

海水 RAS 水を対象とした電気化学的処理による難分解性有機物の除去 および副生成物の生成評価

長岡技術科学大学大学院 非会員○星野泰希

正会員 渡利高大 幡本将史 山口隆司

非会員 滝本祐也

1. はじめに

閉鎖循環型養殖 (Recirculating Aquaculture System, RAS) 水槽内では、飼料残渣、排泄物を由来とする溶存有機物 (Dissolved Organic Matter, DOM) が循環水中へ蓄積する。RAS における病原菌制御技術として、UV 照射による消毒技術が広く利用されている¹⁾。一方で、DOM には芳香族性を有する難分解性有機物や有色溶存有機物が含まれており、その蓄積は水質の悪化に加えて、UV 透過率の低下による UV 消毒効率への影響が懸念される。そのため、RAS の安定した水質管理には、循環水中に蓄積する難分解性 DOM の除去が重要である。

DOM の除去技術の一つとして電極反応による電気化学的処理が注目されている。電極反応による電解により酸化剤を生成する。特に海水では、高濃度に存在する塩化物イオンおよび臭化物イオンによって酸化剤が生成され、これらによる有機物の酸化・分解が期待できる。循環水中の DOM を酸化剤により酸化・分解し、水質維持に貢献する可能性がある。一方で、海水中の DOM 組成は電気化学的な酸化処理性能に影響する可能性があり、実際の RAS 養殖水に対する処理特性は明らかになっていない。

そこで本研究では、人工海水・フミン酸添加人工海水及び実養殖水を用いて、海水 RAS に蓄積する難分解性 DOM の電気化学的処理特性を比較評価した。

2. 実験方法

2-1. 実験装置及び運転条件

本実験では、陽極には Ti/MMO 電極、陰極には Pt 電極を用い、電極間距離を 1.0 cm とし、500 mL ビーカーに浸した。試料水はスターラーで攪拌しながら、直流電源を用い定電流 (電流密度; 5 mA/cm²) で電気化学的処理を行った。電気化学処理は 20 分を行い、そのうち 1, 3, 5, 10, 20 分の間隔で試料水を採取し、水質分析に供した。

試料水には、人工海水、フミン酸添加人工海水、実養殖水の 3 種類を用いた。人工海水は人工海水塩 (マリンアート、富田製薬) を用いて 30 g/L となるように調整し、フミン酸は終濃度を 9 mg/L になるように設定した。

2-2. 水質分析

試料水の pH と水温は、pH メーター (MM-42DP, 東亜 DKK) を用いて測定した。ORP は、ORP メーター (MM-40DP, 東亜 DKK) を用いて測定した。採取後、直ちに 0.45 μm のメンブレンフィルターを用いてろ過を行い、測定まで 4 °C で保存した。EEM は、分光蛍光光度計 (FP-8300, 日本分光) で測定した。UV254 は、芳香族性を有する溶存有機物を対象とし、紫外可視分光光度計 (Smart Spec Plus Spectrophotometer, Bio-Rad Laboratories) を用いて 254 nm における吸光度を測定した。

3. 実験結果および考察

図 1-a) および b) に、UV254 吸光度と EEM 分析の経時変化を示す。フミン酸添加人工海水および実養殖水の吸光度は処理時間の経過に伴い低下した。実養殖水では、3 から 5 分の間で減少したが、フミン酸添加人工海水は変動しなかった。フミン酸添加人工海水では、5 から 10 分の間で低下したため、フミン酸は 5 分経過後から減少されることが示された。実養殖水では、3 分から吸光度の低下が見られたため、フミン酸以外の芳香族有機化合物が分解されたと示唆された。20 分後の UV 吸光度の低減率は、フミン酸添加人工海水及び実養殖水でそれぞれ 76.5, 51.8% であり芳香族 DOM の減少が示唆された。EEM 分析において、Ex 200–450 nm, Em 200–550 nm 付近に蛍光領域が現れた。フミン酸添加人工海水は 0 分で Ex 200–250 nm, 250–300, Em 300–400 nm の領域に 2 つの蛍光ピークがあらわれた。一方、実養殖水では蛍光ピークが Ex 250–400 nm, Em 300–500 nm となり蛍光励起ピークが

