リグニンの色に関する研究[†]

(第1報) 木材の抽出成分がチオリグニンの色に及ぼす影響

中野準三・飯山賢治・畠山兵衛・右田伸彦*

Studies on Color of Lignin Part I.

The Effect of Wood Extractive on Color of Thiollignin

Junzo Nakano, Kenji Iiyama, Hyoe Hatakeyama and Nobuhiko Migita

Faculty of Agriculture, University of Tokyo, Tokyo

The purpose of this study was to determine the influence of wood extractives on the color of thiolognin from sulfate cooking. Tests were carried out on shavings made from freshly cut Japanese red pine (*Pinus densiflora*), Yezo spruce (*Picea jezoensis*), Sugi (*Cryptomeria japonica*) and white birch (*Betula Tauschii*) woods and from similar samples after storage for 3, 6 and 8 months in the unbarked condition.

Wood shavings extracted with alcohol-benzene were obtained, on each of the above wood species. Non-extracted and extracted shavings were cooked separately under the same condition: active alkali 41.0 g/l (as Na O), sulfidity 26.0%, max. temp. 165°C, total cooking time 3.0 hrs. and liquor ratio 1:7. The isolated thiollignins were examined by the absorption of ultraviolet and visible light. Reflectance spectrum was also measured on dried thiollignin powder crushed to less than 100 meshes, and the color of thiollignin was expressed by the X Y Z system of C.I.E., so-called visual efficiency Y %, dominant wave length $\lambda d m\mu$ and percent saturation Pe %.

The values obtained in this experiment were analyzed statistically. The results are as follows:

- (1) Wood extractives appear to combine with protolignin during storage of pulpwood or sulfate cooking, but have little effect on the color of thiollignin.
- (2) The oxidation of lignin during storage of pulpwood makes dominant wave length change to longer wave length for softwood, but to shorter for hardwood (white birch). Visual efficiency and percent saturation are largely unaffected by storage times of pulpwood.
- (3) There is considerable difference of the thiollignin color among wood species, especially between softwood and hardwood. However, there is no difference between sapwood and heartwood in the case of Sugi.

I 緒 言

近年パルプ・紙工業界はリグニン利用の開発に努力し、現に若干の製品を市販しているが、その需要は極めて少ない。これは多くのリグニン製品が代用の域を脱しないためでもあるが、他方リグニンの色がその用途を狭めている点も見逃がせない。

木材組織中のリグニンは無色またはそれに近い¹⁾といわれているが、工業的に単離されたリグニンは褐色または暗褐色を呈している。したがって工業リグニンを淡色化することができれば、より多方面での利用が可能になるものと考えられる。また蒸煮廃液から得られるリグニンの色は、蒸煮および単離の条件や原料樹

種によっても変化する²⁾。このこともリグニン製品の使用を躊躇させる理由の一つになっている。さらに最近ではパルプ生産費中に占める原木費の割合が増加しているために、パルプ中にリグニンを多量に残存させた高収率のメカノケミカルあるいはセミケミカルパルプが開発されるようになった。これらのパルプを使用するにあたって、パルプ自体の色や色もどりが問題になる。このような観点からもリグニンの色は今後の重要な研究課題と考えられる。

しかしながらリグニンの色に関する既往の研究は極めて少なく、最近になって数編の報告³⁻⁵⁾があるに過ぎない。本研究ではシーズニングによる材の抽出成分の変化が、サルフェート蒸煮黒液から得られるチオリグニンの色にどのように影響するかを検討した。すなわち針葉樹材(N材)および広葉樹材(L材)を所定期間シーズニングに付したのち、削片を調製してサル

[†] 本報告を「リグニンの研究第43報」とする。本研究の一部は昭和40年6月19日紙パルプ技術協会第16回研究発表会で報告した。

* 東京大学農学部パルプ学・木材化学研究室

フェート蒸煮を行ない、黒液から単離したチオリグニンを試料として検討した。この研究を行なうにあたり、供試材の採取に便宜を与えられた本学演習林扇田正二教授に対し感謝の意を表する。

