

微生物を固定化した多孔質セラミックスによる硝酸性窒素の除去に関する研究

著者	楠元 芳文, 佐多 秋良, 佐藤 啓
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要=Reports of the Faculty of Science, Kagoshima University
巻	35
ページ	11-16
別言語のタイトル	Studies of Denitrification of Nitrate Nitrogen by Utilizing Porous Ceramics Balls with Immobilized Bacteria
URL	http://hdl.handle.net/10232/796

微生物を固定化した多孔質セラミックスによる硝酸性窒素の除去に関する研究

著者	楠元 芳文, 佐多 秋良, 佐藤 啓
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要=Reports of the Faculty of Science, Kagoshima University
巻	35
ページ	11-16
別言語のタイトル	Studies of Denitrification of Nitrate Nitrogen by Utilizing Porous Ceramics Balls with Immobilized Bacteria
URL	http://hdl.handle.net/10232/00001275

微生物を固定化した多孔質セラミックスによる 硝酸性窒素の除去に関する研究

楠元 芳文¹⁾・佐多 秋良²⁾・佐藤 啓³⁾
(2002年9月10日受理)

Studies of Denitrification of Nitrate Nitrogen by Utilizing Porous Ceramics Balls with Immobilized Bacteria

Yoshihumi KUSUMOTO¹⁾, Akiyoshi SATA²⁾, and Kei SATO³⁾

Summary

The earth has a huge ecological system, metabolism. Environmental pollution has been alarming that the natural equilibrium between anabolism and catabolism is under destruction which will never fail to cause infinite and irretrievable damages to human beings. Water pollution of nitrogen species both in underground and on the surface of the earth is one of the representative problems causing severe diseases such as cancer and methemoglobinemia. In the present, many kinds of treatment for denitrification in physical chemistry or biology are challenged to solve water problems. These methods are, however, unavailable for applications because of difficulties in theory and in practice as well. In this study, a biological method is applied to remove nitrogen species from the water polluted by nitrate nitrogen. In our case, bacteria, their names as yet unidentified, were derived from the humic soil and cultured. Bacteria were immobilized in porous specific ceramics balls to which Graphite Silica, mineral, and Shirasu, vitric volcanic material, are burned. Graphite Silica has a specific peculiarity. It radiates middle-ranged infrared ray almost identical to "black-body radiation". Using the immobilized bacteria, continuous experiment of denitrification was performed in the heterotrophic condition with a small amount of organic carbon as the nutrient. The concentration of nitrate and nitrite is successfully attained within 1 mg/ℓ (1 ℓ = 1 dm³) through our denitrification system that requires small costs of operation.

Keywords : denitrification of nitrate and nitrite, porous ceramics ball, Graphite Silica

1. 緒言

地球はひとつの巨大な生態系をなし、多段階、多階層の代謝系が機能し、複雑で微妙な平衡を保ってきた。しかし、今日、高度文明化社会の副産物として、地球環境が破壊され、アナボリズムとカタボリズムが不均衡な状

態になりつつある。硝酸性窒素および亜硝酸性窒素（本研究は両者の総量について論じる観点から以下両者を含めた意味で硝酸性窒素とする）の濃度増加も代表的な汚染のひとつであり、特に地下水や河川水の汚染は世界的規模の問題となっている。¹⁾ その主な原因としては、肥料の多施や畜産排水等が考えられるが、汚染による弊害

¹⁾ 鹿児島大学理学部生命化学科 〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-35

Department of Chemistry and BioScience, Faculty of Science, Kagoshima University, 1-21-35 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan.

²⁾ (株)サタコンサルタンツ 〒890-0043 鹿児島市鷹師 2-3-2

Sata Consultant Inc., 2-3-2 Takashi, Kagoshima 890-0043, Japan.

³⁾ グローバルサイエンス研究所 〒110-0003 東京都台東区根岸 3-21-7

Global Science Research Institute, 3-21-7 Negishi, Taitouku, Tokyo 110-0003, Japan.

