

泥炭土壌のセルロースナノファイバー（CNF）化の可能性に関する研究（萌芽研究）

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 29～平 31 (H30 中止)

担当チーム：寒地農業基盤研究グループ 資源保全チーム

研究担当者：山本弘樹

【要旨】

セルロースナノファイバー（Cellulose nanofibers：以下、CNFと記述）は、セルロースを解繊することで得られる。軽量かつ高強度で線熱膨張が低く抑えられることから新素材として有望視されている素材であるが、高価なため今後の普及には製造の低廉化が必要になっている。ところで、セルロースは北海道に大量に存在する泥炭土にも含まれている。泥炭土は、公共事業などの工事で大量の残土として発生することから、これらの残土を有効に活用することでCNF製造コストを低減できる可能性がある。

そこで、CNF製造の一般的な原料である木材の代替の原料としての泥炭土の可能性を明らかにするため試験を行った。その結果、TEMPO触媒酸化処理法に、泥炭に含まれる腐植酸類を除去する前処理を加えることで、泥炭土からCNFを製造することができた。しかし、木材に比べセルロースのCNF変換効率や原料から得られるCNF抽出率が著しく低かった。また、腐植酸類除去のために大量の洗浄液と大量の廃液処理が必要であった。このため、泥炭土をCNF製造の原料として利用することは難しいと考えた。

キーワード：セルロースナノファイバー(CNF)、セルロース、泥炭土、TEMPO 触媒酸化

1. はじめに

CNF は、植物の基本骨格物質で、木材などの植物から抽出したセルロースを解繊すること（以下、CNF 化と記述）で得られる。それは幅が 3nm～50nm 程度の微小なものである。CNF は、軽量で、鋼鉄の 5 倍以上の強度、石英ガラス相当の低い線熱膨張性を有する高性能ナノファイバーの新素材である¹⁾。液体の中では高分散性を有することから、高強度材料以外に、乳化剤、透明フィルム材、化粧品素材などにも利用されている。しかしながら、価格が鉄の約 100 倍、アルミニウムの約 10 倍と高価であり、今後の普及に向けては製造の低廉化が必要である。

泥炭土は、冷涼な中・高緯度地域や熱帯など世界全体の陸地面積の 3% に分布している。日本では北海道から九州の屋久島まで広く分布しているが、特に寒冷地帯の北海道に多くその面積は約 24 万 ha とされている²⁾。北海道の泥炭地は、主に石狩川流域、釧路川流域、天塩川・サロベツ川に分布する。泥炭土は水分を大量に含んでおり、乾燥すると体積が大幅に小さくなるため、法面部や構造物の基礎部などの盛土材として利用するには不適な土である。そのため、泥炭地では、農業基盤整備や河川整備などの工事で発生する掘削土（泥炭土）は、不要な残土となってしまうことが多い。

CNF製造の主な原料である木材のセルロース含有率は

40～50%である。泥炭土のセルロース含有率は、泥炭土に含まれる植物の分解の程度により違いはあるが、0.5～2.0%程度³⁾とされており、木材より低い。しかしながら、工事残土となる泥炭土は大量であることから、CNFの原料として有効に活用することで、CNF製造コストを低減できる可能性がある。

本研究では、工事残土である泥炭土を用いた CNF 化の手法と CNF 製造コストの低減の可能性について検討を行った。

2. 植物材料から CNF を取り出すまでの一般的な処理の事例

CNF は、植物原料からセルロースを抽出し、そのセルロースをナノサイズに解繊することで取り出される。一般的な事例を図-1 に示す。

セルロースの抽出は、植物原料からリグニンを除去し、次に油分等をアセトン洗浄で除去し、最後にヘミセルロースを除去することで行える。

セルロースを解繊する一般的な方法には、物理的解繊方法と化学的方法とがある。物理的解繊方法には、グラインダーなどにより機械的に攪拌して解繊する方法⁴⁾と繊維を高圧で水中衝突させて解繊する方法とがある。一

