

TUMSAT-OACIS Repository - Tokyo

University of Marine Science and Technology

(東京海洋大学)

種々モデル濁水への柿凝集剤の適用およびオレンジ皮凝集剤調製方法の最適化

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 渡辺, 兼樹 メールアドレス: 所属:
URL	https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/2165

修士学位論文

種々モデル濁水への柿凝集剤の適用および
オレンジ皮凝集剤調製方法の最適化

平成 29 年度
(2018 年 3 月)

東京海洋大学大学院
海洋科学技術研究科
海洋環境保全学専攻

渡辺 兼樹

目次

1. 序論	1
1.1. 水処理	1
1.2. 凝集剤	1
1.3. 柿凝集剤	2
1.4. ペクチン	2
1.5. オレンジ皮凝集剤	3
1.6. 本研究の目的	4
2. 実験	5
2.1. 種々対象液への柿凝集剤の適用	5
2.1.1. 実験材料および実験試薬	5
2.1.2. 凝集剤および助剤調製	6
2.1.2.1. アルカリ処理柿凝集剤 (Na 柿凝集剤)	6
2.1.2.2. 塩酸-アルカリ処理柿凝集剤 (HCl_Na 柿凝集剤)	6
2.1.2.3. 凝集助剤 (塩化カルシウム溶液)	7
2.1.3. 凝集試験	8
2.1.3.1. ポリペプトン対象試験	8
2.1.3.2. カゼイン対象試験	9
2.1.3.3. セルロース対象試験	9
2.1.3.4. 小麦粉対象試験	10
2.1.3.5. 塩化クロム (Ⅲ) 対象試験	10
2.2. オレンジ皮凝集剤調製方法の最適化	12
2.2.1. 実験材料	12
2.2.2. 凝集剤調製	12
2.2.2.1. 塩酸処理の影響	12
2.2.2.2. アルカリ浸漬温度の影響	13
2.2.2.3. pH の影響	14
2.2.3. 凝集試験	15
2.2.3.1. 塩酸処理の影響	15
2.2.3.2. アルカリ浸漬温度の影響	15
2.2.3.3. pH の影響	15
2.2.3.4. 凝集剤水可溶部および不溶部分離凝集試験	16
2.2.4. オレンジ凝集剤水可溶部溶出ウロン酸測定	16
2.2.4.1. ウロン酸測定用試薬調製	16
2.2.4.2. ウロン酸測定用凝集剤水可溶部調製	16
2.2.4.3. <i>m</i> -ヒドロキシジフェニル法によるウロン酸の定量	16
3. 結果及び考察	17
3.1. 種々対象液への柿凝集剤の適用	17

3.1.1.	ポリペプトン	17
3.1.2.	カゼイン	17
3.1.3.	セルロース	17
3.1.4.	小麦粉	18
3.1.5.	塩化クロム (Ⅲ)	19
3.2.	オレンジ皮凝集剤調製方法の最適化	20
3.2.1.	酸処理の影響	20
3.2.2.	アルカリ浸漬温度の影響	20
3.2.3.	pHの影響.....	20
3.2.4.	凝集剤水可溶部不溶部分離試験	21
3.2.5.	ウロン酸	21
4.	結論	22
4.1.	種々対象液への柿凝集剤の適用	22
4.2.	オレンジ皮凝集剤調製方法の最適化	23
5.	文献	24
6.	謝辞	25
7.	図表	26

1. 序論

1.1. 水処理

人間は、水を日々の生活用水だけでなく各種産業用水としても利用しているが、利用した後の水は、環境中から取水した原水よりも化学的・物理的に汚濁しているため、環境へ戻す際にできる限り浄化し、汚濁物質を除去しなければならない。もし、未処理のまま環境中に排水すれば、富栄養化による赤潮やアオコの発生や、混入する有害物質などにより、水圏環境の生物を始めとする多様な生態系に対して影響を及ぼす。人間もその影響は免れず、日本での産業排水重金属による水質汚染被害では、水俣病やイタイイタイ病が知られている。そのため、人間は排水処理場や各種産業の排水施設で廃水を処理してから環境中に戻し、限りある水のために持続可能な水利用をする必要がある。

1.2. 凝集剤

凝集剤は、濁水中懸濁粒子の沈降を促進させて除去するために用いる薬剤であり、多くの産業排水処理の場面で利用されている。凝集剤の種類として、無機系凝集剤・有機系凝集剤が存在し、有機系凝集剤はさらに合成高分子凝集剤と天然由来凝集剤に分けられる。既存の無機系凝集剤や合成高分子凝集剤として代表的なポリ塩化アルミニウムやポリアクリルアミドは、安価であり、凝集効果が大きいことから、濁水処理の場で広く使用されている。しかし、ほとんどの無機系凝集剤や合成高分子凝集剤は、その毒性または有害性が懸念されている。また、毒性が低いとされている合成高分子凝集剤でも、不純物として残留しているモノマーが人体に影響を及ぼす[1]。よって、これらの凝集剤は、生物にとって有害な凝集剤由来成分が処理後の浄水に混入する可能性があること、また、生分解性に乏しく、処理後の固形物を再利用する上で、環境負荷が大きいことなどが短所として挙げられる。以上のことから、安全で環境調和型の、天然由来の凝集剤の利用が求められる。しかし、天然由来凝集剤として代表的なアルギン酸ナトリウムやキトサンは、原料からの成分分離等、製造工程によるコストが大きく高価であることがデメリットである（表 1-1）。

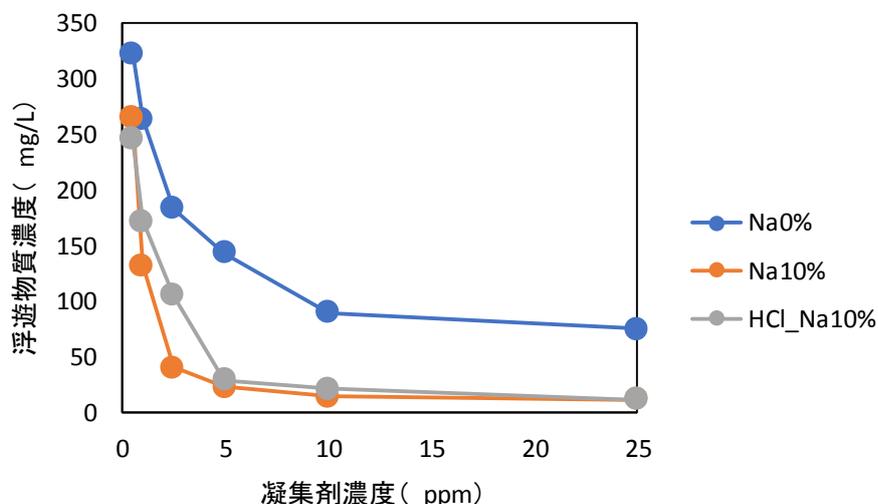
表 1-1 凝集剤の特徴

	凝集性能	価格	環境負荷
無機系・合成高分子系凝集剤 (ポリ塩化アルミニウム、 ポリアクリルアミドなど)	高い	安価	大きい
天然由来凝集剤 (アルギン酸、キトサン)	低い	高価	小さい

1.3. 柿凝集剤

本研究室では、新規な環境調和型凝集剤の創出を目的として、海藻や陸上植物等天然原料からの凝集剤調製を試みてきた。先行研究より、柿を原料とする凝集剤を調製し、カオリン懸濁水に対して凝集作用が観察された[図 1-1][2]。先行研究の柿凝集剤は、柿乾燥粉末から温浴処理のみで調製した凝集剤よりも、アルカリ温浴処理によって調製したもののほうが、カオリン懸濁液に対して凝集性能が大きかった。これは、アルカリによって凝集作用成分の溶出が促進されたためと考えられ、凝集作用成分として、植物中に含まれるペクチンやタンニンが推測された。なかでもタンニンは、柿に多く含まれており、重金属イオンの捕捉など、特有な性質を持つことが知られている。

柿に多く含まれるタンニンは、多数のフェノール性ヒドロキシル基を持つ複雑な芳香族化合物の総称で、水で処理したとき、水溶液は収れん性を示す。収れん性とは、皮膚や粘膜組織のタンパク質と結合して沈殿を生じ、皮膜を形成して組織をち密にし、細胞膜の透過性を減少させる作用であり、タンパク質との結合性が大きいことを示す[3]。この性質から、医薬品の収れん剤やメタルフリーで環境負荷の小さい皮なめし剤などに利用されている。また、デンプンや金属イオンとも結合して難溶性の塩を作ることが知られており、媒染剤や金属吸着剤などの利用例も報告されている[4][5]。この性質を利用して、凝集剤の原料にタンニンを多く含む柿を用いることで、既存の天然系植物凝集剤では除去しにくいタンパク質、金属イオン、多糖を含んだ排水などに適用できる可能性が考えられた。



<実験条件>

対象液: カオリン 500 ppm

凝集剤濃度: 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 25 ppm

助剤: 500 ppm

図 1-1 柿凝集剤の凝集試験結果

1.4. ペクチン

植物の細胞壁などに含まれるペクチンは、 α -D-ガラクトuron酸が 1,4 結合した多糖を主構造とす

る水溶性高分子多糖である（図 1-2）。植物中においては、細胞壁と中葉組織に偏在しており、細胞間接着剤ないしは細胞間粘着剤の役割を果たしていることや、植物組織の保水性に寄与していることなどが考えられている。また、植物組織中での存在形態としては、カルシウムやマグネシウムなどの金属イオンと結合して不溶性の塩となっていることが推測されている[6]。この結合性は分子内カルボキシ基の存在によるものであり、金属イオンがペクチンのカルボキシ基同士を架橋することによるものである。ガラクトuron酸のカルボキシ基は部分的にメチルエステルとなっており、そのエステル化度（DM）がゲル形成に大きく寄与しており、DMの違いにより、高メトキシ（HM）ペクチンと低メトキシ（LM）ペクチンに分類される。HMペクチンは、ゲル化に pH1~2 程度の低い pH 条件と多量の砂糖を必要とし、これは糖分を多く含む果物からジャム製造を行う際のゲル化の原理である。また、LMペクチンは、溶液中のカルシウムイオンなどの多価カチオンと架橋構造を作り、ゲル化することが知られており、糖度の少ないジャムを作る際や、牛乳を使ったゼリー作成などに利用されている。高分子物質がゲルを作る際に、液中の懸濁物質を分子内に取り込んで共に沈殿することが凝集作用の原理であるため、この性質を利用して、ペクチンも凝集剤として用いることが考えられる。しかし、凝集剤原料としての観点からは、市販のペクチンは、果皮原料からペクチン純品に至るまでの精製コストが大きいことがデメリットである。

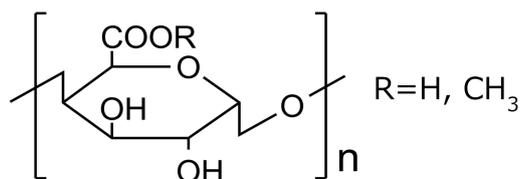


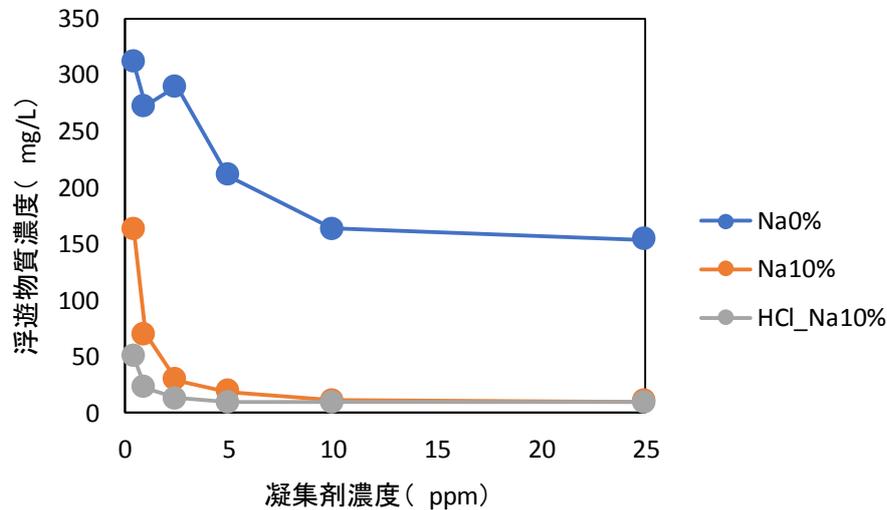
図 1-2 ペクチンの構造式（ポリガラクトuron酸）

1.5. オレンジ皮凝集剤

国連食糧農業機関（FAO）の統計によると、2017年には、柑橘類（オレンジ、温州ミカン等小型の柑橘類、レモンおよびライム、グレープフルーツ、その他の柑橘類）は世界で約1億8400万トンの生産量があり、そのうちオレンジが最も多く、約8100万トンであると報告されている[7]。搾汁かすや皮の廃棄物もそれに伴う量になると推察され、2007年の報告では、柑橘類総生産量の約33%が工業的に加工処理され、それに伴い年間1500万トンの廃棄物が発生しており、これは加工前重量の50%と見積もられている[8]。また、オレンジのジュース加工残渣は、もとの果実の約45~60%の重量を持ち、果皮や種子からなる廃棄物として廃棄されていることが報告されている[8]。つまり、柑橘類加工残渣のなかでもオレンジは廃棄物の賦存量が多く、環境負荷の小さい二次利用が求められる。

先行研究では、果皮・野菜を原料とした凝集剤のカオリン懸濁水に対する凝集作用が観察された（図1-3）[2]。原料粉末中に含まれるペクチンが、塩酸処理やアルカリ処理により、液中への溶出とLMペクチンへの改質が促進されたことが凝集作用の理由と示唆された。凝集作用を示した要因と考えられるペクチンは、オレンジ等柑橘類の皮に多く含まれるが、前述の通り、工業的に精製されたペクチンはそのコストのために凝集剤としての利用を考える上で、現在主に使用されている無機系・合成系凝集剤と比較してコスト面でのデメリットが大きい。先行研究のオレンジ皮凝集剤は、オレンジ皮粉

末に対してアルカリ温浴の処理により、ペクチンの溶出と LM ペクチンへの改質が行われて凝集作用を示したことが考えられた。また、アルカリ温浴の前処理として、塩酸で浸漬したものは、さらに性能が向上した。これは、塩酸浸漬によってペクチンを不溶化している金属イオンが除去され、溶出しやすくなったためと推測された。



<実験条件>

対象液：カオリン 500 ppm

凝集剤濃度：0.5, 1, 2.5, 5, 10, 25 ppm

助剤：500 ppm

図 1-3 オレンジ皮凝集剤の凝集試験結果

1.6. 本研究の目的

本研究では、天然系凝集剤である柿・オレンジ皮凝集剤それぞれの性能向上を目的として、実験を行った。まず、タンニンが含まれると考えられる柿凝集剤について、従来の天然系凝集剤が苦手としていたタンパク質や多糖、金属イオンを含んだ対象液に対する凝集性能を観察した。そのために、先行研究で得られた酸・アルカリ調製法の柿凝集剤で、ポリペプトン、カゼイン、セルロース、小麦粉、塩化クロム (III) などの対象液を、それぞれタンパク質や多糖、金属イオンのモデル濁水として選定し、凝集試験を行った。試験後の上清について、浮遊物質 (Suspended Solid (以下 SS と称する)) 除去能や COD 除去能を測定し、柿凝集剤を適用できる対象液の可能性を探ることを目的の一つとした。

また、オレンジ皮凝集剤について、先行研究で得られた酸・アルカリによる従来調製法を最適化することによる性能向上をもう一つの目的とした。そのために、オレンジ皮からのペクチンの溶出を狙った酸浸漬処理の条件と、多価カチオンとの反応性が大きい LM ペクチンへの改質を狙ったアルカリ浸漬処理の条件をそれぞれ変更して凝集剤を調製し、ジャーテストによる凝集試験でその性能を観察した。

2. 実験

2.1. 種々対象液への柿凝集剤の適用

2.1.1. 実験材料および実験機器

本実験に使用した原料・試薬を以下の表に示した。

名前	規格（等級）	由来・製造元
平核無柿(おけさ柿)	—	新潟県佐渡市産
塩酸	鹿1級	関東化学株式会社
炭酸ナトリウム（無水）	特級	関東化学株式会社
塩化カルシウム二水和物	特級	関東化学株式会社
ポリペプトン	—	日本製薬株式会社
カゼイン	Hammerstein Grade	MP バイオメディカル
セルロース, $\sim 20 \mu\text{m}$	—	シグマアルドリッチ
日清フラワー薄力小麦粉	—	マルエツより購入（2016年12月）
塩化クロム（Ⅲ）	鹿特級	関東化学株式会社

柿粉末試料は、数 cm 四方に粗くカットした後、クッキングペーパーを敷いたトレイ上に広げてウインディオーブン（80℃）中に 48 時間置き、完全に乾燥させて、ハイスピードミルで粉砕した。その粉末をふるい分けにより $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ 以下のものを回収し、原料粉末とした。原料粉末は、チャック付きポリ袋に入れて、デシケーター内にてシリカゲル上で保存した。

本実験に使用した実験機器とその使用条件を次に示す。試料粉砕用のハイスピードミルは、大阪ケミカルの WDL-1 および東京ユニコムの MMZ-2001 を用いた。含水率計は、ケツト科学研究所の赤外線水分計 FD-610 を使い、各種試料を測定する際には 105℃で設定した。塩化カルシウム溶液を測定する際には、165℃で設定した。遠心分離処理には、日立工機の CR20G II を用いた。アングルローター（ $R_{\text{max}}=11.25 \text{ mm}$ ）を用いて、4℃に設定し、所定の回転数と時間で処理を行った。pH メーターは、堀場製作所の D-71 型を用いた。実験日の最初に、pH7 および pH4 の標準液で校正した。凝集試験には、宮本理研工業のジャーテスター JMD-4E および JMD-2E を用いて、2.1.3.1 に記載の方法で行った。COD 測定は、小型多項目測定器（BOD 計・COD 計）である i::scan（荏原実業）を用いた。表示器には con::lyte を使用した。校正はグローバルキャリブレーションを用いた。吸光度の測定には、U-3000 型分光光度計を用いた。設定は、開始波長：600 nm、スリット：1 nm、セル長：10 mm で、試料セルを入れた際に表示された吸光度の値を記録した。上清クロム量の測定には、原子吸光度計 AA-7000 を用いた。

2.1.2. 凝集剤および助剤調製

2.1.2.1. アルカリ処理柿凝集剤 (Na 柿凝集剤)

先行研究と同様の手法で柿凝集剤を調製した [2]。柿粉末の含水率を測定し、乾燥重量で 0.5 g を 100 mL ビーカーに取って、50 mL の純水を加えた。試料が分散するまでスターラー上で攪拌して、炭酸ナトリウム 50 mg を加えた。ビーカーにラップと輪ゴムで蓋をし、75°C湯浴中で1時間攪拌した。湯浴後、ビーカーを氷浴へつけて室温程度まで冷やしてから、試料を 500 mL メスフラスコを用いて定容し、これによって得られる凝集剤を Na 柿凝集剤とした[図 2-1]。

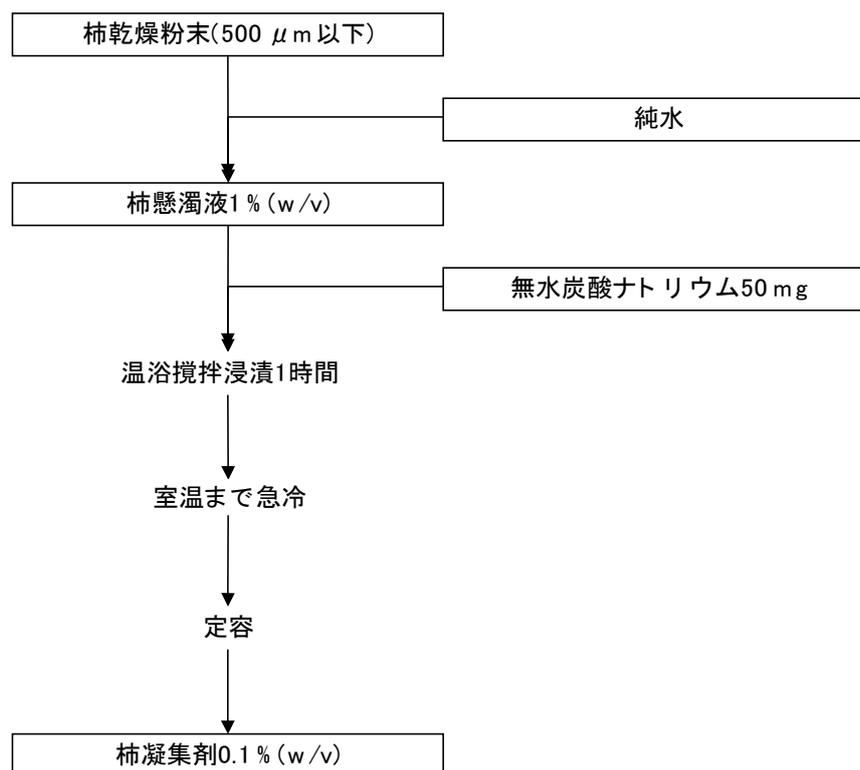


図 2-1 Na 柿凝集剤調製フロー

2.1.2.2. 塩酸-アルカリ処理柿凝集剤 (HCl_Na 柿凝集剤)

先行研究と同様の手法で柿凝集剤を調製した [2]。柿粉末の含水率を測定し、乾燥重量 (g) : 塩酸 (mL) の比が 1: 20 となるような所定濃度の塩酸を加え、15 時間室温攪拌した。攪拌後、溶液に純水を加えて遠心分離処理 (10000 rpm, 5 min) を行い、その上清を除去する操作を繰り返すことで、塩酸浸漬後柿粉末を純水で洗浄した。その操作を上清の pH が pH4.5 を超えるまで行った。その後、遠心管に残ったペースト状残渣をマイクロシュペーテルで掻き出し、塩酸浸漬後試料とした。塩酸浸漬後試料の含水率を測定し、乾燥重量で 0.5 g に相当する量を 100 mL ビーカーに取り、試料含水量と合わせて溶液全体積が 50 mL となる純水を加えた。試料が分散するまでスターラー上で攪拌して、炭酸ナトリウム 50 mg を加えた。ビーカーにラップと輪ゴムで蓋をし、75°C湯浴中で1時間攪拌した。湯浴後、ビーカーを氷浴へつけて室温程度まで冷やしてから、試料を 500 mL メスフラスコを用いて

