

〈一般研究課題〉 植物由来バイオマスの機能材料化とその物性評価

助成研究者 中部大学 宮内 俊幸



植物由来バイオマスの機能材料化とその物性評価

宮内 俊幸
(中部大学)

Functional material development based on plant-derived biomass and its characterization

Toshiyuki Miyauchi
(Chubu University)

Abstract :

A color former was prepared by pretreating cedar sawdust with hydrochloric acid, followed by oxidation with potassium permanganate. The color former reacted with dihydrogen phosphate ions dissociated from NaH_2PO_4 to produce a reddish-brown color ($\lambda_{\text{max}} = 474 \text{ nm}$). In contrast, Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ did not produce any significant absorbance in the visible region. The optimum conditions for the spectrophotometric determination of dihydrogen phosphate ions derived from NaH_2PO_4 using the color former were investigated. The optimum conditions for coloration in a reaction volume of 25 mL were the color former amount of 0.1 g, reaction time of 90 minutes, reaction temperature of 25 °C, and pH less than 7. The color former was used to determine dihydrogen phosphate ions. The calibration curves of dihydrogen phosphate ions were found to be linear over range of 2.5-25 mmol in the batch method ($r = 0.995$) and 0.5-4.0 mmol in the column method ($r = 0.990$). In the presence of phosphate buffer, dihydrogen phosphate ions derived from NaH_2PO_4 could be selectively determined in the range of 5-25 mmol ($r = 0.991$). Thus, the color former can be used for the selective determination of dihydrogen phosphate ions in phosphate solution, and the advantage of the color former is that it can be easily separated from the solution after measurement. Therefore, it can be used for continuous column operations.

1. はじめに

木質バイオマスはカーボンニュートラルに資する材料のひとつであり¹⁾, 持続的利用が可能な資

源である²⁾。そのため、木質バイオマスを有効活用することは循環型資源の構築³⁾や地球温暖化の抑制に繋がる⁴⁾。そこで、本報では木質バイオマスであるスギおが屑を化学修飾し、 NaH_2PO_4 の吸光度定量における発色剤の開発を目指した。

NaH_2PO_4 を含むりん酸塩は、食品、医薬品および化粧品分野などで広く利用されている。食品分野では、pHの調整や味の調和に利用され、保水性を高めるために食肉製品や水産練製品に用いられる⁵⁾。医薬品分野では、電解質の補正用製剤に用いられるほか^{6) 7)}、経口剤⁸⁾や坐剤⁹⁾などの医薬品添加剤にも利用されている¹⁰⁾。また、化粧品分野においても同様にpH調整に使用されており^{11) 12)}、 NaH_2PO_4 はりん酸緩衝液として優れた緩衝作用を発揮する^{13) 14)}。このりん酸緩衝液は、 NaH_2PO_4 と Na_2HPO_4 を混合し、それぞれの濃度を変化させることでpHを調整する。従って、精確な濃度の測定が必要不可欠である。

NaH_2PO_4 の定量にはモリブデンブルー法^{15) 16)}があるが、この方法は全てのりん酸塩に対して反応するため、りん酸緩衝液のようなりん酸塩混合物に対するそれぞれの成分の定量はできない。そこで、合成したスギの発色剤をりん酸緩衝液に加えたところ、赤褐色を呈した。この発色は、 NaH_2PO_4 から解離したりん酸二水素イオンによるものであった。そのため、この発色剤を NaH_2PO_4 由来のりん酸二水素イオンの吸光度定量へ応用し、新たな定量試薬としての活用を見出した。

2. 試料および実験方法

2.1 試薬および測定機器

スギおが屑は、東洋樹脂から提供されたものを使用した。過マンガン酸カリウムは富士フィルム和光純薬工業製の特級試薬を使用した。 NaH_2PO_4 は関東化学社製の鹿特級試薬を使用した。その他の試薬は全て市販の一級試薬を購入した。

