

## 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

研究代表者 北海道大学工学研究科 渡辺義公

Development of New Urban Water Metabolism System Based on Quality Requirement

Yoshimasa Watanabe, *Research Director of CREST*

Graduate School of Engineering, Hokkaido University

### 1. 研究の概要

#### 1.1 基本構想

単純大規模システムによる高速大量輸送技術を基盤として、一括的な水供給と污水排除を行うことにより、20世紀の都市水代謝を支えてきた近代上下水道は、構造的な渇水と水質汚濁に対処できず破綻しようとしている。本研究では用途に応じた水質の水を必要な量だけ都市に供給し、水文サイクルのフラックスの不足分を自然との生態学的調和と水再利用を考へて対応する新しい都市水代謝システムを構想する。総需要の20%程度の発ガン性や変異原性も考慮した超上質の飲用水は、河川上流部の清澄な水源から取水し、機能性膜等による精密処理により造水する。その他の非飲用系の大量の用水は、高度な下・廃水処理と河川・湖沼・地下貯留により容量を与えられた人工・自然のハイブリッド系を用いて創出した、都市近郊の清澄化された水源から取水する。必要に応じて吸着・膜分離を基幹とする高度浄水処理により飲用可の水質に変換する。将来は現在の水道システムを非飲用水供給用に転用する。これに至る間は、利水末端で飲用分のみを上質化しながら、水道システムの二元化を逐次進め、次世代の都市水代謝システムを構築する。

#### 1.2 研究課題と進捗状況

表-1は本構想を実現するための具体的研究課題と、それらの進捗状況である。今回の領域シンポジウムでは研究課題I-(1)、I-(2)、II-(1)、III-(2)、IV-(1)についての研究成果の概要を報告する。

### 2. 現在までの中間成果報告

#### 2.1 成果内容の要約

##### I-(1) 分離膜を用いた精密浄水システム

次世代型精密固液分離法としての膜分離が、汎用的水処理プロセスとなるには、膜ファウリングの制御と溶解性成分への対応が課題である。

##### ①溶解性成分除去のためのハイブリッドMF膜処理システム

図-1は原水の溶解性成分濃度に対応したハイブリッドMF膜処理システムの構成である。粉末活性炭循環型MF膜処理装置の処理性と運転性についての研究成果を以下に要約する。溶解性有機成分の代表であるフミン質(E260で表示)の除去は、

活性炭吸着と膜分離を組み合わせ、低分子フミン質は活性炭による吸着、高分子フミン質は膜による分離により除去する。2価の陽イオンとして存在する溶解性マンガンは、原水中の

