

令和 2 年 7 月 13 日現在

機関番号：57701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06626

研究課題名(和文) 地下水温度コントロールによる創・省エネルギー型廃水処理システムの構築

研究課題名(英文) Construction of energy-saving wastewater treatment system by controlling groundwater temperature

研究代表者

山田 真義 (Yamada, Masayoshi)

鹿児島工業高等専門学校・都市環境デザイン工学科・准教授

研究者番号：80469593

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、醤油製造工程から排出される醤油製造排水を対象に20℃に保ったUASB反応器と常温DHS反応器を組み合わせた処理システムにより、連続処理実験を行った。その結果、低温(20℃) UASB-常温DHSシステムは、Na<sup>+</sup>濃度約4 g/L、流入COD濃度7800±940 mgCOD/Lの供給廃水に対して、UASB反応器におけるCOD容積負荷29±5.0 kgCOD/m<sup>3</sup>/dを許容可能であり、そのCOD除去率は81±1.3%であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義  
各種食品製造工場において高濃度有機性廃水が排出されているが、一般的には活性汚泥処理プロセス等の好気性処理されている。しかし、曝気動力にエネルギーが必要であり、エネルギー効率が悪いため、持続型社会を構築するためにも効率的な処理方法が求められている。本研究では、醤油製造工程から排出される低温高濃度有機性・高塩濃度含有廃水である醤油製造実廃水等に低温(20℃) UASB-常温DHSシステムを適用させた。

研究成果の概要(英文)：In this study, continuous treatment experiment was conducted for soy-sauce production wastewater using a treatment system combining a psychrophilic (20℃) up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor and a down-flow hanging sponge reactor under ambient temperature. The COD removal rate of 81 ± 1.3% was achieved at a 29 ± 5 kgCOD/m<sup>3</sup>/day organic loading rate (7,800 ± 940 mgCOD/L and 4gNa<sup>+</sup>/L as influent actual soy-sauce based wastewater) in the UASB reactor.

研究分野：環境工学

キーワード：メタン発酵 UASB-DHSシステム COD容積負荷 メタン生成活性試験

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

醤油は日本に古くから存在する調味料の一つであり、日本国内における 1,169 工場において、約 76 万 KL 生産されている (2018 年時点)<sup>1)</sup>。醤油の製造方法は主として本醸造方式が全体の約 9 割を占め、その製造工程では、各工程から醤油粕、醤油油、廃水が発生する。醤油粕及び醤油油については、飼料化、肥料化、代替燃料としての活用が 2014 年以降 100% に達している<sup>2)</sup>。一方で、廃水については、主に醤油製造工程全体から発生する廃水 (以下、総合廃水とする) と、最終段階で製品の珪藻土ろ過を行う際に発生する廃水 (以下、醤油製造廃水とする) の 2 つが存在する。総合廃水については活性汚泥法で処理が行われているが、醤油製造廃水は COD 濃度が約 100,000~150,000 mgCOD/L、Na<sup>+</sup>濃度が約 50 g/L と高い濃度であり、活性汚泥法での処理ではエネルギー効率が悪いというデメリットが存在する<sup>3)</sup>。また、醤油製造廃水は、透明度が低く、特有の色や臭い、高い有機物濃度及び塩濃度をもつ有機性廃水であり再利用はほぼ行われていない。

本研究室では、Up-flow anaerobic sludge blanket (以下、UASB とする) 反応器に代表される嫌気性メタン発酵処理技術による処理システムの構築を行ってきた。嫌気性メタン発酵処理は様々な高濃度有機性廃水に適用でき、その処理過程でメタンガスとしてエネルギーを回収できる。しかし、嫌気性メタン発酵処理のみでは規定の排水処理基準を十分に満たすことは困難である。そこで、嫌気性メタン発酵処理により有機物濃度が低減された廃水を曝気不要で省エネルギーの好気性処理が可能な Down-flow hanging sponge (以下、DHS とする) 反応器を用いて後段処理することで、上記問題を解決する処理システムとして提案することができる。

