

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 29 日現在

機関番号：54101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561018

研究課題名(和文) 廃棄系バイオマスを用いた環境調和型多機能水処理剤の開発と高分子材料への展開

研究課題名(英文) Development of a multi-functional type of the water-treating agent by use of waste biomass and the conversion of liquefied biomass to polymer materials

研究代表者

下古谷 博司 (SHIMOFURUYA, HIROSHI)

鈴鹿工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：90249805

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：オカラなどの廃棄系バイオマス(WB)は水中の可溶性色素や金属イオンを吸着でき、特に、オカラは凝集能も有することから、少なくとも三機能を有した多機能水処理剤への応用が示唆された。また、マイクロ波加熱法の使用によりWBを短時間で効率良く液状化でき、容易にポリウレタンフィルム(PUF)を合成できた。得られたPUFの機械的性質は、アカマツなどから合成したものと同程度であった。さらに、密閉系で液状化することで開放系より効率よく液状化できることもわかった。最後に、コメ粉等のWBはイオン液体中で容易に効率よくグルコースにまで分解できたが、バイオエタノールの生成にまでは至らなかった。

研究成果の概要(英文)：Waste biomass such as Okara, Bamboo powder, Bran powder and so on, was able to adsorb various soluble stains and metal ions in a solution. Therefore waste biomass would be expected to use as their natural adsorbents. In particular, Okara also showed the flocculating ability toward suspended kaolin small particles in a solution and suggested that Okara could apply to the multi-functional water treatment. On the other hand, it was found that waste biomass could be liquefied effectively in a short time under the microwave irradiation and polyurethane film (PUF) could be prepared with liquefied waste biomass. The mechanical property of PUF obtained was same as that of PUF derived from various kinds of woods such as Akamtu, Karamatu, Buna and so on. Furthermore, starch or cellulose based waste biomass was effectively converted to glucose in an ionic liquid. However, bioethanol could not be synthesized directly from glucose obtained in an ionic liquid.

研究分野：低負荷型環境材料

キーワード：廃棄系バイオマス 再利用 吸着 可溶性色素 金属イオン マイクロ波加熱 液状化 イオン液体

1. 研究開始当初の背景

近年、環境に優しい材料の開発がグローバルな視野で急務となっており、下古谷らはこれまで微生物や植物等に由来する試料を用いて環境に優しい凝集剤に関する研究に取り組み^{1,2)}、廃棄系バイオマスであるオカラに強い凝集能のあることを発見した³⁾。また、オカラは水中の可溶性色素も吸着沈殿させることができ、その結果、着色水を容易に脱色できることも発見した⁴⁾。そこで、予備実験として青色着色液を調製しオカラやヌカなどの廃棄系バイオマスに可溶性色素を吸着する能力があるかどうかを調べたところ見事に吸着脱色可能であることが明らかとなった。さらに、オカラに含まれる多糖はエッグボックスと呼ばれる錯形成部位を有していることから、水中に溶存する重金属イオンを吸着捕集することも期待できる。吸着捕集が可能となれば、焼却処理によりオカラ成分を灰化し重金属イオンを金属塊として回収することも期待できる。以上のことからオカラには凝集能、色素吸着能、金属イオン吸着能の少なくとも3機能を有することが示差されており環境に優しい高性能多機能水処理剤への展開が期待できる。

一方、廃棄系バイオマスは、化学を変えられると言われるほど急展開を見せているマイクロ波加熱法^{5,6)}を用いて液状化した後、多価イソシアナート化合物と反応させ環境調和型ポリウレタン材料への変換が期待できる。そのため、廃棄物として処理されていた廃棄系バイオマスを可溶性色素や金属イオンの吸着剤として利用後、それらを環境調和型ポリウレタン材料へ展開することで廃棄物量の減少や天然物である利点を生かして二酸化炭素排出量の減少にも寄与できる。

