

## セルロース質バイオマスとその有効利用\*

前 川 英 一\*\*

Cellulosic Biomass and its Available Utilization\*

Eiichi MAEKAWA\*\*

### I は じ め に

セルロースは地球上に最も豊富に存在する天然高分子で、しかも有限の化石資源とはちがって、太陽エネルギーの存在下で、葉緑素をもつ植物体によって、毎年生産される天然多糖資源である<sup>1)</sup>。また、自然界の物質の循環系に組み込まれた renewable (再生産可能) な資源としても認識されてきた<sup>2)</sup>。生成、分解、生成を繰返すバイオマス (生物資源) の中でもファイトマス (植物資源) の大部分はセルロース質から構成されていることからセルロースが重要な生物資源として見直されても当然である。

セルロース質バイオマス源として従来、大きなウエイトを占めてきた木材資源は固型燃料、建築用材、紙・パルプとして、またレイヨン、フィルム、プラスチックなどの形で広く利用され、人間生活のあらゆる面で役立ってきたが、この豊富な資源をさらに活用して、食料、飼料、化学品原料、液体燃料などの分野で有効利用の途が開かれることが期待されている。

本総説ではバイオマス資源の中心的存在であるセルロース質の資源論的意義を概観し、セルロース質素材を利用する上での構造上の特性を述べ、高分子素材としてのセルロース質の有効利用について考えてみたいと思う。

### II セルロース質の資源論

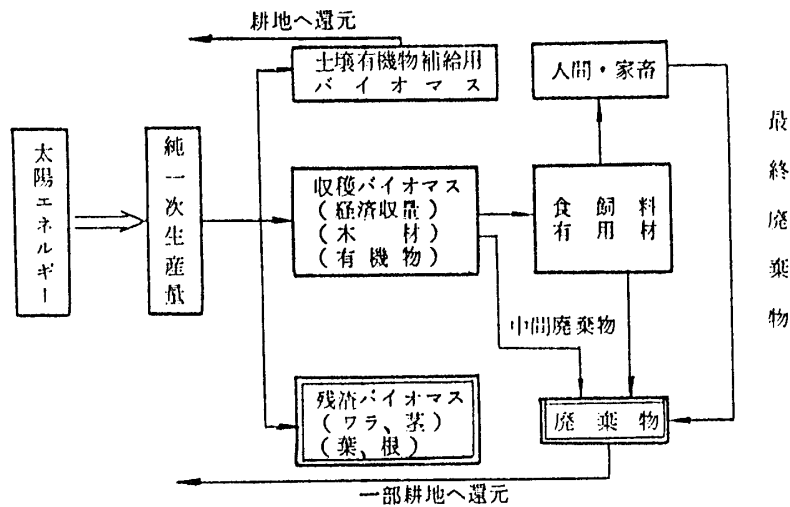
#### 1. バイオマスの概念

バイオマスという言葉はもともと生態学用語で「生物現存量」「生物量」「生物質量」「生物体量」などと訳されている。この生態学で用いられる用語であるバイオマスが本来の生態学の領域をのりこえて、広く用いられるようになったのはアメリカのエネルギー研究開発庁がまとめた「アメリカの将来エネルギー構想」の中で、太陽エネルギーを生物が固定する光合成の機能に注目して、それから新しい燃料となるエネルギーをとり出して利用しようという目的で、バイオマスを位置づけたことによるといわれている<sup>3)</sup>。ここでは現状に照らして、次のように広義に解釈するのが妥当のようである。すなわち、無機物から太陽エネルギーを利用して光合成される有機物は、地球生物圏において植物・動物・微生物など生物の形態変化を経た循環系によって、再び無機物にもどる。このような地球生物圏の物質循環系に組み込まれるすべての生物有機体を「バイオマス」と呼ぶ<sup>3)</sup>、ただし、化石資源は含まれない。その中で最も多量に存在するのは植物に由来するファイトマスである。バイオマスはいわば太陽エネルギーを固定した生物量とみなされ<sup>4,5)</sup>、現在で

---

\* 第38回木研公開講演会 (昭和58年5月13日、大阪) において講演したものに加筆した。

\*\* 木材化学部門 (Research Section of Wood Chemistry)



図一1 バイオマスの流れ（二重カッコのなかのバイオマスがエネルギー利用の対象となる）

表一1 陸上の植物の年間純一次生産量  
(Efimova, 1977; Whittaker, Likens, 1978)

| 発 表 者             | 生 産 量<br>億トン/年 | 発 表 者                         | 生 産 量<br>億トン/年 |
|-------------------|----------------|-------------------------------|----------------|
| Schroder (1919)   | 362            | Duvigneaud・Tangue (1968)      | 530            |
| Ereny (1920)      | 330            | Nichiporovich (1968)          | 500            |
| Noddak (1937)     | 335            | Kovda (1969)                  | 150~550        |
| Fogg (1958)       | 460            | Whittaker・Woodwell (1969)     | 1,090          |
| Müller (1960)     | 228            | Bazilevich・Rodin・Rozov (1970) | 1,725          |
| Deevey (1960)     | 1,820          | Efimova (1977)                | 1,411          |
| Duvigneaud (1962) | 343            | Whittaker・Likens (1978)       | 1,173          |
| Lieth (1964/65)   | 466            |                               |                |
| Mattson (1965)    | 160            |                               |                |

はエネルギー源のみならず、食料、飼料、肥料、その他工業原材料となる生物体の集合物を指す場合にも用いられている<sup>5)</sup>。とくに、バイオマスの再生産可能エネルギー源としての期待は大きく<sup>2,5)</sup>、その利用と開発が最近折にふれ、検討され、注目されるようになった<sup>2,5-12)</sup>。

## 2. 地球上のバイオマスの生産量と蓄積量

地球上のバイオマス主としてファイトマスの生産量と蓄積量を生態系からみてみよう。地球上の植物群によって固定される太陽エネルギーは自然界の生態系の維持及び人間の活動の源泉として、広く利用されてきているが、太陽エネルギーのもとで生産されるバイオマスの流れをみると、図1のようになる。すなわち、太陽エネルギーを直接固定する純一次生産物を人間や動物は食料、飼料、その他有用材料として利用し、廃棄物に転換している。そしてここで出てくる廃棄物と純一次生産物の中で利用されないで廃棄される残渣バイオマスが、バイオマス利用の大きな対象となる。

ここで地球上の植物群によって年間生産される純一次生産物量はどのくらいになるかみてみると、表1に示したように今世紀初頭以来、多くの研究者によって、推定、評価されてきた<sup>13)</sup>。それによると、今世紀前

表一 2 地球上の各生態系の純一次生産と現存量  
(Whittaker, Lekins, 1973)

| 生 態 系           | 面 積<br>(億 ha) | 一 次 生 産 |                  | 現 存 量 <sup>2</sup><br>(乾物億 ton) | O <sub>2</sub> 生 産 量 <sup>3</sup><br>(億 ton yr <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|---------------|---------|------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------|
|                 |               | 平均生産力   | 生産量 <sup>1</sup> |                                 |                                                                |
| 熱 帯 多 雨 林       | 17.0          | 21.9    | 373.3            | 7,644.4                         | 373.3                                                          |
| 熱 帯 季 節 林       | 7.5           | 16.0    | 120.0            | 2,600.0                         | 120.0                                                          |
| 温 帯 常 緑 林       | 5.0           | 12.9    | 64.4             | 1,755.5                         | 64.4                                                           |
| 温 帯 落 葉 林       | 7.0           | 12.1    | 84.4             | 2,111.1                         | 84.4                                                           |
| 北 方 森 林         | 12.0          | 8.0     | 95.6             | 2,400.0                         | 95.6                                                           |
| 高 ・ 低 木 林 地     | 8.5           | 7.1     | 60.0             | 488.9                           | 60.0                                                           |
| サ バ ン ナ         | 15.0          | 9.0     | 135.6            | 600.0                           | 135.6                                                          |
| 温 帯 草 地         | 9.0           | 6.4     | 57.6             | 140.0                           | 57.6                                                           |
| ツンドラ・山岳・草地      | 8.0           | 1.4     | 11.1             | 51.1                            | 11.1                                                           |
| 砂 漠 ・ 半 砂 漠     | 18.0          | 0.9     | 15.6             | 131.1                           | 15.6                                                           |
| 岩 地 ・ 砂 地 ・ 氷 地 | 24.0          | 0.03    | 0.7              | 4.4                             | 0.7                                                            |
| 耕 地             | 14.0          | 6.5     | 91.1             | 140.0                           | 91.1                                                           |
| 沼 沢 ・ 湿 地       | 2.0           | 30.0    | 60.0             | 300.0                           | 60.0                                                           |
| 湖 ・ 河 川         | 2.0           | 4.5     | 8.9              | 0.4                             | 8.9                                                            |
| 小 計             | 149.0         | 7.9     | 1,173.3          | 18,366.7                        | 1,173.3                                                        |
| 大 洋             | 332.0         | 1.3     | 415.6            | 10.0                            | 415.6                                                          |
| 湧 昇 流 海 域       | 0.4           | 5.5     | 2.2              | 0.09                            | 2.2                                                            |
| 大 陸 棚           | 26.6          | 3.6     | 95.6             | 2.7                             | 95.6                                                           |
| 藻 場 ・ 海 浜       | 0.6           | 26.0    | 15.6             | 12.0                            | 15.6                                                           |
| 河 口 部           | 1.4           | 15.9    | 22.2             | 14.0                            | 22.2                                                           |
| 小 計             | 361.0         | 1.5     | 551.1            | 38.7                            | 551.1                                                          |
| 総 計             | 510.0         | 3.4     | 1,724.4          | 18,400.0                        | 1,724.4                                                        |

1 乾物 ton ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>, 2 乾物億 yr<sup>-1</sup>, ton, 3 一次生産量より推定

半では年間300～500億トン乾物とかなり低く推定されていたが、近年ではかなり上方修正され、Whittaker・Woodwell (1969) 以来、1000億トン以上の数値があげられている。とにかく莫大な量の純一次生産物が生産されていることを意味している。さらにこのような純一次生産物が地球上のどのような植生によって生産されるかをみておくことは、バイオマス資源を評価する上で重要なことである。そこで Whittaker・Lekins (1973) によって評価された結果は表2のようになる<sup>14,15)</sup>。地球上の種々の生態系によって生産される一次生産と現存量(蓄積量)との関係を見たものである。地球全表面積は510億 ha で、その 1/4 の149億 ha は陸地であり、3/4 の361億 ha は海洋が占めている。この表によると、陸地での年間の純乾物生産量は1173.3億トン乾物であり、これが現在、地球生物界のエネルギー源である。このエネルギー源を利用して、植物群、草・肉食動物・その他人間も生存していることになる。この表の中で、地球表面積の 3/4 を占める海洋の生産力と陸地のそれとを比べると海洋の一次生産量は極度に低く、陸地の約 1/5 にすぎない。このため広大な領域を占めているにもかかわらず、海洋の年間生産量は551億トン乾物と、陸地全体の約 1/2 である。これは広い海洋では無機養分が極度に不足していることが原因であると考えられている。

