

# バイオエタノール生産技術開発研究の現状と今後の課題

京都学園大学・バイオ環境学部 藤井 康代

## 1. はじめに

ガソリンの代替燃料あるいはガソリンとの混合燃料の原料としてバイオエタノールが注目を浴びて久しい。2006年の夏には原油価格が一時値上がりし、ガソリンの価格が高くなったことで、一般にも広く知れることになった。4月27日からは首都圏でバイオエタノールを混入したガソリン、バイオガソリンの試験販売が始まった。今後バイオガソリンの販売は拡大される予定で、バイオエタノールの需要が高まることは必至である。ここでは、バイオエタノールの現在の生産状況とその可能性、これからの方向性などについて述べたい。

## 2. バイオエタノールとは

『バイオエタノール』とっているが、化学物質としてはエタノール（エチルアルコール）である。消毒用アルコールや飲料用アルコール、つまりお酒の主成分とまったく同じものである。にもかかわらず、わざわざ生物を意味する『バイオ』という言葉をつけて『バイオエタノール』としているのは、化石燃料である石油を原料としない、という点を強調しているのであろう。もっとも、その理由だけでは、酒類と同じになるので、用途も限定されている。これらのことを考えると『バイオエタノール』とは、バイオマス資源を原料としてバイオ技術で製造する燃料用のエタノールということになる。

それでは、どういったバイオマス資源が使い、どういったバイオ技術で加工するのであろうか。基本となっているバイオエタノール生産技術は、醸造である。言うまでもなく、醸造とは酵母（*Saccharomyces cerevisiae*）（テキーラは *Zymomonas mobilis* 菌）が行うアルコール発酵を利用した飲料用アルコール製造のために人類が長い間をかけて培ってきた技術である。

## 3. 世界のバイオエタノール事情

現在、バイオエタノールの生産量が多いのはブラジルである。ブラジルでは『サトウキビ』を原料として、バイオエタノールの生産を進めている。ブラジルでのバイオエタノール生産の歴史は1975年に始まる。失業者対策、エネルギー対策、経済政策などを絡めて国家プロジェクトとして、バイオエタノール生産を押し進めた。未利用の土地の存在、安い労働力などから低価格のエタノールの生産が可能で、10あたりの価格はガソリンと十分に競争できる水準である。世界のバイオエタノール生産の大国であった。

1999年にアメリカでもバイオエネルギー生産を拡大する方針が打ちだされ、『トウモロコシ』を原料としたバイオエタノールの生産を進めてられている。国をあげたエネルギー政策としてバイオエタノール生産に邁進した結果、2006年度にはブラジルを抜いて世界で第一のバイオエタノール生産国になった。

フランスを中心としたEU諸国では主にビート（砂糖大根）を原料としてバイオエタノ

ール生産を行っている。中国もトウモロコシやコムギを原料としたバイオエタノール生産を行っている。

以上の例で共通な点は、これらの原料がすべて食料（糧）であることである。人口の爆発的な増加が予測されている中で、食料（糧）をガソリンの代替品に変えることがいいのであろうか、という意見は多く出ていた。グローバル化が進み、世界全体で人口問題を考えるとき余剰の食料（糧）があるわけではない。どう考えても食料（糧）のエネルギー転換政策は得策とはいえない。そして、そういった危惧は実際の問題として、急激に表面に現れてきた。例えば、2005年ごろから砂糖の相場が値上がりした。その原因は、バイオエタノールの価格がガソリン価格よりも低くなると予想されたことから、ブラジルで従来の砂糖製造に用いる予定であったサトウキビを用いて、バイオエタノールの増産を行ったことによるものであった。また、アメリカでもエネルギーの需要の高まりから、ダイズからトウモロコシに転換して作付けを行った結果、日本が輸入している遺伝子組み換えでないダイズの生産量が減少する見込みであるという報告がある。また、従来のトウモロコシも燃料用にされるため、家畜肥料用や食糧用の生産高が落ち込み、畜産業への影響が心配されている。また、トウモロコシで作るトルティージャを主食とするメキシコでは価格の高騰が起き、貧困層にとっては死活問題になっている。余談であるが、バイオエネルギーが食料に与える影響は他にも出ている。バイオエタノール以外に注目度の高いバイオディーゼルの増産の影響で、植物油が高騰し、日本でも大手メーカーが先日マヨネーズの値上げを発表した。バイオディーゼルは植物油を化学処理して作る燃料で、ディーゼルオイルに混入して使用されている。EUではバイオエタノールよりも普及しているが、やはり原料が食料であることが今後問題になるであろう。

