

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 28 日現在

機関番号：82405

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K12301

研究課題名（和文）リン除去型浄化槽における微生物燃料電池の適用によるリン溶出抑制効果の検討

研究課題名（英文）Control of phosphorus release using microbial fuel cell in small-scale wastewater treatment plants for phosphorus removal

研究代表者

見島 伊織 (Mishima, Iori)

埼玉県環境科学国際センター・水環境担当・主任研究員

研究者番号：00411231

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：浄化槽における高効率で安定的なリン除去法の確立を目的とし、電気化学的技術である鉄電解法と微生物燃料電池（MFC）の組み合わせによるリン除去効果の向上を室内実験から検討した。一連の実験の評価においては、鉄の化学形態の解析が重要となるため、まず、X線吸収微細構造測定を用いた鉄の化学形態の高感度解析条件を明らかにした。次いで、鉄電解式リン除去型浄化槽の嫌気槽内にMFCを適用した連続処理実験を行い、鉄形態を解析するとともにその処理性能への影響を評価した。その結果、嫌気槽汚泥においての鉄形態の変化や、リアクター全体でのリン除去能の向上が観察され、本研究で提案するプロセスが有用であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、電気化学的技術である鉄電解法と微生物燃料電池（MFC）の組み合わせによる浄化槽での高効率かつ安定したリン除去法の確立を目指している。鉄の化学形態の高感度解析と連続処理実験により、リン除去能力の向上が確認された。この成果は、学術的には鉄の化学形態とリン除去効率の関係を解明し、環境工学分野に新たな知見を提供する点で意義がある。また、小規模排水処理施設のリン除去の安定化に貢献し、水質改善や環境保全に寄与するため、持続可能な水処理技術の開発に重要な役割を果たすと考えられる。

研究成果の概要（英文）：To establish a highly efficient and stable phosphorus removal method in Johkasou system, the enhancement of phosphorus removal effects through the combination of iron electrolysis, an electrochemical technique, and microbial fuel cells (MFC) was investigated in laboratory experiments. In evaluating these experiments, the analysis of the chemical forms of iron was considered important, so the conditions for high-sensitivity analysis of iron chemical forms using X-ray absorption fine structure measurements were first identified. Next, continuous treatment experiments were conducted by applying MFC to the anaerobic tank of the iron electrolysis phosphorus removal-type Johkasou system, and the iron forms were analyzed along with their impact on treatment performance. As a result, a change in chemical forms of iron in the anaerobic tank sludge and an improvement in phosphorus removal efficiency across the reactor were observed, suggesting that the process proposed in this study is useful.

研究分野：水環境工学

キーワード：排水処理 浄化槽 栄養塩除去 電気化学処理 放射光分析 微生物燃料電池

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

個別の浄化槽における窒素およびリン除去のために、鉄電解法を組み込んだ型式が開発されている。この方法では、槽内の鉄電極に通電して陽極から Fe を溶出させ、Fe とリンを結合させて FePO_4 を形成し、リンを除去する。これまでの研究では、pH の低下がなく、微生物の呼吸活性も維持され、電極の反転により長期運転も可能であった。実際のリン除去型浄化槽の調査の結果、嫌気化した堆積汚泥の間隙水中のリン濃度が高く、汚泥からのリン溶出が懸念された。よって、リン除去型浄化槽においては汚泥中の Fe の酸化によるリン除去性能の安定化が課題と考えられた。一方で、堆積物微生物燃料電池(SMFC)は微生物の代謝過程から電気を取り出す技術であり、堆積物内にアノード、水中にカソードを設置して構築される。この SMFC を適用することで、アノード上の 2 価 Fe の 3 価 Fe への酸化が進行し、汚泥改質が進み、堆積汚泥からのリン溶出を抑制する可能性がある。実際に、嫌気化した湖沼の底泥に SMFC を適用した結果、間隙水中のリン濃度が減少を確認した。この減少は Fe の酸化に伴う Fe とリンの反応によるものと考えられるが、詳細なメカニズムの解明はまだ進んでいない。

2. 研究の目的

小型浄化槽に鉄電解法および SMFC の電気化学的技術を組み合わせたプロセスにおいて、堆積汚泥からのリンの溶出抑制効果を室内実験から明らかにすることおよびプロセス全体の有用性評価を目的とする。リン除去で重要となる Fe の化学形態の解析を研究の中心に据え、以下のとおり研究を進める。XAFS スペクトルの高感度な解析のために浄化槽堆積汚泥に適した前処理方法や解析スペクトル領域などの測定条件を精査する。これにより、本研究で扱うプロセス内部のメカニズムの解明を行う基盤を構築する。浄化槽汚泥を使用した回分試験およびその試料を対象とした XAFS 分析により、本法による Fe の形態の変化の量論的關係を調べる。鉄電解法および SMFC を適用したリアクターを運転し、水質を定期的に測定することでプロセス全体の有用性を評価する。また、XAFS 分析から堆積汚泥の Fe 形態を得て、リン溶出抑制効果のメカニズムを整理する。

