

(30) 物理・化学的处理による微細藻類 *Chlorella vulgaris* の可溶化

Solubilization of Microalga *Chlorella vulgaris*
by Physico-Chemical Treatment

姜 昌敏*、長谷良悦**、野池達也*

Changmin KANG*, Ryoetsu HASE**, Tatsuya NOIKE*

Abstract: The purpose of this study was to investigate solubilization effects on algae by thermal, thermal-alkali, ultrasonic and surfactant-added ultrasonic treatments for enhancing biodegradability of algae for methane production. The solubilization ratio for thermal treatment was increased when temperature was increased, and the effective treatment time was about 30 min. The alkali treatment at 150°C for 30min improved the efficiency of treatment by 60, 50 and 80% for TOC, COD and protein degradation, respectively. Ultrasonic treatment increased the solubilization ratio significantly only in the first 100 min. The ultrasonic treatment was the most effective method. The addition of surfactant improved solubilization efficiency at concentration less than 400 mg/l. The rate of hydrolysis in ultrasonic and thermal treatment was a first-order reaction, one stage. The rate of hydrolysis for fresh algae, k , ranged from 0.019 to 0.023 min^{-1} for ultrasonic treatment, 0.012 to 0.018 min^{-1} for thermal treatment at 92°C, and 0.009 to 0.013 min^{-1} for thermal treatment at 60°C. For ultrasonic treatment, the rate of hydrolysis was higher for protein than for COD, TOC, and carbohydrate, whereas for the thermal treatment, carbohydrate had the highest rate of hydrolysis.

KEYWORDS; *Chlorella vulgaris*, solubilization ratio, thermal, ultrasonic, rate constant

1.はじめに

藻類は光合成能によって大気と水中の CO_2 を固定して増殖できる光合成独立栄養微生物である。比表面積が大きくて微量の CO_2 まで効果的に利用でき、その増殖速度は普通の植物のその10~30倍であるといわれている¹⁾。下水を藻類を用いて処理する方法として酸化池が挙げられる。米国では、都市下水処理のための藻類酸化池には *Chlorella* 属、*Scenedesmus* 属などの緑藻類が乾燥重量で約 1kg/m^3 ・日発生し、その処理、処分が問題となり、メタン発酵による処理が検討されている²⁾。また近年、 CO_2 による地球温暖化問題がクローズアップされ、藻類の光合成を利用した CO_2 固定のための高速藻類培養槽の研究が行われるようになり、将来藻類の大量発生が予想される³⁾。藻類中では *Chlorella* 属が炭酸固定能力が最も高いことが報告されている⁴⁾。

藻類のメタン発酵についての研究例は少なく、その分解特性に関する研究はほとんど行われていない実情である。また、緑藻の *Chlorella* 属の細胞壁は難分解性物質のセルロースで構成され、嫌気性細菌

*東北大学工学部土木工学科、Department of Civil Engineering, Tohoku University

**東北電力応用研究所、Applied Institute of Tohoku Electric Company

により分解しにくいことが知られている³⁾。メタン発酵プロセスは、固形あるいは高分子有機物から溶解性有機物を生成する加水分解段階、加水分解生成物から揮発性有機酸、アルコールおよび水素などを生成する酸生成段階、水素や有機酸などからメタンと二酸化炭素を生成するメタン生成段階の三つの段階からなっている。メタン発酵による基質のメタンガスへの変換過程において律速段階は基質の性質に左右されることが明らかになっている⁶⁾。余剰活性汚泥、高分子の有機固形物およびセルロース性物質は基質内高分子物質の溶出（可溶化）と加水分解による低分子化が律速段階となることが報告されている^{7~8)}。従って、藻類のメタン発酵においては、プロセスの高効率化のために前処理が必要とされる。そのために高分子有機固形物を含有する基質から生物分解可能な有機物を可溶化し、消化効率の向上やメタン生成速度の増大を目的として、基質の前処理に関する研究が多く行われてきている^{9~16)}。従来検討されてきた前処理法として、熱処理あるいは苛性ソーダを併用した前処理^{17~18)}や超音波処理法^{19~20)} およびビーズ充填ミル処理法などの機械的破砕法などが挙げられる。

本研究は、様々な前処理法による藻類の可溶化効果を検討するために、熱処理、熱・アルカリ処理、超音波処理、界面活性剤添加による超音波処理^{21~23)} を取り上げ実験的検討を行った。また、熱処理と超音波処理について動力学的解析を行った。

