

グリコール・バイサルファイト法による樹皮の液化 反応

芦谷, 竜矢
九州大学大学院農学研究院

坂井, 克己
九州大学大学院農学研究院

<https://doi.org/10.15017/14845>

出版情報：九州大学農学部演習林報告. 84, pp.31-41, 2003-03-27. 九州大学農学部附属演習林
バージョン：
権利関係：

論文

グリコール・バイサルファイト法による樹皮の液化反応*

芦谷 竜矢**,坂井 克己***

和文抄録

樹皮の液化に効果的であるとされる、PEG・バイサルファイト法について、反応の基礎的知見を得るため各成分がどのような反応を示すか検討した。

タンニンのモデルとみなされるカテキンの反応生成物として、catecholが確認され、反応時間とともに重合物と思われる溶媒不溶の沈殿の生成量が増加したことから、樹皮中のタンニン成分は反応の早期過程で分解した後、重合することが示唆された。スベリン成分も同様であり、反応の早期に低分子化した後、重合反応が進行することが示された。一方、セルロースは反応の速度がおそく、反応時間の経過とともに徐々に分解された。

樹皮の液化反応生成物からもcatecholが検出された。また、セルロース成分の少ない外樹皮で、可溶化率は15分から30分にかけて減少しており、この間に可溶化成分の再重合が生じていることが示唆された。セルロース成分を多く含有する内樹皮は、5分間の処理では外樹皮よりも可溶化率が低いが、時間の経過とともに、可溶化率は上昇した。これらの結果は成分ごとに検討した結果と一致する。よって、液化反応は、初期段階でリグニン、タンニン、スベリン等の非炭水化物系の成分の一部が分解し、その後セルロース成分が分解することが示された。

キーワード : スギ樹皮, 液化, グリコール・バイサルファイト法, タンニン, スベリン, セルロース

*Tatsuya ASHITANI, and Kokki SAKAI: Reactions in Liquefaction of Bark by Glycol-Bisulfite Method

**九州大学大学院農学研究院森林資源科学部門森林生態圏管理学講座
Division of Forest Ecosphere Sciences and Management, Department of
Forest and Forest Products Sciences, Faculty of Agriculture, Kyushu
University, Fukuoka 811-2415

***九州大学大学院農学研究院森林資源科学部門森林機能開発学講座
Division of Forest Bioscience, Department of Forest and Forest Products
Sciences, Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka 812-8581

1. 緒 言

我が国に於いて、古くから、スギ、ヒノキ等の針葉樹は山林に大量に植林され、建設資材等に使用されてきた。しかしながら、それらの樹木を伐採、製材する過程において大量に排出される樹皮、端材等の廃棄物が生じる。これまで、それらの廃棄物の処理は燃焼処理による処分が一般的であったが、世界的な環境問題の深刻化により、処分方法の改善が求められてきた。現在のところ、実際に行われている処分法として、端材、おが屑等の木部廃棄物はパルプ・チップとして利用する等の方法がとられている(富田, 1999; 山本, 1999)。しかしながら、これらの方法では、木質廃棄物を付加価値の高い材料として利用することは難しく、より付加価値の高い利用法の開発が望まれるであろうと推察される。そのような面から、近年、木質廃棄物を大量供給の可能な資源と位置づけ、石油・石炭等の化石資源由来のものに代わる機能性材料原料へ利用しようとする化学的利用法の開発に関する研究が行われるようになってきた。

たとえば、白石ら(Maldas, Shiraishi 1996; Alma, Shiraishi 1998)によって提案されている木材の液化処理は、木質成分を、加溶媒分解等で低分子化する処理法であり、生成物は、生分解性を有するプラスチック材料へ変換させることが可能であることが知られている。これまで、木材部の液化法については、処理法、反応機構、生成物についての知見も蓄積されている(Maldas, Shiraishi 1996; Kurimoto *et al.*, 1999; 山田, 1999) が、林産廃棄物として大量に排出される樹皮の液化法についてはこれまで有効なものは見いだされていなかった。そこで著者らは、グリコール・バイサルファイト法(PEG・バイサルファイト法)による樹皮液化反応を検討し、比較的高い溶媒可溶化率を得ることができることを報告した(上野ら, 2001)。しかし、その可溶化物中の成分及び反応機構等の検討は十分ではなく、樹皮構成成分が液化反応においてどのように変換されるか詳細に検討する必要が生じた。特にスギ樹皮中には、タンニン成分(鮫島, 善本, 1989)やスベリン(芦谷ら, 2001)が多く含まれているため、それら成分の反応を検討する事で、スギ樹皮液化物の特性が明らかになると考えられる。そこで、タンニンのモデルとしてカテキン、スギ樹皮より得られたスベリンおよび市販のセルロースのバイサルファイト液化条件下での反応について検討し、樹皮の液化物との比較を行った。

