

海水中に含まれる窒素成分の生物学的除去

水圏土壌環境制御工学研究室 倉部美彩子
指導教員 山口隆司

1. はじめに

水環境中への窒素成分の蓄積は水生生物にとって有害であり、富栄養化など、水質悪化の原因にもなる^{1) 2)}。自然界では硝化や脱窒反応により、水環境中の窒素成分は大気中に放出されるが、閉鎖性水域や人工的な環境では窒素循環が十分に起こらず、何らかの形で窒素成分が蓄積しやすい。中でも、アンモニア態窒素や亜硝酸態窒素は水生生物に対して毒性が強い物質である¹⁾。

本研究にて対象としているのは海洋水族館の飼育水であるが、一般的な水族館では水質維持のためにろ過システムが設けられている。他にも、浮上分離装置やオゾン添加装置を用いて水質浄化を行っている場合もある³⁾。しかし、これらの方法ではアンモニア酸化や硝化は十分に起こるのに対し、脱窒は十分に起こらず、処理水中に硝酸態窒素が蓄積してしまう。この硝酸態窒素の除去には希釈を行うのが一般的であるが、飼育水に対して1日当たり少なくとも5~10%の希釈水が必要となるため、水族館のような巨大な水槽(10~10⁴ m³)には適していない⁴⁾。特に海水を用いる場合には、新鮮な海水の運搬や人工海水の原料および加温等が必要となるため、希釈にかかる費用は莫大なものになってしまう。そこで本研究では、希釈水の低減を目的とし、海水および高濃度塩分含有廃水に適用可能な脱窒システムの開発を行った。

2. 研究概要

本研究は大きく分けて3つの実験から成っている。それぞれ、電子供与体の選定、リアクター形状の検討、植種源の検討である。電子供与体の選定では、同一形状の固定床リアクターを用いて2種類の電子供与体(酢酸ナトリウム、元素硫黄)による実験を行った。その結果、酢酸ナトリウムが有効であることが分かった。また、この実験で固定床が塩分含有廃水に適さないことが分かった。そこで、リアクター形状の検討では固定床と上向流嫌気性汚泥床(UASB)を用い形状の違いによる脱窒性能の比較を行った。その結果、UASBの方が優れた性能を示した。ここで、脱窒性能に関する検討は行えたが、生物処理にとって重要な植種源を検討する必要があった。本廃水は塩分を含んでいるが、塩分に馴養された脱窒汚泥を得ることは困難なためである。本研究では、水族館で容易に得ることが可能な砂ろ過槽のサンゴ砂に注目し、サンゴ砂のみを植種源として通水試験を行った。その結果、脱窒反応が進行し植種源として有効であることが分かった。

3. 実験方法

本審査会では、最も優れた脱窒性能を示したUASB型脱窒リアクターについて報告する。

3.1. 実験装置

図1にリアクター概要を示す。脱窒リアクターには、容積2L、高さ1mの円柱状カラムを用いた。植種汚泥は、電子供与体の選定実験で用いた固定床型脱窒リアクターから採取し塩分に馴養された脱窒汚泥と、糖蜜廃液を処理するリアクターおよび下水を処理するリアクターより採取し塩分に馴養されていないグラニュール汚泥(メタン発酵汚泥)を用いた。

3.2. 連続通水試験および保持汚泥濃度の測定

図1に示す脱窒リアクターを用いて連続通水試験を行った。模擬飼育水には人工海水および硝酸ナトリウムを用い、塩濃度3%、硝酸態窒素濃度40mgN/L、溶存酸素濃度6~8mg/L程度に調整した。また、電子供与体として酢酸ナトリウムを用い、gC/gN=3となるようにポンプにて添加した。カラム内温度は25°Cとした。水理的滞留時間(HRT)は表1に示すように段階的に短縮させた。また、連続通水試験終了時に、リアクター上部および下部から汚泥を採取し、保持汚泥濃度の測定を行った。

