

光触媒装置と炭素繊維を用いた稚亀養殖排水の処理

木幡 進^{*1}, 工藤加奈¹, 種村公平¹, 井山裕文², 吉田修二³, 下田誠³, 服部守男⁴

¹八代工業高等専門学校生物工学科, ²機械電気工学科, ³技術室
(〒866-8501 八代市平山新町 2627) *kohata@as.yatsushiro-nct.ac.jp

⁴(有)服部エスエスティー (〒867-0068 水俣市浜松町 5 番 98 号)

Treatment of Drainage from the Cultivation of Soft-Shell Turtles Using Prototype Photo-catalytic Devices and Carbon Fiber

Susumu KOHATA¹, Kana KUDOH¹, Kohei TANEMURA¹,
Hiroyuki IYAMA², Syuji YOSHIDA³, Makoto SHIMODA³

¹Department of Bioengineering, ²Department of Mechanical and Electrical Engineering, ³Technical Staff Room,
Yatsushiro National College of Technology (Hirayama-shinmachi, Yatsushiro, Kumamoto 866-8501, Japan)

Morio HATTORI⁴

Hattori SST Ltd. Co. (Hamamatsucho, Minamata, Kumamoto 867-0068, Japan)

(Received April 15, 2009; Accepted May 8, 2009)

Abstract

A TiO₂ photo-catalyst drainage device was evaluated for its ability, in conjunction with carbon fiber injection, to purify waste fluid resulting from a soft-shelled turtle breeding system that utilizes hot spring water. When 34 L of cultured drainage was treated by one photo-catalyst device in a laboratory for 24 hours, the chemical oxygen demand (COD) was reduced by 1 ppm. Similarly, when 600 L was treated by two photo-catalyst devices in a processing tank of drainage for 115 hours, the COD was reduced by 0.5 ppm. In both drainage processes, it was confirmed that the photo-catalyst oxidized NH₄⁺ into NO₂⁻ and then into NO₃⁻. Upon carbon fiber injection, the flock was adsorbed by the fiber in a short time, and the total phosphorus and nitrogen concentrations declined. As a result, the water quality of the drainage processing tank was within the guidelines of both the national government and Kumamoto prefecture.

Keywords: Soft-shelled turtle breeding, TiO₂, Photo-catalyst, Carbon fiber

1. 緒言

亀(スッポン)は水温 15℃以下で冬眠する。現行の養殖方法では、冬眠時間も含め成亀(重量 700g 程度)まで 3 年余の期間が必要である[1-3]。この冬眠期間を省くことで成亀までの期間を最大 2 年に短縮することができる。

そこで、温泉水を利用して稚亀(ちべつ)を冬眠させずに養殖し、成亀までの期間を短縮させ、養殖原価の低減や養殖事業の地域への普及を目指して、「温泉水等を利用した稚亀飼育システムの研究開発」事業に取り組んだ。この養殖排水には残餌や排泄物に由来する有機物、リン、窒素、

アンモニウムイオンなどの水質汚濁物質が含まれるため、排水処理が必要である。

本研究では、光触媒と炭素繊維に着目して排水処理を行った結果を報告する。TiO₂光触媒は、光（主に紫外線）を受けて酸化触媒として作用する触媒であり、水中の有機化合物、アンモニア、菌類、ウイルスなどの酸化分解、殺菌ができることから、排水処理へ利用されている[4]。しかし、アンモニウムイオンは、光触媒の酸化により亜硝酸イオンを経て硝酸イオンまで変換できるが、硝酸イオンは光触媒で除去できないため脱窒処理を行う必要がある。一方、炭素繊維は繊維上に細菌やバクテリアを固定し、汚れを吸着分解することから、有機物、全リン、全窒素の濃度の減少が期待できる。炭素繊維上に微生物が固定されれば、繊維表面の好気状態部分では有機物の分解が、繊維内部の嫌気状態部分では脱窒処理が可能となる[5]。

