

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5288347号  
(P5288347)

(45) 発行日 平成25年9月11日(2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>CO2F</b>	<b>1/52</b>	<b>(2006.01)</b>	CO2F	1/52	C
<b>CO2F</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO2F	3/00	Z
<b>CO2F</b>	<b>1/24</b>	<b>(2006.01)</b>	CO2F	1/24	B

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-267706 (P2008-267706)	(73) 特許権者	504174180
(22) 出願日	平成20年10月16日(2008.10.16)		国立大学法人高知大学
(65) 公開番号	特開2010-94607 (P2010-94607A)		高知県高知市曙町二丁目5番1号
(43) 公開日	平成22年4月30日(2010.4.30)	(73) 特許権者	503360115
審査請求日	平成23年10月4日(2011.10.4)		独立行政法人科学技術振興機構
			埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(出願人による申告)平成20年度、独立行政法人科学技術振興機構、地域イノベーション創出総合支援事業育成研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願		(74) 代理人	100075409
			弁理士 植木 久一
		(74) 代理人	100115082
			弁理士 菅河 忠志
		(74) 代理人	100125184
			弁理士 二口 治
		(74) 代理人	100125243
			弁理士 伊藤 浩彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペクチン含有廃水の浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ペクチン含有廃水の浄化方法であって、  
 果実を水蒸気蒸留した後のペクチン含有蒸留廃液を得る工程と、  
 前記ペクチン含有蒸留廃液にアルカリ溶液を加え、pHを7.5~9.5に調整することにより前記ペクチン含有蒸留廃液中のペクチンをゲル化させる工程と、  
10~40の温度で12時間~1ヶ月間放置することにより、前記ゲル化したペクチンを含む浮遊微粒子を微生物の発酵によって浮上させ、前記蒸留廃液から分離する工程と

、  
前記浮遊微粒子を含む固体成分を除去する工程と、  
 を包含することを特徴とする廃水の浄化方法。

【請求項2】

前記水蒸気蒸留時に、超音波を印加した状態で行なう請求項1に記載の浄化方法。

【請求項3】

前記水蒸気蒸留の前に、酸による処理、及び/又は粉碎処理を行なうものである請求項1または2に記載の浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、果実からのペクチン含有廃水の浄化方法に関するものである。詳細には、柚

子などに代表される柑橘系果実などの果実を水蒸気蒸留した後の蒸留廃液から、ペクチンの固化・凝集物を含む浮遊微粒子を効率よく浮上させて分離することが可能な、ペクチン含有廃水の浄化方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

柚子などに代表される柑橘系果実は、その強い香りのため、香辛料や調味料などに広く利用されており、果皮などから得られる精油も、食品や化粧品などの香料として汎用されている。更に精油は、アロマセラピーの分野に適用されたり、その強い抗菌作用を利用して抗菌製品に使用されるなど、種々の用途に利用されている。

【0003】

柑橘系果実由来の精油を抽出する方法として、特許文献1には、果実の搾汁工程で生じる果皮や種子を含む残滓を抽出原料とし、水蒸気蒸留の前に、ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液などの酸処理を行なう方法が開示されている。水蒸気蒸留法は、天然物中の香気成分を抽出する代表的な方法の一つである(例えば特許文献2を参照)が、特許文献1のように、酸処理を行った後、好ましくは、超音波を印加しつつ常圧または減圧の水蒸気処理を行うことにより、果皮などに含まれるペクチンやヘミセルロース類の分子会合が破壊され、これらの分子間に包まれた精油が速やかに分離されるため、精油を高い収率で抽出することができる。また、特許文献1の方法によれば、果皮などの残滓には精油が殆ど残存しないため、残滓果皮を堆肥に利用しても微生物活性が失活することなく、発酵(堆肥化)が容易に進むという利点もある。

【0004】

一方、特許文献1の方法によって生じる蒸留廃液は、難分解性のペクチンを高濃度に含有するため、粘性が非常に高い。更にこのペクチン含有蒸留廃液には、微小な粒子(浮遊微粒子、SS)が多く含まれているため、通常の遠心分離機で分離することができない。そのため、上記ペクチン含有蒸留廃液を、例えば特許文献3に開示されている傾斜土槽を用いた水質浄化装置に用いると、ろ過剤が目詰まりを生じ、数回の処理で濾過器が使用不能になるなどの問題があった。

