

加圧熱水処理による北海道産木質バイオマスの分解挙動

折橋 健

Decomposition behavior of Hokkaido's woody biomass in hot compressed water

Ken ORIHASHI

Keywords: 分解挙動, 加圧熱水, 木質バイオマス, 成分利用

北海道産木質バイオマス3種について加圧熱水による処理を行い、バイオマス成分の分解挙動について分析した。加圧熱水流通式装置による40~180°Cの温度帯での実験、バッチ式装置による260~280°Cの温度帯での実験において、抽出物や残さの収率、試料成分（抽出成分、リグニン、多糖類）の分解溶出挙動、糖類（単糖、オリゴ糖、水溶性多糖）の生成状況を明らかにした。

1. はじめに

農林水産業が盛んな北海道では、これに関連するバイオマスが多量に発生しており、この資源を有効活用することは、循環型社会の形成や地域活性化等の観点から重要である¹⁾。このうち木質バイオマスについては、近年エネルギー利用が伸展している²⁾が、さらなる利用拡大には成分利用などエネルギー以外の用途開発も必要である。

林産試験場では、開設以来木質バイオマスの成分利用について研究開発を行っており、古いものでは濃硫酸法による木材糖化の研究³⁾や樹皮成分を原料とする接着剤の開発⁴⁾がある。また、1980年代以降、水熱処理の一種である蒸煮処理を用いて、木質粗飼料の開発⁵⁻⁸⁾、ササからのキシロオリゴ糖の製造⁹⁾、短伐期収穫ヤナギを原料とするバイオエタノールの製造^{10,11)}等に取り組んできた。

蒸煮処理は、高温の水蒸気のみを使用し、酸やアルカリ等の薬剤を用いないことから、環境負荷の少ない処理法¹²⁾である。また、中小規模の事業者でも導入可能な技術であり、当场からの技術移転を受けて操業する企業もある⁹⁾。バイオマスは地域に広く薄く存在する¹³⁾ため、今後も各地での中小規模の利用が想定されるが、その点において蒸煮処理は、活用にあふさわしい処理技術と考えられる。

そこで、蒸煮処理を用いた新たなバイオマス利用について、引き続き検討を進めることが重要である

が、他の水熱処理にも蒸煮処理との類似性があり、地域でのバイオマス利用に採用しうることから、視野を広げて検討する必要がある。

北海道と同様に農林水産業が盛んな九州では、水熱処理の一種である加圧熱水処理を用いたバイオマス利用が検討されている。加圧熱水は、飽和蒸気圧以上に加圧した液体状態の熱水であり、室温の水と比べてイオン積が大きい（水分子が自己解離し、 H^+ 、 OH^- の濃度が高い）¹³⁾。バイオマスを加圧熱水と接触させると触媒なしに加水分解反応が起こるが、これは自己解離して生じた H^+ 、 OH^- の作用によると考えられている¹³⁾。加圧熱水処理は、酸やアルカリといった触媒を必要とせず環境調和型¹³⁻¹⁵⁾で、バイオマスを乾燥せずに処理できるといった利点がある^{14,16)}。

このような加圧熱水の特徴をいかして九州では、100~300°Cの加圧熱水を使用し、木質バイオマス、農産残さ、食品加工残さなどの種々のバイオマスから、バイオリファイナリー分野での出発物質の製造¹³⁻²⁰⁾や医薬品、機能性食品分野での素材の製造²¹⁻²⁶⁾が検討されている。蒸煮処理にはない加圧熱水処理の特徴として、熱水を流通させバイオマスとの反応後に速やかに系外へ排出させることで生成物の過分解を抑えることが可能である^{13,16,19)}。また、加圧熱水を得るために必要な熱量は顕熱のみのため、水蒸気を得る場合よりもエネルギー消費が少ない点が優

れている¹³⁾。

以上のことから、今後の北海道におけるバイオマス利用を考える上で加圧熱水処理の導入も検討に値すると考えられる。またそれにあたっては、本処理によりバイオマスからどのような成分がどの程度得られるのかを明らかにする必要がある。

そこで本研究では、鹿児島県工業技術センターの技術指導のもと、同センターの設備を使用して道産木質バイオマス3種の加圧熱水処理を行い、分解挙動について分析を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

本研究で使用した試料は、近年林産試験場において利用方法の検討が進められている木質バイオマスであり、以下に示す方法で調製したヤナギ（全木）、ヤナギ（廃菌床）、カラマツ（樹皮）の3種である。いずれも粒径150～500 μm の画分を供試した。

2.1.1 ヤナギ（全木）

原木は、北海道釧路管内の白糠町に生育していた樹齢10年前後、樹高5～6mのオノエヤナギ（*Salix udensis*）11本である。これらは秋に伐採して丸太とした後、樹皮込みのままおが粉にした。おが粉はさらに乾燥、粉碎し、分級して試料とした。

2.1.2 ヤナギ（廃菌床）

2.1.1のおが粉の一部は、シイタケ（*Lentinula edodes*）菌床栽培の培地基材として使用し²⁷⁾、栽培後に得られた廃菌床を乾燥、粉碎、分級して試料とした。

2.1.3 カラマツ（樹皮）

カラマツ（*Larix kaempferi*）の樹皮²⁸⁾は、北海道上川管内の美瑛町森林組合より購入した丸太3本（冬伐採、年輪数約35）より採取したものであり、内外樹皮の区別は行わなかった。樹皮は乾燥、粉碎後に分級して試料とした。

2.2 成分組成分析

試料中の抽出成分、リグニンおよび多糖類（グルカン、キシラン、マンナン）を定量し、試料に対する各成分の含有量（wt%）を乾物ベースで算出した。

2.2.1 抽出成分

アルコール・ベンゼン、含水エタノールにて試料を逐次的に抽出し、合わせて抽出成分とした。

まず、乾物相当で2gの試料とアルコール・ベンゼン混液（99vol%エタノール：ベンゼン＝1：2、

v/v）170mLを用いて、ソックスレー抽出装置により12時間の抽出を行った。終了後に残さの乾物重量を求め、これより抽出物量を算出した。

次に、上記の残さを乾物相当で1g秤取し、50vol%エタノール60mLとともに200mL容平底フラスコに入れた。これを50℃に加温したウォーターバスにセットして2時間振とうした。終了後に固液分離を行い、残さの乾物重量を求め、これより抽出物量を算出した。

