

酸放出性ポリ乳酸樹脂を電子供与体とした生物学的脱窒プロセスの開発

豊橋技術科学大学 環境・生命工学系 正会員 ○山田 剛史、非会員 孫 健
非会員 辻 秀人、非会員 平石 明

東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所 非会員 吉川 成志

1. はじめに

ポリ(L-乳酸)(PLLA) やその他の PLLA ブレンドは、物理的強度、加工性や耐久性に優れており、石油系プラスチックの代替材として最も有望視されている生分解性プラスチックである。しかしながら、将来的に大量に排出される使用済み廃材(容器、包装袋および農業シートなど)の処理・再利用方法は、焼却、埋め立ておよびコンポスト化が考慮されている程度である。PLLA や PLLA ブレンドは、カーボンニュートラルの概念から、焼却、埋め立てを行っても地球に大きな負荷を与えない。しかしながら、人間生活の向上に資する再利用やカスケード利用に積極的に活用することによって、PLLA を巡って効率的な資源循環システムを構築することができる。PLLA は、重量平均分子量 (M_w) や結晶化度をあらかじめ調整することにより、目的とする硝酸除去負荷や硝酸除去効率に適った硝酸除去能を人為的に操作できる電子供与体として利用できることが知られている。しかしながら、PLLA の M_w 調整は、過剰なエネルギーを投入した高温・高圧条件で行う必要がある。一方、PLLA と酸放出性樹脂(シュウ酸およびエチレングリコール)をブレンドしたポリ乳酸ブレンド(PEOxPLLA ブレンド)は、PLLA と比べて M_w の調整にかかるエネルギーが少ない特徴を有している¹⁾。これは、PEOxPLLA ブレンド内のシュウ酸が先に放出されることによって出来た微細な穴に水が浸透しやすくなり、PLLA の加水分解が促進されるためであると考えられている。しかし、PEOxPLLA ブレンドが脱窒プロセスの電子供与体として作用するかについては分かっていない。そこで本研究では、様々な M_w を持つ PEOxPLLA ブレンドを作製し、単一の電子供与体として用いた硝酸除去特性と M_w および添加量との関係について評価することを目的とした。さらに、PEOxPLLA ブレンドから放出されるどの有機成分が脱窒反応の電子供与体として作用するかを明らかにし、それらの有機成分を利用する脱窒細菌を評価したので報告する。

2. 実験方法

2.1 重量平均分子量が異なる PEOxPLLA を電子供与体として用いた硝酸除去速度および最適添加量の評価

PEOxPLLA ペレットは、高温・高圧処理により M_w 5,000~238,000 に調製した。硝酸除去速度試験は、活性汚泥(2000mg-MLSS L⁻¹)と 20 mM 硝酸含有無機塩培地に対して、各重量平均分子量に調整した PEOxPLLA ペレットを 0.2、0.5、1、3 および 5% (w/v) 添加して行った。PEOxPLLA ブレンドから放出される加水分解産物を用いた硝酸除去速度の評価は、活性汚泥(2,000mg-MLSS L⁻¹)と上述の 20 mM 硝酸含有無機塩培地に対して、20 mM シュウ酸、30 mM エチレングリコール、20 mM 乳酸をそれぞれ添加したバイアル試験により行った。バイアルは、アルゴンガスでパージした後、25°C で振とう培養を行った。硝酸除去速度は、経時的に減少する硝酸を測定することにより算出した。

2.2 回分式脱窒反応槽による硝酸除去特性評価

本実験で使用した PEOxPLLA ブレンドは、 M_w 10,000、43,000、100,000 および 238,000 に調整したペレットを使用した。回分式脱窒槽(300 mL)には、上述の硝酸含有無機塩培地(280 mL)、活性汚泥(2,000 mg-MLSS L⁻¹)と各 PEOxPLLA ペレット(リアクター反応溶液に対して 1%)を添加した。気相部は、アルゴンガスでパージした。累積硝酸除去量は、反応槽内の硝酸を測定することで算出した。脱窒反応槽の運転は、マグネチックスターラーで液相部を攪拌(70 rpm)し、25°C の恒温槽で約 1.5 ヶ月行った。

2.4 活性汚泥の総菌数、生菌数および脱窒細菌生菌数測定

活性汚泥の総菌数は、0.22μL のメンブレンフィルターを用いた SYBR Green 染色法により測定した。活性汚泥

キーワード ポリ乳酸、重量平均分子量、生物学的脱窒プロセス、硝酸除去
連絡先 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1 豊橋技術科学大学 環境・生命工学系 TEL: 0532-44-6912

泥の生菌数は、分散処理した活性汚泥を 1/10TSA 培地¹⁾ に塗布し、好気条件下 (25 °C) で 1 週間培養後に生じたコロニー数より算出した。脱窒細菌の生菌数測定は、10 mM 乳酸、10 mM エチレングリコール、10 mM シュウ酸をそれぞれ添加した硝酸 (10 mM) 含有無機塩寒天培地に活性汚泥を塗布し、無酸素条件下 (25 °C) において、2 週間培養後に生じたコロニー数より算出した。本試験は、回分式脱窒反応槽内に添加する前の活性汚泥と約 1 ヶ月間馴致した活性汚泥の 2 種類を用いて行った。

