

自然と調和する次世代の木材化学産業（下）

北海道大学教授 佐野 嘉拓



1. アルセルパルプ化

ポプラ、シラカンバ、カエデの3種の広葉樹を対象に、50%アルコール水溶液を用いたアルセルプロセスによるパイロットプラント（20トン/日）がカナダ政府の支援を受けて建設され、1989年に操業が開始されています。アルセル工場では、1995年まで12,000トンのパルプを生産し、リグニン、キシロース、酢酸、フルフラールなど副産物を回収し（図10）、販売しています。広葉樹材を195℃（28kg/cm²）、1時間、向流抽出（蒸解）し、得られるパルプは3連洗浄釜（1次、2次と3次）で順次各1時間、低温度で洗浄されます。1次洗浄液は向流抽出に、2次洗浄液などは1次洗浄などに順次先送りするシステムを採用しています。抽出液から98%のアルコールを回収し、再使用しています。

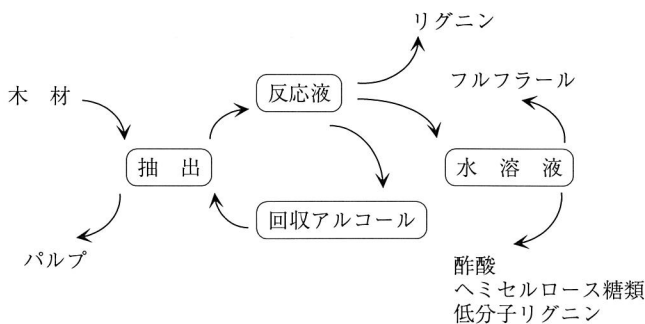


図10 アルセル法による成分分離プロセス

アルセル法は葦、麦わらなどの草本植物繊維もパルプ化が可能で、わらに含まれるシリカはパルプ中に残存するので、パルプ廃液からリグニンの分離に支障となりません。麦わらのパルプは収率が51%、カップ価が20で、広葉樹クラフトパルプに匹敵する性質を持っています。アルカリ蒸解では45%収率のパルプのみが有用物であるのに対して、アルセル法では70%の木材成分（パルプと副産物）が有用物として回収できると

表4 アルセル法による葦の成分分離

	対 葦
パルプ	53.0%
リグニン	15.0%
フルフラール	2.6%
酢酸	2.7%
ギ酸	0.5%
キシロース（推定）	4.8%

報告しています（表4）。

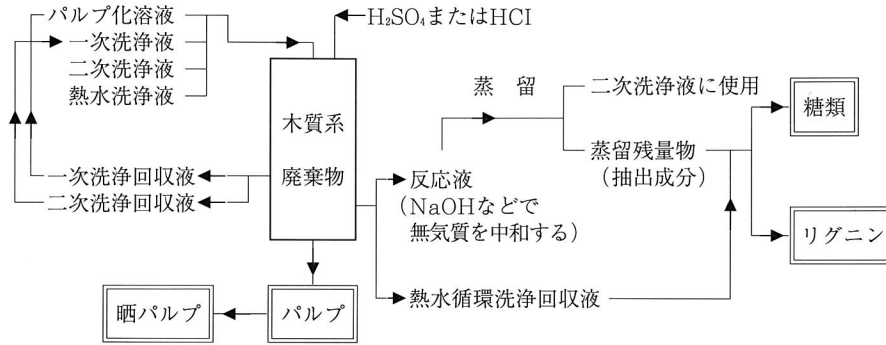
アルセル法では、①パルプ化の際に環境汚染物質を放出しない、②パルプは漂白し易く、塩素系漂白排水が少ない、③パルプ化試薬の回収は必要がなく、エネルギーの消費も少ない、④パルプ化に使用したアルコールは単蒸溜によって回収し、再使用できる、⑤非繊維成分を有用物として回収できることなどから小規模工場でも採算稼働が可能になります。

