

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 北海道大学大学院工学研究科 渡辺義公

New Urban Water Metabolic System Based on Wise Use of Water Quality

Yoshimasa Watanabe, Professor

Graduate School of Engineering, Hokkaido University

1 研究の概要

本研究プロジェクトでは、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慮して対応する、新しい都市水代謝システムを構想した。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。非飲用系の大量の生活用水は、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。再利用水は高感度水質計測システムによって水質をモニタリングし、その安全性を保障する。下水処理で発生する汚泥の重金属含有量を少なくして、有機物、リン、窒素のリサイクルのために農地還元する。汚泥からの作物へのリン吸収効率を高めるために、植物が分泌する機能性酵素・有機酸の作用を活用する。

上質飲用水供給システムを完成させた後に、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、利水末端で飲用水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。本研究課題で開発した要素技術を活用して、既存の水代謝システムを高規格化して、提案する都市代謝システムを地域の水需給特性に応じた形態に設計し運用する。

これまでの5年間では、構想の実現に必要な要素技術の開発を行った。要素技術の開発は、それぞれの研究グループが既に蓄積済みの研究成果を、基本構想との整合性を考慮しつつ更に発展させることを基本とした。それと並行して、開発された要素技術を組み合わせた水利用システム総合施設を設計・建設・運転して、構想の実現性を実証した。

2 現在までの研究成果報告

2.1 研究成果の要約

(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有機・無機性溶解成分への対応が課題である。本研究で上記2課題の解決についてこれまでに得た主な研究成果を挙げると以下のようである。

- * 粉末活性炭循環型浸漬MF膜処理システム
- * 膜分離と生物学的酸化を組み合わせた回転平膜装置
- * 硫黄脱窒菌と膜分離を組み合わせた硝酸除去プロセス
- * フミン質による膜ファウリング機構の解明とモデル化

- * 傾斜管沈降部を持つ噴流攪拌固液分離槽を前処理とした膜処理システム
- * 新しいオゾン耐性膜による高度浄水処理システム
- * エアースラビングと逆流洗浄を組み合わせた膜洗浄法
- * 農薬、ヒ素等の溶解性有害物質を除去できる振動型NF膜分離装置

(2) 凝集・高速固液分離・生物酸化・膜分離を組み合わせたハイブリッド

下水処理システム

再利用水源の創出と下水からのリンの回収を考慮して、多用されているアルミニウム系に代わる、新しい鉄系の凝集剤(Poly-Silicato-Iron, PSI)を用いた凝集沈澱と膜分離活性汚泥法を組み合わせたハイブリッド下水処理システムを構築し、運転性・処理性をパイロットプラント実験で明らかにした。得られた研究成果は以下のものである。

- * オンサイト使用のためのPSI製造法
- * 下水の凝集沈澱処理装置としての傾斜管沈澱部を持つ噴流攪拌固液分離装置
- * 回転平膜による膜分離活性汚泥装置
- * 超電導磁石を用いた高速凝集磁気分離システム
- * 前凝集沈殿処理による膜分離活性汚泥法の効率化
- * 膜分離活性汚泥法における膜ファウリング機構
- * 植物根が分泌する酵素と有機酸による凝集沈澱汚泥からのリンの可溶化効果

(3) ハイブリッド下水処理のための生物膜の機能と構造の解析

これまでの下水処理生物膜は Black Box として取り扱われてきた。しかし、生物膜の機能を強化してハイブリッド下水処理システムに組み込む新たな生物膜処理プロセスを開発するには、生物膜内に存在する微生物群の生態学的構造とその機能の関係を明らかにする必要がある。本研究では、生態学的構造を解析するために、16S rDNA クローニング法、16S rDNA 標的蛍光 DNA プローブを用いた FISH 法、DGGE 法等の分子生物学的手法、を適用した。また、生物膜内 in situ での微生物活性を高い空間分解能で解析するために、 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 S^{2-} 、 O_2 、pH を測定する微小電極を開発した。これらの新規手法を用いて都市下水生物膜内の炭素・窒素・硫黄の循環経路と下水中の有機物と窒素の除去過程の関係を明らかにした。これらの新知見は生物膜法の飛躍的発展を可能にする。得られた研究成果は以下のようである。

- * 都市下水生物膜内における硫酸塩還元細菌の population dynamics と硫酸塩還元活性分布
- * FISH 法と微小電極を用いた硝化細菌生物膜の生態学的構造と機能の原位置解析
- * 生物膜内における物質移動機構
- * AOC と Biofilm Formation Potential を指標とした配水管内の細菌再増殖能評価

