研 究 報 文

二酸化塩素漂白中の AOX 生成を評価するためのヘキセンウロン酸の調製

森林総合研究所^{*1} 眞柄謙吾^{*2}, 池田 努, 細谷修二
 東京大学 大学院農学生命科学研究科 柴田 泉, 磯貝 明

Preparation of Hexenuronic Acid to Estimate the Discharge of AOX during ClO₂ Bleaching

Kengo Magara^{*2}, Tsutomu Ikeda and Shuji Hosoya
 Forestry and Forest Products Research Institute^{*1}

Izumi Shibata and Akira Isogai
 Graduate School of Agricultural and Life Sciences,
 The University of Tokyo

眞柄謙吾

池田 努

細谷修二

柴田 泉

磯貝 明

Abstract

In this study, we investigated the applicability of 4-*O*-methylglucuronoxylan (xylan) and cellouronate as raw materials for preparing hexenuronic acid groups by alkali-cooking. We also investigated the generation of AOX during chlorine dioxide (ClO₂) treatment of the prepared hexenuronic acids. Based on Teleman's procedure, suitable conditions for alkali-cooking were established for xylan and cellouronate. In the ClO₂ treatment, xylan or cellouronate cooked in alkali solution generated AOX in different amounts, which might depend on the solubility of the polymer in acidic solution. In the ClO₂ treatment, xylan separated from wood hemicellulose must be removed due to the influence of lignin on AOX generation. Hence, hexenuronic acid groups in alkali-cooked cellouronate can be applied as a standard compound for estimating of the discharge of AOX during ClO₂ bleaching.

Keywords : 4-*O*-methylglucuronoxylan, cellouronate, alkali-cooking, chlorine dioxide, AOX

分類：K₁ パルプの漂白一般, K₇ 二酸化塩素漂白

1. Introduction

During kraft cooking and alkali-oxygen delignification, 4-*O*-methyl-D-glucuronic acid groups in xylan are partially converted into hexenuronic acid groups via β -limi-

^{*1}〒305-8687 茨城県つくば市松の里 1/1 Matsunosato, Tsukuba, Ibaraki 305-8687, Japan

^{*2}E-mail : pacusi@ffpri.affrc.go.jp

Fig. 1 Formation of hexenuronic acid from 4-*O*-methylglucurono xylan¹⁾

Fig. 2 Formation of 2-furancarboxylic acid and 5-formyl-2-furancarboxylic acid by acid hydrolysis²⁾

nation reaction¹⁾ as shown in Fig. 1. The hexenuronic acid group with a double bond in its structure consumes part of the bleaching reagents. Isolation of the hexenuronic acid monomer is, therefore, required to understand its reactivity toward bleaching reagents. However, isolation is difficult because hexenuronic acid monomer is highly susceptible to acid hydrolysis²⁾. It can easily be decomposed even under weakly acidic conditions, such as pH 4, to release 2-furancarboxylic acid or 5-formyl-2-furancarboxylic acid, as shown in Fig. 2. Enzymatic hydrolysis is one way to isolate hexenuronic acid groups as xylo-oligosaccharide from kraft pulp²⁾. However, to isolate a sufficient amount of hexenuronic acid groups, a huge amount of pulp is required, because the average content of hexenuronic acid groups in kraft pulp is only about 40 mmol/kg-pulp³⁾.

Teleman et al.²⁾ developed a method for preparing the hexenuronic acid groups using xylan isolated from hard-

wood. The xylan prepared according to their method contained about 4.1 mol% of hexenuronic acid groups.

In a study on bleaching chemistry, it is important to note the serious drawback to use hexenuronic acid groups prepared by this method as a standard compound for hexenuronic acid. Hardwood holocellulose has been reported to contain a non-negligible amount of lignin that may originate from lignin-carbohydrate complexes (LCC)⁴⁾.

To avoid any influence from lignin on the reaction of hexenuronic acid groups with bleaching reagents, the preparation of hexenuronic acid must be carried out using lignin-free uronate, such as cellouronate⁵⁾.

This study proposes a simple preparation method for hexenuronic acid structures from xylan or cellouronate by cooking in an alkali solution containing a small amount of reducing reagent. The discharge of AOX from hexenuronic acid groups during chlorine dioxide (ClO₂) treatment is also discussed.

2. Material and methods

2.1 Materials

Sodium hydroxide and sodium borohydride were purchased from Junsei Chemical Company Ltd. Beech xylan (X 4252) was purchased from Sigma-Aldrich Inc. Cellouronate was prepared from regenerated cellulose according to the method by Isogai and Kato⁵⁾. Authentic compounds of 2-furancarboxylic acid and 5-formyl-2-furancarboxylic acid were purchased from Tokyo Kasei Co., Ltd to determine their retention time in chromatography. Water employed in this study was deionized and distilled.