吸光度の測定には、日本分光製紫外可視分光光度計(UV-Vis) V-570を使用し、10 mmのガラスセルを用いた。pHの測定には、東亜電波工業製HM-30Vを使用した。表面結合は、X線光電子分光分析装置(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) Versa Probe CU(アルバック・ファイ製)を用いて評価した。また、金属イオンの測定には誘導結合プラズマ発光分光分析装置(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) SPS7800(エスアイアイ・ナノテクノロジー製)を使用した。

2.2 スギを基体とする発色剤の合成

スギおが屑は60～80メッシュに粉砕されたものを使用した。スギおが屑を水洗後、100 °Cで一昼夜乾燥した。100 mL三ツ口フラスコに乾燥したスギを15 g量り取り、濃塩酸75 mLを徐々に加え馴染ませた後、湯浴上で2時間加熱還流した。その後、水洗とアセトン洗浄を十分に繰り返して乾燥し、塩酸処理したスギを得た¹⁷⁾。続いて、300 mLビーカーに塩酸処理したスギを10 g量り取り、過マンガン酸カリウム20 g(重量比1 : 2)を加えた。そこへ少量の水を加え、攪拌すると発熱して反応が進行するため、発熱しなくなるまで水を添加しながら攪拌を続けた。反応終了後、大量の水で洗浄した。その後、1.0 mol L⁻¹塩酸水溶液を用いて生成物表面の金属イオンを除去し、十分に水洗後、100 °Cで乾燥しスギを基体とする発色剤を得た(以下Cedar-CFと略記する)。

2.3 バッチ法による発色操作

25 mLメスフラスコにCedar-CFを0.1 g量り取り、 2.5 mol L^{-1} に調整した NaH_2PO_4 を2 mL (5 mmol) 加え、純水を用いて標線に合わせた。この溶液を90分攪拌し、ろ過した後、そのろ液の吸収スペクトルを測定した。

2.4 カラム法による発色操作

Cedar-CFを1 g量り取り、純水でガラスカラム(Φ 8 mm $\times$ 250 mm)に充填した。このガラスカラムを25~80 $^{\circ}\text{C}$ に調整した恒温槽に入れ、流量 8.0 mL min^{-1} で純水を展開した。続いて、サンプル注入口から $0.5\sim 4.0 \text{ mol L}^{-1}$ に調整した NaH_2PO_4 を1 mL ($0.5\sim 4.0 \text{ mmol}$) 注入し、25 mLメスフラスコで溶出液を回収した。この溶出液の吸光度を波長474 nmで測定した。

3. 実験結果

3.1 Cedar-CFの発色

実験操作2.3に従い、 NaH_2PO_4 (pH = 4.2), Na_2HPO_4 (pH = 9.3), KH_2PO_4 (pH = 4.2) および $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (pH = 4.1) の各りん酸塩水溶液 (5 mmol) へ合成したCedar-CFを0.1 g添加し、常温で90分攪拌した。その後、溶液をろ過し、吸収スペクトルを測定した。その結果をFig. 1に示す。 NaH_2PO_4 に加えた場合のみ赤褐色を呈し、その極大吸収波長は474 nmであった(a)。一方、 Na_2HPO_4 (b), KH_2PO_4 (c) および $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (d) では全く発色を示さず、可視光域における極大吸収は確認されなかった。また、 Na_2HPO_4 については塩酸を用いてpHを4.2に下げても赤褐色を呈さなかった。発色した NaH_2PO_4 で調整した溶液中にはマンガンが確認され、その量は NaH_2PO_4 の濃度と比例関係にあった (Fig. 2)。一方で、発色しなかった Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 および $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ では、マンガンの溶出量は一定に留まり、りん酸塩との相関は見られなかった。また、 NaH_2PO_4 および Na_2HPO_4 を混合したりりん酸緩衝液についても検討したところ、 NaH_2PO_4 のみと同様に NaH_2PO_4 の濃度が高くなるにつれ、マンガン量も増加した。よって、 NaH_2PO_4 存在下ではCedar-CFからマンガンの選択的に溶出し、 NaH_2PO_4 より解離したりん酸二水素イオンと反応することで赤褐色を呈すると考えられる。

