

「オゾン酸化と生物処理の併用による糖蜜廃液の処理」

化学室 平 良 直 秀

市 川 廣 保*・和 田 慎 二*・辰 巳 憲 司*

1. はじめに

廃水中の有機物は一般的に生物処理によって処理されることが多い。ところが、難生分解性物質を含んだ廃水には生物処理を適用することが困難である。そのため、それらの廃水の処理には一般に鉄塩やアルミニウム塩等による凝集処理が適用される。しかし、凝集処理に伴い生成されるスラッジの処理が問題となるため、より高度な処理法として、活性炭吸着や凝集浮上分離、湿式酸化、過酸化水素やオゾンによる酸化等の物理、化学的な処理法が検討されている。

製糖業の工場から排出される糖蜜廃液はBOD、CODが共に数十万ppmの高い値¹⁾で、さらに原料に由来する難生分解性の濃茶褐色物質が含まれている。ある程度の希釈を行えば、通常の生物処理によりBOD成分は除去することができるが、COD成分と濃褐色の色を完全に除去するのは困難である。現在のところ他に効果的な処理、処分法がないため海上投棄等が行われている。しかしながら近年、世界的に環境保護の声が強くなり、ロンドンダンプング条約等によって海上投棄等の処理処分が困難となることが予想されるため有効な処理法の開発が緊要な課題となっている。

糖蜜廃液中の色素物質は主にアミノ酸またはタンパク質のアミノ基と還元糖が反応して生成する難分解性窒素化合物であると考えられている²⁾。この窒素化合物が生成する反応は非酵素的な一種のアミノカルボニル反応で、発見者の名をとってメイラード反応と呼ばれている。また、反応によって生成する難分解性窒素化合物はメラノイジンと呼ばれている。メラノイジンは天然に存在するフミン酸、フルボ酸、多価フェノールに代表される難生分解性高分子化合物と構造が類似しており^{3)・4)}、これらのものは自然界で有機物質が分解される過程で到達する究極物質である。

現在までに糖蜜廃液の処理法として純粋培養法、メタン発酵法、活性汚泥法⁵⁾、酸性凝集過酸化水素・鉄触媒法³⁾等が検討されており、ある程度の成果が得られているが実用化には至っていない。また、オゾン酸化によってメラノイジンの脱色効果が得られたとの報告⁶⁾もあるが、糖蜜廃液の処理にオゾンが用いられた例は少ない。

オゾンを用いた酸化によりフミン酸の脱色が起こり、生分解性が向上したとの報告⁷⁾があり、フミン類似物質だと考えられる糖蜜廃液中のメラノイジンに対して、オゾン酸化と生物処理の複合処理は有効な処理法と期待される。

このようなことから、本研究では、製糖業の工場から排出された糖蜜廃液についてオゾン酸化を行い、その分解性を評価すると共に酸化生成物の生分解性について検討を行った。

*工業技術院 資源環境技術総合研究所 水圏環境保全部 水質制御研究室

2. 実験方法

2. 1 試料

実験では沖縄県内の製糖工場から排出された糖蜜廃液を生物処理して得られた処理液を用いた。あらかじめ生物処理を行ったのは糖蜜廃液が還元糖類を多量に含有するため、難生分解性物質に対するオゾン酸化の効果を評価しにくいためである。処理液は、糖蜜廃液を250倍に希釈した後、回分式活性汚泥処理方式で処理を行って得られた（以下生物処理液とする）。生物処理液のBODは5 ppm以下、COD (KMnO₂)、TOCはそれぞれ約600ppm、約400ppmであり、易分解性物質の指標であるBOD成分はほとんど除去されているが、難生分解性物質を示すCODおよびTOCがかなり残存していた。

2. 2 オゾン酸化

オゾン酸化実験は図1に示す酸化装置で行った。生物処理液を2～8倍に希釈し、pH調整等を行った後、その1,500mlを反応槽（内径8 cm、容積2,000ml）に入れ、オゾン酸化を行い、所定時間毎に試料を採取して分析に供した。反応槽中に送気したオゾンは、酸素ガスをオゾン発生器（日本オゾン製0-1-2型）に通して一部をオゾン化し、オゾン混合ガスとしたものを用いた。送気流量は1,000ml/minであった。オゾン混合ガス中のオゾン濃度はオゾン発生器にかける電圧により異なり、本実験で用いたオゾンガス濃度は22.0ppm（電圧100V）であった。また、オゾン濃度による効果を比較するためオゾン濃度11.3ppm（60V）での酸化も行った。送気オゾン量および反応槽から排気される未反応オゾン量は中性緩衝ヨウ化カリウム法^{8)・9)}で測定した。pH調整は1N-塩酸および1N-水酸化ナトリウム溶液を用いて行った。