方、化学的解繊方法は、TEMPO（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカルの略称）化学的酸化反応で繊維結合力を弱めて解繊する方法⁵⁾である。この方法は、解繊の動力エネルギー消費を大幅に削減できるため安価である。

3. 方法

3.1 材料

本研究で CNF の原料として使用する泥炭土は、農地再編整備事業で整備された美唄圃場と河川整備事業で整備された北村遊水地（写真-1）の各々の下層から採取したものである。採取した泥炭土を風乾した後、粉碎して試料を作成した（写真-2）。

3.2 泥炭土からのセルロースの抽出方法

リグニンの除去には CNF 製造のためのセルロース抽出時に一般的に使用されるワイズ法を用いた。この方法の手順は以下のとおりである。乾燥泥炭土試料 1g 当たり蒸留水 60g を加え、次に亜塩素酸ナトリウム 0.4g、氷酢酸 0.08mL を加えて加温し、70℃～80℃に保ち、時折攪拌しながら 1 時間反応させる（写真-3）。この後、亜塩素酸ナトリウム、氷酢酸を加えて加温し 1 時間反応させるまでの過程を反復する。反復の回数は、木材の場合は広葉樹で 3 回、針葉樹で 4 回以上とされているが、泥炭土では腐植酸類が多く含まれることからリグニン除去の効率が高くなることを想定し、5 回以上とした。次に、黒色または褐色の反応液の固形分が沈殿した後、上澄み液を除去し、残りの固形分に除去した液とほぼ同量の蒸留水を加えて攪拌する作業（以下、上澄み除去洗浄と記述）を上澄み液の色が薄くなり、液を入れたビーカーの裏側が透けて見えるようになるまで繰り返す。上澄み液を除去した後、蒸留水を加えて攪拌してから、遠心分離機にかけて固液分離し、分離液を除去して固形物を得る作業（以下、遠心分離機洗浄と記述）を分離液の色が薄くなり、分離液の入った遠心管の裏側が透けて見えるようになるまで繰り返す。

次に、アセトン洗浄（アセトン水（アセトン9、蒸留水1）で、アセトン水の色が薄まりビーカーの底が見え始めるまで洗浄を繰り返すこと）により、水分や残留の薬剤、油分等を除去する。

最後のヘミセルロース除去の手順は、以下のとおりである。アセトンで洗浄した後の固形物を強アルカリ性の水酸化カリウム溶液（5 重量%）に一晩浸す。その後、分離液の pH が 10 以下に低下するまで上澄み除去洗浄を繰り返し、続いて同様に pH が 10 以下に低下するまで遠心分離機洗浄を繰り返す。両方の洗浄に使用する蒸留水は

