

水産系有機廃棄物の処理に関する研究

—ホタテガイ中腸腺のメタン発酵処理と余剰汚泥のリサイクル—

加藤 顕 辻 博和 岩波 洋

(エンジニアリング本部)

Studies of Fishery Organic Waste Processing

— Methane Fermentation Processes and Recycling of Scallop Hepatopancreas —

Akira Kato Hirokazu Tsuji Hiroshi Iwanami

Abstract

MCI corporation was founded in 1997 in Hakodate as a joint venture by three private corporations including our company and Bio-oriented Technology Research Advancement Institution (BRAIN). The aim of this corporation was to research effective use of fishery organic waste. We handled the processing of a scallop hepatopancreas, a fishery processing waste, to determine its Cd content. We also investigated the feasibility of methane fermentation processing. This investigation was continued using pilot equipment. It was thus found that 3g-VS/m³/day of organic matter could be processed. The decomposition rate was 70-75%, the gas generation rate was 0.7-0.8L/g-VS, and the methane concentration in the gas was 65-70%. Furthermore, acid immersed, condensation precipitation, and flushing of the fermented sludge could remove remaining Cd, and the residue could be made into manure.

概要

水産系未利用資源の有効利用の研究を目的とした(株)マリンケミカル研究所が、当社ほか民間2社および生物系特定産業技術研究機構の出資により平成9年函館に設立された。当研究所に出向した筆者は、水産加工廃棄物であるホタテガイ中腸腺 (Cd含有) の処理を担当し、メタン発酵処理の適用を目指して研究を行った。パイロット装置による連続処理試験の結果、有機物負荷量3g-VS/L/日において良好に処理できることを確認した。その際の有機物分解率は70～75%、有機物量当りのガス発生量は0.7～0.8L/g-VS、ガス中のメタン濃度は65～70%であることを明らかにした。さらに発酵後の余剰汚泥は、残留するCdを酸抽出・凝集沈殿・水洗により除去でき、肥料化できることを確認した。

1. はじめに

近年、大量に発生する水産系廃棄物が全国的に問題となっている。特に北海道内においては、ホタテガイ加工残渣である中腸腺等の内臓や貝殻の処理コストや処分場確保などの点で、大きな問題を抱えている。

一方、上記水産系廃棄物中にはアスタキサンチン、油脂 (EPA等) の有価物が含まれており、これらは老人病予防、酸化防止、化粧品基材等への利用が図られている。

このため、水産系廃棄物中の有価物の基礎的研究及び分離・精製技術の確立のもとに、有価物の実用化並びに未利用資源の付加価値性を高めることなどを目的として、生物系特定産業技術研究推進機構 (農水省・財務省共管の特別認可法人) 及び民間3社 (北海製罐・綜研化学・大林組) の出資のもと、平成9年2月に(株)マリンケミカル研究所が函館に設立され、平成10年3月には、函館テクノパーク内に研究所施設が完成、本格的な研究が開始された。

筆者の一人である加藤は当研究所に出向し、(1)ホタテガイ中腸腺の油脂抽出工程から発生する残渣・排水の処

理、(2)貝殻の建材基材への利用に関する研究を担当した。

本報告は、(1)におけるメタン発酵処理の適用と余剰汚泥のリサイクル (重金属除去等) について、研究成果を報告する。

2. ホタテガイ中腸腺について

ホタテガイの解体図をPhoto 1に示す。貝殻、貝柱、外套膜 (がいとまぐ)、生殖腺、中腸腺、鰓 (えら) の部位に分けられる。貝柱と外套膜、生殖腺は食用となっているが、中腸腺は廃棄されている。

貝全重量に対して中腸腺の占める割合は5～10%-wetであり、平成12年度の全国ホタテガイ水揚げ量51万t (農林水産統計速報13-63) から発生量を概算した場合、3～5万tとなる。

ここで、中腸腺の成分分析結果をTable 1に示す。蛋白質やEPA等を含む油脂分が多い。一方、Cd等の重金属も高濃度で含まれており、リサイクルの障害となっている。そのため大半が焼却後、埋立て処分されている。

