

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H03019

研究課題名（和文）構成成分のナノ集積構造に着目した木材細胞壁の熱分解分子機構解明

研究課題名（英文）Molecular mechanisms of wood cell wall focusing on the nano-composite feature of the components

研究代表者

河本 晴雄（Kawamoto, Haruo）

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：80224864

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：木材は中空の細胞により構成され、その細胞壁は、結晶性のセルロースマイクロフィブリルが繊維方向に貫き、その周囲をヘミセルロースとリグニン（両者を併せてマトリックスと呼ばれる）が取り囲むナノ集積構造を有する。本研究では、セルロースおよびヘミセルロースの細胞壁中での反応性が、単離成分と比べて変化しており、その影響がスギ（針葉樹）とブナ（広葉樹）で異なることを明らかにした。さらに、熱分解反応性の違いから、スギとブナで異なるナノ集積構造を新規に提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱処理は木材の一つの加工技術である。また、化石資源の代替を目指した木質バイオマスの熱分解やガス化技術が注目されている。本研究により、細胞壁のナノ集積構造が構成成分の熱分解反応性に大きく影響していることが明らかになり、熱分解反応性の視点から細胞壁のナノ集積構造を提案できることも示された。これらの知見は、木材科学の分野に新たな視点を提供するとともに、社会的には木材の利用促進による将来の持続可能な低炭素社会の構築に寄与する。

研究成果の概要（英文）：Wood cell wall has a nano-composite structure in which crystalline cellulose microfibrils penetrate in the fiber direction and hemicellulose and lignin (both are collectively called a matrix) surround it. In this study, we found that the reactivity of cellulose and hemicellulose in the cell wall was changed compared to the isolated component, and the effect was different between Japanese cedar (softwood) and Japanese beech (hardwood). Furthermore, due to the difference in pyrolysis reactivity, different nano-composite structures have been newly proposed for these two-wood species.

研究分野：木材化学、バイオマス科学

キーワード：バイオマス 熱分解 分子機構 細胞壁 ナノ集積構造 ウロン酸 針葉樹と広葉樹の違い リグニンの作用

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

木材を構成する成分(セルロース、ヘミセルロース、リグニン)の熱分解反応性については、これまで単離成分を用いて検討されてきた。熱重量測定(TGA)は中でもよく用いられているものであり、一定速度で昇温しながら試料の重量変化を記録する分析方法である。例えば、木材のTG曲線を個々の構成成分のものと比較することで、各温度域で熱分解する構成成分が議論されてきた。単離した木材多糖では、結晶性のセルロースが最も高温側で熱分解し、酸性のウロン酸基を含むキシランは最も低い温度域で熱分解する。非晶性で酸性基を持たないグルコマンナンはこれらの中間の温度域で熱分解する。

TG曲線の微分(DTG)曲線が、一般的に針葉樹と広葉樹で異なることが知られている。針葉樹ではブロードな一山になるのに対し、広葉樹では高温側のピークとともに明確なショルダーが認められる。この理由として、熱に対して相対的に不安定なキシランが広葉樹で多く含まれるためと、実験による根拠なしに信じられてきた。本研究では、まず、この点を実験データを基に明確化することから研究を開始した。

### 2. 研究の目的

木材の細胞壁は、結晶性のセルロースマイクロフィブリル(断面 12 x 12 nm)の周囲をヘミセルロースとリグニンよりなるマトリックスが取り囲むナノ集積構造を持つ。また、そのナノ凝集構造が針葉樹と広葉樹で異なることが木材組織の分野の研究者により主に顕微鏡を用いた検討により報告されている。さらには、ヘミセルロースとリグニンの間には化学結合が含まれていることも知られている。このようなナノサイズの緻密な集積構造の中で、ヘミセルロース(キシランとグルコマンナン)およびセルロースがどのような熱分解反応性を示すのかを明らかにし、その影響の起源となるナノ構造や相互作用などを解明するのが、本研究の目的である。なお、針葉樹は、ヘミセルロースとしてキシランとグルコマンナンを含み(後者の方が少し多い)、広葉樹ヘミセルロースの大部分はキシランであり、グルコマンナンの割合はごく僅かである。

