

再生可能バイオマス資源の生産と利用*

梅澤 俊明**

1. はじめに

20世紀型の資本主義工業社会は、先進国に平均的に豊かな生活をもたらしたが、反面、化石資源の大量消費による急激な地球環境や生活環境の悪化をもたらすなど、構造的にも行き詰まりつつある。そこで今後は再生可能資源に依存度を高め、持続型社会へ発展的に移行することが人類生存への必須の要件となっている¹⁾。

樹木をはじめとする植物バイオマス資源は、もともと大気中の二酸化炭素に由来することから、燃焼により二酸化炭素に戻っても大気中の二酸化炭素濃度を増やさないとされている。これをカーボンニュートラルと言う。さらに、植物バイオマス資源は、再生可能資源の中でも最も蓄積量が多いことから、その資源育成と有効利用システムの確立が強く求められている。

最近では、植物バイオマス資源の中でも、食糧とはならない森林資源（木質資源）からの液体燃料や工業原材料の生産に関する技術開発が世界的な緊急の課題となっている。これは、トウモロコシからのバイオエタノールの増産が物価上昇の要因になるなど、食糧資源からの液体燃料の生産が既に世界的な社会問題を引き起こしているからである。そこで、食糧とはならない資源である木質からの液体燃料生産や工業原材料生産に関する必要性和関心が近年世界的に頓に高まっている^{1, 2)}。

樹木などの木質からエタノールやほかの発酵生産物を製造する際は、まず、セルロースなどの多糖を、グルコースなどの単糖へ分解することが必要である。しかし、この過程(糖化)は、リグニンと呼ばれる接着剤のような成分が多糖を被覆することにより著しく阻害されている。そこで、糖化以降の段階の技術革新に加え、1) リグニンなどの木質成分の生合成を遺伝子工学によって制御することによる原料の改質、及び2) 糖化効率を上げるための原料の前処理、がコスト削減に向けた重要な研究開発標的となっている³⁾。

2. 木材の化学成分

木材は、さまざまな成分から構成されているが、木材細胞壁構成成分は量的にも圧倒的に多い(約95%)ので、主成分と呼ばれている。それに対し細胞内腔に含まれる成分の多くは中性の溶媒で抽出されることが多い。中性の溶媒で抽出される成分は、抽出成分と呼ばれている。

2.1 木材の主成分

木材の主成分は、多糖であるセルロース、ヘミセルロースと芳香族高分子化合物であるリグニンである(図1、図2)。セルロースは、グルコースが直線状に長くつながった直鎖状構造を持っており、この鎖同士が、分子内及び分子間水素結合によって束を形成している。この束のことをセルロースミ

* 2012年7月25日作成 本稿は第8回生存圏研究所公開講演会(2011年10月23日開催)講演要旨に加筆・修正を行ったものである。

** 〒611-0011 宇治市五ヶ庄 京大大学生存圏研究所森林代謝機能化学分野
E-mail: tumezawa@rishi.kyoto-u.ac.jp

クロフィブリルと呼んでいる。木材の力学的強度は、セルロースマイクロフィブリルが担っている。セルロースの化学構造は、樹種による差はほとんどない。木材におけるセルロース含有率は、約 50%である。

ヘミセルロースは、木材からアルカリによって抽出される多糖を指している。ペクチンはヘミセルロースには分類されていない。ヘミセルロースの化学構造は、針葉樹と広葉樹で大きく異なっており、針葉樹ではグルコマンナンが、広葉樹ではグルクロノキシランが主体である。ヘミセルロース含有率は、針葉樹では 15~20%程度、広葉樹では 15~25%程度である。

