

リサイクル型環境浄化システムの構築

武庫川女子大学薬学部

萩中 淳

リサイクル型環境浄化システムの構築

1. 研究の背景と目的

窒素、リン成分による富栄養化は、生活排水、農業廃水、さらにはその他畜産関連施設などの廃液が環境に流れ込むことで助長される。これらは、それぞれの目的に必要であるが故に使用された成分が、目的達成の成否に関わらず環境中に排出されることが遠因であり、特に農業環境では、肥料の（排出される分を見越しての）過剰散布が富栄養化助長の一因と言われている。

このように富栄養化の根絶は基本的に困難な問題であり、まして原因の根絶を目指すことは不可能に近い。従って、いずれにしても対処療法的な対策が必要とされる。現状では、富栄養化成分の生物由来の手法での「分解」という手段で、これらの問題を軽減する方法が採られる場合が多い。本研究は、富栄養化成分の吸着除去と、吸着剤に濃縮された窒素・リン成分の農業環境への返還という一種のリサイクル型環境浄化システムの構築による、富栄養化の軽減を目的とする。

2. 研究方法・研究内容

I. 生分解性吸着剤の開発

窒素・リン成分を吸着する部位を有し、ネットワーク構造を有する生分解性の吸着剤資材の開発を行った。

II. 窒素・リン成分に対する吸着能の検討

開発した吸着剤による、窒素・リン成分に対する吸着能の検討を、モデル試料を用いたバッチ法、並びに実際の環境水（軽度汚染水）をモデル水路に流した流水法において検討した。

III. 生分解性吸着剤の土壌中での分解挙動の観察

開発した生分解性吸着剤を土壌中に放置し、その分解挙動を成分解析および走査型電子顕微鏡による観察によって検討した。

3. 研究成果

I. 生分解性吸着剤資材の検索

目的とする生分解性吸着剤資材の候補としては、以下に示す特性を有していることが好ましい。

- ① ネットワーク構造（架橋構造）を有していること。
- ② イオン交換基の導入が容易であること。
- ③ 生分解性を制御できること。
- ④ 安価な原料から合成可能なこと。（工業的意味から）

これらの条件を満たす資材として、図1に示すようなトリ（ジ）エタノールアミンと各種のジカルボン酸から合成される、ネットワークポリエステルを資材候補とすることにした。

