

グルコースの酸生成に対する減圧の影響

福井工業大学建設工学科

高島正信

福井工業大学大学院工学研究科 ○白武佑一

1. はじめに

嫌気性消化は、メタンを含むバイオガスを生成するので、石油代替エネルギーを生む技術として改めて脚光を浴びている。また最近、乳酸は生分解性プラスチックの原料として、水素は燃料電池の直接的原料としてなど、中間代謝物質を優先的に生成させる研究も盛んである。酸生成を含む嫌気性消化に対する温度および pH の影響は以前から研究されてきたが、操作圧力も、ガス状代謝物質の分圧に関連するため重要な意味を持つ。プロピオン酸からのメタン生成における水素分圧の影響はよく知られているが、酸生成反応に対する圧力影響については Inac *et al.*¹⁾などの研究があるものの十分に検討されているとはいえない。

以上のような背景から、本研究では最もよく研究されているグルコースを基質とした酸生成段階に着目し、常圧 0.10 MPa から 0.01 MPa までの範囲において減圧の影響を基礎検討してみた。

2. 実験方法

実験装置の概略を図 1 に示す。ほとんどの実験には SPC ジョイントガラス製セパラブルフラスコ（呼称容量 2.0L、有効容量 1.0L、柴田科学製）をリアクターとして用いた。圧力は 0.1MPa（コントロール）、0.07MPa および 0.01MPa の三段階に設定した。圧力値により構成と制御のし方が若干異なり、0.07MPa ではマニュアルでのバルブ調節により圧力制御したが、0.01MPa ではバキュームコントローラー（柴田科学製 B-721）により制御し、過剰な水分の蒸発を防ぐため、温度 4℃の水を循環させた冷却器も備えてある。

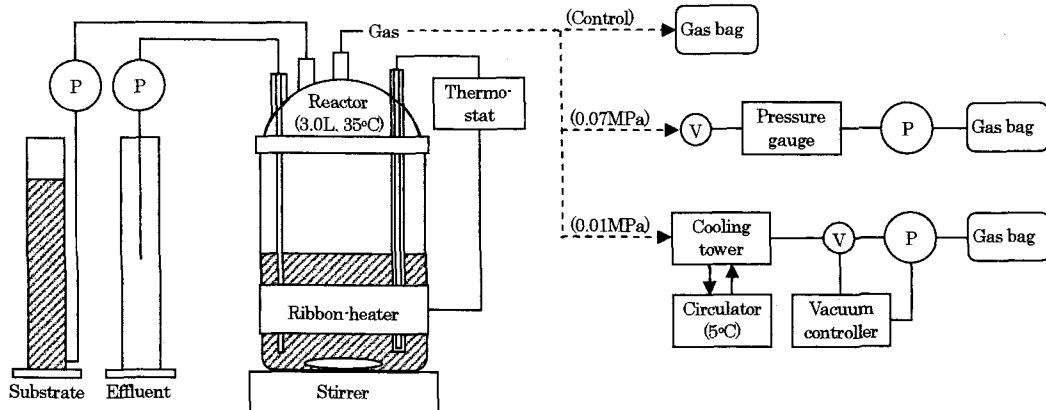


図1 使用した実験装置(Pはポンプ、Vはバルブを表す)

実験条件を表1に示す。温度はサーモスタットとテープヒーターの組み合わせでコントロールし、基質の投入と槽内液の引き抜きは必要な量の8~9割以上をタイマーによるポンプの間欠運転により連続的に、残りをマニュアルで行った。pHは10M NaOHまたは6M HClを適宜加えることによって5~6に調節した。

