

# ヨシ群落を利用した湖沼の水質改善とヨシ等の有効利用技術（バイオマスエタノール等）に関する研究（第1報）

南部浩孝・加藤賢二\*1・石田敏一

Research on Water Quality Improvement of Lakes Using *Phragmites australis* and *Phragmites australis*'s Effective Technology Developed (1)

Hiroataka Nanbu, Kenji Kato, Toshikazu Ishida

水生植物による栄養塩類吸収後の系外除去を促進するため、ヨシ・ヒシの有効利用技術の可能性を検討した。ヨシ・ヒシに含まれるセルロースからグルコースへの化学的加水分解について、セルロース（ろ紙、粉末体、脱脂綿）での予備試験を踏まえて検討を行ったところ、硫酸、塩酸処理によりグルコースの生成を確認した。

## 1. はじめに

湖沼の水質浄化や生物多様性保全の観点から、ヨシ群落の保全・再生の取組みが重要であり、本県でも水生植物を植栽した浮礁の設置や渚護岸の整備に取り組んでいる。

ヨシなど水生植物による水質浄化の十分な効果を得るためには、富栄養化の原因物質である窒素・リンを吸収して成長した植物体を系外除去（刈り取り）する必要があるが、刈り取り後の利用として、梅林の肥料に一部利用されているほかは有効な利用方法がない。

このため、ヨシや三方湖に大量繁茂したヒシ（図1）をバイオマス資源としてとらえ、最終段階のエタノール製造技術まで開発することによって、新たな有効利用の可能性を確保し、湖沼の水質浄化を促進させる。

また、ヨシやヒシ植物を原料とする研究は、他の植物を使ったバイオマスエタノール技術への応用<sup>1)</sup>が可能であり、将来的な地球温暖化対策に繋がる。

そこで、ヨシ・ヒシの成分であるセルロースを、エタノールの前段階であるグルコースへの分解において、(1)グルコースの定性分析法の検討、(2)強酸・強塩基・固体酸・水単独（200, 220℃）による化学的加水分解法の検討を行った。

その結果、セルロースからグルコースへの分解において、いくつかの知見が得られたので、その結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料（粉末体ヨシ・ヒシ）

2008年6月に北潟湖の塩尻橋周辺で採取したヨシ（*Phragmites australis*）と2007年7月に三方湖東部周辺で採取したヒシ（*Trapa japonica*）を乾熱機で60℃、12hの条件で乾燥させた。乾燥させた植物体をミキサーで粉砕し、粉末体ヨシとヒシを得た。

### 2.2 グルコースの定性分析

グルコースの定性分析法として、酵素の二段階反応を用いた GOD-POD 法を利用して、生成する赤色キノン色素量をスタンダードとの比色により確認する測定法（これ以降、比色法とする）と血糖値自己検査測定器を用いた測定法（これ以降、電極法とする）（図2）を検討した。

比色法のグルコース分析キットとして、Glucose Assay Kit (BioVision 社、図3) とグルコース CII-テストワコー（和光）を用いた。また電極法のグルコース分析キットとして、グルテストエース R（三和化学、図4）を使用した。

### 2.3 グルコース定性分析法における pH と塩の妨害

化学的加水分解法では、多量の酸・塩基の混入が予測されるため、pH と中和したときに生成する塩の影響によるグルコース測定の妨害を検討した。

1000mg/l のグルコース溶液に対し、塩酸、水酸化ナトリウム、また塩化ナトリウムを添加し、pH と塩濃度を変化させたときの、グルコース測定値の変化を調べた。



図1 三方五湖のヨシ(湖岸)・ヒシ(湖面)の繁茂

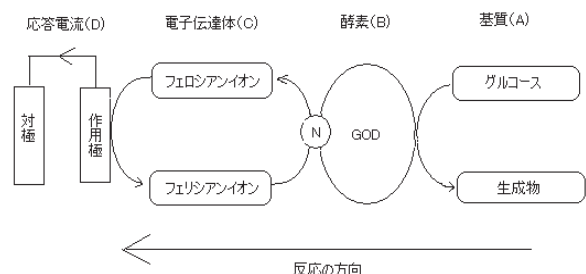


図2 血糖値自己検査測定器によるグルコース測定原理

\*1) 元福井県衛生環境研究センター

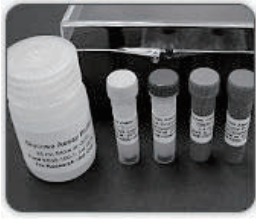


図3 Glucose Assay Kit [比色法] (BioVision 社)



