【解説】

リン資源のバイオリサイクル

大竹久夫

リン資源枯渇の危機が忍び寄っている。リン資源が枯渇すれば、食糧はもとよりバイオマスもバイオ燃料も生産できなくなる。わが国はリン鉱石をまったく産出せず、国内で消費するリンの全量を輸入に頼っている。しかし、リン鉱石の枯渇と産出国によるリン資源の囲い込みは、わが国が海外からリン資源を確保することを年々難しくしている。もし十分なリン資源が確保できなくなれば、農業はもとより電子部品製造、金属表面加工、化学や食品工業などの広範な産業分野にも、深刻な影響が及ぶことだろう。このような事態に対処するためには、国内の未利用リン資源からリンを回収し再利用するシステムを早急に確立する必要がある。

リン資源枯渇の危機が忍び寄っている^(1,2)。筆者は、リン資源枯渇の問題に正面から取り組むことにより、人類の危機を救いたいと本気で考えている。米国のSF作家であり生化学者でもあるアイザック・アシモフが、“Life’s Bottleneck”と題するエッセイの中で、「リンがやがて地球の生物量を制限する」と予言したのは、今から50年も前のことである。最近にも、*Nature* 誌や *Scientific American* 誌などにリン資源の枯渇を懸念する論文が相次いで発表されている^(1,2)。しかし、迫りくるリン資源枯渇の危機を知る人はまだ少なく、国は無策で無防

備である。平成20年12月、この事態に危惧を抱いた産学官の関係者が一堂に集まり、リン資源リサイクル推進協議会が設立された。本協議会は、行政の縦割りや民間企業間の壁を乗り越え、リン資源のリサイクル事業を世界に先駆け実現することをミッションとしている。本協議会の設立後、NEDO（（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構）による“未利用資源からのリン、カリウムの省エネルギー型回収技術開発”先導調査研究が実施されたり、多くの専門誌でリン資源回収と再利用に関する特集が組まれるなど、俄かにリン資源のリサイクル事業への関心が高まってきた。

今、わが国におけるリン資源のリサイクルへの取り組みは、廃棄物を処理・加工・再利用する静脈産業においても新たなビジネスモデルを生み出そうとしている。未利用リン資源からの回収と再利用のコストを、静脈産業や環境ビジネスとの組み合わせの中でとらえようとするわが国の取組みは、間違いなく世界に先行している。そのアイデア豊かで迫力のある取組みを目の当たりにしていると、この分野もまた日本が世界に貢献できる重要な環境産業の一つに発展するのではないかとの思いを強くする。本稿では、リン資源のバイオリサイクルを巡る最近の動向について解説したい。

Biorecycle of Phosphorus Resource
Hisao OHTAKE, 大阪大学大学院工学研究科

迫りくるリン資源枯渇の危機

リンは、すべての生物にとって欠くことのできない“いのちの元素”である。リンがなければ食糧はもとより、再生可能資源と喧伝されるバイオマスも、低炭素型社会への貢献が期待されるバイオ燃料も生産できない。バイオマスが再生可能資源であるとの主張は、リンがいつでも豊富に入手できることを前提としている。非可食バイオマスを使えば食糧問題には影響しないとの説明も、リンの資源問題から見ると説得力がない。たとえば、アフリカ大陸は天然リン鉱石の最大産地であるにもかかわらず、そこで採掘されたリン資源のわずか7%程度しか大陸内には供給されていない⁽³⁾。非可食バイオマスの生産のために、食糧生産用のリン肥料が不足するのであれば、非可食バイオマスを使う意味の大半は失われる。

リンはまた、金属の表面処理剤、触媒や化成品、食品添加物などの原料としても、広範な工業分野で大量に使用されている。たとえば、自動車車体など高度な防錆性が要求される鋼板表面の塗装下地にはリン酸亜鉛処理液が広く使われている。液晶製造工程においても、アルミ配線パターンの作製のために濃厚なリン酸液がエッチング剤として使われている。リン資源の枯渇により工業用リン酸の入手が困難になれば、電子部品製造、金属表面加工、化学や食品工業などの産業分野にも深刻な影響が及ぶことは避けられない。

