

## クエン酸を用いたタケの成分分離について

小川友樹\*

Component Separation of Bamboo with Citric Acid  
Tomoki Ogawa

Bamboo (*Phyllostachys bambusoides*) was cooked with citric acid monohydrate (maximum ten times bamboo weight) for up to three hours at temperatures in the range of 100–170°C. The result indicated that delignification occurred above 110°C and good delignification (over 95%) was achieved above 150°C. Pulp (holocellulose) was esterified with citric acid and carboxyl groups derived from citric acid of pulp remained partially.

## 1. 緒 言

木質バイオマスは地球温暖化対策、未利用資源の有効活用などの観点から、主に発電・熱利用に利用されている。また製紙産業では木材からパルプを製造し、分離されたリグニンは黒液として熱利用されている。

近年、マテリアル利用を行う開発が行われており、木材のプラスチック化<sup>1)</sup>、リグニンからのポリマー合成<sup>2)</sup>などの研究開発が行われている。木材の成分分離において、有機溶媒を用いたソルベント法<sup>3)</sup>は小規模でも稼働可能、環境負荷が小さいなどの特性を持ち注目を浴びている。その中で、有機酸を用いた方法として、ギ酸<sup>4)</sup>、酢酸<sup>5-7)</sup>、乳酸<sup>8,9)</sup>を用いた研究がなされており、L-乳酸による分解物は木材接着剤への利用が行われている。しかし、これらの酸は揮発性が高いため木材の蒸解には加圧容器を用いる必要がある。また、乳酸などのヒドロキシ酸は融点以上に加熱させると、脱水、熱分解など様々な反応が生じ、再利用が困難である。

そこで、本研究では比較的蒸気圧が低く、ヒドロキシ酸の中でも融点の高いクエン酸を用いたタケの成分分離について、常圧下における反応温度およびクエン酸の量について検討を行ったので、その結果を報告する。

## 2. 実験方法

## 2・1 原料

タケはマダケ (*Phyllostachys bambusoides*) を使い、小型乾式解繊機 (ファイバライザ, 西日本技術開発(有)) で繊維化されたものを使用した。タケをエタノール/ベンゼン (1:2, v/v) の混合溶剤を用いてソックスレー抽出器により6時間還流し脱脂した。脱脂後のタケの成分分析は2・4の方法で行い、ホロセルロース 76.9%, Klason リグニン 24.4%であった。実験には脱脂されたタケを用いた。

## 2・2 クエン酸を用いたタケの蒸解によるパルプおよびリグニンの抽出

クエン酸を用いたタケの蒸解は200ml トールピーカーにタケ1g, クエン酸1水和物1~10gおよび適量の水を加え、攪拌・混合後オイルバスで水分をほぼ除去した後、100~

170°Cに加熱させた電気炉で30~180分間行った。蒸解後大量の熱水で洗浄および濾過し水溶性物質を除去した。濾取されたものをアセトンで洗浄し、パルプは残渣としてリグニンはアセトン抽出物として得た。

## 2・3 摩砕リグニンの作製

タケの摩砕リグニン (MWL) は Bjorkman の方法<sup>10)</sup>によって作製した。ただし、粉碎機は振動ミル (MB-1, DALTON(株)) を使い、1, 2-ジクロロエタン/エタノール (2:1, v/v) の代わりにピリジンをを用いた。

## 2・4 得られた各試料の分析

タケ、パルプおよびリグニンの各成分の分析について、ホロセルロースは Wise 法<sup>11)</sup>、リグニンは硫酸法<sup>12)</sup>で行い Klason リグニンとして分析した。

パルプ収率 (%) は (残渣として得られたパルプ/蒸解に用いたタケの量) × 100、リグニン収率 (%) は (アセトン抽出で得られたリグニン/蒸解に用いたタケの量) × 100、ホロセルロース率 (%) は (パルプのホロセルロース量/パルプ) × 100、脱リグニン率 (%) は (1-パルプの Klason リグニン量/蒸解に用いたタケの Klason リグニン量) × 100 および蒸解後のクエン酸1水和物収率 (%) は (蒸解後のクエン酸1水和物量/蒸解に用いたクエン酸1水和物量) × 100 で算出した。

