

新世代型低負荷環境保全技術による 廃棄物のエネルギー化・再資源化

研究代表者 東北大学大学院工学研究科 野池達也

Energy recovery and recycling of resource from municipal wastes by the advanced technologies for environmental protection

Tatsuya Noike, *Research Director of CREST,*
Graduate School of Engineering, Tohoku University

1. 研究の概要

近年、地球温暖化をはじめとする地球規模環境問題がクローズアップされ、地球環境にやさしい新世代型科学技術の開発や新しい知的社会システム創造の重要性が強く認識されるようになった。わが国では1980年代後半からごみ排出量が急速に伸びてきている。一般廃棄物では紙類とプラスチック類の排出量が増大しているにもかかわらず、その再資源化割合は産業廃棄物と比較して極めて低いのが現状である。特に、廃プラスチックの増大により燃焼処理を行っているごみ処理施設の耐用年数の低下を引き起こすこと等の問題が生じている。また、産業廃棄物の50%近くを占めている下水汚泥等の処分も、埋立処分地が激減していることから深刻な問題となってきている。人間と環境の調和のとれた知的社会の実現を目指すには、環境への負荷を最小とする物質循環可能な新世代型環境保全技術が必要不可欠である。本研究は、エネルギー・物質循環を重視した廃棄物処理技術の開発に焦点を当て、環境への負荷を最小とする物質循環可能な新世代型環境保全技術を確立することにより、環境低負荷型社会システム実現の一翼を担おうとするものである。図-1に本研究の構想を示す。

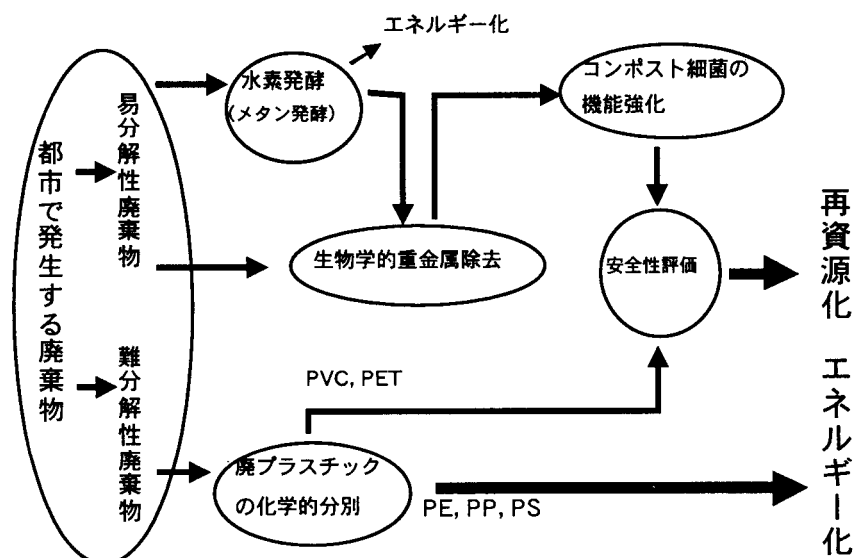


図-1 研究構想の概略

2. 現在までの中間成果報告

2.1 成果内容の要約

(1) 水素およびメタン発酵法を利用した都市廃棄物のエネルギー化

有機性固形廃棄物からの水素生成ポテンシャルおよび水素生成速度を、二種類の微生物群を混合した回分実験によって検討した。有機性固形廃棄物は、厨芥、し尿および下水汚泥の混合物である。実験に用いた水素生成汚泥は、消化汚泥に熱処理（15分間煮沸）を施して、メタン生成細菌などの水素利用細菌の活性を抑制した汚泥（汚泥1）、水素爆発を起こした大豆サイロより分離した汚泥（汚泥2）である。実験にはバイアルを用い、有機性固形廃棄物濃度を5～20g、汚泥1濃度を10～40gおよび汚泥2濃度を10～40gの範囲で変化させた。汚泥1および汚泥2の有機性固形廃棄物1g当たりの水素生成ポテンシャルは、それぞれ140, 180 mlであった。また、F/M比が高い場合には汚泥1の水素生成活性が高く、最大で $45\text{ml} \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。一方、汚泥2ではF/M比が低い場合には水素生成活性が高く、最大で $36\text{ml} \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。

(2) 都市プラスチック廃棄物のエネルギー化・再資源化

1) PETのアルカリ加水分解・酸化

使用済みPETから調製した粉末の加水分解速度を、100～150℃、0.5～2 M NaOH中の条件で求めた。本プロセスでは、PETは先ずテレフタル酸ナトリウム(TPNa)とエチレングリコール(EG)に加水分解させた。また、酸の滴下によりTPNaは遊離酸のテレフタル酸(TPA)として回収できた。一方、EGは酸化により高価なシュウ酸に転換され、収率は86.3%に達した。

