

平成22年 4月 1日現在

機関番号：53203
 研究種目：基盤研究（一般）(B)
 研究期間：2007 ～ 2009 年度
 課題番号：19310056
 研究課題名（和文）ナノバイオミメティックプロセスによる環境中複合汚染物質の同時除去技術の構築
 研究課題名（英文）Treatment of multi-pollutant in the environment by using nano-biomimetic process
 研究代表者 袋布 昌幹（TAFU MASAMOTO）
 富山高等専門学校・専攻科・准教授
 研究者番号：50270244

研究成果の概要（和文）：生体内で進行している物質循環を参考にし、ナノスケールで材料の反応性を制御させた機能性材料を用いた「ナノバイオミメティックプロセス」を用い、水環境を中心としたフッ素化合物をはじめとする汚染物質の処理技術を検討した。得られた成果は以下の通りである。1) これまで行ってきたリン酸カルシウムの転化反応を改良することにより、フッ素廃水の処理を高効率で行う手法を明らかにできた。2) 民間企業の若手エンジニアによるナショナルプロジェクトの提案を技術的に支援した。また、国内外の民間企業に対して成果の共有を進めた。3) 地下水のフッ素対策技術に関して、民間との合意形成の手法に関して、北軽井沢地区を対象に検討を行った。4) 40 前後の研究者のネットワーク化を進め、新しい環境技術を提案する組織作りを進めた。

研究成果の概要（英文）：In this research, we have developed novel treatment process by using “nano-biomimetic process” that use nano functional materials controlled reactivity of pollutant in the environment. Results of the research were as follows; 1) we developed treatment system of fluoride in waste water by using translate reaction of calcium phosphates, 2) we assisted applying to national projects by young engineer in companies, 3) we tried outreach process to the society by using corroboration with “Kita-Karuizawa” area, and 4) we produced researcher network of “around 40 age” to develop novel eco-solutions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	7,400	2,220	9,620
2008 年度	2,600	780	3,380
2009 年度	3,700	1,110	4,810
年度			
年度			
総計	13,700	4,110	17,810

研究分野：複合新領域，環境無機材料科学

科研費の分科・細目：環境学／環境技術・環境材料（2004A）

キーワード：フッ素化合物，廃水処理，バイオミメティックプロセス，産学連携

1. 研究開始当初の背景

本研究を開始した当時、フッ素化合物等による土壌汚染、水処理技術に関する以下の技術要求が大きな社会的背景となっていた。

土壌汚染については、多くの処理技術がその対象物質を VOC に代表される有機系化合物や陽イオン系無機物質である重金属であり、陰イオン系の物質であるフッ素、ヒ素、ホウ素といういわゆる「3つの素」などについては、未だに決定的な処理技術が確立していない。これは、土壌中の陰イオン系の物質に対して高い除去能を有する機能性材料が実用化されていないことに起因している。

水処理技術に関しては、温泉中にはその源泉に起因して、ヒ素などのイオンが少なからず含有しており、この温泉水が周囲の河川や下水にそのまま流出し下流域の耕作物や下水汚泥に蓄積する可能性が指摘されている。そのため温泉水中のヒ素等の微量物質の高度除去が求められるなど、「安心な水環境」実現のための簡便な水処理技術の開発が求められている。また、ホウ素については未だ決定的な処理技術が存在せず、水処理業界全てがその技術開発に全力を傾注している。

土壌汚染対策でも、最終的には水処理技術がボトルネックになると考えられ、特にフッ素、ホウ素等の3つの素に対する特異な反応性を有する機能性材料の開発・実用化が実現すれば、上記の問題の全てを解決できるブレークスルーとなりうると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者が平成 19 年度までに科学研究費（若手 B）、NEDO 技術開発機構産業技術研究助成などで積み上げてきた、生体内での物質循環にヒントを得た化学プロセスを、材料の物性をナノスケールで制御させた機能性材料を用いて再現するという「ナノバイオミメティックプロセス」を用いて構築し、水処理を中心とした産業技術に展開するための基礎的知見を得ることを目的とした。

あわせて、アカデミックの若手研究者のネットワーク化を進め、新しい環境技術を提案・発信できる人的資源の構築、企業の若手エンジニアと連携して NEDO や環境省のナショナルプロジェクトとして提案、技術的に支援することも試みた。

研究成果を社会に発信・共有する手法については、天然水の環境リスクおよびその対策に対する住民との合意形成、国内外での講演会の開催、国内外の民間企業との情報共有により進めた。

