

第 2a 章

エタノール製造とその併産物 乾式粉碎（ドライグラインド）プロセスと 湿式粉碎（ウェットミリング）プロセス

はじめに

2009年8月現在、米国では201のエタノールプラントが稼働中で、これらには年間130億6000万ガロンのエタノール製造能力があったが、景気の悪化により年間約15億3000万ガロンの生産能力分が遊休状態になっていた。2009年は米国のみならず世界全体が不景気に見舞われたにもかかわらず、新たに12のエタノールプラントが建設中で、6箇所のプラントが拡張を行っており、これによりエタノール生産能力は14億7000万ガロン増加することになる（再生可能燃料協会のGeoff Cooperの個人談）。この結果、米国のエタノール業界の2009年のDDGS生産量は2550万メートルトンになると予測される（再生可能燃料協会のGeoff Cooperの個人談）。稼働中のエタノールプラントの大半が乾式粉碎（ドライグラインド）のエタノールプラントで、湿式粉碎（ウェットミリング）と比較すると初期投資が少なくすむ。乾式粉碎エタノールプラントでは1ブッシェル（25.4 kg）のトウモロコシから11.8リットルのエタノールと7.7 kgのDDGSが生産される。2008年には約2600万メートルトンのジスチラーズ併産物が生産された。輸出分を除いた総量（～83%）の約43%が乳牛に、38%が肉牛に、14%が豚に、6%が家禽に給与された（表1）。総生産量の約13%が輸出され、アメリカ穀物協会の啓蒙活動と販売促進への取り組みの結果として、輸出量は増加傾向が続いている。燃料エタノール業界によって生み出される併産物の栄養成分および飼料価値についての理解を深めるには、エタノール製造の基本を知ることが重要である。

表 1. 北アメリカにおけるジスチラーズ・グレインの種別推定消費内訳

種	輸出分を除く 合計に占める割合 (%) ¹	メートルトン
乳牛	42	9,025,800
肉牛	38	8,166,200
豚	14	3,008,600
家禽	6	1,289,400
輸出	-	4,510,000 ²
合計	100	26,000,000 ³

¹ 出典：S. Markham, CHS, Inc. (personal communication) (2008).

² 出典：D. Keefe, U.S. Grains Council (2008).

³ 出典：Renewable Fuels Association www.ethanolrfa.org (2008).

グルコースからエタノールへの変換

米国ではエタノール製造に用いられるデンプン（グルコース）源としてはトウモロコシが一般的である。サトウキビを例外として、トウモロコシは他の原材料との比較でエタノール収率が最も多い（表2）。ただし、エタノール製造を目的として針葉樹材（Arwa ら、2005）のようなセルロース系原材料、非デンプン性多糖類（Arthur ら、2006）、およびテンサイ（Savvides ら、2000）の炭水化物をグルコースに変換する方法について現在研究が進められている。エタノールを製造するために用いら

れる原材料の栄養成分が生産されるジスチラーズ併産物の栄養組成に反映される。

表 2. 各種原材料のデンプン含有率とエタノール収率

原材料	水分 (%)	デンプン (%)	エタノール収率 (L/MT)
デンプン	-	100.0	720
サトウキビ	-	-	654
大麦	9.7	67.1	399
トウモロコシ	13.8	71.8	408
オーツ麦	10.9	44.7	262
小麦	10.9	63.8	375

出典：Saskatchewan Agriculture and Food (1993).

グルコースからエタノールへの変換エネルギー効率は約 51.4%で、48.6% は二酸化炭素の産生によるものである。水分が含まれていないデンプンからエタノールを製造する場合のエネルギー効率は約 56.7%である。

乾式粉碎エタノール製造

穀粒の粒子微細化

図 1 に示すように、乾式粉碎技術を用いたエタノール製造の最初の段階は、ハンマミルでトウモロコシを粉碎して粒子のサイズを小さくすることである。ハンマミルでは高速で回転するハンマチップを用いてトウモロコシ粒を粉碎する。粉碎後のトウモロコシの細かさは主として回転子の大きさ、ハンマチップの速度、ハンマの数および篩の目開きに依存する (Dupin ら、1997)。ハンマミルで用いられる篩は通常、直径が 3~5 mm の範囲である。穀粒の粒径はエタノール収率に影響を及ぼす可能性がある (Kelsall と Lyons、1999) ため、エタノール生産者は収率を最大限に引き上げるために非常に細かく粉碎したトウモロコシを用いる傾向にある。表 3 から分かるように、8 mm の篩ではなく 5mm の篩を通すことで、エタノール収率は 0.20 ガロン (0.85 リットル) 増加する。

