

# 亜臨界水・超臨界水中での バイオマス変換

熊本大学  
産業ナノマテリアル研究所  
大学院先端科学研究部  
准教授 佐々木 満

E-mail: msasaki@kumamoto-u.ac.jp

専門分野:

化学工学、超臨界流体工学、バイオマス科学

興味・追求したいこと:

◎未利用で廃棄される資材の効率的な液化、低分子化  
(特に、高含水率の資材の有効利活用)

◎高収益性、高機能性の有用成分の誘導方法の確立



生まれ・育ち: 1972年5月生、岩手県一関市

これまでの所属:

東北大学工学部、大学院工学研究科で勉学・研究に励む

株式会社コンポン研究所 研究員

熊本大学 工学部/大学院自然科学研究科 助手(助教)

熊本大学 パルスパワー科学研究所 准教授

熊本大学 産業ナノマテリアル研究所(専任)/大学院

先端科学研究部(併任) 准教授

1

2

## 私が創りたい世界

## ゴミゼロの世界

使い残しを有用・有価なものへ  
直ちに交換して使えるようにしたい!

農業・食品残渣  
家庭ゴミ・排水等

処理

簡単に!  
すばやく!  
無駄なく!  
安く!  
安全に!

ファインケミカルズ(医薬品・化粧品素材など)  
ファイトケミカルズ(栄養成分、健康食品など)

ゴミ

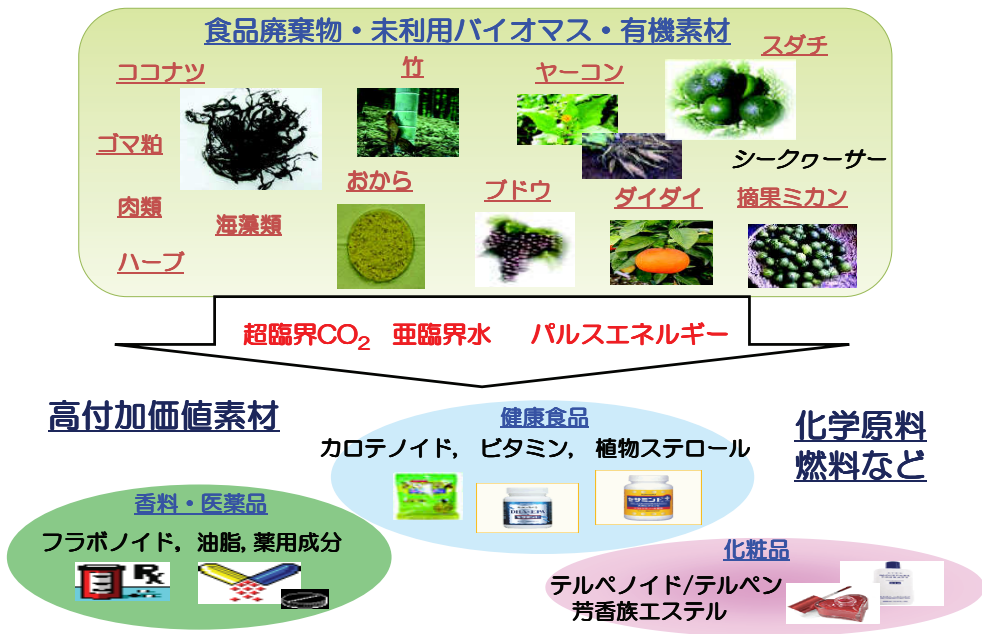
簡単に!  
すばやく!  
無駄なく!  
安く!  
安全に!

