

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3報)

南部浩孝・片谷千恵子

Research on Improvement of Lake Water Quality utilizing *Phragmites australis*
and Technology for Effective Use of *Phragmites australis* (3)

Hiroataka NANBU, Chieko KATAYA

湖沼の富栄養化対策として、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・ヒシ有効利用技術の可能性を検討した。エタノール発酵の基礎試験を行った結果、40℃、酵母量 2.0g/(100mL)、40℃、24 時間の条件が最適であった。ヨシ・ヒシからのエタノール発酵を検討した結果、ヨシで 96%、ヒシで 97% のエタノール収率を得た。また、三方湖周辺に存在するヨシ帯、ヒシ帯のバイオマス量を算定したところ、およそ 0.6 t のエタノール生産が見込まれた。

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効果を十分に得るためには、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。

このような状況を背景に、本研究は、ヨシや三方湖に大量繁茂したヒシ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ことを目的としている。

著者らは、第2報¹⁾において、硫酸分解によるヨシのグルコース生成の最適条件は 130℃、3.0N、8 時間であり、ヨシに含まれるセルロースからのグルコース生成収率は 48.9% であったこと、さらに同条件下でのヒシの硫酸分解では、ヒシに含まれるセルロースからのグルコース生成収率は 25.6% であることを報告した。今回は、ヨシ・ヒシから得られたグルコースのエタノール発酵について検討し、若干の知見が得られたので報告する。

2. 方法

2. 1 エタノール発酵条件の検討

2. 1. 1 GCを用いたエタノールの分析条件

サンプル 9mL と内標準液 0.02% 2-メチル-1-プロパノール 1mL を 20mL 容バイアル瓶に分取し、直ちに密栓した。55℃ 水浴中で 10 分間加温したのち、ガスシリンジを用いて瓶内の気相の一定量を取り、GC 試料室に注入した。以下に FID-GC の分析条件を示す。

GC 装置: yanaco 社製 G6800

カラム: Rtx-BAC1 (0.32mm i.d. × 30m × 膜厚 1.8μm)

カラム温度: 60℃(1 分) ~ 250℃(5℃/分) ~ 250℃(1 分)

キャリアガス: N₂、50kPa

トランスファーライン温度: 150℃

インジェクター温度: 150℃

ニードル温度: 150℃、注入量: 100μL

2. 1. 2 酵母の最適発酵条件

酵母は Yeast from *Saccharomyces cerevisiae*, Type II (sigma 製)、グルコース標準は D-(+)-GLUCOSE ANHYDROUS (和光製) を用いた。

本酵母の最適発酵条件を検討するため、グルコース標準を用いて、3,000mg/L のグルコース溶液を作成し、その 100mL を用いて、発酵温度を、発酵時間、および酵母量の条件を変えて検討を行った。なお、pH は 4.0~5.0 以外ではほとんど発酵が起きなかったため、すべて pH 4.5 に調製して行った。

2. 2 ヨシ・ヒシからのエタノール発酵

2. 1 で検討したエタノール発酵の最適条件をもとに、ヨシ・ヒシから生成したグルコースを用いてエタノール発酵を検討した。

2010 年 8 月に北潟湖の塩尻橋周辺で採取したヨシと三方湖湖面上で採取したヒシを乾熱機で 60℃、12 時間乾燥した。この乾燥体を Wonder Blender (大阪ケミカル製) で粉碎し、粉末試料を得た。成分分析を行ったところヨシのセルロース含有量は乾燥体で 41.9%、湿潤体で 23.5%、また、ヒシのセルロース含有量は乾燥体で 20.0%、湿潤体で 1.6% であった²⁾。

ヨシ等の植物体に多く含まれるリグニン、酸分解や熱分解によりフルフラールや有機酸等のエタノール発酵阻害物質を生成するため、以下(1)~(3)の前処理方法について検討した。

- (1) 硫酸分解前に過酸化水素前処理を行うことにより、リグニンを除去する。
- (2) 発酵前に pH を 4.5 に調整する際に、一旦 pH 10 まで上げ、30 分おいたのちに pH 4.5 に調整するオーバーレイミング処理を行うことにより、阻害物質を沈殿除去する。ただし、本前処理のみではエタノール発酵が進まなかったため、(1)の前処理と組み合わせで行った。
- (3) 活性炭カラム(グルコース等を通し、阻害物質を吸着するカラム)を通過させることにより、阻害物質を除去する。

2.3 三方湖周辺のヨシ・ヒシのエタノール生成可能量の算定

三方湖周辺に存在するヨシ・ヒシからのエタノール生成量の算定条件は次のとおりとした。

現在、三方五湖には84基のヨシの浮礁(2×2m)が設置されており、1基あたり64株(8×8)のヨシが植栽できるとして算定した。また、三方湖植生護岸ヨシ帯はおおよそ6,515m²であり、1m²あたり52株生育しているとして算定した。なお、1株のヨシ重量は約16gとして算定した。

