

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4733339号
(P4733339)

(45) 発行日 平成23年7月27日(2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(51) Int.Cl.

F I

A O 1 K 63/04 (2006.01)
C O 2 F 3/34 (2006.01)A O 1 K 63/04 Z B P F
C O 2 F 3/34 1 O 1 A

請求項の数 14 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-590744 (P2002-590744)
 (86) (22) 出願日 平成14年4月24日(2002.4.24)
 (65) 公表番号 特表2004-526460 (P2004-526460A)
 (43) 公表日 平成16年9月2日(2004.9.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/004478
 (87) 国際公開番号 W02002/094015
 (87) 国際公開日 平成14年11月28日(2002.11.28)
 審査請求日 平成17年3月9日(2005.3.9)
 (31) 優先権主張番号 101 20 421.3
 (32) 優先日 平成13年4月26日(2001.4.26)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 500068119
 テトラ・ゲーエムベーハー
 T e t r a G m b H
 ドイツ連邦共和国、デー-49324 メ
 レ、ヘレントアイヒ 78
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100146031
 弁理士 柴田 明夫
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (72) 発明者 リッター, ギュンター
 ドイツ国、32257 ビュンデ、イム・
 トゥヴェーレン 11

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水槽水の脱窒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

好気的条件下での水生生物のための水からの無機窒素化合物の除去のための又は好気的条件下での水生生物のための水における無機窒素化合物の減少のための方法であって、ポリカプロラク톤を水生生物のための水に加えることを含む、方法。

【請求項 2】

無機窒素化合物が硝酸塩である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

好気性条件を維持する一方、ポリカプロラク톤を水槽の底層に導入することを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

ポリカプロラク톤を粒状材料として導入する、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

ポリカプロラク톤を水生生物のための水 100 リットルあたり 20 ~ 200 g の量で導入する、請求項 3 又は 4 記載の方法。

【請求項 6】

ポリカプロラク톤を水生生物のための水 100 リットルあたり 60 ~ 120 g の量で導入する、請求項 4 記載の方法。

【請求項 7】

底層が粒径 1 ~ 8 mm の砂利からなることを特徴とする、請求項 3 ~ 6 のいずれか記載の

方法。

【請求項 8】

底層が粒径 3 ~ 5 mm の砂利からなることを特徴とする、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

ポリカプロラク톤を粉末の形態又は粉末の懸濁液として、水生生物のための水に加えることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 10】

粉末状ポリカプロラク톤をペースト状調製物の形態で水生生物のための水に加えることを特徴とする、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

粉末状ポリカプロラク톤を 5 ~ 20 mg / 水リットルの量で水生生物のための水に加えることを特徴とする、請求項 9 又は 10 記載の方法。

【請求項 12】

粉末状ポリカプロラク톤を 10 mg / 水リットルの量で水生生物のための水に加えることを特徴とする、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

好氣的条件下での水生生物のための水からの無機窒素化合物の除去又は減少のための薬剤としてのポリカプロラク톤の使用。

【請求項 14】

無機窒素化合物が硝酸塩である、請求項 13 記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生物学的保持水から無機窒素化合物、特に硝酸塩を除去又は減少させるための、生分解性のポリマー、好ましくはポリカプロラク톤 (PCL) を含有する薬剤、及び当該薬剤の使用に関する。

【0002】

魚及び他の水生生物の毎日の給餌は、水槽保持系への有機窒素化合物の定期的導入を生じさせる。

【0003】

主に好氣的に作動するろ過系では、導入又は除去された有機窒素化合物が分解して、中間段階のアンモニア / アンモニウム及び亜硝酸塩 (これらの濃度は低いままである) によって硝酸塩を形成する。

【0004】

たいていの場合、水槽保持系における脱窒活性は硝化活性よりも相当に低いため、結果的に硝酸塩濃度は絶えず増加する。

【0005】

硝酸アニオンは魚にとってごくわずかに毒性でしかないが、それにもかかわらず、硝酸塩の増加を遅らせる又は硝酸塩濃度を低く維持するための努力が払われている。

【0006】

二次的な望ましくない作用を生じさせる、硝酸塩を減らすためのイオン交換プロセスに加えて、脱窒プロセスが使用される。脱窒は、おおよそ嫌気性条件及び分解性の炭素化合物の存在を伴う。

【0007】

硝化による硝酸塩の形成はほとんど絶え間なく起こるため、脱窒もまた、多少なりとも連続的に起こるようにすることが好都合である。毎日増加する硝酸塩の量がごく低い濃度であることは、脱窒中の大量の物質転換を省略することを可能にする。したがって、溶解させにくい生分解性の有機ポリマーが、ゆっくり反応する C 源として非常に好適である。