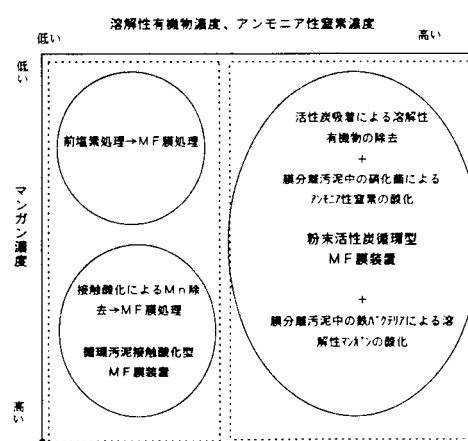


図-1 ハイブリッド膜処理法の模式図

表－1 研究課題とその進捗状況

実施済 計画

年度(暦)	共同研究者	4月 平成8年	4月 平成9年	4月 平成10年	4月 平成11年	4月 平成12年	4月 平成13年
研究期間		研究期間					
主な研究課題		1. 二元水道と下水再利用のための要素技術の開発 2. リンのリサイクルのための機能性酵素の利用 3. 水処理用新素材の開発 4. 高感度水質計測システムの開発					
I. 二元水道と下水再利用のための要素技術の開発 (1)分離膜を用いた精密浄水システム (2)凝集・高速固液分離・生物酸化を組み合わせた高度下水処理システム (3)多元供給系における貯留・輸送系の構成 (4)自然系と人工系の連携による水循環再利用システム (5)超伝導磁石を用いた高速凝集磁気分離システムの開発 (6)オゾン処理加速触媒及び反応槽の開発	北大工/渡辺、岡部、木村 日立プラント/大熊 日東電工/川崎 大工大/笠原 北大工/船水 北大工/清水、橋 日立/機械研究所 日立/日立研究所	膜分離法の選別性、運転性の検討	膜分離法の効果的脱色法の開発	吸着・生物学的酸化機能を持つ精密膜処理プロセスの開発			
		環境条件下での分離膜の機能解析 生物膜の構造と機能の解析	新凝集剤と汚泥からのリン回収技術の開発 生物膜リアクターの開発	パイロットプラントによるシステムの有効性の検証			
		高度浄水処理水の2次増殖ポテンシャルの評価	AOCと塩素添加量を指標とした2次増殖ポテンシャルの評価	パイロットプラント処理水の2次増殖ポテンシャルの評価			
		藻類の自然浄化能を利用した水質浄化利用	貯水池における藻類有機物質の動態解析	パイロットプラント処理水を用いた貯留水の浄化実験			
		モデル粒子分離実験・解析	実下水凝集剤強化技術	磁気分離最適化技術・フィールド評価			
		調製	材料/調製法/使用条件/寿命、反応解析	触媒配量/ガス分圧調製、総合試験			
		分水性酸性フォスファターゼの遺伝子解析	分水性酸性フォスファターゼによる下水汚泥からのリン脱炭素機構	遺伝子導入組み換え植物の作出			
		フォスファターゼの遺伝子解析	分水性フォスファターゼによる下水汚泥からのリン脱炭素機構	遺伝子導入組み換え植物の作出			
		メソ多孔体の合成	金属イオン担持多孔体の調製	ハニカム化			
		Fe/Al担持メソ多孔体の調製、ヒ素吸着特性	種々のヒ素吸着剤の開発	実条件運転			
		Zr系吸着剤の開発	農業環境汚染有機物の吸着除去剤の開発	プラント試験			
		有機多孔体の調製					
		お調コンセプト検討	プロトタイプ開発	実用実験及び改良			
		分析項目・方式の検討	プロトタイプ開発・改良	実用実験及び改良			

マンガン酸化能を持つ鉄バクテリアを浸漬槽に濃縮して二酸化マンガンに酸化・不溶解化して膜で分離する。アンモニア性窒素は濃縮された硝化細菌により酸化する。図－2 は本装置による溶解性成分の処理性である。粉末活性炭循環型 MF 膜装置と対照とした汚泥濃縮型(活性炭無添加) MF 膜装置の、膜透過係数と累積透過水量の関係が図－3 である。膜ファウリングの主原因物質の高分子フミン質が活性炭の表面とマクロ孔に吸着されることで、粉末活性炭循環型 MF 膜装置では高い運転性を維持できることが分かる。

②フミン質による膜ファウリング機構

フミン質と濁質が共存する高色度河川水である千歳川をサンプルとして、回分膜ろ過実験によって UF 膜のファウリング特性を明らかにした。150ml の透過水が得られた時点での原水 E260 とろ過抵抗の関係が図－4 である。原水濁度は 12 ～ 54 度であったが、濁度とろ過抵抗にはほとんど相関はなかった。よって、高色度原水の UF 膜ろ過では、フミン質が膜ファウリングの主原因物質である。膜ろ過で発現するファウリングに由来する抵抗を、(1)ケーキ層抵抗、(2)濃度分極層抵抗、(3)吸着抵抗、に分けてそれぞれを個別に定量化する方法を提案した。図－5 は提案された方法で 3 抵抗を測定した結果である。高分子フミン質と濁質が共存すると高分子フミン質が大きな濁質粒子の間隙に入り込み、大きなケーキ層抵抗を

発現する。膜細孔より大きい高分子フミン質によるケーキ層抵抗を、フミン質濃度の異なる濁質を含まない原水をろ過した場合の実験データを、Ruthのケーキろ過式を変形した式によって解析し、提案した膜ファウリング機構を検証した。

