

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
豊橋技術科学大学 大学院工学研究科	准教授	山田 剛史

研究テーマ

植物系生分解性プラスチックを処理する新たな中温嫌気性消化法の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

再生可能エネルギーの導入拡大は、地球温暖化対策、エネルギー自給率向上やエネルギー源多様化の観点からも、日本におけるエネルギー政策の最重要課題となっている。再生可能エネルギーの内、日本におけるバイオマスエネルギーの導入比率は主要先進国に比べて極めて低いことが知られている。バイオマス資源は、他の再生可能エネルギー資源と比較して、現実的かつ短期的にその拡大が望めるエネルギー資源であり、我が国においても、エネルギー資源としてバイオマス資源の利用拡大が望まれている。しかしながら、その利用にあたっては、環境、食料生産および生物多様性保全などの視点から持続可能である資源を選択しなくてはならない。

現在、世界中の海洋環境において、石油系プラスチック由来のマイクロプラスチック汚染の問題が顕在化しており、石油系プラスチックゴミの削減に向けて、バイオマス由来でかつ生分解性を有する植物系生分解性プラスチック（以下、ポリ乳酸）が改めて注目されている。我が国における石油系プラスチックの年間生産量（2017年度）は約580万トンであり、ポリ乳酸への代替が進めば、石油系プラスチックに代わって、ポリ乳酸廃材が大量に排出される状況となる。これまでのところ、使用済みポリ乳酸の処理・再利用方法として、熱分解や加水分解による乳酸へのケミカルリサイクルの他、飲料や食料が付着した再生へ向かないポリ乳酸廃材は、埋め立て、焼却およびコンポスト化が考慮されている程度である。

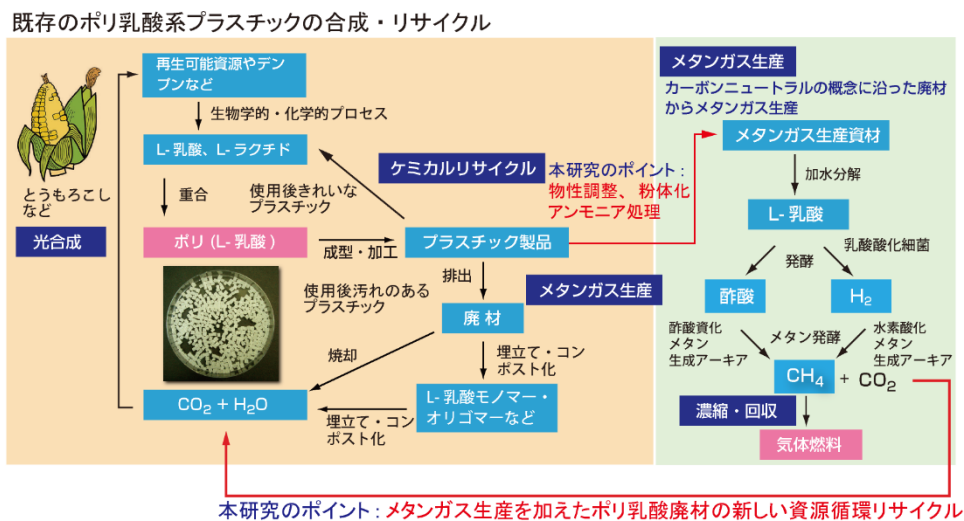


図1 メタンガス生産を加えた再生に適さないポリ乳酸の新たな資源循環システム

ポリ乳酸は、焼却・埋め立て処分を行っても地球的な炭素の増加には大きく影響しないが（カーボンニュートラルの概念）、再生へ向かないポリ乳酸廃材もエネルギー資源へと積極的に向けることができれば、時代の要請に応じた無駄のない資源循環システムを生み出すことができる（図1）。しかしながら、その物理化学的安定性のため、現在販売されているポリ乳酸製品は、生物学的加水分解はほとんど期待できず、従来の嫌気性消化法によってメタンガスとして回収することは極めて困難である。この問題を克服するためには、ポリ乳酸の加水分解性を向上させる技術開発が必要となる。しかしながら、現在まで、嫌気性消化法において、ポリ乳酸をメタンガス化させる研究事例は世界的に見ても極めて少ない。例えば、ポリ乳酸を粉体処理して水の接触面積や浸透面積の増大に伴って、ポリ乳酸の化学

