



大洋水研

水産水処理技術資料

脱窒装置オーシャンクリーナーN2の開発まで

株式会社大洋水研

<はじめに>

自然界において通常起こっている窒素循環を、生簀や水槽などの人工的な閉鎖性水産海洋において完全に再現する事は困難と言われており、蓄積する硝酸は換水する以外に排除する方法がありませんでした。本章では、脱窒装置であるオーシャンクリーナーN2 開発に伴い、自然の窒素循環を閉鎖性水産海洋に取り入れるために、どのようなハードルを越えてきたのかその一端をご紹介しますと思います。

<脱窒の原理>

脱窒とはバクテリアの作用によって窒素酸化物が還元され、最終的に窒素ガスに変換されて大気中に放出されるプロセスの総称です。この作用をもたらすバクテリアは脱窒菌と呼ばれ、硝酸や亜硝酸を還元する細菌群の総称です。

脱窒を起こす細菌は通性嫌気性細菌といい、酸素の存在する好気条件下では酸素呼吸を行います。無酸素の嫌気条件下では硝酸などの窒素酸化物から酸素を奪って呼吸をします（硝酸呼吸）。そして脱窒菌のもう一つの特徴は従属栄養細菌であることで、栄養源を外から取り入れてエネルギーを得ます。対照的に独立栄養細菌というのは無機物としての炭素源や窒素源を取り込んで体内で自身に必要な有機物を合成することが出来ます。身近なものに例えると、従属栄養とは我々人間が呼吸をしながらご飯を食べて生きているのと同じ、独立栄養とは植物が二酸化炭素と水だけ（厳密には水に含まれる養分も）で自分の身体を作るのと同じです。

したがって脱窒を起こす、つまり硝酸を除去するためには脱窒菌が硝酸呼吸を行うための嫌気状態と、栄養源＝有機物を与えることが必須の条件です。また、温度活性が 35～38℃程度でピークとなるため、温度条件を整える必要もあります。これら、脱窒菌が活躍できる条件さえ整えば脱窒は容易に起こる現象なのです。

<なぜ脱窒処理が普及しないのか？>

閉鎖された循環式の水槽では硝酸が蓄積することは宿命ともいえます。毒性の低い硝酸とは言え、高濃度の蓄積は許されるものではなく、これは換水でしか濃度を下げることが出来ないというのが一般的な考え方です。

脱窒菌はどこにでもいるもので、条件さえ整えばすぐに脱窒は起こるし、細菌の増殖速度も速いのが特徴です。であれば、この古典的な技術をすぐにでも応用して手間とコスト

のかかる換水作業をやめたい。誰もがそう考えるのは当然です。

ではなぜ普及しないのか？そこには多くのハードルが待ち構えているからです。魚にとって有害な副産物を発生させず、最適な条件を整えながら自然の窒素循環を再現することは決して簡単なことではありません。

それはどのようなハードルなのでしょう？脱窒にチャレンジした人であれば皆に共通するものであるはずで

◆ ハードル 1：硫化水素の発生

海水中には元々豊富な硫酸イオンが含まれており、これが還元されると猛毒の硫化水素が発生します。硫化水素は強烈な硫黄臭のような悪臭（よくゆで卵の腐った臭いと評されます）を放ち、鉄と反応して発生箇所が黒くなるのですぐに気付きますが、その時にはもう遅いのです。

先にも触れましたが、呼吸に利用される酸素 O は、分子状の酸素 O_2 が存在しているうちはこれが優先して消費され、次いで硝酸 NO_3^- 、硫酸 SO_4^{2-} と優先順位が決まっております。硝酸が枯渇しない限りは硫酸還元菌の活性は上がり、硫化水素が発生することは殆んどありません。

しかし、脱窒を行う上でどの時点で硝酸が枯渇したのかを把握することは困難であり、嫌気状態を放置すれば必ず最終的に硫酸還元菌の活躍の場が与えられてしまうのです。海水での脱窒を試みた時、オンサイトで硝酸の残留濃度を把握しながら、硝酸還元から硫酸還元へと呼吸のステージが移行するタイミングを見極めることは極めて困難なのです。

