<ノー ト>

糖蜜廃液のオゾン酸化と生物処理の併用による処理

市川 廣保*   平 良 直 秀**
和田 慎二*   辰 巳 憲 司*

Treatment of Molasses Wastewater by Ozonation and Biological Treatment

Hiroyasu ICHIKAWA*, Naohide TAIRA**,
Shinji WADA* and Kenji TATSUMI*

* Hydrospheric Environmental Protection Department, National Institute for Resources and Environment,
Onogawa 16-3, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan

** Industrial Research Institute of Okinawa Prefecture, Yorimiya 1-8-39, Naha, Okinawa 902 Japan

Abstract

A solution of molasses wastewater, pre-treated by activated sludge, was ozonated and then completely decolorized by ozone. Total organic carbon (TOC) could be reduced only to about 50% during a period of 60 minutes ozonation. The ozonated solution, after being mixed with activated sludge culture, was incubated for 10 days at 25°C, and biodegradability was then assessed by dissolved organic carbon (DOC) reduction. DOC of the non-ozonated solution could hardly be reduced even after 10 days incubation, indicating biodegradability. It only be slight. For the ozonated solution of pre-treated molasses wastewater, DOC removal more than 70% was achieved and DOC in the solution was less than 10mg·l⁻¹. Ozonation thus greatly improves the biodegradability of refractory organic compounds. A solution of molasses wastewater was ozonated directly. Ozone decolorized about 90% of the molasses wastewater but TOC was reduced to only about 8%. Biodegradability of ozonated molasses wastewater was improved much more than that non-ozonated.

Key words: molasses wastewater, ozonation, biological treatment, biodegradability

1. はじめに

製糖業の工場から排出される糖蜜廃液は BOD, COD が数十万 mg·l⁻¹ と高く¹⁾, さらに難分解性の濃茶褐色な色素物質を含んでいる。これらの廃液はある程度の希釈を行えば, 通常の生物処理により, 易分解性な BOD 成分は除去されるが, 難分解性な成分とこれに由来する濃褐色な着色が残留するため, 有効な処理法の開発が求められている。

糖蜜廃液中の着色物質は, 主にアミノ酸またはタン

パク質のアミノ基と還元糖が非酵素的なメイラード反応により生成するメラノイジン類似の難分解性窒素化合物であると考えられている²⁾。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分解性高分子化合物と構造が類似している^{3), 4)}。オゾン酸化でメラノイジンの脱色効果が得られたとの報告⁵⁾がある。また, オゾン酸化によりフミン酸が脱色され, 生分解性が向上する⁶⁾。メラノイジンあるいはフミン類似物質を含むと考えられる糖蜜廃液に対して, オゾン酸化と生物処理の併用処理は有効な処理

* 資源環境技術総合研究所水圏環境保全部 〒305 つくば市小野川16-3

** 沖縄県工業試験場 〒902 那覇市寄宮1-8-39

法と期待される。

ここでは、糖蜜廃液の生物処理液をオゾン酸化し、その分解性を評価するとともにオゾン酸化生成物の生分解性を測定し、糖蜜廃液のオゾン酸化と生物処理の併用による処理について報告する。

2. 実験方法

2.1 糖蜜廃液

沖縄県の某製糖工場から排出された糖蜜廃液を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た処理液（以下、生物処理液とする）を用いた。糖蜜廃液は、 BOD_5 $208,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 COD_{Mn} $364,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 TOC $213,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であるが、生物処理をすることで、 BOD_5 $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下、 COD_{Mn} $640\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 TOC $400\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ まで減少した。生物処理により、易分解性物質の指標である BOD 成分はほとんど完全に除去されているが、 COD および TOC がかなり残存している。これから、糖蜜廃液の生物処理液には、通常の生物処理では分解されない難分解性物質を主体とする有機成分が多く残留していると考えられる。

2.2 オゾン酸化

オゾン酸化は回分式酸化反応装置で行った。生物処理液を適宜希釈し、 pH 調整等を行った後、その1.5 l をガラス製反応槽（内径 8 cm、容積 2 l）に入れてオゾン酸化を行った。所定時間毎に反応液を採取して分析に供した。酸素をオゾン発生器（日本オゾン 0-1-2）に通してオゾンを発生させた。オゾン濃度 $22.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、送気流量 $1,000\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で実験を行った。送気オゾン濃度および未反応オゾン量は、中性緩衝ヨウ化カリウム法^{7),8)}で測定した。

