

酸によるセルロースの糖化に関する研究

花田祐策*・山岡邦雄*・加藤美都子*

A Study of Saccharification of Cellulose by Acids

Yusaku HANADA, Kunio YAMAOKA
and Mitsuko KATO

Abstract

The saccharification of filterpaper, as cellulosic substance, by several acids and salts was investigated. As the result, hydrochloric acid took most effect for the saccharification, and the effect increased when sodium chloride was added. We concluded that this phenomenon was occurred by anions.

1. はじめに

各種代替エネルギー開発が進められているなかで、近年、その資源として植物系バイオマス(主としてセルロース)が脚光を浴びている¹⁾。すなわち、植物系バイオマスからの生産可能なアルコールが石油等の化石資源に替わって注目されている。このバイオマスからのアルコール製造の一例は、脱リグニン処理を行ったバイオマスを酵素等を使用して糖化した後、酵母を作用させてアルコールとする方法である。この糖化方法として、爆砕²⁾等が考えられている。

本研究においては、バイオマスからのアルコール製造の一課程であるセルロースの糖化におよぼす酸および塩の影響を調べた。これまでのセルロースの糖化に関する研究は、主として酸を酵素分解の前処理として使用していたが³⁾、本研究では酵素を用いないで酸のみを使用した。また、本研究では、糖化についてのみ考えるため、リグニンを含まない純セルロースとしてろ紙を使用した。また、セルロースの糖化におよぼす酸・塩混合物の影響についても調べてみた。

2. 実験方法

(1)糖化方法

実験は、300mLフラスコにろ紙1gを加え、各種濃度酸50mLおよび各種塩を所定濃度になるように加え、この液を30min還流下加熱した。

なお、ろ紙はNo.2のものをシュレッダーで十分に裁断したものを使用した。使用した薬品はすべて試薬特級を用い、また水はイオン交換水を蒸留したものを使用した。

(2)処理方法

加熱した後、溶液を冷却し、水酸化ナトリウム水溶液をpHがおおよそ5になるまで滴下し、その後に1mol/L酢酸緩衝溶液(pH=5.0)25mLを加え、さらに水を加えて全量を250mLとした。

(3)グルコース測定方法

グルコース定量は原則として、ムタローゼ・GOD法にしたがった。すなわち、試料液0.2mLにGlucose C-Test Wako(和光純薬株)3.0mL加え、かくはんした後、35°C恒温水槽中で5min保温し、発色させ、分光光度計(NOVASPEC LKB-4049)により、測定波長505nmにお

* 宇部工業高等専門学校工業化学科

ける吸光度を測定し、前もって作成した検量線により定量した。なお、吸光度が0.7以上となった場合は、試料液を希釈し直し、再度測定した。

3. 結果および考察

本実験では加熱後に塩基を滴下したり、加熱時に塩を加えることにより、溶液中に多量の塩を含む。この塩によるグルコース定量における吸光度への影響を調べたところ、本実験で使用した塩濃度では影響はみられなかった。

また、糖化により生じたグルコースを酸がさらに分解するか否かについても確認したところ、生じたグルコースは酸により分解されないことが判明した。

以上2つの結果より、以下述べるセルロースの糖化実験でのグルコース測定値は生成したグルコースそのものの量をあらわしていると言える。

(1)糖化におよぼす各種酸の影響

各種酸（塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、りん酸）を用い、ろ紙を還流下で加熱し、グルコースへの転化率を検討した。

