

酢酸リグニンの工業利用に関する研究

A Study on Utilization of Acetic Acid Lignin



AT 研究所
第2研究部
宮田直紀
Naonori
Miyata



AT 研究所
第1研究部
萩野晋一
Shinichi
Ogino

Summary

Attempts were made to utilize palm oil residues with acetic acid pulping process under atmospheric pressure. Empty fruit bunch, herein after called EFB, of the oil palm was digested into pulp and acetic acid lignin, herein after called AL, through the process, since lignin reacted with and dissolved into acetic acid. Oil palm AL showed heat fusion characteristic and dissolved into organic solvents such as acetone and etc, as same manner as other ALs taken from ordinary woods. Board-shaped moldings were prepared from the pulp and the AL from EFB by proper pressurizing at around 170 degree C. Bending strength of the moldings was easily controlled by varying molding pressure and/or temperature or composition ratio between the pulp and the AL. Another attempt was made to prove termites repellent or termiticide of the AL. Cedar chips treated with diluted AL showed certain repellency and termiticide effect to suggest a new usage of the AL.

要 旨

全世界で発生する木質系廃棄物の量は膨大であり、代表的な例としてはマレーシアにおけるアブラヤシ由来の製油廃棄物などが挙げられる。これらは主にセルロース、ヘミセルロースとリグニンから構成されており、酢酸水を用いた蒸解(常圧酢酸法)でパルプと酢酸リグニン(AL)とを得ることができる。パルプについては紙やグルコース原料・乳酸原料等の幅広い用途に利用可能と考えられるが、木質系廃棄物をトータルで有効利用するためにはALの用途を見出すことが必要不可欠である。本研究ではALの具体的な用途として木材防蟻剤および繊維板への応用を目指した。

木材防蟻剤用途についてはALを表面に塗布した木片がイエシロアリに対して殺蟻性を有することが明らかになった。またアブラヤシの空果房繊維を蒸解して得られたパルプ及び酢酸リグニンの混合物を加熱圧縮することで石油系原料を用いないタイプの繊維板を作製した。更にアブラヤシ由来のパルプについて酵素法による加水分解を試みた。

1. 緒 言

地球上で発生する木質系廃棄物の量は膨大で、マレーシア国内でのパーム油生産工程での廃棄物の例では、その発生量は年間数千万トン以上にもなると推定されており、基本的には全て木質系バイオマスである。原料のアブラヤシの果房・果実は製油工場に一度集積されるため、発生する廃棄物についてはトータルでの発生量のみならず資源密度の観点からも有効利用の可能性のある資源として注目されてい

る。通常アブラヤシからヤシ油を得るためには果房を収穫、集積した後に果実を果房より外して油脂原料とするため、ヤシ油工場では果実の果肉部分(中果皮)以外にも果実を除去した後に残る空果房(EFB)が廃棄物として排出されることになる。本研究では代表的なアブラヤシ廃棄物であるEFBから常圧酢酸法によりパルプと酢酸リグニン(AL)とを分離し、両者を再混合してから加熱圧縮することでボード状の成型物(繊維板)を作製した。図1にアブラヤシの果房および廃棄物となるEFBの乾燥品の写真を示した。またALが

