

バイオマスの物理化学的手法による前処理技術の検討

三津橋浩行, 北口 敏弘, 鎌田 樹志, 佐々木雄真,
浅野 孝幸, 松嶋景一郎, 上出 光志

Examination of Pretreatment Technology by Physicochemical Technique for Methane and Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass

Hiroyuki MITSUHASHI, Toshihiro KITAGUCHI, Tatsuyuki KAMADA, Takema SASAKI,
Takayuki ASANO, Keiichiro MATSUSHIMA, Mitsushi KAMIDE

キーワード：バイオマス有効利用, 繊維質, 前処理, メタン発酵, エタノール発酵

1. はじめに

バイオマスは再生可能かつ温室効果ガス発生量の削減に貢献するエネルギー資源として、天然ガスや石油の代替利用が期待されている。特に、農畜産廃棄物や草本類などの廃棄物系および未利用バイオマスは、食料との競合性も低いことから、メタン発酵やアルコール発酵等において、より高度利用するための技術開発が求められている。しかし、これらのバイオマスは、図1に示すように生物難分解性であるセルロースやリグニンを主成分とした繊維質を多量に含有している。そのため、発酵処理が困難であり、有機物分解率の低下や多量の発酵残渣が生じる。廃棄物系および未利用バイオマスを高度に有効利用するには繊維質を発酵処理に適した性状に分解あるいは可溶化する前処理が必要である。

繊維質の前処理方法としては様々な方法が試みられているが^{1,2)}、廃棄物系および未利用バイオマスに対する処理条件や前処理効果（処理物の発酵特性）に関する知見はまだ少ない。本研究では道内に多く賦存する農畜産廃棄物、草本類を対象として、化学的手法であるアルカリ法と物理的手法である熱、圧力または機械的操作を組み合わせた物理化学的手法を用いて、メタン発酵およびエタノール発酵に対する適切な前処理方法を検討した。

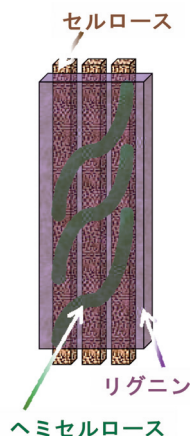


図1 繊維質

2. メタン発酵に対する前処理

2.1 試験方法

2.1.1 試料の準備

前処理試験には、未消化物や敷料等の繊維質を多く含む乳牛ふん尿メタン発酵処理施設の発酵残渣を樹脂製網（網目1.2 mm）を用いて圧搾ろ過した泥状物（図2）を試料として用いた。試料性状を表1に示したが、試料中の有機分と灰分を合わせた固形分（TS）の約89%が繊維質を含む夾雑物（SS）である。



図2 前処理試験試料

表1 前処理試験試料の性状

有機分(TVS) g/100g	灰分 g/100g	固形分(TS) g/100g	夾雑物(SS) g/100g
21.8	3.6	25.4	22.5

2.1.2 前処理試験方法

メタン発酵の前処理として、100ml耐熱広口メジウム瓶に試料を10g入れ、蒸留水または0.25mol/L NaOH水溶液（アルカリ処理）を加えて全量100mlとした試料スラリーに対し、化学的手法（アルカリ処理）と物理的手法を組み合わせた試験を行った。物理的手法としては振とう処理、水熱処理、超音波処理、高温静置処理を行った。試験条件を表2に示す。

試験後の試料スラリーを常温まで放冷後、ガラス繊維濾紙（ADVANTEC製GS-25, 保留粒子径0.6 μm）で濾過し、試料

事業名：経常研究

課題名：バイオマスの低分子化・可溶化処理による高度利用技術に関する検討

スラリーおよび濾液中の有機分（TVS）を測定した。濾過に供した試料スラリーおよび濾液の重量と有機分から有機物量を算出し、濾液中の有機物量を試料スラリー中の有機物量で除した値を可溶化率とした。