表1 実験条件

条件No.	HRT (日)	温度 (℃)
1	1.0	35
2	0.5	25

基質は、グルコースを炭素・エネルギー源として CODcr10g/L に調節したものである（組成は省略）。種汚泥は、同じ基質で徐々に HRT を短縮してきたものを用いた。

pH の測定は毎日行い、SS・VSS、CODcr・溶解性 CODcr、揮発性有機酸（VFA；乳酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、*n*-および *iso*-酪酸、*n*-および *iso*-吉草酸）、アルコール類（メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール）、ガス成分（CH₄、CO₂、H₂、H₂S）およびガス発生量の測定については週 2 回以上の頻度で実施した。分析方法は原則として Standard Methods²⁾に従い、VFA には液体クロマトグラフ（Shimadzu LC-6A、カラム SCR-102H）、アルコール類にはガスクロマトグラフ（Shimadzu GC-9A、カラム Gaskuropack55、キャリアガス He）、ガス成分にはガスクロマトグラフ（Shimadzu GC-9A、カラム Parapak Q、キャリアガス Ar）、H₂S にはガス検知管（GASTEC、No. 4H）を用いた。発生したガスは、一旦アルミ製ガスバックに捕集後、湿式ガスメーターで計量した。

3. 実験結果および考察

ほぼ定常状態に達したと思われる後の数回分の測定結果から、主要な実験結果を平均値で表 2 に示す。また、各有機酸濃度について図 2 にまとめる（ただし、まれにしか検出されなかったものは省く）。

実験条件 1 と 2 を比較すると、条件 1 の方がメタン生成が多く、その分溶解性 CODcr がやや低いが、滞留時間が短く、かつ温度が低くなった条件 2 では、条件 1 では検出されなかった乳酸が有機酸の大半を占め、わずかながら水素発生量も増えていた。圧力ごとに比較すると、減圧された方がメタンおよび水素の発生量が多くなる傾向があった。また、図 2 からわかるように、生成された有機酸の濃度にも種類ごとに傾向が見られる。すなわち、減圧されるほど乳酸（条件 2 の場合のみ）とプロピオン酸は減少し、これと対照的に酢酸、*n*-酪酸および *n*-吉草酸らは増加する傾向にある。

表 2 主な実験結果

	HRT=1.0 日			HRT=0.5 日		
	コントロール	0.07MPa	0.01MPa	コントロール	0.07MPa	0.01MPa
SS (g/L)	0.906	0.959	1.09	1.11	1.14	1.29
VSS (g/L)	0.629	0.724	0.857	0.797	0.823	0.957
溶解性 CODcr (gCODcr/L)	8.14	7.15	7.94	8.66	8.93	8.43
全有機酸 (gCODcr/L)	6.68	6.80	6.76	8.58	7.78	7.66
全アルコール ^a (gCODcr/L)	0.25	0.06	0.24	0.21	0.20	0.26
CH ₄ (gCODcr/日)	0.61	0.81	0.67	0.000	0.072	0.093
H ₂ (gCODcr/日)	0.001	0.0002	0.016	0.009	0.006	0.066

a) まれにしか検出されなかったメタノールと *n*-ブタノールは除く。

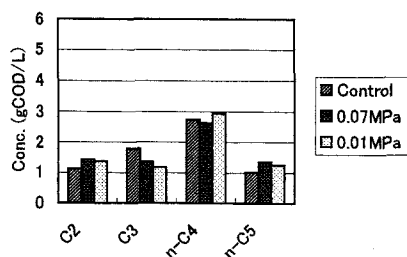


図 2 有機酸濃度（条件 1）

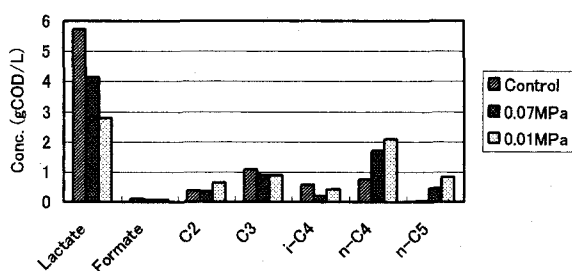


図 3 有機酸濃度（条件 2）

この結果の大部分は、代謝経路におけるガス状の反応物質と生成物質の熱力学を考えると、かなり説明がつくと思われる。表3にグルコースの酸生成における主な代謝経路をリストする。減圧によってガス状の反応物質あるいは生成物質が除かれれば熱力学的に有利になるので、反応は除かれる物質のある方向にシフトするはずである。したがって、グルコースからの乳酸生成(式1)は影響を受けないが、グルコースからの酪酸、酢酸の生成(式2、4)、乳酸からの酪酸、酢酸の生成(式5、7)、および酪酸、プロピオン酸からの酢酸の生成(式8、9)は促進され、逆に、グルコースおよび乳酸からのプロピオン酸の生成(式3、6)と水素からの酢酸生成(式10)は抑制されることが予想される。さらに、ガス状物質が反応物質である場合は、基質として当然利用しにくくなるし、生成物質の場合は、それによる生成物阻害が緩和される可能性もある。

