

学位論文題名

有機鉄触媒による有機廃棄物の熱処理法に関する研究

学位論文内容の要旨

日本では、廃棄物の約半数が有機廃棄物 (ROW) として占められているが、大部分が廃棄されているのが現状である。ROW を効率的かつ安定な形で土壌有機物として土壌へ還元し、それを土質の改善、農業生産の向上、そして生態系の修復へ利用する技術が、持続的な循環型社会の構築、すなわち、環境負荷の低減や持続可能な農林業を行う上で必要である。食品加工業や畜産業から排出される ROW の主要なリサイクル法として、堆肥化処理が挙げられるが、熟成に半年から 1 年と長期間を要するとともにその熟成度は環境条件に大きく左右されること、そして嫌気発酵 (還元経路) を伴うため熟成期間中 CH_4 や N_2O などの温暖化係数の高いガスが放出される問題点が指摘されてきた。また、堆肥のように土に還すことを目的とする場合、ROW に含まれる有機成分を安定な高分子化合物である腐植物質へ変換することが必要である。腐植物質の生成の度合いを示す指標として腐植化度が知られており、ROW を腐植化度の高い腐植物質を含む堆肥様物質 (CLM) へ効率的に変換する技術が必要である。これらの問題点やニーズに基づき、本研究ではガス成分として CO_2 の生成が主である酸化反応系として有機鉄触媒を用いた熱処理法について検討を行い、ROW を腐植化度の高い腐植様酸 (HLA) を含む良質な堆肥様物質 (CLM) へ 8 日間という短時間で変換できる新しい手法の開発をした。さらに、熱処理生成物である CLM は、堆肥と同様に農業資材として土壌に還すことが目的であるが、その安全性に関して植物 (オオムギ) の生育試験を行い検討し、CLM からの水抽出物 (WEOM) はオオムギの生長を阻害しないことを明らかにした。以下に、各章の概要を示す。

第 1 章では、これまで行われてきた ROW の処理・リサイクル技術の問題点を指摘するとともに本研究の必要性と目的を述べた。また、ROW の処理生成物の評価の指標として用いた処理生成物 CLM に含まれる HLA とその腐植化度の概念に関する説明を行った。さらに、ROW のモデルとして米ぬかを用いた根拠として、難分解性であるため処理条件の最適化を図る上で結果の相違が出やすい点、および食品残渣などとは異なり組成が均一で保存中の変質が起こりにくい点を述べた。

第 2 章では、米ぬかから腐植化度の高い HLA を含む CLM を生成することを目的として、熱処理条件と添加剤に関して最適化検討を行った。短期間処理 (170°C 1 日) と中期間処理 (60°C 1 日 170°C 1 日) 後の CLM から抽出された HLA には多量の脂質成分が含まれており、実際の土壌に適用できるレベルには至らなかった。このような HLA は、より高い H/C モル比と C/N モル比、および、より低い O/C 比を有する傾向があり、これは、不飽和炭化水素、窒素-、酸素-含有官能基の含有率が低く腐植化度も低いことを意味している。米ぬかには難分解性の不飽和脂肪酸だけではなく HLA の前駆体となりうる糖類、ペプチド・アミノ酸類、そしてフェノール類が含まれており、

これらの分解と縮重合反応を促進させる上で、60℃ 5日間での恒温処理と170℃ 3日間の熱処理による組み合わせが、高い不飽和炭化水素と窒素-、酸素-含有官能基の含有率を有する腐植化度の高いHLAを含む安定なCLMを得るための最適条件であることを明らかにした。さらに、米ぬか中に多量に存在する不飽和脂肪酸を分解し、粘ちょう性が無い良質なCLMを得る上で、有機鉄触媒と増量剤として赤玉土を組み合わせることが有用であることを見いだした。

