

電子産業廃水の 省エネ・無害化処理を 可能にする新規メタン生成菌

新潟薬科大学 応用生命科学部
応用生命科学科

准教授 井口 晃徳

2023年11月7日

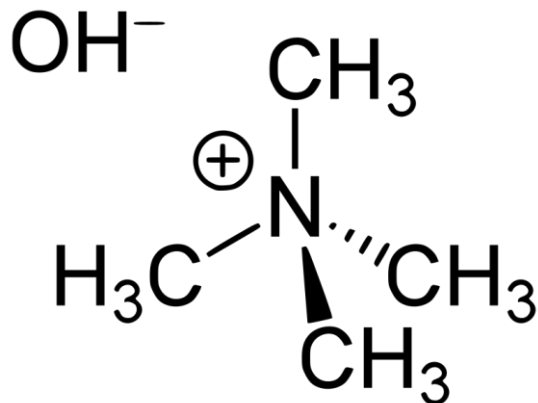
本技術の概要

第四級アンモニウム塩の水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を分解可能なメタン生成菌を活用し、嫌気処理の早期立ち上げと安定的なTMAH分解を可能にする技術。

半導体製造等の電子産業分野から排出される廃水に含まれ、毒物に指定されているTMAHは、物理化学処理、好気性処理により処理される事が一般的である。

本技術は、単離したTMAH分解メタン生成菌を活用し、TMAHの分解・無害化、メタンエネルギー回収による創工ネ化、常温嫌気処理による省エネ化を図ることが出来る。

水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH)



- 最もシンプルな第四級アンモニウム塩
- 強塩基性 (1%水溶液のpHは12.9)
- 筋肉や神経に影響を及ぼす毒性を有する (2013年より毒物指定)

多様な利用用途

- ポジ型フォトレジストの現像液
- エッチング剤
- 相間移動触媒
- 洗浄剤 etc...

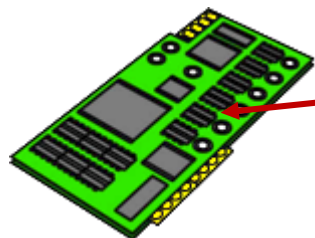
国内外での需要増加

世界市場規模
3億4180万USドル (2020)
4億6420万USドル (2027) 予測

本技術の背景

2021年現在、全世界人口の約半数(40億人)がスマートフォンを所有
(Strategy Analytics, 2021)

“電子産業”は21世紀における成長産業のひとつ



電子機器の基幹部品：半導体【集積回路IC】
現像技術“フォトリソグラフィ”を応用した製造プロセス

有機化学物質を含む“電子産業廃水”が発生

① フォトリソグラフィの現像液として
水酸化テトラメチルアンモニウム
(CH_3)₄N⁺OH⁻ : TMAH

毒物



② レジストを除去するための剥離液として
モノエタノールアミン
H₂N(CH₂CH₂OH) : MEA

劇物

PRTR法
届け出対象物質



③ 純水洗浄後の脱水として
イソプロピルアルコール
($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) : IPA

危険物



本技術の背景

電子産業廃水処理の現状

- ・ 物理化学処理

イオン交換樹脂による濃縮後、熱分解-触媒処理による無害化

- ・ 生物処理 (好気性処理)



