

### 3 酵素糖化リグニン残渣の利活用技術開発の検討

#### 3-1 はじめに

木質バイオマスの糖化後の残渣の主要成分はリグニンである。この酵素糖化リグニン残渣の利活用技術として本検討では、以下の2つの検討を行った。

- ・酵素糖化リグニン残渣の芳香族化合物原料としての可能性を検討するために、残渣の還元分解反応を種々の条件で行い、その最適化と生成物の解析を行った。
- ・酵素糖化リグニン残渣の吸着材としての可能性を検討するためにリグニン残渣を炭化、賦活して吸着材を作製し、その残留性有機汚染物質(POPs)の吸着除去性能の評価を行った。

#### 3-2 酵素糖化リグニン残渣の還元分解

##### 【材料および方法】

本検討で用いた酵素糖化リグニン残渣は以下の前処理と酵素糖化により得られたものを用いた。

**前処理:** 125  $\mu$  m 以上 500  $\mu$  m 以下の木粉をエタノールと水の混合溶液により前処理を行った。SUS316 製高圧セルにエタノール/蒸留水/酢酸(75/25/1)10mL, 溶液/木粉の質量比が 5/1 になるように木粉を添加した。次にマントルヒーターでセルを加熱し 140°C、1 時間反応した後、反応容器を冷水につけ、冷却した。サンプルをセルから取り出し、吸引濾過し、100mL エタノール水溶液で洗浄し、繊維状の生成物と溶液に分離した。繊維状の生成物は、真空下 50°C で 3 時間乾燥させた。サンプルはさらにボールミルによる粉砕を行った。

**酵素糖化:** 前処理サンプルをアクレモニウムセルラーゼを用いて糖化した。前処理サンプル 10g を 50mM 酢酸バッファー (pH5) 100ml 中、セルラーゼ 1g と 45°C で 48 時間反応させた。反応液を遠心後、上澄み液をムタローゼ・GOD 法により、グルコースの定量を行うとともに、HPLC により生成した糖の分析を行った。反応残渣はろ過により回収した。

**還元分解:** 還元分解は図 3-2-1 の装置を用いて行った。SUS316 製高圧セル (内径 1cm、長さ 25cm) にアルコール、ギ酸の混合溶媒と上記で得られた酵素糖化リグニン残渣を入れ、窒素置換を行なった。これに攪拌ボールとして、6 個の SUS 製ボールを入れ、12~13 回/分のスピードで振とうしながら、マントルヒーターで 1 時間加熱した。反応セルを冷却後、反応残渣を濾過、洗浄し固形残渣は真空下 50°C で 3 時間乾燥させた。ここで洗浄溶媒は、2-プロパノールの反応系では 2-プロパノールを、エタノール又はエチレングリコールの反応系ではエタノールを 70mL 用いた。なお加熱時間は設定温度に到達してからの反応時間である。反応混合物を濾過し、そのろ液と洗浄液の混合液または固形残渣の溶解液を GPC または GC/MS にてその成分解析を行った。なお、ろ液と洗浄液の混合液にはサンプルによって沈殿の生成が確認された。

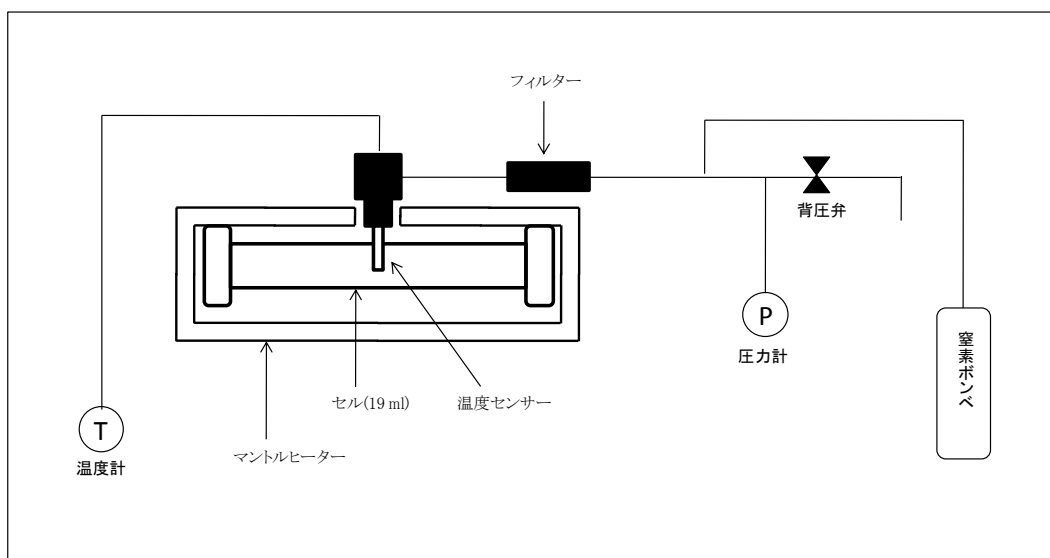


図 3-2 -1 還元分解に使用した装置

### 【結果および考察】

ヒノキ木粉を EtOH/水/酢酸：75/25/1 溶液中で 140℃、30 分間前処理を行った後、アクレモニウムセルラーゼ（明治製菓株式会社）を用いて糖化することにより、 $\alpha$ -セルロースベースで 76%、ホロセルロースベースで 63%の糖化収率が得られた。この糖化処理液を濾過し得られたリグニン残渣は原料木粉のおよそ 44%であった。また、この残渣中の Klason リグニン含有量は 59%であった。このリグニン残渣を用い、種々の反応条件で還元分解反応を行った。

### 3-2-1 分解反応条件の検討

図 3-2-2 に 2-プロパノール、エタノール、エチレングリコールを溶媒として用い、270℃で 1 時間反応させたときの分解率を示す。いずれの溶媒においてもギ酸の添加率の上昇とともに分解率の向上が見られたが、30%以上の添加ではあまり変化がないことから、ギ酸の添加率としては 30%が最も好ましいものと考えられる。アルコール系溶媒としてはエチレングリコール、エタノール、2-プロパノールの順に分解率が高かった。エチレングリコールは二価アルコールであるため、一級アルコールのメタノール、二級アルコールの 2-プロパノールに対して分解効率が高くなった可能性がある。

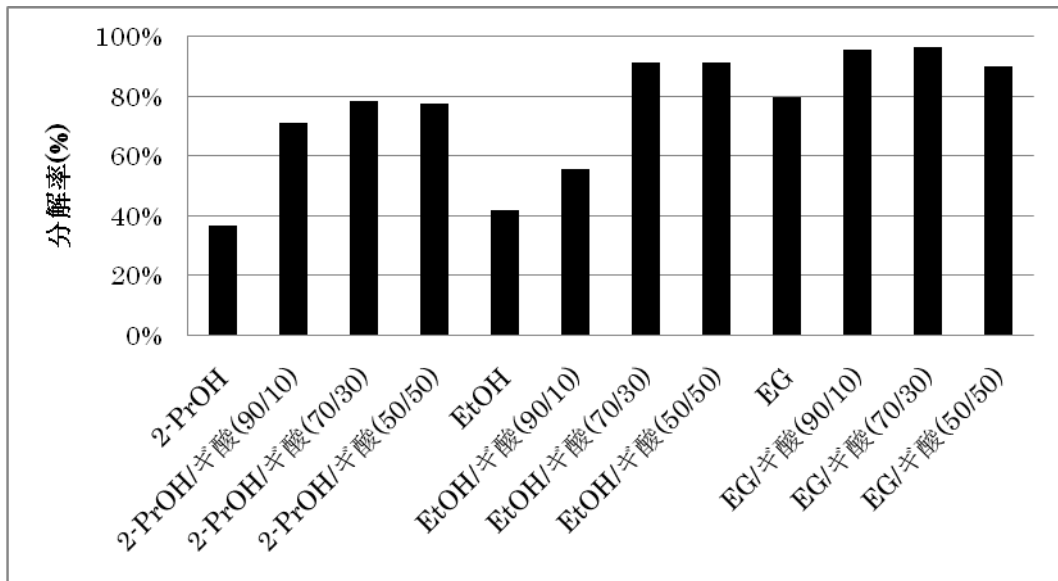


図 3-2-2 アルコール系溶媒とギ酸の混合溶媒によるリグニン残渣の分解反応率

次にエチレングリコール/ギ酸(70/30)における反応温度の影響について検討を行った。反応時間 1 時間における、210、240、270℃における分解率を図 3-2-3 に示す。210℃に対し、240℃では若干高い分解率が観測されたが、270℃ではそれ以上の分解率の上昇は見られなかった。この結果から分解反応温度としては 240℃が好ましいと思われる。

