

国立環境研究所研究プロジェクト報告

NIES Research Project Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan

SR-100-2012

資源作物由来液状廃棄物の コベネフィット型処理システムの開発 (特別研究)

Development of co-benefits treatment system of liquid-waste derived from crop resources

平成21～23年度

FY 2009～2011

NIES



独立行政法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

<http://www.nies.go.jp/>

資源作物由来液状廃棄物の
コベネフィット型処理システムの開発
(特別研究)

Development of co-benefits treatment system of liquid-waste derived from crop resources

平成21～23年度
FY 2009～2011

特別研究「資源作物由来液状廃棄物のコベネフィット型処理システムの開発」
(期 間 平成21～23年度)

課題代表者：珠坪一晃

執 筆 者：珠坪一晃, 小野寺崇

編 者：珠坪一晃

序

本報告書は、平成21年度から23年度に実施された特別研究「資源作物由来液状廃棄物のコベネフィット型処理システムの開発」の成果を取りまとめたものです。

気候が温暖な東南アジアを中心とする地域には、資源作物（サトウキビ、パームヤシ等）の生産が集中しており、それらを原料とした製品（砂糖、パーム油）の製造・加工工程からは、高有機物濃度の液状廃棄物（廃液）が多量に排出されています。また近年、資源作物やその副生物を利用した石油代替燃料の生産が活発化しており、特に糖蜜を原料としたバイオエタノール製造廃液（糖蜜系廃液）の排出量増加が顕著です。現状では、廃液の大部分は安定化池により処理されていますが、その処理性能は不十分であり、水環境汚染と温室効果ガス（メタン）放出の要因となっています。

この様な背景を元に、本特別研究では、有機性廃液の適切な処理技術の開発による水環境保全、温室効果ガス発生抑制、資源循環を目指して、(1) 高濃度糖蜜系廃液の適切メタン発酵処理技術の開発、(2) 処理水の循環利用と環境影響評価に関する研究をタイの研究機関（コンケン大学、キングモンクット工科大学トンブリ校、ミットボンサトウキビ研究センター（株））と連携して遂行してきました。

その成果として、(1) 高負荷対応型のメタン発酵処理システムの開発と運転条件の最適化により、高有機物濃度（40～120 gCOD/L）で、メタン発酵阻害物質（硫酸塩、カチオン類）を多量に含む糖蜜系廃液の安定的な処理を達成しました。また、開発した糖蜜系廃液処理技術を導入した場合、優れたエネルギー回収（電力基準のエネルギー収支比9.5～11倍）と大幅な温室効果ガスの発生抑制（240～241 kgCO₂/m³-廃水）が図られる可能性が示されました。(2) 提案システム処理水の畑地への散布は、サトウキビの生育に対して一定の効果を示しました。また、処理水の散布は、畑地からの温室効果ガス発生に対して大きな影響を及ぼしませんでした。

今後、本研究の成果を、有機系液状廃棄物（廃液）の適切処理と資源循環、及びそれに伴う温室効果ガスの削減、開発途上国における廃液処理技術の普及などの施策に結びつけ、水環境および地球環境の保全に役立てていきたいと考えています。

本研究を推進する上で、研究所内外の多くの方々にご協力とご助言を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

平成24年9月

独立行政法人 国立環境研究所

理事長 大垣 眞一郎

目次

1	研究の目的と構成	1
1.1	研究の目的	1
1.2	研究の構成	2
2	研究の成果	4
	サブテーマ1：高濃度糖蜜系バイオエタノール蒸留廃液の適切メタン発酵処理技術の開発	4
2.1	糖蜜系蒸留廃液の適切メタン発酵処理技術の開発	4
2.1.1	はじめに	4
2.1.2	連続処理試験の概要	4
2.1.3	前段処理システムによる廃水処理性能の評価	7
2.1.4	USSBにおける廃水処理特性	9
2.1.5	前段処理システムの保持汚泥特性	10
2.1.6	保持汚泥の硫化物阻害の影響評価	13
2.1.7	保持汚泥の細菌相の評価	13
2.2	高濃度糖蜜廃液処理におけるカチオン阻害の影響評価と後段処理プロセスの処理性能評価	15
2.2.1	はじめに	15
2.2.2	実験方法（カチオン阻害試験の概要）	15
2.2.3	高濃度糖蜜系蒸留廃液の連続処理性能の評価	15
2.2.4	カチオン阻害が嫌氣的有機物分解に及ぼす影響評価	17
2.2.5	高濃度硫酸塩濃度廃水供給時における硫化物除去特性の評価	18
2.2.6	本処理システムにおける窒素およびリン除去特性の評価	18
2.2.7	糖蜜系バイオエタノール蒸留廃液（Vinasse）処理試験	19
2.3	廃水のカチオン濃度の増加がメタン発酵に及ぼす影響評価	20
2.3.1	はじめに	20
2.3.2	実験方法	21
2.3.3	連続処理試験の結果	22
2.3.4	メタン生成活性に及ぼすカチオン濃度の上昇速度の影響評価	22
2.3.5	カチオン阻害のメタン生成活性に及ぼす影響と馴致効果の評価	23
	サブテーマ2：処理水の循環利用と環境影響評価	24
2.4	本システムの処理水を液肥として利用した場合の作物生育への影響と温室効果ガス発生量の把握	24
2.4.1	はじめに	24
2.4.2	実験方法	25
2.4.3	メタン生成フラックス	26
2.4.4	亜酸化窒素生成フラックス	27
2.4.5	土壌細菌相の解析	27
2.4.6	生育試験結果	28
2.4.7	本システム処理水の高度処理	29

2.5 総合評価	29
2.5.1 提案する糖蜜廃水処理システムのエネルギー収支比と温室効果ガス削減効果の算定	29
2.5.2 総合的な性能評価（既存廃水処理システムとの比較）	30
2.6 まとめと今後の展望	31
サブテーマ1 高濃度糖蜜系バイオエタノール蒸留廃液の適切メタン発酵処理技術の開発	31
サブテーマ2 処理水の循環利用と環境影響評価	32
今後の展望と課題	33

[資料]

I 研究の組織と研究課題の構成	37
1 研究の組織	37
2 研究課題と担当者	37
II 研究成果発表一覧	38
1 誌上発表	38
2 口頭発表	39
3 受賞	41

1 研究の目的と構成

1.1 研究の目的

近年、経済発展が著しい東南アジアの国々では、生産活動の活性化に伴って、ゴム製造廃液、パーム油製造廃液、製糖廃液、バイオエタノール製造廃液など、資源作物由来液状廃棄物（廃液）の排出量が増大している。しかし、適切な処理システムの普及は進んでおらず、排出された廃液のほとんどが安定化池に長時間貯留されているため、有機物の嫌氣的分解に伴って生成するメタンなどの強温室効果ガスの大気放出を招いている。また、安定化池における廃液の地下浸透や降雨等による水系への流出に伴い、水環境の悪化を招くことが懸念されている。そのため、開発途上国にも適用可能な経済性に優れた省・創エネルギー型の廃水処理技術の開発と導入が必要である。即ち、廃水処理技術を導入することで、温室効果ガスの排出削減に寄与するだけでなく、水環境保全、エネルギーの回収と利用を実現する、いわゆるコベネフィット型の廃水処理システムの開発が求められている。

この様な背景から、資源作物由来の液状廃棄物（廃液）の適切処理技術を開発するため、タイ、マレーシア、ベトナムなどの研究機関と連携し、共同研究（所内特別研究、環境研究総合推進費、地球規模課題対応国際科学技術協力）を推進してきた。本報告では、主に石油代替燃料としての需要の増加から、生産量が増大している糖蜜系バイオエタノール蒸留廃液（Vinasse、以下、糖蜜系蒸留廃液）の適切処理システムの開発に関する研究結果について記述する。

タイにおけるバイオエタノール生産量は、2004年からの7年間で約180倍に増加しており、2011年3月の段階で、年間生産量は4億2580万リットルに達している。タイで稼働中のバイオエタノール製造工場は19箇所あり、その内14箇所（全生産量の73%）で、製糖工程の副産物として排出される糖蜜を主原料としている（2011年3月）。今後も、多くの工場が建設・稼働する予定であり（独立行政法人農畜産業振興機構ホームページ：タイのバイオエタノール需給動向、http://www.alic.go.jp/joho-s/joho07_000311.html）、糖蜜系蒸留廃液の適切処理システムの開発と普及は急務であるといえる。

糖蜜からのバイオエタノール製造工程は、まず糖蜜に約3倍量の水、栄養塩類（窒素、リンを含む）、酵母（*Saccharomyces* 属酵母など）を加えてエタノール発酵

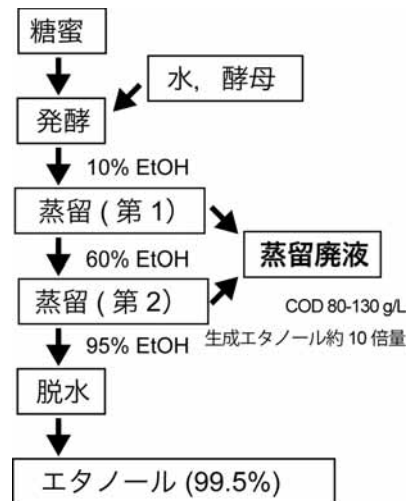


図1 糖蜜からのバイオエタノール製造工程と廃液の生成

を行い、次いで、蒸留（通常2段階程度）、脱水工程を経てエタノールを得る（図1参照）。この蒸留工程から多量（生産エタノール量の約10倍）の廃液が排出され、その有機物濃度は80,000~130,000 mgCOD/Lに達する。このような高有機物濃度の廃水の処理には嫌気性処理（メタン発酵）技術が適しているが、廃液には原料由来の硫酸塩やカチオン（陽イオン）などの有機物分解を担う微生物群の活性を阻害する物質も高濃度に含まれるため、高い処理能力を安定的に発揮するシステムの実現は困難であった。

メタン発酵法は、有機物の分解に酸素を必要としないメタン生成細菌を含む嫌気性細菌群を利用して、廃液に含まれる有機物を分解し、メタン（エネルギー）の生成と回収を行うもので、コベネフィット型処理システムとして注目されている。メタン発酵法の特長として、(1) 高有機物負荷処理が可能であること、(2) 酸素の供給を必要とせずエアレーションによる電力消費が生じないこと、(3) 余剰汚泥の発生量が少ないこと、(4) メタンエネルギーの回収が可能なこと、などが挙げられる。

有機物からのメタン発酵反応を担うメタン生成細菌は、増殖速度が遅い（至適温度 [37℃] における菌体倍加時間3~7日以上）ことから、処理装置内に菌体（汚泥）を長期間かつ高濃度に保持する事が性能発揮の鍵となる。現在、最も稼働実績が多く、洗練されたメタン発酵廃水処理技術は、上向流嫌気性汚泥床（Upflow Anaerobic Sludge Blanket: UASB）法である。UASB法では、廃水を装置下部から上向流で供給し、適度な流動条件と有機物

負荷を与えることで、保持汚泥を直径数ミリの顆粒状の汚泥（グラニューク汚泥）として形成させる。このグラニューク汚泥は、嫌気性細菌群を高密度に包含し、沈降性に優れていることから、廃水との分離を容易に行え、装置に長期間滞留させる事が出来るため、廃水の高速処理が可能となる。

しかし前述の通り、糖蜜系蒸留廃液の有機物濃度は極めて高く、メタン発酵反応の阻害物質となる硫酸塩やカリウムなどのカチオンを高濃度に含むため、現在のところ、高い処理能力を発揮する処理システムの開発には至っていない。阻害の抑制のためには、工業用水によるカチオン濃度の低減（流入水の希釈）が簡便な方法であるが、大量の工業用水が必要であり、処理コストの増加を招く可能性がある。そのため、処理システムの安定運転のためには、阻害による活性低下の定量的な把握を行うとともに、阻害の抑制を図るための装置・運転条件の最適化が必要である。

また今後、開発途上国において、UASB等のメタン発酵処理技術の適用を促進するためには、初期建設費用の抑制を目的とした装置の小型化、すなわち高負荷対応型装置の開発を行う必要がある。そのため、活性の高い汚泥を高濃度に装置内に保持することが重要であるが、高負荷運転時には大量のバイオガスが発生するため、保持汚泥の流失リスクが高まる。

そこで本研究では、保持汚泥の流失防止と装置内への高濃度保持を両立させるため、USSB（Upflow Staged Sludge Bed）法による糖蜜系蒸留廃液のメタン発酵処理試験を行い、その性能評価と運転条件の最適化を実施した。

USSB法は、装置高さ方向に、気固液分離装置であるGSS（Gas Solid Separator）を数段配置することで、汚泥床部で有機物分解に伴い発生するバイオガスを原位置から装置系外に排出し、過大なバイオガス発生による汚泥流失を抑制することを可能とした。加えて、硫酸塩還元反応に伴って生成する硫化水素（硫化物）を含むバイオガスをすみやかに系外に排出することで、嫌気性細菌群への硫化物阻害の低減を狙った。なお、USSBの前段には酸生成槽を設けて流入廃水の酸生成を行い、後段のメタン発酵工程の安定化を図った。さらに、バイオガスに含まれる水素をすみやかに系外に排出することで、水素分圧上昇による中間代謝脂肪酸（プロピオン酸、酪酸など）の蓄積の抑制を図った。

嫌気性処理単独では、十分な処理水質を確保する事が

困難なため、適切な後段処理システムを設置して、処理水質の向上と安定化を図る必要がある。そこで、本研究では、残存有機物からのメタン回収と、USSB保持汚泥の流失時における汚泥回収を目的として、UASBを後段処理に適用した。さらに、運転に関わる電力消費を抑制しつつ、良好な最終処理水質を確保するため、ポリウレタンフォーム（スポンジ）を汚泥の保持担体とした好気性ろ床法のDHS（Downflow Hanging Sponge）を適用した。なお、UASBとDHSから構成される本処理システム（後段処理として利用）は、以前の研究（特別研究：省エネルギー型水・炭素循環処理システムの開発 特別研究報告SR-86-2009）において開発した技術の一部である。よって、本研究では、糖蜜系蒸留廃液のコベネフィット型処理システムとして、酸生成槽、USSB、UASB、DHSから構成される新規な糖蜜廃水処理システムを提案する。

また、糖蜜系蒸留廃液には生物分解が困難な高分子有機物（メラノイジン等）が含まれるため、処理水には環境放流が困難な濃度のCOD成分が残存することが予測される。加えて、窒素、リン、カリウムなどの栄養塩が豊富に含まれるため、水系に排出した場合は富栄養化を引き起こす恐れがあるが、一方で灌漑用水や液肥として農地還元利用できる可能性もある。しかし、廃液の農地還元では、強温室効果ガスであるメタンや亜酸化窒素の生成が促進される可能性もある。そこで、本処理システムの処理水をサトウキビ栽培の灌漑用水/液肥として利用した際の生育への有効性と畑地からの温室効果ガス発生量の評価を行った。タイでは、糖蜜系蒸留廃液の処理法として、農地への直接還元が実施されているため、廃液を直接農地に散布した際の影響についても比較対象として検証した。

本研究の実施においては、タイのコンケン大学、キングモンクット工科大学トンブリ校、ミットボンサトウキビ研究センター（株）のとの共同研究契約を行い、現地での廃液処理試験、処理水の灌漑/施肥試験を行った。

1.2 研究の構成

本研究課題では、排出量の増大が見込まれる資源作物由来液状廃棄物（廃液）の一つとして、糖蜜系バイオエタノール蒸留廃液を対象としたコベネフィット型の適切処理システムの開発を行うとともに、処理水の循環利用とその環境影響評価を行った。図2に研究のフロー

チャートを示す。

サブテーマ1では、糖蜜系蒸留廃液からのエネルギー回収（メタン回収）と環境負荷の低減（温室効果ガス排出削減、処理水質向上）を目指し、適切処理システムの開発を行った。また、サブテーマ2では、本処理システムで処理した糖蜜系蒸留廃液（処理水）の循環利用の有効性の検討を行う事を目的として、資源作物栽培のための灌漑用水/液肥としての効果を検証するとともに、廃液や処理水を散布した畑からの温室効果ガスの排出量の測定を行った。

サブテーマ1 高濃度糖蜜系バイオエタノール蒸留廃液の適切メタン発酵処理技術の開発

高濃度有機性廃液である糖蜜系蒸留廃液の適切処理システムの確立を目指し、高負荷対応型メタン発酵処理プロセスの開発・最適化を行い、省エネ型の後段処理プロセスを組み合わせ、連続処理試験による性能評価を実施した。本処理システムでは、有機物除去・エネルギー回収の主要技術としてUSSB法を適用し、高濃度廃液への適応と高負荷処理の実現を図った。本プロセスの連続運転では、廃水処理特性や汚泥性状の評価による運転条件の最適化に加え、糖蜜に高濃度に含まれる硫化物やカチオンによるメタン生成細菌群への阻害の影響評価を行

うことで、USSBの安定化・効率化のための知見を収集した。同時に、良好な処理水質の確保に向け、後段処理プロセス（UASB、DHS）の処理性能評価を行った。

サブテーマ2 処理水の循環利用と環境影響評価

糖蜜系蒸留廃液の処理水には、残存有機物（COD成分）に加え、窒素、リン、カリウムなどの栄養塩が含まれるため、農地還元による循環利用は有効な最終処理手段であるといえる。しかし、処理水の作物（サトウキビ）の生育への有効性に関しては情報が少なく、加えて処理水を大量に散布すると、未分解の有機物や栄養塩を高濃度に含むため、地下水や水環境の悪化を引き起こす恐れがある。また、処理水に含まれる有機物や窒素が土壌中で分解し、メタンや亜酸化窒素などの温室効果ガスの排出を促進する可能性がある。そこで、本処理システムで処理した処理水を農地還元した際の、作物の生育に及ぼす効果と温室効果ガスの発生量の評価を、タイの試験圃場において行う事で処理水の循環利用効果の評価を行った。また、比較対象として、糖蜜系蒸留廃液を直接農地に散布した際の影響についても検証した。

更に、本処理システム全体の性能評価として、エネルギー収率と温室効果ガスの削減効果について試算を行った。

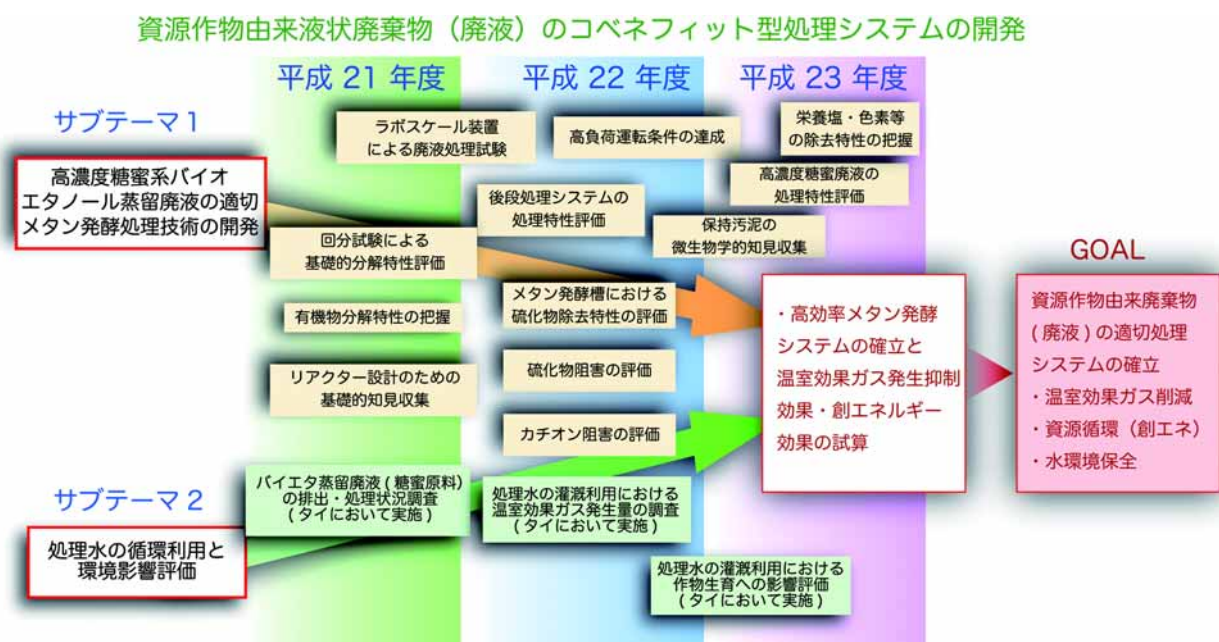


図2 研究フローチャート

2 研究の成果

サブテーマ1 高濃度糖蜜系バイオエタノール蒸留廃液の適切メタン発酵処理技術の開発

2.1 糖蜜系蒸留廃液の適切メタン発酵処理技術の開発

2.1.1 はじめに

本研究では、糖蜜系蒸留廃液の嫌気性処理による有機物除去およびメタン回収を目的に、USSB法を中核処理技術として用いた廃水処理システムの開発を行った。具体的には模擬糖蜜廃水を供した連続処理試験を行い、その有機物除去特性や技術としての有効性の評価、運転条件の最適化を行った。

2.1.2 連続処理試験の概要

a) 廃水組成

廃水処理試験では、糖蜜を水道水で希釈し、所定のCOD濃度に設定した模擬糖蜜系蒸留廃液（以後、糖蜜廃水）を用いた。表1には、流入COD 120,000 mgCOD/L時の糖蜜廃水の組成を示す。また、糖蜜廃水には重炭酸ナトリウムおよび少量の消泡剤（KM-70、Shin-Etsu Silicone）を添加した。糖蜜廃水は、クーラー（パリソナ コンパクトハンディクーラー iuchi200TCN）を用いて14℃に冷却することで、水質の大きな変化を防止した。

b) 処理システムの概要

本研究で開発した糖蜜廃水処理システムの概要を図3に示す。本処理システムは、前段処理プロセスとして嫌気性処理装置である酸生成槽、中核処理プロセスとして

USSB、後段処理プロセスとしてUASBと好気性処理装置であるDHS（2段設置）から構成され、全ての装置を独自に設計・作製した。酸生成槽は、全容積20.7L（反応部13.7L、気相部7.0L）とし、運転開始後259日目から容積を32.4L（反応部22.6L、気相部9.8L）に拡大した。USSBは、全容積を15.3L（反応部13.4L、上部の気相部0.85L、各GSS気相部0.35L）とした。UASBは、全容積を9.7L（反応部8.8L、GSS気相部0.9L）とした。酸生成槽、USSBおよびUASBにおけるHRT（水理学的滞留時間、Hydraulic Retention Time）の算定は反応部の容量を基準にして行った。各DHSは、矩形のポリ塩化ビニル製カラムの中に、ポリウレタンフォーム製のカーテン型スポンジシート（高さ165cm、横20cm、幅2.5cm）を担体として吊り下げて構成した。担体として用いたスポンジの容量は各3.4L（計6.8L）であり、HRTの算定にはスポンジ担体容量を用いた。