第3章では、ROWの初期C/N比が生成物に及ぼす影響について検討を行い、初期C/N比の最適化を図った。HLAの腐植化度はHLAの窒素含有量の増加に伴い多くなるが、ROWの初期C/N比の減少に伴い腐植化度も増加するわけではなく、最適な初期C/N比が存在することを明らかにした。本研究では、米ぬかとカゼイン混合物で初期C/N比を10, 15, 20に調整し検討を行ったが、初期C/N比が15のときにCLM中のHLAの腐植化度は最大となった。初期C/N比が高ければ(C/N 20)、原料中の窒素分が少ないので生成物HLA中の窒素も少なくなり腐植化度が低くなることが考えられる。一方、C/N比が低い条件(C/N 10)では脂質に富むカゼインが多く存在し、ペプチド結合の加水分解などの反応が顕著となり、腐植化度の増加に関与する窒素の求核付加反応と競合するため、結果としてHLA中の窒素量が減少し腐植化度も低くなったと考えた。

第4章では、食品加工工場やレストランなどから日々排出される食品残渣をその場で処理するという観点から、初期原料を連続添加して短時間(170℃ 8時間)の熱処理を繰り返した場合において、CLM中のHLAに対する腐植化度に及ぼす初期原料の組成に関する影響を検討した。初期原料(種材)として、有機鉄触媒だけではなく赤玉土が共存していれば、それにROW(米ぬか)を逐次追加して行っても、バッチシステムを用いて調製した比較試料に比べて、より多くの不飽和炭素および酸素・窒素含有化合物を含んでおり、十分な不飽和炭素、酸素、窒素化合物を含有した腐植化度の高いHLAが含まれているCLMを生成できることを明らかにした。ゆえに、本手法が日々排出されるROWの連続処理に対しても有用であることが示された。

第5章では、有機鉄触媒を用いた熱処理法によって調製したCLMが植物に対して安全であるか否かの調査を行った。CLMからの水抽出物WEOMを用いてオオムギの発芽・初期成長段階に及ぼす影響を観察した。オオムギに対する発芽率、初期生育における茎長、根伸長、湿重量などの成長指標は、WEOMの共存により減少することはなかった。また、茎部におけるLOX活性や過酸化脂質のような有害物質に対するストレスの指標は、WEOMの添加によって変化することがなかった。しかし、根部ではWEOMの共存によるLOX活性と過酸化脂質量の減少から、WEOMの共存はオオムギ根部の発芽期成長に対するストレス軽減に有益であることが示唆された。以上の結果は、WEOMの植物への影響を調査するにあたり、植物の長さや湿重量だけでなくLOX活性や脂質過酸化量も有用な指標となりうることを示している。ゆえに、熱分解生成物であるCLMは、植物に対する成長阻害にかかわらないと考えられ、安全な農業資材として利用できることが示された。

