

Accounts of Materials & Surface Research

Global warming is progressing. -Biomass and Green Chemistry-

Fumio Sugawara

Department of Applied Biological Science, Tokyo University of Science
Noda, Chiba 278-8510, Japan
sugawara@rs.noda.tus.ac.jp

Global warming causes huge natural disasters and will destroy our lives. The solar heat radiates the surface of the Earth, on where the heat is absorbed and released back to space. The more greenhouse gasses are in the atmosphere, the more the heat stayed within the atmosphere for a long time, where the heat repeatedly reradiates on the surface. This is how the global warming is occurring.

The emissions of greenhouse effect gases have been identified to be carbon dioxide (CO₂, 76%), methane (CH₄, 16%) and others (8%, carbon monoxide, fluorocarbon etc.), and there were often augured about carbon dioxide and fluorocarbon. There is also a serious problem on the global warming potential (GWP), because the value of methane is 25 times more than carbon dioxide and there is nothing to reduce the emission.

Here author will represent the problems in the global warming, that we should work on today.

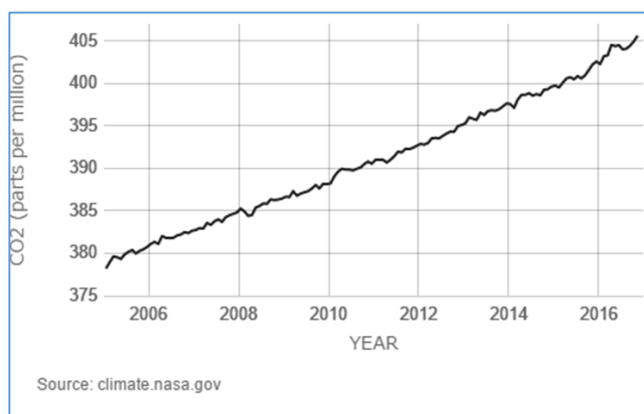


Figure. CO₂ levels in recent years (from <http://climate.nasa.gov/>)

Keyword: global warming, green chemistry, carbon dioxide (CO₂), methane (CH₄), biomass, cellulose, glucose, power generation

Professor Fumio Sugawara received his Ph.D. from Tohoku University in 1979. He then studied in RIKEN, a federal research institute for science and technology. He worked on organic syntheses and structural determinations of biologically active compounds. During 1983 to 1985 and 1987, he had been a research scientist in Montana State University, MT and Cornell University, NY. He was awarded JSBBA Award for Young Scientists in 1987.

He has been promoted to professor of Department of Applied Biological Science, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science in 1996, and then retired in 2016. His research activities focused in interdisciplinary area including isolation of natural products, structural determination, total syntheses, determinations of drug binding proteins, covering Organic Chemistry, Biochemistry, Biotechnology, Cell Biology and Computer Science. Nowadays it is named as Chemical Biology, one of the most exiting research field in science. He promoted this interdisciplinary area as an editor of Chemistry and Biology (Cell Press) over 10 years.

After his retirement, he has been studied on Green Chemistry, not only producing rare sugars from biomass but also protecting global warming of the Earth.



地球の温暖化は止まらない

－ バイオマスとグリーン・ケミストリー －

菅原 二三男

東京理科大学工学部応用生物科学科

この総説では、地球温暖化に対する現状認識と世界的な取り組み、科学的な技術についてまとめた。

アカデミー賞の主演男優賞に3回、助演男優賞に1回ノミネートされながら、一度も手にすることがなかったレオナルド・ディカプリオ氏が、「主演男優賞」で悲願のオスカー像を手にした第88回アカデミー賞(2016.2.19)。20年以上アカデミー賞を逃し続け、やっとの思いで取ったアカデミー賞では、自分を支えてくれた家族・関係者に感謝を伝えた。そして自身が長くから活動している環境問題について言及した。受賞スピーチの最後の部分の引用です。

最後にこれだけ言わせてください。

「レヴェナント:蘇りし者」が描いたものは、人間と自然界との関係に尽きます。描かれているのは、わたしたちみんなが歴史をもっとも暑い年、2015年を感じた世界です。

プロダクションチームは、雪を探すだけのために、この地球の南の端まで行かなくてはなりません。気候変動は真実です。この瞬間、起きていることです。(会場拍手)

もっとも差し迫った脅威です。すべての種が直面している問題です。われわれは協力して行動を起こし、対策をぐずぐずと先延ばしにするのはやめにすべきです。汚染者や大企業を代弁しないリーダーを支持しましょう。世界中の原住民のために、そして最も影響を受けている数十億の恵まれない人のために、その代弁者を支持すべきです。未来の子どもたち、政治家たちの欲によって声を消されている人たちのために、です。

みなさん、素晴らしい今夜の賞をありがとうございます。この惑星があって当たり前と思わないようにしましょう。わたしも今夜のことを当たり前のことと思いません。本当にありがとうございます。[1]

2015年はどれほど暑い年だったのでしょうか、検証しよう。

気象庁の発表によると、2015年の世界の年平均気温(陸域における地表付近の気温と海面水温の平均)の1981~2010年平均基準における偏差は+0.42℃(20世紀平均基準における偏差は+0.78℃)で、1891年の統計開始以降、最も高い値でした。

世界全体において正偏差が大きかった年(1~5位)は、1位:2015年(+0.42℃)、2位:2014年(+0.27℃)、3位:1998年(+0.22℃)、4位:2013年・2010年(+0.20℃)となっており、やはり2015年が史上最も暑かったことが統計上でも明らかです。[2]

ちなみに東京での猛暑日(最高気温が35℃以上の日)は、1位:1995年・2010年(13日)、3位:2013年(12日)、4位:2015年(11日)、5位:1994年・2001年(8日)となっており、やはり暑い年でした。[3]

また、日最高気温が30℃以上の日数(1876年以降)をみると、1位:2010年(71日)、2位:2004年(70日)、3位:2000年(67日)、4位:2012年(66日)、5位:1978・1999年(63日)と2015年に限らず、こちらも今世紀になって温度が上昇していることを示している。[4]

1. 「地球温暖化」とは何か？

そもそも地球の気温は温室効果ガスの仕組みによって守られており、したがってその上で生活する全ての生物は、地球の温室効果ガスによって守られているといえる。

窒素(N₂)や酸素(O₂)などを主成分とする大気は、地球に届いた太陽光が地表での反射や輻射熱として宇宙に放出されるのを抑え、急激な気温の変化が緩和されている。この大気がなけ

