

排水処理における微生物活性助剤の開発 —メタン処理への応用—

向吉郁朗*, 西 和枝*, 新村孝善**, 山田真義***

Development of Bio-active Subsidiary Substances in Waste Water Treatment - Application to Anaerobic Treatment-

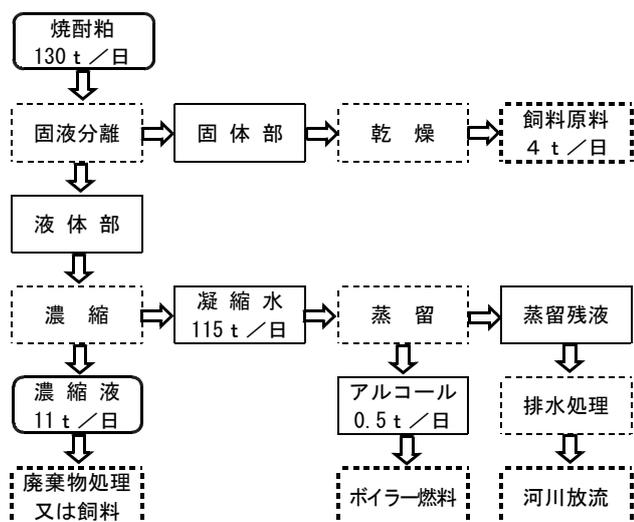
Ikuro MUKOYOSHI, Kazue NISHI, Takayoshi SHINMURA and Masayoshi YAMADA

焼酎蒸留粕の飼料化プラントで発生する濃縮液は、有機物、窒素、ミネラル分などを豊富に含みpHも低く、腐敗しにくい性状を有している。その特性を生かし、中温メタン発酵処理の再スタートアップ時の活性助剤としての利用を検討した。その結果、pH調整及びニッケル・コバルトなどの金属塩の添加等が必要であり、TOC容積負荷として1.9g/L/日が最適であることが分かった。これらのことから、濃縮液の活性助剤としての活用が示唆された。

Keyword : 焼酎蒸留粕, 濃縮液, 排水処理, メタン発酵

1. 緒 言

焼酎粕処理の一つである焼酎粕飼料化プラントでは、焼酎粕の懸濁物質を固液分離し、固体部は乾燥させて飼料原料にリサイクルし、分離液を約10倍に濃縮している。(図1)



(川内酒造協同組合焼酎粕飼料化設備)

図1 焼酎粕の飼料化処理工程の例

この濃縮液は、県内3社で年間約7,300t発生しており、現在、家畜飼料として一部利用されているが、多くは廃棄物として処分されている。しかし、濃縮液は、有機物、窒素、ミネラル分などを豊富に含み、pHも低く腐敗しにくいなどの特徴を有する。

そこで、本研究ではその焼酎粕濃縮液の特性を生かし、微生物処理における再スタートアップから馴養までの活性助剤としての利用方法を検討した。

前回の報告¹⁾では、活性汚泥法(回分式)への濃縮液の適応性について検討し、活性汚泥法の再スタートアップの活性助剤として有効であることを報告した。

本報では、県内の澱粉、焼酎製造など季節操業で高濃度有機質排水を発生させている工場において、メタン発酵処理も広く普及していることから、中温メタン発酵への濃縮液の適応性について報告する。

2. 実験方法

2.1 試験材料

2.1.1 濃縮液

川内酒造協同組合の焼酎粕飼料化設備で、平成17年7月に採取した濃縮液(麦焼酎粕約90%、芋焼酎粕約10%:以下、麦90とする)と平成17年11月に採取した濃縮液(麦焼酎粕約10%、芋焼酎粕約90%:以下、芋90とする)を実験に用いた。濃縮液の性状は、表1のとおりである。

表1 濃縮液の性状

項目	試料名	
	麦90	芋90
pH	3.9	4.0
生物学的酸素要求量 BOD(mg/L)	197,000	175,000
全有機体炭素 TOC(mg/L)	191,000	158,000
全窒素 TN(mg/L)	20,500	6,600

2.1.2 種汚泥

メタン発酵用の種汚泥は、鹿児島市水道局谷山処理場の消化汚泥(平成18年5月採取)と濱田酒造株式会社で焼酎

*化学・環境部

**化学・環境部(現 素材開発部)

***鹿児島工業高等専門学校

粕のメタン発酵処理に用いている嫌気性汚泥（平成18年12月採取）を用いた。休業時のメタン発酵処理を想定して、前者については4ヶ月間、後者については1ヶ月間、常温・密閉状態（時々、ガス抜きを行った）で静置後、試験直前に遠心分離器を用いて濃縮し、MLVSS（活性汚泥有機性浮遊物）を約10,000mg/Lに調整した。