例) 活性汚泥法

- ・ 多大なエネルギー消費 (エアレーション)
- ・ 余剰汚泥の発生を伴う

⚠ 現状、マテリアル資源やエネルギーを消費する方法での処理が主流

- ・ 生産拠点が東南アジアの開発途上国へと徐々に移転
- ・ 半導体不足から、国内でも工場建設が進行
- ・ 電子産業から排出される廃水が増加

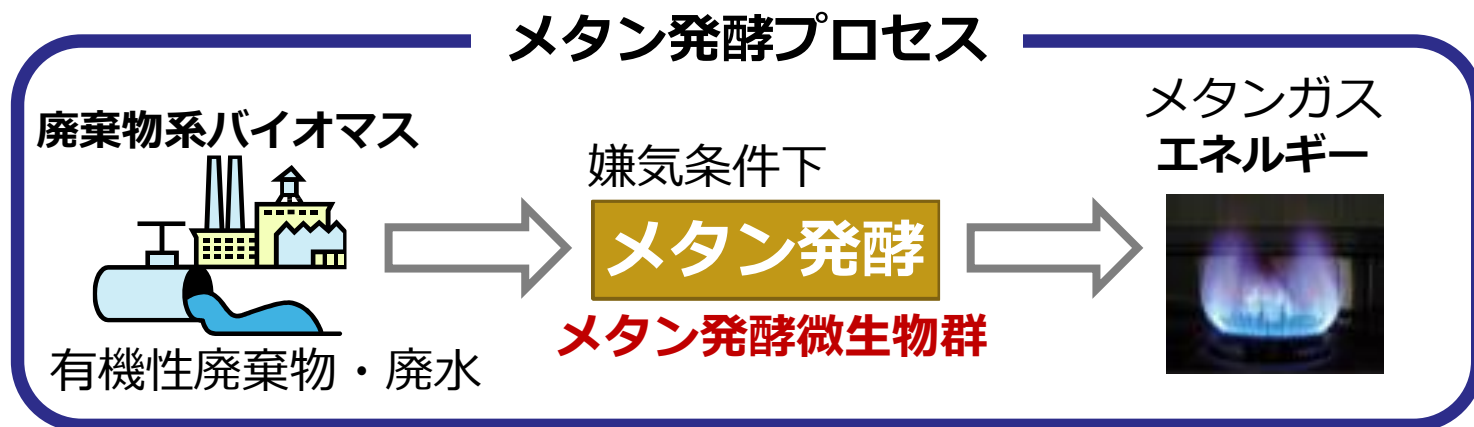


**省工ネ・低炭素な技術
が求められている**

本技術の説明

メタン発酵とは？

メタン発酵に関与する多様な微生物群の働きによって嫌気条件下で有機物をメタンと二酸化炭素にまで分解する反応



- 廃水・廃棄物を処理すると同時に**エネルギー(メタン)**を回収できる
- メタン発酵に関わる微生物は酸素を必要としないため、酸素供給動力が必要なプロセス(活性汚泥法など)と比べて**省エネルギー**
- 好気性処理プロセスと比較して**余剰汚泥発生量も少ない**

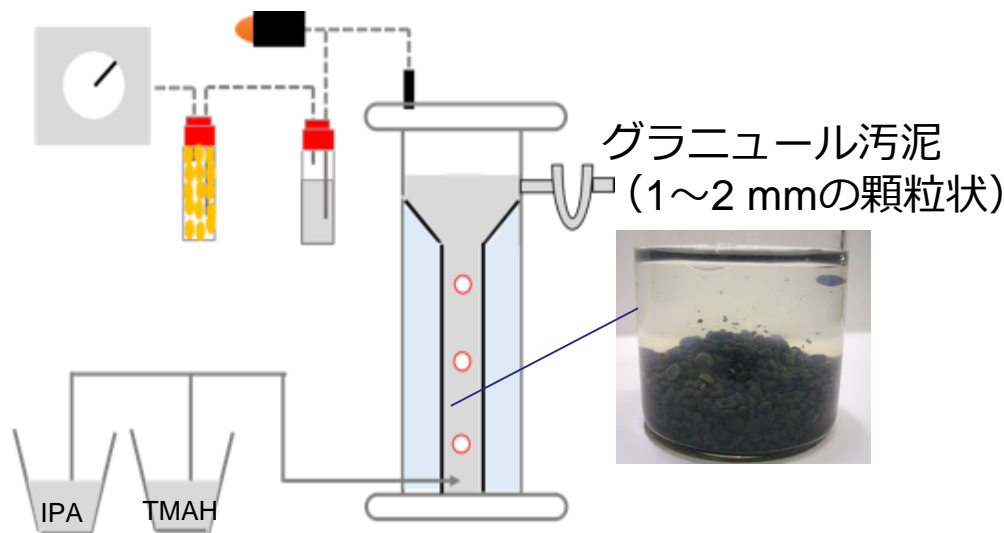
省エネ・創エネ・低炭素型の次世代廃水・廃棄物処理方法

本技術の説明

低温メタン発酵による電子産業廃水処理 (TMAH, IPAを含有) の確立

1 ラボスケールUp-flow anaerobic sludge blanket (UASB)リアクターを構築
常温条件(18-19°C)下でTMAH/IPA含有廃水の処理性能の評価

(Danshita et al., 2018, J. Environ. Sci. Health.)