2. 実験材料および方法

2.1 材料

微細藻類の *Chlorella vulgaris* は クロレラ工業（株） のものを用いて、蒸留水で10倍に希釈して実験の材料とした。

2.2 可溶化実験

2.2.1 熱処理とアルカリ剤添加熱処理

稀釈生藻類を用いて、温度（35℃、55℃、75℃、95℃、120℃、150℃）および時間（0分、2分、5分、10分、20分、30分、60分、90分、120分、180分、240分）を変化させ可溶化実験を行った。35℃、55℃、75℃および95℃の熱処理は恒温水槽内で、120℃と150℃の処理はオートクレーブでそれぞれ行った。熱処理は密封した容器で行ったので実験前後の体積の変化は見られなかった。各熱処理温度について所定の温度に達した後の維持時間を熱処理時間とした。熱・アルカリ処理はまず 10 N - NaOH 液を用いて pH12 に調整して、その後熱処理と同一条件で行った。

2.2.2 超音波処理と界面活性剤添加超音波処理

超音波発生器を用いて出力 20W の条件で、処理時間を5分、10分、20分、30分、50分、100分、150分、225分、300分と変化させ、効果的処理時間を決めた。界面活性剤を添加した超音波処理の場合は熱処理および熱・アルカリ処理との比較のため30分の処理時間で、界面活性剤の濃度を50mg/l、100mg/l、200mg/l、400mg/l、800mg/l、1600mg/l、3200mg/lになるように調節して超音波処理を行った。界面活性剤は和光純薬工業（株）のポリオキシエチレン(20)ソロビタンモノオレエート (Polyoxy ethylene(20) Sorbitan Mono oleate ~ Tween80 相当品) を用いた。超音波処理においては、藻類液 100ml を入れたビーカーを氷の中に置いて温度を10℃~15℃に保持した。

2.2.3 分析方法

水質項目の測定は、混合液と溶解性成分に対して分析を行った。溶解性成分は15000rpmで20分間冷却遠心分離して、その上澄液について分析したものである。pH、SS、VSS および $\text{NH}_3\text{-N}$ は下水試験法、炭水化物はフェノール硫酸法、タンパク質は Lowry 法、脂質は Bligh-Dyer 変法、COD（化学的酸素要求量）は Standard Methods（重クロム酸法）、TOC（全有機炭素）は TOC-5000（島津製）、揮発性脂肪

酸(VFA)はFIDガスクロマトグラフ法により、それぞれ測定した。

3. 実験結果

3.1 藻類の化学組成

表1は本実験に用いた藻類の化学組成の分析結果を示している。揮発性固形物(VS)は総固形物(TS)の約86%を占め、また、蛋白質はVSの63.5%を占めており、藻類の最も重要な構成成分であることがわかった。これは李ら⁷⁾ および王ら¹⁹⁾ による余剰活性汚泥内の蛋白質含量53.4%と57.4%より高い値を示している。

3.2 熱処理およびアルカリ処理による藻類の可溶化効果

3.2.1 熱処理時間

熱処理の操作因子として処理時間と処理温度の2つが支配的であることが知られている。また、有機固形物の可溶化反応を評価する指標としてSSの溶出率(Rt)がよく使われる。その定義は

$$Rt(\%) = ([SS]_0 - [SS]_t) / [SS]_0 \times 100$$

[SS]₀: 処理する前、すなわち生藻類の濃度

[SS]_t: 特定温度で時間t保持した後での藻類 固形物濃度

余剰汚泥の場合、温度一定のとき、処理時間を15分以上にしても可溶化率はわずかしかならないことが従来の研究より明らかにされている^{19, 24)}。しかし、藻類の熱処理に関する既存の研究は、ほとんど行っていない実情である。図1は60℃および92℃での熱処理における、CODの可溶化率に及ぼす処理時間の影響を示している。双方において、保持時間20分まで可溶化曲線は急激に増大して6%の可溶化率を示した。しかし、それ以上保持時間を長くしてもあまり増大しなかった。この結果より藻類を熱処理する場合、処理時間は30分で十分であることがわかった。

3.2.2 TOCおよびCODによる藻類の可溶化率

図2は藻類の可溶化率に及ぼす熱処理温度とアルカリ剤添加の影響を示す。熱処理のみの場合、35℃で無処理(20℃)とほとんど変わらないが、55℃から120℃までは温度上昇と伴に可溶化率も急激に増大したが、以後、150℃まではさほど増大しなかった。また、pH12におけるアルカリ処理のみの可溶化率は熱処理のみの120℃における可溶化率とほぼ同じであった。熱・アルカリ処理の場合、35℃と55℃ではほぼ同一の可溶化率を示した。しかし、温度を75℃～150℃まで増加させたとき、温度

Table 1 Chemical characteristics of the algae used for the experiments

Parameter	Concentration (mg/l)
COD	139860
TOC	54590
T-Nitrogen	11450
Total Solids	106200
Volatile Solids	91390
NH ₃ -N	0.00
Carbohydrate	20676
Protein	58020
Lipid	14740

