



HAL
open science

200 °C

Yoshiharu Nishiyama, Yu Ogawa, Tomoko Kuribayashi, Yuji Matsumoto

► **To cite this version:**

Yoshiharu Nishiyama, Yu Ogawa, Tomoko Kuribayashi, Yuji Matsumoto. 200 °C
Mokuzai gakkai shi, 2019. hal-02951161

HAL Id: hal-02951161

<https://hal.science/hal-02951161>

Submitted on 13 Nov 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

広葉樹材の200 °C飽和水蒸気熱処理によるセルロースの構造変化*1

栗林朋子*2, 小川 悠*3, 松本雄二*2, 西山義春*3

Changes in Crystal Structure of Cellulose
in Hardwood Cell Walls by Hydrothermal Treatment
at 200 °C under 1.6 Mpa*1Tomoko KURIBAYASHI*2, Yu OGAWA*3,
Yuji MATSUMOTO*2 and Yoshiharu NISHIYAMA*3

Air-dried samples of 20 hardwood species were saturated with water and subjected to thermal treatment in an autoclave at 200 °C for 2 hours under a saturated vapor pressure (1.6 MPa). Gelatinous layers were observed under optical microscope for *Kalopanax septemlobus* and *Celtis sinensis* samples, which were considered to be tension wood. The other 18 samples contained no reaction wood. Structural changes of cellulose in the cell walls by the hydrothermal treatment were studied by X-ray diffraction. The diffraction peaks of 1 1 0 and 1 $\bar{1}$ 0 became closer to each other in every sample, and in many cases, merged to a single, relatively sharp peak. These phenomena suggest a change of cellulose crystalline structure from a monoclinic to a pseudo-orthorhombic system. The crystalline size calculated from the diffraction peak of 2 0 0 increased in all samples by the treatment that also induces hemicellulose leaching. Thus, the structural changes upon hydrothermal treatment are considered as a common reaction in hardwood. This phenomenon could be explained as co-crystallization of adjacent microfibrils. The *d*-spacing of 2 0 0 decreased by 0.8-1.6% after annealing in 17 species, while that of *Kalopanax septemlobus* decreased by only 0.5%, and those of *Diospyros kaki* and *Celtis sinensis* did not change by this treatment. In these 3 samples, the *d*-spacings of 2 0 0 were originally smaller and the crystal sizes were larger than in the other 17 samples. The proportion of peak area due to the crystalline C4 in the solid-state ¹³C CP/MAS NMR spectra suggested that the content of crystalline cellulose was higher in these 3 samples than in the other 17 samples.

Keywords : cellulose, hydrothermal treatment, hardwood, X-ray diffraction, solid-state ¹³C NMR.

20種の広葉樹気乾材を飽水状態にし、200 °C、2時間の水熱処理による構造変化をX線回折により調べた。光学顕微鏡観察でハリギリ、エノキ試料は、あて材の特徴を示したが、他18試料は正常材であった。水熱処理後は全ての試料で1 1 0と1 $\bar{1}$ 0の回折が接近し、多くの場合で擬直方晶への変化がみられ、X線結晶サイズ(2 0 0)は著しく増大した。これらの変化はヘミセルロ

*1 Received December 6, 2018; accepted June 12, 2019. 本研究の一部は、第67回日本木材学会年次大会(2017年3月, 福岡), The 4th International cellulose conference (ICC2017) (2017年10月, 福岡) および4th International Conference on Bio-based Polymers and Composites (BiPoCo2018) (2018年9月, Balatonfüred, Hungary) において発表した。

*2 東京大学大学院農学生命科学研究科 Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, Tokyo, 113-8657, Japan

*3 Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CERMAV, Grenoble, 38000, France

Corresponding author: T. Kuribayashi (kuribayashi-tomoko@woodchem.fpa.u-tokyo.ac.jp)

