

# 県内の未利用バイオマスを利用した機能性材料の合成と評価

佐藤貴裕・芦澤里樹・小嶋匡人・磯貝明\*<sup>1</sup>

## Synthesis and Evaluation of Functional Materials Derived from Unutilized Biomass in Yamanashi

Takahiro SATO, Satoki ASHIZAWA, Masato KOJIMA and Akira ISOGAI\*<sup>1</sup>

### 要 約

近年、化学反応によってバイオマス資源から得られる、セルロースナノファイバー（CNF）やリグニンプラスチック（LP）などの材料に注目が集まっている。本県は間伐材や剪定枝など豊富なバイオマス資源を有することから、これらバイオマス由来の機能性材料に関する知見を蓄積し、本県産業へと結びつけることは重要課題である。本研究は県産バイオマスから CNF などの機能性材料の合成を行い、さらに汎用樹脂などと複合化することで特色ある素材を作り出すことを目的としている。

H28 年度は原料としてワイン製造時に発生する搾り粕を利用し、原料の成分分析を行った。また、TEMPO 酸化法を用いて CNF の合成を行った。得られた材料について電子顕微鏡観察を行った結果、ナノファイバー化していることを確認した。

### 1. 緒 言

バイオマス資源の利活用はグリーンケミストリーの観点から非常に重要である。バイオマス資源の利用については、エネルギー利用や材料利用、燃料利用など様々な利用方法があげられる。経済産業省は技術戦略マップのグリーン・サステイナブルケミストリー分野の中で、バイオマスからの化学品製造を革新的技術として特に重要視している<sup>1)</sup>。バイオマス由来の化成品として昨今セルロースナノファイバー（CNF）とリグニンプラスチック（LP）が注目されている。CNF は鉄の 5 倍の強度を持ちながら軽量であるため強化材としての応用が検討される他、保水性やチキソ性を活かして化粧品や食品への応用も期待されている。また、LP は多くの芳香族核を有することから耐熱フィルムや炭素繊維原料等への応用が期待されている。これらの材料は 10 年ほどで本格的な実用化に至ると予想されており、バイオマス資源の豊富な本県にとっては新産業創出の可能性を持つ重要な材料である。

本研究では、県内企業がバイオマスを利用した新たな産業分野へ参入する橋渡しを行うべく、県産バイオマスを利用した CNF や LP 等の機能性材料の合成および評価を目的とした。

### 2. 実験方法

#### 2-1 バイオマス原料の調達

本研究では工業技術センター支所ワインセンターにおいてワイン醸造時に発生した搾り粕をバイオマス原料として使用した（白ワインの醸造には甲州、赤ワインの醸造にはカベルネソーヴィニオンが使用された）。搾り粕は多くの水分を含んでおり、腐敗を防止するために搾り粕の凍結乾燥を行った。凍結乾燥には真空凍結乾燥機（宝エーテーエム製 TF10-80TNNN）を使用した。

得られた乾燥試料は果梗（果房内部の果粒がついている枝）、種子、果皮ごとに分け、果梗および果皮に対して次項の前処理を行った。

#### 2-2 バイオマス原料の前処理

化学反応の際には微粉末化している方が反応性は高く、効率的に反応を進めることが出来る。そのため、原料の粉碎処理と油分などの脱脂処理を行った。まずブレンダーを用いて各試料（果梗、果皮）の微粉末化を行った。粉末化した原料をアセトン・水混合溶媒（アセトン：水＝9：1）中で一晩攪拌し、溶液をろ過した。得られた固体成分を 50℃で一晩乾燥して脱脂原料を得た。

#### 2-3 バイオマス原料の成分分析

本研究で CNF、LP の原料となるのはバイオマス中のセルロースとリグニンである。これらにヘミセルロースを加えた 3 物質が植物体を構成する主成分である。これら

\*1 東京大学大学院農学生命科学研究科

主成分の脱脂原料における含有率を把握するため成分分析を行った。

まずセルロースおよびヘミセルロースの定量分析方法を示す。脱脂原料0.5 gに蒸留水30 mL、亜塩素酸ナトリウム0.2 g、酢酸40  $\mu$ Lを加えて80°Cで加熱した。1時間ごとに亜塩素酸ナトリウム0.2 g、酢酸40  $\mu$ Lを加え、約4時間加熱してリグニンを除去した。残った固体成分を遠心分離によって分離し、乾燥することでホロセルロース（セルロースとヘミセルロースを合わせたもの）を得た。続いて得られたホロセルロースに17.5%水酸化ナトリウム水溶液を5 mL加えてよくすりつぶした後、蒸留水5 mLを加えて5分静置した。溶液を吸引ろ過し、蒸留水200 mLで洗浄した後に10%酢酸8 mLを加えて5分静置した。再度ろ過・洗浄を行い、ヘミセルロースを除去した。残渣を50°Cで乾燥しセルロースを得た。ヘミセルロースの質量はホロセルロースとセルロースの差から求めた。

