

研究論文

バイオマス資源の複合利用に関する研究

伊藤雅子*¹、森川 豊*¹

Research for Multiple Utilization of Biomass

Masako ITO*¹ and Yutaka MORIKAWA*¹Industrial Research Center*¹

愛知県の未利用バイオマスであるトマトの葉・茎の抽出液をエタノールなどのエネルギー原料に、残渣を樹脂コンポジットの原料に各々複合利用するための技術開発を行った。本開発には、酵素処理及びアルカリ処理を基に、湿式粉碎技術¹⁾を併用する新規な方法について検討した。湿式粉碎の併用により、抽出液中に糖の量が増加した。糖の抽出量は、酵素処理と湿式粉碎の併用した場合が最も多かった。また、残渣は、アルカリ処理と湿式粉碎を併用した場合にファイバー化が認められ、目視で白色となった。白色化により、バイオマスを樹脂コンポジットする際に課題となっていた加熱による着色が、白色となったことで抑えられる可能性が示唆された。

1. はじめに

廃棄物の利用促進、地球温暖化対策、石油資源枯渇などの環境問題への関心の高まりから、バイオマスの利用に関するニーズが高まっている。バイオマス資源は大気中の二酸化炭素を増加させないカーボンニュートラルな資源と考えられており、バイオマス資源の利活用に関する技術開発は、二酸化炭素削減や地球温暖化防止などの環境問題に貢献できる。バイオマスは、燃料への直接利用、生物学的変換によるエネルギー利用、化成品原料への利用など、様々な利用方法がある。しかし、マテリアルとしての単独利用、あるいはエネルギーとしての単独利用だけではコスト面での課題が多いため、複合的な用途開拓によりバイオマス資源の全量を有効活用し、複数の製品を製造するなど、バイオマスの利用価値を高める技術開発が重要となっている。そこで、本研究では、バイオマス資源の成分を複合利用することに着目し、エタノールなどのエネルギー原料と樹脂コンポジットの原料とに利用するための技術開発を行った。バイオマス資源として、愛知県で未利用資源となっているトマトの葉・茎を使用した。

2. 実験方法

2.1 トマトの葉・茎の湿式粉碎

トマトの葉・茎を、5% (w/w) の割合で懸濁した液を、湿式微粒化装置 (吉田機械興業(株)製、ナノヴェータ[®]) を用いて、常温及び 180℃ で粉碎した。粉碎は 5 回または 30 回行った。未処理の試料は、トマトの葉・茎

を懸濁後、糖分析に供した。

2.2 トマトの葉・茎の酵素処理

トマトの葉・茎を 5% (w/w) の割合で水に懸濁した液を、オートクレーブ滅菌した。酵素 (ヘミセルラーゼ) はマッキルベン緩衝液 (pH5.0) に溶解し、フィルター滅菌し、酵素液とした。試料 1g に対し酵素 20mg の割合となるように、オートクレーブ後の懸濁液に酵素液を添加し、50℃ で、66 時間、酵素糖化を行い、糖分析に供した。未処理の試料は、トマトの葉・茎を懸濁後、200rpm、常温で、30 分振とう後、糖分析に供した。なお、湿式粉碎と酵素糖化を併用した場合は、酵素糖化後に湿式粉碎を行った。

2.3 トマトの葉・茎のアルカリ処理

0.1~4.4N の水酸化ナトリウム溶液に、トマトの葉・茎を 5% (w/w) となるように懸濁した。60℃、180rpm で一定時間振とう後にサンプリングし、糖分析に供した。トマトの葉・茎を水に懸濁した液を対象とした。なお、湿式粉碎とアルカリ処理を併用した場合は、アルカリ処理後に湿式粉碎を行った。

2.4 分析

トマトの葉・茎の成分は既報²⁾に従って測定した。各処理後の液の一部を 3,000rpm で 5 分遠心した後の上清を糖の分析に供した。フェノール硫酸法で測定した全糖量を糖の抽出量とした。試料の形態観察には、走査型電子顕微鏡 (日本電子製、JSM-6510) を用いた。

