

■ 技術報告 ■

未利用木質資源の利用を目指して

A Experiment for Chemical Utilization of Wood Resources

夜久 富美子*
Fumiko Yaku

1. はじめに

セルロース系バイオマス資源は地球上に最も多量に存在し、またそのままでは食料としての用途がないため、将来にはエネルギー資源として活用できる貴重な再生産資源である。中でも木質資源は貯蔵量が多く、未利用材がかなりの量で存在することから、その利用の可能性は広く研究されている。

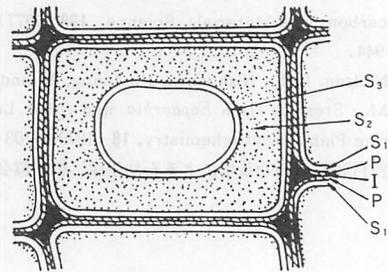
木質資源をエネルギー源として利用する場合には、熱分解によるガス化、液化、固体燃料の生産があり、また発酵によるメタンガス生産、加水分解を経由するアルコール生産があるが、まだ確立された方法はない。

木材を加水分解して得られる糖液は、アルコールへ変換する外、SCPへの変換、各種工業原料への変換等が可能のため、木材の加水分解は、現在、経済的問題を技術的に克服するため将来へ向けて多くの研究が行われており、これらについては展望¹⁾、解説³⁾が出されている。

本報告では、木質資源の酵素加水分解における前処理として、特に針葉樹に有効である微粉碎処理時に起こる変化を調べ、どの変化が酵素分解率を上昇させるのに有効であるかを解明することによって、更に省エネルギーの前処理を見い出すことを目標として行った研究の概要を報告する。

2. 木材の化学組成と各成分の分布

木材の主成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンであり、その含有量はそれぞれ、40~50、20~30、20~30%である。セルロースはグルコースのβ-1,4結合からなる直鎖状の高重合度の多糖であり、ヘミセルロースは、針葉樹と広葉樹で異なるが、マンノース、キシロース、グルコースの外、ガラクトース、アラビノース、ウロン酸を含有するヘテロ多糖である。両多



I : 細胞間層 P : 1次壁
S₁ : 2次壁外層 S₂ : 2次壁中層
S₃ : 2次壁内層

図-1 木材細胞の模式図⁵⁾

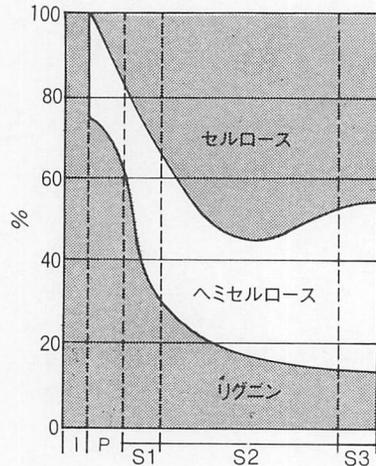


図-2 針葉樹材の細胞内における主要化学成分の分布⁶⁾

糖は木材細胞では主として2次壁に存在する(図-1⁵⁾、図-2⁶⁾)。リグニンはコニフェリルアルコール、またはシリングルアルコールの脱水重合によって生成した三次元ポリマーであり、細胞間層と1次壁に多いが2次壁にも含まれており、その1部はヘミセルロースと結合して存在している⁴⁾。木材細胞の模式図と各成分の分布を図-1⁵⁾、図-2⁶⁾に示した。

木材の各成分を化学的に利用しようとするとき、各

*工業技術院大阪工業技術試験所第2部生物高分子研究室長
〒563 池田市緑丘1-8-31

成分はそれぞれ細胞壁中で関連をもって存在しているため、そのままでは分離、抽出等を行うことはできない。従って粉砕等の処理によって細胞壁を破壊し、各成分を反応液中に露出させることが必要であり、加水分解に際しても前処理が必要となる。

3. 木材多糖の利用

木材中のセルロースはパルプとして多方面で利用されているが、ヘミセルロースはそのままでは殆んど利用されていない。従って、未利用材からはセルロース、ヘミセルロースを同時に加水分解して、アルコール発酵用糖液として利用することが望ましいが、加水分解工程がまだ十分に確立されていない。