2. 2 分析方法

pH, BOD（生物学的酸素要求量）、TOC（全有機体炭素）、TN（全窒素）、アンモニア態窒素は、JIS K 0102に準拠して測定した。ただし、TOC及びTNは熱分解法で、アンモニア態窒素は、イオンクロマトグラフ法で分析を行った。

MLSS（活性汚泥浮遊物）、MLVSSについては、下水試験方法²⁾に準拠して測定した。

有機酸は、カラム（Shodex製、IonpacKC-811、φ8.0×300mm）を3本連結した有機酸分析装置（日本分光（株）製、Gulliverシリーズ）を用いて測定した。分析条件は、カラム温度が60℃、溶離液が2.5mM過塩素酸、指示薬としてBTB混合指示薬（BTB+15mM- Na_2HPO_4 ）を用い、445nmで検出した。また、溶離液の過塩素酸及び指示薬の流速は、それぞれ1.0mL/minとした。

メタン及び二酸化炭素については、ガスクロマトグラフ（（株）島津製作所製、GC-8A、検出器 TCD）を用いて測定した。

2. 3 実験装置

図2に示す装置を6組用意して中温メタン発酵を行った。発酵槽は、1Lの三口フラスコを用い、汚泥が沈着しないように常時緩やかに攪拌し、ウォーターバスで加温し発酵槽内を37℃に調整した。

試料の採取及び基質の投入については、毎日1回、発酵槽から汚泥を約80mL採取、12,000rpmで5分間遠心分離を行い、上澄液50mLを試料として採取した。沈降した汚泥は、濃縮液をベースにした基質50mLと発酵槽に投入した（滞留時間20日間）。2種類の濃縮液（麦90、芋90）は、有機物等の濃度が異なっているので、負荷量をTOC容積負荷で規定し、濃縮液を希釈して基質として投入した。

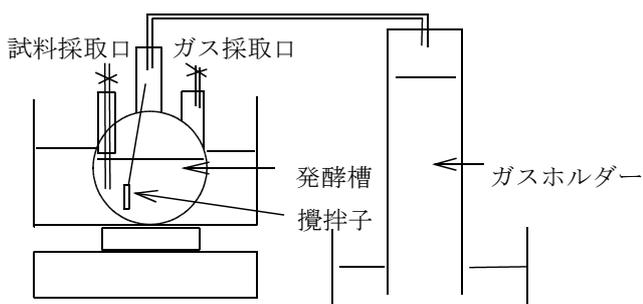


図2 メタン発酵装置

2. 4 メタン発酵試験

2. 4. 1 メタン発酵 (Run1)

濃縮液をベースに表2に示す条件で基質を調整し、中温メタン発酵を行った。

なお、金属塩添加については、メタン発酵効率を向上させる方法として、メタン菌の補酵素の中心金属であるコバルト、ニッケルの金属塩及びコバルトイオン、ニッケルイオンを不溶化させる硫化物イオンをマスキングするための鉄塩を発酵槽内に添加することが知られており^{3)~8)}、これらの文献を参考に、発酵槽内の濃度がそれぞれ0.4、0.6、50mg/Lになるように設定した。添加方法は、表2にある金属塩溶液をあらかじめ発酵槽に1mL加え、それぞれの基質にも1Lにつき1mLの割合で添加した。

種汚泥は、鹿児島市水道局の消化汚泥から調整したものをを用いた。実験開始時のMLSSは13,000mg/L、MLVSSは10,000mg/Lであった。

表2 Run1の実験条件

Run No.	濃縮液の種類	TOC容積負荷 (g/L/日)	金属塩添加
Run1-1	麦90	1.9	なし
Run1-2		1.9	あり
Run1-3		3.8	あり
Run1-4	芋90	1.9	なし
Run1-5		1.9	あり
Run1-6		3.8	あり

※金属塩溶液

（発酵槽及び基質に1Lあたり1mLを添加）

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.6g/L	→ 槽内Co濃度 0.4 mg/L
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.7g/L	→ 槽内Ni濃度 0.6 mg/L
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	242g/L	→ 槽内Fe濃度 50 mg/L

2. 4. 2 メタン発酵 (Run2)

Run1後の汚泥を用い、表3に示す基質条件で中温メタン発酵を行った。なお、Run2-2、Run2-4のpH調整は、水酸化ナトリウムを加えて、基質のpHを6.3とした。

表3 Run2の実験条件

Run No.	濃縮液の種類	TOC容積負荷 (g/L/日)	pH調整	金属塩添加
Run2-1	麦90	1.0	なし	なし
Run2-2		1.9	6.3	あり
Run2-3	芋90	1.0	なし	なし
Run2-4		1.9	6.3	あり

