

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」

平成 10 年度採択研究代表者

小名 俊博

(九州大学大学院農学研究院 助教授)

「高リサイクル性を有する森林資源の開発」

1. 研究実施の概要

リサイクルによるパルプ繊維の劣化と損失を原料から改善するため、高リサイクル性かつ高成長性を有した樹木を迅速に同定・選抜する技術を開発し、選抜木の交雑育種(植林)を実施すると共に、この発生機構を解析することを目的とする。これにより、効率的な森林資源のリサイクルと省エネルギーを達成し、資源循環型社会構築の実現を目指す。生産性の高い森林資源を創出することにより、CO₂固定量を増加させることが見込める。これまでに、同一地域で同様に育成され、成長にほとんど差がない樹木でも、個体によりクラフトパルプのリサイクル性が異なることがユーカリにおいて判明した。今回この原因として、木繊維の形態に特徴があることが示唆された。一方、資源の有効利用の観点から、高収率パルプ、特に機械パルプからの紙の製造は重要である。しかし、機械パルプから製造した紙においてはリグニンを含めたポリフェノールが多量に残存しており、光による色戻りの問題がある。今回この原因物質の同定にユーカリを用い成功した。今後は、アカシアへの応用が期待される。

2. 研究実施内容

(1) 高リサイクル性を有するパルプ繊維の特徴

クラフトパルプに乾湿繰り返しのリサイクル処理を施すと、紙の強度が大幅に低下することが知られている。この低下が同一地域で同様に植林・育成され、成長にほとんど差がない同一樹種の試料において、ユーカリ *E. globulus* を用いて検討した。この結果、33 個体の中でリサイクル前のシーートの比引張強さが約 80N・m/g を示した4個体について、リサイクル処理による引張強さの変化を検討したところ、シーートの引張強さが変化しなくなるまでのリサイクル回数、及びリサイクル 5 回目の引張強さには個体間に差が生じていた。そこで、高リサイクル性を有するパルプ繊維の特徴についてさらに検討した。この結果、リサイクル処理後ルンケル比が低く、保水度の高い個体は、シーートの引張強さの低下が少ない、つまり高リサイクル性を有していることが確認された。全 33 個体に関して、リサイクル回数別にシーートの引張強さと他のシート物性あるいはパルプ繊維形態との相関をまとめた。この結果、シーートの引張強さはシート密度と正の相関が高かったが、パルプ繊維の形態的特性の中では、リサイクル 5 回目において繊維壁厚及びルンケル比と負の高い相関が確認された。

(2) 高白色度 CTMP 紙の光退色性に影響を及ぼす物質の同定

資源の有効利用の観点から、高収率パルプ、特に機械パルプからの紙の製造は重要である。しかし、機械パルプから製造した紙においてはリグニンを含めたポリフェノールが多量に残存しており、光による色戻りの問題がある。この点について、高収率・高白色度が得られているユーカリ *E. globules* CTMP(chemithermomechanical pulp)紙を用い検討した結果、光退色性において大きな個体間差が認められた。そこで、個体間差の原因を熱分解ーガスクロマトグラフィー法により検討した。有機アルカリ試薬としてテトラブチルアンモニウム ヒドロキシドを用いて、オリジナルな木材に対して反応熱分解を行なった。この結果、リグニンに由来すると考えられるプトキシ-ヒドロキシ-メトキシベンズアルデヒド、アセトグアイアコン、プトキシ-ジメトキシ-フェニル-プロパン、1-プトキシ-ジメチル-フェニル-2-プロパノン、エチル シリンゴン、プトキシ-メトキシ-フェニル-エタノン、プトキシ-メトキシ 安息香酸 および 3-ジメトキシ-ヒドロキシ-フェニル-2-プロパノンが、光退色しやすい個体で有意義にこの順序で高いことが判明した。これに対し、抽出物に由来するプトキシ フェノールおよびリグニンに由来するプトキシ-ジメチル-フェニル-エタノンは、逆に有意義にこの順序で低いことが判明した。以上のことから、多くの化合物がカルボニル基を有していることから、光の照射の際に形成されるキノ誘導体の生成を促進する物質と考えられる。

