



講演概要

「森林～流れとしての視点が導く新しい価値」
樹木は、森林を経由する炭酸ガスと水の流れにおける陸上での一形態であり、いずれは再び微小分子を経て森林から流れ去る。生態系を攪乱しない持続的な社会の構築には、森林資源の流れを分子レベルで材料の流れに、そしてエネルギーの流れに再現するシステムがキーになる。森林系分子の循環設計を解読し、そのエネルギー・循環型材料への持続的な展開について考える。

学歴

1973 三重大学農学部 卒
1975 三重大学大学院農学研究科 修士 修了
学位 1983. 12 農学博士東京大学

職歴

1975. 4 三重大学農学部助手
1985. 11 三重大学農学部助教授
1987. 10 三重大学生物資源学部助教授
1987. 1 ミシガン工科大学客員教授
1990. 8 ニューヨーク州立大学客員教授
1997. 4 三重大学生物資源学部教授

所属学会

高分子学会環境科学会繊維学会日本木材学会セルロース学会 TAPPI

社会活動

日本木材学会中部支部評議員

学術（芸術）賞

1996. 10 IOT 賞合成樹脂工業協会 専門分野 資源環境化学植物素材化学資源化学リグニン変換工学

著書

Methods in Lignin Chemistry Springer Verlag (1992) 木材科学講座：森林資源とその利用海青社 (1998) Progress in Lignocellulosics Characterization TAPPI Press (1999) 夢ある未来の鍵は木-分子レベルのリサイクル-森の風プロジェクト (1999) 森林とリサイクル国土社 (2000) ウッドケミカルの最新技術シーエムシー (2000) [学術論文] Conversion of Native Lignin to a Highly Phenolic Functional Polymer and Its Separation from Lignocellulosics Biotechnology and Bioengineering 46 : 545-552 (1995) Characteristics of Lignin Structural Conversion in a Phase-Separative Reaction System Composed of Cresol and Sulfuric Acid Holzforschung 50 : 245-252 (1996) Manufacture of Recyclable Composites from Lignocresol and Cellulosic Fibers Transactions of the Material Research Society of Japan 20 : 167-170 (1996) Synthesis of Phenolic Lignin Derivatives by Phase-Separation Process and Their Functions for Protein Immobilization Transactions of the Material Research Society of Japan 20 : 163-166 (1996) Attempts to Understand the Nature of Phenolic and Etherified Components of Wood Lignin Wood Science and Technology 31 : 433-440 (1997) A New Type of Phenolic Lignin-Based Network Polymer with the Structure-Variable Function Composed of 1,1-Diarylpropane Units Polymer International 47 : 277-290 (1998) Characteristics of Bagasse Lignin in Situ and in Alkaline Delignification Holzforschung 52 : 635-639 (1998) 機能可変型リグニン系ポリマー-高分子加工 48 : 66-73 (1999) 天然リグニンから誘導される機能性複合素材コンバーテック 4 : 2-6 (2000)

Lignocellulose ~その新しい活用指針~

Lignocellulose - Advanced Utilization System -

船岡正光

はじめに

【21世紀はバイオの時代】といわれている。深刻な環境攪乱を引き起こした化石資源を中心とする20世紀型活動への反省から、バイオマスを基盤原料とするエネルギー、物資の持続的獲得技術が注目され、大規模な取り組みが起ころつつある。しかし、バイオマスは化石資源のルーツであり、生態系を構成する最重要複合系(複合系)基盤ユニットである。生物複合系から部分的に抜き出した単純素材を対象とした20世紀型技術が通用するわけではなく、それを無理矢理適用しようとする現在のバイオマス利用活動は、生物素材の複合機能を切り落とし、生態系を攪乱する活動に他ならない。

我々は今、人間活動は地球生態系の従属ユニットとしての活動であることを再度深く認識すると共に、真摯に生態系のシステムを深く見直し、それを規範とする新しい社会システムを構築しなければならない。

本稿では、地球上に普遍的に存在するリグノセルロース資源を“Time”、“Energy”、“Function”の因子で再度見直し、その新しい活用、新しい工業システム、そして21世紀に求められる真の持続的社会的あり方について考えてみたい。

バイオマス基盤社会形成のキー

人間社会は地球生態系を構成する一サブユニットである。人間が生態系の主役と錯覚した20世紀型活動を反省し、サブユニットとしての視野で再度生態系を捉え直すと、そこには以下の原理が浮かび上がってくる。

- ① 個々の生命およびその支持体のネットワークにより稼働する精密システム
- ② システム構成ユニットに不要な部品は存在しない(自然淘汰)

- ③ 分子レベルで形を変え、前進型の持続的な流れ(ネットワーク)を形成
- ④ 生態系物質に主従関係は存在しない。

以上を理解すると、自ずと21世紀の活動指針(優先順位)がみえてくる。

- ① バイオマテリアルの機能を分子レベルで動的に解析、理解
- ② その機能を破壊しない、それを活用する変換プロセス開発
- ③ その機能が最大に生きる応用展開
- ④ 生態系での流れの順に多段階に活用する

植物の循環は、炭素の流れとしてエントロピーの異なる3つのPhaseより構成されている:

- Phase I (Potential up): 炭素濃縮、分子構築、形態形成
- Phase II (Potential 平衡): 形態維持
- Phase III (Potential down): 形態・分子解放

Phase Iは通常光合成として理解されており、炭素が濃縮され形態が可視レベルに到達した時点で、我々は植物としての認識を開始する。Phase IIは、植物の主体として認識されるステップであり、森林とはこの状態を指す。Phase IIIは、分子として濃縮された炭素が構造として解放され、拡散していくステップである。