的加水分解の助長を企図した粉体処理法 (Int. J. Mol. Sci.10: 3824-3835 [2009], Polym. Degrad. Stab. 95: 1349-1355 [2010]) やアンモニア処理によるポリ乳酸のエステル結合の切断に伴ったポリ乳酸の前処理方法 (Bioresour. Technol. 102: 9933-9941 [2011], Bioresour. Technol. 112: 67-74 [2012]) が挙げられる。これらの前処理を介したポリ乳酸を原料とすることによって、高温嫌気性消化リアクターにおいてメタンガスを産生させることに成功している。しかしながら、ポリ乳酸のガラス転移温度は50~65°C付近にあるため、高温嫌気性消化リアクターの温度 (55°C付近) の影響も、化学的加水分解性の向上を高める大きな要因となっている。そのため、一般的に普及している中温嫌気性消化リアクターにおいて、上述の前処理方法を適用したポリ乳酸を原料としても、そのメタン発酵効率は著しく低いことが報告されている (Int. J. Mol. Sci. 10: 3824-3835 [2009])。

昨今の社会情勢を背景として、下水汚泥のエネルギー・資源利用に向けて、中規模の下水処理場を有する自治体 (例えば豊橋市) では、食品廃棄物と下水汚泥を共消化させる嫌気性消化法が積極的に導入されている。食品廃棄物の中には、食品廃棄物とともに、包装袋や包装フィルムや容器などの発酵不適物も排出される。従来の嫌気性消化処理では、これらの発酵不適物は嫌気性消化槽に導入する前に取り除かれる。しかしながら、将来的に包装袋や包装フィルムや使い捨て容器 (コップ、ストローや皿など) がポリ乳酸に代替された時、本方法が確立できれば、ポリ乳酸廃材は、食品廃棄物や下水汚泥とともに共消化できるため、排出される発酵不適物の大きな軽減にも繋がる。しかしながら、上述したポリ乳酸廃材と食品廃棄物や下水汚泥とともに共消化を達成させるためには、37°C付近で稼働する中温嫌気性消化リアクターでポリ乳酸をメタン発酵させる工夫が必要となる。申請者は、これまでポリ乳酸の物性 (重量平均分子量や結晶化度) を最適化させた結果、中温嫌気性消化汚泥を用いたメタン生成活性を得ることに成功しているが [特許第6232601号] (J. Environ. Manage 226: 476-483 [2018])、中温嫌気性汚泥を用いたメタン生成活性は、食品廃棄物や下水汚泥との共消化に要求される数値を満たしていないのが現状である。そのため本研究では、中温域でも良好なメタン発酵が可能な新たな前処理方法の確立と、当該前処理方法を適用したポリ乳酸を原料とした中温嫌気性消化リアクターの安定的な運転方法の確立を目的とする。具体的には、物性調整 (重量平均分子量や結晶化度)、粉体化およびアンモニア処理を併用して、良好なメタン発酵を達成する物性条件やアンモニア濃度などを最適化するとともに、実験室レベルの中温嫌気性消化リアクターを用いて連続的なメタン生成特性と鍵となる微生物群を明らかにすることを目指す。

2. 研究成果および考察

2.1 PLLAの粉体化処理

高分子PLLAペレット ($M_w = 220,000$)、高分子PLLA粉体と低分子PLLAペレット ($M_w = 16,500$) および低分子PLLA粉体をそれぞれ作製した。さらに、それぞれの試料の比表面積は、クリプトンガスや窒素ガスを用いたBET法を用いて評価した。表1には、それぞれのPLLAの比表面積の測定結果を示す。高分子PLLAペレットの比表面積は $0.0025 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であったのに対し、高分子PLLA粉体の比表面積は、粉体サイズが低下するほど大きくなることが確認できた。低分子PLLAも同様に、ペレットから粉体まで、PLLAサイズが小さくなるにつれて、比表面積が増加することを確認した。

2.2 高分子および低分子PLLAを用いたメタン生成活性値の評価

PLLAは生物学的加水分解を受けにくいいため、PLLAを処理する中温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。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。

高分子PLLAペレットを粉体化した後、それぞれのサイズに分類したPLLA粉体を原料とした中温嫌気性消化汚泥のメタン生成活性を評価した。その結果、PLLAペレットを原料とした中温嫌気性消化汚泥のメタン生成活性値は、 $0.048 \text{ g-COD} \cdot \text{g-VSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ であることが分かった。

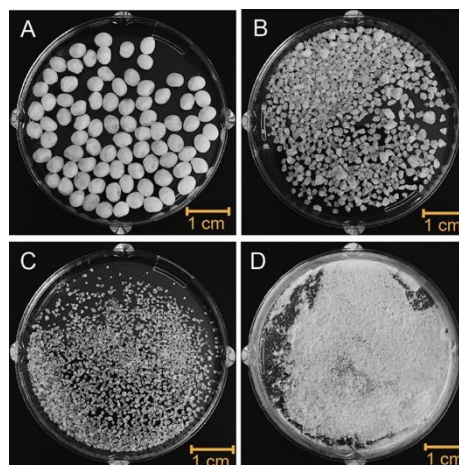


図1 重量平均分子量 16,500 の PLLA ペレットと PLLA 粉体の写真 (bar =1 cm)。A: PLLA ペレット、B: 直径 1 mm~4 mm の PLLA 粉体、C: 直径 500 μm ~1 mm の PLLA 粉体および D: 直径 500 μm 以下の PLLA 粉体を表す。