エネルギー消費が高い国は、アメリカ、日本、ヨーロッパなどの先進国、中国・インドなどの急速な経済発展を行っている国々である。このままでは、経済的に強者にある国々が必要とするエネルギーの生産のために、経済的に弱者の国々の食料（糧）を搾取する構図が生まれる。そして、エネルギー消費国自身も食料（糧）難になることも考えられる。

#### 4. 利用可能なバイオマス資源

こういった状況を考えると、原料とするバイオマス資源を考え直さなければならないのは、明らかである。つまり、食料（糧）にならないバイオマスを選ぶ必要がある。

そもそも、バイオマスという言葉は、バイオ（生物）マス（量）という単語を並べたもので、生物量を意味し、生態学用語として1930年代に海中プランクトン量に対して使われたのが最初である。その後、生物量増加の要因は太陽のエネルギーを使った光合成にあるという観念から、生物資源という意味を持つようになった。平成12年に閣議決定されたバイオマス・ニッポン総合戦略では、「再生可能な生物由来の有機性資源。ただし化石資源は除く」と定義されている。したがって、バイオマス資源の範囲はとても広く、生物体のみならず、生物体由来の廃棄物まで含まれるようになった。その分類方法も様々であるが、一例を図1に示す。

エタノール生産に適すのはどのようなバイオマス資源であろうか。

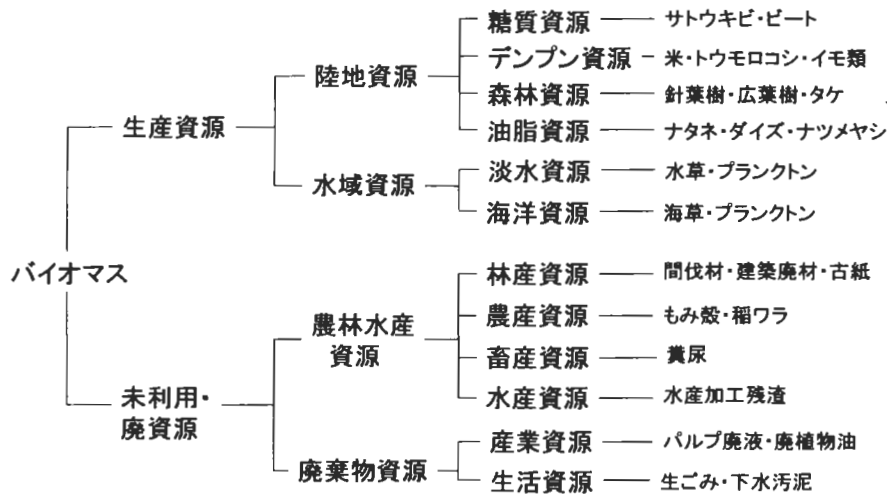
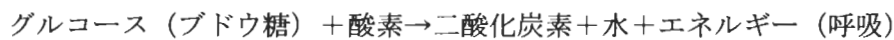
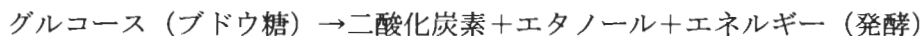


図1 バイオマス資源の分類 (坂志郎編 2002 を改変)

先に述べたようにバイオエタノール生産は醸造技術によるため、酵母の生命活動に依存している。通常、生物は好气的条件でグルコースと酸素を用いて生命活動に必要なエネルギーを生産する。



したがって、多くの生物は酸素がないとその生命を維持できない。しかし、酸素のない嫌气的条件下でも酵母はエネルギーの生産が可能である。それが、エタノールを生成する物質変換である。



