

脱窒素反応における水素供与体であるラウリン酸の溶解特性

松本 明人¹, 高山 大輝¹, 桑山 耕太¹, 鈴木 富雄²

¹信州大学工学部, ²特定非営利活動法人 環境生態工学研究所

Solution Property of Lauric Acid as Hydrogen Donor in Denitrification

A. Matsumoto¹, D. Takayama¹, K. Kuwayama¹ & T. Suzuki²

¹Faculty of Engineering, Shinshu University & ²Nonprofit Organization Engineering Institute of Ecology

キーワード：脱窒素，ラウリン酸，水素供与体，溶解特性，全有機炭素

Keywords: Denitrification, Lauric Acid, Hydrogen Donor, Solution Property, Total Organic Carbon

1. はじめに

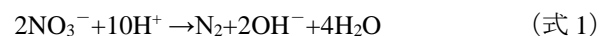
「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」は平成 11 年に地下水に関する人の健康の保護に関する環境基準として指定されて以来、環境基準超過率が最も高い項目である。環境省がとりまとめた平成 27 年度の測定結果¹⁾においても、硝酸性窒素(以下、NO₃-N と略記)及び亜硝酸性窒素(以下、NO₂-N と略記)の環境基準超過率は 3.5%であった。地下水の NO₃-N 汚染は、一度汚染されると自然に浄化されにくいという特徴をもち、未然防止が重要とされている²⁾。そして施肥量の適正化、家畜排せつ物の適正管理、生活排水や工場・事業場排水の適正処理といった対策が実施されている。

ところで長野県の一部別荘地等では、設置された浄化槽処理水の適当な放流先がない場合、処理水の土壌浸透がおこなわれている³⁾。土壌浸透では BOD やリン等の除去は期待できるものの、NO₃-N の除去は期待できないため、地下水汚染が懸念される。そこで当研究室では、土壌浸透による地下水汚染防止策として、浄化槽放流水の脱窒素処理を目的に、固形性高級脂肪酸であるラウリン酸(以下、LaOH と略記)を脱窒素反応の水素供与体として利用する処理システムの検討をおこなっている⁴⁾。研究の結果、維持管理なしで、長時間にわたり良好な窒素除去が可能である一方、脱窒素反応に伴い生成する水酸化物イオン(以下、OH⁻と略記)と LaOH が反応し、ラウリン酸イオン(以下、LaO⁻と略記)が生成され、これが処理水中に溶解し、全有機炭素(以下、TOC と略記)を増加させることが明らかになった。増加した

TOC は、二次汚染源になる可能性があるため、その対策が必要であるが、LaOH と OH⁻の反応の詳細なメカニズムについては十分に明らかにされていない。そこで本研究は、これら反応の実態を実験を通じてより詳細に明らかにし、二次汚染防止に資することを目的とした。

2. ラウリン酸による脱窒素反応

生物学的脱窒素反応は通性嫌気性従属栄養細菌により無酸素条件下でおこなわれる反応であり、その反応は次式に示すとおりである。

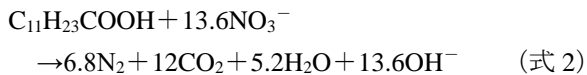


脱窒素反応における水素供与体としては、一般的にメタノールや流入汚水中の BOD 成分などが用いられる。ただし溶解性有機物を利用する場合、継続的な供給と制御が必要である。

一方、難溶性の固形性有機物を利用することにより、供給用のポンプなどを使用せず、ほぼ維持管理なしに持続的な有機物の供給が可能となり、エネルギー消費の面でも有利である。

当研究室では鈴木らの研究結果⁵⁾から生物学的脱窒素処理の水素供与体として LaOH を用いている。LaOH は炭素数 12 の飽和直鎖脂肪酸(C₁₁H₂₃COOH)であり、常温では固体である(融点 43.8°C⁶⁾)。水に難溶性(4.81mg/L 25°C⁶⁾)で、保存性にもすぐれ、また無害な物質である。

LaOH を水素供与体とする脱窒素反応は化学量論的に(式 1)から次式のように導かれる。



(式 2) で示されるように $\text{NO}_3\text{-N}$ が窒素へ還元されるにともない OH^- が生成する。そして生成した OH^- により(式 3)に示す LaOH の溶解平衡は右にずれ、 OH^- と同じモル数の LaOH が水に溶解することになる。



(式 2), (式 3) より, 13.6 モルの $\text{NO}_3\text{-N}$ の還元にともない, 1 モルの LaOH が消費されると同時に 13.6 モルの LaO^- が生成するため, トータルで 12.6 モルの LaO^- が生成することがわかる。この関係式から $\text{NO}_3\text{-N}$ 1mgN の除去にとまなう TOC 生成量を求めると 9.5mgC となる。