高くなった。フミン様物質 (humic-like) は Ex 299–342 nm, Em 380–448 nm に関連する領域である²⁾。蛍光性 DOM の構造や存在状態の変化に伴い、実養殖水では蛍光ピークが長波長側へ推移したと示唆する。フミン酸添加人工海水と実養殖水では、処理時間の経過に伴い蛍光の低下が確認された。特に、0 から 5 分の間では Ex 200–250, 250–300 nm, Em 300–400 nm の蛍光ピークが見られなくなった。5 分から 20 分の間では、Ex 250–270 nm, Em 420–450 nm の蛍光ピークが低下した。Ex 250–270 nm, Em 420–450 nm の低下する時間は UV254 吸光度の低下と同一の時間であるため、フミン酸はピーク Ex 250–270 nm, Em 420–450 nm 付近の蛍光強度が低下したことからフミン様 DOM の蛍光特性が電気化学処理によって変化したことが示唆された。実養殖水では処理時間 0 分から 20 分の間 Ex330–360 nm, Em410–450 nm の蛍光ピーク低下が見られた。この蛍光ピークは、フルボ様有機物でみられる蛍光ピークであるため³⁾、フルボ様有機物の減少が示唆された。

図 1-c) に、処理時間に伴う ORP の挙動変化を示す。ORP は、人工海水では 59 から 56 mV と変化を示さなかったが、フミン酸添加人工海水では 263 から 523 mV へ上昇した。実養殖水においても 283 から 308 mV へわずかに上昇した。フミン酸添加人工海水では ORP が最も上昇した一方、実養殖水では ORP の上昇はわずかであった。フミン酸が酸化還元活性を有することに加え、電気化学的酸化によって腐植様物質の電子供与能および電子受容能が変化することで、ORP 挙動に関与した可能性があったと示唆される。

以上より、電気化学的処理による DOM 有機物の分解可能であることが示された。フミン酸添加人工海水と実養殖水の結果から、試料の成分組成により異なる分解挙動が示された。フミン酸添加人工海水では UV254 吸光度が 76.5 %低下したのに対し、実養殖水では 51.8%にとどまり、EEM における蛍光強度の変化も両試料で異なった。このことから、実養殖水中に存在する多様な DOM や無機成分が電気化学的酸化挙動に影響する可能性が示唆された。

4. まとめ

電気化学処理により、フミン酸添加人工海水および実養殖水の UV254 吸光度と DOM 由来の蛍光強度が

低下した。一方、その低下挙動は試料水によって異なり、実養殖水ではフミン酸添加人工海水より UV254 吸光度の低減率が低かった。以上から、海水 RAS への電気化学処理の適用においては、実養殖水中の DOM 組成や共存成分を考慮する必要があることが示唆された。今後は、副生成物の定量分析を実施し、有機物除去性能と副生成物生成の両面から処理条件の最適化を図る。

参考文献

- 1) Ben-Asher, R. and Lahav, O., *Aquaculture*, 502, 162–175 (2019).
- 2) Coble, P. G., *Marine Chemistry*, 51(4), 325–346 (1996).
- 3) Shimamura, J. et al., *J. Water Treat. Biol.*, 42(2), 79–83 (2006).

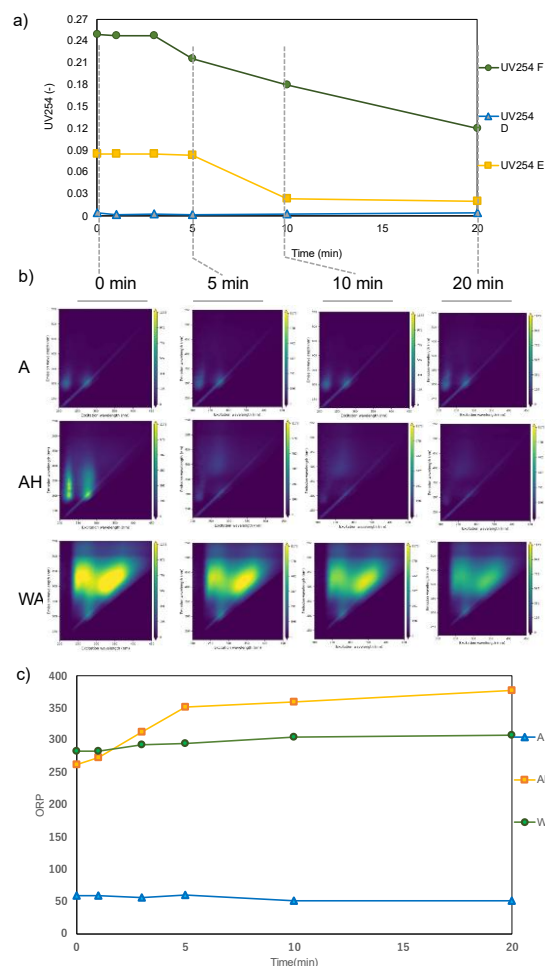


図 1. 電気化学的処理を用いた芳香族 DOM 分解能
a) : UV254 吸光度の経時変化, b) : EEM 分析の経時変化, c) : ORP の挙動変化 A: 人工海水, AH: フミン酸人工海水, WA: 実養殖水