

ナノ繊維を取り出す

これまでに述べてきたように、木材の粉碎生成物はマクロ的には数十マイクロメートルの粒子であったが、間接的測定ではあるがナノの視点で見ると、セルロースマイクロファイバーがバラバラの状態になっていた。そこで、実際に木材を処理してナノサイズのマイクロファイバーを取り出してみたら、実際に酵素糖化性は高くなるのかどうか——次にこれを調べてみた。

木材をマイクロファイバーレベルまで解^{ほぐ}す方法としては、水とともに機械的に処理する方法や硫酸処理、それらを組み合わせた方法などが以前より知られている。しかし、硫酸を用いると、その回収や廃液処理が問題となるため、我々は主に水を用いた粉碎処理方法を検討した。

基礎的な実験は、容器を密閉すれば湿式処理が可能なボールミルを使って行った。原料木粉の重量に対して一〇〜二〇倍量の水を加えて粉碎したところ、クリーム状の生成物が得られた。乾燥後に電子顕微鏡で観察すると、一〇〇ナノメートル以下の微細繊維が生成していたことから、セルロースマイクロファイバーが解^{ほぐ}れていることがわかった(図3・7)。

この微細繊維をX線回折で測定すると、セルロースの結晶性は、原料木材とほぼ同様の高い値であった。前述のようにセルロースの結晶性はマイクロファイブリル一本の状態を反映しているので、湿式処理後に結晶性の変化がほとんど無かったということは、マイクロファイブリルがあまり損傷を受けることなく、バラバラに解れたことを物語っている。

次に、得られた微細繊維の酵素糖化テストを行った。これまでの粉碎処理の再検討実験の結果から、マイクロファイブリルに解れていれば結晶性が高くても酵素糖化性は高いはずである。実際、この微細繊維の糖化率は七〇%以上であった。これらの結果から、糖化前処

理としてマイクロファイブリルに解すという方向性が、適切であると確認できたのである。この方法は、水を用いてメカノケミカル処理を行うため、「湿式メカノケミカル処理」と呼んでいる。

石臼を使う

ボールミルは少量サンプルでも対応できるので基礎実験には適しているが、バッチ処理であるために大量処理には不向きである。そこで別の装置を探さなければならない。ボールミル処理では試料に圧力とせん断を加えているが、同様の効果のある装置についていろいろと検討した結果、電動の石臼（ディスクミル、図3・8）が利用できることがわかった。

この装置は乾式より湿式処理を得意としており、微細繊維を製造するのに適していると考えられた。この装置はもともと、大豆をすりつぶして豆腐を作るために開発されたものである。

原料木粉と水を混合したものをディスクミルで粉碎し、処理効率をテストした結果、原料木粉濃度五%程度が現実的であることがわかった。ディスクミルでは、水の力を借りて試料を送りながら磨りつぶしているので、濃度を上げると処理が非効率になる。

ディスクミルに投入前の原料は流動性の高いスラリーであったが、処理物を繰り返して粉碎したところ、処理回数に伴って次第にクリーム状になった。処理物を電子顕微鏡で観察す

