

黒色色素の膜分離等に関する研究開発

平良直秀、比嘉眞嗣、湧田裕子、仲地健次

沖縄産糖蜜を原料とした新規アルコール製造試験で発生する発酵廃液の成分分析を行い、その性状の把握と限外ろ過膜を用いた分離法による色素成分の除去（分離）技術について検討した。

その結果、発酵廃液の着色度が非常に高く、色度は約 65000 であった。また、CODCr と TOC が各々、約 10 万と 5 万 mg/l の高濃度であった。

この廃液について、分画分子量の異なる限外ろ過膜での膜処理試験を行った結果、色素成分は分画分子量 30 万以上と 10 万～1 万、1000 以下の成分が多く、逆に 30 万～10 万、1 万～1000 のものは少ないことが判明した。

分画分子量 1000 のろ過膜を用いて、0.5MPa で処理した場合の色度阻止率は約 90% で、透過液中の残存色度は約 5000 であった。この残存色素のオゾン処理を行い、色度 500 まで脱色することができた。

1 はじめに

現在、沖縄県内の 10 カ所の製糖工場から発生する廃糖蜜は約 2 万トンであり、鹿児島県を含めると約 4 万トンに達する。これら廃糖蜜の大部分は飼料や肥料の原料などに使用されているが、高付加価値利用はあまり行われていないのが現状である。

本事業である平成 17 年度環境省地球温暖化対策技術開発事業「沖縄産糖蜜からの燃料用エタノール生産プロセス開発および E3 等実証試験」では、バイオエタノールガソリン(E3)への添加用エタノールの原料として甘蔗廃糖蜜の利用技術の確立を目指している。しかし、糖蜜を原料として、アルコール発酵を行う際、発生するアルコール発酵廃液(以下、発酵廃液)は有機汚濁度が極めて高く、糖蜜由来の難生分解性な黒色色素が含まれており、その効率的な除去あるいは利用技術は、まだ十分に確立されていない。そのため、糖蜜をアルコール発酵原料として利用を図っていくために、有効な廃液処理法の開発が解決すべき不可欠な課題となっている。

その一方で、色素成分は抗酸化作用や各種生理活性効果を持つことが知られており、それを分離精製することによって機能性素材として利用できる可能性がある。含まれる色素成分は、主にさとうきびに含まれるアミノ酸又はタンパク質と還元糖の反応によって生成するメラノイジン類似の化合物¹⁾やポリフェノール類²⁾だといわれている。

溶液中の色素分の除去や分離について、膜処理が一つの有効な方法と考えられる。これまでに限外ろ過膜を用いた膜処理試験について、様々な評価研究³⁾が行われており、

実工場廃水処理・再利用について膜処理技術の応用研究⁴⁾が行われている。膜処理法により、バイオエタノール発酵廃液に含まれる色素分を分離濃縮して廃液の色度軽減が図れるとともに、色素分を機能性素材として取り出すことが可能になると考えられる。

これらのことから、本研究では、アルコール原料として用いられる沖縄製糖(株)の糖蜜を対象とした新規アルコール製造試験で発生する発酵廃液について、成分分析等を行ってその性状を把握すると共に、膜分離法による色素成分の分離技術について検討を行った。

また、オゾン処理法等との組み合わせにより、色度 100 以下になるような完全脱色処理技術についても検討した。

2 実験方法

2-1 発酵廃液

今回試験に用いた発酵廃液(図 1)は、沖縄製糖(株)の糖蜜を原料としてアルコール発酵試験を行い、蒸留をした後のもので、熊本大学木田研究室より提供頂いた。

色調は濃い茶黒色を呈しており、臭いは黒糖臭のような甘い香りと若干酸味のあるような香りが感じられた。

試料は 5 の冷蔵保存とし、膜処理に必要な分を適宜小分けして使用した。

2-2 試料溶液の分析方法

今回、発酵廃液及び膜処理透過液、オゾン処理液の化学性状分析を行った。pH と SS 測定分について以外は、試料溶液は希釈操作などを行った後、予め 0.45 μm のメンブレ



図1 バイオエタノール発酵廃液

ンフィルターでろ過し、分析試料とした。

pH は試料水をマグネチックスターラーで撹拌しながら、pHメーター（METTLER セブンマルチ）で測定した。SSはガラスフィルター（アドバンテック GS25）で、試料水 5ml をろ過し、105 で乾燥させ、ろ過前後の重量値から算出した。

