

# マイクロ波を利用した新たな木材分解方法の検討について

笠木 祥弘\*<sup>1</sup>

関 浩子\*<sup>2</sup>

渡部 宏典\*<sup>1</sup>

## 【要 旨】

マイクロ波照射による反応は、一般的な化学反応と比べ、省エネルギーで簡便な方法で、大幅な反応時間短縮、収率の向上など新たな化学プロセスとして注目されている。そこで、このマイクロ波照射を利用して間伐材（スギおが屑）からリグニンを抽出し、生分解性プラスチックの合成をめざしているところである。本研究では、酢酸により加熱抽出して得られるリグニンについて、通常加熱とマイクロ波による加熱を比較検討したところ、マイクロ波による加熱は通常加熱と比べて使用電力量の低減及び時間の短縮が認められた。

## 1 はじめに

京都府では、間伐の実施促進の基本方針策やバイオマス活用推進計画が進められているが、間伐材の利用や処理に大変苦慮しており、全国的にも間伐材の利用が課題となっている。そこで、この間伐材をバイオマス資源として有効活用することが望まれている。

木材（間伐材）はセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンの3つの主要な化合物から成り、セルロースは細胞壁の主要部分に存在し樹木を支える役割を、リグニンは細胞間に高濃度で存在し細胞壁と細胞壁をくっつける役割を果たしている。ヘミセルロースは、セルロースと同様に細胞壁に存在するがその役割についてはよくわかっていない。セルロースなどはパルプ化により製紙などとして利用されているが、リグニンは用途が少なく、燃焼燃料などとして廃棄されている。そこで、我々は、間伐材から省エネ・低コストでリグニンを抽出し、その有効利用を目指している。

木材からリグニンを抽出する方法の一つとして酢酸による抽出法<sup>1)</sup>が挙げられるが、長時間の加熱が必要であることから、マイクロ波照射による抽出に着目した。このマイクロ波による加熱は一般的な化学反応に比べて大幅な反応時間短縮や収率向上など省エネルギーな方法で新しい化学プロセスの一つとして注目されている。

ここでは、マイクロ波を利用した酢酸によるリグニン抽出を検討した。

## 2 実験方法

### 2. 1 試料

京都府森林組合連合会京都北部分室から提供いただいた木粉（おが屑状のスギ）（図1）を乾燥させたものを試料とした。

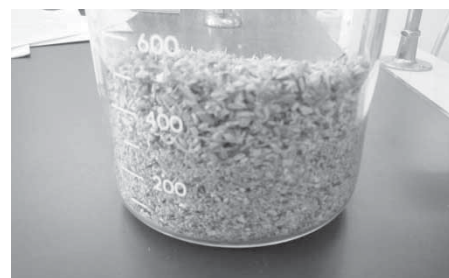


図1 試料の木粉（おが屑状のスギ）

\* 1 基盤技術課 技師

\* 2 基盤技術課 主任研究員

## 2. 2 ヒーターによるリグニン抽出

今回、木粉からリグニン抽出は、酢酸による抽出法が、操作が簡便で、木材を酢酸で溶かし出すことでリグニンの変質が少ないとされていることから<sup>2)</sup>、この方法を採用した。なお、試料(木粉)の酢酸によるリグニン抽出のプロセスを図2に示した<sup>1)</sup>。

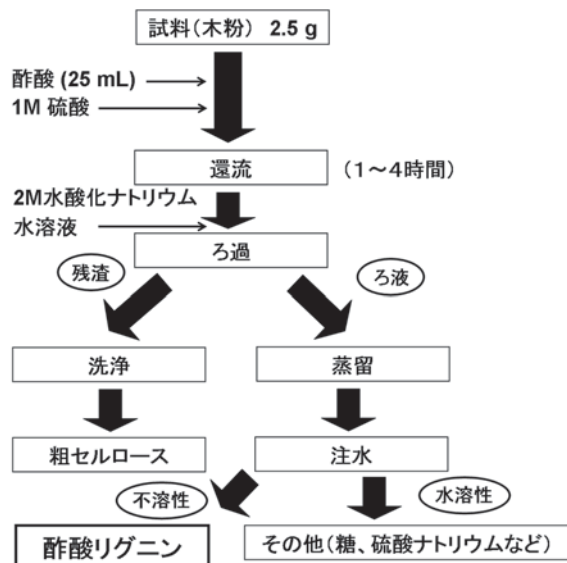


図2 ヒーターによるリグニン抽出のプロセス

試料(2.5 g)をフラスコに入れ、酢酸(25 mL)及び硫酸(1 mL)を加え、ヒーターにより還流を行った。続いて、ろ過を行い、ろ過物を蒸留水で洗浄し乾燥したものを粗セルロースとした。また、ろ液は蒸留を行い、残渣を蒸留水で注水後、不溶性のものを酢酸リグニンとした。

