

# 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

## 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、化石資源の代替資源としてバイオマス資源の利用が進められている。中でも非可食性バイオマス資源は食糧と競合しないことから利用方法の開発が求められている。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。芳香族化学品は樹脂原料としても用いられる基幹化学品であるため、これをリグニンから効率的に生成することができれば新たなバイオマス樹脂の開発につながると考えられる。本研究では、非可食性の農産資源であるもみ殻から機能性素材の原料となるフェノール類を効率的に合成することを目的に、もみ殻のアルカリ試薬による分解反応のアルカリ濃度および二段階分解反応、抽出リグニンの分解反応を検討したので報告する。

## 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 14mg を入れ、所定の濃度に調整したアルカリ溶液 (0.80~1.54 mol L<sup>-1</sup>, 2 mL) を加え、密閉した。試験管を 120°C で 24 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試料溶液とした。

### 2.2 リグニンの抽出

#### 2.2.1 酢酸リグニン

文献を参考に調製した<sup>1)</sup>。もみ殻 10 g に対し 90%酢酸 170mL および硫酸 0.5 mL を加え 3 時間還流後、不溶物を除去し、溶媒留去した。残留分を純水に滴下し、生成した沈殿を酢酸リグニンとした。収率は以下のとおり (Table 1)。

#### 2.2.2 ブタノールリグニン

文献を参考に調製した<sup>2)</sup>。もみ殻 1 g に対し純粋 20 mL を加え、加圧容器中 165°C で 3 時間加熱した。溶媒を除去後、n-ブタノール/水 (4/1)20 mL を加え、3 時間加熱した。有機層を溶媒留去したものをブタノールリグニンとした。収率は以下のとおり (Table 1)。

Table 1 Lignin extraction rate

Entry	extracted lignin	Yield (%)
1	Acetic acid lignin	19.5
2	Butanol lignin	11.5

## 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 アルカリ濃度の検討

低環境負荷な反応開発のためアルカリ試薬の使用量を減らすことを目的に、アルカリ溶液をより低濃度にした反応を検討した。また比較としてアルカリ濃度を市販されている試薬の最大濃度にした反応も併せて検討した。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テトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた<sup>3)</sup>。もみ殻に含まれるリグニン量 (20%) を基準に算出した生成物であるバニリンの収率を以下に示す (Fig. 1)。

以前の報告<sup>4)</sup>より検討してきたアルカリ濃度 1.25M に対し、アルカリ濃度を 0.8M にした時、バニリンの収率は大きく低下した。アルカリ濃度を 1.54M にすると収率は僅かに向上するが、この時テトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液は室温下では凝固しており、操作性が悪いため、アルカリ濃度を保ったまま、より操作性を上げる手法を検討する必要がある。

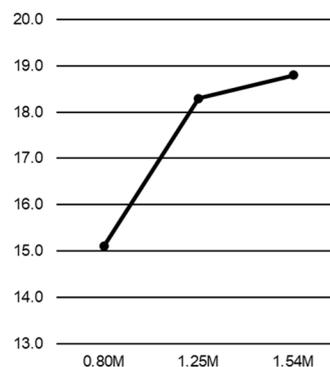


Fig. 1 Examination of concentration of alkali reagent

### 3.2 二段階分解反応の検討

未分解分のリグニンの分解を目的とし、もみ殻の二段階分解を検討した (Table 2)。一段階目の反応溶液に用いる酸・アルカリ濃度は 0.8M、反応温度・時間は二段階目

\*1 現 生活工学研究所

と同様とした。アルカリ溶液の反応では一段階目でもみ殻が溶解したため、一段階目の溶液を除去せず二段階目のアルカリ濃度を高くして反応を行った。Entry1の酸溶液を用いた反応では収率は大きく低下した。Entry2, 3のアルカリ溶液、熱水の反応では収率にわずかに低下した。このことから酸溶液ではリグニンの構造が酸により変性したことが分解反応に影響を与えたことが示唆された。アルカリ溶液中での反応はアルカリ濃度の調整のためアルカリ試薬を水酸化ナトリウムとしたが、今後一段階目をテトラブチルアンモニウムヒドロキシドとし収率の向上を試みる。今回の二段階分解条件では収率の向上は見られなかった。

Table 2 Examination of two-step decomposition reaction

Entry	Reagent of first step	Reagent of second step	Vanillin yield (%)
1	HCl	Bu <sub>4</sub> NOH	9.9
2	NaOH	NaOH	15.6
3	H <sub>2</sub> O	Bu <sub>4</sub> NOH	14.4

### 3.3 抽出リグニンのアルカリ分解反応の検討

もみ殻に含まれる成分をより有効に利用するため、もみ殻から抽出したリグニンを用いたアルカリ分解を検討した。抽出リグニンの重量を基準に算出した収率を以下に示す (Table 3)。酢酸リグニン、ブタノールリグニンどちらを用いた時も未抽出のもみ殻を用いた時と比べて収率は大きく低下した。このことから抽出段階においてリグニンの構造が変化している可能性が考えられる。しかし抽出リグニンを用いたことによるバニリン以外のフェ

ノール類の生成は確認できなかったため、リグニンのどの構造に変化があるかはわかっていない。

Table 3 Examination of the reaction of extracted lignin

Entry	Lignin	Vanillin yield (%)
1	Acetic acid lignin	1.6
2	Butanol lignin	3.4

## 4. 結言

非可食性の農産資源からプラスチック原料となるバニリンを得るリグニンのアルカリ分解について、収率の向上のため二段階分解を検討したが、二段階分解では収率の低下がみられた。一段階目でリグニンが溶出または変性することが原因であると考えられる。生成物には大きな違いがみられなかったため、廃棄物として出る工業リグニンを用いてもバニリンに原料とできることが示唆された。今後はコスト削減のためテトラブチルアンモニウムヒドロキシドの一部をより汎用的なアルカリ試薬に置き換えた反応を検討する。また工業利用に用いるため、さらなる収率の向上やバイオマス資源に含まれる他の成分の利用のための手法開発が必要であると考えている。

## 参考文献

- 1) 藩ほか, 紙パ技協誌, 1998, **52**, 408-415.
- 2) 川又ほか, 北海道大学. 博士(工学) 甲第 14016 号.
- 3) M. Maeda, T. Hosoya, K. Yoshioka, H. Miyafuji, H. Ohno, T. Yamada, *J. Wood Sci.*, 2018, **64**, 810-815.
- 4) 出村ほか, 富山県産業技術研究開発センター研究報告, 2022, **36**, 9-10.

キーワード：再生可能有機資源、リグニン、アルカリ分解、芳香族化合物

## Development of Functional Material using Lignin from Agricultural

Core Manufacturing Technology Section; Nanami DEMURA, Shigekazu YAMAZAKI, Shuichi TAKAMATSU, Yuki KAWANO, Masaru OKANO and Eiji HONBO\*<sup>1</sup>

Chemical conversion of non-edible biomass into industrially valuable compounds is one of the hottest topics in the research field of biorefinery. Rice husks are non-edible biomass derived from rice cultivation. Decomposition of lignin to synthesize key chemicals has attracted a lot of attention. Since aromatic chemicals are basic chemicals that are also used as raw materials for resins, it is thought that if they can be efficiently produced from lignin, it will lead to the development of new biomass resins. In this study, we investigate the alkaline concentration and two-step decomposition of rice husks using alkaline reagents for the purpose of efficiently synthesizing phenols that are raw materials for functional materials from rice husks, which are inedible agricultural resources.