基本的に有機溶媒に可溶なフェノール性OH基を有する化合物であることに着目して木材保存剤（防蟻剤）としての基礎検討を行った結果についても報告する。

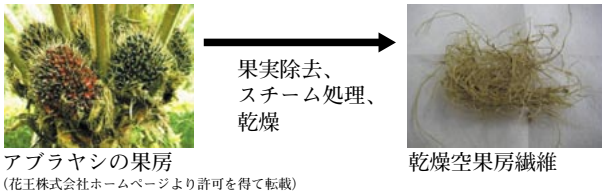


図1 アブラヤシの果房および乾燥された空果房繊維

2. 実験

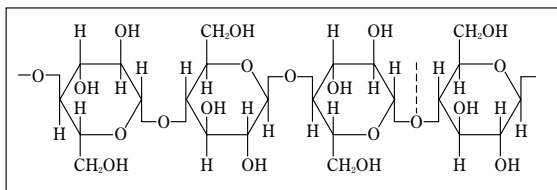
2.1 アブラヤシ廃棄物の蒸解

蒸解原料としてマレーシア産アブラヤシEFB及びシラカンバチップを用いた。表1に代表的なアブラヤシ廃棄物の形状と組成の文献値を示した。EFBの組成は主にセルロース、ヘミセルロース、およびリグニンとから成り、一般的な木材のそれに比較的近い。図2にセルロースおよび代表的なヘミセルロースとリグニンの構造を示した。90%酢酸水を用いて標

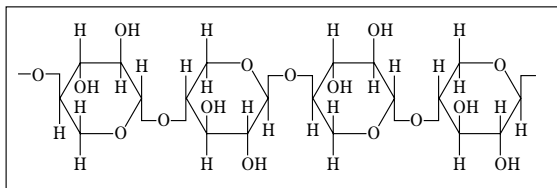
表1 アブラヤシ廃棄物の形状と組成

	形状	セルロース (%)	ヘミセルロース (%)	リグニン (%)
空果房	長繊維状	45~50	25~35	25~35
中果皮	短繊維状	40	24	24
殻	—	組成不明		
葉柄・葉	—			
幹	—			
一般的な針葉樹	—	45	25	30

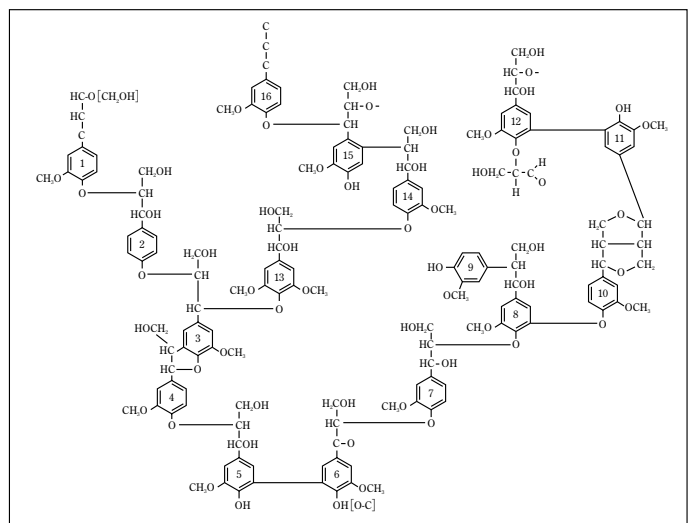
組成：乾燥重量中の比率 「Deamann (1993), Kirkaldy (1976)」より引用



セルロース



ヘミセルロース (キシラン)



リグニン (トウヒリグニンの推定構造)

セルロース・ヘミセルロース：「木材工業ハンドブック 改定4版」(丸善)より引用
リグニン：「リグニン化学研究法」(Stephan Y. Lin著)より引用

図2 セルロースおよび代表的なヘミセルロース、リグニンの化学構造

準的な広葉樹の蒸解条件⁽¹⁾⁽²⁾により粗パルプ及び黒液に分離し、黒液を水希釈して生成した沈殿物を凍結乾燥してALの粉末を得た。ALの分子量分布をGPCで測定した。140℃~200℃での熱溶解性、及び有機溶媒に対する溶解性を評価し、シラカンバ(広葉樹)、ベイマツ(針葉樹)由来のALとの比較を行った。

2.2 EFB由来のパルプ・ALからの繊維板の作製

古紙(新聞紙)及びALからの繊維板の作製方法⁽³⁾に習い、EFBの蒸解で得たパルプとALを湿式混合した後、170℃、25MPaで所定の時間圧縮し、5cm×20cmの繊維板を作製した。曲げ強度はJIS K 5905(繊維板)に従って測定した。図3に作製した繊維板の例を示した。