色度及び吸光スペクトルは紫外可視分光光度計（日本分光（株）Ubest-V550Ds）で測定した。色度の吸光波長は下水試験方法⁵⁾準じて、390nm とした。

全有機炭素量（TOC）は全有機炭素分析計（島津製作所 TOC-VCSH）で測定した。

また、COD_{Cr}の測定は、「水の分析」⁶⁾の方法で行った。

また、Na及びKは原子吸光光度計（日本ジャーレルアッシュ(株)、SOLAAR）、Ca及びMgはICP発光分光分析装置（パーキンエルマー・ジャパン、Optima 4300DV）、を用いて測定した。Cl⁻、SO₄²⁻及び有機酸の測定は、イオンクロマトグラフ装置（日本ダイオネクス DX-120）で行った。

全糖量は硫酸還元法、アルコール量はガスクロマトグラフ法で測定した。

2-3 膜処理試験

膜処理試験は回分式で行った。図2に示したステンレス製の膜処理装置（内径 100mm、容量約 1.5L）に限外ろ過膜（径 47mm）を装着し、発酵廃液 1L を入れて蓋をし、

膜表面を付属する撹拌子で、膜処理装置下部よりマグネチックスターラーを用いて約 800rpm で回転撹拌した。膜処理装置上部に窒素ガス配管を接続し、所定圧（0.05～0.5MPa の範囲）まで加圧することにより、液を透過させた。透過流束は、透過液の重量を時間毎に天秤で秤量する

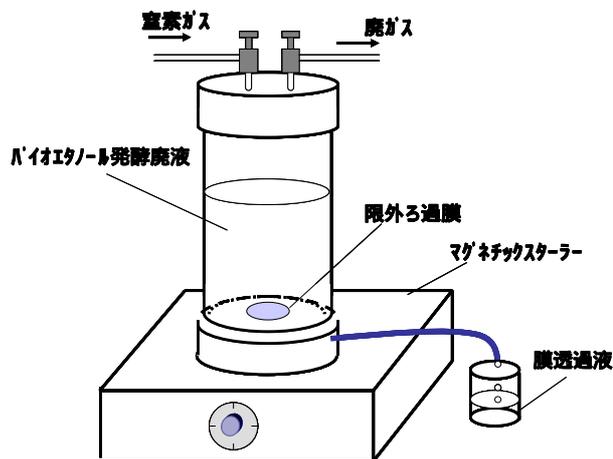


図2 膜処理試験装置

ことにより算出した。なお、出初めの約 20ml は捨て、その後透過する液を透過液とした。また、膜処理試験前後に水の透過流束を測定し、膜の性能確認を行った。

今回膜処理試験に用いた限外ろ過膜は、日本ミリポア(株)社製の再生セルロース膜で、分画分子量は 30 万～1000 の範囲のものを用いた。

表1に今回用いた膜種と分画分子量を示す。膜は膜処理装置に合わせて、径 47mm（有効膜面積：12.56cm²）に切り抜いて使用した。

表1 供試限外ろ過膜の種類と分画分子量

膜種	XM-300	YM-100	YM-10	YM-1
分画分子量	300,000	100,000	10,000	1,000

メーカー：日本ミリポア株式会社

材質：再生セルロース

径(有効膜面積)：47mm (12.56cm²)

2-4 オゾン処理試験

今回、膜処理の後処理として、オゾン処理を行った。オゾン処理には図3に示した回分式酸化反応装置を用いた。アクリル製反応槽（内径 65mm、容量約 1.5L）に膜処理後

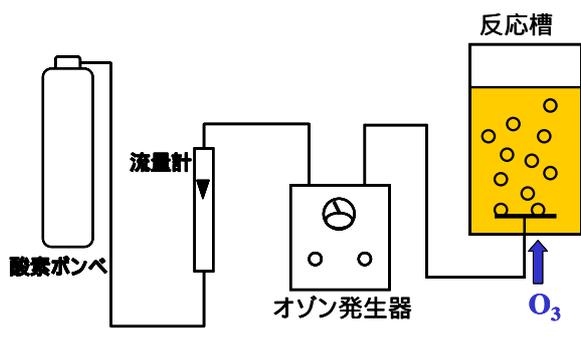


図3 オゾン処理装置

の透過液 500ml を入れて、オゾンガスを通気してオゾン酸化を行い、所定時間毎にオゾン処理液を採取し、分析に供した。なお、反応に用いたオゾンガスは酸素ガスを用いてオゾン発生器（日本オゾン株式会社製 ON-3-2 型）で発生させた。通気流量は 100NL/hr、オゾン（O₃）濃度は 36.3g/Nm³であった。

