

グルコースを構成要素とする炭水化物系基質のメタン生成特性の評価

信州大学院 学生会員 岩月 宏祐
信州大学 正会員 松本 明人

1. はじめに

地球温暖化が進行しバイオマスエネルギーの活用が求められている。メタン発酵では生ごみや下水汚泥などの廃棄物系バイオマスからバイオガスを生産することができる。一方、廃棄物系バイオマスをメタン発酵する際、そのメタン発酵特性を BMP 試験 (Biochemical Methane Production Test) により、短期間で適用の可能性を検討することができる。

本研究ではグルコースから成る、炭水化物を基質として用いた。マルトースはグルコースが二つ結合した二糖類でグルコースに似たメタン発酵特性を持つと考えられる。澱粉や植物の細胞壁に含まれるセルロースは、どちらもグルコースによって構成される多糖類で、最も身近な炭水化物系バイオマスといえる。しかし、その性質はグルコース間の結合によって異なる。澱粉はアミロースとアミロペクチンによって構成される、二つの違いは分子内に枝分かれを含むか含まないかである。最後にデキストリンは澱粉の分解過程で生成される分子量の小さいオリゴ糖に分類される炭水化物である。これらの炭水化物について BMP 試験を行いグルコース間の結合と分子の大きさに着目しメタン発酵への影響を検討した。

2. 方法

2.1 実験試料・方法

本実験で使用した種汚泥には長野県にある流域下水道終末処理場の中温嫌気性消化層より採取した消化汚泥を用いた。

BMP 試験では基質としてグルコース、マルトース、アミロペクチン、デキストリン、澱粉、セルロースを 10000mg/L となるように調整し、さらに緩衝剤と栄養塩を添加した。それぞれの基質の組成を表 1 に示す。

作成した基質 10ml と種汚泥 30ml を容積 120ml のバイアル瓶内で混合し、窒素ガスで置換後密栓した。そして恒温振とう槽 (振幅: 4.0cm, 振とう回数: 120 往復/分) に設置し、回分試験を行った。なおブラン

表 1 基質組成

炭素源	(mg/L)	栄養塩	(mg/L)
グルコース	いずれかを 10000	(NH ₄) ₂ HPO ₄	700
マルトース-水和物		KCl	750
アミロペクチン		NH ₄ Cl	830
デキストリン-水和物		MgCl ₂ · 6H ₂ O	815
でんぷん		MgSO ₄ · 7H ₂ O	246
セルロース		FeCl ₃ · 6H ₂ O	416
緩衝剤		CoCl ₂ · 6H ₂ O	18
NaHCO ₃	1000	NiCl ₂ · 6H ₂ O	18
K ₂ HPO ₄	100		

ク試験として基質の代わりに蒸留水 10ml を添加した実験も並行して行った。実験は各系二本ずつのバイアル瓶で行い、その平均値を実験値として採用した。

2.2 解析方法

回分試験で得られた基質ごとの累積メタン生成量から、ブランク試験での累積メタン生成量を差し引いたものを基質ごとの正味の累積メタン生成量とした。そして累積メタン生成量の経日変化を (1) 式に示す一次反応式で近似し、一次反応速度定数、メタン生成ポテンシャル、実験開始からメタン生成が始まるまでの遅滞時間を求めた。なお本研究ではメタン生成量を化学的酸素要求量に換算しデータ解析した。解析には Microsoft Excel の解析ツールであるソルバーアドインを使用し、実験値と回帰値の差の二乗の合計が最小となる値を最適値とした。

$$P = Y[1 - \exp\{-k(t - \lambda)\}] \quad (1)$$

ここで P は試験開始から t 日後までの累積メタン生成量 (mgCOD/L), Y はメタン生成ポテンシャル (mgCOD/L), k は一次反応速度定数 (d⁻¹), t は経過日数 (d), λ は遅滞時間 (d) である。

3. 結果・考察

各基質の正味の累積メタン生成量の経日変化を図 1 に示す。図より明らかなように実験開始直後はすべての基質において基質からのメタン生成量の差は少なかった。実験開始 1 日以内に単糖であるグルコ

ース, α -1,4-グリコシド結合によって構成されるマルトース, アミロペクチン, デキストリン, 澱粉からメタンの生成が始まった. 2 日目以降グルコース, マルトースからのメタン生成量が増加しアミロペクチン, デキストリン, 澱粉からのメタン生成量と差が現れるようになった. 一方, セルロースからの累積メタン生成量は他の基質より緩やかに増大し始め, 実験開始 10 日目以降に他の基質の累積メタン生成量と近い値になった.