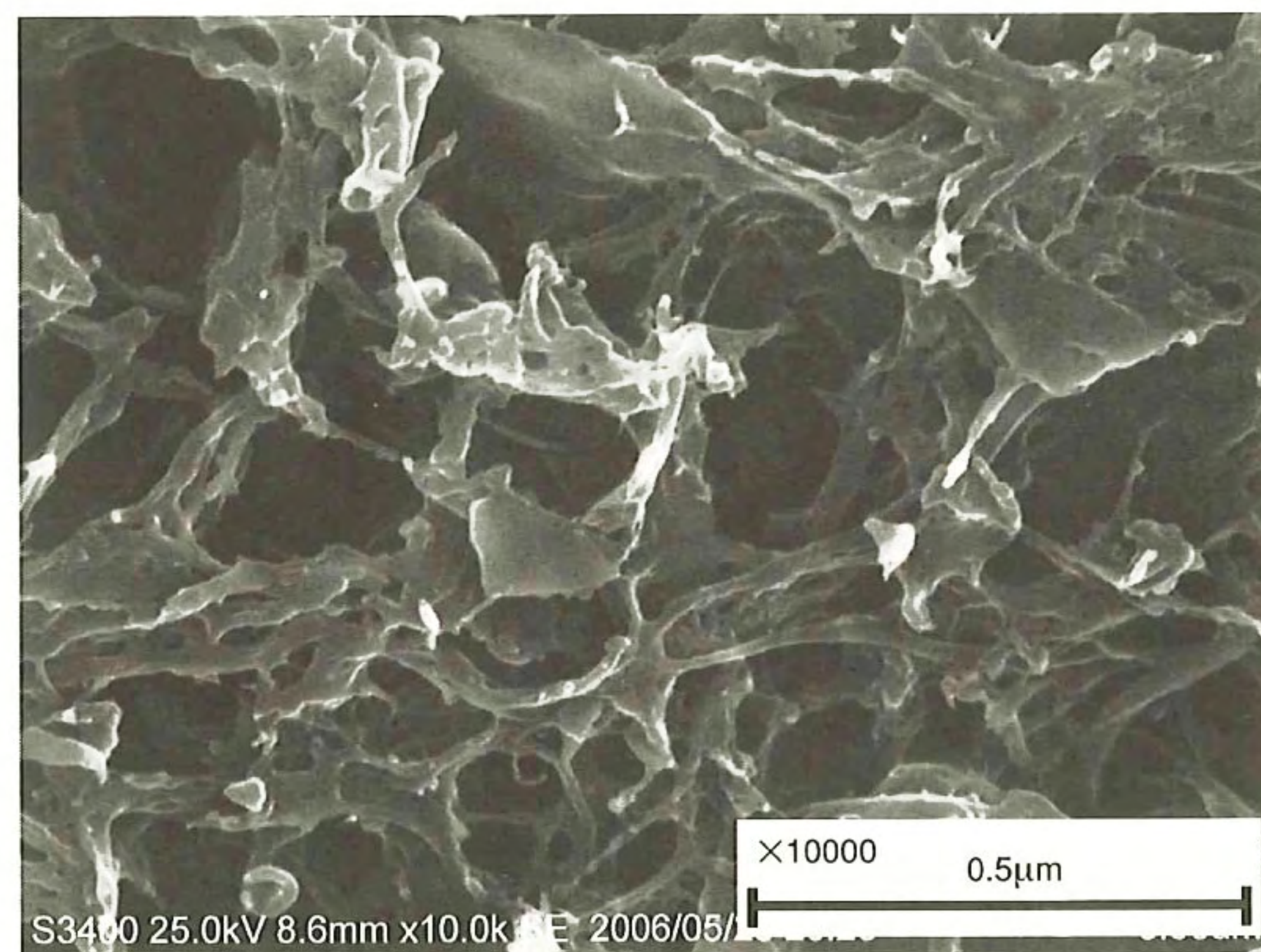
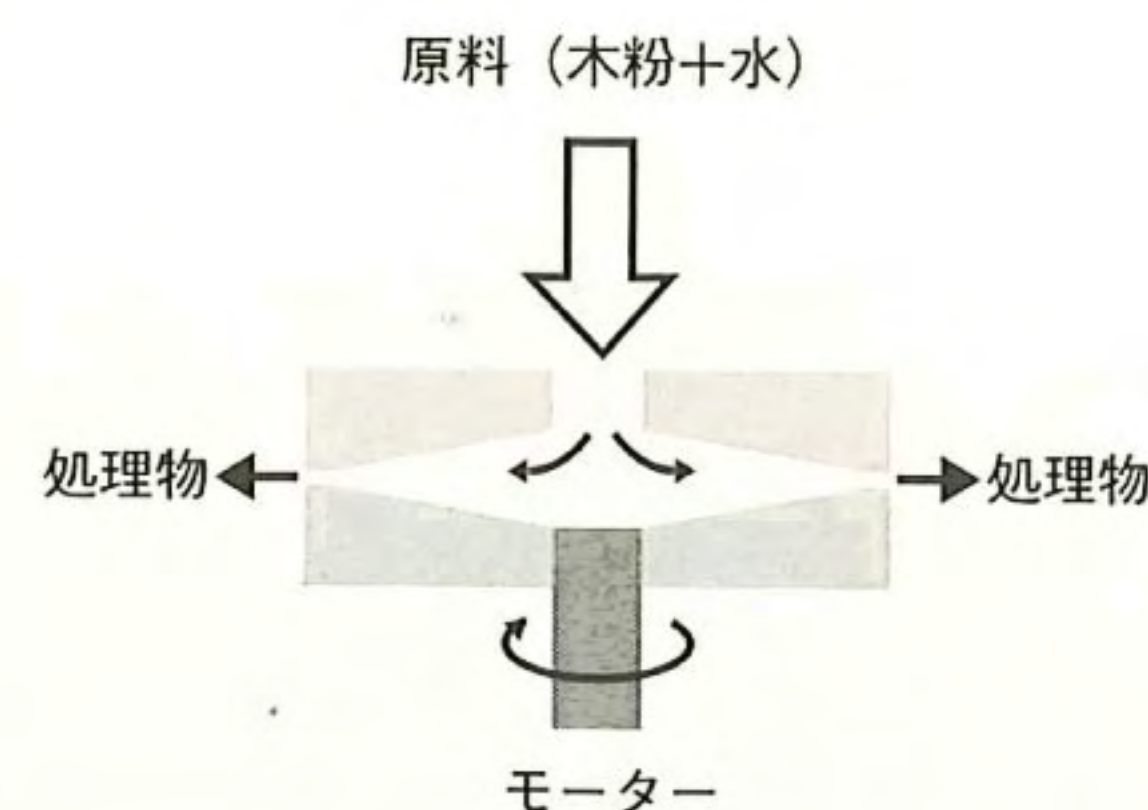