酸生成槽では、140日目からは攪拌器を設置し、穏やかに攪拌を行った。酸生成槽内の温度は、ヒーターと温度制御装置（TJA-450 AS ONE）によって35℃に維持した。USSBおよびUASBの温度は、ウォータージャケットに恒温水を通水することで35℃に制御した。なお、DHSは室温で運転した（18～30℃）。廃水に含まれる有機物の除去とメタン回収を主に担うUSSBには、高さ方向3箇所にGSSを設置し、発生するバイオガスを速やかに排出・回収することで、ガス起因の上昇流線流速の低減を図った。酸生成槽、USSBおよびUASBには生成したバイオガスに含まれる硫化物を除去するための脱硫塔を設けた。DHSへの空気の供給は硫化水素の飛散防止のためDHSカラム内にエアープンプにより行った（3L/min）。

c) 植種汚泥

USSBおよびUASBへの植種源には、中温グラニューロ汚泥（VSS/SS 0.67、SVI 8.6 mL/gSS 13 mL/gVSS）を用いた。汚泥投入量は、USSBで315 gVSS、UASBで160 gVSSとした。DHSの植種汚泥には、活性汚泥（好気性汚泥）を用い、汚泥懸濁液を1日循環供給することでスポンジ担体に付着させた。

d) 運転条件

本提案処理システムの運転条件と供給廃水の水質を表

表1 糖蜜廃水の組成（流入COD 120,000 mg/L時）

項目	糖蜜
pH	5.9
全COD (mg COD/L)	120,000
全BOD (mg BOD/L)	57,300
全窒素 (mg N/L)	1,720
全りん (mg PO ₄ ³⁻ /L)	750
スクロース (mg COD/L)	93,900
K ⁺ (mg/L)	6,030
Na ⁺ (mg/L)	260
Mg ²⁺ (mg/L)	520
Ca ²⁺ (mg/L)	900
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	4,500
NH ₄ ⁺ (mg/L)	47

2に示す。各Phaseでは、供給廃水の濃度、重炭酸ナトリウム濃度、循環比、HRTを変更して運転を行った。

e) メタン生成活性試験

USSB汚泥は、25 mMリン酸バッファー (pH 7.0) で基質洗浄した後に分散処理し、水素と二酸化炭素の混合ガス (80%:20%)、酢酸、プロピオン酸を基質としてメタン

生成活性を測定した。活性の測定には122 mL容量のセラムバイアル瓶を用い、試験温度 (35°C) に設定したレシプロシェイカー (120 rpm、振とう幅 5 cm) で振とうを行った。培地は、400 mg/L $MgCl_2 \cdot 9H_2O$ 、150 mg/L $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 、500 mg/L NH_4Cl や微量金属類、還元剤、還元指示薬等を含むリン酸緩衝液 (25 mM) であり、液相部の容量を 50 mL に設定した。経時的に気相部のガスを採取し

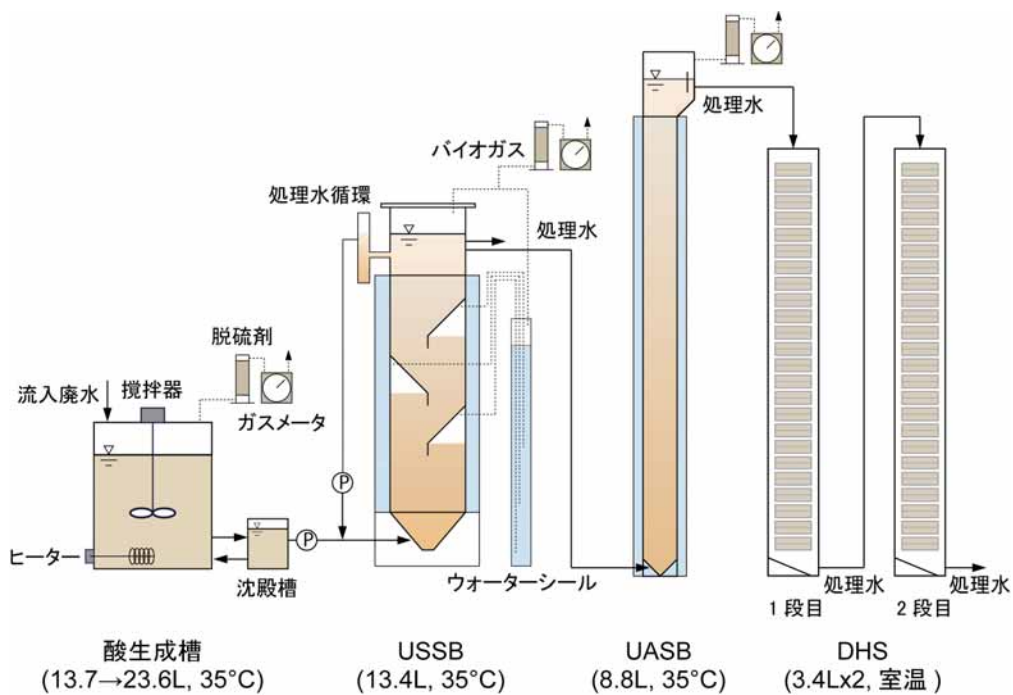


図3 本研究で提案する処理システムの概要 (写真は実験終了時)

表2 本処理システムの運転条件と供給廃水の水質

Run	Run 1								
Phase	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Day	0-24	25-53	54-80	81-143	144-180	181-190	191-212	214-235	235-279
COD (mg/L)	3,000	5,000	8,000	10,000	15,000	23,000	30,000	40,000	25,000
硫酸塩 (mgSO ₄ /L)	110	190	300	370	560	850	1,100	1,500	920
重炭酸ナトリウム (mg/L)	2,400	4,000	6,400	8,000	9,000	13,800	15,000	16,000	15,000
USSB OLR (kgCOD/m ³ day)	3	5	8	10	15	23	30	40	25
USSB循環比 (流入:循環)	-	-	-	-	1:9	1:9	1:9	1:9	1:9

Run	Run 2				Run 3					
Phase	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Day	280-329	330-360	361-401	402-417	418-431	432-458	459-531	532-598	599-688	689-777
COD (mg/L)	15,000	22,000	30,000	35,000	23,000	25,000	30,000	43,000	80,000	120,000
硫酸塩 (mgSO ₄ /L)	560	820	1,100	1,300	850	920	1,100	1,600	3,000	4,600
重炭酸ナトリウム (mg/L)	7,500	11,000	15,000	17,500	11,500	12,500	6,000	6,000	12,000	18,000
USSB OLR (kgCOD/m ³ day)	15	22	30	35	23	25	30	43	30	16
USSB循環比 (流入:循環)	1:9	1:9	1:9	1:9	1:9	1:9	1:9	1:9	1:23	1:70

てメタン濃度を測定し、メタン生成量の経時的変化と汚泥濃度からメタン生成活性を算出した。なお、活性の測定は各試験基質、各サンプルについてDuplicate (2連)で行った。

f) 硫化物阻害試験

メタン生成活性に対する硫化物による阻害の影響を回分試験によって評価した。試験は各サンプルに対してDuplicate (2連)で行った。試験に供した汚泥はUSSBから採取した(運転開始224日)。培地のpHは7.5で一定に制御した。硫化物源として硫化ナトリウム9水和物(Na₂S・9H₂O)を用いた。硫化物の最終濃度は、33~633 mgS/Lに設定した(33 mgS/Lは、培地の還元度維持のために用いた硫化ナトリウム由来の硫化物濃度)。硫化物源は基質添加後すぐに供給した(t=0)。他の培地の組成、汚泥の調整およびメタン生成活性の評価方法はメタン生成活性試験に準じた。

g) 水質およびガス分析方法

水質分析に供したサンプルは、糖蜜廃水、酸生成槽処理水、USSB処理水、UASB処理水、1段目DHS処理水、2段目DHS処理水とした。pHはサンプリング後速やかに測定した(B212, HORIBA)。CODおよび硫酸塩濃度は水質分析計を用いて分析した(HACH, DR-2500)。SSおよび全COD分析のためのサンプルは予め分散処理したも

のを用いた。SSおよびVSSの測定には0.4 μmガラス繊維ろ紙を使用した(GB-140, ADVANTEC)。CODの測定に供したサンプルは、リン酸を添加してpHを下げた後に、窒素パージを行うことで硫化物を除去し、COD測定への影響を回避した。ガス生成量は湿式ガス流量計(WS-1, SHINAGAWA)を用いて測定した。ガス組成は熱伝導度型検出器付きガスクロマトグラフ(2 m x 3 mm [ID] stainless-steel column Unibeads-C 60/80 mesh, GC-8AIT, Shimadzu)を用いて測定した。廃水に含まれるVFA(Volatile Fatty Acids, 低級脂肪酸)成分の濃度は水素炎イオン検出器付きガスクロマトグラフ(2.1 m x 3.2 mm [ID] glass column, Thermon 3000, 60/80 mesh, GC-2014, Shimadzu)を用いて測定した。

h) 細菌相解析

保持汚泥に含まれる細菌由来の16S rRNA遺伝子を標的としたPCR-DGGE(Denaturing Gradient Gel Electrophoresis)法により細菌相解析を行った。汚泥からのDNA抽出にはIsoil beads beating kit(Nippon Gene Co., Ltd)を用いた。回収したDNAを鋳型として細菌由来および古細菌由来の16S rRNA遺伝子(16S rDNA)をPCR増幅した。PCR増幅に用いたプライマー対は、真性細菌に特異的な341F-GCと534Rと古細菌に特異的なPARCH 340F-GCとPARCH519Rとした。Touch Down PCRによる増幅反応終了後、2.0%アガロースゲル電気泳動による増幅産物の確

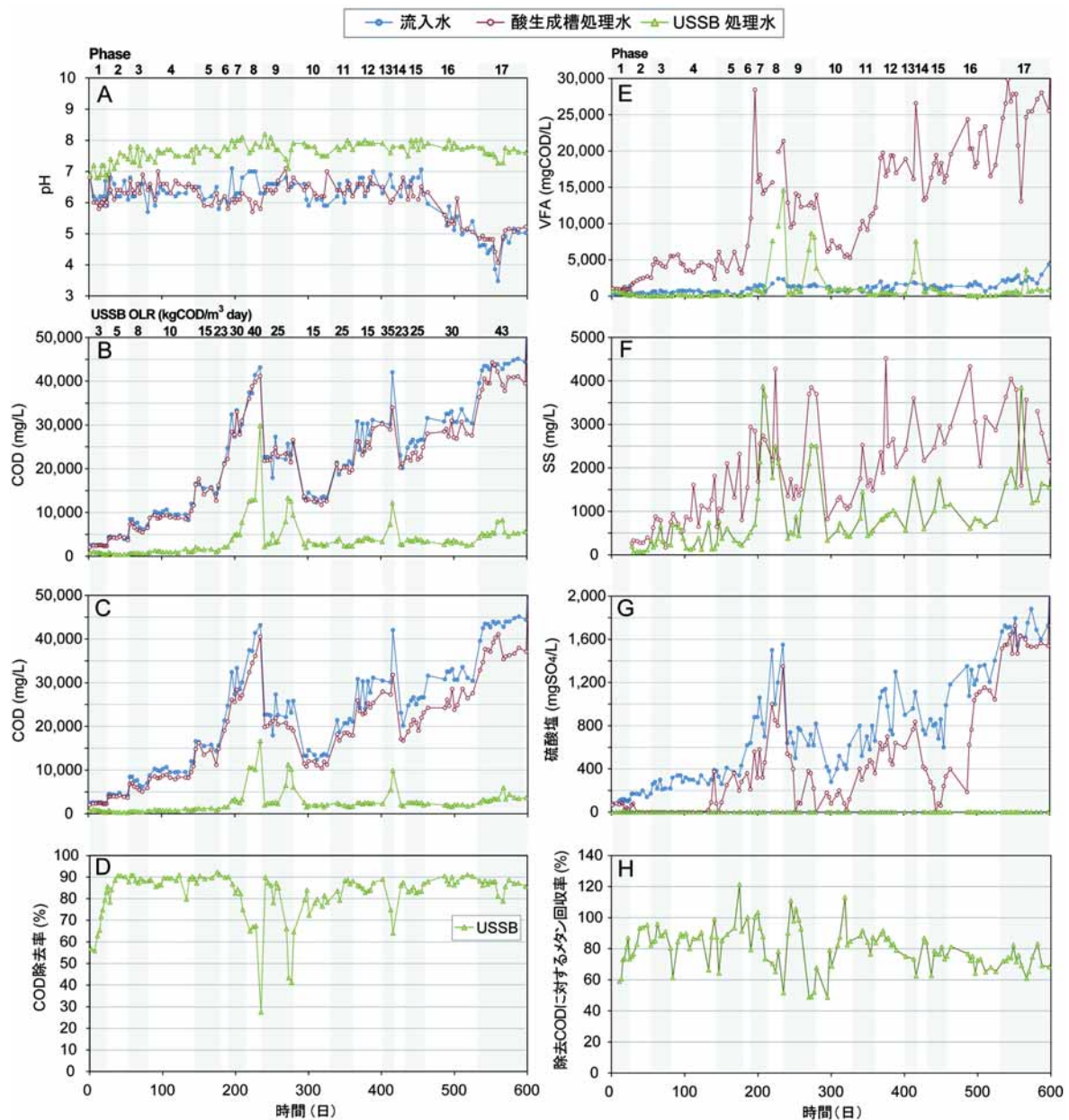


図4 前段処理システムによる糖蜜廃水処理性能
 (A) pH、(B) 全COD、(C) 溶解性COD、(D) COD除去率
 (E) VFA、(F) SS、(G) 硫酸塩、(H) USBメタン回収率 (除去COD基準)

認を行った。DGGE 泳動の条件は、ホルムアミド濃度 30~50%、60℃、3.5時間 (200V) とした。泳動後、アクリルアミドゲルのSYBR Green IIによる染色を行い、主要なバンドを検出した。主要なバンドに含まれるDNAの塩基配列は、DNAシーケンサーにより決定し、BLAST相同性検索ツールを用いて近縁種の推定を行った。

2.1.3 前段処理システムによる廃水処理性能の評価

本研究で提案する糖蜜廃水処理システムの廃水処理性能を評価するため、約 800 日の連続処理試験において流

入廃水および各反応槽の処理水質の測定を定期的に行った。ここでは、有機物の除去とメタン回収に関して主要な役割を担う前段処理システムを構成する酸生成槽とUSBによる廃水処理性能の評価結果について述べる。

図4に、酸生成槽とUSBにおけるpH、COD、COD除去率、VFA、硫酸塩、USBのメタン生成量、USBのメタン回収率の経日変化を示した。なお、本図では便宜上、流入有機物濃度 43,000 mgCOD/L (Phase 17) までの期間における各水質を示した。本運転期間は、濃度によって 19の phaseに分割しており、この間にUSBにおいて30

kgCOD/m³ day以上への有機物負荷 (OLR: Organic Loading Rate) の上昇を3回行ったため、それぞれの期間を Run 1 (Phase 1~9: 0~279日)、Run 2 (Phase 10~13: 280~417日)、Run 3 (Phase 14~17: 418~598日) とした。なお、本報告書2.2で示すように、Run 4 (Phase 18~19: 599~777日) では流入水濃度を更に上昇させるため、負荷を低減した条件で運転を行った。

本処理システムに供給する廃水は、有機物濃度を3,000 mgCOD/Lに設定し (USSBの有機物負荷 3 kgCOD/m³ day) 運転を開始した。その後、廃水のHRT一定の条件下で段階的に廃水有機物濃度を上昇させる事で負荷を上昇させた。また、Phase 4では流入有機物濃度が10,000 mgCOD/Lを超えることから、USSB装置下部における酸敗 (pH低下) を防ぐ目的で、処理水循環 (流入に対して3倍量) による流入水濃度の低減を図った。Phase 5からは流入に対して9倍量の循環を行う様に水量を設定し、それ以降、運転終了まで循環水量を一定に維持した。

本処理システムにおける中核処理プロセスであるUSSBは、負荷 30 kgCOD/m³ day (Phase 7) まで安定した処理性能を発揮した。Phase 7では、USSB処理水の全CODは5,000 mg/L以下であり、COD除去率は75~87%となった。このときのメタン回収率 (回収メタンCODの除去CODに対する割合) は96%であり、優れたエネルギー回収効率を示した。しかしながら、Phase 8で有機物負荷を 40 kgCOD/m³ dayに増加させたところ、COD除去率は65%にまで低下し、USSB処理水の残存CODは13,000 mgCOD/Lに達した。このとき、USSB処理水にVFAが9,660 mgCOD/L蓄積した。このうち、酢酸が6,750 mgCOD/L、プロピオン酸が1,740 mgCOD/L、ノルマル酪酸が520 mgCOD/Lを占めていた。そのため、過負荷運転に伴うVFA蓄積によりUSSBの性能が低下したと判断し、プロセス破綻を回避して処理性能を回復させるために、有機物負荷を15 kgCOD/m³ dayに低減させた (Phase 10)。

Run 1においてUSSBの処理性能低下を招いたのは、前段の酸生成槽におけるVFA転換率がPhase 7の61%からPhase 8の49%に低下したことが一因であると考えた。そこで、Run 2 (Phase 10~13) では、酸生成槽の容量を23.6 Lに増やし、HRTを長く確保して酸生成の促進を図ることで、さらに高い有機物負荷の達成を図った。Run 2においてもRun 1と同様に流入廃水濃度を増加することで、段階的に有機物負荷を上昇させた。Run 2においても、USSBは負荷 30 kgCOD/m³ day (Phase 12) を許容したが、負

荷 35 kgCOD/m³ day (Phase 13) では処理水質の悪化を招いた。このときの酸生成槽におけるVFA転換率は、Phase 12で74%、Phase 13で71%と高く維持されていた。このため、Phase 13におけるUSSBの処理性能の悪化には、酸生成効率以外の要因が寄与していると考えられた。

そこでRun 3では、重炭酸ナトリウム由来のナトリウム阻害の低減を目的に、廃水に添加する重炭酸ナトリウム濃度をCODの50% (15,000 mg/L) から20% (6,000 mg/L) まで減少させて有機物負荷の上昇を試みた (Phase 16)。その結果、前段の酸生成槽において、pHが6.3から5.1に低下し、酸生成と硫酸還元性能の低下を招いていることが確認された (図4A、G)。具体的には、Phase 15と16を比較すると、酸生成槽処理水の溶解性CODに対するVFAの割合は同程度であるが、生成する酢酸やプロピオン酸の割合が低下し、ノルマル酪酸の割合が全VFAの40%から70%に増加するという質的な変化が確認された。また、硫酸塩還元率は、82%から15%まで大きく低下した。しかし、USSBにおいては、重炭酸ナトリウム添加量の減少に伴うpH低下は観察されず、硫化物除去や処理水循環によるアルカリ度の供給効果によってpH 7.8~8.1を維持し、負荷 30 kgCOD/m³ dayを十分に許容することが可能であった。この様に、流入ナトリウム濃度の低減は、USSBの安定運転に効果的であった。

さらにPhase 17では、USSBは43 kgCOD/m³ dayの高い有機物負荷を達成した。このとき、USSBにおける有機物除去率は、全CODで86.2%、溶解性CODで90.4%と高かった。その結果、USSB処理水の水質は、全CODで平均5,500 mg/L、溶解性CODで平均3,500 mg/Lと低く維持された。この時、USSBから発生するメタンガス量は、平均380 gCOD/dayであり、約80%のメタン回収率となった (図4H)。以上の結果より、糖蜜廃水処理における、USSBの優れたメタン回収性能が示された。また、硫化物除去後のバイオガス組成は、メタン 62.9%、二酸化炭素 36.5%、窒素 0.4%、水素 0.2%であった。各GSSから回収したバイオガス量は、全発生量に対して、USSB下部 (GSS 1) で34%、中部 (GSS 2) で38%であり、装置下部からのバイオガス発生量が7割を超える事が確認された。

Phase 17 (532日~598日) では、USSB処理水のpHやアルカリ度を確認しながら、重炭酸ナトリウム添加量を6,000 mg/Lから2,000 mg/L (553日)、さらに0 mg/Lまで減少させた (560日)。USSB処理水ではpH 7.5程度を維持しており、アルカリ度の低下による酸敗の進行は生じな

かった。しかし、酸生成槽におけるpHが4以下にまで低下し、酸生成槽におけるVFA転換率が大きく低下した。その結果、酸生成が不十分な糖蜜废水がUSSBに供給され、USSBの性能悪化を招いた(567日)。そのため、废水濃度が43,000 mgCOD/Lの同条件で、重炭酸ナトリウム添加量を6,000 mg/Lに戻したところ、酸生成槽におけるVFA転換率は上昇し、USSBの処理水質がすみやかに回復した(570日)。このことから、酸生成槽とUSSBの処理性能の安定性を保つためには、流入水への重炭酸ナトリウム等のアルカリ剤由来のカチオン添加量を削減しつつ、酸生成槽のpHを適度な酸生成が進行するレベルに維持することが必要であり、そのためには酸生成槽へのアルカリ度を含む废水(USSB処理水など)の循環が効果的であると考えられる。

Phase 17における流入水の硫酸塩濃度は、約1,600 mgSO₄/L (530 mgS/L)であり(図4G)、酸生成槽では硫酸塩濃度の減少が生じず、硫酸塩還元が進行しなかった。USSB処理水中に硫酸塩は残存しておらず、USSBにおいて流入硫酸塩は完全に還元された。この結果、USSBにおけるCOD除去の約3%が硫酸塩還元によって進行したと考えられる。しかしながら、硫酸塩還元によって生成する硫化物は、メタン生成細菌に強い阻害を及ぼすことから、USSBの運転性能を適切に管理するためには阻害レベルの把握が不可欠である。また、硫化物の一部は硫化水素としてバイオガスに含まれて系外に排出されるため、そのマスバランスを把握することが重要である。さらに、USSBにおける硫酸塩還元は硫化物の生成のみならず、硫酸塩還元に伴う水素の消費(分圧の低減)への寄与等の理由のために重要であることから、保持汚泥の

有する硫酸塩還元活性を確認することが必要である。そこで、USSBにおける硫黄マスバランスの把握、保持汚泥の硫酸塩還元活性の測定および硫化物阻害の影響評価を行った。

2.1.4 USSBにおける废水处理特性

a) USSBにおける有機物処理特性

高負荷条件下におけるUSSBの废水处理特性を評価するため、Phase 17 (43 kgCOD/m³ day)で処理性能が安定した運転開始570日目に、装置高さ方向における水質プロファイルの評価を行った。図5にUSSB高さ方向における溶解性CODとVFAの濃度を示す。USSBの流入水は、酸生成処理水と循環水を1:9で混合したものである。流入水の溶解性CODは6,770 mg/Lであった。USSBにおける溶解性CODは、装置高さ60 cm程度まで大幅に減少する傾向があり、処理水では3,370 mg/Lとなった。

