高温高圧水反応を用いた豆腐製造廃水の生物分解性改善

山梨大学 正会員 ○藤田昌史
豊橋技術科学大学　Kyoungrean KIM，大門裕之，藤江幸一

１．はじめに

近年、廃水中に含まれる難分解性化学物質、いわゆる生物分解が困難な物質の除去が求められているなかで、生物処理の前段で生物分解性を向上させることを目的とした研究が行われている[1)]。本研究では、生物処理に時間を要するといわれている植物性タンパク含有廃水に着目した。モデル廃水として豆乳を、実廃水として豆腐製造廃水をそれぞれ用いて、タンパク系廃棄物の再資源化技術のひとつとして実績のある高温高圧水反応[2)]により、生物分解性を向上させることを試みた。

２．実験方法

溶融塩槽、反応容器（ハステロイ C22 製, 有効容量 65.9mL）、攪拌機、ヒーターおよび圧力計から構成される回分式反応装置[1), 3)]を用いて、豆乳および豆腐製造廃水を対象に高温高圧水反応実験を行った（**表-1**）。所定量の試料を反応容器に投入した後、密閉した。これを、あらかじめ目的の温度に設定しておいた溶融塩槽内に入れ、反応を開始した。この装置では、反応容器内が目的の温度に達するまでに約 8 分を要する[1)]。この昇温時間を含めて所定の 10 分に達した後、反応容器を槽内から引き上げて水冷した。そして、室温程度にまで冷却した後、反応容器内から試料を回収して分析に供した。

表-1　高温高圧水反応条件

Sample	(g)	Temp. (^{o}C)	Pressure (MPa)	Time (min)
Soybean Milk	52.8	250	4	10
	47.1	300	9	10
	38.1	350	17	10
Tofu Industrial W.W.	52.8	300	4	10

３．結果および考察

3.1 豆乳の高温高圧水反応

反応前の試料には固形物は認められなかったが、**表-1** に示したいずれの条件でも、反応後に反応容器の壁面に固形物が付着していた。これは、豆乳に含まれる一部のタンパクや脂質に関係したものと推測される。この付着した固形物を全量回収することは困難であった。そこで、反応前後の試料を GF/C フィルターでろ過し、そのろ液を用いて BOD を測定した。そして、その結果から生物分解性を評価した。

(1) 生物分解性の向上

反応前後の試料の BOD を 5 日間にわたって測定した結果を**図-1** に示した。同一の活性汚泥を同量用いて、同時に BOD 測定を行っていることから、それぞれの試料における BOD の増加傾向を相互比較することができる。測定開始から 5 日目の BOD、つまり BOD_5 は、いずれの試料でも 85mg/L から 95mg/L の間に達しており大きな差は見られなかったが、測定開始から 2 時間および 1 日目において、300℃および 350℃のケースでは、反応前の試料や 250℃のケースよりも 2 倍程度高い値を示した。

