木材の化学的変換における繊維化と粉碎

Fibrization and Fine Grinding in Chemical Conversion of Wood

榊 原 彰*
Akira SAKAKIBARA

Key Words : Wood, Fibrization, Explosion-Process, Grinding, Enzyme

1. はじめに

バイオマスとしての木材は最近、多くの観点から注目されている。とくに家畜の飼料化、有機溶剤によるパルプ化およびケミカルス製造等の開発研究が活発である。現在、木材の化学工業として最も大規模なものはパルプ工業であるが、その工程は脱リグニンと繊維化に集約される。繊維板工業も木材の繊維化が前提であり、建材のような材そのものの利用以外、既存の木材工業はほとんどが繊維を対象にしている。

一方、木材成分をケミカルス原料とする考え方は、かつての石油危機以来、将来に向けての課題となっている。木材はセルロース50%、ヘミセルロース15~20%、リグニン20~30%からなっており、前2者は多糖類、後者のリグニンはフェノール性高分子である。これら3成分をすべてケミカルスとして利用する場合、当然ながら、それぞれを分離することが前提となる。すなわち、セルロースは繊維として、ヘミセルロースとリグニンは無定形の可溶部分として、変質なく分離する方法を基盤とする。また木材を直接、酵素分解後、発酵によりアルコールを製造する場合には、あらかじめできるだけ微細な粒子に粉碎することが要求される。

こうした背景から、木材の新しい化学的利用法に関連して、繊維化と粉碎について述べてみたい。

2. 木材の組織構造

木材は一般の無機物質や穀物のような単純な構造ではなく、不均一、異方性をもつ複雑な構造体であるから、粉碎には特別な配慮を必要とする。そこで、まず木材組織の概要から説明することにする。

図1は樹木の横断面の一部で、便宜上針葉樹と広葉樹を一緒に描いている。後方が針葉樹、前方が広葉樹で、その構造に若干の相違はあるが、いずれも細長い管状の細胞からなっている。マツやスギのような針葉樹は仮道管、ブナやシラカバのような広葉樹は繊維細胞が主体に構成されている。ただ、後者には図に見られるように太い道管が繊維細胞とは別に散在している。図2はマツ材の断面を拡大して描いたものである。上下に細長い管状の細胞(仮道管)は水分や栄養分を上方に送る輸送管としての役割を果している。これら垂直方向の細胞に対し、幹の外側から中心部に向けて放射状の連絡用細胞が交叉している。早材というのは成長の活発な春季に形成され、直径が大きく、細胞壁が薄い細胞群であり、春材ともいう。夏季以後になると細胞

昭和63年6月13日受付

* 北海道地域産業開発センター(〒064 札幌市中央区北三条西8)
TEL 011-611-2666

〈著者紹介〉

北海道大学名誉教授、工学博士、木材成分総合利用技術研究組合設計管理委員会委員長他

昭和19年 北海道帝国大学工学部燃料工学科卒業

昭和24~39年 農林省林業試験場林産化学部

昭和39~60年 北海道大学農学部教授(林産学科)

専門: 木材化学、リグニンの化学構造、バイオマスエネルギーおよびソルボリシス・パルプ化に関する研究

一般向け著書として“木材の秘密—リグニンの不思議な世界”ダイヤモンド社がある。

図1 針葉樹と広葉樹の断面
(フェンゲル、ペーゲナーによる)

1: 年輪, 2: 放射細胞, 3: 縦方向樹脂道, 4: 早材仮道管,
5: 晩材仮道管, 6: 有縁膜孔, 7: 半径方向仮道管,
8: 水平方向樹脂道

図2 マツ材微細構造(フィクロフによる)

図3 木部の各種細胞

壁は厚くなるが直径は小さくなり、晩材または夏材と呼ばれる細胞が形成される。この2相が1年に構成され、年輪を作っている。図3はその細胞のいくつかを取出して模式的に示したもので、仮道管の側壁にあるイボ状のものは膜孔といい、隣接細胞との連絡孔である。仮道管の長さほぼ1.5~5mmで直径20~60 μm 、細胞壁の厚さは早材で1.5~3 μm 、晩材で3~6 μm である。一方、広葉樹の繊維細胞は長さ1.0~1.5mm、直径10~40 μm 、壁厚1.5~5 μm である。これらの細胞壁は単一層ではなく、図4に示したように多層からなっており、各々の厚さ、構成している物質の量や配列が異なっている。各層が網目状や縞状になっている

