

# 電気化学反応によるクローズド型飼育システムの開発に関する研究

群馬大学大学院 学生会員 曾田紀子、群馬大学工学部 正会員 曹 慶鎮  
群馬大学工学部 正会員 渡辺智秀、群馬大学工学部 正会員 黒田正和

## 1. はじめに

残餌や、飼育魚の排泄物に含まれる有機体窒素は、水槽内で徐々に生物化学変化を受けてアンモニア性窒素に分解される。飼育水は、多くの場合、循環ろ過が行われており、濁質の除去と同時に、ろ材に繁殖した硝化細菌の作用で硝化が起こり、アンモニア性窒素は硝酸性窒素へ酸化されている。硝酸性窒素は、一般に魚類に対して毒性は低いものの、その多量の蓄積は pH やアルカリ度の低下を引き起こすため望ましくない。そのため、飼育水の硝酸性窒素の蓄積を避けることができれば、クローズド型飼育が可能になると考えられる。本研究では、海水魚の飼育水を対象に硝酸性窒素除去を目的とし、電解水素を電子供与体として利用する、生物・電気化学法による脱窒処理の適応可能性を実験的に検討した。

## 2. 実験

### 2.1 実験装置

実験装置の概略を図 1 に示す。装置本体(W17cm × L12cm × H18cm)は塩化ビニル樹脂製密閉容器であり、その中央にセラミック膜を設置し、陰極槽(液容積 1.0L)と陽極槽(液容積 0.8L)に仕切ること、塩素の発生を防ぐ構造とした。電極材には Ti/Pt メッシュ状電極 (W15cm × H6cm) を用いた。陰極槽には、脱窒細菌をあらかじめ附着させた 6mm 角のスポンジ状担体を液容積の約 80% 投入した。なお、陰極槽内の液は、マグネティックスターラーと、循環ポンプにより攪拌した。

### 2.2 脱窒細菌の培養

脱窒細菌は、水族館の飼育海水の処理過程で発生する汚泥を種汚泥として、硝酸性窒素を含む人工海水を連続供給しながらあらかじめ実験室で培養した。電子供与体として酢酸ナトリウムを加えた。十分に脱窒能が確認できたところで担体を投入し、約 2 週間培養槽内で細菌を固定させた後、実験に使用した。

### 2.3 実験方法

まず基礎的実験として、有機物を用いて培養をおこなった脱窒細菌が、電子供与体として水素を利用した脱窒が可能であるかを検討するために、バイアルを用いて実験を行った。バイアル内にあらかじめ脱窒細菌を附着させた担体、硝酸性窒素含有人工海水、水素ガスを充填し、25 の恒温槽内で一定時間攪拌した後、硝酸性窒素濃度の変化を測定した。比較のために、水素を充填しないバイアルでも実験をおこなった。

基本的な脱窒特性を確認するために図 1 に示した実験装置を用い、電流密度を変えた条件で回分実験を行った。実験では、硝酸性窒素濃度が  $20\text{mg-N}\cdot\text{L}^{-1}$  となるよう調整した人工海水を陰極槽に充填し、陽極槽には電解質として  $0.1\text{m}\cdot\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  水酸化ナトリウム溶液を用いた。

次に、回分実験と同じ装置を用い、長期的な処理特性を把握するために連続式で実験を行った。5kg-魚体重/ $\text{m}^3$ -水槽水量、2%魚体重の給餌量とし、給餌量の 75% の窒素が溶出すると仮定した場合、水槽中の窒素濃度は 1 日あたり約  $5\text{mg-N}\cdot\text{L}^{-1}$  上昇する。そこで、硝酸性窒素濃度が  $5\text{mg-N}\cdot\text{L}^{-1}$  となるよう調整した人工海水を用い滞留時間等の条件を変えながら、実験をおこなった。陽極槽内の液は回分実験の時と同じものを用いた。

なお、実験に用いたすべての試料海水は、事前に窒素で曝気し、DO を  $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  まで低下させて使用した。

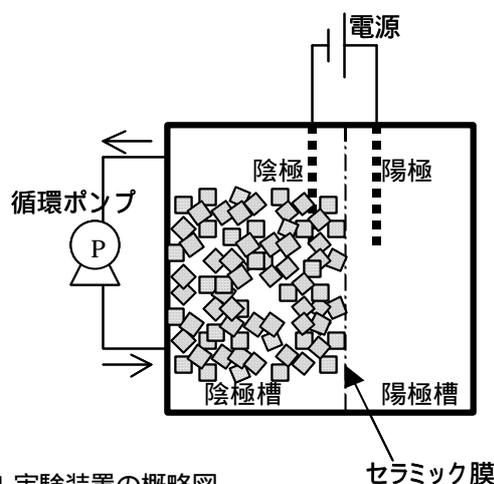


図 1. 実験装置の概略図

キーワード：電気化学反応、クローズド型飼育システム、硝化、脱窒、海水、水族館

連絡先：〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1 群馬大学工学部 TEL 0277-30-1630 FAX 0277-30-1601

### 3. 結果および考察

水素ガスを充填したバイアル内の硝酸性窒素減少速度は、 $0.42\text{mg-N}\cdot\text{担体}^{-1}$ であった。水素ガスを充填しなかった系での硝酸性窒素減少速度は、 $0.14\text{mg-N}\cdot\text{担体}^{-1}$ であり、これは、培養時に残留した有機物による脱窒や、細菌の内生呼吸によるものであると考えられる。水素を充填することで硝酸性窒素減少速度は大きく増大したことから、海水性の脱窒細菌が水素を利用した脱窒が可能であり、また有機物で培養した細菌でもすぐにその能力を発揮させることができると考えられる。