嫌気性メタン発酵処理を用いた廃水処理プロセスでは、一般的に、中温 (37 °C) 条件下での運転が用いられているが、産業廃水は低温で排出されることが多く、その加温にはエネルギーを要する<sup>4)</sup>。醤油製造工場では原料の洗浄に地下水を利用することが多い。この地下水は年間を通して 16~20°C 前後 (平均約 18°C) と水温の変化が少ないため<sup>5)</sup>、UASB 反応器の温度維持に地下水を利用することができれば、反応器内の温度維持に使用する電力消費量を抑えることができ、安定した温度管理下で醤油製造廃水のメタン発酵処理が可能となる。近年では、低温 (17~19°C) 条件下における飲料廃水の高負荷メタン発酵処理を達成するなど、その可能性が示唆されている<sup>6)</sup>。また、本研究では、先行研究として市販の醤油から作成した模擬醤油製造廃水の低温 (20°C) 条件下での UASB-DHS システムによる連続処理実験を行った。その結果、高有機物負荷 (26 kgCOD/m<sup>3</sup>/d) においても 90% 程度の COD 除去率を達成したことから、本システムの醤油製造廃水への適応の可能性が見込まれている<sup>7)</sup>。

### 2. 研究の目的

醤油製造過程の珪藻土ろ過工程から排出される高濃度有機性廃水を含む 10,000 mgCOD/L 程度の低温高濃度有機性実廃水を処理する嫌気性処理装置、特に UASB 反応器を 18°C~20°C の地下水による温度管理による低ランニングコスト化を連続処理で行い、ランニングコスト低減化技術開発を行うことや、低温メタン発酵を行うことにより好気性処理や中温および高温嫌気性処理よりも余剰汚泥の生成量の抑制を行い、余剰汚泥発生を最小限にとどめる UASB-DHS システムの連続処理実験を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) 連続処理実験装置

図 1 に UASB-DHS システムの概要図を示す。また表 1 に醤油製造廃水の組成を示す。Gas Solids Separator (GSS、以下 GSS とする) を含めない UASB 反応器の液容積及び DHS 反応器のスポンジ容積は各々 7.0 L、20.8 L とした。DHS 反応器に使用したスポンジ担体は、ポリウレタン製で一辺が 34 mm の立方体スポンジをポリエチレン製ネットリング (内径 φ31 mm×高さ 34 mm) に挿入したものを扱い、DHS 反応器容積 (44 L) に対して充填率 47% となるよう充填した。UASB 反応器の槽内は 20°C に制御し、DHS 反応器は無加温とした。UASB 反応器の植種汚泥は低温条件 (20°C) で模擬醤油製造廃水を塩濃度約 3.5 gNa<sup>+</sup>/L、流入 COD 濃度 6,500±900 mgCOD/L 及び UASB 反応器の COD 容積負荷 (OLR: Organic Loading Rate 以下、OLR とする) 26±3.6 kgCOD/m<sup>3</sup>/d の条件下において 87±7% の COD 除去率を達成して

