

Evaluation of phosphate ion adsorption from aqueous solution by nickel-aluminum complex hydroxides

緒 方 文 彦（近畿大学薬学部医療薬学科・講師）

1. はじめに

この度、栄誉ある2019年度論文奨励賞（廣瀬賞）を賜り、選考委員長の岸本直之先生をはじめとした諸先生方に厚く御礼申しあげます。また、本賞の受賞は著者一同での受賞と認識しており、共著者の先生方にはこの場をお借りして、改めて御礼申しあげます。

2015年に「持続可能な開発目標」(Sustainable Development Goals; SDGs)が国連サミットで採択され、水環境の保全・改善および水の安全供給は、非常に重要であると再認識されております。リン(P)は栄養塩類であり、水環境において富栄養化の原因物質の一つと考えられております。一方で、枯渇資源としても注目されており、2017年には欧州連合(European Union; EU)がリンを“The list of critical raw materials”に加えたことにより、リンの資源問題は切迫した状況になりつつあるのが現状です。そこで、本研究論文では、金属複合水酸化物に着目し、吸着・脱着処理を基盤としたリンの除去・回収に関する技術開発を報告しております。本稿では著者一同を代表して、本研究論文の概要を以下に述べさせていただきます。

2. ニッケルおよびアルミニウムを基材とした複合水酸化物の開発

本研究論文では、これまで報告例が存在しなかったニッケルおよびアルミニウムに着目し、これらの金属を基材とした複合水酸化物の創製に取り組みました。ニッケルおよびアルミニウムの含有モル比の最適化を実施し、それにともなう物理化学的特性（形態、結晶構造、比表面積および表面水酸基量）の変化を明らかといたしました。その結果、ニッケルおよびアルミニウムの含有モル比が1:1(NA11)もしくは1:2(NA12)のものが、比表面積および表面水酸基量ともに高値を示すことが明らかとなりました。これらの結果より、各種金属を基材とすることで物理化学的特性を制御することが可能となり、特徴ある性質の獲得に繋がる知見を見出しております。

3. リン酸イオンとの相互作用

本研究論文では、NA11およびNA12をはじめ5種類のニッケルおよびアルミニウムを基材とした複合水酸化物を創製しており、それらによるリン酸イオンの吸着能を評価しております。その結果、NA11およびNA12によるリン酸イオンの吸着量は、他の吸着剤と比較し高値を示すことが明らかとなりました。物理化学的特性との関連性を評価した結果、リン酸イオン吸着量と比表面積および表面水酸基量との相関係数は、それぞれ0.818および0.918となり、正の相関関係が確認しております。さ

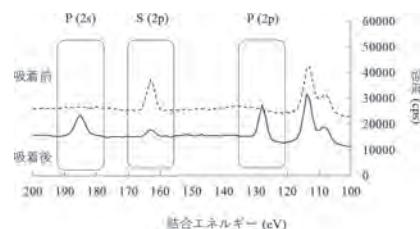


図1 リン酸イオン吸着前後におけるNA11表面の結合エネルギー

に、相互作用の機構解明のために元素分析および結合エネルギーの測定もあわせて実施いたしました。元素分析の結果より、リン酸イオン吸着後において各種吸着剤表面にリン原子が増大していることを確認いたしました。また、結合エネルギーの測定により、吸着前には検出されなかったリンの結合エネルギー(P(2s)およびP(2p))の検出に成功しております(図1)。先行研究より、金属複合水酸化物とオキソアニオンとの相互作用には、金属複合水酸化物の層間に含有されている交換性アニオン(本研究論文では、硫酸イオン)によるイオン交換が関与することが報告されております。したがって、本研究論文においても、吸着時におけるリン酸イオンと硫酸イオンとの関連性を評価いたしました。その結果、リン酸イオンの吸着量とNA11より溶出する硫酸イオンとの間には、相関係数0.837の正の相関関係が確認されております。すなわち、金属複合水酸化物とリン酸イオンとの相互作用には、先述した比表面積および表面水酸基量などの物理化学的特性に加え、層間に保持されている硫酸イオンとのイオン交換能も関与していることを明らかとしております。