定容し、これによって得られる凝集剤を HCl_Na 柿凝集剤とした[図 2-2]。

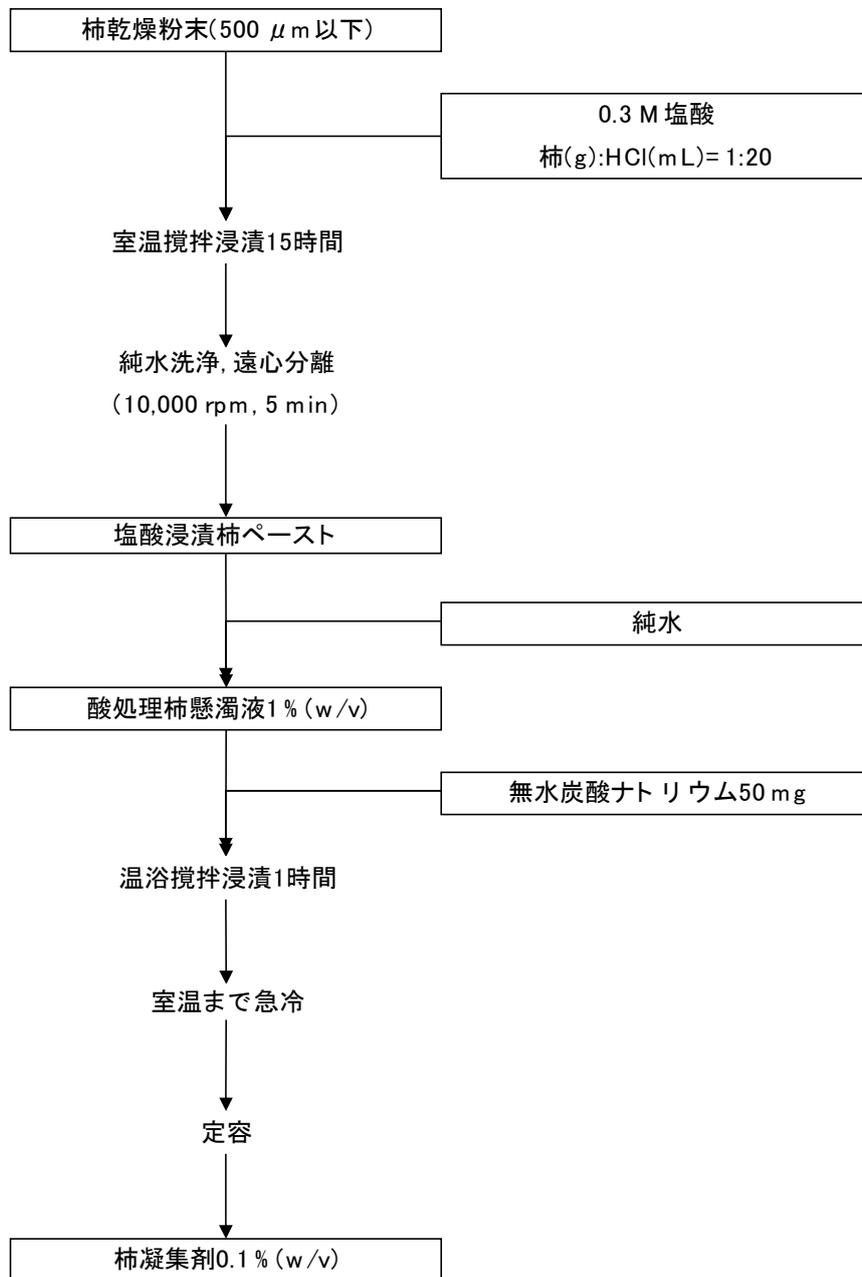


図 2-2 HCl_Na 柿凝集剤調製フロー

2.1.2.3. 凝集助剤（塩化カルシウム溶液）

アニオン性多糖が含まれる柿凝集剤の凝集作用を引き出すために、多価カチオンである塩化カルシウムを凝集助剤（以下助剤と称する）として用いた。助剤は、以下に示す手順により塩化カルシウム二水和物から調製した [9]。塩化カルシウム二水和物は吸湿性があるため、165℃設定のマッフル炉で一晩加熱してサラサラの粉末状にし、水和水以外の水分が完全に無くなったものとして助剤調製に用

いた。塩化カルシウム二水和物は、以下の計算式を用いて重量を量り取った。(CaCl₂ m. w. 110.98, CaCl₂ · 2H₂O m. w. 147.01)

$$\text{必要塩化カルシウム二水和物 (g)} = \frac{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{CaCl}_2} \times \text{濃度 (g/100mL)} \times \text{体積 (mL)}$$

粉末 79.4792 g を手早く計量して 200 mL ビーカーへ取り、純水を少量加えて完全に溶解した。得られた溶液を孔径 0.45 μm のシリンジフィルター (mdi, SY25TF (PTFE)) でろ過して全量を 300 mL メスフラスコに移し、20°C 設定のインキュベーターに一晩置いてから 300 mL に定容した。20 % 塩化カルシウム溶液としてポリ容器に入れ、デシケーター内で保存した。

使用の際には、溶液の 165 °C での含水率と密度から実際の濃度を求めた。溶液の密度は、マイクロピペットで 1000 μL の重量を測定し、同じく重量を測定した脱イオン水が 1 g/mL であるとして求めた。含水率は重量で求めており、測定後に析出する塩化カルシウムは二水和物であると考えられたため、以下の計算式から塩化カルシウム無水物 (g) を求め、実際の濃度を計算した。

$$\text{塩化カルシウム溶液 (\%)} = (100 - \text{含水率 (\%)}) \times \frac{\text{CaCl}_2}{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \times \frac{\text{塩化カルシウム溶液 (g)}}{\text{純水 (g)}}$$

凝集試験時にあらかじめ所定の濃度になる量をニューサンプル PP 管へ分注し、純水を加えて助剤体積を 5 mL に合わせて、試験に供した。

2.1.3. 凝集試験

2.1.3.1. ポリペプトン対象試験

本研究で用いたポリペプトンは、牛乳カゼインを酵素分解後、精製し、乾燥した粉末である。水溶性であり、エタノールやエーテルには難溶である。また、本来は衛生試験法における飲料水及び食品衛生検査指針中の微生物試験用培養基として用いられるが、本研究では水溶性有機物供給試薬として、対象液に用いた。

ポリペプトンは、凝集試験時に助剤および凝集剤を加えた体積での濃度を 500 ppm とした。200 mg を 500 mL ビーカーへ量り取り、純水 390 mL を加えて超音波処理を 60 分間行った。処理後、氷浴で急冷し、30 °C の湯浴にビーカーを浸して凝集試験時水温を 30 °C にして凝集試験に供した。

調製したポリペプトン溶液 390 mL にジャーテスターによる高速攪拌下 (175 rpm) で所定濃度の助剤 5 mL を添加して 1 分間攪拌した。次いで所定濃度の凝集剤 5 mL を添加し、5 分間攪拌した。その後低速攪拌 (50 rpm) を 1 分間行ってから、攪拌棒を抜去し、ビーカーを装置から移して静置した。静置 5 分後の上澄みを広口こまごめピペットで 20 mL 程度採水し、COD 測定に供した。

凝集剤は、Na 柿凝集剤を用いた。その際、調製時の炭酸ナトリウム添加量 (g) を、柿重量 (g) に対しての比率 (%) で 0 %, 10 %, 20 % と変化させて調製したものについて、それぞれ試験を行った。凝集剤濃度は、0.5, 1, 2.5, 5, 10 (ppm) の 5 点で試験を行った。助剤濃度は 500 ppm で行った。

凝集性能評価のための COD 測定は、i::scan (荏原実業) を用いた。小型多項目測定器 (BOD 計・COD 計) である i::scan は、紫外・可視吸光光度と散乱光測定法の複合測定で吸光度を測定し、メーカーが保有する水質ごとの分析データに基づく統計的演算処理であるグローバルキャリブレーション機能を使って COD を mg/L スケールで直接測定することができるが、本研究では、実験日に基準となるポリペプトン溶液を調製して、COD 検量線を作成して外挿した。測定は瞬時値が収まってから 3 回行い、その平均値を性能評価に用いた。当日検量線は、ポリペプトン濃度 0, 200, 500 (ppm) で溶液を調製し、以下の式の通りであった。

$$y = 12.746x - 10.462 \quad (R^2=1)$$

2.1.3.2. カゼイン対象試験

カゼインは、牛乳にふくまれるポリペプチドであり、牛乳中の乳タンパク質の約 80% を占める。その構造は親水域と疎水域が局在化しており、水溶液中ではカゼインどうしで相互作用することで、カゼインミセルと呼ばれる巨大な会合体を形成し、安定なコロイド粒子として存在している [10]。本研究では、水溶性有機物供給試薬として、対象液とした。

本研究で用いたカゼインは、水や有機溶媒に難溶、希薄なアルカリ溶液に易溶であるため、炭酸ナトリウム 20 ppm を含む溶液に、最終濃度 50 ppm のカゼインを含む溶液を対象液とした。具体的には、カゼイン 20 mg を 500 mL ビーカーへ量り取り、0.1% 炭酸ナトリウム溶液を 20 mL 加え、純水 370 mL を加えて超音波処理を 60 分間行った。処理後、氷浴で急冷し、30 °C の湯浴にビーカーを浸して凝集試験時水温を 30 °C にして凝集試験に供した。

調製したカゼイン溶液へのジャーテスターを用いた凝集試験は、2.1.3.1. と同様に行い、凝集剤は、HCl_Na 柿凝集剤を用いた。凝集剤濃度は、0.1, 1, 5, 10, 50, 100 (ppm) の 6 点で試験を行った。助剤濃度は 500 ppm で行った。COD 測定は、2.1.3.1. と同様に行った。当日検量線は、カゼイン濃度 0, 10, 25, 50 (ppm) で溶液を調製し、以下の式の通りであった。

$$y = 11.427x + 0.3766 \quad (R^2=0.9993)$$

2.1.3.3. セルロース対象試験

本実験で用いたセルロースは、分配クロマトグラフィー用の高純度セルロース粉末であり、多糖供給試薬として、対象液に用いた。

セルロースは、400 mL 中の最終濃度を 500 ppm とした。具体的には、セルロース粉末 200 mg を 500 mL ビーカーへ量り取り、純水 390 mL を加えて超音波処理を 60 分間行った。処理後、氷浴で急冷し、30 °C の湯浴にビーカーを浸して凝集試験時水温を 30 °C にして凝集試験に供した。

調製したセルロース懸濁液へのジャーテスターを用いた凝集試験は、2.1.3.1. と同様に行い、凝集剤は、HCl_Na 柿凝集剤および Na 柿凝集剤を用いた。凝集剤濃度は、0.1, 1, 5, 10 (ppm) の 4 点で試験を行った。助剤濃度は 50 ppm で行った。COD 測定は、2.1.3.1. と同様に行った。セルロースの当日検量線は、セルロース濃度 0, 50, 100, 250, 500 (ppm) で溶液を調製し、以下の式の通りであった。

$$y = 182.04x + 29.974 \quad (R^2 = 0.9814)$$

また、5分後の上清の吸光度を600 nmで測定した。セルロース濃度0, 50, 100, 250, 500 (ppm)で溶液を調製し、以下の式が得られた。この式に吸光度を当てはめて上清中SS値を算出した。

$$SS = 853.47 \times (\text{吸光度 } 600 \text{ nm}) - 5.8848 \quad (R^2 = 0.9994)$$

2.1.3.4. 小麦粉対象試験

小麦粉は、でんぷんやタンパク質を含み、多糖・たんぱく質成分供給試薬として、凝集試験の対象液に用いた。

小麦粉は、最終濃度を1000 ppmとした。具体的には、小麦粉400 mgを500 mLビーカーへ量り取り、純水390 mLを加えて超音波処理を60分間行った。処理後、氷浴で急冷し、30℃の湯浴にビーカーを浸して凝集試験時水温を30℃にして凝集試験に供した。

調製した小麦粉懸濁液390 mLにジャーテスターによる高速攪拌下で所定濃度の助剤5 mLを添加して1分間攪拌した。次いで所定濃度の凝集剤5 mLを添加し、5分間攪拌した。その後の低速攪拌は、静置5分後の採水時の誤差をより小さくするため、低速攪拌を5分間行ってから、静置した。静置5分後の上清を広口こまごめピペットで20 mL程度採水し、COD測定と吸光度測定に供した。凝集剤は、HCl₃Na 柿凝集剤およびNa 柿凝集剤を用いた。HCl₃Na 柿凝集剤濃度は、0, 0.1, 1, 5, 10, 25, 50, 100 (ppm)の8点で試験を行い、Na 柿凝集剤濃度は、0, 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50 (ppm)の9点で試験を行った。助剤濃度は0, 10, 100, 500 (ppm)で行った。また、Na 柿凝集剤は、助剤0 ppmおよび凝集剤のみでCOD除去およびSS除去が行えるかどうかを調べるために、助剤濃度0 ppmおよび凝集剤濃度0, 0.1, 0.5, 1, 1.75, 2.5, 3.75, 5, 7.5, 10, 15, 20 (ppm)での試験も行った。

COD測定は、2.1.3.3.と同様に行った。小麦粉の当日検量線は、小麦粉濃度0, 10, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 (ppm)で溶液を調製し、以下の式の通りであった。

$$y = 21.561x + 12.07 \quad (R^2 = 0.9966)$$

また、5分後の上清の吸光度を600 nmで測定した。小麦粉濃度0, 10, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 (ppm)で溶液を調製し、以下の式が得られた。この式に吸光度を当てはめて上清中SS値を算出した。

$$SS = 1934.9 \times (\text{吸光度 } 600 \text{ nm}) + 20.501 \quad (R^2 = 0.9965)$$

2.1.3.5. 塩化クロム(Ⅲ)対象試験

塩化クロム(Ⅲ)六水和物は、常温で固体であり、水に易溶の物質である。重金属イオン供給試薬として、凝集試験の対象液に用いた。

塩化クロム(Ⅲ)溶液は、クロム(Ⅲ)イオンの最終濃度が10 ppmとなるように調製した。具体的には、塩化クロム(Ⅲ)・六水和物0.2050gをビーカーに量り取り、少量の純水で完全に溶解したのちに100 mLメスフラスコで定容した。その溶液を10 mL容ホールピペットで500 mLビーカーへ量

り取り、純水 380 mL を加えたのち、30 °C の湯浴にビーカーを浸して凝集試験時水温を 30 °C にして凝集試験に供した。

調製した塩化クロム (III) 溶液へのジャーテスターを用いた凝集試験は、2.1.3.5. と同様に行い、凝集剤は、HCl_Na 柿凝集剤を用いた。凝集剤濃度は、0, 1, 2.5, 5, 10, 20 (ppm) の 6 点で試験を行った。助剤濃度は 0, 100 (ppm) で行った。静置 5 分後の上清は原子吸光光度計 (AA-7000) を用いて凝集性能の評価を行った。クロム (III) イオン濃度 0, 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 15, 25, 50 (ppm) で検量線を作成し以下の式の通りであった。

$$y=44.387x-1.6563 \quad (R^2=0.9908)$$

2.2. オレンジ皮凝集剤調製方法の最適化

2.2.1. 実験材料

本実験に使用した材料・試薬を以下の表に示した。

名前	規格 (等級)	由来・製造元
ネーブルオレンジ	—	オーストラリア産, イオンより購入 (2017年10月)
カオリン	—	関東化学株式会社
ホウ酸	特級	関東化学株式会社
塩化カリウム	特級	関東化学株式会社
塩化カルシウム二水和物	特級	関東化学株式会社
塩酸	鹿1級	関東化学株式会社
炭酸ナトリウム (無水)	特級	関東化学株式会社
水酸化ナトリウム (粒状)	特級	国産化学株式会社
硫酸	特級	関東化学株式会社
<i>m</i> -フェニルフェノール	—	関東化学株式会社
四ホウ酸ナトリウム十水和物	特級	国産化学株式会社
α -D-ガラクトロン酸一水和物	—	東京化成工業株式会社

オレンジ皮試料は、元のネーブルオレンジから皮のみを剥いた後、数 cm 四方に粗くカットし、クッキングペーパーを敷いたトレー上に広げ、ウィンディオーブン (60 °C) 中に 48 時間置き、完全に乾燥した。その後、ハイスピードミルで粉碎した。その粉末をふるい分けにより 500 μ m \times 500 μ m 以下のものを回収し、原料粉末とした。原料粉末は、チャック付きポリ袋に入れて、デシケーター内にてシリカゲル上で保存した。

また、凝集試験や吸光度測定に用いた実験機器は 2.1.1. と同様の物を使用した。

2.2.2. 凝集剤調製

2.2.2.1. 塩酸処理の影響

先行研究の手法は、オレンジ皮粉末に対してアルカリ温浴処理を行ったもので凝集作用が確認され、塩酸浸漬を前処理として行うと性能が向上した[2]。そのため、塩酸の前処理条件の凝集性能への影響を評価するために、前処理として塩酸 0 M (純水) および 1.2 M で室温 15 時間浸漬を行ったもの、および、0 M, 0.1 M, 0.6 M, 1.2 M で 1 時間温浴したものをそれぞれ調製した。

オレンジ皮粉末の含水率を測定して、乾燥重量 2.5 g のオレンジ皮粉末を 200 mL 容ビーカーへ量り取った。メスシリンダーによって所定濃度の塩酸 50 mL を加えて、所定の条件で (室温 15 時間攪拌もしくは 75 °C 1 時間攪拌) 浸漬した。浸漬後、溶液に純水 150 mL を加えて 1.25 % (w/v) として、20 %炭酸ナトリウム溶液により pH4.5 もしくは pH9.5 (アルカリ温浴) に調整した。そのオレンジ懸濁液を 250 mL メスフラスコで 1 % (w/v) に定容した。1 %オレンジ液 50 mL をメスシリンダーによ

って 100 mL ビーカーへ移しとり、ビーカーにラップと輪ゴムで蓋をして、75 °C湯浴中で 1 時間攪拌した。湯浴後、ビーカーを氷浴へつけて室温程度まで冷やしてから、試料を 500 mL メスフラスコを用いて定容し、0.1 %凝集剤とした[図 2-3]。

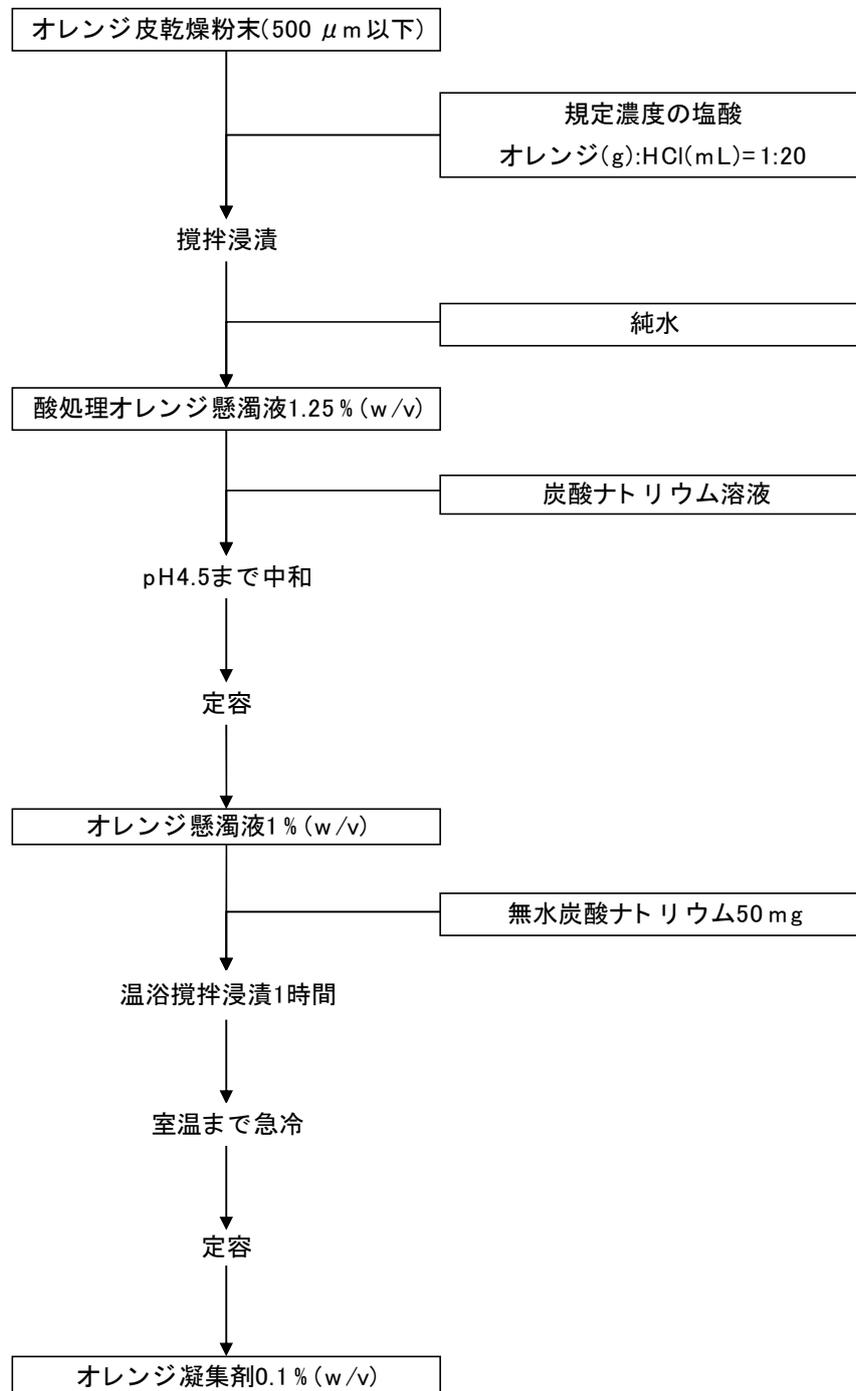


図 2-3 オレンジ皮凝集剤調製フロー

2.2.2.2. アルカリ浸漬温度の影響

アルカリ処理の際に、pH9.5 と pH10.5 をそれぞれ室温、75 °C、90 °Cで 1 時間攪拌浸漬して調製

した凝集剤で試験を行い、浸漬温度の影響を評価した。

オレンジ皮粉末の含水率を測定して、乾燥重量 2.5 g のオレンジ皮粉末を 300 mL 容ビーカーへ量り取った。メスシリンダーによって純水 200 mL を加えて 1.25 % (w/v) として、20 %炭酸ナトリウム溶液により pH 調整を行った (pH9.5 または pH10)。そのオレンジ液を 250 mL メスフラスコで 1 % (w/v) に定容した。1 %オレンジ液 50 mL をメスシリンダーによって 100 mL ビーカーへ移しとり、ビーカーにラップと輪ゴムで蓋をして、所定温度条件 (75 °C または 90 °C) で 1 時間攪拌浸漬した。浸漬後、ビーカーを室温程度に調節して、試料を 500 mL メスフラスコを用いて定容し、0.1 %凝集剤とした[図 2-4]。

