

気楽に読める森林バイオマス利用講座

—その3・加水分解反応—

林産試験場 普及課長 富 樫 巖

はじめに

本講座の3回目は、木質材料の「加水分解反応」を取り上げます。

平成14年12月に閣議決定された『バイオマス・ニッポン総合戦略』では、バイオマス由来燃料の導入による自動車の低公害化に向けた技術として「バイオエタノール」の利用促進をうたっています。具体的には、トウモロコシなどの穀類や間伐材などの木質系バイオマスを糖質原料とし、微生物によるアルコール発酵を行うことでエタノールを得るものです(図1)。このエタノールはカーボンニュートラル(栽培・植林しながらのバイオマス資源の利用は、大気中の二酸化炭素を増加させないとの考え方)であり、石油などの化石資源から化学的に合成したエタノールと区別する意味でバイオエタノール(または、バイオマスアルコール)と呼んでいます。そして、『E3』と呼ばれる、バイオエタノールを3%混合したガソリンを自動車燃料として利用することで、地球温暖化防止に寄与しようとのストーリーが描かれています。

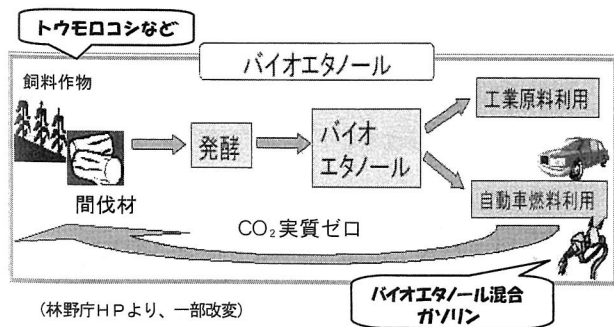


図1 バイオマス・ニッポン総合戦略の一コマ

さて、今回のテーマである「加水分解反応」は、バイオエタノールの製造工程におけるどの部分で顔を出してくるのでしょうか。読者の皆さんは「気になる」、または「ちょっと気になる」と感じ始めたのではない

でしょうか。早速、本題に入るとしましょう。

お酒もバイオエタノールの一つである

我々が宴会や、晩酌などでお世話になるお酒がありますが、日本酒、ビール、ワイン、ウイスキーなど、どのアルコール飲料も、酵母(イーストとも呼ばれる微生物)によって作られたエタノールが入っています。日本酒に注目すると、糖質原料として米を使用し、それを蒸して麴菌(アスペルギルスとも呼ばれる微生物)を植え付けることで、米のデンプンをグルコース(ブドウ糖)に分解した『米麴』を作ります。そして、実際には少し複雑な工程がありますが、2段目の微生物反応として米麴に酵母を作用させてグルコースをエタノールに変換し、最終的に日本酒に仕上げることになります。余談ですが、日本酒の原酒のアルコール濃度は、19%程度です。これに水などをブレンドしてアルコール濃度15%程度の清酒が製造され、販売ルートに乗ることになります。しかし最近では、販売時期や地域を限定した原酒がプレミアム商品として流通しています。清酒と比べた原酒の味や風味は、小生には、少し重く、かつ荒々しく感じられます。

この日本酒の製造工程においては、麴菌が加水分解反応を担当しています。米の主成分はデンプンですが、これは基本単位が繋がった長い鎖と考えることができます(図2)。この鎖を一つひとつ切断して、デンプンのグルコース骨格(図2における基本単位)をグルコースに変える反応が加水分解になります。続いて、グルコースは酵母によりエタノールに変換されるのです(図3)。デンプンなどの糖質から直接エタノールを作ることができる微生物が手元があれば、バイオエタノールの製造工程が簡略化できます。しかし、いまのところその能力を持つ微生物が発見、または品種改良されていないために、デンプンの加水分解を担当する工程、そして加水分解により得られたグルコースからエタノール

