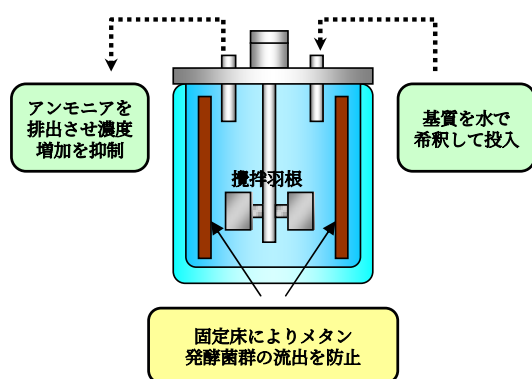


水産加工廃棄物のメタン発酵に関する研究

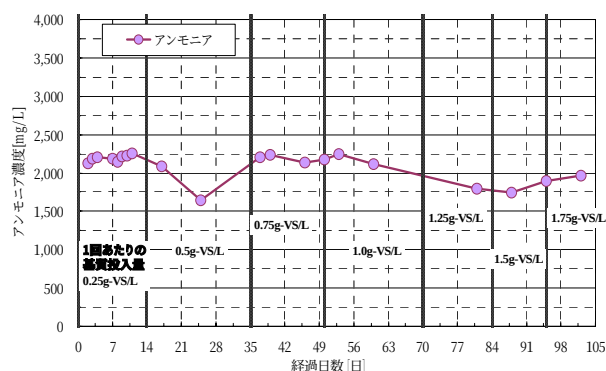
森橋 大輔 ・ 岩田 将英 ・ 林原 茂 ・ 歌津 洋一^{*1} ・ 小口 深志

STUDIES OF METHANE FERMENTATION PROCESSES OF FISHERY ORGANIC WASTES

Daisuke MORIHASHI, Masahide IWATA, Shigeru HAYASHIBARA, Youichi UTAZU, Fukashi OGUCHI



試験に用いた固定床式メタン発酵槽
及びアンモニア対策の概念図



アンモニア濃度増加を抑制した試験結果

研究の目的

現在、水産物（魚貝類等）の加工工場から排出される残渣のうち、鮮度の良いものは飼料化・肥料化等により有効利用されているが、鮮度の悪いものについては廃棄物として焼却処分されている。しかし、それらの水産加工廃棄物は含水率が高く、焼却の際に多量の化石燃料を消費することから、環境負荷低減のためにも、鮮度の悪いものについての有効利用方法の検討が求められている。その一手段として有機性廃棄物の嫌気性処理技術であるメタン発酵が考えられるが、水産加工廃棄物のメタン発酵は、成分特性から、消化汚泥（メタン発酵菌群を含む汚泥）中に発酵阻害要因であるアンモニアが蓄積すること等が課題となり、有効な技術開発が進んでいない。そうした背景の下、前田建設工業、芙蓉海洋開発、システムインテック、信田缶詰の4社は、（社）マリノフォーラム21の水産資源有効利用研究会における受託研究として、共同で水産加工廃棄物のメタン発酵処理技術の開発に取り組んでいる。

技術の説明

タンパク質含有量の多い水産廃棄物は、メタン発酵を行うと消化汚泥中に発酵阻害要因であるアンモニアが蓄積し、継続的なメタン発酵を行うことができない。その問題の解決策として、メタン発酵槽内に固定床（メタン発酵菌群の流出を防止する固定化担体）を設置し、基質（発酵原料）を水で希釈する方式を導入する。その結果、消化汚泥中のアンモニア濃度増加を抑制することができ、継続的なメタン発酵が可能となる。

主な結論

水産加工工場から発生する廃棄物のうち、魚腸骨は効率的なメタン発酵が起こる反面、消化汚泥中にメタン発酵の阻害要因であるアンモニアが蓄積することが確認された。その対策として固定床を用いて原料（基質）を水で希釈して投入した結果、アンモニア濃度の増加が抑えられ連続的なメタン発酵が可能となった。また、混合基質をメタン発酵することにより得られるバイオガスは、メタン濃度が約70%となり、家畜ふん尿のメタン発酵により得られるバイオガス（50～60%）に比べ、エネルギー的に利用価値が高いことが確認された。

