

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

ホップの蔓から TEMPO 酸化型 セルロースナノファイバーを 分離することに成功

～農業廃棄物から環境付加価値の高い物質を作るアップサイクル～

本研究のポイント

- ・農業廃棄物であるホップの蔓からセルロースナノファイバーの分離に成功し、ナノレベルでの構造を明らかにした。
- ・ホップ蔓をセルロースナノファイバーの資源として活用することが期待できる。

【研究概要】 横浜国立大学 大学院工学研究院の川村 出 准教授、大学院理工学府 化学・生命系理工学専攻 博士課程後期1年・日本学術振興会 特別研究員(DC1)の金井典子さん、遠野みらい創りカレッジ 西村恒亮マネージャーらの研究グループは、農業廃棄物であるホップの蔓から TEMPO 酸化型セルロースナノファイバーを分離することに成功しました。さらに本学の機器分析評価センターに設置されている先端分析機器群を駆使して、ホップ蔓由来のセルロースナノファイバーの構造を明らかにしました。この成果により、これまでは廃棄されていたホップの蔓から環境付加価値の高い物質を取り出すアップサイクルを達成し、新しいセルロースナノファイバー資源としての可能性を示すとともに、SDGs のゴール 12 -つくる責任 つかう責任-の廃棄物問題に関するターゲットに対して貢献できる成果となりました。

本研究成果は米国化学会の新設雑誌 *ACS Agricultural Science & Technology* に受理され、オンライン版が 2021 年 6 月 11 日に公表されました。

<発表雑誌>

雑誌名: *ACS Agricultural Science & Technology* 2021 年 6 月 11 日オンライン版

DOI: 10.1021/acsagscitech.1c00041

論文題目: Upcycling of waste hop stems into cellulose nanofibers: isolation and structural characterization (農業廃棄物ホップ蔓からセルロースナノファイバーへのアップサイクル)

論文著者: Noriko Kanai, Kosuke Nishimura, Seiryu Umetani, Yosuke Saito, Haru Saito, Toshiyuki Oyama, Izuru Kawamura*

(金井 典子、西村 恒亮、梅谷 世龍、齊藤 央将、齊藤 羽流、大山 俊幸、*川村 出)

本件に関するお問い合わせ先 : 横浜国立大学大学院工学研究院 機能の創生部門
准教授 川村 出 e-mail : kawamura-izuru-wx@ynu.ac.jp

ホップの蔓から TEMPO 酸化型 セルロースナノファイバーを 分離することに成功

～農業廃棄物から環境付加価値の高い物質を作るアップサイクル～

<研究背景>

植物の細胞壁に含まれるセルロースは地球上で最も存在量が多い有機物です。このセルロースから得られる超極細の繊維、セルロースナノファイバーは低炭素社会の構築を牽引する次世代のナノ素材としてますます注目を集めています。セルロースナノファイバーは鉄と比べて軽量かつ強度が高いなどの魅力的な特徴を持ち、様々な材料を補強することで、効果的な CO₂ 削減が期待されています。また、2006 年に東京大学の磯貝明教授らの研究チームにより TEMPO 触媒酸化法^{注1)}を用いたセルロースの表面修飾により、ナノメートルサイズ(~10⁹ m)まで解繊されたセルロースナノファイバーを分離可能であることが報告されて以降、セルロースナノファイバーの研究は飛躍的に進展しました。セルロースナノファイバーは木材パルプからの製造が主流ですが、製造コストが既存の炭素繊維等と比較すると、依然として高く、新しいセルロースナノファイバー資源の創出は課題解決の一つと考えられます。

横浜国立大学 大学院工学研究院 機能の創生部門 川村 出准教授、大学院理工学府化学・生命系理工学専攻 博士課程後期 1 年・日本学術振興会 特別研究員 DC1 の金井典子さん、および一般社団法人 遠野みらい創りカレッジの西村恒亮 マネージャー (2021 年 3 月末まで岩手県遠野市役所からの派遣)らのグループは農業廃棄物として処理されてきたホップの蔓にセルロースが含まれていることに注目し、TEMPO 触媒酸化法を基盤とした手法でセルロースナノファイバーの分離を達成しました。

ホップ(学名: *Humulus lupulus*) の毬花(きゅうか)は、ビール製造に欠かせない原料の一つで、ビールの苦味や香りづけに利用されます。岩手県遠野市は、1963 年にキリンビールとのホップ契約栽培を締結して以来、日本随一のホップ生産地として知られており、ホップは重要な農作物の一つです。日本におけるホップ毬花の生産量はおよそ 200 トン^{注2)}であり、その生産地域のおよそ 95%は東北地方に集中しています。ホップは収穫期までに 5 メートル以上の長い蔓(つる)に成長し、たくさんの毬花が実ることが特徴です。毬花の収穫を終えると、蔓は農業廃棄物として焼却や埋め立てなどで処分されます。なお、ホップ農家の高齢化と担い手不足の進行、そして生産性を向上させる新たな技術の導入の遅れが日本におけるホップ生産量の減少要因となっています。一方で遠野市では産官が連携した「ホップ」を最大限活用したまちづくりが行われ、「ホップの里からビールの里へ」をコンセプトに新た

