

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6639858号
(P6639858)

(45) 発行日 令和2年2月5日(2020.2.5)

(24) 登録日 令和2年1月7日(2020.1.7)

(51) Int. Cl. F 1
GO 1 N 27/62 (2006.01)
 GO 1 N 27/62 F
 GO 1 N 27/62 V

請求項の数 5 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2015-199952 (P2015-199952) (22) 出願日 平成27年10月8日 (2015.10.8) (65) 公開番号 特開2017-72496 (P2017-72496A) (43) 公開日 平成29年4月13日 (2017.4.13) 審査請求日 平成30年9月28日 (2018.9.28)</p> <p>特許法第30条第2項適用 平成27年8月3日に、第24回日本エネルギー学会大会要旨集にて発表 平成27年9月14日に、第34回広島大学バイオマスイブニングセミナーにて発表</p>	<p>(73) 特許権者 504136568 国立大学法人広島大学 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号 (74) 代理人 110001427 特許業務法人前田特許事務所 (72) 発明者 松村 幸彦 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 国立大学法人広島大学大学院工学研究院内 (72) 発明者 井上 修平 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 国立大学法人広島大学大学院工学研究院内 (72) 発明者 デュアンケウ パッタスタ 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 国立大学法人広島大学大学院工学研究院内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 成分分析方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

対象物に対して水熱処理を行うことにより、該対象物の前処理を行う水熱処理工程と、ノズルを使用して、前記水熱処理工程により前処理が行われた前記対象物を、減圧処理用の容器内へ噴霧することにより、該対象物を分散する噴霧処理工程と、

真空ポンプを使用して、前記噴霧処理工程により分散処理が行われた前記対象物の圧力を減圧する減圧処理工程と、

質量分析装置を使用して、前記減圧処理工程により減圧処理が行われた前記対象物の成分分析を行う成分分析工程と

を少なくとも備えることを特徴とする成分分析方法。

【請求項2】

前記水熱処理工程において、処理温度が80～650であることを特徴とする請求項1に記載の成分分析方法。

【請求項3】

前記水熱処理工程において、処理時間が0.1秒～60分であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の成分分析方法。

【請求項4】

前記対象物が、バイオマスであることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の成分分析方法。

【請求項5】

前記バイオマスが大型藻類であることを特徴とする請求項4に記載の成分分析方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種物質ならびに高温高压条件下で、それらから生成する物質（例えば、バイオマス燃料に利用される藻類やその分解生成物等）を対象物とし、その成分を、その場で高い精度で分析するための成分分析方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、石油に変わる代替エネルギーとして、例えば、大型藻類を利用したバイオエネルギーの研究が盛んに行われている。

10

【0003】

この大型藻類は多糖類を含有したバイオマスであり、水分量が90%以上と高く、高温高压条件下での処理を経て、エタノール発酵やメタン発酵によるエネルギー回収が可能である。

【0004】

また、近年、大型藻類は、このような原油代替燃料としてだけでなく、例えば、化学品の原料としての可能性も追求されており、大型藻類の主要成分ならびに高温高压条件下で生成する物質の分析が不可欠となってきた。

【0005】

20

そこで、質量分析装置を利用した有機物の分析方法が提案されている。より具体的には、バイオマスを高温高压水で水熱処理する工程と、熱処理後のバイオマスを冷却する工程と、冷却したバイオマスを、溶媒を用いて抽出する工程と、質量分析装置を使用して溶媒抽出物の分析を行う工程とを備えた成分分析方法が提案されている（例えば、非特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Saqib Sohail Toor、Lasse Rosendahl、Andreas Rudolf、「Hydrothermal liquefaction of biomass:A review of subcritical water technologies」、Energy

30

、36号、2328～2342頁、2011年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、上記非特許文献1に記載の方法では、上述のごとく、高温高压水で水熱処理したバイオマスを、一旦、冷却して抽出した後、保存を行い、その後、質量分析装置による分析を行うため、処理方法が複雑になるとともに、保存に起因するセルロース含有バイオマスの汚染や劣化が生じ、正確な成分分析が困難になるという問題があった。

【0008】

そこで、本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、簡易な方法により、各種物質ならびに高温高压条件下で、それらから生成する物質（例えば、バイオマス燃料に利用される藻類やその分解生成物等）の成分を、その場で高い精度で分析することができる成分分析方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するために、本発明の成分分析方法は、対象物に対して水熱処理を行うことにより、対象物の前処理を行う水熱処理工程と、ノズルを使用して、水熱処理工程により前処理が行われた対象物を噴霧することにより、対象物を分散する噴霧処理工程と、真空ポンプを使用して、噴霧処理工程により分散処理が行われた対象物の圧力を減圧する減圧処理工程と、質量分析装置を使用して、減圧処理工程により減圧処理が行われた対象

