

[研究区分： 学際的・先端的研究 (A)]

研究テーマ： 庄原キャンパス近隣育成草本植物の資源組成評価と応用の検討	
研究代表者： 生命環境学部 環境科学科 准教授・青柳充	連絡先： aoyagi@pu-hiroshima.ac.jp
共同研究者：	
【研究概要】 庄原キャンパス周辺に自生し、「雑草」と認識されてきた草本植物群の新しい化学的価値を見出すことを目的に、合計 23 種類（イネ科 8 種、キク科 8 種、ナス科 1 種、カヤツリグサ科 1 種、アカバナ科 1 種、広葉樹 2 種、針葉樹 2 種）の植物群を研究対象とし以下の検討を行った（当初の計画では 3 種）。主要なリグノセルロース組成の化学分析、主要高分子の分離、誘導体化を行った。応用事例として植物成分全量を含むカルボキシメチル化親水性高分子素材ならびにパルプーリグニン複合体の化学修飾誘導体の調製を行った。	

【研究内容・成果】

1. 研究対象の確定：当初の予定では庄原キャンパス周辺に自生する草本類のうち 3 種類（メリケンカルカヤ、セイタカアワダチソウ、ススキ）など春季に獲得できる枯死部位を対象としていた。しかし、生態の観察の結果、環境省の外来生物法で「要注意外来生物」に指定された植物群が数多く見られ、かつそれらのリグノセルロース含有比率が高かったため、研究対象として追加した。結果として 23 種（イネ科 8 種、キク科 8 種、ナス科 1 種、カヤツリグサ科 1 種、アカバナ科 1 種、広葉樹 2 種、針葉樹 2 種）を選定し試料として用いた。

2. 研究対象の収集：各植物の地上部位を収集し、暗所で通気下乾燥させ供試試料とした。収集に際しては（1）農業圏、（2）自然環境内での自生圏（人間の生活圏と重複しない場所）を避け、（3）アレロパシー効果など農業用肥料など既存の用途に活用しにくい試料を中心に選定した。主に人間の生活圏との境界となっており、環境維持費としてコスト負担され定期的に委託業者により伐採されている県道 442 号線沿いの公用地ならびに庄原キャンパス敷地内から採取した。採取に際して県道を管理している広島県北部建設事務所（庄原市）に許可を頂いた。これらの伐採草本類は産業廃棄物としてはいき処理されていることを庄原市ならびに広島県北部建設事務所に確認した。すなわち庄原市近郊における人間の生活活動との境界部において「公益維持目的のためにすでに継続してコストならびに人的リソースの負担がなされ集積されている循環炭素資源でありながら未利用状態である」ことを確認した。

3. 実験：**1. 資源量の化学的評価・化学分析：**研究試料はラボミルサー LM（大阪機械株）を用い調製した 60 mesh pass 粉を用いた。これらの試料の（a）冷水抽出、（b）温水抽出、（c）希アルカリ抽出、（d）溶媒抽出、（e）灰分測定、（f）ホロセルロース量、（g）結晶性セルロース定量、（h）リグニン定量（酸不溶区分）、（i）リグニン定量（酸可溶区分）を行った。

2. 高分子成分の分離・誘導体化：（p）アルカリ蒸解（パルプ化）、（q）相分離系変換法（加水分解糖類、リグニン誘導体）、（r）カルボキシメチル化（1-PrOH, monochloroacetic acid, 30 % NaOH, 55°C, 3 h, washed by MeOH/H₂O =9/1(v/v)）ならびに（s）エステル化（主にアルカリパルプ, acetic anhydride/pyridine = 1/1(v/v), 48 h, r.t.）（t）構造解析：UV-Vis（U-2010, 株日立製作所）FT-IR（Nicolet iS10, Thermo Scientific Co.）を行った。

4. 結果と考察：

1. 資源の化学的評価・化学分析：自生草本植物の化学組成は概ね、一般的な草本植物と類似した値ではあったが、特に結晶性セルロース（ α -セルロース）が多い試料や抽出成分、灰分が多いものなどが見出された。特に高分子素材として期待されるものはホロセルロース含有量が高く、かつ結晶性セルロース比率が高いススキ（*Miscanthus sinensis*, 82.3%：ホロセルロース/44.1%： α セルロース）、メリケンカルカヤ（*Andropogon virginicus*, 85.3%/40.9%）、