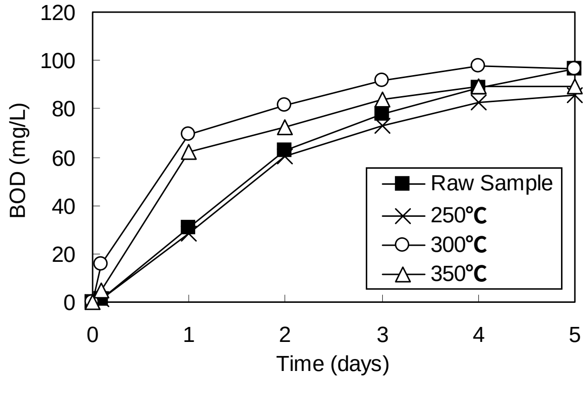

図-1　BOD の変化

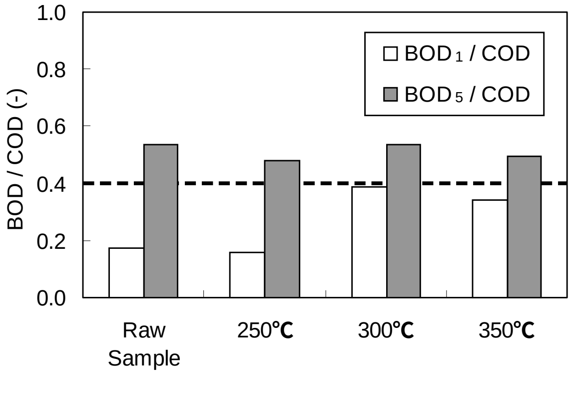

図-2　BOD/COD_{Cr}比

生物分解性の向上の程度を定量的に評価するために、BOD/COD_{Cr}比[1), 4)]を用いた。これは、全有機物のなかにどれだけ生物分解可能な有機物が存在するかを示す指標である。分母、分子ともに酸素ベースで表現されることから、0 から

キーワード：高温高圧水反応，植物性タンパク含有廃水，生物分解性
〒400-8511　山梨県甲府市武田 4-3-11　Tel / Fax: 055-220-8592　E-mail: fujita-m@ccn.yamanashi.ac.jp　藤田昌史

1の間の値をとる。そして、0.4以上の値を示せば生物処理が可能であると判断され得ることが報告されている[5]。本実験では、いずれの条件でも反応後の温度が室温程度にまで戻ったときの反応容器内の圧力が、反応前とほぼ同じ値であったことから、試料はほとんどガス化していなかったものと判断される。反応後に生成した固形物を回収できなかったことから、反応後でも全有機物量はほとんど減少していないものと判断した。そこで、指標中の分母には反応前の豆乳の全COD_{Cr}を用いた。結果を**図-2**に示した。

300℃および350℃のケースでは、測定開始から1日目で既に0.4付近に達していた。したがって、これらのケースでは、高温高圧水反応により生物分解性がさらに向上したものと判断される。

(2) 分子量分布の変化

反応前後の試料の分子量分布を**図-3**に示した。左側には示差屈折率計検出器から、右側には紫外線可視分光光度計検出器から得られた結果をそれぞれ示した。それぞれの検出器で得られたゲルクロマトグラムは、同じピーク強度のスケールで描いてある。

示差屈折率計検出器による結果では、反応前の試料には10^5以上の分子量を持つ物質が存在していたが、250℃のケースでは相対的に減少していた。一方、300℃や350℃のケースでは、10^4程度の分子量域でも、ピークはほとんど検出されなかった。加水分解に加えて熱分解の効果により、低分子化が進んだものと考えられる。反応前の豆乳には、微生物の細胞外酵素による加水分解反応を受けにくい有機物や受けたとしても反応に時間を要する高分子の有機物が存在していたものと予想されるが、高温高圧水反応により低分子化されたことで、加水分解されやすい有機物あるいは直接細胞内に摂取され代謝できる形態の有機物に転じたものと考えられる。そのため、**図-1**に示したように、300℃や350℃のケースでは、反応前や250℃のケースよりも測定開始から1日目にかけてBODが急激に増加したものと考えられる。