ラボスケールUASBリアク
ター

容積	2 L
温度	18-19°C
HRT	4 h
COD-loading	9 kg-COD/m ³ /d

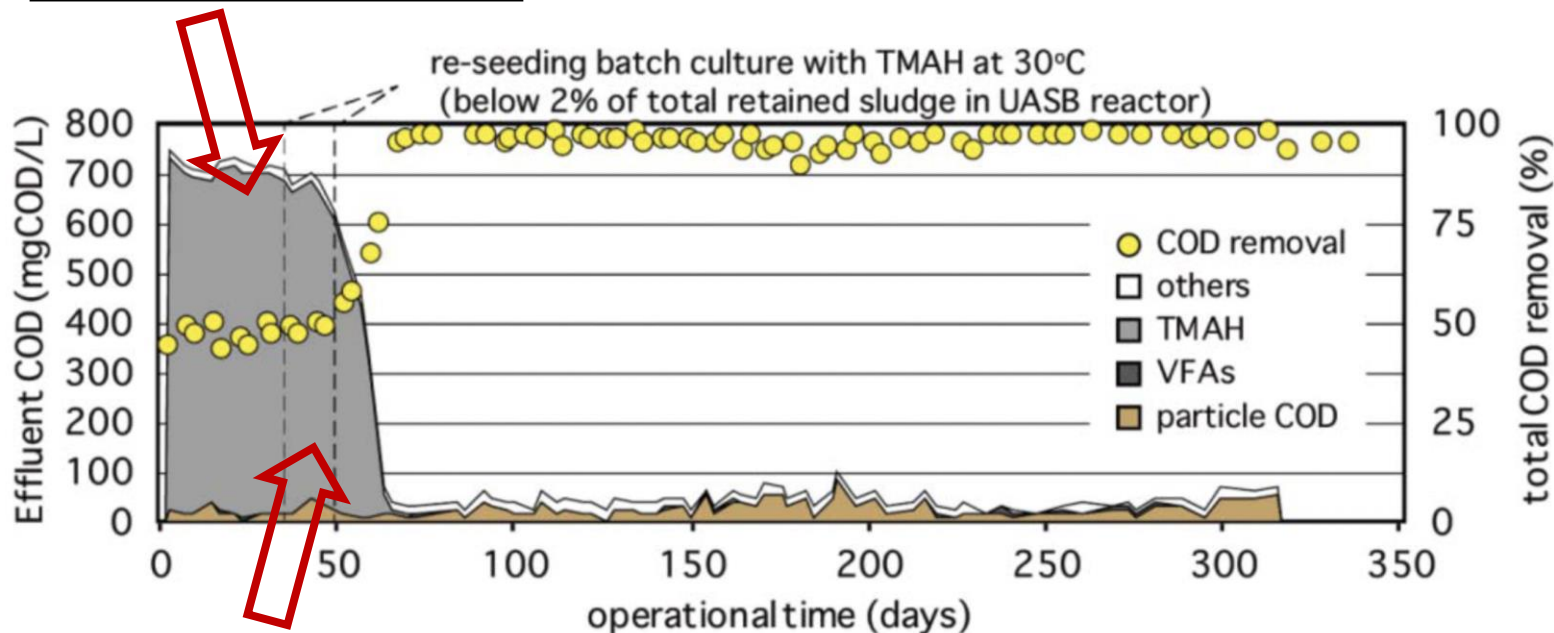
合成排水組成 (mg-COD/L)