【0005】

上記では柑橘系果実を中心に説明したが、これに限定されず、リンゴなどの果実にもペクチンは含まれており、リンゴや柑橘類の食品加工工場から排出される廃水中に含まれる高濃度のペクチンを効率よく処理する方法が強く望まれている。例えば特許文献4には、ペクチン分解能に優れた酵母を使用する方法が開示されている。

【特許文献1】特開2005-298580号公報

【特許文献2】特開2002-356696号公報

【特許文献3】特許第3076024号明細書

【特許文献4】特開平10-272490号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、水蒸気蒸留を行なった後の果実由来のペクチン含有蒸留廃液から、浮遊微粒子を簡便に効率よく分離することができる浄化方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決し得た本発明に係るペクチン含有廃水の浄化方法は、果実を水蒸気蒸留した後のペクチン含有蒸留廃液を得る工程と、前記ペクチン含有蒸留廃液のpHを7.5~9.5に調整した後、浮遊微粒子が分離するまで放置する工程と、を包含するところに要旨を有している。

【0008】

好ましい実施形態において、上記水蒸気蒸留は、超音波を印加した状態で行なわれる。

10

20

30

40

50

## 【0009】

好ましい実施形態において、上記水蒸気蒸留の前に、酸による処理、及び/又は粉碎処理を行なう。

## 【0010】

好ましい実施形態において、10～40の温度で12時間～1ヶ月間放置する工程を含んでいる。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明の浄化方法は、固液分離能に極めて優れており、果実を水蒸気蒸留した後の高濃度ペクチン含有蒸留廃水から、浮遊微粒子の大部分を効率よく分離除去することができる  
10  
ほか、廃水中の生物化学的酸素要求量(BOD)や化学的酸素要求量(COD)も著しく低減することができる。本発明の固液分離技術は、既存の水質浄化装置の前処理法として非常に有用であり、本発明の方法によって浄化された水を、汎用の水質浄化装置を用いて処理すれば、当該水質浄化装置の性能を損なうことなく、蒸留廃水を効率よく高度に清浄化することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

本発明者らは、果実由来のペクチン含有蒸留廃水から浮遊微粒子を高度に分離除去でき、その後の水質浄化装置の前処理法として有用な固液分離技術を提供するため、検討を重ねてきた。その結果、ペクチン含有蒸留廃液のpHを約7.5～9.5程度の弱アルカリ  
20  
性に調整した後、浮遊微粒子が分離するまで放置すると所期の目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。ペクチン含有蒸留廃液のpHを弱アルカリとすることにより、廃液中のペクチンがゲル化し、凝集するようになる。pH調整後の放置過程では、微生物の発酵が進み、微生物が発生するCO<sub>2</sub>(気泡)により、ゲル化したペクチンが浮遊微粒子として浮上して分離すると考えられる。

## 【0013】

以下、本発明の各工程について、詳しく説明する。

## 【0014】

(ペクチン含有蒸留廃液を得る工程)

まず、浄化材料として、果実を水蒸気蒸留した後のペクチン含有蒸留廃液を調製する。  
30  
本発明に用いられる果実としては、代表的には柚子が挙げられ、そのほか、蜜柑、伊予柑、金柑、橙、すだち、ゆこう、たんかん、ぼんかん、でこぼん、文旦、八朔、レモン、グレープフルーツ、オレンジ、ネーブル、カボスなどの柑橘系果実が好ましく用いられる。そのほかのペクチン含有果実も用いることができ、例えば、リンゴ、ナシ、ブドウ、モモなどが例示される。

## 【0015】

ここで「水蒸気蒸留」とは、常圧または減圧下で、果実を水蒸気に接触させて留出させる方法であり、果実に含まれる精油などの揮発性成分を抽出する代表的な抽出法の一つである。水蒸気蒸留後の廃液は、果実に含まれる有機酸によりpHが約3～5程度の酸性になっている。本発明では、抽出効率を高めるため、超音波を印加しつつ水蒸気蒸留を行な  
40  
っても良い。本発明で行なわれる水蒸気蒸留は特に限定されず、通常用いられる方法を適用することができる。例えば、特許文献2に記載の水蒸気蒸留法を採用することもできる。

## 【0016】

以下、本発明に用いられるペクチン含有蒸留廃液の好ましい調製方法の一例を説明するが、本発明はこれに限定する趣旨ではない。

## 【0017】

まず、搾汁装置などを用いて柑橘系果実を搾汁し、搾汁後の果皮や種子などの残渣を得る。この残渣に対し、酸による酸処理、及び/又は粉碎処理(ホモジネート)を行っても  
50  
良く、これにより、ペクチンの高分子結合が緩むことによって抽出効率が向上する。用い

