

バイオ燃料の分析（その3） バイオエタノール製造における糖類の分析

Analysis of Biofuel (Part 3)

Determination of Saccharides in Bioethanol Production

バイオエタノールは、サトウキビやトウモロコシをはじめとする様々なバイオマス原料を用いて、これらに由来する糖を発酵させることにより製造されています。また最近では、食料や飼料と競合しない木質系バイオマス中のセルロースやヘミセルロースを原料として、バイオ

エタノールを製造するための研究が活発に行われています。

ここでは、蒸発光散乱検出器「ELSD-LT II」を用いたバイオエタノール生成に関する糖類の分析例をご紹介します。

H.Terada

単糖類の分析

Analysis of Monosaccharides

バイオマス原料により、構成されている糖とその量が異なります。でんぷん、セルロースやヘミセルロースなどを分解した後にどのような単糖類がどれだけ含まれているかをあらかじめ調べることは生成されるエタノール量にも関わり非常に重要です。

バイオマス原料中の単糖類として、グルコース、キシロース、アラビノース、ガラクトースとマンノースを分析する方法が「ASTM E 1758-01」（米国材料試験協会規格）やNREL（国立再生可能エネルギー研究所）のテクニカルレポート「TP-510-42618」に記載されています。両分析法とも、原料であるバイオマス中の多糖類を硫酸で加水分解させ、生成した単糖類を配位子交換モードで分離して示差屈折率検出器で検出する方法が紹介されています。

ここでは、グルコース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、マンノースとセロビオースを、アミノ系シリカカラムを用いた親水性相互作用クロマトグラフィー（HILIC）で分離し、蒸発光散乱検出器（ELSD）を用いて検出しました。目的成分が溶出した後にカラム洗浄工程を加えたグラジエント溶離法により一斉分析を行っています。分析条件をTable 1に示します。上記6成分の混合標準試料を分析したクロマトグラムをFig.1に示します。

NREL「TP-510-42618」において、セロビオースは加水分解の進行度の確認用に分析されています。

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Column	: Unison UK-Amino (250 mm.L × 4.6 mm.I.D. 3 μm)
Mobile Phase	: A ; Water B ; Acetonitrile B Conc. 95 % (0 min) → 89 % (12 min) → 70 % (25 min) → 30 % (25.01-30 min) → 95 % (30.01-40 min)
Flow Rate	: 1.0 mL/min
Column Temp.	: 45 °C
Injection Vol.	: 10 μL
Detection	: ELSD-LT II Temperature : 40 °C Gain : 6 Nebulizer Gas : N ₂ Gas Pressure : 350 kPa

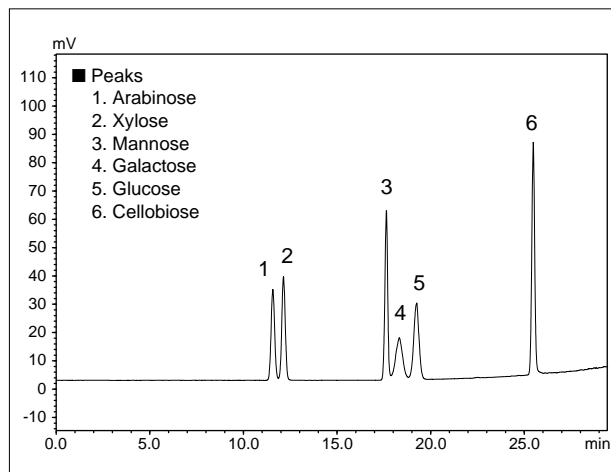


Fig.1 単糖類5成分とセロビオースのクロマトグラム(各0.5 g/L)
Chromatogram of a Standard Mixture of 5 Monosaccharides and Cellobiose (0.5 g/L each)

オリゴ糖の分析

Analysis of Oligoaccharides

糖化処理では多糖であるでんぷん、セルロースやヘミセルロースなどを単糖まで分解します。糖化過程では糖鎖が切れてオリゴ糖が中間生成物として生成しますが、原料として用いられるバイオマスにより、これらオリゴ糖の種類が異なります。でんぷんからはグルコースが 1-4グリコシド結合したマルトオリゴ糖が、木質系のバイオマスに含まれているセルロースからはグルコースが 1-4グリコシド結合したセロオリゴ糖が生成します。同じく木質系のバイオマスに多く含まれるヘミセルロースにはキシラン、マンナン、グルコマンナンが含まれており、代表的なキシランからはキシロースが 1-4 グリコシド結合したキシロオリゴ糖が生成します。糖化処理工程で上

記オリゴ糖を分析することにより、糖化処理の進行についての情報を得ることができます。

Fig.2にマルトオリゴ糖、Fig.3にセロオリゴ糖、Fig.4にキシロオリゴ糖を分析したクロマトグラムをそれぞれ示します。Table 2には分析条件を示します。

