

硝化細菌バイオセンサを用いた流入下水水質監視装置の開発

○ 乾 貴誌¹, 田中 良春¹, 岡安 祐司², 田中 宏明²

1. (株) 富士電機総合研究所

2. 独立行政法人 土木研究所

概要: 下水道への悪質排水流入事例は年々増加しており、流入下水中の有害物質が下水処理施設における生物処理、特に硝化工程に対して障害を与えることが予想される。下水処理施設に流入する有害物質の連続監視手法を確立するため、硝化細菌(アンモニア酸化細菌と亜硝酸酸化細菌)バイオセンサを用いた流入下水水質監視装置の開発をすすめている。硝化細菌バイオセンサの複合化を目的として、亜硝酸酸化細菌バイオセンサの基礎検討を行った結果、各種有害物質に対してアンモニア酸化細菌バイオセンサとは異なる応答特性を示した。また、両センサのフィールド試験を行った結果、下水処理施設へ適用可能な性能が得られた。

キーワード: 硝化細菌、バイオセンサ、流入下水、有害物質、水質連続監視

1. はじめに

下水道への有害物質の流入は、下水処理施設における生物処理、特に窒素除去を行う場合の硝化工程に対して障害を与えることが予想される。現在、下水道へ有害物質を流入させる可能性のある特定事業所に対しては除害施設の設置が義務づけられ、不定期には、下水道管理者の立入り検査などにより水質検査が行われているが、連続的な監視が技術的に困難であることから、図1に示すように、年々悪質排水流入事例が増加している¹⁾。また一方で、不特定の発生源(投棄など)による突発的な有害物質の流入の可能性もある。以上のような背景から、下水道施設に流入する有害物質の連続監視手法の確立が必要であると考えられる。富士電機(株)と土木研究所は「硝化細菌を用いた毒物センサ」の開発と下水処理施設における流入下水水質監視への適用手法に関する共同研究をすすめている。今回は、硝化細菌(アンモニア酸化細菌と亜硝酸酸化細菌)バイオセンサの複合化を目的とした基礎検討結果、および上記センサの下水処理施設への適用性の検討結果について報告する。

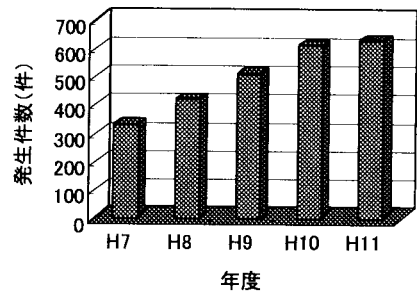


図1. 悪質排水流入事例発生件数の推移

2. 硝化細菌バイオセンサ複合化の基礎検討

これまでに、筆者らは、アンモニア酸化細菌バイオセンサ(以下、 N_s センサと表記)を開発し、浄水場および河川への有害物質流入監視に適用してきた²⁾。下水処理施設においては、流入下水中の有害物質が硝化工程に及ぼす影響をより正確に把握するため、亜硝酸酸化細菌バイオセンサ(以下、 N_b センサと表記)を開発し、 N_s センサと複合化することが有用と考えられる。そこで、 N_b センサの設計諸元の検討、および上記

両センサの呼吸阻害試験を行った。なお、図 2 に示すように、*Ns* センサ、あるいは *Nb* センサは、アンモニア酸化細菌 (*Nitrosomonas europaea* : ATCC25978)、あるいは亜硝酸酸化細菌 (*Nitrobacter winogradskyi* : IFO14297) を固定化した微生物膜 (以下、各々 *Ns* 膜、*Nb*

