

# Recovery of phosphorus from municipal wastewater by coagulation process and the dissolution of the coagulated phosphorus by enzyme and organic acid secreted from plant roots

（凝集沈殿による下水中のリン回収とリン含有凝集沈殿汚泥の  
植物根分泌酵素・有機酸による可溶化）

## 学位論文内容の要旨

今後の下・廃水処理は、処理水の再利用と水処理汚泥の有効利用を考慮して高度化する必要がある。流入下水中の有機物の粒径分布に注目すると、下水中の有機物の 70%以上はコロイドサイズ以上の粒径を有している。現在、下・廃水処理の主流を占めている活性汚泥法においては、前記したコロイドサイズ以上の粒径を持つ有機物を可溶化することに非常に多くのエネルギーを消費している。そこで、コロイドサイズの不純物を除去する方法として有効である凝集沈殿処理の下・廃水処理への適用が注目を集めており、比較的小規模の下水処理、生活排水処理においては、今後凝集沈殿処理の適用が進む可能性が高い。生活排水を主な処理対象とする小規模施設において発生する凝集沈殿汚泥中には、有害な鉛・亜鉛といった重金属類の含有量が少なく、汚泥脱水後に直接農地還元を行うことが可能であると予想される。また、凝集沈殿処理によって、下水中に含まれるリンを効果的に除去できることが知られているが、このことは、下水の凝集沈殿汚泥におけるリン含有量が高くなることを意味する。リン酸質肥料の原料であるリン鉱石は現在のコストで調達できる埋蔵量が50年分程度しか残っておらず、下水の凝集沈殿処理で発生する汚泥は、有機汚泥としてのみならず、貴重なリン資源としても認識される。

一方で、農学分野においても、都市内において生活廃棄物として発生する大量のリンを食料生産のためにリサイクル利用するための研究が始まっている。植物はリン不足を感知した場合に根から有機酸と酵素（酸性ファスファターゼ）を分泌する。後者はそのままの形態では吸収効率が低い有機態リン酸化合物を加水分解して、植物が吸収することのできるリン酸を生成する機能を有している。

本学位論文では、液状生活廃棄物としての都市下水中に含まれるリンのリサイクルを目的として、（1）優れた凝集能力を有する新しい鉄・シリカ系凝集剤（PSI）と噴流攪拌固液

分離槽を用いた凝集沈殿処理による下水からのリン回収（２）酸性ファスファターゼ・有機酸による凝集沈殿汚泥からのリン酸可溶化効率、この二点を中心に検討を行った。

凝集剤として PSI、および既存の凝集処理において多用されてきたポリ塩化アルミニウム（PAC）、塩化第二鉄、硫酸第二鉄を用いて、それぞれのリン凝集力と、凝集汚泥からのリン可溶化効率を比較した。札幌市創成川下水処理場沈砂池流出水を用いて、各凝集剤のリン除去効率を比較したところ、本研究で用いた新凝集剤 PSI は、他の凝集剤と同等以上のリン除去効率を有していることが明らかとなった。

凝集沈殿汚泥中におけるリンの存在形態を STS 法によって無機態リン（酸可溶性リン）、有機態リン（リン脂質・核酸・リン蛋白）に分類したところ、凝集剤の種類に関わらず、凝集沈殿汚泥中には酸可溶性リンが多く含まれていることが明らかとなった。このことは、下水中に含まれる非沈降性のリン酸イオンが凝集沈殿汚泥中の主なリン成分となっていることを反映している。

マメ科のルービンが分泌した酸性ファスファターゼを採取・濃縮し、ファスファターゼによる凝集沈殿汚泥からのリン酸溶出実験を行った。その結果、各凝集剤の場合において、酸性ファスファターゼを加えることにより、汚泥中に含まれる全リンの約 70% が無機態リンとして上澄水中に溶出することが観察された。大腸菌が分泌するアルカリファスファターゼを用いて行った、アルカリ側 pH における凝集沈殿汚泥からのリン酸溶出実験では、PSI による凝集沈殿汚泥からより多くのリン酸イオンが溶出した。この理由としては、PSI に含まれる重合シリカの関与が考えられるが、詳細な機構については今後の研究課題としたい。