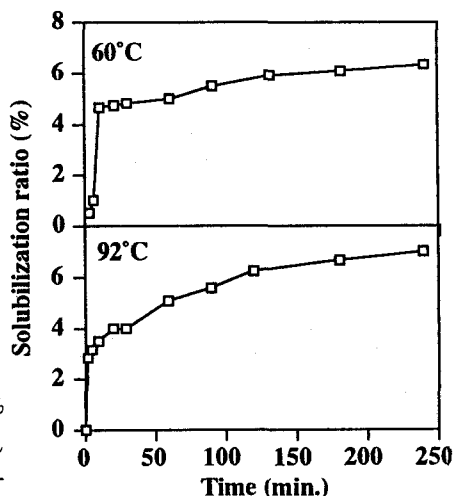


Fig.1 Effect of thermal treatment time on solubilization ratios of algae

の上昇に伴い可溶化率も増大した。熱・アルカリ処理の場合、熱処理のみに比べてTOCとCODを基準にして、150℃で1.67倍の高い可溶化効果を示した。熱処理における可溶化率の温度依存性は李ら²⁴⁾と王ら¹⁹⁾のそれと一致するが、CODを基準にした可溶化率は調べた全温度の範囲でいずれも小さい値を示して、藻類の方が可溶化しにくいことがわかった。アルカリ剤の添加により、可溶化率はさらに促進されたが、高温より低温でその促進効果が大きい。Gossettら¹⁷⁾はセルロース、リグニンなどの難分解性物質の温度(150℃~250℃)とpHの変化による可溶化実験において、CODを基準にして熱処理のみよりは熱・アルカリ処理の方が可溶化率が增大することを報告して、本実験とよく一致することがわかった。また、熱処理においては処理時間(図1参考)よりも処理温度の影響の方が顕著であり、低温より高温の方が可溶化率は大きい。これらの実験結果より藻類の可溶化効果は、熱・アルカリ処理>アルカリ処理>熱処理の順であることが知られる。

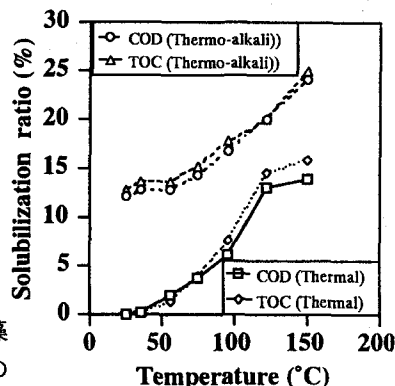


Fig.2 Effect of thermal treatment temp. with and without alkali on solubilization ratios (30min.)

3.2.3 蛋白質と炭水化物の可溶化

藻体中の蛋白質は揮発性固形物(VS)の63.5%を占め、藻類の可溶化を左右する最も重要な成分と思われる。図3は蛋白質と炭水化物の可溶化率に及ぼす処理温度とアルカリ剤添加の影響を示す。熱処理のみの場合、35℃における蛋白質の可溶化率は、無処理とほとんど変わらないが、55℃から95℃までは温度の上昇と共に徐々に増大した。しかし、95℃から150℃では温度上昇と共に急激に増大し、16%の可溶化率を示した。アルカリ処理のみの場合、12%の可溶化率を示し、120℃における熱処理のみの場合とほぼ同程度の効果を示した。熱・アルカリ処理の場合、35℃から55℃までは温度上昇に伴う可溶化率の増大効果が見られなかった。55℃から150℃までは温度の上昇と共に急激に増大し、150℃で28%の可溶化率を示した。熱処理による炭水化物の可溶化は35℃では見られなかったが、55℃から75℃までは温度の上昇と共に徐々に増大した。75℃から95℃では温度上昇と共に急激に増大し、95℃で18%の可溶化率を示した。しかし、95℃から150℃の温度範囲で可溶化率は低下を示した。アルカリ処理のみの場合、炭水化物は31%の高い可溶化率を示した。熱・アルカリ処理の場合、35℃から95℃までの範囲では温度の上昇に関係なくほぼ

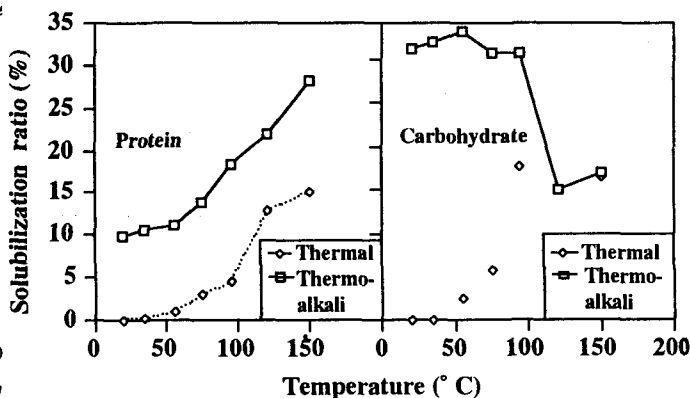


Fig.3 Effect of thermal treatment temp. with and without alkali on solubilization ratios (30 min.)