リグニンは主としてC-C結合で3次元的につながっているため容易に加水分解を受けず、加水分解で利用されるのはセルロース、ヘミセルロースからなる多糖である。これら多糖はグルコース、マンノース、キシロース等がグリコシド結合した重合体である。一般にグリコシド結合は、酸によっても、各種グリコシダーゼ（広義。実際はセルラーゼ、ヘミセルラーゼ）と呼ばれる酵素によっても加水分解を受けて単糖が生成する。従って木材の加水分解には、酸加水分解法と、酵素加水分解法が存在する。酸加水分解法は、第2次大戦時に工業化され、成書⁷⁾にも紹介されているが、製品の純度等に問題があり、現在は酵素加水分解の方が研究の主力である。

4. 木材の酵素加水分解における前処理としての微粉砕と酵素分解率の関係^{8), 9)}

木材細胞壁を破壊する前処理としては、化学的方法、物理的方法、微生物を用いる方法があるが、針葉樹で最も効果的であるのは物理的方法に属する微粉砕処理である。本項ではアカマツを用いて行った微粉砕の程度と酵素分解率の関係について述べる。

微粉砕は振動式ボールミルと3本ロールミルで行った。振動式ボールミルの場合は、30~80メッシュ木粉を用い、3本ロールミルの場合は、更に予備粉砕した木粉を、H₂O、DMSO、流動パラフィンでペースト状として微粉砕を行った。微粉砕の程度は、振動式ボールミルでは微粉砕時間で表わし、3本ロールミルでは通過させた回数で表した。

酵素(セルラーゼ)としては、*Aspergillus niger* 起源のセルロシンAP(上田化学製)と、*Trichoderma viride* 起源のセルラーゼ・オノヅカR-10(近畿ヤクルト

製)を精製したものを1:1に混合して使用した。酵素分解は、基質濃度1~10g/ml(普通は4g/100ml)、酵素濃度0.2%, pH4.0, 40°Cで行った。一定時間ごとに反応液の一部をとり出し、遠心分離で木粉を除いた後、上澄液に含まれる還元糖をNelson-Somogyi法で測定し、木粉に対する分解率を求めた。また反応時間が1時間における分解率から、初期反応速度を計算した。

木粉濃度1g/100mlで酵素分解を行った場合には、2時間の微粉砕で60%(対木粉、木材多糖の約86%)の高い分解率が得られた。木粉濃度を4g/100mlまで上昇させると、2時間微粉砕した木粉では、その酵素分解率は42.5%となり、木材多糖の80%以上を分解するためには24時間以上の微粉砕が必要であった。この粉砕時間はその後の改良により、現在では3時間で十分であることが認められている。その後、粉砕時間を増加させると分解率は増加する傾向を示した。(表1)。また微粉砕によってリグニン含量に大きな変化がなく、酸可溶性リグニンも増加しないことから、微粉砕によるリグニン部分の変化は少ないものと考えられる。また3本ロールミルを用いる微粉砕も、振動式ボールミルと同じくアカマツの酵素分解率を高めるのに有効であることが示された。

表1 微粉砕したアカマツ木粉のリグニン含量と酵素分解率

微粉砕	微粉砕時間 hr	リグニン含量, %*		酵素分解率, %*	
		Klason	酸可溶	木粉 1g/100ml	木粉 4g/100ml
	0	25.1	2.4	6.5	4.0
振動式 ボールミル	2	26.2	2.4	60.0	42.5
	12	28.2	2.6	58.2	51.2
	24	28.0	2.7	—	57.0
	48	28.7	—	—	59.2
	72	—	—	—	62.0
	120	28.4	2.7	61.6	—
3本ロールミル	22回	25.1	2.4	—	59.8

*対木粉

このように微粉砕は、アカマツの分解率と分解速度を上昇させるので、次にリグニンの存在しないセルロースについて検討した。この場合はリグニン存在下のアカマツと異なり、分解率、分解速度ともに粉砕時間につれて一たん上昇するが、粉砕時間が長くなると再び低下した(表2)。これら両者の間の違いを解明するため、セルロースとアカマツの微粉砕時に起こる物理的、化学的変化を検討した。

5. 微粉砕時に起こる変化について¹⁰⁾

セルロースとアカマツ木粉の粒度分布を測定した。セルロースの場合は、24時間粉砕で最も粒子が小さく、その後凝集が起こる。3本ロールミル粉砕では粒子が

表2 微粉碎したセルロースの酵素分解速度と酵素分解率

微粉碎	微粉碎時間 hr	酵素分解速度 mmol/100ml・hr	酵素分解率 %
	0	1.80	60.8
	5	2.14	89.5
振動式 ボールミル	24	1.73	90.5
	48	1.40	86.8
	72	1.40	76.8
3本ボールミル	22回	1.65	62.5

