



Title	有機廃液の有効資源化について
Author(s)	新井, 孝昭; 本間, 格
Description	第8回衛生工学シンポジウム (平成12年11月16日 (木) -17日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 1 廃棄物 . P1-7
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 8, 34-39
Issue Date	2000-11-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7204">https://hdl.handle.net/2115/7204</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	8-1-7_p34-39.pdf



1-7

## 有機廃液の有効資源化について

日本大学生産工学部 新井 孝昭  
正会員 (有)アール・アンド・イー ○ 本間 格

はじめに

大量生産、大量消費社会への反省、資源の枯渇時代の到来を迎え、更に資源小国の日本に於いては特に各分野で資源循環技術の確立が望まれている。

環境バイオ技術により複合的に酵素・微生物群を駆使して有機性廃液を資源化する研究・技術が大学の研究段階を経て、企業との協力により事業化に向けた技術として確立されつつある。

研究開発の経緯は次の通り。

1985年：日本大学生産工学部において光合成細菌の代謝機能について研究開始。

1987年：光合成細菌NR株を用いて乳酸からの水素発生で最高生成率を達成する。

1990年：光合成細菌の代謝分泌により、琥珀酸とグリシンからアミノレブリン酸を生成する。

1992～1995年：嫌気性グラニュール汚泥を用いて糖廃液からの有機酸生成を始める。

1995～1997年：混合有機酸系(酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸)による光合成菌培養及び水素発生を研究、混合系では水素発生の至適条件が確認される。

1997～1999年：栄養源としての炭素源・窒素源の混合比率により光合成細菌のポルフィリン代謝系と高分子エステル生成系が制御されることを確認する。

1997～1999年：各企業と共同研究を開始。バイオ製剤の嫌気性、好気性条件における性能比較、至適条件を確認する。

1998～1999年：製糖廃液からグラニュール汚泥及びバイオ製剤を用いた嫌気性処理による有機酸化とそれに次ぐ光合成細菌の培養に成功。

1998～1999年：古紙及び製紙スラッジを酵素処理により60%糖化することに成功。製紙スラッジからバイオ製剤を用いた嫌気性処理による有機酸化とそれに次ぐ光合成細菌の培養に成功。

1999年：北海道登別市にある産業廃棄物最終処分場(有)アール・アンド・イーにおいて、製紙スラッジ200kgから1トンの嫌気性処理装置による有機酸化とそれに次ぐペットボトル(2リットル)1,000個をバイオリアクターとして利用、太陽光の照射による光合成細菌の培養実験を行う。

有機酸500リットルと1,000リットルの光合成細菌培養液を生産することに成功。

2000年：同処分場において、改良バイオリアクターを用い糖液と液肥(畜産糞尿からメタンガスを採取した後の残液)の混合液及び澱粉廃液と液肥の混合液を試料にし、有機酸化の状況把握、水素の生成状況とポルフィリン代謝系と高分子エステルの生成状況、光合成細菌の培養を確認する。

---

[連絡先] 〒059-0462 北海道登別市富浦町223-1 (有)アール・アンド・イー 本間 格  
電話：0143-80-2233 FAX：0143-80-2232 E-mail: itaruhom@mb.infoweb.ne.jp

## 1. 製紙スラッジの処理と資源化

先ず、排出課題の一つである製紙産業からのスラッジ処理と資源化についての研究例を紹介する。

紙の主成分はセルロースであり、これはデンプンと同様に糖、グルコースから構成されている。セルラーゼやバイオ製剤などにより構成単位の糖に低分子化し、嫌気性処理を行うことにより有機酸とメタンガスに変換される。

液相の有機酸は光合成細菌の格好な炭素栄養源となることから、光照射下で生理活性物質や生分解性高分子(PHA)を蓄積し、菌体外に水素ガスを排出する。また残留する光合成細菌培養液は土壌を肥沃化することなどから土壌改良材として使用される。本研究では、バイオ製剤による嫌気性処理と光合成細菌による処理工程を連続システムとして確率できるようにし、製紙スラッジの更なる減量化とそこから得た有機廃液を浄化するとともに資源物質に変換するプロセスの企画化、並びに実用化について検討する。更に当社の登別工場構内でフィールドテストを行い、良好な結果を得ることが出来たので併せて報告する。