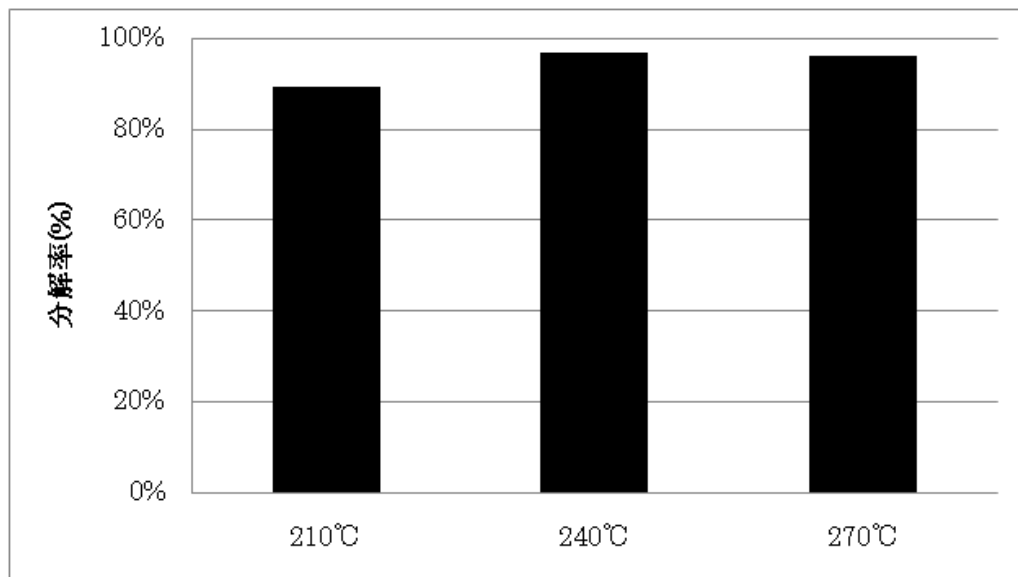


図 3-2-3 分解反応率に対する反応温度の影響

エチレングリコール/ギ酸(70/30)、反応温度 240℃における反応時間の影響を図 3-2-4 に示す。反応時間による分解率は、時間とともに高くなる傾向がみられ、反応時間を長くすることでほぼ 100%の分解率に達すると考えられる。

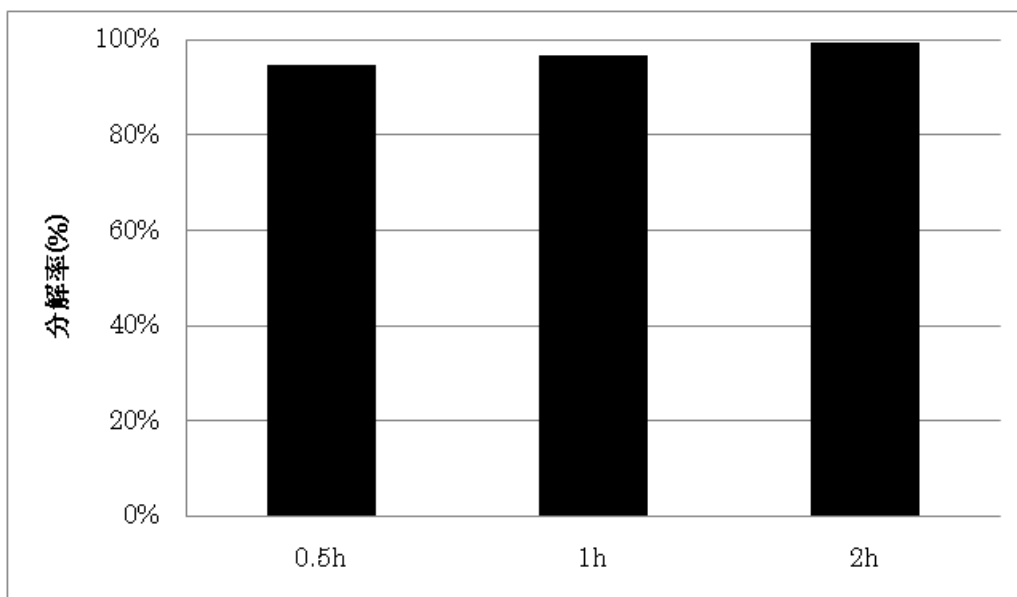


図 3-2-4 分解反応率に対する反応時間の影響

以上の結果から、3 種のアルコール溶媒の中では 2-プロパノール<エタノール<エチレングリコールの順で分解率が上昇し、特にエチレングリコールに 30%のギ酸を添加し、240℃で 1 時間反応すると 90%以上の高い分解率が得られることが判明した。ギ酸の添加はいずれの溶媒においても分解率の向上に寄与しており、リグニンの分解に効果的であることが分かった。

次に触媒の添加効果について検討を行った。触媒としては活性炭担持 5%白金触媒を用いた。2-プロパノール、2-PrOH/ギ酸(90/10)の 2 つの反応溶媒を用いて 300℃で 1 時間反応を行った。この時の反応収率を図 3-2-5 に示す。触媒の添加により 2-プロパノールにおいては分解率が 52%から 78%に、また 2-PrOH/ギ酸(90/10)においては 86%から 92%と、同じ反応温度、反応時間にもかかわらず分解率の上昇が観測された。このことから、白金やパラジウムなどの還元触媒を用いるとリグニン残渣の分解がより効率的に進むことが判明した。しかしながら、実用的な面においては、白金やパラジウムなどの高価な触媒を用いるためには触媒の反応系からの回収、再利用が必要であり、触媒のリサイクル使用が可能かどうか、あるいは別の低価格な触媒の可能性がないかどうかを検討する必要があるものと思われる。

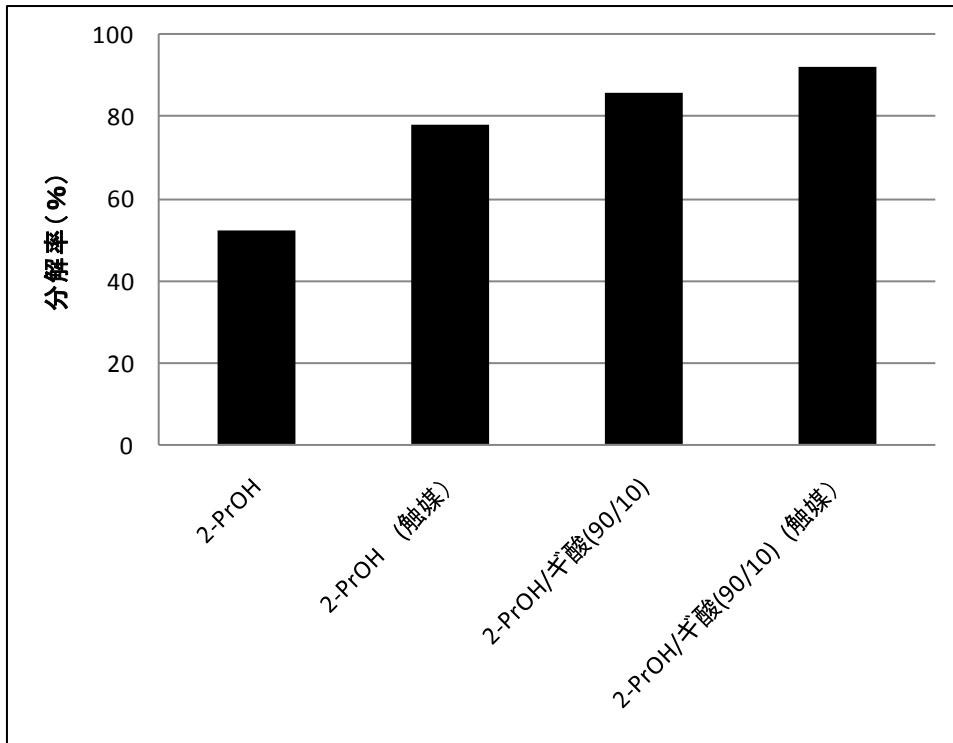


図 3-2-5 分解反応率に対する触媒添加の影響

次に、各種材料の分解率への影響について検討を行った。エチレングリコール/ギ酸(70/30)中での反応温度 240°C、反応時間1時間におけるアルカリリグニン、オルガノソルブリグニン、 $\alpha$ -セルロース、生ヒノキの分解率を図 3-2-6 に示す。

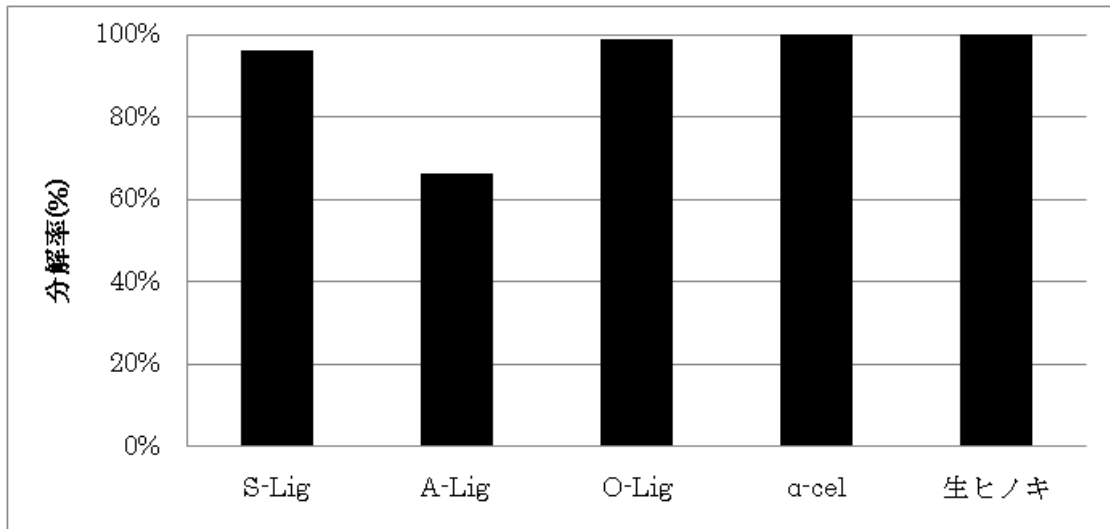


図 3-2-6 分解反応率に対する原料素材の影響

オルガノソルブリグニン、 $\alpha$ -セルロース、生ヒノキの分解率はほぼ 100%であり、高い分解率であった。酵素糖化リグニン残渣は若干分解率が低くなるものの、95%を超える高い分解率であった。これらに対してアルカリリグニンの分解率は 66%と低い値となり、他の材料に対して分解しにくいことが分