リグニンの分析では、まず脱脂原料0.2 gに72%硫酸3 mLを加えてよくすりつぶし、一晚静置した。これに蒸留水110 mLを加えて硫酸濃度を3%とし、この混合液を4時間還流した。放冷後、混合液を吸引ろ過し、熱水600 mLで洗浄した。固体成分を50°Cで一晩乾燥してリグニンを得た。

#### 2-4 セルロースナノファイバーの調製

CNFの合成方法はTEMPO酸化法を用いた<sup>2)</sup>。合成手順および評価方法を以下に述べる。

##### 2-4-1 前処理

凍結乾燥した果梗をブレンダー処理後に80メッシュパスした粉末を試料として用いた。

試料粉末は有機成分を除去するために、アセトン・水混合溶液（アセトン：水=9：1）に一晩浸漬した。さらにwise法によりリグニン除去を行った。

##### 2-4-2 TEMPO触媒酸化

蒸留水100 mlに臭化ナトリウム0.1 g、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド（TEMPO）0.0156 gを溶解し、粉末試料1 gを分散させた。十分に分散した後に、次亜塩素酸ナトリウムを規定量加えることで反応を開始した。反応中は0.5M水酸化ナトリウム溶液でpH10を維持した。反応終了時にはエタノールを加えて、残存する次亜塩素酸ナトリウムを完全に消費させた。その後、遠心分離・洗浄を繰り返すことで反応物を得た。

反応物を水に分散させ超音波処理を行うことで、セルロースナノファイバーを調製した。

##### 2-4-3 カルボキシル基の定量

電導度滴定によりカルボキシル基の定量を行った。凍結乾燥した試料を精秤し、蒸留水を加えてよく分散させ

た。0.1M塩酸でpHを3程度にした後に0.05M水酸化ナトリウム水溶液を用いて電導度滴定を行った。得られた電導度曲線からカルボキシル基量を算出した。

##### 2-4-4 走査電子顕微鏡観察

ブタノール置換した試料を凍結乾燥し、オスミウム蒸着後に電界放出型走査電子顕微鏡（日立S-5200）により形状観察を行った。

### 3. 結果および考察

#### 3-1 バイオマス原料の成分分析

ワイン搾り粕の成分分析結果を図1、2に示す。ワイン搾り粕では主成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの3成分の合計が65~70%程度であった。一方、ブナやカバなどの広葉樹では各成分の含有率はおおよそセルロース55%、ヘミセルロース22%、リグニン20%であり<sup>3)</sup>、ワイン搾り粕中のこれら成分の含有率はブナやカバと比較して少ないことが明らかとなった。

果梗と果皮の結果を比較すると各成分の含有率は部位によって異なることがわかる。これは各部位で植物体が必要とする機能が異なり、それに合わせて各成分の生合成量が変化するためである。また、甲州とカベルネソーヴィニオン間で比較すると、果梗では含有率にほとんど差が見られない一方で、果皮ではセルロース量に差が見られた。セルロースは水や汎用有機溶媒に不溶でワイン醸造において分解されないことから、果粒サイズの差による果肉体積の影響があると考えられる。以上のことからどの部位でもセルロースやリグニンは一定量含まれており本研究の原料として利用可能であることが明らかとなった。

