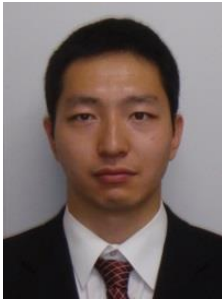


JEMEA 進歩賞受賞記念



マイクロ波を用いたバイオマス 資源の水熱反応技術の開発

Development of Microwave-assisted Hydrothermal Reaction
Technology for Utilization of Biomass Resources
Shuntaro Tsubaki

東京工業大学 大学院理工学研究科 椿 俊太郎

〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

e-mail: tsubaki.s.aa@m.titech.ac.jp

1. はじめに

このたびは、栄えある第1回 JEMEA 進歩賞に選出いただき、選考委員の先生方、ご推薦いただいた小槻日吉三先生（高知大学）および東 順一先生（大阪大学）に深く感謝申し上げます。私は京都大学大学院農学研究科 東研究室に所属して以来、一貫してマイクロ波を用いたバイオマス資源の水熱反応技術の開発に取り組んで参りました。本紙面をお借りして、その一部を紹介させていただきます。

2. バイオマスの利用

バイオマスは、その他の再生可能資源とは異なり、地球上で唯一の持続可能な炭素の固定源としてきわめて重要である。たとえば、木質バイオマスは地球上で現存するバイオマスの大部分を占め、豊かな資源量が存在する。一方、藻類バイオマスは陸上植物と比較して短時間で成長し、さらに、海域を利用して生産することにより食糧生産と競合せずにバイオマスを得ることができる。豊富に排出される農業系残滓や、廃油などの食品由来の廃棄物なども、重要なバイオマス資源の一種として有効に利用することが望まれる。

バイオマスは多糖やリグニン、タンパク質などの複数種の高分子が高次の階層構造を形成し、高い難分解性を備えている。バイオマスの構成成分を効率よく分離し、糖やフルフラールなど有用な化合物を得るため

には、水熱反応や酸処理、アルカリ処理を必要とする。なかでも亜臨界水や超臨界水を用いた水熱反応は中和を要する触媒を用いないため、環境にやさしいバイオマスの前処理方法や液化処理方法として研究が進められてきた [1]。一方、バイオマスの水熱反応は一般的に厳しい処理条件が必要であり、実用化の妨げとなっている。このような厳しい反応条件を緩和する解決方法として、マイクロ波の利用に期待が集まっている。

マイクロ波処理は木質バイオマスへの酵素糖化の水熱前処理として 1980 年代初頭から研究開発が進められてきた [2]。マイクロ波でリグノセルロースを水熱処理することにより、従来の蒸煮処理より低温でも高い糖化率が得られることが見出されている。近年ではリグノセルロースの加溶媒分解反応や酸化分解反応においても、マイクロ波を用いたプロセスが効果的であることが報告されている [3]。私は、これまでにリグノセルロースを対象に培われたマイクロ波技術を元にして、新たに食品バイオマスや藻類バイオマスの水熱処理方法へと応用してきた。また、バイオマス反応におけるマイクロ波照射の効果を明らかにするために、糖類の水熱反応におけるマイクロ波加熱効果や、藻類多糖の化学構造と誘電特性の関係についても研究を進めてきた。次項以降にこれらの研究の成果について概説する。

3. マイクロ波を用いたバイオマスの水熱反応

3-1. マイクロ波を用いた食品バイオマスの水熱反応

外食産業や、小売り流通、食品製造などの過程で排出される食品系のバイオマスは年間の総排出量が 1,940 万トンにも上ると推計されている。その大半は一般廃棄物とともに焼却処分されることが多いが、概して高含水のため燃焼効率が悪く有効な利用方法が望まれる [4]。一方、食品バイオマスには、機能性を持つ糖鎖やポリフェノール類が残存していることも多い [5]。高含水の食品バイオマスを水熱処理に供することで、乾燥工程を経ることなく有用な化合物を回収することができる。また、昇温速度の速いマイクロ波加熱を用いることにより、短時間で水熱処理が行えるため、抽出物の分解を抑えることができる。