れば地球の平均気温は-19℃になるはずですが、こうした気体(温室効果ガス)が地表面から放射される熱を吸収し、地表面に再放射することによって14℃程度に保たれている。とりわけ大気中の二酸化炭素は、温室効果ガスとして重要な役目をしている。

1-1. 地球温暖化の原因

一般的に、地球の温暖化は二酸化炭素の増加が主原因と考えられており、二酸化炭素の排出量と世界平均地上気温の上昇変化はおおむね比例関係にあるとされている。すなわち18世紀後半頃の産業革命以後の、石炭や石油などの化石燃料の大量消費が原因とされている。したがって、人類はこれまでとは異なる産業・経済活動をしなければ、地球の平均気温の上昇は止まらなると懸念される。

IPCC(国連気候変動に関する政府間パネル, Intergovernmental Panel on Climate Change)第5次評価報告書によれば、2100年の世界地上平均気温は、現在(1986-2005年)と比較して

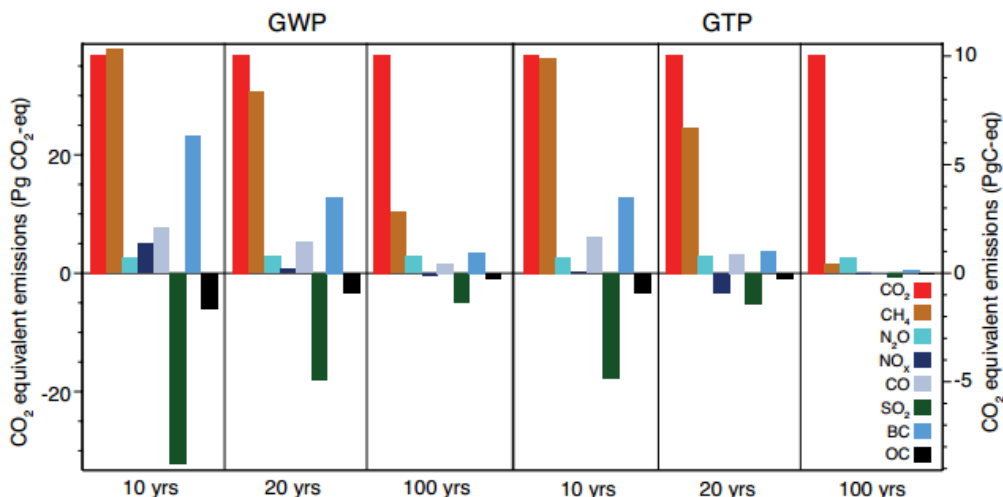
0.3~4.8℃上がると予測している。

温室効果ガス総排出量に占める世界のガス別排出量は、二酸化炭素 76%, メタン 16%, その他 8%です。二酸化炭素排出の最も多い国は中国 28.7%(世界の), 米国 15.7%, インド 5.8%, ロシア 5.0%と続き、日本は 3.7%です。日本における温室効果ガスの排出量は、二酸化炭素 92.8%, メタン 2.6% その他となっている。その内訳は、エネルギー転換部門 40%, 産業部門 27%, 運輸部門 16%, その他となっており、エネルギー需要によるものが多くなっている。

二酸化炭素やメタンなどの他、人工のフロンなどは二酸化炭素の数千倍の温室効果があるため、大きな影響が懸念される。[5]

温室効果ガスが地球温暖化に与える個別の影響力は、二酸化炭素を基準に、その気体が大気中における濃度あたりの温室効果の20年間あるいは100年間の強さを比較した係数、地球温暖化係数(global warming potential, GWP)で表す。次に代表的なものを示す[6](Table 1)

Table 1. Global anthropogenic present-day emissions weighted by the Global Warming Potential (GWP) and the Global Temperature change Potential (GTP) for the chosen time horizons. Year 2008 (single-year pulse) emissions weighted by GWP, which is the global mean radiative forcing (RF) per unit mass emitted integrated over the indicated number of years relative to the forcing from CO₂ emissions, and GTP which estimates the impact on global mean temperature based on the temporal evolution of both RF and climate response per unit mass emitted relative to the impact of CO₂ emissions. The units are ‘CO₂ equivalents’, which reflects equivalence only in the impact parameter of the chosen metric (integrated RF over the chosen time horizon for GWP; temperature change at the chosen point in time for GTP), given as Pg(CO₂)eq (left axis) and PgCeq (right axis).



メタンは排出量も多く、地球温暖化係数から温暖化への影響が大きいことがわかる。クロロフルオロカーボン類などは、1985年のウィーン条約や1987年のモントリオール議定書により製造及び輸入の禁止が決定され、CFCの代替りとしてオゾン層を破壊しにくいHCFCやHFCが代替フロンとして利用された。それらの代替フロンのHCFCやHFCが温室効果ガスとして問題になり、1997年の京都議定書により規制が行われた。フロン類に含まれる製品の廃棄時における適正な回収および破壊処理の実施等が義務づけられている。

1-2. 地球温暖化の新たな原因:メタン

ここまで、人為的な活動に起因する二酸化炭素やフロンなどが地球温暖化の主原因と想定して検証してきたが、ここで一度IPCC第5次評価報告書に挙げられたデータと、それ以後の最近のデータを見よう。

2014 環境省 IPCC では、

- 1998～2012年で、10年あたり0.05℃の上昇
- 1951～2012年で、10年あたり0.12℃の上昇の比較から、「1951年～2012年の期間に比べ、1998年～2012年の期間における地上気温の上昇の変化傾向は弱まっている」と報告している (IPCC 第5次評価報告書—第一作業部会(自然科学的根拠)—のP11)。

しかしながら、その後の2013年～15年は高い変化を示している(前述2015年:+0.42℃, 2014年:+0.27℃, 2013年:+0.20℃)。これには、これまで想定していなかった新たな温暖化現象が起きていることを示唆している。温室効果ガスとしては、これまで脇役と考えられてきたメタンです。

地球上で放出されるメタンの大半を合成するメタン菌は古細菌の一種で、二酸化炭素をその生育の基質とする。メタン菌の生育場所としては、淡水の堆積物中(嫌気消化槽, 湖沼, 水田), 海洋, 牛の腸(ルーメン), シロアリ(後腸)などがある。「牛のゲップが地球温暖化を進める」とまで言われるのは、その腸内にメタン菌が寄生しているためです。

