

・研究課題名・研究番号=水素生成プロセスの導入による地域未利用バイオマスの適正循環システムの構築に関する研究 (K 1 8 3 5)

・国庫補助金精算所要額 (円) =6,300,000 (18年度の所要額)

・研究期間 (西暦) = 2006-2007

・研究年度 (西暦) = 2006

・代表研究者名= 石垣 智基 (龍谷大学)

・共同研究者名= 池 道彦 (大阪大学)、山田 正人 (国立環境研究所)、成岡 朋弘 (九州大学)

・研究目的=バイオマス系廃棄物の資源化利用の核となる技術のうち、堆肥化や飼料化については、需要と供給間との量・質的なアンバランスから、利活用を進めるのが困難なケースが報告されている。また、メタン生産については、エネルギーとしての利用価値が低くシステムが経済的に持続しないことおよび発生する消化液の利用・処理など、多くの問題点が挙げられている。こうした状況下で発生する未利用バイオマス系廃棄物の利活用を進めるために、特に堆肥化物や飼料化物の受入容量の低い都市近郊においては、エネルギー利用および製品原料化等の資源化技術を導入していくことが必要不可欠である。本研究では、未利用バイオマスのエネルギー生産システムの構築を目指し、廃棄物中間処理および処分場再生等の廃棄物処理・処分の現場で観測される、有機物と廃棄物焼却灰の混合による水素発生現象に着目し、新規の水素生成システムとしての実用化に向けた技術的検討を行う。

今年度は、昨年度の研究成果をベースとして、地域における効率的なバイオマスの資源化を念頭に置き、(1) 水素生成可能なバイオマス系廃棄物の検索 (2) 焼却灰の添加効果に関するメカニズム評価 (3) 水素生成反応後の残さに関する活用方法の検討 (4) バイオマス系廃棄物と焼却灰の地理的マッチングの可能性、に関する検討を行った。(1) については、*Clostridium* 属または *Enterobacter* 属などの純粋菌を利用するのではなく、原料に含まれる混合微生物群による水素発酵が、実用化に際しての滅菌工程や水素生成菌の管理などの観点から、望ましいと考えられる。今年度は、多様な地域における未利用のバイオマス系廃棄物を対象として、pH の調整、焼却灰および有機酸の添加などの発酵条件や原料の混合および粉碎などの容易な管理で、水素生成の効率化を図ることを目的とした。また、(2) では焼却灰の添加による水素生成促進のメカニズムを明らかにする。これまでに、焼却灰の種類により水素生成量に与える影響は異なることが示されたことから、焼却灰中の化学成分が何らかの形で微生物による水素生成に影響を与えていることが示唆された。そこで、焼却灰中に含有される金属類を個別にバイオマス系廃棄物に添加した上で水素発酵を行い、水素生成に与えるメカニズムを解明することを試みた。また、微生物由来の水素生成においては、混合微生物系に

よる水素発酵の有用性を維持しつつ、効率的かつ安定的な水素発酵を可能とするための、反応主体となる細菌群集の高機能化を試みた。水素生成細菌群集を集積培養し、多種のバイオマス系廃棄物を対象として水素生成可能な群集を構築し、バイオマス資源化の際の植種源として用いることを目的として研究開発を実施した。(3)では、バイオマス系廃棄物を用いた水素生成後の残渣の有効利用方法として、都市ごみ焼却灰埋立における安定化促進剤としての利用を検討した。特に残渣の混合による都市ごみ焼却灰からの重金属類および塩素イオンの溶脱促進効果について評価を行った。また(4)では、バイオマス系廃棄物と焼却残渣の混合処理による水素生成プロセスを地域に導入するために、未利用の有機性廃棄物と焼却残渣の賦存量の地理的なバランスを明らかにすることにより、バイオマス系廃棄物の地域循環システム形成のための計画策定手法を示す。

・研究方法=水素発酵実験に供したバイオマス系廃棄物は、主に滋賀県ならびに福岡県において採取された食品廃棄物、鶏糞、牛糞およびコンポストを使用した。原料 50 g に対し、滅菌水 200ml を 200ml 容セパラブルフラスコおよび 200ml 容メスシリンダーに投入し、窒素置換後に 37℃で静置培養を行った。水素発酵後の残さに関する実験は以下の通りに行った。大型のライシメータ（直径 1.2m、埋立深さ 3m）に NO.1：都市ごみ焼却灰、および、NO.2：都市ごみ焼却灰と水素生成残渣の混合物（混合重量比：9：1）をそれぞれ 4.0 トンを充填し、ライシメータ上部から自然降雨および散水を通水した。なお、水素生成残渣として生ごみコンポストによる水素生成後の残渣を用いた。表 1 に試験に用いた試料の化学組成を示す。試験ではライシメータからの浸出水量および浸出水中の溶存物質濃度を 2 週間毎に測定した。