2. 実験

2. 1 光触媒を利用した排水処理装置の試作

図1に試作したTiO₂光触媒処理装置(W50×D20×H90cm, 三段槽式)の概念図を示す。

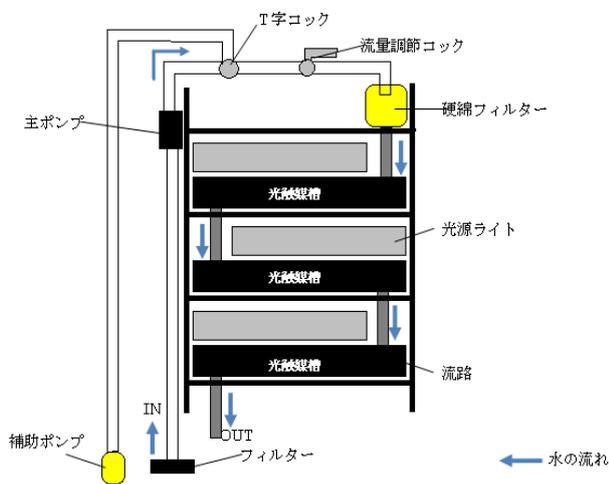


図1 光触媒排水処理装置の概略図

光触媒装置には、図2に示す市販の光触媒セラミックフィルター（㈱光触媒研究所製、4×12×1cm、酸化チタン光触媒ゾル PS0921 塗布）を槽の各段に2枚ずつ設置（光触媒1台あたりの全面積288cm²）し、光源には8WのUVラ

ンプ（波長253.7nm、紫外線強度75μW/cm²）を1段あたり2本設置した。また、光触媒表面と処理排水の液面高さが最適となるよう流量調節コックを取り付け、流量を調節可能にした。

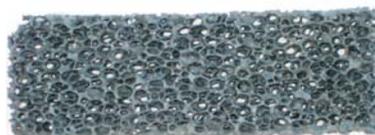


図2 用いた光触媒セラミックフィルター

このような循環式の光触媒装置を3台試作し、1台は実験室に、残りの2台は熊本県水俣市の湯の鶴地区に設けた養殖システムの現場に設置し、それらの排水処理能力の評価を行った。

2. 2 光触媒装置の処理能力

光触媒装置の処理能力を検討するため、光触媒を用いた処理と、光触媒を取り除きUVランプのみ点灯したコントロール処理との比較実験を実施した。試作した1台の排水処理装置を用いて、COD標準溶液40Lを対象に、300L/hrで循環処理した処理水を24時間毎にサンプリングし、COD値を測定して経時変化を調べた。

2. 3 稚籠養殖システム現場の養殖槽

養殖現場ではビニールハウス内に8槽の水槽（各800L：A1～A4、B1～B4）を設置して稚籠の飼育を行った（図3、図4）。養殖は平成19年8月～平成20年8月の期間に実施した。

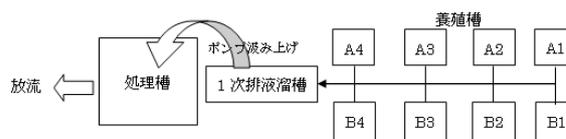


図3 養殖槽と排水処理システム



図4 養殖現場（水俣市湯の鶴地区）

水槽A, Bは餌の種類による試験区で, A槽では植物性タンパク質と桑葉を主成分とする餌を試験的に投与し, B槽では市販の鼈養殖用餌を投与した. 養殖槽へはA槽で平均48匹ずつ計194匹, B槽で平均65匹ずつ計261匹の稚鼈(計455匹)を投入し, 鼈重量の3%の餌を1日に2回与えた. 養殖水槽へは湯の鶴温泉の温泉水を供給水とし, 水道水および太陽熱温水器, 投げ込みヒーター等で水温を $29 \pm 2^{\circ}\text{C}$ に調整した. 投入時の稚鼈の体重平均値は, A槽(約53g), B槽(約61g)であった. また, 養殖試験期間終了時の個体体重平均値は, A槽(約487g), B槽(約589g)で, 死鼈数および不明鼈数を除いた生存鼈数は, A槽(94匹), B槽(118匹)であった. A槽とB槽の試験区での個体の平均体重には有意差が認められ, B槽が優位であったことから, 本研究で試験的に開発した餌は鼈の養殖用としては十分な餌ではなかった. 飼育末期の鼈(B槽で養殖)の写真を図5に示す.