4. リン酸イオンの回収

水酸化ナトリウム水溶液を用いることにより、NA11により吸着したリン酸イオンの回収能についても評価いたしました。本研究論文では、3サイクルの連続した繰り返し吸・脱着実験により、約88%のリン酸イオンを回収できることが分かり、実用化を指向した知見の獲得にも成功しております。

5. 謝辞

最後になりましたが、本研究を遂行するにあたり終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました近畿大学薬学部公衆衛生学研究室の川崎直人教授に衷心より深甚なる謝意を表します。さらに、懇切なるご指導とご教示をいただきました関西触媒化学株式会社の戸田徳氏および大谷昌司氏に深く感謝申しあげます。また、本研究の遂行にあたり多大なるご貢献をいただきました近畿大学薬学部公衆衛生学研究室の中村武浩氏に心より感謝申しあげます。

Evaluation of trophic transfer in the microbial food web during sludge degradation based on ^{13}C and ^{15}N natural abundance

小野寺 崇（国立環境研究所地域環境研究センター・主任研究員）

この度は、栄誉ある論文奨励賞（廣瀬賞）を授与いただき、誠にありがとうございます。ご審査にあたりまして、ご推薦、ご選考いただいた先生方、日本水環境学会の関係者の皆様に心より感謝申しあげます。

受賞対象となった論文は、炭素・窒素安定同位体の自然存在比を利用して、活性汚泥における食物連鎖によって栄養段階の推移を示した成果をまとめたものです。ご存じのように、活性汚泥には多種多様な微生物が生息しており、細菌等による排水中の有機物分解に加えて、原生動物や後生動物による細菌などの捕食効果によって、処理水の清澄性向上や余剰汚泥の減容化が進むといわれております。そのため活性汚泥では、微生物間の共生関係だけでなく、競合や捕食などの作用も重要な役割を演じているといえます。実際に顕微鏡で活性汚泥を覗き込めば、体長や体型が異なる微生物たちが高密度でうごめいており、彼らの摂食行動の様子からは、厳しい生存競争の世界を垣間見ることができます。活性汚泥を構成する複合微生物群は、単純に種類が多いだけではなく、栄養段階も異なることから、微生物における食物連鎖を利用した点は、生物学的排水処理技術の最もユニークな特徴であると考えられます。しかし、微生物群集における食物網（食物連鎖）は複雑であるため、その多くは謎に包まれておりました。

そこで本研究では、生物生態系における摂餌関係（食物網）の解析ツールとして広く利用されている炭素と窒素の安定同位体の自然存在比（ $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$ ）に着目しました。 $\delta^{13}\text{C}$ は食物源の指標、 $\delta^{15}\text{N}$ は栄養段階の指標となり、捕食者の $\delta^{15}\text{N}$ は、被食者のそれと比較して約3.4‰上昇すると報告されております。それまで、活性汚泥の安定同位体比の測定は、世界的にも窒素除去プロセス反応の解析¹⁾などに限られておりました。しかし、実際に活性汚泥に生息する微小な微生物を単独で分析することは極めて困難です。先行研究²⁾において、スポンジ担体を利用した散水ろ床法であるDHS法に生息する比較的大型の後生動物の安定同位体比の測定でも四苦八苦しました。また、微生物の種類や数も膨大であることから、その関係性も極めて複雑であると想定されるので、現実的には解析不可能と諦めました。そこで本研究では、従来の生態系などの研究で行われているように生物の関係性を明らかにするのではなく、生態系全体（汚泥全体）の $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$ を測定することで、微生物の群集全体の栄養段階の相対的な変化を把握することで、汚泥における食物連鎖の進行を示すことができるのではないかと考えました。

実験では、活性汚泥への下水の供給を停止して、曝気のみの飢餓条件に晒すことで、内生呼吸（自己分解）期における運転を行いました。その結果、活性汚泥は、実験開始時は活性汚泥のMLSSとMLVSSは、それぞれ

2240 mg L⁻¹および1770 mg L⁻¹でありましたが、運転から37日目には、汚泥濃度は、それぞれ1230 mg L⁻¹および870 mg L⁻¹であり、初期濃度と比較して、概ね半減していることが確認されました。

