

バイオセンサ型水質監視支援装置の中国広水域への適用

Application of Water Quality Monitoring Unit Equipped with Biosensor to Large Bodies of Open Water in China

施 漢昌 邱 勇 佐藤 岳史 原口 智

■SHI Hanchang ■QIU Yong ■SATO Takeshi ■HARAGUCHI Satoshi

中国では産業の発展に伴い、河川や湖沼の水質汚染が問題になっている。東芝は、上水道施設向けに突発的な化学物質の流出事故を検知することを目的にバイオセンサ型水質監視支援装置を既に開発しているが、これを河川や湖沼へと適用を拡大することで、広域水質監視を実現することができる。

中国での水質調査の結果、汚染水域ではバイオセンサの安定運用を阻害する物質が含まれる可能性があることが判明した。そこで今回、運用阻害物質を除去するための前処理技術を開発し、適用拡大を図った。

Water pollution in rivers and lakes is a serious issue accompanying the expansion of industry in China. A water quality monitoring unit developed by Toshiba for water supply and sewerage systems, which is equipped with a biosensor to detect harmful material spill accidents, can also be used for monitoring water quality in large bodies of water by expanding the areas of application up to the scale of rivers and lakes.

However, the results of a water survey in China suggest the possibility that water in polluted areas contains materials that impede the stable operation of the biosensor. Tsinghua University and Toshiba have therefore developed a pretreatment technology to remove inhibitors of stable operation, in order to expand the areas of application of the biosensor.

1 まえがき

安全な水を供給するうえで、水道原水への有害物質の混入を検知することは重要な課題である。そこで東芝は、上水道施設向けにバイオアッセイ技術を応用したバイオセンサ型水質監視支援装置を開発している⁽¹⁾。

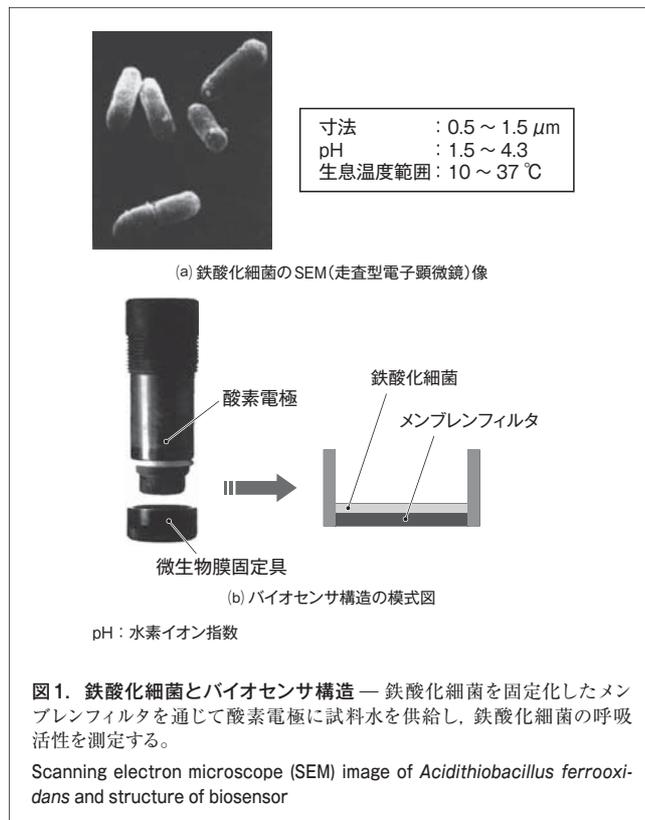
一方、中国でも急速な産業の発展に伴い、河川や湖沼の水質汚染が問題になっている。そこで広域水質監視の実現に向けて、東芝が開発したバイオセンサ型水質監視支援装置の適用を検討した。ここでは、その実現に向けて行った水質の調査と開発した前処理装置について述べる。

2 東芝バイオセンサ型水質監視支援装置⁽¹⁾

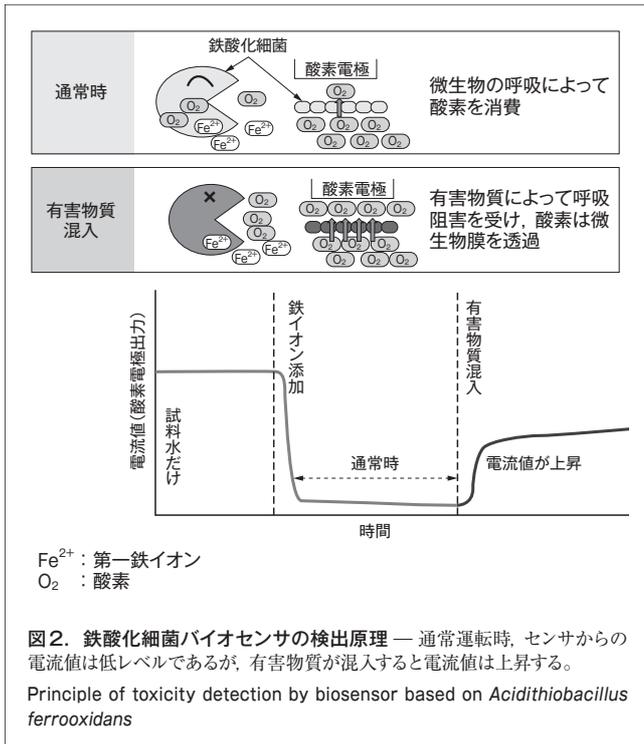
東芝はバイオセンサを用いた水質監視支援装置を既に開発しており、この装置は上水道施設に適用されている。