生命が存在するのはPhase IとIIであり、ここでリグノセルロース区分は生命を包含するカプセル、植物本体を支える基盤構造体として機能している。

地球生態系の基盤要素である植物を、環境を攪乱することなく持続的に活用するためには、生命系とその支持体を分離認識すると共に、その炭素循環系を『時間』、『エネルギー』、『機能』の3因子で分子レベルにおいてマテリアルネットワークとして動的に理解し、それを人間社会における物質とエネルギーの流れに再現することが必須となる。

リグノセルロースを見直す

~機能群としての動的な認識と活用~

細胞壁を構成する炭水化物(セルロースとヘミセルロース)とリグニンは、それぞれ脂肪族および芳香族系素材と

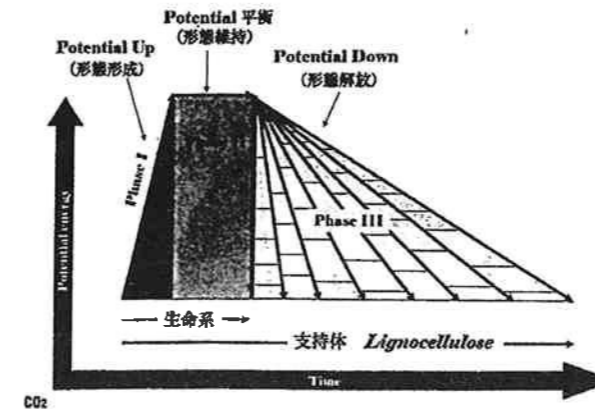


図1 植物の循環システム

して持続的社会的基盤となる重要な資源である。しかし、これまでの活用は構成炭水化物に集中しており、リグニンは利用困難な不要物として炭水化物利用の前段階で処分されている。これまで膨大なアプローチがなされているにもかかわらず、なぜ未だに機能的なリグニンの活用分野が見出されないのだろうか。生態系に最も大量に存在するリグニンが生態系に不要であるはずが無い。短絡的なリグニン利用を繰り返す前にここで原点に立ち返り、リグニン構造の基本を新たな視点で再度見直すと、以下のポイントが浮かび上がる。

- ① 樹木中のリグニンは潜在性フェノール
その下流があることを忘れてはならない。動的に機能の流れとして理解する。
- ② リグニンはリニア型分子鎖のエーテルリンク体
3D構造の解体容易。ただし順に解体する必要がある。
- ③ リグニンは不安定
環境に応答し構造は動いている。構造を固定的に理解せず、順に総体として受け入れる。

リグニンは芳香族系物質の代謝システムを構成する一連の機能群として捉えなければならない。リグニンの機能は決して同時に発現することではなく、構造の切り替えにより逐次現れるのである。この点が各種構造体の混合物として存在する石油と根本的に異なる点である。“複合系逐次制御”と“混合系分離”……“リファイニング”という言葉の下で混同されてはいないだろうか。環境を攪乱することなく石油とバイオを使い分けるためのキーである。

植物のPhase IIIを人間社会の物質・エネルギーの持続的フローに具現化するためには、生態系の循環設計を損なわない構成素材のリファイニングとその循環特性を順に活用する精密な逐次機能変換システムが必要となる。

セルロース分子鎖は、グルコース間の脱水により形成される。したがって、その解重合には必ず水分子を戻す必要がある。一方リグニンでは、高分子形成過程で脱水は行われておらず、むしろキノンメチドへの加水により最終構造が形成されている。解体により親水構造が導かれるセル

ロースと疎水構造が誘導されるリグニンをいかに同時に構造制御するのか、さらにその過程で生成する極端に反応性の異なる炭水化物C1カチオンとリグニンベンジルカチオンをいかに個別に制御するのか……これがリグノセルロース精密リファイニングのキーとなる。従来のリファイニング過程で負荷される環境は、リグニンには過酷すぎ、分子内に包含された循環ポイントが一気に機能する結果、誘導された素材はその固有の循環系を大きくジャンプしており、その後機能的に循環活用することは不可能となる。

リグニンおよび炭水化物の変換設計

リグニンの逐次変換ポイント

- ① キノンメチドへの隣接フェノール性水酸基の付加によって形成されたC1-アリアルエーテルユニットを選択的に切断することにより、天然リグニンを3次元高分子からそのリニア型サブユニットに解放する(高次構造制御)。
- ② 活性ベンジル炭素への選択的フェノールグラフティングによって、リグニンC9基本ユニットに1,1-ビス(アリアル)プロパン型構造を構築する(C9基本ユニットの標準化、機能制御)。
- ③ C1-フェノール-C2-アリアルエーテルユニットにおけるC1フェノール核の隣接炭素(C2)求核攻撃性を活用し、最多単位間結合であるC2-アリアルエーテルを制御する(分子内機能変換ユニット、分子量・フェノール活性制御)。
- ④ アルキルアリアルエーテルユニットの潜在性フェノール構造を逐次解放することにより、フェノール活性を持続的に発現させる(C1エーテル→C2エーテル→メトキシル基)。

炭水化物の逐次変換設計

結晶領域の膨潤により分子鎖間水素結合を緩めるとともに分子内グリコシド結合を部分的に加水分解する。これにより、細胞壁フレームワーク構造が解放され構成素材のリファイニングが容易になる。さらなる加水分解制御により、可溶性グルコースポリマー、オリゴマー、モノマーへと逐次転換する。