天然資源としてのリン鉱石が米国のサウスカロライナで発見されたのは、今から約150年前の1868年のことである⁽⁴⁾。その後の推移を見てみると、世界のリン鉱石の採掘量は1900年以降の100年間で約50倍も増加していることがわかる(図1)。米国のリン鉱石統計⁽⁵⁾によれば、リン鉱石の価格も1973年には6米ドル/トン程度であったものが、2007年には50米ドル/トンまで8倍以上も上昇している。さらに、2008年には世界のリン鉱石市場価格が高騰し、国の内外で大騒ぎしたのも記憶に新しい。最近の予測によれば、世界のリン需要が2050年までに50~100%増加する一方で、リン鉱石の採掘量は2040年頃に頭打ちとなり、その後減少するようである⁽³⁾。世界のリン鉱石の耐用年数(埋蔵量/採掘量)も約50~100年程度といわれており、品質の良いリン鉱石はすでに地球的規模で枯渇を始めている。もちろん、こうした予測の精度には疑問もある。しかし、石油の枯渇を表わす“peak oil”に続いて、“peak phosphate”という言葉が世界で使われ始めたことは、リン資源の枯渇が地球規模での資源問題になりつつあることを如実に物語っている^(1,2)。

図1 ■ 世界のリン鉱石年間採掘量およびリン鉱石価格の経年変化⁽⁵⁾

地球規模でのリン資源の枯渇は、資源小国であるわが国にとくに深刻な影響を及ぼす可能性がある。わが国はリン鉱石をまったく産出せず、国内で消費されるリンの全量を海外からの輸入に頼っている。しかし、リン鉱石の枯渇と産出国による資源の囲い込みにより、わが国にとってリン資源の確保は年々難しくなっている。もし必要量のリン資源が確保できなくなれば、わが国は食料自給率の向上どころか、農業そのものができなくなる。また、その影響は電子部品製造、金属表面加工、化学や食品工業などの工業分野にも及ぶことは避けられない。このような事態に対処するためには、国内で使用したリンを回収再利用できる技術を開発するとともに、潜在的な未利用リン資源量の推定や回収利用にかかるコストについても、余裕のあるうちに十分な検討をしておく必要がある。

未利用リン資源はどこにあるか

リンは地球上どこにでも存在するから、いざとなれば富栄養化した湖沼の水や深海底の堆積物などから集めればよいと、楽天的に考えている人は意外に多い。リンはまた、石油のように燃えてなくなることもないから、リン資源が枯渇するという話も一般の人にはわかりにくい。リン資源の消費とは、何億年もの長い年月をかけて

自然が鉱石にまで濃縮したリンを人間が環境中に分散させることであり、熱力学的に言えばエントロピーを増大させる行為である。一度増大したエントロピーを再び減少させるには、多大なエネルギーが必要となる。たとえば、リン濃度 0.5 mg/l の富栄養化した湖水から 5 万トンのリンを回収するには、1,000 億トンもの湖水を処理する必要がある。5 万トンのリンはわが国の年間リン消費量の約 7% に過ぎず、1,000 億トンの湖水ともなると、わが国の年間下水処理量の約 10 倍である。リンを回収するために下水処理量の約 10 倍もの湖水を処理するなどありえようか？

富栄養化した湖の底泥には乾燥重量比で 0.1~0.3% 程度のリンが存在する。しかし、これもとても資源にはなるまい。底質のヘドロを汲み上げ陸上に搬送し脱水乾燥するだけでも、莫大な費用とエネルギーを消費する。たとえば、ヘドロ 1 m³ 当たりの浚渫費を 5,000 円とした場合、水分含有率を 90% とすると、リン 1 kg の回収費は浚渫費だけでも 5 万円になる。現在、天然リン鉱石の輸入価格がリン 1 kg 当たり約 500 円であるから、これだけで 100 倍も高い。さらに言えば、天然リン鉱石の 50~100 分の 1 しかリンを含まない不純物だらけのヘドロからリンを分離回収することは、技術的に甚だ困難であり、あまり現実的な話ではない。ましてや、日本周辺の深海底からリンをかき集めるとなると、膨大なエネルギーを消費するばかりか大量の二酸化炭素を発生させることになりかねない。1 kg 当たり 50 円程度の肥料を製造するのに、原料費がそれを上回るようであれば、肥料会社も農家も経営が成り立たない。資源問題はコストを抜きに語ることができないことを肝に銘じなければならない。