3.3. 菌叢解析

連続通水試験開始77日目および230日目にリアクター下部より汚泥を採取し菌叢解析を行った。これにより、本リアクター内に存在する細菌群の優占種の特定を試みた。

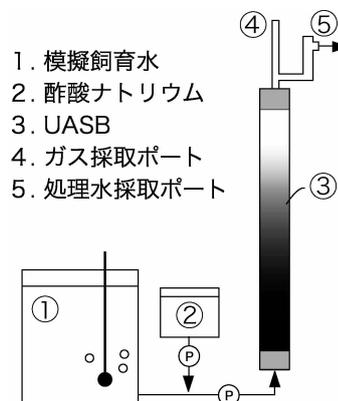


図1 UASB型脱窒リアクター

表1 試験期間とHRT

| 試験期間 | 0 | 28 | 55 | 180 | 210 | 233 |
|---------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| | ~ 27 | - 54 | - 179 | - 209 | - 232 | - 251 |
| HRT (h) | 12 | 8 | 6 | 4 | 2 | 1.5 |

4. 実験結果

4.1. 連続通水試験

連続通水試験中、処理水中の溶存酸素濃度は 0.3mg/L 程度、ORP は -400mV 程度を維持し、脱窒に必要な無酸素および嫌気的環境を得ることができた。図 2 に硝酸態窒素濃度および亜硝酸態窒素濃度の経日変化を示す。試験中の 62~69 日目および 218~223 日目には、有機物添加ポンプの不調があった。処理水中の硝酸態窒素濃度は、流量の変更直後および有機物添加ポンプの不調があった 62~69 日目に上昇した。また、その 62~69 日目および 218~223 日目には脱窒の中間代謝物である亜硝酸態窒素の生成が確認された。これは、脱窒に必要な電子供与体が十分に得られなかったためであると考えられる。しかし、システム安定後は、処理水中の硝酸態窒素濃度および亜硝酸態窒素濃度は低下し、全ての HRT で良好な処理性能を得ることができた。また、有機物添加ポンプの不調により処理性能が低下した場合でも、その回復には長時間を要しないことが分かった。最終的に、HRT 1.5 時間において、処理水中の硝酸態窒素濃度は $2.0 \pm 0.7 \text{mgN/L}$ (除去率 $95 \pm 2\%$)、亜硝酸態窒素濃度は $0.4 \pm 0.5 \text{mgN/L}$ であった。また、全期間における生成ガス中に占める窒素の割合は $97.3 \pm 1.1\%$ であった。

4.2. 保持汚泥濃度

保持汚泥濃度は、リアクター上部で 37.6gSS/L、23.4gVSS/L、リアクター下部にて 80.7gSS/L、33.8gVSS/L であった。また、VSS/SS はリアクター上部で 62%、リアクター下部で 42% であった。塩分含有廃水を処理する場合、低い VSS/SS が問題となる場合があるが、本脱窒リアクターにおいても同様の傾向が見られた。しかし、電子供与体の選定で用いた固定床において VSS/SS は 10~50% であったので、UASB は無機物の蓄積回避に有効であるといえる。これは、生成ガスによる攪拌作用が効果的にはたらいたためと考えられる。また、本廃水のような有機物濃度、窒素濃度ともに低濃度および低負荷の廃水であっても、顕著なグラニュール崩壊はみられなかった。HRT 1.5 時間における、本リアクターの汚泥あたりの硝酸態窒素除去速度は $0.021 \text{kgN/kgVSS/day}$ であった。

4.3. 菌叢解析

表 2 に菌叢解析結果を示す。試験開始 77 日目では、Betaproteobacteria 綱に属する *Thauera* (22%) と Gammaproteobacteria 綱に属する *Marinobacter* (5%) が優占していた。230 日目では *Thauera* (70%) が優占していた。*Thauera* は耐塩性を有する酢酸資化性脱窒細菌、*Marinobacter* は好塩性脱窒細菌である。試験開始 230 日目で *Marinobacter* が確認できなかったのは、植種汚泥の菌叢が置き換わったためであると考えられる。植種に用いた脱窒汚泥は、より高濃度の塩分に対応可能な菌叢であったが可能性が高く、運転の継続により塩濃度 3% に適した細菌群に置き換わったと推察される。

