

平成 21 年 6 月 9 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19580194  
 研究課題名（和文） 木質バイオマス構成成分のバルク中での量的・質的制御と資源利用への新展開  
 研究課題名（英文） Quantitative and qualitative control of the components from woody biomass and novel development of the resource utilization  
 研究代表者  
 湊 和也（MINATO KAZUYA）  
 京都府立大学・大学院生命環境科学研究科・教授  
 研究者番号：10026601

研究成果の概要：セルロースなど、バイオマスからの単離成分の化学反応は良く知られているが、バルクの木材中での反応における各構成成分の寄与についての知見は少ない。本研究では、リグニンや低分子多糖類の選択的除去により木材の構成成分を量的・質的に改変し、化学反応性や力学的性質に及ぼす影響を調べた。その結果、アセチル化に対してリグニンが高い反応選択性をもつこと、また主要構成成分の選択的除去が力学的性質に与える影響を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：木質化学

科研費の分科・細目：林学 ・ 林産科学・木質工学

キーワード：バイオマス、化学反応性、脱リグニン、フェントン反応、アセチル化、熱軟化性、力学的性質

## 1. 研究開始当初の背景

セルロース、ヘミセルロース、リグニンなど、バイオマスを構成する成分が単独で関与する化学反応についての知見は多いが、木材をバルク（塊）状で化学反応に供した場合の各成分の反応性に関する情報は皆無に近い。各成分は木材中で、部分的には互いに化学結合し、また細胞オーダーでは部位により分布を異にするなど複雑な構造を有するため、単離成分の反応性の研究のみでは、木材中での現象を把握することはできない。本研究では、化学修飾法の一つの典型であるアセチル化に着目し、この反応に対する各成分の関わり

を明らかにしようと考えた。その方法として、直接的に反応生成物を分析するのではなく、あらかじめ特定の成分を量的に制御した試料を反応に供することで、その成分の反応に対する影響を間接的に調べるという手法を選択した。

またこの手法は化学反応性の解明のみならず、特定の化学成分の量的制御が木材の力学的・熱的性質などに及ぼす影響を明らかにするための試料提供を可能にすることから、さまざまな課題を設定した。具体的には、主要構成成分（リグニン、低分子多糖）がアセチル化の反応性に及ぼす影響、木材の力学的

性質に対する寄与、バイオマスの熱軟化挙動に対する影響を明らかにすることを主要な研究課題とした。

## 2. 研究の目的

アセチル化は本来、木材の欠点（寸法安定性、耐久性が低い）を改善するための代表的な化学修飾法であるが、本研究ではアセチル化を性能向上の手段としてではなく、木材の化学反応性を総合的に検討する上での一つの典型と捉えている。したがって、究極の目的は木材が関わる化学反応全般に適用が可能で普遍的な知見を得ることにある。

現在、最も重要な課題の一つで、木材が関わる化学反応は、バルクの木材からの成分分離、すなわちバイオエタノール製造の第一段階である、木材からのセルロースの単離である。アセチル化に代表される、化学反応性を高めることは、単にアセチル化だけでなく、木材からの成分分離における反応速度を向上させることも共通しており、成果はバイオマスの成分利用やエネルギー資源としての利用への展開も期待できる。

一方、学際的興味として、木材の細胞壁構造の解明に資する目的もある。すなわち研究の中心に据えた、各構成成分の量的制御法の適用により、構成成分比を任意に改変した木材を力学試験に供することで、木材の力学モデルについては細胞壁モデルの構築に繋げることを視野に入れた。

最も実用化技術に近い課題として、バイオマスの熱軟化性の向上による木質成型物の製造に関わる基礎研究を挙げた。熱軟化温度は各成分の量的・質的な制御により低下が可能と考えられる。大幅な熱軟化温度の低下条件検討を行い、タケや間伐材など、未利用資源の効率的な利用につながる基礎データの蓄積を目的としている。

## 3. 研究の方法

実験方法は下記の(1)～(3)に大別できるが、(1)は全体を通しての共通項と位置づけられる。

### (1) 構成成分の量的・質的制御法

ここでは、その方法として、下記の2点を検討した。

①脱リグニン処理：木材からリグニンを段階的に除去するために、亜塩素酸法を適用し、試薬の添加の回数を変えることで、残存するリグニンを量的に変化させた。

②フェントン試薬処理：この処理は褐色腐朽菌の分解機構を *in vitro* で模したもので、低分子多糖を分解除去するための方法として適用した。

### (2) アセチル化に対する各構成成分の寄与

#### ①脱リグニンがアセチル化に及ぼす影

響：脱リグニン処理によりリグニン量を変化させた木粉を調製し、アセチル化に供した。反応は無触媒で広範な温度域で行い、各種の反応パラメータ（速度定数、反応の極限值、活性化エネルギー）を評価した。