リグノセルロースの精密リファイニング

上記変換設計にしたがい糖質およびリグニンを選択的に同時構造制御するためには、①変換反応系のマッチング、②反応速度差の制御、③選択的反応制御、が必須となる。これらを常温、常圧下で選択的に進行させる新しいプロセスとして、1988年に“相分離系変換システム”を考案した¹⁾。システムのキーポイントは、疎水性リグニンと親水性炭水化物に相混合しない個別の反応系(機能環境媒体)を設定し、リグニンはPhenolysisにより、一方炭水化物はHydrolysisにより常温常圧下で選択的に変換・分離することにある。



MASAMITSU FUNAOKA
三重大学大学院 生物資源学研究所 教授
農学博士(東京大学)
〒514-8507 津市栗真町屋町 1577
Tel: 059-231-9521 Fax: 059-231-9521
E-mail: funaoka@bio.mie-u.ac.jp
(専門)リグノセルロース変換工学、資源環境化学

リグノセルロース系複合体(粉体)を疎水性媒体(フェノール誘導体)で溶媒和した後、酸水溶液中に投入し、系を激しく攪拌する。疎水性フェノールは水中で微粒子状に分散し、内部のリグノセルロースは界面でのみ短時間酸と接触する。すると炭水化物は膨潤、部分加水分解をうけ、一方リグニンのベンジルアリアルエーテルが開裂、生成したカチオンにはフェノール誘導体が導入され、高度な細胞壁複合系がゆるみ始める(1st Control)。加水分解を受けた親水性炭水化物はフェノール相から水相へと抜け出す(2nd Control)、一方変換によって疎水性の高まったリグニンは反対に粒子界面から中心部へと移行し、結果として酸との接触による複雑な2次変性は可及的に抑制される(3rd Control)。系の攪拌を停止すると、両相の比重差により反応系は機能変換リグニンを含む有機相(上層)と炭水化物を溶解した水相(下層)に分離する。

相分離系変換処理により、リグノセルロース系複合体を構成する天然リグニンはほぼ定量的に1,1-ビス(アリアル)プロパンユニットを高頻度で含むリニア型フェノール系リグニン素材(リグノフェノール)に変換され、最終的に白色粉末状で分離される。一方水相には、構成多糖が主として分子量2000以下の低分子画分および分子量10万以上の水溶性ポリマーとして分離される。

変換系を構成する酸媒体の選択により、加水分解速度の差を用いてセルロースとヘミセルロースを選択的に分離することが可能であり、さらにセルロースの重合度を任意に制御することも出来る。したがって、長鎖セルロースとしての利用後、最終的にグルコースへと誘導し、各種発酵操作等によって有用なケミカルスへと持続的に転換、利用することが可能となる。現在植物系分子素材の利用に関し、バイオエタノール、ポリ乳酸等様々な提案がなされているが、これらはいずれも植物構成糖(炭水化物)の利用であり、その前段階では芳香族資源として重要なリグニンが破壊され、廃棄されている。本法を従来の糖質利用プロセスの上流側に付加することにより、糖質の利用がより多段階に実行可能となるのみならず、リグニン区分をも高付加価値なリグノフェノールに転換、取得することができる。

2001年夏、三重大学構内に相分離系変換の基本システムを具現化する第1号変換プラントを建設した。2003年12月には北九州(若松)に第2号変換システムプラント(農林水産省 林野庁補助事業)が完成し、さらに現在、連続、軽量、コンパクトをキーワードとするフィールド対応型連続変換システムプラントを建設し、試験運転を行うと共にそのフィールドでの実証を進めている。

石油は流体であり、輸送に適した資源である。一方、植物は多孔質かつ嵩高い固体である。したがって、それを基盤とする工業システムは自ずと異なり、原料をプラントへ輸送する石油化学工業システムに対し、新しい植物系工業システムは原料形成フィールドへプラントが移動するという仕組みが適している。現場で植物を液相に転換し、タンクローリーで化学処理拠点へ輸送する。新しい持続的工業

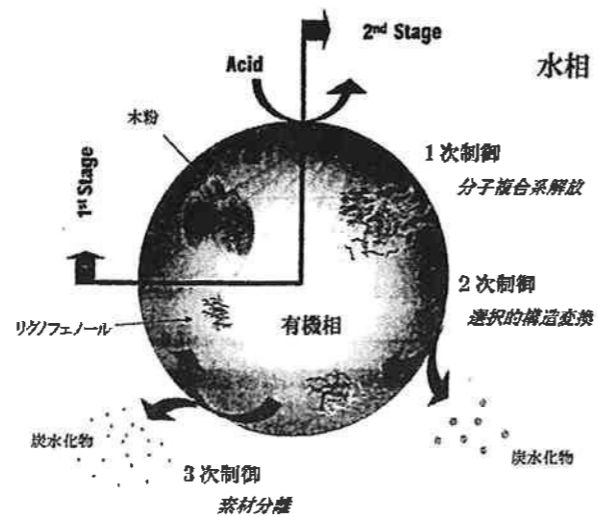


図2 相分離系変換システムの基本原理

システムの姿が見えてくる。

天然リグニンからはじまる新しい応用材料ネットワーク

天然リグニンから直接誘導されるリグノフェノールは、特性の固定した素材ではない。原料植物種、変換工程で使用する有機系機能環境媒体(フェノール誘導体)、水系機能環境媒体(酸)、変換工程操作条件、精製工程で使用する薬品、精製工程条件などを選択することにより、リグノフェノール1次誘導体の分子量、流動性、疎水性、親水性、安定性、循環性などを自在に制御可能であり、さらにその2次の環境制御(温度、pHなど)により、リグニンの環境応答性を活用した精密な分子機能制御を行うことができる。目的とする材料機能、生態系マテリアルフローにおける位置付け、ポスト材料機能(多段階活用)を予め明確化し、その上で上記機能制御因子を選択することにより、目的とする材料の誘導とその生態系におけるなめらかな多段階活用が達成される。