つまり、酵母のエタノール生産にはグルコースが必要で、その由来は問わない。したがって、グルコースの含有量が高いバイオマス資源がバイオエタノール生産原料の候補として挙げられる。

グルコースを単量体とした多糖類はグルカンと呼ばれ、その代表的なものがデンプンの主成分であるアミロースとアミロペクチンである。そして、デンプン以上に地球上に多く存在しているグルカンが、セルロース (植物繊維) である。セルロースが豊富なバイオマスはセルロース系バイオマスと言われ、図1の森林資源や未利用・廃資源の農林産資源がこれに当たる。これらのセルロース系バイオマスが次のバイオエタノール原料の候補として有望視されており、アメリカでも雑草であるスイッチグラス (Mclaughlin,ら 1998) をトウモロコシの次のバイオエタノール原料と位置付けている。

## 5. リグノセルロースを原料としたエタノール発酵

セルロースの多くは植物細胞壁に含まれる。細胞壁はセルロースのほかに、セルロース同様多糖類であり発酵の原料となりうるヘミセルロースとセルロース繊維（セルロースミクロフィブリル）の間を固めているリグニンからなっている。リグノセルロースとは、リグニンとセルロースという2種類の化合物の名に由来していて、一般には植物体を示している。したがって、セルロース系バイオマスはセルロース含量の高い、繊維としての綿やパルプ、古紙などとリグノセルロースを含む。

細胞壁の成分比率、特にリグニンの比率は植物によって大きく変わる。代表的なリグノセルロースは樹木である。樹木の成長には「木化」という過程がある。これは、硬い樹木の幹が形成される過程で、英語で「リグニフィケーション (lignification)」という。つまり木化とはリグニンが蓄積される状態を指す。リグニンは細胞壁間の接着剤となり、セルロースの詰まった細胞壁は分厚くなる。つまり、木化植物はセルロース繊維を多く含むが、リグニン含量も高くなる。そこでリグノセルロースを2つに分け、木化植物をハードバイオマス、それ以外をソフトバイオマスと細分している。一般にハードバイオマスの木材の場合、広葉樹の方が針葉樹に比べてリグニン含量がやや低いのが、大体40~50%のセルロース、20~30%のヘミセルロース、20~30%のリグニンからなっている。

リグニンは、バイオエタノール生産には不要な成分である。図2にサトウキビなどの糖蜜、トウモロコシなどのデンプン、およびリグノセルロースを用いた場合のバイオエタノール生産工程を示す。リグノセルロース中のセルロースの加水分解反応(糖化反応)については酸や加圧熱水による加水分解法とセルロース分解酵素であるセルラーゼを用いる酵素法が知られている。それぞれの特徴は以下の通りである。

