

「環境低負荷型の社会システム」  
平成 8 年度採択研究代表者

渡辺 義公

(北海道大学工学部 教授)

## 「質の利用を中心にすえた新しい都市水代謝システムの構築」

### 1. 研究実施の概要

20世紀は科学技術の進歩と人口の急増(100年で約4倍)が特徴の世紀である。その裏返しとしての環境問題も深刻化した。さらに、世界の水使用量は約11倍に増加し、世界銀行や国連の報告でも、水問題が21世紀における最大の課題であると警告している。

本研究では構造的な渇水と水質汚濁に対処できない20世紀型の一過型都市上下水道システムに代わる、質の利用を中心にすえた新しい都市水代謝システムの構想を提案し、それを構築するための要素技術の開発を行う。

本プロジェクトの主な研究テーマは、1)二元水道と下水再利用のための、分離膜を用いた精密水処理システムと凝集・高速固液分離・生物膜・分離膜を組み合わせた超高度下水処理システムの開発、2)水処理汚泥に含まれるリンのリサイクルのための機能性酵素の利用、3)水処理用新素材(吸着剤、酸化促進触媒)の開発、4)高感度水質計測システムの開発、である。

これまでに、粉末活性炭と浸漬型MF膜を組み合わせたハイブリッド膜処理システムの構築とその機能解析、MF/UF膜のファウリング機構の解明、回転平膜表面に生物膜を固定した水処理プロセスの開発、凝集沈殿による下水からのリンの回収と植物根分泌酸性フォスファターゼと有機酸による可溶化、酸性フォスファターゼの遺伝子解析、ジルコニアメソ構造体ヒ素吸着剤の製造とその吸着能の評価、ソニックスプレー噴霧器を用いたプラズマイオン源質量分析装置の試作、等の研究成果を得ている。

研究プロジェクト後半の2年で、札幌市創成川下水処理場に設置した超高度下水処理プラントを運転しながら、それに関連して開発した要素技術の有効性を確認する。

### 2. 研究実施内容

昨年度に引き続き、提案する新しい都市水代謝システムを構築するために必要な要素技術の開発を行った。更に、超高度下水処理プラントの回転平膜を用いた膜分離活性汚泥法の運転性・処理性を検討した。以下に主な研究成果をまとめる。

(1) 二元水道と下水再利用のための水処理技術

a) 溶解性有機成分除去のためのハイブリッドMF膜処理システムの運転性の改善

粉末活性炭と浸漬型MF膜ろ過装置を組み合わせたハイブリッド膜処理装置では、活性炭による主膜ファウリング物質であるフミン質の吸着によって膜透過流束の低下が抑制される。今年度は抑制効果と活性炭細孔分布の関係を検討した。その結果、高分子フミン質をほぼ100%吸着できるマクロ孔が発達した活性炭が膜ファウリングの制御に最も有効であり、提案された膜ファウリング機構を証明する結果が得られた。

b) MF/UF膜のファウリング機構を考慮した効果的前処理法

既往の研究によって、膜ファウリングを制御するには、前処理によってケキ層形成物質を除去すること、膜面に剪断力を与えて膜面へのケキ層形成物質の輸送を阻止すること、及び物理洗浄によってケキ層を剥離させることを明らかにした。今年度は凝集・沈殿の膜分離の前処理としての効果について、上江別浄水場の噴流攪拌固液分離槽と定流量中空糸UF膜ろ過装置を組み合わせた処理システムによる実験によって検討した。その結果、凝集・沈殿処理で主たるファウリング物質の高分子フミン質を除去すると、膜間差圧の上昇が著しく抑えられることを明らかにした。膜間差圧の上昇を計算する式を提案し、その有効性を証明した。また、膜面を振動することで、膜面からの粒子の逆輸送速度を大きくして、膜への付着を抑える膜ファウリング低減法を見だし、振動型膜処理装置にNF膜を装着した実験によって、提案した方法の有効性を検証した。農薬なども効果的に除去できるNF膜を特別な前処理なしに使用できれば、配水過程での水道水の高度化に応用できる。

c) 高効率固液分離槽（噴流攪拌固液分離槽、JMS）と膜分離活性汚泥法を組み合わせた超高度下水処理システム

JMSによって下水を凝集沈殿処理し、その後段で回転平膜装置による精密固液分離を行いながら、同時に膜分離槽に濃縮された微生物による有機物とアンモニア性窒素の酸化を行う超高度下水処理システムを開発した。

