

養殖排水を対象とした元素硫黄ベースの混合栄養性脱窒システムの開発

長岡技術科学大学大学院 非会員 ○加藤由都

正会員 渡利高大 幡本将史 山口隆司

1. はじめに

閉鎖循環型養殖水槽内における硝酸塩 ($\text{NO}_3\text{-N}$) の蓄積は、魚類の生育に悪影響をもたらす。元素硫黄 (S^0) を電子供与体とする独立栄養性硫黄脱窒 (Sulfur-based Autotrophic Denitrification, SAD) は、低 TOC/Nitrogen ration (C/N 比) である養殖排水の処理に適しており、安価かつ低毒性で、温室効果ガスである亜酸化窒素 (N_2O) の発生が抑制される。一方、SAD では反応に伴い多量の水素イオン (H^+) が生成されるため、処理水の pH が大きく低下する¹⁾。この課題に対して、我々は排水に有機炭素源を添加し、SAD と従属栄養性脱窒 (Heterotrophic Denitrification, HD) を併用した混合栄養性脱窒 (Mixotrophic denitrification, MD) に着目した。この手法では、HD が SAD によって消費されるアルカリ度を補完することで、酸と塩基の平衡を維持する。我々が知る限りでは、養殖排水を対象とした SAD と HD を併用した MD の事例はない。そこで、本研究では処理水の pH 低下を抑制した MD の機能を有する USB (Up-flow Sludge Blanket) リアクターの開発を目的として、異なる C/N 比の模擬養殖排水を用いた連続処理性能を評価した。

2. 実験方法

2-1. 実験装置及び運転条件

図 1 に、USB リアクターの概要図を示す。本実験では、高さ 30.0 cm、直径 5.0 cm、有効容積 250 mL のバイオカラムを 5 基用いた (R1-R5)。各リアクターには、超音波処理した嫌気性グラニュール 100 mL (35.1 g-MLVSS/L, VSS/SS=0.67) と元素硫黄 S^0 (和光純薬) を 40g 充填した。各リアクターの C/N 比は、0 (R1, 対照系), 0.5 (R2), 1.0 (R3), 2.0 (R4), 3.0 (R5) に設定した。室温は空調を用いて 30°C に設定した。HRT は 5.0h である。

流入水は、硝酸ナトリウム (和光純薬) により $\text{NO}_3\text{-N}$ 30 mg/L とした人工海水と酢酸ナトリウム溶液とした。2 種類の流入水をリアクター下部で混合させ、各リアクターにおける設定 C/N 比になるように調整した。

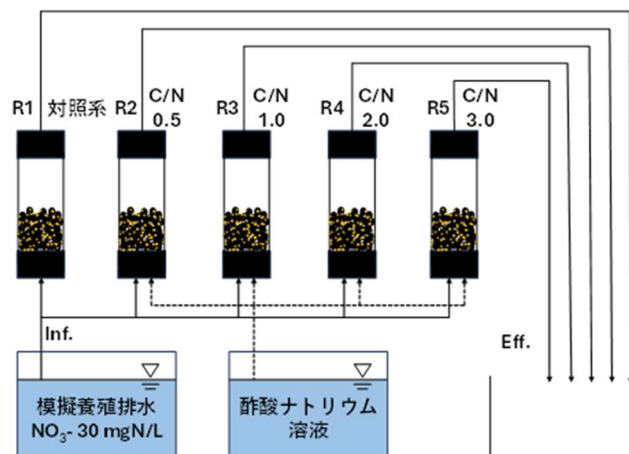


図 1. リアクターの概略図

2-2. 水質分析

水質サンプルは各リアクターの流入水 (Inf.) と流出部 (R1 Eff., R2 Eff., R3 Eff., R4 Eff., R5 Eff.) から採取した。pH と水温は、pH メーター (MM-42DP, 東亜 DKK) を用いて測定した。ORP は、ORP メーター (MM-40DP, 東亜 DKK) を用いて測定した。塩分濃度は、塩度屈折計 (MASTER-S/Milla, Atago) を用いて測定した。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, TOC, SO_4^{2-} , S^{2-} はサンプル採取後、直ちに 0.22 μm のメンブレンフィルターを用いてろ過を行い、測定まで 4°C で保存した。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ は、オートアナライザー (QuAAtro39, BLTEC) を用いて測定した。TOC は、全有機炭素分析装置 (enviro TOC, Elementar) を用いて測定した。 SO_4^{2-} はキャピラリー電気泳動 (Agilent 7100, Agilent technology) を用いて測定し、 S^{2-} は HACH 社の Method8131 に基づいて測定した。