なビアカルチャーを醸成し世界へ発信する事業が進められています。

遠野みらい創りカレッジではホップ蔓について新たな価値を生む資源としての利活用を模索し続け、2020年8月に開催した地域高校生と大学生・留学生による地域課題探究・実験実証プログラム「イノベーション・サマー・カレッジ」でのディスカッションを起点として、SDGs達成に向けたホップ蔓のセルロースナノファイバーへの可能性を導きました。そのアイデアをもとに、廃棄物であるコーヒー粕からセルロースナノファイバー分離実績のある横浜国立大学 川村准教授のグループが研究を実際に遂行しました。

<今回の成果>

横浜国立大学 大学院工学研究院の川村 出 准教授、博士課程後期1年・日本学術振興会特別研究員 DC1 の金井典子さんらの研究グループは、遠野市より提供された農業産業廃棄物のホップ蔓を原料として、環境付加価値の高いセルロースナノファイバー(CNF)を生成することによる「アップサイクル」^{注3)}に取り組みました。ホップ蔓に乾燥重量で40%以上のセルロースが含まれることを明らかにし、この乾燥片に TEMPO 触媒酸化法を用いることで、CNFを分離することに成功しました(図1)。さらに横浜国立大学の機器分析評価センターに設置されている先端分析機器群(電界放出型走査型電子顕微鏡^{注4)}、原子間力顕微鏡^{注5)}、X線回折^{注6)}、固体核磁気共鳴分光法^{注7)}を駆使してCNFの構造解析を行った結果、リグニンやヘミセルロースを除去する前処理を施した蔓と前処理を行わない蔓の二つのサンプルから、いずれも平均2nm径の均一なCNFが得られたことを明らかにしました。さらに前処理によって不純物をほぼ完全に除去でき、CNFの結晶化度が上昇することを確認しました。構造解析および熱重量測定の結果はいずれも、ホップ蔓由来のTEMPO酸化型CNFが木材由来のTEMPO酸化型CNFと同等の構造的性質・熱安定性をもつことを示すものでした。また、ホップ蔓は単位グラム当りに含まれるセルロース含量が木材原料に匹敵することから、新規CNF原料としての活用により、ホップ産業における画期的なアップサイクルを確立できる可能性が示唆されました。以上の成果をまとめた研究論文が、アメリカ化学会(American Chemical Society)の新設雑誌で植物科学から農業工学まで幅広い分野のプラットフォームとしての役割を担う、*ACS Agricultural Science & Technology* 誌に2021年6月11日にオンライン版で公開されました。

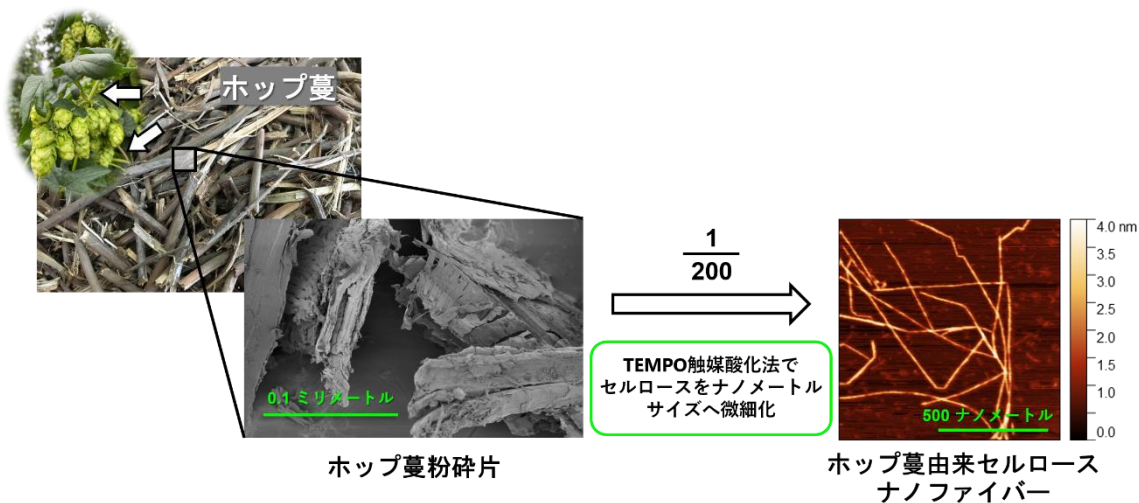


図1. ホップ蔓の粉砕片とホップ蔓由来セルロースナノファイバーの分離

<今後の展望>

本研究では、ホップの蔓に含まれるセルロース含量を明らかにするとともに、ホップ蔓からセルロースナノファイバーを分離し、その構造的な特徴が木材由来のセルロースナノファイバーに類似していることを実証しました。そのため今回の成果は、農業廃棄物であるホップの蔓がセルロースナノファイバーの原料として十分に利用できる可能性を提示し、持続可能な開発目標 SDGs (Sustainable Development Goals) ^{注8)} のゴール 12. -つくる責任 つかう責任-のうち、**12.2 "2030 年までに天然資源の持続可能な管理及び効率的な利用を達成する"**、と **12.5 "2030 年までに、廃棄物の発生防止、削減、再生利用及び再利用により、廃棄物の発生を大幅に削減する"**の資源循環・廃棄物問題に関するターゲットに対して貢献できるものとなります。