2. 研究の目的

廃棄系バイオマスとしてオカラを試料とし、色素吸着能、金属イオン吸着能の有無について調べ、pH依存性、振とう時間の影響など基本的性質について明らかにする。また、色素吸着剤として一般的に使用されている活性炭が有する吸着能と比較評価する。さらに、廃棄系バイオマス中に含まれる色素吸着能を有する有効成分がどのようなものであるのかを明らかにし、高性能環境調和型水処理システム開発への一助としたい。

一方、水処理後の残渣処理を想定し、廃棄系バイオマスをマイクロ波加熱法により液状化後、ミリオネートMR-100(日本ポリウレタン)などの多価イソシアナート化合物と反応させ環境調和型ポリウレタン材料へ変換したい。そのため、廃棄系バイオマスの最適液状化条件やポリウレタン合成条件などについて検討し、ポリウレタンフィルム(PUF)等を作製する。得られたPUFについて、その機械的性質をアカマツ等の木材由来のものと比較検討する。さらに、液状化時に使用する酸触媒である硫酸は劇薬である

のため、その代替品として回収が容易でかつ環境に優しい固体酸触媒の使用についても検討する。

また、バイオエタノールは一般的に発酵を用いて製造されるが、高付加価値化を図る目的で廃棄系バイオマスから発酵操作を伴わずにバイオエタノールを製造することができかどうかを検討する。バイオエタノールの製造には、近年注目されているイオン液体を溶媒として利用することで環境に優しいバイオエタノールの製造プロセス開発につなげたい。

3. 研究の方法

1) 色素吸着試験方法

オカラなどの廃棄系バイオマスをミルミキサーで粉末化したものを試料として使用した。

100mlの三角フラスコに既知量の試料を入れ、そこに目的濃度の各種色素溶液を一定量(40または45ml)注いだ。その後、0.1MのHCl溶液やNaOH溶液を用いて反応混合液のpHを目的値に調整した後、最終用量が50mlとなるように蒸留水を加えた。次に、その三角フラスコを25℃、100rpmで一定時間攪拌振とうした。攪拌振とう後の溶液をろ紙またはメンブレンフィルターを用いてろ過し、得られたろ液中に存在する未吸着色素量を分光光度計(Hitachi UV-1800)により測定した。吸着率は次式により求めた。

$$\text{吸着率 (\%)} = ((A-B)/A) \times 100$$

A: 吸着前の色素溶液の吸光度

B: 吸着後の色素溶液の吸光度

2) 金属イオン吸着試験方法

ストック溶液として125mg/Lの金属イオン溶液を調製した。100mlの三角フラスコに試料を適量加えた後、金属イオン濃度が100mg/Lになるように金属イオン溶液を加え任意のpHになるようにpH調整剤(0.1M HNO₃またはNaOH)を添加し最終容量が50mlとなるように蒸留水を加えた。その後、25℃で一定時間恒温振とう機を用いて攪拌振とう(100rpm)した。次いで、遠心分離機にかけ(20min 4℃ 10000rpm)、試料を沈殿除去した後、メンブレンフィルターを用いてろ過し、得られたろ液を10倍希釈した後、原子吸光度計を用いて溶液中の金属イオン濃度を測定した。金属イオンの吸着率は次式により求めた。

$$\text{吸着率} = ((C_o - C_f) / C_o) \times 100$$

C_o: 吸着前の金属イオン濃度

C_f: 吸着濾過後の金属イオン濃度

3) マイクロ波加熱法による液状化反応

一定量の試料とあらかじめ計算した量のポリエチレングリコール400(PEG400)を50mlの三口フラスコに入れ、触媒として任意量の

硫酸を添加した。この三口フラスコをシングルモードマイクロ波反応装置であるグリーンモチーフ I にセットし、マグネチックスターラーで攪拌しながら 150℃で一定時間マイクロ波加熱を行い試料を液状化した。その後、得られた液状化物に 5 倍量のジオキサン水溶液(ジオキサン:水=4:1)を加え減圧ろ過した後、残渣が残っているろ紙を 120℃の乾燥機内で 2 時間乾燥させた。ろ紙を乾燥機から取り出し室温になるまで冷却した後、その重量を測定し次式により液状化率を求めた。

$$\text{液状化率 (\%)} = \{(A-B)/A\} \times 100$$

A: 使用した試料粉末量(g)