問題は⑥高压蒸解なので危険を伴う、⑦高压蒸解なのでクラフト蒸解の老朽装置などの再利用ができない、⑧針葉樹や比重の大きな広葉樹のパルプ化が難しいことなどです。しかし、アルセル法でパルプ化できない樹種は現行のクラフト工場を使用することで解決できるし、高压による爆発の危険性はパルプ化の際に蒸解釜に窒素を導入することによって、軽減できます。

2. 常圧酢酸パルプ化

酢酸は古くからリグニン抽出溶媒として知られており、酢酸を用いたパルプ製造の研究は既に1944年にアメリカで研究され、長い中断の後、1970年代のオイルショックを契機に再び研究が再開されています。私達は少量の鉍酸を含む酢酸水による常圧酢酸（パルプ化）法が木材成分の効率的総合利用を目指す有効な成分分離法と考え、詳細な研究を行っています。

常圧酢酸法では、0.25~0.32%硫酸を含む90%酢酸



- ①パルプ化溶媒：0.1%塩酸を含む95%酢酸水溶液または0.32%硫酸を含む90%酢酸水溶液。
- ②パルプ条件：3～4時間煮沸（114℃）する。
- ③洗浄液：パルプ化溶媒と同じ濃度の酢酸水溶液で30分間煮沸洗浄。
- ④希釈酢酸の回収：イオン交換膜法，電気透析法。
- ⑤樹皮の抽出成分：パルプ化溶媒の酢酸水溶液で煮沸抽出する。抽出液から酢酸を蒸溜回収し，抽出物を調製する。

図11 常圧酢酸法による木材成分分離

水，または0.10%塩酸を含む95%酢酸水でチップを煮沸し，ろ過・洗浄する一連の操作によってパルプと廃液（+洗浄液）に分けます。廃液から酢酸を留去して，残留物に温水を加えて，水に溶けない酢酸リグニンと水溶性糖類（ヘミセルロース由来）に分別・分離します（図11）。

常圧酢酸法によって，①広葉樹材，トドマツやエゾマツなどの針葉樹材から製紙用パルプが調整できます。しかし，カラマツでは，心材成分として特異的に多量に存在するタキシホリンによる脱リグニン阻害のために，残存リグニンの多いパルプを生じ，良好な結果を

表6 常圧酢酸パルプ化で得られた水可溶部の糖組成

樹種	収率(%)		糖組成 (%対チップ)					
		活性炭	アラビノース	キシロース	マンノース	ガラクトース	グルコース	合計
シラカバ	33.3	29.4	0.5 (0.6)	10.1 (11.2)	0.0 (0.7)	0.8 (1.2)	0.6 (0.8)	12.1 (14.6)
トドマツ	21.1	18.7	0.5 (0.5)	1.0 (1.2)	3.1 (5.8)	0.6 (0.9)	0.8 (1.7)	6.0 (10.0)

活性炭：活性炭で脱色した後の水可溶部の固形分収率 (%対チップ)，
()：4%硫酸で酸加水分解した後の単糖類の収率 (%対チップ)

表5 北海道産広葉樹チップの常圧酢酸パルプ化による成分分離

樹種	成分分離条件			%対チップ			
	酢酸	硫酸	時間	パルプ(KL)	粕	リグニン	糖類
カバ	90	0.28	3	51.8(5.3)	0.5	17.7	38.6
	90	0.32	3	51.1(5.0)	0.1	22.2	30.2
	95	塩0.10	3	51.9(4.7)	0.0	19.0	27.1
ブナ	90	0.28	3	52.0(8.1)	1.9	—	—
	90	0.32	3	47.5(7.2)	0.4	—	—
ポプラ	90	0.32	3	49.9(3.5)	0.0	22.9	22.3

酢酸：%酢酸水溶液，硫酸：%濃度，塩＝塩酸：%濃度，KL：パルプ中のリグニン（%対パルプ），糖類：水可溶部。

与えません。しかし，②パルプは易漂白性で，無塩漂白が可能で，③酢酸リグニンは廃液から高収率で分離されます。④ヘミセルロース（糖類）はパルプ化の際に単糖類まで加水分解され，20～30%（対チップ）の

