

(2) 二相循環式メタン発酵プロセスによる食品加工廃棄物の無希釈処理

Dilution-Free Treatment of the Food-Processing Wastes by a Two-Phase Circulating Methane Fermentation Process

水野修*, 李玉友**, 奥野芳男*, 関廣二*, 一瀬正秋*

Osamu MIZUNO, Yu-You Li, Yoshio OKUNO, Koji SEKI and Masaaki ISSE

ABSTRACT: The dilution-free treatment of the food-processing wastes by a two-phase circulating anaerobic process was investigated in this study. In this process, the food-processing wastes were diluted with the effluent from the methanogenic reactor instead of dilution by adding tap water. The potato waste and the soybean waste were used as the food-processing wastes. The C/N ratio was 32 and 13 for potato waste and soybean waste, respectively. The COD_{Cr} loading rate for the methanogenic reactor was 14.0 g/l/d for potato waste and 17.9 g/l/d for soybean waste. The methane content in biogas was 56% for potato waste and 62% for soybean waste. The high VS removal (89%) and total COD_{Cr} removal (88%) were achieved in potato waste treatment. On the other hand, the VS removal and total COD_{Cr} removal were 79% for the soybean waste. No ammonia inhibition of methane production was observed in soybean waste degradation at NH₄⁺ concentration of 3,900mgN/L. However, acetate was significantly accumulated at higher than 4,000 mg/L of NH₄-N, indicating that the high concentration of NH₄-N seriously inhibited methanogenesis.

Keywords: ammonia inhibition, C/N ratio, dilution-free, mesophilic methanogenesis, potato waste, soybean waste, thermophilic acidogenesis, two-phase process

1. 緒論

日本における食品廃棄物の発生量は、年間約 2,000 万 t とされる。その処理処分の現状では、約 91% が焼却後に埋立てられており、再利用されているものはわずか 9% に過ぎず、その内訳は肥料化 (3%)、飼料化 (5%) およびその他 (1%) となっている。従って、食品廃棄物はバイオマスとして利用価値があるにも関わらず、十分に利用されていないのが現状である。昨今では、食品リサイクル法やバイオマス・ニッポン総合戦略を背景として、食品廃棄物の有効利用が強く求められている。

食品廃棄物をメタン発酵プロセスで処理した場合、エネルギー源としてのメタンガス回収および廃棄物

* アタカ工業 (株) 環境研究所 (Environmental Technology R & D Center, ATAKA Construction & Engineering, Co., Ltd.)

** 東北大学大学院工学研究科 (Dept. of Civil Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University)

の減量化が可能であるため、有効な処理技術のひとつとして注目されつつある。従来、メタン発酵プロセスは、メタン生成細菌の増殖が遅いため、比較的長い汚泥滞留時間が必要であり、その結果消化槽が大型化するという弱点により、普及しにくい状況にあった。しかし、UASB 法などの高速処理方法が開発された結果、メタン発酵プロセスの適用範囲は拡大しつつある。メタン発酵プロセスは廃水処理に限らず、生ごみなど高濃度有機性廃棄物の処理にも適用されるが、その場合には、希釈水の添加、高濃度アンモニアによるメタン生成阻害、凝集剤の添加量、脱水ろ液の処理量など解決しなければならない問題が多く残されている。特に現行の高濃度メタン発酵プロセスでは除去率が 70%前後と低く、水で廃棄物を希釈するため、処理後の脱水ろ液処理に多くの費用が必要になる。このような問題に対して、二相循環式メタン発酵プロセスは、生ごみの無希釈処理に有効であり、模擬生ごみや炭水化物系食品廃棄物ではメタン発酵槽の CODcr 負荷が 20g/l/d 以上でも運転が可能であることが報告されている¹⁾³⁾。

二相循環式メタン発酵プロセスは食品加工廃棄物にも適用することが可能であるが、一般に食品加工廃棄物の成分には偏りがあり、メタン発酵が安定しない場合もある。有機性廃棄物の C/N 比は安定したメタン発酵を行う上で重要な指標のひとつと考えられるが、これまで、C/N 比が高い条件と低い条件における処理特性は把握していなかった。

