

前処理方法の違いによるもみ殻からの資源回収量への効果

長岡技術科学大学大学院 (学) ○菅生亜美, (学) 吉田理奈, (学) 岡部陽平
長岡技術科学大学 中村明靖, 志田洋介, 小笠原渉, (正) 幡本将史, (正) 山口隆司
国際石油開発帝石株式会社 若山樹, 今田美郎

1. はじめに

近年、セルロース系バイオマスである農業残渣からの資源回収技術が注目されている。基質に農業残渣を用いることで、資源回収と廃棄物の減容化が同時に達成でき、トウモロコシやサトウキビなどのデンプン系バイオマスの課題となる、食糧との競合を回避可能である。セルロース系バイオマスは、酵素糖化により糖として資源回収することができるが、その強固な結晶構造から、バイオマスを直接的に糖化することは困難である。そのため、バイオマスに前処理を施す必要があり、バイオマスに含まれるシリカやリグニンのような糖化できない成分も前処理で除去される。しかし、シリカやリグニンも工業的利用価値があることから、我々は前処理工程において基質から除去するシリカやリグニンも資源として捉え、糖に固執しない多種資源回収プロセスを開発している。バイオマスの種類によって前処理で得られる効果は異なるため、対象とするバイオマスに応じた様々な前処理条件の検討が必要となる。本研究では、もみ殻を対象として前処理に NaOH 処理および熱水処理を施し、前処理方法の違いがプロセス全体の資源回収量に与える効果を検討した。

2. 実験方法

本実験に供したもみ殻は、1.0 g-DM (Dry Material)中にセルロース 0.39 g, ヘミセルロース 0.16 g, リグニン 0.20 g, 灰分 0.25 g (主成分シリカ)を含み、このうち、セルロースおよびヘミセルロースが糖に変換される。

2-1. 前処理

2-1-1. NaOH 処理

NaOH 処理は、NaOH 溶液濃度を 0.5, 1.0, 2.0%-NaOH (w/v)とした蒸煮処理で行った。基質であるもみ殻濃度は、5% (w/v, VS (Volatile Solids) 基準)とし、処理温度は 90°C, 処理時間は 30 min とした。処理後は固液分離を行い、処理液は 0.45 μm のろ紙でろ過した後、溶解したシリカ、リグニン、全糖濃度の測定を行った。シリカ、リグニン、全糖の分析はそれぞれ Tyrosine 法, Heteropoly Blue 法, フェノール・硫酸法を用いて行った。回収残渣は 105°C で乾燥させ、酵素糖化へ供した。また、回収残渣は、前処理後の表面構造確認のため、SEM (Scanning Electron Microscope) による分析を行った。

2-1-2. 熱水処理

熱水処理は、日東高圧 (株) の熱水反応装置を用いて行った。基質であるもみ殻濃度は 5% (w/v, VS 基準), 処理温度は 120, 160, 180, 220, 260°C, 処理時間は 30 min とした。処理後の分析は NaOH 処理と同様に行った。

2-2. 酵素糖化

酵素糖化は、(株) 明治の酵素製剤 Meiselase を酵素濃度 3.0 g/L で使用した。基質は未処理のもみ殻および各前処理を施したもみ殻とし、基質濃度は 5% (w/v, VS 基準) とした。初期 pH は 5.0 に調整し、50°C の恒温槽で 150 strokes/min で 48 hr 振とう後、固液分離を行った。糖化液は 0.45 μm のろ紙でろ過した後、全糖濃度を測定した。

3. 実験結果および考察

3-1. 前処理

NaOH 処理ではシリカ、熱水処理では糖の溶出量が多かった (図 1)。シリカの溶出量は、2.0%-NaOH で処理を行ったとき 0.17 g/g-DM, 熱水処理を行ったときは最大 0.006 g/g-DM であり、熱水処理ではシリカの溶出は少ないことが確認された。リグニンの溶出量は、1.0%-NaOH で処理したとき 0.03 g/g-DM, 熱水処理では処理温度の上昇に伴ってリグニンの溶出量も増加し、260°C で処理を行ったとき最大で 0.04 g/g-DM であった。全糖の溶出量は、2.0%-NaOH で 0.05 g/g-DM, 180°C で 0.20 g/g-DM であった。熱水処理において、180°C を超える温度で処理を行うと全糖溶出量は減少傾向にあった。処理液から酢酸や酪酸などの有機酸が検出された (データ未掲載) ことから、熱水処理では、一度溶出した糖が有機酸に過分解されたことが確認された。SEM 観察の結果、NaOH 処理を施したもみ殻は、直径 5 μm 程度の穴が複数形成されたことにより表面積が増加したと考えられる (図 2)。それに対し、熱水処理を施したもみ殻は大きな変化は見られなかった。