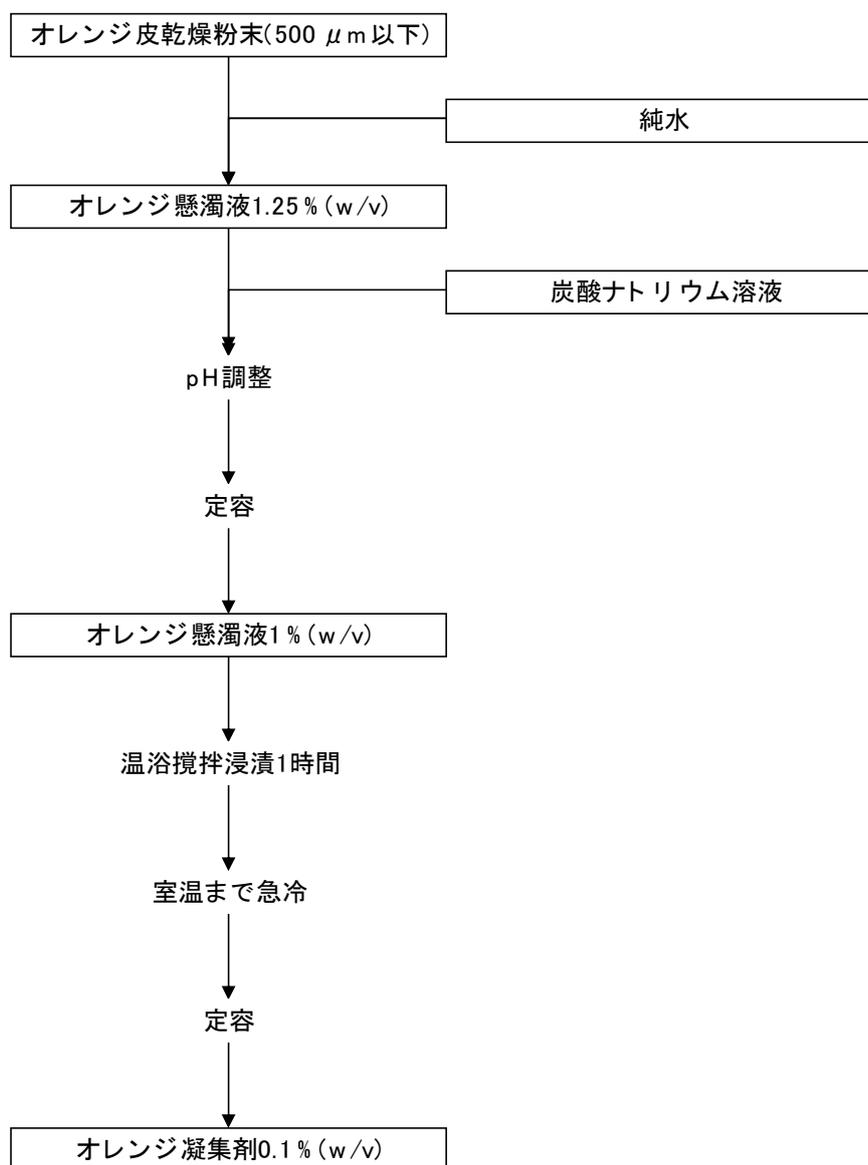


図 2-4 オレンジ皮凝集剤調製フロー

2.2.2.3. pH の影響

アルカリ処理の際に、pH8.5、pH9.5、pH10.5、pH11.0 でそれぞれ 75 °C1 時間攪拌浸漬して調製し

て試験を行い、結果を比較した。

オレンジ皮粉末の含水率を測定して、乾燥重量 2.5 g のオレンジ皮粉末を 300 mL 容ビーカーへ量り取った。メスシリンダーによって純水 200 mL を加えて 1.25 % (w/v) として、20 %炭酸ナトリウム溶液により pH 調整を行った (pH8.5、pH9.5、pH10.5、pH11.0)。そのオレンジ液を 250 mL メスフラスコで 1 % (w/v) に定容した。1 %オレンジ液をメスシリンダーにより 50 mL を 100 mL ビーカーへ移しとり、ビーカーにラップと輪ゴムで蓋をして、75 °C湯浴中で1時間攪拌した。湯浴後、ビーカーを氷浴へつけて室温程度まで冷やしてから、試料を 500 mL メスフラスコを用いて定容し、0.1 %凝集剤とした。

2.2.3. 凝集試験

2.2.3.1. 塩酸処理の影響

カオリン懸濁液に対してジャーテスターによる凝集試験を行った。凝集剤は 2.2.2.1. で調製した HCl_{Na} 凝集剤を用い、2.1.3.4. と同様の方法で試験を行って、静置 5 分後の上清に対して波長 600 nm での吸光度測定を行った。凝集剤濃度は、0.1, 0.5, 1, 2.5 (ppm) の 4 点で試験を行った。助剤濃度は 200 ppm で行った。カオリン濃度 5, 10, 50, 100, 200, 500 (ppm) で検量線を作成したところ、以下の式が得られた (図 3-21)。以下の式に上清の吸光度を当てはめ、SS の算出に用いた。

$$SS = 669.58 \times (\text{吸光度 } 600 \text{ nm}) + 8.6131 \quad (R^2=0.9984)$$

2.2.3.2. アルカリ浸漬温度の影響

凝集試験は、凝集剤の高い pH による試験後対象液の凝集作用への影響を防止するために、カオリン-ホウ酸緩衝液を用いて行った。カオリン-ホウ酸緩衝液は、緩衝能 $\beta = 0.016$, pH8.50 の溶液の試薬分量を元に調製したものを使用した [11]。具体的には、塩化カリウム 37.275 g、ホウ酸 30.92 g および水酸化ナトリウム 4.04 g を量り取って 1000 mL メスフラスコで定容し、緩衝液を調製した。凝集試験時に、この緩衝液を 500 mL ビーカーへ 20 mL 容ホールピペットで移しとり、カオリン 200 mg と純水 370 mL を加えて、超音波処理を 60 分間行った。次いでビーカーを氷浴で急冷し、30 °Cの湯浴で凝集試験時水温を 30 °Cにして試験に供した。試験前後の溶液に対して pH を測定し、緩衝作用が働いていることを確認した。凝集剤は 2.2.2.2. で調製した Na オレンジ凝集剤を用い、2.1.3.4. と同様の方法で試験を行って、静置 5 分後の上清に対して波長 600 nm での吸光度測定を行った。凝集剤濃度は、0.1, 0.5, 1, 2.5, 5, 10 (ppm) の 6 点で試験を行った。助剤濃度は 200 ppm で行った。ホウ酸緩衝液に懸濁させたカオリン濃度 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 (ppm) で検量線 (下式) を作成し、上清の吸光度を当てはめて SS の算出に用いた (図 3-21)。

$$SS = 602.05 \times (\text{吸光度 } 600 \text{ nm}) + 0.5544 \quad (R^2=0.9999)$$

2.2.3.3. pH の影響

カオリン-ホウ酸緩衝液に対してジャーテスターによる凝集試験を行った。凝集剤は 2.2.2.3. で調製した Na オレンジ凝集剤を用い、2.1.3.4. と同様の方法で試験を行って、静置 5 分後の上清に対し

て波長 600 nm での吸光度測定を行った。凝集剤濃度は、0.1, 0.5, 1, 2.5, 5, 10 (ppm) の6点で試験を行った。助剤濃度は 200 ppm で行った。検量線は、2.2.3.2. で作成したものをを使用した。

2.2.3.4. 凝集剤水可溶部および不溶部分離凝集試験

pH8.5、pH9.5、pH10.5 で調製した凝集剤に対して遠心処理を行い、水可溶部と不溶部に分離したもので凝集試験を行った。具体的には、凝集剤へ遠心処理 (10,000 rpm, 5 分間) を行い、処理後の上清を傾斜操作で除去し、純水を加えて再度遠心操作を繰り返すことで、凝集剤中から水可溶部を除去した。遠心処理 1 回目の上清をビーカーに移しとって凝集剤水可溶部とし、上清の液色が消えて pH が安定するまで遠心処理を繰り返して、最後の残渣を凝集剤不溶部とした。得られた不溶部重量から、分離前の凝集剤の成分 (%) を算出した。凝集試験は、2.2.3.3. と同様に行った。

2.2.4. オレンジ凝集剤水可溶部溶出ウロン酸測定

各調製条件でのオレンジ凝集剤の水可溶部について、*m*-ヒドロキシジフェニル法によって、ウロン酸測定を行った [12] [13]。具体的には、測定毎にペクチンの構成ウロン酸であるガラクトuron酸で検量線を 0, 10, 30, 50 (ppm) で作成し、凝集剤水可溶部の吸光度の 3 回平均を当てはめてウロン酸量を算出した。

2.2.4.1. ウロン酸測定用試薬調製

ホウ酸ナトリウム十水和物 0.477 g を濃硫酸で 100 mL メスフラスコに定容し、0.0125 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液を調製した。溶液はガラス容器に移し、冷蔵保存した。また、*m*-フェニルフェノール (*m*-ヒドロキシジフェニル) 0.150 g を 0.5 % (w/v) 水酸化ナトリウム溶液で 100 mL メスフラスコに定容し、0.15 % *m*-ヒドロキシジフェニル溶液とした。溶液はポリ容器に移して、冷蔵保存した。

2.2.4.2. ウロン酸測定用凝集剤水可溶部調製

2.2.2. で調製した 0.1 %凝集剤約 45 mL を 50 mL 遠心管へ入れ、遠心分離処理を 10,000 rpm で 10 分間行い、処理後の遠心管中上清からマイクロピペットを用いて 200 μL を試験管にとり凝集剤水可溶部試料とした。

2.2.4.3. *m*-ヒドロキシジフェニル法によるウロン酸の定量

試料 200 μL を 5 mL 容試験管にとり、0.0125 M の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液 1200 μL を試験管の壁面を伝わらせながら静かに加えた。この際、水と硫酸が二層に分かれていることを確認し、硫酸を加えた時点で反応が始まっていないことを確認した。その後、ボルテックスで迅速に攪拌し、メスフラスコの栓 (記号 9) で蓋をして、沸騰湯浴中で 5 分間加熱した。5 分後、90 秒間氷浴に浸けて、室温まで急冷した。その後、試験管に 0.15 % *m*-ヒドロキシジフェニル液 20 μL を加えて、直ちにボルテックスミキサーで攪拌し、5 分間室温で放置した。その後、吸光度計で 520 nm で吸光度を測定した。

3. 結果及び考察

3.1. 種々対象液への柿凝集剤の適用

3.1.1. ポリペプトン

ポリペプトンへの凝集試験 5 分後上清 COD の結果より、炭酸ナトリウム 0 %では、凝集剤最終濃度 2.5 ppm に COD 値の極小が観察されたが、それ以上に凝集剤濃度を大きくすると COD 値が上昇したことが示された (図 3-2)。炭酸ナトリウム 10 %では、凝集剤最終濃度 0.5 ppm で最小の値を取り、それ以上では凝集剤濃度に比例して COD 値が上昇した。炭酸ナトリウム 20 %は、凝集剤最終濃度 1 ppm で極小を取ったが、それ以上では 10 %と同様に、凝集剤濃度に比例して COD 値が上昇した。また、当日検量線のポリペプトン 500 ppm の COD 値を基準として求めた COD 除去率を図 3-3 に示した。炭酸ナトリウム 0 %は、添加濃度 2.5 ppm で正の値を取っており、初期濃度よりも値が低下したことから、COD 除去能が示唆された。

炭酸ナトリウム 10 %および 20 %は、凝集剤濃度に従って、初期濃度よりも COD が増加したことが示され、凝集試験前と比較して COD の除去が行えていないことが示された。10 %および 20 %の炭酸ナトリウムを添加して凝集性能が低下した理由として、柿中のその他有機物成分の溶出が促進されて、COD として検出されたことが考えられる。炭酸ナトリウム 0 %の柿凝集剤で極小が見られたことから、ポリペプトンを沈殿除去していることが示唆されたため、高い pH により凝集作用成分が加水分解を起こして性能低下したことも理由として考えられた。

上記の結果より、柿凝集剤は、ポリペプトンに対して温浴のみの調製方法により COD を除去できたが、凝集剤濃度 1 ppm で約 1 %の COD 除去能にとどまった。

3.1.2. カゼイン

カゼインへの凝集試験 5 分後上清 COD の結果より、凝集剤濃度に従って、上清の COD 値が上昇したことが示された (図 3-5)。表 3-4 に示した当日検量線のカゼイン 50 ppm の値をすべての凝集剤濃度で上回っており、COD 除去が行われていないことが示された。

上記の結果より、HCl_{Na} 柿凝集剤は、カゼインに対して COD 除去能を示さないことが分かった。凝集試験後の液中には凝集物の塊であるフロックが観察されたため、柿凝集剤が助剤と反応して沈殿を作っていることは考えられるが、カゼインと反応していないことが推測された。また、観察されたフロックが柿由来のペクチンによるもので、HCl_{Na} 柿凝集剤ではタンニンの溶出が不十分か、或いは、溶出したタンニンの性状がカゼインと反応するものではないと考えられた。

3.1.3. セルロース

セルロースへの凝集試験 5 分後上清 SS の結果より、HCl_{Na} 柿凝集剤および Na 柿凝集剤はいずれも同様の傾向であり、凝集剤 5 ppm で極小値を示した (図 3-7)。

セルロースへの凝集試験 5 分後上清 COD の結果より、HCl_{Na} 柿凝集剤は 0.1 ppm で最小値 (3.51) を示し、それ以上の濃度では凝集剤濃度に従って値が上昇した (図 3-8)。Na 柿凝集剤は、1 ppm で極小値 (3.01) を示した。また、凝集剤 0 ppm との差より求めた COD 除去率より、HCl_{Na} 柿凝集剤

は 0.1 ppm で約 17 %の除去率を示し、Na 柿凝集剤は 1 ppm で約 29 %の除去率をそれぞれ示した (図 3-9)。

上記の結果より、HCl_Na 柿凝集剤および Na 柿凝集剤のどちらもセルロースに対して SS 除去能および COD 除去能が観察された。SS 除去能は、どちらの凝集剤も同等の性能を示した。一方で、COD 除去能については、HCl_Na 柿凝集剤は、0.1 ppm で最大値を示したのに対して、Na 柿凝集剤は、1 ppm で HCl_Na よりも高い除去能を示した。この理由として、HCl_Na 柿凝集剤は、柿を酸洗浄したことによって原料中の金属イオンが除かれ、アルカリ浸漬時に溶出した凝集作用成分が増加したために、より少ない凝集剤量で最小値を示したと考えられる。また、Na 柿凝集剤は、酸洗浄を行っていないために凝集作用成分が HCl_Na 柿凝集剤と比較して少ないが、酸洗浄による加水分解の影響を受けずに、比較的高い性能を有することが示唆された。

以上より、多糖であるセルロースに対して、SS および COD において、柿凝集剤の除去能を確認できた。

3.1.4. 小麦粉

HCl_Na 柿凝集剤の小麦粉への凝集試験 5 分後上清 SS の結果において、HCl_Na 柿凝集剤は、助剤濃度 0 ppm および 10 ppm では、凝集剤 5 ppm において極小値を示し、それ以上の凝集剤濃度では、濃度に従って値が上昇した (図 3-11)。また、助剤 100 ppm および 500 ppm の試験結果はそれぞれ同様の傾向を示し、凝集剤濃度に従って値が低下した。SS 除去率の結果から、助剤 0 ppm および 100 ppm は凝集剤低濃度で除去率が正の値を取り、凝集剤 0 ppm よりも SS が低下していることが分かるが、凝集剤濃度 25~100 ppm では、SS が凝集剤 0 ppm よりも大きく上昇していることが分かった (図 3-12)。助剤 100 ppm および 500 ppm では、凝集剤濃度 25~100 ppm で除去率が正の値を取っており、最大で約 90%程度の SS 除去率が示された。

図 3-13 より、Na 柿凝集剤は、助剤濃度 0 ppm の凝集剤 2.5 ppm と、助剤濃度 10 ppm の凝集剤 10 ppm でそれぞれ極小を示したが、それ以上の濃度では、凝集剤濃度に従って SS 値が上昇した。助剤 100 ppm においては、凝集剤 5 ppm で極小を取った後、凝集剤濃度に従って SS 値が低下した。助剤 500 ppm においては、凝集剤 0.1 ppm で極小を取った後、凝集剤濃度に従って SS 値が低下した。また、図 3-14 から、助剤 0, 10 ppm はそれぞれ約 70~80%の除去率を示したが、凝集剤濃度を上げていくと、除去率が負に転じ、SS が増加したことが示された。助剤 100, 500 ppm について、凝集剤濃度 0.1~5 ppm では助剤 0, 10 ppm の結果よりも除去率が低いが、凝集剤濃度 10~50 ppm では約 90%程度の高い除去率を示した。

図 3-15 より、SS および COD のいずれも凝集剤濃度 5 ppm で極小を示し、凝集剤のみの SS 除去能および COD 除去能が示された。図 3-16 より、SS 除去率が最大で約 76 %、COD 除去率が最大約 52 %を示した。また、COD は SS よりも凝集剤 15 ppm 以降の除去率の低下が大きかった。

以上のように、柿凝集剤による SS 除去能が観察され、Na 柿凝集剤については、COD 除去能も助剤 0 ppm において観察された。0, 10 ppm の助剤低濃度では、凝集剤高濃度において SS 値が上昇したが、この理由として、凝集作用成分である高分子の、粒子を分散させる作用が凝集作用を上回ったことが原因と考えられた。助剤 100 ppm 以上であれば、どちらの凝集剤も濃度に従って SS 値は低下したが、これは助剤が持つ正電荷が増加したことによって、凝集作用成分の分散作用を抑え込み、加えて粒子

間の凝結にも寄与したからと考えられた。

以上より、小麦粉懸濁液に対して SS および COD の観点から、柿凝集剤の除去能を確認できた。最大で、助剤 500 ppm および凝集剤濃度 100 ppm において SS を約 90 %、助剤 0 ppm および凝集剤濃度 2.5 ppm において COD を約 52 % 除去できた。

3.1.5. 塩化クロム (Ⅲ)

図 3-18 より、上清中クロム (Ⅲ) イオン濃度が凝集剤濃度 1 ppm で極小値を示し、その後は凝集剤濃度に従って値が減少したことが示された。図 3-19 においては、凝集剤濃度 2.5 ppm で極大値を示し、その後は凝集剤濃度に従って値が減少した。図 3-20 より、助剤 0 ppm は凝集剤 20 ppm で約 8 % の除去率を示し、助剤 100 ppm では凝集剤 20 ppm で約 2 % の除去率を示した。

以上のように、柿凝集剤によるクロム (Ⅲ) イオンの除去が観察された。助剤 0 ppm の結果は、凝集剤低濃度から除去が見られる一方で、助剤 100 ppm の結果は、凝集剤 0 ppm と比較して上清中クロム (Ⅲ) イオンが増加している。これは、ポリアニオンである凝集剤成分と多価カチオンであるクロム (Ⅲ) イオンとの結合に、同じく多価カチオンであるカルシウムイオンが競合し、結合を阻害したことが理由として考えられた。

以上より、塩化クロム (Ⅲ) 溶液に対して柿凝集剤のクロム (Ⅲ) イオン除去能を確認できた。柿凝集剤により、助剤 0 ppm および凝集剤 20 ppm において、約 8 % のクロム (Ⅲ) イオンを除去できた。

3.2. オレンジ皮凝集剤調製方法の最適化

3.2.1. 酸処理の影響

図 3-22 に示されるように、0 M15 時間浸漬後アルカリ処理と 1.2 M15 時間浸漬後アルカリ処理の凝集剤は同様の傾向を示し、凝集剤濃度の増加に従って上清の SS 値が低下した。0 M 浸漬調製よりも 1.2 M 浸漬調製の凝集剤のほうが、比較的性能が低くなった。また、0 M15 時間浸漬後に温浴のみで行ったものと比較すると、アルカリ温浴したもののほうが性能が良好だった。

これらのことから、アルカリ温浴が凝集性能付与の大きなファクターになっており、酸による室温 15 時間浸漬では凝集性能にあまり寄与していないことが示唆された。次に、オレンジ皮原料に対して塩酸 75 °C 温浴 1 時間で行って結果を比較した。

図 3-23 より、塩酸処理を 1 時間温浴で行った凝集剤は、塩酸濃度の増加に従って性能が向上したことが示された。0.1 M、0.6 M、1.2 M は酸濃度に従ってわずかに上清の SS 値が低下し、性能が向上したことが見られた。また、酸処理後のアルカリ有無の比較において、アルカリ温浴したものは凝集効果が見られたが、75 °C 温浴のみと温浴なしには凝集効果が観察されず、凝集剤濃度に従って SS 値が上昇した (図 3-24)。このことから、塩酸 1 時間温浴にペクチンを溶出させる効果は小さいか、溶出していても多価カチオンと反応して凝集効果を示す LM ペクチンの状態に変化できていないことが考えられた。

以上のことから、塩酸室温 15 時間浸漬や 1 時間温浴調製の凝集性能に与える影響は小さく、アルカリ温浴がより性能に寄与していることが考えられた。

3.2.2. アルカリ浸漬温度の影響

pH9.5 で調製した凝集剤は、室温よりも温浴を行ったもののほうが性能の向上が見られた (図 3-25)。75 °C と 90 °C 調製の 2.5 ppm と 10 ppm はほぼ同じ程度の値を示し、温浴を行った凝集剤の中では凝集性能に差は見られなかった。pH10.5 で調製した凝集剤も同様の傾向を示し、室温よりも温浴を行ったもののほうが性能の向上が見られた (図 3-26)。75 °C と 90 °C 調製の凝集剤の凝集性能の差は小さく、わずかに 75 °C 調製の性能が良好だった。

