

3-1 高含水率バイオマスおよび廃棄物の殺菌・減量技術の開発

岡山大学大学院環境学研究科・資源循環学専攻

木村 幸敬

1. 研究概要

環太平洋の諸国では、ゴミを焼却処分していない国々も多くある。それに加えて、ごみ収集システムが確立していない地域では、大量のゴミが市街地の路上に放置されている現実がある。路上に放置されたゴミからは、悪臭が放たれ、中では雑菌が増殖しており非常に問題となっている。この問題を解決するために、ゴミの量を速やかに減量し、しかも腐敗の進行を止める簡便な技術の開発が望まれている。ゴミのみならず、植物資源などコンポスト可能なバイオマスについても、殺菌を伴う減量が可能であれば非常に望ましい。この殺菌および減量に用いることのできる環境低負荷のシステムとして、過熱水蒸気がある。過熱水蒸気は、沸騰した水をさらに加熱した高温の水蒸気である。本研究では、この過熱水蒸気を用いて、高水分含量の試料を脱水（乾燥）させ、試料重量を減少させるプロセス構築の可能性を検討した。また、同様に水のみを用いた環境低負荷なシステムとして、亜臨界水がある。亜臨界水は、圧力をかけることで、100℃以上の温度でも液体状態に保たれた水のことで、優れた抽出能と分解能を有する。この亜臨界水を用いたバイオマスからの有用成分の抽出についても実験を行った。

過熱水蒸気によって試料を乾燥させる実験を行うための装置を構築した。高含水率の試料として、その重量の97%が水分であるアスパラガスを使用して、過熱水蒸気による減量実験を行った。140～185℃の過熱水蒸気によって、試料重量は速やかに減少した。高い温度の過熱水蒸気ほど、より効率的に減量を行えた。また、減量実験中の初期に、アスパラガス由来の香りが抽出されることを確認した。

亜臨界水を用いて、中国産山核桃（クルミ科ペカン属）の殻から還元糖とタンパク質の抽出を試みた。還元糖については、190℃、60分処理で最も高い収量が得られた。それよりも高い温度や長時間の処理では収量の減少が確認された。タンパク質については温度が高いほど収量が高くなり、280℃で最も高い収量が得られた。

気体の水（過熱水蒸気）と液体の水（亜臨界水）、いずれも水のみを用いてバイオマスの処理および有効利用するシステム構築の可能性が示された。しかし、いずれも小さいスケールであるので、実用のための大きな規模での実験が望まれる。

2. 交流報告

本研究を遂行するに当たって、私自身が環太平洋の国のゴミ処理の現状を知ること、また高含水率のバイオマスの種類としてどのようなものがあるかを知る必要があった。そこで、本年度はグアム大学のGolabi教授に依頼し、グアムのゴミ処理の現状の見学とグアムで得ることのできる未利用のバイオマス資源についての調査を行った。期間は2010年9月20日～25日で、同行者はUddin准教授であった。

グアムにはゴミの焼却設備は無く、廃棄されたゴミは埋め立て処理場に運ばれていた。分別は、ビンおよびダンボールなどに限られており、プラスチック類と有機物の区別はされずに集積されているようだった。現在の集積場は満杯になりかけており、新しい埋め立て処分場が造成中であった(写真1)。現在の集積場に集積された有機物の中では微生物が繁殖し、その活動の熱によって時折自然発火が起こる。それによってゴミも減量されるのだが、燃焼の温度は管理できないので、ダイオキシン等の有害物質が発生する可能性があると考えられる。この制御されていないゴミの山を殺菌・減量できる技術、そしてそのゴミの山から有価物を取り出す技術が開発できれば、ゴミの山は宝の山にかわる。これらの技術開発が急務であることを改めて感じた。



写真1 造成中の埋立地

グアムで利用できるバイオマスとして、二つの素材を見つけることができた。一つは切り倒されたヤシの木である(写真2)。グアム島中部では、甲虫によるヤシの木の立ち枯れの被害が広がっており、その拡大を防ぐために甲虫の被害にあったあたりのヤシの木を切り倒している。切り倒した木の中にある甲虫の駆除のために、焼却するかチップ状に粉砕している。この粉砕されたヤシの木は有用なバイオマスとなりえる。もう一つは、排水処理に使われる植物である(写真3)。Golabi 教授の以前の研究で、排水処理場に成長の早い水生植物を栽培した。この植物は、水中の金属を速やかに吸収し蓄積する特性を有している。成長も早いので、切り取って株を残せばまた速やかに生育する。このサイクルに従って高含水率のバイオマスとて収穫される。これら二つのバイオマスは、高含水率のバイオマスであり、本研究で開発される技術を現地で適用できる可能性があると考えられた。