ここでは最近の応用例を中心にリグノフェノールの機能を紹介したい。

植物種とリグニン特性

リグノセルロース資源は、その進化の順に針葉樹系、広葉樹系、草本系に大別される。針葉樹コアリグニンはグアイアシル系、広葉樹はグアイアシル-シリンギル系で構成され、一方草本では、グアイアシル-シリンギル系コアユニットにカルボン酸誘導体がエステル結合にて付加されている。

針葉樹系リグニンは広葉樹系よりも分岐鎖が発達しており、誘導されるリグノフェノールの特性は、以下のようになる。

Molecular weight Softwood type > Hardwood type
Thermoplasticity Hardwood type > Softwood type
Grass type ≒ Hardwood type

草本系資源の利用は、これまでその2次生産物(果実、種子など)が中心であり、本体を構成するリグノセルロース区分は低価値副産物として処分されてきた。しかし、稲ワラ、麦わらなどの穀物支持体、さらに東南アジアなどの熱帯地域を中心に分布するオイルパーム(空房、幹)や竹も極めてポテンシャルの高い良質のリグノセルロース資源である。草本系資源は樹木と比較して高分子素材間の複合系が緩く、短時間の相分離系変換処理でリグノフェノールと糖質に変換分離される⁶⁷⁾。草本系リグノフェノールを構成するリグニン1次分子鎖の50%以上はエーテル可溶であり、これは草本系リグニン形成過程で脱水素重合による高分子鎖の成長が制限されていることを意味し、興味深い。単純なケン化処理によりカルボン酸系の付加ユニットは高収率で回収され、これはそのまま高付加価値なケミカルスとして利用可能である。これらの付加ユニットを有機系機能環境媒体として活用し自律型の変換系を構成することもでき、この場合架橋密度の高い安定なリグノフェノールが導かれる。

樹木は与えられた環境に分子素材レベルで応答し、エネルギーミニマムに生命を維持する仕組みを有している。傾斜地に生育する樹木にはあて材と呼ばれる特殊な組織が発達し、環境に対応しているが、その物理的特性は正常材と大きく異なり、材としての価値は低い。しかし、相分離系変換処理により、あて材部も迅速に糖質と分子鎖および分岐がより発達したリグノフェノールに変換され、その資源価値は高い。

松枯れ等の枯死木は、材としての価値が低く、通常現場に放置されたままとなっている。しかし、枯死木はその生命活動が停止したにすぎず、生命支持体として存在するリグノセルロース区分の資源価値に変わりはない。松枯れ木からも正常木と全く同等のリグノフェノールと糖液が誘導される。

コアリグノフェノールの活用

相分離系変換処理2段階にて誘導した典型的な針葉樹リグノフェノール(*p*-cresol type)は以下の基本特性を有している: 重量平均分子量10,000、フェノール核導入率0.8 mol/C9、フェノール性水酸基1.2 mol/C9、脂肪族水酸基1.0 mol/C9。これらの活性基および芳香核上の活性ポイントを基点としてアシル化、エステル化(ポリエステル)、ハイドロキシメチル化、ウレタン化、エポキシ化、カルボキシメチル化などの様々な機能付加が可能であり、それによりリグノフェノールをコアとする新規循環型機能性材料(ウレタン、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、塗料など)が誘導される⁸⁻¹⁰⁾。さらに、酸化還元系を応用するCO構造制御(SP3系、SP2系)、メトキシ基の脱メチル化制御によるフェノール活性制御などにより、その応用範囲は大きく広がる。フェノール性水酸基を活用する酵素重合(高分子素材)、無機ハイブリッド材料、フォトレジスト材料¹¹⁾などが既に開発され、コアリグノフェノール上にメチレン結

合を介してフェノール核を逐次伸張させ、そのネットワーク構造を精密制御することも行われている¹²⁾。親水基導入による応用例としては、リグノフェノール系吸水ゲル¹³⁾やHIVウイルスプロテアーゼ阻害剤¹⁴⁾などがある。

循環機能の応用

リグノフェノールは、分子内に潜在性フェノール構造を、主としてC2-アリアルエーテル、メトキシ基として保持している。これらを逐次解放することにより、そのフェノール活性と分子サイズを任意に制御することができる。

グアイアシル核およびシリンギル核の選択的脱メチル化により、リグニン芳香核には多価フェノール活性が発現し¹⁵⁾、そのキレート能などを活用した新たな応用展開が可能となる。C2アリアルエーテルはリグノフェノール中にもっとも高頻度で分布しており、この精密制御はリグニン分子機能制御のキーとなる。これには、リグノフェノール分子内に高頻度で形成される1,1-bis-(aryl)propane-2-O-aryl etherユニットを機能変換ポイントとして活用する。スイッチング機能には、電子欠損した側鎖C2炭素に対するC1フェノール核OHの求核攻撃性を活用し、その開始はフェノール核の塩基性と運動性によって制御する。この分子機能変換は、C1フェノール核とリグニン母体芳香核間のフェノール活性交換により発現し、結果として分子量は低下する一方、その全フェノール活性は一定に保たれる。制御分子量はスイッチング素子の分子内頻度と明確に相関しており、コントロール素子を活用し、スイッチング素子の分子内分布を制御することによって、リグノフェノールの分子量を任意にコントロール可能である。

スイッチング素子の機能メカニズムは、エネルギーによって異なり、比較的低エネルギー環境下では、側鎖C2炭素へのフェノキシドイオンの攻撃が優先し、クマラン環の形成を伴うエーテル結合の解裂が進行するが、高エネルギーの場合にはアリアルミグレーションが生じ、結果としてスチルベン型ユニットが形成される。これらの特徴的な構造を活用し、吸着性能や電子伝達系の制御のみならず、バイオポリエステルP(3HB)の可塑・紫外吸収能制御¹⁶⁾や細胞のアポトーシス抑制¹⁷⁾などへの特異的展開が報告されている。

芳香核上に活性ポイントを保持したフェノール核(反応性素子)は、架橋により隣接分子との接合ユニットとして機能し、リグノフェノール分子は安定な3次元構造へと生長するが、一方活性ポイントを有しないフェノール核(安定素子)を保持した素材では、分子末端でのみ結合が生じ、リニア型へと成長する。両素子の分子内頻度を制御することにより、高分子の架橋密度をコントロールすることができ、様々な物性を有するリグニン系循環型機能材料を誘導することができる。

高密度炭素骨格の応用

リグノフェノールは分子中に芳香環を豊富に含み、比較

の低温で炭素材料へと誘導される。窒素気流下において400-600℃の加熱でも50%近い炭素分が得られる。加熱過程でリグノフェノールが熱流動し、欠陥(ピンホールなど)の少ない表面平滑な炭素皮膜が得られる。無機支持体上にコーティング・炭化を繰り返し形成させた多層リグノフェノール炭化層は、水/エタノールなどの選択的分離が可能な高性能分子ふるい膜として機能する¹⁹⁾。NiやCa等の金属を触媒として炭化させると微細な結晶性炭素を得ることが出来る。このような炭化物は吸着剤や電磁波遮断材料への展開が期待されている¹⁹⁾。

分子間相互作用の応用

相分離変換系を構成する水系機能環境媒体に酸強度の低い95%リン酸等を用いると、セルロースの加水分解が抑制される結果一部は長鎖状でマトリックス中に保持され、木材の組成を維持した熱可塑性材料が得られる²⁰⁾。

セルロース間およびリグニン-セルロース間の分子間相互作用、リグニンの分子凝集力を活用することにより、熱と圧力を使用することなく、木材に匹敵する物理特性を有し、しかも容易に解体組み替えが可能な新しいリグノセルロース複合材料(リグバル)²¹⁾が誘導される。リグバルは内部に様々な異種素材を組み込むことができ、新しい形状可変型リサイクル木質系機能材料として期待される。

鉛蓄電池の負極にリグノフェノールを添加すると、充放電過程で負極表面に形成される鉛粒子が微細化し、バッテリーの寿命と電流値が改善される²²⁾。リグノフェノールには金などの貴金属を選択的に吸着すると同時に単体に還元し析出させる機能が見いだされており、「都市鉱山」と指摘されている廃情報機器中のIC基盤等からの貴金属回収に応用可能である²³⁾。リグノフェノールは優れたタンパク質固定化能を有しており、その機能は導入フェノール核の選択および分子2次機能変換により自在にコントロールされる。固定化されたβ-グルコシダーゼなどの酵素には高い活性が保持されており、バイオリアクターや水質浄化装置、医薬分野への適用が期待される。

電子伝達系制御

リグノフェノール分子にはカルボニル基は少なく、共役系は芳香環付近に局在化している。吸収波長はλ=280-310nm付近のみであるが、分子内スイッチング素子を用いた構造制御や複合化によって吸収波長を伸ばし電子伝達系を拡張することができる。ナノ多孔質酸化チタン電極をリグノフェノール溶液に浸漬することによって常温で容易にフェノール性水酸基との間に安定な黄色の錯体複合体が生成し、可視光照射下においてリグノフェノールが光増感剤として機能し、酸化チタンの導電帯に励起電子が注入され光化学電池として機能する。増感剤としてはアリルタマラン構造を有する針葉樹リグノフェノール(p-クレゾールタイプ)の二次誘導体-Iが最適であり、可視光下で3.6%の光電変換効率を達成した²⁴⁾。また、酸化チタン電

極上でフェノール樹脂化したキノイド構造を含む系ならびにフェノール樹脂のリサイクル物に相当するリグノフェノール系樹脂の二次誘導体-IIでも同様に1%近い光電変換性能を発現する²⁵⁾。導電性高分子ポリアニリンをNMP溶液中でベイツァー-リグノフェノール(p-cresolタイプ)と混合すると、エメラルディン塩が形成し、10⁻¹² Scm⁻¹の導電性が10⁻⁵ Scm⁻¹まで向上する²⁶⁾。

持続的社會に向けて

石油社会からバイオ時代へ……そのなめらかな移行には、生態系を肯定する新しい技術の確立、新しい価値観の創成、新しい社会構造の創成、新しい評価法の確立が必要とされる。