蒸解後のクエン酸1水和物の量は高速液体クロマトグラフィ (HPLC) BTB ポストカラム法により測定し、検量線法により定量分析を行った。装置は高速液体クロマトグラフ (PU-1580, 日本分光(株)), カラム RSpak KC-811 (内径 8mm, 長さ 300mm, Shodex), 検出器 紫外・可視吸光検出器 (波長 440 nm) を使い、熱水洗浄液を 200ml に濃縮したものを超純水で 10 倍希釈し 10 μl 注入した。移動相は 3mM HClO4 1ml/min, カラム温度 60°C で測定した。

パルプの繊維長分布は繊維長分布測定装置 (kajaani FS-300, メツオオートメーション(株)) により測定を行った。試料を水 500ml に分散させ、測定繊維数が 150 pcs/sec 以下になるように調整し測定した。

パルプの走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察は、フィールドエミッション走査型電子顕微鏡 (JSM-7000F, 日本電子(株)) を使い、加速電圧 1.5kV で行った。パルプは白金蒸着し観察を行った。

\*企業支援部環境技術グループ

フーリエ変換赤外分光 (FTIR) スペクトルはフーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR-6300, 日本分光 (株)) を用いて測定した。リグニンは KBr プレート法, パルプ等は ATR (ダイヤモンド) 法で測定を行った。波長範囲  $450\sim 4000\text{cm}^{-1}$ , 分解能  $4\text{cm}^{-1}$  で測定した。

リグニンの分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い, GPC システム (GPC HLC-8220GPC, 東ソー (株)), カラム TSKgel SuperHZ2000 (内径 4.6mm, 長さ 15cm, 東ソー (株)) + TSKgel SuperHZ4000 (内径 4.6 mm, 長さ 15cm, 東ソー (株)), 検出器 示差屈折率検出器で測定し, 分子量の校正は標準ポリスチレン (PStQuick F, 東ソー (株)) を用いた。試料はアセチル化またはメチル化<sup>13)</sup> (ただし, メチル化はトリメチルシリルジエタノールアミン (10%ヘキサソール溶液) を使用した) を行い, 試料 5mg をクロロホルム 2 ml に溶かし,  $20\mu\text{l}$  注入した。移動相はクロロホルム流量  $0.35\text{ml}/\text{min}$ , カラム温度  $40^\circ\text{C}$  で測定した。

### 3. 結果および考察

#### 3・1 蒸解による脱リグニン化

表 1 にクエン酸を用いたタケの蒸解に及ぼす蒸解温度の影響を示す。蒸解はクエン酸 1 水和物の量をタケの 10 倍用い, 180 分間行った。 $100^\circ\text{C}$  ではパルプ収率 86.7%, 脱リグニン率 14.4% であり, タケはほとんど分解されなかった。 $110^\circ\text{C}$  以上に加熱させると脱リグニン化が進み,  $170^\circ\text{C}$  において脱リグニン率はほぼ 100% になり, 十分に脱リグニン化されていることが分かった。

脱リグニン率は温度が高くなるに従って大きくなり  $150^\circ\text{C}$  以上で 90% を超えているが, パルプ収率, リグニン収率およびホロセルロース率は  $130^\circ\text{C}$  以上ではほぼ一定である ( $170^\circ\text{C}$  のリグニン収率を除いて)。これは蒸解による脱リグニン化と同時にタケ (主にホロセルロースおよびリグニン) がクエン酸と反応し, その反応物が除去されず存在しているためと考えられる。

表 1 クエン酸を用いたタケの蒸解に及ぼす蒸解温度の影響 (クエン酸 1 水和物/タケ=10, 180 分間)

