

# 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教授 野池達也

Energy and Resource Recovery from Municipal Solid Wastes Using  
the Novel Low-Impact Environmental Protection Technologies

Tatsuya Noike, Professor

Graduate School of Civil 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の環境問題が深刻になり、次世代を担う環境保全技術の開発や新しい知的社会システムの創造の重要性が強く認識されるようになった。人間と環境の調和のとれた知的社会を実現するためには、環境への負荷を最小とする物質循環が可能な新世代型環境保全技術が必要不可欠となってきた。そこで、本プロジェクトでは、エネルギー・物質循環を重視した廃棄物処理技術の開発を目的とし、研究を進めてきた。

本プロジェクトで取り組んだ廃棄物処理技術の概要を図 1 に示す。都市から排出された廃棄物は、易分解性廃棄物および難分解性廃棄物に分別される。難分解性廃棄物は、ポリ塩化ビニ

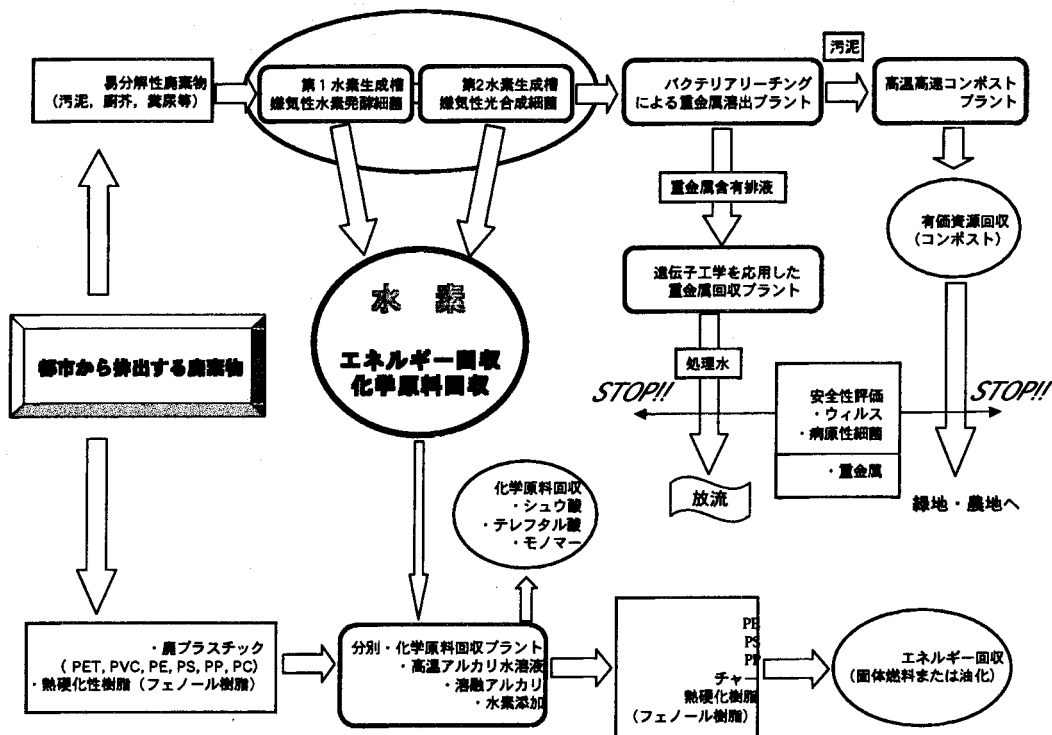


図 1 本プロジェクトで取り組んだ廃棄物処理技術の概要

を検知する遺伝子センサーの開発も行った。

#### 1-1) 嫌気性細菌による水素発酵

オカラ、フスマ、米糠、厨芥、製麺工場排水などの有機性廃棄物からの嫌気性細菌による水素発酵について検討した。このとき、それぞれ 2.54、1.73、1.29、0.35、1.47 mol/mol-hexose の水素収率が得られた。また、タンパク質から水素を生成する発酵性細菌の単離、消化汚泥などの嫌気性汚泥を水素発酵汚泥に改質する手法の確立、窒素曝気による水素生成の促進に成功した。