2) 塩ビ材料の脱塩化水素と可塑剤の浸出

200～250℃、1～5M NaOH水溶液中で塩ビフィルムを処理すると、反応初期に可塑剤のDOPはフタル酸塩とアルコールに定量的に加水分解され、逐次併発的にPVCの脱塩化水素が進んだ。塩ビ材料の分解は、可塑剤の加水分解とPVCの脱塩化水素の二段階からなり、反応条件によって二つの反応を各々制御できることが明らかとなった。

(3) 生物学的重金属除去

(3-1) 水素発酵残渣への重金属蓄積機構の解明

排除方式、処理区域面積・人口、工場系排水量の大小を考慮し、主に標準活性汚泥法を採用している処理場を調査対象とした。Cuは硫化物塩態と残留態の割合が非常に高く、次いで無機炭酸塩態と有機結合態の割合が高い。Znは一般に有機結合態および無機炭酸塩態が主な形態であった。この他の元素では、Pbは何れの試料でも有機結合態、無機炭酸塩態、硫化物塩態および残留態が主な形態であった。

(3-2) 重金属耐性能の遺伝子工学を用いた強化

1) 分離された水銀耐性細菌の水銀耐性遺伝子オペロンの構造の解析

水俣湾埋め立て以前のメチル水銀によって汚染されていた水俣湾底泥サンプルから嫌気性水銀耐性細菌と好気性水銀耐性細菌を分離し、分離できた嫌気性水銀耐性細菌26菌株および好気性水銀耐性細菌1株の染色体DNAについて、従来から知られている好気性水銀耐性細菌Bacillus

の水銀還元遺伝子であるmerAと有機水銀分解遺伝子であるmerB遺伝子の塩基配列の情報に基づいて作成したDNAプライマーを用いたPCR法により、これら27菌株の染色体DNA上にコードされているmerA、merBが既知の*Bacillus*のmerAおよびmerBと構造的に類似性があるかどうかについて検討した。

2) 水銀耐性遺伝子機能の自然界での伝播機構の解明

本年度の分担研究では、昨年度発見した水銀耐性遺伝子オペロンがどのような伝達媒体にコードされまたどのように伝播されるかについてさらに詳細な研究を行った。

(3-3) 水素発酵残渣からの重金属溶出技術の確立

1) ICP-MSによる下水汚泥中の重金属濃度の定量

11種の重金属についてICP-MSによる下水汚泥中の重金属濃度を精度良く分析できる実際的な測定条件を検討した。その結果、汚泥分解液を100倍以上に希釈すれば十分に測定可能であることを示した。

2) 鉄酸化細菌を用いた下水汚泥からの重金属の除去

生物学的方法は、化学的方法に比較してCd, Ni, Cu, Mn, Znの溶出に効果があり、特に、化学的方法では溶出できなかったCuの溶出を促進することが分かった。これは鉄酸化細菌あるいは鉄酸化細菌による酸化作用によって生成した第2鉄が汚泥中に硫化物として存在する重金属を酸化するためであることを実験前後の汚泥中の重金属の存在形態の相違から明らかにした。

(4) 遺伝子工学を用いたコンポスト細菌の機能強化

1) 非特異的耐熱性プロテアーゼ生産菌

コンポスト化に利用可能な非特異的耐熱性プロテアーゼの探索に取組み、細菌KS-1株を秋田県子安峡温泉の温泉湧出地付近の土壌から分離した。分離した微生物KS-1株は*Bacillus*属細菌であることがわかった。本菌は50℃で培養した場合にはプロテアーゼをほとんど生成しなかったが、50℃の培養でフルグロースに達したのち37℃でさらに培養を継続すると、プロテアーゼが菌体外に蓄積した。

2) 高温コンポスト化の促進に関する基礎的研究

コンポスト化は冬期には低温のためにその速度が遅くなるという問題点が指摘されている。そこで、遺伝子工学技術により酵素の耐熱性をあまり損なわずに反応の温度依存性を改変することができるかどうかについて、基礎的な検討を加えた。

(5) 病原細菌・ウイルス・原虫および毒性物質の安全性評価

1) 下水汚泥からの病原ウイルスの検出

採取した実際の汚泥に弱毒性ポリオウイルスをスパイクし、EVE (Enzymatic Virus Elution method) 法を用いて様々な環境条件から誘出し、その有効性を確かめ、改良法を模索した。

2) バイオポリマーによる病原微生物の吸着除去

ウイルスのカプシドタンパク質と特異的に結合するタンパク質バイオポリマーに関して、アフィニティークロマトグラフィーの手法を用いた検索を開始した結果、汚泥タンパク質のうち