蒸解温度 ( $^\circ\text{C}$ )	パルプ収率 (%)	リグニン収率 (%)	ホロセルロース率 (%)	脱リグニン率 (%)	蒸解後クエン酸 1 水和物収率 (%)
100	86.7	-	80.9	14.4	100
110	67.9	16.0	83.5	55.6	99.9
120	64.8	19.6	87.7	67.8	96.7
130	63.4	34.7	91.1	79.1	94.3
140	61.9	35.1	91.0	87.7	69.4
150	61.0	34.1	91.3	98.0	24.5
160	62.5	33.3	93.6	97.2	5.8
170	64.0	51.2	91.7	99.9	0.04

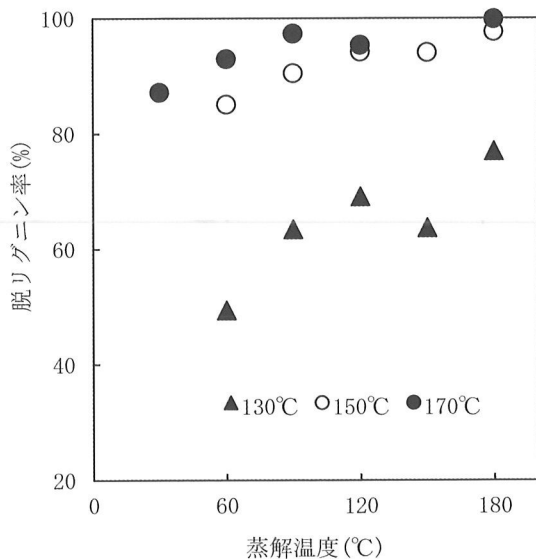


図 1 脱リグニン率に及ぼす蒸解温度の影響 (クエン酸 1 水和物/タケ=10)

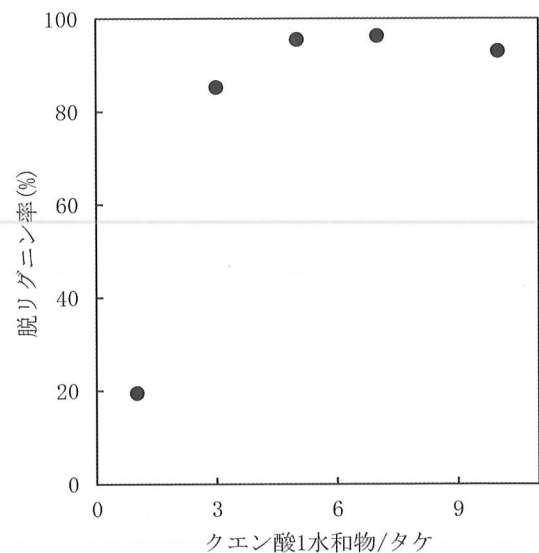


図 2 脱リグニン率に及ぼすクエン酸 1 水和物量の影響 (170 $^\circ\text{C}$ , 60 分間)

蒸解後クエン酸 1 水和物収率は反応温度が上昇するに従って減少し、特に 140℃以上の温度では急激に減少し、170℃ではほとんどなかった。これは、反応温度の上昇にもなって HPLC のクロマトグラムにクエン酸以外のピークが複数現れていたため、クエン酸の熱分解物が生じたためと考えられる。

図 1 に脱リグニン率に及ぼす反応時間の影響を示す。クエン酸 1 水和物の量はタケの 10 倍とした。130℃では、脱リグニン率は蒸解時間が長くなるに従って徐々に高くなるが、180 分間蒸解させても 79.1%であった。よって、130℃で十分な脱リグニン化を行うためにはより長い蒸解時間が必要であることが分かった。130℃より高温の場合、脱リグニン率は高温になるに従って短時間で高くなり、150℃では 90 分間で 90.5%、170℃では 60 分間で 93.0%となった。これらの結果から蒸解温度を高くすれば短時間でも十分に脱リグニン化が進むことが分かった。