3 結果及び考察

3-1 バイオエタノール発酵廃液の性状

表2に今回試験に用いた発酵廃液の分析結果を示す。

廃液の液性は、pHは4.6と弱酸性であった。

発酵廃液をしばらく静置すると白灰色の沈殿物の発生がみられるが、SS値は2.6g/lであった。

図4に廃水の500倍希釈液の吸光スペクトルを示す。原液のままでは着色度が高く、測定が不可能であったため、

表2 バイオエタノール発酵廃液の性状

今回は純水で希釈してスペクトル測定を行った。測定の結果、500nm以上ではほとんど吸収は見られないが、波長が小さくなるにつれて徐々に吸収が起こり、250nm付近から急激に吸収が高くなることが分かった。また270nm付近に小さなショルダーが見られた。

現在、廃水の色度規制を実施している自治体では、色度100以下で制限しているところが多い。今回はそれらの基準値との比較を考え、一般的に色度の測定法として採用されている下水試験方法¹⁾に従って390nmの波長を測定し求めたが、色度62,000という非常に高い値であった。

一方、有機汚濁の指標として測定を行ったCOD_{Cr}とTOC（全有機炭素量）はそれぞれ、約10万及び5万mg/lであった。すなわち、廃液中には数～10パーセントの有機物が含まれており、有機負荷量もかなり高いことが分かった。

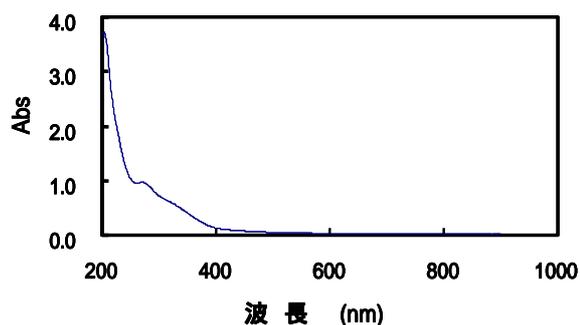


図4 バイオエタノール発酵廃液(500倍希釈液)の吸収スペクトル

pH	4.6	
SS	2.6	g/l
色度	62,000	
TOC	49,000	mg/l
COD _{Cr}	98,000	〃
Na	530	〃
K	18,300	〃
Ca	1,460	〃
Mg	2,180	〃
Cl ⁻	12,700	〃
SO ₄ ²⁻	8,710	〃

また、含まれている主要な無機成分の測定を行った結果、塩濃度もとても高いことが分かった。特にカリウムは約2万mg/l、塩化物イオンが1万3千mg/l、硫酸イオンが約9千mg/l含まれていた。カリウムと塩化物イオンは原料であるさとうきびに由来するものと考えられる。また、硫酸イオンは原料由来の他、アルコール発酵の際に栄養源として糖蜜に対して1wt%加えられる硫酸アンモニウムに由来するものと考えられる。

3-2 膜処理による黒色色素の分離

3-2-1 膜種の検討

今回の膜処理に先だってる過や遠心分離等の前処理の必要性を検討したが、膜分離の目的が固液分離であり、また、今回対象としている限外ろ過膜の範囲では、前処理の必要性が小さいことやコストの点を考慮して、前処理は行わず、直接膜処理を行うこととした。

まず、加圧条件を0.05MPaとして、分画分子量の異なった膜（分画分子量30万～1,000）それぞれについて膜処理試験を行った。

図5に膜の分画分子量と透過流束の関係を示す。分画分

子量 10 万の膜までの透過流束は $0.4\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 弱程であったが、分画分子量 1 万で $0.2\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 程度と若干低下し、分画分子量 1,000 の膜になると流束は極端に小さくなり、 $0.005\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 程度となった。