*1 本店 土木技術部

水産加工廃棄物のメタン発酵に関する研究

森 橋 大 輔

岩 田 将 英

林 原 茂

歌 津 洋 一^{*1}

小 口 深 志

要 旨

水産加工工場から排出される廃棄物の有効利用を図るため、魚腸骨、フロス、余剰汚泥についてメタン発酵によるエネルギー回収を試みた。通常メタン発酵槽では、アンモニアが消化汚泥中に蓄積し、発酵阻害が生じるため、メタン発酵菌群の流出を防止する固定床を用いて廃棄物を希釈する方式により、メタン発酵を継続的に行うことを可能とした。また、魚腸骨、フロス、余剰汚泥の混合物のメタン発酵から得られるバイオガスは、メタン濃度が約70%となり、家畜ふん尿のメタン発酵と比べ高濃度であることが確認された。

キーワード 水産加工廃棄物／メタン発酵／固定床／アンモニア対策

目 次

- | | |
|---------------------|--------------------|
| 1. はじめに | 4. 水産加工廃棄物のメタン発酵試験 |
| 2. 水産加工工場における廃棄物の現状 | 5. まとめ |
| 3. 水産加工廃棄物の成分 | 6. おわりに |

STUDIES OF METHANE FERMENTATION PROCESSES OF FISHERY ORGANIC WASTES

Daisuke MORIHASHI
Shigeru HAYASHIBARA
Fukashi OGUCHI

Masahide IWATA
Youichi UTAZU

Synopsis:

This study is about the development of the methane fermentation processing technology of the fishery processing wastes. When methane fermentation processing is applied to the processing of fishery organic wastes, ammonia is accumulated in digestive sludge. Continuous methane fermentation processing is prevented by its accumulation. To solve the problem, we set up the catalyst support that fixed the methane fermentation bacterium in the reactor. And, it was executed to thin the fishery processing waste by water. As a result, continuous methane fermentation processing became possible. As for the biogas generated from fishery processing wastes, it was confirmed that the density of the methane was higher than that of the biogas generated from livestock organic wastes.

* 1 本店 土木技術部

1. はじめに

現在、水産物（魚貝類等）の加工工場から排出される残渣のうち、鮮度の良いものは飼料化・肥料化等により有効利用されているが、鮮度の悪いものについては廃棄物として焼却処分されている。しかし、それらの水産加工廃棄物は含水率が高く、焼却の際に多量の化石燃料を消費することから、環境負荷低減のためにも、鮮度の悪いものについての有効利用方法の検討が求められている。その一手段として有機性廃棄物の嫌気性処理技術であるメタン発酵が考えられる。メタン発酵は嫌気的条件下において有機物を分解し、バイオガスを発生する微生物反応である。このバイオガスは可燃性ガスであるメタンを含んでいるため、ガスエンジンやガスタービンを用い、電気や熱といったエネルギーへ変換することができる。また、バイオガスの燃焼により発生するCO₂は、カーボンニュートラルの観点から排出量としてカウントされない。

しかし、水産加工廃棄物のメタン発酵は、成分特性から、消化汚泥（メタン発酵菌群を含む汚泥）中に発酵阻害要因であるアンモニアが蓄積すること等が課題となり、有効なメタン発酵処理の技術開発が進んでいない。

こうした背景の中で、現在焼却処分されている水産加工廃棄物の有効利用を目的に、メタン発酵処理の技術開発を進めてきた。以下はその技術開発の中で行った水産加工廃棄物の発生状況調査、成分分析、メタン発酵特性確認及び阻害要因対策試験の結果について報告するものである。

2. 水産加工工場における廃棄物の現状

水産加工廃棄物の現状を把握するため、ある水産加工

工場（加工原料の約 7 割がイワシ）における廃棄物の発生状況について聞き取り調査を実施した。図-1 にその調査結果を示す。調理工程で発生する魚腸骨（頭部、内臓、骨）は、質の良いものはフィッシュミール（飼料）の原料として有効利用されているが、質の悪いものや落下物に関しては焼却処分されていた。また、排水処理工程で発生する魚油、フロス（加圧浮上分離物）、余剰汚泥（増加して不用となった活性汚泥）については、魚油の一部が販売されているだけで、その他は焼却処分されていた。

