

平成21年 5月29日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360437
 研究課題名（和文） 亜臨界水処理によるカニ殻からの新規高純度キチン連続生産法の開発
 研究課題名（英文） Development of New Chitin Continuous Producing Method from Crab Shell Using Sub-critical Water Treatment
 研究代表者
 吉田 弘之（YOSHIDA HIROYUKI）
 大阪府立大学・工学研究科・教授
 研究者番号：50081360

研究成果の概要：

亜臨界水処理によるカニ殻からのキチン連続生産法の開発を目的として、バッチ反応器によるキチンおよび各種有用物質の生産における最適条件の探索、生産した各種有用物質の連続分離法の確立、連続亜臨界水処理パイロットプラントによるキチンの連続生産法について検討を行い、キチンを含む有機性廃棄物であるカニ殻から、従来よりも少ないプロセス、短時間処理で、しかも格段に低いコストで、高純度のキチンを生産する全く新しいキチン生産法を確立した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：プロセス工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：廃棄物処理再資源化、有価物回収、ゼロエミッション

1. 研究開始当初の背景

キチンやキトサンは、種々の興味深い機能を有する天然物質として、その需要が高まりつつある。一方、カニ殻やエビ殻などのキチンやキトサンを含む有機性廃棄物が、魚市場や加工場から大量に排出されており、その廃棄物の有効な処理方法が焦眉の課題になっている。そこで、カニ殻やエビ殻などの廃棄物から、キチンやキトサンを生産する方法が検討されてきた。しかし、それらの有機性廃棄物からキチンやキトサンを単離精製するためには、灰分、蛋白質、脂質及び色素等を

除去する処理が必要で、図1に示すように、従来の方法では、その処理に多段階の工程と数日間の日程、多量の試薬や水、更には大量の廃水処理が必要であり、コスト面で大きな負担となっていた。特に日本国内でそれらの処理を行うには多大な費用を要し、中国で生産されたキチンやキトサンに比べて3倍近くのコストがかかるため、キチン又はキトサンを含む廃棄物等の利用がほとんど行なわれなくなってきている。我々のグループでは以前より、亜臨界水処理による有機性廃棄物の資源化の研究に取り組んでおり、魚あらを

亜臨界水処理すると、ピログルタミン酸などの有機酸、シスチンやアラニンなどのアミノ酸、EPA、DHA、パルミチン酸などの脂肪酸が生成することを明らかにしてきた。平成14年度には文部科学省の研究拠点形成費(21世紀COEプログラム)に採択され、拠点リーダーとして、水を反応場に用いる有機資源循環科学・工学の研究拠点作りを推進してきた。本研究はキチンを含む有機性廃棄物であるカニ殻から、従来よりも少ないプロセス、短時間処理で、しかも格段に低いコストで、高純度のキチンを生産する亜臨界水処理を用いた全く新しいキチン生産法について検討したものである。

