

木質資源の加圧熱水処理技術

化学部 ○安藤浩毅, 古川郁子, 國生徹郎*

九州工業技術研究所 坂木剛, 柴田昌夫, 安田誠二

鹿児島大学工学部 上村芳三, 幡手泰雄

1. はじめに

鹿児島県は、竹林面積が 1 万 6 千ヘクタールと全国第 1 位であり、モウソウチク等の木質資源が豊富に存在する。このような木質資源は、潜在的に利用価値の高い材料であり、化石燃料の代替エネルギーあるいは食品・化学工業の原料として期待されていると共に、その中に含まれている生理活性物質の活用も注目されている。そのような木質資源を総合的に利用するには、まずそれらを構成する成分（主に、リグニン、ヘミセルロース、セルロース）を成分ごとに分離をする必要がある。そこで、本研究では成分分離の一手法として、飽和蒸気圧以上の圧力で加圧した熱水（加圧熱水）を木質資源に接触させ、加水分解しながら分解抽出する加圧熱水処理法について検討した。ここでは、流通式の加圧熱水処理装置を試作し、竹（モウソウチク）を主原料として加圧熱水処理を行い、加圧熱水による成分分離に関する基礎的知見を得たので報告する。また、比較対照として広葉樹のイタジイ、針葉樹の杉も同様の実験を行ったので併せて報告する。

2. 実験

図 1 に流通式加圧熱水処理装置のモデル図を示す。本装置の 3.6ml 容圧力容器（熱水の入口、出口に 5 μ m の焼結フィルターを備えた反応器）に粒径を 149 ~ 250 μ m に調製した竹、イタジイ及び杉（表 1）をそれぞれ約 1g 仕込み、系内を 100 気圧の一定圧になるよう圧力調節弁で調節し、塩浴内の蛇管を通して加熱された熱水を反応器に通して内容物の分解抽出を行った。なお、熱水の流速は 10 もしくは 15ml/min とし、熱水温度は塩浴温度によって制御した。また、反応器上部から流出した熱水は冷却用高压ポンプから送られてきた冷却水（2.5ml/min）と直接接触させることにより、分解反応を速やかに停止させた。反応後、圧力調節弁を通して回収部の受器に導かれた流出液は流出開始から 5 分間隔でサンプリングを行い、各フラクションの水分をエバポレーターもしくは凍結乾燥により除去し、70 $^{\circ}$ C で乾固後、仕込み乾物重量当たりの収率を求めた。また、各種分析機器を用いて流出液（分解生成物）の物性及び成分組成を調

