

DHS リアクターを用いた微生物反応による二酸化炭素を用いた酢酸生成

長岡技術科学大学（非）○小保方直輝，（学）山田光陽，（正）渡利高大，（正）山口隆司，（正）幡本将史

1. はじめに

近年，温室効果ガスである CO_2 を回収，貯留，有効活用する技術として CCUS (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage) が注目を集めている．CCUS 技術の一例として，ホモ酢酸生成菌を用いた炭酸固定技術が挙げられる．ホモ酢酸生成菌による酢酸生成の代謝経路はアセチル CoA 経路 (Wood-Ljungdahl 経路) と呼ばれており，2 mol の CO_2 と 4 mol の H_2 から 1 mol の酢酸を生成する．従来の工業的な酢酸合成は石油化学由来の原料に依存しているのに対し，生物学的経路を利用しているため，より低環境負荷な生産技術を実現できる．

一方，ホモ酢酸生成においては，ガス基質 (CO_2 および H_2) を液相中に溶解させ，栄養源を微生物に供給させる必要がある．ガスの溶解促進には攪拌や加圧といった外部エネルギーを伴う操作が求められ，運転コスト増加の要因となる．この課題に対し，気液接触効率に優れ，かつガス供給性能の高い廃水処理装置である下向流スポンジ懸垂 (down-flow hanging sponge:DHS) リアクターを応用することで，外部エネルギーの投入を抑えつつ，効率的に酢酸を生成することが可能であると考えた．

本研究では，菌体と気相との接触面積を向上させることができる DHS リアクターを用いた酢酸生成の性能評価を目的に実験を行った．

2. 実験方法

本研究で使用した DHS リアクターの概略図を図 1 に示す．直径 50 mm，高さ 500 mm，有効容積が 1 L のアクリル製カラムを用いた．温度はホモ酢酸生成に影響を与える重要な要因の一つであり，He et al. (2021) は低温 (25℃)，中温 (37℃)，高温 (55℃) 環境のうち，中温条件下において最も高い酢酸生成速度を得ている²⁾．この報告より，本研究では $37 \pm 3.0^\circ\text{C}$ に調整した恒温庫内に DHS リアクターを設置し実験を行った．担体は円柱型である DHS-G3 (外径 33 mm，内径 29 mm，高さ 33 mm) を使用し，14 個 (担体総体積:約 400 mL) をカラム内に充填させた．

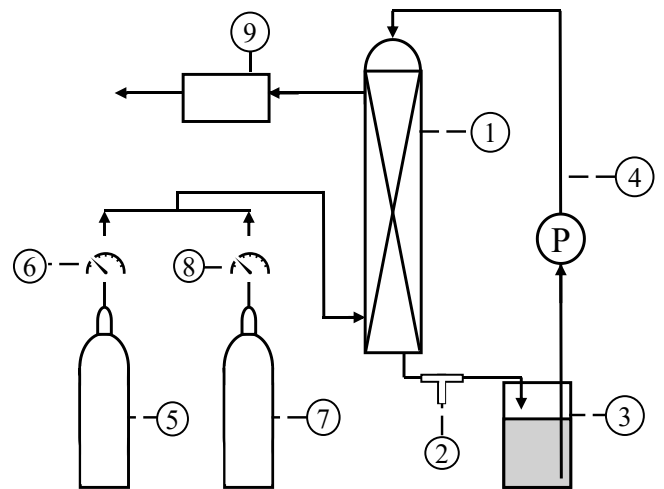


図 1. DHS リアクターの概略図
(1) DHS リアクター，(2) プロセス液採取口，(3) 循環ビン，(4) プロセス液の循環経路，(5) H_2 ガスボンベ，(6) H_2 調整器，(7) CO_2 ガスボンベ，(8) CO_2 調整器，(9) ガス採取口．

微生物の植種源として，長岡中央浄化センターの中温消化槽より採取した消化汚泥と，Widdel 培地を体積混合比 1:1 で混合し，スポンジ担体に浸漬させた後に 4 日間バケツの中で静置させることで植種した．Widdel 培地は DSMZ870 記載の組成を参考に，一部を変更して調製した³⁾．リアクター内を循環するプロセス液は Widdel 培地を使用し，水理学的滞留時間 (HRT) は 0.6 時間で循環させた．メタン生成を抑制するため，プロセス液の pH は 5.0 とし，週に 3 回 HCl および NaOH を用いて pH を 5.0 ± 1.0 に調製し維持を行った．

基質であるガスは， CO_2 と H_2 の比率が 1:2 となるように混合し，リアクター内を循環させ供給した．ガス混合比率は式 1 に示すホモ酢酸生成の基本式を参考にした．供給流量はそれぞれ CO_2 を $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ， H_2 を $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ，ガス滞留時間は 0.2 時間とした．



運転初期はプロセス液を 500 mL 循環させた．運転開始後 35 日目に， $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 0.24 g L^{-1} の濃度で添加し，セレンとタングステンが無添加としたプロセス液を新たに 500 mL 追加し，総循環液量 1 L とした．

3. 実験結果および考察

DHS リアクター運転開始から 65 日目までの各物質濃度の経時変化および酢酸生成速度の推移をそれぞれ図 2, 図 3 に示す. S-COD は増加傾向を示し, 最大値は $7730 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ に達した. 酢酸濃度は概ね増加傾向であったが 60 日目以降は減少に転じた. 18-23 日の間には酢酸の大幅な生成が確認された. また, 酢酸濃度の最大値は 30 日目の $3668 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ となった.