(4) 下水処理汚泥中リンの農地還元のための、植物根分泌有機酸と酸性ファスファターゼ (APase) の遺伝子解析、機能評価

リン資源の枯渇に対応するために、下水に含まれるリンを回収して、植物が保持する難溶性リンの可溶化機能（植物が分泌する酵素と有機酸の作用）を用いて食糧生産のためにリサイクル利用するための研究を行った。得られた研究成果は以下の通りである。

- * ルーピン根から分泌される APase と有機酸の根圏における分布と有機態リン酸化合物分

解能

- * ルーピンにおける分泌性APaseの分泌能と合成部位の解析
- * ルーピンにおける分泌性APase遺伝子の解析
- * ルーピンのAPase遺伝子の他作物への導入
- * 下水汚泥からのクエン酸とAPaseによる難溶解性リンの可溶化
- * リサイクルリンの施肥効果

(5) 水処理用新素材の開発

膜ろ過でも除去できない溶解性の有機・無機有害物質の除去を目的とした新しい吸着剤及び低水温時において著しく活性が低下するマンガン酸化細菌の作用を補うためのマンガン空気酸化触媒を開発し、水処理におけるその有効性を検証した。得られた研究成果は以下の通りである。

- * 農薬吸着剤としてのシリカ系メゾ多孔体の合成と特性解明
- * ヒ素・リン・クロム・セレン吸着剤としてのジルコニウムメゾ構造体の合成と特性解明
- * 活性炭とPtを材料としたマンガン空気酸化触媒の合成と特性解明

(6) 高感度水質計測システムの開発

水環境には微量の各種農薬が存在し、いわゆる環境ホルモンとしての作用が問題視されている。本研究では親水性農薬を含む各種農薬を高感度で一斉に分析する技術を開発した。また、発ガン性消毒副生成物やカルキ臭の生成を抑えるために、水道水の残留塩素濃度を常時高感度でモニタリングできる超小型の測定システムを開発した。得られた研究成果は以下の通りである。

- * 農薬一斉分析のための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システム
- * 残留塩素連続モニタリングのためのマイクロ水質分析システム

2.2 主な発表論文の内容

(1) Water Research.34(11),2895-2904(2000)

Filtration resistance and efficient cleaning methods of the membrane with fixed nitrifiers(K.Kimura, Y.Watanabe and N.Ohkuma)

低濃度アンモニアの酸化と厳密な固液分離が可能な回転平膜表面に硝化細菌を付着させた膜処理プロセスを提案した。3000時間以上の長時間のろ過運転を行い、ろ過抵抗の推移と効果的物理洗浄法について研究した。ろ過抵抗の上昇はケーキ抵抗が主な原因であり、スポンジ片による洗浄が極めて効果的であった。膜透過 Flux 0.8 m/d においても処理水のアンモニア濃度は 0.01 mg/l 以下となった。

(2) Desalination. 131, 225 - 236 (2000)

The effect of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling (R. Bian, K. Yamamoto, and Y. Watanabe)

濃度分極に起因する膜ファウリングを抑制する目的で、膜面にせん断力を与え、それによる効果について研究した。NF、UF 膜ろ過において、せん断力の増加に従いフミン質の濃度分極は減少した。また本研究で用いたモデル式により、フミン質の除去率を予測することが可

能であった。NF 膜ろ過における膜ファウリング発生は、懸濁成分とフミン質が膜面に堆積したケーキ層の形成が主な原因である。

(3) Water Science and Technology-Water Supply (in press)

Fouling mechanism on hollow fiber UF membrane with pretreatment by coagulation/sedimentation process(S.Minegishi, N-Y,Jang and Y.Watanabe)

膜ろ過運転時間の経過に伴う膜ファウリングの発生は、膜細孔径以上の寸法を持つフミン質等によって膜細孔の数が減じたことが主な原因であることをモデル式で表現した。また、前処理として凝集/沈殿を行いろ過すると、非常に安定した運転が可能となり、この理由は主な膜ファウリング原因物質である高分子フミン質が前処理で除去されたためであることもわかった。

(4) Water Science and Technology-Water Supply(in press)

Performance of hybrid MF membrane system combining activated carbon adsorption and biological oxidation (T.Suzuki, Y.Watanabe,G.Ozawa)

活性炭と生物酸化を組み合わせたハイブリッド型のパイロットプラント MF 膜ろ過実験を行い、濁度、アンモニア、有機物とマンガン等の除去性について調べた。本システムにおいて、一部の有機物は活性炭に吸着され、アンモニアと溶解性マンガンは膜浸漬槽に蓄積された微生物によって酸化される。バイオフィウリングを抑制する目的で、数時間間隔で次亜塩素酸ナトリウム溶液を用いて水逆洗を行う必要がある。