【0008】

今日まで、BDP (生分解性のポリマー) を使用する以下のプロセスが公知である。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

a) ポリヒドロキシブチレート (P H B) からなる粒状材料及び成形 / 付形部品を水槽の底地に配置して嫌気性分解条件を形成する。 P H B は、特殊なバクテリア種によってエネルギー保存物質として蓄積され、細胞に固定される。したがって、これは天然材料として易分解性である。他の B D P は、水槽系では使用されなかった。

【 0 0 1 0 】

b) Boley、Muellerらは、粒状 P H B 及びポリカプロラクトン (P C L) を、特殊な嫌気性反応器中、硝酸塩を分解させる限りの非常に小さな O₂ 流量 (0 . 3 ~ 0 . 5 リットル / h) しか有しない、厳しい嫌気性反応条件下に置いた。使用した粒状材料の量は、1000 リットルあたり約 280 ~ 380 g、すなわち非常に多量であった。

10

【 0 0 1 1 】

従来技術に比較して、本発明の薬剤、材料又はプロセスは、当業者にとって相当な利点及び / 又は驚くべき機能的及び機械的改善を提供する。

【 0 0 1 2 】

前述の従来技術に比較すると、ポリカプロラクトン (P C L) からなる粒状材料の使用は以下の重大な利点を提供する。

【 0 0 1 3 】

現時点では P H B の大量生産者は存在しないため、相当に良化する商業的利用可能性。

【 0 0 1 4 】

P H B は P C L よりも約 2 ~ 3 . 5 倍高価であるため、実質的な費用的利点。

20

【 0 0 1 5 】

加えて、驚くべきことに、合成化学的に製造された材料としての P C L が P H B と同様に易分解性であるということがわかった。

【 0 0 1 6 】

硝酸塩を除去する場合、P C L は、水槽条件に関する非嫌気性条件又は好気性条件下でさえ、完全に十分な硝酸塩減少をすでにもたらしているという点で、P H B と比べて驚くほど異なる分解挙動を示す。

【 0 0 1 7 】

驚くべきことに、粒状 P C L 材料を使用する場合、好気性作動条件下でこそ、嫌気性条件下よりも速やかでより効果的な硝酸塩減少が得られるということが示された。この事実は驚くべきことであり、従来技術の慣用の B D P をもってしても期待することはできない。

30

【 0 0 1 8 】

従来技術によって、硝酸塩を減らすため、P H B からなる粒状材料及び成形体を水槽の底層と混合することはすでに公知であるが、水槽系の底層における粒状 P C L 材料の使用は今日まで実施されていない。

【 0 0 1 9 】

粒状 P H B 材料を用いる実験から判明し、又は収集した結果からは、P C L (B D P として) に関しても同様な反応挙動、すなわち

a) 底における、好ましくは嫌気性条件下での脱窒による硝酸塩の分解、

40

b) おおむね嫌気性の条件の形成による脱窒の増大、促進
が予想された。

【 0 0 2 0 】

しかし、驚くべきことに、底層が粗粒状になればなるほど、底の P C L が硝酸塩をよりいっそう効果的に分解させるということがわかった。

【 0 0 2 1 】

比較試験では、水槽水 1000 リットルあたり 70 g の粒状 P C L 材料 (円ないし楕円の球体、直径約 4 mm、ポリカプロラクトン含有率 > 99 %) を、水槽中で、

a) 砂 (< 1 mm)

b) 微細な砂利 (φ 1 ~ 2 mm)

50

c) 中庸の粗さの砂利 (φ 2 ~ 3 mm)
 からなる底材料 10 ~ 20 リットルと混合し、魚によって占有され、毎日給餌を受ける水槽の硝酸塩の増加を 3 ヶ月間にわたって計測した。

【0022】

比較として、PCL で処理されない水槽を使用した。

【0023】

以下の従来技術による試験結果の等級付けは驚くべきものであり、反対の傾向が予測されていた。

【0024】

a) 砂 (φ 1 mm)

10

試験期間中、対照水槽中では硝酸塩含量が 49 mg / リットルから 128 mg / リットルに増加した。硝酸塩のわずかな減少は、PCL で処理された水槽中で見られただけであった。硝酸塩は 49 mg / リットルから 109 mg / リットルに増加した。

【0025】

b) 微細な砂利 (φ 1 ~ 2 mm)

硝酸塩分解ははるかに強力であった。

【0026】

硝酸塩濃度は、開始時の 49 mg / リットルから 74 mg / リットルに増加し、対照試験では、135 mg / リットルに増加した。

【0027】

20

c) 中庸の粗さの砂利 (φ 2 ~ 3 mm)