は深刻化しつつある。飲料水に硝酸性窒素が多量に含まれている場合の影響として、メトヘモグロビン血症や発癌性がある。農業用水での水稻への影響としては5 mg/ℓ (以下1 ℓ = 1 dm³である) 以上の濃度では減収となるという報告もある。その他、閉鎖性水域ではアオコの発生原因となったり、営農機能障害の原因ともなっている。硝酸性窒素の除去方法としては、物理化学的処理法と生物学的処理法があるが、未だ諸要求を満たすまでには至っていないのが現状である。硝酸性窒素の除去法としての物理化学的処理法(電気透析法、逆浸透膜法、イオン交換樹脂法等)は、汚染水から硝酸性窒素を分離除去するものであり、グローバルな視点から眺めた場合、二次処理の問題(硝酸性窒素は実質的に未処理)が発生し、本質的解決には至っていない。本研究は生物学的処理法によるものである。生物学的処理法は、硝酸性窒素の問題に限らず、地球環境の汚染物質を除去し、環境の修復技術として、すなわち、バイオレメディエーション(Bioremediation)技術²⁾として今日注目され、実用化されているものもある。この方法は生物(微生物、植物、動物)のもつ生物機能を活用するものであり、生態系が本来もっている処理法である。しかし、レメディエーションの主体者である生物は活動条件に厳しく束縛されているという欠点をもっている。飲用水に含まれる硝酸性窒素の除去法としては、脱窒酵素を固定化する方法³⁾や脱窒菌利用のバイオフィームをもつバイオリクター⁴⁾等がある。脱窒菌を用いる方法は硝酸性窒素の脱窒方法としては有望な方法の一つであり、水素供与体として水素ガスを用いた独立栄養性脱窒菌による処理方法⁵⁾も提案されている。脱窒能をもつ微生物としてすでに知られているものもあるが、本研究では、純系の微生物(菌株)を使用するのではなく、腐植土から微生物(土着菌)を培養したものを使用した。ガラス質火山砕屑物であるシラスと自然鉱石のグラファイトシリカとを原料として焼成した新規の多孔質セラミックス⁶⁾に培養した微生物をバイオリクターとして担持させた。グラファイトシリカは中間赤外線を常温で発し、発光・吸収率は黒体に極めて近いという特徴をもつ自然鉱石である。硝酸性窒素を含む原水に有機炭素源としてメタノールを微量添加した混合水を、微生物を固定した多孔質セラミックスの接触部を通過させるのみで脱窒を行う。本研究では、原水の硝酸性窒素濃度8~15 mg/ℓを処理水濃度1 mg/ℓ以下にするという目標を達成した。本研究で開発した方法は、硝酸性窒素の脱窒方法としてシンプルで低コスト型の新しい技術的処理法であり、実用化可能なバイオレメディエーション法として本法を提案する。

2. 試験材料

2.1 使用微生物

(有)カラコ産業製品の腐植土(承認:農林水産省61畜3819号)と(株)西日本環境工学製品の生育促進剤(特開平9-328407)とを配合調整した土着菌培養剤を使用した。

2.2 使用微生物の培養液

2.1で調合した土着菌培養剤100gを脱塩素水道水60ℓ貯留のバイオリクター(水温30℃に調整)に投入し、48時間バブリングを施して培養液を作った。

2.3 微生物固定化担体

鹿児島県と(株)西日本環境工学との共同開発製品である、鹿児島県産のシラスと自然鉱石のグラファイトシリカを使用して焼成した多孔質セラミックスボール(特開平10-258274)を培養液に12時間浸漬させ、微生物固定化担体とした。担体の直径は2~3mmとした。

2.4 有機炭素源

使用微生物に必要な有機炭素源として、メチルアルコール(CH₃OH)を原水約570ℓ/日に対し、0.025ℓ/日(25mℓ/日)使用した。ただし、極めて微量であるため脱塩素水道水に10倍希釈して原水と混合した。