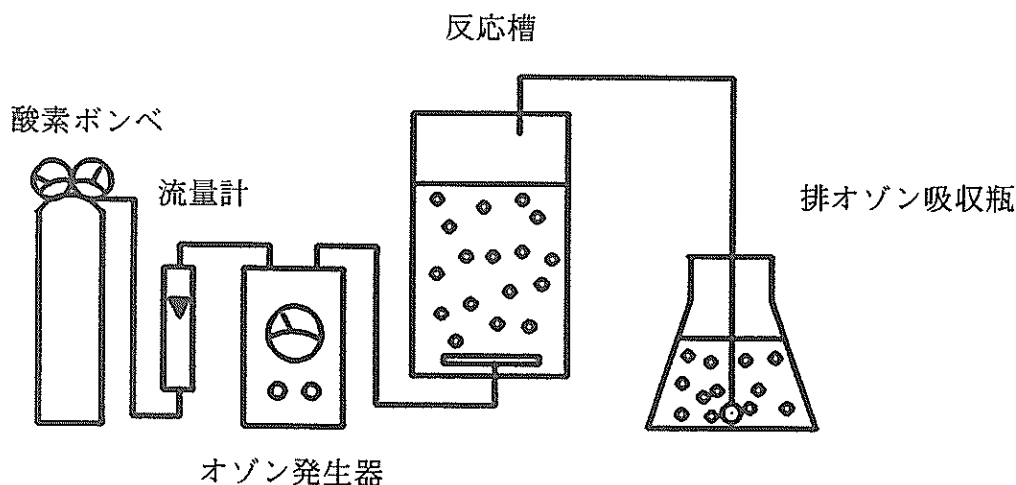


図1 オゾン酸化装置

2. 3 オゾン酸化液の生分解性の測定

一般的に生分解性はBOD等の指標により表されることが多い。一方、市川ら^{10)・11)}はより簡便な生分解性測定法として検水に活性汚泥を添加培養し、その前後における溶存有機炭素（DOC）の差から検水中の有機物質の生分解性を測定するDOC法がニトロフェノールのオゾン酸化物に適用できることを報告している。そこで、オゾン酸化によって生分解性がどのように変化したかを評価するのに今回はDOC法^{10)・11)}を採用した。測定手順を以下に示す。

バッフル付き300ml三角フラスコにオゾン酸化処理液100ml、1/10M-リン酸緩衝液 (pH7.2) 50ml および栄養塩として、尿素25mg/l、硫酸マグネシウム11mg/l、塩化カルシウム14mg/l、塩化第一鉄0.1mg/l になるように添加した後、後述のように処理した活性汚泥20mlを添加して攪拌した。15分間静置後、培養0日試料として上澄液約5mlを採取し、25℃恒温室中で約100rpmで振盪培養し、所定時間(日)ごとに試料を採取した。採取した試料は0.45μmメンブレンフィルター(バイオフィールド クロマトディスク)で濾過した後DOCを測定した。

オゾン酸化生成物の生分解性は生分解性測定前後でのDOCの差で表され、DOC除去率(%) = $([DOC_0] - [DOC_4]) / [DOC_0] \times 100$ として求めた。ここで、 $[DOC_0]$: 培養日数0日でのDOC、 $[DOC_4]$: 培養日数4日でのDOCである。

活性汚泥はコーンステープ・リカーを基質として、容積80ℓで、曝気23時間、沈降30分、排水・給餌30分のサイクルで5年以上半連続培養しているものから引き抜いて使用した。引き抜きは、基質が消費されてなくなったと考えられる曝気サイクルの終了間際に行った。それでも活性汚泥中に残留する基質成分が、生分解性測定時のDOCに影響することが考えられるので、これらの有機物を除去するため次の手順で活性汚泥の洗浄を行った。培養槽から活性汚泥500mlを引き抜き、30分静置後上澄液をデカンテーションですてた。1/100M-リン酸緩衝液を加えて500mlとして転倒攪拌し、30分静置後再びデカンテーションで上澄液をすて、リン酸緩衝液を加え500mlとした。これをマグネチック・スターラーで均一になるよう攪拌しながら20ml採取して試料液に添加した。

なお、洗浄した汚泥の活性を確認するため、炭素源としてグルコースを添加して生分解性測定を行い、培養1日以内にグルコースが完全に分解し、汚泥の活性が十分あることを毎回確認した。半連続培養時の活性汚泥の平均MLSSは3565mg/l、平均SVIは132であった。また、生分解性測定での添加汚泥の平均MLSSは416mg/lであった。

生物反応における測定値のバラツキを考慮して、原則として生分解性測定は同一条件の試料3組について測定し、結果はその平均値で示した。

2. 4 試水の分析

試水の吸光スペクトルおよび吸光度は可視紫外分光光度計(日本分光Ubest-35型)を用いて測定した。

全有機炭素(TOC)および溶存有機炭素(DOC)は全有機炭素分析計(島津TOC-10B型)により全炭素量(TC)と無機炭素量(IC)を測定し、その差として求めた。ここでは、検水を直接測定したものをTOCとし、0.45μmメンブレンフィルターで濾過したものをDOCとして区別した。