一方、流入水のVFA濃度は3,220 mgCOD/Lであった。VFAの組成は、酢酸520 mgCOD/L、プロピオン酸230 mgCOD/L、イソ酪酸90 mgCOD/L、ノルマル酪酸2,380 mgCOD/Lとなり、ノルマル酪酸が多くを占めていた。USSBでは、装置下部から中部にかけて、ノルマル酪酸の分解が進行し、ノルマル酪酸/全VFAの割合が徐々に低下する傾向が確認された。酢酸濃度はUSSB下部から中部にかけて、ノルマル酪酸等の中間脂肪酸の分解が進行することで少し上昇したが、装置上部(60 cm)においては370 mgCOD/Lと低い値であった。そのため、USSBは、OLR 43 kgCOD/m³ dayの高負荷条件においても、有機物除去に関して、十分な処理能力を発揮していることが確認された。

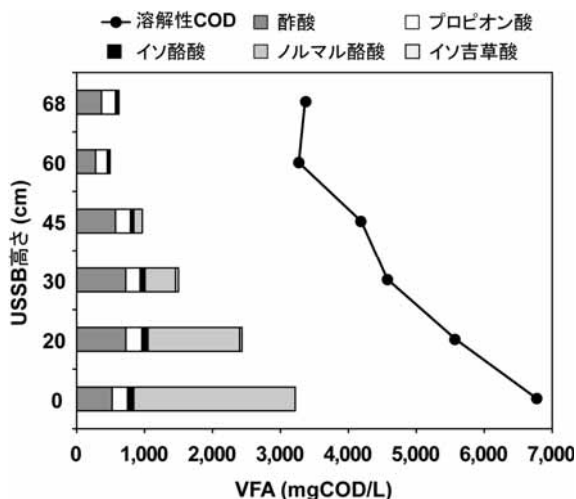


図5 USSB高さ方向における有機物除去特性

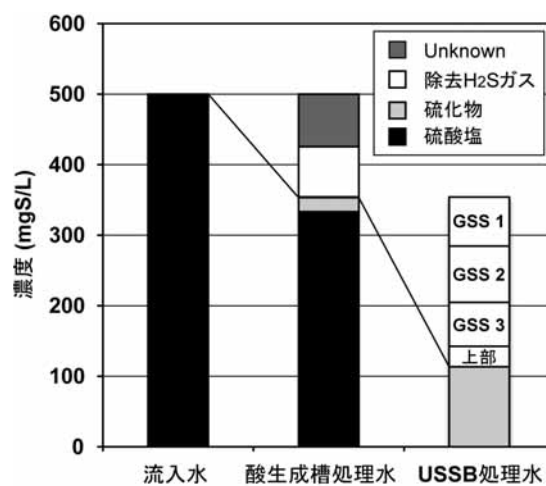


図6 酸生成槽とUSSBにおける硫黄除去特性

b) 酸生成槽とUSSBにおける硫化物除去特性

図6に運転開始220日目 (Phase 8) における酸生成槽とUSSBにおける硫黄除去特性を示す。流入水の硫酸塩濃度は約 500 mgS/L であった。酸生成槽では、硫酸塩還元反応の進行とともに硫化物が生成され、廃液に溶存した硫化水素の多くは、気液平衡によって気相部へ除去された。酸生成槽では、液相の pH が低い条件 (6.0~6.3) であったため、硫化水素の割合が高まり (解離定数 $K_{a1}=1.1 \times 10^{-7}$, $pK_a=6.93$)、硫化物の除去が進行しやすい状況にあったと考えられる。しかしながら、低pHにより硫酸塩還元が進行しにくい状況であったため、酸生成槽での硫黄除去は 150 mgS/L 程度に止まり、残存硫黄濃度は 350 mgS/L と高かった。なお、除去された硫化水素量と処理水に残存した硫黄量を比較したところ、Unknown の割合が大きかったが、これは流入廃水における硫酸塩濃度の変動が大きいことや、単体硫黄 (S^0) などの蓄積による影響であると考えられる。USSBでは、237 mgS/L の硫化物除去が確認された。このうち、USSBの各GSSからの除去硫化物濃度は、GSS 1で 70 mgS/L、GSS 2で 80 mgS/L、GSS 3で 62 mgS/L、装置上部で 29 mgS/L となった。なお、USSBでは、反応槽からの除去硫化物量とバイオガスに含まれる生成硫化水素量がほぼ一致しており Unknown の割合が小さかった。この結果、実際にUSSB下部のGSSから生成されるバイオガスの硫化物濃度は高かった (データ省略)。このため、液相部における硫化物濃度はGSSからの硫化水素の排出によって効果的に減少していることが示された。この効率的な硫化水素の排出は、USSBにおいて発生した大量のバイオガス (15 Nm³ biogas/m³ day) によって促進されたと考えられる。その結果、USSB処理水における硫化物濃度は約110 mgS/Lと低く維持された。またUSSBのpHは7.6と比較的高かったため、槽内の遊離硫化水素濃度は解離定数から約20 mgS/Lであると計算された。このため、USSBでは、多段に設置したGSSによる硫化物除去が効果的に進行することで、メタン生成反応への硫化物阻害の影響を低減していると考えられた。よって、流入廃水の硫酸塩濃度が高い場合でも、USSBによる廃水処理では、硫化物阻害の抑制が可能であり、これはUSSBのユニークな特長であるといえる。

2.1.5 前段処理システムの保持汚泥特性

a) USSBにおける保持汚泥濃度のプロファイル

図7にUSSBの高さ方向における汚泥濃度を示す。運転開始直後は装置下部の汚泥濃度は38 gVSS/Lであったが、運転継続と共に徐々に増加し、最終的には装置下部から中部において60 gVSS/L以上の高い汚泥濃度となった。一方、USSBの装置上部の汚泥濃度は低く維持され、処理水へのSSの流出は抑制されていた。これは、装置下部から中部で発生したバイオガスが装置内に設けられたGSSからすみやかに排出されることで、装置上部での汚泥の巻き上げが抑制されたことが一因であるといえる。この結果、本USSBでは、十分な汚泥保持と処理水へのSS流出の抑制を満足したと考えられる。

b) USSBにおける保持汚泥濃度の経日変化

汚泥濃度のプロファイル (図7) から算出したUSSBにおける平均保持汚泥濃度の経日変化を図8に示す。メタン発酵処理の高効率化には、装置内に高濃度の汚泥を長期間保持することが重要である。平均汚泥濃度は、運転開始時の23.6 gVSS/Lから徐々に増加する傾向にあった。運転開始233日目には、保持汚泥濃度は40 gVSS/Lに達しており、高い汚泥保持能力が証明された。バイオガスが大量に発生する最高負荷 43 kgCOD/m³ day 達成時 (Day 584) にも平均保持汚泥濃度は38.8 gVSS/Lと高く維持された。このUSSBの優れた汚泥保持能力は、高い有機物除去能力の発揮に大きく寄与しているといえる。

一方、図8に示すとおり、USSBの保持汚泥濃度が大きく低下することがあるが (233日から326日)、これはUSSB上部に蓄積した浮上汚泥を、強制的に除去したことが原因である。このときUSSBでは、酸生成槽から流入した粘性の高いSS成分の影響によりグラニュー汚泥同士が結合し、その中にバイオガスが溜まることで汚泥塊が浮上した。この現象は、流入廃水濃度が10,000~43,000 mgCOD/L (10~43 kgCOD/m³ day) において、定期的に発生した。既往の研究でも糖蜜系蒸留廃液を処理しているメタン発酵システムでは汚泥の浮上が報告されており、汚泥浮上の防止が処理性能の安定化のために重要である事が認識されている。そのためには、糖蜜廃水を適度に酸生成させることでUSSB内での酸生成汚泥の発生を抑制することや酸生成汚泥のUSSBへの流入を防ぐことが必要であるといえる。本実験系では、実験259日目より酸生成槽の容量を拡大 (HRTを延長) し、また酸生成槽とUSSBの間に簡易沈殿槽を設けることでSS流入量の抑制を図った。

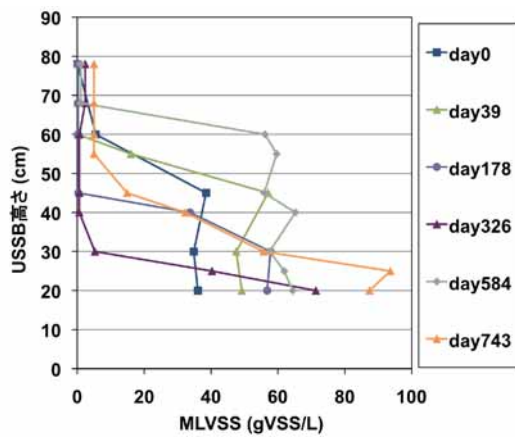
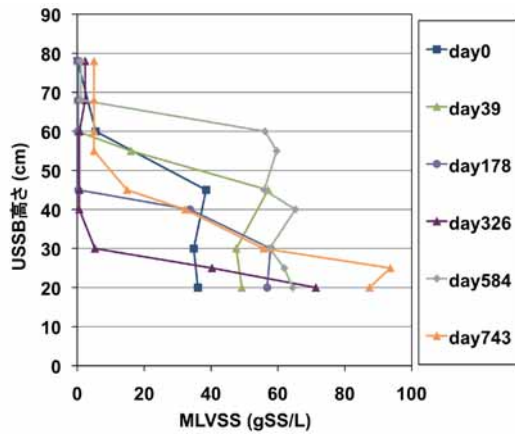


図7 USB高さ方向における保持汚泥濃度のプロフィール

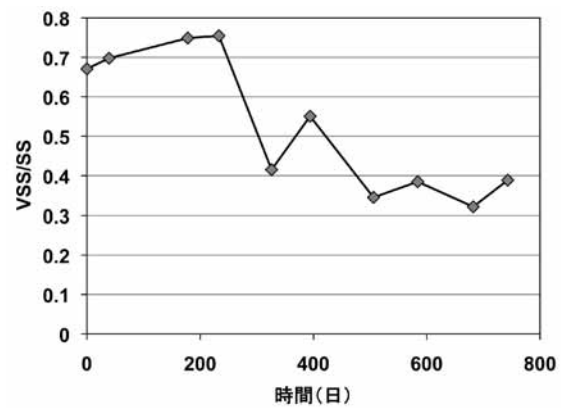
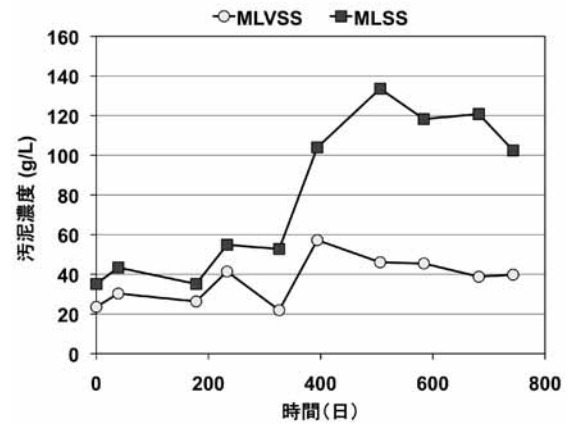


図8 USBにおける保持汚泥濃度とVSS/SS比の経日変化

保持汚泥のVSS/SS比の測定結果より、運転日数の経過と共にその値が低下したことから、汚泥への無機物の蓄積が生じている事が確認された。特に運転期間後半では、無機物の蓄積が顕著であった。この保持汚泥中の無機物を回収し、X線回折(XRD)による成分分析を行ったところ、炭酸カルシウム(CaCO₃)のピークパターン(強度と回折角)とほぼ一致した(図9)。糖蜜系蒸留廃液にはカルシウムが比較的高濃度に含まれていることから、本廃水処理試験において炭酸カルシウムの沈殿が生じるかを検証するために、pC-pHダイアグラムの構築を行った。解析条件は、廃水COD 15,000 mgCOD/L、カルシウム濃度 10^{-2.55} M、35℃、pH 7.5~7.9、重炭酸ナトリウム濃度 10⁻¹ M (9.0 gNaHCO₃/L)とした。計算の結果、本実験の条件では、炭酸カルシウムの形成が生じる事が確認された。特に、USBでは、処理水循環によりpHが高く維持された事と廃水に添加した重炭酸ナトリウム濃度が高かった事から、炭酸カルシウムの形成が促進された事が示された。汚泥への炭酸カルシウムの蓄積を防ぐために

は、炭酸濃度の低減やpHの制御が必要であると考えられる。一方、USBでの比較的高いpHの維持は、メタン生成細菌への硫化物阻害の回避において有効であったと考えられる。

c) USB 保持汚泥のメタン生成活性および硫酸塩還元活性

図10にUSBにおける保持汚泥メタン生成活性の推移を示す。植種汚泥のメタン生成活性は、汚泥を長期間冷蔵保存していた影響で水素基質を除いて非常に低い値であった。USB 保持汚泥活性は、有機物負荷の増加とともに増加する傾向にあり、運転開始178日目において、酢酸基質で0.88 gCOD/gVSS day、水素基質で2.6 gCOD/gVSS day、スクロース基質で0.48 gCOD/gVSS day、プロピオン基質で0.48 gCOD/gVSS dayとなった。その後、メタン生成活性は変動したが、負荷43 kgCOD/gVSS dayを許容した584日目には、酢酸基質で1.2 gCOD/gVSS day、水素基質で1.7 gCOD/gVSS dayとなり、特に酢酸基質にお

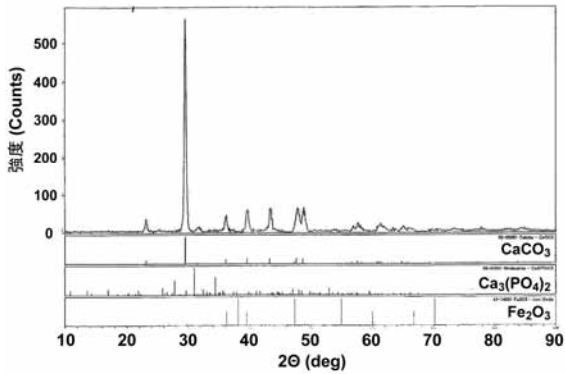


図9 USSB汚泥の無機物質のX線回折による分析結果

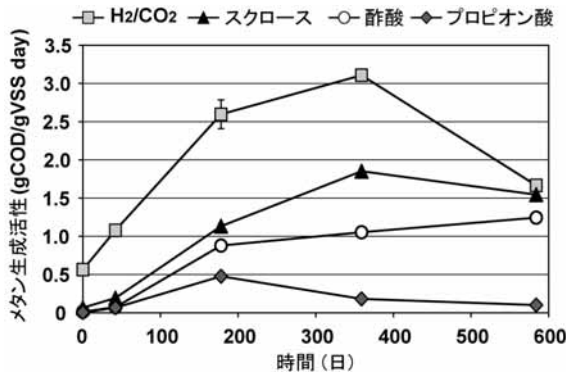


図10 USSB保持汚泥のメタン生成活性 (35°C)

いてメタン生成活性値の大幅な増加を確認した。またこの時、酸生成槽からの流出水 (USSB 流入水) に含まれる VFA はノルマル酪酸が大半を占めており、その結果、保持汚泥のノルマル酪酸からのメタン生成活性も、1.1 gCOD/gVSS dayと酢酸基質と同等の値を示した。

なお、506日目にUSSBの高さ方向 (Port 1と3) の保持汚泥についてメタン生成活性を測定したところ、ほぼ同程度のメタン生成活性値を示した。このため、USSBの保持汚泥は全体的に高い活性を有しており、装置内の汚泥全体が有機物の除去とメタン生成に有効活用されている事が示唆された。この要因として、流入COD濃度が高いために装置の中部でも十分な有機物濃度が残存していた事や、装置内での大量の発生ガスによるグラニユール汚泥の攪拌作用により、高さ方向で汚泥が均一化されやすい状況にあった事が考えられる。

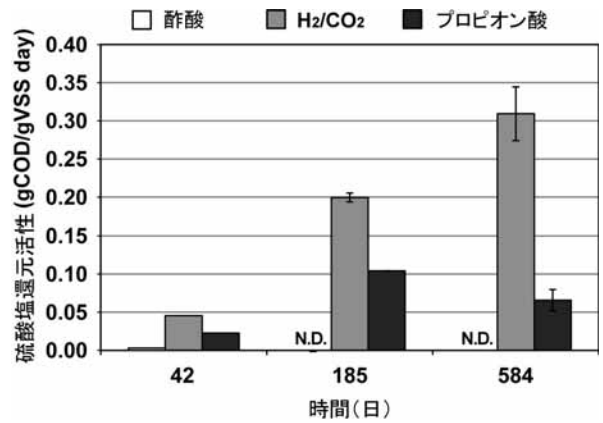


図11 USSB保持汚泥の硫酸塩還元活性 (35°C)

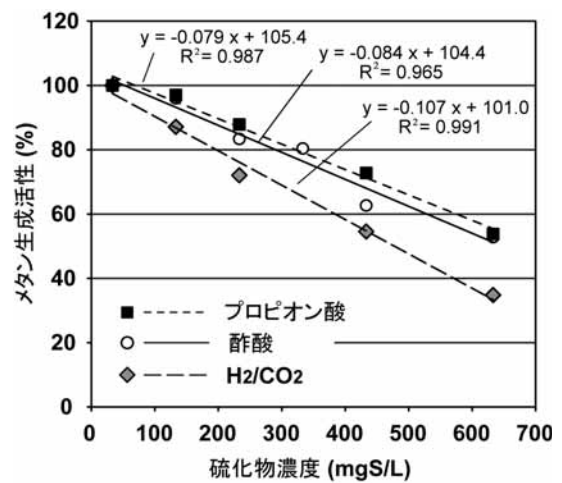


図12 硫化物阻害試験における硫化物濃度とメタン生成活性との関係

図 11 に USSB 保持汚泥の硫酸塩還元活性の推移を示す。メタン生成活性同様、植種汚泥の硫酸塩還元活性は非常に低かった。584 日目における保持汚泥の硫酸塩還元活性は、水素基質で0.31 gCOD/gVSS day、プロピオン酸基質で0.07 gCOD/gVSS dayであり、運転継続に伴い大幅な増加が確認された。また、酢酸基質における活性は確認されなかった。USSBに流入した硫酸塩はUSSB下部 (0.2 m) において、完全に消費されており、装置内ですみやかに硫酸塩還元が進行していた。USSB 保持汚泥の硫酸塩還元活性は、廃水に含まれる硫酸塩濃度が有機物濃度に対して相対的に低いため、メタン生成活性と比較して低い値であった。しかしながら、硫酸塩還元細菌による水素除去反応の自由エネルギー変化の値は、水素資化性メタン生成反応よりも小さく反応が進行し易い状況にあるため、USSB 汚泥に生息する硫酸塩還元細菌が系

内の水素分圧の低減（プロピオン酸等の中間代謝脂肪酸の分解促進）に寄与している事が推測される。

保持汚泥のメタン生成活性および硫酸塩還元活性の測定結果より、USSB では、その優れた汚泥保持性能により汚泥中へのメタン生成細菌の集積化を促しており、活性の高い汚泥の高濃度保持が USSB の優れた有機物除去・メタン生成に寄与している事が明らかになった。

2.1.6 保持汚泥の硫化物阻害の影響評価

糖蜜系蒸留廃液には高濃度に硫酸塩が含まれるため、硫酸塩還元反応で生成した硫化物によりメタン生成反応が阻害される可能性がある。そこで、系内の硫化物濃度が USSB 保持汚泥のメタン生成活性に及ぼす影響を評価するために、硫化物濃度が異なる条件下でメタン生成活性の評価を行った（図12）。対照系として33 mgS/Lの硫化物添加条件（バイアル瓶内の酸化還元電位を適切に維持するため少量の硫化物を添加）では、メタン生成活性は0.45 gCOD/gVSS dayであり、この活性値を基準にして各硫化物濃度での活性の割合を示した。図12に硫化物阻害試験における硫化物濃度とメタン生成活性との関係を示す。本結果が示すように、各基質においては、液相の硫化物濃度とメタン生成活性に負の比例関係が認められた。また、メタン生成活性の50%阻害レベルは、水素基質で500 mgS/L程度、酢酸もしくはプロピオン酸基質で650 mgS/L程度であり、若干水素基質では阻害の影響が大きい、硫化物に対してほぼ同程度の感受性を持つ事が確認された。

図6より有機物負荷40 kgCOD/m³ day (220日目)のUSSBへの流入硫黄濃度は350 mgS/Lとメタン生成に顕著に阻害を及ぼす程度であったが、GSSから効果的に硫化水素を排出する事で、系内の硫化物濃度を110 mgS/L程度に維持していた。硫化物阻害試験により、pH 7.5の条件では、110 mgS/Lの硫化物濃度において、10%未満のメタン生成活性抑制が確認された。また、硫化物の存在形態はpHに大きく依存し、特に低pH下で存在比率の増す硫化水素の阻害性が高いため、USSBのpHは処理水循環により常時7.6~7.8と高く維持されたことで、USSBでの硫化物阻害の影響はより低減されていたと推測される。またグラニュール汚泥内では、中心部に向かって酢酸の消費に伴うpHの上昇が生じる事が知られており、分散状の汚泥に対して硫化物濃度阻害の影響をより受けにくいといえる。

以上の結果より、USSBの優れた硫化物排除性能が保持グラニュール汚泥のメタン生成活性と有機物除去性能の維持に貢献しているといえる。

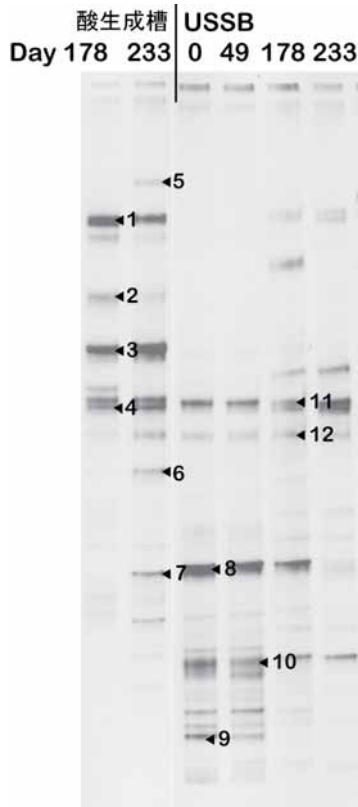
2.1.7 保持汚泥の細菌相の評価

酸生成槽とUSSBによる廃水処理性能の安定化や効率化に資する基礎的知見を得るため、両装置の保持汚泥の16S rRNA遺伝子を標的としたDGGE解析を行った。図13および図14には、両保持汚泥における古細菌相（Domain Archaea）と真性細菌相（Domain Bacteria）のDGGEバンドパターンを示す。

a) 酸生成槽およびUSSBの真性細菌相の変遷

図13にDGGE法による保持汚泥の真性細菌の解析結果を示す。酸生成槽の保持汚泥では、*Lactorcoccus raffi-nolactis*と*Clostridium tyrobutyricum*に近縁な種の存在が確認された。*Lactorcoccus*属と*Clostridium*属は、Firmicutes門に属しており、糖分解性酸生成細菌（sugar degrading acid-forming bacteria）であることから、酸生成槽において糖の分解と低級脂肪酸の生成を担っていたと考えられる。

USSB汚泥のDGGEバンドパターンは酸生成槽汚泥とは大きく異なっていた。USSBの運転当初に検出されていた細菌由来のバンドの多くは、運転の継続とともに濃度が低下し、バンドパターンが画一化する傾向があった。有機物負荷40 kgCOD/m³ dayの運転期間終盤であり、過負荷運転状態となっていた233日目におけるUSSB汚泥では、酸生成槽汚泥と同様に、*Clostridium* (band 4)や*Lactorcoccus* (band 1, 10)の近縁種が検出された。このため、USSBに酸生成槽の流出汚泥が流入していることが示唆された。



Band No., 近縁種, 相同性, Accession No.