そこで、Cedar-CF中のマンガンのについて調べた。Fig. 3に塩酸処理したスギおよびCedar-CF表面におけるマンガン原子(Mn2p)のXPSスペクトルを示す。(a)ではMn2p領域に顕著なピークは見られず、マンガンの存在は確認されなかった。また、この塩酸処理したスギを用いて発色操作を行っても、赤褐色を呈さなかった。一方、(b)では642.2 eVに $\text{Mn}2p_{3/2}$, 654.1 eVに $\text{Mn}2p_{1/2}$ 由来のピークが観測され¹⁸⁾、Cedar-CF中にマンガンの担持されたことが確

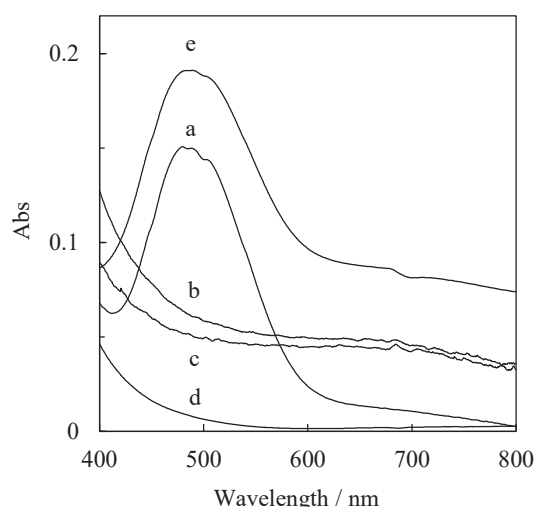


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of foreign phosphates and Cedar-CF
a, NaH_2PO_4 and Cedar-CF; b, Na_2HPO_4 and Cedar-CF;
c, KH_2PO_4 and Cedar-CF; d, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and Cedar-CF;
e, NaH_2PO_4 and $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{III})$.

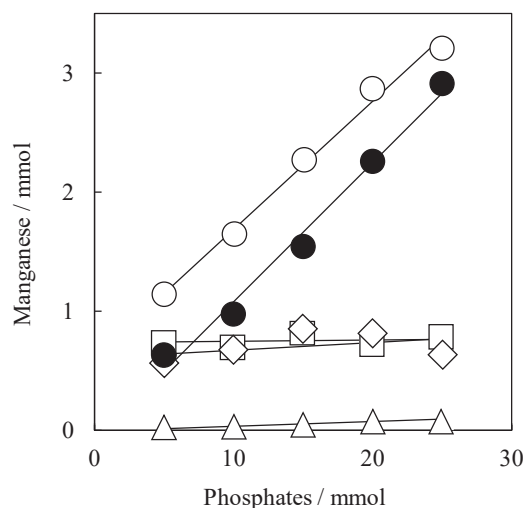


Fig. 2 Relationship between concentration of Phosphates and Manganese

○, NaH₂PO₄; △, Na₂HPO₄; □, KH₂PO₄; ◇, NH₄H₂PO₄; ●, NaH₂PO₄ + Na₂HPO₄; Cedar-CF, 0.1 g; Volume, 25 mL; Reaction temperature, 25 °C; Reaction time, 90 min.