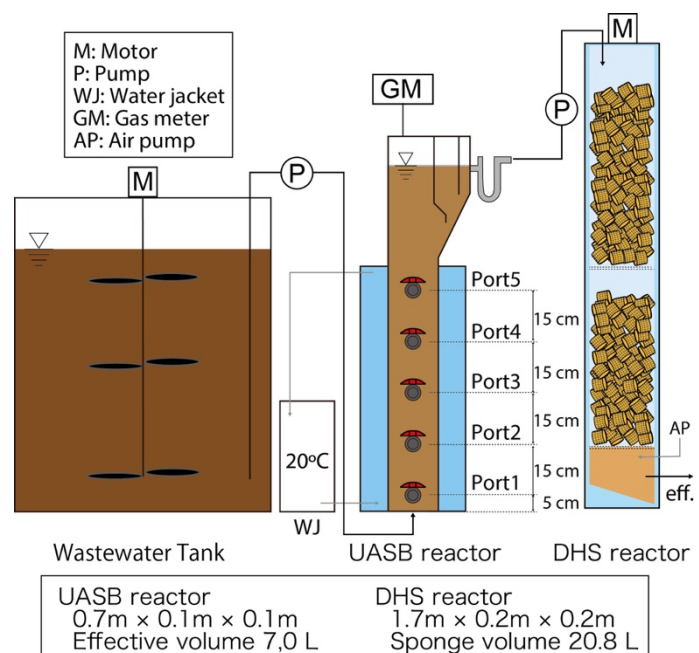


図 1 UASB-DHS 単独処理システムの概要図

いる UASB 反応器のグラニュール汚泥を用い、DHS 反応器には下水処理場の返送汚泥を用いた<sup>7)</sup>。本研究では、実際の醤油製造工場から発生した醤油製造廃水を水道水で約 25~16 倍に希釈して供給 COD 濃度を調整し使用した。醤油製造廃水は pH4.8 程度の酸性廃水であることから、メタン発酵の至適 pH 範囲 6.5~8.2 の範囲内に調整するために、供給廃水の pH を 24%濃度の NaOH を用いて pH が 6.5 以上になるように適宜投入した。

### (2) 運転条件

表 2 に全運転 548 日間における UASB 反応器の運転条件を示す。本研究では、UASB 反応器の最大許容 OLR を調査するために、供給廃水の COD 濃度の増加と水理学的滞留時間 (Hydraulic Retention Time : HRT、以下、HRT) の短縮を行い、OLR を  $4.3\pm 0.8$  から  $45.0\pm 3.3$  kgCOD/m<sup>3</sup>/d まで増加させ運転を行った。発生したバイオガスによる UASB 反応器内保持汚泥の流出を防ぐため、原水槽に高級アルコール系の消泡剤 (アンチフロス M-8、ゲンブ) を原水量に対し 0.02% で添加した。

### (3) 分析方法

水質分析は原水、UASB 処理水、及び DHS 処理水について行った。溶解性成分の分析はガラス繊維ろ紙 (0.45 μm、GB140、ADVANTEC) でろ過した後の試料を用いた。pH は、ポータブル pH 計 (HM-30P、TOA-DKK) で測定した。全 COD (以下、COD とする) 及び溶解性 COD は重クロム酸カリウムによる酸素要求量 (DR2700、HACH) により測定した。SS、VSS、MLSS、及び MLVSS の測定は下水試験方法に準拠した<sup>8)</sup>。溶解性試料に含まれる揮発性脂肪酸 (VFAs : Volatile Fatty Acids、以下、VFAs とする) については酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸について測定し、FID 型ガスクロマトグラフ (GC-8A、島津製作所) を用いた。測定条件はキャリアガスを高純度窒素 (99.995%)、充填剤にサーモン 3000、カラム温度 125°C、注入口及び検出器温度 200°C とした。発生バイオガスは脱硫処理を行った後に湿式ガスメーター (W-NK-0.5B、シナガワ) で生成ガス量を測定した。バイオガス中の組成 (CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>) は TCD 型ガスクロマトグラフ (GC-8A IT、島津製作所) で測定した。測定条件はキャリアガスを高純度アルゴン (99.998%)、充填剤にユニビース C、カラム温度 145°C、注入口及び検出器温度 150°C とした。廃水中の Na<sup>+</sup> は液体イオンクロマトグラフ (ICA-2000、TOA-DKK) で測定した。測定条件は溶離液を 4.0 mM 硝酸、カラム温度 37°C、セル温度 40°C とした。また、UASB 反応器内保持汚泥の Na<sup>+</sup> による阻害調査のため、メタン生成活性試験を行った。基質は、水素、酢酸の 2 種類とした。詳細の手順は珠坪ら<sup>9)</sup>に準じ、pH はリン酸緩衝液で調整し、微調整は塩酸を用いた。