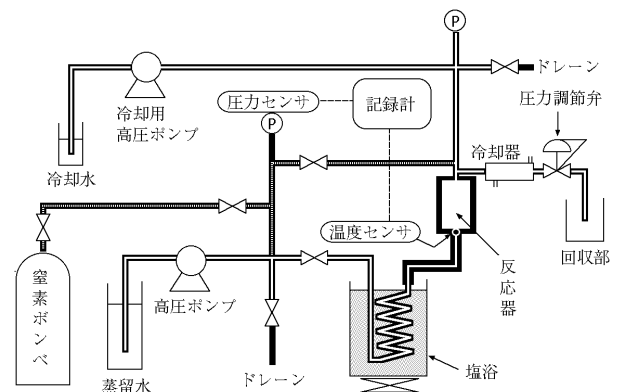


図 1 流通式加圧熱水処理装置

表 1 試料の成分組成

原料	E. A. B.	ヘミセルロース	セルロース	リグニン
竹	7	25	48	21
イタジイ	4	19	45	29
杉	8	24	35	33

すべてのデータは乾燥原料当たりの重量%

E. A. B. : アルコール・ベンゼン抽出物

* 木材工業部

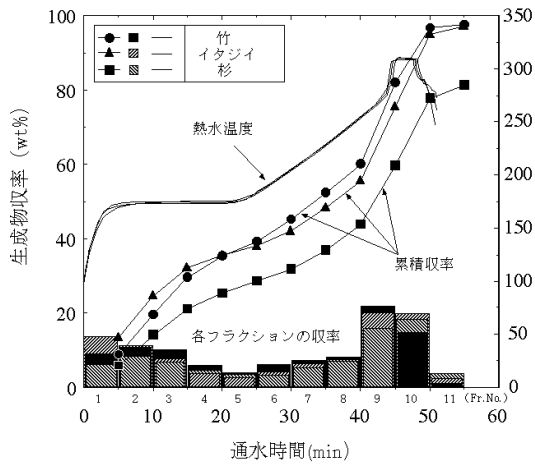


図2 生成物収率と熱水温度との関係

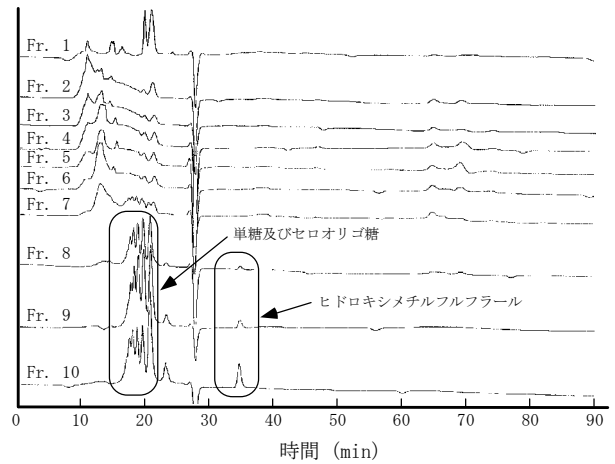


図3 GPCカラムによる各フラクションのRIクロマトグラム(竹)

べた。

3. 結果及び考察

竹、イタジイ及び杉の各試料に対し、170℃の熱水を20分流通した後、熱水温度を5℃/minで310℃まで昇温した時の生成物収率と通水時間の関係を図2に示す。その結果、流通開始時にサンプルによる違いが見られたが、最終的に竹及びイタジイの生成物収率は97%以上、杉は約80%の分解生成物が得られた。このことから、竹や広葉樹系が加圧熱水処理の原料として適しているのではないかと考えられる。また、図3に示されるように、竹のHPLC(検出器:RI)分析の結果から、各フラクションのクロマトグラムは大きく3つの異なるクロマトパターン(Fr.1, Fr.2~7, Fr.8~10)に分類でき、特に熱水温度が230~240℃以上で、単糖およびセロオリゴ糖の明確なピークが観察された(Fr.8)。すなわち、セルロースは230℃以上の熱水で容易に分解され流出してくるものと考えられる。また、図3に示されるフラクション2~7の10数分後に検出される部分は、分離カラムの性質から比較的分子量の高い成分の集りであると考えられた。そこで、比較的収率の多かったフラクション2の流出液に対してキシラナーゼおよびβ-グルコシダーゼによる酵素処理を行ったところ、キシラナーゼ処理したものに、キシロース、キシロオリゴ糖が検出された。すなわち、ヘミセルロースは175℃の熱水で既に流出していることがわかった。また、フラクション2~4のクロマトグラムの形状から175℃の熱水を20分間の通水している間にヘミセルロースとともに色素や油脂成分などの細胞内含有成分や容易に分解されるリグニン等が流出したものと考えられた。

そこで、100℃の穏和な熱水で抽出され易い前述の成分をヘミセルロースから分離するために、フラクション1で最も回収率の多かったイタジイを用いて、熱水温度が120℃と175℃になるよう2段階昇温した熱水を40分間流し、分解の様子を調べた。同じ条件で2回実験を行い、それぞれの熱水温度と各フラクションの収率の関係を図4に示した。120℃の熱水を20分間流す間に1つのグループの流出は完了し、熱水温度が140~150℃以上になると次のグ