2.5 使用原水

水道水としては、財部町脱塩素水道水を、河川流下水としては、穎娃町河川(集川)流下水を使用した。

2.6 使用脱窒素装置

装置内通水断面0.01m²(0.1m×0.1m)、通水長1.5mの縦型アクリル水路を製作し、底部より、原水とメチルアルコールの混合水を上方向に流し、頂部で窒素ガス抜きと処理水を得る装置とした(Fig.1参照)。

3. 脱窒試験

脱塩素水道水と河川流下水の脱窒試験は、同一装置を用いて連続的に行った。脱窒装置内に微生物固定化担体としての多孔質セラミックスボール0.015m³を縦型アクリル水路内部に充填し、最初に、脱塩素水道水と有機炭素源の混合水を脱窒装置の底部入水口より注入し試験を開始した。脱窒装置内での微生物による脱窒効果、目標値達成に至るまでの馴養時間、汚泥発生時期等の把握を行った。脱塩素水道水で目標値達成後、脱塩素水道水で使用した微生物固定化担体をそのままの状態継続的に次の河川流下水に用いて、試験を続行した。ただし、河川水は気象変動により水質が変化する可能性があるため、水質の変動を最小限に押さえるため、適時、清澄水

を汲置し使用した。試験の条件を Table 1 に示す。

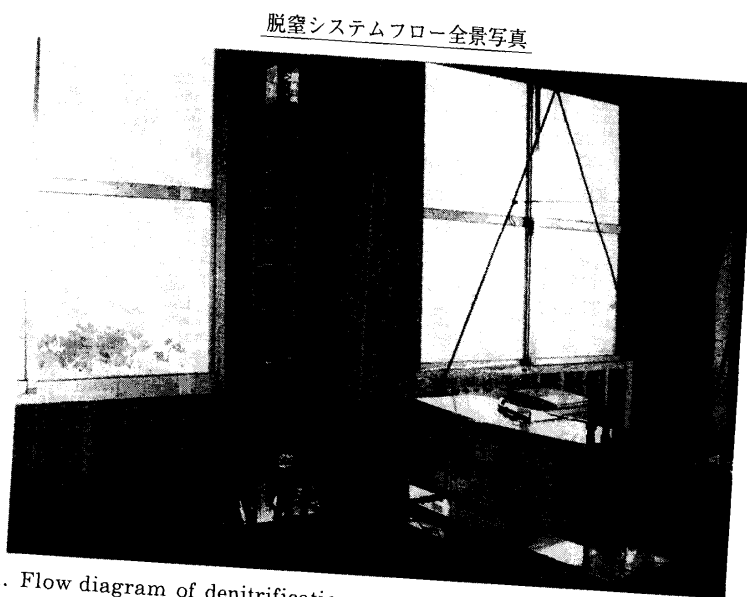
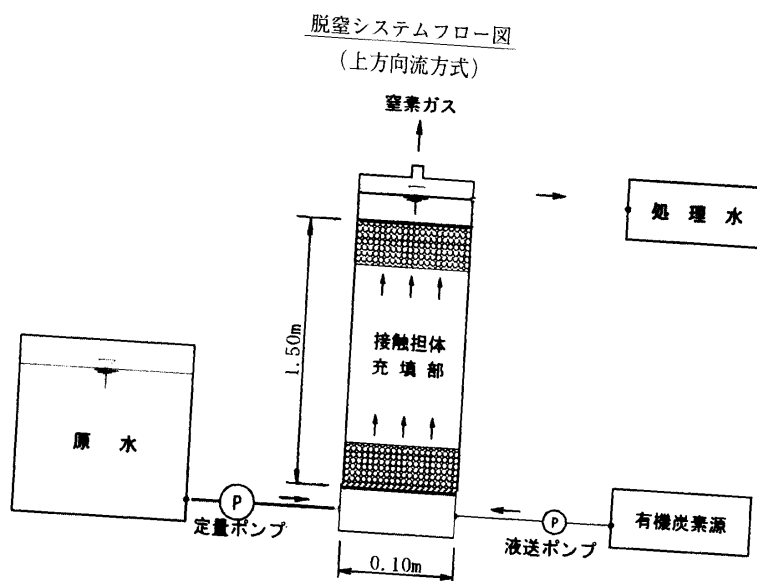