B: ろ紙上の残留物量(g)

4) PUF の作製

Kurimoto らの方法⁷⁾を参考にして PUF を作製した。液状化物の OH 基と多価イソシアネート化合物であるミリオネート MR-100 の NCO 基の量比が 1:1 になるように混合した後、混合物と同量のジクロロメタンを加え均一になるように攪拌した。その後、超音波洗浄機を用いて混合物を減圧下で脱気した。脱気した混合物をフィルムの厚さが 0.25mm になるようにシャーレに注ぎ、インキュベーター(三洋電機株式会社 MODEL MIR-153)内に移し、4℃で 1 日、20℃で 1 日静置した後、80℃で 8 時間硬化させポリアウレタンフィルムを作製した。この際、硬化触媒は添加しなかった。

5) PUF の引張試験

引張試験は、Kurimoto らの方法に準じて実施した(文献 6)。作製した PUF から全長 40mm の引張試験片を作成し、引張試験機(株)今田製作所 MODEL SV-55C)にセットした後、室温において引張速度 10mm/min で引張試験片が破断するまで実施した。

6) イオン液体中での酸加水分解反応

蓋付き試験管にイオン液体 1g と試料 50mg を正秤し、マグネチックスターラーを用いて 100℃で透明になるまで攪拌した後、酸触媒 50 μ l を加え攪拌しながら一定時間酸加水分解反応を実施した。一定時間反応した後、急冷し正秤した。正秤後、0.5M:NaOH 溶液を加え中和し、遠心分離機を用いて 10,000rpm で 5 分間分離した。得られた上清中の分解産物であるグルコース濃度を測定し分解率を計算した。

4. 研究成果

廃棄系バイオマスとしてオカラを使用し、このオカラのもつ可溶性色素吸着能について検討した。吸着色素としては、塩基性色素であるメチレンブルー、オーラミン(中性からアルカリ域)、クリスタルバイオレット(中性からアルカリ域)。その結果、オカラはこれらの色素を比較的効率よく吸着沈殿させることができ、可溶性色素吸着剤として利用

可能であることが示唆された。また、吸着対象とする色素の違いにより、色素が吸着する pH 範囲が若干異なっていたが、いずれの可溶性色素も中性域からアルカリ域にかけてオカラに吸着した。オカラは、酸性色素であるクーマシーブリリアントブルー色素やアミドブラック 10B 色素⁴⁾等も効率よく吸着することをこれまでに明らかにしていることを踏まえると、オカラは酸性色素および塩基性色素の両者を吸着除去できることが明らかとなった。言い換えると、オカラは酸性色素と塩基性色素の両者の吸着剤として応用できる可能性が示された。しかしながら、酸性色素と塩基性色素の両者を吸着できる pH 範囲が異なる等の吸着条件の違いから両者を同時に吸着させることは今後の課題となった。一例として、Fig.1 にクリスタルバイオレット (CV) 溶液からのオカラによる色素吸着除去試験結果を示す。

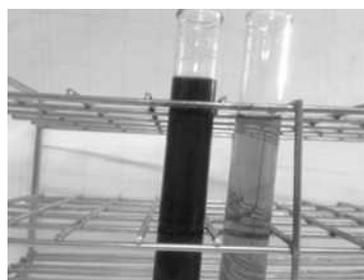


Fig.1 オカラによる CV 色素吸着試験結果
左: CV 溶液, 右: 吸着ろ過後のろ液

一方、可溶性色素がどのようなものに吸着しているのかを確認するために、過塩素酸処理によりオカラ中のタンパク質を分解した試料を用いて色素吸着試験を実施したところ、色素の吸着量が大幅に減少した。このことから、可溶性色素はオカラ中のタンパク質に吸着していることが示唆された。なお、Langmuir 吸着等温線から得られた CV 飽和吸着量がオカラ 1g に対して 294mg であることが明らかとなった。この値は飽和吸着量であるが、これは一般的な活性炭 1g が吸着できる色素量が 100~200mg であることを考えると約 3 倍大きい値である。従って、オカラの色素吸着能は活性炭と同等かそれ以上であることが示唆された。