ースの溶出を伴う隣り合うマイクロフィブリルの共結晶化によるものと考えられる。17樹種の試料では、水熱処理により200の面間隔が0.8-1.6%減少したが、ハリギリでは0.5%減少し、カキノキ、エノキでは殆ど変化しなかった。これら3試料は、他の17試料に比べ未処理での200の面間隔が小さく、結晶サイズが大きかった。さらに固体¹³C NMRによる結晶性セルロース含有量は他試料より高かった。

1. 緒 言

150℃から230℃近傍での水を伴う熱処理は、木材の改質に広く用いられている。熱水蒸気処理によって、木材の平衡含水率は低下し、寸法安定性¹⁾、耐候性²⁾や耐朽性³⁾が向上する。この処理は建築資材製造の工程の一部として用いられている。一方、水雰囲気下で処理を行う水熱処理によって、木材中のヘミセルロースの一部に加水分解が生じ⁴⁾水中に溶出し、木材の比表面積は増大する⁵⁾。このため水熱処理は、木材の酵素糖化の前処理や、ヘミセルロース含有量を小さくした化学パルプ製造のための前処理として用いられている。しかし水熱処理によって木材細胞壁内に生じる微視的な構造変化についての系統的研究は少ない。これまで、X線・中性子散乱や固体NMR分光法などの手法により、水熱処理によるマトリックス成分の粗粒化、セルロースの結晶サイズの増大が報告されている⁶⁻⁸⁾。

既報にて⁹⁾、含水率の異なる広葉樹(ブナ: *Fagus crenata*)、針葉樹(スギ: *Cryptomeria japonica*)、竹(モウソウチク: *Phyllostachys heterocycla*)について、熱処理温度(150~200℃)と処理時間(10分~2時間)を変え、熱処理の過程で木材細胞壁中のセルロースに生じる変化をX線散乱および固体NMR分光法によって調べた。200℃で2時間熱処理を行った乾燥履歴のないブナ生材において、回折の著しい鋭化が見られ、また110と1 $\bar{1}$ 0反射が個別に観測される単斜晶のセルロースI β から、その二つの回折がほぼ重なる擬直方晶へ変化することを報告した。ここで見かけの結晶サイズが倍増したことから、この変化は隣り合うマイクロフィブリル同士の共結晶化によるものと考えた。細胞壁内に自由水が存在する高含水率の試料に180℃以上の熱処理を加えた場合、スギ材、モウソウチク材でも、ブナ材と同様の変化が観察された。

本研究では高含水率の木材の熱処理によって生じたセルロースの構造変化が、広葉樹材一般に共通するものかを確認するため、あて材部分を含む20種の樹木を対象を広げ評価を行った。気乾状態の木材試料を飽水状態にし、200℃、2時間の熱処理によって生じるセルロースの構造変化を、X線回折実験に

より調べた。尚、本検討における熱処理は、細胞壁が自由水で満たされた条件にて行っており、水熱処理と同義のものと考えられる。

2. 実 験

2.1. 試料

広葉樹20種(10目14科)を用いた(Table 1)。ブナ(*F. crenata*)は東京大学秩父演習林より伐採し、他の19樹種小片試料は京大生存圏研究所の材鑑室より得た。直径約2mm、繊維方向に長さ約15mmの円筒状試料を切り出した。この際、目視にて道管および放射組織は可能な限り避けた。気乾状態の木材試料を脱イオン水に浸漬し、真空脱気により水を浸透させ飽水状態に調整した。具体的には、定期的に表面の水を拭いた試料の重量測定をし、試料重量に変化が見られなくなったところで速やかにガラス管(直径:3mm、壁厚:200 μ m、長さ:20mm)に封入した。測定前の各試料の含水率をTable 1に示した。この値は含まれる水の量を、木材の絶乾重量を100として表示した。X線散乱実験の後に、未処理の全木材試料について光学顕微鏡観察を行った。試料は、X線ビームが照射された部分の近傍よりスライディングマイクロームにて木口切片(厚さ:10~20 μ m)を切り出し、モイレ改法¹⁰⁾により染色した。ハリギリ(*Kalopanax septemlobus*)、エノキ(*Celtis sinensis*)試料の木部繊維細胞壁の最内層に、ゼラチン層(G層)が観察されたことから、あて材部分であったと考えられる。一方、他の18樹種の試料にG層は観察されなかったことから、これらは正常材と判断した。