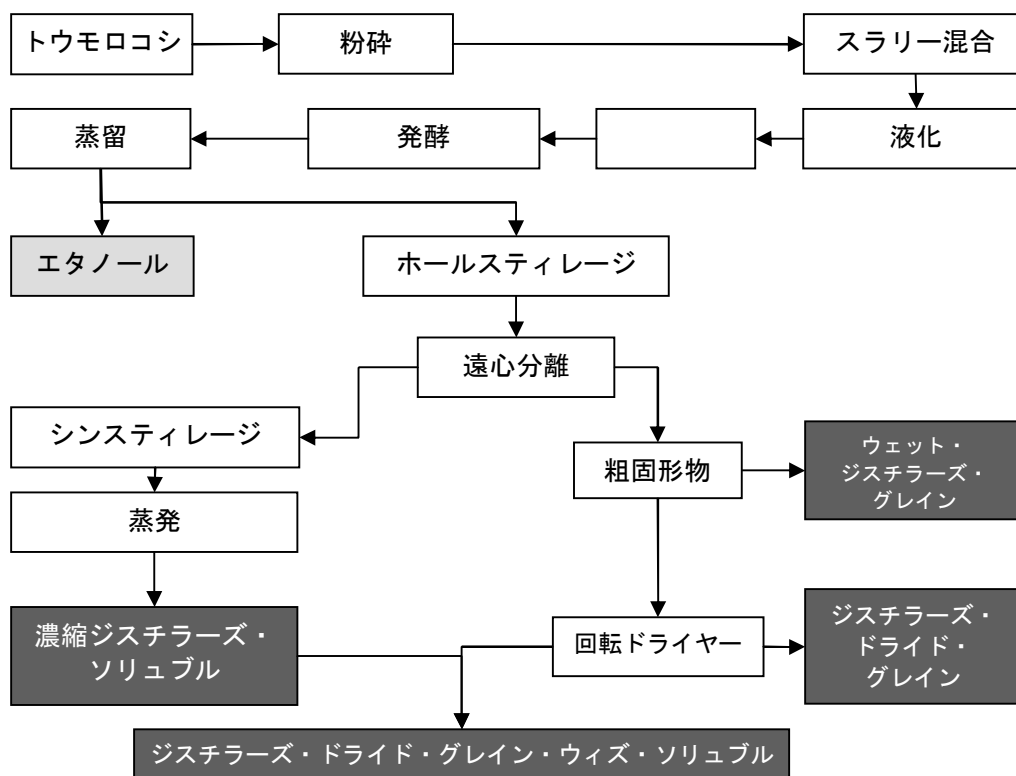


図1. 乾式粉碎エタノール製造プロセスと副産物 (Ericksonら、2005)

表3. 異なる粒径の粉碎トウモロコシから得られるエタノール収率¹

粒径	エタノール収率 (ガロン/ブッシェル)
細粉碎トウモロコシ、篩 5 mm	2.65
粗粉碎トウモロコシ、篩 8 mm	2.45

¹ Kelsall と Lyons, 1999.

加熱と糖化

水と再生スティレージを粉碎したトウモロコシに加えると、これらが調整剤として働き、可溶性タンパク質、糖および非デンプン結合脂肪の浸出が始まる (Chen ら、1999)。その後デンプン分解酵素を加えて加熱することにより、デンプンは加水分解されてグルコースになり、酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) によってグルコースがエタノールへと変換される。加熱工程で用いられる温度は通常、予備混合タンクでは 40~60°C、加熱時は 90~165°C、そして液化では 60°C である (Kelsall と Lyons, 1999)。デンプンの糊化 (gelatinization) は 50~70°C の範囲温度で始まる。デンプンをグルコースに変換する過程では、デンプンを完全に糊化させる段階が最も重要である (Lin と Tanaka, 2006)。糊化時には、デンプン粒のほぼすべてのアミロースが浸出し (Han と Hamaker, 2001)、膨張した粒子および可溶化したアミロースから成るゲルによって粘度が増す (Hermansson と Kidman, 1995)。

デンプンポリマーを完全に加水分解するためには、酵素を組み合わせる必要がある。デンプン業界で最も広く用いられているのは熱安定酵素であるアミラーゼである (Sarıkaya ら、2000)。これには α-アミラーゼ、またはグルコアミラーゼが含まれる (Poonam と Dalel, 1995)。糊化直後にデンプンの加水分解が始まるよう、酵素は熱安定性を有するものでなければならない。酵素の費用はエタノール製造コストの約 10~20% を占めている (Gregg ら、1998)。

エタノールプラントによって、バッチ加熱システムを採用しているところと、連続加熱システムを採用しているところがある (Kelsall と Lyons、1999)。バッチ加熱システムでは、既知量のコーンミールを既知量の水および再生スティレージと混合する。連続加熱システムでは、コーンミール、水および再生スティレージを予備混合タンクの中に連続して加えていく。予備混合タンクの温度は糊化に必要な温度をわずかに下回るように維持され、マッシュはポンプを用いてジェットクッカーに連続して供給される。クッカーの温度は 120°C に設定されている。クッカーのマッシュは垂直塔の最上部へと送られ、約 20 分後に塔の下に移動する。その後フラッシュチャンバーへと送られ、80~90°C で液化を行う。液化のために、高温耐性のあるアミラーゼを 0.05~0.08% (w/w 穀類) 濃度で加える。液化/フラッシュチャンバーでの保持時間は約 30 分である。システムの pH は 6.0~6.5 の範囲に制御する。連続システムと比較すると、バッチシステムで使用する酵素の量は少なく、エネルギー効率が低い。バッチシステムの主なデメリットは生産性、あるいは時間単位当たりの原材料利用率が低いことである。

発酵

発酵は酵母によって糖がアルコールに変わる過程である。最も一般的に用いられている酵母は *Saccharomyces cerevisiae* (出芽酵母) で (Pretorius、2000)、これはこの酵母によって発酵プロセス中 18% という高濃度のエタノールを作り出すことができるためである。*Saccharomyces* 酵母は一般に食用に消費しても安全と認められる (GRAS) 食品添加物でもある (Lin と Tanaka、2006)。理想的な発酵状態では約 95% の糖がエタノールと二酸化炭素に変わり、1% は酵母細胞の細胞内容物質に、4% はグリセロール等の生成物へと変化する (Boulton ら、1996)。酵母の費用はエタノール製造コストの約 10% を占めている (Wingren ら、2003)。

発酵に必要な酵母細胞の数を増やすために行う予備発酵プロセスでは、3 億~5 億 cells/ml に達するまで 10~12 時間の攪拌を行う。発酵は温度約 33°C で (Thomas ら、1996)、pH 約 4.0 (Neish と Blackwood、1951) で起こり、48~72 時間継続する (Ingledew、1998)。エタノールの他に二酸化炭素も生成されるが、これは回収されるか大気放出される。

エタノールを効率よく製造する上で鍵となる要素は、正常な酵母増殖の制御である。酵母の活動は発酵設備の温度に大きく依存する。Torija ら (2003) の報告によれば、酵母の増殖と発酵に最適な温度はそれぞれ 28°C と 32°C である。高温 (35°C 超) での *S. cerevisiae* の発酵効率は低い (Banat ら、1998)。従って発酵設備には冷却装置が必要である。

エタノールプラントで発酵槽を管理する上で注意しなければならないことのひとつは、他の微生物による汚染を防止することである。微生物汚染が発生すると、エタノール収率およびエタノールプラントの生産性が低下する (Barbour と Priest、1988)。微生物汚染に関与する最も一般的な有機体は乳酸菌および野生酵母である。こうした微生物は *Saccharomyces cerevisiae* と栄養分 (微量ミネラル、ビタミン、グルコースおよび遊離アミノ酸) を取り合い、酢酸や乳酸といった阻害最終生成物を産生する。燃料アルコール製造においては以前から *Dekkera/Brettanomyces* 野生酵母が懸念の対象となっていた (Abbott と Ingledew、2005)。燃料エタノールプラントで抗生物質を使用することにより、現在では乳酸菌の汚染を低減することが可能となっている (Narendranath と Power、2005)。

エタノールの蒸留

発酵が終了すると、エタノールは蒸留塔を使って回収される。そこで回収されたエタノールには水分が含まれているため、分子篩を用いて水分を除去して純粋なエタノールにする。