(3) 光退色した高白色度 CTMP 紙に生成する物質の同定

機械パルプから製造した紙が光によって退色する際にはキノ誘導体、特に *p*-ヒドロキノンの生成が直接的な引き金となっていることが予測されている。しかしながら、その化合物は定量的に測定されておらず、これについて熱分解ーガスクロマトグラフィーを用いて、UV ランプを光照射前と五日間照射した後のサンプルにより検討した。この結果、これまで分子種の一つとして予測されていた *p*-ヒドロキノンは光照射の後に生成することを初めて定量的に測定した。この他にも、リグニン中のシリンギルタイプに由来するピーク(メチルシリンゴール、シリンガアルデヒド、*trans*-シナピルアルコールなど)の増加が認められた。

(4) 材の心割れ特性

残留応力分布は、木部表面に発生する成長応力が、肥大成長の過程で樹幹内に重ね合わされるために形成され、通常その繊維方向成分は中心付近で圧縮、樹幹表面付近では引張りとなっている。したがって、大きな表面成長応力を発生する樹種や個体では、中心部と表面とでの残留応力差も大きくなり、このことから材の山出しやチップ製造時の加工障害が大きくなるものと考えられる。しかしながら残留応力あるいは成長応力の大きさと加工障害の程度とを具体的に比較した研究はほとんど無い。今回の実験では、残留応力分布を与える Kubler (1959)の公式を用い、表面応力解放ひずみ(個体毎の平均値)から樹心付近の残留応力の値をひずみとして算出し、これを伐倒による心割れの発達程度と比較することにした。なお、今回の方法で算出された樹心付近の残留応力の値を、Kubler 指数と呼ぶことにした。そこで、測定された 11 年生ユーカリ *E. globulus* について、伐倒直後に測定された 1 番玉元口における心割れの総長、あるいは総長を胸高周囲長で除して無次元化したものを、Kubler 指数と比較した。この結果、Kubler 指数が大きくなるほど心割れ総長が大きくなり、両者の間には、0.1%で正の相関関係が認められた。このことは、樹心部付近での残留応力の値が大きい場合ほど、伐倒や玉切りによる心割れが甚だしい、ということを示す。しかし

ながら、植林地別に見ると、Augusta では極めて高い相関関係が認められるものの、Bridgetown ではそれほどではない。したがって、この方法で成長応力(あるいは残留応力)と加工障害との関係について一般則を導き出すためには、慎重な検討が必要であるが、林地によってはこの利用が可能であると判断される。なお、心割れ総長を胸高周囲長で除して無次元化したものをKubler指数と比較した結果も(a)の場合とほぼ同様であった。

(5) 軸方向柔細胞と他の細胞における形態の関係

柔細胞は、パルプ収量、シート密度及び紙の強度と有意義な相関があることが既に判明している。この原因を解明するため軸方向柔細胞を細かく随伴型柔細胞と独立型柔細胞に分け観察し、他の細胞形態との関係をユーカリ *E. camaldulensis* の樹幹内変異を用い検討した。この結果、道管に付随している随伴型柔細胞の形態と、独立型柔細胞では木繊維の形態との間に高い相関が認められた。これらのことから、軸方向柔細胞が道管や木繊維といった主要な細胞と連携し、形態形成を行なっていることが推測された。

3. 研究実施体制

(1) パルプ繊維の同定グループ

① 研究分担グループ長名(所属、役職)

小名俊博(九州大学大学院農学研究院、助教授)

② 研究項目

- ・ 高リサイクル性を有する森林資源の開発
- ・ リサイクル性に優れた木材パルプの調製と評価
- ・ パルプ繊維およびパルプ繊維シートにおける高リサイクル性の評価
- ・ 高リサイクルパルプ用樹木育種のための細胞形態観察
- ・ 高リサイクルパルプ用樹木育種のための挿し木発根阻害物質の解析
- ・ 高リサイクル耐性を有する樹木におけるリグニンの形成と高次機能
- ・ パルプ繊維の化学的定量

(2) 選抜技術の開発グループ

① 研究分担グループ長名(所属、役職)

小名俊博(九州大学大学院農学研究院、助教授)

② 研究項目

- ・ ラマン分光法による非破壊的定量方法の開発

(3) 発生機構の解明グループ

① 研究分担グループ長名(所属、役職)

小名俊博(九州大学大学院農学研究院、助教授)