50

物の成分分析を行う成分分析工程とを少なくとも備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、簡易な方法により、各種物質ならびに高温高压条件下で、それらから生成する物質（例えば、バイオマス燃料に利用される藻類やその分解生成物等）の成分を、その場で高い精度で分析することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の実施形態に係る成分分析方法を説明するためのフローチャートである。

【図2】実施例1におけるグルコース分解のマスペクトルである。

10

【図3】実施例2におけるグルコース分解のマスペクトルである。

【図4】比較例1におけるグルコース分解のマスペクトルである。

【図5】比較例2におけるグルコース分解のマスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

【0013】

図1は、本発明の実施形態に係る成分分析方法を説明するためのフローチャートである。本実施形態の成分分析方法は、高温高压水による水熱処理工程と、ノズルによる噴霧工程と、真空ポンプによる減圧処理工程と、質量分析装置による成分分析工程とを備える。

20

【0014】

<高温高压水による水熱処理工程>

まず、対象物に対して、高温高压水による水熱処理を行うことにより、対象物の前処理を行う（ステップS1）。本工程は、対象物を高温高压処理用の容器に入れて行われる。

【0015】

ここで、本実施形態における成分分析の対象物としては、有機物であれば特に限定されず、例えば、大型藻類（ノリ、天草、オゴノリ等の紅藻類、昆布等の褐藻類、アオサ等の緑藻類）等のバイオマスが挙げられる。

【0016】

30

そして、このような水熱処理を行うことにより、対象物の一部が分解して、流動性が向上し、微生物による反応性を高めるとともに、その場での成分分析も可能になる。

【0017】

なお、バイオマス自体と実際の水熱処理の条件での分解生成物の成分を高精度で分析するとの観点から、水熱処理を行う際の温度は、80～650℃が好ましい。

【0018】

また、バイオマス自体と実際の水熱処理の条件での分解生成物の成分を高精度で分析するとの観点から、水熱処理を行う際の処理時間は、0.1秒～60分が好ましい。

【0019】

また、同様に、バイオマス自体と実際の水熱処理の条件での分解生成物の成分を高精度で分析するとの観点から、水熱処理を行う際の圧力は、0.1～2.5MPaが好ましい。

40

【0020】

<ノズルによる噴霧処理工程>

次に、上記高温高压処理用の容器に接続されたノズルを使用して、水熱処理工程により前処理が行われた気体状の対象物を噴霧する（ステップS2）。なお、噴霧された対象物は、減圧処理用の容器内へと噴霧される。

【0021】

このようなノズル噴射を行うことにより、水熱処理後の高温の対象物を分散させ、質量分析装置による分析に最適な状態とすることが可能になる。

【0022】

50

なお、質量分析装置による分析を行うため、ノズル噴霧後の対象物の温度は、特に限定されない。

【0023】

<真空ポンプによる減圧処理工程>

次に、上記減圧処理用の容器に接続された真空ポンプを使用して、噴霧処理工程により分散処理が行われた対象物の圧力を減圧する（ステップS3）。

【0024】

このような減圧処理を行うことにより、気体状の対象物の圧力を減少させることが可能になるため、対象物の濃度を、質量分析装置による分析に最適な濃度に設定することが可能になる。

10

【0025】

なお、質量分析装置で分析を行うとの観点から、減圧後の対象物の圧力は、100～0.0001Paが好ましい。

【0026】

<質量分析装置による成分分析工程>

次に、減圧処理用の容器に接続され、減圧後の気体状の対象物を直接、注入可能な質量分析装置を使用して、対象物の成分分析を行う（ステップS4）。

【0027】

本実施形態における質量分析装置としては、例えば、四重極質量分析装置を使用して、対象物のガス分子をイオン化し、そのイオン電流を検知することにより、質量分析を行なう。より具体的には、イオン化された対象物のガス分子において、イオン引き出し電極によりイオンを引き出し、引き出されたイオンを、イオンレンズを介して四重極電極に入射させて、四重極電極を通過させる。そして、この四重極電極を通過したイオンのイオン電流を検出する。

