

## 研究展望

## 地球環境の保全に対する嫌気性消化法の重要性

THE IMPORTANCE OF ANAEROBIC DIGESTION FOR THE GLOBAL ENVIRONMENT PROTECTION

野池 達也

Tatsuya NOIKE

フェロー会員 東北大学大学院工学研究科 土木工学専攻教授  
(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉06)**Key Words:** anaerobic digestion, hydrogen fermentation, global environment protection

## 1. はじめに

近年、地球温暖化を始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環境保全技術の開発の重要性が強く認識されるようになった。わが国では、1980年代後半から廃棄物排出量が急速に増大し、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場が激減していることから深刻な社会問題となっている。しかし、従来の廃棄物処理技術は、その目標を都市や地域環境の保全に主眼をおいてきたため、地球規模の環境保全に対する配慮が欠けていたと言える。このため、21世紀の未来社会を支える地球規模における環境低負荷型社会を目指した環境保全技術の開発が緊要とされ、現在、多くの分野において世界各国で精力的に検討が進められている。人間と環境の調和のとれた知的社会の実現を目指すためには、環境への負荷を最小とする物質循環可能な新しい環境保全技術の開発が不可欠である。

嫌気性消化法は排水・廃棄物からのエネルギー回収の面において、他の如何なる処理プロセスの追従も許さない優れた利点を有することは、地球環境の保全に対して、重要な意義があると言える。本稿は、環境低負荷型社会システムの一翼を担う嫌気性消化法のこれからの研究・技術開発の課題および新エネルギーとして期待される水素の生物学的生産に関する技術開発の展望について論ずるものである。

## 2. わが国における廃棄物処理の現状

1996年度の産業廃棄物の全国排出量は4億500万 t であり、1985年度における3億1,200万 t と比較して約30%増大しており、この中で汚泥は48%を占めている。また、産業廃棄物は1993年度のデータによれば、中間処理を行

うことにより排出量の約40%が減量化されている。また、未処理を含めた最終処分量は排出量の21%、さらに再生利用された値は排出量の39%となっている<sup>1)</sup>。

これに対して一般廃棄物排出総量は1996年度では、5,069万 t であり、約90%が焼却・破碎処理されており、エネルギー化および資源化割合は、産業廃棄物と比較してまだ極めて小さい現状である。また、最近では焼却処理におけるダイオキシンの発生問題がクローズアップされ、その対応策に力が注がれている<sup>1)</sup>。

下水道事業のめざましい発展に伴い、汚泥発生量は年々増大し、1997年度には乾燥重量186万 t (処分時体積ベースでは234万 m<sup>3</sup>) に達し、その適正な処理処分方法を確立することが今日、各自治体に課せられた緊要な課題となっている。近年、新たな埋立処分場の確保が困難になり、今後、脱水ケーキの形態での処分は望めなくなる情勢であるため、最終処分形態は焼却灰として処分するか、さらに、レンガ、ブロック、熔融スラグなどの建設資材化、また、コンポストによる緑農地利用などに力が注がれるようになった。ちなみに焼却灰として処分される汚泥量は全体の71%を占めており、大半は脱水汚泥がそのまま焼却されている現状である<sup>2)</sup>。

わが国特有の処理システムであるし尿処理施設においては、今日もなお年間約3,440kl (1995年度)の収集し尿および浄化槽汚泥が処理されているが<sup>3)</sup>、脱水ケーキは大部分が焼却されている。厚生省では今後、従来のし尿処理施設をし尿や浄化槽汚泥の処理を行うとともに、家畜ふん尿等の再生処理機能を併せ持つ「汚泥再生処理センター」へ移行させる構想があり、主な機能を嫌気性消化法とする実用化研究が熱心に行われており、すでに実施設の建設が開始されている。

表-1 嫌気性消化プロセスの技術開発の経緯<sup>9)</sup>

年代	代表的研究者	開発されたプロセス
1881年	Mouras (フランス)	Mouras Automatic Scavenger
1895年	Cameron (イギリス)	Septic Tank
1903年	Travis (イギリス)	Two Story Tank
1905年	Imhoff (ドイツ)	Imhoff Tank
1954年	Morgen (アメリカ)	High Rate Digester
1955年	Schroofer (アメリカ)	Anaerobic Contact Process
1969年	McCarty (アメリカ)	Anaerobic Filter
1975年	Ghosh (アメリカ)	Two-Phase Anaerobic Digestion
1977年	Haug (アメリカ)	Thermal Pretreatment/Anaerobic Digestion
1979年	Lettinga (オランダ)	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
1980年	Jewell (アメリカ)	Anaerobic Expanded Bed

表-2 下処理処理によるエネルギー回収量<sup>10)</sup>

エネルギー源	廃水量	メタン回収可能率 (原油換算 kl/年)
下水	21,157千m <sup>3</sup> /日	5.8×10 <sup>6</sup>
し尿	128千m <sup>3</sup> /日	3.5×10 <sup>6</sup>
産業排水	26,882千m <sup>3</sup> /日	7.3×10 <sup>6</sup>
家畜排水	85千m <sup>3</sup> /日	7.7×10 <sup>6</sup>
合計	約48,300千m <sup>3</sup> /日	9.0×10 <sup>6</sup>

(1983年度数値)

### 3. 地球環境保全に対する嫌気性消化法の役割

嫌気性消化法は、下水処理の開始とともに下水汚泥の代表的なプロセスとして開発されてきた技術で、世界各国において汚泥の減量化・安定化の有効なプロセスとして、広く用いられている。表-1は、今日までの嫌気性消化プロセスの技術開発の基礎となった過去の主要な研究の経緯について示したものである<sup>9)</sup>。

わが国では、嫌気性消化法は最初にし尿処理法として用いられ、1950年代後半より、濃厚な有機性工場排水の処理法として実用化されてきている。1973年のオイルショックを契機として、プロセスの省エネルギー性およびエネルギー生成機能が大きく注目され、嫌気性消化法は単に廃棄物処理のためだけでなく、エネルギー回収の観点から見直され、上昇流嫌気性汚泥床 (UASB)、嫌気性流動床等の新世代型高速メタン発酵プロセスの開発、メタンガス利用技術の開発および実プラントの建設が行われるようになった。最近では、膜分離を導入した嫌気性消化<sup>5), 6)</sup>、高濃度高温消化<sup>7)</sup>、脱水ケーキの嫌気性消化<sup>8)</sup>、二酸化炭素還元型嫌気性消化<sup>9), 10)</sup>および有機性固形廃棄物の嫌気性消化<sup>11)</sup>等が新しい研究開発の課題として注目され、嫌気性消化に関する研究意欲を大いに湧かたせている。

西欧諸国における下水処理場の嫌気性消化法の採択率は約50%であるが<sup>12)</sup>、わが国では、下水汚泥処理における嫌気性消化法の採択率は1997年度末で26.4%と諸外国と比べてあまりにも低い実情であり<sup>13)</sup>、エネルギー回収を行わずに脱水・焼却処分を行っている処理場が多い。し尿処理施設に関しては、かつて嫌気性消化法を一次処理とする処理場が大部分であったが、今日新設される処理場は、そのほとんどが生物学的硝化脱窒素法による高負荷方式のものとなり、嫌気性消化方式のし尿処理施設