2.2 Determination of uronic acids in xylan

One gram of beech xylan was hydrolyzed with 200 ml of 2 mol/L trifluoroacetic acid at 121°C for 60 min. The hydrolyzate was evaporated to dryness to remove the trifluoroacetic acid, and then the dry hydrolyzate was dissolved in 50 ml of water and titrated with 0.01 mol/L sodium hydroxide. The change in conductivity of the titrated solution was measured using an MC-226 conductivity meter (Mettler-Toledo, Inc.).

2.3 Cooking of xylan and cellouronate in the alkali solution

One gram of xylan or cellouronate dissolved in 100 ml of sodium hydroxide solution (1.0–2.5 mol/L) containing 0.1 g of sodium borohydride was cooked for 10 to 240 min at 100–150°C in a stainless steel autoclave lined with polytetrafluoroethylene (TAF-SR, Taiatsu Techno Corp.). After cooking, the reaction mixture was cooled and sodium ion was removed using cation-exchange resin (Amberlite IR 120 free acid form, SPELCO). The desalinated solution was immediately neutralized with 50 mM sodium hydroxide solution to avoid acid hydrolysis with boric acid originating from sodium borohydride. The neutralized so-

lution was then freeze-dried.

2.4 Determination of hexenuronic acid groups

Purchased beech xylan, alkali-cooked xylan or cellourenate (0.1 g) was dissolved in 20 mL of 0.5 M sulfuric acid solution. The mixed solution was heated at 121°C for 60 min. 2-Furancarboxylic acid and 5-formyl-2-furancarboxylic acid generated were determined by high-performance liquid chromatography (HPLC) equipped with a CHA-E 11 column (Yokogawa Analytical Systems, Inc.) and an SPD 20 AV UV-detector (Shimadzu). The amount of hexenuronic acid groups in the purchased beech xylan, alkali-cooked xylan or cellourenate was expressed as the sum of these carboxylic acids.

2.5 Removal of hexenuronic acid from xylan preparations

Alkali-cooked xylan was hydrolyzed with 0.2 M phosphate solution (pH 1.6) to remove hexenuronic acid groups. The hydrolyzed solution was then extracted with ethyl acetate to remove furancarboxylic acids. After extraction, a small amount of ethyl acetate remaining in the phosphate solution was removed by evaporation. The pH of the solution was adjusted to 2.5 or 4.5 with 0.1 mol/L NaOH, and then the solution was subjected to the following ClO_2 treatment.

2.6 ClO_2 treatment of hexenuronic acid groups

Alkali-cooked xylan or cellourenate (0.1 g) was dissolved in 50 ml of sodium phosphate buffer (200 mM/L, pH 2.5 or 4.5). When the temperature of the solution reached 85°C, a ClO_2 solution containing an equimolar amount of ClO_2 to hexenuronic acid in each sample was added. The solution was then kept at 85°C for 15 or 120 min. After the treatment, the amount of AOX generated was determined according to EPA Method 1650.

3. Results and Discussion

3.1 Preparation of hexenuronic acid groups from xylan

Prior to the preparation of hexenuronic acid, the concentration of carboxylic acids in the initial xylan was determined by titration method⁶⁾. Based on the change in conductivity as shown in Fig. 3, the total amount of carboxylic acids was estimated to be 925 $\mu\text{mol/g}$. The content of carboxylic acids determined by titration was in accordance with that already reported⁷⁾, so that the acids should have originated from the 4-*O*-methylglucuronic acids. However, 24 $\mu\text{mol/g}$ of carboxylic acid was already converted to hexenuronic acid, and it would have been generated by the alkali extraction stage in preparing the xylan.

Teleman et al.²⁾ developed a procedure for the preparation of xylan containing hexenuronic acid groups from 4-*O*-methylglucuronoxylan. In their procedure, xylan was cooked at 150°C for 120 min in 1 mol/L sodium hydroxide

Fig. 3 Conductometric titration curve of carboxylic acid groups in xylan

Fig. 4 Generation of hexenuronic acid groups from xylan during alkali-cooking

solution with a small amount of reducing reagent, and the yield of hexenuronic acid groups was 4.1 mol% based on the treated xylan. We also prepared the hexenuronic acid structure according to their procedure, and the yield values are shown in Fig. 4. The yield was 202 $\mu\text{mol/g}$ (about 2.7 mol%) based on alkali-cooked xylan. The molar percent yield (about 2.7 mol%) seems to be lower than Teleman's results mentioned above. This is because the alkali-cooked xylan in our procedure contained borate ions formed from sodium borohydride as described in Section 2-3.

