

## 14. ノリ加工用海水の浄化・再生に関する研究

担当機関 経済産業省 独立行政法人産業技術総合研究所 木村邦夫、恒松修二  
厚生労働省 国立医薬品食品衛生研究所 工藤由起子

重点強化事項 地域密着(水環境)

研究期間 平成13年度～15年度

研究予算総額 54,498千円

### 研究の背景と目的

九州有明海沿岸は、日本の代表的なノリの産地である。海岸から数 km の内陸に位置する約 2,500 の小規模業者がノリを加工生産し、加工場では毎日数トンの海水が使用されている。しかし、使用後の海水は、何の処理も施されないまま周辺の用水路に放流されるため、産地周辺では塩害が発生し、深刻な環境問題となっている(図 1)。塩害に加えて、新鮮な海水を毎日採取するための労力並びにコストを考慮すると、排水を環境基準まで浄化し、再利用するのが最も有効と考えられる。そこで、本研究では、産業技術総合研究所で開発した環境浄化剤(アナターゼ型酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体)の製造技術をベースに、排水処理のための高効率リアクターの開発を行うと共に、既存の技術を融合させたノリ排水用トータル処理システムの構築を目指すことにした。また、環境浄化剤の活用技術の確立のために、浄化剤によって浄化された水を微生物学的見地から評価することを目的とし、磁器質微細セルフフィルタータイプのリアクターにおけるリアクターの稼動条件を模擬廃水を用いて実験的に条件を検討し、さらに実際のノリ加工場における廃水中の微生物除去を試みた。

### 研究の成果

酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体は、光触媒として有用なアナターゼ型酸化チタンが微細中空ガラス球の粒子表面に一様に被覆されたものであった(図 2)。平均粒径 25 $\mu\text{m}$  の試料に 254nmUV を照射した場合の NO<sub>x</sub> 浄化能は、酸化チタンの被覆量が 2.5wt% と 5.0wt% ではほぼ同じ結果が得られた。また、試料の平均充填高さが約 0.6mm までは 254nmUV が到達していると推算された。365nmUV を照射した場合は、254nmUV を照射した場合に比べ、浄化能は若干低下したことから、365nm の UV は充填層下部まで到達し難いと推察された。20～37 $\mu\text{m}$ 、37～53 $\mu\text{m}$ 、53～74 $\mu\text{m}$  および 74～105 $\mu\text{m}$  の各区分の原料を用いて調製した 5.0wt% TiO<sub>2</sub> 被覆試料と 2.5wt% TiO<sub>2</sub> と 2.5wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を被覆した試料とを比較すると、後者の NO<sub>x</sub> 浄化能が優れていた。5wt% TiO<sub>2</sub> 被覆試料の結晶子サイズは 10～11nm、2.5wt% TiO<sub>2</sub> と 2.5wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を被覆した試料の結晶子サイズは 8～9nm であり、NO<sub>x</sub> 浄化能が優れている要因として、結晶子サイズが小さく、比表面積が大きいと推察された。

最近、アルミニウム合金の鋳造工程で異物除去に用いられている SiC 三次元構造のフィルターが光触媒担持体として利用され始めた。このフィルターの空隙率は 85vol% 程度で光を透過しない骨格からなっている。一方、新規に開発した三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターは、三次元構造の骨格が細く、空隙率も 95vol% を越え、骨格はガラスマトリックスの中に石英微粒子と微細なムライト繊維が分散している構造を有し、光の透過率も高い(表 1、図 3)。この三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターは、光触媒を被覆した SiC 三次元構造のフィルターの 10 倍程度の NO<sub>x</sub> 浄化能を示し、透光性の酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体と比較しても、NO<sub>x</sub> の浄化能は数倍優れている。