有用な物質

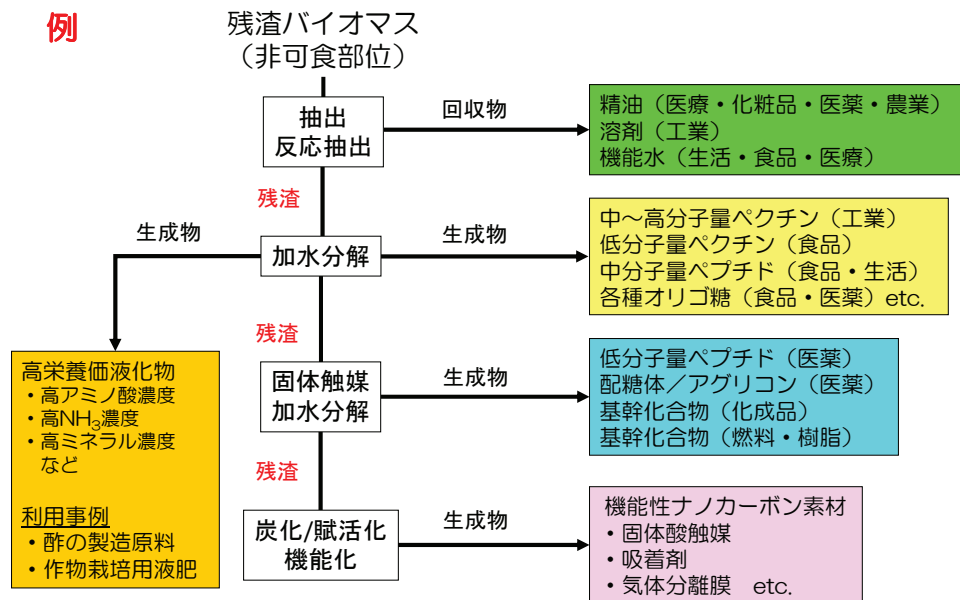
## 効果

- ① 固体廃棄物が減る!
- ② 有用な物質を取り出せる!
- ③ 新しい産業・雇用を創り出せる!

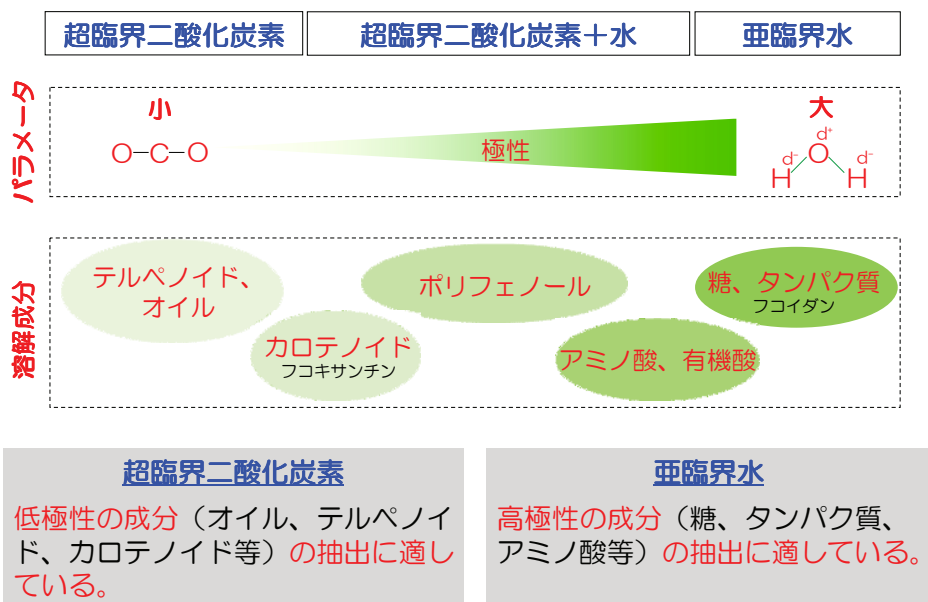
「超臨界流体とパルスエネルギー」を利用して  
環境・生態にグリーンな有効利用プロセスを開発する