図5 飼育中の鼈

これらの養殖槽からのオーバーフロー水を, 一旦, 1次排水溜槽にプールし, 約20分のインターバルで1分間作動する排水ポンプで処理槽(約600L)に汲み上げ, 光触媒装置2台で処理を行った. 処理後の排水は, 排水ポンプを用いて347L/hr(8.3 m^3 /day)で最終放流した.

2. 4 養殖現場での実排水の処理

試作した光触媒排水処理装置2台を処理槽に設置して, 120L/hrで循環処理した(図6).



図6 処理槽に設置した光触媒排水処理装置(2台)

2. 5 水質の分析

2. 5. 1 分析法

デジタルパックテスト・マルチ(共立理化学研究所製DPM-MT)を用いて, 全リン(酸性ペルオキシ二硫酸カリウム-紫外線分解とモリブデン青吸光度法), 全窒素(アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム-紫外線分解と還元-ナフチルエチレンジアミン吸光度法), アンモニウムイオン NH_4^+ (インドフェノール青法), 亜硝酸イオン NO_2^- (ナフチルエチレンジアミン法), 硝酸イオン NO_3^- (還元とナフチルエチレンジアミン法)の濃度を測定した. また, TOCについては全有機体炭素計(島津製作所, TOC-V_E)を用い, CODは過マンガン酸カリウム法により測定した.

2. 5. 2 実験室での光触媒装置の性能評価

実験室に設置した1台の排水処理装置により, 1次排水液溜槽から採取した排水34Lを循環処理した. 循環流量

は 300L/hr に設定した (流路内で光触媒上面と排水高さが最適となるように調整)。この処理水を 24 時間毎にサンプリングし、全リン、全窒素、TOC、COD、アンモニウムイオン、亜硝酸イオン、硝酸イオンの濃度を測定し、経日変化を調べた。

2. 5. 3 養殖現場処理槽での循環処理

養殖排水の循環が定常状態となっている時期に、1 次排水溜槽と 2 台の光触媒装置を設置している処理槽から検水を採取し、全リン、全窒素、COD、アンモニウムイオン、亜硝酸イオン、硝酸イオンの濃度を測定した。

2. 6 発生フロックの性状

残餌や排泄物から発生するフロックについての性状を調べるため、1 次排水溜槽へ流入するオーバーフロー水中のフロックを 6 日間捕集し、その重量を測定した。また、捕集したフロックの沈降体積と、そのフロックの乾燥重量から汚泥容積指標 (SVI 値 : Sludge volume index) を算定した。SVI は沈降体積/乾燥重量で求められ、SVI 値が 200 以下である場合は凝集が困難とされている [3]。

2. 7 炭素繊維の投入効果

1 次排水溜槽及び処理槽に炭素繊維 (図 7、アクア・クリーン協会製、全長 60cm) の束を吊り下げ、バイオフィルムの形成と水質を調査した。また、同様に養殖槽の一つに直接炭素繊維を設置し全リンと全窒素の分析を行った。



図 7 用いた炭素繊維

3. 結果及び考察

3. 1 光触媒装置の処理能力

3. 1. 1 実験室での COD 標準液の処理

本研究で試作した光触媒装置を用いて、光触媒を用いた処理と、光触媒を取り除き UV ランプのみ点灯したコントロール処理との比較実験として、COD 標準溶液 40 L の循環処理を行った際の COD 残存率の経時変化を図 8 に示した。

図 8 より、コントロールの UV 照射のみでも有機物の分解は進行するが、有機物の処理速度が光触媒処理よりも遅いことがわかった。なお、初発の COD 値は前者が 35.5ppm、後者が 32.5ppm であった。COD 残存率が 60% まで低減する時間は、光触媒 (UV 照射) を用いる処理では約 1 日間であるのに対し、コントロールの UV 照射のみの処理では 2 日間を要した。よって、本光触媒装置を用いた処理では、コントロールに比べ約 2 倍の有機物処理能力があると推察された。