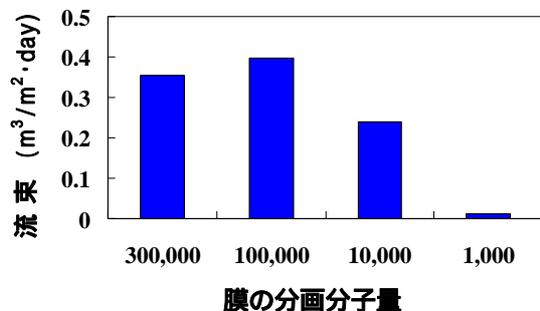


図5 膜の分画分子量と透過流束の関係

透過液の色度と TOC 及びそれぞれの阻止率を表3に示す。

表3 膜種と色度及び TOC 阻止率の関係

処理膜 分画分子量	処理前	XM-300 300,000	YM-100 100,000	YM-10 10,000	YM-1 1,000
色度	61,900	33,200	30,300	16,600	11,900
阻止率(%)	0	46.4	51.1	73.2	80.8
TOC	48,800	40,200	42,500	39,100	45,100
阻止率(%)	0	17.6	12.9	19.9	7.6

分画分子量 30 万の膜を通したときの色度阻止率は 46.4% で、約半分に低減した。さらに細かい分画分子量 10 万の膜の場合の阻止率は 51.1% で阻止率の大きな増加は見られなかった。ところが、さらに細かい分画分子量 1 万の膜を用いると阻止率は高くなり、73.2% となった。しかし、分画分子量 1,000 の膜では 80.8% 程度にとどまった。このことから、色度成分の分布として、分画分子量 30 万で阻止される成分と 10 万~1 万の成分、1,000 以下の成分が多くを占めていることが示唆された。逆に分画分子量 30 万~10 万の成分及び 1 万~1,000 の成分は少ないと思われる。

図6に示した透過液の吸収スペクトルでも分画分子量 30 万と 10 万、1 万と 1,000 のスペクトルはほぼ重なっていることが確認された。

図7は透過液の色調を比較したものである。一番細かい膜である分画分子量 1,000 で処理した後の透過液の色度は 1 万 2,000 程で、着色度が高く、膜処理では完全脱色は達成できなかった。

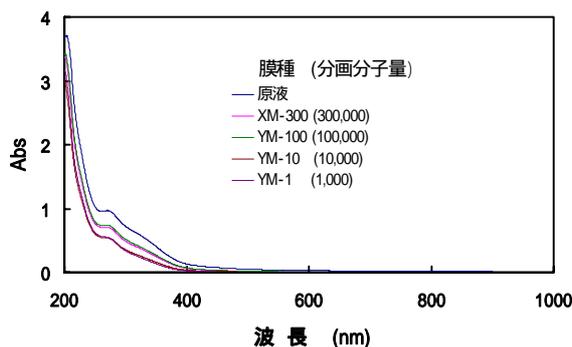


図6 膜透過液 (500 倍希釈液) の吸収スペクトル

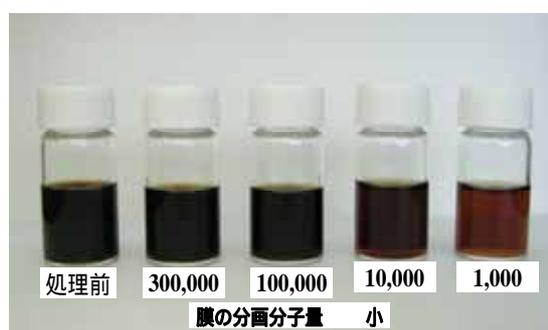


図7 調各種分画分子量の膜による透過液の色

一方、実験時の細かい条件によりバラツキが見られるものの、TOC の除去率はいずれの膜でも 20% 以下の低い値であった。このことから、発酵廃液に含まれている有機物の多くは分子量が小さく着色のない成分であり、透過液として低分子側へ移行するということが推測された。

3-2-2 発酵廃液及び透過液中の有機物

発酵廃液中には低分子の無着色の有機物が含まれていることが示唆されたが、有機物として発酵の際に生成する有機酸が想定されたので、発酵廃液中のイオンクロマトグラフ装置により、有機酸の測定を行った。図8にイオンクロマトグラムを示す。クエン酸やアコニット酸、乳酸、酢酸が若干検出されたが、ピークの大きさから推定すると濃度的にはあまり高くはなく、原液に換算してもトータルで数千 mg/l 程度と思われた。クロマト初期に出る大きなピークは無機イオンと考えられる。

