

ビール粕から取る水素エネルギーは無臭か

Odor in biohydrogen made from beer lees

大西章博

Akihiro OHNISHI

東京農業大学応用生物科学部 醸造科学科

〒156-8502 東京都世田谷区桜丘 1-1-1 TEL:03-5477-2387

E-mail:a1ohnish@nodai.ac.jp

1. はじめ

人類のビール造りには少なくとも 5000 年以上の歴史があると考えられる。今では世界各地で様々な嗜好のビールが生産されている。世界のビール造りの歴史に対して日本のビール醸造の歴史は 150 年にも満たないが、現在では高い品質が消費者に認められている。日本のビールはスッキリとした味わいとほろ苦さを併せ持つ。喉越しの爽やかさと華やかな香りは一日の仕事の疲れを洗い流してくれるかのようなものである。品質の良いビールをいつでも楽しむことは、産業界の技術力とビール醸造業界の努力の表れであるというだけでなく、日本の活力を支える大切な文化でもある。

一方で、近年、「水素社会」と呼ばれる概念が世間に広まりつつある。水素を主要なエネルギー媒体とした社会造りを意図している。水素は地球表面では酸素 (O)、ケイ素 (Si) について三番目に多い元素である。無色透明・無味無臭で燃焼により生成するのは水だけであることから、クリーンな社会の到来を想像させる。しかしながら、日本が水素社会に臨む最大の狙いは、経済活性化と産業技術開発にあるようである。新たなエネルギーインフラの確立が 100 年先の日本の活力につながることを期待する。

演者らは、微生物の働きで食品系廃棄物から水素を生産する技術について研究している。ビール粕はビール醸造工程で発生する廃棄物の約 8 割を占める。さて、ビール粕からとれる水素はどのような趣であろうか？

2. ビールの成分と香りについて

ビールは水、ビール麦（ビール醸造を目的として栽培される大麦の一群）、ホップ、酵母、および副原料から生産される（図 1）。ビールの品質は、匂い・香り (Odor, Aroma, Smell)、味 (Taste)、色・透明度 (Color, Clarity)、泡の出来具合や安定性 (Formation and stability of foam)、口あたり・喉越し (Mouthfeel) によって判断され、グラスでビールを飲み乾す時の美味しさは、様々な感覚によって受け取られる。

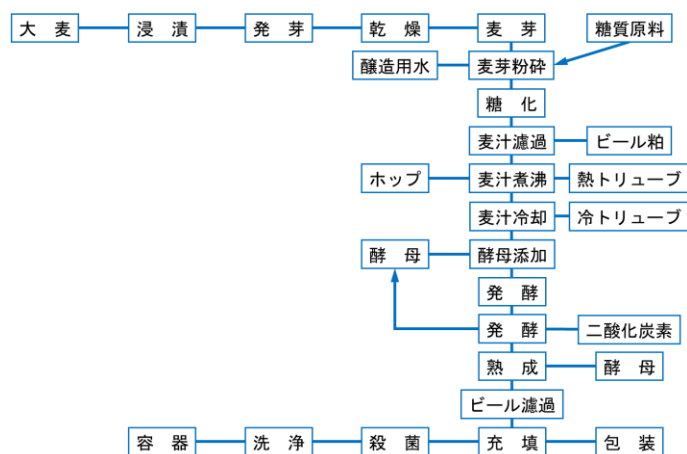


図1 ビール醸造工程

ビールの味と香りに関わる化合物としては、アルコール類（46 成分）、エステル類（100 成分）、ケトン類（47 成分）、有機酸類（65 成分）、アルデヒド類（46 成分）、硫黄化合物（33 成分）、アンモニア・アミン類（37 成分）など 500 種類以上が知られており、多くはアルコール発酵の副産物として生成される。特に華やかな香りにつながる特徴的な果実様の芳香は、主に酢酸エチルや酢酸イソアミル、酢酸フェニルエチルなどの単純なエステル類によるものである（表 1）¹⁾。また、酢酸、乳酸、コハク酸、クエン酸、リンゴ酸およびその中間代謝物などの有機酸は、ビールの酸味や苦みに寄与している。これらの香味に関わる成分は製造方法によって差が生じてビールの特徴に寄与するが、一般的なビール中では 0.1ppm～200ppm 程度の濃度である。また、各成分の弁別閾を超えて高い濃度になると、口あたりや香りを損なう原因となる。