(S): 2g/100ml
(E): 0.2%

小さく、溶液中で粉碎するため凝集が起こらないことが分かった。この22回ロールミルを通した微粉碎セルロースは、最も粒度が小さいにもかかわらず、酵素分解率の上昇は殆んどみられなかった(図-3)。更に微粉碎の様子をみるため、各木粉の走査形電子顕微鏡写真を測定した。図-4に24時間粉碎したアカマツ木粉を示した。この図から一たん生成した微粒子が凝集して多孔質の粒子を形成している様子がうかがえる。粒子内の細孔は200Å以下の大きさと言われるセルラーゼが進入するには十分な大きさであると考えられる。このように粒度のみより有効表面積を増大させていることが明らかとなった。

次に細胞のどの部分が破壊されているかを知るため、

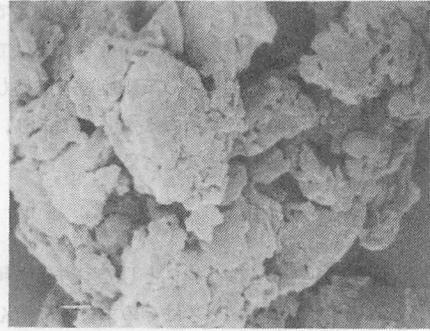


図-4 アカマツ微粉碎木粉の走査形電子顕微鏡写真

微粉碎木粉からMWL(Milled Wood Lignin)とLCC(Lignin-Carbohydrate Complex)の抽出を行った。MWLは主として細胞間層から、LCCは2次壁から生成すると言われている。従って、これらの生成量により、木材細胞のどの部分が破壊されているかを見ることができる。MWLとLCCの抽出量を図-5に示した。MWLの収率はS字形カーブの初期であって分解量は少なく、微粉碎中に細胞間層の分解はあまり起こっていないことが分かった。LCCの収率は粉碎時間と共に直線的に増加することから、主として2次壁の破壊が起こっていることが示された。これは多糖含量の多い2次壁が粒子表面に露出していることを意味しており、酵素分解の前処理として望ましい形であることが知られた。

次に結晶化度を測定した結果を図-6に示した。振動式ボールミル粉碎では両試料とも粉碎時間によって同じように低下した。3本ロールミル粉碎では結晶化度の低下は少なく、特にセルロースでは粒度が小さくな

