

令和元年6月21日現在

機関番号：34316

研究種目：基盤研究(B)（海外学術調査）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H05628

研究課題名（和文）カーボンニュートラルな天然凝集剤の実証

研究課題名（英文）Development of nature coagulant for carbon neutral water treatment

研究代表者

奥田 哲士（Okuda, Tetsuji）

龍谷大学・理工学部・准教授

研究者番号：60343290

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,900,000円

研究成果の概要（和文）：Moringaの種子から水処理で用いる事のできる凝集活性成分を抽出する際に、能力の低下はほとんど起こさず、残留有機物質、すなわち夾雑物をほとんど残さない液（モリンガ凝集剤）を得る方法、さらに活性成分をゲル化して精製、回収する方法を開発できた。加えてマレーシアでの栽培試験や実際の河川水から作成した汚泥を用いた栽培試験により、開発凝集剤を用いた発生土の園芸土・農地土壌としての評価（草体の草丈、重さ、土壌に含まれる可給態リン酸量、土壌・植物に含まれるリン、アルミニウム濃度など）から、汚泥の植物への有害性は低く、肥料効率が良い可能性が示唆され、モリンガ凝集剤による汚泥のリサイクル性を確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

モリンガ凝集剤の能力や機能の増加とコスト減を行なえ、実用化が検討できるレベルの前処理法、精製方法や条件を見いだせたと考える。これは最適な精製法によって得た凝集剤中の不純物の低減と凝集能の評価によるものであるが、ここでは汚泥のリサイクル性という付加価値についても検討し、熱帯植物Moringa oleiferaが自生可能な熱帯地方では上水処理を完全に循環型化するのに必要な、モリンガ汚泥の肥料的な性質や実際の生育データを栽培試験より得る事ができた。これらにより凝集能力および肥料的な性能に関連する基礎的な情報を得ることができ、持続可能な循環型社会を達成する為の基礎を構築できた。

研究成果の概要（英文）：Improvement in the recycling rate of sludge generated during water treatment is required, and its usage in agriculture field is most difficult and necessary application. We focused on flocculants derived from seeds of tropical plants, Moringa oleifera, (hereinafter “Moringa oleifera coagulant” referred to as MOC), the influence of pretreatment and others purification trials onto the DOC increase and recyclability of its sludge produced coagulation and sedimentation using MOC when using MOC were evaluated by cultivation experiment. MOC optimized pretreatment and extraction shows coagulation performance without increase of residual DOC, and the sludge produced coagulation and sedimentation with the MOC had no bad effect to plants growth and high P contents, concluding “be recyclable as soil”.

研究分野：水処理工学、環境工学、農芸化学

キーワード：凝集剤 種子 浄水汚泥 水質 精製 抽出 肥料 モリンガ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

浄水(上水)処理において、現状の硫酸バンドやポリ塩化アルミニウムなどのアルミニウム系凝集剤やポリアクリルアミドなどの合成高分子凝集剤は強力な凝集作用による濁質除去能を持つが、水中の濁質成分が集積する浄水汚泥に添加した凝集剤自体も濃縮され、凝集剤自体の植物や人体への悪影響から汚泥の再利用が阻害される要因となる。しかしこの浄水汚泥の大部分は河川上流の土砂粒子であり、農地等への有効・循環利用すべきである。浄水汚泥の利用促進のためには、凝集剤を天然凝集剤にすることなどが考えられるが、そのような凝集剤として、*Moringa oleifera* という熱帯植物(写真1)の種子に含まれる成分の研究例がある。本植物の種に含まれる凝集活性成分は、多くの研究によって調査されており、処理水質の処理への影響、他の凝集剤との併用時の効果が詳しく調べられている。本分野においては申請者も過去の論文で凝集活性成分の抽出条件の改善や同定、凝集機構の解明を行っていた。本凝集剤は世界中で実用を検証している段階にあるが、現状では、水処理能だけではその能力とコストが合わず、凝集剤単独の製造・評価では実用化は難しい。よって、この天然凝集剤を循環型社会のツールとするためには、抽出方法の改善による凝集剤としての能力の向上、オイルを除去した後の種からの凝集活性成分の抽出(によるコスト減)、実フィールドでの栽培試験による汚泥のリサイクル性の実証などが必要であった。

