

1. 委託事業名： バイオリファイナリーを活用した食品廃棄物再資源化のための可溶化技術の開発

2. 委託事業者名： 委託団体:山梨罐詰株式会社

連携大学:静岡県立大学 食品栄養科学部 准教授 原 清敬

連携団体:静岡県工業技術研究所

3. 研究成果概要:

【背景】

近年、循環型社会の構築および環境負荷の低い産業活動を目的とした取り組みが関心を集めている。バイオリファイナリーは、微生物の機能を活用し産業廃棄物を有価物へ変換するリサイクル技術として期待される。静岡県は水産物および農作物が豊富であること、および水資源が豊富であることから、これらを活用した食品会社も多い。これらの食品会社では、多種多様な廃棄物が発生している。ウイスキー蒸留所では、製造過程で繊維質を多く含む麦芽の搾り粕が発生する。また、食品会社の排水処理過程では、余剰汚泥が発生する。これらの食品廃棄物は、難分解性で有り、バイオリファイナリーによる有価物への変換は困難である。したがって、前処理をおこなうことで、難分解性廃棄物を可溶化する必要がある。

【目的】

本事業では、麦芽搾り粕および余剰汚泥をオゾン処理、熱アルカリ処理、酵素処理および微生物処理し、可溶化できるか検討した。処理前後の固形物量(SS量)を測定し、SS分解率60%以上を目標値とした。また、余剰汚泥の可溶化については、窒素成分の硝化ができるかどうかにも検証した。

【研究結果および成果】

1. 余剰汚泥の可溶化

供試材料として、山梨罐詰株式会社敷地内の排水処理場より発生する余剰汚泥(SS: 9793 mg/L)を用いた。通常の余剰汚泥の微生物濃度は MLSS と表記されるが、ここでは固形物濃度 SS と表記した。オゾン処理装置の外観を写真1に示す。反応槽に余剰汚泥 100L を投入し、オゾン処理した。オゾン処理装置は、循環ラインに設置した静止型混合器でオゾンを高効率に溶解させることができる(オゾン供給能力 10g/h, 反応タンク容積 300L, 循環ポンプ吐出圧 0.2~0.25MPa)。処理過程で発泡を抑えるために、反応槽上部から返送液をシャワーリングできるようにした。また、処理過程で pH が低下するため、必要に応じて 25% NaOH を添加することで pH 調整した。



写真1 オゾン処理装置の外観

処理液の SS をろ過法 (JIS K0102)、SS を除いた上澄み液について、TOC および TN 分析は

TOC・TN計、窒素成分の分析はイオンクロマトグラフィー法により測定した。表1に余剰汚泥のオゾン処理におけるSS分解率、上澄み液の性状を示す。オゾン供給に伴って、SS分解率が増加した。このオゾン供給量とSS分解率の変化には相関($R^2=0.97349$)があり、410g/kg-MLSSのオゾン供給量でSS分解率が60%に達すると推定された。SS分解に伴って上澄み液のTOCも増加したため、難分解性廃棄物が可溶化していることがわかった。

一方、窒素成分の分析の結果、硝酸態窒素(NO_3^- -N)が増加した。しかしながら、有機体窒素(Org-N)濃度の方が高く、窒素の無機化が律速となっていることがわかった。このことを考慮し、余剰汚泥の窒素除去プロセスを検討する必要があるだろう。

表1 余剰汚泥のオゾン処理におけるSS、SS分解率及び窒素成分の分析値

オゾン供給量 (g/kg-MLSS)	SS分解率 (%)	上澄み液の性状					
		TOC (mg/L)	T-N (mg/L)	Org-N (mg/L)	NH_4^+ -N (mg/L)	NO_2^- -N (mg/L)	NO_3^- -N (mg/L)
0	0.0	12	2.4	0	3	0	0
20	6.9	301	83.4	68	15	0	0
41	11.7	467	128	101	22	1	4
61	13.0	593	174	142	24	0	8
82	15.4	748	222	186	26	0	9
122	18.7	1567	426	382	33	1	10
163	24.2	1761	470	419	38	0	12
204	30.3	2123	552	493	43	1	15
245	38.6	2356	627	568	39	0	20