また、水素発酵における水理学的滞留時間 (HRT) 及び pH の影響について検討した。デンプンを基質として HRT の影響を検討したところ、HRT が 17 時間のとき水素生成量は最大となった。pH に関しては、初期 pH のみを調整する場合と培養全期間にわたり pH を調整する場合について検討した。その結果、最適 pH はそれぞれ 8.0~9.0、5.0~5.5 であった。

オカラからの水素発酵を行った際、水素発酵から乳酸発酵に転じて水素発酵が停止するという現象が頻繁に観察された。また、オカラから単離した乳酸菌 *Lactobacillus paracasei* ssp. *tolerans* とその培養上清には水素発酵を阻害する効果があることが確認された。このような水素発酵阻害を抑制する手法としてオカラの低温熱処理 (60~90℃) が有効であることが確認された。

#### 1-2) 光合成細菌による水素生成

嫌気性細菌による水素生成代謝産物は主として低級揮発性脂肪酸で構成される。従来、光合成細菌による水素生成に関しては、純粋細菌種による滅菌された基質からの水素生成の研究が主であった。本研究プロジェクトでは、実用性の観点から低級揮発性脂肪酸を主成分とした非滅菌人工基質を用いて、紅色非硫黄細菌を主とする光合成細菌混合微生物系による連続的水素生成に成功した。また、青色光の照射によって、光合成細菌の増殖を阻害する酸素発生微生物の増殖が抑制されることが明らかとなった。さらに、水素発酵を阻害するアンモニアの除去を組み込んだ二段式光合成水素生成プロセスの構築を提示した。

#### 1-3) 水素発酵残渣のコンポスト化

都市廃棄物に含まれる難分解性有機質の効率のよいコンポスト化が大きな課題となっている。当研究分担グループでは、これら難分解性有機質としてコラーゲンと脂質にターゲットを絞り、これらの有機質の分解を高温条件下で長期間にわたって安定に作用する耐熱性酵素を幅広く探索した。その結果、土壌から耐熱性コラーゲン分解酵素生産菌を、また当研究室の保存株から耐熱性コラーゲン分解酵素をそれぞれ見だし、その遺伝子を取得した。耐熱性コラーゲン分解酵素遺伝子をクローニングしてその 1 次構造を明らかにした結果、これまで例のない、新しいタイプのコラーゲナーゼであることを明らかにし、特許出願した。また、脂質分解酵素の基質特異性を分子シャッフリングにより改変した。

#### 1-4) 重金属を検知する遺伝子センサーの開発

水俣湾底泥から単離した数種の水銀耐性細菌の染色体を調べたところ、水銀耐性を獲得するための一連の遺伝子群 (Mercury resistance module) はトランスポゾン上に存在することが明らかとなった。このトランスポゾンには他に独立して転移できるグループ 2 型の細菌イントロン

ル（PVC）やポリエチレンテレフタレート（PET）などのプラスチック廃棄物であり、化学プロセスにより再資源化およびエネルギー化される。易分解性廃棄物は、生ごみ、工場排水、下水汚泥などの有機性廃棄物である。このような廃棄物は、水素発酵プロセスにより水素ガスを回収し、その残渣は重金属を除去された後にコンポスト工程に送られる。コンポストは、ウイルス、病原性細菌などに関して安全性を評価した後に緑地に還元される。以上のプロセスにより、従来は埋立てや焼却処分されていた廃棄物は循環できるようになり、環境負荷を低減することが可能になる。

