

微小電極の作成とその生物学的排水処理装置の性能評価への応用

木更津高専 ○岡本明子 鈴木紗織 矢代悠人 上村繁樹 高橋克夫 高石斌夫
長岡技術科学大学 原田秀樹 大橋晶良

1. はじめに

我々の研究室では長年にわたり、下向流懸垂型スポンジキューブ (Downflow Hanging Sponge-cube : DHS) リアクターについて研究を重ねてきた。DHS リアクターはスポンジに付着した生物膜により下水を浄化するものである¹⁾。DHS では、例えばスポンジ表面で硝化が、深部で脱窒が起こっていること予想されるが、現状では、そのようなスポンジ内外で生成・拡散する種々の物質の挙動が的確に把握されているとは言い難く、スポンジ内部の DO や pH 等の変化をより詳細に解析するツールの開発が望まれる。そこで本研究では、スポンジ内の pH 分布および O_2 濃度分布を測定するためのイオン選択性微小電極と DO 微小電極の作成手順を示し、スポンジのプロファイル測定結果について報告する。

2. 微小電極の作成方法²⁾³⁾

2.1 イオン選択性微小電極

イオン選択性微小電極の作成に当たっては、まず、マイクロピペットテンション(島津製作所 ; MPT-1)でガラス管 (マイクロピペット, 容量 : $100\mu\text{L}$) を先端径が約 $10\mu\text{m}$ になるように引き微小電極本体を作成した。ガラス管に疎水性を持たせるため、シラン処理としてトリメチルクロロシラン 1mL と四塩化炭素 4mL を混ぜた溶液を充填し、 130°C で 15 分間ベーキングした。処理後、初めにイオン交換液膜溶液 (以下 LIX) をガラス管のくびれ中間付近まで毛管現象により充填し、次に電解質溶液をシリンジを用いて注入した。このとき電解質溶液と LIX の間に気泡が入らないように注意し、入った場合はガラス管を指で弾いて気泡を除いた。LIX は、NPOE(2-nitrophenyl octyl ether) 5mL に tridodecylamine 0.5g, sodium tetra phenyl borate 0.035 mg を溶かし、 $100\%\text{CO}_2$ 気相中で 16 時間放置した。電解質溶液は、 $0.04\text{M KH}_2\text{PO}_4$ を 5.44g, 0.023M NaOH を 0.92g, 0.015M NaCl を 0.877g 蒸留水 1L に溶かし、 $\text{pH}=7$ に調整したものをそれぞれ用いた。LIX と電解質溶液を充填後、Cl メッキを施した Ag/AgCl 線を pH 用ケーブルにはんだ付けし、ガラス管に挿入した。メッキは+側に Ag/AgCl 線の Ag 線、-側にダミーの Ag 線をつなぎ、飽和 KCl 溶液中に数秒間浸して行った。同じ要領で、 NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- 微小電極を、充填する LIX と電解質溶液を変えることにより作成可能である。



写真1 DO およびイオン選択性電極

2.2 DO 微小電極

DO 微小電極は二重管構造とした。本微小電極の主要部品は、①ケーシング(ガラス管を熱して作成)、② Ag ガードカソード(Ag 線に被覆リード線をはんだ付けしたもの)、③ Pt カソード、④ Ag/AgCl 線からなる。Pt カソードは、マイクロピペットに Pt 線を通してマイクロピペットテンションで引き一体化させ、先端から約 $100\mu\text{m}$ をシアン化第一金カリウム溶液中に浸して金メッキを施した (直流 $3\text{V} \cdot 2$ 分間)。また Ag/AgCl 線は、 $\phi 0.1\text{mm}$ の Ag 線に被覆リード線を 2 本はんだ付けして作成した。ケーシング先端にシリコン膜を約 $100\mu\text{m}$ 充填し、電解質溶液を Ag/AgCl 線に届くようにケーシング内に満たした。電解質溶液は、 Na_2CO_3 を 0.6625g, NaHCO_3 を 0.525g, KCl を 9.32g 蒸留水 250mL に溶かし、 $\text{pH}=10.3$ に調整したものを使用した。ケーシングには、Ag ガードカソード、Pt カソード、Ag/AgCl 線の順に挿入した。

キーワード : 微小電極 生物膜 pH DO スポンジ DHS

〒292-0041 千葉県木更津市清見台 2-11-1

TEL : 0438-30-4152

FAX : 0438-98-5717

3. 検量線の作成

図1に一例として pH 微小電極の検量線を示す。ここで破線は酢酸緩衝液、リン酸緩衝液およびトリス緩衝液（標準液）で作成した検量線を、実線は妨害イオンの影響を考慮するために実験で使用した人口下水を用いて作成した検量線を示す。人口下水は、硝酸、亜硝酸、アンモニア、無機塩などを添加したものであり、その検量線は、通常の生物反応で予想される pH の範囲（6.5～8.5）を測定した。1 価のイオン選択性微小電極は、Nernst の法則により理論的な傾きが 59.16mV となることが解っているが、pH の場合、実際は多少高めになることが報告されている²⁾。標準液による検量線の傾きは 60 mV、人口下水では 64 mV であり、また、決定係数 (R^2) がそれぞれ 0.99 以上となったことから、信頼性のある電極を作成できたといえる。