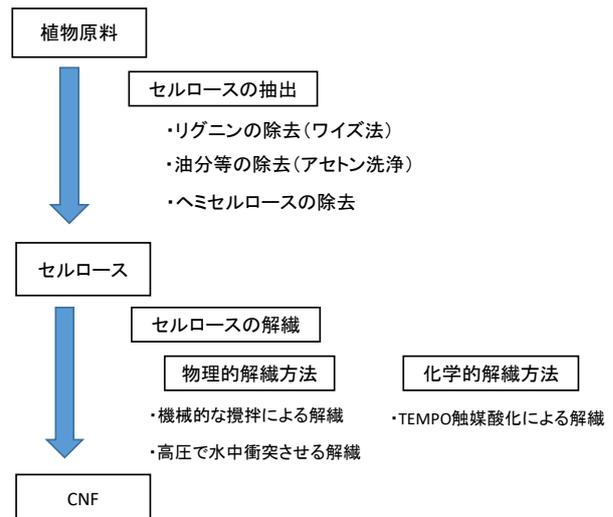


図-1 一般的な CNF 製造の事例



写真-1 北村遊水地での泥炭土採取状況



写真-2 北村遊水地泥炭土を乾燥粉碎した土試料

合わせて固形物 10g 当り 2L 以上とする。

3.3 セルロースの解繊方法

必要な器材や薬品を簡単に入手できるのは、一般的な攪拌機を用いた物理的解繊方法と TEMPO 触媒酸化反応による化学的解繊方法であったため、本研究ではこれらの

方法により、セルロースの解繊を試みた。なお、TEMPO 触媒酸化反応による解繊では、前処理を伴うものも試みた。

3. 3. 1 機械的な攪拌による解繊

3.2 の方法により抽出した固形物に、固形物の割合が1%程度になるように蒸留水を加えて攪拌して、固形物を溶解させて懸濁液にする。この懸濁液を高速攪拌させることで、セルロースを解繊する。本研究では、美唄の泥炭土試料から、2.3.1の方法により抽出した固形物を用いて、20,000rpm までの回転が可能な攪拌機である Vita-Mix の ABS-V により、2 時間を目標として解繊作業を行った。

3. 3. 2 TEMPO 触媒酸化による解繊

TEMPO 触媒酸化処理の手順は次のとおりである。乾燥した固形物 1g 当たり、臭化ナトリウム 0.1g と TEMPO 0.0156g と蒸留水 100g を加えた後、攪拌して固形物を溶解させ液中に分散させる。次に、セルロース間に働く結合力を弱めるために、次亜塩素酸ナトリウムを一定量加え酸化反応を起こさせる。本研究では、加える次亜塩素酸ナトリウムの量は 80mol (74.44g) とした。酸化反応が起きることで pH は低下する。0.5M 水酸化ナトリウム溶液を適宜加えることで pH を上昇させて pH10 を保つようにし、酸化反応を継続させる。pH の低下が収まった段階で、酸化反応が終了したと判断する。既報⁹⁾によれば、酸化反応時間は、木材原料のセルロースで 90 分程度とされている。反応終了時には、エタノールを加え、残存する次亜塩素酸ナトリウムを完全に消費させる（このとき、反応液は強アルカリ性になる）。その後、上澄み除去洗浄を、除去した液の pH が 10 以下に低下するまで繰り返し行う。

次に、この洗浄の後に残った固形分に含まれる酸化したセルロースを分散させる作業を以下の手順で行う。まず、固形分に、固形分の割合が1%程度になるように蒸留水を加える。次に、この液体を攪拌機により 20,000rpm で 1 分程度攪拌して固形分中の酸化したセルロースをナノサイズに分散させる。攪拌後の液体を遠心分離機で 13,000rpm で 20~40 分間回転させて未解繊のセルロースを含む不純物を分離する。

最後は、解繊して液中に分散した CNF を取り出すために、不純物を分離した後の液体を真空ろ過してゲル状の CNF を得る。

3. 3. 3 前処理を伴う TEMPO 触媒酸化による解繊

前処理を伴う TEMPO 触媒酸化反応の試行における前処理の方法⁷⁾は次のとおりである。この前処理のねらいは、泥炭土に大量に含まれる腐植酸類の除去である。

まず、粉碎した乾燥泥炭土試料 200g に 0.1M 水酸化ナトリウム溶液 1,500mL を加えて、沸騰状態で 60 分間加熱



写真-3 リグニン除去作業 (70~80°Cに加熱し攪拌)



写真-4 前処理作業 (泥炭土試料に 0.1M 水酸化ナトリウム溶液を加え、沸騰状態に加熱し攪拌)