3. 実験結果および考察

M_w を変化させた PEOxPLLA ブレンドを唯一の電子供与体として、乳酸放出特性、酸放出特性および硝酸除去特性を評価した。その結果、 M_w 8,000 以上において硝酸除去が確認できた (図 1)。 M_w 8,000~43,000 では、放出された酸ともに乳酸が基質として作用し脱窒反応が進行するの

に対し、それより高分子側では酸によって脱窒反応が行われることが分かった。添加量ごとの硝酸除去特性を評価した。さらに、 M_w ごとに最適添加量は異なるものの、おおむね 0.5~1% (w/v) の範囲が好適であることが示された。これらのことは、PEOxPLLA ブレンドの M_w および添加量を調節することによって、脱窒反応槽内に目的に応じた様々な硝酸除去速度を人為的に与えることが可能であることを示していた。次に、 M_w 10,000、43,800、100,000、および 238,000 の PEOxPLLA ブレンドを唯一の電子供与体として、回分式脱窒反応槽にて連続的な硝酸除去特性について評価した。重量平均分子量ごとに処理できる累積硝酸除去量には差異があるものの、すべての M_w において硝酸除去が起こることが明らかとなった。

さらに、PEOxPLLA ブレンドから放出されるどの有機成分 (加水分解産物) が脱窒基質として作用するかを評価した。それぞれの有機成分を単一の電子供与体とした際の硝酸除去速度を算出した結果、PEOxPLLA ブレンドから加水分解されると予想されるシュウ酸、エチレングリコールおよび乳酸すべてが利用できることが分かった。しかしながら、各基質を用いた硝酸除去速度は、シュウ酸<エチレングリコール<乳酸の順で差異が生じることが示された。基質による硝酸除去速度の違いを明らかにするため、活性汚泥内の各基質を利用可能な脱窒細菌数を測定した。生菌数に対する各基質を利用できる脱窒細菌生菌数の割合を測定したところ、0.09% (シュウ酸)、0.9% (エチレングリコール) および 4.9% (乳酸) であった。これらの結果は、基質による硝酸除去速度の違いは、初期の活性汚泥内に存在するそれぞれの脱窒細菌の数に依存していることを示唆していた。回分式脱窒反応槽で活性汚泥を馴致したところ、 M_w 100,000 以上の PEOxPLLA ブレンドでは、培養可能な脱窒細菌数に大きな変化はなかったが、 M_w 10,000 の PEOxPLLA ブレンドを用いて活性汚泥を馴致した場合、初期活性汚泥と比べてそれぞれ約 10~50 倍程度の脱窒細菌数が増加していることが観察された。このことは、 M_w 10,000 の PEOxPLLA ブレンドを添加した脱窒反応槽では、汚泥を構成する大部分の微生物がこれらの基質を資化して硝酸除去を行う微生物に変化したことを示していた。

4. 謝辞

本研究は、東海産業技術振興財団およびクリタ・水環境科学振興財団の助成の成果として得られたものであり、ここに深謝の意を表す。

5. 参考文献

Yamada, T., H. Matsuoka, J. Sun, S. Yoshikawa, H. Tsuji and A. Hiraishi, Nitrate removal properties of solid-phase denitrification processes using acid-blended poly(L-lactic acid) as the sole substrate, J. Phys. Conf. Ser.: in press (2013)

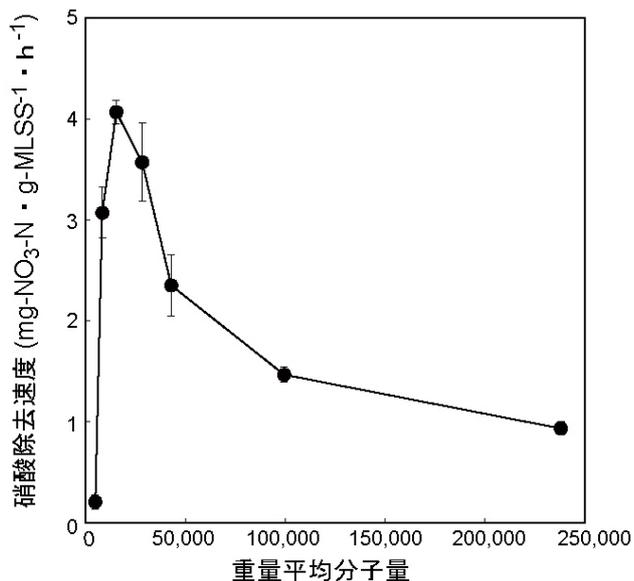


図 1 重量平均分子量毎に調整した PEOxPLLA を電子供与体とした活性汚泥の硝酸除去速度