地球上の各生態系がどの程度のバイオマスを蓄積しているかを表2によってみてみると、熱帯多雨林は

前川：セルロース質バイオマスとその有効利用

表—3 セルロース質の給源

|   |         | 植物体の部位 | 含有量 (%) |
|---|---------|--------|---------|
| 木 | 材       | 樹 幹, 枝 | 40~50   |
|   | 綿       | 種 毛    | 94      |
| カ | ボック繊維   | 種 毛    | 65      |
| 亜 | 麻       | 靱皮繊維   | 75      |
| 大 | 麻       | 靱皮繊維   | 77      |
| 黄 | 麻       | 靱皮繊維   | 63      |
| マ | ニ ラ 麻   | 葉, 繊維  | 65      |
| サ | イ ザ ル 麻 | 葉, 繊維  | 75      |
| バ | ガ ス     | 茎      | 38      |
| エ | ス パ ル ト | 葉      | 40      |
| タ | ケ       | 茎      | 40~50   |
| ア | シ       | 茎 , 葉  | 40~50   |
| ワ | ラ       | 殻 , 茎  | 40~50   |

表—4 世界の主要作物から産出される繊維質廃棄物 (1971)

(単位: 100万トン)

|                          | 乾 物 重 量 (百万) |       |          |       |       |      |       |       |       |        |
|--------------------------|--------------|-------|----------|-------|-------|------|-------|-------|-------|--------|
|                          | イギリス         | ヨーロッパ | 北・中央アメリカ | 南アメリカ | アジア   | アフリカ | オセアニア | ソ連    | 中国    | 世界計    |
| 禾穀類のワラ <sup>a)</sup>     |              |       |          |       |       |      |       |       |       |        |
| コ ム ギ                    | 4.1          | 67.7  | 51.7     | 8.1   | 43.9  | 7.6  | 7.4   | 78.2  | 27.2  | 295.9  |
| ラ イ ム ギ                  | 0.2          | 13.4  | 1.6      | 0.3   | 0.7   |      |       | 10.2  |       | 26.4   |
| オ オ ム ギ                  | 7.3          | 43.8  | 20.9     | 1.0   | 10.1  | 4.1  | 2.5   | 30.6  |       | 120.3  |
| エ ン バ ク                  | 1.2          | 15.9  | 15.8     | 0.6   | 0.5   | 0.2  | 1.2   | 12.8  |       | 48.2   |
| トウモロコシ                   |              | 70.0  | 264.0    | 47.3  | 33.3  | 38.4 | 0.5   | 19.6  |       | 473.1  |
| アワとソルガム                  |              | 0.9   | 42.2     | 9.0   | 37.4  | 36.0 | 2.2   | 5.1   |       | 132.8  |
| 水 稲                      |              | 1.5   | 4.5      | 7.8   | 151.0 | 6.5  | 0.3   | 1.2   | 88.4  | 261.2  |
| 小 計                      | 12.8         | 213.2 | 400.7    | 74.1  | 276.9 | 92.8 | 14.1  | 157.7 | 115.6 | 1357.9 |
| サトウキビ廃棄物 <sup>b)</sup>   |              |       |          |       |       |      |       |       |       |        |
| 先 端 部                    |              | 0.1   | 10.7     | 10.2  | 15.9  | 3.3  | 1.5   |       | 2.3   | 44.0   |
| し ぼ り 粕                  | 0.5          | 0.1   | 14.2     | 13.7  | 21.2  | 4.4  | 2.1   | 6.3   | 3.1   | 58.8   |
| サトウダイコン地上部 <sup>c)</sup> |              | 8.4   | 2.0      | 0.2   | 0.9   | 0.1  |       |       | 0.4   | 18.8   |
| b)とc)の合計                 |              |       |          |       |       |      |       |       |       | 121.6  |

資料: 1) データは FAO (1972) の生産統計による。これには次の仮定がなされている。

- a) ワラと穀粒重の比率はコムギ・オオムギ・エンバク・イネでは1:1, トウモロコシ・ソルガム・アワでは2:1, ワラの乾物重比率は85%。
- b) サトウキビ先端部と茎重の比は1:4, サトウキビしぼり粕と茎重比は1:5, サトウキビ先端部の乾物重比は30%, しぼり粕の乾物重比は50%。
- c) 全乾物生産量の地上部と地下部の割合は1:2.3。地下部の乾物重比は24%, 地上部は51%。

7644億トン乾物と最も多く蓄積している。これは年間の純生産量の約20年分に相当している。陸地の全バイオマス量は18,367億トン乾物で、年間の生産量の約16年分になる。この中で、林地は熱帯多雨林、熱帯季節林、温帯常緑林、温帯落葉林、北方森林、高・低木林地の生態系からなる。これらの面積は57億 ha を占め、陸地全体の表面積の38.2%に相当する。そこから産出される純一次生産量は年間797.7億トン乾物であり、またバイオマス蓄積量は16,999億トン乾物である。この生産量は全生産量の68%を占め、蓄積量はバイオマス蓄積量の93%に相当する。このことは林地に生育する森林資源の生産量、蓄積量が極めて大きい比重を占めることを示すものである。森林から産出される木材資源は固型燃料、建築用材、製紙原料として利用され、人間生活面で大きく寄与している。森林は資源供給面として役立っているほか、環境保全・酸素の生産の面でも人間社会では大いに役立っている。このかわりには将来とも続くであろう。従って、蓄積量と伐採量とのバランスのとれた森林保育・管理が必要である。

表一5 世界の木材資源

(1963年)

| 地 域           | 森 林 面 積<br>(100万 ha) | 蓄 積 (億m <sup>3</sup> ) |       |       |
|---------------|----------------------|------------------------|-------|-------|
|               |                      | 針 葉 樹                  | 広 葉 樹 | 計     |
| 北 ア メ リ カ     | 710                  | 395                    | 195   | 590   |
| ヨ ー ロ ッ パ     |                      |                        |       |       |
| 西 ヨ ー ロ ッ パ   | 122                  | 69                     | 37    | 106   |
| 東 ヨ ー ロ ッ パ   | 26                   | 13                     | 15    | 28    |
| ソ 連           | 738                  | 664                    | 131   | 795   |
| 日 本           | 224                  | 10                     | 9     | 19    |
| 太 平 洋 地 域     | 52                   | 3                      | 25    | 28    |
| 開 発 地 域 計     | 1,672                | 1,154                  | 412   | 1,566 |
| ラテンアメリカ       | 794                  | 28                     | 1,201 | 1,229 |
| 中 央 ア メ リ カ   | 71                   | 15                     | 32    | 47    |
| 南 ア メ リ カ 北 部 | 178                  | —                      | 255   | 255   |
| ブ ラ ジ ル       | 335                  | 3                      | 660   | 663   |
| 南 ア メ リ カ 南 部 | 210                  | 10                     | 254   | 264   |
| ア フ リ カ       | 711                  | 3                      | 346   | 349   |
| 北 部           | 9                    | 2                      | 2     | 4     |
| 東 部           | 250                  | —                      | 60    | 60    |
| 南 部           | 16                   | 1                      | 4     | 5     |
| 西 部           | 436                  | —                      | 280   | 280   |
| ア ジ ア         | 495                  | 60                     | 349   | 409   |
| 西 部           | 16                   | 2                      | 3     | 5     |
| 南 部           | 68                   | 5                      | 18    | 23    |
| 東 お よ び 東 南 部 | 272                  | 6                      | 260   | 266   |
| そ の 他         | 139                  | 47                     | 68    | 115   |
| 太平洋地域の残部      | 40                   | —                      | 22    | 22    |
| 開 発 途 上 地 域 計 | 2,040                | 91                     | 1,918 | 2,009 |
| 世 界 計         | 3,712                | 1,245                  | 2,330 | 3,575 |

### 3. セルロース質バイオマスの給源

セルロース質は植物繊維の細胞壁を構成している主要成分であり、植物体の30～50%を占めているから、その存在量は莫大なものである。セルロース質の給源としては木材のほかに綿、亜麻、大麻、ジュートなど種子や靱皮繊維、エスパルト、タケ、アシなど葉、茎繊維が主要なものである（表3）。綿の種子、麻の靱皮繊維部位のように特にセルロース質に富んだものを除けば、セルロース質の含有量は40～50%である。また麦、稲わら、籾殻、バガスなど農産廃棄物も重要なセルロース質原料である。因みに世界の主要作物から産出される繊維質廃棄物残渣をFAO（1972年）生産統計資料によると表4のようである<sup>13)</sup>。世界全体ではトウモロコシ残渣が4.7億トンと最も高く、次いで、コムギ、イネわら残渣でそれぞれ3.0億トン、2.6億トンである。そして全体ではほぼ14億トンもの農産廃棄物量である。これは穀物の生産量が約15億トンであるから<sup>13)</sup>、それに近い数値である。また、バガスのサトウキビ残渣廃棄物量は1.2億トンである。我国の農産廃棄物量は1400万トン出るものと推定されている<sup>6)</sup>。これら農産廃棄物は飼料、敷わら、燃料、工業原料などに利用されているが、土壌の重要な有機物の給源でもある。これらの農産廃棄物の主体はセルロース質バイオマス資源とみなされる。

### 4. セルロース質バイオマスの給源としての木材資源

FAOの統計資料（1963年）<sup>13)</sup>表5によると、世界の木材資源を供給する森林面積は37億haで、立木資源蓄積量は3575億m<sup>3</sup>になると推定される。その35%は針葉樹であり、65%が広葉樹である。針葉樹を地域別にみると、北米、ソ連邦に多く、概して開発地域に多く分布しているのに対して、広葉樹はラテンアメリカのブラジル、アフリカ西部及びアジア東南部に主として多く分布しており、これは開発途上地域に多く蓄積している。また、林業統計要覧<sup>16)</sup>（1979年）表6によって、我国における事情をみると、森林面積は