する (写真-4)。加熱時には表面に浮き上がった試料が固結しないように適宜ガラス棒で攪拌する。加熱終了後、蒸留水を加えて 2,500mL にして放冷する。放冷後、上澄み液の色が薄くなり、ビーカの裏側が透けて見えるようになるまで上澄み除去洗浄を繰り返す。次に、上澄み液を除去した残りの固形分を含む液体に対して遠心分離機洗浄 (7,000rpm 程度で 1 回当たり 20 分) を行う。分離液の色が薄くなり、遠沈管の裏側が透けて見えるようになるまで遠心分離機洗浄を繰り返す。これにより固形物が得られる。この固形物に対して、0.1M 水酸化ナトリウム溶液 1,500mL を加えて行う前処理を最初から繰り返す。前処理を 2 回行って得た固形物に対し、3.2 及び 3.3.2 の作業を行う。

4. 結果

4. 1 機械的な攪拌による解繊

準備した機械では、3 分程度で試料が高温になり、攪拌機が故障する恐れが生じたため、目標とした 2 時間の解繊作業は断念した。3 分程度の攪拌と放冷を繰り返しながら延べ 30 分間の解繊作業を行ったが、ゲル状の CNF はで

きなかった。

4. 2 TEMPO 触媒酸化による解繊

4. 2. 1 前処理なしの場合

美唄圃場と北村遊水池のいずれの泥炭土試料についても結果は以下のとおりであった。次亜塩素酸ナトリウム添加後の酸化反応では、緩やかな pH 低下が発生した。これに対し、0.5M 水酸化ナトリウム溶液を適宜加えることで pH を上昇させて pH10 を保つようにしたが、pH が緩やかに低下する状態に変化はなく、反応開始から 4 時間経過しても pH は依然緩やかに低下し続けていた。そのため、適正な TEMPO 触媒酸化反応が行われていないと判断し、酸化反応を 4 時間で終了した。pH の低下速度は後述する前処理を追加した場合と比較すると小さかった。酸化反応後の固形分を含む液体を遠心分離して得られた固形物を攪拌機により攪拌したが、見た目では固形物の分散は確認できなかった。

なお、攪拌後の液体を遠心分離機にかけて固液分離した結果、北村遊水池の試料については、遠心分離後の液体中にゲル状のものが浮遊しているのが肉眼で確認できたが、遠心分離容器から移し替える段階でゲルの濃度が薄く消えてしまった。その後、ろ過を行い、ろ液を乾燥したが、美唄圃場の試料から北村遊水池の試料からも CNF は取り出せなかった。

CNF が取り出せなかったのは、酸化反応による pH の低下速度が小さかったことから、泥炭土に大量に含まれる腐植酸類により酸化反応が阻害されたためと考えた。このことから、泥炭土に大量に含まれる腐植酸類を取り除く前処理を組み込むことを試みた。

4. 2. 2 前処理ありの場合

前処理を伴う CNF 化の試行は、北村遊水池の試料で行った。その結果、200g の乾燥泥炭土より 458.81g の湿潤状態の固形物を得た。本研究では、2 回の前処理において、上澄み除去洗浄を 8 回 (写真-5)、遠心分離機洗浄を 14 回行った (写真-6)。洗浄液に蒸留水を 26L 使用した。また、ほぼ同量の腐植酸類を含む黒褐色で pH10~11 のアルカリ性の廃液が生じた。

前処理を行って得た固形物から 120g (乾燥重量で 52.3g) を使用して 3.2 の作業を行った。リグニンの除去では、反復処理の回数は 5 回以上としたが、5 回目でも反応による発泡量が大きかったので 6 回行った (写真-7)。リグニン除去後の固形物は、乾燥状態で概ね 10g であった。上澄み除去洗浄を 3 回行った後、遠心分離機洗浄を 3 回行った。洗浄液に蒸留水を 8.6L 使用した。アセトン洗浄は 1 回行った。ヘミセルロース除去は水酸化カリウム溶液 (5