一方で、永久凍土からの温室効果ガスの放出についてはあまり注目されて来ませんでした。こ

れまでの(主に二酸化炭素による)地球温暖化は、永久凍土の土壌, 海水, 堆積物の温暖化や圧力の変化を起こし始め、メタンを大気中に放出する可能性がある。永久凍土は大気中の二酸化炭素の2倍以上のメタンを含んでいるばかりでなく、古い有機炭素堆積物を含んでいる。永久凍土の土壌は嫌気条件下にあり、メタン菌がメタンを生成するのに適している。

温暖化によって凍土が溶け始めると、閉じ込められたメタンが噴出するばかりでなく、メタンと水分子クラスターからなるメタンハイドレートが不安定化してメタンを放出する懸念が出てきた。メタン燃焼時の二酸化炭素排出量は、石油や石炭の約半分のため、地球温暖化対策として有効な新エネルギー源です。そこでメタンハイドレートを放置したままでは、温暖化に伴って大気に放出してしまうので、積極的に開発・利用することによって、地球温暖化を抑えるべきとの意見もある。これに対し、回収不能なメタン放出の危険性が高く、安易に開発を進めることは好ましくないとの意見も出されている。地球温暖化が進むと海水温がさらに上昇し、やがてこれまでは海底で安定状態にあったメタンハイドレートからメタンが乖離されて大気中に放出され、さらに温暖化がすすんで海水温を上げ、より多くのメタンが吐き出される悪循環を起こすことも予測される。[7,8,9]

1-3. 地球温暖化の影響

統計的に「2015年が歴史上最も暑い年」としても、平均気温にすると平年より約1～2℃ほど高いと、数値的には大きさを感ぜません。しかしこの僅かな平均気温の上昇が、私達の生活に大きな影響が出てくる。例えば、

- 熱中症患者の増加
 - 干ばつと洪水(豪雨)
 - 台風の巨大化(高潮)
 - ウイルス病(デング熱, ジカ熱)
 - 農産物の収穫
- などが即座に挙げられる。

2013年までの過去37年間で、日本を含む東アジアの国々に上陸する台風のピーク時の風速が15%増したことがわかった。東アジア沿岸の

海面水温が10年当たり0.3度前後のペースで上昇しており、台風に供給されるエネルギー源が増え、発達しやすくなったとみられる。[10]

2016年の台風は北海道・東北地方に大きな被害をもたらした。7月下旬から一ヶ月で10個の台風が発生するなど、例年とは異なる様相を呈している。その原因の1つに、海水の温度上昇が挙げられている。海面の水蒸気が台風に吸い上げられ、豪雨と強風域の巨大化をもたらしたのは、地球の温暖化がそれらの重要な要因と結び付けられている。

気象庁のデータによれば、2015年の年平均海面水温(地球全体をカバーする全球平均)の平年差は+0.30°Cで、統計を開始した1891年以降最も高い値でした(長期的な傾向は100年あたり0.52°Cの上昇)。日本近海における2015年までのおよそ100年間にわたる海域平均海面水温(年平均)の上昇率は+1.07°C/100年で、この上昇率は世界全体や北太平洋全体で平均した海面水温の上昇率(それぞれ+0.52°C/100年・+0.49°C/100年)よりも大きくなっている。また、およそ100年間にわたる日本全国の年平均気温の上昇率(+1.16°C/100年、統計期間:1898~2015年)と同程度の値が報告されている。[11]

地球温暖化の影響として、様々な予測がされている。[12]

- 経済的な損失(海面上昇による土地の喪失, 漁業や農業への悪影響, 水不足)
- 多くの途上国での経済的損失(悪影響に備えるだけの技術力・資金力の不足)
- 海面上昇の影響(高潮により浸水を受ける人口が世界全体で7500万~2億人も増加)
- 大規模で急激な変化(グリーンランドや南極の氷床の崩壊, シベリアなどの永久凍土や沿岸の堆積物から大量の温室効果ガスが放出)

1-4. 地球温暖化対策

二酸化炭素の排出は、その大半が産業活動すなわちエネルギー需要によるものなので、化石燃料から自然エネルギーへの転換が推進されている。メタンの排出は畜産などの農業関連がほとんどでしたが、永久凍土やメタンハイドレ

ートからのメタンの放出への対策は無い。フロンなどは、規制することにより大気への排出は減っている。

地球温暖化に対する取り組みは、

1985年 地球温暖化に関する初めての世界会議

1988年 気候変動に関する政府間パネル(IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change)が設立

1990年 第1次評価報告書

1995年 第2次評価報告書

2001年 第3次評価報告書

1992年 5月「気候変動枠組条約」が国連総会で採択

同年 6月の「地球サミット」の場で署名が開始

1994年 3月に発効

1997年 12月 第3回気候変動枠組条約締約国会議(地球温暖化防止京都会議, COP3)

このとき採択された「気候変動枠組条約に関する議定書」が、いわゆる京都議定書とよばれるものです。地球温暖化の原因となる、温室効果ガスの二酸化炭素(CO₂)、メタン(CH₄)、亜酸化窒素(N₂O)、ハイドロフルオロカーボン類(HFCs)、パーフルオロカーボン類(PFCs)、六フッ化硫黄(SF₆)について、先進国における1990年を基準として各国別に削減率を定め、共同で、2008年から2012年までの期間内に目標値を達成することが定められた。日本では2002年5月31日に国会で承認され、2002年6月4日に国際連合に受諾書を寄託したが、署名国83か国、締約国192か国となっているが、米国は批准を拒否している。

京都議定書では温室効果ガスの削減を容易にするために、以下の様に処置している。

第12条:クリーン開発メカニズム(Clean Development Mechanism)

第17条:排出量取引(ET: Emissions Trading)

第6条:共同実施(JI: Joint Implementation)

第3条:吸収源活動(carbon dioxide sink)

2013年から2020年までの8年間で第二約束

期間とする、京都議定書の改正案が採択されており、排出量を1990年の水準から少なくとも18%削減することが決まっている。

「日本における2013年度の地球温暖化対策及び施策の進捗状況について」によると、(1990年比)−6%の目標に対し、総排出量比で+11.7%増加したと報告された。多くの施策(2008年度:308.4億円, 2009年度:433.2億円, 2010年度:428.2億円, 2011年度:163.4億円, 2012年度:79.6億円, 2013年度:100.6億円)にもかかわらず、目標は達成できていない。[13]