まず、加熱時間および加熱温度による影響を調べた。酸濃度は2 Nとした。結果を図1および図2に示す。図1より、加熱時間の増加とともにグルコースへの転化率

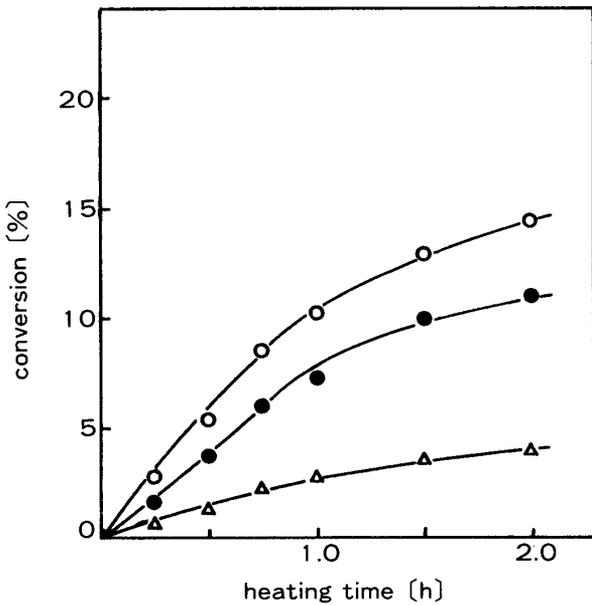


Fig. 1 Effect of heating time on saccharification of filter paper
○ : 2N-HCl ● : 2N-HNO₃ △ : 2N-H₂SO₄

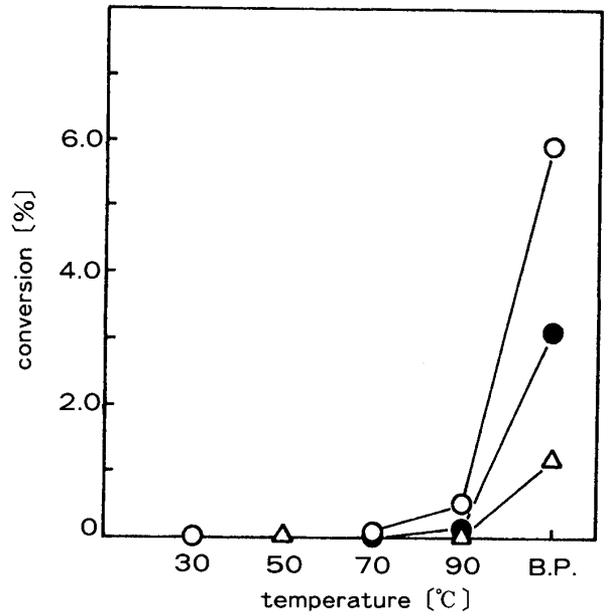


Fig. 2 Effect of temperature on saccharification of filter paper
○ : 2N-HCl ● : 2N-HNO₃ △ : 2N-H₂SO₄

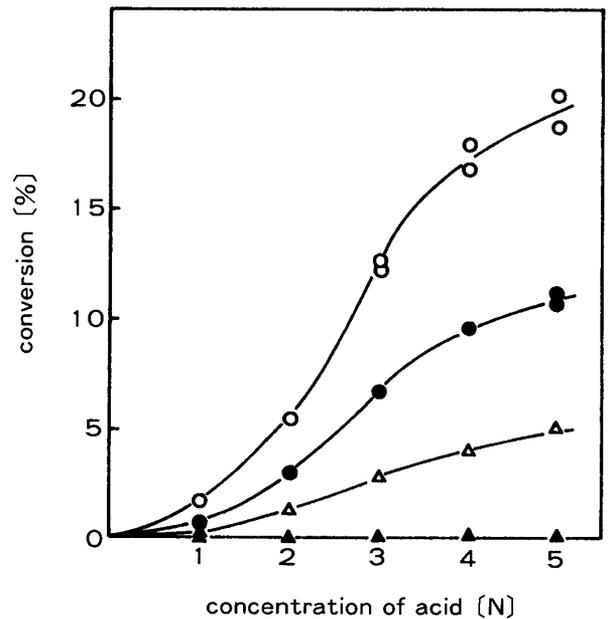


Fig. 3 Effect of concentration of some acids on saccharification of filter paper
○ : HCl ● : HNO₃ △ : H₂SO₄
▲ : H₃PO₄, CH₃COOH