この場合、硝酸塩減少はよりいっそう顕著であった。

【0028】

開始時の 49 mg / リットルから、わずか 40 mg / リットルまでの硝酸塩減少を見ることができた。対照試験では、136 mg / リットルまで増加した。

【0029】

粒径 3 ~ 5 mm の砂利を用いたさらなる実験の結果、硝酸塩は、開始時の 18 mg / リットルから 3 ヶ月後に 33 mg / リットルまで増加し、一方、対照は、以下の硝酸塩濃度：18 mg / リットルから 104 mg / リットルを示した。結果的に得られた硝酸塩濃度は、それでも中庸の粗さの砂利 (φ 2 ~ 3 mm) の値に該当した。

30

【0030】

処理されていない対照水槽では、硝酸塩含量がさらに増加したのとは異なり、PCL で処理された水槽では、約 2 ~ 3 ヶ月後でも、硝酸塩含量は、PCL 投与量に依存するレベルで一定のままであった。

【0031】

直径約 4 mm の粒状 PCL 材料を微細な砂利 (φ 1 ~ 2 mm)、よりよくは中庸の粗さの砂利 (φ 2 ~ 3 mm) 又はさらに粗い砂利 (φ 3 ~ 5 mm) に混入するならば、処理された水槽中、底層混合物に依存して、種々の PCL 投与量で、3 ヶ月間に以下の硝酸塩濃度が定着する。

【0032】

40

1) 種々の底混合物、PCL 投与量：70 g / 水 100 リットル

a) 砂 (φ < 1 mm) — NO_3^- は 49 から 109 mg / リットルに増加

b) 微細な砂利 (φ 1 ~ 2 mm) — NO_3^- は 49 から 74 mg / リットルに増加

c) 中庸の粗さの砂利 (φ 2 ~ 3 mm) — NO_3^- は、一定ののち、47 ~ 27 の範囲から 40 mg / リットルに減少

d) 粗い砂利 (φ 3 ~ 5 mm) — NO_3^- は 18 から 33 mg / リットルに増加

【0033】

2. 粗い砂利 (φ 3 ~ 5 mm) を用いて、種々の PCL 投与量で 3 ヶ月後

a) PCL 0 g / 100 リットル： NO_3^- は 18 mg / リットルから 104 mg / リットルに増加

50

b) PCL 25g / 100リットル : NO_3^- は 18mg / リットルから 86mg / リットルに増加

c) PCL 50g / 100リットル : NO_3^- は 18mg / リットルから 60mg / リットルに増加

d) PCL 100g / 100リットル : NO_3^- は 18mg / リットルから 8mg / リットルに減少

【0034】

粒状PCL材料を微細ないし粗い砂利と混合することによって硝酸塩を抑制、制御及び減少させる本発明のプロセスは、水槽保持系の底混合物に粒状PCL材料を混入するだけで、非常に容易に実施することができる。

10

【0035】

適用は、6～12ヶ月ごとに繰り返すだけでよい。水が完全に通り抜ける粗い粒子の底層混合物では嫌気性条件は不要であり、そしてプロセスによっても生じず、水質に有利に作用する。その結果、嫌気性分解プロセス及び硫酸塩減少による H_2S 放出を避けることができる。

【0036】

底層混合物中に根を張る水生植物の生長は、これによってマイナスの影響を受けることはなく、それどころか、明らかに促進される。

【0037】

以下の粒状PCL材料(ϕ 約4mm)投与量、すなわち、20～200g / 水100リットル、好ましくは60～120g / 水100リットルが、微細ないし粗い砂利に混入させるのに有利であることが示された。

20

【0038】

また、PCLは嫌気性反応条件に依存しないため、好気性ろ過系における粒状PCL材料の使用が可能である。

【0039】

前述の従来技術によると、嫌気性硝酸塩分解のために、粒状PCL材料を、粒状PHB材料と混合した状態で、非常に小さな流量(0.3～0.5リットル/h)の二次流で作動する嫌気性反応器中で高い投与量(280～380g / 100リットル)で使用している。

30

【0040】

したがって、粒状PCL材料(ϕ 約4mm)を、好気性条件下、すなわち20～500リットル/hの高い流量の主流(O_2 飽和水)中のろ過チャンバ又はろ過ユニット中で有利に使用して、水槽系中の硝酸塩並びにアンモニウム及び亜硝酸塩を減らすことができるということは非常に驚くべきことであり、従来技術によっては全く予測し得ないことであった。

【0041】

しかし、流量の相当な減少が約2～4週間後ですでに確認され、ろ過機能がもはや得られなくなったため、内部フィルタのろ過チャンバ中の唯一のろ材としての粒状PCL材料の使用は不適當であることが示された。原因は、粒状物の周囲の粘着物の形成であり、これが最終的に、粘着物で凝固したPCLからなるほとんど水不浸透性の凝結したフィルタ充填物の形成を生じさせたことにある。

