多孔質化したポリ乳酸を電子供与体とした活性汚泥の硝酸除去特性評価

豊橋技術科学大学　学生会員　○向島誠貴
豊橋技術科学大学　非会員 荒川優樹, 辻秀人, 平石明
豊橋技術科学大学　正会員　山田剛史

1. 序論

ポリ(L-乳酸) (PLLA) は、物理化学的強度や加工性に優れており、石油系プラスチックの代替材としてもっとも有望視されている生分解性プラスチックである。PLLA の用途は、医療、農業、水産、土木建築、包装や衣料などの多岐にわたっており、さまざまな分野においてその利用用途の拡大に向けた試みがなされている。現在、水処理分野においても、地下水汚染処理資材や廃水処理資材への PLLA 製品またはその廃材の利活用方法に関する研究も盛んに行われている [1), 2)]。地下水汚染処理資材や廃水処理資材としてもっとも有用性が高い方法の一つは、硝酸で汚染された地下水や低 C/N 比 (または BOD/N 比) を示す産業廃水の硝酸除去処理 (脱窒処理) の外部電子供与体としての利用である [1)]。しかしながら、PLLA は、プラスチックとしての優れた物理化学的特性や安定性を有するのに対して、自然界における微生物分解速度はきわめて遅い。そのため、PLLA を外部電子供与体として利用するためには、非生物学的に PLLA から乳酸を放出させる工夫が必要となる。先の研究では、PLLA の重量平均分子量 (M_w) と結晶化度 (X_c) の適切な調整が、PLLA の化学的加水分解性を向上させ、標準的な活性汚泥に相当する硝酸除去速度と安定的な硝酸除去効率が得られることを報告した [1), 2)]。しかしながら、脱窒反応に有効に機能する PLLA の M_w の範囲 (約 8,000～12,000) が狭いため、PLLA の添加量によって、脱窒反応場に必要な乳酸供給量を制御する必要があった。PLLA 添加量の削減や脱窒反応場における乳酸供給量の選択性を広げるためには、PLLA の物性の特性に基づいた乳酸放出量の制御方法の確立は必要不可欠であるといえる。そのため本研究では、PLLA ペレット内部への水の浸透性を高める効果 (加水分解促進効果) が期待できる多孔質化と M_w 調整によって、添加量に依存せずに広範囲な乳酸量を供給できるあらたな PLLA 資材を開発することを目的とした。とくに本報告では、さまざまな M_w を有する PLLA 多孔質化ペレットの作製方法の確立と、作製した PLLA 多孔質化ペレットを唯一の電子供与体とした際の活性汚泥の硝酸除去特性を評価したので報告する。

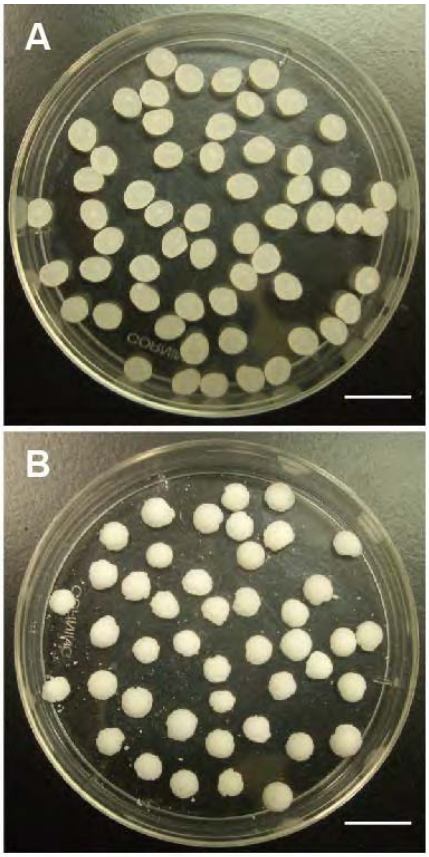

図 1 本研究で使用した (A) PLLA および (B) PLLA 多孔質化ペレットの写真 (bar = 1 cm)

2. 実験方法

2.1 ポロジェン法を用いた PLLA 多孔質化ペレットの作製

PLLA 多孔質化ペレットは、常温イオン液体 (RTIL) を用いたポロジェン法 [3)] に若干の修正を加えて作製した。ジクロロメタン (DCM) に PLLA ペレット(M_w=約 200,000, M_w/数平均分子量 (M_n) = 約 1.74, X_c=約 36%) (図 1-A) を 2% (w/v)で溶解させた後、常温イオン液体 (RTIL) の一つである 1-butyl-3-methylimidazorium chloride (PLLA/RTIL 重量比=0.2) を溶解させた。ペレット状の PLLA 多孔体を作製するため、PLLA/RTIL 混合溶液は、ダーラム管 (内径 6 mm、高さ 50 mm、有効容積 1.5 mL) に 500 µL ずつ分注させた。常温・常圧条件下において DCM を揮発させた後、析出した PLLA/RTIL ゲル内の RTIL はエタノールで溶出させた。その後、完全に乾燥させるために、RTIL を除去した PLLA 多孔質化ペレットは 1 週間減圧乾

燥させた。PLLA 多孔質化ペレットの表面構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した。

PLLA 多孔質化ペレットの M_w は、高温・高圧蒸気条件下において一定時間処理することによって調整した。PLLA 多孔質化ペレットの M_w は、ゲル浸透クロマトグラフによって測定した。