併産物の製造

エタノールの蒸留後に残った水と固形物はホールスティレージと呼ばれる。ホールスティレージは主として水分、繊維、タンパク質および脂肪から構成される。この混合体を遠心分離器にかけて液体から粗固形分を分離させる。シンスティレージと呼ばれるこの液体は蒸発器に送られ、更に水分が除去されて、乾物比約 30% 含む濃縮ジスチラーズ・ソリュブル (シロップ) となる。濃縮ジスチラーズ・

ソリュブルは地元の畜牛生産者に販売したり、分離された粗固形分と混ぜ合わせて乾燥させ、ドライド・ジスチラーズ・グレイン・ウィズ・ソリュブルを製造することができる。粗固形の分画はウェットケーキとも呼ばれ、乾物を約 35%含んでいる。ウェットケーキは乾燥させずに地元の畜牛生産者に販売したり、乾燥させてドライド・ジスチラーズ・グレインを製造し、あるいは濃縮ジスチラーズ・ソリュブルと混ぜ合わせて乾燥させ、ジスチラーズ・ドライド・グレイン・ウィズ・ソリュブル（乾物 88%）を製造することができる。

ウェットミリング（湿式粉碎）

粉碎したトウモロコシ粒全体を発酵させる乾式粉碎エタノールプラントとは異なり、ウェットミリング法ではトウモロコシ粒を様々な分画に分離させることによって、各種の食品やエタノールなどの工業製品を製造する。トウモロコシのウェットミリング業界は、食品および洗濯用製品のためのデンプンを製造することを主たる目的として、19 世紀初頭に発展した (Kerr, 1950)。湿式プラントは 1920 年代に入って結晶デキストロースの製造を開始し (Newkirk, 1923)、第二次世界大戦後にはエタノールの製造を開始した。1990 年代初めには、湿式プラントは他の製品に加えてハイラクトースコーンシロップの製造を開始した。ウェットミリングプラントの大半がこの 2・30 年間に建設されたものである (Johnson と May, 2003)。図 2 はウェットミリングプロセスの概要を示したものである。