The yield of hexenuronic acid groups differed depending on the conditions of alkali-cooking as shown in Fig. 4. Based on cooking at 120°C in 2.5 mol/L alkali, 225 $\mu\text{mol/g}$ hexenuronic acid groups were obtained, but it took 240

Fig. 5 Preparation of cellouronate from regenerated cellulose by TEMPO-mediated oxidation⁵⁾

min. In the same alkali concentration, the yield increased to $240 \mu\text{mol/g}$ by cooking at 150°C for 60 min. From these results, xylan should be cooked at 150°C for 60 min in 2.5 mol/L alkali solution to obtain a good yield of hexenuronic acid groups.

3.2 Preparation of hexenuronic acid groups from cellouronate

Cellouronate, a polymer of glucuronate, as shown in Fig. 5, is prepared from regenerated cellulose by the oxidation of sodium hypochlorite with the addition of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO) and NaBr as catalysts⁵⁾. Shibata and Isogai have already shown that part of the cellouronate is converted to hexenuronic acid groups during alkali treatment⁸⁾. Based on their results, cellouronate was cooked in alkali to prepare hexenuronic acid groups. The conditions used for the xylan treatment, cooking at 150°C for 60 min in 2.5 mol/L alkali solution, were applied to cellouronate. However, only $21 \mu\text{mol/g}$ of hexenuronic acid groups was obtained as shown in Fig. 6. Extending the cooking time to 90 min did not increase the yield. Cellouronate which is a water-soluble polymer, may react more easily with alkali compared to the partially dissolved xylan. Based on this assumption, cellouronate was cooked at a lower temperature in a weaker alkali solution. In 1 mol/L of alkali at 120°C , as shown in Fig. 6, $345 \mu\text{mol/g}$ of hexenuronic acid groups was obtained in 30 min. In the same alkali concentration at 100°C , the yield increased slightly to $358 \mu\text{mol/g}$ but it took 120 min. From these results, we consider that the most suitable conditions for preparing hexenuronic acid from cellouronate are cooking at 120°C for 30 min in 1 mol/L NaOH.

Fig. 6 Generation of hexenuronic acid groups from cellouronate during alkali-cooking

3.3 Discharge of AOX from hexenuronic acid groups in alkali-cooked xylan during ClO_2 treatment

Hexenuronic acid that has a double bond in the structure can react with several electrophilic reagents. For example, the estimated contribution of hexenuronic acid groups to the Kappa number corresponds to 60–70% of lignin⁹⁾. This contribution cannot be disregarded, although it depends on the content of hexenuronic acid in pulp. Hexenuronic acid may also consume ClO_2 and generate a non-negligible amount of organochloro compounds during ClO_2 treatment. This is because, both ClO_2 and potassium permanganate used in Kappa number determination are electrophilic reagents that attack the double bond in the hexenuronic acid structure.

Alkali-cooked xylan containing hexenuronic acid groups was treated with ClO_2 under various conditions and the amount of AOX generated during the treatment is shown in Table 1. Before we discuss the AOX generated from the reaction of ClO_2 and hexenuronic acid groups, we must eliminate the influence of lignin from the AOX generation, because xylan polymer is reported to possibly contain a small amount of lignin as a lignin-carbohydrate complex (LCC)⁴⁾. As described in Section 2.5, we prepared hexenuronic acid free xylan. The amount of AOX from this hexenuronic acid free xylan was $3.1 \mu\text{mol/g}$ at pH 2.5 and $2.9 \mu\text{mol/g}$ at pH 4.5, as shown in Table 1. All AOX data from alkali-cooked xylan containing hexenuronic acid groups in Table 1 is, therefore, shown by subtracting 3.1 and $2.9 \mu\text{mol/g}$ from the apparent AOX data.

During the reaction of ClO_2 with unsaturated organic compounds such as hexenuronic acid or lignin, ClO_2 is re-

Table 1 Generation of AOX from alkali-cooked xylan during ClO₂ treatment

pH	Time (min)	Content of hexenuronic acid groups (μmol/g) *	AOX (μmol/g) *	% on hexenuronic acid groups
2.5	15	23.9	7.0[3.9]**	16.3
		0.0	3.1***	
	120	24.8	5.0[1.9]**	7.7
		0.0	3.1***	
4.5	15	30.0	5.6[2.7]**	9.0
		0.0	2.9***	
	120	37.2	5.1[2.2]**	5.9
		0.0	2.8***	

*On the alkali-cooked xylan.

