

日本木材学会バイオマス変換研究会 春季講演会開催報告

日本木材学会	バイオマス変換研究会
代表幹事	幸田 圭一 (北海道大学)
会計幹事	中川 明子 (筑波大学)
幹事	青木 弾 (名古屋大学)
幹事	亀井 一郎 (宮崎大学)
幹事	上高原 浩 (京都大学)

1. はじめに

2018年(平成30年)3月16日午後、京都府立大学の下鴨キャンパス稲盛記念会館102講義室において、2017年度春季講演会を開催致しました。春季講演会は、バイオマス変換研究会の年間主要行事の中では、年度の最後に行われる講演会で、今回は当研究会による単独主催となりました。本稿は、研究会活動の一環として、その講演会の内容をウッドイエンス誌上で皆様にご紹介するものです。

例年、バイオマス変換研究会では、日本木材学会大会の3日目のお昼から午後に連絡会を開き、出席連絡を頂いたメーリングリスト登録会員の皆様の前で、当該年度の会務・会計報告をするとともに次年度の活動企画を予算案も含め、承認いただく運びとなっています。この連絡会に引き続き夕方までの時間帯に春季講演会を開催する形式がここ数年間は慣例となっており、今年度もその形式を踏襲しました。今回の講演会では「バイオマス利用の基礎と産業応用」という、「バイオマス変換」を看板に掲げる当研究会としては非常にオーソドックスなメインテーマを掲げ、産業界と学界から3名の先生方にご講演をお願いしました。

2. 春季講演会の内容

2.1. 「天然資源であるロジンとその誘導体の利用」

荒川化学工業株式会社 事業本部 粘接着事業部 研究開発部長 竹内 秀治 先生

最初のご講演は、木質バイオマスの成分利用を実務として担っている産業界からお話いただきたいという趣旨で、幅広い製品開発を行なっておられる荒川化学工業の竹内先生にお願いしました。ロジン(松脂)はマツ科植物などの針葉樹に含まれる天然樹脂であり、合成樹脂が汎用される今日でもなお、かなり需要が多く、世界で年間、約百二十万トンが生産される(2015-2016年現在)工業材料となっています。竹内先生には、ロジンの特徴や利用の現状と今後の展開に関してご講演頂きました。

ロジンは3種に大別され、マツの樹皮を傷つけて採取するガムロジンの生産が全体の64%を占めており、主として中国(その6割)や東南アジア(同2割)で生産されています。次いで35%が製紙工業の廃液から得られるトール油ロジン(占め、主に北米や欧州で生産されているとのこと(残り1%程度が「ウッドロジン」))。中でもガムロジンはマツの傷害樹液の7割を占める主成分であり、残りの成分の大半は揮発性でテレピン油と呼ばれます。ロジンには、菓子用ガムベースや香料、インキ、塗料、そして製紙用サイズ剤などといった幅広い用途があります。ロジンは3環構造を有するアビエチン酸を主成分としますが、実際には10種類程度のジテルペン樹脂酸からなる混合物であることが知られています。これらの樹脂酸の組成は製法や採取元のマツの種類、産地、保存状態により異なるため、用途によっては品質管理が非常に重要となります。主成分のアビエチン酸は75°C付近に熱軟化点を持ち、カルボキシ基や炭素-炭素二重結合を有しています。こうした化学構造の存在により、品質管理上、問題になることもあります。例えば、カルボキシ基は加熱処理過程で脱炭酸を引き起こしやすいこと、また、炭素-炭素二重結合は保存中に空気中の酸素により酸化を受けやすいこと、など留意すべき点について、具体的な実験事例(アビエチン酸は他の樹脂酸成分とは異なり、90日間の空気曝露試験により酸化し、9%

