

バイオディーゼル副産物からの1,3-プロパンジオール発酵

清 啓自

バイオディーゼル燃料 (BDF) は植物や動物から採れる油脂を原料とするカーボンニュートラルな燃料である。北米や南米、欧州においてはガソリンに代わる次世代燃料の主軸の一つとなっており、実際に市民が購入可能な流通形態が完成している国もある。BDFの主成分は脂肪酸メチルエステルであり、多くは油脂とメタノールをアルカリ性下でエステル交換反応させることで生産される。その際、原料重量比で10%程度のグリセロール含有廃液 (廃グリセロール) が副産物として生成する。この廃グリセロールには反応後に残存するメタノールや脂肪酸、無機塩が含まれ、さらに高アルカリ性であるため、商業的にグリセロールとして利用するには精製が必要となる。しかし、グリセロールは市場においてすでに供給過剰でその単価は減少傾向にあるため、廃グリセロールの精製コストから鑑みて焼却処分されているものも多い。この厄介な廃グリセロールを微生物発酵へ有効活用することで、BDF生産における廃棄物処理と新規産業を産み出す研究が世界各国で進んでいる。

1,3-プロパンジオール (1,3-PD) はポリトリメチレンテレフタレートやポリプロピレンテレフタレートのような合成繊維原料に主に利用されている。グリセロールからの1,3-PD生産菌として *Klebsiella pneumoniae*, *Citrobacter freundii*, *C. werkmanii*, *Clostridium butyricum* などが報告されている¹⁾。その代表的な1,3-PD生産経路と副産物生産経路を図1に示した。グリセロールからの1,3-PD発酵は Glycerol dehydratase と Propanediol dehydrogenase による2段階の反応のみで完了するが、Propanediol dehydrogenase による3-ヒドロキシプロピオンアルデヒド (3-HPA) の1,3-PDへの変換にはNADHが必要となる。また、1,3-PDの生産のみではATPを獲得できないため、必然的に解糖系やTCA回路などを駆動させ、エネルギーを獲得する必要がある。したがって、高収率な1,3-PD生産を達成するには、ATPと1,3-PD生

産にまわせるNADHをいかに効率的に供給できるかが鍵となる。

グリセロール代謝に着目すると、NADHを生成する主な代謝経路として、グリセロールのジヒドロキシアセトンへの酸化、およびジヒドロキシアセトンの解糖系での代謝があげられる。Maervoetらは *C. werkmanii* において、NADHの消費で1,3-PD生産と競合する、乳酸およびエタノール生産経路酵素遺伝子 (Lactate dehydrogenase および Alcohol dehydrogenase 遺伝子) を破壊することで、親株と比較して2.7倍の1,3-PDを生産する株を構築している²⁾。これについてMaervoetらは、NADHの供給効率を上げることによって、1,3-PD生産における中間体で高い毒性を有する3-HPAの蓄積が解消されたことも、1,3-PD生産性向上の一因ではないかと推察している。

一方、実用基質として未精製の廃グリセロールを利用するうえで課題となるのが、前述したさまざまな夾雑物の影響である。これらは毒性物質として作用することが報告されており、精製グリセロールと廃グリセロールからの発酵産物量を比べると、廃グリセロールを用いた場合、1,3-PD生産量は有意に低下する³⁾。廃グリセロールに含まれるリノレン酸は、*Cl. pasteurianum* の1,3-PDとブタノールの生産を阻害し、それらの収率はメタノールや無機塩添加時よりも30%近く低下したという報告がなされている⁴⁾。ただ、菌株や目的とする発酵産物に依存して阻害的に働く夾雑物はさまざまであり、同じ *Clostridium* 属細菌の *Cl. butyricum* においては、メタノールが1,3-PD生産を阻害したという報告もある⁵⁾。またBDF生産時の条件によって廃グリセロールに含まれる夾雑物の組成も変化するため、各菌株に適合した廃グリセロールというものも存在するだろう。

国内でのBDF生産は廃食油を原料としたものが主流であり流通量は少ないが、町中でバイオディーゼル採用車両を見かけたときは、頭の片隅でこのようなBDF普及を目指した研究があることを思い出してもらえると幸いである。

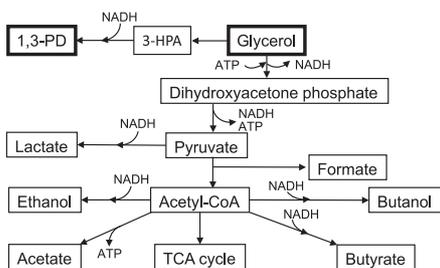


図1. 1,3-PDの生成に関与する代謝経路

- 1) Mitrea, L. et al.: *Microb. Cell Fact.*, **16**, 190 (2017).
- 2) Maervoet, V. E. et al.: *Microb. Cell Fact.*, **15**, 23 (2015).
- 3) Samul, D. et al.: *Ann. Microbiol.*, **64**, 891 (2014).
- 4) Venkataramanan, K. P. et al.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **93**, 1325 (2012).
- 5) Moon, C. et al.: *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **161**, 502 (2010).