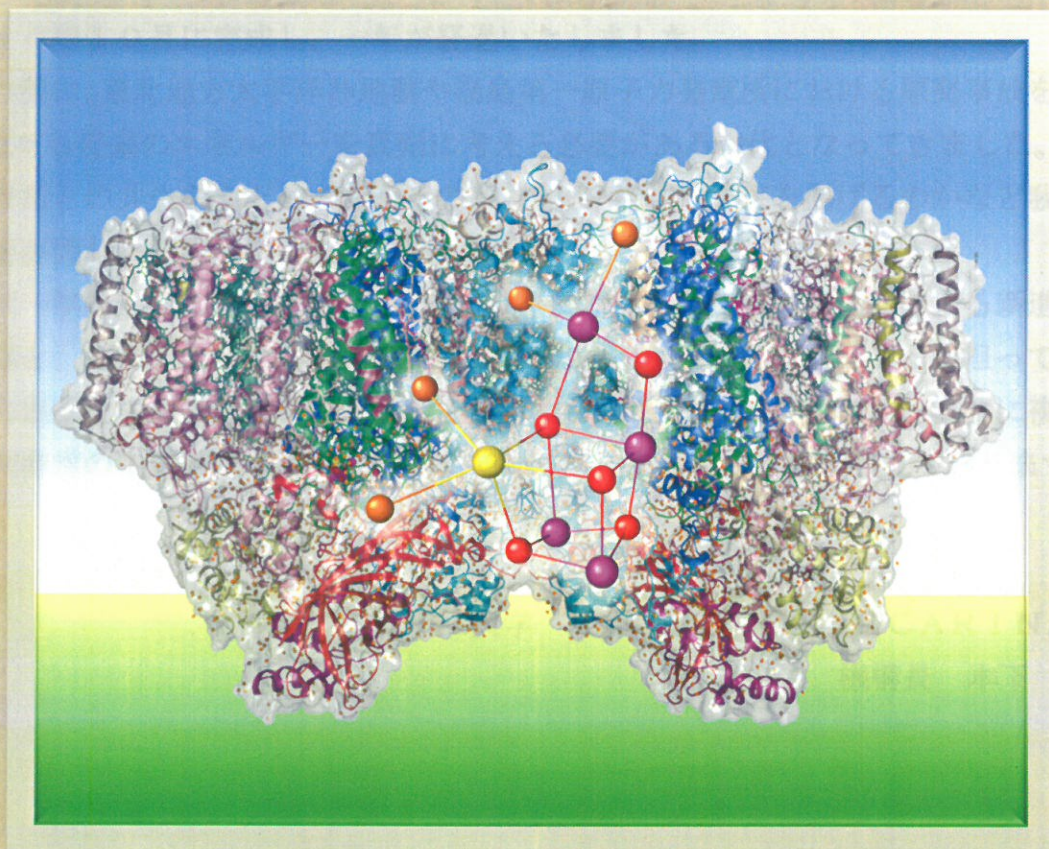


# 大阪市立大学 複合先端研究機構

2011 OCARINA Symposium



主催：大阪市立大学 複合先端研究機構

The OCU Advanced Research Institute for Natural Science and Technology

開催日時：2011年11月21日

会場：大阪市立大学 学術情報総合センター1階 文化交流室





## はじめに

複合先端研究機構(OCARINA)では、杉本キャンパス内2号館に拠点となる施設が2010年10月に完成し、一年が経過いたしました。

この間に、東北地方太平洋沖地震や福島第一原子力発電所における原発事故を経験し、我々も将来のエネルギーを真剣に考える必要がある時代となってきました。果たして自然との共生を主として考えるのか、新しい持続的未來を掲げるのかなど我々の本気度が問われる時代になってきました。

開所一年を迎えるにあたり、今年度10月に着任された梅名泰史氏による新進気鋭のお話と、大阪府立大学において文部科学省21世紀COEプログラムを担ってこられた吉田弘之先生のお話を承る機会を設定する事ができました。これを機会に複合先端研究機構の中期計画を本格的に考えていくきっかけになればと考えております。

