

「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 大学院工学研究科 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 - 構造的な渇水と水質汚濁からの脱却 - 」

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、酸性ファ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と水再利用システム総合実験施設における実験を行った。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) 中空系UF膜の全量ろ過運転における膜間差圧推移の予測

膜のファウリングメカニズムを解明し、膜間差圧推移の予測手法を確立して、膜ろ過プロセスの設計や薬液洗浄時期の設定に役立てることを目的に、中空系UF膜ろ過運転データを解析・検討した。その結果、(1)水質と運転条件から膜間差圧を予測する手法を構築し、(2)膜透過水中の低分子フミン質の量が多く、その分子量が小さい方が吸着による細孔径の減少が起こり易いこと、(3)膜供給水中に含まれる濁質と高分子フミン質の量が多く、膜間差圧が高い程膜表面の細孔数の減少が起こり易いこと、(4)本手法の活用例として、設定Fluxの違いだ膜間差圧推移に与える影響を検討した結果、Fluxを高く設定することは薬液洗浄頻度が高まることから必ずしも有利ではないことを明らかにした。

(b) 定流量全量UF膜ろ過における物理洗浄法に関する研究

長時間の定流量全量UF膜連続ろ過における、物理洗浄条件の違いが膜ファウリングの制御に及ぼす影響について検討した。水逆洗とエアスクラビングを併用すると、水逆洗のみの場合に比べて、不可逆ケキ層抵抗の上昇は極めて緩やかとなった。これは、物理洗浄排水の分析により、膜で阻止された高分子フミン質、けん濁成分及び金属成分が、水逆洗とエアスクラビングの併用によって良好に剥離できたためであることを明らかにした。洗浄時間及び洗浄強度の異なる物理洗浄を行った結果、洗浄の時間や強度の増加に伴い、不可逆ケキ層抵抗の上昇は緩やかとなった。しかし、物理洗浄条件、特に洗浄時間については、最適値の存在を確認した。

(c) 硫黄脱窒細菌と膜ろ過による硝酸除去プロセスの開発

地下水は良質の水道水源であり、現在我が国の水道原水の約20%が地下水である。しかし、地下水の硝酸汚染が深刻化し、国も地下水を水源としている水道事業体に早急な実状把握と対策を要請している。併せて、地下水のクリプトスポリジウム等の原虫汚染も考慮しなければならない。そこで、本研究では、膜による精密な固液分離と単体硫黄を利用する独立栄養栄養性脱窒の組み合わせに着目した。本研究では、水道水に硝酸性窒素を硝酸性窒素濃度で約25mg/lに調整した原水を用いた。回転平膜装置に予め集積培養した硫黄脱窒細菌をタンパク質質量換算で約17g添加し、単体硫黄を十日に一度間欠投入した実験を行った。その結果、膜分離槽内の溶存酸素濃度と単体硫黄/菌体濃度比をそれぞれ0.3mg/l以下と0.5以上に保てば、膜ろ過水の硝酸性窒素濃度は1mg/l以下となった。三日に一度膜回転速度を200rpmから400rpmに15分間急増させる簡易な洗浄を行うのみで、2500時間の実験期間の膜間差圧は10kPaから20kPa

に増加したのみであり、安定した膜ろ過運転が可能であった。

(d) 膜を用いた都市下水高度処理システムの研究

凝集沈澱処理によって膜へのけん濁物負荷を減らし、膜の高度な固液分離機能を維持できる処理水の再利用を考慮した下水高度処理システムについて研究した。平成12年度は膜ろ過装置として、NF膜を振動型膜分離装置（VSEP）に装着した装置と回転平膜を用いた膜分離活性汚泥装置（膜分画分子量 = 75万Da）を用いた。凝集沈澱処理によって、下水中のけん濁性有機成分の80%程度が除去された。VSEPによる実験では、脱塩率99%のNF膜単独ろ過と脱塩率50%のNF膜と生物処理の組み合わせにより、凝集沈澱処理水に残存したDOCの80%以上が除去された。膜分離活性汚泥装置でも同等のDOC除去率を得た。

(e) 生物膜内における硫酸塩還元細菌（SRB）の群集・動態解析および機能解析
FISHとマイクロオ - トラジオグラフィ - を併用して、SRBが有機物分解経路のどの部分にどの程度関与するかについての基礎的知見を得た。

(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・有機酸の利用

(a) ル - ピン根分泌性酸性フォスファターゼ（Apase）のタンパク質と遺伝子の解析
精製酵素のアミノ酸配列情報を元に、Apaseをコードする遺伝子の単離を行い、塩基配列のよく似た2種類のApaseの遺伝子を単離し、それぞれをLASAP1、LASAP2と命名した。LASAP1は生体膜に親和性が高く、LASAP2は細胞外に分泌されると推定した。LASAP2はリン酸欠乏条件下の根でのみ発現し、アミノ酸配列情報が塩基配列情報と完全に一致したことから、この遺伝子が分泌性Apaseをコードしていることが明らかとなった。

(b) 根分泌物（酸性フォスファターゼと有機酸）の機能解析

下水汚泥にApaseを添加した場合、有機態リンが減少して無機態リン酸が増加した。画分としては特に可溶性・難溶性リン及び核酸態リン画分が減少した。クエン酸を下水汚泥に添加した場合、難溶性の無機態・有機態リン酸の量が減り可溶性無機態リン酸が増加した。これらの結果は下水汚泥を土壤に施与した場合、植物の根の分泌機能によって含有されるリン酸は植物に効率的に利用される可能性が示唆された。