表1 ビールに含まれる主要な香氣成分と弁別閾(橋本,日本醸造協会誌)

香氣成分	ビール中の含量	ビール中の弁別閾	ビール中の風味
3-Methyl butanol	30-60 ppm	70 ppm	Alcohol, Banana, Sweetish, Aromatic
Ethyl acetate	8-47 ppm	33 ppm	Solvent, Fruity, Sweetish
Ethyl butyrate	0.1-0.2 ppm	0.4 ppm	Papaya, Butter, Sweetish, Apple, Perfumed
Ethyl caproate	0.1-0.4 ppm	0.2 ppm	Apple, Fruity, Sweetish, Aniseed
Ethyl caprylate	0.1-1.5 ppm	0.2 ppm	Apple, Fruity, Sweetish
Ethyl pelargonate	0.1-1.2 ppm	1.2 ppm	Fruity, Papaya, Red currant
Ethyl caprate	0.07-1.0 ppm	1.5 ppm	Fatty acids, Fruity, Apple, Solvent
Isoamyl acetate	0.6-6 ppm	1.6 ppm	Banana, Apple, Estery, Solvent
2-Phenylethyl acetate	0.2-2 ppm	3.8 ppm	Roses, Honey, Apple, Solvent
Acetaldehyde	3-17 ppm	25 ppm	Green leaves, Fruity
2-Methyl propanal	0.02-0.5 ppm	1 ppm	Banana, Melon, Varnish, Green leaves, Bitter
3-Methyl butanal	0.1-0.3 ppm	0.6 ppm	Unripe banana, Apple, Cherry, Cheese
Diacetyl	0.03-0.22 ppm	0.15 ppm	Diacetyl, Butterscotch
Acetic acid	40-205 ppm	175 ppm	Acetic acid, Vinegar
n-Butyric acid	0.6-3 ppm	2.2 ppm	Buttery, Cheesy
Isovaleric acid	0.5-1.5 ppm	1.5 ppm	Cheese, Old hops, Sweaty
Caproic acid	1-6 ppm	8 ppm	Goaty, Fatty acid, Vegetable oil, Sweaty
Caprylic acid	3-9 ppm	4.5-15 ppm	Caprylic(Goaty), Vegetable oil, Fatty acid
Capric acid	0.5-3 ppm	1.5-10 ppm	Waxy, Tallowy, Caprylic, Rancid, Sapy
Linalool	200-470 ppb	80 ppb	Aniseed, Terpenoid
Humuladienone	34-72 ppb	100 ppb	Hoppy
Humulene II	250-1150 ppb	500 ppb	Hoppy
Hydrogen sulfide	0.2-4 ppb	5-10 ppb	Sulphidic, Rotten egg
Dimethyl sulfide	7-205 ppb	25-60 ppb	Cooked vegetable, Garlic, H ₂ S
trans-2-Nonenal *	0.03-3.6 ppb	0.1 ppb	Papery(Cardboard), Oxidized, Stale
3-Methyl-2-buten-1-thiol **	30 ppb	0.1-32 ppb	Skunky, Sunstruck