大阪市立大学 複合先端研究機構 (OCARINA)  
機構長 木下 勇

## 2011 年度 複合先端研究機構(OCARINA) シンポジウム

### 日時

2011 年 11 月 21 日 (月) 午後 4 時～6 時

### 参加費

無料

### 会場

大阪市立大学 学術情報センター1階 文化交流室  
大阪市住吉区杉本3丁目3番138号

### 主催

大阪市立大学 複合先端研究機構

### 講演題目

- 午後 4 時～  
梅名泰史 特任准教授  
大阪市立大学 複合先端研究機構  
「光合成で働く光化学系 II 複合体の酸素発生反応における水の存在と機能」
- 午後 5 時～  
吉田弘之 特認教授  
大阪府立大学 21 世紀科学研究機構  
「亜臨界水を用いた有機性廃棄物・未利用バイオマスの資源・エネルギー化」

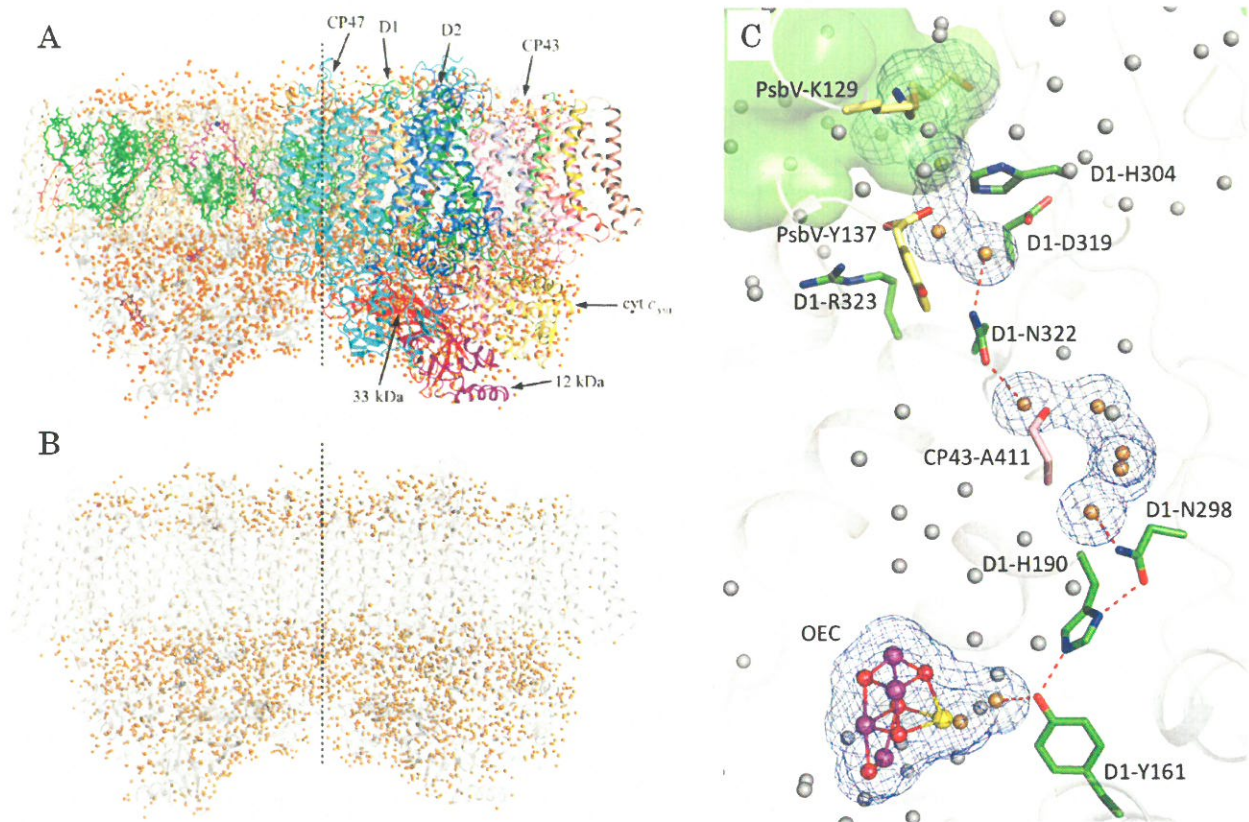
## 光合成で働く光化学系 II 複合体の酸素発生反応における水の存在と機能

大阪市立大学複合先端研究機構・特任准教授

梅名泰史

大気中の酸素は藻類や植物に含まれる膜蛋白質の光化学系 II 複合体 (以下 PSII) による光合成反応によって供給されている。この PSII は光エネルギーから電子エネルギーへの変換を行い、この過程で水を分解して酸素分子を放出している。PSII の立体構造は 2001 年に初めて報告されてから 2009 年までに 2.9 Å 分解能までの立体構造が報告されていたが分解能が不十分なため、酸素発生の反応中心(Oxygen Evolving Complex: OEC)に存在する 4 個の Mn 原子と 1 個の Ca 原子からなる触媒としての錯体分子の立体構造は未確定で、また基質としての水分子の存在は全く確認されていなかった。2011 年に我々の研究グループは結晶の改良と良質な回折強度データの収集により、1.9 Å 分解能の結晶構造解析に成功した。その結果、活性中心に存在する金属錯体の分子構造を原子レベル分解能で決定し、5 個の酸素原子が架橋している  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  クラスタであることを初めて明らかにした。