40

【0042】

はじめに前述の適用によって水槽水から硝酸塩を除去したが、それは、フィルタが流れを示す間に限ってであった。すなわち、約2～4週間後、前述の理由より、硝酸塩除去もまた、停止した。

【0043】

しかし、25～75容量%の砂利、好ましくは粒径2～5mmのものを添加し、それを完全に混合することによって粒状PCL材料を希釈するならば、高純度の粒状PCL材料で発生する機能的問題をもはや示さないろ材が得られる。内部フィルタのろ過チャンバを5

50

0 : 5 0 混合物で充填し、長期的挙動を観察した。ろ過効果及び硝酸塩分解は、何ヶ月もの間、問題とは無縁であった。

【 0 0 4 4 】

前述の P C L / 砂利混合物はまた、ろ材として他のろ過系、例えば外部フィルタ、ろ過チャンバ付き内部フィルタ、ポットフィルタ系などを充填するのにも適しているはずである。これらのろ過混合物の利点は以下である。

— 粘着物の結合による凝結なし

— 二重ろ過効果、すなわち、通常の生物ろ過 + 硝酸塩分解

— 硝酸塩分解が消耗したときの簡単な交換

【 0 0 4 5 】

当然、砂利の代わりに、天然物質、例えば軽石、砂岩、玄武岩など又は合成材料からなる他の市販の粒状ろ材をろ過チャンバで粒状 P C L 材料の希釈剤として使用することもできる。

【 0 0 4 6 】

高純度の粒状 P C L 材料を使用する場合の前述の問題は、フリースフィルタバッグ中で粒状 P C L 材料を使用した場合でも見られなかった。この場合、フィルタバッグは、部分的に、全容積の約 2 0 ~ 6 0 % しか充填せず、4 週ごとに取り替えた。このようなフィルタバッグを交換することは非常に容易であり、4 週間では粒状 P C L 材料のごく一部しか劣化しないため、P C L 投与量、ひいては投与量依存性の硝酸塩減少率がほぼ一定に維持される。

【 0 0 4 7 】

本発明の適用における粒状 P C L 材料の投与量は、従来技術による場合よりもかなり少ない。

【 0 0 4 8 】

実験では、2 0 ~ 4 0 g / 1 0 0 リットル、3 5 g / 1 0 0 リットルですでに硝酸塩の増加を 5 0 ~ 6 0 mg / リットルに抑制するのに十分である。より高い投与量 (1 0 0 g / 1 0 0 リットルまで) はさらに相当に効率的である。

【 0 0 4 9 】

この場合、硝酸塩に加えて、アンモニウム及び亜硝酸塩もまた、水槽保持系から効果的に除去される。

【 0 0 5 0 】

P C L 1 0 0 ~ 2 5 0 g / 1 0 0 リットルを使用すると、存在するアンモニウム及び亜硝酸塩濃度が 0 . 5 ~ 1 . 0 週のうちにほぼ 0 mg / リットルまで減少した。

【 0 0 5 1 】

硝酸塩濃度を減らすため、以下の実験を実施した。

【 0 0 5 2 】

粒状 P C L 材料を種々の投与量でフィルタ主流中の水浸透性フリースバッグに挿入した。水流量は 3 0 ~ 1 0 0 0 リットル / h、好ましくは 5 0 ~ 5 0 0 リットル / h であった。

【 0 0 5 3 】

1 0 0 リットルあたり 3 5 g、7 0 g 及び 1 0 5 g の P C L をフリースバッグに充填した。

【 0 0 5 4 】

3 ヶ月の試験期間中、以下の硝酸塩濃度が発生した。

a) 対照 (P C L 0 g / 1 0 0 リットル) — 硝酸塩 2 6 mg / リットルから 1 7 5 mg / リットルに増加

b) P C L 3 5 g / 1 0 0 リットル — 硝酸塩 2 6 mg / リットルから 6 2 mg / リットルに増加

c) P C L 7 0 g / 1 0 0 リットル — 硝酸塩 2 6 mg / リットルから 2 0 mg / リットルに減少

10

20

30

40

50

d) PCL 105g / 100リットル—硝酸塩 26mg / リットルから 12mg / リットルに減少

【0055】

占有魚に給餌することによって硝化の間に硝酸塩が絶えず形成し（比較として対照を参照）、水の状態は好気性の範囲内で一定のままであったが、硝酸塩濃度に対する効果の記録が得られた。