**The influence of lignin was subtracted from the AOX.

***AOX from lignin

Table 2 Generation of AOX from alkali-cooked cellouronate during ClO₂ treatment at pH 2.5

Time (min)	Content of hexenuronic acid groups (μmol/g) *	AOX (μmol/g) *	% on hexenuronic acid groups
15	49.0	11.9	24.3
120	46.4	6.0	12.9

*On the alkali-cooked cellouronate.

duced to form hypochlorous acid, which works as chlorine in acidic conditions to form AOX¹⁰⁾. This was also found in our results shown in Table 1. From the ClO₂ treatment at pH 2.5 for 15 min, 3.9 μmol/g AOX was formed, which corresponds to 16.3 mol% of hexenuronic acid in 1 g of alkali treated xylan. On the other hand, treatment at pH 4.5 generated 2.7 μmol/g of AOX, corresponding to 9.0 mol %. The amount of AOX generated during ClO₂ treatment, however, could be decreased by prolonged treatment time at this high temperature. Actually, the amount of AOX generated during treatment at pH 2.5 for 15 min decreased to 50% by extending the treatment time to 120 min. At pH 4.5, a decrease in AOX was also found but it was less than that at pH 2.5. In our previous paper¹¹⁾, we reported that extending the period of ClO₂ bleaching of kraft pulp from 15 min to 120 min could decrease the AOX. In this report, the AOX from hexenuronic acid free xylan shown in Table 1 was not decreased by extending the cooking time, so the AOX discharged from hexenuronic acid might contain structures that were easily dehalogenated during this treatment. In any event, further investigation is needed to clarify the reason for this decrease.

3.4 Discharge of AOX from hexenuronic acid groups in alkali-cooked cellouronate during ClO₂ treatment

Alkali-cooked cellouronate containing hexenuronic acid groups also has the potential to discharge AOX during ClO₂ treatment. The alkali-cooked cellouronate was treated with ClO₂ at 85°C and pH 2.5 for different periods, and the results are shown in Table 2. In comparison with the results from alkali-cooked xylan in Table 1, more AOX was generated from cellouronate under each condition. In the ClO₂ treatment of alkali-cooked xylan in acidic solution, the reaction of ClO₂ with hexenuronic acid progressed as solid-liquid reaction, because the alkali-cooked xylan is not soluble in acidic solution. On the other hand, cellouronate as a water-soluble polymer can react with ClO₂ in the homogeneous solution. This would be the reason why cellouronate generated more AOX than xylan.

As seen in Table 2, AOX was decreased by extending the period of ClO₂ treatment, as was previously observed for the ClO₂ treatment of xylan. At pH 2.5, 11.9 μmol/g AOX was generated in 15 min, which decreased to 6.0 μmol/g in 120 min. This similar phenomenon to the ClO₂ treatment of xylan is considered to be the result of dehalogenation of organochloro compounds once generated from

the reaction of hexenuronic acid groups with hypochlorous acid.

4. Conclusion

Hexenuronic acid groups could be prepared from 4-*O*-methylglucuronoxylan or cellouronate by means of cooking in alkali solution. Xylan should be cooked at 150°C for 60 min in 2.5 mol/L alkali solution to generate 225 $\mu\text{mol/g}$ of hexenuronic acid groups. Cellouronate could be treated at 120°C for 30 min in 1 mol/L of alkali concentration to generate 345 $\mu\text{mol/g}$. The difference in conditions between xylan and cellouronate would originate from the solubility of each polymer in aqueous sodium hydroxide.

Using hexenuronic acid groups prepared from xylan or cellouronate by alkali cooking, AOX generation from the reaction of ClO_2 and hexenuronic acid was investigated. Depending on the treatment conditions, alkali-cooked xylan discharged 5.0–7.0 $\mu\text{mol/g}$ of AOX in which about 3 $\mu\text{mol/g}$ would originate from other compounds, such as lignin in LCC. After subtracting the influence of lignin, the AOX corresponded to 9.0–16.3 mol% of hexenuronic acid groups. Alkali-cooked cellouronate generated more AOX compared to xylan, and it corresponded to 24.3 mol% of hexenuronic acid groups in treatment at pH 2.5. When the period of ClO_2 treatment was extended from 15 min to 120 min, the amount of AOX generated decreased from 3.9 $\mu\text{mol/g}$ (corresponding to 16.4 mol% of threshold hexenuronic acid) to 1.9 $\mu\text{mol/g}$ for xylan at pH 2.5 and from 11.9 $\mu\text{mol/g}$ to 6.0 $\mu\text{mol/g}$ for cellouronate at the same pH. The difference in reactivity for generating AOX might

also originate from the difference in solubility between alkali-cooked xylan and cellouronate.

From these results, we consider that alkali-cooked cellouronate is better than alkali-cooked xylan as a standard compound for investigating the reactivity of ClO_2 with hexenuronic acid groups.

