

稲わらの糖化発酵に対する蒸煮爆砕と 化学的前処理の組み合わせにおける前処理効果の解明

日大生産工(院) ○明石 邦彦 日大生産工 佐藤 敏幸
日大生産工 岡田 昌樹 日大生産工 日秋 俊彦 東大生研 望月 和博

1 緒言

現在、バイオエタノールの原料として食料と競合しないリグノセルロース系バイオマスが注目されている。しかし効率よく糖化発酵させるには糖化発酵を阻害するリグニンの除去や、強固な細胞壁構造を破壊するための前処理が有効である。前処理法として爆砕処理がある。爆砕処理を行うことで繊維構造の破壊と水熱反応による組成変化を同時に起こすことができる。この他にも原料の構造を大量に破壊することができる膨張軟化処理も有効である。また化学的前処理としてアンモニア処理がある。アンモニア処理法にはリグニン剥離、セルロース結晶化度低下、表面積の増大などの効果があり、アンモニアを回収することで繰り返し使用することができるというメリットがある。そこで物理的前処理とアンモニア処理を組み合わせることに着目した。前処理を行いサンプルの理論エタノール収率を目標値として前処理の組み合わせにより起こる現象の解明を目的とした。今回は物理的前処理済みサンプルに反応時間を変化させたアンモニア処理を施すことで起こるエタノール生成率への影響から前処理の組み合わせを評価した。

2 実験方法および測定方法

原料として稲わらを1~2cmに裁断したものを使用した。この稲わらに表1の物理的前処理を施した。爆砕処理は蒸煮時間を変化させて実験を行った。蒸煮時間とは耐圧容器に蒸気を入れ終わってから大気圧に開放するまでの時間のこととした。また物理的前処理と比較をするために卓上の破砕機を用いて稲わらを破砕したものを使用した。アンモニア処理はサンプルを密閉できるポリ瓶に、仕込み率を7.5%、試薬濃度:1M-NH₃、反応温度50℃、反応時間をそれぞれ0.5,1,2,4hの条件でアンモニア処理を施した。反応後、中和と乾燥をして前処理済みサンプルとした。同時糖化発酵(SSF)はNRELの方法に準拠し酵素はOPTIMASH XL、乾燥酵母はEthanol Redを使用

し実験を行った。また爆砕処理の蒸煮時間を0,1,3分で行ったものに関してはアンモニア処理条件を試薬濃度:1M-NH₃、反応温度50℃、反応時間4hで行い糖化実験を行った。糖化実験もNRELの方法に準拠し酵素にOPTIMASH XLを使用して実験を行った。所定時間にサンプリングを行いグルコースとエタノール量をHPLCで分析した。SSF後サンプルは乾燥させて繊維分析を行った。

表1 物理的前処理

名称	膨張軟化処理	蒸煮爆砕処理
処理方法	圧縮機で水を加えながら加圧された原料を急激に大気圧に開放することで、原料を膨張・破砕して構造破壊と吸水性の向上が得る処理。	試料を耐圧容器中で高温・高圧の水蒸気によって短時間蒸煮した後、瞬間的に大気圧に放出して試料の繊維構造を破壊する処理。
処理条件	速度150kg/h(原料に対して15%の割合で加水)	蒸気温度 230℃ 蒸気流入時間 20秒 蒸煮時間 0,1,3,5分

3 実験結果および考察

1M-NH₃、50℃、異なる反応時間でアンモニア処理をした稲わらのSSFから得られたエタノールの生成量と生成率を表2に、その中のグルコースとエタノールの生成量の時間変化の1例を図1に示す。表2の結果から、裁断稲わらを基準としてそれぞれの物理的前処理別にエタノール生成能を見てみると膨張軟化処理では生成量が最高で0.20g、破砕処理では0.38g増加した。またこの二つのエタノール生成率は4%前後と余り変わらない結果となった。膨張軟化処理の効果は稲わらを一度に大量に処理することができ、吸水性が向上できるので、化学処理をしやすくなることができるようになる所にある。よって今回のアンモニア処理との組み合わせでは大きな変化は見られない結果となった爆砕処理は生成量が最高で1.54g、生成率が12%前後となった。稲わらからの理論エタノール収率が15%なので他の二つよりも理論収率に近い結果となった。これは膨張軟化処理とは違い爆砕処理では水熱処理が起きている

Elucidation of the preprocessing effect in the combination of steaming blasting and chemical preprocessing on saccharification fermentation of the rice straw.

