

第5部 バイオマスの生物化学的変換

5.1 メタン発酵

5.1.1 メタン発酵とは

メタン発酵は嫌気性消化とも言われ、バイオマス（有機物）が酸素のない（嫌気性）条件で雑多な微生物の活動により分解し、最終的にメタンと二酸化炭素を生成する反応である。このバイオガスは $20\sim 25 \text{ MJ/m}^3\text{-N}$ ($5,000\sim 6,000 \text{ kcal/m}^3\text{-N}$) の低位発熱量を持つので、硫化水素を脱硫して燃料として使用することができる。メタン発酵は、生物系廃棄物や有機性廃水を対象としたエネルギー回収型処理技術として利用されている。また、発酵残渣は液肥やコンポストの原料となる。

5.1.2 メタン発酵の特徴

メタン発酵において、まず種々の嫌気性微生物により原料中の有機物が有機酸や水素に分解される。メタン発酵の最終段階では、嫌気性微生物の一種であるメタン生成微生物により、酢酸や水素等からメタンが生成する。メタン発酵は酸素のない嫌気条件で反応が進み、特にメタン生成反応は酸素があると阻害される。メタン発酵は生物の働きで進む反応のため、基本的には常温常圧で反応が進むという特徴がある。また、エタノール発酵とは異なり、メタン発酵は多種多様な微生物（複雑微生物系）の働きにより分解が進む事が最大の特徴である。

5.1.3 メタン発酵の原理

有機物と多種多様な嫌気性微生物が共存し、嫌気性、温度が $5\sim 70^\circ\text{C}$ 、pH が中性付近などの条件が満たされると自然に有機物の分解が進み、最終的にメタンと二酸化炭素が生成する。廃棄物の埋め立て地などではこれらの条件が満たされるので、特に人工的な制御を行わなくてもメタン発酵が進行してバイオガスが発生する。

メタン発酵は、嫌気性条件で反応が進み、大きく加水分解過程、酸生成過程、メタン生成過程に分けることが出来る。メタン発酵の概要を Fig. 5.1.1 に示す。特に固形状有機性廃棄物のメタン発酵初期段階では、セルロースなどの多糖類を単糖に、タンパク質をアミノ酸に、脂質を脂肪酸や

グリセリンなどのそれぞれの構成単位に加水分解する酵素を分泌する、加水分解細菌と呼ばれる微生物群が作用する。加水分解細菌としては、*Bacteroides* 属や *Clostridium* 属などが知られている。高分子化合物の加水分解で生成した単糖やアミノ酸は、酸生成細菌によってさらに発酵分解され、酢酸やプロピオン酸など低分子有機酸や水素にまで分解される。

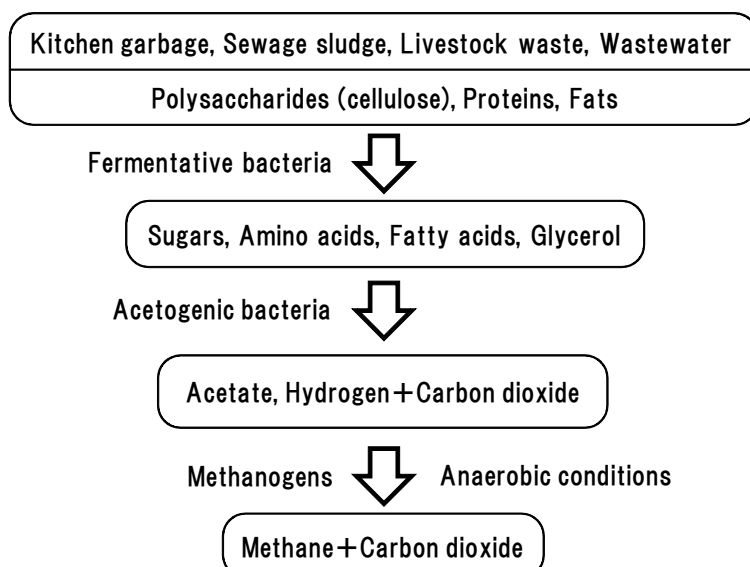
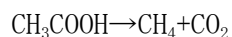
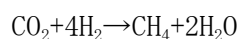


Fig. 5.1.1. Schematic diagram of biomethanation.

メタン発酵の最終段階では、酸発酵で生成した酢酸や水素を原料として、メタン生成微生物によりメタンと二酸化炭素が生成する。グルコースの酸発酵により、酢酸、乳酸、コハク酸、エタノール、ブタノール、アセトンなどが生成する。有機性廃水のメタン発酵では、生成するメタンの70%程度は酢酸から生成し、残りの大部分は二酸化炭素が水素により還元されて生成すると考えられている。酢酸からのメタン生成は次式で表される。



また、水素と二酸化炭素からのメタン生成は次式で表される。



メタン生成微生物は、酢酸等の特定基質をエネルギー源且つ炭素源として生育しメタンを生成する嫌気性微生物の総称で、*Methanobacter* 属や *Methanosaeta* 属などが知られている。分子生物学

的な解析により、メタン生成微生物は真性細菌や真核生物とは異なる古細菌 (*Archea*) という第三の生物群に分類されている。メタン生成微生物が利用可能な基質は非常に限られており、現在知られているのは水素、ギ酸、酢酸、2-プロパノール、2-ブタノール、メチルアミン類、メタノール、メチルメルカプタンなどである。

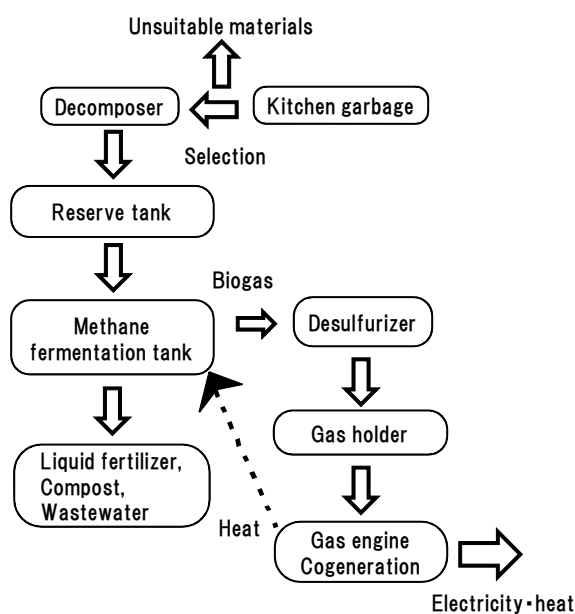


Fig. 5.1.2. Biomethanation flow of kitchen garbage.