図4 グルテストエース R [電極法] (三和化学)

2.4 セルロース(粉末体、脱脂綿、ろ紙)の化学的加水分解の予備試験

セルロースの化学的加水分解の分解条件については、若狭湾エネルギー研究センターのバイオマスエネルギー技術開発研究報告書<sup>2)</sup>を参考にした。

セルロース(ろ紙、粉末体、脱脂綿)を、それぞれ2g ずつ秤量した。そこに、塩酸、硫酸、水酸化ナトリウム、アンモニア水を0.01N, 0.1N, 1.0N, 10Nの濃度で、100ml 1添加した。その後、オートクレーブで120℃、30minの条件で加熱し、遠心分離3000rpm、20minの条件で浮遊物を沈殿させ、上澄みを0.8μmのフィルターでろ過し、グルコース定性分析を行った。

2.5 粉末体ヨシ・ヒシの化学的加水分解

2.4と同様、2.1で調整した粉末体ヨシ・ヒシを秤量後、酸と塩基をそれぞれ添加した。ただし、粉末体の量を考慮して、2g/100mlではなく、1g/50mlで行った。その後の実験操作は、2.4と同様なので省略する。

2.6 固体酸と高温条件下における水単独での粉末体ヨシ・ヒシの加水分解

液体の酸・塩基を用いて加水分解を行った場合、中和・脱塩などの後処理が必要となる。そこで固体酸を用いて、固体表面上で加水分解を触媒し、濾別すれば、系内に酸・塩基が混入せず、厄介な中和・脱塩などの後処理を工程から省く<sup>3)</sup>ことができる。

また、高温条件下(200℃、220℃)における水単独の加水分解においても同様に、酸・塩基の除去を工程から省略できると考えられる。

固体酸としては、硫酸ジルコニア(ペレット)とナフィオンNR-50(シグマアルドリッチ)(図5)を用いた。

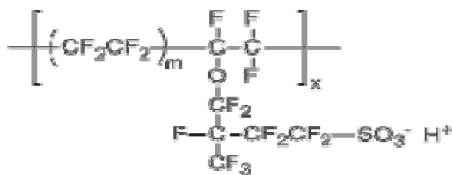


図5 ナフィオンの構造式

固体酸を用いた分解では、粉末体ヨシ・ヒシを1g 秤量後、硫酸ジルコニア、ナフィオンをそれぞれ5g 添加し、水50mlを加えた。その後の実験操作は、2.4と同様なので省略する。

水単独の分解では、マイルストーンゼネラル社のMLS-1200 MEGA MICROWAVE LABORATORY SYSTEMを使用した。装置の制限により、ヨシ・ヒシ粉末体0.2gに水10mlを添加した。分解条件については表1、2で示す。

表1 分解条件 A (200℃)

| Step | Time     | Power(W) | T2(℃) |
|------|----------|----------|-------|
| 1    | 00:05:00 | 250      | 110   |
| 2    | 00:10:00 | 400      | 110   |
| 3    | 00:05:00 | 250      | 110   |

表2 分解条件 B (220℃)

| Step | Time     | Power(W) | T2(℃) |
|------|----------|----------|-------|
| 1    | 00:05:00 | 250      | 110   |
| 2    | 00:10:00 | 400      | 110   |
| 3    | 00:05:00 | 350      | 110   |

3. 結果と考察

3.1 グルコース定性分析におけるpHと塩の妨害

1000mg/lのグルコース溶液に対し、塩化ナトリウム濃度を変化させたときの電極法におけるグルコース測定値の変化を図6に示す。

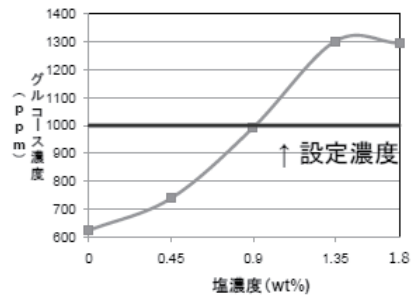


図6 塩化ナトリウム濃度の変化による電極法の測定値

次に、pHを変化させたときの電極法におけるグルコース測定値の変化を図7に示す。ただしpHを変化させる際、1000mg/lグルコース溶液に、0.9wt%の塩化ナトリウムを添加した。