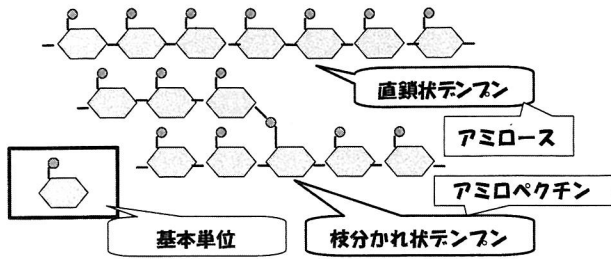


図2 デンプンの構造概略図

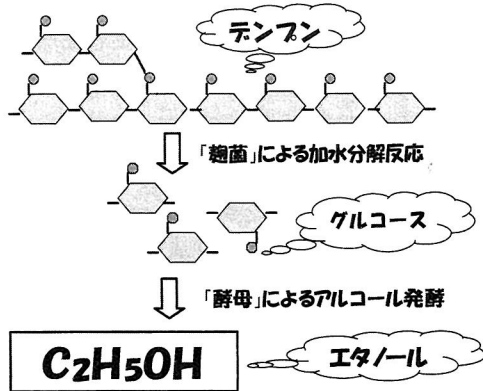


図3 デンプンからエタノールを造る

ルを得る工程の2段階を経ることでエタノールが作られています。

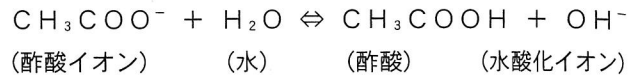
加水分解反応と水分子の関係

デンプンが鎖ならば、鎖をバラバラにする工程を「分解反応」と捉えることができます。しかし、頭に「加水」という文字が付いています。「水」という文字が入っていることから、どこかで水がこの分解反応に関係していることが想像できます。

そこで、インターネットで加水分解反応を調べてみますと、高校化学I Bの教科書に「塩くえん」の加水分解が出ています(小生にとっては、30年以上前のことであり、正直なところ、いつ習ったかは覚えていません)。本講座のその1(2003年9月号)で、水分子は H_2O と記載されることを説明しました。塩(酸とアルカリが反応して生成したもの)の加水分解では、水分子が塩の分子と反応することになります。記憶の彼方に消えていくかも知れませんが、読者の皆さんにも学生時代の授業などを思い出していただけたら幸いです。

ここでは、塩の一つである酢酸ナトリウム CH_3COONa を水に溶いたとします。すると、その分子

はイオン化して、酢酸イオン CH_3COO^- とナトリウムイオン Na^+ に解離します。前者はマイナスイオン、後者はプラスイオンです。そして、酢酸イオンの一部は、以下のように水分子と反応します。



あたかも水分子(H_2O)は、 H^+ と OH^- に分かれ、 H^+ が酢酸イオンと反応して酢酸(CH_3COOH :料理に使用する酢です)を生成します。注目したいことは、分解されたものが水分子のように見えることです。しかし一方では、酢酸イオンが(水と反応することで)消費され(分解され?)てしまったとも考えられなくもありません。でも読者の皆さんも、「加水分解反応により、酢酸ナトリウムの塩が分解されて酢酸が生じた」と捉えることは、感覚的には理解しがたいでしょうね。

デンプンの加水分解反応

日本酒ついでに、デンプンの加水分解を少し詳しく見てみましょう。デンプンを化学式で表すと、 $(C_6H_{10}O_5)_n$ になります。ここで「n」は繰り返し数を表しており、基本単位のグルコース骨格の $C_6H_{10}O_5$ が何個もつながっていることを意味します。

次に、デンプンが加水分解反応を受けて生じたグルコースを化学式で表すと、 $C_6H_{12}O_6$ となります。グルコースの場合、基本単位の繰り返しではなくて一個一個が独立した分子ですから、グルコースの分子が $C_6H_{12}O_6$ です。そして、 $C_6H_{10}O_5$ と $C_6H_{12}O_6$ を比較すると、水分子に当たる H_2O だけ異なっていることが分かります。すなわち、デンプンの基本単位1個当たりに水分子が1個の割合で結びついたものがグルコースなのです。上述の「塩の加水分解反応」と比較して、「デンプンの加水分解反応」の方が、水が関与した分解反応であることが理解しやすいと思います。

木質系バイオマスに含まれる糖質

上記の「はじめに」において、さりげなく木質系バイオマスも糖質原料の一つであることを述べました。ここまで話を進めてきて、糖質とは何かを説明していないことに気づきました。あらためて模範的解答しますと、「糖質とは糖の集まり」となります。すると、糖質の「質」が集まりを意味するのなら、「糖」は何なの?との疑問が生まれるのではないのでしょうか。そこでさらに調べてみますと、「糖とは炭水化物を意

味する」こととなります。化学記号でこの炭水化物を表現すると、 $C_n(H_2O)_m$ となり、「n」と「m」には種々の整数が入ります。この化学式を用いると、デンプンもグルコースも炭水化物の一つに該当することとなります。糖質は「炭水化物の集まり」で、糖は「炭水化物」と考えることになりそうです。なんとなく分かったような、騙されたような気分です。ここでは、これ以上「炭水化物とは何者なのか」と厳密な定義を求めるよりも、食物の三大栄養素(タンパク質、脂質、炭水化物)の一つに炭水化物が含まれていたことを思い出していただき、なんとなくでも理解して貰えれば幸いです。