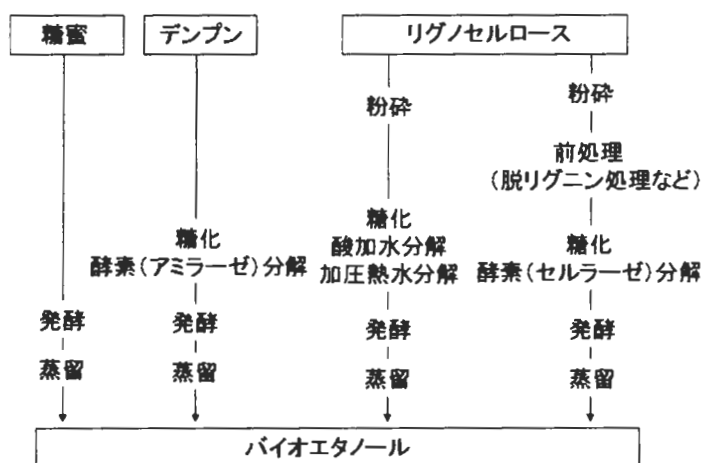


図2 各バイオマスからのバイオエタノール生産工程

前者は加水分解効率(糖化率)に優れ、反応時間は数分から数十分と短く、リグニンを取り除く必要がない。酸加水分解の場合大量に発生する酸廃液の問題が、加圧熱水分解では反応温度や圧力が高いために設備が必要であることや、反応の制御が難しいなどの問題がある。一方、酵素法の場合は反応時間が数十時間と長く糖化率も低い。さらに酵素とセルロースの接触が重要であることから、リグノセルロースの粉碎のみならず、リグニンの除去のための前処理が必要である。しかし、反応温度が50℃程度であり、生成物質はグルコース以下に分解することはなく、酸廃液は発生しない。しかもさらに反応温度を下げて40℃ぐらいにすると、糖化と同時に発酵を行う平衡複発酵方式(SSF方式)が採用でき、蒸留前のアルコール濃度を高くでき、蒸留が容易になる。

現在、前処理、糖化、発酵、蒸留のそれぞれの過程でエタノール生産の実用化を目指した研究がなされている。例えば、糖化過程では、新規の高効率セルラーゼを検索したり、発酵過程では酵母や *Zymomonas mobilis* 菌が本来利用できなかった糖を利用できるように改変したり、(Senthilkumar ら 2005) や酵母自身の表面にセルラーゼを生産するにアミン酵母を創造する (Fujita ら 2004) など様々な方向の研究がなされている。次に前処理過程について説明する。

## 6. リグノセルロースの脱リグニン処理

リグニンとは、基本骨格としてフェニルプロパン構造を持つ3種の化合物が高分子化したものである。これらの基本骨格は、メトキシル基が一つフェニル基の水素と置換しているものはグアイアシル骨格 (G 核)、2つ置換している場合はシリングル骨格 (S 核)、全

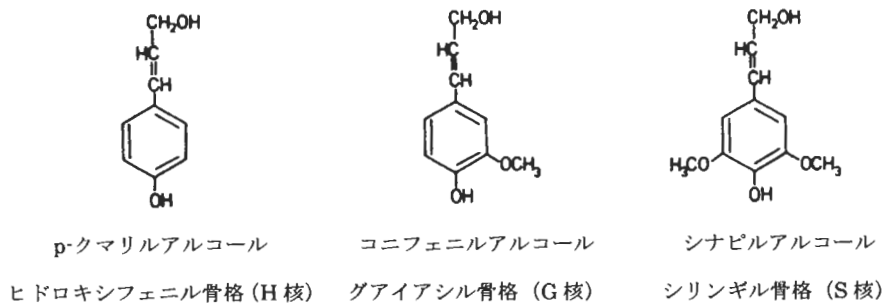


図3 リグニンの前駆物質(基本骨格)

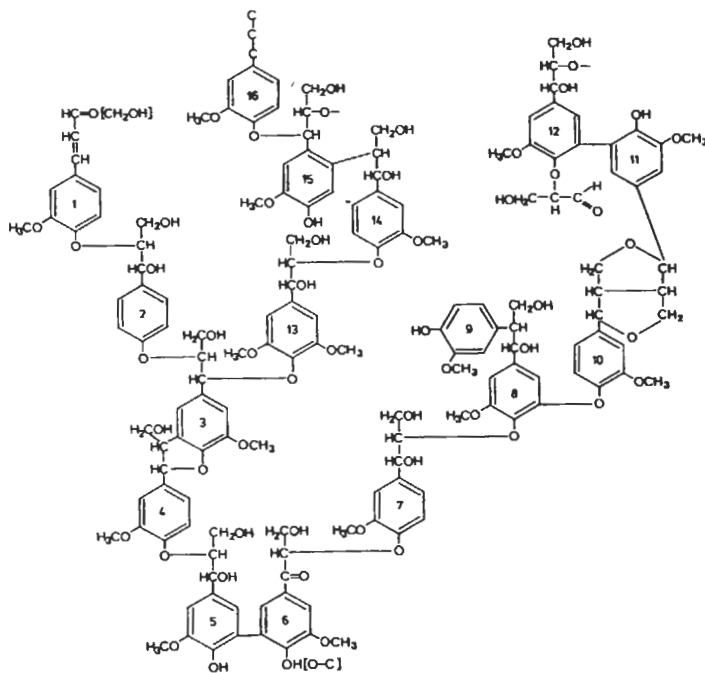


図4 針葉樹リグニンの推定構造  
(Adler 1977 より抜粋)