3. 実験結果および考察

表 1 に、リアクター運転開始から 26 日目までの各水質の平均値を示す。図 2 に、pH, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, TOC, S^{2-} の経時変化を示す。pH は、全リアクターで Inf. より低下した。pH の最小値は R1 Eff. の 6.5 であり、R4 Eff. との差は 0.6 であった。pH 低下は、SAD の際に H^+ を生成しアルカリ度を消費したことにより生じるが、C/N 比の増加に伴いその低下は抑制された。

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ の増加は、リアクターに充填されたグラニューールと S^0 に付着した微生物による $\text{NO}_3^-\text{-N}$ から $\text{NH}_4^+\text{-N}$ への異化的還元反応に起因されたことが推察された²⁾。 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ は、全リアクターで Inf. より低下し、平均除去率は、R1 Eff., R2 Eff., R3 Eff., R4 Eff., R5 Eff. でそれぞれ 68.7, 98.0, 97.7, 94.8, 97.0% であった。 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ は、C/N 比の増加に伴い減少傾向を示し、R4 Eff. や R5 Eff. では 1.0 mg-N/L 以下となった。 S^0 を電子供与体とする SAD は、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ から $\text{NO}_2^-\text{-N}$ への還元と、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ から N_2 までの還元の 2 段階の連続反応とみなすことができる³⁾。 電子供与体に有機物が追加されて MD となると、主として $\text{NO}_3^-\text{-N}$ から $\text{NO}_2^-\text{-N}$ への還元は SAD が、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ から N_2 への還元は HD により行われ、両者にはリレー的な反応関係があると報告されている⁴⁾。 そのため、低 C/N 比の条件下では HD 活性が低下し、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ から N_2 への還元が進まなかったことで、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ が蓄積したと考えられる。

SO_4^{2-} は Inf. と比較して、R1 Eff., R2 Eff. および R3 Eff. で増加したが、R4 Eff. と R5 Eff. では増加しなかった。 R4 Eff. と R5 Eff. における ORP はより負の値を示しており、 S^0 または SO_4^{2-} が還元されることで、 S^2 が増加したことが示唆された。 SAD における S/N 比 ($\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ の生成量/ $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の除去量) の理論値は、 2.51 g-S/g-N である。 S/N 比の平均値は、R1 Eff., R2 Eff., R3 Eff., R4 Eff., R5 Eff. でそれぞれ 4.2, 2.7, 1.7, 1.2, 0.8 であった。 R1 Eff., R2 Eff. では、理論値より高い S/N 比であった。 Inf. の有機物不足により、グラニューールの分解が進み、その際に生成した SO_4^{2-} により、S/N 比が大きくなった可能性が示唆された。 R3 Eff., R4 Eff., R5 Eff. は TOC 除去率がそれぞれ 51.3, 44.3, 54.9% であったことから MD が行われていたことが示唆された。

表 1. 各水質の平均値

	Inf.	R1 Eff.	R2 Eff.	R3 Eff.	R4 Eff.	R5 Eff.
pH	7.69±0.14	6.52±0.60	6.88±0.58	7.16±0.40	7.27±0.38	7.25±0.45
ORP (mV)	31±21	-31±47	-84±68	-160±73	-220±82	-225±99
Salinity (‰)	30±0.6	29±0.6	30±0.6	29±0.6	30±0.7	30±0.7
Temp (°C)	25.0±1.6	25.4±1.8	25.4±1.7	25.5±1.7	25.4±1.6	25.4±1.7
SO_4^{2-} (mg/L)	2255±389	2496±321	2469±597	2369±448	2221±556	2133±359
S^2 (mg/L)	0.00±0.00	0.01±0.01	0.00±0.00	1.36±1.76	6.42±10.8	6.32±12.5
TOC (mgC/L)	1.5±1.9	3.0±0.5	12±1.9	15±2.5	33±2.0	40.6±6.6
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg-N/L)	0.59±0.1	0.88±0.3	0.74±0.4	0.71±0.2	1.34±1.1	0.83±0.4
$\text{NO}_2^-\text{-N}$ (mg-N/L)	0.23±0.3	11±6.3	2.2±1.9	1.1±2.0	0.77±1.5	0.91±1.8
$\text{NO}_3^-\text{-N}$ (mg-N/L)	31±1.0	6.3±5.6	0.52±1.4	0.74±2.0	1.3±3.6	0.69±1.7