3. 水産加工廃棄物の成分

水産加工廃棄物（魚腸骨、魚油、フロス、余剰汚泥）について、その成分を把握するために、タンパク質、脂質、炭水化物の含有量について分析を行った。その結果を表-1 に示す。また、分析結果をもとに、既往の文献¹⁾を参考にして、各廃棄物の VS（有機物）1g あたりの理論的バイオガス発生量とメタン濃度を求めた。参考文献の理論値を表-2 に、その理論値から求めた各廃棄物の理論的バイオガス発生量とメタン濃度を表-3 に示す。なお表-2 中の「ガス収量」はバイオガス発生量として取り扱い、「TS（固形物）」はほぼ全量が有機物であると考えられるため VS（有機物）として取り扱った。

4. 水産加工廃棄物のメタン発酵試験

4.1 廃棄物別メタン発酵特性確認試験

(1) 目的

廃棄物別にメタン発酵を行うことにより、それぞれのメタン発酵特性の把握及び問題点の抽出を行う。

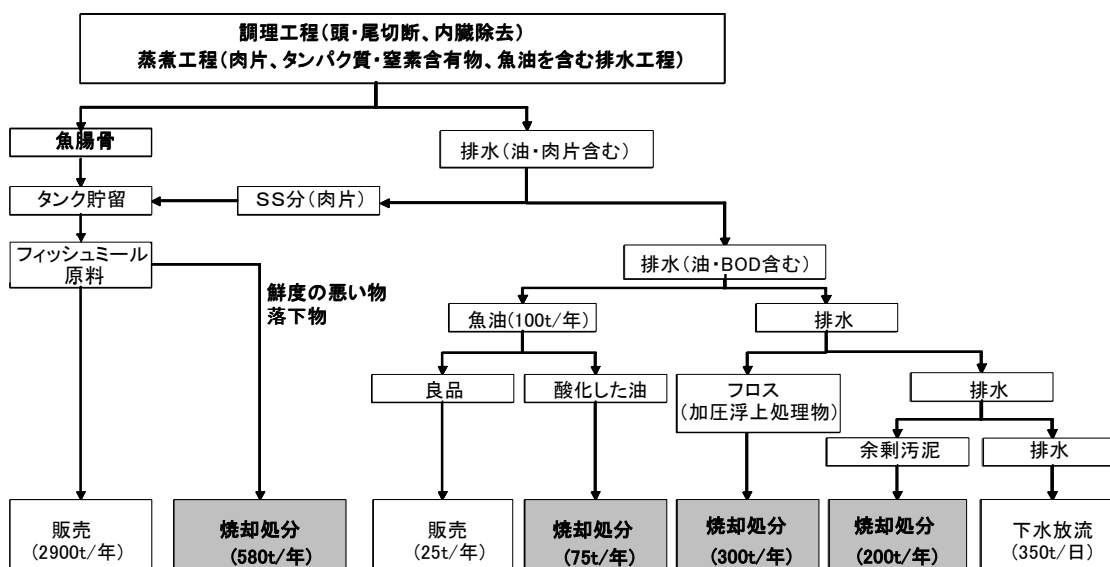


図-1 水産加工工場における廃棄物の発生状況

(2) 消化汚泥

水産加工廃棄物のメタン発酵を実施するにあたり、事前にバイアル瓶による消化汚泥選定試験を実施している。そこでは、数種類の消化汚泥に魚腸骨、フロス、余剰汚泥、魚油を基質（メタン発酵の原料）として投入し、バイオガス発生の有無について確認を行った。その結果、家畜ふん尿の処理を行っているメタン発酵施設由来の消化汚泥（中温菌）にバイオガスの発生が確認されたため、本試験にはその消化汚泥を使用した。

(3) 供試基質

本試験には、水産加工工場における廃棄物の現状調査の結果、焼却処分されていることが分かった魚腸骨、フロス、余剰汚泥、魚油のうち、魚油を除く 3 種類を用いた。魚油は、事前に行った消化汚泥選定試験で基質として用いた際、メタン発酵に著しく時間を要することが確認されたことや、他のエネルギー利用も考えられたため、メタン発酵試験の対象から外すこととした。魚腸骨についてはフードプロセッサーで 1 分間微粉碎したものをを用いた。なお、本試験に用いた魚腸骨、フロス、余剰汚泥は、廃棄物の現状調査を行った水産加工工場から入手した。以降の試験も同様である。写真-1 に試験に用いた廃棄物を示す。