◆ ハードル 2：栄養剤の選定

工場の排水処理などの脱窒に良く用いられるのがメタノールです。しかし、このようなアルコール類を海水魚の飼育水に混ぜるわけにはいきません。あらゆる有機物は脱窒菌の栄養剤と成り得ますが、硝酸が残っているうちはこれを消費させるために栄養剤を枯渇させてはいけませんので、必然的に過剰に加えることとなります。いかなる有機物であっても、硝酸の蓄積速度よりも脱窒速度を上回らせるような与え方をすれば飼育水の有機汚染は加速度的に早くなり、本末転倒な話になってしまいます。

このような観点から、閉鎖性養魚において、液体の有機物で脱窒を行うことは不可能に等しいと考えられるのです。

では固体の有機物はどうでしょう？セルロースなどがすぐに思い浮かびますが、分解性が良すぎてすぐに飼育水を濁らせてしまいます。生分解ポリマーなどは水中に放置しただけですぐに分解が起こらないので適していますが、デンプンなどを原料とする比較的分解性の高いものは元々高分子であってもすぐに分子量が小さくなって濁りの原因

になるし、小さな分子量の有機物を摂取する硫酸還元菌を活性化するという弊害も起こるのです。

このように、硝酸還元菌が適度に分解でき、硫酸還元菌が分解できない分子量で、水を濁らせない固形の有機物。しかも魚に有害ではなく、養殖に使うなら人体にも有害であってはならない……。探し出すだけでも気の遠くなるような話です。

◆ ハードル3：嫌気条件と温度条件

仮にハードルの1と2がクリアできたとします。しかし、脱窒を起こす条件に完全な嫌気状態は必須です。微好気であっても脱窒活性は極端に低下します。飼育水槽はできるだけ溶存酸素(DO)濃度が高いことが望ましく、脱窒は嫌気、この相反する条件を一つの閉鎖系で作りに出すことは非常に難しいと言えます。これは流量調節だけで解決できるような問題でもありません。

また、脱窒の温度活性は30℃以下だと極端に低下しますので、飼育水との温度差も大きな壁となります。閉鎖系の一部に組み込む、という発想ではこの二つの条件をクリアすることは極めて困難であると言わざるを得ません。