本研究では、希釈水を添加しない二相循環式メタン発酵プロセスの連続運転において、食品加工廃棄物であるジャガイモ加工廃棄物（高 C/N 比）およびオカラ（低 C/N 比）の無希釈処理を検討した。ジャガイモ加工廃棄物はポテトチップスなどの製造工程で、オカラは豆腐製造工程で発生する食品加工廃棄物である。特に、オカラは年間約 80 万トン排出されるが、これまで単独処理が困難であると言われている産業廃棄物である。生ごみの C/N 比が 15 であるのに比較して、ジャガイモ加工廃棄物では 32、オカラでは 13 である。

2. 実験材料および方法

2.1 連続実験装置

図1に連続実験に用いた二相循環式メタン発酵プロセスの概略図を示す。前処理後の食品加工廃棄物は、混合槽（有効容量 10L）において、メタン発酵槽から返送された発酵液と重量比 1:1 の割合で混合され、より流動性の高いスラリーとなる。このスラリーは 55℃の高温酸発酵槽（有効容積 3L）に送られる。この槽では有機物質の高温可溶性・酸発酵が進行し、高分子物質は揮発性脂肪酸（VFA）や乳酸、アルコールような低分子物質に変換される。次に、高温酸発酵槽の液体は 36℃の中温高濃度メタン発酵槽（有効容積 12L）に送られ、メタンを主成分としたバイオガスおよび発酵液に変換される。発酵液は蠕動ポンプで混合槽に返送され、投入物の希釈・流動化に利用される。同時に、再度高温酸発酵槽を通してさらに分解される。混合槽内容物の腐敗を防ぐために、混合槽は 4℃まで冷却した。混合槽および高温酸発酵槽は攪拌翼により、メタン発酵槽は発生したバイオガスを循環させることにより内部を攪拌している。本プロセスの大きな特徴は、投入物を希釈するために外部から水を添加せず、メタン発酵槽の発酵液により食品加工廃棄物を流動化させていることである。