かった。アルカリリグニンとは以下に示す処理によって生成したものである。クラフト黒液に排煙ガスあるいは酸を加えて pH を 8.2 まで下げ、リグニンを沈殿させ、これを加熱後、分離する。分離したリグニンを熱水に再溶解し、熱希硫酸で再沈殿させ、濾過、洗浄することで生成される。このため、アルカリリグニンは重合などによって天然リグニンと構造が大きく異なると考えられ、天然リグニンよりも反応性が低い可能性がある。

### 3-2-2 分解生成物の検討

次に、分解生成物について検討するために、GPC による解析を行った。GPC カラムには TSK-GEL G2500HHR(7.8mm i.d.×30.0cm)、東ソー社製を、溶媒は THF を用いた。

リグニンの分解生成物として考えられる 4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジルアルコールとグアイアコール、ならびに分子量 906 のポリスチレンの GPC 測定結果を図 3-2-7 に示す。酵素糖化リグニン残渣を 2-PrOH/ギ酸(90/10)を用いた系と EG/ギ酸(90/10)を用いた系それぞれで 300℃、1 時間反応させたときの反応液の GPC 測定結果のクロマトを図 3-2-8 に示す。エチレングリコールの系では、大きなピークが 1 つであり、ベンゼン環を 1 つ持つ化合物も生成するが、多くはベンゼン環を 2 つあるいは 3 つ以上持つ分子量の大きい化合物が多いと考えられる。しかし、2-プロパノールの系では 3 つのピークがみられ、グアイアコールのようなベンゼン環を 1 つ持つ化合物とベンゼン環を 2 つ持つ構造の化合物がより多く生成したと考えられる。このため、リグニンを低分子化するにはアルコール系溶媒として、2-プロパノールを用いることが効果的であると考えられる。

また、リグニンの低分子化は、触媒の有無による影響が大きいと考えられることから、2-PrOH/ギ酸(90/10)の系において触媒添加の有無による影響についても GPC により解析を行った。図 3-2-9 に結果を示す。どちらもおよそ 9.5 分と 10 分に 2 つの大きなピークを有するものの、触媒(Platinum on activated carbon, 5% Pt)を添加した系においては低分子の 10 分のピークがより大きく、触媒を添加することで低分子化が進み、ベンゼン環を 1 つ持つ化合物が多く生成したと考えられる。以上のことから、触媒の添加がリグニンの分解に効果的であることが分かる。

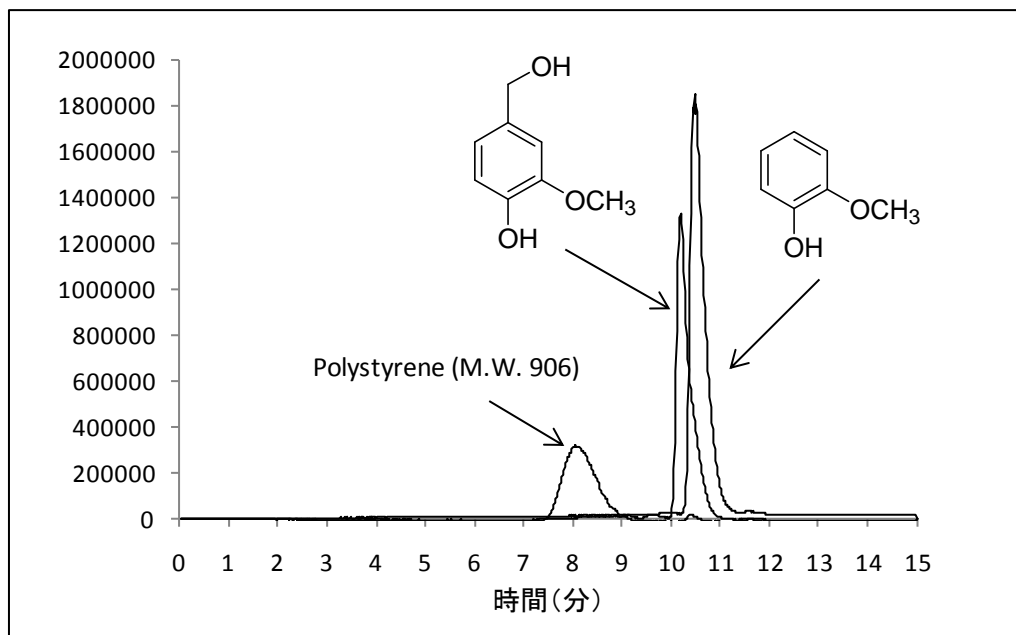


図 3-2-7 標準物質の GPC 測定結果

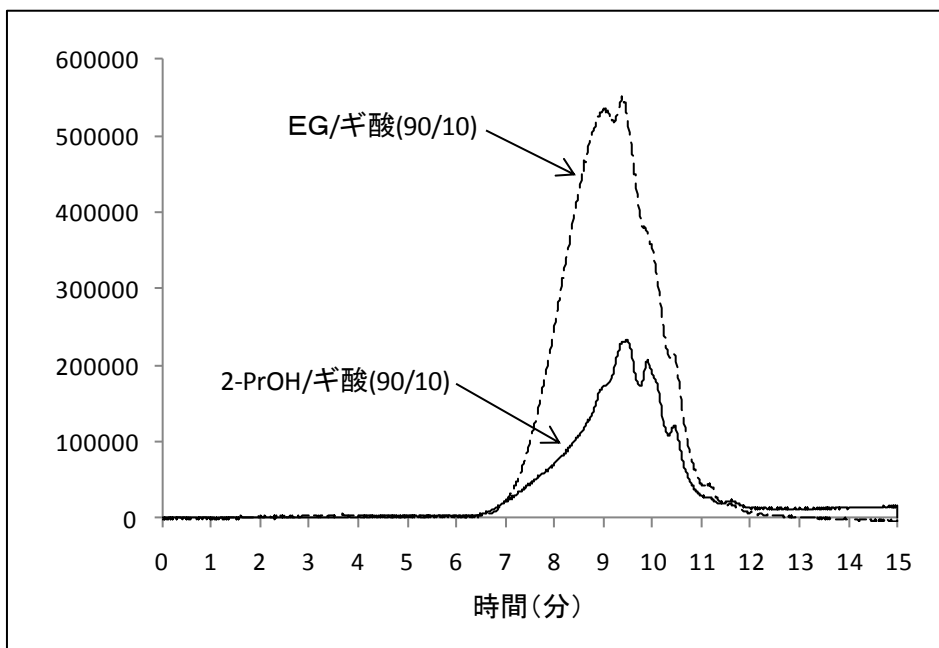


図 3-2-8 酵素糖化残渣リグニン分解反応液のGPC 測定結果(1)

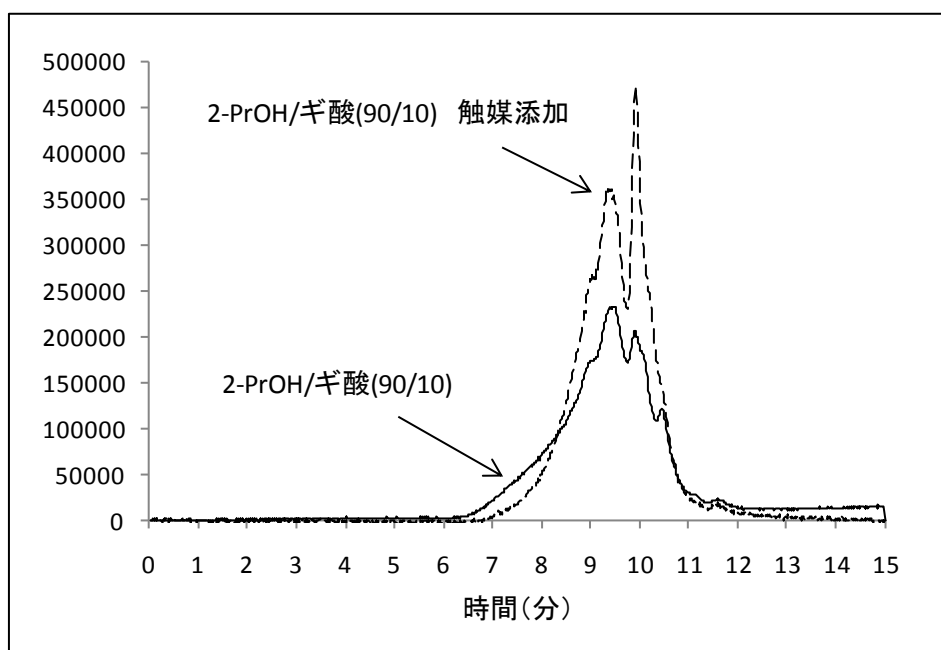


図 3-2-9 酵素糖化残渣リグニン分解反応液のGPC 測定結果(2)

図 3-2-10、3-2-11 に酵素糖化残渣の分解反応液とオルガノソルブリグニン分解液それぞれの GC-MS スペクトルの結果を示す。酵素糖化リグニン残渣とオルガノソルブリグニンの分解生成物は、同様の生成物が得られるが、オルガノソルブリグニンの生成物のほうが種類は豊富である。これ

