

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：82105

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26450242

研究課題名(和文) スギ材の乾燥廃液を利用した二酸化窒素除去剤の開発

研究課題名(英文) Development of nitrogen dioxide purification with byproducts discharged during sugi-wood drying process

研究代表者

大平 辰朗 (OHIRA, Tatsuro)

国立研究開発法人森林総合研究所・森林資源化学研究領域・室長

研究者番号：40353619

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：スギ材を用いた合板の製造工程では乾燥廃液が大量に排出するが、効果的な利用法がない。含有成分を調べると、木材由来の有用成分であるテルペノイドが多く含まれ、中でも抗酸化性や抗菌性が高いフェルギーノールが全体の約3割を占めていた。さらに悪臭・有害物質の除去能を調べたところ、市販の浄化剤よりも二酸化窒素の除去活性が高いことが判明した。次いで除去活性に関わる物質を検索したところ、アビエタジエン、アビエタトリエン等が見出された。そこで乾燥廃液の用途を開発するために、活性物質の濃縮法や二酸化窒素除去用塗工剤を開発した。

研究成果の概要(英文)：Dry waste liquid is discharged in large quantities in the plywood manufacturing process from Sugi wood, but there is no effective use method. Examination of the ingredients contained a large amount of terpenoids which are useful ingredients, among which feruginol, which has high antioxidant and antibacterial properties, accounted for about 30% of the total. In addition, the ability to remove malodors and harmful substances was examined, and it was found that the removal activity for nitrogen dioxide was higher than that of commercially available purification agents, and abietadiene and abietatriene have been identified as removal active compounds. Furthermore, in order to develop the application of dry waste liquid, we developed a method for concentrating the active substance, and the coating agent for removing nitrogen dioxide.

研究分野：天然物化学

キーワード：乾燥廃液 スギ テルペノイド 二酸化窒素 除去剤

1. 研究開始当初の背景

二酸化窒素(NO_2)は、大気汚染防止法によって規制されている代表的な環境汚染物質である。そのため除去技術の開発が重要であり、多くの方法が考案されているが、それらの技術は除去活性の低さ、加工性、高コスト、使用後の廃棄に問題があり、環境負荷が低くて効果的な代替素材が求められていた。このような背景の中、著者らは植物の抽出成分に注目し、これまでに高い除去活性を有するトドマツ葉の香り物質を見出し、それらの物質の特徴（分子内に複数二重結合を有すること）を明らかにしてきた。またスギ材そのものが有する二酸化窒素除去活性に関する研究の中で、アセトン抽出物の除去活性への関与を示唆する結果が報告されており、スギ材の抽出成分の利用の可能性が考えられた。

一方で、最近の合板用単板の原木は、スギなどの針葉樹が主流になっている。単板は 180°C 前後で乾燥処理され、加工される。そのため、乾燥排煙中には、木材の樹脂成分（テルペン類）が多量に含まれることになり、不十分な冷却の場合には木材臭のする悪臭源になるので排煙対策が極めて重要な課題となっている。現状の対策では排煙は水洗や冷却処理されており、その結果、凝縮液として回収されている。凝縮液は静置すると2層に分かれ、その大半を占める下層部は黒褐色を呈する粘着性のタール様の物質である。このタール様物質は大量に排出されており（スギ主体の合板工場で年間約50トン）、燃焼廃棄処理以外には用途がなく、効果的な利用策の開発が急務となっている。申請者らは、このタール様物質の化学的な特性を調べたところ、80%以上がジテルペン類で占められていることを見出した。そこで、タール様物質の二酸化窒素除去活性を調べたところ、極めて高い除去活性が認められた。

以上の成果はスギ乾燥副産物であるタール様物質が新規な二酸化窒素除去剤として十分活用可能であることを意味していた。しかしながら、除去活性に関与する物質の特定やそれらを含む成分の選択的な抽出・分離法など除去剤を開発する上で重要な課題は未解明のままであった。