2. 麦芽搾り粕の可溶化

供試材料として、ガイアフローディスティリング株式会社の静岡蒸留所敷地内で発生する麦芽搾り粕を用いた。2-1)オゾン処理、2-2)熱・アルカリ処理、2-3)酵素処理および2-4)微生物処理に分けて述べる。

2-1) オゾン処理

麦芽搾り粕 3kg および水 100L をオゾン処理装置の反応槽に投入した。これを、「1.余剰汚泥の可溶化」で示したオゾン処理と同じ条件でオゾン処理を実施した。処理時間は360分とした。処理後、0.5mmメッシュのフィルターに通し、固液分離を実施した。その結果、SS分解率15.5%となった。SS残留物に対し、繊維質分析(デタージェント法によるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの分析)をおこなった。(結果は、2-3 酵素処理の項に示す。)

2-2) 熱アルカリ処理

麦芽搾り粕 3kg および水 100L を 500L ステンレスタンクに投入し、25%NaOH および蒸気により pH は 10 以上、温度は 60~70°C に調節した。反応時間は 30 分とした。処理後、0.5mmメッシュのフィルターに通し、固液分離を実施した。その結果、SS分解率は8.4%となった。SS残留物に対し、繊維質分析(デタージェント法によるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの分析)をおこなった。(結果は、2-3 酵素処理の項に示す。)

2-3) 酵素処理

酵素処理に用いた酵素のリストを表 2 に示す。これらの酵素から麦芽搾り粕に適する酵素をスクリーニングした。麦芽絞り粕 1g-wet、緩衝液 100ml、各酵素 2U を混合し、酵素反応をおこなった (2U は、投入 SS 量を考慮し設定した)。その結果を表 2 に示す。この結果から、B-1 が最も高い SS 分解率(7.2%)を示した。しかしながら、価格は B-1 が最も高かった。

表 2 酵素処理で用いた酵素のリスト、反応条件、生成微生物および SS 分解率、価格の結果

酵素名	会社	反応条件			生成微生物	SS分解率 (%)	価格
		pH(-)	温度(°C)	反応時間(分)			円/100U
酵素A-1	A社	4	50	30	<i>Aspergillus</i> 属	1.6	0.91
酵素A-2	A社	6	50	30	<i>Trichoderma</i> 属	5.3	0.83
酵素A-3	A社	4	40	30	<i>Aspergillus</i> 属	3.9	1.25
酵素B-1	B社	4.5	45	30	<i>Trichoderma viride</i>	7.2	7.14
酵素B-2	B社	4.5	45	30	<i>Aspergillus niger</i>	4.3	0.02

次に、酵素処理の前処理としてオゾン処理、熱アルカリ処理が有効であるかを検討した。酵素は B-1 を用いた。麦芽絞り粕は、未処理・オゾン処理・熱アルカリ処理したサンプルを用いた。サンプル 1g-wet、緩衝液 5ml および酵素 2U を混合し、pH4.5、温度 45°C で 30 分間反応した。その結果、SS 分解率は、未処理・オゾン処理および熱アルカリ処理でそれぞれ 0.2%、4.1% および 0.0% となった。熱アルカリ処理で酵素の効果がなかったのは、熱アルカリ処理過程で阻害物質の生成が考えられた。これらの結果から、オゾン処理が最も効果があることがわかった。オゾン処理および酵素処理 (B-1) を組み合わせた場合、SS 分解率は 19.6% となった。

酵素 B-1 およびオゾン処理した麦芽絞り粕を用いて、分解物の繊維質分析をおこなった。オゾン処理した麦芽絞り粕 720g-wet、緩衝液 7.2L および酵素 1440U を混合し、pH4.5、温度 45°C で 60 分間 (30 分は加温、30 分は反応) 攪拌した。反応終了後、ろ過し固形分を回収し、一晚 105°C で乾燥した。この乾燥物の繊維質 (デタージェント法によるセルロース、ヘミセルロース、リグニン) を分析した。表 3 に繊維質の分析結果を示す。その結果、酵素処理ではセルロース、ヘミセルロースが分解するが、リグニンが分解しないことが分かった。オゾン処理と組み合わせることで効率的に繊維質を分解できるだろう。今後は、コストも考慮し、反応条件の最適化を実施する。