ヒーターによる還流時間はそれぞれ 60 分、120 分、180 分、240 分で行い、酢酸リグニンの抽出量を検討した。

## 2. 3 マイクロ波を利用したリグニン等抽出

マイクロ波は、周波数が 0.3 から 30GHz 波長は 1mm から数 m の範囲の電磁波である。このマイクロ波による加熱は、熱伝導で徐々に内部を加熱する表面加熱とは違い、マイクロ波が物質の内部

へ浸透・吸収され極性分子を直接加熱する内部加熱である<sup>3)</sup>。

還流操作の代わりにマイクロ波を利用したリグニンの抽出プロセスを図3に示した。なお、マイクロ波から得られた物質を以下、酢酸リグニン等と呼ぶ。

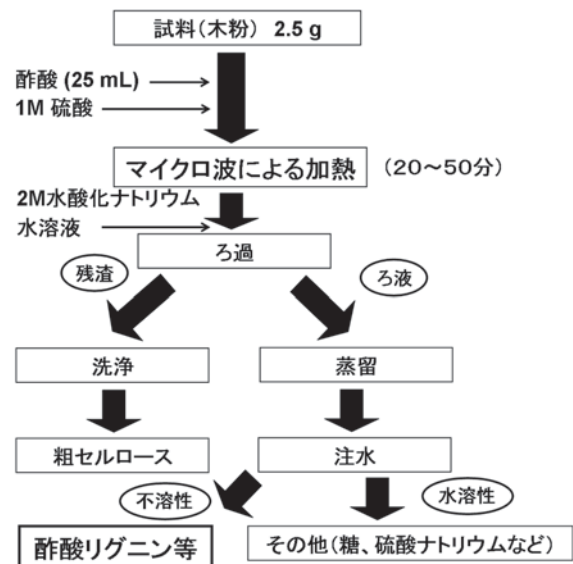


図3 マイクロ波を利用したリグニン等抽出のプロセス

加熱条件は、室温から 120 度までに 10 分間で昇温後と定温でさらに 10 分、20 分、30 分及び 40 分で加熱し、抽出物の収量を検討した(以下、10 分間昇温後、定温で 10 分加熱する操作を総加熱時間 20 (10+10) 分と呼ぶ)。

マイクロ波発生装置はマルチモード((株)マイルストーン製 ETHOS 1)とシングルモード((株)ジェイサイエンスラボ製 グリーン・モチーフ I c)の2種類を使用した。

マルチモードは通常の電子レンジと同じく、装置内の容器にマイクロ波をランダムに照射するが、回転することでマイクロ波を均一化するのに対し、シングルモードは位相がそろったマイクロ波を照射することができエネルギーを効果的に吸収させることができると考えられる。

## 2. 4 リグニンの定量分析

マイクロ波装置（マルチモード）から得られた酢酸リグニン等（0.25 g）中のリグニンを定量的に確認する方法として、硫酸法を利用した<sup>2)</sup>。硫酸法は、簡便な操作で酸可溶性と酸不溶性リグニンが得られることが知られている。

## 2. 5 抽出物の赤外分光分析

マイクロ波装置から得られた酢酸リグニン等を、フーリエ変換赤外分光光度計（株式会社島津製作所製 IRPrestige-21）で赤外線吸収スペクトルにより分子構造を確認した。

## 2. 6 酸触媒の濃度変化

酢酸によるリグニン抽出では、酸触媒として硫酸を加えている。これは酢酸と硫酸でアセトリシス（加酢酸分解）によるリグニン解重合反応が起こり、脱リグニンが進行すると考えられている<sup>1)</sup>。そこで、触媒量変化における抽出物をマイクロ波（マルチモード）で確認した。硫酸量を0% (0 mL)、4% (1 mL)、8% (2mL)、12% (3 mL)の条件で行った。

## 3 結果と考察

### 3. 1 酢酸リグニンの抽出量について

#### 3. 1. 1 ヒーターによる酢酸リグニン抽出

ヒーターによる酢酸リグニン抽出では表 1、図 4 の結果が得られた。180 分で抽出量に増加が認められない量（以下、抽出量に増加が認められない量を抽出限界量と呼ぶ。）に達することが確認された。

表 1 ヒーターによる酢酸リグニン抽出量

| 時間 | 60 (分)   | 120      | 180      | 240      |
|----|----------|----------|----------|----------|
|    | 0.18 (g) | 0.27 (g) | 0.33 (g) | 0.31 (g) |

