

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19870

研究課題名(和文) 金属担持繊維を用いた複合光触媒シートの創成とエネルギーフリー促進酸化装置への展開

研究課題名(英文) Development of photocatalyst/adsorbent composite sheet using metal-supported fiber and its application to energy-free advanced oxidation contactor

研究代表者

藤原 拓 (Fujiwara, Taku)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：10314981

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：エネルギーフリーで持続的な排水中抗菌剤の処理技術の開発という挑戦の第一歩として、本研究では抗菌作用を付与した新たな機能シートの創成と促進酸化装置への展開を試みた。繊維に抗菌性を付与するため、イオン交換能を有する繊維に金属イオンを導入し、金属担持繊維を調整した。また、金属担持繊維を水に分散させるとともに光触媒、吸着材を任意の割合で配合してから抄紙を行うことで、機能性シートを調製した。長期的な排水処理ではシート表面での生物膜形成が懸念されるものの、Cu/HSZ/TiO<sub>2</sub>シートを搭載した回転ドラム式促進酸化装置を用いることで生物膜形成を抑制しつつ水中の医薬品を除去できる可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、ヒトや家畜に投与された抗菌剤の排出に起因する薬剤耐性遺伝子の伝播や多剤耐性菌の出現が世界的に懸念されており、排水に含まれる抗菌剤の分解技術の開発が喫緊の課題となっている。抗菌剤の分解には促進酸化処理が有効との報告があるが、消費エネルギーやコストが高いことに加えて、分解生成物の生態毒性が親物質よりも高い場合があるなど、解決すべき課題は多い。抗菌作用を付与した新たな機能シートの創成と促進酸化装置への展開を目指した本研究は、「エネルギーフリーで持続的な排水中抗菌剤の処理技術の開発」という挑戦的研究への第一歩となる点で有意義である。

研究成果の概要(英文)：As the first step in the challenge of developing an energy-free and sustainable treatment technology for antibacterial agents in wastewater, this research attempted to create a new functional sheet with an antibacterial effect and to apply it into an advanced oxidation process. In order to impart antibacterial properties to the fibers, metal ions were introduced into the fibers having ion exchange ability to prepare metal-supported fibers. Moreover, a functional sheet was prepared by dispersing the metal-carrying fiber in water and blending a photocatalyst and an adsorbent in an arbitrary ratio, followed by papermaking. Although biofilm formation on the sheet surface is a concern in long-term wastewater treatment, the obtained results indicated that a rotating drum-type advanced oxidation contactor equipped with a Cu/HSZ/TiO<sub>2</sub> sheet possibly suppresses biofilm formation while removing pharmaceuticals in water.

研究分野：水環境工学

キーワード：エネルギーフリー 抗菌剤処理技術 機能シート 金属担持繊維 光触媒 吸着材 回転ドラム式促進酸化装置

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

申請者らは、排水から合成抗菌剤等の微量化学物質を除去する技術の開発研究を行ってきた。高シリカ型ゼオライト HSZ-385 が疎水性微量化学物質を吸着できることを見出し、共存物質が多量に存在する実排水中でも微量な抗菌剤を選択的に吸着除去できることを示した。次に太陽光を活用した省エネルギー型の促進酸化処理の確立を目指し、光触媒である酸化チタンによる抗菌剤の分解速度と分解経路を明らかにした。しかし、吸着材は飽和吸着量に達すると吸着能を失う一方で、光触媒は反応選択性が低くイオンや有機物を共存物質として多く含む排水中では除去効率が低下する。また、粉末の機能性材料を用いた場合は、処理後の固液分離が必要という課題が残された。これらの課題を解決するため、申請者らは HSZ-385 - 酸化チタン複合シートを調製し、これを搭載した回転円板型促進酸化装置を開発した。本装置では、UV は気相部で照射されるため、排水中の共存物質による反応障害や水による UV の減衰が小さくなり、照射エネルギーを効率的に利用可能である。本装置を逆浸透濃縮排水等に適用し、その有効性を明らかにするとともに、温度や UV 強度等の操作因子の影響を明らかにした。本装置は太陽光照射下での有効性も確認できたが、長期運転にともない複合シート表面に生物膜が発達し、処理効率が低下する欠点も示された。酸化チタンは一定の殺菌効果が報告されているものの、屋外での太陽光処理を行う場合には、降雨等の継続により日射が得られない場合があり、その間の生物膜発達を抑制できない。以上を踏まえて、抗菌作用を付与した新たな機能シートの創成と促進酸化装置への適用を行うことにより、「エネルギーフリーで持続的な排水中抗菌剤の処理技術の開発」という挑戦的研究構想に至った。