図 2 に脱リグニン率に及ぼすクエン酸 1 水和物量の影響を示す。蒸解は 170℃、60 分間行った。脱リグニン率はクエン酸 1 水和物/タケ=1 の場合 19.5%であったが、その後クエン酸 1 水和物の量が増加するに従って急激に増加し、クエン酸 1 水和物/タケ=5 で 95.5%になった。また、それ以上のクエン酸を加えても脱リグニン率はほぼ一定であった。

以上より、クエン酸を用いたタケの蒸解を行い、110℃以上で脱リグニン化が進み、蒸解温度が高くなるに従って脱リグニン率は高くなり、蒸解時間は短時間化されることが分かった。また、蒸解温度 170℃において、クエン酸 1 水和物の量はタケの 5 倍あれば十分に脱リグニン化が進むことが分かった。

### 3・2 蒸解で得られたパルプの物性

#### 3・2・1 パルプの繊維長分布

図 3 にパルプの SEM 像、図 4 にパルプの繊維長分布および表 2 にパルプの繊維長・幅に及ぼすクエン酸量の影響を示す。パルプは 170℃、120 分間蒸解して得られたものである。タケの繊維長・幅はクエン酸の量にあまりよらず質量加重平均繊維長は 1.2~1.6mm、幅は 15~17 $\mu$ m であった。

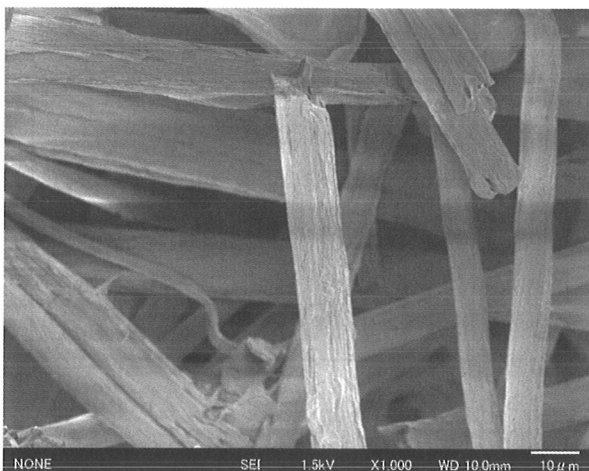


図 3 パルプの SEM 像

(クエン酸 1 水和物/タケ = 10, 170℃, 180 分間)

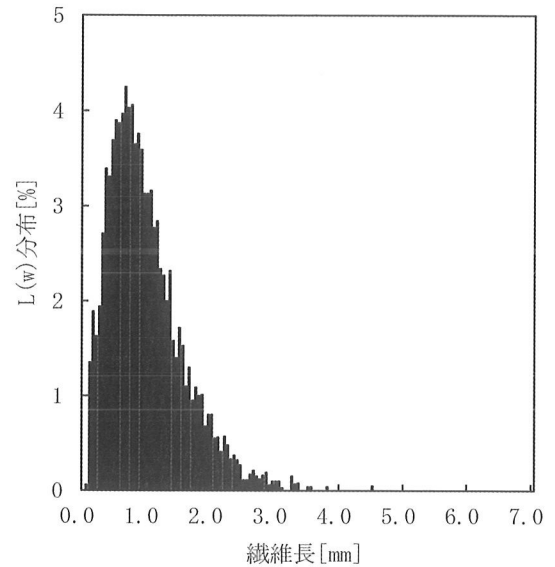


図 4 パルプの繊維長分布

(クエン酸 1 水和物/タケ = 10, 170℃, 120 分間)

表 2 パルプの繊維長・幅に及ぼすクエン酸量の影響

クエン酸 1 水和物 /タケ	数平均 繊維長 (mm)	質量加重 平均繊維長 (mm)	繊維幅 ( $\mu$ m)
5	0.56	1.20	15.26
7	0.69	1.55	17.08
10	0.56	1.32	15.96