以上の重量増加が観測されるとともに、暗褐色化)を挙げて説明されました。しかし、そうした化学構造をむしろ積極的に活かして改質処理を施すことにより、粘接着性や界面活性、水溶性といった機能が付与できる素材として位置付けられており、誘導体化によって幅広い用途に利用可能と考えられています。最も端的な商品開発事例が製紙用サイズ剤であり、マレイン酸との Diels - Alder 反応により、紙のにじみ防止や吸水性能のコントロールを行なっているそうです。続いて粘接着事業における製品開発にも話が及び、感圧性接着剤(テープ、ラベル)、ホットメルト接着剤(包装、製本、衛生材料)、建材・自動車用接着剤、の主として3種類の接着剤を生産しているとのことでした。さらに、一般的には分子量数千程度までの無定形オリゴマー・エラストマーにブレンドすることによってタッキファイヤーを製造することができます。タッキファイヤーは流動性や接着性を向上させる目的で使用される「粘着付与樹脂」であり、ロジンエステル系の製品が多いとの現状についてお話いただきました。ロジン系樹脂は分子量分布が狭く、幅広い極性・相溶性範囲を有するとのことで、低極性で相溶性範囲が狭い石油系ロジン(アルコン)とは対照的であり、それぞれに適した用途があるようです。これまで以上に高い熱軟化点や、強力な接着性能を有する製品開発を目的として、二量化ロジンをはじめとする重合ロジン系タッキファイヤーを開発されているとのお話に進み、次いで、環境対応として水系タッキファイヤーの開発、とりわけ乳化によるエマルジョン型(特にo/w型)のタッキファイヤーの開発に注力しているとのことでした。最後に「色」の問題にも触れられ、超淡色ロジン誘導体の開発にも進んだそうですが、その過程で耐候性や熱安定性も向上したというお話でした。

バイオマス利用の中でも樹脂の利用という、普段なかなか話を聞く機会に恵まれることの少ない話題であったためか、会場からは数多くの質問が相次ぎましたが、竹内先生には非常に丁寧に答えていただきました。樹脂の相溶性の評価はどのように行なっているのか?という質問には主に断面を SEM 観察することで行なっているとのことでした。再生紙の製造過程で接着剤の混入は問題になっているが、接着性を取って意図的に落とすような製品開発をしているのか?という質問に対しては、特殊用途ではともかく、さすがに一般用途ではコスト面で厳しいとのことでした。ロジンのみでできた樹脂は開発しているのか?という質問には作ってはいるもののどうしても固くなるため、単独では難しく、石油系の原料も使って改質を行なうことになるとのことでした。ロジンの国内生産は行なっているのか?という質問に対しては、大昔は行なっていたが、コスト面で採算が合わないため現在は行なっておらず、中国から輸入しているとのことでした。また、松脂の採取について、マツ一本から年間どのくらいの量が採取可能か?という質問には数kgというお答えでしたが、現状では価格が安定している輸入樹脂について、中国では松脂採取が農家の副業となってきたものの、担い手の減少により価格が高騰する方向にあるのではないかとの見通しを付言されました。南洋材であるメルクシ松は樹脂成分も異なると思うが、使用するの難しいか?という質問には、現状でも使用しているとのことでした。

木質バイオマスの利用といった場合、そのおよそ90%を占める細胞壁成分の利用を考えることは多いわけですが、残り10%を占める抽出成分の利用については、どうしても後回しになることが多いところです。加えて、そうした抽出成分の中でもロジンの利用に関しては、筆者らを含め、パルプ化工程で副産物として得られることを木材化学の古い教科書から学んだことはあっても、実務関係者からお話を伺う機会は非常に貴重であり、今回のご講演では現状について、かなり体系的に頭の中を整理できたという感を強くしています。

2.2. 「リグノセルロースの構造分析と環境調和型変換」

京都大学生存圏研究所 バイオマス変換分野 助教 西村 裕志 先生

2番目の講演者である西村先生がご専門とする研究テーマは、リグノセルロース系バイオマスの精密構造解析、白色腐朽菌の腐朽機構の解明、ならびに天然物の構造と生物活性の解明、と多岐にわたっています。今回は、特にリグノセルロースの利活用展開を踏まえた精緻な分子構造の解析法、ならびに温かな条件下でのリグニン抽出法・改質法に関する最近のご研究について、ご講演頂きました。まず、リグノセルロース系バイオマスの利活用にあたっては、「リグニンをどう活かすか?」がカギとなります。クラフトリグニンをはじめとする工業リグニンは