3. 研究の方法

1) 新規水処理技術の開発

これまでに環境中の微量フッ素化合物の高度処理に有望であることを見いだしていた、リン酸カルシウム的一种であるリン酸水素カルシウム二水和物 (DCPD) がフッ化物イオンと反応して難溶性のフッ素アパタイト (FAp) を生成する反応を用いた水処理技術の開発を試みた。その際、処理水に数百 mg/L のリン酸イオンが残存することが水処理としての利用の障壁と考えられたため、その解決技術、および温泉水などの天然水に本技術を適応するための要素技術を検討した。また、ホウ素やヒ素などの陰イオンについても処理の可能性を検討した。

2) 未利用資源を用いた機能性材料の開発

廃水処理や廃棄物処理で発生する未利用リンおよびカルシウム資源を活用し、水処理に用いることができる機能性材料の開発を試みた。

3) 産学連携による実用化へのアプローチ

国内外の民間企業との情報交換を通して、廃水中のフッ素等の処理技術の方向性の共有、および本研究の成果の活用の可能性を探った。また、民間企業の技術開発をナショナルプロジェクトとして提案することをバックアップし、その技術支援を行った。

4) アウトリーチ活動等

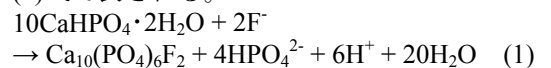
新聞報道を通してコンタクトがあった、群馬県の別荘地である北軽井沢地区および近隣の温泉地域を対象に、一般生活で使われる天然水や温泉水の水処理に求められる技術課題を抽出し、検討を試みた。

また、学協会等との連携による、研究者ネットワークの構築を進めた。

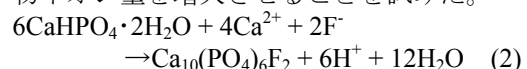
4. 研究成果

1) 新規水処理技術の開発

DCPD とフッ化物イオンの反応は以下の(1)式で表される。



(1)式より、DCPD を用いるとフッ化物イオン 1 mol が FAp として固定されると、その倍量の 2 mol のリン酸イオンが系内に残存することがわかる。ここで、系内にカルシウムイオンを添加することにより、(2)式に示すようにリンの残存を回避しつつ、処理できるフッ化物イオン量を増大させることを試みた。



結果図 1 に示すように、カルシウム塩（炭酸カルシウム塩）の添加により、処理水中に

残存するリン酸イオン量を削減することに成功した。通常高濃度のフッ素化合物を含む廃水はいったんカルシウム塩を添加してフッ化物イオンをフッ化カルシウムとして沈殿分離させるが、図2に示すようにその後の二次処理に DCPD を用いると、処理水に含まれている過剰のカルシウムイオンの効果に

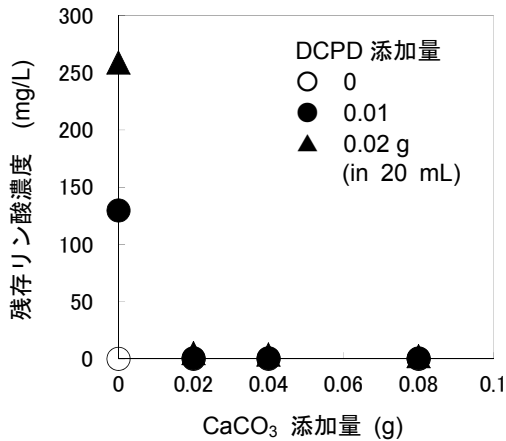


図1 DCPDによるフッ素廃水処理水の残存リン酸濃度に及ぼすカルシウム添加の効果

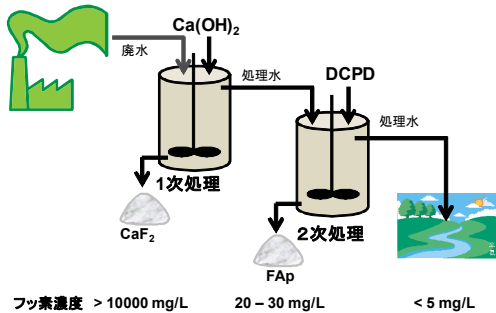


図2 DCPDを用いたフッ素廃水処理の概念

より、処理水のリン酸の残存を回避できると期待される。

DCPDは安定剤としてマグネシウム塩を添加する事例があるとの情報に接したので、水中のマグネシウムイオンがDCPDによるフッ素処理に及ぼす影響を調査した。結果、数十mg/Lのマグネシウムイオンの共存により、DCPDの反応が著しく阻害されることが見いだされた。このことより、DCPDを水処理として用いるために、共存イオンの影響を詳細に検討することが今後の課題であると考えられた。