5.1.4 メタン発酵の現状

食品廃棄物、畜産廃棄物、廃水処理汚泥、有機性廃水やし尿などについて、メタン発酵プラントが実用化されている。ヨーロッパが先行していたが、徐々に日本でも適用例が増えている。メタン発酵は、発酵温度により高温 (55℃)・中温 (35℃)・低温に分けられ、原料中の有機物濃度により大きく湿式と乾式に分けられる。中温よりも高温発酵の方がより有機物分解速度が速く、新しいメタン発酵システムでは高温発酵が用いられるようになってきた。また、短所としては、好氣的な処理に比べ有機物分解率が低いこと、窒素化合物やリン酸の除去率が低いこと、処理時間が長いこと、発酵温度に保つために加温が必要になることなどが挙げられる。発酵液や残渣を処理すると経済性が悪くなるので、農地還元できるシステムの構築が望ましい。これらの技術課題の解決を目指した研究開発が進められている。

参考文献

Ahring, B. K., "Biomethanation I", Springer, (2003)

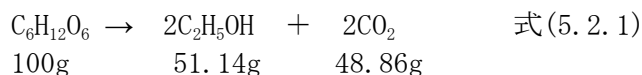
Nagai, S.; Ueki, K., “Anaerobic microbiology”, Youkenndou, (1993) (in Japanese)

Speece, R. E., “Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters”, Archae Pr, (1996)

5.2 エタノール発酵

5.2.1 エタノール発酵とは

エタノール発酵においては、グルコースやフルクトースなどの糖質が酵母などの微生物によって、分子状酸素のない嫌気的条件下で解糖系（エンムデン・マイヤーホフ経路）により分解され、(5.2.1)式のようにエタノールと二酸化炭素を生成し、この反応によって1分子のグルコースから2分子のATP（アデノシン三リン酸）が生成し、酵母は生育のためのエネルギーを獲得する。



エタノール発酵は人類の歴史とともに古くから、すなわち数千年前から、酒類、醸造食品の発酵に関連して、古くから知られ利用されてきた。中世には蒸留酒も作られるようになった。20世紀に入ってから発酵蒸留技術も進歩し、エタノールは酒類以外にも各種化学工業、飲食品工業、医薬、燃料などの分野で広く使われるようになった。特に、1970年代の2度にわたる石油危機以後は、化石燃料代替と地球温暖化防止を目的として、サトウキビ（ブラジル）やコーン（米国）などから大量に燃料用エタノールが製造されるようになった。さらに、今後は、未利用で大量に存在し、食糧と拮抗しないセルロース系資源からのエタノール製造を目指して各国で技術開発が進められている。

エタノール発酵は生物反応であるため、常温常圧での反応である。工業的に広く用いられているエタノール発酵微生物はもっぱら *Saccharomyces cerevisiae* と呼ばれる酵母で、エタノール発酵能が強く、エタノール耐性も強い。酵母は(1)式により100gの糖質から51.14gのエタノールを生成し、重量は約半分となるが、糖質の保有するエネルギー2.872 MJ/molの約91%はエタノールに保存されるので、エタノール発酵は液体燃料への転換方法として優れた方法である。酵母は1883年にビールから純粋分離され、エタノール発酵の代謝経路について多くの研究がなされた。発酵できる糖の種類はグルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、スクロース（シュクロース）、マルトース、などのヘキソースの単糖類、二糖類で、キシロースなどのペントースは発酵で

きない。*Pichia stipitis* や *Pachysolen tannophilus* のようにペントース発酵性を有する酵母も知られているが、エタノール耐性は弱い。そこで、*S. cerevisiae* にペントース発酵性を付与するための育種研究が世界中で活発に行われている。

酵母に次いでエタノール発酵能の強い微生物は *Zymomonas mobilis* という細菌で、発酵できる糖類はグルコース、フルクトース、スクロース（シュクロース）などである。発酵収率、発酵速度ともに酵母より優れているとされるが、エタノール耐性は酵母よりやや弱い。1980年代に国内で分離された *Zymobacter palmae* も *Z. mobilis* とほぼ同程度のエタノール発酵能を有するが、ゲノムの塩基配列が日本で決定され、両菌ともキシロース発酵性の付与など育種改良が進みつつある。

エタノール発酵能を付与した大腸菌や *Corynebacterium* 属細菌の実用化研究も行われつつある。特に前者は最近、小規模ではあるが工業的なバイオエタノール製造に使われ始めた。エタノールを生成する細菌には他に、*Lactobacillus* 属のヘテロ乳酸発酵菌、セルロース分解能を持つ *Clostridium* 属細菌、*Thermoanaerobium* 属などの嫌気性好熱菌が知られているが、生成エタノール濃度が低く、有機酸などの副産物も生成する点が実用化の上で課題となる。

5.2.2 糖質原料のエタノール発酵

糖質原料として大量に使用されているのは、ケーンジュース（砂糖キビの搾汁）やビート（甜菜）搾汁、またそれらから砂糖を製造した後の母液を濃縮した糖蜜などであるが、主成分はグルコース、フルクトース、スクロース（シュクロース）などである。これらの糖質原料は酵母や *Zymomonas* によって容易に発酵される。ケーンジュースをエタノール原料として大量に用いているのはブラジル、インドなどである。

ブラジルにおける発酵原料は糖分 11～17%のケーンジュース（砂糖キビの搾汁）、または、ケーンジュースを煮詰めて砂糖を結晶化させたあとの母液をさらに濃縮して糖分約 50%にしたもの（糖蜜）である。これらの原料は、ビート（甜菜）搾汁、ビート糖蜜の場合も同じであるが、グルコース、フルクトース、スクロース（シュクロース）などが主成分で糖質原料と呼ばれる。ケーンジュースは単独で、または糖蜜と混合して、サッカロミセス・セレビスシェ *Saccharomyces cerevisiae* と呼ばれる酵母ーパン酵母を用いることが多いーにより発酵タンクを用いてエタノール発酵する。発酵プロセスとしては Melle-Boinot 法と呼ばれる方法が広く用いられる。この方法においては発酵終了時に酵母菌体は遠心分離によって回収され、希硫酸（pH3）で雑菌を殺菌処理したあと繰り返し使用される。高い酵母濃度で発酵するので、ケーンジュースであれば約 15 h という短時間でエタノール濃度 7～8%のもろみを得られる。糖蜜の場合は糖濃度 20%前後に希釈して発酵する。

糖分濃度 55%の糖蜜を用いる場合、発酵歩合 82%（全糖に対して）、蒸留歩合 99%と仮定して、含水エタノール 1 m³ (kL)を製造するのに必要な糖蜜の量（原単位）は 3.3 t-wet である。

特殊な原料として乳糖と果汁蜜がある。ニュージーランドでは酪農業から多量に副生するミルクホエー（約 4%の乳糖を含む）を、廃水の BOD 低下と付加価値物質回収のために、エタノール発酵の原料として用いている。ミカンから果汁を搾り取った後の果皮などから約 8%の糖分と苦味を含む果汁をさらに搾り取り、これを糖分 40%以上に濃縮し、この過程で発酵阻害成分であるテルペンなどを除去したものが果汁蜜で、エタノール発酵の原料として用いる。