次に、木質系バイオマスの糖質とは何かを見てみましょう。その前に「木質系」ですが、これは「木質系植物」を指しています。そして、読者の皆さんもご存知のとおり、木質系植物は主に、セルロース、ヘミセルロース、リグニンで構成されています。木材も、この三大成分が95%程度を占めており、残り約5%は樹脂(ヤニの成分)・精油・灰分(カリウムなどのミネラル分)などになります。三大成分のみに注目すると、セルロース含有率が50%程度、ヘミセルロース含有率が20~30%、およびリグニン含有率が30~20%であり、セルロースとヘミセルロースが糖質に該当します。一方、リグニンはフェノール成分であり、プラスチックに近いものです。したがって、木材を始めとする木質系バイオマスから得られるバイオエタノールは、セルロースとヘミセルロースを加水分解して得られるアルコールとなります。

セルロースとヘミセルロースの加水分解

日本酒の製造工程では、麹菌がデンプンをグルコース加水分解することを述べました。木材のセルロースを化学式で表すとデンプンと全く同じ($C_6H_{10}O_5$)_nですが、基本単位である($C_6H_{10}O_5$)のつながり方が異なるために(図4)、麹菌の力では加水分解できません。ヘミセルロースの加水分解についても同様です。そこで、木材のセルロースとヘミセルロースの加水分解には、麹菌に代わる何らかのツール(道具)が必要です。現時点では、硫酸などの酸、水酸化ナトリウムなどのアルカリ、そしてセルラーゼと呼ばれる酵素が用いられることとなります。しかし、酸やアルカリを用いる場合には、加水分解反応に使用する反応容器の腐食(錆びること)や廃水処理(酸性廃液やアルカリ廃液

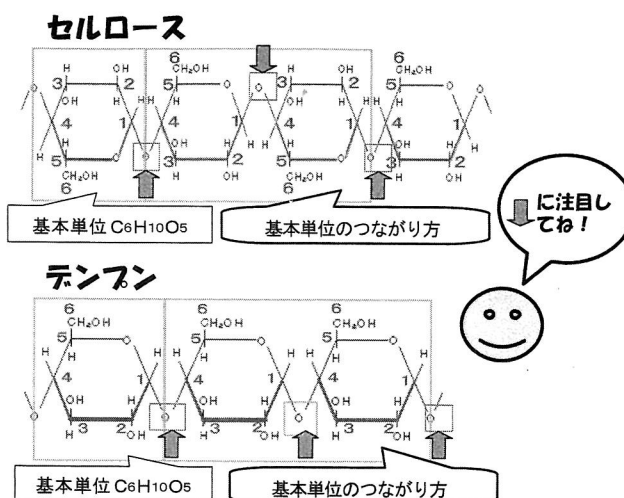


図4 セルロースとデンプンの基本単位のつながり方

の処理)に注意を払う必要が生じます。また、酵素の利用においては反応時間が長いことや、リグニンが酵素の働きを阻害するなどの課題があります。

最近、加圧した熱水(200気圧前後・350℃前後)を利用する加水分解反応によって、木質系バイオマスからグルコースを得る方法が研究されています。この反応では、処理時間が数十秒~数十分間と短い(その他の方法では、圧力や温度をかけないと時間単位の処理となる)ことがメリットになります。しかし、圧力に耐える反応装置が必要となるためコストアップへの影響が気になります。いずれにしても今後の技術開発の動向に注目したいと、小生は考えています。

たかが糖質の加水分解、されど糖質の加水分解です。バイオエタノールを得るためには、なんとしても木質系バイオマスに含まれる糖質を加水分解して、グルコースを回収しなければならないのです(図6)。かつて、北海道で木材からグルコースなどの糖を製造する企業が立ち上がったことがありますが、まさに木質系バイオマスの加水分解工業の産声だったのです。以上のように、糖質の加水分解反応で得られるものが糖であることから、糖質原料の加水分解を「糖化」とも言います(図5)。したがって、木材の加水分解を木材糖化と呼んでいることに気づいている読者の方々も多数おられると思います。