表 2 前処理試験条件

試料名	アルカリ処理	物理操作			操作時間 min
		温度	圧力	機械的	
未処理	—	—	—	—	—
振とう	—	25℃	—	120rpm	120
アルカ振とう	○	25℃	—	120rpm	120
水熱	—	121℃	0.1MPa	—	60
アルカ水熱	○	121℃	0.1MPa	—	20,40,60
超音波	—	25℃	—	20kHz,100W	20
アルカ超音波	○	25℃	—	20kHz,100W	20
アルカ高温静置	○	80℃	—	—	120,300

2.1.3 メタン発酵試験方法

前処理によるメタン発酵への効果を検討するため、前処理試験後の試料スラリー40gを乳牛ふん尿メタン発酵処理施設より入手した種汚泥200mlを投入し、図3に示す発酵試験装置を用いて中温（36℃）、バッチ法によるメタン発酵試験を行った。前処理試験でアルカリ処理を加えた試料スラリーは

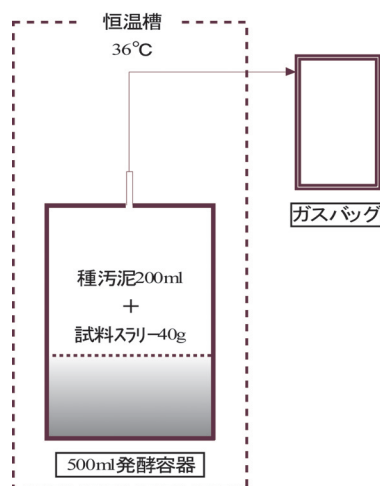


図 3 メタン発酵試験装置

硫酸を用いてpH 6-7に中和した後、投入した。試験開始時の有機物容積負荷は4 g-VS/L、汚泥VS負荷比は0.4の中負荷で行い、試験開始後20日目にガスバグ中の発生ガス量を測定して発生量からメタン発酵に対する前処理効果を検討した。

2.2 試験結果

2.2.1 物理的および化学的（アルカリ）処理の効果

振とう処理、水熱処理、超音波処理とアルカリ処理の有無の組合せによる前処理後の可溶化率を図4に示した。

振とう処理による可溶化率は低く、水熱および超音波処理において可溶化率の増加が認められた。また、全ての物理的処理に対しアルカリ処理を組み合わせることにより可溶化率の増加が確認されている。しかし、水熱処理では振とうおよび超音波処理に比較してアルカリ処理を組合せた可溶化率の増加が顕著で、アルカリ水熱処理の可溶化率は90%以上と最も高い値が得られた。

振とう処理および超音波処理にアルカリ処理の組合せによる可溶化率の増加は同程度（約20ポイント）であり、各物理的処理による可溶化分とアルカリ処理の可溶化分との相加的な増加分と考えられる。アルカリ水熱処理ではアルカリ処理と熱（高温）または圧力の物理的処理が相乗的に作用し、顕著な可溶化効果が得られたと予想される。

次に熱（高温）による物理的処理とアルカリ処理との組合せ（「熱+アルカリ」）による可溶化効果を確認するため、図5にアルカリ水熱処理およびアルカリ高温静置処理における可溶化率を示した。熱以外の物理的処理を加えないアルカリ高温静置処理でも約70%の可溶化率を示しており、「熱+アルカリ」の相乗的な可溶化効果が確認された。また、アルカリ水熱処理ではアルカリ高温静置処理に比較して短時間で高い可溶化効果が得られることが認められた。