3. 結果と考察

3. 1 オゾンによる糖蜜廃水生物処理液の分解

オゾン酸化により生物処理液の脱色が観察された。図2は生物処理液の4倍希釈液(TOCで約100ppm)をオゾン酸化(オゾン濃度: 22.0mg/l)し、所定時間毎にサンプリングした酸化液の吸収スペクトルである。測定はそれらをさらに10倍に希釈して行った。上方からオゾン酸化0、5、10、30、60、90、180分の吸収スペクトルであり、各酸化液とも短波長から長波長にいくにしたがい吸収が低下する一般吸収を示した。また、オゾン酸化0分の約270nm付近に肩が存在しているが、これは酸化によって徐々に消失した。中林ら¹²⁾は合成メラノイジンの吸収スペクトルの特徴として、

一般吸収を持ち、270~320nmに最大吸収または肩が存在することを報告している。したがって、この生物処理液の吸収パターンは合成メラノイジンと類似していることが示された。また、オゾン酸化によって肩が消失したことから、生物処理液中のメラノイジンが分解したと考えられる。

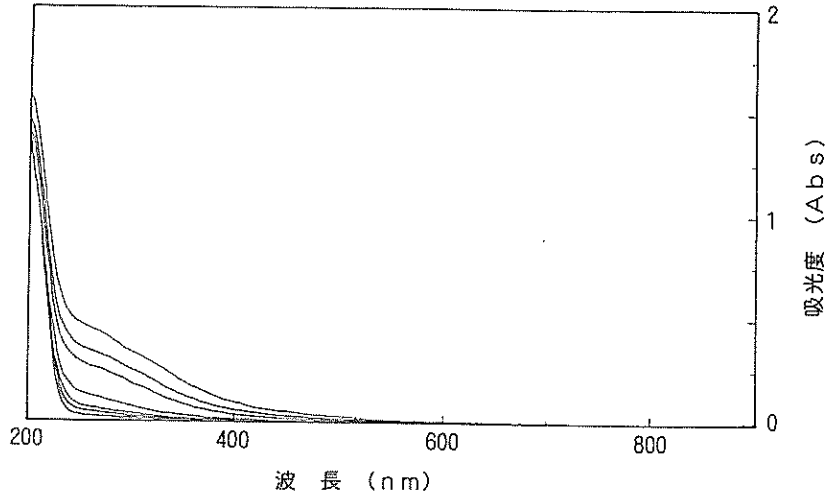


図2 オゾン酸化液の吸光スペクトル
上からオゾン酸化0、5、10、30、60、90、180分の酸化液

スペクトル強度は全般的にオゾン酸化時間とともに低下しているのが観察されたが、特定吸収を持たないため本実験では可視部(400~550nm)の最短波長部である400nmを色度の指標とした。図3に生物処理液のオゾン酸化物の400nmにおける吸光度を示した。60分間の酸化により2倍希釈液(TOC約200ppm)で約92%、4倍希釈液(TOC約100ppm)で約95%、8倍希釈液(TOC約50ppm)では約98%もの脱色効果が得られた。しかしながら、脱色は主にオゾン酸化初期に起こっており、ある程度以上オゾン酸化を行うと脱色効果が小さくなる傾向がみられた。2倍希釈液では60分間酸化を行った後もオゾン酸化前の1/10程の吸光度があった。このことから生物処理水中にオゾン酸化によっても壊れにくい難分解性物質が幾分か含まれているのではないかと考えられる。

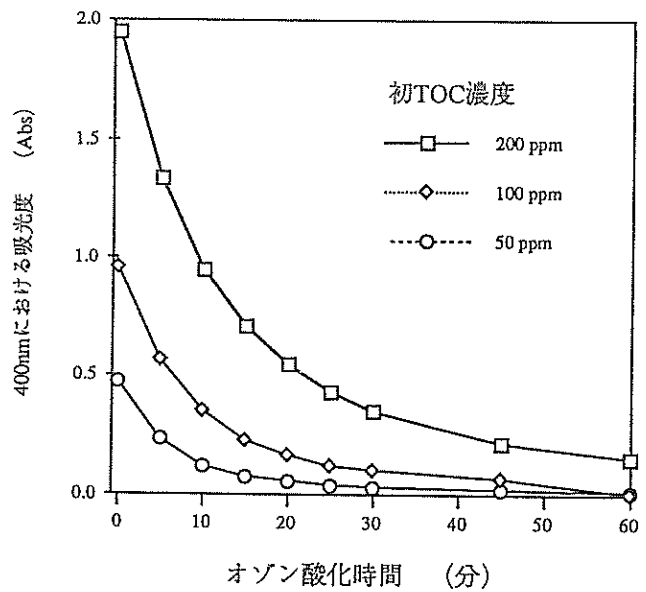


図3 オゾン酸化による吸光度変化

図4はオゾン酸化によるTOCの変化を示したものである。60分の酸化により各濃度の生物処理液とも90%以上の脱色効果が得られたが、TOCは8倍希釈液で約50%、4倍希釈液で約30%、2倍希釈液では約30%しか除去されなかった。この結果からオゾン酸化を行った後、TOCを除去するための何らかの処理を行う必要があることがわかった。

