

木材のエネルギー変換に関する研究(I)*

—パラコート処理材の抽出物の化学組成と発熱量—

城代 進** 真柄 謙吾** 後藤 輝男**

Susumu JODAI, Kengo MAGARA and Teruo GOTO
Studies on the Conversion of Wood into Energy (I)*
—Chemical Composition and Calorific Value of
Extracts from Paraquat-treated Wood—

1. 緒 言

1970年代のオイルショックの頃に比して、今日の石油供給事情はかなり好転してきた。しかしながら石油の埋蔵量は増加したわけではなく、長期的展望に立って考えるならば、有限埋蔵量の化石燃料に代る代替エネルギーの開発が必要である。この一つとして、再生可能な木材資源のエネルギー変換が考えられる。

これまで、本邦産アカマツおよびクロマツに除草剤であるパラコートを樹幹に注入処理することにより、多量の精油や樹脂の生成することを確認し木材の高カロリー化を可能にした。しかし、この主要因となる生成樹脂の性状・成分については十分解明されていない。従って本研究では、マツのパラコート処理による生成樹脂の物理・化学的性状および化学成分を究明し、パラコート処理の影響を明らかにするとともに樹脂の発熱量とその化学成分との関係について検討した。

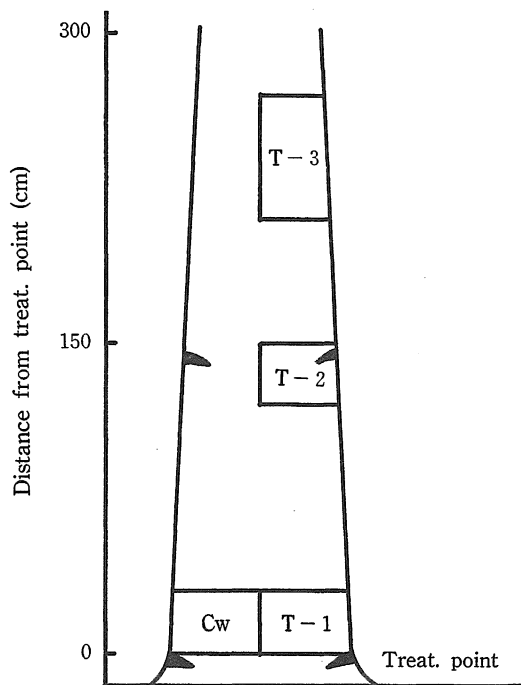
2. 実 験

2.1 パラコート処理

昭和56年4月、胸高直径 12cm のアカマツ (*Pinus densiflor* S. et Z.) 樹幹地上 0.1m と 1.5m の部位にて樹皮を 20×20cm の広さにはぎとり、長さ 8.0cm 深さ 2.5cm の切れ込みを斜めに入れた。それぞれの切口に、0.1%ツイン20を含む5%パラコート (1, 1'-dimethyl-4, 4'-bipyridinum dichloride) 水溶液を約 5ml 注入した。同時に対称位置に同様の切口をつけ、0.1%ツイン20水溶液を各 5ml 注入しコントロールとした。

* 本報の一部は、第34回日本木材学会 (1984年4月名古屋) で報告した。

** 改良木材学研究室



Cw : Control

T : Treated wood

Fig. 1 Section and sample number of treated wood

一年後伐採し、Fig.1 に示したようにコントロール (C) および地上 0.1m の下方処理位置から 30cm (T-1)、120cm~150cm (T-2)、210~270cm (T-3) の3部分に分割した。

2.2 ベンゼン抽出物の調製と物理・化学定数の測定

パラコート処理材を粗細化し抽出試料とした。抽出は試料の約30倍のベンゼンを用い、室温で72時間バッチ法で行った。

ベンゼン抽出物の酸価、ケン化価およびエステル価は常法に従って測定した。

旋光度：日本分光 DIP-140型旋光計を用い、ベンゼン抽出物のエタノール溶液について測定した。

融点：芝山製作所製 ヤナコマイクロ 融点 測定装置を用い、揮発性成分を留去したベンゼン抽出物について測定した。

2.3 ベンゼン抽出物の成分単離

揮発性成分：40～50mmHg の減圧下で、ベンゼン抽出物の140℃までの 留分を蒸留により分留し 単離した。

酸性成分：ベンゼン抽出物をアセトンに溶解し、沝液にシクロヘキシルアミンを加えて生じた沈殿を沝取し、これをエーテル懸濁中で硼酸飽和溶液で分解し単離した。

遊離酸：ベンゼン抽出物をベンゼンに溶解し、炭酸ナトリウム飽和水溶液で振とうした。生成したナトリウム塩をエーテル中で塩酸にて分解し単離した。

不ケン化物：常法に従って単離した。

共役酸および非共役酸：酸性成分を無水ベンゼンに溶解し、ついで溶液中へ塩化水素ガスを吹き込み飽和させ、無水マイレン酸を加え湯浴中で加熱反応した。反応液は濃縮のち石油エーテルで抽出し、抽出液はシリカゲルカラムを用いて沝過し非共役酸を単離した。一方、石油エーテル不溶の無水マレイン酸付加物はアルコールから再結し、無水マレイン酸付加物を単離した。

