

◆ 道路環境特集 ◆

微生物を利用した大気中の窒素酸化物除去に関する基礎実験

大城 温* 山田俊哉** 大西博文***

1. はじめに

近年、大気汚染に係る西淀川訴訟や川崎公害訴訟の和解に見られるように、自動車排出ガスによる大気汚染の対策技術の必要性が高まっているが、とりわけ窒素酸化物（以下 NO_x と表記）の除去については、大気を土壤に通して NO_x を除去する技術、酸化チタンを用いた光触媒を使い分解する技術、化学薬品に通気して吸着させる技術などの開発が実用化に向けて進められている。

しかし、それぞれの技術は効率やコスト、設置スペースなどの点でそれぞれ問題があり、それらの問題点の克服が求められている。

そのため、筆者らは土壤中から採取した微生物の働きにより、 NO_x を窒素に還元して大気を浄化する技術を開発中である。 NO_x を還元する細菌は「脱窒細菌」と呼ばれ、土壤中に一般的に存在する細菌である。この脱窒細菌を用いた NO_x 低減技術は、①光触媒による脱硝や土壤による脱硝のように、大気に広く接する設備が必要ない、②微生物は餌のみで育つので、餌の補充以外のメンテナンスがない、③自然界に存在する微生物の働きを利用し、有害な二次生成物質を排出しないという利点を持つ可能性を秘めている。

本稿では、このような可能性を秘めた、微生物を利用した NO_x 除去（以下「微生物脱硝」と表記）技術について、微生物の NO_x 還元能力と水溶液への NO_x 溶解量の向上に関する基礎的な実験とその結果を紹介する。

2. 微生物脱硝システムの概要

この微生物脱硝システムは、トンネル坑口や交差点周辺など、二酸化窒素濃度の高い（0.05～0.1ppm 程度）場所における適用を想定している。そのため、多量の自動車排出ガスを含んだ空気を処理することが可能であること、都市部など用地が限られた場所への設置が想定されることから装置の容

積が小さいか、形状をある程度フレキシブルに出来ること、有害な副産物を排出しないことなどが要求され、これらの点で他の NO_x 除去技術より優れている必要があると考える。

微生物脱硝システムの概念は以下のとおりである（図-1）。まず、プロワー等で自動車排出ガスを含んだ空気を NO_x 吸収装置に送り込み、装置内で NO_x を吸収液に NO_2^- （亜硝酸イオン）または NO_3^- （硝酸イオン）の形で溶解させる。次に、吸収液を NO_x 除去槽に流し、無酸素状態において脱窒細菌の働きにより、 NO_2^- や NO_3^- を一酸化二窒素 (N_2O) の状態を通り、窒素に還元する。吸収液は成分調整後、再び吸収装置に送る。

なお、脱窒細菌がその機能を発揮するためには、文献1)によれば、①電子受容体である窒素酸化物が存在すること、②電子供与体となる有機物が存在すること、③酸素が欠乏していること、の3条件が必要である。

このシステムは大きく、① NO_x 吸収装置と、②微生物による NO_x 除去槽とに分かれている。システムの実用化のためには、それぞれの効率の向上がカギとなると考えている。

微生物脱硝技術の開発フローは、以下のように想定している。まず①微生物脱硝システムの適用場所、適用条件、要求性能の基本的検討を行った

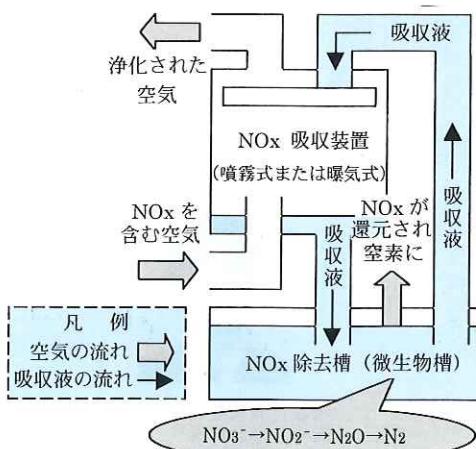


図-1 微生物脱硝システムの概念図

後、②微生物の NO_x 還元能力を測定し、基本的な特性を把握した上で、③要求性能を満たすために必要な NO_x 除去効率向上のための実験・検討を行う。④⑤までの結果を踏まえて道路沿道に微生物脱硝システムのパイロットプラントを設置し、実際の条件下で NO_x 除去実験を行い、⑤実用化に向けた課題の解決、コスト縮減等について検討を行う予定である(図-2)。

