

## 廃棄シロップを用いたバイオエタノールの製造

内村周平\*\*, 森 晴樹\*\*\*, 長田秀夫\*\*\*\*

Bioethanol production using waste syrup

Shuhei UCHIMURA, Haruki MORI, Hideo NAGATA

Under the ongoing depletion of oil reserves, development of next-generation clean energy has been currently underway. One of them is bioethanol. Bioethanol can reduce greenhouse gas yield and consumption of fossil fuel, which are currently attracting attention. The big advantage of bioethanol is carbon neutral. Carbon neutral means the amount of carbon dioxide used to grow plants is equal to the amount of carbon dioxide when bioethanol is burned. This feature will reduce carbon dioxide emissions, and global warming can be prevented. However, the main materials are sugar cane and corn, normally the amount of edible plant food and reduces improved prices. Therefore, the research has begun to produce ethanol without using any edible plants. I have focused on canned fruit syrup which is discarded in the manufacturing process. Usually, the canned syrup is discarded. This syrup contains large amounts of sugar to preserve fruits. This syrup is fermented by yeast and I had tried to examine if syrup can be used as material to create bioethanol by measuring amount of ethanol production.

### 1. はじめに 1)

現在化石資源の枯渇が進む中、化石資源に頼らず、クリーンな次世代エネルギーの開発が世界レベルで行われている。その中の一つであるバイオエタノールの利用は、温室効果ガスの発生量や、化石燃料の使用量を大きく減らすことができ、現在注目を浴びている。

このバイオエタノールは、主に自動車やボイラーなどの動力機関の燃料に使われており、発酵プロセスにより大規模に製造されている。このバイオエタノールの原料となるのは植物であり、アメリカではトウモロコシを、ブラジルではサトウキビを主に原料として使っている。この2国のバイオエタノールの生産量の合計は2000年に約180億リットルであっ

たものが、2007年には430億リットルまで増加している。このように、バイオエタノールの生産量が増えるにつれ、原料であるトウモロコシやサトウキビが大量に使用されるようになった。そのため、本来なら食料や飼料となったはずの食用植物の量が減少し、コーンや砂糖だけでなくハムやソーセージといった食肉の価格も上がるという事態となった。

バイオエタノールにはエネルギー資源となる反面、食糧問題という大きな問題がある。この食糧問題を緩和するために、現在では様々な解決策の研究が行われている。その中の一つに生ゴミや木屑などといった廃棄物の再利用がある。この廃棄物を利用することで、食糧不足の緩和と同時に廃棄物処理量も減らすことができる。

ここで、廃棄される果物の缶詰のシロップに注目し、バイオエタノールの原料として利用しようと考えた。この缶詰シロップは果物の品質を保つため、糖分が多く含まれており、大抵のシロップは飲まれることなく廃棄されている。長崎県のゼリー工場で

\* 原稿受付 平成23年10月6日

\*\* 佐世保工業高等専門学校 専攻科 物質工学専攻

\*\*\* 佐世保工業高等専門学校 技術室

\*\*\*\* 佐世保工業高等専門学校 物質工学科

は年間 1000 t のシロップが廃棄されており処理する必要がある。このシロップを酵母により発酵させることで、バイオエタノールの原料となり得るかを検討する。

## 2. 原理

### 2.1 バイオエタノール<sup>2)</sup>

バイオエタノールとは、糖やデンプン質を含む植物資源（穀類、芋類など）を微生物（酵母）の作用により生成したエタノールである。発酵のスターターとなるのが糖（グルコース）であるため、グルコース由来の物質（デンプン、セルロース）ならバイオエタノールを作ることが可能である。また、発酵後の溶液中から得られるバイオエタノールは濃度が低いので、蒸留や濃縮により濃度を高める必要がある。

原料である植物資源は、光合成により成長していく。太陽の光エネルギーを吸収した光合成色素の作用により、大気中や地中の二酸化炭素と水分を取り込み、光合成により糖（グルコース）を生成する。この糖（グルコース）が植物内の生合成により、デンプンやセロースに変化させ植物の組織となる。つまり、植物は大気中の二酸化炭素、水、太陽光がある限り成長していくので、畑で植物を作り続ける限り、バイオエタノールを作り続けることができる。

### 2.2 シロップ

原料として用いるシロップは、株式会社たらみのゼリー製造工程で出る廃液を用いる。シロップは水や果汁の搾った液に砂糖等が含まれているものであるため、糖化する必要が無く直接発酵をすることができる。

発酵実験に使用するシロップは、モモ、ブドウ、ミカンの缶詰に使われていたシロップを用いる。これらのシロップは、内容物である果物を保存するためシロップの糖濃度や添加物がそれぞれ異なっている。添加物には酸化防止剤や保存料がある。酸化防止剤にはビタミンC（アスコルビン酸）、ビタミンE（トコフェロール）などがあり、保存料には安息香酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウムなどがある。しかし、水や糖以外にシロップに含まれている