られる酸としては、特許文献 1 に記載のように、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどのリン酸塩水溶液が代表的に例示され、そのほか、リン酸や硫酸等の不揮発性酸も用いることができる。これらの酸は、水蒸気蒸留の過程で除去される。

【 0 0 1 8 】

このようにして得られた残渣に対し、好ましくは超音波を印加しつつ、水蒸気蒸留を行なって精油を抽出し、精油抽出後の蒸留廃液を採取する。この蒸留廃液には、高濃度のペクチンや浮遊微粒子が含まれており、これを本発明の浄化材料として用いる。また、このペクチン含有廃液には、果実由来の有機酸が含まれているため、廃液は酸性を呈している。

【 0 0 1 9 】

( 蒸留廃液を弱アルカリ性付近に調整した後、浮遊微粒子が分離するまで放置する工程 )

このようにして得られたペクチン含有蒸留廃液にアルカリ溶液を加え、pH を弱アルカリ性付近 ( pH 7 . 5 ~ 9 . 5 近傍 ) に調整すると、ペクチンが浮遊微粒子を取り込んでゲル化する。本発明の方法は、ペクチンが弱アルカリ性下でゲル化する性質をうまく利用して抽出効率を最大限に高めたところに最大の特徴があり、アルカリ溶液添加直後の pH を弱アルカリ性に調整する必要はあるが、本発明による浄化工程の全期間に亘って、pH を弱アルカリ性に保つ必要はなく、pH が上記弱アルカリ性の範囲を外れても構わない。一旦、ペクチンがゲル化してしまえば、その後の放置過程で微生物の発酵が進行してペクチンを含む浮遊微粒子が浮上し、固液分離が進むからである ( 詳細は後述する。 ) 。例えば、後記する実施例 2 では、アルカリ溶液添加直後の pH は約 7 . 5 であり、時間の経過と共に pH は低下して約 5 . 0 近傍の酸性になったが、当該条件下でも、優れた固液分離能が充分発揮されていた。

【 0 0 2 0 】

本発明に用いられるアルカリ溶液としては、アルカリ金属 ( Li 、 Na 、 K など ) の水酸化物、アルカリ土類金属 ( Mg 、 Ca 、 Ba など ) の水酸化物の溶液が挙げられる。好ましいアルカリ溶液は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物である。このうち水酸化カリウムは、植物に有用なカリウムの供給源となるため、本発明の方法を用いて分離除去される固形物を堆肥として利用する際には好ましく用いられる。

【 0 0 2 1 】

本発明の方法は、蒸留廃液の pH を弱アルカリ性に調整したところに特徴部分があり、pH 以外の条件は、本発明の作用を損なわない範囲で、適宜適切に定めることができる。例えば、温度は、おおむね、10 ~ 40 の範囲に制御することが好ましく、20 ~ 30 の範囲に制御することがより好ましい。

【 0 0 2 2 】

蒸留廃液の pH を上記の範囲に調整した後、浮遊微粒子が浮上するまで静置するなどして放置する。この放置過程で微生物の発酵が進み、微生物が発生する二酸化炭素の働きで浮遊微粒子が浮上してくると思われる。微生物の発酵には、柚子などの柑橘類に含まれる *Lactobacillus fermentum* や *Lactobacillus brevis* などの乳酸菌が関与していると推察される。

【 0 0 2 3 】

放置条件は、環境温度や、蒸留廃液中に含まれるペクチン濃度などによっても変化し得、一義的に定めることは困難であるが、例えば 10 ~ 40 ( より好ましくは約 20 ~ 25 の室温 ) で、おおむね、半日 ~ 1 ヶ月程度放置することが好ましい。

【 0 0 2 4 】

このようにしてペクチン含有蒸留廃液中の浮遊微粒子を浮上させ、固液分離を行なった後、固体成分を除去し、液体成分は既存の污水处理システムに組込めば良い。これにより、浮遊微粒子のほか、BOD、CODなども更に一層低減され、水質環境基準に合致した高度の浄化処理水が得られるようになる。なお、上記浮遊微粒子には、直径 2 mm 未満の