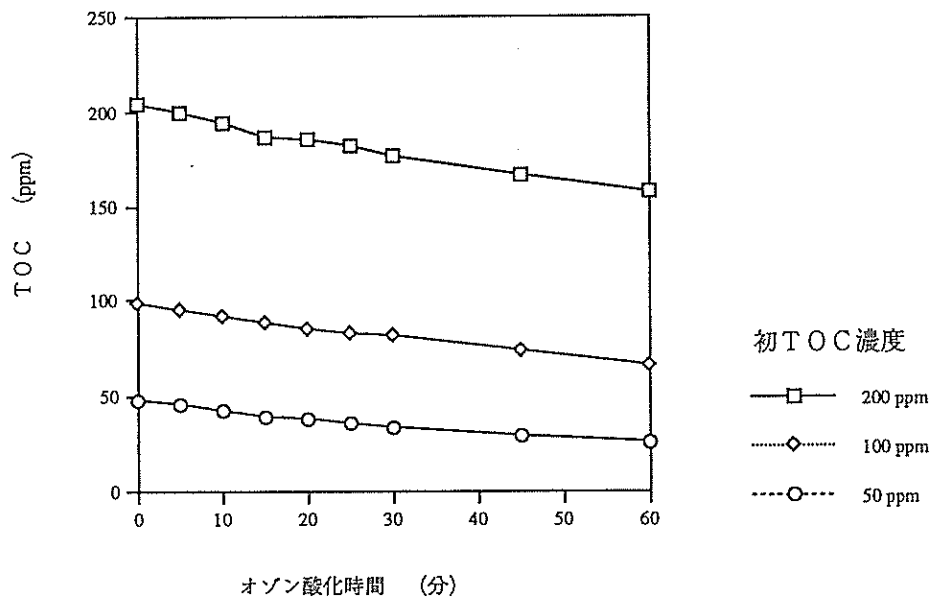


図4 オゾン酸化によるTOC変化

表1は2倍、4倍、8倍希釈液を60分間オゾン酸化した場合のオゾンの消費量を示したものである。生物処理液のTOC濃度が高い程オゾンの消費量が多く、単位オゾン量当たりのTOC減少量と400nmにおける吸光度の減少もTOC濃度が高い場合が大きかった。したがって、廃水処理では生物処理液のTOC濃度が高い状態でオゾン酸化を行った方が効率が良いと考えられる。

表1 オゾン消費量

生物処理液	オゾン吸収量 (gO ₃ /hr)	オゾン消費率 (%)	脱色率 (Abs/gO ₃)	TOC除去率 (ppm/gO ₃)
2倍希釈 (TOC : 204ppm)	0.389	29.6	4.57	119.6
3倍希釈 (TOC : 98ppm)	0.283	21.5	3.21	111.6
8倍希釈 (TOC : 48ppm)	0.240	18.3	1.93	95.0

図5は4倍希釈液を酸化した場合のpHの変化である。オゾン酸化前は8.8であるが、約15分の酸化により7付近で安定する。オゾンは一般的に有機化合物中の二重結合、ベンゼン核等の不飽和結合部位に作用して切断、開裂、または飽和させる。有機化合物は、オゾン→カルボニル化合物→有機酸といった経路を経て高分子から低分子へと分解される¹³⁾。したがってオゾン酸化により有機酸が生成することが期待され、それによってpHが3~4付近にまで低下することが予想されたが、実際のpHは意外に高い値であった。このことはオゾン酸化によって有機酸が生成しないか、もしくは何か他に緩衝物質が存在し、それによってpHが引き上げられているためではないかと考えられる。