このとき活性汚泥では、運転期間を通じて原生動物や後生動物の存在が確認され、運転経過とともに優占種が変化しましたが、興味深いことに、生態系の上位に君臨していると思われていた後生動物ですら、飢餓条件が続くと小型の原生動物もしくは細菌に捕食される様子も確認されました。

続いて活性汚泥の $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$ は、実験開始時、 $\delta^{13}\text{C}$ は-25.0%でしたが、運転継続においても $\delta^{13}\text{C}$ は-25.0‰～-25.4‰の範囲となり、大きな変化は確認されませんでした。これは、 $\delta^{13}\text{C}$ は捕食にともなう変化はほとんどないためであると考えられました。一方で、 $\delta^{15}\text{N}$ に関しては運転開始時には7.4%でしたが、37日目には平均9.9%となり増加する傾向が確認できました。これは、食物連鎖を通じた ^{15}N の濃縮が関与しているといえます。このため、 $\delta^{15}\text{N}$ は活性汚泥の食物連鎖における捕食作用の進行度を示す指標となる可能性が示唆されました。

論文の成果は以上ですが、炭素・窒素などの安定同位体比は、硝化や脱窒などの様々な微生物反応によって影響が及ぼされるため³⁾、排水処理における処理メカニズムの解明に役立つことを期待しております。また、様々な反応を安定同位体比は汚泥に“記録する”ことから、反応の履歴を解き明かすツールになるかもしれません。まだまだ未知の領域が広がっておりますが、本受賞を励みとしまして、排水処理における食物連鎖や物質フローを紐解くことで、排水処理技術を巧みに利用することや、水環境の理解を進めていきたいと考えております。

最後になりましたが、本研究はJSPS科研費JP16K14334の助成を受けたものです。本研究の成果が得られたのは、研究分野やプロジェクトを越えて、共著者の皆様からの温かいご協力・ご指導をいただいた賜ります。この場をお借りして、心より感謝申しあげます。

参考文献

- 1) Kanazawa, N., Urushigawa, Y., 2007. Estimation of nitrogen removal rate in aqueous phase based on $\delta^{15}\text{N}$ in microorganisms in solid phase. Water Research 41, 3201-3208.
- 2) Onodera, T., Kanaya, G., Syutsubo, K., Miyaoka, Y., Hatamoto, M., Yamaguchi, T., 2015. Spatial changes in carbon and nitrogen stable isotope ratios of sludge and associated organisms in a biological sewage treatment system. Water Research 68, 387-393.
- 3) Onodera, T., Kanaya, G., Kohzu, A., Syutsubo, K., 2020. Distribution in natural abundances of stable isotopes of nitrate and retained sludge in a nitrifying bioreactor: Drastic changes in isotopic signatures. Science of the Total Environment 705, 134438.

Preparation of Flexible TiO₂/zeolite Composite Sheets for Removal of Sulfamethazine from Wastewater Using Papermaking Technique

深 堀 秀 史（愛媛大学社会連携推進機構 紙産業イノベーションセンター・准教授）

この度は栄誉ある論文奨励賞（廣瀬賞）を授与いただき、誠にありがとうございました。ご推薦、ご選考くださいました先生方、また、日本水環境学会の関係者の皆様にこの場をお借りしまして厚く御礼申しあげます。

受賞対象となりました論文は、水中に含まれる医薬品等の微量化学物質を除去するためのシート状材料の調製に関するものです。研究の背景ですが、私は2010年から高知大学の藤原教授がリーダーを務められていたCRESTプロジェクトに加えていただき、家畜尿に含まれる医薬品の除去技術に取り組んで参りました¹⁾。医薬品の除去方法として、吸着材や光触媒の使用を検討しておりましたが、粉末状材料を用いた場合、処理後にろ過等で粉末状材料を取り除く必要があります。私は、学生時代より機能性繊維や粒子を配合した「機能紙」の研究をしていましたため、紙抄きの技術を応用して吸着材および光触媒を固定化した、取り扱いの容易な吸着材／光触媒複合シート（以下、複合シート）の利用を提案させていただきました。