簡単な物理操作で抽出可能であるタンパク質は、分子量1～2万ダルトンの数種類のタンパク質によって構成されていることが分かった。

2.2 発表論文等の記載

① Water Research (in press)

② Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste

③ 有機性固形廃棄物からの水素生成ポテンシャルおよび水素生成速度を、回分実験によって検討した。消化汚泥に熱処理（15分間煮沸）を施して、メタン生成細菌などの水素利用細菌の活性を抑制した汚泥（汚泥1）、水素爆発を起こした大豆サイロより分離した汚泥（汚泥2）を用い、有機性固形廃棄物濃度を5～20g、汚泥1濃度を10～40gおよび汚泥2濃度を10～40gの範囲で変化させた。汚泥1および汚泥2の有機性固形廃棄物1g当たりの水素生成ポテンシャルは、それぞれ140, 180 mlであった。F/M比が高い場合には汚泥1の水素生成活性が高く、最大で45ml・gVSS⁻¹・h⁻¹であった。一方、汚泥2ではF/M比が低い場合には水素生成活性が高く、最大で36ml・gVSS⁻¹・h⁻¹であった。

① J. Appl. Polym. Sci., Vol.70, 129, 1998.

② Chemical recycling of flexible PVC by oxygen oxidation in NaOH solutions at elevated temperature

③ 軟質ポリ塩化ビニルペレット(以下F-PVCと略)を、1～25 mol-NaOH/kg-H₂O (m)、150～260℃、Po₂ 1～10MPaで酸素酸化処理した。F-PVCは先ず脱塩化水素が起き、次いで酸化が進んだ。主な生成物はシュウ酸とベンゼンカルボン酸類の混合物とCO₂であった。15m NaOH, 250℃, Po₂ 5MPa, 5時間の最適条件下で、F-PVC 1kgを処理すると、シュウ酸320g、ベンゼンカルボン酸類はフタル酸換算で130g得られることが分かった。

① 第35回環境工学研究フォーラム

② 下水汚泥中の重金属類の制御手法に関する研究

③ 下水汚泥の更なる有効利用促進のためには、下水中に含まれる重金属の発生源に関して実態調査を実施し、発生機構を検討するとともに、水及び汚泥処理過程における蓄積機構を解明し、重金属の制御あるいは除去方法を一連の処理プロセスの中に構築していく必要がある。本発表では、重金属発生源の現状把握、水及び汚泥処理過程における重金属蓄積の実態把握を目的として、処理人口、排除方式、処理区域面積等の異なる下水処理場について、流入下水、最初沈澱池の流入水・越流水、最初沈澱池汚泥、返送汚泥を採取し、重金属存在形態別含有量を調査した結果について報告を行った。

① 環境工学研究論文集, Vol.35, 457-466, 1998.

② 水俣湾底泥からの嫌気性水銀耐性細菌の分離と水銀耐性遺伝子の分子生物学的解析に関する研究

③ 水俣湾底泥から嫌気性培養により、26菌株の水銀耐性細菌を単離した。これらの細菌は孢子を形成する絶対嫌気性細菌であり、*Clostridium*属に所属していることが推定された。水銀を添加した培地において、26菌株のうち12株は活発に増殖することが確認され、強い耐性能を示した。PCR法によって増幅されたDNA断片をmerAユプロープを使用したハイブリダイゼーション法による解析結果より、DNAプロープが上記のPCR産物と高温度の条件でハイブリダ

イズしたことから、このDNA断片は好気性細菌である *Bacillus cereus* RC607が保有するmerA遺伝子とある程度の相同性を持つことが示唆された。

