

ひまわり茎葉を原料としたエタノール製造に関する研究

武田伸也 山内正信 山本英夫 武士末純夫

Development of Bio-ethanol Production from sunflower stem and leaf

Shinya TAKEDA, Masanobu YAMAUCHI, Hideo YAMAMOTO, Sumio BUSHISUE

Currently, there is a growing interest for bio-fuels such as bio diesel fuel (BDF) and bio-ethanol, which have a lot of advantages including carbon neutral and renewable energy due to biomass preventing an increase green house effect gas emission, CO₂.

In Ehime prefecture, for establishing the Recycling-Based Society, the manufacturing method of BDF from sunflower seed oil is studing. On the other hand, several by-products such as stem and leaf were produced in sunflower cultivation. For utilizing such by-products, this study attempted to develop the bio-ethanol production.

Following pretreatment and saccharification using 40% sulfuric acid, maximum sugar yield (about 50 %) was obtained. Ethanol yield based on dry weight of raw material was about 15 %.

Keywords: Bio-ethanol, bio-fuels, sunflower, stem, leaf, sulfuric acid

はじめに

近年、京都議定書におけるCO₂排出量の削減等を背景として、石油代替燃料となる燃料用エタノールが注目されている。主たる利用法としてE3（エタノール3%混合）ガソリンが検討されており、国内自動車へのガソリン供給を全て代替した場合約6,600万kl（内エタノール約200万kl）程度が見込まれている^{1, 2)}。製造原料として直接エタノール発酵が可能なサトウキビ等の糖質は、国内では食用との競合により製造コストの面で不利であるため、無償もしくは逆有償の建築廃材等廃棄物系バイオマスが対象とされているが、糖化発酵技術の改良及び供給インフラ等の整備に伴い、将来的には稲わら等の未利用系バイオマスや資源作物に関しても利用が見込まれており^{3, 4)}、これらの利用に関する研究は今後重要になるものと考えられる。

愛媛県では、平成17年度に農林水産省のバイオマスの環づくり交付金を活用して、油糧作物であるひまわりの茎葉のエタノール製造技術開発を行っている。ひまわりの茎葉は、グルコースの結合体であるセルロースを主成分とした草本系バイオマスであり、収穫適期におけるひまわり全重量の7割を占めているが⁵⁾、その処理法は圃場へのすきこみなどであり、エネルギー面での有効利用

が図られていない。このため、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）から報告されている⁶⁾木質系バイオマスの糖化発酵技術の中から、代表的な前処理法である濃硫酸糖化法を参考にエタノール製造について検討を行い、若干の知見を得たので報告する。

試験方法

1. 試料

原料とするひまわり茎葉は、多収油型品種であるハイブリッドサンフラワー（F1）を収穫適期である開花後約4週後に圃場より刈取り、数日天日乾燥を行った。こ



図1 ひまわり茎葉（粉碎前）

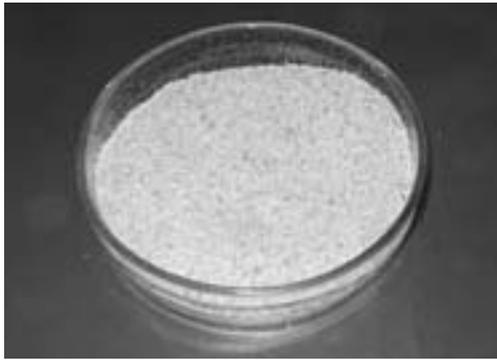


図2 ひまわり茎葉（粉碎乾燥後）

れをフードカッターで粒径1mm以下に粉碎し、乾燥機中で105℃恒量となるまで乾燥したものを試料とした。粉碎前及び粉碎乾燥後のひまわりの茎葉をそれぞれ図1、2に示した。

2. 試料の成分分析

(1) アルコール・ベンゼン可溶分

試料を標準篩を用いて180mmから250mmに篩別した後、約2g分取して成分分析用試料とした。これをアルコール・ベンゼン混合溶液（2：1）を用いたソックスレー抽出により脱脂し、可溶分（溶媒）と不溶分（脱脂試料）を分離した。可溶分については、溶媒をアスピレータで吸引除去し、乾燥機中で105℃恒量となるまで乾燥して秤量した。

