[短報]

バイオガスプラントを使った でん粉製造排液の嫌気発酵処理

関口 建二*1

馬鈴しょでん粉の分離精製工程で生じる排液を乳牛ふん尿スラリーと混合し嫌気発酵させることによるそうか病菌の動態と臭気の低減効果を検討した。でん粉製造排液を嫌気発酵原料として使用する場合、発酵過程で生成するアンモニア態窒素濃度3,000mg/L以上で発酵阻害を引き起こした。このため、でん粉製造排液の全窒素濃度割合(0.27~0.49%)から試算した乳牛ふん尿スラリーへの混合は34~88%が妥当であった。この混合割合は実規模プラントで適正であることが確認された。でん粉製造廃液と乳牛ふん尿スラリーの混合による嫌気発酵処理はそうか病菌数および臭気強度を低減させた。

緒 言

馬鈴しょでん粉の製造工程では、原料重量の10倍以上にもなる大量の水を使用し、それらの多くは排水となる。でん粉製造工場の排水は塊茎の流送・洗浄工程で生じる排水と、でん粉の分離精製工程で生じるデカンタ排液およびセパレータ排液に大別される。前者の含有成分は主に土砂であり、取り扱いは容易である。これに対し後者は水溶性の有機質・無機質成分を多量に含むため、排出直後から腐敗して悪臭を放ち、排水基準を満たすまでに浄化処理を行うには高度な技術と莫大な費用を必要とする。

畜産ふん尿の嫌気発酵処理は、処理液の圃場散布時に発生する臭気を低減させる効果があり、でん粉製造排液においても嫌気発酵処理による臭気低減効果が期待される。しかし、でん粉製造排液に含まれるタンパク質は嫌気発酵過程で分解されてアンモニアを生成し、高濃度になると嫌気発酵を阻害する要因となることが指摘されている。

一方,でん粉排液をそのまま圃場に還元して利用する場合,馬鈴しょの難防除土壌病害であるそうか病菌を拡散させるおそれがあるため、臭気低減とともにそうか病菌の根絶が求められる。

本研究は馬鈴しょでん粉の分離精製工程で生じる排液 を圃場に還元して利用するため、畜産ふん尿用として稼 働例の多いバイオガスプラントを用いた嫌気発酵処理を

2012年11月12日受理

*1 北海道立総合研究機構 根釧農業試験場,086-1135 標津郡中標津町

E-mail: sekiguchi-kenji@hro.or.jp

想定し、処理過程で生じる発酵阻害の要因解明と、その 回避策として乳牛ふん尿スラリーへのでん粉製造排液添加量の関係を整理した。さらに嫌気発酵処理によるそう か病菌の殺菌効果および臭気の低減効果を明らかにした。

試験方法

1 でん粉製造排液の性状

道内 4 カ所の馬鈴しょでん粉製造工場から入手した馬鈴しょでん粉製造排液の成分分析およびそうか病菌の測定は道立畜産試験場畜産環境科で実施した。排液中成分の調査項目はpH,電気伝導度 (EC),固形分濃度 (TS),有機物濃度 (VS),全窒素 (TN),アンモニア態窒素 (NH_4 -N),硝酸態窒素 (NO_3 -N),無機成分 (P, K)であり,常法によって測定した。また,そうか病菌数は MPN-PCR法で検出した。

2 でん粉製造排液の嫌気発酵特性

(1) ベンチスケール発酵槽による嫌気発酵特性評価 発酵槽はステンレス製(有効容積16L)の円筒形容器 を使用し、温度制御可能なウォーターバスに設置して、 発酵温度を38℃に設定した。原料は水理学的滞留日数20 日の条件で28日間連続投入した。

投入原料はでん粉製造工場から採取したでん粉製造排液と、根釧農業試験場の牛舎から排出された乳牛ふん尿スラリーを用い、でん粉製造排液100%および乳牛ふん尿スラリーにでん粉製造排液を50%添加した原料の2処理を設定した。

バイオガス生成量は全量をガスバッグに捕集後,大型 シリンジを用いて容積を計量し,メタン濃度は赤外線式 メタン濃度計で測定した。牛ふん尿スラリーの成分はで ん粉製造排液の分析方法に準拠した。