② 研究項目

- ・ 植物におけるイオン輸送の解明
- ・ 植林早生樹 *Eucalyptus* 属の成長応力および関連材質に関する研究

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- Sonoda, T., Ona, T., Yokoi, H., Ishida, Y., Ohtani, H. and Tsuge, S. Quantitative analysis of detailed lignin monomer composition by pyrolysis-gas chromatography combined with preliminary acetylation of the samples. *Analytical Chemistry*, Vol. 73: 5429-5435(2001).
- Seino, T., Ona, T., Yoshioka, A., Takai, M. and Tabata, M. Thermal-induced homolytic scissions of interunitary bonds in the lignin solution. *Analytical Sciences*, Vol. 17 (Supplement): i523-i526(2001).
- Ona, T., Sonoda, T., Ito, K., Shibata, M., Ootake, Y., Ohshima, J., Yokota, S. and Yoshizawa, N. Determination of wood properties by FT-Raman spectroscopy in *Eucalyptus*. *Abstracts of the 55th Appita Annual Conference*, 41-45(2001).
- Okayama, T., Kawana, J., Ishikura, Y., Kojima, Y. and Ona, T. Effect of recycling on handsheet properties of *Eucalyptus globulus* kraft pulps. *Abstracts of the 55th Appita Annual Conference*, 450-455(2001).
- Saito, K., Yasuda, S., Ona, T. and Fukushima, K. A quite new mechanism for the generation of syringyl units in lignin. *Proceedings of the 11th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Vol. 1: 171-174(2001).
- Kojima, Y., Isaji, S., Yoon, S-L. and Ona, T. Production of high brightness CTMP from *Eucalyptus globulus* and their light-induced color reversion. *Proceedings of the 11th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Vol. 2: 215-218(2001).
- Ona, T., Sonoda, T., Tamai, Y., Kojima, Y., Ohshima, J., Yokota, S. and Yoshizawa, N. Investigation of relationships between cell and pulp properties in *Eucalyptus* by examination of within-tree property variations. *Proceedings of the 11th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Vol. 3: 559-562(2001).
- Yokota, S., Sagawa, A., Urabe, F., Ona, T., Asada, T., Shibata, M. and Yoshizawa, N. Aging effects on polyphenols in cuttings from *Eucalyptus camaldulensis* clones. *Proceedings of the 11th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Vol. 3: 573-576(2001).
- Ona, T., Sonoda, T., Ohshima, J., Yokota, S. and Yoshizawa, N. Novel method for wood property determination in *Eucalyptus* trees by FT-Raman spectroscopy. *Proceedings of Grenoble Workshop on Advanced Methods for Lignocellulosics and Paper Products Characterization*, 178-181(2001).
- Seino, T., Ona, T., Yoshioka, A., Takai, M. and Tabata, M. Homolytic scissions of lignin interunitary bonds induced by heat-treatment of hardwood lignin solution. *Proceedings of Grenoble Workshop on Advanced Methods for Lignocellulosics and Paper Products Characterization*, 195-198(2001).
- Ohshima, J., Yokota, S., Ona, T. and Yoshizawa, N. Within-tree variations of wood quality

indices related to pulp properties in *Eucalyptus camaldulensis* and *E. globulus*. *Proceedings of Grenoble Workshop on Advanced Methods for Lignocellulosics and Paper Products Characterization*, 211–213(2001).

- Ito, K., Kato, T. and Ona, T. Non-destructive quantification method of particle diameter of latex as water-based emulsions by NIR FT-Raman spectroscopy. *Proceedings of First International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy*, 173(2001).
- Ito, K., Kato, T. and Ona, T. Quantitative characterization of physical properties of aqueous two-phase material latex emulsion by NIR FT-Raman spectroscopy in non-destructive manner. *Proceedings of First International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy*, 174(2001).
- Sonoda, T., Ona, T., Yokoi, H., Ishida, Y., Ohtani, H. and Tsuge, S. Quantitative analysis of detailed lignin monomer composition by pyrolysis-gas chromatography combined with preliminary acetylation of the samples. *Abstracts for Presentation, International Symposium on Analytical Pyrolysis of Polymers*, 45(2002).
- Yoshioka, A., Takai, M., Kojima, Y., Seino, T., Ishikura, Y., Sonoda, T., Ona, T., Goto, K., Yokoi, H., Ishida, Y., Ohtani, H. and Tsuge, S. Characterization of polyphenols on pulp samples relating to paper recycling by pyrolysis-gas chromatography in the presence of organic alkali. *Abstracts for Presentation, International Symposium on Analytical Pyrolysis of Polymers*, 67(2002).

(2) 特許出願