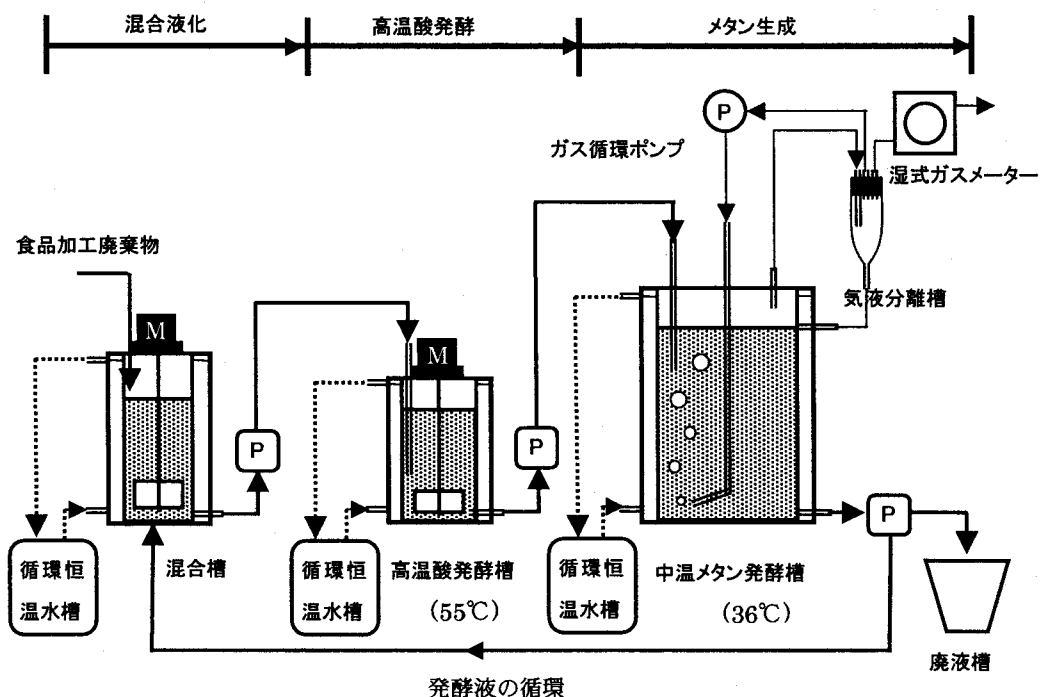


図1 二相循環式メタン発酵プロセスの概略図

2.2 食品加工廃棄物の調製

表1にジャガイモ加工廃棄物およびオカラの性状を示した。ジャガイモ加工廃棄物は、皮がついたままのジャガイモを高速ミキサーで破碎した。オカラは豆腐製造工場から入手したものをさらに高速ミキサーで破碎した。元素分析の結果、ジャガイモ加工廃棄物およびオカラの疑似分子式は、それぞれ $C_{36.7}H_{63.2}O_{29.8}NS_{0.041}$ 、 $C_{14.9}H_{24.3}O_{6.84}NS_{0.029}$ であると推定された。C/N比は、ジャガイモ加工廃棄物で32、オカラで13である。ジャガイモ加工廃棄物に比較すると、オカラの窒素濃度が3.6倍高くなっている。

表2に混合槽におけるメタン発酵汚泥および水道水の添加量を示した。なお、3.1で後述するように、メタン発酵を行う場合、バイオガス化および水蒸気化に伴って水分が損失する。この水分を補給するために水道水の添加しているが、これは希釈のために添加している水分ではない。

破碎したジャガイモを、高速ミキサーを用い

表1 食品加工廃棄物の性状

	ジャガイモ加工廃棄物	オカラ
pH	5.7	6.2
TS (g/kg)	206	161
VS (g/kg)	197	153
T-CODcr (g/kg)	240	264
NH ₄ -N (mg/kg)	260	140
T-N (mg/kg)	2,410	8,660
PO ₄ -P (mg/kg)	240	90
T-P (mg/kg)	460	750

て発酵液、水道水と混合して混合槽に貯留し

た。同様に、オカラも高速ミキサーを用いて発酵液および水道水と混合して混合槽に貯留した。それぞれの廃棄物に微量元素溶液を 1ml 添加した。ジャガイモ加工廃棄物では鉄の不足が予想されたので、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 450mg/L 添加した。

2. 2 実験条件

投入物に対して、HRT はプロセス全体で 20 日とした。それぞれの HRT は高温酸発酵槽で 4 日、メタン発酵槽で

16 日に設定した。メタン発酵槽の COD_{cr} 容積負荷は、ジャガイモ加工廃棄物で 14.0 g/L/d、オカラで 17.9 g/L/d であった。食品加工廃棄物の投入は、タイマー制御により 2 時間間隔で 1 日に 12 回行った。バイオガスの発生量は毎日測定し、その他の項目の測定は週 1 回行った。

2. 3 分析方法

pH の測定にはガラス電極 pH メーターを用いた。元素組成 (C,H,N,S,O) は全自動元素分析計 (Thermo Finnigan, FLASH 1112 EA) で分析した。バイオガス生成量は、湿式ガスメーター (Shinagawa, Model 0.5B) により測定し、0℃, 1atm に換算した。バイオガス中のメタンおよび二酸化炭素濃度は TCD・ガスクロマトグラフ (Hewlett Packard 6850) で測定した。カラムには HP-PLOT Q (液相 Polystyrene-divinylbenzene, 30m×0.53mm) を使い、カラム温度を 40℃から 110℃へ昇温、検出器温度を 150℃に設定した。キャリアガスにはヘリウム (5kg/cm²) を用いた。水素ガスの測定には TCD・ガスクロマトグラフ (SHIMADZU GC-8A) で測定した。カラムにはステンレスカラム (Molecular sieve13x 充填, 4m×3.0mm) を使い、カラム温度を 70℃, 検出器温度を 140℃に設定した。キャリアガスにはヘリウム (1.5kg/cm²) を用いた。揮発性脂肪酸濃度は FID・ガスクロマトグラフ (Hewlett Packard 6890) で定量した。カラムには INNOWAX Polyethylene Glycol キャピラリーカラム (15m×0.25mm) を使用し、キャリアガスにはヘリウム (1.0kg/cm²) を用いた。カラム温度は 50~170℃で段階的昇温操作を行い、検出器温度は 280℃に設定した。COD_{cr} 濃度は Standard method に準拠して測定した⁵⁾。アルカリ度, TS, VS, VSS, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ の定量は下水試験方法に準拠した⁶⁾。

3. 実験結果および考察

3. 1 定常状態における有機物質の分解

表3に定常データを示した。定常期間は 40 日 (連続運転期間 70 日) であり、この間に測定した 4 点の平均値±標準偏差を示した。長期運転でもプロセスは安定していた。高温酸発酵槽では、55℃という高温