References

- 1) Shimizu K. : Carbohydrate Res. 92 65 (1981)
- 2) Teleman A., Hausalo T., Tenkanen M. and Vuorinen T. : Carbohydrate Res. 280 197 (1996)
- 3) Gustavsson C., Ragnar M. and Yan J. : Proceedings of the 2006 Pulp and Paper Research Conference, Tokyo, 2006, p 34
- 4) Yanagisawa M. and Isogai A. : Proceedings of the 2006 Pulp and Paper Research Conference, Tokyo, 2006, p 184
- 5) Isogai A. and Kato Y. : Cellulose 5 153 (1998)
- 6) Gaslin F. : TAPPI J. 41 (9) 162 A (1958)
- 7) Koshijima T., et al. : Mokuzai no Kagaku, Bun-eido, 1985, p 70
- 8) Shibata T., Magara K., Igarashi K. and Isogai A. : Proceedings of 12th International Symposium on wood and Pulping Chemistry, Madison, 2003, p 271
- 9) Ikeda T., Tomimura Y., Magara K., Ishihara M. and Hosoya S. : Journal of Wood Science 45 417 (1999)
- 10) Kolar J. J., Lindgren B. O. and Pettersson B. : Wood Sci. Technol. 17 117 (1983)
- 11) Magara K., Ikeda T., Sugimoto T. and Hosoya S. : JAPAN TAPPI J. 60 (5) 109 (2006)

(受理 : '08.12.12)

以下の翻訳は、紙パルプ協誌読者の便宜のために、著者の了解のもとに紙パルプ技術協会が翻訳したものである。翻訳の文章は紙パルプ技術協会のものであるが、その内容に関してはあくまでオリジナルが正であり、翻訳に基づく内容に関する議論またはそれに基づく結果に紙パルプ技術協会が責任を持つものではない。

1. 緒 言

クラフト蒸解とアルカリ酸素脱リグニン中に、キシランの4-O-メチル-D-グルクロン酸は、図1に示すように β -脱離反応を経て部分的にヘキセンウロン酸基へと変換される¹⁾。その構造内に二重結合を一個持つヘキセンウロン酸基は、漂白剤の一部を消費する。それゆえ、漂白剤に対する反応性を理解するために、ヘキセンウロン酸単量体を単離することが必要である。しかし、ヘキセンウロン酸単量体は酸加水分解に非常に敏感なので、単離することは困難である²⁾。それは、pH 4 のような弱酸条件下でさえ分解され、図2に示すように、2-フランカルボン酸と5-ホルミル-2-フランカルボン酸を遊離する。酵素加水分解は、キシロオリゴ糖としてクラフトパルプからヘキセンウロン酸基を分離する一つの方法である³⁾。しかしながら、十分な量のヘキセンウロン酸を単離するためには、多量のパルプが必要となる。なぜなら、クラフトパルプ中のヘキセンウロン酸の平均含有量はパルプ 1 kg 中 40 mmol に過ぎないからである³⁾。

Teleman ら²⁾は、広葉樹から単離したキシランを用いてヘキセンウロン酸基を調製する手法を開発した。彼らの手法に沿って調製されたキシランは 4.1 mol% のヘキセンウロン酸基を含んでいた。

漂白化学の研究において、この方法により調製されたヘキセンウロン酸基をヘキセンウロン酸の標品として使用することには重大な欠点があることを注意せねばならない。広葉樹のホロセルロースは、リグニン・糖結合体 (LCC) に起因すると思われる無視できない量のリグニンを含んでいると報告されている⁴⁾。

漂白剤とヘキセンウロン酸の反応に、リグニンのいかなる影響も入るのを防ぐために、ヘキセンウロン酸はセロウロン酸塩のようなリグニンを含まないウロン酸を用いて調製する必要がある。

この研究は、キシランやセロウロン酸塩から、少量の還元剤を含んだアルカリ水溶液中での加熱によりヘキセンウロン酸構造を調製する簡単な方法を提示した。また、そのヘキセンウロン酸基からの二酸化塩素 (ClO_2) 処理により排出される AOX についても検討した。

2. 材料と方法

2.1 材 料

水酸化ナトリウムおよび水素化ホウ素ナトリウムは純正化学から購入した。ブナキシラン (X 4252) はシグマ・アルドリッチより購入した。セロウロン酸は、磯貝および加藤の方法に従って、再生セルロースから調製した⁵⁾。2-フランカルボン酸および5-ホルミル-2-フランカルボン酸の標品化合物は、東京化成より購入し、クロマトグラフィー上での溶出時間を決定した。この研究に用いた水は、脱イ

オン化しさらに蒸留した。

2.2 キシラン中のウロン酸の定量

1 g のブナキシランを 2 mol/L トリフルオロ酢酸 200 ml で 121°C, 60 分間加水分解した。加水分解物は、蒸発乾固してトリフルオロ酢酸を除き、その乾燥物を 50 ml の水に溶解し、0.01 mol/L 水酸化ナトリウムで滴定した。滴定試料の電気伝導度の変化は、MC-226 伝導度計 (メトラー) を用いて測定した。

2.3 キシランとセロウロン酸塩のアルカリ溶液中での加熱

0.1 g の水素化ホウ素ナトリウムを含む水酸化ナトリウム水溶液 (1.0–2.5 mol/l) 100 ml 中にキシランまたはセロウロン酸塩を溶解し、10–240 分間、ポリテトラフルオロエチレン引きのステンレス製オートクレーブ (TAF-SR, 耐圧工業) 中、100–150°C で加熱した。加熱後、反応混合物を冷却し、カチオン交換樹脂 (アンバライト IR 120, H 型, スペルコ) でナトリウムイオンを除いた。その脱塩した溶液は、ホウ酸ナトリウムより生じたホウ酸による加水分解を防ぐため、速やかに 50 mM 水酸化ナトリウム溶液で中和した。中和した溶液は、続いて凍結乾燥した。