1. Uncultured bacterium clone C100, 195/195 (100%), GQ169683
Lactococcus raffinolactis strain NM198-5, 187/195 (96%), HM218821
2. *Bacteroides graminisolvens* gene for 16S ribosomal RNA, 189/189 (100%), AB547643
Uncultured *Bacteroidetes bacterium* clone SS564, 189/189 (100%), HM443058
3. Uncultured bacterium clone C100, 194/195 (99%), GQ169683
Enterococcus cecorum strain sp2007-00740-01, 186/195 (96%), GU585588
4. *Clostridium tyrobutyricum* strain A1-3, 169/169 (100%), GU227148
Uncultured bacterium, 169/169 (100%), FR687093
5. Uncultured bacterium clone T6_3_41, 189/189 (100%), EU828421
Bacteroides oleiciplenus, 182/189 (97%), AB547644
6. Uncultured bacterium clone BFV08_69, 167/171 (98%), GU101868
7. *Clostridium tyrobutyricum* strain A1-3, 169/169 (100%), GU227148
Clostridium acidisoli 16S rRNA gene, 169/169 (100%), AJ237756
8. Uncultured bacterium isolate DGGE gel band DB7, 189/189 (100%), GQ304261
9. Uncultured bacterium clone HH242, 189/189 (100%), FJ502267
Bacterium enrichment culture clone BA212, 189/189 (100%), FJ799122
10. Uncultured bacterium clone C100, 195/195 (100%), GQ169683
Lactococcus raffinolactis strain NM198-5, 187/195 (96%), HM218821
11. Uncultured bacterium clone BS1_25R, 188/189 (99%), GQ458208
Uncultured *Fluviicola* sp. clone bf1-21, 182/189 (97%), GU257753
12. Uncultured Unclassified bacterium 16S rRNA gene from clone QEDR3AF09, 194/195 (99%), CU922822
Uncultured *Deltaproteobacteria bacterium* 16S rRNA gene from clone, 194/195 (99%), CU922677
Syntrophus aciditrophicus strain ATCC 700169, 180/195 (93%), GU993263

図13 DGGE法による酸生成槽汚泥およびUSSB汚泥の真性細菌相の解析結果

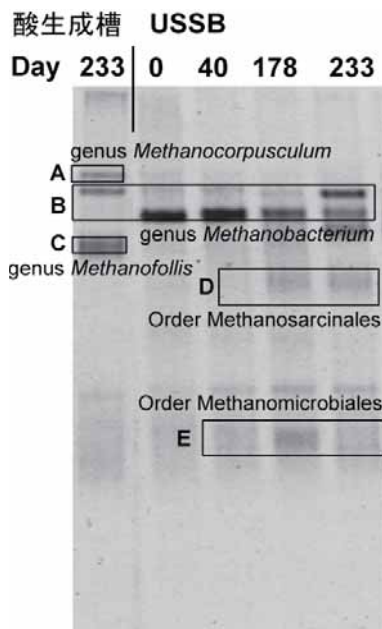


図14 DGGE法による酸生成槽汚泥およびUSSB汚泥の古細菌相の解析結果

b) 酸生成槽およびUSSBの古細菌相の変遷

図14にDGGE法による古細菌相の解析結果を示す。メタン生成細菌等を含む古細菌に関する菌相についても酸生成槽汚泥とUSSB汚泥ではバンドパターンが異なっていた。酸生成槽汚泥では、水素や蟻酸を資化する *Methanocorpusculum* 属や *Methanofollis* 属に近縁な種が優占化していた。なお、*Methanofollis*属 (band C) は高塩濃度への耐性が高いことが知られている。これらのメタン生成細菌は、pHが6.0~6.7の比較的低い条件においても、メタン生成を行っていることが示唆された (233日以降も酸生成槽からのメタン生成を確認)。

一方、USSB 汚泥では、水素資化性メタン生成細菌の *Methanobacterium*属 (バンドB) や酢酸資化性メタン生成細菌の *Methanosarcinales*目に近縁な種の優占化 (バンドD) が確認された。また、USSB汚泥には、多様な水素資化性メタン生成細菌の存在 (バンドA, C, E) を確認した。糖を含む廃水の処理では、酸生成や水素生成酢酸化反応に伴う水素生成反応の卓越により系内の水素分圧が高まりやすい。例えば234日目のUSSB下部における水素分圧は、約1,300 Pa程度であった。そのため、USSB 汚泥では、水素を基質とした細菌群 (メタン生成細菌、

硫酸塩還元細菌)の増殖が生じやすい状況になり、結果として保持汚泥中の水素資化性メタン生成細菌の多様化、保持汚泥の高い水素資化活性の発揮につながったと考えられる。

2.2 高濃度糖蜜廃液処理におけるカチオン阻害の影響評価と後段処理プロセスの処理性能評価

2.2.1 はじめに

糖蜜系蒸留廃液の処理では、メタン発酵に適した濃度に廃水を希釈する事で処理の安定化を図ることが出来るが、必要な量の工業用水の確保が困難な場合も多く、無希釈（もしくは低希釈条件）での処理に対応させる必要がある。そこで、本処理システムに低希釈糖蜜廃水を供給した条件下における（43~120 gCOD/L）性能評価を行った。また、低希釈条件下での糖蜜系廃水処理では、廃水に含まれるカチオン濃度が大幅に増加するため、嫌氣的有機物分解に及ぼすカチオン濃度の影響評価を行った。さらに、USSB 単独では、良好な処理水質を得ることは困難なため、UASBとDHSをUSSBの後段処理として適用し、有機物および栄養塩（窒素・リン）の処理性能を評価した。

2.2.2 実験方法（カチオン阻害試験の概要）

表3に高濃度廃水供給時における本処理システムの運転条件をまとめた。

嫌気性有機物分解反応へのカチオン濃度阻害の影響を評価するため、各カチオン濃度条件下における糖分解（酸生成）、硫酸塩還元およびメタン生成活性の測定を行った。カチオン阻害試験はセルムバイアル瓶を用いてメタン生成活性試験に準じて行った。カチオン源として、4.0 Mの塩化カリウム溶液と4.0 Mの塩化ナトリウム溶液を用いた。糖分解試験では、スクロースを基質とした（1,500

mgCOD/L）。硫酸塩還元試験では、電子供与体として、水素もしくはスクロースを用いた。メタン生成活性試験では、酢酸を基質として用い初期濃度を2,000 mgCOD/Lに設定した。各活性は、基質およびカチオンを添加後に基質の分解/メタン生成速度が安定した段階で求めた。

本実験では、培地の栄養塩やpH緩衝剤としてカチオンを含んでおり、その濃度は1.37 gK/Lおよび0.32 gNa/Lである。なお、酢酸基質のメタン生成活性試験では、基質として酢酸ナトリウムを用いたため1.04 gNa/Lであった。

2.2.3 高濃度糖蜜系蒸留廃液の連続処理性能の評価

表4に本処理システム（酸生成槽、USSB、UASB、DHS）の運転結果をまとめた。酸生成槽は、スクロースなどの高分子有機物をVFAに効率的に転換した。Phase17と18におけるVFA転換率（VFA/全COD）は0.63と0.47であった。一方、Phase 19では、VFA転換率は0.14にまで減少し、酸生成反応の抑制が確認された。この時、反応槽のpHが大幅に低下（平均4.6まで低下）しており、酸生成を担う細菌群の活性が低下したものと考えられた。そこで、適切なpHを維持するため、糖蜜系廃水に加える重炭酸ナトリウム濃度を18 g/Lから24 g/Lに増加させた（Phase 19'）。この結果、Phase 19'では、酸生成槽処理水のpHは5を超え、VFA転換率は0.23にまで向上した。しかし、その転換率はPhase 17、18と比べて明らかに低かった。

供給廃水濃度が増加すると、廃水に含まれるカチオンなどの阻害物質濃度も高くなるため、細菌群の活性が低下し、USSBにおける許容有機物負荷が低下する事が予測された。そこで、阻害による許容負荷の低下具合を、カチオン阻害試験を行うことで事前に求めた（データ省略）。この予備試験結果に従い、Phase 18~19'では、OLR（有機物容積負荷）を比較的低く設定し運転を行ったが、

表3 高有機物濃度廃水供給時における本処理システムの運転条件

		酸生成槽	USSB	UASB	1st DHS	2nd DHS	
	容量	L	23.6	13.4	8.8	3.4	3.4
Phase 17	流量	L/day	14.1	14.1	10	10	10
	HRT	Day	1.67	0.96	0.88	0.34	0.34
Phase 18	流量	L/day	5.1	5.1	3.6	3.6	3.6
	HRT	Day	4.62	2.65	2.44	0.93	0.93
Phase 19	流量	L/day	1.8	1.8	1.3	1.3	1.3
	HRT	Day	13.1	7.5	6.8	2.6	2.6
Phase 19'	流量	L/day	1.3	1.3	0.9	0.9	0.9
	HRT	Day	18.1	10.4	9.8	3.7	3.7

表4 高有機物濃度廃水供給時における本処理システムの運転性能

Phase		流入水	酸生成槽処理水	USSB処理水	UASB処理水	DHS処理水	
Phase 17	pH		4.59	4.87	7.58	7.99	8.99
	全COD	mg/L	43400	40300	5540	4340	1890
	全COD	mg/L	-	37100	3540	2610	1660
	総VFA	mgCOD/L	2450	25300	830	93	-
	SS	mg/L	-	3030	1880	1430	296
	VSS	mg/L	-	2600	1510	1210	204
	硫酸塩	mgSO ₄ /L	1690	1560	N.D.	N.D.	490
Phase 18	pH		5.63	5.34	7.96	8.12	9.41
	全COD	mg/L	79000	72800	11700	9320	3750
	全COD	mg/L	-	69200	8230	6290	3610
	総VFA	mgCOD/L	9580	34300	3720	1830	-
	SS	mg/L	-	3390	3030	2300	190
	VSS	mg/L	-	2980	2560	1930	123
	硫酸塩	mgSO ₄ /L	2960	2870	N.D.	N.D.	490
Phase 19	pH		5.33	4.63	8.12	8.69	9.52
	全COD	mg/L	123000	111000	19100	14000	3560
	全COD	mg/L	-	107000	11800	7090	3100
	総VFA	mgCOD/L	9700	15600	5440	1050	0
	SS	mg/L	-	1980	4900	4930	150
	VSS	mg/L	-	1900	4800	4360	71
	硫酸塩	mgSO ₄ /L	4750	4470	N.D.	N.D.	570
Phase 19'	pH		6.10	5.21	7.97	8.54	9.71
	全COD	mg/L	122000	115000	29500	20300	4520
	全COD	mg/L	-	111000	21100	12600	4180
	総VFA	mgCOD/L	13500	25900	11400	4160	-
	SS	mg/L	-	3060	5950	6880	193
	VSS	mg/L	-	2860	5260	6790	79
	硫酸塩	mgSO ₄ /L	4730	4670	N.D.	N.D.	480

USSBは負荷を許容できず、Phase 17に対して、USSB処理水のCODおよびVFA濃度が上昇した。Phase 18~19'にUSSB処理水に蓄積したVFAは、主に酢酸とプロピオン酸であった。USSB流入水のSS濃度は、簡易沈殿槽の設置を行ったこともあり各Phaseで大きな変化は見られなかったが、USSB処理水のSSは流入水が高濃度になると増加する傾向にあった。この流出SS成分はグラニユール汚泥などの粒子状の固形物ではなく、コロイド状（ゲル状）物質が多くを占めていた。このため、USSB内で分散状に増殖した菌体や細胞外高分子物質（ECP）が流出していることが示唆された。

Phase 17では、大部分の有機物除去がUSSBで行われたため後段のUASBでのCOD除去率は低かった。一方、Phase 18~19'では、USSBでのCOD除去量は低下するが、UASBにおいて残存有機物の適切な除去が行われた。これより後段嫌気性処理としてのUASBは、処理水質の安定化とメタン回収に寄与していた。また、UASBは、USSB

からの流出汚泥を捕捉する役割も担っていた。

Phase 17において、UASB処理水のCODは約4,300 mg/LおよびBODは約700 mg/Lに対して、DHS処理水のCODは約1,800 mg/L、BODは約40 mg/Lであり、好気性処理法であるDHSは、残存有機物除去に効果的に機能していた。また、DHS処理水のBOD/COD比は低く、処理水中の有機物は難生物分解性物質で占められていることを示している。この結果、本処理システム全体でのCOD除去率は約95%、BOD除去率は約99.9%を達成した。DHSは非常に簡単な運転操作で、最小限の通気のみ（省電力）で廃水の仕上げ処理を効率的に行う事が出来、また運転期間を通じて余剰汚泥の引き抜きも必要なかった。またDHSでは、アンモニア性窒素の除去（硝酸性窒素への酸化）も効率的に行われた（データ後述、2.2.6参照）。

このためDHSは、嫌気性プロセスの適用による利点を損なわない、省エネルギーかつ低コストの後段処理法であることが確認された。

2.2.4 カチオン阻害が嫌氣的有機物分解に及ぼす影響評価

a) 糖分解活性および硫酸塩還元活性へのカチオン阻害の影響

図15に阻害試験におけるカリウム濃度とUSSB保持汚泥の各活性との関係を示す。カリウム添加なし条件における、USSB汚泥のスクロース(糖)分解活性は10.7 gCOD/gVSS dayであった。また、硫酸塩還元活性はスクロース基質で0.19 gCOD/gVSS day、水素基質で0.22 gCOD/gVSS dayであった。阻害試験における添加カリウム濃度の増加とともに各活性は低下する傾向を示した。

スクロース分解活性は、カリウム濃度が8 g/Lのときに概ね半減し、カリウム濃度が16 g/Lのときには、10%程度にまで減少した。一方、硫酸塩還元活性は、カリウム濃度が概ね16 g/Lのときに半減し、カリウム濃度が31 g/Lになると、10%以下にまで減少した。

以上の結果より糖分解活性は、硫酸塩還元活性よりも、カチオン濃度に対して阻害の影響を受けやすかった。これより、Phase 19および19' (流入水濃度: 120 gCOD/L) において、酸生成槽において(糖分解に伴う)酸生成率が低下した理由として、pH低下に加え、カチオン阻害の影響も考えられる。

b) メタン生成活性へのカチオン阻害の影響

Phase 17におけるUSSB汚泥の酢酸資化性メタン生成活性は、1.3 gCOD/gVSS dayであった。このメタン生成活性は、スクロース分解活性の約1/8、硫酸塩還元活性(スクロース)の約7倍であった。メタン発酵プロセスでは、約6~7割の有機物が酢酸を経由してメタンへと転換される。それゆえ、酢酸からのメタン生成反応は、メタン発酵における重要な反応過程である。加えて、酢酸資化性メタン生成反応は、水素資化性メタン生成反応よりもカチオンによる阻害を受けやすい。そこで、酢酸資化性メタン生成活性へのカチオン阻害の影響評価を行った(図15)。

酢酸資化性メタン生成活性と添加カチオン濃度の間には、負の比例関係が認められた。メタン生成活性が半減する濃度は、カリウムでは概ね12 gK/L、ナトリウムでは概ね9 gNa/Lのときであった。これよりメタン生成細菌は、硫酸塩還元細菌と比較して、カリウムによる阻害を受けやすいことが分かった。Kugelman and Chin (Adv. Chem. Ser., 1971) は、メタン生成活性が半減するナトリ

ウム濃度は0.32 M (7.4 gNa/L)、カリウム濃度は0.15 M (4.8 gK/L) であると報告している。この報告と比較して、本実験におけるメタン生成活性が半減するカチオン濃度は、より高い傾向を示した。

重炭酸ナトリウム由来のナトリウムおよび糖蜜由来のカリウム濃度は、Phase 17において1.6 gNa/L (6 gNaHCO₃/L) および2.0 gK/L、Phase 18において3.3 gNa/L (12 gNaHCO₃/L) および4.0 gK/L、Phase 19'において6.57 gNa/L (24 gNaHCO₃/L) (Phase 19において4.9 gNa/L (18 gNaHCO₃/L)) および6.0 gK/Lであった。糖蜜由来のナトリウム濃度はPhase 19~19' (流入COD濃度 120,000 mg/L) で約0.26 g/Lであった。

各Phaseにおけるナトリウム阻害とカリウム阻害に伴うメタン生成活性の抑制状況について図15に基づいて試算を行った。その結果、各Phaseにおけるメタン生成活性の残存割合は、カチオン阻害なしの条件と比較してPhase 17で97% (カリウム) および99% (ナトリウム)、Phase 18で87% および97%、Phase 19'で67% (Phase 19: 78%) および90%となる。この2つのカチオンによる阻害を合わせると(積)、Phase 17で96%、Phase 18で84%、Phase 19'で60% (Phase 19: 70%) となる。

一方、USSBにおける実際の許容OLRは、Phase 17の43 kgCOD/m³ day に対して、Phase 18で27 kgCOD/m³ day、Phase 19で18 kgCOD/m³ day、Phase 19'で11 kgCOD/m³ dayであった。カリウムおよびナトリウム阻害による活性低下の影響をカチオン阻害試験の結果と比較するため、流入廃液の高濃度化に伴う許容OLRの低下を各PhaseのOLRを割合で示す。便宜的にPhase 17を基準として、カチオン阻害レベルである96%とした場合、Phase 18で60%、Phase 19で40%、Phase 19'で25%となる。このため、USSBでは、各カチオン成分の単独の阻害レベルよりも許容OLRが低下したが、これは競合的なカチオン阻害の影響も一因であると推察される。実際に、阻害試験においてカリウムを単独で添加した場合と比較して、糖蜜の組成に基づいてナトリウム、マグネシウム、カルシウムを添加すると、メタン生成活性はさらに低下した(データ省略)。また、中性付近よりもpH8付近の方が阻害の影響が大きい(Rinzema *et al.*, *Enzyme Microb. Technol.* 10, 24-32, 1988)、Phase 17以降のUSSB処理水のpHは8.0~8.7程度であったことから、阻害試験(pHを7.0に調整)の時よりもメタン生成細菌に対する阻害効果が大きかった可能性がある。また、Phase 18~19'では、

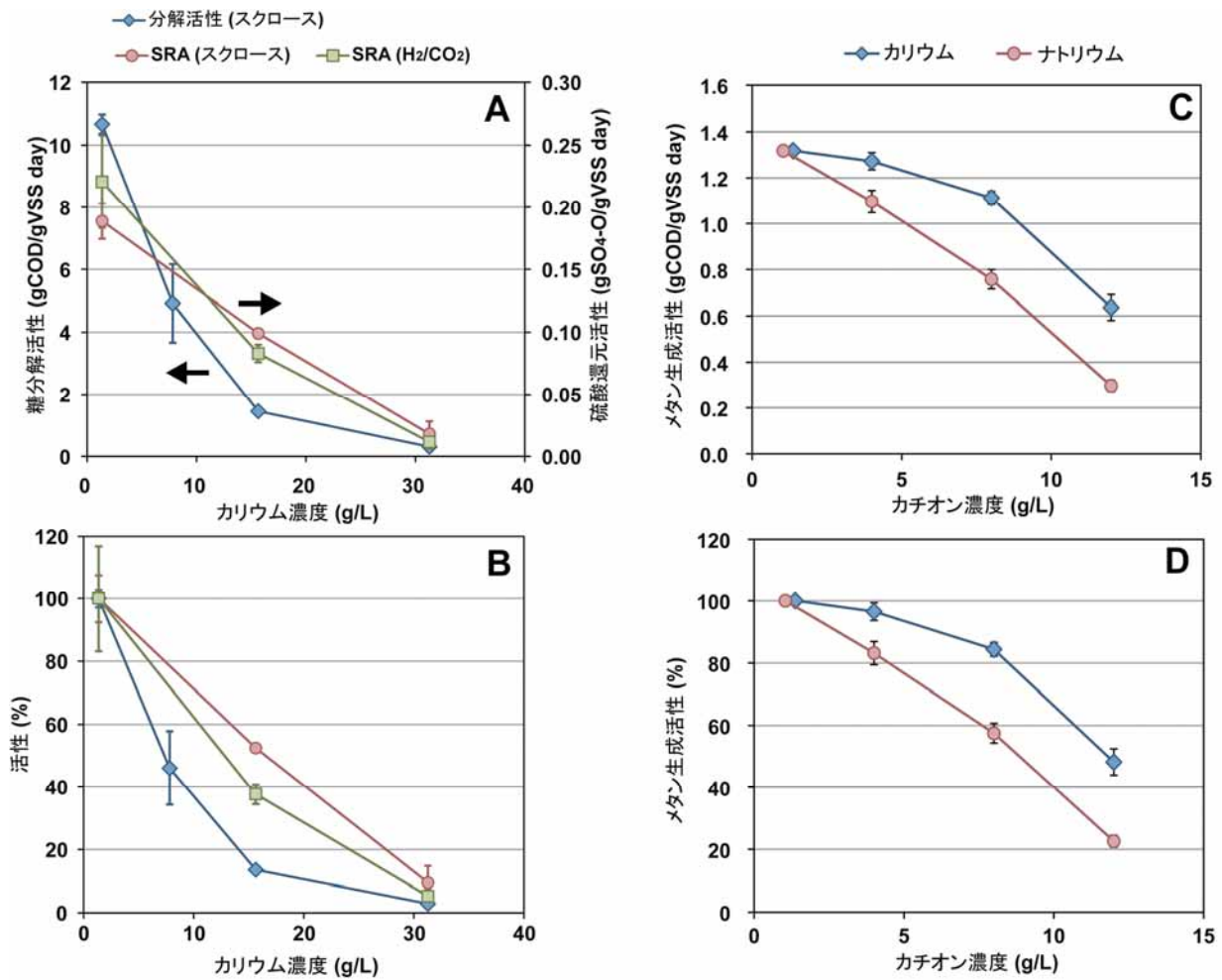


図15 カチオン阻害試験におけるカリウムおよびナトリウム濃度と各活性（酸生成、硫酸塩還元、メタン生成）との関係 (A) カリウム濃度とスクロース分解活性および硫酸還元活性との関係、(B) Aにおけるメタン生成活性の割合、(C) カリウムおよびナトリウム濃度と酢酸資化性メタン生成活性との関係、(D) Cにおけるメタン生成活性の割合