②アセチル化に対する樹種特性の影響：脱リグニン法では処理時にリグニンの質的な変化が避けられない。そのため、元々リグニン含有率や基本骨格の異なる針葉樹、広葉樹の各種の樹種を選び、アセチル化を行なって、反応速度論的な解析を行った。

③低分子多糖の削減がアセチル化に及ぼす影響：フェントン処理により $\beta$ -、 $\gamma$ -セルロースやヘミセルロースを量的に減少させることが、アセチル化の反応速度に及ぼす影響を検討した。

### (3) 構成成分の量的・質的制御が力学的性質に及ぼす影響

①応力緩和に対する影響：近年、高温で加熱された木材を急冷すると、金属材料などと同様、長期間にわたり内部応力が残存することが知られ、そのメカニズムについてさまざまな議論がなされてきた。報告者らは残存応力が力学的性質に及ぼす影響を応力緩和現象を通して追跡してきたが、構成成分を量的に変化させた木材を供試し、機構解明の一手段とした。

②振動特性に対する影響：木材の振動特性は楽器などの音響材料との関連で研究報告も多い。しかし木材中の各構成成分が全体としての振動特性にどのように及ぼしているかの研究はほとんどない。ここでは低分子多糖が振動に及ぼす影響を明らかにするため、木材にフェントン処理を適用した。

③熱軟化特性に対する影響：熱軟化温度の低減に対するリグニンの関与は大きい。そのため、リグニンに対する優先的な反応選択性が認められたアセチル化を適用し、熱機械分析(TMA)を用いた熱軟化挙動の解析を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 木材のアセチル化におけるリグニンの反応性

木材を構成する主要3成分の中で、それぞれがアセチル化にどのように関わるかを明らかにするため、脱リグニン処理により、その含有率を変化させた木粉を用いてアセチル化を行い、反応速度論的な解析を行った。その結果、図1に示すとおり、反応速度定数はリグニン除去率 $E_L$ が30%程度で、最大値を持つことから、軽微な脱リグニン処理が化学反応を促進させることが示唆された。

脱リグニンが進むにしたがって、速度定数は大きく低下することから、セルロースのアセチル化に関わる反応速度は極めて小さい

ことも明らかとなった。単離セルロースの均一系反応では、セルロースのアセチル化反応は3置換体ですら容易に得られ、反応速度も小さくない。これに比べて、バルクの木材中のセルロースの反応性の低さは対照的であった。還言すると、バルクの木材中ではリグニンの反応選択性が相対的に高いことが明確となった。このことは、従来、バルクの木材の化学反応や化学修飾を考える上で、セルロースの反応が中心に考えられてきたが、むしろリグニンの反応に注目する必要性を示した。

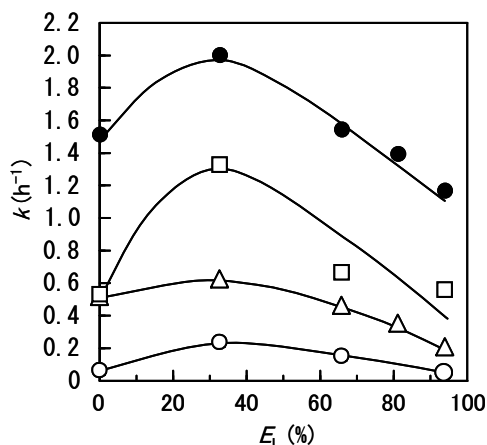


図1 リグニンの除去率  $E_L$  が反応速度定数  $k$  に及ぼす影響 (○100°C、△110°C、□120°C、●130°C)

(2) リグニンの含有率及び基本骨格の異なる試料樹種へのアセチル化の適用

上記の脱リグニンの過程ではリグニンの量的な減少だけでなく、質的な変化が不可避である。このような変化を避け、真のリグニンの含有率や基本骨格の差異がアセチル化に及ぼす影響を明らかにする目的で、リグニン含有率の異なる樹種、リグニンの基本構造が異なる針葉樹、広葉樹を供試して、アセチル化の速度パラメータの解析を行った。

図2にその結果をまとめた。これによれば、反応速度は針葉樹よりも広葉樹で大きく、またリグニン含有率の高い樹種で大きくなるが示された。針葉樹と広葉樹の差はリグニンの縮合度に、一方、リグニン含有率の増大に伴う反応速度の増大は、リグニンの反応選択性が他の成分よりも高いことに起因することを示唆している。

また、一定の仮定の元に計算されたアセチル化による重量増加率の極限值 (38.5%) に比べて実測値が約 10~30%と大幅に低いことから、バルクの木材中ではセルロースの水酸基のうちアセチル化にあずかるのは非晶領域のごく一部に過ぎないことが示唆された。