<ハードルを越えて完成したオーシャンクリーナーN2> 特開 2010-88307

ハードルが複数ある上に、その一つ一つが高いのでクリアすることは容易ではありませんでしたが、それらをどのように解決したのかをご紹介します。

◆ 硝酸還元ステージの終了を把握する

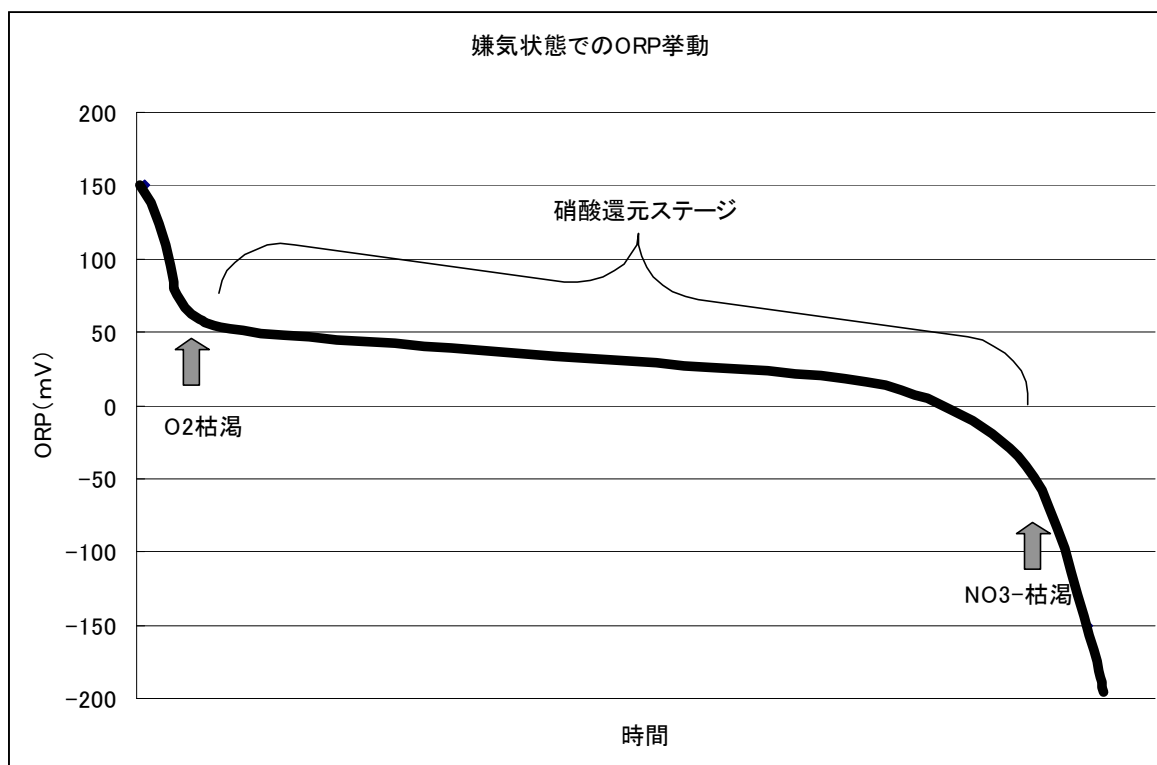
酸素および被還元物質である硝酸、硫酸の存在の有無はORP(酸化還元電位)に大きな影響を与えます。我々は酸化物質の存在とORPの関係に目をつけ、ORPの挙動によって硝酸還元ステージの完了を見極められないかと考えました。

バクテリアの存在する好気水に有機物を与えて放置すると容易に嫌気化し、短時間うちにORPは-400~500mV以下まで低下し、そのままほぼ横ばいとなります。その時の水は「卵の腐った」という表現が当てはまらないほどの悪臭を放っていますが、臭いの元の殆んどは硫化水素です。硫酸が枯渇すると、ORPの減少はほぼ収まり、硫酸還元ステージが終了したことを知らせてくれます。

ここまでの過程において、バクテリアの酸素源として酸素、硝酸についてもメインで消費されるステージが必ずあります。各ステージにおける酸化物質の消費速度とORPの挙動には大きな特徴があり、硝酸枯渇のポイントは再現性のある波形となって現れます。このときのORPの値は元々の飼育水の水質にもよるので一定した値で

はありませんが、大体-50~250mVとなります。

このように条件によって硝酸還元ステージ終了の ORP 値は大きな幅があるので、値だけで制御すると必ず失敗します。1 スパンの ORP 全体波形の中のどこのポイントが硝酸枯渇のポイントなのかを演算して制御する必要があります。我々は従来からのエンジニアリングの技術を活かし、その演算プログラムを制御に組み込むことで ORP による自動制御を可能にしました。



*各ステージが明らかに区別できる ORP 波形が現れるような条件作りが重要で、この波形の中の硝酸枯渇ポイントを、1 スパンごとに微妙に変化する波形から演算してポイント設定し、その ORP 値で制御を行う。

◆ 硫化水素、濁りを発生させないために

硫化水素を発生させないポイントは2つあって、一つは前述のステージ終了見極め、もう一つは脱窒菌の栄養源となる有機物です。植物油系ポリマーを原料とする弊社開発の「バイオネット」は脱窒菌の栄養剤としては最適なもので、主に脱窒菌の活性を高め、硫酸還元が非常に起こり難い分子構造を持ちます。なおかつ水を濁らせずに反応を進めてくれる理想的なポリマーです。