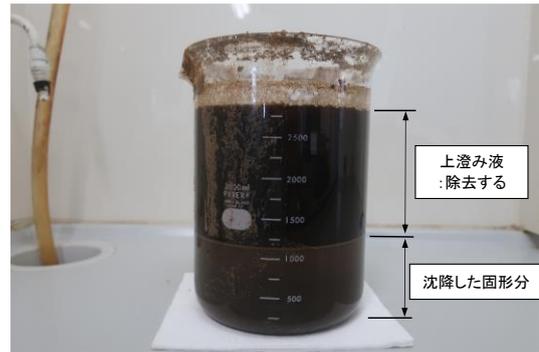


写真-5 前処理作業 (煮沸攪拌後の静置による固形分沈降の状況)

前処理1回目の遠心分離機洗浄 1度目



前処理2回目の遠心分離機洗浄 2度目



前処理2回目の遠心分離機洗浄 10度目

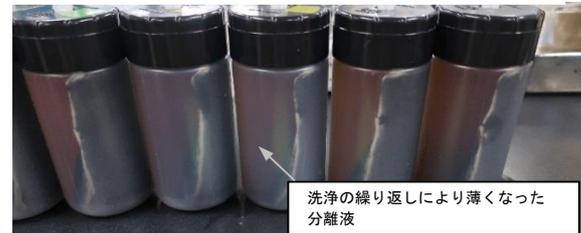


写真-6 前処理作業 (遠心分離機洗浄の状況)



写真-7 前処理後のリグニン除去作業 (70~80℃に加熱攪拌、前処理により腐植酸類が除去されて白濁色化)

重量%)に18時間浸した。上澄み除去洗浄を4回、遠心分離機洗浄を2回行った。洗浄液に蒸留水を8.2L使用した。

ヘミセルロース除去後の固形物は、湿潤状態のままTEMPO触媒酸化による解繊作業に使用した。固形物の量は、乾燥状態で概ね10gであった。3.3.2の分量でTEMPO触媒酸化を開始した。当初pH11.15を示したが、開始から34分経過後にはpH10.15に低下したため、随時、0.5M水酸化ナトリウム溶液を注入し、pH10以上を保持した(写真-8)。触媒酸化が始まってからpH低下が収まるまでの反応時間は2時間20分で、添加した水酸化ナトリウム溶液は10mL、残っている次亜塩素酸ナトリウム処理のために注入したエタノールは18mLであった。触媒反応終了後の上澄み除去洗浄は3回行った。洗浄液に蒸留水を5.5L使用した。

TEMPO触媒酸化反応終了後に洗浄して得た固形分に、固形分の割合が1%程度になるように蒸留水を加えて作った液体の量は約650mLであった。この液体を、攪拌機(アブソールブレンダー(ABS-V))で攪拌して固形分中の酸化したセルロースを分散させた後、遠心分離機(13,000rpm、20分間)にかけて固液分離して、透明な液体を650mL得た。また、分離した固形物(未解繊のセルロースを含む不純物)に蒸留水を加えて攪拌し、再度、攪拌機で分散した後、遠心分離機で固液分離し透明な液体を450mL得た。どちらの液体にもなお不純物が若干残っていたため、再度、遠心分離機(13,000rpm、40分間)にかけて、残っていた不純物を取り除いた。

先に得た650mLの液体のうち75mLと50mLとを真空ろ過して透明なゲルを得た(写真-9)。それらを乾燥させて0.05gのCNFを取り出した。次に得た450mLの液体から250mLを同じように真空ろ過して透明なゲルを得た。それを乾燥させて0.004gのCNFを取り出した。使用した乾燥泥炭土の52.3g当たりで換算すると、製造できたCNFは0.3gである。

今回の試験で使用した北村遊水地の乾燥泥炭土のセルロース含有率は9.39%であった。泥炭土に含まれるセルロースのCNF化変換効率が6%、乾燥泥炭土から得られるCNF抽出率が0.6%であった。

5. 考察

5.1 泥炭土からのCNF製造の歩留り

木材に含まれるセルロース含有率は40~50%で、TEMPO触媒酸化によるセルロースのCNF化の変換効率は重量回収率で約90%とされており⁸⁾、木材から得られるCNF抽出率は36~45%である。



