

リグノフェノール誘導体の金属吸着測定(第2報)

増山和晃^{*}，西川奈緒美^{*}，舟木淳夫^{*}，松井未来生^{**}

Heavy Metal Adsorption by Lignophenol Derivatives()

Kazuaki MASUYAMA, Naomi NISHIKAWA, Atsuo FUNAKI and Mikio MATSUI

1. はじめに

常温常圧下で、木粉に *p*-クレゾールと硫酸を反応させることにより、天然リグニンの 1,1-ビス(アリール)プロパン型高分子への変換を行うことができる¹⁻⁵⁾。この手法により得られたリグニン誘導体(リグノクレゾール)は、現在多く排出されているクラフトリグニンとは異なり縮合等の構造変性を伴っていないことと、高いフェノール性水酸基活性を持つことが明らかになっており、陽イオン交換体を目指した製造法の検討と、その手法によって得られた陽イオン交換体の金属イオンに対する吸着特性についての検討が報告されている^{6,7)}。これらの報告では、良好な吸着性能が示されているものの、高温条件でアルカリと反応させることにより分子量を下げていることから、より簡便な手法で作ることが望まれている。

一方、Werner らは木粉に硫酸のみを反応させて得られる硫酸リグニンの金属吸着能が構造中のカルボキシル基の数およびフェノール性水酸基の数とその配向性に相関がある、と報告している⁸⁾。

前回の研究報告および関連する査定済特許⁹⁾では、高温条件を利用せず、金属吸着能の高いリグノクレゾール得る手法として図1におけるアセトン抽出前の粗リグノクレゾールに対し、酸化防止剤およびアルカリ水溶液を反応させることにより精製したリグノクレゾールを製造し、以下の結果を得た。

1)リグノクレゾールのフェノール性水酸基は高い

活性を持ち、陽イオン交換性能を有していることを確認した。

2)Na 型リグノクレゾールの陽イオン交換性能は高く、その製造方法は、酸化防止剤 + NaOH 水溶液の他、NaCl 水溶液のみの温和な条件でも同様に可能であった。

3)Na 型リグノクレゾールは、高濃度の金属溶液において市販の陽イオン交換樹脂と同等の吸着性能を示し、水銀およびバナジウムに対しては市販のものより高い吸着性能を示した。また、吸着後のリグノクレゾールは酸により H 形、また酸化防止剤とアルカリにより Na 型に容易に変換することができ、再利用が可能であることを明らかにした。

その後の検討において、上記で得られた金属イオン交換剤は粉末状であり、この状態で実際の水処理に使用する際には固液分離を必要とするため、非効率であることが、課題として残った。市販の陽イオン交換樹脂は、ほぼ 3 次元架橋したゲル状で利用されている。そこで、同じ植物由来で組成の近いワットルタンニン(WT)を利用した陽イオン交換樹脂製造方法¹²⁾を参考に、リグノフェノール誘導体を原料にして同様の反応を行い、ゲル化イオン交換剤製造の可能性試験を行った。その結果、ゲル化は進んだものの粒子は非常に柔らかく、粒子間で直ちに凝集が起り、目的とするゲルを得ることができなかった。これは、リグノフェノール誘導体のメチロール化において、リグノフェノール誘導体の分子量がワットルタンニンに比較して分子量が大きいため、網目の密な 3 次元架橋構造がとれなかったためと考えられた¹³⁾。

* 材料技術研究課

** 農業研究部

そこで今回は、アクリルアミドゲルを用いて、その架橋形成時に、リグノフェノール誘導体を導入することを検討した。

2. 実験方法

2.1 リグノピロガロール (LPG) の製造

リグノピロガロールの製造は、以下の方法により行った(図1)。20メッシュで篩選した脱脂済みの木粉をピロガロールのアセトン溶液に入れ1日間静置した。その後エバポレーターにてアセトンが無くなるまで乾燥し(ピロガロール収着工程)、ピロガロールを収着した木粉を72%硫酸に入れ、1時間激しく攪拌した(硫酸反応工程)。ここで、リグニンがクレゾール相において選択的な反応が起こり、構造的に揃った形に変換を受け、固