回分式による脱窒処理実験の結果を図2に示す。硝酸性窒素の減少量から脱窒速度を求め、電子供与体供給速度としてファラデー則に基づく水素発生量から求められる脱窒速度を理論脱窒速度とし脱窒効率を算出した。電流密度の上昇に伴い脱窒速度は増大し、 $0.2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の時最大値をとりその後減少する傾向が得られた。いずれの実験でも亜硝酸の蓄積はほとんど見られなかった。実験開始時のpHは7.5であったが、実験終了時には、 $0.2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ではpH8.5、 $0.3\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ではpH8.9、 $0.4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の時ではpH9.3まで上昇した。これは電解水素の生成に伴う水酸化物イオンの発生によるものであると考えられる。脱窒速度へのpHの影響を見るために、pHコントローラーにて $\text{pH}7.5\pm 0.2$ に制御して同様の実験を行ったところ、 $0.2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ では脱窒速度に変化は見られなかったが、 $0.3\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、約40%、 $0.4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の時には約45%脱窒速度が増大した。なお、実験の範囲で、脱窒効率は最大でも50%程度であったが、実験後の電極表面には無機性の固形物が広く付着していたことが観察され、このようなスケール付着が電極面での局所的水素発生や水素生成を妨げていることが強く影響しているものと考えられた。従って飼育海水を対象とした場合には、このようなスケール生成の影響を低減できる操作方法についてさらに検討する必要がある。

連続処理における、流入水および流出水の形態別窒素濃度、pHの変化の例を図3に示す。電流密度は $0.2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、HRT6時間とした。流出水硝酸性窒素濃度は開始後徐々に減少し、24時間後以降は、 $0.2\text{mg-N}\cdot\text{L}^{-1}$ の残留が見られるものの、一定の速度で脱窒が行われた。実験中亜硝酸性窒素の蓄積はほとんど見られなかった。脱窒速度は、最大で $0.7\text{mg-N}\cdot\text{h}^{-1}$ となり、

これは、回分実験で得られた脱窒速度とほぼ同じであった。

今回の実験では、1Lの反応槽を用い約 $20\text{mg-N}\cdot\text{d}^{-1}$ の連続処理が可能であった。 $5\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$ の窒素負荷を想定した場合、水槽容積の1/4の反応槽容積が必要となる計算になるが、実際の飼育水では、残餌中の有機物による脱窒も同時に進むことが考えられるため、処理能力を上げることが可能であると考えられる。

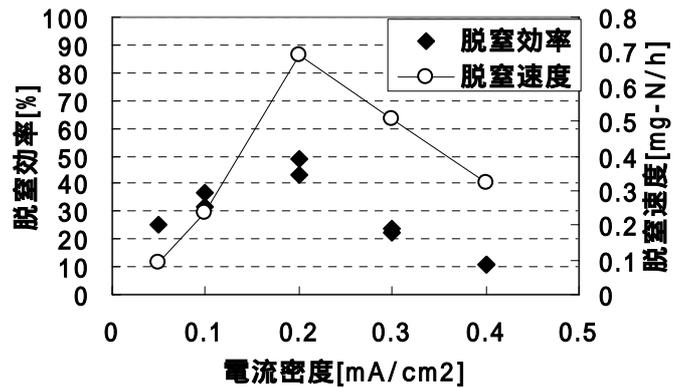


図2. 脱窒速度に及ぼす電流密度の影響

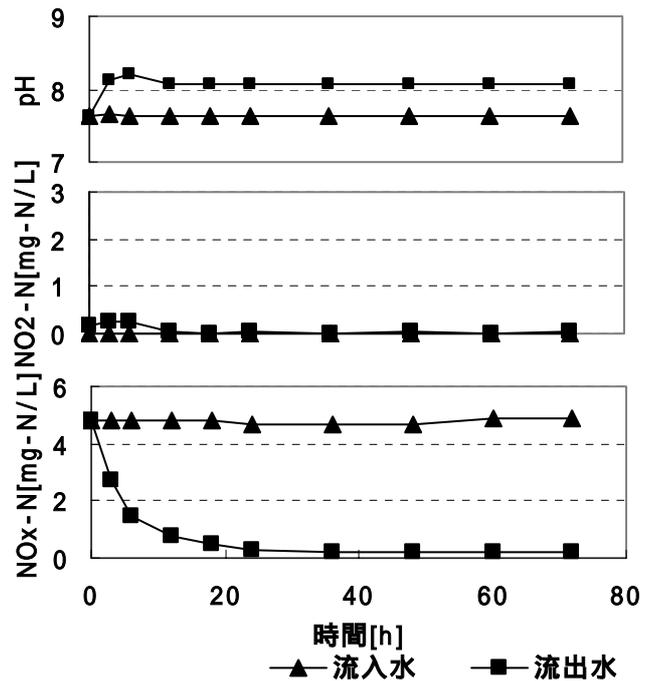


図3. 連続実験におけるpHと窒素濃度の経時変化

### 4. まとめ

硝酸イオン含有海水の脱窒処理を目的として、生物・電気化学処理法を用いた実験を行い以下の知見を得た。

- 1) 海水培養した脱窒細菌を用いて、水素による脱窒を行う事は可能である。
- 2) 脱窒速度は印加電流に影響され、適切な印加電流がある。