



「水だけで分解する」 亜臨界水・超臨界水のバイオマスへの利用

原田 修

最近、亜臨界水や超臨界水が種々の分野で研究されるようになり、読者の皆様にもご存じの方が多いことであろう。これらの定義を示すと、水の臨界点（374°C, 22 MPa）以上の温度・圧力の流体を超臨界水、それ未満の飽和水蒸気圧以上の高圧熱水を亜臨界水と言う。通常、大気圧下であれば水は100°Cで沸騰してそれ以上加熱しても温度上昇しないが、密閉して圧力を高めた状態では300°Cの水（亜臨界水）も存在し得るわけである。

100°Cの沸騰で発生した水蒸気をさらに加熱すると過熱水蒸気になる。最近話題になっているシャープの家庭用オーブン「ヘルシオ」はこの過熱水蒸気を利用して「水だけで焼く」をうたい文句にしている。亜臨界水は過熱水蒸気ではなく液体であり、「水だけで焼く」ではなく「水だけで分解（主に加水分解）する」といった現象が起こる。

亜臨界水・超臨界水中では、加水分解反応だけでなく、酸化反応などさまざまな有機化学反応が生じる。酸化反応では、希薄な酸触媒を含む超臨界水中で、有機化合物の完全酸化を瞬時に行うことが確認されている。また通常なら酸触媒を必要とする有機合成反応であっても、超臨界水中では無触媒で反応が進行することも報告されている。このように、亜臨界水・超臨界水は、新たな有機合成反応の環境として非常に注目されている¹⁾。

一方「水だけで分解」することでは、廃棄バイオマスや未利用バイオマスを有効利用するために亜臨界水・超臨界水で処理する研究が多く行われている。亜臨界水・超臨界水中で無触媒に進行する加水分解反応を利用して、バイオマス中の高分子を分解する試みがなされている。これらの加水分解反応の機構としては、水の解離により生成したH⁺による触媒反応²⁾、あるいは水分子そのものの求核的攻撃反応が提唱されている³⁾。いずれの反応も室温では無視されるほどに遅いが、亜臨界水・超臨界水中では反応が顕著に加速される。

バイオマスはエーテル結合、エステル結合、アミド結合などの加水分解が可能な結合を多量に含む。たとえばセルロースはバイオマスの中で最も多く存在する成分で、グルコースがβ1-4結合により高分子化したものである。これを超臨界水処理（380°C, 30 MPa, 反応時間0.18～0.28秒）することにより、セロオリゴ糖やグル

コースへ変換できる⁴⁾。また、魚肉タンパク質のバッチ処理での分解実験では、タンパク質が加水分解されて反応温度250°Cでアミノ酸収量が最大となる⁵⁾。さらに温度を上げた300°Cではアミノ酸が熱分解して収量が大幅に減少するため、反応温度や反応時間の条件設定が非常に重要である。

食品加工から発生するバイオマスは、セルロース、ヘミセルロース、デンプン、タンパク質などの多成分で構成されており、加水分解の最適条件がそれぞれ異なる場合が多い。たとえばオカラの亜臨界水処理（150～350°C, 22 MPa, 反応時間1～2秒）では、組成中のヘミセルロースおよびタンパク質は比較的容易に加水分解されるが、セルロースは高温でも分解されずに残渣中に残るのが多い⁶⁾。セルロースを完全分解するためには、超臨界水まで温度を高めればよいが、それではヘミセルロースの加水分解物がさらに熱分解してフルフラールなどが生成されるため、食品として利用する上で好ましくない。一方、亜臨界水処理物（290°C処理）の可溶成分中には可溶化されたタンパク質やヘミセルロースが多く含まれており、水溶性食物繊維が未処理に比べて3倍に増加する。さらに240°C亜臨界水で処理したオカラをラットに与えた場合、血圧上昇抑制効果が認められた⁷⁾。残渣の物性は未処理オカラに比べ吸水性が高くモチモチ感があるため食感の改善につながり、亜臨界水処理オカラはさまざまな点で付加価値が向上したと言える⁶⁾。

今回示したものは亜臨界水・超臨界水処理研究のほんの一部にすぎず、多種類のバイオマス処理の研究が積極的に行われている。クリーンで環境にやさしい水だけを使い、日々大量に産出されるバイオマスを短時間にして高付加価値化できる技術の実用化はそう遠くではないであろう。

- 1) Ikushima, Y. *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1908 (2000).
- 2) Taylor, J. D. *et al.*: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 67 (2001).
- 3) Harrell, C. L. *et al.*: *Advances in Environmental Research*, **1**, 373 (1997).
- 4) 佐々木ら：高分子論文集, **58**, 527 (2001).
- 5) 大門ら：ケミカルエンジニアリング, **45**, 14 (2000).
- 6) 原田ら：日食科工, **51**, 149 (2004).
- 7) Wakita, Y. *et al.*: *Food Sci. Technol. Res.*, **10**, 164 (2004).

著者紹介 兵庫県立工業技術センターものづくり開発部（主任研究員） E-mail: harada@hyogo-kg.go.jp