2. 4. 3 メタン発酵 (Run3)

種汚泥を濱田酒造株式会社の嫌気性汚泥から調整したものに代えて、中温メタン発酵を行った。実験開始時のMLSSは16,000mg/L、MLVSSは13,000mg/Lであった。

表4に示す基質条件で中温メタン発酵を行った。pH調整は、水酸化ナトリウムを加えて、基質のpHを6.3とした。

試験開始時のpHの急激な変動を避けるため、全槽とも最初の10日間は、TOC容積負荷を1.0g/L/日で馴養し、11日目からそれぞれのTOC容積負荷に変更した。Run3-2とRun3-5については、41日目からTOC容積負荷を5.7g/L/日に変更した。

表4 Run3の実験条件

Run No.	濃縮液の種類	TOC容積負荷 (g/L/日)	pH調整	金属塩添加
Run3-1	麦90	1.0→1.9	6.3	なし
Run3-2		1.0→1.9→5.7	6.3	あり
Run3-3		1.0→3.8	6.3	あり
Run3-4	芋90	1.0→1.9	6.3	なし
Run3-5		1.0→1.9→5.7	6.3	あり
Run3-6		1.0→3.8	6.3	あり

2. 4. 4 メタン発酵試験における基質の調整

Run1, 2, 3のそれぞれのTOC容積負荷における、濃縮液の希釈割合とTOCとTNの濃度を表5に示す。

表5 濃縮液の希釈割合とTOCとTNの濃度

濃縮液の種類	TOC容積負荷 (g/L/日)	1 Lに希釈する量 (mL)	希釈後のTOC濃度 (mg/L)	希釈後のTN濃度 (mg/L)
麦90	1.0	100	19,000	2,100
	1.9	200	38,000	4,100
	3.8	400	77,000	8,200
	5.7	600	115,000	12,300
芋90	1.0	120	19,000	800
	1.9	240	38,000	1,600
	3.8	480	76,000	3,200
	5.7	720	114,000	4,800

3. 結果と考察

3. 1 メタン発酵試験

3. 1. 1 メタン発酵 (Run1)

各発酵槽におけるガス発生量を図3に、pHの変動を図4に示す。

全槽とも、4日目までの間にガス発生量、pH共に低下したため、試験開始5日目で基質の投入を中止した。基質投入を再開せずに経過を観察したところ、4日目までのTOC容積負荷を1.9g/L/日としたRun1-1, Run1-2, Run1-4, Run1-5は、基質投入を中止するとガス発生が再開しpHも上昇した。

4日目までのTOC容積負荷を3.8g/L/日としたRun1-3, Run1-6は、基質投入を中止してもガス発生の再開やpHの上昇が見られなかったため、水酸化ナトリウムを添加しpHを6.3に調整したところ、その直後からガス発生が見られpHも