以上、本研究の技術の必要性を再確認し、適用できる現状が正に存在していることを認識できた有意義な研究交流であった。

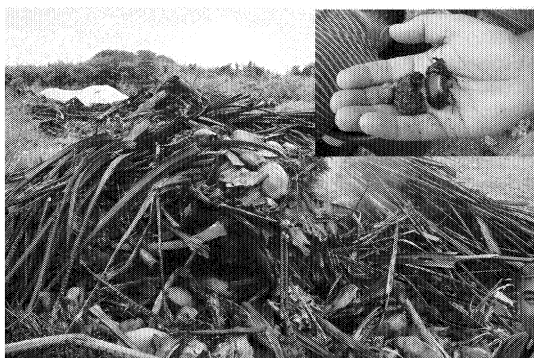


写真2 ヤシの木と甲虫



写真3 水性植物と Golabi 教授

3. 研究報告

3-1. 緒言

環太平洋の諸国では、ゴミを焼却処分していない国々も多くある。それに加えて、ごみ収集システムが確立していない地域では、大量のゴミが市街地の路上に放置されている現実がある。路上に放置されたゴミからは、悪臭が放たれ、中では雑菌が増殖しており非常に問題となっている。この問題を解決するには、ごみ収集システムを確立し市街地にゴミを放置しないことが第一義であるが、収集された場所でも大量のゴミと腐敗の問題はそのまま残る。ゴミの量を速やかに減量し、しかも腐敗の進行を止める簡便な技術の開発が望まれている。ゴミのみならず、植物資源などコンポスト可能なバイオマスについても、殺菌を伴う減量が可能であれば非常に望ましい。

この様な要望を踏まえて、本研究では過熱水蒸気に着目した。過熱水蒸気とは、沸騰気化した水（飽和水蒸気）をさらに 100℃以上になるように加熱した完全に気体状態の水のことである[1、2]。過熱水蒸気を構成するのは水分子であるので、大気を加熱した加熱空気と比較して、いくつかの特長を有する。まず、比熱容量が大きいので、対流伝熱量が大きくなる。水分子であるので輻射熱も伝える。また、試料温度が 100℃以下の場合、水分子が表面に凝縮し、潜熱を与える。これらの特長により、過熱水蒸気は加熱空気に比して、高い伝熱速度や乾燥速度、を与える。加えて、高温であるので殺菌効果を示すこと、水分子のみであるので、無酸素雰囲気下になるといった特長もある。これらの特長を活かし、過熱水蒸気を高含水率試料の減量に用いる試みを検討した。本研究では、高含水率試料として、入手が容易で一年を通じて形状が維持され易いアスパラガスを選んだ。

本研究の当初の計画はここまで述べた、過熱水蒸気を用いた試料の乾燥であったが、高温の水分子を用いる廃棄物処理という観点から、液体状態の高温水にも着目した。水は、沸点以上の温度でも圧力をかけることで液体状態を保つことができる。100℃以上で臨界点（374℃）以下の液体状態の水は、亜臨界水と呼ばれ、通常の水とは異なる性質を示す。その特徴とは、比誘電率の低下により水が有機溶媒様の性質を示すようになることと、水のイオン積が増加し、酸あるいはアルカリ触媒としての性質を示すようになることである[3, 4]。本研究では、この性質を利用し、通常は廃棄されている食品廃棄物（植物性バイオマス）からの有用物質の抽出も試みた。食品廃棄物として、中国産の山核桃というクルミ科ペカン属の殻を用いた。中国産山核桃は現在、年間 7000 トン生産されているが食用の実を除いた殻の部分はほぼ廃棄処分されている。

3-2. 実験方法

1) 過熱水蒸気による高含水率試料の乾燥

図 1 に実験装置の概略図を示す。超純水を定量ポンプで送液し、20 m のステンレス管（SUS316 製、内径 0.8 mm）内でオープン内温度と同じにした。管出口の温度を熱電対で測定し、確認した。風袋を測定したステンレス皿の上に、3 cm 程度の大きさのアスパラガスをのせ、その重量を測定し（試料初期重量 w_0 ）、反応容器に入れた。同時に 9 個の試料を入れ、所定時間毎に 3 個の試料を取り出し、重量を測定した（試料重量： w_x ）。取り出し