(4) 試験方法

図-2 に測定項目と試験装置の概略図を示す。発酵槽容量 5L（消化汚泥量 4.5L）の試験装置を用いてバッチ式試験を行った。発酵槽内の消化汚泥温度を 35℃、攪拌羽根回転速度を 100rpm に設定した。基質は魚腸骨 5.8g VS/L、

表-1 廃棄物別成分分析結果

	魚腸骨 (%)	魚油 (%)	フロス (%)	余剰汚泥 (%)
水分	65.7	34.9	69.1	98.3
タンパク質	11.3	1.6	7.8	0.8
脂質	18.3	59.7	16.4	0.1
炭水化物	1.0	3.5	6.1	0.4

表-2 参考文献における理論値

基質	メタン濃度 (%)	ガス収量 (Nm ³ /kg-TS)
タンパク質	84	0.587
脂質	70	1.535
炭水化物	50	0.886

表-3 廃棄物別理論的バイオガス発生量及びメタン濃度

	魚腸骨	フロス	余剰汚泥	魚油
バイオガス発生量(ml/g-VS)	1,300	1,212	891	1,448
メタン濃度(%)	72.1	68.7	69.4	69.5

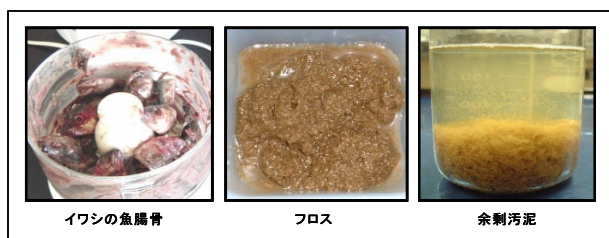


写真-1 試験に用いた水産加工廃棄物

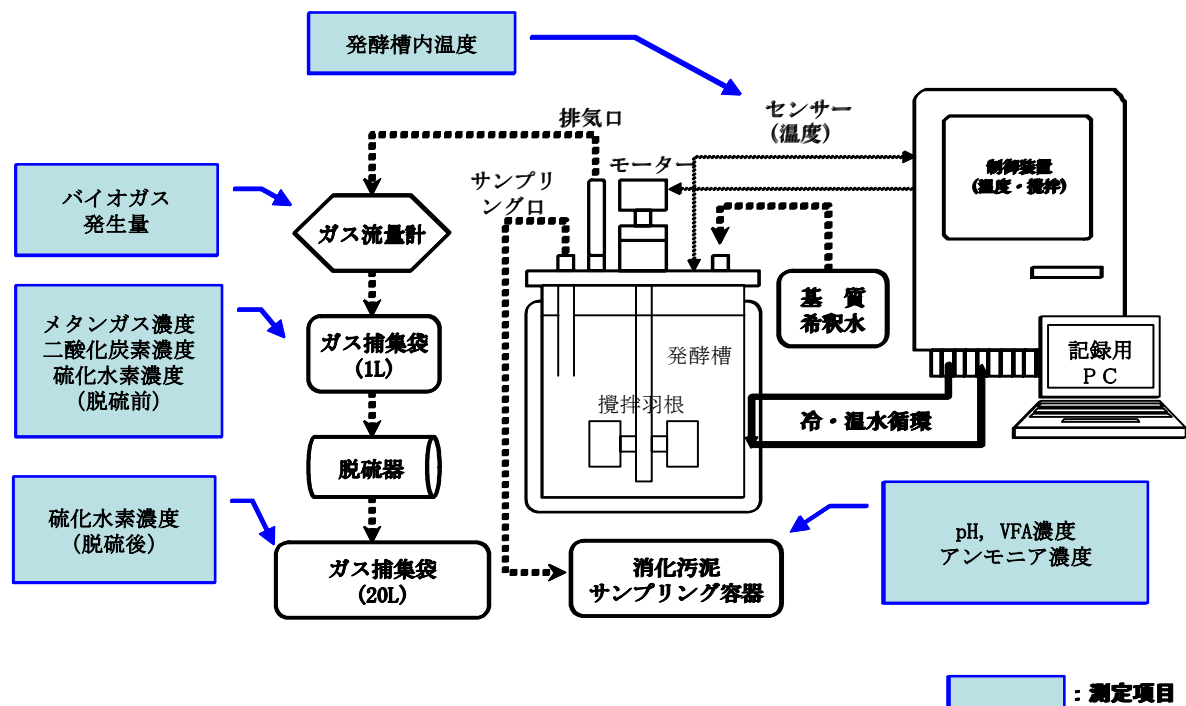


図-2 試験装置の概略図と測定項目

フロス 2.9g-VS/L、余剰汚泥 8.9g-VS/L をそれぞれ 1 回単独で投入した。測定は、バイオガス発生量、メタン濃度、二酸化炭素濃度及び消化汚泥中のアンモニア濃度について行った。測定方法は以下に示す通りとした。バイオガス発生量は、1 日あたりの発生量を容積式ガス流量計により計測した。バイオガス中のメタン濃度および二酸化炭素濃度は、ガス捕集袋(1L)に捕集されたバイオガスを、ガスクロマトグラフ (Agilent Technologies 製 6890N) により 1 回/日の頻度で測定した。ガスクロマトグラフには、充填剤 (Unibeads 1s) を充填したステンレスカラムを用い、キャリアーガスはヘリウムを用いた。カラムオープン温度は 50℃とし、検出器(TCD)温度は 250℃とした。