生分解ポリマーの種類は、天然由来のものはデンプン系、植物油系、乳酸系などがあり、石油由来ではPBS(ポリブチレンサクシネート)などが代表的で、各主成分のアロイ(混合物)などもあります。細かく分けると色々な種類がありますが、バイオマス製品としてバイオベース濃度*が高く、人や魚や環境に安心して使用できるポリ

マーは限定的といえるでしょう。バイオネットの原料はバイオベース試験*によってその70%が再生可能な植物資源だと認められています。

バイオネットは脱窒目的に使用するには素晴らしいものですが、本来生分解ポリマーの用途は、日本では農業用フィルムやポリ袋が殆んどなので、我々が求めるような性能は通常のユーザーには全く関係がありません。そのような生分解ポリマー市場の中で、特殊な脱窒という目的で見合ったサンプルを探し出すのは大変な労力を要しましたが、再三の試験を重ねた結果、脱窒性能でこれに優るポリマーは無いのではないかと考えています。

* バイオベース試験とは、アメリカ政府が認証した BETA ANALYTIC 社による ASTM D6866 という試験法で製品中の再生可能炭素の濃度を測定するものです。バイオベース濃度は化石燃料に含まれない放射性炭素 C14 の含有量で決定されます。

主成分	一般分解性	脱窒活性	硫化水素の危険	水の濁り
デンプン	◎	◎	×	×
バイオネット (植物油)	△	◎	◎	◎
乳酸	×	×	◎	◎
市販脱窒剤	◎	○	×	×
石油	△	○	○	○