は、リグニンを生成するのに用いた原料による違いであると考えられる。本実験で用いたリグニン残渣は、ヒノキから得られたものであり、針葉樹である。リグニンの主要構成単位は、*p*-ヒドロキシフェニルリグニン、シリングルリグニン、グアイアシルリグニンであるが、針葉樹では主にグアイアシルリグニンから成り立っており、広葉樹(リグニンの主要構成単位:グアイアシルリグニンとシリングルリグニン)と比較すると得られる生成物の種類は少ないと考えられる。スキャンクロマトでもこの傾向がみられ、リグニン残渣では大きなピークは、グアイアシルリグニン由来であると考えられる。一方、オルガノソルブリグニンでは、グアイアシルリグニンとシリングルリグニンに由来したグアイアコール、2,6-ジメトキシフェノールなどのピークがみられた。酵素糖化残渣リグニンに含まれるグアイアシルリグニンは還元分解反応によって図 3-2-12 のように低分子化し、その結果 4-ヒドロキシ 3-メトキシトルエンやグアイアコールが生成したものであると考えられる。

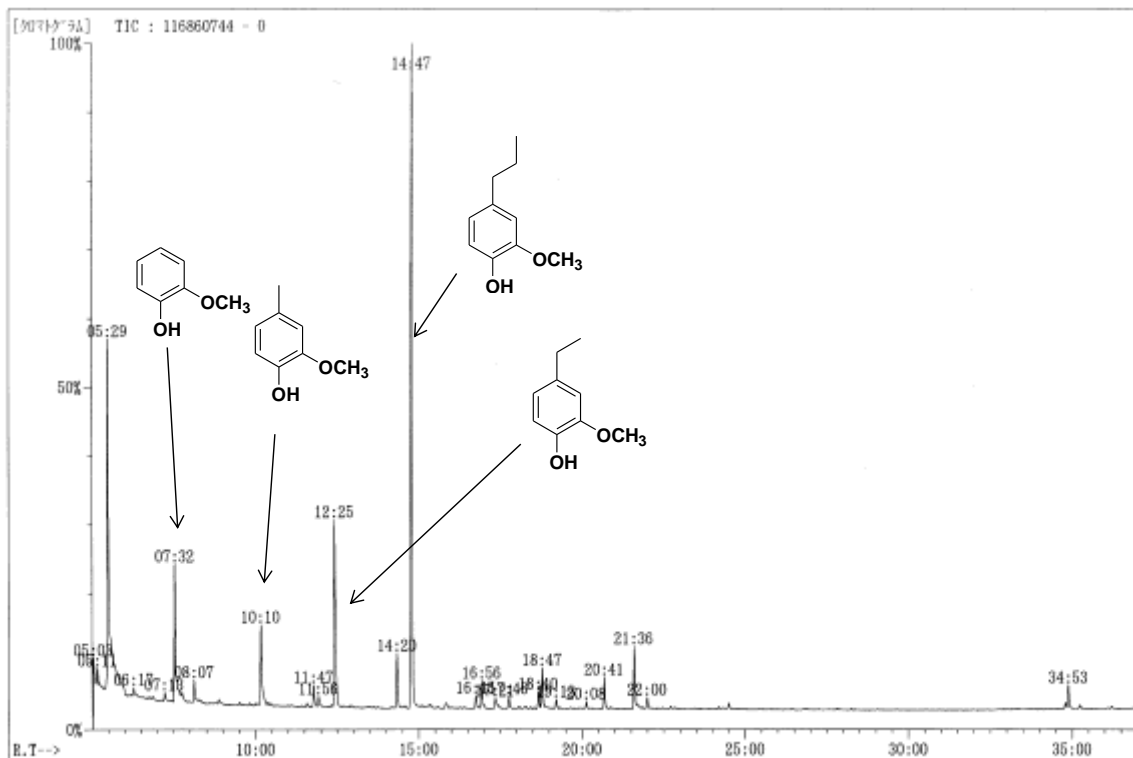


図 3-2-10 酵素糖化残渣分解反応液の GC-MS スペクトル



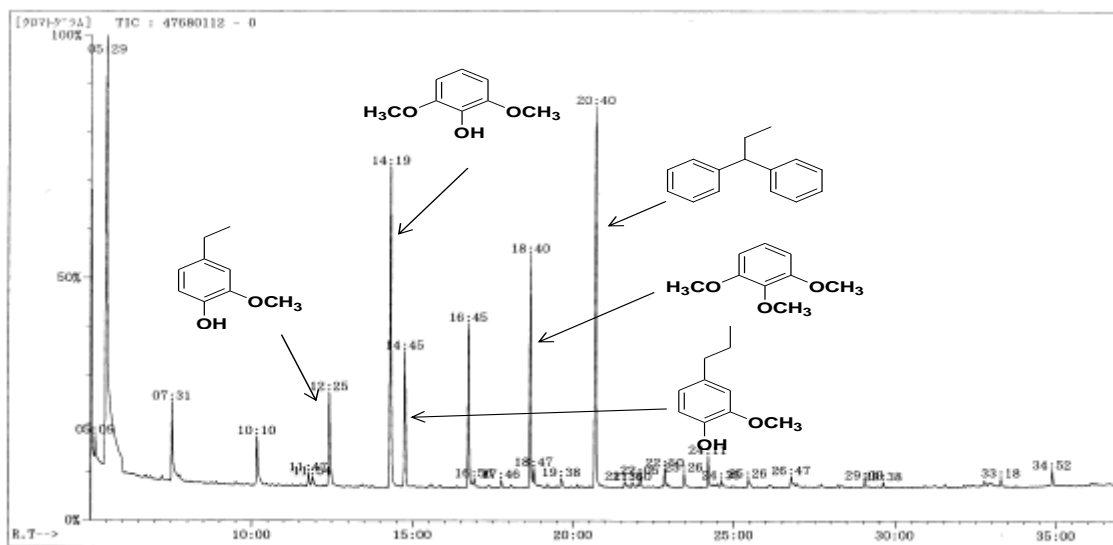


図 3-2-11 オルガノソルブリゲニン分解反応液の GC-MS スペクトル

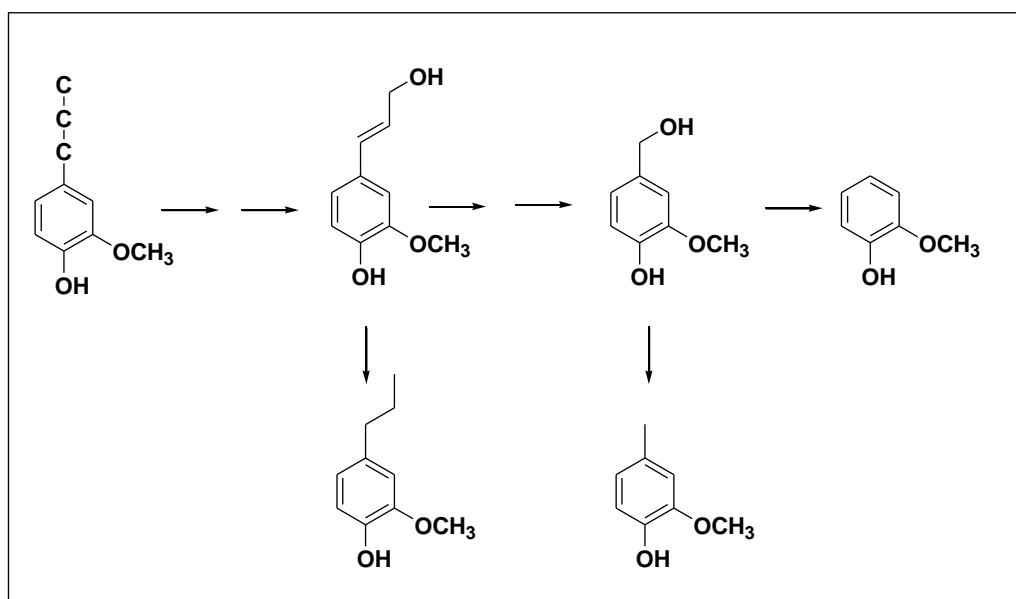


図 3-2-12 グアイアシルリゲニンの分解スキーム

### 3-3 リグニン残渣由来吸着材の作製と性能試験

酵素糖化後の残渣にはリグニンが多く含まれている。この酵素糖化残渣を用いた活性炭についての検討はあまり行われていない。そこで、本検討により、酵素糖化残渣を原料として用いた活性炭の特徴を知るとともに原料中のリグニン量の違いにより、活性炭作製でどのような効果があるのかを知ることが目的とし、以下の検討を行った。ヒノキ木粉を前処理後、酵素糖化処理して得られる、リグニンを主成分とする残渣を原料として活性炭を作成し、その吸着特性の解析結果について検討を行った。吸着質は、POP s（残留性有機汚染物質）としてその環境中への残留が問題となっている Dioxin Like-PCB（DL-PCB）をターゲットとし、ヘキサン溶液中での活性炭への吸着試験を行った。

#### 【材料および方法】

**前処理：**木粉をエタノールと水の混合溶液により前処理を行った。SUS316 製高圧セルにエタノール/蒸留水(75/25)10mL, 木粉 2g を添加し、酢酸を必要量セル内に入れた。次にマントルヒーターで加熱し、所定の時間、温度にて保持した後、反応容器を冷却した。サンプルをセルから取り出し、吸引濾過し、100mL エタノール水溶液で洗浄後、繊維状の生成物と溶液に分離した。繊維状の生成物は、真空下 50°C で 3 時間乾燥させた。サンプルはさらにボールミルによる粉砕を行った。