は増加するが、1.5 h 付近からグルコースへの転化率の増加割合は低下しているように見受けられる。また、加熱温度の結果を示した図2より90°Cまでの加熱温度ではグルコースへの転化率はゼロもしくは非常に小さな値であ

るが、沸騰させるとグルコースへの転化率は著しく増加する。すなわち、溶液を沸騰させることによりセルロースの糖化が活発に起こることがわかる。なお、加熱時間30~90℃においては、かくはんが不十分なので、スターラーを用いてかくはんさせ、加熱時間は30minとした。これらの結果から以下の糖化実験条件は、加熱時間30min、加熱温度は沸点とした。

次に、酸濃度について検討するため、塩酸・硝酸・硫酸・酢酸・りん酸の5種類の酸について各々0~5N濃度（加熱時の値）で糖化実験を行った。結果を図3に示す。図3より、結果は、塩酸・硝酸・硫酸の強酸グループと、酢酸・りん酸の弱酸グループの2つに分類できる。この2つの結果の差は、酸の強さによるものと考えられる。また、強酸グループにおいては、グルコースへの転化率が硫酸<硝酸<塩酸の順に増加した。このグルコースへの転化率の差は、酸の強さ（電離度）および活量では説明しがたい差で、後の結果（塩による影響）とも合わせ、陰イオンによる影響を受けていると推察される。

(2)糖化におよぼす塩の影響

2N濃度の各種酸に各種塩（塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化カリウム）を添加して糖化実験を行った。結果を図4~6に示す。塩濃度は加

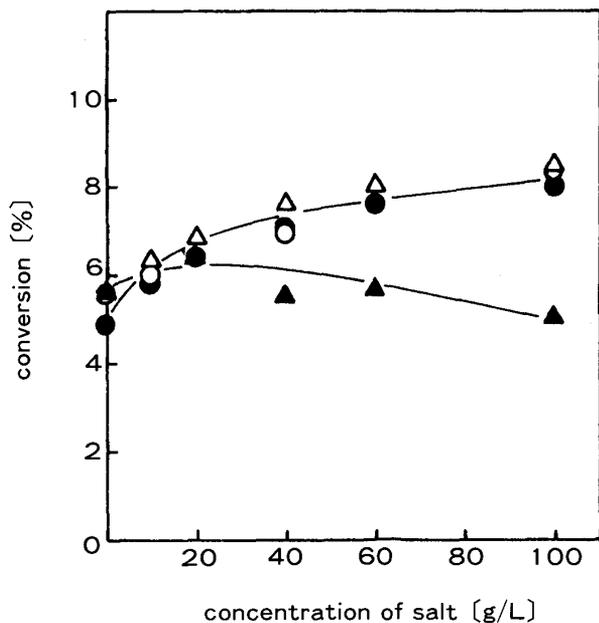


Fig. 4 Effect of some salts on saccharification of filter paper (in 2N-HCl solution)
 ○ : NaCl ● : NaNO₃ △ : KCl
 ▲ : Na₂SO₄

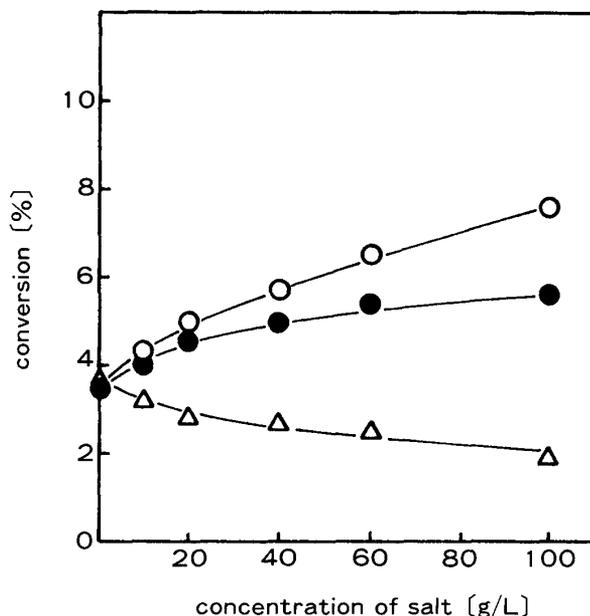


Fig. 5 Effect of some salts on saccharification of filter paper (in 2N-HNO₃ solution)
 ○ : NaCl ● : NaNO₃ △ : Na₂SO₄