1: 細胞間層, 2: 一次壁, 3: 二次壁外層,
4: 二次壁中層, 5: 二次壁内層

図4 針葉樹仮道管細胞壁(ワードロップによる)

図5 ミクロフィブリルの電子顕微鏡写真(大谷淳氏提供)

のは、セルロースの細長い糸、ミクロフィブリル(太さ約100~150 $\text{\AA}$)である。ヘミセルロースは、このミクロフィブリルを薄い層で覆っており、これをリグニンのマトリックスが固着している。個々の細胞も細胞間層というリグニン層によって接合されている。最外部の1次壁(P)は約0.1 μm 、2次壁外層(S_1)約0.2 μm 、2次壁中層(S_2)1~5 μm 、2次壁内層(S_3)0.1 μm である。ミクロフィブリルの配列状態は各層毎に異なっているが、その1例を図5の走査型電子顕微鏡写真に示した。

以上が繊維状細胞の概略であるが、このような複雑な構造から、木材粉碎の困難性がうかがわれよう。

3. 木材成分の分離と繊維化

前述のように、木材成分の化学的変換の前提となるのは、各成分の分離である。この方法には既存のパルプ化プロセスも挙げられるが、セルロース以外の成分の変質が甚だしく、分離も困難なため、ケミカルスを目的とするには不適當である。木材糖化、すなわち鉍

酸による加水分解法も一応、3成分の分離が可能であるが、リグニンの変質が著しく、その利用法に限界がある。

最近、新たなパルプ化法あるいはウッドケミカルの手段として、有機溶剤による蒸煮法が各国で開発が進められている。また木材チップの爆砕による成分分離も新技術として検討がなされているので、これらについて簡単に紹介する。

3.1 有機溶媒による木材成分の分離と繊維化

オルガノソルブ法という名称で Kleinert¹⁾により、エタノール-水系溶媒でのパルプ化が提案されたが、ほかにフェノール類、酢酸、メタノールなど、多くの有機溶媒による脱リグニンが試みられた。最近、Forest refinery あるいは Wood refinery という新語が、これらのオルガノソルブ法に対して用いられているが、これは原油の精製(Refinery)によりガソリン、軽油、重油、潤滑油、パラフィンなどの各製品に分離することになぞらえた言葉である。つまり木材をセルロース、ヘミセルロース、リグニンといった各成分に分離することを意味し、ペトロケミカルに対応するウッドケミカルを指向するものである。セルロースをパルプとして製紙用原料とするか、糖化をへてアルコール発酵するかは目的いかんによるのであるが、従来のパルプ化法ではセルロース以外の成分は廃液となり、濃縮燃焼しているのが現況であるが、新たなプロセスは他成分、ヘミセルロース、リグニンをも付加価値の高いケミカルに変換するのが特徴である。

水を含む有機溶媒、たとえばクレゾール類で木材チップを蒸煮²⁾すると、リグニンとヘミセルロースは軽度の分解を経て溶出し、セルロースは繊維状に残留する。リグニンは有機層に、ヘミセルロースは水層に溶出するので、3成分は分離され、Wood refineryが行われたことになる。リグニンは炭素繊維、接着剤、ポリウレタンなどの原料として優れていることが、最近明らかにされた。また、ヘミセルロースはキシロースあるいはそのオリゴ糖として新たな利用法が開発されつつある。セルロースは製紙、レーヨンあるいは機能性セルロース原料として多くの用途を有するが、将来、酵素加水分解を経てアルコール発酵も考慮されている。パルプ中の残存リグニン量とセルラーゼによる糖化率の関係を図6に示した。同じリグニン残存率でも針葉樹と広葉樹では糖化率が著しく異なり、広葉樹の方がはるかに容易に分解することがわかる。すなわち、パルプ中の残存リグニンが15%のとき、糖化率は広葉樹が67%に対し、針葉樹は僅か15%、5%残存リグニン