II 実験および実験結果

1. 供試材およびシーズニング

本学北海道演習林内のエゾマツ *Picea jezoensis* (50年生)、シラカバ *Betula Tauschii* (28年生)、および千葉清澄演習林内のアカマツ *Picea densiflora* (35年生)、スギ *Cryptomeria japonica* (30年生) を昭和39年4月に伐採し、皮付きのまき屋外でシーズニングを行なった。シーズニング期間0(新材)、3、6および8カ月の材からそれぞれ蒸煮用削片を調製し、実験に供した。

ただし辺材と心材の別が明瞭なスギ材については、両者を分けて削片を作った。また材のアルコール・ベンゼン抽出物の存在がチオリグニンの色に与える影響を知る目的で、各種削片ごとにアルコール・ベンゼン抽出成分を除去した削片を調製した。

2. 蒸煮およびチオリグニンの単離

前記10種類の削片を500ml容オートクレーブを用い、次の条件でサルフェート蒸煮した。すなわち

性アルカリ濃度 41.0g/l (Na₂Oとして)、硫化度 26.0%、最高温度 165°C、最高温度保持時間 90分、全蒸煮時間 180分、液比 1:7。なお未抽出削片のサルフェート蒸煮は、新材以外は2回ずつ繰り返して行なった。

蒸煮後吸引濾過して黒液を分離し、パルプを水洗して全収率を測定し、黒液からは次のようにしてチオリグニンを単離した。すなわち黒液を10%硫酸で pH 8.9にしたのち、水浴上で 80~85°C に加熱し、沈殿したチオリグニンを凝集させ遠心分離した。このときチオリグニンがタール状になるのを避けるため、温度は 85°C 以下にした。次に単離したチオリグニンを水洗し、5%硫酸で pH 1.5にしたのち pH 4 になるまで水洗・遠心分離を繰り返えし、真空中で乾燥してその収率を測定した。

3. 紫外線吸収スペクトルの測定

ジオキサンを溶媒としてチオリグニンの紫外線吸収スペクトルを BECKMAN DU 型分光光度計を用いて測定し(濃度 2.5×10^{-2} g/l)、極大吸収波長 $\lambda_{\max}$ および吸光度比、すなわち極小吸収波長 (260m μ 付近) における吸光度 $A_{\min}$ を極大吸収波長 (280m μ 付近) における吸光度 $A_{\max}$ で除した数値を求めた。(Table 1, 2)

Table 1 $\lambda_{\max}$ of ultraviolet spectra of thiolignin (m μ)

Thiolignin Time of storage of pulpwood (month)	Japanese red pine thiolignin		Yezo spruce thiolignin		Sugi thiolignin				White birch thiolignin	
					Heartwood		Sapwood			
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0	283	282	281	281	278	278	278	279	276	276
3	283	280	281	280	279	279	280	280	276	276
6	282	281	281	282	279	280	279	280	276	276
8	282	280	280	280	280	280	820	280	276	275

A: from non-extracted shavings. B: from extracted shavings.

Table 2 Absorbance ratio ($A_{\min}/A_{\max}$) of thiolignin.

Thiolignin Time of storage of pulpwood (month)	Japanese red pine thiolignin		Yezo spruce thiolignin		Sugi thiolignin				White birch thiolignin	
					Heartwood		Sapwood			
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0	0.895	0.919	0.886	0.917	0.907	0.927	0.907	0.927	0.921	0.924
3	0.897	0.924	0.904	0.930	0.913	0.919	0.924	0.910	0.912	0.917
6	0.901	0.929	0.908	0.931	0.928	0.924	0.928	0.925	0.926	0.923
8	0.910	0.941	0.925	0.943	0.932	0.940	0.929	0.933	0.932	0.934

A: from non-extracted shavings. B: from extracted shavings.