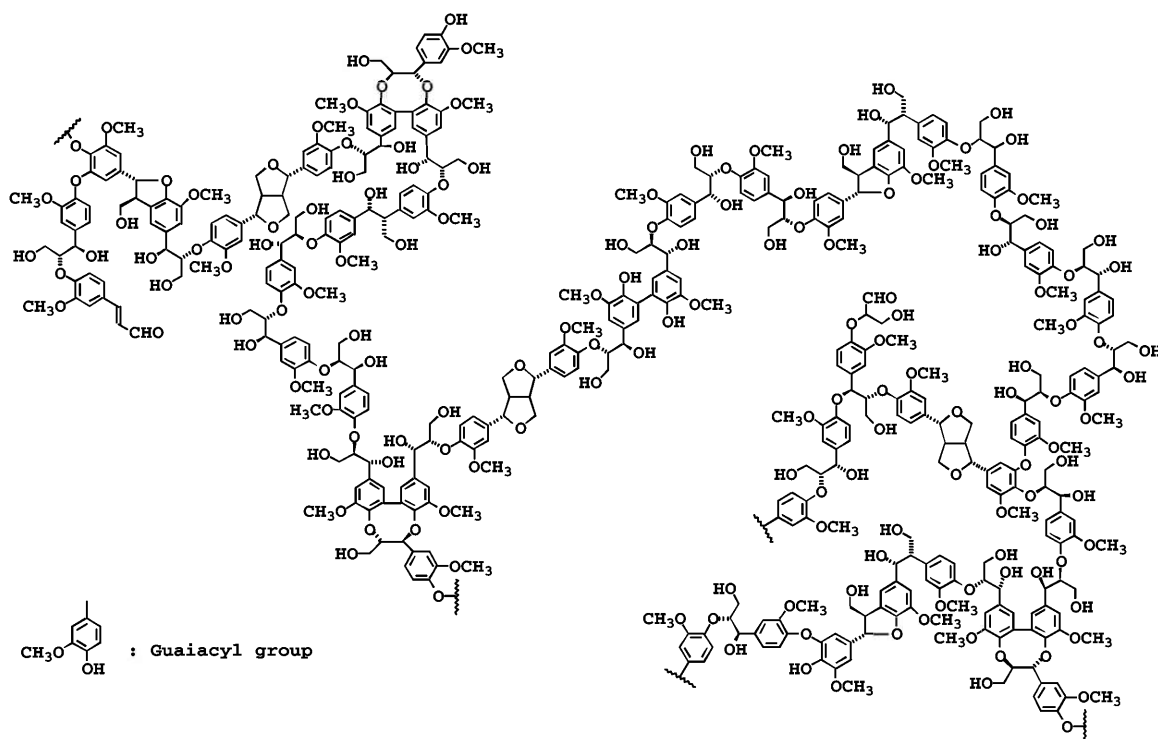


図 1 : 針葉樹リグニンの構造模式図

リグニンの構造は、簡単な一つの模式図で過不足なく表現し得るようなものではないが、強いて表現するならば、リグニンとは、*p*-ヒドロキシケイヒアルコール類（モノリグノール類）の酵素による脱水素重合生成物で、一定のメトキシ基を持つと共に、特有のフェニルプロパン単位間結合様式（サブストラクチャー）を持ち、またいくつかの特性反応を示すものと言える。基本骨格であるフェニルプロパン単位は、その芳香核構造の違いにより、グアイアシルプロパン構造、シリングルプロパン構造、及び *p*-ヒドロキシフェニルプロパン構造の三種に大別される。コニフェリルアルコールに由来するリグニンはグアイアシルリグニン、シナピルアルコールに由来するリグニンはシリングルリグニン、*p*-クマリルアルコールに由来するリグニンはヒドロキシフェニルリグニンと呼ばれている。これらのフェニルプロパン構造は、単一の結合様式で繋がっているのではなく、数種のリグニンサブストラクチャーがランダムに並び、高分子化している（図 1）。

リグニンの含有率は、針葉樹材で 25~35%、広葉樹材で 20~25%、イネ科植物では 15~25%である。広葉樹を含む被子植物のリグニンは、グアイアシル・シリングル型であるのに対し、針葉樹材のリグニンはグアイアシル型である。また、イネやタケ、トウモロコシなど、イネ科植物のリグニンでは、コニフェリルアルコールとシナピルアルコールに加えさらに若干の *p*-クマリルアルコールが共重合し、さ

らに *p*-クマール酸がエステル結合により取り込まれている。なお、ごく最近バニラの種子表面のリグニンは、カフェアルコールの重合物（いわゆるカテキルリグニン）であることが見いだされた⁴⁾。このカテキルリグニンは、芳香核構成に加えサブストラクチャーの構造と配列が単純であり、芳香核構成、サブストラクチャーの構造と配列がいずれも多様であるというリグニン一般の特徴を持たない極めて特異な構造を有している⁴⁾。よって、その物性・利用特性をはじめとする詳細な特性解析が待たれる。イネ科植物のリグニンには、フェルラ酸も含まれている。フェルラ酸はリグニンにエーテル結合で繋がると共にアラビノースなどとエステル結合している。そして、フェルラ酸のクロスリンクあるいはフェルラ酸とリグニンモノマーのクロスリンクにより、多糖-フェルラ酸-リグニン複合体を形成している。また、このようなフェルラ酸を介した多糖のクロスリンクは、酵素による糖の加水分解を阻害しているとされている³⁾。