## 水とCO<sub>2</sub>と固体触媒を用いたゴミゼロ・スキーム

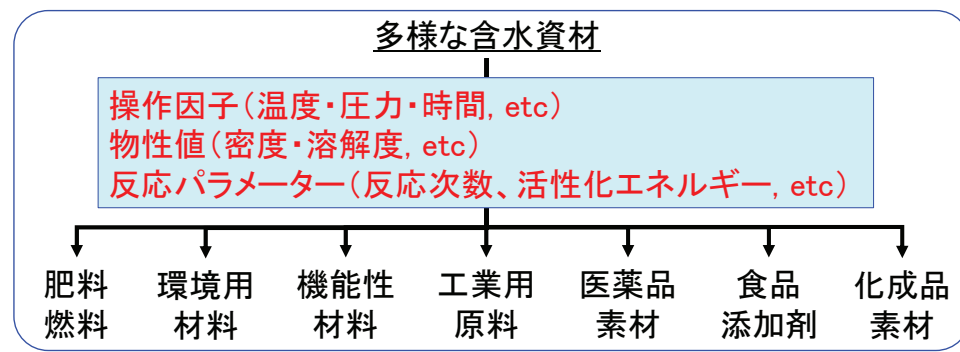


## 溶媒と抽出成分の相性



## 亜臨界水反応技術の強み

1. 水(H<sub>2</sub>O)と二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)のみで、より高価な、応用範囲の広い有価物をつくり出せる!
2. 多様な資材の状況に合わせて反応条件を調節して有価物をつくり出せる!(100年近い研究開発で蓄積されたデータを駆使して活用できる)