*長く保存したビール中の含量, **日光に曝したビール中の含量

ビールに不快な匂いを与える成分は主に硫化水素、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィドなどの揮発性の高い硫黄化合物であるが、通常は匂いの閾値よりも低い値である。原料であるビール麦に含まれる揮発性硫黄化合物は煮沸釜内で煮沸する間に除かれるため、ビール中の揮発性硫黄化合物のほとんどは麦汁に由来し、発酵過程で微生物により生成される。すなわち、ビール醸造過程では揮発性硫黄化合物の生成を抑えることが重要であり、これに適した醸造用酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) を用いることが必要である。また、ビールの汚染菌として知られている *Lactobacillus* 属や *Megasphaera* 属の細菌は、ビールを混濁させるだけでなく硫化水素などの強い異臭味の原因物質を生成する。これらの微生物の混入はビールの変敗に直結し、ビール業界では大きな脅威とされている。

3. ビール醸造残渣からの水素生産

2014 年 6 月に経済産業省がとりまとめた「水素・燃料電池戦略ロードマップ²⁾」では、2040 年までに段階的に「水素社会」の実現を目指すとしている。水素の製造については現段階では天然ガスやナフサの改質を前提としており、海外からの供給を見込んでいる。しかし日本が水素社会に臨むのであれば、水素 (H₂) を得るための新たな手立ての開発は重要である。現在、地表に存在する未利用のエネルギー源から水素を得るための様々な手段が検討されている (図 2)³⁾。

「水素発酵」の現象は古くから知られているが、この原因となる微生物の生態や能力はまだまだ不明な点が多い。これまでの研究では、主に嫌気性細菌の *Clostridium butyricum* や *Enterobacter cloacae* などが HPB (Hydrogen Producing Bacteria) として利用されてきた。その水素発酵の機構は以下のように理解されている。理論的には (1) 式に示すようにグルコース 1mol を消費して酢酸 2mol を生成する過程で水素 4 mol が発生する。この場合、水素収率 (糖 1mol を消費した場合の水素生成量) は 4 mol H₂/mol

hexose である。同様に酪酸の生成過程では (2) 式のように 2 mol H₂/mol hexose である³⁾。実際にはこれ以外の生命活動にも糖類が消費されるので水素収率は最大値を下回るものの、純粋培養系では 2~3 mol H₂/mol hexose の水素収率が得られる。



これらの HPB であれば、グルコース 1g から 0.2~0.4L 程度の水素を生産できることになる。一般家庭で 1 日あたり 1kW の電気を 10 時間程度使用する場合、燃料電池に必要な水素はおおよそ 1kg (11, 200L) である。砂糖 1kg が 100 円程度なので、水素発酵で得られた水素ならば 2800~5600 円で 1 日の電気代が賄えることになる。通常の電気料金であればおおよそ 500 円のところをである。少なくとも原料価格は抑える必要があるようである。

日本では年間 2.8 億トンの有機性廃棄物が発生しており、食品系の廃棄物は安定して手に入る安価な水素生産原料である。ビール粕を原料として水素発酵を試みた結果、30 種類以上の環境試料中に含まれる複合微生物から安定性の高い水素発酵微生物群を選抜した (図 3)。最も安定性の高いもので、1g のビール粕から約 0.03L の水素を安定的に生成可能であった⁴⁾。グルコースの場合の 1/10 程ではあるが、原料代のことから考えれば見込みは大きい。大手ビール醸造事業者からは年間約 20 万 t の廃棄物が発生する。大部分がビール粕である。これを原料に水素発酵で水素を得た場合、おおよそ 600 万 m³ の水素が得られる。約 1400 世帯分の一年間の電力を賄える可能性がある。ビール粕の大部分は飼料化、堆肥化により再