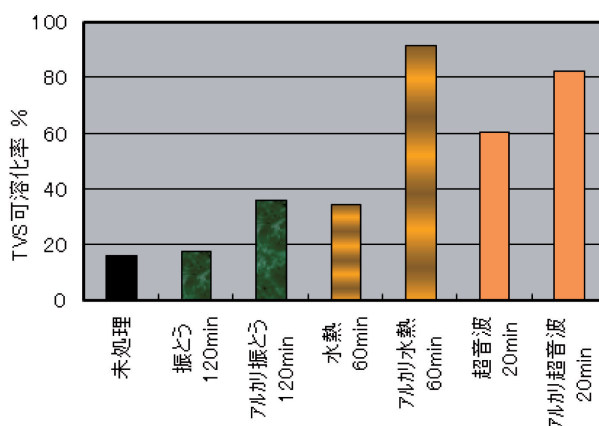


図 4 各種前処理における可溶化効果

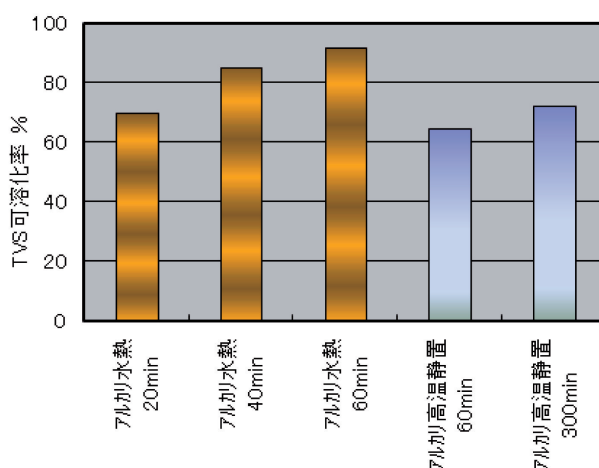


図 5 「熱+アルカリ」処理の可溶化効果

2.2.2 メタン発酵処理に対する前処理効果

前処理後の試料を用いて、中温でメタン発酵試験を行った結果を図6に示す。

水熱単独、アルカリ水熱処理およびアルカリ高温静置処理において、可溶化結果と同様のバイオガス発生量の増加が認められ、メタン発酵処理に対する前処理方法として有効であることがわかった。前処理原料の発酵残渣を入手した発酵施設では200-300ml/g-VSのバイオガスが発生しているが、「熱+アルカリ」の物理化学的処理により、ふん尿中の発酵不適物である発酵残渣分から約130ml/g-VSを回収する可能性が得られた。

一方で、アルカリ超音波処理は可溶化率は高いが、可溶化率に対するバイオガス発生量は少なく、メタン発酵処理に対する前処理効果が得られなかった。可溶化率はガラス繊維濾紙を用いた濾過後の濾液中の有機分から算出している。超音波単独処理でも可溶化率が高く(図4)、破碎、微細化により見かけ上の可溶化率が増加した可能性も考えられる。

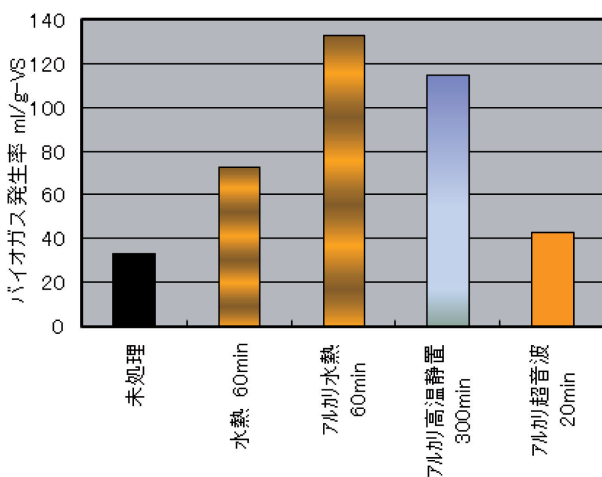


図6 前処理物のメタン発酵試験

繊維質はセルロース、ヘミセルロース、リグニンにより構成されるが、草本類を対象としたアルカリ処理によりリグニンが水可溶化により除去されると報告されている³⁾。また、加圧熱水を用いてリグニンを抽出した事例⁴⁾もある。しかし、発酵残渣の全てが繊維質と仮定しても、一般的リグニン量は10-20wt.%程度であることからリグニンの可溶化分では、「熱+アルカリ」処理における可溶化率の顕著な増加は説明できない。「熱+アルカリ」によるリグニンの溶解にともない露出したセルロースやヘミセルロースが、さらに「熱+アルカリ」作用により分解、低分子化して可溶化し、メタン発酵によりバイオガスに転換されたものと思われる。