は全施設の18%に過ぎない<sup>3)</sup>。

工場排水処理への嫌気性処理の適用については、1997年にわが国で行われた第8回 IAWQ 嫌気性消化に関する国際会議(AD-97)に先だって行われた調査によれば<sup>10)</sup>、1986年～1995年の10年間に、水処理会社19社によって建設された嫌気性処理施設の内訳は、UASB リアクター93基、嫌気性固定床リアクター36基であり、UASB リアクターの採用が著しく増加している。

ゼロエミッション構想の観点から焼却処理や建設資材化技術を顧みると、焼却・溶融の過程からエネルギー回収を行っている事例は、わが国ではまだ少数に留まっている。下水汚泥中に蓄積した有機物をメタンとして回収し、エネルギー化することは、電力ひいては化石燃料の節減につながり、温暖化原因物質である CO<sub>2</sub>の削減をもたらすことになる。

表-2に示されるように、都市下水・し尿・産業排水等に含まれる有機物は極めて重要なエネルギー資源であり、嫌気性消化法によって回収されるメタンは、原油換算で900万 kl/年と試算される<sup>10)</sup>。わが国の原油輸入量は約2億 kl/年であるので、メタンによるエネルギー回収量は、原油輸入量の4.5%にあたり、将来、石油代替エネルギーの一翼を担うことが期待できる。最近、消化ガスによる水素燃料電池の実用化が横浜市・大阪市によって成功したことは、世界的にも初めてのことであり、嫌気性消化法の真価が一段と認識される朗報である。

さらに、大容量の消化槽はクッションタンクの役割も有し、後続のプロセスに故障が生じた際等にも維持管理を担当する人達が余裕をもって日常の業務に当たることが可能である。また、消化汚泥はコンポスト化されやすく、ウイルス・病原性細菌に対する疫学的安全性の面で優れた効果が考えられる。また、消化汚泥を最終的に焼却する場合にも、極度に減量化されているのでこの段階での焼却は小規模の施設で十分となる。

このように、嫌気性消化法はエネルギー回収の利点だけでなく、ゼロエミッション構想の基盤となる汚泥処理

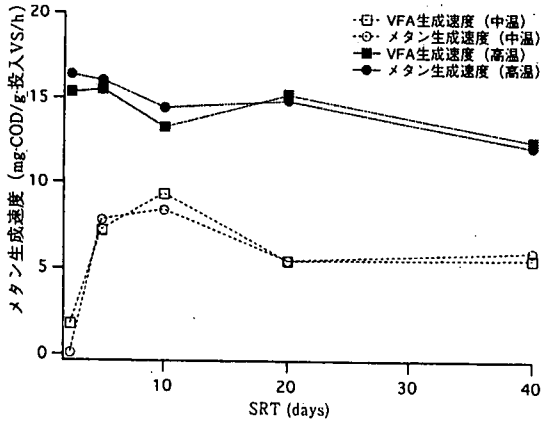


図-1 高濃度高温および中温消化における揮発性脂肪酸(VFA)およびメタンの生成速度の比較<sup>7)</sup>

法としての機能を有するのみならず、さらに経済性の面あるいは定量的な方法だけでは評価できない無形かつ精神的な計り知れない利点を有している。

#### 4. 嫌気性消化法の問題点と対応策

前述のようにわが国においては、嫌気性消化法が諸外国におけるほど普及していない主な理由として、以下に示すような問題点が挙げられる。

- ① 消化タンクの大型化による敷地面積の確保
- ② 返流水による水処理プロセスへの負荷の増大
- ③ アンモニア性窒素の蓄積による阻害
- ④ 脱離液中の窒素濃度の増大
- ⑤ 消化ガス中の高濃度硫化水素の除去の必要性

嫌気性消化法はエネルギー回収の面では、他の処理法の追随を許さない優れた利点を有するものであるが、一方では、前述のような課題を抱えており、嫌気性消化法が普及する上で大きな障害となっている。本法が地球環境時代の汚泥処理法として再認識されるためには、これらの課題が緊急に解決されなければならない。そのため著者の研究室では以下の研究に力を注いでいる。

##### (1) 高濃度高温嫌気性消化法による高効率化(①および②に対して)

通常、汚泥消化槽には、固形物濃度3%以下の下水汚泥が投入され、消化後脱離液は水処理プロセスに返送される。これが返流水による負荷の増大をもたらしている。近年、横浜市・大阪市等では、投入下水汚泥固形物濃度5%以上の高濃度消化を行い高効率化を図っている。図-1は、著者の研究室で行った固形物濃度5%、消化温度55℃および35℃における高濃度高温および中温消化実

表-3 高濃度嫌気性消化実験結果<sup>8)</sup>

分析項目	投入汚泥濃度				
	3.0	5.4	7.1	8.9	11.0
pH	7.38	7.50	7.68	7.84	8.13
TS (%)	1.85	3.93	5.04	6.65	8.35
VS (%)	1.23	2.50	3.26	4.44	5.69
SS (g/L)	17.3	36.8	44.8	56.2	75.4
VSS (g/L)	11.6	22.8	28.3	37.3	49.2
全COD (g/L)	19.8	37.5	50.5	66.7	84.5
溶解性COD (g/L)	0.44	1.36	3.40	7.54	10.6
全タンパク質 (g/L)	5.94	11.2	14.8	18.0	19.1
溶解性タンパク質 (g/L)	0.11	0.27	0.95	1.68	2.19
全炭水化物 (g/L)	2.38	5.18	6.50	14.4	21.5
溶解性炭水化物 (g/L)	0.035	0.10	0.28	0.67	0.89
全脂質 (g/L)	1.79	3.36	4.49	5.33	7.74
アンモニア態窒素濃度 (mg/L)	710	1370	1820	2480	3100
酢酸 (mg/L)	72	214	103	253	232
プロピオン酸 (mg/L)	41	63	51	260	585

験における揮発性脂肪酸(VFA)およびメタン生成速度を比較したものである。これによれば、VFA生成速度およびメタン生成速度とも高温の方が中温に比べてかなり増大することが示されている<sup>7)</sup>。

近年、生ごみの循環型処理システムの要素技術として、嫌気性消化によるエネルギー回収とコンポスト生産が注目されるようになり、パイロットおよび実規模のプラントが稼働している。これらのシステムでは総じて、10~20%の高固形物濃度の生ごみに対して、高温嫌気性消化が適用され、安定的な操作が行われている。李らの室内での生ごみ嫌気性消化実験結果によれば、滞留時間10日以下において、55℃の高温消化の有機物分解率は35℃の中温消化よりも、有機物分解率・メタン生成量が増大することを明らかにしている<sup>10)</sup>。

当研究室では、脱水下水汚泥の嫌気性消化について研究を続けている。35℃の中温消化においても固形物濃度11%までは安定的な嫌気性消化が可能である<sup>8)</sup>。それゆえ、汚泥処理施設を有しない小規模下水処理場で発生する脱水汚泥ケーキをトラック輸送し、大規模下水処理場の消化槽において嫌気性消化を行う、脱水汚泥の集約嫌気性消化は十分に実現可能なプロセスとして提案され得る。

高濃度嫌気性消化法の効率的な適用によって、①の課題に対して、消化槽容量の減少ひいては加温エネルギーの節減をもたらすことになる。また、②の従来からの大きな課題であった二次処理施設への返流水負荷も極度に削減されることになる。

