

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K21333

研究課題名（和文）水中リグニンのフロー分離、生化学変換系の探求

研究課題名（英文）The exploratory study of flow separation and biochemical conversion system of lignin in the water phase

研究代表者

西村 裕志（Nishimura, Hiroshi）

京都大学・生存圏研究所・特定准教授

研究者番号：50553989

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：森林を中心とした植物バイオマスを基幹とした循環型化学産業の実現は、脱炭素化、カーボンニュートラルに不可欠である。本研究で、研究代表者は新プロセスによって良質のリグニンを取得し、このリグニンを水中で微粒子分散体として展開できることを見出した。リグニン微粒子の分析と評価解析を実施した。微粒子サイズに基づいて、マイクロ流体デバイスを用いたフロー分離法によるサイズ分離が可能であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能なエネルギーと有機資源の循環利用社会の実現には、森林を基盤とした植物バイオマスによる循環型化学産業が不可欠である。植物細胞壁の主要成分であるリグニンは、地球上でセルロースに次ぐ豊富な有機資源だが、その分離と利用には技術的な障壁が高い。本研究では、温和な条件で低変性のリグニンを抽出し、リグニンの自己組織化を利用した微粒子形成と新規分離法により、高性能素材原料として再生する革新技術を提案する。

研究成果の概要（英文）：Achieving a circular chemical industry based on forest-derived plant biomass is essential for decarbonization and carbon neutrality. In this study, the principal investigator developed a new process to obtain high-quality lignin and discovered that this lignin can be dispersed as fine particles in water. The lignin particles were analyzed and evaluated, demonstrating that size separation is feasible using a microfluidic device for flow separation based on particle size.

研究分野：木質化学

キーワード：リグニン リグノセルロース 微粒子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

持続可能なエネルギー・有機資源の循環利用社会を実現するために、森林を中心とした植物バイオマスを基幹とした循環型化学産業の実現は、脱炭素化、カーボンニュートラルに不可欠である。植物の細胞壁は芳香族高分子であるリグニンと、多糖であるセルロース、ヘミセルロースが共存し複合体を形成していて、総じてリグノセルロースと呼ぶ。セルロースは、繊維やセルロースナノファイバーとしてのマテリアル利用から糖化・発酵によるバイオ燃料や化成品生産研究が盛んに行われている。

リグニンは植物細胞壁を構成する主要成分で、地球上でセルロースに次いで豊富に存在する有機資源であり、最も多い芳香族高分子である。リグニンは細胞壁の二次壁内部および細胞間層に多く存在しており、多糖成分と密に相互作用している。このため、天然状態のまま取り出すことは困難であり、単離過程で多少のダメージは避けられない。しかしながら、高温高压条件下でのアルカリ蒸解や強酸を用いた分解はリグニンの過度な分解、修飾、再結合などの変性が大きい。特に β -O-4'型エーテル構造は脱リグニン反応で比較的容易に分解する。パルプ化に用いられるクラフト法や亜硫酸法によって得られるリグニンは、エーテル結合の開裂と低分子化、縮合反応を伴う。このため、マテリアルとしての高度利用の技術的障壁は高い。天然型リグニン、プロトリグニンに近いと考えられるリグニンとして磨砕リグニン Milled Wood Lignin (MWL)が挙げられるが、取得工程にかかる時間が長く、収率は高くないという課題がある。

リグニンは疎水性芳香族高分子であり、3次元網目構造で水不溶性の不定形ポリマーであると考えられてきた。植物バイオマスから抽出したリグニンは、ジオキサン、DMSO/ピリジン、DMF、Nメチルイミダゾールなどの有機溶媒に溶解するが、水や親水性のアルコールにはほとんど溶解しない。

本研究では研究代表者が開発する有機酸とマイクロ波処理による、環境負荷の小さい短時間プロセスによって良質のリグニンを取得し、このリグニンを水中で分散体として展開できることを見出したことから、この分析、分離、応用に挑戦する。

2. 研究の目的

本研究では、植物細胞壁から温和な条件で低変性の天然型高分子リグノセルロースを分離・抽出し、天然分子の特性を活かして、リグノセルロース分子自身の「自己組織化」を利用した微粒子形成および新規分離法により、素材原料への「標準化」を設計する。以上により、これまで低質で素材原料として実用化が難しかった高分子リグニンを高性能・高機能素材原料として再生する革新技術を実現する。

3. 研究の方法

温和な条件での APA リグニンの取得、微粒子形成と分析、評価

環境負荷の小さいリグニン取得法の検討として、天然型リグニン同様にエーテル結合を高い割合で保持していること、環境負荷の小さい溶媒、試薬、触媒の選択、低エネルギーインプット、短時間プロセスを目標に検討を行った。その結果、試料を微粉碎後、過酢酸を含む酢酸で膨潤し、短時間のマイクロ波処理を行う酢酸・過酢酸を用いたリグニン抽出法 (APA 法) を開発した。得られたリグニンを APA リグニンとし、2次元 NMR (^1H - ^{13}C HSQC) 法による構造解析、GPC 分析を行った。また APA 法によって、木材中から抽出されるリグニン構造について質量分析法によって評価し、イメージング解析を実施した。APA リグニンを貧溶媒である水と混合することで微粒子が形成されることを顕微鏡観察し、この分離法の検討を行った。光学顕微鏡、蛍光顕微鏡、電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、FT-IR、蛍光分析による評価を行った。また動的光散乱法 (DLS)、電気抵抗ナノパルス法などにより、微粒子の分散性評価を行った。

