

学 位 論 文 題 名

繊維植物「ケナフ」のバイオマス変換に関する基礎的研究

学位論文内容の要旨

米国農務省は 4 半世紀に亘る探索研究を行い、約 3,000 種類の植物の中から現行の農作物とは競合しない経済的に魅力のある新たな農作物として 1960 年代にケナフを繊維植物として選別したが、高い光合成能力（15-20 トン/ha）を有するケナフは地球環境保全修復を担う 21 世紀のエコマテリアル、植物バイオマスとしても世界的に注目されている。ケナフは古くから中国、東南アジア諸国で栽培され、35 重量% を占める韌皮部は麻袋、衣料、紐などに加工され、残りの木質部は燃やすか捨てられている。しかし、ケナフ繊維は良質の合成繊維に圧倒され、生産量が減少の一途を辿っている。ケナフを、炭酸ガスの放出を長期間に亘り抑制し、森林資源を保全する 21 世紀の循環型有機資源としてグローバルな規模で植栽するには、ケナフの全茎を付加価値の高い用途に有効利用できる新たな技術を早急に確立する必要がある。ケナフは木材と似た化学組成を有する木質バイオマスの一つであるから、農業廃棄物、古紙、林地廃材などと共にバイオマス変換による次世代有機資源として有効利用することができると考えられる。そのためには、ケナフの各成分を分別分離し、セルロースを森林資源の保全に有用な紙パルプ原料に使用し、繊維特性の劣るセルロース部分を生分解性プラスチックやグルコースに変換して化学工業原料に、非繊維成分（ヘミセルロース、リグニンと抽出成分）を機能性高分子やファインケミカルスなどの原料に高度利用する技術を新たに開発しなければならない。本研究ではバイオマス変換によりケナフを効率的に総合利用するための基礎的研究を行った。

1) 先ず、ケナフの理化学的性質を検討した。その結果、ケナフは重量で 34% の韌皮部と 66% の木質部から構成され、前者は針葉樹繊維のような長繊維から、後者は広葉樹繊維より若干短い繊維から構成され、両者共に紙パルプ原料に利用できることが明らかになった。韌皮部はリグニン（11%）が木材より少なく、セルロースとアルカリ抽出物が多いのに対して、木質部は広葉樹材に相当するリグニン量（26%）を有した。韌皮部のリグニンにはシリリングル骨格がグアイアシル骨格の約 4 倍存在し、木質部リグニンの 2 倍とは著しい相違を示し、両者の化学構造が著しく異なることを示唆した。

2) 現行の木材パルプ製造法はパルプ以外の成分が熱アルカリにより著しく変質し、有機資源として利用できないために、ケナフのバイオマス変換には、21 世紀の要請に応える省エネルギー、省資源、無公害の新たな簡易成分分離法を開発しなければならない。ケナフ成分を利用上不都合な変質をさせずに分別・分離するために、触媒量の無機酸を含む含水酢酸でケナフを短時間煮沸する常圧酢酸法を検討した。ケナフを韌皮部と木質部に分離し、常圧酢酸法により成分分離を行い、セルロース、ヘミセルロースと酢酸リグニンをほぼ定量的に分別・分離する条件を確立した。パルプ化に用いた酢酸は蒸留で回収し、再使用できる。キシランに代表されるヘミセルロースは脱リグニン反応中に単糖類に酸加水分解され、キシロースとして類のない高収率で回収された。キシ

ロースは種々のケミカルス、医薬品、食品添加物などに変換し、有効利用できる。酢酸リグニン¹は熱溶融性を有するポリマーとして回収され、炭素繊維、繊維活性炭などの環境浄化資材、機能性フェノール樹脂などに変換できる。しかし、セルロース繊維は脱リグニン反応の際に触媒の無機酸により細かく切断され、紙パルプ原料としての特性が劣るが、セルロース誘導体やケミカルス原料には利用できる。従って、常圧酢酸法で分別・分離されたケナフの各成分はバイオマス変換原料に利用することが有効と結論づけられた。