また、約 2,800 個の水分子を初めて同定し、その中には  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  クラスタに配位している水分子や、光化学反応を行うクロロフィル分子に結合している水分子、水素結合のネットワークを形成している水分子など、PSII の機能に関わる重要な水和構造が初めて明らかになった。今回の 1.9 Å 分解能の結晶構造により、蛋白質と触媒分子の詳細な立体構造、PSII の機能に関わる水和構造、そして反応基質としての水分子の位置情報が得られたことは、これまでブラックボックスとされていた光合成における酸素発生の化学反応メカニズムを理解できるようになるものと思われる。また、これらの構造情報は光エネルギーを使った新しいエネルギー源としての人工光合成の実現に向けた新規の触媒分子やデバイスの開発に繋がるものとして期待されている。

本講演では、1.9 Å 分解能の立体構造から初めて見つかった PSII における水分子の存在場所、活性中心から外部へと繋がる水分子を介した水素結合のネットワーク構造によるプロトンの排出機構、水分子で満たされたトンネル構造による活性中心への水分子の供給経路など、PSII における水和構造と水の役割について紹介する。

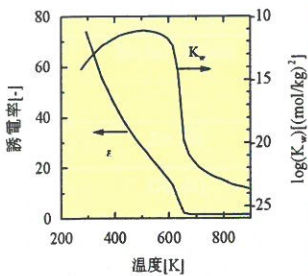


図：PSII の二量体構造におけるサブユニット蛋白質と補欠分子(A)，1.9 Å分解能の構造解析で見つかった水分子(B)，活性中心(OEC)から蛋白質外部へと通じる水分子を介した水素結合のネットワーク構造(C)





### 亜臨界水の性質



- ①水のイオン積が250°C付近で最大値を示す。  
加水分解力が非常に大きく、固体有機物を短時間に低分子の有価物に分解する。  
超臨界水と異なり、酸化力がほとんど無いため、二酸化炭素にまで分解しない。
- ②水の誘電率が温度の上昇とともに小さくなる。  
油と同じ性質を示す。  
油分をほぼ瞬時に100%抽出する。
- ③臨界点に近づくに従い、加水分解力が衰え、熱分解力が強くなる。