パルプ分離工程での副産物という位置づけであることから、天然状態と比べて大きく変性しています。元来有していた天然高分子構造のポテンシャルを活かすためには、より温和なリグニンの単離・変換法の開発と、分子構造を「よく知る」ための精密解析が不可欠だという観点から、ご講演を始められました。

リグノセルロースの構造解析のうち、西村先生はとりわけリグニンの分岐構造とリグニン-多糖間の共有結合に注目されているとのことでしたが、核磁気共鳴 (NMR) 法による解析ではどのようなリグニンの単位構造がどのような頻度で結合しているのかが分かるものの、後述する理由により定量的評価には困難な点があることをまず述べられました。リグニン-多糖複合体 (LCC) については、リグニン α 位 (ベンジル位) でのエーテル結合やエステル結合、 γ 位でのエステル結合、アセタール、フェニルグルコシド結合などの存在が NMR により確認できます。ベンジルーテル型の LCC を対象とした分子構造解析の事例を引き合いに、共有結合の存在の確認には、一般の有機化合物の構造分析に汎用される手法、とりわけ溶液 NMR 法が適用できるものの、複雑な分子構造や幅広い分子量分布を有する高分子の混合物であるため、特有の困難があるとのことのお話に及びました。例えば、2次元 NMR ($^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC) 法による解析は、分子を構成する単位構造とその結合様式の平均的な量比を見積もる上で強力な手段ですが、他方、この手法のみでこれらの情報を定量的に評価しようとする、試料が低分子から高分子まで幅広く含むこと、すなわち分子量分布や分子構造の多様性により、緩和時間と核スピンの磁化移動過程の変動が大きくなることから、無視できない誤差が生じることが分かってきました。そこで、TROSSY (Transverse Relaxation Optimized Spectroscopy) により、その誤差を補正する方法の開発に至りました。この方法により、特に高分子成分について高分解能のシグナルが得られ、HSQC におけるシグナル強度の歪みを校正できました。また、従来の HSQC 法では、分子量の影響によってシグナルの積分値が異なってくるのが知られており、分子量が大きく異なる複数の分子の混合物を分析対象とする場合には問題となりましたが、TAF 法を用いることで積分値の補正が可能となり、この点を克服できたとのことのお話でした。

最後に、「環境調和型の分解技術によるリグニンの利活用」について、リグニンの温和な抽出と変換についてのお話に及びました。陸上においては木質バイオマスの生分解の主役は担子菌類 (きのこ) ですが、海における生分解の主役である海洋微生物 (バクテリア) に着目し、その生分解能力の活用を考えが至ったとのことのお話でした。海底に沈んだ木材には穿孔性の二枚貝であるキクイガイ等が付着し木材を餌としている場合がありますが、その体内に生息する共生菌 (*Novosphingobium* 属など) が木材の生分解に大きく関与しています。この共生菌が有する木材分解能力、中でも難分解性成分とされるリグニンの分解能力、特にその主要結合様式である β -O-4 結合の切断能力に焦点を当て、国立研究開発法人海洋研究開発機構 (JAMSTEC) との共同研究により、この共生菌が産生する酵素群による処理で木材中の高分子であるリグニンから低分子のフェニルプロパノン単量体を得て、これを原料として機能性化学品・高分子材料 (バイオプラスチックなど) に導く技術 (いわゆる「ホワイトバイオテクノロジー」と呼ばれる生産技術の一種) の開発に至ったとの経緯をご報告いただきました。また、酵素群の代謝能力を最大限活用するためにも、試料の前処理が必要になってきます。西村先生が所属されている渡辺研究室では、微粉碎木粉のマイクロ波による前処理に関する技術的蓄積があったため、これと組み合わせることにより、体系的で環境調和型のバイオマス変換・分画技術の確立に至ったとのことの説明でした。この技術により、ユーカリ木粉を原料とした場合、全リグニンの 30~45% に相当する β -O-4 結合に富むリグニン画分が得られ、そこから収率 15% に相当するフェニルプロパノン単量体が得られる (工業リグニンを出発原料とすると、ここの収率が 0.1% 程度になる) とのことです。これを原料としたウルシを超える耐候性材料として、自動車用の新規な塗装材料としても実用化が期待される「スーパーウルシオール」に導くことができるそうです。