(2) 試験プラントによる嫌気発酵処理

供試施設は根釧農試の個別利用型バイオガスプラントで、連続式発酵槽(発酵温度42°C、水利学的平均滞留日数10日、有効容積30㎡)と貯留式発酵槽(発酵温度20°C、総貯留日数151日、総有効容積454㎡)を持つ複合型である。 1 日あたりの原料投入量は乳牛ふん尿スラリー1.5㎡、でん粉製造排液1.5㎡の計3㎡とした。

投入原料はベンチスケール試験と同じである。原料投入量は乳牛ふん尿スラリーが電磁流量計により, でん粉 製造排液は輸送タンクの水位計によって計量した。

3 発酵によるそうか病菌の消長と臭気強度

そうか病菌数の測定はMPN-PCR法によって道立畜産試験場畜産環境科で実施した。臭気低減程度はサンプルを無臭液(蒸留水)で希釈し,官能検査により臭気を感じなくなったときの希釈倍率を臭気強度(TON:Threshold Odor Number)として表示した。希釈倍率は7段階(1,000・5,000・10,000・50,000・100,000・500,000・1,000,000倍),官能検査は1000cc容量の三角フラスコに200ccの希釈サンプルを入れ,液温を40℃に保持して実施した。

結果および考察

1 でん粉製造排液の性状

道内各地の馬鈴しょでん粉製造工場から採取したでん粉製造排液,および供試した乳牛ふん尿スラリーの成分濃度を表1に示した。でん粉製造排液の固形分濃度はおよそ $4\sim5\%$ (平均4.6%),有機物濃度は $3\sim4\%$ (平均3.5%)であった。また,アンモニア態窒素は微量であるが,全窒素は $0.27\sim0.49\%$,平均で0.37%を含有していた。また,根釧農試の個別利用型バイオガスプラント

で原料としている乳牛ふん尿スラリーの固形分濃度は6.7%,有機物濃度は5.5% (2003.11~2005.1の実績値)と,でん粉製造排液に比較して高濃度である。しかし,全窒素含有量は0.26%であり,でん粉製造排液よりも低濃度であった。

排液中のそうか病菌数は検出限界菌数の 3×10°MPN/ml以下から、4.3×10°MPN/mlを含むものまでが認められ、排液が産出される工程の違いや原料であるでん原用馬鈴しょの産地の差異などが影響していると考えられる。

2 でん粉製造排液の嫌気発酵特性

(1) ベンチスケール発酵槽による嫌気発酵特性の評価ベンチスケール発酵槽における嫌気発酵によるバイオガス生成量と発酵槽内溶液のアンモニア態窒素濃度の推移を図1に示した。でん粉製造排液100%、50%混合の両試験区とも原料投入開始後2週間は順調にバイオガスが生成され、でん粉製造排液100%区は同50%混合区より20%以上生成量が多かった。ところが原料投入開始後16日目からでん粉製造排液100%区のバイオガス生成量に低下し始めた。その後もバイオガス生成量は低下し続け、生成量の回復は認められなかった。これに対し、でん粉製造排液50%混合区では試験期間中、安定かつ継続してバイオガスが生成された。このことからでん粉排液100%区において何らかの要因により嫌気発酵が阻害されたものと考えられた。

投入有機物あたりのメタン発生量を嫌気発酵が安定していたと考えられる 5 日目から15 日目までの平均値として計算した結果、でん粉製造排液100%区は0.50L CH_4/gVS であった。この値を乳牛ふん尿スラリーとでん粉製造排液の値に比例配分すると、乳牛ふん尿スラリーの投入有機物あたりのメタ