### (4) 微生物相解析

原水槽側面、底部からバイオフィームを採取し、1×PBS で 3 回洗浄した後に、-20°C で保存した。DNA 抽出は FastDNA SPIN KIT for SOIL (MP Biomedicals) を用いて行った。PCR 増幅は原核生物を対象とした Univ515F-Univ909R を用いた。PCR 増幅産物は精製後、MiSeq (V3、600 サイクル、Illumina) に供した。DNA シークエンスデータは QIIME2 を用いて解析した。

## 4. 研究成果

### (1) 20°C 条件下での醤油製造実廃水のメタン発酵連続処理実験

図 2 に UASB-DHS システムの連続処理実験結果を示す。Phase1 (0~25 日) では、醤油製造廃水へ汚泥を馴化させるために、HRT を 27 時間、UASB 反応器の OLR を  $4.3\pm 0.8$  kgCOD/m<sup>3</sup>/d に設定し、連続処理実験を開始した。Phase1 では、UASB 反応器の流入 COD 濃度  $4,300\pm 700$  mgCOD/L、流入 Na<sup>+</sup> 濃度約 2 g/L の条件下で、UASB 反応器及びシステム全体の COD 除去率は各々  $69\pm 4.2\%$ 、 $82\pm 6.5\%$  を示した。Phase2 (26~66 日) では、HRT を 27 時間から 9 時間に短縮し、UASB 反応器の OLR を  $4.3\pm 0.8$  kgCOD/m<sup>3</sup>/d から  $12.7\pm 3.0$  kgCOD/m<sup>3</sup>/d に上昇させた。Phase2 では、UASB 反応器での OLR が  $12.7\pm 3.0$  kgCOD/m<sup>3</sup>/d、流入 COD 濃度  $4,400\pm 600$  mgCOD/L、流入 Na<sup>+</sup> 濃度約 2 g/L の条件下において、UASB 反応器及び DHS 反応器での COD 除去率が各々  $74\pm 9.0\%$  及び  $85\pm 1.0\%$  と Phase1 より高く安定した COD 除去率を示した。VFAs 除去率については、システム全体において Phase1 及び 2 共にほぼ 100% を達成した。

表 1 醤油製造排水の組成

pH	(-)	4.8
SS	(mg/L)	10,075
VSS	(mg/L)	4,335
VSS/SS	(%)	43
Na <sup>+</sup>	(mg/L)	50,000
CODcr	total	(mg/L) 108,000
	soluble	(mg/L) 100,000
VFA	Acetate	52
	Propionate	14
	i-Butyrate	(%) 4
	n-Butyrate	16
	i-Valerate	10
	n-Valerate	4

表 2 UASB 反応器の運転条件

Phase	Days	OLR	COD conc.	HRT
		(kgCOD/m <sup>3</sup> /day)	(mgCOD/L)	(hr)
Phase1	0-25	$4.3\pm 0.8$	$4,300\pm 700$	27
Phase2	26-66	$12.7\pm 3.0$	$4,400\pm 600$	9
Phase3	67-491	$19.2\pm 5.4$	$5,600\pm 1,400$	6
Phase4	492-534	$29.0\pm 5.0$	$7,800\pm 940$	6
Phase5	535-548	$45\pm 3.3$	$10,300\pm 200$	6