しかしながら、ホップ蔓をセルロースナノファイバーの原料として本格的に社会実装していくためには様々な課題もあります。より効率的な CNF の抽出方法の構築とともに、高付加価値につながる新たな機能性を調査する研究について、さらに推進する必要があります。また、ホップの生産が東北地方に集中していることを生かし、ホップセルロースナノファイバーの利用を目指す企業とホップ農家との連携がローカルな循環型経済構築に不可欠であります。このような取り組みから生まれる地域創生や地球環境問題に貢献できる製品を生活者のエシカルな消費^{注9)} 行動によって地域を支えていくことも必要かもしれません。そのような研究や連携を円滑に進めるために、文理融合教育を実践する横浜国立大学と地域における実証実験の場である遠野みらい創りカレッジとが中心となって産学官の連携をリードし、農業廃棄物から付加価値を創造することによる地域の活性化が期待されます。

<謝辞>

本研究は前川報恩会 2020 年度研究助成(A3-20012)および科研費 新学術領域研究

(JP20H05211) および基盤研究(B) (18H02387)の一部支援を受けて行われたものです。また、岩手県立遠野緑峰高等学校からホップ蔓の乾燥片をご提供いただきました。この場をお借りして感謝申し上げます。

<発表雑誌>

雑誌名: *ACS Agricultural Science & Technology*, 2021 年 6 月 11 日オンライン版 DOI: 10.1021/acsagscitech.1c00041

論文題目:

Upcycling of waste hop stems into cellulose nanofibers: isolation and structural characterization
農業廃棄物ホップ蔓からセルロースナノファイバーへのアップサイクル

論文著者: Noriko Kanai, Kosuke Nishimura, Seiryu Umetani, Yosuke Saito, Haru Saito, Toshiyuki Oyama, *Izuru Kawamura

(金井 典子、西村 恒亮、梅谷 世龍、齊藤 央将、齊藤 羽流、大山 俊幸、*川村 出)

<用語解説>

- 注1. TEMPO 触媒酸化法: TEMPO は 2,2,6,6 テトラメチルピペリジ-1-オキシルと呼ばれる常温常圧で安定な有機ニトロラジカル。触媒量の TEMPO を含む水溶液中で天然セルロースを反応させ、軽微な解繊処理をすることでセルロースナノファイバーを生成することができる。この技術は、東大の磯貝明教授、齊藤継之教授らの研究チームが、2006 年に結晶性のセルロースマイクロフィブリルの表面でカルボキシル化反応が起きていることを見出し、静電的な反発によりセルロースをナノ化できることを報告した。
- 注2. 農林水産省東北農政局へのヒアリングに基づき推定。令和 2 年における東北地方のホップ生産量は 187 トン。この地域における生産量は全国比 95%以上を占めることから、日本でのホップ生産量を約 200 トンとみなした。
- 注3. 3R(リデュース・リユース・リサイクル)を超えた、廃棄物から環境付加価値の高い物質を新しく創り出す取り組み。
- 注4. 電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM): 電子線を試料上でスキャン(走査)しながら像を得る。試料の表面形状や凹凸の様子などの観察が可能。
- 注5. 原子間力顕微鏡 (AFM): 鋭い探針で試料の表面をなぞることで、ナノスケールの凹凸を三次元的に観察する走査型顕微鏡。
- 注6. X 線回折: 物質中の周期的に並んだ原子に X 線が当たり、散乱された X 線が干渉する現象から結晶情報を導くことができる。セルロースにおいても結晶の形や結晶化度を調査可能。

- 注7. 固体核磁気共鳴分光法: 核磁気共鳴分光(NMR)は、強い磁場中に置かれた物質の分子を構成する原子核が有している核スピンの挙動を精密に観測することによって、原子核の周りの電子状態を反映した NMR 信号を得ることができる。この信号が化学的な結合状態を知る手がかりになるため、様々な分子構造を調べることができる構造解析技術である。特に、固体核磁気共鳴分光法は試料状態に依存することが少ないため、繊維状のセルロースナノファイバーにおいても解析が可能。
- 注8. SDGs: 2015年の国連サミットで全加盟国(193ヶ国)が全会一致で採択した2030年までに達成すべき、持続可能でよりよい世界を目指す国際目標。17個の目標と169個のターゲットで構成される。Sustainable Development Goals.
- 注9. エシカル消費: エシカル(ethical)とは倫理的・道徳的といった意味であり、値段が高くても地球の環境に配慮したもの、もしくは地域創生に結びつくものを選び、消費行動から社会貢献を目指すという倫理観に基づいた消費。