2. 再生可能エネルギー[14]

日本は、エネルギーのほとんど全てを化石燃料(石油 10.6%, 石炭 31.0%, 天然ガス 46.2%など; 水力 9%; 水力を除く再生可能エネルギー 3.2%)に依存しており、そのためエネルギー自給率(2012年)は6%となっており、残りの94%は海外からの輸入に頼っている。

世界的にエネルギーの需要が増大し、さらに化石燃料が排出する温室効果ガスによる地球温暖化が問題となっている。そのような状況から、再生可能エネルギーの太陽光、風力、水力、地熱、太陽熱、大気中の熱その他の自然界に存する熱、バイオマスは、資源が枯渇することなく繰り返し使え、発電時や熱利用時に地球温暖化の原因となる二酸化炭素をほとんど排出しない、環境への負荷が少ないエネルギーです。再生可能エネルギーは初期投資が高い他、自然状況に左右されるなどの課題が指摘されているため、国による様々な支援施策が行われている。以下にその例を挙げる。

2-1. 太陽光発電

利点: エネルギー源が太陽光なので設置場所に制限はなく、メンテナンスがほとんど不要

欠点: 初期投資が高く、気象に影響される

2-2. 風力発電

利点: 発電コストが安く、変換効率が良い

欠点: 台風などに耐える技術開発と周辺環境との調和が必要

2-3. バイオマス発電; 廃棄物の再利用や減少

利点: 廃棄物の再利用や減少、農産漁村の自然循環環境機能を維持増進

生物資源を「直接燃焼」あるいは「ガス化」するため、「京都議定書」における取扱上CO₂を排出しないものとされる

欠点: 収集・運搬・管理にコストがかかり、小規模分散型の設備になる

2-4. 水力発電

利点: 再生可能で純国産そしてクリーンなエネルギー、大規模から中小規模まで可能

欠点: 立地が限られ、環境保護が必要

2-5. 地熱発電

利点: 火山帯に位置する日本に向いている、長期に渡り供給される

欠点: 立地が限定される

2-6. 太陽熱利用

利点: 太陽の熱エネルギーを集めて給湯や冷暖房などに活用、機器構成が単純

欠点: 他のエネルギーなどとの競合により生産台数は減少傾向

2-7. 雪氷熱利用

利点: 冬の間凍らせた氷を保管して利用、除排雪・融雪などの費用を軽減

欠点: 地域が限定される

2-8. 温度差熱利用

利点: 地下水などが持つ熱を利用、燃料を燃やさないクリーンなエネルギー

欠点: 初期投資が高い

2-9. 地中熱利用

利点: 大気と地中の温度差を利用する冷暖房、どこでも設置可能

欠点: 初期投資が高い

この総説では、バイオマス利用に焦点を絞って解説したい。

3. 地球温暖化とバイオマス

バイオマスは、生物資源(バイオ)の量(マス)を表す言葉で、「再生可能な、生物由来の有機性資源で化石燃料を除いたもの」と定義されている。要は地球上の生物の総量ですが、昆虫や動物は倫理的にバイオマスから除外される。再生に長時間を要するあるいは困難な石油、石炭、天然ガスなどの化石資源は、元々地質時代に堆積した動植物などの死骸などに由来しているが、バイオマスの定義からは化石資源は除外される。バイオマスのエネルギーは、熱、電気、燃料として使われる。[15]

バイオマスは生物が光合成によって生成した有機物であり、バイオマスを燃焼すること等により放出される二酸化炭素は、生物の成長過程で光合成により大気中から吸収した二酸化炭素であることから、バイオマスはライフサイクルのなかでは大気中の二酸化炭素を増加させない。この特性を称して「カーボンニュートラル」という。

3-1. バイオマスの利用状況

再生可能エネルギーとしてのバイオマスとして、家畜排泄物(牛ふんなど)、下水汚泥、食品廃棄物、製材工場残材、建設資材などの廃棄物、林地残材(間伐材など)や農作物の非食用部(稲わらなど)などの未利用バイオマス、糖質資源(サトウキビ、甜菜など)、デンプン資源(コメ、トウモロコシなど)、油脂資源(ナタネ、ダイズなど)の作物などがあげられる。[16]

バイオマスをめぐる現状と課題の資料によれば、我が国のバイオマスは想像以上に活用されていることがわかる(バイオマス活用推進会議第4回バイオマス活用推進会議資料 平成24年2月2日)。そこで更なる利用を促進するには、初期投資の削減と一層のコスト削減が必要であり、それを実現する技術開発が望まれる。[17]

3-2. バイオマス発電・熱・燃料

バイオマスとしての生物資源を、「直接燃焼」あるいは「ガス化」して発電する利点は、地球温暖化対策(カーボンニュートラル)、廃棄物の再利用と減少と地域環境の改善、農山漁村の活性化などが期待される。克服すべき問題点は、

資源が分散していることおよび大規模化が困難なことです。バイオマス燃料としては、木質ペレット、バイオエタノール、バイオガス、バイオディーゼル燃料などが開発されている。[18]

3-3. 糖質資源・デンプン資源のバイオエタノール

バイオマスエタノールは、発酵・蒸留によりバイオマスから生産されるエタノールを指し、再生可能エネルギーでカーボンニュートラルであることから開発が進められている。糖質資源は、酵母で発酵できるため最も効率が良く、蒸留によって95%濃度の含水エタノールが製造される。デンプン質原料は、酵素(アミラーゼ)により多糖類を単糖に分解して糖化する必要があり、その後酵母を加えて発酵させる。

世界のエタノール生産量は2002年から急速に増えており、2010年に1億kLを超え、燃料用が80%以上を占めている。[20]

米国ではトウモロコシ、ブラジルではサトウキビを主原料として世界の生産量の大半(約85%)を占めており、2015年の生産量は各々30,983千トン、17,636千トンとなっている。[21]

