

13 有機性廃棄物からの生物化学反応によるエネルギー生産に関する研究 (第2報)

松下修司, 宗綱洋人, 倉本恵治, 玉井正弘*

Research of energy production by biochemical reaction from organic waste (2nd report)

MATSUSHITA Shuji, MUNETSUNA Hiroto, KURAMOTO Yoshiharu and TAMAI Masahiro*

As energy production from biomass, organic waste has been often conducted the methane fermentation. Methane gas with high heating value is generally used to combustion, but it is of little value for other purpose. Thus, we have been examined new efficiently ways to replace the methane fermentation. Hydrogen gas is expected as the next generation of energy carriers, because it can be stored and converted directly into electrical energy in the fuel cell.

In this report, we show hydrogen gas production by improving methane granular sludge. By using Glycolipid (Mannosyl Erythritol Lipid and Mannosyl Mannitol Lipid), hydrogen gas was produced to inhibit methane fermentation while maintaining the hydrogen fermentation. It suggests the possibility of an efficient hydrogen production by methane fermentation system improvements.

キーワード: 水素発酵, メタン発酵, 有機性廃棄物, 糖脂質

1 緒 言

近年, 食品廃棄物などのバイオマスをエネルギー源とし活用する方法として, 微生物を用いたメタン発酵が行われている。炭水化物, 脂質, タンパク質といった有機物は, 嫌気条件下で微生物群の作用により, 高級脂肪酸, アミノ酸などに分解されたのち, 低級脂肪酸, 酢酸, 水素などに分解される(水素発酵)。その後, 更にメタン, 二酸化炭素などに分解される(メタン発酵)。これらの反応が並行して進むことにより, 基質によって生成ガスの組成が変わるものの, 最終的に通常 50~75%程度のメタンを含んだガスを得ることが出来る。

このようにして得られたガスは, 主にボイラーなどで燃焼され, メタン発酵槽の加熱などに利用される。メタンは燃焼熱が高いため, 燃焼は適した利用方法であるが, 夏場などの余剰時には用途が限られてしまうなどの課題もある。そこで, メタンを水素に変換し利用することも検討されている。水素はメタンのように燃焼時に二酸化炭素を排出せず, また直接燃料電池に利用できるなど, 次世代のクリーンなエネルギー源として期待されている。しかし, メタンから水素を取り出すには, 主に水蒸気改質法が用いられているが, 700~1,100℃といった高温条

件で反応させる必要があり, エネルギー収支の観点から効率が悪い。

そこで, 本研究ではメタン発酵を抑制することにより, 水素発酵で生産される水素を効率よく回収する方法について検討した。

2 実験方法

2.1 メタン発酵の抑制

糖脂質は, 構造的に糖と脂質から構成される物質の総称である。中でも細菌や酵母のような種々の微生物が生産する微生物由来の糖脂質は, 様々な機能を有することで注目されている。分子内に親油性の脂肪酸部分と親水性の糖部分を持つため, 界面活性や乳化能を有し, 生体内の界面で物質やエネルギー輸送に利用されるほか, パチルス属細菌やスタフィロコッカス属細菌などグラム陽性細菌類に対して抗菌作用を示すことが報告されている¹⁾。

そこで, 糖脂質をメタン発酵の抑制に利用できるか検討を行った。本報ではマンノシルエリスリトールリピッド (Mannosyl Erythritol Lipid, 以下 MEL) 及びマンノシルマンニトールリピッド (Mannosyl Mannitol Lipid, 以下 MML) の2種類の糖脂質についての結果を報告する。

なお, MEL および MML は内部構造の違いから A, B, C, D

*食品工業技術センター

の4種類が存在する²⁾ (図1, 2)。R¹及びR²は、それぞれ独立する炭素数6~20の脂肪族アシル基であり、これらの脂肪族アシル基は、直鎖状、分岐状を問わず、また飽和、不飽和も問わない。また、R³及びR⁴は、一方がアセチル基で他方が水素であるか、両方がアセチル基または水素である。なおMELの場合、R³及びR⁴が共にアセチル基であるものはMEL-A、R³が水素で、R⁴がアセチル基のものはMEL-B、R³がアセチル基で、R⁴が水素のものはMEL-C、R³及びR⁴が共に水素であるものはMEL-Dと呼ばれる。MMLについても同様である。本研究では、MELについてはA, B, C, Dを分画して個別に試験に用い、MMLについてはA, B, C, Dが混在したものをを用いた。