### 2. 研究の目的

カーボンニュートラルな植物の種を原料に作成可能な浄水処理において濁質除去に用いられる凝集剤を、その植物を生産可能な東南アジアの水処理に適応し、さらに浄水処理時に大量に発生して問題となっている浄水汚泥の再利用を含めた完全循環型の浄水処理剤の適応性を実証することを目的とした。個別の研究内容としては、最適な精製による凝集剤中の不純物の低減と汚泥のリサイクル性という付加価値も組み入れた総合評価により上昇させると共に、他の有用成分との分別抽出や抽出残渣の有効利用方法を確立することで減少させる事に挑戦することとした。過去の研究では、使用方法や場件の最適化が主流であるが、ここでは申請者が明らかにした凝集活性成分の構造や性質、精製方法などの知見や経験を元に、最適な凝集剤の調整(抽出)法を確立すると共に、汚泥のリサイクル性の評価として処理後の汚泥の農地還元を想定した調査を行うこととした。本研究ではそのコア技術となる凝集活性成分として *Moringa oleifera* の種中に含まれる成分に着目(写真1)、凝集剤の需要の高い一部の劣質な原水水質への適応性を調査すると共に、発生汚泥のリサイクル性を調査、実証することとした。上の植物の種が栽培可能で協力者がおり、一部飲料水源の水質が悪く試験に適したマレーシアにて、総合的な検証を行うこととしていた。



写真1 モリンガの木(左)と種子(中央)とその脱脂後の粉末(右)

### 3. 研究の方法

凝集活性成分の抽出は、モリンガ粉末1gで行うことを基本とした。ここではコールドプレスによる種子からのオイルの除去も行った。前洗いおよび本抽出は、各種溶媒に *Moringa oleifera* 粉末を入れ、マグネチックスターラーを用いて各種条件で攪拌後、静置した後上澄み液を吸引る過した。前洗浄の場合はこのろ過捕集物(固形残留物)を本抽出に使用、本抽出の場合はろ液を凝集剤として評価した。本抽出は、各種濃度の塩水で、10分間攪拌して行った。前洗浄の条件としては、溶媒である蒸留水の温度、前洗浄の量、洗浄回数を変えて実験をした。凝集実験は、実河川水などに加え、再現性が必要な検討では水道水で作成した100mg/Lのカオリン懸濁水を対象水にし、ジャーテスターを用いた凝集試験後、残留濁度、pH、電気伝導度、DOCなどの水質を測定した。凝集活性成分の精製は、水道水にモリンガ凝集剤のみを添加し、析出した白色固形物を沈殿採取した。凝集活性は以下の式で求めた。

$$\text{凝集活性} = \frac{\text{ブランク実験での残留濁度} - \text{各洗浄条件での残留濁度}}{\text{ブランク実験(無添加)での残留濁度}}$$

*Moringa oleifera* 抽出液を用いた水処理後の水質については、抽出等を最適化したモリンガ凝集剤を用いてジャーテスターで凝集実験を行い、凝集能および残留 DOC（溶存有機物質）等の処理後水質を測定、評価した。残留 DOC を選んだのは、それが臭気やトリハロメタン、腐敗の原因であるため評価項目として選んだ。汚泥のリサイクル性については、マレーシアにおいて、数十本の *Moringa oleifera* の苗（種はインド産）の育成試験を、その種の粉末やポリ塩化アルミニウム粉末を現地土壌に混ぜるなどした各種条件で、2年間行い評価した（写真2）。また、滋賀県の実河川水を対象に凝集沈殿処理を行い、得た汚泥を土に混ぜた栽培実験（写真3）を、本学の温室中（平均室温約 30℃：18~50℃）で約70日間行った（写真4）。それらの間および終了後の草丈、重さ、土壌に含まれる可給態リン酸量、土壌・植物に含まれるリン、アルミニウム濃度などを測定し、*Moringa oleifera* 抽出液で凝集させた浄水汚泥の土壌的、肥料的な特性を把握し、汚泥の再利用性を評価した。