ヒシ帯は2009年8月の時点で三方湖の約6割を占め、占有面積はおおよそ2.0km²と推定される。これは1m²のヒシの推定個体数を4株とすると、8×10⁶株が生育している。なお、1株のヒシ重量は約20gとして算定した。

3. 結果と考察

3.1 エタノール発酵条件の検討

3.1.1 GCを用いたエタノールの分析条件

エタノール標準溶液によるクロマトグラフと検量線を図1、図2に示す。

このとおり、エタノールは保持時間約2.5分で良好なピークを示し、検量線も良好な直線性を得たため、当分析条件でエタノール分析を行うこととした。

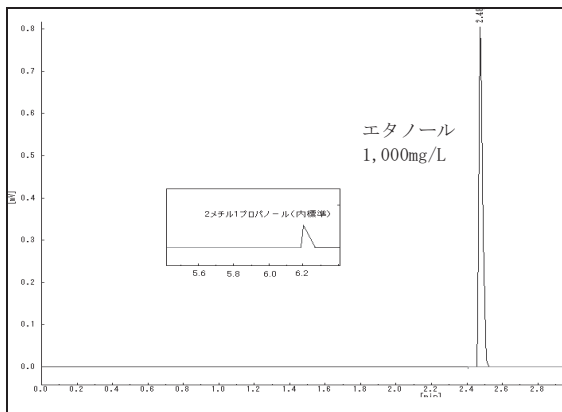


図1 FID-GCによるクロマトグラフ

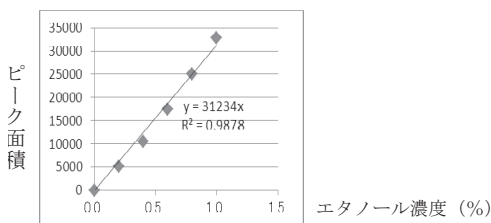


図2 検量線

3.1.2 酵母の最適発酵条件

発酵温度を20、30、40、45℃、発酵時間を8、24、48、72時間、酵母量を0.5、1.0、2.0、3.0gと条件を変えてエタノール発酵を行った結果を示す(図3～図5)。

その結果、発酵温度40℃において、エタノール生成量が最も多くなり(図3)、酵母量2.0g(図4)、発酵時間24時間(図5)、でエタノール発酵が完了することが分かった。

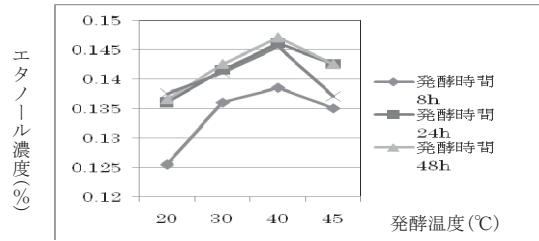


図3 酵母量2.0g/100mLにおける発酵温度の検討

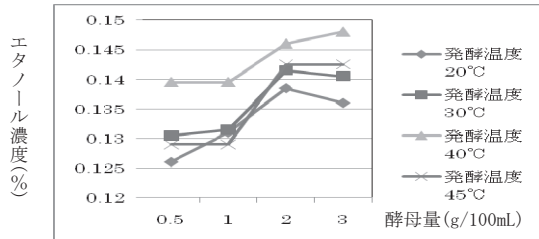


図4 発酵時間24hにおける酵母量の検討

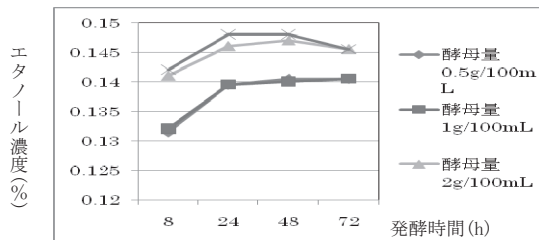


図5 発酵温度40℃における発酵時間の検討

3.2 ヨシ・ヒシからのエタノール発酵

3.2.1 過酸化水素前処理

過酸化水素濃度を2.5、5.0%、分解温度を120、125℃、分解時間を30、60分の条件で前処理を行ったものについて、エタノール発酵を行った(図6～図9)。

その結果、ヨシでは、5.0%過酸化水素濃度、125℃、60分で発酵収率が96%を示した。ヒシについては、前処理なしに発酵収率97%を示したことから前処理が必要ないことがわかった。

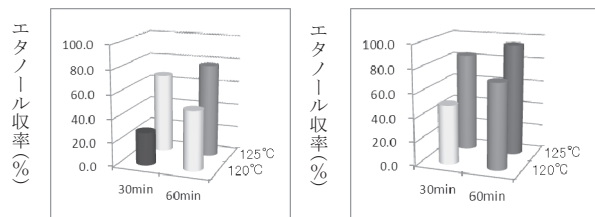


図6 ヨシの2.5%過酸化水素処理(左図)