消化汚泥中のアンモニア(本報告におけるアンモニアは全てアンモニウムイオン NH_4^+ を示す)濃度は、サンプリングロより採取した消化汚泥を遠心分離(3,000rpm, 20 分間)し、上澄み水を 2,000 倍に希釈して、イオンクロマトグラフ(横河電機㈱製 7000RP)により測定した。なお、図-2 は後に述べる連続式メタン発酵試験における測定項目も含んでいる。

(5) 試験結果と考察

試験結果を図-3、表-4、5 に示す。3 種類の廃棄物中では、魚腸骨が少ない培養日数で多くのバイオガスを発生し、メタン濃度も高い結果であった。しかし、メタン発酵の阻害要因であるアンモニア濃度について、各基質 1g-VS あたりで比較したところ、一番濃度が増加したのは魚腸骨であった。これは、魚腸骨に含まれるタンパク質に由来するアンモニアが、消化汚泥中に蓄積したものと考えられる。そこで、魚腸骨のメタン発酵におけるアンモニア濃度変化を把握するために、魚腸骨 5.8g-VS/L の投入による試験終了後、魚腸骨 11.6g-VS/L を追加投入してメタン発酵を継続させた。その際のアンモニア濃度の変化を図-4 に示す。一般的に消化汚泥中のアンモニア濃度が 3,000mg/L を超えたあたりからメタン発酵が阻害される²⁾と言われており、魚腸骨の継続的なメタン発酵には、アンモニア濃度の増加を抑制する対策が必要であることが確認された。

4.2 固定床の導入

廃棄物別メタン発酵特性確認試験の結果を受け、アンモニア対策として、基質を水で希釈する方式を実施することとした。しかし、この方式は予備試験により希釈倍率の検討を行った結果、アンモニア濃度増加を抑制するには、魚腸骨を重量に対して 7 倍程度希釈する必要があることが確認された。その希釈倍率でメタン発酵を行う場合、排水量の増加にともなうメタン発酵菌群の流出防止対策が必要となるため、発酵槽内にメタン発酵菌群を固定化する担体(固定床)を設置することとした。固定床の材質は、メタン発酵における既往例が少なかったた

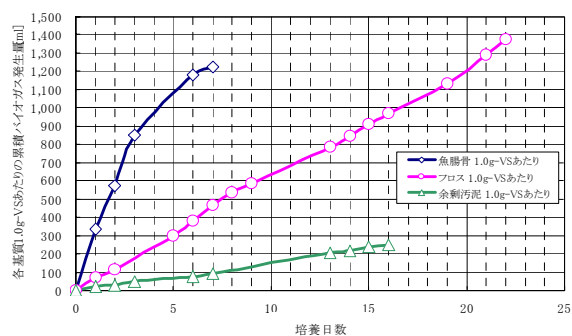


図-3 基質別累積バイオガス発生量 (1.0g-VSあたり)

表-4 基質別試験結果 (バイオガス発生量, メタン濃度)