国内では、北海道バイオエタノール(生産能力1.5万kL)、オエノンホールディングス(生産能力1.5万kL)、新潟市(全国農業協同組合連合会)、(生産能力0.1万kL)の3地区に対して、農林水産省が2007年度から2014年度まで218億円の補助金を投入したが、いずれも事業化のめどが全く立たないという状況のため、平成26年度予算限りとすることを決定した。主に問題とされた点は、エタノールの市場価格がコストに見合わない、主原料とする余剰作物(甜菜、米など)が入手できない、穀物価格の上昇への対応策が無いことが指摘された。世界的には、食料との競合のほか、森林伐採などによる生態系への影響などが懸念材料となっている。[22]

3-4. 未利用バイオマスによるエタノール生産

糖質資源が主原料の場合、食料や家畜飼料との競合(従って穀物価格の上昇)が懸念されるが、未利用バイオマスを主原料とする場合、その心配が無い。未利用バイオマス、特にセルロ

ースからエタノール製造は、酵母で糖化・発酵による生産と、木質バイオマスをガス化し、その合成ガスを触媒反応によりエタノールを生産する技術が開発されている。[23]

木質バイオマスの成分は、セルロース 50%、ヘミセルロースは針葉樹 20%、広葉樹で 30%、その他リグニンであり、糖は重合体として存在するため、硫酸加水分解による前処理でそれらの成分を分離することが必要です。セルロースとヘミセルロースを糖化し、C6 糖を生成した後に糖質資源と同じ過程で発酵し、エタノールを製造する。

C6 糖と共に含有する C5 糖は、通常の酵母などではエタノール変換されないことが技術的な問題点ですが、大腸菌の形質転換体(遺伝子組み換え体)およびその改変体や遺伝子組換え酵母を作出する技術開発が進められている。[19,24,25,26]

4. バイオマスの新たな利用

バイオマスは発電・熱・燃料として、バイオエタノール、バイオガス、バイオディーゼル燃料などに開発されている。ここではそれ以外の用途開発の可能性について記載する。

4-1. セルロースナノファイバー

農作物の非食用部や木材は、セルロースとヘミセルロースを含んでいる(前述)。セルロースは β -グルコースが重合したものであり、水素結合によってシート状になっている(デンプンは、 α -グルコース分子が重合し、水素結合によってらせん状になっている)。その利用は、再生繊維(長い繊維状のセルロース)、綿火薬、セルロイド、バイオエタノールの生産に用いられるほか、最近ではセルロースナノファイバー(CNF)及びセルロースナノクリスタル(CNC)の開発が急速に進んでいる。

セルロースナノファイバーは植物繊維をナノサイズまで細かくしたもので、軽さと強さを兼ね備え(鋼鉄の2割の重さで5倍以上の強さ)、熱による変形が少なく、他素材(樹脂・ゴム)との複号化の技術開発が進められている、バイオマス由来の新素材です。[27]

4-2. 単糖

セルロースからの単糖の生産技術の開発は、砂糖の代替品としての供給を目的とした。現在では、単糖はエタノール生産のほか、ポリ乳酸の生産、各種プラスチック生産の原料となっている。一方バイオエタノール生産法は、NEDO一段法のように単糖を分離する必要が無く、エタノールを直接生産する点が異なる技術として開発されている。[28,29,30]

単糖生産にはいくつか独自の課題がある。

第一に、農作物の非食用部や木材に含まれるセルロースやヘミセルロースから糖を得るには、加水分解による糖化処理が必要になる。北海道法は、酸加水分解によるグルコース製造法の1つでよく知られた方法ですが、塩基を使う方法や酵素糖化を併用する方法なども開発されている。セルロースからはグルコースが得られるが、ヘミセルロースからはグルコースのほか種々の糖(キシロース、マンノース、アラビノースなど)が生成するため、目的によっては分離・精製が必要となる。しかしながら、それらの精製は結晶化やクロマトグラフィーなど、よく知られた一般的な分離技術で可能です。

コーンコブの希硫酸による酸加水分解を検討した結果、ヘミセルロース成分の選択的加水分解が可能で100 g/Lのコーンコブから約25 g/Lのキシロースが得られ、ヘミセルロース成分に対するキシロース収率は約80%となった。また全コーンコブの約50%がコーンコブ残渣として回収された。次にこのコーンコブ残渣のセルロース成分を利用するため酵素糖化の検討を行った結果、*Trichoderma viride* 由来のセルラーゼ(添加量0.5%,37°C)により約50%がグルコースに加水分解された。全体として100グラムのコーンコブから約25gのキシロース、25gのグルコースが得られること明らかとなり、バイオリファイナリーの基礎原料としてコーンコブは十分活用可能であると考えられた。[31](Figure 1)

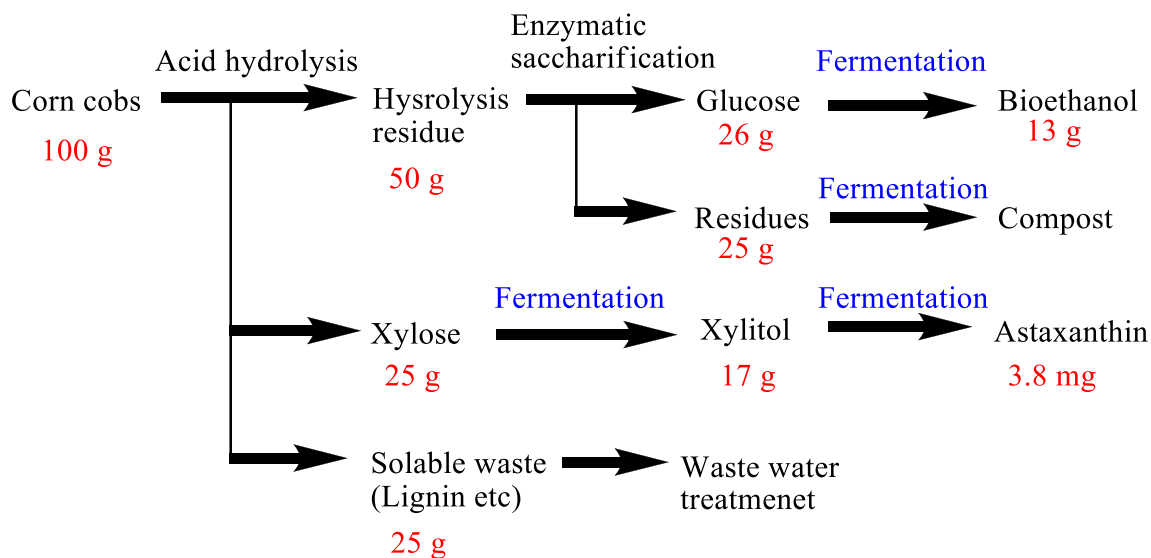


Figure 1. Production of the monosaccharides due to the corn lump (ear materials) [31]