IPA	700
TMAH	700
Yeast Extract	100
<hr/> Total	<hr/> 1500

本技術の説明

低温メタン発酵によるTMAHの処理性能

運転開始から40日は、TMAHの分解示さず



**TMAH分解菌を含む
微生物(汚泥)を投入**

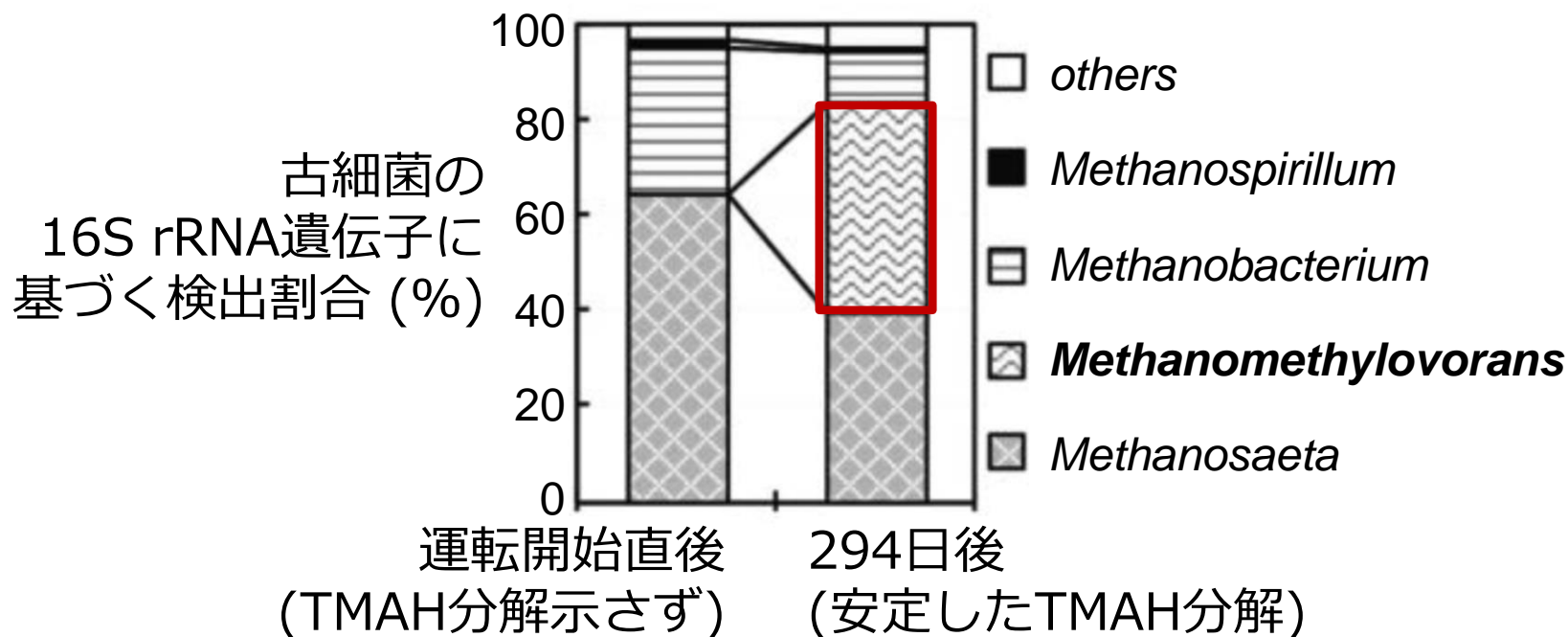


安定したTMAHの分解

**投入したTMAH分解菌が
リアクター内に定着・処理性能を発揮**

本技術の説明

微生物群集構造の解析 (汚泥内の微生物種の同定)



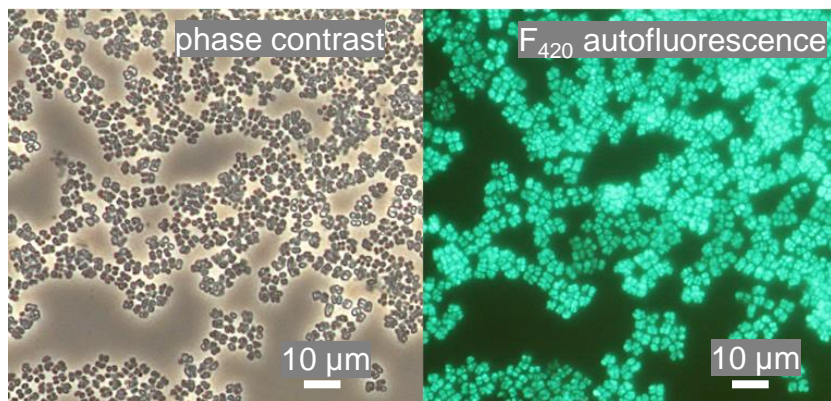
リアクターに定着したTMAH分解菌は
Methanomethylovorans属メタン生成細菌