**酵素糖化：**前処理サンプルをセルラーゼを用いて糖化した。前処理サンプル 10g を 50mM 酢酸バッファー (pH5) 100ml 中、セルラーゼ 1g と 45°C で 48 時間反応させた。反応液を遠心後、上澄み液をムタローゼ・GOD 法により、グルコースの定量を行うとともに、HPLC により生成した糖の分析を行った。反応残渣はろ過により回収した。

**炭化：**上記リグニン残渣試料を燃焼ボートに乗せ、管状炉中にて窒素下でそれぞれ所定の温度まで加熱し、所定時間保持した後に窒素を流しながら常温まで冷却した。

**賦活：**リグニン残渣試料を炭酸カリウム水溶液に混合し、乾燥した後、燃焼ボートに入れ、窒素下で所定の温度まで加熱した。所定時間その温度を保持した後に窒素を流しながら常温まで冷却した。生成したサンプルを塩酸水溶液、つづいて蒸留水で十分に洗浄した後、120°C で 4 時間、真空乾燥した。なお、作成した吸着材の細孔表面積および細孔径分布は、77K における窒素吸着等温線を  $\alpha_s$  プロット法により解析して求めた。等温線は、BELSORPmini（高精度ガス/蒸気吸着測定装置；日本ベル株式会社）により測定した。測定前に前処理として試料を 150°C で 3 時間、真空乾燥を行った。

**PCB 吸着試験：**DL-PCBs native（各 2pg/ $\mu$ l）アセトン溶液 1500 $\mu$ l を 250ml のメスフラスコに入れ、ヘキサンで定容し、標準溶液を作製した。遠沈管に攪拌子を入れ、試料 2mg と標準溶液 50ml を加え、スターラーにて 24 時間攪拌させた。攪拌終了後、吸引濾過によって活性炭を分離し、

このろ液を 100mL 容ナスフラスコに分取し、分析試料とした。

ろ液にクリーンナップスパイクを 50  $\mu$  L 添加し、ロータリーエバポレータで約 2mL まで濃縮した。オープンカラム( $\Phi$  15 $\times$ 30mm)の底部に石英ガラスウールを詰め、下層から無水硫酸ナトリウム(適量)、2mass%水酸化カリウムシリカゲル(0.5g)、シリカゲル(0.5g)、44mass%硫酸シリカゲル(2.5g)、シリカゲル(0.5g)、10mass%硝酸銀シリカゲル(1g)、無水硫酸ナトリウム(適量)を積層した。ヘキサン 50mL で前洗浄し、試料溶液を添加し、ヘキサン 100mL で溶出させ、200mL 容ナスフラスコに回収した。試料溶液をロータリーエバポレータで約 2mL まで濃縮し、少量濃縮管に入れ、さらにシリンジスパイク(#138)を 50  $\mu$  L 添加し、50  $\mu$  L まで濃縮し、バイアル管へ移し入れ、HRGC-HRMS (JMS700D) にて分析した。以下に GC-MS の分析条件を示す。

なお、本吸着試験において用いた PCB 異性体の構造は図 3-3-1 のようであり、non-ortho 体(#81, #77, #126, #169)、mono-ortho 体(#123, #118, #105, #114, #167, #156, #157, #189)、di-ortho 体(#170, #180)の計 14 種類である。

#### GC 条件

カラム	Rh12-ms カラム(60m $\times$ 0.25mm I.D.、膜径 0.25 $\mu$ m)
オープン温度	150 $^{\circ}$ C, 1 min – 15 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 210 $^{\circ}$ C, 0min $\rightarrow$ 3 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 300 $^{\circ}$ C
測定時間	60.0 min
キャリアガス	ヘリウム
注入量	2 $\mu$ L
注入口温度	270 $^{\circ}$ C
注入方式	スプリットレス
ページ時間	1.50min
ページフロー	20.0mL
トータルフロー	23.5mL

MS 条件

分解能	10000m/Δm				
測定モード	Elt				
イオン源温度	280°C				
イオン化電圧	38eV				
加速電圧	10kV				
SEM 電圧	1.0~1.2kV				
測定法	SIM				
ロックマン更正法	Lock&Check				
スイッチング時間	50ms				
設定質量数	$^{12}\text{C}_{12}$		$^{13}\text{C}_{12}$		
	T4CBs	289.9224	291.9194	301.9626	303.9597
	P5CBs	325.8804	327.8775	337.9207	339.9178
	H6CBs	359.8415	361.8385	371.8817	378.8788
	H7CBs	393.8025	395.7995	405.8428	407.8398

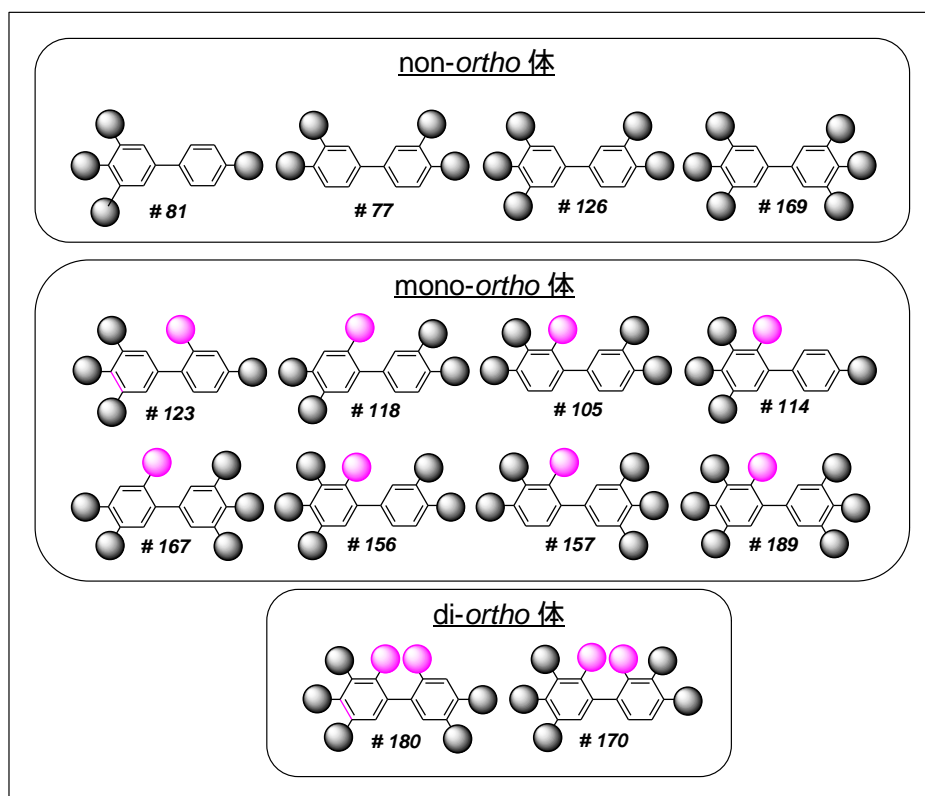


図 3-3-1 吸着測定に用いた PCB 異性体の構造

【結果および考察】

活性炭の作製原料である生ひのきと酵素糖化リグニン残渣の組成分析結果を図 3-3-2 に示す。生

ひのきと酵素糖化リグニン残渣のクラソンリグニン含量は乾燥重量ベースで 31%と 58%であった。酵素糖化により 62%の糖成分が単糖に分解され、酵素糖化リグニン残渣は生ひのきよりも 2 倍のリグニンを含む結果となった。このリグニンはフェノール性芳香族化合物の重合体であり、活性炭原料としてより好ましい素材の可能性はある。