まとめると、減圧操作は、グルコースと乳酸の分解を促すとともに、酪酸、酢酸および水素をより生成し、プロピオン酸を抑制する方向にシフトすると考えられる。実験結果の傾向は、まさしくこれと一致している。VFAのなかではプロピオン酸が最も分解しづらいものとみなされるので、減圧操作によるプロピオン酸の抑制は、後続のメタン発酵には都合が良いといえる。不活性ガスを用いてバイオガスを希釈した場合、減圧と同様の効果が期待されるが、実際 Mizuno *et al.*⁴⁾も水素生成量の増大を確認している。

表3 グルコースの酸生成における主な代謝経路³⁾

グルコースから乳酸	グルコース $\rightarrow$ 2 乳酸	(1)
グルコースから VFA	グルコース + 2H ₂ O $\rightarrow$ 酪酸 + 2CO ₂ + 2H ₂	(2)
	グルコース + 2H ₂ $\rightarrow$ 2 プロピオン酸 + 2H ₂ O	(3)
	グルコース + 2H ₂ O $\rightarrow$ 2 酢酸 + 2CO ₂ + 4H ₂	(4)
	グルコース + 2H ₂ O $\rightarrow$ 2 酢酸 + 2CO ₂ + 4H ₂	(4)
乳酸から VFA	乳酸 + H ₂ O $\rightarrow$ 1/2 酪酸 + CO ₂ + H ₂	(5)
	乳酸 + H ₂ $\rightarrow$ プロピオン酸 + H ₂ O	(6)
	乳酸 + H ₂ O $\rightarrow$ 酢酸 + CO ₂ + 2H ₂	(7)
VFA から酢酸	酪酸 + 2H ₂ O $\rightarrow$ 2 酢酸 + 2H ₂	(8)
	プロピオン酸 + 2H ₂ O $\rightarrow$ 2 酢酸 + CO ₂ + 3H ₂	(9)
	4H ₂ + 2CO ₂ $\rightarrow$ 酢酸 + 2H ₂ O	(10)

4. まとめ

本研究では、グルコースの酸生成に対する減圧 (0.1~0.01MPa) の影響を実験的に検討した。有効容量 1.0L の完全混合型リアクターを用い、条件 1 : HRT1.0 日、温度 35℃、条件 2 : HRT0.5 日、温度 25℃の二条件で運転した。条件 1 では、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの VFA が主な発酵産物であったが、条件 2 では、乳酸発酵が主体となり、わずかながら水素の生成量も増加した。減圧された方が、乳酸やプロピオン酸の濃度が低く、反面、酢酸や酪酸、吉草酸の濃度が増し、酸生成が進行しやすいことが示唆された。この減圧の影響は酸生成反応の熱力学の変化にほぼ従うと考えられた。

参考文献

- 1) Inanc B., Matsui S. and Ide S.: Propionic acid accumulation and controlling factors in anaerobic treatment of carbohydrate: effects of H₂ and pH. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 34, p. 317-325, 1996.
- 2) APHA: Standard Methods, 20th ed, 1998.
- 3) Batstone D. J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S. V., Palvostathis S. G., Rozzi A., Sanders W. T. M., Siegrist H. and Vavilin V. A.: Anaerobic digestion model No. 1, IWA Publishing, 2002.
- 4) Mizuno O., Dinsdale R., Hawkes F. R., Hawks D. L. and Noike T.: Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging, *Bioresource Technology*, Vol. 73, p. 59-65, 2000.