表一6 林地のバイオマス蓄積量（林業統計要覧 1979）

|         | 面 積                 | 蓄 積                         |
|---------|---------------------|-----------------------------|
| 林 地     | 2,526万 ha           | 218,592万 m <sup>3</sup>     |
| 人 工 林   | 933                 | 79,395                      |
| 天 然 林   | 1,342               | 130,742                     |
| そ の 他   | 251                 |                             |
| 針 葉 樹   |                     | 121,473万 m <sup>3</sup>     |
| 人 工 林   | 919万 ha             | 78,361                      |
| 天 然 林   | 331                 | 40,525                      |
| 広 葉 樹   |                     | 97,118万 m <sup>3</sup>      |
| 人 工 林   | 14                  | 1,034                       |
| 天 然 林   | 1,011               | 90,217                      |
| サ       |                     |                             |
| 全 国     | 700万 m <sup>3</sup> | 20,000万 m <sup>3</sup> (生重) |
| 北 海 道   | 400                 | 11,149 (生重)                 |
| 竹 林     |                     |                             |
| マ ダ ケ   | 5万 ha               | 235万 m <sup>3</sup>         |
| モ ウ ソ ウ | 5                   | 314                         |
| ハ チ ク   | —                   | 3                           |
| そ の 他   | 1                   | 41                          |

表一 7 林地における除間伐材・林地残材・廃ホダ木・工場残材の予想量 (万 $\text{m}^3$ )

|                        | 昭 和 51 年 | 昭 和 61 年 | 昭 和 71 年 |
|------------------------|----------|----------|----------|
| 1) 除 間 伐 材             |          |          |          |
| 針 葉 樹                  | 749      | 1074     | 1164     |
| 広 葉 樹                  | 16       | 29       | 42       |
| 小 計                    | 765      | 1103     | 1206     |
| 2) 林 地 残 材             |          |          |          |
| 針 葉 樹                  | 677      | 1084     | 1544     |
| 広 葉 樹                  | 855      | 550      | 441      |
| 小 計                    | 1532     | 1634     | 1981     |
| 3) 廃 ホ ダ 木             | 184      | 258      | 301      |
| 4) 工 場 残 材             | 765      | 1000     | 1075     |
| 1) + 2) + 3) + 4)<br>計 | 3246     | 3995     | 4563     |

2526万 ha であり,国土面積のほぼ67%を占めている。そこでのバイオマス蓄積量は22億  $\text{m}^3$  にもなり, 活発な光合成によって蓄積される森林バイオマスの蓄積量は莫大である。その 12億  $\text{m}^3$  は針葉樹林で, 10億  $\text{m}^3$  は広葉樹林である。今, 樹木の含水率を50%とすると, 立木蓄積量は11億トン乾物量になる。その他, 葉部

表一 8 生活・産業の有機廃棄物 (1972) (昭和49年度サンシャイン計画委託研究開発成果報告書)

| 種 類                    | 項 目         | 発 生 年 トン/年                            | 廃棄物中の有機物トン/年 |
|------------------------|-------------|---------------------------------------|--------------|
| 家 畜 廃 棄 物              |             | 62,780,000                            | 6,278,000    |
| し 尿                    |             | 42,314,085 kl<br>(下水道マンホール投入を除く)      | 8,760,000    |
| 公 共 下 水<br>(下 水 汚 泥)   |             | 59,109,000 $\text{m}^3$<br>(99% 日 20) |              |
| 都 市 ご み                |             | 33,491,305                            |              |
| ごみ焼却場廃水                |             | 181,692                               | 2,035        |
| 洗 毛 廃 水                |             | 326,700                               | 130,680      |
| 紙 バ ル プ 廃 棄 物          |             | 570,000                               | 513,000      |
| み そ 廃 水                |             | 720,000                               | 28,800       |
| 澱 粉 廃 水                |             | 3,850,000                             | 35,880       |
| 製 め ん 廃 水<br>(ゆ で め ん) |             | 21,500                                | 21,500       |
| パ ン 酵 母 廃 水            |             | 364,000<br>(分離液を対象とする)                | 2,640        |
| しょうち 蒸留廃液              |             | 117,000                               | 52,65        |
| みかんかん詰及び<br>ジュース廃棄物    | 外 皮<br>しぼり汁 | 130,000<br>110,000                    | 24,000       |
| 抗 生 物 質 廃 水            |             | 120,000                               | 1,200        |
| アルコール蒸溜廃液              |             | 2,336,600                             | 105,100      |
| 工場有機性排水<br>処理余剰スラッジ    |             | (1,661,000)                           |              |

表－9 セルロース質廃棄物中のセルロース量

| セルロース質廃棄物   | 含 量（重量％） |
|-------------|----------|
| も み が ら     | 32       |
| 新 聞 紙       | 59       |
| 都 市 ご み     | 50       |
| 紙パルプ廃棄物 DSP | 74       |
| KP          | 67       |
| GP          | 50       |

から2億トン、枝部から2～4億トン存在するものと推定される。また、林地から排出される除間伐材、林地残材、廃ホダ木、工場残材も未利用林産資源として有望である。表7によると、その存在量は昭和51年で3200万m<sup>3</sup>、昭和61年には4000万m<sup>3</sup>にもなると推定されており、有力な林産資源である<sup>16)</sup>。前2者はかなり広い地域に分散しているが、後者は比較的集中して排出されるという利点があり、資源利用の立場からは有利である。

#### 5. 生活・産業廃棄物資源中のセルロース質

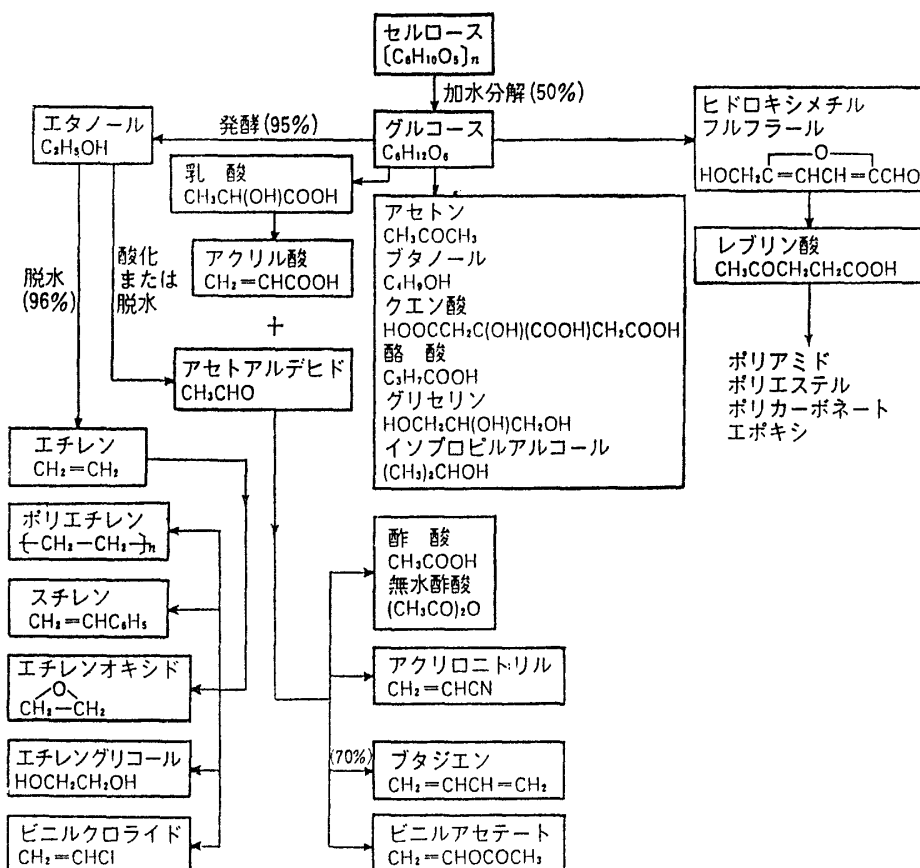
今日、人々の生活が豊かになり、食品、生活用品及びその他の製品に加工し、それを利用し、消費する過程で、莫大な量の有機廃棄物が出る。これらはある場合には産業廃棄物であり、またある場合には生活廃棄物である。現在のように生活に利用する資材が多様で、かつ多いと、それらの廃棄物量も莫大な量になる。そしてそれらの処理が大変な今日の問題になっている。因みに種々の産業及び生活の中で排出される有機廃棄物は表8のようなものである<sup>17)</sup>。これらの中で、都市ごみ及び紙パルプ廃棄物中に未利用セルロース質が蓄積している。都市ごみ中のセルロース質は新聞紙、紙製品、繊維類などが主体を占めているが、その存在量は20～50％であると推計される。また、紙パルプ廃棄物には50～70％のセルロース質を含むと試算される(表9)。

#### 6. セルロース質バイオマスの利用

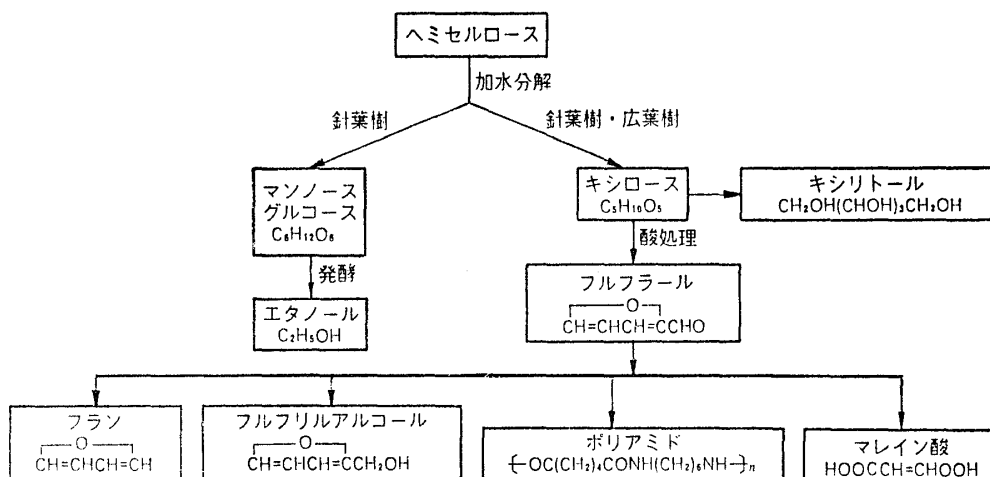
これまでの各節の中で、セルロース質の蓄積されたバイオマスの生産量と現存量を生態系の立場から把握し、セルロース質給源としての木材資源の現状を概観し、セルロース質バイオマスが未利用資源として、どのような廃棄物中に蓄積しているかをみてきた。セルロース質バイオマス及びセルロース質廃棄物はとにかく莫大な量であって、すべて数値としてとらえることは極めて困難であるが、ファイトマス資源のはぼ4割がセルロース質と見積っても、その資源量は極めて多く存在することになる。しかし、これらのいわば潜在的資源としてのセルロース質の総量は豊富に存在しても、すべてこれを利用出来るものでもない。また廃棄物は広い地域に分散していることが多く、その集荷、運搬、貯蔵、選別などに要する経済的コストの問題とも絡まって解決すべき事柄も多い。しかしながら、未利用セルロース質の資源化による活用という方向で、今後、検討されるべき問題と思われる。