一方、都市下水には 5~10 mg/l 程度の比較的高濃度のリンが含まれている。フランスのビクトル・ユーゴーの小説『レ・ミゼラブル』の中に、下水からのリン回収を示唆するくだりがある。少しだけ引用すると、「大都市は排泄物を作るのに最も偉大なものである。都市を用いて平野を肥やすならば、確かに成功をもたらすだろう。(途中略) われわれの出す肥料は黄金である。この肥料の黄金を人はどうしているか？ 深淵のうちに掃きすてているのである。」⁽⁶⁾。松八重らの試算⁽⁷⁾によれば、年間約 5 万トンのリンが都市下水に放出され、そのうち約 4 万トンが下水処理場で余剰汚泥に濃縮されている。ユーゴーの言葉を借りれば、下水中のリンは平野を肥やす黄金であり、下水処理場では待っていれば黄金が向こうからやってくる。下水からリンを回収すれば、莫大な費用をかけて世界の彼方此方にリンを集めに行かなくても、わ

が国のリン鉱石輸入量の約 40% が賄える可能性がある。

鉄鋼分野には年間約 9 万トンのリンが国外から持ち込まれている⁽⁷⁾。これは、輸入される鉄鉱石に 0.05% 程度のリンが含まれているためであるが、そのほとんどが製鋼工程で発生するスラグに濃縮される。製鋼工程で徹底的に脱リンが行なわれないと、鉄鋼が低温で脆くなる。タイタニック号が氷山に衝突して船体が破断したのも、当時の鉄鋼精錬技術ではリンなどの不純物を十分に除去できず、残存したリンが低温脆性破壊の原因の一つになったためとの報告もある⁽⁸⁾。スラグ中ではリンと鉄が異なる相に存在しており、リンに富んだ相はリン鉱石とほぼ同等の結晶相になっている。したがって、強磁場を利用することにより、冷却後に破碎したスラグから両者を磁氣的に分離して、リンを資源として回収できる可能性がある⁽⁷⁾。

畜産廃棄物中のリンの多くは堆肥化によりそのまま肥料への利用がなされているが、鶏糞焼却灰は未利用リン資源として注目されている。とくに水分含有率の低い鶏糞は自燃可能であり、ボイラー燃料の一部として利用できるばかりか、焼却灰にはリン、カリや石灰などが豊富に含まれ良質な肥料原料になる。重金属類もほとんど含まれていないので、リンを不純物が少ない状態で回収することも可能である。その他、液晶や半導体工場の基板処理廃液やアミノ酸製造工場などの発酵廃液もリンを多く含んでおり、そこからリンを回収する試みもなされている。化成品製造工場ではリン系触媒が使われており、廃液に凝集剤を添加するなどしてリンの除去がなされている。廃油などにリンが含まれる場合は、焼却後に焼却灰からリンを回収し再利用することができる。

わが国の農耕地土壌には比較的高い濃度のリンが蓄積している。とくに園芸用ハウスや樹園地などではリンの蓄積が進んでおり、リン肥料の施用量を減らすための省リン技術の開発も奨励されている。リンが過剰に存在する土壌から、リン溶解性微生物を用いて不活性リンを溶解し、植物が利用しやすくする研究も数多くなされている。筆者らも不溶性のリン酸アルミニウムを溶解する微生物を土壌から分離したが、リン溶解性微生物を農地で実際に利用するには多くの困難があり、基礎研究の成果が実用化に至った例はまだほとんどない。また、リンを過剰に含む土壌からのリン回収も考えられるが、わが国の農耕地土壌がリンを蓄積しているのは長い年月にわたる土壌改良の成果であり、わが国の酸性火山灰土壌に吸着されたリンを回収しても、土壌のリン吸着能力を再生することになりかねないので注意が必要である。