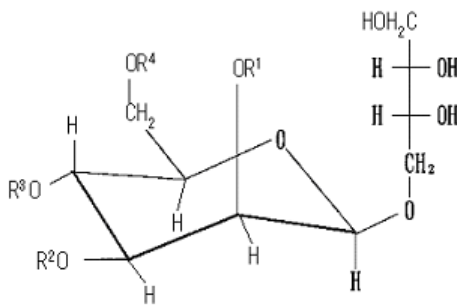


図1 Mannosyl Erythritol Lipid

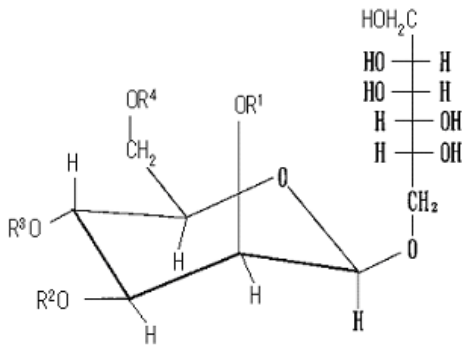


図2 Mannosyl Mannitol Lipid

2.2 回分試験

全量122mLのバイアル瓶を用いた回分試験を行った。容器に、糖脂質を加えた後、微生物として食品工場由来のUASBグラニュールを15mL加えた。更に全量で50mLになるように、基質としてグルコースを3,000mg/L、緩衝剤として炭酸水素ナトリウムを1,000mg/L、リン酸バッファー10mmol/Lを加えた。その後ゴムキャップと金属で栓をし、ヘッドスペースの空気を窒素ガス(純度99.99%)で1分間置換した。これらを振とう培養器(35°C, 110rpm)でガスの発生が止まるまでの概ね1週

間程度培養した。

2.3 分析

発生ガスは、シリンジを用いて適宜量を測定し、水素、メタン、二酸化炭素についてガスクロマトグラフ(GC8A; 株式会社島津製作所製)で分析した。有機酸濃度と組成は、培養終了後の液について、有機酸分析用カラム(HPX-87; Aminex製)を装着した液体クロマトグラフ(RI-930; 株式会社日本分光製)を用いて分析した。

2.4 試験区

試験は目的に応じて3種類行った。初めに、MEL-A, B, C, D及びMMLを1,000mg/L及び250mg/Lで添加し、糖脂質の種類がメタン発酵へ及ぼす影響を調べた。次に、MEL-Bについてのみ0, 10, 50, 100, 150, 200及び250mg/Lの濃度で添加し、濃度の違いがメタン発酵へ及ぼす影響について調べた。最後に回分試験を連続して行い、MEL-Bの濃度が低下していく場合におけるメタン発酵へ及ぼす影響を調べた。MEL-Bを500mg/Lの濃度で添加して回分試験を行い、ガスの発生が終わるとともに開封して上澄み15mLをとり除き、新たにグルコース液を同量添加する操作(濃度3,000mg/L)を7回連続して行った。

3 結果と考察

3.1 糖脂質の種類によるメタン発酵への影響

各糖脂質を1,000mg/Lの濃度で添加した際に発生したガスの量を図3に示す。無添加のものでは、メタン2.2mmolと二酸化炭素1.5mmolが発生した。MEL-A, B, C, D及びMMLを添加したものでは、水素1.3mmolと二酸化炭素1.3mmolが発生した。試験終了後に残存した有機酸量を図4に示す。無添加のものでは有機酸は検出されなかった。MEL-A, Bを添加したものでは総量0.8~0.9mmol、MEL-C, D及びMMLを添加したものでは総量0.2~0.5mmolの有機酸が検出された。