2.5 トマトの葉・茎抽出成分の抗菌試験

トマトの葉・茎 2g をエタノールベンゼン混液 (エタ

*¹ 産業技術センター 環境材料室

ノール：ベンゼン=1:2) 150mL で抽出し、溶媒を除去後に 5%エタノールに溶解して試験液とした。JIS L 1902「繊維製品の抗菌性試験」に従い、ハロー法で黄色ぶどう球菌に対する抗菌試験（定性試験）を行った。試験菌は、JIS L 1902 に規定されている黄色ぶどう球菌の類縁菌（*Staphylococcus epidermidis* NBRC12993）を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 湿式粉碎による糖抽出の効果

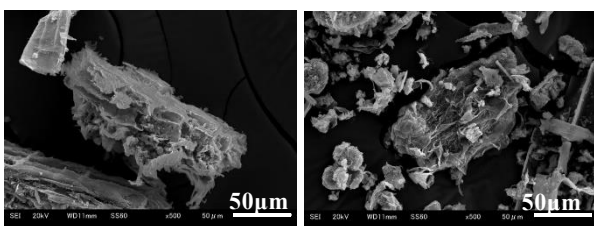
糖抽出技術として、湿式粉碎の効果について検討した。湿式粉碎は 5 回行った。乾燥試料 1g から抽出された糖の量は未処理 20.8mg、常温処理が 42.5mg、180℃処理が 60.2mg となった。湿式粉碎は糖の抽出を促進し、高温で処理する程、糖の抽出量は増加した。

3.2 酵素処理及び酵素処理と湿式粉碎の併用の効果

酵素処理及び湿式粉碎との併用による糖の抽出効果について検討した。乾燥試料 1g から抽出された糖の量は、酵素糖化前が 39.3mg、酵素糖化後が 133.2mg となった。この糖化後の試料を、3 回湿式粉碎した。糖の抽出量は、常温処理後は 182.0mg、180℃処理後は 134.8mg となった。酵素処理で糖の抽出は増加し、酵素処理と湿式粉碎の併用で最も糖の抽出量が多くなった。トマトの葉・茎のホロセルロースの割合は 51.7%であることから、最大でホロセルロースの約 35%にあたる糖を抽出できた。180℃処理での糖の抽出量が、常温処理と比較して少ないのは、酵素糖化により抽出された糖、主に単糖や少糖類が、加熱により過分解されたことが原因と考えられた。酵素処理と湿式粉碎を併用する場合は、常温で粉碎することが重要であることがわかった。

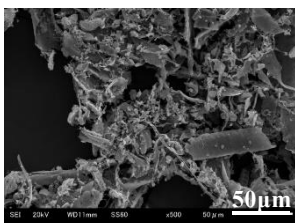
3.3 酵素処理及び湿式粉碎後の残渣の電子顕微鏡観察

処理後の残渣を電子顕微鏡で観察した結果、酵素処理



酵素処理前

酵素処理後



酵素処理と湿式粉碎の併用後

図 1 各処理後の試料の電子顕微鏡写真

後の形状には大きな変化は見られなかったが、湿式粉碎後は塊が砕かれ、部分的にファイバー化が認められた(図 1)。

樹脂コンポジット原料として抽出残渣を活用するには、湿式粉碎は必要な工程であると考えられた。

3.4 アルカリ処理による糖抽出の効果

残渣分のファイバー化を促進させるため、化学処理について検討した。バイオマス資源の成分分析に用いられるアルカリ（水酸化ナトリウム）処理について検討

0.1N、0.5N、1.0N、2.0N、4.4N の濃度に調製した水酸化ナトリウム溶液にトマトの葉・茎を懸濁し、加温して糖の抽出を行った。表 1 に 22.7 時間振とう後の試料の全糖量を示す。

表 1 アルカリ溶液で抽出した際の全糖

水酸化ナトリウムの濃度(N)	0.0	0.1	0.5	1.0	2.0	4.4
全糖量 (mg·g-d.w.)	15.8	90.9	82.5	110.9	121.4	117.8

今回検討した水酸化ナトリウム溶液の中で最も濃度の低い 0.1N は、0N(対象)と比較して、糖の抽出量が約 6 倍増加した。バイオマス資源の成分分析においては 4.4N を使用するが、0.1N の濃度で十分に糖の抽出が行われていたことから、0.1N として以後の試験を行った。