表2 混合槽における返送液、水および微量元素添加量

	ジャガイモ 加工廃棄物 混合槽	オカラ 混合槽
食品加工廃棄物 (ml/L)	500	500
返送メタン発酵液 (ml/L)	400	420
水道水 (ml/L)	100	80
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mg/L)	450	0
微量元素溶液* (ml/L)	1.0	1.0

* 微量元素溶液濃度 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 157g/L, NiCl_2 : 10g/L, CoCl_2 : 10g/L

表3 定常状態における有機物質の分解

ジャガイモ加工廃棄物

	高温酸発酵槽	メタン発酵槽
pH	5.2±0.1	7.5±0.1
酢酸 (mg/L)	10,000±1,160	520±12
プロピオン酸 (mg/L)	530±130	190±46
<i>i</i> -酪酸 (mg/L)	260±60	90±6
<i>n</i> -酪酸 (mg/L)	2,290±220	70±6
<i>i</i> -吉草酸(mg/L)	530±150	50±0
<i>n</i> -吉草酸 (mg/L)	220±70	70±6
TS (g/L)	108±4.7	38.7±0.3
VS (g/L)	96.6±4.4	27.2±0.1
SS (g/L)	78.9±12	15.4±2.4
VSS (g/L)	78.0±12	14.5±2.2
T-CODcr (g/L)	112±5	38.8±5.5
S-CODcr (g/L)	35.4±10	8.8±0.2
NH ₄ -N (mg/L)	1,180±70	1,420±70
溶解性 T-N(mg/L)	2,460±60	1,930±20
PO ₄ -P (mg/L)	460±120	320±30
T-P (mg/L)	560±150	350±30

オカラ

	高温酸発酵槽	メタン発酵槽
pH	7.1±0.1	7.9±0.1
酢酸 (mg/L)	14,100±280	430±46
プロピオン酸 (mg/L)	2,660±400	80±40
<i>i</i> -酪酸 (mg/L)	1,070±130	80±6
<i>n</i> -酪酸 (mg/L)	4,200±1,160	60±6
<i>i</i> -吉草酸 (mg/L)	2,190±230	40±0
<i>n</i> -吉草酸 (mg/L)	150±10	未検出
TS (g/L)	84.2±3.5	47.4±2.0
VS (g/L)	75.3±3.5	36.8±1.4
SS (g/L)	57.7±3.9	19.8±1.9
VSS (g/L)	55.4±3.7	18.3±1.7
T-CODcr (g/L)	143±20	57.8±4.7
S-CODcr (g/L)	44.9±17	14.4±8.7
NH ₄ -N (mg/L)	4,480±210	3,900±480
溶解性 T-N (mg/L)	5,580±350	4,470±640
PO ₄ -P (mg/L)	320±44	200±32
T-P (mg/L)	380±14	270±54

にもかかわらず、酸発酵が良好であった。pHはジャガイモ加工廃棄物の場合は5.2まで低下し、酢酸濃度が10,000mg/Lになっていた。*n*-酪酸濃度も高く2,290mg/Lであった。オカラの場合は、酸発酵が起きているにもかかわらずpHは7.1であった。これは高濃度アンモニア態窒素を含有したメタン発酵液を循環しているため、 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ の反応が進行してアルカリ度が高くなっているからであると言える。揮発性脂肪酸では酢酸濃度が高く、14,100mg/Lである。ジャガイモ加工廃棄物に比較すると、プロピオン酸濃度が2,660mg/Lと高くなっている。高温酸発酵槽ではエタノールや乳酸も検出されたが、揮発性脂肪酸のように濃度が安定しなかったため、定常データがとれなかった。

メタン発酵槽では、pHはいずれも7以上であり、安定した運転が可能であった。ジャガイモ加工廃棄物では、揮発性脂肪酸はほとんど除去され、酢酸が520mg/L程度検出されただけであり、他の揮発性脂肪酸はほとんど除去されていた。オカラでも酢酸は430mg/L、プロピオン酸80mg/Lであり分解は良好であった。