### 2. 研究の目的

以上を踏まえて、抗菌作用を付与した新たな機能シートの創成と促進酸化装置への展開を本研究の目的とする。本研究は、「エネルギーフリーで持続的な排水中抗菌剤の処理技術の開発」という挑戦的研究への第一歩となる。

### 3. 研究の方法

テーマ1：金属担持繊維と酸化チタン / 吸着材を用いた機能シートの創成

#### (1) 金属担持繊維の調製

繊維に抗菌性を付与するため、イオン交換能を有する繊維に金属イオンを導入した。繊維として 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (TEMPO) を用い、セルロースの C6 位の 1 級アルコールを選択的に酸化した TEMPO 酸化パルプと、イオン交換能を有するアクリル繊維を用いた。銅イオン等を含む水溶液で TEMPO 酸化パルプやアクリル繊維を処理し、静電的相互作用によって銅イオンを担持させた。繊維上のイオンの担持については、電子顕微鏡および元素分析を組み合わせて評価した。

#### (2) 機能シートの調製

金属を担持した TEMPO 酸化パルプまたはアクリル繊維を水に分散させてから抄紙を行うことで、機能性シートを調製した。シートに湿潤強度を付与するため、バインダー繊維を繊維全体量の 10% または 20% 配合し、湿潤強度および繊維の脱落を評価した。バインダー繊維として熱融着性の PET 繊維を使用した。バインダー繊維を配合した機能性シートを網上でろ過プレス後、110°C で乾燥処理を行うことでバインダー繊維表面を熱で融着させ、シートに湿潤強度を付与した。イオンを担持した繊維に加えて、光触媒、吸着材を任意の割合で配合した機能シートを調製した。

テーマ2：機能シートを搭載した促進酸化装置の開発

#### (1) 機能シートによる抗菌剤処理特性と生物膜抑制効果の評価

本研究項目では、抗菌剤の代替として抗うつ剤の一種であるベンラファキシン (VLX) を対象物質とし、機能シートを搭載した回転円板型促進酸化装置 (図 1a) による VLX の処理特性を評価するとともに、生物膜抑制効果の評価を試みた。HSZ-385 ゼオライト / 酸化チタン複合シート (HSZ/TiO<sub>2</sub> シート) と銅担持繊維 / HSZ-385 ゼオライト / P25 酸化チタン複合シート (Cu/HSZ/TiO<sub>2</sub> シート) の 2 種の機能シートを用いた。P25 酸化チタン粉末 (TiO<sub>2</sub> 粉末投入量 8 mg) を用いた VLX (初期濃度 10 mg/L、体積 0.04 L) の光触媒分解実験を行い、分解生成物の同定を行った。P25 酸化チタン粉末と HSZ/TiO<sub>2</sub> シートを搭載した回転円板型促進酸化装置による VLX と分解生成物の処理特性を比較するとともに、処理水の抗うつ剤活性を評価した。モノアミントランスポーターを発現させたヒト胎児腎細胞 (HEK293) を処理水に暴露し、4-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-methylpyridinium (APP) を添加した後、マイクロプレートリーダーにより蛍光強度を測定することで処理水の抗うつ剤活性を評価した。回転円板型促進酸化装置では、ステンレス製の円板に機能シートを固定し、VLX 溶液 (初期濃度 10 mg/L) に半水没させ回転させた。屋内試験では処理時間 0~1h は暗条件で、処理時間 1~25h は明条件で実施した。明条件では光源として紫外線 (UVA) ランプを利用するとともに、UVA 照射強度を 0.5~1.7 mW/cm<sup>2</sup> とし、UVA 照射強度を影響因子として VLX 処理特性を評価した。本研究では太陽光の利用を想定しており、太陽光に含まれる UV と