水可溶部として分離されます。広葉樹チップから分離した糖類には，キシロースが糖類の約50%（10～15%対チップ）含まれています。有用なキシロースがこのような高収率で廃液から分離できるパルプ製造法は他に報告されていません（表6）。アルセル法ではキシロースの大部分は高いパルプ化温度のために，更にフルフラールや樹脂などに変質されます。針葉樹チップから分離した糖類には，マンノースが主要な単糖類として含まれます。広葉樹の糖類の詳細な化学分析，糖類からキシロースまたはその還元物（キシリトール）の単離・精製，糖類の有効利用については研究を継続しているところです。

木材成分を総合利用するために，各成分の用途開発の研究が鋭意行われていますが，リグニンを付加価値の高い用途に利用する技術開発は大幅に遅れています。リグニンは比較的高い熱量を持つクリーンな燃料として使用できますが，木材成分の効率的利用には，パル

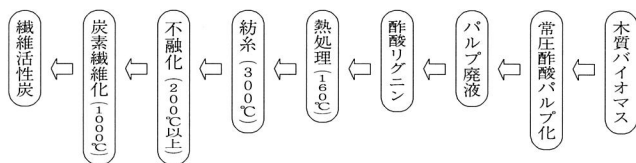


図12 酢酸リグニンから汎用炭素繊維および繊維活性炭の製造

表7 リグニン活性炭の性質

炭素試料	表面積 (m ² /g)	吸着量 (mg/g)	
		ヨウ素	ブルー*
カラマツ炭	400	120	61
カラマツ活性炭	620	1,070	99
リグニン炭	130	190	39
リグニン活性炭	790	850	65
リグニン炭素繊維	190	100	69
リグニン繊維状活性炭	1,250	1,520	115
市販粉末活性炭	1,220	150	97

ブルー*：メチレンブルー

パルプ廃液から大量に回収されるリグニンの利用技術を確認しなければなりません。常圧酢酸法によって分離された酢酸リグニンについても同様なことが言えるので、その利用法を検討しました。この結果、⑤酢酸リグニンは他の多くのリグニンには認められない熱溶解性を有しており、極めて簡単な操作（図12）〔熔融紡糸→不融化→炭素化〕によって汎用炭素繊維、更に〔炭素繊維→水蒸気賦活〕によって環境浄化材に有用な繊維活性炭（表7）を製造できることが示唆されました。熔融成形により種々の形状の成形活性炭、粉炭・肥料などの粒状化物、リグニン融雪剤などの製造も可能と思われる。また、フェノール樹脂、陽・陰イオン交換樹脂、界面活性剤、リグニンスルホン酸塩などにも交換できるし、工業有害廃棄物や放射性廃棄物の比較的廉価な封閉樹脂などにも利用できると考えられ、研究を続けています。

⑥使用した酢酸は簡単な蒸留装置で回収し、再使用できます。⑦無機酸を含む酢酸水によるパルプ化装置は酸処理に耐える材質で内張りした常圧地球釜などで十分であり、特別な高圧釜を必要としません。⑧一連の分離操作から公害物質が排出されないし、清浄な漂白廃液から得られるから、特別な環境保全設備は必要がありません。問題は⑨酢酸の刺激臭と⑩酢酸の回収率です。酢酸臭はパルプ化プロセスのクローズ化で容易にクリアできます。酢酸の一部はパルプ化の際に木材成分のアルコール性水酸基と反応して、アセチル基

として失われ、酢酸の回収率の低下を招きます（ $R-OH + CH_3COOH \rightarrow R-OCOCH_3 + H_2O$ ）。アセチル基が「リグニンに熱溶解性を与える」など木材成分の利用に有効な性質を付与する場合には、アセチル基の導入による酢酸の損失は新たな特性の賦与で十分に相殺されます。一方、新たに導入されたアセチル基は木材に元来含まれる、3～5%のアセチル基と共に、アルカリで酢酸に分解され、溶媒抽出、電気透析または弱塩基性陰イオン交換樹脂などにより回収し、再利用することも可能です。