これは、無添加のものでは、水素発酵で発生した水素と有機酸が、連続的に起こるメタン発酵により消費され、最終的にメタンのみが発生したことを示している。MEL-A, B, C, D及びMMLを添加したものでは、メタン発酵が抑制された結果、水素発酵で生産された水素及び有機酸が消費されずに残存したことを示している。なお、メタンが合成される代謝は水素と有機酸では異なっており³⁾、有機酸の残存量の違いは、MEL-A, B, C, D及びMMLに効果の違いがある可能性を示している。

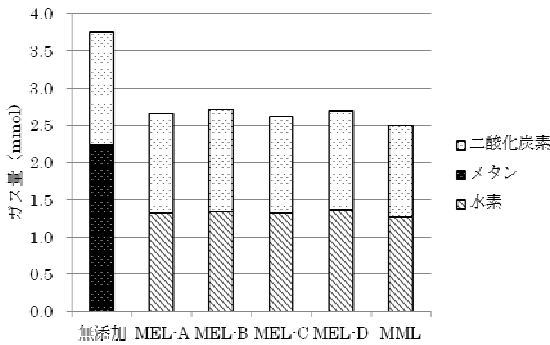


図3 糖脂質 (1,000 mg/L) 添加時のガス発生量

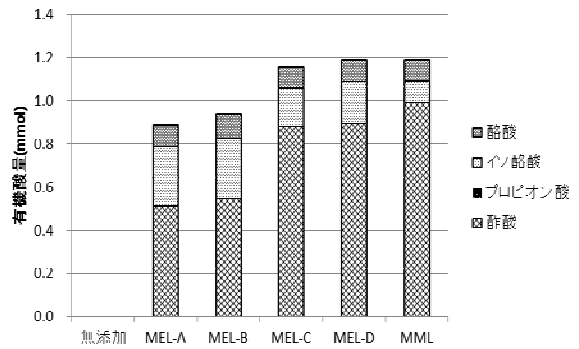


図6 糖脂質 (250 mg/L) 添加時の有機酸発生量

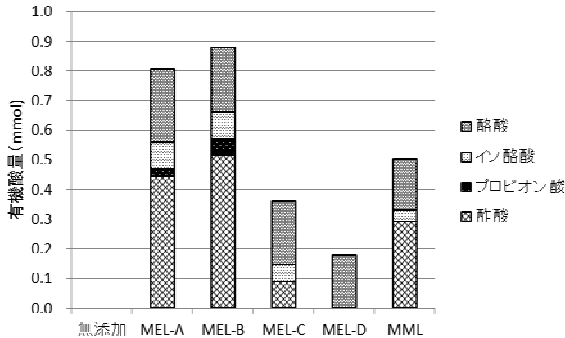


図4 糖脂質 (1,000 mg/L) 添加時の有機酸発生量

そこで、添加量を 250 mg/L に減らして同様の試験を行った (図5, 図6)。無添加及び MEL-A, B を添加したものは、ガスおよび有機酸とも 1,000 mg/L のときと同様の結果を示した。MEL-C, D 及び MML を添加したものは、水素の残存が認められず、メタンが 0.5-0.9mmol 発生した。有機酸は、総量で 1.2mmol が残存していた。

これは、MEL-A, B が低濃度でも変わらない高い効果を発揮したことを示している。MEL-C, D 及び MML は水素が完全に消費され、無添加と比較して少ないながらメタンが発生したことから、水素消費によるメタン発酵を抑制する効果が MEL-A, B よりも低いことを示している。しかし、有機酸残量が 1,000 mg/L よりも増加した結果は、低濃度の方が高い有機酸消費の抑制効果を示すものである。この結果については、有機酸の組成を含め、今後更なる検討が必要である。