Phase3 (67~491日)では流入COD濃度を4,400±600 mgCOD/Lから5,600±1,400 mgCOD/Lまで上昇させることで、UASB反応器のOLRを19±5.4 kgCOD/m<sup>3</sup>/dに上昇させた。Phase3において、上記及び流入Na<sup>+</sup>濃度約3 g/Lの条件下において、UASB反応器及びDHS反応器でのCOD除去率が各々75±7%及び85±3.2%とPhase2と同じく安定した処理性能を示した。Phase4では、本システムのUASB反応器における最大許容OLRを調査するため、流入COD濃度を5,600±1,400 mgCOD/Lから7,800±940 mgCOD/Lに上昇させることで、OLRを29±5.0 kgCOD/m<sup>3</sup>/dに上昇させた。また、流入Na<sup>+</sup>濃度は約4 g/Lであった。Phase4 (492日~522日)におけるUASB反応器及びDHS反応器でのCOD除去率は各々72±4.1%及び81±1.3%とPhase3と比較してわずかに低下したが有機物除去率として安定した値を示した。Phase5 (535日~548日)では流入COD濃度10,300±200 mgCOD/Lに上げOLRを45±3.3 kgCOD/m<sup>3</sup>/dに上昇させたところ、UASB反応器及びDHS反応器共にCOD除去率の低下を示し、VFAsの蓄積も確認されたことから、良好な処理が困難であると考え、本システムにおける最大許容OLRはPhase4の最大OLRである34.0 kgCOD/m<sup>3</sup>/d付近にあることが示唆された。

### (2) Na<sup>+</sup>阻害によるメタン生成への影響

Na<sup>+</sup>が上昇した場合におけるUASB反応器内保持汚泥のメタン生成活性値を把握するために、Na<sup>+</sup>存在環境下におけるUASB反応器内汚泥のメタン生成活性試験を行った。保持汚泥は、運転489日目にUASB反応器のPort1 (0.05 m)から採取した汚泥を使用した。セラムバイアル内に、サンプリングした汚泥とNa<sup>+</sup>源としてNaClを各々0、2、4、6、8 g/Lとなるように調整し添加した。基質は水素と酢酸とした。

図3に各Na<sup>+</sup>濃度におけるUASB反応器内汚泥のメタン生成活性値を示す。Na<sup>+</sup>が存在しない状態では、水素基質及び酢酸基質ともに2.1 gCOD/gVSS/dであった。一方で、Na<sup>+</sup>濃度が2 g/Lの状態では、水素基質では2.1 gCOD/gVSS/dと変化がなかったが、酢酸基質では0.9 gCOD/gVSS/dと50%以上低下した。

Na<sup>+</sup>濃度阻害によってメタン生成量が通常の50%まで低減する濃度であるIC50は5.6~53 g/L<sup>10)</sup>の範囲であるが、それより低い濃度で影響が確認された。4、6、8 g/Lの場合でも同様に、水素基質では2.3、2.1、2.5 gCOD/gVSS/dと低下の兆候は見られなかったが、酢酸基質では各々0.6、0.5、0.3 gCOD/gVSS/dと大幅な低下を示した。これは、Na<sup>+</sup>の阻害の大きさが酢酸利用微生物群>水素利用微生物群であるとしたChen, Yeら<sup>10)</sup>の報告と同様の結果を示した。

### (3) 微生物相解析

本研究では、連続処理実験の結果から原水槽内で高分子有機物の低分子化(酸生成)が行われており、UASB反応器の高負荷処理によって原水槽が重要な前処理システムになっていることが示唆された。そこで原水槽内で有機物の低分子化を担う微生物群を同定するために、原水槽底部及び側面に形成されたバイオフィルムの16S rRNA遺伝子解析を実施した(表3)。結果、原水槽底部及び側面において形成されたバイオフィルムの群集構造には大きな差は見られず、*Pseudomonas*属、

*Enterococcus*属、*Corynebacterium*属などの系統が最も優占していた。好気性・通性嫌気性細菌だけでなく、嫌気性の*Sphaerochaeta*属、*Peptostreptococcus*属なども優占しており、バイオフィルム表層に*Pseudomonas*属などの好気性細菌、中間層に*Enterococcus*属などの通性嫌気性細菌、内