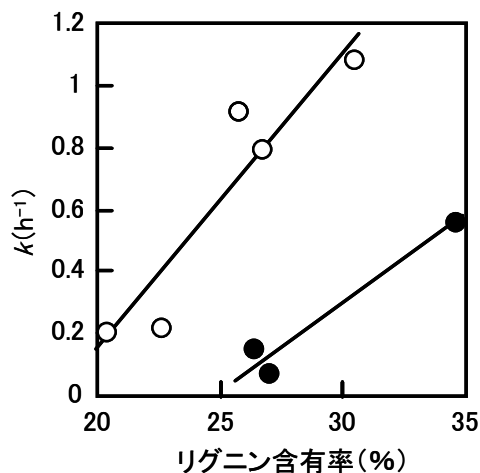


図2 リグニン含有率の異なる樹種のアセチル化における速度定数  $k$  (○広葉樹、●針葉樹)

(3) アセチル化に対する低分子多糖の関与  
多糖の量的制御に着目し、リグニン量を変化させずに多糖 (とくに低分子画分) を量的に変化させる処理としてフェントン試薬処理を適用し、アセチル化に及ぼす影響を検討した。その結果低分子多糖が除去されても反応の初速度に大きい変化は認められなかった (図3)。フェントン試薬で分解される多糖は、主に非晶マトリックスに存在する反応性の高い画分であり、その除去は反応速度を低下させることが予想されたが、結果的には大きい変化が認められなかった。フェントン処理ではリグニン量はほとんど変化しないことから、ここでもアセチル化の速度にはリグニン量が支配的であることが示された。

以上、(1) から (3) では、木材の化学修飾や成分利用における成分分離においてリグニンの反応の重要性が明らかとなった。今後、さらにリグニンに着目した研究の進展が必要と考えられる。

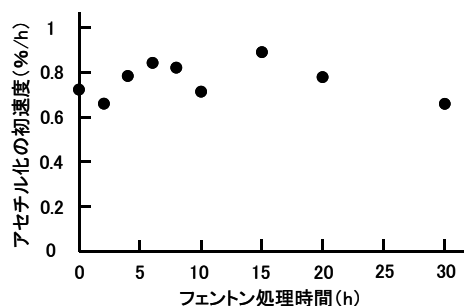


図3 フェントン処理の進行に伴うアセチル化速度の変化

(4) リグニンの量的変化が急冷木材の応力緩和に及ぼす影響

高温から急冷した木材は、平衡状態にある木材に比べて異常な応力緩和挙動をとることが知られている。木材の微細構造に応力が発生し、長期間に渡り残存するためと考えられているが、詳細は明らかでない。この現象に対する成分の関与を明らかにする目的で、バルクの状態の木材に脱リグニン処理、脱ヘミセルロースを行い、応力緩和挙動を調べた。

図4はリグニン含有率に対する応力緩和測定から得られた相対流動量を表す。

それによると、相対流動量は脱リグニンの初期段階で最大値を示し、さらに脱リグニンが進むと、減少する。このことの間接的な原因として、脱リグニンの初期には、リグニンの断片化が、またその後はリグニン含有率の絶対的な低下が示唆された。また水分吸着量の解析と併せて、直接的にはリグニンの量的・質的变化に伴い水の存在状態が変化することが相対流動量に関係していることを明らかとなった。

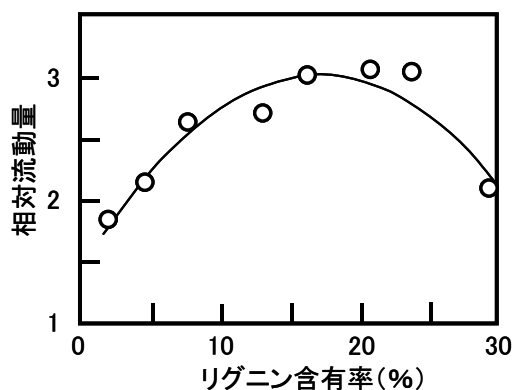


図4 脱リグニン処理が応力緩和時の流動量に対する影響

(5) 構成成分の量的制御が振動特性に及ぼす影響

木材の振動特性は、楽器や音響材料と深く関連している。とくに楽器用材にとって振動の減衰の指標である損失正接 ( $\tan \delta$ ) を制御することは楽器用材にとって重要であり、化学処理、抽出物含浸などが試みられてきた。ここでは構成成分を量的に制御することによる振動特性の変化に着目した。

図5はフェントン試薬処理による脱低分子多糖と脱リグニンをを行った後の  $\tan \delta$  の変化を示す。低分子多糖やリグニンは細胞壁中でマトリックスを形成しており、いずれの成分の除去によっても細胞壁の凝集構造を弱められ、結果的に  $\tan \delta$  の低下をもたらすことがわかる。このことは楽器用材に限って言えば望ましくない変化であった。

