

3-5 バイオマス成分分離技術としての亜臨界水の利用

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

アジア・環太平洋の諸国では、簡便な廃棄物の減量および処理システムの構築が望まれている。本研究では、利用されずにかなりの量が廃棄されている木質バイオマスの処理および有効利用を目的として、水のみを用いた環境低負荷な処理システムの構築を検討した。高温高压の水である亜臨界水は、高い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であり、優れた抽出能と分解能を有する。この亜臨界水を用いて、中国産山核桃（クルミ科ペカン属）の殻の処理を行った。昨年度の検討よりも高温の処理で、還元糖とラジカル捕捉成分の抽出を試みた。また、通常は処理後に廃棄される処理残渣についても、木質バイオマス全ての有効利用のため、デンプン発泡体の強度増強剤としての利用の可能性を検討した。還元糖およびラジカル捕捉成分については、200℃および 220℃で最も高い収量が得られた。亜臨界水処理残渣は、デンプン発泡体に混ぜることでその発泡体の強度を高め、20%(w/w)の添加で 1.7 倍の曲げ弾性率を示した。これらの結果により、水だけで処理することで、木質バイオマスの抽出液とその残渣の完全利用の可能性が示された。

2. 研究報告

2-1. 緒言

アジア・環太平洋の諸国では、大量の廃棄物が放置され処理されずに腐敗が生じているような現状がある。廃棄物の収集システムの確立も急務であるが、集積された廃棄物を簡便に処理する技術の確立も望まれている。本研究では、当初、廃棄物の減量と腐敗の抑制を目指して過熱水蒸気[1]による廃棄物処理の可能性を探る研究を行ってきた。しかし、その研究発表の過程で、廃棄物からの有用物の抽出にターゲットを絞った方がよいとの示唆を受けた。この点を踏まえ、本研究では、水のみを用いて廃棄物から有用物質を抽出すること、また、その残渣も全て利用するための新規マテリアルの可能性を探ることを目的とした。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食品廃棄物であり、また木質バイオマスと同様の成分を有する。本物質での結果は、日本を始めアジア太平洋諸国で未利用のままの大量の廃棄物でもある木質バイオマスの利用法にも拡大できると考えられる。

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[2, 3]。これらの特徴を有する亜臨界水で処理することにより、有用物質を水の中

に抽出させ、また、その残渣をデンプンと混練し、発泡させることで発泡体の強度向上の可能性を検討した。

2-2. 実験方法

中国産の山核桃（図1）の殻を砕き、粉末にした。粒径が 0.3 mm 以下の粉末 100 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。容器をヒーターで覆い、温度制御器で直線的に温度を上昇させた。容器内と等しい温度を熱電対で測定した。処理温度範囲は 150～250℃、処理時間は 15～60 min とした。処理後、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、溶液を取り出しガラスフィルターでろ過し、その溶液内の成分を定量した。



図1 山核桃

今回は、還元糖濃度と抗酸化性の指標となるラジカル捕捉能を測定した[3]。また、フィルター上の残渣を全て回収し、105℃で乾燥させた。この乾燥物を以下の実験に供した。また、この残渣乾燥物および供与試料中のリグニン量、セルロース量、ヘミセルロース量を測定した。

上記の手順で調製した処理残渣をトウモロコシデンプンと混練した。総乾燥重量は 1.0 g とし、残渣の含有量は 0～20%(w/w)とした。3 分間の混練後、総水分重量がトウモロコシデンプン乾燥重量の 90%(w/w)となるように水を加え、74℃でドウのような状態になるまで温めた。この調製物を、厚さ 3 mm のアルミ板を 20×50 mm の大きさをくりぬいた部分に入れた。上下を厚さ 0.5 mm のアルミ板ではさみ、あらかじめ 170℃に予熱したホットプレス装置で3分間プレスし、発泡体を調製した[4, 5]。調製した試料を 10×50 mm にカットし、三点曲げ試験器に供してたわみと荷重を測定した（図2）。測定値を用いて以下の式より、曲げ弾性率 E と[MPa]破断まげ強度 σ [MPa]を算出した。