### 3. 研究の方法

スギ(針葉樹)およびブナ(広葉樹)から脱脂木粉を調製し、木材試料として用いた。また、単離ヘミセルロースとして、Beech由来のキシラン(Na+塩型とH+型)およびコンニャク由来のグルコマンナンを用いた。さらに、リグニンを除去したホロセルロースをスギおよびブナから調製し、使用した。熱分解反応性については、以下の2つの方法を主に用いて検討した。一つは、TG分析である。また、TG分析と同じ昇温速度(10 /分)を用いて窒素気流下で試料を加熱し、所定の温度に到達した時点で急冷却した。得られた残渣の加水分解性糖の定量結果から残渣中に残存するヘミセルロースとセルロースを求め、各温度におけるヘミセルロースとセルロースの熱分解反応性を調べた。このようにして得られた結果をTGの結果と照らし合わせて議論した。

### 4. 研究成果

#### (1) 木材細胞壁中のヘミセルロースおよびセルロースの熱分解反応性<sup>1)</sup>

スギ(針葉樹)とブナ(広葉樹)の熱分解挙動を比較検討したところ、ブナでは、ヘミセルロースとセルロースがそれぞれ低温側と高温側で独立に熱分解するのに対し、スギでは、全ての温度域で両者が同時に熱分解する傾向を示すことがわかった。これらの結果より、針葉樹と広葉樹におけるDTG曲線の相違が、ヘミセルロースの組成ではなく、セルロースの熱分解挙動の違いに起因していることが判明した。すなわち、ヘミセルロースがセルロースとは独立に異なる温度域で熱分解する広葉樹で明確なショルダーが認められ、全ての温度域で両者が同時に熱分解する針葉樹でブロードな一山になることが明らかになった。

木材中でのヘミセルロースの熱分解反応性については、ウロン酸基を有するキシランの熱分解温度が、スギ、ブナのいずれにおいても、単離キシランと比べて30-40 高温側にシフトしていることがわかった。一方、グルコマンナンは、スギでは単離物と比べて僅かに高温側に分解温度がシフトし、ブナでは著しく低温で熱分解していることがわかった。したがって、スギ木材中では、キシランとグルコマンナンは同じ温度域で熱分解し、ブナ木材中では、グルコマンナンはキシランと比べて低い温度域で熱分解する。これらの結果より、ヘミセルロースの熱分解に対する反応性が、単離物と比べて木材中で大きく変化していることが明らかになり、その理由として細胞壁のナノ集積構造の影響が考えられた。また、ナノ集積構造の様子がスギとブナで異なっていることも示唆された。

#### (2) ウロン酸の存在場所 - 針葉樹と広葉樹での相違<sup>2)</sup>

ウロン酸基の木材細胞壁中での存在状態を調べる目的で、スギおよびブナ木材の脱塩処理を行い、脱塩前後で熱分解反応性が変化する成分を調べた。その結果、ウロン酸はキシランに含まれているにもかかわらず、スギで影響する成分はグルコマンナンとセルロースであり、ウロン酸基がセルロースとグルコマンナンに近接して存在していることが示唆された。それまでは、針葉

樹ではグルコマンナンがセルロースマイクロフィブリルの表面に凝集しているものと考えられており、本結果は従来の説を覆すものである。すなわち、スギでは、セルロースとグルコマンナンに近接してキシランが存在すると考えざるを得ない。本提案は、ヘミセルロースとセルロースが同時に熱分解するスギの特徴を合理的に説明し得る。なお、ブナでは、セルロースではなくキシランとグルコマンナンの近傍にウロン酸基が存在していることが示唆された。

### (3) リグニンの影響<sup>3,4)</sup>

次に、木材とホロセルロースの熱分解挙動を比較することで、細胞壁中での多糖成分の熱分解反応性に及ぼすリグニンの影響について検討した。リグニンを除去することで、TG 曲線は低温度側へとシフトし、木材多糖の反応性が全体的に向上していることがわかった。また、脱リグニンすることで、キシランとグルコマンナンの反応性が単離物と同等のレベルに変化したことから、細胞壁中でのヘミセルロースの特異な熱分解反応性が、リグニンを除去することで消失することが判明した。一方、セルロースは、脱リグニンにより比較的低温での熱分解が促進され、ブナ、スギのいずれにおいても、低温度域と高温度域の二つの温度域で熱分解するようになることがわかった。

