

## 菌床しいたけ栽培時に生じる排水の処理

—ゼオライト系凝集剤による脱色と浄化評価—

## Waste Water Treatment for Shiitake Mushroom Sawdust Based Cultivation

## - Decolorization and Purification Using Zeolite Flocculant -

有澤隆文\*1, 中尾均\*2, 楨納由香利\*2

Takafumi Arisawa, Hitoshi Nakao and Yukari Makino

## 抄 録

菌床しいたけ栽培時に生じる黒褐色排水の脱色が可能な天然鉱物ゼオライト系凝集剤を開発した。ジャーテストにより、凝集剤の浄化能力を評価した結果、色度の除去率は95%であり、着色成分と考えられるリグニン・タンニン様の難分解性溶存有機物の脱色が可能であった。他の水質汚濁関連項目（COD, SS, T-N, T-P, 濁度, TOC）も、60%~99%の高い除去率を示し、凝集剤により低コストで簡単な菌床しいたけ排水の処理が可能となった。凝集処理によって生じる汚泥は、有害金属を含まないため土壌改良剤として再利用可能であった。

## 1 はじめに

徳島県における菌床しいたけ生産量は全国1位<sup>1)</sup>（平成23年）であり、県の特産品ブランドに認定されている。菌床しいたけ栽培では、菌床に広葉樹チップを使用するため、木質成分であるリグニン・タンニン様物質が溶出し、黒褐色の排水が生じる。タンニンは植物の種々の部位に広く分布し、多数のフェノール性ヒドロキシ基を持つ複雑な芳香族化合物である。リグニンは木材中に約20~30%含まれるヒドロキシフェニルプロパンを構成単位とした複雑な高分子の芳香族化合物である。水質汚濁防止法の排水基準は、日平均排水量が50m<sup>3</sup>以上で適用される。県内の多くの菌床しいたけ圃場における日平均排水量は20m<sup>3</sup>未満であるため、排水基準は適用されない。しかし、圃場経営者からは、水質環境保全のために低コストで簡単に脱色可能な排水処理を行いたいとの強い要望がある。

本研究では、着色成分が除去可能なゼオライト系凝集剤を開発し、ジャーテスト（凝集試験）により、水質汚濁関連項目（COD, SS, T-N, T-P, 色度, 濁度, TOC, タンニン・リグニン, リグニン）の浄化能力を評価した。また、凝集処理によって生じた汚泥を土壌改良剤として再利用するために、有害金属を測定し、その安全性を評価した。

## 2 凝集剤による排水処理

## 2・1 菌床しいたけ排水の水質

菌床しいたけ栽培時に生じる排水濃度を把握するため、異なる圃場で得られた8試料について10項目の水質分析を行った。表1に分析項目と方法、表2に各項目の濃度の平均値と範囲を示す。水質は、試料によって圃場や菌床の使用状況が異なるため、大きくばらついた。

表1 水質分析の項目と方法

項目	方法
pH (水素イオン濃度)	JIS K 0102 12.1
COD (化学的酸素要求量)	JIS K 0102 17.1
SS (浮遊物質)	JIS K 0102 14.1
T-N (窒素含有量)	燃焼酸化—化学発光法
T-P (燐含有量)	酸分解—ICP 発光分析法
色度・濁度	WA2000N (日本電色工業)
TOC (全有機炭素量)	燃焼酸化—赤外線分析法
タンニン・リグニン	リンモリブデン酸還元法
リグニン	Pearl-Benson 法

表2 排水の水質

項目	平均濃度	範囲	排水基準
pH	4.6	3.9—6.5	5.8—8.6
COD (mg/l)	860	270—2,400	160
SS (mg/l)	290	130—590	200
T-N (mg/l)	53	13—150	120
T-P (mg/l)	68	4.7—190	16
色度 (度)	1,300	420—2,000	—
濁度 (度)	510	99—2,300	—
TOC (mg/l)	640	180—1,800	—
タンニン・リグニン (mg/l)	60	17—86	—
リグニン (mg/l)	26	8.6—42	—

\*1 材料技術担当, \*2 (株) アクト

排水の pH は菌床の有機酸により弱酸性を示したと考えられる。色度はリグニン・タンニン様物質などによる着色成分指標であり高い濃度を示した。

タンニン・リグニンの分析は、それぞれがリンタングステン酸およびリンモリブデン酸の還元による青色の呈色反応を利用している<sup>2)</sup>。一方、リグニンの分析は、リグニンとリグニン誘導体のフェノール性水酸基を黄色に呈色する反応を利用<sup>3)</sup>し、標準液作成には関東化学(株)製リグニンをを用いた。したがって、タンニン・リグニンやリグニン分析の呈色反応では、タンニンやリグニン以外の物質も発色する可能性があるため、本研究では、菌床から溶出した着色成分と考えられるリグニン・タンニン様物質の指標として評価した。