混合樹脂酸、レボピマル酸、アビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸：安江らの単離方法に従って行った。

2.4 ベンゼン抽出物の成分確認と発熱量

脂肪酸、樹脂酸：島津製作所製 UV-200 分光光度計を用いて測定した紫外吸収スペクトルにより各成分を確認した。

元素組成：柳本製 MT2 CHN コーダーを用いて測定した。

発熱量：吉田製作所製燃研式 断熱熱量計を用い、JISK 2278-1980 により測定した。

3. 結果と考察

3.1 ベンゼン抽出物の収率

ベンゼン抽出物の収率は、Fig. 2 に示したように T-1, T-2 でコントロールの約3倍まで増加したことが認められた。しかし、下方処理点からはなれるほど収率は減少し、樹冠に近づくほど処理効果の減退することが推

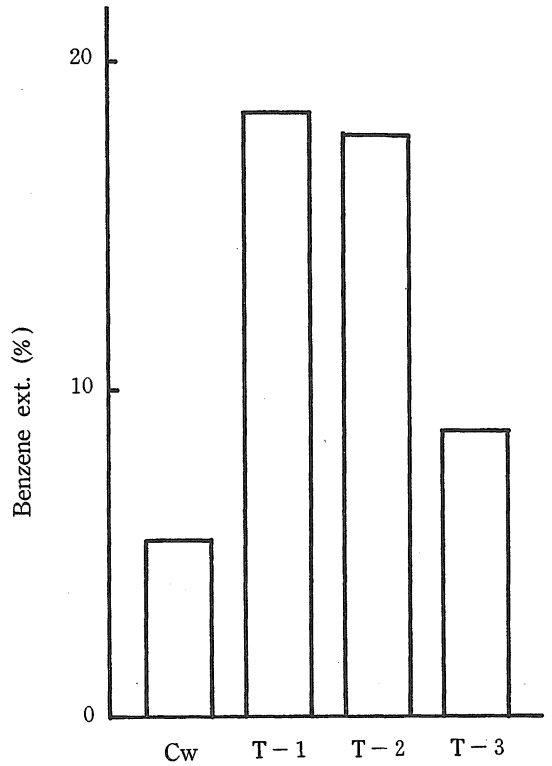


Fig. 2 Yield of benzene extracts

Table 1. Properties of benzene extracts

	Cw	T-1	T-2	T-3	Rosin
AV*	121.1	130.2	131.4	131.5	166.0
SV**	165.7	152.6	157.3	157.2	181.0
EV***	44.6	22.4	25.9	25.7	15.0
mp(°C)	70/74	75/78	73/76	70/73	91/94
[α] _D	+7.2	+8.5	+6.3	+12.8	-3.8

* AV: Acid value

** SV: Saponification value

*** EV: Ester value

定される。

3.2 ベンゼン抽出物の性状

ベンゼン抽出物の物理・化学的性質を Table 1 に示した。酸価はコントロールに比較して処理側で約10高くなり、ケン化価、エステル価は逆に低下した。これより、パラコート処理はベンゼン抽出物の酸性成分を増加させエステル類を減少させることが推定される。

揮発性成分は、T-1, T-2 でコントロールよりわずかに増加し T-3 では減少した。

融点は ベンゼン 抽出物全体に大差は認められなかつ

た。しかしロジンでは、ベンゼン抽出物に比較し約20°C 高い値を示した。これより、ロジンの成分組成が抽出物とかなり異なるものであると推定できる。また、アビエチン酸の融点173~175°Cに比較してベンゼン抽出物は70~78°Cの範囲でかなり低い融点を示した。このことから、抽出物が低融点の脂肪酸等を多く含んでいることが推定される。

ベンゼン抽出物の比旋光度はすべて右旋性を示したがロジンは左旋性であった。これは、ロジンと抽出物の成分組成の相異、ロジン製造時における旋光性の変化などによるものと考えられる。

3.3 ベンゼン抽出物の成分

Table 2. Chemical composition of benzene extracts

	Cw	T-1	T-2	T-3	Rosin
Volat. matter	16.6	17.7	17.2	12.7	—
Unsapon. matter	12.8	8.1	6.9	14.3	7.6
Unconju. matter	20.1	14.6	12.6	12.7	7.0
Free acid	86.2	90.4	90.3	82.6	92.4
Resin acid	9.3	3.8	5.3	1.1	60.8

(% on ext.)