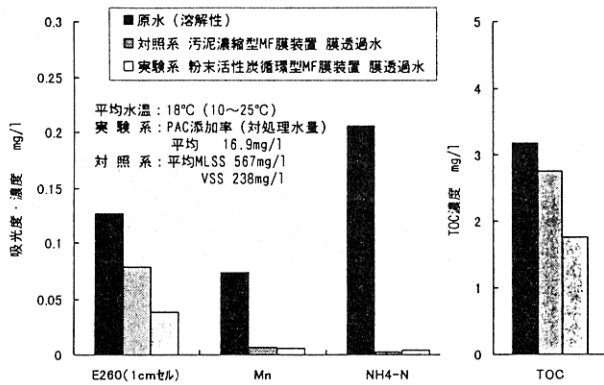


図-2 溶解性成分の除去性(平成9年7月15日~10月19日)

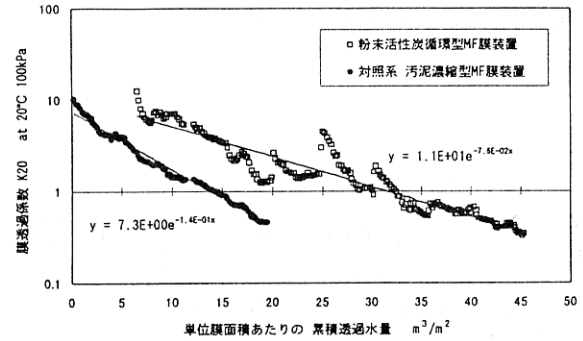


図-3 膜ろ過と膜透過係数の変化の関係

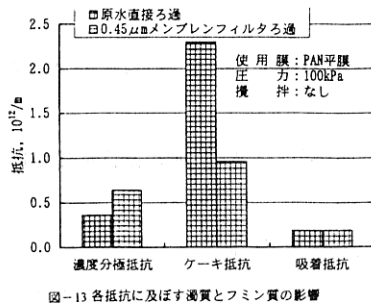


図-4 各抵抗に及ぼす濁質とフミン質の影響

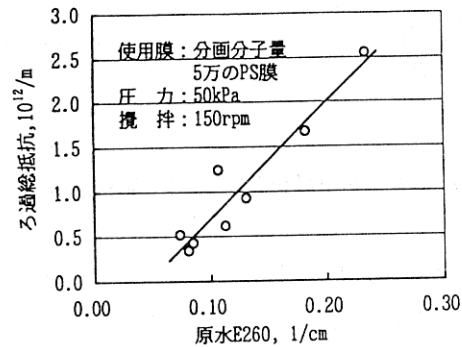


図-5 原水E260とろ過総抵抗の関係

### I-(2) 凝集・高速固液分離・生物酸化を組み合わせた高度下水処理システム

図-6は提案するハイブリッド下水処理システムと生物学的処理を主体とする既往の下水処理法の機能を、有機物除去の観点から比較したものである。本研究ではJMSと回転生物膜接触法(RBC)を組み合わせた処理システムを開発した。本システムは既に農業集落排水処理で実用化され、その高効率性が実証されている。固液分離プロセスの更なる効率化のために、JMSの多孔板の孔の形状が固液分離性に及ぼす影響について解析して、円孔よりも縦スリット孔が有効であることを明らかにした。凝集剤としても、凝集沈殿汚泥からのリンの回収も考慮して、多用されているアルミニウム系に代わる新しい鉄系のPoly-Silicato-Iron(PSI)の有効性を検討した。

下・廃水からの窒素除去を担う生物膜内の硝化細菌を対象として、16rRNAを標的とする蛍光遺伝子プローブを用いたFISH(Fluorescent In Situ Hybridization)法と共焦点レーザー走査型顕微鏡による画像解析を併用して、原水の有機物とアンモニア性窒素の濃度比(C/N)と生物膜形成時間が硝化細菌の種類と菌密度について研究した。アンモニア酸化細菌の優占種についての検討は、プローブNsm156では検出されるがNEUでは検出されないものをG1(Nitrosomonas oligotropha/nitrosa/ureae/communis)、Nsm156とNEUで同時に検出されるもの

