

ジルコニアメゾ構造体を用いた回収リンの農地還元に関する研究

北海道大学大学院 学生員 ○半沢 拓 山村 卓也
和崎 淳 フェロー 渡辺 義公

1.はじめに

下水は、現在枯渇に瀕しているリンを豊潤に含む資源であり、今後は下水からリンの除去ではなく循環再利用が重要である。本研究室におけるこれまでの研究により、イオン交換体としてジルコニアメゾ構造体（ZS）を用いることで下水からリンを選択的に回収できること、また植物体が放出するクエン酸によりリン酸を吸着したZS（ZP）からリン酸が植物に吸収されやすい形で溶出するということが明らかとなった。

上述した背景から本研究では、下水に含まれるリンの循環再利用を目的とし、(1)リン酸質肥料としてZPを直接施与した作物栽培、(2)ZPからの高純度リン酸溶液精製、の2種類のZP適用方法を検討している。

本実験ではZPのリン酸質肥料としての有用性を検討した。また、リン溶液精製のため、クエン酸水溶液とNaOH水溶液の2種類の溶液を用いてZPからリン酸を脱着させる実験を行うと共に、脱着後のZS再利用の可能性についての検討を行った。

2.実験方法

2.1 栽培試験

供試植物としてシロバナルーピンを用い、2 L 容量ポットの土耕栽培を温室で行った。実験に用いた覆土は栄養分をほとんど含有しないため、全てのポットに $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 K_2SO_4 を添加し肥料調整を行った。その後、標準リン処理(+P)、リン欠乏処理(-P)、ZP処理(ZP)の3処理で栽培試験を行った。水分施与は1～2日毎に行い、栽培期間を1ヶ月とした。サンプリングはそれぞれ地上部と地下部に分けて行い、試料は24時間乾燥させた後、粉碎し乾物重を測定した。また粉碎したサンプルは湿式分解し無機分析を行いリンの含有量を測定した。

2.2 リン酸脱着実験

pHをそれぞれ11、13に調整したNaOH水溶液50 mlに対し $q_{\text{max}}=3333 \mu\text{mol/g-ZS}$ であるZP 0.1 gを添加し、スターラーを用い攪拌速度1500 rpmで1 h、6 h、12 h、24 h 攪拌した。その後各々のリン酸濃度を測定し、リン酸溶出率を算出した。同様にpHを5.0に調節したクエン酸水溶液を用いて実験を行った。

2.3 リン酸再吸着実験

クエン酸水溶液で脱着したZS 0.25 gに対し250～4000 ppmに調整したリン酸水溶液50 mlを加え、攪拌速度1500 rpmで1.5 h 攪拌し再吸着させ、吸着等温線を作成した。NaOH水溶液で脱着したZSに対しても同様の実験を行い、吸着能を比較した。

3.結果と考察

3.1 栽培試験

図-1にルーピンの乾物重を示した。+P処理区のルーピンの生育が非常に良好であり、t-検定（有意水準5%）により+P処理区と-P処理区には有意差があると判断された。また、ZP処理区は-P処理区と比較すると、生育が良好であることが分かる。図-2にリン含有率を示した。+P処理区は-P処理区、ZP処理区と比較すると非常に高い含有率を示している。また、-P処理区、ZP処理区は栄養価の低いルーピンが生育したものと考えられ、ZP処理区は-P処理区と比較すると僅かに高い値を示した。今回の栽培実験において、ZPはリン酸質肥料としての機能は僅かに認められたが、+P処理区と比較すると生育に大きな差が生じたため有用性は確認できなかった。ZP処

キーワード：ジルコニアメゾ構造体、リン、ルーピン

連絡先：〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8 011-706-6266/FAX011-706-7890

理区のルーピンはリン欠乏状態であったため、クエン酸を分泌していたと考えられるが、クエン酸の濃度が低い、分泌量が少ないなどの原因で ZP から溶出するリン酸量が微量であったものと考えられる。また、実際の土壌がリン酸を含有している場合、ZP を施与してしまうと土壌中のリン酸を吸着してしまう可能性もある。これらのことから ZP はリン酸質肥料として有用性がないと考えられる。

3.2 リン酸溶出実験

図-3 にリン酸溶出率の経時変化を示す。クエン酸水溶液を用いた場合、徐々にリン酸が溶出し、24 h で 74% の溶出率を示した。クエン酸水溶液での脱着機構は現時点では不明である。NaOH 水溶液を用いた場合には約 1 h で平衡に達し、pH 13 の時に 74% の溶出率を示した。しかし pH 11 の時は約 13% であった。これは ZP 中のリン酸と水中の OH^- がイオン交換し、 OH^- が高濃度で存在すると ZP 中のリン酸とのイオン交換が高効率で行われると考えられる。したがって、リン酸溶出実験で ZP に対し NaOH 水溶液を用いることにより、リン酸の高効率での溶出が可能であることが確認された。