3.5 アルカリ溶液で湿式粉碎した際の糖抽出効果

トマトの葉・茎のアルカリ溶液下での湿式粉碎を行い、糖の抽出効果について確認した。0.1N 水酸化ナトリウム溶液にトマトの葉・茎を懸濁し、振とうせず湿式粉碎する試験（サンプル名：アルカリ）と 60℃で 23 時間振とう後に湿式粉碎する試験（サンプル名：アルカリ前処理）を行った。対象として、トマトの葉・茎の水懸濁液についても、懸濁後、すぐに湿式粉碎する試験（サンプル名：水）を行った。湿式粉碎は常温で行った。試験後の糖抽出量を図 2 に示す。

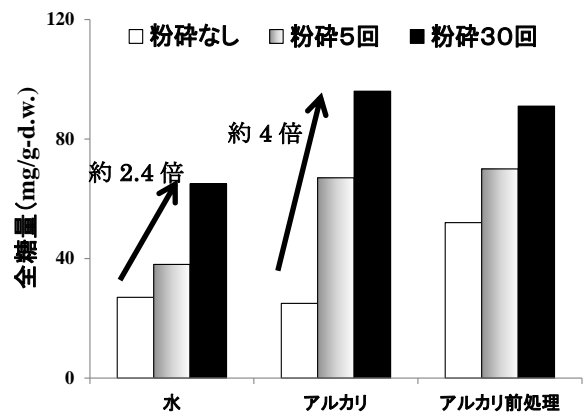


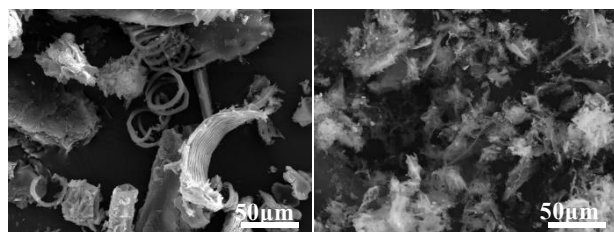
図 2 各処理後の糖抽出量

対象である水において、粉碎 30 回後の糖抽出量は未粉碎時の約 2.4 倍となった。同様に、アルカリにおいても、粉碎により糖の抽出量が増加し、粉碎 30 回後は未粉碎時の約 4 倍となった。アルカリ条件下においても、湿式粉碎は糖の抽出に効果が高いことがわかった。また、アルカリ前処理は、60℃で 23 時間浸漬を行っており、未粉碎時の糖の抽出量が最も多い。しかし、粉碎後はアルカリの場合と同等であった。したがって、湿式粉碎を併用する場合は、アルカリ溶液に加温して浸漬する工程は必要ないと判断できた。

3.6 アルカリ処理及び湿式粉碎後の残渣の電子顕微鏡観察

アルカリ条件下と水条件下における、粉碎なしと 5 回粉碎後の電子顕微鏡写真を図 3 に示す。60℃で 23 時間のアルカリ浸漬のみでは、形状にほとんど変化はなかった。湿式粉碎を行うことで、試料にファイバー化が認められ、酵素処理後に湿式粉碎を行った場合(図 1)と比較して、よりファイバー化されていることがわかった。

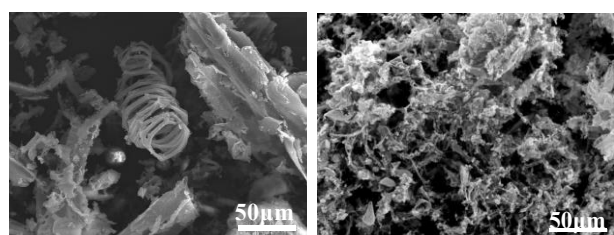
A. 水



粉碎なし

粉碎 5 回

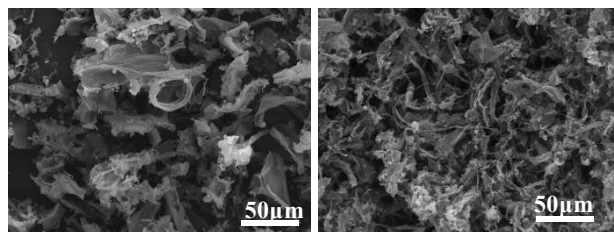
B. アルカリ



粉碎なし

粉碎 5 回

C. アルカリ前処理



粉碎なし

粉碎 5 回

(60℃、23 時間浸漬後)