本技術のコア部分

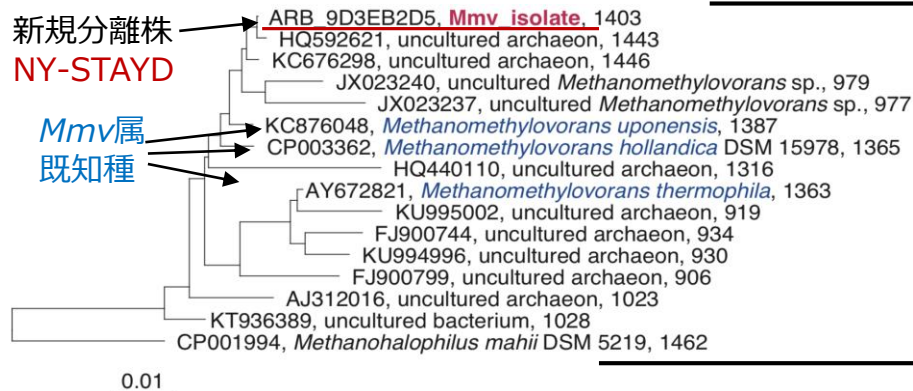
- 2 特定有機化学物質 (TMAH, IPA) の分解に関与する重要微生物の探索
生物学的処理メカニズムの解明 (Iguchi et al., 2023, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*)

