

## 新規バイオプロセスにより炭酸から高効率でメタンを生み出す

九州工業大学大学院生命体工学研究科 教授 宮崎 敏樹

九州工業大学大学院生命体工学研究科 准教授 前田 憲成

### 1. 緒言

生態系中に存在するメタン生成菌は、その代謝作用において二酸化炭素や炭酸イオンを基質としてメタンガスを生成する[1]。メタンガスは燃料だけでなく、水素に改質することで燃料電池のエネルギーとしても有用である。そのため、これらの細菌を活用したバイオプロセスは、環境に優しい手法で有用なエネルギー源を産生できる次世代技術として注目されている。

一般にメタン生成菌による発酵は汚泥中で行われるが、細菌及び基質が十分に固定化され、代謝反応が良好に進行できる適切な足場材料があれば、基質・細菌濃度を高められるため、より効率的に発酵を進められる。これまでに、竹炭などの天然素材を用いた細菌の固定化は報告されているものの[2]、素材の選択は価格や入手の容易さに依存していることが多く、基質と細菌の両面から固定化挙動の最適化を図った素材開発の例はない。

そこで本研究では、細菌吸着性に優れたサイトと、基質である炭酸ガス吸着性に優れたサイトを併せ持つ複合材料を作製し、メタン代謝の向上を目指すことを目的とした。図1に材料の設計概念を模式的にまとめた。

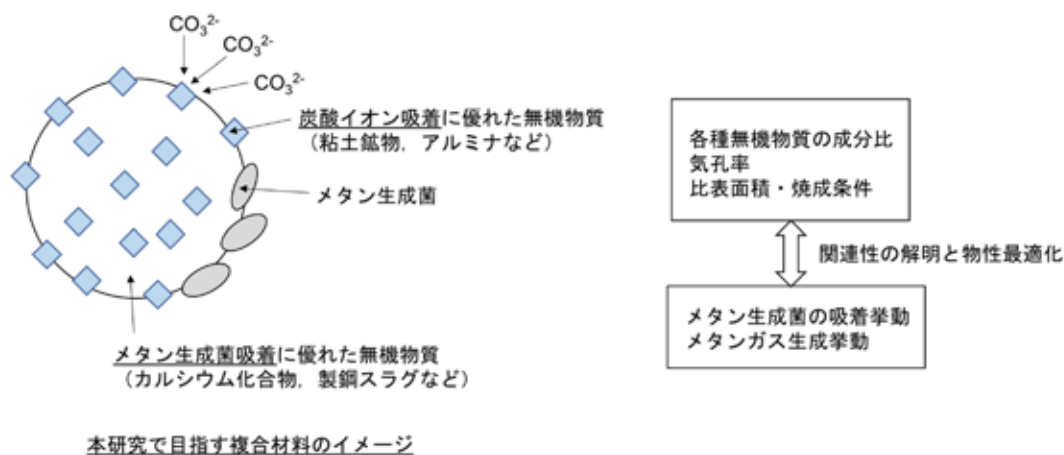


図1 本研究のイメージ

### 2. 実験方法

#### 2.1 各種物質の炭酸イオン吸着能

環境浄化などの目的で種々の無機材料表面へのリン酸イオンやフッ化物イオンの吸着挙

動については多数の報告例があるものの、炭酸イオン吸着能について統括的に調べた例は少ない。そこで、炭酸イオン吸着能に優れた素材を探索するため、活性炭、キトサン、 $\gamma$ -アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を用いて炭酸吸着能の比較を行った。活性炭、キトサンについては市販品をそのまま用いた。 $\gamma$ -アルミナは市販のペーマイト ( $\text{AlOOH}$ ) を図 2 に示す電気炉 (デンケンハイデンタル製) 中  $600^\circ\text{C}$  で 10 時間焼成することで作製した。 $\gamma$ -アルミナが生成しているかどうかを確認するため、図 3 に示す X 線回折装置 (マックスサイエンス製) により結晶相の同定を行った。管電圧 40 kV, 管電流 30 mA とし、ガラスフォルダを用いた粉末法により測定した。