①～⑤のうち、本稿では③で行った内容を中心述べる。

3. 微生物による NO_x 還元能力

微生物脱硝技術による NO_x 還元能力を把握するために、温度・硝酸イオン(NO_3^-)濃度の条件をそれぞれ4条件ずつ設定して、微生物の NO_x 還元機能の測定実験を行った。

温度条件は、5°C、10°C、20°C、30°C、 NO_3^- 濃度は0.06mol/l、0.03mol/l、0.015mol/l、0.0075mol/lの4条件である。 NO_3^- 濃度は1lの吸収液に1ppm(幹線沿道に相当)の NO_x を通気量250l/minで1時間にわたってすべて吸収させた場合を想定したが、濃度が低すぎ脱窒速度が測定できない恐れがあったため、その100倍の濃度を最大値として決定した。

脱窒細菌培地(リン酸水素二カリウム(0.05mol/l)、リン酸二水素カリウム(0.05mol/l)、酵母エキス(0.01%)エタノール(0.5%)、蒸留水からなる)100mlを入れた三角フラスコに、脱窒細菌の培養液1mlを加え、さらに NO_3^- が設定濃度になるように硝酸ナトリウムを加えた後、窒素ガスを3分間通気して酸素を追い出し、それぞれの温度条件にセットした水槽に置き実験を行った。

実験開始後は所定の時間毎に1mlのサンプルを

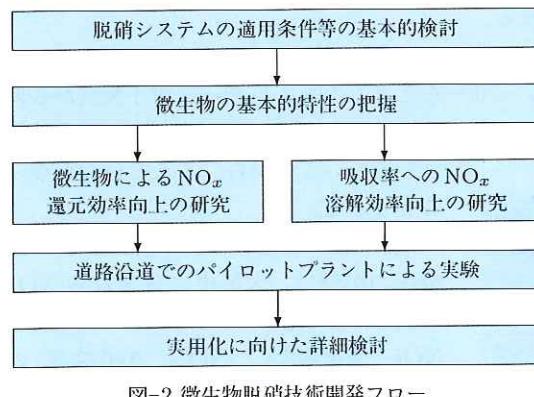


図-2 微生物脱硝技術開発フロー

採取し、サンプル中の微生物数と残存 NO_3^- 濃度の測定することにより、微生物の脱窒速度(NO_3^- の窒素への還元速度)を求めた(図-3)。

この結果から、微生物による NO_3^- の窒素への還元は温度が高い方が速く、30°Cの場合の脱窒速度は20°Cの場合の約3倍となることがわかる。10°Cの場合、当初は脱窒が起きず実験開始後200時間付近から脱窒が始まった。これは脱窒細菌が増殖し、細菌と NO_3^- が出会いうのに必要な菌体濃度(10^{11}cells/l 程度)になるのに時間を要したためと考えられる。5°Cの場合には、ほとんど脱窒が起らなかった。この結果は、温度が高い方が1菌体あたりの脱窒細菌の脱窒反応が速くなること、また脱窒細菌の増殖が速くなることの2つの要因が影響しているものと思われる。

そこで、次に菌体濃度を約30倍に高めて、菌体濃度が高ければ5°C程度の低温でも脱窒が可能か、実験を行った(図-4)。

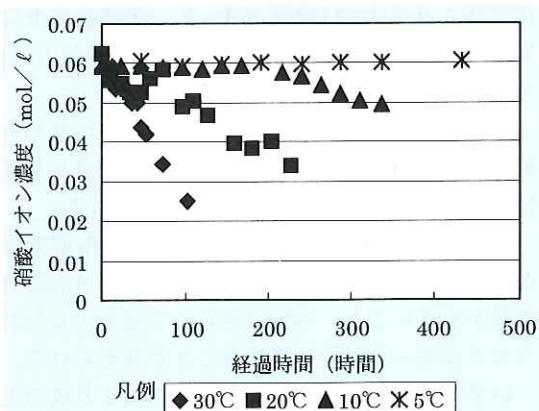


図-3 脱窒細菌による脱窒の推移(NO_3^- 初濃度0.06mol/l)