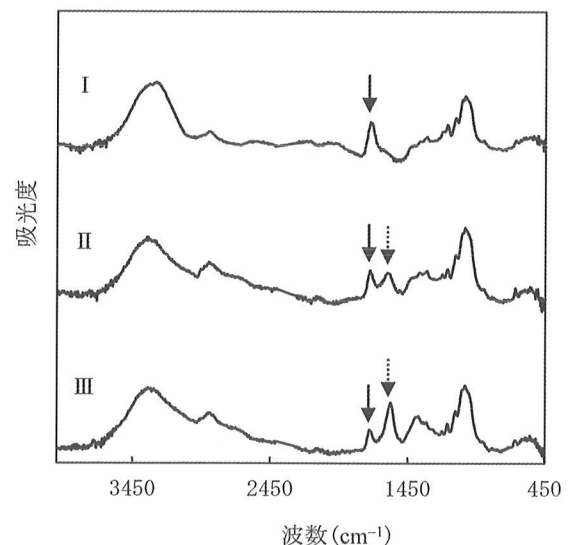


図 5 パルプの FTIR スペクトル

I パルプ(クエン酸 1 水和物/タケ = 10, 170℃, 120 分間), II 漂白されたパルプ, III 漂白後 0.1%水酸化ナトリウム水溶液で処理さ

池田らの方法<sup>14)</sup>によるタケ繊維と比較すると繊維長・幅とも同程度であるが、両端は尖っておらず同じ幅のままであった。

### 3・2・2 パルプの赤外吸収

図5にパルプ, Wise法により漂白されたパルプおよび漂白後0.1%水酸化ナトリウム水溶液に含浸させたパルプのFT-IRのスペクトルを示す。パルプはクエン酸1水和物/タケ=10, 170°C, 120分間蒸解して得られたものである。パルプは $1735\text{cm}^{-1}$ にC=O伸縮振動由来のピークが現れており、漂白および水酸化ナトリウムで処理されることにより $1575\text{cm}^{-1}$ にピークが現れた。これはホロセルロースがクエン酸のエステル化により誘導化され、誘導化後もクエン酸由来のカルボキシル基が残存し、カルボキシル基の水素がナトリウム置換されているためと考えられる。

## 3・3 蒸解で得られたリグニンの物性

### 3・3・1 リグニンの分子量分布

MWLおよびリグニンはクロロホルムに一部しか溶解しなかったため、MWLはアセチル化、クエン酸を用いた蒸解より得られたリグニンはアセチル化およびメチル化を行った。図6に各リグニンの分子量分布に及ぼす蒸解温度の影響を示す。リグニンはクエン酸1水和物/タケ=10, 180分間蒸解して得られたものである。MWLは $M_w5600$ にメインピーク、 $M_w10000$ にショルダーピークがあり、比較的広い分子量分布であった。MWLと比較してリグニンはより広い分子量分布であり、ショルダーピークはほとんど変化していないがメインピークが低分子側にシフトしていた。メインピークは130°Cでは $M_w1800$ , 150°Cでは $M_w2700$ および170°Cでは $M_w2900$ までシフトしており、低温ほどシフト幅が大きかった。

図7にリグニンの分子量分布に及ぼす蒸解時間の影響を示す。リグニンはクエン酸1水和物/タケ=10, 170°Cで蒸解して得られたものである。メインピークは60分間で $M_w2360$ ,

120分間で $M_w2420$ および180分間で $M_w2900$ と徐々に高分子側にシフトしているが、ショルダーピークはほとんど変化していなかった。

これらの結果から、リグニンはクエン酸の蒸解により分子量が変化する部分と変化しにくい部分があり、変化する部分は低分子化され、蒸解時間が長くなるほど高分子側にシフトすることが分かった。この原因についてクエン酸との反応が影響することは一つの要因として考えられるが詳細は検討中である。