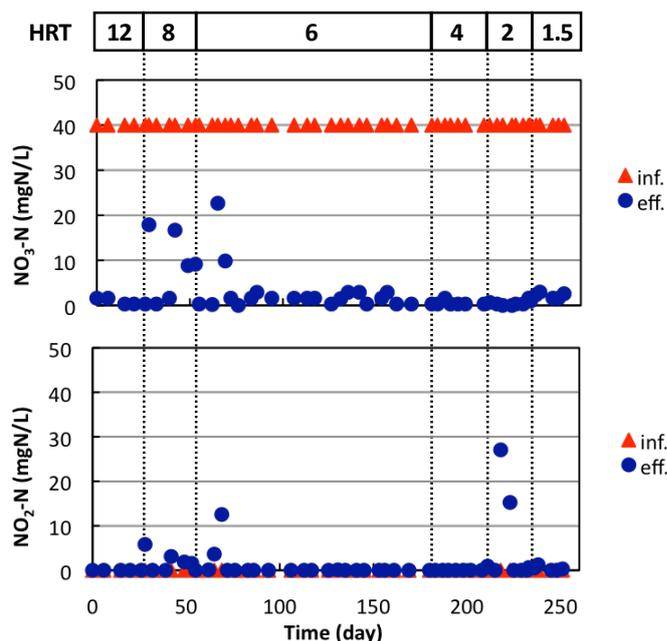


図 2 硝酸態窒素濃度および亜硝酸態窒素濃度の経日変化

表 2 菌叢解析結果

| 試験開始 77 日目 | | 試験開始 230 日目 | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|
| 系統的分類 | 割合 (%) | 系統的分類 | 割合 (%) |
| Alphaproteobacteria | 6 | Betaproteobacteria | 75 |
| Betaproteobacteria | 28 | Deltaproteobacteria | 2 |
| Gammaproteobacteria | 13 | Bacteroidetes | 3 |
| Deltaproteobacteria | 8 | Deferrribacteres | 3 |
| Bacteroidetes | 4 | Firmicutes | 2 |
| Deferrribacteres | 4 | others | 16 |
| Firmicutes | 4 | | |
| Denitromonas | 2 | | |
| Actinobacteria | 1 | | |
| Chlorobi | 1 | | |
| Chloroflexi | 1 | | |
| Spirochaetes | 1 | | |
| others | 25 | | |

5. まとめ

本研究にて最も優れた性能を示したのは UASB 型脱窒リアクターで、HRT 1.5 時間にて、硝酸態窒素除去率 $95 \pm 2\%$ 、硝酸態窒素除去速度 $0.61 \text{kgN/m}^3/\text{day}$ および $0.021 \text{kgN/kgVSS/day}$ であった。この容積当たりの硝酸態窒素除去速度は、これまでに報告された海洋水族館における脱窒リアクターの約 2 倍である。UASB が有効であったのは、無機物の蓄積を回避し高濃度に汚泥を保持可能であること、廃水に適した細菌群を安定して得られることが大きな理由と考えられる。本研究では優れた脱窒リアクターを作り上げることが出来た。

参考文献

- 1) 松尾友矩, 2004. 水環境工学. オーム社, 44-45.
- 2) 松本幹治, 新田見匡, 2004. 用排水中の微量成分処理技術の現状と課題. 日本液体清澄化技術工業会 化学装置, 8, 28-35.
- 3) R. Crab, Y. Avnimelech, T. Defoirdt, P. Bossier, W. Verstraete, 2007. Nitrogen removal techniques in aquaculture for a sustainable production. Aquaculture, 270, 1-14.
- 4) N. Labbe, S. Parent, R. Villemur, 2003. Addition of trace metals increases denitrification rate in closed marine systems. Wat. Res., 37, 914-920.