

粉体化したポリ(L-乳酸)を基質とした中温嫌気性消化汚泥のメタン生成特性

豊橋技術科学大学 応用化学・生命工学系 学生会員 SUGAR GANTSETSEG
 豊橋技術科学大学 応用化学・生命工学系 正会員 山田剛史
 豊橋技術科学大学 応用化学・生命工学系 非会員 辻秀人、大門裕之

1. はじめに

海洋環境における石油系プラスチックの動物や魚類への影響が叫ばれている昨今、石油系プラスチックの持続的な利用に警鐘が鳴らされている。そのため、石油系プラスチックの代替材として、生分解性プラスチックの利用拡大が改めて求められている。これまで、様々な生分解性プラスチックが開発されているが、ポリ(L-乳酸)(PLLA)が最も有望であり、包装資材、ディスプレイなコップやスプーンなど、様々な PLLA 製品が上市されている。これらの PLLA 製品の普及に伴って、将来的に、食品や飲料が付着した PLLA 廃棄物が大量に排出されることが懸念される。しかしながら、現在までのところ、PLLA 廃棄物の処理は、埋め立て、焼却や堆肥化などの処理方法が検討されているのみである。カーボンニュートラルの概念により、これらの PLLA 処理を行っても大気中の炭素の増加には影響しないが、食品廃棄物とともに再生可能エネルギー(メタンガス)に転換できれば、PLLA の新たなリサイクルが可能となる。PLLA は生物学的加水分解を受けにくいいため、PLLA を原料とする嫌気性消化プロセスを実現する上で、PLLA から L-乳酸への加水分解が最も律速となる。そのため、PLLA の化学的加水分解性を向上させる工夫が必要となる。

自治体で整備が進んでいる中温域(35-37°C)で稼働する嫌気性消化リアクターでは、PLLA の生物学的加水分解はほとんど期待できないため、リアクター内において PLLA が残留する問題を抱えている。先行研究では、PLLA の化学的加水分解性に影響する重量平均分子量(M_w)と結晶化度(X_c)の最適化を試みたが¹⁾、最適化した PLLA を原料としても、中温嫌気性消化リアクターで適用される処理時間内には処理できない問題が指摘されている¹⁾。この問題を克服するため、PLLA の化学的加水分解性を改善するさらなる前処理方法の開発が必要となっている。そこで本研究では、水との接触効率や浸透効率を高めるため、メタン発酵に適したサイズまで PLLA を機械的に粉体化する前処理方法を導入した。本研究では、中温条件下におけるメタン生成に、効率的に機能する PLLA 粉体の大きさを検討したので報告する。

2. 実験方法

低分子 PLLA ($M_w=16,500$ [$M_w/M_n=1.84$]、 $X_c=46\%$) を作製するため、オートクレーブを用いて PLLA ペレットを高温・高圧処理4時間行った後、クラッシュミルサーを用いて粉体化した。粉体化した PLLA は、目の異なるふるいを用いて、段階的に直径1 mm~4 mm、500 μm ~1 mm および 500 μm 以下に分けた。次に、高分子 PLLA ペレット ($M_w=220,000$ [$M_w/M_n=1.50$]、 $X_c=40\%$) をクラッシュミルサーで粉体化した後、同様なふるいを用いて PLLA 粉体を調整した。PLLA ペレットおよび PLLA 粉体の比表面積は、Kr ガスを用いた BET 法を用いて測定した。様々なサイズに調整した PLLA 粉体は、中温嫌気性消化汚泥および無機塩培地とともにバイアル瓶に添加した後、既存の方法¹⁾に従ってメタン生成活性試験を行った。メタン生成活性試験は、37°Cで振盪条件(70 rpm)で行った。メタン生成活性試験の F/M 比は 1:2 で行った。メタン生成活性値は、メタン生成活性試験(3本)から得られた平均値を用いた。バイオガス中のメタン濃度は、ガスクロマトグラフにて測定した。

3. 実験結果と考察

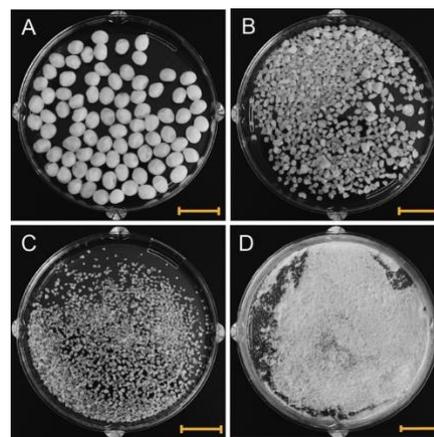


図1 重量平均分子量 16,500 の PLLA ペレットと PLLA 粉体の写真 (bar = 1 cm)。A: PLLA ペレット、B: 直径 1 mm~4 mm の PLLA 粉体、C: 直径 500 μm ~1 mm の PLLA 粉体および D: 直径 500 μm 以下の PLLA 粉体を表す。