### 3・3・2 リグニンの赤外吸収

図8にリグニンのFTIRスペクトルを示す。リグニンはクエン酸1水和物/タケ=10, 170°C, 120分間蒸解して得られたものである。比較としてMWLを示す。MWLのスペクトル

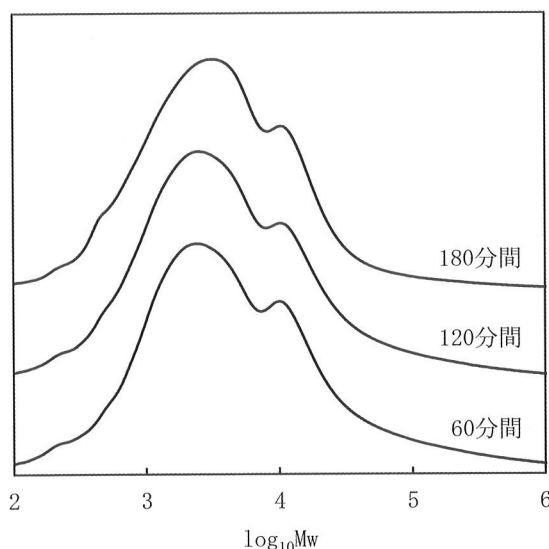


図7 リグニンのGPCクロマトグラム  
蒸解時間の影響

(クエン酸1水和物/タケ=10, 170°C)

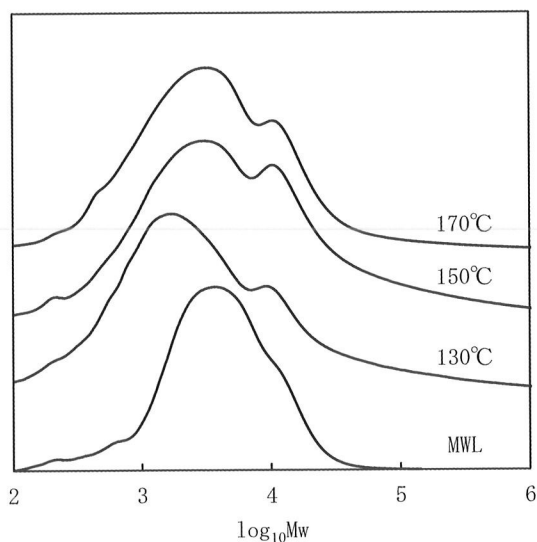


図6 リグニンのGPCクロマトグラム  
蒸解温度の影響とMWLとの比較  
(クエン酸1水和物/タケ = 10, 180分間)

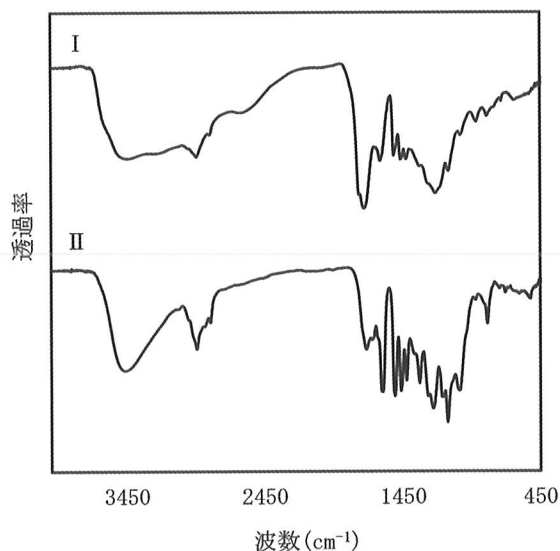


図8 リグニンのFTIRスペクトル

(I リグニン(クエン酸1水和物/タケ=10, 170°C, 120分間), II MWL)

