

リグノクレゾールの重金属吸着特性

増山和晃*, 松井未来生*, 船岡正光**

Heavy Metal Adsorption Characterization of Lignocresol

by Kazuaki MASUYAMA, Mikio MATSUI and Masamitsu FUNAOKA

Separation of lignin derivatives in lignocellulosics was carried out in a phase-separative reaction system composed of p-cresol and sulfuric acid at room temperature. Through the process, lignin was modified selectively at C α -positions of propane chains, the most reactive sites, to give highly phenolic, light-colored which still retained original interunit linkages different from kraft lignin.

In this study, we applied this highly phenolic lignin derivatives to metal adsorption. The ability of lignin derivatives was compared with Na-type Amberlite which is famous for cation exchange resin. The cation exchange capacity (CEC) was less than Amberlite, but vanadium and mercury ions were more adsorbed.

Key word: Lignin Derivatives, Metal Adsorption, Phase-separative Reaction System, Wood Refining

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(アリアル)プロパン型高分子への変換を行うことができる^{1)~5)}。この様にして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を特徴としている。

また、リグノクレゾールは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、高温条件でアルカリ

と反応させて分子量を下げ、金属吸着能を向上させているが、より簡便な手法で作ることが望まれている。また、この手法で得られた陽イオン交換体は水溶性であり、水系の金属イオン吸着への応用は困難である。一方、Werner 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力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⁾。また、我々の研究グループが得た結果によると図 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は、従来の精製手法によって得られたリグノクレゾールよりも金属吸着性能に優れているとともに水溶性ではなくなり扱いやすくなる結果を見いだしている^{9)~10)}。そこで、この精製方法のさらなる検討と反応機構および吸着性能について検討を行ったので報告する。

リグニン誘導体を利用した環境調和型材料の開発”に関する第 3 報

* リグニン研究グループ

** 三重大学生物資源学部

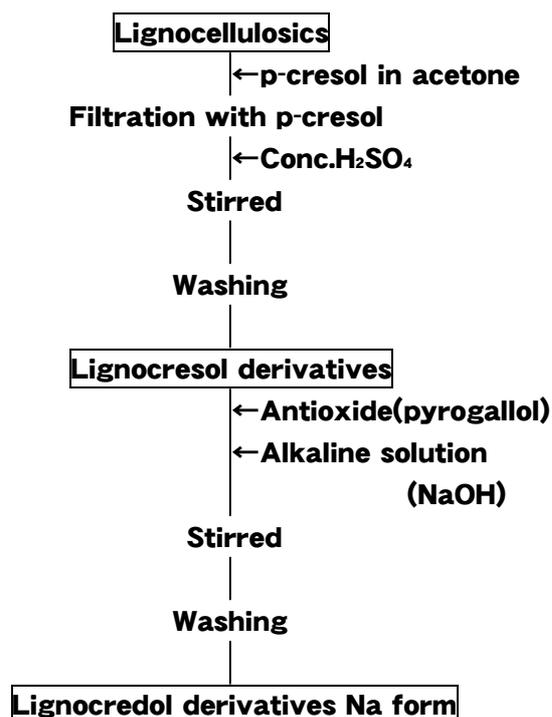


図1 リグノクレゾールの製造方法

2. 実験方法

2.1 リグノクレゾールの製造

リグノクレゾールの製造は、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p-クレゾールのアセトン溶液に入れ1日間静置した。固液分離によって過剰なアセトンとp-クレゾールを取り除き、アセトンが無くなるまで乾燥した(p-クレゾール収着工程)。p-クレゾール収着木粉を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、リグニンはクレゾール層の中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クレゾールを得た。

一般に、陽イオン交換樹脂は、イオン化傾向とイオン交換時におけるpH低下による能力の減少を避けるためにNa型の形式が用いられる。そこでわれわれは、金属吸着能力の向上を目的としリグノクレゾールをNa型に変換することを試みた。今回は、酸化防止剤を入れてからNaOHを反応させる方法によりNa型リグノクレゾールを得た。

2.2 構造評価

得られたサンプルの構造評価はFT-IR測定により行った。また、Naの導入量は蛍光X線分析装置を用いて測定した。

2.3 吸着測定

金属溶液中にリグノクレゾールを入れ、吸着試験を行った。金属溶液は、原子吸光用標準試薬を用い、種類と濃度は試験内容に合わせその都度変えて行った。試験は各サンプルと共に100mlの三角フラスコに入れ1時間攪拌し、孔径0.45μmのPTFE親水性メンブランフィルターでろ別した。得られたろ液を適宜希釈し、0.1Nの硝酸によってpHを調整し、ICP-MSで残存金属量を測定した。