2. 実験方法

2.1. 樹皮液化

九州大学福岡演習林産スギ外樹皮または内樹皮粉(80 mesh pass) 2g, 3.3%-NaHSO₃ aq. 6ml, ethylene glycol 6 mlを耐圧ミニオートクレーブ内にいれ、ガスクロマトグラフのオーブン中で、昇温速度11°C/min, 250°Cで5, 15, 30分間保持して反応を行った。所定時間保持した後、オートクレーブを取り出し、氷浴で急冷し反応を停止させた。反応後の液化混合物に80%ジオキサン水溶液を加え、ガラス繊維ろ紙(Advantec GA100)を用いて吸引ろ過を行い、残渣を除き溶媒可溶化率を算出した。また、30分処理の液化混合物については、80%ジオキサン水溶液でろ過し、残渣を除き、濾液を濃縮後、酢酸エチルと水で生成物を抽出した。

酢酸エチル可溶部については、GC-MSにより分析を行った。

2.2 カテキン及びタンニンのグリコール・バイサルファイト処理

カテキン(0.5 hydrate) 0.516g またはquebrachoタンニン 1g, ethylene glycol 3ml, 3.3%-NaHSO₃ aq. 3mlをミニオートクレーブ中にいれ、ガスクロマトグラフのオープン中で、昇温速度11°C/min, 250°Cで、5分または30分間保持して反応を行った。また昇温段階で反応が生起しているか確認するため、250°Cに到達直後に急冷したのものについても実験を行った。反応後急冷し、生成物を酢酸エチル、水の順に抽出し、溶媒不溶分を濾過した後、溶媒可溶部を合わせ、酢酸エチル層と水可溶部に分液した。さらに水層を塩酸酸性とした後、酢酸エチルで抽出し、酸性酢酸エチル可溶部を得た。各酢酸エチル層は濃縮し、中性部はアセチル化した後、酸性酢酸エチル可溶部については、diazomethaneでメチル化後GC-MS分析を行った。また、カラムクロマトグラフィーによる成分の単離も試みた。溶媒不溶分は風乾し、IR分析を行った。

2.3 スペリンの反応

スペリンは既報(芦谷ら, 2001)に準拠してスギ外樹皮から抽出したものをを用いた。スギ外樹皮suberin 1.00g, ethylene glycol 3ml, 3.3%-NaHSO₃ aq. 3mlを、ミニオートクレーブ中にいれ、250°Cで5, 15, 30分間反応を行った。反応後急冷し、液化混合物に80%ジオキサン水溶液を加え、ガラス繊維ろ紙を用いて吸引ろ過を行った。ろ液を濃縮後、ジオキサンを加えて再度ろ過し、可溶分はGPCカラムを用いて分子量分布を測定した。このとき、ポリスチレン標品を分子量マーカーとして用いた。

このときのGPC分析条件は以下に示す。

カラム：Tosoh TSKgel HHR2500

流出溶媒：Dioxane

検出：UV 254nm

2.4 セルロースの液化

カラム用セルロース(フナコシセル), 1.00g, ethylene glycol 3ml, 3.3%-NaHSO₃ aq. 3mlを35mlミニオートクレーブ中にいれ、2-1と同様に、反応させた後急冷し、80%ジオキサン水溶液を用いて吸引ろ過を行い、残渣を105°Cで1昼夜乾燥後、秤量し、可溶化率を算出した。