3. ホタテガイ加工残渣とメタン発酵処理

㈱マリンケミカル研究所において想定している、ホタテガイ加工残渣から有用成分を回収する工程の一例をFig. 1に示す。本研究の対象となっている中腸腺の油脂抽出工程からは、抽出残渣である有機廃棄物等が多量に発生することが予想される。

このような有機廃棄物に対して、メタン発酵処理は、Fig. 2に示すような酸生成菌やメタン生成菌等の嫌気微生物群の働き¹⁾により、有機物の大半を分解・ガス化することができる。これにより、有機廃棄物を減量化することができ、さらに発生したガス（発酵ガス）は、高濃度のメタンを含むことからエネルギー利用できるという利点がある。

㈱マリンケミカル研究所としては、水産系有機廃棄物処理の事業化に向けた一技術として、メタン発酵処理をあげている。しかし、水産系有機廃棄物を対象としたメタン発酵の研究は皆無であり、知見がない状況であった。海水由来の塩分や蛋白質由来のアンモニア態窒素の蓄積等によるメタン発酵阻害等の問題が懸念された。そこで、中腸腺の各種メタン発酵試験を行い、適用可能性を検討することとした。

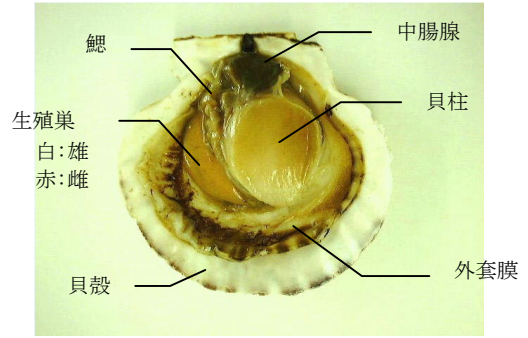


Photo 1 ホタテガイの解剖図
Anatomical Chart of Scallop

Table 1 供試試料の分析結果例

Ingredient of Scallop Hepatopancreas			
含水率	74.7 %	炭素	49.3 %-dry
蒸発残留物	25.3 %	窒素	8.2 %-dry
強熱減量	90 %-dry	リン	1.1 %-dry
粗蛋白	54.1 %-dry	硫黄	1.5 %-dry
粗脂肪	24.4 %-dry	Cd	140 mg/kg-dry
粗繊維	0.6 %-dry	Zn	150 mg/kg-dry
粗灰分	10 %-dry	Hg	0.3 mg/kg-dry

4. ホタテガイ中腸腺の分解性確認試験

4.1 試験概要

4.1.1 供試試料 中腸腺は、水産加工工場より入手した生鮮物を使用した。添加に際しては、チョッパー（肉挽機）にてミンチ状にした。性状はTable 1に示す。

4.1.2 メタン発酵用種汚泥 某下水処理場より入手した35℃中温発酵汚泥を種汚泥として使用した。

4.1.3 試験方法 ジャーファーマンター（容積7L : Photo 2）を用いたバッチ式試験を行った。試料は目標有機物負荷量（3g-VS/L/日）の2~4日分に相当する量を1回添加した。発生したガスは、積算流量計を通して計量した。さらに、試験前後の有機物量（VS）等を測定し収支を確認した。

4.2 試験結果と考察

ガス発生量の経日変化を汚泥1L・1日当りに換算して、Fig. 3に示す。ガス発生量から判断して、分解には25日程度要すると考えられる。

50日目までの積算ガス発生量と投入有機物量から、有機物1g当りのガス発生量を概算すると約0.7L/g-VS（0℃・1気圧換算）となる。下水処理場の余剰汚泥を処理した場合、ガス発生量は0.5~0.6L/g-VS²⁾とあることから、分解によるガス発生量は余剰汚泥より同等以上と言える。

ところで、ガスの発生は試料のC/N比の影響を大きく受ける。ここで、易分解性のブドウ糖とペプトンを基質としたメタン発酵におけるC/N比と試料中炭素1g当りのガス発生量の関係³⁾をFig. 4に示す。図中には本試験の結果（△）もプロットした。ガス発生量はC/N比12~16の