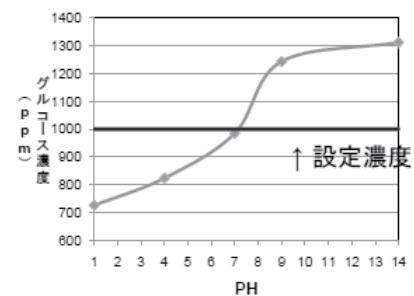


図7 pHの変化による電極法の測定値

また、比色法ではどちらもpHや塩濃度の影響を受けなかった。しかし、Glucose Assay Kit (BioVision社、図3)は、試薬の保存性が悪く、2週間程度しか試薬が持たなかったため、実用には向かなかった。

したがって、電極法でもpH7に中和後に塩濃度を0.9wt%に調整すれば、測定値が添加濃度と一致する。

(今後、電極法による測定では、このように調整した後に測定を行った)

また、比色法においてはpHや塩濃度の影響を考慮する必要がないことがわかった。

### 3.2 セルロース（粉末体、脱脂綿、ろ紙）の化学的加水分解の予備試験

セルロース（ろ紙）の分解結果を図8と表3で示す。

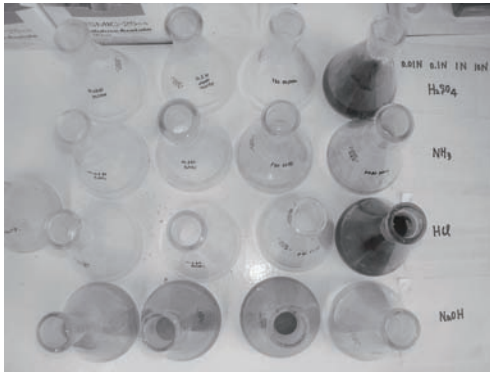


図8 セルロース（ろ紙）の分解結果  
左から、0.01N, 0.1N, 1.0N, 10N

上から、硫酸、アンモニア水、塩酸、水酸化ナトリウム

表3 セルロース（ろ紙）加水分解による  
グルコース濃度【比色法】

| 酸・塩基濃度 (N)                           | 0.01     | 0.1      | 1        | 10       |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| 硫酸 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | ND       | ND       | 1000mg/l | ND (炭化)  |
| アンモニア水 (NH <sub>4</sub> OH)          | ND       | ND       | ND (黄色化) | ND (黄色化) |
| 塩酸 (HCl)                             | ND       | 微量       | 1000mg/l | ND (炭化)  |
| 水酸化ナトリウム (NaOH)                      | ND (黄色化) | ND (黄色化) | ND (黄色化) | ND (黄色化) |

したがって、グルコースが検出されたのは硫酸と塩酸のみで、塩基では全く検出されなかった。また、グルコースが検出されたときの酸・塩基濃度は 0.1~1.0N で、10N ではろ紙の炭化が見られた。

この結果を踏まえ、セルロース（粉末体、脱脂綿）の分解を行った結果を表4に示す。

表4 セルロース（粉末体、脱脂綿）  
加水分解によるグルコース濃度【比色法】

| 酸・塩基濃度(N)                          | 0.01 | 0.1 | 1.0      |
|------------------------------------|------|-----|----------|
| 粉末体、HCl                            | ND   | ND  | 1500mg/l |
| 粉末体、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | ND   | ND  | 1000mg/l |
| 脱脂綿、HCl                            | ND   | 微量  | 1000mg/l |
| 脱脂綿、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | ND   | 微量  | 1000mg/l |

セルロースによる分解予備試験を行った結果、粉末体、脱脂綿、ろ紙のいずれも 1.0N でほぼ同程度のグルコースを検出した。また、粉末体の塩酸分解では他系に比べ、検出量が多かった。これは、形状が粉末であったため、酸触媒との接触面積が大きかったからと考えられる。