濁度は菌床の微細な木片により高い濃度を示したと考えられる。排水中の有機物指標である COD、TOC 濃度が高く、その 56~98%が溶存態の有機物であった。

排水基準に基づいて試料の水質評価を行った結果、T-N 以外の全ての測定項目が基準値を超過しており排水処理の必要性が考えられた(表 2)。

## 2・2 凝集剤の浄化能評価

排水処理として菌床しいたけ排水用に開発した天然鉱物ゼオライト系凝集剤(特許出願中、(株)アクト製)を用いた。浄化評価には理研式 JMD-2E を用い、排水 4 試料についてジャーテストを行った。評価に用いた排水の水質を表 3 に示す。

表 3 評価に用いた排水の水質

項目	平均濃度	範囲
pH	4.9	4.1-6.0
COD (mg/l)	610	480-710
SS (mg/l)	200	130-350
T-N (mg/l)	42	33-55
T-P (mg/l)	41	19-75
色度(度)	1,500	800-2,000
濁度(度)	220	100-370
TOC (mg/l)	460	400-520
タンニン・リグニン (mg/l)	60	35-80
リグニン (mg/l)	25	14-38

ジャーテストは①~④の手順で行った。

- ①排水 1L の pH を中性に調整
- ②凝集剤 0.5 g 添加
- ③かく拌 (240rpm) 5 分, 静置

## ④上澄み液を処理水として分析

各項目の除去率 (%) を式 1 で求め、4 試料の平均除去率を図 1 に示す。

$$\text{除去率 (\%)} = \frac{(\text{排水濃度} - \text{処理水濃度}) \times 100}{\text{排水濃度}} \quad (\text{式 1})$$

凝集剤による処理では、フロックの形成やその沈降速度も速く、数分で固液分離が可能であった。

各項目の平均除去率は 59%~99%を示した。T-N 以外の項目は、処理前の排水に大きな濃度差が見られたが(表 3)、除去率の変動係数は 15%未満であり、ばらつきが小さかった。

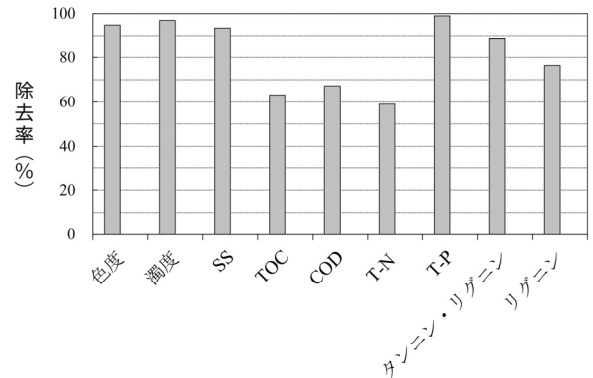


図 1 凝集剤による平均除去率

着色成分の指標項目は高い除去率を示した。色度の平均除去率は 95%であった。タンニン・リグニンの平均除去率は、それぞれ 89%、76%であった。目視による処理水の上澄み液は無色であり、市販の凝集剤では不可能な着色成分の除去が可能となった。

懸濁粒子の指標項目の平均除去率も高く、濁度および SS では、それぞれ 97%、93%であった。

有機物の指標項目である TOC と COD の平均除去率は、それぞれ 63%、67%であり、有機物の約 6 割が除去可能であった。しかし、排水の平均 COD 濃度は 610 mg/l と高く、凝集処理では排水基準値以下に低減できなかった。

排水基準では、排水の放流先が海域・湖沼以外の場合、BOD (生物化学的酸素消費量) が有機物の判定基準項目になる。本研究では植種 (BI-CHEM<sup>®</sup> BOD SEED) による BOD 分析を試みた。しかし、排水・処理水とも BOD 濃度は、COD や TOC 濃度から

推測される値より低い値が得られたため、評価項目から除外した。このことは、排水や処理水中にリグニン・タンニン様の難分解性溶存有機物<sup>4)</sup>が含まれているためであり、好気性微生物による正常な生物化学的な分解反応が進行しなかったことが考えられる。

T-P の平均除去率は 99%であり最も除去率が高かった。T-N は排水の濃度差が小さいのにもかかわらず、除去率の変動係数は 30%とばらつきが大きく、平均除去率は最も低く 59%であった。

