特集2・食品産業廃棄物のメタン発酵技術

油脂含有食品加工排水のメタン発酵促進技術

宮 晶子*・ハオ・リンユン*・片岡直明*・石田健一**・山田紀夫**・鈴木隆幸**

キーワード：メタン発酵，油脂，食品加工排水・酵素

1. はじめに

有機性汚濁物質を含有する排水の処理には、従来から好気性の生物処理法が多く用いられているが、好気性処理は曝気のためのエネルギー消費が多く、さらに大量に発生する余剰汚泥の処分が大きな問題になっている。これに対して、高濃度の有機性汚濁物質を含有する排水や有機性汚泥の処理には、従来から嫌気性処理が用いられてきた。嫌気性処理は曝気動力が不要なのでエネルギー消費量が節約できること、余剰汚泥の発生量が少ないので処分費用が廉価であること、さらにエネルギーとして有用なメタンガスを回収できることなどの利点がある。

食品加工排水には油脂が高濃度で含まれるものが少なくないが、油脂は難分解性有機物の一つであり、排水処理工程ではスカムの原因になるなど取り扱いが極めて困難なため、従来は排水処理工程の前段で分離して、産業廃棄物として処分していた。油脂を経済的、実用的に可溶化（低分子化）してメタン発酵の前駆物質に転換することができれば、エネルギーとしてのメタン発生量を増加でき、さらに有機性廃棄物の発生量を大幅に減少することができると期待される。

動植物中の油脂の主成分は飽和脂肪酸や不飽和脂肪酸のグリセロールエステルである中性脂肪やリン脂質であり、これらはリパーゼやホスホリパーゼなどの脂質分解酵素の作用でグリセロールと脂肪酸に分解される。筆者らは中性脂肪を高濃度に含有する豆腐製造排水を対象とし、メタン発酵の前処理としてのリパーゼ処理を組み入れた高温メタン発酵の適

用性を検討し、いくつかの知見が得られたので報告する。

2. 実験の方法

2.1 メタン発酵前処理方法の比較

2.1.1 対象排水と種汚泥

豆腐製造排水に豆腐揚げ廃油を適宜添加して油脂含有排水とした。

生ごみの高温メタン発酵汚泥を種汚泥とし、豆腐製造排水に揚げ廃油（5 ml/L）および乳化剤としてアルギン酸ナトリウム（50 mg/L）を添加した排水を用いて53℃で3ヶ月間汚泥を馴致した。

2.1.2 メタン発酵回分実験

豆腐製造排水に廃油 5 g/L 添加，NaOH 溶液 1 mol/L で pH 6 ～ 7 に調整後（VSS 15,300 mg/L，COD_{Cr} 33,200 mg/L，pH3.9），①酵素添加（リパーゼ10kU/Lまたは酸化還元酵素1 kU/L），②無添加，③室温，④50℃の各条件で前処理した。有効容積125 mlのバイアル瓶に各前処理水3 mlと油脂含有排水で馴致したメタン発酵汚泥37 mlとを混合後，気相部を窒素置換し，55℃，100rpm/minで振とう培養し，メタンガス生成量を経時的に測定した。また，乳化剤（ペントナイト，アルギン酸ナトリウム）で前処理した排水についても，同様にメタン発酵回分実験を行った。

原水，前処理水およびメタン発酵汚泥中の脂質は，ヘキサン/イソプロパノール（5：3）の混合溶媒を用いた試験管法で抽出し，ヘキサン抽出液を80℃で乾燥した後，得られた抽出物質重量からヘキサン抽出物質濃度を算出した。ヘキサン抽出物質中

Advanced methane fermentation of oil-containing wastewater from the food processing industries

*（株）荏原総合研究所 Akiko MIYA, Ling-yun HAO, Naoki KATAOKA

**（株）荏原製作所 Ken-ichi ISHIDA, Norio YAMADA, Takayuki SUZUKI

の全脂質成分をクロマトッド-SⅢおよびTLC/FID分析計 (Iatroscan TH-10, Iatron) で、また高級脂肪酸濃度をガスクロマトグラフ (島津GC-17A, 検出器FID, キャピラリーカラムDB-FFAP) で定量分析した。