マイクロ流体デバイスを用いたリグノセルロース微粒子の革新的高効率分離技術の開発

クロマトグラフィーによる分離は理論上、精密分離が可能であるが、バイオマス由来の、分子サイズ、分子構造が多様な試料では、吸着ロス、ブロードニング、低収率などの問題がある。本研究では独自にマイクロ流体デバイスを作製し、DLD 法に基づくフロー分離デバイスを開発する。これを用いて、リグニン分子自身の「自己組織化」を利用し、形成された微粒子をフローのみで分離する手法を考案し、リグニン微粒子による実証試験を実施した。

3. 研究成果

APA 法で得られたユーカリに由来するリグニン画分を 2 次元 NMR (^1H - ^{13}C HSQC) 解析した。リグニン内主要結合である β -O-4 型エーテル構造を高率で保持しており、天然型に近い低変性リグニンであることが分かった。

代表者らは、リグニンが水に溶ける条件を見出した。リグニンスルホン酸や PEG 誘導体リグニンのように化学修飾を受けるわけではなく、天然型構造(高分子ポリマーとしての構造)を保った状態である。この不思議な現象を詳細に解析したところ、マイクロ~サブミクロンオーダーの微粒子が均一分散していることを見出した。光学顕微鏡写真の一例を図に示す。

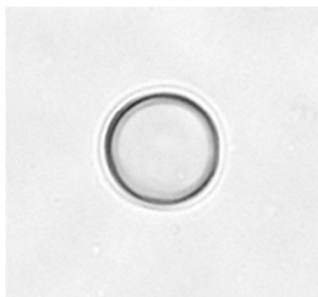


図. APA リグニンが水中で自己組織化によって形成した微粒子の光学顕微鏡写真

本研究では、リグニンの水中分散条件の最適化、分子構造解析、微粒子分析を実施した。分散条件として、リグニンの濃度と溶液環境を検討した。分散体は光学顕微鏡(明視野、位相差)、および蛍光顕微鏡による形態観察を行った。また取得した分散体の粒径分布測定を行った。さらに電子顕微鏡においても観察することに成功した。光学顕微鏡観察は溶液での分散体であるが、電子顕微鏡観察は乾燥体であるため、当初想定していなかったが高分解能に観察することができた。リグニン分散体の微粒子サイズに基づくフロー分離法についても検討を実施し、マイクロ流体デバイスを用いたサイズ分離が可能であることを実証した。

APA リグニンを用いて水系で均一分散粒子リグニンの取得に成功した。バイオプロセスとの親和性が高く、水中グリーンケミストリーとして高付加価値分子創出へ展開が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishimura Hiroshi, Watanabe Takashi	4. 巻 38
2. 論文標題 Matrix free laser desorption/ionization mass spectrometry imaging for rapid evaluation of wood biomass conversion	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Rapid Communications in Mass Spectrometry	6. 最初と最後の頁 e9716
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/rcm.9716	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 5件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 小池莉穂、西村裕志、伊藤慎二、今井友也、渡邊隆司
2. 発表標題 白色腐朽菌が分泌する細胞外小胞の単離と構造・特性評価
3. 学会等名 第73回日本木材学会大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小池莉穂、西村裕志、伊藤慎二、今井友也、渡邊隆司
2. 発表標題 Isolation and characterization of extracellular vesicles from white rot fungi
3. 学会等名 6th Kyoto Biomolecular Mass Spectrometry Society (KBMSS) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西村裕志、大田ゆかり、高田耕児、山田美紗登、的場貴大、佐野芽生、水越克彰、渡邊隆司
2. 発表標題 低変性APAリグニンの分離分析と微粒子化
3. 学会等名 第67回リグニン討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroshi Nishimura
2. 発表標題 Fourier transform MS and NMR analyses of lignocellulose from forest trees
3. 学会等名 Finland-Japan Joint Seminar-Sustainable Water Management in Forested Catchment (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村裕志
2. 発表標題 木質バイオマスの分子構造にみる循環型社会へのアプローチ, 京都大学生存圏研究所 オープンセミナー
3. 学会等名 京都大学生存圏研究所 オープンセミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村裕志
2. 発表標題 リグニンの分離、構造解析とリグノセルロース高分子の創製
3. 学会等名 技術情報協会 技術セミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村裕志
2. 発表標題 多糖とリグニンをつなぐ結び目構造の解析と利活用展開
3. 学会等名 第15回 多糖の未来フォーラム 要旨集p12-p20, 2021.11.12 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西村裕志
2. 発表標題 木質バイオマスの分子構造に学び活かす循環型未来社会
3. 学会等名 京大テックフォーラム2022.3.22 (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 西村裕志(3章5節担当)ほか執筆者73名	4. 発行年 2022年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 553
3. 書名 バイオプロセスを用いた有用性物質生産技術	

1. 著者名 執筆者:59名、技術情報協会	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 676
3. 書名 NMRによる有機材料分析とその試料前処理、データ解釈(分担、範囲:第3章9節 リグノセルロース高分子のNMR法による構造解析)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	高田 耕児 (Takata Kouji) (40530621)	富山県産業技術研究開発センター・その他部局等・主任研究員 (83205)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------