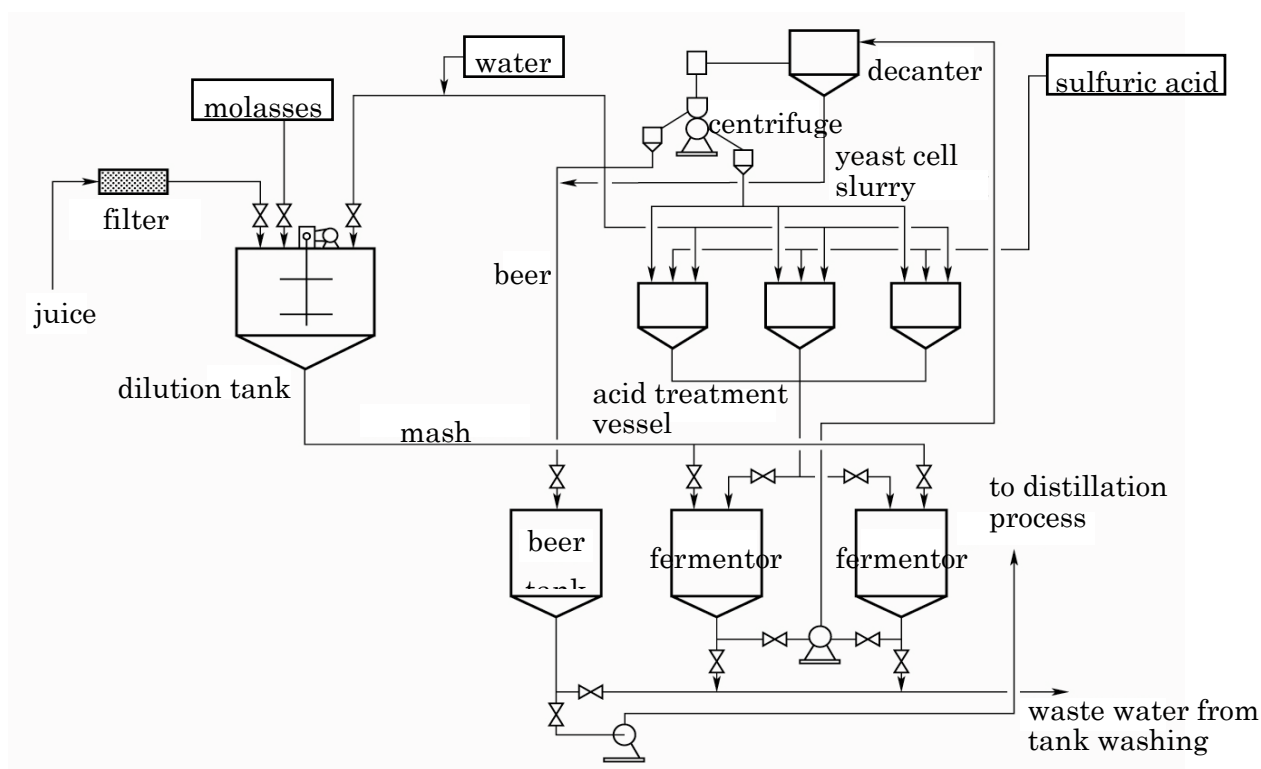
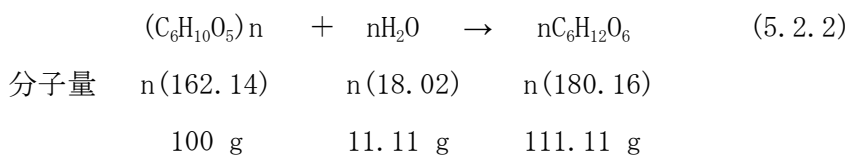


Fig. 5.2.1. Ethanol Fermentation by Melle-Boinot Process.

5.2.3 デンプン質原料のエタノール発酵

デンプン質は先ずアミラーゼによって糖化されグルコースとなる（式 5.2.2）



グルコースの主に α -1,4 結合ポリマーであるデンプン質の場合は、約 100°Cでの蒸煮、液化アミラーゼと糖化アミラーゼによる糖化工程（グルコースへの変換）を経て、エタノール発酵を行う。コーン（トウモロコシ）デンプンから大量にエタノールを製造しているのは米国であり、中国では甘しょ（甘藷、さつまいも）を大量に用いている。

生甘しょ（甘藷）を発酵原料とする場合、1990年代まで国内で行われていた低温蒸煮法について述べる。生甘しょはハンマークラッシャーで割砕し、80~90°Cで60分蒸煮する。全糖分15%となるようにもろみを調整して α -アミラーゼを添加し、58°Cまで冷却した後グルコアミラーゼを加えて、約2hでデンプンを液化、糖化する。次に、34°Cに冷却して酵母を接種し、30~33°Cで4日間発酵させると約8 vol%のエタノールを含む熟成もろみが得られる。生甘しょのデンプン価を24.3%（グルコース含量で27%）、発酵歩合92%と仮定すると、含水エタノール1 m³ (kL)を製造するのに必要な生甘しょの原単位は約6.03 t-wetとなる。

アメリカでは燃料エタノールの原料の多くはコーンのデンプンである。コーンは多くの場合、湿式ミル方式でまず亜硫酸液に浸漬し、次いでデンプン質、胚芽、グルテン、繊維質などの成分に分ける。デンプン質は加熱蒸煮後、液化アミラーゼと糖化アミラーゼの作用によりグルコースにまで分解され、酵母によって発酵される。酵母を遠心分離でリサイクルし、数個の発酵タンクを直列に連結して連続発酵するプロセスが多く用いられているが、回分発酵プロセスを採用している場合もある。最終発酵もろみのエタノール濃度は8~11%である。Fig. 5.2.2にコーンからのエタノール製造フローを示す。

デンプン価63%（グルコース換算で70%）、発酵歩合90%、蒸留歩合98.5%とすると、95 vol%エタノール1 m³ (kL)を製造するのに必要なコーンの原単位は2.4 t-wetである。

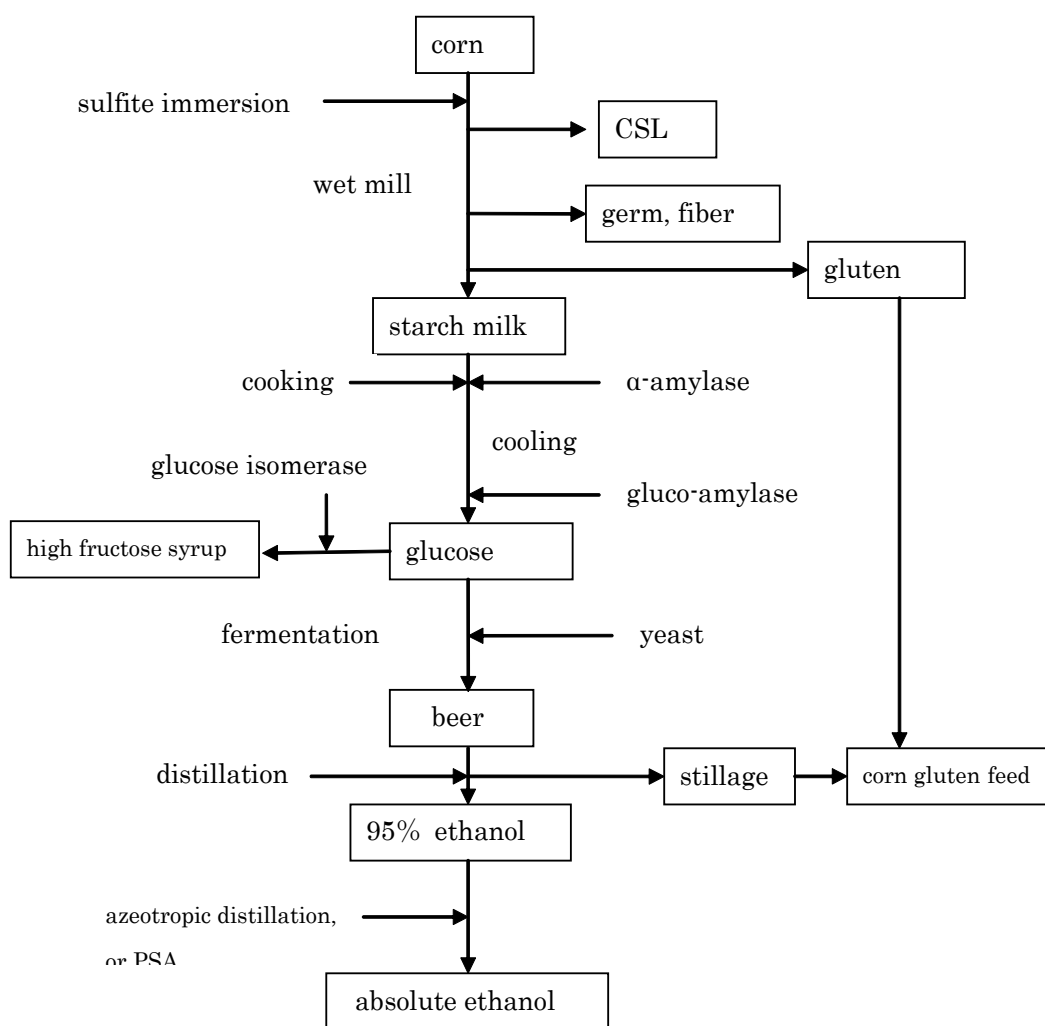


Fig. 5.2.2. Production process of ethanol and high fructose syrup from corn. (Modified from (Elander, 1996))