変わらない可溶化率を示した。しかし、100℃以上では大幅に低下して、温度上昇が炭水化物の可溶化に逆効果を示した。温度上昇に伴い炭水化物の可溶化率が低下する原因は可溶化された部分がさらに温度上昇によって再凝集になったと思われる。

以上の結果より、アルカリ剤を添加した場合、双方の可溶化は著しい異なる現象を示した。炭水化物は100℃以下の温度において、可溶化率ほぼ変わらないが、100℃以上では急激に低下した。これら

の結果は炭水化物が100℃以下では温度よりアルカリ剤の影響が大きいいし、100℃以上ではアルカリ剤より温度の影響が大きいいことを意味する。COD、TOC、蛋白質および炭水化物を比較すると、炭水化物を以外にはいずれも温度とアルカリ剤添加に対して同一の傾向が見られた。可溶化効果は熱・アルカリ処理>アルカリ処理>熱処理の順であることが知られた。

3.3 超音波処理および界面活性剤添加の効果

3.3.1 最適処理時間

図4は超音波処理における生藻類の可溶化に及ぼす処理時間の影響を示している。最初の100分までは処理時間と共にCODとTOCの可溶化率も急激に増大するが、処理時間を100分以上にしてもわずかにしか増大しなかった。この結果から藻類を超音波処理する場合、処理時間は100分で十分であることがわかった。100分の超音波処理でTOCは62%、CODは72%の高い可溶化率が得られ、また、CODがTOCより10%高い値を示した。清水ら²⁰⁾は余剰汚泥を用いた30分の超音波処理でCODの56%、TOCの60%が可溶化されたことを報告しているが、本実験の場合、30分でCODの31%、TOCの30%が可溶化され、清水ら²⁰⁾による実験値の1/2程度であった。藻類の可溶化率が小さい原因は藻類の細胞壁が余剰活性汚泥より固くて、可溶化しにくく、また、清水ら²⁰⁾の用いた超音波処理発生器の出力(100W)が著者らの用いたもの(20W)と著しく異なるためであると思われる。図1に示された60℃と92℃の熱処理と超音波処理の可溶化効果を比べると、CODを基準にして、処理時間30分(熱処理の最適処理時間)で5.7倍、処理時間100分(超音波処理の最適処理時間)で超音波処理の方が約10倍高い可溶化率を示しており、熱処理より可溶化の効果が大きいことがわかった。熱処理およびアルカリ剤添加の効果が最も高い150℃、30分の場合と超音波処理(30分)を比較すると、CODを基準にして超音波処理の方がそれぞれ2倍および1.2倍可溶化効果が大きいことがわかった。

3.3.2 異なる構成成分の可溶化に及ぼす超音波処理の影響

図5は超音波処理による蛋白質と炭水化物の可溶化に及ぼす処理時間の影響を示している。蛋白質の可溶化率は時間とともに急激に増大して、30分で36.1%、60分で60%、100分で75%、300分ではほぼ90%まで可溶化され、超音波処理が蛋白質の可溶化に効果的であることがわかった。しかし、処理時間を100分以上にしても可溶化率はわずかにしか増大せず、処理時間は100分で十分であった。清水ら²⁰⁾は60分の超音波処理による蛋白質の可溶化率は余剰活性汚泥が60~70%、グラム陰性菌が70~80%、グラム陽性菌が50%であったことを報告している。この結果と比較して、蛋白質を基準にした生藻類の可溶化率は、余剰活性汚泥とグラム陰性菌より小さく、グラム陽性菌よりは大きいことがわかった。

炭水化物の場合、可溶化率は最初の100分までは時間と共に増大し、100分の時点で37.5%の可溶化率を示した。しかし、それ以上時間を長くしてもあまり増大しなかった。100分の時点でCOD、TOC、蛋白質および炭水化物の可溶化率は、各々72%、62%、74%および38%であり、蛋白質が最も可

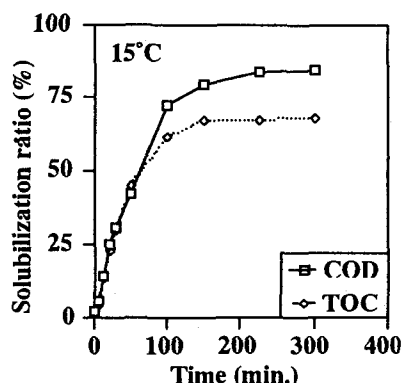


Fig.4 Effect of ultrasonic treatment time on solubilization ratios based on COD and TOC