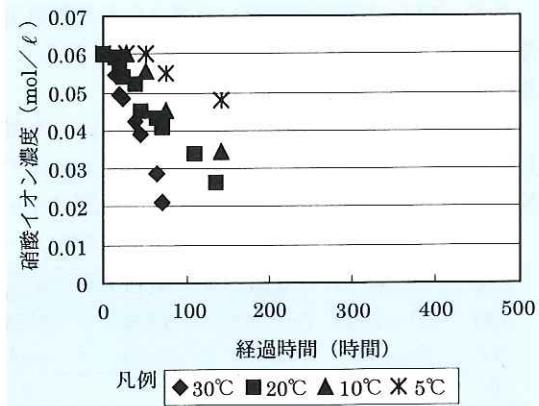


図-4 脱窒細菌高濃度時の脱窒の推移(NO_3^- 初濃度0.06mol/l)

この結果、菌体濃度を高めることにより、5°C 程度の低温の場合でも、多少緩やかながら脱窒反応が起こることが確認された。また、他の温度(10~30°C)では菌体濃度を高める前と比較して脱窒速度が1.5~2倍大きくなつた。

4. NO_x 溶解量向上のための実験概要

脱窒細菌は、直接空気中のNO_xを還元するのではなく、水溶液中に溶解した状態で還元する。そこで、いかに多くのNO_xを効率よく水溶液中に溶解させるかということがシステムとしての効率向上のために非常に重要な要因である。前項での実験では、ある程度微生物の基礎的な特性を把握できたため、次に吸収液へのNO_x溶解量について実験を行つた。

4.1 NO_x 吸収方法の検討

大気中のNO_xを吸収液に吸収させる方法としては、①NO_xを含んだ空気中に吸収液をシャワー状に降らせる方法(噴霧方式)と、②吸収液中にNO_xを含んだ空気を泡状に通す方法(曝気方式)の2種類が考えられる。

噴霧方式の利点としては、単位容積あたりの大気の可能通気流量が大きいことなど、欠点としては、NO_x吸収効率が低いことが考えられる。

曝気方式の利点としては、逆にNO_x吸収効率が高いことが挙げられ、欠点としては、可能通気流量が小さいこと、水圧に逆らって通気するためのエネルギーが余計に必要なことが考えられる。

いずれも一長一短があるため、この2方式の実験装置を使って実験を行い比較した。

4.2 基礎的なNO_x吸収実験

まず、NO_x吸収効率が高いと考えられる曝気装置を用いて、どの程度の吸収効率が得られるか、基礎的な吸収実験(実験1)を行つた。

吸収液には水道水を用い、水深50cm、内径17cmのカラム(=水量11.3ℓ)に、濃度1ppmのNO₂(二酸化窒素)を流量190ℓ/minで孔径40μm

表-1 基礎的なNO_x吸収実験(実験1)

経過時間(h)	亜硝酸イオン濃度(mol/ℓ)	硝酸イオン濃度(mol/ℓ)	NO ₂ 除去量(mol)	NO ₂ 通気量(mol)	NO ₂ 吸収率(%)
0	0	1.25×10 ⁻⁴	0	0	—
2	1.41×10 ⁻⁶	1.38×10 ⁻⁴	1.63×10 ⁻⁴	1.02×10 ⁻³	16.0
変化量	1.41×10 ⁻⁶	1.30×10 ⁻⁵	1.63×10 ⁻⁴	1.02×10 ⁻³	16.0

のガラスフィルターを通して、回転攪拌(700rpm)を行いながら、2時間通気した(=総通気NO₂量2.28×10⁻²ℓ)。

通気後、NO₂が吸収されイオン化したNO₂⁻およびNO₃⁻の吸収液中濃度を測定し、その変化量から通気したNO₂の吸収率を求めた結果、約16%であった(表-1)。

また、この結果からNO₂の吸収効率は7.2×10⁻⁶[mol/ℓ·h]となる。それに対して、図-4の脱窒効率は、最も低かった5°Cの場合でも、約1.5×10⁻⁴[mol/ℓ·h]であることから、脱窒能力に対して吸収能力が最高でも1/20程度しかないことになる。ただし、計測精度の問題からNO₂濃度1ppmでの実験を行つたが、これは道路沿道での最高地点の約10倍という高濃度であるため、道路沿道での吸収効率はさらに低下すると考えられる。

このことから、NO_xの吸収効率向上が実用化のための最優先課題であることがわかった。

4.3 吸収効率向上のための実験

NO_x吸収基礎実験の結果を受けて、NO_xの吸収効率を向上させるために、様々な吸収効率を決定する要素について、それぞれ条件を変えて吸収実験を行い、最も吸収効率の高い条件を探すこととした。