水の誘電率とイオン積の温度依存性

大阪府立大学 吉田弘之

### 亜臨界水処理による資源・エネルギー化の研究

- 魚あら
- 肉骨粉、死亡牛の不活化と資源エネルギー化
- ホタテのウロ、イカのゴロ：重金属の分離と資源化
- カニの甲羅からキチン・キトサンの製造
- 牛血清アルブミンから生分解性プラスチックの製造
- 廃食用油
- おから、米ぬか、たまねぎ……
- 汚泥・生ごみ、豚糞尿、牛糞尿
- 廃繊維、廃プラスチック、ラミネートアルミ箔、液晶パネル
- 廃木材、パガス……
- 反応機構(魚、木、肉骨粉、たんぱく質、糖、アミノ酸、有機酸、汚泥、油、……)

大阪府立大学 吉田弘之



分離技術の開発 → 有価物の回収 資源化

加水分解  
油の抽出

Before After  
10 min 473 K 1.52 MPa

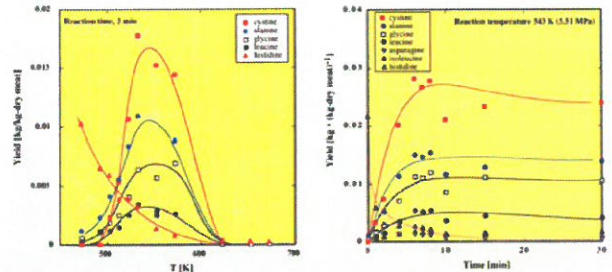
高速高消化率  
メタン発酵による  
エネルギー化

鯔(あじ)の  
亜臨界水処理

鯔の背骨 鯔の肉部

5 min	5 min	5 min
473 K	573 K	623 K
1.52 MPa	8.40 MPa	16.2 MPa

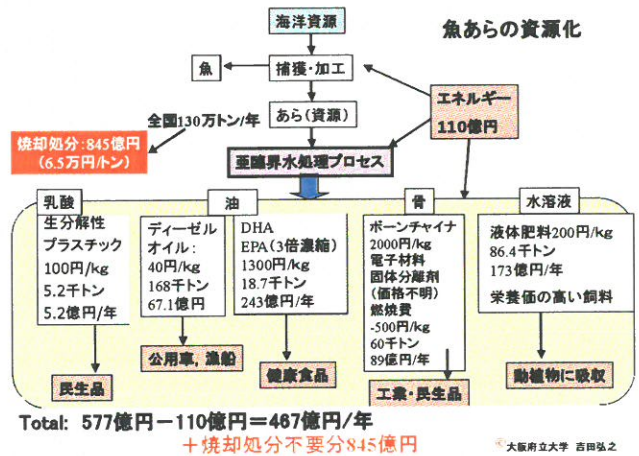
大阪府立大学 吉田弘之



水相アミノ酸の生成に及ぼす温度の影響(反応時間:5分)

水相アミノ酸温度の経時変化(543 K, 5.51 MPa)

大阪府立大学 吉田弘之



大阪府立大学 吉田弘之



### ホタテのウロの資源化と重金属濃縮

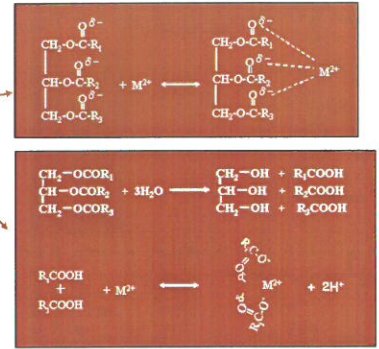
Metal cation	ppm (mg/kg dry waste)
Zn (II)	371.55
Cd (II)	26.58
Cu (II)	23.27
Pb (II)	7.69
Hg (II)	0.115