しかしその一方で、本研究を通じて、脱リグニン処理やフェントン処理を適用した、今後の研究の方向性が示された。すなわち、リグニンや低分子多糖を除去し、代替として細

胞壁に、難燃性能、防腐性能、所望の力学性能などを有する機能性物質を導入することにより、新規性能の付与が期待できる。そのための前処理と捉えると、木材に対する脱リグニン処理やフェントン処理は大きい可能性をもっている。本研究を通じて、このことが提案できた意義は甚大であり、今後の研究の進展に期待したい。

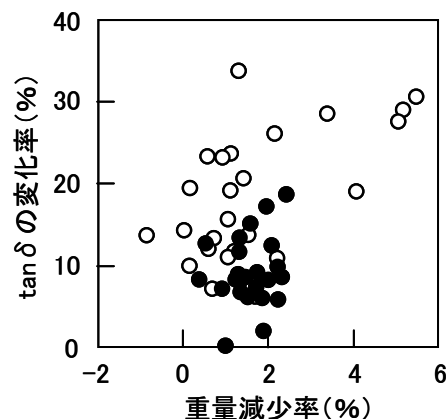


図5 脱低分子多糖(●)及び脱リグニン(○)による重量減少率と  $\tan \delta$  の変化率の関係

(6) 熱軟化特性に対するアセチル化の影響  
熱軟化温度の低減に対するリグニンの関与は大きい。ここでは、リグニンに対する高い反応選択性が認められたアセチル化を適用し、TMAによる熱軟化挙動の解析を行った。

その結果、アセチル化は熱変形速度を高めるが、熱軟化温度の低下への寄与は小さいことが明らかとなった。この点に関しては今後、他の化学修飾法の適用を検討する必要がある。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① E. OBATAYA, K. MINATO: Potassium acetate-catalyzed acetylation of wood at low temperatures II: vapor phase acetylation at room temperature, J. Wood Sci., 55, 23-26 (2009), 査読有
- ② E. OBATAYA, K. MINATO: Potassium acetate-catalyzed acetylation of wood at low temperatures I: simplified method using a mixed reagent. J. Wood Sci., 55, 18-22 (2009), 査読有
- ③ E. OBATAYA, K. MINATO: Potassium acetate-catalyzed acetylation of wood: extraordinarily rapid acetylation at 120° C, Wood Sci. Technol., 42, 567-577 (2008), 査読有

- ④ E. Obataya, K. Minato: Effects of previous solvent exchange on the acetylation of wood, Wood Sci. Technol., 41(4), 351-360 (2007), 査読有
- ⑤ Y. Wang, I. Iida, K. Minato: Mechanical properties of wood in an unstable state due to temperature changes and analysis of the relevant mechanism (IV) Effect of chemical components on destabilization of wood, J. Wood Sci., **53**(5), 381-387 (2007), 査読有
- ⑥ Wang, K. Minato, I. Iida: Mechanical properties of wood in an unstable state due to temperature changes, and an analysis of the relevant mechanism (III) Effect of quenching on stress relaxation of chemically modified woods, J. Wood Sci., **53**, 94-99 (2007), 査読有
- ⑦ Minato, R. Shimizu, S. Kawaguchi: Contribution of lignin to the reactivity of wood in chemical modifications I. Influence of de-lignification on the acetylation, J. Wood Sci., **53** (3), 218-222 (2007), 査読有

[学会発表] (計6件)

- ① 石川裕剛、湊 和也: アセチル化に対する木材の構成成分の寄与ーフェントン試薬による前処理がアセチル化に及ぼす影響ー, 第59回日本木材学会大会, 2009.3.17, 松本
- ② 西岡美銘、湊 和也: 木材構成成分の量的制御が振動特性に及ぼす影響, 第59回日本木材学会大会, 2009.3.15, 松本
- ③ C. Lin, K. Minato: Thermal softening behaviors of bamboo fiber by chemical modifications and the contribution of lignin, International Symposium on Wood Science and Technology (IAWPS 2008), 2008.9.28, バルビン
- ④ 若松 淳、湊 和也: 木材のアセチル化の反応パラメータに対する構成成分の寄与, 第58回日本木材学会大会, 2008.3.18, つくば
- ⑤ 林 春臨、湊 和也: 化学修飾した竹繊維の熱軟化挙動とリグニンの関与, 第58回日本木材学会大会, 2008.3.18, つくば
- ⑥ Y. Wang, K. Minato, I. Iida: Mechanical properties of wood in an unstable state and the relevant mechanism: influence of temperature change, 中国林学会木材科学分会第11次学術検討会, 2007.6.2, 昆明

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

湊 和也 (MINATO KAZUYA)  
 京都府立大学・大学院生命環境科学研究科・教授  
 研究者番号: 10026601

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし