

木質バイオマスの成分と利用

利用部 バイオマスグループ 戸田 守一

■はじめに

バイオマスの有効利用は地球温暖化対策や持続的な資源利用のトピックにほぼ上がる話です。バイオマスとは bio-mass の名のとおり大量にある生物資源のことであり、資源として扱う場合はそのうちの食用に供されないものを一般的に指します。一口にバイオマスと言ってもその種類は様々であり、動物由来や水産物由来などがありますが、研究と利用が最も進んでいると考えられるのが植物由来のバイオマスです。その中でも木材は地球上で最大の量を誇ると言われています。木材は草本類などの他の植物バイオマスよりも保存性に優れるため貯蔵のコストが低く、扱いやすい資源だと言えます。

木質バイオマスの利用はバイオマスボイラーなど燃料として扱うものが広まっていますが、高機能性成分に加工して有効利用するための研究も進められています。本稿では木材成分の加工において重要な化学的な知見と利用形態について解説します。

■木材の構造と成分

木材の顕微鏡写真などを見ると穴の開いた構造をしていることがわかります。この穴の部分には樹木の細胞が成長した後に死に、細胞壁だけが残ることで生じます。細胞壁は植物にのみ存在する動物にとっての骨のようなもので、植物はこれによって重力に逆らって成長する事ができます。

細胞壁の構成成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニン、その他の微量成分の4種類に分けられます。一般的な存在比は重量にして、セルロースが約50%、ヘミセルロースが20~30%、リグニンが30~20%、その他の成分は数%で、針葉樹はリグニンが多く、広葉樹はヘミセルロースが多い傾向にあります。

細胞壁は層構造となっており、植物細胞の肥大成長期には一次壁のみが形成され、成長の終了後に二次壁が形成され強固な組織となります。二次壁の形成はセルロースマイクロフィブリルとヘミセルロースが骨格を形成したあとにリグニンが沈着することでなされます。各成分の割合は細胞の部位や成長環境、細胞壁内の位置など、様々な条件で異なり、木の曲がっている部分では大きく変わります。

微量成分以外の成分は元素が炭素、酸素、水素のみから構成される炭水化物です。炭水化物は燃やすと空気中の酸素と反応して二酸化炭素と水（水蒸気）になり、その際にエネルギーを放出するため燃料になります。昨今は化石燃料の使用を減らすために木質バイオマス燃料を使う事例が増えていますが、燃やした場合は大気中から固定した二酸化炭素を再び放出してしまうことになるので、地球温暖化対策としての木質バイオマスの利用という観点からすると燃料として使うのは木材が他の用途に利用できなくなってからが望ましいものです。

■セルロースについて

セルロースはグルコース（ブドウ糖）が重合することで繋がった高分子です。穀物などに含まれるデンプンもグルコースが重合した高分子ですが、グルコースは2種類の構造があり、セルロースはβ-構造、デンプンはα-構造をとったグルコースがそれぞれ高分子化したものでわずかな違いで大きく性質が異なります（図1）。

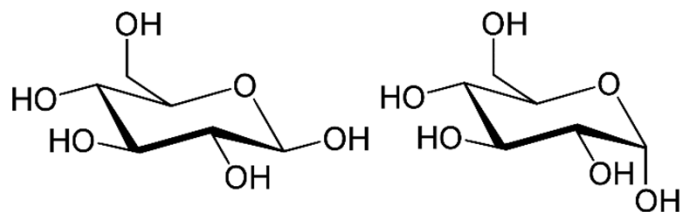


図1 グルコースの2形態
左：β-グルコース 右：α-グルコース

セルロースは会合して分子間水素結合などにより一部が結晶構造を形成することでセルロースマイクロフィブリルとなり、さらにフィブリル同士が集まってセルロースファイバーとなります。これによりセルロース素材は綿糸やパルプのように高い強度を持つことができます。また結晶部位の割合や結晶構造の種類によって、同じセルロース素材でも柔らかさなどが異なります。

セルロースの利用は様々な形態があり、紙としての利用はペーパーレス化が進む今でも大きな割合を占めています。木材由来のセルロースを加工する際はパルプを原料として扱うことがほとんどです。

セルロースの加工法の一つに再生セルロースというものがあり、これはセルロースを薬液に溶解させて成形加工し、再びセルロースに戻したものです。代表的なものとしては衣服などに使われるレーヨンやテープなどに使われるセロファンがあります。

セルロースの水酸基(-OH)は化学反応が起こりやすいため、ここに様々なものを結合させる事で通常のセルロースにはない性能を持たせる事ができます。その利用の幅は大きく、食品添加物や化粧品、吸水材等様々なものが開発されてきました。