2.2. 水熱処理

ガラス管に封入した試料を小型の耐圧容器に入れ、200℃のオイルバス中で2時間熱処理した。水熱処理時の水蒸気分圧は、Tetensの近似式によると1.6MPaである。処理後は氷水につけ急冷した。

2.3. X線散乱実験

測定は欧州シンクロトロン放射光施設(ESRF)のD2AMビームラインにて行った。木材試料の繊維方向に対し垂直にX線(エネルギー:18keV、 $\lambda=0.6889$ Å)を照射し、二次元ピクセル検出器(XPAD-WOS)により散乱強度を測定した(測定範

Table 1. List of woods and their characteristics sorted by the crystallite size in ascending order.

No.	Common name	Family	Scientific name	Pore type	W.c. ¹⁾ (%)	Before annealing		After annealing		Area of C4 peak ²⁾	
						d ₂₀₀ (Å)	Crystallite size ₂₀₀ (nm)	d ₂₀₀ (Å)	Crystallite size ₂₀₀ (nm)	A ³⁾ (%)	B ⁴⁾ (%)
1	Yurinoki	Magnoliaceae	<i>Liriodendron tulipifera</i>	Diffuse	141	3.962	2.7	3.900	5.7	2.9	7.1
2	Aogiri	Malvaceae	<i>Firmiana simplex</i>	Ring	90	3.961	2.7	3.900	5.7	2.9	7.0
3	Tochinoki	Sapindaceae	<i>Aesculus turbinata</i>	Diffuse	123	3.939	2.7	3.898	5.3	3.5	7.2
4	Mochinoki	Aquifoliaceae	<i>Ilex integra</i>	Diffuse	82	3.951	2.8	3.900	5.7	3.1	6.9
5	Konara-bushi	Fagaceae	<i>Quercus</i> sp.	Ring	110	3.952	2.8	3.897	5.7	3.5	7.2
6	Yachidamo	Oleaceae	<i>Fraxinus mandshurica</i>	Ring	133	3.952	2.8	3.914	5.7	3.3	6.9
7	Keyagi	Ulmaceae	<i>Zelkova serrata</i>	Ring	120	3.957	2.8	3.896	5.3	2.1	6.3
8	Kunugi	Fagaceae	<i>Quercus acutissima</i>	Ring	85	3.966	2.8	3.903	5.5	3.2	7.1
9	Harunire	Ulmaceae	<i>Ulmus davidiana</i>	Ring	193	3.924	2.8	3.890	5.3	2.7	6.2
10	Shii	Fagaceae	<i>Castanopsis</i> sp.	Radial	116	3.944	2.8	3.890	5.6	3.1	6.7
11	Buna	Fagaceae	<i>Fagus crenata</i>	Diffuse	150	3.963	2.8	3.909	5.1	2.8	7.3
12	Katsura	Cercidiphyllaceae	<i>Cercidiphyllum japonicum</i>	Diffuse	139	3.947	2.8	3.894	5.5	2.9	7.0
13	Sakura	Rosaceae	<i>Cerasus</i> sp.	Diffuse	67	3.951	2.9	3.900	4.8	2.7	6.2
14	Sakaki	Pentaphylacaceae	<i>Cleyera japonica</i>	Diffuse	187	3.937	2.9	3.899	5.4	3.0	6.7
15	Mizunara	Fagaceae	<i>Quercus crispula</i>	Ring	92	3.962	2.9	3.901	5.6	3.1	7.1
16	Isunoki	Hamamelidaceae	<i>Distylium racemosum</i>	Diffuse	98	3.972	2.9	3.911	5.5	3.3	7.3
17	Kuri	Fagaceae	<i>Castanea crenata</i>	Ring	117	3.936	3.0	3.905	6.2	3.2	6.7
18	Kaikinoki	Ebenaceae	<i>Diospyros kaki</i>	Diffuse	94	3.884	3.8	3.884	7.3	4.5	7.3
19	Harigiri	Araliaceae	<i>Kalopanax septemlobus</i>	Ring	135	3.891	4.0	3.870	7.8	4.0	6.7
20	Enoki	Cannabaceae	<i>Celtis sinensis</i>	Ring	142	3.873	5.6	3.877	8.3	4.1	6.9