成分は明確には公表されていない。しかしながら、この糖濃度や添加物が発酵に影響を与える可能性がある。

### 2.3 フェノール-硫酸法<sup>3)</sup>

フェノール-硫酸法とは、還元糖が強酸と反応してフルフラール誘導体を形成し、それがフェノール誘導体やアミノ誘導体と反応して呈色物質を生成する反応を吸光度により測定する方法である。強酸として硫酸を、呈色試薬にフェノールを用いる。

本研究では、発酵により生成したバイオエタノールに注目するが、本反応系では酵母を用いるため生成物はバイオエタノールのみであり、副生成物は生成しないこと、ガスクロマトグラフ等により生成したバイオエタノール濃度を求めるよりも本分析法により糖濃度を分析した方が精度が高いことから、シロップの糖濃度の変化により、生成されたバイオエタノールの量の測定を行う。

## 3. 実験方法

### 3.1 検量線の作成

- ① 1 g の D-グルコースを蒸留水で 100 mL になるように希釈する。よく攪拌した後、グルコース水溶液から 1 mL とり、100 倍に希釈した（グルコース水溶液：100 mg/L）。同様の操作でグルコース濃度が 20～80 mg/L の溶液を調製した。
- ② フェノールを 5 g とり、蒸留水で 100 mL になるように希釈した（5 w/v% フェノール溶液）。
- ③ 各グルコース水溶液を 0.5 mL ずつ試験管に取り、続いてフェノール水溶液を 0.5 mL 加えてよく攪拌した。
- ④ ③の溶液に濃硫酸を 2.5 mL 加えてよく攪拌した。硫酸を加えた時点で時間を測定し始めた。
- ⑤ 室温で 10 min 放置した後、さらに 40°C で 10 min 放置した。
- ⑥ 計 20 min 放置した後、波長 490 nm で吸光度を測定した。
- ⑦ D-グルコースを溶解させていない蒸留水のみについてもブランク試験として同様の操作を行って吸光度を測定した。各濃度における吸光度を A、ブランク試験の吸光度を A' とし、A - A' を試料の

吸光度とした。

### 3.2 シロップの発酵

- ① 酵母 (Safale S-04) 1.0 g を、蒸留水 10 mL に加え、よく攪拌した後 40°C で 30 min 加熱した。
- ② シロップをろ過により不純物を取り除き、シロップ 50 mL に蒸留水 40 mL を加えて 40°C に加熱した。
- ③ 40°C に保持したシロップ水溶液に酵母液を加えた。加えた時点で時間 0 とし、24 h 後まで 2 h おきにフェノール-硫酸法で糖濃度を測定した。この操作をモモ、ブドウ、ミカンのシロップで行った。

### 3.3 糖濃度の測定

- ① 試料を遠心分離 (3000 rpm, 10 min) にかけて酵母を分離した。
- ② 上澄み液を 0.1 mL 取り、100 mL になるように蒸留水で希釈した。吸光度がブランク試料の値と変わらない場合には上澄み液の量を 0.5 mL で行った。希釈率は 1000 倍あるいは 2000 倍とした。
- ③ ② で調製した溶液 0.5 mL を試験管に取り、続いてフェノール水溶液 0.5 mL を加えてよく攪拌した。
- ④ ③ で調製した試料に濃硫酸 2.5 mL を加えてよく攪拌し、室温で 10 min 放置し、40°C で 10 min 加熱した。この試料の吸光度を波長 490 nm で測定した。

## 4. 結果および考察

### 4.1 検量線

シロップからのバイオエタノール製造反応における各反応時間の糖濃度を測定するために検量線を作成した。グルコース濃度が 0~100 mg/L の試料を用いて検量線を作成した。結果を図 1 に示す。多少ばらつきがあるものの原点を通る直線が得られ、その傾きは 9.27 L/g となった。この結果から各実験の糖濃度を求めた。

### 4.2 ブドウシロップ

ブドウシロップからのバイオエタノール製造反応

における糖濃度の反応時間依存性を調べた。結果を図 2 に示す。ブドウシロップにおける糖濃度は反応時間の経過とともに減少していることがわかる。ブドウシロップにおいて糖濃度は初濃度 164 g/L から 24 h 後には 7.39 g/L まで減少した。この間に消費された糖の濃度は、