驚異的な微生物のリン濃縮能力

都市下水が比較的高濃度のリンを含むといっても、これを資源とするには天然リン鉱石のレベルである乾燥重量比約 13% まで濃縮する必要がある。微生物にはリンを取り込んでポリリン酸を合成し、細胞内にリンを 10 万倍以上も濃縮するものが知られている⁽⁹⁾。微生物のポリリン酸蓄積機能は、人間が分散させたリンを再び資源にまで濃縮するために利用できるもので、その原理について少し説明しておきたい⁽¹⁰⁾。

もともとリンは自然界において不足しがちであり、微生物にはリン飢餓に対処するための様々な分子機構が存在している（図 2）。微生物はリン飢餓に晒されると、リン酸に親和性の高いリン酸特異的輸送系を発現して、周囲にわずかでも残存するリン酸をかき集めようとする。かき集めようとしても周囲にリン酸がなければ、比較的分解しやすい有機リン酸エステルの加水分解酵素を誘導し、有機リン酸エステルからリン酸を切り離して利用する。有機リン酸エステルも利用できない状況では、切断することが難しい C-P 結合をもつ有機ホスホン酸を分解し、生成する亜リン酸を酸化してリン酸を得ようとする。

一方、リン飢餓に備えるために微生物は、リン酸がまだ利用できる間に余分のリン酸をポリリン酸として細胞内に貯えることができる。リン飢餓に陥ったときには、ポリリン酸を加水分解すればリン酸を得ることができる。多くの細菌にはポリリン酸合成酵素が存在し、ATP からリン酸基が転移してポリリン酸の鎖長が伸びる。筆者らが、大腸菌のポリリン酸合成酵素遺伝子をリン酸特

異的輸送系をコードする遺伝子とともに多コピーベクターに組み入れ大腸菌で高発現させたところ、細胞内に多量のポリリン酸が蓄積した⁽¹⁰⁾。この大腸菌のリン含有率は乾燥細胞重量の約 16% にも達し、良質のリン鉱石のリン含有率約 13% をも凌ぐ値であった。微生物のポリリン酸蓄積機能を活用すれば、人間活動により分散したリンを濃縮し再資源化できる可能性がある。

下水汚泥からのリン回収

微生物のリン濃縮能力を活用するとしても、都市下水からリンを回収するためにわざわざ微生物を培養したのでは、コストがかかり過ぎてとても採算は合わない。下水処理場においては、活性汚泥微生物により有機性排水の処理が行なわれ、同時にリンも除去されて余剰汚泥中に濃縮されている。大きな処理場ともなると、活性汚泥微生物を働かせるために必要な電気代だけでも、年に億単位の経費がかかっている。下水処理場がある限り、下水からのリン濃縮には余分な経費はかからない。一方、筆者らはポリリン酸を蓄積した微生物を 70℃ で短時間加熱すると、ポリリン酸が効率よく細胞から取り出せることを見つけた⁽¹¹⁾。電子顕微鏡観察によれば、70℃ で短時間加熱した微生物の細胞表層には、細胞から内容物が噴出してできたと思われる小さな突起物が数多く認められた（図 3）。細胞内に蓄えられたポリリン酸は、この小さな噴火口から細胞外に放出されるものと思われる。この方法を下水余剰汚泥に適用したところ、汚泥中のポリリン酸のほぼ全量が水中に放出された。加熱するだけでこれほど効率よくポリリン酸が下水汚泥から取り出せる

図 2 ■ 大腸菌のリン飢餓に対処するための分子機構

とは、誰も予想だにしていなかった。加熱して溶出させたポリリン酸をカルシウム添加により沈殿させると、人工的にリン鉱石ができあがる。筆者らは、これをバイオリン鉱石と命名した。

下水処理場の余剰汚泥にはリンが乾燥重量当たり約2～3%含まれており、しかもまとまって毎日得られることが重要である。しかし、下水汚泥そのままでは商品価値のある肥料にはなり得ず、発酵処理するなどしてコンポスト化しても、リン含有率の低い土壌改良材程度にしかない。やはりリンは分離回収して、天然リン鉱石の代替物として肥料などの原料に利用すべきである。下水処理場にはリン回収に適した工程が幾つもあり、各