¹⁾ The values are weight percent of water on dry-wood basis. ²⁾ The spectra were normalized by the integration (0-200 ppm) of each spectrum. ³⁾ Integration of the region of resonance of C4 in crystalline cellulose (86.5-93 ppm). ⁴⁾ Integration of the region of resonance of C4 of cellulose and hemicellulose (80-86.5 ppm). ³⁻⁴⁾ are shown as percentage to the total integrated area (0-200 ppm).

囲：散乱ベクトル $s = 0.1 \sim 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ ($s = 1/d$, $d = \lambda / 2 \sin \theta$, θ は散乱角の半分)。ビーム直径は 100 μm , ピクセル幅は 0.13 mm, デテクター距離は約 30 cm であった。この二次元散乱データから, 各散乱角について, 強度の方位角分布を定数とガウス関数で近似し, 等方成分と赤道成分 (非等方成分) を分離した⁷⁾。等方成分は, 主に水やヘミセルロース, リグニンなどのマトリックス成分からの散乱に起因し, 赤道成分は主に繊維軸方向に配向したセルロースマイクロフィブリルによるものと考えられる。本論文では, 赤道に生じた変化に注目する。無償配布ソフトウェア gnuplot (www.gnuplot.info) に組み込まれた非線形最小二乗法プログラムを使用し, 1 1 0, 1 $\bar{1}$ 0 と 2 0 0 の回折ピークについて, 擬フォークト関数¹¹⁾ と一次関数ベースラインによる回帰を行った。この時, 1 1 0, 1 $\bar{1}$ 0 のピークの間に極小点のないものについては 1 つのピークとして取り扱った。結晶サイズは, 2 0 0 の回折ピークの半値幅の逆数に, シェラー定数 0.9 を掛けて得た。

2.4. 固体¹³C CP/MAS NMR 測定

各樹種の気乾試料から手鋸を用い鋸屑状の試料を作製した。測定用のジルコニア製ローターに充填し測定に供した。Bruker Avance III 400 MHz 分光計

を用い, ¹³C の励起は 100.6 MHz にて行った。マジック角回転速度は 12 kHz に設定し, 交差分極接触時間は 2 ms にて測定し, 6000 回積算した。化学シフトはグリシンのカルボキシル基の炭素の化学シフト値 (176.03 ppm) を標準とし, 得られた共鳴強度は 0~200 ppm の積分面積で規格化した。

3. 結果と考察

全ての試料について, 水熱処理後では赤道上に存在する 1 1 0 / 1 $\bar{1}$ 0 および 2 0 0 の X 線回折ピークが顕著に尖鋭化した。2 0 0 の回折位置が広角側にシフトするものと, 変化しないものがあった (Fig. 1)。Table 1 に未処理材の結晶サイズ幅の順に樹種を並べたが, 道管配列様式や被子植物系統グループ (APG) の分類体系に即した傾向はみられなかった。熱処理前の 1 1 0 / 1 $\bar{1}$ 0 の回折ピークの位置と, 水熱処理前後の 2 0 0 の回折位置の変化の特徴から, 次の 4 つに分類された (Fig. 1, Fig. 2)。