2. 研究の目的

スギ材乾燥廃液から新規な二酸化窒素除去剤を開発するために、これまで未解明であった除去活性物質の特定や選択的な抽出・分離法、用途の開発に関する以下の研究を行う。

(1) 乾燥廃液の二酸化窒素除去特性と除去活

性に関与する物質を解明する。

(2) 二酸化窒素除去活性成分の選択的な抽出・分離法を開発する。

3. 研究の方法

(1) スギ材乾燥廃液の二酸化窒素除去特性の解明

製造時期や保存期間の異なる乾燥廃液を回収し、それらの二酸化窒素除去活性を解明するとともに、GC/MS等の機器分析により含有成分の組成を明らかにする。二酸化窒素の測定には窒素酸化物測定装置(HORIBA製)を用い、濃度が高い場合は、補足的に検知管(ガステック製)も併用する。

(2) スギ材乾燥廃液の二酸化窒素除去活性物質の解明

スギ生材から得られる溶媒抽出物のジテルペン類と乾燥廃液の二酸化窒素除去活性や含有物質の違いをヒントに乾燥廃液の二酸化窒素除去活性に関与する物質を特定する。

分離・精製された物質は機器分析(NMR, 高分解能質量分析、IRなど)に供し、化学構造に関する知見を得る。

(3) 二酸化窒素除去活性物質を高い割合で含む成分の効率的な抽出・分離法の開発

乾燥廃液中から見出された二酸化窒素除去活性物質の活性を高めるために、それらをさらに濃縮する必要がある。具体的には、除去活性物質を高い割合で含む成分の製造法を開発する。ここでは減圧蒸留法及びカラム分離法を検討する。

(4) 乾燥廃液を利用した塗工剤を開発する

乾燥廃液の二酸化窒素除去特性及び抗酸化特性を活かし、生活環境中で活用できる塗工剤を開発し、市販品との比較を行う。

4. 研究成果

(1) 二酸化窒素除去率を調べた結果（二酸化窒素濃度:10ppm）を図1に示した。乾燥廃液の浄化能は、スギ材のアルベン抽出物や超臨界二酸化炭素抽出物の活性に比べて、極めて高いことが判明した。その活性は乾燥廃液の製造ロット間で変動は微小であり、いずれも極めて高く、これまでに見出している天然物由来の二酸化窒素浄化剤（トドマツ葉油）の活性よりも単位重量当たりでは4~5倍高かった。また、市販の除去剤である活性炭と比較しても、その除去率は同等以上であることがわかった（図2）。

乾燥廃液、抽出物（アルコール/ベンゼン混合溶媒、超臨界二酸化炭素）のGC/MSによる分析結果を図3に示したが、乾燥廃液は、

ほとんどがジテルペン類であり、中でも ferruginol, sandaracopimarinol の割合が高く、この両者で約 55%であった。そこでこの両者の物質を分離・精製し、二酸化窒素除去率を調べたところ、抽出物と同じ試料量であっても両物質とも浄化能はほとんど示さなかった(図4)。

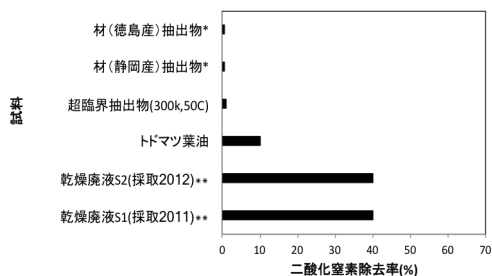


図1 スギ材乾燥廃液、溶媒抽出物等の二酸化窒素除去率
* : EtOH/Bz=1.2混合溶媒による抽出物(アルベン抽出物)
二酸化窒素濃度: 10ppm、試料量0.5mg
除去率(%)=[(ブランク濃度 - 精油成分接触後の濃度) / (ブランク濃度)] × 100