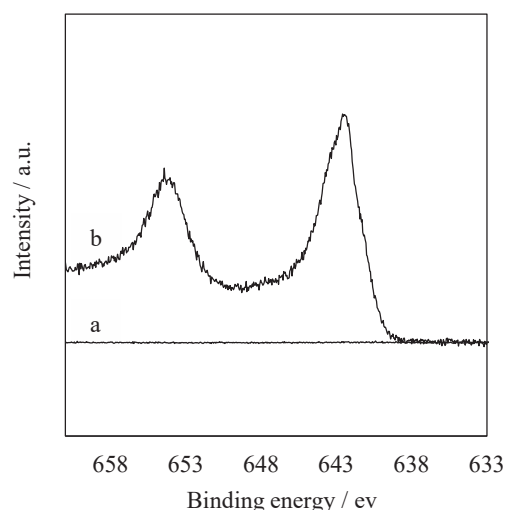


Fig. 3 Mn2p spectra of chemical modified Cedar
a, Cedar sawdust pretreated with hydrochloric acid;
b, Cedar-CF.

認できた。また、硝酸および過塩素酸を用いてCedar-CF中の有機物を分解し、完全に溶解した後、その溶液中のマンガン量を測定し、Cedar-CFに含まれるマンガン量を求めた¹⁹⁾²⁰⁾。その結果、Cedar-CF 1 g当たりのマンガン担持量は、251 mg g⁻¹であることが確認できた。

一方、Cedar-CFに替わり市販のマンガン化合物(MnCl₂·4H₂O(II), (CH₃COO)₂Mn·4H₂O(II), Mn₂O₃(III), MnO₂(IV))を用いて同様の発色操作を行った。その結果、Mn₂O₃(III)において赤褐色を呈し、その極大吸収波長は474 nmであり、Cedar-CFとNaH₂PO₄で得られた赤褐色の発色と酷似していた(Fig. 1(e))。これはCedar-CF合成時に用いた過マンガン酸カリウム中の7価のマンガンが反応過程で3価まで還元され、それがNaH₂PO₄存在下で選択的に溶出し、発色に関与したものと推察する。以下、Cedar-CFを用いてNaH₂PO₄由来のりん酸二水素イオンの吸光光度定量における発色条件について検討を加えた。

3.2 NaH₂PO₄由来のりん酸二水素イオンの定量

実験操作2.3に従い、発色剤添加量、反応時間、反応温度および最適pH領域について検討した。Cedar-CFの添加量を0.01~0.4 gに変化させたところ、5 mmolのNaH₂PO₄に対し、添加量0.1 g以上で十分な赤褐色を呈した(Fig. 4)。続いて、反応温度を5~95 °Cに調整して、15分毎に極大吸収波長における吸光度を測定し、最適反応温度を検討した(Fig. 5)。その結果、反応温度が25 °Cの時に吸光度が最も高くなり、60 °C以上では赤褐色を呈さなかった。また、反応温度25 °Cにおいて90分で発色は平衡に達した。その後、24時間は発色を維持したが、3日後には完全に退色した。最適pH領域については、pHを2~12に調整し、発色に対する影響を検討した(Fig. 6)。発色範囲はpH = 7以下の酸性から中性領域であり、pH = 10以上の塩基性領域では、赤褐色を呈さなかった。

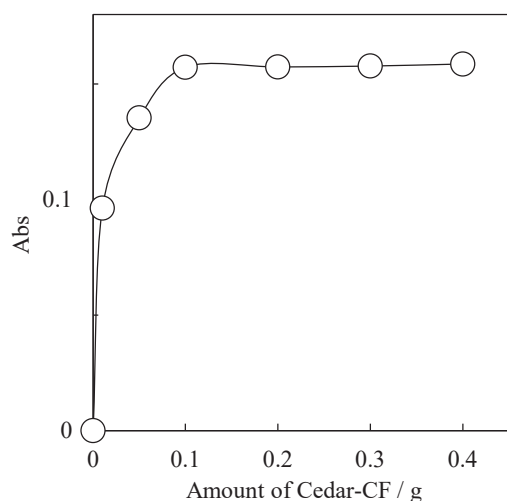


Fig. 4 Effect of Cedar-CF on coloration
Volume, 25 mL; NaH_2PO_4 , 5 mmol; Reaction temperature, 25 °C; Reaction time, 90 min; Wavelength, 474 nm.