く置換されていない場合はヒドロキシフェニル骨格 (H核) と呼ばれている (図3)。

これらの含有比率は樹木の種類によって異なり、針葉樹はG核が、広葉樹はS核が多く含まれており、草本植物になるタケなどにのみH核も含まれている。リグニンはリグニンパーオキシダーゼという酵素によってラジカル重合する。ラジカル重合とは水素の引抜きによって生じるラジカルが分子内で様々な場所に移動して連鎖反応を起こし、ラジカル間で重合する反応であ

る。その結果、リグニンはアトランダムな三次元の網目構造を持つ高分子となる（図 4）と考えられている。これが、接着剤としてのリグニンの最大の特徴であり、分解されにくい性質を生み出すと同時にセルロースの単離には障害となっている。脱リグニン反応はセルロースを壊さずに、リグニンのみを効率よく除去する方法が要求される。

リグニンの除去について最も古くから研究が進んでいるのが、製紙業界である。現在でも製紙原料のパルプはそのほとんどは針葉樹から生産している。パルプ化の工程は脱リグニン反応そのものである。現在はクラフト法という苛性ソーダと硫化ナトリウムを加え煮沸する方法でパルプ化を行っている。この方法は、紙の力学特性が弱くなることから、セルロースの重合度の低下を避けたいパルプ化には有効であるが、苛性ソーダの処理などの問題点がある。

自然界でのリグニンの分解は主に木材腐朽菌が行っている。リグニンの分解に関わる酵素もパーオキシダーゼが関わっており、過酸化水素を利用したラジカル反応で分解を進める。これらの反応はリグニンを酸化させることで分解を進めている。これらの腐朽菌を用いたリグニンの分解に関する研究報告は多い。なかでも菌糸を内部に深く侵入させることなくリグニンのみを選択的に分解できる白色腐朽菌 *Ceriporiopsis subvermispota* が注目されている（Ito ら 2003）。ただ、腐朽菌はその分解速度が極めて遅いことが実用化を困難にしている。

化学的な手法として、酸化剤による脱リグニンがある。

酸化剤として知られているオゾンで木材を処理したところ、脱リグニン反応が進行することが報告されている（Yoshizawa ら 1996）。しかし、気相での反応では反応効率が低く、また高濃度のオゾンは人体に有害であることから、リグノセルロースの脱リグニン反応には適さない。

酸化剤として広く知られているのが、過酸化水素である。特に、アルカリ条件化での過酸化水素はヒドロキシラジカルを生成することから、強力な酸化剤として知られている。リグニンもヒドロキシラジカルによって容易に分解される。しかし、ヒドロキシラジカルはリグニンとセルロースの両方を分解する（Gay ら 2002・Gierer ら 1996）ため、この方法をリグノセルロースの脱リグニン反応に適用しにくい。リグニンにのみ酸化力を発揮することができれば、セルロースにダメージを与えない脱リグニン反応方法が確立できる。

以下に最近行った過酸化水素を用いた酸化的脱リグニン反応を紹介する。

## 8. 過酸化水素—触媒による脱リグニン処理

脱リグニン反応のヒントを、パルプ製造ではなくパルプ漂白に求めた。パルプはクラフトパルプ法で木材のチップから大体のリグニンを取り除いて解繊を行い生産されている。この段階ではリグニンの除去は十分ではなく、実際のパルプ表面にはリグニンやリグニン由来のベンゼン骨格を持つ着色物質が付着する。そのため、漂白というさらにリグニンの分解を進める過程を経なくては、白色のパルプを得ることができない。これまで、漂白過程では塩素系の試薬が盛んに用いられたきた。しかし、塩素の環境に与える影響が問題になったため、非塩素系の漂白方法が開発、導入されている。その中に、過酸化水素—触媒反応がある。これは、パルプ量の 10 万分の 1 の質量という希薄な過酸化水素溶液に触媒となる金属モリブデン (Mo) やタングステン (W) を添加する方法である (Kubelka ら 1992)。