エネルギーと材料にあふれた現代社会は、長い人類世代の中できわめて異質である。地下に隔離された濃縮炭素(化石資源)を地上に持ち出し、一過的に人間という生物が励起されているに過ぎない。バブルはやがて消え、元の基底状態がやってくる。いや健全な生態系を攪乱し、その一部を既に破壊してしまった現在、元の基底状態へもシフトできないかもしれない。真に持続的社會、発展的社會を目指すのであれば、石油が使える間に我々は代替資源を確保しなければならず、その遅れと失敗が何を引き起こすかは、これまでの人類の悲しい歴史が明確に物語っている。いまこそ20世紀までに構築した人間の英知、技術を新しい指針の下に整理し、全く新規な持続的社會システムの構築に向け、国境を越えて積極的かつ発展的な活動を起こさなければならない。その素地は日本に整っている。

引用文献

- 1) M. Funaoka, "Rapid separation of wood into carbohydrate and lignin with concentrated acid-phenol system", *Tappi J.*, 72, 145-149(1989).
- 2) M. Funaoka, "Characteristics of lignin structural conversion in a phase-separative reaction system composed of cresol and sulfuric acid", *Holzforchung*, 50, 245-252(1996).
- 3) M. Funaoka, "A new type of phenolic lignin-based network polymer with the structure-variable function composed of 1,1-diarylpropane units", *Polymer International*, 47, 277-290(1998).
- 4) M. Funaoka, "Lignin, Its functions and successive flow", *Macromol., Symp.*, 201, 213-221(2003).
- 5) K. Mikame and M. Funaoka, "Conversion and separation pattern of lignocellulosic carbohydrates through the phase-separation system", *Polymer Journal*, 38, 694-702(2006).
- 6) T. Shinano, M. Funaoka, S. Shirai and M. A. Hassan, "Characteristics of oil palm EFB(empty fruit bunch of *Elaeis guineensis*)lignin", *Trans. Mater. Soc. J.*, 33, 1185-1188(2008).

- 7) H. Ren and M. Funaoka, "Conversion and separation of bamboo lignocellulosic components", *Trans. Mater. Soc. J.*, 33, 1141-1144(2008).
- 8) J. Kadota, K. Hasegawa and M. Funaoka, "A new epoxy resins from bioresources-based lignophenol", *Journal of Network Polymer, Japan*, 27, 118-125(2006).
- 9) K. Tsujimoto, N. Imai, H. Kageyama, H. Uyama and M. Funaoka, "Network polymers from epoxidized soybean oil and bio-based phenolic polymers", *Journal of Network Polymer, Japan*, 29, 192-197(2008).
- 10) T. Yoshida, R. Ru, S. Han, K. Hattori, T. Katsuta, K-i. Ikeda, K. Sugimoto and M. Funaoka, "Laccase-catalyzed polymerization of lignocatechol and affinity on proteins of resulting polymers", *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 47, 824-832(2009).
- 11) J. Kadota, K. Hasegawa, M. Funaoka, T. Uchida, K. Kitajima, "Application of lignophenol to positive-type photoresists", *Journal of Network Polymer, Japan*, 23, 142-149(2002).
- 12) M. Aoyagi, S. Yonekura and M. Funaoka, "Selective Phenolation of Lignins Using Cellulose Supports for Functionality Control", *Trans. Mater. Res. Soc. J.*, 32, 1111-1114(2007).
- 13) N. Seki, K. Ito, T. Hara and M. Funaoka, "Synthesis of Lignophenol-Based Network Polymer with Hydrogel Properties", *Trans. Mater. Res. Soc. J.*, 29, 2471-2474(2004).
- 14) Y. Akao, N. Seki, N. Yoshihiro, Y. Hong, K. Matsumoto, Y. Ito, K. Ito, M. Funaoka, W. Maruyama, M. Naoi and Y. Nozawa, "A Highly bioactive lignophenol derivative from bamboo lignin exhibits a potent activity to suppress apoptosis induced by oxidative stress in human neuroblastoma SH-SY5Y cells", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 12, 4791-4801(2004).
- 15) K. Mikame and M. Funaoka, "Successive structural conversion of lignin for chemical feedstock", *Trans. Mater. Res. Soc. J.*, 33, 1149-1153(2008).
- 16) E. Ohmae, M. Funaoka and S. Fujita, "Functions of Biopolyester-lignophenol composites", *Trans. Mater. Res. Soc.*, 26, 829-833(2001).
- 17) S. Sato, S. Fujita, M. Funaoka, M. Komori, M. Kurasaki, "Protective effect of lignophenol derivative from beech(*Fagus crenata blume*)on copper- and zinc mediated cell death in PC12 cells", *Basic & Clinical Pharmacology*, 99, 353-357(2006).
- 18) T. Koga, H. Kita, T. Suzuki, K. Uemura, K. Tanakai, Kawafune and M. Funaoka, "Carbon membranes from wood materials and their separation properties", *Trans. Mater. Res. Soc. J.*, 33, 825-828(2008).
- 19) K. Suzuki, T. Suzuki, N. Takazawa and M. Funaoka, "Crystallinity and mesoporosity of carbon produced from ligno-p-cresol and their improvement by pulverization and acid treatment", *Holzforchung*, 62, 157-163(2008).
- 20) M. Uehara, Y. Nagamatsu and M. Funaoka, "Functionality Control of Lignocellulosics through the Phase-Separation System", *Trans. Mater. Res. Soc. J.*, 26, 825-828(2001).
- 21) M. Aoyagi, T. Naito and M. Funaoka, "Design of multilayered cellulose molds-lignophenol composites", *Trans. Mater. Res. Soc. J.*, 32, 1123-1126(2007).
- 22) T. Kimura, M. Terada, H. Tamura and M. Funaoka, "Relationships between the molecular structure of lignins and the performance of the negative plates of lead-acid batteries", *Trans. Mater. Res. Soc. J.*, 32, 1091(2007).
- 23) D. Parajuli, H. Kawakita, K. Inoue and M. Funaoka, "Recovery of gold(III), palladium(II), and platinum(IV) by aminated lignin derivatives", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 8-14(2006).
- 24) M. Aoyagi and M. Funaoka, "A photochemical cell with nano-porous TiO₂ electrode sensitized by lignophenol under visible light irradiation", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 181, 114-119(2006).
- 25) M. Aoyagi, N. Umetani and M. Funaoka, "Photochemical Cells Sensitized by Lignophenol Derivatives", *Trans. Mater. Res. Soc. J.*, 32, 1107-1110(2007).
- 26) M. Aoyagi and M. Funaoka, "Conductive Composites of Lignophenol and Polyaniline", *Trans. Mater. Res. Soc. J.*, 32, 1115-1118(2007).