のを G2 (*Nitrosomonas europaea/ eutropha*, *Nitrococcus mobilis*)、Nso190 では検出されるが Nsm156 では検出されないものを G3 (*Nitrospira brinsis*, *Nitrosovivrio tenuis*, *Nitrosolobus multiformis*) として分類した。図-7 は C/N が 0 と 1 におけるアンモニア酸化細菌相の経時変化である。本研究の結果から、生物膜内には異なる生理特性を持つ様々なアンモニア酸化細菌が混在し、水質の変化に対応して菌相が入れ替わり、結果として生物膜のアンモニア酸化は安定して維持されることが明らかとなった。

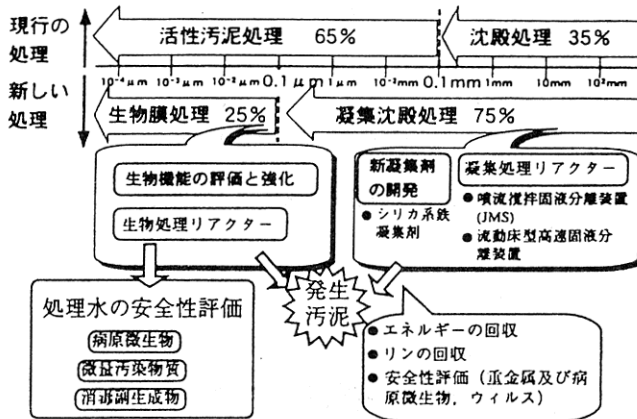
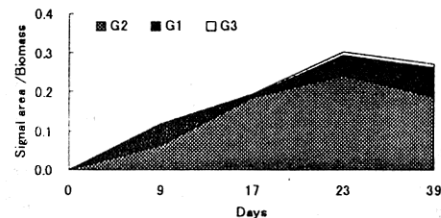
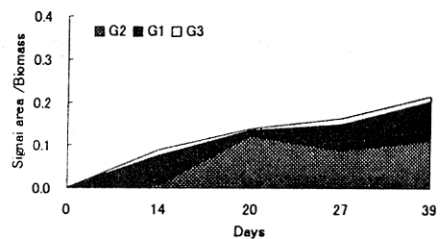


図-6 下水中の有機物の粒径と除去効率の関係



C/N=0 生物膜内のアンモニア酸化細菌相の経時変化



C/N=1 生物膜内のアンモニア酸化細菌相の経時変化

図-7 C/Nとアンモニア酸化細菌相の関係

## II - (1) 植物根分泌酸性ファスファターゼの遺伝子解析、機能評価

植物はリンの不足を感知した場合に、根から酸性フォスファターゼ (APase) を分泌する。APase は、そのままの形態では吸収できない、あるいは吸収効率の低い有機態リン酸化合物を加水分解してリン酸を放出して根によるリン酸に吸収を促進する。本研究はルーピンが分泌する APase の機能をさらに深く解明するとともに、これまでに明らかにした分泌性 APase タンパク質の部分アミノ酸配列を基に分泌性 APase の機能を解明して、その遺伝子を APase 分泌能の低い植物に導入することによって、ハイブリッド下水処理汚泥に含有されるリンを作物生産のために効率的にリサイクル利用するための基盤を構築することを目的としている。これまでに得られている成果の概要は以下の通りである。

### 1) ルーピン根から分泌される APase の根圏における分布と有機態リン酸化合物分解能

APase 活性は根の区画で最も高く、根から離れるにしたがって低下し、3 mm 以上離れた区画では極めて低かった。有機態リン酸の減少量は APase の活性と対応しており、根から分泌された APase は有機態リン酸化合物から無機リン酸を放出する機能を発現することが確認された。