写真-8 TEMPO触媒酸化作業 (0.5M水酸化ナトリウム溶液を随時注入し、pH10以上を保持)

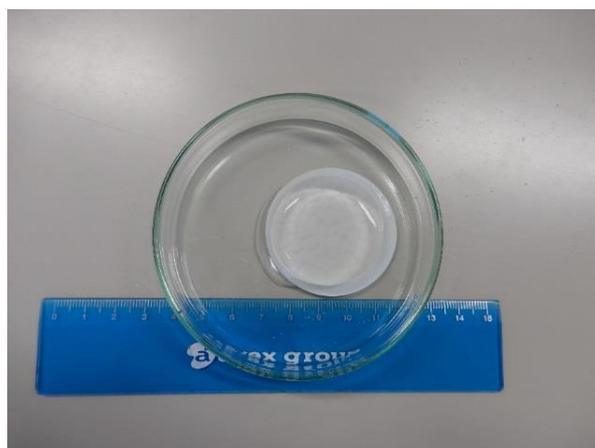


写真-9 泥炭土から生成したCNFゲル

一方、泥炭土に含まれるセルロースのCNF化変換効率は6%で、泥炭土から得られるCNF抽出率は0.6%であった。

以上から、泥炭土は、主要なCNF原料である木材と比較して、セルロースからのCNF変換効率は1/16程度、原料から得られるCNF抽出率は1/80程度ということになる。泥炭土からのCNF生成は、木材原料と比較すると非効率である。

5.2 CNF製造で発生する廃液

泥炭土には、大量の腐植酸類が含まれていることから、泥炭土からCNFを製造するためには、腐植酸類を除去する前処理を追加する必要があることが明らかとなった。さらに、この前処理には大量の洗浄水が必要であり、また、腐植酸類を含む黒褐色の大量の廃液の処理が必要となることが明らかとなった。

5.3 結論

泥炭土からCNFを製造することはできたが、木材と比較してセルロースのCNF変換効率が原料から得られるCNF抽出率は著しく低かった。また、泥炭土からのCNFの製造には、腐植酸類を除去するために大量の洗浄水と大量の廃液処理が必要であった。このため、泥炭土をCNF製

造の原料として利用するのは難しいと考えた。

6. まとめ

工事残土として大量に発生する泥炭土を用いれば、CNF製造のコストを低減できる可能性があると考えて、TEMPO触媒酸化を組み込んでCNF化を試みた。その結果、歩留りが低かったことと大量の廃液が発生することから、CNFの原料として泥炭土を用いることは難しいと考えた。

参考文献

- 1) 国立研究開発法人産業技術総合研究所コンソーシアム：ナノセルロースフォーラム第10回技術セミナー資料集、pp. 2-7、2017
- 2) 北海道農業試験場：土壌調査報告、第三十二編、pp. 66-67、1988
- 3) 筒木潔、近藤錬三：各種泥炭土および泥炭地植物の加水分解性中性糖組織の対比、日本土壌肥科学雑誌、第68巻、第4号、pp. 387-394、1997
- 4) 阿部健太郎、岩本伸一郎、矢野浩之：木材からの均一な繊維径を持つナノファイバー製造とその利用、日本材料学会学術講演会講演論文集、第56期、pp. 179-180、2007
- 5) 佐藤貴裕、芦澤里樹、小嶋匡人、磯貝明：県内の未利用バイオマスを利用した機能性材料の合成と評価、山梨県工業技術センター研究報告、第31号、2016
- 6) 磯貝明：セルロースナノファイバーに期待される特性と課題解決への対応、第2回ナノセルロース展セミナー資料集、p. 69、2017
- 7) 高坂英彦、石塚真治：土壌中フミン酸の抽出・定量方法の検討、秋田工業高等専門学校紀要、第43号、2008
- 8) 磯貝明、ナノセルロースフォーラム：ナノセルロースの製造技術と応用展開、p. 12、2016