図3 ■ 70℃ で加熱処理した大腸菌の電顕写真

工程に対応したリン回収技術が開発されている(図4)。下水処理場の汚泥処理プロセスは多様であるから、対象となる処理施設や運転方法に適した技術を選定することができる。なお、リン回収において最も重要なことは、回収リンの品質である。どんなにリンを効率良く回収できても、品質が再利用に適さなければ、引き取り手が見つからず廃棄物になりかねない。

言うまでもなく、回収リンの製造コストは天然リン鉱石として輸入されるリンの価格を大幅に上回ることはできない。下水汚泥を加熱して得られるバイオリン鉱石の製造コストは、熱源に下水処理場内の排熱や消化ガスが利用できたとしても、天然リン鉱石の輸入価格の約2倍程度かかる。しかし、良質の天然リン鉱石の埋蔵量には限りがあり、数年前には天然リン鉱石の輸入価格とバイオリン鉱石の製造コストとの差が約10倍もあったことを考えれば、コストの問題は意外に早く解決するかもしれない。

リン資源の回収コストを低減するためには、リンの回収がもたらす副次的効果をうまく利用する必要がある。たとえば、リン回収を行えば湖沼や内湾の富栄養化の防止に貢献できる。下水処理場では、リン回収により配管の閉塞障害や汚泥焼却炉の損傷などを低減できる効果も期待できる。中でも、静脈産業への波及効果は最も重要であろう。セメント製造プロセスでは、可燃性廃棄物である有機汚泥をセメント原料の一部として受け入れている。また、下水処理場で余剰汚泥を焼却処分した後の焼却灰や火力発電所などから出る石炭灰なども、セメント原料の一部として受け入れている。セメント製造は、わが国における重要な静脈産業の一つである。前述した

図4 ■ 下水余剰汚泥と二次処理水からリンを回収することのできる工程と回収技術

HAP: カルシウムアパタイト,
MAP: リン酸マグネシウムアンモニウム

製鋼の場合と同様に、セメント製造においてもリンは最も有害な不純物の一つである。リンを多く含んだセメントは固まりにくく、コンクリート建造物の強度を低下させる。公共事業削減のあおりを受けてセメントの需要が減る一方で、可燃性廃棄物の受け入れ量は減っておらず、結果としてセメント原料に占める可燃性廃棄物の割合が増加している。可燃性廃棄物の中でも量の多い下水汚泥はリンを多く含んでおり、そのまま受け入れるとセメントのリン含有率が上がってしまう。セメント業界がリンを含んだ下水汚泥の受け入れをストップしてしまうと、静脈産業が回らなくなってしまう。同様に、炭化汚泥などのバイオマス燃料を火力発電所などで使用した場合にも、焼却灰にリンが多く含まれるとセメント原料として引き取ってもらえず、昔のように埋め立て処分もできないので、焼却灰の行き場がなくなる。下水汚泥からリンを引き抜くことは、セメント製造のような静脈産業においても、大きなメリットが期待できる。

リン資源リサイクルの課題

リン資源のリサイクルは技術的に実現性が高く、大きな社会的貢献が期待できる事業分野である。しかし、リン資源のリサイクルには様々な産業・社会分野が関係しており、産学官が一体となって取り組むことが求められている。とくに次のような課題については、戦略的かつ総合的に取り組む必要がある。

①都市下水などに年間約5万トンのリンが排出されている。都市下水やし尿などに含まれるリンを資源として回収する事業を全国的規模で推進する必要がある。そのためには、経済的動機付けもさることながら、国がリン資源回収事業の社会的意義を喧伝するとともに、リン回収に取り組む自治体や事業者を積極的に支援する必要がある。

②回収されたリンは再利用されてはじめて価値を生む。しかし、品質によってはせっかく回収しても再利用できないことがある。事業者間でよく意見交換をして、再利用の目的に適う回収技術と回収リンの品質に合わせた利用技術を開発する必要がある。