## 2. 現在までの成果報告

### 2.1 成果の要約

#### (1) コンポスト工程を導入した二相式水素生成プロセスに関する検討

コンポスト工程を導入した二相式水素生成プロセスの開発を行った。プロセスの概要を図2に示す。第1水素生成槽では、主に炭水化物の分解過程から水素が生成される。水素と同時に揮発性脂肪酸、乳酸、アルコールなども生成される。このような代謝産物は、第2水素生成槽において、紅色非硫黄光合成細菌を主とする混合培養系により分解される。この過程でも水素が生成される。第2水素生成槽の前に分離膜を導入して、第1水素生成槽からの細菌の流入を防いでいる。第1水素生成槽から排出した残渣には、繊維物質など分解しにくい物質が含まれている。このような物質は高温コンポスト工程によってコンポストに変換する。コンポスト工程において、コラーゲン等の分解しにくい物質は、酵素を添加することによりその分解を促進する。有機性廃棄物には重金属が含まれている場合もある。重金属は水素発酵やコンポストでは除去できないため、プロセスの外へ流出する恐れがある。このため、コンポストの利用など、資源の再利用を進めるためには、重金属の含有を把握しなければならない。本法では、重金属

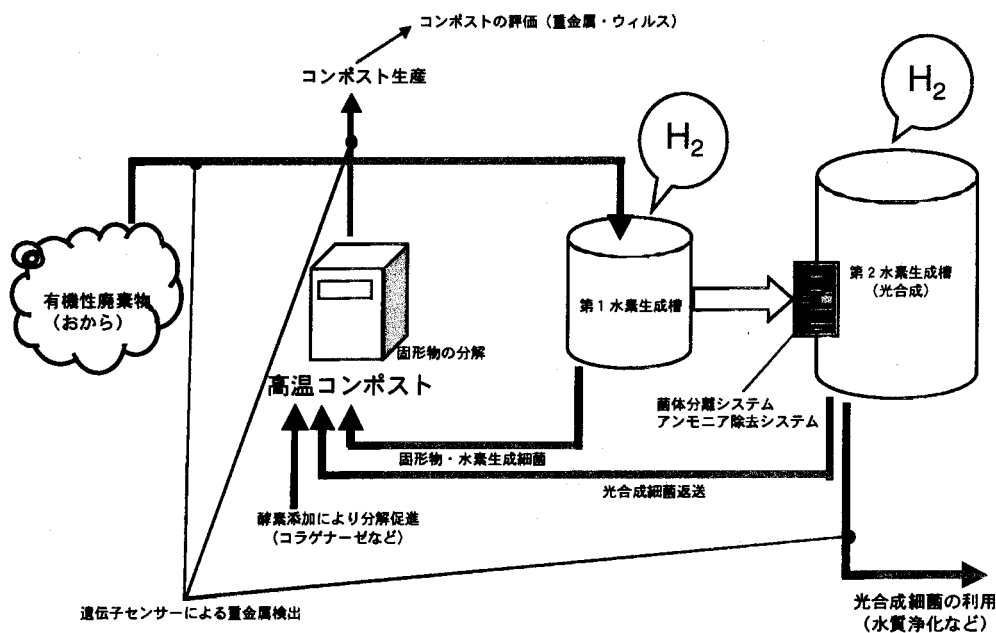


図2 コンポストを導入した二相式水素発酵プロセス

(Intron)をもコードしていることが明らかとなった。これらの知見から、このトランスポゾンまたはイントロンを細菌種間で水平伝達させることによって、実際の汚染環境中およびバイオリクター中で本来その中に生息する細菌に水銀除去遺伝子等を転移させて浄化機能を発現させる方法として、新たに In-vitro 分子育種法という技術概念を提案した。

#### (2) 廃プラスチックのエネルギー化・再資源化

高温NaOH 水溶液を用いた混合廃プラスチックの湿式処理により、ダイオキシン等の有機塩素化合物の副生を伴わずに、塩素系プラスチックの脱塩処理が可能であることを明らかにした。PET樹脂は加水分解により、原料モノマーであるテレフタル酸に容易に化学転換が可能である。また、塩ビ材料に可塑剤として添加され、環境ホルモンであるフタル酸エステルをフタル酸とアルコールに加水分解できることを明らかにした。本処理法では、重金属は容易に浸出する。