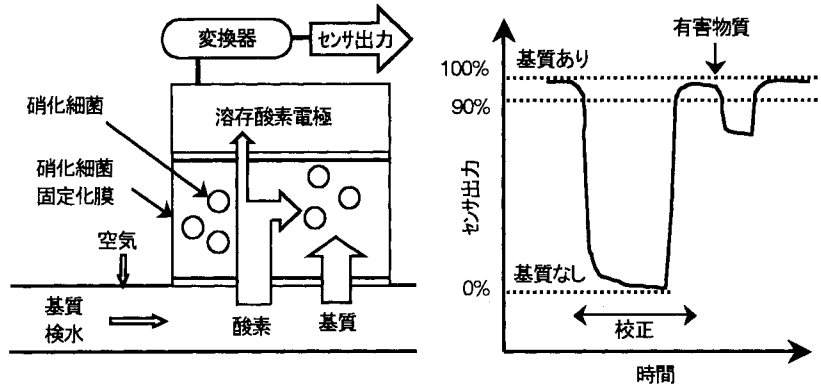


図 2. 硝化細菌バイオセンサの測定原理

膜と表記) と溶存酸素電極をフローセルに装着することで構成される。検水と基質を過剰に含んだ試薬 (以下、フィード液と表記) を混合させてセンサに連続通水し、センサの呼吸速度低下率を検知することで有害物質混入を判定する。

2.1 *Nb* センサの基礎検討

① 培養・製膜条件

培養条件は、IFO 指定培地 (表 1)、前培養液 10% 接種、28°C・7 日間静置培養とした。なお、培養液の亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2^- - \text{N}$) 濃度をナフチルエチレンジアミン吸光光度法により測定し、その消費量を指標として培養状態の評価を行った。培養状態が良好な *Nb* 培養液を用い、*Ns* 膜の製膜法に準じて、*Nb* 膜を作成した。

Nb 膜は IFO 指定培地を基にした膜保存液とともにビニールパック内に封入し、5~10°C で冷蔵保存した。所定期間保存後、センサに装着して *Nb* 膜の保存寿命を評価した。菌体固定化量および膜保存液組成を最適化した結果、保存寿命を 3 ヶ月とすることができた。

② フィード液組成

試料水中の亜硝酸濃度の変動が及ぼすセンサ出力への影響を軽減させるため、フィード液の亜硝酸濃度は *Nb* センサの亜硝酸消費量に対して過剰とする、すなわちセンサ酸素消費率は 100% とする必要がある。そこで、表 1 の培地組成を基本として、フィード液の亜硝酸濃度を調整し、 $\text{NO}_2^- - \text{N} = 20, 50, 80, 100 \text{ mg/L}$ の 4 条件について検討した。図 3 に示すように、 $\text{NO}_2^- - \text{N} = 80 \text{ mg/L}$ 以下の条件ではセンサ酸素消費率が 100% に到達しなかったことから、フィード液の $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 濃度を 100 mg/L に決定した。

また、フィード液組成をホウ酸緩衝液主体 ($\text{NO}_2^- - \text{N} = 100 \text{ mg/L}$) とし、*Nb* センサを運転した結果、センサ出力安定性が得られたことから、*Ns* センサとの試薬共通化が可能であることが分かった。

2.2 呼吸阻害試験

Ns および *Nb* センサに、有害物質を添加した試料水を 20 分間注入した時の酸素消費率の低下 (呼吸阻害率) を測定し、図 4 に示すような用量作用曲線から呼吸阻害率 10% を示す濃度 (EC10) を求めた。表 2 に示した 5 物質の EC10 値を用いて、両センサの有害物質に対する応答特性の比較検討を行った。

表 1. IFO 指定培地組成 (1L)

試薬名	重量
NaNO_2	1.0g
NaCl	0.3g
K_2HPO_4	0.5g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5g
$\text{MnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.002g
$\text{Fe(III)} - \text{EDTA}$	0.011g
pH 7.5	

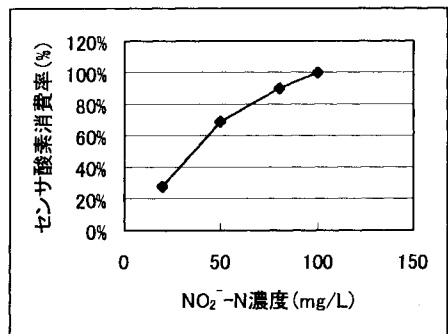


図 3. センサ酸素消費率の推移

Nb センサは5物質全てに対して呼吸阻害を示したが、Ns センサはアジ化ナトリウムと6価クロムに対して呼吸阻害を示さず、上記2物質はNb センサのみで検知できることが分かった。一方で、他の3物質のEC10値についてはNs センサの方が小さく、Nb センサよりも感度が良いことが分かった。以上の結果から、両センサを複合化することにより、広範囲の有害物質を検知可能となることが期待される。