TMAH分解メタン生成細菌の分離培養

TMAH分解メタン発酵汚泥より



16S rRNA遺伝子に基づく Methanomethylovorans属の分子系統樹

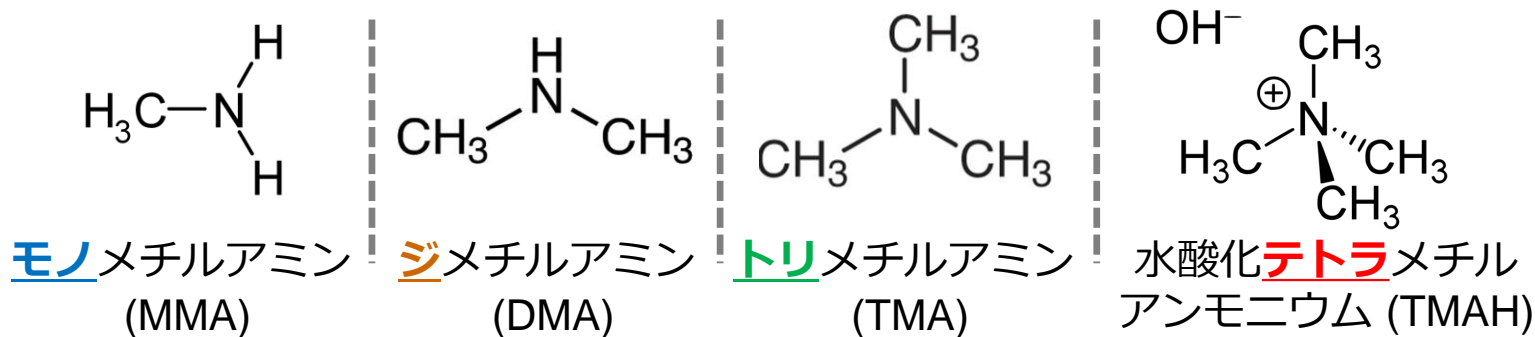


**Methanomethylovorans属の新規なメタン生成細菌
NY-STAYD株を分離培養**

本技術のコア部分

分離株NY-STAYDの基質利用能

メチルアミン化合物の資化性



Mmv既知 *Mmv. uponensis*, *Mmv. hollandica*, *Mmv. thermophila*

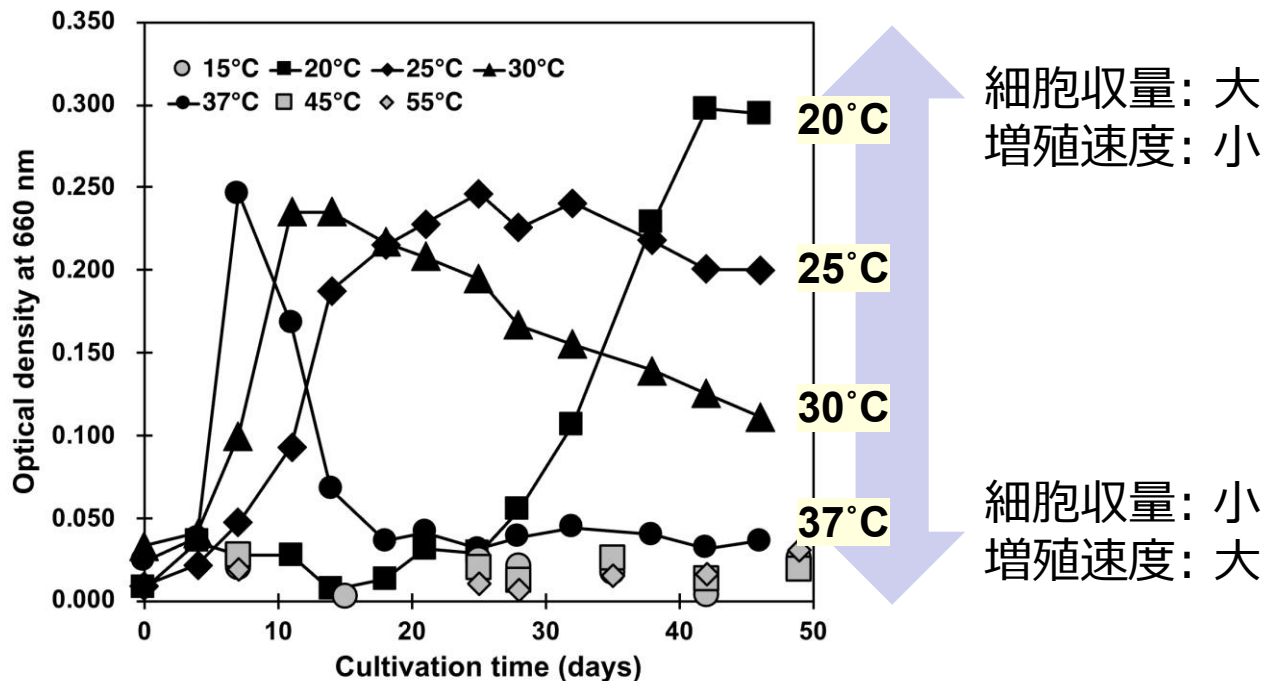
Mmv新規 Mmv新規分離株 NY-STAYD (発明者により分離培養)