4. 可視光線吸収スペクトルの測定

溶媒はジオキサノン水、(3:1)、濃度 0.8g/l のチオ

リグニン溶液の可視光線吸収スペクトルを BECKMAN DU 型分光光度計を用いて測定した。シラカバから単

離されたチオリグニンはこの溶媒を用いてもわずかながら不溶解部分が残るから、これを高速遠心分離(10,000rpm)してから測定した。

5. 分光反射率の測定および色の表示

リグニンを乳鉢で粉碎したのち、分光反射率を測定し、C.I.E. の XYZ 系表色法によってその色を表示した。分光反射率は BECKMAN DU 型分光光度計に分光反射率測定用の積分球を取り付け、400~700m μ の波長範囲で測定した。得られた分光反射率曲線から30選定波長方法を用いて、明度(Y%), 主波長(λd m μ) および純度(Pe%) を算出した⁶⁾。

Table 3 Color of commercial softwood lignin of various powder size

Powder size (mesh)	Yield (%)	Y (%)	λd (m μ)	Pe (%)
>80	9.7	10.4	580.0	35.4
80~100	11.9	10.6	580.0	36.0
100~150	22.1	11.7	582.0	35.1
150~200	18.7	11.2	582.0	35.1
200~250	14.0	11.6	581.5	35.5
250~300	8.8	11.0	581.5	34.4
300>	14.8	11.0	581.5	34.4

Y: Visual efficiency, %

λd : Dominant wavelength, m μ

Pe: Percent saturation, %

著者らの知る限りではリグニン粉体の分光反射率を測定した報告が見あたらないので、市販のN材チオリグニン(遊離型)を用い、分光反射率の測定条件を次の3点について検討した。

(1) 含水率の影響: リグニン粉体を褐色真空デシケータ(五酸化リン)で十分乾燥し、含水率を0~5%の範囲にとどめると、分光反射率の差は認められない。

(2) 粉体の粒子サイズの影響: Table 3 に示すように250メッシュよりも細かい部分の分光反射率は一定である。しかし乾燥チオリグニンでは粉碎により帯電して250メッシュよりも細かくするのは困難であるが、100メッシュよりも細かい部分を使用すれば、分光反射率もほぼ一定になる。

(3) 表面状態の影響: 表面をガラスペラで押えて平滑にした試料と、測定容器を軽くたたいてできるだけ平滑にした試料の分光反射率にはわずかながら差が認められる。しかし前述したように乾燥チオリグニンは粉碎により帯電するため、ガラスペラで押えると付着して表面を平滑にすこるとが困難になるから、後者の方法によることとした。

したがってリグニン粉体の分光反射率を測定するには、単離チオリグニンを五酸化リンの入った真空デシケータ中で乾燥したのち、乳鉢を用いて粉碎し、100メッシュよりも細かい部分を容器に入れ軽くたたいて

Table 4 Visual efficiency of thioglignin powder (%)

Thioglignin Time of storage of pulpwood (month)	Japanese red pine thioglignin		Yezo spruce thioglignin		Sugi thioglignin				White birch thioglignin	
					Heartwood		Sapwood			
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0	27.5	22.1	21.1	20.4	20.7	17.4	19.4	19.8	17.4	12.6
3	17.0	21.0	25.5	17.7	19.2	15.7	15.8	11.5	17.8	21.7
6	15.6	18.9	19.7	12.0	14.1	12.0	14.0	10.5	22.2	22.3
8	32.1	28.4	19.1	17.6	10.1	16.8	11.3	16.0	23.1	26.2

A: from non-extracted shavings. B: from extracted shavings.

Table 5 Dominant wavelength of thioglignin powder (m μ)

Thioglignin Time of storage of pulpwood (month)	Japanese red pine thioglignin		Yezo spruce thioglignin		Sugi thioglignin				White birch thioglignin	
					Heartwood		Sapwood			
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0	577.0	578.0	577.0	578.0	577.0	579.0	577.0	578.5	587.5	582.0
3	581.0	579.0	578.0	579.5	579.0	580.0	579.0	579.5	584.5	582.0
6	581.5	579.5	579.5	580.0	580.0	580.0	579.5	580.0	582.0	581.0
8	579.5	580.0	580.5	580.5	581.5	581.0	580.0	580.5	582.0	581.0

A: from non-extracted shavings. B: from extracted shavings.