	培養日数 (日)	累積バイオガス 発生量 (ml/g-VS)	メタン濃度 (%)
魚腸骨	7	1,223	62.1
フロス	22	1,378	38.7
余剰汚泥	16	250	39.4

表-5 基質別試験結果 (アンモニア)

	投入量 (g-VS/L)	NH_4^+ 濃度 (試験前) (mg/L)	NH_4^+ 濃度 (試験後) (mg/L)	NH_4^+ 濃度増加量 (mg/L)	NH_4^+ 濃度増加量 (1g-VSあたり) (mg/L)
魚腸骨	5.8	2,106	2,523	417	71.9
フロス	2.9	2,041	2,107	66	22.8
余剰汚泥	8.9	1,929	1,955	26	2.9

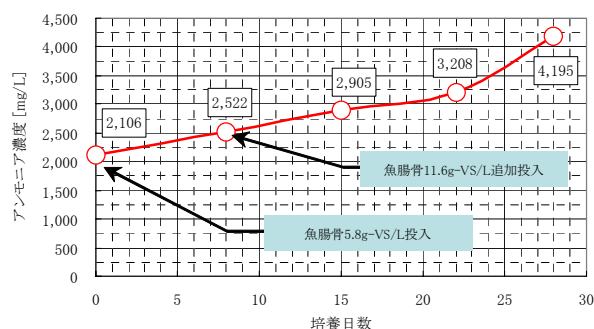


図-4 アンモニア濃度変化(魚腸骨)

め、好気性処理における固定床も含めた既往例を参考に選定し、有機系繊維の不織布を用いることとした。

4.3 連続式メタン発酵試験

(1) 目的

基質を連続的に投入し、基質投入量に対する消化速度の確認や、アンモニア濃度増加対策として導入した固定床式メタン発酵の有用性について確認する。

(2) 消化汚泥

廃棄物別メタン発酵特性確認試験と同じ消化汚泥を用いた。

(3) 供試基質

魚腸骨，フロス，余剰汚泥を混合し，水道水により希釈したものに基づきとして使用した．混合比率は廃棄物の入手先の水産加工工場における年間排出割合（魚油を除く）に合わせ，魚腸骨：フロス：余剰汚泥＝54：28：18（重量比）とした．希釈倍率は基質の重量に対して 7 倍とした．また，先に行った廃棄物別メタン発酵特性確認試験と，魚腸骨，フロス，余剰汚泥を入手した時期が異なるため，再度成分分析を行い，その結果をもとに前記と同様にバイオガス発生量とメタン濃度の理論値を算出した．その結果，この混合基質の理論的バイオガス発生量は 955ml/g-VS，理論的メタン濃度は 69%となった．

(4) 試験方法

発酵槽容量 5L（消化汚泥量 4L（固定床の体積を含む））の試験装置を用い，発酵槽内の消化汚泥温度を 35℃，攪拌羽根回転速度を 30rpm として試験を行った．基質投入間隔は，1 回/日を基本とした．基質投入量は，1 回あたりの投入量を 0.25g-VS/L から開始し，0.25g-VS/L 刻みで増加させた．測定は，バイオガス発生量，メタン濃度，二酸化炭素濃度，硫化水素濃度，消化汚泥はアンモニア濃度，VFA（酢酸，プロピオン酸，酪産）濃度，pH，について行った．バイオガスの発生量，メタン濃度，二酸化炭素濃度と，消化汚泥のアンモニア濃度は，廃棄物別メタン発酵特性確認試験と同様の方法で実施した．また，その他の項目は以下に示す方法で実施した．硫化水素濃度は，ガス捕集袋(1L)に捕集されたバイオガスをガス検知管により測定した．VFA 濃度は，サンプリング口より採取した消化汚泥を前記のガスクロマトグラフにより測定した．カラムはキャピラリーカラム（HP-INNOWax Polyethylene Glycol）を用い，キャリアーガスはヘリウムを用いた．カラム温度は 80～160℃の範囲で段階的に昇温させ，検出器(FID)温度を 260℃とした．pH は，サンプリング口より採取した消化汚泥を pH メーター（株式会社堀場製作所製 pH METER F-22）で測定した．