表1 でん粉製造工場の排液中成分濃度

	採取月日	На	EC	TN	TS	VS	P	K	NH ₄ -N	そうか病菌
	1木以万口	рп	EC	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(MPN/ml)
A工場	H16.9.6	6.1	5.6	0.32	4.22	3.18	0.05	0.58	0.00	ND
	H16. 9 .24	5.8	6.2	0.27	4.40	3.33	0.04	0.53	0.00	4.0×10^{2}
	H16.10.8	5.5	7.5	0.38	4.24	3.17	0.04	0.54	0.03	ND
	H16.10.22	5.6	4.9	0.38	5.10	3.94	0.05	0.56	0.01	1.5×10^{3}
	H16.11.5	5.1	6.3	0.41	4.87	3.78	0.04	0.58	0.01	9.0×10^{2}
	H16.11.21	5.7	6.4	0.39	4.70	3.67	0.04	0.55	0.00	2.3×10^{3}
B工場	H16.10.8	6.2	8.8	0.49	4.96	3.79	0.05	0.60	0.05	9.0×10^{2}
	H16.10.30	5.5	8.4	0.46	5.25	4.05	0.05	0.60	0.07	4.0×10^{2}
C工場	H16. 9 .28	5.1	6.0	0.32	3.76	2.86	0.05	0.46	0.01	4.3×10^{3}
	H16.11.3	4.5	5.7	0.33	4.27	3.37	0.05	0.46	0.01	1.1×10^{3}
D工場	H16. 9 .21	5.7	6.4	0.37	4.61	3.48	0.06	0.55	0.00	ND
排液平均		5.5	6.6	0.37	4.58	3.51	0.05	0.55	0.02	_
乳牛ふん尿*		6.5	_	0.26	6.73	5.47	0.11	0.35	0.12	_
嫌気処理消化液*		7.5		0.25	3.74	2.66	0.11	0.33	0.14	

単位:現物(%) ECは1:1希釈液の測定値 分析:道立畜産試験場畜産環境科

ND: 検出限界 (3×10 2 MPN/ml) 以下 *根釧農試バイオガスプラント成績 (2003.11-2005.1)

ン発生量は0.2LCH₄/gVS, でん粉製造排液のメタン発生量は0.5LCH₄/gVSとなる。この結果はでん粉製造排液が乳牛ふん尿スラリーに比べ効率よくバイオガスを生成していたことを示している。

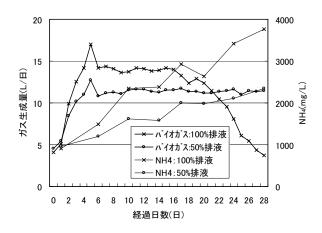


図1 ベンチスケール発酵槽におけるバイオガス生成量 と発酵槽内溶液のアンモニア態窒素濃度

バイオガスの組成を図2に示したが、メタン濃度はでん粉製造排液100%区でバイオガス生成が顕著に抑制された期間を除き、おおよそ70%前後であった。硫化水素はでん粉製造排液100%区において試験期間中上昇し続け、試験終了時には3,000ppmを超えていたが、でん粉製造排液50%混合区では約1,300ppmで安定していた。硫化水素は高濃度になると嫌気発酵を阻害するが、バイオガスに含まれる硫化水素濃度は乳牛ふん尿を原料とした場合、数千から10,000ppmに及ぶことがある。本試験におけるでん粉製造排液100%区の硫化水素濃度は特に高濃度ではなく、原料投入開始16日目以降に認められた発酵阻害現象の要因ではないと考えられる。

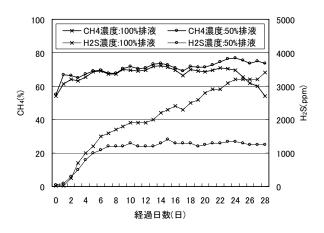


図2 ベンチスケール発酵槽におけるバイオガスの成分

発酵槽内溶液のpHは両試験区ともに原料投入開始後2週間頃まで上昇を続けたが(図3),その後,でん粉製造排液100%区はpH7.9,同50%混合区ではpH7.8付近で推移していた。しかし,でん粉製造排液100%区ではバイオガス生成抑制が顕著になるにつれて有機酸類の蓄積によると考えられるpH低下傾向が認められた。一般的な嫌気発酵において発酵槽内溶液のpHは7~8の範囲が多く,本試験の発酵槽内溶液のpHは高めではあるものの異常な水準ではない。pHの低下傾向はバイオガスの生成抑制が認められた後に生じていることから,発酵阻害から派生的に生じた現象と考えられる。