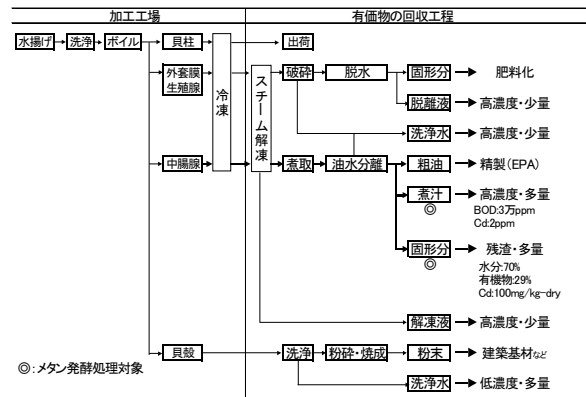


Fig. 1 ホタテガイからの有用物回収工程例と発生物
The Useful Thing Recovery Process and Waste from a Scallop

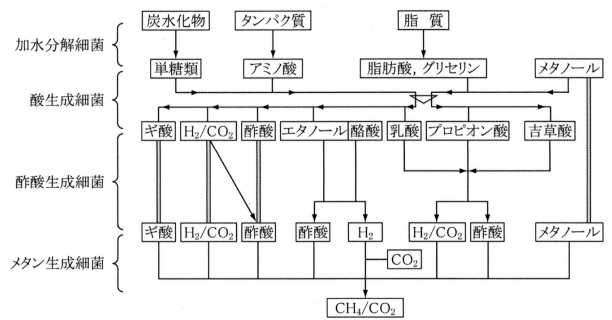


Fig. 2 嫌気微生物群によるメタン発酵過程¹⁾
Methane Fermentation Process by Anaerobic Bacteria

範囲で活発となる。中腸腺のC/N比は6程度であるが、C/N比とガス発生量の関係は合致しており、ガスの発生は良好であると判断される。

続いて、試験前後の有機物量(VS:強熱減量)と炭素(C)の収支について、投入有機物量を100として概算した結果をFig. 5に示す。これより、投入した有機物の80%が分解され、有機物中の炭素の70%がガス化していることが明らかとなった。

以上の結果より、中腸腺がメタン発酵処理できる可能性が示唆された。これらの結果を参考に、適切な有機物負荷量、ガス発生量と成分、処理上の課題等を把握するために、次に述べる連続処理試験を行った。

5. 連続メタン発酵処理試験

5.1 試験概要

5.1.1 供試試料 ホタテガイの水揚げ時期(11~3月)に入手した中腸腺を冷凍保存し、必要に応じて解凍後、ミンチ状に調整した。添加に際しては、発酵槽での汚泥滞留日数を30日間とするため、ポンプで汚泥10Lを引抜いた後、試料を温水(37℃)で10Lに希釈して添加した。

5.1.2 メタン発酵用種汚泥 某畜産ふん尿処理プラントより入手した35℃中温発酵汚泥を種汚泥として使用した。

5.1.3 試験方法 試験装置は、製作したパイロット装置(容積300L:Photo 3)を使用した。攪拌はガス圧水頭差攪拌方式(8回/日)とした。また、汚泥の水温、pH、酸化還元電位(ORP)を常時モニタリングした。

発生したガスは、積算流量計を通して計量し、ガスホルダーに一時的に貯留した後、酸化鉄を充填した脱硫カラムを通して大気中に放散させた。

ガス中のメタン・炭酸ガス濃度は、1回/週の頻度でガスクロマトグラフ装置を用いて分析し、硫化水素濃度は検知管で測定した。また、引抜き汚泥は1回/週の頻度で性状を分析した。

5.2 試験結果と考察

5.2.1 処理状況 有機物負荷量1g-VS/L/日での間欠添加で汚泥の馴養を行った後、連続処理試験を開始した。有機酸蓄積による発酵阻害を防ぐため、負荷量は徐々に上げた。各負荷量では、ガス発生量が安定した後、30日以上運転した。