* ポリマーの評価試験は上表よりも多くの種類について行っており、表中の評価は各主成分の平均的な結果です。

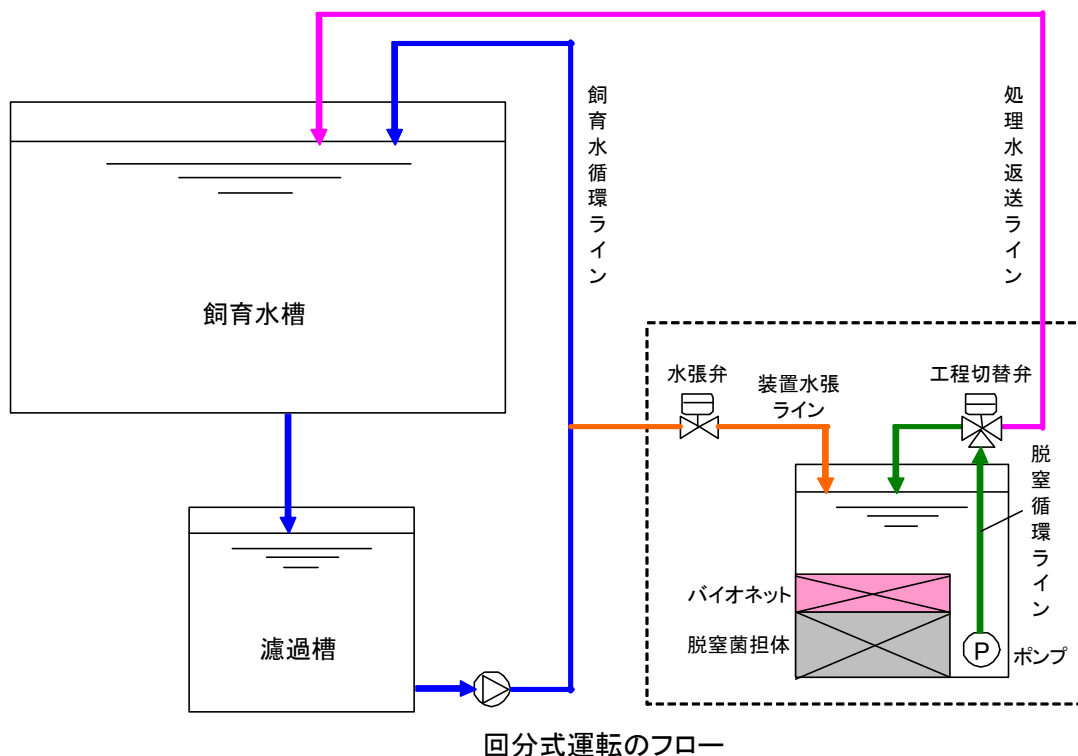
◆ 完全嫌気と最適温度

DO も水温も全く条件が異なる飼育槽の循環系の中で、流通式の脱窒が成り立つはずがないことは経験的に学びました。たとえ脱窒現象が起こったとしても、それはほんの一部に見られるものであり、全体の硝酸濃度を順調に低下させるような性能は確保できないと考えられます。

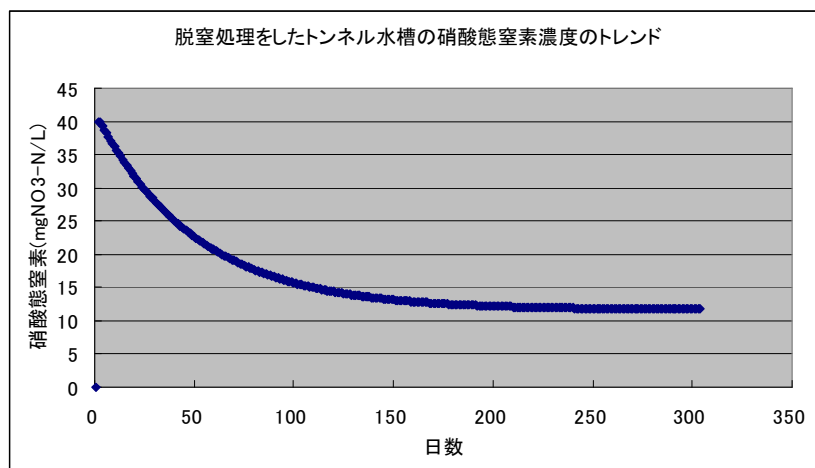
その答えは「隔離」することにより、冷たい好気と暖かい嫌気、全く相反する2者は分けて考える必要があります。好気水を連続的に流通させて脱窒に最適な条件を作り出せるはずがありませんから。

その発想は、工場の排水処理などで見られる「回分式処理」です。一定量を飼育循環系から取り分け、条件を整えて速やかに硝酸を除去し、水を戻して次の飼育水を再び取り込む。これを際限なく繰り返すことで全体の硝酸濃度を低下させていくという手法です。1回の回分量を飼育循環系全体の10%以内に収めれば、脱窒完了した水を戻した時の温度変化も1~2℃程度に収めることができ、回分量が少なくても回数を

多くすることで硝酸濃度を確実に減らすことができます。



これはシミュレーションすることでも明らかであり、下記のような条件でも実際に下グラフのように硝酸濃度は減少していきます。



<硝酸態窒素トレンドシミュレーション>

- * 飼育循環系の保有水量：500m³
- * 初期濃度：40 mgNO₃-N/L に設定
- * 1日あたりの濃度上昇：0.7 mgNO₃-N/L
- * 1回分のサイクル時間：8時間
- * 回分槽の有効水量：5m³ (1回分入換量)

理屈としては簡単なようですが、これを自動で制御するには多くのノウハウが必要になります。総合水処理を長年手掛けてきたエンジニアリングのノウハウがここに生かされています。

<さいごに>

自動脱窒装置「オーシャンクリーナーN2」はこのようにして誕生しました。脱窒における微生物の重要性、その学術的バックグラウンドに基づいた数々の検証試験、素晴らしい素材との出会い、そしてエンジニアリングのノウハウ、これらの全てが融合してこそ、本開発がここまで進んでこられたのだと強く感じています。

この実践的な脱窒技術が閉鎖性養魚を手掛けるあらゆる産業に普及し、貢献できることを願ってやみません。