写真2 マレーシアでの栽培試験の様子

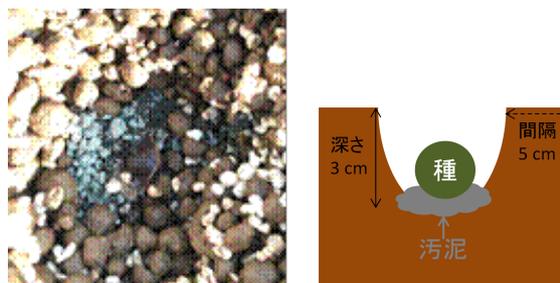


写真3 汚泥と播種した位置と様子（左：実際の様子、右：模式図）



写真4 学内の温室での栽培試験の様子

#### 4. 研究成果

まず精製の予備試験や洗浄回数、洗浄量の変化による濁度の影響をみる実験を行ったが、ここでは洗浄温度による影響を図1に示す。前洗浄無しの残留 DOC は、約 4 mg-C/L であり、水道水が約 1 mg-C/L である事から、3 mg-C/L 程度の不純物による増加があることが分かる。前洗浄の効果については、図1に示すように5℃に比べ、20~30℃では凝集活性を維持しながら残留 DOC を低減できることがわかった。前洗浄により処理水の DOC を5~6割程度低減できるようであっ

た。しかし、それより高温の水では凝集活性が低下、さらに残留 DOC も増加していた。これは種の中のタンパク質である凝集活性成分が熱により変性した影響である可能性を考えている。

異なる前処理や抽出条件で作成したモリンガ凝集剤の凝集活性と、沈殿後の上澄み液の残留 DOC 濃度を図 2 に示す。前洗浄無しの抽出と比べ、最適条件での抽出（前洗浄後・塩抽出）では、高い凝集活性を示しつつ、残留 DOC をブランク（凝集剤無添加：約 1 mg/l）程度に維持、即ち *Moringa oleifera* 凝集剤の不純物をほぼ除去できていることが分かった。さらに、この凝集剤を精製して得られた精製物は、添加有機物質量が異なるものの残留 DOC をほとんど増加させず、より高い凝集活性を得ることができていた。

*Moringa oleifera* 凝集剤の価値の向上に関連して、本研究では、*Moringa oleifera* 凝集剤（凝集活性成分）の付着性の低さを利用し、膜処理において分離面を不可逆性の付着汚れ（ファウラント）から保護するプレコート材として利用したり、前凝集によりファウラントを除去するためのプレ凝集剤として利用する為の基礎的検討も行ない、一定の効果を示す結果を得ているが、ここでは割愛する（参照：学会発表等の成果物で報告）。

最後に、処理によって発生する污泥（浄水污泥）の肥料的な性質を調べるため、上の最適な抽出方法で得られた抽出液を用いて実際の河川水を凝集沈殿処理して作成した污泥（以下「モリンガ污泥」と一般的な浄水污泥（PAC 污泥）に含まれる乾燥污泥 1g 当たりの特性を調査した。ここでは、各污泥自体の可給態リン酸量と、それぞれの污泥にリンを 100  $\mu\text{g}$  添加させた場合の可給態リン酸量を図 3 に示す。モリンガ污泥はリンを 100  $\mu\text{g}$  添加すると、可給態リン酸量はほぼ等量の約 95  $\mu\text{g}$  増加したのに対し、PAC 污泥は約 4.7  $\mu\text{g}$  の増加であった。この結果から、モリンガ污泥は PAC 污泥に比べリンの吸着量（出てこなくなる量が少ないことが分かった。これは、污泥に含まれるアルミニウムの量が関係していると考えた。