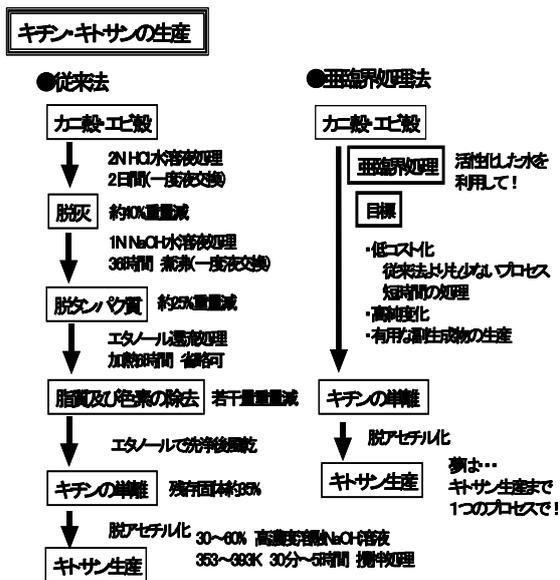


図1 従来法と亜臨界処理法の比較

2. 研究の目的

- (1)キチンを含むカニ殻の亜臨界水処理実験をバッチ反応器で行い、酸濃度、反応時間、反応温度、水相成分の種類の影響等について、生産されるキチンの純度、分子量などを定量し、最適条件を探索する。
- (2)亜臨界水処理によるキチンからのキトサン製造の可能性について検討する。
- (3)亜臨界水処理の過程において、タンパク質の加水分解により生じる有機酸、アミノ酸、また、キチンの分解によって生じる多糖類等を定量し、その有用物質生産法について検討する。
- (4)生産した各種有用物質の連続分離法を確立するとともに、分離プロセスを構築する。
- (5)連続亜臨界水処理パイロットプラントを用いて、キチンの連続生産を行うとともにプロセスの最適化を行い、実プラント設計の基礎研究を行う。

3. 研究の方法

(1)カニ殻の亜臨界水処理による高純度キチンの生産

カニ殻の亜臨界水処理実験を小スケールのバッチ反応器で行う。キチン生成に及ぼす酸の種類、酸濃度、反応時間、反応温度の影響について実験的検討を行うと共に、生産されるキチンの純度、分子量などの定量を行い、最適条件を探索する。

(2)亜臨界水処理を用いたキトサンの製造

亜臨界水処理により生成したキチンから、さらに亜臨界水処理を用いてキトサンを製造するための方法について、実験的に検討し、その可能性について明らかにする。キトサン製造に及ぼす水酸化ナトリウム濃度、反応時間、反応温度の影響について実験的検討を行うと共に、生産されるキトサンの純度、分子量などの定量を行い、最適条件を探索する。

(3)カニ殻の亜臨界水処理による有機酸・アミノ酸・多糖類の生産

亜臨界水処理の過程において、タンパク質の加水分解により生じる有機酸、アミノ酸、キチンの分解により生じるオリゴ糖、グルコサミン、エリトースなどの低分子糖の有用物質生産法について検討する。有機酸、アミノ酸、糖類生成に及ぼす酸濃度、反応時間、反応温度の影響について実験的検討を行うと共に、生産される有機酸、アミノ酸、糖類の定量を行い、最適条件を探索、反応工学的な解析を行う。

(4)水相中の各成分吸着分離の基礎研究と連続式分離プロセスの開発

イオン交換樹脂、我々の研究グループで開発したキトサン樹脂を用いて有機酸、アミノ酸、糖類等、各種有用物質の低コスト吸着連続分離法を確立し、基礎研究を行う。すなわち、バッチ法による有機酸、アミノ酸、糖類等、各種有用物質の吸着平衡特性を検討するとともに、Shallow bed 法を用いた吸着速度の測定と、カラム法分離特性の測定による分離能の検討を行う。さらに、有機酸、アミノ酸、糖類等、各種有用物質の連続分離装置を開発し、実験的検討及び理論解析を行う。

(5)連続式亜臨界水加水分解パイロットプラントのプロセス解析とカニ殻の亜臨界加水分解処理による高純度キチンの生産

連続式亜臨界水処理パイロットプラントの反応器の流動特性等について、プロセス解析を行う。さらに、カニ殻の亜臨界水処理実験を小スケールバッチ実験で得られたデータをもとに連続式パイロットプラントで行い、キチン生成に及ぼす酸濃度、反応時間、反応温度の影響について実験的検討を行う。

4. 研究成果

(1)亜臨界水を用いたキチンおよび有用物質の生産

反応温度 533~593 K、反応時間 1~20 分で

カニ殻を亜臨界水処理したところ、常温、常圧の水では反応が起らないが、亜臨界水処理を行なうことにより、固相残存率はカニ殻初期重量の75% (533 K), 65% (563 K), 53% (599 K) と反応温度とともに減少することが分かった。この条件下では脱タンパクおよび色素の除去は速やかに起こること、亜臨界水により脂質も速やかに抽出されることが分かったが、カニ殻中に含まれる炭酸カルシウムは分解・除去できなかった。