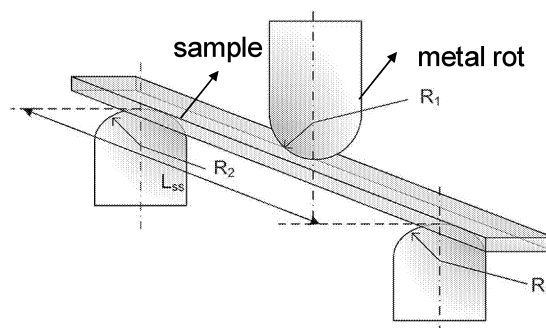


図2 三点曲げ測定

$$E = \frac{PL^3}{4\delta bh^3} \quad \dots \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{P_{\max} L}{2bh^2} \quad \dots \quad (2)$$

ここで、 P は荷重[N]、 P_{\max} は破断時の荷重[N]、 δ はたわみ[m]、 L 、 b 、 h はそれぞれ支

点間の長さ[m]、試料片の幅[m]と厚み[m]を示す。

2-3. 結果と考察

図3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。200℃で、供与した殻の4割の還元糖がえられることが明らかとなった(図3(a))。また200℃で処理時間を延長させたところ、還元糖の量は減少し、15分の処理時間がもっとも高い収量を与えることが明らかとなった。また、抗酸化活性を示すラジカル捕捉能の測定では、200℃と220℃で15分間処理した溶液中の活性が最も高いことが明らかとなった(図3(b))。これらにより、200℃15分間処理で還元糖の濃度およびラジカル捕捉成分の量が多い溶液を調製できることが明らかとなった。この溶液を用いた発酵法により、バイオエタノールおよび乳酸を生産できる。

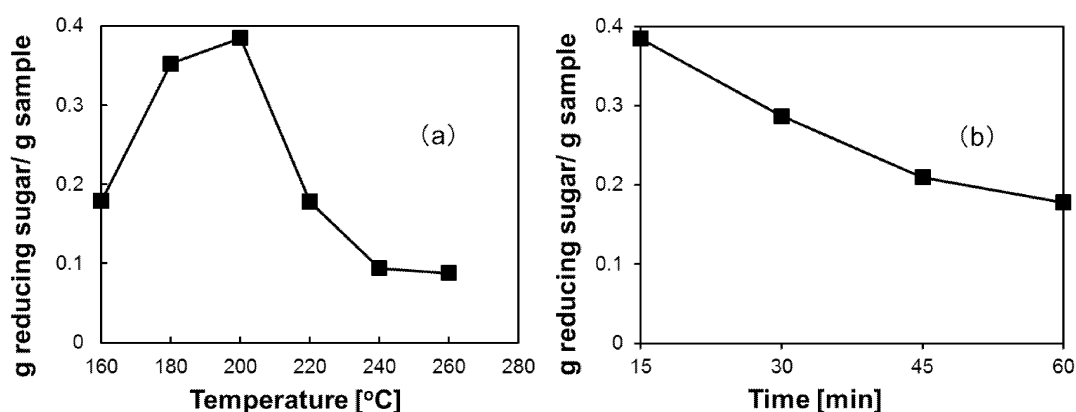


図3 亜臨界水処理による還元糖の収量の温度依存性 ((a)処理時間 15 分) と時間依存性 ((b)200℃)

上記の最も優れた条件で処理すると、100 mg の殻から 54 mg の残渣が得られた。殻粉体と残渣中のリグニン量、セルロース量、ヘミセルロース量を表1に示す。ヘミセルロースの量が減少しており、溶液中に抽出された還元糖の多くはヘミセルロース由来であることが示唆された。残渣の成分はリグニンとセルロースがほとんどであり、リグノセルロース系材料としての利用が期待される。

表1 各試料内の成分

この残渣を用いてデンプン発泡体を調製した。20%の含有量までは発泡体のプレートを調製することができた(図4)。発泡体の色は、含有量が増加すると共に、茶色および黒色が濃くなっていった。20%を超える含有量では、プレートの形状を作ることではできなかった。また、対照として殻の粉体の混合も試みた。

成分	殻試料 (100 mg)		処理残渣 (54 mg)	
	割合	量	割合	量
セルロース	27.9%	27.9 mg	46.3%	25.0 mg
ヘミセルロース	30.2%	30.2 mg	2.6%	1.4 mg
リグニン	39.1%	39.1 mg	50.6%	27.3 mg
タンパク質	5.1%	5.1 mg	未検出	未検出
灰分	1.3%	1.3 mg	未検出	未検出