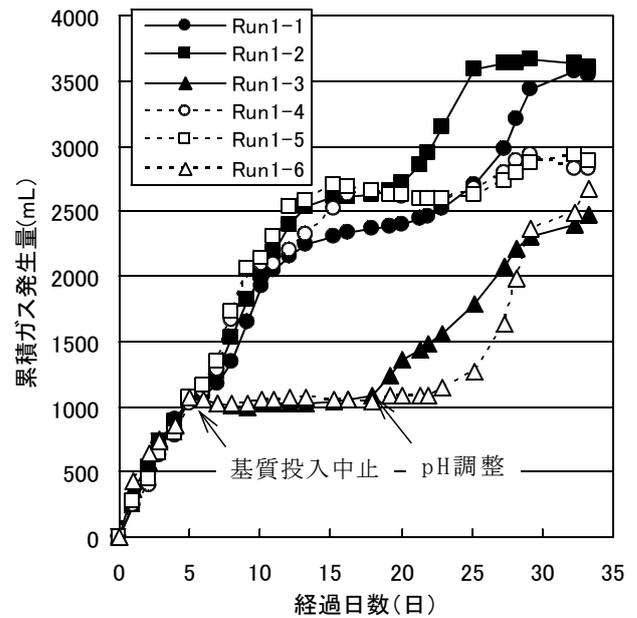


図3 ガスの発生量

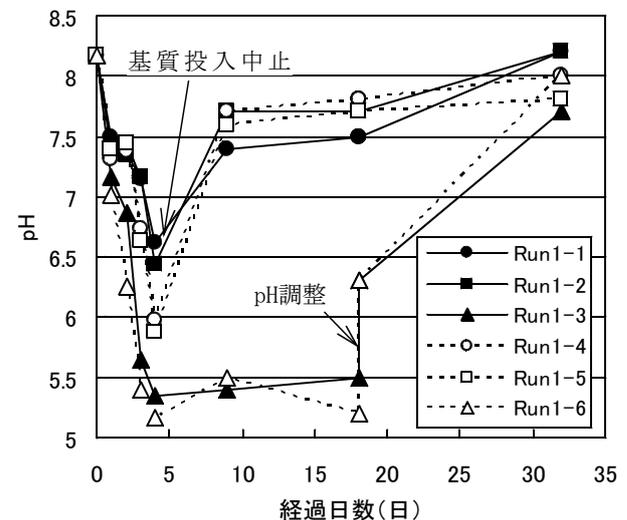


図4 pHの変動

上昇した。

筆者らが、平成3年に報告した焼酎粕の嫌気性処理⁹⁾では、基質である焼酎粕のpHを無調整で中温メタン発酵を行ったことから、今回の濃縮液も同様に考えていたが、思うように処理することが出来なかった。これらのことから、濃縮液の中温メタン発酵処理においては、pH調整が必要であることが示唆された。なお、金属塩添加の効果については、確認出来なかった。

3. 1. 2 メタン発酵 (Run2)

各槽におけるガス発生量を図5に示す。pHの変動を図6に、発生したガス組成を表6に、阻害物質の1つであるアンモニア態窒素の変動を図7に示す。

途中、17~20日には、休暇のため、一時的に基質の投入を停止していた。そのため、この期間のガス発生量が少なくなっている。それぞれの槽においてガス発生量は、10日

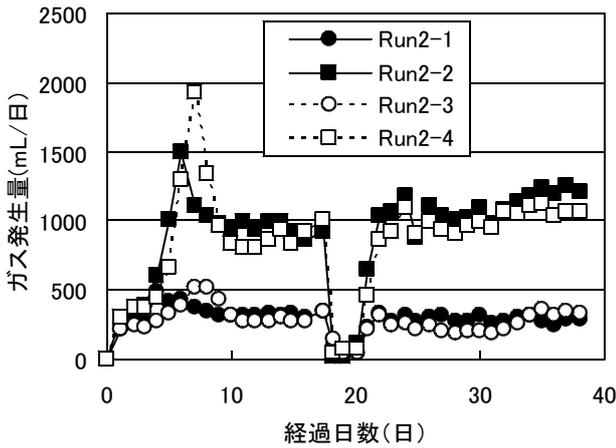


図5 ガス発生量

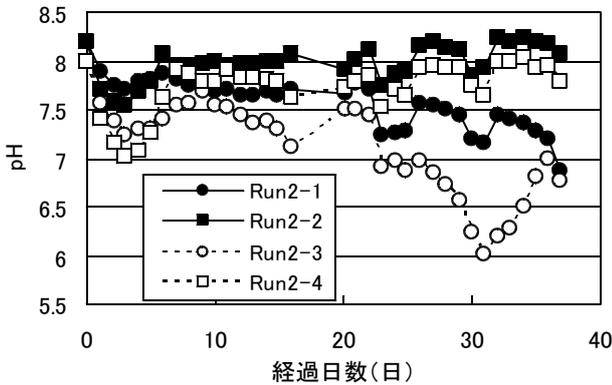


図6 pHの変動

表6 ガスの組成

		4日目	7日目	11日目
Run2-1	CO ₂ (%)	28.1	24.6	27.9
	CH ₄ (%)	71.9	75.4	72.1
Run2-2	CO ₂ (%)	30.4	21.3	24.3
	CH ₄ (%)	69.6	78.7	75.7
Run2-3	CO ₂ (%)	37.2	22.3	31.7
	CH ₄ (%)	62.8	77.7	68.3
Run2-4	CO ₂ (%)	37.2	16.5	24.8
	CH ₄ (%)	62.8	83.5	75.2

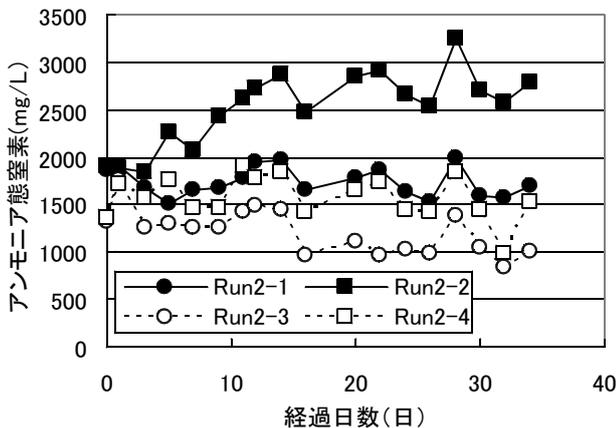


図7 アンモニア態窒素の変動

後から安定し38日経過しても安定してしていた。しかし、Run2-1とRun2-2, Run2-3とRun2-4を比べると、TOC容積負荷が2倍であるが、ガス発生量は約3倍であった。