シナダレスズメガヤ (*Eragrostis Curula*, 79.3%/40.3%), マダケ (*Phyllostachys reticulate*, 1年生の若竹, 83.2%/47.4%), セイタカアワダチソウ (*Solidago Canadensis*, 89.7%/43.0%), ヨモギ (*Artemisia india var. maximowiczii*, 90.1%/43.0%), オオアレチノギク (*Conyza sumatratrensis*, 80.0%/42.3%) などが挙げられる。また、リグニン (芳香族系高分子) が豊富なものとしてはススキ (24.9%)、シナダレスズメガヤ (23.8%), ヨモギ (25.8%), ヒメジョオン (*Erigeron annunus*, 24.9%), メマツヨイグサ (*Oenothera biennis*, 28.0%) が同様に挙げられる。これらの比較データに基づいて以下のような高分子利用を検討した。また、他の特徴的なパラメータの一例としては、特にキク科、イネ科の一部、ナス科、カヤツリグサ科においては灰分が豊富 (5-10%) で、有機溶媒抽出成分が 4-5% と高く、希アルカリ抽出分が 45-55% と高い植物群が全体の半数を超えていた。これらの結果は医薬品等に適用できる低分子有機物、低分子量糖質または配糖体類の分離が容易であり、それらの利用が期待できることを意味している。既存の抽出物利用では残存する固体成分 (セルロース+リグニン) は多くの場合低価値の廃棄物とされてきたが、その成分比率からセルロース・リグニンが多く、抽出後分離し利用することにより以下のような応用事例への展開が可能となり、総合的な活用が同様に期待できる。

2. 高分子成分の分離と誘導体化：

応用展開の一例として、イネ科多年草のオニウシノケグサ (*Festuca arundinacea*) 全草を直接カルボキシメチル化 (CM 化) を行った。その結果、誘導体は 132.8% の収率で回収された。同条件下、市販の α セルロース：142.6%，オニウシノケグサのホロセルロース調製試料で 145.2% であった。これらの結果は高アルカリ条件下であるが 1-PrOH 共存下でヘミセルロースの遊離が抑制されセルロースとともに CM 化された可能性が示唆している。また分光分析の結果からリグニン残留が認められ、カルボキシル基のみではなく、一級・二級脂肪族水酸基とフェノール性水酸基が共存する親水性高分子として得られており、その構造上の特徴から環境応答型ゲル (pH や温度に対応し挙動を変化させるゲル) 等への展開が期待できる。各試料の 1% 溶液の粘度は 25°C において 6.0-8.0 cP であり、市販試料の数値 (12-14 cP) の約半分であった。反応条件による置換度の向上とその粘度制御の検証が今後必要である。

また、他の活用例として残留リグニンを含んだパルプ全量の誘導体化とその活用可能性について検証した。近年、高純度パルプ上にセンサーを化学結合させ活用する「ペーパーエレクトロニクス (医療用センサー等に活用)」が注目を集めている。この用途に対し「セルロースに安定結合したリグニン」を活用する検討を行った。草本であるセイタカアワダチソウはリグニンの溶出が木本より容易であり、常圧アルカリパルプ化では温度によりリグニン残留量 (パルプ側から見た白色度) を容易に制御できた。実際にパルプ化を 150-170°C の昇温系で行った場合、針葉樹のベイツガ、広葉樹のマカンバ、セイタカアワダチソウのパルプ収率はそれぞれ 40.9%, 43.4%, 34.4% となった。この試料から回収されたアルカリリグニンはそれぞれ 18.3%, 15.7%, 13.6% であったことからセイタカアワダチソウの高分子は低分子化され溶出していた。これらの試料のアセチル化の結果、パルプあたりの収率が 147.4%, 123.8% ならびに 136.6% で回収された。その FT-IR の結果、パルプ残留リグニン由来のフェノール性水酸基がアセチル化されていることが示唆された。これらの結果に基づき、パルプ残留量を制御し、かつ残留リグニンに選択的反応を生じさせ、同時にセルロース高分子に基材の役割を持たせたフィルム、シート等の複合材料が植物から直接誘導できる可能性がある。

これらの研究内容は第 95 回日本化学会春季年会 (船橋) で発表し、学内においては特許申請の手続きが進行中である。また第 64 回高分子学会年次大会 (札幌) においても発表した。今後、今回紹介した二つの応用では化学組成と物性の関係が明確にする方向、さらに単離した結晶性セルロースの活用ならびにリグニン誘導体の応用を検討していく予定である。

[研究区分：学際的・先端的研究 (A)]