日間ガス発生量の変化をFig. 6に示す。ガス発生量は負荷量の増加に伴って上昇した。800日目付近で試験的に負荷量を大幅に上げた結果、ガス量が低下した。そこで、負荷量を下げて、有機酸濃度をコントロール(Fig. 8)して、再度負荷量を上げていった結果、3g-VS/L/日で処理することができた。

有機物投入量当りのガス発生量は、いずれの負荷量においても0.7~0.8L/g-VSとなった。また、投入有機物量と引抜き有機物量の収支から分解率を概算した結果、70~75%であった。これらの値はバッチ式分解試験の結果



Photo 2 5L型ジャーフェルメンター試験装置
5L Type Jar Fermenter

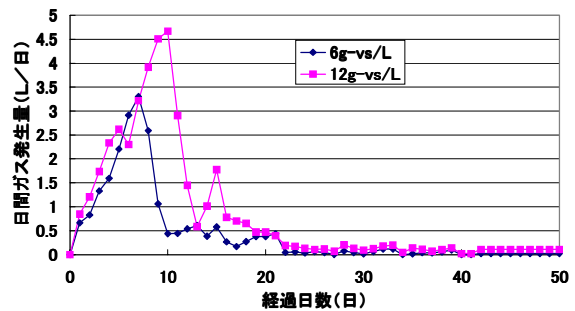


Fig. 3 日間ガス発生量の経日変化
The Amount of Generation of Gas during a Day

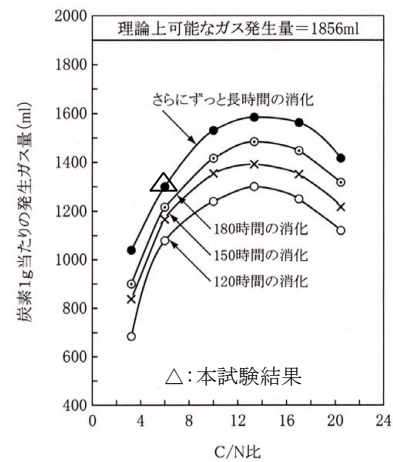


Fig. 4 試料のC/N比とガス発生量の関係³⁾
C/N and the Relation of the Amount of Generation of Gas

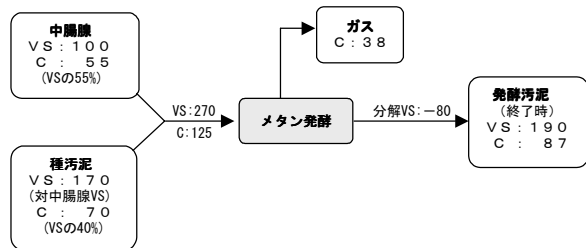


Fig. 5 バッチ式試験における有機物・炭素収支(重量比)
Balance of Organic Matter and Carbon in a Batch Test



Photo 3 300L型パイロット装置
300L Type Pilot Equipment

とほぼ同等であり、連続処理においてもホタテガイ中腸腺は十分に分解、ガス化されていると言える。

5.2.2 発生ガスの性状 連続処理試験におけるメタン (CH₄)、炭酸ガス (CO₂)、硫化水素 (H₂S) 濃度の変化をFig. 7に示す。

メタン濃度は、連続処理開始後より負荷量に関係なく65~70%で安定した。濃度も高いことから、エネルギー源として十分に利用できると思われる。

一方、硫化水素濃度は、連続処理を開始した後上昇し、最終的には約10000ppmとなった。中腸腺には硫黄が多く含まれていることが高濃度になった原因の一つと考えられる。ところで、発酵ガスをガスタービン等で使用する場合、運転保証として一般的に硫化水素濃度50ppm以下という制約がある。本試験の結果である10000ppmという高濃度では、脱硫剤の交換頻度、ひいては維持管理費に大きく影響する。

そこで、水処理薬剤として広く使用されている安価な塩化鉄溶液を発酵槽に添加し、硫化水素の発生を抑制する方法を予備的に検討した。その結果、硫化水素濃度を1000ppm以下まで低減できることを確認した。ガス発生量およびメタン濃度にも影響がなかったことから、塩化鉄溶液による硫化水素の発生抑制が期待できる。