また、pH変動をみると、Run2-2とRun2-4は、10日後から安定しているが、Run2-1とRun2-3は変動が大きく処理が不安定であることが示唆された。ガス組成は、メタンガスが63%~83%と良好な組成であることがわかった。

アンモニア態窒素については、麦90のRun2-1, Run2-2のほうが芋90のRun2-3, Run2-4よりも高い濃度になっているが、特に大きな蓄積は見られなかった。

これらのことから、希釈のみでTOC容積負荷を1.0g/L/日に調整したRun2-1, Run2-3よりも、pH調整と金属塩添加を行ったRun2-2, Run2-4の方が、メタン発酵が良好であることがわかった。

また、pH調整のみの効果も考えられるため、pHを一定条件としたRun3で詳しく検討した。

3. 1. 3 メタン発酵 (Run3)

ガス発生量を図8に、pHの変動を図9に、TOCの変動を図10に、TNの変動を図11に、アンモニア態窒素の変動を図12に示す。また、有機酸分析装置で分析した酢酸、プロピオン酸、n-酪酸の変動をそれぞれ図13, 図14, 図15に示す。なお、各図においては、TOC容積負荷1.0g/L/日で10日間馴養後の11日目以降のデータをプロットしている。

Run3-1とRun3-4, Run3-2とRun3-5, Run3-3とRun3-6は、基質は異なるが、それぞれ負荷量が同じであるため、ガス発生量とpHの変動は、同様の挙動を示した。

金属塩無添加のRun3-1とRun3-4は、ガス発生量とpHが徐々に下がり発酵が進まなくなった。そのためRun3-1とRun3-4は、35日目で試験を中止した。

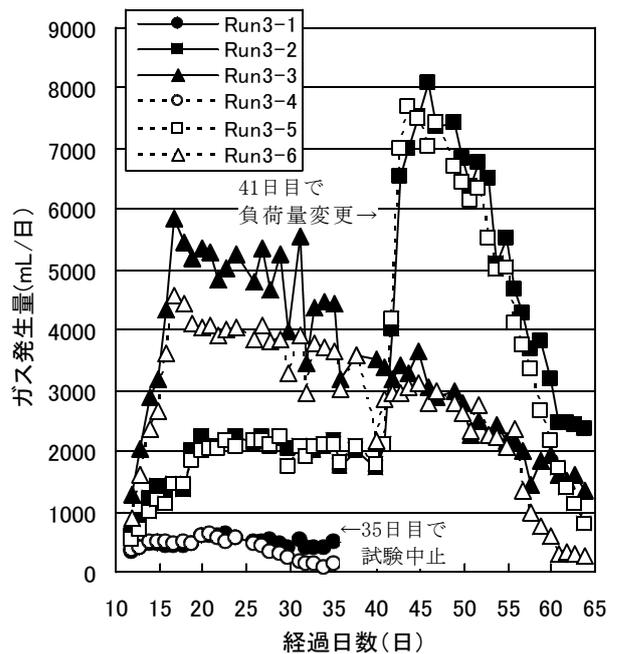


図8 ガス発生量

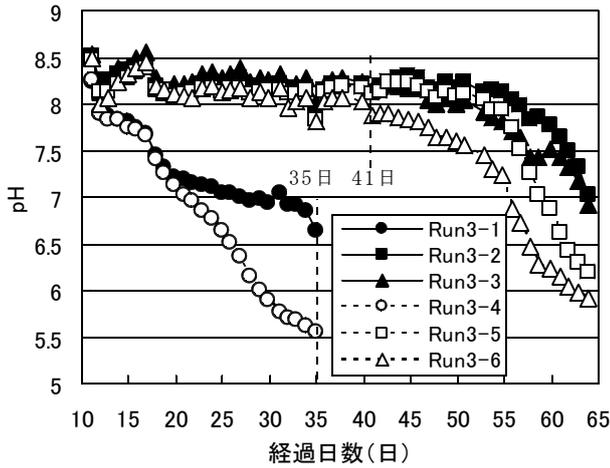


図9 pHの変動

Run3-1とRun3-4のTOCと有機酸濃度も、11日目から増加しており分解（発酵）が不調であることを示唆している。特に酢酸は5,000mg/L以上の濃度になっている。これは馴養期間（11日以前）において、すでに酢酸が蓄積していたと考えられ、基質のpH調整だけでは発酵が難しいことが分かった。

