

高濃度オゾンによる水中難分解性化合物の生分解性向上に関する研究

熊谷知哉^{*1} 田島尚^{*2} 麻生信之^{*1} 栗原英紀^{*1} 船寄孝幸^{*1} 長沢末男^{**} 高橋信行^{***}

Biodegradability Improvement of Biorefractory Compounds Using Highly Concentrated Ozone

KUMAGAI Tomoya^{*1}, TAJIMA Takashi^{*2}, ASO Nobuyuki^{*1}, KURIHARA Hideki^{*1}, FUNAZAKI Takayuki^{*1},
NAGASAWA Sueo^{**}, TAKAHASHI Nobuyuki^{***}

抄録

オゾンにより生物分解し易くした後に生物処理するオゾン - 生物処理法について、食品工場廃水への適応性を検討した。食用色素水溶液について、オゾン処理を行わない試料の9日間生物処理による TOC = 12mg/L に対し、オゾン処理を 1h 行った試料では TOC = 42mg/L であり、オゾン処理による生物分解性向上効果が得られた。5カ所の食品工場の廃水についてオゾン処理を行ったところ、全ての廃水について有機物が削減され、ソーイング工場の未処理廃水については BOD₅/TOC 値が上昇し生物分解性向上が示唆された。

キーワード：食品工場廃水，オゾン処理，生物処理，生分解性向上

1 はじめに

オゾンにより生物分解し易くした後に生物処理するオゾン - 生物処理法について、これまで染色廃水中有機物の高度除去を目的に検討を進めてきた。オゾン - 生物処理の概念を図1に示す。

13年度は、反応性染料による綿糸染めを行う染色工場において、廃水の性状やオゾン処理特性を調査し、オゾン - 生物処理法の染色廃水への適用性を示唆した¹⁾。

14年度は、オゾン処理特性の時間変動を探索とともに、各工程より排出される廃液の中で、染色工程及びオイリング工程の廃液の生物分解性が低いが、オゾン処理により生物分解性向上効果が顕著に得られることを明らかにした²⁾。

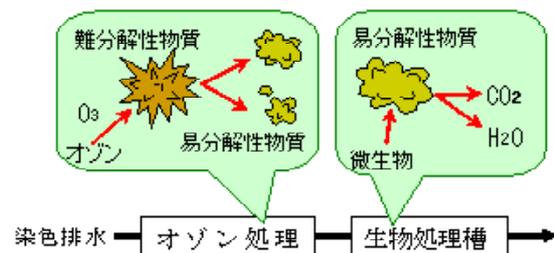


図1 オゾン - 生物処理の概念図

15年度は、オゾン - 生物処理法の比較対照として生物 - 活性炭処理を検討し、オゾン - 生物処理において稼働コストが概ね4割程度低いとする試算を得た³⁾。

現在は上記染色工場において長期実証試験を行っており、平成17年度中に終了を予定している。

その最終的な評価の前に、オゾン - 生物処理法の染色工場以外の廃水への適用性を検討するため、食用色素水溶液や食品工場廃水を対象として、生物分解性向上、有機物削減、色度低減、トリハロメタン生成能の低減に関する実験を行ったので報告する。

*¹ 環境技術部

** 財団法人 造水促進センター

*** 独立行政法人 産業技術総合研究所

*² 環境技術部 (現 中央環境管理事務所)

2 実験方法

2.1 採水及び試料調整

食用色素水溶液については、赤色食用色素 Acid Red 1 を用い、濃度 0.34g/L の水溶液を調整した。実廃水については、ソース、漬物、豆腐の各工場 1 社、および醤油工場 2 社より協力を得、生物処理前の廃水を採取した。採取した廃水は固形物をろ別し実験に供した。

2.2 オゾン処理の方法

14 年度報告に概略を示したアクリル製の二重管型ドラフトチューブをオゾン反応器として用い、廃水量 6L、送入オゾン濃度 25~28mg/L、ガス流量 1.5L/min、温度 30 で、孔径 20 ~ 30 μ m、外径 10mm の 4 個の散気球を通しオゾン処理を行った¹⁾。