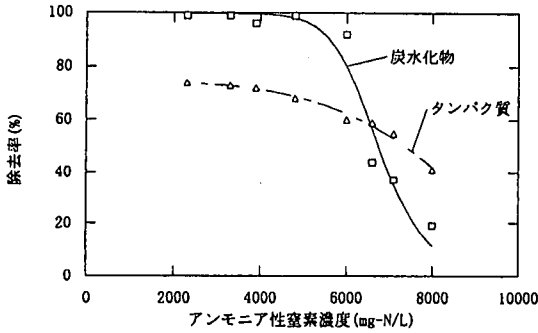


図-2 有機物分解に及ぼすアンモニア性窒素濃度の影響<sup>18)</sup>

(2) アンモニア性窒素の蓄積と阻害に対する対応③(③に対して)

嫌気性消化に及ぼすアンモニア性窒素の影響に関しては、McCarty らを始めとする多くの研究が行われてきているが<sup>6), 17), 18)</sup>, ほとんどは通常の嫌気性消化に関するものであった。当研究室においては、脱水下水汚泥を固形物濃度3.0~11.0%に調整した高濃度嫌気性消化実験によって表-3に示す実験結果を得た<sup>18)</sup>。これによれば、投入汚泥濃度(TS)3.0%, 5.4%, 7.1%の条件で、pHは7.38, 7.50, 7.68とメタン生成が順調に進行する値であり、TS 8.9%, 11.0%の条件では、アンモニア性窒素の蓄積がかなり高濃度であったが、pHは7.84, 8.13と上昇した。表-3によれば、投入TSの増大に伴い、タンパク質濃度はさほどに増大しないが、炭水化物濃度の増大が著しい。それゆえ、バイアル瓶による回分実験によって、炭水化物およびタンパク質の嫌気性消化におよぼすアンモニア性窒素の影響について検討した結果、図-2に示すように、アンモニア性窒素の影響は炭水化物の加水分解に対して、より顕著であることが明らかとなった。従来、アンモニア性窒素の影響はメタン生成に及ぼすと考えて行った研究がほとんどであったが、今後は炭水化物の加水分解に及ぼす影響を解明し、さらに対応策を検討するべきであることが示唆される<sup>18)</sup>。

なお、前述のように、TS11%ほどの高濃度消化において、3,000mg/lほどの高濃度アンモニア性窒素の蓄積があっても嫌気性消化の進行にはさほどの影響が見られないことは特筆に値する。

李らは、TS10~13%の生ごみの高濃度高温消化を行う場合におけるアンモニア性窒素の阻害濃度の三つの範囲を明らかにしている<sup>19)</sup>。

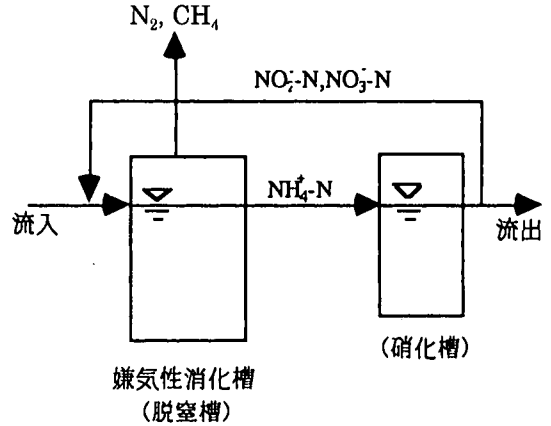


図-3 嫌気性消化への脱窒素機能の導入<sup>20)</sup>

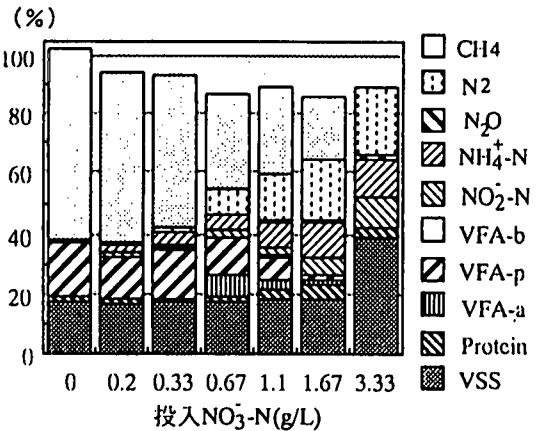


図-4 各投入硝酸性窒素濃度におけるCOD物質収支<sup>21)</sup>

(3) 脱窒素機能を備えた嫌気性消化法の開発 (④に対して)

従来、嫌気性消化法に関する研究・技術開発は、主として有機物分解およびメタン生成の高効率化に力が注がれてきている。一方、副生成物の一つである脱離液中には、投入基質中のタンパク質の嫌氣的分解に由来するアンモニア性窒素が含有する。

嫌気性消化施設が下水処理場に隣接する場合には、アンモニア性窒素を含有する脱離液を硝化脱窒素プロセスを有する下水処理システムに返送することによって処理され得る。しかし、(1)で述べた下水汚泥の集約処理を嫌気性消化法で行い、下水処理施設の位置から離れた場所に設置する場合においては、脱離液あるいは脱水ろ液中の高濃度のアンモニア性窒素の処理が重要な課題となる。

湖沼・内湾の富栄養化の原因物質である窒素・リンをできる限り排出しない嫌気性消化法の技術開発を目指すことも今後に残された課題である。

当研究室では、図-3に示すように、消化槽から排出される脱離液中のアンモニア性窒素を硝化した後に消化

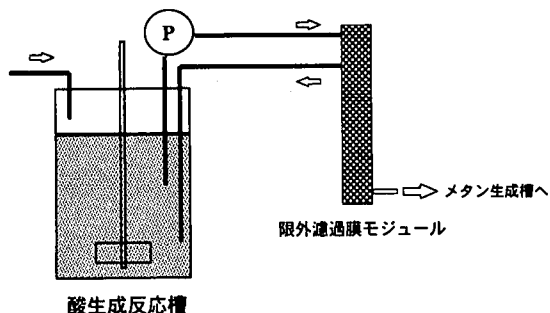


図-5 硫化物除去のために限外濾過膜を導入した酸生成反応槽<sup>23)</sup>

槽に循環させ、メタン生成と並行して脱窒素を行う嫌気性消化プロセスの開発に挑んでいる<sup>20)</sup>。具体的には、嫌気性消化を担う酸生成およびメタン生成の2種類の細菌群によって資化される基質に対して、硝酸および亜硝酸の濃度比(COD/N)を変化させることにより、嫌気性消化槽のメタン生成機能に加えて、脱窒素機能を明確に把握することを目的としている。

図-4は、グルコースを基質とする消化槽に、硝酸性窒素を投入した連続実験におけるCOD物質収支を示している<sup>21)</sup>。これによれば、0.2～0.33g/lの硝酸性窒素の投入においては、メタン生成にほとんど影響を及ぼさずに脱窒素反応が進行するが、0.67g/lの投入よりメタン生成量が減少を示している。これは脱窒素細菌と嫌気性消化細菌の基質競合によるものであるが、酸化還元電位(ORP)は1.67g/lの投入によっても-360～-330mVが保持されている。実用化までにはさらに段階を踏まなければならないが、嫌気性消化法がメタン生成と並行して窒素除去機能も有することが明確となった。