### 1-2. 実験結果

#### 1-2-1) 研究室規模における実験

【方法】 検体は、製紙工場から排出されるスラッジの中から4種(スラッジA,B,C,D)を選択し、全量500ml溶液中に重量比で1/5加えた。セルラーゼ等の酵素が含まれたバイオ製剤を用い、検体に対して1/10の量を投与し、培養条件は温度:40°C、pH=7.0で一定とし、嫌気性雰囲気中で培養した。経時的に培地溶液を採取し、有機酸成分の定性、定量分析を行った。得られた有機酸を炭素源基質として、新井研究室で集菌した光合成細菌 *Rhodobactersphaeroide* NR3株及び市販品である光合成細菌PSBの培養に用いた。光合成細菌培養時には、窒素源として硫酸アンモニウムを $1.0\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、菌体増殖用栄養源としてVitamine solution、Mineral baseを添加し、pH=7.0で行った。経時的に溶液を採取し有機酸の減少量を測定した。

【結果】 研究室での結果を表1、2及び図1に示す。

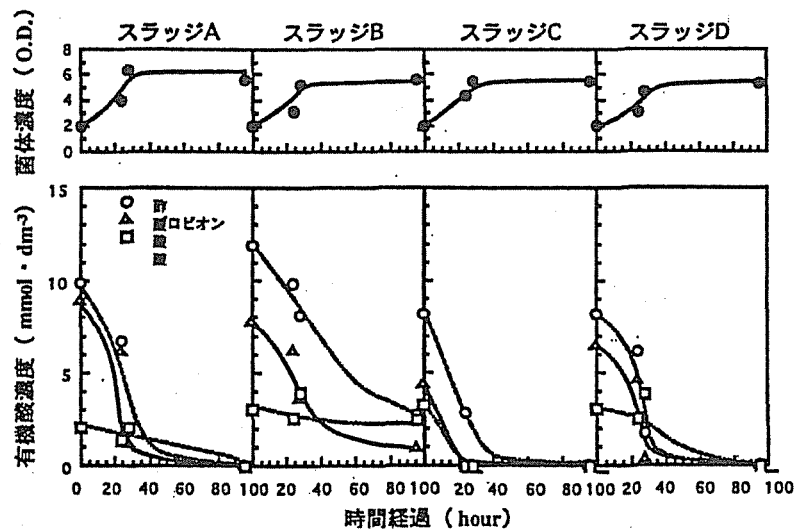
表1 検体処理液のCOD値(mg/l)

A	1039
B	1100
C	956
D	1091

表2 検体溶液中の有機酸の種類及び濃度 ( $\text{mmol}\cdot\text{dm}^3$ )

A	酢酸	54.8
	プロピオン酸	21.1
	酪酸	7.2
B	酢酸	60.8
	プロピオン酸	27.0
C	酢酸	33.9
	プロピオン酸	2.3
D	酢酸	47.2
	プロピオン酸	14.1
	酪酸	7.3

図1 有機酸による光合成細菌の培養(*Rhodobacter sphaeroides* NR3)



バイオ製剤による嫌気性処理後の培地成分は、液体クロマトグラフにより多種の有機酸から構成されていることが判明した。有機酸の生成に伴いメタンガスの発生も行われ、発生量は300ml/dayであった。この時、重量100gの製紙スラッジから概ねCODとして1000mg/lの水溶液が得られた。有機酸を

構成する主要な成分は酢酸、プロピオン酸及び酪酸であった。製紙スラッジ中のセルロース成分を20%とすると総有機酸への変換率は50~60%に達した。有機酸濃度はスラッジの種類により異なり、実験開始後150時間で最大となり酢酸が $60.8\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、プロピオン酸が $27.0\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、酪酸が $25.9\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ であった。これらの有機酸成分は、以前の研究から光合成細菌の育成に使用可能であると示唆される。次に、培地溶液の上澄み液を採取し1/2に希釈して光合成細菌の培養に用いた。光合成細菌 *Rhodobacter sphaeroides* NR3株を用いた実験では、菌体濃度を波長660nmにおける光学濁度(O.D)が2.0(菌体濃度 $2.83\text{g}\cdot\text{drycell}\cdot\text{dm}^{-3}$ に相当)となるように調整した。各有機酸は光合成細菌の培養に伴い濃度を減じ、培養開始後96時間で完全に消費された。有機酸の消費と比例して菌体量も増大し、最大でO.D=3.6と初期菌体濃度の3倍に達した。培養開始後48時間では、菌体内に生分解性プラスチックであるPoly- $\beta$ -hydroxybutyrate(PHB)の蓄積が認められた。