亜臨界水処理によるタンパクの加水分解により水相には酢酸やピログルタミン酸等の各種有機酸、アラニンやアルギニン等のアミノ酸を生成することができた。

亜臨界水処理により除去できなかった炭酸カルシウムは、従来法と同様、塩酸水溶液で除去することが可能である。2N あるいは3Nの塩酸水溶液を用いて2日間常温処理することで市販品と同様な純度約95%のキチンを得ることができた。先に示した従来法では、純度の高いキチンを得るために、脱灰、脱タンパク、脱脂質、脱色素のプロセスでは、約10日もの日数、強酸、強塩基、エタノールといった試薬、洗浄用の大量の水、大量の排水の処理が必要で、大変なコストがかかっていた。一方、ここで提案する2段階の処理方法では、従来法のような大量の試薬、水を必要とせず、数分間の亜臨界水処理と2N塩酸水溶液の2日間の常温処理により、非常に短時間で高純度のキチンのみならず、アミノ酸、有機酸といった有用物質を生産可能であるため、非常に有用な方法である。

(2) 亜臨界酸水溶液を用いたキチンの生産

亜臨界水を用いた2段階のキチン生産法に対して、亜臨界状態にして活性化した酸水溶液を用いて1段階でキチンを生産する方法について考えた。比較的低い反応温度453~493 K、反応時間1~10分、1.74 mol/lの酢酸水溶液でカニ殻を亜臨界処理した場合の固相残存率と反応温度の関係を図2に示した。固

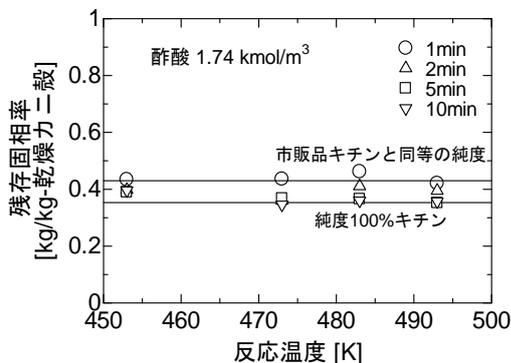


図2 固相残存率と反応温度の関係

相残存率はこの温度範囲では反応温度に依存せず一定であり、反応時間が1分という非常に短い反応時間でタンパク質とともに炭

酸カルシウムはほぼ完全に分解され、純度95%以上のキチンが得られた。この値は従来法によって生産された市販品のキチン(純度90~95%)に等しい。さらに、反応時間が2~10分の場合、固相残存率は従来法で炭酸カルシウムを完全に除去した状態の固相残存率とほぼ等しい値となり、市販品よりもさらに純度の高いほぼ100%のキチンを生産することが可能であることが明らかとなった。図3は493 K、1分の亜臨界酢酸水溶液処理によって得られた残存固相の写真であるが、493K、10分以下でこのような綺麗な白色のキチンが得られた。これ以上の温度、反応時間では、キチンが褐色になり、熱分解の可能性が示された。このキチンの分解生成物はオリゴ糖やグルコサミン、エリトースなどであり、亜臨界処理が低分子キチンや糖類の生産法としても有用であることが分かった。このように、亜臨界状態にして活性化した酢酸水溶液を用いることで、カニ殻における脱灰、脱色、脱タンパクの同時処理を1分程度の短い反応時間で簡単に行なうことができ、従来法と比べて、短い反応時間、少ないプロセスかつ低コストの処理で高純度のキチン生産を行うことができることが分かった。