20

【0028】

なお、本実施形態においては、四重極質量分析装置以外にも、飛行時間質量分析装置をはじめ、各種の質量分析装置を使用することが可能である。

【0029】

以上に説明したように、本発明においては、「対象物を、一旦、冷却して抽出した後、保存し、その後、質量分析装置による分析を行う」という上記従来技術とは異なり、冷却抽出処理を行うことなく、上述の高温高圧水による水熱処理工程、ノズルによる噴霧処理工程、真空ポンプによる減圧処理工程、及び質量分析装置による成分分析工程を連続的に行う構成としている。従って、上記従来技術における保存処理に起因する対象物の汚染や劣化という不都合を生じることなく、簡易な方法により、各種物質ならびに高温高圧条件下で、それらから生成する物質（例えば、バイオマス燃料に利用される藻類やその分解生成物等）を対象物とし、その成分を、その場で高い精度で分析することが可能になる。

30

【0030】

特に、上述のごとく、水熱処理を行う際の温度を80～650に設定することにより、実際の処理条件を再現し、また、対象物の流動性をより一層向上させて、対象物の成分を高精度で分析することが可能になる。

40

【0031】

なお、上記実施形態は以下のように変更しても良い。

【0032】

上記実施形態においては、対象物として、バイオマスを例に挙げて説明したが、対象物は有機物であれば特に限定されず、本発明の成分分析方法は、例えば、プラスチック等の有機物の成分ならびに高温高圧条件下で、それらから生成する物質を分析することができる。

【実施例】

【0033】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定

50

されるものではなく、これらの実施例を本発明の趣旨に基づいて変形、変更することが可能であり、それらを本発明の範囲から除外するものではない。

【0034】

(実施例1)

<高温高压水による水熱処理工程>

水熱処理反応によるグルコース(セルロースの構成単位)の分解反応に基づく成分分析を行った。より具体的には、処理対象物として、グルコースが0.5質量%となるように水に溶解したグルコース水溶液を用意し、このグルコース水溶液を高温高压処理用の内径が2.16mmの連続管型反応容器内に入れた。

【0035】

次に、この反応容器内を、高温高压水を用いて、5MPaの条件下で180の温度で10分間加熱することにより、グルコース水溶液の前処理を行った。

【0036】

<ノズルによる噴霧工程>

次に、上記容器に接続されたノズルを使用して、水熱処理工程により前処理が行われた気体状のグルコース水溶液を噴霧し、水熱処理後の高温のグルコース水溶液の温度を緩やかに低下させた。ノズルには単噴孔ノズルを用いた。

【0037】

<真空ポンプによる減圧処理工程>

次に、上記減圧処理用の容器に接続された真空ポンプを使用して、噴霧工程により分散処理が行われたグルコース水溶液の圧力を減圧した。真空ポンプは油回転ポンプならびにターボ真空ポンプを用いて必要な真空を生成した。

【0038】

<質量分析>

次に、四重極質量分析装置(ULVAC(株)製、商品名:HGM-302)を使用して、減圧処理工程により減圧処理が行われたグルコース水溶液の成分分析を行った。

【0039】

なお、本実施形態においては、減圧処理が行われたグルコース水溶液を、直接、イオン化部に導入し、イオン化には電子イオン化法を使用した。以上の結果を、図2に示す。

【0040】

また、グルコースの分子イオン($C_3H_5O_2$)、5-ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF)の分子イオン($C_5H_5O_2$)、フルフラールの分子イオン($C_5H_4O_2$)、ギ酸の分子イオン(CHO_2)、及びレブリン酸の分子イオン($C_5H_8O_3$)のイオン電流を測定することにより、グルコース、及びグルコースの分解生成物である5-ヒドロキシメチルフルフラール、フルフラール、ギ酸、及びレブリン酸の存在の有無、及び存在量を確認した。以上の結果を表1に示す。

【0041】

(実施例2)

高温高压水による水熱処理工程における処理温度を220としたこと以外は、上述の実施例1と同様にして、水熱処理反応によるグルコースの分解反応に基づく成分分析を行った。以上の結果を図3に示す。また、実施例1と同様にして、各分子イオンのイオン電流の測定を行った。以上の結果を表1に示す。

【0042】

(比較例1)

まず、上述の実施例1と同様にして、高温高压水による水熱処理工程を行った。

【0043】

<冷却抽出工程>

次に、高温高压水で水熱処理したグルコース水溶液を、熱交換器を使用して、一旦、15まで冷却し、その後、抽出して、保存を行った。

【0044】

< 真空ポンプによる減圧処理工程 >

次に、保存したグルコース水溶液を、上記減圧処理用の容器に移した後、上述の実施例 1 と同様にして、真空ポンプを使用して、グルコース水溶液の圧力を減圧した。

【 0 0 4 5 】

次に、上述の実施例 1 と同様にして、質量分析を行った。以上の結果を図 4 に示す。また、実施例 1 と同様にして、各分子イオンのイオン電流の測定を行った。以上の結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