©大阪府立大学 吉田弘之

### ホタテのウロ 亜臨界水処理後の金属分離の反応機構



油相  
金属石鹸  
水相  
固相



©大阪府立大学 吉田弘之

### キチン

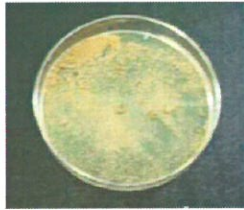
### 最後のバイオマス

残存固体の写真

亜臨界水処理: 脱灰、脱蛋白質、脱脂、脱色を1分程度の短時間で高純度キチンを製造



493K, 1min



493K, 10min

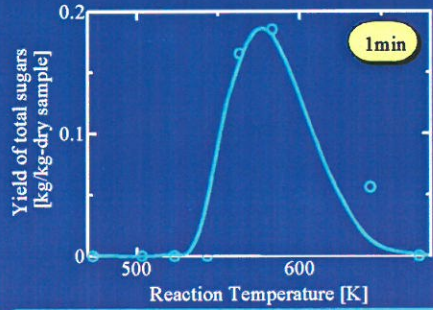
亜臨界水処理による高純度キチンの製造

493K以上、10min以上では、褐色に変化 → 熱分解

オリゴ糖やグルコサミンへの分解

©大阪府立大学 吉田弘之

### 木材の糖化: 水相中の全糖の収率 (ベイツガ)



全糖は、反応時間わずか1分で約20%採取することが出来た

©大阪府立大学 吉田弘之

### 米ぬか(RB)の資源化

大阪府立大学  
Osaka Prefecture University



脱穀・精米

白米  
米ぬか

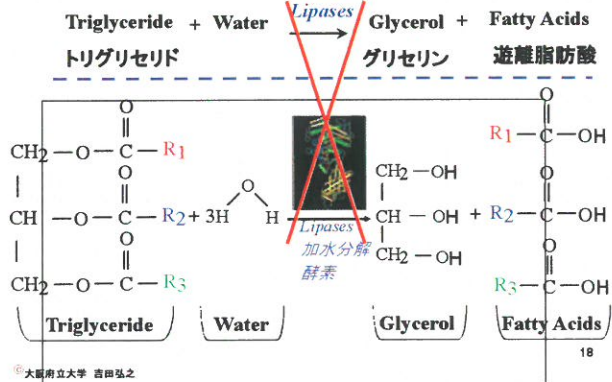


米ぬかは精米過程で発生する主な副産物である

米ぬかは我が国で年間約90万トン発生する



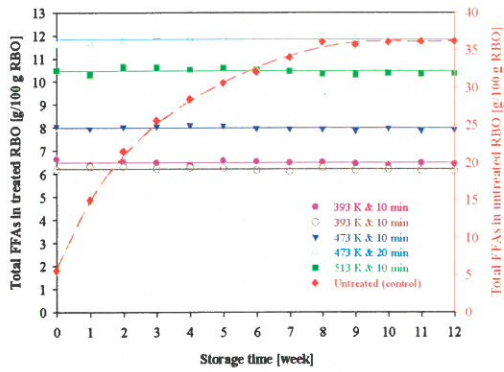
### Hydrolysis of RBO by Lipase Enzyme



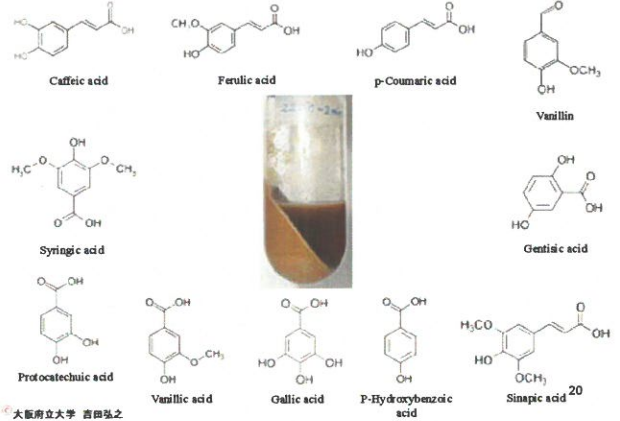