その他に想定される有機物として、未発酵の糖量と蒸留残として想定されるアルコールの測定を行った。結果を表4に示す。処理前の発酵廃液そのものと分画分子量 1,000 の膜で処理した後の透過液の測定値である。全糖量は膜処理を行うことにより約 30% にまで低下したが、元々の発酵

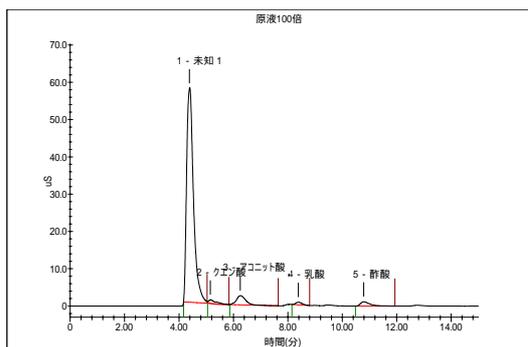


図8 蒸留廃液（100倍希釈液）のイオンクロマトグラム

表4 糖とアルコールの分析結果

	処理前	処理後
全糖量 (mmol/l)	105	35
アルコール (%)	0.45	0.27

廃液中濃度が約 100mmol/l 程度であり、有機物としての寄与としてはさほど大きくないと思われた。同様にアルコールも 0.45%程度であった。膜処理後の値が 0.27%に低下しているのは、膜処理に 2~3 日要するため、その間に揮散してしまったのではないかと考えられる。

3-2-3 圧力の影響

ダルシーの法則 (Darcy's Law) によると、液体が粒子充填層や多孔質体内を流れる場合、単位透過層面積当たりの流量すなわち透過速度は圧力に比例し、透過層の厚さと液体の粘度に反比例する。

そこで、分画分子量 1,000 の膜について、圧力を 0.1~0.5MPa の条件で変えて膜処理試験を行った。図9に圧力と透過流束の関係を示した。この図から分かるように、圧力を上げていくと、直線的に徐々に流束が上昇していき 0.5MPa では、約 $0.2\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ の流束が得られた。

図10に色度及び TOC 阻止率と圧力の関係を示す。色度阻止率の場合 0.05MPa では、約 80%であったが、0.5MPa に圧力を上げると約 90%に上昇した。このときの透過液の色度は約 5,000 であった。また、TOC 除去率も同様に、圧力を上げると約 20%から約 40%に増加した。

0.05MPa の場合のように、圧力が低く流束が小さい条件では、膜表面付近に色素成分や TOC 成分が集中し、見かけ上の濃度が高い状態になっていると思われる。そのた

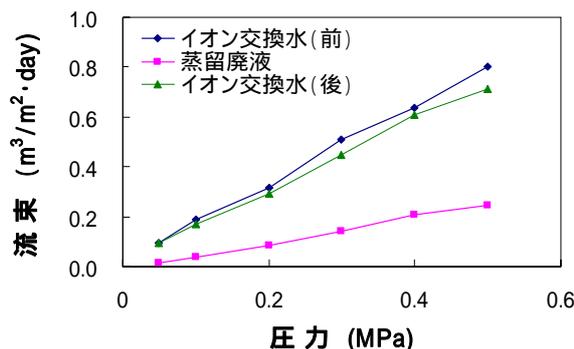


図9 圧力と透過流束の関係
膜の分画分子量 : 1,000

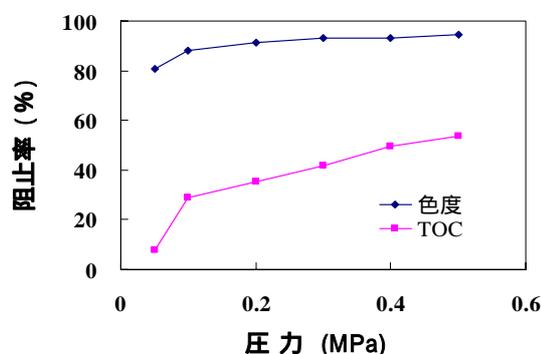


図10 圧力と色度及び TOC 阻止率の関係
膜の分画分子量 : 1,000

め、相対的に透過する成分が増え、阻止率が低い状態となったと考えられる。

色度及び TOC 阻止率は圧力とともに高くなる傾向がみられたが、0.4~0.5MPa にかけては、増加が緩やかであり、これ以上に圧力を増加させても阻止率が大幅に高くなる可能性は小さいと考えられる。また、膜へ付加できる圧力条件の制約もあったため、今回は圧力条件を 0.5MPa までとした。

