

生分解性プラスチック複合材の分解性および

水素生産に関する研究

伊藤 武志*・中山 恭秀**・伊藤 将志***

Decomposition of Biodegradable Plastic Material and Hydrogen fermentation

Takeshi Ito*, Yasuhide Nakayama**, Masashi Ito***

Abstract

It is necessary, industrial practical use of the biodegradable plastic material with few environmental impacts is studied. We investigated the resolvability of biodegradable resin using soil and sludge. As the result, the decomposition of the biodegradable material was most efficient when it was cultured in anaerobic sludge. In this paper, the optimal decomposition temperature using the sludge anaerobic conditions of a biodegradable plastic material was investigated. The biodegradable plastic material was decomposed early, without mass increasing above 60 °C. Furthermore, the hydrogen fermentation using a biodegradable plastic material was considered. The cultivation using a biodegradable plastic material produced hydrogen 4 times as compared with using only sludge.

1. はじめに

近年、資源循環型の社会を作る構想（ゼロエミッション）への動きが活発になっている。特に高分子系複合材料などは環境への負荷が大きいため資源リサイクルの手法の確立、ならびに資源の循環利用が可能な材料開発が必要とされている。こうした背景から、植物由来の生分解性樹脂を基軸財とする環境負荷の少ない複合材料グリーンコンポジットの産業的活用が研究されている（文献[1]）。弓削商船高等専門学校・中山らはこの生分解性樹脂と天然繊維を組み合わせた生分解性プラスチック複合材を設定し、力学的特性や変形挙動を有限要素法により解析を行った（文献[2]）。また、生分解性樹脂は土壌を用いた分解性に関する研究報告は多いが、活性汚泥を用いた分解性に関する報告は少ない。そこで著者らは同複合材の分解性を土壌および活性汚泥を用いて16週間、30℃で調査した（文献[3]）。その結果、脱水した活性汚泥・余剰汚泥を用いた嫌気培養で一番高い分解が

見られた。そこで本研究は、効率のよい分解を目的として、嫌気条件下における活性汚泥法を用いた最適分解温度を検討する。

一方、地球温暖化防止のために二酸化炭素放出の国別総量規制の交際の合意がなされたことにより、石油などの化石燃料に代わる循環型エネルギーの利用が急務となっている。また、原発事故以来、原子力にかわる安全なエネルギーの確保が必要となっている。H₂は燃焼しても水しか生産されず、燃料電池の開発に伴い、次世代クリーンエネルギーとして注目されている。H₂はこれまで、各種のH₂生産法が検討されているが、その中で微生物を利用したH₂生産の研究が盛んに行われている（文献[4]、[5]）。また、活性汚泥は、水素・メタン発酵に利用され、プラスチックの分解においてもメタン生成細菌が作用していることが報告されている（文献[6]、[7]）。そこで本研究では、複合材の分解性だけでなく、嫌気培養による水素・メタン生産を検討する。

* 総合教育科

** 電子機械工学科 *** 生産システム工学専攻

2. 実験方法

2-1 生分解性プラスチック複合材および活性汚泥

本研究で使用した複合材は、生分解性プラスチックのランディPL-1000(ミヨシ油脂(株))と天然繊維の麻繊維(ラミー麻)を組み合わせで作製した(文献【2】)。また、弓削浄化センター(愛媛県上島町)から提供された余剰汚泥(脱水)を分解および水素生産に使用した。

2-2 最適分解温度の検討

最適分解温度はシャーレに活性汚泥と成型した複合材を入れ、30℃～70℃の 10℃間隔で各恒温機にて、16 週間の嫌気培養を行い、1 週間ごとに、複合材の重量を測定し、分解を検討した。また、12 週間後に複合材内にたまった水分を除去し、再び分解を行った。嫌気培養は、マイクロプレート角型ジャーにサンプルとアネロバックー嫌気(酸素吸収剤)を入れ密封することによって嫌気状態を確保した。

2-3 水素生産の検討

水素生産の検討は、粉末にした複合材 5gと活性汚泥 45gを 125 mL 容バイアル瓶中に入れ、60℃、2 週間、培養することで行った。複合材を混合した活性汚泥をバイアル瓶に入れた後、窒素ガスを吹き込むことで嫌気状態にした。

生成した気体はガスタイトシリンジを用いてサンプルを引き取り、ガスクロマトグラフィー(GC-8A: Shimadzu; TCD: Thermal Conductivity Detector)で分析した(文献[8])。

3. 実験結果および考察

3-1 活性汚泥を用いた嫌気条件における最適分解温度の検討

生分解性プラスチック複合材は天然素材であるた

め、自然界の微生物による分解が可能である。土壤中の分解に関する報告は多くあるが、活性汚泥を用いた報告は少ない。著者らは生分解性プラスチック複合材の分解性を土壌および活性汚泥を用いて 16 週間、30℃で調査した結果、活性汚泥を用いた嫌気培養で一番高い分解が見られた(文献[3])。