Fig. 1. Flow diagram of denitrification system equipped with a pump of forcing upward flow of water and the picture of the experimental setup.

Table 1. Conditions of continuous experiments

項目	原水の種類	
	脱塩素水道水	河川(集川)流水下
硝酸性及び亜硝酸性窒素濃度	7.3~8.7 mg/l	12.3~15.0 mg/l
脱窒装置内容積	0.015 m ³	0.015 m ³
微生物固定化体量(重量)	0.015 m ³ (16.3 kg)	0.015 m ³ (16.3 kg)
空隙率	28%	28%
原水通水流量	576 l/日	576 l/日
有機炭素源量(メチルアルコール)	0.025 l/日	0.025 l/日
脱窒装置内流速	0.006 m/s	0.006 m/s
装置内滞留時間	250 秒	250 秒

4. 水質分析

水質調査項目及び計量方法を Table 2 に示す。溶存酸素量 (DO) の調査は河川流下水での試験における脱窒装置内の酸素消費量を把握するために行った。生物化学的酸素要求量 (BOD) と化学的酸素要求量 (COD) は試験最終日に測定を行った。

5. 結果と考察

処理水の分析結果については Table 3 に、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素濃度の経時変化については Fig. 2 に示す。

5.1 脱塩素水道水の脱窒試験について

目標値の 1.0 mg/ℓ 以下に達するまでに約 3 週間程度の馴養期間を要することが分かった。装置内で汚泥による閉塞の兆候が試験開始後 10 日程度で見られたが、逆洗装置のない本システムで汚泥による閉塞を解消する方法

として、1 日に 2 回 30 分程度試験通水順方向に試験通水流量の 2 倍程度の流量を与えることで解決できることが分かった。10 日間以上にわたって目標値が達成されたので、その後の河川流下水の脱窒試験の直前まで通水を続行した。

5.2 河川流下水の脱窒試験について

河川流下水の原水の硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の濃度は、脱塩素水道水の原水の約 1.7 倍であった。従って、前者の脱窒目標値達成に要する期間は、後者に比べて長くなるであろうと試験前には予想されたが、結果は予想に反し、短いものであった。この理由としては、後者の試験において、脱窒能をもつ微生物が装置内全体を支配する雰囲気すでに達成され、後者の試験で要した微生物の馴養期間が前者では不要であったからと考察される。装置内での硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の濃度目標値が達成されたので、次に溶存酸素量 (DO) の消費について調べた。微生物にとって嫌気的条件であるか、好気的条件であるかは重要な意味があり、たとえ両条件に適す

Table 2. Investigation items of water quality

調査項目	化学式	単位	計 量 方 法
水素イオン濃度	pH	—	簡易測定器 (0.0~14.0)
硝酸性窒素及び 亜硝酸性窒素濃度	NO ₃ -N NO ₂ -N	mg/ℓ	平成 4 年厚生省令第 69 号イオンクロマトグラフ法 JIS KO 102 45.5 銅・カドミウムカラム還元法
溶 存 酸 素 量	DO	mg/ℓ	JIS KO 102 32.1 ウインクラー・アジ化ナトリウム変法
生物化学的酸素 要 求 量	BOD	mg/ℓ	JIS KO 102 21 標準希釈法
化学的酸素要求量	COD	mg/ℓ	JIS KO 102 17 酸性過マンガン酸カリウム法