上記の結果より、室温浸漬でも凝集性能は観察されるが、温浴を行ったほうが性能の向上が見られた。また、75 °C と 90 °C の温浴調製による凝集性能はほぼ同程度であった。pH10.5 で 90 °C 調製したものは、75 °C 調製よりも性能がわずかに低下したが、これは、強いアルカリかつ高温であることでペクチンの加水分解が進み、性能が低下したことが理由と考えられた。

以上より、アルカリ浸漬時に 75 °C 以上で温浴することが凝集性能を引き出すために効果的であることが考えられた。

3.2.3. pH の影響

図 3-27 に示した異なる調製時 pH の凝集剤性能比較より、pH10.5 までは pH の上昇に従って上清の浮遊物質濃度の値が小さくなり、凝集性能が向上したことが示された。pH11.0 の値は pH10.5 の結果よりもわずかに上回っており、凝集性能が低下したことが示された。以上より、凝集剤アルカリ浸漬時の最適 pH は pH10.5 程度であるとした。アルカリ浸漬により、ウロン酸の溶出と多価カチオンとの

反応性が大きい LM ペクチンへの改質が促進されたと考えられるが、pH11.0 での凝集剤調製は、高い pH によるアルカリ加水分解が原因となり、性能が低下したことが考えられた。

3.2.4. 凝集剤水可溶部不溶部分離試験

pH8.5 および pH9.5 の不分離と水可溶部における上清 SS の値はほぼ重なり、凝集作用を示す部分が凝集剤中の水可溶部であることが示唆された (図 3-28, 図 3-29)。不溶部は凝集性能が比較してとても低く、凝集作用に寄与していないことが示唆された。一方で、図 3-30 に示した pH10.5 による不分離の調製凝集剤は、凝集剤高濃度にするにつれて性能が水可溶部と比較して向上した。図 3-31 に示した pH10.5 凝集剤の 12.5~100 ppm の高濃度において、37.5 ppm までは不分離の SS 値が小さいが、50 ppm 以上では、水可溶部の値が変化しないのに対して、不分離は値が上昇した。これは、凝集に関与していない不溶部が増え、SS として検出されたためと考えられる。これらのことから、凝集剤 37.5 ppm 程度までは過剰量を添加しても SS 値の上昇が無く、水不溶部の存在が凝集作用に寄与していることが示唆され、精製プロセスを経ない利点であると考えられた。

3.2.5. ウロン酸

図 3-32 に示したウロン酸検量線に吸光度を当てはめて溶出ウロン酸量を算出した。凝集剤水可溶部ウロン酸量は、すべての調製条件で、同じ浸漬温度では pH が高いほうの溶出量が多かった (図 3-33)。また、pH9.5 および pH10.5 は 75 °C よりも 90 °C のほうのウロン酸溶出量が多くなった。これらのことから、pH と浸漬時温度が高くなるほうがウロン酸量の高い溶出傾向が示唆された。3.2.2. の結果では、pH9.5 で調製した凝集剤は、75 °C と 90 °C 調製の凝集剤に差は見られず、pH10.5 で調製した凝集剤も同様の傾向であり、わずかに 75 °C 調製の性能が良好であった。一方で、本項のウロン酸分析の結果は、ウロン酸の溶出は浸漬時温度が高いほど増加していたため、先述の凝集性能に伴ってはいなかった。これは、高い温度により成分の溶出は促進されるが、成分の加水分解も促進されることで性能が低下したことが理由と考えられた。また、3.2.3. の結果では、pH10.5 までは pH の上昇に従って SS の値が小さくなり、凝集性能が向上したことが示され、pH11.0 の SS 値は pH10.5 の結果よりもわずかに上回っており、凝集性能が低下したことが示された。その一方で、ウロン酸分析では pH が高いほどウロン酸の溶出も促進されたが、高い pH によるアルカリ加水分解が原因となって凝集性能が低下して、ウロン酸溶出量と性能が完全に相関を持たなかったと考えられた。

また、塩酸処理 1.2 M 室温 15 時間と 1.2 M 1 時間 75°C 温浴は、どちらも pH9.5_75°C と同程度以上の溶出量を示した (図 3-33)。この結果と、3.2.1. で塩酸前処理の影響の結果より、ウロン酸は溶出しているが、凝集効果を示す性状ではないことが推測された。性状について、酸によってペクチンが低分子化していることや、多価カチオンと反応しない HM ペクチンであることなどが考えられた。

図 3-34 に pH8.5, pH9.5, pH10.5 調製凝集剤中の水可溶部およびウロン酸量を示した。これより、調製時 pH の上昇に伴って水可溶部およびウロン酸量が増加することが示された。このことから、水可溶部の溶出には pH が寄与しており、水可溶部の溶出に従って水溶性であるウロン酸も増加したために、高い pH で調製した凝集剤が比較して凝集性能が向上したことが考えられた。

4. 結論

4.1. 種々対象液への柿凝集剤の適用

Na 柿凝集剤を用いて、タンパク質モデル濁水のポリペプトンおよびカゼインへ凝集試験を行った。ポリペプトンの結果では、柿粉末を温浴で調製した凝集剤のみ、COD の低下が観察されたが、約 1 % の除去率にとどまった。また、カゼインの結果では、試験後の液中にフロックを確認できたものの、COD 除去が行われていないことが示された。これらのことから、柿凝集剤をタンパク質含有水へ適用するには、凝集剤中タンニンの性能をまず調べ、必要があれば化学修飾などを施すことが必要と考えられた。

Na 柿凝集剤および HCl_Na 柿凝集剤を用いて、多糖モデル濁水のセルロースに対して凝集試験を行った。結果より、HCl_Na 柿凝集剤および Na 柿凝集剤のどちらも SS 除去能および COD 除去能が観察された。よって、多糖であるセルロースについて柿凝集剤を適用できる可能性が示された。凝集剤高濃度では SS や COD の値が増加したため、適切な凝集剤濃度を事前に求めることが重要と考えられた。

Na 柿凝集剤および HCl_Na 柿凝集剤を用いて、小麦粉懸濁液に対して凝集試験を行った。結果より、助剤濃度が 0, 10 ppm 程度の低い場合には、凝集剤高濃度での SS および COD の上昇が観察された。助剤 100 ppm 以上であれば、凝集剤高濃度でも SS や COD が低下した。よって、適切な助剤濃度で柿凝集剤を用いることで、凝集剤高濃度での小麦粉懸濁液の SS および COD の上昇を抑制できることが考えられた。また、助剤 0 ppm でも除去能が観察されたことから、柿凝集剤のみで小麦粉懸濁液に適用できる可能性が示された。

HCl_Na 柿凝集剤を用いて、塩化クロム (Ⅲ) 溶液に対して凝集試験を行った。結果より、助剤 0 ppm ではクロムを除去できたが、一方で、助剤 100 ppm では、凝集剤を 10 ppm 以上加えないと除去が見られなかった。クロム (Ⅲ) イオンとタンニンの吸着に、助剤のカルシウムイオンが競合したことがこの原因と推測されたため、金属イオン廃水を対象とする場合は助剤の投入量を検討する必要があると考えられた。

以上のように、先行研究に基づいた手法で得られた柿凝集剤は、タンパク質に対して限定的な除去能にとどまったが、多糖や小麦粉、重金属イオンに対してはそれと比較して高い除去能が見られた。除去能が見られたいずれの条件も、最適凝集剤濃度や助剤濃度が見られたため、実際の排水に適用を考える際に、添加濃度を調製することが除去効果を最大にするために重要と考えられた。また、柿凝集剤自体の有機物成分が COD として検出されたと推測されたことから、今後は、原料を柿未熟果や柿皮のみとすることや、ろ過など簡便な処理を行うことなどによって、凝集作用に関わらない有機物成分(糖分など)を除くことも性能向上に効果的であると考えられた。

4.2. オレンジ皮凝集剤調製方法の最適化

オレンジ皮凝集剤調製条件の塩酸前処理の影響について、室温 15 時間浸漬と温浴 1 時間でそれぞれ調製した凝集剤で結果を比較した。室温 15 時間浸漬の結果より、凝集性能付与はその後のアルカリ温浴の有無によるところが大きく、アルカリ温浴を行った場合には良好な凝集成績が得られたが、アルカリを添加しないで温浴した場合には、凝集成績が悪かった。このことから、室温 15 時間浸漬ではペクチンが溶出していないことが考えられたため、酸温浴 1 時間を行った。しかし、温浴 1 時間も同様に、凝集性能に与える影響はアルカリ温浴に比較して小さいことが示唆された。上記のことから、オレンジ皮凝集剤調製に酸による前処理は必要ないと判断した。

次いで、凝集剤調製時のアルカリ浸漬時温度について検討した。結果より、室温でアルカリ浸漬を行うより温浴を行った場合において性能の向上が見られたが、75 °C と 90 °C 調製では凝集性能に差は見られなかった。また、より高い pH 条件の場合には、90 °C 調製凝集剤の性能が低下し、苛烈な調製条件によってペクチンの加水分解が促進したことが考えられた。以上のことから、アルカリ浸漬時の温浴温度は、75 °C 程度で行うことが凝集性能を引き出すために効果的であると考えられた。

凝集剤調製時 pH について検討した。結果より、pH の上昇に従って凝集性能が向上したことが示された一方で、pH11.0 の凝集性能は pH10.5 よりも低下した。このことについて、アルカリ加水分解による成分の低分子化が原因であると考えられた。よって、凝集剤アルカリ浸漬時の最適 pH は pH10.5 程度であるとした。

凝集剤の水可溶部と不溶部を分離して試験を行い、凝集効果の相違を観察した。結果において、最適条件である pH10.5 で調製した凝集剤（不分離）は、性能が水可溶部および不溶部のいずれよりも高かった。また、水可溶部では過剰量を添加した場合に SS の上昇が見られたが、凝集剤（不分離）ではそのような現象はみられなかった。これらのことから、不溶部の存在が凝集作用に寄与していることが示唆された。凝集剤の不溶部は細胞壁セルロース等の原料由来成分からなると考えられ、水可溶部に含まれるペクチンが凝集作用を示す際に、それらの不溶部が「錘（おもり）」の役割を果たして凝集物と共に沈降することで、水可溶部の結果と比較して凝集性能が向上したと推測された[14]。以上のことから、本研究で得られたオレンジ皮凝集剤は、不分離の状態において凝集剤低濃度においても沈降性が高く、ペクチンなど他の高分子凝集剤のような過剰投与した場合の凝集物の再分散も抑制でき、精製する必要のない利点があると考えられた。

凝集剤水可溶部のウロン酸分析を行い、凝集性能とウロン酸量との相関を調べた。結果より、pH と浸漬時温度が高くなるほうがウロン酸量の高い溶出傾向が示唆された。その一方で、高い pH や温度で調製した場合は、最適条件よりも凝集性能が低くなる傾向が見られた。それらの条件ではペクチンの溶出とともに加水分解も促進され、ペクチンの低分子化によって性能が低下したことがその理由と考えられた。

以上の結果から、今回得られたオレンジ皮凝集剤の最適調製条件は、原料粉末に対して塩酸による前処理を行わず、pH10.5 に調整したオレンジ皮懸濁液を 75°C 程度の温浴による調製することであると明らかになった。

5. 文献

1. 藤田賢二. 水処理薬品ハンドブック. 技報堂出版, 2003.
2. 渡辺兼樹. 野菜および果皮を原料とする新規な天然系凝集剤の創出. 東京海洋大学, 2016.
3. 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭. 化学大辞典. 東京化学同人, 1989.
4. Nakano, Yoshio. Takeshita, Kenji. Tsutsumi, Toshiro. Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel. *Water Research*. 2001, vol. 35, Issue 2, 496-500.
5. Nakajima, Akira. Baba, Yoshinari. Mechanism of hexavalent chromium adsorption by persimmon tannin gel. *Water Research*. 2004, vol. 38, Issue 12, 2859-2864.
6. 真部孝明. ペクチン—その科学と食品のテクスチャー. 幸書房, 2001.
7. FAOSTAT (世界の食料・農林水産業に関する FAO のオンライン統計データベース) . <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>> (参照 2017/12/15) .
8. Putnik, Predrag. et al. Innovative "Green" and Novel Strategies for the Extraction of Bioactive Added Value Compounds from Citrus Wastes-A Review. *Molecules*. 2017, vol. 22, Issue 5, 680
9. 佐藤駿佑. ペクチンのリジン処理による水中カオリナイトの高凝集能化機構の解明. 東京海洋大学, 2015.
10. 鈴木敦士, 渡部終五, 中川弘毅. タンパク質の科学. 朝倉書店, 1998.
11. 澤田清, 大森大二郎. 緩衝液 その原理と選び方・作り方. 講談社, 2009.
12. 菅原龍幸, 前川昭男. 新 食品分析ハンドブック. 建帛社, 2000.
13. 小林蒼馬. ヒバマタ凝集剤の調製条件が成分組成及び凝集性能に与える影響. 東京海洋大学, 2015.
14. 榎牧子ら. astamuse (オープンイノベーションプラットフォーム) 公開技術「凝集剤の製造方法及び凝集剤」. <<https://astamuse.com/ja/published/JP/No/2017077519>> (参照 2017/02/09)

6. 謝辞

本論文の研究・執筆の取りまとめに際しまして、多大なるご指導とご助言を賜りました、東京海洋大学機能材料化学研究室の榎牧子准教授に心より御礼申し上げます。

本論文の遂行にあたり多大なるご指導とご助言を賜りました、東京海洋大学生体機能利用学研究室の任恵峰教授に心より御礼申し上げます。

本論文の遂行にあたり多大なるご指導とご助言を賜りました、東京海洋大学海洋無機化学研究室の高橋美穂准教授に心より御礼申し上げます。

同研究室で生活面及び実験にあたりご指導頂きました、佐藤駿佑氏に深く感謝申し上げます。また、学生生活を共に過ごしてまいりました同研究室の仲間に心より感謝の意を捧げます。

最後に、2年間の大学院生活を様々な面で支えてくださいました諸先輩方、友人、後輩及び家族へ心より感謝申し上げます。

7. 図表

表3-1 ポリペプトン検量線

測定	ポリペプトン (ppm)		
	0	200	500
1	0.76	16.64	40.04
2	0.82	16.59	39.99
3	0.72	16.58	40.01
平均	0.77	16.60	40.01

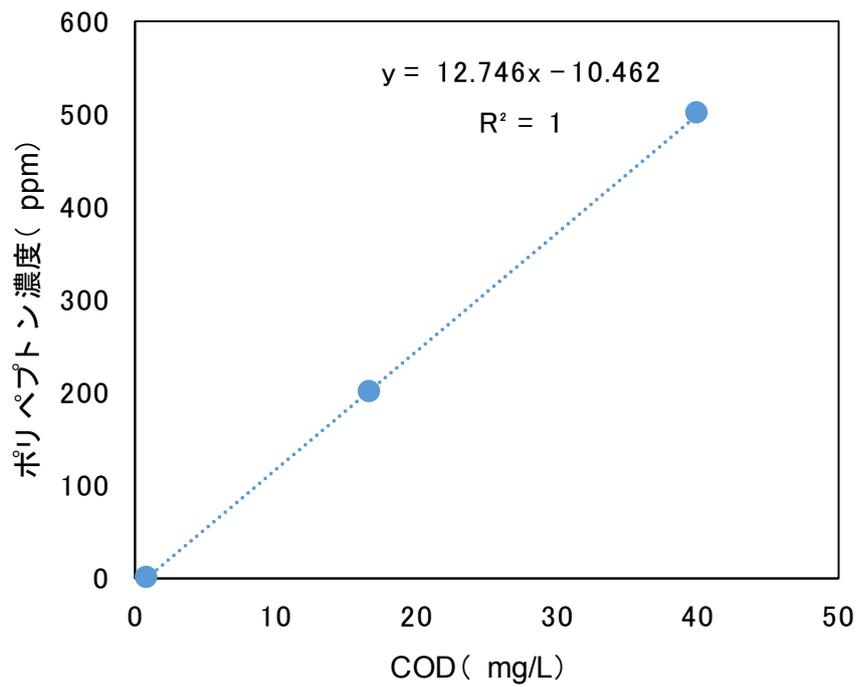


図3-1 ポリペプトン検量線

表3-2 ポリペプトンへの凝集試験5分後上清COD

		凝集剤濃度 (ppm)				
		0.5	1	2.5	5	10
Na0%	1	40.22	40.05	39.73	40.11	40.79
	2	40.25	40.01	39.59	40.29	40.58
	3	40.27	40.14	39.52	40.54	40.81
	平均	40.25	40.07	39.61	40.31	40.73
Na10%	1	40.03	40.71	41.26	42.43	44.48
	2	40.10	40.85	41.28	42.44	44.44
	3	40.08	40.79	41.20	42.48	44.47
	平均	40.07	40.78	41.25	42.45	44.46
Na20%	1	42.53	42.41	43.05	43.69	45.06
	2	42.65	42.45	43.12	43.70	45.01
	3	42.77	42.34	43.05	43.73	44.94
	平均	42.65	42.40	43.07	43.71	45.00

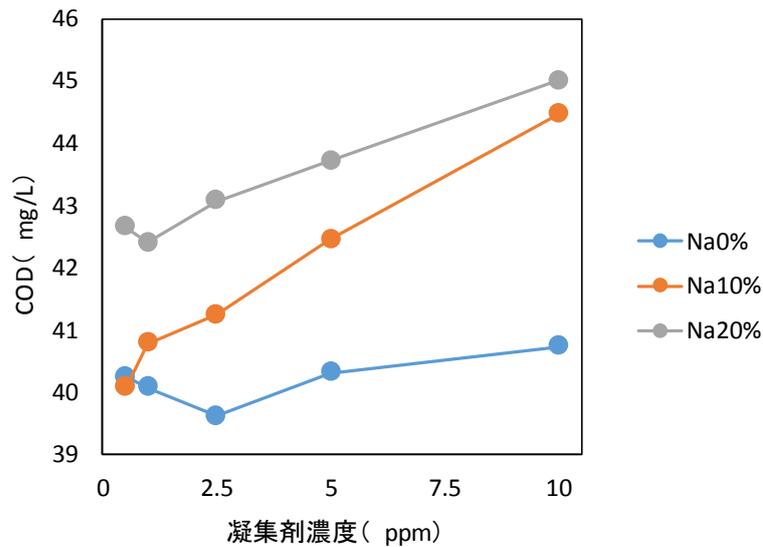


図3-2 Na柿凝集剤のポリペプトンへの適用

<実験条件>

対象液: ポリペプトン 500 ppm

凝集剤濃度: 0.5, 1, 2.5, 5, 10 ppm

助剤: 500 ppm

全体積: 400 mL

表3-3 凝集試験後のCOD除去率

	凝集剤濃度 (ppm)				
	0.5	1	2.5	5	10
Na0%	-0.59	-0.14	0.99	-0.76	-1.79
Na10%	-0.15	-1.93	-3.09	-6.10	-11.13
Na20%	-6.60	-5.97	-7.66	-9.24	-12.48

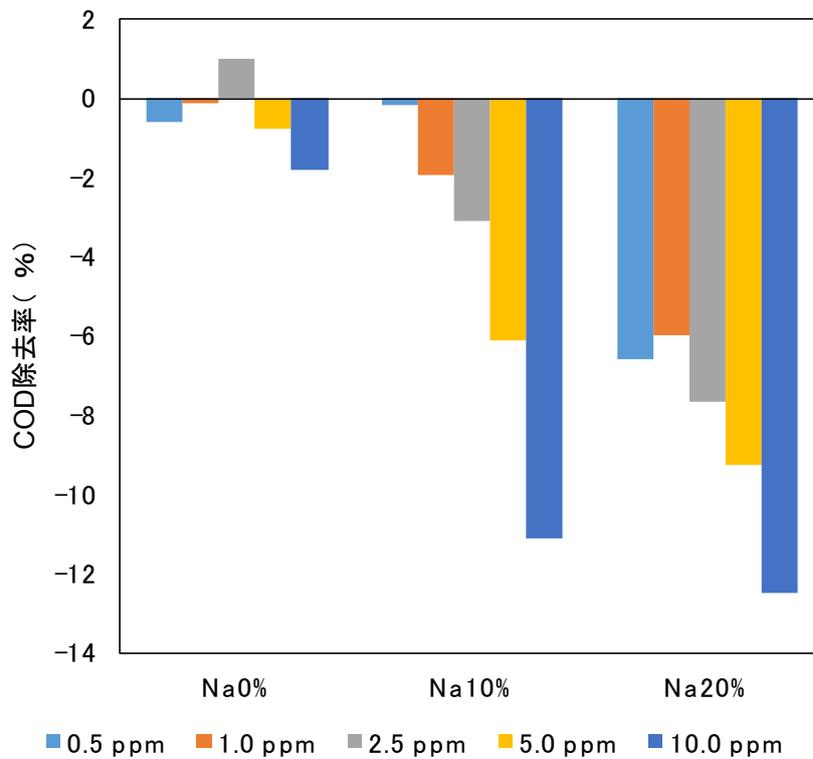


図3-3 凝集試験後のCOD除去率

<実験条件>

対象液: ポリペプトン500 ppm
 凝集剤濃度: 0.5, 1, 2.5, 5, 10 ppm
 助剤: 500 ppm
 全体積: 400 mL

表3-4 カゼイン検量線

	凝集剤濃度 (ppm)			
	0	10	25	50
1	0.00	0.83	2.09	4.30
2	0.00	0.85	2.08	4.48
3	0.00	0.87	2.07	4.35
平均	0.00	0.85	2.08	4.38

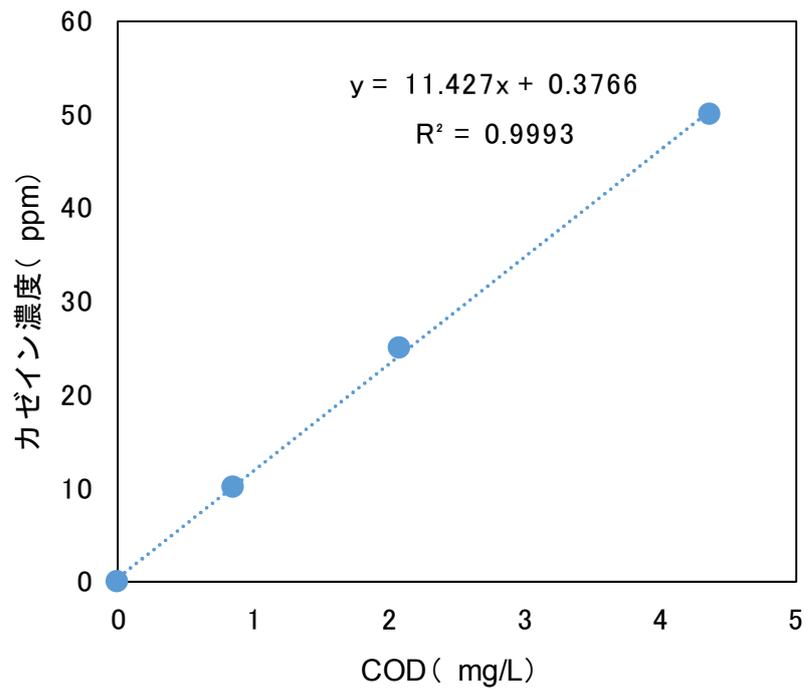


図3-4 カゼイン検量線

表3-5 カゼインへの凝集試験5分後上清COD

	凝集剤濃度 (ppm)					
	0.1	1	5	10	50	100
1	6.26	7.13	11.56	18.58	56.96	96.74
2	6.19	7.18	11.73	18.29	56.51	96.75
3	6.15	7.34	11.81	18.48	56.59	96.60
平均	6.20	7.22	11.70	18.45	56.69	96.70