5.2.4 リグノセルロースのエタノール発酵

リグノセルロース系バイオマスは一般に、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの主要成分からなっている (Table 5.2.1)。

Table 5.2.1. Compositions of Various Biomass (%).

	cellulose	hemicellulose	lignin
Soft wood	43	28	29
Hard wood	43	35	22
Rice straw	38	25	12
Office paper	69	2	11

これら3成分を酸やアルカリなど各種前処理法によって、あるいはセルラーゼによる糖化を組み

合わせて糖液を調整し、酵母などによってエタノール発酵を行う。

(a) 濃硫酸法

米国の Arkenol 社の技術をもとに NEDO プロジェクトにおいてさらに改良開発された方法である。粗粉碎されたバイオマス原料（水分約 15%）に 75%濃硫酸を噴霧し混練することによりセルロースは非結晶化する。次に加水して硫酸濃度を 20~30%で 10~15 min 処理して糖化する。固液分離後、糖と酸をイオン交換クロマトで分離し、硫酸は濃縮再利用、糖液はキシロース発酵能を有する育種酵母などでエタノール発酵する。

(b) 希硫酸法

粉碎したバイオマスを 0.5~1.0%希硫酸、150~180℃、約 1 MPa（10 気圧）で一次加水分解すると、主にヘミセルロースが分解され、キシロース等ペントースを主成分とし、各種ヘキソースを含む糖液が得られる。残った固形分（セルロース+リグニン）を同濃度の希硫酸、230~250℃、3~5 MPa（30~50 気圧）で二次加水分解すると、セルロースはグルコースに分解される。一次分解での糖収率は 90%以上になるが、二次分解では過分解などにより収率は 50~60%が限界とされる。2007 年に運転を開始したバイオエタノール・ジャパン関西（1,400 kl/年、大阪府堺市）のプラントでは、ヘミセルロース区分のみを遺伝子組換え大腸菌を用いてエタノールに転換している。米国 NREL（再生エネルギー研究所）は希硫酸による二次分解の代わりに、強力なセルラーゼにより高い糖収率を得られるプロセスの確立を目指して、セルラーゼの育種改良に力を入れている。2013 年以降の工業化を目標にしている。

参考文献

- 9th *Alcohol Handbook*, Japan Alcohol Association Ed., Gihodo Shuppan Co. Ltd, 1997
- Elander, R. T.; Putsche, V/ L/, in *Handbook on Bioethanol*, Wyman, C. E. Ed., Taylor & Francis Pub. 1996, pp329-350
- Saiki, T. in *Biomass Handbook*, Japan Institute of Energy Ed., Ohm-sha, 2002, pp157-165, (in Japanese)
- Saiki, T.; Karaki, I.; Roy, K., in *CIGR Handbook of Agricultural Engineering, Vol. V, Energy and Biomass Engineering*, Kitani, O. Ed., American Society of Agricultural Engineers, 1999, pp139-164
- Saiki, T., in *Bioethanol Production Technology*, Japan Alcohol Association Ed., Kogyochosakai 2007, pp75-101. (in Japanese)
- Yamada, T., in *Bioethanol Production Technology*, Japan Alcohol Association Ed., Kogyochosakai 2007, pp102-126. (in Japanese)

5.3 アセトン・ブタノール発酵

5.3.1 アセトン・ブタノール発酵とは

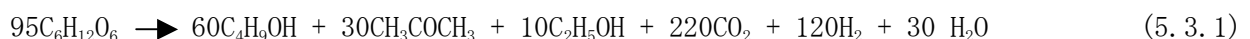
偏性嫌気性細菌 *Clostridium* 属菌を用いて、糖からアセトン、ブタノールを培養液中に生産させる発酵である。このとき、若干のエタノールを生成する。それゆえ、ABE 発酵とも呼ばれる。*Clostridium* は、土壤に広く生息している細菌で、アミラーゼ、キシラナーゼ、プロテアーゼ、リパーゼなどを生産し、菌体外に分泌する。デンプンからブタノールを生産するワイツマン型、スクロースからブタノールを生産するサッカロ型の二つに大きく分類される。

5.3.2 アセトン・ブタノール発酵の特徴

アセトン・ブタノール発酵の歴史は古く、すでに工業化された技術である。第一次世界大戦時に、無煙火薬原料としてのアセトンの需要、そして塗料用材として、また第二次世界大戦時には戦闘機用の高オクタン価燃料としてのブタノールの需要が起き、アセトン・ブタノール発酵が研究、工業化された。しかし、軍需用途がなくなり、また石油化学の発展とともにアセトン・ブタノール発酵は廃れた。そして、近年バイオ燃料として再びブタノールに注目が集まっている。

5.3.3 アセトン・ブタノール発酵の反応

工業生産に用いられた菌には、主にアセトンとブタノールを生産するアセトン・ブタノール発酵菌とアセトンに代わってアセトンが還元されたイソプロパノールとブタノールを主生産物とするブタノール・イソプロパノール生産菌がある。反応経路は Fig. 5.3.1 のようになる。糖から解糖系を經由してピルビン酸、アセチル CoA、アセトアセチル CoA となり、エタノール、アセトン、ブタノール、イソプロパノールが生成される。実験結果に基づいたアセトン・ブタノール発酵の化学量論式は以下のように表される。



アセトン・ブタノール発酵では、ブタノールの蓄積が増加し、濃度が 3 kg/m^3 (g/L) を超えると生産物阻害が起これ、発酵が抑制される。最終的なブタノール濃度は約 30 kg/m^3 (g/L) 程度である。培養後、培養液を蒸留器に供し、アセトン (BP 56.3°C)、エタノール (BP 78.3°C)、ブタノール (BP

117°C) に分ける。

5.3.4 アセトン・ブタノール発酵の効率

アセトン・ブタノール発酵の反応式より、95 mol のグルコース（高位発熱量 283 MJ）から 60 mol ブタノール（170 MJ）、30 mol アセトン（54 MJ）、10 mol エタノール（14 MJ）、120 mol 水素（34 MJ）が生じる。したがって、アセトン・ブタノール発酵のエネルギー効率は 100% となり、グルコースの有するエネルギーがほぼ全量、ブタノール、アセトン、エタノール、水素に移ることとなる。

5.3.5 生成物の利用

アセトン・ブタノール発酵は、無煙火薬の原料であるアセトン、ならびに戦闘機燃料としてのブタノールを生産するために工業化された。現在はアセトン、ブタノールともに石油から製造されているが、近年のバイオ燃料への期待とともに再び再生可能資源からのブタノール生産が注目されている。ブタノールはガソリン燃料、ディーゼル燃料の双方へ添加可能であり、エタノールよりもブタノールの方がガソリンへの親和性が高い。

参考文献

- Crabbe, E.; N-Hipolito, C.; Kobayashi, G.; Sonomoto, K.; Ishizaki, A., Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanal extraction and fuel properties, *Process Biochim.*, **37**, 65-71 (2001)
- Ishizaki, A.; Michiwaki S.; Crabbe, E.; Kobayashi, G.; Sonomoto, K.; Yoshino, S., Extractive acetone-butanol-ethanol fermentation using methylated crude palm oil as extractant in batch culture of *Clostridium saccharoperbutyl acetonicum* N1-4 (ATCC13564), *J. Biosci. Bioeng.*, **87**, 352-356 (1999)
- Lee, T. M.; Ishizaki, A.; Yoshino, S.; Furukawa, K., Production of acetone, butanol and ethanol from palm oil waste by N1-4, *Biotechnol. Letters*, **17**, 649-654(1995)