Table 3. Results of the analysis of treated water

	脱塩素水道水	河川流下水	水質基準値
水素イオン濃度 (pH)	6.7~6.9	6.7~6.9	水道水: 5.8~8.6 農業用水: 6.0~7.5
硝 酸 性 窒 素 (NO ₃ -N) 亜硝酸性窒素濃度 (NO ₂ -N)	0.1 mg/ℓ 未満	0.1 mg/ℓ 未満	水道水: 10 mg/ℓ 以下 農業用水: 1 mg/ℓ 以下
溶 存 酸 素 量 (DO)	—	6.3~6.5 mg/ℓ	水道水: 基準値なし 農業用水: 5 mg/ℓ 以上
生物化学的酸素要求量 (BOD)	—	0.6 mg/ℓ	水産用水: 5 mg/ℓ 以下
化学的酸素要求量 (COD)	—	2.2 mg/ℓ	水道水: 基準値なし 農業用水: 6 mg/ℓ 以下
備考: BOD については水質紀基準値に水産用水基準値を採用した。			

微生物（土着菌）を用いた水道水・河川水での連続脱窒試験経時変化図

(平成14年6月10日～平成14年8月5日)

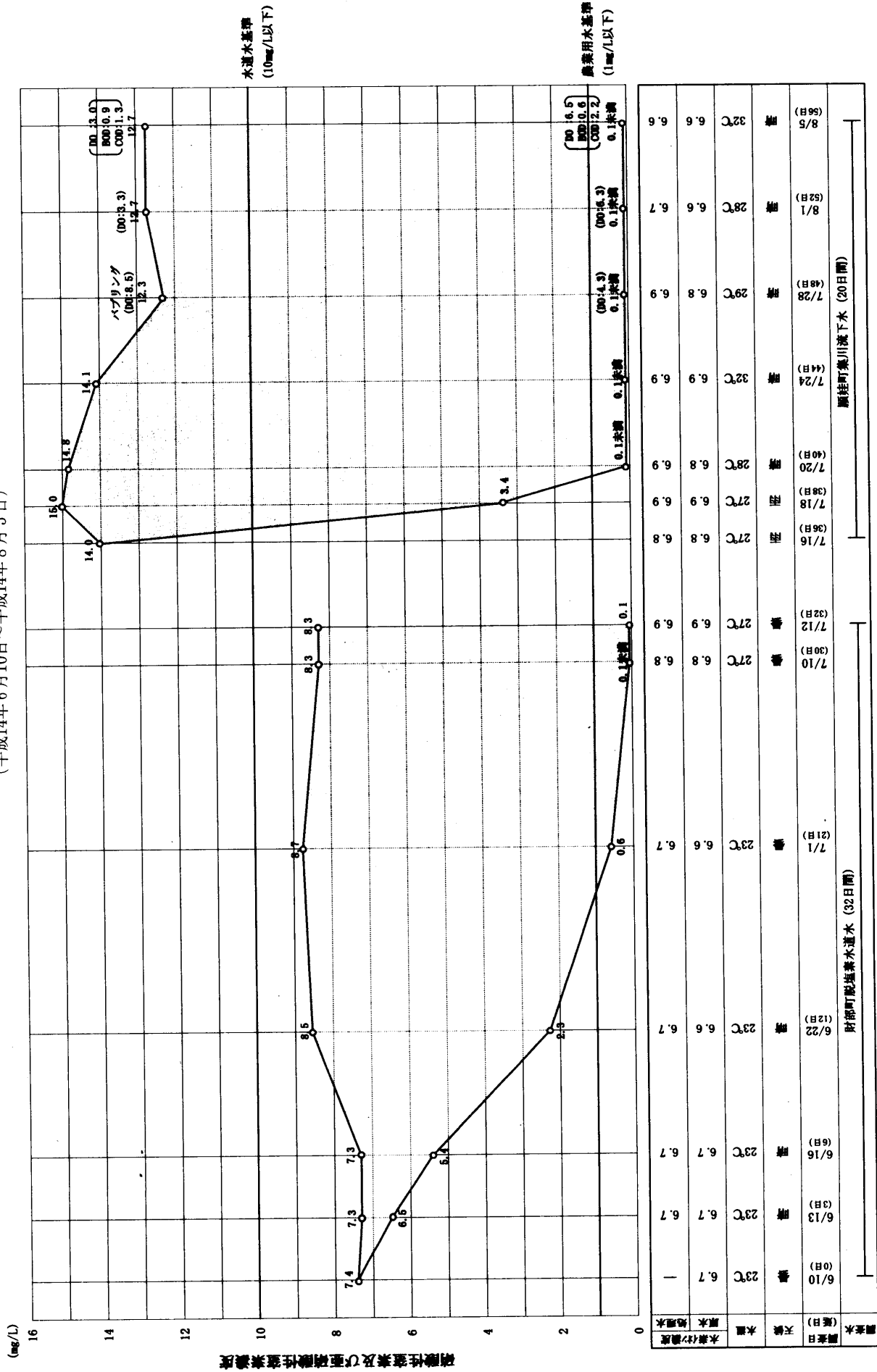


Fig. 2. Temporal changes of concentrations of nitrate and nitrite in water for tap water and river water in the continuous denitrification experiment utilizing microbes, indigenous bacteria.

る場合でも、代謝の系統が異なるので、試験水の溶存酸素量及び条件の均一化については注意を要する。試験直前の河川流下水のDOは約5 mg/ℓであった。装置内を均一的に好气的状態に保つために原水にエアを曝気しDOを増加させた。2002年7月28日の調査では、曝気後の原水のDO 8.5 mg/ℓに対して、その処理水のDOは4.3 mg/ℓであった。このDOの減少量から判断すると、装置内では好气的条件で脱窒が行われたと考えられる。その後、曝気なしの原水のDO 3.0~3.3 mg/ℓに対し、処理水のDOが6.3~6.5 mg/ℓに増加していることが判明した。その原因については今後詳細な検討が必要である。CODの増加については添加有機炭素によるものと考えられる。