なお、「木質（化）」という用語の用法にやや混乱が見られるので、ここで少し整理したい。広辞苑に拠れば、木質は、1) 木の性質、木のたち、きじ、2) 幹の内部の堅い部分、3) 木材に似た質、とあり、日常生活では堅いものという感覚で用いられ、草本は含まれない。しかし、木材と草本特に茎の細胞壁の主要有機成分がいずれも多糖とリグニンであることには変わらない。よって、木質科学分野においては、木質を、細胞壁を構成するセルロース及びその他の多糖、リグニン並びにその他の化合物の複合体（リグノセルロース）として捉えており、草本（特に茎、例えば稲ワラ）も含めてこの語を使用している。また、*lignification* は木本・草本の別なくリグニンの生合成や組織への沈着を意味している。*lignification* を木質化やリグニン化と訳している場合が多々あるが、木化（もくか）が正しい訳語である³⁾。

木材の化学成分組成（％）

樹種	セルロース	ヘミセルロース	リグニン	抽出物
針葉樹				
ベイマツ	38.8	26.2	29.3	5.3
ベイモミ	38.8	28.5	29.1	2.7
カナダツガ	37.7	27.9	30.5	3.4
スプルース	39.5	30.6	27.5	2.1
広葉樹				
ブナ	39.4	33.3	24.8	1.2
サトウカエデ	40.7	30.8	25.2	2.5
ユーカリ	51.3	25.2	21.9	1.3
バルサ	47.7	27.6	21.5	2.0

Sjöström, "Wood Chemistry" (1981).

図2：木材（木質細胞壁）の化学成分組成

2.2 木材の主成分の存在状態

リグニンは、木部細胞壁のセルロースミクロフィブリル間や細胞壁同士を結着している。リグニン自体は木材の強度を担わないが、セルロースミクロフィブリル同士を結着して、セルロースミクロフィブリルが強度を発揮できるようにしている。そして、リグニンは共存する多糖に比べて疎水性であり、水による細胞壁の膨潤を抑制すると共に水分を上方に運搬する管である維管束からの水の散逸を防いでいる。また、リグニンはその化学構造が不定形で複雑であることから微生物による分解を受けにくく、微生物による攻撃から樹体を保護しているとされている。また、微生物の侵入に際して新たにリグニンが合成され、微生物の侵入を物理的に防ぐ場合もある。

このように、リグニンはセルロースやヘミセルロースと共に強固な集合構造（超分子構造）を形成し、高等植物が重力と乾燥に耐えるとともに、微生物分解に対し抵抗しつつ陸上で繁茂するために必

須の成分として生合成されるようになった物質である。したがって、リグノセルロースは構造成分であり、デンプンなどの貯蔵物質とは異なりそもそもそう簡単に分解再利用されるようには出来ていない(図3)。この点が、木質(リグノセルロース)を構成成分に分離して利用する際の難しさの根本となっている³⁾。