493 K, 1 min 493 K, 10 min

図3 残存固相の写真

(3) 亜臨界水処理を用いたキトサンの製造

従来法では非常に高濃度の水酸化ナトリウムを用い、長時間の処理で脱アセチル度60~70%のキトサンが得られるが、試薬のキチンを40wt%亜臨界NaOH水溶液で処理することで、493K、4minという短時間の反応で脱アセチル化度ほぼ100%の高純度のキトサンを生産することが分かった。また、反応前のカニ殻由来のキチンの平均分子量は約2,000,000g/mol、試薬のキチンの平均分子量は約4,000,000g/mol程度であったが、473 Kにおける亜臨界水処理にて作製したキトサンはどちらの場合も数分後には数十万g/molの分子量に減少した。これはNaOHを加えることで、溶媒中のOH⁻イオン濃度が高くなり、加水分解力が高まったことによると考えられる。このように温度と反応時間の条件を選択することで分子量が数万のキトサンを得ることも可能であることがわかった。

(4) 水相中の各成分吸着分離の基礎研究と連続式分離プロセスの開発

トリメチルアンモニウム基、第1~3級アミノ基を官能基に持つOH型強塩基性陰イオン交換繊維 IEF-SAは、酢酸、乳酸、ピログルタミン酸に比べて、リン酸に対する吸着選択性が非常に高いため、リン酸や種々の有機酸の混合溶液からリン酸の高効率な分離が可能であることがわかった。

そこで、このイオン交換繊維を布状にしたベルト式連続分離装置を新規に開発した。開発したベルト式連続分離装置は吸着質を吸着剤に吸着させる吸着槽、吸着剤から吸着質を脱着させる脱着槽、吸着剤を洗浄する洗浄槽及び各槽を循環するベルト状にしたイオン交換不織布によって構成されている。本装置はベルト状のイオン交換不織布が駆動装置により各槽を循環しており、固体微粒子などを含む溶液を供給しても、閉塞せずに連続的な分離が可能となる。この装置を用いることで、カラム操作では必要であった前処理を必要とせずに、亜臨界水処理液に含まれるリン酸と有機酸の混合溶液からリン酸を完全分離・回収することに成功した。

(5)連続式亜臨界水加水分解パイロットプラントのプロセス解析とカニ殻の亜臨界加水分解処理による高純度キチンの生産

本研究で用いたパイロットプラント（平成15年度に21COEプログラムにて完成）は図5に示すように加熱部、反応部（反応塔①、②、③）、冷却部より構成されており、最高圧力10MPa・最高温度573K・処理能力4t/dayである。圧力調整は背圧弁のPID制御により行う。加熱は加熱ヒーターのPID制御、並びにオイルヒーターによって設定温度まで加温する。処理流量は加圧ポンプの回転数により設定する。また、反応塔には6箇所の枝管、さらに最終出口の製品フラッシュが設置されており反応時間の異なるサンプルを採取することができる。

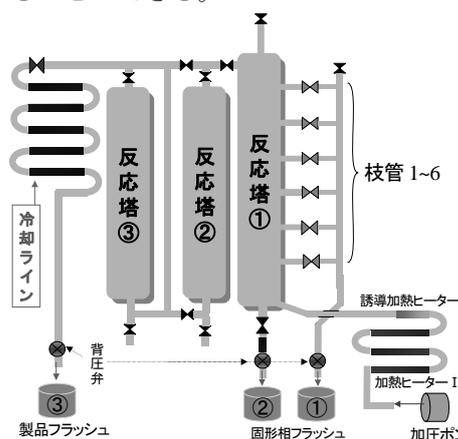


図5 連続亜臨界水処理パイロットプラント

トレーサー実験によりプラント内の滞留時間分布の測定を行い、プロセスの流動解析を行ったところ、プラント内の流動を槽列モデ

ルを用いて定量化することができた。

市販のカニ殻粉末をこのパイロットスケールの連続亜臨界水処理プラントを用いて、脱たんぱく処理し、その後、塩酸で脱炭酸カルシウム処理を行う2段階法によって、キチンの連続生産を試みた。回分式実験で得られた最適温度、処理時間ではサンプルに含まれる不純物や着色の影響により、試薬レベルのキチンを得ることは難しかった。今後はカニ殻のスクリーニングを行い、分子量の低下を抑え、かつたんぱく質を試薬キチン並みに除去する連続処理条件を検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔学会発表〕（計58件）

