から出たごみ(生ごみA)だけは破碎・分解が困難そうなパイナップルの廃棄部分(表皮、芯)と甲殻類の殻を分解不適物とし、その分解不適物を除いた上で生ごみAを再構成した。表-2は分解不適物を除いた後の生ごみAの構成重量を示した。

表-2 工学部食堂の生ごみ(生ごみA)の試料の構成重量

生ごみの内容	生ごみ元重量[g]
野菜(レタス、キャベツ主体)	850
豆腐	500
肉	50
細厨芥片	600
総重量	2000

(5) 三成分分析

バナナ、バター、プロテイン、生ごみA、生ごみB、種汚泥A(バナナ、バター、プロテインとその混合試料に利用した種汚泥)、種汚泥B(生ごみに利用した種汚泥)について揮発性有機成分量、灰分量、水分量を分析した。分析方法としては試料(wet)を100℃、2hrで乾燥し、残留物量を固形分(TS)とし、減少量を水分とした。その後、固形分(TS)を600℃、30minで強熱し、強熱減量を有機成分(VS)、残留物量を灰分として算出した。その結果を表-3の試料1g当たりの割合に記載する。また、併せてVS1g当たりの炭水化物、脂質、タンパク質の組成も示す。後者のバナナは諏訪部氏の研究で得たデータを、プロテインとバターは製造業者の発表データを用いた。生ごみは乾燥(100℃、2hr)した固形分を用い、ケルダール法にて窒素量を測定、タンパク質量に換算して得た。脂質量はソックスレー法にてエーテル抽出物量を測定して算出した。それから炭水化物量は有機成分(VS)からタンパク質、脂質を減算して算出したものである

表-3 三成分分析及び有機成分中の主要な組成

試料	試料1g当りの割合[%]			VS1g当りの割合[%]		
	W	TS	VS	C	L	P
バナナ	77.2	22.8	21.3	93.5	1.0	5.5
バター	12.5	87.5	86.3	0.0	100.0	0.0
プロテイン	2.8	97.2	75.8	23.1	0.0	76.9
生協生ごみ	85.6	14.4	13.6	30.1	25.7	44.1
家庭生ごみ	76.6	23.4	22.1	60.6	20.4	19.0
種汚泥A	97.8	2.2	1.6			
種汚泥B	98.4	1.6	1.4			

W:含水率, TS:総固形成分, VS:有機成分, C:炭水化物, L:脂質,

P:タンパク質

(6) 試料混合

表-4は試料の混合割合と有機成分組成を示したものである。通し番号は便宜上、2章で述べた諏訪部氏の既存研究の試料数12個に追従する形で13~22番を新規の混合試料とした。有機成分を100%と見たとき、No.13~17はバナナとバターの混合物で脂質がそれぞれ(90%, 75%, 60%, 45%, 30%)となるように規定、No.18~19はバターとプロテインの混合物で脂質がそれぞれ(75%, 60%)となるように規定、No.20~22はバナナとバターとプロテインの混合物で炭水化物、脂質、タンパク質が([20%:60%:20%], [40%:20%:40%], [25%:15%:60%])とそれぞれなるように規定して作成した。また、No.23:生ごみA、No.24:生ごみB、No.25:プロテインNo.26:バターとした

表-4 混合試料1g(湿重量)のうち、有機成分の炭水化物、脂質、タンパク質の組成

試料番号	試料	炭水化物[%]	脂質[%]	タンパク質[%]
1	鮭1g	3.8	52.9	43.3
2	いか1g	2	7.6	90.4
3	バナナ1g	93.5	1	5.5
4	鮭0.5g+いか0.4g	3.3	38.4	58.3
5	鮭0.3g+いか0.7g	2.7	24.7	72.5
6	鮭0.1g+いか0.9g	2.3	13.8	83.9
7	鮭0.75g+バナナ0.25g	21.1	42.9	35.9
8	鮭0.5g+バナナ0.5g	41.2	31.3	27.5
9	鮭0.25g+バナナ0.75g	65	17.5	17.5
10	いか0.75g+バナナ0.25g	25.2	5.9	68.9
11	いか0.5g+バナナ0.5g	48.1	4.3	47.6
12	いか0.25g+バナナ0.75g	70.9	2.6	26.5
13	バナナ0.3g+バター0.7g	8.9	90.5	0.5
14	バナナ0.5g+バター0.42g	23.8	74.8	1.4
15	バナナ0.75g+バター0.27g	37.4	60.4	2.2
16	バナナ0.835g+バター0.165g	51.9	45	3.1
17	バナナ0.91g+バター0.09g	66.8	29.3	3.9
18	バター0.775g+プロテイン0.225g	5.8	75	19.2
19	バター0.57g+プロテイン0.43g	9.2	80.1	30.8
20	バナナ0.4g+バター0.4g+プロテイン0.2g	19.7	59.5	20.8
21	バナナ0.65g+バター0.1g+プロテイン0.25g	41.8	21.2	37
22	バナナ0.3g+バター0.1g+プロテイン0.6g	27.2	14.4	58.4
23	生ごみA	30.1	25.7	44.1
24	生ごみB	60.6	20.4	19.0
25	プロテイン1g	23.1	0	76.9
26	バター1g	0	100	0