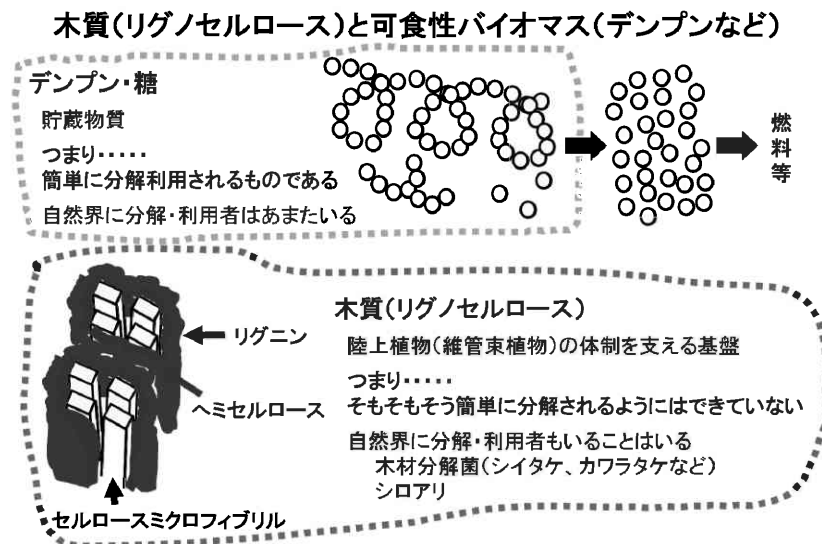


図3：木質はそもそもそう簡単に分解利用されるようには設計されていない

2.3 木材の抽出成分

抽出成分は、多種多様な化合物の混合物として樹木より得られるが、その組成は、樹種によって極めて多様であり、抽出成分は木材を化学的に特徴づける成分であると言える。例えば抽出成分に属する化合物は、木材の色調、におい、耐久性、接着性、薬効などの決定因子となっている。代表的な抽出成分には、リグナン、ノルリグナン、フラボノイド、スチルベン、イソプレノイド、タンニン、アルカロイド等があげられる。

3. 従来の木材利用

古来木材は、素材や燃料として様々な用途に用いられてきた。昭和30年代は、薪炭材需要がかなり多く、例えば昭和32年では、製材用材 3,163 万 m³、パルプ・チップ用材 1,092 万 m³、合板用材 204 万 m³、その他用材 504 万 m³ (用材合計 5,121 万 m³) あるのに対し、薪炭材需要は 2,009 万 m³ もあった^{5)、6)}。その後、昭和45年頃まで全木材需要量は増加したのに反し、化石資源への依存度の上昇に伴い、薪炭材需要は激減した。平成19年の我が国の木材需要量(用材)は 8,236 万 m³ であり、需要の内訳を用途別にみると、パルプ・チップ用材が 3,637 万 m³、製材用材が 3,041 万 m³、合板用材が 1,123 万 m³ となっている。一方、薪炭材は 98 万 m³ 使用されているにすぎない。この需要動向は、昭和45年頃以降ほぼ変わらない^{5)、6)}。なお、昭和45年頃より、我国の木材需要量は年間 10,000 万 m³ を中心に推移しており^{5)、6)}、非常に大雑把に言って年間国民一人あたり 1 m³ 程度消費している。

抽出成分の利用は、古くはかなり盛んであり、例えば、明治36年(1903年)にはショウノウの専売制が敷かれたほどである。セルロイドはショウノウとニトロセルロースから作られるプラスティッ

クであるが、昭和12年には、我が国は世界一のセルロイド生産量を誇っていた⁷⁾。また、江戸時代以来、我が国で生産されるろうそくは、ハゼやウルシの実からの木蠟が原料であった。明治33年頃の本蠟の生産量は13,000トンに達していたといわれており、海外にも盛んに輸出されていた⁷⁾。しかし、いずれも第二次世界大戦後のいわゆる石油の時代に入り、石油化学製品に駆逐されて現在に至っている。

セルロースは、紙としての利用に加えて、再生セルロース繊維、セルロースアセテートやカルボキシメチルセルロースのような誘導体として、フィルム、塗料、食品、医薬などに大量に使用されてきた⁸⁾。ヘミセルロースであるキシランからは、キシリトールが製造されている⁹⁾。一方、化石資源の枯渇が予想される中、リグニンは極めて大量に存在する貴重な芳香族資源である¹⁰⁾。リグニンは発熱量が大きく、すでに極めて大量にバイオ燃料として使われているが、この事実はあまり知られていない。クラフトパルプ化の廃液中のリグニンは、パルプ工場における燃料としてわが国では原油換算で年間540万kL(2008年度)も使用されており¹¹⁾、貴重なバイオ燃料となっている。我国におけるガソリンの年間消費量がほぼ6,000万kLであること¹²⁾を考えると、燃料としてのリグニンの使用量がいかに大量であるかが分かる。また、パルプ廃液中のリグニンは、コンクリートの減水剤や染料の分散剤として使用されている¹⁰⁾。一方、燃料としての利用以外の、より高付加価値製品の開発は、リグニン利用における古くて新しい課題である¹⁰⁾。リグニン中の π 電子に着目した機能性材料の開発など、一層付加価値の高い画期的な製品の開発が待たれている状況である。