パルプに適用可能であることは、セルロースへの影響が少なく、選択的なリグニンの分解が期待できた。

過酸化水素一触媒反応とはどのようなものであろうか。モリブデンおよびタングステンと同じ族（VIIA 族）に属する元素でいずれも様々な酸化数を取ることが可能である。この 2 つの元素はポリ酸を形成する。ポリ酸は酸素酸イオン（陰イオン）で、化学式は  $M_xO_y^n$ （M には IVA～VIIA 族の遷移金属が入る）である。つまり、核となる金属イオンに酸化物イオンが複数配位してできる四面体、八面体構造を基本単位として、これらの基本単位が頂点などを共有して積み木のように多数縮合してできた多核錯体である(図 5)。ポリ酸は、

一種の金属原子と酸素原子のみから構成されるイソポリ酸と、ほかの金属が少量混じってできるヘテロポリ酸が存在する。ポリ酸は遷移金属イオンと過酸化水素を混合し、溶液を酸性にするだけで容易に生成する。その混合溶液に他の金属元素を加えると、それを取り込んでヘテロポリ酸となる。ポリ酸の生成には、pH が重要な因子となる。モリブデンを用いた研究から溶液の pH によって配位する酸素原子の数が増え、得られるポリ酸の形態が変化することが分かっている(Taube ら 2002)。いずれにしても、過酸化水素一触媒反

応は酸性条件化での反応であり、アルカリ条件化で発生するヒドロキシラジカルはこの反応では生じない。パルプの漂白はポリ酸によるリグニンの酸化反応によるもので、クラフトパルプにヘテロポリ酸を触媒として添加することで、リグニンが酸化され分解することが報告されている (Gamelas ら 2005)。

パルプ漂白では非常に希薄な過酸化水素水を用いていた。しかし、スギ木粉に対して 1% 以下の希薄な過酸化水素水ではほとんど変化が見られなかった。木粉中の細胞壁に対して、効果を得るには高濃度の過酸化水素が必要であると推測された。そこで、試薬として市販されている 30% 過酸化水素水溶液を用いて、反応温度 90℃、反応時間 2.5 時間、触媒として 1% のタンズグテン酸二ナトリウム・二水和物を添加して反応させた。その結果を図 6 に示す。クラフソンリグニンとは、リグニンの一般的な測定方法で、硫酸加水分解後に不溶性の残渣になるものを示している。全糖量とは、セルロース・ヘミセルロース全量を示し、エタノール生産の原料になる。その他とは、酸には溶けているが、糖として測定されなかったものを示す。過酸化水素のみを木粉に加えた場合 ( $H_2O_2$ ) でも固体として回収される前処理済木粉の重量が減少し、ヘミセルロースやセルロースの一部が分解されていた。しかし、触媒を添加すると全糖量はほとんど変わらないにもかかわらず、クラフソンリグニンの含量が低下していた。これは、過酸化水素一触媒反応により、リグニンが選択

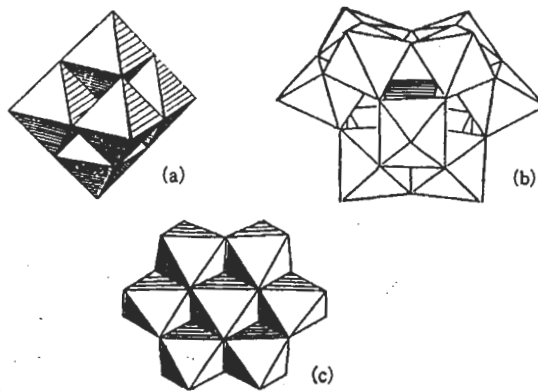


図 5 ポリ酸の構造の一例  
(a)  $[W_6O_{19}]^{2-}$ , (b)  $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ , (c)  $[CoMo_6O_{24}]^{9-}$   
a はイソポリ酸、b, c はヘテロポリ酸