2.2 高級脂肪酸濃度の影響の検討

2.1と同様に油脂含有排水試料を調整し (pH 6 ~ 7), リパーゼ (5 kU/L) で前処理した。このリパーゼ前処理水 3 ml, 9 ml, 12 ml, 15 mlを、豆腐製造排水で馴致したメタン発酵汚泥 37 ml (VSS 3,800 mg/L, COD_{Cr} 16,600 mg/L, クロロホルム抽出物質 2,980 mg/L, 中性脂肪 665 mg/L, 高級脂肪酸 233 mg/L, pH8.2) に添加して、55℃でメタン発酵回分実験を行った。また、前処理水無添加のメタン発酵系を対照実験系とした。

2.3 メタン発酵連続実験

酵素前処理槽 (有効容積2.5L) および完全混合型メタン発酵槽 (有効容積3.5L) からなる連続実験装置を用い、豆腐製造排水に 0 ~ 1 ml/Lの豆腐揚げ廃油を添加した原水 (中性脂肪0.5 ~ 1.5 g/L) を用いて連続実験を行った。乳化剤としてアルギン酸ナトリウムとベントナイト, pH調整剤として水酸化カルシウムを用いた。

実験はA: 前処理せず・高温 (55℃) メタン発酵, B: リパーゼ前処理・高温メタン発酵, C: リパーゼ前処理・中温 (35℃) メタン発酵の3系列で行っ

た。表1に連続運転条件, 表2 (次頁) にリパーゼ処理系および無処理系の原水性状を示す。

3. 結果および考察

3.1 メタン発酵前処理方法の比較

リパーゼ単独で処理した場合、試料中の中性脂肪の96%が高級脂肪酸に分解された。酸化還元酵素で処理した場合は中性脂肪の85%が減少したが、遊離脂肪酸の生成は見られず、また、中性脂肪の大部分は極性を有する脂質画分に転換されたことがわかった (図-1; 次頁)。

さらに、リパーゼと酸化還元酵素を併用した条件では中性脂肪が100%減少し、同時に脂肪酸の生成も見られた。また、いずれの酵素で処理した場合も試料中の脂質組成は大きく変化した。なお、酵素処理した試料には、中性脂肪の油滴は肉眼では観察されなかった。

豆腐製造排水に廃油 5 g/Lを添加した油脂含有排水について、①室温・24h, ②50℃・24h, ③リパーゼ (5 kU/L) ・50℃・24h, ④酸化還元酵素 (2 g/L) ・50℃・24hの各条件で前処理後、8日間のメタン発酵回分実験を行い、メタン生成量を調べた結果を図-2 (次頁) に示す。メタン発酵前の試料中の全COD_{Cr}量から算出した理論上のメタン生成量に対して、リパーゼで前処理した排水 (③) では8日目に理論値の80%のメタンを生成した。

表1 豆腐製造排水メタン発酵連続実験の運転条件

発酵槽		A	B	C
温度 (℃)		55	55	35
HRT (d)		16	15	16~25
廃油添加量		1~84日目 0 ml/L 85日目~ 1 ml/L		
乳化処理		1~40日目 アルギン酸 Na	142日目~ Ca(OH) ₂ +ベントナイト	
		40~142日目 0.5%でん粉+アルギン酸 Na		
		143日目~ Ca(OH) ₂ +ベントナイト		
リパーゼ前処理 汚泥返送		— 143日目~	+	+
COD _{Cr} 負荷	g / (L・d)	143	135	0.81
	g / g - VSS・d	0.30	0.24	0.35
脂質負荷* (mg / g - VSS・d)	ヘキサン抽出物質	33.8	28.4	40.7
	中性脂肪	18.4	0	0
	高級脂肪酸	4.93	19.3	27.7