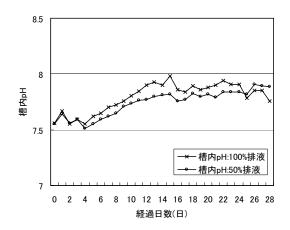


図3 ベンチスケール発酵槽における内容液のpH

発酵槽内溶液のアンモニア態窒素濃度については両試験区ともに運転日数の経過に伴って増加傾向を示した(図1)。でん粉製造排液50%混合区では試験開始17日目以降、アンモニア態窒素濃度の増加傾向は緩やかになりつつあった。これに対し、でん粉製造排液100%区では試験終了時においてもなお増加傾向を示し、アンモニア態窒素濃度がおよそ3,000mg/Lに達した時期からバイオガス生成量低下の兆候が認められた。発酵阻害が生じるアンモニア態窒素の濃度は事例によって幅があるが、3,000mg/L付近から認められたとする報告もある。本試験では前記のように、有機酸の蓄積や高濃度の硫化水素が発酵阻害の原因とは考え難く、アンモニア態窒素の蓄積が発酵阻害の再因とは考えがた。

本試験で得られた発酵温度38℃の試験用連続式発酵槽におけるデータから、処理後のでん粉製造排液および乳牛ふん尿スラリーに含まれる全窒素に対するアンモニア態窒素の構成比はそれぞれ0.92、0.46と計算される。そこで、アンモニア態窒素が発酵を阻害しないでん粉製造排液の混合割合の限界値を試算した。

※嫌気発酵後のNH4濃度

- = でん粉製造排液TN含量 x 原料中混合比 x 発酵後 NH₄-N/TN比 x N-NH₄換算係数
- + 乳牛ふん尿スラリーTN含量 x 原料中混合比 x 発酵後 NH_4 -N/TN比 x $N-NH_4$ 換算係数

※試算で仮定した条件(発酵温度38℃, HRT20日) 嫌気発酵後のでん粉製造排液におけるNH₄-N/TN比 = 0.92

嫌気発酵後の乳牛ふん尿スラリーにおける NH_4 -N/TN比 = 0.46

道内でん粉製造工場排液成分TNの平均値 = 3700mg/L (調査結果(表1)中の最小値 = 2700mg/L・最大値 = 4900mg/L)

乳牛ふん尿スラリー成分TNの平均値 = 2600mg/L (根釧農試個別利用型バイオガスプラント実績値) 本試験で発酵阻害が生じた NH_4 下限濃度 = 3000mg/L $N-NH_4$ 換算係数 $(NH_4分子量/N原子量)$ = 18/14

その結果,乳牛ふん尿スラリーに混合して処理可能なでん粉製造排液の割合はでん粉製造排液の全窒素濃度(表1)によって変化し、おおよそ34%(TN濃度0.49%時)~88%(同0.27%時)で、排液平均の全窒素濃度0.37%の場合は51%と試算された。この混合割合はベンチスケール試験で得られたでん粉製造排液50%混合区の嫌気発酵が発酵阻害なく正常に進んだ結果と一致している。

なお、表1のようにでん粉製造排液は産出工場や時期, 貯溜状況などによって成分が変動する。従って安定した 発酵槽の運転のために、また処理後の圃場還元を考慮し て、原料投入前に含有成分の濃度の確認を行うことが重 要である。

(2) 実規模プラントによる嫌気発酵処理の実証

個別利用型バイオガスプラントを用いた実規模におけるでん粉製造排液50%混合区はほぼ正常に嫌気発酵が行われた。得られた結果を図4に示す。実規模プラントではでん粉製造排液の投入により、バイオガス生成量が乳牛ふん尿スラリー単独時の10㎡から30㎡に増加し、メタン濃度も62%から65%程度まで上昇傾向を示した。この傾向はベンチスケール発酵槽におけるでん粉製造排液50%混合区の嫌気発酵試験と同様の傾向を示したものと考えられる。発酵槽内溶液のアンモニア態窒素濃度はでん粉製造排液投入前の916mg/Lからでん粉製造排液の17回投入後には1,616mg/Lまで上昇していた。