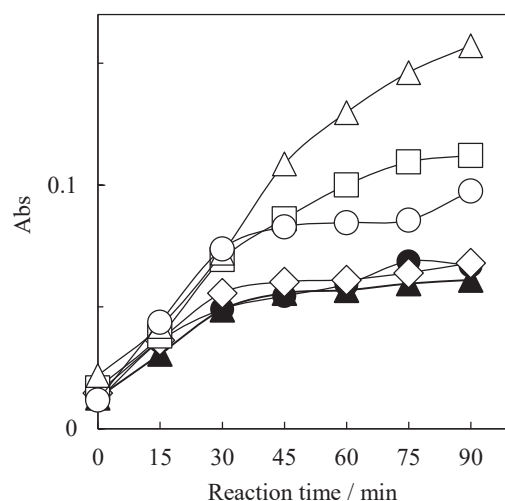


Fig. 5 Effects of time and temperature on coloration
○, 5 °C; △, 25 °C; □, 40 °C; ◇, 60 °C; ●, 80 °C; ▲, 95 °C; Cedar-CF, 0.1 g; Volume, 25 mL; NaH_2PO_4 , 5 mmol; Wavelength, 474 nm.

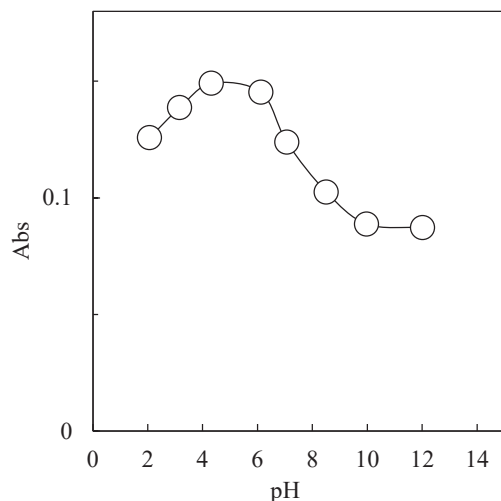


Fig. 6 Effect of pH on coloration
Cedar-CF, 0.1 g; Volume, 25 mL; NaH_2PO_4 , 5 mmol; Reaction temperature, 25 °C; Reaction time, 90 min; Wavelength, 474 nm.

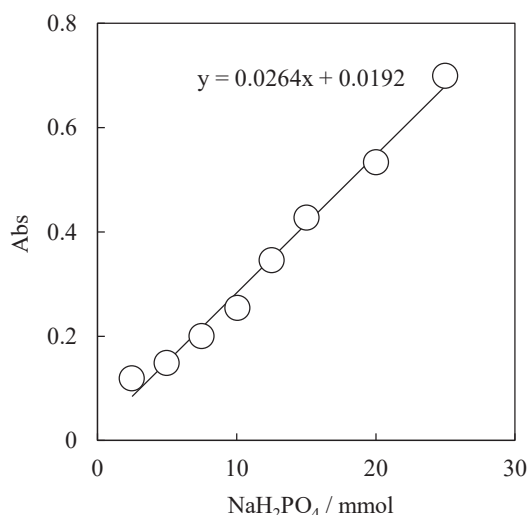


Fig. 7 Calibration curve of NaH_2PO_4 and absorbance on batch method
Cedar-CF, 0.1 g; Volume, 25 mL; Reaction temperature, 25 °C; Reaction time, 90 min; Wavelength, 474 nm.