2.4 ヘキセンウロン酸基の定量

購入したブナキシラン、アルカリ加熱したキシランまたはアルカリ加熱したセロウロン酸塩 (0.1 g) を 20 ml の 0.5 M 硫酸溶液に溶解した。混合液は 121°C で 60 分間加熱し、生じた 2-フランカルボン酸および 5-ホルミル-2-フランカルボン酸は、CHA-E 11 カラム (横河アナリティカルシステムズ) および SPD-20 AV 紫外検出器 (島津製作所) を備えた液体クロマトグラフィーで定量した。購入したキシラン、アルカリ加熱キシランまたはアルカリ加熱セロウロン酸塩中のヘキセンウロン酸量は、これらカルボン酸の合計として表した。

2.5 キシラン調製品からのヘキセンウロン酸の除去

アルカリ加熱キシランを 0.2 M リン酸 (pH 1.6) で加水分解してヘキセンウロン酸基を除去した。加水分解液は、酢酸エチルで抽出し、フランカルボン酸類を除去した。抽出後、リン酸溶液中に残留している少量の酢酸エチルは、蒸発によって除去した。溶液の pH は、0.1 mol/L 水酸化ナトリウムにより 2.5 または 4.5 に調整し、続く二酸化塩素処理に供した。

2.6 ヘキセンウロン酸基の ClO_2 処理

アルカリ加熱キシランまたはアルカリ加熱セロウロン酸塩 (0.1 g) を 50 ml のリン酸ナトリウム緩衝液 (200 mmol/L, pH 2.5 または 4.5) に溶かした。溶液の温度が 85°C に達したとき、各サンプルのヘキセンウロン酸と等モル量の ClO_2 を含む ClO_2 溶液を添加した。溶液は、続いて 85°C で 15 分または 120 分間維持した。処理後、生じた AOX は EPA 1650 法に従って定量した。

3. 結果および考察

3.1 キシランからのヘキセンウロン酸基の調製

ヘキセンウロン酸を調製する前に, キシラン中のカルボキシ基濃度を滴定法により定量した⁶⁾。図3に示した電気伝導度の変化から, 全カルボキシ基量は $925 \mu\text{mol/g}$ になると推定された。滴定により定量したカルボン酸の含有量は, すでに報告されている値⁷⁾と同様であったので, 4-O-メチルグルクロン酸に起因していると思われる。しかし, カルボン酸の中の $24 \mu\text{mol/g}$ は, すでにヘキセンウロン酸に変換されていた。それは, キシランを調製する時のアルカリ抽出工程により生じたと思われる。

Teleman らは, 4-O-メチルグルクロノキシランからヘキセンウロン酸を含むキシランを調製する手法を開発した²⁾。かれらの手法では, キシランは 150°C で 120 分間, 1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液中で, 少量の還元剤を添加して加熱され, ヘキセンウロン酸収率は処理キシランに対して $4.1 \text{ mol}\%$ になった。我々もまた彼らの手法に従ってヘキセンウロン酸構造を調製した。その収率を図4に示す。収率は, アルカリ加熱キシランに対して $202 \mu\text{mol/g}$ (約 $2.7 \text{ mol}\%$) となった。モル%での収率は, 上に言及した Teleman の結果に比較して低いようである。これは, 我々の手順によるアルカリ加熱キシランが, 2.3 に記述したように, 水素化ホウ素ナトリウムから生じたホウ酸イオンを含んでいることによる。

図4に示すように, ヘキセンウロン酸基の収率はアルカリ加熱条件に依存して異なった。 2.5 mol/L アルカリ中で 120°C の加熱を基本とすると, $225 \mu\text{mol/g}$ のヘキセンウロン酸基が得られたが, 240 分間の加熱時間を要した。同じアルカリ条件で, 150°C , 60 分間の加熱では, 収率は増加して $240 \mu\text{mol/g}$ となった。これらの結果から, 良好なヘキセンウロン酸収率を得るため, キシランは 150°C , 60 分間, 2.5 mol/L のアルカリ中で加熱されるべきであった。