2.2.2 リグニンおよび多糖類（グルカン、キシラン、マンナン）

2.2.1の逐次抽出残さを使用し、既報²⁸⁾の手順にて硫酸分解によるリグニンおよび多糖類（グルカン、キシラン、マンナン）の定量を行った。なお、リグニン量は酸不溶性リグニン量および酸可溶性リグニン量を合算したものである。

2.2.3 総フェノール

試料を乾物相当で2g秤取し、50vol%エタノール60mLとともに200mL容平底フラスコに入れた。これを50℃に加温したウォーターバスにセットして2時間振とうした。終了後に固液分離を行い、抽出液を回収した。この液を用いて既報²⁸⁾の手順にて総フェノール量（カテキン水和物当量）を測定した。

2.3 加圧熱水流通式装置での水熱処理

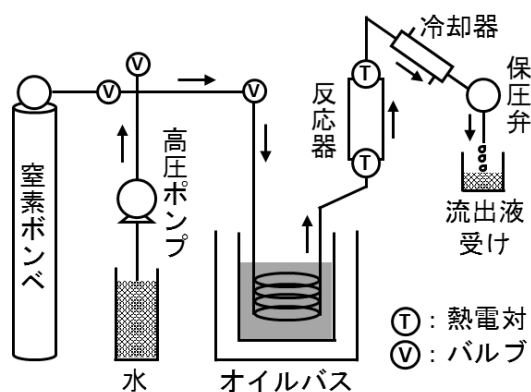
加圧熱水流通式装置を用いて、40～180℃の温度帯で試料を処理し、分解挙動を分析した。

2.3.1 反応装置

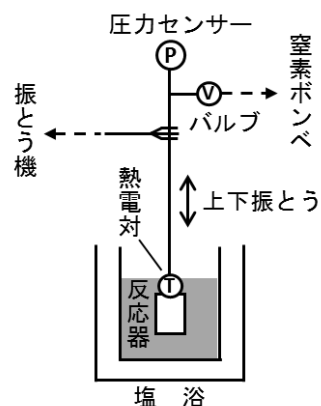
本実験では、安藤らが製作した装置^{14,21)}を使用した。その概略を第1図に示す。本装置は、窒素ポンプ、高圧ポンプ、反応器、冷却器、保圧弁、バルブ、熱電対およびこれらを接続する配管、オイルバス、保温用外部ヒーター、計器類からなる。このうち反応器は28mL容で、両端を平均孔径5 μm の焼結フィルターで閉じたものである。

2.3.2 水熱処理

風乾状態の試料6g前後を反応器に充填した後、反応器を配管に接続し、さらに反応器および周囲配管に保温用外部ヒーターを取り付けた。系内に窒素ガスを充填し、保圧弁にて系内圧を2.5MPaとした。高圧ポンプにて系内に通水し、オイルバスに浸る位置まで系内水を到達させ、一旦通水を停止した。オイルバスでの加熱を開始し、系内水を180℃の加圧熱水としてから通水を再開した。加圧熱水は10mL/minの流速で反応器を通過させ、試料の水熱



第1図 加圧熱水流通式装置の模式図



第2図 バッチ式装置の模式図

処理を行った。反応器，冷却器を経て系外へ流出してきた液は，概ね5分ごとに容器を交換しながら回収し，計11フラクションを得た。本実験中，反応器の入口と出口および周囲において熱電対による温度計測を行い，その値から機械制御によりオイルバス，保温用外部ヒーターの温度を調節した。

2.3.3 処理物の分析

回収した流出液は，重量測定を行った。流出液のうち20gを秤取し，凍結乾燥を行って抽出物重量を測定した。また残りの液を用いて，糖および総フェノールの分析を行った。糖分析は，安藤らの方法^{14,24)}によりイオンクロマトグラフを用いて行った。流出液は10倍希釈の上，使用した。総フェノールの分析は，既報²⁸⁾の手順により行った。

反応器内の残さは，絶乾重量を測定した。残さの一部を用いて，2.2の手順で成分組成分析を行った。また一部は2.4の試料として使用した。成分組成分析の結果から，残さ中の各成分の残存率を次式にて算出した。残存率 (wt%) = 残さ中の各成分の比率 (wt%) × 残さ収率 (wt%) / 供試した試料中の各成分の比率 (wt%)。

2.4 バッチ式装置での水熱処理

バッチ式装置を用いて，2.3における水熱処理残さをさらに260～280℃の温度帯で処理し，分解挙動を分析した。

2.4.1 反応装置

本実験では，坂木らが製作した装置^{13,17)}を使用した。その概略を第2図に示す。本装置は，窒素ポンベ，反応器 (6mL容)，バルブ，圧力センサー，熱電対およびこれらを接続する配管，塩浴，水浴，振とう機，計器類からなる。

2.4.2 水熱処理

本実験では，2.3の水熱処理で得られた残さのうちカラマツ (樹皮) とヤナギ (腐菌床) の残さを用いた。これらを以下ではカラマツ (樹皮) R，ヤナギ (腐菌床) R と表記する。Rはresidue (残さ) の頭文字である。

風乾状態の試料0.3g，水5.0gを反応器に充填した後，反応器を配管に接続した。系内に窒素ガスを充填し系内圧を0.5MPaとした。反応器を加熱した塩浴に浸し，一定時間上下方向に振とうして試料を水熱処理した。加圧熱水の温度帯は260～280℃である。終了後，反応器を水浴に浸して急冷した。

2.4.3 処理物の分析

十分冷却された反応器より反応液と残さを回収し，固液分離した。反応液については2.3と同様の方法で糖分析を行った。一方，残さに関しては2.2の手順で成分組成分析を行った。ただし，残さが少量であったため抽出成分の分析は省略した。また，2.3と同様の方法で残存率を算出するとともに，次式にて通算残存率を求めた。通算残存率 (wt%) = 2.3.3で求めた残存率 (wt%) × 本項 (2.4.3) で求めた残存率 (wt%) / 100。通算残存率は，2.1に記載した元々の試料の各成分について2.3および2.4の水熱処理を経て残さに残った割合を示すものである。

3. 結果と考察

3.1 加圧熱水流通式装置での水熱処理

第1表に供試した試料の成分組成を示す。

ヤナギ (全木) はグルカン，リグニン，キシランを主体とする組成であり，他試料と比べてキシランが多く，抽出成分が少ないのが特徴であった。

第1表 試料の成分組成*

	抽出成分 (wt%)	リグニン (wt%)	グルカン (wt%)	キシラン (wt%)	マンナン (wt%)
ヤナギ (全木)	2.9	24.1	44.2	15.9	1.9
ヤナギ (廃菌床)	34.7	10.6	32.4	5.2	1.8
カラマツ (樹皮)	18.9	32.8	26.3	4.5	4.2