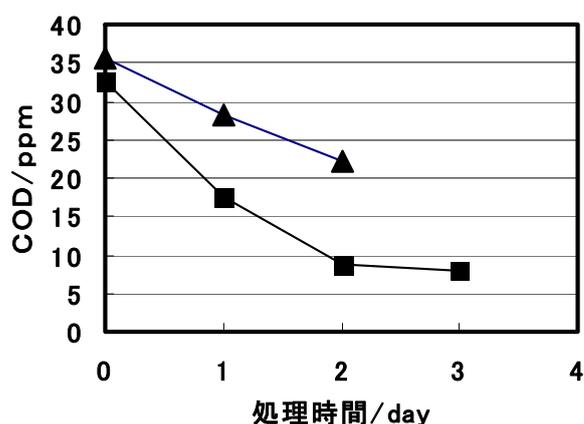


図 8 COD の経時変化 (▲: 光触媒なしコントロール, ■: 光触媒あり)

3. 1. 2 実験室での実排水の処理

3.1.1 の結果をもとに、光触媒装置 1 台による養殖排水の実験室内処理を行った (試作装置の処理能力を検証するため、UV 照射のみのコントロール実験は実施しなかった)。1 次排水溜槽中から採取した実排水 (平成 20 年 3 月採取) の処理における水質の経時変化を図 9 に示す。

COD 値は 24h 処理で 5ppm から 4ppm でほぼ一定となり、1ppm 低減していた。また、アンモニウムイオン濃度は処理 4 日目まで減少し、ほぼ消失した。アンモニウムイオン

の減少とともに、亜硝酸イオン濃度は処理開始後の3日間は増加したが、3日以降は減少に転じた。硝酸イオン濃度はそれより遅れた6日目から増加していることから、光触媒処理でアンモニウムイオンが順次酸化されたと推定される。処理開始3日目までのアンモニウムイオン濃度の減少値(約3ppm)と亜硝酸イオン濃度の増加値(約6ppm)との間、さらに処理開始3日目以降の亜硝酸イオンの減少値(約6ppm)と硝酸イオンの増加値(約3ppm)との間にはそれぞれ量論関係が認められなかったが、この傾向は再現性を示した。

その理由については明確ではないが、前者の NO_2^- の増加は、養殖排水中に含まれる餌由来のアミノ態窒素が光触媒による酸化を受けたことに起因すると示唆される。また、後者の NO_2^- の減少は、COD(有機物)が存在する条件下で、水槽の内壁等に付着した生物膜内に嫌気性ゾーンが生じ、脱窒菌による硝酸還元反応を通じて、硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元や、亜硝酸イオンから一酸化窒素や亜酸化窒素を経て脱窒に至る反応[6](下式参照)が並行して進行したものと推測された。

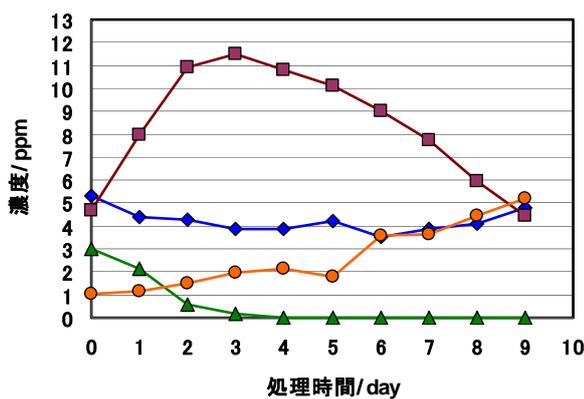


図9 実験室での養殖排水(34L)の光触媒循環処理
◆: COD, ■: NO_2^- , ▲: NH_4^+ , ●: NO_3^-

3. 1. 3 養殖現場での実排水の処理

平成20年2月に採取した1次排液溜槽排水および処理

槽の水質分析の結果を図10に示した。ポンプアップした1次排液溜槽の排水を処理槽(600L)で処理すると(4.8日間(115時間)処理に相当)、COD値は0.5ppm減少していた。アンモニウムイオン濃度は0.5ppm減少し、亜硝酸イオンは1.0ppm、硝酸イオンは0.7ppmそれぞれ増加しており、実験室での処理試験の結果(図9)と同様に、光触媒処理で酸化処理が可能であることが推察された。