2.3 生物処理の方法

オゾン処理を行った試料 100mL に対し、50.2mg/L 尿素溶液、BOD 測定用 A ~ D 液各 1mL を加え、活性汚泥の上澄み液 5mL を接種し、希釈水で 200mL とした。その後、25 で振とう培養し随時上澄液の TOC 値を測定した。

2.4 各水質項目の測定

2.4.1 BOD₅、TOC

JIS K 0102 工場排水試験法に基づき行った。

2.4.2 色度

波長 350 ~ 700nm の範囲で 50nm おきに測定した吸光度の値の総和を色度と定義した。吸光度は 10mm セルを使用し分光光度計 (日立製作所 150-20 型) により測定した。

2.4.3 硝酸イオン濃度

孔径 0.2 μ m のフィルターでろ過した後、イオンクロマトグラフ (島津製作所製 HIC-SP) により表 1 の条件で測定した。

表 1 イオンクロマトグラフ測定条件

	アニオン	カチオン
カラム	ShimPack IC-SA3	ShimPack IC-SC1
移動相	3.6mM 炭酸ナトリウム	7.0mM マグネシウム硫酸
温度	30	
流量	0.8mL/min	
検出器	電気伝導度検出器、サブレッサ式	

2.4.4 トリハロメタン生成能

環境庁告示第 30 号に定める方法に準じ、溶媒抽出-ガスクロマトグラフ法 (島津製作所製 GC-2010) により表 2 の条件で測定した。

表 2 ガスクロマトグラフ測定条件

キャリアガス	He
酸化室	200、炉内比:50、注入量 2.0 μ L
カラム	Rtx-624、長さ 60m、φ:0.32mm、膜厚 1.8 μ m
検出器	ECD、240、電流:1nA
メイクアップ	N ₂ 、30mL/min

3 結果および考察

3.1 食用色素のオゾン - 生物処理特性

3.1.1 オゾン処理の結果

図 2 に、オゾン処理時間と BOD₅ 値、TOC 値、及び実験開始時から積算したオゾン消費量の関係を示す。

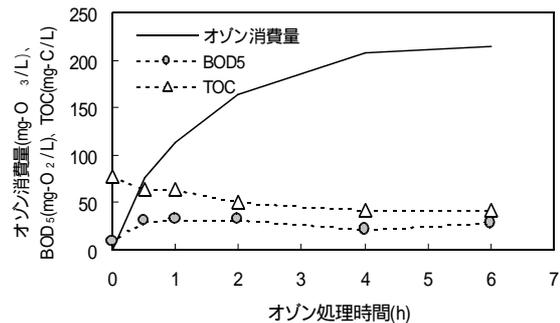


図 2 食用色素水溶液における、オゾン処理時間と BOD₅ 値、TOC 値、オゾン消費量の関係

BOD₅ 値について、オゾン処理開始後 1 h の間に増加した後横ばいの傾向を示した。TOC 値については、オゾン処理開始後 4h まで減少した後横ばいの傾向を示した。オゾン消費量について、処理時間とともに増加の割合が緩やかとなり、オゾンの消費速度が減少する傾向を示した。