地域におけるバイオマス系廃棄物および焼却灰の循環利用の可能性評価に関しては、埼玉県と滋賀県を評価の対象とした。両県の協力により、以下のデータを得て、解析に用いた。未利用の有機性廃棄物としては、産業廃棄物である有機性汚泥、動植物性残さ、家畜ふんを用いた。産業廃棄物処理実績報告ならびに多量排出事業者処理実績報告を用いて、実績処理量を積み上げたデータベース（埼玉県；平成 15 年度、滋賀県；平成 16 年度）より、未利用の有機性汚泥および動植物性残さの市町村発生量を抽出した。また、家畜ふんは、両県の畜産部局が公表している堆肥等への利活用率を用いて未利用量を推計した。焼却残渣量は、環

表 1 試料の化学組成（重量%）

	都市ごみ焼却灰	水素生成残渣
SiO ₂	25.13	1.88
Al ₂ O ₃	15.05	1.05
FeO	5.72	1.13
MgO	2.85	1.02
CaO	33.12	26.89
Na ₂ O	1.93	1.50
K ₂ O	1.22	2.47
Cl	1.04	1.41
LOI	7.38	57.87
Cr	0.043	0.003
Cu	0.216	0.007
Zn	0.367	0.091
Pb	0.215	0.001

境省で公表している一般廃棄物実態調査データを元に、焼却施設が立地している市町村別に発生する焼却灰を集計した。培養実験において水素発生量が最大であった焼却灰：有機炭素＝1:1.29 を用いて両者の量的なバランスをとった。なお、有機性汚泥、動植物性残さならびに家畜ふんの有機炭素含量（湿ベース）はそれぞれ、0.28、0.32 ならびに 0.28 と仮定した。

・結果と考察＝ 多様なバイオマス系廃棄物からの水素発酵を試みた結果、鶏糞および食品廃棄物の水素生成量は 0.96、0.25 および 3.19ml であった。牛糞、コンポストでの水素生成は確認できなかった。各種の添加物によって発酵条件を変えた水素発酵では、鶏糞に酢酸および焼却灰を添加した上で pH を 5.6 調整した場合では 14ml の水素生成量が確認された。pH の調整および焼却灰の添加は水素発酵中の微生物の活性化に繋がると考えられ、水素生成を促進される傾向が示された。粉碎した鶏糞と食品廃棄物を混合した上で、焼却灰を添加した場合に最も水素生成量が多く、247ml の水素生成が確認された（図 1）。これは、単位有機物量（VS）あたりに換算すると 24.4ml に相当し、グルコース 1g からの理論的最大水素生産量の 1/10 程度と推測された。また、水素生成が確認された発酵液中には酢酸および酪酸が高濃度で検出されたことから、酢酸型発酵と酪酸型発酵による水素生成が同時に行われた事が示唆された。

焼却灰の添加により水素生成が促進された反応系を元に、焼却灰の化学成分特性から添加する金属類としてホウ素（B）、バリウム（Ba）、銅（Cu）、カルシウム（Ca）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、マグネシウム（Mg）、および亜鉛（Zn）の 8 種類を選定し、その酸化物態としてバイオマス系廃棄物に添加し、水素発酵を行った。金属類のうち、Zn、Ba および Cu を添加することによって、生物学的な水素の生成量は有意に増加することが示された。バイオマス系廃棄物から採取された混合微生物群集を繰り返し回分培養を行い、水素生成細菌群集の集積を試みた。水素の生成量が最大となる 3 日間ごとに回分操作を行った結果、一度目の繰り返し培養後の水素生成量は、元の培養時と同程度であったものの、その後繰り返すことで、水素生成挙動と発生量は変化した。同時に生成する有機酸の分析からは、集積操作によって酢酸の代謝に伴う水素生成活動が選択的に行われることが示唆された。得られた集積系細菌の 16S rDNA を対象としたランダムクローニングの結果、*Lactobacillus* 属が優占しており、その他の属の細菌群集は回分操作に応じて変遷していく傾向が確認された。

発酵残さの活用方法として、ライシメータ充填試料からの Cu、Pb および Cl の累積溶脱量を示す（図 2）。水素発酵の残渣を都市ごみ焼却灰と混合埋立することでこれらの物質の溶脱