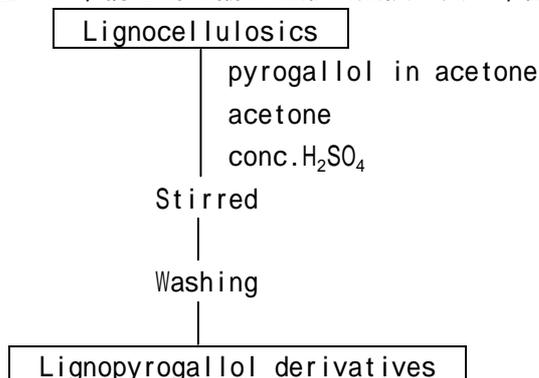


図1 リグノピロガロールの製造方法

形物として残る一方、セルロース成分は硫酸により加水分解され、酸相に溶け込む。その後、得られた固形物から過剰の水により酸と炭水化物を洗い流すことによってリグノピロガロールを得た。

2.2 試薬

リグノピロガロールとの比較対象として、市販のミモザワットルタンニンを用いた。

その他試薬は市販の特級試薬を利用した。

2.3 三次元架橋(ゲル化)と金属吸着測定

ゲル化と金属吸着測定は、図2に示すフローで行った。

まず、リグノピロガロールまたはミモザワットルタンニン0.1gを3.25mlのエタノールに溶解し、超音波洗浄機にて30分抽出をした。そして、その液すべてと、図2中のゲル化試薬を50mlピー

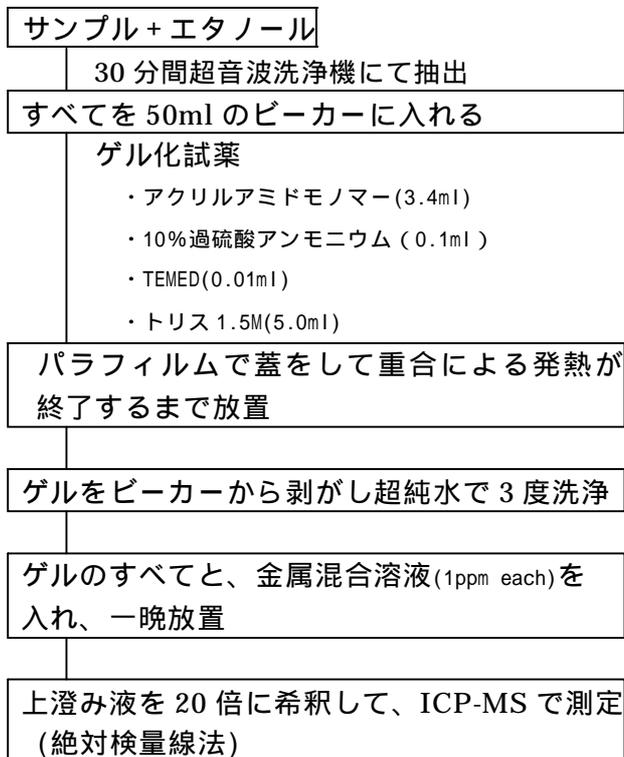


図2 ゲル化と金属吸着実験のフロー

カーに入れ、空気との接触を避けるためパラフィルムで蓋をすることにより重合を進行させた。重合反応による発熱が終わったことを確認した後、ゲル化物をビーカーから剥がし、未反応物等を洗い流した。最後に得られたゲルを40℃で一晩乾燥し、金属吸着試験用ゲル化物を得た。

このゲル化物を利用して、金属吸着試験を行った。金属吸着試験は、50mlの三角フラスコに対し、11元素(As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, La, Mn, Ni, Pb, V)の各1ppm混合溶液25mlと上記ゲル化反応で得られたゲルまたは粉末状のサンプル(リグノピロガロールまたはミモザワットルタンニン)0.1gを入れ、1晩放置した後、この上澄み液を20倍に希釈して、ICP-MS装置で濃度を測定することにより吸着量を求めた。