図7 ヨシの5.0%過酸化水素処理(右図)

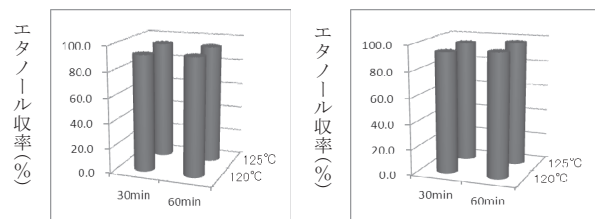


図8 ヒシの2.5%過酸化水素処理(左図)

図9 ヒシの5.0%過酸化水素処理(右図)

3. 2. 2 オーバーレイミング処理

3. 2. 1と同様の条件で過酸化水素前処理した後、エタノール発酵前にオーバーレイミング処理を行い、エタノール発酵を行った(図10、図11)。

その結果、ヨシについて、5.0%過酸化水素濃度、125℃、30分もしくは、5.0%過酸化水素濃度、120℃、60分においても発酵収率が95%以上を示した。

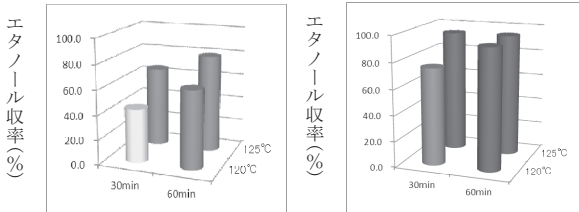


図10 ヨシの2.5%過酸化水素処理
+オーバーレイミング処理(左図)

図11 ヨシの5.0%過酸化水素処理
+オーバーレイミング処理(右図)

3. 2. 3 活性炭カラム処理

活性炭カラム(φ4.0×20 cm)に粒径2~5 mmの活性炭を詰め、ヨシ・ヒシの硫酸分解試料(過酸化水素未処理)を自然落下により通過させた。通過前と通過後のエタノール発酵収率を表1に示す。

表1 活性炭カラムによるエタノール阻害物質の除去

	カラム通過なし	カラム通過後
ヨシ	10%	95%
ヒシ	89%	93%

その結果、活性炭カラムを通過させることで90%以上の収率を示した。ただし、硫酸分解試料を300~400mL程度通すと吸着限界を超えてしまった。これは試料中の炭化生成物も同時に吸着してしまうためと考えられる。

3. 3 三方湖周辺のヨシ・ヒシから生成するエタノール量の算定

三方湖周辺に存在するバイオマス量とエタノール生成量の算定結果を表2に示す。

その結果、ヨシ浮礁84基から約4kg、三方湖植生護岸ヨシ帯から約250kg、三方湖ヒシ帯から約320kgのエタノール生成が可能であると算定された。

表2 三方湖周辺のバイオマス量とエタノール生成量

	バイオマス量(g)	セルロース含率(%)	セルロース含量(g)	セルロースからのグルコース収率(%)	グルコースからのエタノール生成収率(%)*	エタノール生成量(g)
ヨシ浮礁(84基)	86,000	20.0	172,000	48.9	48.0	4,037
三方湖植生護岸ヨシ帯	5,420,000	20.0	1,084,000	48.9	48.0	254,436
三方湖ヒシ帯	160,000,000	1.6	2,560,000	25.6	48.5	317,850

*脱炭酸が起きるため、発酵収率の約50%となる。

4. まとめ

ヨシのエタノール発酵では、5%過酸化水素を用いて、125℃、60分の前処理をすることにより96%のエタノール発酵収率を得た。また、オーバーレイミング処理を施すことで、5.0%過酸化水素濃度、125℃、30分もしくは、5.0%過酸化水素濃度、120℃、60分においても発酵収率が95%以上を示した。ヒシは前処理なくとも、97%の発酵収率であった。

その結果、重量比でヨシ乾燥体から9.8%**、ヒシ乾燥体から2.5%***のエタノールを生成できることがわかった。これは、廃木材における約10%のエタノール生成と同程度であり、三方湖周辺ヨシ帯やヒシ帯からおよそ0.6tのエタノール生産が見込まれることとなる。

なお、本研究は文部科学省「特別電源所在県科学技術振興事業費補助金」により、「湖沼水質浄化研究事業(平成20~22年度)」として実施した。

** (ヨシ乾燥体中のセルロース含有量: 41.9%) × (ヨシのグルコース収率: 48.9%) × (ヨシのエタノール収率: 48.0%)

*** (ヒシ乾燥体中のセルロース含有量: 20.0%) × (ヒシのグルコース収率: 25.6%) × (ヒシのエタノール収率: 48.5%)

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、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) 南部浩孝他: 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2報), 福井県衛生環境研究センター年報, 8, 58~60 (2009)
- 2) 片谷千恵子他: ヨシ・ヒシの成分分析およびヨシを対象としたバイオマス量の算定, 福井県衛生環境研究センター年報, 8, 106~107 (2009)