2.2 PLLA 多孔質化ペレットを電子供与体として用いた硝酸除去速度の評価

硝酸除去速度試験は、バイアル内に活性汚泥、硝酸含有無機塩培地、およびさまざまな M_w に調整した PLLA 多孔質化ペレットを 1% (w/v) 添加して行った。バイアル内にアルゴンガスを封入した後、25℃で振盪培養 (振盪速度 : 70 rpm) を行った。硝酸除去速度は、イオンクロマトグラフで経時的に減少する硝酸を測定することで算出した。

3. 実験結果および考察

RTIL を用いたポロジェン法により PLLA の多孔質化を行うため、滑らかな表面構造をもつ PLLA ペレット (M_w= 約 200,000) を原料として用いた (図 2-A)。その結果、直径 5 mm、厚さ 3 mm 程度の PLLA 多孔質化ペレットを作製することができた (図 1-B)。作製した PLLA 多孔質化ペレットに対してさまざまな乳酸放出特性を付与するために、高温・高圧蒸気条件下において PLLA 多孔質化ペレットの M_w を調整した。調整した PLLA 多孔質化ペレット (M_w=9,000) の表面構造を SEM 観察したところ、孔サイズ 20〜200 μm 程度の無数の細孔を有する多孔質構造が確認できた (図 2-B)。また、PLLA 多孔質ペレットの表面には、細孔とともに無数の凹凸も確認された。これらのことは、PLLA 多孔質化ペレット表面に形成された細孔から、PLLA 内部への水の浸透性が増大し、M_w 調整のみでは発揮できなかったさまざまな速度での乳酸放出を達成できる可能性を示唆している。

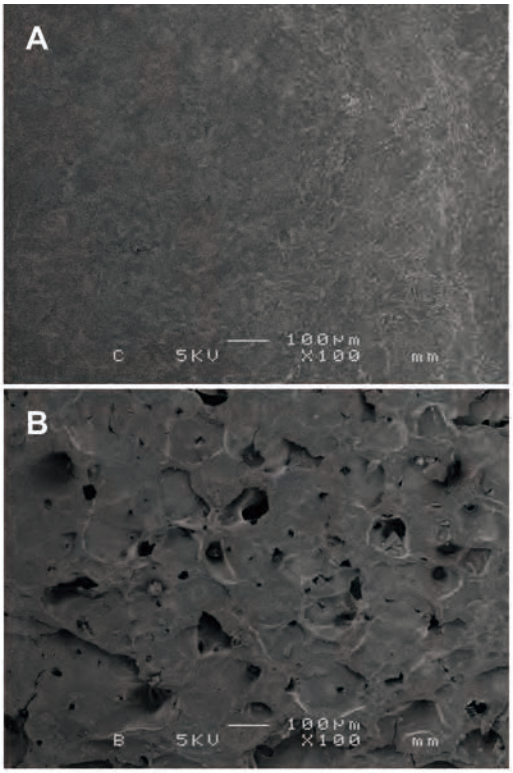

図 2 本研究で使用した (A)PLLA および (B) PLLA 多孔質化ペレット表面構造の SEM 画像 (bar = 100 μm)

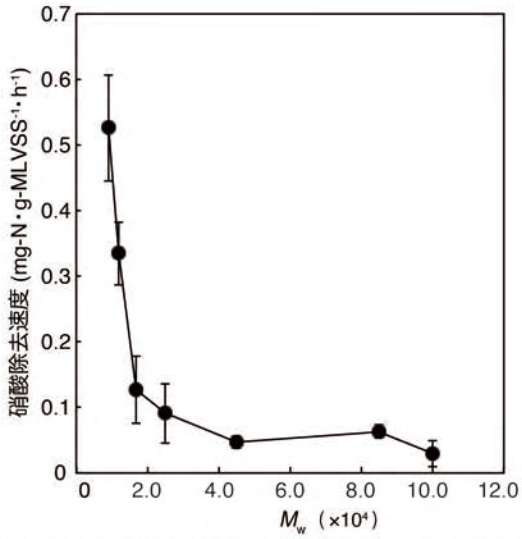

図 3 重量平均分子量ごとに調整した PLLA多孔質化ペレットを電子供与体として用いた際の硝酸除去速度

次に、作製した PLLA 多孔質化ペレットを唯一の電子供与体とした時の活性汚泥の硝酸除去特性を評価した。本研究で作製した M_w 範囲の PLLA 多孔質化ペレット (M_w 9,000〜100,000 までの範囲) を電子供与体として用いたところ、全ての条件において硝酸除去が確認された (図 3)。先の研究では、無孔化 PLLA を用いた場合、比較的高分子領域において硝酸除去はほとんど進行しなかったが [1), 2)]、本研究で作製した PLLA 多孔質ペレットは、M_w= 20,000 以上の高分子側でも硝酸除去が進行することがわかった (図 3)。したがって、PLLA 添加量の削減や脱窒反応場における乳酸供給量の選択性を広げる手段として、PLLA の多孔質化と M_w 調整を施した PLLA 資材は有効であることを示していた。

参考文献

1) 山田ら, MATERIAL STAGE, 10 (12): 23-26 (2011)
2) Takahashi, M. *et al.*, Microbes Environ., 26: 212-219 (2011)
3) Lee, H. -Y. *et al.*, J. Mater. Sci., 23: 1271-1279 (2012)