

3S4a05

バイオマス糖化の前処理技術

○南 公隆¹, 富樫 貴成², 有田 稔彦², 阿尻 雅文¹
 (¹東北大・原子分子材料研究機構, ²東北大・多元研)

【緒言】近年、化石燃料の枯渇や地球温暖化を防止するため、再生可能なバイオマスからエタノールなどのバイオ液体燃料を製造することが注目されている。その製造過程では、バイオマスの粉碎・前処理、酵素などでの糖化、バクテリアや酵母を触媒とした糖のエタノールへの変換、副産物とエタノールの分離が重要な要素技術となる。有力な前処理技術として硫酸処理が用いられているが、その後の硫酸との分離などでコストがかかるため、それに代わる方法が必要である。亜臨界・超臨界領域を含む高温・高圧の水は、無触媒下で酸触媒反応が進行することが知られており、バイオマスにおいてもその主構成成分であるセルロースの加水分解を進行させグルコースに変換する有力な反応溶媒として注目されている。さらに、超臨界水は高温であることからセルロースを可溶化することができることも知られている。このような高温・高圧の水を用いることで、バイオマスに含まれるセルロースを低分子化および可溶化できるため、硫酸などの触媒の分離コストを削減し、環境調和型のプロセスで酵素との接触効率が上がる前処理が期待でき、高効率での糖化が可能となる。さらに、超臨界水は、常温では混ざることのできない有機溶媒や気体と任意に混合できることが知られており、たとえば二酸化炭素などの常温では気液で容易に分離が可能な物質を混合させることで、炭酸を発生させ、超臨界条件でのみ酸触媒として作用させることが可能である。

本研究では、バイオマスと酵素の接触をより効率的に行うことを目的に、バイオマスの主構成成分であるセルロースやそのモデル物質を高温・高圧水および二酸化炭素などの第二成分の添加で低分子化し、可溶化もしくは膨潤をさせることを対象とした。

【高温・高圧水によるセルロースの反応】実験には、回分式のリアクターおよび流通式装置を用いた。回分式のリアクターは内容積が5 cm³であり、そこにセルロースおよびそのモデル物質であるセロビオースの水溶液を設定量注入し、電気炉で設定温度まで昇温することで反応を開始させ、リアクターを水浴に投入することで反応を停止させた。流通式装置は、予め過熱した水に試料水溶液を混合することで急速に設定温度まで昇温させ、間接冷却により冷却することで反応を停止させた。以上の操作で、セルロースおよびセロビオースの高温・高圧水処理が可能となる。分析にはHPLCを用いた。得られた溶液は褐色の水溶液と白色粒子の混合物であった。上澄みをしばらく放置すると、可溶化したセルロースであると考えられる白色の固体の析出した。また、褐色の水溶液にはオリゴ糖、グルコース、およびグルコース過分解物が確認できた。得られたスラリー溶液をセラーゼで処理をすると、未処理のセルロースに比べ、非常に速い速度でグルコースに分解できることが確認できた。以上の結果から、高温・高圧水処理をすることで酵素処理の効率が上昇したことがわかる。

さらに、セロビオースを超臨界水に二酸化炭素を添加した実験を行った。二酸化炭素無添加の場合、セロビオースはグルコースに加水分解されるだけでなく、その他レトロアルドール反応などの副反応を伴いグルコース選択率が非常に低い。一方で二酸化炭素を添加することでグルコースの選択率が上昇した。これは、二酸化炭素を添加することで弱酸の炭酸が発生し、酸触媒反応である加水分解を促進させたためと考えている。

今後、このような第二成分の添加を行い、セルロースの加水分解および可溶化の高効率化を目指した実験を行う。

Pretreatment for saccharification of biomass by using sub- and supercritical water

○Kimitaka MINAMI¹, Takanari TOGASHI², Toshihiko ARITA², Tadafumi ADSCHIRI¹

(¹WPI Res. Cen., Tohoku Univ., ²Inst. Multi. Res. Adv. Materilas., Tohoku Univ.)