#### (3) 水素発酵残さへの重金属蓄積機構の解明

下水処理場について、処理規模、工場系排水の割合が幅広い範囲となるように調査し、Znは無機炭酸塩態および有機結合態の画分が主であり、流域規模等の違いによる重金属の存在に有意な差は見られなかったが、Cuは安定な形態と考えられる硫化物塩形態と残留態が主な画分であり、流域規模の大きな処理場では、不安定な形態の占める割合が多かった。下水処理過程における重金属の形態変化については、Zn、Cuとも存在形態の比率はほとんど変化しない。嫌気性消化過程では、発生したHCO<sub>3</sub>やHS等との結合のし易さが金属によって異なり、Cuは最も結合し易く堅固な形態であり、ZnはCuに比べて遙かに低く、また、堅固な形態のNiは存在しないことを明かにした。

#### (4) 水素発酵残さからの重金属溶出技術の確立

ICP-MSによる下水汚泥中の重金属濃度の分析の前処理には、王水煮沸法が適しており、前処理した試料液を100倍以上に希釈すれば測定に影響しない。消化汚泥中に存在する硫黄及び鉄を酸化する細菌が生息していることを確認し、これらの細菌と汚泥中に存在する物質および下水処理場で生成する廃棄物のみを利用して、下水汚泥からの重金属除去のためのClosed systemを構築した。また、汚泥からのヒ素除去手法について検討した結果、吸着態のヒ素の割合が多く、ヒ素はpHを酸あるいはアルカリ側にすれば溶出率を増加でき、特に、pHを11にすると24時間で90%以上の溶出率が得られた。

#### (5) 病原細菌及びウイルスの安全性評価

下水汚泥及びコンポストからの病原細菌及びウイルスの定量的検出方法並びに安全性を評価する新しいリスク評価法の開発に取り組んだ。その結果、高いウイルス検出効率を示すウイルス誘出促進法の開発、活性汚泥からのウイルス吸着タンパク質の分離に成功した。また、病原微生物が引き起こす水系感染症のリスクを、年齢による感染症への感受性の違いを考慮して評

価するモデルを構築し、リスク評価を行った結果、年齢構成が感染症の流行に多大な影響を与えることが明らかとなった。

## 2.2 主な発表論文

1) 環境工学研究論文集, 36, (1999), 423 - 429

2) 水素発酵における有機性廃棄物の分解特性

3) オカラ、米糠、フスマからの水素発酵について検討した。水素発酵の間、溶解性炭水化物が消費されたのに対し、溶解性タンパク質は消費されなかった。この結果より、水素発酵には炭水化物がその基質として主に利用されていると考えられる。また、単位炭水化物からの水素収率はオカラ、米糠、フスマを用いた場合それぞれ 2.54、1.29、1.73mol-H<sub>2</sub>/mol-hexose であった。

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

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

3) 軟質ポリ塩化ビニルペレット (以下 F-PVC) を、1~25mol-NaOH/kg-H<sub>2</sub>O(m)、150~260℃、Po<sub>2</sub>1~10MPa で酸素酸化処理した。F-PVC はま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 CO<sub>2</sub> であった。15mNaOH、250℃、Po<sub>2</sub>5MPa、5 時間の最適条件下で、F-PVC1kg 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、重金属の制御或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、処理区域面積などの異なる下水処理場について、流入下水、最初沈殿池の流入水・越流水、最初沈殿池汚泥、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 プロン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 プローブが上記の 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も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回分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、鉄酸化細菌が硫酸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) J. Biosci. Bioengin. 89: 612-614, 2000.

2) Thermostable collagenolytic activity of a novel thermophilic isolate, *Bacillus* sp. strain NTAP-1.

3) コラーゲンの分解を高温条件下で長期間にわたって安定に作用する耐熱性酵素を幅広く探索した。その結果、耐熱性コラーゲン分解酵素生産菌を青葉山公園の土壌から分離した。詳細な分類学的解析の結果、この微生物は好熱好酸性のグラム陰性桿菌で *Bacillus* 属に帰属された。本菌が生産するコラーゲン分解酵素はコラーゲンに特異的に作用し、また既知のコラゲナーゼと異なり、金属キレート試薬によって阻害されず、かつ反応最適 pH を pH4 付近に持っていた。これらの結果は、本酵素がコラーゲンに特異的な新しいタイプの酸性プロテアーゼであることを示唆している。

1) Water Science and Technology

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細菌の情報を提供し、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。