(7) 回分式メタン発酵実験

本研究の実験は諏訪部氏の実験と同様の発酵条件を整え、温度、種汚泥、実験中の試料保管方法を同じにした。実験では湿式メタン発酵のための種汚泥を滝川市のバイオガス化処理施設、中空知衛生施設組合リサイクルンから提供していただいて使用した。回分反応式の嫌気性中温メタン発酵は、200mlバイアル瓶に試料1gとF/M比0.3になるように種汚泥を入れ、ヘッドスペースを窒素置換し栓をして、35℃恒温槽の中に静置させて行った。ただし、試料の均一性を考慮して生ごみA、Bは試料20g、瓶容量1Lを使用した。試料は混合前の試料3種(バナナ、バター、プロテイン)と混合試料10種、生ごみ2種(食堂・家庭)の計15種を用意した。また、ばらつきによる誤差を減らすため各試料を2個ずつ準備し、測定データは2個の平均値を扱った

(8) ガス測定

発生したバイオガスは一定期間で複数回に分けての測定を行った。測定項目はバイオガス発生量、メタン濃度、二酸化炭素濃度である。バイオガスの発生が殆ど無くなった(試料からのバイオガス発生量が数日間の間で1~2mL/日以下程度続いた)ものから実験を終了させた。種汚泥から発生したブランク量部分に相当するバイオガス発生量を引いて試料のバイオガス発生量とし、データをまとめた。図-1は実験概要を窒素置換の様子と計測時のイメージを加え表したものである。

なお、ブランク差分を取るためにメタン発酵開始時は必ず種汚泥100gのみを入れた試料を2個作って、並行してバイオガス発生量と成分を測定した。

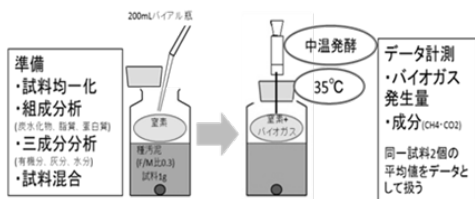


図-1.実験概要

4. 実験結果

(1) バイオガス発生量

図-2では種汚泥から発生するバイオガス量を引いた量をバイオガス発生量とし、湿重量1g当たりで測定したデータをVS1g当たりに変換させた一部の試料の累計バイオガス発生量の推移を示した。実験開始から18日目に注目すると脂質を多く含む試料であるバター1gとバナナ0.3g+バター0.7gを除いた他の試料で分解がほとんど終わっていることがわかる。同様のことが試料全体でも言える。また、実際のメタン発酵施設では約20日の平均滞留時間であることから可溶化までの過程を考慮し区切りを18日目と定めた。

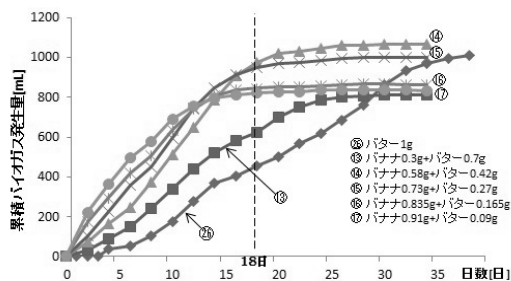


図-2 VS1g 当たりの試料の累計バイオガス発生量推移

図-3で18日目までの累計バイオガス発生量を通し番号で1~26番の順で並べたところ14番で最大発生量を

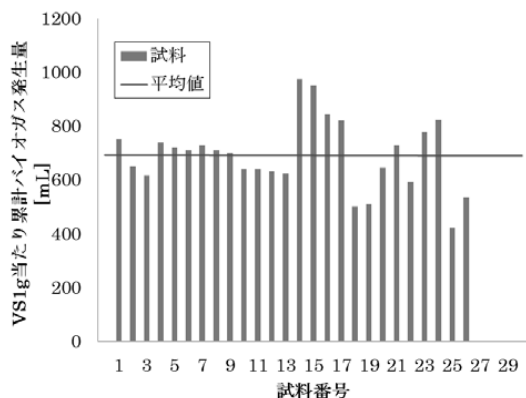


図-3.全試料の18日目のVS1g 当たり累計バイオガス発生量

示し、25番で最小発生量を示し、それぞれ平均700mLに対し、最大で1000mL(14番)、最小で400mL(25番)となり、最大で60%の違いが出た。このように同じVS1gの試料であっても組成比によって異なることから有機成分総量だけによる推定方法ではなく、3つの成分に着目した推定方法を行うべきであることがわかった。