2.3 生分解性の測定

一般的に生分解性は BOD 等の指標で示されることが多いが、測定手順はかなり煩雑である。我々は、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、培養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 法を検討しており、すでにクロ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た⁹⁾。本研究においても、生分解性の変化を評価するために DOC 法を用いた。測定は既報⁹⁾と同様にして行った。活性汚泥の性状は、 $MLSS$ $3,960\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 SVI 165であり、これを $MLSS$ $460\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ になるように添加した。

2.4 分析

水溶液の吸光スペクトルと吸光度は、可視紫外分光光度計（日本分光 Ubest-35）で測定した。全有機炭素分析計（島津 $TOC-500$ ）により全有機炭素（ TOC ）および溶存有機炭素（ DOC ）を測定した。試料液を直接

測定したものを TOC 、 $0.45\mu\text{m}$ メンブレンフィルターで濾過して測定したものを DOC とした。 BOD_5 および COD_{Mn} は $JIS\ K\ 0101$ に準拠して測定した。

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

糖蜜廃液の生物処理液は茶褐色を呈しているが、オゾン酸化により容易に脱色された。生物処理液およびオゾン酸化処理液の吸収スペクトルには、特徴的なピークはなく、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。このため、本実験では可視部（ $400\sim 800\text{nm}$ ）の最短波長部である 400nm での吸光度の変化を、脱色度の指標とした。Fig. 1 に生物処理液の希釈率を変えてオゾン酸化したときの吸光度変化を示す。60分間のオゾン酸化により、2倍希釈液（ TOC $200\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ）で約92%、4倍希釈液（ TOC 100

Fig. 1 Absorbance reduction of ozonated solution

Fig. 2 TOC reduction of ozonated solution

Table. 1 Ozone consumption

TOC ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	Ozone consumption rate ($\text{gO}_3\cdot\text{h}^{-1}$)	Ozone consumption ratio (%)	Decolorization rate (Absorbance $\cdot\text{gO}_3^{-1}$)	TOC removal rate ($\text{mg}\cdot\text{gO}_3^{-1}$)
204	0.389	29.6	4.57	119.6
98	0.283	21.5	3.21	111.6
48	0.240	18.3	1.93	95.0

Fig. 3 Effect of ozone concentration.

Ozone concentration: ○● $22.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, □■ $11.3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$

$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) および 8 倍希釈液 (TOC $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) では 95% 以上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。

Fig. 2 にオゾン酸化による TOC の変化を示した。前述のように、60 分間のオゾン酸化で、いずれの希釈率の生物処理液でも 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 倍希釈液でも約 30% しか除去されなかった。この結果からオゾン酸化だけでは、脱色は十分可能であるが TOC 成分の除去は不十分であることが示された。

Table 1 に生物処理液を 60 分間オゾン酸化した場合のオゾン消費量を示した。生物処理液の TOC 濃度が高いほどオゾンの消費量が多く、また、単位オゾン量当りの TOC 減少量と脱色率も TOC 濃度が高い場合の方が大きかった。従って、生物処理液の TOC 濃度が高い条件でオゾン酸化を行った方が効率が良いと考えられる。

次に、オゾン濃度による酸化分解性の変化を検討した。オゾン濃度 $22.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ および $11.3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ でオゾ

ン酸化を行った場合の吸光度と TOC 変化を Fig. 3 に示す。オゾン酸化 60 分後での結果を比べると、脱色率が 92% から 77% に減少し、TOC 除去率が 23% から 11% に減少しており、TOC の除去はオゾン濃度に大きく依存した。一方、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た。これより、供給オゾン濃度が低い場合は、脱色にはある程度効果が期待できるが、TOC 成分の除去はあまり期待できないと考えられる。

糖蜜廃水生物処理液の活性炭吸着による脱色処理が検討されているが、吸着性がきわめて悪く、凝集処理を併用する必要があると報告されている¹⁰⁾ことから、オゾン酸化で着色物質を分解して脱色する方法は有用であると考えられる。