吸収効率の決定要素としては、圧力・温度・気体と吸収液の接触面積・接触時間・吸収液の化学組成などが考えられる。ここでは、それぞれの要素について吸収効率向上のための方策を検討し、吸収効率を測定した。

4.3.1 圧力の影響

圧力の影響は、吸収液と接触させる気体ものの圧力(全圧)によるものと、NOおよびNO₂の気体にしめる割合(分圧)によるものと考えられる。

しかし、全圧の影響に関する実験は、コンプレッサーなど多くのエネルギーを使う装置が必要なこと、実験装置を高圧に耐えるものとしなければならないことから、ここでは行わないこととした。

次に分圧の影響について検討を行つた。分圧の影響は、大気中に含まれるNO_xの割合によるものと、NO_x中に含まれるNO(一酸化窒素)とNO₂(二酸化窒素)の割合によるものが考えられる。つまり、

分圧の影響は NO_x 濃度による影響と NO と NO_2 の濃度比による影響と言い換えることができる。

そこで、 NO_x 濃度の影響（実験 2）と、 NO_x 中の NO と NO_2 の比の影響（実験 3）を調べるために、吸収実験を行った。実験 2 では、 NO_x はすべて NO_2 であり、気体通気量は $250\ell/\text{min}$ 、酢酸カルシウムベースの吸収液 5ℓ を循環させ、2 時間にわたって吸収させた。なお、実験 2 については噴霧方式のみ行った。

実験 2 の結果から、 NO_2 濃度が高くても吸収率には影響しないことがわかった（図-5）。つまり、吸収率は濃度に影響されないが、吸収量は濃度に比例して増加するということである。

また実験 3 の結果から、同じ NO_x 濃度でも NO_2 の割合にはほぼ直線的に吸収効率が向上することがわかった（図-6）。

これは、 NO は水に溶解しにくく、水 1ℓ に対し約 $0.003\text{mol}/\ell$ （標準状態）しか溶解しないのに対して、 NO_2 は水と反応して亜硝酸と硝酸に分解するためと考えられる。ただし、 NO は溶解度から予想される除去率より高い結果が得られているが、

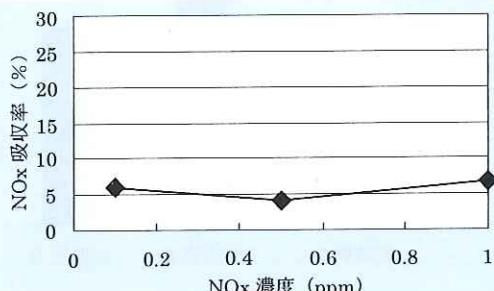


図-5 NO_x 濃度と吸収率の関係（実験 2）
* NO_x はすべて NO_2 、吸収液は酢酸カルシウムベース

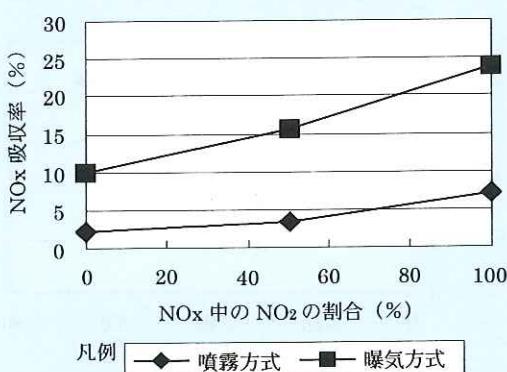


図-6 NO_x 中の NO_2 の割合と吸収率の関係（実験 3）
*吸収率は水酸化ナトリウム $1\text{g}/\ell$ 水溶液

これは気体が送り込まれる過程で NO が酸化され、 NO_2 となつたためと考えられる。

4.3.2 温度の影響

次に、温度の影響を知るために、吸収液の液温が 10°C 、 20°C 、 30°C の 3 条件で曝氣装置、噴霧装置を用いて吸収実験を行った（実験 4）。気体通気量は $250\ell/\text{min}$ 、 NO_2 濃度は 1ppm である。

その結果、曝氣装置・噴霧装置のどちらを用いても 30°C と 20°C ではほとんど差はなかったが、 10°C ではどちらも吸収率が低かった（図-7）。

その理由としては、 CO_2 の影響が考えられる。通気した空気中には NO_2 と比較して $300\sim400$ 倍の CO_2 が含まれており、液温が低いほど CO_2 のヘンリイ定数が小さくなるため、気液平衡式に従って空気中の CO_2 が多く溶解する。そのため、吸収液中の水酸化ナトリウムの多くが CO_2 と反応し、濃度が減少した水酸化ナトリウムと NO_2 の反応が起きにくくなつた可能性が考えられる。