水中で使用できるシート状材料を作製するにあたり、木材繊維を使用する一般的な紙ではなく、合成繊維を使用する湿式不織布の手法を参考にし、PET繊維と吸着材と光触媒を配合したシートを作製しました。本論文では、熱融着性のあるPET繊維を配合することで水中でも強度が維持できるシートを作製し、熱融着性PET繊維の配合量や熱融着の温度が強度に及ぼす影響を検証しました。熱融着PET繊維の割合や融着温度が高すぎると、シート製造時に加熱乾燥するためのドライヤーへの貼り付きが生じ、生産効率の低下が懸念されるため、強度と生産性のバランスを取ったシート調製条件を見出しました。同時に、シート化工程において、配合する吸着材と光触媒の歩留まりも調査しました。抄紙とは、繊維や粒子の懸濁液を網の上で脱水してシート状にする一種のろ過であり、PET繊維と吸着材、光触媒を単純に混合してシート化した場合、微細な吸着材、光触媒の粒子がろ過されずに歩留まりが低くなります。そこで、シート調製時に凝集剤を加え、繊維と吸着材・光触媒粒子を適度に凝集させることで90%以上の歩留まりを達成した複合シートの作製に成功しました。

次に、紫外線照射にともなう繊維の化学構造や複合シート強度の変化を検証しました。光触媒で化学物質を分解するためには紫外線照射が必要ですが、紫外線照射および光触媒反応によりシートの構造支持体であるPET繊維が劣化し、シート強度の低下や複合シート中に保持された吸着材・光触媒粒子の脱落が懸念されました。そこ

で、湿潤条件下で紫外線を照射する強制劣化試験を行い、紫外線照射によるPET繊維の化学構造およびシート強度の変化を検証しました。49日間の連続使用に匹敵する紫外線照射を行い、照射前後の複合シートの赤外線吸収スペクトルを比較したところ、PET繊維の化学構造に変化は見られず、紫外線照射および光触媒反応によるPET繊維へのダメージがないことが確認されました。また、シート強度も紫外線照射前後で変化していなかったため、紫外線照射下でも問題なくシートを使用できることが示されました。最後に、吸着および光触媒反応による水中の医薬品除去挙動を評価しました。サルファメタジン（SMT）水溶液に複合シートを浸漬し、紫外線を照射した際のSMTの吸着、分解挙動を調査しました。6時間の処理で水中のSMTを90%除去することができ、また、紫外線照射による医薬品の除去能も変化しなかったことから、本研究で作製した複合シートは水中のSMTの除去に有効であることが示されました。

現在、本研究で得られた成果を基に、高知大学の藤原教授らとともに複合シートを利用した水処理装置の開発を進めており、回転円板型装置に複合シートを搭載した回転円板型促進酸化装置を用いて、農業排水や逆浸透膜の濃縮排水に含まれる微量化学物質の除去に取り組んでおります^{1,2)}。今後、装置の社会実装に向け、装置の運転条件やシート調製条件の最適化や微量化学物質の除去機構の解明、装置のスケールアップを検討して参ります。

最後に、本研究は科学研究費助成事業 基盤研究（A）16H02372の助成を受けました。また、本研究の推進にあたり、ご指導、ご助言を賜りました先生方、とくに、CREST 藤原チームの先生方、科研費基盤研究や共同研究でご一緒させていただいた先生方、企業の皆様、実験にご協力いただきました高知大学農林海洋科学部 水環境工学研究室の研究員、学生の皆様に深く感謝申しあげます。これまでの経験を活かし、今後も水環境保全の一助となれるよう、精進いたします。

参考文献

- 1) CREST、「気候変動を考慮した農業地域の面的水管理・カスクード型資源循環システムの構築」研究終了報告書。URL: https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/research/s-houkoku/JST_1111074_09154474_EE.pdf (2020年8月時点).
- 2) 国立情報学研究所、逆浸透濃縮排水処理の省エネルギー化を実現する回転円板型促進酸化装置の開発。URL: <https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PROJECT-16H02372/> (2020年8月時点).