* 乾物ベースの値。

第2表 加圧熱水流通式装置での水熱処理における収率*1

	供試量*1 (g)	抽出物 (wt%)	残さ (wt%)	ガス*2 (wt%)
ヤナギ (全木)	5.7	37.9	62.4	-0.3
ヤナギ (廃菌床)	6.5	60.9	38.2	0.9
カラマツ (樹皮)	5.4	45.1	53.3	1.6

*1 乾物ベースの値。

*2 ロスを含みうる値。

第3表 加圧熱水流通式装置での水熱処理における残さの成分組成*1と各成分の残存率

	抽出成分 (wt%)	リグニン (wt%)	グルカン (wt%)	キシラン (wt%)	マンナン (wt%)
ヤナギ (全木) 組成	25.3	16.6	49.0	4.3	1.0
ヤナギ (全木) 残存率*2	542	43	69	17	34
ヤナギ (廃菌床) 組成	7.0	17.5	61.1	4.6	1.1
ヤナギ (廃菌床) 残存率	8	63	72	34	24
カラマツ (樹皮) 組成	3.0	44.4	43.9	4.4	1.7
カラマツ (樹皮) 残存率	8	72	89	52	21

*1 乾物ベースの値。

*2 試料各成分において加圧熱水処理後の残さに残った重量割合。

ヤナギ (廃菌床) は主に抽出成分、グルカンを含
有し、他試料との比較では抽出成分が多く、リグニ
ンが少なかった。

カラマツ (樹皮) はリグニン、グルカン、抽出成
分で主に構成されていた。なお、カラマツ (樹皮)
のリグニンについては、樹皮フェノール酸やスベリ
ンなど樹皮特有の成分も含まれていると考えられる
29)。

第2表に加圧熱水流通式装置での処理における収
率を示す。抽出物はヤナギ (廃菌床) が多く、次い
でカラマツ (樹皮)、ヤナギ (全木) であった。

加圧熱水流通式の水熱処理の場合、生成物が速や
かに系外へ排出されるため、生成物の二次分解によ
るガス生成は抑制される^{16,19)}。本実験でも第2表の
ガスの値 (ロスを含む) は小さく、同様の傾向が示
された。

第3表に加圧熱水処理後の残さの成分組成と各成
分の残存率を示す。ヤナギ (全木) では、リグニン
および多糖類の残存率が17~69%であり、特にキシ
ランの残存率が17%と低かった。一方、抽出成分に
関しては残存率が542%となり、処理による分解生
成等により増加したと解釈される。組成中 (第3
表) の抽出成分の比率は25.3%であるが、このうち
25.1%がアルコール・ベンゼン抽出によるものであ
り、ほとんどが水に溶けにくい成分であると示唆さ

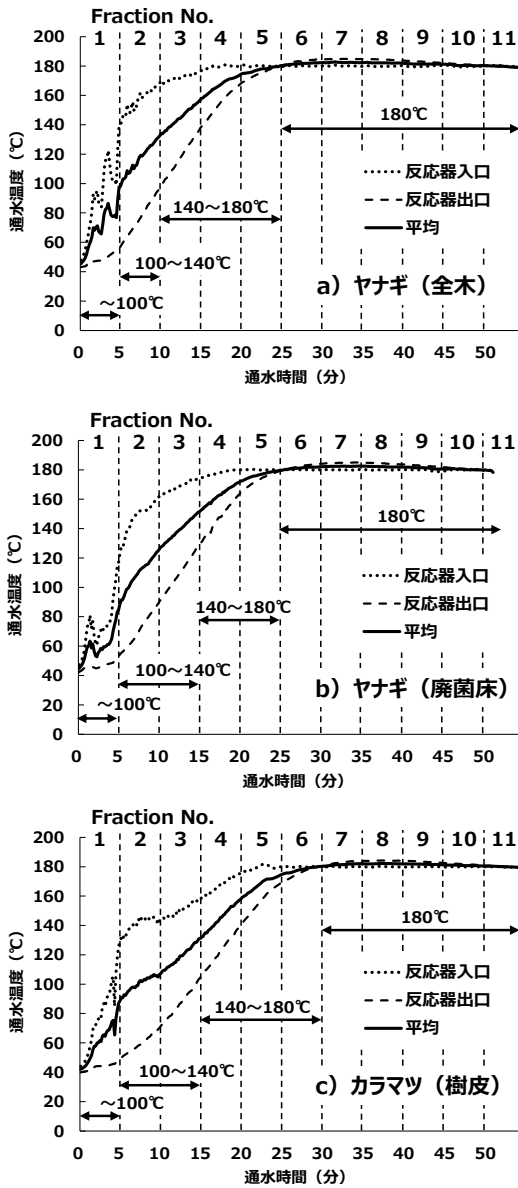
れる。これらの成分は、加圧熱水処理時に生成した
ものの水に不溶なために反応器から流出せず、結果
として残さに含まれたのではないかと推測される。

次にヤナギ (廃菌床) では、各成分の残存率が8
~72%であり、処理により分解や溶出が進んだと考
えられる。抽出成分については92%が溶出したとみ
られ、ヤナギ (全木) の場合とは異なる結果であっ
た。グルカンやリグニンについては他成分よりも残
存率が高く、相対的に組成中の比率が高くなってい
る。

カラマツ (樹皮) については、ヤナギ (廃菌床)
と類似した結果が得られたが、グルカン、リグニン、
キシランの残存率はヤナギ (廃菌床) よりも高かつ
た。

第3a~c図に加圧熱水処理における通水時間と反
応器入口、出口における通水温度の関係を示す。本
実験では系内水を180℃の加圧熱水としてから通水
したが、配管や反応器が十分に暖まるまでの間、熱
損失のために加圧熱水温度が低下した。このため、
反応器を通過する系内水の温度は通水開始時には
40℃程度であり、そこから徐々に上昇し、180℃に
到達するのは反応器入口で通水開始から20~25分後、
反応器出口では同25~30分後であった。また、
180℃に到達した後は、通水温度は一定に保たれた。