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」

平成11年度採択研究代表者

船岡 正光

(三重大学生物資源学部 教授)

「植物系分子素材の高度循環活用システムの構築」

1. 研究実施の概要

本研究は、地球生態系物質循環システムの始点に位置する森林資源を、複合体としての活用（木材工業）後、構成素材を機能性分子へと変換・解放し、新たに植物系分子素材工業を創成、最終的にポスト石油資源レベルまでカスケード的に長期循環活用するシステムの構築を意図している。

平成12年度においては、植物系分子素材の効率的フローを達成する要素技術となる相分離系変換システムに関し、システム構成機能環境媒体（フェノール誘導体および酸水溶液）のリサイクルシステムを組み込んだ新しい3相分離変換システムを構築、本システムを具現化する植物資源変換システムプラントを設計した。変換システムに対する植物系バイオマスの原料特性を解析し、個々のバイオマスに対応する最適変換条件を明確化した。

生態系長期循環資源であるリグニンを機能的に循環活用するため、リグニン分子内への機能変換素子の組み込みによる精密分子機能制御システムを開発した。さらに、誘導した機能制御リグニン素材（リグノフェノール）をマトリクスとする新規生物系機能材料を設計、その素材循環特性を解析した。リグニン資源循環活用システムにおける末端機能材料の一つとして、リグノフェノールの高密度炭素構造を活用する気体の精密分離膜、電磁波シールド材料を設計、その機能特性を考究した。

天然リグニンの生理機能開発と応用を意図し、活性の異なる各種リグノフェノール（ポリフェノール系）を合成、その構造と酵素固定化能、抗酸化能、血液凝固能に関し、基礎的に検討を加えた。分子内スイッチング素子を機能させることにより、リグニン素材の生体分子に対する生理機能を制御可能であることを確認した。さらにリグノフェノールを基材とする酵素による新しい機能性高分子合成システムについて考究した。

今後これらの基礎的知見をさらに発展、リンクさせ、植物資源を複合体レベルから分子素材レベルまで高度に循環活用するシステムの構築を目指す。

2. 研究実施内容

本研究は、I『資源・変換システム解析グループ』、II『機能性材料設計グルー

プ』、III『分子素材機能開発グループ』より構成されている。

I『資源・変換システム解析グループ』

植物系分子素材の効率的フローを達成する要素技術となる相分離系変換システムに関し、システム構成機能環境媒体（フェノール誘導体および酸水溶液）のリサイクルシステムを組み込んだ新しい3相分離変換システムを構築した。システムは4工程より構成される：①機能環境媒体によるリグニン溶媒和、②過剰媒体分離、③相分離系形成、素材変換、④反応系分離。本システムにより反応系は3相に分離され、上層には未反応フェノールが抽出され、中相には変換リグニン素材（リグノフェノール）がベルト状に固相を形成する。さらに、下相には糖質を溶解した水相が分離する。下相は糖質区分を分離回収後、上相の回収フェノールとともに、次期バッチの相分離系変換処理（①および③工程）にて再利用する。さらに、本システムを具現化する植物資源変換システムプラントを設計、構築した。システムプラントは①脱脂工程、②リグニン溶媒和工程、③相分離系変換工程、④反応系分離工程、⑤脱酸・洗浄工程、⑥乾燥工程、⑦抽出工程、⑧精製工程、⑨媒体回収工程より構成される。1バッチ5kgの植物体処理能力を有し、相分離系変換システム1段法、2段法いずれのプロセスにも対応する。現在三重大学キャンパス内にプラント建築中であり、2001年8月に完成予定である。

変換システムに対する植物系バイオマス（草本系、木本系）の原料特性を解析し、個々のバイオマスに対応する最適変換条件を解析した。木本系バイオマスの場合、素材変換効率は水系機能環境媒体の濃度に影響され、定量的分離には72%濃度の硫酸が必要であること、変換・分離速度は広葉樹でより高いことを認め、相分離系システムでの素材変換には細胞壁IPN（相互進入高分子網目）構造の解放がきわめて重要であることを確認した。

II『機能性材料設計グループ』

リグニン資源をカスケード型に長期循環活用するため、1,1-bis(aryl)propane-2-O-aryl ether unitを分子内機能変換素子とするリグニン系高分子の新しい精密機能制御システムを開発した。活性フェノール核（活性素子）および安定フェノール核（安定素子）を機能制御ユニットとして保持したリグノフェノールを基材とする新しいリグニン系高分子高次構造制御システムを構築した。本システムにより、ネットワーク型、リニア型いずれのリグニン系高分子も構築可能であり、さらに両素子の分子内頻度を制御することにより、架橋密度等の精密制御が可能となる。