その結果、本システムでは滞留時間2、3時間で超高度処理水（濁度0度、DOC約4 mg/lでほとんどが生物難分解性、NH<sub>4</sub>-N 1 mg/l以下）が得られた。約8ヶ月の連続膜処理実験を行い、先に開発したスポンジ洗浄によって膜の透過性を完全に回復できることを確認した。

d) 超電導磁石を用いた高速凝集磁気分離システムの開発

超高度処理水と自然水が混合されて創出された再利用水源を合流式下水管渠からの雨水越流水による汚濁から守るために、極めてコンパクトで処理時間が

短い凝集高速大容量処理システムを開発し、その浄化機構の解明と処理効率の改善について検討している。本システムはコロイドレベル以上の微粒子の除去を行うので、原水に含まれる粒子の粒径分布がその処理性を左右する。今年度は有機性微粒子の粒径分布の異なる2種類の下水を用いて各粒径毎の除去性を調べた。凝集分離時間を3分、ポリ鉄添加量と総SSの比を0.3とした実験によって、粒径が0.1 μm以上の有機性、無機性の微粒子の98%、全リンの97%が除去された。この結果、本処理システムは雨天時のFirst Flashによって合流式下水管渠から流出する高濃度のけん濁性汚濁物を除去するのに適していることが分かる。処理に必要な電力は、20,000 m<sup>3</sup>/日の規模で0.036 kWh/m<sup>3</sup>と見積もられた。建設費は規模が10,000 m<sup>3</sup>/日以上では従来の凝集沈殿法よりも安くなると思われる。

e) 生物膜内の硝化細菌のpopulation dynamics解析

16rRNAを標的とする蛍光遺伝子プロ - プを用いたFISH (Fluorescent In Site Hybridization) 法と共焦点レ - ザ - 走査型顕微鏡による画像解析と、微小電極による生物膜内原位置における水質測定を併用して、実験前半には都市下水を供給し、後半にはアンモニアと無機炭素を主成分とする人工下水を供給して生育させた生物膜のpopulation dynamicsを解析した。そのために、新たに O<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> を生物膜内の原位置で測定できる微小電極を作製した。実験の結果、都市下水処理生物膜内では膜内にはNitrosomonas spp.とNitrospira-like bacteriaが優占種であり、人工下水処理生物膜では膜内には、prob NEU で検出されるN. marina-lineage, N. europaea-lineae, N. eutropha, N. halophila が棲息していた。これにより、生物膜内の硝化細菌は水質環境に応じて優占種を変えながら、安定した硝化反応を維持していることが分かった。微小電極による原位置でのアンモニア性、亜硝酸性、硝酸性窒素の濃度を測定して、アンモニア酸化は生物膜表層部、亜硝酸酸化はそのすぐ下層部で生じていること、原水のC/N (有機物濃度/アンモニア性窒素濃度)比が低くなるほど、アンモニア性窒素酸化域と亜硝酸性窒素酸化域が接近することを明らかにした。

(2) 水処理汚泥に含まれるリンの農業利用のための機能性酵素の活用

a) 都市下水汚泥に含有されるリン酸化合物に及ぼす分泌性酸性フォスファタ - ゼおよび有機酸の効果

高分子で凝集した下水汚泥をリン含有量の低い土壌に混ぜてリン耐性の低いビ - トを栽培し、その根圏にル - ピンが分泌した酸性フォスファタ - ゼとクエン酸を注入し、下水汚泥のリン酸質肥料効果を調べた。その結果、植物が分泌する酸性フォスファタ - ゼと有機酸は下水汚泥に含まれる各種リン酸化合物を溶出して植物に供給する機能を有しており、下水汚泥に含まれるリンを植物の