5.2.3 引抜き汚泥の性状 汚泥濃度 (TS) と有機物量 (VS)、水溶性成分として残留有機物濃度の指標となるTOC、蓄積した場合発酵阻害原因となる有機酸 (酢酸換算値)、アンモニア態窒素 (NH₄⁺-N)、Na濃度、リサイクル上問題となるCd濃度の変化をFig. 8に示す。

汚泥濃度は2~3%、汚泥中の有機物量は80%前後で安定した。有機酸濃度は、2000~4000mg/Lの範囲で推移していたが、負荷量を大幅に上げた際には、12000mg/Lまで上昇した。それに伴いガス発生量、メタン濃度も低下したことから、メタン菌が阻害を受けたと考えられる。しかし、5.2.1で述べた操作により有機酸濃度は2000mg/Lまで低下し、負荷量3.0g-VS/L/日では約3000mg/Lとなった。有機酸濃度を管理指標とし、低負荷から徐々に負荷量を上げる必要がある。一方、アンモニア態窒素は4000~

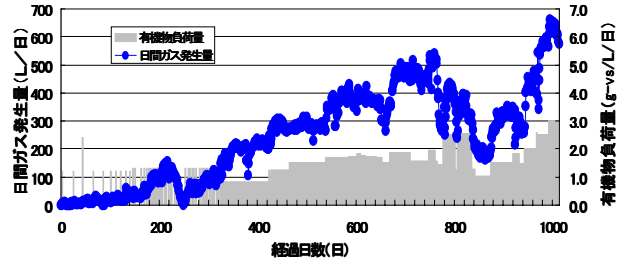


Fig. 6 日間ガス発生量の経日変化 (連続処理)
The Amount of Generation of Gas during a Day in Continuation processing