4. バイオマスリファイナリー構築に向けた木質の利用

以上のように、木質(リグノセルロース)は、化石資源依存型社会においても、素材や工業原材料として重要な位置を占めてきた。一方、昨今の化石資源の大量消費による急激な地球環境や生活環境の悪化への対応や、資源・エネルギー安全保障(国産エネルギーの調達)、さらに国内農業の振興・経済の活性化など様々な要因が絡み合って、再生可能バイオマス資源からのバイオ燃料及び工業原材料の生産システム、すなわちバイオマスリファイナリーシステムの構築へ向けての研究開発が、世界的に急速に加速されている。ここで、再生可能エネルギー・資源としては、太陽エネルギーをはじめ様々なものがあり、それぞれ有望ではあるが、重要なことは、炭素源あるいは工業原材料の供給が可能なものは、バイオマス資源を措いて他にないことである¹⁾。

食糧資源からのバイオ燃料の生産では、ショ糖やデンプンなど貯蔵物質が利用されている。貯蔵物質は言うまでもなく、そもそも生体によって使い回されるためのものであり、これをうまく利用するシステムは、当然、生物一般に備わっている。しかし、食糧資源をバイオ燃料生産や工業原材料生産に振り向けることは、今後増加は見込めず、代わって、非食糧資源である木質からのバイオ燃料生産や工業原材料生産が重要となっている。ここで問題となることは、巨大な樹体を支える材料である木質は、そもそもそう簡単に人間によって分解・利用されるようには出来ていないことである。この、人間にとって「使いにくい」材料をなんとか使おうというのがバイオマスリファイナリーシステム構築における本質的な課題である。

木質(リグノセルロース)からのバイオ燃料・工業原材料生産プロセスには、二つの大きな流れがある¹³⁾。ひとつは、生物化学的変換であり、リグノセルロース中の多糖をグルコースなどに加水分解し、得られたグルコースなどを発酵によりエタノールや様々な工業原材料(コハク酸、2,5-フランジカルボン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、アスパラギン酸、グルカール酸、グルタミン酸、イタコン酸など)を得るというシステムである^{14), 15)}。ここで、多糖の加水分解には、酵素や酸触媒が用いられる。酵素による加水分解は、酵素が基質である多糖に如何にうまく接近できるかが重要であり、反応性を高めるための原料の前処理(微粉砕化や多糖を被覆しているリグニンの除去など)や反応性の高い原料の分子育種が重要となっている。さらに、活性の高い酵素を安価で製造すること¹⁶⁾も重要であり、これらの課題について国内外で多数の研究開発が進められている。一方、木材からのエタ

ノール製造を目指した酸分解の技術開発の歴史は古く、100年の歴史を持つ^{16)、17)}。我が国でも昭和38年に旭川に、北海道法と呼ばれる濃硫酸を用いた加水分解に基づく乾材処理能力100トン/日の工場が建設されたが、1年間運転されたのみで工場は閉鎖された¹⁸⁾。最近でも酸糖化プロセスの改良が進められているが、酸に対する装置の腐食対策や廃酸の処理についての一層の技術革新が待たれている¹⁹⁾。

木質からのバイオ燃料・工業原材料生産プロセスにおける、もう一つの方向は熱化学的変換であり、ガス化、熱分解、超臨界分解などがある¹³⁾。酵素による糖化は、リグニン、セルロース、及びヘミセルロースの存在状態、すなわち木質成分の構造上の特質による影響を極めて大きく受けるが、熱化学的変換ではこの影響が少ない点が重要である。今後、熱化学変換に適した木質の分子育種が期待されている^{3)、20)}。