10

20

30

40

50

微粒子だけでなく、直径2mm以上の微粒子も多数含まれている。本発明に用いられる污水処理システムとしては、例えば、前述した特許文献3に記載の装置が例示される。また、上記の固体成分は、例えば、堆肥などに再利用することができる。

#### 【0025】

また、本発明の方法を用いれば、ペクチンや浮遊微粒子などの難分解性・不溶性物質などが著しく低減された浄化処理方法を污水処理システムに供給することができるため、当該污水処理システムの性能を何ら損なうことなく、本来の性能が有効に発揮される。そのため、污水処理システムに用いられるろ過材の長寿命化やろ過工程の省力化を図ることができる。

#### 【実施例】

10

#### 【0026】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって制限されず、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

#### 【0027】

##### (実施例1)

本実施例では、種々の方法によってペクチン含有蒸留廃液を調製した試料1~4を用い、pH、BOD、COD、および浮遊微粒子を測定した。BODはJIS K 0202 21の方法により測定し、CODはJIS K 0202 17の方法により測定した。また、浮遊微粒子は、昭和46.12.28環境庁告示59号の付表8の方法において、2mmの篩に通さず直接ろ過したこと以外は上記方法により測定した。

20

#### 【0028】

##### (試料1~4の調製)

まず、柚子を搾汁した後に残存する果皮のフラベド部(外果皮)300kgを粉碎(ホモジネート)した後、水600kgを加え、1000L容の超音波照射装置付き水蒸気蒸留装置(横山エンジニアリング製)にて、釜内圧13kPa、温度58℃で超音波を印加しつつ減圧下で水蒸気蒸留を行なった。超音波発生装置(本多電子製)は釜内に設置し、発振周波数40kHzで行った。蒸留後に残存する蒸留廃液を試料3(原水)とした。試料3のpHは約3.5である。

#### 【0029】

30

次いで、家庭用ディスポーザーを改造した固液分離装置を用い、試料3から大きな粒子を取除いたものを試料4(従来法処理水)とした。詳細には、日立ハウステック社製生ごみ処理ディスポーザーシステム「HDS-100D型」の固液分離部分のみを取外し、連続的に処理できるように改修したものを固液分離装置に用いた。

#### 【0030】

このようにして得られた試料4に対し、工業用水酸化ナトリウム(約48%)を水で約10倍に希釈した水溶液を加え、pHを約7.5に調整した。これを試料1とした。

#### 【0031】

一方、上記の試料4に対し、ペクチン分解酵素であるペクチナーゼSS(ヤクルト薬品工業株式会社製)を0.01%の濃度になるように添加したものを試料2とした。

40

#### 【0032】

上記のようにして得られた試料1~4を、図1(平面図)および図2(側面図)に示すのぞき窓付き分離槽1に移送した。このうち試料2を除く試料1、3、4については、温度を25~35℃に調整して12時間静置した。また、試料2については、温度を50~60℃に調整し、2時間静置してペクチン等を分解した後、pHを7付近に調整し、一晚程度静置した。ここで、図1の分離槽1は、のぞき窓2と、処理水排出口3と、バタフライ弁開閉用ハンドル4と、分離槽運搬用フォーク差し込み口5と、固形物排出用バタフライ弁6と、固形物排出口7とを有している。

#### 【0033】

静置後に浮上した浮遊微小粒子を上層へ分離した後、ポンプ等を用いて、処理水排出口

50

3より、微小粒子が除去された処理水を排出した。一方、分離凝集された浮遊微小粒子は、分離槽1の底面にある固形物排出口7より排出した。

【0034】

このようにして得られた試料1～4からの処理水について、水質調査を行なった。その結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

No.	試料	12時間経過後のpH	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	浮遊微粒子 (mg/L)
	処理法				
1	アルカリ処理水	6.5	17,000	20,000	140
2	酵素処理水	6.2	20,000	23,000	10,000
3	原水	3.5	28,000	43,000	34,000
4	従来法処理水	3.4	22,000	34,000	32,000

10

【0036】

表1より以下のように考察することができる。

【0037】

まず、本発明で規定するように、アルカリ溶液を添加して処理水のpHを約7.5の弱アルカリ性に調整した試料1では、pHの調整を行なわない試料4に比べて、浮遊微粒子の除去効果は約230倍、BODの低減効果は約1.3倍、CODの低減効果は約1.7倍に高められた。本発明による優れた固液分離効果・BOD/COD低減効果は、酵素処理を行なったのみでpHの調整を行なわない試料2と比べても有効に発揮されており、試料2に比べて、試料1の浮遊微粒子の除去効果は約71倍、BODの低減効果は約1.2倍、CODの低減効果は約1.2倍に高められた。