基質ごとの最終的な累積メタン生成量から, 投入された基質のメタンへの転換率を COD ベースで計算した結果はグルコース 80%, マルトース 82%, アミロペクチン 73%, デキストリン 68%, 澱粉 74%, セルロースが 77%であった.

つぎに正味のメタン生成量を一次反応速度式で近似し, 求めたメタン生成ポテンシャル, 一次反応速度定数, 遅滞時間を表 2 に示す. 一次反応速度定数はグルコースとマルトースの値が最も大きく, 次に澱粉, アミロペクチン, デキストリンの順で大きく, デキストリンは澱粉等と比べて 21%ほど低い値となった. 最後にセルロースの一次反応速度定数が最も低い値である $0.41 \text{ (d}^{-1}\text{)}$ となった. メタン生成ポテンシャルに関してはグルコースとマルトースが 2150 mgCOD/L 付近となり, アミロペクチン, 澱粉, セルロースが 2000 mgCOD/L 付近の値となった. そしてデキストリンが最も低い値をとり 1850 mgCOD/L 付近の値をとった.

遅滞時間の短いグルコース, マルトースについてはモデル式の性質上, 遅滞時間が長く算出されるため厳密な評価ができないことが判明した. またその他の解析の結果からグルコースと 1 つの α -1,4-グリコシド結合を持つマルトースではメタン発酵において差がみられなかった.

セルロースと澱粉とでは β -グリコシド結合を持つセルロースの遅滞時間が長く予想した通りの結果であった. ここから β -グリコシド結合が α -グリコシド結合に比べてメタン発酵において難分解性であることが明らかになった.

澱粉を分解し低分子化させたデキストリンは澱粉と同じ構造を持つと考えられる. しかし, メタン生成ポテンシャル, 一次反応速度定数が異なっていた. 遅

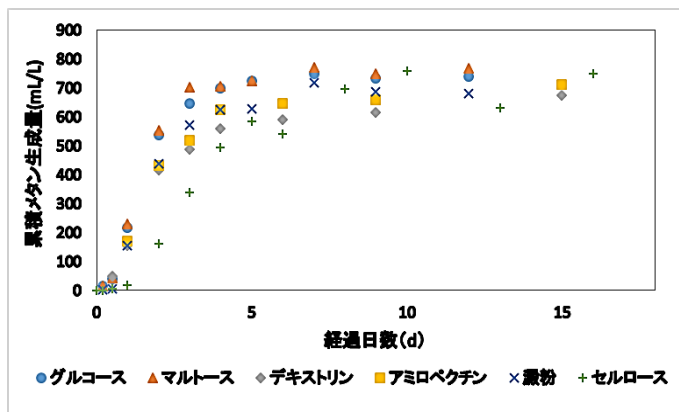


図 1 累積メタン生成量の経日変化

表 2 各基質の解析値

基質	メタン生成ポテンシャル (mgCOD/L)	一次反応速度定数 (d^{-1})	遅滞時間 (d)
グルコース	2136	0.77	0.46
マルトース	2184	0.80	0.46
アミロペクチン	1955	0.64	0.54
デキストリン	1832	0.57	0.39
澱粉	1974	0.72	0.64
セルロース	2057	0.41	1.39

滞時間については澱粉を低分子化しているため加水分解にかかる時間が短くなったと考えられる.

澱粉とアミロペクチンからは似た結果が得られた. これはアミロペクチンが澱粉の構成要素であり主要な成分であることを示している. つまり, 澱粉のメタン生成特性は α -1,6-結合を含むアミロペクチンのメタン生成特性に起因すると考えられる.

4. 結論

本研究ではグルコースから構成される炭水化物を基質とし, BMP 試験を実施しグルコース間の結合, 分子の大きさに着目しメタン生成に及ぼす影響を検討した. その結果, 単糖類のグルコースと二糖類であるマルトースでは解析値に差がみられず, 分子間結合の異なるセルロースと澱粉では, セルロースの遅滞時間が約 2.1 倍の値となった. 澱粉の構成要素であるアミロペクチンと澱粉とでは解析値に差がみられず, 同様のメタン生成特性を示した. 一方, オリゴ糖に分類されるデキストリンと澱粉とでは分子量の少ないデキストリンの遅滞時間が 6 割ほど低い値となった.