3.3 検量線の作成

実験操作2・3に従い、 2.5 mol L^{-1} の NaH_2PO_4 を1～10 mL (2.5～25 mmol) 加えた。その後、ろ液の吸光度から検量線を作成し、定量範囲を検討した。その結果、 NaH_2PO_4 の濃度が2.5～25 mmolの範囲で $r = 0.995$ の良好な直線性を示す検量線が得られた (Fig. 7)。また、その時のモル吸光係数も一定の値となり、Cedar-CFは NaH_2PO_4 由来のりん酸二水素イオンの定量試薬として十分に使用できるものであった。続いて、実験操作2・4に従い、 $0.5 \sim 4.0 \text{ mol L}^{-1}$ の NaH_2PO_4 を1 mL (0.5～4.0 mmol) 注入して純水を展開し、反応温度を25～80 °Cに変えて検量線を作成した。その結果、反応温度が25 °Cにおいて吸光度が最も高くなり、0.5～4.0 mmolの範囲で良好な直線性 ($r = 0.990$) を示す検量線が得られた (Fig. 8)。

また、Cedar-CFは NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 緩衝液中においても、 NaH_2PO_4 由来のりん酸二水素イオ

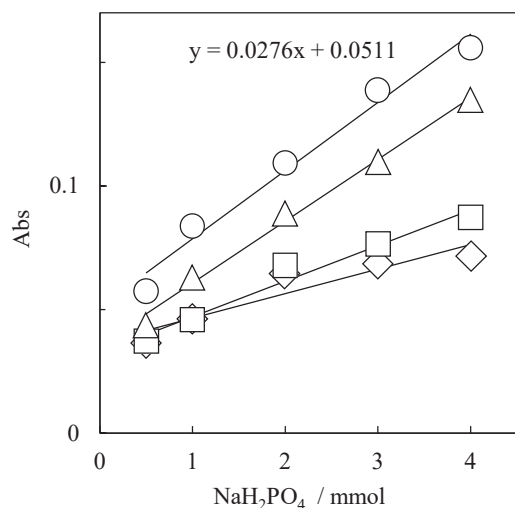


Fig. 8 Calibration curve of NaH_2PO_4 and absorbance on column method
 ○, 25 °C; △, 40 °C; □, 60 °C; ◇, 80 °C; Cedar-CF, 1 g; NaH_2PO_4 , 1 mL; Column, Φ 8 mm $\times$ 250 mm; Flow rate, 8.0 mL min⁻¹; Wavelength, 474 nm.

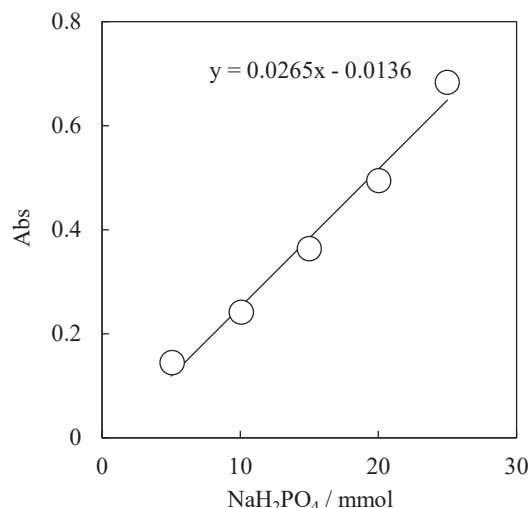


Fig. 9 Calibration curve of NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 and absorbance on batch method
 Cedar-CF, 0.1 g; Volume, 25 mL; Reaction temperature, 25 °C; Reaction time, 90 min; Wavelength, 474 nm.

ンに対してのみ赤褐色を呈するため、5.0～25 mmolの範囲でりん酸緩衝液中のりん酸二水素イオンの選択的定量を試みた (Fig. 9). その結果、 NaH_2PO_4 の濃度に対して吸光度は比例しており、 NaH_2PO_4 のみで検討した際と同様に良好な直線性を示した ($r = 0.991$). よって、Cedar-CFを用いたりん酸塩混合溶液中の NaH_2PO_4 に起因するりん酸二水素イオンの選択的定量が可能となった.