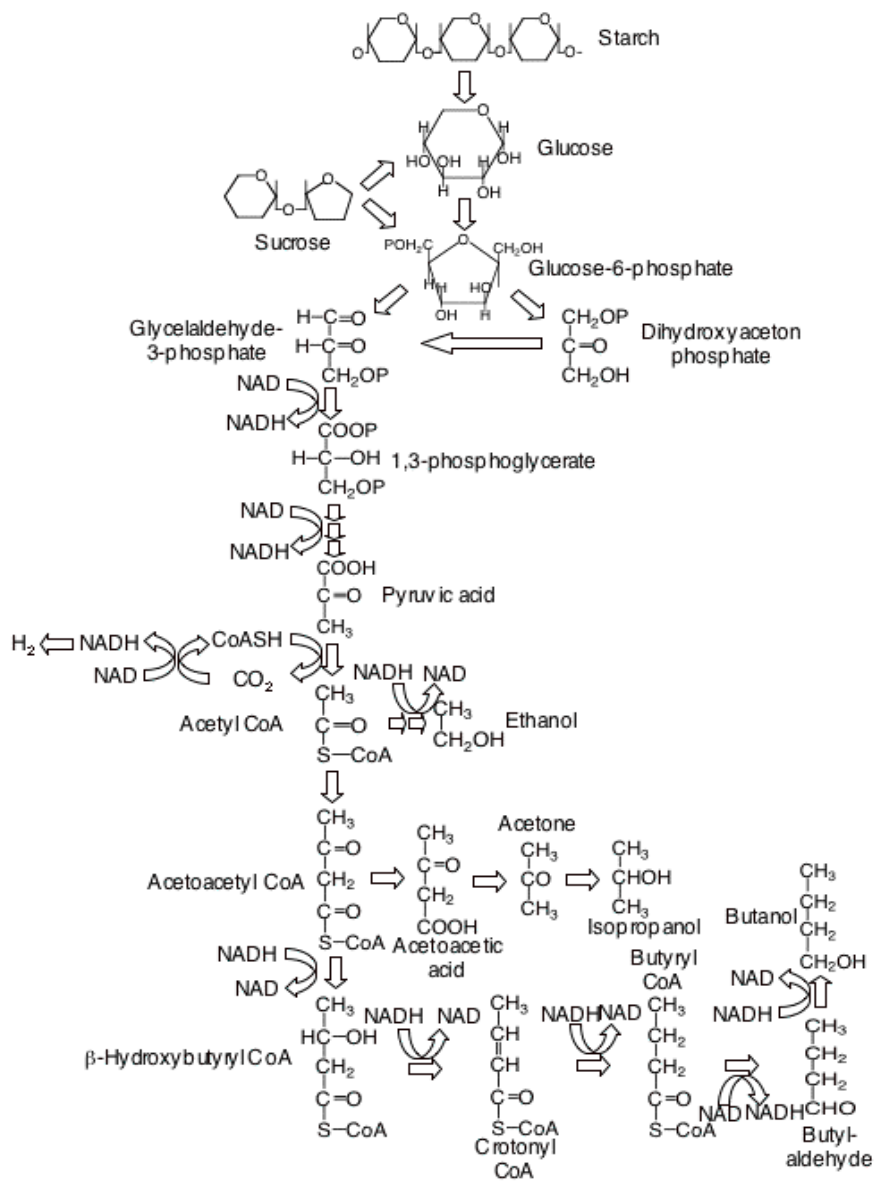


Fig. 5.3.1. Reaction pathway of Acetone-Butanol fermentation.

5.4 水素発酵

5.4.1 水素発酵とは

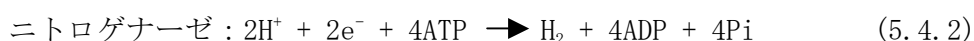
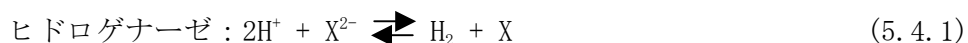
嫌気性微生物が嫌气的条件下で有機物を酸化してエネルギーを得る反応を嫌気性発酵と呼んでいるが、その最終主産物が水素である反応を水素発酵と言う。水素発酵では、水素のみでなく、いくつかの有機酸やアルコール類等の生成を伴う。呼吸と発酵の違いは、呼吸の最終的な電子の受容体が酸素または無機物であるのに対し、発酵の場合は主に原料となる基質が酸化され、二酸化炭素等とともに生成した有機物が最終生産物となることである（例えば、エタノール発酵ではグルコースを基質としてエタノールと二酸化炭素が最終生成物として生じる）。また、ATPの生成系が呼吸では電子伝達系に共役しており、発酵では基質レベルでの反応でATPが生成される。同じ基質から微生物が発酵で獲得できるエネルギーは、呼吸で得られるエネルギーよりも小さくなる。

5.4.2 水素発酵の特徴

発酵の過程において、過剰になった還元力を水素に渡して細胞内のNADHの酸化・還元レベルを調整する反応だけでなく、生産した水素を取り込んで還元力を再生する逆反応が存在する。効率よく水素を生産するためには、水素を消費する逆反応を抑制する必要がある。一般に、水素発酵では有機酸が生成するため、水素発酵後に有機酸の処理を行う必要がある。

5.4.3 水素発酵の反応

水素を生産する微生物は、反応に関与する酵素によって2通りに分類できる。一つはヒドロゲナーゼによるもの、もう一つはニトロゲナーゼによるものである。



X: 電子伝達体 Pi: 無機リン酸

以上の式のように、ヒドロゲナーゼは水素の放出と取り込みの両方を行う可逆反応、ニトロゲナーゼはアデノシン 5'-三リン酸を必要とするエネルギー消費型の反応である。嫌気性発酵では、主にヒドロゲナーゼを用いた水素生産の研究が行われている。代表的な水素発酵の反応例は以下の通

りである。

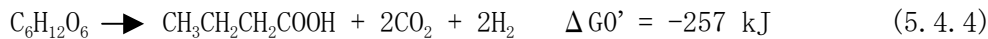


Fig. 5.4.1 に、代表的な水素発酵の経路を示すが、水素は還元型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドおよびフェレドキシンを経由、または直接フェレドキシンを経由、そしてギ酸を経由してヒドロゲナーゼによって生成される。水素発酵では、有機物を分解してその過程で水素が生成される。そのため、廃水処理や廃棄物処理として水素発酵を利用することができる。ただし、水素生産とともに有機酸等の生成を伴うため、単独では廃棄物処理などに適用できないため、例えばメタン発酵や活性汚泥法などの後段処理が必要なる。水素発酵は処理速度が速いため、メタン発酵の前処理技術として注目されている。

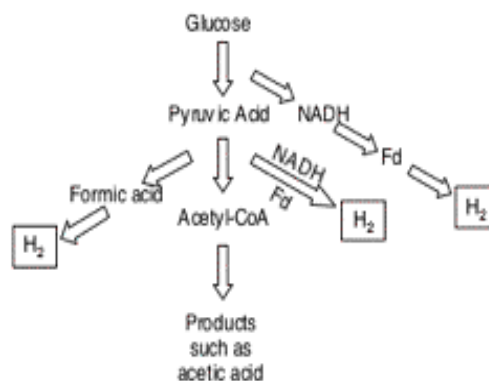


Fig. 5.4.1 Pathway of hydrogen fermentation

5.4.4 水素発酵のエネルギー効率

水素発酵は有機酸生成を伴うため、メタン発酵等と組み合わせる必要がある。水素発酵では、1 mol のグルコースから最大 4 mol の水素が発生する (Eq. (5.4.3))。このとき、同時に生成した酢酸をメタン発酵によってメタンに変換した場合、