以上の結果は、本研究で開発した手法が、効率的かつ安全なROWのリサイクル法として有用であることを結論づけるものである。

学位論文審査の要旨

主 査	准教授	福 嶋 正 巳
副 査	教 授	廣 吉 直 樹
副 査	教 授	五十嵐 敏 文
副 査	准教授	東 條 安 匡

学 位 論 文 題 名

有機鉄触媒による有機廃棄物の熱処理法に関する研究

我が国では、廃棄物の約半数が有機廃棄物 (ROW) として占められているが、大部分が廃棄されているのが現状である。ROW を効率的かつ安定な形で土壌有機物として土壌へ還元し、それを土質の改善、農業生産の向上、そして生態系の修復へ利用する技術が、持続的な循環型社会の構築、すなわち、環境負荷の低減や持続可能な農林業を行う上で必要である。食品加工業や畜産業から排出される ROW の主要なリサイクル手法として、堆肥化が挙げられるが、熟成に半年から 1 年と長期間を要するとともにその熟成度は環境条件に大きく左右されること、熟成期間中 CH_4 や N_2O などの温暖化係数の高いガスが放出される問題点が指摘されてきた。堆肥のように土に還すことを目的とする場合、ROW に含まれる有機成分が安定な高分子化合物である腐植酸に変換されることが必要であり、その生成の度合いを示す指標として腐植化度が知られている。本研究では、ROW を短時間で腐植化度が高い腐植酸を含む良質な堆肥様物質 (CLM) へ変換することを目的として、有機鉄触媒を用いた ROW の熱処理法について検討した。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では、米ぬかから腐植化度の高い腐植酸を含む CLM を生成することを目的として、熱処理条件と添加剤に関して最適化検討を行った。短期間処理 (170 °C 1 日) と中期間処理 (60 °C 1 日 170 °C 1 日) 後の CLM から抽出された腐植酸には多量の不飽和脂肪酸が含まれており、実際の土壌に適用できるレベルには至らなかった。米ぬか中で腐植酸の前駆体となりうる糖類、ペプチド・アミノ酸類、そしてフェノール類に対する分解と縮重合反応を促進させる上で、60 °C 5 日間での恒温処理と 170 °C 3 日間の熱処理による組み合わせが、高い不飽和炭化水素と窒素、酸素含有官能基の含有率を有する腐植化度の高い腐植酸を含む CLM を得るための最適条件であることを明らかにした。さらに、米ぬか中に多量に存在する不飽和脂肪酸を分解し、粘ちょう性が無い良質な CLM を得る上で、有機鉄触媒と赤玉土を組み合わせることが有用であることを見いだした。

第3章では、ROWの初期C/N比が生成物の腐植化度に及ぼす影響について検討を行い、初期C/N比の最適化を図った。本研究では、米ぬかとカゼインの混合物で初期C/N比を10、15、20に調整し検討を行ったが、初期C/N比が15のときにCLM中の腐植酸の腐植化度は最大となった。初期C/N比が高ければ(C/N20)、原料中の窒素分が少ないので腐植酸中の窒素も少なくなり腐植化度が低くなることが考えられる。一方、C/N比が低い条件(C/N10)では脂質に富むカゼインが多く存在し、ペプチド結合の加水分解などの反応が顕著となり、腐植化度の増加に關与する窒素の求核付加反応と競合するため、結果として腐植酸中の窒素量が減少し腐植化度も低くなったと考えた。

第4章では、食品加工工場やレストランなどから日々排出される食品残渣をその場で処理するという観点から、初期原料を逐次添加して短時間(170℃ 8時間)の熱処理を繰り返した場合において、CLM中の腐植酸に対する腐植化度に及ぼす初期原料組成の影響を検討した。初期原料(種材)として、有機鉄触媒だけではなく赤玉土が共存していれば、それにROW(米ぬか)を逐次追加して行っても、腐植化度の高い腐植酸が含まれているCLMを生成することができた。

第5章では、有機鉄触媒を用いた熱処理法によって調製したCLMが植物に対して安全であるか否かの調査を行った。CLMからの水抽出物を用いてオオムギの発芽・初期成長段階に及ぼす影響を観察した。オオムギに対する発芽率、初期生育における茎長、根伸長、湿重量などの成長指標は、水抽出物の共存により減少することはなかった。また、根部におけるLOX活性や過酸化脂質のような有害物質に対するストレスの指標は、水抽出物の添加によって減少したことから、オオムギ根部の発芽期成長に対するストレス軽減に有益であることが示唆された。

第6章は結論であり、本研究で得られた主な知見を総括している。

これを要するに著者は、有機鉄触媒と赤玉土を用いることにより、有機廃棄物を腐植化度の高い腐植酸を含んだ堆肥様物質へ効率的に変換する新しい処理法を開発した。さらに、堆肥様物質に対する安全性を評価するため植物の栽培試験を行い、堆肥様物質による成長阻害は無く根部では酸化ストレスが軽減することから、本法が効率的で安全な有機廃棄物の処理法であることを見出し、環境資源工学および環境化学の発展に寄与するところ大なるものである。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。