3.2 セロウロン酸塩からのヘキセンウロン酸の調製

グルクロン酸塩のポリマーであるセロウロン酸塩は, 図5に示すように, 触媒として 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル (TEMPO) と臭化ナトリウムを添加した次亜塩素酸ナトリウムによる再生セルロースの酸化によって調製される⁵⁾。柴田と磯貝は, すでにアルカリ処理によりセロウロン酸塩の一部がヘキセンウロン酸に変換されることを報告している⁸⁾。彼らの結果を基に, セロウロン酸塩をアルカリ中で加熱してヘキセンウロン酸を調製した。キシランの処理で用いた条件である 150°C , 60 分, 2.5 mol/L アルカリ溶液中での加熱を, セロウロン酸塩に適用した。しかしながら, 図6に示すように, わずかに $21 \mu\text{mol/g}$ のヘキセンウロン酸基が得られたに過ぎなかった。加熱時間を 90 分まで延長しても, 収率は増加しなかった。水溶性ポリマーであるセロウロン酸塩は, 部分的に溶解したキシランと比較して, アルカリ中でより容易に反応するのかもしれない。この推定を基に, セロウロン酸塩をより弱い濃度のアルカリ中より低い温度で加熱した。図6に示すように, 1 mol/L のアルカリ中, 120°C , 30 分

で $345 \mu\text{mol/g}$ のヘキセンウロン酸が得られた。同じアルカリ濃度中, 100°C で収率はわずかに増加して $358 \mu\text{mol/g}$ となったが 120 分を要した。これらの結果から, セロウロン酸塩からヘキセンウロン酸を調製するのに適した条件は, 120°C , 30 分間, 1 mol/L の水酸化ナトリウム中で加熱することであると考ええる。

3.3 ClO_2 処理中のアルカリ加熱キシランの

ヘキセンウロン酸からの AOX の排出

その構造内に二重結合を有するヘキセンウロン酸は, 様々な求電子型試薬と反応する。例えば, ヘキセンウロン酸のカッパー価への寄与は, リグニンの 60-70% に相当すると概算されている⁹⁾。この寄与は, パルプ中のヘキセンウロン酸の含有量に依存するが, 無視することはできない。またヘキセンウロン酸は, ClO_2 処理中に ClO_2 を消費し, 無視できない量の有機塩素化合物を生成するかもしれない。なぜなら, ClO_2 と, カッパー価の定量に用いられる過マンガン酸カリウムは, 共に求電子型試薬でありヘキセンウロン酸構造中の二重結合を攻撃できるからである。

ヘキセンウロン酸基を含んだアルカリ加熱キシランを, 様々な条件下で ClO_2 処理し, その処理中に生成した AOX 量を表1に示す。 ClO_2 とヘキセンウロン酸基の反応から生成した AOX について討論する前に, リグニンの影響を AOX の生成から除かねばならない。なぜなら, キシランポリマーは, リグニン・糖結合体 (LCC) として少量のリグニンを含んでいる可能性があること報告されているからである⁴⁾。2.5 に記述したように, ヘキセンウロン酸を含まないキシランを調製した。このヘキセンウロン酸を含まないキシランからの AOX 量は, 表1に示すように, pH 2.5 で $3.1 \mu\text{mol/g}$, pH 4.5 で $2.9 \mu\text{mol/g}$ であった。それゆえ, 表1のヘキセンウロン酸を含むアルカリ加熱キシランからのすべての AOX データは, 見かけの AOX データから 3.1 と $2.9 \mu\text{mol/g}$ を差し引いて示されている。

ClO_2 と, ヘキセンウロン酸やリグニンのような不飽和有機化合物との反応中に, ClO_2 は還元されて次亜塩素酸を生ずる¹⁰⁾。それは酸性下で塩素として作用し, AOX を生成する。これは, 表1に示した我々の結果の中にも認められた。pH 2.5, 15 分の ClO_2 処理から $3.9 \mu\text{mol/g}$ の AOX が生成し, それは 1 g のアルカリ処理キシラン中にあるヘキセンウロン酸の $16.3 \text{ mol}\%$ に相当した。一方, pH 4.5 での処理では, $2.7 \mu\text{mol/g}$ の AOX が生成し, $9.0 \text{ mol}\%$ に相当した。しかしながら, ClO_2 処理中に生成した AOX 量は, 高温で処理時間を延長することにより減少せしめることが可能であった。実際に, pH 2.5, 15 分の処理中に生成した AOX 量は, 処理時間を 120 分へ延長することで 50% に減少した。pH 4.5 においても AOX の減少は認められたが, pH 2.5 のそれに比較すると少なかった。我々の以前の報告¹¹⁾では, クラフトパルプの ClO_2 漂白時間を 15 分から 120 分へと延長することで, AOX を減らすことが可能であると報告した。本報告では, 表1に示すヘキセンウロン酸除去キシランからの AOX が加熱時間を延長しても減少しなかったので, ヘキセンウロン酸から排出される AOX が, この処理で容易に脱ハロゲン化される構造を