全体として NMR 測定に関する技術的なお話が中心であったことから、質疑も専門的なものとなりました。(グルコ) マンナンとリグニンとは直接結合しているのか? という質問には、3D TOCSY - HSQC では糖のアキシアル/エクアトリアル配座はシグナルのオーバーラップもなく、NMR 的に区別できており、陰イオン交換により酸性糖残基を含むキシランを除き、中性糖を選択的に有している LCC 画分を分析した結果では、マンノース残基 (6 位) とリグニン (α 位) との結合を直接確認することができた、とのことのお話でした。また、intact な試料と

分解が進行した試料とでは、その状況に応じて NMR の測定条件を変えなければならないのか？という質問があり、これに対しては、やはり分子量が大きいと分子運動性が小さくなるため、分子量数千以内だと NMR のスピンスピン緩和時間 (T_2) の挙動上、遠隔の 2D - NMR では測定可能な分子量に制限が出てきてしまう、とのご回答でした。

2.3. 「高分子多糖類から高性能なバイオプラスチックを作れるか？」

東京大学大学院農学生命科学研究科 生物材料科学専攻 教授 岩田 忠久 先生

最後の講演者として、多糖類、とりわけ最近では木材のセルロースやヘミセルロース、その他の非木材系多糖の誘導体化による高分子材料の開発について精力的な研究展開をしておられる、東京大学の岩田先生にご登壇いただきました。まずは 20 世紀最大の産物といっても過言ではないプラスチックに関し、研究開発上、重要な課題として「石油原料に依存しないプラスチックの開発」と「生分解性/生体吸収性プラスチックの開発」を提示されました。そこで、トウモロコシでんぷんを単糖に変換し、これを原料としたポリ乳酸や微生物生産性ポリエステルをはじめとする材料開発研究の歴史的経緯についてご紹介いただきました。これらのバイオプラスチックは石油合成系のポリマーと物性の点では遜色なく、生分解性も有しています。同様に、この単糖を原料としたポリエチレン (バイオ PE)、ポリエチレンテレフタレート (バイオ PET) などが開発されてきました。一方で多糖類、木材に含まれるセルロースやヘミセルロース (非セルロース多糖)、あるいはその他のグルカン (例えばカードラン) などを原料とした場合でも、同様に優れた構造を保持したままプラスチック化ができるとのことでした。多糖類は高分子量であるとともに、それぞれに特徴的な構造を有しており、その性質を生かした改質によってユニークな高分子材料が調製できることが期待されます。それにもかかわらず、これらの多糖類が直接プラスチック原料として利用されてこなかったことにはいくつか理由があり、それは、熱に弱く燃えること、抽出に手間がかかり溶媒等が必要であること、均質性の問題や分子量のバラツキの問題があること、といった欠点によるものでした。そのため、熱可塑性を付与する目的で誘導体化を施すといった、利用目的に応じた改質が不可欠である点に言及されました。岩田先生のグループではヘミセルロース、特に分子量 20000 程度までのキシランから研究を始められたとのことで、透明性の高いフィルムの開発やエレクトロスピンニング法による極細繊維の作成に成功されています。次に、熱成型加工ができる材料の開発を目指しましたが、ヘミセルロースをプラスチックの主剤として利用するのは難しく、補助剤としてポリ乳酸の添加が必要で、これを結晶核として結晶化速度の改善 (向上) を図ることができたとのことでした。