た試料は、105℃の別のオーブンに入れ、試料の重量変化がなくなるまで乾燥させ、重量を測定した（平衡重量： w_e ）。装置を設置したオーブン内の温度は 140、155、170、185℃とした。過熱水蒸気の供給量は 1.0 L/min とした。試料中の残存水分量 w [%] を以下の式で算出した。

$$w = \frac{w_0 - w_x}{w_0 - w_e} \times 100 \quad [\%]$$

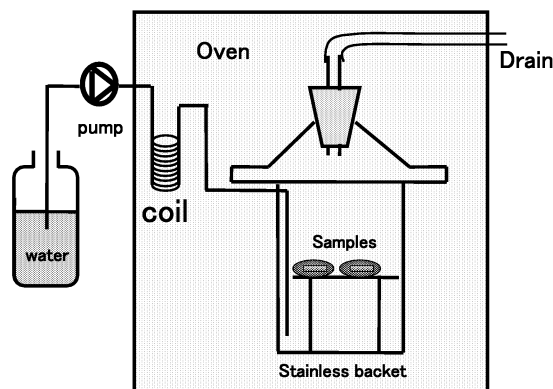


図 1 実験装置

2) 亜臨界水によるバイオマスからの有用物質の抽出

中国産の山核桃の殻を乳鉢にて砕き、粉末にした。その粒径は 1 mm 以下であった。その試料 10 mg を超純水 7.0 mL と共に、10 mL 容耐圧容器（sus316 製）に封入した。容器をオイルバスによりつけ、実験を開始した。オイルバスの温度範囲は 130～190℃に設定した。また、反応時間は 15～240 min とした。200～280℃の処理も行った。この際、耐圧容器をリボンヒーターで包み、リボンヒーターの出力の on/off を温度センサーと制御器で制御した。反応時間は、60 min までとした。反応終了後、耐圧容器を速やかに氷に浸し、温度を低下させた後に容器を開封し、溶液を取り出しろ紙（東洋ろ紙 No. 2）でろ過し、その溶液内の成分を定量した。本研究では、グルコースの様な還元糖濃度と培溶液の窒素源となるタンパク質濃度を測定した。これらの成分が多く含まれれば、酵母によるバイオエタノールの発酵も可能であると考えられる。還元糖の濃度はフェノール硫酸法で、タンパク質の濃度は Lowry-Folin 法で測定した。

3-3. 結果と考察

1) 過熱水蒸気による高含水率試料の乾燥

過熱水蒸気で処理されたアスパラガスは、速やかに脱水された。170℃の過熱水蒸気で処理した際のアスパラガスの様子を図 2 に示す。20 min ではまだ緑色を呈していた。この時の残存水分量は 70%であった。40 min 処理では、緑色から黄色に変色し、残存水分量は 30%となった。120 min では褐色になり、残存水分量はほぼ 0%になった。この際、平衡重量 w_e は初期重量 w_0 の 3% であり、試料が含む 97%の水が除かれた。140℃の試料の変化は、処理時間に対しては 170℃の時よりも変化が少なく、長く緑色が

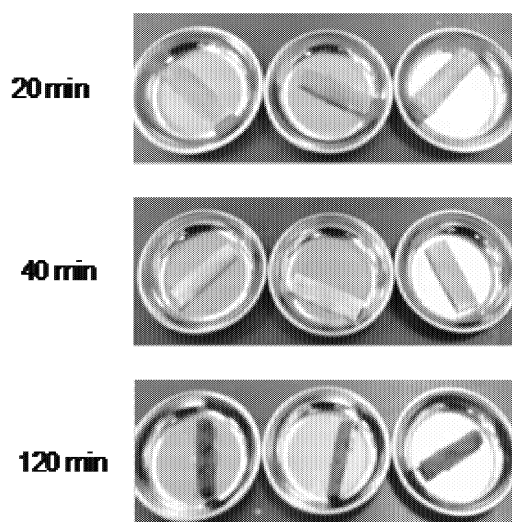


図 2 170℃の過熱水蒸気で処理した試料（アスパラガス）

維持されていた。しかし、170℃の時に比べ残存水分量の減少も遅かった。過熱水蒸気処理による試料の状態は残存水分量に依存することが示唆された。各温度での試料の状態から、試料重量がほぼ半分になる残存水分量が50%の時にはまだ緑色が残存していた。