(2) ホロセルロース

(1)で分離した不溶分について、105℃恒量となるまで乾燥したものを300mlフラスコ内で純水150ml、酢酸0.2ml、亜塩素酸ナトリウム1gと反応させ塩素化を行った。亜塩素酸ナトリウムを数回添加して不溶分を白色化した後、2G1ガラスフィルターを用いて濾過し純水及びアセトンで洗浄し、105℃恒量となるまで乾燥して秤量した。

(3) α-セルロース

(2)で分離乾燥したホロセルロースについて約1g分取し、17.5%水酸化ナトリウムを25ml添加し30分放置した。これを攪拌した後純水を25ml添加し、5分放置した後2G3ガラスフィルターにより濾別した。濾過残渣について純水及び10%酢酸40mlで洗浄して洗液と濾液を合わせて分離した後、さらに純水で洗浄し105℃恒量となるまで乾燥して秤量した。

(4) β-セルロース

(3)で濾別した濾液について、純水で希釈して800mlとした後30%酢酸を40ml添加し、液色が透明となるまで沸騰しないように加熱した。2時間放冷した後No.5C濾紙により濾過し、水洗した後105℃恒量となるまで乾燥して秤量した。

(5) ヘミセルロース

ホロセルロース量から、α-セルロース量及びβ-セルロース量を減じて求めた。

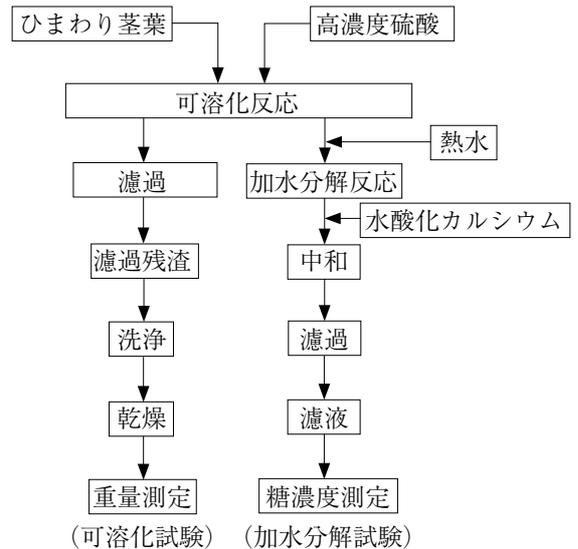


図3 濃硫酸糖化試験手順

3. 濃硫酸糖化試験

濃硫酸糖化試験は、図3に示した手順により実施した。

(1) 可溶性試験

高濃度硫酸中に試料を溶解させ、セルロースの可溶性試験を行った。一定量の試料と硫酸をビーカー内で攪拌混合した後、室温下で反応させた。反応時間は30分とし、硫酸は30%から80%までの各濃度とした。

反応後直ちに多量の水で希釈し、既知重量のNo.5C濾紙で不溶物を濾別し、105℃で恒量となるまで乾燥し、不溶物の重量を求めた。

(2) 加水分解試験

濃硫酸によるセルロース等の可溶性成分の加水分解は液温約90℃が適温とされており⁶⁾、生成糖の過分解を考慮して、可溶性試験で十分に溶解した試料溶液を80℃及び90℃の恒温水槽中で加熱して加水分解を行い、液温が十分に昇温した後一定時間毎に上澄液を分取した。これを希釈して水酸化カルシウムで中和し、生成した硫酸カルシウムを除去して糖濃度測定用試料とした。

(3) 糖濃度測定

(2)で得られた測定用試料について液体クロマトグラフ（日立製作所製）により糖を定量した。この測定条件を表1に示した。また、糖濃度測定により得られた全糖重量により糖収率を求めた。

表1 液体クロマトグラフィーの測定条件

カラム	YMC-Pack Polyamine II (250mm×φ4.6mm×5μm)
溶離液	アセトニトリル：超純水=7：3
流量	1.00ml/min
検出器	L-3300 RI Monitor
試料量	20μL