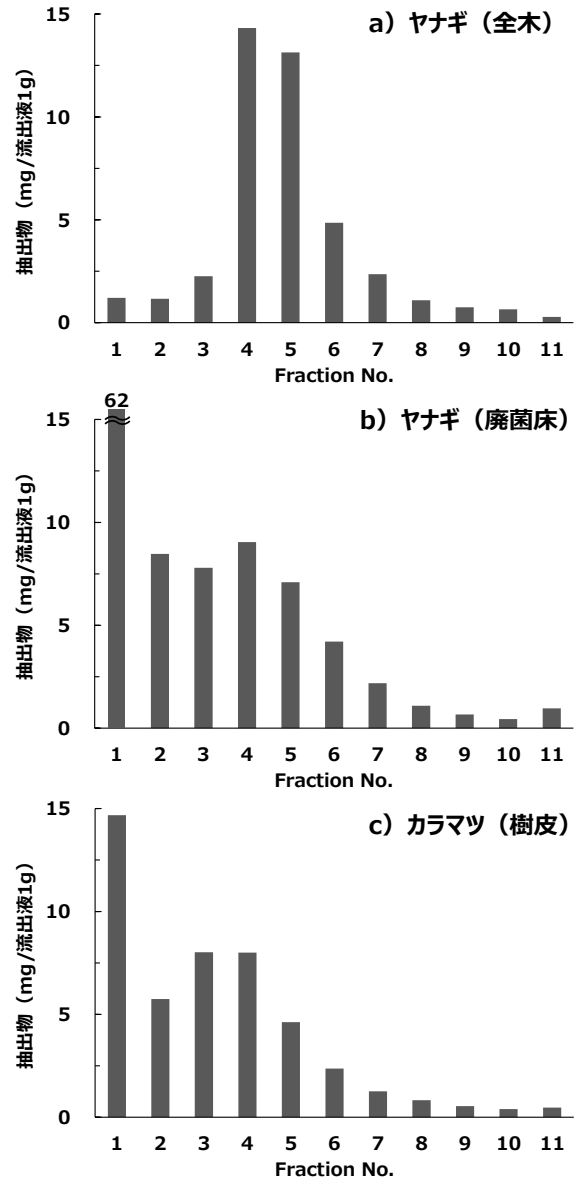
加えて第3a~c図では、反応器の入口と出口にお



第3図 加圧熱水流通式装置での水熱処理における通水時間と通水温度の関係

ける通水温度の平均値に基づき、両矢印にて各フラクションの通水温度帯を示した。加圧熱水処理における通水温度とバイオマス成分の溶出の関係については安藤らの報告¹⁴⁾があり、それによれば、120～140℃では細胞内含有成分（色素、精油、遊離糖、有機酸など）ヤリグニン系芳香族成分が分解溶出し、140～150℃を超えた時点からはヘミセルロースの分解が始まり、230～240℃を超えるとセルロースの分解が始まるとされる。

抽出物の流出挙動について述べるために、第4a～c図に各フラクションの流出液1gあたりの抽出物量



第4図 流出液1gあたりの抽出物量

を示す。ここでは各フラクションの抽出物収率を示す方がふさわしいと考えられるが、本実験では各フラクションの採取時に液量に差異を生じたため、その影響を除くために流出液1gあたりとした。

第4a図のヤナギ（全木）については、フラクション1～3では抽出物量が少ないが4で急増した。フラクション5も4と同程度の抽出物量であったが、6では急減し、これ以降徐々に減少した。抽出物量が多いフラクション4,5における通水温度帯は140～180℃であった（第3a図）。

第4b図に示すヤナギ（廃菌床）では、フラクシ

ン1において抽出物量が顕著に多かった。これは本試料において組成比率が高い抽出成分（第1表）の溶出の影響と考えられる。フラクション2～4では抽出物量は8～9mg程度であり、これ以降徐々に減少した。ヤナギ（全木）とは異なり、140～180℃の通水温度帯（フラクション3～5）における顕著な抽出物量の増加は認められなかった。

カラマツ（樹皮）に関しては、抽出物量の推移がヤナギ（廃菌床）と類似していた（第4c図）。

第5a～c図にイオンクロマトグラムによる糖分析の結果を示す。各図では、安藤らの分類²⁴⁾に基づいて単糖、オリゴ糖、水溶性多糖のピーク出現時間帯を点線で囲った。また各クロマトグラムの強度は、尺度を統一して示している。

第5a図のヤナギ（全木）については、フラクション1～3ではほとんどピークはないが、4,5では単糖、オリゴ糖、水溶性多糖の各領域において明瞭もしくは大型のピークが認められ、これらのピークはフラクション6以降徐々に縮小した。このような糖類の出現挙動は、第4a図に示した抽出物量の出現挙動と一致していた。

フラクション4,5は140～180℃の通水温度帯であり（第3a図）、ヘミセルロースの分解が始まる温度帯である¹⁴⁾。また先述のように、加圧熱水処理によりキシランが顕著に分解溶出した状況も考慮すると、各領域に認められるピークは主にキシランに由来し、キシロースやキシロオリゴ糖、水溶性キシランであろうと考えられる。