4. まとめ

スギおが屑を化学修飾し、得られたCedar-CFを用いて NaH_2PO_4 由来のりん酸二水素イオンの選択的吸光度定量を試みた. Cedar-CFと NaH_2PO_4 の発色は赤褐色 ($\lambda_{\text{max}} = 474$ nm) を呈した. また、発色した溶液中にはマンガンが確認され、それは NaH_2PO_4 の濃度と比例関係にあった. 一方で、その他のりん酸塩では発色を示さず、マンガンの溶出も濃度に対して比例的ではなかった. 従って、 NaH_2PO_4 由来のりん酸二水素イオン存在下においてはCedar-CF中のマンガンの溶出することにより、赤褐色を呈すると考えられる. Cedar-CFを用いた NaH_2PO_4 由来のりん酸二水素イオンの吸光度定量における最適条件は、反応体積25 mLに対して発色剤添加量0.1 g、反応時間90分、反応温度25 °CおよびpH = 7以下であった. また、Cedar-CFを用いてりん酸二水素イオンの検量線を作成したところ、バッチ法では2.5～25 mmolの範囲で直線性を示した. また、カラム法では0.5～4.0 mmolの範囲で定量が可能であった. さらに、Cedar-CFはりん酸緩衝液中においても NaH_2PO_4 由来のりん酸二水素イオンに対して赤褐色を呈し、5.0～25 mmolの範囲でりん酸二水素イオンの選択的な定量ができた. 従って、木質バイオマスを有効活用し、選択性を有した新たな発色剤の開発に成功した.

参考文献

- 1) 横山伸也: “バイオマスハンドブック”, p. 311 (2002), (株式会社オーム社).
- 2) 澤口勇雄: 森林科学, **63**, 52 (2011).
- 3) 岡野健, 祖父江信夫: “木材化学ハンドブック”, p. 4 (2006), (株式会社朝倉書店).

- 4) 松本光朗：森林科学, **52**, 4 (2008).
- 5) 樋口彰, 佐仲登, 高橋仁：“食品添加物事典”，新訂第2版, p. 394 (2019).
- 6) 楠田聡, 北島博之, 平野慎也, 櫻井基一郎, 板橋家頭夫：日本未熟児新生児学会雑誌, **23**, 291 (2011).
- 7) 秋葉隆, 田村禎一, 鎌田貢壽, 水口潤, 松井則明：日本透析医学会雑誌, **44**, 567 (2011).
- 8) 篠崎豊：日本薬理学雑誌, **131**, 301 (2008).
- 9) K.Glaessner：*Arch verdauungskrankheiten.*, **52**, 43 (1932).
- 10) 日本医薬品添加物剤協会編：“医薬品添加物事典”，p. 646 (2021).
- 11) 日本化粧品工業連合会編：“日本化粧品成分表示名称事典”，第3版, p. 1085 (2013).
- 12) 葛目浩吉, 山口昌夫, 堤武男, 山本勝巳, 萩原通弘, 伊藤昌徳, 蔵多淑子：“ハンドブック—化粧品・製剤原料—”改訂版, p. 812 (1977), (日光ケミカルズ株式会社).
- 13) 霜川忠正：“BEAUTY WORD 製品科学用語編”，p. 134 (2001), (中央書院).
- 14) 大沢利昭, 大木道則, 田中元治, 千原秀明：“化学大辞典”，p. 503 (1989).
- 15) 松本和子, 酒井健：化学と教育, **35**, 420 (1987).
- 16) 厚谷郁夫：“水の分析”，第5版, 日本分析化学会北海道支部編, p. 323 (2005), (株式会社化学同人).
- 17) 宮内俊幸, 鈴木将司, 鈴木拓也, 水野佑哉, 石川徳久：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **63**, 751 (2014).
- 18) X. Wang, X. Zhang, G. Li, Y. Liu, B. Chen：*International Journal of Ionics.*, **26**, 2071 (2020).
- 19) 大島哲央：実務表面技術, **22**, 87 (1975).
- 20) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (2019).