

活性炭を生物担体として用いたうどん湯煮廃液の処理技術の検討

Studies on Technologies Using Biological Activated Carbon for Processing

Fluid Waste from Boiled "Udon"

三好益美

藤田久雄

Masumi MIYOSHI

Hisao FUJITA

要 旨

本研究では、うどん湯煮廃液の処理を目的に、活性炭を生物担体として用いたメタン発酵法について検討を行なった。メタン発酵の炭素源としてうどん湯煮廃液耐熱性 α -アミラーゼ酵素分解液（以下デンプン糖化液という）を用い、活性炭にメタン生成菌群を付着させるとともに、デンプン糖化液中の糖を活性炭に吸着させることにより、メタン生成菌群が糖を資化することで効率的メタン発酵を行なわせようとするものである。

実験では、デンプン糖化液を耐熱性 α -アミラーゼ酵素で加水分解して生成した糖を資化するメタン生成菌群の探索と活性炭に付着するメタン生成菌群の確認及びデンプン糖化液の活性炭への吸着特性について検討を行った。その結果、消化発酵汚泥中のデンプン糖化液を資化するメタン生成菌群の約21%が活性炭へ付着した。また、培養4日間で理論値の57%~69%のメタンガスを発生したことから、メタン生成菌群がデンプン糖化液を資化することがわかった。さらに、デンプン糖化液中のオリゴ糖は、マルトース、トリオース、ヘキサオースの吸着量が多く、活性炭の添加量が多いほど吸着量も多かった。活性炭1gは培養実験時のデンプン糖化液の糖量の数十倍程度の吸着能力を有し、デンプン糖化液の生物活性炭による効率的なメタン発酵法が期待できる。

キーワード：メタン生成菌群 デンプン糖化液 吸着 生物活性炭

I はじめに

香川県における水質汚濁の原因のひとつに、小規模事業場から排出される排水があげられる。なかでも、うどん店から排出されるうどんゆで汁の排水は、有機物を高濃度に含む廃液であり、水路に滞留することにより水質汚濁、悪臭の原因となる場合がある。そこで、うどん湯煮廃液を耐熱性 α -アミラーゼ酵素により加水分解し、生成した糖をメタン発酵の炭素源として利用することにより水質浄化を図ろうとするものである。担体として活性炭を用いることにより、メタン生成菌群の付着と資化物質の吸着により、効率的なメタン発酵を行なわせようとするものである。本報では、このようなメタン生成菌群を固定化できる担体を探索するとともに、うどん湯煮廃液耐熱性 α -アミラーゼ酵素分解液（糖化液）の吸着について検討した。

II 方法

1 デンプン糖化液の生物活性炭による処理特性

(1) メタン生成菌群の固定化担体の検討

うどん湯煮廃液耐熱性 α -アミラーゼ酵素分解液（以下デンプン糖化液という）として、実験では小麦粉製デンプンの糖化液を使用した。デンプン糖化液の調整は水1Lあたり小麦粉製デンプンを100g加えた液を100°Cで20分間加熱しデンプンを α 化した後、市販

の耐熱性 α -アミラーゼ酵素（100,000U/g）を100 μ L/L添加し、95°Cで2時間攪拌した。デンプン糖化液のTOCは37300mg/Lであった。

メタン生成菌群として下水処理場消化発酵汚泥を用いた。培養器はミニバイアル（体積50mL）を使用した。担体として表1Aの椰子殻粒状活性炭を用いた。

消化発酵汚泥6mL、担体1.5mL、資化物質としてデンプン糖化液またはマルトース溶液を0.0005mol投入して、気相を窒素で置換し、速やかにブチルゴム栓で密封し37°Cで4日間培養した。培養後、担体を分離し、取り出した担体を全有機炭素濃度として0.02Mの糖化液または0.02Mのマルトース溶液でも洗いし、表面に付着した有機物等を除去した。全有機炭素濃度0.02Mの糖化液またはマルトース溶液5mLに投入したとき発生するメタンガス量を測定した。次に消化発酵汚泥にデンプン糖化液またはマルトース溶液（全有機炭素濃度として0.02M）を投与したときのメタンガス発生量を基準とし、担体をデンプン糖化液またはマルトース溶液に投入したとき発生したメタンガス量の割合を算出して、デンプン糖化液またはマルトース溶液を資化するメタン生成菌群の付着量として評価した。