栄養としてリサイクル利用できる可能性が確認された。

b) タバコへのル - ピン根分泌酸性フォスファタ - ゼ遺伝子の導入

低リン耐性の植物であるタバコへ分泌性酸性フォスファタ - ゼをコードする遺伝子(LASAP2)を導入した。LASAP2遺伝子導入系統は現在のところ12系統得られている。そのすべてについて、酵素タンパク質(酸性フォスファタ - ゼ)合成の鋳型となるmRNAの発現を確認した。次に、遺伝子導入系統のタバコの葉から可溶性タンパク質を抽出し、等電点電気泳動を行ってから酸性フォスファタ - ゼの活性染色を行って、遺伝子導入株4系統についてはすべてLASAP2遺伝子に由来する等電点4.7の特異的な活性が検出された。これらの結果から、導入した分泌性フォスファタ - ゼ遺伝子は正常に発現されタンパク質が合成され、修飾を受けていることが明らかとなった。

(3) 水処理用新吸着剤の開発

a) ジルコニウムメゾ構造体(ZS)によるヒ素アニオンの吸着除去

先に開発したZSのカラム法によるヒ素除去特性及びその機構を検討した。ZSはカラム法による除去特性において既存の吸着剤よりもはるかに高い吸着性能を示した。破過点、及び終点におけるヒ素除去量はそれぞれ0.94 mmol/g, 1.37 mmol/gと算出された。元素分析、FT-IRの結果から、ヒ素除去は主に $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ と $\text{HSO}_4^-$ のアニオン交換を介して進行していること、交換にはZS中のOH基も関与していること、その際テンプレ - ト部が溶出していることが明らかとなった。

b) メゾ多孔体による微量農薬の吸着除去

高比表面積を有し表面改質が可能なシリカメゾ多孔体MCM-41の細孔内に有機官能基を修飾して農薬との親和性を向上させ微量農薬の吸着除去を行った。そのために、トリメチルシリル基担持量の異なるMCM41(TMS-M41)を調整し、吸着機構を検討した。その結果、TMS-M41はダイアジノン、イプロベンホス(IPB)、ベンチオカ - プは残存率1%以下まで除去した。TMS-M41の農薬除去機構を検討した結果、除去率と農薬の水に対する溶解度の間には相関がないこと、TMS-M41はSを含む農薬とlogPow値が大きい農薬に対して優れた吸着能を示すことが分かった。IPBの吸着等温線からTMS担持量を変えることでIPB吸着量を制御できることが分かり、特に高担持量では活性炭よりも高い吸着能を示した。TMS担持量とIPB平衡吸着量の関係を調べた結果、担持量が低いとTMS基の量と吸着できるIPB分子の数が比例関係にあり、担持量が1.5 group ·  $\text{nm}^{-2}$ 以上では平衡吸着量は一定となった。このことから、最適担持量が分かった。

(4) 高感度水質計測システムの開発 :

農薬一斉分析を目的とするソニックスプレ - イオン化技術搭載LC/MSを用いた

カラムスイッチング分析システムを構築した。先ず、混合サンプルを作成し一斉分析を試みた結果、10種類の農薬の分離分析が確認された。検出されたイオンは解離しないプロトン付加分子（擬分子イオン）であったため、分析精度も高かった。次に、水道水の水質基準項目中の3種類の農薬（チウラム、シマジン、チオベンカルブ）を含む8種類の農薬混合液（それぞれ10ppb）を作成し、オンライン・カラム濃縮分離分析を行った。その結果、全農薬成分が明確に分析された。さらに、オンライン・カラム濃縮を用い、水道水質基準にある3種類の農薬の検出限界を調べた結果、基準値濃度の1/10の溶液からイオンがS/N=3以上の強度で検出された。河川水に農薬を溶解させた試料でも分離分析が実現することを確認した。