近年度々話題になる植物からのバイオエタノールやバイオマスプラスチックの生産はセルロースを分解していくと糖になり、糖を発酵させる事でエタノールやプラスチック原料が生産されるという仕組みです。セルロースは結晶構造を持ち、さらに木材は後述するリグニンなどと複合構造を形成するため効率が悪いものです。しかし、植物セルロースは人間の食料と競合せず、保存性も良いため、原料の安定供給という意味では穀物などよりも優れており、研究の進歩が期待されます。

■ヘミセルロースについて

ヘミセルロースとは、水には溶出しないが希アルカリ溶液には溶出する多糖類の総称です。セルロースはグルコースのみで構成されていましたが、ヘミセルロースは様々な種類の糖から構成されています(図2)。

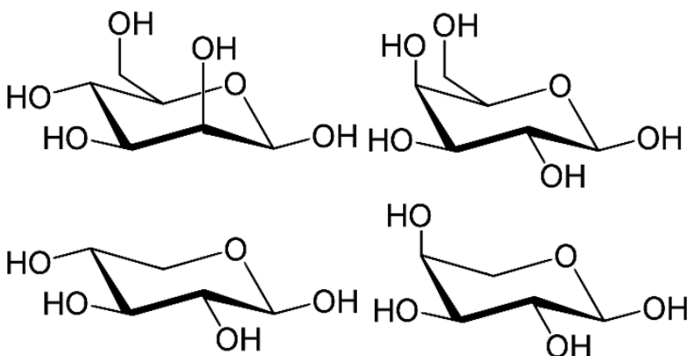


図2 ヘミセルロースを構成する代表的な単糖
 左上：マンノース 右上：ガラクトース
 左下：キシロース 右下：アラビノース

ヘミセルロースはセルロースほど長い分子ではありませんが枝分かれ構造を取り、セルロースとリグニンをつないで木材の強度を向上させる重要な役割を持つと考えられています。

ヘミセルロースの利用はあまり盛んではなく、キシリトールの原料となるキシランやオリゴ糖などとどまります。この原因としてはヘミセルロースの

構造が固体や部位で異なるため、抽出して得られた糖の組成が安定せず、高度な機能性材料として扱いにくいことがあげられます。

■リグニンについて

リグニンは全ての維管束植物の細胞壁に存在し、細胞壁にリグニンが沈着する現象を木化と呼びます。リグニンの機能は多岐にわたり、細胞壁中のセルロース、ヘミセルロースの接着、疎水性による水や養分などの輸送の補助、虫や微生物による害への防衛などがあります。なお、リグニンはコケや菌類には存在しませんが、藻類の一部からは発見され、植物がリグニンを生成する目的は陸上に適応することにとどまらない可能性があります。

リグニンの化学構造はセルロースよりも複雑で、芳香環に炭素数3の炭素鎖が結合したフェニルプロパン(C6-C3)と呼ばれる構成単位が、エーテル結合(C-O-C)あるいは炭素-炭素(C-C)結合により高分子化したものです。フェニルプロパン単位の芳香核構造は3位と5位のメトキシ基(-OCH3)の有無により3種類存在します(図3)。