第二に、バイオマス資源が広い地域に分散しているため、収集・運搬・管理にコストがかかる欠点がある。日本の森林の年間成長量は 8,000 千万 m³ であり、そのうちの木材供給量は 2,000 千万 m³ です。つまり、国内の森林を資源として開発する余地がまだまだ存在するという事です。問題は、森林伐採・収集・加工にかかる費用の回収です。

木材供給量の内 51.4%が木材生産に、47.1%が栽培キノコ類の生産に使われています。主な産出となるきのこ類、生しいたけ、えのきたけ、ぶなしめじ、まいたけ、エリンギの生産量は、809,218 トンとなっている。菌床の主なものは、スギなどの針葉樹やブナなどの広葉樹を粉砕したオガコ、あるいはトウモロコシ穂軸(コーンコブ)などの基材に、米ぬかなどの栄養分を混ぜ込んだものです。一部を除き、キノコ栽培の殆どが菌床栽培を行っているため、栽培後の廃菌床は百万トンを超えることとなります。現在の廃菌床の処分法は、再利用、家畜飼料あるいは畑肥料がほとんどで、一部燃焼の燃料としている(水分を含むため、燃料には乾燥する必要があるため普及していない)。

オガコの成分は、セルロース 50%、ヘミセルロースは針葉樹 20%、広葉樹で 30%、その他リグニン・灰分ですが、コーンコブの成分はセルロース 34%、ヘミセルロース 31%、リグニン 18%、灰

分等 17%です。ここから単糖を分離した結果は、100 グラムのコーンコブから約 25g のキシロース(C5 糖)、25g のグルコース(C6 糖)を得ている。したがって、単糖から付加価値の高い生産物を創り出す技術が開発されれば、十分魅力的な生産資源です。[29]

キシロースとアラビノースは、共にヘミセルロースの主な成分です。いずれも小腸で吸収されにくく、スクラーゼ(α -グルコシダーゼ)の活性を抑えるため、グルコースの吸収を抑える作用があり、血糖値とインスリンの上昇を抑制する作用がある。[33]

4-3. ポリ乳酸(生分解性プラスチック)

ポリ乳酸は、糖の発酵で得られる乳酸が重合したポリエステルで、微生物などにより二酸化炭素と水に分解される生分解性プラスチックです。ポリ乳酸は最も開発が進んだバイオマス由来の高分子であり、カーボンニュートラルです。[34]

4-4. フラン類

グルコースから酸触媒によりヒドロキシメチルフルフラールを経て、還元により 2,5-ジヒドロキシメチルフランに変換し、水素化分解して 2,5-ジメチルフラン(DMF) は合成される。この DMF は、エネルギー密度がガソリンと同程度でエタノールより約 40%高く、化学的に安定な物質でバ

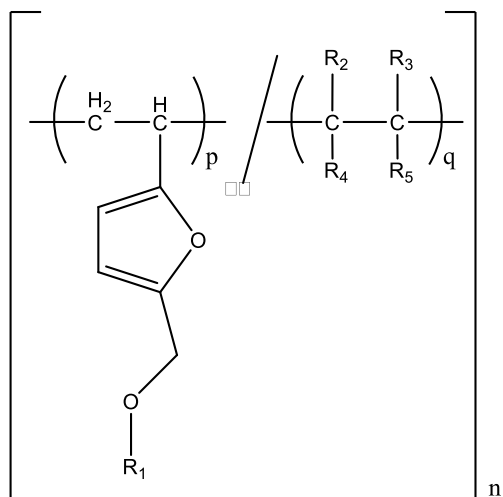


Figure 2. Chemical structure of monomeric PEF polymer [35]

イオ燃料としての利点と可能性を持つ。

ヘミセルロースを酸とともに加熱すると単糖が分離し、その中のキシロースはフルフラールに

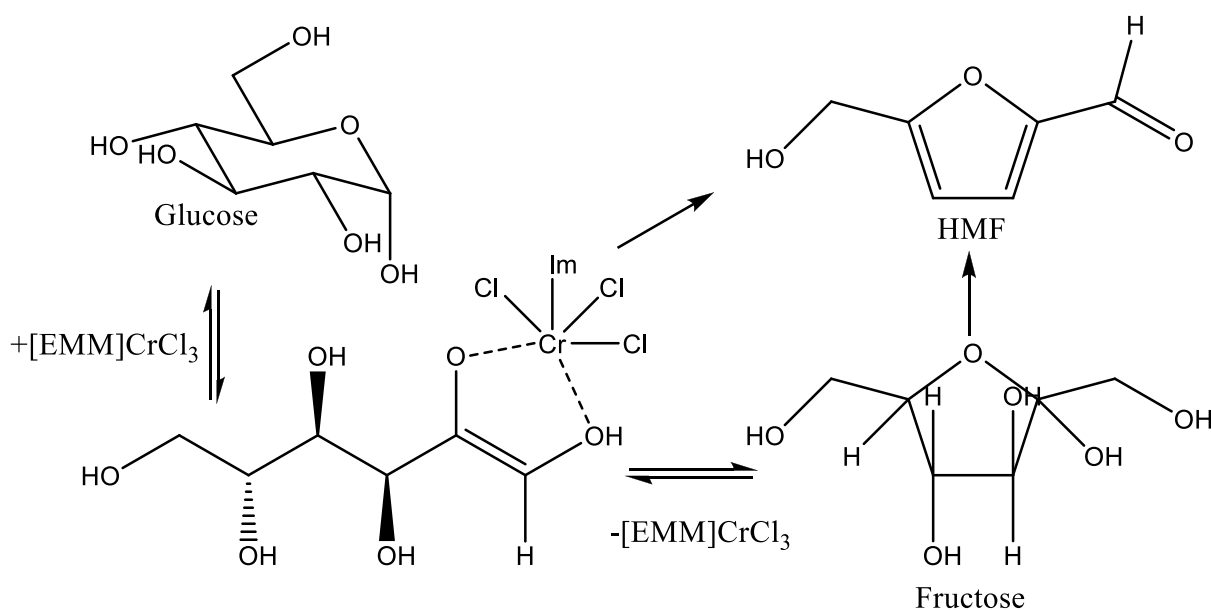


Figure 3. Oxidation of glucose with NHC-Cr catalyst [36]