これらオリゴ糖をバイオマスの糖化処理液は、原料が多糖類であるため親水性の高い夾雑成分が非常に多く含まれていると考えられます。HILICでは、これら夾雑成分がカラムに強く保持されるため、目的成分溶出後にカラム洗浄工程を加えることにより、これら成分がカラムに残存することを防いでいます。

Table 2 分析条件
Analytical Conditions

Column	: Unison UK-Amino (250 mm.L × 4.6 mm.I.D. 3 μm)
Mobile Phase	: A ; Water B ; Acetonitrile B Conc. 90 % (0 min) → 90 % (5 min) → 55 % (30 min) → 30 % (31-36 min) → 90 % (36.01-51 min)
Flow Rate	: 1.0 mL/min
Column Temp.	: 25 °C
Injection Vol.	: 10 μL
Detection	: ELSD-LT II Temperature : 40 °C Gain : 6 Nebulizer Gas : N ₂ Gas Pressure : 350 kPa

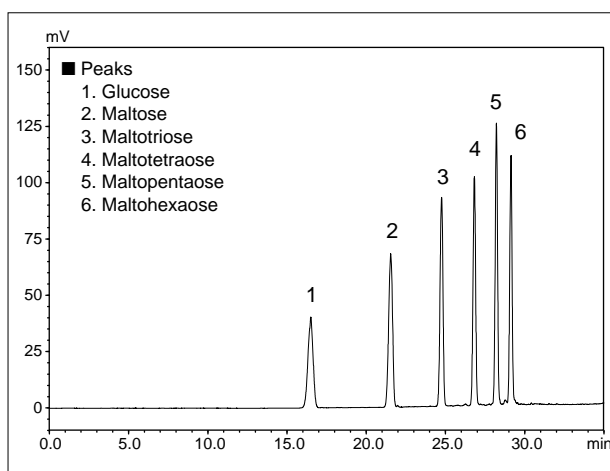


Fig.2 マルトオリゴ糖類のクロマトグラム(各0.5 g/L)
Chromatogram of Malto-oligosaccharides (0.5 g/L each)

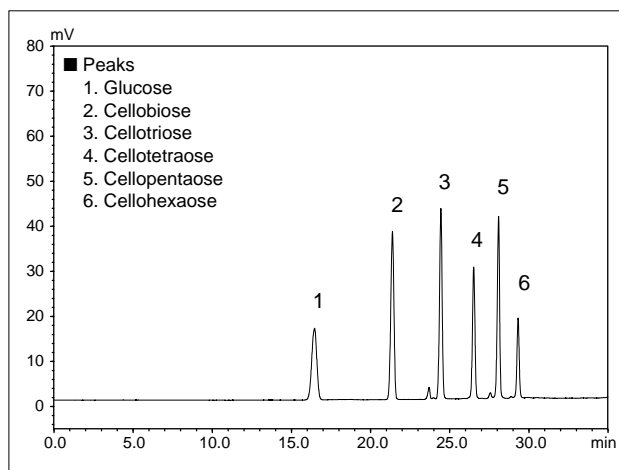


Fig.3 セロオリゴ糖類のクロマトグラム(0.2-0.5 g/L)
Chromatogram of Cello-oligosaccharides (0.2-0.5 g/L)

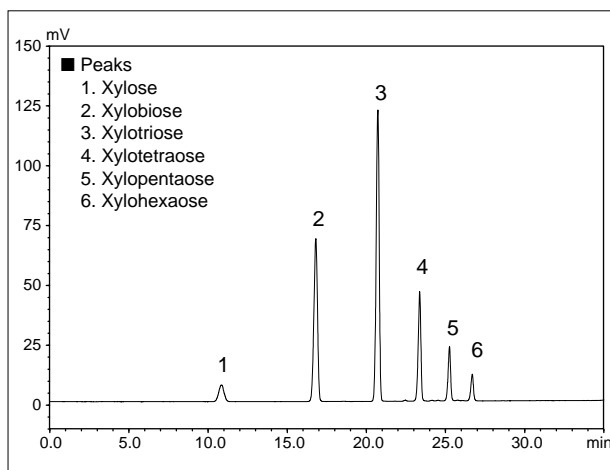


Fig.4 キシロオリゴ糖類のクロマトグラム(0.2-0.6 g/L)
Chromatogram of Xylo-oligosaccharides (0.2-0.6 g/L)

セロオリゴ糖類およびキシロオリゴ糖類は、神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻生物化学工学研究室様よりご提供いただきました。

初版発行：2009年1月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

☎ 0120-131691(携帯電話不可)
● 携帯電話専用番号(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。