第5b図のヤナギ（廃菌床）では、フラクション1の糖に関する各領域において明瞭もしくは大型のピークが認められた。

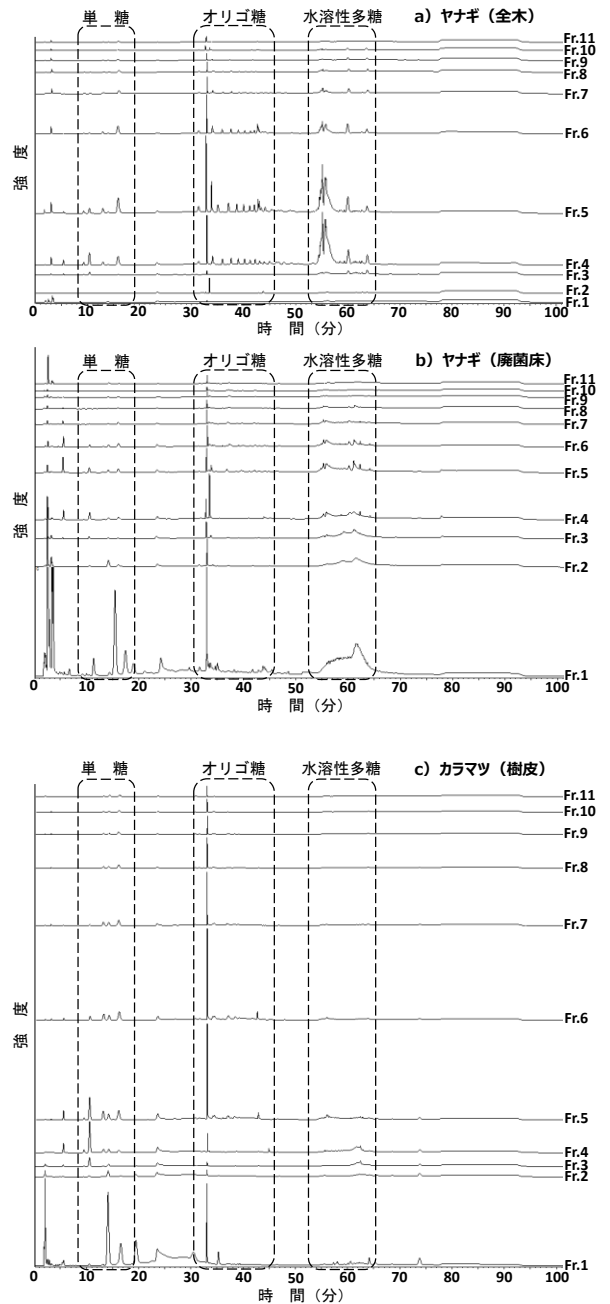
廃菌床については、シイタケ栽培に伴って木質の分解が進んでいることや、菌体、栄養剤由来の成分が残存していることが考えられる。このため、フラクション1のピークは、試料中に元々含まれていた易溶性の糖類によるものではないかと推測される。

フラクション2以降では1と比べて弱いピークが各領域に認められた。フラクション4～6は140～180℃の通水温度帯にあたる（第3b図）が、糖の各領域のピークが幾分強く、ヘミセルロースの分解溶出に伴うものと推測される。

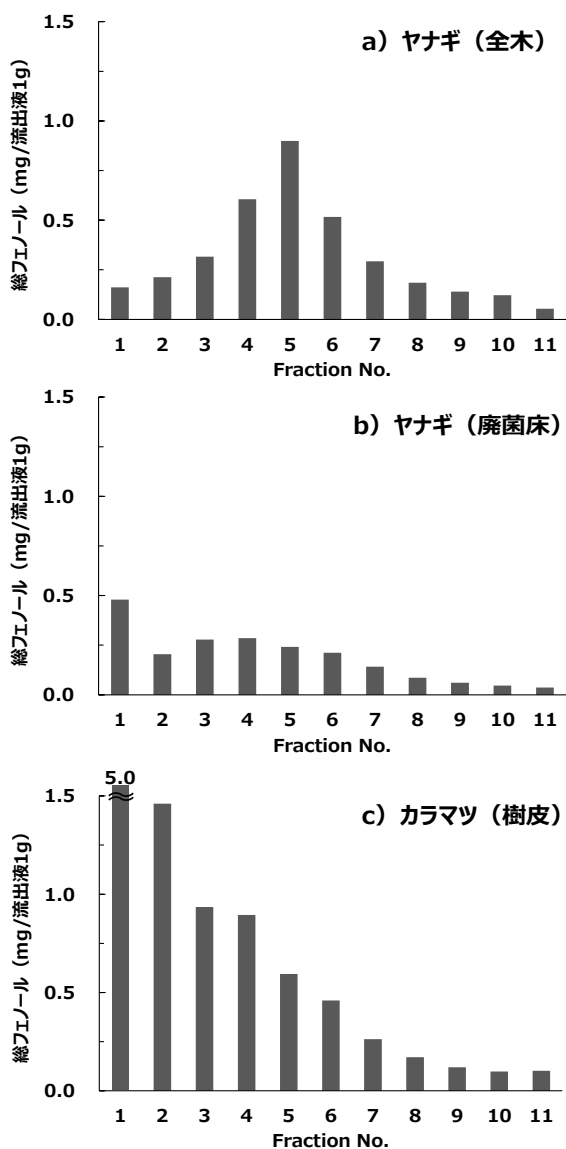
第5c図のカラマツ（樹皮）については、フラクション1の単糖、オリゴ糖領域に明瞭なピークが確認された。カラマツ樹皮にはアルコールや水で抽出

可能な糖類が7%程度含まれており²⁸⁾、これらが最初のフラクションで回収されたと考えられる。

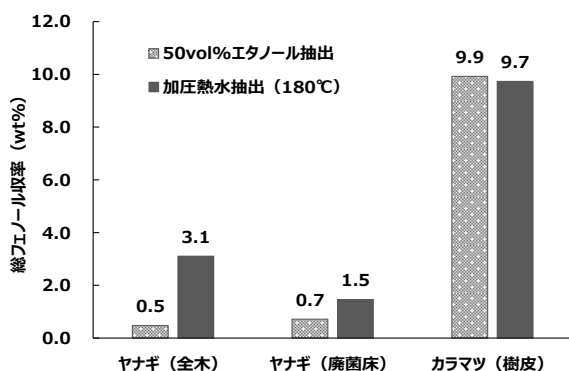
フラクション2以降では、4,5の単糖領域、5,6のオリゴ糖領域に比較的強いピークが認められた。フラクション4～6は140～180℃の通水温度帯にあたり（第3c図）、ヘミセルロース由来のピークと推測される。



第5図 流出液の糖分析におけるクロマトグラム



第6図 流出液1gあたりの総フェノール量



第7図 2種類の抽出法における総フェノール収率の比較

カラマツ（樹皮）については、フラクション全体を通して単糖やオリゴ糖の領域にピークが認められる一方で、水溶性多糖の領域でのピークの確認は困難であった。

フェノール性成分の流出挙動を明らかにするために、各フラクションの総フェノール量を測定した。先に述べた抽出物の場合と同様の理由により、第6a~c図には各フラクションの流出液1gあたりの総フェノール量を示す。

第6a図のヤナギ（全木）では、総フェノール量はフラクション1から徐々に増加し、5でピークに達して6以降徐々に減少した。フラクション5は140~180°Cの通水温度帯に含まれる（第3a図）。

第6b図のヤナギ（廃菌床）では全般的に総フェノール量が少なく、最多はフラクション1であり、11に向かって徐々に減少した。また、第6c図のカラマツ（樹皮）については、総フェノール量はフラクション1で顕著に多く、以降のフラクションでは徐々に減少した。