Mmv属メタン生成古細菌では分離株 (NY-STAYD) のみ TMAHを分解・メタン化可能

TMAHを分解できる *Methanomethylovorans* 属
メタン生成細菌分離株は **NY-STAYD** だけ

本技術のコア部分

分離株NY-STAYDの増殖温度

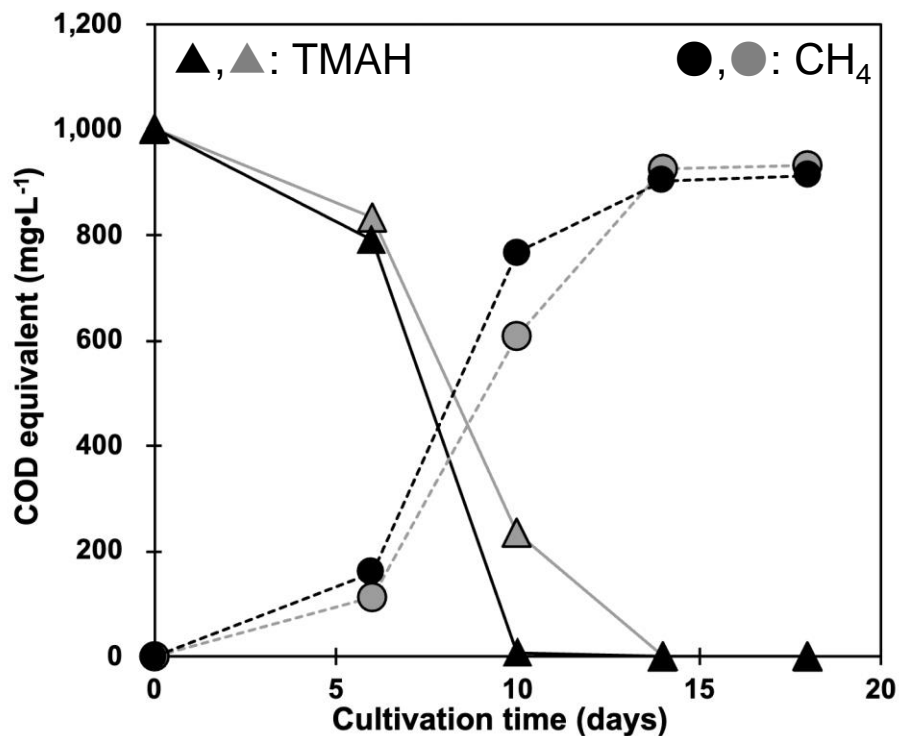


- 20, 25, 30, 37°CでNY-STAYD株は増殖
- 培養温度が高い ⇒ 比増殖速度 μ (day⁻¹) も高いが、死滅期 (溶菌) へ移行する
- 一方で、培養温度が低いほど溶菌しにくく、菌体収量が高い

低温メタン発酵の特性に合致

グラニュール汚泥 ⇒ SRTが長いいため増殖速度は問題にならない
温度が低いほどバイオマス収量が高い

分離株NY-STAYDのTMAH分解



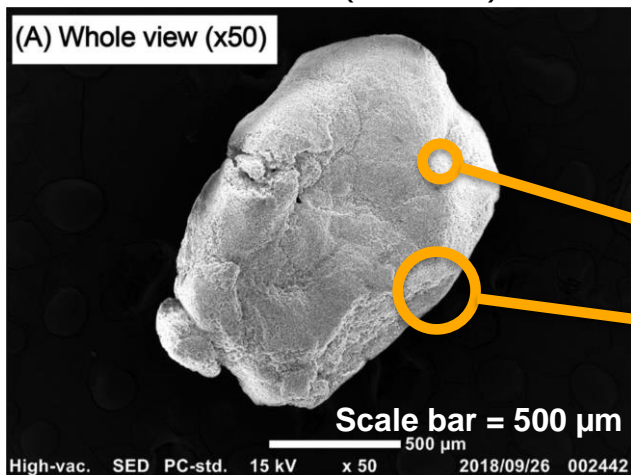
NY-STAYD株単独でTMAHを速やかにメタン化可能

中間代謝物 (MMA, DMA, TMA, MeOH) は検出されない
メタン発酵特有の複雑な微生物群集をデザイン化する必要なし

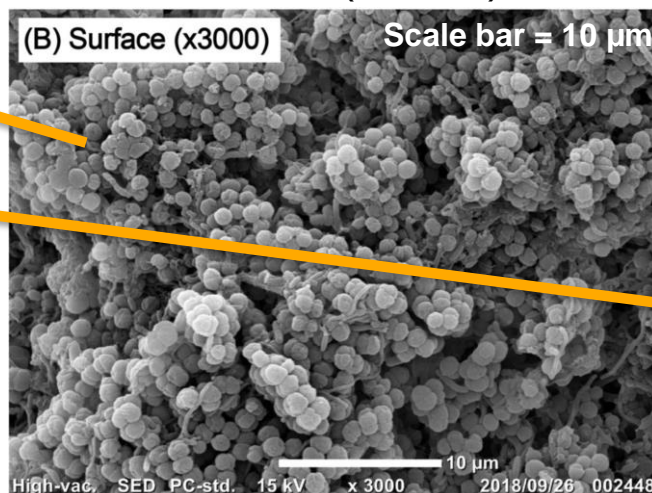
本技術のコア部分

分離株NY-STAYDのリアクター内での挙動 (グラニューール汚泥)

グラニューール汚泥全体 (SEM観察)

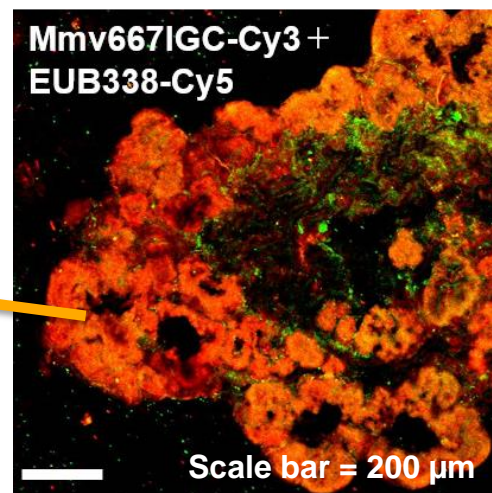


グラニューール汚泥表面 (SEM観察)



球状の細胞 : *Methanomethylovorans*属細菌

蛍光遺伝子プローブ法 (FISH法)
(赤 : *Methanomethylovorans*. sp.)