含んでいる可能性がある。いずれにせよ、この減少の理由を明らかにするには、さらなる調査が必要である。

3.4 ClO₂ 処理中のアルカリ加熱セロウロン酸塩のヘキセンウロン酸基からの AOX の排出

ヘキセンウロン酸を含むアルカリ加熱セロウロン酸塩もまた、ClO₂ 処理中に AOX を排出する可能性を持っている。アルカリ加熱セロウロン酸塩を 85℃、pH 2.5 で時間を変えて ClO₂ 処理を行った結果を表 2 に示す。表 1 のアルカリ加熱キシランからの結果と比較すると、同じ条件下でより多くの AOX が生成していた。酸性溶液中でのアルカリ加熱キシランの ClO₂ 処理では、ClO₂ とヘキセンウロン酸の反応は固-液反応で進行する。なぜなら、アルカリ加熱キシランは酸性溶液に溶けないからである。一方、水溶性ポリマーであるセロウロン酸塩は、ClO₂ と均質溶液中で反応することができる。これが、キシランよりセロウロン酸塩がより多くの AOX を生成する理由であろうと考える。

表 2 にあるように、すでにキシランの ClO₂ 処理において観察されたと同様に、ClO₂ 処理時間の延長は AOX を減少させた。pH 2.5 では、15 分の間に 11.9 μmol/g の AOX が生じたが、120 分の間に 6.0 μmol/g へと減少した。この、キシランの ClO₂ 処理と同じ現象は、次亜塩素酸とヘキセンウロン酸の反応から一度生じた有機塩素化合物が脱ハロゲン化された結果であると考えられる。

4. ま と め

ヘキセンウロン酸基は、4-O-メチルグルクロノキシランまたはセロウロン酸塩から、アルカリ溶液中での加熱により調製された。キシランは、150℃、60 分間、2.5 mol/L アルカリ溶液中での加熱され、225 μmol/g のヘキセンウロン酸基を生成した。セロウロン酸塩は、120℃、30 分間、1 mol/L のアルカリ濃度中で加熱されて 345 μmol/g を生成した。キシランとセロウロン酸塩の条件の違いは、各々のポリマーの水酸化ナトリウム水溶液中での溶解性の差に起因すると思われた。

キシランまたはセロウロン酸塩からアルカリ加熱によって調製されたヘキセンウロン酸基を用いて、ClO₂ とヘキセンウロン酸の反応から生成する AOX について調査した。処理条件に依存して、アルカリ加熱キシランは 5.0-7.0 μmol/g の AOX を生成した。その中の約 3 μmol/g は LCC

中のリグニンのような化合物に起因しているようであった。リグニンの影響を差し引いた後の AOX は、ヘキセンウロン酸の 9.0-16.3 mol% に相当した。アルカリ加熱セロウロン酸塩は、キシランより多くの AOX を生成し、それは pH 2.5 での処理においてヘキセンウロン酸の 24.3 mol% に相当した。ClO₂ 処理の時間を 15 分から 120 分に延長したとき、pH 2.5 のキシランに関して、生成した AOX 量は 3.9 μmol/g (最初のヘキセンウロン酸の 16.4 mol% に相当する) から 1.9 μmol/g へと減少した。セロウロン酸塩の同じ pH では、11.9 μmol/g から 6.0 μmol/g へと減少した。この AOX 生成に関する反応性の違いは、アルカリ加熱キシランとアルカリ加熱セロウロン酸塩の間の溶解性の差に起因すると思われた。

これらの結果から、ClO₂ とセロウロン酸の反応性を調査するための標準化合物として、アルカリ加熱セロウロン酸塩はアルカリ加熱キシランより適していると考えられる。

References

- 1) Shimizu K. : Carbohydrate Res. 92 65 (1981)
- 2) Teleman A., Hausalo T., Tenkanen M. and Vuorinen T. : Carbohydrate Res. 280 197 (1996)
- 3) Gustavsson C., Ragnar M. and Yan J. : Proceedings of the 2006 Pulp and Paper Research Conference, Tokyo, 2006, p 34
- 4) Yanagisawa M. and Isogai A. : Proceedings of the 2006 Pulp and Paper Research Conference, Tokyo, 2006, p 184
- 5) Isogai A. and Kato Y. : Cellulose 5 153 (1998)
- 6) Gaslin F. : TAPPI J. 41 (9) 162 A (1958)
- 7) Koshijima T., et al. : Mokuzai no Kagaku, Bun-eido, 1985, p 70
- 8) Shibata T., Magara K., Igarashi K. and Isogai A. : Proceedings of 12th International Symposium on wood and Pulping Chemistry, Madison, 2003, p 271
- 9) Ikeda T., Tomimura Y., Magara K., Ishihara M. and Hosoya S. : Journal of Wood Science 45 417 (1999)
- 10) Kolar J. J., Lindgren B. O. and Pettersson B. : Wood Sci. Technol. 17 117 (1983)
- 11) Magara K., Ikeda T., Sugimoto T. and Hosoya S. : JAPAN TAPPI J. 60 (5) 109 (2006)