各温度における残存水分量の時間変化を図3に示す。残存水分量が50%に減少するために必要な時間は140、155、170、185℃の時、それぞれ46、36、28、21minであった。温度が高いほど乾燥速度が高く、温度依存性が示された。

185℃の処理温度では21minという短時間で試料重量を50%に減量可能であり、過熱水蒸気が本研究の目的に使用可能であることが示唆された。しかし、本研究で用いた装置を実際のゴミへの適用を考えたとき、大型の容器が必要になり、現実的ではない。オーブンを不用、リボンヒーター等で加熱し調製した過熱水蒸気を直接吹き付けるような手法が必要であろう。リボンヒーターでの過熱水蒸気調製の可能性を、装置の改良によって検討したところ、185℃の過熱水蒸気が調製可能であった。今後、容器を不用、過熱水蒸気を吹き付ける手法を検討する。

過熱水蒸気での試料の処理過程において、処理開始後しばらくして、アスパラガスに由来する甘い香りがドレインより排出されることが確認された。このことは過熱水蒸気が有効成分の抽出に利用できることを示唆している。ドレインを冷却する装置を付加し、抽出への適用も検討する。例えば、杉やヒノキなどは、廃材からでもヒノキチオールなどの抗菌性成分を抽出回収できる可能性がある。

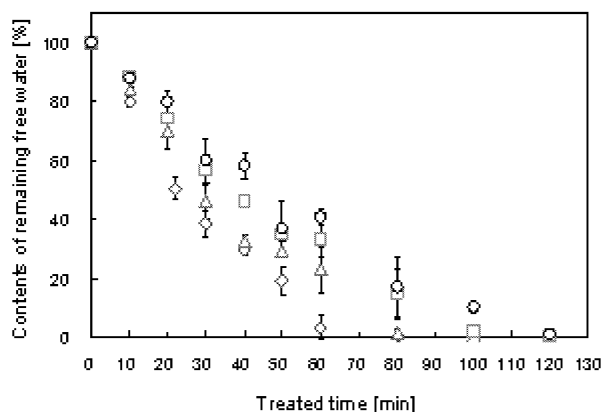


図3 過熱水蒸気による乾燥過程での残存水分量の時間変化
140℃ (○), 155℃ (□), 170℃ (△), 185℃ (◇)

2) 亜臨界水によるバイオマスからの有用物質の抽出

図4に様々な温度の亜臨界水処理により抽出された還元糖量を示す。常温ではほとんど抽出されなかったが、亜臨界水処理をすることにより、130℃においても試料重量の10%にあたる還元糖が回収された。より温度が高いほど還元糖の回収率が増加した。190℃では60min処理で最も高い回収率を与えたが、より長い時間の処理で還元糖の回収率が減少した。190℃での還元糖回収に関するこのような挙動は、他のバイオマス処理の際にも確認されている。

生成した単糖の過分解が起こり、フルフラールやヒドロキシメチルフルフラールの生成またギ酸や酢酸などの有

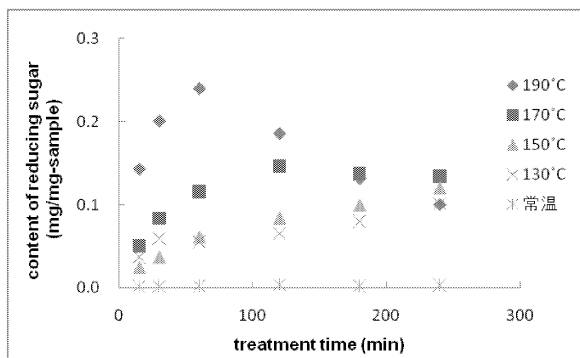


図4 亜臨界水処理による還元糖の回収量の時間変化

機酸まで分解されているという報告がなされている。バイオエタノール発酵への利用を考えた場合には、190℃で高回収率の処理時間で操作する必要がある。

図5に130～190℃で処理した際に回収されたタンパク質量を示す。タンパク質も温度が高くなると抽出量が多くなった。本研究の方法で測定したタンパク質は、変成したタンパク質やタンパク質が分解されて短くなったポリペプチドだけでなく、チロシンやトリプトファン等のアミノ酸も含まれる。しかし、それ以外のアミノ酸は測定できない。190℃での長時間処理で回収量がやや減少するのは、アミノ酸への過分解が生じていると考えられる。さらに、280℃までの高温で亜臨界水処理を行った(図6)。高温で回収量は0.4に到達した。タンパク質の回収には高温で短時間の亜臨界水処理が有効であることが示された。