以上のことから、今回用いた赤色食用色素はオゾンとの反応により分解するが、その進行に伴い水溶液はオゾン処理の進みにくい性状に変化すると考えられた。

図 3 に、オゾン処理時間と BOD₅/TOC 値、色度、及びトリハロメタン生成能 (THMFPP) の関係を示す。

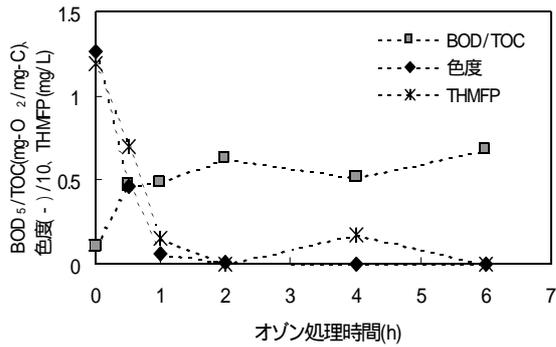


図3 食用色素水溶液における、オゾン処理時間とBOD₅/TOC値、色度、THMFPの関係

BOD₅/TOC 値について、オゾン処理開始前において値は 0.1 であったが、オゾン処理に伴い上昇し処理時間 6h では 0.68 となった。有機物の生物分解性を評価する一つの目安として、BOD₅/TOC 値 0.4 を高率分解グループ、BOD₅/TOC 値 0.1 を低率分解グループ、両者の間を中間グループとする報告がある⁴⁾。この分類に従うと、元来赤食用色素の生物分解性は低いが、そのオゾン処理による生成物は生物分解性が高いと推察される。

オゾン処理開始前において水溶液は濃い赤色を呈していたが、2h のオゾン処理により色度は 1.26 から 0.007 まで低下し無色透明となった。

トリハロメタン生成能 (THMFP) について、オゾン処理開始前において値は 1.19mg/L であったが、オゾン処理の進行とともに減少し、処理時間 6h においては検出限界以下であった。

以上のことから、今回用いた赤食用色素について、オゾンの作用によりその構造が破壊され脱色されるとともに、生物分解性の高い物質が生成されることが予想され、また、トリハロメタン生成能が低下し廃水としての安全性が向上すること

が認められた。

3.1.2 生物処理の結果

オゾン処理後の水溶液について、生物処理を行った際の培養時間と TOC 値の関係を図 4 に示す。

オゾン処理なしの水溶液について植種直後の TOC 値 82mg/L に対し 9 日間培養後の TOC 値は 70mg/L で 12mg/L 削減された。一方、オゾン処理 1h 行った水溶液については 64mg/L から 22mg/L と 42mg/L の削減、オゾン処理 4h 行った水溶液では 28mg/L から 6mg/L と 22mg/L の削減であった。従って、適度なオゾン処理を行うことによりその後の生物処理が効果的に行われ、TOC 削減量が増えることが認められた。

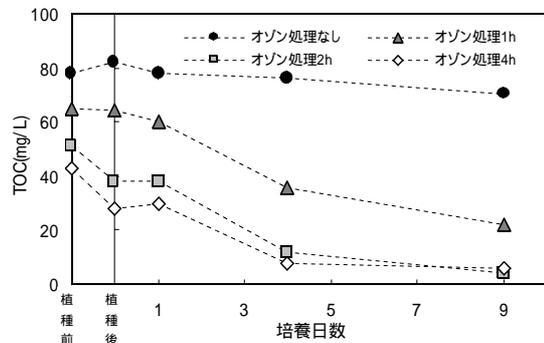


図4 生物処理時間とTOC値の関係

3.2 食品工場廃水への適用性の検討

3.2.1 オゾン処理による有機物削減効果

表 3 に、実験に供した食品工場廃水の水質を示す。TOC 値から見た未処理廃水の有機汚濁負荷量は、豆腐工場において最も高く、次いで漬物工場、ソース工場、A 醤油工場、B 醤油工場の順であった。BOD₅/TOC 値から見た未処理廃水の生物分解性は、どの工場においても 0.4 以上であり生物分解性が高いと考えられたが、その中で

表 3 実験に供した食品工場廃水の水質

	BOD ₅ (mg/L)	TOC (mg/L)	BOD ₅ /TOC (mg-O ₂ /mg-C)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	色度 (-)
漬物工場	1800	970	1.86	-	-	2.36
A 醤油工場	578	360	1.61	不検出	4.66	5.26
A 醤油工場 (生物処理水)	3	18	0.17	61.6	不検出	0.27
B 醤油工場	131	58	2.26	不検出	不検出	1.30
ソース工場	490	550	0.89	不検出	不検出	1.82
豆腐工場	2360	1100	2.15	0.002	不検出	15.4
豆腐工場 (生物処理水)	16	29	0.55	6.02	不検出	0.38

ソース工場についての値が最も低かった。また A 醤油工場及び豆腐工場の生物処理水について、未処理廃水よりも BOD₅/TOC 値は低く、既設の処理施設における生物処理の進行が確認された。