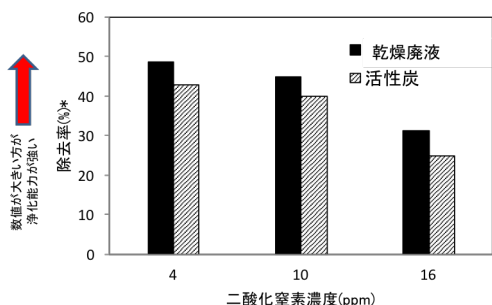


図2. スギ乾燥廃液と活性炭の二酸化窒素浄化能の比較
使用量: 0.5mg

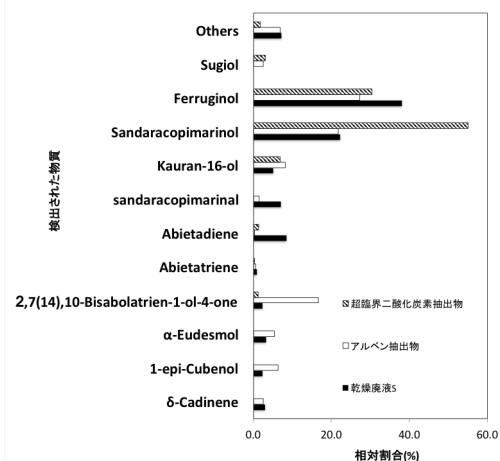


図3 スギ材乾燥廃液、溶媒抽出物等の含有物質の比較

二酸化窒素除去率の高かった乾燥廃液と活性の低かった他の抽出物の組成は類似はしているが、乾燥廃液において特に割合の多い物質としてジテルペン類である

Abietadiene, Abietatriene 等が見出された。これらの物質を含めたジテルペン類単独での除去率を調べたところ、含有割合の多い Ferruginol, Sandaracopimarinol の除去率は低く、樹脂成分特有の Abietadiene, Abietatriene は非常に強い除去率を示した(図4,5)。

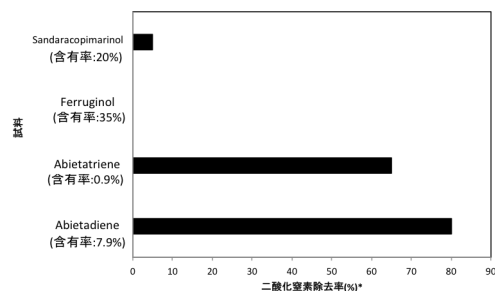


図4 乾燥廃液に含まれるジテルペン類の二酸化窒素除去率
二酸化窒素濃度: 10ppm、試料量0.5mg
除去率(%)=[(ブランク濃度 - 精油成分接触後の濃度) / (ブランク濃度)] × 100

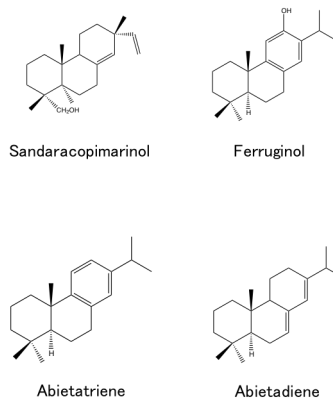


図5 二酸化窒素浄化能を検討したジテルペン類

これら以外にも浄化能の高い物質は、セスキテルペン類では cadinene-1(10),4-diene, α-cubebene, α-amorphene, cis-muurolo-4(15),5-diene 等、ジテルペン類では sclarene, sandaracopimaradiene 等であり、化学的な特徴としてはいずれも分子内に二重結合を2つ以上有することであった。また環境汚染物質により生じる酸化を抑制する効果としてラジカル捕捉能を調べたところ、活性の高い画分はジテルペンアルコール類及びセスキテルペンアルコール類であり、特にジテルペンアルコール類の活性が高かった。廃液全体に占める各アルコール類の割合はセスキテルペン類(10%)、ジテルペン類(55%)であった。ラジカル捕捉活性画分より見出された主要な物質はセスキテルペン類では cubenol, Cryptomerione, gleenol 等、ジテルペン類で

ferruginol 以外に、sandaracopimarinel 等であった。

(2) 二酸化窒素除去活性に優れたスギ材由来の乾燥廃液の有効利用法を開発するために、乾燥廃液中の活性物質の効率的な分離・精製法を検討したところ、減圧蒸留及びカラム分離の手法が適していることがわかった。減圧蒸留の詳細を図6に記した。

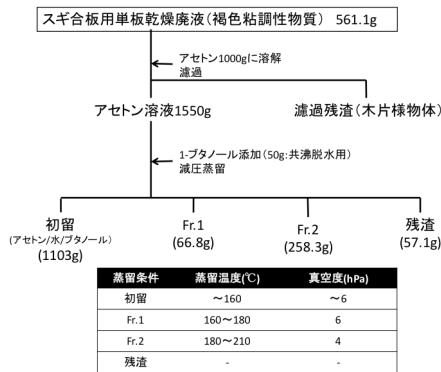


図6 乾燥廃液の減圧蒸留による分画

(3) 乾燥廃液は揮発性は低いため、効力を発揮する方式が待ち受けて浄化する方式(フィルター方式)になる。しかしながら、従来のフィルター方式に用いられる活性炭などは、コストが高いこと、二酸化窒素の除去率は高いが、一酸化窒素を新たに生成するなどの問題点も指摘されている。乾燥廃液で処理すると二酸化窒素は容易に浄化されるが、他の物質を新たに生成しない。また、樹脂成分の組成は、採取時期が異なってもほぼ同じであることから工業原料として適しており、有望な二酸化窒素浄化フィルター添加剤になりうると考えられる。