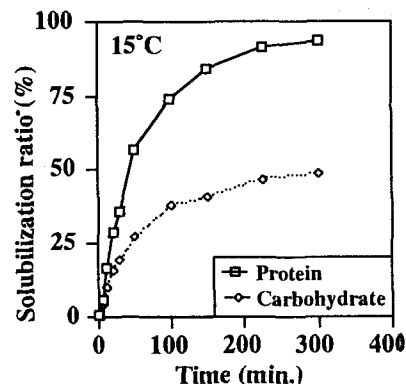


Fig.5 Effect of ultrasonic treatment time on solubilization ratios

溶化しやすく、また炭水化物が最も可溶化しにくい成分であることがわかった。

3.3.3 界面活性剤の添加による超音波処理の促進効果

Arnoldら²¹⁾は界面活性剤が細胞壁に作用して、細胞壁の構造を変化させ、生体中の成分が溶出することにより、微生物が溶菌・死滅することを報告している。図6.1は超音波処理における可溶化に及ぼす界面活性剤の添加の効果を示している。CODとTOCの場合、400mg/lまでの界面活性剤の添加においては添加量の増加とともに増大し、41%の可溶化率を示した。しかし、400mg/l～2000mg/lまで界面活性剤の添加量を増大させても促進効果はわずかしき見られなかった。この結果により界面活性剤を添加して超音波処理実験を行う場合、界面活性剤の効果的な添加量は400mg/lまでであることが知られた。

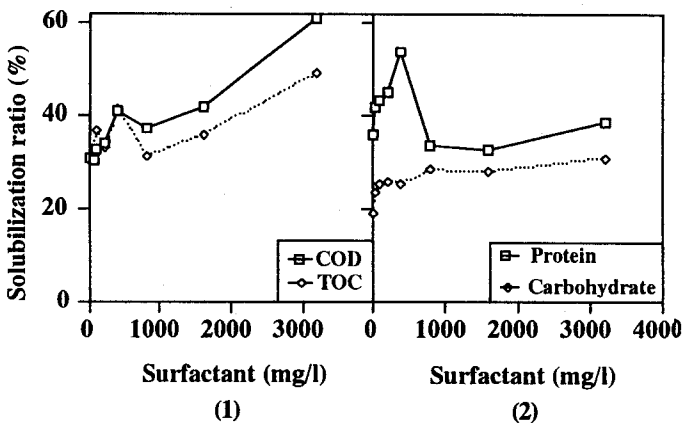


Fig.6 Effect of surfactant addition on solubilization ratios (ultrasonic, 30 min.)

余剰活性汚泥の場合、20分の超音

波処理で界面活性剤を添加 (100mg/l) した場合、超音波処理のみよりも可溶化率は3倍に増大するが、それ以上添加濃度を増大させてもあまり増大しなかったことが報告されている²⁰⁾。界面活性剤添加濃度400mg/lの時のCOD、TOCの可溶化率は超音波処理のみの場合と比較して約20～30%しか増加しなかった。このことから界面活性剤添加による効果は少ないことがわかった。

図6.2は藻体の主要成分である蛋白質と炭水化物の超音波処理における可溶化に及ぼす界面活性剤の添加の影響を示している。

蛋白質の場合、可溶化率は最初400mg/lまでは界面活性剤の添加量とともに増大して53%の可溶化率を示した。しかし、それ以上添加濃度を増大させても可溶化の促進効果は見られなかった。炭水化物の場合、界面活性剤の添加量に関係なく25%～29%の可溶化率をほぼ一定に維持し、超音波処理のみ場合の可溶化率23.7%と同程度の結果を示した。

Table 2 Solubilization ratio by different pretreatments at 30 min.

Item	Un-tr eated	Ther -mal 150℃	Thermo -alkali 150℃,pH12	Alkali pH12.1	Ultrasonic 15℃	Ultrasonic Surfactant (400mg/l)
COD (%)	1.8	15.5	24.0	12.5	31.1	40.7
TOC (%)	1.2	15.6	25.0	12.7	30.3	41.4
Protein (%)	0.6	15.8	28.3	11.8	36.1	53.5
Carbo- hydrate (%)	0.9	17.3	16.9	31.2	19.3	25.7
VSS/SS (%)	88.3	93.9	93.3	84.5	—	—
pH	7.1	7.8	9.1	12.1	—	—

また、界面活性剤を添加した場合と超音波処理のみを比較したとき、蛋白質の場合の可溶化率は約1.5倍であった。界面活性剤を添加した超音波処理の場合、炭水化物の可溶化率がCOD、TOCおよび蛋白質に比べ最も低いことがわかった。

以上の結果を総括して表2に示した。これらの結果によれば、単独処理よりは二種類の処理を併用した場合、可溶化効果が増大することが知られる。COD、TOC および蛋白質の場合、いずれも可溶化の効果は、熱処理<アルカリ処理<熱・アルカリ処理<超音波処理<界面活性剤添加超音波処理の順であった。しかし、炭水化物の場合、アルカリ処理が最も効果的な方法であり、界面活性剤の添加による可溶化の促進効果は認められなかった。また、全体を通して余剰活性汚泥より藻類の可溶化率が小さいことは藻類の細胞壁の固さに起因すると思われる。藻類の細胞壁は難分解性のセルロースおよび固いグリコンで構成され、その分解が非常に難しいことが知られている。

3・4 可溶化反応の動力学的解析

前処理による固形物質の加水分解速度は処理方法（熱処理、超音波処理、酸・アルカリ処理）、処理条件（温度、pH、酸・アルカリ濃度など）、処理対象物質の濃度、性状（蛋白質、セルロース、炭水化物）および存在形態（固形物質の粒径、形状）などに依存すると考えられるが、それらの条件が一定である場合、加水分解速度は見掛け上、残存する分解可能性固形物濃度に関して一次反応に従うと仮定すると、式（1）で表現できる。

$$d(X - X_n)/dt = -k(X - X_n) \quad (1)$$

t : 時間 (min.)