2.4 陽イオン交換容量測定

陽イオン交換容量(CEC)測定は、以下の手順で行なった¹¹⁾。サンプルを1g取り、1Nの塩酸50mlと共に100mlの三角フラスコに入れ攪拌した。その後ろ過し、ろ液のpHが中性になるまでの物を蒸留水で洗浄し、40℃で送風乾燥した。次に、乾燥物を0.5g取り、約1NのNaCl液20mlを加えた後のろ液に対し、メチルオレンジ1~2滴を加え、NaOHで滴定し算出した。

3. 結果と考察

3.1 構造評価

図2に酸化防止剤とアルカリを用いたNa型リグノクレゾールと、市販の変性リグニンであるアルカリリグニンのFT-IR結果を示す。アルカリリグニンは、パルプ製造過程で得られる副産物であるが、アルカリ蒸解中に縮合等の高度な構造変性を受けるため、波形がブロードになっている。それに対し、リグノクレゾールでは、最も反応性に富むα位の炭素がp-クレゾールの導入によって守られているため、リグニンの基本骨格構造を保持した形に変換されており、ピークがシャープになっている。したがって、構造変性が最も小さいとされる摩砕リグニン(MWL)に近い構造を維持していることが分かった。

3.2 Na型リグノクレゾールの反応性について

酸化防止剤とアルカリを用いたNa型リグノクレゾールの製造におけるピロガロールと水酸化ナトリウムの最適な反応濃度を調べるため、濃度を変えてNa含有率を測定した。結果を図3に示す。

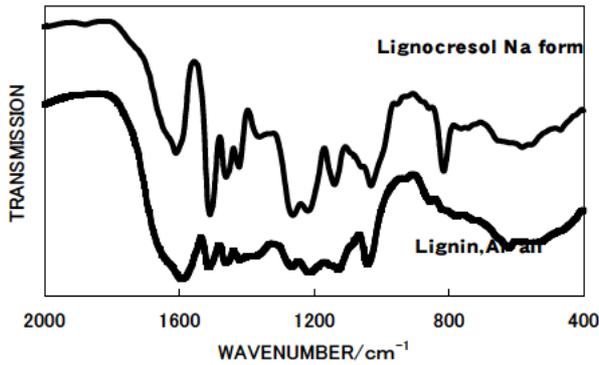


図2 リグニンのFT-IRスペクトル

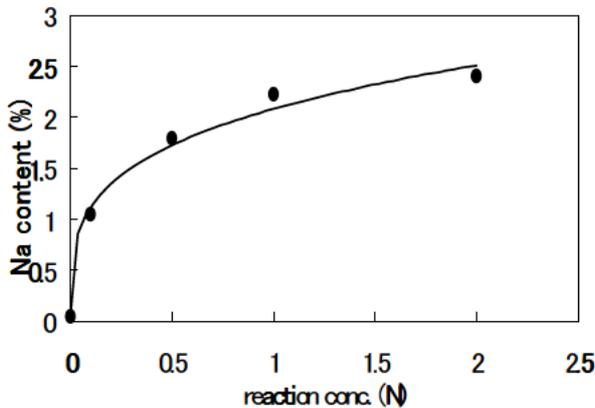


図3 リグノクレゾールのNa含有率

リグノクレゾールではNaを含まないが、反応濃度が大きくなるのに伴いNaの含有率も上昇した。しかし、1Nを越えたあたりで頭打ちになったので最適反応濃度を1Nと設定した。

3.3 吸着実験

金属による交換性能の違いを見るために混合溶液に対する金属吸着試験を行った。金属の種類として、環境負荷に影響を与える金属元素の内、遷移金属を中心に9元素(Al, Cd, Fe, La, Mn, Ni, Pb, V, Zn)と有価金属(Ag)と通常の陽イオン交換樹脂では吸着処理しにくい元素(Hg)を選んだ。結果を図4に示す。これら11種類の金属溶液の各2ppmの混合溶液50mlとサンプル1gを1時間攪拌した後の除去率を縦軸に示した。リグノクレゾールよりも、Na型リグノクレゾールの方が吸着性能が高くなった。また、水銀とバナジウムの除去率はいずれのサンプルにおいても

