

9月30日(火)

身近なバイオマス糖質資源の利用

講師：大学院地球環境科学研究院 教授 坂入信夫

1. 糖質を介した炭素循環

糖質はあらゆる生物体内に見出される化学物質である。デンプンやセルロースなどの多糖類から、蔗糖(砂糖)・乳糖などのオリゴ糖、ブドウ糖・リボースなどの单糖類まで多種多様な化合物群である。糖質は、生物にとって重要な食料であるばかりでなく、紙、綿、繊維など古くから私たちの生活に密接にかかわってきた物質である。

生産量の面から見ると、セルロースは地球上での年間生産量 1000 億トン以上と見積もられる最大のバイオマスである。それに引き続き、甲殻類(昆虫やカニ、エビ類)の外骨格中のキチンやデンプンなどの多糖類が膨大な量生産されている。このような糖質は、光合成により二酸化炭素と水から作られている。さらに、自然界では、食物連鎖を通じてほとんど全ての生物の活動エネルギーや生体構成材料として利用されている。このような糖質は最終的には菌類や細菌類などの「分解者」によって二酸化炭素と水に分解される。すなわち、糖質を介して、地球上は炭素が大きな循環システムを形成している。糖質の生産者である緑色植物が存続し、太陽が消滅しない限り、図 1 の青点線内のサイクルは回り続け、空気中の二酸化炭素量も一定の状態を保つはずである。

ところが、20世紀から今日にいたるまで、私たち人類は化石資源である石油・石炭など化石資源をベースにした生活様式になってしまった。石油なしでは現在の生活は成り立たない。その結果、図 1 黒四角に示すように、化石資源からの新たな二酸化炭素が発生して、地球が持っている炭素循環の能力を超えてしまう恐れがある。これに対して、持続可能な社会を実現するためには、本来の炭素循環システムに従った形で資源の利用を考えなければならない。化石資源の浪費を極力抑え(極言すれば使わず)、糖質に代表されるバイオマスから誘導

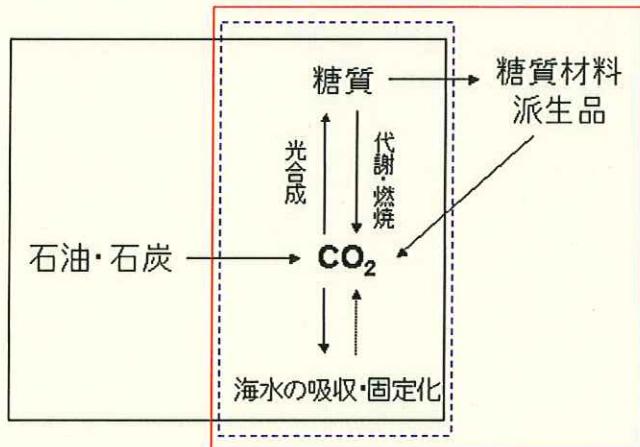


図1. 糖質を介した炭素循環

される材料や化学製品など有用物質に変換する技術が必須のものとなると考える（図1赤枠）。

2. バイオ燃料と糖質

バイオ燃料は、化石燃料の代替物として最近特に注目されているバイオマスのエネルギーを利用した燃料である。炭素循環システム上の原料を用いるため、新たな二酸化炭素の発生はない（カーボン ニュートラル）ことから、温室効果ガス削減に役立つと考えられている。しかし、最近の急激な需要の高まりにより、穀物市場における食料とエネルギーの資源争奪を生み出し、穀物価格の高騰や熱帯雨林の破壊など新たな地球規模の課題が登場しているのも事実である。



化学エネルギーとして見ると、糖質を生物が食料として利用する場合も、燃料として利用する場合も、最終的なエネルギーや物質の収支は全く同じである。生物はブドウ糖 1 モルが燃焼すると上記の反応式にしたがって水と二酸化炭素になるがその時 2880 kJ のエネルギーが発生する。一方、（好気性）生物はブドウ糖を呼吸により取り入れた酸素と反応させて、30 数モルの ATP というエネルギー物質を生産する。これに対して、酵母菌のアルコール発酵の場合は、酸素を使うことなく、ブドウ糖 1 モルから 2 モルのエタノールと 2 モルの二酸化炭素を生じる。バイオエタノールの製法は原理的には日本酒やワインの醸造と同じ方法である。最も安い原料は穀物中のデンプンで上述した穀物価格の問題などを生じる。

そこで最近は、食料とリンクしないバイオマスとして木材などのセルロースを原料とするバイオ燃料合成が開発されつつある。セルロースもデンプンと同じブドウ糖からなる多糖なので、セルロース分解酵素などを用いて効率よくブドウ糖に分解することができればバイオ燃料合成が可能である。

3. トリジエネレーション

二酸化炭素の発生を抑制するための現実的な方法としては、化石燃料の消費を抑えることも重要である。たとえば火力発電所などでは、発電時に発生した熱エネルギーは排熱として捨てられていたが、冷暖房や給熱として活用されることが多い。さらに、最近注目されてきたトリジエネレーションシステムでは「電気」と「熱」に加えて、発生した「二酸化炭素」も活用しようという試みである。3 種の生成物を利用するところからこの名前が生まれた。たとえば、二酸

化炭素は工業排水(アルカリ排水)の中和に利用などである。さらに農業用トリジエネレーションでは、排熱と二酸化炭素を温室内に供給し、温室内を暖房するとともに二酸化炭素を光合成により糖質へ変換することが可能である。寒冷地でも花や野菜の栽培を可能にする技術として実用化が望まれる。