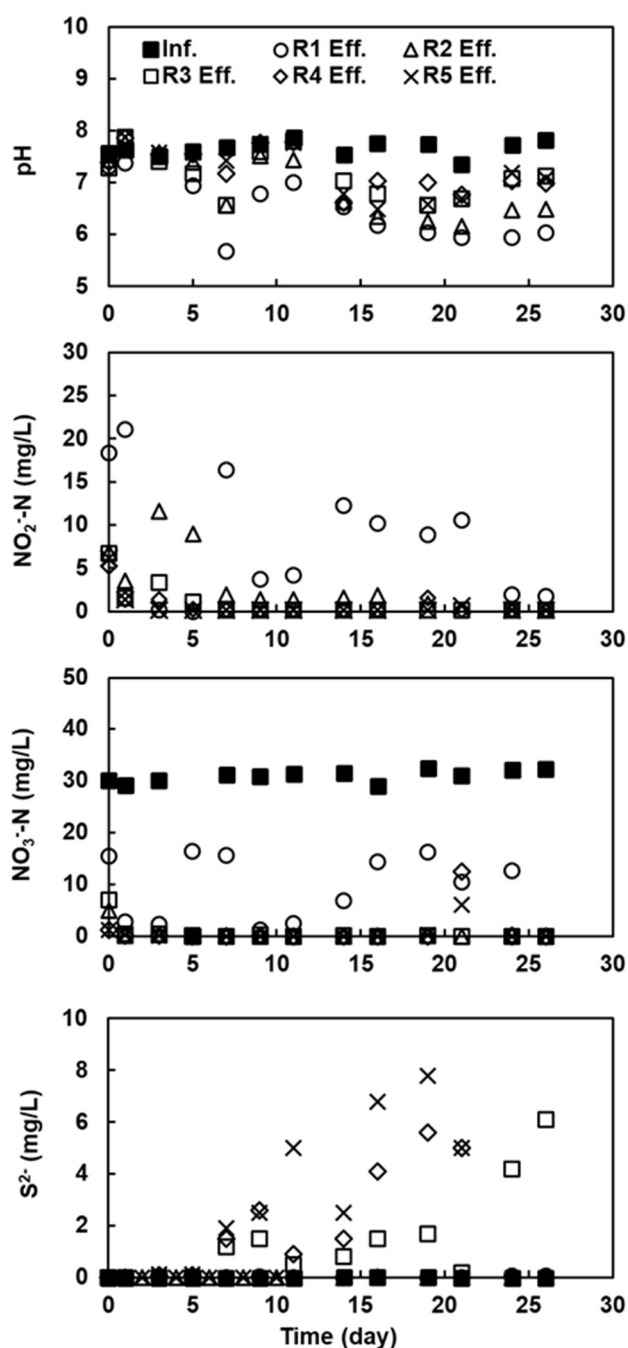


図 2. pH, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, S^2 の経日変化

4. おわりに

本研究では、模擬養殖排水を対象に、異なる C/N 比での脱窒性能を評価した。今後も、引き続き USB リアクターの運転を行う。また、USB リアクター内の微生物群集構造を明らかにする。

参考文献

- 1) Zheng *et al.*, 2024. *Sci. Total Environ.*, 957, 177419.
- 2) Li *et al.*, 2022. *Environ. Pollution*, 305, 119322.
- 3) Wang *et al.*, 2023. *Chemosphere*, 337, 139354.
- 4) Zhou *et al.*, 2023. *Chem. Eng. J.*, 463, 142315.