【0056】

硝酸塩減少法の好気特性はまた、われわれの研究では観察されない硫酸塩減少でも見いだすことができる。硫酸塩含量はすべての試験変形態様で同じように変化する。

a) 対照 (PCL 0g / 100リットル) — 113mg / リットルから 146mg / リットル

10

b) PCL 35g / 100リットル— 115mg / リットルから 144mg / リットル

c) PCL 70g / 100リットル— 115mg / リットルから 142mg / リットル

d) PCL 105g / 100リットル— 114mg / リットルから 143mg / リットル

【0057】

硝化の生物学的活性化の間に粒状PCL材料による水処理のさらなるプラスの効果が確認された。

【0058】

アンモニア及び亜硝酸塩濃度を減らす実験

PCL水槽中、アンモニア及び亜硝酸塩の最高の間濃度は、未処理の対照におけるよりもわずかに低いし明らかに低かった。

20

【0059】

NH_4^+ 及び NO_2^- 濃度の減少のプラスの二次的效果は、高めのPCL投与量で明らかに増強させることができる。

【0060】

硝酸塩減少でも使用したフリースバッグで高めのPCL投与量を使用するならば、存在する NH_4^+ 及び NO_2^- 濃度（例えば0.25mmol / リットル）を速やかにほぼ0に減らすことができ、例えば新たに設置される水槽から活性化段階中に増加した NH_4^+ 及び NO_2^- 濃度の形成を押し戻すことができる。

【0061】

これは、水生生物のための水質の実質的な改善を伴う。

30

【0062】

投与量に依存して、以下の驚くべき良好な結果を得ることができる。

a) PCL 120g / 100リットル：5.0 ~ 6.0mg / リットルの NH_4^+ 及び9.0 ~ 10.0mg / リットルの NO_2^- が1週以内に完全に除去される。

b) PCL 240g / 100リットル：5.0mg / リットルの NH_4^+ が0.5週以内にほぼ完全に除去され、12.0mg / リットルの NO_2^- が0.5 ~ 1週以内に完全に除去される。

【0063】

新たな水槽をセットする際、中間的に発生するアンモニウム及び亜硝酸塩の最大濃度に起因する、今日まで恐れられてきた魚への危険性は、PCLによる適当な処理によって解消することができる。

40

【0064】

最初の4 ~ 6週間、PCL約100 ~ 250g / 100リットル、好ましくはPCL 120 ~ 180g / 100リットルをフィルタに挿入する。

【0065】

これにより、魚を危険にさらす NH_4^+ 及び NO_2^- 濃度が安全に回避される。加えて、初期の水の中で優勢である過剰な硝酸塩濃度（例えば NO_3^- 25 ~ 100mg / リットル）もまた、この段階で速やかに減らされる。

【0066】

50

6週間後、自然な硝化は停止した。その後は、も（硝酸塩減少に使用されるような）減らしたPCL量でも、 NH_4^+ 及び NO_2^- 濃度のピークをもはや恐れることはない。

【0067】

その後、PCL投与量は、残すところの硝酸塩レベルの最小化に十分である値、例えば50～80g/100リットルまで減らすことができる。

【0068】

PCLによる水槽系の処理のさらなる効果

硝酸塩及び他の無機種（ NH_4^+ / NH_3 及び NO_2^- ）の濃度減少又は除去のための3で記載した本発明の薬剤、プロセス及び方法に加えて、水生生物を促進し、水の化学的性質を安定化させるのに貢献するさらなる効果が見られた（化学的又は生物学的に）。 10

- 1．炭酸硬度、ひいてはpH値／範囲の安定化
- 2．PCLの連続酸化（ O_2 及び／又は硝酸塩による）による CO_2 の放出
- 3．水生植物成長及び硝化の促進、並びに
- 4．リン酸塩濃度の低いし中程度の減少

【0069】

本発明の薬剤及びプロセスの応用分野

PCLの非常に良好な耐性及び非常に低い毒性により、以下の応用分野が考えられる。

- 1．家庭及び職業的な領域における水槽水（淡水及び塩水）の調製
- 2．池の水の調製
- 3．アクアテリウムの水（例えば水生のカメを飼うための）の調製 20
- 4．富栄養化した天然水の修復
- 5．水族館、動物園、集約的養魚場、エビ飼育培養における巨大な水槽、ため池、池、タンクの淡水及び塩水の調製
- 6．乳、肉、食品産業、醸造、農業（酪農養鶏）、皮革産業及び匹敵しうる廃水問題をかかえた他の産業分野からのN / アンモニアに富む廃水の調製