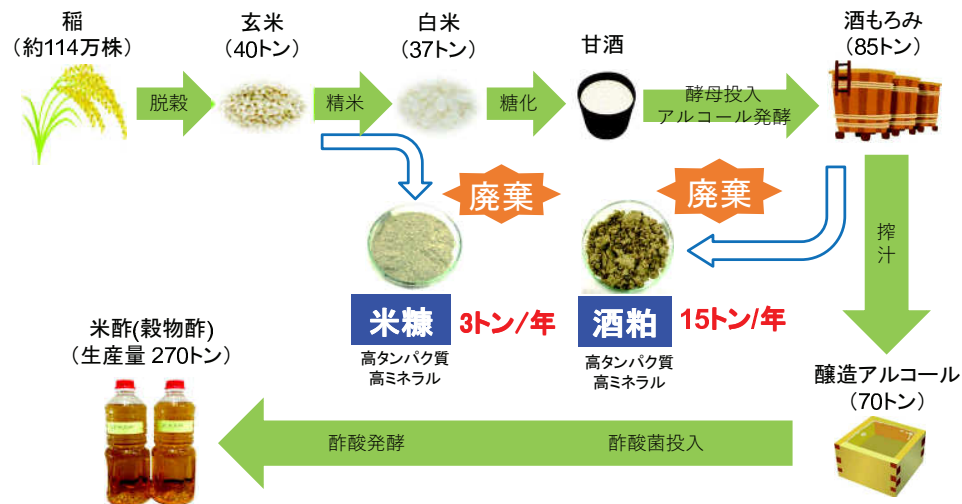


## これまでの実施例



## 実施事例の紹介 (現在も継続中)

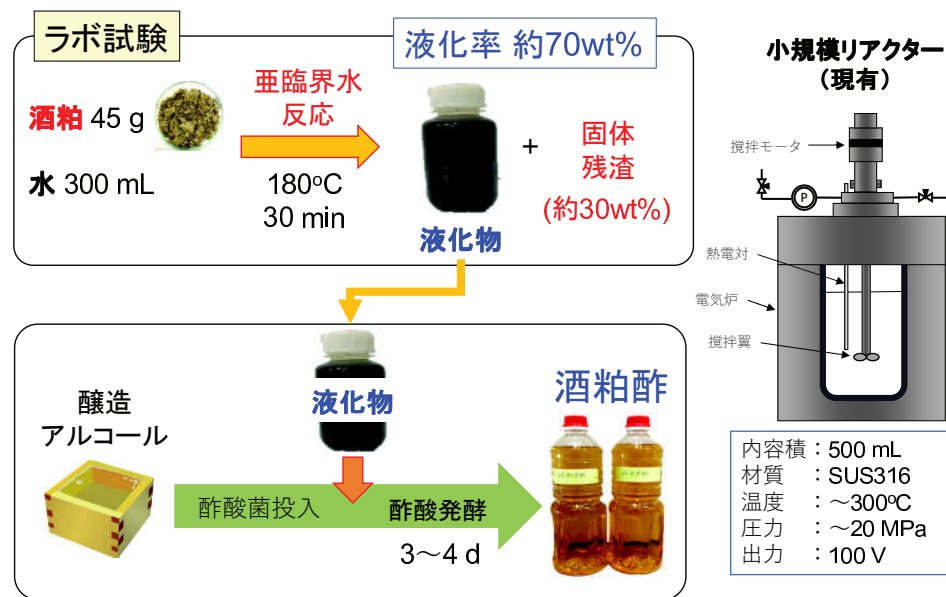
### 米酢(穀物酢)の製造工程における固形残渣の有効利用



10

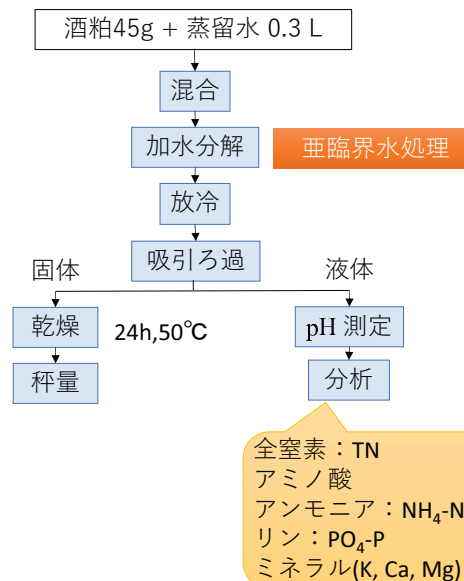
## コア技術の詳細

### 酒粕(含水率46%)を液化して利用する!



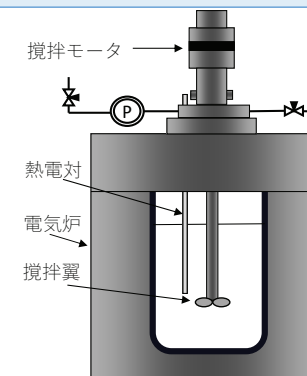
## 実験装置および実験方法

### 実験操作



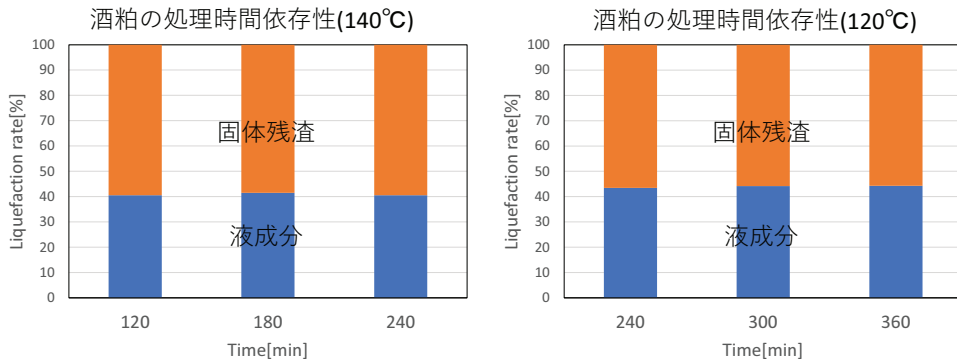
### 反応時間の低温化 圧力: 水の蒸気圧+生成ガス

反応温度 [°C]	140
反応時間 [min]	120, 180, 240
反応温度 [°C]	120
反応時間 [min]	240, 300, 360



# 処理時間が液化率に与える影響

$$\text{液化率 [\%]} = \frac{\text{原料の仕込み重量 [g]} \times (100 - \text{含水率})[\%] - \text{残渣の乾燥重量 [g]}}{\text{原料の仕込み重量 [g]} \times (100 - \text{含水率})[\%]} \times 100$$