ルはHGSタイプのスペクトル<sup>15)</sup>と同じであり、草本系リグニンと同様にヒドロキシフェニル型の基本骨格が存在すると考えられる。クエン酸の蒸解で得られたリグニンはかなりブロードなスペクトルになっており、 $1750\text{cm}^{-1}$ のC=O振動伸縮に由来するピークの強度が大幅に増加している。これは3・4からの分子量分布のブロード化およびクエン酸がエステル化しているためと考えられる。

#### 4. 結論

クエン酸を用いたタケの成分分離について、常圧下での蒸解における温度、時間およびクエン酸の量について検討を行った。結果、脱リグニン化は $110^\circ\text{C}$ 以上で生じ、高温になるに従って短時間で済み、 $170^\circ\text{C}$ においてはタケの5倍のクエン酸1水和物の量があれば十分に進むことが分かった、またパルプおよびリグニンはクエン酸と反応し、特にパルプはクエン酸由来のカルボキシル基が残存していることが分かった。今後は得られたパルプおよびリグニンを用いてマテリアル利用を目的とした研究開発を行っていく予定である。

#### 謝辞

この研究を実施するにあたり、タケの解繊処理をして頂いた西日本技術開発有限会社の西岡栄祐代表取締役様に深く感謝いたします。また機器を使用させて頂きました愛媛県産業技術研究所 紙産業技術センターの井上様、滋賀県工業技術総合センターの土田様に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 白井信夫 : 木材のプラスチック化, 木材学会誌, **32**(10), pp. 755-762(1986).
- 2) 船岡正光 : 天然リグニンからのポリマー合成, 高分子加工, **46**(3), pp. 122-130(1997).
- 3) 飯塚堯介 : ウッドケミカルの技術, 株式会社 シーエムシー出版, pp. 6-34(2007).
- 4) Ming-Fei Li, Shao-Ni Sun, Feng Xu, Run-Chang

Sun : Formic acid based organosolv pulping of bamboo (*Phyllostachys acutua*) : Comparative characterization of the dissolved lignins with milled wood lignin, *Chemical Engineering journal*, **179**, pp. 80-89(2012).

- 5) Raymond A. Young, James L. Davis, Eva-Barbara Wiesmann : Organic Acid Pulping of Wood, *Holzforchung*, **40**(2), pp. 99-108(1986).
- 6) 金子尚史, 佐野嘉拓, 笹谷宣志, 大谷諄 : フェノールガノソルブパルプ化 (第3報) 酢酸水溶液による針葉樹材のパルプ化, *紙パ技協誌*, **45**(12), pp. 1392-1399(1991).
- 7) 佐野嘉拓, 梅本学, 高橋昭博, 笹谷宣志 : フェノールガノパルプ化 (第2報) プナ材の酢酸-水-フェノール類によるパルプ化, *木材学会誌*, **32**(12), pp. 1003-1010(1986).
- 8) 久保田静男, 梶本武志, 播磨重俊 : 木材端材のL-乳酸による分解および分解物の木材接着剤への利用, *接着*, **45**(10), pp. 453-459(2001).
- 9) 梶本武志, 橘熊野, 前田育克, 久保田静男, 畑俊充, 今村祐嗣 : スギ材からL-乳酸存在下で分離したパルプ状繊維の特性, *木材学会誌*, **54**(6), pp. 319-326(2008).
- 10) 中野準三, 飯塚堯介 : リグニン化学研究法, ユニ出版, pp. 40-41(1994).
- 11) 木質科学実験マニュアル, 日本木材学会, p. 94(2010).
- 12) 木質科学実験マニュアル, 日本木材学会, p. 97(2010).
- 13) 中野準三, 飯塚堯介 : リグニン化学研究法, ユニ出版, pp. 353-354(1994).
- 14) 池田善光, 小柴多佳子, 吉田弥生, 宮本香, 富永真理子 : 竹繊維の鑑別と消費性能, 東京都立産業技術研究センター研究報告, 第1号, pp. 10-13(2006).
- 15) 中野準三, 飯塚堯介 : リグニン化学研究法, ユニ出版, p. 58(1994).