3. 結果および考察

3.1 カテキンの反応

反応混合物の入ったオートクレーブを室温から250°Cまで11°C/minで昇温し、250°C到達直後に急冷した処理では、GC分析からカテキンのみが検出され、昇温段階での反応は起こっていないことが示された。図1a, bにカテキンの5分と30分間のグリコール・バイサルファイト処理による生成物の酢酸エチル可溶部GC-MS分析結果を示し、図1cにquebrachoタンニン、図2a, bにスギ内樹皮、外樹皮のグリコール・バイサルファイト処理生成物の酢

酸エチル可溶部GC-MS分析結果を示す。図2a, bに示されるように、樹皮液化物中には、リグニン由来と思われる、バニリン、イソオイゲノールの存在と、テルペノイドのフェルギノールが残留していることが、GC-MS分析により確認された。さらに図1, 2からすべての反応系に共通してcatecholの生成が確認されたため、樹皮中の縮合型タンニンの少なくとも一部は250°Cの液化処理ではcatecholまで分解すること示された。また、タンニンのA環由来成分として、カテキンの5分間の処理では、phloroglucinolが単離により確認され、quebracho タンニンの30分間の処理ではresorcinolがGC (図1c) ならびに標品との比較により確認された。また、図3a,bのカテキンの酸性酢酸エチル可溶部のクロマトグラムから5分間処理の時のみ3,4-dihydroxybenzoic acidおよび3,4-dihydroxyphenylacetic acidが確認された。

また、250°C、30分間処理後の生成物のメチル化した酸性酢酸エチル可溶部 (351 mg) からM/Z=306の分子イオンピークを有する成分X (132mg) を単離した。

単離された、生成物XのNMRおよびIRデータは以下の通りである。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ 1.72(3H, s), 1.67-1.76(1H, m), 1.81-1.89(1H, m), 1.91-1.94(1H, m), 2.22-2.31(1H, m), 2.56-2.65(1H, m), 2.87-2.96(1H, m), 2.90 (1H, s), 3.71(3H, s), 3.84(3H, s), 3.86(3H, s), 4.50 (1H, dd, J=8.2, 2.0Hz), 6.61 (1H, s), 6.63 (1H, s).

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ 22.5(CH₃), 29.8(CH₂), 41.1(CH₂), 42.3(CH₂), 42.6(CH), 51.6(CH₃), 55.9(CH₃), 56.0(CH₃), 77.3(CH), 80.5(C), 106.0(CH), 111.7(CH), 126.7(C), 135.3(C), 147.4(C), 147.8(C), 173.1(C).

IR ν KBr cm⁻¹: 2975 (C-H), 1738 (C=O), 1516 (Aromatic ring), 1258 (C-O) .

上記のデータおよびHMBCの結果から、この化合物は図4の平面構造を有すると考えられた。この物質の生成機構を知るためethylene glycolをdiethylene glycolに代えて反応を行った。その結果、生成物の酢酸エチル可溶部に、この物質が認められた。よってこの化合物は溶媒に関係なく生成していることから、カテキン分子の変換によって生成したものであると考えられる。

また、表1に示すようにcatecholの生成量が微量であり、酢酸エチル、水に不溶な沈殿の生成量が、反応時間が長くなると増加していることから、catecholや生成物Xの生成反応は優勢な反応ではなく、重合反応が主として進行すると考えられる。カテキンおよびquebracho タンニンから生成した酢酸エチル、水に不溶な沈殿は、3300cm⁻¹ (s, O-H), 1605cm⁻¹ (s, Aryl-ring) にIR吸収バンドを有する、同一の吸収パターンを示した。図1の結果と併せて考察すると、この沈殿はカテコール等の低分子フェノールが重合した生成物と思われ、樹皮の液化反応において、タンニン成分は一旦分解した後、その分解生成物が再度重合し、新たな高分子を生成することが示唆された。上記の結果より詳細な反応機構は現段階では不明であるが、カテキンの液化処理の過程では図5のような酸化と還元を含む反応が進行していることが示唆された。