【0070】

一般に、すべての水から過剰な無機N化合物を除去することができる。浄化された水は、改善された水質及び有機物、並びに廃水及び環境適合性を有する。

【0071】

本発明の薬剤及びプロセスの概要 30

本発明の薬剤

有利には、純度 > 99%、約4mmの粒状ポリカプロラクトン材料を使用する。

【0072】

しかし、すべての技術的に適切な製造の変形態様、例えばPCLで製造することができる射出成形物、例えば

—球体、円柱体、立方体、矩形の平行六面体、とりわけ、平滑であるもの又は所望の内面及び外面構造を有するもの、

—押出し成形部品、例えば棒材、繊維、ウェブ、中空管及び中空プロフィル、

—吹込み成形物、例えばホース、フィルムなど

を使用することができる。 40

【0073】

本発明のプロセス

得られたPCL体は、水槽保持系の水及び他の水系で、硝酸塩、アンモニア及び亜硝酸塩濃度を減らすために本明細書で規定された投与量の詳細にしたがって使用される。

【0074】

砂利又は底一般との混合

硝酸塩含量を下げ、低く安定させるか、又は濃度を下げる場合には、粒状PCL材料の成形体を、水100リットルあたり20～200g、好ましくは水100リットルあたり60～120gの投与量で、粒径2～6mmの砂利に混入する。

【0075】

ろ過系における使用

粒状 P C L 材料の成形体を、フィルタの主流（流量 3 0 ~ 1 0 0 0 リットル / h、好ましくは 5 0 ~ 5 0 0 リットル / h）中、ろ過チャンバ、フリースバッグ、ガーゼバッグ又は他の水浸透性容器の中で使用する。

a) 硝酸塩含量を減らす場合：

水 1 0 0 リットルあたり 2 0 ~ 2 0 0 g、好ましくは水 1 0 0 リットルあたり 6 0 ~ 1 2 0

b) アンモニア、亜硝酸塩（及び硝酸塩）含量を減らす場合：

水 1 0 0 リットルあたり 5 0 ~ 1 0 0 g、好ましくは水 1 0 0 リットルあたり 1 0 0 ~ 2 5 0 g

【 0 0 7 6 】

好気性ろ過系における、底層と混合した前述の粒状 P C L 材料の使用は、一定の維持費を要し、最初の使用又はその後の投与に関して部分的に望ましくない操作を含む。

a) P C L は、微生物学的酸化プロセスによって、6 ~ 1 2 ヶ月間にわたり徐々に分解する。そこから生じる硝酸塩分解効率の低下は、後続の投与を要するが、これは一部、扱いにくい。

b) 特に、底層への後続の投与は、設置されている水槽の中では容易に達成されない。

c) 硝酸塩分解効率を維持又は修正するためには、水の硝酸塩含量を特定の間隔で、例えば月に一度計測して、硝酸塩濃度が再び上昇する場合には後続の投与によって所望の硝酸減少を維持又は増大させるべきである。

【 0 0 7 7 】

これらの取り扱いの欠点は、以下に記す代替の薬剤及びプロセスによって回避することができる。

【 0 0 7 8 】

硝酸塩減少水添加物としての P C L 粉末の使用

粒状 P C L 材料の代わりに実質的により反応性の P C L 粉末を使用し、その粉末を単に定期的投与で保持水に添加するならば、驚くべきことに、この処理が確実に投与量依存性で、かつ永久的な硝酸塩減少をもたらすということがわかった。

【 0 0 7 9 】

この場合、週 1 回の P C L 粉末の投与が完全に十分である。

【 0 0 8 0 】

水に不溶性であり、単に懸濁するだけである、保持水に加えられる P C L 粉末は、ろ過系によって部分的に吸収され、一部には底粒子（砂、砂利）の間に達して、そこで、おおむね好気性の条件下、硝酸塩減少を活性化する。結果は以下に記載する。

【 0 0 8 1 】

種々の投与量の P C L 粉末の保持水への導入

以下の量の P C L 粉末を週に一度、当該保持条件並びに平均的な植物及び魚の個体群を含む水槽に加え、水と容易に混合させる。

a) P C L 粉末 0 mg / リットル（対照）

b) P C L 粉末 5 mg / リットル

c) P C L 粉末 1 0 mg / リットル

d) P C L 粉末 2 0 mg / リットル

【 0 0 8 2 】

2 4 週の試験期間にわたり、以下の投与量依存性の硝酸塩濃度を確認した。

a) （対照）硝酸塩は 2 3 mg / リットルから 2 3 2 mg / リットルまで一定に増加。

b) （5 mg / リットル）硝酸塩は 2 2 mg / リットルから 1 2 週後に 7 4 ~ 7 6 mg / リットルまで増加、その後 2 4 週までさらなる増加なし。

c) （1 0 mg / リットル）硝酸塩は 2 2 mg / リットルから 2 4 週後に 4 3 mg / リットルまで増加。6 週後に 5 4 mg / リットルの中間最大値を達成したのち、4 3 mg / リットルまで減少。