続いて、やはり多糖類を低分子化せず、高分子構造をそのまま活かした形で熱可塑性プラスチックを調製するという意図のもと、より高分子量の多糖類、例えば β -1,3-グルカンの中でも特にカードラン (分子量 100 万) とパラミロン (分子量 20 万) に着目したとのお話に進みました。カードランはアグロバクテリウムなどの細菌がグルコース (ブドウ糖) から作り出す多糖であり、パラミロンは藻類であるミドリムシ (ユウグレナ) が炭酸ガスから光合成により作り出す多糖 (※1) です。より高分子量の多糖を原料とすることで、生成物であるバイオプラスチックはより高強度になることが期待されることから、この目的にはカードランを使うことを考えました。他方、分子量が大きすぎる場合、射出成型などの熱成型が難しくなる場合もあります。そのため、高分子量の利点と熱成型性の保持とを両立させる目的には、原料としてパラミロンを使うことを考えました。岩田先生の研究グループでは既にヘミセルロースの水酸基 (ヒドロキシ基) を化学修飾することによるエステルの調製技術を確立していますが、糖類をポリオール原料とし、もう一方の原料であるカルボン酸誘導体の炭素鎖長を制御することで、あるいは炭素鎖長の異なる複数のカルボン酸成分を同時に用いて調製した「混合エステル」を調製する場合にはそれらのカルボン酸成分の組成比を制御することで、できたエステルの熱的性質を制御することに成功しています。この技術をカードランに応用し、これまでの合成樹脂やバイオ樹脂と比べて熱安定性の高い高耐熱性樹脂の調製に成功したそうです。さらに混合エステルの場合には力学的性質も制御できることを見出し、射出成型品や溶融紡糸繊維の作成に成功したとのことでした。また、カードランのプロピオニルエステルの溶融紡糸に

についても触れられ、5 回らせん構造を取っていること、すなわち、空間的に大きならせん構造を有しており、分子鎖充填力が弱い点に言及されました。また、別の多糖であるプルランから調製したエステルにも触れられ、非晶性で光の透過性に優れ、特にアセテートやブチレートについては耐熱性にも優れているとのことでした。さらにプルランのアセテートは複屈折率が低く、セルロースのトリアセテートと比べ、熱成型加工に対応できるという点についても触れられました。

一般に、自然界の多糖類を抽出して利用する場合には不純物の残存や低分子化が避けられず、目的とする多糖類を高純度かつ高分子量で得ることが難しく、分子量のバラツキも大きいことから、高機能化製品の原料として用いることには困難を伴います。こうした事情を背景として、非天然型多糖類を原料としたプラスチック材料の開発、特に、 α -1,3-グルカン为原料とする新規なエステルの開発に考えが至ったとのことでした。 α -1,3-グルカンは虫歯菌が産生する水不溶性で粘着性のある菌体外多糖類であり、口腔内で虫歯菌などの細菌類と絡み合っただけでバイオフィルムを形成します。これがいわゆる「歯垢」と呼ばれるものの正体です。この細菌の働きを材料開発に生かすという趣旨の興味深いお話でした。ここではまず、二糖であるスクロース（ショ糖）を出発材料として、虫歯菌の一種（*Streptococcus salivarius*）が産生する酵素を用い、 α -1,3-グルカンを調製します。この過程で、虫歯菌の酵素（グルコシルトランスフェラーゼ）は、炭素源であるスクロースのフルクトース（果糖）残基とグルコース残基とを切断し、グルコース残基部分を重合しながら完全に線形な高分子（リニアポリマー）である α -1,3-グルカンを生成します（フルクトースは遊離する）。その際、培養温度を制御することで、生成する α -1,3-グルカンの分子量を制御できること（30°Cで分子量20万⇒20°Cで分子量70万）を見出したとのことでした。次のステップとして、この α -1,3-グルカンをエステル化して新規な高分子材料を調製し、特にアセチル化により融点（ T_m ）が300°Cを超えることを見出し、PETやナイロン以上に優れた耐熱性樹脂に変換できることを示しました。さらに、 α -1,3-グルカン（水不溶性）の調製時に、デキストランのような α -1,6-グルカン（水可溶性）を「核」として仕込んでおけば、酵素の働きにより、 α -1,6-グルカン上に α -1,3-グルカンがグラフト重合したような楕円形ポリマーができると考え、実際に調製を試みたところ、分子量23万以上のデキストランを用いた場合にゲル化が観察されたとのことでした。有機溶媒や石油系試薬を必要とせず室温付近の温和な条件で実施可能な、酵素触媒による水系での高分子合成は、環境負荷も少なく、これからますますの研究展開が期待される場所です。