フェノール成分の抽出にはアセトンやアルコール、水およびそれらの混液がよく用いられる^{25,30)}が、こうした溶媒による抽出と加圧熱水抽出の間でフェノール成分の収率を比較すると、加圧熱水抽出での収率の方が高い事例がある²⁵⁾。そこで、本実験の試料について50vol%エタノールによる抽出も行い、その際の総フェノール収率を加圧熱水抽出の場合と比較した（第7図）。

その結果、ヤナギ（全木）では加圧熱水抽出での収率が50vol%エタノール抽出における収率の6.5倍となった。また、ヤナギ（廃菌床）でも同様に加圧熱水抽出での収率が2.0倍となり、事例²⁵⁾と同様の結果になった。

高温、酸性条件下におけるリグノセルロースの加水分解では、リグニンの分解によりフェノール成分が生成するとされる³¹⁾。また、180°Cの加圧熱水によるモウソウチク粉末の処理においては、リグニン由来のフェノール成分（バニリンや2,6-ジメチルメトキシフェノールなど）の生成が確認されている²²⁾。これらのことから、ヤナギ（全木）やヤナギ（廃菌床）の加圧熱水処理でもリグニンの分解に伴ってフェノール成分が生成され、総フェノール収率が高まった可能性がある。

一方、カラマツ（樹皮）の総フェノール収率については、2種類の抽出方法間でほぼ同じであった。

第4表 バッチ式装置での水熱処理における試料の成分組成*

	抽出成分 (wt%)	リグニン (wt%)	グルカン (wt%)	キシラン (wt%)	マンナン (wt%)
カラマツ (樹皮) R	3.0	44.4	43.9	4.4	1.7
ヤナギ (廃菌床) R	7.0	17.5	61.1	4.6	1.1

*乾物ベースの値。

加圧熱水処理後の残存率 (第3表) から本試料においてもリグニンの分解溶出は生じていると理解されるが、それに伴う総フェノール増収の可能性は確認できなかった。

本研究ではフェノール成分の詳細な分析は行っていない。したがって、以上の結果についてさらに考察を行うためには、フェノール成分の構成に関する検討が必要である。

3.2 バッチ式装置による水熱処理

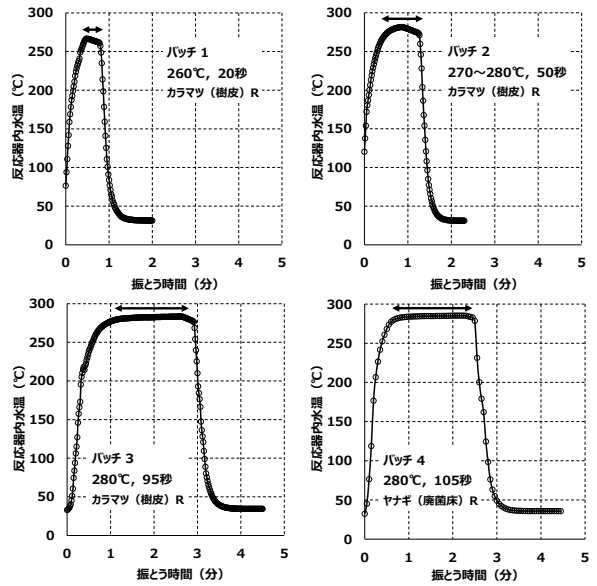
カラマツ (樹皮) Rおよびヤナギ (廃菌床) Rの成分組成を第4表に示す。

カラマツ (樹皮) Rは、リグニンおよびグルカンを主体とし、他成分は少なかった。また、ヤナギ (廃菌床) Rは、グルカンが6割を占め、抽出成分、キシラン、マンナンは少なかった。両試料に含まれるグルカンは、概ねセルロースと考えられる。

上記残さ試料を用いて260~280℃の加圧熱水で4バッチの水熱処理を行った。先述のように、230~240℃を超えるとセルロースの分解が始まるとされる¹⁴⁾。

第8図に各処理における振とう時間と反応器内水温の関係を示す。反応器内の水温は、反応器を塩浴に浸漬後30秒~1分程度で260~280℃に到達し概ね一定となった。また反応器を水浴に浸漬後の水温は、30秒~1分程度で35℃前後に下がった。

第5表にバッチ処理における収率を示す。このうち抽出物収率は、供試量を100wt%とし、そこから残さ収率を差し引いた値である。なおバッチ処理の場合、生成物の過分解によりガスが発生する^{13,17)}が、



第8図 バッチ式装置での水熱処理における振とう時間と反応器内水温の関係

本実験ではガス量を測定していない。第5表ではガス収率は抽出物収率に含まれる形となっている。

カラマツ (樹皮) Rを用いたバッチ1~3では、処理温度が高く、時間が長くなるにつれて抽出物収率が高くなった。また、ヤナギ (廃菌床) Rを用いたバッチ4は、バッチ3に近い処理条件であるが、抽出物収率はバッチ3よりも高かった。

第6表にバッチ処理後の残さの成分組成と各成分の残存率を示す。なお、残さが少量であったため抽出成分の分析は省略し、残さを直接硫酸分解してリグニンと多糖類を測定した。

バッチ処理においては生成物の副反応により水に難溶性の成分が生成される¹⁷⁾。この水難溶性の成分は、残さの抽出成分としてカウントされる可能性がある。しかし今回抽出成分の分析を行っていないため、本来抽出成分としてカウントされるべき成分の一部がリグニンとしてカウントされている可能性がある。したがって、リグニンについては結果を示

第5表 バッチ式装置での水熱処理の収率*

	供試量*1 (g)	抽出物*2 (wt%)	残さ (wt%)
カラマツ (樹皮) R	バッチ1 (260℃, 20秒処理)	0.29	11.9
	バッチ2 (270~280℃, 50秒処理)	0.28	29.4
	バッチ3 (280℃, 95秒処理)	0.29	36.2
ヤナギ (廃菌床) R	バッチ4 (280℃, 105秒処理)	0.29	60.9