D0 の検量線溶液は、溶存酸素飽和水、亜硫酸ナトリウム溶液 (0mg/L) および蒸留水を窒素でばっ気して調整したものを用いた。D0 の場合は、先端のシリコン膜の厚さを電極ごとに一定に作成することが困難であるなど、不確定要素が多いので、電極ごとに検量線の傾きも違ってくるが、非常に直線性の良い検量線が得られることができた（データ省略）。

4. 応用例

既報¹⁾で紹介した DHS リアクターのスポンジ内の pH 分布を測定の結果を例として示す（図2）。スポンジ内の微小電極の移動は、写真2に示すようなダイヤルゲージを組み込んだ装置を作成して行った。対象電極は先端 2.8mm の市販の pH 電極（TOA GS-5016S）を測定するスポンジに切れ目を入れて挿入した。測定したスポンジは上部から 7 番目のものとした（越流部から 364mm）。非循環系のリアクターを R1 とし、循環系のリアク

ターを R2 とした¹⁾。図2の結果から、R1、R2 ともスポンジ表面から深部にかけて pH はおよそ 6.5 程度であり、顕著な変化は見られなかった。今後リアクターの軸方向における窒素の挙動を調べ、他のスポンジの pH、D0、その他窒素関係の濃度変化を測定し、DHS リアクターの硝化・脱窒に関するメカニズム等を把握したい。

謝辞

本研究は、一部、平成 16 年度公益信託エスバック地球環境研究・技術基金（研究代表者：上村繁樹）の助成により行われました。また微小電極の作成については高知高専の山崎慎一先生、岐阜高専の角野晴彦先生のご指導を受けました。ここに関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 矢代悠人他 (2005) スポンジキューブリアクターの処理性能に及ぼす循環比の影響 第 32 回関東支部技術研究発表会
- 2) 山崎慎一 (1999) 嫌気性微生物処理における基質分解特性と膜分離技術の適用に関する研究 長岡技術科学大学学位論文
- 3) 佐藤久 (2000) 微小電極および FISH 法を併用した生物膜内の反応機構と生態学的構造の解析 北海道大学学位論文

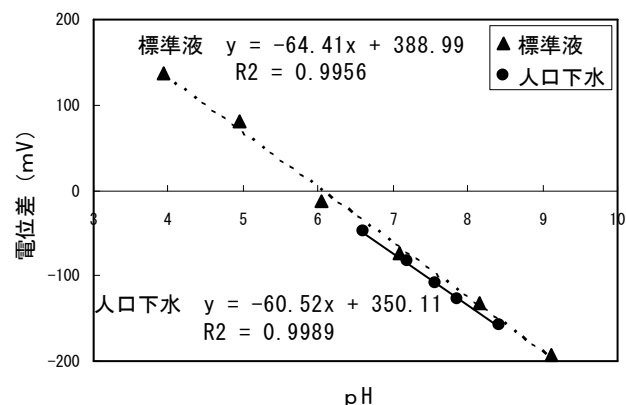


図1 pH 微小電極検量線

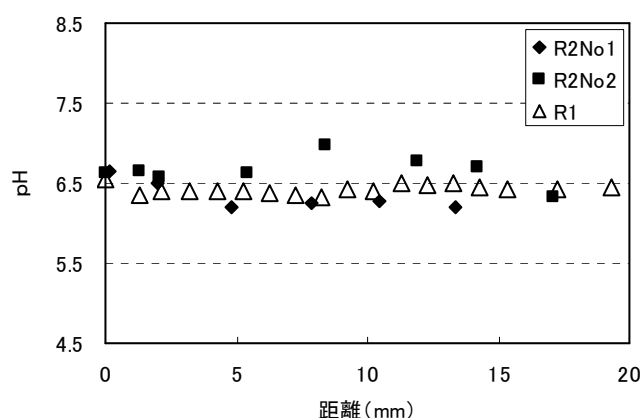


図2 スポンジ内の pH の変化

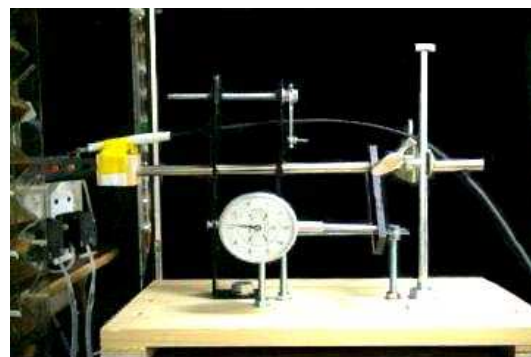


写真2 微小電極挿入装置