このバイオセンサの構造及び使用する微生物の写真を図1に、バイオセンサによる有害物質検出の原理を図2に示す。鉄酸化細菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) の呼吸活性を酸素電極で連続的に測定し、有害物質によって引き起こされる呼吸活性の低下を捉えることで、有害物質の流入を検出する。

水道原水に混入するおそれのある化学物質は非常に多岐にわたっており、個別の物質を監視することは極めて困難である。生物に対する毒性を総合的に評価するバイオアッセイ手



法を用いることで、工場などからの流出や、不法投棄などが原因の突発性的の水質事故による、有害物質の流入を検知することが可能である。



3 バイオセンサによる中国広水域の水質監視

中国では急速な産業の発達によって、水質汚染のリスクが増大しており、有害物質の流出事故事例も報告されている。バイオセンサ型水質監視支援装置の適用先として、従来対象にしていた浄水場の取水水質監視に加え、河川や湖沼に適用を拡大することで、広域水質監視を実現できる。

しかし、高度に汚染された水域では、バイオセンサの安定



表1. 主要河川に関する情報

Basic information on major river basins in China

水域名	流域面積 (10 ⁴ km ²)	河川長 (km)	水質	主要汚染因子 ^{*3}	降水量 (mm)
長江	180	6,300	A ^{*1}	DO, NH ₃ -N	1,071 ^{*4}
黄河	80	5,460	B ^{*1}	COD _{Mn} , NH ₃ -N, BOD ₅	431 ^{*4}
珠江	45	2,210	B ^{*1}	NH ₃ -N, Petrol, BOD ₅	1,452 ^{*4}
松花江	19	939	C ^{*1}	COD _{Mn} , Petrol, BOD ₅	500 ^{*5}
淮河	27	1,000	C ^{*1}	DO, Petrol, BOD ₅	1,030 ^{*4}
海河	32	73	E ^{*1}	COD _{Mn} , BOD ₅ , NH ₃ -N	487 ^{*4}
遼河	22	1,345	D ^{*1}	COD _{Mn} , Petrol, BOD ₅	500 ^{*5}
太湖	4	—	C~D ^{*2}	NH ₃ -N, TP, COD _{Mn} , DO	1,704 ^{*4}

DO : 溶存酸素
NH₃-N : アンモニア性窒素
COD_{Mn} : 過マンガン酸カリウムによる化学的酸素要求量
BOD₅ : 5日間で消費される生物学的酸素要求量
Petrol : 油
TP : 全リン

*1 : 総合的な汚染状況のクラスをA(良好)~E(深刻)で表す
*2 : 富栄養化汚染状況のクラスをA(良好)~E(深刻)で表す
*3 : 頻繁に報告される汚染物質
*4 : 2005年の値
*5 : 最近10年間でのおおよその平均値

運用を阻害する物質が高濃度に含まれる可能性がある。その場合、安定した水質監視を継続するためには、阻害因子になる物質を、安定運用できる濃度範囲に適合させる必要がある。

中国の主要河川及び湖沼の水域を図3に、特徴を表1に示す。この中で、周囲の産業発展が著しく、重点的な水質管理対象水域になっている太湖周辺で、1年間の水質分析を実施した。

太湖ではTOC (Total Organic Carbon: 全有機炭素) とTN (Total Nitrogen: 全窒素) が高く、主な汚染因子は有機物と窒素である。分析結果を解析した結果、溶存酸素及び亜硝酸イオン濃度が、バイオセンサの安定運用のためには問題になる範囲にあることが明らかになった。

4 適用拡大のための前処理装置

前章で述べた中国での水質分析の結果に基づいて、バイオセンサ型水質監視支援装置の適用範囲を拡大するため、溶存酸素及び亜硝酸イオン濃度をバイオセンサの安定運用範囲に適合させる前処理装置を開発した。