3. エタノール発酵前処理

3.1 試験方法

3.1.1 供試試料

エタノール発酵前処理試験の原料として未利用バイオマス

であるススキ (*Miscanthus sinensis*) および農産廃棄物である稲わらを用いた。ススキは穂部を多く含み、カッターミルでの破碎が困難であったため、105°Cで乾燥後、穂を含む茎葉部をハサミで茎方向に1cm長に切断した。稲わらは圃場で採取し、105°Cで一晩乾燥させた後、カッターミルにて破碎し、20-80meshに分級した。その後、両試料とも実験室内の温湿度環境下で一晩以上放置したものを供試試料とした。表3に供試試料の成分組成を示した。

表3 供試試料の成分組成

	有機分 wt.%					灰分 wt.%	水分 wt.%
	グルカン	キシラン	ガラクトサン	アラビナン	リグニン		
ススキ	53.1	14.0	ND	ND	22.0	4.6	6.3
稲わら	43.9	20.8	0.5	2.2	12.8	9.9	9.9

3.1.2 前処理試験方法

エタノール発酵の前処理として、図7に示す100ml耐熱広口メジウム瓶に試料を5g入れ、メタン発酵前処理試験と同様に蒸留水または0.25mol/L NaOH水溶液加えて全量を100mlとし、高温静置処理(処理温度80°C,処理時間120min)、水熱処理(処理温度121°C,処理圧力0.1MPa,処理時間60min)、超音波処理(周波数20kHz,出力100W,処理時間20min)を加えた物理化学的前処理試験を行った。

試験後の試料スラリーは常温まで放冷後、可能な限り全量を回収し、硫酸を用いてpH 6-7に中和後、市販のPP製お茶パックにて豆絞りの要領で圧搾し、繊維質を含む固形物とスラリーに分離した。



図7 試験容器

成分の推移を検討するため

固形物の有機分、灰分、糖成分組成、リグニン分をNREL Protocol⁵⁻⁷⁾により測定した。また、スラリー中の有機分および灰分を測定した。

3.1.3 糖化試験

エタノール発酵ではグルカンから糖化生成したグルコースがエタノールに変換する。そこでエタノール発酵に対する前処理効果の検討は、酵素を用いた糖化試験により得られたグルコース収率を指標として行った。

糖化試験は前処理後の固形物をNREL Protocol⁸⁾によりセルラーゼ(Nobozyne社製50013)およびβグルコシダーゼ(Nobozyne社製50010)を用いて行い、グルコース量を測定して、グルカンに対するグルコース収率を算出した。