- ① Water Science and Technology, Vol.38, 63-70, 1998.
 - ② Effect of inoculation of iron oxidizing bacteria on elution of copper from anaerobically digested sewage sludge
 - ③ 消化汚泥からの銅の溶出に関して、汚泥に基質として第1鉄を添加せず鉄酸化細菌のみを添加した場合の効果を実験により検討した。その結果、鉄酸化細菌を添加するとpH2と3では初期Cu溶出速度が添加しない場合に比較してかなり大きくなることが分かった。これは汚泥から溶出したFe(Ⅱ)が鉄酸化細菌による酸化作用によって生成したFe(Ⅲ)と鉄酸化細菌が汚泥中の硫化銅を酸化するためであることを明らかにした。また、硫化銅からのFe(Ⅲ)による銅の溶出機構が化学量論によって説明でき、鉄酸化細菌が硫化銅を直接酸化することを市販の硫化銅を用いた回分実験によって示した。
-
- ① 日本化学会 化学系7学協会連合東北地方大会
 - ② 耐熱性プロテアーゼ生産菌とそのプロテアーゼの性質について
 - ③ 耐熱性プロテアーゼを分泌する細菌KS-1株を分離して耐熱性プロテアーゼの性質を明らかにするとともに、本菌による酵素生産におよぼす培養温度、pH、培養時間などの影響を調べた。その結果、本酵素はpH9付近に反応最適pHをもち、中性pH領域では60℃においてほとんど失活することのない耐熱性酵素であり、本酵素の反応最適条件は、コンポスト化の最適環境条件に合致したものであることが明らかになった。
-
- ① Water Science and Technology (in press)
 - ② Development and evaluation of risk assessment models for pathogenic microorganisms in natural water environment
 - ③ 本論文は、都市の様々なタイプの感染リスクを定量化するために、日本での病原微生物感染についての最近の情報を提供し、用量-反応モデルを改良し、さらにその新規な用量-反応モデルを利用した数学的なシミュレーションの結果を示すものである。改良型用量-反応モデルは、それらが従来のモデルで計算した感染リスクより0.5%から92%程度小さい値の感染リスクを示した。アウトブレイクシミュレーションの結果は、高い幼児と子供の人口比率が全体の都市の感染リスクを増大させることが分かった。しかし、高齢者の人口比率は感染リスク増大に関しては重要ではなかった。

3. 今後の研究の方向

- (1) 水素およびメタン発酵法を利用した都市廃棄物のエネルギー化
 - 1) 水素生成細菌の探索・単離
 - 2) 嫌気性非光合成細菌と嫌気性光合成細菌を用いた水素回収プロセスの開発
- (2) 都市プラスチック廃棄物のエネルギー化・再資源化
 - 1) 一般混合廃プラスチックからの塩素除去プロセスの開発
 - 2) 一般混合廃プラスチック中の塩ビ材料に含まれる可塑剤および重金属の浸出

- 3) 一般混合廃プラスチック中に含まれるPETからのテレフタル酸の回収
- 4) 一般混合廃プラスチックの高度精製による石炭の代替としてのエネルギー化
- 5) 湿式プロセスによる廃液のクリーン化と有効利用

(3) 生物学的重金属除去

(3-1) 水素発酵残渣への重金属蓄積機構の解明

- 1) 汚泥処理過程を含めた処理場全体を対象として、収支把握などの定量的な検討や季節間変動等の把握を加えるため、H10年度までの調査対象処理場より1,2カ所を抽出し詳細な調査を実施する。
- 2) 汚泥処理プロセスのうち各元素の存在形態が大きく変化すると予想される消化とコンポスト化に関しては、小型の実験装置を用いて処理前後の各元素の存在形態変化を詳細調査する。尚、水素発酵についても同様の調査を実施する。
- 3) 重金属除去に適した汚泥処理プロセスの選定を行う。バクテリアリーチングは消化前後に適用されるものと考えられるため、初沈汚泥および余剰汚泥を用いた小規模実験を実施し、処理前後の各元素の存在形態変化を調査する。

(3-2) 重金属耐性能の遺伝子工学を用いた強化

- 1) カドミウム耐性細菌、ヒ素耐性細菌、銅耐性細菌等の水銀以外の重金属耐性細菌の純粋分離
- 2) 水銀耐性発現調節遺伝子等を利用する重金属バイオセンサーの開発
- 3) 重金属耐性関連遺伝子と細胞キレート物質生産遺伝子のクローニングにより、重金属蓄積・除去細菌の分子育種に関する研究

(3-3) 水素発酵残渣からの重金属溶出技術の確立

- 1) 下水汚泥からの重金属の除去手法の開発
- 2) 下水汚泥からのヒ素の除去機構及び除去方法の開発
- 3) 下水汚泥中の有機態の重金属の溶出機構の解明

(4) 遺伝子工学を用いたコンポスト細菌の機能強化

- 1) 耐熱性プロテアーゼならびに耐熱性コラーゲン分解酵素遺伝子のクローニング
- 2) 耐熱性プロテアーゼならびに耐熱性コラーゲン分解酵素の酵素学的性質の解明
- 3) 他の耐熱性加水分解酵素の探索と遺伝子クローニング
- 4) 遺伝子工学的・蛋白工学的手法による耐熱性加水分解酵素の機能改変
- 5) コンポスト化促進酵素剤としての利用の可能性の検討
- 6) 遺伝子導入によるコンポスト微生物の機能強化

(5) 病原細菌・ウイルス・原虫および毒性物質の安全性評価

病原微生物の検出・除去・評価の3つの管理技術開発を完成させ、さらに当初の計画にもあるように、水素発酵に供された下水汚泥中の病原微生物の検出及びコンポストの最終生産物の安全性も検討する計画である。