X_t : 時間tで残っている固形有機物濃度 (mg/l)

k : 一次反応速度定数 (min⁻¹)

X₀ : 最初の総固形有機物濃度 (mg/l)

X_n : 難分解性固形有機物濃度 (mg/l)

式(1)でt = 0, S = S₀の条件で積分すると

$$(X_t - X_n) / (X_0 - X_n) = \exp(-kt) \quad (2)$$

$$\ln[(X_t - X_n) / (X_0 - X_n)] = -kt \quad (3)$$

(3)式はln[(X_t - X_n) / (X₀ - X_n)]とtのグラフにおいて直線を示す。図7に一例として62℃の熱処理における固形性TOC、COD、蛋白質および炭水化物のln[(X_t - X_n) / (X₀ - X_n)] ~ tプロットを示す。各指標に対していずれも1段階回帰直線が得られた。これらの結果は熱処理による藻類の可溶化反応を1次反応式で表現できることを意味している。CODおよびTOCの

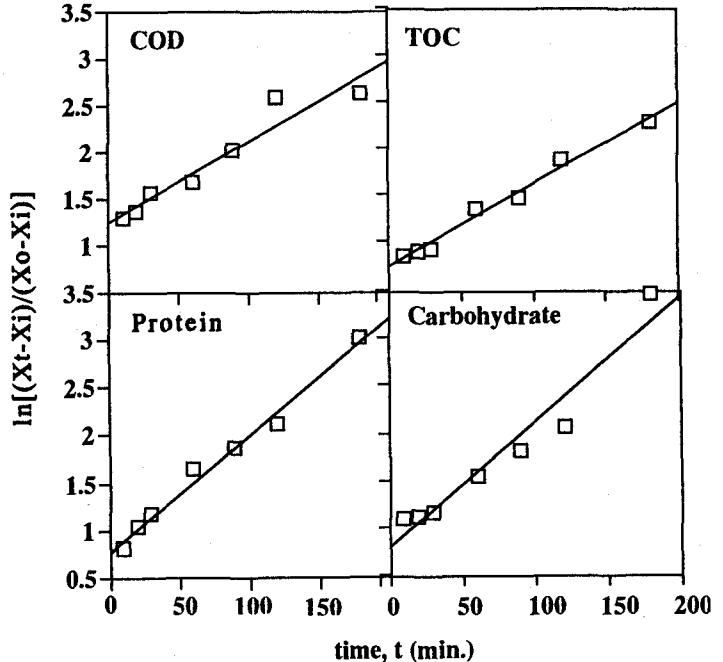


Fig.7 Determination of hydrolysis rate in thermal treatment at 60 °C

可溶化速度定数 k は両方共に 0.009/min.であった。しかし、蛋白質と炭水化物の可溶化速度定数 k は 0.012/min.と0.013/min.で、炭水化物が少し大きい値を示している。この結果は炭水化物が蛋白質より可溶化しやすい成分であることを示唆している。

また、本実験で得られた COD 速度定数 0.009/min. の値は、王ら¹⁹⁾が行った60℃での余剰活性汚泥の可溶化速度定数 0.092/min. より低い値を示した。また、王らの報告によると、80℃と100℃の熱処理の可溶化速度係数は 0.131/min. と0.210/min.であり、92℃での藻類の熱処理の速度定数 0.014/min.より大きい値を示した。以上の結果から

藻類の方が余剰汚泥よりもっと可溶化しにくいことがわかった。また、藻類を用いた本実験の場合、60℃と92℃での速度定数は0.009/min.と0.014/min.で、92℃の方が60℃より1.6倍ほど速かった。図8に超音波処理における固形性TOC、COD、蛋白質および炭水化物の $\ln[(X_t - X_i)/(X_o - X_i)] \sim t$ プロットを示す。各指標に対していずれも良好な相関直線が得られ、(3) 式が適用できることが伺える。これらの結果は超音波処理による藻類の可溶化反応を1次反応式で表現できることを示唆している。本実験により得られた超音波処理の速度定数は蛋白質が0.023/min.で最も大きく、CODおよびTOCは0.021/min.で同じ値を示した。炭水化物は0.019/min.で一番低い値を示した。これは超音波処理の場合、蛋白質の可溶化が最も早く終了し、処理時間を長くしても可溶化率はほぼ変わらないことを意味する。しかし、清水ら²⁰⁾は超音波処理による余剰活性汚泥の可溶化実験で2段階1次反応式で表現でき、蛋白質を基準とした1段階可溶化速度定数は 0.0367/min. で本実験の 0.023min. より大きい値を報告している。この原因は余剰活性汚泥の場合、可溶化しやすい成分としにくい成分で構成されているし、また、余剰活性汚泥の方が藻類より可溶化しやすいことを意味する。清水ら²⁰⁾の場合、本実験(20W)より高い出力(100W)で運転され、余剰汚泥の可溶化しやすい部分がさらに短い時間で早く可溶化され、高い速度定数を示したと思われる。熱処理および超音波処理における可溶化反応の動力学的パラメーター [k , $(X_n/X_o)100\%$ および相関係数 (r)] を表3にまとめた。