なお、ビニールハウス内には自然光が入射するため、本装置の連続稼働では配管パイプ、流量調節コック、主ポンプ羽根部に藻が形成・付着し、週1回程度のメンテナンスを行わなければならない、排水処理槽および処理装置への自然光の遮光対策が必要であることもわかった。

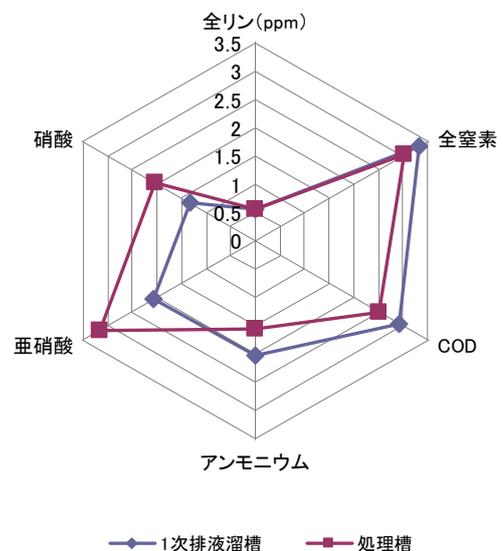


図10 1次排液溜槽と処理槽における水質(単位: ppm)

3. 2 発生フロックの性状

捕集フロックの沈降体積と乾燥重量の測定値より、汚泥容積指標SVIは53.8(mL/g)と算出され、SVI値が200以下であることから凝集性のフロック性状であると判断された[7]。

一方、6日間のフロックの回収量20.15gをもとに、8槽の養殖排水のオーバーフロー分に排出されるSS(浮遊物, Suspended solids)の試算を行ったところ、0.52(mg/L

day) となり, SS は 1mg/L 以下 (1 日当たり) であることがわかった。

3. 3 炭素繊維の投入効果

炭素繊維を投入すると数時間でフロックが付着することがわかった。図 11 は 1 次排水溜槽に炭素繊維を吊るし, 48 時間経過後の様子を示した写真で, フロックは十分に固着していた。



図 11 1 次排水溜槽の炭素繊維 (投入後 48 時間)

図 12 に 1 次排水溜槽における炭素繊維投入前と投入 9 日後の全リンおよび全窒素の濃度変化を示した。全リンは約 70%, 全窒素は約 55%の除去率であることがわかり, 炭素繊維の投入効果が認められた。

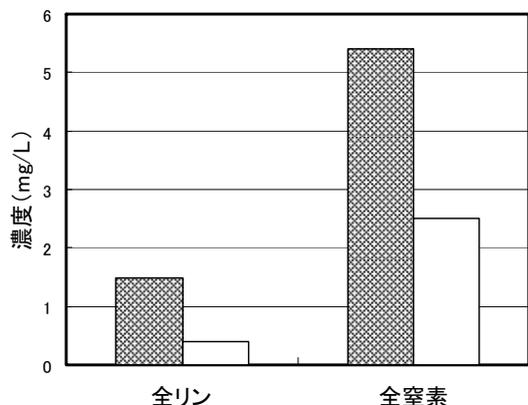
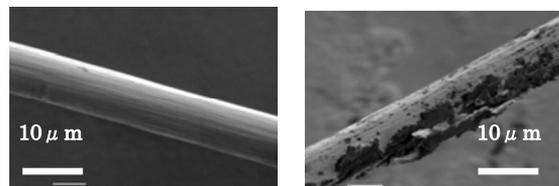


図 12 炭素繊維投入前後の変化 (1 次排水溜) (左: 投入前, 右: 投入後)

また, 使用前後の炭素繊維を電子顕微鏡で観察し比較したところ, 図 13 に示すように, 使用した炭素繊維上には付着物があった。この付着物はバイオフィームと推定され, 炭素繊維上には微生物が固定されたと考えられる。