試験期間中,発酵槽内温度やバイオガス生成量の時間による変動が認められた。その要因として発酵槽内液面のスカム形成および乳牛ふん尿スラリーとでん粉製造排

液の分離投入による不完全な混合が考えられる。でん粉製造排液は一般的な乳牛ふん尿スラリーに比較して固形分濃度が低く、粘度も低い。このためでん粉製造排液と乳牛ふん尿スラリーを混合させるとスカム形成の可能性がある。従ってでん粉製造排液を投入原料として利用する際には発酵槽内の撹拌に努める必要がある。

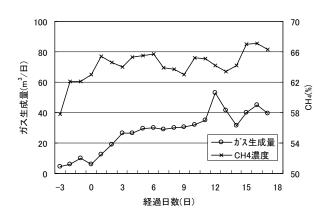


図4 実規模試験におけるバイオガス生成量(根釧農試プラント)

3 発酵によるそうか病菌の消長と臭気強度

(1) そうか病菌の消長

供試した未処理のでん粉製造排液にはそうか病菌が 1500MPN/mlの濃度で検出された(表 2)。ところが,この排液を原料として嫌気発酵処理を行った結果,処理液のそうか病菌数は検出限界(300MPN/ml)以下であった。また確認のために38°Cまたは42°Cの嫌気状態で5日間貯留した条件でも,そうか病菌数が検出限界に達することはなかった。このことから,でん粉製造排液中に含まれるそうか病菌は嫌気発酵処理により検出限界以下に減少することが明らかとなった。

表2 嫌気処理によるそうか病菌数の変化

 サンプル名	そうか病菌数(MPN/ml)
でん粉製造排液 (未処理)	1.5×10 ³
連続式嫌気消化液 (排液50%・38℃・HRT20日)	ND
連続式嫌気消化液 (排液100%・42℃・HRT10日)	ND
嫌気条件(38℃) 5 日貯留	ND
嫌気条件(42℃)5日貯留	ND

ND:検出限界(3×10°MPN/ml)以下 分析:道立畜産試験場畜産環境科

(2) 臭気強度

未処理のでん粉製造排液の臭気強度は、未処理の乳牛 ふん尿スラリーと同等であった (表3)。乳牛ふん尿ス ラリーにでん粉製造排液を50%混合し嫌気発酵させた消 化液の臭気強度は、乳牛ふん尿スラリー100%の嫌気発 酵消化液よりもやや強かったが、未処理のでん粉製造排 液の1/20以下まで低下した。悪臭防止法で指定されてい る特定悪臭物質22物質のうち主要発生源事業場に「でん 粉製造業」と記載がある物質はアンモニアと硫化水素, 「でん粉製造工場」と記載される物質は低級脂肪酸類の プロピオン酸・ノルマル酪酸・ノルマル吉草酸・イソ吉 草酸である。これらのうち低級脂肪酸類などの有機酸は 嫌気発酵処理においてメタン合成の中間生成物として利 用されるため分解される。今回の試験ではアンモニア態 窒素を除き,消化液中に含まれる悪臭原因物質は計測し ていないが、 臭気強度の低減は嫌気発酵処理によって廃 液中に含まれる低級脂肪酸類が減少したことが大きな要 因と考えられる。

表3 臭気強度

サンプル名			
でん粉製造排液 (未処理)	1×10^{6}		
連続式嫌気発酵消化液	$5\mathrm{x}10^{\mathrm{4}}$		
(排液50%+乳牛ふん尿50%)			
乳牛ふん尿スラリー(未処理)	$1~{ m x}10^{6}$		
バイオガスプラント消化液	5×10^{3}		
(乳牛ふん尿100%)	9 X10		

*Threshold Odor Number

液体試料を段階的に希釈したときに臭気を感じなくなった時 点での希釈倍数値

まとめ

嫌気発酵は様々な阻害要因があり、発酵温度や発酵槽内pHの変動に影響を受けるほか、硫化水素や重金属の影響を受けることも報告されている。なかでもよく知られているのは原料の多投入による過負荷と、これによる有機酸類の蓄積、および原料中の窒素含有成分の分解により生じるアンモニアの蓄積である。本試験の供試原料であるでん粉製造排液は固形分(TS)や有機物濃度(VS)が比較的低濃度であり、発酵槽の容量に対して過負荷となる可能性は低い。これに対して全窒素濃度(TN)は比較的高く、しかもベンチスケール発酵槽試験で得られた結果のように全窒素に対するアンモニア態窒素の生成割合が乳牛ふん尿スラリーの0.46に対し、でん粉製造排液のそれは0.92と高く分解されやすいため、アンモニアの蓄積には注意が必要と考えられる。