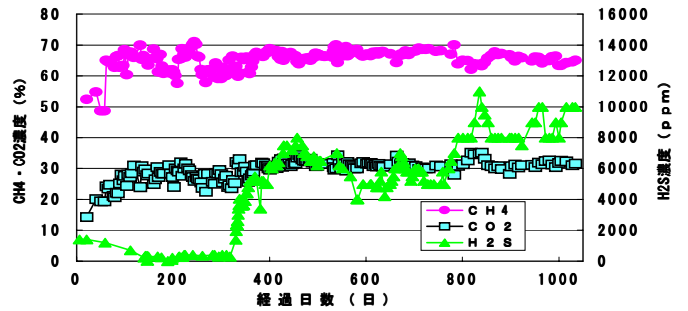


Fig. 7 発酵ガスの成分濃度の経日変化
Concentration of a Bio-Gas Ingredient

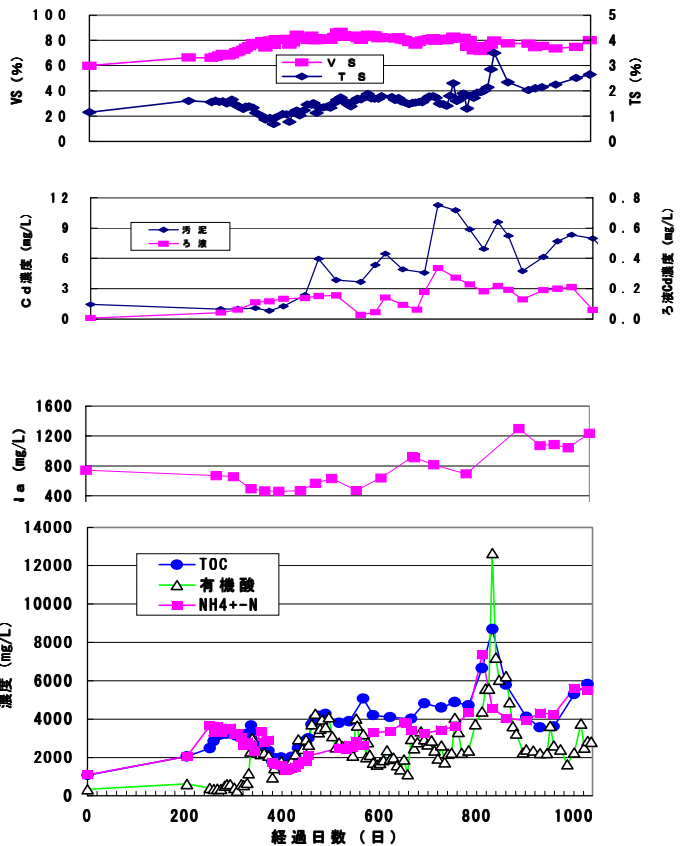


Fig. 8 発酵汚泥の性状の経日変化
Quality of Digestive Sludge

6000mg/L, Naは1200mg/Lとなったが、発酵阻害は発生していない。また、Cdは、全Cd量に対して固形分中のCd量が96%前後であった。CdがCdS等の難溶解性物として、汚泥中に濃縮していると考えられる。

以上の結果から、懸念されたアンモニア態窒素やNa蓄積による発酵阻害が観察されなかったことも含め、目標負荷量 3.0g-VS/L/日での処理は可能と判断される。

6. 発酵汚泥のリサイクルに関する検討

中腸腺はメタン発酵処理により減量化されるが、発酵汚泥が排出される。6.2に後述するように発酵汚泥中には、窒素、リン等の肥料成分を豊富に含まれるが、重金属であるCdも400mg/kg-dry程度含まれており、リサイクルへの障害となる。例えば、特殊肥料として利用する場合、基準値である5mg-Cd/kg-dry以下を満たす必要がある。ここでは、発酵汚泥からの重金属除去と肥料化に関して検討した。

6.1 重金属除去方法の検討

6.1.1 汚泥中の重金属の形態 汚泥中のCdの存在形態を把握し、除去方法を検討することとした。形態別分析は、鎌田らの方法⁴⁾に準じて選択的連続抽出方法でCdを抽出し、原子吸光度計で分析した。また、比較試料として中腸腺を分析した。

結果をFig. 9に示す。中腸腺中のCdは約70%が有機結合体であるのに対して、発酵汚泥中ではほとんどが炭酸塩または硫化物・水酸化物であることが明らかとなった。

6.1.2 酸による重金属抽出除去 上記の結果から、酸・アルカリ等による抽出除去方法を検討した。予備試験の結果、抽出液としては塩酸または硝酸が適していると判断された。さらに、塩酸を使用してpH値、養生日数を検討した結果、Fig. 10に示すようにpH 1では1日間、pH 3では3日間でほぼ100%抽出された。

以上の結果より、酸を用いてpH値を1に調整後、1日以上養生することで、汚泥中のCdのほぼ100%を液相に抽出できることを確認した。

6.1.3 固液分離 続いて、上記のスラリー状の重金属抽出汚泥から固形分を分離する方法として、一般的な凝集沈殿方法を検討した。その結果、適正なpH値に調整後、無機系凝集剤（PAC等）と高分子凝集剤を加えることで、Cd溶出液と固形分を分離できることを確認した。

しかし、固液分離後の汚泥には、水分としてCd溶出液を含んでおり、乾燥後、濃縮され高濃度になることが懸念された。そこで、凝集沈殿汚泥の水洗予備試験を行った。その結果、水道水での数回の洗浄により、特殊肥料における基準値以下まで低減できることを確認した。