実験の結果からみると、熱処理の場合、最初の短い時間で可溶化がほとんど完了するが、超音波処理の場合、処理時間の増大に伴い可溶化が続いて進行することがわかった。また、表3から見ると、同じ処理時間で藻類中の難分解性固形有機物の含有割合は超音波処理の方が熱処理よりずっと低い値を示していることから、超音波処理の方が藻類の可溶化に対してもっと効果的方法であることがわかった。

実験の結果からみると、熱処理の場合、最初の短い時間で可溶化がほとんど完了するが、超音波処理の場合、処理時間の増大に伴い可溶化が続いて進行することがわかった。また、表3から見ると、同じ処理時間で藻類中の難分解性固形有機物の含有割合は超音波処理の方が熱処理よりずっと低い値を示していることから、超音波処理の方が藻類の可溶化に対してもっと効果的方法であることがわかった。

4. まとめ

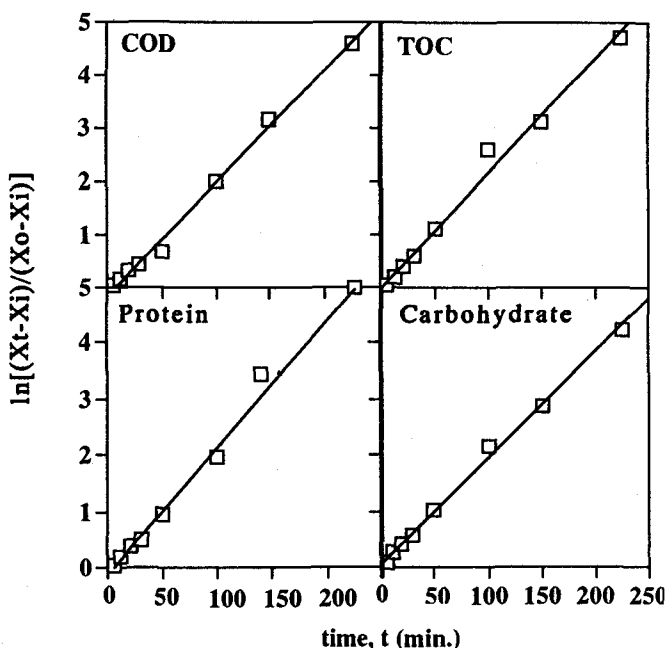


Fig.8 Determination of hydrolysis rate on ultrasonic treatment at 15℃

本研究では *Chlorella vulgaris* を可溶化させるために、熱処理、熱・アルカリ処理、超音波処理および界面活性剤添加超音波処理の効果に関する実験的検討を行い、以下の結論が得られた。

1) 熱処理の効果的処理時間は30分であり、可溶化率は温度上昇と共に増大する。アルカリ剤の添加により可溶化率は増大し、特に炭水化物の可溶化率の増大に効果が大きい。

2) 超音波処理の効果的処理時間は100分であり、熱処理およびアルカリ処理より高い可溶化率が得られた。特に蛋白質の可溶化率に対して効果が大きかった。

3) 界面活性剤を添加した場合、添加量の増加に伴い、可溶化率は増大した。

4) 処理時間を30分に固定したとき、前処理による可溶化の効果は、界面活性剤添加超音波処理 > 超音波処理 > 熱・アルカリ処理 > アルカリ処理 > 熱処理の順である。

5) 熱処理による生藻類の可溶化速度は1次反応速度式で表現できる。その速度定数は60℃の場合、 $k: 0.009 \sim 0.013$ 、92℃処理の場合、 $k_1: 0.012 \sim 0.018$ であった。超音波処理による可溶化速度は1段階の1次反応速度式を示し、その速度定数 k は $0.019 \sim 0.023$ を示した。この結果から熱処理の場合、最初の短い時間で可溶化がほとんど完了するが、超音波処理の場合、時間とともに可溶化が進行し続けることがわかった。

Table 3 Effect of thermal and ultrasonic treatment on the hydrolysis rate constant