(I) 最も多くの樹種に見られたものであり, 幅広の 1 1 0 / 1 $\bar{1}$ 0 ピークの位置が水熱処理によって接近しかつ尖鋭化するとともに, 2 0 0 の面間隔が処理前の値 ($d = 3.92 \sim 3.97 \text{ \AA}$) と比較して処理後に 0.8~0.6% 減少し, かつピークが先鋭化した。Table 1

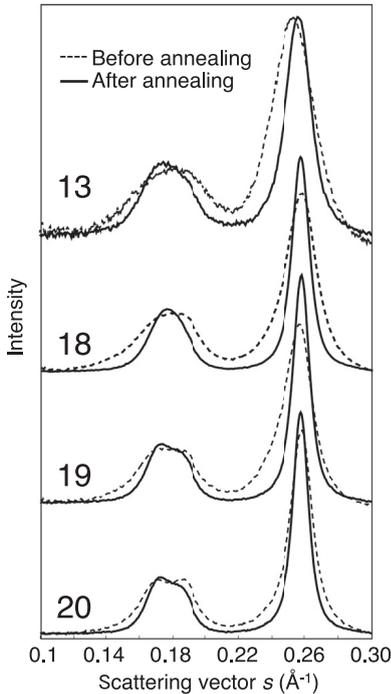


Fig. 1. Variation of the X-ray diffraction equatorial profiles of selected samples before and after annealing at 200 °C for 2 hours. s corresponds to $1/d$.

の No. 1~17 の樹種がこれに属した。この傾向は既報⁹⁾におけるブナ生材の結果と同様であった。また、本実験で用いた常温での乾燥履歴のあるブナ材 (No. 11) でも生材と同じ傾向が示された。Fig. 1-(13) に代表例としてサクラ (*Cerasus* sp.: No. 13) を示した。110/1 $\bar{1}$ 0ピーク尖鋭化は、2つのピークが接近したことによるものと考えられ、(110)と(1 $\bar{1}$ 0)の大きさが等しくなる様に変化したことを示す。したがって、セルロース I_β の単斜角 $\gamma = 96.5^\circ$ ¹²⁾ が 90° に近づき、単斜晶から擬直方晶に変化したものと考えられる。(II) カキノキ (*Diospyros kaki*: No. 18) は、110/1 $\bar{1}$ 0付近の水熱処理前後の回折プロファイル形状およびその変化は (I) と同様だが、200の面間隔は3.88 Åで処理後も変わらなかった (Fig. 1-(18))。(III) ハリギリ (No. 19: あて材) は、処理前の110と1 $\bar{1}$ 0の回折ピークが $s = 0.187 \text{ \AA}^{-1}$, 0.168 \AA^{-1} の位置に2つの独立ピークとして確認でき ($d = 5.36 \text{ \AA}$, 5.96 \AA)、200の面間隔は $d = 3.89 \text{ \AA}$ であった。水熱処理後は、1 $\bar{1}$ 0の回折ピークが僅かに広角側にシフトし ($s = 0.171 \text{ \AA}^{-1}$)、水熱処理後の位置に変化のなかった110の回折ピークに接近

した。200回折は0.5% ($d = 3.87 \text{ \AA}$) 広角側にシフトした (Fig. 1-(19))。(IV) エノキ (No. 20: あて材) は、110と1 $\bar{1}$ 0がハリギリと同様に明瞭に観察され ($s = 0.188 \text{ \AA}^{-1}$, 0.170 \AA^{-1})、水熱処理後は互いに僅かに接近した ($s = 0.186 \text{ \AA}^{-1}$, 0.171 \AA^{-1}) (Fig. 1-(20))。200の面間隔 ($d = 3.87 \text{ \AA}$) は水熱処理前後で殆ど変化しなかった。