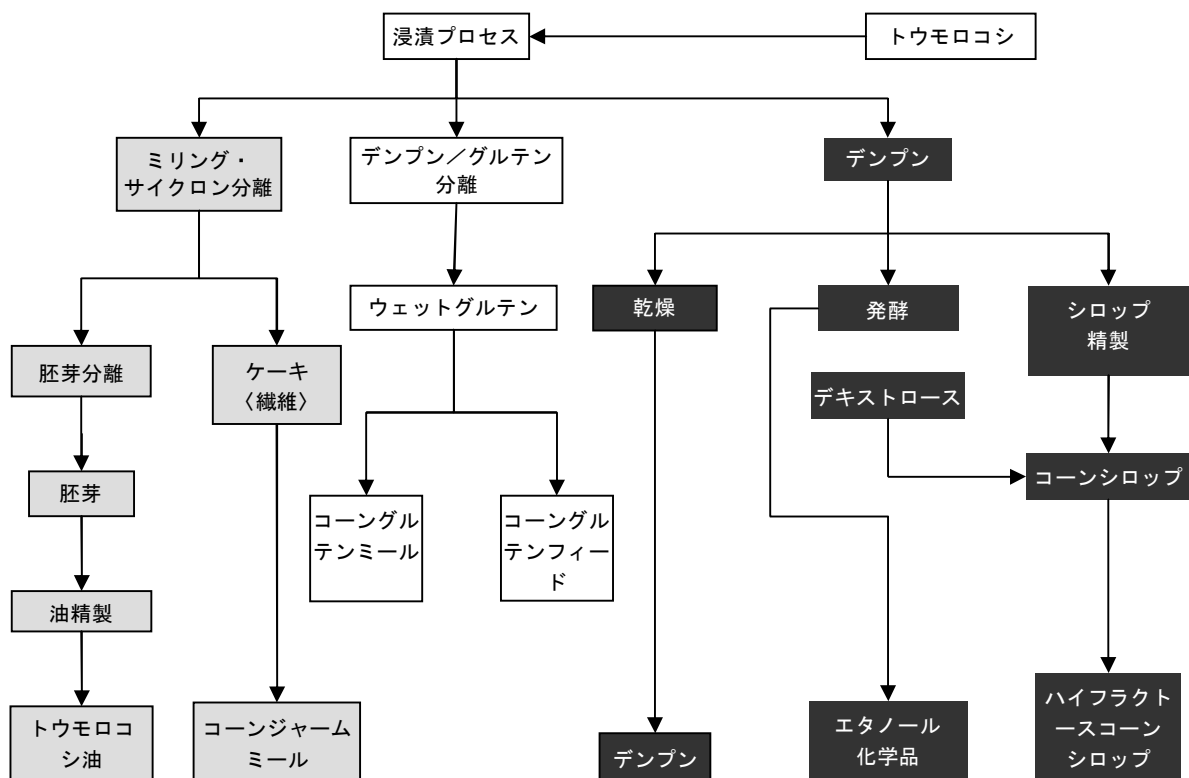


図2. ウェットミリングプロセスと副産物 (Ericksonら、2005)

穀粒クリーニング

最初にトウモロコシのクリーニングを行って、破損粒、外皮、穂軸の破片および異物を除去する。浸漬液を浸漬リカーへと蒸発させる間に、デンプンが破損粒から浸漬液に放出され糊化して不適切な粘度となる可能性があるため、このクリーニング工程は重要である (May, 1987)。

浸漬

浸漬工程では、温度 (48-50°C)、時間 (35-50 時間)、SO₂ 濃度 (0.1-0.2%)、および乳酸を管理した条件下でトウモロコシ粒を浸漬する (Watson, 1984)。水分が調整剤として働くので、最適な条件で粉碎を実施することができる (Bass, 1988)。浸漬によって、トウモロコシ粒は粉碎に適した柔らかさになり、微生物の増殖を予防し、純粋なデンプンの回収性を高めることができる (Bartling, 1940)。

粉碎

浸漬後、コーンジャームは柔軟な弾性を持つようになる。二重反転ディスクと相互にかみ合うフィンガを備えた hidroサイクロンがトウモロコシ粒を引き砕き、胚芽を分離する (May, 1987)。胚芽の重量はトウモロコシ粒の他の部分よりも小さいため、遠心力で簡単に分離することができる。分離した胚芽は、水で洗浄することによりデンプンおよびタンパク質抽出物を取り除き精製する。その後胚芽から油を抽出してトウモロコシ油を製造する。

相当な力をかけてスラリー (デンプン、グルテン、繊維および穀粒の破片) をポンプで 120° のくさび形ワイヤースクリーンに当てて繊維を分離する。繊維の粒子は大きいために選別され、デンプンおよびタンパク質が後に残る。

タンパク質の重量はデンプンよりも小さいため、高速遠心力によってグルテンを分離することができる (May, 1987)。その後グルテンを遠心力で濃縮し、真空濾過により固形分が 42% になるまで脱水し、更に固形分が 88% になるまで乾燥させてコーングルテンミールとして販売する (Jackson と Shandera, 1995)。

デンプンの処理

遠心力を用いた逆流プロセスで、清水を用いてデンプンを洗浄することにより、タンパク質態の不純物を除去する。精製されたデンプンに含まれるタンパク質は 0.4% を下回り、遊離タンパク質は 0.01% を下回る (May, 1987)。除去されたタンパク質には主としてデンプンとタンパク質の複合体が含まれており、再生利用のために第 1 分離段階へと戻される。精製したデンプンはその後乾燥させ、発酵させてエタノールを製造するか、再度精製してコーンシロップを製造する。ウェットミリング法 (湿式粉碎) でデンプンからエタノールを製造するために用いられる手順は、先に記載した乾式粉碎プラントでの方法とほぼ同じである。

併産物の製造

トウモロコシ浸漬リカーはエネルギー価の高い液状の飼料原材料である。50% 乾物比で約 25% の粗タンパク質が含まれている。この製品はコーングルテンフィードと組み合わせて、または肉牛または乳牛用飼料の液体タンパク質源として単体で販売することもある。ペレット用の結合剤として使用されることもあれば、B ビタミン源およびミネラル源として用いられることもできる。

コーンジャームミールにはタンパク質が 20%、脂肪が 2%、繊維が 9.5% 含まれている。アミノ酸のバランスがとれているため、家禽および豚用飼料としての価値が高い。