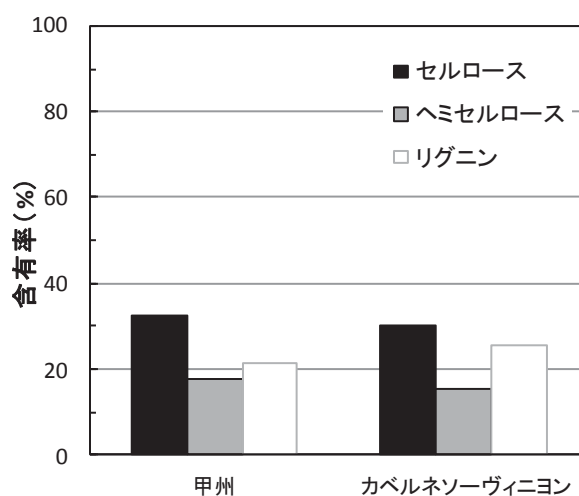


図1 果梗の成分比較

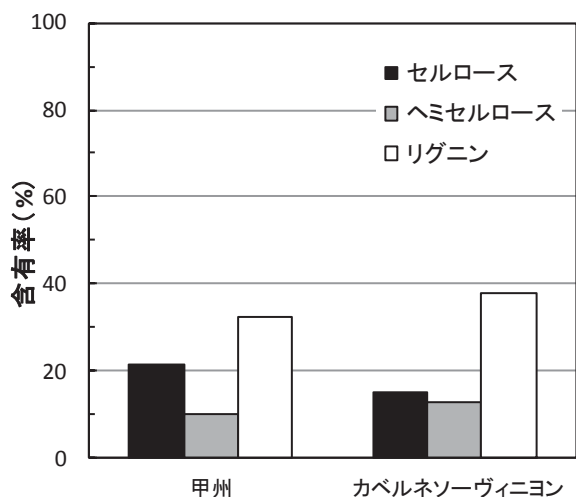


図2 果皮の成分比較

### 3-2 TEMPO 酸化法による CNF の調製

図3に次亜塩素酸ナトリウム量 10 mmol/g で TEMPO 酸化した試料と水へ分散した CNF の写真を示す. 遠心分離後の試料は含水率が高く, 白濁した粘性の高いペースト状となった. 水には均一に分散したが, 完全な透明ではなく, 少し白濁した状態であった. 十分にカルボキシル基が導入され, 完全にナノ分散した場合には無色透明となるため, 白濁が残るということはカルボキシル基の導入量が不十分と考えられる. そこで, 反応開始時に加える次亜塩素酸ナトリウムを 5, 10, 15 mmol/g とした場合のカルボキシル基導入量を定量した. 定量結果を図4に示す. 5 mmol/g の場合にはカルボキシル基導入量 0.86 mmol/g だったが, 10, 15 mmol/g ではそれぞれ 1.06, 1.01 mmol/g だった. パルプを TEMPO 酸化した場合に比べてカルボキシル基導入量は少ないが, これは今回用いた原料ではヘミセルロースがある程度存在するために, 添加した次亜塩素酸ナトリウムの一部がヘミセルロースの酸化に使用されてしまったためであると考えられる. しかし, カルボキシル基導入量が 1 mmol/g 以上であればナノ分散するため, 次亜塩素酸ナトリウム添加量 10, 15 mmol/g の場合にはナノ分散の条件を満たしている. このことから分散液の白濁はカルボキシル基の導入量ではなく, 他の原因によるものと思われる.

調製した CNF の形状を直接観察するために, 走査電子顕微鏡による形状観察を行った. 図5に電子顕微鏡像を示す. 幅が数 10 nm 程度のファイバー形状が確認できることから, ナノファイバー化できていることが分かる. セルロースを完全に解繊した場合には 3 nm 幅のシングル CNF となることから, 一部で分散が不十分となっている可能性はあるものの, ワイン搾り粕を原料とした場合にも CNF が合成可能である事が分かった. また, ファイバ

ー表面に付着物のような形状が見られることから, セルロース以外の成分が残存していると思われる. リグニン除去後の試料を強熱して灰分の量を調べたところ, 0.7% 程度の灰分が含まれていたことから分散液の白濁は灰分の影響によるものと考えられる.



図3 TEMPO 酸化した試料 (左) と CNF 分散液 (右)

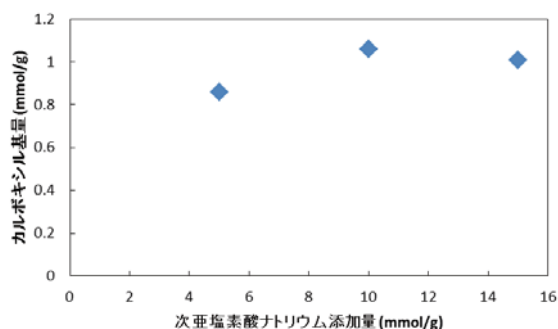


図4 カルボキシル基定量結果

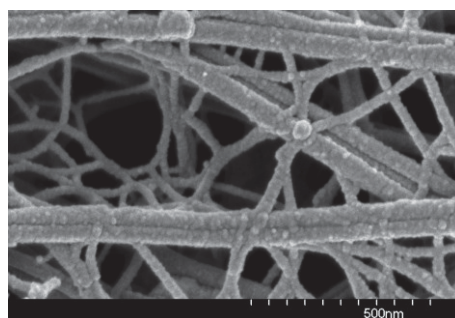


図5 調製した CNF の電子顕微鏡観察像

## 4. 結 言

バイオマス原料であるワイン搾り粕の成分分析を行い, ワイン搾り粕を原料とした CNF の合成について検討した. その結果, ワイン搾り粕は CNF や LP の原料として使用可能であることが明らかとなった. また, ワイン搾り粕の果梗を原料として TEMPO 触媒酸化を行った結

果, CNF が合成できることが分かった.

## 参考文献

- 1) 経済産業省：技術戦略マップ 2010  
<[http://www.meti.go.jp/policy/economy/gijutsu\\_kakushin/kekenk\\_kaihatu/str2010download.html#2](http://www.meti.go.jp/policy/economy/gijutsu_kakushin/kekenk_kaihatu/str2010download.html#2)> (グリーン・サステイナブルケミストリー分野参照)
- 2) R. Kuramae, T. Saito, A. Isogai: React. Funct. Polym, Vol.85, pp.126-133 (2014)
- 3) 日本木材学会：木質の化学 (文永堂出版), pp.3 (2010)