

液状の木

仁宮 一章

現在われわれは、燃料や化成品・樹脂など、日常のあらゆる製品を石油のケミカルリファイナリーを経て製造している。これらの製品は、最終的に燃焼・焼却され、二酸化炭素として環境中に排出され、地球温暖化の原因となる。これに対し、稲わらや廃建材などのリグノセルロース、いわゆる木質系バイオマスの利用が近年注目されている。リグノセルロースの利用可能量は約600万kl/年で、これを原料として生産された糖は、エタノールなどのアルコールに変換後、燃料としての利用に加え、化成品・樹脂などへも化学変換（リグノセルロースのバイオリファイナリー）して利用可能である。製造された製品は、燃焼・焼却されてもネットの二酸化炭素排出量がゼロ（カーボンニュートラル）であることから、「化石資源依存からの脱却」や「温暖化ガスの削減」のための切り札といえる。

リグノセルロースを原料としてエタノールを製造する際に克服すべき課題として、その製造コストの低減があげられる。リグノセルロースからのエタノール製造は、①糖化前処理、②糖化、③発酵の3つの単位プロセスに分けられる。この一連のプロセスにおいて、製造コスト低減のために優先的に改善すべき工程は、②糖化、③発酵よりもむしろ、①の糖化前処理プロセスである。プロセスのもっとも上流に位置するため下流のプロセス設計を大きく左右し、以前よりエネルギー効率および環境負荷の観点で課題が多いといわれている。

リグノセルロースは、植物細胞壁の成分であり、主にセルロース、ヘミセルロースそしてリグニンからなる。セルロースは β -1,4グルコースからなる直鎖状のポリマーが水素結合で束になった強固な結晶構造をとっている。そのため、水ならびに各種溶媒には不溶である。またリグニンは種々の芳香族化合物からなるネットワーク状のポリマーであり、ヘミセルロースと共有結合しつつセルロースの周りを取り囲んでいる。リグノセルロースの糖化前処理を効率的に行うためには、a)セルロースの結晶構造やb)セルロースを取り囲むリグニン構造をいかに緩和するかが特に重要な課題である。

これまでに、リグノセルロースの糖化前処理法としてさまざまな方法が用いられてきた。主には、物理的方法（機械的粉碎など）、物理化学的方法（蒸気爆砕など）、化学的処理（希硫酸処理やアルカリ処理）、そして生物的方法（白色腐朽菌やリグニン分解酵素）である。現在のところ、蒸気爆砕や希硫酸を用いた糖化前処理が、短時間でできる現実的な方法であるといわれている。しかしながら、いずれの方法も高温・高圧下での前処理反応であるため、糖の過分解が起き前処理バイオマス収量が低下すること、糖化分解物により酵素反応・微生物発

酵が阻害されることが問題となっている。

近年、イオン液体（イオンのみからなり、100°C以下の温度で液体であり、常温融解塩とも称される物質群）が、その稀有な物理化学的性質から、高い注目を浴びている。すなわち、i)熱安定性がきわめて高い、ii)蒸気圧をほぼ持たない（蒸発しない）、そしてiii)極性・非極性の有機物・無機物、高分子までさまざまな物質を100°C以下・常圧というマイルドな条件下で溶解できるなどの性質である。これらの特徴を生産物の分離精製・溶媒の再利用に生かし、イオン液体を化学反応溶媒とするグリーンケミストリーが盛んに行われている¹⁾。

イオン液体を用いたリグノセルロースの糖化前処理については、2000年初頭から以下のような流れで研究が発展してきた。2002年、Robin Rogersらのグループは、ある種のイオン液体でセルロースを溶解できることを初めて発表した²⁾。さらにイオン液体に溶解させたセルロースの構造は非結晶化されていることも報告された。また2006年には、イオン液体で溶解・非結晶化されたセルロースでは、後の酵素糖化反応が劇的に促進されることが初めて報告された³⁾。さらに2007年には、Rogersらのグループは、イオン液体に今度はリグノセルロースが完全に溶解することを初めて発表した⁴⁾（“液状の木!”という大げさかもしれないが）。それと同時に、イオン液体で溶解・非結晶化されたリグノセルロースも、セルロースの場合と同様に、後の酵素糖化反応が劇的に促進されることが初めて報告された⁵⁾。また、2009年からRogersらのグループは、リグノセルロースをイオン液体に溶解し、そこからセルロース+ヘミセルロースとリグニンを分画する試みも始めている⁶⁾。

以上、本稿では、高温・高圧下での糖化前処理手法である蒸気爆砕や希硫酸処理の代替手法として、イオン液体を用いたリグノセルロースの糖化前処理を紹介した。この方法では100°C以下・常圧というマイルドな条件下での糖化前処理法が可能で、かつ前処理溶媒の再利用も可能となる。さらにセルロースの非結晶化を行うだけでなく、セルロースとリグニンをクリアカットに分離し共に資源化する“リグノセルロースのトータルリファイナリープロセス”へと展開できると考えられる。

- 1) Olivier-Bourbigou, H. *et al.*: *Appl. Catal.*, **A 373**, 1 (2010).
- 2) Swatloski, R. P. *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4974 (2002).
- 3) Dadi, A. P. *et al.*: *Biotechnol. Bioeng.*, **95**, 904 (2006).
- 4) Fort, D. A. *et al.*: *Green Chem.*, **9**, 63 (2007).
- 5) Kilpeläinen, I. *et al.*: *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 9142 (2007).
- 6) Sun, N. *et al.*: *Green Chem.*, **11**, 646 (2009).