3.2 pH の効果

オゾン酸化での pH の影響を検討した。pH の調整には塩酸あるいは水酸化ナトリウム水溶液を使用した。生物処理液の pH を 9.5 および 6.5 に調整してオゾン酸化した。吸光度および TOC の減少は pH 調整をしなかった場合とほとんど変わらず、初発 pH の影響はほとんど見られなかった。Fig. 4 にオゾン酸化時間と反応液の pH の関係を示す。pH 9.5 に調整した生物処理液をオゾン酸化していくと pH は中性付近に近づく。また、pH 6.5 の場合でもオゾン酸化にともない pH は同様に中性付近に近づいていく。オゾンは一般的に有機化合物の不飽和結合に作用して、有機化合物をより低分子の有機酸にまで分解する¹¹⁾。我々が行ったクロロフェノール⁹⁾やアゾ染料¹²⁾のオゾン酸化では、分解生成物としてシュウ酸などの有機酸が生成し、溶液の pH は 3~4 と酸性側に低下した。従って、生物処理液のオゾン酸化でも同様に有機酸が生成して pH が酸性側に低下すると予想していた。pH が中性に近づく理由として、オゾン酸化によって何らかの緩衝作用をもつ物質の生成が考えられる。

3.3 オゾン酸化物の生分解性

オゾン酸化によって生物処理液中に含まれている難分解性物質の生分解性が向上することが期待される。Fig. 5 にオゾン酸化物の生分解性測定の結果を示す。

Fig. 4 Effect of initial pH

Fig. 5 Biodegradability of ozonated solution.
 Ozonation (minute): ○: 0, □: 30, △: 90, ▽: 120

着色物質が分解された時点での生分解性を見るため、測定は、生物処理液 4 倍希釈液をオゾン酸化したものについて行った。オゾン酸化時間によって残留 DOC 濃度が減少するため、培養時間 0 分での DOC 濃度は異なる。オゾン酸化 0 分の生物処理液では、10 日間培養を行っても DOC 除去率は 10% 未満であった。さらに、この生物処理液の COD_{Mn} は $161\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であるのに対し、 BOD_5 は $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下であることから、生物処理液はほとんど生分解性を示さないと考えられる。

一方、オゾン酸化 30 分の処理液では、培養開始から 4 日目にかけて DOC 除去率が大きくなり、生物処理液中の難分解性物質はオゾン酸化により生分解されやすい易分解性物質に変換されていると考えられる。DOC 除去率の増加はその後やや横ばいになるものの、最終的な DOC 除去率は 40% に達しており、生分解性

Fig. 6 Ozonation of molasses waste water

が向上していることが示された。さらに、オゾン酸化 30 分での処理液の COD_{Mn} が $161\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ から $93\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と減少しているのに対して、 BOD_5 は $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ から $22\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と逆に増加していることから、オゾン酸化により生分解性が増加したことが示される。さらに、オゾン酸化 90 分および 180 分の処理液では培養後 3 日間で DOC 成分はほとんど分解され、最終的な DOC 除去率はともに 70% 以上となり、オゾン酸化を長く行うことで、より大きな生分解性を得られることが示された。なお、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¹³⁾。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ても、菌体由来の有機物のため、ある程度の DOC が残ると考えられる。オゾン酸化 90 分と 180 分の処理液の 10 日培養後の DOC 濃度は $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度まで減少していることから、生物処理液中の難分解性物質のほとんどを除去できたと考えられる。

オゾン処理を行うことで、糖蜜廃液の生物処理液に含まれる難分解性成分の生分解性は大幅に向上した。従って、オゾン酸化とこれに続く生物処理により、これらの難分解性成分を除去できると考えられる。

3.4 糖蜜廃液の直接オゾン酸化

糖蜜廃液を直接オゾン酸化した場合の処理性と生分解性を検討した。糖蜜廃液を 400 倍に希釈したものをオゾン酸化したときの吸光度と TOC の変化を Fig. 6 に示す。60 分間オゾン酸化することで約 90% の脱色効果が得られた。しかし、TOC の減少は高々 8% 程度であり、脱色効果に比べてかなり低い値であった。

このオゾン酸化処理液の生分解性測定を行った結果を Fig. 7 に示す。糖蜜廃液には易分解性物質が多く含まれているため、DOC 除去率は急速に増加していく

Fig. 7 Biodegradability of ozonated solution in molasses wastewater.