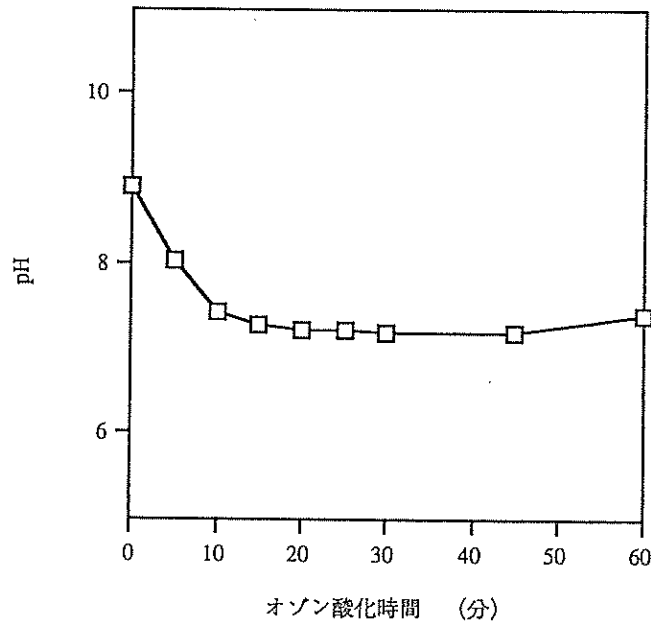


図5 オゾン酸化によるpH変化
(生物処理液の2倍希釈液)

次にオゾンの濃度によって酸化分解性がどう変化するかをみるため、オゾン濃度を減少させて酸化を行った。図6はオゾン濃度22.0ppmおよび11.3ppmで酸化を行った場合の吸光度とオゾン酸化時間の関係を示し、図7はTOCとオゾン酸化時間の関係を示したものである。オゾン酸化60分後の結果を比べると、脱色率が92%から77%に、TOC除去率が23%から11%にそれぞれ減少した。供給オゾン濃度を1/2にするとTOC除去率も1/2に減少したことからTOCの除去はオゾン濃度に強く支配されているものと思われる。それに対して、脱色率は15%程減少しただけであり、多少オゾン濃度を小さくしてもある程度の脱色効果が得られることがわかった。

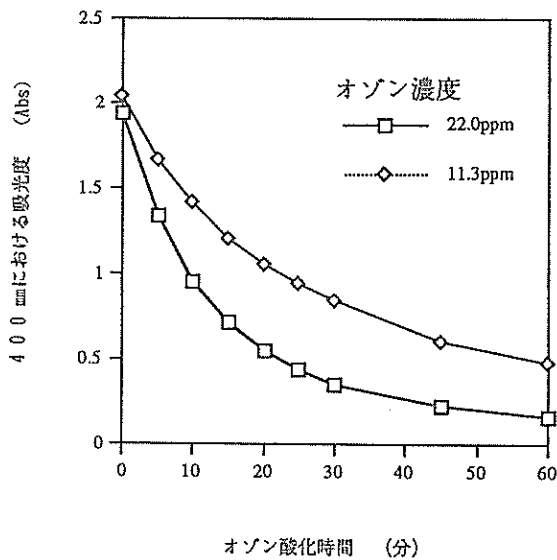


図6 オゾン酸化に及ぼすオゾン濃度の効果
(吸光度変化)

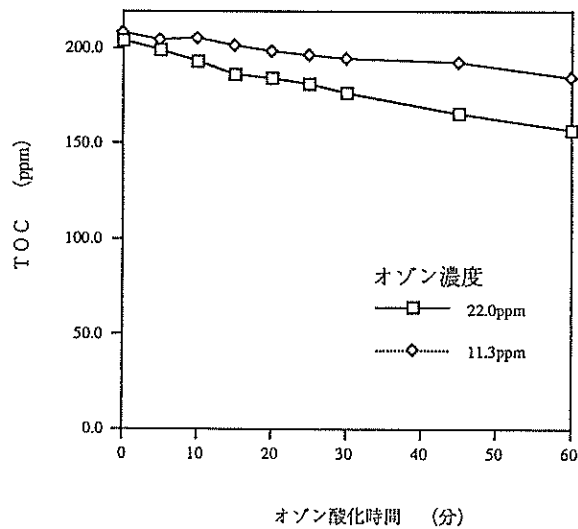


図7 オゾン酸化に及ぼすオゾン濃度の効果
(TOC変化)

3. 2 pHの効果

オゾン酸化を行う場合、中性部から酸性部にかけてはオゾンが比較的安定して存在するため、オゾンのみが酸化剤として働く。一方、アルカリ部ではオゾンの一部が自己分解し、それにともなってOHラジカルが生成するため、オゾンとOHラジカルの二者によって酸化が起こる。そのため、被酸化物の種類によってはpHの影響を受け、反応性が変化することがある¹³⁾。そこで、試水のpHを変化させてオゾン酸化をおこなった。pHを調整するために1N-塩酸と1N-水酸化ナトリウム溶液を使用した。有機物からなる緩衝液を用いた場合、それらがオゾンによって分解され、オゾン消費してしまう可能性がある。また、金属系の緩衝液では金属が触媒として働く可能性があり、pHの効果も正確に見積ることができない。そして何よりも水酸化ナトリウムと塩酸はコスト的に安く、取扱が容易なため、それらをpHの調整剤とした。