3. 研究の方法

3-1 XAFS スペクトルの高感度解析方法の開発

酸化影響を受けやすい試料として嫌気的な環境にある北関東の淡水系湖沼から採取した堆積物サンプルを実験に供した。底質を均一に混合し、約 30mL の底質を 2 つの 120mL のバイアルに分け、好気条件用、嫌気条件用とした。好気条件下では、バイアルの気相を純酸素ガスで置換し、完全に好気的な状態を保った。嫌気条件下では、気相を窒素ガスで置換し、バイアルをしっかりと密封した。嫌気条件をさらに促進するために、サンプルに酢酸ナトリウムを添加した。好気および嫌気のバイアルは 30℃ で約 60 日間培養され、サンプルを好気または嫌気条件に保った。好気および嫌気サンプルの XAFS 分析を行い、嫌気乾燥、凍結乾燥、自然乾燥、オープン乾燥の 4 つの前処理方法を適用した。準備した測定サンプルの XAFS スペクトルと比較するために、市販の標準物質 (SRM) および自家調整の標準サンプル (SPS) に対して XAFS 測定を行った。

3-2 電気化学的プロセス全体の有用性評価

MFC を有する嫌気槽と鉄電解式リン除去装置を有する好気槽からなるラボスケールの装置を使用し、連続排水処理試験を行った。嫌気槽にはアノードとしてカーボンフェルトを、カソードとしてエアカソードを使用した。模擬排水を 0.7L/d の流量で嫌気槽へ流入させ、嫌気槽処理水を好気槽に流入させる連続処理試験を行った。好気槽処理水はペリスタポンプを用いて系外に排出した。好気槽には鉄電解装置を設置し、連続曝気した。電解量は、鉄の溶出量が初期のリン負荷条件に対してモル比 1.5 となるよう設定した。MFC の発電性能はデータロガーで 30 分間隔で電位差を記録し、電流値を算出した。試験終了後の嫌気槽内汚泥の鉄形態について XAFS 測定を行った。また、嫌気槽の植種汚泥と試験終了後の MFC 系および開回路系の嫌気槽汚泥について、16S rRNA 遺伝子を標的としたターゲットアンプリコン解析を行い、菌相解析を実施した。

4. 研究成果

4-1 XAFS スペクトルの高感度解析方法の開発

XAFS 測定の結果は図 1 のとおりであり、好気条件および嫌気条件のサンプルではスペクトルの全体形状に大きな違いはなかったが、エッジジャンプ付近のスペクトルにいくつかの違いが観察された。好気条件のサンプルは前処理方法に関わらずほぼ同一のスペクトルを示し、鉄の化学状態が酸化されていることが示された。一方で、嫌気条件のサンプルでは、嫌気乾燥、凍結乾

燥、自然乾燥、オープン乾燥の順にエッジジャンプ付近のスペクトルが高エネルギー側にシフトしており、特に嫌気乾燥が最も還元状態を維持する最適な前処理方法であることが示された。好気条件のサンプル間の R factor は最大 0.078% で、鉄の化学状態に大きな違いがないことが示唆された。一方、嫌気条件のサンプルと好気条件のサンプルの比較では、R factor が 0.091% から 1.116% の範囲で変動し、嫌気乾燥のサンプルが他の好気サンプルよりも高い R factor を示したことから、嫌気条件の維持が効果的であったことが示された。標準物質 (SRM) の XAFS 測定結果では、2 価鉄のサンプル (SRM6 および SRM7) が他の SRM と異なるスペクトルを示し、3 価鉄のサンプル (SRM1、SRM2、SRM3、SRM4) はエッジジャンプ付近で類似のスペクトル形状を示したが、ピークトップ付近では微妙な違いが観察された。エネルギー範囲 7100-7130eV でパターンフィッティングを行い、SRM 間の違いを評価した。試料と SRM の R factor は、好気サンプルでは SRM2 が最も低く、嫌気乾燥サンプルでは SRM5 (Fe_3O_4) が最も高い割合で含まれていることが示された。嫌気乾燥サンプルの鉄の化学状態は還元状態にあり、 Fe_3O_4 が支配的であることが示唆された。嫌気乾燥サンプルのパターンフィッティングの精度向上のために、自家調整の標準サンプル (SPS) も使用され、SRM と SPS の組み合わせで最も低い R factor が得られた。これにより、嫌気条件下の試料における鉄の化学形態が高感度で決定できることが確認された。以上のことから、XAFS 測定とその分析が嫌気条件下でのリンの放出メカニズムと化学形態の解明に適用可能であり、特に嫌気乾燥が最適な前処理方法であることが明らかとなった。