東日本大震災で発生した福島原発事故で問題視されている放射性 Sr²⁺イオンおよび Cs⁺イオンについて、廃棄系バイオマスとしてオカラを使用し、これらの金属イオンを吸着除去できるかどうかを検討することとした。検討するにあたり放射性 Sr²⁺イオンや Cs⁺イオンは取り扱いが困難なため放射性を有しない一般的な試薬を使用し水中に溶存している Sr²⁺イオンおよび Cs⁺イオン吸着能について基本的吸着条件について調べた。その結果、オカラは Sr²⁺イオンおよび Cs⁺イオンを効率よく吸着できることが明らかとなった。1

例として、Table 1 に Sr²⁺イオンの最適吸着条件を示す。

pH	6
オカラ添加量	1.0g
振とう時間	10分以上

Sr²⁺イオン溶液 (100mg/l) : 50ml

また、過塩素酸で処理したオカラを試料とし Cs⁺イオン吸着能について検討したところ、Cs⁺イオン吸着率は大きく減少した。このことから、金属イオンを吸着している成分がオカラ中のタンパク質であることが示唆された。

一方、マイクロ波加熱法を用いた廃棄系バイオマスの液状化に関する研究では、廃棄系バイオマスとして乾燥オカラ、タケ粉末、コメ粉を試料とし最適液状化条件等について検討した。また、マイクロ波加熱装置にはシングルモードで作動する IDX 社のグリーンモーターを使用した。その結果、いずれの試料に対しても、廃棄系バイオマスの 3～5 倍量のポリエチレングリコール 400 (PEG400) と混合し硫酸触媒存在下で分解することで、通常の油浴などを使用した外部加熱法に比べ短時間で効率よく粉体である試料を液状化できることが分かった。このことはマイクロ波加熱法が通常使用されている外部加熱法に比べて省エネであり、液状化に有効な加熱法の一つであることを示している。Fig. 2 に液状化物の 1 例として、タケ粉末をマイクロ波加熱法で液状化したものを示す。



(A) (B)
Fig. 2 タケ粉末由来液状化物
A: タケ粉末と PEG400 の混合物
B: 得られた液状化物

さらに、コメ粉のマイクロ波加熱法による密閉系 (マイクロ波加熱装置: Speedwave2 (アクタック社), マルチモードタイプ) での最適液状化条件について検討した結果、反応温度を 190℃, コメ粉と PEG400 使用量の比が 1 : 3, 硫酸触媒の使用量 3%, 分解時間 10 分という最適液状化条件が得られ、開放系に比べ短時間で効率良く液状化できることが明らかとなった。

また、マイクロ波加熱法によりオカラやタケ粉末から得られた液状化物と多価イソシアナート化合物であるミリオネート MR-100 から合成した PUF について、その機械的特性

を検討するために引張強度を測定した。その結果、これまでに報告されているアカマツやブナなどの木材由来の液状化物から合成した PUF と同程度の機械的性質を有することが明らかとなった⁸⁾。Fig. 3 に 1 例としてタケ粉末由来液状化物から合成した PUF を示す。また、Table 2 には合成した PUF の引張特性を示す。



Fig. 3 得られた PUF

Table 2 各種 PUF の引張特性

	引張応力 [MPa]	弾性率 [GPa]
タケ	36.8	0.36
オカラ	23.2	0.78
カラマツ ⁸⁾	36.3	0.39
アカマツ ⁸⁾	36.7	0.28
ブナ ⁸⁾	32.7	0.26
ミズナラ ⁸⁾	35.9	0.36