200の面間隔とピーク幅に基づく結晶サイズを比較する (Table 1, Fig. 2) と、カキノキ (No. 18) とエノキ (No. 20) を除く全ての試料で、水熱処理により面間隔が小さくなる傾向がみられた。一方結晶サイズは全ての試料で増大し、処理前の1.5倍 (エノキ (No. 20): 5.6 nm から8.3 nm) ~2.1倍 (ユリノキ (*Liriodendron tulipifera*: No. 1): 2.7 nm から5.7 nm) となった。

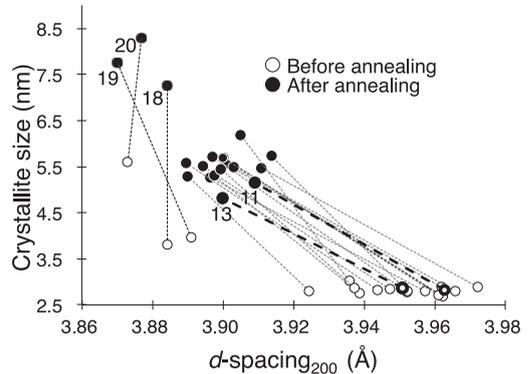


Fig. 2. X-ray crystallite size of cellulose from the 200 peak broadening in water-saturated hardwoods as a function of d_{200} before and after annealing at 200 °C for 2 hours.

以上より、飽水材の200℃の熱処理によって、広葉樹木材中のセルロースの結晶変化が多くの樹種に共通して生じることが明らかになった。今回測定に用いた全ての樹種で、110/1 $\bar{1}$ 0の回折ピークが接近し、セルロース I_β の単斜晶から直方晶様に変化する傾向が一般的現象であることが確認されたが、比較的大きな結晶幅の試料 (No. 18, 19, 20) では、その変化は僅かであった。結晶サイズの増大は、共結晶化¹³⁾によるものと考えられる。この共結晶化は、マイクロフィブリル同士が凝集し、横断面方向の結晶サイズが増大する現象を指す。セルロースマイクロフィブリル間を充填するマトリックス成分、例えばヘミセルロースが水熱処理によって加水分解し、系外に溶出することで⁴⁾ 逆平行に隣り合うマイクロフィブリル同士が接近したことが考えられる。共結晶化に

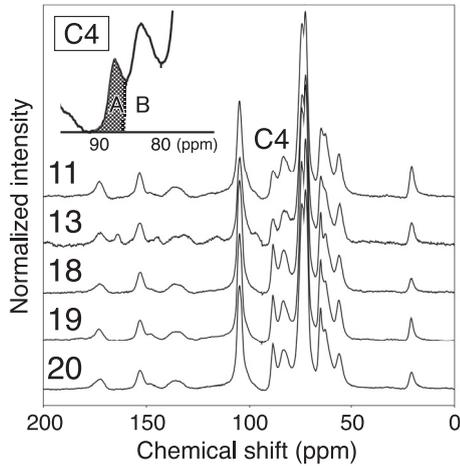


Fig. 3. Solid-state CP/MAS ^{13}C NMR spectra of selected samples. The intensities were normalized by integration (0 - 200 ppm). The C4 signal was enlarged in the upper side of the figure. A: region of crystalline cellulose (86.5 - 93 ppm), B: region of amorphous (cellulose and hemicellulose) (80 - 86.5 ppm).