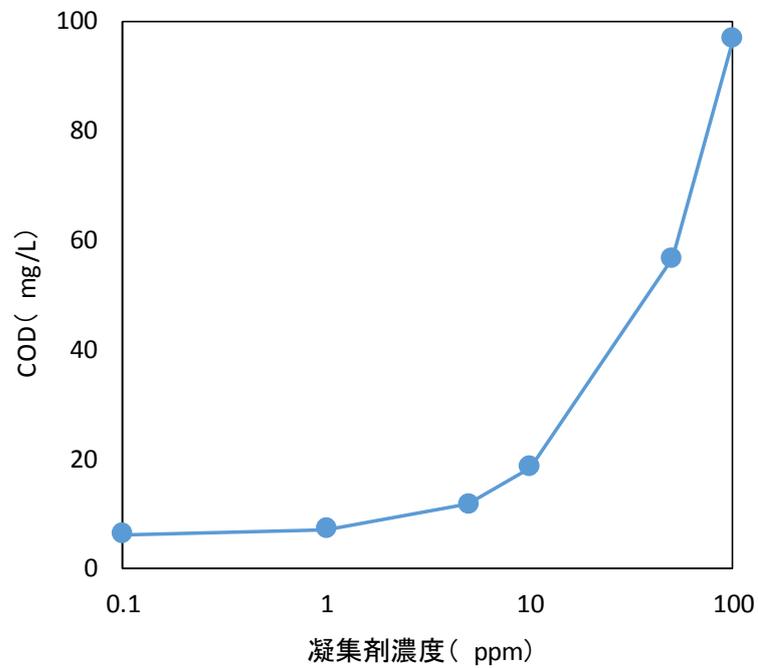


図3-5 HCl_Na 柿凝集剤のカゼインへの適用

<実験条件>

対象液: カゼイン50 ppm, 炭酸ナトリウム20 ppm

凝集剤濃度: 0.1, 1, 5, 10, 50, 100 ppm

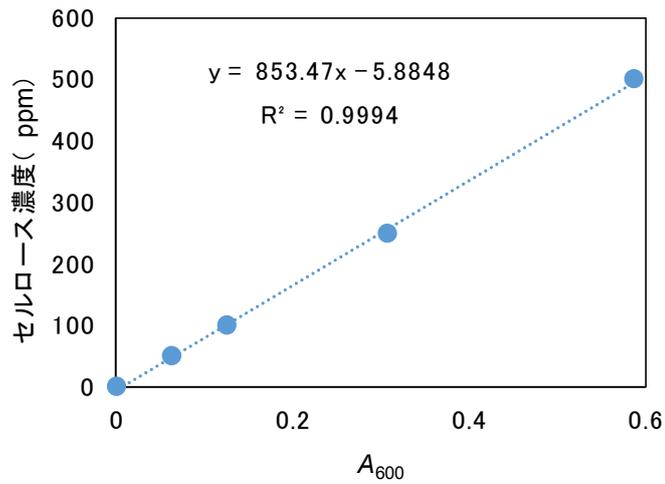
助剤: 500 ppm

全体積: 400 mL

表3-6 セルロース検量線

	セルロース濃度(ppm)				
	0	50	100	250	500
A_{600}	0.002	0.064	0.127	0.308	0.588
COD	0.00	0.16	0.14	1.24	2.57

(a)



(b)

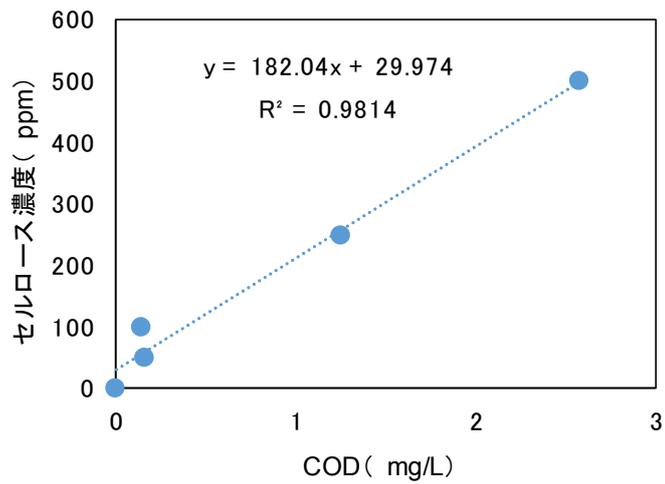


図3-6 (a) セルロース A_{600} 検量線
(b) セルロースCOD検量線

表3-7 セルロースへの凝集試験5分後上清SS

凝集剤	凝集剤濃度(ppm)			
	0.1	1	5	10
柿HCl_Na	33.375	25.693	22.280	44.470
柿_Na	41.056	22.280	21.426	45.323

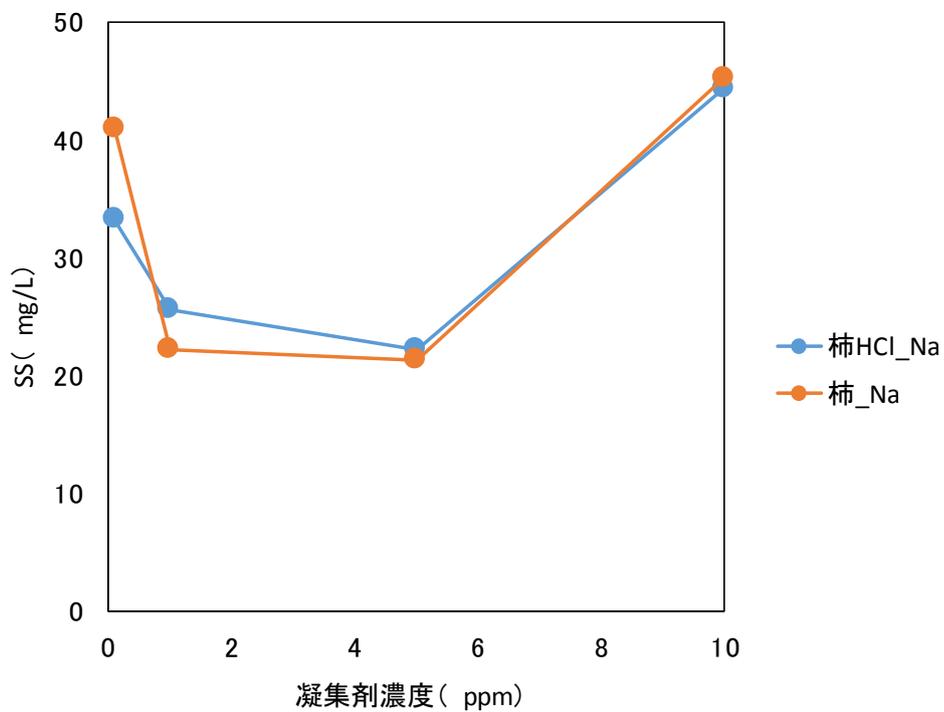


図3-7 柿凝集剤のセルロースへの適用(SS)

<実験条件>

対象液：セルロース500 ppm
 凝集剤濃度：0.1, 1, 5, 10 ppm
 助剤：50 ppm
 全体積：400 mL

表3-8 セルロースへの凝集試験5分後上清COD

凝集剤	凝集剤濃度(ppm)			
	0.1	1	5	10
柿HCl_Na	3.51	3.85	5.03	9.03
柿_Na	4.22	3.01	3.66	7.00

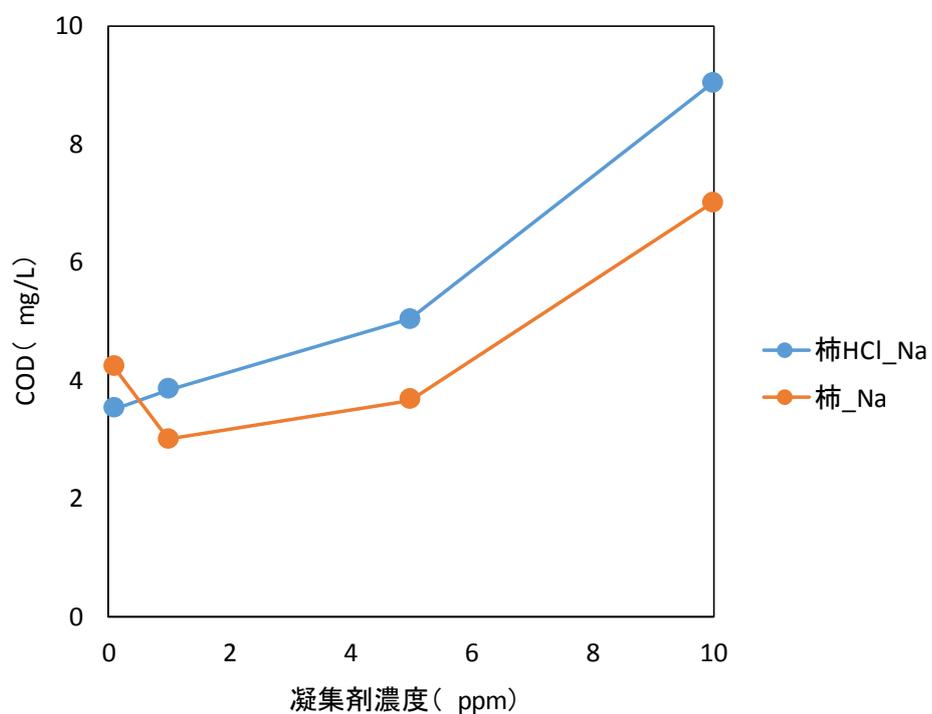


図3-8 柿凝集剤のセルロースへの適用 (COD)

<実験条件>
 対象液：セルロース500 ppm
 凝集剤濃度：0.1, 1, 5, 10 ppm
 助剤：50 ppm
 全体積：400 mL

表3-9 柿凝集剤のセルロースCOD除去率

凝集剤	凝集剤濃度(ppm)			
	0.1	1	5	10
柿HCl_Na	17.14	9.28	-18.71	-112.97
柿_Na	0.47	29.01	13.60	-65.17

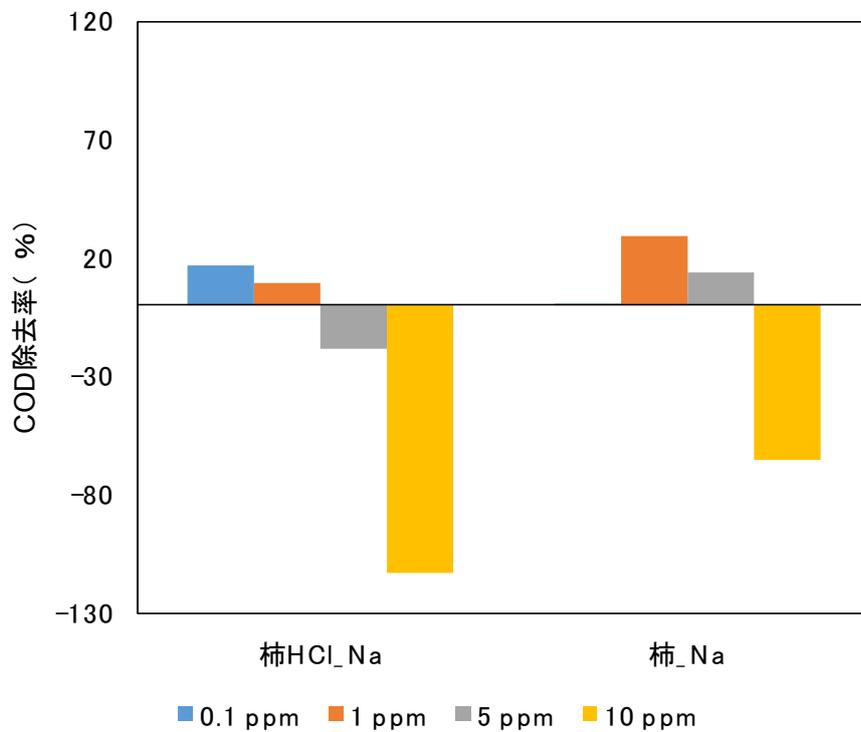


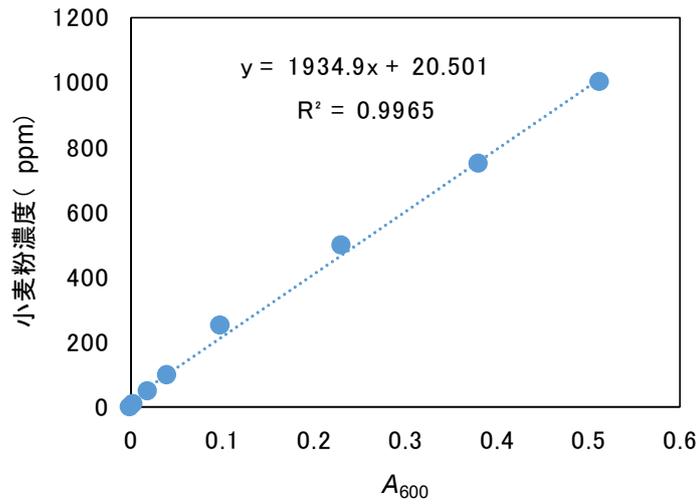
図3-9 柿凝集剤のセルロースCOD除去率

<実験条件>
 対象液：セルロース500 ppm
 凝集剤濃度：0.1, 1, 5, 10 ppm
 助剤：50 ppm
 全体積：400 mL

表3-10 小麦粉檢量線

	小麦粉(ppm)							
	0	10	50	100	250	500	750	1000
A_{600}	0.000	0.004	0.019	0.041	0.099	0.232	0.381	0.514
COD	0.00	0.00	3.28	2.71	9.83	22.50	35.26	45.31

(a)



(b)

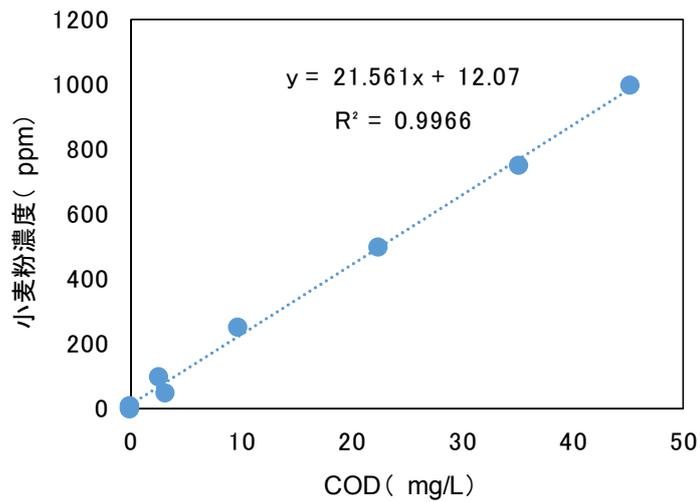


图3-10 (a) 小麦粉 A_{600} 檢量線
 (b) 小麦粉COD檢量線

表3-11 HCl_Na柿凝集剤の小麦粉への凝集試験5分後上清SS

助剤濃度	凝集剤濃度 (ppm)							
	0	0.1	1	5	10	25	50	100
0 ppm	796.386	711.252	386.193	148.203	333.951	717.057	968.590	877.651
10 ppm	486.806	535.178	324.277	140.464	328.147	833.149	916.349	738.340
100 ppm	645.466	537.113	380.388	186.901	161.747	204.314	105.636	155.943
500 ppm	740.275	643.531	591.290	225.598	202.380	101.766	78.548	72.743

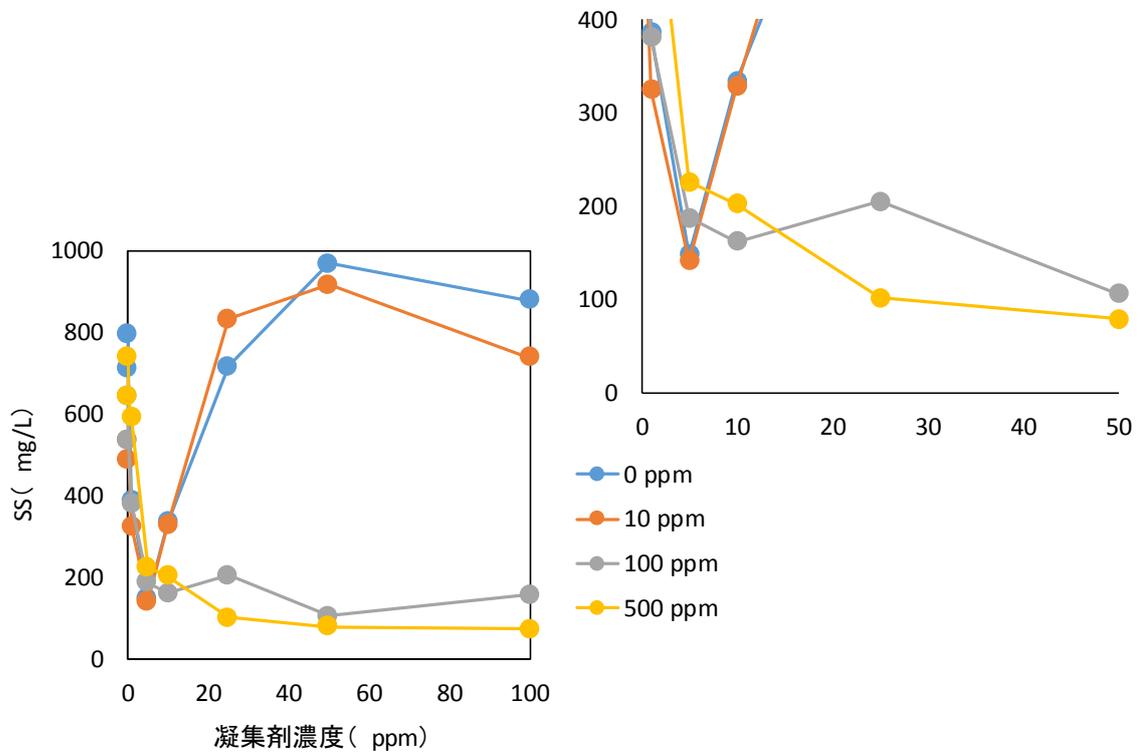


図3-11 HCl_Na柿凝集剤の小麦粉への凝集試験5分後上清SS

<実験条件>

対象液：小麦粉1000 ppm
 凝集剤：HCl_Na柿凝集剤
 凝集剤濃度：0, 0.1, 1, 5, 10, 25, 50, 100 ppm
 助剤：0, 10, 100, 500 ppm
 全体積：400 mL

表3-12 HCl_Na柿凝集剤のSS除去率

助剤濃度	凝集剤濃度 (ppm)						
	0.1	1	5	10	25	50	100
0 ppm	10.690	-51.507	-81.391	-58.067	-9.961	21.623	10.204
10 ppm	-9.937	33.387	71.146	32.592	-71.146	-88.237	-51.670
100 ppm	16.787	41.068	71.044	74.941	68.346	83.634	75.840
500 ppm	13.069	20.126	69.525	72.662	86.253	89.389	90.174

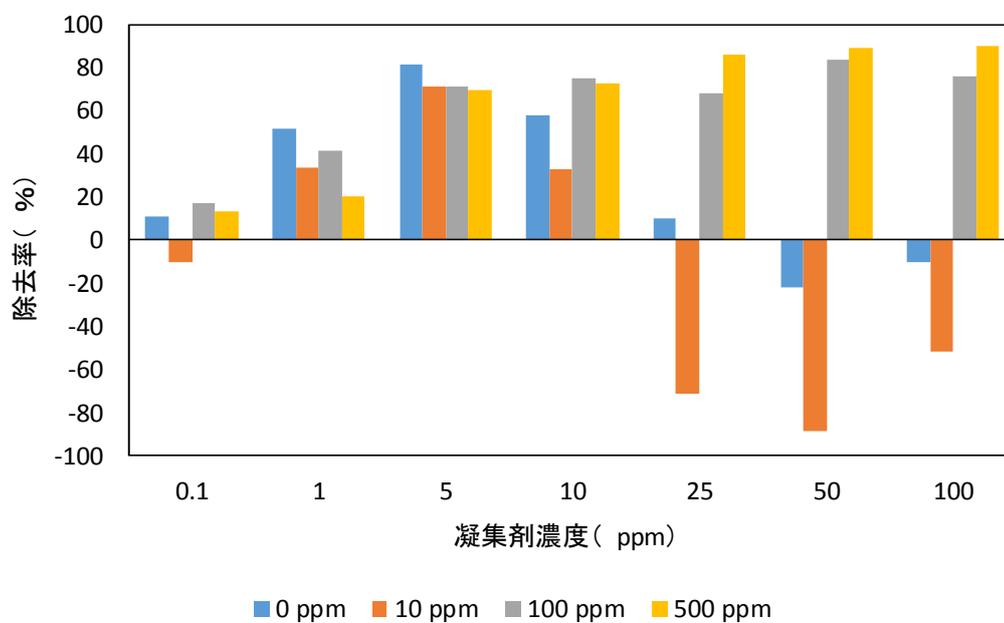


図3-12 HCl_Na柿凝集剤のSS除去率

<実験条件>

対象液：小麦粉1000 ppm

凝集剤：HCl_Na柿凝集剤

凝集剤濃度：0, 0.1, 1, 5, 10, 25, 50, 100 ppm

助剤：0, 10, 100, 500 ppm

全体積：400 mL

表3-13 Na柿凝集剤の小麦粉への凝集試験5分後上清SS

助剤濃度	凝集剤濃度 (ppm)									
	0	0.1	0.5	1	2.5	5	10	25	50	
0 ppm	792.517	806.061	602.899	407.476	152.073	181.096	399.737	709.317	1028.572	
10 ppm	622.248	707.382	552.592	434.565	219.793	183.031	136.594	484.871	914.414	
100 ppm	374.584	378.453	540.983	502.285	333.951	190.770	254.621	165.617	105.636	
500 ppm	571.941	421.021	428.760	486.806	372.649	256.556	84.352	53.394	57.264	