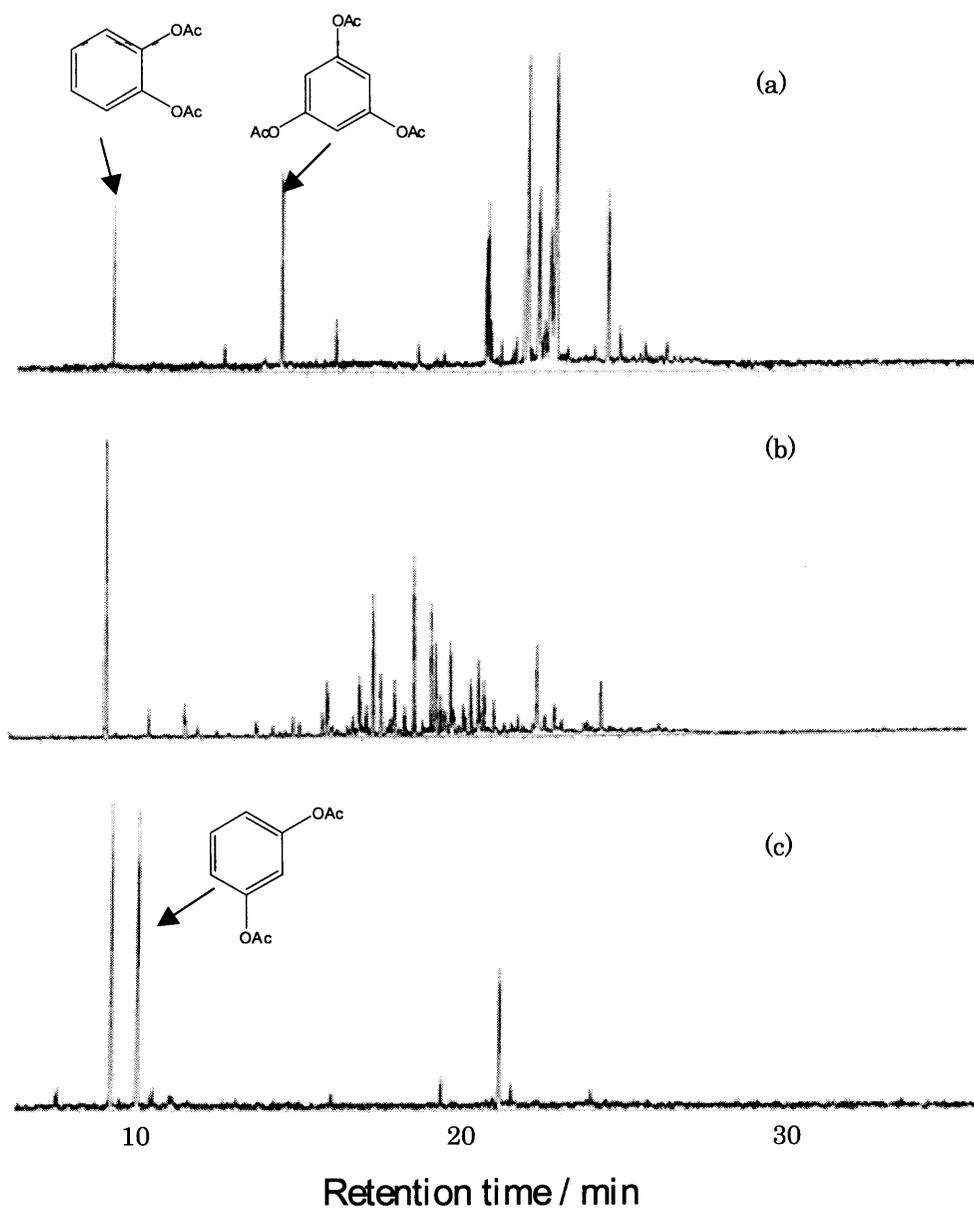


Fig. 1 Gas chromatograms of liquefaction products from catechin for 5 min (a), catechin for 30min (b), and quebracho tannin for 30min (c).

図1 quebrachoタンニンと catechinの液化処理の反応生成物のガスクロマトグラム

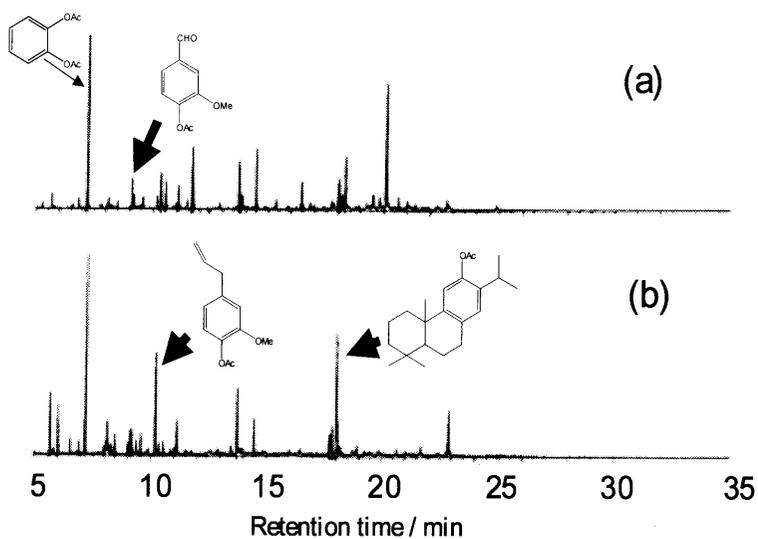


Fig. 2 Gas chromatograms of liquefaction products from sugi outer bark (a) and inner bark (b).

図2 スギ外樹皮 (a) 内樹皮 (b) の液化処理生成物のガスクロマトグラム

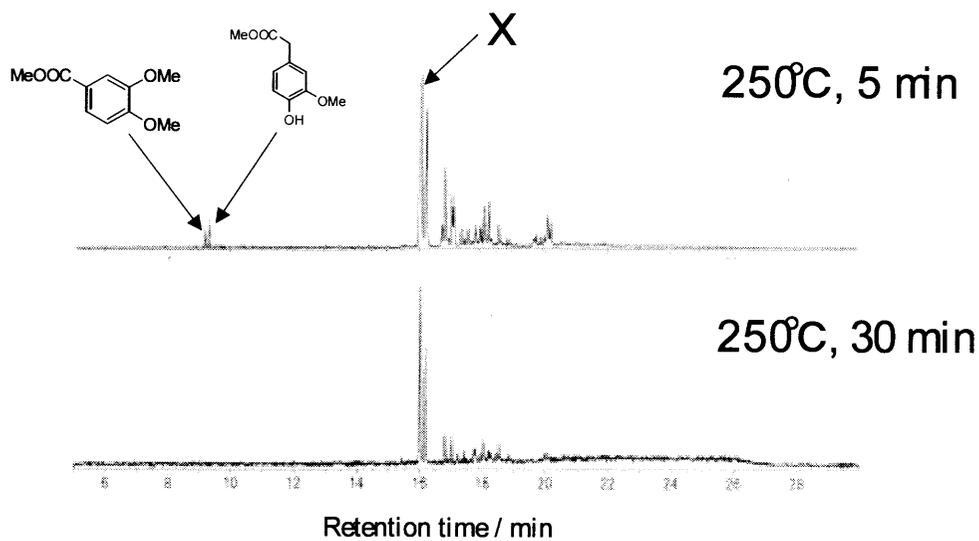


Fig. 3 Gas chromatogram of acidic extract of liquefaction products from catechin.

図3 カテキンの液化反応生成物の酸性抽出物のガスクロマトグラム

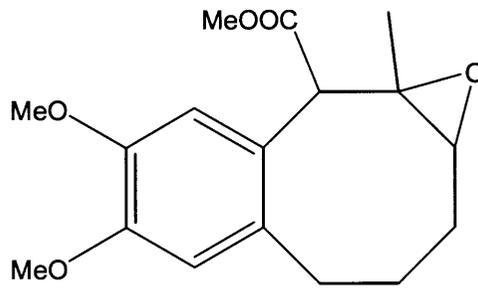


Fig. 4 Structure of component X.