(5) 試験結果と考察

① バイオガスについて

バイオガス発生量，基質投入量及び消化速度を図-5，表-6 に示す．基質投入量の増加にともないバイオガス発生量も増加したが，後記の理由から 1 回あたりの投入量が 1.25g-VS/L あたりから pH 低下が起こったため，基質投入量 1.75g-VS/L の途中で試験を終了した（消化汚泥は一度失活させると回復に時間がかかり，この消化汚泥を用いた別の試験が後に控えていたため）．その結果，本試験で用いた固定床式メタン発酵装置における消化速度の最大値は基質投入量 1.5g-VS/L の際の 1.01g-VS/L/日であった．

メタン濃度及び硫化水素濃度を図-6 に示す．本試験に

おけるメタン濃度の平均は 71%であった．これは，成分分析結果から求めた理論値に近い数値であり，良好なメタン発酵が行われていたと考えられる．硫化水素濃度は 400ppm から 1,450ppm の範囲で推移した．家畜ふん尿を原料としたメタン発酵で発生するバイオガスのメタン濃度は 50～60%程度で，硫化水素濃度は 800～1,200ppm 程度と言われている³⁾．それらの数値と比較すると，水産廃棄物から得られるバイオガスは質が高く，実プラントを設計する際は，既存の脱硫設備でほぼ対応できることが確認された．

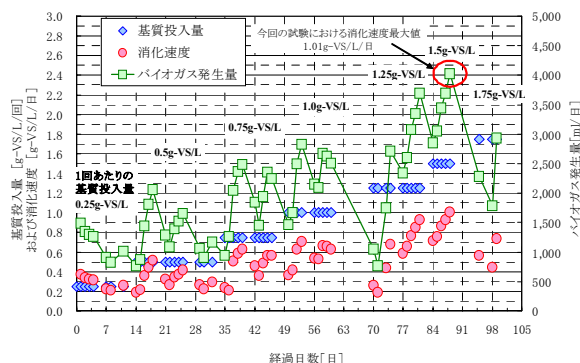


図-5 バイオガス発生量，基質投入量及び消化速度

表-6 各基質投入量における消化速度(最大値)

基質投入量 (g-VS/L)	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5	1.75
最大消化速度 最大値 (g-VS/L/日)	0.38	0.52	0.63	0.71	0.93	1.01	0.74

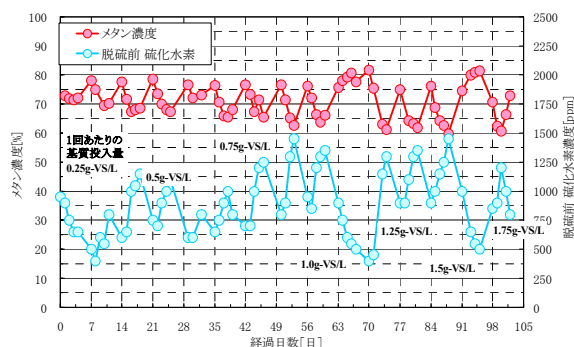


図-6 メタン濃度及び硫化水素濃度

② 消化汚泥について

消化汚泥中の VFA（酢酸）濃度及び pH の測定結果を図-7 に示す．pH は 1 回あたりの基質投入量 1.25-g-VS/L の時に低下し始め，基質投入量 1.5-g-VS/L では pH6.9 まで低下した．pH が低下した原因は，消化汚泥中の酢酸濃度が増加したことによるものと考えられる．メタン発酵における一般的な pH の至適範囲は 6.5～8.2⁴⁾ で，至適範囲を逸脱するとメタン発酵菌群中のメタン生成菌が急激に活性を失うことが知られている．また，pH が低下するに

つれバイオガス中のメタン濃度も低下する傾向がある⁵⁾が、本試験における pH 変化の範囲では、そのような著しいメタン濃度の低下は確認されなかった（図-6）。

アンモニア濃度測定結果を図-8 に示す。基質を水で希釈した結果、アンモニア濃度は 1,600mg/L～2,300mg/L の範囲で推移し、阻害濃度である 3,000mg/L 以下に保持することができた。このことにより、タンパク質を含む水産加工廃棄物においても、継続的なメタン発酵が可能であることが確認された。