よって、セルロース結晶がせん断変形し、擬直方晶への変化が生じたものと考えられる⁹⁾。

未処理材を用い、固体 ^{13}C NMR測定により試料中のセルロースと他成分と関係を調べた。前述の(I)に属する試料と(II-IV)に属する試料とで、C4の領域(80~93 ppm)に異なる特徴がみられた(Fig. 3)。この領域には、結晶性セルロースに起因するピークと非晶性のセルロースおよびヘミセルロースなどに起因する複合ピークが観察される¹⁴⁾。本検討では、86.5~93 ppmの領域を結晶性セルロース、80~86.5 ppmの領域を非晶成分とし(Fig. 3拡大図)、それぞれの積分面積を算出した(Table 1)。結晶性セルロース領域の面積と、未処理試料の200の回折の広がりから算出した結晶サイズの相関をみると(Fig. 4)、(I)に属した17樹種では、結晶サイズは2.7~3.0 nmの分布に対し、固体 ^{13}C NMRスペクトル上で0~200 ppmの全面積に占める結晶性C4ピークの面積の割合は、2.1から3.5%の範囲に分布した。一方、(II-IV)とした(No. 18), (No. 19), (No. 20)の試料ではこの値が、それぞれ、4.5, 4.0, 4.1%となり、(I)と比較して高い値を示した。この結果は、試料中の結晶性セルロースの存在量が、これら3試料では、他試料に比べて高いことを示唆する。

前述の通り、ハリギリ(No. 19)、エノキ(No. 20)には、木材試料の木部繊維細胞壁の最内層にG層

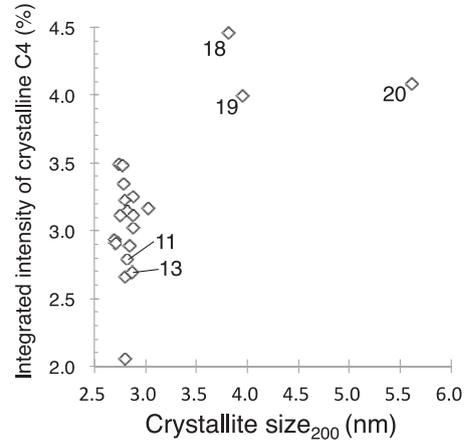


Fig. 4. Integrated intensity of the C4 signal from crystalline cellulose as a function of the X-ray crystallite size obtained from the peak broadening.

が観察された。G層は一般的に、広葉樹の引っ張りあて材部分の細胞壁に生じ、セルロース含有量が高い¹⁵⁾と言われている。したがって、これら2樹種の試料において、110と $1\bar{1}0$ が明瞭に分かれ、200回折が比較的鋭く観察されたのも、G層の寄与が大きいためと考えられる。カキノキ(No. 18)の試料のX線回折図にみられた特徴および水熱処理後の変化は、あて材試料が示した結果と類似するが、今回の組織観察結果からはあて材と判断し難い。今後、あて材/正常材であることが明らかな試料を用い、それらの性状および水熱処理による変化を比較検討する必要がある。

4. 結 論

飽水状態の広葉樹材に200℃、2時間の水熱処理を加えることで、木材細胞壁中のセルロースの結晶構造が変化する事が多様な樹種の観測で明らかになった。正常材、あて材に関わらず全ての試料で、110と $1\bar{1}0$ の回折が接近する傾向がみられた。多くの樹木試料で、水熱処理後は110と $1\bar{1}0$ の回折が重なり、1つのピークとして観察された。このことは、セルロースの結晶構造が単斜晶から直方晶様に変化することを示唆する。またこれらの試料では、水熱処理後の200の面間隔も小さくなった。水熱処理前の状態で、200の結晶サイズが大きく、かつ面間隔が小さい試料では、水熱処理による面間隔の変化は小さい。200の結晶サイズは、水熱処理により全ての試料で増大し、セルロースマイクロフィブリルの凝集による共結晶化が少なくとも広葉樹材

一般に生じる現象であることが確認された。

謝 辞

本研究は、日本学術振興会の科学研究費補助金 (JSPS KAKENHI Grant Number JP 17J05156) の支援により実施された。また本研究は京都大学生存圏研究所全国共同利用研究である。広葉樹の樹種選定にご助言頂いた京都大学生存圏研究所の杉山淳司教授、反町始氏、並びにブナ試料採取にご協力頂いた東京大学大学院の斎藤幸恵教授、同大学秩父演習林の技術職員に深謝する。