初pHを9.5および6.5に調整したときのオゾン酸化に及ぼす効果を図8および図9に示した。脱色率およびTOC除去率ともpH調整をしなかった場合とほとんど変わらず、あまりpHの効果は表れなかった。

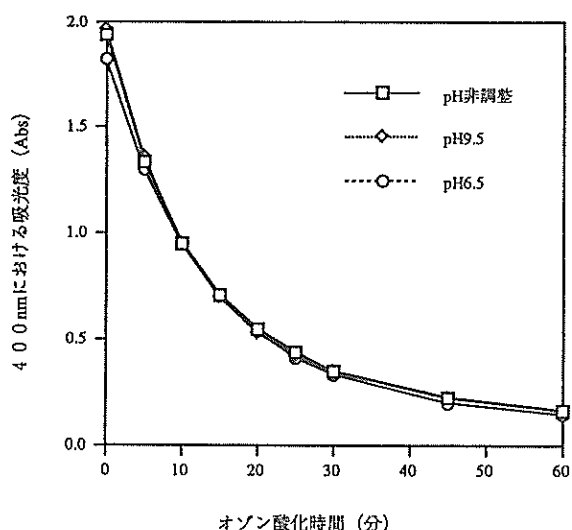


図8 オゾン酸化に及ぼすpHの効果 (吸光度変化)

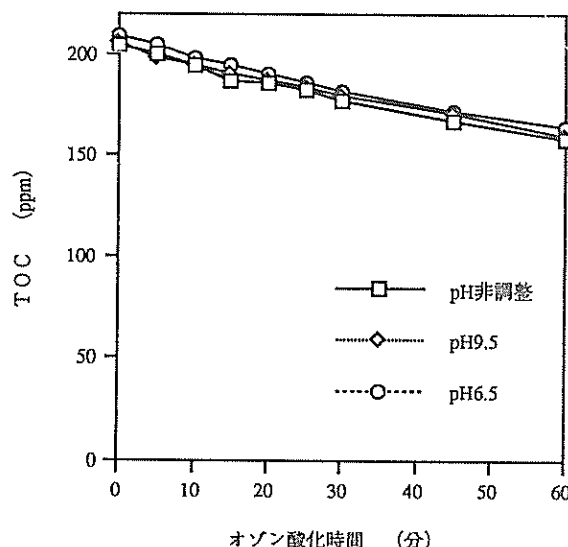


図9 オゾン酸化に及ぼすpHの効果 (TOC変化)

図10で示したのはオゾン酸化時間とpHの関係であるが、ここで興味深いことが観察された。pHを9.5に調整したものをオゾン酸化していくとpHは中性付近に近づいていく。また、pH6.5の場合でもオゾン酸化にともないpHは中性付近に近づいていく。このことから、オゾン酸化によって何らかの緩衝物質が生成されたのではないかと考えられる。前述したように糖蜜廃液中に含まれていると考えられているメラノイジンは、糖とタンパク質等が化合して生成したものである。それがオゾンによって分解され、タンパク質等の両性物質が生成し、それらがpHの緩衝をしている可能性も考えられる。

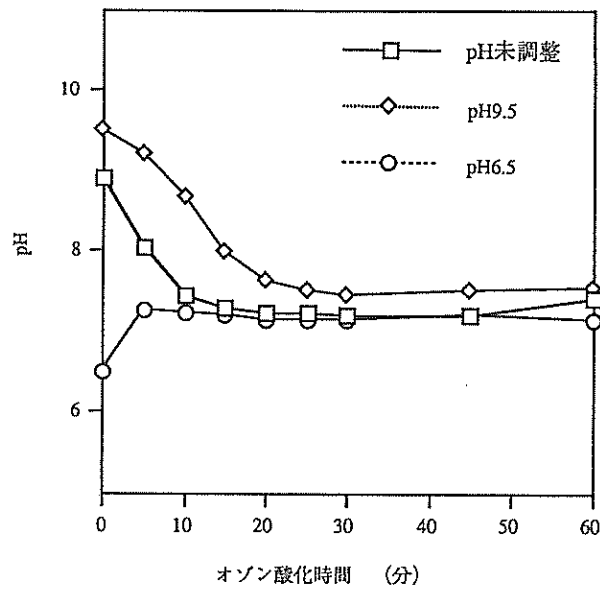


図10 オゾン酸化によるpH変化

3. 3 過酸化水素添加による効果

過酸化水素は水溶液中で一部が分解してOHラジカルを生じる。したがって、過酸化水素を加えた場合、OHラジカルとの相乗効果によって酸化作用が強くなることが期待される。今回の実験では生物処理液の2倍希釈液1,500mlに対し、過酸化水素水(30%溶液)5mlを加えてオゾン酸化を行った。図11に過酸化水素添加と無添加でオゾン酸化を行った場合の脱色力の比較を示した。この結果から過酸化水素添加により脱色速度が速くなることがわかった。時間が経過するにつれ無添加のものとの差が小さくなっていくが、これは過酸化水素を加えてもなかなか分解されないものが残ったためと思われる。一方、TOC変化(図12)をみると、過酸化水素添加の方が除去率が良くなったが、全般的にきわだった効果は得られなかった。