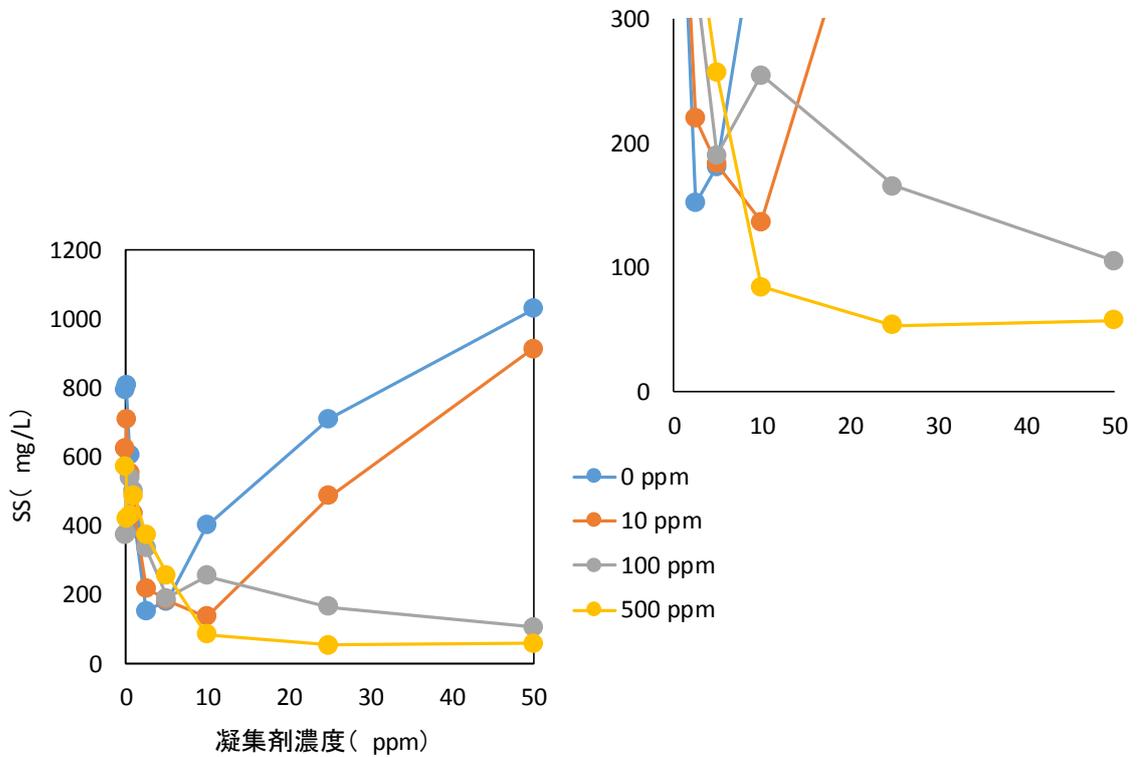


図3-13 Na柿凝集剤の小麦粉への凝集試験5分後上清SS

<実験条件>

対象液: 小麦粉1000 ppm

凝集剤: Na柿凝集剤

凝集剤濃度: 0, 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50 ppm

助剤: 0, 10, 100, 500 ppm

全体積: 400 mL

表3-14 Na柿凝集剤のSS除去率

助剤濃度	凝集剤濃度 (ppm)							
	0.1	0.5	1	2.5	5	10	25	50
0 ppm	-1.709	23.926	48.584	80.811	77.149	49.561	10.498	-29.785
10 ppm	-13.682	11.194	30.162	64.677	70.586	78.048	22.077	-46.953
100 ppm	-1.033	-44.422	-34.092	10.847	49.071	32.026	55.786	71.799
500 ppm	26.387	25.034	14.885	34.845	55.143	85.252	90.664	89.988

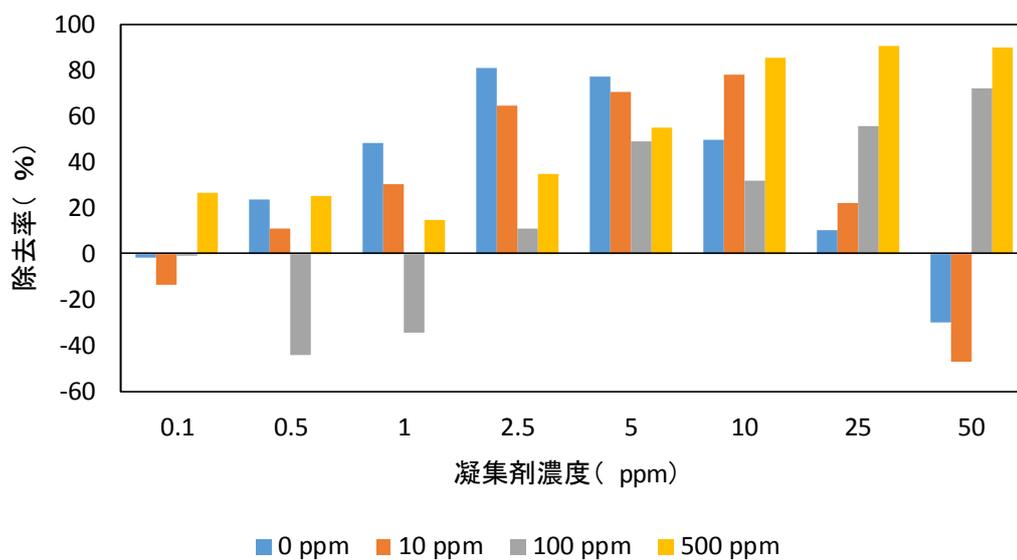


図3-14 Na柿凝集剤のSS除去率

<実験条件>

対象液：小麦粉1000 ppm

凝集剤：Na柿凝集剤

凝集剤濃度：0, 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50 ppm

助剤：0, 10, 100, 500 ppm

全体積：400 mL

表3-15 助剤0 ppmにおける凝集試験5分後上清SSおよびCOD

助剤 0 ppm	凝集剤濃度 (ppm)											
	0	0.1	0.5	1	1.75	2.5	3.75	5	7.5	10	15	20
SS	637.727	610.638	494.546	283.644	260.426	200.445	169.487	150.138	184.966	196.575	415.216	709.317
COD	21.63	18.54	16.97	11.82	12.56	10.25	12.74	10.97	12.82	15.66	38.15	48.25

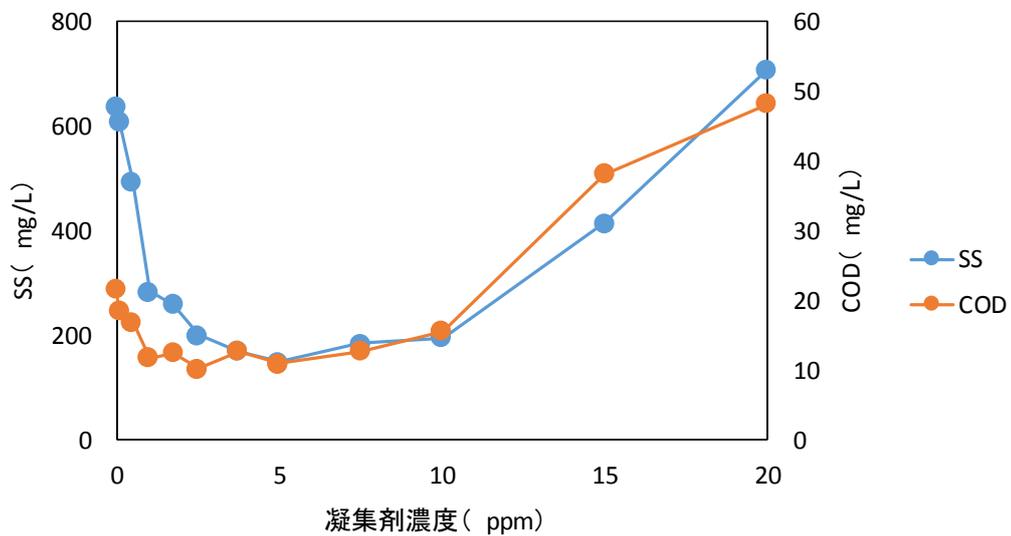


図3-15 助剤0 ppmにおける凝集試験5分後上清SSおよびCOD

<実験条件>

対象液: 小麦粉1000 ppm

凝集剤: Na柿凝集剤

凝集剤濃度: 0, 0.1, 0.5, 1, 1.75, 2.5, 3.75, 5, 7.5, 10, 15, 20 ppm

助剤: 0 ppm

全体積: 400 mL

表3-16 助剤0 ppmにおける上清SSおよびCOD除去率

助剤 0 ppm	凝集剤濃度 (ppm)										
	0.1	0.5	1	1.75	2.5	3.75	5	7.5	10	15	20
SS	4.248	22.452	55.523	59.163	68.569	73.423	76.457	70.996	69.176	34.891	-11.226
COD	14.26	21.52	45.36	41.94	52.62	41.11	49.28	40.72	27.59	-76.42	-123.09

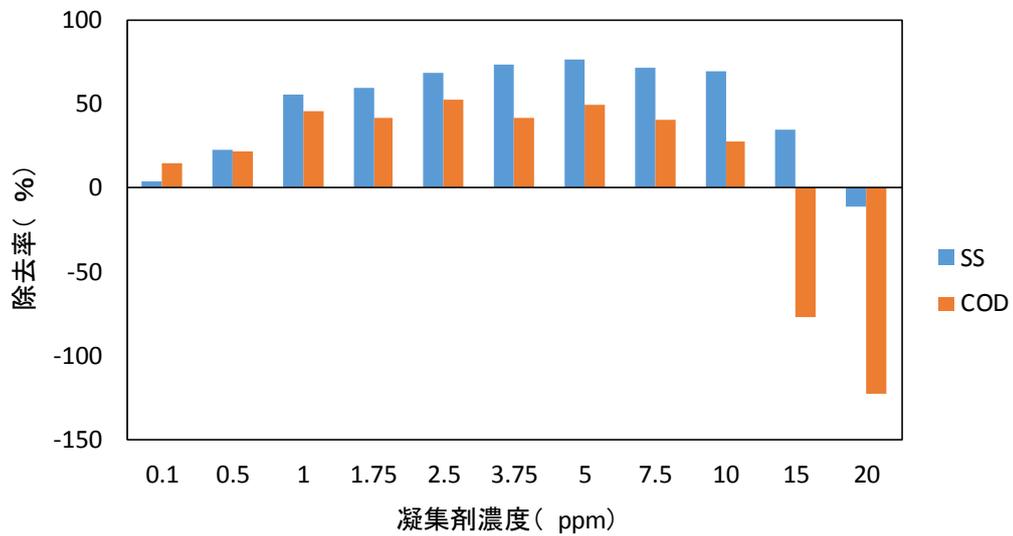


図3-16 助剤0 ppmにおける上清SSおよびCOD除去率

<実験条件>

対象液：小麦粉1000 ppm

凝集剤：Na柿凝集剤

凝集剤濃度：0, 0.1, 0.5, 1, 1.75, 2.5, 3.75, 5, 7.5, 10, 15, 20 ppm

助剤：0 ppm

全体積：400 mL

表3-17 クロム(Ⅲ) イオン検量線

		クロム(Ⅲ) イオン (ppm)									
		0	0.1	0.5	1	2.5	5	10	15	25	50
A_6		0.0006	0.0036	0.0265	0.0498	0.1061	0.1805	0.3070	0.4068	0.6344	1.1158

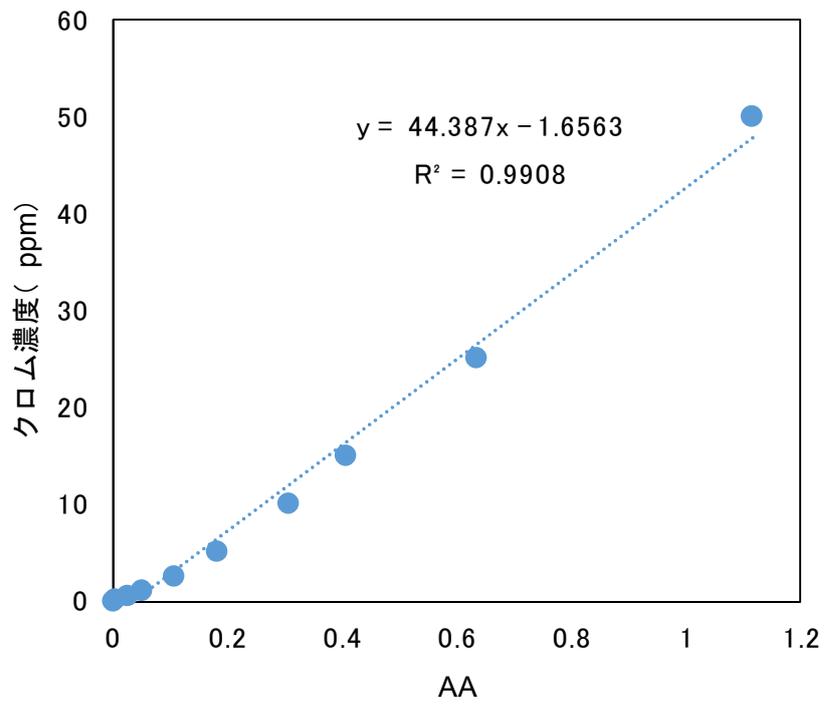


図3-17 クロム(Ⅲ) イオン検量線

表3-18 Na柿凝集剤の凝集試験後上清中クロム濃度(助剤0 ppm)

	凝集剤濃度(ppm)					
	0	1	2.5	5	10	20
1	0.3021	0.2864	0.2931	0.2920	0.2825	0.2820
2	0.3019	0.2827	0.2938	0.2900	0.2863	0.2810
3	0.3013	0.2879	0.2957	0.2921	0.2835	0.2762
平均	0.3018	0.2857	0.2942	0.2914	0.2841	0.2797
実濃度 (ppm)	11.7382	11.0236	11.4024	11.2766	10.9540	10.7602

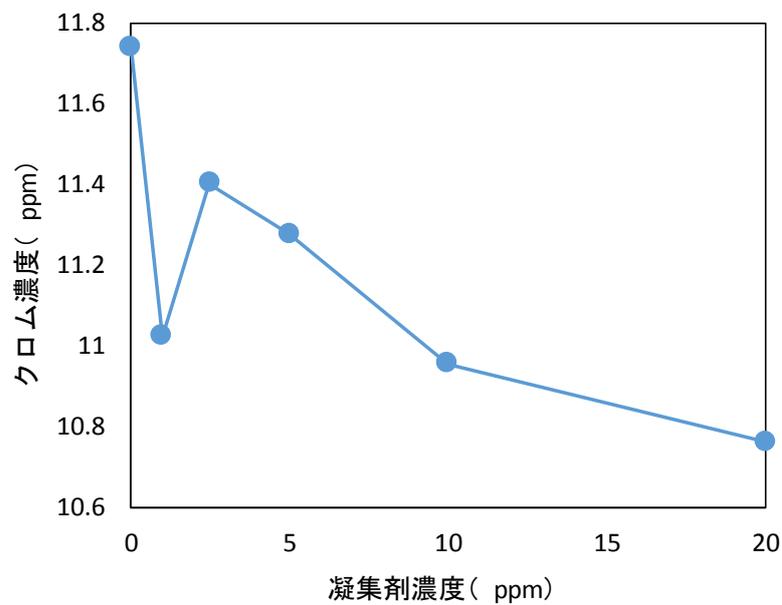


図3-18 Na柿凝集剤のクロム(Ⅲ)への適用(助剤0 ppm)

<実験条件>

対象液: 塩化クロム(Ⅲ) (クロム(Ⅲ)イオン10 ppm換算)

凝集剤濃度: 0, 1, 2.5, 5, 10, 20 ppm

助剤: 0 ppm

全体積: 400 mL

表3-19 Na柿凝集剤の凝集試験後上清中クロム濃度(助剤100 ppm)

	凝集剤濃度 (ppm)					
	0	1	2.5	5	10	20
1	0.2077	0.2149	0.2172	0.2179	0.2100	0.2072
2	0.2104	0.2151	0.2217	0.2122	0.2076	0.2060
3	0.2084	0.2132	0.2163	0.2128	0.2078	0.2034
平均	0.2088	0.2144	0.2184	0.2143	0.2085	0.2055
実濃度 (ppm)	7.6132	7.8603	8.0378	7.8558	7.5969	7.4667

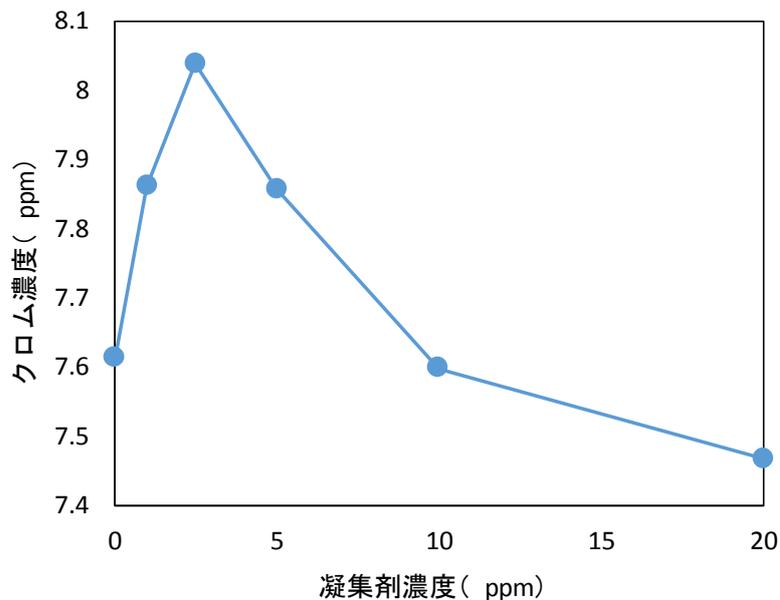


図3-19 Na柿凝集剤のクロム(Ⅲ)への適用(助剤100 ppm)

<実験条件>

対象液: 塩化クロム(Ⅲ) (クロム(Ⅲ)イオン10 ppm換算)

凝集剤濃度: 0, 1, 2.5, 5, 10, 20 ppm

助剤: 100 ppm

全体積: 400 mL

表3-20 Na柿凝集剤のクロム(Ⅲ)除去率(%)

	凝集剤濃度(ppm)				
	1	2.5	5	10	20
助剤0 ppm	6.0881	2.8613	3.9327	6.6805	8.3317
助剤100 ppm	-3.2455	-5.5777	-3.1872	0.2138	1.9240

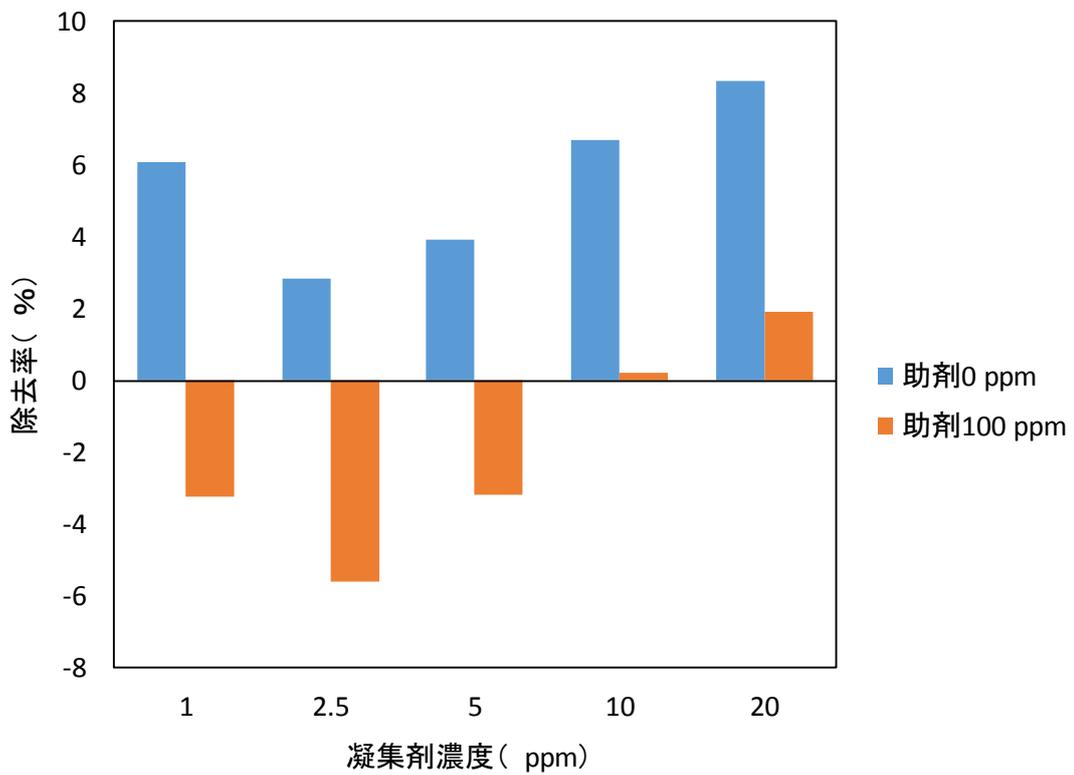


図3-20 Na柿凝集剤のクロム(Ⅲ)除去率

表3-21 各吸光度計によるカオリン検量線およびカオリン-ホウ酸緩衝液検量線

U-3000	カオリン懸濁液 (ppm)					
	5	10	50	100	200	500
1	0.007	0.014	0.040	0.125	0.254	0.728
2	0.008	0.014	0.054	0.115	0.277	0.770
3	0.006	0.014	0.054	0.147	0.297	0.720
平均	0.007	0.014	0.049	0.129	0.276	0.739

U-3000	カオリン-ホウ酸緩衝液 (ppm)								
	5	10	25	50	100	200	300	400	500
1	0.008	0.016	0.040	0.083	0.161	0.330	0.496	0.667	0.825
2	0.008	0.017	0.041	0.083	0.162	0.331	0.500	0.669	0.828
3	0.008	0.017	0.041	0.083	0.162	0.330	0.496	0.670	0.826
平均	0.008	0.017	0.041	0.083	0.162	0.330	0.497	0.669	0.826