金属塩添加でTOC容積負荷1.9g/L/日のRun3-2とRun3-5は、21日目（基質投入10日目）以降、pH、ガス発生量がほぼ横ばいで安定した処理がされている。また、TOCと有機酸濃度も蓄積がなく処理が安定していることがわかった。そこで、41日目からTOC容積負荷を5.7g/L/日に変更し高負荷の影響を調べた。

Run3-2とRun3-5のガス発生量を、Run3-1とRun3-4のガス発生量と21日目で比較すると、3倍以上も多く発生しており、金属塩添加の効果が示唆されるが、Run3-1とRun3-4はメタン発酵自体が不調であるため、単純に比較できない。そのため、今回の実験では、ガス発生量に対する金属塩の添加効果を定量的に評価することができなかった。

また、これらの結果からpH調整と金属塩添加の両方が必要であることがわかった。

負荷量変更後は、ガス発生量は一時的に増加したがすぐに減少し、pHも低下した。一方、TOC、TN、有機酸は増加した。これらの結果から5.7g/L/日では負荷量が大きく、有機酸が蓄積し、発酵が不調になっていくことがわかった。

Run3-3とRun3-6は、31日程度までpH、ガス発生量が安定しているように見られたが、TOCが徐々に増加する傾向を示したため更に経過を観察したところ、ガス発生量及びpHは、徐々に減少を始め、60日ほどで発酵が進まなくなった。

Run3-3では、26日目付近までTOCはほぼ安定しているが、TN及びアンモニア態窒素が11日目から蓄積しており、31日目付近では、アンモニア態窒素が4,000mg/L以上になっている。中温メタン発酵でのアンモニア阻害は、4,000~5,000

