

短報

木質系バイオマスを基質とする水素発酵の検討

渡邊久典
(環境技術部)

重点基礎研究 [平成 19 年度]

1 目的

循環型社会形成推進基本法が成立して以来、有機性廃棄物の有効利用が主要課題となっている。この中で、木質系廃棄物については、リサイクル用途がペレット化やエタノール発酵などに限定されており、今後より一層リサイクルを図るべき資材としてバイオマスニッポン総合戦略においても位置付けられている。

一方、バイオマスリサイクルの手法として近年研究されている水素発酵¹⁾は、将来的に移行が予想される水素社会においてエネルギーシステムの中核を担う燃料電池に供給するための水素の製造方法として注目されている。

そこで本研究では、これまで当センターで蓄積してきた水素発酵のノウハウを活用した建設廃木材の新たな利活用として、木材を酸処理した基質を用いた水素発酵の有効性・最適条件を検証した。

2 方法

2.1 木材の前処理

有効容積 1.25 L の硬質ガラス製容器 (バイアルビン) にスギ材粉末 10 g-wet と 1 N 希硫酸 1 L を入れてオートクレーブ処理 (120 °C, 30 分間) し、スギ材中のセルロースを可溶性・糖化した。このときの木材糖化液中の可溶性糖濃度は 1.56 g/L であった。

2.2 糖化液の水素発酵試験

連続発酵装置を図 1 に示す。連続発酵装置は基質タンク、水素発酵槽 (硬質ガラス製 内容量 1.25 L)、pH 測定装置、pH 電極、酸化還元電位 (ORP) 測定装置、ORP 電極、ガスホルダーおよび液送ポンプで構成される。まず 2.1 で作成した木材糖化液 (1 L) と yeast extract (2 g)、植種源 (100 mL) を水素発酵槽に入れ、発酵温度を 35 °C に維持しながら発酵を行い、水素生成が停止した後、2.1 の前処理で作成した木材糖化液を連続的に流入させると同時に発酵液を排出し、連続水素発酵を開始した。実験条件としては、平均滞留時間 (HRT) を 24 時間および発酵液の温度を 35 °C に設定し、2,500 時間にわたって連続発酵させ、発酵期間中の発生ガスおよび排出された発酵液中の糖組成および低級脂肪酸 (VFA) 濃度 (ギ酸、乳酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸) を分析した。

2.3 発生ガスおよび発酵液の分析方法

発生ガス中の水素、メタン、炭酸ガスの割合はガスクロマトグラフィー熱伝導度検出器 (GC-TCD) で測定した。また、発生ガス量は図 1 に示すガスホルダーで捕集して水上置換法により測定し、標準状態 (0 °C, 1 atm) に換算した。発酵液中の糖組成はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で、また VFA 濃度は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析した。さらに発酵液中の糖濃度は、グルコースを標準物質としてフェノール硫酸法で分析した。

3 結果と考察

3.1 発酵時間前半 (発酵開始 ~ 1500 時間)

水素ガス発生速度の経時変化を図 2 に示す。木材 (杉材) を粉末にしたうえで硫酸にて可溶性・糖化し、環境科学センターで保有している植種源を用いて、人工基質で予め馴養しておいた水素発酵槽に連続的に投入したところ、約 2 か月間にわたって 1.1 mL/L/日 (0.006 mol-H₂/mol-hexose) ~ 100 mL/L/日 (0.52 mol-H₂/mol-hexose) で水素の生成が確認された。一方、糖化液の GPC 分析結果から、グルコースなどの単糖成分は少なく、オリゴ糖、多糖類を多く含むことが分かり、また、糖化液の分析結果と比較してオリゴ糖と多糖類に対応するピークの低下が確認された。