UV-1280	カオリン-ホウ酸緩衝液 (ppm)								
	5	10	25	50	100	200	300	400	500
1	0.008	0.016	0.041	0.084	0.164	0.345	0.523	0.695	0.857
2	0.008	0.016	0.041	0.085	0.166	0.346	0.520	0.698	0.860
3	0.008	0.016	0.041	0.084	0.164	0.347	0.521	0.697	0.862
平均	0.008	0.016	0.041	0.084	0.165	0.346	0.521	0.697	0.860

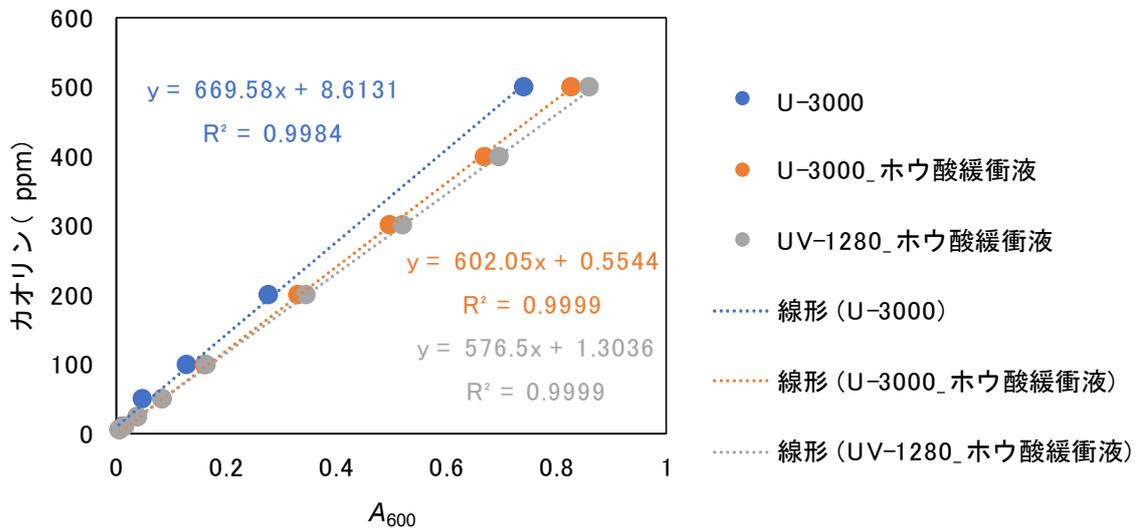


図3-21 各吸光度計によるカオリン検量線およびカオリン-ホウ酸緩衝液検量線

表3-22 塩酸前処理条件およびアルカリ 温浴の有無による凝集性能への影響

	凝集剤濃度 (ppm)			
	0.1	0.5	1	2.5
1.2 M 15h+ アルカリ 温浴	195.427	60.841	32.049	15.309
0 M 15h+ アルカリ 温浴	179.357	34.727	21.335	14.639
0 M 15h+ 温浴	187.392	101.016	62.180	37.405

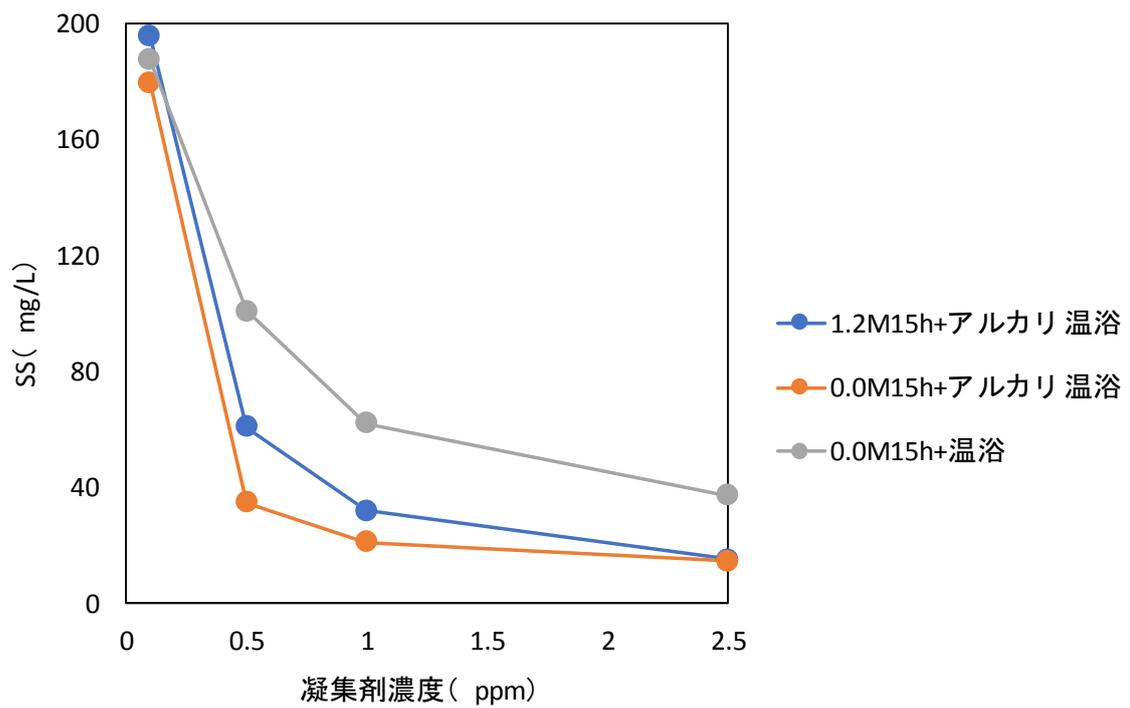


図3-22 塩酸前処理条件およびアルカリ 温浴の有無による凝集性能への影響

表3-23 酸温浴時酸濃度変化による凝集性能への影響

	凝集剤濃度 (ppm)			
	0.1	0.5	1	2.5
0 M 温浴+ アルカリ 温浴	279.125	126.460	107.042	53.475
0.1 M 温浴+ アルカリ 温浴	74.902	66.867	41.423	48.788
0.6 M 温浴+ アルカリ 温浴	94.320	57.493	24.014	14.639
1.2 M 温浴+ アルカリ 温浴	112.399	37.405	17.318	11.291

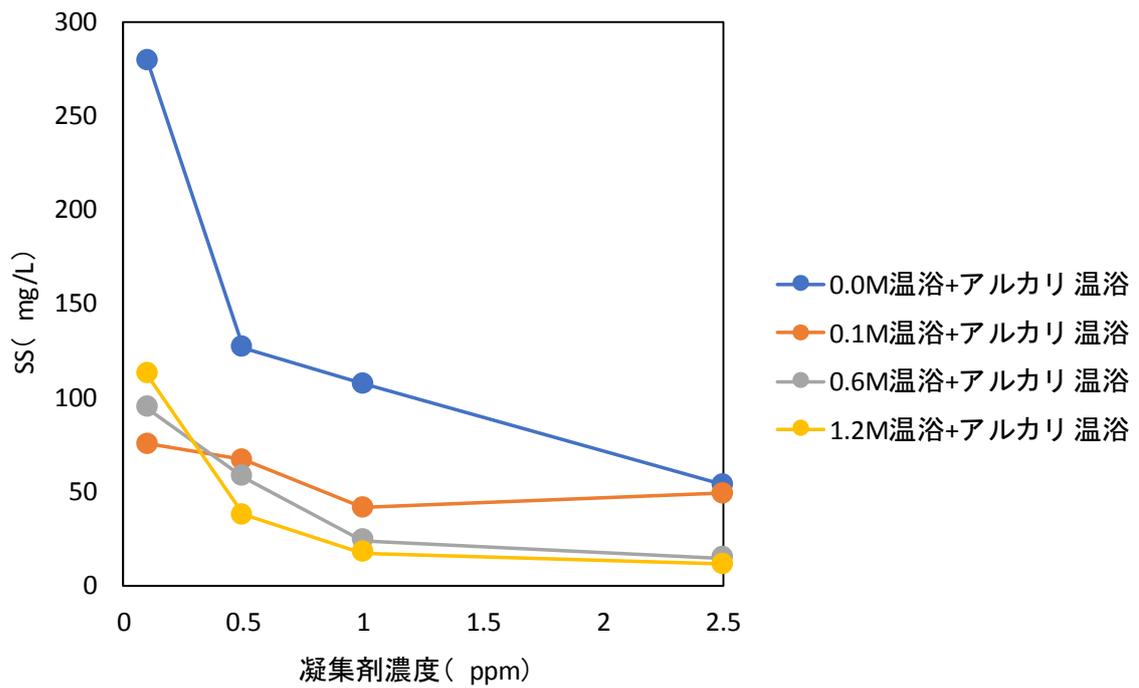


図3-23 酸温浴時酸濃度の凝集性能への影響

表3-24 酸処理後アルカリ 処理の有無の影響

	凝集剤濃度 (ppm)			
	0.1	0.5	1	2.5
1.2M 温浴 + アルカリ 温浴	112.399	37.405	17.318	11.291
1.2M 温浴 + 温浴	73.563	54.145	65.528	65.528
1.2M 温浴	82.267	83.607	86.285	96.998

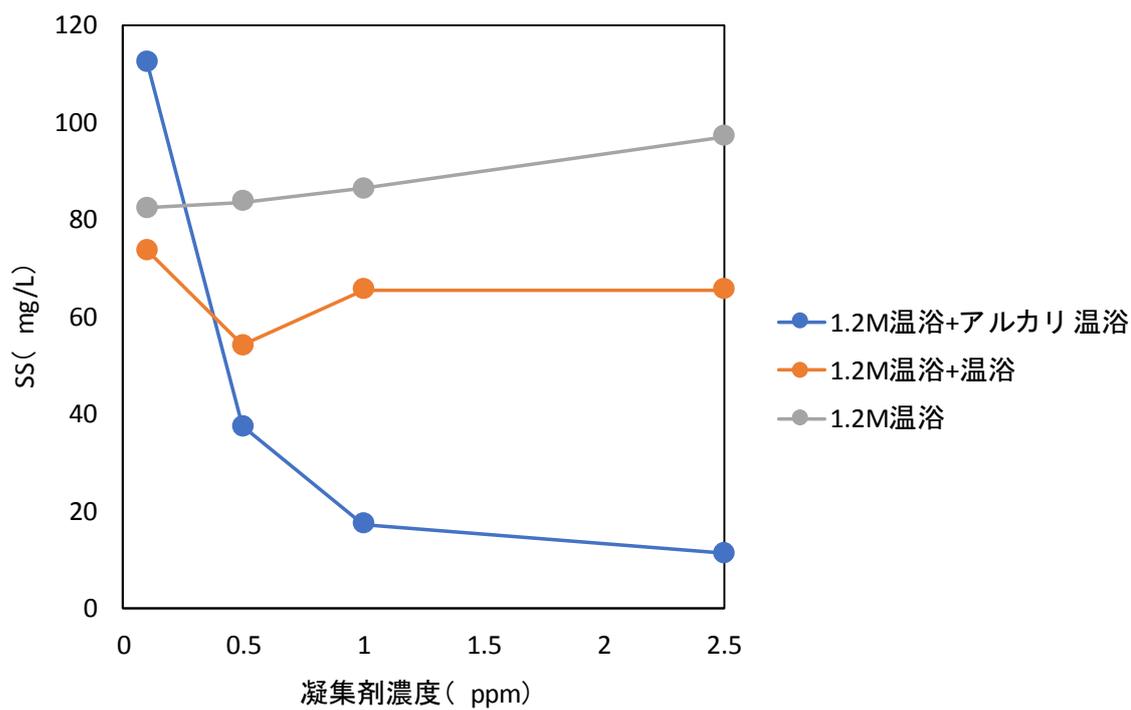


図3-24 酸処理後アルカリ 処理の有無の影響

表3-25 pH9.5浸漬時温度の影響

	凝集剤濃度 (ppm)					
	0.1	0.5	1	2.5	5	10
pH9.5_室温	407.544	278.704	80.628	37.882	21.626	16.208
pH9.5_75°C	340.715	74.005	30.055	12.596	14.402	9.585
pH9.5_90°C	341.920	57.148	15.004	13.198	8.381	9.585

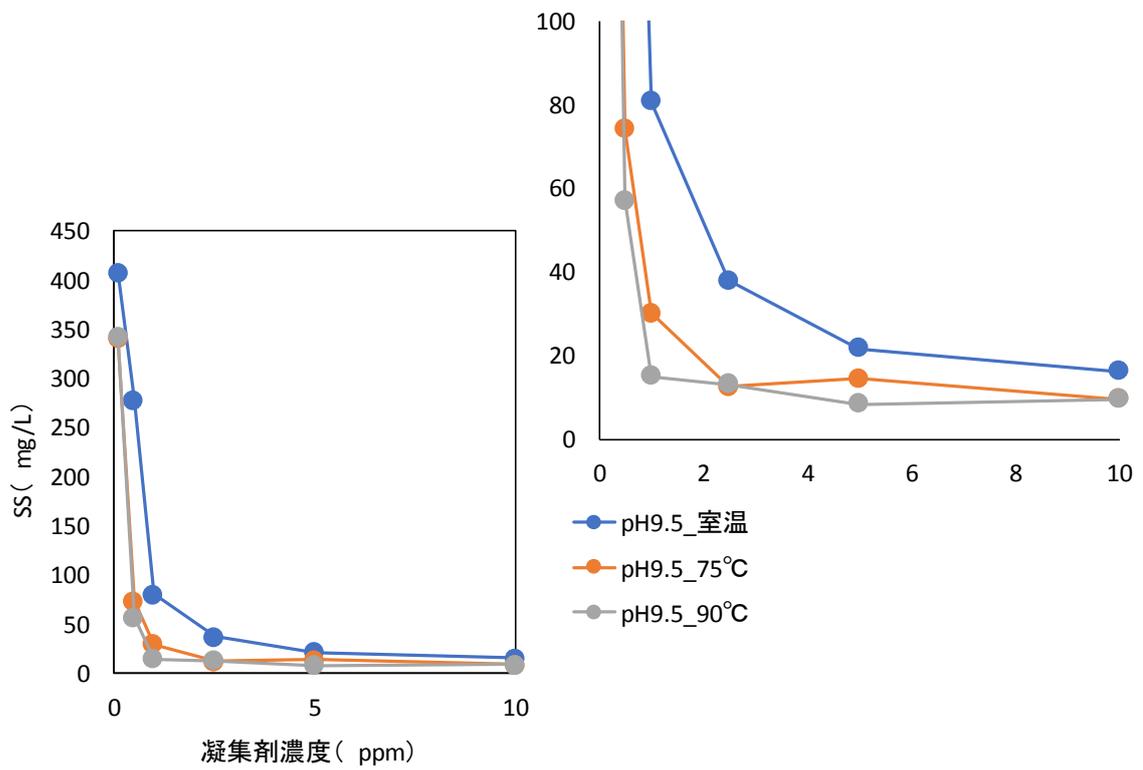


図3-25 pH9.5浸漬時温度の影響

表3-26 pH10.5浸漬時温度の影響

	凝集剤濃度(ppm)					
	0.1	0.5	1	2.5	5	10
pH10.5_室温	375.033	160.099	27.647	17.412	9.585	5.973
pH10.5_75°C	182.977	19.820	12.596	7.177	4.167	1.156
pH10.5_90°C	143.241	21.626	18.014	10.789	5.371	1.759

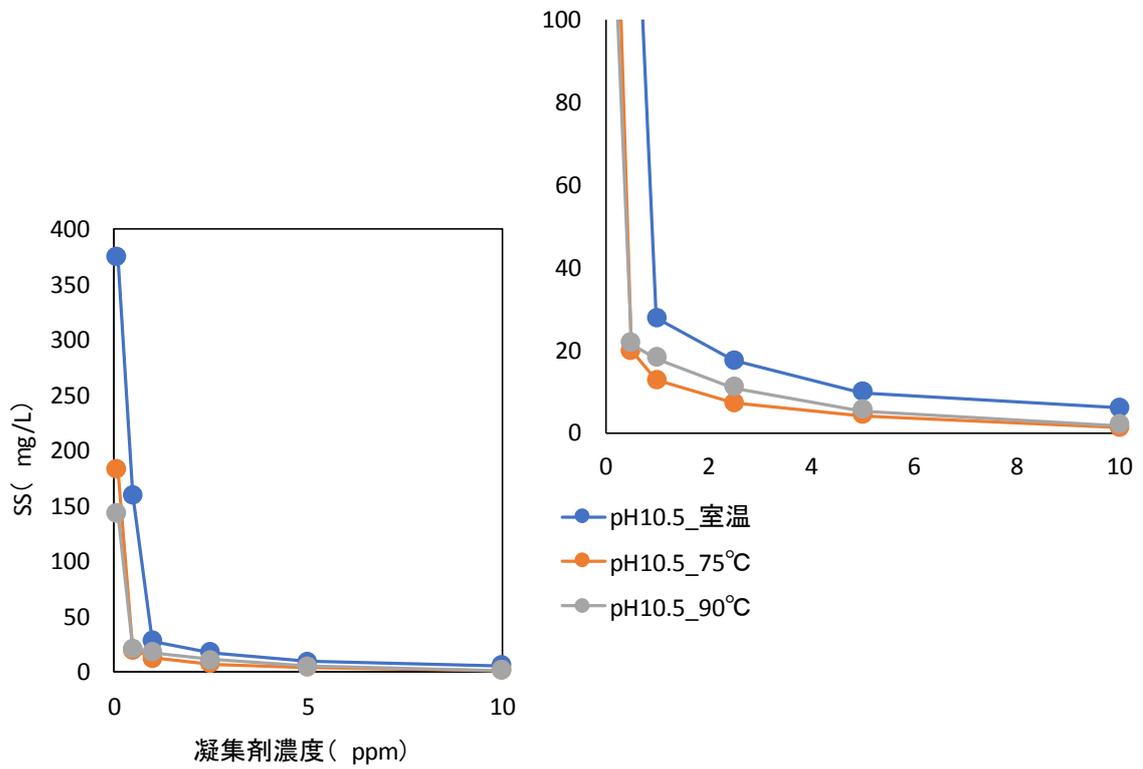


図3-26 pH10.5浸漬時温度の影響

表3-27 調製時pHによる凝集性能への影響

	凝集剤濃度 (ppm)					
	0.1	0.5	1	2.5	5	10
pH8.5	407.544	157.089	48.719	16.208	18.616	8.381
pH9.5	340.715	74.005	30.055	12.596	14.402	9.585
pH10.5	182.977	19.820	12.596	7.177	4.167	1.156
pH11.0	157.089	20.422	16.208	12.596	5.371	1.156

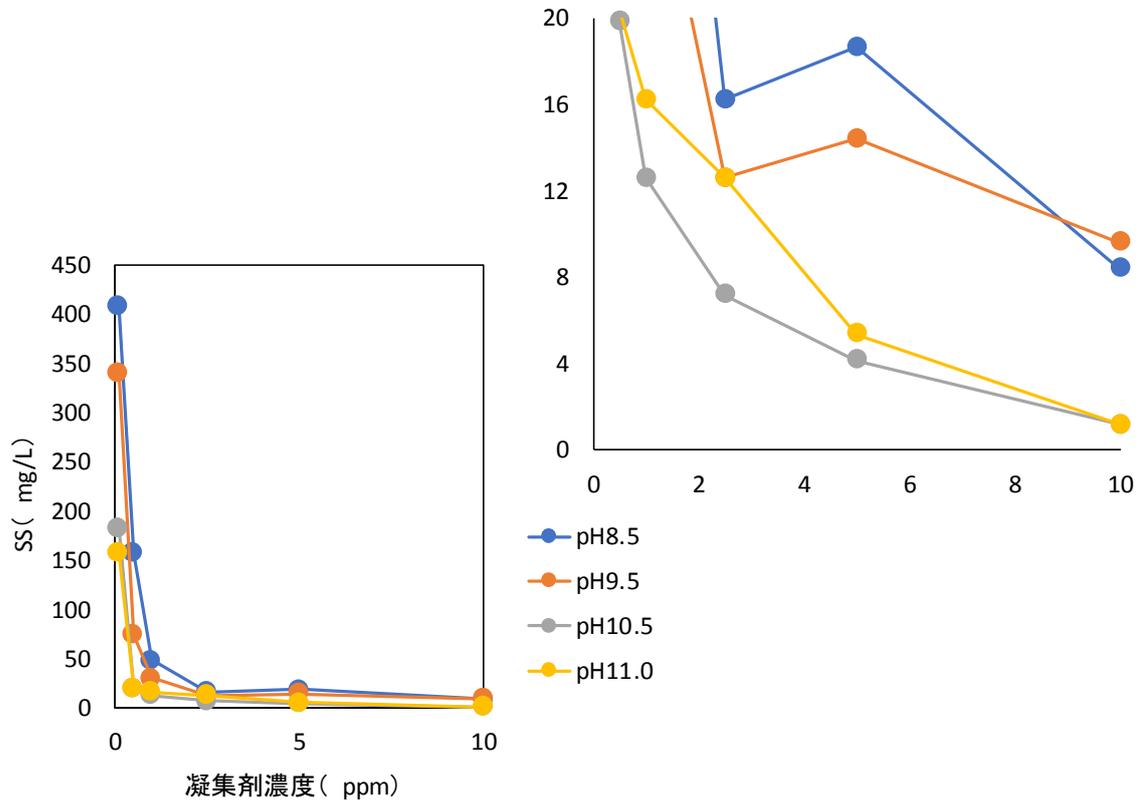


図3-27 調製時pHによる凝集性能への影響

表3-28 pH8.5調製凝集剤の可溶部および不溶部による凝集試験結果

	凝集剤最終濃度(ppm)					
	0.1	0.5	1	2.5	5	10
pH8.5不分離	407.544	157.089	48.719	16.208	18.616	8.381
pH8.5可溶部	382.859	152.272	75.209	21.024	18.014	13.800
pH8.5不溶部	468.269	456.163	435.985	445.786	419.267	404.854