#### (4) 膜分離型反応槽による硫酸塩含有排水処理の効率化および硫化水素ガスを含有しない消化ガスの生成(⑤に対して)

産業廃水の中には、パルプ工業廃水、クエン酸工場廃水などのように高濃度の硫酸塩を含有するものがある。このような廃水を嫌気性消化法で処理した場合、硫酸塩還元反応に伴って腐食性および毒性を有する硫化水素が発生するため、種々の問題が引き起こされる。硫酸塩還元反応は、嫌気性細菌の一種である硫酸塩還元細菌が、低分子の有機物質または水素を電子供与体、硫酸塩を電子受容体として利用することにより進行し、硫酸塩は硫化水素まで還元される。発生した硫化水素は、処理施設を腐食するばかりでなく、処理水質の低下およびメタン生成阻害を引き起こすため、嫌気性消化法を適用する場合には憂慮される問題となっている。以上のような硫酸

塩還元の影響を克服するために、いくつかの改良プロセスが提示されている。

当研究室では、硫酸塩還元細菌が酸生成相で増殖することが可能であり、水素が硫酸塩還元反応の電子供与体として利用されていることを明らかにした<sup>22)</sup>。この結果を利用して、図-5に示すように酸生成相に限外濾過膜モジュールを導入し、硫化物除去の高効率化を図った。スクロースを基質として実験を行った結果、反応槽内で酸生成と硫酸塩還元反応が進行し、99%以上の硫酸塩を除去することが可能であった。また、生成した硫化物の55～87%が除去され、二相嫌気性消化プロセスを想定した場合、後段のメタン生成相に流入する硫化物濃度を低減でき、生成ガス中の硫化水素濃度を極度に低減できる利点も明らかになった<sup>23)</sup>。

## 4. 嫌気性処理技術の新しい展開

### (1) 生物系(バイオ)廃棄物の嫌気性消化

国際水協会(IWA)に所属するスペシャリストグループのなかに、最も伝統の古い嫌気性消化に関するスペシャリストグループがあり、数多くの研究者が参加し活発な研究活動を続けている。1999年6月15～18日において、スペインのバルセロナで本スペシャリストグループの主催で、第2回有機性固形廃棄物の嫌気性消化に関する国際シンポジウムが開催された。著者が参与しているscientific committeeとして、本シンポジウムにおける研究討論の成果を以下のように総括した。

これからの生ごみ、産業・農業廃棄物等の有機性固形廃棄物処理は、持続可能な廃棄物処理の総体的システムに、このユニークな嫌気性消化プロセスを統合することにおいて、展開されるべきである。さらに、ライフサイクルアセスメントを組み入れて考察するならば、嫌気性消化法の有する多く利点が明確化される。バイオマス廃棄物(以下バイオ廃棄物という)1t当たり100～150m<sup>3</sup>のバイオガスとしてのエネルギー回収は、特に開発途上の国々においては重要な利点と考えられる。

さらに、有機性固形廃棄物の好気性処理では、ケトン類、アルデヒド類、アンモニアおよびメタン(処理された廃棄物1t当たり数kg)のような好ましくない揮発性物質の広範囲にわたる放散が必然的に生じる。嫌気性消化においては、全てのガス体生成物が系内に保持され、バイオガスの燃焼により有効利用される。それ故、地球温暖化防止への寄与に関して、嫌気性消化法は他の処理プロセスよりも優れた利点を有するものである。Kubler

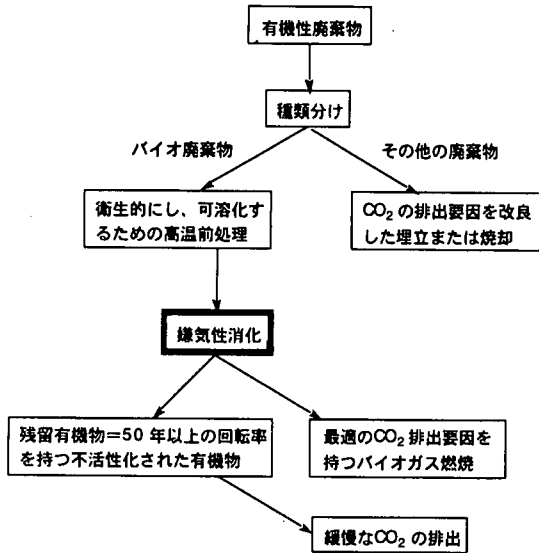


図-6 地球温暖化潜在力の枠内における固形廃棄物の嫌気性消化の役割

と Rumphorst (1999) は、バイオ廃棄物の種類分け+コンポスト化+陸上処分に比較して、バイオ廃棄物の種類分け+嫌気性消化+陸上処分の場合には、都市固形廃棄物当たり  $\text{CO}_2$  に換算して0.2 t 低減することを示している<sup>21)</sup>。

バイオ廃棄物の嫌気性消化法の適用に関する今後の検討課題を以下に掲げる。

- 1) 特殊な産業・農業廃棄物に対する共同嫌気性消化 (co-digestion) を行う場合、重要な手順は、バイオ廃棄物の種類分け (sorting) である。良質のバイオ廃棄物が処理されるときに、残さは、植栽、園芸および農業等に幅広く応用される衛生的な良質のコンポスト材料となる。
- 2) 同一の共同体あるいは生産者・消費者の枠組み内での責任と信頼に基づいたリサイクルの展開：廃棄物の管理に携わる人々とコンポストを利用する人々との間のコミュニケーションを改善していくことが、有機性廃棄物のリサイクルの未来を保証するために本質的に重要である。
- 3) 還元的脱塩素反応により、有機塩素化合物を分解し、環境汚染防止を行ってゆくための嫌気性微生物の機能の解明<sup>25)</sup>：実際、微量汚染物質 (ノニルフェノール、重金属類、PCB 類、ダイオキシン類) および最終生成物の行く末についての問題は、全ての種類の廃棄物処理プロセスの主要な問題となっており、今後、嫌気性微生物による有機塩素化合物の特別な修復機能を明らかにすることが期待される。すでに、

tetrachloroethene:PCE<sup>26)</sup>, pentachlorophenol:PCP<sup>27)</sup> および PCB<sup>28)</sup> についての研究報告がなされている。

- 4) 最終生成物の環境への再利用にあたって、ウイルス、病原性細菌、微量汚染物質等に関して、十分に確立されたリスク管理手法が固形廃棄物の嫌気性消化技術に導入されべきである。

さらに、固形廃棄物の嫌気性消化を主流の技術とするためには、特に社会における起動力が必要である。図-6 に示されるように、廃棄物処理は嫌気性消化法を中心に据えて、技術的に多様性および柔軟性を備えた持続可能な処理を目標として総合化され得る。

嫌気性消化法は、廃棄物中の急速に生物分解可能なバイオマスを、バイオガスの形で回収することが可能である。また、消化汚泥は全く安定化された有機物であり、適切な貯蔵条件 (水分を除かれるか、酸性土壌として) の下では、少なくとも数10年の非常に緩慢な回転率を有している。それゆえ、適切な土地の利用によって、バイオ廃棄物の嫌気性消化の最終生成物を効果的に不活性な  $\text{CO}_2$  の形態にする。かくして  $\text{CO}_2$  の自然界における不均衡は、有機物の豊富な土壌、泥炭地および原野の土を再貯蔵し、調合することによって再調整される。 $\text{CO}_2$  の炭素を捕捉し、深井戸あるいは深海に埋没する化学的方法が、高費用の点のみならず、環境に高い負荷を課するという事実を鑑みて、最終的に不活性の有機性炭素を生成する嫌気性消化法の方が、地球環境保全の見地から大きな意義を有している。