2) 未利用資源を用いた機能性材料の開発

DCPDなどのリン酸カルシウム塩は我が国の枯渇資源であるリン酸を原料とする。そのため、海外から輸入されるリン資源に頼らな

い機能性材料の製造が求められる。

そこで、現在資源化が困難であるとされている数千mg/Lという濃度のリン酸を含む廃水を用いてリン酸塩の回収を試みた。回収には、両性金属であるアルミニウムイオンの物性を利用した「ゲルリアクタ」の発想を用いた。リン酸溶液にアルミニウム塩を溶解させ、pHを種々の値に変化させ、得られたゲルの沈降性を調べた。結果、図3に示すようにあるpHを境にゲルの沈降性が大きく異なることがわかった。平衡論的解析の結果より、図4に示すように、酸性領域ではアルミニウムイオンはリン酸と結合した状態でゲル化しており、中性付近では水酸化アルミニウムのゲルにリン酸イオンが吸着し多量タイトなことがわかった。また、中性付近ではリン酸のほぼ全量がゲル中に濃縮され、この中にカルシウムイオンを添加し、水酸化ナトリウムなどでpHを10以上にシフトして水酸化アルミニウムゲルのみを溶解させることにより、廃水中のリン酸の約半分をリン酸カルシウムとして回収できることを見いだした。

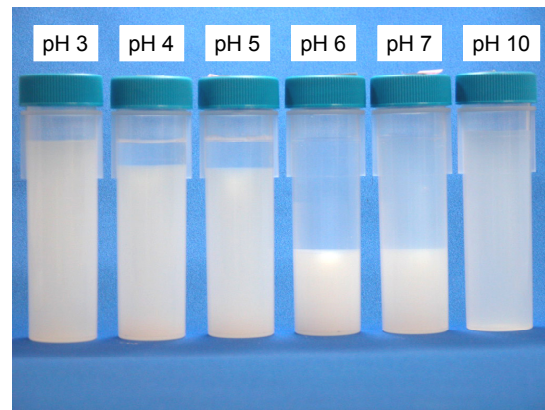


図3 種々のpHで生成させたゲルの沈降性

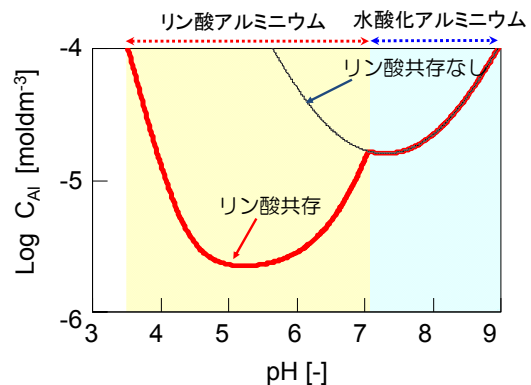


図4 平衡論的解析による、種々のpHによるゲルの化学形態

一方、連携研究者の斧田（京都府立大）との連携により、処理が問題となっている水産業廃棄物の一つであるウニの殻を用いてリン酸カルシウム塩の合成を試みた。結果、高効率の資源化が可能であることが見いだされたが、ウニの殻に特有の色素の分離が実用化の課題であることが見いだされた。

3) 産学連携による実用化へのアプローチ

前節で述べた成果を実フッ素廃水等に適用することを目的に、国内外の企業とのコンタクトを取り、廃水処理の実プラントの調査、プラントエンジニアとの面談により、今後の研究の方向性を共有した。現在、韓国やドイツなどの企業との連携に向けた検討を進めているところである。

また、連携関係にあった民間企業の若手エンジニアによる新規水処理技術の取り組みを環境省環境研究・技術開発推進費により、温泉水等のフッ素廃水処理に関する調査研究として、申請できるよう支援・アドバイスした。結果、平成20年度から2年間のプロジェクトとして採択され、その研究の遂行を技術アドバイザーの立場で支援を行った。結果、企業の技術開発と民間との合意形成のギャップ、現場指向の水処理技術の構築には、一つの民間企業だけではなく、多くのキャストが連携したオープンイノベーションが極めて重要であることを見いだすことができた。これは、今後の民間企業と連携した環境技術の構築に大きなヒントを与えるものと考えられる。

4) アウトリーチ活動等

朝日新聞のコラムで紹介されたこれまでの取り組みを見た一般の方から、地下水のフッ素処理について種々共有したいとのオファーを受けた。これは、群馬県にある北軽井沢大学村協同組合であり、地下水の安全性確保などの立場からの助言を求められたものである。