無機態リンの可溶化を目的として行った、有機酸（酢酸・酒石酸・クエン酸）による凝集沈殿汚泥からのリン酸溶出実験においても、PSI による凝集沈殿汚泥からは、他の凝集剤に比べて多くのリン酸イオンが溶出した。

閉鎖水域における富栄養化防止のための下・廃水処理におけるリン除去は益々重要になる。一方で、食料生産に不可欠なリン資源の枯渇は深刻な問題である。本研究では、下水に含まれるリンを凝集沈殿処理によって除去・回収し、回収した凝集沈殿汚泥を農地還元して下水中のリンを食料生産にリサイクルするシステムを提案した。凝集剤として、植物への阻害作用を持つアルミニウム系凝集剤に代わる鉄系凝集剤 PSI を用いた場合、僅かな添加量で十分なリン除去が期待できることを明らかにした。また、凝集沈殿汚泥中の有機態リンと無機態リンはそれぞれ植物根が分泌する酸性ファスファターゼ、クエン酸などの有機酸によって植物による利用効率の高いリン酸へと可溶化されることを明らかにした。凝集剤として PSI を使用した場合に、ファスファターゼ・有機酸の働きによって溶出したリン酸量が多くなったことは、PSI は本研究で提案するリンの回収・リサイクルにおける凝集剤として極めて優れた特性を有することを示している。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 渡 辺 義 公

副 査 教 授 高 桑 哲 男

副 査 教 授 眞 柄 泰 基

副 査 教 授 但 野 利 秋 (農学研究科)

## 学 位 論 文 題 名

### Recovery of phosphorus from municipal wastewater by coagulation process and the dissolution of the coagulated phosphorus by enzyme and organic acid secreted from plant roots

(凝集沈殿による下水中のリン回収とリン含有凝集沈殿汚泥の  
植物根分泌酵素・有機酸による可溶化)

今後の下・廃水処理は、処理水の再利用と水処理汚泥の有効利用を考慮して高度化する必要がある。流入下水中の有機物の粒径分布に注目すると、下水中の有機物の 70%以上はコロイドサイズ以上の粒径を有している。現在、下・廃水処理の主流を占めている活性汚泥法においては、前記したコロイドサイズ以上の粒径を持つ有機物を可溶化することに非常に多くのエネルギーを消費している。そこで、コロイドサイズの不純物を除去する方法として有効である凝集沈殿処理の下・廃水処理への適用が注目を集めており、比較的小規模の下水処理、生活排水処理においては、今後凝集沈殿処理の適用が進む可能性が高い。生活排水を主な処理対象とする小規模施設において発生する凝集沈殿汚泥中には、有害な鉛・亜鉛といった重金属類の含有量が少なく、汚泥脱水後に直接農地還元を行うことが可能であると予想される。また、凝集沈殿処理によって、下水中に含まれるリンを効果的に除去できることが知られているが、このことは下水の凝集沈殿汚泥中におけるリン含有量が高くなることを意味する。リン酸質肥料の原料であるリン鉱石は現在のコストで調達できる埋蔵量が 50 年分程度しか残っておらず、下水の凝集沈殿処理で発生する汚泥は、有機汚泥としてのみならず、貴重なリン資源としても認識される。

一方で、農学分野においても、都市内において生活廃棄物として発生する大量のリンを食糧生産のためにリサイクル利用するための研究が始まっている。植物はリン不足を感知した場合に根から有機酸と酵素（酸性フォスファターゼ）を分泌する。後者はそのままの形態では吸収効率が低い有機態リン酸化合物を加水分解して、植物が吸収することのできるリン酸を生成する機能を有している。

本学位論文では、液状生活廃棄物としての都市下水中に含まれるリンのリサイクルを目的として、(1) すぐれた凝集能力を有する新しい鉄・シリカ系凝集剤 Poly-Silicato-Iron (PSI) と噴流攪拌固液分離槽を用いた凝集沈殿処理による下水からのリン回収、(2) 酸性フォスファターゼ・有機酸による凝集沈殿汚泥からのリン酸可溶化効率、この二点を中心に検討を行った。