文 献

- 1) Esteves, B., Marques, A. V., Domingos, I., Pereira, H.: Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. *Wood Sci. Technol.* **41**, 193-207 (2007).
- 2) Tomak, E. D., Ustaomer, D., Yildiz, S., Pesman, E.: Changes in surface and mechanical properties of heat treated wood during natural weathering. *Measurement* **53**, 30-39 (2014).
- 3) Candelier, K., Hannouz, S., Thévenon, M.-F., Guibal, D., Gérardin, P., Pétrissans, M., Collet, R.: Resistance of thermally modified ash (*Fraxinus excelsior* L.) wood under steam pressure against rot fungi, soil-inhabiting micro-organisms and termites. *Eur. J. Wood Prod.* **75**(2), 249-262 (2016).
- 4) Garrote, G., Dominguez H., Parajó, J. H.: Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood. *J. Chem. Technol.* **74**, 1101-1109 (1999).
- 5) Nitsos, C. K., Matis, K. A., Triantafyllidis, K. S.: Optimization of hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass in the bioethanol production process. *Chem.Sus.Chem.* **6**(1), 110-122 (2013).
- 6) Langan, P., Petridis, L., O'Neill, H. M., Pingali, S. V., Foston M., Nishiyama, Y., Schulz, R., Lindner, B., Hanson, B. L., Harton, S., Heller, W. T., Urban, V., Evans, B. R., Gnanakaran, S., Ragauskas, A. J., Smith, J. C., Davison, B. H.: Common processes drive the thermochemical pretreatment of lignocellulosic biomass. *Green Chem.* **16**(1), 63-68 (2014).
- 7) Nishiyama, Y., Langan, P., O'Neill, H., Pingali, S. V., Harton, S.: Structural coarsening of aspen wood by hydrothermal pretreatment monitored by small- and wide-angle scattering of X-rays and neutrons on oriented specimens. *Cellulose* **21**(2), 1015-1024 (2014).
- 8) Zheng, A., Jiang, L., Zhao, Z., Chang, S., Huang, Z., Zhao, K., He, F., Li, H.: Effect of hydrothermal treatment on chemical structure and pyrolysis behavior of eucalyptus wood. *Energy Fuels* **30**(4), 3057-3065 (2016).
- 9) Kuribayashi, T., Ogawa, Y., Rochas, C., Matsumoto, Y., Heux, L., Nishiyama, Y.: Hydrothermal transformation of wood cellulose crystals into pseudo-orthorhombic structure by cocrystallization. *ACS Macro Lett.* **5**(6), 730-734 (2016).
- 10) Yamashita D., Kimura S., Wada M., Takabe K.: Improved Mäule color reaction provides more detailed information on syringyl lignin distribution in hardwood. *J. Wood Sci.* **62**(2), 131-137 (2016).
- 11) Wertheim, G. K., Butler, M. A., West, K. W., Buchanan, D. N. E.: Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes. *Rev. Sci. Instrum.* **45**(11), 1369-1371 (1974).
- 12) Nishiyama, Y., Langan, P., Chanzy, H.: Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I_β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* **124**(31), 9074-9082 (2002).
- 13) Driemeier, C., Mendes, F. M., Santucci, B. S., Pimenta, M. T. B.: Cellulose co-crystallization and related phenomena occurring in hydrothermal treatment of sugarcane bagasse. *Cellulose* **22**(4), 2183-2195 (2015).
- 14) Larsson, P. T., Wickholm, K., Iversen, T.: A CP/MAS ¹³C NMR investigation of molecular ordering in celluloses. *Carbohydr. Res.* **302**(1-2), 19-25 (1997).
- 15) Norberg, P. H., Meier, H.: Physical and chemical properties of the gelatinous layer in tension wood fibers of aspen (*Populus tremula* L.). *Holzforschung* **20**(6), 174-178 (1966).