Table 6 Elementary analysis of thiolignin

Thiolignin	Time of storage of pulpwood (month)	From non-extracted shavings				From extracted shavings			
		C	H	S	O	C	H	S	O
Yezo spruce thiolignin	0	65.42	5.71	2.21	26.66	59.54	5.67	1.92	32.87
	3	65.29	5.84	1.80	27.07	57.58	5.39	3.60	33.43
	6	64.14	5.79	2.15	27.92	58.02	5.31	2.95	33.72
White birch thiolignin	0	60.61	5.89	1.67	31.83	64.34	6.08	2.26	27.32
	3	60.22	5.53	1.63	32.64	64.77	6.10	1.68	27.45
	6	61.59	6.06	2.01	30.34	63.51	5.71	2.17	28.61

平滑にする方法を採用した。(Table 4, 5)

6. 元素分析

シーズニング中にリグニンが受ける変化を検討するため、エゾマツおよびシラカバから単離したチオリグニンについて元素分析を行なった。(Table 6)

III 実験結果の考察

1. パルプ収率およびリグニン収率

パルプ収率は未抽出削片では38~45%, アルコールベンゼン抽出の削片では41~47%であり, シーズニングにより減少する傾向が認められた。このことはLINDGREN⁷⁾の報告と一致する。

蒸煮黒液を pH 8.9 に調整して単離したチオリグニンの収率は, アカマツおよびエゾマツで10~11%, スギ心材で15~16%, スギ辺材で11~12%, シラカバで6~7%であり, 収率はシーズニングによってわずかながら増加している。なお和田⁸⁾らによれば N材の蒸煮黒液を pH 9.0 に調整すると, 全沈殿リグニンの約80%が単離される。以上の結果から明らかに, 単離チオリグニンの収率はN材では全リグニンの約1/2, L材では1/3~1/4に過ぎず, パルプ中に残存するリグニンがいずれも数%程度であることを考えると, 多量のリグニンは単離されずに黒液中に残存していることになる。とくにL材チオリグニンの沈殿能はN材のそれに比べて著しく低く, 粒子サイズも小さい。Table 3 にN材チオリグニンの篩別の結果を示したが, L材チオリグニンではすべて200メッシュの篩を通過する。このような両種リグニンに見られる収率および粒子サイズ分布の差を, N材およびL材リグニンの化学構造の差に結びつけて検討することは興味がある。

2. 紫外線吸収スペクトル

280m μ 付近の極大吸収波長 λ_{max} の値を Table 1 に示す。要因としてシーズニング期間(4水準), 前抽出の有無(2水準)および樹種(5水準)を取りあ

Table 7 Analysis of variance of thiolignin color

		At 0.01 level	At 0.05 level
UV	λ_{max} .	C	—
	$A_{min.}/A_{max.}$	A, B, B $\times$ C	C
Color of thiolignin powder	Y	C	A $\times$ C
	λ_d	C, A $\times$ C	A, B $\times$ C
	Pe	—	C

- A : Difference among times of storage of pulpwood.
 B : Difference between non-extracted and extracted shavings.
 C : Difference among wood species.
 B $\times$ C : Interaction between B and C.
 A $\times$ C : Interaction between A and C.

Fig. 1 Range of λ_{max} values of thiolignin. Japanese red pine: *pinus densiflora*, Yezo spruce: *Picea jezoensis*, Sugi: *cryptomeria japonica*, white birch: *Betula Tauschii*.

げて分散分析を行なった結果、Table 7 に示すように 1%有意水準で樹種間にだけ有意差が認められ、シーズニングおよびアルコール・ベンゼン前抽出による差は認められなかった。樹種間の差について各水準の推定を行ない、その結果を Fig. 1 に示した。Table 2 に示した吸光度比の値を分散分析したところ、シーズニング期間および試料削片の前抽出の有無には 1%有意水準で差が認められ、また前抽出の有無と樹種間の交互作用は 1%有意水準で認められた。

以上の結果について各水準の推定および交互作用を図示すると Fig. 2, 3 および 4 が得られる。前抽出をしてないチオリグニンの吸光度比の母平均は 0.914,