### 2) ルーピンにおける分泌性 APase の分泌能と合成部位の解析

ウェスタン解析によって分泌性 APase タンパクの集積量を、ノーザン解析によって mRNA の集積量を調査したところ、双方ともに活性の上昇と同様のタイムコースで増加した。分泌された APase の活性を活性染色法によって検出したところ、リン欠如処理区では根の全域から分泌されること、また分泌の誘導が 6-12 時間で高まることが示された。組織化学的局在性を調査した結果、本酵素は細胞間隙から根の表皮細胞に多く集積したがリン欠如処理区で

は余り集積はみられず、タンパク質合成後直ちに分泌されることが示された。

### 3) ルーピンにおける分泌性 APase 遺伝子の解析

P 処理を施したルーピンの根の RNA から、APase をコードする 2 種類の cDNA, LASAP1 および LASAP2 を単離した。これらの遺伝子の特徴は表-2 の通りである。LASAP1 は細胞膜・壁に存在して根の表面に到達する有機態リン化合物を分解し、LASAP2 は根から分泌されて有機態リン化合物を分解する機能をもつことが示された。この 2 種類の APase が存在してそれぞれが機能することは本研究によって初めて示された。

表-2 LASAP1とLASAP2の比較

LASAP1		LASAP2
2,187 bp	cDNA	1,540 bp
638	ORF(アミノ酸)	462
未決定	遺伝子構造	6intron7exon
1	遺伝子コピー数	2-3
全体	局在性(器官)	根
細胞膜・壁	局在性(組織)	分泌
構成的	発現	調節的
+	リン欠乏時の発現	+++
植物体内・表面の有機態リン酸の有効利用	役割	培地中有機態リンからのPiの獲得

### III-(2) ジルコニアメソ構造体ヒ素吸着剤の合成及び特性解明

新しいヒ素吸着剤としての、規則的なメソ孔を有するジルコニウム系メソ構造体(以下、Zr 構造体)の合成に成功した。得られた Zr 構造体の XRD パターンと TEM 像から、ヘキサゴナル相の(100),(110),(200),(210)面に対応するピークとヘキサゴナル構造を確認した。図-8 は既存及び現在研究されているヒ素吸着剤と Zr 構造体のヒ素の吸着等温線である。Zr 構造体は H 型の吸着等温線に分類され、ヒ素と Zr 構造体の親和力が非常に強いことを示している。Zr 構造体ではラングミュア型吸着が生じ、飽和吸着量は  $2000 \mu\text{mol/g}$ 、結合定数は  $2.16 \times 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol}$  と求まった。Zr 構造体は原料中に約 7% wt% の硫黄を含むことから、Zr 構造体へのヒ素吸着は構造体中の硫黄と関連すると考えられる。

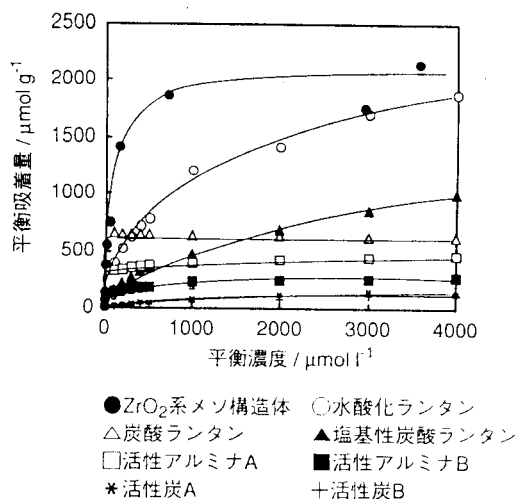


図-8 各吸着剤のヒ素吸着等温線

Zr 構造体へのヒ素吸着量と硫黄の脱離量の関係を調べて以下の結論を得た。硫黄の脱離量が硫黄・ジルコニウム比 (S/Zr) 0.6 付近までは、硫黄と溶液中のヒ素が 1:1 で交換しており、S/Zr=0.6 付近までは溶液中のヒ素と構造体中の硫黄の交換によって Zr 構造体へのヒ素吸着が生ずる。ヒ素吸着の pH 依存性を検討した結果、ヒ素の Zr 構造体への分配係数は pH4.5 付近で最大となり、 $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  モノアニオン種が Zr 構造体に吸着されやすいことが分かった。