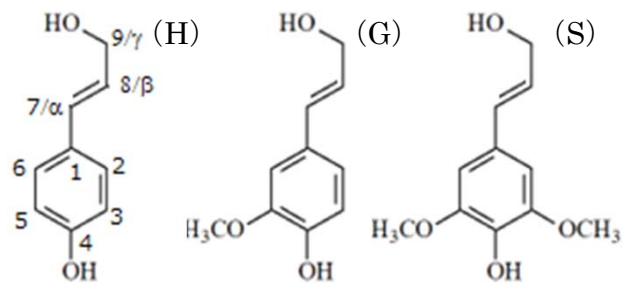


図3 リグニンの構成単位
 H：パラヒドロキシフェニル核
 G：グアイアシル核 S：シリングル核

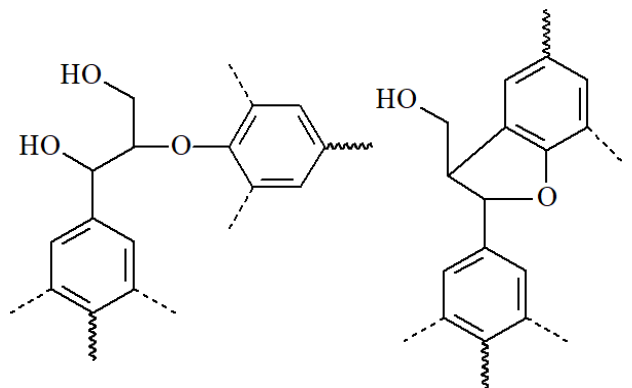


図4 リグニンの結合例
 左：β-0-4 右：β-5

構成単位が結合して高分子化することでリグニンとなりますが、リグニンの結合は生合成によくある酵素によってコントロールされたものではなく、ラジカル結合という酵素が直接には関わらない化学的なプロセスで進行します。さらに、構成単位に結合する部位が複数あり、8/ β 位と1位の炭素、4位についた酸素、メトキシ基がない3位と5位の炭素が結合し得る部位となります。そのため、リグニンの結合様式は一様ではなく、様々な部位がエーテル結合と炭素-炭素結合の2種類でつながっています(図4)。結合様式の割合は β -0-4結合が最も高く、針葉樹ではおよそ50%、広葉樹では80%以上にも達することがあるとの報告があります¹⁾。

パルプ化における化学反応は β -0-4結合の解裂によるリグニン分解を主眼に置いています。 β -0-4結合以外の構造は縮合型とも呼ばれることがあり、 β - β 結合、 β -5結合、 β -1結合、5-5結合などが存在します。S核は3位と5位の両方がメトキシ基で埋まっているため、縮合型のバリエーションが少なく、 β -0-4結合に富む高分子構造を作りやすい構造です。

リグニンの利用はパルプ製造の際に排出されるリグニンを高付加価値化して利用するために様々な研究が進められてきました。近年ではバイオエタノール製造の際にも排出されるため注目が集まっています。製造法によって得られるリグニンの性状は異なるため、利用研究の際にはどのようなリグニンを原料とするのか念頭に置くのも重要です。

現在のパルプ産業におけるリグニンの最大の用途は、クラフトパルプ生産の廃液からパルプ化薬品を回収した後に燃焼してパルプ生産のエネルギー源とすることです。燃料としての利用は燃料価格が高騰した際には相対的に価値が高まるともいえます。

燃料以外の用途に古くから用いられているのが、香料となるバニリンの原料であり、G核のリグニンから製造されます。近年では化学合成品が主流ですが、食品という付加価値が高い製品に加工できた例です。工業副産物のリグニンにはセルロース、ヘミセルロース由来の糖も含まれているため、土壌改良材としても用いられます。他にも分散剤など様々な用途で小規模ながら実用化されています。

リグニン利用の一大トピックとして研究されてきたのが高分子材料としての利用であり、樹脂などと合わせて接着剤や樹脂材料とするための研究が行われてきました。しかしながら、大規模な実用化に至っていないのが現状であり、理由の一つがリグニンは不均一な素材であるため、製品の質を安定させ

にくいことです。

■その他の成分について

木材に含まれるセルロース、ヘミセルロース、リグニン以外の成分で熱水や有機溶媒により抽出される成分をまとめて抽出成分と呼びます。一般的な樹種では数%しかない成分ですが、一部の樹種ではかなりの割合を占めることがあり、例えば屋久杉などでは10%に迫る場合もあります²⁾。また、抽出されないその他の成分も顕著に存在し、樹皮にはタンニンなどが多く含まれています。これらの成分は樹木が環境や外敵から身を守るために生産するものが多く、昆虫や微生物に対して生理活性機能を持ち、樹皮や葉などに多く分布しています。

抽出成分の利用は古くから精油として香料や薬として利用されてきました。現在でも香料、医療、化粧品などの機能性成分としての利用のほか、接着剤の原料などにも利用されています。機能性成分は付加価値が高いため上手く回収することで林業の副産物として期待できます。

■おわりに

木材と人間の歴史は深いものですが、植物バイオマスを利用するための科学的な研究はまだ浅く、樹木全体を十分に有効利用できていないとは言えません。例えば樹木を伐採した際に生じる枝や葉などはほとんどが山中に放棄されていますが、かさ張るため輸送コストが高いことが理由です。特に日本の林業は急峻な山間部で行われているため、伐採と輸送にかかる労力が高く、樹木1本あたりの価値を高める事は重要な課題であると考えられます。

化石資源と鉱物資源に乏しい日本では植物バイオマスは再生産可能な資源として非常に重要な資源です。現在は経済的な側面からまだ石油製品などに押されていますが、地球温暖化対策への意識に高まりから徐々に浸透してきている様子も見られます。バイオマス利用の技術は一朝一夕で進展できるものではないので、今後も弛みなく発展させていきたいものです。

■参考文献

1. J. Ralph, C. Lapierre, W. Boerjan, : Current opinion in biotechnology, 56, 240-249 (2019)
2. 甲斐勇二, 大平辰朗: 静岡大学農学部演習林報告, 10号, p85-91 (1986)