たとえば、豆腐の製造時の残渣であるオカラを水熱処理すると、70%の成分が液化され、大豆に豊富に含まれる多糖類としてアラビノガラクトタンが得られることを見出した [6]。お茶飲料製造時に排出されるお茶がらの場合は、マイクロ波抽出によりお茶がらに多く残存する抗酸化活性を持つカテキン類などのポリフェノールを、有機溶媒を用いずに得ることができた [7]。また、水熱反応温度を上げることにより、カテキン類の分解を促し、より抗酸化活性が高い低分子のフェノール性化合物へと変換することも可能である [8]。

食品系バイオマスの場合は塩濃度の高いものも多いが、マイクロ波を用いた場合これらの塩をマイクロ波の増感剤として活用することができる。たとえば、梅干し製造時に排出される梅干しの種はクエン酸と塩化ナトリウムを豊富に含む調味液に長時間浸漬されている。梅干しの種と、未処理の種をマイクロ波で水熱反応させると、梅干しの種の方が未処理のものより低い温度でも、キシランやリグニンの低分子化が進行することを見出した [9]。また、反応系のマイクロ波の吸収特性も良くなるため、より少ないマイクロ波消費エネルギーで処理することができた。

こうした、マイクロ波を用いた方法は、柑橘の果皮からのヘスペリジンの抽出やコンリースターチ残渣からのアラビノキシランの抽出、キャッサバの加水分解などにも広く有効性が認められている [10]。

3-2. マイクロ波を用いた藻類バイオマスの水熱反応

海藻や微細藻類などの藻類バイオマスは、生産性が高く二酸化炭素の固定能力も高い。また、リグニンなどの難分解性高分子を含んでいないため、リグノセルロースと比較して容易に反応できる。また、藻類は食品バイオマス同様に水を多く含んでいることから、水熱処理が効果的である。

藻類バイオマスのなかでも海藻は藻体が大きいので、回収しやすい。ホンダワラやジャイアントケルプなどの褐藻類や、南半球で大発生しているワカメなどは豊富な海藻資源である。富栄養化海域で大発生はするアオサやアオノリの仲間の中には、1日に2倍以上に増殖することが種もあり、有望な藻類バイオマス資源である [11]。海藻には寒天やカラギーナン、アルギン酸など、古くから食品のゲル化剤や増粘剤、安定剤として広く利用される有用な酸性多糖が豊富に含まれている。また、近年、海藻由来の硫酸化多糖は抗腫瘍活性、血糖値上昇抑制活性など、人の健康増進に寄与する機能も注目されている

そこで、マイクロ波を用いた水熱反応により、アオサ類やキリンサイなどの海藻から硫酸化多糖の抽出を試みたところ、藻体の 30~50%の収率で多糖を得ることができた。水熱反応では従来の抽出に用いられてきたキレート剤やアルカリ抽出剤などを用いないため、抽出物の中和や透析が不要であり、安全な抽出物を得ることができる。また、海藻の硫酸化多糖を構成する単糖には、陸上植物では希少な糖が含まれている。たとえば、アオサ由来のであるウルバンや、ヒトエグサ由来のラムナン硫酸にはラムノースが豊富に含まれている。そこで、超強酸性触媒として有用なポリオキソメタレート錯体を用いた場合、同濃度の硫酸や塩酸よりもきわめて海藻多糖を加水分解できることがわかった [12]。同時に、電解質触媒のイオン伝導により、反応溶液のマイクロ波吸収特性を向上することもできた [13]。

3-3. 糖類の水熱反応におけるマイクロ波効果

マイクロ波の効果を見極めるうえで、外部加熱のセッティングは極めて重要である。一般的にマイクロ波を用いると、被照射物が迅速に加熱され容易に水熱条件まで昇温できる。一方、外部加熱の場合、同様の昇温

速度で熱履歴を制御しながら水熱反応するのは簡単ではない。そこで、外部加熱に誘導加熱炉を用いることで、マイクロ波と外部加熱で同等の熱履歴を得ることに成功した (図1)。