3.3 リン酸再吸着実験

図-4 にリン酸脱着後 ZS の吸着等温線を示す。NaOH 水溶液を用いてリン酸脱着を行った ZS の Langmuir 式で算出した飽和吸着量は $q_{\text{max}}=1667 \mu\text{mol/g-ZS}$ であった。両脱着方法も低濃度域での吸着能は低く、リン酸低濃度域での適用は期待できない。リン酸再吸着試験ではいずれの脱着処理を行った ZS も吸着能が大幅に低下したため、脱着後 ZS における吸着剤としての実利用は困難であると考えられる。

4. 結論

本研究では、ZP を用いてルーピンを生育することにより ZP のリン酸質肥料としての有用性を検討した。ZP を施与したルーピンの生育は +P 処理と比較すると、非常に劣っており、ZP のリン酸質肥料としての有用性はほとんど認められなかった。また、ZS に対し吸着、脱着を繰り返すことにより、ZS の再利用の可能性を検討した。その結果、クエン酸水溶液、NaOH 水溶液を用いることによりリン酸を高効率で脱着させることが可能であるが、いずれの溶液を用いた脱着後 ZS の再利用は期待できないと考えられた。

参考文献

1) 巽・岡部・渡辺 (2004): ジルコニウムメゾ構造体による下水汚泥からのリン回収、第 38 回日本水環境学会年会講演集、p196

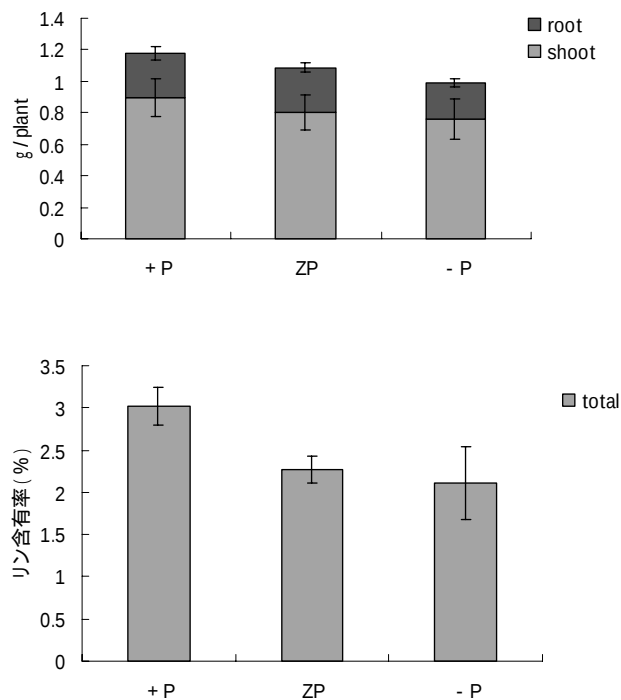


図-2 リン含有率

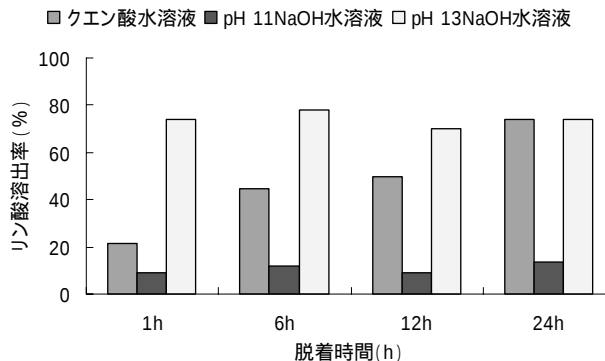


図-3 リン酸溶出率

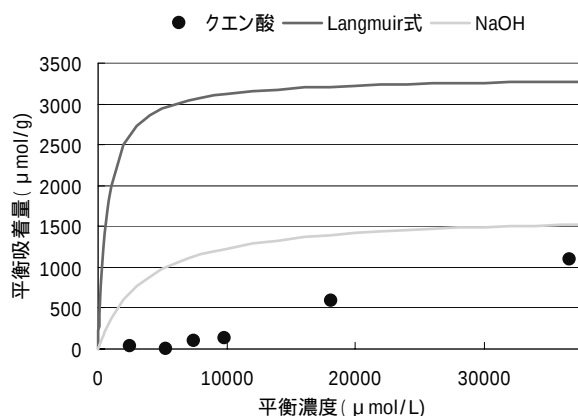


図-4 吸着等温線