4. エタノール発酵試験

(1)エタノール発酵試験

加水分解試験において最も糖濃度の高い溶液について、中和後10ml分取しエタノール発酵酵母 (*saccharomyces cerevisiae*) を1%となるように添加して30℃、48時間発酵試験を行った後、0.80 μ mメンブランフィルターで濾過してエタノール濃度測定用試料とした。

(2)エタノール濃度測定

(1)で得られた測定用試料をガスクロマトグラフ（島津製作所製）により定量した。この測定条件を表2に示した。

表2 ガスクロマトグラフィーの測定条件

カラム	HP-innowax (15m× ϕ 0.25mm×0.25 μ m)
キャリアーガス	N ₂
スプリット比	1:25
検出器	FID
試料量	0.5 μ L

結果及び考察

1. 試料成分の分析

試料成分の分析結果を表3に示した。一般的な草本系バイオマスと同様の成分構成であり、加水分解により単糖類に変換されるホロセルロース（セルロース+ヘミセルロース）は約71%であった。他の成分はセルロース等の骨格組織を補強し、外部からの影響を受けにくくするリグニン等であると推察された。

表3 試料の成分表（乾物基準）

構成成分		含有率 (%)
ホロセルロース	α -セルロース	42.6
	β -セルロース	0
	ヘミセルロース	28.0
アルコール・ベンゼン可溶分		1.5
その他		27.9

2. 可溶化試験

高濃度硫酸へ試料が溶解することによる液色の変化を図4に示す。65%以下の濃度ではやや黄色で、それ以上の濃度では黒色が濃くなった。木質系バイオマスでも同様の傾向が報告されており、セルロース等溶解成分の過分解によるものと考えられた。

可溶化による試料の溶解度と硫酸濃度の関係を図5に示した。60%から溶解度が急増し、65%でほぼ一定となったことから、最適な硫酸濃度を65%とした。

試料量に対する硫酸量の比（以下、「硫酸比」とする）と溶解度の関係を図6に示した。硫酸比が5までは直線的に溶解度が増加し、その後ほぼ一定となったため、溶解成分の過分解を考慮し硫酸濃度65%、硫酸比5を最適とした。

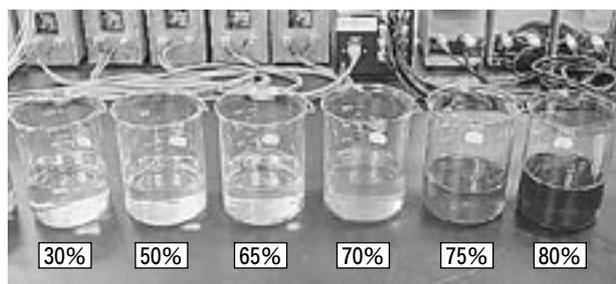


図4 可溶化試験

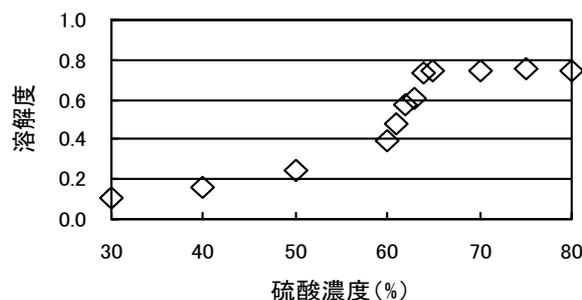


図5 試料溶解度と硫酸濃度の関係

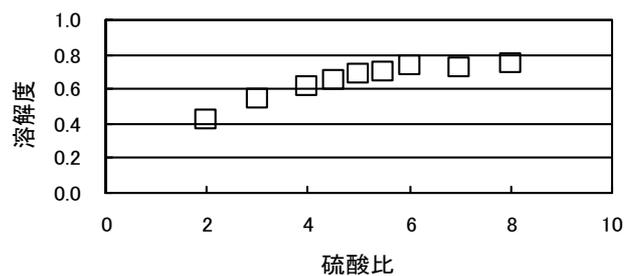


図6 試料溶解度と硫酸量の関係（65%）

3. 加水分解試験

試料の可溶化により生成した成分の加水分解による糖の生成を把握するため、先の可溶化試験により得られた硫酸濃度65%、硫酸比5の最適条件で試料を溶解させ、加水分解時の硫酸濃度、液温、反応時間を制御することにより最適な条件を求めた。80℃及び90℃で加水分解を行ったときの加水分解時間と糖収率の関係をそれぞれ図7,8に示した。20, 30%硫酸では反応時間の増加と