4-5. グルコース発電

すでに本ジャーナルに東京理科大学坂口教授が寄稿したように、グルコースを資源として使う発電方法は、設置場所が制限されない小規模設備として気体される。このバイオ燃料電池は、一極がグルコースから電子を取り、もう一極が酸素と水素にその電子を渡して水を作る。[38] そのアイデア自体は新しいものではなく、1970年

なる。フラン樹脂の原料や、溶剤として使われる。

ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)は、塩化クロム存在下、フルクトースとグルコースをHMFに変換する方法が報告されている。HMFを酸化して2,5-フランジカルボン酸(FDCA)とし、これをテレフタル酸(PET)の代替物質としてプラスチック(PEF)が製造される。2016年3月15日BASFとアバンティウムがFDCAとPEFの生産合弁事業の設立がアナウンスされ、年間5万トンの製造が計画されている。[35](Figure 2)

グルコースおよびフルクトースは、NHC-Cr触媒(N-複素環カルベン-CrCl₂)により、フルクトースおよびグルコースに関してそれぞれ、96%および82%の収率でHMFに変換されることが報告されている。この触媒の開発は、豊富なバイオマスを用途の広い化学物質に転換することを可能にし、化学産業に再生可能な原料を提供することが期待される。[36,37](Figure 3)

代には心臓のペースメーカーなどに、電池の代

わりに埋め込む燃料電池として開発が行われた。

仏ジョセフ・フーリエ大学の研究チームは、グルコース酸化酵素とカーボンナノチューブを組み合わせ、ラットの体内で40日間動かすことに成功し、人工臓器への活用を狙っている[39,40](Figure 4)

MIT のグループは、グルコースを燃料に発電する「埋め込み型燃料電池」を開発した。この特徴は、一般的な半導体製造技術を使用してシリコンとプラチナで作成し、酸化酵素ではなく白金触媒を使ったことです。[41]

発電資源がグルコースなので、いずれのグループも人体内で稼働する微小な装置を開発目標にしている。しかしながら、バイオマスからのグルコースが安価に恒常的に供給できることを考えると、より大電流を取り出せる燃料電池の開発が望まれる。[37]

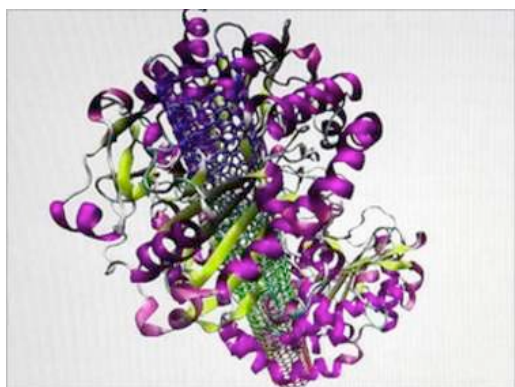


Figure 4. The fuel cells are made from a compressed push of enzymes and carbon nanotubes. [40]

4-6. 有用糖・希少糖の生産

セルロースとヘミセルロースからは、大量にかつ安価にグルコース、キシロース、アラビノース、マンノースなどを得る技術はすでに開発されている。そこで、これらの単糖を原材料に、バイオエタノールよりも付加価値の高い物質の生産が望まれる。

アラビノースは血糖値の急激な上昇を抑制することから、砂糖に添加した製品が開発されている。キシロースは還元してキシリトールとし、代用甘味料や虫歯予防などを謳う製品が市販されている。

最も新しい情報は、酸化チタンを主とする光触媒を使い、光照射によって糖の分解反応が進むことです。TiO₂の存在下、15 mM の糖の水溶液(50 ml)に紫外領域の光照射(10 mW/cm²)することによる生成物は、1 炭素が減炭した還元糖になる。これは単純な酸化(R-CH₂CHO→R-CH₂COOH)と脱炭酸反応(R-CH₂COOH→R-CHO)の組み合わせに見えるが、生成物が還元

糖になるところが特徴である。C6 糖を出発原料に用いると C5 糖が得られ、C5 糖からは C4 糖が得られる。理論的には D-グルコースと D-マンノースから D-アラビノースついで D-エリトースが、D-ガラクトースからは D-リキソースついで D-トレオースが得られる。その他、二糖類の還元末端も同様の反応をすることが報告されている。

よく知られる Ruff 反応は酸化に臭素水を使用するが、TiO₂ 触媒反応では光照射下で温和な酸化反応が進む。D-エリトースや D-トレオースなど、天然から単離精製が困難な希少糖類を合成により安定に供給できれば、これまで知られていない新たな糖類の利用法が見いだされることが期待される。[42,43,44]

5. 今後の展望

地球温暖化対策の必要性が認識されて以来、これまで多くの対策が検討されて久しい。二酸化炭素の主な排出源の化石燃料や、石油製品に頼る生産活動や生活を変えることは、著しく困難です。また原子力発電の代替となる発電事業には、コスト・技術両面での制約を抱えているのが実情です。

しかしながら地球温暖化は止まるばかりか、増々加速しているのが現状であり、解決すべき課題も山積しています。バイオマスの利用も温暖化対策の 1 つで、産業廃棄物を減じる効果もあり積極的に進められてきました。特にこれまで未利用部分の多い森林資源には、有用糖や希少糖の生産のように、付加価値の高い生産物の研究・開発と新規な需要の掘り起こしが期待されます。