セルロース質バイオマスは直接燃料化してしまうのではなく、酸あるいは特定酵素（セルラーゼ）を用いて加水分解する場合、糖質であるグルコースに転換するいわゆる糖化の段階が重要である。グルコースは醗酵によりエタノールに変え、エネルギー源として利用出来るとともに、エタノールの脱水によりエチレンに転換されると、図2のように種々の石油化学製品原料及び高分子のモノマーに誘導されることが示されている<sup>18)</sup>。セルロースからグルコースへの転換収率は50％であるのに対して、グルコースからエタノールへの転換率は96％、さらにエチレンやブタジエンへの転換率はそれぞれ96％、70％である。このことから収率上からみて、セルロースをグルコースに転換する段階に問題がある<sup>19)</sup>。また、グルコースを高温の酸で処理して、

ヒドロキシメチルフルフラールを経て転換されるレブリン酸は、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂の中間生成物として有用である。また、ヘミセルロースからも図3に示されるようにヘキソースはエタノールに、ペントースはフルフラールに転換され、石油化学製品原料に誘導される<sup>18)</sup>。



図一2 セルロースの加水分解と石油化学原料への転換<sup>18)</sup>  
%の数字は現在到達する最高収率



図一3 ヘミセルロースの加水分解と石油化学原料への転換<sup>18)</sup>

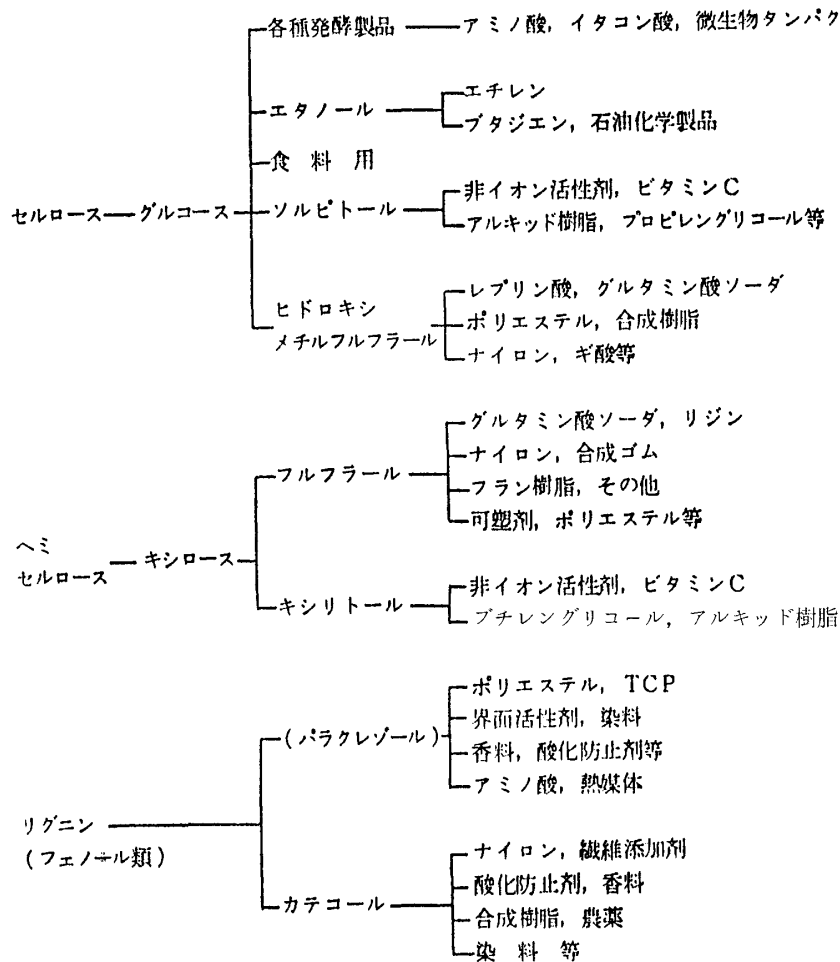


図4 木材化学製品（ウッドケミカals）（榎原 1977）<sup>21)</sup>

木質系バイオマス残渣にはセルロース質に附随して、ヘミセルロースやリグニンが含まれる。従って、木質系バイオマス残渣からは図4に示されるようなウッドケミカalsが石油化学製品に代りうる可能性について、将来への展望をもって、真剣に検討すべきことが指摘されている<sup>20,21)</sup>。

木材及びその他セルロース質バイオマスの酸加水分解<sup>22,23)</sup>は歴史も古く、一時、工業的規模で検討され、実施に移されたが、主として経済的な理由により放棄されたいきさつがある。セルロース質の酸加水分解の問題点としては、1)反応速度を上げるために、高濃度の酸、または希酸・高温条件で行われるため耐酸性の容器が必要であること、2)セルロースの酸に対するアクセシビリティが結晶領域と非結晶領域とで異なるために、加水分解が均一に行われず、生成したグルコースが強酸・高温の苛酷な条件のもとで、2次分解をうけて、収率の低下（最高でも50%）をまねくことが指摘されている<sup>19)</sup>。従って、現在ではソ連邦以外の国では酸加水分解はほとんど行われていない。

一方、酵素による加水分解<sup>22,23,25)</sup>が注目されているが、リグニンの存在とセルロースの結晶性のために酵素分解の障害となる要因を除去するための前処理が必要である。前処理法<sup>24,25)</sup>としては放射線照射処理、ボールミルによる微粉化処理、凍結粉碎、脱リグニン処理、酸、アルカリ、過酢酸処理、オゾン処理など物理的、化学的な方法が検討された。また白色腐朽菌による脱リグニン処理も検討された。なお最近、爆砕法による処理<sup>27)</sup>も検討されている。これらの処理はいずれも効果のあることが実証されているが<sup>26,27)</sup>、現在のところ、酵素を用いる加水分解はなお問題点も多く、実用化の段階には達していない<sup>7)</sup>。酸加水分解法が耐

酸性の高温・高圧に耐える容器を必要とし、また廃酸の処理を必要とするのに対して、酵素による加水分解は分解速度は遅いが、温和な条件下で進行し、生成したグルコースが分解することもなく、特殊な装置も必要としない利点がある。ただ実用化のためには、酵素の安定性、酵素の回収・再利用という解決すべき問題を残している<sup>28)</sup>。セルロース質を分解する酵素セルラーゼを生産する微生物は非常に多岐に分布している。また、セルラーゼも  $C_x$  酵素,  $C_1$  酵素,  $\beta$ -グルコシダーゼからなる複合酵素とみなされている。現在、セルロース質の酵素分解は高分子セルロースの  $\beta 1, 4$  結合を無作為に加水分解する  $C_x$  酵素 (endo- $\beta$ -glucanases), 及び  $C_x$  酵素との相乗作用によって、結晶性セルロースに作用し、非還元性末端からセロビオースを遊離する  $C_1$  酵素 (exo- $\beta$ -glucanase), セロビオースに作用する  $\beta$ -グルコシダーゼなどの酵素系の総合的な作用によって進行するものと考えられている<sup>29)</sup>。セルロース質を分解する酵素は *Trichoderma* 菌によって強力なものが生産されるが、それでも酵素分解の阻害となるリグニンを除去したり、セルロースを非晶化処理したりして、酵素分解をうけやすくするための前処理は必要とされている。

セルロース質バイオマスから直接エタノールを生産する方法として、セルロース質原料、セルラーゼ、酵母を同一の容器中に入れて、セルロースが糖質に分解されると同時にエタノールに変換されるシステムがガルフオイルケミカルズによって、真剣に検討されているという。このシステムによると、糖化生成物、セロビオースやグルコースが蓄積しないので酵素分解が阻害されない特長がある<sup>30)</sup>。

酸加水分解、酵素加水分解以外に熱分解糖化法がある。これはセルロースを 300℃ 近くまで加熱して、生成するレボグルコサンを集め、加水反応によってグルコースに変える方法である<sup>31)</sup>が多くの加熱エネルギーを要するので実用性では検討の余地がある。

これまでにみてきたように、セルロース質バイオマスの利用として、直接燃料化して用いる場合もあるが、糖化してグルコースなど糖質に転換して、エネルギー源なり、工業製品原料に誘導して、利用する方向は、将来、浮上してくるであろう有効利用の重要な一環であると考えられる。しかしセルロース質バイオマスを分解することなく、高分子のままで、有機高分子材料として利用してゆくことも重要な有効利用の方向である。このような見地から、セルロースを高分子材料として利用する立場から次に考えてみたいと思う。

### Ⅲ セルロースの高分子素材としての利用

#### 1. セルロースの構造と特性

バイオマス資源としてのセルロース質及び未利用セルロース質の資源化による利用という立場とは異なり、天然高分子素材として利用する上のセルロースがもつ本来の構造上の特徴をまず整理してみよう。

1) セルロースは植物体内にあっては構造(構築)多糖として、いわば植物体の骨格構成に役立っていたものであり、物質それ自体、安定な構造をしている。その構造は  $\beta$  型 ( $C_1$  における立体配置の違いによる) で、1, 4-結合した D-グルコピラノース単位からなる直鎖状多糖である(図 5)。隣接するピラノース環は互に 180° 回転した配置をとり、グルコピラノース環をつくる 6 個の炭素原子は同一平面上にはなく、図 5(b) に示すように、安定なイス型立体配座をとっている。そして  $C_2, C_3$  位の第 2 級水酸基と  $C_6$  位の第 1 級水酸基はエクアトリアル (equatorial) な配置にある。(環に垂直な軸方向はアキシアル (axial) な配置である)。

2) セルロースのグルコピラノース残基は  $C_6$  位に第 1 級アルコール ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ),  $C_2, C_3$  位に第 2 級アルコール ( $>\text{CHOH}$ ), 3 個の遊離の水酸基をもつ。このために親水性であるが、水には不溶である。