*1 乾物ベースの値。

*2 100-残さ収率。ガスを含む値。

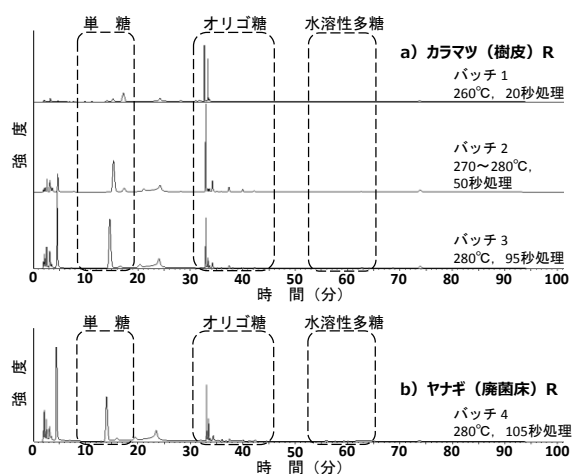
第6表 バッチ式装置での水熱処理における残さの成分組成*1と各成分の残存率および通算残存率

			リグニン (wt%)	グルカン (wt%)	キシラン (wt%)	マンナン (wt%)
カラマツ (樹皮) R	バッチ1 260°C, 20秒処理	組成	44.4	43.3	2.6	0.9
		残存率*2	88	87	53	49
		通算残存率*3	63	77	28	10
	バッチ2 270~280°C, 50秒処理	組成	52.2	39.8	2.1	0.5
		残存率	83	64	34	19
		通算残存率	60	57	18	4
	バッチ3 280°C, 95秒処理	組成	67.2	25.7	2.1	0.0
		残存率	96	37	30	0
		通算残存率	70	33	16	0
ヤナギ (廃菌床) R	バッチ4 280°C, 105秒処理	組成	70.3	15.1	0.0	0.0
		残存率	157	10	0	0
		通算残存率	99	7	0	0

*1 乾物ベースの値。

*2 試料各成分においてバッチ処理後の残さに残った重量割合。

*3 試料各成分において180°Cおよび260~280°Cの加圧熱水処理を経て残さとなった重量割合。



第9図 バッチ処理回収液の糖分析におけるクロマトグラム

すのみとする。

バッチ1~3のカラマツ (樹皮) Rの多糖類については、処理温度が高く、時間が長くなるにつれて残存率が低下する傾向が認められた。また、バッチ4のヤナギ (廃菌床) Rの多糖類については、処理条件に近いバッチ3以上に残存率が低かった。

加圧熱水処理を全く行っていない元々の試料中の多糖類に対する180°Cの加圧熱水処理と260~280°Cのバッチ処理を経た後の多糖類の残存率、すなわち通算残存率は、バッチ3の場合0~33%、バッチ4の場合0~7%であった。グルカンについてみると、バッチ3のケースで通算67%が、バッチ4のケースでは93%が分解したと理解される。

第9a,b図にイオンクロマトグラフによる糖分析の

結果を示す。各図は、第5a~c図と同様に単糖、オリゴ糖、水溶性多糖のピーク出現時間帯を点線で囲った。また各クロマトグラムの強度は、尺度を統一して示している。

第9a図に示すカラマツ (樹皮) Rでは、各バッチの単糖、オリゴ糖の領域にピークが認められた。これらのピークは、成分組成の主体であるグルカン (セルロース) の分解によるところが大きいと考えられる。

バッチ間で比較すると、バッチ2ではバッチ1よりも単糖、オリゴ糖のピークがより明瞭に現れ、バッチ3ではバッチ2よりもオリゴ糖のピークが弱くなり、単糖のピークが強くなった。

加圧熱水により微結晶セルロースを分解した場合、セルロースの軟化温度 (270°C付近) 以下では反応速度が遅く主にオリゴ糖が得られ、軟化温度付近から急激に反応速度が速くなり、さらに温度が高くなると主体として単糖が得られることが報告されている¹³⁾。バッチ1~3における一連の結果はこの報告に符合するものであった。

ヤナギ (廃菌床) Rを用いたバッチ4に関しては、単糖およびオリゴ糖の領域にピークが認められ、処理条件に近いバッチ3のクロマトグラムに類似していた (第9b図)。カラマツ (樹皮) Rの場合と同様に、これらのピークは主にグルカン (セルロース) の分解によるものと考えられる。なお、一連のバッチ処理では、水溶性多糖の領域にはピークは認められなかった。

4. まとめ

北海道産木質バイオマス3種、すなわちヤナギ（全木）、ヤナギ（廃菌床）、カラマツ（樹皮）を加圧熱水によって処理し、分解挙動を調べた。

加圧熱水流通式装置を用いた40～180℃の温度帯における処理の結果、以下のことが明らかとなった。

- ・ヤナギ（全木）では、本処理によってリグニンおよび多糖類の分解溶出が進み、中でもキシランにおいて顕著であった。抽出物量は140℃を超え180℃に達する通水温度帯で著しく多かった。この温度帯では、イオンクロマトラムにおける単糖、オリゴ糖、水溶性多糖の領域に明瞭もしくは大型のピークが出現し、主にキシランに由来するキシロースやキシロオリゴ糖、水溶性キシランと推測された。また、総フェノールも140℃を超え180℃に達する通水温度帯で多く得られた。加圧熱水抽出による総フェノール収率は、50vol%エタノール抽出による収率の6.5倍であった。
- ・ヤナギ（廃菌床）については、本処理により抽出成分の9割強が溶出した。一方、グルカンやリグニンについては、分解溶出がみられたものの、他成分よりも残存率は高かった。抽出物量は40℃から100℃に至る通水温度帯において顕著に多かった。またこの温度帯では、イオンクロマトグラムにおける単糖、オリゴ糖、水溶性多糖の領域に明瞭もしくは大型のピークが認められた。100℃以上の通水温度帯では全般的に糖のピーク強度は弱かったが、140℃を超え180℃に達する通水温度帯ではピークが幾分強かった。総フェノール量は他試料よりも少なかった。加圧熱水抽出による総フェノール収率は、50vol%エタノール抽出による収率の2.0倍であった。
- ・カラマツ（樹皮）では、本処理により抽出成分の9割強が溶出した。一方、グルカン、リグニン、キシランの残存率は、他試料と比べて高かった。通水温度帯と抽出物量の関係は、ヤナギ（廃菌床）と類似していた。イオンクロマトグラムでは、40℃から100℃に至る通水温度帯で単糖、オリゴ糖領域に明瞭なピークが確認された。100℃以上の温度帯では、140℃を超え180℃に達するあたりで単糖、オリゴ糖の比較強いピークが認められた。一方、水溶性多糖

については通水温度帯に関わらず確認困難であった。総フェノール量は40℃から100℃に至る通水温度帯で顕著に多く、100℃以上の領域では時間経過とともに徐々に減少した。総フェノール収率については、加圧熱水抽出と50vol%エタノール抽出の間でほぼ同じであった。