©大阪府立大学 吉田弘之



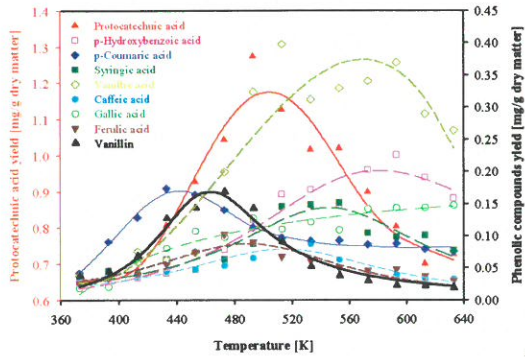
### Quality of the Stored Treated RBO



### Identified Phenolic Compounds



### Production of Phenolic Compounds vs. Temperature (Reaction Time: 10 min)

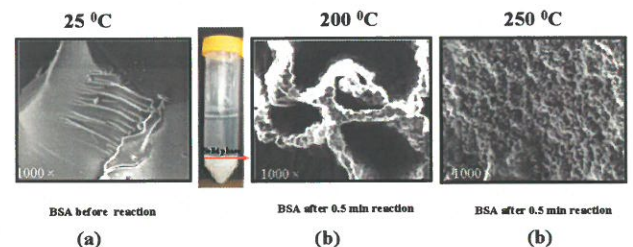


### 異常プリオンの亜臨界水処理による無害化



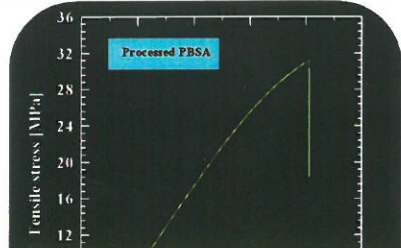
### 亜臨界水処理によるBSAからの生分解性プラスチックの製造

大阪府立大学大学院工学研究科 物質・化学系専攻 化学工学分野 Wael Abdelmoez, 吉田弘之



亜臨界水反応後の固体の電子顕微鏡写真

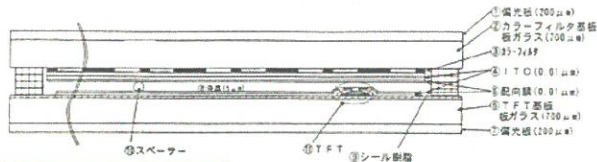
加工PBSAの引っ張り強度



Abdelmoez W, Yoshida H: "Kinetics and mechanism of the synthesis of a novel protein-based plastic using subcritical water," *Biotechnol Prog*, Mar-Apr; 24(2): 466-475(2008)  
この分野の国際ジャーナル論文 Top10のTop1に選ばれた。  
(BioMedLib Sep.17,2010)