図3・7 湿式ボールミル処理で得られた微細繊維。

ると一〇〇ナノメートル以下の微細繊維が生成しており、基礎実験で行ったボールミル処理の場合と同様に微細繊維化できることが判明した。ボールミルでは原料木粉は一ミリメートル以下でないとう効率が悪かったが、ディスクミルでは、三ミリメートル程度の木粉の処理も可能であった。また、ディスクミルは連続処理であるため、単位時間当たりの処理量はボールミルの一〇



スーパーマスコロイダー (増幸産業株式会社製)

図3・8 ディスクミル装置。

倍から二〇倍以上であった。

ところが、ディスクミル処理物の酵素糖化試験をしたところ、針葉樹では糖化率四〇%程度、広葉樹では二五%程度と、ボールミル処理と比較すると低かった。これはディスクミルではボールミルに比べて圧力やせん断力が低いために、原料特性の違いが顕著に現れたことが理由として考えられた。

針葉樹と広葉樹の違いとしては、ヘミセルロースやリグニンの分子構造が異なること以外に、マクロ的にその組織構造が異なっていることが考えられる。広葉樹は英語でハードウッド、針葉樹はソフトウッドとも言われる通り、広葉樹は硬質で針葉樹は軟質なのである。広葉樹では、水が通る導管部分と細胞壁の厚い組織が集まった緻密で硬い木部があるが、針葉樹では仮導管が全体に散らばって、広葉樹よりも多孔質で軟らかい。湿式粉碎では、水が浸透しやすく軟らかい針葉樹は処理効率が上がったが、広葉樹では硬い木部等が未粉碎で残ったために糖化率が低かったと考えられた。

湿式メカノケミカル処理の効率化

微細繊維の本質はミクロファイブリルであるため、効率的に製造するためには、木材の強固なナノ構造体をバラバラにする必要がある。この章の最初で、木材組織における層構造は桶かがの箍かがのような作用があると説明したが、箍かがが切れば桶の板はバラバラになる。木材組織で

はミクロファイブリルの繊維方向の異なる層が^{たが}の役目を果たしている。また、ミクロファイブリル同士はヘミセルロースやリグニンで互いに接着している。このことから、^{たが}を切つて接着剤を取り除けば、容易にミクロファイブリルに^{ほぐ}せるはずである。

そこで、ディスクミル処理のための予備処理として^{たが}を壊すために、原料木粉を湿式でカッターミル処理した。ここで使用した装置（増幸産業（株）製のミクロマイスター）は、回転刃が毎分一万回以上回るもので、処理時間はきわめて短い。次に、その処理物を高温高压蒸気滅菌器（オートクレーブ）により、一三五℃で処理した。これにより、木材中のヘ

ミセルロースやリグニンのごく一部（数％以下？）が加水分解して、ミクロファイブリル同士の接着力が弱まる。

この予備処理物をディスクミル処理したところ、容易に微細繊維化が進行した。この酵素糖化性はボールミル処理と同等まで向上し、糖化率八〇％以上を達成することができた。図3・9にこの前処理プロセスでの木材の微細繊維化のイメージを示す。

