

県内稲作由来天然資源を用いた機能性材料の開発

ものづくり基盤技術課 出村奈々海、山崎茂一、高松周一、川野優希、岡野 優、水野 渡^{*1}

1. 緒言

地球温暖化や化石資源の枯渇といった環境問題の解決のため、石油や石炭などの化石資源の代替資源として、非可食性のバイオマス原料の利用が注目され、その有効利用を目的とした研究が進められている。富山県は年間約20万トンの米を生産し、そのうち20%の約4万トンがもみ殻、10%の約2万トンが米ぬかとして排出されている。これらの産業利用は少なく、廃棄されている割合も大きいことから、バイオマス資源としてのさらなる利用率の向上が求められている。そこで、稲作由来天然資源の有効利用のため、リグニンを分解し、芳香族化合物の合成およびプラスチック原料化の検討およびアミノ酸からのプラスチック原料化を目指した。

今回、もみ殻リグニンのアルカリ分解試薬としてテトラブチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化ナトリウムを用いた反応を検討した。また、米ぬかを原料とした γ -アミノ酪酸の合成についても検討したので報告する。

2. 実験

2.1 もみ殻リグニンの分解反応

もみ殻にアルカリ試薬を加えて密閉し、120℃で43時間攪拌することでリグニンを溶融、分解した。後処理後、無水酢酸/ピリジン (1/1, v/v) を加えアセチル化した。

2.2 米ぬか由来 γ -アミノ酪酸の合成

脱脂米ぬかは文献記載の方法で作製した^[2]。

米ぬかおよび脱脂米ぬかにクエン酸水溶液 (pH 5-6) を加えて密閉し、40℃で24時間攪拌し、グルタミン酸の脱炭酸反応を行った。後処理し、真空凍結乾燥後、メトキシアミン塩酸塩を加えオキシム化 (30℃, 90 min)、MSTFAを加えトリメチルシリル化 (37℃, 30 min)をした。

2.3 分析

生成物の同定およびバニリン、 γ -アミノ酪酸の収率はガスクロマトグラフ質量分析を用いて算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 もみ殻リグニンのアルカリ分解の検討

針葉樹リグニン等に対し、イネ科リグニンの分解反応の報告例は限られている。イネ科リグニンの基本骨格は3種に分けられ、針葉樹リグニンより複雑である (Figure 1)。今回、針葉樹リグニンの分解条件をイネ科リグニンに適

用できないか検討を行い、針葉樹リグニンの分解における主生成物であるバニリンの定量を行った (Table 1)。

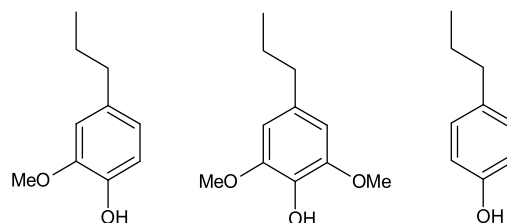


Figure 1 Skeleton of herbaceous lignin

もみ殻はコシヒカリ、富富富の2種類を用い、アルカリ試薬はスギ木粉の分解試薬として報告されている^[1]テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (Bu₄NOH)および水酸化ナトリウムを用いて反応を検討した。

コシヒカリのもみ殻を用い、アルカリ試薬としてBu₄NOHを用いた場合、バニリンの収率は4.23%であった。同じ濃度の水酸化ナトリウムを用いた反応では、収率はわずかに低下した。Bu₄NOHに固体の水酸化ナトリウムを加えると、収率はわずかに向上したが、スギ木粉の分解反応に比べると低い収率となった。また、もみ殻を富富富に変えると、バニリンの収率は低下した。

Table 1 Decomposition of rice husk lignin (1.25M base)

Entry	もみ殻	Base	Yield ^a	
			[mg]	[wt%] ^c
1	コシヒカリ	Bu ₄ NOH aq.	0.12	4.23
2	コシヒカリ	NaOH aq.	0.10	3.36
3	コシヒカリ	Bu ₄ NOH aq. + NaOH (s) ^b	0.13	4.54
4	富富富	Bu ₄ NOH aq.	0.09	2.99
参考	スギ木粉	AN 酸化	-	26.50
		Bu ₄ NOH aq.	-	15.40