① H. Nakamura, H. Oozono, N. Nakai and H. Yoshida, Conversion of Crab Shell to Useful Resources Using Sub-critical Water Treatment, International Symposium on EcoTopia Science 2007, 2007年11月24日, Nagoya, Japan

② H. Yoshida, H. Nakamura, N. Nakai and H. Oozono, High Speed Chitin Producing on from Crab Shell Using Sub-Critical Aqueous Acetic Acid Solution, 2006 AIChE Annual Meeting, 2006年11月14日, San Francisco, U. S. A.

③ H. Nakamura, H. Oozono, N. Nakai and H. Yoshida, Productions of Chitin and Valuable Substances from Crab Shell Using Sub-Critical Water, 2006 AIChE Annual Meeting, 2006年11月15日, San Francisco, U. S. A.

④ H. Yoshida, H. Nakamura, N. Nakai and H. Oozono, Productions of Useful Chitin and Substances from Crab Shell By Sub-critical Water Hydrolysis, 8th International Symposium on Supercritical Fluids, 2006年11月7日, Kyoto, Japan

⑤ H. Nakamura, H. Oozono, N. Nakai and H. Yoshida, Development of High Speed Production Process of High Purity Chitin from Crab Shell By Sub-critical Aqueous Acetic Acid Solution, 8th International Symposium on Supercritical Fluids, 2006年11月7日, Kyoto, Japan

⑥ H. Yoshida, H. Nakamura, N. Nakai and H. Oozono, Production of Useful Substances and Chitin from Crab Shell Using Sub-critical Water Treatment, Joint Meeting of English International Symposium on Hydrothermal Reactions & Seventh International Conference on

Solvothermal Reactions, 2006年8月7日,
Sendai, Japan

⑦ H. Nakamura, H. Oozono, N. Nakai and H. Yoshida, Development of New Chitin Producing Method from Crab Shell Using Sub-critical Aqueous Acetic Acid Solution, Joint Meeting of English International Symposium on Hydrothermal Reactions & Seventh International Conference on Solvothermal Reactions, 2006年8月7日, Sendai, Japan

〔図書〕(計1件)

1. 吉田弘之 監修 中村秀美 分担執筆

出版社: シーエムシー出版

書名: 亜臨界水反応による廃棄物処理と資源・エネルギー化

発行年: 2007

総ページ数: 261

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

1. 名称: 吸着物分離装置および吸着物の連続分離方法

発明者: 吉田弘之, 中村秀美

権利者: 大阪府立大学

種類: PCT/JP2008/

番号: 51130

出願年月日: 2008年1月26日

国内外の別: 国外

2. 名称: 被吸着物処理装置

発明者: 吉田弘之, 中村秀美

権利者: 大阪府立大学

種類: 特願2007

番号: 17059

出願年月日: 2007年1月26日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chemeng.osakafu-u.ac.jp/group5/indexJ.html>

吉田弘之, 中村秀美, 徳本勇人

亜臨界水処理による有機性廃棄物の資源化と新エネルギーの創生

INCHEM TOKYO 2007 併設企画 産・学・官マツチングフォーラム, 2007年11月, 東京

吉田弘之

魔法の水で廃棄物を資源に変える

旺文社 蛍雪時代 5月号 126-128 (2008).

吉田弘之, 「魔法の水」でゴミを資源に, 日本経済新聞, 2007年3月25日

その他、新聞報道、テレビ報道等多数

6. 研究組織

(1) 研究代表者

2008年度

吉田 弘之 (YOSHIDA HIROYUKI)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号: 50081360

2006~2007年度

中村 秀美 (NAKAMURA HIDEMI)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 70198232

(2) 研究分担者

2006~2007年度

吉田 弘之 (YOSHIDA HIROYUKI)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号: 50081360