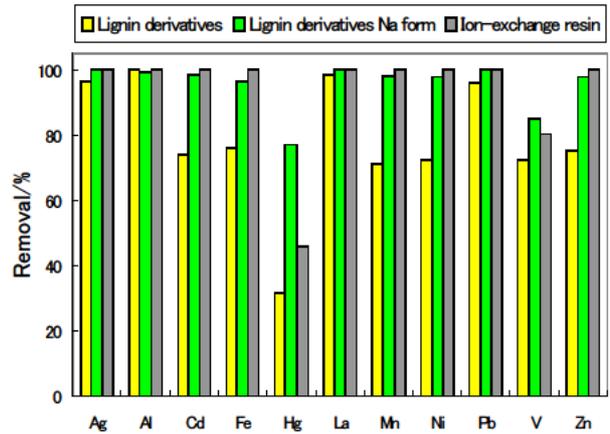


図4 リグノクレゾールの金属吸着特性

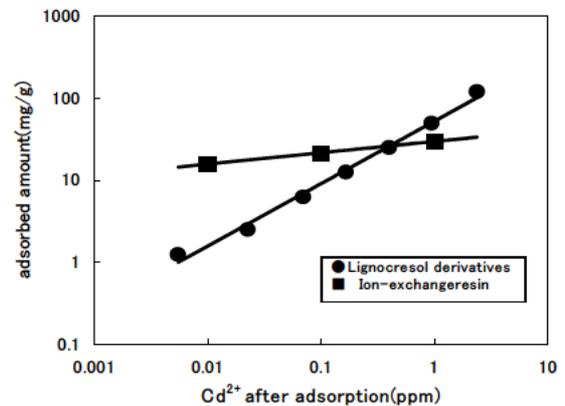


図5 Cd溶液におけるリグノクレゾールの吸着等温線の吸着等温線

低めであったが、Na型において市販の陽イオン交換樹脂を上回る結果が得られた。

図5に、Cd溶液におけるリグノクレゾールと市販イオン交換樹脂の吸着等温線を示す。基本的な能力は、市販のイオン交換樹脂の方が高いが高濃度領域においてはリグノクレゾールの能力が高くなり、使用濃度が高いほど有利であった。

このように、リグノクレゾールのフェノール性水酸基が高い反応性を示す結果が得られたことから、Na型リグノクレゾールの製造方法として酸化防止剤とアルカリによる反応の代わりにより温和な条件としてNaClを用いて、Na型リグノクレゾールが得られるか検討した。結果を表1に示す。Na含有率は、NaClを用いたことによって若干下

がったものの、同様に導入が可能であった。ピロガロールは、NaOHによる加水分解からリグニンを守るために投入したが、NaClを用いたことによってその必要がなくなった。また、右側の数値は、5ppmの濃度のCd液50mlに1gのサンプルを入れたときの平衡濃度であるが、能力は導入方法によらずほぼ同一の性能を示しフェノール性水酸基の活性はNaの導入手法によらないことが明らかとなった。

表1 Na型リグノクレゾールのNa含有率と金属吸着能力

Making of Na form	Na content(%)	Cd conc.(ppb)
Pyrogallol ,NaOH	2.23	7.80
Pyrogallol ,NaCl	2.05	12.12
NaCl	1.86	10.49

表2 リグノクレゾールの陽イオン交換容量

	CEC(meq/g)
Lignocresol derivatives	0.56
Lignocresol der. Na form(pyrogallol,NaOH)	0.47
Lignocresol der. Na form (NaCl)	0.69
Lignocresol der. K form (KNO ₃)	0.66
Lignocresol der. NH ₄ form (NH ₄ Cl)	0.65

3. 4 陽イオン交換容量測定

リグノクレゾールの客観的なイオン交換能力を調べるために陽イオン交換容量を測定した。結果を表2示す。H型のリグニン誘導体は、0.56でピロガロールとアルカリで反応したNa型は、0.47と低下した。一方、NaClのみの条件で反応させたNa型は0.69とCECの値は大きくなった。これは温和な条件のためフェノール性水酸基の活性が落ちなかったためと思われる。また、Na以外にもKとアンモニウムイオンも同様に導入でき、これらの塩の違いによるCECの値に変化は見られなかった。