図4 化合物Xの平面構造

表1 カテキンの液化反応における生成物の収率

Table 1 Yield of AcOEt soluble parts and a precipitate in products from reaction of catechin (0.516g) with EG and NaHSO₃

Time /min	Neutral (mg)	Acidic (mg)	Precipitate (mg)	Catechol (mol%)
5	359	77.1	67.4	1.56
30	280	179	175	1.64
30 (without NaHSO ₃)	534	20.4	trace	-

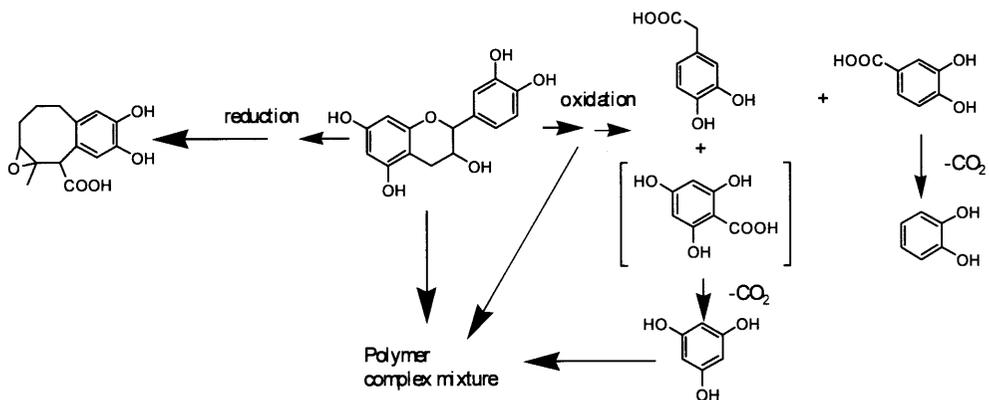


Fig. 5 Reaction of catechin in glycol- bisulfite liquefaction

図5 カテキンのグリコール・バイサルファイト液化反応

3.2 スペリン、セルロースの反応

図6にエチレングリコール・バイサルファイト法におけるスペリンの反応生成物ジオキサン可溶部のGPC分析結果を示し、図7にジオキサン不溶部の収率の反応時間に対する変化を示す。図6では、反応の初期段階(5-15分)でスペリン成分は低分子化する事が示されたが、図7ではジオキサン不溶部の収率が反応時間とともに増加しており、カテキンるときと同様に重合反応が進行していると考えられる。