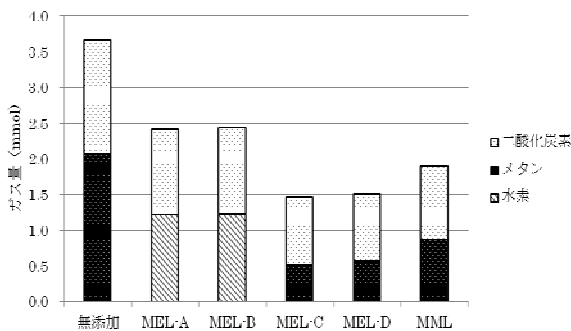


図5 糖脂質 (250 mg/L) 添加時のガス発生量

3.2 MEL-B の有効濃度範囲

高いメタン発酵抑制が認められた MEL-B について、その有効濃度範囲を検討した。0-250 mg/L の濃度で添加した際の発生したガス量を図7に示す。MEL-B を 0-10 mg/L 添加した場合、メタン 2.4mmol が発生したが、水素の残留は認められなかった。MEL-B の添加量を 50-100 mg/L に増やしたところ、メタンの発生量は 0.8-0.5mmol に低下し、僅かながら水素の残留が認められた。150 mg/L に増やすと、メタンの生産は完全に抑えられ、水素 0.5mmol の残留が認められた。この結果から、少なくとも MEL-B は 50 mg/L の濃度で、メタン発酵に影響を与え始め、150 mg/L 以上の濃度で完全にメタン発酵を阻害することが明らかとなった。

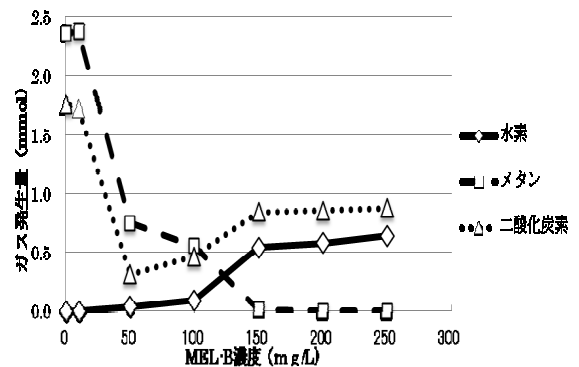


図7 MEL-B 添加濃度ごとのガス発生量

3.3 MEL-B の効果の持続性

MEL-B の効果の持続性を調べるため、約 60 日間に渡り回分試験を 7 回連続して行った (図8)。試験実施期間の間、メタンの発生は完全に抑えられ、水素は最大 2.3mmol, 平均 1.9mmol 発生した。これは、基質のグルコースを 1mol あたりに換算すると、平均 2.2mol となる。水素発酵における水素生産の理論収率は、グルコース 1mol あたり 4mol なので、55%に相当する。また、二酸化炭素は平均 1.5mmol 発生した。このように水素発酵を阻害することなくメタン発酵を長期間抑制したことから、

MEL-B の効果はメタン菌の一時的な生育や代謝抑制ではなく、殺菌効果を示す可能性が高いと考えられる。

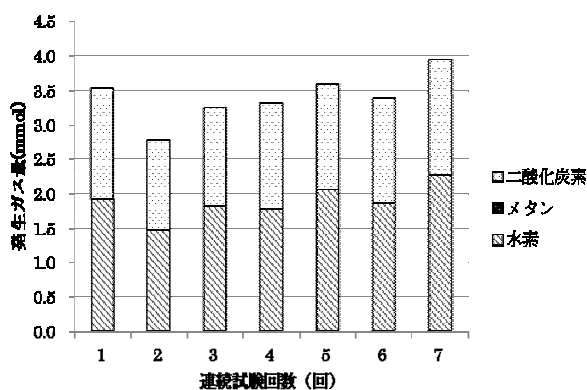


図8 連続回分試験におけるガス発生量

4 結 言

回分試験により、メタン発酵を抑制し水素を生産する方法について以下の知見を得た。

- (1) 水素発酵を維持しながらメタン発酵を抑制する物質として、糖脂質 MEL (A, B, C, D) 及び MML を見出した。
- (2) 特に大きな効果が認められた MEL-B において、完全にメタン発酵を抑制した濃度範囲は 150-1,000 mg/L だった。
- (3) 1 度の添加でその効果は持続し、平均でグルコース 1mol 当たり 2.2mol の水素を発生させた。

本技術を用いることで、メタン発酵を抑え、効率的に水素生産を行うことが可能となる。今後は、同時に得られる有機酸を有効に利用する方法として、各種微生物燃料電池への応用を検討する。

文 献

- 1) Kitamoto et al. ; J. Biosci. Bioeng., 94, 187-201 (2002)
- 2) 特開 2005-104837 (特許 4722386)
- 3) 須藤他：水環境保全のための生物学，産業用水調査会 (2004) ， 158