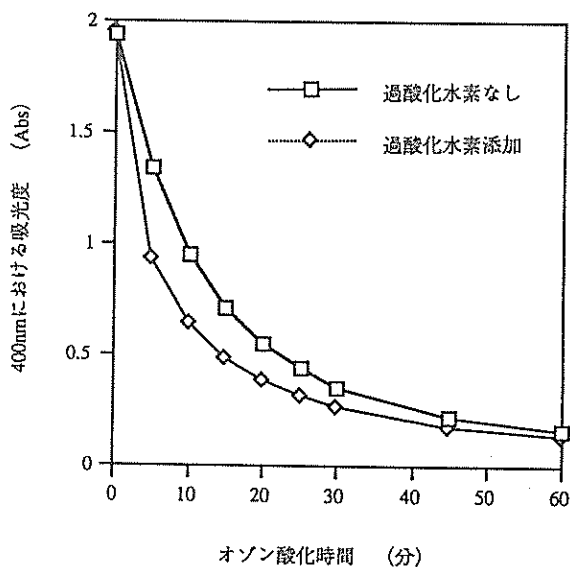


図11 オゾン酸化に及ぼす過酸化水素の効果 (吸光度変化)

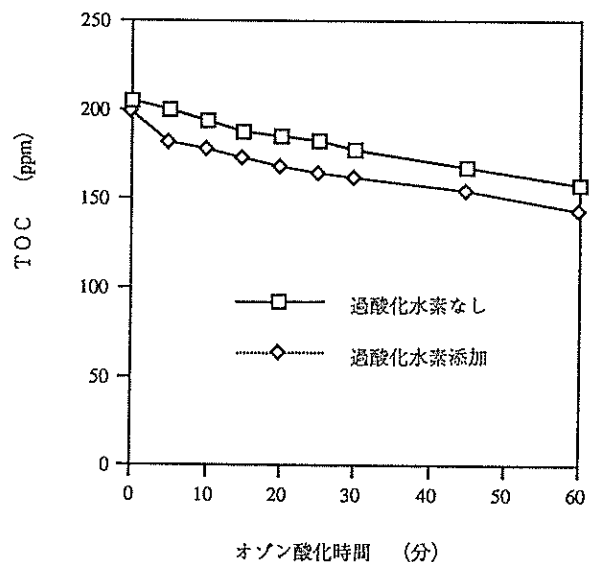


図12 オゾン酸化に及ぼす過酸化水素の効果 (TOC変化)

3. 4 オゾン酸化物の生分解性

前述したようにオゾン酸化だけではTOCを完全に除去することは困難であった。しかしながら、オゾン酸化によって試水中に含まれている難生分解性物質の分解性が向上していることが期待される。そこでオゾン酸化物の生分解性の測定を行った。結果を図13および図14に示した。測定は生物処理液の4倍希釈液のオゾン酸化液について行った。培養時間0日でのDOC濃度が異なっているのはオゾン酸化によって除去されたDOCの量が異なるためである。オゾン酸化0分の試水では10日間培養を行ってもDOCはほとんど除去されずに残存した。除去率は10%未満で低い値であった。一方、オゾン酸化30分の試水では培養開始から4日までに急速な生分解が起こり、その後やや横ばいになったものの最終的な除去率は40%と向上した。また、10日培養後のDOC濃度は30ppmまで減少した。オゾン酸化90分および180分の試水では培養後3日間ではほとんど生分解が完了した。除去率はともに70%以上の高い値となった。通常の好気性生物処理では生物の代謝により生成される多糖、タンパク、菌体外酵素等の高分子有機物のDOC成分が残留するため、DOC濃度は一定値以下にはならないことが分かっている¹⁴⁾。そのため、オゾン酸化を長時間行うことによって生物処理液の生分解性が向上したとしてもDOCの除去量は10ppm程度までが限界であろうと考えられる。オゾン酸化90分および180分の試水の10日培養後のDOC濃度は10ppm程度まで減少した。したがって、ほとんど完全に難分解性物質を取り除くことができたと考えられる。このようにオゾン処理を行うことで糖蜜廃液に含まれる難分解性成分の生分解性は大幅に向上することがわかった。