単位オゾン消費量あたりの TOC 値変化、及び BOD₅ 値変化を図 5 に示す。

未処理廃水について TOC 値は豆腐工場、A 醤油工場、ソース工場、B 醤油工場、漬物工場の順に大きく削減され、BOD₅ 値は豆腐工場、漬物工場、A 醤油工場、B 醤油工場、ソース工場、の順に大きく削減された。豆腐工場の生物処理水については未処理廃水よりも TOC 削減量、BOD₅ 削減量ともに小さい値であった。A 醤油工場の生物処理水については、TOC 値、BOD₅ 値ともオゾン処理により増加する傾向を示した。

図 6 にオゾン処理時間と色度の関係を示す。

全ての廃水、生物処理水について、オゾン処理により色度が減少した。オゾン処理前において、漬物工場廃水は赤色、醤油工場廃水、ソース工場廃水は褐色、豆腐工場廃水は乳白色を呈していたが、オゾン処理 4h 後においては無色であった。

3.2.2 オゾン処理による生物分解性向上効果

図 7 に、オゾン処理時間と BOD₅/TOC 値の関係を示す。

ソース工場の未処理廃水、及び A 醤油工場の生物処理水について、オゾン処理により処理前よりも高い BOD₅/TOC 値が得られた。また、豆腐工場の未処理廃水及び生物処理水について、BOD₅/TOC の極大値が得られた。

食品工場の実廃水において BOD₅/TOC 値が高くオゾン処理によっても増加しにくい原因の一つとして、廃水組成にタンパク質など窒素性の BOD 源が含まれ、その硝化反応にオゾンが消費されることが考えられた。そこで、廃水のオゾン処理による硝酸イオンの生成量を測定した。図 8 に、単位オゾン消費量あたりの硝酸イオン濃度の増加量を示す。