また、従来の分析法では検出が困難であった親水性農薬の中で中性農薬14種類酸性農薬17種類に対して、カラムスイッチング分析システムの濃縮カラムの代わりにスチルベンゼン共重合体を用いたエムポアディスクSDB-XDを使用したシステムによって一斉分析を行い、擬分子イオン検出が濃度100-1000ppt程度で実現した。

### 3. 主な研究成果の発表（論文発表）

S. Okabe, H. Satoh and Y. Watanabe: Microbial ecology of sulfate-reducing bacteria in wastewater biofilms analyzed by microelectrodes and FISH (Fluorescent In Situ Hybridization) technique, *Water Science and Technology*, 39(7), 41-47, 1999

S. Okabe, H. Satoh and Y. Watanabe: In Situ analysis of nitrifying biofilms as determined by in situ hybridization and the use of microelectrodes, *Applied and Environmental microbiology*, 65(7), 3182-3191, 1999

ジテップ・プラシトヨシン、渡辺義公、亀田修平、但野利秋、凝集沈殿による下水中のリン回収とリン含有凝集沈殿汚泥の植物根分泌酵素・有機酸による可溶化、*環境工学研究論文集*、36、121-128、1999

S. Okabe, T. Itoh, H. Satoh and Y. Watanabe: Analyses of spatial distributions of sulfate-reducing bacteria and their activity in aerobic wastewater biofilms, *Applied and Environmental Microbiology*, 65(11), 5107-5116, 1999

R. Bian, Y. Watanabe, N. Tambo and G. Ozawa: Removal of humic substances by UF and NF membrane systems, *Water Science and Technology*, 40(9), 121-129, 1999

S. Okabe, H. Satoh and Y. Watanabe: In situ analysis of nitrifying biofilms as determined in situ hybridization and the use of microelectrodes, *Applied and Environmental Microbiology*, 65(7), 3182-3191, 1999

木村克輝、渡辺義公、低濃度アンモニア性窒素の酸化を行う硝化銀菌が膜ろ過抵抗の増加に及ぼす影響、*環境工学研究論文集*、36、287-294、1999

Wasaki, J., Omura, M., Osaki, M., Ito, H., Matsui, H., Shinano, T., and Tadano, T.: Structure of a cDNA for an acid phosphatase from phosphate-deficient lupin (*Lupinus albus* L.) roots. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 45, 439-449, 1999.

Wasaki, J., Omura, M., Ando, M., Shinano, T., Osaki, M., and Tadano, T. : Secreting portion of acid phosphatase in roots of lupin (*Lupinus albus* L.) and a key signal for the secretion from the roots. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 45, 937-945, 1999.

Luo, H.M., Watanabe, T., Shinano, T., and Tadano, T.: Comparison of aluminum tolerance and phosphate absorption between rape (*Brassica napus* L.) and tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) in relation to organic acid exudation, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 45(4), 897-907, 1999.

「酸性フォスファターゼの特性と遺伝子解析」、小沢研二、和崎 淳、松井博和、本間 守、但野利秋、pp.372-390, 水環境の工学と再利用. 北海道大学図書刊 行会 (1999)

「リン資源のリサイクルの意義とリン酸解離酵素酸性フォスファターゼ」、坂井洋士、李 明剛、信濃卓郎、但野利秋、pp.361-371, 水環境の工学と再利用、北海道大学図書刊行会 (1999)

「作物生産と栄養生理」、信濃卓郎、pp.49-53,北海道農業と土壌肥料1999 (日本土壌肥料学会北海道支部編) 北農会(1999)

M. Huang, T. Shirasaki, A. Hirabayashi and H. Koizumi, Microliter sample introduction technique for microwave-induced plasma mass spectrometry (MIP-MS), *Anal. Chem.*, 71, 427, 1999

M. Huang, M. Kojima, A. Hirabayashi and H. Koizumi, Sonic spray nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Sci.*, 15, 265, 1999