亜硝酸イオン除去のために、表2に示す各種手法を検討した。有望な手法として、スルファミン酸による化学処理と、イオン交換樹脂による手法を選定し、比較試験を行った。どちらも高い亜硝酸イオン除去効果を示したが、イオン交換樹脂では検出対象である、シアン化物や重金属などの有害物質も同時に除去される。それに対し、スルファミン酸では、次式の反応によって亜硝酸イオンを選択的に除去可能であることから、スルファミン酸処理を採用した。

表2. 各種亜硝酸イオン処理方法の比較

Comparison of nitrite ion removal methods

手法	特徴	処理時間	選択性	亜硫酸除去率 (%)	
生物分解	処理に時間がかかり、温度などの影響を受け、運転管理が困難	週	なし	100	
イオン交換	処理時間が短く、自動装置化が容易。選択性に課題があるが、亜硝酸選択性の高いイオン交換樹脂も存在	分	ほとんどなし	90	
化学的還元	第一鉄イオン	除去率が低く、処理に時間がかかる	時間	なし	70
	アルミニウム粉末	除去率が低い	分	なし	75
	アジ化ナトリウム	除去率、選択性が高く、迅速に処理が可能	分	あり	100
	スルファミン酸	除去率、選択性が高く、迅速に処理が可能	分	あり	100
触媒分解	温度、処理液濃度などの影響を受け、運転管理が困難	時間	なし	100	
化学的酸化	選択性が低く、多くの有機物を分解	分	なし	100	
逆浸透	除去率、選択性が低く、装置が複雑	分	なし	65	
電気透析	除去率、選択性が低く、装置が複雑	分	なし	65	
電気分解	酸化と還元が同時に発生し選択性が低く、装置が複雑	分	なし	65	



HSO₃NH₂ : スルファミン酸

HNO₂ : 亜硝酸

H₂SO₄ : 硫酸

N₂ : 窒素 (↑は気体を表す)

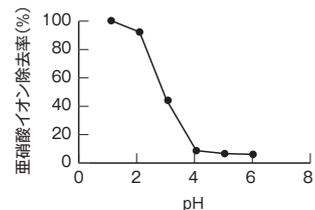
H₂O : 水

スルファミン酸処理を効果的に実施するための条件検討を行った。図4に示すように、pH(水素イオン指数)、反応温度、反応時間、及びスルファミン酸濃度の亜硝酸イオン除去率に及ぼす影響を調べた。この結果、目標にする亜硝酸イオン除去率90%を達成するには、pH<2.0と、25℃<温度<45℃の条件下で、反応時間30分以上及びスルファミン酸濃度10mg/L以上が必要であることが明らかになった。

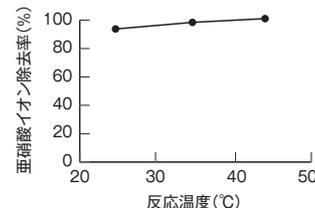
溶存酸素の補充については、酸素との十分な接触を確保するため、空気を曝気(ばっき)するための曝気槽を備えることにした。

これらの試験条件の結果を基に、フロー型の試作装置を製作した。前処理装置のフローを図5に示す。はじめに試料水を曝気槽に導入し、酸素を供給する。続いて、スルファミン酸とpH調整剤である硫酸の混合液をペリスタポンプで供給し、試料水と混合したものを反応コイルに供給する。反応コイルを通過する間に亜硝酸イオンの分解が進み、バイオセンサの安定運用に適した試料水を、バイオセンサ本体に供給することができる。

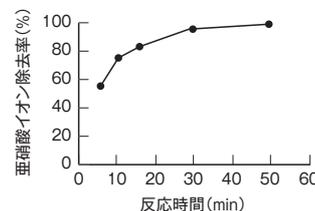
前処理装置の曝気槽及び反応コイルの構造を図6に示す。ここでは円筒状の曝気槽の周囲に、反応コイルを配置している。この構造にすることで、少ない流量で反応時間を確保し



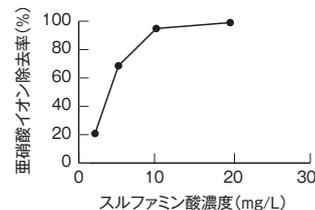
(a) pHの影響



(b) 反応温度の影響



(c) 反応時間の影響



(d) スルファミン酸濃度の影響

図4. 亜硝酸イオン除去率に及ぼす処理条件の影響 — 適正な条件で処理することで、目標にする除去率90%を達成する。ここでは全てNO₂-N(亜硝酸性窒素)濃度1.0mg/Lの条件で試験を実施した。