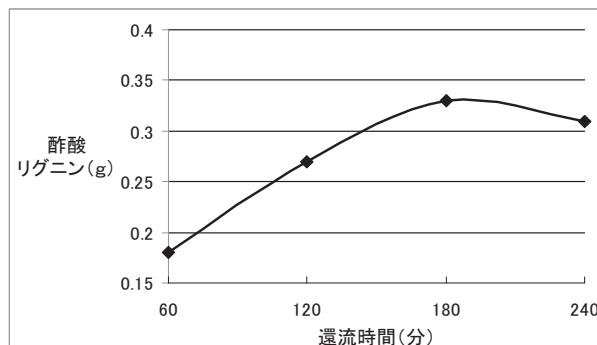


図 4 ヒーター加熱による抽出量

#### 3. 1. 2 マイクロ波（マルチモード、シングルモード）による酢酸リグニン等抽出

マルチモードによる抽出では表 2、図 5 の結果が得られた。総加熱時間 40 (10+30) 分で抽出限界量に達することが確認された。また、抽出限界量もヒーター加熱とほぼ同じ値を示した。

シングルモードでは、総加熱時間 40 (10+30) 分で抽出限界値が得られたものの、総加熱時間 20 (10+10) 分の収量と比較すると特筆すべき増加は認められなかった。また、抽出限界量もヒーター加熱とほぼ同じ値を示した。

表 2 マイクロ波照射時間と酢酸リグニン等抽出量

| 時間      | 10+10 (分) | 10+20    | 10+30    | 10+40    |
|---------|-----------|----------|----------|----------|
| マルチモード  | 0.31 (g)  | 0.35 (g) | 0.36 (g) | 0.36 (g) |
| シングルモード | 0.34 (g)  | 0.33 (g) | 0.36 (g) | 0.32 (g) |

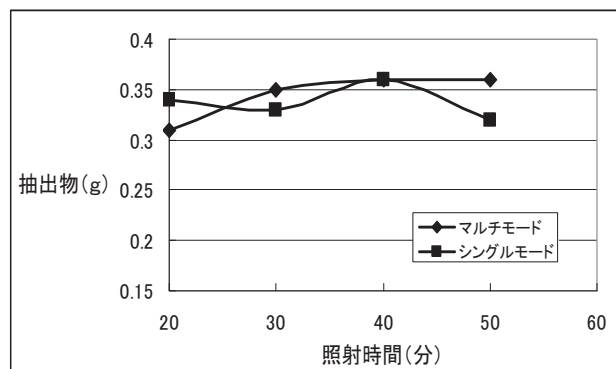


図 5 マイクロ波による抽出量

### 3. 1. 3 リグニンの定量分析による確認

マイクロ波（マルチモード）による加熱で得られた酢酸リグニン等（0.25 g）中のリグニン量を硫酸法<sup>2)</sup>により確認したところ、表3の結果が得られた。この結果から、酢酸リグニン等の約96%がリグニンとして存在することが確認された。

**表3 硫酸法<sup>2)</sup>による酢酸リグニン等中のリグニン量**

|     | 酸不溶性リグニン          | 酸可溶性リグニン | 総リグニン   |
|-----|-------------------|----------|---------|
| 抽出物 | 0.24 g<br>95.0(%) | 0.50(%)  | 95.5(%) |

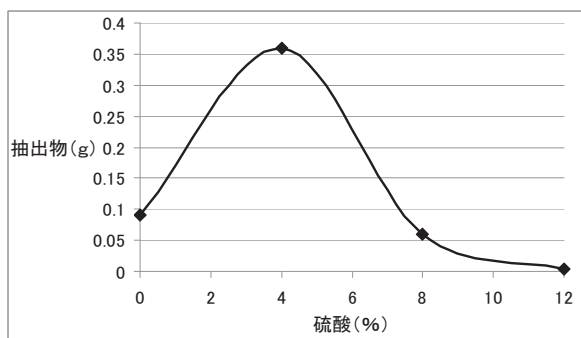
### 3. 1. 4 酸触媒（硫酸）濃度による抽出量変化

酸触媒として硫酸量による収量変化の検討をマイクロ波（マルチモード）で総加熱時間40(10+30)分で行ったところ、表4、図6の結果が得られた。

硫酸が存在しない又は高濃度であると抽出量が減少すること、また、濃度が約4%存在下（酢酸25 mL に対して硫酸1mL）で効率良く抽出できることがわかった。

**表4 酸濃度による抽出量変化**

| 硫酸   | 0 (%)    | 4        | 8        | 12        |
|------|----------|----------|----------|-----------|
| 抽出物量 | 0.07 (g) | 0.36 (g) | 0.06 (g) | 0.004 (g) |