(比較例 2)

高温高压水による水熱処理工程における処理温度を 220 としたこと以外は、上述の比較例 1 と同様にして、水熱処理反応によるグルコースの分解反応に基づく成分分析を行った。以上の結果を図 5 に示す。また、実施例 1 と同様にして、各分子イオンのイオン電流の測定を行った。以上の結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 7 】

【 表 1 】

	分子イオン	質量数[m/z]	イオン電流[A]			
			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
グルコース	C ₃ H ₅ O ₂	73	1.812 × 10 ⁻¹²	7.124 × 10 ⁻¹³	1.512 × 10 ⁻¹²	3.124 × 10 ⁻¹³
5-HMF	C ₅ H ₅ O ₂	97	2.758 × 10 ⁻¹³	5.658 × 10 ⁻¹³	1.728 × 10 ⁻¹³	7.230 × 10 ⁻¹⁴
フルフラール	C ₅ H ₄ O ₂	96	1.249 × 10 ⁻¹³	3.249 × 10 ⁻¹³	2.990 × 10 ⁻¹⁴	3.390 × 10 ⁻¹⁴
ギ酸	CHO ₂	45	2.110 × 10 ⁻¹⁴	1.203 × 10 ⁻¹³	0	9.100 × 10 ⁻¹⁵
レブリン酸	C ₅ H ₈ O ₃	116	1.408 × 10 ⁻¹³	1.708 × 10 ⁻¹³	2.766 × 10 ⁻¹⁴	0

【 0 0 4 8 】

図 2、図 4 から明らかなように、実施例 1 及び比較例 1 (どちらも 180 の水熱処理) の双方において、グルコースの分子イオン (C₃H₅O₂ : 質量量は 31 m/z、C₃H₃CO : 質量量は 43 m/z、C₂H₄O₂ : 質量量は 60 m/z、及び C₃H₅O₂ : 質量量は 73 m/z) のピークは検出されているが、グルコースの分解生成物である 5 - ヒドロキシメチルフルフラールの分子イオン (C₂HO : 質量量は 41 m/z、C₅H₅O₂ : 質量量は 97 m/z、C₆H₅O₂ : 質量量は 109 m/z、及び C₆H₆O₃ : 質量量は 126 m/z) のピークについては、実施例 1 においてのみ検出されていることが判る。

【 0 0 4 9 】

また、同様に、フルフラールの分子イオン (C₅H₄O₂ : 質量数は 96 m/z)、及びレブリン酸の分子イオン (C₅H₈O₃ : 質量数は 116 m/z) のピークについては、実施例 1 においてのみ検出されていることが判る。

【 0 0 5 0 】

また、同様に、図 3、図 5 から明らかなように、実施例 2 及び比較例 2 (どちらも 220 の水処理) の双方において、5 - ヒドロキシメチルフルフラールの分子イオン (C₂HO : 質量量は 41 m/z、C₅H₅O₂ : 質量量は 97 m/z、及び C₆H₆O₃ : 質量量は 126 m/z) のピークは検出されているが、フルフラールの分子イオン (C₃H₃CO : 質量数は 39 m/z、C₄H₃O₂ : 質量数は 67 m/z)、レブリン酸の分子イオン (C₃O : 質量数は 56 m/z、及び C₅H₈O₃ : 質量数は 116 m/z)、及びギ酸の分子イオン (CHO : 質量数は 29 m/z) のピークについては、実施例 2 においてのみ検出されていることが判る。

【 0 0 5 1 】

これは、実施例 1 ~ 2 においては、高温高压水による水熱処理工程、ノズルによる噴霧処理工程、真空ポンプによる減圧処理工程、及び質量分析装置による成分分析工程を連続的に行うため、保存処理に起因する対象物の汚染や劣化という不都合を生じることなく、高温高压条件下でのグルコースの分解反応に基づく成分をその場で高い精度で分析するこ

10

20

30

40

50

とができたためであると考えられる。

【0052】

また、実施例2においては、実施例1と比較して、水熱処理工程における処理温度が高い（即ち、220 と高い）ため、ギ酸やレブリン酸における質量数が低い分子イオンも検出することができたことが判る。

【0053】

一方、比較例1～2においては、高温高压水で水熱処理したセルロース水溶液を、一旦、冷却して抽出した後、保存を行い、その後、質量分析装置による分析を行ったため、保存に起因するセルロース水溶液の汚染や劣化が生じ、正確な成分分析が困難になったためであると考えられる。