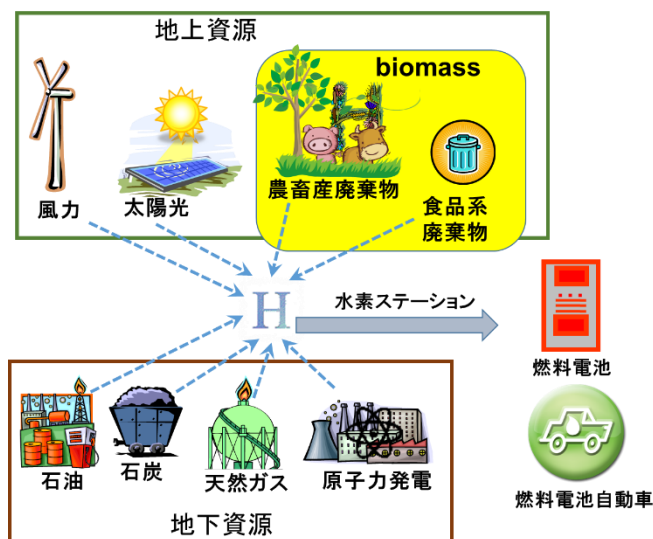


図2 水素供給システムの構想

利用されている場合もあるが、小規模の事業者では焼却処分されていることも多い。水素発酵の技術は、小規模分散型のエネルギーシステムに水素を供給する簡便な手段として寄与できるものと考えられる。

さて、ビール粕から取る水素エネルギーは無臭であるのか？ビールの華やかな香りに関わる化合物は酢酸エチルや酢酸イソアミルなどのエステル類で、醸造用酵母が発酵過程で醸し出す。ビールの生産過程で残ったビール粕から発酵によって水素が取れる。もちろん水素自体に臭いは無い。水素発酵で得られるガスの組成は、水素と二酸化炭素がおよそ 50%ずつであるが、わずかに硫化水素やアンモニア、そして前述の(2)式で示すように酪酸および吉草酸などの有機酸類が含まれる。これらは、腐卵臭や汗臭い臭いと例えられる化合物で、その濃度は数 ppm~1000ppm 程度になる。0.1%にも満たない濃度ではあるが、その弁別閾から分かるように微量でも強烈である。残念ながら、廃棄物から生成した水素は、精製しない限り好ましい香りとは言えないようである。

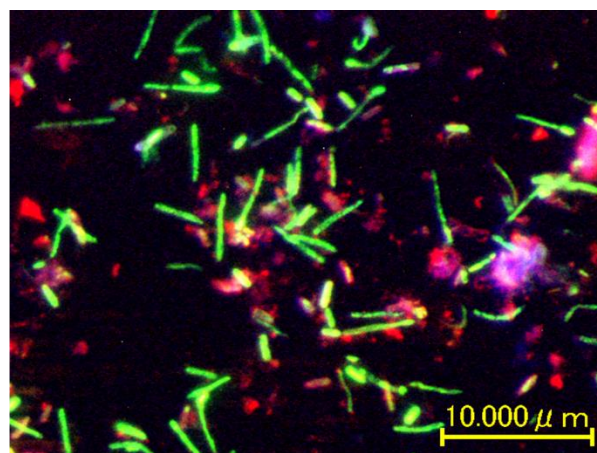


図3 ビール粕から水素を生成する微生物群

4. まとめ

日本のビールのスッキリとした味わいと華やかな香りは洗練された醸造技術によってもたらされる。それは好ましい成分を生成する過程であるが、香味を害する成分を抑え込む作業でもある。ビール粕からとれる水素ガスには微量ながら硫化水素やアンモニア、酪酸、吉草酸のような悪臭のモトになる化合物が含まれる。まるでビール醸造過程で抑え込まれていた硫黄化合物や窒素化合物が一気に開放されたかのようなのである。物質循環としての世の理からすれば、至極当然のことのようである。夏を思わせる暑い夜には、研究のことは忘れて香り華やかなビールを楽しみたいところである。

参考文献

- 1) 橋本直樹：日本醸造協会誌, 75 (6), 474 (1980) .
- 2) 高木英行：燃料電池, 14 (4), 36 (2015) .
- 3) Ohnishi, A. in *Microbial Factories*, Springer, 47-71 (2015).
- 4) Bando, Y., et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (6) 2709 (2013).