「化学分野」

竹由来のセルロース系バイオエタノール生成

兵庫県立神戸高等学校　自然科学研究会化學班
3 年　樫木孝太,西崎俊介,小谷恭平

1.　動機及び目的

近年,日本では非常に強い繁殖力をもつ竹が管理不足により荒れて増殖する「竹害」が問題となっている.そこで,竹害の原因である竹を有効活用したいと考え,竹からエタノールを生成するために竹繊維中のセルロースからグルコースへの分解処理方法を研究した.また,本研究では安価な方法を研究することを目的とするため,高価な酵素を用いない分解処理方法について研究した.

2.　方法

原料には竹粉末(さつま竹源作社製)を用いた.竹粉末に,(a)粉末中のセルロースの分子間水素結合を切断し,水に可溶にするための可溶化処理と,(b)水に溶解したセルロース分子鎖中のグリコシド結合を切断するための分解処理を施した後,吸引濾過し,竹粉末と生成した糖液とを分離した.生成した糖の定量にはベルトラン法を用いた.竹粉末中のセルロース繊維重量が竹粉末全体の 50 %であるとし,

{分解糖量/(竹粉末重量÷2)}×100

から算出したものを糖分解率とする.この値の比較により処理の効果を評価した.また,竹粉末 10 g あたりの分解糖量も求めた.

3.　行った実験

酸として H_2SO_4 と HCl,塩基として NaOH,酸化剤として H_2O_2 を用いた実験を行った.本論文では,特に目新しい発見であった $KMnO_4$ による処理の有効性を,他の試薬での実験の各最良結果と共に紹介する.

表 1　最良結果一覧($KMnO_4$ 処理以外)

試薬の種類	分解糖量 [g]	糖分解率 [%]
Ⅰ H_2SO_4	2.10	41.93
Ⅱ HCl	2.38	47.66
Ⅲ NaOH	0.00	0.00
Ⅳ H_2O_2	0.00	0.00

表 2　最良結果時の実験条件一覧

試薬	濃度	温度	時間
Ⅰ H_2SO_4	a 75 % b 25 %	a 常温 b 80 ℃	a 30 分 b 45 分
Ⅱ HCl	a 36 % b 7 %	a 常温 b 80 ℃	a 30 分 b 60 分
Ⅲ NaOH	a 2,4,6,8 % b 35 %	a 45 ℃ b 80 ℃	a 24 時間 b 24 時間
Ⅳ H_2O_2	a 2,5,8 mol/L b 2,5,8 mol/L	a 45 ℃ b 45 ℃	a 24 時間 b 24 時間

※a は可溶化処理,b は分解処理を示す

考察

H_2SO_4,HCl においては試薬濃度が高いほど処理の有効性が高いと考えられる.しかし,H_2SO_4 を用いた実験では竹粉末の炭化が見られたため,限りなく高濃度にすれば良いというわけではないとも考えられた.

また,NaOH と H_2O_2 を用いた実験では,処理の有効性は見られなかった.

Ⅴ－ⅰ　$KMnO_4$ による分解処理

H_2O_2 を用いた処理に有効性がなかったのは,H_2O_2 が比較的弱い酸化剤であることが原因ではないかと考え.より強力な酸化剤である $KMnO_4$ を用いた.

竹粉末を H_2SO_4 酸性条件の $KMnO_4$ aq を用いて.常温で 30 分間処理.なお.ベルトラン法は酸化還元反応に関与する物質が含まれる反応系では利用できないため,結果は溶液の外観の変化から推測した.

結果

反応を初めて 2 分ほどで $KMnO_4$ の赤紫色が消え.溶液が無色透明になっていた.

考察

竹粉末中の物質によって $KMnO_4$ が還元された.竹粉末中のどの物質が還元剤として作用したかを明らかにすることは本研究にとって有益であると考え,まず大まかに,竹粉末中の疎水性成分と親水性成分のどちらが作用したかを明らかにするために実験した.

竹粉末を 10 分間純粋で煮沸した後に,煮沸液と親水性成分を除去した竹粉末をそれぞれ $KMnO_4$ と反応させた.

結果
　疎水性成分を加えた場合のみ変化が生じ.溶液が無色透明になった.よって,還元剤として働いた物質は竹粉末中の疎水性成分であることが明らかになった.

実験Ⅴ－ii
　さらに.疎水性成分の中でどの物質が反応したのかを明らかにするために実験を行った.

仮説
　竹粉末中の疎水性成分の大部分であるリグニンかセルロースが反応した.

実験
　5 % NaOH aq で 2 時間処理することでリグニンを除去した竹粉末と.75 % H_2SO_4 で 2 時間処理することでセルロースを除去した竹粉末をそれぞれ $KMnO_4$ と反応させた.

結果
　どちらを加えた場合も.$KMnO_4$ の赤紫色が消え.溶液が無色透明になっていた.

考察
　リグニンの酸化開裂は起こると考えられないことから,リグニンにもセルロースにも共通して存在する-OH が酸化されて,=O になる反応が起こった可能性が考えられる.

$KMnO_4$ とセルロースの反応において,$KMnO_4$ の還元は
(A)セルロース中のグリコシド結合の酸化開裂
(B)セルロース中の-OH の酸化
のどちらによるものなのかを明らかにするために実験を行った.

実験Ⅴ－iii
　(A)の場合は糖が生じているはずなのに対して,(B)の場合は糖が生じていないはずなので,ベルトラン法を用いた糖の生成確認によってどちらかを判定した.

結果
　糖は生成していなかった.

考察
　起こった反応は(B)であり、目的である酸化剤によるセルロースの酸化開裂は起こっていなかった.しかし,セルロース分子間の水素結合の原因である-OH が酸化により無極性の C=O に変化したことで,セルロースの水への可溶性が高まった可能性が考えられる.

$KMnO_4$ を用いた可溶化処理が可能であるかを明らかにするために実験を行った.
　(a)$KMnO_4$ で可溶化処理
　(b)25 % H_2SO_4 で 30 分間分解処理

結果
表 3 $KMnO_4$ 処理の結果

$KMnO_4$ 処理	分解糖量[g]	糖分解率[%]
あり(a,b 両方)	0.61	12.2
なし(b のみ)	0.33	6.57

(a)(b)両方を行った場合は,(b)のみの場合と比較して,糖分解率が約 2 倍ほどであった.

考察
　$KMnO_4$ を用いた可溶化処理には有効性があった.

4. 今後の展望
　$KMnO_4$ を用いた可溶化処理が有効であったことから,他の酸化剤を用いた処理の有効性について検討したい.また,$KMnO_4$ のような物質は環境への負担が大きいため,環境負荷の小さい試薬を中心に用いた処理の有効性についても検討していきたい.

5. 参考文献
1) 熊本大学研究抄録,“濃硫酸糖化法による竹からの環境調和型バイオエタノール生産プロセスの開”,https://www.kumamotou.ac.jp/daigakujouhou/jouhoukoukai/gakuironbun/gakujutu1_kou/gakujutu1_kou2_file/gakujyutu_kou253ronbun.pdf
(参照日　令和 5 年 7 月 26 日)
2)柳沢満則,“高濃度エタノール生成のためのタケの微粉化と常温アルカリ処理”,環境技術,第 46 巻 1 号,41 ページ(2017)(参照日　令和 5 年 8 月 2 日)
3) 東京大学大学院農学生命科学研究科・農学部, “セルロースの表面を溶かして分解する酵素の機能を解明 ——70 年にわたる議論に終止符——|”https://www.a.utokyo.ac.jp/topics/topics_20221224-1.html (参照日　令和 5 年 7 月 26 日)