図 3 各処理後の試料の電子顕微鏡写真

ファイバー化の促進にはアルカリ処理は有用であると考えられた。30 回の粉碎ではさらにファイバー化が進んでいることを確認した(図は省略)。

3.7 アルカリ処理及び湿式粉碎後の残渣の着色について

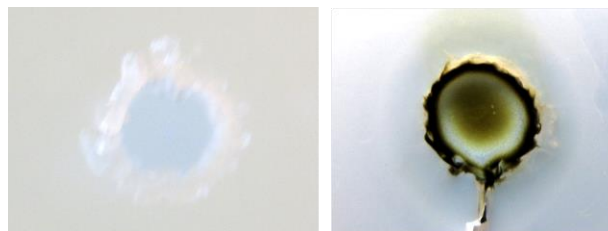
処理後の残渣の写真を図 4 に示す。アルカリ及びアルカリ前処理の粉碎 5 回、粉碎 30 回の試料は、原材料の持つ緑色がなく、目視で白色となっていた。アルカリ処理と湿式粉碎により、糖以外の着色原因物質も除去できた可能性があると考えられた。これらの試料を 100℃で加熱したところ、同様に加熱した原料と比較して明らかに着色が抑えられた。これらの残渣を樹脂と混合した際には、樹脂の着色が抑えられる可能性があると考えられた。



図 4 処理後の残渣

3.8 トマトの葉・茎有機溶媒抽出成分の抗菌試験

トマトの葉・茎エタノールの燃料以外への利用法について検討した。抗菌剤としての利用について検討するため、トマトの葉・茎抽出液の抗菌性について検討した。試験菌を含む平板寒天培地に、直径 5mm の穴を開け、5%エタノール溶液及び試験液をそれぞれ 30µl ずつ添加し、30℃で培養した。結果を図 5 に示す。24 時間培養後に、試験液を添加した穴の周りには、菌の生育が阻止された透明の円(阻止円、ハロー)が形成された。5%エタノールを添加した穴の周りには、48 時間培養後も阻止円は形成されなかった。トマトの葉・茎の有機溶媒抽出成分には黄色ぶどう球菌に対する抗菌活性があることがわかった。トマトの葉・茎から抽出され



5%エタノール添加

試験液添加

図 5 黄色ぶどう球菌に対する抗菌試験結果

た糖液からエタノール発酵をする際は、同様の抗菌成分が含まれる可能性があると考えられた。

4. 結び

バイオマス資源の複合利用を目的に、愛知県で未利用資源となっているトマトの葉・茎をエタノールなどのエネルギー原料と樹脂コンポジット原料とに利用するための技術開発を行った。エネルギー原料となる糖の抽出は、酵素処理及びアルカリ処理を基に、湿式粉碎技術を併用する新規な方法について検討したところ、以下の結果が明らかになった。

- (1) 湿式粉碎は糖の抽出を促進し、酵素処理単独及びアルカリ処理単独の場合より、酵素処理及びアルカリ処理に湿式粉碎を併用した場合の方が糖の抽出量が多かった。酵素処理に湿式粉碎を併用した場合が最も抽出量が多かった。
- (2) 酵素処理単独及びアルカリ処理単独では、抽出残渣の形状に変化はなかったが、湿式粉碎により糖抽出

残渣のファイバー化が認められた。アルカリ処理などの化学処理との併用により、ファイバー化が促進された。残渣のファイバー化には湿式粉碎が有効であると考えられた。

- (3) アルカリ処理と湿式粉碎後の残渣は、原材料の持つ緑色がなく、目視で白色となった。また、加熱後も明らかに着色が抑えられた。バイオマス資源と樹脂の混合時に課題となっていた着色を抑える可能性のある、バイオマス由来の樹脂コンポジット原料を作製できた。
- (4) トマトの葉・茎の有機溶媒抽出成分に黄色ブドウ球菌に対する抗菌活性が認められた。

文献

- 1) 特許第 5232976 号
- 2) 伊藤雅子, 森川 豊: 日本エネルギー学会第 5 回バイオマス科学会議発表論文集, 96 (2010), 日本エネルギー学会