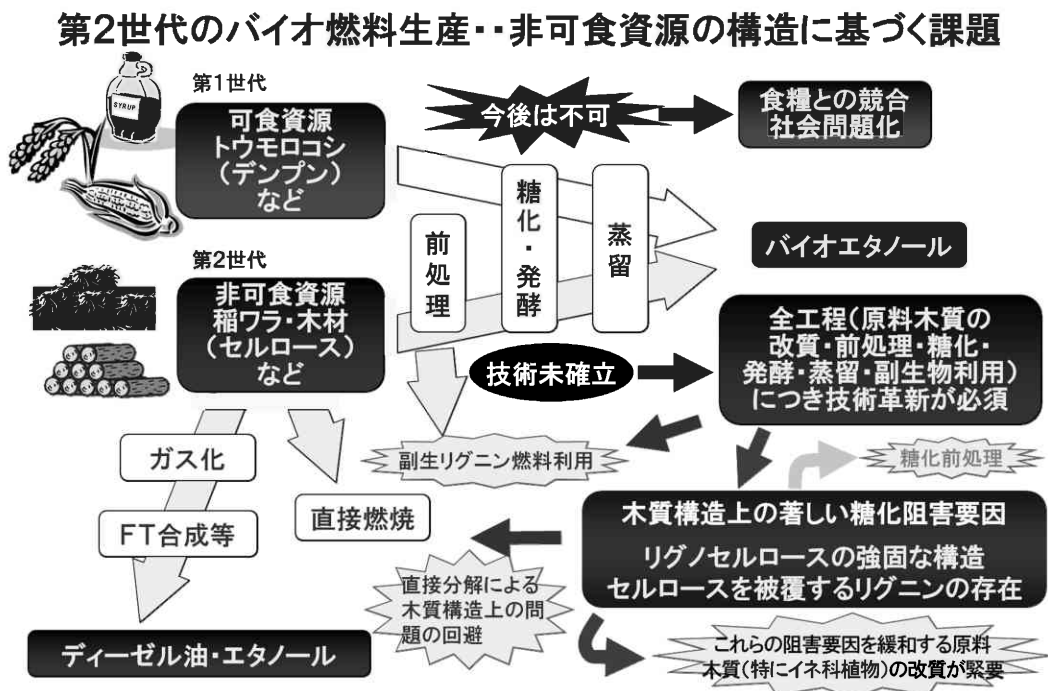


図4：リグノセルロース成分利用における課題

5. バイオマスリファイナリー構築に向けた木質の分子育種

以上のように、木質の利用に基づくバイオマスリファイナリーシステム構築に向けて、さまざまな取り組みがなされている。ひとつには、木質の前処理による酵素分解性の向上に向けた技術開発が挙げられ、微粉砕化、ソルボリシス、酸処理、微生物処理、蒸煮、爆砕など多くの方法が検討されている¹⁵⁾。一方、バイオマスリファイナリーにおける使用に適した木質を産生する植物を分子育種する試みも数多くなされている^{1)、3)、20)}。

バイオ燃料生産に向けた木質の改質と言え、すぐに「酵素糖化の邪魔者であるリグニンを減らせ」と言われるほどであるが、発熱量で見るとリグニンは多糖よりはるかに高く、リグニンを熱源として利用するならリグニン生合成増強も重要な目標である³⁾。すなわち、木質系バイオマスを原料として生産するのに適するバイオ燃料(及び生産方法)には、バイオエタノール生産、ガス化・BTL (biomass to liquid) 化、直接燃焼、などがある¹³⁾が、それぞれに適するリグニンの量と構造は当然異なってくる³⁾。各種バイオ燃料や工業原材料の生産に対するリグニンの量と構造の影響には不明の点が多く、今後解明を急ぐ必要がある。

一般にリグニンは、木質多糖の酵素糖化の阻害成分であり、微生物分解に対して抵抗性を示すが、広葉樹型のリグニンであるシリングルリグニンは微生物分解（すなわちリグニンの酵素分解）に際してグアヤシルリグニンより分解性が高い^{2 0)}。また、パルプ化においても、同様に、シリングルリグニンの方がグアヤシルリグニンより分解性が高い^{2 0)}。一方、細胞壁成分の中ではリグニンは発熱量が大きく、木質をペレットなどとして直接燃焼するならリグニン含量が多いほうが発熱量は大きくなる^{3)、2 0)}。以上に基づけば、酵素糖化のように反応条件が温和な場合は、リグニン量の減少やシリングルリグニン量の増大が望まれるが、変換反応の条件が激烈でリグニンが当該反応を阻害しないなら、リグニン量を増やしてリグニンも燃料として用いるほうがエネルギー収支の向上につながると考えられる^{3)、2 0)}。また、木質のガス化に関して、ガス化において生成するメタンの起源の一つはリグニン中のメトキシ基であり、さらに、メトキシ基の開裂が共存する糖成分のガス化を促進させるという結果も見出されている^{2 1)}。よって、リグニン中のシリングル核の増大は、ガス化におけるガス収量の増大をもたらすことが期待される^{2 1)}。リグニン中のメトキシ基が、木材の熱分解過程におけるリグニンの炭化を進める重要な構造であることも示唆されている^{2 2)}。