になる。よって、水素・メタン二段発酵全体としては、



となり、生成物の高位発熱量は 2.924 MJ (2,924 kJ)となる。一方、メタン発酵単独で処理した場合は、



となり、生成物の高位発熱量は 2.671 MJ (2,671 kJ)である。以上のことから、水素・メタン二段発酵ではメタン発酵に比べて1割程度のエネルギー収率の向上となる。

5.4.5 生成水素の利用

水素発酵やメタン発酵で発生したガスを、ガスタービンやガスエンジンに比べて効率の高い燃料電池に利用した場合を検討する。メタン発酵から発生したメタンを燃料電池に供給するには、メタンを水素に改質する必要がある。



この反応は吸熱反応であるため、反応を進めるためにはエネルギーを投入する必要がある。一般には、650~750℃、ニッケル触媒下でメタンを改質する。一方、水素発酵を行う場合は、エネルギー収率が高くなり、改質せずに燃料電池に利用できる。

参考文献

- Noike, T.; Mizuno, O., Hydrogen fermentation of organic municipal wastes, *Water Sci. Technol.*, **42**, 155-162(2000)
- Rachman, M. A.; Nakashimada, Y.; Kakizono, T.; Nishio, N., Hydrogen production with high yield and high evolution rate in a packed-bed reactor, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **49**, 450-454(1998)
- Tanisho, S.; Tu, H.-P.; Wakao, N. Fermentative hydrogen evolution from various substrates by *Enterobacter aerogenes*, *Hakkokogaku*, **67**, 29-34(1989)
- Taguchi, F.; Yamada, K.; Hasegawa, K.; Taki-Saito, K.; Hara, K. Continuous hydrogen production by *Clostridium* sp. No.2. from cellulose hydrolysate in an aqueous two-phase system, *J. Ferment. Bioeng.*, **82**, 80-83(1996)
- Ueno, Y.; Otsuka, S.; Morimoto, M.; Hydrogen production from industrial waste-water by anaerobic microflora in chemostat culture, *J. Ferment. Bioeng.*, **82**, 194-197(1996)

5.5 乳酸発酵

5.5.1 乳酸発酵とは

乳酸は分子内にアルコール基 (OH) とカルボニル基 (COOH) を有する有機化合物である。不斉炭素を有するため、D 体、L 体の光学異性体がある。近年、バイオマスプラスチックであるポリ乳酸の原料として、100%近い高い光学純度の乳酸の需要が高まっている。一般に、乳酸は化学合成と微生物を用いた乳酸発酵でつくられる。化学合成法ではラクトニトリルの加水分解法が用いられるが、この場合、D 体と L 体が半分ずつできるため、光学純度は 0 である。したがって、ポリ乳酸の原料としての乳酸は発酵法でつくられている。乳酸は細菌、あるいは、カビを用いた発酵法によりつくられるが、ここでは細菌 (乳酸菌) による乳酸発酵について述べる。

5.5.2 乳酸菌について

乳酸菌とは、炭水化物などの糖類を代謝し、多量の乳酸を生成する一群の細菌の総称である。形態的性質として、グラム陽性の桿菌または球菌、通性嫌気性、カタラーゼ陰性、内性胞子を作らず、運動性を持たない。また、生理的性質として、糖を唯一のエネルギー源として使い、消費した糖を 50%以上乳酸に変換する。以上の定義に当てはまる細菌群は、*Lactobacillus* 属、*Leuconostoc* 属、*Pediococcus* 属、*Streptococcus* 属の四属である。乳酸菌は増殖速度が速く、高い生産性で乳酸が得られるが、様々なビタミン、アミノ酸等の栄養を要求するので、培地組成は単純でない。乳酸発酵は、ホモ乳酸発酵とヘテロ乳酸発酵に大別される。ホモ乳酸発酵は単糖 1 mol から 2 mol の乳酸と 2 mol の ATP を生成し、ほぼ 100%の収率で消費した糖を乳酸に変換する。一方、ヘテロ乳酸発酵は糖を代謝し、乳酸と乳酸以外の物質に変換する。この発酵形式は、①乳酸、エタノール、CO₂ を生成する形式と②単糖 1 mol から乳酸 1 mol と酢酸 1.5 mol を生成する形式の 2 つに分けられる。乳酸菌は L-乳酸脱水素酵素と D-乳酸脱水素酵素のどちらか、もしくは両方をもつ。そのため、L 乳酸のみ、D 乳酸のみ、あるいは、両方の乳酸がつくられる。乳酸菌のほとんどがラセミ化酵素を持っており、生成乳酸の光学純度に影響を与えている。しかし、ほぼ 100%の光学純度で L 乳酸を生成する細菌として *Lactobacillus rhamnosus* が知られており、これを用いることにより、ポリ乳酸の原料になる品質の乳酸を得ることができる。

5.5.3 乳酸発酵原料としてのバイオマス

乳酸発酵の原料は基本的にグルコースであり、デンプンの加水分解物が一般的な直接の原料であ

る。トウモロコシ、小麦、米等の農作物が原料になる。しかし、バイオエタノールの生産で問題になっているように、これら食糧になり得るバイオマスは、食糧との競合が常に懸念される。したがって、籾殻や稲わらのような未利用のソフトセルロース系バイオマスが注目されている。未利用のバイオマスは、当然、価値が低く利用できないから未利用なのであって、これらを発酵原料に変換するためには、様々な条件が求められる。まず、常に一定量のバイオマスが安定に供給されなければならない。次に、原料の糖に容易に変換できなければならない。その際、変換に要するエネルギーはできる限り少なくなければならない。また、原料としての品質も問われる。もちろん、さらに効率的な発酵のための革新的技術の開発も必要であるが、それと同時に、バイオマスの集荷、蓄積、エネルギー、コスト等の問題の解決も重要である。

5.5.4 パームオイル産業の未利用バイオマスの利用

パームオイルは世界3大植物油のひとつである。赤道周辺のみで栽培できる通年収穫可能な農作物であるが、その搾油工程で未利用のバイオマスが10 Tg (1千万 t)を超える量で排出されている。しかも搾油工場は大型で、数が限られている。そのため、1工場に集まる品質の安定した未利用バイオマスの量は数十 Gg (数万 t)になり、これらは年間を通じて、安定に集荷可能である。さらに、近年、特にマレーシアでは再植林の時期であり、今後、大量の油ヤシの幹が廃棄される。最近、この中に多くのグルコースが含まれており、サトウキビのように圧搾するだけで回収できることが示され、糖源として注目される。

5.5.5 食品ごみからの乳酸発酵

日本の場合、狭隘な国土と大きな人口密度のため、廃棄物を埋立処理のみに頼ることはできない。そのため、2000近いごみ焼却炉が散在し、ごみは焼却処理されている。毎日、ごみが集荷され、焼却され、熱が発生し、一部は発電に利用されている。したがって、未利用の低温蒸気は利用可能である。ごみの中には重量で30%程度の生ごみが含まれているが、特に、スーパーマーケットやコンビニ二等から排出される事業系のごみでは、生ごみの分別は容易である。日本の生ごみにはでんぷん分が固形分の半分近く含まれており、毎日の組成変化にも関わらず、安定した糖源になり得る。さらに、乳酸菌の難点であるビタミン等多くの栄養成分が生ごみに含まれていることも利点である。Fig. 5.5.1に様々な生ごみをグルコアミラーゼで処理した後、*Lactobacillus rhamnosus*を用いて発酵させて得た乳酸収率と示す。一般的に、生ごみは80%程度水分で占められているため、生ごみあたり10%程度の乳酸収率は高い反応収率であることがわかる。