3) 分子中の水酸基は分子内及び分子間で水素結合 ( $\text{OH} \sim \text{OH}$ , また  $\text{OH} \sim \text{アセタール酸素原子間}$ ) を形成し、分子集合体として結晶構造をなしている<sup>32)</sup>。そしてマイクロフィブリル→フィブリル→ミセル構造→ラメラ構造からなる繊維細胞を形成している。天然セルロースは結晶領域と同時に非晶領域も存在し、細胞壁の機械的強度に寄与している<sup>33)</sup>。

セルロース分子中の水素結合は、分子鎖間では  $C_6$  位の水酸基とグルコシド結合の酸素原子間で形成され

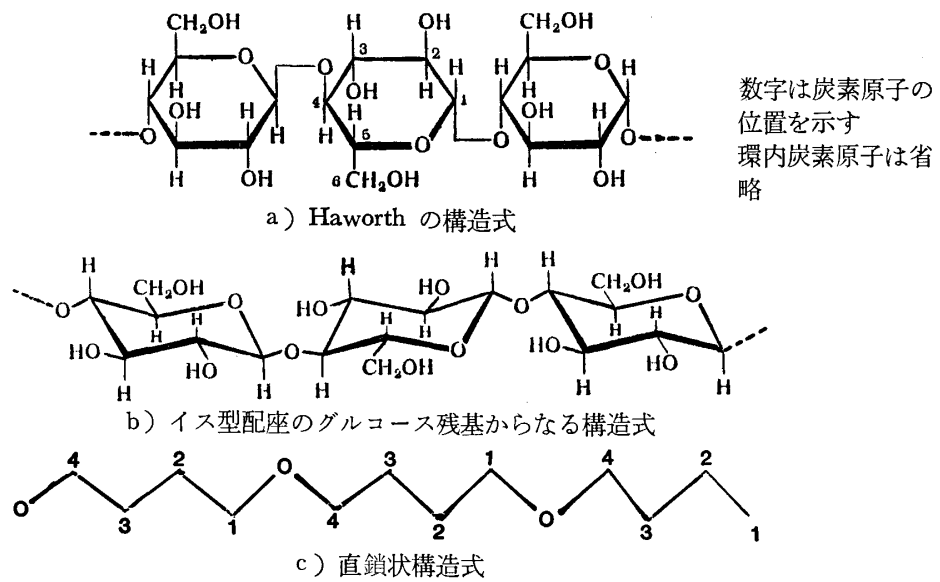


図-5 セルロースの構造

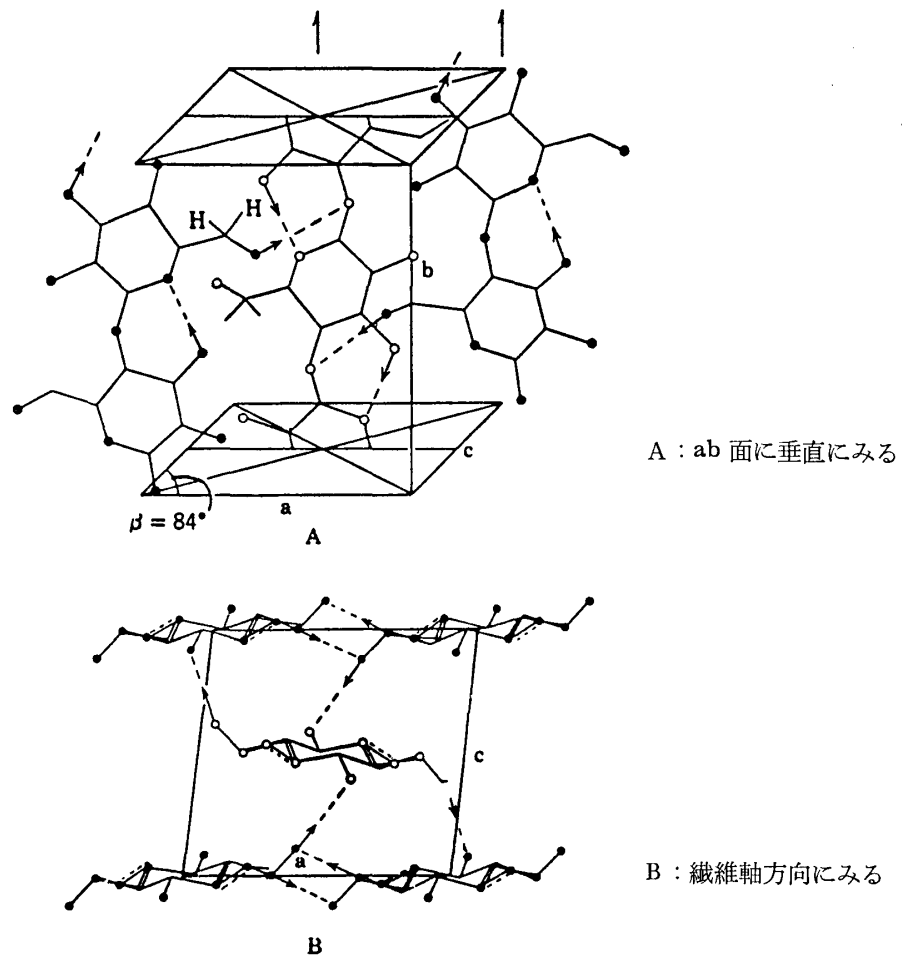


図-6 セルロース I 単位胞中の分子内、分子間水素結合を示す図 (Liang, Marchessault による)<sup>26)</sup>

る。また分子鎖内では C<sub>3</sub> 位の水酸基と隣接するグルコース残基の環内酸素原子間及び C<sub>6</sub> 位の水酸基と隣接するグルコース残基の C<sub>2</sub> 位の水酸基間で、水素結合が形成される。図 6 に示すようなセルロース I の水素結合を示す構造モデルが提出されている。

4) セルロース分子中に存在する多くの CH<sub>3</sub>、及び CH<sub>2</sub> 基は水素引き抜き、その他ラジカル反応性をもつ。

5) β-1, 4 結合のグルコシド結合は酸や特定の酵素（セルラーゼ、β-グルコシダーゼ）によって加水分解されるが、アルカリに対しては比較的安定な結合である。

6) セルロース分子内の水酸基は、酸、塩基、塩などと有機、無機の付加化合物を形成し易い。

7) 合成高分子と違って、微生物によって分解される。この性質が、公害問題の発生に伴って、セルロースをはじめとする分解性の天然高分子多糖のよさを見直そうとする気運につながったといえよう。

このようなセルロースの特徴をふまえて、種々のセルロースの反応が研究され、多くのセルロース誘導体が合成されてきた。

セルロースは繊維状、粒状、フィルム状、粉末状などの種々の形態をとっても多くの水酸基を含み、水になじみやすい親水性の高分子であるが、水には溶けない。セルロースを化学的に改質する反応は、すべて分子内の水酸基の関与する反応につきるが、セルロース分子内、分子間では水素結合のため、セルロース本来の反応性を悪くしている。そこで、反応性を高めるために一部水酸基をエステルやエーテル結合で置換して、水素結合性をこわす方法や溶媒置換して非晶化する方法が試みられる<sup>34)</sup>。

セルロースの反応は大きく分けて、1) 付加反応、2) エステル化反応、3) エーテル化反応、4) 酸化・分解反応、5) グラフト化反応、6) 橋架け反応などに分けることが出来る。これらの反応によりえられる誘導体の詳細については、すぐれた成書にまとめられている<sup>35,36)</sup>。

## 2. セルロースの反応性と誘導体

セルロースの水酸基を利用する反応性のうち、エステル化及びエーテル化反応によってえられるものに工業的にも有用な誘導体が多い。表10に示したセルロース誘導体もエステル化、エーテル化反応によってえられたものが多く利用されている<sup>33,37)</sup>。従って、ここではエステル化及びエーテル化反応によってえられる重要なセルロース誘導体とその用途を中心にまとめる（図7及び図8）。

### 2. 1 エステル化反応

1) 無機酸エステルの代表的な硝酸セルロースは古くから知られており、火薬、プラスチック、ラッカーに用いられる。その他、リン酸、硫酸を用いるセルロースの無機酸エステルも知られている。リン酸セルロースはセルロースの難燃化処理に関連して研究された。

2) 酢酸セルロースを代表とするセルロースの有機酸エステルは、繊維、プラスチック、フィルム、塗料など広い用途をもっている。エステルの特性を利用して、付加価値を高めるために、酢酸・プロピオン酸セルロースや酢酸・酪酸セルロースのような混合エステルも製造される。

3) フェニルイソシアナートの反応によりえられるセルロースカルバミン酸エステルは、防腐剤、防湿剤に用いられる。

4) アルカリセルロースに二硫化炭素を作用させてえられるセルロースジチオカルボン酸エステルは、キサンタンゲン酸塩の形で生成する。ビスコース再生繊維、セロファンとして工業的に重要である。

5) アルカリ・有機塩基の存在下で、p-トルエンスルホン酸クロリドの作用により、p-トルエンスルホン酸エステルいわゆるトシル化生成物を与える。この反応は、1) 水酸基の反応性では、C<sub>6</sub> 位が最も高く、C<sub>6</sub>>C<sub>2</sub>>C<sub>3</sub> の順に悪くなるため、反応性に選択性があること、2) 導入されたトシル基が脱離し易く、ハロゲン原子や他の官能基と置換反応が起り易いため、反応中間体として利用出来る点で重要である。