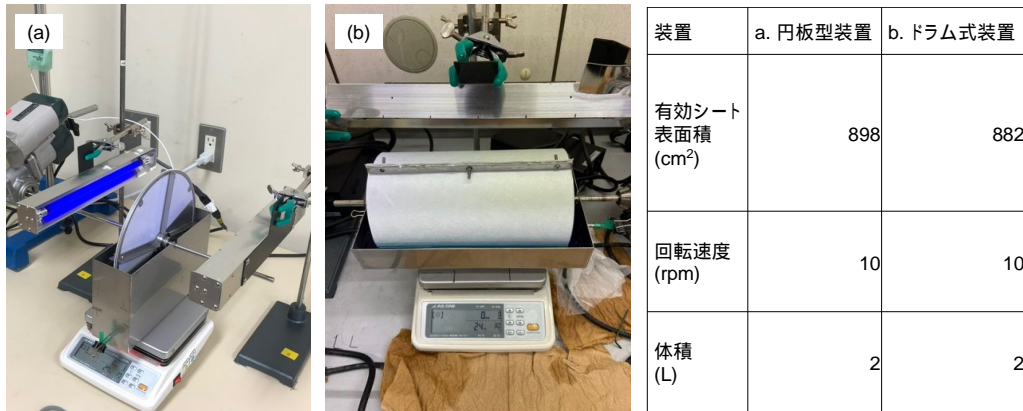


図 1 回転円板型促進酸化装置(a)と回転ドラム式促進酸化装置(b)

して UVA が大部分を占めるため、屋内試験では UVA ランプを用いた。処理中の pH と水温はそれぞれ  $7 \pm 0.1$  と  $25 \pm 1$  に制御し、暗条件では VLX の吸着特性を評価し、明条件(UVA 照射時)では水中での VLX およびその分解生成物の挙動を調査した。屋外試験では光源として太陽光を利用し、UVA 強度と温度を連続測定した。加えて、HSZ/TiO<sub>2</sub>シートと Cu/HSZ/TiO<sub>2</sub>シートを使用し、機能シートへの金属担持の有無を影響因子として VLX 処理特性の評価を行った。太陽光照射下で回転円板型促進酸化装置による最初沈澱池流出水の処理試験を 7 日間行い、処理水中の大腸菌数を測定し、生物膜抑制効果を評価した。各実験は 2 連で実施した。

#### (2) 機能シートを搭載した回転ドラム式促進酸化装置の開発

機能シートを搭載した回転ドラム式促進酸化装置を試作し(図 1b)、抗菌剤の除去を試みた。抗菌剤としてサルファメタジン(SMT)を選定した。SMT 初期濃度を 10 mg/L、体積あたりの有効シート面積を 400 cm<sup>2</sup>/L とし、回転円板型促進酸化装置と回転ドラム式促進酸化装置による SMT の処理特性を比較評価した。処理時間 0~3 h は暗条件で、処理時間 3~9 h は明条件(UVA 照射)で実施した。明条件では UVA ランプを光源として利用し、UVA 照射強度を 1 mW/cm<sup>2</sup>とした。処理中の pH と水温はそれぞれ  $7 \pm 0.1$  と  $25 \pm 1$  に制御した。所定時間に処理水とシートを採取し、水中とシート内の SMT 量を個別に測定した。シートは NaOH 溶液に浸漬し超音波処理し、0.2μm フィルターを通過後のろ液の pH を 7 に調整した後、液体クロマトグラフィーによりろ液中の SMT 濃度を測定しシート内 SMT 量を算出した。

## 4. 研究成果

### テーマ 1：金属担持繊維と酸化チタン / 吸着材を用いた機能シートの創成

#### (1) 金属担持繊維の調製

金属イオンを担持する繊維として、パルプを TEMPO 酸化処理して C6 位の水酸基をカルボキシ基に変換した TEMPO 酸化パルプと、イオン交換基を有するアクリル繊維を検討した。いずれの繊維も銅イオンを含む水中に繊維を投入・攪拌することで、静電的相互作用によって繊維に金属イオンを固定化可能であった。金属イオンの導入量は繊維の乾燥重量あたり 0.5 mmol/g とした。銅イオンを含む水溶液に投入したアクリル繊維が青色に変化しており、繊維への銅の導入が確認された。また、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) で分析した繊維表面の EDS スペクトルより、未処理のアクリル繊維からは炭素、窒素、酸素の K<sub>α</sub> 線に由来するピークが観察されたが、銅で処理したアクリル繊維からは上記の 3 元素に加えて銅の K<sub>α</sub> 線由来のピークが観察され、繊維表面に銅が固定されていることが示された。