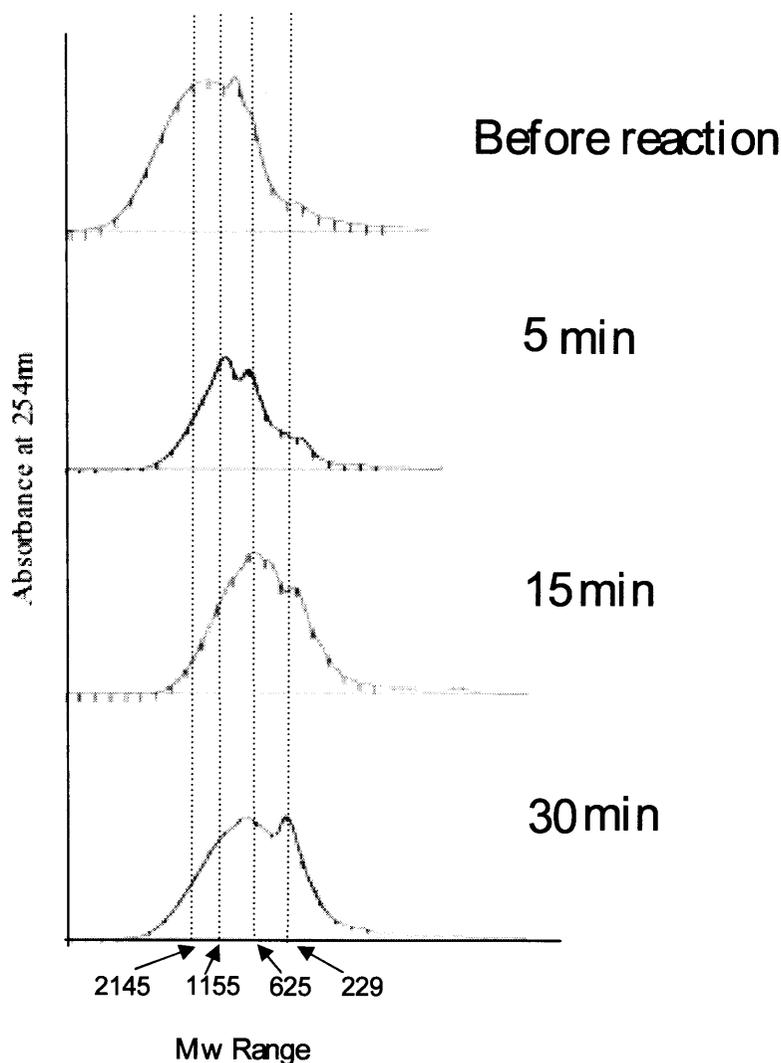


Fig. 6 GPC chromatograms of products from reaction of suberin with EG and sodium bisulfite.

Calibration of molecular weight: commercial polystyrene (Tosoh Co.)

図6 スペリンの液化処理生成物ジオキサン可溶部のGPCクロマトグラム

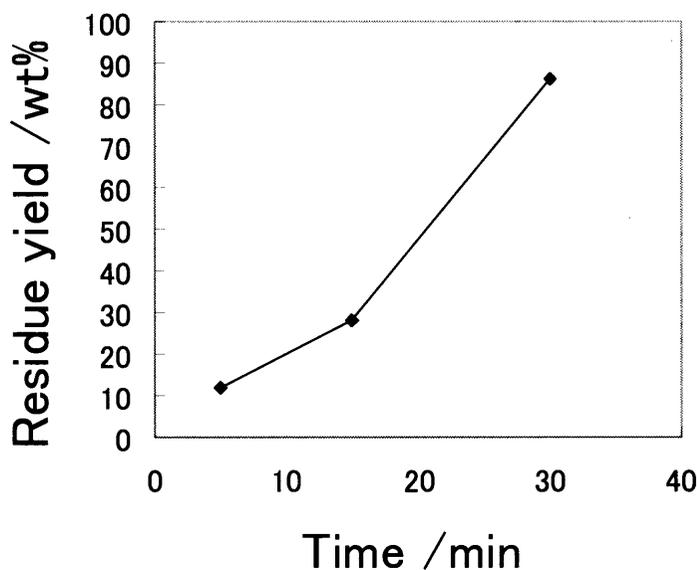


Fig. 7 Yield of dioxane-insoluble parts of product from reaction of suberin with EG and sodium bisulfite.

図7 スペリンの液化処理生成物ジオキサン不溶部の収率

図8にスギ樹皮およびセルロースの溶媒可溶化率の時間変化を示す。セルロースは5分と30分でそれぞれ可溶化率は0%、29.7%であり時間の経過と共に徐々に分解されてゆくことが示された。上記のように成分ごとの反応を検討した結果では、初期段階でリグニン、タンニン、スペリン等の非炭水化物系の成分が分解し、その後セルロース成分が分解すると思われる。

図8で、外樹皮において可溶化率は15分から30分にかけてむしろ減少しているため、この間に可溶化成分の再縮合が生じていることが示唆された。また、5分間の処理では内樹皮の方が外樹皮よりも可溶化率が低い。スギ樹皮のセルロース含有量は内樹皮のほうが外樹皮より多く（上野ら，2001）、外樹皮は内樹皮に比べてクラーソンリグニン量が多いことから、リグニン、タンニン、スペリン等の非炭水化物系の成分を多く含有していると考えられる。よって実際の樹皮の液化反応の挙動と成分ごとの反応挙動の検討結果は一致すると考えられ、液化反応をより効率的に行うためには、非炭水化物成分の再縮合をいかに抑制するかが重要であると考えられる。