一方、リグニンやその他の成分の構造と量の制御のみならず、これらの成分全体の存在状態あるいはアセンブリの制御も重要である。実際、非硫酸オルガノソルブ蒸煮による前処理では、脱リグニンの程度と処理後の木質の酵素糖化効率は相関しないことが Teramoto らにより報告された^{2 3)}。すなわち、リグニンの存在自体がセルロースの酵素糖化阻害要因の本質という訳ではなく、セルロースミクロフィブリルへの糖化酵素の接近をリグニンが阻害していること、すなわちリグニンの存在状態こそ糖化阻害の本質であることが示された。

演者らの研究室では、京都大学大学院農学研究科の坂本らと共同で、リグニン生合成系の遺伝子工学的制御によりリグニンの量と構造を制御した一連の植物材料を作成しており、これらの材料の利用適性について順次検討中である。

参考文献

- 1) 竹田みぎわ, 柴田大輔, 「化学と生物」植物バイオ燃料をめぐる視点, 286 - 290, 2008.
- 2) <http://eco.nikkei.co.jp/column/iida/article.aspx?id=MMECcm000010112008&page=2>
- 3) 梅澤俊明, 鈴木史朗, 「BIO INDUSTRY」リグニンの改変技術, 25, 50 - 60, 2008.
- 4) Chen F., Tobimatsu Y., et al. A polymer of caffeyl alcohol in plant seeds, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 109, 1772-1777, 2012.
- 5) 平成 19 年度森林・林業白書, 林野庁, 102pp.
- 6) <http://www.pref.shiga.jp/d/rimmu/zorin-kosha/kensho/8/D07.pdf>
- 7) 住本昌之, 「ウッドケミカルの先端技術と展望 R&D レポート No. 40」, 抽出成分の新用途, シーエムシー, 217 - 239, 1983.
- 8) セルロース学会編, 「セルロースの辞典」, 朝倉書店, 2000.
- 9) 志水一允, 「ウッドケミカルの技術 CMC テクニカルライブラリー263」, ヘミセルロースの利用技術, シーエムシー出版, 104 - 126, 2007.
- 10) 町原 晃, 河村昌信「ウッドケミカルの技術 CMC テクニカルライブラリー263」, リグニンの利用技術, シーエムシー出版, 127 - 137, 2007.
- 11) 2008 北越製紙環境レポート, 18pp.
- 12) エネルギー白書 2010
- 13) 小木知子, 中西正和「バイオ液体燃料」, バイオマスエネルギー変換プロセスにおける諸問題とその対応, NTS, 57 - 73, 2007.
- 14) (財)地球環境産業技術研究機構「図解バイオリファイナリー最前線」, バイオリファイナリーの基礎, 工業調査会, 9 - 26, 2008.

- 15) 渡辺隆司「ウッドケミカルの新展開」, リグノセルロース系バイオリファイナリー, シーエムシー出版, 87 - 106, 2007.
- 16) (社) アルコール協会「図解バイオエタノール製造技術」, セルロース系バイオマス, 工業調査会, 102 - 126, 2007.
- 17) 山田富明「ウッドケミカルの新展開」, バイオエタノールの製造技術の現状, シーエムシー出版, 107 - 130, 2007.
- 18) 小林達吉, 酒井愿夫, 「木材化学 下」木材の加水分解, 共立出版, 387 - 440, 1968.
- 19) 飯塚堯介, 「ウッドケミカルの技術 CMC テクニカルライブラリー263」, 酸加水分解, シーエムシー出版, 35 - 48, 2007.
- 20) 梅澤俊明, 「第二世代バイオ燃料の開発と応用展開」, リグニンの代謝制御による木質バイオマスの改良, シーエムシー出版, 103 - 111, 2009.
- 21) Hosoya T., et al., Solid/liquid- and vapor-phase interactions between cellulose- and lignin-derived pyrolysis products. J. Anal. Appl. Pyrol., 85, 237 - 246, 2009.
- 22) Hosoya T., et al., Role of methoxyl group in char formation from lignin-related compounds. J. Anal. Appl. Pyrol., 84, 79 - 83, 2009.
- 23) Teramoto Y., et al., Pretreatment of woody and herbaceous biomass for enzymatic saccharification using sulfuric acid-free ethanol cooking. Biores. Technol. 99, 8856 - 8863, 2008.