Key words cosolvent, biomass, hydrolysis, supercritical water

3S4a06

木質バイオマスのマテリアル利用：リグニンからの高機能性素材の開発

○大原 誠資, 中村 雅哉, 大塚 祐一郎
 (森林総研)

【緒言】バイオマス・ニッポン総合戦略推進会議は2007年2月27日、国産バイオ燃料の生産拡大工程表を発表した。本工程表では、さとうきび糖蜜等の糖質原料や規格外小麦等のデンプン原料に加えて、木質バイオマスからのエタノール生産を進めることの重要性が明記され、2030年における木質バイオマスからのエタノール生産可能量を200-220万klと試算している。木質バイオマスのリグニン含量は約30%であり、200万klのエタノールを木質バイオマスから生産すると約240万トンのリグニンが残渣として副生する。従って、リグニンをエネルギー利用するだけでなく、バイオプラスチック等の高付加価値なマテリアル原料に変換する技術の開発も極めて重要な課題となっている。

本講演では、(独)森林総合研究所における木質バイオマス利用研究の概要を述べ、重点テーマの一つであるリグニンからの高機能性素材の開発について解説する。

【木質バイオマス利活用研究の概要】森林総合研究所における木質バイオマス利活用に関する主な研究としては、木質バイオマスからのエタノール製造技術、リグニンのマテリアル利用技術、木粉・プラスチック複合材料の製造技術、樹木抽出成分からの健康増進資材の開発等が挙げられる。

木質バイオマスからエタノールを生産する方法は、大きく3つの方法(酸加水分解法、酵素糖化法および亜臨界水法)に分類される。我々は、様々な木質バイオマスをアルカリ前処理してリグニンを除去し、得られたアルカリパルプを同時糖化発酵してエタノールに変換するアルカリ前処理酵素糖化法に着目して研究を進め、リグニン含有量13%のパルプで90%の酵素糖化率を達成している。

木粉・プラスチック複合材料は、木粉あるいは樹皮粉と廃プラスチック(木粉/プラスチック=70/30)を加熱・混融して熱溶解性複合物に変換し、射出成型することによって得られる。石油由来のプラスチック製品と比べて材料強度が強いだけでなく、木の温もりや香りを楽しむこともできる。

【リグニンからの高機能性素材の開発】木材中のリグニンは、コニフェリルアルコール、シナビルアルコール、*p*-クマリルアルコールの3種類のモノリグノールがペルオキシダーゼの作用で脱水素重合して生成する3次元網状構造を有する芳香族高分子である。リグニンをアルカリ条件下で酸化分解すると、リグニンをバニリン(VN)、バニリン酸(VA)等の低分子フェノール化合物の混合物に変換することができる。リグニン分解微生物(*Sphingomonas paucimobilis* SYK-6株)が様々なリグニン低分子化フェノール化合物を分解代謝すること、その代謝経路及び代謝酵素をコードする遺伝子を明らかにしている。また、これらの遺伝子をいくつか連結して作成したプラスミドを*Pseudomonas putida* PpY1100株に導入した組換え微生物でVN及びVAを変換させたと、24時間以内に出発物質のほとんどを2-ピロン-4,6-ジカルボン酸(PDC)という均一物質に変換することに成功した。PDCは分子内に2つのカルボキシル基を有し、ポリエステル等のバイオプラスチック製造が可能である。

その他、木材をエチレングリコールと混合し、酸触媒と共に常圧下で加熱して得られるリグニン画分は熱流動を示し、成型物や炭素繊維製造用のファイバーの調製が可能であった。また、バガスを爆砕発酵させた爆砕発酵バガスは顕著な抗酸化能を示し、多機能性食物繊維として商品化されている。爆砕発酵バガス中のリグニン分解物が抗酸化成分の一つとして同定されている。

Usage of woody biomass as materials: Development of high-valued functional materials from lignin

○Seiji OHARA, Masaya NAKAMURA, Yuichiro OTSUKA
 (Forestry & Forest Products Res. Inst.)

Key words woody biomass, woody bioethanol, lignin-based plastic, multifunctional food fiber