また、排水および処理水中における排水基準の金属項目 (Cd, Pb, Cr (VI), As, Cu, Zn, 溶解性鉄, 溶解性マンガン, Se, B, Cr) を分析した。方法は JIS K 0102 に準拠し、ICP/OES(Thermo iCAP 6300)で測定した。任意の 3 試料について測定した結果、排水および処理水中の全ての金属濃度は基準値未満 (表 4) であり、ともに有害金属は含有していなかった。

表 4 金属の排水基準

項目	排水基準 (mg/l)
Cd	0.1
Pb	0.1
Cr(VI)	0.5
As	0.1
Cu	3
Zn	2
溶解性鉄	10
溶解性マンガン	10
Se	0.1
B	10
Cr	2

### 3 汚泥 (凝集沈殿物) の安全性評価

凝集処理時に生じた沈殿汚泥を、産業廃棄物として処分するのではなく、土壌改良剤として再利用することが望まれる。

蛍光 X 線 (リガク RIX3000) を用いて凝集剤の元素分析を行った結果、有害金属は検出されなかった。本研究において排水・処理水中の有害金属も不検出であったが、汚泥を再利用するためには、有害金属に関する安全性を分析・評価する必要がある。そこで、沈殿汚泥を工業汚泥肥料とみなし、肥料等試験方法 2009 ((独) 農林水産消費安全技術センター) に基づき分析・評価した。

試料は、水質の浄化能評価で生じた汚泥を風乾し、酸分解した後、Hg の分析は平沼式水銀測定装置 HG-150, その他の金属 (Cd, Pb, Ni, Cr, As) は、ICP/OES(Thermo iCAP 6300)で分析を行なった。

表 5 汚泥の金属含有量

項目	含有量 (%)	最大許容濃度 (%)
Hg	< 0.0005	0.005
Cd	< 0.00005	0.0005
Pb	< 0.00002	0.0002
Ni	< 0.003	0.03
Cr	< 0.005	0.05
As	< 0.001	0.01

分析の結果 (表 5), 全ての金属は最大許容濃度の 1/10 以下であった。

さらに、肥料等試験方法では制限事項として、金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準 (昭和 48 年総理府令第 5 号) に適合した原料を使用することが規定されている。そこで、汚泥の溶出試験<sup>5)</sup>を行なった結果 (表 6), 全ての金属の溶出量は判定基準の 1/10 以下であった。

表 6 汚泥の溶出試験

項目	溶出量 (mg/l)	判定基準 (mg/l)
Hg	< 0.0005	0.005
Cd	< 0.03	0.3
Pb	< 0.03	0.3
Cr(IV)	< 0.15	1.5
As	< 0.03	0.3
Se	< 0.03	0.3

これらの結果から、本研究で得られた汚泥の有害金属成分に関する安全性を確認し、土壌改良剤として再利用できることが分かった。

### 4 まとめ

菌床しいたけ排水処理用に天然鉱物ゼオライト系凝集剤を開発し、その浄化能を評価した。

排水は黒褐色に着色しており、有機物濃度が高かった。開発した凝集剤による除去率は、色度、濁度、T-P において 90%以上、有機物と T-N では約 60%であり、高い浄化能力を示した。特に市販の凝集剤の単独処理では困難であったリグニン・タンニン様物質の着色成分の脱色に優れていた。しかし、処理水中には依然、高濃度の難分解性溶存有機物が残存し

ているため、今後、さらに浄化可能な方法を検討する必要がある。

凝集処理によって生じる汚泥は、有害金属が検出されず、土壌改良剤として再利用可能であった。

凝集剤による水処理は、排水の貯水とかく拌の操作のみであり、菌床しいたけ圃場等の排水量が少ない場合に有効な方法である。また天然のゼオライトが主成分である凝集剤は、安価であり、生じる汚泥は固化することなく、吸着・イオン交換能に優れた土壌改良剤として、あるいは堆肥化した廃菌床<sup>6)</sup>と混ぜた肥料として安心・安全に使用可能である。

本凝集剤は、商品化され、菌床しいたけ排水だけでなく製紙会社のチップヤード排水等の木質系着色排水の脱色・浄化にも使用されている。

## 参考文献

- 1) “政府統計の総合窓口(e-stat)”, 総務省統計局, <https://www.e-stat.go.jp>
- 2) 日本水道協会: 上水試験方法, 2001 年度版, (社)日本水道協会, pp.571-572(2002)
- 3) 日本分析化学会北海道支部編: 水の分析, 第 3 版, (株)化学同人, pp.368-370(1993)
- 4) 日本腐食物質学会: 環境中の腐植物質, 三共出版(株), pp.10-29(2008)
- 5) 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法: 昭和四十八年環境庁告示第 13 号
- 6) シイタケ廃菌床の堆肥化技術, 徳島県立農林水産総合技術センター森林林業研究所, 4p.(2002)