

氏名(国籍)	劉	京(中国)
学位の種類	博士(生物工学)	
学位記番号	博甲第5041号	
学位授与年月日	平成21年3月25日	
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当	
審査研究科	生命環境科学研究科	
学位論文題目	<b>Study on Pretreating by Aqueous Ammonia for Ethanol Production from Rice Straw</b> (稲藁を用いたエタノール生産のためのアンモニア水による前処理に関する研究)	
主査	筑波大学教授	農学博士 杉浦 則夫
副査	筑波大学教授	博士(農学) 山口 智治
副査	筑波大学教授	博士(農学) 張 振亜
副査	筑波大学准教授	博士(農学) 北村 豊

### 論文の内容の要旨

本研究では、リグノセルロース系バイオマスからの高効率・低環境負荷・低コストのエタノール製造方法を確立するために、稲藁を用いたエタノール生産のためのアンモニア水による前処理に関する検討を行った。

Uniform design に基づき、稲藁の粉碎粒度、アンモニア水の濃度、アンモニア水の用量、反応時間、反応温度といったそれぞれの条件の組み合わせによって、アンモニア水による稲藁の前処理を行ったところ、23%のアンモニア水を用い、藁とアンモニア水の比率 1:25 (w/v)、温度 170℃が最適な分解条件として得られた。回帰分析により、本実験の設定範囲において、酵素による藁の加水分解率を想定した各要素との相互関係について検討したところ、酵素による藁の加水分解率とアンモニア水濃度との相関が最も強いことが分かった。また、温度、アンモニア水量は糖の生成量と多少の関係を持つことが見られるものの、反応時間、稲藁の粉碎粒度とは関連性がないことがわかった。さらに、酵素による藁の加水分解率に対して、各要素との相乗関係では、明確な相互関係が認められなかった。また、本実験で導かれた最適条件を用いて稲藁のリグニン除去及び酵素による藁の加水分解率を検証したところ、53.7%のリグニンの除去率及び 87.1%の糖化率が得られ、糖の生成量は未処理時の稲藁の約 6 倍の糖量であった。

アンモニア水による藁のエタノール発酵の前処理では、大量なアンモニア水が必要という欠点がある。問題解決の方法として、本研究では、有機廃棄物から事前にアンモニア発酵によって、アンモニアを回収した。得られたアンモニアを利用し、アンモニア水によるリグノセルロース系バイオエタノール生産の前処理を行った。脱水汚泥などを用い、嫌気性発酵を行い、アンモニア生成に及ぼす発酵原料、原料の含水率、初発 pH の影響を検討し、アンモニア生成が最大であるときの発酵条件の最適化を確立した。含水率 75%の脱水汚泥、初発 pH 8、発酵温度 55℃、発酵日数 12 日間が最適条件であり、アンモニア濃度が最大で 6,200mg l<sup>-1</sup> で、変換率が 53%であった。

発酵汚泥の浸漬液はそのまま稲藁の前処理に用いられたところ、浸漬液のアンモニア濃度が 1%であったときのリグニン除去率と糖化率はそれぞれ 16%、25%であった。浸漬液のアンモニア濃度が低かったため、稲わらの前処理を効率的に行う際には、発酵した汚泥からアンモニアの濃縮、回収が必要とされた。汚泥

の pH は CaO で 11.5 以上調整し、加熱（加圧）還流冷却法により、アンモニアを脱離させた。さらに、水蒸気や冷水で冷却を行い、濃度 10% のアンモニア水が得られ、アンモニアの回収率が 55% であった。また、回収したアンモニアから稲わらの前処理では、リグニンの分解率が 31.7%、糖化率が 55.2% となった。この結果は市販した純粋のアンモニア水より若干低かったが、発酵後の浸漬液による稲藁の前処理より、リグニンの除去率も糖化率も大幅に上昇したため、エタノール発酵のための稲わらの前処理への再利用が可能であることが確認できた。

上記の結果から、アンモニア水がリグニンの除去効果と酵素加水分解に有用な薬であることが改めて判明した。今後、発酵した汚泥から回収したアンモニアは藁などのバイオエタノール生産の前処理で再利用できれば、アンモニア阻害問題の解消、廃棄物の再利用、低コストのエタノール生産の一助となる。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

Uniform design に基づき、稲藁の粉碎粒度、アンモニア水の濃度、アンモニア水の用量、反応時間、反応温度といったそれぞれの条件の組み合わせによって、アンモニア水による稲藁の前処理を行ったところ、23% のアンモニア水を用い、藁とアンモニア水の比率 1:25 (w/v)、温度 170℃ が最適な分解条件として得られた。回帰分析により、本実験の設定範囲において、酵素による藁の加水分解率を想定した各要素との相互関係について検討したところ、酵素による藁の加水分解率とアンモニア水濃度との相関が最も強いことが分かった。また、最適条件を用いて稲藁のリグニン除去及び酵素による藁の加水分解率が検証されたところ、53.7% のリグニンの除去率及び 87.1% の糖化率が得られ、糖の生成量は未処理時の稲藁の約 6 倍の糖の量であった。

アンモニア水による藁のエタノール発酵の前処理では、大量なアンモニア水が必要という欠点がある。問題解決の方法として、有機廃棄物から事前にアンモニア発酵によって、アンモニアの回収が行われた。得られたアンモニアを利用し、アンモニア水によるリグノセロース系バイオエタノール生産の前処理が行われた。脱水汚泥などを用い、嫌気性発酵を行い、アンモニア生成に及ぼす発酵原料、原料の含水率、初発 pH の影響を検討し、アンモニア生成が最大であるときの発酵条件の最適化が確立された。含水率 75% の脱水汚泥、初発 pH8、発酵温度 55℃、発酵日数 12 日間が最適条件であり、アンモニア濃度が最大で 6, 200mg l<sup>-1</sup> で、変換率が 53% であった。

発酵汚泥の浸漬液はそのまま稲藁の前処理に用いたところ、浸漬液のアンモニア濃度が 1% であったときのリグニン除去率と糖化率はそれぞれ 16%、25% であった。浸漬液のアンモニア濃度が低かったため、稲わらの前処理を効率的に行う際には、発酵した汚泥からアンモニアの濃縮、回収が必要とされた。汚泥の pH は CaO で 11.5 以上調整し、加熱（加圧）還流冷却法により、アンモニアを脱離させた。さらに、水蒸気や冷水で冷却を行い、濃度 10% のアンモニア水が得られ、アンモニアの回収率が 55% であった。また、回収したアンモニアから稲わらの前処理では、リグニンの分解率が 31.7%、糖化率が 55.2% となった。この結果は市販した純粋のアンモニア水より若干低かったが、発酵後の浸漬液による稲藁の前処理より、リグニンの除去率も糖化率も大幅に上昇したため、エタノール発酵のための稲わらの前処理への再利用が可能であることが確認できた。

以上により、アンモニア水がリグニンの除去効果と酵素加水分解に有用であることがわかり、酵素による藁の加水分解率を想定した各要素との相互関係について明らかとなった。新しい知見が得られたことから、発酵した汚泥から回収したアンモニアは藁などのバイオエタノール生産の前処理で再利用では、アンモニア阻害問題の解消、廃棄物の再利用、低コストのエタノール生産の一助となることに寄与していることが高く評価される。

よって、著者は博士（生物工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。