これらの結果より、木材細胞壁中でのセルロースとヘミセルロースのナノ集積構造が、スギとブナで異なっており、リグニンが物理的に可動性を制限することで、これらの熱分解反応性が変化しているものと考えられた。また、セルロースマイクロフィブリル表面でヘミセルロースが強固に凝集することで、セルロースが熱に対して安定化しているものと考えられた。リグニンを除去しないボールミル処理においても、リグニン中のエーテル結合が開裂し、多糖成分の反応性が脱リグニン処理と同様の变化を示すことも判明した。なお、長時間のミリング処理によりキシランとグルコマンナンが同じ温度域で熱分解するようになり、セルロースの低温度域での分解が促進されることも明らかになった。これについては、マトリックスがミリングにより均質化した結果、ウロン酸基の作用がマトリックス全体に及ぶようになったためと考えている。

#### <引用文献>

- 1) Jiawei Wang, Eiji Minami, Haruo Kawamoto, Thermal reactivity of hemicellulose and cellulose in cedar and beech wood cell walls, *J. Wood Sci.*, 66, 41, 2020
- 2) Jiawei Wang, Eiji Minami, Haruo Kawamoto, Location of uronic acid group in Japanese cedar and Japanese beech wood cell walls as evaluated by the influences of minerals on thermal reactivity, *J. Wood Sci.*, 67, 3, 2021
- 3) Jiawei Wang, Eiji Minami, Mohd Asmadi, Haruo Kawamoto, Effect of delignification on thermal degradation reactivities of hemicellulose and cellulose in wood cell walls, *J. Wood Sci.*, 67, 19, 2021
- 4) Jiawei Wang, Eiji Minami, Mohd Asmadi, Haruo Kawamoto, Thermal degradation of hemicellulose and cellulose in ball-milled cedar and beech wood, *J. Wood Sci.*, 67(1), 32, 2021