③リン資源を無駄なく利用するため、省リン技術の開発に取り組む必要がある。農業分野においては、肥料リンの利用効率を高めるとともに過剰なリン肥料の施用を避ける必要がある。工業分野においても、原料リンの利用効率を高めるとともに代替物利用の可能性についても検討する必要がある。

④年間約9万トンのリンが製鋼スラグとして排出され

ている。製鋼スラグからリンを分離し回収する技術を開発する必要がある。製鋼スラグからリンを除去できれば、脱リンした製鋼スラグを製鋼工程に戻すことも期待できる。

⑤化学工業分野に流れ込むリン量は年間約30万トンある。その大半はリン肥料の原料として使われるが、約5万トンは工業用原料として使われている。化学工業プロセスなどで排出される含リン廃棄物からリンを資源として回収できる技術を開発する必要がある。これらの廃棄物は比較的高濃度のリンを含み、収集もしやすいと考えられるが、詳しいことはほとんど明らかにされていない。

⑥画期的な工業用リン酸および黄リン製造技術を開発する必要がある。工業用リン酸製造プロセスは、高品質のリン鉱石が豊富に入手できた時代に開発されて以降、あまり大きな改良がなされていない。このため、品質が低下したリン鉱石や代替原料として回収リンを使用することにうまく対応できない。また、工業用に需要が多い黄リンについては、製造プロセスの安全管理が難しいなどの問題もあり、国内での生産はまったく行われていない。安全で低コストな黄リン製造プロセスの開発を検討する必要がある。

おわりに

21世紀に人類が直面している環境、食糧、エネルギーや資源問題などの解決は、基礎研究から応用研究へと縦方向に展開した20世紀の科学技術とは異なり、異分野の壁を越えた横方向への展開を求めている。以前、筆者がバイオ分野のある学会でリン資源リサイクルについて講演をしたとき、「その研究はバイオではありませんね」とのコメントを頂戴したことがある。筆者も十数年前には、微生物のリン酸走化性やポリリン酸の蓄積機構に関心があり、バイオの研究に取り組んでいたつもりである。しかし、リン資源枯渇の問題に正面から取り組もうとすると、バイオだけではとても歯が立たない。“Phosphate-based Economy”の重要性が叫ばれる今⁽¹⁾、バイオであるかどうかはもはや問題ではない。

筆者が会長を務めているリン資源リサイクル推進協議会では、リン資源枯渇の危機を喧伝することを重要な活動として位置づけている。貴重なリン資源が枯渇しつつあることを知る人が増えれば、リン資源のリサイクルを求める声はもっと大きくなる。国連においても、リン資源枯渇の問題がいよいよ議題に取り上げられると聞く⁽¹⁾。本稿が、リン資源枯渇の問題とリサイクルの重要

性について，より多くの人々に知っていただくための一助となれば幸いである。

文献

- 1) N. Gilbert : *Nature*, **461**, 716 (2009).
- 2) D. A. Vaccari : 日経サイエンス, 9月号, 88 (2009).
- 3) D. Cordell, J. Drangert & S. White : *Global Environ. Change*, **19**, 292 (2009).
- 4) 高橋英一 : “肥料になった鉱物の物語”, 研成社, 2004.
- 5) D. A. Buckingham & S. W. Jasinski : Phosphate rock statistics, 1900–2007. <http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/phosphate.pdf>
- 6) V. M. ユゴー : “レ・ミゼラブル (4)”, 豊島与志雄訳, 岩波文庫.
- 7) 松八重一代, 久保裕也, 大竹久夫, 長坂徹也 : 社会技術研究論文集, **5**, 106 (2008).
- 8) K. Felkins, H. P. Leighly, Jr. & A. Jankovic : *J. Metals*, **50**, 12 (1998).
- 9) R. Hirota, A. Kuroda, J. Kato & H. Ohtake : *J. Biosci. Bioeng.*, doi : 10.1016/j.jbiosc.2009.10.018
- 10) 大竹久夫 : バイオサイエンスとインダストリー, **67**, 54 (2009).
- 11) A. Kuroda, N. Takiguchi, T. Gotanda, K. Nomura, J. Kato, T. Ikeda & H. Ohtake : *Biotechnol. Bioeng.*, **78**, 333 (2002).