図 2 電気炉の外観



図 3 X 線回折装置の外観

これら粉末 1 g を 5 mM の炭酸水素ナトリウム水溶液 50 mL 中に 1 日間浸漬し，炭酸イオン濃度を図 4 に示す炭酸ガス濃度計（東亜 DKK 製）により測定した。強度調整剤を加えて溶液を酸性にして炭酸イオンを炭酸ガスに変換させ，炭酸ガス濃度として測定を行った。また浸漬前後の試料を図 5 に示すフーリエ変換赤外分光分析（FT-IR，日本分光製）により調べた。測定には全反射法(ATR)を用いた。

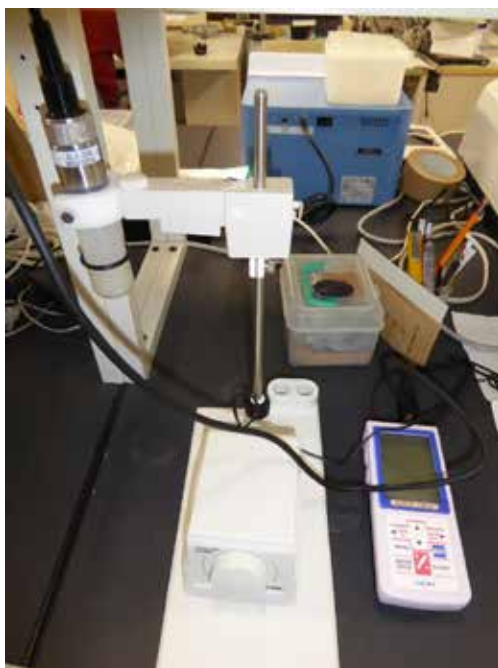


図 4 炭酸ガス濃度計の外観



図 5 FT-IR 装置の外観

## 2.2 複合粒子の作製

最も優れた炭酸イオン吸着能を示した $\gamma$ -アルミナを用いて、しっくい硬化反応を利用した複合粒子の作製を試みた。しっくいは伝統的な建物の外壁などに用いられている白色の塗装材であり、(1)式に示すような水酸化カルシウムと空気中の炭酸ガスとの反応による硬化を利用したものである[3]。



$\gamma$ -アルミナと水酸化カルシウムを混合し、水を加えて混練した。これを1日間空気中で静置して得られた固体を粉砕した。複合粒子の構造を図6に示す走査型電子顕微鏡(SEM, 日立製作所製)ならびにエネルギー分散型X線分光分析(EDX, 堀場製作所製)により調べた。



図6 SEM及びEDX装置外観

## 3. 結果及び考察

図7に600℃で10時間焼成したベーマイトのX線回折パターンを示す。 $\gamma$ -アルミナに帰属される3本の回折線のみが現れた。したがって、焼成後の試料は $\gamma$ -アルミナのみから構成されていることが分かった。

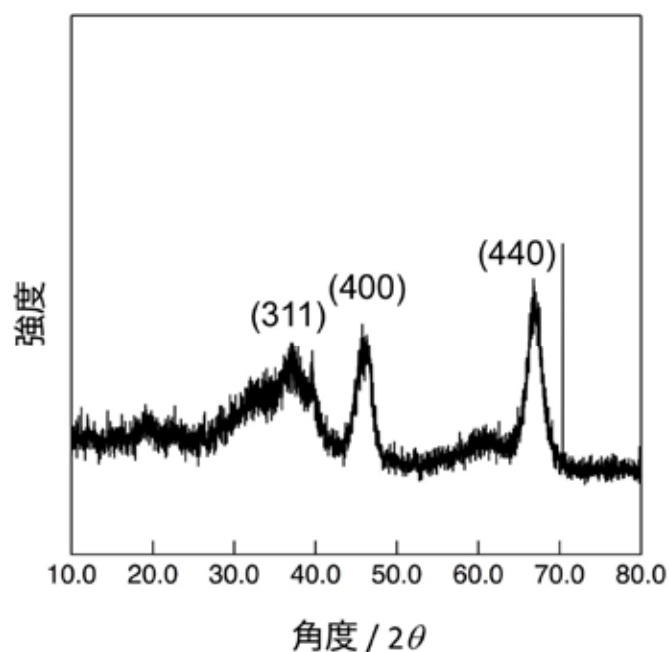


図7 600°Cで10時間焼成したベーマイトのX線回折パターン

図8に炭酸水素ナトリウム水溶液浸漬前後の試料のFT-IRスペクトルを示す。浸漬後の試料には、黄色の帯で示す1650 cm<sup>-1</sup>付近に炭酸水素イオンに帰属される吸収が認められた。活性炭においてはその度合いはわずかであり、キトサン及びγ-アルミナでは吸収は大きかった。