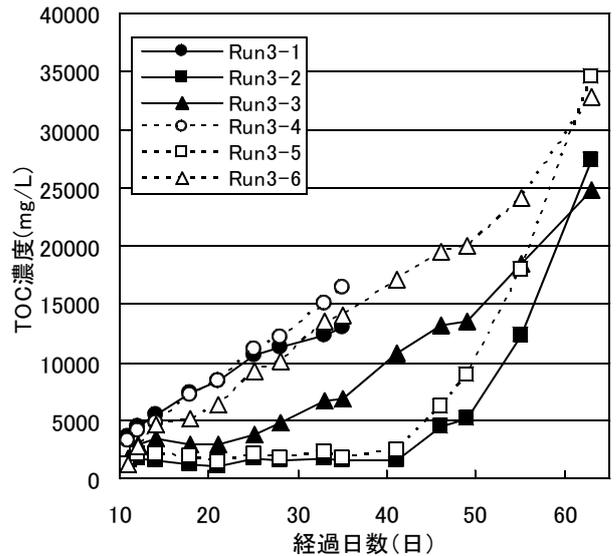


図10 TOCの変動

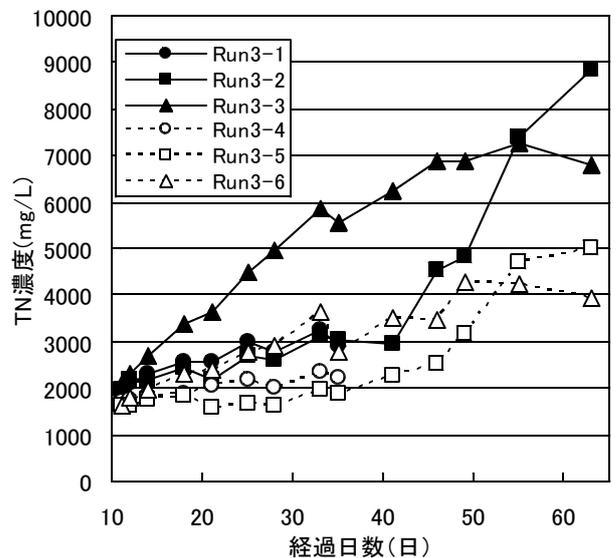


図11 TNの変動

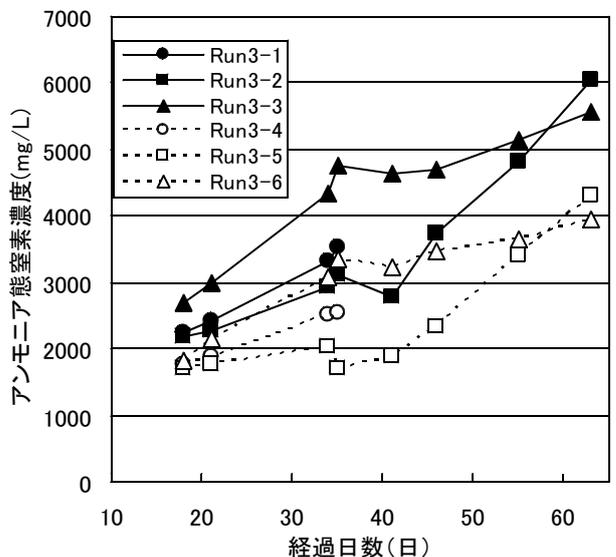


図12 アンモニア態窒素濃度の変動

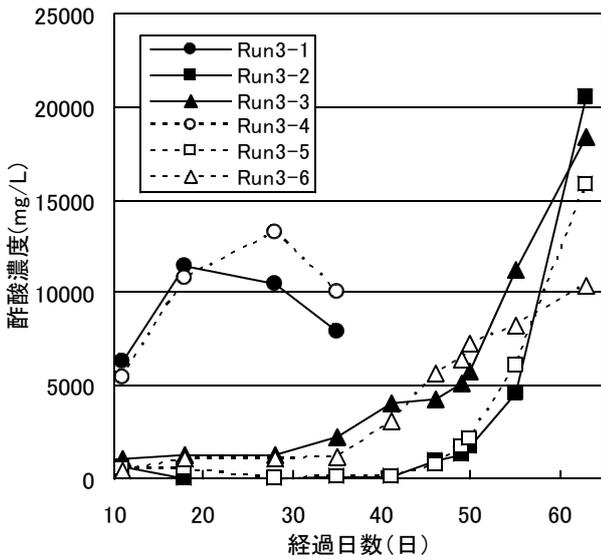


図13 酢酸の変動

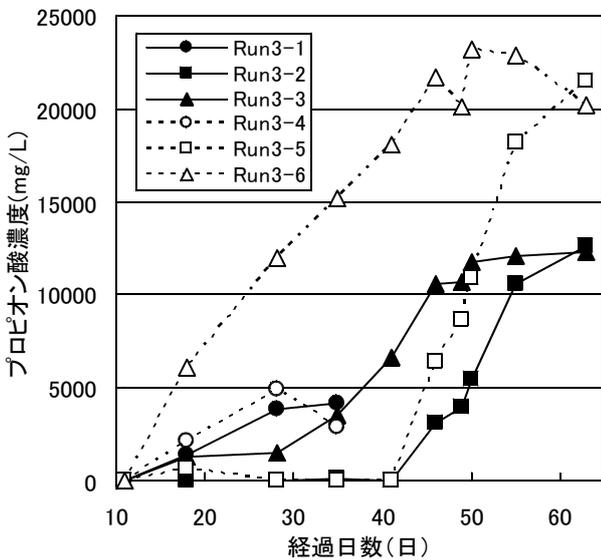


図14 プロピオン酸濃度の変動

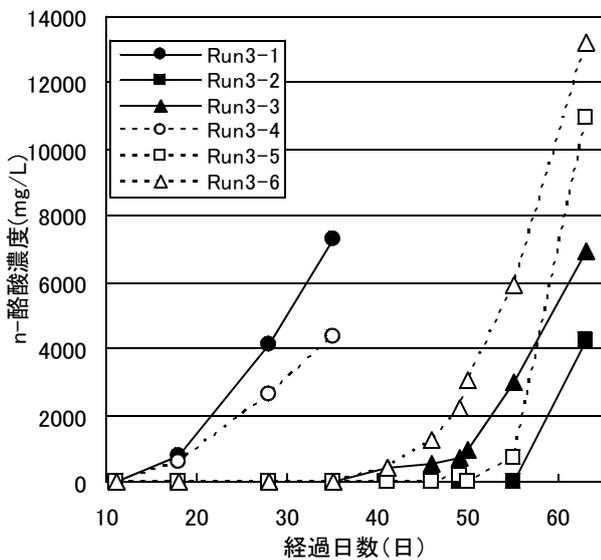


図15 n-酪酸の変動

mg/Lとの文献¹⁰⁾もあり、Run3-3では、アンモニアが蓄積したことによりメタン菌による有機酸の分解が阻害される一方、アンモニア阻害が低い酸生成菌は有機酸を生成するために、有機酸の蓄積が起こり、pH低下が起こったと推察される。

Run3-6では、TN及びアンモニア態窒素の蓄積は少なく、有機酸が11日目から蓄積している。特に、プロピオン酸の蓄積が顕著で、40日目付近まではほぼ直線的に増加しており、31日目で約12,000mg/Lを超えている。プロピオン酸等の有機酸は、メタン発酵の阻害物質であり、文献¹¹⁾によると3,000~5,000mg/Lで阻害するとある。また、pH 8付近で10,000mg/Lで阻害されないという文献¹²⁾もある。いずれにせよ、Run3-6では、負荷量が大きいため有機酸が蓄積し阻害が起こり発酵が進まなくなったと推察される。