酸生成槽における酸生成率が低下したことも USSB の許容負荷の低下を促したと考えられる。

本処理システムを実用化する場合、アルカリ度を供給するために、例えば UASB 処理水を酸生成槽に循環導入することで、アルカリ剤（重炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等）由来のカチオン濃度を低減し、メタン生成活性の低下を防ぐことが可能であろう。

2.2.5 高濃度硫酸塩濃度廃水供給時における硫化物除去特性の評価

Phase 18およびPhase 19'では、流入水の硫酸塩濃度は、Phase 17よりも2もしくは3倍高いにもかかわらず、USSB 系内における硫化物濃度は同程度であった。つまり、USSBでは、高濃度の硫酸塩が流入した場合においても、低い硫化物濃度を維持できることが確認された。これは、実験期間の後半（Phase 18、Phase 19'）ではUSSBに対す

る硫化物負荷が低減する事や、廃水の硫酸塩濃度と共に有機物濃度も上昇するため単位廃水量あたりの生成バイオガスが増加し、硫化水素ストリッピングによる硫化物除去効率が向上する事が原因であると考えられる。

2.2.6 本処理システムにおける窒素およびリン除去特性の評価

表5に糖蜜処理システムにおける窒素およびリンの濃度を示す。前段の嫌気性処理プロセス（酸生成槽、USSB、UASB）では有機態窒素が分解され、アンモニア性窒素の生成が生じた。また、USSBでは全窒素濃度が流入水（酸生成槽処理水）の50~60%程度にまで減少したが、これは菌体の同化による影響であると考えられる。後段の好気性処理法であるDHSでは、UASB処理水の有機物濃度が安定している場合、1段目DHSにおいて概ね流入アンモニア性窒素の全量が硝酸性窒素にまで酸化された。

表5 本処理システムにおける窒素およびリン濃度

サンプル	Phase	NO _x mgN/L	NO ₂ mgN/L	NH ₄ mgN/L	Dis. TN mgN/L	PO ₄ mgP/L	Dis. TP mgP/L
流入水	17	N.D.	N.D.	33	524	7	29
	18	N.D.	N.D.	N.D.	999	10	60
	19&19'	N.D.	N.D.	49	1646	11	101
酸生成処理水	17	N.D.	N.D.	N.D.	378	N.D.	14
	18	N.D.	N.D.	56	929	25	60
	19&19'	N.D.	N.D.	38	1590	16	111
USSB処理水	17	N.D.	N.D.	125	222	N.D.	N.D.
	18	N.D.	N.D.	274	524	6	11
	19&19'	N.D.	N.D.	350	841	N.D.	13
UASB処理水	17	N.D.	N.D.	151	267	9	11
	18	N.D.	N.D.	318	566	N.D.	7
	19&19'	N.D.	N.D.	465	921	6	20
DHS処理水	17	146	N.D.	N.D.	240	10	12
	18	96	85	90	482	11	15
	19&19'	601	N.D.	N.D.	823	13	15

通常DHSでは、ろ床部（スポンジ担体）において、廃水の流下に伴って、有機物の酸化とアンモニアの酸化が段階的に生じる。

このことから、1段目 DHSでは、ある程度迅速に有機物の酸化が終了することで独立栄養細菌が優占化できる環境にあったことを示している。実際に、1段目 DHSの処理水はBOD濃度が極めて低いことから、1段目 DHSの途中から有機物濃度が低く維持されていることが示唆された。

一方、DHS処理水には硝酸性窒素が高濃度に残存しており、脱窒反応が進行しなかった。これは脱窒反応を促進するための有機物（電子供与体）が不足していたためと考えられる。DHS処理水の硝酸性窒素を除去するためには、DHS処理水を嫌気槽（例えばUASB）に循環して、脱窒を進行させることが必要である。また、全窒素と同様、全リンはUSSBにおいて一部が除去された。これは、菌体の同化や、pHが高い条件下においてリン酸カルシウムとして汚泥内へ沈積した影響であると推察される。このDHS処理水は、カリウムに加えて、硝酸性窒素やリン酸を含むため、サトウキビ栽培のための灌漑用水/液肥として利用できる可能性が高い。

2.2.7 糖蜜系バイオエタノール蒸留廃液（Vinasse）処理試験

本処理システムの実廃水への適用可能性を評価するため、タイのバイオエタノール工場から採取した糖蜜系バイオエタノール蒸留廃液（Vinasse、以下、実廃水）を供

した連続処理試験をコンケン大学において実施した。本実験で使用した実廃水の組成を表6に示す。本廃水を設定のCOD濃度となるように水道水で希釈して使用した。実廃水の処理に適用したシステムは、国環研内で運転を行った処理システムと同様に、酸生成槽、USSB、UASB、DHSから構成した（図16）。各装置の容量は、酸生成槽8.5 L、USSB 12.7 L、UASB 13 L、DHS 4.1 L（スポンジ容量）とした。また、処理システムの運転条件を表7にまとめた。流量とHRTは、酸生成槽で20 L/dayと10 hr、USSBで20 L/dayと15 hr、UASBで19.5 L/dayと16 hr、DHSで10 L/dayと10 hrとした。なお、USSBでは、流入流量に対して2倍の循環流量を設定した。また、全ての装置は無加温条件下で運転を行った。

表6 糖蜜系バイオエタノール蒸留廃液（Vinasse）の原水組成

Parameter	Vinasse	
	Experiment 1	Experiment 2
pH	4.3	4.2
COD _i (mg/l)	152,000	212,000
COD _s (mg/l)	123,000	171,000
BOD _i (mg/l)	73,700	98,000
SS (mg/l)	28,600	56,188
VSS (mg/l)	23,900	46,800
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	4,100	4,300
Ca ²⁺	2,370	2,800
Mg ²⁺	1,200	1,280
K ⁺	6,340	7,000
Na ⁺	1,080	370

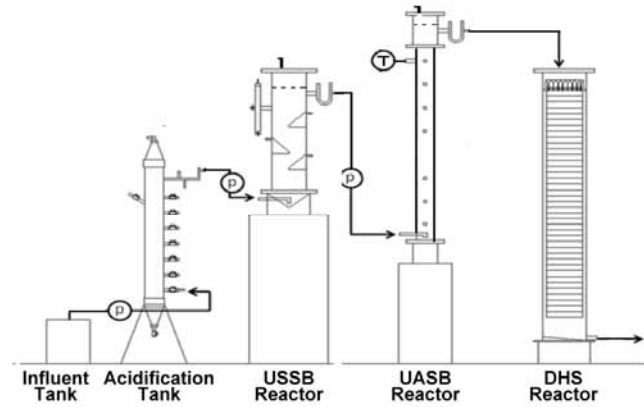


図16 廃水処理試験に用いた処理システムの概要（タイ、コンケン大に設置）

表7 本処理システムの運転条件

Experiment	Acidification			USSB			
	HRT	流入COD	OLR	循環率	HRT	流入COD	OLR
	hr	mg/L	kgCOD/m ³ d	eff:inf	hr	mg/L	kgCOD/m ³ d
1	10	2,500	6	1:1	15	2,000	3
		5,000	12			4,000	6
		10,000	24			8,000	13
2	10.2	15,000	35	2:1	15	12,000	19
	10.2	20,000	47			16,000	25

USSBは、温度が28.8℃の条件において（275-291日目）、有機物負荷 17.0 kgCOD/m³ day を達成した。このときの有機物濃度は、流入廃水が15,800 mgCOD/L、酸生成槽処理水が11,100 mgCOD/L、USSB処理水が6,680 mgCOD/Lであった。USSB処理水のVFA濃度は、酢酸 125 mgCOD/L、プロピオン酸 194 mgCOD/L、酪酸 49 mgCOD/Lと低く保たれていた事から、安定した処理が行われていることが推察された。この時、メタン回収率は92.3%に達した。USSBでは、321日目の汚泥量は809 gVSS/reactorに達しており（63.7 gVSS/L）、実廃水処理においても高い汚泥保持能力を発揮出来ることが確認された。なお、340日目における保持汚泥のメタン生成活性（35℃で測定）は、スクロース 0.26 gCOD/gVSS day、グルコース 0.24、供給廃水 0.16、酢酸 0.37、水素0.32であった。また、酸生成槽においても予め植種を行ったこととpHが中性域に維持された事から、高濃度に汚泥が保持されていた（133 gVSS/reactor [15.6 gVSS/L]）。加えて保持汚泥はUSSBと同程度のメタン生成活性を有していることが確認され、酸生成槽での有機物除去を裏付ける結果が得ら

れた。

後段処理プロセス（UASB、DHS）では、241~300日目において、USSB処理水 6,690 mgCOD/Lの水質に対してUASB処理水 6,120 mgCOD/L、DHS処理水 5,400 mgCOD/Lの水質が得られた。実廃水は、発酵液の蒸留工程から排出されるため、難分解性有機物の割合が高く、後段処理システムにおけるCOD除去があまり進行しなかったものと推測される。一方、生分解性の有機物指標であるBODでは、USSB処理水で630 mgBOD/L、UASB処理水で380 mgBOD/L、DHS処理水で195 mgBOD/Lとなり、有機物濃度の低減効果が確認された。

2.3 廃水のカチオン濃度の増加がメタン発酵に及ぼす影響評価

2.3.1 はじめに

前節までの研究により、高濃度の糖蜜廃水を処理する場合、カチオン阻害の影響が処理性能に大きく影響を及ぼすことが示された。このため、処理システムの安定運転のためには、高カチオン濃度条件下でのメタン発酵へ

の長期間的な影響を把握することが必要である。そこで本研究では、UASB を一定の有機物負荷で運転し、徐々に糖蜜廃水の濃度（カチオン濃度）を増加させた際の処理性能および汚泥活性の変化を把握した。また、ナトリウム等のカチオンに対して嫌気性細菌が適応し、阻害耐性が高まるという報告もなされていることから、長期曝露に伴う保持汚泥の阻害耐性の変化（馴致効果）の把握を行った。

2.3.2 実験方法

a) 糖蜜廃水の組成および装置の運転条件

図17に廃水処理試験に用いたUASB装置（以下、UASB）の概要を示す。UASBは高さ78 cm、内径5 cm、容量2.0 Lであり、運転温度は35℃に制御した。植種汚泥として糖蜜廃水処理UASBより採取したグラニュール汚泥を用いた。

表8にUASBの運転条件を示す。糖蜜廃水は糖蜜を水道水で希釈して所定のCOD濃度に調整した。UASBのCOD

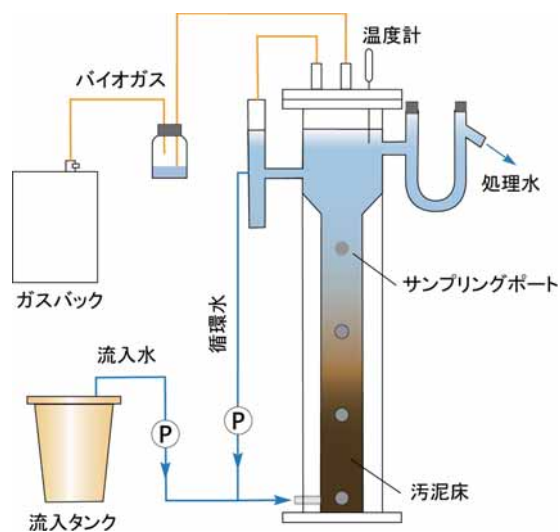


図17 廃水処理試験に用いたUASBの概要図

負荷は、Phase 1を除き、約3 kgCOD/m³ dayに設定した。連続運転において、段階的に廃水濃度を増加させることで、廃水に含まれるカチオン濃度の上昇を図った。同時に供給廃水量を減少させる事で、有機物負荷を一定に保った。また、循環流量を適宜調整し、低流入流量時においてもUASBの汚泥床部における上昇線流速を一定に保った。なお、コントロールとして、Phase 2の条件で長期運転を行うUASBを別途用意した。

b) 水質およびガス分析方法

UASB への供給廃水および処理水の水質分析を定期的に行った。水質の測定項目は、温度、pH、COD、VFA、カチオンとした。また、メタンガスの測定（発生量、組成分析）も同時に行った。測定方法は前述した通りである。

c) カチオン阻害実験

運転61日目、112日目および202日目において、UASBの保持汚泥を用いて、メタン生成活性へのカチオン濃度の影響評価を行った。糖蜜廃水は、他のカチオンに比べてカリウム濃度が卓越しているため、カリウム単独でのメタン生成活性への阻害を把握した。カリウム阻害試験は、メタン生成活性試験に準じて行い、異なるカリウム濃度の培地を用いてメタン生成活性を35℃条件下で測定した。活性試験の基質は、水素と二酸化炭素の混合ガス（80%:20%）、酢酸およびプロピオン酸とした。培地へのカリウムの添加には4.0 M塩化カリウム溶液を用いた。メタン生成活性の測定は、カリウム添加から数時間経過し、メタン生成速度が安定した後に行った。

表8 UASBの運転条件

		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Phase 5
運転期間	day	0-9	10-63	64-126	127-213	214-294
流入COD	g/L	1.5	3	120	240	460
流量	mL/day	2000	2000	50	25	13
循環流量	mL/day	2000	2000	4000	4000	4000
COD容積負荷	kgCOD/m ³ day	1.5	3	3	3	3

2.3.3 連続処理試験の結果

図18に流入廃水の全COD (A) および処理水の溶解性CODおよびVFA (B) 濃度の測定結果を示す。UASBによる廃水処理試験では、運転開始直後 (0から8日目) は、流入COD濃度を1,500 mg/Lに設定し (Phase 1)、処理性能が安定している事を確認後、9日目以降に3,000 mg/Lとした (Phase 2)。なお、流入廃水は3日以上放置し、酸生成させた後に供給した。実際の流入水のCOD濃度は平均2,500 (標準偏差±500) mg/Lであり、処理水のCOD濃度は290 (±90) mg/Lであった。流入硫酸塩濃度は平均130 mgSO₄/Lであり、UASBにおいて完全に硫酸塩還元された。UASBにおけるメタン転換率は85%程度で推移した。安定した処理性能が維持されたため、64日目に供給する糖蜜廃水の濃度を上昇させ、UASBに供給するカチオン濃度の増加を図った。

高濃度廃水を供給後 (Phase 3)、処理水の溶解性COD濃度が徐々に増加する傾向が確認されたが、処理水のVFA濃度は低く保たれており、流出COD濃度の増加は糖蜜に含まれる難生物分解性の有機物に依るものと考えられた。Phase 3および4では、UASBでのメタン生成は安定

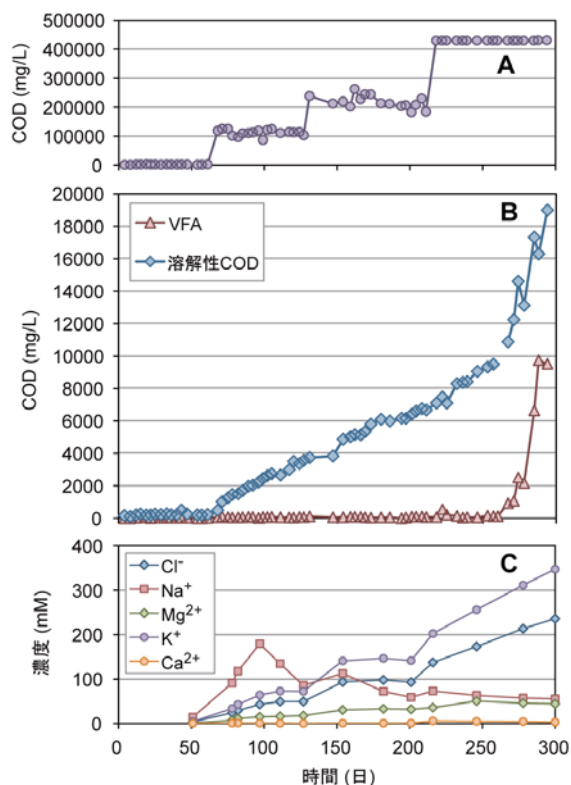


図18 流入廃水およびUASB処理水質の経日変化 (A) 流入廃水、(B) 処理水、(C) 処理水の各イオン濃度

的に行われ、処理水中のVFA濃度も低く維持された。しかし、267日目頃 (Phase 5) から、UASB処理水のVFA濃度 (主に酢酸) が増加する傾向が確認された。これは、高濃度の流入廃水を継続的に供給することにより、糖蜜廃水由来のカチオン濃度が増加し、UASB 保持汚泥の酢酸資化性メタン生成細菌が阻害されたことが要因であると考えられる。実際に、UASB のバルク液におけるカリウム濃度は246日目に約260 mM (10.3 gK/L) に達しており、後に示すようにカリウム濃度が35 mMの場合に比べて、酢酸基質におけるメタン生成活性が60%程度にまで減少することが確認されている。最終的に、UASB は有機物負荷3 kgCOD/m³ dayを許容できず、流出VFA濃度の増加が確認され、プロセスが破綻した。このため、流入廃水濃度が徐々に増加する条件においても、カチオン濃度が許容範囲を超えた場合にはUASBの処理性能を維持できないことが確認された。

2.3.4 メタン生成活性に及ぼすカチオン濃度の上昇速度の影響評価

本実験では、カチオン濃度の上昇速度がメタン生成活性に及ぼす影響について、セルムバイアル瓶を用いた回分試験により評価を行った。カリウムの供給は、4.0 M KCl溶液を用いて行い、培地の最終カリウム濃度は300 mM (11.73 gK/L) とした。KCl溶液の培地への添加時間を10秒、1分、10分、60分および180分の条件とし、10分以上の添加時間の場合は、溶液の添加を11回に分けて行った。

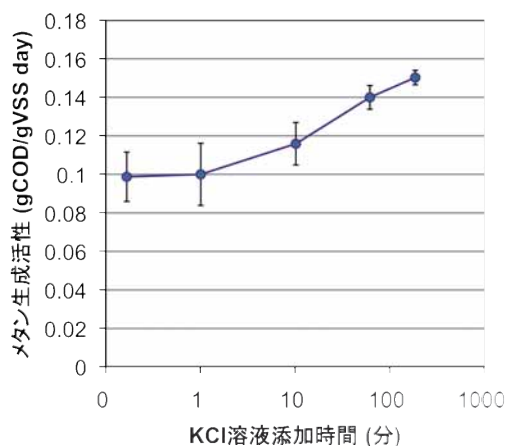


図19 回分阻害試験におけるKCl添加速度と酢酸資化性メタン生成活性との関係

図19にカリウム溶液の添加時間と酢酸資化性メタン生成活性との関係を示す。KClを添加しない場合のメタン生成活性は0.31 gCOD/gVSS dayであった。一方、KCl溶液を添加することでメタン生成活性が低下したが、カリウム溶液を短時間（10秒）で添加すると、徐々に添加した条件よりも活性がより低下することが確認された。つまり同一カリウム濃度においても、濃度の上昇が早い条件下では、活性が比較的大きく低下した。このため、メタン生成細菌の活性は、培地の浸透圧の変化速度に対して影響を受けていることが示唆された。

2.3.5 カチオン阻害のメタン生成活性に及ぼす影響と馴致効果の評価

図20にUASBの運転61日目、112日目および202日目に採取した汚泥を用いた各基質における培地のカリウム濃度とメタン生成活性との関係を示す。本阻害試験では、カチオン濃度増加速度による影響を極力少なくするため、KCl溶液の添加時間を100分（11回に分けて添加）とした。61日目（Phase 2）では、カリウム濃度35 mMにおける活性（gCOD/gVSS day）は、H₂/CO₂基質で1.8、酢酸基質で0.49、プロピオン酸基質で0.07であった。なお、メタン生成活性を割合で示す場合、35 mM時の活性を100%

として算定した。メタン生成活性はカリウム濃度にほぼ比例して低下することが明らかとなった。メタン生成活性が半減するカリウム濃度は、水素基質で約600 mM（23.5 gK/L）、酢酸基質で約300 mM（11.7 gK/L）、プロピオン酸基質で約280 mM（10.9 gK/L）となった。本結果から、水素資化メタン生成細菌は、酢酸資化メタン生成細菌やプロピオン酸分解菌よりもカリウム阻害への耐性が高いことが確認された。

202日目（Phase 4）の汚泥では、カリウム添加なしの各メタン生成活性は61日目や112日目の汚泥よりも低下する傾向が見られたが、これは流入COD濃度の上昇に伴い廃水貯留タンク内での酸生成率が低下し、UASB内にて酸生成が進行したことで酸生成汚泥が増殖し、VSSに占めるメタン生成細菌の割合が減少したことが原因であると考えられる。また、112および202日目の汚泥は、比較的高いカチオン濃度で長期に馴致された汚泥にもかかわらず、カリウム濃度と活性の関係は61日目と同様の傾向であった。仮に保持汚泥が阻害に対する耐性を獲得した場合、高濃度のカリウム存在下においても活性を高く維持する傾向を示すと予測される。このため、UASB保持汚泥は、カチオン濃度が比較的高い条件下で長期間馴致したが、カリウムに対する耐性の変化（保持汚泥の馴

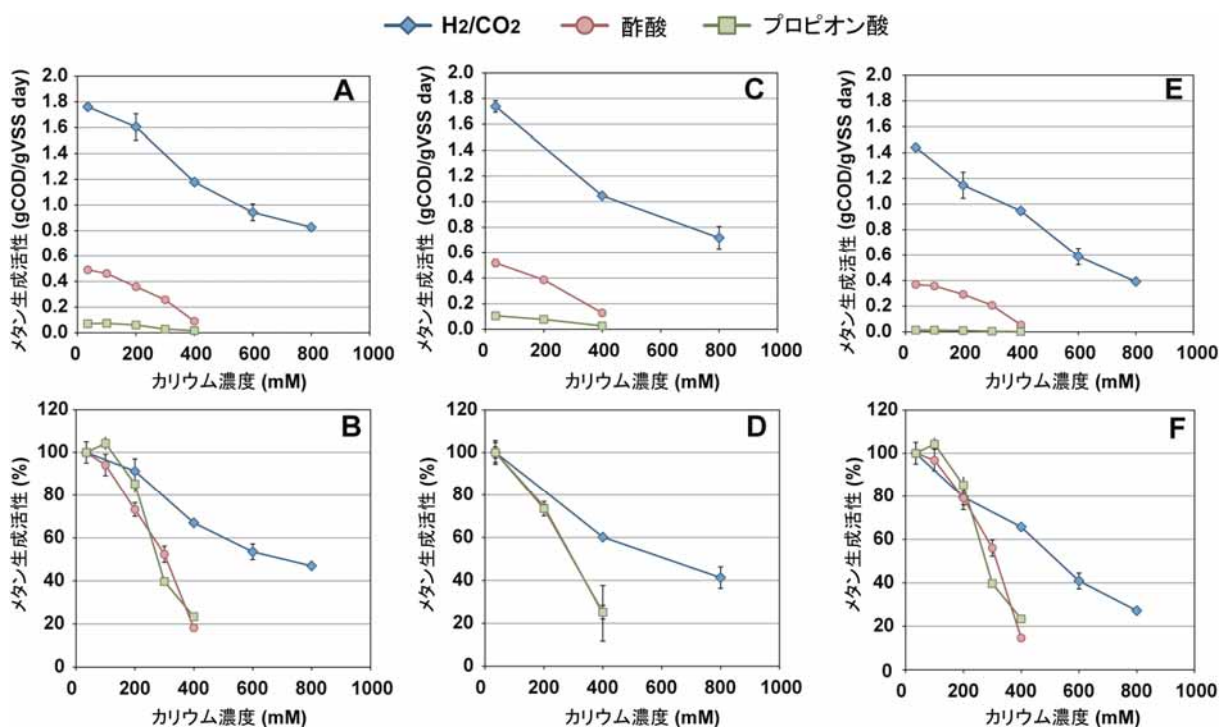


図20 培地のカリウム濃度とメタン生成活性との関係
(A) Day 61、(B) Day 61（割合）、(C) Day 112、(D) Day 112（割合）、(E) Day 202、(F) Day 202（割合）