円筒の中に 15W 殺菌灯を配し、円筒と殺菌灯の約 10mm の間に 5wt%のアナターゼ型酸化チタンを被覆した微細中空ガラス球を充填した試作リアクターを用いて、ノリ加工海水の浄化実験を行った結果、浄化されていることが確認できた。しかし、リアクター 1 本当たりの処理量を 30ml/min 以上に上げることは構造上困難であることが判明した(図 4)。ノリ加工海水の浄化・再生を目的とした装置では、リアクターを 10 本並列に配すると仮定しても 1 本当たりの処理量は 200ml/min 以上が必要であることが推算され、これらの問題点を解決する手段として、環境浄化剤(アナターゼ型酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体)の粒径を 100mm 程度に大きくすることが必要と判断された。平均粒径を約 100 $\mu$ m とし、浄化実験を行った結果、処理量を増加させることができた。しかし、5.0wt%TiO<sub>2</sub> 被覆試料よりも浄化能が優れている 2.5wt%TiO<sub>2</sub> と 2.5wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を被覆した試料を用いても、処理量を増加させるとリアクターの浄化能が低下した。浄化能を増加させるため、リアクターの長さを約 3 倍の約 120cm(40W 殺菌灯)としたが、圧力損失が増加し、リアクター 1 本当たりの処理量は約 30ml/min に低下し、狭いノリ加工工場に設置できる装置の設計指針を得ることができなかった。

次に、リング状に成形した三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルター(図 3 下)を充てんした 40 Wランプ使用リアクターを試作し、流速 100ml/min で疑似廃液の浄化実験を行った結果では、処理時間 30 分(1 回だけ通過)で、三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターと殺菌灯あるいはブラックライトとの組み合わせで、着色度が参考とした和歌山市条例第 44 号「和歌山市排水の色等規制条例」別表第 2 記載の規制数値以下になった(図 5)。また、蛋白質含有量は、リアクターの違いによる顕著な差異が認められた(図 6)。比較のために使用したフィルターを使用しないリアクターの場合は、着色度では低下が認められたが、蛋白質の分解は全く認められなかった。この場合、着色度が低下し、蛋白質の含有量が変化していないことから、海水中で攪拌・裁断する過程でノリの細胞が部分的に破壊され溶出した色素タンパクのフィコエリスリン、フィコシアニンが分解され、ほかの蛋白質に変化したと推察された。一方、三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターと殺菌灯あるいはブラックライトとの組み合わせで比較すると、蛋白質の分解が認められ、その分解は殺菌灯が優れていた。この場合、フィコエリスリン、フィコシアニンが分解され、ほかの蛋白質に変化した後、さらに分解が進んでいると推察された。光触媒による有機物の分解は、最終的には炭酸ガスと水に分解されるが、実験結果では若干残っていた。しかし、ノリ加工に使用される海水中には若干の蛋白質が含まれており、同程度に減少すれば、再利用が可能と推察された。実操業ノリ加工海水をろ過した供試水を用いた実験(図 7)では、着色度に関しては、流速 400ml/min で 1 回通過させるだけで上記規制値以下になることが明らかになった。しかし、蛋白質濃度に関しては、ノリ加工に使用される海水と同程度に減少させるには、4 倍程度の処理時間が必要であることが明らかになった。

これらの値を基に、一般的なノリ加工場で使用・廃棄される海水量 3m<sup>3</sup> の着色度を、製造を行わない時間の半日で規制値以下にする装置を考えると、着色度を上記規制値以下にする装置は、40 W殺菌灯使用のリアクターを 10 本程度設置した浄化装置、また、蛋白質濃度をノリ加工に使用される海水と同程度に減少させる装置は、上記リアクターを 40 本程度設置した浄化装置となる。しかし、三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターの目の大きさやリアクターの構造等を改良することにより、浄化能を倍増させる可能性がある。今後、これらの改良を進め、高性能、コンパクトな装置の開発を目指す予定である。

リアクターの稼動条件について菌を含む模擬廃水を用いて検討した。大腸菌について 50, 100, 150, 200, 300 および 400ml/min の流速で稼動し菌数の減少を検討したところ、200ml/min までは効果に差がなかった。このため、流速が早いほど処理能力が高くなることを考え、主に 100ml/min 以上の流速にて検討を行った。生理食塩中の大腸菌および腸炎ビブリオにおいて 100, 150 および 200ml/min において菌数が効果的に減少したが、300 および 400 ml/min においては減少が少なかった(図 8)。400ml/min では菌数減少が 200ml/min より