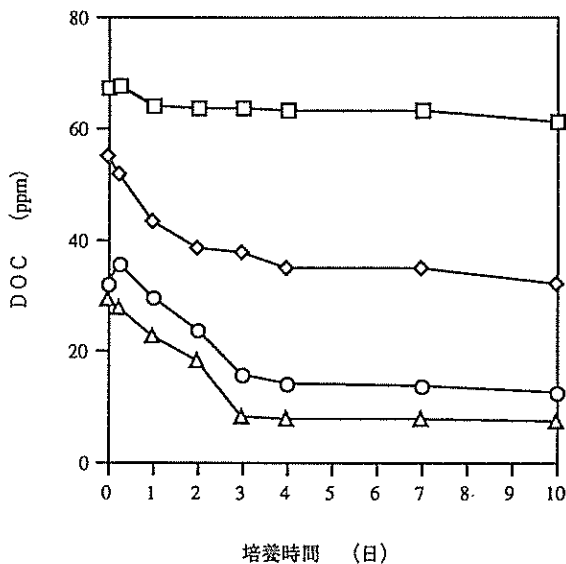


図13 オゾン酸化物の生分解性測定におけるDOC変化

オゾン酸化時間
 —□— 0分
 —◇— 30分
 —○— 90分
 —△— 180分

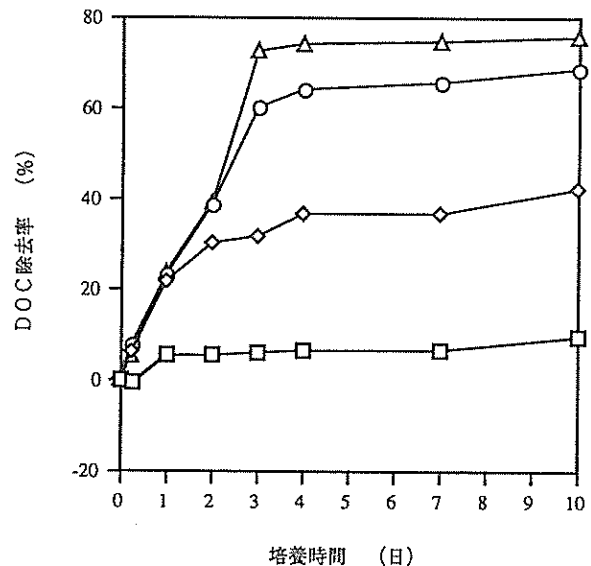


図14 オゾン酸化物の生分解生

オゾン酸化時間
 —□— 0分
 —◇— 30分
 —○— 90分
 —△— 180分

4. まとめ

今回の研究により糖蜜廃液中の着色成分はオゾン酸化を行うことによってほぼ完全に除去することが可能であることがわかった。また、オゾン酸化を行うことによって難分解性TOC成分の分解性が向上することが示された。しかしながら、オゾン酸化を行うにあたって、適切な廃水濃度およびオゾン濃度の選択や前処理の有無、他の処理法（例えば紫外線照射や過酸化水素添加、触媒の添加等）との組合せの検討などいろいろな課題が残っている。オゾン処理は近年、浄水処理や食品の殺菌等に利用されてきており、コストパフォーマンスも年々良くなってきている。したがって、今後効率的な利用法を考えることによって糖蜜廃液の処理にも実用化されるものと期待される。

謝 辞

本報告は平成5年度中小企業事業団中小企業大学の技術研修において、工業技術院資源環境技術総合研究所でおこなった研究の結果です。平井正直部長をはじめ資源環境技術総合研究所水圏環境保全部の皆様には、本研究を行うにあたり終始、ご指導、ご協力をいただきました。その他、いろいろとお力添えをいただいた方々に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 比嘉三利、宮城周子、照屋輝一 沖工試業務報告第13号 1985.
- 2) 本間清一 澱粉化学 第38巻 第1号 p73~79 1991.
- 3) 環境エンジニアリング株式会社、社団法人産業公害防止協会 産業公害 Vol.19, No.6
- 4) 早瀬文孝 日本農芸化学会誌 Vol.61 No.8 p970~973 1987.
- 5) 鈴木昌治、小泉武夫 産業と環境 90年9月号 p61~66
- 6) S. B. Kim, et al., Agric. Biol. Chem., 49(3) 785-792 1985.
- 7) E. Gilvert, Water Research, 22(1), 123-126, 1988.
- 8) 寺部本次 「大気汚染測定法の実際」 p121~124 技報堂 1969.
- 9) E. D. Boelter, et al., Anal. Chem., 22(12) 1533-1535 1950.
- 10) 市川廣保、和田慎二、辰巳憲治 「オゾン酸化生成物の溶存有機炭素による生分解性測定」
投稿中
- 11) 市川廣保、和田慎二、辰巳憲治 資源と環境 Vol.2 No.4 p323~330 1993.
- 12) 中林敏郎、木村進、加藤博通、「食品の変色とその化学」 光琳書院 東京 P245 1967.
- 13) 福田純、中平亨、中川一 下水道協会誌 Vol.22 No.253 1985.
- 14) E. Namkung, and B. E. Rittmann, Water Research, 20(6), 795-806, 1986.

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。