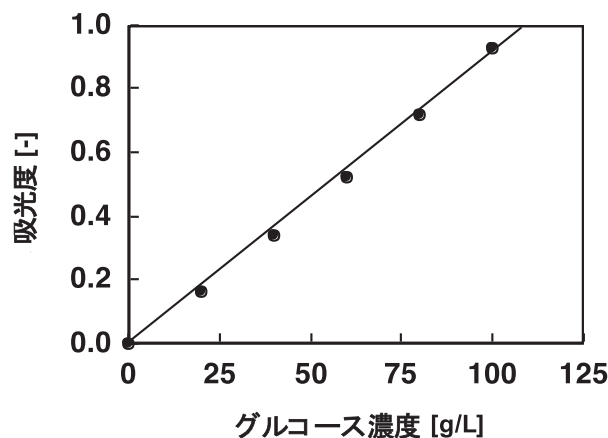


図 1 吸光度法によるグルコース濃度の検量線。

$$164.12 - 7.39 = 156.73 \text{ g/L}$$

であった。この値からモル濃度を求めると

$$156.73 \div 180 = 0.871 \text{ mol/L}$$

となる。さらに、グルコースが 1 mol 消費されるとバイオエタノールが 2 mol 生成されるので、溶液 1 L 当たりのバイオエタノールの収量は、

$$0.871 \times 2 \times 46.07 = 80.11 \text{ g}$$

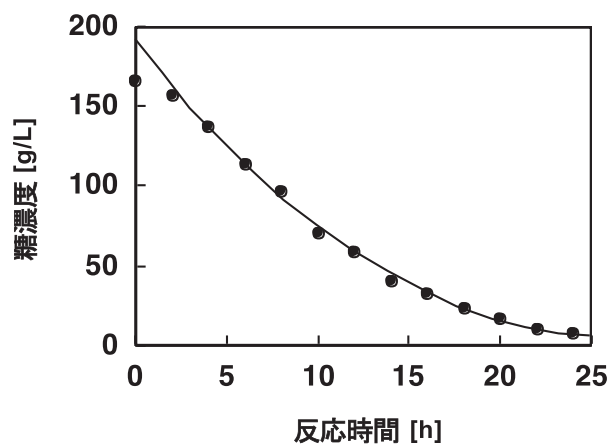


図 2 ブドウシロップからのバイオエタノール製造における糖濃度の反応時間依存性。

となった。

#### 4.3 モモシロップ

モモシロップからのバイオエタノール製造反応における糖濃度の反応時間依存性を調べた。結果を図3に示す。モモシロップにおける糖濃度は反応時間の経過とともに減少していることがわかる。しかしながら、その減少傾向はブドウシロップとは異なっていた。モモシロップにおいて糖濃度は初濃度 178 g/L から 24 h 後には 6.66 g/L まで減少した。この間に消費された糖の濃度は、

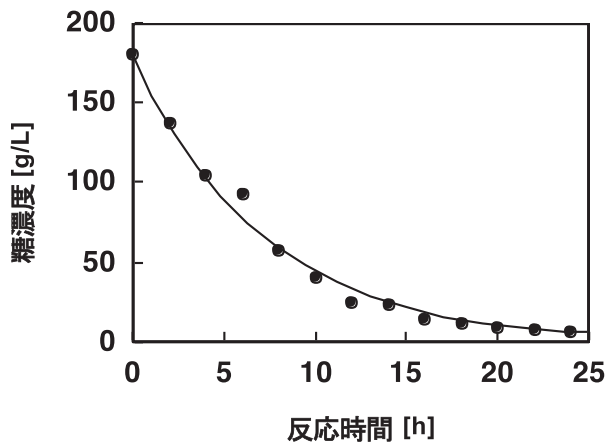


図3 モモシロップからのバイオエタノール製造における糖濃度の反応時間依存性。

$$178 - 6.66 = 170.98 \text{ g/L}$$

であった。この値からモル濃度を求めると

$$170.98 \div 180 = 0.950 \text{ mol/L}$$

となる。さらに、グルコースが 1 mol 消費されるとバイオエタノールが 2 mol 生成されるので、溶液 1 L 当たりのバイオエタノールの収量は、

$$0.950 \times 2 \times 46.07 = 87.4 \text{ g}$$

となった。

#### 4.4 ミカンシロップ

ミカンシロップからのバイオエタノール製造反応における糖濃度の反応時間依存性を調べた。結果を図3に示す。ミカンシロップにおける糖濃度は反応時間の経過とともに減少していることがわかる。その減少傾向はモモシロップの場合と類似したもので