6.2 重金属除去汚泥の肥料化に関する検討

酸抽出・凝集沈殿・水洗処理を行ったCd除去汚泥（N:5%-dry, P:2%-dry, K:0.1%-dry）を用いてコマツナのポ

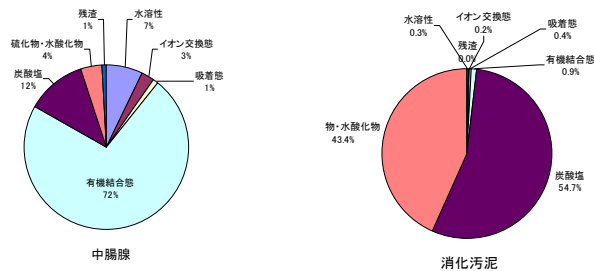


Fig. 9 中腸腺と発酵汚泥中のCd存在形態
Cd Form in Scallop Hepatopancreas and Digestive Sludge

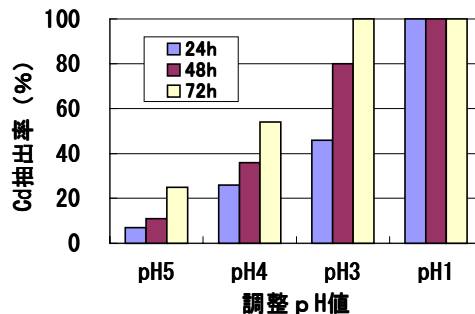


Fig. 10 Cd抽出率へのpH値と養生時間の影響
Influence of pH and Immersing Time to the rate of Cd extraction

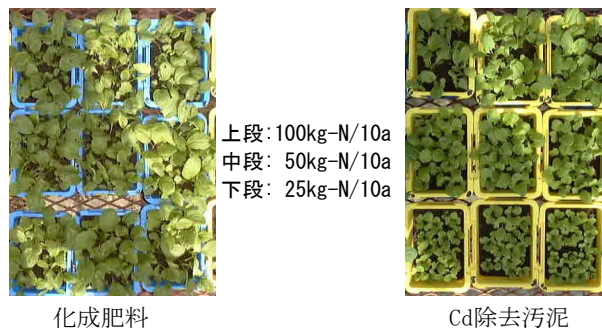


Photo 4 Cd除去汚泥によるコマツナ栽培試験
The Chinese Cabbage Cultivation Test by Cd Removal Sludge

ット栽培試験（北海道立道南農業試験場に委託）を行った。結果の一例をPhoto 4に示す。

化成肥料と比較し、発芽率は問題なく、良好に生育することを確認したが、収穫量は若干低い結果となった。発酵汚泥中の可給態窒素であるアンモニア態窒素等の肥料成分が、重金属除去の水洗過程で流出したためと考えられる。今後、肥料効果を高める方法として、酸処理したスラリー状の汚泥から重金属のみ分離し、直接、液肥として利用する方法も考えられる。

7. 想定されるメタン発酵処理システム

以上の成果から想定される中腸腺のメタン発酵処理システムフローの一例をFig. 11に示す。

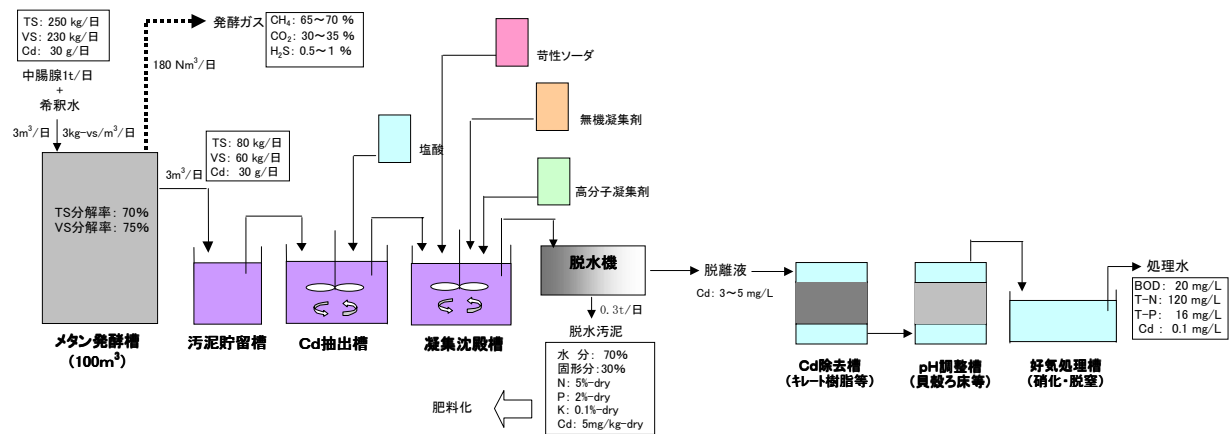


Fig. 11 ホタテガイ中腸腺の処理フロー例
The Example of a Processing Flow of a Scallop Hepatopancreas