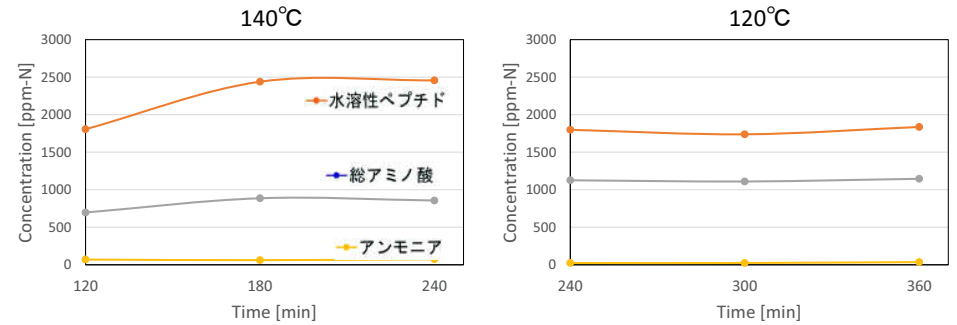


液化率：40~41%

180°C30分では  
液化率：60%

液化率：43~44%

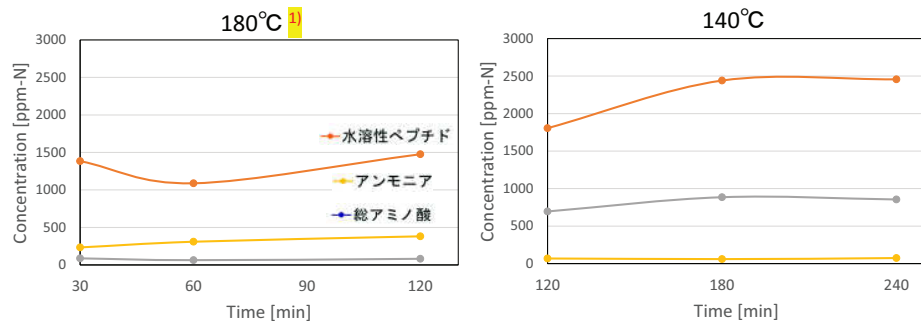
~処理温度140°C及び120°Cでの時間変化におけるアミノ酸成分の挙動~



ペプチド→アミノ酸→アンモニアの順に分解反応が進む

120°Cでの処理の方がペプチド→アミノ酸への分解がより進んでいる

# 処理温度によるアミノ酸成分比較

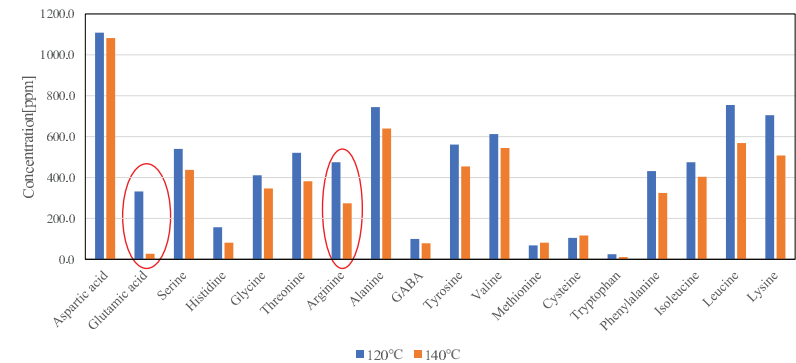


低温(140°C)での処理によりアミノ酸の高濃度溶出を実現。

180°Cでは糖とアミノ酸の反応によってアミノ酸量が低下

# Results & Discussions

Comparison of each amino acid component between 120°C and 140°C treatment



120°C

Total amino acids : 8125ppm

140°C

Total amino acids : 6359ppm

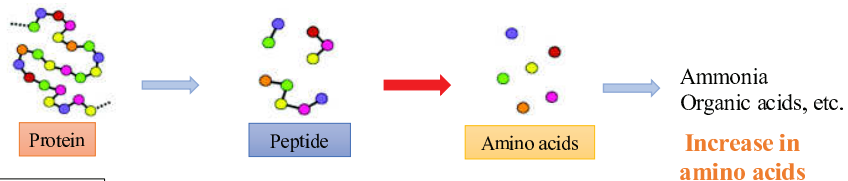
Almost all amino acids are reduced, especially arginine and glutamic acid.<sup>5)</sup>  
→ Due to differences in the thermal stability of amino acids

<sup>5)</sup> Consistent with the report by Yu-Rin Jeong et al.

# アミノ酸の熱安定性

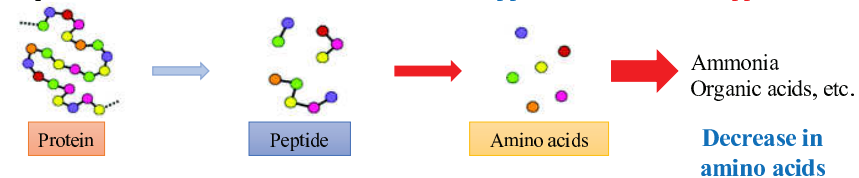
120°C

Liquefaction rate : 44%、 Total amino acids : 1125ppm-N、 Ammonia : 23ppm-N



140°C

Liquefaction rate : 40%、 Total amino acids : 856ppm-N、 Ammonia : 74ppm-N



120°C treatment is optimal for elution of high concentrations of amino acids.