*廃油 1 ml/L 添加した場合。

表 2 豆腐製造排水メタン発酵連続実験の原水性状

原水		発酵槽 A の原水 (リパーゼ前処理せず)	発酵槽 B と C の原水 (リパーゼ前処理)
pH		5.36	6.98
アルカリ度		1,840	668
VSS		5,570	5,150
SS		5,950	5,810
VTS		13,100	12,600
TS		18,900	18,600
CODcr	Total	22,900	20,300
	ろ液	9,500	9,540
BOD	Total	10,900	12,400
	ろ液	7,120	8,400
VFA		5,050	4,400
脂質	ヘキサン抽出物		
	質	2,590	2,380
	中性脂肪	1,410	0
	高級脂肪酸	378	1,620

図－1 豆腐製造排水の酵素分解実験
(廃油添加 4 g/L, リパーゼ100mg/L, 酸化還元酵素 2 g/L, 50℃, pH 5～6, 約16時間)

図－2 前処理した豆腐製造排水のメタン発酵特性

図-3 前処理による脂質の除去特性

これに対して、リパーゼで処理していない排水（①と②）では、8日目のメタン生成量は理論値の30%であった。また、酸化還元酵素で前処理した排水（④）では、理論値の10%以下しかメタン生成できなかった。

回分実験終了後、汚泥中の油脂成分を調べた結果（図-3）、リパーゼで前処理した場合（③）にはメタン発酵後は全脂質の60～70%が除去されたことがわかった。リパーゼ処理していない排水（①と②）では脂質は10～30%しか除去されず、残留した油脂の主成分は中性脂肪であった。一方、酸化還元酵素で処理した場合（④）では、脂質のほぼ全量が残存した。

一方、ベントナイトあるいはアルギン酸ナトリウムで前処理（室温・50℃）した系で9日間のメタン発酵実験を行った結果からはメタン発酵促進効果は認められなかった。リパーゼで前処理した場合、前処理温度と関係なくメタン発酵促進効果が現れたが、乳化剤とリパーゼを併用した場合、リパーゼ単独の前処理より著しい効果は認められなかった。これらの結果から、乳化前処理により油脂の分散性が向上し、汚泥微生物への接触効率を上げることができたが、油脂分解微生物の活性化はできなかったことがわかった。

3.2 高級脂肪酸濃度の影響の検討

豆腐製造排水に廃油を添加した試料をリパーゼで加水分解して生成した高級脂肪酸の濃度は、ガスクロマトグラフ分析の結果、C18：1（50.0%）、C18：2（25.0%）、C16：0（10.3%）、C18：3（7.81%）、C18：0（6.78%）の順であった。各条件でのメタン生成特性を図-4に示す。

図-4 リパーゼ前処理水のメタン発酵回分実験

リパーゼ前処理水を3mlまたは9ml添加した場合、14日間でメタン生成がほぼ完了したのに対して、リパーゼ前処理水12ml（③）あるいは15ml（④）を添加した場合、実験開始後14日間はほとんどメタン生成されず、14日目以降に③のメタン生成量が急速に上昇し、④も徐々にメタンを生成し始めた。これらの結果から、リパーゼ前処理水の混合比率の増加によってメタン発酵が阻害されることがわかった。

本実験に用いた排水試料の有機物成分は、糖質34.4%、脂質25.0%、タンパク質14.7%であり、脂質成分が全有機物の1/4以上を占めた。脂質の嫌気性処理では高負荷域（4～5 g COD/g-VSS以上）で脂質成分が酸生成およびメタン生成に対して阻害作用を持つことが報告されている¹⁾。またチュウラ²⁾は、55℃の高温メタン発酵での酢酸資化性メタン生

