

リグニン有効利用に向けた菜種外皮の水熱加水分解による ポリフェノール生成のメカニズム解明

(東北大院環)○(学・技基)我妻正祥
(東北大院工)(正)渡邊賢*・(東北大院環)(正)Richard Lee Smith Jr.

【緒言】 リグノセルロースの全量利用に向け、糖質のみならずリグニンを有効利用するプロセスの開発が志向されている。ここでリグニンは糖質と異なり定義上の分類であり、主としてフェノール骨格からなる複数構成成分の総称である。本研究では、菜種外皮に含まれるリグニンの有効利用に着目し、水熱加水分解によるポリフェノール生産プロセスを検討した。具体的には、まず菜種外皮を120~220 °C で水熱加水分解させポリフェノール回収量、可溶化率、水溶性炭素収率に与える温度、時間の影響を検討した。続いて、各種エーテル化合物の水熱加水分解速度について文献調査を行った。菜種外皮に含まれるリグニンをポリフェノール前駆体として捉え、実験より得られたポリフェノール生成速度と文献値との比較からポリフェノールの存在形態について検討した。

【実験】 菜種外皮 0.1 g および超純水 3.0 g を耐圧ガラス容器に仕込み、マイクロ波加熱装置を用いて所定温度 (120~220 °C) で所定時間 (0.5~3 h) 加熱した。反応後、吸引濾過により残渣と回収液を分離し、回収液中のポリフェノール量および総炭素濃度をそれぞれ Folin-Ciocalteu 法¹ および TOC-V により求めた。また、反応前後の固体重量の変化より可溶化率を算出した。

【結果と考察】 Fig.1 に反応時間 0.5 h における反応温度がポリフェノール収量 (Polyphenol amount)、水溶性炭素収率 (TC yield) および可溶化率 (Dissolution ratio) におよぼす影響を示す。反応温度の増加とともに、いずれの値も増加した。特に 180 °C 以上においてポリフェノール収量が増加した。ここで、220 °C におけるポリフェノール収量は原料中のリグニンの 20 % がポリフェノールとして回収できたことに相当する。ポリフェノール収量と水溶性炭素収率に差が生じているが、これはリグニンの分解によるポリフェノール生産のみならず糖質の加水分解による単糖類や有機酸の生成に起因すると考える²。

ここで天然物中においてリグニンの約 50 % が (I) ヘミセルロースと結合した配糖体構造、(II) 強固なセルロースにより内包もしくは (III) フェノール重合体のいずれかで存在する^{3,4} と考え、ポリフェノール生産は構造 (I)~(III) の加水分解により生じると考える。その可能性を考察すべく、構造 (I)~(III) のモデル化合物の加水分解速度の文献調査を行なった。すなわち、構造 (I) はヘミセルロースのモデルとして Xylan⁵、配糖体として Glycyrrhizic acid⁶ (GA) を、構造 (II) はセルロースのモデルとして Cellobiose⁷ を、構造 (III) は Phenethyl phenyl ether (PPE) および Anisole⁸ を調査した。本研究のポリフェノール生産に関わる速度定数は原料中のリグニン濃度に一次と仮定して算出した。結果を Fig.2 に示す。ポリフェノールが (III) フェノール重合体 から生産されたとすれば、フェニルエーテル類の加水

分解速度と似た挙動を示すはずであるが、実際には Xylan および GA と近かった。これは菜種外皮からのポリフェノールはヘミセルロースのような分解しやすい多糖類もしくは配糖体のエーテル結合が加水分解され生産された可能性が高いことを示唆する。当研究室で得られた樹皮からの水熱リグニン回収においても同様の結果⁹ であることから、この考察は妥当と考える。現在、反応メカニズムについてより詳細に検討するために、調査する文献値を充実させるとともに直線自由エネルギー関係を用いた考察を行なっている。

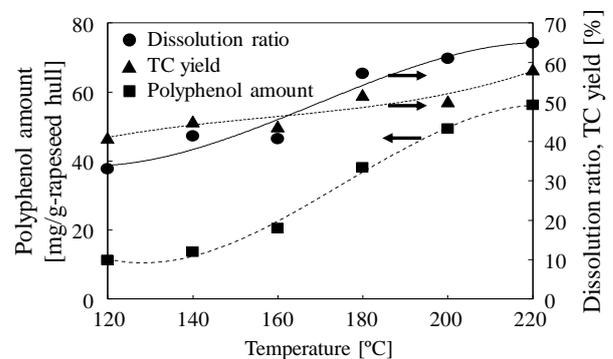


Fig. 1 Effect of temperature on polyphenol amount, TC yield and dissolution ratio (0.5 h, 1.5 MPa)

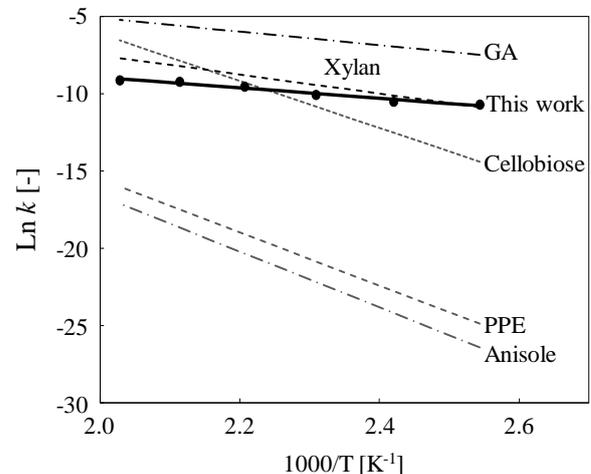


Fig. 2 Arrhenius plot of ether bond-containing compounds hydrolysis

【参考文献】

1. Y. Kawano et al., *Bunsekikagaku*, **65**, 331 (2016)
2. D. Klingler et al., *J. Supercrit. Fluids*, **55**, 259 (2010)
3. R. H. Liu, *J. Cereal Sci.*, **46**, 207 (2007)
4. B. A. Acosta-Estrada et al., *Food Chem.*, **152**, 46 (2014)
5. H. Piñkowska et al., *Biomass Bioenergy*, **35**, 3902 (2011)
6. R. Fan et al., *Food Chem.*, **190**, 912 (2016)
7. Z. M. Shafie et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 14607 (2014)
8. X. Wu et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 5016 (2013)
9. M. Watanabe et al., *J. Supercrit. Fluids*, in press (2017)