

農産資源由来リグニン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、本保栄治

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、非可食性バイオマス資源の利用が進められている。リグニンは天然に最も豊富に存在する芳香族高分子(Fig. 1)であり、再生可能資源として注目されているが、その効率的な利用方法は未だ研究段階にある。リグニンを利用する方法の1つとして、リグニンを分解し、低分子量芳香族化合物を取り出す方法が知られている。芳香族化学品は多くの製品に用いられる重要な基礎化学品であるが、その多くは石油原料から合成されていることからバイオマス資源を用いた芳香族化学品の合成方法の開発が進められている。

富山県は年間約20万トンの米を生産し、そのうち約4万トンがもみ殻として排出されているが、その産業利用は少なく、廃棄の割合も大きいことから、バイオマス資源としてさらなる利用率の向上が求められる。そこで本研究では、非可食性の農産資源であるもみ殻の有効利用のための研究の一環として、もみ殻に含まれるリグニンのアルカリ試薬による分解反応において、その反応条件の検討および芳香族化合物の同定を行ったので報告する。

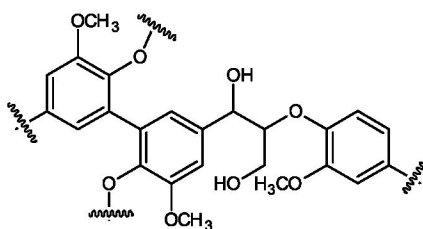


Fig. 1 Lignin model structure

2. 実験方法

2.1 もみ殻リグニンの分解反応

15 mL PFA ねじ口試験管にもみ殻 14 mg を入れ、アルカリ溶液(1.25~1.54 mol/L, 2 mL)を加え、密閉した。試験管を空気下 120°C で 43 時間攪拌し、もみ殻を溶解、分解した。これを中和後、酢酸エチルで抽出したものを分析した。もみ殻はコシヒカリのもの、アルカリ溶液は調整後 4 時間攪拌したものをを用いた。

2.2 分析

分解生成物の同定およびバニリンの定量はガスクロマトグラフ質量分析計を用いて行った。

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反応条件の検討

針葉樹リグニンの分解条件をイネ科リグニンであるもみ殻に適用させ、収率向上のため反応条件の検討を行った。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を 1.25 mol/L に調製した溶液を用いた。収率はもみ殻に含まれるリグニン量(20%)を基準に算出した。

3.1.1 反応時間の検討

反応時間 8、24、48 時間の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収率の経時変化をグラフに示す(Fig. 2)。8 時間の系ではもみ殻が残っていたが、24 時間以上の系ではもみ殻は完全に溶解していた。反応時間を長くするほど収率は高くなり、48 時間後にはバニリンの収率は 24.5% となった。収率は時間とともに増加するが、24 時間から 48 時間にかけては反応が緩やかになっていることから、反応効率においては 24 時間が妥当ではないかと考えている。

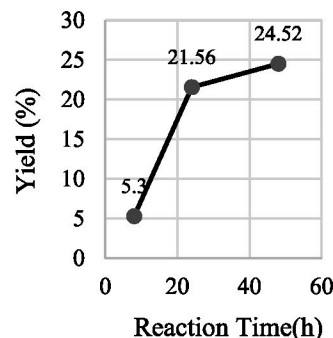


Fig. 2 Changes in yield due to reaction time

3.2.2 もみ殻の脱脂処理の検討

もみ殻に含まれる油脂や低分子量有機化合物を除去するため、有機溶媒による脱脂処理を検討した(Table 1)。脱脂にはジクロロメタン(CH₂Cl₂)、アセトンを用い、得られた脱脂もみ殻はどちらも 98% であった。IR スペクトルにおいて脱脂もみ殻の変性は確認できなかった。得られた脱脂もみ殻のアルカリ分解を行ったところ、未脱脂もみ殻に比べてバニリンの収率が低下したことから、もみ殻中リグニンのうち溶媒可溶分が溶け出したのではないかと推測している。脱脂溶媒の IR 測定を行う予定である。