6. 謝辞

本総説を執筆するに当たり、東京理科大学総合研究院の阿部正彦教授、東京理科大学工学部応用生物科学科の坂口謙吾教授、および東京理科大学発ベンチャー(株)アクティブの皆様方に多大なご協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) BuzzFeed Japan, *Yahoo News Japan*, **2016**, Feb 29, 1.
- 2) 気象庁, *世界の年平均気温*. **2016**, 12, 1.
- 3) 気象庁, *年ごとの値*. **2017**, 12, 1
- 4) 気象庁天気相談所, *東京における日最高気温 30℃以上(真夏日)の日数*. **2016**, 10, 1
- 5) 環境省全国地球温暖化防止活動推進センター. *地球温暖化とは*, **2017**
- 6) Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, L.V. Alexander, S.K. Allen, N.L. Bindoff, F.-M. Bréon, J.A. Church, U. Cubasch, S. Emori, P. Forster, P. Friedlingstein, N. Gillett, J.M. Gregory, D.L. Hartmann, E. Jansen, B. Kirtman, R. Knutti, K. Krishna Kumar, P. Lemke, J. Marotzke, V. Masson-Delmotte, G.A. Meehl, I.I. Mokhov, S. Piao, V. Ramaswamy, D. Randall, M. Rhein, M. Rojas, C. Sabine, D. Shindell, L.D. Talley, D.G. Vaughan and S.-P. Xie, *2013: Technical Summary. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. **2013**, 1-222.
- 7) Climate change impacts on methane hydrates, *Ocean Chemistry, World Ocean Review*, **2010**, WOR 1, 2.
- 8) National Energy Technology Laboratory, USDE, *Energy Resource Potential of Methane Hydrate, An introduction to the science and energy potential of a unique resource*, **2011**, Feb.
- 9) N. Shakhova, I. Semiletov, A. Salyuk, V. Yusupov, D. Kosmach, Ö. Gustafsson, *SCIENCE*, **2010**, 327, 1246-1250.
- 10) W. Mei, S.-P. Xie, *Nature Geoscience*, **2016**, 9, 753-747.
- 11) 気象庁, *海面水温の長期変化傾向(日本近海)*. **平成 28 年 3 月 10 日**, 1.
- 12) 環境省全国地球温暖化防止活動推進センター, *地球温暖化の影響予測(世界)*. **2017**.
- 13) 内閣官房副長官補室地球温暖化対策推進本部, **平成 28 年**, 2 月 12 日, 1-26.
- 14) 経済産業省資源エネルギー庁, *平成 25 年度エネルギー白書概要*. **平成 26 年 6 月**, 1-36.
- 15) Sustainable Japan. *エネルギー バイオ燃料の種類・実用性・課題*, **2014**, 08/09, 1.
- 16) 農林水産省, *平成 19 年度 食料・農業・農村の動向, (1) 地球温暖化対策の加速化*. **平成 20 年 5 月 16 日**, 1.
- 17) バイオマス活用推進会議, *第 4 回バイオマス活用推進会議資料*. **平成 24 年**, 2 月 2 日, 1-4.
- 18) 経済産業省, 資源エネルギー庁, *省エネルギー・新エネルギー*. **2014**, 再生可能エネルギーの種類と特徴, 1.
- 19) 資源エネルギー庁, *バイオマス燃料に向けた課題について*. **平成 19 年 9 月**. 1-18
- 20) F.O. Licht, *World Ethanol & Biofuels Report*, **2014**, Oct. 21, 1.
- 21) グローバルノート, *世界のバイオ燃料生産量 国別ランキング・推移*. **2016**, 6.24, 1.
- 22) 農林水産省バイオ燃料生産拠点確立事業検証委員会, *バイオ燃料生産拠点確立事業検証委員会報告書*. **平成 26 年 5 月 9 日**, 1-23.
- 23) 市川勝, *農水省委託プロジェクト「地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発, I I 系」平成 21 年度研究成果報告書*. **平成 21 年**, 258-263
- 24) 小原信夫, 榎牧子, 岡井公彦, 上田孝太郎, 石田真巳, 浦野直人, *科学・技術研究*. **2014**, 3(1), 55-60.
- 25) Akinori Matsushika, Shigeki Sawayama, Hiroyuki Inoue, Keisuke Makino, Tsutomu Kodaki, Seiya Watanabe, *PAT*, **2009**, WO

- 2009093630 A1.
- 26) Kazuyoshi Ota, Hironori Hamasuna, Yoshiya Izumi, Keiko Harada, *PAT*, **2009**, WO 2010092924 A1.
- 27) 京大大学生存研矢野研究室, **2012**, 1-6.
- 28) H.F.J. Wenzl, *The Chemical Technology of Wood*, Academic Press, **1970**. 1-710.
- 29) 山崎亨史, 林産試だより. **2007**, 7月号, 12.
- 30) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー部, セルロース系エタノール革新的生産システム開発事業事業原簿, 平成 **21**年, 3月12日, 1-227.
- 31) 堀内淳一, 多田清志, 管野亨, 化学工学会. **2010**, *SCEJ 75th Annual Meeting (Kagoshima, 2010)*, D121.
- 32) 農林水産省, 平成25年林業産出額及び生産林業所得. 平成 **27**年, 3月27日, 1.
- 33) 浅野敏彦, 吉村康美, 櫻田清彦, 日本栄養・食糧学会誌. **1996**, 49 (3), 157.
- 34) i-MAKER news, プラスチック. **2014**, Oct 7, 1.
- 35) Klaus-Peter Rieser, *TRADE NEWS*. **2016**, MAR 15, 1.
- 36) Prachi Patel, *MIT technology Review*, **2007**, June 19, 1.
- 37) Haibo Zhao, Johnathan E. Holladay, Heather Brown, Z. Conrad Zhang, *Science*, **2007**, 316 (5831), 1597-1600.
- 38) 坂口謙吾, *Acc. Mater. Surf. Res.* **2016**, 1 (3), 70-85.
- 39) D. Cohen, *BBC News*, **2011**, October 17, 1.
- 40) B.I. Rapoport, J.T. Kedzierski, R. Sarpeshkar. *PLoS ONE*, **2012**, 7(6): e38436.
- 41) A. Trafton, *MIT News*, **2012**, June 12, 1.
- 42) Y. Yamamoto, K. Nakata, Y. Kanai, C. Terashima, K. Katsunuma, N. Suzuki, K. Sakaguchi, M Abe, K. Yamatoya, M. Ikekita, A. Fujishima, 日中光機能性材料学会 (SIEMME'22), **2016**年9月.
- 43) 山本泰広, 中田一弥, 金井良博, 寺島千晶, 勝又健一, 阿部雅彦, 坂口謙吾, 池北雅彦, 藤嶋昭, 日本化学会第96春季年会. **2016**年3月.
- 44) 津々美友恵, 山本泰広, 金井良博, 寺島千晶, 勝又健一, 阿部正彦, 坂口謙吾, 池北雅彦, 藤嶋昭, 中田一弥, 日本化学会第96春季年会, **2016**年3月.