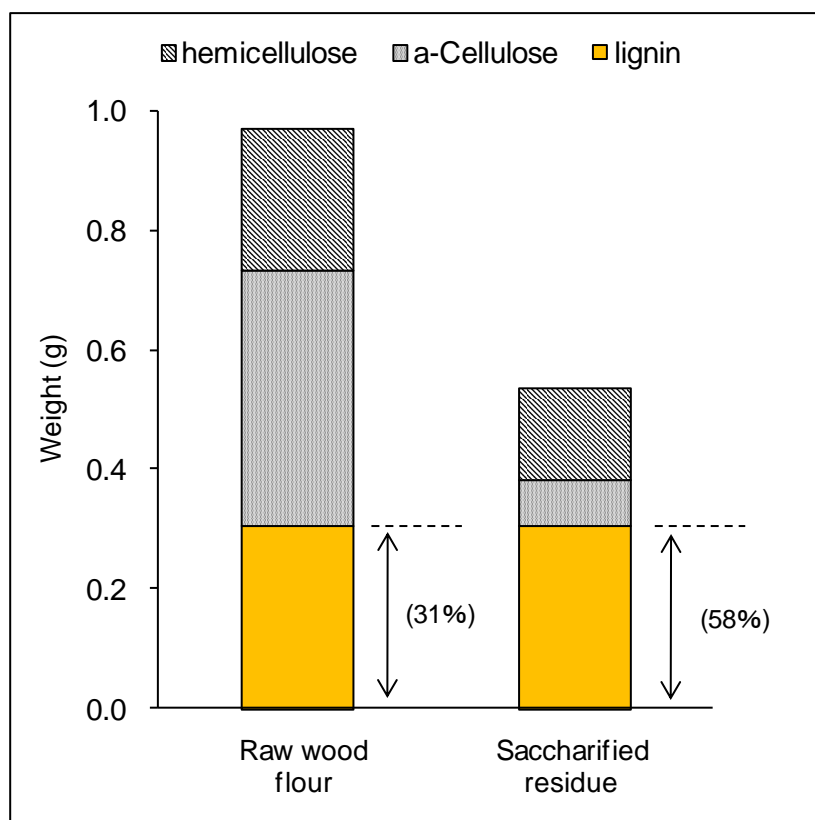


図 3-3-2 生ひのきと酵素糖化リグニン残渣の組成分析結果

次に、この生ひのき (R)、前処理生ひのきサンプル (P)、ならびに酵素糖化リグニン残渣 (S) を用いて炭化 (C)、空気賦活 (air)、炭酸カリウムによる薬品賦活 (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) を行い吸着材を作製した。これら吸着材の作製条件を表 3-3-1 に、各々の収率を図 3-3-3 に示す。各吸着剤の収率は炭化、空気賦活、薬品賦活のいずれにおいても酵素糖化リグニン残渣由来サンプルにおいて他のサンプルよりも 2~4 倍高い収率が得られた。これは原料のリグニン含量の影響によるものと考えられる。リグニンは吸着剤作製時の炭化、グラフェン化が容易であるのに対し、セルロースやヘミセルロースなどの糖成分は熱分解により分解しやすいため、リグニン含量が多い原料ほど得られる吸着材の収率が高くなったものと考えられる。

表 3-3-1 吸着材の作製条件と細孔特性

Sample	R-C	P-C	S-C	R-air	P-air	S-air	R-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	P-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	S-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Carbonization condition	700°C-1h	700°C-1h	700°C-1h	700°C-1h	700°C-1h	700°C-1h			
Activation condition				900°C-0.5h	900°C-0.5h	900°C-0.5h	800°C-1h	800°C-1h	800°C-1h
as total surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	590	640	410	1890	1820	1670	2190	2050	2120
as micropore surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	580	630	400	1380	910	1580	2140	2010	2090
as micropore diameter (nm)	0.61	0.60	0.71	0.80	0.83	0.66	0.71	0.72	0.64
BJH mesopore surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	16	18	20	520	867	112	144	124	65

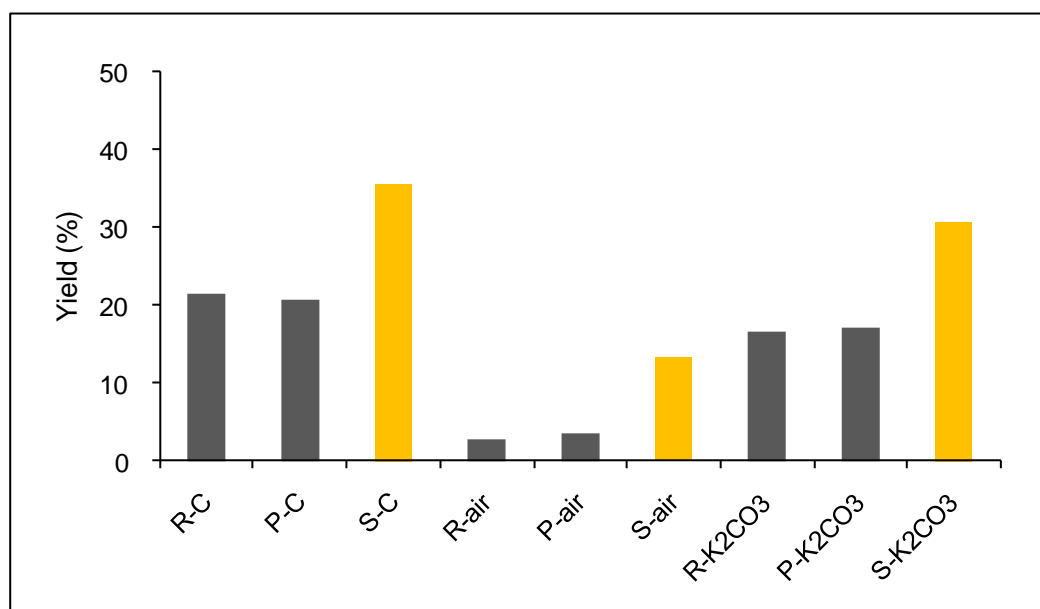


図 3-3-3 各吸着材の収率

次にこれら吸着材の細孔特性を解析するために窒素吸着等温線の測定を行った。各サンプルの空気賦活、薬品賦活による吸着材の窒素吸着等温線を図 3-3-4 に示す。空気賦活サンプルでは、S-air サンプルは I 型の吸着等温線を示し、マイクロ孔が多く存在しているものと考えられるが、R-air と P-air においては特に P-air においてヒステリシスカーブが見られ、多くのメソ孔を有していることが分かった。一方、炭酸カリウムによる薬品賦活サンプルにおいてはいずれの吸着材も I 型の吸着等温線であり、マイクロ孔を多く有する細孔構造であることが判明した。また、賦活することにより炭化物よりもより多くのマイクロ孔を生成し、表面積も増大していることが分かる。表 3-3-1 に as プロット法（マイクロ孔）ならびに BJH 法（メソ孔）により求めた細孔特性の物性値を示す。未処理ヒノキ、リグニン残渣いずれにおいても表面積は賦活により炭化物よりも大きく増加し、1600-2000m<sup>2</sup>/g を超える結果となった。またリグニン残渣由来活性炭ならびに炭酸カ

リウム賦活活性炭においては外部表面積に対して内部表面積が大きな値を示し、細孔の多くは細孔径が 2nm 以下のマイクロ孔でできており、この平均細孔径はともに 0.6 から 0.7nm であった。

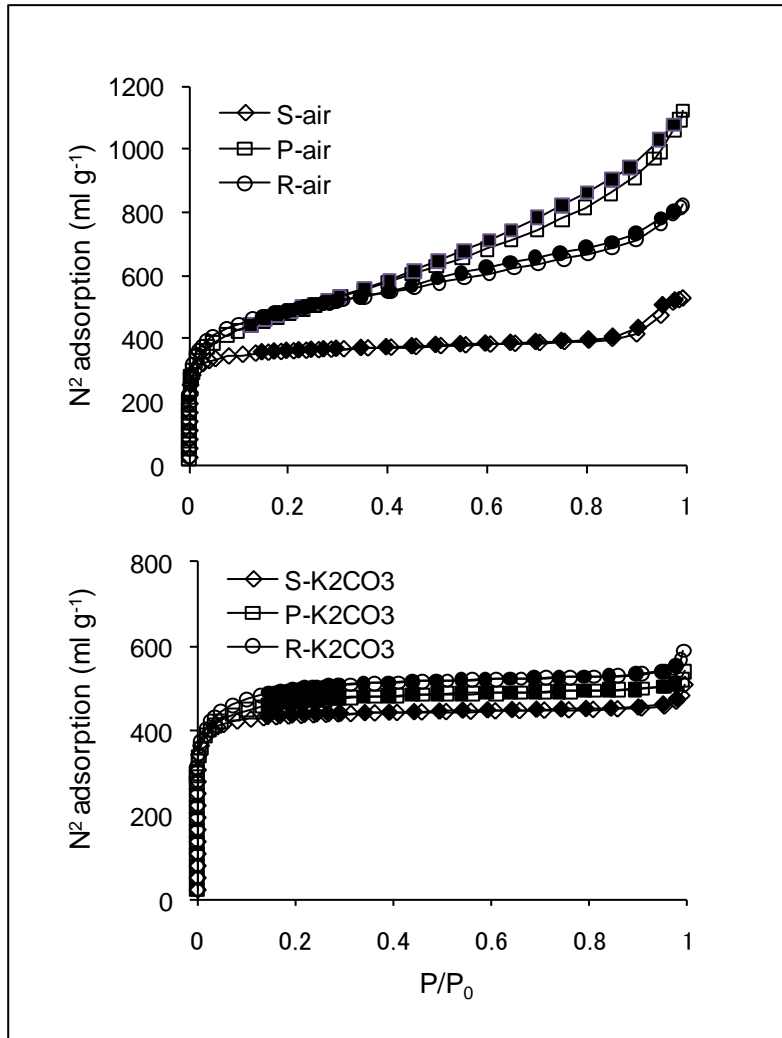


図 3-3-4 空気賦活、薬品賦活による吸着材の窒素吸着等温線

次に生ひのきサンプルと前処理ひのきサンプルのX線回折測定 (XRD) を行った。X線回折測定結果を図 3-3-5 に示す。生ひのきでは  $2\theta = 15^\circ, 22^\circ$  に天然サンプルによく見られる I 型セルロースの特徴を示すピークが観測された。これに対して前処理したサンプルにおいてはブロードなピークしか観測されなかった。セルロースの結晶性は Isogai's crystallinity index (CI) を用いて表すことができる。この指標を用いて解析したところ、生ひのきの CI は 0.32、前処理ひのきサンプルの CI は 0.08 であり、前処理によってひのき中のセルロースの結晶性が大きく低下していることが判明した。この結果から、前処理サンプルは前処理によりセルロースの結晶性が低下し、その結果、空気賦活において生ひのきよりもメソ孔の大きな活性炭が生成したものと考えられる。