マレーシアにおいて、*Moringa oleifera* の粉末やモリンガ污泥を土に混合し、栽培植物としても *Moringa oleifera* を用い、生育試験を行った。*Moringa oleifera* は種から栽培した。発芽率や成長度を定期的に計測した結果、*Moringa oleifera* の粉末を混ぜた系では、何も混ぜない系や実際の浄水污泥を混ぜた系よりも、発芽率や成長率が若干低い傾向が見られることがあった。有意差は見られなかったが、モリンガの粉末を用いた系では、土壌中の有機物質が多くなり、透水性などの物理的要因への影響があり、成長が抑制されたものと考えた。そのため、二回目の試験では、種を撒く際に団粒を敷き詰めた上に、播種するなどした結果、発芽率はブランクの半分程度となる場合もあったが、そこでは成長速度はほとんど差が見られなくなった。発芽率には種自体の差異も大きく影響する（温室で行っても 50% 程度）ため、そこでの差異は土壌の影響ではない、即ちモリンガ污泥にネガティブな影響はないと判断する。

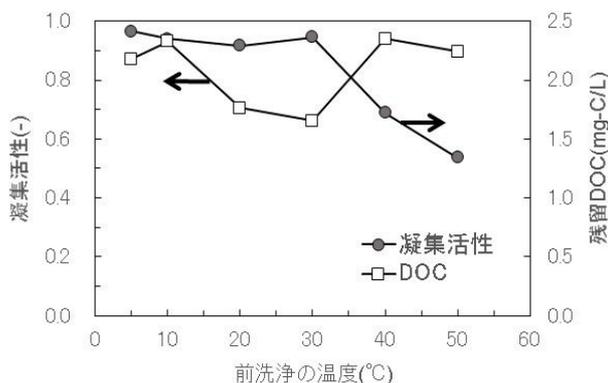


図 1 前洗浄の液温が抽出後の凝集活性と水質に及ぼす影響

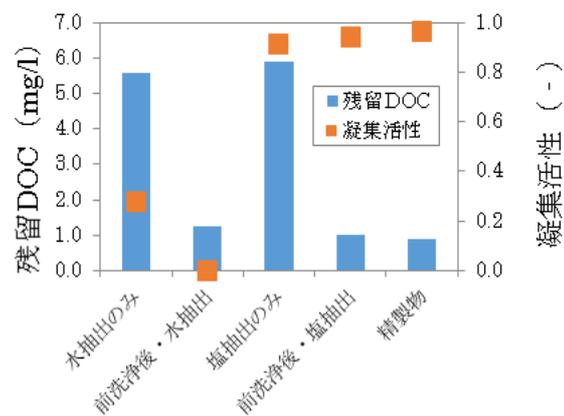


図 2 各種抽出方法が凝集活性と水質(溶存有機物質)に及ぼす影響

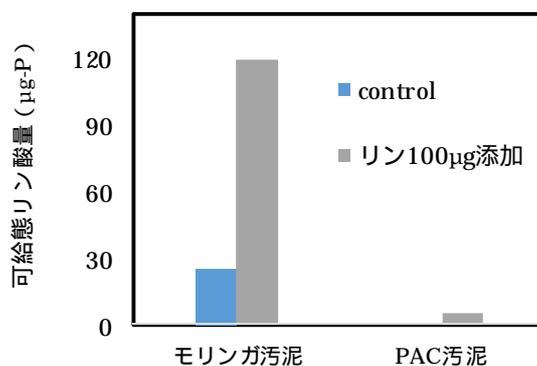


図 3 2種の凝集污泥中の可給態リン酸量(0、100  $\mu\text{g}$  リン酸添加)