^a Determined by GC-MS external standard method ^b 3.75M

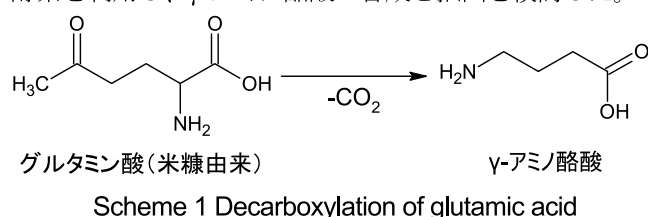
^c Corrected the amount of lignin in rice husks as 20%

分解反応後の反応系には、バニリン以外の芳香族化合物として、バニリン酸、エチルベンゼン、ベンズアルデヒドが生成していた。それ以外の生成物は同定に至らなかった。

^{*1} 現 企画管理部

3.2 米ぬかグルタミン酸からの γ -アミノ酪酸の抽出

γ -アミノ酪酸は生分解性プラスチックである4-ナイロンの原料であり、グルタミン酸を脱炭酸することで得られる (Scheme 1)。米ぬかに含まれるグルタミン酸脱炭酸酵素を利用し、 γ -アミノ酪酸の合成と抽出を検討した。



米ぬかはコシヒカリ、富富富を用いて反応を検討した (Table 2)。コシヒカリの米ぬかを用いた時、米ぬか 100g あたり 1932.1 mg の γ -アミノ酪酸の生成を確認した。一般的に、米ぬか中には基質であるグルタミン酸が約 2% 程度しか含まれていないことから、ほぼ全てのグルタミン酸を変換できたと考えられる。米ぬかに富富富を用いた時は、収量は大きく低下した。反応溶液の pH 変換の影響があったかを緩衝液を用いた実験により確認する必要があると考えている。

また、脱脂米ぬかを用いた γ -アミノ酪酸の生成についても検討を行った。米ぬかの脱脂はヘキサンを用いて行い、どちらも約 70% 収率で脱脂米ぬかが得られた。脱脂前に対し、脱脂後の米ぬかを用いても γ -アミノ酪酸の生成量が減少しなかったことから、ヘキサン抽出は米ぬかのグルタミン酸および γ -アミノ酪酸の含有量に影響を及ぼさないことが分かった。

米ぬかに含まれるグルタミン酸量は化学品として利用するには少ないことから、米ぬかにグルタミン酸をさら

に加えた触媒反応を検討する予定である。

Table 2 Conversion of rice bran to γ -aminobutyric acid

Entry	米ぬか	GABA 含量 ^a
		mg/100 g
1	コシヒカリ	1932.1
2	富富富	29.5
3	コシヒカリ (脱脂)	2694.4
4	富富富 (脱脂)	57.2

^a Determined by GC-MS external standard method.

4. 結言

非可食性の天然資源からプラスチック原料を生成することを目的に、リグニンのアルカリ分解および γ -アミノ酪酸の合成を検討した。もみ殻リグニンの分解試薬として、Bu₄NOH と NaOH の混合物を用いて、アルカリ濃度を高くするとバニリンの収率がわずかに向上することが分かった。生成物の同定、定量を引き続き行う必要がある。

また、弱酸性水溶液中で米ぬかを加温すると γ -アミノ酪酸が生成した。コシヒカリの脱脂米ぬかを用いた時最も収率が高くなった。

参考文献

- 1) M. Maeda, T. Hosoya, K. Yoshioka, H. Miyafuji, H. Ohno, T. Yamada, *J. Wood Sci.*, 2018, **64**, 810-815.
- 2) 小野田 明彦ら: 日本食品化学工学会誌, 2001, **48**, 196-20.

キーワード：再生可能有機資源、リグニン、グルタミン酸、アルカリ分解、脱炭酸

Synthesis of functional materials from non-edible biomass derived from rice cultivation

Core Manufacturing Technology Section; Nanami DEMURA, Shigekazu YAMAZAKI, Shuichi TAKAMATSU, Yuki KAWANO, Masaru OKANO and Wataru MIZUNO*¹

Chemical conversion of non-edible biomass into industrially valuable compounds is one of the hottest topics in the research field of biorefinery. Rice husks and rice bran are non-edible biomass derived from rice cultivation. Decomposition of lignin to synthesize key chemicals has attracted a lot of attention. In addition, attention is being paid to the use of γ -aminobutyric acid, which can be synthesized using glutamic acid decarboxylase contained in rice bran, as a plastic raw material. In this study, as part of research aimed at effective utilization of natural resources derived from rice cultivation, reactions using tetrabutylammonium hydroxide and sodium hydroxide as alkali decomposition reagents for rice husk lignin were investigated and we examined the synthesis of γ -aminobutyric acid using rice bran as a raw material.