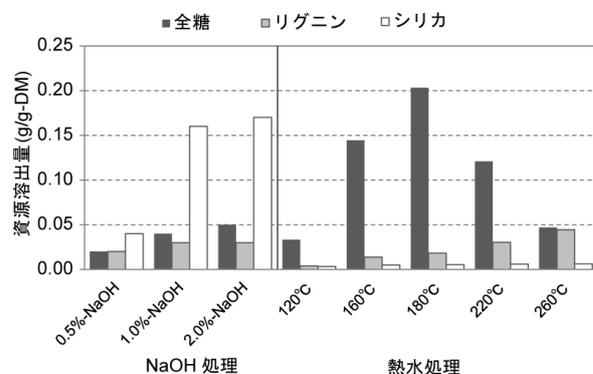


図 1 各成分溶出量

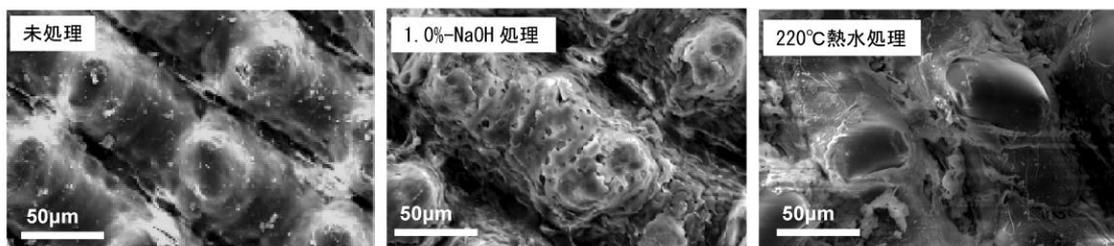


図2 前処理による基質表面の変化

3-2. 酵素糖化結果

酵素糖化による全糖の回収量は、120℃で熱水処理を施したもみ殻を基質とした場合を除き、前処理基質を用いることで未処理基質を用いた場合よりも増加した(図3)。2.0%-NaOHおよび220℃でそれぞれ最大0.27、0.10 g/g-DMの糖が回収され、熱水処理よりもNaOH処理を施した基質の方が2.7倍高い糖回収量を得た。NaOH処理で糖回収量が多かった要因は、前処理においてもみ殻からシリカが多く溶出し、基質の表面構造が破壊され表面積が増加したことで基質への酵素のアクセシビリティが向上したことなどが考えられる。それに対し、熱水処理で全糖回収量が少なかった原因は、前処理によって構造への変化が少なかったことや、前処理において糖の溶出、過分解が起きたことにより基質に含まれる有機分が減少したことなどが考えられる。

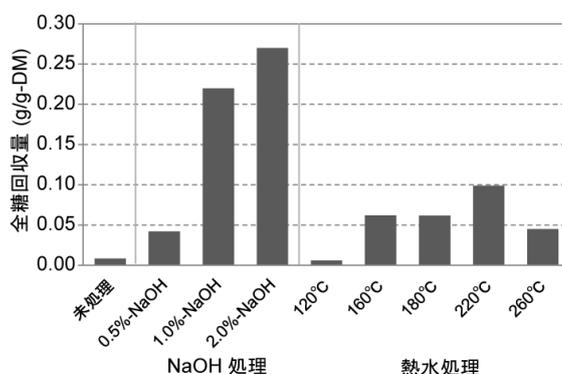


図3 酵素糖化による全糖回収量

3-3. 前処理および酵素糖化による資源回収量

前処理および酵素糖化による資源回収量はNaOH処理で最大0.52 g/g-DM(処理濃度2.0%-NaOH)、熱水処理で最大0.29 g/g-DM(処理温度180℃)であった(図4)。また、最大資源回収量を得た条件では最終残渣量がNaOH処理で0.40 g/g-DM、熱水処理で0.71 g/g-DMだったため、それぞれ60%、29%のみみ殻の減量が確認された。熱水処理では資源回収量が低かったが、200℃および260℃処理を行った系ではそれぞれ0.14、0.35 g/g-DMの不明分が存在する。この中には有機酸が含まれるため、資源として有機酸を回収するにより、資源回収量の増加が示唆される。

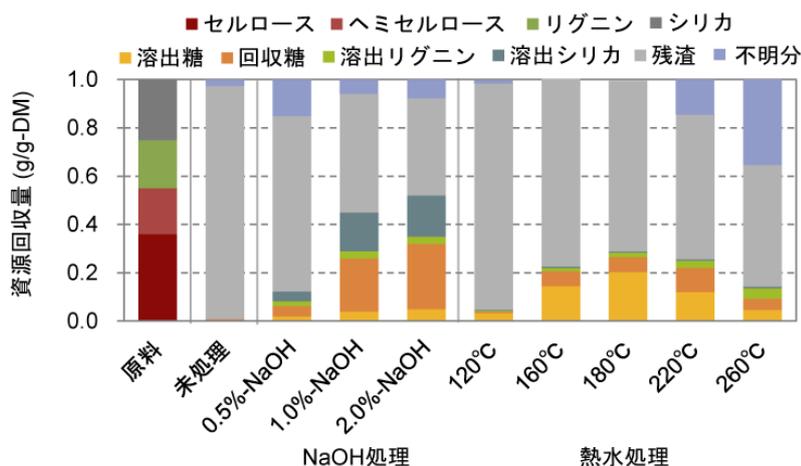


図4 資源回収量

4. まとめ

もみ殻の酵素糖化の前処理としてNaOH処理および熱水処理を施すことで、それぞれ0.52、0.29 g/g-DMの資源回収、60、29%のみみ殻の減量が可能であった。NaOH処理を適用した場合には前処理において無機分(シリカ)の溶出が多く、熱水処理を適用した場合には、前処理において有機分(糖、リグニン)の溶出が多いことが確認された。今後は不明分の成分の調査、定量により、回収資源量を増加させる必要がある。