3. ラウリン酸の溶解特性⁷⁾

3.1 ラウリン酸の水溶解度

LaOH の水への溶解度を把握するため, 300mL の三角フラスコ内に脱炭酸水 100mL 及び LaOH 8g を入れ, スターラーを用いて 150rpm で攪拌しながら, 経時的に溶解性 TOC (燃焼酸化-赤外線式 TOC 法, 以下, 同様) を測定した。溶解性 TOC の測定に当たっては, フラスコ内の懸濁液を 10mL 採取し 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過後, そのろ液を用いた。測定時間は, 攪拌開始 1, 2, 4, 8, 24 及び 45 時間後である。実験に当たって, 三角フラスコは共栓で密閉し, 20°C のインキュベーター中で実験をおこなった。実験装置を写真 1 に示す。

実験結果を図 1 に示す。溶解性 TOC 濃度は放物線状に増加し, 24 時間後に 3.2mgC/L となり, ほぼ安定した値となった。この値は先に述べた文献値から計算される TOC (3.5mgC/L) とほぼ一致している。

3.2 ラウリン酸と KOH 溶液の反応

(式 1) で示したように脱窒素反応に伴い OH^- が生成する。生成した OH^- と LaOH は反応し, LaO^- となって溶解する。そこで LaOH と KOH を反応させ, 溶解する TOC 量を調べた。

実験では 300mL の三角フラスコに脱炭酸水 100mL および LaOH を添加し懸濁液を作製した。 LaOH 添加量を 2g, 4g, 8g と変えて実験することで, LaOH が反応に及ぼす影響について検討した。フラスコは共栓で密閉し, 懸濁液を 150rpm の回転数で 24 時間攪拌後, 溶解性 TOC 及び pH (ガラス電極法, 以下, 同様) を測定した。溶解性 TOC の測定に当た



写真 1. 実験装置

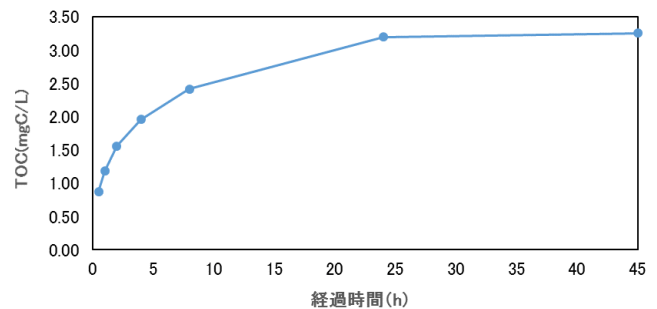


図 1. TOC の経時変化

っては, 懸濁液を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し, そのろ液を使用した。その後, 懸濁液に 2N-KOH を 10mL 添加し, 添加後は 120rpm の回転数で攪拌した。 LaOH を添加した 30 分, 1, 2, 3, 4, 及び 24 時間後にその 5mL を抜き取り溶解性 TOC 及び pH を測定し, 経時変化を把握した。これら実験も 3.1 と同じ装置を使い, 20°C のインキュベーター中で実施した。

実験結果を図 2 に示す。

LaOH 添加量 2g の場合, KOH 添加 21 分後に LaOH が完全に溶解し, 溶解性 TOC は 14,300mgC/L となり, それ以降は 13,700~14,000 mgC/L で推移した。

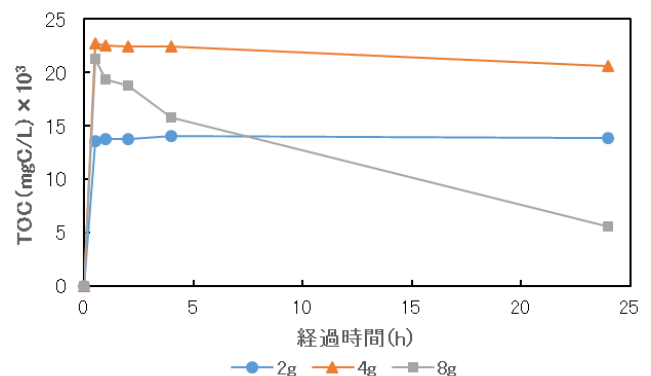


図 2. ラウリン酸各添加量での TOC 経時変化

2N-KOH 溶液 10mL と LaOH 2g が反応した際の溶解性 TOC の理論値は 14,400mgC/L であるから、ほぼ理論値どおりの測定結果が得られたと言える。pH は 21 分後に 13.1 になり、それ以降も安定した。