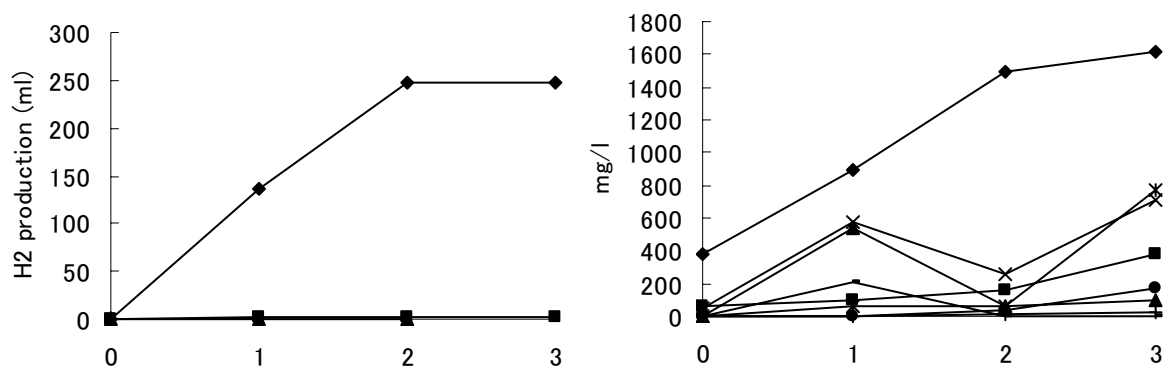


図 1 鶏糞、食品廃棄物、および焼却灰の混合物からの水素生成挙動

（左）水素生成量，◆：鶏糞・食品廃棄物・焼却灰の混合物，■：鶏糞・食品廃棄物の混合物（右）鶏糞・食品廃棄物・焼却灰の混合培養時における有機酸濃度，◆：酢酸，■：プロピオン酸，▲：iso 酪酸，×：酪酸，※：iso 吉草酸，●：吉草酸，+：カプロン酸，-：乳酸

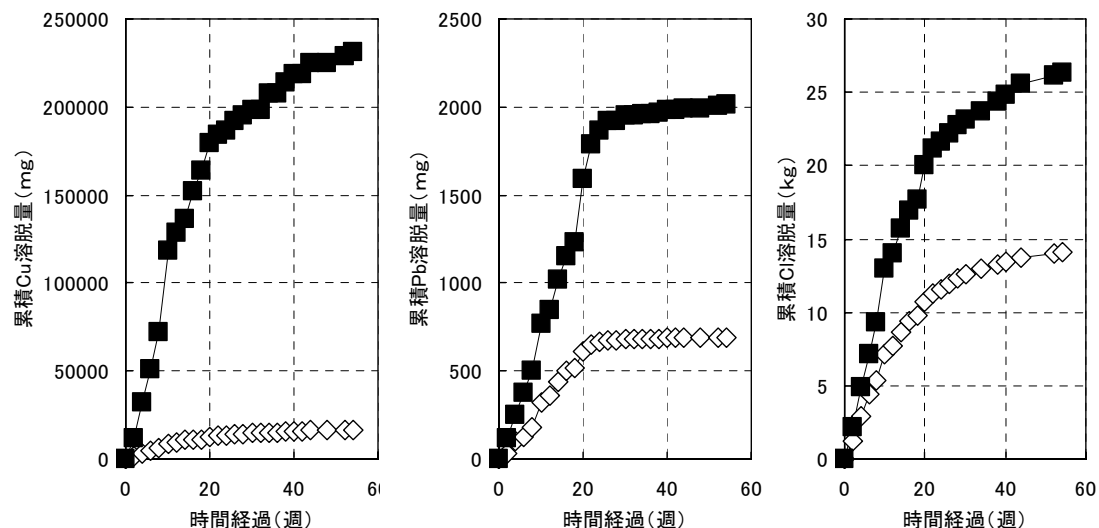


図2 累積溶脱量の時間経過 ◇:NO.1 ■:NO.2

が促進されていることが明らかである。特に Cu においてその傾向が顕著であり、溶脱量は都市ごみ焼却灰単体の 15 倍にも及んだ。また、残渣による都市ごみ焼却灰の脱塩効果も認められ、ライシメータ表層においては試験開始時におよそ 1.0%であった塩素含有量は 54 週経過時には 0.2%に減少していた（焼却灰のみでは 0.6%）。以上のことから、水素発酵残さの埋立資材としての有効利用の可能性が示唆された。

バイオマス系廃棄物および焼却灰の発生に関する地理分布について調査した結果、埼玉県、滋賀県の両県とも総量、未利用のバイオマス系廃棄物に対して、焼却残渣量が大きかった（図3および4）。また、ある市町村で発生する焼却残渣全量を用いて水素生成プロセスを導入する場合に、必要なバイオマス系廃棄物が発生する地域範囲を示すことができた（図5）。