Kunihiko AKASHI, Toshiyuki SATOU, Masaki OKADA,
Toshihiko HIAKI and Kazuhiro MOCHIDUKI

表2 1M-NH₃、50℃、異なる反応時間でアンモニア処理をした稲わらのSSFの結果

物理的前処理	アンモニア処理時間	エタノール生成量(g)	原料基準のエタノール生成率(%)	物理的前処理	アンモニア処理時間	エタノール生成量(g)	原料基準のエタノール生成率(%)
裁断処理	0.5h	0.361	2.94	膨張軟化処理	0.5h	0.527	4.05
	1h	0.410	3.33		1h	0.414	3.09
	2h	0.482	4.02		2h	0.684	5.32
	4h	0.494	3.55		4h	0.667	4.93
破碎処理	0.5h	0.588	4.50	蒸煮破碎処理 (蒸煮時間5分)	0.5h	1.899	13.73
	1h	0.724	5.87		1h	1.661	12.99
	2h	0.654	5.13		2h	1.950	11.96
	4h	0.877	6.90		4h	1.579	11.27

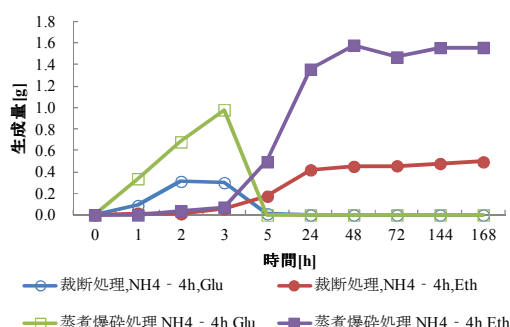


図1 グルコースとエタノールの生成量
ためエタノール生成率が上昇した。しかしアンモニア処理の時間を長くすると生成率が下がっていることからアンモニア処理を行うことでセルロースが過分解している可能性がある。そこで蒸煮破碎処理の蒸煮時間を0,1,3分にして実験を行いアンモニア処理と組み合わせた。この時の組み合わせの効果を糖化実験によるグルコース生成量から確かめた。糖化実験で得られたグルコース量の時間変化のグラフを図2に示す。

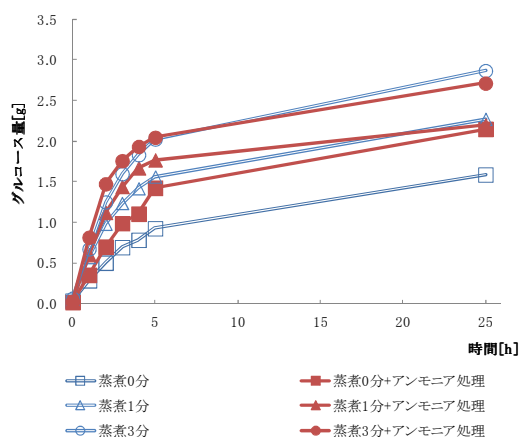


図2 糖化実験によるグルコース生成量

蒸煮時間を比較すると長時間のほうがグルコース量は大きくなっている。アンモニア処理との組み合わせを見てみると5hまではアンモニア処理をした方がグルコースのできる速度が速くなっている。その後、蒸煮時間が0分では25hになってもグルコース生成量が大きいことからアンモニ

ア処理をすることで初期速度とグルコース生成量の両方が増加することが分かった。しかし1分と3分ではアンモニア処理をしていないほうが最終的には同じくらいになったことからアンモニア処理をすることでグルコースの生成速度のみが上昇することが分かった。これはアンモニア処理をすることでリグニンの除去や構造の破壊により酵素が届きやすくなったからだと考えられる。

4 結言

稲わらに対する物理的前処理とアンモニア処理を組み合わせた結果、エタノール生成能が上昇した。蒸煮破碎処理の蒸煮時間を短くして糖化を行った所アンモニア処理との組み合わせでグルコースの生成速度が上昇した。このことから蒸煮破碎処理とアンモニア処理の組み合わせは有効であることが確認できた。

「参考文献」

- 1) バイオエタノール最前線 2004年11月15日初版第1刷発行 編者 大聖 泰弘, 三井物産 発行所 工業調査会 ISBN 4-7693-7132-2
- 2) N.Dowe and J.McMillan, SSF Experimental Protocols — Lignocellulosic Biomass Hydrolysis and Fermentation, Technical Report NREL/TP-510-42630 January 2008
- 3) Mustafa Balat, Havva Balat, Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel, Applied energy 86 (2009) 2273-2282
- 4) Ja Kyong Ko, Jin Seop Bak, Min Woo Jung, Hee Jin Lee, In-Geol Choi, Tae Hyun Kim, Kyoung Heon Kim, Ethanol production from rice straw using optimized aqueous-ammonia soaking pretreatment and simultaneous saccharification and fermentation processes Bioresource Technology 100 (2009) 4374-4380