# まとめ

Rice bran

Liquefaction rate : 67% (180R30)

Analytical values for each component [ppm]

Temperature [°C]	Time [min]	Amino acid	P	K	Ca	Mg
180	30	308	1544	1580	22	834
120*	240	176	309	574	11	185

\* Supernatant

Sake lees

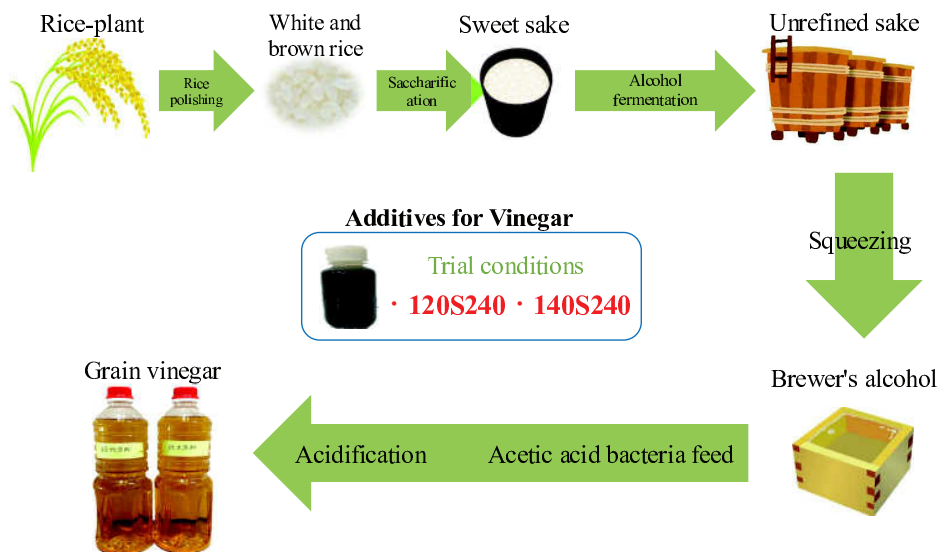
Liquefaction rate : 44% (120S240)

Analytical values for each component [ppm]

Temperature [°C]	Time [min]	Amino acid	P	K	Ca	Mg
120	240	8125	113	127	21	26
140	240	6359	127	124	23	25
180	30	2927	238	58	27	37

# 亜臨界水処理液の酢酸発酵

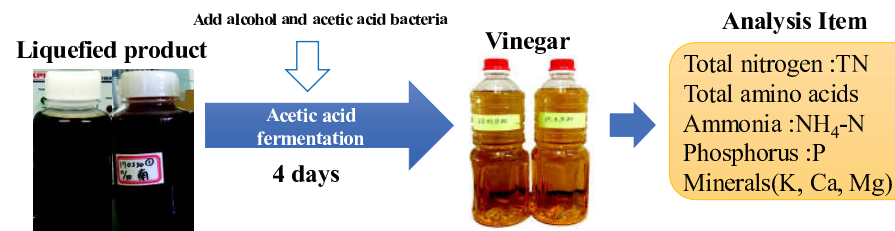
Rice bran and sake lees, which are disposed of in the vinegar production process



# 酢酸発酵実験

Experimental operation

1. Acetic acid fermentation process



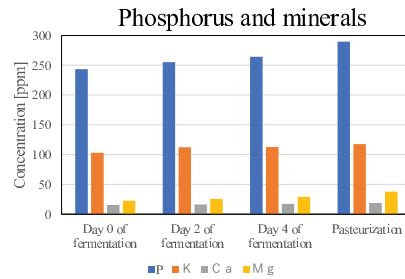
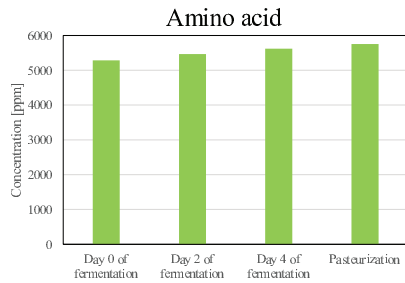
Test results for sake lees vinegar

	Energy	Protein	Lipids	Carbohydrate	Sodium (Na)	Salt equivalent	Acidity
120s240	25kcal	1.7g	0.0g	5.7g	2mg	0.005g	4.39%
140s240	26kcal	2.1g	0.0g	5.5g	2mg	0.005g	4.37%
Grain vinegar	25kcal	0.3g	0.0g	7.0g	3mg	0.0g	4.20%