同様に20%(w/w)まではプレートを形成することが可能であった。全てのプレート試料

の密度を測定したところどの試料も 0.36 g/cm^3 であった。

残渣および殻粉体を含有したプレートの曲げ弾性率を図 5 (a)に示す。残渣を 20%含有した試料の曲げ弾性率の値が高くなり、

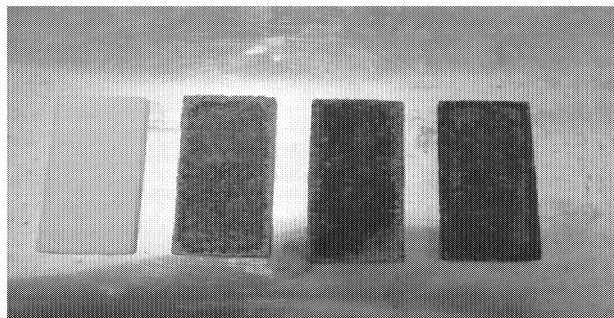


図 4 調製されたデンプン発泡体（プレート）
左から残渣含量が 0, 5, 10, 20%

デンプンのみでの試料の 1.7 倍となった。これは、プレートの強度が向上したことを示す。一方、殻粉体を含有させた場合、20%では逆に少し強度が低下した。試料中のリグニン量を考えると、殻粉体 20%含有プレートは、処理

残渣 10%含有のプレートとほぼ同様になっていた。曲げ弾性率の値も同様の値となるので、曲げ弾性にはリグニン含量が関係していると考えられる。また 破断曲げ強度の値は、どの値もデンプンのみ場合より少し高い値となった (図 5 (b))。曲げ弾性率および破断曲げ強度はポリスチレンの値 (108MPa、1.3MPa) よりも大きい値となった。

図 6 に調製した試料の断面の SEM 写真を示す。いずれのサンプルも内部の発泡構造が確認され、表面に近いところでのスキン層が確認された。残渣および殻粉体の含有量が増加するとともにスキン層の厚みが厚くなることが確認されたが、厚みと曲げ弾性率の相関は無かった。今後、構造と強度との関係についてさらなる検討が必要である。

以上の様に、木質バイオマスに分類される食品廃棄物について、全てを利用するという目的で、亜臨界水処理を用い、その抽出液と残渣の利用用途が示された。本処理方法は、リグニン含有量の多い、木質バイオマス全般に適応可能であり、今後の発展が望まれる。