ヘミセルロースとは

ここまで、ヘミセルロースのお話をしないままに進んできました。セルロースは、すでに述べたように6

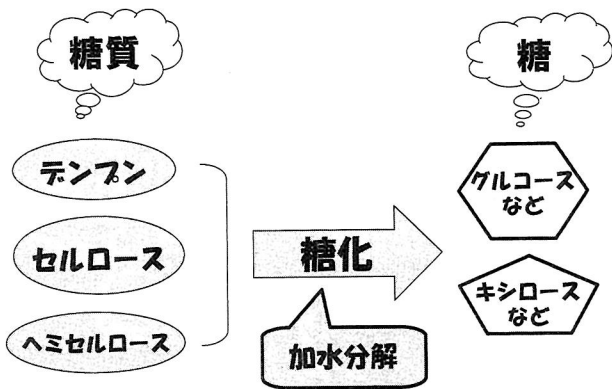


図5 糖質の加水分解を糖化と呼ぶ

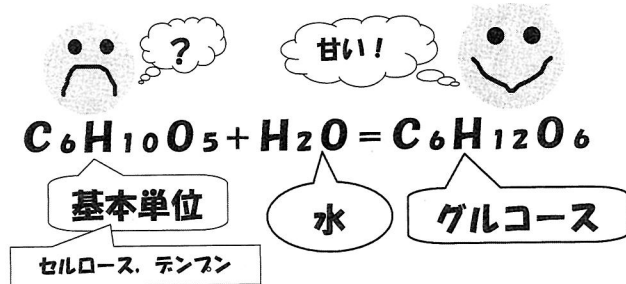
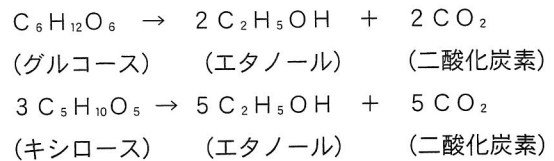


図6 基本単位と水とグルコースの関係

炭糖といわれる $C_6H_{12}O_6$ が基本単位のグルコースが枝分かれすることなく鎖状につながったものです。これに対して、ヘミセルロースは枝分かれした鎖であることと、 $C_5H_{10}O_5$ が基本単位(グルコースより炭素1個、水素2個、酸素1個少ない)のキシロースやアラビノースなどの5炭糖が入っていることが大きな特徴です。酸などの薬剤で加水分解を行った場合、ヘミセルロースはセルロースより分解されやすい性質があります。そのため、酸を用いる加水分解反応では、1段目の反応としては150℃程度の温度条件で0.5～1.5%濃度の硫酸溶液によりヘミセルロースを加水分解し、その後2段目の反応として200℃程度の温度条件で1～25%濃度の硫酸溶液によりセルロースを加水分解する方法が考案されています。

加水分解して得られたグルコースについては、お酒の製造の場合と同じく、酵母を使用することでエタノールに変換することができますが、キシロースなどの5炭糖はエタノールにすることができないことが知られています。そこで、5炭糖をエタノールに変換する微生物を探すと、品種改良することが新たな課題になります。しかし念ずれば花開くもので、遺伝子組み換

えをした大腸菌により、グルコースからもキシロースからもエタノールを得ることができるようになったとの情報を見つけました。理論的には、以下に示す反応により、6炭糖でも、5炭糖でもエタノールになるのですが、エタノールにするための道具(ここでは微生物)を持っていないと実現しない訳でして、新しい産業を確立するためにはいろんな工夫が必要であることが分かります。



おわりに

身近な加水分解反応としては、Kネル Sダース氏の人がトレードマークの「Kフライドチキン」があります。店では、圧力釜を用いて鶏肉をおいしく調理して販売していると聞いています。圧力蒸気の中で肉のタンパク質の一部が加水分解され、アミノ酸に変換されます。消費者である私たちは、このアミノ酸が含まれた肉を口にすることで美味しさを感じ取ることができるのです。

この原稿にお付き合いいただいたことで、加水分解反応に興味を持っていただければ幸いです。バイオマス・ニッポン総合戦略の一つを支える技術として、「加水分解反応」あります。バイオエタノールという最終製品は注目されますが、その影には糖質資源の加水分解が不可欠です。森林バイオマスを圧力釜で煮ると美味しくなる、もしくは美味しい商売ができると直感した方もいらっしゃるのではないのでしょうか。

(つづく)

参考文献

- 1) 日本木材学会：“すばらしい木の世界”，海青社，1995年。
- 2) 大森亮一：“塩の加水分解と水溶液の液性についての指導”，化学教育ジャーナル，3(2)，3-12 (1999)。
- 3) 北海道木材通信：平成15年11月29日。
- 4) 林業新聞：平成15年12月10日。
- 5) 城子克夫：“バイオマスに関するエネルギー変換技術および利用技術”，省エネルギー，55(14)，33-41 (2003)。