(5) Water Research(in press)

Nitrate removal by a combination of elemental sulfurbased denitrification and membrane filtration(K.Kimura,M.Nakamura and Y.Watanabe)

地下水から窒素を除去する目的で、単体硫黄を水素供与体とする脱窒と膜分離を併用した新しい水処理法を開発した。生物量 1000mg - protein/L と HRT160 分の運転条件で、25mg - N/L の窒素が完全に除去でき、膜浸漬槽内における溶存酸素と硫黄/生物量の比が重要であることも明らかとなった。膜透過水の低下は極めて緩やかであり、0.5m/日の膜透過 flux で薬品洗浄を行わず約 100 日間運転が可能であった。

(6) Water Science and Technology-Water Supply (in press)

A novel biofilm-membrane reactor for advanced drinking water treatment-pilot plant study (K.Kimura and Y.Watanabe)

既往の研究で、回転平膜の表面に硝化細菌を固定した新しい水処理プロセスを提案した。ベンチスケールの実験結果に基づきパイロットプラントを設計し、浄水場で実証実験を行った。河川を原水とした場合でも本プロセスは有効であり、前凝集沈殿を行うと薬液洗浄を行わず 8 ヶ月間の運転ができた。河川水を原水とした場合ケーキ層による抵抗が大きかったが、スポンジ洗浄は効果であった。極低温時以外には効果的な硝化が観察された。AOC(透過水 10 $\mu\text{m/L}$ 以下)、Mn の生物学的な酸化反応も確認できた。

(7) Applied and Environmental Microbiology Vol.65, No.7, p.3182-3191 (1999)

In Situ Analysis of Nitrifying Biofilms as Determined by In Situ Hybridization

and the Use of Microelectrodes (S.Okabe, H. Satoh, and Y. Watanabe)

FISH 法と微小電極を用い硝化細菌生物膜内に存在するアンモニア酸化細菌と亜硝酸酸化細菌の空間分布とその機能の関係について解析を行った。 NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , pH, および O_2 測定用の先端径が約 10-15 μm の微小電極の開発に成功した。FISH の結果より、生物膜内には *Nitrosomonas oligotropha* に近縁なアンモニア酸化細菌は、5-10 μm のクラスターを形成して生物膜内の全領域に存在しているのに対し、*Nitrospira* に属する亜硝酸酸化細菌は主に好気領域の深部に存在していた。微小電極による測定の結果、活発なアンモニア酸化領域は膜表層付近で、亜硝酸酸化領域は膜深部で主に検出され FISH 法の結果と一致した。

(8) Applied and Environmental Microbiology (in press)

Phylogenetic Identification and Substrate Uptake Patterns of Sulfate-Reducing Bacteria Inhabiting An Oxic-Anoxic Sewer Biofilm by Combining Microautoradiography and Fluorescent In Situ Hybridization (T.Ito, J.L. Nielsen, S. Okabe, Y. Watanabe, and Per H. Nielsen)

マイクロオートラジオグラフィ(MAR)と蛍光 in situ ハイブリダイゼーション法(FISH)を組み合わせるにより、貧酸素環境にある都市下水生物膜内に存在する硫酸塩還元細菌の分子系統学的同定(生態学的構造)および有機物利用特性(機能)をシングルセルレベルの解像度で解析することに成功した。その結果、本生物膜内では *Desulfobulbus* の約 27%は硝酸塩を電子受容体としてプロピオン酸を酸化することが明かとなった。更に、*Desulfobulbus* の約 10%は酸素を電子受容体として利用することも可能であった。

(9) Soil Sci. Plant Nutr., 45, 937-945 (1999)

Secreting portion of acid phosphatase in roots of lupin (*Lupinus albus* L.) and a key signal for the secretion from the roots (Wasaki, J., Omura, M., Ando, M., Shinano, T., Osaki, M., and Tadano, T.)

ルーピン根分泌性酸性フォスファターゼ(S-APase)の分泌部位および分泌の鍵となるシグナルについて研究した。-P 培養液で育てたルーピンの全根系から S-APase は分泌された。ルーピンを +P 培養液で生育させ、切断根を -P 固体培地に移し、切断根を除去してから S-APase の活性を活性染色により調査した結果、ルーピン根からの S-APase の分泌は培地の低リン酸濃度によって 6 時間以内に誘導されることが示された。このときの根のリン酸濃度は十分高いにもかかわらず S-APase が分泌されたことより、S-APase の分泌の鍵となるシグナルの一つは体内のリン酸濃度ではなく外部溶液中のリン酸濃度であると結論した。

(10) Soil Sci. Plant Nutr., 46, 427-437 (2000)

Molecular cloning and root specific expression of secretory acid phosphatase from phosphate deficient lupin (*Lupinus albus* L.) (Wasaki, J., Omura, M., Ando, M., Dateki, H., Shinano, T., Osaki, M., Ito, H., Matsui, H., and Tadano, T.)