硫酸触媒は、劇薬の一つであるためその使用が懸念されている。そこで、廃棄系バイオマスとしてオカラを使用し、硫酸触媒の代替品として固体酸触媒 (ゼオライト, 強酸性イオン交換樹脂 (AMBERLYST 15, Nafion SAC-13, Nafion NR-50), カーボン系固体酸 (文献 9)) を利用できないかどうか検討したところ、AMBERLYST 15 が今回使用した固体酸触媒の中で最も高い液状化率を示し、次いで、カーボン系固体酸であった。しかし、それらの再現性を検討した結果、AMBERLYST 15 は使用回数とともにその触媒能が低下したが、カーボン系固体酸はほとんど低下しなかった。従って、今回使用した固体酸触媒の中では、カーボン系固体酸が最良であることが示されたが、その液状化率は硫酸触媒の半分程度であった。

廃棄系バイオマスの有効利用法として高付加価値化を図る目的でイオン液体を使用し、廃棄系バイオマスから発酵操作を伴わずにバイオエタノールを製造することができるかどうかを検討した。廃棄系バイオマスにはコメ粉を使用し、イオン液体としては 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (BMIC) など 6 種を用い、コメ粉のグルコー

スへの分解効率の違いについて調べた結果、BMIC が最も効率よくグルコースへ変換できることがわかった。また、イオン液体中でのコメ粉の分解反応条件について検討した結果、反応温度 100°C、反応時間 50 分という条件で回収率が約 70% であることがわかった。その後、発酵操作を使用せずイオン液体中、無触媒下でバイオエタノールを生成できるかどうか検討したところ、今回の実験条件ではバイオエタノールを検出することができなかった。そのため、イオン液体中、無触媒下でのバイオエタノール生成条件の探索が今後の課題として残った。

以上をまとめると、オカラなどの廃棄系バイオマスは水中に溶存している可溶性色素や金属イオンを吸着することができ、色素吸着剤や金属イオン吸着剤への応用が期待できる。また、オカラは水中の懸濁物質を凝集沈殿することができることから、色素吸着能、金属イオン吸着能、懸濁物質凝集能の少なくとも三機能を有しており多機能水処理剤への応用が示唆されており、高性能環境調和型水処理システム開発への一助となることが期待できる。

また、マイクロ波加熱法を利用することで廃棄系バイオマスを短時間で効率良く液状化でき、得られた液状化物から多価イソシアナート化合物と反応させることで容易に PUF を合成できる。得られた PUF の機械的性質は、アカマツなどから合成した PUF のものと同程度であった。また、密閉系で液状化することで開放系より効率よく液状化できることもわかった。

最後に、高付加価値化を図る目的でイオン液体中でグルコースに分解しバイオエタノールを合成する時に発酵法を使用せず直接合成できるかどうか検討したところ、グルコースにまでは効率よく分解できたが、バイオエタノールの生成にまでは至らなかった。従って、バイオエタノールの生成条件の探索が今後の課題として残った。

<引用文献>

- ① H. Shimofuruya, A. Koide, K. Shirota, et. al, The Production of Flocculating Substance(s) by *Streptomyces griseus*, *Biosci. Biotech. Biochem.*, Vol. 60, pp. 498~500 (1996)
- ② 下古谷博司, 国枝義彦, 岡元悠司, 林征雄, 鈴木郁功, オオバキボウシによるカオリン懸濁液の凝集沈殿, *電気化学会技術・教育研究論文誌*, Vol. 13, No. 1, pp. 15-18 (2006)
- ③ 下古谷博司, 国枝義彦, 林征雄, 鈴木郁功, オカラによるカオリン懸濁液の凝集沈殿, *電気化学会 技術・教育研究論文誌*, 12 巻, 1 号, 5~8, (2005)
- ④ Hiroshi SHIMOFURUYA, Nagisa HASEGAWA, Akira SHIMONO and Yoshihiko KUNIEDA, Adsorption of Amido black on Okara,

MEDICINE AND BIOLOGY, Vol. 155, No. 12, pp. 871-874 (2011)