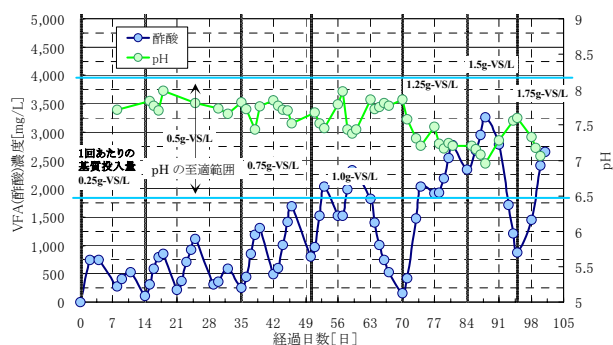


図-7 VFA(酢酸)濃度及びpH

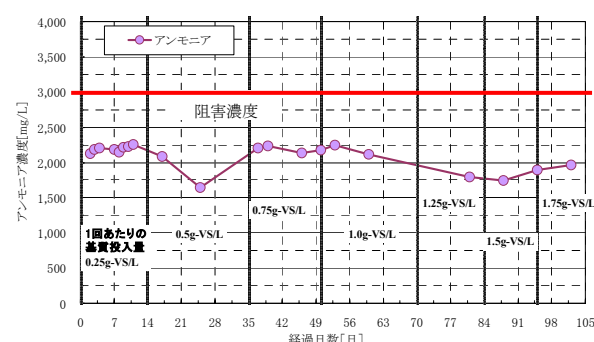


図-8 アンモニア濃度

5. まとめ

水産廃棄物のメタン発酵に関する一連の試験から以下のことが明らかとなった。

- ① 魚腸骨は、バイオガス発生量、メタン濃度の面で効率的なメタン発酵を示したが、消化汚泥中のアンモニア濃度が増加するため、継続的なメタン発酵を行うにはその防止対策が必要である。
- ② 固定床を用いて基質（魚腸骨、フロス、余剰汚泥の混合物）を水で希釈することにより、継続的な基質投入においても、アンモニア濃度をメタン発酵に影響を与えない濃度に保持できる。
- ③ 魚腸骨、フロス、余剰汚泥の混合基質のメタン発酵から得られるバイオガスは、メタン濃度が約 70%となり、家畜ふん尿のメタン発酵と比べ高濃度である。

6. おわりに

以上から、固定床を用いることにより、水産加工工場における廃棄物についても、メタン発酵による処理が可能であることが分かった。しかし、アンモニア対策として希釈法を用いた場合、アンモニア濃度の高い排液が多量に排出されることが課題となるが、メタン発酵後の排液を別途成分分析した結果、液肥として使用可能であることが確認されている。

また、一般的に、実用プラントの発酵槽においては 2g-VS/L/日以上消化速度が要求されるため、本研究においてもその消化速度を目標としている。しかし、本報告の中の、連続式メタン発酵試験の結果では、pH の低下が起こらずに、連続培養可能な基質投入量は 1.0g-VS/L 程度であり、その際の消化速度は 0.7g-VS/L/日程度であった。そのため、現在メタン発酵の効率化の検討として、固定床の形状を変更し、表面積を増大させた試験を実施しており、現段階で目標の数値を上回る消化速度を確認している。その成果については次の機会に報告する。

本研究は（社）マリノフォーラム 21 の水産資源有効利用研究会における受託研究として、(株)芙蓉海洋開発、(株)システムインテック、信田佑詰(株)との共同研究として実施したものである。

参考文献

- 1) クラウス・ムッドラック、ザビーネ・クンスト：生物学的下水処理の理論と技術、山海堂、p.204、1999
- 2) 奥野芳男・李玉友・佐々木宏・関廣二・上垣内郁夫：生ごみ汚泥を混合処理する高温高濃度メタン発酵における汚泥比率の影響、廃棄物学会論文誌、Vol.14, No.1, p.27-35, 2003
- 3) 小川幸正・藤田正憲・中川悦光：ふん尿・食品残渣のメタン発酵施設における運転データの解析、廃棄物学会論文誌、Vol.14, No.5, p.258-267, 2003
- 4) R.E.Specce：産業排水処理のための嫌気性バイオテクノロジー、技報堂出版、pp.33-35, 1999
- 5) 本多淳裕：廃棄物のメタン発酵、サイエンティスト社、p.53, 1980