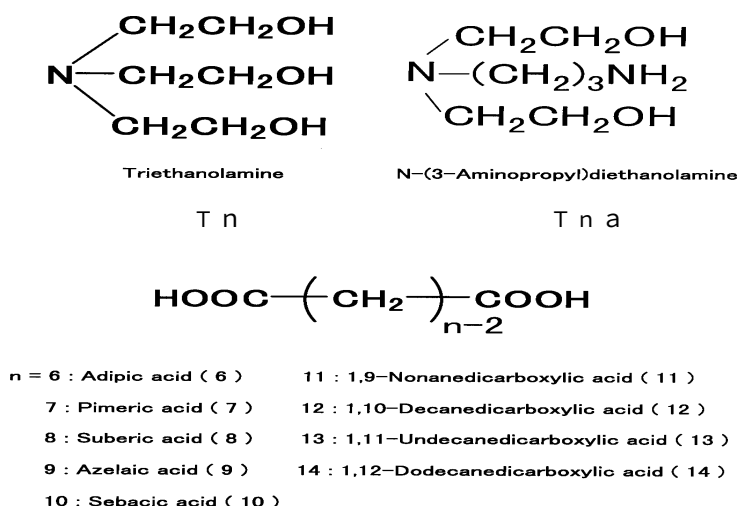


図 1 . 生分解性資材候補

II. 生分解性吸着剤の合成

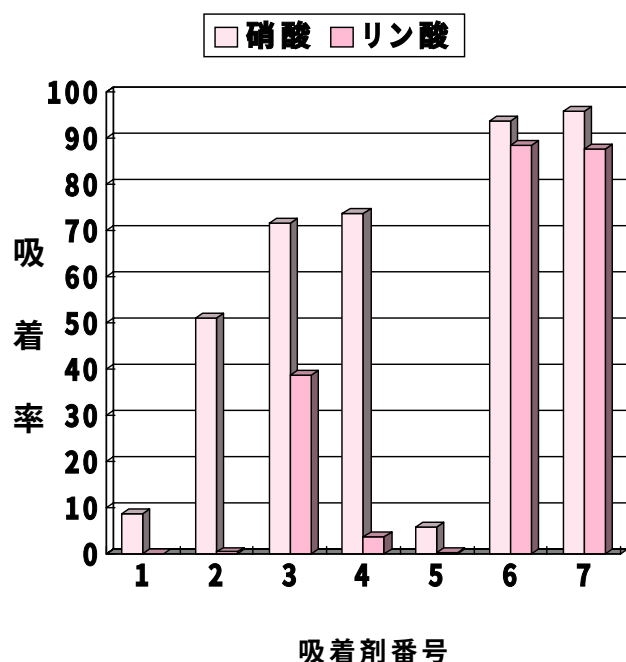
精製した上記アルコール成分とジカルボン酸成分をモル比で当量で混合した後、予備加熱によるプレポリマーの合成、さらには常圧、もしくは減圧中での加熱により、ネットワークポリエステルを合成した。反応率は生成する水を定量することで確認したが、いずれの場合もほぼ定量的に反応は進行していた。しかしながら、架橋ポリマーであるが故に重合度に関しては知見を得ることはできなかった。後述のように、常圧での加熱縮合では、重合度が十分に上がっておらず、実際の環境中での分解耐性に問題がある場合も見られた。

III. イオン交換基の導入

今回は窒素・リン成分として、硝酸およびリン酸を想定し、比較的早い吸着を達成することが可能な、陰イオン交換型官能基の導入を検討した。最も容易な方法として、上記で得られたネットワークポリエステルを塩酸、あるいはハロゲン化アルキルと処理することで得られる 4 級アンモニウム型のイオン交換基の導入を検討した。塩酸で処理する場合は、希塩酸でポリエステルを直接処理し、また、ハロゲン化アルキルの場合は、アセトニトリルなどの溶媒中で加熱処理することで反応を行った。いずれの場合も、反応時間が数時間でほぼ導入率が一定となった。内部へのイオン交換基の導入とともに、実用的に使用されるポリエステル表面に有効にイオン交換基が導入されたものと判断した。

IV. 模擬試料によるバッチ法での吸着能の検討

得られた生分解性吸着剤を用いて、模擬的に作成した硝酸、あるいはリン酸溶液に対するバッチ法での吸着能の検討を行った。比較対照として、市販の陰イオン交換樹脂、並びに現在、表面に発生する生物膜による富栄養化成分浄化の基材として主に用いられているスポンジ材料などを用いて実験を行った（図 2）。



吸着剤の番号は以下の通り.

- 1 : D10Tn
- 2 : D10Tna
- 3 : D10Tn-Am
- 4 : D10Tna-Am
- 5 : スポンジ
- 6 : DEAE セルロース
- 7 : アンバーライト

IRA400C
 硝酸標準溶液 (2.8 mg-N/L),
 リン酸標準溶液 (10 mg-P/L) について吸着実験を行った.

図2. 吸着実験結果

今回、イオン交換容量を求めている為に、市販のイオン交換樹脂（6，7）との比較では、吸着に用いる吸着剤の重量を一律に一定として、実験を行った。その結果、今回合成したイオン交換基を有するネットワークポリエステル（3，4）は、市販のイオン交換樹脂に匹敵する硝酸に対する吸着能を示し、またリン酸に対しても吸着能を発揮する場合も見られた。一方、現状で吸着基材として用いられているスポンジ基材（5）は、この条件では硝酸、リン酸いずれに対しても殆ど吸着能を示さなかった。このことから、イオン交換基を導入した今回の合成吸着剤においては、硝酸に対する比較的吸着速度の速い吸着能が得られていることが分かった。

V. 実際の低汚染度環境試料を用いた吸着実験

実際の環境水での吸着実験を行うために、石川県金沢市の河北潟横に模擬流水路を構築し、その水路に合成した吸着剤を浸けることで吸着実験を行った。その結果、表1に示すように、硝酸性の窒素に対しては、2001年9

表1 新資材窒素浄化の推移

		NO ₃ -N	NH ₄ -N
9/28	資材前	1.14	0.00
	資材後	0.24	0.18
10/16	資材前	0.69	0.08
	資材後	0.32	1.37
10/19	資材前	1.39	0
	資材後	0.6	0.23