Effects of various conditions on nitrite ion removal ratio

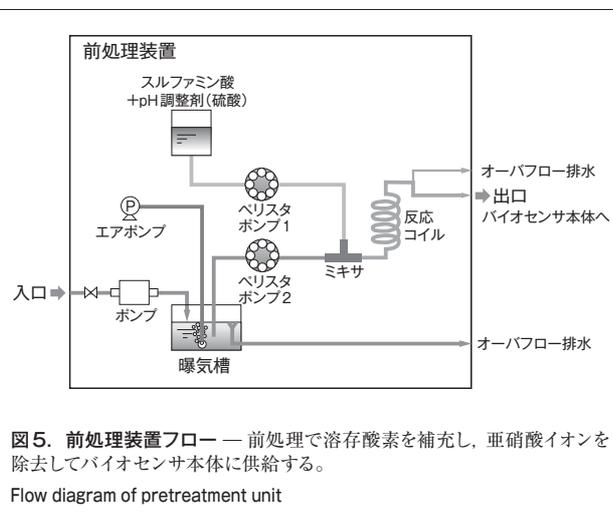
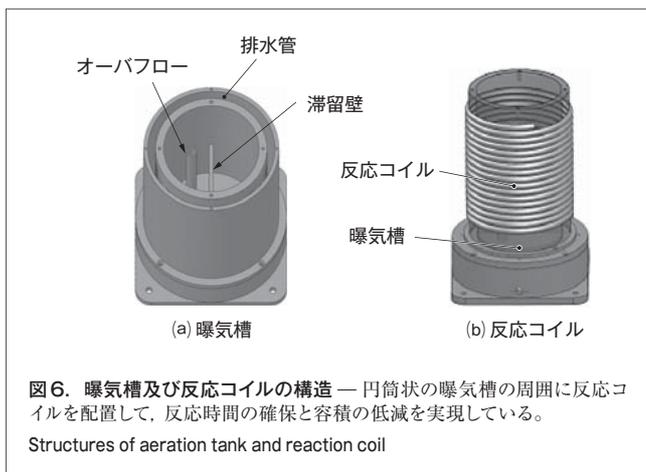


図5. 前処理装置フロー — 前処理で溶存酸素を補充し、亜硝酸イオンを除去してバイオセンサ本体に供給する。

Flow diagram of pretreatment unit



つつ、更に前処理装置の容積低減を達成した。

中国の河川水を用いて亜硝酸イオン除去及び溶存酸素補充の性能を評価した。亜硝酸イオン除去については、pH調整剤添加量とスルファミン酸添加量を調整することで、所定の除去率である90%を達成できることを確認した。

溶存酸素補充については、亜硫酸ナトリウムによって溶存酸素を除去した試料水を用いて試験を行ったところ、バイオセンサの安定運用に必要な濃度である5 mg/L以上に、溶存酸素を補充可能であった。

バイオセンサの検出対象であるシアンなどの有害物質は、試験対象にした全ての物質で、除去率20%以下(残存率80%以上)の範囲であり、有害物質検出の性能に顕著な影響を及ぼさないことを確認した。

前処理装置の試作装置は、表3に示すように、当初の要求仕様を満足する性能を示した。

表3. 前処理装置の要求仕様及び評価試験結果
Requirement specifications and results of evaluation test of pretreatment unit

項目	要求仕様		評価試験結果	
	入口条件	出口条件	入口条件	出口条件
NO ₂ -N (mg/L)	1以下	0.1以下	1.0	0.08
DO (mg/L)	1以上	5以上	0	8.2
流量 (L/h)	100以下	0.25以上	0.3	0.3
CN ⁻ (mg/L)	0.2以上	0.05以上	0.2	0.17

CN⁻: シアン化物イオン

5 あとがき

前処理装置を適用することで、汚染が進んだ水域でも、バイオセンサの適用が可能になる。上水道の高い安全性と水源水域の保全を目的にした、バイオセンサを活用した広域水質監視システムの構築を目指す。更に東芝は、中国における水質に関する課題を解決するのに適した水処理技術の開発を進めており、水質監視技術と組み合わせることで、中国での良好な水環境の実現に貢献していく。

文献

- (1) 松永 是 他. バイオセンサを用いた原水の水質監視支援. 東芝レビュー. 55, 6, 2000, p.10-14.
- (2) 千田 佳. 微生物資源工学. 東京, コロナ社, 1996, 200p.



施 漢昌 SHI Hanchang, D.Eng.

清華大学 環境学院 水環境保護研究所教授, 工博。
水質汚染管理及び生物反応による水質監視に関する研究に従事。
Tsinghua University



邱 勇 QIU Yong, D.Eng.

清華大学 環境学院 水環境保護研究所講師, 工博。
水質汚染管理及び自動制御・モニタリングに関する研究に従事。
Tsinghua University



佐藤 岳史 SATO Takeshi, D.Eng.

社会インフラシステム社 水・環境システム事業部 水・環境エンジニアリングセンター主務, 工博。環境プラントの設計に従事。
Environmental Systems Div.



原口 智 HARAGUCHI Satoshi

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 高機能・絶縁材料開発部主査。上下水道プラントの水処理技術及び水質センサの開発に従事。
Power and Industrial Systems Research and Development Center