さらに詳細な肥料的な能力の差を検討するため、最適な抽出方法で得られた抽出液を用いて実際の河川水を対象に作成したモリンガ汚泥についての評価を行うため、ここでは一般的な浄水汚泥（PAC 汚泥：浄水場より分取）を土に混ぜ栽培する試験も行い、基本土壌のみの系とそれらを比較した。まずそれぞれの汚泥自体のリン濃度や加給対リン酸を調べた結果を図4に示す。明らかにモリンガ汚泥は元々リンを含む事が分り、リンの供給能（可給態リン酸）も高かった。また、一般に言われているように、アルミニウムをモリンガ汚泥の3倍以上含む PAC 汚泥（図4にアルミニウム濃度も併記）では、リン酸を添加しても可給態リン酸は0.3 mg/g と極微量しか検出されなかった。これは先ほど述べたように、アルミニウムによるリンの吸着が影響していると考えている。

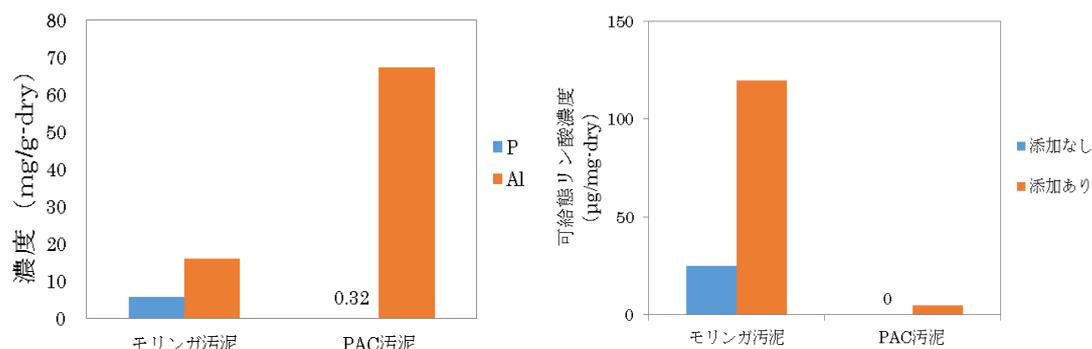


図4 2種の汚泥中のリンおよびアルミニウム含有量と可給態リン酸濃度

次にそれらを土壌に混ぜた実際の系の栽培試験において、各系の植物中のリン濃度の結果を図5に示す。“モリンガ汚泥\*2”（汚泥量2倍）では、モリンガの葉・茎・根のいずれにおいても、含まれているリン濃度の平均値がブランクおよびPAC汚泥よりも高いことが分かった。リンは植物の栄養素であり、これが高いことは良い土壌であったといえる。ここでは他に、成長速度なども計測したが、草丈ではブランクと有意な差はみられなかったが、悪い影響も有意には見られず、生育においても問題無いことを確認できた。

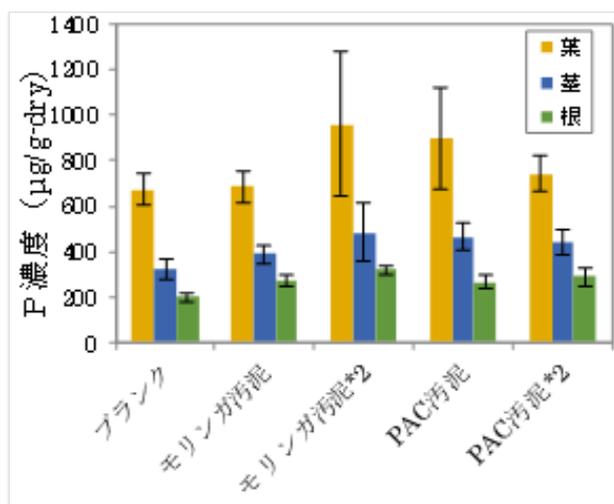


図5 5条件の栽培試後の植物体中の各部位のリン濃度

以上のことから、これまでに前処理法等を最適化したモリンガ凝集剤は、残留DOCをほとんど増加しないことが分り、市販の凝集剤と同等の凝集剤（精製抽出液）を得る方法を開発できた。また、栽培実験により、開発凝集剤を用いた際に発生する汚泥の植物への有害性は低く、リサイクル性を実証できた。