は少なくなった。これは流速が速すぎてリアクター内で作用時間の足りない菌体の割合が増えたためと考えられる。実際のノリ加工場でのリアクターについてもその規模に応じた流速の決定が重要な検討項目となると考えられる。また、ノリ模倣液中の生理食塩中の大腸菌および腸炎ビブリオについて 100, 150 および 200 ml/min の流速で検討した結果、大差はなかったが 100ml/min が最も菌数の減少が大きかった(図 9)。また、光触媒の反応を向上させる目的でリアクターに菌液を満たさずに反応を始めたのちに徐々に菌液がリアクター内に満たされていく方式を検討したが、逆に反応効率が減少した。

冬季に福岡県水産海洋技術センター有明海研究所の協力を得て、実際のノリ加工場から排出される廃水を使ってリアクターを稼働し細菌の菌数と生理状態を測定しリアクターの評価を行った。実験的菌液を用いたリアクター性能評価時と同様に廃水をリアクターに満たしてリアクターを単回通過させたところ、廃水の種類によっては 10 分ほどで  $10^5$  から  $10^{2.7}$ cfu/ml に菌数が減少した(図10、廃水 3)。しかし、稼働 20 分後においても菌数が 10 分の 1 ほどにしか減少しない廃水もあった(図10、廃水 2)。また、蛍光顕微鏡で観察した結果、菌の多くが培養法では生育できないが、死滅せずに生き残っている事が示唆された。今後、この生菌を死菌とすることのできる能力を持つリアクター開発も必要であると思われる。

さらに、単回の通過ではなく、一度リアクターを通過した廃水をさらに再度リアクターを通過するように循環式とし実験を行った。その結果、菌数は徐々に減少し 90 分後には 1000 分の 1 に到った(図11)。この際に廃水によっては 1 回のリアクター処理によって十分であるものと効果が少ないものもあった。この差異の原因が廃水に含まれる塩分やタンパク質の量に関係する可能性を考え測定したが両廃水に差異は認められなかった。リアクターによる殺菌効果の高い廃水の性質を明らかにすることによって、その性質を殺菌効果の低いと思われる廃水にも人工的に作製すれば多くの廃水に対応できるものと考えられる。また、開発リアクターによる浄化水は他の水産物製造業にも広く応用される場面があると期待される。

## 研究のまとめ

酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体を光触媒粒子として充填したリアクターによるノリ加工海水の浄化に関して種々検討した。浄化は確認されたが、リアクター内の圧力損失が大きいため 1 本あたりの処理量が少なく、数  $m^3$  の加工海水を数時間で処理するための浄化装置を推算すると、リアクターが 100 本以上必要になり、狭いノリ加工場に設置可能な装置の設計指針が得られなかった。そこで、圧力損失が少ない三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターを新たに開発した。このフィルターを用いることで、工場に設置する浄化装置の設計指針を得ることができた。

開発・改良されたリアクターの細菌学的評価を行った。大腸菌および腸炎ビブリオの菌液を用いた実験では菌数を 1000 分の 1 以下に減少させることができた。ノリ加工海水の場合、単回で 1000 分の 1 以下に菌数が減少した海水もあったが、繰り返し循環してリアクターで作用することによって菌数が減少するものもあった。さらに、リアクター処理後の廃水液から生菌が多く認められ、リアクターの改良を行う必要があることが示唆された。

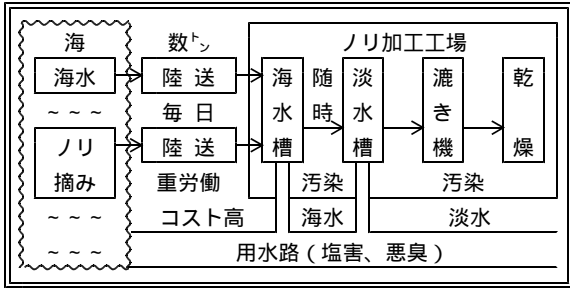


図1 ノリ加工工場の現状

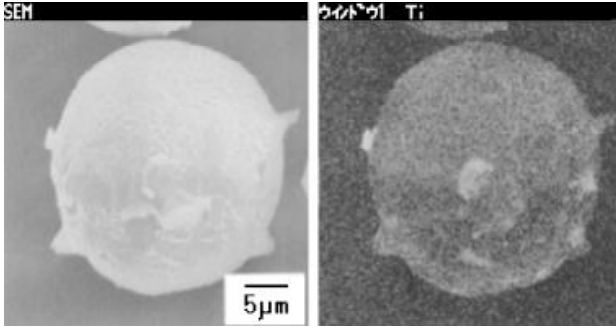
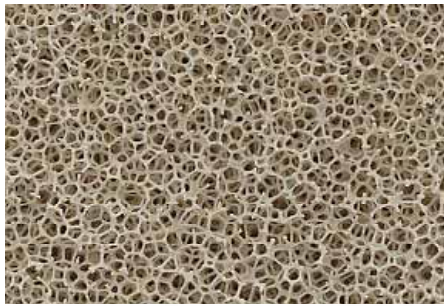