常圧酢酸法の①～⑧の特徴は木質バイオマスの効率的総合利用を目指した簡易成分分離法として常圧酢酸法が有効であることを示唆します。特に、糖類の回収率が高く、糖類の有効利用を特徴とする木材成分の総合利用を展開することが可能です。⑨と⑩は容易にクリアできる問題です。常圧酢酸法によって非木材も古紙も成分分離できることから、わらや籾殻から主要成分の他に、高純度のシリカを分離・有効利用できるし、古紙もバイオマス変換原料に利用できます。

3. 多価アルコールパルプ化

多価アルコールはエチレングリコール（沸点197.5℃）、グリセロール（沸点290℃）など、分子中に2個以上のアルコール性水酸基を有する高沸点で香気性のリグニン良溶媒で、未利用木材成分であるヘミセルロースなどの炭水化物から調整し、バイオマス自給型溶媒としてパルプ化溶媒に使用できます。多価アルコール法として、以下のプロセス（図13）が有効と考えて、開発研究を進めているところです。

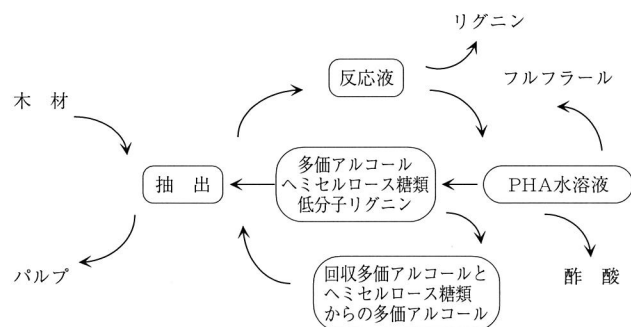


図13 多価アルコール（PHA）法による成分分離

無水または含水多価アルコールに少量の酸触媒を加え、常圧または加圧下でチップを加熱して、パルプを製造します。パルプ廃液から水に不溶性のリグニンを

表8 加圧多価アルコール法による
トドマツチップのパルプ化

パルプ化条件			粗パルプ (%)	KL (%)
PG	酢酸	時間		
60	0	2	68.6	15.5
	5	2	49.5	5.2
	10	1	55.3	8.8
		2	47.1	2.2
		3	47.1	1.6
70	0	2	61.4	12.8
	5	2	53.1	5.4
	10	1	58.4	8.9
		2	50.9	3.6
		3	48.7	1.3

PG:%プロピレングリコール水溶液, 酢酸:%対チップ, パルプ化温度:200℃

表9 カバ樹皮および木材の化学組成

分析項目	外樹皮	内樹皮	木材
灰分 (1)	0.4	1.8	0.3
エーテル抽出物 (2)	38.1	1.7	1.3
(2)抽出残渣のアルコール抽出物 (3)	5.6	13.7	1.8
(3)抽出残渣のスペリン	38.7	1.2	—
リグニン	1.3	20.3	19.5
ペンタザン	1.1	20.2	25.2
ヘキサザン	3.4	18.5	43.4
アセチル基	0.2	2.8	4.6
未定量	11.2	19.8	3.9
合計	100.0	100.0	100.0

沈澱させ、分離します。水可溶部から水を蒸留し、残留する多価アルコールと糖類（ヘミセルロース）の混合液をパルプ化溶媒やパルプ洗浄溶媒に再使用します。この操作を繰り返して、リグニンに対する溶解力が低下したら、混合液に含まれる糖類を多価アルコールに変換し、パルプ化溶媒、汎用溶媒、不凍液などに使用します。パルプは製紙原料やバイオマス変換原料、リグニンは機能性ポリマー原料や燃料などに有効利用できますが、ヘミセルロース（糖類）は高いパルプ化温度で変質するので多価アルコール原料に使用します。