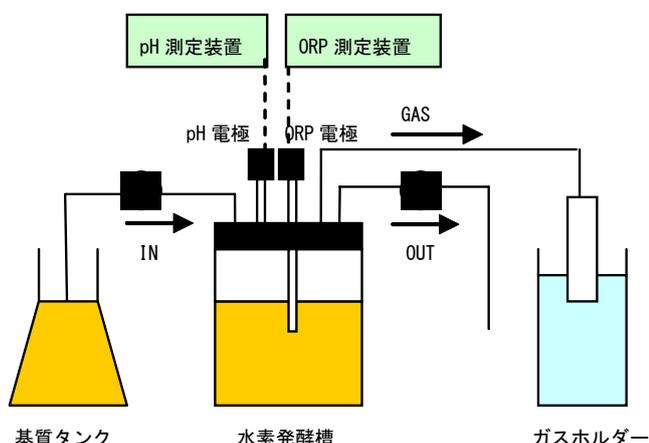


図 1 連続発酵装置

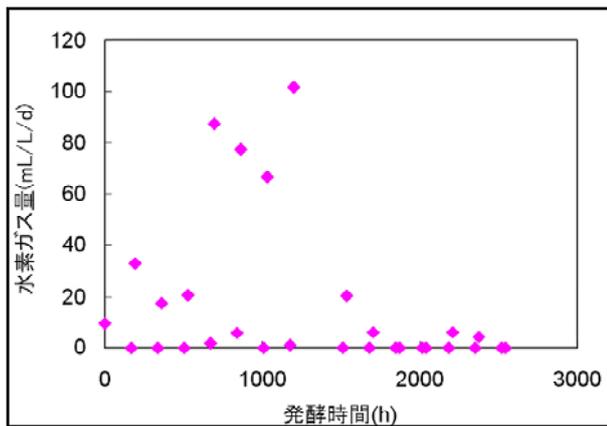


図2 水素ガス発生速度の経時変化

よって、本研究での水素発酵では、供給する栄養源が単糖まで分解されていなくても、オリゴ糖や多糖類を利用して水素を生成可能であることが明らかとなった。

さらに、図3に発酵槽からの排出液の有機酸分析結果を示す。これより、副生代謝産物として酪酸が大部分を占めていることが分かった。したがって、木材糖化液の水素発酵においては、酢酸発酵よりも酪酸発酵の代謝経路が優先していると推測された。

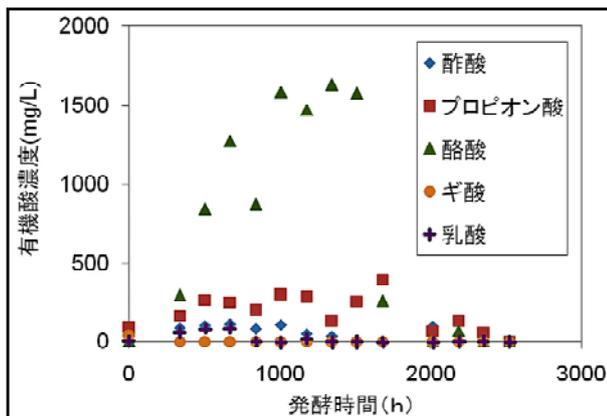


図3 有機酸濃度の経時変化

3. 2 発酵時間後半（1500時間～2500時間）

図4にORPの経時変化を示す。これより、連続処理の経過時間が1,500時間に差し掛かると、水素生成量およびORPが急速に低下し、その後ORPは回復したものの水素生成の回復する傾向は観察されないことが明らかとなった。そこで水素生成が減少した原因について検討したところ、リアクターからの排出汚泥の観察結果から、水素生成が順調であった1,000時間頃では茶褐色を呈していたが1,500時間以降では黒色を呈するようになっていたことが明らかとなった。

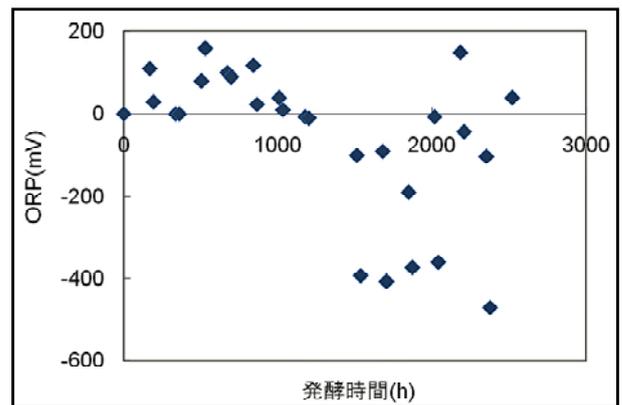


図4 酸化還元電位（ORP）の経時変化

これはORPの急速な低下により硫酸塩還元菌がリアクター内で優占化し、水素消費活性が高まったことから系外に放出される水素量が減少したためと推測された。これらのことから、水素生成が中断されると回復は困難であり、よってORPを高め維持し続けることが水素生成を長期継続させるポイントと考えられた。

4 まとめ

木材を粉末にしたうえで希硫酸にて可溶化・糖化し、水素発酵槽に連続的に投入したところ、約2か月間にわたって1.1 mL/L/日 (0.006 mol-H₂/mol-hexose) ~ 100 mL/L/日 (0.52 mol-H₂/mol-hexose) で水素の生成が確認された。ここで、糖化液の組成のGPC分析結果から、オリゴ糖や多糖類を利用して水素を生成可能であることが分かった。また、発酵廃液のHPLC分析結果から、本実験では酪酸発酵の代謝経路が優先していると推測された。

しかし、連続処理の経過時間が1,500時間に差し掛かると、水素生成量及びORPが急速に低下し、その後ORPは回復したものの水素生成の回復する傾向は観察されなかった。よって、水素生成が中断されると回復は困難であり、ORPを高め維持し続けることが水素生成を長期継続させるポイントと推測された。

参考文献

- 1) 河野孝志, 李玉友, 野池達也: 用水と廃水, 47 (9), 49-55(2005)

発表等

- 第19回廃棄物学会研究発表会(2008)