そこで、本研究ではさらなる効率化をめざし、嫌気条件下における最適分解温度の検討を行った。その結果を図 1 に示す。30℃～50℃において、重量はスタート時より重くなり、50℃では約 150%まで重量が増加した。この結果は、以前著者らが 30℃で嫌気培養を行った結果と同様の傾向である。これは、活性汚泥中に含まれる水分の吸着及び、分解によって生成した水分が複合材内にたまっているのが原因だと考えられる。そこで培養 12 週間目に、乾熱機にて水分を除去し重量を測定したところ、重量比が 30℃～50℃では同様の約 60%まで減少したことが分かった。その後、再び分解を行ったところ、40℃、50℃では再び水分の吸着による重量上昇が見られたが、30℃では重量上昇がみられることなく、減少していった。30℃～50℃では、多少の分解速度の違いや水分吸着による違いは見られるものの、最終的な分解による重量変化に大きな差は見られなかった。このことは、分解に作用している菌が 30℃～50℃では大きく影響を受けないことが考えられる。

60℃、70℃での分解では重量上昇が見られることなく、分解され、吸着した水分量より分解された複合材の重量の方が多いたことが示唆された。これは、高温により水分が蒸発されやすいことと活性汚泥中の菌の働きが活発になったことが原因と思われる。70℃では、培養 4 週間目で重量比が約 60%まで減少し、熱と分解による複合材の劣化のため、活性汚泥と一体化し、以降の測定が困難になった。また 60℃では、培養 13 週間目で重量比が約 35%まで減少し、70℃の時と同様活性汚泥と一体化し、それ以降の困難になった。以上の結果より、活性汚泥を用いた嫌気条件で

の複合材の分解は 30℃～50℃でも十分であるが、60℃以上で効率よく分解することが分かった。また、活性汚泥を用いた生分解性プラスチックの分解には、メタン生成菌・水素生産菌が関与していることが、報告されている(文献[9])。本研究の生分解性プラスチック複合材の分解においても、メタン生成菌・水素生産菌が関与したことが示唆される。

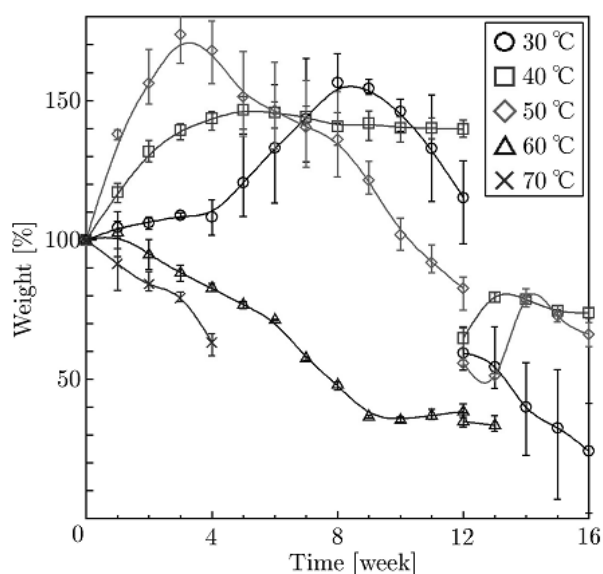


図 1 活性汚泥嫌気分解の温度解析

3-2 生分解性プラスチック複合材からの水素生産の検討

本研究において、生分解性プラスチック複合材の分解にメタン生成菌・水素生産菌が関与していることが考えられる。そこで、複合材を用いて、60℃における水素生産を検討した。活性汚泥 45gと粉末にした複合材 5gを混ぜ、125mL 容バイアル瓶にいて、60℃で 2 週間培養を行った。その結果を図 2 に示す。活性汚泥のみの培養は 0.6mmol であったのに対し、複合材を用いた培養では、2.4mmol の水素を生産した。本培養は、脱水した汚泥を用いた乾式発酵である。通常、活性汚泥における乾式発酵は水素生産と有機酸を中間産物として、メタンを生産する(文献[10])。しかし、本研究において、生成したガスは水素と二酸化炭

素のみで、メタンは確認できなかった。アンモニアと水素によるメタン発酵の阻害は数多く報告され(文献[11])、本研究でも、同様の阻害を受けたと考えられる。本研究は pH の調整を行わず、添加物も加えず培養を行ったため、今後 pH、添加物の検討および副生成物の解析を行うことで、効率の良い水素・メタン生産を検討する。また水素はクリーンエネルギーとして使えるため、廃棄物からの水素-メタン二段階発酵が報告されている(文献[12])。本研究でも最終的には水素-メタン二段階発酵を目指す。また、将来的には、生分解性プラスチック以外での分解を行うことで、プラスチック廃棄物からのエネルギー生産の構築に期待がもたれる。