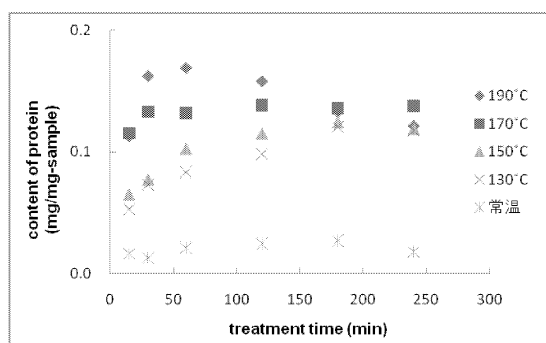


図5 130～190℃の亜臨界水処理によるタンパク質の回収量の時間変化

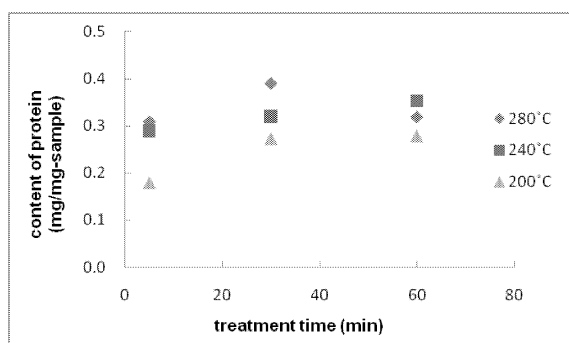


図6 200～280℃の亜臨界水処理によるタンパク質の回収量の時間変化

3-4. 結言

過熱水蒸気によって乾燥を行うことができ、温度が高いほど乾燥速度が大きくなることが確認された。また、過熱水蒸気を用いた抽出操作の可能性が示唆された。

亜臨界水処理による山核桃の殻の処理によって、還元糖の抽出には190℃で60 min程度の処理時間が最適な条件であることが明らかとなった。バイオエタノールの原料として用いる可能性があることが示唆された。タンパク質の抽出にはより高温の処理が適していることが明らかとなった。

本研究は基礎部分の取り扱いを行ったが、次年度は応用を考えた研究の必要がある。

3-5. 引用文献

- [1] 鈴木寛一:過熱水蒸気の特徴—メカニズムと未解明の課題—、「過熱水蒸気技術集成」((株)エヌ・ティー・エス) 第一章
- [2] Y. Horagai *et al.*, *Lebensm. - Wissens. u. Technol.*, **41**, 2113 (2008)
- [3] 安達修二、木村幸敬:「亜臨界水の食品加工への利用」、*実用産業情報*、32, 16 (2004)
- [4] S. Hata *et al.*, *Biochem. Eng. J.*, **40**, 44 (2008).

4. 今後の計画

2010年度は、目的のための技術開発の基礎の部分を中心に研究を遂行した。特に、過熱水蒸気については装置の設計構築に手間と時間がかかったために大型化につながる結果を示すにはいたらなかった。本装置を実用化に拡大するためには、大型の装置を組む必要があり、本研究に与えられた予算では、パイロット規模の実験装置を組み立てることは難しい。そこで、容器を用いず、調整した過熱水蒸気を直接集積したバイオマスに吹き付けることで同様の効果が得られるかどうかの可能性を検討する。また、2010年度に気づいた過熱水蒸気の抽出効果に着目し、過熱水蒸気による有用成分の抽出も検討する。有用成分の価値が高ければ、小スケールの装置であっても実用可能である。

亜臨界水を用いた抽出実験については、2010年度に行った実験を継続する。得られた亜臨界水処理液中にまだ分析できていない有価成分含まれていることが、予備実験で示唆された。それらの成分について様々なアッセイ法や質量分析を用いて分析していく。また、亜臨界水を用いたプロセスの実用化を目指すタイ在住の研究者とコンタクトがとれた。タイでの廃棄物や未利用バイオマスの利用、実用可能な亜臨界水装置の開発を目指して、タイの研究者と共同研究を行う環境も確立したいと考えている。

5. 活動資料

なし