月末から10月半ばにかけて、優位な含有率の低下が確認され、吸着剤の投入の効果が確認された。一方、アンモニア性の窒素に対する吸着効果がほとんど見られないことから、この硝酸性の窒素に対する吸着能の発現は、生分解性吸着剤に導入したイオン交換基によるものと判断できる。また、比較的早い吸着であるにも関わらず、模擬水路（流水中）での継続的な吸着能が見

られたことは興味深い。

一方、実際の環境水に投入した生分解性吸着剤は微生物の繁殖が極めて早く、それに由来してか、吸着剤の分解が比較的早く進行することが明らかとなった。このことを改良するために、ネットワークポリエステルの合成の際に、減圧下、220℃において加熱することにより、環境中でも十分に分解耐性を有する吸着剤の改良にも成功した。

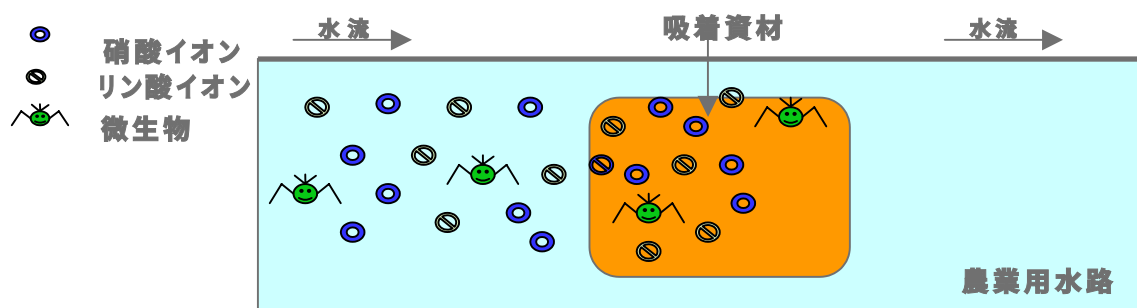
用いるジカルボン酸成分に関しては、汎用のアジピン酸およびセバシン酸に限ってみれば、アジピン酸から合成した吸着剤の分解耐性が低く、セバシン酸由来の吸着剤の分解耐性が高いことが明らかとなった。これらの原因としては、得られたネットワークポリエステルの結晶化の違い、あるいはアジピン酸とセバシン酸の疎水性の違い等が考えられるが、その原因については詳細な検討を行っていない。



図3．吸着剤の分解耐性の検討結果

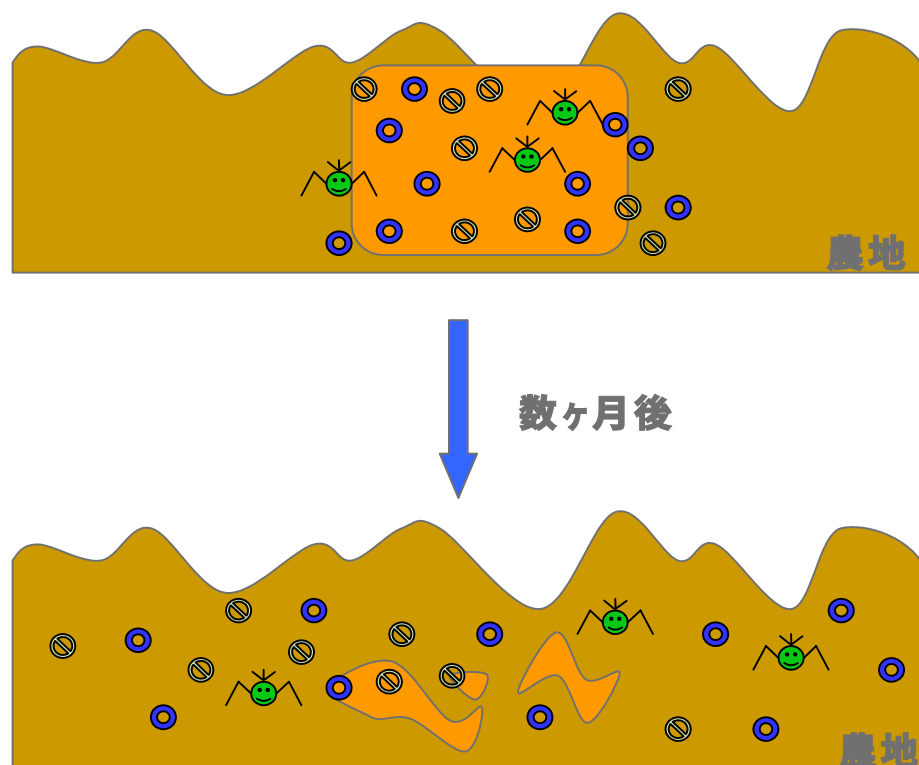
図3は、それぞれ同条件で吸着剤の分解挙動を検討したもので、左から右に向かって時間を経た状態を示している。左図は比較的分解が早いもの、右図は同じ条件でほとんど分解しないものを示している。これらは同じ原料から合成されたネットワークポリエステルであるが、縮合条件の違いにより、このように分解耐性を変化させることができた。