VS除去率はジャガイモ加工廃棄物で89%、オカラで79%であった。T-CODcr除去率は、ジャガイモ加

工廃棄物で88%, オカラで79%であった。ジャガイモ加工廃棄物の VS および T-CODcr 除去率が高いが、オカラでは VS および T-CODcr 除去率は80%に達しなかった。

3. 2 バイオガス発生量およびメタンガスの割合

表4にメタン発酵槽におけるバイオガス発生量およびバイオガスの組成（定常期間40日の平均値）を示した。バイオガス発生量は、ジャガイモ加工廃棄物で0.58L/g 除去 CODcr, オカラで0.63L/g 除去 CODcr であった。また、バイオガスに含まれるメタンの割合はジャガイモ加工廃棄物で56%, オカラで62%であり、残りは二酸化炭素であった。

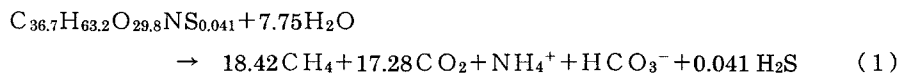
表4 バイオガスの生成量および組成

	ジャガイモ 加工廃棄物	オカラ
バイオガス生成量 (L/g 除去 CODcr)	0.58	0.63
CH ₄ (%)	56	62
CO ₂ (%)	44	38

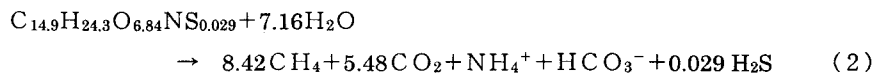
高温酸発酵槽からもバイオガスが発生し、水素と二酸化炭素が検出されたが、発生量は安定しなかった。バイオガス中に占める水素の割合は0~40%程度であった。水素の割合が大きく変化したのは、発酵パターンが変化したからであると考えられる。酸発酵条件でオカラより水素ガスが発生することはすでに報告されているが⁷⁾、本研究により55℃の高温酸発酵条件でも水素生成が起こることが示された。

元素分析から算出した疑似分子式を用いて、ジャガイモ加工廃棄物およびオカラのメタン発酵で生成した NH₄⁺が HCO₃⁻と均衡しているとして化学量論式を計算すると⁸⁾ (1) および (2) のように表現される。

ジャガイモ加工廃棄物



オカラ



揮発性脂肪酸の蓄積がないと仮定した場合、この化学量論式から理論的ガス生成量は、ジャガイモ加工廃棄物の場合：(18.42 + 17.28) × 22.4/1203.2 (COD 換算値) = 0.66L/g 除去 CODcr, メタン含有率は18.42/(18.42 + 17.28) = 52%, メタン生成量は0.34L/g 除去 CODcr である。同様にオカラの場合：(8.42 + 5.48) × 22.4/561.9 (COD 換算値) = 0.55L/g 除去 CODcr, メタン含有率は8.42/(8.42 + 5.48) = 61%, メタン生成量は0.34L/g 除去 CODcr である。実験では、ジャガイモ加工廃棄物およびオカラで、メタンの割合はそれぞれ56%および62%, メタン生成量は0.33L/g 除去 CODcr および0.39L/g 除去 CODcr であ

り、理論値に近い値になっていた。また、2.2 で前述したように、この式から有機物質のメタン発酵には水が必要であることがわかる。

化学量論式によれば、分解後の水は一部ガス化(メタンおよび二酸化炭素)して失われるため、水を添加しない場合には濃縮が起こる。ジャガイモ加工廃棄物のように窒素濃度が低い場合には水の添加は必要ないが、オカラのように窒素濃度が高い場合には、損失する水を補充しないとアンモニア態窒素の濃縮により、メタン生成が阻害される恐れがある。実際のプラントでは、この水は機器の洗浄水などを利用すれば十分に賄える量である。オカラの処理で水道水を添加せずに濃縮を起こした場合に関しては、3.3 において後述した。