Ozonation (minute): ○: 0, □: 30, △: 90, ▽: 120

が、68%程度でほぼ一定となる。残る DOC 成分は難生分解性物質がほとんどであると考えられる。オゾン酸化時間を長くすることにより DOC 除去率は向上する。しかし、オゾン酸化時間180分の処理液を10日間培養しても、約80%の DOC は除去されるが DOC として $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上残留した。

以上のように、糖蜜廃液を直接オゾン酸化することで、脱色とある程度の生分解性の向上が見られた。しかし、糖蜜廃液には、生物処理で容易に除去できる易分解性物質が多く含まれている。これらの易分解性物質を含む糖蜜廃液を直接オゾン酸化することは、オゾンの有効利用の観点から不利であり、生物処理を行って易分解性成分を除去した後、オゾン酸化により残る難分解性物質を分解して、再度生物処理する方が有利であると考えられる。

4. 結 論

製糖工場から排出される糖蜜廃液のオゾン酸化と生物処理の併用による処理を検討した。糖蜜廃液を一度生物処理した糖蜜廃液生物処理液は、オゾン酸化により容易に脱色されるが、有機成分の除去は不十分であった。オゾン酸化における pH の影響はほとんど見られなかった。糖蜜廃液生物処理液はほとんど生分解性が見られないが、オゾン酸化とともに生分解性が大きく向上し、オゾン酸化後に残留する DOC は生物処

理を十分行くと DOC 除去率70%、DOC 濃度 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下となった。

糖蜜廃液を直接オゾン酸化と生物処理の併用により処理する方法を検討した。オゾン酸化により脱色にはある程度効果が見られたが、有機成分はほとんど除去されなかった。また、オゾン酸化により生分解性がある程度向上した。

以上から、糖蜜廃液は、最初に生物処理を行って易分解性成分を除去した後、オゾン酸化により残留する難分解性成分を分解し、再度生物処理する方法が有利と考えられた。

(原稿受付 1996年 4月 30日)

(原稿受理 1996年 9月 4日)

参 考 文 献

- 1) 比嘉三利, 宮城周子, 照屋輝一 (1985) 季節操業工場废水处理における異常現象対応技術に関する研究(2), 沖工試業務報告, 第13号, 39-47.
- 2) 本間清一 (1991) 食品メラノイジンの特徴比較, 澱粉科学, 38, 73-79.
- 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 (1983) 生物難分解性物質の高度処理に関する研究, 産業公害, 19, 532-543.
- 4) 早瀬文孝 (1987) メラノイジンの化学, 日本農芸化学会誌, 61, 970-973.
- 5) Kim, S.B., Hayase, F. and Kato, H. (1985) Decolorization and degradation products of melanoidins on ozonolysis, *Agricultural Biological Chemistry*, 49, 785-792.
- 6) Gilvert, E. (1988) Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by the example of humic acid, *Water Research*, 22, 123-126.
- 7) 寺部本次 (1969) 大気汚染測定法の実際, pp.121-124, 技報堂.
- 8) Boelter, E.D., Putnam, G.L. and Lash, E.I. (1950) Iodometric determination of ozone of high concentration, *Analytical Chemistry*, 22, 1533-1535.
- 9) 市川廣保, 和田慎二, 辰巳憲司 (1993) クロロフェノールのオゾン酸化物の生分解性, 資源と環境, 2, 323-330.
- 10) 環境エンジニアリング株式会社 (1983) 生物難分解性物質の高度処理に関する研究, 産業公害, 19, 532-543.
- 11) 福田純, 中平亨, 中川一 (1985) オゾン酸化による難分解性 COD 物質の生分解性改善について, 下水道協会誌, 22, 11-18.
- 12) 市川廣保, 和田慎二, 辰巳憲司 (1988) 過酸化水素添加紫外線照射によるアゾ染料の酸化分解, 公害, 23, 369-376.
- 13) Namkung, E. and Rittmann, B.E. (1986) Soluble microbial products (SMP) formation kinetics by biofilms, *Water Research*, 20, 795-806.