28 日目以降, 酢酸の生成は運転初期と比較して停滞傾向にあり, 同時期より酢酸以外の揮発性脂肪酸の蓄積が確認された. 特に, 酪酸およびイソ酪酸の濃度が増加傾向を示しており, これらの生産が酢酸生成よりも優先されたと推察された. なお, プロピオン酸は 39 日目に一時的に生成されたが, それ以降の生成は確認されなかった. エタノールは運転開始から 7 日目にかけて $29 \text{ mg} \cdot \text{COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 生産されたが, 徐々に分解され, 18 日以降は確認されなかった.

酢酸生成速度の最大値は, 21-23 日目の $0.571 \text{ g} \cdot \text{COD} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ となった. さらに, 35 日目に運転条件を変更した結果, 12 日後の 47-49 日目において $0.339 \text{ g} \cdot \text{COD} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ の酢酸生成速度が得られた. これは, 還元剤として Na_2S を添加したことにより微生物活性が促進された結果であると推察された.

流出ガス濃度割合について, 常に H_2 は約 60%, CO_2 は約 35% であった. 14 日目にメタンが確認されて以降, 常に 1-3% のメタンが生成され続けていた. この結果より, ガス基質の一部はメタン生成古細菌が用いていたと推察された. 流出ガス量は $29\text{-}31 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ で推移しており, 流入ガス量とほぼ同じであった.

4. 結論および今後の展望

DHS リアクターを用いた CO_2 を基質とした酢酸生成を試みた結果, 継続的な酢酸生成を確認された. Steger et al. (2022) の報告によれば, トリクルベッドリアクターを用いた同様のプロセスにおいて, 最高酢酸生成速度が $1.19 \text{ g} \cdot \text{COD} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ と本研究の値より約 2 倍高い結果が得られている⁴⁾. 本研究における酢酸生成速度の向上を図るためには, DHS リアクターに最適な運転条件の検討が不可欠である. 具体的には, プロセス液の組成, HRT, および供給ガスの濃度割合を変更し, ホモ酢酸生成菌の活性を最大化

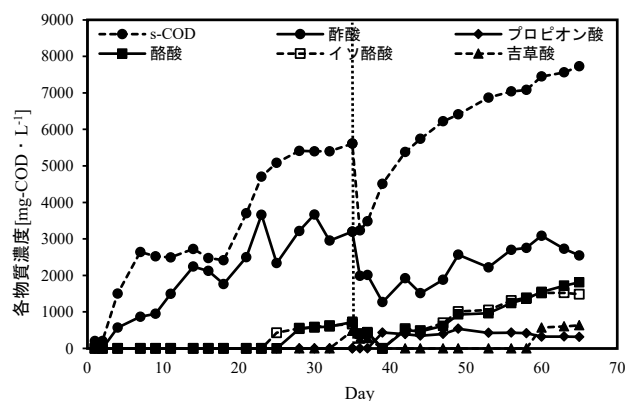


図 2. 各物質濃度の経時変化

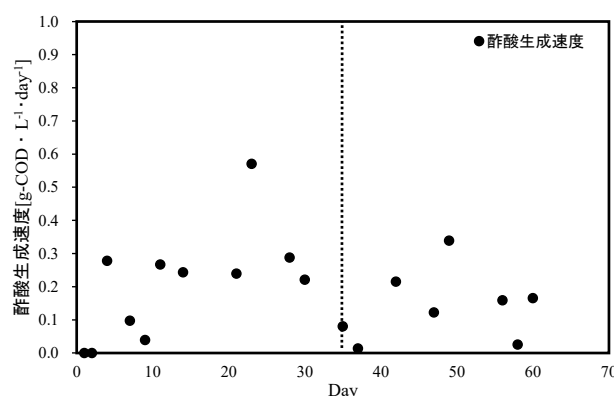


図 3. 酢酸生成速度

する環境の構築を目指す. また, 微生物群集解析を実施することで, リアクター内の微生物群集構造を明らかにする.

参考文献

- 1) Takors et al., Using gas mixtures of CO , CO_2 and H_2 as microbial substrates: the do's and don'ts of successful technology transfer from laboratory to production scale, *Microb Biotechnol*, 11(4), pp.606-625, 2018.
- 2) He et al., Homoacetogenesis and solventogenesis from H_2/CO_2 by granular sludge at 25, 37 and 55 °C, *Chemosphere*, 265, 128649, 2021.
- 3) DSMZ 870: SYNTROPHOTHERMUS MEDIUM [Online]. Available from: <<https://bacdiv.dsmz.de/strain/16695>>.
- 4) Steger et al., Trickle-Bed Bioreactors for Acetogenic H_2/CO_2 Conversion, *Frontiers in Energy Research*, 10, 842284, 2022.