最後に意匠性の高い、高級漆器調のバイオプラスチックの開発研究事例で話を締めくくられました。岩田先生の研究グループとNEC（日本電気）との共同で開発にあたった「漆ブラック」と呼ばれるセルロース誘導体とカーボン粒子を原料とする射出成型体で、傷が付きにくく蒔絵調のプリントが可能な材料の開発に成功されたとのことでしたが、スライドで提示された製品はあたかも本阿弥光悦の作品を思わせる一流工芸品を見るかのような趣であり、視覚に訴えかける非常に印象的なものでした（※2）。

3. おわりに

今回のバイオマス変換研究会春季講演会の参加者数は、名簿に記入していただいた方のみで42名、実際に会場にご参集いただいた実数では最大時で約50名を数えました。例年以上に盛況な講演会となりましたことを幹事一同、嬉しく思っています。予算の制約はありますが、今後とも、普段はなかなか聞く機会が少ないテーマであっても、木質バイオマスの変換・改質による利活用の点で日々、重要な貢献をされている木材学会内外の企業・団体、大学、研究所の先生方をお呼びし、コミュニケーションできる場を提供していきたいと考えております。なお、次回の春季講演会は、第69回日本木材学会函館大会の3日目である2019年3月16日を予定しており、バイオマス変換研究会による単独主催ではなく、抽出成分利用研究会との合同主催とする方向で検討が始まっております。具体的な内容は2018年末には明確になる運びですが、随時、学会webページ等でご案内する予定ですので、ご高覧頂ければ幸いです。また、当研究会はメーリングリストへの登録も随時受け付けておりますので、ご

関心の向きは幹事までご連絡ください。幹事一同、お待ちしております。

なお、今回のご講演のスライド資料（pdf 版：竹内先生、西村先生）に関しましては、ご厚意によりご提供いただきましたので、当研究会のホームページ（※3）に暗号付きで掲載予定です。掲示メーリングリスト登録会員の方やご連絡いただいた方には、閲覧用のパスワードをお知らせいたします（個人的な閲覧目的のみにご利用いただき、二次使用はお控えいただきたいと存じます）。

最後になりますが、ご多用の中、快くご講演を引き受けていただいた3名の講師の先生方、ならびに今回ご参集いただいた参加者の皆様方にはこの場をお借りしまして、改めて厚く御礼申し上げます。

【注記】

※1：ミドリムシが産生する多糖「パラミロン」については、本誌ウッドイェンス・メールマガジン No.45 における「第17回バイオマス関連部会・研究会合同交流会開催報告」（筆者：幸田）

<http://www.jwrs.org/woodience/mm045/7-045.pdf>

に掲載の講演でも触れられています。併せてご高覧頂ければ幸いです。

※2：「漆ブラック」の製品例（画像）についてはインターネットでも数多く取り上げられており、容易に閲覧可能です。例えば科学技術振興機構（JST）のウェブサイト上

<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20180206/index.html>

にて閲覧可能です（2018年6月14日現在）。

※3：当研究会のホームページ URL は下記の通りです。

<http://www.jwrs.org/kenkyu/biomass/>

近日中に、「2017年度春季講演会」の活動報告欄に講演内容に関するリンクを掲載予定です。

【講演会風景】



写真1 春季講演会会場風景



写真2 質疑応答中の竹内先生（右）



写真3 ご講演中の西村先生



写真4 質疑応答中の岩田先生（右）