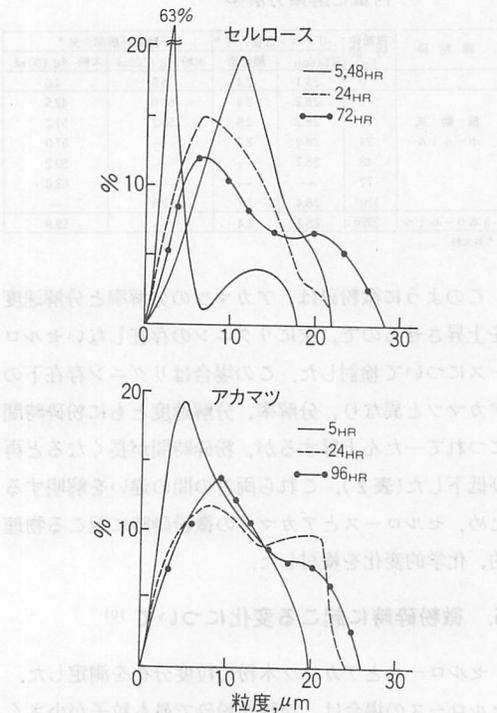


図-3 微粉碎セルロースとアカマツの粒度分布

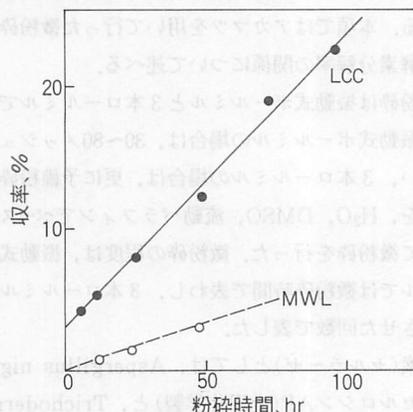


図-5 微粉碎時間によるMWLとLCCの収率

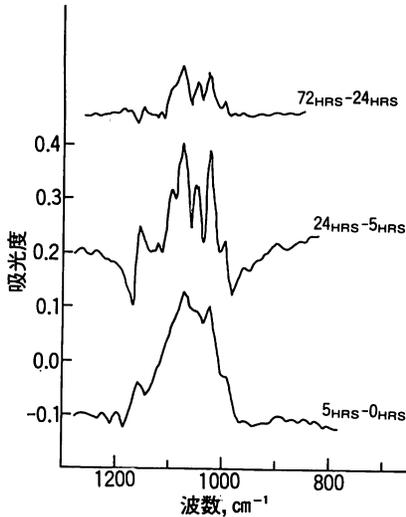


図-10 セルロースの微粉碎時間による差スペクトル

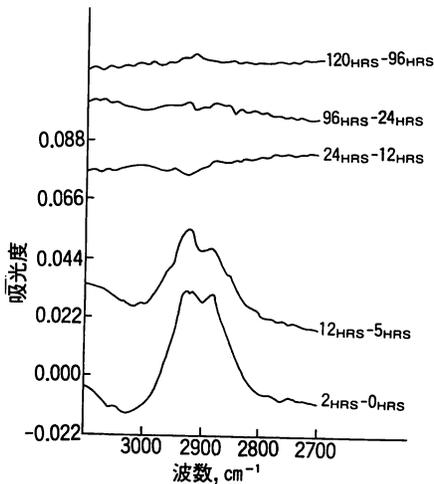


図-11 アカマツの微粉碎時間による差スペクトル

(図-8). この変化を明確にするため、粉碎時間ごとの変化を、差スペクトルであらわし、図-9と図-10に示した。すなわち、粉碎時間につれて同じスペクトルの変化が進行し、粉碎時間につれて構造変化が起こっていることが分かった。この変化は72時間後においても進行しており、この変化が酵素分解率の低下につながっているものと考えられる。木粉の場合の差スペクトルを図-11に示したセルロースに比べてアカマツ木粉の粉碎時間によるスペクトルの変化は小さく、12時間後は粉碎による変化が起こらないことが明らかになった。これはアカマツ木粉に存在するリグニンが、微粉碎時に生じるラジカルの捕集剤として役立ち、酵素分解にマイナスの効果をもたらすセルロースの構造変化をおさえているもの

と考えられる。すなわち、アカマツ木粉の場合には、多糖部分に大きな構造変化を起こすことなく、微粉碎によって、2次壁の破壊、有効表面積の増大、結晶化度の低下を起こすことが、前処理として有効な原因であると考えられる。

6. おわりに

最近では、オートヒドロシス、ソルボリシス、爆砕等、広葉樹に関しては、より望ましい前処理法が開発されつつあるが、針葉樹については、効果が低い現状である。現在、針葉樹については、微粉碎法で経済性が高まってきているが、更に経済性を加味した前処理法を開発すべく現在努力中である。

参考文献

- 1) 例えば、鈴木明; 生物資源の将来, 高分子, 28巻,(1979), 847-850.
- 2) 例えば、志水一允; セルロース系物質の糖化, 高分子, 28巻,(1979), 860-863.
- 3) バイオマスによる燃料・化学原料の開発技術資料集成, (1981), フジテクノシステム.
- 4) Yaku F, Tanaka R., Koshijima T.; Lignin Carbohydrate Complex Pt. W., *Holzforchung*, vol. 35, (1981), 177-181.
- 5) 越島哲夫ほか4名; 基礎木材工学, (1973), p.24, フタバ書店
- 6) 越島哲夫ほか4名; 基礎木材工学, (1973), p. 25, フタバ書店
- 7) 野口研究所; 木材化学工業, (1961), 誠文堂
- 8) Tanaka R, Yaku F., Muraki E., Koshijima T., *Enzymatic Degradation of Finely Divided Wood Meal of Pinus Densiflora*, *Cellul. Chem. Technol.*, Vol. 14 (1980), 859-868.
- 9) 村木永之介, 夜久富美子, 田中龍太郎, 越島哲夫; 微粉碎木粉の酵素分解(第2報)アカマツのロールミル粉碎と酵素分解, *木材学会誌*, 28巻(1982), 122-128.
- 10) 夜久富美子ほか4名; リグニン存在下でのセルロース質の酵素分解, 第26回リグニン化学討論会講演要旨集, (1981), 77-80.