(TOC容積負荷は、Run3-3とRun3-6は同じだが、BOD容積負荷で比較するとRun3-3が3.9g/L/日、Run3-6が4.2g/L/日であり、Run3-6が大きい。)

以上の結果からpH調整、金属塩添加を行った場合、負荷量としては、TOC容積負荷で1.9g/L/日が最適であることが示唆された。

以前報告した焼酎粕の嫌気性処理⁹⁾では、汚泥のMLSSが12,800mg/Lで、処理の最高有機物負荷は、4.5g/L/日であった(基質のpH調整及び金属塩添加無し)。それに対し今回の最高TOC負荷量は、基質のpH調整及び金属塩添加をしても1.9g/L/日とかなり低めであった。

その理由として以下のことが考えられる。

- ①種汚泥が1~4ヶ月間静置した状態からの再スタートアップであった。
- ②焼酎粕の濃縮工程において、酢酸やエタノールなどの揮発成分が減少し性状が大きく変化した。

例えば、TOC:BODの比をとると甘蔗焼酎粕⁹⁾は、1:2.2であるのに対し、芋90では、1:1.1である。

- ③試料の採取と基質投入の際に汚泥の一部(毎日、約80mL分の汚泥)が空気にさらされたため活性が低下した。

3.2 ガスのエネルギー計算

最近のエネルギー利用を考慮して発生したメタン量からエネルギーを試算した。ガス発生が安定していたRun3-2とRun3-5の21日目から31日目の平均で見ると、約2,100mL/日のガスが発生している。これは、TOC 1g当たり1,100mLである。ガス中のメタンの割合を70%とすると770mLのメタンが発生している計算になる。発熱量から重油換算(メタン発熱量35.8MJ/m³、重油発熱量41.9MJ/Lで計算)すると約0.66mLの重油に相当することになる。

表1より、濃縮液のTOCは、麦90で191,000mg/L、芋90で158,000mg/Lなので、1m³当たりそれぞれ120Lと100Lの重油の発熱量に相当するメタンガスを発生させることがで

きる計算になる。

4. 結 言

濃縮液を微生物処理（中温メタン発酵）の再スタートアップの活性助剤として活用した試験を行った結果、以下のことがわかった。

- ①pH調整及びニッケル，コバルト，鉄などの金属塩添加の両方が必要であり，そのときのTOC容積負荷は，1.9g/L/日が最適であった。
- ②①の条件の基質を投入後，約10日でガス発生が安定することが分かった。
- ③金属塩添加によるガス発生量の増加が示唆されたが，添加効果を定量的に評価することができなかった。
- ④エネルギーとしての利用も可能で，濃縮液1 m³当たり麦90で120 L，芋90で100 Lの重油（発熱量換算）に相当するメタンガスを発生させることが示唆された。

以上の結果から，条件をコントロールすることで焼酎粕の濃縮液は，メタン発酵処理施設の再スタートアップ時の活性助剤として有効であることが示された。特に鹿児島県内においては，澱粉，焼酎製造などの季節操業のメタン発酵処理施設への利用が期待される。

謝 辞

本研究を進めるに当たり，ご協力を賜りました独立行政法人国立高等専門学校機構鹿児島工業高等専門学校土木工

学科准教授 山内正仁氏並びに種汚泥を分譲してくださいました鹿児島市水道局，濱田酒造株式会社株式会社及び，タクマの皆様，また，焼酎粕濃縮液を提供してくださいました川内酒造協同組合の皆様に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 向吉郁朗，西 和枝，新村孝善：鹿児島県工業技術センター研究報告，**20**，11-14(2006)
- 2) “下水道試験方法上巻”，社団法人日本下水道協会(1997)
- 3) 和田克士，宍田健一：特開2006-312120(2006)
- 4) 畑間未来子：特開2006-255490(2006)
- 5) 人見美也子，小松正：特許第3750662号(2004)
- 6) 大村友章，植田良平，鶴飼展行，水谷洋：特開2004-174318(2004)
- 7) 人見美也子：特許第3900341号(2004)
- 8) 本谷益良，福永栄，栗山豊，北野誠，中山衛：特許第3852334号(2003)
- 9) 間世田春作，新村孝善，向吉郁朗：鹿児島県工業技術センター研究報告，**4**，29-35(1990)
- 10) 李玉友，水野修，船石圭介，山下耕司：環境工学研究論文集，**40**，321-332(2003)
- 11) “廃棄物のメタン発酵 理論と実用化技術”，地域循環産業研究会(1980)
- 12) 張祖恩，野上達也，松本順一郎：土木学会論文集，**333**，101-108(1983)