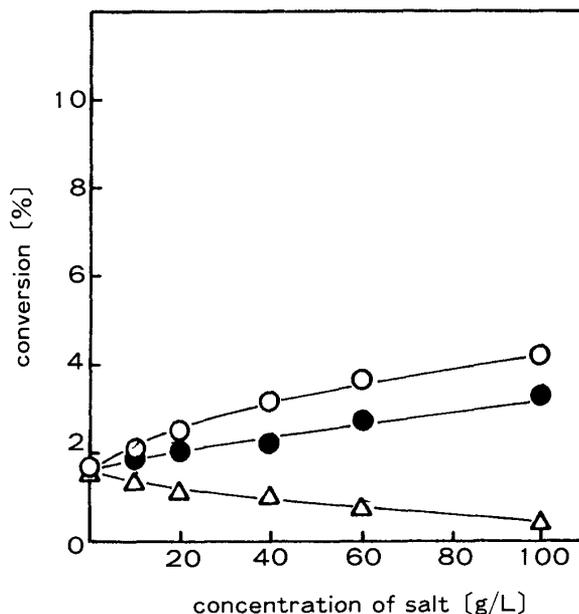


Fig. 6 Effect of some salts on saccharification of filter paper (in 2N-H₂SO₄ solution)
 ○ : NaCl ● : NaNO₃ △ : Na₂SO₄

熱時の値である。図4より、塩酸の場合、硫酸ナトリウム以外の塩を加えると糖化が進みグルコースへの転化率が約1.5~1.8倍増加した。また、同様に硝酸・硫酸の場合についても塩化ナトリウム、硝酸ナトリウムを加えるとグルコースへの転化率は約1.6~2.6倍の増加となった

(図5および6)。一方、硫酸ナトリウムを添加すると、塩酸の場合はほとんど影響が現れないほかは、硝酸・硫酸の場合は添加量と共にグルコースへの転化率は減少し、その値は最大70%減少した(硫酸の場合)。また、ナトリウム塩だけでなくカリウム塩についても同様な結果が得られている(図4)ことより、これらの結果は陽イオンによる影響というより陰イオンによる影響と考えられる。

また、酸を含まないで塩だけを加えた場合の糖化実験ではグルコースが生成しなかったことより、セルロースの糖化については基本的には酸が必要であることがわかる。

4. まとめ

純粋セルロースであるろ紙を用いて酸による糖化実験を行ったところ、以下のことが判明した。

- ①セルロースの糖化に対しては、塩酸が最も有用であった。
- ②セルロースの糖化については基本的に酸が必要で、酸と塩化物イオンもしくは硝酸イオンからなる塩を

添加した場合は糖化を増大させ、逆に酸と硫酸イオンからなる塩を添加すると糖化を減少させた。これは陰イオンによる影響と考えられる。

謝 辞

本実験に協力していただいた本校卒業生山本克己氏に深謝いたします。

参考文献

- 1) 山辺 倫, 三石 安, 高橋義幸: “セルロース性資源の酵素糖化”, 微工研ニュース, 60, 1-5 (1984).
- 2) 例えば, 志水一允: “蒸煮木材の酵素糖化”, 第188回日本農化会西日本支部大会およびシンポジウム, 19 (1985).
- 3) 例えば, 猪居 武, 赤羽利昭, 黒川泰弘, 松岡伸互: “バガスの酵素糖化のための化学的前処理—1—”, 発酵工学, 62, 317-323 (1984).

(昭和62年9月20日受理)