【0054】

また、表1から判るように、グルコースの分子イオン($C_6H_{12}O_6$)、5-ヒドロキシシメチルフルフラールの分子イオン($C_5H_8O_3$)、フルフラールの分子イオン($C_5H_8O_2$)、ギ酸の分子イオン(CH_2O_2)、及びレブリン酸の分子イオン($C_5H_8O_3$)のいずれのイオン電流においても、比較例1～2よりも実施例1～2の方が大きく、実施例1～2の方が、検出精度が高いことが判る。

【産業上の利用可能性】

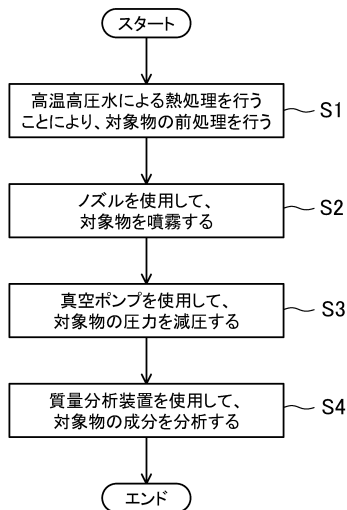
【0055】

以上説明したように、本発明は、各種物質ならびに高温高压条件下でそれらから生成する物質（例えば、バイオマス燃料に利用される藻類やその分解生成物等）の成分をその場で高い精度で分析するための成分分析方法に、特に、有用である。

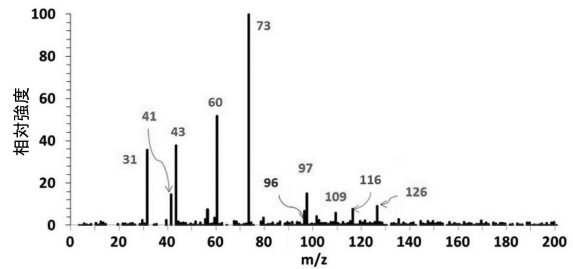
10

20

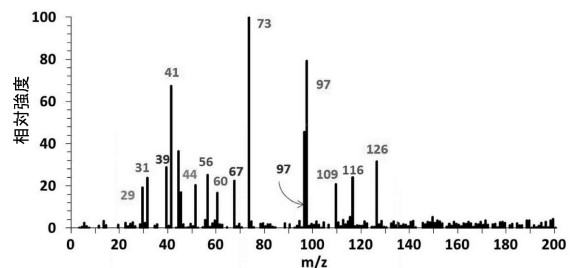
【図1】



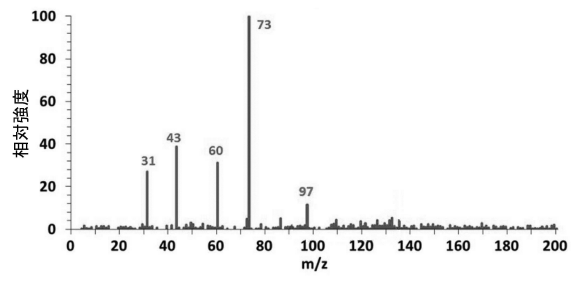
【図2】



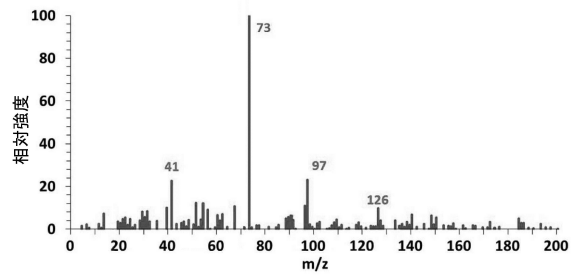
【図3】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成24年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業チーム型研究(CREST)、「研究領域:藻類・水圏微生物の機能解明と制御によるバイオエネルギー創成の為に基盤技術の創出」、「研究課題:海洋微生物発酵制御を基盤とした大型藻類の完全資源化基盤技術の開発」、「研究題目:大型藻類前処理技術の開発」委託研究開発、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願)

(72)発明者 秋 庸裕

広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学大学院 先端物質科学研究科内

(72)発明者 岡村 好子

広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学大学院 先端物質科学研究科内

(72)発明者 田島 誉久

広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学大学院 先端物質科学研究科内

(72)発明者 中島田 豊

広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学大学院 先端物質科学研究科内

審査官 吉田 将志

(56)参考文献 特開2015-112598(JP,A)

国際公開第2010/038302(WO,A1)

特開2009-183805(JP,A)

特開2006-282858(JP,A)

特開2010-111865(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

G01N 27/60-70、92

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)