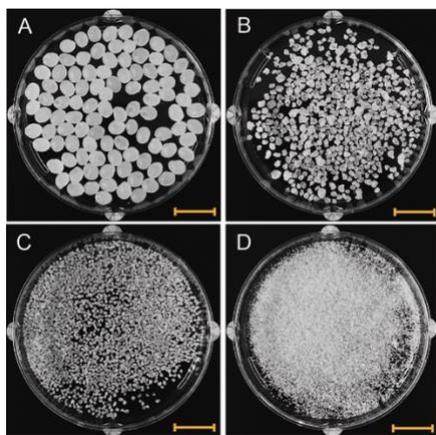


図2 重量平均分子量 220,000 の PLLA ペレットと PLLA 粉体の写真 (bar=1cm)。A: PLLA ペレット、B: 直径 1 mm~4 mm の PLLA 粉体、C: 直径 500 μm~1 mm の PLLA 粉体および D: 直径 500 μm 以下の PLLA 粉体を表す。

PLLA ($M_w=220,000$) と PLLA ($M_w=16,500$) ペレットの粉体を作製した結果、PLLA 粉体のサイズが小さくなるにつれて、両 PLLA 粉体の比表面積が増加する傾向が確認された (表 1)。次に、PLLA ペレットと PLLA 粉体をそれぞれ原料としたメタン生成活性試験を実施した。その結果、PLLA ($M_w=220,000$) ペレットおよび粉体を原料としても、中温嫌気性汚泥のメタン生成活性値はほとんど変化しないことがわかった (図 3A)。このことは、粉体化処理によって比表面積が増大しても、高分子 PLLA の化学的加水分解性が向上しないため、メタン生成活性値に影響しないことが示唆された。さらに本研究では、PLLA ($M_w=16,500$) ペレットおよび粉体を原料とした中温嫌気性汚泥のメタン生成活性値を評価した。その結果、PLLA ペレットは、高分子 PLLA とほぼ同等なメタン生成活性値を示していたにも関わらず、PLLA ペレットを粉体化することによって、メタン生成活性値が著しく増加することが判明した (図 3B)。とくに、500 μm 以下の PLLA

表 1 高分子 PLLA ($M_w=220,000$) と低分子 PLLA ($M_w=16,500$) の比表面積の比較

ポリ (L-乳酸)	直径	比表面積 (m^2/g)
ポリ (L-乳酸) ($M_w=220,000$)	4 mm	0.0025
	1 mm-4 mm	0.0119
	500 μm-1 mm	0.0193
	<500 μm	0.0326
ポリ (L-乳酸) ($M_w=16,500$)	4 mm	0.0160
	1 mm-4 mm	0.0235
	500 μm-1 mm	0.0306
	<500 μm	0.1028

を原料とした場合、PLLA ペレットを用いた場合と比較して、そのメタン生成活性値は約 3 倍を示した (図 3B)。これらのことは、PLLA の粉体化に伴った水の接触面積や浸透面積の増大による化学的加水分解性の向上が、メタン生成活性の改善に影響したことを強く示唆していた。

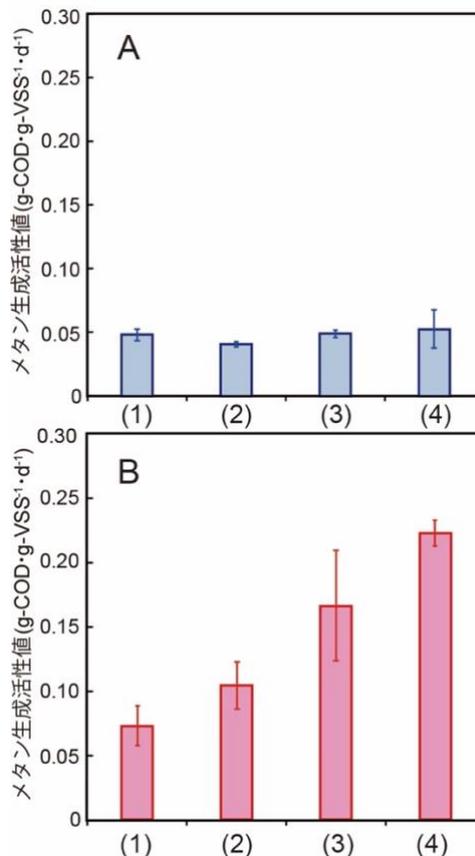


図 3 高分子 (A) ($M_w=220,000$) および低分子 ($M_w=16,500$) (B) PLLA ペレットと PLLA 粉体を用いた中温嫌気性消化汚泥のメタン生成活性値。図中における(1)~(4)は、それぞれ PLLA ペレット、直径 1 mm~4 mm の PLLA 粉体、直径 500 μm~1 mm の PLLA 粉体および直径 500 μm 以下の PLLA 粉体を表す。

4. まとめ

現在まで、中温条件下における PLLA を原料とした嫌気性消化は困難であったが、本研究では、低分子 PLLA を粉体化することによって、PLLA を原料とした中温嫌気性汚泥のメタン生成活性が向上することを明らかにした。現時点では予備的な検討ではあるものの、本研究で示した条件による粉体化の前処理方法等を導入することによって、中温条件下における連続的なメタン生成が可能であることが明らかにされつつある。

参考文献

- 1) Yamada *et al.* J. Environ. Manage. 226: 476-483 (2018)