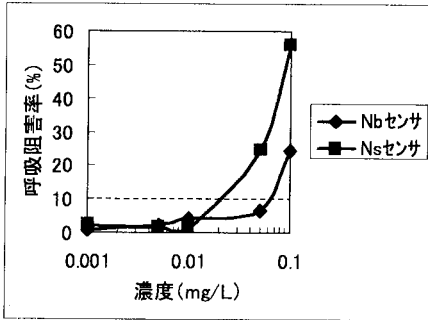


図4. シアン化カリウムに対する用量作用曲線

表2. Ns・Nb センサの呼吸阻害試験結果 (EC10)

	Nb センサ	Ns センサ
シアン化カリウム(mg/L)	0.06	0.02
アセトン(%V/V)	7.9	0.5
水銀(ppm)	9.8	1.2
アジ化ナトリウム(mg/L)	0.06	ND
6価クロム(ppm)	5.0	ND

3. 下水処理施設への適用試験 (実験期間：2000年11月～2001年11月)

溶解性物質を連続的に測定する水質計測機器を下水道施設に適用するにあたり、最も問題となるのが、下水中の夾雑物による装置流路の閉塞であることから、濁質を除去する前処理装置(除濁装置)の開発が必要となる。また、下水試料に対するセンサ出力安定性や有害物質に対する感度を確保可能かどうかを検討する必要がある。そこで、実プラントでの除濁装置および毒物センサの適用試験を行った。

3.1 除濁装置

試料水は污水ポンプ井から水中ポンプにより汲み上げられ、除濁装置、毒物センサの順に通水される。今回の実験では、図5に示すように、0.5mm幅のスクリーン(東洋スクリーン工業製S200/500型ウルトラTNスクリーン)、および中空糸膜除濁装置を試作し、両者を組み合わせて、ろ過性能

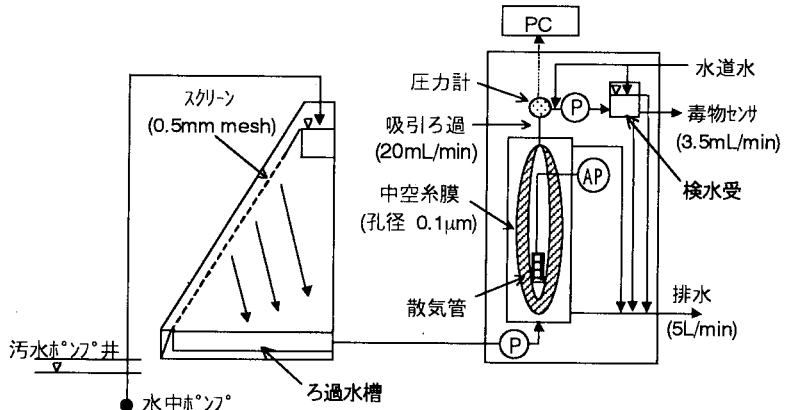


図5. 除濁装置概要

およびメンテナンス性について検討した。なお、中空糸膜の仕様は孔径0.1μm、吸引圧上限70kPa(三菱レイヨン製STNM424)とした。除濁装置のメンテナンス頻度は毒物センサの頻度と同様の、1回/月以下を目標としている。