- ⑤ 岡田文明; *マイクロ波工学—基礎と応用—*, 学献社, pp. 1-5 (1993)
- ⑥ 柴田長吉朗; *工業用マイクロ波応用技術*, 電気書院, pp. 5-29 (1999)
- ⑦ Y. Kurimoto, M. Takeda, A. Koizumi, S. Doi and Y. Tamura, *Bioresource Technology*, vol. 74, pp. 151-157 (2000)
- ⑧ Y. Kurimoto, A. Koizumi, S. Doi, Y. Tamura and H. Ono, *Biomass and Bioenergy*, vol. 21, pp. 381-390 (2001)
- ⑨ 原亨和, 北野政明, 山口大造, *エコ固体酸プロジェクト*, 神奈川科学技術アカデミー, pp. 47-54 (2007)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Hiroshi SHIMOFURUYA, Shunsuke FUJITA, and Akira SHIMONO, The Removal of Methylene Blue by Adsorption on Okara, *MEDICINE AND BIOLOGY*, 査読有, Vol. 156, pp. 815-818, 2012
- ② 下古谷博司, 衛藤 昂, 北村静香, 下野晃, マイクロ波加熱法によるタケ粉末液状化条件の検討, *電気化学会 技術・教育研究論文誌*, 査読有, 20 巻, pp. 79-81 2013

[学会発表] (計 11 件)

- ① 下古谷博司, 衛藤昂, 松岡巧弥, 水本瞳, 下野晃, 国枝義彦, タケ粉末由来液状化物の性状と合成ポリウレタンフィルムの引張り特性, 日本高専学会第 18 回年回, 2012 年 8 月 25 日, 名張市
- ② 下古谷博司, 松岡巧弥, 衛藤昂, 水本瞳, 下野晃, 国枝義彦, ゼオライトによるオカラの液状化, 日本高専学会第 18 回年回, 2012 年 8 月 25 日, 名張市
- ③ 下古谷博司, 衛藤昂, 松岡巧弥, 水本瞳, タケ粉末由来ポリウレタンフィルムの性状, 第 18 回高専シンポジウム, 2013 年 1 月 23 日, 仙台市
- ④ 下古谷博司, 水本瞳, 衛藤昂, 松岡巧弥, 下野晃, マイクロ波加熱法によるコメ粉の最適液状化条件の検討, 第 18 回高専シンポジウム, 2013 年 1 月 23 日, 仙台市
- ⑤ 下古谷博司, 眞弓綾香, 下野晃, オカラによるオーラミンの吸着除去, 第 18 回高専シンポジウム, 2013 年 1 月 23 日, 仙台市
- ⑥ 下古谷博司, 松岡巧弥, 水本瞳, 下野晃, 固体酸触媒によるオカラ液状化条件の検討, 第 18 回高専シンポジウム, 2013 年 1 月 23 日, 仙台市
- ⑦ 下古谷博司, 阪野浩也, 下野晃, 兼松秀行, Sr^{2+} イオン吸着剤へのオカラの有効利用, 第 18 回高専シンポジウム, 2013 年 1 月 23 日, 仙台市

- ⑧ 下古谷博司, 駒井雅也, 下野晃, イオン液体によるコメ粉の分解, 第 19 回高専シンポジウム, 2014 年 1 月 25 日, 久留米
- ⑨ 下古谷博司, 坂下寛悟, 下野晃, オカラによる水溶液中のクリスタルバイオレットの吸着除去, 第 19 回高専シンポジウム, 2014 年 1 月 25 日, 久留米
- ⑩ 下古谷博司, 瀬川あかり, 下野晃, Sr^{2+} および Cs^+ イオンのオカラによる吸着除去, 第 19 回高専シンポジウム, 2014 年 1 月 25 日, 久留米
- ⑪ 下古谷博司, 戸島美咲, 下野晃, コメ粉液状化物の性質と液状化物から調製したポリウレタンフィルムの評価, 第 19 回高専シンポジウム, 2014 年 1 月 25 日, 久留米

[その他]

ホームページ等

<http://researchmap.jp/read0178200/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下古谷 博司 (SHIMOFURUYA Hiroshi)

鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科・教授

研究者番号：90249805