分析方法 メタンガス発生量は島津製作所製ガスクロマトグラフ14B（FID-GC）で測定した。

(2) 活性炭の種類によるデンプン糖化液を資化するメタン生成菌群の付着性の比較

表1に示す2種類の原料の異なる活性炭を用いてデンプン糖化液を資化物質とするメタン生成菌群の活性炭担体への付着性の実験を行った。

消化発酵汚泥で4日間訓養したメタン生成菌群が付着した活性炭1.5mLを投入し、全有機炭素濃度0.02Mのデンプン糖化液を5mL投入しメタンガス発生量を測定した。全有機炭素濃度をデンプン糖化液と同濃度としたグルコース溶液についても同様に実験を行った。

表1 活性炭の物性

活性炭	原料	形状
A	椰子殻	粒状
B	石炭	粒状

(3) デンプン糖化液資化性メタン発酵における微量元素添加効果について

ミニバイアル(体積50mL)にメタン生成菌群が付着した活性炭1.5mLを投入し、全有機炭素濃度0.02Mのデンプン糖化液またはグルコース溶液を投入し、これにNaHCO₃3600mg/L, EDTA-Fe100mg/L, NiCl₂10mg/L, CoCl₂10mg/Lを添加し、添加しないものと比較した。供試活性炭は表1に示した。

2 デンプン糖化液の活性炭吸着実験

椰子殻粒状活性炭を200mLのねじ口三角フラスコに0.1g~1.5gの範囲で段階的に量りとり、デンプン糖化液または1%マルトース溶液を100mL入れ、室温(27°C)で24時間攪拌後、溶液中に残留する糖濃度を高速液体クロマトグラフィーにより表2の条件で定量した。なお、高速液体クロマトグラフィーは島津製作所製LC-10Aを使用した。デンプン糖化液の濃度については、うどん湯煮廃液の調査²⁾でデンプン含有量が平均8.9g/L(4.6~11.7g/L)であったため、高濃度領域の糖濃度11600mg/Lと低濃度領域の糖濃度5800mg/Lで吸着実験を行った。

表2 高速液体クロマトグラフィーの条件

装置	島津製作所製 LC-10A
カラム	Shodex Asahipak NH2P-50 4E
移動相	CH ₃ CN/H ₂ O=60/40
流速	1.0ml/min カラム温度:30°C
検出器	屈折計

III 結果および考察

1 メタン生成菌群の固定化担体への付着量の検討

消化発酵汚泥にデンプン糖化液または1%マルトース溶液を投入し発生したメタンガス発生量を基準として、担体を投入した時に発生したメタンガス量の割合を求め、デンプン糖化液またはマルトース溶液を資化するメタン生成菌群の付着量として評価し、その結果を表3に示した。

デンプン糖化液の場合、活性炭に付着したメタン生成菌群によるメタン発生量は消化発酵汚泥によるメタン発生量の約21%であり、消化発酵汚泥中のメタン生成菌の約21%が活性炭担体に付着したことになる。一方、マルトース溶液を資化するメタン生成菌群によるメタン発生量は約47%であったことから、消化発酵汚泥中のメタン生成菌群の約47%が担体に付着したことになる。

表3 デンプン糖化液を資化物質とするメタン生成菌群の活性炭への付着

資化物質	糖化液	1%マルトース溶液
活性炭に付着したメタン生成菌によるメタン発生量/汚泥によるメタン発生量(%)	21.6	47.2

2 活性炭の種類によるデンプン糖化液を資化するメタン生成菌群の付着性の比較

表1の原料の異なる2種類の活性炭を用いてデンプン糖化液を資化物質とするメタン生成菌群の活性炭担体への付着性を比較した結果を図1に示す。培養4日後のメタンガス発生量は、椰子殻活性炭Aで理論値(デンプン糖化液中の全有機炭素量から50%のメタンガスと50%の二酸化炭素が同量生成するとした値: C₆H₁₂O₆→3CH₄+3CO₂)の69%、石炭活性炭Bで理論値の57%であった。このことから、双方の活性炭においてデンプン糖化液を資化するメタン生成菌群の付着が確認された。活性炭はデンプン糖化液を資化するメタン生成菌群の生物担体として有用であると思われる。