#### (2) 機能シートの調製

金属担持繊維として、銅イオンを担持した繊維を使用した。金属イオンを担持した TEMPO 酸化パルプまたはアクリル繊維に、熱融着性のバインダー繊維 (PET 繊維) を配合してシートを作製した。両繊維を水中に分散させた後に網上で脱水してシート化し、含水状態で加熱処理を行うことでバインダー繊維を熱融着させ、湿潤強度を付与した。TEMPO 酸化パルプおよびアクリル繊維を用いたいずれのシートでも湿潤強度が発現したが、水中での耐久性やバインダー繊維である PET 繊維との親和性から、イオン交換性アクリル繊維を金属担持繊維として使用した。また、PET 繊維の配合割合と水中での強度について検討したところ、PET 繊維の配合割合が 10% では水中で使用した際に繊維の脱落が見られたため、PET 繊維の配合割合を 20% とした。

調製した銅担持アクリル繊維シートの外観および電子顕微鏡写真より、アクリル繊維から成る多孔質なシートが形成されており、EDS マッピングの結果より、繊維表面に銅が担持されていることが確認された。

### テーマ 2：機能シートを搭載した促進酸化装置の開発

#### (1) 機能シートによる抗菌剤処理特性と生物膜抑制効果の評価

HSZ/TiO<sub>2</sub>シートを搭載した回転円板型促進酸化装置による VLX を処理した結果、暗条件では VLX

濃度は徐々に低下し、処理時間60分間経過後には約98%のVLXが吸着により除去された。得られた擬二次吸着速度定数 $k_a$ は、HSZ-385ゼオライト粉末によるVLX吸着における $k_a$ 値と比較して低かったものの、回転円板型促進酸化装置は固液分離の課題を克服できる利点を有する。暗条件での吸着処理後に、明条件でのVLX分解試験を行い、水中のTOCおよび無機態窒素の濃度を調査した。明条件開始から水中のTOC濃度が増加し、12 h後に最大となり24 h後には1.6 mgC/Lとなった。光触媒分解によりシート内VLXおよび分解生成物の親水化が進み、親水性の分解生成物が疎水性のHSZ-385ゼオライトから脱着されたことにより、水中のTOC濃度が増加したと考えられる。明条件開始から無機態窒素濃度は増加し、24 h後には約0.38 mgN/Lとなり、VLX初期濃度から算出される含有窒素濃度(0.51 mgN/L)の約74%が無機態窒素に変換された。UVA照度強度を操作因子としてHSZ/TiO<sub>2</sub>シートを搭載した回転円板型促進酸化装置によるVLXの分解特性を評価した結果、UVA照射強度を増加させることでVLXの無機化が速やかに進行することが確認された。TiO<sub>2</sub>粉末によるVLX処理では、7種類の分解生成物が処理水から検出され、光触媒分解による各分解生成物のピークエリアの低下が確認された。TiO<sub>2</sub>粉末による処理水の抗うつ剤活性の経時変化を調査したところ、VLXと抗うつ剤活性の挙動が異なることが確認された。VLXの分解生成物には抗うつ剤活性を示すものが存在し、TiO<sub>2</sub>単独によるVLX処理ではそれらの分解生成物が処理水に含まれることが示された。一方、HSZ/TiO<sub>2</sub>シートを搭載した回転円板型促進酸化装置によりVLXを処理した結果、水中から分解生成物は検出されず、シート内のHSZ-385ゼオライトにより分解生成物が捕捉されていることが考えられた。処理水の抗うつ剤活性は、暗条件で処理時間1 h経過後には10%以下にまで低下し、明条件で2.5 h経過後の処理水からは抗うつ剤活性は検出されなかった。以上より、HSZ/TiO<sub>2</sub>シートを搭載した回転円板型促進酸化装置によりVLXを処理することで、分解生成物に起因する抗うつ剤活性を低減できることが示された。HSZ/TiO<sub>2</sub>シートあるいはCu/HSZ/TiO<sub>2</sub>シートを搭載した回転円板型促進酸化装置によるVLXの屋外処理試験を行ったところ、いずれのシートを用いた場合でも処理時間2 h後には水中のVLXが完全に除去され、Cu/HSZ/TiO<sub>2</sub>シートはHSZ/TiO<sub>2</sub>シートと同等のVLX除去性能を有することが示された。処理水中のTOC濃度は処理時間1 h経過後に初期TOC濃度の5%以下となった後、徐々に増加することが確認された。シート内のVLXと疎水性の分解生成物が光触媒分解され、親水性の分解生成物が生成されたことにより、処理時間1 h以降にTOC濃度が増加したと考えられた。HSZ/TiO<sub>2</sub>シートあるいはCu/HSZ/TiO<sub>2</sub>シートを搭載した回転円板型促進酸化装置による最初沈澱池流出水の屋外処理試験を7日間行い、大腸菌数を測定した。HSZ/TiO<sub>2</sub>シートを搭載した回転円板型促進酸化装置の場合、徐々に処理水中の大腸菌数が減少し、処理日数7日目には約3-log不活化が確認された。一方、Cu/HSZ/TiO<sub>2</sub>シートを搭載した回転円板型促進酸化装置では、1日後には大腸菌は検出されず、7日間経過後も大腸菌は検出されなかった。以上より、Cu/HSZ/TiO<sub>2</sub>シートを搭載した回転円板型促進酸化装置を用いることで、シート表面の生物膜形成を抑制しつつVLXを除去できる可能性が示された。