3-2-4 濃縮試験

膜処理をさらに続けて、色素分を濃縮するための濃縮試験を行った。使用したのは分画分子量 1,000 の膜で圧力を 0.5MPa とし、初発発酵廃液量を 1 リットルとして濃縮を行った。

図11に濃縮試験を行った際の濃縮倍率と流束の関係を示す。流束は濃縮にともなって徐々に低下していき、図上に示した式に従って、直線的に推移することが分かった。今回の試験で、約 5 倍濃縮 (200ml 程度まで) が可能であることが確認できた。なお、今回の流束条件に従って濃縮

試験を行うと、5倍程度の濃縮に3日程度かかったが、2日目あたりから透過液にカビの発生がみられた。このことから5倍以上の濃縮試験を行う際は、適切な流束測定のための透過液の管理や膜へのバイオフィリング(微生物による目詰まり)の防止策を行う必要があると思われる。

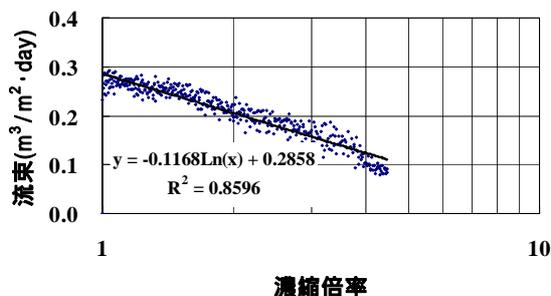


図11 濃縮倍率透過流束の関係
膜の分画分子量：1,000
圧力：0.5MPa

3-2-5 希釈効果

ダルシーの法則から推定すると、膜処理を行う際の粘性が低くなれば、透過流束は粘性の逆数に比例して、高くなると考えられる。

発酵廃液には色素成分以外に有機性の夾雑物が多く含まれているので、希釈によりそれらの濃度を低くして粘性を低下させることにより、透過流束への影響を見た。発酵廃液原液の流束に対して、希釈液の流束が希釈倍率以上の値で得られた場合は、透過液の量は多くなるものの、透過時間は短縮できるため、希釈処理を行った方が有利と考えられる。

そこで、発酵廃液を2倍～8倍に希釈し、分画分子量1,000の膜を用いて、圧力を0.5MPaとして膜処理試験を行った。

図12にそれぞれの希釈溶液についての透過流束を示す。2倍希釈したものは、流束は2倍程度であった。また、4倍希釈液は3倍程度の流束しか得られなかった。8倍希釈に至っては、4倍希釈液と同等の流束であった。

一方、希釈率と色度及びTOC阻止率の関係は図13に示す。色度、TOCはともに4倍希釈以上になると若干の阻止率の上昇がみられたが、きわだって大きな変化ではなかった。