同測定を行った全ての廃水について、硝酸イオン濃度が増加していた。表 3 で示すようにオゾン処理前におけるアンモニウムイオン濃度は A 醬

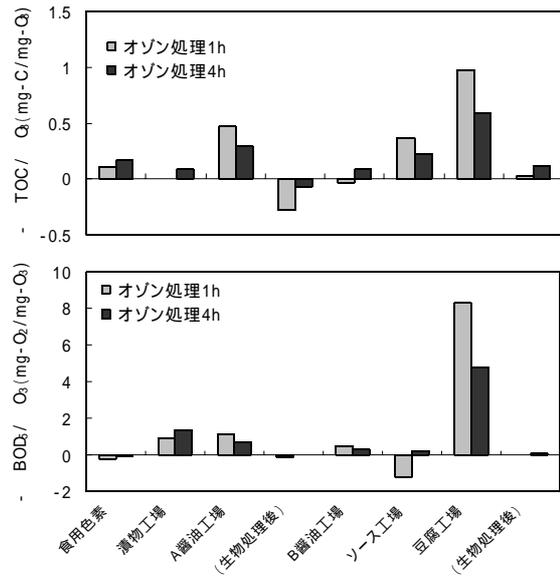


図 5 単位オゾン消費量あたり有機汚濁削減量

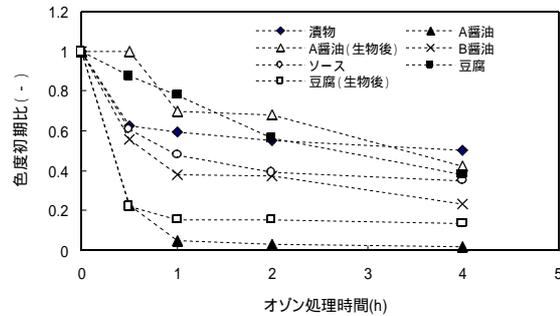


図 6 オゾン処理時間と色度初期比の関係

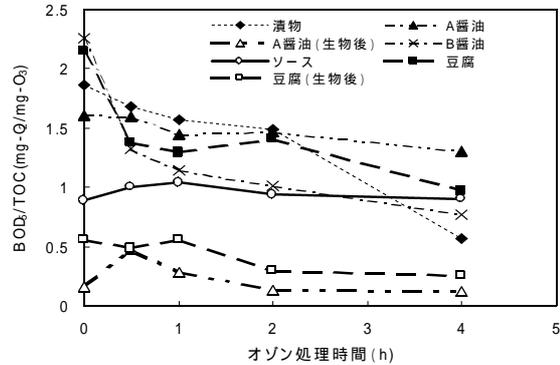


図 7 オゾン処理時間と BOD₅/TOC 値の関係

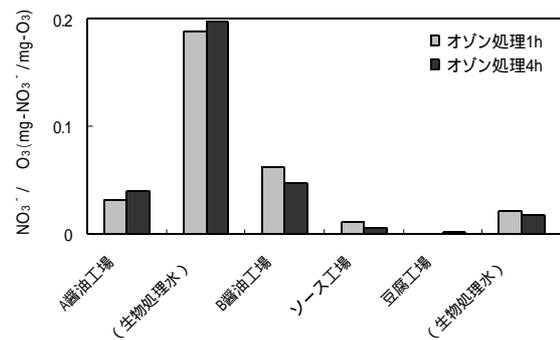


図 8 単位オゾン消費量あたり硝酸イオン生成量

油工場未処理廃水以外の廃水では検出されず、A 醤油工場未処理廃水についても、オゾン処理 4h におけるオゾン消費量 343mg/L で 13.6mg/L の硝酸イオンが生成したことから、全ての廃水について窒素性有機物を反応物とする硝化反応が進んだと考えられた。

以上から、今回実験に供した食品工場廃水について、オゾン処理による有機汚濁の削減、色度の低減、窒素性有機物の硝化が認められた。また、ソース工場など幾つかの廃水について、BOD₅/TOC 値の極大値が得られ、オゾン処理による生物分解性向上が示唆された。

4 まとめ

現在、染色工場廃水を対象として実証プラント試験を行っているオゾン生物処理について、その汎用性を探るため、食品工場廃水への適用を検討したところ、(1)、(2)のことが明らかとなった。

従って、オゾンにより生物分解し易くした後に生物処理するオゾン - 生物処理法は、廃水の素性や性状を十分に検討し、条件設定して用いることにより、食品工場廃水にも適用が可能である。

(1) 食用色素水溶液のオゾン生物処理特性

難生物分解性化合物の一つである赤色食用色素の水溶液を対象としたオゾン生物処理実験において、オゾン処理により赤色食用色素の生物分解性が向上し、後の生物処理が効果的に進行することが明らかとなった。

(2) 食品工場廃水のオゾン生物処理特性

5カ所の食品工場廃水を対象としたオゾン処理実験において、全ての未処理廃水について有機汚濁物質の削減、色度の低減が認められ、またソース工場廃水および豆腐工場廃水について、BOD₅/TOC 値で評価する生物分解性の向上が示唆された。

謝辞

本研究は、平成 16 年度 NEDO 省エネルギー型

廃水処理技術開発の一環として、(財)造水促進センターより再委託を受け行ったものである。関係諸機関、並びに御協力を頂いた県内工場の皆様に心から感謝致します。

また、染色工場における実証プラント設置に関して多くの御指導を頂いている、石川島播磨重工業(株)システムエンジニアリング部清水昌己様はじめ関係者に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 熊谷知哉,麻生信之,田島尚,小林瑞穂:高濃度オゾンによる水中難分解性化合物の生分解性向上に関する研究,埼玉県工業技術センター研究報告,4,(2002)265
- 2) 熊谷知哉,麻生信之,田島尚,小林瑞穂:高濃度オゾンによる水中難分解性化合物の生分解性向上に関する研究,埼玉県産業技術総合センター研究報告,1,(2003)25
- 3) 熊谷知哉,麻生信之,田島尚,栗原英紀:高濃度オゾンによる水中難分解性化合物の生分解性向上に関する研究,埼玉県産業技術総合センター研究報告,2,(2004)35
- 4) 井上善介:用水と廃水,14,2(1972)10