致)は確認されなかった。

また、一度カチオン阻害を受けた汚泥のメタン生成活性は、培地のカチオン濃度を元のレベルまで低減させた場合でも、元の状態にまで回復しなかった(約3日の実験期間)。

サブテーマ2 処理水の循環利用と環境影響評価

2.4 本システムの処理水を液肥として利用した場合の作物生育への影響と温室効果ガス発生量の把握

2.4.1 はじめに

糖蜜を原料としたバイオエタノール工場から排出される蒸留廃液は、通常、安定化池で長い時間(100~200日以上)をかけて処理される。有機物の一部は、嫌気条件下でメタンガスに転換・大気放散されるため地球温暖化の要因となっている。また廃液の大部分は、徐々に太陽

光で濃縮・乾燥され、最終的には汚泥として排出される。しかしながら、安定化池での処理では、雨水の流入により廃水が溢れ出たり、地下に浸透したりする事で水環境の汚染を招いている。

また近年、バイオエタノールの生産量が急激に増加しているため十分な安定化池の容量確保が困難となり、糖蜜系蒸留廃液を加熱することで減量化し(2倍程度に濃縮)、温室効果ガス排出や雨水の流入を最小限にするため、カバーを施した安定化池に貯留するなどのシステムを採用している工場もある。しかしながら、安定化池の容量はエタノール生産量の増加に追いついておらず、濃縮廃液に栄養塩(窒素、リンなど)を加えてサトウキビ栽培の液肥として利用することも試みられている。

以上の様な背景から、糖蜜系蒸留廃液の適切処理システムの開発が求められているが、廃液には難分解性の有機物が多く含まれており、環境放流水質を満たす処理を行う事はコストの点で困難である。本研究で開発したメ



図21 砂糖の生産と糖蜜系蒸留廃液の排出

(A) 製糖工場、(B) 廃液の貯留池(カバー付)、(C) アンモニアを添加して液肥作成、(D) 廃液(液肥)の散布車



図22 サトウキビの栽培試験

(A) サトウキビの植え付け、(B) ガスチャンバーの設置、(C) 試験圃場全景

タン発酵を中核技術とする処理システムは、非常に優れた処理性能とエネルギー収支比 (2.5.1で提示) を示したが、処理水には残存有機物 (COD 成分) や窒素、リン、カリウムなどの栄養塩が含まれるため、閉鎖性水域に放流した場合は富栄養化を引き起こす恐れがある。一方、処理水は灌漑用水/液肥として農地還元することで有効利用が可能となる。

そこで、コンケン大学に設置した処理試験装置から得た処理水を利用したサトウキビの栽培試験を行い、灌漑用水/液肥としての有効性の評価を行った。また、処理水や廃水の農地還元では、廃水に含まれる残存有機物や窒素によって、土壌から発生する温室効果ガス (メタンや亜酸化窒素) の放出量が増加する可能性がある。そこで、本処理システム処理水および糖蜜系バイオエタノール蒸留廃液 (Vinasse) を対象として、サトウキビ栽培を行う圃場に散布を行い、サトウキビの生育に及ぼす影響を評価すると共に、土壌表面から生成するメタンおよび亜酸化窒素のフラックスを測定することで、灌漑用水/液肥としての有効性および温室効果ガスの発生量の評価を行っ

た。また、試験区における土壌を採取し、無機塩類の含量や細菌相の解析 (メタン生成細菌の同定) を行った。

2.4.2 実験方法

本試験は、ミットポンサトウキビ研究センター (株) の試験圃場 (Phukieo Chaiyaphum, Thailand) にて、2010年11月から開始した。

サトウキビの栽培試験の概要を図22に示す。本実験では、試験散布を行うための処理水を十分に確保することが困難であったため、高さ0.4 m、直径0.9 mのコンクリート性の円筒形のポット (底板無し) を農地に埋め込み、その中心にサトウキビを植生した。サトウキビは各コンクリートポットに対して2本植生した。

表9に各実験条件と、灌漑用水/処理水の添加、温室効果ガスの採取 (測定) スケジュールを示した。実験系は、(T1) 一般的に行われている水を灌漑用水として用いるコントロール、(T2) 近年行われている未処理の蒸留廃液の散布 (但し灌漑は行わない)、(T3) 未処理の蒸留廃液に加え水を灌漑用水として散布するケース (処理水散布

表9 各実験条件と実験スケジュール

Plant, week	0	Day3	1	2	4	6	8	10	12	15	16
T 1, Control	○✓	✓	✓	○✓	○✓	○	○✓	○○✓	○○	○○✓	✓
T 2, Vinasse-traditional	●✓	✓	✓	✓	✓	-	○○○○○✓	○○✓	○○	○○✓	✓
T 3, Vinasse-comparative	●✓	✓	✓	○✓	○✓	○	○✓	○○✓	○○	○○✓	✓
T 4, Treated wastewater	△✓	✓	✓	△✓	△✓	△	△✓	△△✓	△△	△△✓	✓

Irrigation : water (○, 2 L/pot), vinasse (●, 2 L/pot), treated wastewater (△, 2 L/pot)

Sampling : ✓ (gas)

の比較系)、(T4) 処理水を灌漑用水として散布するケースとした。なお、実験開始後10週目以降は、全ての実験系列で灌漑用水/処理水を添加する量を2倍に増加させ、土壌の水分量の増加が温室効果ガスの排出に及ぼす影響を調査した。なお全ての実験条件について、4連で栽培試験を行った。化学肥料は、初期のサトウキビの生育を促すため全ての系列で50 kg/rai (rai: 1600 m²) (20 g/pot) となるように、0日目に15-15-15 (N-P-K) の割合の基肥を与え、15週目に21-7-18の割合の追肥を与えた。T3において散布を行った蒸留廃液 (Vinasse) の全 COD、全窒素、全リンの濃度はそれぞれ 117,300 mg/L、210 mg/L、247 mg/L であった。T4 において農地に散布した処理水は、コンケン大学にて 15 kgCOD/m³ day の有機物負荷で糖蜜系蒸留廃液 (Vinasse) を処理する装置システムの最終処理水 (DHS 処理水) を用いた。本処理水の全 COD、全窒素、全リンの濃度は、それぞれ1,800 mg/L、130 mg/L、25 mg/L であった。

土壌表面からの温室効果ガスの排出速度の測定は、密閉式 (閉鎖式) チャンバー法により行った。ガスのサンプリングは、各実験条件のポット土壌の表面に、アクリル性の円筒形チャンバー (高さ 19 cm、内径 20 cm、容量1.99 L、上部にガス採取口を装備) を2個設置し、測定開始後0、1、2、3時間後に行った。なお、チャンバーは、測定時にもみポット内に、土壌表面から1 cm程度埋め込むように設置した。60 mL 程度のガスサンプルをチャンバーからガラスシリンジにて採取し、15 mL 容量のバイアル瓶の内部を2回置換した上で、30 mLのガスサンプルを加圧状態にして保存した。採取したガスのメタンおよび亜酸化窒素濃度の測定は、それぞれ FID ガスクロマトグラフ (GC-2014, Shimadzu, Japan)、ECD ガスクロマトグラフ (Agilent 6890, USA) を用いて行った。経時的なメタン濃度、亜酸化窒素濃度の変化により、土壌からの温室効果ガス生成速度 (フラックス) を算出した。

栽培を行ったサトウキビの生長を評価するために、定期的に茎の高さ、数、直径を測定した。また、約13箇月の栽培後、サトウキビの刈り取りを行い、重量、CCS (Commercial Cane Sugar、加製糖率 [砂糖の回収率]) の測定を行った。

また廃水や処理水の散布が、土壌細菌群集構造に及ぼす影響を評価するため真性細菌と古細菌の 16S rRNA 遺伝子を標的とした PCR-DGGE 法による解析を行った。加えて、温室効果ガスであるメタンの放出に関わるメタン

生成細菌を同定するために、16S rRNA 遺伝子を標的としたクローニング解析を行った。土壌サンプルからの DNA 抽出には Isoil beads beating kit (Nippon gene, Japan) を用いた。約806 bpの16S rDNAのPCR増幅には、古細菌に特異的なプライマー A109f-m (5'-AM DgC TCA gTA ACA CgT-3') と ARC915R (5'-gTg CTC CCC CgC CAA TTC CT-3') を用いた。増幅した rDNA 断片の単離には TOPO-TA cloning kit (Life Science Technologies Japan Ltd.) を用いた。単離した rDNA の塩基配列は 3130 genetic analyzer (Applied Biosystems Japan Ltd.) を用いて解析した。系統樹の作成には、ARBソフトウェアを用いた。

2.4.3 メタン生成フラックス

図 23 に各実験系における土壌からのメタン生成フラックスの経日変化を示す。廃液散布直後 (0日目)、糖蜜蒸留廃液散布した系 (T2、T3) では、516~545 μgCH₄/m² hrの比較的高いメタン生成フラックスを確認した。また、処理水を散布した系 (T4) においても352 μgCH₄/m² hrのメタン生成フラックスを示した。一方、水を散布したコントロール (T1) では、メタンの発生はほとんど生じなかった。このため、T2~4では、散布した廃水/処理水に含まれる有機物が、土壌もしくは廃水/処理水に生息する嫌気性細菌によって分解され、メタンが生成されていると推察された。この時、T2/T3とT4で散布した水の有機物濃度は大きく異なるが、メタン生成フラックスに大きな差がなかったことから、土壌における嫌氣的分解を担う細菌の存在数や活性がメタン生成フラックスに大きく関与していると推察される。また、T2/T3 で散布した蒸留廃液には、高濃度にカチオン類が含まれるためメタン生成が抑制された可能性もある。

廃水/処理水を散布した系では、測定期間を通じて最もメタン生成フラックスが高いのは散布直後であった。このメタン生成フラックスは、水田のメタン生成フラックスと比較すると2~20%程度であり (Yagi *et al.*, Soil Sci. Plant Nutrition, vol.40(1), pp.29-37, 1994)、比較的低い値であるといえる。また、散布3日以降には、メタン生成フラックスは0に近い値となった。これは、土壌の水分量の減少に伴う細菌群の活性低下や土壌表面でのメタン酸化反応の進行などの影響であると推測される。チャンバーを用いたメタン濃度の測定においても、長時間チャンバーを設置した場合 (3時間以上)、メタン濃度の低下 (メタン酸化) が確認された。

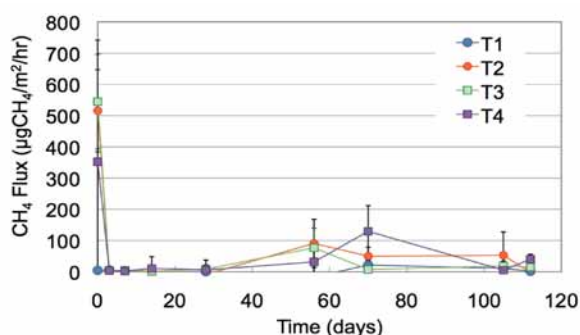


図23 土壌からのメタン生成フラックスの経日変化

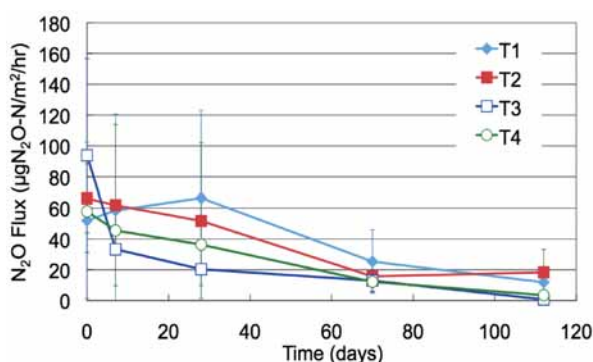


図24 土壌からの亜酸化窒素生成フラックスの経日変化

散布10週間後、添加する灌漑用水/廃水の量を倍に増加させたところ、再びメタン生成フラックスは増加する傾向が確認された。つまり、土壌が湿潤状態となることによって、メタン生成が促進されるといえる。換言すると、土壌の水分が少ない乾燥状態では、メタンの生成が抑制されることが確認された。このとき、T2~4のメタン生成フラックスは大きく変動する傾向が見られ、10週目にはT4から排出されるメタン生成フラックスが他の条件のフラックスを上回る傾向があった。以上の測定結果より、廃水/処理水の土壌への散布は、メタン生成フラックスの増加をもたらすが、その影響は比較的少なく、かつ限定的であると言える。

2.4.4 亜酸化窒素生成フラックス

図24に土壌からの亜酸化窒素生成フラックスの経日変化を示す。観測期間における最大フラックスは、0日目の52~94 µgN₂O-N/m² hrであった。これらの値はタイの肥料散布を行った農地における亜酸化窒素生成フラックスと同程度であった (Watanabe *et al.*, Nut. Cycling Agroecosys. vol.57, pp.55-65, 2000)。亜酸化窒素生成フラックスは、コントロール (T1) と他の条件の間で明確

な差が確認できなかったことから、廃水/処理水由来の窒素よりも基肥 (化学肥料) 由来の窒素からの生成が大半を占めていると予測される。亜酸化窒素生成フラックスは栽培期間の経過と共に減少し、16週経過後は0.7~18 µgN₂O-N/m² hrとなった。また、メタン生成フラックスと異なり、土壌の水分の影響は小さかった (10週目以降も生成量が減少)。

2.4.5 土壌細菌相の解析

廃水や処理水には、有機物や栄養塩類、細菌などが含まれるため、廃水等の土壌への散布により菌相の変化が生じる可能性がある。そこで、施肥/灌漑試験が土壌の菌相 (真性細菌、古細菌) に与える影響を16S rRNA遺伝子を標的としたPCR-DGGE法による解析により評価した。その結果、廃水や処理水の施肥を行った系列においても、コントロール (T1) と比較して大きな菌相の変化は認められなかった (データ省略)。

そこで、土壌からのメタン生成に関わるメタン生成細菌を同定するため、古細菌の16S rRNA遺伝子を標的としたクローニング解析を行った。サンプルは最もメタン生成が活発であった施肥/灌漑実施後に採取した0日目の土壌とした。最終的に、全部で80のクローンを得た。系統解析により、このうち58クローンは *Crenarhaota* 門に属することが分かった。 *Crenarhaota* は主に extremophiles (極限環境微生物) で構成されており (例、好熱性細菌、好塩性細菌など)、土壌中には好塩性の古細菌などが豊富に生息していると推測される。残りの22クローンは、メタン生成古細菌を含む *Euryarchaeota* 門に属した。図25に *Euryarchaeota* 門に属するクローン (NIES Thai soil と示す) の統学的位置を示した。その結果、高温メタン生成細菌の *Methanosarcina thermophila* に近縁なクローン (10/80) 及び、水田で検出される特徴的なメタン生成細菌 *Methanocella paludicola* に近縁なクローン (7/80) が高頻度に検出された。 *Methanosarcina thermophila* は、高温性 (至適温度 50 °C) のメタン生成細菌であり酢酸、メタノール、メチルアミン類、H₂/CO₂を資化し、高い塩濃度耐性 (0.3-0.5 M NaClでも生育) を持っている。土壌は、比較的塩濃度が高く、また高温になり易い環境にある。そのため、 *Methanosarcina thermophila* の近縁種が優占化し、メタン生成に寄与していたと考えられる。

Methanocella paludicola は、水田土壌に広く分布する Rice Cluster I (16S rRNA遺伝子の解析から存在が予見さ

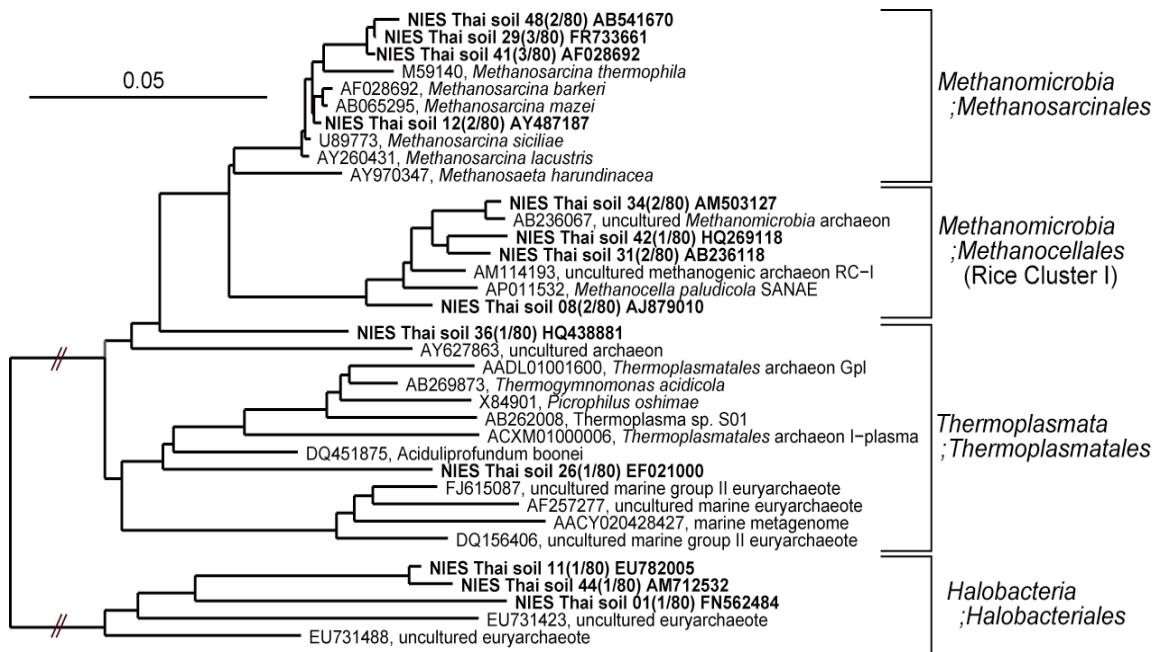


図25 土壤中のメタン生成細菌の系統学的位置 (16S rRNA遺伝子、近隣結合法)

れていたメタン生成古細菌群)に属するメタン生成古細菌であり、至適温度は35~37°C、蟻酸やH₂/CO₂を資化する。

以上の結果から、*Methanosarcina thermophila*、*Methanocella paludicola*の近縁種が土壌からのメタン生成に寄与していた事が示唆された。

2.4.6 生育試験結果

図26にサトウキビの生育状況を示す。サトウキビの生長については、実験開始後定期的に茎の数、高さ、直径等を計測した。2012年1月16日(栽培開始後約13ヶ月)に、生育したサトウキビを収穫して(図27)、茎の数、高さ、直径に加え、全重量、CCS(可製糖率:サトウキビからのスクロース回収率)等を測定した(表10)。サトウキビの生長具合は、茎の数では処理水を散布したT4がT1(コントロール)よりも多いが、太さや高さについては、蒸留廃液を散布したT2、T3よりも劣っていた。

最終的に得られた砂糖の重量で比較すると、T4はT1と同程度であり、処理水の散布は灌漑用水としての一定の効果が認められた。しかし、処理水散布による生育の明確な促進は確認できなかった。この要因として、基肥や追肥に生育に十分な栄養素が含まれていたことや、今回用いた処理水が比較的低濃度(元の廃水濃度 15,000 mgCOD/L)であったために、サトウキビの生長を促進させるだけの十分な栄養素を含んでいなかったことなどが

挙げられる。

興味深いことに、共に蒸留廃液を供給したT2とT3において、サトウキビの生育が大きく異なる結果が得られた。T2(廃水のみ)では、生育状況がT1やT4と比べて悪く、生育阻害が生じていたと考えられる。逆にT3では、水による灌漑を行ったため生育が促進され、得られた砂糖の量は最も多かった。このため、灌漑を行わない場合、蒸留廃液に高濃度に含まれるカリウムなどの無機塩類がサトウキビの生育に阻害を及ぼす可能性がある事が分かった。

土壌に含まれる有機物、窒素、カリウムなどの無機元素の分析を定期的に行ったが、各条件下で明確な差が見られなかった。一方、リンの濃度は、T2およびT3の条件で明確に高く、廃水に含まれるリンが、サトウキビの生長に寄与した可能性も考えられる(データ省略)。

以上の実験結果より、処理水の灌漑用水としての循環利用は、サトウキビの栽培に対して一定の効果を示した。また、土壌からの温室効果ガス発生についても、既存の安定化池などに比べて大幅に抑制出来る事が分かった。しかし、処理水散布によるサトウキビの生育の促進に関してはデータのばらつきが大きく、正確なデータ取得のため今後さらなる実験が必要であるといえる。



図26 サトウキビの生育状況



図27 サトウキビの収穫の様子

表10 サトウキビの生育結果（収穫時）

Condition	Stalk			Avg. weight (kg/pot)	CCS. (%)	Obtained sugar (kg/pot)
	Number (no.)	Height (cm)	Diameter (cm)			
T1, Control	13	169.3	2.6	5.4	14.31	0.77
T2, Vinasses-traditional	12	173.4	2.8	4.7	14.02	0.66
T3, Vinasses-comparative	12	186.9	2.7	6.4	13.31	0.85
T4, Treated wastewater	15	170	2.6	5.8	13.17	0.76

2.4.7 本システム処理水の高度処理

本システムの処理水には、生物分解が困難な有機物（COD成分）が含まれるため、そのままでは環境中に放流するのは困難である。そのため、環境中への排出基準を満たすためには、適切な物理化学処理を施す必要がある。一方、途上国への技術展開を考えた場合、装置の建設や維持管理に関わるコストの削減に配慮した技術の選定を行う必要がある。