3. 結果と考察

3.1 ゲル化物

リグノピロガロールを用いゲル化したサンプルの写真を図3に示す。この乾燥物は、固体状で表面は光沢があり、太陽光を当てると透過した。また、リグノピロガロール及びワットルタンニンをを用いない場合には、ゲル化が進行しなかったこと

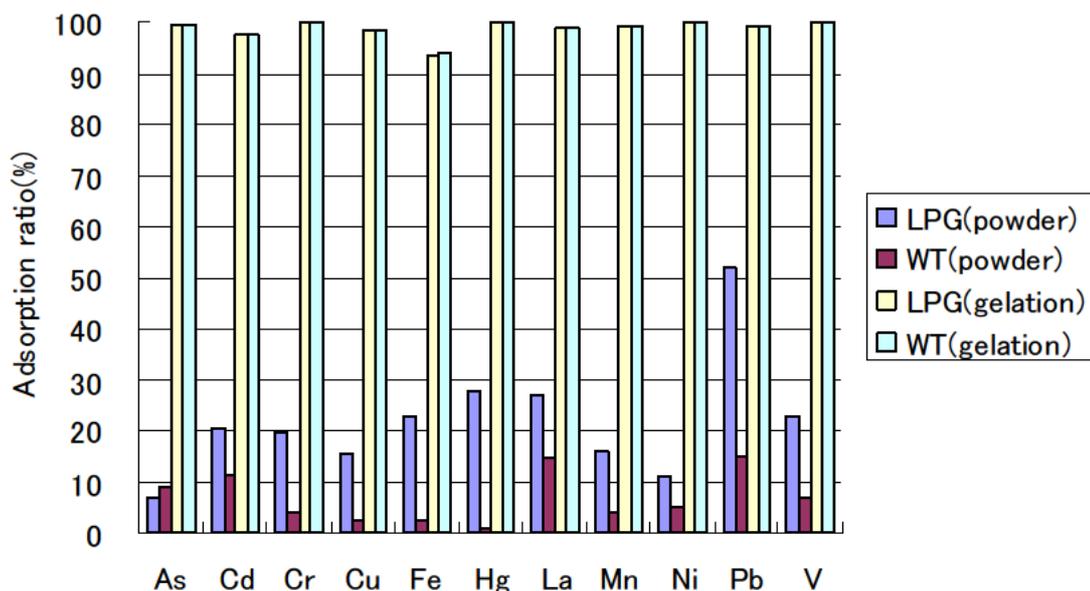


図4 リグノピロガロール、ワットルタンニンの粉末、およびゲル化物の金属イオン吸着結果

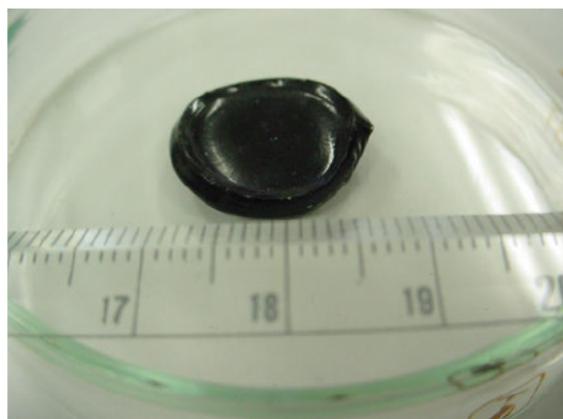


図3 リグノピロガロールのゲル化物

から、リグノピロガロール、ミモザワットルタンニンとも均質にゲル中に導入されていることが示唆された。

3. 2 金属イオン吸着測定

図4にリグノピロガロールおよびワットルタンニンの粉末と、それらのゲル化物の金属イオン吸着結果を示す。すべての元素において、ゲル化物の吸着率が、粉末のみの結果を上回った。これは、ゲル化によりリグノピロガロールの分子鎖がほぐれたため、金属イオンとの接触頻度が増したことが主因と考えられる。また、粉末のリグノピロガロールとワットルタンニンを比較すると、Asを除くすべての元素で、リグノピロガロールの吸着能