メタン発生量から比較すると、椰子殻粒状活性炭の方がメタン生成菌群の付着が多かった。このことは、図2に示すように、2%グルコース溶液について投与した場合も同様の傾向が見られた。デンプン糖化液に比べメタン発生量が少なかったのは、グルコース溶液の

方がデンプン糖化液より担体への付着量が少なかったものと思われる。

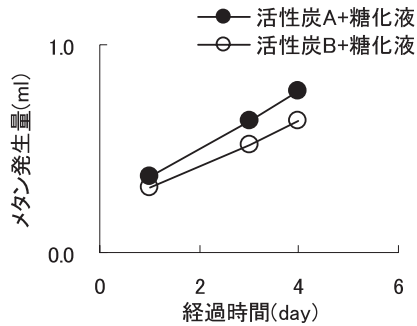


図1 活性炭の種類によるデンプン糖化液を資化するメタン生成菌群の付着性の比較 (A; 椰子殻活性炭 B; 石炭活性炭)

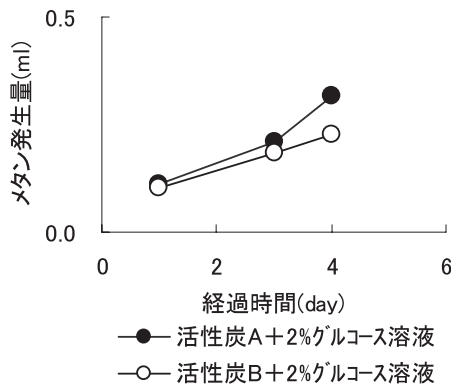


図2 活性炭の種類によるグルコース溶液を資化するメタン生成菌群の付着性の比較 (A; 椰子殻活性炭 B; 石炭活性炭)

3 デンプン糖化液の資化性メタン発酵の微量元素添加効果について

メタン発酵ではpHを7.0~7.8に維持し、鉄等の微量元素の存在が必要である³⁾。微量元素添加効果を調べるため、pH調製剤としてNaHCO₃を3600mg/L、微量元素としてEDTA-Fe100mg/L、NiCl₂10mg/L、CoCl₂10mg/Lを添加し、メタン発生量を添加しないものと比較した。結果を図3に示す。

椰子殻活性炭A及び石炭活性炭Bとも鉄、ニッケル、コバルトの微量元素を添加した方が無添加の場合よりメタンガス発生量が増加した。培養4日めで椰子殻活性炭Aでは10%、石炭活性炭Bでは84%のメタン発生量の増加が認められた。