表 3 繊維質の含有率と分解率

成分	含有率(%)	繊維質分解率(%)		
		熱アルカリ処理	オゾン処理	酵素処理
セルロース	31.7	9.8	0.0	21.5
ヘミセルロース	17.4	0.0	0.0	16.7
リグニン	4.9	4.2	3.1	0.0

2-4) 微生物処理

微生物処理に用いた微生物のリストを表 4 に示す。これらは、NBRC の保管菌株のうち、「Cellulose degradation」のキーワード検索結果で該当する微生物 9 株、これに *Aspergillus niger* を加えた合計 10 菌株を用いた。*Aspergillus niger* は、今回用いた酵素処理の酵素(A-1、

A-3、B-2)の生成微生物であり（表 2 参照）、繊維質分解の可能性を持つ。これらの微生物が生産する菌体外酵素を回収するため、酵素生成培地を作成した（ KH_2PO_4 , 0.5g/L ; MgSO_4 ,0.25g/L ; Gelatin 2g/L ; 洗浄済み麦芽絞り粕,2.5g/L ; pH、6.8~7.2）。培地に用いた麦芽絞り粕は、2 時間流水洗浄し、水溶性有機物を洗い流したものをを用いた。この培地に微生物を播種し、6 日間 35°Cで振とう培養した。培養後、遠心分離により得た上清を用いて、SS 分解試験を実施した。その結果、*Aspergillus niger* が最も高い SS 分解率(5.5%)を示した。表 2 より *Trichoderma viride* 由来の酵素 B-1 に及ばなかったものの、*Aspergillus niger* 由来の酵素 B-2 では SS 分解率(4.3%)を示している。今回 *Aspergillus niger* の培養液上清を用いても同程度の SS 分解率(5.5%)を示したことは、本データの妥当性、および *Aspergillus niger* が麦芽搾り粕由来 SS 分解に適していること、さらには酵素添加ではなく直接菌の培養液を用いることができる可能性を示している。本実験においては、市販の培地を用いて菌を培養したが、将来的には食品加工残渣などの産業廃棄物を利用して菌を培養することができれば、コストの削減のみならず、食品ロスや環境負荷の低減につながるバイオリファイナリー技術になると考えられる。

表 4 微生物のリストおよび SS 分解率の結果

微生物名	種類	NBRC No.	SS分解率 (%)
Anaerobacterium chartisolvens	細菌	NBRC 109530	0.0
Cellulomonas iranensis	細菌	NBRC 101100	0.0
Gliomastix murorum var. murorum	真菌(カビ)	NBRC 31241	0.0
Hyalodendron sp.	真菌(カビ)	NBRC 31243	1.6
Memnoniella subsimplex	真菌(カビ)	NBRC 7525	0.0
Scopulariopsis asperula	真菌(カビ)	NBRC 33047	1.9
Scopulariopsis koningii	真菌(カビ)	NBRC 31246	1.4
Stachybotrys cylindrospora	真菌(カビ)	NBRC 31248	0.0
Streptomyces drozdowiczii	細菌	NBRC 101007	0.0
Aspergillus niger	真菌(カビ)	NBRC 33023	5.5

【まとめ】

- ・余剰汚泥は、410g/kg-MLSS のオゾン供給量で SS 分解率が 60%に達すると推定された。
- ・麦芽絞り粕の可溶化は、オゾン処理と酵素処理の組み合わせが最も効果があったが、固形物分解率は 19.6%だった。更なる反応条件の最適化が必要となる。
- ・麦芽絞り粕の微生物処理では、*Aspergillus niger* が固形物分解に最も効果的だった。

【地域社会への波及効果】

安価で高効率の固形物前処理方法が確立できれば、食品廃棄物の有効利用への活路が開ける。*Aspergillus niger* の菌体外酵素を活用した手法を確立できれば、低コスト化が期待できる。経済性を評価しながら、実用化を目指す。