力が、ワットルタンニンを上回った。ただしこの結果については、今回のゲル化条件ではアクリルアミド単独ではゲル化しなかったものの、実際にはゲル化したアクリルアミド成分も吸着に関与している可能性があるため、今後詳細な検討を行う必要があると考えられる。

4. まとめ

リグノピロガロールの金属イオン吸着性能の向上と固液分離の簡素化を目指し、アクリルアミドモノマーの3次元架橋反応時への、リグノピロガロールの導入を検討したところ、以下のことが明らかとなった。

- 1)ゲル化物は、光を透過し濁りが見られなかったことから、リグノピロガロールは三次元架橋構造を持つアクリルアミドポリマーに均質に取り込まれたことが示唆された。これは、リグノピロガロールを除いた条件で、ゲル化反応が完結されなかった結果からも裏付けられると考えられた。
- 2)ゲル化とゲル化を行う前の粉末の状態での金属イオン吸着力について検討を行った結果、ゲル化により大きな吸着力が発現されることが示唆された。また、粉末のリグノピロガロールとワットルタンニンを比較すると、Asを除くすべての元素で、リグノピロガロールの吸着能力が、ワットルタンニンを上回った。

参考文献

- 1) Funaoka, M. et al. "Conversion of Native Lignin to a Highly Phenolic Functional Polymers and Its Separation From Lignocellulosics." *Biotech. Bioeng.* 46, p545-552 (1995)
- 2) Funaoka, M. et al. "Characteristics of Lignin Structural Conversion in a Phase-Separative Reaction System Composed of Cresol and Sulfuric Acid." *Holtzforschung.* 50, p245-252 (1996)
- 3) Funaoka, M. "Application of Nucleus Exchange Technique to Lignin Structural Analysis." *三重大学生物資源学部紀要.* 5, p45-67 (1991)
- 4) Funaoka, M. et al. "Rapid separation of wood into carbohydrate and lignin with concentrated acid-phenol system." *Tappi Journal,* 72, p145-149 (1989)
- 5) 船岡正光ほか: "フェノール系高分子リグニン素材の誘導と側鎖フェノール核の隣接基効果を応用するその精密構造制御". *ネットワークポリマー,* 17, p121-129 (1996)
- 6) 米本孝子: "リグノフェノール誘導体の構造と金属吸着性能". *三重大学生物資源学部森林資源学コース平成 13 年度卒業論文要旨集,* p128-129 (2002)
- 7) 藤田修三ほか: "リグノフェノール誘導体の金属吸着性について" *CREST 植物系分子素材の高度循環活用システム第 4 回研究報告会,* p37-40 (2002)
- 8) J. Werner. et al.: "Intrinsic Metal Binding capacity of Kraft Lignins". *J. Wood Chem. Tech,* 20, p133-145 (2000)
- 9) 増山和晃ほか: "リグノフェノール誘導体の製造方法" *特願 2002 - 073144 (特許査定済)* (2002)
- 10) 増山和晃ほか: "リグノフェノール誘導体およびリグニン由来陽イオン交換剤" *特願 2003-016662 (特許査定済)* (2003)
- 11) 増山和晃ほか: "リグノクレゾールの重金属吸着特性" *三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告,* 27, p88-92 (2003)
- 12) 中野義夫ほか: "不溶性タンニンの製造方法及びこのタンニンをういた六価クロムの吸着方法" *特願 H11 - 252549* (1999)
- 13) 関範雄ほか: "植物系天然素材による環境配慮型生活材料の開発 (第 6 報) リグノフェノール系架橋体とその吸水特性" *岐阜県生活技術研究所研究報告,* 6, p36-43 (2004)