## (2) 機能シートを搭載した回転ドラム式促進酸化装置の開発

回転ドラム式促進酸化装置を開発し(図 1b)、SMT の除去性能を評価するとともに、回転円板型促進酸化装置の SMT 処理性能と比較した。暗条件では 3 h の処理により水中 SMT の除去率は、回転ドラム式促進酸化装置で 90%、回転円板型促進酸化装置で 95%であり、回転ドラム式促進酸化装置は回転円板型促進酸化装置と同等の SMT 吸着能を有することが確認された。暗条件では系内 SMT 量(= 水中 SMT 量 + シート内 SMT 量)は一定であり、液相から除去された SMT が HSZ/TiO<sub>2</sub>シートに保持されていると判断された。明条件ではシート内 SMT の光触媒分解による系内 SMT 量の減少が確認された。系内 SMT の減少量は SMT の分解量を表すことから、擬一次反応を想定し系内 SMT 量の変化から各装置による SMT の分解速度定数  $k$  を算出した。回転ドラム式促進酸化装置と回転円板型促進酸化装置の  $k$  値は同等であり、両装置は同等の SMT 分解性能を有することが明らかとなった。装置のスケールアップに際して、回転円板型促進酸化装置と比較して、回転ドラム式促進酸化装置は光照射の観点で優位であり、シート内の医薬品の分解に太陽光を利用することができることから、ドラムの回転のみによって排水中の医薬品を選択的吸着と光触媒分解により効率よく除去することができる。長期的な排水処理ではシート表面での生物膜形成により医薬品除去性能の低下が懸念されるものの、Cu/HSZ/TiO<sub>2</sub>シートを搭載した回転ドラム式促進酸化装置を用いることで生物膜形成を抑制しつつ水中の医薬品を除去できる可能性が本研究で明らかになった。ドラムの回転に要するエネルギーを太陽光発電等で賄うことにより、エネルギーフリーで持続的な排水中抗菌剤の処理を実現可能となる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 山本涼平, 野村洋平, 日高平, 藤原拓, 深堀秀史, 井原賢
2. 発表標題 回転円板型促進酸化装置による抗うつ剤ベンラファキシンの除去機構
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 Taku Fujiwara, Shuji Fukahori, Youhei Nomura
2. 発表標題 Development of a rotating advanced oxidation contactor with composite sheets: From idea to future perspectives
3. 学会等名 15th International Conference on Challenges in Environmental Science & Engineering (CESE-2022 Online) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taku Fujiwara
2. 発表標題 Development of a rotating advanced oxidation contactor with composite sheets: Its research history and future perspective
3. 学会等名 2023 National & International Water Summits for Key Green Water Tech Research and Development (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023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	深堀 秀史  (Fukahori Shuji)  (70617894)	愛媛大学・紙産業イノベーションセンター・准教授    (16301)	

6. 研究組織（つづき）

	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	野村 洋平  (Nomura Youhei)  (30869730)	京都大学・工学研究科・助教    (14301)	
研究分担者	井原 賢  (Ihara Masaru)  (70450202)	高知大学・教育研究部自然科学系農学部門・准教授    (16401)	

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