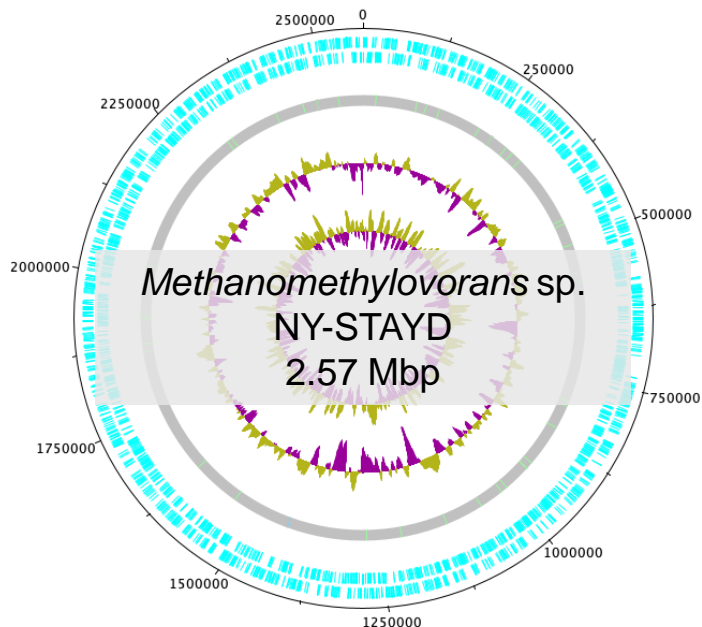
*Methanomethylovorans*属細菌
(NY-STAYD)は表面に局在

NY-STAYD株は担体 (グラニューール汚泥等) の表面に定着

排水中のTMAHをダイレクトに分解・メタン化

定着するための「足場」があれば、高い細胞濃度で定着可能

分離株NY-STAYDの遺伝的特性



全ゲノム解析・トランスクリプトーム解析



TMAH分解に関する遺伝子を同定

Iguchi *et al.*, unpublished data

エビデンスに基づくTMAH分解機構

遺伝的なTMAHメカニズムが明らかになりつつある

さらなるTMAH分解 (メタン化) の効率化や高速化の可能性

本技術のまとめ

TMAHを分解・メタン化可能なメタン生成菌**NY-STAYD株**

電子産業排水処理 (TMAH処理) のための低温メタン発酵リアクターのスターター (植種)として活用

嫌気処理の早期立ち上げ 安定的なTMAH分解

- ・ TMAHの分解・無害化
- ・ メタンエネルギー回収による**創エネ化**
- ・ 常温嫌気処理による**省エネ化**



本技術の用途例

- 電子産業工程で排出される廃水、廃液処理
- TMAH汚染環境（土壌、地下水）のバイオレメディエーション
- TMAHの脱メチル化
(酵素の活用による工業プロセスへの応用など)

実用化に向けた課題

- 生物処理を実施するには、実際の電子産業排水中の有機化学物質濃度は高いので、希釈（処理水循環）が必要。
- またグラニューール汚泥の維持のため他の有機物を含む排水との混合処理を推奨。（相対的にTMAH濃度も下がり、他の廃水と同時にTMAH分解・メタン化を実施可能。）

企業への期待

- 嫌気性排水処理を取り扱う企業、電子産業排水処理を実施している企業、バイレメ等実施している企業との連携を希望。
- 他にも、電子産業廃水処理でこれから事業化を行いたい企業や、TMAHの脱メチル化等の化学プロセスの応用ができる企業との連携も希望。

- 発明の名称
 - ・ 水酸化テトラメチルアンモニウム
 - ・ 分解能を有するメタン生成古細菌
- 出願番号 : 特願2021-40752
- 出願人 : 新潟薬科大学、国立環境研究所
- 発明者 : 井口晃徳、珠坪一晃

本技術に関するお問い合わせ

新潟薬科大学 産官学連携推進センター

T E L 0250-25-5396

e-mail liaison@nupals.ac.jp