機能可変型リグニン素材をマトリクスとする循環型リグノセルロース系材料を構築した。リグノフェノールとパルプモールドを常温複合化すると、セルロース繊維の水素結合力とリグニン素材の凝集力により加圧成形工程なしに優れた機械

フェノール活性を増幅させたリグノフェノールの抗酸化特性に関し、POV法およびTBA法による検定を行った。リグノフェノールはBHA同等あるいはそれに勝る抗酸化特性を有すること、針葉樹系素材の効果が高いこと、さらに分子内機能変換素子を活用し分子機能を2次制御した素材で最大の抗酸化効果が発現することを確認した。

天然リグニン単独での酵素重合は極めて低く、2次機能変換は困難であるが、一方リグノフェノールはペルオキシダーゼ酵素により効果的に重合化、不溶性ポリマーを形成することを認め、リグノフェノールを基材とする新しい構造制御型機能性ポリマー誘導システムを提案した。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

- 船岡正光：『みんなで学ぶ総合的学習④ 環境 ^{しんりん} 森林とリサイクル』、pp. 1-35, 国土社 (2000)
- Nagamatsu Y. and M.Funaoka : Design and Application of Functionality Controllable Lignin - Based Materials, Transactions of Materials Research Society of Japan, Vol.25, in press (2001)
- Uehara M., Y. Nagamatsu and M.Funaoka : Functionality Control of Lignocellulosics through the Phase-Separation System, Transactions of Materials Research Society of Japan, Vol.25, in press (2001)
- Ohmae E., M. Funaoka and S. Fujita : Functions of Biopolyester - Lignophenol Composites, Transactions of Materials Research Society of Japan, Vol. 25, in press (2001)
- 船岡正光：『新素材が作り出す世界 森林資源—林業と合成化学工業をつなぐ物質—リグニン—』、AERAMook (朝日新聞社)「工学がわかる」、46-48(2001)
- 船岡正光：『森林資源の機能制御と高度循環活用システム』、木材工業Vol. 56, NO.4, 156-161 (2001)
- 永松ゆきこ、船岡正光：『機能性リグニン系ポリマーの設計とその機能制御—各種 p-アルキルフェノールの天然リグニンハイブリット化効果とその二次機能変換特性—』、繊維学会誌Vol. 57, NO.2, 54-59 (2001)
- 永松ゆきこ、船岡正光：『リグニン系循環型素材の設計と誘導—CI-フェノール核を活用した循環型高次構造設計—』、繊維学会誌Vol.57, NO.3, 75-81(2001)
- 永松ゆきこ、船岡正光：『相分離システムにて誘導したリグニン系素材の機能コントロール—分子内スイッチング素子の構造とその機能—』、繊維学会誌Vol. 57, NO.3, 82-87 (2001)

強度と耐水性が発現、さらに使用後、構成素材を完全分離、再構成することが可能となる。また、リグノフェノールをマトリクスとするセルロースとの複合成型体では、リグノフェノールの2次高次構造制御により成型体の物性を大幅に変換することが可能であり、さらに分子内スイッチング素子の組み込みにより材料に素材解放機能(循環特性)を付与し得る。

リグノフェノールの構造可変機能を活用し、バイオポリエステルと高度な構造マッチング特性を有する2次素材を誘導した。リグノフェノール変換体の複合化により、バイオポリエステルの結晶化が高度に抑制されるのみならず、素材に紫外線吸収能が付与され、さらに単純な溶媒抽出により複合素材は完全に分離される。リグノフェノール誘導体のタンパク質固定化特性、金属元素補足能を活用する新しい土壌内機能型生物材料を提案した。

リグノフェノールの高密度炭素構造を活用する高機能分子ふるい炭素膜および電磁波シールド素材を創製した。多孔質アルミナ支持体にリグノフェノールを繰り返し焼成することにより均一なコート膜が形成され、従来の高分子膜に比べて優れた気体分離性能を発現すること、酢酸ニッケルと炭酸ナトリウムを共添加し炭化処理することにより、高結晶炭素構造が形成され、実用レベルの電磁波シールド特性が発現することを確認した。

リグノフェノールの高分子特性を活用し、ポジ型フォトレジスト材料として多用されているジアゾナフトキノン(DNQ)/ノボラック系への展開を行った。リグノクレゾールにノボラック3核体を20%添加することにより、市販フォトレジスト材料に匹敵する性能が発現することを認めた。

生理活性型リグニン素材の合成に関し、弱酸性機能環境媒体を用いる新しい相分離系変換システムを構築した。本システムを活用することにより、自由形状に繰り返し成型可能で、しかも構成分子素材に再分離し得る新しいリグノセルロース系循環材料が誘導される。

III 『分子素材機能開発グループ』

天然リグニンの生理機能開発と応用を意図し、活性の異なる各種リグノフェノール(ポリフェノール系)を合成、その構造と機能相関を解析した。リグノフェノール、特にリグノポリフェノールは際だった酵素固定化能を有し、しかも固定化酵素は高い活性を保持していることを確認した。固定化特性はハイブリッド化素材の水酸基置換パターンと分子内配向に依存し、酵素固定化能は疎水的会合現象に基づくことを明らかにし、バイオリアクター構成素材としての新しいリグニン活用分野を提示した。さらに、リグノフェノールが血液凝固促進作用を発現すること、金属元素に対する選択吸着特性を有することも基礎的に確認した。