また、図4に示すように、2%グルコース溶液におい

ても微量元素添加の効果が確認された。デンプン糖化液の資化性メタン発酵を維持するためには、pH管理及び鉄、ニッケル、コバルトの微量元素の添加が有効である。

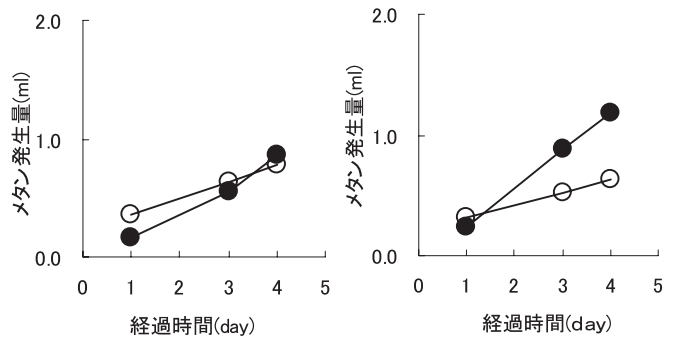


図3 デンプン糖化液の資化性メタン発酵における微量元素添加効果

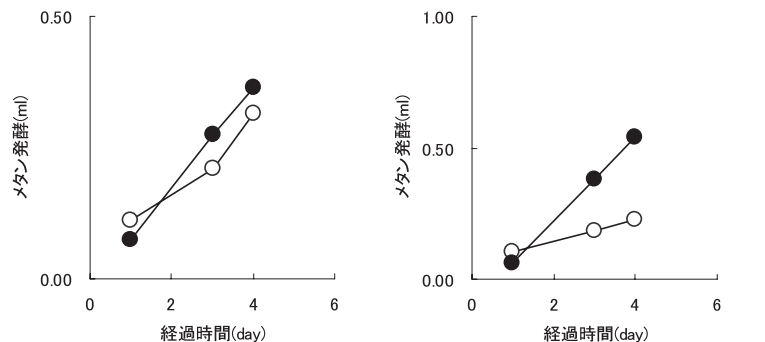


図4 グルコース溶液の資化性メタン発酵における微量元素添加効果

4 デンプン糖化液の活性炭吸着特性について

デンプン糖化液の高濃度領域(糖濃度11600mg/L)と低濃度領域(糖濃度5800mg/L)及び10000mg/Lマルトース溶液に椰子殻粒状活性炭を添加して24時間攪拌後、溶液中の糖残留濃度と活性炭添加量の関係を図5に示す。また、糖吸着量と活性炭添加量の関係を図6に示す。

図5に示すとおり、今回投与した2種類の活性炭では糖溶液1L当り活性炭を10g添加しても残留濃度を初期濃度の1/2に低下させることが出来なかった。活性炭は種類が多く性能も多様であることから、デンプン糖化液吸着特性の良い活性炭を検索する必要がある。

また図6に示すとおり、マルトース溶液の吸着量は活性炭の添加量に関係なくほぼ一定の量を吸着しているが、デンプン糖化液の吸着量は活性炭の添加量が増えるに従い増加していた。

次に、デンプン糖化液の高濃度領域(糖濃度 11600 mg/L)と低濃度領域(糖濃度 5800 mg/L)の溶液に活性炭を添加して24時間攪拌後の活性炭添加量と活性炭に吸着したグルコース(G1)、オリゴ糖{マルトース(G2)、トリオース(G3)、テトラオース(G4)、ペンタオース(G5)、ヘキサオース(G6)、ヘプタオース(G7)}の吸着量の関係を図7に示す。

デンプン糖化液中の糖は、G2, G3, G6の吸着量が多く、G1はほとんど吸着しなかった。でんぷん糖化液中

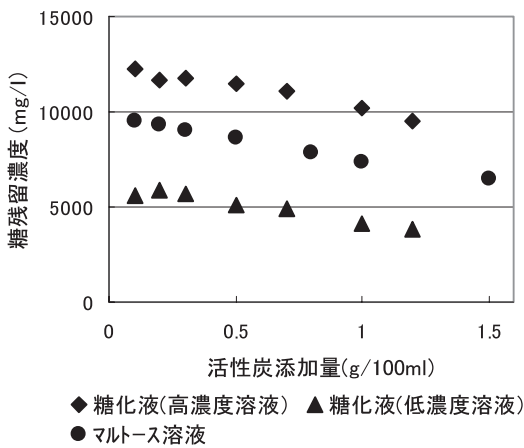


図5 デンプン糖化液及びマルトース溶液の活性炭添加量と糖残留濃度
(糖化液 11600, 5800 mg/L 及びマルトース 10000mg/L 溶液)

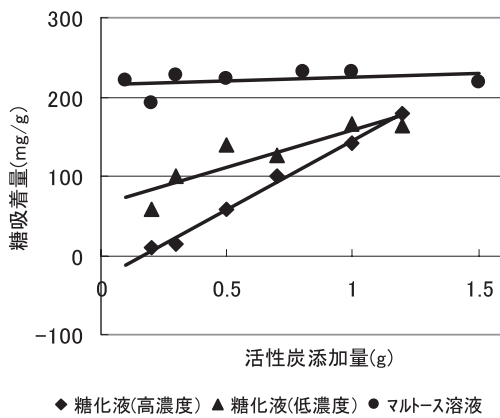


図6 デンプン糖化液及びマルトース溶液の活性炭添加量と糖吸着量の変化
(糖化液 11600, 5800 mg/L 及びマルトース 10000mg/L 溶液)