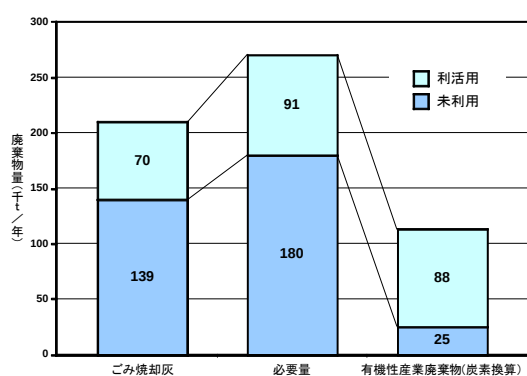


図3 埼玉県全体における焼却残渣と有機性廃棄物のバランス

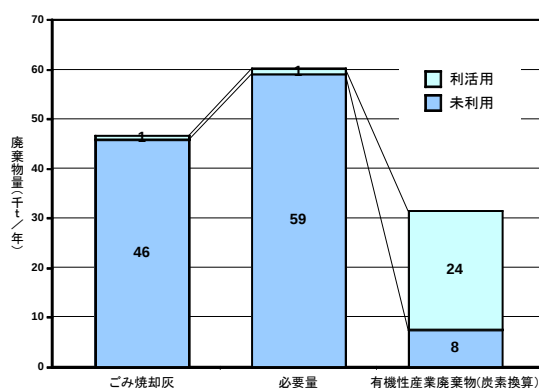


図4 滋賀県全体における焼却残渣と有機性廃棄物のバランス

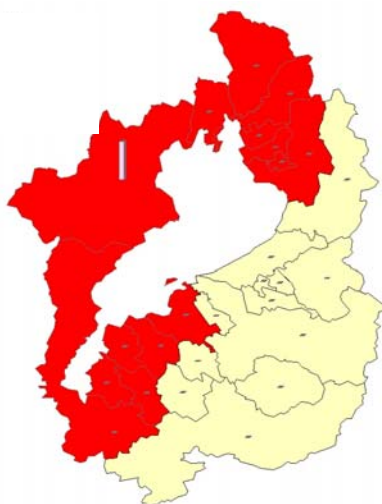


図5 高島市から発生する焼却残渣と
周辺市町村から発生する有機性
廃棄物の地理的なバランス

・結論= pH の調整、焼却灰および有機酸の添加は水素生成を促進させる傾向にあり、特に焼却灰の添加は、メタン生成の抑制にも有効的であった。バイオマスからの嫌気性水素発酵は酢酸および酪酸の生成過程から水素生成が行われている可能性が高く、特に、水素酢酸型発酵と酪産型発酵が同時に起こる条件が重要であり水素生成の効率化に繋がると考えられた。また焼却灰の添加効果に関連する元素として、Ba, Zn, および Cu が挙げられた。幅広いバイオマス系廃棄物の効率的な水素発酵に関して、植種菌として適用するための集積培養系の構築に着手した。現在のところ得られている集積系は *Lactobacillus* 属が系内で優占している微生物群集であることが確認された。都市ごみ焼却灰埋め立てにおける安定化促進剤としての水素生成残渣の利用の可能性が示された。さらに、重金属類および塩素の溶脱が同時に促進されるため、埋め立て都市ごみ焼却灰の建設資材化など更なるアプリケーションの可能性も示唆された。水素生成プロセスのバイオマス系廃棄物および焼却灰の利用を地理的な配置から検討した結果、焼却残渣を用いた水素生成プロセスによって、滋賀県ならびに埼玉県をケーススタディとした場合、当該地域に未利用なバイオマス系廃棄物のほぼ全量を資源化することが可能であることが示された。

英語概要

- ・研究課題名 = 「Appropriate recycling system of biomass waste that was not utilized in regional area by introducing hydrogen production process」
- ・研究代表者名及び所属 = Tomonori Ishigaki, Ryukoku University
- ・共同研究者 = Michihiko Ike, Osaka University; Masato Yamada, National Institute for Environmental Studies, Tomohiro Naruoka, Kyusyu University
- ・要旨 (200 語以内) = It has revealed that a biological hydrogen production from organic waste was promoted by adding the waste incineration ash. This process is expected for introducing into regional biomass recycling system though there are several issues need to be improved. In this year, to evaluate the applicability of hydrogen production process into regional waste recycling and treatment, universal hydrogen production process that is independent from types of organic waste and/or incineration ash. Several organic wastes such as poultry manure, cow manure, immature

compost, food waste, were applied to produce the hydrogen. Additions of organic acids, ash, preliminary disruption, pH adjustment were effectively worked for hydrogen production. However, the efficiency of ash addition would relate to their chemical characteristics. It was elucidated that zinc, barium, and copper were candidate of accelerators of biological hydrogen production from biomass waste. Further, residue after hydrogen fermentation was also effectively used as the waste landfill materials from the viewpoint of heavy metal stabilization. Geographical balance of the amount of generation of organic waste and waste incineration ash must be essential information on regional waste recycling. Case study in Saitama and Shiga prefecture revealed the methodology for estimating gap and balance of the material of hydrogen production.

- ・ キーワード（5 語以内） = hydrogen fermentation, waste incineration ash, landfill material, geographical matching