表 1 本研究で使用した高分子 PLLA と低分子 PLLA の比表面積

	直径 (mm)	比表面積 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
高分子 PLLA ($M_w = 220,000$)	4.0	0.0025
	1.0-4.0	0.0119
	0.5-1.0	0.0193
	< 0.5	0.0326
低分子 PLLA ($M_w = 16,500$)	4.0	0.0160
	1.0-4.0	0.0235
	0.5-1.0	0.0306
	< 0.5	0.1028

一方、サイズ毎に調整した PLLA 粉体を原料とした中温嫌気性消化汚泥のメタン生成活性値は、0.041 (直径 1 mm–4 mm)、0.049 (直径 1 mm–500 μm) および 0.053 (直径 500 μm 以下) $\text{g-COD} \cdot \text{g-VSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ を示した。これらのことは、重量平均分子量 220,000 の PLLA は、粉体化に伴って PLLA の比表面積が増加しても、メタン生成活性値はほとんど変化が生じないことを示していた。

低分子 PLLA ペレットを粉体化した後、それぞれのサイズに分類した PLLA 粉体を原料とした中温嫌気性消化汚泥のメタン生成活性を評価した。その結果、PLLA ペレットを原料とした中温嫌気性消化汚泥のメタン生成活性値は、0.073 $\text{g-COD} \cdot \text{g-VSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ であることが分かった。一方、サイズ毎に調整した PLLA 粉体を原料とした中温嫌気性消化汚泥のメタン生成活性値は、0.104 (直径 1 mm–4 mm)、0.167 (直径 1 mm–500 μm) および 0.223 (直径 500 μm 以下) $\text{g-COD} \cdot \text{g-VSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ を示した。PLLA 粉体のメタン生成活性値は、低分子 PLLA ペレットのメタン生成活性値と比べてそれぞれ約 1.4–3 倍を示した。これらの結果は、重量平均分子量 16,500 の PLLA ペレットは、粉体化することによって、メタン生成活性値が上昇することを示していた。

中温嫌気性消化リアクターにおいて PLLA を処理する場合、PLLA を低分子化しても、そのメタン発酵効率は著しく低いことが報告されている [Yamada et al. (2018)]。しかしながら、これらの結果は、本研究で示した粉体化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を示唆していた。

2.3 低分子 PLLA 粉体を用いた中温嫌気性消化リアクターの運転特性

直径 500 μm 以下の PLLA 粉体を原料とした中温嫌気性消化リアクターの運転特性の把握を試みた。連続運転の途中で水漏れなど、運転継続上様々な問題が発生したため、たびたび連続実験の中断が余儀なくされたが、約 2 ヶ月間の連続メタン生成特性に関するデータの取得には成功している。その結果、これまで中温域では連続的なメタン発酵が達成されなかったにも関わらず、直径 500 μm 以下の PLLA 粉体によってメタン生成が確認できた。COD 容積負荷も $1 \text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ および水理学的滞留時間 50 日において安定的なメタン発酵が進行しており、そのメタンガス濃度も 30–40% に達することが判明した。

3. 将来展望

食品廃棄物の中には、食品廃棄物とともに、包装袋や包装フィルムや容器などの発酵不適物も排出される。従来の嫌気性消化処理では、これらの発酵不適物は嫌気性消化リアクターに導入する前に取り除かれる。しかしながら、将来的に包装袋や包装フィルムや使い捨て容器 (コップ、ストローや皿など) がポリ乳酸に代替された時、PLLA を処理できる中温嫌気性消化法が確立できれば、PLLA 廃材は、食品廃棄物や下水汚泥とともに共消化できるため、排出される発酵不適物の大きな軽減にも繋がる。この目的を達成させるためには、本研究で有用性が明らかとなった PLLA の粉体化の他、37°C 付近で稼働する中温嫌気性消化の詳細な処理データの収集が必要不可欠となるといえる。

4. 研究発表

(1) 論文発表

Takeshi Yamada, Masako Hamada, Misaki Kurobe, Jun Harada, Surya Giri, Hideto Tsuji, Hiroyuki Daimon, (2019) Prokaryotic community structures in a thermophilic anaerobic digestion reactor converting poly(L-lactic acid) for a long period revealed by 16S rRNA gene amplicon sequencing, *Microbiology Resource Announcements*, 8 (29): e00679-19

(2) 学会発表

Sugar Gantsetseg, 辻秀人, 大門裕之, 山田剛史, 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, 令和元年度土木学会中部支部研究発表会, 2020年3月6日, 口頭発表