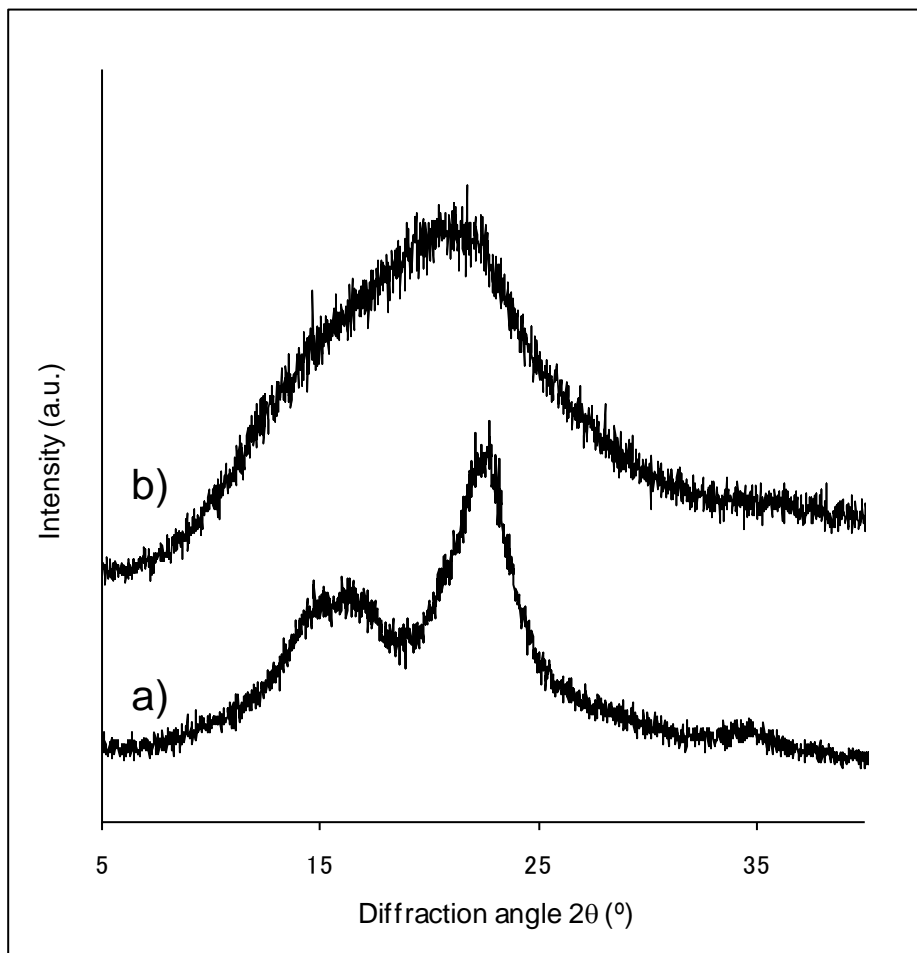


図 3-3-5 生ひのきサンプルと前処理ひのきサンプルの X 線回折測定測定結果  
a)生ひのき、b)前処理ひのき

次に、各原料の表面形態を観測するために電界放出形走査電子顕微鏡(FE-TEM)による観測を行った。図 3-3-6 に各原料サンプルの FE-TEM 像を示す。生ひのき、ならびに水熱処理後の生ひのきの表面はなめらかであり、水熱処理後もほとんどもとのひのきの形態を維持しているものと考えられる。これに対して、水熱処理後にボールミルによる処理を行っている前処理ひのきサンプルにおいては表面に数  $\mu$  程度の大きさの隆起が多くみられ、ボールミル処理によってセルロースの結晶構造が崩れ、その結果、賦活におけるメソ孔の増加をもたらしたものと考えられる。一方、糖化処理後のひのきにおいては数多くの小さな穴が観測され、酵素処理により糖が除去され、リグニンを主とする構造が残留しているものと考えられる。



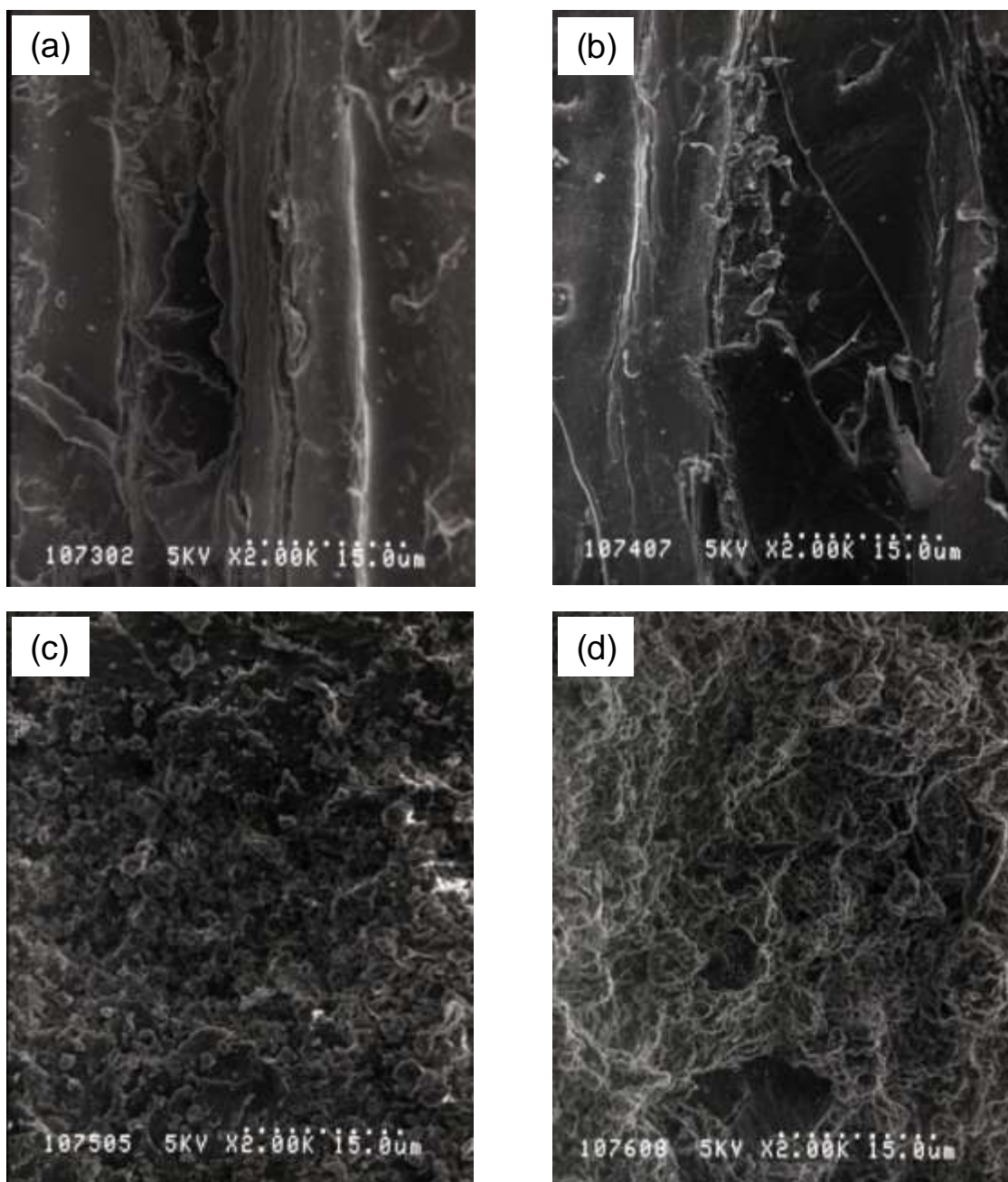
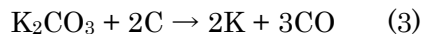
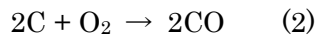


図 3-3-6 各原料サンプルの FE-TEM 像、a)生ひのき、b)水熱処理後の生ひのき、c)前処理ひのき、d)酵素糖化残渣

本実験においては活性炭の賦活方法として空気賦活と炭酸カリウムによる薬品賦活を行った。空気賦活においては原料サンプルによって細孔構造に違いが見られたのに対し、薬品賦活においてはいずれにおいても I 型のマイクロ孔を主とする細孔構造を有していた。この空気賦活と薬品賦活の差は以下の理由によるものと考えられる。空気賦活は以下の(1), (2)式の反応による。これは気-固反応であり、発熱反応であるため、反応性が高くメソ、ミクロ孔を生成しやすい。これに対して薬品賦活は固-固反応であり、式(3)による。この反応は炭酸カルシウムの反応性が低いため、反応温度が 1073K を超えると効果的に作用するようになり、炭素が炭酸カリウムを還元

し、生成したKが賦活を行い細孔を形成する。



このように反応機構が異なるうえ、本実験においては薬品賦活を 1073K の低温で行っているため、薬品賦活ではマイクロ孔のみが効果的に生成したものと考えられる。

次に、活性炭の表面官能基について赤外分光法(IR)により解析を行った。活性炭の表面官能基は活性炭表面への吸着において大きな影響をおよぼす。そこで R-C, R-air, R-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, S-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の 4 サンプルについて解析を行った。4 つのサンプルはともに類似したスペクトルを示し、3100–3400 cm<sup>-1</sup> に O-H stretching のブロードなピーク、1700 cm<sup>-1</sup> に C=O stretching vibrations of ketones, aldehydes, lactones or carboxyl groups の小さなピーク、1500–1600 cm<sup>-1</sup> に aromatic stretching vibration of C=C のブロードなピーク、1100–1300 cm<sup>-1</sup> に C-O stretching in acids, alcohols, phenols, ethers or esters のブロードなピークを有していた。R-C サンプルの 1700 cm<sup>-1</sup> のピークと R-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の 1100–1300 cm<sup>-1</sup> のピークは他のサンプルよりも若干強い強度であったため、酸性官能基が他のサンプルよりも若干多く、PCB の吸着がやや低くなる可能性が考えられた。