成活性に対する高級脂肪酸の阻害特性について、メタン生成活性が10%阻害される負荷はC16:0 = 1,205 mg/g-VSS, C18:0 = 882 mg/g-VSS, C18:1 (cis) = 14 mg/g-VSS, C18:2 = 3.9 mg/g-VSS, C18:3 = 22 mg/g-VSSであったことを報告している。本実験に用いた排水でのC18:1とC18:2の負荷は、これらの値よりも高い条件にあった。特に、リパーゼ処理水を15 ml添加した場合、C18:3の負荷も阻害域に達していた。したがって、本実験でリパーゼ処理水を12 ml以上添加した系では、不飽和高級脂肪酸(C18:1, C18:2, C18:3)によるメタン生成活性の阻害が生じたものと考えられる。

3.3 メタン発酵連続実験

3系列のメタン発酵連続運転によるガス生成速度を図-5に示す。生成ガスの平均メタン含有率はメタン発酵槽Aが64.1%, 発酵槽Bが63.4%, 発酵槽Cが69.8%であった。中温メタン発酵では、廃油を

添加していないリパーゼ前処理排水でもHRT(水滞留時間)16日で安定なメタン発酵ができなかった。これは、中温メタン発酵汚泥中の油脂分解微生物の活性が低いことや、増殖速度が遅いことが考えられる。また、運転150日目から4ヶ月間の連続運転期間中で安定処理できた時のCOD_{Cr}負荷は、高温メタン発酵の場合1.5 g/(L・d)、中温メタン発酵の場合は0.8 g/(L・d)であり、脂質(ヘキサン抽出物質)負荷は高温メタン発酵の場合150 mg/(L・d)、中温メタン発酵の場合91 mg/(L・d)であった。これらの結果から、高温メタン発酵の方が中温メタン発酵よりもCOD_{Cr}負荷および脂質負荷を高く運転できることがわかった。

メタン発酵槽の安定運転時(運転174日目)においてCOD_{Cr}除去率はリパーゼ前処理系(発酵槽B: 72.3%, 発酵槽C: 82.2%)の方がリパーゼ前処理しない系(発酵槽A: 67.7%)よりも高かった。

図-5 豆腐製造排水メタン発酵連続運転によるガス生成速度

また、ヘキサン抽出物質除去率もリパーゼ前処理系（発酵槽B：77.3%，発酵槽C：86.8%）の方が高かった。リパーゼ前処理しない系に残留したヘキサン抽出物質の約1/3は中性脂肪であった。これに対して、リパーゼ前処理系では（発酵槽BとC）中性脂肪はほぼ完全に除去され、高級脂肪酸も90%以上除去された。これらの結果より、油脂のメタン発酵においてはリパーゼの前処理が有効であることがわかった。

安定な運転期間中のガス生成量（運転146～174日目の29日間）、原水およびメタン発酵汚泥のCOD_{Cr}平均値（運転146, 160, 174日目の3回の分析結果）を基に物質収支（COD_{Cr}収支）を求めた（図－6）。発酵槽Bでは、油脂含有排水のCOD_{Cr}除去率は71%で、除去COD_{Cr}の86%をメタンガスと

して回収できた。これに対して発酵槽Aでは、COD_{Cr}除去率は64%，メタン回収量は除去COD_{Cr}の64%であった。また、発酵槽Cでは、COD_{Cr}除去率は84%と最も高かったが、メタン回収量は除去COD_{Cr}の29%と非常に少なかった。発酵槽Cで物質収支が合わなかった原因は、中温では油脂の分解性が悪く汚泥の疎水性が高いため、発生ガスの放出・回収に影響したためと推察される。

油脂は微生物や酵素による分解を受けにくいいため、分解を促進するためにはできるだけ分散し、微生物あるいは酵素との接触性を良くする必要がある。動植物に含まれる油脂は50℃以上では流動化するため、油脂含有排水をメタン発酵する場合には高温メタン発酵が適している。さらに嫌気性処理では高温でも中性脂肪の分解性は高くないため、リ

図－6 豆腐製造排水メタン発酵連続運転のCOD_{Cr}物質収支
(第146～174日の29日の運転データから計算)