的に分解されたことを示している。また、反応前後の pH を測定したところ、反応前は pH5.0 付近であったものが、反応後は pH2.0 以下と強酸性になっていた。したがって、この反応系ではポリ酸が形成されていることが推測できた。モリブデン酸塩を加えた場合も同様の結果が得られた。金属触媒の種類による脱リグニン効率を比較したが、触媒の

モル濃度を等しくして反応を行うと、モリブデン酸を用いた方が高くなる傾向が見られた。反応後の溶液には過酸化水素が反応開始時の 60% 以上残存していた。このことも、リグニンの分解が過酸化水素自身の働きではなく、過酸化水素は主にポリ酸の形成に関わってことが想像される。次に、低濃度で過酸化水素の脱リグニン反応を試みた。すると、初期の過酸化水素濃度が 15% 以下になると、脱リグニン効率が著しく低下することが分かった。一方、残存する糖質の質量は 15% 過酸化水素反応のほうが 30% 過酸化水素反応の場合の質量よりも多かった。したがって、脱リグニン反応を促進するには高い過酸化水素濃度が望ましいが、脱リグニン反応の進行には、糖質の分解を伴うことが明らかになった。金属触媒濃度については、濃度が高くなるほど脱リグニン効率が高くなった。この脱リグニン反応における反応温度の脱リグニン効率に与える影響は大きく、反応温度が 80℃ 以上で脱リグニン効率が著しく上昇することが分かった (図 7)。

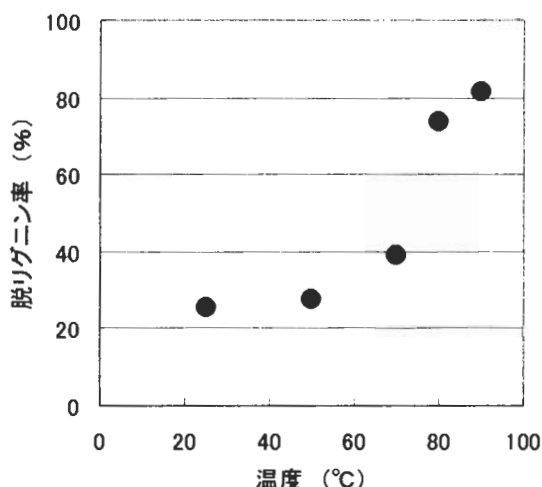


図 7 過酸化水素—触媒反応における温度の影響

再利用して脱リグニン反応を行った。その結果、10~15% 程度にまで過酸化水素濃度が低下するまでは、そのまま次の反応に繰り返し用いても脱リグニン効果が維持された。このことから、反応液には、金属触媒が含まれていると考えられる。

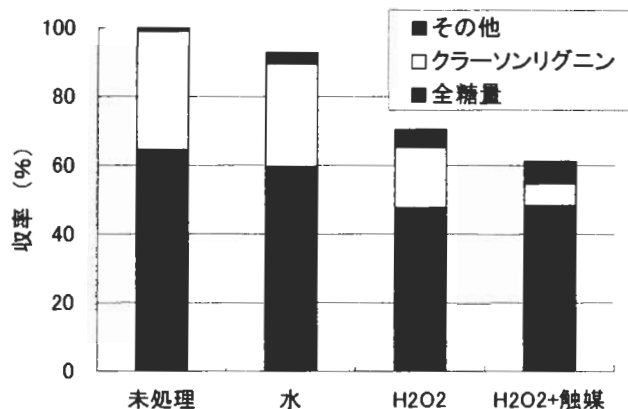


図 6 脱リグニン反応におけるタングステン酸の効果

これまでの実験結果から、スギ木粉の場合、過酸化水素濃度は 20~30%、金属触媒 (タングステン酸二ナトリウム・二水和物) の濃度は 1%、反応温度 90℃、反応時間 2.5 時間程度であればもっとも脱リグニン反応効率がよいということがわかった。

スギ以外の針葉樹種および広葉樹に対して上記の反応条件で脱リグニン処理を行った結果、特に広葉樹の脱リグニン反応がよく進み、もっと穏和な条件でも十分な脱リグニンが起きると考えられた。