のG2, G3, G6の濃度の合計が全糖濃度(G1~G7の合計の濃度)の約60%を占めるため、デンプン糖化液中のオリゴ糖の活性炭吸着作用は、糖を資化物質とする上で有用であると考えられる。

高濃度溶液での吸着量はグルコース、オリゴ糖を合算すると活性炭1gあたり178mg、低濃度溶液の吸着量は166mgであった。デンプン糖化液はグルコースとオリゴ糖の混合溶液であるため、グルコース濃度として単純に評価すると、培養実験時のデンプン糖化液(全有機炭素濃度0.02M)を5mL投与した時の濃度をグルコース濃度に換算し、グルコースの分子量から計算すると3mgを投入したことになる。したがって、活性炭1gは高濃度溶液で59倍、低濃度溶液で55倍吸着したことになり、活性炭1gは培養実験時のデンプン糖化液の糖量の数十倍程度の吸着能力を有することがわかった。この結果から、活性炭を固定化担体として用いることによりデンプン糖化液を資化物質として効率的なメタン発酵が期待できる。

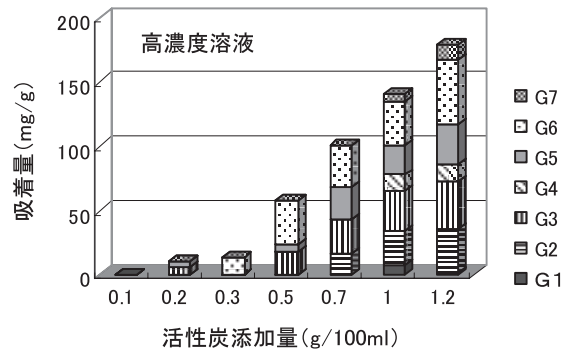
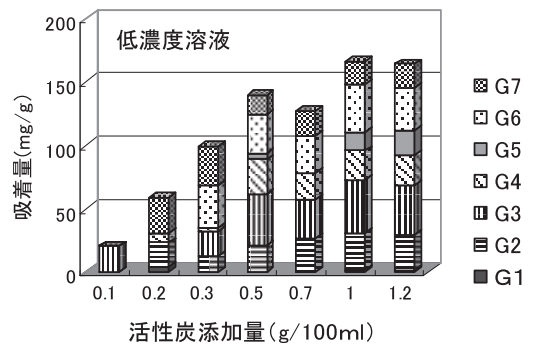


図7 デンプン糖化液中のオリゴ糖の活性炭吸着特性

IV まとめ

- 1 消化発酵汚泥中のデンプン糖化液を資化するメタン生成菌群の約21%が担体へ付着した。マルトース溶液では、約47%が担体に付着した。
- 2 デンプン糖化液を資化するメタン生成菌群について、培養4日間で椰子殻活性炭では理論値の69%、石炭系活性炭では理論値の57%のメタンガスを発生した。このことから、デンプン糖化液を資化するメタン生成菌群の存在が確認された。
- 3 デンプン糖化液に NaHCO_3 共存下で微量元素を添加したところ、無添加のデンプン糖化液よりメタンガス発生量が増加し、微量元素添加効果が確認された。
- 4 デンプン糖化液中のグルコース・オリゴ糖の吸着特性は、G2, G3, G6 の吸着量が多かった。活性炭1gあたりのデンプン糖化液の吸着量は、高濃度溶液で178mg, 低濃度溶液で166 mg であり、活性炭1gは培養実験時のデンプン糖化液の糖量のおよそ数十倍程度の吸着能力を有することがわかった。

文献

- 1) 吉田弘之, 徳本勇人, 西口恭子: 固定化担体を用いた高効率メタン発酵, 第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集, I, 503-505, (2004)
- 2) 三好益美, 藤田久雄, 岡市友利, 藤田淳二: うどん湯煮廃液の酵素分解法の検討, 香川県環境保健研究センター所報, 4, 85-91, (2005)
- 3) 清水建設株式会社技術研究所 渋谷勝利: 家畜ふん尿および生ごみ等有機性廃棄物のメタン発酵-アンモニアによる発酵阻害および微量元素添加による発酵促進-, 第7回日本水環境学会シンポジウム講演集, 170-171, (2004)