5.5.6 乳酸の精製

ポリ乳酸の原料になるには光学純度だけでなく、乳酸そのものの純度も高くなければならない。しかし、乳酸菌による乳酸発酵の場合、培地組成が複雑で、そのような培地から乳酸を精製せねばならない。このような場合、エステル化してからの蒸留が一般的である。たとえば、乳酸発酵液中の乳酸をブチルエステル化し、乳酸ブチルとして蒸留精製する方法がある。この方法は生ごみの乳酸発酵液から乳酸を精製す

ることさえできる。さらに、発酵 pH を調整するためのアンモニアも同時に回収できるが、エステル化の際に発酵液中の水分をすべて除去せねばならず、化石燃料を使用したなら多くの炭酸ガスの放出を招く。しかし、この問題は廃棄物の焼却時に発生する熱を有効に利用することで解決できる。

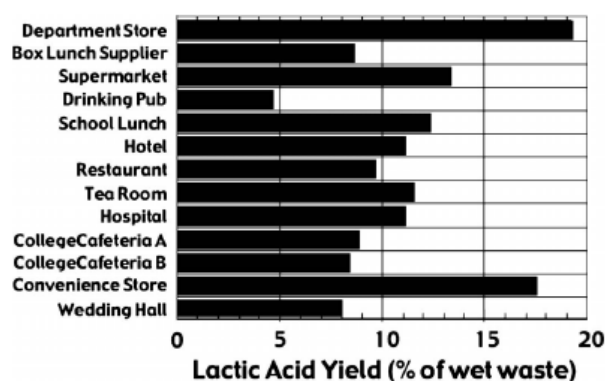


Fig. 5.5.1. Lactic acid yield from lactic acid fermentation with kitchen garbage

参考文献

- Morichi, T. Physiology and metabolism of lactic acid bacteria: *Biseibutsu* **6**(1), 27-34 (1990) (in Japanese)
- Sakai, K.; Murata, Y.; Yamazumi, H.; Tau, Y.; Mori, M.; Moriguchi M.; Shirai, Y. Selective proliferation of lactic acid bacteria and accumulation of lactic acid during open fermentation of kitchen refuse with intermittent pH adjustment: *Food Science and Technology Research*, **6**, 140-145 (2000)
- Hassan, M. A.; Nawata, O.; Shirai, Y.; Nor'Aini A. R.; Phang L. Y.; Ariff, B. A.; Abdul Karim, M. I. A Proposal for Zero Emission from Palm Oil Industry Incorporating the Production of Polyhydroxyalkanoates from Palm Oil Mill Effluent: *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **35** (1) 9-14 (2002)
- Sakai, K.; Taniguchi, M.; Miura, S.; Ohara, H.; Matsumoto, T.; Shirai, Y. Novel process of poly-L-lactate production from municipal food waste: *Journal of Industrial Ecology*, **7**(3, 4), 63-74 (2004)
- Mori, T.; Kosugi, A.; Murata, Y.; Tanaka, R.; Magara, K. Ethanol and Lactic Acid Production from Oil Palm Trunk: Proceedings of Annual meeting of the Japan Institute of Energy, **16**, 196-197 (2007) (in Japanese)

5.6 サイレージ

5.6.1 サイレージとは

サイレージとは、新鮮な飼料作物や牧草などを材料とし、乳酸菌の力を巧妙に利用して調製された家畜の貯蔵飼料である。細切した飼料作物・牧草の原料をサイロ内に詰め込んで密封し、乳酸発酵による低 pH 状態と嫌気状態を形成し、腐敗の原因となるカビや好気性菌類の活動を抑え長期保存が可能となる。サイレージの貯蔵はタワー、バンカー及び地下などの固定型サイロで行うが、これらが不足する場合には、ロールベールかスタークサイロを活用する (Fig. 5.6.1)。サイレージは乾草に比べ養分保持性と嗜好性が優れている。また天候に左右されることなく調製されるので、主要な飼料貯蔵法として世界で広く利用されている。



Fig. 5.6.1. Forage cutting (left) and stack silo (right).

5.6.2 サイレージ調製

サイレージの調製は、古代エジプト時代に「余剰草堆積の自然発酵」から始まると言われ、その発酵機序に関する本格的な研究は主として、20 世紀に入ってから急速に進展した。これまでのサイレージ調製に関する研究成果としては、古くからの細切や圧密などによる嫌気条件の保持、ビートパルプなどを添加する材料草の水分の調整、糖蜜などを添加する材料草糖含量の補充などの調製技術が世界的に普及されてきた。サイレージ発酵スターターとして、生産現場でも使いやすい凍結乾燥型乳酸菌製剤 (Fig. 5.6.2) や繊維分解酵素セルラーゼ製剤が応用されるようになり、それらによるサイレージの発酵品質の改善効果が次第に広く認知されるようになってきた。



Fig. 5.6.2. Cell form (left) and inoculant (right) of lactic acid bacteria “Chikuso 1”.

5.6.3 サイレージ発酵

材料草に付着または添加する乳酸菌が材料草中の可溶性糖類を基質として乳酸を生成する。乳酸だけを生成するホモ型発酵と、乳酸、酢酸、エタノール、炭酸ガスを生成するヘテロ型があり、乳酸菌の種類によって異なる。サイレージ発酵に関与する乳酸菌は *Lactobacillus*、*Leuconostoc*、*Lactococcus*、*Enterococcus* および *Weissella* など多数の属に分類される。飼料作物に付着する乳酸菌の種類、その菌数、発酵形式および生成乳酸の光学異性は、サイレージの発酵品質ばかりでなく、栄養価値や反芻家畜の生理代謝に影響を与える。また、材料草に共生する酪酸菌、好気性細菌、糸状菌および酵母などの微生物は、乳酸菌の発酵を競合的に阻害し、サイレージ品質の劣化や発酵損失を招く原因となる。サイレージ発酵初期に酪酸菌による酪酸生成や蛋白質分解は避け難いが、嫌気状態と低 pH 状態が確保されると一般細菌の増殖が停止しサイロ内サイレージ発酵状態が安定になる。

しかしサイロを開封する後、サイレージが空気にさらされる部分に、好気性細菌、カビや酵母が増殖し、発熱を伴って変質することがある。この現象をサイレージ好気変敗という。サイレージの好気変敗は発生すると、乾物の損失や栄養価の低下が生じ、乳牛に給与する場合、摂取量と乳量の低下と下痢の発症を引き起こす。

5.6.4 ロールベールサイレージ

ロールベールサイレージはロールベールを用いて牧草やワラの収草列を拾い上げ、円柱状に圧縮梱包して、ストレッチフィルムで密封するタイプである。拾い上げた時に牧草を切断して梱包密度を高め、かつ解体を容易にしたカッティングロールベールも開発される。詰め込み遅れなどに不良発酵を回避できるほか、調製作業の省力化、サイレージ流通化、固定サイロ建設の費用軽減などの利点が多いと指摘されている。

近年、飼料の低コスト化と飼料自給率向上のために、稲わらなどバイオマスが積極的に利用され

ている。食用稲成熟期にモミを収穫した直後の生稲わらは、ロールベーラとベールラップで梱包とラッピングをされ、ロールベールサイレージが調製されている (Fig. 5.6.3)。今後、ロールベールサイレージ調製技術を活用して、作物ワラなどのバイオマス資源の飼料生産に利用されることも期待される。



Fig. 5.6.3. Roll bale silage making (left) and wrapping (right) of rice straw.