・パルプ/AL 70/30(重量比) ・混合方式：湿式ミキサー混合
・圧縮条件：170℃、25MPa、15分間

図3 アブラヤシ空果房繊維から作製した繊維板の例

2.3 シラカンバ由来のALの防蟻性試験

スギ辺材の木片(厚さ0.5cm、幅2cm、長さ4cm)を、ALの30wt%アセトン溶液中で4時間還流した後、常温まで冷却して更に16時間浸漬・乾燥したものを試験木片として用いた。処理前後の木片の重量変化から単位表面積当たりのAL処理量を算出した。AL処理後の試験木片を10倍体積量のイオン交換水中に5回浸漬・乾燥させて水溶性成分を溶出させた後、イエシロアリ(兵蟻15匹/職蟻150匹)とともに28℃±0.5℃、湿度80%以上の雰囲気下に置かれたポリプロピレン製容器中に放置し、死亡したシロアリの計数により死虫率を計算した。

2.4 酵素法によるアブラヤシパルプの加水分解

針葉樹・広葉樹の常圧酢酸法パルプの酵素法加水分解の条件⁽⁴⁾を参考にした。水酸化ナトリウムによる脱アセチル化を行った後に、乾燥パルプ0.8gに対して64mgのセルラーゼ⁽⁵⁾(明治製菓「メイセラゼ」)及び4mgのβ-グルコシダーゼ(和光純薬製)及び80mlの酢酸緩衝液(pH4.7)を添加して40℃48時間振盪し、生成するグルコース濃度を酵素法測定キット(和光純薬「グルコーステストワコー」)を用いて測定した。比較として脱アセチル化を行っていないパルプ、及び蒸解前のEFBを同様に酵素と共に振盪してグルコース収率を比較した。

3. 結果と考察

3.1 アブラヤシALの収率及び特性

EFBの蒸解におけるパルプ、ALの重量収率はそれぞれ46%、21%であった。EFBのセルロース、リグニンの存在比の推定値(文献値)はそれぞれ40~50%、25~35%であるためリグニンの一部分はパルプ中に残存している可能性がある。アブラヤシALの分子量分布はシラカンバやベイマツに比べて狭く、高分子量成分が少ない傾向が見られた。図4にALの分子量分布を示した。各種ALについて140℃~200℃・20分間の加熱でのフロー性を目視観察したところ、アブラヤシALはシラカンバ・ベイマツのALと同様160~180℃で熱フローする性質を示した。熱フロー性試験の試験方法の概要を図5に、またその結果を表2に示した。有機溶媒に対する溶解性試験(濃度1wt%における目視評価)では、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシドに完全溶解し、アセトン、クロロホルムには部分溶解した。