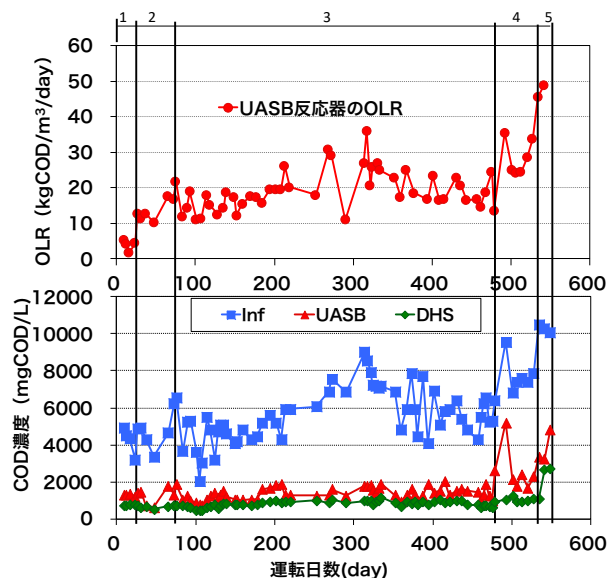


図2 UASB-DHSシステムの連続処理実験結果

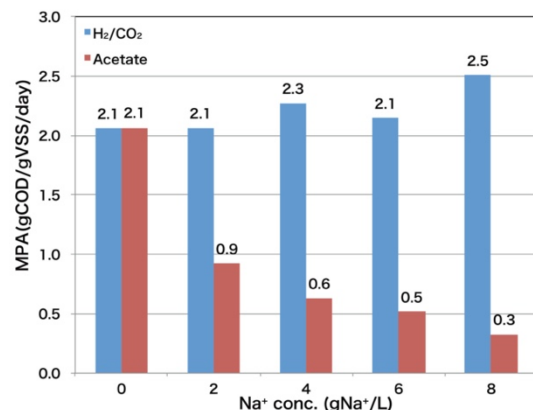


図3 各Na<sup>+</sup>濃度におけるUASB反応器内汚泥のメタン生成活性値

表3 バイオフィルムの16S rRNA遺伝子解析

ID	Phylum	Genus	原水槽底部	原水槽側面
A	Proteobacteria	<i>Pseudomonas</i>	23.5%	19.2%
B	Firmicutes	<i>Enterococcus</i>	13.5%	13.7%
C	Proteobacteria	<i>Pseudomonas</i>	10.2%	8.3%
D	Actinobacteria	<i>Corynebacterium</i>	5.8%	9.1%
E	Firmicutes	<i>Enterococcus</i>	5.3%	4.7%
F	Spirochaetes	<i>Sphaerochaeta</i>	5.0%	4.3%
G	Firmicutes	<i>Peptostreptococcus</i>	3.4%	3.8%
H	Proteobacteria	<i>Arcobacter</i>	1.9%	2.8%
I	Proteobacteria	<i>Alcaligenes</i>	1.6%	2.7%
J	Firmicutes	uncultured <i>Peptostreptococcaceae</i>	2.4%	1.8%

層に*Pseudomonas*属などの好気性細菌、中間層に*Enterococcus*属などの通性嫌気性細菌、内

部に嫌気性細菌がそれぞれ棲み分けて生息している可能性が考えられた。今後、Fluorescence *in situ* hybridization (FISH) 法などを組み合わせることでバイオフィーム内の空間的分布を明らかにしていきたい。