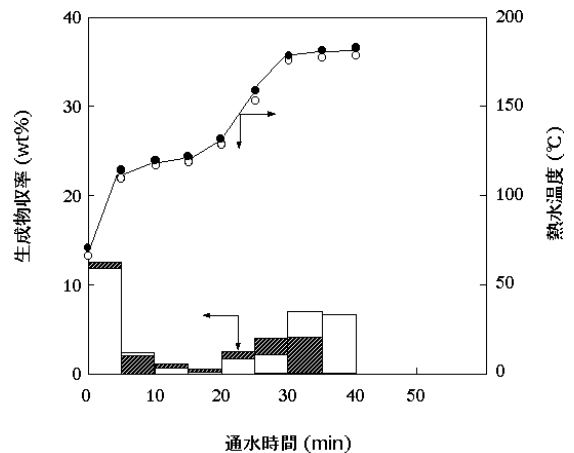


図4 加圧熱水によるイタジイの2段階昇温分

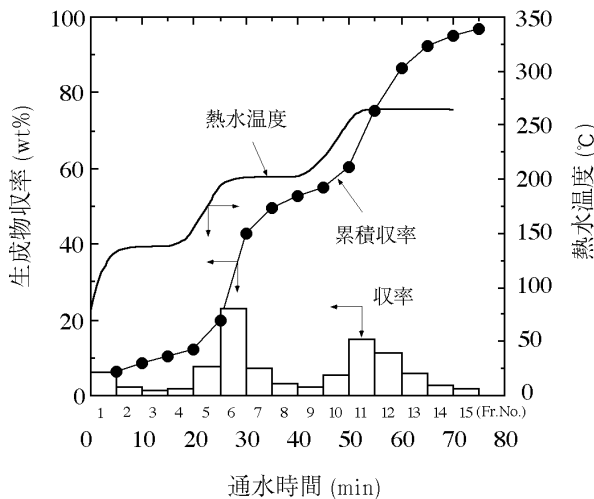


図 5 加圧熱水の3段階昇温による竹の分解挙動

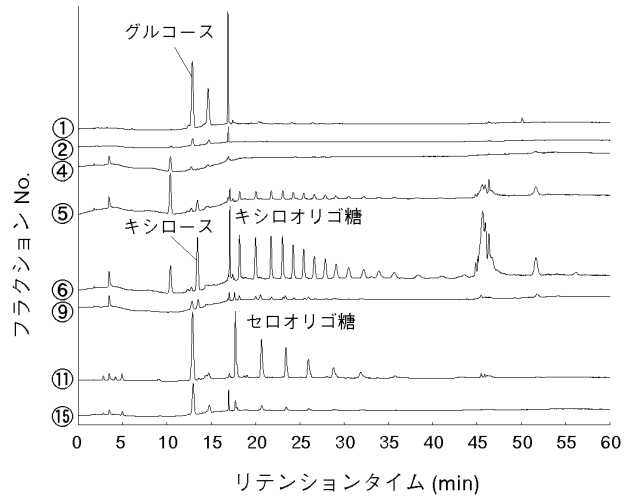


図 6 HPAE-PAD法による各フラクションのイオンクロマトグラム

ループの流出が始まることを示された。第 1 グループ及び第 2 グループはそれぞれ細胞内含有成分及びリグニン系、ヘミセルロース系のものであると思われる。

以上の結果を踏まえ、熱水温度が 130 °C および 200 °C になるよう 2 段階昇温した後、更に 300 °C まで熱水温度を上げるといふ 3 段階昇温でそれぞれの試料の分解を行った。ここでは、竹の結果の図 5 に示した。収率的には 3 つの極大値 (Fr.1, Fr.6, Fr.11) を持つ、3 つのグループに分けられた。第 1 グループ (Fr.1 ~ 4) では、初めの昇温から 136 °C までに合計収率約 12 % が得られた。このグループは、HPAE-PAD 法 (DIONEX) による糖分析の結果、Fr.1 にグルコースが確認された (図 6)。おそらくこれは、元来竹に含まれているデンプン由来のグルコースであると考えられた。また、第 2 のグループ (Fr.5 ~ 9) では、次の昇温開始から 202 °C までに合計収率約 43 % が得られた。このグループの生成物は、キシロオリゴ糖を主成分とするヘミセルロースの分解物であることがわかった (図 6)。

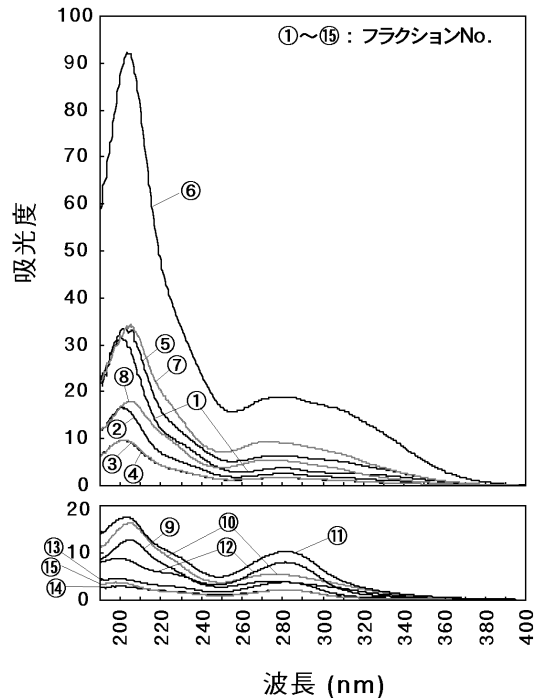


図 7 各フラクションの紫外線吸収スペクトル(竹)

しかし、紫外吸収スペクトル (図 7) の結果より 205nm と 280nm 付近に吸収極大値を持ち、かつ、他のグループより吸光度が大きいことから、やはりリグニンの共存も考えられた。第 3 のグループ (Fr.10 ~ 15) では、最後の昇温開始から 265 °C までに合計収率約 42 % の分解物が得られた。このグループは、主にセルロースの分解物であるセロオリゴ糖の明確なピークが観察された (図 6)。以上の結果から、ヘミセルロース、セルロースに関しては、本条件で大まかな成分分離が可能であることがわかった。

4. おわりに

木質資源に熱水を接触させ加水分解しながら成分分離を行う加圧熱水処理を検討した結果、ヘミセルロース及びセルロースは、それぞれの分解物 (オリゴ糖類) として成分分離されることがわかった。また、リグニンの成分分離に関しては分析及び解析が不十分だったので、今後更に検討したい。