コーングルテンフィードはトウモロコシ粒のふすまおよび繊維部分から成る中濃度タンパク質原材料である。コーングルテンフィードには濃縮されたトウモロコシ抽出物が含まれている場合と含まれていない場合がある。この副産物は乾燥状態の飼料原材料として、または水分が含まれた状態の飼料

原材料として販売可能である。ふすまと濃縮抽出物（時にジャームミール(胚芽ミール)と呼ばれることがある）は混合して回転ドライヤーで乾燥させる。乾燥させたコーングルテンフィードは容易に取扱えるよう、ペレット状にする。一般に、乾燥コーングルテンフィードにはタンパク質が約 21%、脂肪が 2.5%、繊維が 8%含まれている。水分を含んだコーングルテンフィード（乾物 45%）は 6 日～10 日で傷む可能性があるため、この期間内に給与するか、嫌気環境で保管しなければならない。コーングルテンフィードは主として乳牛および肉牛用飼料に用いられる。

コーングルテンミールはタンパク質濃度が高く、一般的な含有率はタンパク質が 60%、脂肪が 2.5%、繊維が 1%である。コーングルテンミールは貴重なメチオニン源で、キサントフィルが豊富であり、黄色の色素源として家禽用飼料の原材料として重宝される。

References

- Abbott, D.A., and W.M. Ingledew. 2005. The importance of aeration strategy in fuel alcohol fermentations contaminated with *Dekkera/Brettanomyces* yeasts. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 69:16-21.
- Arthur, J.R., C.K. Williams, B.H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C.A. Eckert, W.J. Frederick, Jr., J.P. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, J.R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, and T. Tschaplinski. 2006. The path forward for biofuels and biomaterials. *Science.* 311:484-489.
- Arwa, K., A. Berlin, N. Gilkes, D. Kilburn, R. Bura, J. Robinson, A. Markov, A. Skomarovsky, A. Gusakov, O. Okunev, A. Sinitsyn, D. Gregg, D. Xie, and J. Saddler. 2005. Enzymatic hydrolysis of steam-exploded and ethanol organosolv-pretreated Douglas-Firby novel and commercial fungal cellulases. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 26th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. Volume 121, Issue 1-3, pps. 219-230.
- Banat, I.M., P. Nigam, D. Singh, R. Merchant, and A.P. McHale. 1998. Ethanol production at elevated temperatures and alcohol concentrations: A review; Part-I Yeast In General. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 14:809-821.
- Barbour, E.A., and F.G. Priest. 1988. Some effects of *Lactobacillus* contamination in scotch whisky fermentations. *J. Inst. Brew.* 94:89-92.
- Bartling, F.W. 1940. Wet process corn milling. No. 5. The steep house. *Am. Miller.* 68:40-41.
- Bass, E.J. 1988. Wheat floor milling. Pages 1-68 In: *Wheat Chemistry and Technology*, Vol. 2. Y. Pomeranz. Ed. Am. Assoc. Cereal Chem. St. Paul, MN.
- Boulton, B., V.L. Singleton, L.F. Bisson, and R.E. Kunkee. 1996. Yeast and biochemistry of ethanol fermentation. In: *Principles and Practices of Winemaking*, Boulton B, Singleton VL, Bisson LF, Kunkee RE (eds). Chapman and Hall. New York, pp. 139-172.
- Chen, J.J., S. Lu, and C.Y. Lii. 1999. Effect of milling on physicochemical characteristics of waxy rice in Taiwan. *Cereal Chemistry* 76:796-799.
- Dupin, I.V.S., B.M. McKinnon, C. Ryan, M. Boulay, A.J. Markides, P.J. Graham, P. Fang, I. Boloni, E. Haque, and C.K. Spillman. 1997. Comparison of energy efficiency between roller mill and a hammer mill. *Appl. Engineering in Agric.* 13:631-635.
- Erickson G.E., T.J. Klopfenstein, D.C. Adams, and R.J. Rasby. 2005. General overview of feeding corn milling co-products to beef cattle. In: *Corn Processing Co-Products Manual*. University of Nebraska. Lincoln, NE, USA.
- Gregg, D.J., A. Boussaid, and J.N. Saddler. 1998. Techno-economic evaluations of a generic wood-to-ethanol process: effect of increased cellulose yields and enzyme recycle. *Bioresour. Technol.* 63:7-12.
- Han, X.Z., and B.R. Hamaker. 2001. Amylopectin fine structure and rice starch paste breakdown. *J. Cereal Sci.* 34:279-284.
- Hermansson, A.M., and S. Kidman. 1995. Starch – A phase-separated biopolymer system. In: S.E. Harding, S.E. Hill and J.R. Mitchell, Editors, *Biopolymer Mixtures*, Nottingham University Press, UK. pp. 225-245.
- Ingledew, W.M. 1998. Alcohol production by *Saccharomyces cerevisiae*: A yeast primer. Chapter 5 In: *The alcohol textbook*. 3rd ed. K.A. Jacques, T.P. Lyons and D.R. Kelsall Ed. Nottingham University Press. Nottingham, UK.
- Jackson, D.S., and D.L. Shandera, Jr. 1995. Corn wet milling: Separation chemistry and technology. *Adv. Food Nutr. Res.* 38:271-300.
- Johnson, L.A. and J.B. May. 2003. Wet milling: The basis for corn refineries. In: *Corn: Chemistry and*