3) ケナフ韌皮部は繊維長の長い良質な繊維を含むことから、韌皮パルプを将来的に供給不足が危惧されている針葉樹パルプの代替パルプとして広範囲に利用することもケナフの付加価値を上げる重要な利用法である。韌皮部はリグニン含量が少ないことから、現行の重厚長大型木材パルプ製造法よりも温和な条件でパルプを製造することが可能と考え、韌皮部のアルカリ酸素パルプ化を詳細に検討した。韌皮部として十分に成長したケナフであるが、暗褐色表皮と緑色表皮を有する2種類の韌皮部を使用した。暗褐色の表皮は温和な処理では微細化した黒い斑点としてパルプに残存し、黒い斑点は煩雑なスクリーン操作により、パルプから除去する操作が必要であった。それに対して、緑色表皮は温和な処理条件でも完全に脱色することから、煩雑な除去操作なしで良質の韌皮パルプが得られた。その強度特性は市販の針葉樹パルプよりも良好であり、ECFシークエンスで完全漂白が出来ることから、針葉樹パルプの代替パルプとして利用できる。以上の結果、ケナフを十分に成長した緑色表皮の段階で刈り取った後、剥離した韌皮部から簡単なアルカリ酸素法により良質な長繊維パルプを製造する技術が確立された。また、アルカリ酸素パルプ廃液に含まれる成分は溶媒分別法により多糖類、リグニン-炭水化物複合体、リグニンなどのフラクションに分別され、有用な用途に変換できることも示唆された。しかし、韌皮部を除いた木質部はアルカリ酸素パルプ化の温和条件ではパルプ化できないことから、常圧酢酸法などの他の簡易成分分離法を併用し、ケナフ全茎の有効利用を計る必要がある。

4) ケナフ全茎を先の理念に基づき紙パルプ原料に優先的に利用するために、アセトエタノリシス(AE)成分分離法を検討した。エタノール水溶液に少量の酢酸を添加し、160~180℃の高温高圧の条件で処理することにより、リグニンの主要な β -O-4結合の開裂が促進され、脱リグニン速度が改善され、パルプの劣化やリグニンの変質を抑制できるとの結果が得られた。詳細なパルプ化条件を検討し、残存リグニンが少なく、市販の広葉樹パルプに匹敵する強度特性を有するケナフ全茎のAEパルプ製造条件を設定した。この条件により木質部のAEパルプ化も可能であった。AEパルプ廃液はエタノールを留去することにより、水不溶性のAEリグニンと水可溶部に分離された。AEリグニンは酢酸リグニンと同様に熱溶融性を示し、環境浄化資材などに有効利用できる。水可溶部には極く少量のキシロース残基しか存在せず、水可溶部に含まれる固形物の大部分は糖変質物であった。しかし、水可溶部は全茎に対して10%の高収率のフルフラールを含んでいた。フルフラールは溶媒、ナイロン、フラン樹脂などの化学工業原料に多用できる有用なケミカルスであり、その存在はAEパルプ化反応によりキシランがキシロースに加水分解され、さらに脱水反応を経由してフルフラールに変換する一連の反応が起こることを示唆する。

以上の結果、高い光合成能力を有するケナフを化石資源に代わる環境に温和な循環型次世代バイオマス資源として有効利用できる複数の新規プロセスを確立することが出来た。これらのプロセスは何れも小規模な装置で稼働であることから、単年生の分散型資源であるケナフに有効なプロセスであり、ケナフの利用目的によりプロセスの選択が可能である。

学位論文審査の要旨

主査	教授	佐野嘉拓
副査	教授	高井光男
副査	教授	寺沢実
副査	助教授	浦木康光

学位論文題名

繊維植物「ケナフ」のバイオマス変換に関する基礎的研究

本論文は、表55、図54を含む6編、総頁数207頁からなる和文論文であり、別に参考論文4編が添えられている。

米国農務省は4半世紀に亘る探索研究により、現行の農作物とは競合しない経済的に魅力のある新たな農作物として、約3,000種の植物の中から繊維植物のケナフを選別している。更に、ケナフは高い光合成機能（15－20トン乾物重量/ha）を持つことから地球環境保全修復を担うエコマテリアルとしても位置づけられ、グローバルな規模で植栽することが推奨されている。栽培したケナフは繊維（セルロース）成分を紙パルプ原料に利用するが、繊維特性の劣る微細繊維部分をグルコースを経由したバイオマス変換により化学工業原料に、非繊維成分（ヘミセルロース、リグニンと抽出成分）を機能性高分子、ケミカルスなどの原料に高度利用することにより、付加価値の高いポスト石油資源として総合利用することもできる。しかし、ケナフの総合利用に関する研究は全く行われていない。本研究は、ケナフ全成分の有効利用を可能にするバイオマス変換に関する基礎的知見を取得するために行われた。