多価アルコールパルプ化は、①多価アルコールが高沸点で香気性溶媒なので、極めて取扱いが容易で、②パルプを開放系で洗浄できます。また、③広葉樹ばかりでなく、針葉樹も容易にパルプ化できるし（表8）、パルプ化の際に木材成分と反応しないことから、④溶媒の回収率が高く、⑤特別な環境汚染物質は生成されず、⑥溶媒は数回再使用でき、糖類から調製できると考えられるので、極めて省エネルギー型小規模の装置でも、クラフト老朽化装置も利用できます。多価アルコールパルプ化法を確立するためには、なお多くの検討が必要なので、研究を継続しています。

4. 道産材「シラカンバ」を主要原料とするウッドケミカル工業の構築

前述したように、木材の主要成分であるセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンの化学構造は熱帯広葉樹のユーカリでも、道産早生広葉樹でも顕著な違いがないことから、主要成分の利用のみを考えた場合、道産材の価格は、生長の早い熱帯早生樹から低廉なシステムで生産される木材価格に太刀打ちできません。しかし、広葉樹の公益機能を民意によって「財」とする

ことができるならば、人口密度の高い先進国に繁茂する広葉樹の公益機能の評価は高く見積もることができ、そうすれば、先進国で生産される木材の価格も熱帯材に相応するまで下げて、主要成分を有効に利用することも可能になります。また、主要成分が樹種で大同小異でも、抽出成分の種類と含量は樹種によって著しく異なりますから、付加価値の高い特異な抽出成分を大量に含む道産早生樹が存在すれば、特徴的なウッドケミカル工場を北海道に展開することが可能です。例えば、

- ①簡便な分離装置により樹皮と木材の各成分を分別・分離する。
 - ②木部および樹皮の抽出成分を医薬品など付加価値の高いファインケミカル原料に利用する。
 - ③木材セルロースから紙、ケミカルスなどを製造する。
 - ④リグニンから生分解性機能性高分子化合物などを製造する。
 - ⑤ヘミセルロースを医薬品、ダイエット甘味料、食品添加物、ケミカルスなどの原料に高度利用する。
- これらを目的とするウッドケミカル工業を創設することが可能になって来ます。

ウッドケミカル工業を北海道に構築するには、まず、②を可能にする道産広葉樹を選抜しなければなりません。シラカンバはこの可能性を秘めた道産早生樹と考えられます（表9）。

つまり、北海道に繁茂するシラカンバは外皮にベチュリンと呼ばれるトリテルペノイドが約30%の高含量で含まれることが古くから知られていますが、有効な用途がなく、樹皮として燃やされています。ところが最近、ベチュリンから調製できるベチュリン酸の誘導体が表10に示すように抗エイズ剤として高い薬理活性を持つことが柏田らによって報告されているし、大原らはベチュリンエステルが天然ゴムなどの粘着付与剤と

表10 Betulinic Acid(1)とその誘導体の抗エイズ活性

化合物	IC ₅₀ (μ mol)	EC ₅₀ (μ mol)	IC ₅₀ /EC ₅₀
I	13.0	1.4	9.3
II	12.6	0.9	14
III	7.0	$<3.5 \times 10^{-4}$	$>2 \times 10^4$
IV	4.9	$<3.5 \times 10^{-4}$	$>1.4 \times 10^4$
AZT	1,875	0.15	1.2×10^4

IC₅₀:リンパ細胞生育阻害濃度, EC₅₀:ウイルス転写阻止濃度, HIV:ヒト免疫不全ウイルス, II:ジヒドロベチュリン酸, IIIとIV:3-0-(3,3'-dimethylsuccinyl) betulinic acidと-dihydro-betulinic acid, AZT:市販抗エイズ医薬品。

して有効と報告しています。このベチュリンが安定的に供給ができるならば、天然性界面活性剤、サイズ剤、コレステロール補足剤などにも利用できると考えられます。ベチュリンは化学構造が複雑で、化学合成が難しいことから、ベチュリン誘導体を抗エイズ剤などの医薬品などに高度利用することができるならば、シラカンバは②を満足させる道産広葉樹として位置付けられます。