5.6.5 技術の現状

ロールベールサイレージの生産利用体系が日本を含め世界多くの国に普及されている。現在、日本では飼料自給率向上のためにトウモロコシ、飼料イネ専用細断型ロールベーラやサイレージ添加用新規乳酸菌製剤が開発されている。また、資源循環社会の構築および環境負荷の低減などの観点から、作物・食品副産物など低未利用バイオマスサイレージ調製や家畜への給与技術についての研究も進められている。

参考文献

Abe, A., The best use manual of food circulation resource, Science Forum. (2006)

Cai, Y., Silage, Dairy Japan (2004)

McDonald, P.;Henderson, N.;Heron, S.,The Biochemistry of Silage, 2nd ed., Chalcombe Publications (1991)

5.7 コンポスト化

5.7.1 コンポストの定義

コンポストとは、わら、もみがら、樹皮、動物の排せつ物その他の動植物の有機物（汚泥、魚介類の臓器を除く）をたい積または攪拌し、腐熟させたものである。但し、汚泥や魚介類の臓器からの生産物も、処理プロセスからすればコンポストの範疇に入れる場合がある。

5.7.2 コンポスト化の原理

コンポスト化とは、有機物をたい積し、攪拌、通気して好気性状態とし、微生物により原料中の有機物を分解、この分解により発生する熱により、水分を蒸発、病原菌や雑草種子等を死滅あるいは不活性化して、衛生で安全、かつ安定化したものとするものである。コンポスト化過程のイメージを Fig. 5.7.1 に示す。コンポスト化のメリットは、①ふん尿などの汚物感や悪臭をなくし、衛生的な使用者にとって取り扱いやすいものにできること、②土壌や作物にとって安全でかつ良質な肥料成分を適度に含む栄養分にできること、③資源循環型社会の構築に貢献可能なものができることがあげられる。

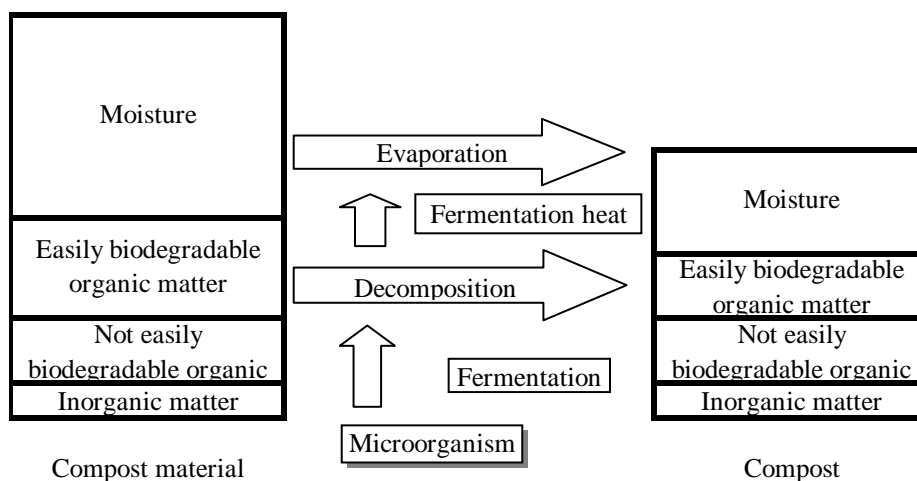


Fig. 5.7.1. Concept image of composting process.

5.7.3 コンポスト化の基本構成

コンポスト化の基本構成は、(a)前処理施設、(b)発酵施設、(c)製品化施設から構成される。

(a) 前処理施設

前処理施設は、コンポスト原料の性状により、水分、有機物の調整、粒径、通気性などを行うた

めの設備を有する。一般的に、コンポスト化をスタートするときは、水分を 55～70%程度に調整して、通気性をよくする必要がある。その前処理方式には、添加方式（副資材の添加、副資材：もみ殻、おがくず、チップなど）、返送方式（製品コンポストを返送し、コンポスト原料と混合）、乾燥方式（外部エネルギーによる乾燥）がある。

(b) 発酵施設

発酵施設は、発酵槽、通気設備、加水設備からなる。発酵槽においては、有機物の分解、発熱により発酵槽内たい積物の温度が上昇するので、コンポスト原料全体の発酵温度を 65℃以上、かつ 48 h 以上保持することにより、安全でかつ衛生的な製品コンポストを生産することが最低条件となる。発酵方式には、たい積式と機械切返し式大別され、たい積方式は、コンポスト原料、副資材、返送コンポストなどをフロアにたい積させ、適宜、ショベルローダなどで切返しを行う。機械切返し方式は、原料投入口と排出口を持ち、発酵槽の側壁の上部に攪拌用の攪拌装置を設置したものである。通気設備は、原料を均一な好気状態に保ち、発酵させると同時に原料から水分を蒸発させるために、通気を行う。加水設備は、発酵過程で、原料などの水分が 40%以下になると微生物が停止するために、好気性発酵を継続させるために、原料などに加水を行う。

(c) 製品化施設

製品化施設は、製品コンポストの取り扱い性や商品価値を高めるために、ふるい分けや袋詰設備などからなる。その他の施設として、環境対策の一環として、脱臭設備が必要となる。

5.7.4 コンポスト化技術の現状

コンポスト化が可能な主な原料は、Table 5.7.1 に示すようなものである。もみ殻や木質系原料は、生物分解性物質の含有量が低く分解に時間がかかるが、土壌改良剤としては効果があり、他の原料との組み合わせとして高品位なコンポストの生産が可能である。生ゴミは、プラスチックや金属、ガラスなど発酵不適物質の混入が多く、分別収集の徹底や適切な前処理が必要となる。汚泥については、重金属の混入への留意が必要となる。

資源化技術としては、コンポスト化、バイオガス化、乾燥、炭化、飼料化、焼却がある。コンポスト化は、各種原料に対応でき、技術あるいは流通などの面で優位性がある。しかし、需要量と需要時期が限定され、コンポストの余剰が発生する地域もある。今後は、コンポストの品質管理を徹底して、地域で発生する全量の原料をコンポスト化し、地域内で全量利用するという地産地消が前提で展開する必要がある。

Table 5.7.1. Comparison of materials available for composting and other recycling technologies (Japan Organics Recycling Association 2004).

Material Name	Type	Composting	Biogas	Drying	Carbonization	Livestock feed	Incineration
Livestock	Cattle dung	◎	○				
	Cattle dung/urine	○	◎				
	Dairy cow dung	◎	○				
	Dairy cow dung/urine	△	◎				
	Pig dung	◎	○				
	Pig dung/urine	△	◎				
	Chicken dung	◎		◎	◎		◎
Garbage	Raw garbage	◎	◎		△	△	○
Sludge	Dehydrated sludge	◎	◎	◎	○		○
Crop residue	Rice husks	◎			◎	△	◎
	Paddy straw	◎				○	
Wood	Sawdust	○			△		◎
	Bark	◎					◎
	Pruning waste	○			◎		◎
	Chips	◎			◎		◎

Note: ◎: Matches category ○: Usable △: Usable after preprocessing

参考文献

Japan Livestock Industry Association Ed., *Composting Facility Design Manual*(2003) (in Japanese)

Japan Organics Recycling Association Ed., *Composting Manual*(2004) (in Japanese)

Livestock Industry's Environmental Improvement Organization Ed., *Livestock Dung Process Facility – Machine Setup Guidebook (compost processing facility version)* (2005) (in Japanese)