あった。ミカンシロップにおいて糖濃度は初濃度 151 g/L から 24 h 後には 6.00 g/L まで減少した。この間に消費された糖の濃度は、

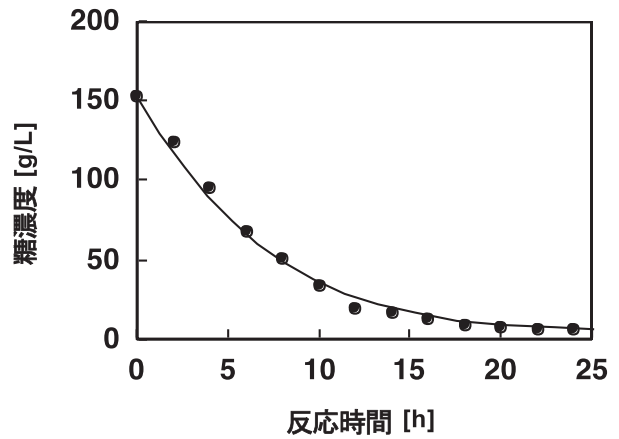


図4 ミカンシロップからのバイオエタノール製造における糖濃度の反応時間依存性。

$$151 - 6.00 = 145 \text{ g/L}$$

であった。この値からモル濃度を求めると

$$145 \div 180 = 0.803 \text{ mol/L}$$

となる。さらに、グルコースが 1 mol 消費されるとエタノールが 2 mol 生成されるので、溶液 1 L 当たりのエタノールの収量は、

$$0.803 \times 2 \times 46.07 = 73.9 \text{ g}$$

となった。

#### 4.5 シロップ間の比較

各シロップからのバイオエタノール製造反応が 1 次反応であると仮定して、糖濃度の時間依存性の結果から縦軸を糖濃度の対数としたグラフを作成した。その結果を図5に示す。モモシロップおよびミカンシロップについてはデータに多少のばらつきがあるものの反応時間が 18 h 程度までは良好な直線関係となった。しかも、直線の傾きはモモシロップおよびミカンシロップでほとんど同じであった。このことから、モモシロップおよびミカンシロップからのバイオエタノール製造反応は 1 次反応であること、モモシロップおよびミカンシロップに含まれている添加物にはほとんど違いがないことが示唆された。一方、ブドウシロップの場合には糖濃度の対数と反応

時間の関係は明らかに直線関係にはならなかった。図2を見ると、ブドウシロップからのバイオエタノール製造反応における糖濃度は反応時間が15 hまではほぼ直線的に変化しており、反応時数が0次であることが推察された。本反応系は微生物を用いており、通常は自触媒反応に分類される。この自触媒反応では反応条件により1次反応の挙動を示すことがあるが、0次反応の挙動を示すことはほとんどない。ブドウシロップからのバイオエタノール製造反応の反応次数が他のシロップ（モモシロップおよびミカンシロップ）の反応次数が異なったのは中に含まれている添加物の影響ではないかと考えられるが詳細については今後の検討課題となる。

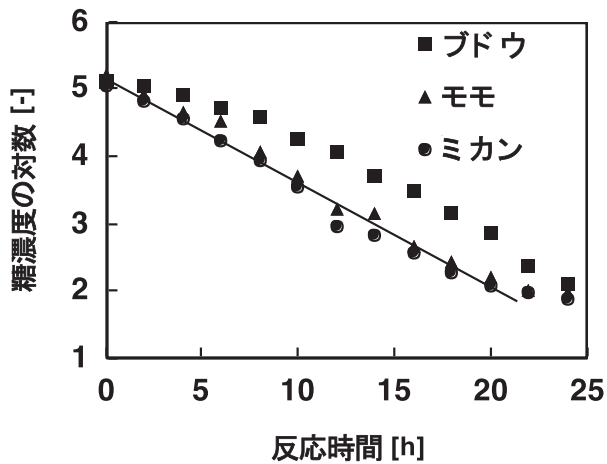


図5 1次反応を仮定したときのモモシロップおよびミカンシロップからのバイオエタノール製造における糖濃度の反応時間依存性。

また、24 h後に減少した糖の量からシロップ1 t当たりのエタノールの収量をそれぞれ計算した。その結果を表1に示す。これらの値をトウモロコシ1 t当たりのエタノール収量である333.9 L/tと比較すると6~7分の1程度になっており、廃棄シロップからのバイオエタノールの製造は現在のトウモロコシの6~7分の1程度を削減することができると考えられる。

表1 各シロップにおけるシロップ1 t当たりのエタノール収量。

シロップ	エタノール収量 [L/t]
ブドウ	47.4
モモ	52.4
ミカン	44.2

#### 謝辞

本研究で用いたシロップは株式会社たらみより提供された。記して謝意を表す。

#### 文献

- 1) 近藤昭彦, 植田充美監修, セルロース系バイオエタノール製造技術, NTS 出版, pp, 1 (2009).
- 2) 大聖泰弘編, バイオエタノール最前線, 工業調査会, pp. 12 (2010).
- 3) Hodge, J. E. and Hofreiter, B. T., Method in Carbohydrate Chemistry, 1, 338 (1962).