ベチュリンを抽出した残留物は主にスベリンです。スベリンの化学構造は十分に解明されていませんが、グリセリン、高級オキシ脂肪酸、高級アルコールなどから構成される高分子化合物ですから、スベリンから高級脂肪酸、高級アルコールなどを分離して、有効利用することも可能と思われます。シラカンバ内樹皮はフェノール配糖体や炭水化物が多く、多くの有用ケミカルの原料に用いることも期待されます。

シラカンバは生長が早く、裸地や山火事跡地などに一斉に生じ、大群落をつくる北海道の代表的な早生広葉樹で、北海道の森林資源の約20%を占めます。しかし、材質が劣るために、低廉なパルプ材に利用されているに過ぎません。シラカンバは樹皮抽出成分の他に、有用なヘミセルロースを多く含む樹木ですから、シラカンバを主要な原料とするバイオマス変換工業を北海道の新たな基幹産業として創出し、シラカンバの資源価値を大幅に高めることが可能です。

シラカンバを主な原料とするバイオマス変換工業(図14)は次のように概略されます。

- (1) シラカンバを樹皮と木部に分け、樹皮は更に外樹皮と内樹皮に分離する。可能ならば、外皮は分離せずに使用する。
- (2) 成分分離操作：

- ①外樹皮はベチュリンとスベリンに分離する。
- ②内樹皮はアルコール抽出物と不溶部に分離し、不溶部は常圧酢酸法でパルプ、糖類(ヘミセルロース由来)とリグニンに分離する。
- ③木部は常圧酢酸法によりパルプ、糖類(ヘミセルロース由来)、リグニンおよび抽出物に分別・分離する。

- (3) 有機溶媒の調製と回収：

成分分離に使用した酢酸は同一蒸留装置で回収し、再使用する。低濃度の酢酸水溶液に含まれる酢酸はイオン交換膜などを用いた経済的な装置で回収をはかる。

酢酸は市販品または糖類の酢酸発酵により調製し、更に、木材成分に二次的に結合したアセチル基は木材成分に本来的に存在する約4%のアセチル基と共に、必要に応じてアルカリ加水分解し、回収する。

- (4) 木材成分の利用：

- ①ベチュリン(外樹皮)：医薬品、食品添加物、界面活性剤、サイズ剤など、
- ②スベリン分解物(外樹皮)：食品添加物、界面活性剤など、
- ③アルコール抽出物(内樹皮)：酸化防止剤、抗菌剤など、
- ④パルプ(内樹皮)：グルコースに加水分解し、バイオマス変換によりケミカルなどに、
- ⑤パルプ(木部)：製紙およびセルロース誘導体などに、
- ⑥糖類(内樹皮・木部のキシロースまたはキシリトール)：医薬品、食品添加物、甘味料など、
- ⑦糖類(内樹皮・木部)：ケミカルス、ウレタン樹脂など、
- ⑧リグニン(内樹皮・木部)：環境浄化資材(活性炭繊維、活性炭シート、重金属捕捉剤、低レベル放射性廃棄物などの有害廃棄物封鎖樹脂など)、炭素繊維、接着剤、界面活性剤、イオン交換樹脂、ウレタン樹脂、成形樹脂などの原料に使用する。

常圧酢酸プロセスによる木材成分の分離は、シラカンバ以外の多くの広葉樹でも可能で、エゾマツ、トドマツ、スギなどの間伐材も良好な成分分離を示すことから、有用な特異成分を含む他の道産樹種が存在すれば、原料に使用できます。また、農産廃棄物(わら、