10

20

30

40

50

d) (20 mg / リットル) 硝酸塩含量は4週後に最大38 mg / リットルを経たのち、24週後に6 mg / リットルまで減少。

【0083】

実験から、実際に適切な水1リットルあたりPCL粉末10 mgの投与量が、長期にわたり、硝酸塩含量が40 ~ 50 mg / リットル超にまで増加することを防ぐのに十分であると結論付けられた。

【0084】

本発明の新規なプロセスの有意な利点は、簡単な取り扱い(週1回、推奨量を投与するだけ)、並びに長期にわたる維持及び管理の要らない硝酸塩減少にある。

【0085】

投与量を変化させることにより、所望の持続的で安定な硝酸塩レベルを、例えば魚の個体群密度に適合させることができる。

【0086】

種々の水条件におけるPCL粉末10 mg / リットルの投与

実際に適切であるとされたPCL粉末10 mg / リットルの週投与量を、種々の保持条件下で長期試験に付した。水の炭酸硬度(KH)を変化させた。

【0087】

KH 2° dH及びKH 11° dHで以下の実験を実施した(実験の長さ—20週)。

【0088】

週に一度、PCL粉末10 mg / リットルを、水の化学的性質(KH)だけが異なる当該保持条件並びに平均的な植物及び魚の個体群の実験水槽に加え、保持水と軽く混合した。以下の硝酸塩濃度を20週の試験期間にわたって計測した。

【0089】

a) ミネラルを含まない軟水(炭酸硬度: 約2° dH)

対照(PCL粉末投与せず): 硝酸塩は2.5 mg / リットルから20週後に150 mg / リットルまで連続的に増加。

同じ10 mg / リットルのPCL投与量で、試験したPCL変形態様は、硝酸塩分解には影響のない炭酸硬度添加物の濃度だけが異なった。

変形態様A(PCL粉末10 mg / リットル): 硝酸塩含量は2.5 mg / リットルから6週後の最大25 mg / リットルを経たのち、20週後に10.5 mg / リットルまで減少。

変形態様B(PCL粉末10 mg / リットル): 硝酸塩濃度は2.4 mg / リットルから8週後に最大26 mg / リットルを経たのち、再び14.3 mg / リットルまで減少。

【0090】

b) 中程度の硬度の水道水(炭酸硬度: 約11° dH):

対照(PCL粉末投与せず): 硝酸塩は25.5 mg / リットルから20週後に170 mg / リットルまで連続的に増加。

変形態様A(PCL粉末10 mg / リットル): 硝酸塩含量はNO₃⁻ 25.4 mg / リットルから3週後に最大30 mg / リットルに増加したのち、20週後に14.3 mg / リットルまで連続的に減少。

変形態様B(PCL粉末10 mg / リットル): 硝酸塩含量はNO₃⁻ 25.4 mg / リットルから3週後に32 mg / リットルまで増加したのち、20週後に12.4 mg / リットルまで減少。

【0091】

本発明の使用、適用のタイプ

保持水中の硝酸塩減少のためのPCL粉末の使用は、種々の適用形態で実施することができる。

【0092】

a) 乾燥形態の高純度のPCL粉末。投与及び計測には計量スプーンを使用することができる。

【0093】

b) 既定の組成における P C L 粉末の水性懸濁液。従来技術にしたがって、公知の懸濁安定剤、例えば増粘ヒドロコロイドを懸濁液に加える。例：適量のキサンタン。生成物中の懸濁した P C L 粉末の量は、生成物の投与量、例えば保持水 4 リットルあたり生成物懸濁液 1 ミリリットル及び所望の P C L 粉末の投与量から決定される。

【 0 0 9 4 】

典型的な例は、1 リットルあたり P C L 粉末 4 0 g を含有する安定化された水性懸濁液である。保持水中に P C L 粉末 1 0 mg / リットルの週投与量を得るためには、水 4 リットルあたり懸濁液 1 ml を添加しなければならない。

【 0 0 9 5 】

c) さらに機能的添加物が添加されている、既定の組成の P C L 粉末の水性懸濁液。W O 0 1 / 2 1 5 3 3 に記載されている多機能液体生成物に P C L 粉末及び懸濁安定剤を加えるな場合、特に有利であることが示された。