これらのことから、希釈して行うメリットはあまりないと考えられる。

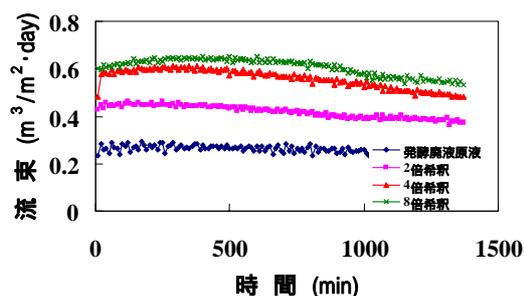


図12 希釈による流束への効果
膜の分画分子量：1,000

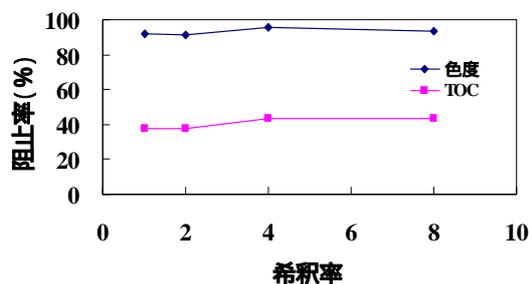


図13 希釈による色度及びTOC阻止率への効果
膜の分画分子量：1,000

3-3 膜処理液のオゾン処理による脱色

前述したように、今回用いた中で最も孔径の小さい分画分子量1,000の膜で処理した場合でも、色度除去率は90%程度であり、色度が5,000も残存した。

発酵廃液の完全脱色を行うため、上記の透過液について、2次処理としてオゾン酸化を行った。

図14に示すようにオゾン酸化初期から、急激に脱色が起こり、初発色度約5,000の液が、60分のオゾン酸化により、色度が1,000まで低下した。その後の脱色は緩やかになり、4時間で約500程度となったところで、オゾン処理を終了した。

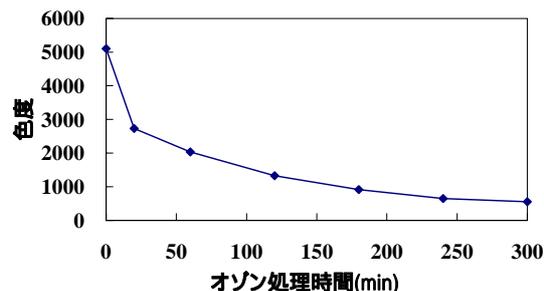


図14 オゾン処理による膜透過液の脱色

図 15 にオゾン処理による色調の変化を示す。肉眼的にも脱色がかなり達成されたことが確認できる。導入に当たっては、オゾン処理に要する設備費やランニングコストなどの課題があるが、工場内の雑排水や冷却水等で希釈することにより、色度 100 以下は達成できることを確認することができた。



図 15 膜透過液のオゾン処理による色調の変化

まとめ

今回、糖蜜を原料としたアルコール発酵廃液の成分分析及びそれを対象に、分画分子量 30 万～1,000 の限外ろ過膜を用いた膜処理試験を行った。また、透過液中に残存する色素分の脱色のため、オゾン処理を行った。それらの結果は以下のとおりであった。

発酵廃液の着色度が高く、色度は約 65,000 である。

有機汚濁の指標として測定を行った発酵廃液の COD_{Cr} と TOC (全有機炭素量) はそれぞれ、約 10 万及び 5 万 mg/l という高濃度であった。

分画分子量の異なる膜を用いて膜処理試験を行ったところ色素成分は 30 万以上と 10 万～1 万、1,000 以下の成分が多く含まれる。逆に 30 万～10 万、1 万～1,000 のものは少ない。

分画分子量 1,000 の膜を用い、0.5MPa で処理した場合の色度阻止率は約 90% で、透過液中の残存色度は約 5,000 であった。また、TOC 阻止率は 40% 程度であった。

圧力を上げていくと、透過流束は増加した。分画分子量 1,000 の膜を用い、0.5MPa で処理した場合の流束は約 $0.2\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ であった。

濃縮試験を行い、5 倍程度の濃縮が可能であることを確認した。

希釈によるろ過効率の改善は見られなかった。

透過液の残存色素はオゾン処理により、色度 500 まで脱色することができた。

謝辞

本研究を実施するにあたり、国立大学法人 熊本大学大学院自然科学研究科 木田建次 教授より発酵廃液試料を提供頂いた。また、膜処理について、独立行政法人産業技術総合研究所 企画本部 産学官連携・地域チーム チーム長 柳下宏 氏 及び環境化学技術研究部門バイオケミカルプロセスグループ長 榊 啓二 氏より技術的な支援をいただいた。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) 社団法人日本機械工業連合会 社団法人日本産業機械工業会、産業廃水の合理的な脱色処理システムに関する調査報告書、1995
- 2) (独)産業技術総合研究所 環境化学研究部門 バイオ・ケミカルプロセスグループ 榊啓二氏より私信
- 3) 柳下宏・中根堯・高津普・若林勝彦・吉留浩、限外ろ過膜の評価に関する研究()、膜、Vol.15 No.2、1990
- 4) 納崎克也、めっき総合廃水の再利用、「膜による水処理技術の新展開」、シーエムシー出版、205-214、2004
- 5) 建設省都市局下水道部・厚生省生活衛生局水道環境部監修 下水道試験方法 上巻 1997 版 社団法人日本下水道協会
- 6) 日本分析化学会北海道支部編、水の分析(第4版)、(株)化学同人、1994

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。