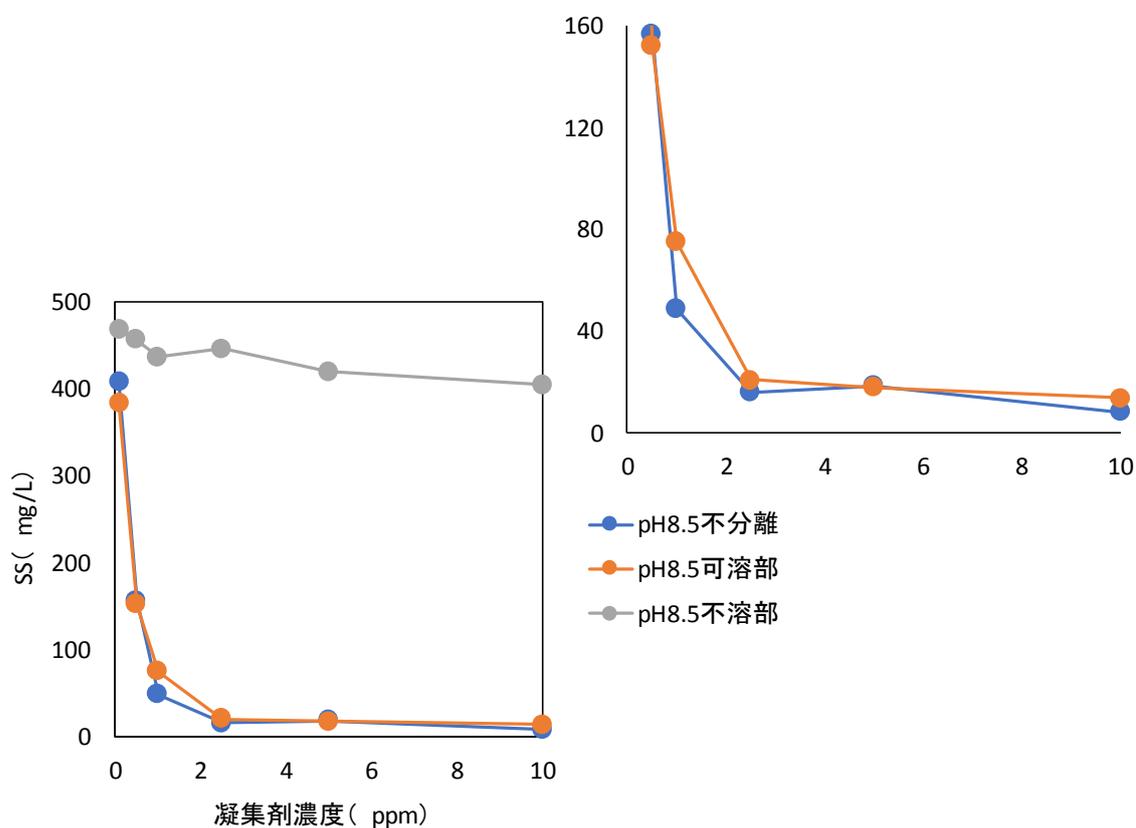


図3-28 pH8.5調製凝集剤の可溶部および不溶部による凝集試験結果

表3-29 pH9.5調製凝集剤の可溶部および不溶部による凝集試験結果

	凝集剤最終濃度(ppm)					
	0.1	0.5	1	2.5	5	10
pH9.5不分離	340.715	74.005	30.055	12.596	14.402	9.585
pH9.5可溶部	181.171	51.127	28.249	16.810	10.789	7.779
pH9.5不溶部	418.983	428.013	361.787	401.523	352.757	324.460

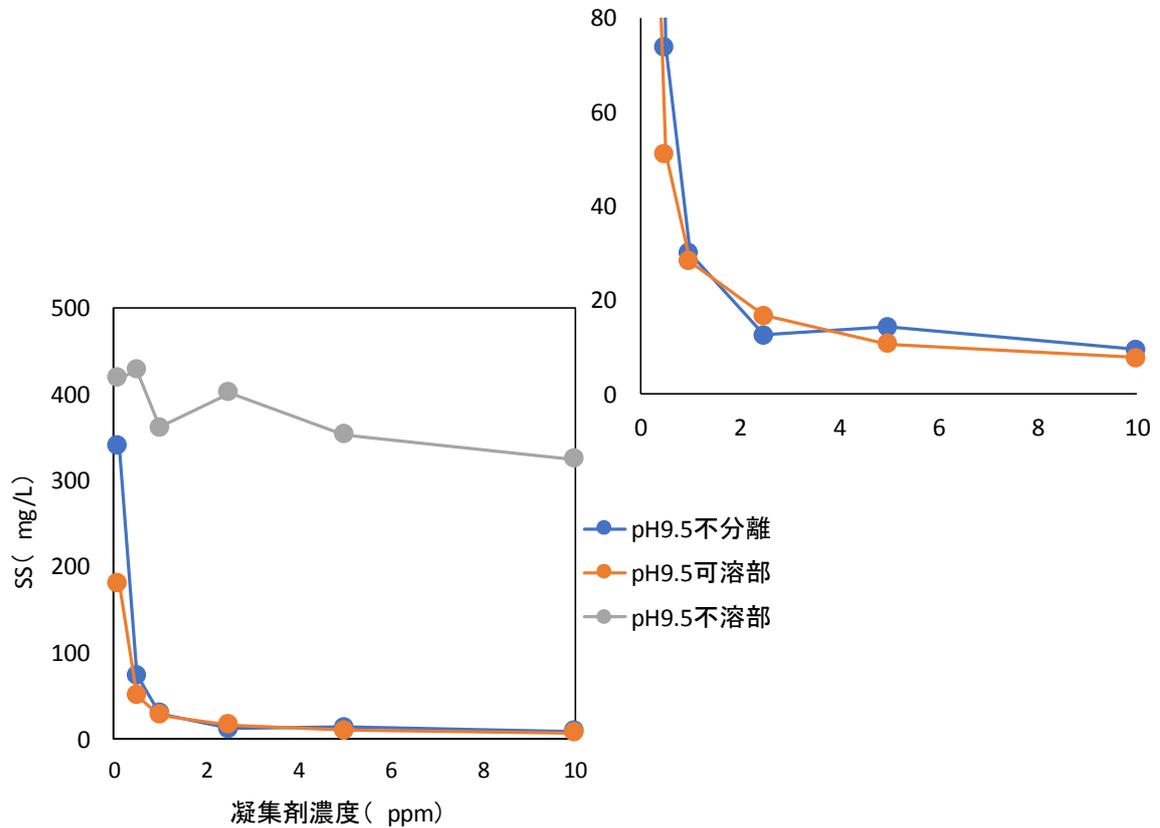


図3-29 pH9.5調製凝集剤の可溶部および不溶部による凝集試験結果

表3-30 pH10.5調製凝集剤の可溶部および不溶部による凝集試験後上清SS(mg/L)

	凝集剤最終濃度(ppm)					
	0.1	0.5	1	2.5	5	10
pH10.5不分離	182.977	19.820	12.596	7.177	4.167	1.156
pH10.5可溶部	48.719	15.606	11.993	8.381	5.371	4.769
pH10.5不溶部	398.513	384.063	385.870	321.450	244.989	72.801

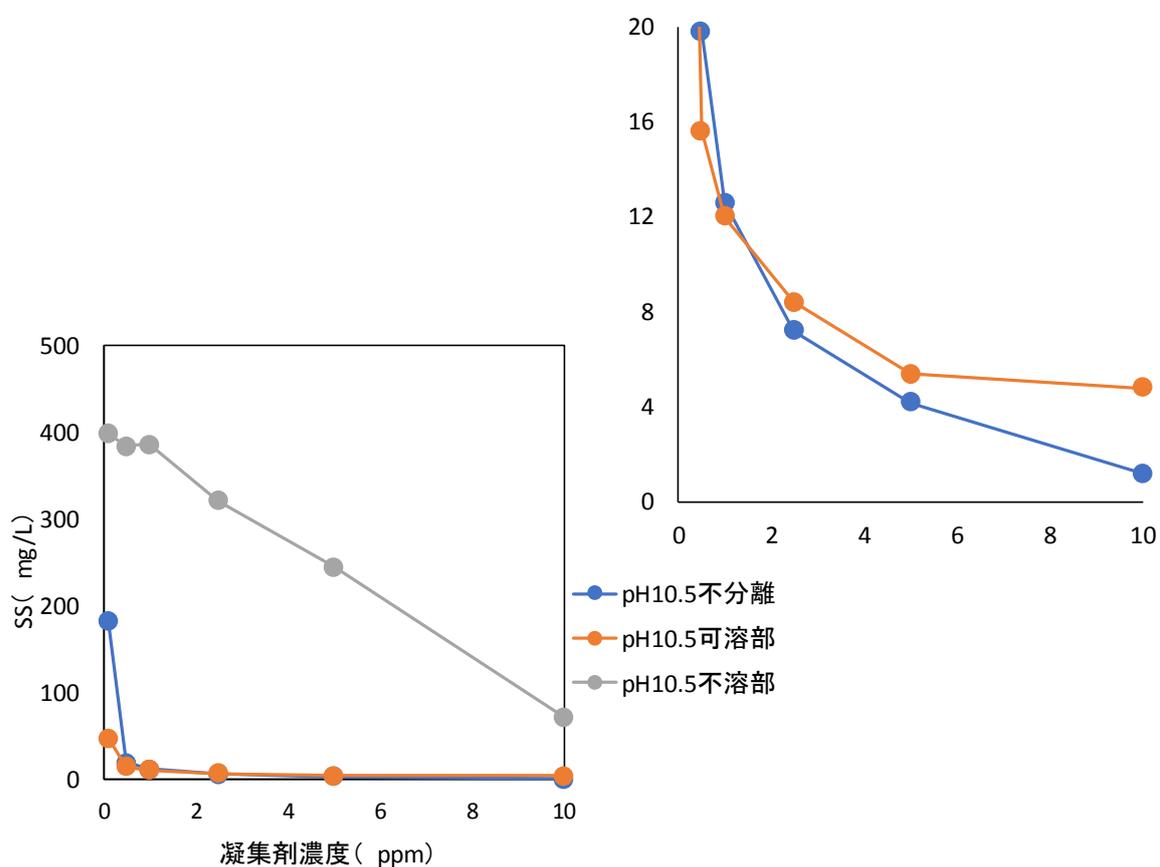


図3-30 pH10.5調製凝集剤の可溶部および不溶部による凝集試験結果

表3-31 pH10.5調製凝集剤の不分離および可溶部による凝集試験後上清SS(mg/L)

	凝集剤最終濃度(ppm)					
	12.5	25	37.5	50	75	100
pH10.5不分離	1.880	1.880	1.304	2.457	3.033	3.033
pH10.5可溶部	2.457	1.880	1.880	1.880	1.880	1.880

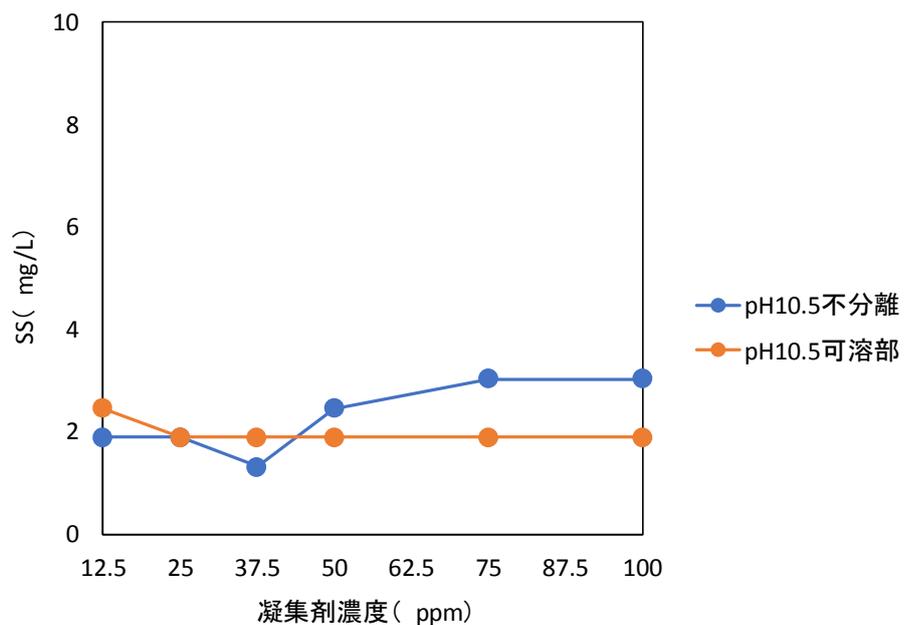


図3-31 pH10.5調製凝集剤の不分離および可溶部による凝集試験結果

表3-32 ガラクツロン酸当日検量線

測定日別 検量線	ガラクトツロン酸 (ppm)			
	0	10	30	50
A	0.055	0.172	0.432	0.714
B	0.035	0.164	0.447	0.734
C	0.040	0.171	0.446	0.616
D	0.078	0.166	0.382	0.713
E	0.030	0.151	0.395	0.658

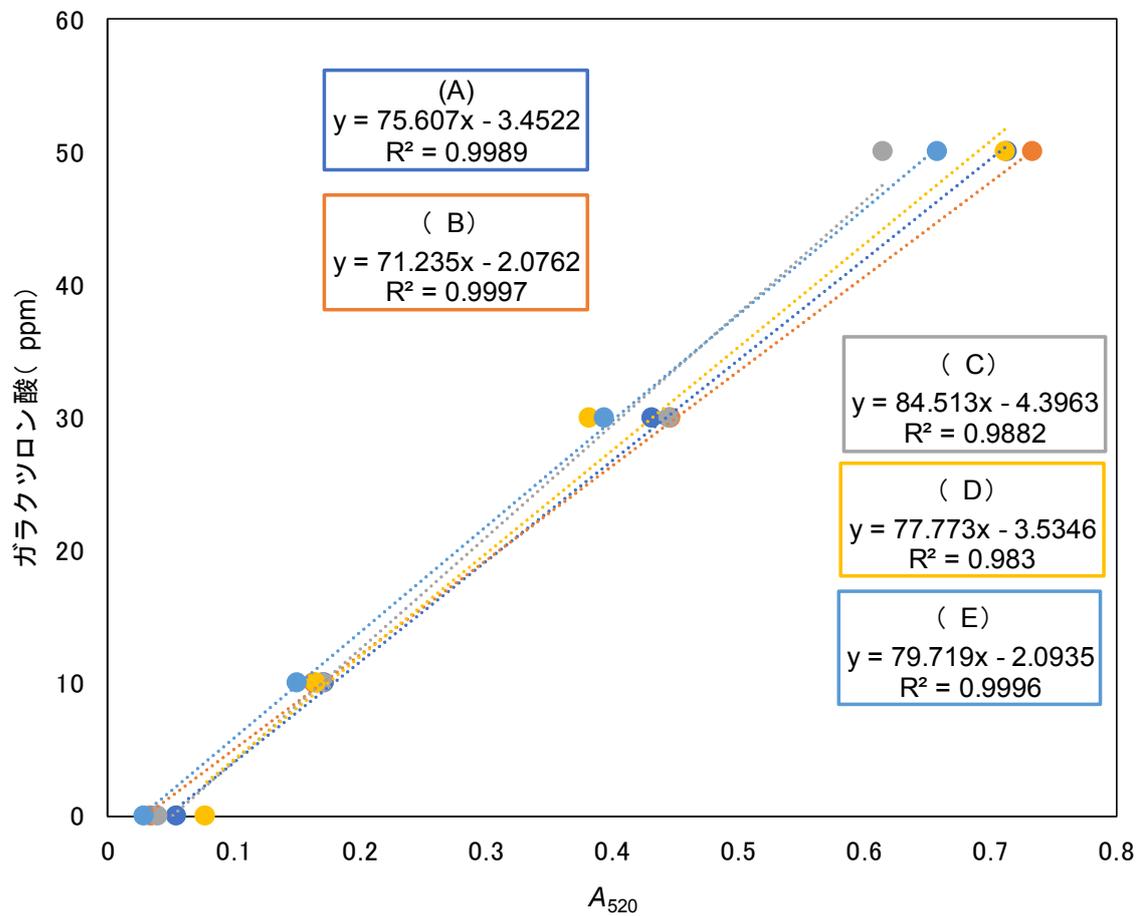


図3-32 ガラクツロン酸当日検量線

表3-33 凝集剤可溶部ウロン酸量(ppm)

	pH8.5 75°C	pH10.5 75°C	pH9.5 75°C	pH9.5 90°C	pH11.0 75°C	pH8.5 室温	pH9.5 室温	pH10.5 室温	pH10.5 90°C	1.2M 室温15h	1.2M 75°C
1	0.107	0.290	0.146	0.185	0.322	0.128	0.152	0.189	0.283	0.153	0.196
2	0.155	0.303	0.164	0.182	0.315	0.145	0.139	0.147	0.311	0.143	0.194
3	0.141	0.267	0.170	0.188	0.303	0.147	0.131	0.137	0.308	0.156	0.188
平均	0.134	0.287	0.160	0.185	0.313	0.140	0.141	0.158	0.301	0.151	0.193
使用検量線	A	A	B	C	C	D	D	D	D	E	E
ウロン酸 濃度(ppm)	6.704	18.222	9.321	11.239	22.084	7.354	7.405	8.728	19.849	9.918	13.266

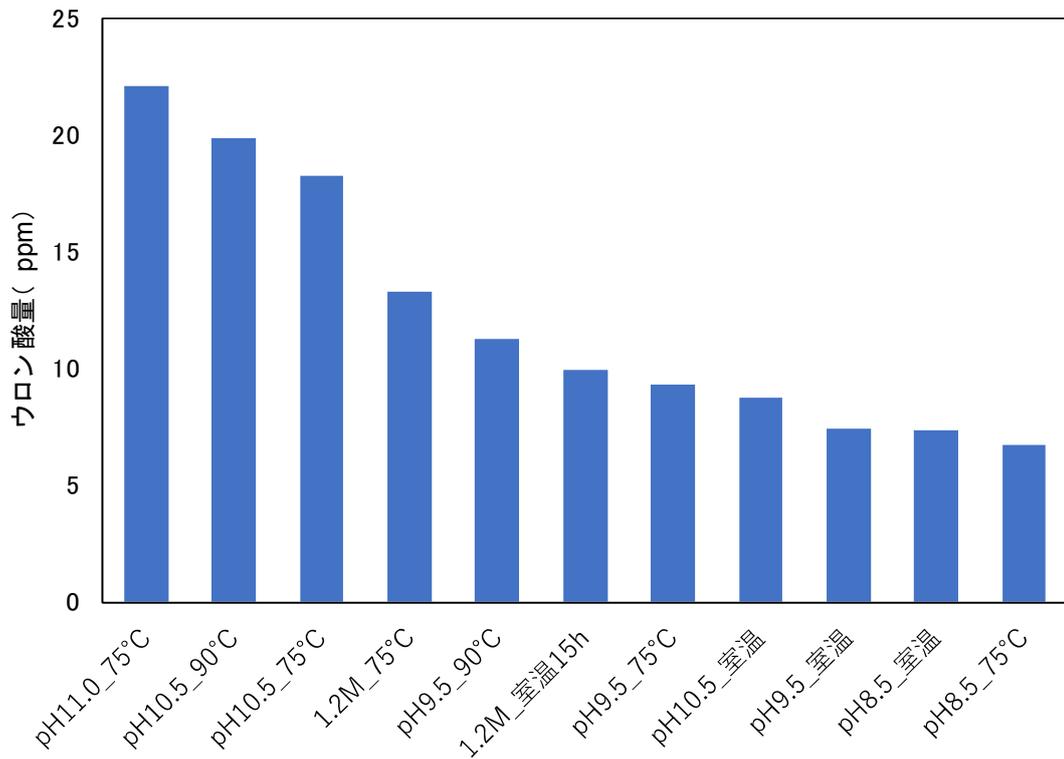


図3-33 凝集剤可溶部ウロン酸量比較

表3-34 各pH凝集剤の凝集剤中成分

	不溶部(%)	ウロン酸以外 可溶部(%)	可溶部ウロン 酸(%)
pH8.5凝集剤	40.87	52.42	6.70
pH9.5凝集剤	37.85	52.83	9.32
pH10.5凝集剤	29.16	52.62	18.22

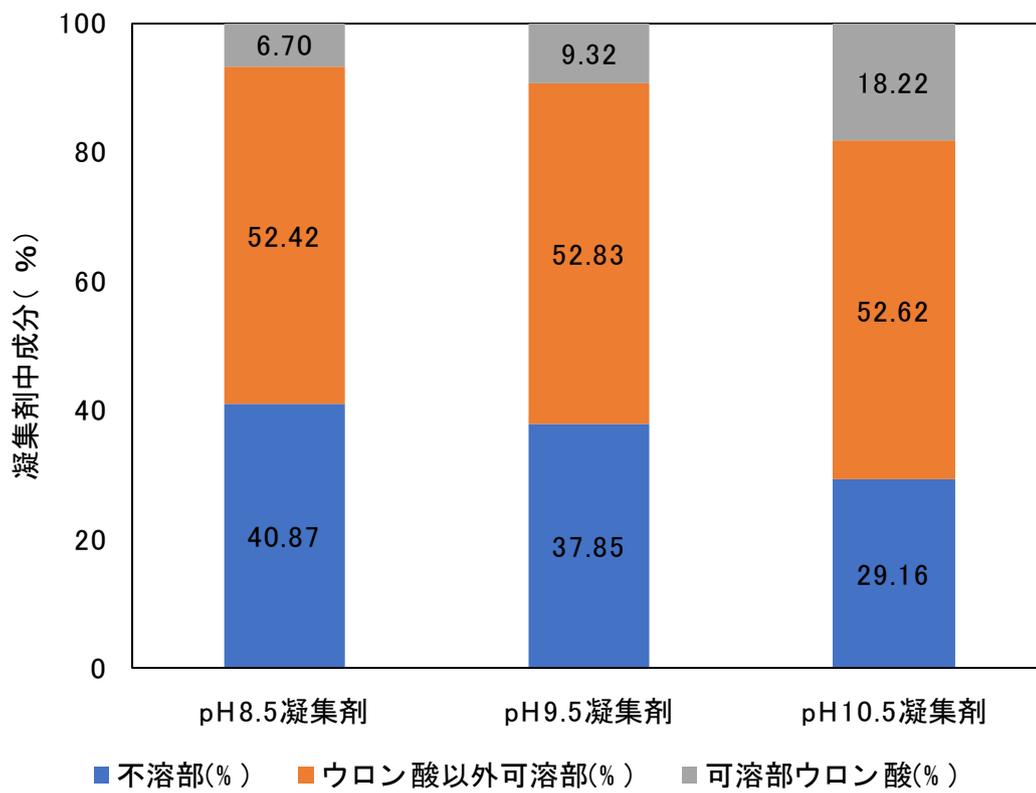


図3-34 各pH凝集剤の凝集剤中成分