そこで、環境負荷や消費エネルギーの少ない過酸化水素を用いた処理水の浄化に関する基礎的な検討を行った。その結果、過酸化水素2%（v/v）の添加と100℃での加熱により、色素成分およびCODの80~90%以上を除去できる事が明らかになった。熱源については、蒸留時の熱を利用できることから、高度処理の実施は可能であると考えられる。廃水処理に必要な過酸化水素のコストは、廃水1 m³当たり300~400 baht（750~1,000円、1 baht = 2.5円として計算）であり、他の物理的な処理（膜処理、

オゾン処理等）と比べて、安価である。

2.5 総合評価

2.5.1 提案する糖蜜廃水処理システムのエネルギー収支比と温室効果ガス削減効果の算定

本研究で開発を進めたメタン発酵装置を中核処理技術とした糖蜜系蒸留廃液の適切処理システムを、現行の安定化池の代替処理法として適用することで、廃液からのエネルギー回収と温室効果ガスの抑制を図る事が出来る。技術の実用化や導入に際しては、運転に関わるエネルギー（コスト）が十分に回収可能である事が重要である。そこで、本処理システムによる糖蜜廃水の処理性能の結果を元にして、エネルギー収支比と温室効果ガス抑制効果の試算を行った。なお、エネルギー収支比の算定には、通常、設備の製造・建設、原料調達、解体・廃棄などに際してのエネルギー投入量を考慮するが、本算定

表11 提案処理システムのエネルギー収支比と温室効果ガス削減効果の試算結果

(1) 廃水処理に伴うエネルギー生産：	
回収メタン熱量	858 MJ/m ³ (21.93 L-A crude oil/m ³ - 廃水相当)
メタンから発電した場合	68.43 kWh/m ³ (-37.98 kgCO ₂ /m ³ -廃水)
(2) 廃水処理に伴うエネルギー消費：	
廃水処理電力	1.95 kWh/m ³ (1.08 kgCO ₂ /m ³)
汚泥処理電力	3.28 kWh/m ³ (1.24 kgCO ₂ /m ³)
その他 (試薬、運搬等)	1 ~ 2 kWh/m ³ (0.56 ~ 1.11 kgCO ₂ /m ³)
処理水の畑地への散布	0.49 kgCO ₂ /m ³
合計	6.23 ~ 7.23 kWh/m ³ (3.37 ~ 3.92 kgCO ₂ /m ³)
(3) エネルギー生産/消費のバランス	
エネルギー生産 (1) - (2)	56.0 ~ 57.0 kWh/m ³ (収支比9.5 ~ 11, 電力基準)
削減CO ₂	34.06 ~ 34.61 kgCO ₂ /m ³ -廃水
参考 現状の処理 (安定化池)	
安定化池から大気中にメタンが放散した場合の温室効果ガス排出量	206.25 kgCO ₂ /m ³ -廃水
メタンガスを回収・利用した場合の発電量	11.40 kWh/m ³ -廃水

表12 算定に用いた数値の一覧

廃水COD濃度	120 g/L
安定化池でのメタン転換率	10% (流入COD基準)
処理装置でのメタン転換率	60% (流入COD基準)
ボイラー効率	90%
メタンからの発電効率	25%
メタンの熱量	37180 KJ/m ³ (37.18 MJ/m ³)
A-重油熱量	39.1 MJ/L
A-重CO ₂ 排出量	2.71 kgCO ₂ /L
汚泥処理エネルギー (焼却)	0.5837 kWh/kgDS
汚泥処理由来CO ₂ 排出量	0.2215 kgCO ₂ /kgDS
電力使用に伴うCO ₂ 排出量	0.000555 tCO ₂ /kWh
メタンの温室効果係数	25

表13 タイにおける既存技術による糖蜜系蒸留廃水 (Vinasse) 処理性能の概要

処理施設の設置場所	Ubon Ratchathanee	Bureerum	Khon Kaen	Prajeen Buree	Surat Thanee
流量 (m ³ /d)	211	278	278	180	150
流入COD (mg/L)	141,000	164,000	152,000	135,000	150,000
処理水COD (mg/L)	37,000	63,000	44,000	31,000	34,000
COD除去率 (%)	75	62	72	77	79
HRT (日)	130	97	97	150	180

では、便宜上運転エネルギーのみを用いた。

表11には、提案処理システムで処理を行った際のエネルギー収支比と温室効果ガスの削減効果を示した。合わせて算定に用いた数値の一覧を表12示す。本算定は、実廃液と同等の有機物濃度の廃水 (120,000 mgCOD/L) を処理した際のメタンエネルギーの回収、エネルギー消費に基づき行った。試算の結果、本研究で開発した適切廃水処理技術の導入により、優れたエネルギーの回収 (電力基準で収支比9.5~11) と大幅な温室効果ガスの発生抑制 (240~241 kgCO₂/m³-廃水) が達成できる可能性が示された。廃水処理システムの導入に当たっては、装置の維持管理に関わるエネルギー・コストを削減する事が重要である。本処理システムでは、廃水処理に伴い十分な量のエネルギーを得ることが可能であるため、開発途上国への技術導入を後押しすることが出来ると思われる。

2.5.2 総合的な性能評価 (既存廃水処理システムとの比較)

現在、タイにおける糖蜜系蒸留廃液の処理には、徐々にではあるが実規模のメタン発酵処理システムの導入が進んでいる。導入されている処理システムは、安定化池の構造をベースとした低負荷型UASBであり、2008年から2009年に5箇所の工場に導入され、その処理性能目標は、流入COD濃度が150,000 mgCOD/L以下において、55~65%のCOD除去率である。水質確保のための後段処理システムは付加されず、最終処理水の利用・処分方法については不明である。実際の処理データを見ると、流入廃水量が設計値よりも少ないために実HRTは90~180日前後となり、COD除去率は60-80%程度である (表13)。また、装置から回収したバイオガスを熱エネルギーとして利用している。

実際に導入が進んでいる実機と本研究で提案する技術と比較すると、実機はシンプルな構造であるため、建設

や運転にかかる労力は少なく済むことが大きな特長であるが、処理時間が長く、処理水に残存する有機物濃度も高い事が欠点であろう。本処理システムは、既存処理システムと比較すると、10倍程度的高速処理（省スペース化）が可能である。また、最終処理水質に関しては、嫌気性処理法であるUASBのみを使用しているため、良好な処理水質の確保は困難であるが、本処理システムを適用した場合には、2オーダーほど有機物濃度（BOD濃度）が低い良好な処理水質を得ることが出来る。本処理システムの開発で得た、硫化物阻害回避や高濃度汚泥保持等の基礎的知見に基づいて、開発途上国に導入可能な適地型処理システムの開発や既存システムの改善を行っていくことが必要であると考えられる。本研究を通じて、現地のバイオエタノール製造工場、所轄官庁である工業省とも情報交換を行っており、今後有機的な連携関係を維持していきたい。

2.6 まとめと今後の展望

本研究課題では、今後排出量の増大が見込まれる資源作物由来液状廃棄物（廃液）の一つとして、糖蜜系バイオエタノール蒸留廃液を対象としたコベネフィット型の廃水処理システムの開発を行うとともに、現在の廃液の不適切処理が及ぼす環境への影響評価を行った。

本研究では、前段処理として酸生成槽、中核処理として高負荷対応型メタン発酵法であるUSSB、後段処理としてUASBとDHSを適用したシステムによる糖蜜廃水の処理試験を実施した。また、本処理システムの最終処理水を液肥として利用した時の温室効果ガスの発生抑制効果と作物の生育に対する有効性の確認を行った。以下に、各サブテーマで得られた研究成果をまとめる。

サブテーマ1 高濃度糖蜜系バイオエタノール蒸留廃液の適切メタン発酵処理技術の開発

本研究では、糖蜜系蒸留廃液の処理への高負荷対応型

のメタン発酵法であるUSSBの適用と、その運転条件の最適化により、11~43 kgCOD/m³ dayの高負荷を許容出来ることが実証された。また、120,000 mgCOD/Lを超える高濃度廃水に対応可能な適切処理システムの開発に成功した。本処理システムの廃水処理性能を表14にまとめた。

[USSBの高有機物負荷対応]

本提案処理システムの中核処理技術であるUSSBは、長期間の連続運転試験において、最大有機物負荷43 kgCOD/m³ dayを達成し、COD除去率86.2%、メタン回収率80%の優れた処理性能を安定的に発揮した。この優れた性能の実現には、USSBの特長である装置の高さ方向に多段に設置したGSSにより、効率的なバイオガス排出が行われた結果、高濃度汚泥保持と硫化物阻害の低減（硫化水素の排出）が達成された事に寄るものと考えられる。

[USSBの保持汚泥性状の評価]

負荷43 kgCOD/gVSS day許容時では、USSBは約38.8 gVSS/Lの高濃度汚泥保持を達成した。このとき、装置下部の汚泥濃度は、60 gVSS/L以上に達していた。また、保持汚泥の大部分はグラニユール状の汚泥であり、SVI20 mL/gVSS以下の良好な沈降性を有していた。さらに、メタン生成活性は、水素基質で1.7 gCOD/gVSS day、酢酸基質で1.2 gCOD/gVSS dayとなり、保持汚泥へのメタン生成細菌群の集積化が効率的に行われた。

[処理水質]

有機物負荷43 kgCOD/gVSS day許容時（流入廃水濃度43,000 mgCOD/L）のUSSB処理水のCOD濃度は5,500 mg/Lであった。また、有機物濃度120,000 mgCOD/Lの高濃度廃水を供給した場合、USSBの有機物負荷は11 kgCOD/m³ dayとなり、処理水CODは29,500 mg/Lであった。後段UASBについては、高有機物負荷時の処理水質の安定化と付加的なメタン回収に効果的である事を確認した。また、省エネ型の好気性処理法であるDHSでは、最大流入

表14 本処理システムにおける代表的な処理水質データのまとめ

期間	流入廃水	糖蜜廃水		アルカリ剤	USSB			DHS	
	COD濃度 (gCOD/L)	カリウム濃度 (gK/L)	ナトリウム濃度 (gNa/L)	ナトリウム濃度 (gNa/L)	有機物負荷 (kgCOD/m ³ day)	処理水 COD(g/L)	処理水 BOD (g/L)	処理水 COD (g/L)	処理水 BOD(mg/L)
Phase 17	43	2.0	0.9	1.6	40-45	4-8	1.4	1.5-2.2	42
Phase 18	80	4.0	0.18	3.3	25-30	7-17	-	2.7-5.2	-
Phase 19'	120	6.0	0.26	6.6	8-12	23-33	13.7	3.1-5.3	25

有機物濃度の120,000 mgCOD/Lにおいて、COD 4,520 mg/L (BOD 25 mg/L) の良好な処理水質を達成する事が出来た。また、DHSでは有機物除去に加えて、優れたアンモニア除去性能 (除去率 >95%) を発揮し、処理水に残存するアンモニア性窒素濃度は検出限界以下 (<25 mgN/L) であった。

[硫化物阻害特性の評価]

液相の硫化物濃度とメタン生成活性の関係を評価したところ、両者には負の比例関係が認められた。pH 7.5 の条件における、メタン生成活性の50%阻害レベルの硫化物濃度は、水素基質で 500 mgS/L 程度、酢酸やプロピオン酸基質で650 mgS/L程度であった。

[硫化物除去効果の評価]

USSB における流入有機物濃度 40,000 mgCOD/L における硫酸塩濃度は 500 mgS/L であり、メタン生成活性への硫化物阻害が顕著に生じる濃度であったが、酸生成槽における硫化物除去によって 350 mgS/L まで低減し、さらに USSB から発生する大量のバイオガス (15 Nm³ biogas/m³ day) によって、高さ方向に設置した各 GSS から硫化物が硫化水素として効率的に除去され、処理水の硫化物濃度は約 110 mgS/L と低く維持されている事を確認した。そのため、本処理システムでは、硫酸塩を高濃度に含む糖蜜廃水の効率的かつ安定的なメタン発酵処理が可能であった。

[嫌気性処理に及ぼすカチオン阻害の影響評価]

糖蜜系蒸留廃水には高濃度にカチオンが含まれるため、嫌気性処理へのカチオン阻害の影響を把握する事は重要である。スクロース (糖蜜廃水に高濃度に含有) の分解活性は、カリウム濃度 8 gK/L で活性が概ね半減し、16 gK/L では、10% 程度まで減少することが確認された。一方、硫酸塩還元活性は、カリウム濃度が概ね16 gK/L の時に活性が半減し、31 gK/L になると、活性が10%以下に減少した。また、USSB 汚泥を用いて行った酢酸基質におけるメタン生成活性、カリウム濃度が概ね12 gK/L の時に半減し、ナトリウムを添加した場合は概ね9 gNa/L の時に半減した。以上の結果より、カチオンを多く含む廃水の嫌気性処理では、律速段階となりやすいメタン生成反応に加え、有機物分解の初期段階を担う酸生成反応 (糖分解反応) も顕著な阻害を受ける事が明らかになった。

[カチオン阻害の長期的影響評価]

カチオン阻害の長期的な影響評価のために新たに USSB を設けて実験を行った。

流入カチオン濃度を約 140 日かけて、カリウム濃度で 150 mM 程度にまで徐々に上昇させたが、保持汚泥のカチオン耐性の変化 (汚泥の馴致) は確認されなかった。

メタン生成活性が半減するカリウム濃度は、水素基質で約 600 mM (23.5 gK/L)、酢酸基質で約 300 mM (11.7 gK/L)、プロピオン酸基質で約 280 mM (10.9 gK/L) となった。酢酸基質におけるメタン生成活性へのカリウム阻害は、USSB 汚泥を用いた実験結果と同程度であることを確認した。本結果から、水素資化メタン生成細菌は、酢酸資化メタン生成細菌やプロピオン酸分解菌よりもカリウム阻害への耐性が高いことが確認された。

なお、阻害試験においてカチオン濃度上昇速度が速い条件 (1 分) では、比較的ゆっくりと濃度上昇が生じる条件 (3 時間) と比較し、阻害の影響が高まる事も確認された。

また、一度カチオン阻害を受けた汚泥のメタン生成活性は、培地のカチオン濃度を元のレベルまで低減させた場合でも、約 3 日のモニタリング期間では、元の状態にまで回復しなかった。

[提案処理システムの実廃水への適用]

提案処理システムの実廃水への適用可能性を評価するため、コンケン大学 (タイ) において糖蜜系バイオエタノール蒸留廃液 (Vinasse) を用いた連続処理試験を行った。USSB は、温度が 28.8°C の条件において、有機物負荷 17.0 kgCOD/m³ day を許容した。このときの有機物濃度は、流入廃水が 15,800 mgCOD/L、酸生成槽処理水が 11,100 mgCOD/L、USSB 処理水が 6,680 mgCOD/L (VFA 濃度: 酢酸 125 mgCOD/L、プロピオン酸 194 mgCOD/L、酪酸 49 mgCOD/L) であった。USSB のメタン回収率は 92.3% に達した。また、USSB は高活性のグラニューール汚泥を高濃度 (平均 63.7 gVSS/L) に保持出来ており、実廃水処理においても高い性能を発揮できる事が実証された。

サブテーマ2 処理水の循環利用と環境影響評価

本システムの処理水には難分解性の有機物や栄養塩類が含まれているため、サトウキビ栽培の灌漑用水/液肥としての循環利用の可能性評価をタイの試験圃場において

行った。

本処理システムの処理水を土壤に散布した場合、糖蜜廃液を直接散布した場合に比べて、土壤からのメタン生成フラックスの抑制効果を確認することが出来た。また、処理水の散布は、サトウキビの生育に対して、灌漑用水と同程度の効果がある事が確認された。

[温室効果ガス発生量の評価]

蒸留廃液を散布した系 (T2、T3) では、散布直後 (0日目) に土壤からの比較的高いメタン生成フラックス (516~545 $\mu\text{gCH}_4/\text{m}^2 \text{ hr}$) を確認した。また、処理水を散布した系 (T4) においても有意なメタン生成フラックス (352 $\mu\text{gCH}_4/\text{m}^2 \text{ hr}$) が確認された。これらのメタン生成フラックスは水田からのメタン生成フラックスと比較して小さく、また実験開始後3日でほぼゼロとなった事から、廃液や処理水の散布による温室効果ガスの生成にかかわる環境影響は小さい事が明らかになった。

また、亜酸化窒素生成フラックスの観測期間における最大値は、0日目の52~94 $\mu\text{gN}_2\text{O-N}/\text{m}^2 \text{ hr}$ であった。このとき、T1~4において明確な差が確認されなかった事から、栽培初期に添加した化学肥料由来の窒素源が亜酸化窒素の生成に関与していると考えられた。それゆえ蒸留廃液/処理水の散布の亜酸化窒素生成への影響は少ないと考えられる。

また、土壤が湿潤状態になると、メタン生成フラックスが増大したが、亜酸化窒素生成フラックスにはほとんど影響を及ぼさなかった。

[生育試験による液肥としての有効性評価]

廃液/処理水の散布がサトウキビの生育に及ぼす影響を評価したところ、最終的に得られた砂糖 (スクロース) の回収率で比較すると、処理水を利用した場合は、灌漑用水を利用した場合と同程度の生育が得られた事から、灌漑用水としての一定の効果が認められた。しかし、処理水散布による生育の明確な促進は確認できなかった。

[開発処理システムのエネルギー収率と温室効果ガス削減効果]

本研究で提案した糖蜜系蒸留廃液処理システムを導入した場合、優れたエネルギーの回収効率 (電力基準で収支比9.5~11) と大幅な温室効果ガスの発生抑制 (240-241 $\text{kgCO}_2/\text{m}^3\text{-廃水}$) が達成できる可能性が示された。本システムは、廃水処理に伴い十分な量のエネルギーを回収することが可能であるため、開発途上国への技術導入を後押しすることが出来る。

[既存の処理システム (低負荷UASB) との比較]

本システムは、実機導入されている安定化池の構造をベースとした低負荷型UASBと比較し、処理速度で約10倍高く、処理水の有機物濃度で約2オーダー低い、優れた処理性能を発揮する事が出来た。今後、本処理システムの開発で得た、硫化物阻害回避や高濃度汚泥保持等の基礎的知見に基づいて、開発途上国に導入可能な処理システムの開発や既存技術の最適化を図っていくことが必要であると考えられる。

今後の展望と課題

本研究を通じて、糖蜜系蒸留廃液処理の適切処理システムの実用化に向けての技術的な知見が得られた。以下に今後の研究の展望をまとめる。

[本研究で提案する処理システム]

本研究で開発した糖蜜廃水の処理システムは、酸生成槽、USSB、UASB、DHSから構成される。本処理システムを更に最適化していくためには、以下の様な取り組みが考えられる。

1) アルカリ剤の削減と処理の安定化

USSB 処理水もしくは UASB 処理水を流入廃水に混合して酸生成槽に流入させる事で、流入水に添加するアルカリ剤使用量を削減し、カチオン阻害の回避と薬品コストの抑制を図る。

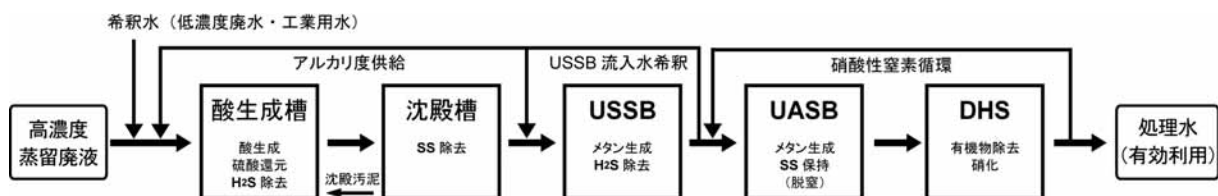


図28 本研究で提案する糖蜜系バイオエタノール廃水の適切処理システムのフロー概略図

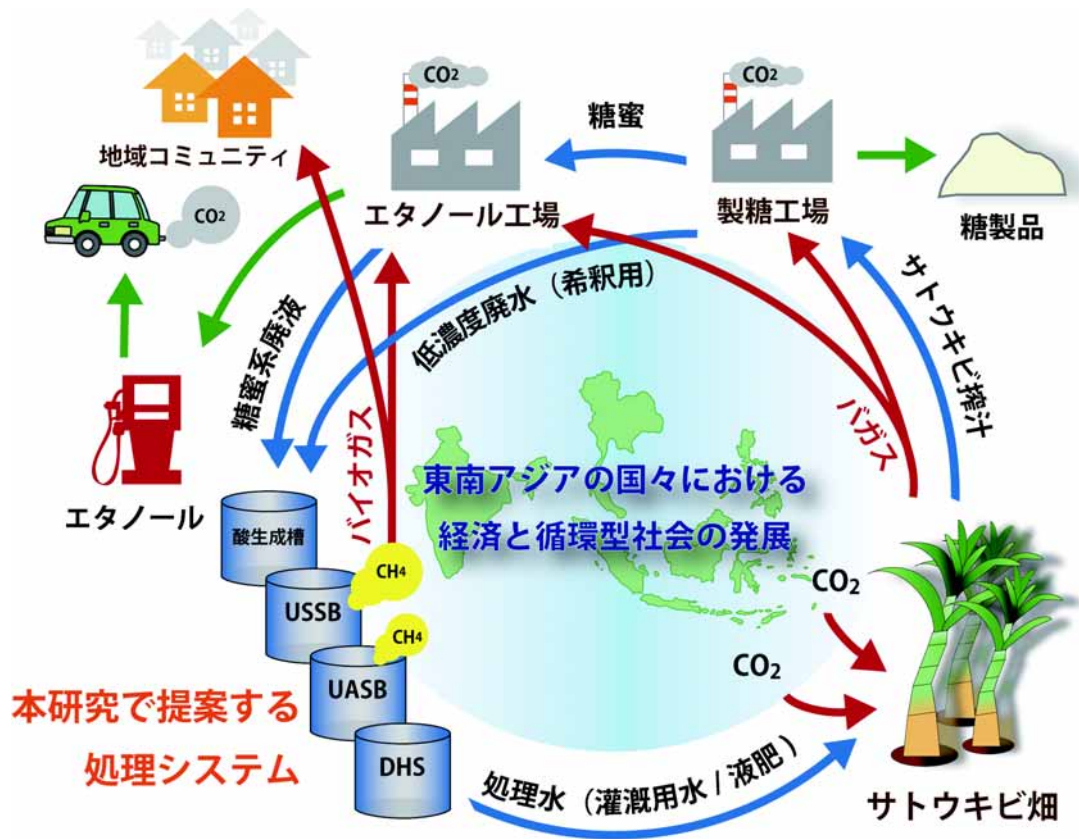


図29 本提案処理システムの導入による糖蜜系蒸留廃液の適切処理と資源循環

2) 窒素除去の促進

DHSで進行する硝化に加えて、本処理システムで脱窒を促進させる場合は、DHS処理水をUASBに供給し、残存有機物を電子供与体として利用する。

3) 処理の安定化と廃水有機物濃度：

流入廃水濃度は、必要とされる処理性能に応じて工業用水などで希釈する必要があるが、併設されている製糖工場から排出される有機物濃度の低い精製糖廃水などを利用して希釈する事で、希釈に用いる工業用水量を抑制し、カチオン濃度の低減を図る。最適化した本提案システムのフロー概略図を図28に示す。