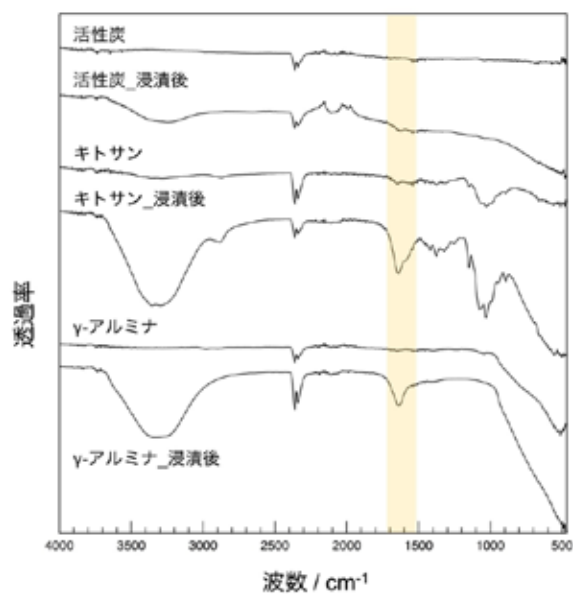


図8 炭酸水素ナトリウム水溶液浸漬前後の試料のFT-IRスペクトル

図9に試料浸漬後の溶液中の炭酸ガス濃度を示す。濃度減少の割合は活性炭<キトサン< $\gamma$ -アルミナの順に増大した。よって炭酸イオンの吸着能は活性炭<キトサン< $\gamma$ -アルミナの順になっているものと考えられる。

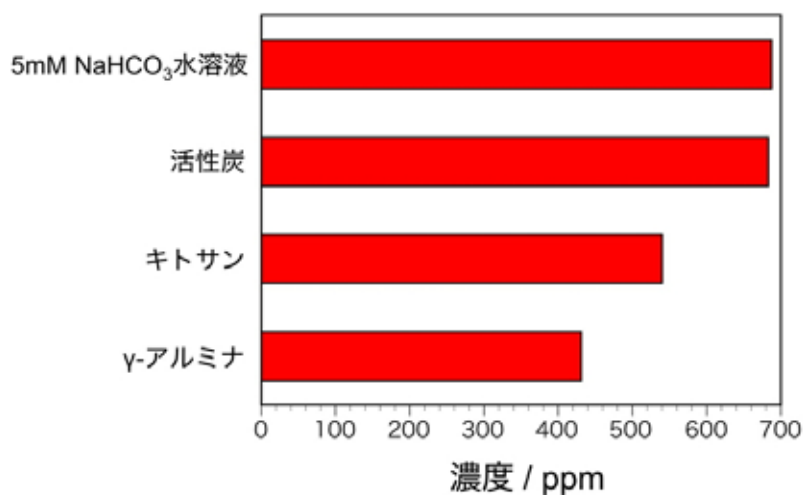


図9 炭酸水素ナトリウム水溶液浸漬後の溶液中の炭酸ガス濃度

図10に複合粒子のSEM写真を示す。直径数ミクロンから十数ミクロンの不定形粒子として得られた。図11に示すEDXスペクトルによれば、 $\gamma$ -アルミナ由来のAlのピークと、しっくい由来のCaのピークが認められ、複合化が起こっていることが分かった。