ただ、上述のように、モリンガ汚泥では場合によっては有機物含有による透水係数の低下など、生育に悪影響が出る場合もあることがわかり、それらの点に留意する必要があることも明らかにできた。

< 査読有 >

- 1 ) Ronald Katalo, Tetsuji Okuda, Long D Nghiem, Takahiro Fujioka (2018) *Moringa oleifera* coagulation as pretreatment prior to microfiltration for membrane fouling mitigation, Environmental Science: Water Research & Technology 4, 10, open journal. DOI: DOI: 10.1039/C8EW00186C
- 2 ) Satoshi Asaoka, Akira Umehara, Sosuke Otani, Naoki Fujii, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Koji Takeuchi, Hiroshi Shibata, Waqar Azeem Jadoon, Shinjiro Hayakawa (2018) Spatial distribution of hydrogen sulfide and sulfur species in coastal marine sediments Hiroshima Bay, Japan, Marine Pollution Bulletin, 133, 891-899. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.042>.
- 3 ) Satoshi Nakai, Jun-ya Shibata, Akira Umehara, Tetsuji Okuda, and Wataru Nishijima (2018) Filtration rate of the ascidian *Ciona savignyi* and its possible impact, International Journal of Marine Sciences, 1-7. <https://doi.org/10.1007/s41208-017-0061-y>

< 査読無 >

- 4 ) 奥田哲士 (2018) 凝集沈殿処理の基礎と研究例, 環境技術学会 環境技術, 46 9, 488 - 491.

[ 学会発表 ] (計 4 件)

- 1 ) 田中祐輔, 奥田哲士, 機能性バイオポリマーを利用した浄水処理による廃棄物低減、第 30 回 新春技術講演会、ポスターセッション、2019 年 1 月 16 日
- 2 ) 奥田哲士, 今西祥太郎, 田中祐輔, 西嶋渉, 熱帯植物 *Moringa oleifera* の種に含まれる凝集活性成分の抽出・精製方法の改善, 第 52 回日本水環境学会年会, 2018 年 3 月 15-17 日
- 3 ) 桐本一輝, アン ホアン, 藤岡貴浩, 奥田哲士, セラミック膜の不可逆ファウリングの制御, 化学工学会第 83 年会, 2018 年 3 月 13-15 日
- 4 ) 田中祐輔, 今西祥太郎, 奥田哲士, 熱帯植物 *Moringa oleifera* の種子から抽出した凝集剤の浄水処理における利用性、第 18 回環境技術学会 年次大会、口頭発表、2018 年 6 月 30 日

[ 図書 ] (計 1 件)

- 1 ) Application of *Moringa oleifera* Plant in Water Treatment, Tetsuji Okuda, Eman N. Ali (Pages 63-79), in Water and Wastewater Treatment Technologies, Editors: Bui, X.-T., Chiemchaisri, C., Fujioka, T., Varjani, S. (Eds.) (2019) Springer Singapore, chapter XIX, page 526, ISBN 978-981-13-3259-3

[ 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 特になし

6 . 研究組織

(1) 研究分担者 無し

(2) 研究協力者

研究協力者氏名 : EMAN NOORI ALI

ローマ字氏名 : エマン ノリ アリ

Universiti Malaysia Pahang (マレーシア・パハン大学)

研究協力者氏名 : 三戸正敏

ローマ字氏名 : Masatoshi Mito

The MitoMasa co.ltd