

研究ノート

各種バイオマス原料を用いた バイオエタノール試作に関する検討

森川 豊^{*1}、伊藤雅子^{*1}

Study of Bio-ethanol Trial Production Made from Various Biomasses

Yutaka MORIKAWA^{*1} and Masako ITO^{*1}Industrial Research Center^{*1}

知多地区等の未利用バイオマスを原料としたバイオエタノール製造の効率化を目的に、当センター特許技術シーズを用いた湿式粉碎処理、酵素糖化試験を行い、従来法との比較を行った。当センターが開発した湿式粉碎技術でスギ、タケ及びトマトの茎を粉碎したところ、180℃の加熱条件で湿式粉碎したトマトの茎及びスギは、表面積が大きい繊維状になった。また、これらの試料を酵素糖化したところ、 α -セルロース分解率が乾式粉碎品に比べ大きく向上した。さらに、タケを用いて当センターが開発した酢酸メチル中での酵素糖化試験を行い、生成したグルコースなどの糖を少量の水で抽出したところ、従来の水中酵素糖化に比べ、全糖が約 13.9 倍の高濃度の糖液が回収できた。

1. はじめに

知多地区では、未利用の豊富なバイオマス資源の有効活用を目的に、地域内循環システムを目指した様々な実証試験を行っている。耕作放棄地を利用した事業としては、家畜排せつ物のメタン発酵、メタン発酵消化液による資源作物栽培、資源作物と食品廃棄物等を原料としたバイオエタノール及び家畜飼料の製造、地産飼料で育てたエコ畜産物のブランド化などがある。

本研究では、上記実証試験のうちバイオエタノール製造事業について、当センター保有新規技術の事業化可能性に関する優位性調査を行った。具体的には、知多地区由来のバイオマスを原料として、当センター保有特許の湿式粉碎技術¹⁾²⁾を用いたバイオマスの酵素糖化率の向上、及び有機溶媒糖化を用いた高濃度糖化液回収技術³⁾を用いた試験を行い、他技術との比較を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

バイオマスの試料として知多半島産のタケ、トマトの茎及び三重県産のスギを用いた。また、リグニンを含まない結晶性セルロースのセオラス®(旭化成ケミカルズ社製)を対照の試料として使用した。乾式粉碎後に 500 μ m 以下の篩下画分を用いた。なお、各試料の成分分析は既報¹⁾に準じて行った。

2.2 湿式粉碎処理

吉田機械興業社製の湿式粉碎機を用いた既報の方法により湿式粉碎を行った¹⁾²⁾。なお、イオン交換水に 1wt% の割合に混濁したバイオマス混濁液を用い、圧力 180MPa で処理した。

2.3 酵素糖化

三角フラスコに試料を投入し、121℃で 15 分間殺菌処理した。冷却後、三角フラスコに酵素を無菌的に投入し、50℃の環境下において 180rpm で 48 時間振とう、反応させた。なお、セルロース糖化用酵素には、セルラーゼ A「アマノ」3、セルラーゼ T「アマノ」4、及びヘミセルラーゼ「アマノ」90(全て、天野エンザイム社製)を用い、試料 1g に対して、各々 20mg の酵素を使用した。なお、酢酸メチル中の酵素糖化試験は既報³⁾に準じて行った。すなわち、竹粉碎品を 0.5%(w/w)となるよう 200mL の酢酸メチル中で酵素反応させた。反応後、生成した糖類を試料の約 3 倍の質量の水で回収した。

3. 実験結果及び考察

3.1 成分分析

バイオマスの成分分析を行った結果を表 1 に示す。エタノールの原料となるホロセルロースや α -セルロースが、タケ中に各々 49.4%、30.6%と他の材料より多かった。また、酵素糖化の阻害となるリグニンはトマトの茎で 9.6%と少ないことが確認され、リグニン除去など前処

*1 産業技術センター 環境材料室

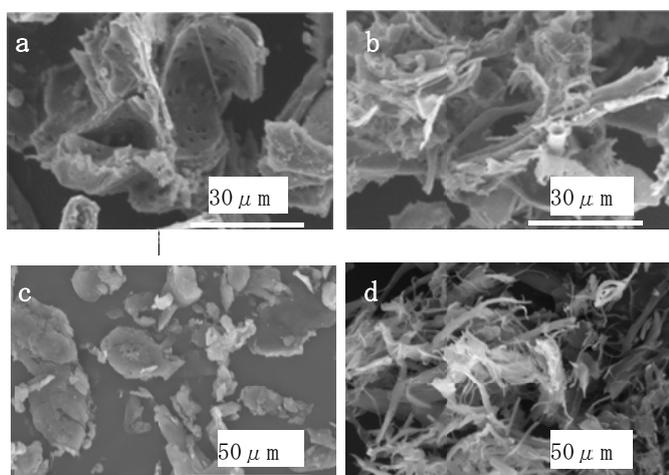
理工程が少なくできる可能性が示唆された。また、トマトの茎は水耕栽培品であり、肥料由来と思われる灰分が23.1%と特徴的に多かった。さらに、アルコールベンゼン抽出成分も5.3%と多かった。