メタン発酵によって生成したガスは、ガスタービンに供給し、発電機で得られた電力を処理場内の機器に使用する。さらにガスタービンの余剰熱は発酵槽の加温に使用する。例えば中腸腺を1t/日処理した場合、ガス発生量は約180Nm³/日となる。メタン濃度65% (発熱量: 約6000 kcal/Nm³)として、発電電力量は約300kWh/日 (効率25%)、熱回収量は約2200MJ/日 (効率50%)となる。

また、発酵汚泥は酸処理・凝集沈殿・水洗によりCdを除去し、脱水汚泥は肥料化する。一方、汚泥脱離液は溶出したCdを含んでおり、これは既存の技術 (凝集沈殿、キレート樹脂吸着等)により除去可能と考えられる。重金属除去処理水は活性汚泥法により処理可能であるが、アンモニア態窒素が多いため、処理水量、放流先によっては硝化・脱窒する必要がある。発酵汚泥を液肥利用できる場合は、排水処理施設は大幅に縮小できる可能性がある。

8. まとめ

ホタテガイ中腸腺のメタン発酵処理に関して検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 発酵槽300Lで連続処理試験 (37℃発酵, 滞留日数30日)を行った結果、有機物負荷量3.0g-VS/L/日での処理が可能であった。その際、有機酸濃度を管理指標として負荷量を段階的に増加することが重要であった。
- (2) 投入有機物量当りのガス発生量は0.7~0.8L/g-vs、有機物分解率は70~75%となった。塩分やアンモニア態窒素蓄積による発酵阻害は発生しなかった。
- (3) 発生したガス中のメタン濃度は、65~70%を維持した。一方、硫化水素濃度は4000~7000ppmであり、ガスの利用の際には脱硫する必要がある。予備試験を行った結果、塩化鉄の連続添加によって硫化水素の発生を抑制できた。
- (4) 余剰汚泥中の重金属 (Cd) は、そのほとんどが炭酸塩、水酸化物、硫化物等の無機体物の形態となっており、酸処理、凝集沈殿、水洗により除去できることを確認

した。さらに、重金属除去汚泥の肥料化を検討した結果、適用できる可能性が示唆された。

9. あとがき

北海道内における既存のホタテガイ中腸腺処理施設 (焼却施設等) は、今後、施設の更新に伴いメタン発酵を中心とした本システムの需要が発生する可能性がある。現在、(株)マリンケミカル研究所は、本研究成果を参考に函館市周辺で問題となっているイカ内臓を中心としたメタン発酵処理の研究を推進している。なお、畜産系廃棄物等にメタン発酵処理を適用する事例が増えつつあり、今後、生ゴミ等を含めた複合処理システムとして検討されていく可能性は高い。当社も有機廃棄物処理技術としてメタン発酵を中心とした大林・BIMAシステム⁵⁾を有しており、本研究成果の適用を検討している。

ところで、筆者の一人である加藤に代って、現在は本社エンジニアリング本部より細越職員、小林職員が(株)マリンケミカル研究所に出向中であり、上記の研究を担当している。最後に、本報告においては、細越職員、小林職員を始め(株)マリンケミカル研究所の関係者のご協力を頂いたことに深く感謝します。

参考文献

- 1) 上木勝司, 永井史郎: 嫌気微生物学, 養賢堂, pp. 14, (1993)
- 2) 水処理管理便覧編集委員会: 水処理管理便覧, 丸善, pp. 290, (1993)
- 3) 山澤新吾: バイオマスエネルギー, 朝倉書店, pp. 122, (1984)
- 4) 鎌田賢一, 南 松雄: 下水汚泥中の重金属の形態, 日本土壤肥科学雑誌, Vol.32, No.5, pp. 385~391, (1981)
- 5) 中川悦光, 小川幸正: 家畜ふん尿のメタン発酵処理による熱併給システム, 産業と電気, No.588, pp.24~30, (2001)