表一10 セルロース誘導体の用途

| 産業部門                                   | 用 途                                                     | 誘 導 体                                                                                                                           |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 包 装<br>織 物                             | 包装用フィルム<br>織 維<br>サイズ剤<br>不織布のバインダー<br>コート剤             | アセチルセルロース, 再生セルロース*<br>アセチルセルロース, 再生セルロース*<br>カルボキシメチルセルロース (CMC)<br>ヒドロキシエチルセルロース (HEC)                                        |
| プ ラ ス<br>チ ッ ク                         | 成 形                                                     | ニトロセルロース<br>アセチルセルロース, 酢酸・酪酸セルロース, 酢酸・プロ<br>ピオン酸セルロース, エチルセルロース                                                                 |
| 写真表面<br>コー ト                           | フィルム<br>ラッカー<br>塗 料                                     | アセチルセルロース<br>ニトロセルロース, アセチルセルロース, エチルセルロー<br>ス<br>CMC, HEC, CMC, メチルセルロース, エチルセルロー<br>ス                                         |
| 軍 需<br>飛 行 機<br>記 録<br>分 散 剤<br>化学薬品   | 火 薬<br>ロケット推進剤<br>テ ー プ<br>農 薬<br>耐水性セロファン<br>乳化重合剤     | ニトロセルロース<br>ニトロセルロース<br>アセチルセルロース<br>CMC<br>ニトロセルロース<br>HEC                                                                     |
| 食 品<br>医 薬                             | 乳化安定剤<br>下 剤<br>乳化安定剤<br>造 粒 剤<br>コート剤<br>腸溶剤のコー ト      | CMC, ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)<br>CMC<br>CMC<br>メチルセルロース, HPC<br>ヒドロキシプロピルメチルセルロース, HPC<br>酢酸・フタル酸セルロース, ヒドロキシプロピルメチルセ<br>ルロース・フタレート |
| 医 療                                    | 人工腎臓の透析膜<br>手当用品(ガーゼ, ほう帯)                              | 再生セルロース*<br>酸化セルロース                                                                                                             |
| 化 粧 品<br>た ば こ<br>製 紙                  | 乳化安定剤<br>フィルター<br>サイズ剤<br>コート剤                          | CMC, メチルセルロース, HEC, HPC<br>アセチルセルロース<br>CMC, メチルセルロース<br>エチルセルロース                                                               |
| 石 油<br>電 気<br>印 刷<br>土 木<br>陶 器<br>皮 革 | 油井採掘用泥水剤<br>絶縁材料<br>インキ安定剤<br>セメント添加剤<br>バインダー<br>加工処理剤 | CMC<br>ベンジルセルロース, シアノエチルセルロース<br>エチルセルロース<br>HEC<br>メチルセルロース<br>メチルセルロース                                                        |

\* ビスコース溶液から再生

## 2. 2 エーテル化反応

1) メチルセルロース, エチルセルロースで代表されるアルキルセルロースである。メチルセルロースはジメチル硫酸, 塩化メチルなどを作用させてえられ, 紙のサイズ剤, 増粘, 保水, 粘結を目的とするセメント用建材に用いられる。エチルセルロースは塩化エチルを作用させてえられ, 生成物は D. S. (置換度) の

| Cell-OH                                          | エステル化生成物                                                   | 用 途                   |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------|
| $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$             | Cell-ONO <sub>2</sub> (1)<br>無機酸エステル                       | 火薬, ラッカー<br>プラスチック    |
| $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$               | Cell-OCOCH <sub>3</sub> (2)                                | 繊維, フィルム              |
| $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$                  | Cellulose butyrate<br>Cellulose propionate                 | プラスチック<br>塗料, フィルター   |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$                 | Cell-OCONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (3)                | 防腐剤,<br>防湿剤           |
| $\text{MeSO}_2\text{NCO}$                        | Cell-OCONHSO <sub>2</sub> Me                               |                       |
| $\text{CS}_2/\text{NaOH}$                        | Cell-OCS(SNa) (4)                                          | ビスコース<br>繊維,<br>セロファン |
| $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$   | Cell-OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me (5) |                       |
| $\text{H}_2\text{NCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ | Cell-OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH               |                       |

図一 7 エステル化反応による生成物と用途

| Cell-OH                                                                               | エーテル化生成物                                                                                                                                                | 用 途                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| $\text{Me}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$                                                  | Cell-OMe (1)<br>Cell-OEt                                                                                                                                | 乳化安定剤<br>サイズ剤            |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}/\text{NaOH}$                                | Cell-OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (2)                                                                                                 | 可塑剤<br>電気絶縁材料            |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}/\text{NaOH}$                                     | Cell-OCH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                                                                                   |                          |
| $\text{ClCH}_2\text{COONa}$                                                           | Cell-OCH <sub>2</sub> COONa (3)                                                                                                                         | 乳化分散剤<br>洗剤助剤<br>塗料増粘剤   |
| $\text{CH}_2=\text{CHCN}$<br>NaOH                                                     | Cell-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN (4)                                                                                                            |                          |
| $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$<br> <br>O                                            | Cell-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (5)<br>Cell-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH<br>Cell-OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> | 乳化分散剤<br>不織布バインダー<br>糊 料 |
| $\text{AcNHSiMe}_3$<br>( $\text{Me}_3\text{SiCl}$ )                                   | Cell-OSiMe <sub>3</sub>                                                                                                                                 |                          |
| $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONHCH}_2\text{-N}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^-$ | Cell-OCH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>35</sub>                                                                                               | 防湿剤                      |

図一 8 エーテル化反応による生成物と用途

違いにより、糊剤とか接着剤に用いられる。

2) アルカリセルローズに塩化ベンジルを作用させてえられるベンジルセルローズは、可塑剤、電気絶縁材料に用いられる。

3) アルカリセルローズにモノクロル酢酸を作用させてえられるカルボキシメチルセルローズは、CMC

として知られ、冷水・温水に溶けると、粘稠な糊液になる。このものは乳化分散剤、洗剤助剤、増粘剤などとして、医薬、化粧品、食品などの分野で広く利用されている。

4) アルカリセルロースにアクリロニトリルを作用させると、シアノエチル化生成物を与える。生成物は外圧に対して電位差を発現し、圧電素子として利用出来る点で注目された。D.S. の低いものは糊剤、繊維加工剤として、また D.S. の高いものは電気絶縁材料に用いられる。

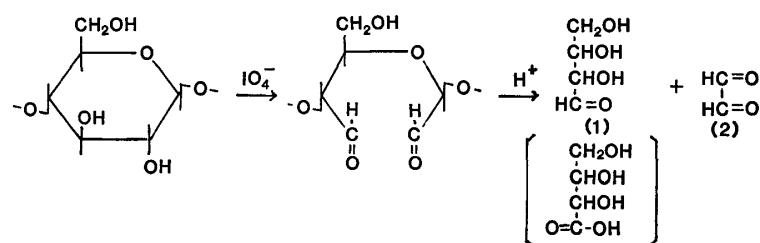
5) アルカリセルロースにエチレンオキシドまたはエチレンクロルヒドリンを作用させると、ヒドロキシエチル化生成物を与える。カルボキシメチル化反応とともに、セルロースが水に溶ける性質を発現する反応として、セルロースの改質に重要な反応である。生成物は乳化重合、分散剤、不織布バインダーとして用いられる。

これまでに述べてきたセルロースの反応と生成物は、不均一系で行われてきたものであるが、最近、セルロースの溶剤の開発はめざましく、とくに新しい非水系溶剤が次々と発表された<sup>38,39)</sup>。その中でも、DMS-O-パラホルムアルデヒド系を用いる溶剤は、経済性、公害の少ない点で注目された。このような新しいセルロースの溶剤を用いて、均一系における反応として、エステル化及びエーテル化反応の検討がなされている<sup>40)</sup>。

### 2. 3 酸化反応

セルロースの酸化反応は、織物、綿布、パルプに付着する着色物質や不純物を酸化分解除去するいわゆる漂白の問題として、古くから研究された。酸化剤には塩素水、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩、二酸化窒素、二酸化塩素、過酢酸、クロム酸などが用いられ、それらの反応条件と酸化生成物について詳細に検討された<sup>41)</sup>。ここではセルロースの改質ということから、酸化反応に選択性のある過ヨウ素酸を用いる酸化反応に限定する。

セルロースを過ヨウ素酸で酸化すると、互に隣接する水酸基をもつ C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> 位の炭素間結合のみ選択的に開裂して、開環したジアルデヒドセルロースを与える。セルロースは水に溶けないが、親水性であるため、水を媒介とする懸濁した不均一な反応でも十分酸化は進行しうる。この反応は反応に選択性がある以外に、セルロースの結晶領域までも非晶化して反応しうる利点をもつ。えられる生成物は、もはやセルロースとしての性質を示さない。むしろアルデヒド基の反応性を利用して、種々の誘導体に調製するための中間体として有用である。また、水解をうけると容易にエリスロース(1)やグリオキサール(2)に分解する(図9)。



図—9 ジアルデヒドセルロースの分解

ジアルデヒドセルロースの反応性アルデヒド基を利用して、図10に示したように種々の含窒素誘導体に調製することが出来る。ジオキシム誘導体(1)はジアルデヒドセルロースにヒドロキシルアミンを作用させるとえられる。ジオキシム誘導体(1)を還元すると、ジアミノ化合物(2)を与える。ジアルデヒドセルロースにチオセミカルバジド、セミカルバジド、イソニコチン酸ヒドラジドを作用させると、それぞれチオセミカルバゾン(3)、セミカルバゾン(4)、イソニコチン酸ヒドラゾン(5)の誘導体がえられる。(1), (3), (4), (5), の含窒素誘導体は pH 5.0~5.5 のもつで、水に懸濁した状態で、室温で操作することにより、ほぼ定量的に調製出来

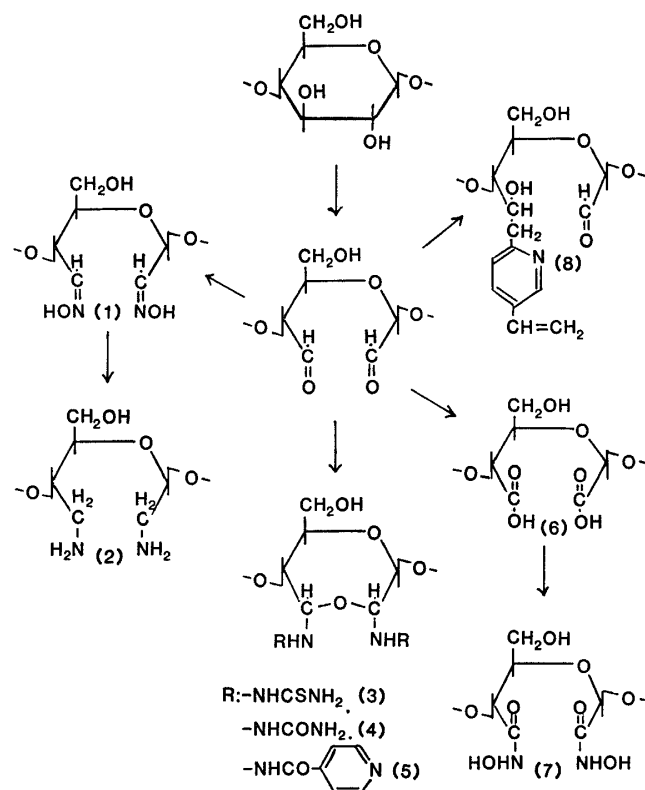


図-10 ジアルデヒドセルロースからえられる誘導体

る。ジアルデヒドセルロースを再酸化して、2, 3-ジカルボキシセルロース(6)を与え、そのメチルエステル生成物をへて、ヒドロキサム酸誘導体(7)に調製することが出来る。また、2-ビニル・メチルピリジンに作用させると、(8)の化合物になる。これらの誘導体は種々の金属イオンと結合して、キレート性ポリマーを形成する能力がある。しかも高い官能基の誘導体を与えることから金属イオンの結合能の高いことが期待される。事実、(1), (3), (4), (5)の誘導体は金属イオンの種類によって、結合能にかなりの差があり、銀、水銀、銅のような特定の重金属イオンに対して、高い結合能を示すことが報告されている<sup>42)</sup>。