#### 1-2-2) 登別(フィールドテスト): 企業における実証実験

【方法】 本実験では研究室での処理量を1000倍にスケールアップして行った。製紙スラッジは製紙工場からの排出物を2種類選んだ。研究室とほぼ同じ条件とするため検体200kgを $1\text{m}^3$ の容器に入れ、これに水を足し $1\text{m}^3$ とした。これ以外の条件は研究室条件と同様に行った。

【結果】 本実験で得られた総有機酸量は約 $8\text{kg}/\text{m}^3$ であり、炭素変換率は25~30%であった。研究室での結果に比べ約1/2程の変換率であった。検体として用いた製紙スラッジ中のセルロース含有率の低さや含有不純物の影響があったものと思われる。今後、前処理工程も含め、実証実験において効率の向上、バイオ製剤の効率的利用など実用化に向けての条件の把握、改良など検討の必要があると思われる。嫌気性処理により得られた有機酸混合液(COD:  $500\text{mg}/\text{l}$ )  $1\text{m}^3$ をペットボトル(200ml)700個に入れ、これをリアクターとして使用、光照射をして光合成細菌(NR3株、PSB)の培養を行った。光合成細菌の培養では、投入量に対して100倍の増殖が起こり $1\text{m}^3$ 当り $3\text{kg}/\text{m}^3$ もの光合成細菌が得られた。PHB蓄積は最大で菌体の50%になり、総量は $1\text{m}^3$ 当り $1.5\text{kg}/\text{m}^3$ となった。

## 2. 農畜産廃棄物の処理と資源化

### 【方法】

① 煮ポテト20gを酵素(アミラーゼ)含有水溶液200 $\text{ml}$ にて低分子化・可溶化する。この上澄み液から糖化液を得た。この糖化液をモデルポテト糖化廃液として処理・資源化実験を行った。

糖化液(COD値 $5000\text{mg}/\text{kg}$ )に対し、嫌気性バイオ製剤を用いて密閉処理槽(200 $\text{kg}$ リアクター)内で還元処理し糖成分を有機酸、メタンガスに変換する。

#### ② 固定化バイオ製剤と固定化光合成細菌との同時使用による水素ガス生成

糖化液(COD値 $5000\text{mg}/\text{kg}$ )に対し、5 $\text{kg}$ 円筒アクリル製リアクター3基(A,B,C)に寒天固定したバイオ製剤(固定化バイオ製剤)と寒天固定した光合成細菌(固定化光合成細菌)を用いて有機酸か、水素発生を行った。

#### ③ 固定化バイオ製剤処理後に固定化光合成細菌の添加による水素発生

糖化液(COD値 $5000\text{mg}/\text{kg}$ )に対し、5 $\text{kg}$ 円筒アクリル製リアクター3基(D,E,F)に固定化バイオ製剤を有機酸化処理し、次いで固定化光合成細菌を用いて水素発生を行った。

#### ④ 液肥(畜産糞尿からメタンガスを取り出した後の残液)・ポテト糖化混合液から光合成細菌培養

#### ⑤ 製糖廃液からの光合成細菌培養

## 【結果】

### ① ポテト澱粉の有機酸化:

ポテト澱粉からの可溶性溶液COD 4770mg/ℓがバイオ製剤添加による嫌気性処理により5日後、一桁低いCOD 470mg/ℓに低下した。この間、処理液中には乳酸8.7mM、酢酸12.3mM、酪酸7.9mMが生成され、プロピオン酸は3.3mMから1.1mMへと減少した。

### ②③ 水素ガス発生:

#### ② 固定化嫌気性バイオ製剤と固定化光合成細菌との同時使用系(A,B,Cリアクター)

リアクター内の還元的馴養期間(3日間)の後、有機酸化が進み、系内の残留酢酸濃度が上昇し始め5日後には50mM近くに達し、その後30mM以下まで低下した。他の有機酸である乳酸、プロピオン酸、酪酸は嫌気性処理による生成と光合成細菌による資化が均衡し、濃度の変化は少ない。水素ガス量は馴養後の4日後から昼間(日照期間)の2000ml/dayの割合で増大し、6日後までの累積生成量は10600mlに達した。