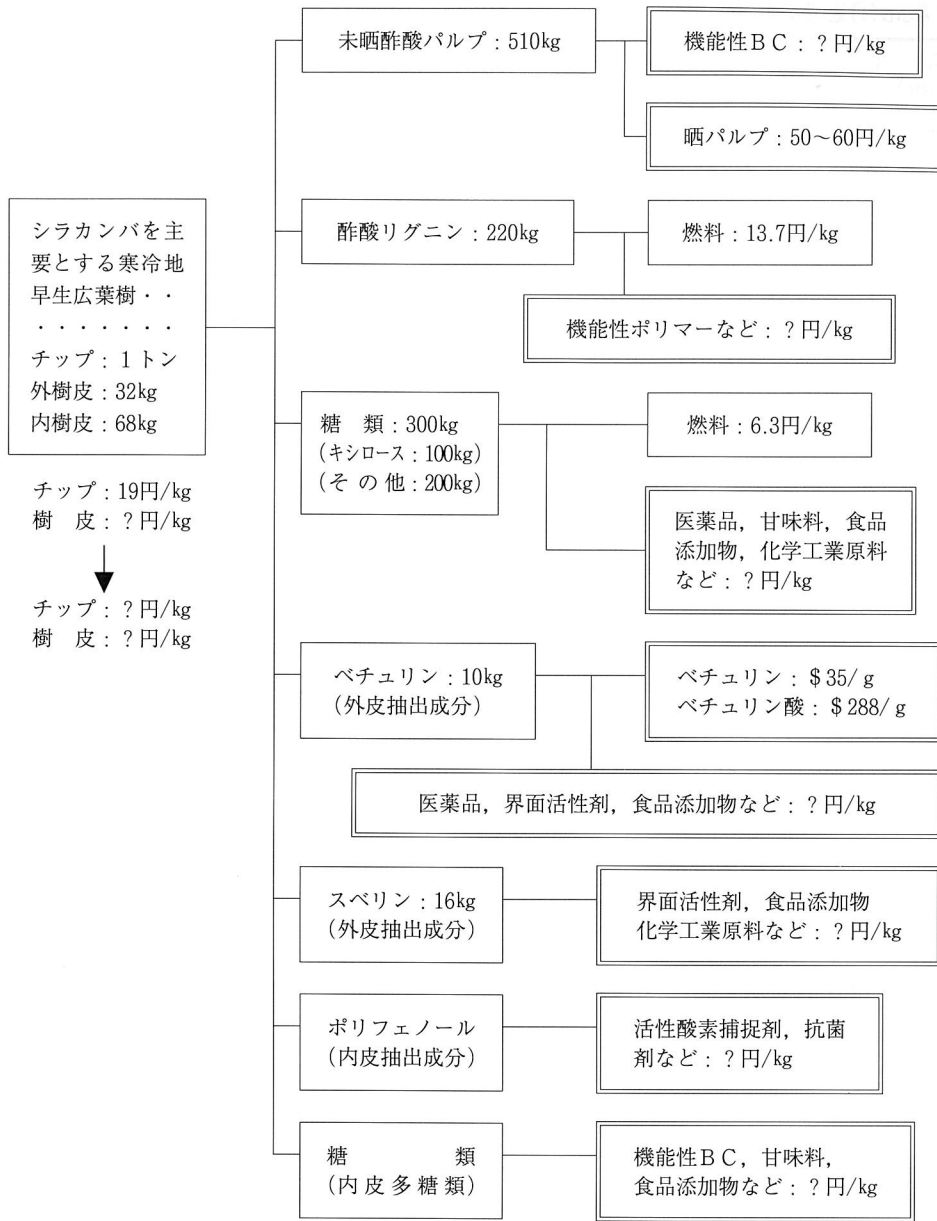


図14 酢酸抽出法によるシラカンバ成分の総合利用

粉穀など）および古紙などもこのプロセスで成分分離が可能ですから、シラカンバを主要原料として、多くの木質バイオマスを常圧酢酸プロセスの原料に使用することが可能です。木質バイオマスから分離した各成分を更に付加価値の高い2次製品に変換する工場群を北海道に建設することによって、資源循環・ゼロエミッション型ウッドケミカル工業を北海道の新たな基幹産業として発展させることも決して夢ではなく、ウッド

ケミカル工業を完成させるためにプロジェクトの発足が待たれます。

シラカンバを環境林として広範に植林して、主要なバイオマス資源として利用する場合、忘れてはならないことは、スギと同様に花粉症への対策を怠ってはならないということです。

(完)