今日、 $\text{CO}_2$  炭素を不活性化するための費用は、1 t 当たり 25~250 EURO に目標が置かれている<sup>29)</sup>。嫌気性消化において 1 t のバイオ廃棄物が 25 kg の不活性の炭素を生ずる場合の費用は、有機物 1 t 当たり 5 EURO に相当する。経済性の面でのこのような特別な利点は、嫌気性消化法を固形廃棄物処理の主要な位置に据える上で大いに助けとなるものである。

さらに、消化された残さを高価値のある熱分解生成物を生成するために生物学的あるいは化学的水素と結合させるような展開についての興味深い情報も報告されている。

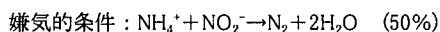
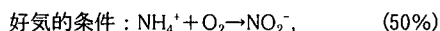
明らかに、嫌気性消化のスペシャリストは多くの宿題を抱えているが、嫌気性消化法のユニークな潜在能力が京都議定書の  $\text{CO}_2$  の削減の担い手となり、ひいては健全な生態系バランスをもたらすに至ることを、一般の社会、並びに特に長期間にわたって環境管理に携わっている行政の有力者に理解され、実施に移されることが強く望まれる。

## (2) 産業排水の嫌気性処理の高効率化

産業排水を対象とする各種嫌気性処理プロセス（嫌気性ろ床、UASB、嫌気性流動床、膜分離反応槽等）の性能の向上を目指すための新たな研究が続けられている。

- 1) 微生物活性向上のための物質の添加。Fe および、Ni がメタン細菌活性を増大させることは知られているが、それ以外にも存在すると思われる活性化物質を探索する必要がある<sup>30)</sup>。
- 2) 処理性能の弾力性を向上させるために、支持体としての粒状活性炭や凝集剤 PAC を添加する<sup>27)</sup>。
- (3) メタン発酵槽からの排出液中のアンモニア性窒素の ANAMMOX 経路による新しい除去プロセスとしての OLAND(Oxygen Limited Autotrophic Nitrification and Denitrification)プロセスの開発。

ANAMMOX 経路を以下に示す<sup>30)</sup>。



## (4) メタンガス以外の有価物の回収

- 1) 嫌気性消化法によってエネルギー源であるメタンを回収する従来のあり方に対して、嫌気性酸発酵段階を保持することによって、硝化脱窒素プロセスの水素供与体として有用な酢酸、酪酸等の揮発性脂肪酸を産出するという新しい観点からの検討<sup>31), 2), 33), 34)</sup>。
- 2) 高濃度硫酸塩を含有する工場排水の嫌気性消化により生成される硫化水素を第1槽で重金属により硫化物として沈殿させ、第2槽で硫黄細菌の作用によりイオウ(S<sup>0</sup>)を回収する。また、硫酸塩還元細菌に対して電子受容体として、安価な酢酸塩あるいは水素電極から生成する水素を供与する方法<sup>35)</sup>。

- 3) 嫌気性消化の処理水から有価物であるリンの MAP 法による回収<sup>36)</sup>。

嫌気性処理の最大の課題である処理水中の高濃度の窒素・リン含有の問題に関して、窒素除去については前述のような生物学的な機能の面から検討がなされてきているが、リン除去については今後に残された重要な課題である。

## (5) 下水の嫌気性処理における PH<sub>3</sub>の生成機構

PH<sub>3</sub>(Phosphine)は、リン化合物の加水分解によって形成され、メタンの生成を阻害することが知られている無色で非常に有害な気体であり<sup>37)</sup>、穀物の薫蒸消毒や超小型電子工学において用いられている。リン化合物は、人、反

芻動物、豚のし尿にも河川や海の底泥にも存在することが報告されている<sup>38)</sup>。嫌気性消化における PH<sub>3</sub>生成メカニズムおよび対応策は、新しい検討課題である。

## 5. ライフサイクルアセスメントによる汚泥処理法の評価

地球環境時代におけるインフラストラクチャーとしての排水・汚泥処理プロセスのあり方を評価するための基本的方法として、ライフサイクルアセスメント(LCA)手法がある。LCA とは、もともと製品の製造分野において製品材料の資源採取から、製造・供用・廃棄の全ての段階での環境負荷を定量化することにより製品の環境影響を把握しようとする手法である。当研究室では、排水処理および汚泥処理処分方式、消化ガス発電および水素燃料電池の導入について、環境負荷項目を地球温暖化に関わる CO<sub>2</sub>を指標として LCA 評価を行い、特に嫌気性消化法およびガス発電の導入が CO<sub>2</sub>削減の上で有効であるとの結果を得ている<sup>39)</sup>。

これからの地球環境時代に本質的に相応しい環境保全技術の開発を行うためには、LCA による処理プロセスの評価を並行して行うことが必須とされる。

## 6. 水素発酵法による都市廃棄物のエネルギー化

### (1) 水素エネルギーの重要性

二酸化炭素による地球温暖化問題が顕在化している現在、水素ガス（以下水素と略す）は燃焼時に二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギーであるばかりでなく、単位重量当たりの発熱エネルギーは石油の約3倍もあり、次世代の有力なエネルギー源の一つとして注目されている。

世界経済が石油危機に直面した1970年代、各国は競って代替エネルギー源の開発を行い、水素もそのひとつとして多方面からの研究が精力的に進められた。しかし、石油危機の一時的な終結により、水素に関する研究は幾分下火になった。1990年代に入り、地球温暖化問題を受けて水素の有用性は再認識されるようになった<sup>39)</sup>。元来、水素は化学工業、航空産業など様々な分野における需要を有している。最近では燃料電池が目覚ましい進歩を遂げており、燃料電池自動車などが現実のものとなりつつあるため、以前にも増して水素が必要となってきている。このような背景から年々水素の需要は大となっているが、現状ではそれに対応する水素の供給方法が十分に確立さ

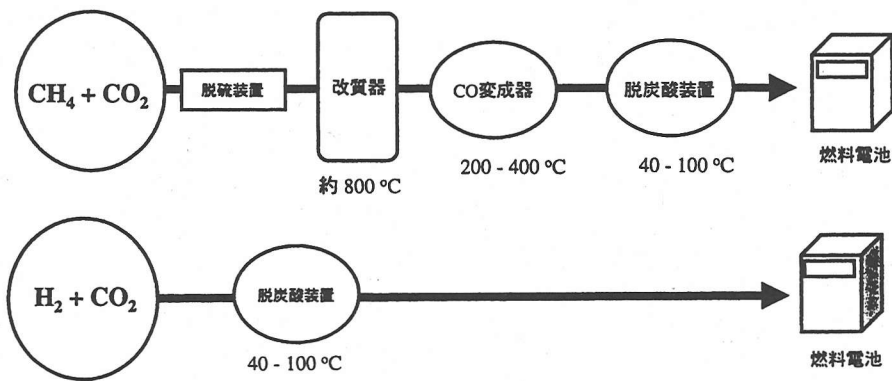


図-7 消化ガスを改質器によって水素に変換して燃料電池に利用する場合と水素を直接用いる場合との消費エネルギーの比較

れていない。特に水素の生産コストは、水素エネルギーの実用化を左右する重要な因子であると言える。

水素の生産は、水の電気分解や熱分解などすでに実用化されている技術がいくつか上げられる。その中で、図-7に示すように、消化ガス中のメタンを改質器によって水素に転換し、燃料電池に利用する方法が行われているが、改質器およびCO変成器ではかなりのエネルギーを消費する。これに対して、水素ガスが燃料電池に直接供給されれば、高効率の発電を行うことが可能である。水素は、細菌や藻類の生物化学反応を利用して水やバイオマスから生産することも可能である<sup>40)</sup>。特に、水素を都市の有機性廃棄物から回収できれば、環境浄化のみならず水素という有価資源の回収にも貢献できることから、微生物の利用は水素生産の方法の中で最も大きな可能性を秘めた重要なプロセスであると言える。従来、純粋培養された細菌を用いて、グルコースやセルロースなど純物質から水素生産を検討した研究は多く見られ、実用化にはまだ距離がある段階であるが、今後は実用化に向けて有機性廃棄物からの水素生産が重要になってくると思われる。