#### 参考文献

- 1) しょうゆ情報センター：醤油の統計資料 2018 年版, 2019, URL. <https://www.soyssauce.or.jp/statistical-data> (2020 年 3 月時点).
- 2) しょうゆ情報センター：環境への取り組み, 2017, URL. <https://www.soyssauce.or.jp/environment> (2020 年 3 月時点).
- 3) 一般財団法人食品産業センター：醤油製造工場 HACCP 手法導入マニュアル (醤油工場の一般衛生管理事項) URL. [https://www.shokusan.or.jp/haccp/guide/pdf/3\\_2\\_5\\_syoyu\\_2.pdf](https://www.shokusan.or.jp/haccp/guide/pdf/3_2_5_syoyu_2.pdf) (2020 年 3 月時点).
- 4) Lettinga, G., Rebac, S., Zeeman, G.: Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends in Biotechnology* 19(9), pp.363-370, 2001.
- 5) 有田明人, 松本源生, 石橋融子, 馬場義輝: 福岡県の地下水温について. 福岡県保健環境研究所年報 40, pp.133-134, 2013.
- 6) 藤本典之, 稲葉英樹, 窪田恵一, 珠坪一晃: EGSB 法による飲料系工場排水の無加温メタン発酵処理技術の開発. 土木学会論文集 G (環境), Vol.69, No.7, pp.623-630, 2013.
- 7) 黒田恭平, 當房陸, 山田真義, 山内正仁, 幡本将史, 山口隆司, 渡部紀一, 南条忠彦: 低温 (20 °C) UASB 反応器と常温 DHS 反応器を組み合わせたシステムによる模擬醤油製造廃水の高負荷連続処理. 水環境学会誌 Vol. 40, No.2, pp.67-75, 2017.
- 8) 日本下水道協会: 下水試験方法上巻-2012 年版-, 2012.
- 9) 珠坪一晃ら: 高温 UASB リアクター保持汚泥のグラニューール形成過程における構造的特性とメタン生成活性の推移, 環境工学研究論文集, Vol.31, pp.57-67, 1994.
- 10) Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S.: Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource Technology* Vol.99, No.10, pp.4044-4064, 2008.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名	Kyohei Kuroda, Masaru K. Nobu, Masashi Hatamoto, Takashi Narihiro, Takashi Yamaguchi, Masahito Yamauchi, Masayoshi Yamada
2. 発表標題	Attempt at development of methanogenesis facilitating technology using wasted minerals
3. 学会等名	The 12th International Civil Engineering Post Graduate Conference / The 3rd International Symposium on Expertise of Engineering Design (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	成廣隆, Masaru K. Nobu, 黒田恭平, 山田真義
2. 発表標題	廃水処理微生物の群集構造やメタゲノムデータに何を語らせよう？
3. 学会等名	第21回日本水環境学会シンポジウム
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	山田真義, 當房陸, 中原直晃, 山内正仁, 黒田恭平, 幡本将史, 山口隆司
2. 発表標題	醤油製造廃水を対象とした20 メタン発酵処理における高濃度メタンガス回収方法の検討
3. 学会等名	土木学会第73回年次学術講演会講演概要集
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	黒田恭平, 延優, 幡本将史, 成廣隆, 山口隆司, 山内正仁, 山田真義
2. 発表標題	天然鉱物「十和田石」を用いたメタン生成に関する微生物群の解析
3. 学会等名	第53回日本水環境学会年会講演集
4. 発表年	2018年

1. 発表者名 當房陸, 山田真義, 山内正仁, 黒田恭平, 幡本将史, 山口隆司
2. 発表標題 低温(20 )UASB-常温 DHS システムによる醤油製造廃水の連続処理実証実験
3. 学会等名 平成29年度日本水環境学会九州沖縄支部研究発表会
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 徳永翔一, 山田真義, 片平智仁, 山内正仁, 黒田恭平
2. 発表標題 天然鉱物と活性炭を添加したメタン生成活性値の比較
3. 学会等名 2019年度日本水環境学会九州沖縄支部研究発表会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Kyohei Kuroda, Masaru K. Nobu, Takashi Narihiro, Masayoshi Yamada
2. 発表標題 Microbial metabolic interactions in granular sludges of upflow anaerobic sludge blanket reactors
3. 学会等名 11th Asian Symposium of Microbial Ecology in Taichung (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	黒田 恭平  (Kuroda Kyohei)  (50783213)	都城工業高等専門学校・物質工学科・助教    (57601)	