VI． リサイクル利用に向けての試用



上記模式図に示したように、開発した生分解性吸着剤は農業用等の水路中において、硝酸、リン酸を吸着し、さらには、微生物の繁殖を促す効果があることが明らかとなった。

本研究の最終的な目的は、下記の模式図に示すように、富栄養化成分を吸着した吸着剤を農地などの土壤に戻して、吸着剤の分解とともに吸着成分を土壤に放出し、さらには、水路中で繁殖した微生物を土壤に放出するというリサイクル利用である。



今回の検討では、土壤中での吸着剤の分解挙動、吸着成分の放出挙動、吸着剤の分解成分の土壤に与える影響等の詳細な検討には至らなかったが、土壤中での吸着剤の分解挙動の初歩的な検討・観察は行った。分解成分を高速液体クロマトグラフィーで評価した結果、分解成分として、ほぼ定量的にモノマー単位であるトリエタノールアミン、およびジカルボン酸を検出できた。このことは、吸着剤がほぼそのモノマー単位にまで分解されていることを示唆している。

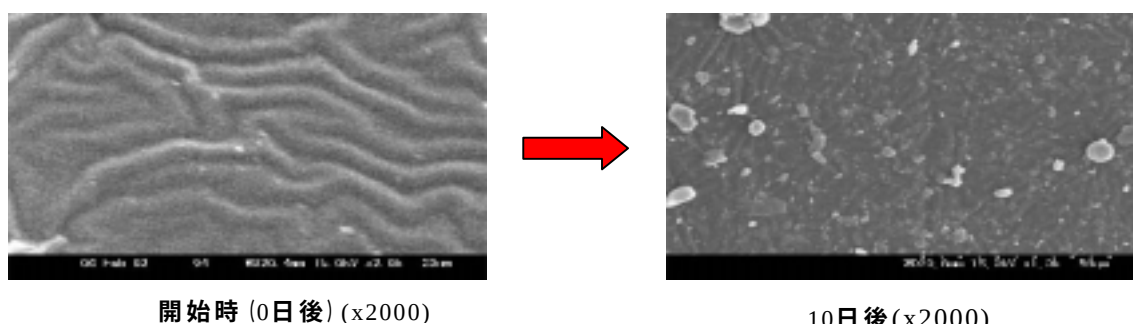


図4．土壤中での吸着剤の変化（走査型電子顕微鏡による観察）

また、走査型電子顕微鏡による観察では、土壤中に埋めた吸着剤の表面が徐々に変化し、表面の凹凸が無くなっていく状況が観察されている。（図4）これらのことから、環境中で窒素・リン成分を吸着した吸着剤は土壤中で徐々に分解されて、最終的にはモノマー単位にまで分解可能であると予想で

きる。

4. 今後の課題，生活や産業への貢献および波及効果

本研究では，窒素，リン成分に対して，有意な吸着能を有する生分解性ネットワークポリエステルの合成に成功した．この際，縮合の条件を変化させることにより，同一の基材の場合でも，分解耐性を制御できることが明らかとなった．今後，土壌中での分解挙動の詳細な研究，吸着成分の土壌中での効果の詳細な検討，さらには吸着剤の分解成分および棲息微生物が土壌自体に与える影響の詳細な検討を行う必要がある．その結果，富栄養化成分の吸着除去と，吸着剤に濃縮された窒素・リン成分の農業環境への返還というシステムの構築が可能となり，富栄養化の軽減が可能となる．これらの達成により，富栄養化に対する一つの対処法である，リサイクル型の環境浄化システムが機能すると予想される．本システムの構築は，環境浄化に寄与するのみならず，新規産業の創出に繋がることが期待される．