もに糖収率の増加がみられたが、40%硫酸では逆に減少傾向がみられた。90℃では糖収率の減少が顕著にみられ、硫酸濃度の増加による糖の過分解によるものと考えられた。また、糖収率の最大値は80℃、90℃の各温度とも40%から50%であり、加水分解時間の調節により一定の糖収率が得られるものと考えられる。これまでに濃硫酸糖化法では、加水分解後の硫酸の分離回収が検討されており⁶⁾、濃縮により再度利用されることから、加水分解における硫酸濃度は40%が適していると考えられる。

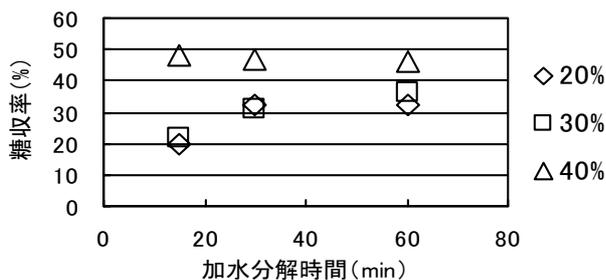


図7 加水分解条件と糖濃度の関係 (80℃)

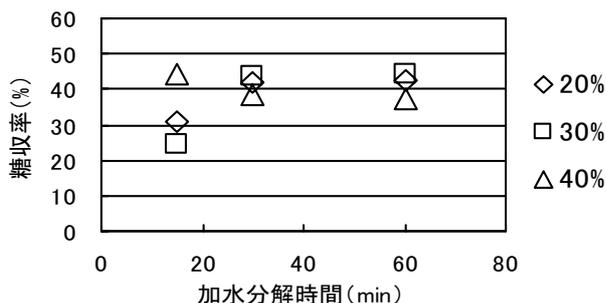


図8 加水分解条件と糖濃度の関係 (90℃)

4. エタノール発酵試験

先の加水分解試験において最も糖収率の高かった硫酸濃度40%、液温80℃、反応時間15分の条件下で生成した糖溶液10mlを分取してエタノール発酵を行った結果を表5に示す。溶液中の全糖の31%がエタノールに変換されており、試料1g当たり約0.15gのエタノールが生成された。現在、自然界の酵母が利用できないキシロース等のC5糖について遺伝子組み替え大腸菌等による発酵法の開発が実証段階にあり⁷⁾、これの実用化に伴いエタノール発酵収率はさらに向上するものと考えられる。

表5 エタノール発酵試験結果

発酵前全糖量	0.072g
生成エタノール量	0.022g
エタノール発酵収率	31%

まとめ

1. 可溶化反応

試料の可溶化反応は硫酸濃度65%、硫酸比5が適しており、試料の約70%が溶解した。成分の分析結果から、セルロース等の多糖類はほぼ溶解したものと推察された。

2. 加水分解反応

溶解成分の加水分解反応では、硫酸濃度40%、液温80℃、加水分解時間15分で約50%の糖収率が得られた。

3. エタノール発酵

エタノール発酵により、糖の31%がエタノールへ転換され、試料1gあたり約0.15gのエタノールが生成された。

文献

- 1) 建設省道路局：平成11年度道路交通センサス
- 2) 国土交通省：平成14年度分自動車輸送統計年報
- 3) 資料：「バイオエタノールに関する行政施策・事業展望と製造・利用技術」講習会テキスト
- 4) 小宮山宏ほか：バイオマス・ニッポン，日刊工業新聞社，64-97（2003）
- 5) 北海道農業研究所：「ひまわり品種「ノースキン」の育成とその特性」北海道農研研報,176,75-89（2002）
- 6) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：「バイオマスエネルギー高効率転換技術開発／セルロース系バイオマスを原料とする新規なエタノール発酵技術等により燃料用エタノールを製造する技術の開発」報告書（2003）
- 7) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：「バイオマスエネルギー高効率転換技術開発／セルロース系バイオマスを原料とする新規なエタノール発酵技術等により燃料用エタノールを製造する技術の開発」報告書（2004）