次に反応後の反応溶液を回収し、



また、過酸化水素—触媒反応で得られた脱リグニン木粉を用いてSSFを実行した頃、エタノールは確かに発生した。したがって、この方法で得たセルロースはバイオエタノール生産原料として有効であることがわかった。

現在使用している30%という過酸化水素の濃度は実用を考えるとかなり高いものである。実用化を考え上ではもう少し、低濃度の過酸化水素を用いて反応を行いたいと考えている。そのためには、木粉での脱リグニン反応のプロセスを明らかにし、過酸化水素の役割を見極めることが必要であると考えている。今後は、過酸化水素自身が木材組織に与える影響とポリ酸の働きの両方の面から、脱リグニンの機構を探っていく予定である。

## 9. おわりに

現在、バイオマス資源からのエネルギー生産が注目され、かつ急がれているのは、京都議定書で示された二酸化炭素削減に寄与することが大きな理由の一である。しかし、実際はそれ以上にバイオマスを原料とするエネルギー生産は大きな意味を持つ。それは、いずれ枯渇する石油に代わるエネルギー源が必要なことである。限りある化石燃料を使い続けてきた教訓もふまえ、今後は循環型社会システムを構築する必要がある。その点で、二酸化炭素と太陽エネルギーで新しいバイオマスが生産されることに着目し、バイオマス資源を化石燃料の代替資源として捕らえるようとする現在の方向は正しい。

現在は、デンプンや糖蜜からのエタノール生産でない価格競争で石油に勝てないという現状からデンプン先行型になっている。しかし、石油の枯渇とすでにおきつつある食糧問題を考えると、リグノセルロースからのエタノール生産が必要である。さらに、エネルギー資源の運搬に多大なエネルギーを費やすことを考えると、エネルギー資源を自給できるシステムを作る必要性がわかる。気候に恵まれた日本は森林資源が豊かであった。森林資源を活用する方向が見えてくれば、現在衰退を続けている日本の林業を復活させることにもつながるかもしれない。休耕地に目を向ければそこに生えている雑草も利用できる。それより、遊ばしておく土地があれば、何らかのセルロース系のバイオマス（植物）を生育させればよい。日本中で問題視されている放置された竹林などは、タケは生長が早いというえにセルロースを大量に含むバイオマス資源として考えれば、魅力的な竹林にみえてくる。

リグノセルロースからのエタノール生産は理論的にはもちろん技術的にも不可能なことではない。現実に森林資源の豊富な北欧では実用プラントが稼働している。今後は、それぞれの土地に適応したバイオマスの安定確保をめざしながら、低コスト、高効率、廃棄物ゼロの過程を模索していかなければならない。目先のコストにだけ注目せずに長い目でより人類に利益になる方法を探りたいものである。

## 参考文献

- Alder, E. (1977) *Wood Sci. Technol.* 11, 169-218  
Fujita, Y. *et al.* (2004) *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 1207-1212  
Gamelas, J. A. F. *et al.* (2005) *Appl. Catal. A Gen.* 295, 134-141  
Gierer, J. *et al.* (1996) *Holzforschung* 50, 353-359  
Guay, D. F. *et al.* (2002) *J. Pulp Paper Sci.* 28, 217-221  
Ito, H. *et al.* (2003) *J. Biotechnol.* 103, 278-280

- Kubelka, V. *et al.* (1992) *J. Pulp Paper Sci.* 18, 108-114
- Mclaughlin, S. *et al.* (1998) *Biomass and Bioenergy*, 14, 317-324.
- Senthilkumar, V. and Gunasekaran, P. (2005) *J. Sci. Ind. Res.* 64, 845-853
- Taube, F. *et al.* (2002) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1002-1008
- Yoshizawa, N. *et al.* (1996) *Holzforschung*, 50, 31-36
- 坂 志郎 (2002) バイオマス・エネルギー・環境 (坂編) p61 アイピーシー出版
- 中野準三 (1983) 木材の化学 (中野編) p15 ユニ出版