図6 酵素加水分解に及ぼす残存リグニンの影響

図7 有機溶媒による脱リグニン後に、なお残留するミクロフィブリル上のリグニン形態

で、それぞれ95%、75%である。この理由はおそらく、ミクロフィブリル表面に残存したリグニンの物理的状況によるものと思われる。たとえば図7のように、広葉樹ミクロフィブリル上の残存リグニンの形態は粒状であるのに反し、針葉樹ミクロフィブリル上のリグニンは被膜状に残存して、セルロース分子の表面を覆っているものと考えられる。これは一つの仮定であるが、針、広葉樹リグニンの化学的性質の相違に基づくものであろう。一般に針葉樹リグニンは溶出し難く、パルプ化が後者よりも困難なことが知られている。このことは次に述べる爆砕においてもみられる現象である。

3.2 爆砕法による木材成分の分離と繊維化

木材チップを高圧水蒸気で195~240℃に約5~20分処理し、急激に大気中に放出すると、繊維がバラバラになる。すなわち、高温、高圧蒸気によって木材は膨潤と同時に、その成分は軽度の加水分解を受け、次に急速な圧力低下によって細胞壁構造の物理的破壊を生ずるためである。この繊維を水抽出すると、ヘミセルロースに由来する糖類が溶出し、残った繊維をアルカリまたは有機溶媒で抽出すると、大部分のリグニンが溶出してくるから Wood refinery の1手段といえ

る。処理条件により、若干の差はあるが、ポプラ材からの分離成分で、セルロース繊維 53.8%, ヘミセルロース 23.1%, リグニン 19.0% (材中リグニンの90%以上) という報告³⁾がある。しかし、実際には使用樹種によって著しい差があり、広葉樹でも50~60%程度のリグニン収量しか得られないことが多い。とくに針葉樹の場合、爆砕処理による十分な脱リグニンが困難である。またこの処理によって繊維はかなり損傷を受けるので、製紙用には不適当であるが、酵素加水分解が比較的容易であるから、糖化後、アルコール発酵する目的には十分である。ヘミセルロースとリグニンの利用法については、前記オルガノソルブ法の場合と同様に考えられる。とりわけ、この繊維はそのまま牛の粗飼料として好適であり、現在関連した研究が進められている。

4. 木材の粉砕

木材を繊維化するだけでなく、さらに細粉化することも行われている。その目的の一つは、木材成分とくにリグニンの溶出のため、もう一つは微粉砕することにより、直接酵素処理による糖化を可能にするためである。

4.1 リグニン抽出を目的とした振動ボールミルによる木材の粉砕

木材の細粉化による木材成分の溶出を初めて試みたのは Staudinger ら⁴⁾で、振動ボールミル (西独製 “Schwingmühle”) 中で乾燥トウヒ材を12~40時間磨砕することにより、木材の30~50% (多糖類部分) を銅アンモニヤ溶液に溶出させた。

その後、リグニン抽出の目的で、この振動ボールミルを用いた研究が二、三試みられたが、1957年に Björkman⁵⁾によってその標準法が提案され、リグニン抽出法が確立された。以後、多くのリグニン研究者によって、この抽出リグニンが使用され、このリグニンを Björkman lignin または Milled wood lignin (MWL) と呼ぶようになった。MWL 抽出法の開発はリグニン研究上、非常に重要な意義をもっている。というのは、以前、研究対象となったリグニンは主として工業リグニンで、単離過程において不可避免の変質を受けており、木材中に存在する、もとのままのリグニンの性質を知ることができなかったからである。MWL は単離過程からみて、ほとんど変質を受けていないと思われるが、その抽出量がせいぜい50%ぐらいであるのが欠点といえる。しかし、以後のリグニン基礎研究に大きく役立った。

この方法では、乾燥状態の木材をそのまま磨砕すると、木粉が凝集して球体や容器内壁に附着する。そのため、低粘度の非膨潤性溶媒(トルエン)に懸垂させて粉砕した。膨潤性の溶媒では、後の抽出段階でリグニンがほとんど溶出してこない。溶媒の使用は温度の上昇をおさえ、容器内の酸素を排除することになる。必要ならば、窒素ガスで溶媒中の空気を置換し、ボールミル容器の外側を冷却することにより、一層効果的な粉砕が可能となる。リグニンはこの微粉化木粉からジオキサン:水(9:1)の溶媒により、その含量の約50%が抽出される。