本論文は6章で構成される。第1章は序論であり、研究の背景と必要性について言及した。第2章は、下水からのリン回収技術としての凝集沈殿法に注目し、特に簡易な固液分離装置である噴流攪拌固液分離槽（JMS）と新しい凝集剤であるポリシリカ鉄（PSI）の有効性を証明した。凝集剤として PSI、および既存の凝集処理において多用されてきたポリ塩化アルミニウム（PAC）、塩化第二鉄、硫酸第二鉄を用いて、それぞれのリン凝集力と、凝集汚泥からのリン可溶化効率を比較した。札幌市創成川下水処理場沈砂池流出水を用いて、各凝集剤のリン除去効率を比較したところ、本研究で用いた新凝集剤 PSI は、他の凝集剤と同等以上のリン除去効率を有していることが明らかとなった。

第3章では、各種凝集剤により回収した汚泥中のリンの形態を分画した。凝集沈殿汚泥におけるリンの存在形態を STS 法によって無機態リン（酸可溶性リン）、有機態リン（リン脂質・核酸・リン蛋白）に分画したところ、凝集剤の種類に関わらず、凝集沈殿汚泥中には酸可溶性リンが多く含まれていることが明らかとなった。このことは、下水中に含まれる非沈降性のリン酸イオンが凝集沈殿汚泥中の主なリン成分となっていることを反映している。第4章では凝集沈殿汚泥中のリン化合物が植物が分泌するクエン酸と酸性フォスファターゼと土壌中の細菌が分泌するアルカリフォスファターゼによってどの程度可溶化できるかについての実験結果を報告した。マメ科のルーピンが分泌した酸性フォスファターゼを採取・濃縮し、フォスファターゼによる凝集沈殿汚泥からのリン酸溶出実験を行った。その結果、各凝集剤の場合において、酸性フォスファターゼを加えることにより、汚泥中に含まれる全リンの約 70%が無機態リンとして上澄中に溶出することが観察された。大腸菌が分泌するアルカリフォスファターゼを用いて行った、アルカリ側 pH における凝集沈殿汚泥からのリン酸溶出実験では、PSI による凝集沈殿汚泥からより多くのリン酸イオンが溶出した。この理由としては、PSI に含まれる重合シリカの関与が考えられるが、詳細な機構については今後の研究課題とした。

無機態リンの可溶化を目的として行った、有機酸（酢酸・酒石酸・クエン酸）による凝集沈殿汚泥からのリン酸溶出実験においても、PSI による凝集沈殿汚泥からは他の凝集剤に比べて多くのリン酸イオンが溶出した。

第5章では下水を PSI で凝集沈殿させた汚泥を用いて、ダイコンとトマトを栽培して、実際に汚泥中のリンが作物に有効に利用されるかについてのポット試験の結果が報告されている。対照系として用いた土にはリンが 0.1mg/kg 含まれていた。PSI 凝集汚泥には重量比で 11%のリンが含まれており、この乾燥汚泥を 1 kg の土に 70 g 混合してリン含有量が 7 g/kg とした。種をまいて 60 日後のダイコンの重量は前者では 5 g、後者では 57 g と大きな差が生じ、PSI 汚泥中のリンが有効に利用されたことが証明された。

第6章は結論である。閉鎖水域における富栄養化防止のための下・廃水処理におけるリン除去は益々重要になる。一方で、食糧生産に不可欠なリン資源の枯渇は深刻な問題である。本研究では、下水に含まれるリンを凝集沈殿処理によって除去・回収し、回収した凝集沈殿汚泥を農地還元して下水中のリンを食糧生産にリサイクルシステムを提案した。凝集剤として、植物への阻害作用を持つアルミニウム系凝集剤に代わる鉄系凝集剤 PSI を用いた場合、僅かな添加量で十分なリン除去が期待できることを明らかにした。また、凝集沈殿汚泥中の有機態リンの無機態リンはそれぞれ植物根が分泌する酸性フォスファターゼ、クエン酸などの有機酸によって植物による利用効率の高いリン酸へと可溶化されることが明らかとなった。凝集剤として PSI を使用した場合に、フォスファターゼ・有機酸の働きによって溶出したリン酸量が多くなることが、実際の作物栽培によって証明された。

以上要するに、著者は下水中のリンを新しい凝集剤 PSI によって凝集沈殿し、その凝集汚泥が作物への有効なリン肥料となりうることを明らかにして、農工融合型社会の構築のための有用な情報を提供しており、環境工学の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。