(2) メタン(CH₄)発生量

次にメタン(CH₄)発生量を示す。本研究で指すメタン濃度はバイオガス中の成分がメタンと二酸化炭素であるとし、ガスクロマトグラフィーで測定されたメタン成分と二酸化炭素成分の和に占めるメタン成分の割合である。図-4では各試料のメタン濃度を示した。発酵18日目では化学量論式の傾向通りバナナやNo.17のような炭水化物中心の試料は50~60%、それ以外は60~70%程度となった。バイオガス発生量とここで示したメタン濃度によりメタン発生量を求めた

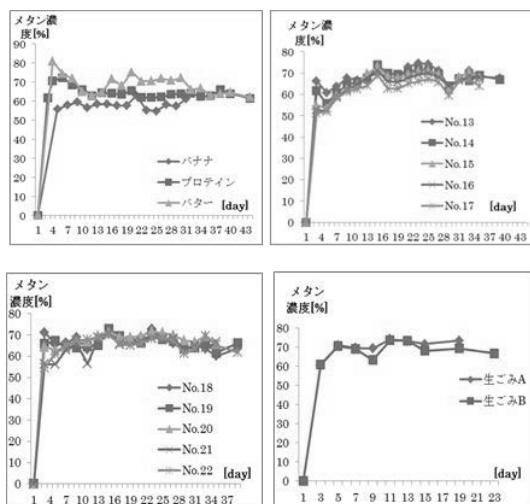


図-4 全試料の18日目のVS1g 当たり累計バイオガス発生量

(3) 三角ダイアグラムによる考察

前節まで扱ってきたバイオガス発生量とメタン発生量について混合比で傾向がみられるかを読み取るために、組成比の分布を示す三角ダイアグラムを用いた。18日目までのVS1g 当たりの累計バイオガス発生量(図-3)を三角ダイアグラムで表すと図-5のようになった。混合比の違いによるバイオガス発生量の傾向を重視して見るためにプロットを発生量の多寡で4つの階級をつけて分類した。分類の基準は、循環型社会形成推進交付金の湿重量で「バイオガス発生量が150mL/g以上」の基準をVS20%と想定してVS1g 当たりからのバイオガス発生量に換算すると「750mL/g以上」となる。これを100%として110%以上、110~100%, 100~90%, 90%以下と分けたとこ

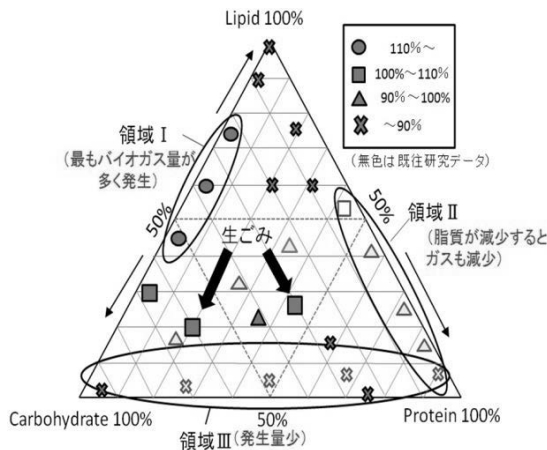


図-5 三角ダイアグラム (VS1g 当たりバイオガス発生量)

ろ、ある傾向を示す3つの領域に分けられた。有機成分の3成分の組成の違いによるバイオガスの発生傾向では脂質を6割程度かつタンパク質が少ない条件で最も多い発生量を示し(領域Ⅰ)、脂質の割合の低下がバイオガス発生量の低下に影響し(領域Ⅱ)、脂質が2割以下になると発生量が特に少ない傾向を示した(領域Ⅲ)。

同じように生ごみからの発生量もプロットしたところ、類似する組成比を持つ混合試料から予測される量より多く発生した。これは試料を20倍にしたことが影響したと推測され、原因の特定と実際の廃棄物のサンプリングを増やしてデータの信頼性を向上させることが今後必要である。生ごみのVSは片方(23番)が突出して低いが、もう一方はいかやバナナ並であるため、試料の元のVSが影響しているかはわからない。そして、それぞれの100%の頂点付近では十分な発生量が得られなかった。次にメタン発生量ダイアグラムを図-6に示した。メタン量に関わる数値目標が無いため、先ほどの交付金が出る基準を換算した750mLを基準に考え、一般的なバイオガス化時