当研究室では1996年度より、科学技術振興事業団戦略的基礎研究事業（CREST）環境低負荷型の社会システム部門の「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」研究プロジェクトにおいて、有機性廃棄物からの生物学的水素生産の実用化を目指した研究に鋭意取り組んでいる。

## (2) 嫌気性細菌による水素生産（暗条件下における水素生産）

暗条件で水素生産を行う細菌としては、偏性嫌気性細菌では *Clostridium* 属、通性嫌気性細菌では *Enterobacter* 属など多種類の細菌が単離され、その生理学的特性など

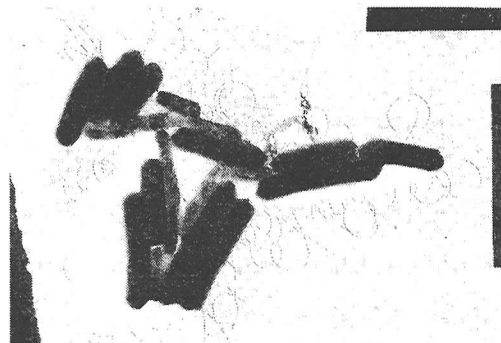


図-8 水素爆発残留大豆粕より分離した *Clostridium* 属細菌の電子顕微鏡写真（5000倍）

表-4 有機性廃棄物からの水素生成特性

	おから	ふすま	米 糠
全ガス生成量 (m <sup>3</sup> /kgVS)	0.029	0.099	0.107
水素生成量(m <sup>3</sup> /kgVS)	0.021	0.061	0.062
水素含有量 (%)	72.9	61.8	57.7
最大水素生成速度(m <sup>3</sup> /kgMLVSS/h)	0.26	0.25	0.89

については詳細に研究・報告がなされている。

当研究室では、実用化を考慮して混合培養の嫌気性水素生成細菌群を用いて研究を行っている。当研究室で利用している水素生成細菌群は、1989年5月に石巻市の大豆貯蔵サイロ内で腐敗した大豆塊で水素生成細菌が増殖し、サイロ内に大量の水素が発生し水素爆発を起こしたものである<sup>41)</sup>。サイロ底部から水素生成細菌群を採取し、研究室内で培養を続けながら、様々な水素発酵実験を行ってきた。この水素生成細菌群では、*Clostridium* 属の細菌が優占種となっている。この水素生成細菌群を用いて、基質濃度、滞留時間、pH など環境条件による水素収率を検討し、グルコース、スクロース、デンプン、セルロース、ペプトンなど基質の種類による水素生成への影響を明らかにした<sup>42), 43)</sup>。最近では、この水素生成細菌群が

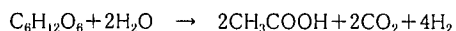


ら優占種のひとつとして *Clostridium cadaveris* の近縁種を単離し、その水素生成特性に関して研究を進めている。

図-8は当研究室で活躍する *Clostridium* 属細菌の電子顕微鏡写真である。

一方で、有機性廃棄物からの水素回収の可能性を検討するために、豆腐製造工程で生ずるおから、農産廃棄物であるふすまおよび米糠からの水素回収を検討し、水素回収が可能であることを示した<sup>44), 45)</sup>。また、製麺工場排水からの水素回収を検討した結果、グルコースを用いた場合とほぼ同一の水素収率が得られたため、水素回収プロセスが実用化可能であることが示唆された。表-4はおから、ふすま、および米糠からの *Clostridium cadaveris* による水素回収量についての回分実験結果を示している。現在、大部分焼却処理されているこれらの有機性産業廃棄物が水素発酵の対象物として利用可能であることが示唆された。

水素生成は、グルコースを例にすれば理論的には以下のように反応が進行する。



しかし、実際にはグルコースはエネルギー源のみではなく細菌の細胞成分にも利用され、代謝産物として乳酸およびエタノールなども生産されるため、水素の収率は理論値4mol よりは低くなる。グルコース以外の炭素源として酵母エキスを添加すると水素収率は向上するため、むしろ製麺工場排水などのように栄養分が豊富な実排水は、水素回収に有利であると考えられる。

水素は細菌のヒドロゲナーゼを介して生産されるが、この反応は溶存水素濃度に影響されると考えられている。溶存水素センサーで水素濃度を測定した場合、細菌が生産した水素で液相部は短時間で飽和状態になるが、これは水素収率が高くないひとつの原因であると考えられる。当研究室では、英国グラモーガン大学との共同研究を通して、液相に窒素ガスを通気させて溶存水素濃度を低下させると水素収率が大きくなることを見出した<sup>17)</sup>。水素収率は、培養条件の外に物理化学的手法である程度は向上することが明らかになり、この面からの研究を継続している。

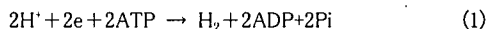
当研究室で使用している水素生成細菌群は、大豆から分離したものであるが、下水汚泥からも水素生産細菌を得ることが可能である。当研究室では、水素生成細菌が芽胞形成細菌であることから下水汚泥に熱処理を施すことで、水素生成細菌を効率良く集積培養することに成功した。

### (3) 嫌気性光合成細菌による水素生産（明条件下における水素生産）

前述の *Clostridium* 属細菌による水素生産では、有機物質の分解からガス体として水素および二酸化炭素を発生するが、液相には有機酸（主に酢酸、酪酸、乳酸）およびアルコール、アセトンなどを生ずる。これらの有機物質を利用してさらに水素を回収するためには、嫌気性光合成細菌の働きが必要になってくる。光合成細菌が有機酸やアルコールを分解して水素を生産すれば、もう一度水素を回収することが可能となる。このような光合成細菌としては紅色非硫黄細菌が知られており、嫌気性明条件下で増殖する際に水素を生産する。

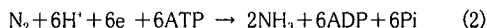
光合成細菌や微細藻類は、その多くが以下のニトロゲナーゼ酵素の反応によって水素生産を行う。

#### ニトロゲナーゼ



これは光合成（光リン酸化）によって生じる還元力によって水素を生産するものであり、このニトロゲナーゼ反応を進めるために必要なエネルギー(ATP)は光から得ている。ニトロゲナーゼは窒素固定を司る酵素で、通常は次式の反応を触媒し、自己の増殖に必要な窒素を獲得する働きを担っている。

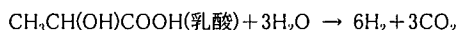
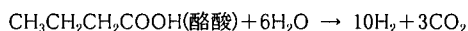
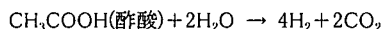
#### ニトロゲナーゼ