3.2 試験結果

3.2.1 エタノール発酵前処理

図8にススキを対象として各種前処理を行った結果を、有

機分のマスバランスで示した。ここでは、原料スキの有機分を100とし、各種前処理後の固形物のリグニンおよび糖成分、さらにスラリー中の有機分に分けて示している。

各種前処理で、糖成分が分解、低分子化によりスラリーに移動し、リグニンの多くは固形物に残存することがわかった。

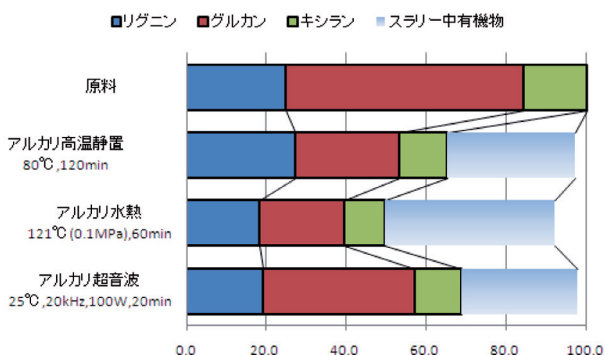


図8 原料スキに対する前処理物の有機物量およびリグニン、糖成分量

3.2.2 糖化試験

図9にスキおよび稲わらを前処理し、前処理後の固形物を酵素糖化した結果を、固形物のグルカン量に対する生成グルコース量の収率(糖化率)で示した。

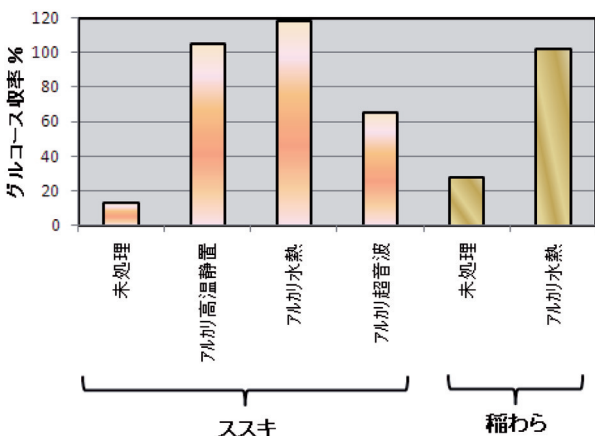


図9 前処理物の糖化試験

糖化率が100%超を示す結果がみられるが、酵素糖化に供する処理後の濾滓が図10に示すように不均一であるため、糖成分分析試料と酵素糖化試料でグルカン量が異なっていたためと思われる。アルカリ高温静置処理およびアルカリ水熱処理ではリグニンが残存しているにもかかわらず糖化率が高く、それに比べてアルカリ超音波処理ではリグニンが残存し糖化率も低い結果となった。

未処理物は、リグニンが強固にセルロースを覆って残存し、糖化が進行しない。アルカリ高温静置処理およびアルカリ水

熱処理で糖化が進行したのはリグニンが高温アルカリ水に溶解し、セルロースが露出し、酵素と接触できるようになったためと考えられる。リグニンは中性以下のpHでは不溶であることから、アルカリ処理により溶出除去された後、



図10 処理後の固形物

中和操作による析出で固形物に再付着したため、セルロースが露出した状態でリグニンが固形物に残存したと考えられる。

同じアルカリ処理でもアルカリ超音波処理ではメタン発酵に対する前処理効果と同様に破碎のみの効果であり、一部のリグニンの溶出ではセルロースの露出が少なく、糖化率が低かったと考えられる。

4. まとめ

繊維質を多く含む農畜産廃棄物、草本類を対象として、化学的手法であるアルカリ法と熱、圧力、機械的作用等の物理的処理を組み合わせた物理化学的処理を用いて、メタン発酵やエタノール発酵に適切な前処理方法を検討した。

その結果、発酵不適物である繊維質に対する前処理方法として「アルカリ+熱」を用いた物理化学的処理が最も効果的であることが認められた。「アルカリ+熱」処理による前処理効果はリグニンの水可溶化が要因と思われる。機械的操作では、振とうはアルカリ処理を加えても前処理効果が低く、超音波処理も発酵処理に対する前処理効果が得られなかった。

謝辞

本研究で使用したスキは北海道大学北方生物圏フィールド科学センター 山田敏彦教授よりご提供いただきました。なお、本研究の一部は平成21年度特別教育研究経費連携融合事業により行われました。さらに本研究で使用した純水製造システムは財団法人JKAの機械振興補助事業により整備されました。ここに記して感謝いたします。

引用文献

- 1) Carlo N Hamelinck, Geertje van Hooijdonk, Andre PC Faaij: Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle-, and long term, *Biomass and Bioenergy*, 28, pp.384-410, (2005)
- 2) David I. Bransby: A Comparative Evaluation of Cellulosic Biofuel Technologies, [http://www.adeca.state.al.us/C17/ATF/Document%](http://www.adeca.state.al.us/C17/ATF/Document%20)

20Library/Cellulosic%20Biofuel%20Technologies.pdf,
(2007)

- 3) Toyama N, Ogawa K, and Toyama H: The Royal Society of Canada International Symposium on Ethanol from Biomass, p.570-621 (1982)
- 4) 安藤浩毅, 古川郁子, 神野好孝, 坂本剛, 植村芳三, 幡手泰雄: 加圧熱水を用いた木質バイオマスの分解挙動, 鹿児島県工業技術センター研究報告, 14 (2000)
- 5) NREL Biomass Analysis Technology Team: Laboratory Analytical Procedure "Determination of Total Solids in Biomass"
- 6) NREL Biomass Analysis Technology Team: Laboratory Analytical Procedure "Determination of Carbohydrates and Lignin in Biomass"
- 7) NREL Biomass Analysis Technology Team: Laboratory Analytical Procedure "Determination of Ash in Biomass"
- 8) NREL Biomass Analysis Technology Team: Laboratory Analytical Procedure "Enzymatic Saccharification of Lignocellulosic Biomass"