バイオエタノールの製造では、前処理→糖化→発酵→蒸留・無水化の各段階がある。蒸留では大量の熱エネルギーを必要とするため、発酵液はエタノール濃度が高い方が有利である。そのため、糖化も原料濃度が高い状態で行う必要がある。

ところが現状の湿式メカノケミカル処理では、木粉の濃度が比較的低い状態での前処理となつているため、今後、高濃度化処理や脱水方法、固体状態に近い処理物の糖化・発酵技術の研究開発についても進めていく必要がある。

微細繊維（ナノファイバー）の応用展開

湿式メカノケミカル処理による木材の微細繊維化は、装置を工夫すれば連続・大量処理が可能であり、処理物の糖化性も高いことから、酵素糖化のための前処理としてはとても有効である。しかし、大型のモーターで駆動しているため、消費電力は大きい。熱処理では、システムを工夫すれば、他の廃熱を利用したり、熱回収も可能であるが、電力の再利用や回収

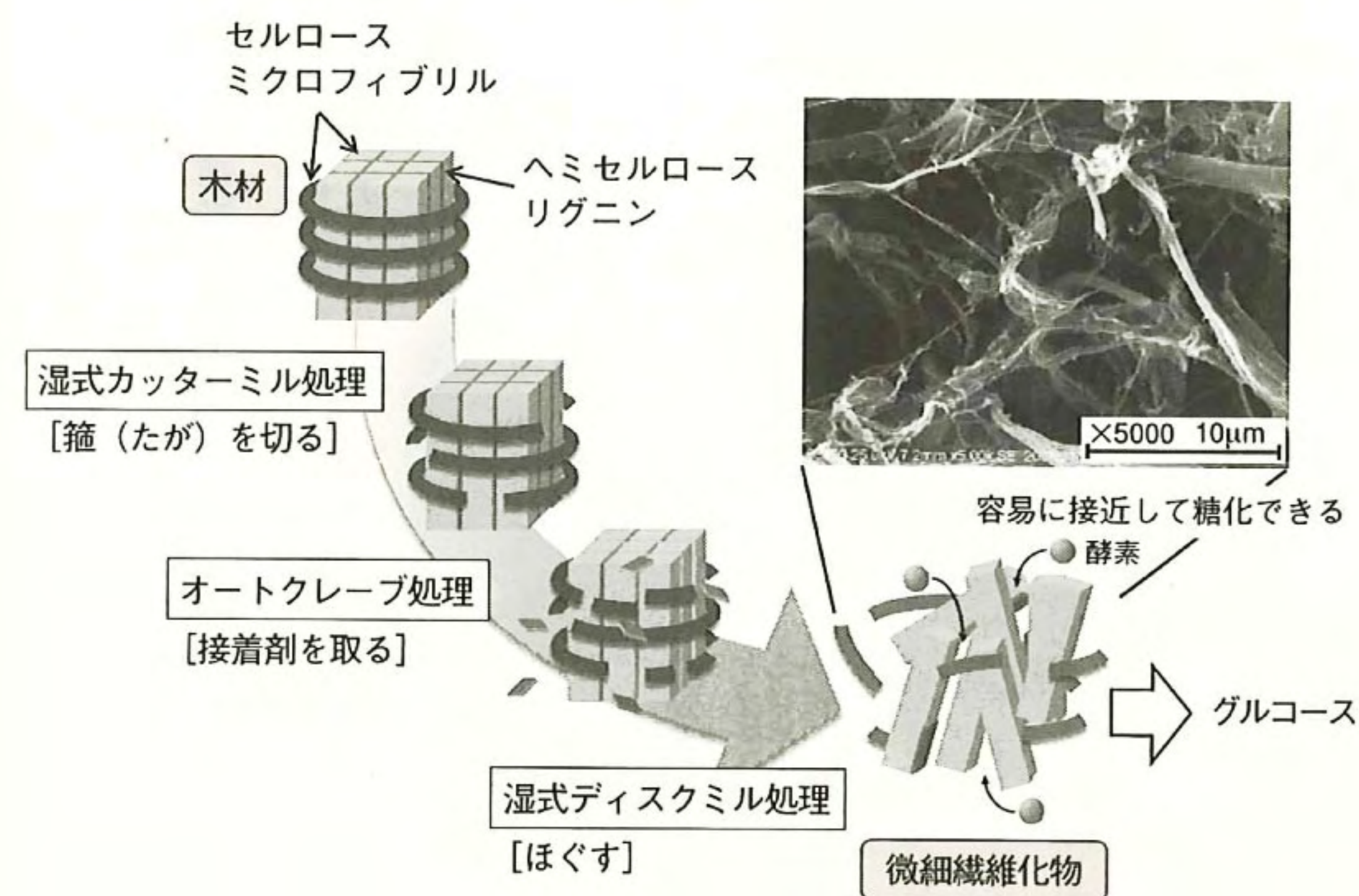


図3・9 前処理プロセスのイメージ図。

はほぼ不可能である。

バイオエタノールの製造では、副産物や廃棄物までも含めたトータルのコストや環境負荷について、十分に考慮する必要がある。機械的処理の利点の一つは、薬品などをそれほど必要としないため、廃液処理のコストや環境負荷が低減できることである。

トータルコストを下げる別の方法として、副産物や残渣などを高付加価値化し、バイオエタノール以外にも商品をつくり、全体として収益を上げられるようにする、という視点も重要である。

我々の研究チームでは、糖化・発酵残渣となるリグニンの高付加価値化技術として、高分子材料としての接着剤への応用、活性炭や吸着剤原料としての利用も進めている。また、木粉の直接利用として、界面制御による樹脂との複合成形体についても研究開発を進めている。すでに述べたように、酵素糖化の前処理として微細繊維化は効果が高いが、得られた微細繊維は、分解してバイオエタノールのようなエネルギーに変換する以外の用途もある、ということである。

パルプなどを処理して得られる微細繊維は、そのサイズがナノオーダーのため、セルロースナノファイバーとも呼ばれる。身近なものには、酢酸菌が作るナタデココがある。ナタデココは九九%の水と1%のセルロースからなっている。酢酸菌が分裂しながらセルロースを生合成しているため、枝分かれのある網目状のナノファイバーネットワークになっている。