1) ケナフの理化学的性質を検討し、重量で34%を占める韌皮部は良質の長繊維から構成され、リグニン（11%）が木材より少なく、セルロースとアルカリ抽出物が多いのに対して、66%を占める木質部は広葉樹繊維より若干短い繊維を含み、26%の高いリグニン量を有することを明らかにした。また、韌皮部のリグニンはシリングル骨格がグアイアシル骨格の約4倍存在し、木質部や広葉樹材のリグニンと異なる化学構造を有するとの知見を得た。

2) ケナフ全成分を利用上不都合な変質をさせずに分別・分離するために、触媒量の無機酸を含む酢酸水でケナフを短時間煮沸する常圧酢酸法を新たに開発した。ケナフの韌皮部と木質部は常圧酢酸法によりセルロース部、ヘミセルロース部と酢酸リグニンの各フラクションにほぼ定量的に分

別・分離された。ヘミセルロース部はキシロースが主要成分であり、種々のケミカルス、医薬品、食品添加物などに有効利用できる。酢酸リグニンは熱溶解性を有し、炭素繊維、繊維活性炭などの環境浄化資材、機能性フェノール樹脂などに変換できる。しかし、セルロース部の繊維は触媒の無機酸により細かく切断され、紙パルプ原料としての特性が劣るが、セルロース誘導体やケミカルス原料には利用できる。従って、常圧酢酸法はケナフの各成分をバイオマス変換原料に利用する簡易成分分析法として評価できるとの知見が得られた。

3) 靱皮部はリグニン含量が少ないことから、温和なアルカリ酸素法によるパルプ化を検討した。緑色表皮を有する靱皮部は110℃、10～15%の活性アルカリ、5 kg/cm²の酸素圧の条件で良質の靱皮パルプが得られた。パルプの強度特性は市販の針葉樹パルプよりも良く、ECFシークエンスで完全漂白が出来た。また、アルカリ酸素パルプ廃液に含まれる成分は溶媒分別法により多糖類、リグニン-炭水化物複合体、リグニンなどのフラクションに分別され、有用な用途に変換できる。しかし、靱皮部を除いた木質部はアルカリ酸素パルプ化の温和条件ではパルプ化できないことから、常圧酢酸法などの他の簡易成分分離法を併用し、ケナフ全茎の有効利用を計る必要がある。

4) ケナフ全茎を紙パルプ原料に利用するために、アセトエタノリシス(AE)成分分離法を検討した。エタノール水溶液に少量の酢酸を添加し、160～180℃の高温高圧で処理すると、リグニンの主要なβ-O-4結合の開裂が促進され、脱リグニン速度が改善され、パルプの劣化やリグニンの変質を抑制することが可能であり、市販の広葉樹パルプに匹敵する強度特性を有するケナフ全茎と木質部のAEパルプが得られた。AEパルプ廃液から水不溶性のAEリグニンと水可溶部を分離し、分析した。AEリグニンは熱溶解性を示し、環境浄化資材などに有効利用できる。水可溶部には極く少量のキシロース残基しか存在しなかったが、水可溶部は全茎の10%の高収率でフルフラールを含んでいた。フルフラールは溶媒、ナイロン、フラン樹脂などの化学工業原料に多用できる有用なケミカルスであり、その存在はAEパルプ化反応によりキシランがキシロースに加水分解され、さらに脱水反応を経由してフルフラールに変換する一連の反応が示唆された。

以上のように、本研究は単年生分散型資源であるケナフを小規模な装置で付加価値の高い用途に有効利用する新規の複数の利用プロセスの確立であり、学術的に高く評価されるのみならず、発展途上国に新たなバイオマス産業を振興するために大きな貢献をなすものである。よって、審査員一同は、敖日格勒が博士(農学)の学位を受けるに十分な資格があるものと認めた。