4.3.3 接触面積・時間の影響

実験装置のカラムの中を気体が通過する間の吸収液との接触面積および接触時間は、吸収率の重要な要因と考えられる。そこで、接触面積・接触時間を増加させ、 NO_x 吸収率を上げるための方策を検討した。

噴霧方式では、気体流量による影響、噴霧液滴の大きさ、循環させる液流量、カラムへの充填物による影響について、曝氣方式では、気体流量による影響、気泡の大きさ、通気させる吸収液の水深の影響について比較実験を行い、 NO_x 吸収率の向上策を検討した。

噴霧方式での実験の結果、気体流量について

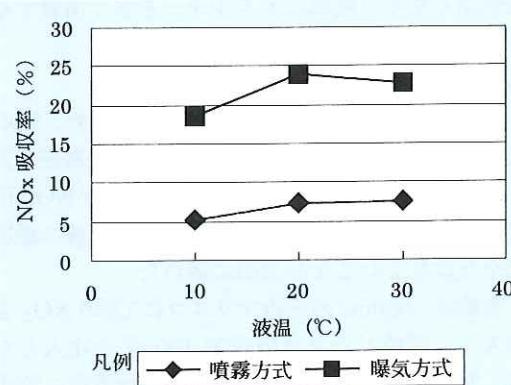


図-7 温度と NO_x 吸収率の関係（実験 4）
* NO_x はすべて NO_2 、吸収液は酢酸カルシウムベース

(実験 5) は、流量を増加させると吸収液との接触体積は増加したが、接触時間が減少するため、 NO_x 吸収率は低下した(図-8)。しかし、全体の NO_x 吸収量としては気体流量が大きいため、通気量によらないか、気体流量が大きい方がやや吸収量が大きい傾向にあった。

液滴の大きさについては、シャワーポートと液滴の大きさが表面張力等の影響により必ずしも一致しなかったため、明確な差は見いだせなかった。また、循環させる吸収液量についても、吸収液中の NO_2^- 、 NO_3^- の濃度が低いためか、明確な差が見いだせなかった。

表面積の大きい充填物により気液接触面積を増加させた場合は、充填物なし・充填物 A・充填物 B(表-2 参照)の 3 条件で吸収実験(実験 6)を行った結果、充填物のある方が吸収率は高く、また充填物 B より、充填物 A の方がわずかに高かった(図-9)。比表面積は充填物 A の方が小さいが、空隙率が大きいため、気体の流速が B と比較して小さくなり接触時間が長いことが理由として考えられる。

曝気方式の実験では、気体流量については噴霧方式の場合と同様であった(図-8)。フィルターのメッシュによる気泡の大きさの影響については、 NO_x 吸収率に明確な差は見いだせなかった。

通気させる吸収液の水深については、30cm、50cm、65cm の 3 条件で吸収実験(実験 7)を行った。水深が深い場合には吸収液に接触する時間が長くなること、水圧が高くなるため吸収液に吸収されやすくなることから、水深が深いほど吸収率が高くなっている(図-10)。ただし、水圧のために水深が深くなると曝気にエネルギーを多く消費することに注意する必要がある。

4.3.4 吸収液の化学組成の影響

NO_x 吸収液の吸収率を向上させるため、吸収液の化学組成の検討を行った。吸収液の選定条件としては、なるべくコストが低く、次の NO_x 除去槽に吸収液を送った際に、微生物の培養に悪影響を及ぼさないことを念頭に置いた。

実験は、500ml の三角フラスコに 1% の NO_2 を封入し、密栓したまま吸収液 100ml を注入した後、20 °C で 2 時間静置して行い、静置後に液中の NO_2^- 濃度、 NO_3^- 濃度を測定し、 NO_2 の吸収量を求めた(実験 8、図-11)。