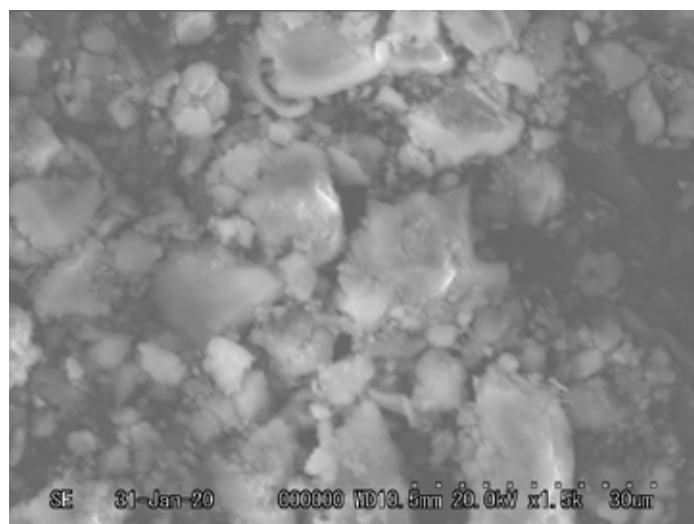


図10 しっくい- $\gamma$ -アルミナ複合粒子のSEM写真

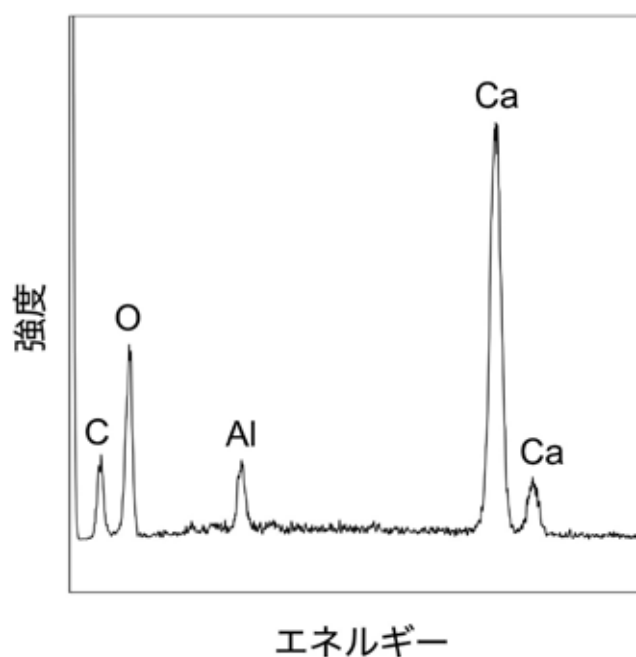


図 11 しっくい- $\gamma$ -アルミナ複合粒子の EDX スペクトル

以上の結果より、本研究で用いた材料のうち  $\gamma$ -アルミナが最も炭酸イオンを良く吸着できることが分かった。 $\gamma$ -アルミナの等電点は 9 前後であり、中性付近では正に帯電することが知られている[4]。これにより、負に帯電した炭酸イオンをクーロン相互作用により、良好に吸着できたものと考えられる。キトサンも正に帯電したアミノ基を側鎖に有するものの、その量が少ないため、吸着量は  $\gamma$ -アルミナに及ばなかったものと考えられる。一方、活性炭は高い比表面積ゆえに吸着材や脱臭剤として広く用いられているものの、炭酸イオンの吸着量は非常に少なかった。これは、活性炭が疎水性であることから[5]、水溶液とのぬれが悪かったためと考えられる。

しっくいなどの自己硬化性粉末と混合することで、図 1 に示すような複合粒子が得られることが明らかになった。しっくいは細胞や微生物の吸着能に優れているため、 $\gamma$ -アルミナと複合化することで、微生物と炭酸イオンの両方を良好に吸着できるメタン産生バイオリクターの構築が期待できる。また、しっくいの部分は石膏や、製鋼スラグなどの廃棄物を利用することも可能であるので、製鋼に関わる廃棄物の有効活用にも結びつく技術として期待される。

#### 4. 結言

$\gamma$ -アルミナは優れた炭酸イオン吸着能を示すことが明らかになった。また自己硬化性の水酸化カルシウムを混合することで複合粒子が得られることも分かった。アルミニウムや

カルシウムは自然界に豊富に存在するありふれた元素であるので、低コストでの微生物メタン産生デバイスの創成が期待される。

## 謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成により行われた。

## 参考文献

1. Minh Tuan Nguyen, Nazlina Haiza Mohd Yasin, T. Miyazaki and T. Maeda, “Enhancement of sludge reduction and methane production by removing extracellular polymeric substances from waste activated sludge” , *Chemosphere*, 117C, 552-558 (2014).
2. 徳本勇人, 作田伸彰, 長尾孝徳, “竹炭上における酢酸資化性メタン生成菌の固定化と増殖”, *J. Environ. Biotech.*, 12, 155-161 (2012).
3. 無機マテリアル学会編, セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, 1995.
4. G. Parks, “The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems” , *Chem. Rev.*, 65, 177-198 (1965).
5. 安部郁夫, “活性炭の基礎知識”, *生活衛生*, 37, 163-170 (1993).