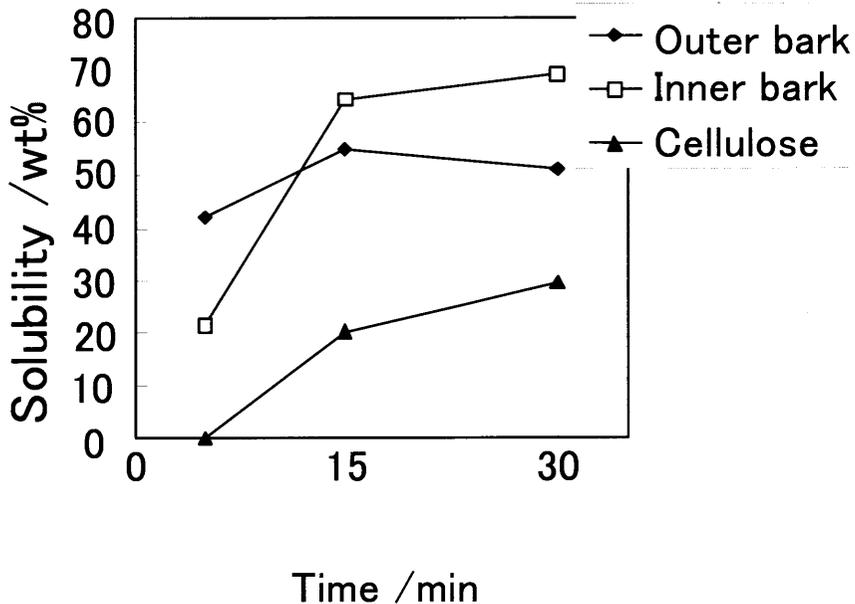


Fig. 8 Solubility of barks and cellulose in liquefaction by glycol bisulfite method.

図8 グリコール・バイサルファイト法によるスギ外樹皮，内樹皮およびセルロースの処理時間と可溶化率の関係

引用文献

- ALMA, MH. and SHITAISHI, N. (1998) : Preparation of polyurethane-like forms from NaOH-catalyzed liquefied wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 56: 245-246
- 芦谷竜矢, 氏家正嗣, 長濱静男, 上野智子, 坂井克己 (2001) : スギ樹皮抽出成分の特徴. *木材学会誌*47(3) :276-281
- KURIMOTO, Y., DOI, S. and TAMURA, Y. (1999): Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforshung* 53: 617-622
- MALDAS, D. and SHIRAISHI, N. (1996): Liquefaction of wood in the presence of polyol using NaOH as catalyst and its application to polyurethane foams. *Intern. J. Polymeric Mater* 33 : 61-71
- 鮫島正浩, 善本知孝 (1981) : 針葉樹樹皮のフェノール性抽出成分の特徴について. *木材学会誌* 27, 491-497
- 富田文一郎 (1999) : 木質廃材利用の現状と今後. 日本木材学会・第34回名古屋国際木工機械実行委員会主催 R&Dツアーセミナー"ゼロエミッション型木材産業の構築を目指して", pp.1-14
- 上野智子, 耿 興連, 芦谷竜矢, 親泊政二三, 坂井克己 (2001) : スギ樹皮のポリエチレン

グリコール・バイサルファイト法による液化. 木材学会誌47: 260-266

山田竜彦 (1999) : 木材の液化技術の開発と反応機構の解明. 木材工業 54(1): 2-7

山本拓 (1999) : リサイクルチップの製造と利用. 日本木材学会・第34回名古屋国際木工機械
実行委員会主催 R&Dツアーセミナー"ゼロエミッション型木材産業の構築を目指して",
pp.15-19.

(2002年12月9日受付 ; 2003年1月31日受理)

Summary

Liquefaction of sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don.) bark was performed by the glycol-bisulfite method. Conversion of sugi bark components under the liquefaction condition was examined. Catechin, suberin and cellulose were treated with ethylene glycol and aqueous sodium bisulfite at 250°C. Catechol was detected as a common product both from catechin and sugi bark by GC-MS analysis of the ethyl acetate soluble parts obtained from the glycol-bisulfite treatment. It was suggested that polymerization of degradation products was occurred after decomposition in the glycol-bisulfite treatment of catechin or suberin. On the other hand, in the cellulose, the rate of the liquefaction was slow, and it was shown that the cellulose was liquefied with the progress of the reaction time gradually.

Key words : bark, liquefaction, glycol-bisulfite method, tannin, suberin, cellulose