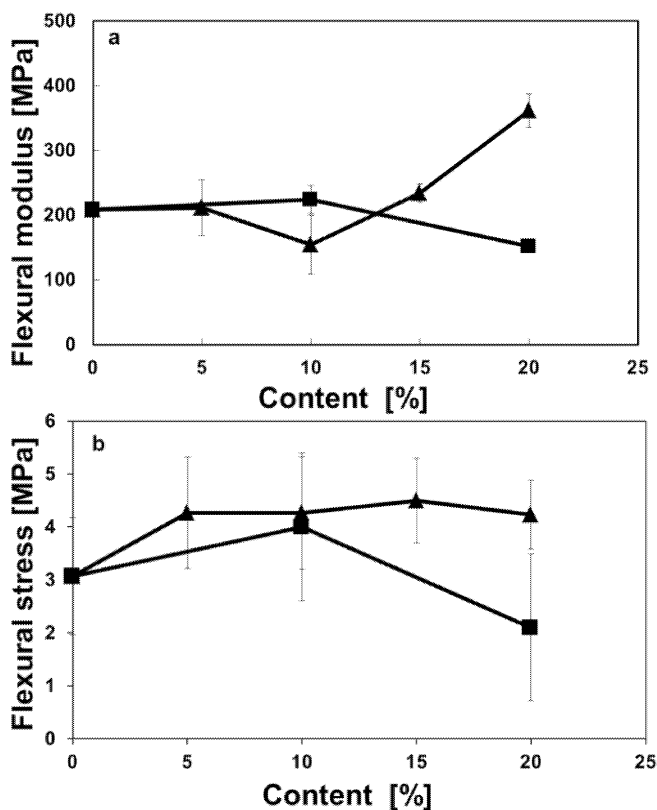


図 5 調製された発泡体プレートの曲げ弾性率
(上段 a) と破断曲げ強度 (下段 b)
▲ : 処理残渣, ■ : 殻粉体

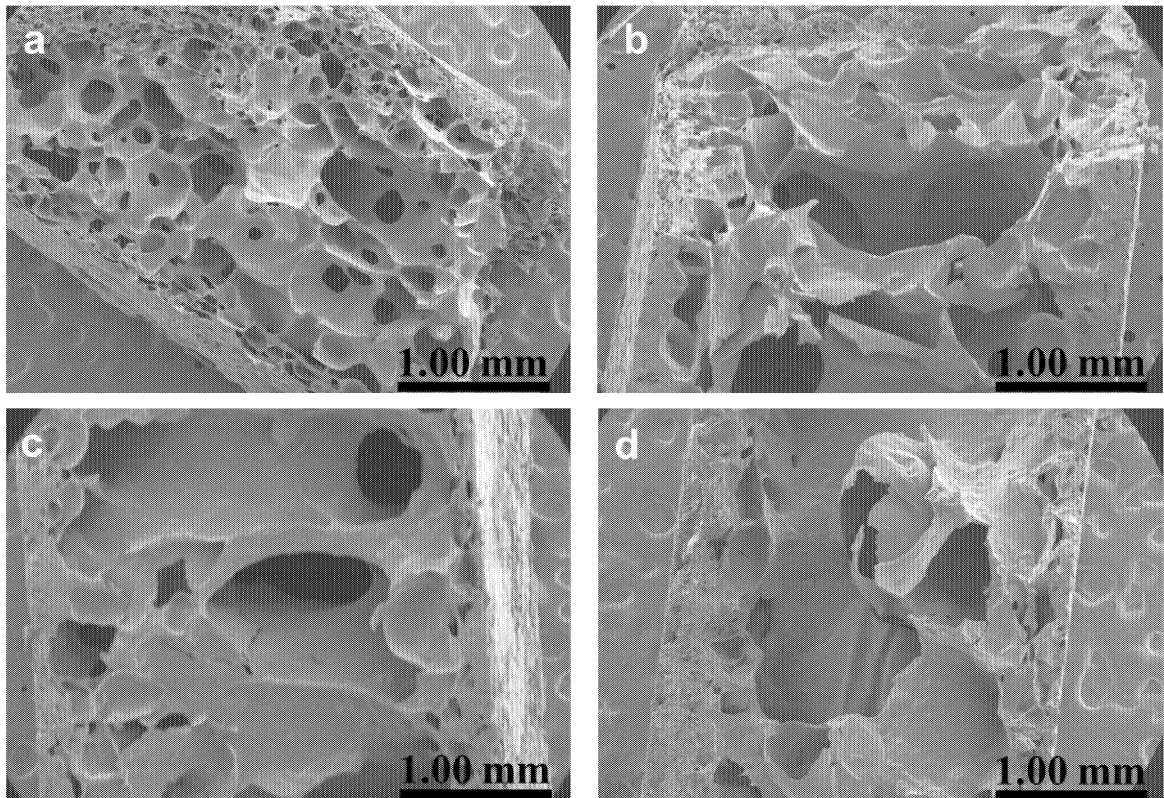


図6 発泡体プレート断面のSEM写真

a) デンプンのみ, b) 処理残渣 10%, c) 殻粉体 20%, d) 処理残渣 20%

2-4. 結言

木質バイオマスに分類される食品廃棄物。中国産山核桃の殻を亜臨界水処理することで、抽出液中に還元糖を多く得る条件を確定できた。また、その残渣の利用について、生分解性を有するデンプン発泡体に混ぜることにより、その強度を向上させ、またデンプン使用量を低減されるという効果が得られることが明らかとなった。

2-5. 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] 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)
- [3] S. Hata *et al.*, *Biochem. Eng. J.*, **40**, 44 (2008).
- [4] T. Hofmann *et al.*, *Chem. Eng. Technol.*, **27** 580, (1998)
- [5] E. S. Stevens *et al.*, *Express Polymer Letters*, **4**, 311, (2010)

3. 今後の計画

亜臨界水を用いた抽出実験については、2011 年度に行った実験を継続する。特に残渣のみを用いて、フィルム状のプラスチックの調製を試み、使用範囲を広げる。実用化という観点からは、添付資料にした廃グリセロールからの乳酸の生産もプロジェクト内に組み込む。アジア・太平洋諸国では、まだバイオディーゼル燃料の生産は少ないが、今後増えてくる可能性があり、これらの廃棄物を使用した生産を実用化可能な基準で考えることが重要である。

4. 活動資料

本プロジェクトと関連した内容であるが、亜臨界水を用いた廃グリセロールからの乳酸の生産についての活動記事を添付する。バイオディーゼル生産はアジア・太平洋諸国ではまだ多くないが、今後増加していく可能性がある。