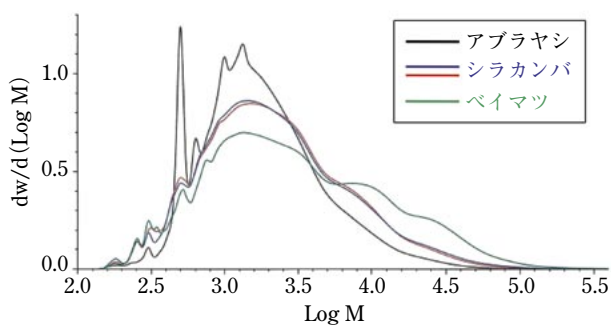


図4 酢酸リグニンの分子量分布

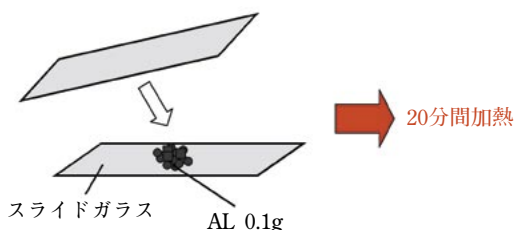


図5 熱フロー性試験の概要

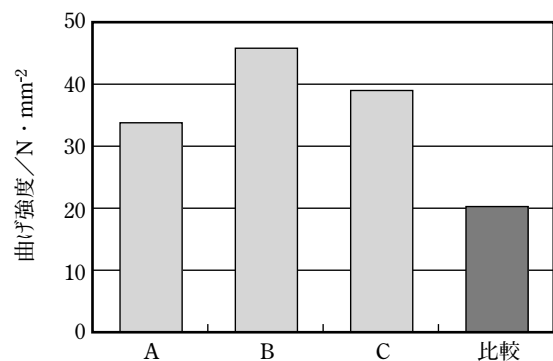
表2 酢酸リグニンの熱フロー性試験結果

	アブラヤシ	シラカンバ	ベイマツ	硫酸リグニン
140℃	×	×	×	×
160℃	△	△	△	×
180℃	○	○	○	×
200℃	○	○	○	×

○完全に一体化 △一部融着 ×粉体のまま

3.2 アブラヤシ繊維板の曲げ強度

EFBから得られたパルプ/AL(重量比80/20)から作製した繊維板では、両者を乾式混合するより湿式混合した方が高い曲げ強度のボードが得られたため、基本的な混合条件は湿式とした。図6に原料配合比、圧縮時間を変動させた場合の曲げ強度の変化を示した。パルプ/AL比については80/20よりも70/30の方が、また圧縮時間については15分間よりも8分間の方が高強度となった。AL配合量が多い方が高強度となったのは、繊維状のパルプ同士を接着させるためにはある程度の量のALが必要であるためと考えられる。また圧縮時間が長い方が低強度となった原因や機構は不明であるが、一般的にリグニン系化合物は加熱により分解が進むと言われており、本研究の繊維板においてもアブラヤシALの熱分解がその一因となった可能性が考えられる。配合や圧縮条件によっては40N/mm²を超える曲げ強度のものも得られ、強度についてはJISハードボードのS35グレードを満たしていた。比較としてEFBを蒸解せずにそのまま同条件で圧縮してボードを作製したが、曲げ強度は20N/mm²以下であり、高強度のボードを得るためにはパルプとALに一度分離してから両者を用いることが必要であった。



A : パルプ/AL 80/20 圧縮時間15分間
 B : パルプ/AL 70/30 圧縮時間15分間
 C : パルプ/AL 80/20 圧縮時間 8分間
 比較 : EFB (未蒸解) を15分間圧縮したもの

・混合比 : 重量比
 ・圧縮温度 : 170℃

図6 アブラヤシ繊維板の曲げ強度

3.3 シラカンパALの防蟻剤への応用に関する予備試験結果

まず予備試験として30wt%のALアセトン溶液を刷毛で2回塗りした木片を用いてJIS防蟻性試験を行ったが、試験開始後3日間でシロアリが試験木片の表層を食い破り内部を食害するという結果が得られたため、有効なAL処理の方法を再検討した。木片としては厚さ0.5cm、幅2cm、長さ4cmのスギの辺材（樹皮に近い周辺部分であり、木質化が進行しておらずリグニン含有量の比較的少ない部分）を用い、処理方法としては、①単純塗布（刷毛で2回塗り）、②浸漬（AL溶液中に常温で16時間浸漬）、③還流後浸漬（浸漬操作の前に4時間還流操作を実施）、の3種類を実施した。③の還流後浸漬は木材の低分子薬剤処理によく用いられる方法であり、表面のみならず木材内部に薬液を十分に浸透させることを目的として行った。