		COD	TOC	Protein	Carbohydrate
Ultrasonic -treatment (15℃)	k (/min)	0.021	0.021	0.023	0.019
	X_n/X_o (%)	17	21	10	58
	r	0.997	0.994	0.998	0.998
Thermal- treatment (60℃)	k (/min)	0.009	0.009	0.012	0.013
	X_n/X_o (%)	94	94	96	87
	r	0.963	0.992	0.994	0.971
Thermal- treatment (92℃)	k (/min)	0.014	0.013	0.012	0.018
	X_n/X_o (%)	93	93	95	84
	r	0.968	0.972	0.982	0.972

参考文献

- 1) 宮地重遠、村田吉男 編：光合成と物質生産～植物による太陽エネルギーの利用、理工学社、1980
- 2) Eisenberg, D. M. and Oswald, W.J. : Methane fermentation of microalgae, Anaerobic digestion, Proceeding of the 1st international symposium on anaerobic digestion, pp.99-111, applied science publishers Ltd., 1979
- 3) 公害資源研究所地球環境特別研究室編：地球を求めるためのバイオテクノロジー、pp.61～85、オーム社、1992
- 4) 石津純一、内藤豊、原田宏、松本忠夫、柳沢富雄、山田晃弘：図解性物学データブック、pp.628-631、1986、丸善、東京。
- 5) Pfeffer, J.T. : Increased loadings on digesters with recycle of digested solids, JWPCF, 40, 1920-19, 1968
- 6) Noike, T., Endo, G., Chang, J., Yaguchi, and Matsumoto, J. : Characteristics of carbohydrate degradation and the rate-limiting step in anaerobic digestion, Biotech. Bioeng. 27, 1482-1489, 1985

- 7) 李 玉友、野池達也：嫌気性消化の酸生成相における余剰活性汚泥の分解特性、水質汚濁研究、10、729～740、1987
- 8) Eastman, J.A. and Ferguson, J.F. : Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion, JWPCF, 53、352～366、1981
- 9) Brooks, R.B. and Grad, I. : Heat treatment of activated sludge, Wat. Poll. Control., 67、592-601、1968
- 10) Brooks, R.B. and Grad, I. : Heat treatment of activated sludge, Wat. Poll. Control., 69、92-99、1970
- 11) Everett, J.G. : Dewatering of wastewater sludge by heat treatment, JWPCF, 44、93-100、1972
- 12) Haug, R. T. : Sludge processing to optimize digestibility and dewaterability of organic sludge, JWPCF, 49、1713-1721、1977
- 13) Haug, R. T. : Effect of thermal pretreatments on digestibility and dewaterability of organic sludge, JWPCF, 50、73-85、1978
- 14) Haug, R. T., LeBrun, T. J. and Tortorici, L. D. : Thermal pretreatment of sludge - a field demonstration, JWPCF, 55、23-24、1983
- 15) 李 玉友、野池達也：嫌気性消化の酸生成相に及ぼす前熱処理および滞留時間の影響、水質汚濁研究、12、112～121、1989
- 16) Stuckey, D. C. and MacCarty, P. L. : The effect of thermal pretreatment on the anaerobic biodegradability and toxicity of waste activated sludge, Water Reserch, 18、1343-1353、1984
- 17) Gossett, J.M. and McCarty, P.M. : Heat treatment of refuse for increasing anaerobic biodegradability, Energy, Renewable Resources, and New foods, 72、64-71、1978
- 18) 山内徹：下水余剰汚泥・嫌気性消化の前処理の研究、第18回衛生工学研究討論会講演集、18、176～181、1982
- 19) 王偉、平岡正勝、武田信生、酒井伸一、後藤茂、岡島重伸：嫌気性消化プロセスの熱処理とする下水汚泥の熱処理に関する研究—汚泥固形物の可溶化反応を中心として—、衛生工学研究論文集、24、41～51、1988
- 20) 清水達雄、工藤憲三、那須義和：嫌気性消化プロセスにおける前処理法としての余剰汚泥の超音波処理、用水と廃水、34、25～30、1992
- 21) Arnold, W. N. and Johnson, B. P. : Effect of polynes, detergents, and other potential membrane perturbants on an osmotolerant yeast, *Saccharomyces rouxii*, Appl. Environ. Microbiol., 43、311～318、1980
- 22) Minato, H., Endo, A., Higuchi, Y., Otomo, Y., and Uemura, T. : Ecological treatise on the ruman fermentation 1. the fractionation of bacteria attached to the ruman digesta solids, J. Gen. Appl. Microbiol., 12、39～52、1982
- 23) 秦 一、遠藤明、郡山寿旻、植村定治郎：反雛獣第1胃内発酵の生理的機作に関する研究（第1報）反雛獣第1胃内発酵菌群の活性に及ぼす繊維素製品添加の影響について、農芸化学会誌、36、101～106、1962
- 24) 李 玉友、野池達也：余剰汚泥の嫌気性消化に対する前熱処理の促進効果、第25回下水道研究発表会講演集、478～480、日本下水道協会、1988