次に、各吸着材によるヘキサン溶液中での PCB 吸着試験を行った。PCB にはベンゼン環のオルト位の塩素原子の置換数によって non-ortho 体、mono-ortho 体、di-ortho 体の 3 種類の異性体が存在する。これらはビフェニル骨格の回転障壁によって共平面構造のとりやすさに差があることが知られており、その回転障壁はコンピュータシミュレーションによりおよそ non-ortho (5–10 kJ mol<sup>-1</sup>) < mono-ortho (25–35 kJ mol<sup>-1</sup>) < di-ortho (130–150 kJ mol<sup>-1</sup>) であることが知られている。そのため活性炭表面における吸着においてはπ–π相互作用の容易さから、その吸着率は non-ortho 体 > mono-ortho 体 > di-ortho 体となるものと考えられる。図 3-3-7 に酵素糖化残渣リグニン由来活性炭による PCB の吸着率を示す。non-ortho 体、mono-ortho 体、di-ortho 体それぞれに含まれる各異性体の吸着率は、同一の吸着材においてはほぼ同等の吸着率を示していることが分かる。吸着率は non-ortho 体 > mono-ortho 体 > di-ortho 体の順に小さくなる傾向が観測された。また、活性炭の吸着能力は S-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > S-air > S-C の順であった。PCB の毒性は toxic equivalency factors (TEFs) で表され non-ortho PCBs は 0.0001–0.1、mono-ortho PCBs は 0.00003 である。

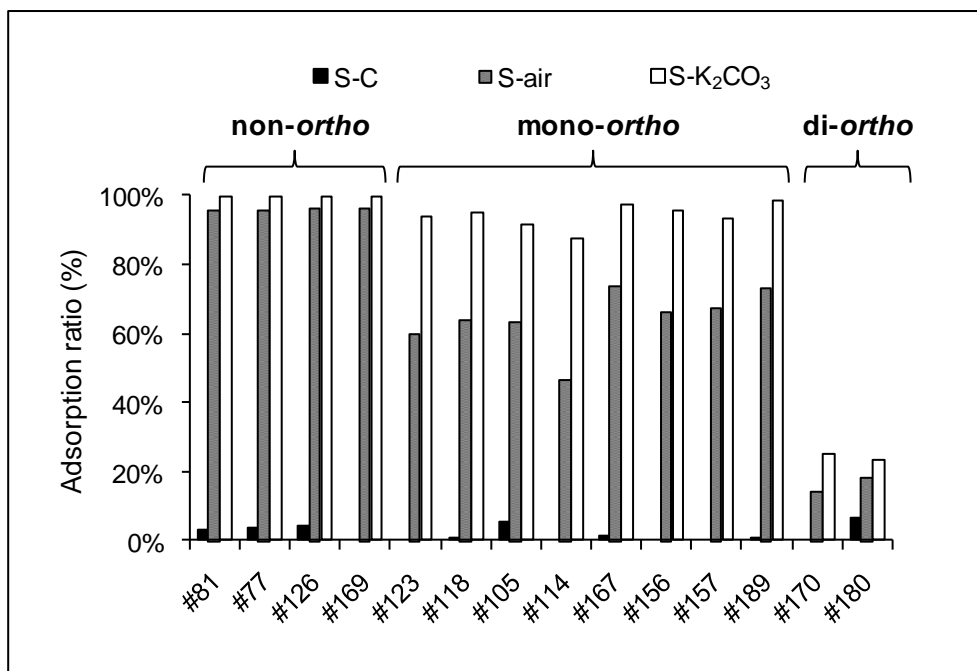


図 3-3-7 酵素糖化残渣リグニン由来活性炭による PCB の吸着率

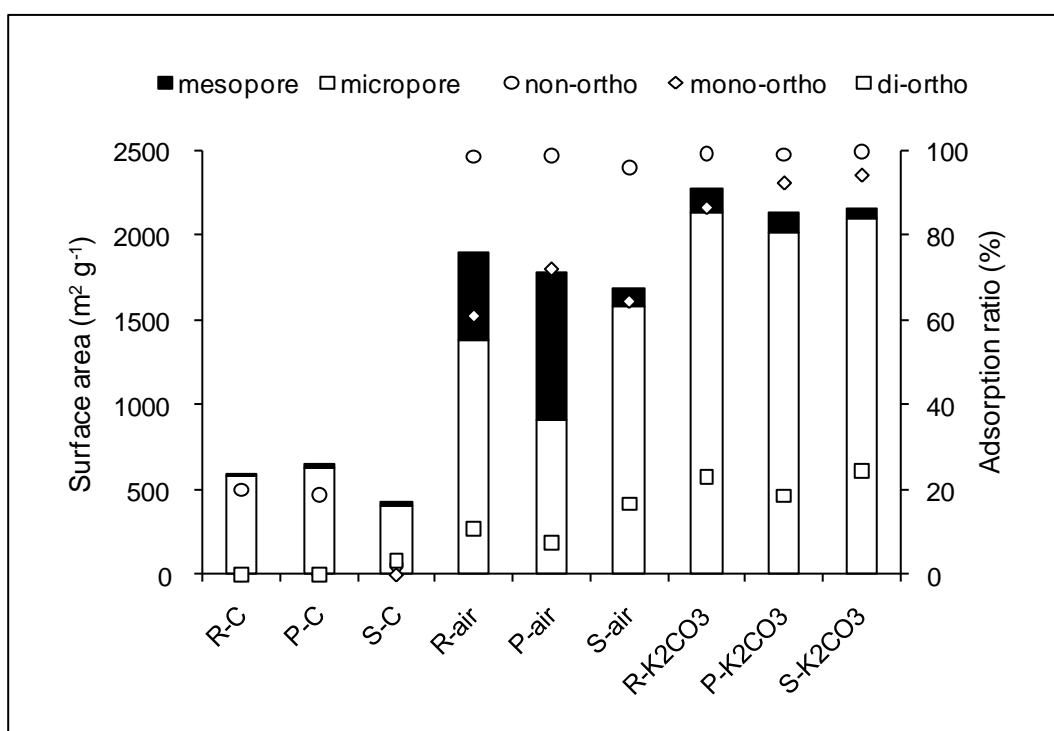


図 3-3-8 各吸着材の細孔表面積と PCB の吸着率

したがって、酵素糖化残渣リグニンは毒性の高い *non-ortho* PCBs の吸着除去に効果的であり、PCB の環境影響低減に有効であるものと考えられる。

次に、*non-ortho* 体、*mono-ortho* 体、*di-ortho* 体それぞれに含まれる異性体の各活性炭の吸着率の平均値、ならびに細孔表面積をプロットした図を図 3-3-8 に示す。炭化物の細孔はマイク

孔隙であるがその表面積は  $650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  と低く、PCBの吸着率は低い値であった。空気賦活サンプルにおいては特に生ひのきと前処理ひのき由来サンプルにおいてメソ孔表面積が大きく、そのPCBの吸着率は *non-ortho* 体は 96-99 %、*mono-ortho* 体で 61-72%、*di-ortho* 体で 8-17%程度の吸着率が得られた。一方、薬品賦活活性炭はいずれの原料を用いてもマイクロ孔が高度に発達しており、その表面積は  $2050\text{--}2200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であった。これらは高い吸着能を示し、*non-ortho* 体は 99-100 %、*mono-ortho* 体で 86-94%、*di-ortho* 体で 18-24%程度の吸着率が得られた。また、これらは市販の一般的な活性炭の吸着率、たとえば関東化学製活性炭の *on-ortho* 体は 100 %、*mono-ortho* 体で 69%、*di-ortho* 体で 9%よりも高い吸着性能を示した。

以上のことから、酵素糖化残渣から賦活により作製した活性炭は、その製造時に高い生産収率が得られるとともに、PCBなどのPOPs類に対して高い吸着性能を有しており、バイオエタノールの製造時における残渣の利活用として、さらにバイオエタノール生産コストの低減にも寄与する可能性が高いと考えられる。

### 3-4 小括

リグニン残渣の芳香族化合物原料としての可能性を検討するために、残渣の還元分解反応条件とその生成物の解析を行った。その結果、エチレングリコールに 30%のギ酸を添加した溶媒中で  $270^\circ\text{C}$ 、1 時間反応することにより 90%以上の高い分解率が得られることが判明した。さらにその分解生成物には 4-ヒドロキシ 3-メトキシトルエンやグアイアコールなどのグアイアシルリグニン由来の芳香族化合物が検出された。

リグニン残渣の吸着材としての可能性を検討するためにリグニン残渣を炭化、賦活し、残留性有機汚染物質(POPs)の吸着除去剤を作製し、その性能試験を行った。その結果、賦活した吸着材は高い吸着能を示し、*non-ortho* 体はほぼ 100 %、*mono-ortho* 体で 90%、*di-ortho* 体で 25%程度の吸着率が得られた。これらは市販の一般的な活性炭よりも高い吸着率を示した。さらに活性炭製造収率が数倍になることも判明した。これらの結果、バイオエタノール製造時の残渣の高付加価値素材としての利用が可能であり、バイオエタノールの製造コストの低減が可能であることが明らかとなった。