20

【0038】

以上の実験結果より、本発明の浄化方法を用いれば、ペクチン含有蒸留廃液中の浮遊微小粒子を極めて効率よく除去できることが確認された。

【0039】

(実施例2)

本実施例では、前述した実施例1の試料1を用い、静置後の放置時間が固液分離能などに及ぼす影響を調べた。詳細には、実施例1において、静置直後(アルカリ溶液投入直後)、静置後1日目、3日目、1週目、2週目、3週目のBOD、COD、および浮遊微粒子を実施例1と同様にして調べた。更に、それぞれの分離状態を目視で確認した。これらの結果を表2に示す。

30

【0040】

【表2】

	投入直後	1日目	3日目	1週目	2週目	3週目
分離状態	懸濁	良好	良好	良好	水層に濁り	水層に濁り
pH	7.56	5.02	4.78	4.70	5.3	4.97
BOD(mg/L)	22,000	12,000	14,000	14,000	14,000	15,000
COD(mg/L)	35,000	12,000	13,000	12,000	8,800	6,700
浮遊微粒子(mg/L)	31,000	49	48	87	170	170

40

【0041】

表2より、静置時間が経過するにつれ、BODやCODは一層低減化される傾向にあることが分かった。また、浮遊微粒子は、静置後3日目まで著しい除去効果が認められ、そ

50

の後は若干上昇したが、静置後3週目でも、良好な除去効果が認められることが分かった。なお、アルカリ溶液添加後2週目以降で水層(下層)に濁りが見られたが、これは、微生物によるペクチンの分解が主な原因であると推察される。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】図1は、実施例に用いたのぞき窓付き分離槽の具体的構成を示す平面図である。

【図2】図2は、実施例に用いたのぞき窓付き分離槽の具体的構成を示す側面図である。

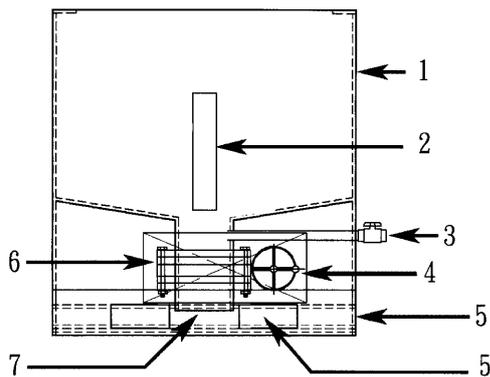
【符号の説明】

【0043】

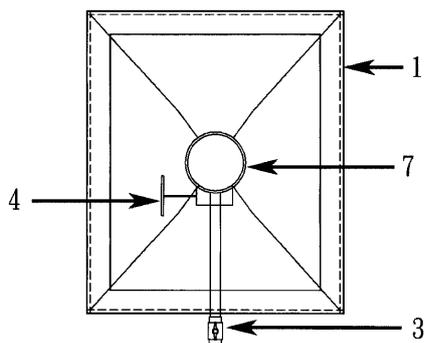
- 1 のぞき窓付き分離槽
- 2 のぞき窓
- 3 処理水排出口
- 4 バタフライ弁開閉用ハンドル
- 5 分離槽運搬用フォーク差し込み口
- 6 固形物排出用バタフライ弁
- 7 固形物排出口

10

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(74)代理人 100125173

弁理士 竹岡 明美

(72)発明者 沢村 正義

高知県南国市物部乙200 国立大学法人高知大学内

(72)発明者 柏木 丈弘

高知県香美市土佐山田町宮ノ口185 高知工科大学内 C305号室 独立行政法人科学技術振興機構 JSTイノベーションサテライト高知内

審査官 伊藤 紀史

(56)参考文献 特開2005-298580(JP,A)

特開昭58-186491(JP,A)

特開昭53-117255(JP,A)

特公昭55-023120(JP,B2)

特開昭50-028152(JP,A)

特開昭60-132694(JP,A)

特開昭50-007775(JP,A)

特開昭50-071568(JP,A)

特開昭50-105663(JP,A)

特開昭54-038659(JP,A)

特開平01-155995(JP,A)

特開2004-267805(JP,A)

特開2001-128656(JP,A)

特開昭51-149875(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/52

C02F 1/24

C02F 3/00