本試験で発酵阻害が生じた際のアンモニア態窒素濃度は3,000mg/Lと、報告例の中では比較的低濃度であった。アンモニアによる発酵阻害はアンモニア態窒素中の遊離

アンモニア (NH_3) に強く影響を受けるとされており、その遊離割合はpHと液温に比例する。本試験における発酵槽内溶液のpHは7.8~7.9と比較的高く、発酵温度が38°Cと中温発酵の範囲ではやや高めであったため、影響が現れ易かったことが推察される。

嫌気発酵に関与する微生物は好気性の微生物に比べて 増殖速度が遅く、発酵阻害が生じた後の回復は活性汚泥 処理などに比べて難しい。実際の運用においては発酵阻 害が生じ得ることを認識した上で原料の性状や投入量、 バイオガスの発生量や成分について定期的に確認を行い 正常な運転状態の把握に努め、発酵阻害を生じないよう わずかな異変にも早期に対応することが重要となる。

本試験では馬鈴しょでん粉製造排液を嫌気発酵原料として利用するにあたり、発酵阻害が生じる条件、含有するそうか病菌の消長、臭気低減レベルなどについて検討した。その結果、乳牛ふん尿との混合割合を予め調整することによって安定した嫌気発酵が可能であり、処理前よりもそうか病菌数と臭気強度を低減させることが可能であった。肥料成分を含有し、メタン生産の原料としての可能性も考えられるでん粉製造排液は廃棄物ではなく資源として利用することが望ましい。そのためには処理技術だけでなく発生から運搬、圃場還元までを含めた総合的な利用体系の構築が必要である。

なお、本課題実施期間中にジャガイモモップトップウイルスによる塊茎褐色輪紋病の発生が北海道で初めて確認された。本ウイルスを媒介するジャガイモ粉状そうか病菌は耐久体を形成するため他の病原菌と比較して熱などに対する耐久性が高く、実用場面における消毒法が確立されていない。このため病原を拡散させないためでん粉製造排液を原料に使用した嫌気発酵処理液は草地に還元し、当面畑地への還元を避けるよう指導されている。

引用文献

- 1) 北海道バイオガス研究会 (2002) バイオガスシステムによる家畜ふん尿の有効活用, 酪農学園大学エクステンションセンター
- 2)環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対 策課(2008)メタンガス化(生ゴミメタン)施設整備 マニュアル
- 3) 北村豊,前川孝昭 (1993) メタン発酵システムの設計・開発に関する研究(III),農業施設,24(2),pp85-
- 4) 三津橋浩行,浅野孝幸,鎌田樹志,佐々木雄真 (2006) 有機性廃棄物のメタン発酵処理特性,北海道 立工業試験場報告,No.305,pp45-50.
- 5) 中久保亮, 石田哲也, 松田從三, 近江谷和彦 (2009) 牛ふん尿の共メタン発酵における副資材過剰

投入による発酵阻害, 廃棄物資源循環学会論文誌 vol.20, No.4, pp268-277.

- 6) 清水基滋,中山尊登 (2009) ジャガイモ粉状そうか 病菌の致死条件,平成20年度研究成果情報 (北海道農 業),pp170-171.
- 7) 大谷敏郎, 星野智巻, 鍋谷浩志, 渡辺敦夫 (1985) 食品加工工場における廃水・廃棄物処理に要するエネ ルギー, 食品総合研究所研究報告, No.46, pp58-66.
- 8) 中村和正 (2002) 家畜ふん尿メタン発酵のシミュレーションに関する研究の紹介, 北海道開発土木研究所月報, No.593, pp46-52.

Anaerobic Fermentation Treatment of Potato Starch Wastewater Using a Biogas Plant

Kenji SEKIGUCHI*1

*1 Hokkaido Research Organization Konsen Agricultural Experiment Station, Nakashibetsu, Hokkaido, 086-1135 Japan

E-mail: sekiguchi-kenji@hro.or.jp