**図6 酸濃度による抽出量変化**

### 3. 2 酢酸リグニン抽出に使用した電力量の比較

各装置における消費電力から求めた電力量は表5のとおりであった。なお、時間は各加熱の抽出限界値に至るまでの加熱時間又は照射時間を示す。

使用した電力量は、ヒーター加熱、マルチモード、シングルモードの順で低減していることが分かった。

**表5 各加熱に用いた電力量**

|      | ヒーター     | マイクロ波（マルチモード） | マイクロ波（シングルモード） |
|------|----------|---------------|----------------|
| 消費電力 | 100(W)   | 130(W)        | 60(W)          |
| 使用時間 | 180(min) | 40(min)       | 40(min)        |
| 電力量  | 0.3(kWh) | 0.09(kWh)     | 0.04(kWh)      |

### 3. 3 抽出物の赤外分光分析による確認

マイクロ波による加熱による抽出物が同等かを確認するため赤外分光光度計を利用して確認を行った。ヒーターによる加熱、マイクロ波（マルチモード、シングルモード）による加熱で得られた抽出物をフーリエ変換赤外分光光度計で測定したところ、図7のスペクトルが得られた。ヒーター加熱、マイクロ波による加熱ともに1500~1700cm<sup>-1</sup>から2カ所のエステル結合が存在する可能性が考えられた。

ヒーター加熱とマイクロ波加熱では若干異なるスペクトルが得られた。

また、マイクロ波加熱のマルチモードとシングルモードではほぼ同一のスペクトルが得られたが、シングルモードは、1200cm<sup>-1</sup>が鋭く出ているため、エステル結合が多いことが考えられ、シングルモードは若干異なる構造を有する可能性が示唆された。

(測定機器：株式会社島津製作所製 IRPrestige-21、測定条件：ATR法、測定波数：650 $\text{cm}^{-1}$ ～4000 $\text{cm}^{-1}$  積算回数：40 分解：8 $\text{cm}^{-1}$ )

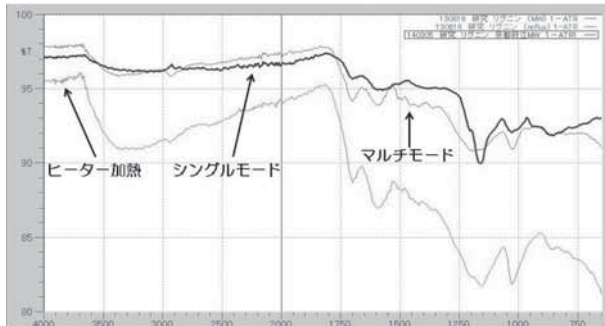


図7 各抽出物のIRスペクトル

#### 4 まとめ

酢酸により加熱抽出して得られる酢酸リグニンについて、通常のヒーター加熱とマイクロ波による加熱での抽出量比較を検討したところ、次のような結果が得られた。

- 1) ヒーター加熱とマイクロ波加熱では、抽出限界量に差異は認められなかった。
- 2) マイクロ波加熱はヒーター加熱に比べて、マルチモードでは使用電力量が3分の1、シングルモードでは約8分の1に低減することが分かった。また、抽出時間も約5分の1に短縮できることが分かった。
- 3) マイクロ波（マルチモード）では、触媒である硫酸濃度が約4%存在下で最も多く抽出できることが分かった。
- 4) マイクロ波のモードによる比較では、マルチモードよりシングルモードがより少ない電力量で抽出できることが分かった。
- 5) 赤外分光分析の結果から、ヒーター加熱とマイクロ波加熱は若干異なるスペクトルが得られた。また、シングルモードはマルチモードとは若干異なる構造を有する可能性が示唆された。今後、検討する必要があると思われる。

#### (謝辞)

1) 本研究に際して、木粉のマイクロ波による抽出について、様々なご指導をいただきました京都府立大学大学院生命環境科学研究科 宮藤久士准教授に深謝いたします。また、本研究の材料として木粉を提供いただきました京都府森林組合連合会京都北部分室に深謝いたします。

#### (参考文献)

- 1) 潘学軍, 佐野嘉拓, 中嶋博, 浦木康光：紙パ技協, 52(3), 408-415(1998).
- 2) 佐野嘉拓：紙パ技協, 45(5), 525-539(1991).
- 3) 和田雄二、竹内和彦：マイクロ波の化学プロセスへの応用(2006).
- 4) 日本木材学会：木質化学実験マニュアル(2000).