バッチ式装置を用いた260～280℃の加圧熱水による処理の結果、以下のことが明らかとなった。なお本実験では、加圧熱水流通式装置における水熱処理で得られた残さ2種、すなわちカラマツ（樹皮）Rとヤナギ（廃菌床）Rを用いた。

- ・カラマツ（樹皮）Rについては、処理温度が高く、時間が長くなるにつれて抽出物収率が高く、多糖類の残存率は低下した。加圧熱水処理を全く行っていない元々の試料に含まれる多糖類に対して、2段階処理（180℃および260～280℃の水熱処理）を経た後の多糖類の残存率は、2段目が280℃・95秒処理の場合0～33%であり、グルカンについては通算で67%が分解したと判断された。イオンクロマトグラムでは、単糖、オリゴ糖の領域にピークが認められ、主にグルカン（セルロース）の分解によるものと考えられた。270～280℃・50秒処理では260℃・20秒処理よりも単糖、オリゴ糖のピークがより明瞭に現れ、280℃・95秒処理では270～280℃・50秒処理よりもオリゴ糖のピークが弱くなり、単糖のピークが強くなった。水溶性多糖の領域にはピークは認められなかった。
- ・ヤナギ（廃菌床）Rを280℃・105秒処理した時の抽出物収率は、カラマツ（樹皮）Rの280℃・95秒処理以上に高かった。加圧熱水処理を全く行っていない元々の試料に含まれる多糖類に対して、2段階処理（180℃および280℃の水熱処理）を経た後の多糖類の残存率は0～7%であり、グルカンについては通算で93%が分解したと判断された。イオンクロマトグラムでは、単糖およびオリゴ糖の領域にピークが認められた一方、水溶性多糖の領域にはピークは認められなかった。

謝 辞

本実験は、鹿児島県工業技術センター食品・化学部の安藤浩毅氏、大谷武人氏、古川郁子氏のご指導、

ご協力のもと、同センターの設備を使用して実施した。また試料分析において、篠塚康史氏にご尽力いただいた。ここに記して厚くお礼申し上げます。

5. 引用文献

- 1) 北海道農政生産振興局技術普及課：“北海道バイオマス活用推進計画”，北海道，札幌，2013.
- 2) 北海道：“平成27年度北海道森林づくり白書”，北海道，札幌，2016.
- 3) 木材糖化研究室：林業指導所研究報告19，1-24 (1961).
- 4) 窪田實：林産試験場研究報告79，1-121 (1988).
- 5) 斎藤直人，大宮康則，安久津久，葛西章：林産試験場月報410，7-14 (1986).
- 6) 安久津久，松本章，吉田兼之，斎藤直人，葛西章：林産試験場月報413，14-20 (1986).
- 7) 斎藤直人，大宮康則，遠藤展，松本章：林産試験場報1(3)，18-22 (1987).
- 8) 遠藤展，葛西章，森山実，中村繁夫，大宮康則：林産試験場報1(6)，27-33 (1987).
- 9) 関一人：林産試だより2006年11月号，5-8 (2006).
- 10) 折橋健，菊地伸一：国土交通省北海道開発局第54回（平成22年度）北海道開発技術研究発表会 (<http://thesis.ceri.go.jp/db/giken/h22giken/h22notice.html>)，札幌，2011，環19.
- 11) 折橋健，佐藤真由美，原田陽，菊地伸一：林産試験場報544，20-28 (2016).
- 12) 志水一允：“木材成分総合利用研究成果集”，木材成分総合利用技術研究組合，東京，1990，pp. 9-33.
- 13) 坂木剛：BIO INDUSTRY 15(10)，28-36 (1998).
- 14) 安藤浩毅，古川郁子，神野好孝，坂木剛，上村芳三，幡手泰雄：鹿児島県工業技術センター研究報告14，45-51 (2000).
- 15) 井上誠一，村上克治，坂木剛，村松由記子，八木勇三，原高明：日本エネルギー学会誌90(11)，1090-1094 (2011).
- 16) 熊谷聡，林信行，坂木剛，中田正夫，柴田昌男：日本エネルギー学会誌83(10)，776-781 (2004).
- 17) 坂木剛，柴田昌男，三木敏晴，安田誠二，廣末英晴，林信行：日本エネルギー学会誌77(3)，241-247 (1998).
- 18) 熊谷聡，山田則行，坂木剛，林信行：日本エネルギー学会誌86(9)，712-717 (2007).
- 19) 熊谷聡，太田真由美，中野寿美，林信行，坂木剛：日本食品工学会誌9(2)，115-119 (2008).
- 20) 熊谷聡，太田真由美，岡宏圭，林信行，山田則行，坂木剛：化学工学論文集34(4)，458-462 (2008).
- 21) 安藤浩毅，森田慎一，古川郁子，神野好孝，坂木剛，廣末英晴：木材学会誌49(4)，293-300 (2003).
- 22) 安藤浩毅，岩屋あまね，森田慎一，古川郁子，神野好孝，坂木剛，大庭英樹，廣末英晴：木材学会誌49(5)，371-376 (2003).
- 23) 安藤浩毅，古川郁子，新村孝善：鹿児島県工業技術センター研究報告20，15-19 (2006).
- 24) 安藤浩毅，古川郁子，新村孝善，梶原進：鹿児島県工業技術センター研究報告21，27-30 (2007).
- 25) 安藤浩毅，古川郁子，西元研了：鹿児島県工業技術センター研究報告23，29-33 (2009).
- 26) 米元俊一，森山正宗，竹迫寿一，安藤浩毅，侯徳興，藤井信：醸協105(7)，477-487 (2010).
- 27) 原田陽，折橋健，檜山亮，宜寿次盛生，棚野孝夫：日本きのこ学会誌22(1)，24-29 (2014).
- 28) 折橋健，檜山亮：林産試験場報544，29-40 (2016).
- 29) 窪田実，高橋弘行，斉藤勝，平田三郎：日本木材学会北海道支部講演集9，27-30 (1977).
- 30) 樋口誠一，仲島日出男：埼玉県産業技術総合センター研究報告8，35-39 (2010).
- 31) Palmqvist E, Hahn-Hägerdal B : Bioresource Technology 74, 25-33 (2000).

ー利用部 バイオマスグループ
(原稿受理：16.11.8)