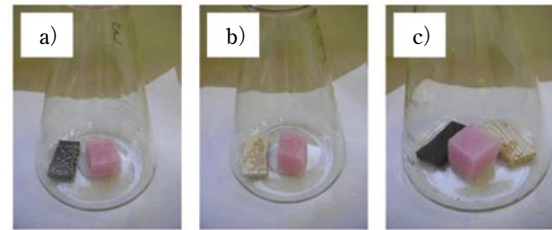
3.4 処理方法による単位面積当たりのAL処理量の違い

AL処理前後の木片の乾燥重量から木片の単位面積当たりのAL処理量を計算したところ、単純塗布では88g/m²であったが、浸漬操作を行ったものでは216g/m²、更に還流操作を加えることで289g/m²の処理量となり、処理方法の変更によって3倍以上の量のALを木材に浸透させることが可能であることがわかった。また個々の木片による処理量のばらつきも小さく、N数4回の試験での結果は全て275～313g/m²の範囲内にあった。更に還流後浸漬処理した木片を10倍体積量の水中に常温で8時間浸漬してから60℃で16時間乾燥させる操作（水浸漬処理）を5回繰り返し、浸漬後の水の全有機炭素濃度（TOC）の測定によりALの累積溶出率を測定したところその値は5%以内であり、一度木材に浸透したALはその大部分が水に溶出しないで木材内部に保持されることを示していた。この結果は実際に建材等をAL処理した後に風雨に暴露することを想定した場合に、経時での溶出による性能低下や環境汚染の可能性が小さいことを示唆している。

3.5 シラカンパ由来のALの防蟻性（忌避性及び殺蟻性）

忌避性試験として表面にALアセトン溶液を刷毛で2回塗り乾燥させた木片、無処理の木片、及びイエシロアリを三角フラスコ中に入れ、シロアリの集合挙動を観察した。その結果AL処理木片のみ入れた場合はシロアリは処理木片上に集合したが、処理/無処理の木片を両方入れておくとほぼ全てのシロアリが処理木片を避け、無処理の木片上に集合する傾向が観察され、この結果は14日間の試験期間を通じて変化が見られなかった。上記事実はALがシロアリに対して弱いながらも忌避性を有することを示している。図7に忌避性試験開始後3日目のシロアリの集合挙動を示した。次にALの殺蟻性を評価するため、ALアセトン溶液中での還流処理・水浸漬処理を施した試験木片（AL処理量289g/m²）と165匹のイエシロアリを同一容器内に入れて死虫率の追跡を行った。図8に死虫率の経時変化を示した。比較に用いたアセトンのみの還流処理木片では試験開始の30日後で

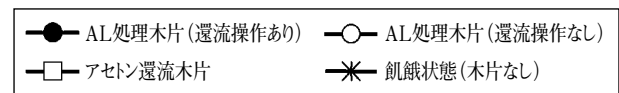
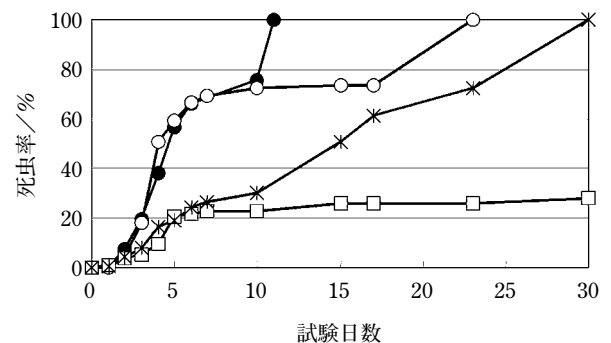
も死虫率は30%以下に留まったのに対し、ALアセトン溶液還流処理木片では11日後に死虫率100%に達し、餌としての木片を全く与えなかった場合（飢餓状態）との比較からも、ALが殺蟻性を有することが明確に示された。



*ピンク色のもの：含水スポンジ（給水用）

- a) AL処理木片のみ：木片（茶色）上にシロアリが集合している
 b) 無処理木片のみ：木片（白色）上にシロアリが集合している
 c) AL処理木片/無処理木片：シロアリは処理木片上には集合せず、無処理木片上のみ集合している