また、エチルセルロースを基材として乾燥廃液を用いた二酸化窒素除去活性を有する塗工剤を開発した。図7に試作した塗工剤の二酸化窒素浄化能を示したが、活性炭含有の塗工剤と同等であることがわかった。

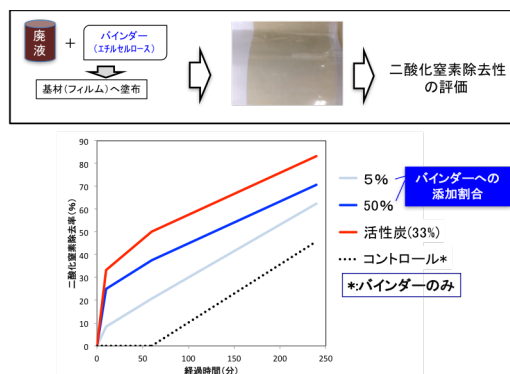


図7 乾燥廃液含有塗工剤による二酸化窒素の浄化能

これらの成果は、未利用バイオマス資源である乾燥廃液を空気浄化資材として利用する上での可能性を高めるものとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

①大平辰朗、未利用林地残材を活用した森林ニュービジネスの可能性、山林、査読無、1509、2015、23-32

②大平辰朗、樹木精油成分による空気質の改善、木材学会誌、査読有、61、2015、226-231

③大平辰朗、トドマツの枝葉を利用した空気浄化剤の開発、生物工学会誌、査読有、93、2015、698-700

④TSUJIMURA Maiko(辻村舞子・岩手大学)、TSUHI Minori(辻みのり・岩手大学)、KOFUJITA Hisayoshi(小藤田久義・岩手大学)、OHIRA Tatsuro(大平辰朗)、New separation method for terpenoids in byproducts discharged during sugi wood-drying process, and purification of ferruginol (スギ乾燥廃液中のテルペノイドの新しい分離法とフェルギノールの単離)、査読有、Journal of Wood Science、61(3)、2015、308-315

⑤大平辰朗、樹木成分による二酸化窒素の浄化、AROMA RESEARCH、査読有、15、2014、162-169

[学会発表] (計4件)

①辻村舞子、大水香澄、小藤田久義、大平辰朗、合板用単板の乾燥工程において回収される副産物の成分組成 -回収工場、保存状態、ロット、樹種の違いが成分組成に与える影響について-、第67回日本木材学会、2017年3月17日、九州大学(福岡県福岡市)

②大平辰朗、松井直之、吉舎史晃、中島一臣、スギ材乾燥廃液を利用した環境浄化剤の開発(2)、第66回日本木材学会、2016年3月27日、名古屋大学(愛知県名古屋市)

③大平辰朗、松井直之、吉舎史晃、中島一臣、スギ材乾燥廃液を利用した環境浄化剤の開発(1)、第65回日本木材学会、2015年3月17日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

④大平辰朗、松井直之、吉舎史晃、中島一臣、

合板工場から排出される廃液を利用した空気
浄化剤の開発 1、第 27 回におい・かおり環境
学会、2014 年 8 月 27 日、文京学院大学（東京
都文京区）

〔図書〕（計 1 件）

① 太平辰朗 他、テルペン利用の最前線、シ
ーエムシー出版、2016、279

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：NOx 除去剤および NOx 除去方法

発明者：太平辰朗、松井直之、吉舎史晃

権利者：同上

種類：特許

番号：特開 2016-138074

出願年月日：2016 年 08 月 04 日

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太平 辰朗 (OHIRA Tatsuro)

国立研究開発法人 森林総合研究所・森林
資源化学研究領域・室長

研究者番号：4 0 3 5 3 6 1 9

(2) 研究分担者

松井 直之 (MATSUI Naoyuki)

国立研究開発法人 森林総合研究所・森林
資源化学研究領域・主任研究員

研究者番号：8 0 3 5 3 8 5 3