3. 5 陽イオン交換機構

最大吸着量と吸着機構について調べるために高濃度の銀溶液に入れて吸着試験を行った。硝酸銀2gを水に溶かし1Lにメスアップした溶液とNa型リグノクレゾール30gを2Lの三角フラスコに入れ攪拌・ろ過した。ろ液の銀とナトリウム濃度を適宜希釈してICP-MSを用いて測定した。表3に結果を示す。この結果より、吸着されたAgは9.92mmol, 溶出したNaは9.25mmolとなり、

AgとNaはほぼ1:1で交換されていることが分かった。

表3 濃い銀溶液を用いた陽イオン交換定量試験結果

Ag conc. after adsorped	199ppm
Na conc. eluted	213ppm
Ag conc. before test	$2000 \times 108 / 170 = 1271 \text{ppm}$
Ag Adsorped	$\square 1271 - 199 = 1072 \text{mg}$
Ag content	$\square 1.072 / 30 \times 100 = 3.57\%$
Ag adsorped	$\square 1.072 / 108 = 9.92 \text{mmol}$
Na eluted	$\square 0.2127 / 23 = 9.25 \text{mmol}$
<u>Na and Ag were exchanged almost equally.</u>	

3. 6 リグノクレゾール誘導体中のフェノール性水酸基物の反応について

以上の結果から、リグノクレゾール中のフェノール性水酸基は、図6のような反応を示すと考えられる。一連の反応において、フェノール性水酸基は、酸化防止剤により加水分解を抑えながら、NaOHと反応させることによってナトリウムフェノキシドの形になり、この水酸基のもつ高い反応活性により、金属溶液を作用させたとき、Naとの高いイオン交換反応を発現することを見出した。また、リグノクレゾールのフェノール性水酸基をナトリウムフェノキシドの形にする他の方法としてNaClのみを用いた系について検討したところ、酸化防止剤と水酸化ナトリウムで反応させたときと同様に十分に反応が進みNaを導入することができた。この新規な手法は、従来法と比較したとき、試薬コストが大幅に下がると同時に酸による中和を必要としないため、より短時間で処理することができる利点を有している。また、この反応は可逆であり、酸を反応させればH型に、酸化防止剤とアルカリを反応させることにより再びNa型に変換することができるので、繰り返し使用が可能であることが明らかになった。

4. まとめ

(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

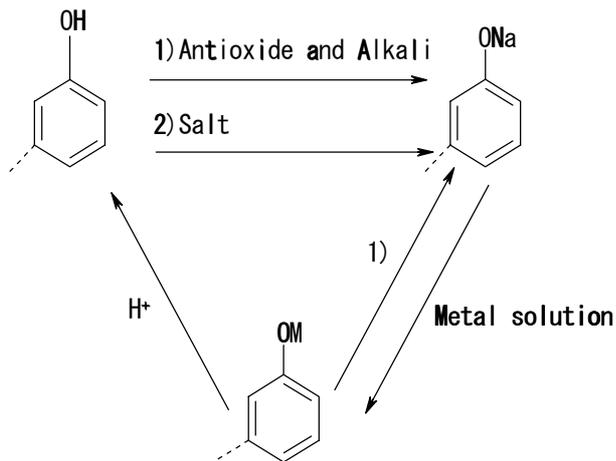


図6 リグノクレゾールのフェノール性水酸基における反応性について

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。

このリグニンを材料として開発した重金属除去剤は，従来の陽イオン交換樹脂では交換しにくい水銀やバナジウムをより多く吸着する点や，天然物を主成分にしていることによる生分解性が期待できる点で従来のイオン交換樹脂に対して利点を有している。今後は，陽イオン交換容量をさらに高めることによる能力向上と，粒状化等によるハンドリング性向上，また，陰イオン交換樹脂への展開についても検討を加え，①飲用水の脱塩・軟化処理，②半導体製造用超純水等高純度の製造，③重金属捕集・鍍金浴処理等の廃水処理や金などの有価金属回収処理④アミノ酸・核酸分離等の食品処理，⑤果糖精製などの糖液処理，⑥電着塗料や鍍金浴の精製等の薬液処理への応用研究を進めていくと同時に，技術移転への準備も行っていく。

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. And Bioeng.*46, p545-552 (1995)
- 2) Funaoka, M. et al.:“ Characteristics of Lignin Structural Conversion in a Phase-Separative Reaction Sysyem 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. and 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
- 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
- 11) Y. Yoshino: “Ion exchange resin. In *Jikkenn kagaku kouza hensyuu iinkai, Jikken Kagaku Kouza 2 (In Japanese)*,Maruzen,Tokyo,p171-172 (1956).