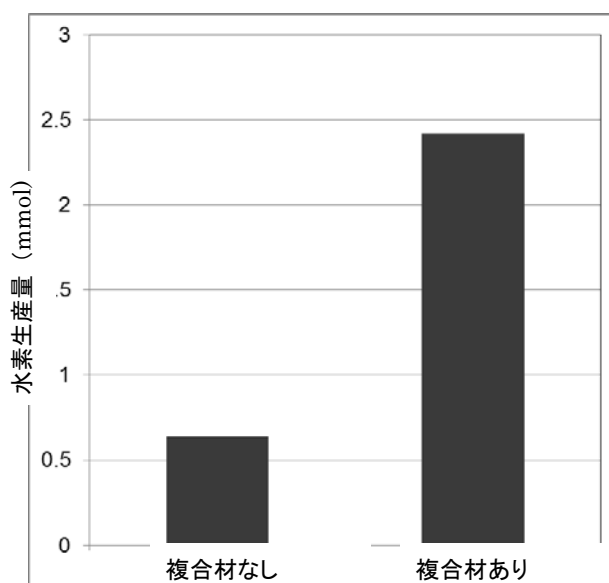


図 2 2 週間後の水素生産比較

4. まとめ

ペットボトルやプラスチックなど高分子複合材料は環境への負荷が大きいため、資源リサイクルの手法の確立や循環利用が可能な材料開発が必要とされている。近年、植物由来の生分解性樹脂を基軸とする環境負荷の少ない複合材料グリーンコンポジットの産業的活用が必要とされている。

これら生分解性樹脂は土壌を用いた分解性に関する研究報告は多いが、活性汚泥を用いた分解性に関する報告は少ない。そこで、同生分解性樹脂の分解性を土壌および活性汚泥を用いて 16 週間、30℃で調査した結果、脱水した活性汚泥(余剰汚泥)を用いた嫌気培養で一番高い分解が見られた。

そこで本研究では、温度を変えて嫌気条件下での分解を検討したところ、70℃では 4 週間で測定不能になるまで分解された。また 60℃でも分解された水分による増量が見られることなく 12 週間で約 30%まで分解された。また、60℃における水素生産の検討を行った結果、活性汚泥のみの水素生産と比べ、約 4 倍の水素生産が見られた。今後、さらなる条件検討・解析を行い効率の良い水素生産を目指す。

参考文献

- [1] 大窪 和也, 高木 均, 合田 公一, 「グリーンコンポジットとその研究の新展開」, 材料 Vol.55, No.4(2006), pp438-444
- [2] 中山 恭秀, 伊藤 将吾, 「複合材の弾性変形に関する有限要素法解析」, 弓削商船高等専門学校紀要, Vol.30(2008), p75-80
- [3] 中山 恭秀, 伊藤 将吾, 伊藤 武志, 「生分解性樹脂の力学的特性と分解性に関する研究」, 弓削商船高等専門学校紀要, Vol.31(2009), p83-88
- [4] Nandi, R., and Sengupta, S.: Microbial production of hydrogen: an overview. Crit. Rev. Microbiol., 24, 61-84 (1998).
- [5] Tanisho, S., Suzuki, Y., and Wakao, N.: Fermentative hydrogen evolutions by *Enterobacter aerogenes* stain E. 82005. Int. J. Hydrogen Energy, 9, 623-627 (1987).
- [6] 李玉友, 「メタン発酵技術の概要とその応用展望」, JEFMA., No.53, 4-18 (2005).
- [7] 安江 梨, 前川 孝昭, 「メタン発酵における生分解性プラスチックの可溶化に関する研究」, 農業環境工学関連 7 学会合同大会講演要旨集 (2009), p491
- [8] Nishio, N., Eguchi, S.Y., Kawashima, H., and Nagai, S.: Mutual conversion between H₂ plus CO₂ and formate by a formate-utilizing methanogen. J. Ferment. Technol., 61, 557-561 (1983).
- [9] XIAO Dongsheng, MATSUDA Juzo, OHMIYA Kazuhiko.: Characteristics of Fermentation of Biodegradable Plastics Mixed with Household Solid Waste by Thermophilic Dry Anaerobic Co-digestion, 農業機械学会誌, Vol.71, No.3, Page55-62 (2009)
- [10] 西尾 尚道, 「嫌気微生物による有用物質生産と環境浄化・エネルギー回収への応用」, 生物工学会誌, 第86巻 1号 (2008), p2-11
- [11] 中久保亮, 石田哲也, 松田從三, 「牛ふん尿の共メタン発酵における副資材過剰投入による発酵阻害」, 廃棄物資源循環学会論文誌 20 号 (2009)p268-277
- [12] 西尾 尚道, 中島田 豊, 「廃棄物からの水素・メタン二段発酵プロセスの事業化に向けて」 Journal of Environmental Biotechnology, Vol. 9, No. 2, 89-93, (2009)