① スクリーン

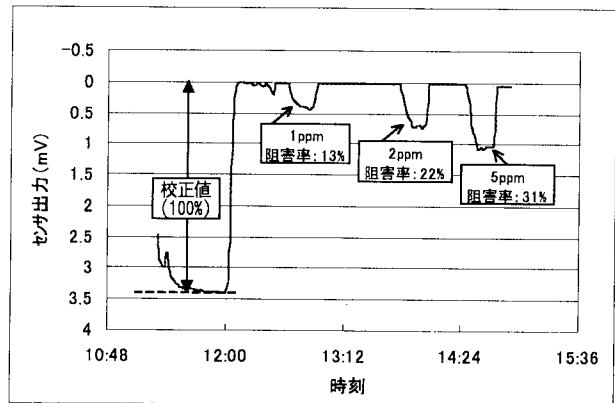
スクリーンのろ過性能を支配するのは、スクリーン表面および背面の目詰りである。メンテナンスとして、スクリーン表面は人が刷毛洗浄を、背面は刷毛が機械的に常時往復することにより、自動洗浄を行っている。今回の実験では、表面洗浄の頻度、背面自動洗浄機構の運転安定性、およびろ過水量・水質(SS,COD,pH)の変動について検討した。試験期間中、背面自動洗浄機構の運転安定性は得られたが、刷毛先端の磨耗のため洗浄力が低下し、メンテナンス頻度の上昇・ろ過水量の低下等の問題が発生した。したがって、現状、背面自動洗浄機構は1年に1~2回程度の刷毛交換が必要であることが分かった。

② 中空糸膜除濁装置

中空糸膜除濁装置は中空糸膜内部から吸引することにより、膜表面で夾雑物を捕捉し、ろ過水を得る。ろ過性能を支配するのは、中空糸膜表面への濁質蓄積による目詰りである。今回の実験では、中空糸膜吸引圧の推移、スケール発生の有無、およびろ過水量・水質 (SS, COD, pH) の変動について検討した。なお、中空糸膜除濁装置の運転条件はろ過 10 分/逆洗 2 分のサイクルとし、検水受自動洗浄は洗浄頻度 8 回/日、洗浄時間 1 分とした。試験期間中、エアスクラビング効果の低下 (散気管目詰りによるエア流量低下) により、急激に吸引圧が上昇することがあったが、散気管位置の最適化後は吸引圧の上昇は無く、メンテナンス頻度 1 回/月以下を達成した。また、ろ過水の水質は SS 除去率 100%、COD 除去率 90% 以上であり、測定に影響を与えるセンサへの濁質流入や生物性スケールの発生を回避することができた。

3.2 毒物センサ

毒物センサはセンサ出力が 10% 以上変化した時に、検水中に有害物質が混入していると判断し、「水質異常」の警報信号を出力する。この際、採水装置が稼動し、有害物質特定のため、精密化学分析用に検水を保存するように設定した。今回の実験では、毒物センサ (N_s センサ、あるいは N_b センサ) を実プラントに設置した場合のセンサ出力安定性、有害物質に対する感度、およびメンテナンス頻度について検討した。



試験期間中、両センサとも、下水試料 図 6. 1 ヶ月連続運転後の 6 価クロムに対する応答 (N_b センサ) に対するセンサ出力は安定しており、1 ヶ月間連続運転することができた。また、有害物質に対する感度については、微生物膜の活性変動に伴い、若干の変動が認められたが、図 6 に示すように、1 ヶ月連続運転後も有害物質に対する感度を十分維持していた。以上の結果から、硝化細菌バイオセンサはセンサ出力安定性および有害物質に対する感度ともに、下水処理施設に適用可能な性能が得られた。

4. まとめ

- ① N_b センサの設計諸元を決定し、有害物質応答特性について N_s センサとの比較検討を行った。この結果、両センサは有害物質に対する応答特性が異なることから、両センサを複合化することにより、広範囲の有害物質を検知可能となることが期待される。
- ② 下水処理施設への適用試験において、除濁装置の装置構成、および運転条件の最適化を行い、メンテナンス頻度 1 回/月以下を達成した。また、硝化細菌バイオセンサは、センサ出力安定性および有害物質に対する感度ともに下水処理施設へ適用可能な性能が得られた。

5. 謝辞

本研究の実施に際し、多大なご協力を頂きました、愛知県建設技術研究所、および (財) 愛知水と緑の公社の関係各位様に深く御礼申し上げます。

6. 参考文献

- 1) 田中宏明: 新しい水質事故対策技術, 平成 13 年度土木研究所講演会講演集, (2002)
- 2) 田中良春, 田中宏明: 硝化細菌を用いたバイオセンサによるバイオアッセイ技術の開発, 用水と排水, 40(4), 306-309 (1998)