前抽出したそれは 0.927 であり、推定の幅は 0.0035 であった。なお推定は各有意水準で行なった。

Fig. 3 をみると吸光度比はシーズニングの進行とともに増加し、1 に近づいているが、これはリグニンがシーズニング過程で空気酸化などを受けるためであろう。ちなみに石川⁹⁾ はジオキサンリグニンを酸化すると吸光度比が 1 に近づくことを認め、これは共軛系フェノール性水酸基やキノンの生成によるものと推定している。またアルコール・ベンゼン抽出した削片から得られたチオリグニンの吸光度比は、未抽出削片からの単離チオリグニンのそれよりも高い。さらに最近の近藤¹⁰⁾ の報告もあり、材の抽出成分は単離チオリ

Fig. 2 Range of absorbance ratio of thioliignin

Fig. 3 Range of absorbance ratio of thioliignin

Fig. 4 Interaction between pre-extraction and wood species

Fig. 5 Absorption in visible light of thioliignin from non-extd. shavings of freshly cut pulpwood [solvent: dioxane-water (3:1) concentration: 0.8g/l]

グニンの吸光度比の増加に関与するものと考えられる。

3. 可視光線吸収スペクトル

Fig. 5, 6 および 7 に各チオリグニンの可視光線吸収スペクトルの一部を示す。これらからわかるように、樹種によるスペクトルの差は大きく、とくにシラカバチオリグニンは他の樹種に比べて濃色であり、また $490\text{m}\mu$ 付近にピークまたはショルダーがある。蒸煮削片の抽出の有無はリグニンの色にはほとんど影響しない。またシーズニングによるスペクトルの変化は、後述するチオリグニン粉体の色の変化と類似の傾向がある。

4. チオリグニン粉体の色

分光反射率曲線からシーズニング期間、アルコール・ベンゼン前抽出の有無および樹種を要因にとって分散分析を行なった。

Fig. 6 Absorption in visible light of thiolignin from freshly cut pulp wood [solvent: bioxane-water (3:1), concentration 0.8g/l]

Fig. 7 Absorption in visible light of thiolignin from non-extracted shaving of Japanese red pine [solvent: dioxane-water (3:1) concentration: 0.8g/l]

(1) 明 度: Table 4 に示すように、明度のバラツキはかなりあるが、これは粉体の密度によって大きく影響を受けるためと考えられる。しかし繰り返して実験した結果の平均値をとって分散分析すると、Table 7 に示すように樹種間では1%有意水準で差が認められ、またシーズニング期間と樹種間には5%有意水準で交互作用が認められた。樹種について各水準の推定を行なった結果を Fig. 8 に、またシーズニング期間と樹種間の交互作用を Fig. 9 に示す。

Fig. 8 から明らかなように、スギの辺材および心材からのチオリグニンは暗色で、両者の色にはほとんど差はなく、アカマツからのチオリグニンは明るい。明

Fig. 8 Range of visual efficiency values of thiolignin

Fig. 9 Interaction between time of storage and wood species.

度は前抽出の有無によって影響を受けない。Fig. 9 を見ると、一般にN材チオリグニンの明度はシーズニングの進行に伴って最初のうちは減少し、8カ月のシーズニングで再び増加しているが、シラカバでは初めから増加している。しかし統計的にはシーズニングによる明度の差は認められなかった。

(2) 主波長：主波長の値をTable 5 に示す。主波長は明度や純度と違って再現性が高い。このことは主

波長が粉体の密度には影響されないことを示唆している。これらの数値を分散分析した結果は、Table 7 に示すとおり、樹種間の差およびシーズニング期間と樹種間の交互作用は1%の有意水準で認められ、シーズニング期間の差および前抽出と樹種間の交互作用は5%有意水準で認められた。しかし蒸煮削片の前抽出の有無による差は、明度の場合と同様に主波長においても認められなかった。

差が認められた樹種間およびシーズニング期間についてそれぞれの有意水準で推定を行ない、その結果をFig. 10 および 11 に示した。また交互作用について

Fig. 10 Range of dominant wave length values of thioglignin

Fig. 12 Interaction between time of storage and wood species

Fig. 11 Range of dominant wave length values of thioglignin

Fig. 13 Interaction between pre-extraction and wood species

も Fig. 12 および 13 に示した。

Fig. 10 からわかるように、N材チオリグニンの主波長の間には大きな差はないが、シラカバ・チオリグニンの主波長はN材のそれとは大きな差があり、シラカバ・チオリグニンは赤味が強い。また Fig. 12 に示したように、主波長はシーズニングの進行とともにN材チオリグニンでは長波長側へ移って赤味を増してくるが、シラカバ・チオリグニンでは逆に短波長側に移って黄味を増してくる。