表-2 充填物の概要

	充填物 A	充填物 B
材質	塩化ビニル	ポリプロピレン
比表面積	163m ² /m ³	206m ² /m ³
空隙率	97.5%	88%

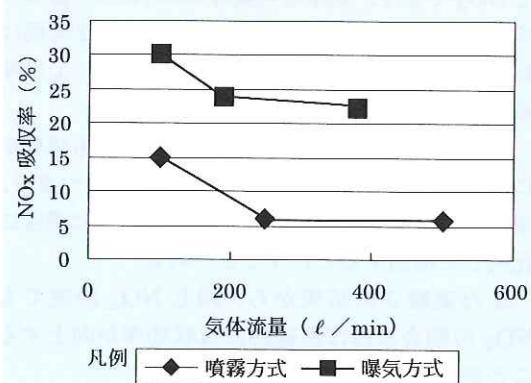


図-8 気体流量と吸収率の関係(実験 5)
*吸収液は酢酸カルシウムベースの水溶液

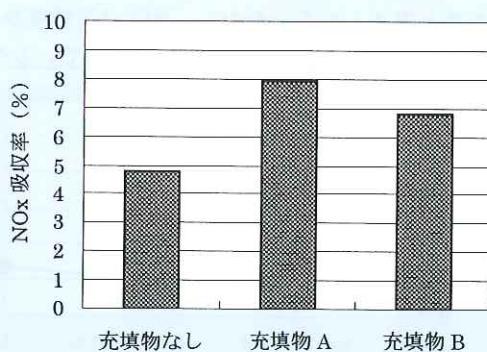


図-9 充填物の種類と吸収率の関係(実験 6)
*吸収液は酢酸カルシウムベースの水溶液

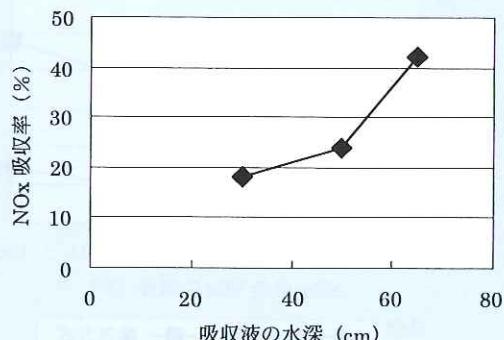


図-10 吸収液の水深と吸収率の関係(実験 7)
*吸収液は水酸化ナトリウム 1g/ℓ 水溶液

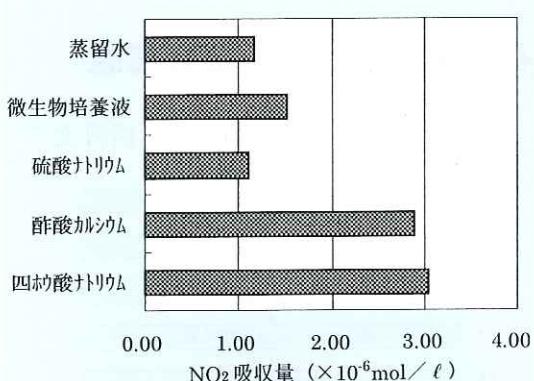


図-11 吸収液の化学組成による吸収量への影響
 *硫酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウムはいずれも 0.05 mol/l 水溶液と微生物培養液の1:1混合物
 **微生物培養液は蒸留水1lにリン酸水素ナトリウム0.5g、塩化カルシウム二水和物0.004g、硫酸マグネシウム七水和物0.05gを加えたもの

その結果、他の吸収液と比較して酢酸カルシウム水溶液と四ホウ酸ナトリウム水溶液の吸収量が大きいことがわかった。

この2種の溶液のうち、微生物の NO_x 還元反応にメタノール等の有機物が必要であり、酢酸がその代替となりうると考えられることなどから、吸収液としては酢酸カルシウム水溶液の方がより望ましいと考えられる。

5.まとめと今後の課題

一連の実験では、微生物による NO_x の還元効率の測定と吸収液への NO_x 吸収効率の向上方策の検討を行った。 NO_x の吸収・除去とともに、特に低温での効率向上が依然として課題として残っており、また、 NO_x 除去効率に比べて NO_x 吸収効率が依然として低いため、これらの点について、今後も改善のための検討を続けていく予定である。

NO_x 吸収・除去効率については、単に通気量に対する吸収率・除去率を向上させるという観点ではなく、道路沿道での大気浄化という観点で考え、単位時間・単位容積あたりの吸収量・除去量の向上を図っていく予定である。

また、今後は実験室での実験と並行して、道路沿道にパイロットプラントを設置し、実験室と比較して厳しい条件下での連続的な運転に際しての問題点を探っていきたいと考えている。

参考文献

- 1) 土壌微生物研究会編：新編土壌微生物実験法, pp215-216, 1992.



建設省土木研究所環境部
交通環境研究室研究員
Nodoka OSHIRO



同 交通環境研究室主任研究員
Toshiya YAMADA



同 交通環境研究室長
Hirofumi OHNISHI