#### ③ 固定化嫌気性バイオ製剤と固定化光合成細菌との逐次使用系(D,E,Fリアクター)

初期4日間の嫌気性処理期間で酢酸25mM、プロピオン酸3mM、酪酸9mMの濃度に達し、乳酸は10mMから0.5mMまで減少し、有機酸組成を形成した。5日目に嫌気性バイオ製剤を抜き出し、固定化光合成細菌を投入した。光合成細菌の投下と共に各種有機酸濃度が減じ、プロピオン酸、乳酸は系内から消失し、酢酸は5mMまで、酪酸は4mM程度にまで減少した。この間水素ガスの累積生成量は6400mlに達した。両菌の同時使用系に比べ効率的には劣り、水素生成量は60%であった。

### ④⑤ 有機酸化(処理)と光合成細菌による資化:

#### ④ 液肥・ポテト糖化混合液からの光合成細菌培養(Gリアクター)

液肥原液COD5000mg/ℓ、アンモニウム塩400mg/ℓから成る組成をポテト糖化液(COD5000mg/ℓ)と混合し、C/N比を5/1に調整し、炭素成分はCOD1000mg/ℓとして、4日間の処理期間で有機酸化及び光合成細菌培養を行った。固定化バイオ製剤により嫌気性処理を行うと共に、光合成細菌(PSB) OD=0.1を添加しPSBを10倍に培養した。

系内の有機酸成分としては、酢酸11.5mMが35.3mMに増量し、プロピオン酸は0.9mMから1.2mMに、酪酸は5.5mMから8.3mMに微増した。乳酸は1.4mMが全て消費された。総合的COD値は760mg/ℓから470mg/ℓまで80%減少した。

#### ⑤ 製糖廃液からの光合成細菌培養(Hリアクター)

廃糖液原液を数倍に希釈しCOD15000mg/ℓとし、C/N比を液肥で7に調整して、4日間の処理期間で有機酸化及び光合成細菌培養を行った。バイオ製剤により嫌気性処理を行うと共に、光合成細菌(PSB) OD=0.1を添加しPSBを10倍に培養した。

系内の有機酸成分としては、乳酸が25mMから101mMまで増量し、酢酸は74mMから45mMに減少し、プロピオン酸は高い初期値127mMから120mMに、また酪酸は5.5mMから8.3mMを維持した。総合的COD値は15000mg/ℓから10000mg/ℓまで70%減量した。