従って、ニトロゲナーゼ反応を式(1)の水素生成反応に対して主に行わせるためには、式(2)の窒素固定反応を極力抑制する方策を取る必要がある。

光合成水素生産に関しては、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）による「環境調和型水素製造技術研究開発」プロジェクトにより、その水素生産特性や遺伝情報の詳細が解明された<sup>46)</sup>。また、実用化を目指した「大量培養技術の研究開発」では、実排水の利用を見据えた研究が行われたが、ほとんどの研究が乳酸、リンゴ酸などの単一基質を用い、さらに単一種の細菌を用いて行われたものである。

*Rhodobacter sphaeroides* S株に代表される紅色非硫黄細菌は、酢酸、酪酸および乳酸を利用して、以下の反応式で水素生産を行う。



以上のように、反応式から見ても、紅色非硫黄細菌は高い水素生成能を持っていることは明らかである。しかし、前述のように水素は特異性の低いニトロゲナーゼに

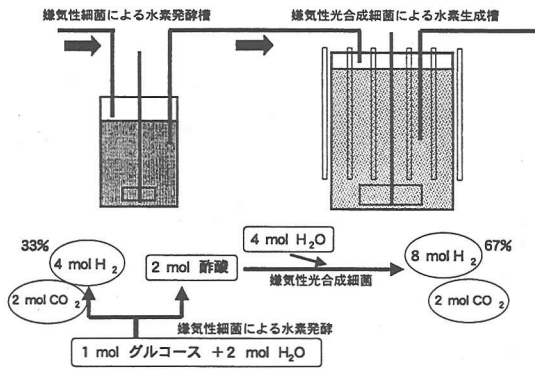


図-9 二相式水素回収システム

より生成されるため、気相部に窒素があると本来の役目である窒素固定を行い水素生産は停止する。また、液相にアンモニアが豊富である場合にはニトロゲナーゼの合成が停止し、結果として水素も生産されなくなるという弱点がある。

実際に有機性廃棄物からの水素生産を行う場合には、廃棄物由来の細菌が混入して純粋培養の光合成細菌が淘汰される危険性があり、このような問題を解決するためには、膜分離などの方法を導入する必要があると考えられる。当研究室では、実用化の目的により、混合培養の光合成細菌を用いて水素の回収を検討し、紅色非硫黄細菌が優占種となって水素を生産する環境・操作条件を探索している。また、液相からの窒素除去に関する研究を併行している。

#### (4) 新しい水素回収プロセス

当研究室では、前段に加水分解・水素発酵段階を進行させて水素を回収する水素発酵槽、後段に光合成細菌を用いて水素回収を行う光合成水素生成槽を設置する二相式水素回収プロセスを検討している。二相式プロセスは過去にも提案されていたが、当研究室では実用化を考慮し、混合培養細菌群を用い、実際の廃棄物からの水素回収を目指している。図-9は、二相式水素生成プロセスを示している。ここでは、グルコースを基質とした場合、1mole のグルコースから、12mole の水素回収が可能である。

有機性廃棄物の性状は様々であり、水素回収に関しては、廃棄物の状態（固形、スラリー、液体）によって前段の反応槽の形状が異なってくる。特に固形物を多く含む場合、繊維質の加水分解段階が重要になってくるであろう。また、前段からの流出水を光合成反応槽に投入する場合には、外部から混入する細菌で光合成反応槽が汚染される恐れがある、このような場合に混合培養の光合

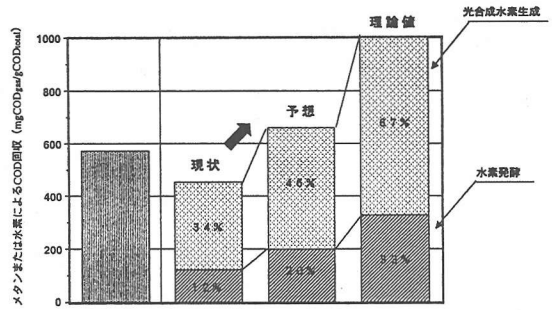


図-10 製麺工場排水からのメタン回収量および水素回収量の比較

成細菌群で紅色非硫黄細菌を優占させることが困難であれば、膜分離装置などにより、他の細菌による汚染を防止する工夫が必要になると考えられる。

図-10は、当研究室で得られた二相嫌気性消化プロセスによるメタン回収量と現在進行中の二相式水素生成プロセスによる水素回収量を COD ベースで比較したものである。これによれば、現段階では嫌気性消化プロセスの方が COD 回収量が大きであるが、燃焼エネルギーベースで比較すると、嫌気性消化プロセス：1890cal/gCOD、水素生成プロセス：1930cal/gCOD の結果が得られ、水素生成プロセスの優位性が示される。

微生物による水素回収効率、メタンの改質による水素回収効率と単純に比較されることが多いが、エネルギー面からのみ比較するのでは十分とは言えない。特に、二相式水素生成プロセスにより水素とともに生産される有価資源である光合成細菌の利用価値やメタンからの改質水素のコストなどに関して正確な比較を行うためには、経済的側面を考慮した総合評価が必要であると考えられる。

#### 7. おわりに

地球環境保全に対する嫌気性消化法の重要性および有機性廃棄物からの新しいエネルギー回収方法としての水素発酵法の技術開発の展望について、著者の研究室における研究成果に基づいて論じさせていただいた。わが国では嫌気性消化法に対して、過去長年にわたる古いイメージが残されているようである。地球環境時代といわれる今日、本法に対する認識を新たにすべき時に至っている。嫌気性消化法が地球環境の保全のために真の役割を果たし得る環境保全技術として発展して行くために、本法の基礎科学および技術開発に関して挑戦にみちた研究課題が山積されている。