図2 5wt%被覆試料のSEM(左)とEDX(Ti, 右)写真

表1 磁器質光触媒フィルターの物性

セル数	(/25mm)	13
かさ密度	(g/cm <sup>3</sup> )	0.087
空隙率	(vol%)	96.7
圧縮強度	(kg/cm <sup>2</sup> )	0.37
比表面積	(m <sup>2</sup> /g)	4.48
TiO <sub>2</sub> 被覆量	(wt%)	8.54



10mm



図3 三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルター

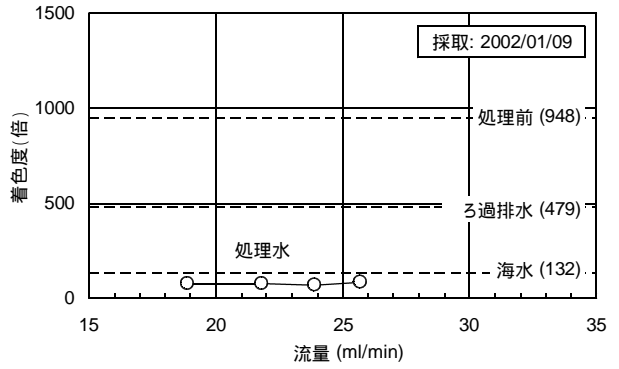


図4 供試水の流速と着色度との関係

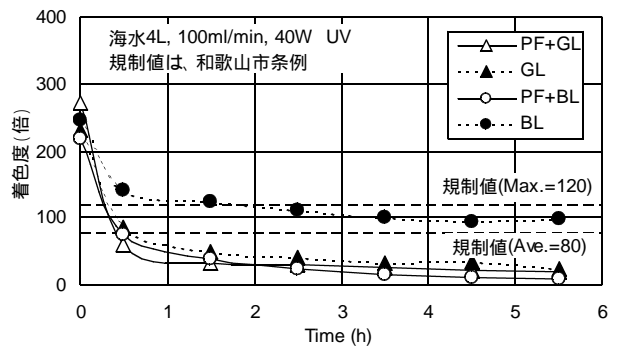


図5 処理時間と着色度との関係

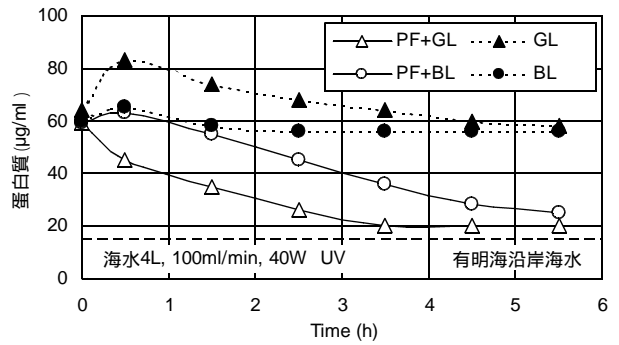


図6 処理時間と蛋白質含有量との関係

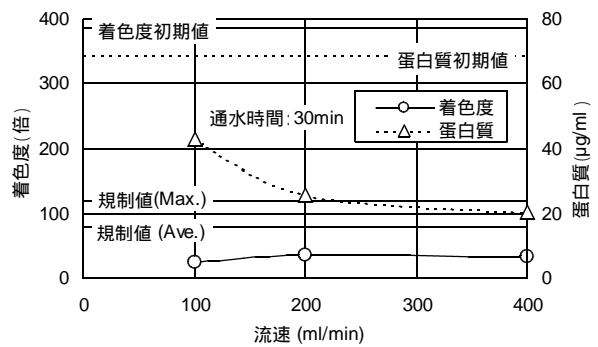


図7 供試水流速と着色度・蛋白質濃度との関係