3.3 アンモニア態窒素濃度の影響

高濃度メタン発酵プロセスで問題となりやすいのは、アンモニア態窒素濃度である。アンモニア態窒素濃度が増大すると、メタン生成細菌が阻害を受けることはよく知られている。阻害影響は高温発酵と中温発酵で異なり、高温発酵では約 2,000 mg N/L 以上で、中温発酵では 4,000 mg N/L 以上で阻害が起こると報告されている⁴⁾。いくつかの報告によれば、馴化した汚泥ではアンモニア態窒素濃度が 3,500mg N/L でも運転が可能である^{9)・11)}。本実験では、ジャガイモ加工廃棄物の場合、窒素含有量が少ないため、アンモニア態窒素による阻害は起こらなかった。実際に濃度は 1,420mg N/L であったが、メタン発酵は良好であった。溶解性窒素の 73%がアンモニア態窒素として存在していた。一方、オカラではアンモニア態窒素濃度は 3,900mg N/L あり、阻害を起こす濃度に近い値になっていたが、運転は可能であった。これはメタン発酵槽の汚泥が高濃度アンモニアに馴化したためであると考えられる。溶解性窒素の 87%がアンモニア態窒素として存在していた。オカラの場合、仮に高温メタン発酵を行うと、アンモニア阻害により有機酸が蓄積してメタン生成が停止すると予想される。本プロセスは中温メタン発酵であるため、アンモニア態窒素濃度が高い状態でも運転が可能であった。しかし、有機物質分解に最低限必要な水を添加しない場合には濃縮が進んでアンモニア態窒素による阻害が起こる。

図2にオカラを処理した場合のアンモニア態窒素によるメタン生成阻害を示す。水の添加を停止して発酵液のみの循環を開始した時点を0日として、揮発性脂肪酸、アンモニア態窒素濃度の変動を追跡した。アンモニア態窒素濃度は30日後には6,560mg N/Lまで増大した。これは濃縮と菌体に固定されなくなった窒素分が放出されたためと考えられる。同時に揮発性脂肪酸濃度(酢酸が顕著)の増大も起こり、酸敗現象が見られ、バイオガス生成量が大幅に低下した。これは典型的なアンモニア態窒素によるメタン生成阻害と言える。酢酸濃度が9,000mg/Lを超えていて蓄積が著しいことから、特に酢酸経由のメタン生成が阻害を受けていると考えられる。従って、オカラのようにC/N比が低く、窒素含有量が高い廃棄物の場合、有機物質の分解に必要な水の添加は必須であり、これを怠るとアンモニア態窒素によるメタン生成阻害が起こることが明らかになった。以上の結果より、本プロセスが安定して処理できる有機性廃棄物は、窒素含有量の上限が8,700mgN/kg程度であると考えられる。この値を超えると、メタン発酵槽のアンモニア態窒素が4,000mgN/Lを超え、メタン発酵が阻害される。窒素含有量が高い廃棄物を安定して処理する場合には、アンモニア態窒素による阻害が起こらない程度まで希釈する必要があることがわかった。