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Wang Jiawei, Minami Eiji, Asmadi Mohd, Kawamoto Haruo	4. 巻 67
2. 論文標題 Thermal degradation of hemicellulose and cellulose in ball-milled cedar and beech wood	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Wood Science	6. 最初と最後の頁 32
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1186/s10086-021-01962-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Nomura Takashi, Minami Eiji, Kawamoto Haruo	4. 巻 10
2. 論文標題 Hydroxymethylfurfural as an Intermediate of Cellulose Carbonization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemistryOpen	6. 最初と最後の頁 610～617
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/open.202000314	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Wang Jiawei, Minami Eiji, Kawamoto Haruo	4. 巻 66
2. 論文標題 Thermal reactivity of hemicellulose and cellulose in cedar and beech wood cell walls	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Wood Science	6. 最初と最後の頁 41
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1186/s10086-020-01888-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Wang Jiawei, Minami Eiji, Kawamoto Haruo	4. 巻 67
2. 論文標題 Location of uronic acid group in Japanese cedar and Japanese beech wood cell walls as evaluated by the influences of minerals on thermal reactivity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Wood Science	6. 最初と最後の頁 3
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1186/s10086-020-01936-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Wang Jiawei, Minami Eiji, Asmadi Mohd, Kawamoto Haruo	4. 巻 67
2. 論文標題 Effect of delignification on thermal degradation reactivities of hemicellulose and cellulose in wood cell walls	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Wood Science	6. 最初と最後の頁 19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1186/s10086-021-01952-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Nomura Takashi, Minami Eiji, Kawamoto Haruo	4. 巻 10
2. 論文標題 Carbonization of cellulose cell wall evaluated with ultraviolet microscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 7460 ~ 7467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra09435k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 河本 晴雄
2. 発表標題 熱化学変換による木質バイオリファイナリー - 紙パルプ産業への期待 -
3. 学会等名 第88回紙パルプ研究発表会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jiawei Wang, 南 英治, 河本 晴雄
2. 発表標題 スギ及びブナ木材中のセルロース/ヘミセルロースの熱分解反応性
3. 学会等名 第30回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村 友紀、Qiming Jin、南 英治、河本 晴雄
2. 発表標題 1000 以下の温度域における木材構成成分の気相中でのタール、コーク生成挙動
3. 学会等名 第30回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笛木 睦紘、南 英治、河本 晴雄
2. 発表標題 TG分析とin situ IR測定によるセルロース熱分解挙動の検討
3. 学会等名 セルロース学会第28回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jiaqi Wang、南 英治、河本 晴雄
2. 発表標題 Catalytic pyrolysis of softwood lignin in solvent at elevated temperatures to cleave condensed linkages for high-yield monomer preparation
3. 学会等名 第66回リグニン討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村 滉佑、南 英治、河本 晴雄
2. 発表標題 木材中及び単離リグニンの熱分解挙動
3. 学会等名 第66回リグニン討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河本 晴雄
2. 発表標題 熱分解反応制御による木質バイオマスからのケミカルス・燃料生産
3. 学会等名 Roadmap to 2050 カーボン・ニュートラル推進連続セミナー 第2回「バイオマス研究の新展開」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河本 晴雄
2. 発表標題 JST俯瞰ワークショップ「バイオエコノミーに資する基盤技術開発：真のサステナビリティを実現するバイオ技術の最適化」
3. 学会等名 バイオマスからのコアケミカルズ：熱化学変換と木質科学の威力(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丸一 泰子、野村 高志、南 英治、河本 晴雄
2. 発表標題 セルロースの急速熱分解糖化と乳酸発酵性
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jiaqi Wang、南 英治、河本 晴雄
2. 発表標題 Role of pyrolysis in thermocatalytical hydrogenolysis of lignin
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Resi Ginting、野村 高志、南 英治、河本 晴雄
2. 発表標題 Thermal degradation behaviors of pulps focusing on the metal cation effects
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jiawei Wang、南 英治、河本 晴雄
2. 発表標題 木材中のセルロース及びヘミセルロースの熱分解反応性 細胞壁のナノ凝集構造へのアプローチ
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Haruo Kawamoto
2. 発表標題 Fundamental characteristics of biomass pyrolysis to improve pyrolysisbased technologies
3. 学会等名 The 11th International Symposium of Advanced Energy Science -Research Activities on Zero-Emission Energy during the COVID-19 Peril- (第11回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Haruo Kawamoto
2. 発表標題 Molecular-based mechanism for developing thermochemical biomass conversion technology
3. 学会等名 The 4th Kyoto-Bordeaux International Symposium 2021, Energy Science, Topics on Materials Design for Sustainable Energy and Environment (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 Jiaqi Wang、河本 晴雄、南 英治
2. 発表標題 Cell wall effects in pyrolysis of lignin in cedar wood
3. 学会等名 第71回日本木材学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Nomura, Eiji Minami, Haruo Kawamoto
2. 発表標題 Solid carbonized product formation via 5-HMF during cellulose pyrolysis
3. 学会等名 The 20th International Symposium on Wood, Fiber, and Pulping Chemistry (The 20th ISWFPC) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jiawei Wang, Mohd Asmadi, Eiji Minami, Haruo Kawamoto
2. 発表標題 Influences of wood cell wall ultrastructure on thermal reactivities of polysaccharides
3. 学会等名 The 20th International Symposium on Wood, Fiber, and Pulping Chemistry (The 20th ISWFPC) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野村 高志、南 英治、河本 晴雄
2. 発表標題 セルロース炭化における5-HMFからのベンゼン環形成挙動 (Benzene ring formation via 5-HMF in cellulose carbonization)
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jiawei Wang、南 英治、Mohd Asmadi、河本 晴雄
2. 発表標題 Thermal reactivities of polysaccharides in beech and cedar wood cell wall
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jiawei Wang、Mohd Asmadi、南 英治、河本 晴雄
2. 発表標題 Thermal reactivities of hemicellulose and cellulose in beech and cedar wood cell wall (ブナ及びスギ細胞壁のヘミセルロースとセルロースの熱分解反応性)
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野村 高志、南 英治、河本 晴雄
2. 発表標題 セルロース炭化における5-HMFからのベンゼン環形成挙動 (Benzene ring formation via 5-HMF in cellulose carbonization)
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jiawei Wang、Mohd Asmadi、南 英治、河本 晴雄
2. 発表標題 Influences of delignification and ball milling on thermal reactivity of hemicellulose and cellulose
3. 学会等名 第70回日本木材学会大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

第15回(2021年度)日本木材学会論文賞受賞 (Jiawei Wang, Eiji Minami, Mohd Asmadi, Haruo Kawamoto) 「The 15th Japan Wood Research Society Best Paper Award, "Thermal degradation of hemicellulose and cellulose in ball-milled cedar and beech wood" (J. Wood Sci. 67(1), 32)」授与式: R4.3.17.

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------