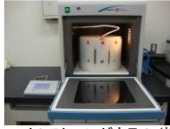

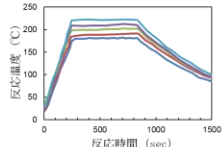
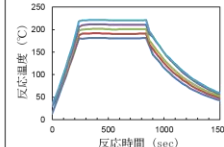
	マイクロ波加熱 (2.45 GHz)	誘導加熱
反応容器		
オープン	 マイルストーンゼネラル (株) START D	 四国理科 (株) SSN-400
攪拌	スターラー	ロッキング
熱履歴 (室温14°C)		

図1：マイクロ波加熱および誘導加熱の比較

図1に示したマイクロ波と誘導加熱装置を用いて、バイオマス分解のモデル反応であるセロビオースの水熱加水分解を行ったところ、マイクロ波加熱では厳しい反応条件下で糖の安定性が増す傾向にあることがわかった [14]。そこで、中性糖の安定性についても調べたところ、マイクロ波加熱ではグルコースやキシロースなどの中性糖の分解が抑えられることがわかった [15]。これは、マイクロ波加熱の内部加熱効果により、外部加熱で起こるような反応容器壁面での糖の過分解 (壁効果) が抑えられたことによると考えられた。

一方、水の誘電損失は温度の上昇とともに急激に低下する。とくに、水熱条件になるとマイクロ波の吸収性が著しく悪くなる [16]。そこで、分解における塩化ナトリウムなどの電解質を添加したところ、反応液のマイクロ波吸収性が大幅に向上し、消費電力を40%近く低減することができた (図2) [14]。アレニウスプロットの結果から、塩の添加が分子の衝突頻度の向上に寄与していることがわかった。食品系バイオマスや藻類バイオマスには塩類が混入している場合が多いが、マ

イクロ波を用いることにより、塩類を増感剤として活用することができる。

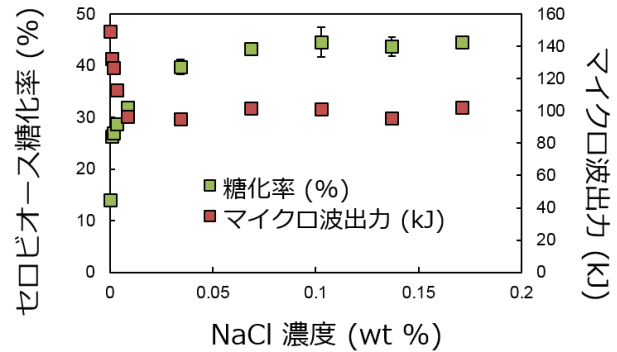


図2：マイクロ波照射下でのセロビオースの水熱加水分解 (200°C) における電解質の添加効果 [14]

3-4. 藻類バイオマスの誘電特性

マイクロ波加熱の加熱効率は被照射物の誘電特性に依存する。そこで、藻類バイオマスに豊富に含まれる酸性多糖について、特に硫酸基やカルボキシル基などの極性官能基の存在に着目して誘電特性を調べた [17,18]。ここでは、κ-カラギーナンの結果について解説する。κ-カラギーナンはガラクトース残基が構成単となった硫酸化多糖であり、主にK⁺を対イオンに持っている。100 MHz~20 GHzのκ-カラギーナンの誘電スペクトルには、20 GHz付近に自由水に起因する誘電損失が、100 MHz~1 GHz付近にイオン伝導に伴う誘電損失が観測された (図3)。ソルボリシスによって、κ-カラギーナンを部分的に脱硫酸化した場合、自由水の誘電損失に変化はなく、イオン伝導が低減することがわかった。同様のイオン伝導の低下は、アルギン酸ナトリウムのカルボキシル基を還元した場合にも見られた。逆に、κ-カラギーナンの対イオンをK⁺からH⁺に変化させると、著しい誘電損失の向上がみられた。これは、対イオンがH⁺に代わったことにより、H⁺の高いイオン伝導性によって誘電損失が増したためであると考えられた。また、主鎖にラムノースやグルクロン酸を持つウルバンやラムナン硫酸などの硫酸化多糖でも、H⁺交換によって誘電損失が顕著になった [17]。これらの結果から、藻類バイオマス由来の酸性多糖は、おもに酸性官能基および対イオンのイオン伝導を介してマイクロ波を吸収することがわかった。

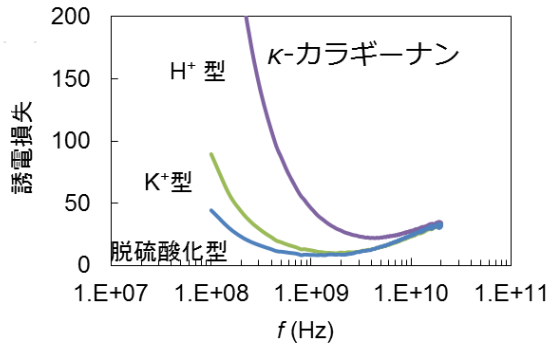


図3: κ -カラギーナン水溶液の対イオンおよび硫酸基の置換度に依存した誘電スペクトル [18]

4. まとめ

本稿では、マイクロ波照射を用いたバイオマスの水熱反応について解説した。本反応は高含水の食品系や藻類バイオマスは高い適合性を示し、バイオマスから迅速に有用化合物を得ることができた。また、マイクロ波を用いた水熱反応ではイオン伝導をうまく用いることが鍵となる。マイクロ波を吸収するイオン伝導性の添加物や触媒を加えることで、水熱条件下でのマイクロ波反応の効率良く進めることができた。

また、マイクロ波を用いることにより、バイオマス反応装置の小型化や処理時間の短縮などプロセス面での利点もある。今後、バイオマスが発生する農山漁村地域でのオンサイト処理設備としても、実用化が進むと期待される。

謝辞： 本研究についてご指導・ご支援をいただいた和田 雄二 先生、鈴木 榮一 先生、米谷 真人 先生、藤井 知 先生、吉村 武朗 博士、長南 聡 様（東京工業大学）、柳澤 和道 先生、平岡 雅規 先生、上田 忠治 先生、恩田 歩武 先生、大野 桐世 氏（高知大学）、三谷 友彦 先生、西村 裕志 先生（京都大学）、櫻村 京一郎 先生（中部大学）に深く感謝申し上げます。また、本研究は文部科学省「若手研究者の自立的な研究環境整備促進事業」（高知大学）の支援のもと行われました。成果の一部については、京都大学生存圏研究所の全国国際共同利用「先進素材開発解析システム（ADAM）」を利用しました。

参考文献

- Peterson et al., Energy Environ. Sci., 2008, 1, 32-65.
- Azuma et al., J. Ferment. Technol., 1984, 62, 377-384.
- Imman et al., Renewable Energy, 2015, 83, 663-673.
- バイオマスエネルギー導入ガイドブック（第4版），2015, NEDO.
- Pfaltzgraff et al., Green Chem. 2013, 15, 307-314.
- Tsubaki et al., Food Sci. Technol. Res. 2009, 15, 307-314.
- Tsubaki et al., J. Agric. Food Chem. 2008, 56, 11293-11299.
- Tsubaki et al., Food Chem. 2010, 123, 1255-1258.
- Tsubaki et al., J. Food Sci. 2010, 75, C152-C159.
- Tsubaki et al., Advances in Induction and Microwave Heating, I-Tech Education and Publishing, Vienna, Austria, pp.697-722, 2011.
- Hiraoka J. Jpn. Inst. Technol. 2012, 91, 1154-1160.
- Tsubaki et al., Green Chem. 2014, 16, 2227-2233.
- Tsubaki et al., Bioresour. Technol. 2013, 144, 67-73.
- Tsubaki et al., Bioresour. Technol. 2012, 123, 703-706.
- Tsubaki et al., Carbohydr. Res. 2013, 131, 485-491.
- Okada et al., J. Chem. Phys. 1999, 110, 3026-3036.
- Tsubaki et al., Carbohydr. Polym. 2014, 107, 192-197.
- Tsubaki et al., Carbohydr. Polym. 2015, 115, 78-87.