## 参考文献

- 1) 環境庁：環境白書各論，平成11年度版，pp.148-152, 1999.
- 2) 建設省都市局下水道部：日本の下水道，p.208, 1999.
- 3) 厚生省生活衛生局水道環境部：日本の廃棄物処理，pp.16-23, 1999.
- 4) 李玉友：東北大学学位論文，1990.
- 5) 油科嘉則，長谷川潤：分離膜複合化嫌気性二相式メタン発酵のプロセス比較に関する研究，水質汚濁研究，Vol. 14, 312-321, 1990.
- 6) 油科嘉則，長谷川潤：嫌気性二相式メンブレリアクターによる大豆蛋白加工排水処理一酸発酵・分離膜複合反応系での可溶性・酸発酵に関する研究，水質汚濁研究，Vol. 14, pp.322-333, 1990.
- 7) 清原雄康，宮原高志，水野修，野池達也，李玉友：高温嫌気性消化法を用いた高濃度下水汚泥の処理特性，土木学会論文集，No.601/VII-8, pp.35-43, 1998.
- 8) 藤島繁樹，宮原高志，水野修，野池達也：脱水汚泥の嫌気性消化に及ぼす固形物濃度の影響，土木学会論文集，No. 662/VII-11, pp.73-80, 1990.
- 9) 金永哲，野池達也：嫌気性消化に及ぼす CO<sub>2</sub>分圧の影響，水環境学会誌，Vol. 19, pp.491-500, 1996.
- 10) 金永哲，野池達也：嫌気性消化に及ぼす CO<sub>2</sub>分圧及び滞留時間の影響：下水道論文集，Vol. 33, pp.147-160, 1996.
- 11) 李玉友，佐々木宏，鳥居久倫，奥野芳男，関廣二，上垣内郁夫：生ごみの高濃度消化における中温と高温の比較，環境工学論文集，Vol. 36, 413-421, 1999.
- 12) Dr. D. Hawks: CREST 講演会資料，2000.
- 13) 日本下水道協会：下水道統計要覧，第54号の3，pp.89-91, 1999.
- 14) Mikami, E., Watanabe, H., Inoue, Y., Haga, K. and Inamori, Y.: Trends of anaerobic treatment in Japan, Proc. of the 8th International Conference on Anaerobic Digestion, Volume 2, pp.293-300, 1997.
- 15) 新エネルギー総合開発機構：高性能分離膜複合メタンガス製造装置の開発，NEDO NEWS, Vol.7, pp.19-28, 1987.
- 16) McCarty, P. L. and McKinney, R. E.: Salt toxicity in anaerobic digestion, J. Water Pollution Control Fed., Vol. 33, pp.399-415, 1961.
- 17) A. F. M. van Velsen: Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia nitrogen concentration, Water Research, Vol. 13, pp.995-999, 1979.
- 18) 藤島繁樹，宮原高志，角田俊司，野池達也：嫌気性消化に及ぼすアンモニア性窒素の影響，土木学会論文集，No.650/VII-15,33-40, 2000.
- 19) 李玉友，佐々木宏，関廣二，上垣内郁夫：有機性廃棄物の高濃度メタン発酵におけるアンモニア阻害の解析，日本水環境学会年會講演集，p.189, 2000.
- 20) 具仁秀，宮原高志，野池達也：嫌気性消化に及ぼす硝酸性窒素の影響，廃棄物学会論文集，Vol. 10, pp.152-159, 1999.
- 21) 具仁秀，宮原高志，野池達也：嫌気性消化法の窒素除去機能に関する研究，投稿中.
- 22) Mizuno, O., Li, Y.Y. and Noike, T.: The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion, Water Research, Vol. 32, pp.1626-1634, 1998.
- 23) Mizuno, O., Takagi, H. and Noike, T.: Biological sulfate removal in the acidogenic bioreactor with an ultrafiltration membrane system, Water Science and Technology, Vol. 38, No.4-5, pp.513-520, 1998.
- 24) Kubler, H. and Rumphorst, M.: Evaluation of processes for treatment of biowaste under the aspects of energy balance and CO<sub>2</sub>-emission. In : The Second International Symposium on Anaerobic Digestion on Solid Wastes, Volume I, pp.405-410, 1999.
- 25) Christiansen, N., Hendriksen, H.V., Javinen, K.T. and Ahning, B.: 1995. Degradation of chlorinated aromatic compounds in UASB reactors., Water Sci. Technol., Vol. 31, pp.249-259, 1995.
- 26) Smatlak, C.R., Gossett, J.M. and Zinder, S.H.: Comparative kinetics of tetrachloroethene and methanogenesis in an anaerobic enrichment culture, Environ. Sci. Tech., Vol. 30, pp.2850-2858, 1996.
- 27) Wu, W.M., Bhatnagar, L. and Zeikus, J.G.: Performance of anaerobic granules for degradation of PCP, Appl. Environ. Microbiol., Vol. 59, pp.389-397, 1993.
- 28) Tiedje, J.M., Quensen, J.F., Cgee-Sanford, J., Schmel, J.P. and Boyed, S.A.: Microbial reductive dechlorination of PCHs, Biodegradation, Vol.4, pp.231-240, 1993.
- 29) Sandor, R.L.: Market-based solutions to climate change (www.envifi.com), 1999.
- 30) Verstraete, W., Doulami, H., Volcke, E., Tavernier, M., Nolle, H. and Roels, J.: The importance of anaerobic digestion for global environmental development, International Aquatic Environment Workshop on CREST, pp.15-20, 2000.
- 31) 宗宮 功，岡田昭彦，金鐘環：回転平膜を用いた前凝集汚泥からの低級脂肪酸の回収，下水道協会誌論文集，Vol. 35, No. 434, pp.131-142, 1998.
- 32) 金鐘環，宗宮 功：間欠オゾン処理による有機酸発酵槽の有機物分解およびセラミック膜ろ過特性改善に関する研究，Vol. 36, No. 437, pp.101-109, 1999.
- 33) 金鐘環，宗宮 功：セラミック膜を用いた凝集汚泥発酵液からの低級脂肪酸の回収，下水道協会誌論文集，Vol. 36, No. 439 pp.129-136, 1999.
- 34) 金鐘環，宗宮 功：有機酸発酵における凝集汚泥中の無機・高分子凝集剤の阻害効果，下水道協会誌論文集，Vol. 36, No. 441, pp.101-109, 1999.
- 35) Yspeet, P. and Buisman, C.: Full-scale biological treatment of ground water contaminated with heavy metals and sulphate, Proceedings in Bioremediation: the TOKYO '94 Workshop (OECD Documents), pp.335-344, Paris, France, 1995.
- 36) 島村修平，関口勇地，大橋昌良，原田秀樹：嫌気性消化と MAP 法の組み合わせによる畜産廃棄物からのエネルギーとリンの回収，日本水環境学会年會講演集，p.188, 2000.
- 37) Eismann, F., Glindemann, D., Bergmann, A. and Kusch, P.: Effects of free phosphine on anaerobic digestion, Water Res., Vol. 31, pp.2771-2774, 1997.
- 38) Gassmann, G. and Glindemann, D.: Phosphane (PH<sub>3</sub>) in the biosphere, Angew. Chem. Int. Edit., Vol. 32, pp.761-763, 1993.
- 39) 野池達也：LCA を用いた下水汚泥処置システムの評価，土木学会環境工学委員会流域管理における下水道のあり方に関する調査小委員会平成11年度報告書，pp.34-41, 1999.
- 39) Benemann, J.: Hydrogen biotechnology: progress and prospects, Nature Biotechnology, 14, 1101-1103, 1996.
- 40) Gray, C.T. and Gest, H.: Biological formation of molecular hydrogen, Science, 148, 86-192, 1965.
- 41) ESPRIT Co., Ltd.: Research report of the explosion of soybean-mealin a silo, ESPRIT Co., Ltd., 1989.
- 42) 沈建権，李玉友，野池達也：嫌気性水素発酵法による有機排水の処理特性，環境工学研究論文集，32, 213-220, 1995.
- 43) Lay, J.J. and Noike, T.: Hydrogen production and degradation of cellulose by anaerobic digested sludge, 土木学会論文集，No.636/VII-13, 97-104, 1999.
- 45) 水野修，大原建史，野池達也：嫌気性細菌による食品加工廃棄物からの水素生成，土木学会論文集，No.573/VII-4, 111-118, 1997.

- 46) 水野修, 大原建史, 新谷真史, 野池達也: 水素発酵における有機性廃棄物の分解特性, 環境工学研究論文集, 36, 423-429, 1999.
- 47) Mizuno, O., Dinsdale, R., Hawkes, F., Hawkes, D. and Noike, T.: Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging, *Bioresource Technology*, 73, 59-65, 2000.
- 48) 新エネルギー・産業技術総合開発機構: 環境調和型水素製造技術研究開発成果報告書, 1999.

(2000.5.8受付)