(3) 純度：純度も明度に類似し密度の影響を受けるからバラツキが大きい。分散分析の結果を Table 7 に示すが、樹種間についてだけ 5% の有意水準で差が認められた。樹種間の各水準の推定を Fig. 14 に示す。

Fig. 14 Range of percent saturation values of thioglignin

(4) 色の総合的考察：以上明度、主波長および純度について個々に検討したが、これらを総合して注目されることは、紫外線吸収スペクトルの吸光度比が前抽出の有無によって変化するにもかかわらず、チオリグニン粉体の色は影響されないことである。したがってシーズニングの進行による主波長の変化も、材中のリグニンが酸化されることによって生じたものであると結論できる。

単離チオリグニンの色は樹種による差が大きく、とくにN材から単離したチオリグニンとシラカバから単離したチオリグニンの差は大きい。このことは両者の化学構造の差から見て興味がある。シラカバ材から単離したチオリグニンが赤味が強い理由の一つは、STEELINK¹¹⁾が述べているように、グアヤニル核は安定なフェノキシラジカルを作らないが、L材リグニンのシリニル核は安定なフェノキシラジカルを作りやすいこと、またシリニル核のフェノキシラジカルの転移はオルソ位の2個のメトキシル基によってブロッ

クされているため、キノン構造を生じやすい¹²⁾などによるのであろう。

5. 元素分析

エゾマツ・チオリグニンおよびシラカバ・チオリグニンについて得られた元素分析の結果を Table 6 に示す。前抽出の有無によって酸素量はエゾマツでは増加し、シラカバでは減少している。またシーズニングの進行に伴って酸素量は増加しており、これはシーズニングによって材中のリグニンが酸化されることを示唆している。

IV 総括

(1) 材の抽出成分はシーズニング中または蒸煮中にリグニンと反応する可能性は考えられるが、チオリグニンの色には影響を及ぼさない。

(2) シーズニングによってチオリグニン粉体の主波長は変化するが、明度および純度は変化しない。この主波長の変化はシーズニングによる材の抽出成分の変質によるのではなく、シーズニング中にリグニンが空気酸化を受けるためである。なおシーズニングによってN材チオリグニンの主波長は長波長側に移り、L材チオリグニン（シラカバ）では逆に短波長側に移る。

(3) サルフェート蒸煮黒液から単離したチオリグニンの色は、樹種によってもっとも大きく影響される。とくにN材チオリグニンとL材であるシラカバ・チオリグニン間の色の差は大きい。スギの辺材および心材から単離したチオリグニンの色の間には差が認められない。

文 献

- 1) D. F. MANCHESTER, J. W. MCKINNY, A. A. PATAKY: Svensk Papperstidn., 63, 699 (1960)
- 2) 飯山賢治, 中野準三, 右田伸彦: 未発表
- 3) A. IVANCIC, S. A. RYDOHOLM: Svensk Papperstidn., 62, 554 (1959)
- 4) 小林穆: 木材研究, 16, 10 (1961)
- 5) I. CROON, B. SWAN: Svensk Papperstidn., 66, 812 (1963)
- 6) 福田保: “色の測定と応用” (1963) 日刊工業新聞社
- 7) R. M. LINDGREN: Tappi, 36, 260 (1953)
- 8) 和田昭三, 岩見田純, 飯島林蔵, 矢部専子: 高分子化学, 19, 699 (1962)
- 9) 石川久雄, 大久保克美, 沖妙: 第10回リグニン化学討論会講演要旨集 p. 62 (1965年11月) 大阪
- 10) 工藤正邦, 河内進策, 近藤民雄: 紙パ技協誌, 19, 488 (1965)
- 11) C. STEELINK: J. Am. Chem. Soc., 87, 2056 (1965)
- 12) S. ROTHENBERG, P. LUNER: アメリカ化学会リグニンシンポジウム講演要旨集 (1965年9月) Atlantic City

(原稿受付 昭 41. 2. 19)