### 3.3 粉末体ヨシ・ヒシの化学的加水分解

3.2の予備試験の結果を踏まえ、粉末体ヨシ・ヒシを分解した結果を表5と図9に示す。

表5 粉末体ヨシ・ヒシ加水分解 によるグルコース濃度  
(ヨシ・ヒシともに同結果)【比色法】

| 規定度 (N)                              | 0.1 | 0.25     | 0.5      | 0.75     | 1        |
|--------------------------------------|-----|----------|----------|----------|----------|
| 硫酸 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | ND  | 1200mg/l | 1200mg/l | 1200mg/l | 1200mg/l |
| 塩酸 (HCl)                             | ND  | 1200mg/l | 1200mg/l | 1200mg/l | 1200mg/l |

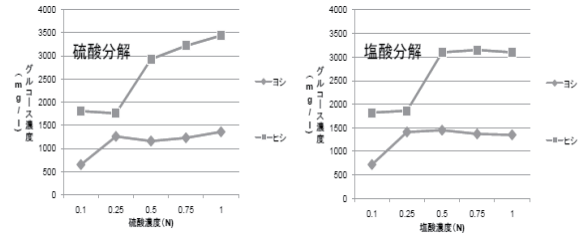


図9 粉末体ヨシ・ヒシ加水分解による  
グルコース濃度【電極法】

粉末体ヨシの酸加水分解では、硫酸・塩酸分解ともに 0.25N~1.0N において、電極法と比色法の両方で 1200mg/l のグルコースを検出した。

粉末体ヒシにおいては、比色法と電極法の測定値が一致せず、比色法より電極法で高いグルコースを検出した。これは電極法では、グルコースだけでなく、ヘミセルロース由来のグルコース類似糖または、糖の過分解物を同時に測定してしまったためと考えられる。

### 3.4 固体酸触媒と高温条件下における水単独での粉末体ヨシ・ヒシの加水分解

高温条件下における分解条件 A, B (表1, 2) の、分解容器内部での温度変化を図10, 11で示す。

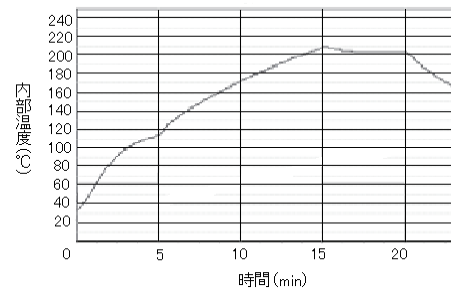


図10 分解条件 A (200°C) における内部温度

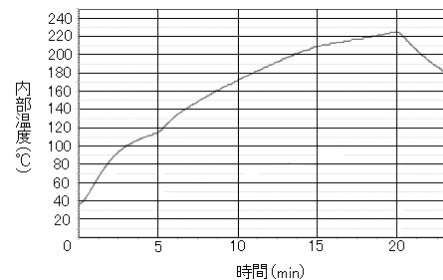


図11 分解条件 B (220°C) における内部温度

固体酸を用いた加水分解と高温条件下 (200°C、220°C) における水単独の加水分解でのグルコース生成は微量であった。

固体酸では液体の酸に比べて、接触面積が少なかったため、グルコース生成量が少なかったと考えられる。また高温条件下 (200°C、220°C) では微量ながらも、粉末体ヨシ・ヒシを分解できることが示唆された。

#### 4. まとめ

粉末体ヨシ・ヒシの化学的加水分解において、硫酸、塩酸ともに 0.25N 以上で、セルロースからグルコースへの分解を確認した。また、グルコース生成量は劣るものの、固体酸を用いた分解や高温条件下 (200°C、220°C) における水単独での分解で、粉末体ヨシ・ヒシからのグルコース生成を確認することができた。

ただし、収率は乾燥重量に対して、6~8%程度となっており、今後更なる検討が必要であると考えられる。

#### 謝辞

本研究にあたり、ご指導いただいた国立環境研究所の板山朋徳研究員、若狭湾エネルギー研究センターの高城啓一主任研究員、田中良和主任研究員、遠藤伸之主査研究員、また石川県保健環境センターの澤田道和総括 GL、橋田哲郎水環境 GL、そして研究にご協力いただいた関係者の方々に深謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 湯川英明他：バイオマスエネルギー利用技術，CMC 出版，東京(2001)
- 2) 若狭湾エネルギー研究センター：バイオマスエネルギー技術開発研究報告書，3，1-36(2005)
- 3) Michikazu Hara: Hydrolysis of cellulose by a solid acid catalyst under optimal reaction conditions. Journal of Physical Chemistry, 112(No. 51), Page 20143-20148, 2008