(c) ルーピン根分泌性酸性フォスファターゼの遺伝子導入

モデル系として遺伝子導入が比較的容易なタバコにAPaseを導入した。12系統の遺伝子導入タバコ系統を得、それぞれについての遺伝子発現を調査して全ての系統において導入した遺伝子の発現を確認した。更に、遺伝子導入タバコの根からはル - ピン根から分泌されるApaseが多量に分泌されたことも確認した。

(3) 水処理用新素材の開発

開発した新しい吸着剤ジルコニウムメゾ構造体(ZS)による水中の有害無機物であるクロム酸イオン、セレン酸のイオン交換による吸着効果を検討した。その結果、クロム酸イオンの吸着については、pH3.7-6.5(モノアニオン優勢領域) 303Kの交換等温線から交換平衡定数 $1950\text{dm}^3/\text{mol}$ 、飽和交換容量 $2167\mu\text{mol/g}$ を得た。イオン交換機構を検討し、以下の化学式により進行すると考えた。



セレン酸については、モノアニオン(HSeO_3^-)が優勢に存在するpH5.5付近で最も高い最も高い分配係数を示した。そこでの交換平衡定数と飽和交換容量は、それぞれ $1490\text{dm}^3/\text{mol}$, $2465\mu\text{mol/g}$ (303K)であった。亜セレン酸イオンの交換は次式で進行すると考えられる。



(4) 高感度水質計測システムの開発

農薬の分析では濃縮過程が煩雑である。本年度は既に開発したソニックスプレ-イオン化(SSI)質量分析法で濃縮過程の不要化を検討した。そのためには、生成されるイオン量を増やすことである。SSIでは資料溶液の噴霧により微細な帯電液滴が生成され、この帯電液滴が気化してイオンが生成する。イオン量の増加には帯電液滴の気化促進が有効である。そこで、大気中の帯電液滴を強制的に気化させるSSIタ-フェイスを開発し、その最適な形状、サイズ及びガス温度を検討した。

MIP-MSの小型化・低価格化をめざして、ヒ素とセレンの分析のための四重極イオントラップ搭載MIP-MSを開発した。従来型のMIP-MSとソニックスプレ-イオン化法を組み合わせると、分子イオンによる障害が抑えられヒ素とセレンの分析精度が格段に向上した。

(5) その他

超電導磁石を用いた高速凝集磁気分離システムの合流式下水管からの雨天時越流水の処理とマンガン空気酸化触媒についても研究した。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

渡辺グループ

- R. Bian, K. Yamamoto, Y. Watanabe, The effect of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling, Desalination, 131(2000), 225-236, 2000
- Y. Watanabe, T. Tadano, T. Hasegawa, Y. Shimanuki and H. Odegaard, Phosphorous recycling from Pre-coagulated wastewater sludge, Chemical Water and Wastewater Treatment VI(Eds. H.H. Hahn, E. Hoffmann and H.

- Odegaard) pp. 359-371, Springer-Verlag, Berlin, 2000
- Y. Watanabe, K. Kimura and T. Suzuki, Membrane application to water purification process in Japan - development of hybrid membrane system - , Water Science and Technology, 41(10-11) pp. 9-16, 2000
 - K. Kimura, Y. Watanabe and N. Ohkuma, Filtration resistance and efficient cleaning methods of the membrane with fixed nitrifiers, Water Research, 34 (11) pp. 2895-2904, 2000
 - 渡辺義公、上水汚泥と下水汚泥の混合処理、再生と利用、23(88) pp. 8-14, 2000
 - 卞如林、渡辺義公、張洛庸、丹保憲仁、河川水のUF膜処理における膜ファウリング発生機構、水道協会雑誌69(2) pp. 12-23, 2000
 - 峯岸進一、渡辺義公、山村弘之、小澤源三、中空糸UF膜の全量ろ過運転における膜ファウリングの解析、水道協会雑誌69(3) pp. 2-10, 2000
 - Wasaki, J., Omura, M., Ando, M., Dateki, H., Shinano, T., Osaki, M., Ito, H., Matsui, H., and Tadano, T. Molecular cloning and root specific expression of secretory acid phosphatase from phosphate deficient lupin(*Lupinus albus* L.) Soil Sci. Plant Nutr., 46, 427-437, 2000
 - 卞如林、渡辺義公、丹保憲仁、小澤源三、河川水の連続UF膜ろ過におけるケーキ層の形成機構、水道協会雑誌、70(1) pp. 2-16, 2001
 - 張洛庸、渡辺義公、峯岸進一、卞如林、凝集沈殿を前処理とした定流量全量UF膜ろ過プロセスの評価、水道協会雑誌、70(2) pp.2-15, 2001
 - J. Wasaki, M. Omura, M. Ando, H. Dateki, T. Shinano, M. Osaki, H. Ito. H. Matsui and T. Tadano, Molecular cloning and root specific expression of secretory acid phosphatase from phosphate deficient lupin(*Lupinus albus* L.) Soil Sci. Plant Nutr., 46, 427-437, 2000

日立グループ

- 石川昌子、吉岡信二、平林集、液体クロマトグラフ/ソニックスプレーイオン化質量分析法による河川水中のダイムロンの分析、Bunseki Kagaku 50(2001) p.149
- 磯上尚志、佐保典英、森田穰、高木武夫、連続式超伝導磁気分離装置による下水処理特性、日本機械学会論文集、66-648、B(2000) 2194-2199
- 森田穰、佐保典英、磯上尚志、高木武夫、磁性フロックの磁気分離捕捉特性解析、日本機械学会論文集、67-653、B(2001) 82-87