表1 成分分析結果

成分	タケ	トマトの茎	スギ
灰分	1.1	23.1	0.4
アルコール・ベンゼン抽出成分	0.6	5.3	2.3
ホロセルロース	49.4	41.8	43.9
α -セルロース	30.6	20.8	25.4
リグニン	18.4	9.6	28.0

3.2 湿式粉碎

乾式粉碎した試料を水と混濁し湿式粉碎した。処理温度を180℃にすると、粉碎後の試料の分散性は大きく向上し、数日静置しても容易に沈殿しなくなった。粉碎後のバイオマス試料（タケ、スギ）のSEM像を図1に示す。乾式粉碎試料がブロック状（塊状）であるのに比べて湿式粉碎した試料は、裂けたような形状が観察された。特に180℃で加熱した試料は細い繊維状に変化した。なお、室温粉碎時の形状変化は、結晶性セルロースが最も大きく、タケが最も小さかった。タケはセルロース繊維長が長いことが知られており、粉碎時の形状変化は、リグニン量やセルロース繊維長などの影響が考えられる。



a : タケ乾式粉碎 b : タケ湿式粉碎 (室温)
c : スギ乾式粉碎 d : スギ湿式粉碎 (180℃)

図1 バイオマス試料のSEM像

これらの試料を酵素糖化反応に供した結果を表2に示す。リグニンを含まない結晶性セルロース(セオラス®)及び草本系でリグニンの少ないトマトの茎は、湿式処理により α -セルロース分解率、ホロセルロース分解率が大きく向上した。リグニンが多いスギでも湿式粉碎の効果は認められ、セルロース類の分解率が大きくなった。一方、湿式粉碎時の形状変化が小さかったタケはあまり酵素糖化率が向上しなかった。

表2 糖化試験結果

試料	粉碎方法	α -セルロース ¹ 分解率 (%)	ホロセルロース ² 分解率 (%)
結晶性セルロース	乾式粉碎	12.4	— ³
	湿式粉碎・常温5回	29.0	—
	湿式粉碎・180℃・5回	49.7	—
タケ	乾式粉碎	11.7	15.1
	湿式粉碎・常温5回	13.2	16.1
トマトの茎	乾式粉碎	7.1	20.7
	湿式粉碎・常温5回	20.2	33.2
	湿式粉碎・180℃・5回	27.6	41.9
スギ	乾式粉碎	13.8	13.0
	湿式粉碎・180℃・5回	30.1	49.5

1 α -セルロースに対する48時間後に生成したグルコースの割合

2 ホロセルロースに対する48時間後に生成した全糖の割合

3 試料は全て α -セルロースのため未測定

3.3 酵素糖化

酢酸メチル中で酵素糖化し、得られた糖を水抽出した試験結果を従来法の水中での糖化結果と共に示す(表3)。水中の酵素糖化では、試料粘性を下げるために投入した水によりグルコース及び全糖濃度が下がり、各々0.27mg/mL、0.54mg/mLであった。一方で、酢酸メチル中での酵素糖化後の水抽出試験では、各々4.20mg/mL(15.6倍)、7.52mg/mL(13.9倍)と濃度が高くなった。

表3 水中及び有機溶媒中でのタケの糖化試験結果

反応溶媒	グルコース ¹ (mg/mL)	全糖 ¹ (mg/mL)
水	0.27	0.54
酢酸メチル ²	4.20	7.52

1 反応48時間後の濃度

2 回収した水中濃度

4. 結び

知多地区等のバイオマスを用いたバイオエタノール生産の効率化を目的として、当センターがこれまでに開発し保有している特許技術を応用した。湿式粉碎及び有機溶媒中での酵素糖化のいずれの特許技術を用いた場合においても、従来技術に比べ生産効率の向上が図れる優位性が確認された。

付記

本研究は、農林水産省緑と水の環境技術革命プロジェクト事業にて実施した内容の一部である。

文献

- 1) 森川, 伊藤, 榎田: 化学工学論文集, 36(4), 259(2010)
- 2) 特許 5232976 号
- 3) 特開 2011-205933