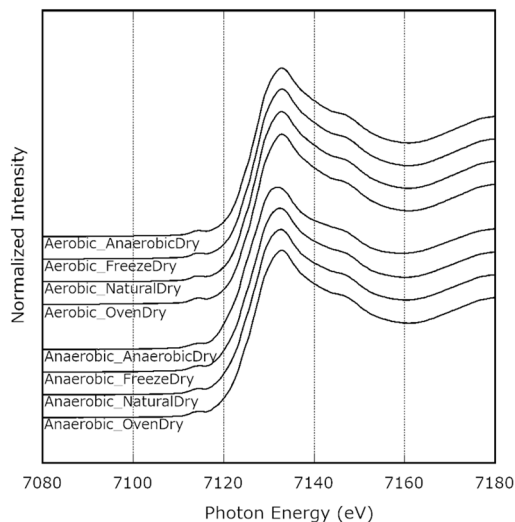


図1 好気および嫌気サンプルの XAFS スペクトル

4-2 電気化学的プロセス全体の有用性評価

MFC 系の発電性能は実験開始直後から確認され、約 0.35V を発揮した。最大電力密度は上昇しており、運転継続に伴い発電性能が向上していた。連続運転時の平均電力は鉄電解に要した電力量の約 1/3 であった。有機物除去能は、運転開始直後は低かったが徐々に改善し、30 日目以降は DOC 成分のほとんどが嫌気槽で除去された。MFC 適用の有無による有機物除去性能には大きな差はなかったが、電荷収率は低く、有機物分解への寄与は少なかったと考えられる。流入 DTN 濃度は有機物源の窒素成分により増加し、処理水質に大きな差はなかった。好気槽処理水の DTN 濃度は両系ともにやや高く、好気槽から嫌気槽への返送水に硝酸態窒素が残存していたため、脱窒反応が律速となっていた。窒素除去能についても、MFC 適用の有無による差はほとんどなかった。リン除去はほとんどが好気槽内で行われ、鉄電解による効果と判断された。流入濃度 5mgP/L 時の除去率は両系でほぼ同等であったが、リン濃度を 10mgP/L に上昇させると、MFC 系の好気槽処理水のリン濃度が低く、リン除去性能が向上した。これは、嫌気槽から供給される鉄が好気槽でリンと結合したためと考えられた。実験終了時の嫌気槽汚泥の物性評価では、MFC 系の方で無機化が進んでいた。元素分析でも C や N の割合が低く、MFC による有機物分解が促進され、汚泥の減容化が期待できた。XAFS 分析では、各条件の嫌気槽汚泥と好気槽汚泥の鉄の波形を比較すると、各条件で異なるスペクトル形状を示した。MFC 系と開回路系の嫌気槽汚泥間の R factor が高く、異なる化学形態で鉄が存在することが示唆された。パターンフィッティングの結果は図 2 のとおりで、MFC 系の嫌気槽では鉄の平均価数が低く、還元反応の影響が示された。

菌相解析の結果、MFC 系と開回路系では、開回路系でメタン生成古細菌の存在割合が高く、MFC の適用によって嫌気槽内の微生物菌相が影響を受けることが確認された。MFC 適用によりメタン生成古細菌の増殖抑制が期待できた。MFC 系では *Desulfobacteria* 門の存在割合が高く、*Geobacter* 属が多く含まれていた。*Geobacter* 属は鉄還元能を有し、MFC 系の嫌気槽内で鉄が還元されていた可能性が示唆された。

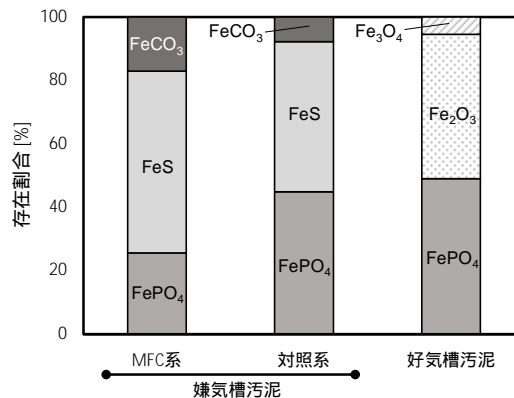


図2 標準物質とのパターンフィッティング

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Iori Mishima, Keiichi Kubota, Tomohide Watanabe
2. 発表標題 Development and Implementation of a Highly Sensitive Method for Analyzing Chemical Forms of Iron Using XAFS Measurements
3. 学会等名 Water and Environment Technology Conference 2024
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 海津啓吾、井上大貴、見島伊織、渡邊智秀、窪田恵一
2. 発表標題 高度処理型浄化槽へのMFC適用による処理性能への影響
3. 学会等名 第58回日本水環境学会年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 窪田恵一、渡邊智秀、見島伊織
2. 発表標題 高度処理浄化槽汚泥への微生物燃料電池の適用による効果
3. 学会等名 第25回日本水環境学会シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 見島伊織、窪田恵一、渡邊智秀
2. 発表標題 XAFS分析のための鉄含有汚泥の前処理方法の検討
3. 学会等名 第56回日本水環境学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 見島伊織、瀧みずほ、田畑洋輔、中島淳
2. 発表標題 小規模排水処理におけるリン除去と環境負荷削減効果の評価
3. 学会等名 第24回日本水環境学会シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	渡邊 智秀 (Watanabe Tomohide) (60251120)	群馬大学・大学院理工学府・教授 (12301)	
研究分担者	窪田 恵一 (Kubota Keiichi) (50707510)	群馬大学・大学院理工学府・助教 (12301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------