本装置での処理水のDO, BOD及びCODはすべて基準値(Table 3参照)に達している。シンプルで低コスト型の脱窒システムとして本システムが有効であることを示している。

5.3 今後の課題

本試験で用いた微生物は脱窒能を有するものであることは確かであるが、微生物種を同定することが必要である。また、本試験は微生物にとって一般的には最も好条件下(試験期間が夏期)で行われたと考えられるが、冬季等の条件下でも試験を行う必要がある。好気性の微生物であるとして、その有機炭素源として本試験ではメチルアルコールを使用した。その使用量や他の有機炭素

源(例えばエチルアルコール)を使用した場合等について今後検討する必要がある。本試験では窒素ガスの検出を行っていないが、検出・定量等も今後の課題である。

6. 謝 辞

本試験に使用した腐植土について多年に渡って研究してこられた頼重富生氏から御助言をいただきましたことに対しまして、心から感謝の意を表します。

7. 文 献

- 1) 環境庁, 環境白書, 平成13年度版(2001).
- 2) 矢木修身, 化学と工業, **55**, 778 (2002).
- 3) R. B. Mellor, J. Ronnenberg, W. H. Cambell, and S. Diekman, *Nature*, **355**, 717 (1992).
- 4) W. Fuchs, G. Schatzmayor, and R. Braun, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **48**, 267 (1997).
- 5) 幡手泰雄, 吉田昌弘, 上村芳三, 横山勝一, 明賀春樹, 鹿児島大学全学合同研究プロジェクト(大地・食・人間の健康を保全する環境革命への試行)平成12年度研究成果報告書, 351 (2001).
- 6) 袖山研一, 目義雄, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **7**, 13 (2000).