LaOH 添加量 4g の場合、溶解性 TOC は 30 分後に 22,700mgC/L となり以降安定したが、24 時間後は 20,600mgC/L まで低下した。2N-KOH 溶液 10mL と LaOH 4g が反応した際の溶解性 TOC の理論値は 28,800mgC/L であるから、理論値のほぼ 70%~80% 弱の測定値が得られた。LaOH 4g と 2N-KOH 溶液 10mL は理論上、完全に溶解する当量であるが、完全に溶解したことは確認できなかった。pH は 30 分後に 11.7 に上昇し、1 時間後に 10.3, 2 時間後に 9.8 となり、24 時間後は 9.5 であった。溶解性 TOC は 30 分後以降安定するものの、pH は 2 時間後まで安定していないことを考慮すると、当量の LaOH と KOH を反応させた場合、反応が安定するまでに 2 時間要すると考えられる。

LaOH 添加量 8g の場合、溶解性 TOC は 30 分後に 21,200mgC/L となり、以後、直線的に減少し、24 時間後は 5600mgC/L であった。2N-KOH 溶液 10mL と LaOH 8g が反応した際の溶解性 TOC の理論値は 28,800mgC/L であるから、30 分では理論値の約 70% 強、24 時間では理論値の約 20% の測定値になった。なお、LaOH 8g 添加した場合、実験系では KOH に対して LaOH が過剰に存在する状態である。pH は 30 分で 9.7 になり、24 時間後まで安定した。

以上のように KOH に対し LaOH が過剰に添加され、固体 LaOH が存在すると、溶解性 TOC は大きく減少し、その効果は固体 LaOH の量が多いほど大きかった。これは固体 LaOH が溶解していた LaOH (LaO⁻も含む) を析出させたためと考えられる。

3.3 固体ラウリン酸が溶解性 TOC に及ぼす影響

余剰の固体ラウリン酸により溶解している LaOH (LaO⁻も含む) を低減させる効果を検証するために、溶解性 TOC が安定したことを確認した後に LaOH を 2g 追加する検証実験を実施した。

まず 3.2 で述べた LaOH 8g 添加系について、72 時間後まで測定をおこない、溶解性 TOC 濃度が安定していることを確認したあと、新たに 2g の LaOH を添加し、溶解性 TOC の変化を見た。

実験結果を図 3 に示す。

24~72 時間後において溶解性 TOC は 5,500~5,900mgC/L で安定していたが、72 時間目に新た

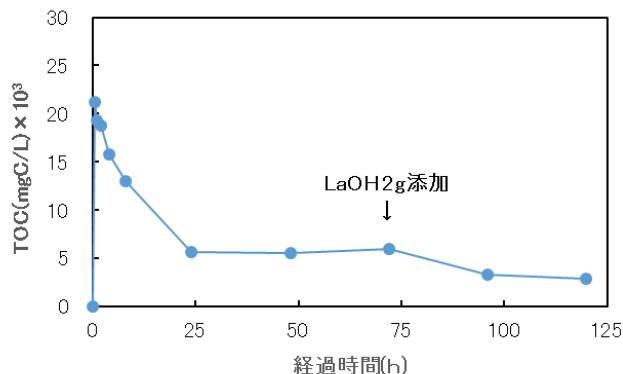


図 3. ラウリン酸析出の検討

に LaOH 2g を追加すると、TOC は 2,900 mgC/L まで急激に減少した。この結果から、3.2 で述べたとおり固体 LaOH 添加に伴う溶解性 TOC の減少が確認できた。

4. ラウリン酸を用いた脱窒素処理⁸⁾

最後にラウリン酸を流動させた反応装置にて模擬汚水を脱窒素処理し、NO₃-N 除去と TOC 生成の関係を調べた。

実験装置を写真 2 に示す。反応槽として 500mL プラスチック容器を用い、基質を反応槽上部よりローラーチューブポンプを用いて供給した。槽内水は容器底部より不織布製フィルターを付置した流出管をとおしてオーバーフローさせた後、30mL シリンジを用いた流出水貯留槽に入れ、常に最新の処理水が 25mL 程度溜まるように工夫した。そして、余分な処理水はオーバーフローさせた。実験装置は 20°C に設定したインキュベーター