### 3. セルロースの機能性ポリマーとしての利用

高分子素材であるセルロースの反応性を活用して、セルロースに機能性を付与した誘導体に導く研究が、近年、注目されるようになった<sup>39, 43, 44)</sup>。もっとも、セルロースは従来からも種々の形態の成型材料として、例えば、紙、繊維、フィルム、プラスチック、塗料などとして人間生活の中で利用され、役立ってきた。また、エステル化、エーテル化反応によりえられるセルロース誘導体の中にも特異な性質をもったものが合成され、種々の用途に利用されていることは表10に示されている。

機能性を付与したセルロース誘導体に導く方法として次のような考え方がある<sup>45)</sup>。セルロースにある機能団(F)を導入する手段として、本来かなりの反応性をもつセルロース (Cell-OH) をそのまま、またより反応性の高いセルロースの形 (Cell-X) に変えたうえで、機能団(F)またはより活性な形に変えた機能団 (F-X) を反応させることである (図11)。

セルロースの機能設計の具体的な考え方については、機能材料としてのセルロースの可能性を追求した最近のすぐれた成書<sup>45)</sup>の中で、詳細に述べられており、参考になる。

著者の研究室でもセルロース素材を有効利用する一環として、化学修飾による機能化を試みる研究を行な

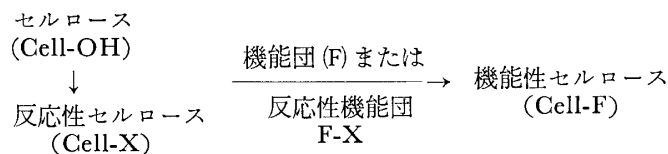


図11 セルロースの機能設計の考え方

っている。セルロースを過ヨウ素酸で酸化すると先に述べたようにジアルデヒドセルロースを与える。このものは反応性中間体 (Cell-X) として、種々の含窒素誘導体に導くことが可能である。また、さらに酸化して、2, 3-ジカルボキシセルロースとし、そのメチルエステル化をへて、ヒドロキシルアミンを作用させて、ヒドロキサム酸誘導体(1)に導くことが考えられる (図12)。これらの反応はいずれも室温以下の条件のもとで処理して、目的のヒドロキサム酸誘導体に導くことが出来る。もともとヒドロキサム酸は鉄など多価金属イオンとキレート化合物を生成し、しかも定性的にも特有の色調を与えることで知られている。このものを高分子ポリマーに導入することによって、金属イオンに対する選択的捕集能が認められるかを期待して行なった実験である。調製したヒドロキサム酸誘導体を金属イオンをふくむ溶液と混合すると、金属イオンを取り込んでキレート化合物を生成することは、図13の pH 滴定曲線によって確認される<sup>46)</sup>。すなわち、ヒドロキサム酸誘導体に金属イオンが導入されると、もとのものに比べて明らかに pH の低下が認められる。Cu<sup>2+</sup> の場合、pH の低下が著るしく、安定なキレートを生成していることを示している。調製ヒドロキサム酸は Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> との反応により、特有の色調のキレート化合物の沈澱物をそれぞれ生成する。また、Co<sup>2+</sup> や Ni<sup>2+</sup> に対しても結合能が認められる<sup>47)</sup>。そして2種類の金属イオンの等モル混合溶液中における捕集挙動を調べ、表11に示したような結果をえた。この結果から、調製ヒドロキサム酸誘導体は、Fe<sup>3+</sup> に対する結合能が特に高いが、Cu<sup>2+</sup> と他の金属イオンとの混合液中では Cu<sup>2+</sup> に対する結合能が高い。またアルカリ金属イオンに対してはまったく結合能を示さない。Ag<sup>+</sup> に対して、かなりの結合能のあることなど認めている。このことから、特定金属イオンに対する選択的捕集能が認められることを明らかにした<sup>47)</sup>。

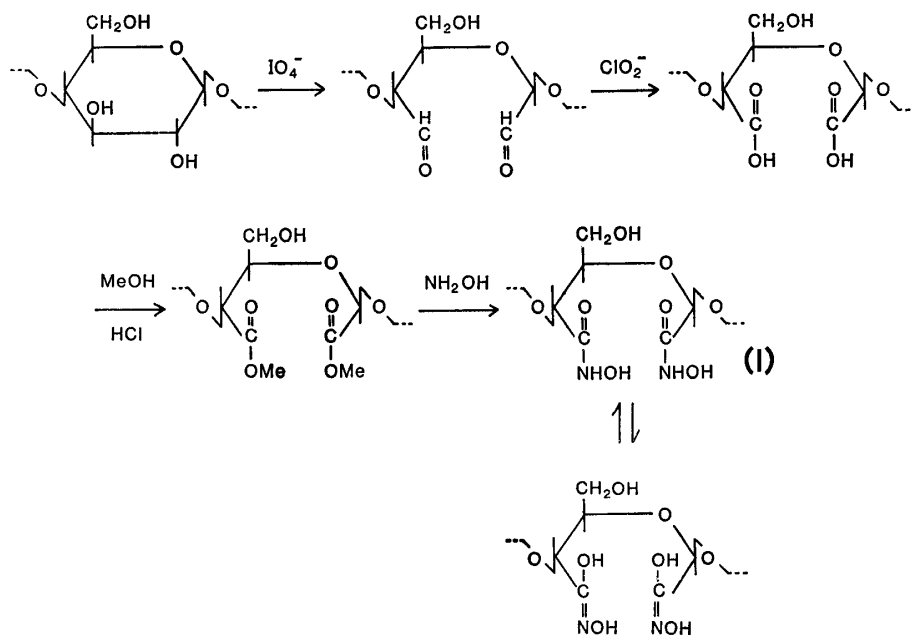


図12 ジアルデヒドセルロースよりヒドロキサム酸誘導体への調製スキーム

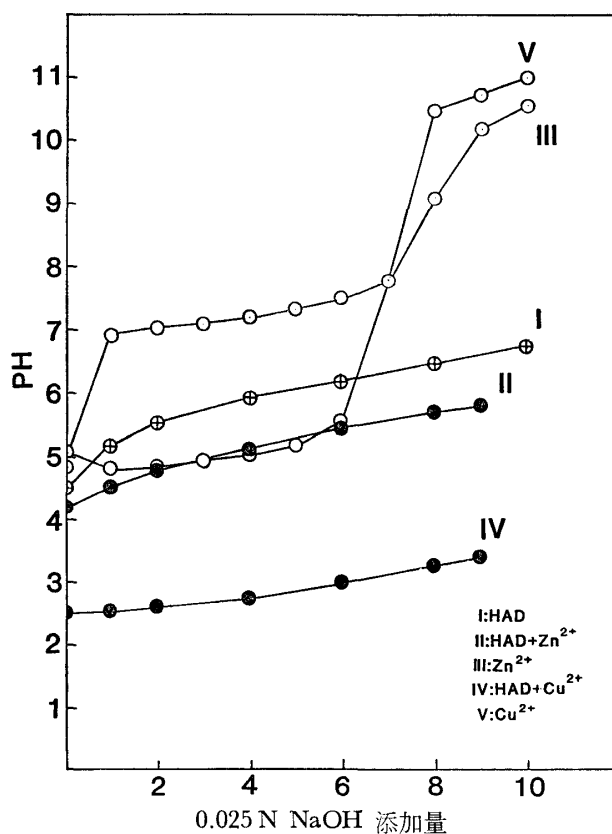


図-13 pH 滴定曲線

表-11 2種類の等モル混合金属イオンをふくむ溶液中における調製ヒドロキサン酸誘導体の捕集挙動

| 混合金属イオン                             | pH <sup>a)</sup> | pH <sup>b)</sup> | 金属イオン量 <sup>c)</sup> (m mole/g)                                                                        |
|-------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cu <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> | 1.90             | 1.69             | <div> <div>[</div> <div>Fe<sup>3+</sup> 3.81</div> <div>Cu<sup>2+</sup> 0.12</div> <div>]</div> </div> |
| Cu <sup>2+</sup> + Ca <sup>2+</sup> | 5.22             | 4.89             | <div> <div>[</div> <div>Cu<sup>2+</sup> 4.17</div> <div>Ca<sup>2+</sup> 0</div> <div>]</div> </div>    |
| Cu <sup>2+</sup> + Ag <sup>+</sup>  | 4.27             | 2.37             | <div> <div>[</div> <div>Cu<sup>2+</sup> 2.60</div> <div>Ag<sup>+</sup> 2.13</div> <div>]</div> </div>  |
| Cu <sup>2+</sup> + Mn <sup>2+</sup> | 4.35             | 2.32             | <div> <div>[</div> <div>Cu<sup>2+</sup> 2.29</div> <div>Mn<sup>2+</sup> 0.10</div> <div>]</div> </div> |
| Cu <sup>2+</sup> + Zn <sup>2+</sup> | 3.96             | 2.43             | <div> <div>[</div> <div>Cu<sup>2+</sup> 2.38</div> <div>Zn<sup>2+</sup> 0.30</div> <div>]</div> </div> |
| Cu <sup>2+</sup> + Ni <sup>2+</sup> | 4.42             | 2.37             | <div> <div>[</div> <div>Cu<sup>2+</sup> 2.02</div> <div>Ni<sup>2+</sup> 0.04</div> <div>]</div> </div> |
| Cu <sup>2+</sup> + Cr <sup>3+</sup> | 2.76             | 2.27             | <div> <div>[</div> <div>Cu<sup>2+</sup> 1.79</div> <div>Cr<sup>3+</sup> 0.09</div> <div>]</div> </div> |