図7 酢酸リグニンのシロアリ忌避性



- ・イエシロアリ（兵蟻15匹/職蟻150匹）投入
- ・木片：スギ辺材
- ・試験条件：温度28℃±0.5℃、相対湿度80%以上

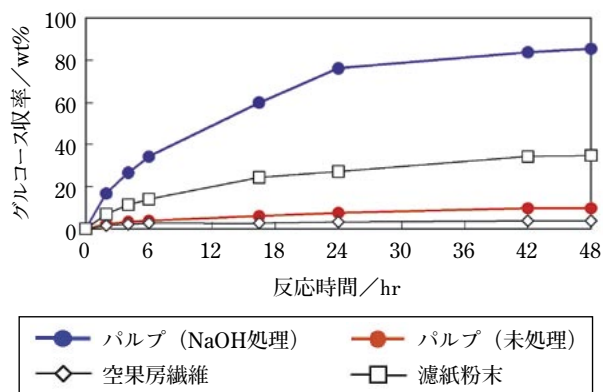
図8 酢酸リグニン処理木片を用いた殺蟻性試験結果

3.6 酵素法によるアブラヤシパルプの加水分解試験結果

本研究で防蟻性試験に用いたALは全てシラカンパ由来のものであるが、廃棄物の有効利用という観点からはむしろアブラヤシEFB由来のALを利用の方が好ましいと考えられる。前述の繊維板の例では蒸解によって得られるパルプ及び酢酸リグニンの両者とも同時に利用可能であるが、防蟻剤のようにALを単独で利用する用途を想定した場合は、当然残ったパルプの有効利用ができるかどうか製造コストを大きく左右する。このためアブラヤシパルプの紙以外への利用の可能性の一つとしてグルコース原料としての適性を評価した。

脱アセチル化した後のアブラヤシ由来のパルプを酵素法により加水分解したところ、反応開始後48時間でのグルコース収率は85%にも達し、このパルプが基本的に十分グルコース原料となり得ることが示唆された。脱アセチル化を行っていないパルプではグルコース収率は10%であり、針

葉樹や広葉樹などの木材由来の常圧酢酸法パルプと同様の傾向(4)を示していた。また蒸解前の原料であるEFBについて同様の方法で酵素法加水分解を行ったが、グルコース収率は4%であった。図9にパルプの加水分解におけるグルコース収率の経時変化を示した。



酵素：セルラーゼ (明治製菓製「メイセラーゼ」)
 / β -グルコシダーゼ (和光純薬製)
 処理条件：40℃、48時間振盪
 グルコース定量：グルコーステストワコー (酵素法)

図9 アブラヤシパルプの酵素法加水分解におけるグルコース収率の経時変化

4. 結論

廃棄物であるアブラヤシEFBを常圧酢酸法により蒸解することで木材の場合に匹敵する収率で酢酸リグニンとパルプが得られることがわかった。またアブラヤシ由来のパルプとALとを混合・加熱圧縮することで繊維板(ハードボード)を得ることが可能であった。この繊維板についてはコスト面や軽量化などの実用面での課題はあるが、接着剤等の石油由来の原料を用いなくて製造できる成型物の提案の一つと言える。防蟻剤用途については、シラカンバALがシロアリに対して忌避性と殺蟻性を有するという事実は本研究において初めて明らかになったことであり、低分子量の薬剤を用いることの無い新規なタイプの防蟻方法の一つとしての応用が期待される。

参考文献

- 1) Y.Sano : J. Wood Sci., 44, p217(1998)
- 2) 佐野嘉拓 : 機能材料, 21[12], p41(2001)
- 3) 根本純司 : 木材学会誌, 49[4], p287(2003)
- 4) 浦木康光 : 平成9年度科学技術庁委託調査研究報告 (1998)
- 5) 卯津羅健作 : BIO INDUSTRY, 19[11], p38 (2002)