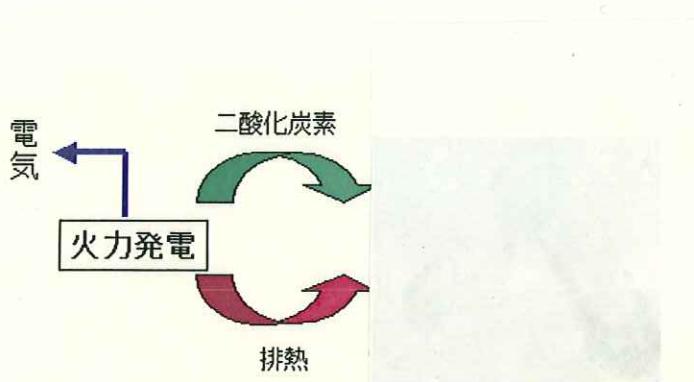


図2. 農業用トリジエネレーション

3. 糖質系バイオマスを用いた環境修復

糖質系バイオマスの利用については様々な分野で研究されているが、環境修復材としても注目されている。糖質は比較的安価な原料であるばかりでなく、微生物によって完全に分解される（生分解性）ため、基本的には新たな環境汚染を生じない。

最近未利用バイオマスとして特にキチンやキトサンが注目されている。カニ、エビあるいは昆虫の外骨格（クチクラ）には多糖類であるキチンが大量に含まれている。キチンはアミノ基を持った单糖（N-アセチルグルコサミン）が結合したものである。カニ殻は食品廃棄物として捨てられているが、未利用資源の活用としても重要な課題である。カニ殻には、タンパク質やカルシウム塩、あるいは色素などが含まれて

いるので、希塩酸、水酸化ナトリウムおよび過マンガン酸カリウムなどで処理して不純物を除くと純粋なキチンが得られる精製する。さらに、キチンのアミノ基に結合したアセチル基をアルカリ加水分解すると、グルコサミン（2-アミノグル

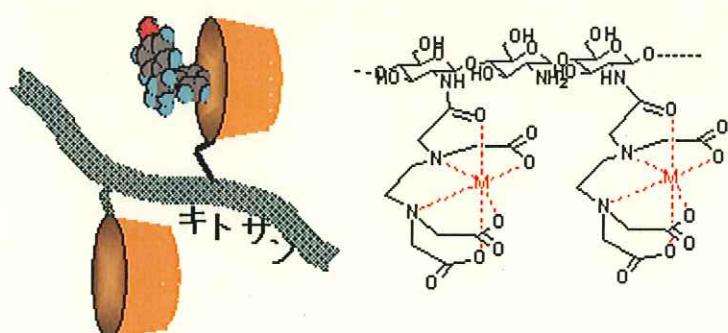


図3. キトサンから得られる汚染物質除去材料

コース）の重合体であるキトサンが得られる。キトサンは、酸性の水中ではアミノ基はアンモニウム塩となり溶解し、凝固液の中に滴下すると纖維やビーズ状に成型することが可能である。

キトサンのアミノ基は非常に反応性が高く様々な化学修飾が可能である上、重金属イオンと錯体を形成する能力がある。この特性を生かして、キトサンビーズに汚染物質と結合性の官能基を導入して、環境修復材料の開発が研究されている。その例として、シクロデキストリンという環状オリゴ糖を導入した芳香族汚染物質吸着剤とEDTAを結合させた重金属イオンの吸着材料について述べる。シクロデキストリンはデンプンから作られる環状オリゴ糖で、様々な有機物をその環内に取り込み、包接複合体を作ることで注目されている。食品添加物としては香り成分の持続性向上などのために使われている。これをキトサンに導入すると水中のノニルフェノールやビスフェノールAなど芳香族汚染物質を除去することが可能である。また、重金属イオンとキレート錯体を作るEDTAを結合させると水銀やヒ素、鉛などを効率よく除去することができる。

4. 糖質系界面活性剤

合成洗剤は石油や油脂を原料にして化学的に作られた界面活性剤を用いた洗剤である。洗浄力が強く、石鹼カスが残らないなどの特徴がある反面、水質汚染の原因ともなってきた。かつては、自然界では分解しにくい界面活性剤ABSや富栄養化の基になるリン酸塩の汚染が問題となった。最近でも、ノニルフェノール含む界面活性剤の使用が問題となっている。

界面活性剤は一つの分子に親水基と疎水基を併せ持つ化合物で、水にも油にも馴染む性質を持っている。界面活性剤は水中で、図4に示すように、親水基を外側にして疎水性の部位が集合したミセルを形成する。汚れや有機物はこのミセルないに取り込まれることにより洗浄効果が得られる。糖質を親水基とするアルキルグリコシドは最近開発された界面活性剤で家庭用洗剤にも既に使われている。人や環境に対する刺激が少ない糖質の特長を生かした、安全性、生分解性、色、臭気、耐硬水性の問題の無い、界面活性剤として注目されている。通常の糖質界面活性剤はイオン性界面活性剤と異なり電荷を持たないことから、コンパクトなミセルを形成し、少量で高い洗浄力が得られると期待される。

以上、工業原料としてはまだ未開拓の糖質系バイオマスの最近の話題について紹介した。

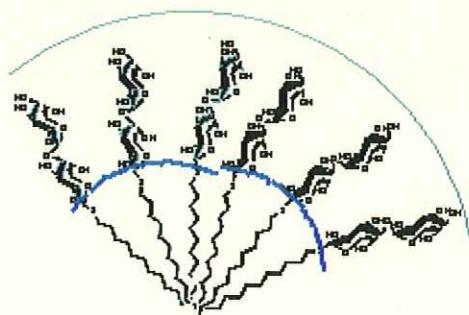


図4. アルキルグリコシド界面活性剤