分泌性酸性フォスファターゼ(S-APase)をコードする遺伝子 LASAP2 をリン欠乏ルーピンの根から単離した。LASAP2 cDNA は 1,541 bp の塩基配列からなり、462 のアミノ酸残基によって構成される一つの ORF を持つ。推定されるアミノ酸配列には、精製した S-APase タンパク質の部分アミノ酸配列が含まれた。34 のアミノ酸残基のシグナルペプチドから、LASAP2 タンパク質は細胞外に分泌されると推定された。LASAP2 の mRNA およびタンパ

ク質はリン欠乏条件下で根で特異的に誘導されることが示された。一方、LASAP1は根の表面など細胞表面に局在してリン酸エステル化合物を分解すると考えられた。

(11) J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 2871-2875 (1998)

Metal-ion-planted MCM-41. Part 3. Incorporation of titanium species by atom-planting method (P. Wu and M. Iwamoto)

チタン含有 MCM-41 (Ti-MCM-41) を MCM-41 と TiCl_4 の固気反応 (アトムプランティング法) により調製した。Ti イオンの導入は Si の放出なしに進行した。反応温度が高くなるほど Ti イオン導入量は増加したが、反応温度 500°C 以上では導入量が多すぎると、MCM-41 中にアナターズ型の酸化チタンが生じた。Ti および Si の固体高分解能核磁気共鳴スペクトルを測定し、Ti の担持は表面シラノールと TiCl_4 の反応により進行していることを結論した。

(12) 触媒、41, 486-488 (1999)

ジルコニウムメゾ構造体による砒酸アニオンの交換除去 (北川博一、岩本正和)

ヘキサゴナル構造を有するジルコニウムメゾ構造体 ZS の砒酸アニオン除去特性を検討した。ZS の砒素除去速度は非常に速く、かなりの高濃度でもほぼ 10 分で平衡に達した。砒素除去能は水溶液の pH に依存し、As(V)、As(III) ともにもものアニオン種が除去されやすかった。IR を併用した実験から、前者の場合、 $\text{H}_2\text{AsO}_4^- (\text{aq}) + \text{HSO}_4^- (\text{ZS}) + 2\text{OH}^- (\text{ZS}) \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} (\text{ZS}) + \text{HSO}_4^- (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{aq})$ で交換反応が進行していることがわかった。これらの結果はミセル共存下でアニオン交換が極めて高速に進行することを示しており、砒酸イオンの新しい除去剤の調製法を提案するものである。

(13) Analytical Chemistry, 72, 2463-2467(2000)

A Multimicrospray Nebulizer for Microwave-Induced Plasma Mass Spectrometry (A. Hirabayashi, et al.)

マイクロ波誘導プラズマ質量分析装置 (MIP-MS) を高感度化するため、マルチマイクロスプレー噴霧器 (MMSN) と呼ぶ新しい噴霧器を開発した。本噴霧器は複数の微小噴霧口から構成され、各噴霧口に導入される液体の流量は従来のもより低減される。MIP-MS で評価実験を行った結果、試料液体の流量は $5\text{-}250\mu\text{L}/\text{分}$ の範囲で、RSD は 2% 以下だった。低流量域では使用できない従来型噴霧器 (流量 $400\mu\text{L}/\text{分}$ 以上) と比較し、MIP-MS の感度は 2 倍以上向上し、特に砒素では 5 倍向上した。

(14) Analytical Sciences, 17, 1113-1115 (2001)

Simple Miniaturized Amperometric Flow Cell for Monitoring Residual Chlorine in Tap Water (A. Hirabayashi, et al.)

水道水中の残留塩素濃度の連続監視を目的とし、マイクロファブ리케이션技術を活用して小型のアンペロメトリック用フローセルを開発した。水道水中の遊離残留塩素に対する検量線は水道水質基準である $0\text{-}1.5\text{ppm}$ の濃度範囲で良好な直線性を示した。また検量線がほぼ原点を通ることから、妨害成分の影響も無視できる程度であることが示された。さらに水圧を利用して水道水を通水するポンプ不要のシンプルなモニタリングシステムを考案し、開発した小型セルを用いて検証を行いその有効性を示した。