(a) 使用前 (b) 使用后

図 13 炭素繊維の電子顕微鏡写真

4. まとめ

- 1) 処理槽 (養殖排水 600L) での光触媒装置 2 台による処理では, COD の低減 (定常で 0.5ppm 低減), アンモニウムイオンから亜硝酸イオン, さらに硝酸イオンへの酸化が確認された。
- 2) 養殖排水では, 残餌や稚鰻の排泄物等に起因したフロックが発生することが, 処理上の最大の問題点であることがわかった。フロックの性状を検討した結果, 沈降しやすいフロック (SVI 値で 53.8mL/g) であった。
- 3) 実験室での養殖排水 34L の光触媒装置 1 台による循環処理では, COD の低減 (24hr で 1ppm 低減), アンモニウムイオンから亜硝酸イオン, さらに硝酸イオンへの酸化が確認できた。
- 4) 炭素繊維を投入すると, フロックが短時間で吸着されることから, フロック凝集に有効であった。さらに時間が経過すると, バイオフィームを形成することが推察できた。全リンおよび全窒素濃度は減少傾向を示したため, 炭素繊維は脱リンおよび脱窒に有効であると判断された。
- 5) 本装置 2 台及び炭素繊維投入による排水処理槽の水質 (養殖水槽からの総放流量は 8m³/day) は, フロックの大部分を回収したとき, COD 値が 3ppm 以下, 全窒素が 3ppm 以下, 全リンが 1ppm 以下, SS が 1ppm 以下であり, 表 1 に示す, 総務府令[8] (50m³/day 以上の排水事業所に適用) および熊本県上乘せ COD 排水基

準値 (20m³/day 以上の排水事業所に適用[9]) の 20mg/L を基準に判定しても排水基準内であった。

表 1 総務府令 (排水基準, 50m³/day の事業所) の基準

項目	許容限界 (mg/L)	
	日間平均	最大
COD	120	160
全窒素	60	120
全リン	8	16
SS	150	200

5. 展望

本養殖システムの飼育規模で放流する養殖排水量 (8 m³/day) に対して, 試作した光触媒装置の 2 台による処理能力は不足していると考えられることから, さらに, 処理効率を向上するためには, 1 台あたりの多段槽を増やす, 排水の滞留時間を長くする, 光触媒面積を大きくするなど の改良が必要である。また, 閉鎖循環式の養殖システムの構築に展開できれば, 水資源の有効利用や排水量の低減の観点から, 環境への負荷の少ない養殖システムの開発に繋がると考えている。

謝辞

本研究は, 財団法人水俣・芦北地域振興財団の平成 19 年度助成金 (「温泉水等を利用した稚鰻飼育システムの研

究開発]) を受けて実施したことを記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 熊本県水産試験場, 「淡水養殖 手引き」, pp.44-50 (1983).
- 2) 新水産学会全集 16, 野村稔, 「淡水養殖技術」, pp. 312-321, (1982), 恒星社厚生閣.
- 3) 農文協特産シリーズ, 川崎義一, 「スッポン 習性と新しい養殖法」, (1981), (社) 農山漁村文化協会.
- 4) 村田逞詮, 「光触媒のすべて—光触媒の排水処理への応用—」, 工業調査会 (2003).
- 5) 排水・汚水処理技術集成, 小島昭, 「炭素繊維による排水浄化」, pp.119-129 (2007), エヌ・ティー・エス.
- 6) W. G. Zumfit, Cell biology and molecular basis of denitrification, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 61, 533-616 (1997), .
- 7) 須藤隆一, 「環境浄化のための微生物学」, pp.107-139, (1993), 講談社.
- 8) 排水・汚水処理技術集成, 小谷優佳, 「水質汚濁防止法による排水基準と有害物質の現状」, pp.29-40 (2007), エヌ・ティー・エス.
- 9) 熊本県ホームページ, 「熊本県の排水規制 (排水基準) について」, <http://www.pref.kumamoto.jp/mobile/v/index.asp>