写真 2. 実験装置

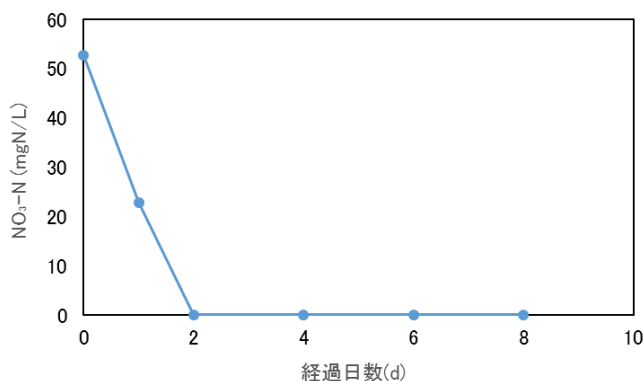


図 4. NO₃-N の経日変化

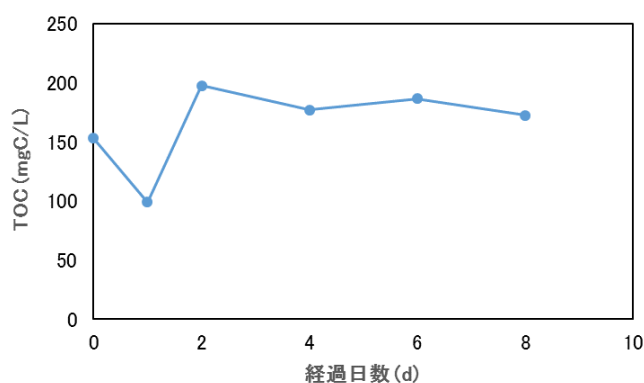


図 5. TOC の経日変化

内に設置した。なお種汚泥には長野県内の下水処理場（ステップ流入式二段硝化脱窒法）の脱窒槽から採取した汚泥を用いた。

模擬汚水は硝酸カリウムにリンや鉄分などを添加した 50mgN/L の NO₃-N 溶液である。反応槽には 15g の LaOH を添加し、槽内は攪拌子により回転数 300rpm で攪拌した。槽内水量は 240mL であり、水理的滞留時間が 1 日になるよう模擬汚水を投入した。

また分析試料は流出水貯留槽より採水した。分析項目は処理水の pH、ORP（白金電極法）、そして処理水を 0.45μm メンブランフィルターによってろ過し、そのろ液の TOC、全窒素（JIS 法による紫外吸光度法）、NO₃-N 及び NO₂-N（イオンクロマトグラフ法）である。

図 4 に流出 NO₃-N 濃度の経日変化を示す。NO₃-N は運転開始 1 日後には半分程度まで下がり、2 日以降は検出されなかった。一方、図 5 に TOC の経日変化を示す。運転開始 1 日後に 100mgC/L 程度まで減少したが、2 日後には 200mgC/L 程度まで上昇し、その後は 180mgC/L 付近で安定した。なお槽内は完全混合状態にあるため、水理的滞

留時間 1 日の 3 倍以上の運転期間を経過した時点でシーディングに用いた汚泥由来の溶解性 TOC は流出したと考えられる。

NO₃-N 50mg/L の除去にともない生成する TOC は理論的には 476mgC/L となるが、測定された TOC 180mgC/L は理論値の 40% 弱であった。その原因として、LaOH が OH⁻ に対して過剰に存在することや pH が 6.9~7.7 であることによる LaOH の析出が考えられる。

5. 結論

1. 一定量の OH⁻ に対する LaOH 添加量の違いによって反応の性質が異なることが確認された。LaOH が KOH に対して過剰に存在する場合、溶解性 TOC は理論値より減少した。これは、溶解していた LaOH (LaO⁻ を含む) が析出したことが原因だと考えられる。
2. 生物学的脱窒素反応においても、溶解性 TOC は理論値より低く、その理由は固体 LaOH の存在により、LaOH (LaO⁻ を含む) が析出したことが原因だと考えられる。

【参考文献】

1. 環境省 水・大気環境局：平成27年度 地下水質測定結果，2009。 <http://www.env.go.jp/press/files/jp/104618.pdf>
2. 環境省 水・大気環境局 土壤環境課 地下水・地盤環境室：硝酸性窒素による地下水汚染対策手法技術集，2009。 https://www.env.go.jp/water/chikasui/no3_taisaku/tech/main.pdf
3. たとえば軽井沢町の自然保護対策要綱・同取扱要領の開発等の基準の概要 http://www.env.go.jp/park/joshinetsu/intro/files/plan_6area_09.pdf
4. 松本明人：固形性高級脂肪酸を用いた土壌カラムによる脱窒素処理，用水と廃水，**57**，814~821，2015。
5. 鈴木富雄，石川儀，降旗敦海：固体脂肪酸混合土壌を用いた湛水法による硝酸性窒素の脱窒素，第36回日本水環境学会年会講演要旨集，2002。
6. Lauric Acid, Open Chemistry Database, National Institutes of Health : https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/lauric_acid.
7. 高山大輝：脱窒素反応における水素供与体であるラウリン酸と主酸化物イオンの反応，信州大学工学部卒業論文，2016。
8. 桑山耕太：流動型ラウリン酸を水素供与体に用いた

脱窒素反応におけるTOCの生成, 信州大学工学部卒業論文, 2017.

(原稿受付 2017. 3. 9)