【まとめ】 以上、上記各実験の結果をまとめると、次のようになる。

製紙スラッジ等に対する嫌気性処理は、従来の処理による単なる水質浄化だけにとどまらず、処理生成物を資源・エネルギー物質として取り出すことが出来る。

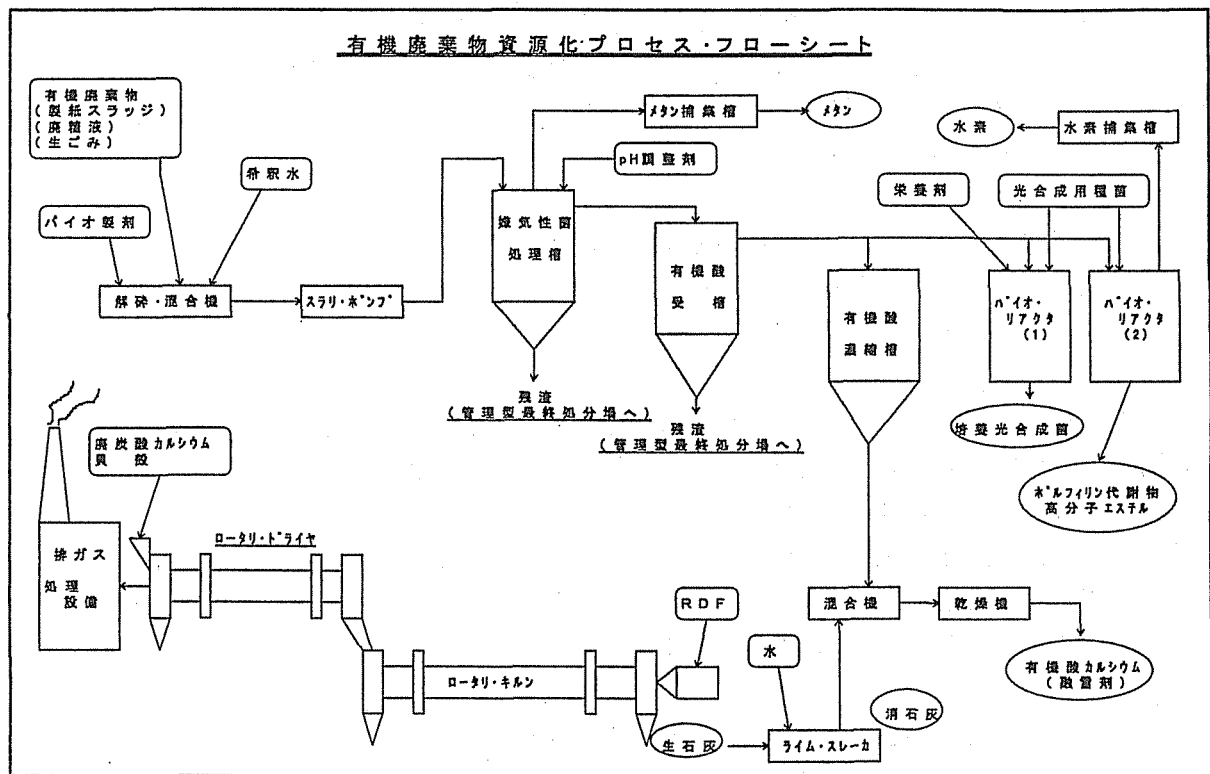
バイオ製剤による嫌気性処理と光合成細菌を併用して用いることにより、有機廃液をより有益な生理活性物質や高分子物質に変換し、また処理条件を変えることにより水素を発生させ有効資源化への見通しが得られた。

### 3. 今後の目標と課題

最終目標は言うまでもなく事業化することであるが、その前に課題を克服しながら進めなければならない。まず、規模としては昨年のフィールドテストが溶液量で1m<sup>3</sup>処理であったので、今後は5~10m<sup>3</sup>規模で行い、より実規模に近づいた設備で行う予定である。処理する物としては廃糖液、製紙スラッジの他に古紙(これも研究室では成果があがっている)、家畜糞尿、生ゴミなどを対象にしたい。

その時の設備及び物質の流れをフローシートで示す。

- ① 廃糖液の様に固形分を含まないもの以外は、先ず解砕・混合機に投入しバイオ製剤と適量の希釈水を加えて解砕・混合し、スラリーポンプで嫌気性菌処理槽へ送る。嫌気性菌処理槽の中ではバイオ製剤の働きで有機酸とメタンガスが発生する。この時、反応条件は液温、pH及び反応時間を制御することによって生成物が異なる。
- ② 有機酸のうち酢酸の濃度を高くした場合、この有機酸をカルシウム塩(標的は製紙又は製糖工場から出る廃炭酸カルシウム、貝殻等)と反応させ、有機酸カルシウムを造る。これは塩化カルシウムや食塩等になる融雪剤として期待される。
- ③ ①で出来た培養に適した比率に制御した有機酸は特製バイオリアクターに入れられ、光合成細菌の種菌と栄養剤等を補給し、光照射をすることにより光合成細菌が培養される。更に生理活性物質や生分解性高分子を蓄積し、水素を放出する。



【今後の課題】

今後、事業化を目指すためには次のような課題を克服しなければならないと認識している。

- ①有機酸生成の最適条件の把握(温度、反応時間、最適pH、処理液の濃度など)
- ②処理物の検討: 畜産廃棄物、生ゴミ、古紙(古紙は実験室レベルでは成功している)。
- ③融雪剤としての有機酸カルシウムの最適製造条件(コスト、品質): 有機酸の濃度とカルシウム塩の種類。
- ④水素発生のお適条件の把握。
- ⑤菌体内蓄積性の生理活性物質や生分解性高分子の生成最適条件の把握。
- ⑥バイオ製剤の消費量の把握 などである。

これらの諸課題を解決し、1日も早く事業化に着手し地域経済に貢献できるように、また来年の本学会研究発表会で更なる成果を報告できるようにしたい。

以上