【 0 0 9 6 】

クエン酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸第二鉄、微量元素のクエン酸錯体及びビタミン B 群、サッカロースに加えて、P C L 粉末 4 0 g / リットルを生成物溶液に加えた。P C L 粉末の添加は、W O 0 1 / 2 1 5 3 3 に記載されている多機能生成物の硝酸塩減少効果を有意に改善し、結果として、達成しうる水質を、以前に知られていない程度まで改善し、非常に良好な硝酸塩分解によって有効スペクトルを完成させる。これは、生成物を相当に改良し、水槽の水交換を長期間（6 ヶ月を超える）にわたり省くことを可能にする。

【 0 0 9 7 】

P C L 粉末に基づくプロセスの概要

1 ~ 1 0 0 mg / リットル、好ましくは 5 ~ 2 0 mg / リットルの P C L 粉末を定期的に、例えば 1 日 1 回、2 日又は 3 日に 1 回、週 1 回、2 週に 1 回、月 1 回、好ましくは週 1 回、保持水に加える。

【 0 0 9 8 】

本発明の薬剤は、P C L 粉末そのものであることもできるし、機能的及び技術的に適切であり可能である、すべての可能な P C L 粉末含有調製物、例えば

—水性懸濁液、

—他の機能的液状生成物中の懸濁液、例えば W O 0 1 / 2 1 5 3 3 に記載されているもの、

—ペースト状調製物など

を含むこともできる。

【 0 0 9 9 】

調製物は、所望の添加物、例えば懸濁安定剤、増粘剤、着色剤及び匂いのある物質並びに従来技術の物質を含有することができる。

【 0 1 0 0 】

粒状 P C L 材料の使用に関してすでに記載したように、保持系における P C L の添加、挿入はまた、硝酸塩の減少に加えて、アンモニア及び亜硝酸塩の減少をも生じさせることができる。

【 0 1 0 1 】

P C L 粉末を使用すると、アンモニア及び亜硝酸塩の対応する濃度減少が匹敵しうる効果で見られる。

【 0 1 0 2 】

この場合、増加した P C L 粉末投与量、例えば週 1 0 ~ 1 0 0 mg / リットル、好ましくは週 2 0 ~ 8 0 mg / リットルが特に有利であることが示された。

【 0 1 0 3 】

大きな表面を有するさらなる P C L 適用形態の使用

一方では比較的小さな表面を有する粒状 P C L 材料、他方ではきわめて大きな表面を有する P C L 粉末という両極端を用いての硝酸塩を減らすための前述の使用から、P C L 粉末と同じくらい大きい表面又は粉末と粒状材料との間に入る表面を有する P C L について

10

20

30

40

50

のすべての可能な適用形態が、匹敵しうる同様の効果を得るために保持系で使用するのに適しているということが明らかである。

【 0 1 0 4 】

第一の適用又は技術的に適切な製造の変形態様ですでに記載した適用形態に加えて、PCLは、硝酸塩並びにアンモニア及び亜硝酸塩の濃度を減らすために、特に大きな表面を有する他の変形態様、例えば

—フリース、繊維ウェブとして、

—種々の孔径、例えばppi 5 ~ ppi 50 のフォームとして（PCLフォームは、従来技術の慣用法によって製造）、

—大きな表面を有する材料のPCLコーティングとして、すなわち、ミネラル、有機天然、有機合成材料に被着されたPCL層として、

—薄いPCL層を微細なフォイルリーフとして多孔質材料（有機、無機）の上又は中に配置することによる、これらの材料のPCLコーティングとして、

—水槽中の、自然のものではなく、生き物でもない装飾品、例えば石、ルート、フィギュアに対する薄いPCLコーティングとして、

—プラスチックプラント、フィルタ充填物上の薄いPCLコーティングとして

保持系に使用することもできる。

【 0 1 0 5 】

薄いPCLコーティングは、例えば、材料を液状PCL（FP 60 !）に浸漬することによって製造することができる。冷却したのち、浸漬された材料がPCLフィルムを硬化させて薄い固形コーティングを形成する。

【 0 1 0 6 】

大きな表面を有する前述の適用形態でのPCLの投与量は、保持系、例えば水槽の中で水100リットルあたり1 ~ 200g、好ましくは水100リットルあたり10 ~ 100gである。

10

20

フロントページの続き

審査官 松本 隆彦

(56)参考文献 特開平10-165177(JP,A)

特開平10-165733(JP,A)

特開平06-055188(JP,A)

特開平09-205928(JP,A)

A. BOLEY, W.-R. MULLER, G. HAIDER, Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for denitrification in recirculated aquaculture systems, AQUACULTURAL ENGINEERING, 2000年, Vol.22, 75-85

副島敬道, 透過性浄化壁工法による硝酸性窒素汚染地下水の浄化, 大成建設技術研究所報, 日本, 2000年, 第33号, 71-74頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A01K 61/00-63/06

C02F 3/00-3/34