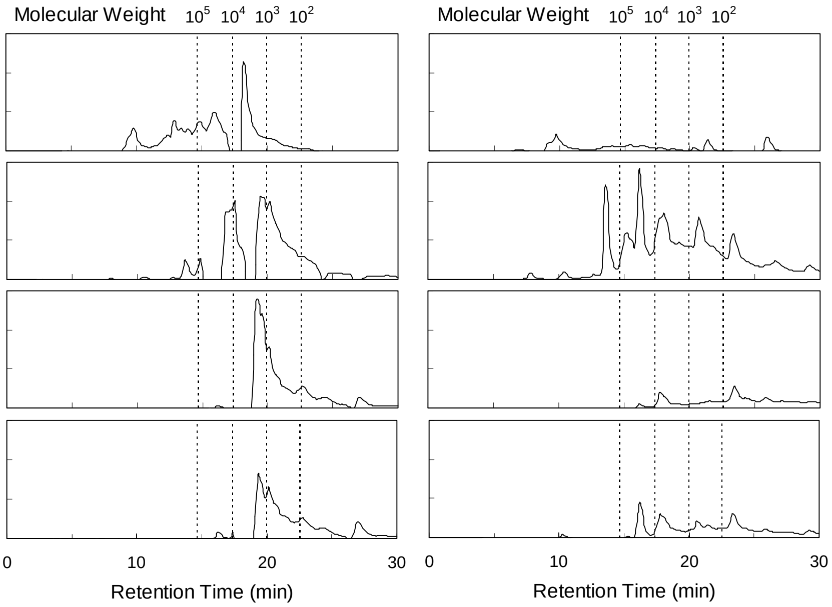

図-3　分子量分布（左：示差屈折率計検出器、右：紫外線可視分光光度計検出器）

紫外線可視分光光度計検出器による結果では、250℃のケースで反応前の試料よりも相対的に大きなピークが検出された。二重結合を持つ物質が生成されたものと判断される。一方、300℃や350℃のケースでは、250℃のケースほど大きなピークは検出されなかった。また、反応前と比べてピークが低分子側へシフトしていた。二重結合を持つ物質は、生物学的に分解されにくいことが報告されている。250℃のケースでは、300℃や350℃のケースほど低分子化が進んでいないうえに、生物分解されにくい二重結合を持つ物質がより多く生成されていたため、これらのケースほどBOD_1/COD_{Cr}比が増加しなかったものと考えられる。

3.2 豆腐製造廃水の高温高圧水反応

豆乳を用いた実験において、最も生物分解性が向上した300℃のケースと同様の条件で豆腐製造廃水の高温高圧水反応実験を行った。そして、前述と同様に反応前後の試料のBOD/COD_{Cr}比を調べた。反応後の試料のBOD_1/COD_{Cr}比は0.4付近に達しており、反応前の試料より2倍程度高い値を示した（**図-4**）。豆乳を用いた実験と同様の効果が得られたことにより、生物分解性がさらに向上したものと考えられる。

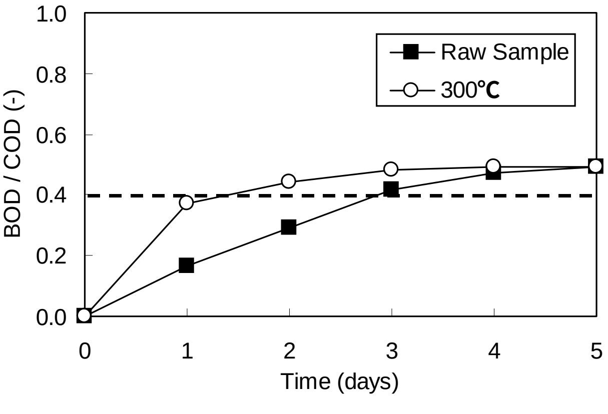

図-4　BOD/COD_{Cr}比

４．まとめ

植物性タンパク含有廃水の生物分解性を短時間で向上させる方法として、高温高圧水反応が有効となる可能性が示された。廃水の組成や濃度に応じて水熱反応の条件を最適化する必要があるが、生物処理の前段に本プロセスを導入することで、後段の水理学的滞留時間を短縮できるものと考えられる。

謝辞　本研究は、平成13年度産業技術研究助成事業の援助を受けて行われたことを記し、謝意を表する。

参考文献　1) Kim *et al.*: *Waste Management*（投稿中）　2) 佐藤ら：廃棄物学会論文誌, **13**(1), 1-11 (2002) 3) 藤田ら：化学工学論文集（投稿中）　4) Yu *et al.*: *Water Sci. Tech.*, **42**(3-4), 435-440 (2000)