木材を細粉化する場合、細胞間層と繊維の外側部が最も破碎されやすいが、粉砕過程を図8 (Sarkanen⁶⁾の図をモディファイした) で説明すると理解しやすい。すなわち、マトリックスであるリグニンの層とヘミセルロースに包まれたマイクロフィブリルの界面において、両者が結合している(リグニン-炭水化物複合体: LCC)と仮定される。太い線のマス目はコロイド粒子に至る前の中間粒子を示す。この段階では大部分のリグニンフラグメントはリグニンと多糖類の両者からなる粒子(AC', DB', ...)に含まれている。このようなものは可溶性であれば、LCCとして溶出してくる。純リグニンからなる粒子(DA', CD')はこの段階ではMWLとして少量生成する。さらに磨砕が進行して最終段階に近づくと、当初LCC粒子であったものの大部分は破碎されて、リグニンのみから成る粒子(ae', gc', gd', ...)になってゆく。すなわち、LCCの量は磨砕によりMWLフラクションが増えると、減少してゆく様子がこの図で説明される。実際の組織では、無定形のリグニン層と、強靱なマイクロフィブリルである

図8 リグニン(MWL)とリグニン-炭水化物複合体(LCC)生成における磨砕過程の模式的表現

から、粉碎の態様も異なるであろうが、およそその過程はこのようなものとなる。

4.2 酵素分解を目的とした木材の微粉碎前処理

木材を酵素的に糖化し、発酵によってアルコールを製造することは、液体燃料およびケミカルスへの変換の重要なプロセスの一つである。この場合、前述のように有機溶媒または爆砕によって脱リグニンした繊維を対象にする方法のほかに、微粉碎した木材を直接酵素糖化する研究も少なくない。前述のように磨砕処理を行うと、木材細胞壁が破壊され、酵素の接近しうる表面積が増大する。同時に結晶状のセルロースマイクロフィブリルが磨砕により非結晶化することも、加水分解を効果的にする要因となっている。このような粉碎と酵素糖化に関する研究のいくつかについて簡単に触れてみたい。

松村ら⁷⁾は40～60メッシュの木粉を振動ボールミルにより5～30分間粉碎し、それを5つのフラクションに分けた。この微粉末は「Nikon Shadowgraph Model 6C」により粒度測定された。それらのフラクションを“メーセラゼーP”(商品名)によって酵素分解した結果、加水分解度は粒度の減少とともに増大した(表1)。同一粒度内では針葉樹は広葉樹よりも加水分解度が高い。これは前述の有機溶媒蒸煮後の繊維の場合と逆である。このことは、溶媒処理後の繊維の表面と、機械的に磨砕した後の繊維粉末表面では、表面状態が全く異なることを意味する。

夜久ら⁸⁾は磨砕時間と粒度の関係を調べたところ、5時間の磨砕時間で粒子は最小となり、その後、次第に凝集が起こるが、24時間後はほとんど粒度の変化はみられなかった(図9)。同様な現象は木材以外においても微粉化する場合にみとめられている。少量の水分の存在が凝集を促進するようであるが、木材の場合は振動ボールミル中で局所的な温度上昇が、リグニンの軟化をもたらし、粒子同志を再結合する可能性もある。しかし、それは粉碎前の粒子の状態に戻るのではなく、その後の磨砕によりセルロース面の露出度はむしろ大

図9 カラマツ木粉の振動ボールミルによる粉碎時間と粒度

きくなるものと思われる。それは見掛けの粒度とは無関係に磨砕時間とともに酵素による糖化率が增大することから推定される。このようなリグニンの熱可塑性は広く認められており、木材の機械的繊維化時における軟化⁹⁾、ボード製造時のスチーム可塑性の効果についての報告¹⁰⁾もある。ガラス転移点に近づくリグニンは軟化する。軟化点はリグニンの種類、単離法などによって異なるが、127～193℃と報告されており、水の存在はガラス転移を低下させる¹¹⁾。