a) 試料添加前の pH, b) 試料添加後の pH

c) ジアルデヒドセルロースより調製したヒドロキサン酸誘導体に取り込まれた金属イオン量

表-12 機能を付したセルロース誘導体<sup>43)</sup>

| 機 能         | 例                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 成形材料として     | 紙, 繊維, フィルム, 塗料, プラスチック                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 反応性ポリマー     | $\text{Cell-O-CH}_2\text{COOH}$ , $\text{Cell-OCONHCH}_2\text{OMe}$ , $\text{Cell-OCOCH}_2\text{Cl}$<br>$\text{Cell-OCO(CH}_2)_8\text{CH-CH}_2$ , $\text{Cell-OCH}_2\text{CH=CH}_2$ , $\text{Cell}\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C=NH}$<br>$\text{Cell(CHO)}_2$ , $\text{Cell-OCS(SNa)}$ , $\text{Cell-OCOCH}_2\text{S(SO}_3\text{Na)}$                                                                                                                                                     |
| キレート形成ポリマー  | $\text{Cell-OSO}_3\text{H}$ , $\text{Cell-OP=O(OH)}_2$<br>ジアルデヒドセルロースよりの含窒素誘導体                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 酸化還元ポリマー    | $\text{Cell-OCO}\begin{array}{c} \diagup \text{N-NH} \\ \diagdown \text{N=N} \end{array}\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$<br>$\text{Cell-OCH}_2\text{CH}_2\text{CONHOH}$ , $\text{Cell-OCOCH}_2\text{SH}$ , $\text{Cell-OCH}_2\text{CH-CH}_2$<br><div style="text-align: center;"><math>\text{SH} \quad \text{SH}</math></div>                                                                                                                                                                                  |
| 感光性ポリマー     | $\text{Cell-OCOCH=CH}\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 誘電性ポリマー     | $\text{Cell-OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , $\text{Cell-O(CH}_2)_2\text{O(CH}_2)_2\text{CN}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 発色, 発光性ポリマー | $\text{Cell-O(CH}_2)_2\text{SO}_2\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array}\text{N=N}\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$<br>(pH 試験紙)<br>$\text{Cell-O}\begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array}\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array}\text{NH}\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{Hg}$                                                                                                            |
| 医用材料として     | 人工臓器材料, 酢酸セルロース, $\text{Cell-OSiMe}_3$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 界面活性ポリマー    | アニオン性 $\text{Cell-OCH}_2\text{COONa}$ ,<br>ノン・アニオン性 $\text{Cell-OEt}$ (凝集分散剤)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| 高分子触媒       | $\text{Cell-OCH}_2\text{CONH-Enzyme}$<br>$\text{Cell-OCH}_2\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{N=N-Enzyme}$<br>$\text{Cell-O}\begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array}\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array}\text{NH-Enzyme}$<br>$\text{Cell}\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{N-Enzyme}$<br>$\text{Cell-OCSS(CH}_2)_2\cdot\text{CHCONH-Enzyme}$<br><div style="text-align: center;"><math>\text{S} \quad \text{NHCOCH}_3</math></div> |

|                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Cell-OCONH}-\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}-\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup$ $\quad \quad \quad \text{NHCSNH-Enzyme}$ |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 吸着担体として                                                                                                                                                                                                                                                    | <p>アフィニティークロマト固定相, クロマト吸着剤,<br/> <math>\text{Cell-OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2</math> (DEAE)<br/> <math>\text{Cell-OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2</math> (ECTEOLA)</p> |

セルロース繊維を化学加工して、防しわ性、難燃性、撓水性、防カビ性を高めること、また光劣化を防止させる工夫などこれまでに試みられてきており、機能を付与するセルロース誘導体の研究は、今にはじまったことではなく、従来からもセルロースの反応性をもとに、一層の活用をめざす研究がなされてきた。ソ連邦の Rogovin 一派の研究は特に注目される<sup>44,45)</sup>。殺菌力をもつセルロース誘導体の開発をはじめ、セルロースを改質して、ビールを透過しないいわゆる治りの早い特殊な布<sup>46)</sup>を開発して、外科的な用途に役立てる研究がある。これはセルロースからなる紙や布を特殊な機能をもつ材料として応用するということで注目される。その他の生物活性セルロース及び医用活性セルロースの開発研究も認められる。

いずれにしろ、セルロースという高分子素材に機能性を付与し、機能性ポリマーとして利用するためには、セルロース本来の特性を徹底的に極め、セルロースの特異性（高分子効果）を活用することであると述べている<sup>45)</sup>。粒状、粉末状、膜状、繊維状の種々の形態をとるセルロースを、イオン交換能、キレート形成能をもつ誘導体として、アフィニティークロマトグラフィーによる分離手段のマトリックス材料として、また酵素の固定化のための触媒活性の担体としての応用はとりわけ、注目され、発展が期待される。また、機能性セルロース素材の医用材料としての利用は、今後、発展が期待される分野であろう。

最後に、これまでに試みられた種々の機能を付与したセルロース誘導体の実例<sup>43)</sup>を表12にまとめて示す。

#### IV お わ り に

セルロースははじめにも述べたように地球上に最も豊富に存在する再生産可能なバイオマス資源として、また、自然界の物質の循環系の中にあつて、分解性の有用な高分子材料として、改めて見直す必要があると思われる。そしてセルロース質バイオマス資源を糖質のグルコースに分解し、エネルギー源なり、工業化学製品の原料なりに変換して、利用してゆくことも必要であるが、一方、セルロース質の高分子素材としての有用な活用も併せて考えてゆく必要があると考える。これらの総合的な検討の上に立って、貴重な資源であり、また有用な素材であるセルロースの有効利用を計ることが出来るものと考え。もっとも、セルロースの高分子素材としての利用は、従来から用いられてきた繊維(布)、紙製品のように大量の成型材料としての利用のほかに、安価な高分子素材であるが故に、付加価値の高めた誘導体に変身させ、しかも特殊な機能を付与した有用な材料として利用してゆくことも、これからのセルロース質資源の有効利用の一面であると考えている。

#### 文 献

- 1) 宇田和夫：繊維と工業，**33**，p-81 (1977)
- 2) 鈴木卓：紙パ技協誌，**35**，215 (1981)
- 3) 川井一之：化学と生物，**19**，50 (1981)
- 4) M. スレッサー／C. レウィス著，須之部淑男，増川重彦訳：“バイオマス-生物エネルギー資源” 共立出版，(1982)
- 5) 蓑田泰治：化学と生物，**19**，530 (1981)
- 6) 宮崎 信：化学と生物，**19**，611 (1981)

- 7) 山本武彦：化学と生物, **19**, 679 (1981)
- 8) 明石武和, 木下一幹：化学と生物, **19**, 742 (1981)
- 9) 武田 康：化学と生物, **19**, 796 (1981)
- 10) 越島哲夫：エネルギー・資源, **2**, 242 (1981)
- 11) 学術審議会：学術月報, **33**, 58 (1980)
- 12) 鈴木 明：野口研究所時報, **20**, 43 (1977); **21**, 49 (1978); **22**, 28 (1979); **23**, 58 (1980)
- 13) 農林調査会：農林水産業の資源有効利用技術, 資料・農林水産省, (1982) p. 135
- 14) R.H. WHITTAKER and G.H. LEKINS: Carbon in the biota. Carbon and the biosphere, Woodwell and Pecaneds, 281 (1973)
- 15) C.M. WOODWELL: The carbon dioxide question, Scientific America, **238**, 34 (1978)
- 16) 林野庁：林業統計要覧, (1979)
- 17) 産業材料調査研究所：有機系廃棄物のエネルギー化に関する調査研究, p. 90
- 18) 岡村圭造：有機資源の化学, 化学増刊, 井上祥平, 佐藤 惺, 松田治和共編, 化学同人, (1981) p. 7
- 19) 鈴木 明：“資源・エネルギーの化学, 上”, 笛木和雄, 向坊 隆, 吉沢四郎編, 岩波講座, 現代化学 24巻 (1980) p. 216
- 20) 中野準三：化学, **34**, 508 (1977)
- 21) 榊原 彰：木材工業, **32**, 240 (1977)
- 22) I.S. GOLDSTEIN: Tappi, **63**, 141 (1980)
- 23) 古谷 剛：材料, **30**, 657 (1981)
- 24) 志水一充：高分子, **28**, 860 (1979)
- 25) 東 順一, 越島哲夫：木材研究・資料, **17**, 1 (1983)
- 26) 越島哲夫：木材研究・資料, **16**, 16 (1981)
- 27) R.H. MARCHESSAULT, S. COULOMBE, T. HANAI and H. MORIKAWA: Trans. Tech. Sect. Can. Pulp & Paper Assoc., **6**, TR 52 (1980)
- 28) 千畑一郎編“固定化酵素”, 講談社サイエンティフィク, (1975) p. 123
- 29) T.M. WOOD and S.T. McCRAE: Hydrolysis of Cellulose, Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysis, Adv. Chem. Ser., **181**, 181 (1979)
- 30) 農林調査会：農林水産業の資源有効利用技術, 資料・農林水産省, (1982) p. 228
- 31) F. SHAFIZADEH: Pure & Appl. Chem., **55**, 705 (1983)
- 32) R.D. PRESTON: Ann. Rev. Plant Physiol., **30**, 55 (1979)
- 33) 大野泰雄：海外高分子研究, **27**, 225 (1981)
- 34) 大河原 信：“高分子の化学反応上”, 講座 重合反応編, 10巻, 化学同人 (1972) p. 196
- 35) E. OTT, H.M. SPURLIN and M.W. GRAFFLIN: “Cellulose and Cellulose Derivatives”, Part I. II. III., Interscience Pub., New York, (1954)
- 36) N.M. BIKALES and L. SEGAL: “Cellulose and Cellulose Derivatives”, Part IV. V., Wiley Interscience, New York, (1971)
- 37) 中野準三：「木材化学」中野・樋口・住本・石津共著, ユニ出版, (1983) p. 22
- 38) 松崎 啓：化繊月報, 1月号 **62** (1977)
- 39) 砺波宏明, 手代木琢磨：繊維と工業, **36**, p-81 (1980)
- 40) 松崎 啓, 宇田和夫：繊維と工業, **38**, p-156 (1982)
- 41) 祖父江 寛：“セルロースハンドブック”, 祖父江, 右田編, 朝倉書店, (1958) p. 242
- 42) 越島哲夫：木材研究・資料, **11**, 1 (1977)
- 43) 大河原 信：繊維と工業, **30**, p-245 (1974)
- 44) 竹本喜一：繊維と工業, **31**, p-105 (1975)
- 45) 大河原 信：“生体機能高分子”, 今堀, 小島, 中野共著, 講談社サイエンティフィク, (1977) p. 222
- 46) 前川英一, 幸崎敏之, 越島哲夫：繊維学会誌, (第2報) 投稿中
- 47) 前川英一, 幸崎敏之, 越島哲夫：繊維学会誌, (第3報) 投稿中
- 48) Z.A. ROGOVIN and A.D. VIRNIK: “Cellulose and Cellulose Derivatives”, Part V., ed. by N. M. Bikales and L. Segal, Wiley Interscience, (1971) p. 1333