4) エネルギーや廃水の循環利用：

廃水処理の結果得られたメタンの燃焼に伴い得られる熱や電力は製糖工場やバイオエタノール製造工場稼働のためのエネルギーとして利用できる。また既存電力網への電力供給を行う事も可能である。また製糖工場やバイオエタノール製造工場は、通常季節操業を行っているが、廃水からエネルギーを得ることで、精糖期間以外に製造活動を行う事が可能になる。

廃水処理後の処理水は灌漑用水 / 液肥として農地還元する事で資源循環を図る。

本提案処理システムの導入による糖蜜系蒸留廃液の適切処理と資源循環への寄与に関する構想図を図29に示す。

[資源由来作物廃水への適用種の拡大]

本研究において、酸生成槽、USSB、UASB、DHSを組み合わせた廃水処理技術の開発を進めた結果、糖蜜廃水への適用において優れた処理性能を発揮した。今後、東南アジア地域において発生量が増大するゴム製造廃液、パーム油製造廃液、製糖廃液などに対して、本処理システムをベースとして技術の最適化・適用を図る事で、資源作物由来液状廃棄物（廃液）の処理における標準処理技術としての確立を目指す。

[栄養塩除去への対応]

本処理システムにおける栄養塩の除去に関しては、後段DHSが優れた硝化性能を発揮したが、脱窒に考慮した

システム構成を採用しなかったため、効果的な窒素除去は出来なかった。また、リンに関しても処理水に残存した。このため、閉鎖性水域への処理水の排出を行う場合、窒素およびリン除去を行うための技術改良・システム最適化を施す必要がある。

[最終処理水の脱色処理]

糖蜜系蒸留廃水の最終処理水は、濃い茶褐色を呈しているため、過酸化水素水などを用いた脱色処理が必要であるが、できるだけコストを抑えた処理技術を確立するため、熱の有効な利用方法などを検討し、最適な脱色方法の確認を行う必要がある。

[廃水の有効的な活用方法の検討]

糖蜜系蒸留廃水の処理水は、窒素・リン・カリウムなどの栄養塩を多く含むため、灌漑用水/液肥としての有効利用の検討を行ったが、作物生育への明確な効果は確認できなかった。様々な条件における施肥効果を評価して、有効的な活用法を今後検討する必要がある。

[適地技術の開発・技術の最適化]

本研究で開発した糖蜜系蒸留廃水を対象とした処理システムは、高濃度の廃水に対して、高いメタン回収効率と有機物除去能を発揮した。今後、本開発技術をベースとした実機の導入を進めて行くためには、現地の経済状況、技術レベルに合わせたシステムの最適化（例えば装置の簡略化による装置建設や維持管理に関わるコストを低減等）を検討していく必要がある。そのためには、今後も現地の研究機関、企業、関連省庁との有機的な連携を図ることが重要である。

[資料]

I 研究の組織と研究課題の構成

1 研究の組織

[A 研究担当者] (現在の職員の現職, 転出者は転出時の職)

地域環境研究センター

地域環境技術システム研究室

珠坪一晃

小野寺崇

窪田恵一

佐瀬信哉

湖沼・河川環境研究室

富岡典子

資源循環・廃棄物研究センター

環境修復再生技術研究室

徐開欽

蛭江美孝

[B 共同研究者]

山口隆司 (長岡技術科学大学)

(平成21年度～23年度)

角野晴彦 (岐阜工業高等専門学校)

(平成21年度～23年度)

Pairaya Choeisai (Khon Kaen University, Thailand)

(平成21年度～23年度)

Wilasinee Yoochatchaval (King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand) (平成21年度～23年度)

[C 研究生]

佐藤壮 (長岡技術科学大学)

(平成22年度)

坂本健一 (長岡技術科学大学)

(平成23年度)

馬島孝治 (岐阜工業高等専門学校)

(平成23年度)

2 研究課題の構成

サブテーマ：1 高濃度糖蜜系バイオエタノール蒸留廃液の適切メタン発酵処理技術の開発

珠坪一晃、小野寺崇、窪田恵一、佐瀬信哉、富岡典子、徐開欽、蛭江美孝、山口隆司、角野晴彦、Pairaya Choeisai、Wilasinee Yoochatchaval

サブテーマ2：処理水の循環利用と環境影響評価

珠坪一晃、小野寺崇、窪田恵一、Pairaya Choeisai、Wilasinee Yoochatchaval

II 研究成果発表一覧

1 誌上発表

発表者・(刊年)・題目・掲載誌・巻(号)・頁

Hatamoto M., Nagai H., Sato K., Takahashi M., Kawakami S., Choeisai P. K., Syutsubo K., Ohashi A., Yamaguchi T. (2012) Rubber and Methane Recovery from Deproteinized Natural Rubber Wastewater by Coagulation Pre-treatment and Anaerobic Treatment. *Int. J. Environ. Res.* 6 (3), 577-584

射手園章吾, 久保田健吾, 谷川大輔, 珠坪一晃, 関口勇地, 山口隆司, 原田秀樹 (2011) 微生物コミュニティレベルでみる高級脂肪酸阻害メカニズム. *土木学会論文集G (環境)*, 67 (7), III_51-III_57

Jitkam N., Choeisai P., Syutsubo K., Sinlapanoraset K., Yoochatchawal W. (2012) Primary Treatment of Sugarcane Vinsasse by 2-Phase Multi-Stage UASB with Recirculation Systems during Start-up Period. *Thai Env. Eng. Journal* (in press)

熊倉真也, 佐藤浩太, 山下拓也, 幡本将史, Pairaya Kucivilize Choeisai, 珠坪一晃, 荒木信夫, 山崎慎一, 山口隆司 (2010) 2槽式UASB反応槽とDHS反応槽による高濃度硫酸塩含有天然ゴム製造廃液の連続処理. *環境工学研究論文集*, 47, 579-584

角野晴彦, 和田桂児, 珠坪一晃, 山口隆司, 原田秀樹, 大橋晶良 (2011) AnDHSおよびUASBリアクターによるメタノール含有排水処理. *土木学会論文集G (環境)*, 67 (3), 114-122

永井寛之, 佐藤浩太, 幡本将史, 渡邊高子, Pairaya Kucivilize Choeisai, 珠坪一晃, 大橋晶良, 山口隆司 (2010) 脱タンパク質化天然ゴム廃液の再資源化処理-カルシウムを用いた前処理と嫌気性処理-. *環境工学研究論文集*, 47, 609-614

Onodera T., Sase S., Choeisai P., Yoochatchawal W., Sumino H., Yamaguchi T., Ebie Y., Xu K-Q., Tomioka N., Syutsubo K. (2011) High rate treatment of molasses wastewater by combination of an acidification reactor and a USSB reactor. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46 (14), 1721-1731

Onodera T., Sase S., Choeisai P., Yoochatchawal W., Sumino H., Yamaguchi T., Ebie Y., Xu K., Tomioka N., Syutsubo K. (2012) Evaluation of process performance and sludge properties of an up-flow staged sludge blanket (USSB) reactor for treatment of molasses wastewater. *Int. J. Environ. Res.* 6(4), 1015-1024

渋谷幸子, 久保田健吾, 谷川大輔, 射手園章吾, 珠坪一晃, 山口隆司, 関口勇地, S.S.Chen, M.F.M.Yunus, 原田秀樹 (2011) パームオイル圧搾廃液 (POME) を処理する密閉型嫌気性消化槽の処理特性と微生物群集構造. *土木学会論文集G (環境)*, 67 (7), III_59-III_67

Sinlapanoraset K., Choeisai P., Syutsubo K., Jitkam N., Yoochatchawal W. (2012) Post Treatment of Pre-Treated Vinsasse by Combination of UASB and Curtain Type DHS during Start-up Period. *Thai Env. Eng. Journal* (in press)

Yoochatchawal W., Kumakura S., Tanikawa D., Yamaguchi T., Yunus M.F.M., Chen S.S., Kubota K., Harada H., Syutsubo K. (2011) Anaerobic degradation of palm oil mill effluent (POME). *Water Science and Technology*, 64 (10), 2001-2008

[総説]

珠坪一晃 (2011) 省エネルギーと資源循環を可能にする次世代型排水処理技術の開発. *産業と環境*, 38 (9), 61-65

2 口頭発表

発表者・(暦年)・題目・学会等名称・予稿集名・頁

平岡大雅, 山口隆司, 長野晃弘, 河合俊和, 鈴木雅人, 珠坪一晃, 山崎慎一, 荒木信夫 (2009) 嫌気性生物処理を主体としたバイオエタノール製造工程廃水の処理に関する研究. 第64回土木学会年次学術講演会, 同講演概要集, 109-110

平岡大雅, 山口隆司, 長野晃弘, 河合俊和, 鈴木雅人, 珠坪一晃, 山崎慎一, 荒木信夫 (2010) バイオエタノール製造工程廃水の生物学的処理に関する研究. 第44回日本水環境学会年会, 同講演集, 380

射手園章吾, 谷川大輔, 久保田健吾, 原田秀樹, 珠坪一晃, 関口勇地, 山口隆司 (2011) 微生物コミュニティレベルで診る高級脂肪酸阻害特性. 第45回日本水環境学会年会, 第45回日本水環境学会年会講演集, 154

Janguangsee R., Choeisai P., Syutsubo K., Yamaguchi T. (2012) Decolorization of sugarcane molasses vinasse by hydrogen peroxide with heat, Proceeding of The 4th Khon Kaen University International Engineering Conference (KKU-IENC 2012), 615-618

川内真, 久保田健吾, 谷川大輔, 李玉友, 原田秀樹, 珠坪一晃, 山口隆司, 関口勇地 (2009) 嫌気性ラグーンにおけるパームオイル圧搾廃液 (POME) 分解挙動. 第64回土木学会年次学術講演会, 同講演概要集, 415-416

川内真, 久保田健吾, 谷川大輔, 李玉友, 原田秀樹, 珠坪一晃, 山口隆司, 関口勇地, Chen Sau Soon (2009) パームオイル圧搾廃液 (POME) を処理する嫌気性ラグーンの調査. 第43回日本水環境学会年会, 同講演集, 255

川内真, 久保田健吾, 谷川大輔, 李玉友, 原田秀樹, 珠坪一晃, 山口隆司, 関口勇地 (2010) パームオイル圧搾廃液 (POME) を処理する嫌気性ラグーンの微生物群集構造. 第44回日本水環境学会年会, 同講演集, 272

熊倉真也, 佐藤浩太, 渡邊高子, 高橋優信, 山口隆司, Choeisai P.K., 珠坪一晃 (2010) 天然ゴム製造工程における廃液の処理. 第44回日本水環境学会年会, 同講演集, 518

Kubota K., Tanikawa D., Kawauchi M., Syutsubo K., Sekiguchi Y., Yunus M.F.M., Chen S.S., Yamaguchi T., Harada H. (2010) Methane emission from palm oil mill effluent (POME)-treating anaerobic lagoons and microbial community structures involved in POME-Degradation. 12th World Congr. Anaerobic Dig., Proceedings

熊倉真也, 山下拓也, 高橋優信, 川上周司, 山口隆司, Pairaya Kucivilize Choeisai, 珠坪一晃 (2010) 2槽式UASBとDHSによる高度硫酸塩含有天然ゴム廃液の処理特性評価と菌叢解析. 土木学会第65回年次学術講演会, 同予稿集, 107-108

熊倉真也, 山下拓也, 高橋優信, 幡本将史, 川上周司, 山口隆司, Pairaya K. Choeisai, 珠坪一晃 (2011) UASBとDHSによる天然ゴム製造工程廃液の処理特性と現行法との比較. 第45回日本水環境学会年会, 第45回日本水環境学会年会講演集, 276

永田将弘, 佐瀬信哉, 山口隆司, 珠坪一晃, 荒木信夫, 長野晃弘 (2009) バイオエタノール製造廃水のUASB+DHSによる有機物除去. 第27回土木学会関東支部新潟会研究調査発表会, 同要旨集, 404-405

永田将弘, 佐瀬信哉, 杉江恒彦, Rossetto L., 高橋優信, 山口隆司, 荒木信夫, 珠坪一晃, 長野晃弘 (2010) UASB/DHSプロセスによるバイオエタノール製造廃水処理. 第44回日本水環境学会年会, 同講演集, 62

永田将弘, 佐瀬信哉, Laura Rossetto, 高橋優信, 川上周司, 山口隆司, 珠坪一晃, 荒木信夫, 長野晃弘 (2010) UASB/DHSプロセスのバイオエタノール製造工程から排出される洗缶廃水処理への適用. 土木学会第65回年次学術講演会, 同予稿集, 99-100

永田将弘, 山下拓也, Pattananuwat Narin, 川上周司, 高橋優信, 山口隆司, 荒木信夫, 珠坪一晃, 長野晃弘 (2011) バイオエタノール製造工程から排出される洗缶廃水を対象とした処理システムの開発. 第45回日本水環境学会年会, 第45回日本水環境学会年会講演集, 283

中村明靖, 山口隆司, 関口勇地, 珠坪一晃, 谷川大輔, 久保田健吾, 原田秀樹 (2011) パームオイル製造廃水 (POME) 処理RABR (可逆流嫌気バツフルリアクター) 内の微生物群集構造解析. 第45回日本水環境学会年会, 第45回日本水環境学会年会講演集, 156

Onodera T., Sase S., Choeisai K.P., Yoochatchaval W., Sumino H., Yamaguchi T., Ebie Y., Xu K-Q., Tomioka N., Syutsubo K. (2011) Development of appropriate anaerobic treatment technology of molasses wastewater. Anaerobic Digestion Asia 2010, Proceeding, 132-143

小野寺崇, 珠坪一晃, 佐瀬信哉, 佐藤壮, 山口隆司, 角野晴彦 (2011) 有機性廃水のメタン発酵処理におけるカチオン阻害の影響評価. 第45回日本水環境学会年会, 第45回日本水環境学会年会講演集, 399

Onodera T., Sase S., Choeisai P., Yoochatchaval W., Sumino H., Yamaguchi T., Ebie Y., Xu K., Tomioka N., Syutsubo K. (2011) Characteristics of retained sludge in a USSB reactor for the treatment of molasses wastewater. The 4th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, Abstracts of The 4th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition Toward sustainable water supply and recycling systems

小野寺崇, 佐瀬信哉, Choeisai P., Yoochatchaval W., 角野晴彦, 山口隆司, 蛭江美孝, 徐開欽, 富岡典子, 珠坪一晃 (2011) 糖蜜系廃液の嫌気性処理におけるカチオン阻害特性の評価. 第48回環境工学研究フォーラム, 第48回環境工学研究フォーラム講演集, 106-108

小野寺崇, 蛭江美孝, 徐開欽, 珠坪一晃, 佐藤壮, 山口隆司, 角野晴彦, チョエイサイ パイラヤ, ユーチャッチャ ヴン ウィラシニー (2012) 糖蜜系廃水のメタン発酵処理におけるカチオン阻害の影響評価. 第46回日本水環境学会年会, 第46回日本水環境学会年会講演集, 374

Pattanauwat N., Kawai T., Nagai Y., Nakajima H., Syutsubo K., Choeisai P., Araki N., Yamazaki S., Harada H., Yamaguchi T. (2009) Development of combined two-Phase UASB and DHS system for the treatment of molasses spentwash wastewater. 3rd IWA-ASPIRE Conf.Exhib., Proceedings, M1-0-3

佐瀬信哉, 永田将弘, 山口隆司, 珠坪一晃, 長野晃弘, 荒木信夫 (2009) UASB と DHS を用いた糖蜜系廃水処理における窒素除去の評価. 第27回土木学会関東支部新潟会研究調査発表会, 同要旨集, 406-407

珠坪一晃, Yoochatchaval W., 窪田恵一, 熊倉真也, 山口隆司, 谷川大輔, 久保田健吾, 原田秀樹 (2009) パームオイル製造廃液 (POME) の嫌気分解特性の評価. 第46回環境工学研究フォーラム, 同講演集, 105-107 <第46回環境工学研究フォーラム優秀ポスター賞受賞>

角野晴彦, 大岩勇太, 珠坪一晃, 原田秀樹, 大橋晶良 (2009) 硫黄担体を用いた脱窒リアクターにおける生物膜の特性. 第64回土木学会年次学術講演会, 同講演概要集, 103-104

佐藤浩太, 渡邊高子, 山口隆司, 永井寛之, 珠坪一晃, チョイサイ クーシヴィライ パイラヤ (2009) 脱タンパク質化天然ゴム製造工程廃液を対象とした資源回収型廃液処理システムの開発. 土木学会第64回年次学術講演会, 同講演概要集, 111-112

佐藤浩太, 熊倉真也, 山下拓也, 山口隆司, Choeisai P.K., 珠坪一晃 (2010) 2槽式UASBとDHSによる高濃度硫酸塩含有天然ゴム廃液の処理特性及び生物安定池法との比較. 第44回日本水環境学会年会, 同講演集, 61

佐瀬信哉, 窪田恵一, 山口隆司, 珠坪一晃, Yoochatchaval W., Choeisai P.K., 角野晴彦 (2010) 糖蜜系模擬廃水の適切処理法の検討. 第44回日本水環境学会年会, 同講演集, 382

佐瀬信哉, 小野寺崇, 山口隆司, 角野晴彦, Pairaya C., 蛭江美孝, 徐開欽, 富岡典子, 珠坪一晃 (2010) 糖蜜系廃水の適切処理技術の開発. 第47回環境工学研究フォーラム, 同講演集, 91-93

渋谷幸子, 久保田健吾, 谷川大輔, 射手園章吾, 原田秀樹, 珠坪一晃, 山口隆司, 関口勇地, CHEN S.S., YUNUS M.F.M. (2011) パームオイル圧搾廃液を処理する密閉型嫌気性消化槽の処理性能評価と微生物群集構造解析. 第45回日本水環境学会年会, 第45回日本水環境学会年会講演集, 148

珠坪一晃, 窪田恵一, 中村明靖, 山口隆司, 関口勇地, 谷川大輔, 久保田健吾, 原田秀樹 (2011) パーム油製造廃水 (POME) の嫌気分解特性の評価. 第45回日本水環境学会年会, 第45回日本水環境学会年会講演集, 284

佐瀬信哉, 山口隆司, 角野晴彦, 小野寺崇, 蛭江美孝, 徐開欽, 富岡典子, 珠坪一晃, Pairaya Choeisai, Wilasinee Yoochatchaval (2011) 酸生成槽と高負担型メタン発酵槽 (MS-UASB) の組み合わせによる糖蜜系廃水の処理. 第45回日本水環境学会年会, 第45回日本水環境学会年会講演集, 398

Syutsubo K., Yoochatchaval W., Tanikawa D., Yamaguchi T., Yunus M.F.M., Chen S.S., Kubota K., Harada H. (2011) Microbial Characteristic of Anaerobic Consortia for Degradation of Palm Oil Mill Effluent (POME) and Long Chain Fatty Acid(LCFA). The 4th IWA-ASPIRE Conference and Exhibition, Abstracts of The 4th IWA-ASPIRE Conference and Exhibition , 486

Syutsubo K., Onodera T., Ebie Y., Xu K-Q., Tomioka N., Choeisai P., Yoochatchaval W., Sumino H., Yamaguchi T. (2012) Development of appropriate treatment technology for molasses based wastewater. The 46th Annual Conference of Japan Society on Water Environment, Abstracts of The 46th Annual Conference of Japan Society on Water Environment, 373

高石有希子, 馬島孝治, 藤井英貴, 角野晴彦, 珠坪一晃, 大橋晶良, 原田秀樹 (2011) DHSリアクターによる食品系工場排水の処理性能の評価. 第45回日本水環境学会年会, 第45回日本水環境学会年会講演集, 285

谷川大輔, 久保田健吾, 原田秀樹, 山口隆司, 珠坪一晃, 関口勇地, Chen Sau Soon, Yunus M.F.M. (2011) 可逆流嫌気性バツフル反応器 (RABR) を用いたパームオイル圧搾廃液 (POME) の連続高速処理. 第45回日本水環境学会年会, 第45回日本水環境学会年会講演集, 401

Tanikawa D., Yamashita T., Hatamoto M., Takahashi M., Choeisai P.K., Syutsubo K., Yamaguchi T. (2012) Rubber recovery and sodium dodecyl sulfate (SDS) removal from deprotenized natural rubber (DPNR) wastewater. The 1st International GIGAKU Conference in Nagaoka(IGCN), Abstracts of The 1st International GIGAKU Conference in Nagaoka(IGCN), 174

Yoochatchaval W., Kumakura S., Tsushima I., Kubota K., Nagata M., Yamaguchi T., Syutsubo K. (2009) Characteristic of anaerobic degradation of Palm Oil Mill Effluent(POME). Int.Symp.Green Technol.Global Carbon Cycle Asia, Proceedings, 187

Yoochatchaval W., Kumakura S., Tanikawa D., Yamaguchi T., Yunus M.F.M., Chen S.S., Kubota K., Harada H., Syutsubo K. (2010) Characteristic of anaerobic degradation of palm oil mill effluent(POME). 12th World Congr.Anaerobic Dig., Proceedings

山下拓也, 熊倉真也, 高橋優信, 幡本将史, 川上周司, 山口隆司, クーシヴィライ チョエイサイ パイラヤ, 珠坪一晃 (2011) 高濃度硫酸塩含有天然ゴム廃液を処理する2槽式UASB-DHSシステムの処理特性評価. 第45回日本水環境学会年会, 第45回日本水環境学会年会講演集, 395

[招待講演]

Syutsubo K., Tanikawa D., Fukuda M., Yamaguchi T. (2012) Development of appropriate wastewater treatment technology for reductions of energy consumption and green house gas emission; application for natural rubber wastewater. The 1st International GIGAKU Conference in Nagaoka(IGCN), Abstracts of The 1st International GIGAKU Conference in Nagaoka(IGCN), 21

Syutsubo K., Onodera T., Kubota K., Kucivilize Choeisai P., Kaewpradit W., Yoochatchaval W., Khodphuvieng J., Prammanee P. (2012) Development of appropriate treatment technology for molasses based wastewater, Proceedings of The 4th Khon Kaen University International Engineering Conference (KKU-IENC 2012), 588-593

3 受賞

第46回環境工学研究フォーラム自由投稿セッション賞, パームオイル製造廃液 (POME) の嫌気分解特性の評価

NIES RESEARCH PROJECT REPORT FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

国立環境研究所研究プロジェクト報告
SR-100-2012

平成 24 年 9 月 30 日発行

編 集 国立環境研究所 編集委員会

発 行 独立行政法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川16番2
電話 029-850-2343 (ダイヤルイン)

印 刷 株式会社コムラ

〒501-2517 岐阜市三輪ぷりんとぴあ3

Published by the National Institute for Environmental Studies
16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan
September 2012

無断転載を禁じます

リサイクル適性の表示：紙へリサイクル可

本冊子は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料「Aランク」のみを用いて作製しています。