九九%の水分子は、そのネットワークの中にしっかりと取り込まれているため、見た目は寒天のように軟らかそうであるが、意外と弾力があることに驚かれたこともあると思う。

京都大学の矢野浩之教授のグループでは、セルロースナノファイバーを樹脂と複合化することによって、電子製品の筐体^{きょうたい}などに使われているマグネシウム合金以上の高強度材料の開発を進めている。さらに矢野教授らは、セルロースと光学的に屈折率の近い樹脂との複合化によって、ディスプレイ基板などへの応用が期待される透明材料も開発している。

立教大学の田淵眞理准教授らは、別の視点からの利用も進めている。ナタデココのナノファイバーのサイズの特徴を利用すると、紫外線を特異的に散乱できる。ここから、天然系で低アレルギーのナノテクUVケア化粧品へ応用できることが明らかになっている。

今後の見通し

現在、木材からのバイオエタノール製造は、食料と競合しない原料を利用する方向で、全世界で研究開発が進められている。糖化方法も酵素糖化に向きつつあるため、効率的で経済的な前処理技術の開発はますます重要となっている。この章の最初でも述べたように、私としては、前処理では木材化学やセルロース化学の知見の活用が欠かせないし、それらの知見を活用せずにバイオエタノールの研究開発を進めても良い結果は得られない、と思っている。木材化学やセルロース化学の分野は相当に長い研究・開発の歴史を持っているが、いまだに

解明されていないことも多くある。見方を変えれば、セルロース化学は最先端の高分子化学の知見や技術を必要としているのだ。また、数ナノメートルのセルロースミクロファイブリルの特性や、ナノレベル起こるセルロースと酵素の反応については、高度な分析機器を駆使して解明する必要がある。

バイオエタノールを製造するためには、さらに多くの工程と研究開発を必要としている。糖化や発酵では、遺伝子操作などによる高性能な酵素や微生物を開発する必要がある、バイオ技術は極めて重要である。トータルのエネルギー収支や物質収支、LCA（ライフサイクル・アセスメント）的に本当に環境に良いのかもまた重要である。商業規模のプラントの開発では、化学工学や熱工学、さらには原料の収集や社会的影響の評価も重要であり、経済学など社会科学分野の研究も重要である。

従来のバイオ燃料の研究開発では、限られた分野の研究者や技術者が中心となって進める場合が多かったように思うが、これからは、幅広い学問分野や異分野の知見や技術を融合して研究開発を進めることが重要である。そのような体制や組織作りがこれから進んでいくことで、新たな展開が見られるであろう。