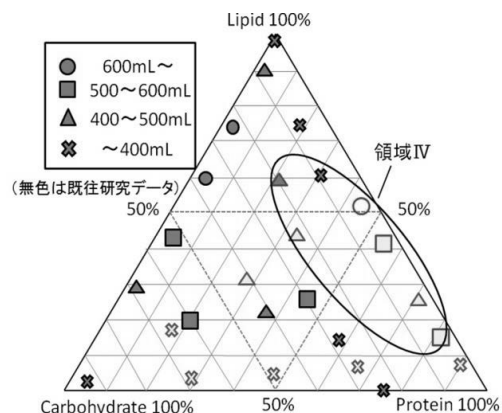


図-6 三角ダイアグラム (VS1g 当たりバイオガス発生量)

のメタン濃度が60~65%であることからメタン量では500mL(約65%)を基準に上下100mL刻みで4つに区分した。大部分は図-5と同じ傾向を示したが、領域Ⅳ内の試料は他の試料と比べメタンの量が多く出る傾向にあった。領域内外で平均のメタン濃度を比べたところ、領域内の平均が72%、領域外の平均が66%であり、領域Ⅳ内のメタン濃度が他に比べて高いことがメタン発生量の多さに影響していることがわかった。

実験結果について考察すると図-3のように試料毎のバイオガス発生量をVS1g当たりの発生量に換算して比べることでバイオガス発生量について総有機成分量による推定法よりも有機成分の3成分である炭水化物・脂質・タンパク質の割合による推定の方が有効であると言える。このとき最大値を記録した試料は脂質を多く含むもので理論量及び、既往研究の報告と同じ結果だったが、最小値を記録したのがプロテイン1gの試料で顕著に低く、理論量の54%の発生量だった。これは「バイオガス発生量への寄与度はタンパク質≒炭水化物」という3.(1)で述べた既往研究の報告と異なる結果だった。プロテインの分解の様子は他の試料と異なり、微量ながら長期間ガスが発生し続け、徐々に発生量は落ちているものの40日経過の時点でもまだバイオガス発生が続いていた。回分式実験内でもアンモニア性阻害が起こった場合を想定するとアンモニア性窒素の炭水化物の加水分解への強い阻害²⁾がプロテインの炭水化物23.1%、脂質0%、タンパク質76.9%という組成比であり、炭水化物を源とするバイオガス発生が阻害された可能性がある。

そして、有機成分中の混合比の違いによるバイオガス発生量は前述のダイアグラムで傾向が示された。加えて、1つの成分が90%以上となる各付近は分解が進みにくい領域であることも示唆された。メタン発生量特性に関しては、三角ダイアグラムで脂質の割合が高い領域に関しては分解が遅く、18日間の発酵で統一した状態では分解が十分に進んでおらず発生量が理論量で求まる値より低くなった。

5. おわりに

本研究では、①バイオガス発生量・メタン発生量を推定するためには、総有機成分量からの推定法よりも有機成分の3成分である炭水化物・脂質・タンパク質の割合による推定の方が有効であると示唆された

②有機成分は炭水化物・脂質・タンパク質の3成分の割合により、バイオガス・メタン発生量の傾向を持つことが実験的に示された。

参考文献

- 1) 諏訪部力：石狩湾新港地域における食品廃棄物のメタン発酵特性の考察, 北海道大学循環計画システム研究室「環」No.14, 2011.
- 2) 野池達也：メタン発酵, pp. 177, 2009.

(2012.7.18 受付)

EXPERIMENTAL STUDY OF METHANE FERMENTATION CHARACTERISTICS OF WASTE BIOMASS WITH DIFFERENT MIXTURE RATIO OF CARBOHYDRATE, LIPID, AND PROTEIN

Kaoru MANABE, Toru FURUITHI, Sang-Yul KIM, Kazuei ISHII

In recent, biogas plants of mixed wastes such as household kitchen waste and wastewater sludge has been emerged to solve the problem. However, there is little information on the effect of biogas production accompanying the use of mixed biomass as input.

Therefore, in this study, in order to evaluate the effect of biogas production using mixed biomass as input, several batch tests were carried out at mesophilic conditions with various ratios of protein, lipid, and carbohydrate fractions in biomass. Two samples collected from household and restaurant were also examined in the same way.

As a result, the amount of biogas methane production was experimentally estimated by the rate of three ingredients of carbohydrate, lipid, and protein regardless of mixed wastes.