# アミノ酸・ミネラル成分の挙動

Behavior of each component in the fermentation process

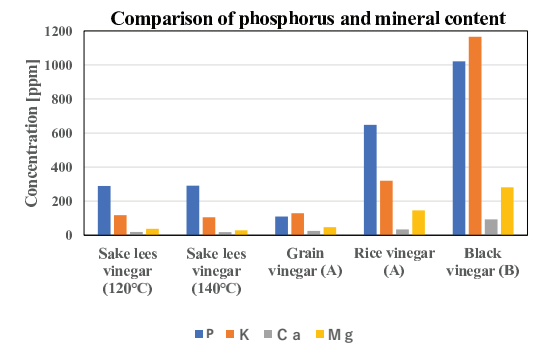
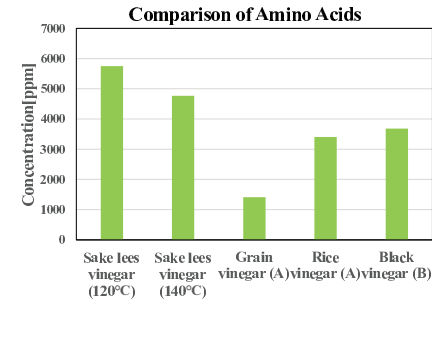
Sake lees vinegar (120S240)



Amino acids were increased by the fermentation process. This was attributed to the increase in water-soluble peptides by the bacteria.

Phosphorus and mineral components were not lost due to fermentation and were present in a stable manner.

# 市販品との比較



The amino acid component is higher than that of common grain vinegar, rice black vinegar and black vinegar, and we succeeded in producing a vinegar rich in amino acids. However, the phosphorus and mineral components are significantly inferior to those of black vinegar and rice black vinegar, which is an issue for the future.

## まとめ

~Summary of this study~

Comparison with commercial products [ppm]					
	Amino acid	P	K	Ca	Mg
Sake lees vinegar(120s240)	5753	289	118	19	38
Sake lees vinegar(140s240)	4767	291	106	19	28
Grain vinegar (Company A)	1412	109	129	25	47
Rice vinegar (Company A)	3405	648	320	34	146
Black vinegar (Company B)	3684	1021	1166	93	282

- The amino acid component is higher than that of black vinegar and rice black vinegar, which is a good result.
- The amount of phosphorus and mineral components was not sufficient, and this is an issue for the future.
  - This can be solved by blending it with mineral-rich rice bran liquefied product.

## まとめ

~Subcritical water treatment~

Liquefied rice bran [ppm]						
Temperature [°C]	Time [min]	Amino acid	P	K	Ca	Mg
180	30	308	1544	1580	22	834

Liquefied sake lees [ppm]						
Temperature [°C]	Time [min]	Amino acid	P	K	Ca	Mg
120	240	8125	113	127	21	26

~Vinegar production~

Acidity : 4.39% Sake lees vinegar [ppm]					
	Amino acid	P	K	Ca	Mg
120s240	5753	289	118	19	38

High concentrations of phosphorus and mineral components were found to be obtained from rice bran. It was found that sake lees leach amino acids in high concentration. Vinegar made from sake lees was found to be rich in amino acids.



# おわりに ～亜臨界水を利用したアプローチ案～

残渣バイオマス  
(非可食部位)

抽出  
反応抽出

超臨界CO<sub>2</sub>抽出法  
物理的前処理 + 超臨界CO<sub>2</sub>抽出法  
亜臨界水抽出法 (反応抽出)

加水分解

亜臨界水加水分解法 (解法  
(140~180°C) 140~220°C)  
マイクロ波支援 固体酸触媒加水分解  
熱水中 固体酸触媒加水分解法 (<100°C)

固体触媒  
加水分解

次のような反応触媒の作製および応用  
 ・加水分解      ・エステル化, エステル交換  
 ・互変異性化    ・C-C開裂      ・分子内脱水  
 ・酸化・還元反応    ・分子間脱水縮合

炭化/賦活化  
機能化

・加水分解      ・エステル化, エステル交換  
 ・互変異性化    ・C-C開裂      ・分子内脱水  
 ・酸化・還元反応    ・分子間脱水縮合