振動ボールミルでは長時間の微粉碎でも数10ミクロン程度の粒子しかえられない¹²⁾。そこで村木、夜久ら¹³⁾は省エネルギーを兼ねて木粉をより微粉化するのに、別な粉碎機構である“すりつぶし”と“引きちぎり”の働く3本ロールミルの使用を試みた(図10)。この粉碎により、アカマツ材では10μm以下の木粉となり、振動ボールミルよりも一層、微細にすることができた。セルロシンAPとオノヅカR-10(1:1)の混合酵素を用いて加水分解すると、高い木粉濃度でも約90%の木粉多糖類の分解ができたという。

このように一般的には粒度の低下とともに酵素分解率は向上するが、必ずしもそれが絶対条件とはいえない。図4に示したような木材細胞の構造からわかるように、要はセルロース分子面の露出度如何が問題となる。粒子が大きくても、マイクロフィブリルを割裂したようなフラグメントが多ければ、セルロース面への酵素の接近度が高まり、糖化率は増大すると思われる。

表1 粒度と酵素分解率

粒子の大きさ 〔μm〕	セルラーゼによる糖化率〔%〕			
	カラマツ	アカマツ	シラカバ	ブナ
250～420	6.1	6.9	2.8	7.5
150～250	7.3	17.2	3.5	17.9
70～150	12.7	25.1	11.2	21.1
30～70	44.1	35.3	28.1	25.4
10～30	70.8	76.6	37.1	61.8

図10 3本ロールミルの機構

したがって、この目的における粉碎条件は、粒度の大小よりも粉碎機構が問題で、かつそのエネルギー消費ができるだけ少ないような方法が望ましいのである。

5. おわりに

以上、木材がどのような組織、構造からなっているか、を述べるとともに、それをバイオマス資源として、種々のケミカルスに変換するための前提である、各木材成分の分離手段について要約した。それと関連して、

この学会誌との関係上、門外漢ながらあえて木材の微粉碎にも触れたが、このようなヘテロな物質の粉碎はかなり厄介なようである。それは単なる微粉碎が目的ではなく、酵素処理の立場から、セルロース面をいかに効果的に露出させるかが問題だからである。こうした見地から特別な粉碎法が考えられないものだろうか。稿を草するにあたって、こんなことが時々念頭を去来した。粉体工学の立場から何んらかのアドバイスが頂ければ幸いである。

引用文献

- 1) Kleinert, T. N. : *Tappi*, **57**, 99 (1974)
- 2) Sakakibara, A., Y. Edashige, Y. Sano and H. Takeyama : *Holzforschung*, **26**, 211 (1972)
- 3) Marchessault, R. H., S. C. Coulomb, T. Hanai and H. Morikawa : *Pulp Pap. Mag. Can. Trans.*, **6**, TR 52 (1980)
- 4) Staudinger, H., E. Dreber and af. Ekenstam : *Chem. Ber.*, **69B**, 1099 (1936)
- 5) Björkman, A. : *Svensk Papperstidn.*, **59**, 477 (1956)
- 6) Sarkanen, K. V. and C. H. Ludwig : "Lignins", p. 172, Wiley-Interscience (1971)
- 7) Matsumura, Y., K. Sudo and K. Shimizu : *Mokuzai Gakkaishi*, **23**, 562 (1977)
- 8) 夜久富美子, 田中竜太郎, 村木永之介, 足立公洋, 越島哲夫 : 第26回リグニン討論会講演要旨集, p. 77 (1981)
- 9) Lagergren, S., S. Rydholm and L. Stockman : *Svensk Papperstidn.*, **60**, 632 (1957)
- 10) Baird, P. I. and S. L. Schwartz : U. S. Forest Products Laboratory Report No. D 1928 (1952)
- 11) Goring, D. A. I. : *Pulp Paper Mag. Can.*, **64**, T 517 (1963)
- 12) Koshijima, T., T. Taniguchi and R. Tanaka : *Holzforschung*, **26**, 211 (1972)
- 13) 村木永之介, 夜久富美子, 田中竜太郎, 越島哲夫 : 木材誌, **28**, 122 (1982)