- Technology. Ed. S.A Watson. pp. 449-495. Am. Assoc. Cereal Chem., St. Paul, MN.
- Kelsall, D.R., and T.P. Lyons. 1999. Grain dry milling and cooking for alcohol production: designing for 23% ethanol and maximum yield. Chapter 2. In: The alcohol textbook. 3rd ed. K.A. Jacques, T.P. Lyons and D.R. Kelsall Ed. Nottingham University Press. Nottingham, UK.
- Kerr, R.W. 1950. Chemistry and industry of starch. Academic Press, New York. p. 29.
- Lin, Y., and S. Tanaka. 2006. Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects. Appl. Microbiol. Biotechnol. 69: 627-642.
- May, J.B. 1987. Wet milling: Process and products. In "Corn: Chemistry and Technology". ed. S.A. Watson and P.E. Ramstad. Pp 377-397. Am. Assoc Cereal Chem., St. Paul, MN.
- Narendranath, N.V., and R. Power. 2005. Relationship between pH and medium dissolved solids in terms of growth and metabolism of Lactobacilli and *Saccharomyces cerevisiae* during ethanol production. Appl. Environ. Microbiol. 71: 2239-2243.
- Neish, A.C., and A.C. Blackwood. 1951. Dissimilation of glucose by yeast at poised hydrogen ion concentrations. Can. J. Technol. 29:123-129.
- Newkirk, W.B. 1923. Method of making grape sugar. U.S. Patent 1:471,347.
- Poonam, N. and S. Dalel. 1995. Enzyme and microbial systems involved in starch processing. Enzyme Microb. Technol. 17:770-778.
- Pretorius, I.S. 2000. Tailoring wine yeast for the new millennium: Novel approaches to the ancient art of winemaking. Yeast 16:675-729.
- Sarikaya, E., T. Higassa, M. Adachi, and B. Mikami. 2000. Comparison of degradation abilities of α - and β -amylases on raw starch granules. Proc. Biochem. 35:711-715.
- Saskatchewan Agriculture and Food. 1993. Establishing an Ethanol Business.
- Savvides, A.L., A. Kallimanis, A. Varsaki, A.I. Koukkou, C. Drainas, M.A. Typas, and A.D. Karagouni. 2000. Simultaneous ethanol and bacterial ice nuclei production from sugar beet molasses by a *Zymomonas mobilis* CP4 mutant expressing the Z gene of *Pseudomonas syringae* in continuous culture. J. Appl. Microbiol. 89: 1002-1008.
- Thomas, K.C., S.H. Hynes, and W.M. Ingledew. 1996. Practical and theoretical considerations in the production of high concentrations of alcohol by fermentation. Proc. Biochem. 31:321-331.
- Torija, M.J., N. Rozès, M. Poblet, J.M. Guillamón, and A. Mas. 2003. Effects of fermentation temperature on the strain population of *Saccharomyces cerevisiae*. International J. Food Microbiol. 80: 47-53.
- Watson, S.A. 1984. Corn and sorghum starches: Production. In: Starch: Chemistry and Technology. Ed. R.L. Whistler, J.M. BeMiller, and E.F. Paschall. 417-467. Academic Press, Orlando, FL.
- Wingren, A.M., Galbe, and G. Zacchi. 2003. Techno-Economic Evaluation of Producing Ethanol from Softwood: Comparison of SSF and SHF and Identification of Bottlenecks. Biotechnol. Prog. 19:1109-1117.