そこで、実際に北軽井沢に伺って研究課題の現状と今後の方向性を共有した。結果、水処理の効率だけではなく、簡単にメンテナンスできるパッケージング、住民との合意形成の手法などが、実用化の障壁となることを抽出できた。また、処理効率を簡便に評価できる水試料の簡易分析技術の開発が重要であることが見いだされた。



図5 北軽井沢大学村における意見交換

通常水試料中のフッ素化合物等の分析に用いられる比色法は、色調の微妙な変化を人の目で読み取ることが求められる。その誤差を回避するため、連携研究者の間中（国立富山高専）が有する「目視-マイクロプレート (Eye-MiP)法を活用した水試料中のフッ素化合物のオンサイトモニタリング法の開発を進めた。これについては現在も検討を進めており、成果が期待される。

一方、本研究のコンセプトである「自然や生物に学んだ環境技術」に関して、新しい材料科学者のネットワーク化を試みた。結果、天然の海洋生物に見られる骨格構造を模倣した構造を有したペロブスカイト結晶の製造プロセス、地中で鉱石が産出される高圧水熱条件を模倣した Geo-Mimetic プロセスによる水処理技術等、興味深いシーズを有する「アラフォー世代」の研究者との連携を構築した。このネットワークを活かし、(社)日本セラミックス協会に研究会（資源・環境対応セラミックス材料/技術研究会）の組織化および運営に参画した。

以上のように本研究では、これまでに蓄積された「生物内物質循環にヒントを得た官許技術」に関する研究成果を活用し、新しい水処理技術の構築に関する基礎的知見を蓄積することができた。しかしながら、ヒ素、ホウ素の処理については十分な処理効率が得られないなど、問題点も残す結果となった。今後は他の汚染物質に対して反応性を引き出すことができる材料の機能発現法の検討、実際の現場における実証試験、多くの研究者や事業者等との連携による、新しい環境技術の共有・発信が今後の課題と言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

(査読有)

H. Onoda, H. Kawade, A. Takenaka, "Preparation of calcium phosphates from resemble phosphorus waste water and sea urchin shells" J. Ecotech. Res., **15**, 107-111 (2010) 他
(査読なし)

袋布昌幹, 丁子哲治, "KOSEN ネットワークを活かした産学連携による環境技術の開発・実用化", 日本高専学会誌, **15**, 33-36(2010) 他

[学会発表] (計 17 件)

(招待講演) 2 件

袋布昌幹, "環境中フッ素への取り組み～分析, 固定, 環境浄化～", 北軽井沢大学村協同組合講演会, 群馬県長野原町, 2007.08.16 他
(国際学会) 11 件

M. Tafu, T. Chohji, et al., "Eco Innovation from "KOSEN" -Environmental Solutions for Soil Pollution and Recycle of Waste Gypsum Board-", Euro-Japanese Symposium on innovative eco-technologies, Pollutec 2008, December 2-3, Lyon, France 他
(国内学会) 4 件

(国内学会) 4 件

T. Okazaki, M. Tafu, T. Toshima, S. Takamastu, T. Chohji, "Application of reaction of calcium phosphate to waste water treatment", 第 48 回セラミックス基礎科学討論会, 2010.1.12-13, 宜野湾市 他

[図書] (計 1 件)

袋布昌幹, 丁子哲治, "リン酸カルシウム除去剤によるフッ素汚染土壌浄化技術", 土壌・地下水汚染の浄化・修復技術集成, NTS, 277- 284 (2008)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.ecotech-tnct.jp/>

<http://www.nc-toyama.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

袋布昌幹 (TAFU MASAMOTO)

富山高等専門学校・専攻科・准教授

研究者番号: 50270244

(2) 研究分担者 (2007 年度のみ, 2008 年度より連携研究者)

丁子哲治 (CHOHJI TETSUJI)

富山高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号: 80092790

中平敦 (NAKAHIRA ATSUSHI)

大阪府立大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号: 90172387

長谷川浩 (NAKAHIRA ATSUSHI)

金沢大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号: 90253335

(3) 連携研究者

間中淳 (MANAKA ATSUSHI)

富山高等専門学校・専攻科・助教

研究者番号: 90413757

豊嶋剛司 (TOSHIMA TAKESHI)

富山高等専門学校・専攻科・助教

研究者番号: 60447076

斧田宏明 (ONODA HIROAKI)

京都府立大学・大学院生命環境科学研究科・講師

研究者番号: 80360246

笹井亮 (SASAI RYO)

島根大学・総合理工学部・准教授

研究者番号: 60314051