大阪府立大学 吉田弘之

図表 2-1-2 液晶パネル (LCD パネル) の断面図

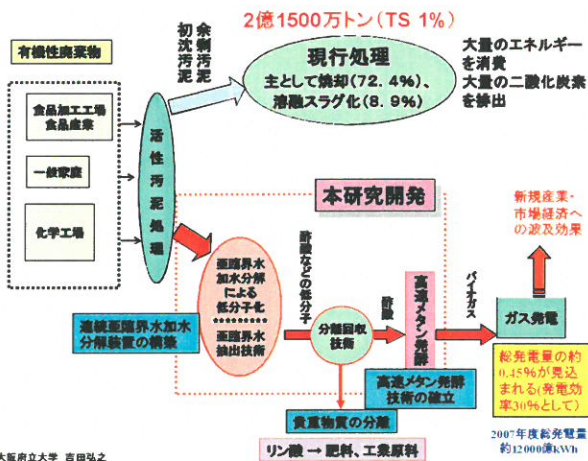


廃液晶パネルからの  
インジウムの回収

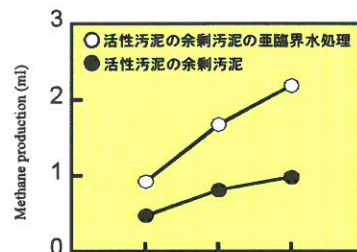
↓ 亜臨界水処理

純ガラス: 100%回収  
インジウム (固体として): 95%回収  
錫 (固体として): 100%回収

大阪府立大学 吉田弘之

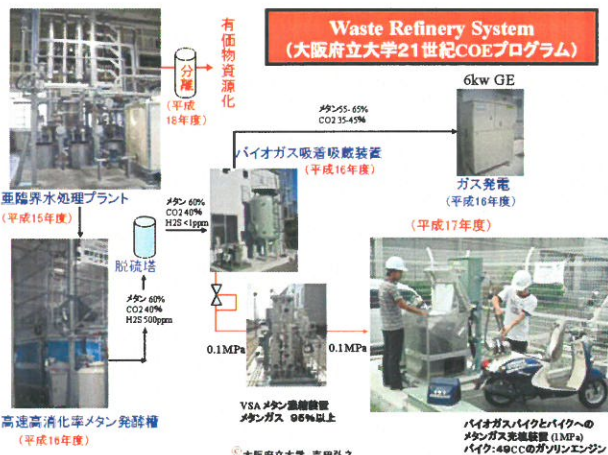


大阪府立大学 吉田弘之



"Efficient, high-speed methane fermentation for sewage sludge using subcritical water hydrolysis as pretreatment"  
Hiroyuki Yoshida, Hayato Tokumoto, Kyoko Ishii, Ryo Ishii  
*Bioresource Technology* 100, 12, 2933-2939 (2009)  
この分野の国際誌論文 Top10のTop1に選ばれた。  
(BioMedLib, Feb.18,2011)

大阪府立大学 吉田弘之



大阪府立大学 吉田弘之

大学・公的研究機関の  
多様な成果事例集

全国から39事例  
が選ばれた(2009)

理念1 人間の笑顔を守る  
理念2 国力の勇躍を創る  
理念3 健康と安全を守る

＜大目標3＞ 環境と経済の両立「環境と経済を両立し、社会の持続可能な発展に貢献する」  
＜大目標4＞ インノベーター日本「基盤を創る強国に、世界をリードする企業を育て、社会の発展に貢献する」

大阪府立大学 吉田弘之





実用化に向けて  
「大阪府エコタウンプラン」が国のエコタウン  
事業(経済産業省と環境省)として承認  
亜臨界水処理プラント建設に国の補助金  
(2005.7月)

大阪エコタウンに建設された70トン/日の亜臨界水処理プラント(大阪府立大学COEプラントをスケールアップ)  
(近畿環境興産株式会社、塩素系有機溶剤の脱塩素化プロセス、現在商用運転中)

The pilot scale sub-critical water plant in Osaka Prefecture University (4 tons/day) was scaled up to 10 tons/day. This was constructed in October 2008 (Wadayama, Hyogo, Japan). This is a plant for conversion of chicken wastes to valuable materials.



JST「独創的シーズ展開事業 委託開発」平成17年度(3年間)  
三菱長崎機工㈱との共同開発

©大阪府立大学 吉田弘之

## 実用化に向けて

日本ハム㈱との共同研究

「廃血液の亜臨界水処理による高消化性飼料の開発」

三菱長崎機工㈱によるプラント建設  
400kg/day(試験機による1年間の問題点の抽出と改善)



10 ton/day の商用プラント建設、商用運転  
(北海道、2010～)

©大阪府立大学 吉田弘之

## 実用化に向けて

「亜臨界水処理を前処理とする下水汚泥の  
高効率メタン発酵」

- ①三菱長崎機工㈱によるパイロットプラントを用いた  
実証実験(長崎市)
- ②大阪府立大学、リマテック㈱、洲本市  
NEDO補助金(2010～2011)による実証実験  
(大阪府立大学)
- ③日陽エンジニアリング㈱によるパイロットプラントを  
用いた実証実験(宮古島)

©大阪府立大学 吉田弘之

## 謝辞

本研究の一部は文部科学省21世紀COEプログラム(2002-2007)によって行われたものです。記して謝意を表します。

ご清聴ありがとうございました