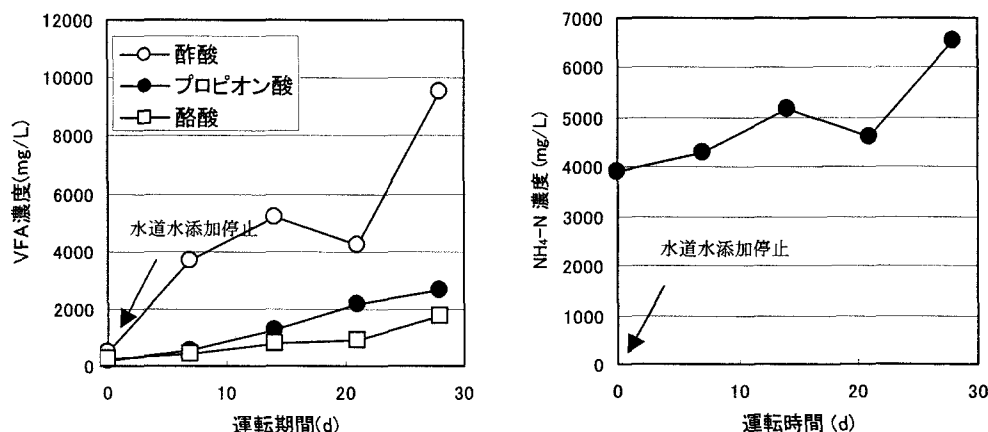


図2 オカラ処理におけるアンモニア態窒素によるメタン生成阻害

本プロセスでは、液中に放出される窒素濃度で処理が左右される。ジャガイモ加工廃棄物およびオカラでは、VSSを菌体と仮定すると、その濃度はそれぞれ14.5g/Lおよび18.3g/Lとなっている。菌体に固定される窒素量には限界があるため、分解されたタンパク質中の窒素で、菌体合成に利用されない分は溶解性窒素として放出され、その大部分がアンモニア態窒素になる。オカラは窒素含有量が8,660mgN/Lと高いため、溶解性窒素は4,470mgN/Lおよびアンモニア態窒素は3,900mgN/Lとなっている。従って、菌体濃度を高めることができれば、菌体に利用される窒素量が増え、アンモニア態窒素濃度も減少して安定したメタン発酵が行えると予想される。本プロセスで模擬生ごみ(C/N比15, HRT20日, COD_{Cr}容積負荷14.7g/L/d)を処理した場合、VSSは24.8g/Lであり¹⁾、廃棄物によって菌体の収率も大きく変化することが明らかになった。

4. 結論

以上のような実験を行った結果、以下のような結論が得られた。

- 1) 本プロセスは、生ごみだけでなくC/N比が偏ったジャガイモ加工廃棄物およびオカラの無希釈処理にも適用可能であった。バイオガス中のメタンの割合は、ジャガイモ加工廃棄物で56%、オカラで62%であった。化学量論式を用いて疑似分子式からバイオガスの発生量を算出した結果、バイオガス中のメタンの割合、除去COD_{Cr}当たりのメタン生成量の実験値は理論値に近い値であった。
- 2) VSおよびT-COD_{Cr}除去率は、ジャガイモ加工廃棄物で89%および87%、オカラではいずれも79%であった。
- 3) メタン発酵槽のアンモニア態窒素濃度はジャガイモ加工廃棄物で1,420mgN/L、オカラで3,900mgN/Lであった。オカラでは中温メタン発酵の限界に近い値であるが、運転は可能であった。有機物質分解に

必要な水分の添加を停止した時点からアンモニア態窒素濃度が増大し、酢酸が蓄積して酸敗を起こした。従って、本プロセスで無希釈処理が可能な有機性廃棄物の含有窒素量の上限は 8,700mgN/kg 程度であると予想された。

謝辞：本研究の一部は、(財)地球環境産業技術研究機構の京都議定書目標達成産業技術開発促進事業の一環として行った。また、本研究において分析を担当した当研究所の高本亜矢子様、森本妙子様に感謝いたします。

参考文献

- 1) 李玉友, 水野修, 船石圭介, 山下耕司: 生ごみのメタン発酵システム, エコインダストリー, Vol.8, pp.5-19, 2003.
- 2) 李玉友, 水野修, 船石圭介, 山下耕司: 二相循環式高濃度メタン発酵プロセスを用いた生ごみの高速メタン処理, 環境工学研究論文集, Vol.40, pp321-331, 2003.
- 3) 水野修, 船石圭介, 山下耕司, 李玉友: 二相循環式メタン発酵システムによる食品廃棄物の高速処理, 第 37 回日本水環境学会年会講演集, pp409, 2003.
- 4) 李玉友, 佐々木宏, 関廣二, 上垣内郁夫: 有機性廃棄物の高濃度メタン発酵におけるアンモニア阻害の解析, 第 34 回日本水環境学会年会講演集, pp189, 2000.
- 5) APHA: Standard methods, 1995.
- 6) 日本下水道協会: 下水試験方法, 1997.
- 7) 水野修, 大原健史, 野池達也: 嫌気性細菌による食品加工廃棄物からの水素生成, 土木学会論文集, VII-4 No.573, pp.111-118, 1997.
- 8) 李玉友: 高濃度・高負荷メタン発酵エネルギー回収システム, ISS 産業科学システムズ主催『有機性廃棄物のメタン発酵エネルギー回収技術』講習会テキスト, pp.70-93, 1998.
- 9) Battacharya, S.K. and Parkin, G.F.: The effect of ammonia on methane fermentation process, *Journal of Water Pollution Control Federation*, Vol.61, pp.55-59, 1989.
- 10) Hansen, K.H., Angelidaki, I. and Ahring, B.K.: Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia, *Water Research*, Vol.32, pp.5-12, 1998.
- 11) Lay, J.J., Li, Y.Y. and Noike, T.: The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion processes, *Water Environmental Research*, Vol.70, pp.1075-1082, 1998.