### IV-(1) 高感度水質計測システムの開発——ソニックスプレー噴霧器を用いたプラズマ

## イオン源質量分析法

本法では試料液体を噴霧器で気化し、生成されたエアロゾルをプラズマへ導入するプラズマ中の原子化、イオン化された試料は質量分析計により分析される。本研究では新たに開発したソニックスプレー噴霧器を利用して MIP 質量分析法の高感度化を検討した。最近、ミクロン以下の微細液滴が多量に生成されることが、イオン生成に本質的な役割を果たすことが確認された。本法では音速ガス流を用いて液滴を噴霧することにより、イオンが大気圧下で生成される。トリエチレングリコールを噴霧した場合に生成される液滴の粒径分布を測定し、従来の噴霧器から生成される液滴は 10 - 100  $\mu\text{m}$  程度であるが、本法では 0.7  $\mu\text{m}$  程度の微細液滴が最も多く生成したことを確認した。液滴の気化速度は粒径が小さいほど高くなるので、サブミクロンオーダーの微細液滴は瞬間的に蒸発する。そのため、ソニックスプレーイオン化法は液体噴霧手段として優れた特性を有する。

MIP 質量装置に対応するため、窒素ガス流量が 1 L/分程度の場合に音速ガス流が形成されるように最適化されたソニックスプレー噴霧器を開発した。その噴霧器を MIP 質量分析装置（日立、P-6000）に装着し、いくつかの元素が含まれる標準試料液体（濃度 10ppb、0.1% 硝酸）を分析した。試料液体の噴霧器への導入には、液体流量が性格に決定できるシリンジポンプを使用した。

ソニックスプレー噴霧器を使用した場合には、液体流量が 1/7 であっても、ヒ素やセレンの分析感度は 7 倍程度向上し、検出限界は 3ppt に達した。河川水や水道水には塩素が含まれるが、このような塩素を含む試料液体中のヒ素やセレンの分析においては、最高の感度である。また、図-9 に示すように、イオン化ポテンシャル (IP) が 8eV 以下の元素では感度は向上しない（相対感度 $\sim$ 1）が、IP が 8eV 以上の元素では感度向上が著しいことも明確になった。特に、ヒ素やセレンは IP が 10eV 程度のため、感度向上が顕著になると説明される。

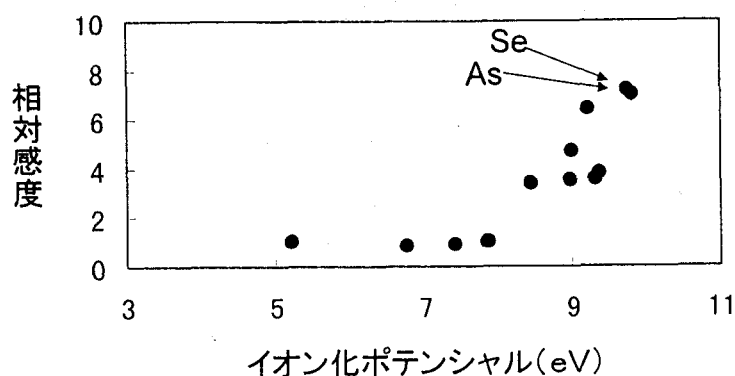


図-9 従来型噴霧器を用いた場合に対する相対的な感度向上度のIP依存性

## 2.2 発表論文

平成 8・9 年度研究成果報告書（平成 10 年 3 月）及び平成 10 年度研究成果報告書（平成 11 年 4 月）を参照されたい。

## 3. 今後の研究の方向

本構想に必要な要素技術の開発は、表-1 のような研究計画により各研究分担者が遂行する。それと並行して、平成 11 年度からは札幌市創成川下水処理場に、開発された要素技術をまとめた水再利用システム総合実験施設及び貯留・輸送系内微生物再増殖実験システムを建設して、都市下水をこれまでと全く異なる膜分離を組み込んだ高度ハイブリッド処理システムによって再利用水源として再生する研究を開始する。