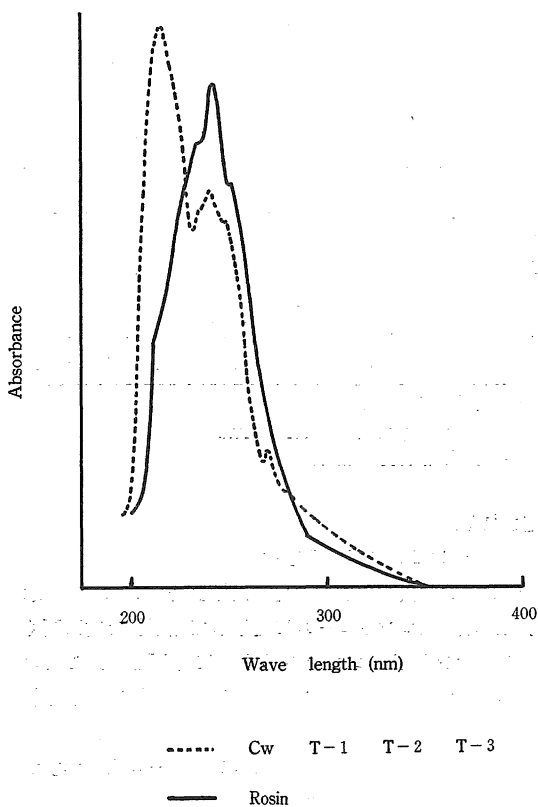


Fig. 3 U. V. spectrum of benzene extracts and rosin

ベンゼン抽出物の化学成分を Table 2 に示した。遊離酸は、T-1, T-2 でコントロールより増加し不ケン化物は逆に減少した。混合樹脂酸、非共役酸含量についても処理側でコントロールより減少した。特に混合樹脂酸含量は、ロジンに比較してベンゼン抽出物が極めて低い値を示した。また、遊離酸含量はほとんど同じであった。このことから、酸性成分は脂肪酸などの樹脂酸以外の成分から成っていることが考えられる。

ベンゼン抽出物およびロジンの紫外線吸収スペクトルを Fig. 3 に示した。215, 241, 249, 265, 276, 286nm に極大吸収がみられた。これらの吸収から脂肪酸 (215 nm), アビエチン酸 (241nm), そしてデヒドロアビエチン酸 (276nm) の存在が認められた。ロジンは 241nm にアビエチン酸の極大吸収を示した。

Table 3. Chemical composition of mixed resin acid and rosin

Acid	Cw	T-1	T-2	T-3	Rosin
Levopimaric	*	*	*	*	
Abietic	2.3	Trace	Trace	Trace	38.0
Dehydroabietic	0.5	0.3	0.3	0.5	1.0
Dihydroabietic	1.6	1.0	0.6	0.7	1.0

* : Absent

(% on ext.)

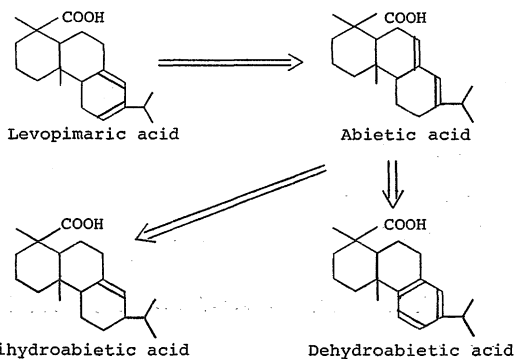


Fig. 4 Isomerisation of resin acid

混合樹脂酸の成分を Table 3 に示した。レボピマール酸の存在は確認されなかった。また、アビエチン酸は化学的方法では単離不可能なほど微量であった。ロジンの樹脂酸の約1/2はアビエチン酸であった。ジヒドロアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸はそれぞれ約1%であった。

樹脂酸は Fig. 4 に示すように熱や酸によって異性化が生じやすく、レボピマール酸はアビエチン酸に異性化しさらにアビエチン酸はデヒドロアビエチン酸、ジヒド

Table 4. Elemental analysis of benzene extracts and rosin

	%			
	C	H	N	O*
Cw	77.88	9.54	0.36	12.22
T-1	77.13	9.59	0.24	13.04
T-2	77.46	9.31	0.60	12.63
T-3	73.23	9.57	0.43	16.77
Rosin	73.76	9.36	0.29	16.59

*Diff.

ロアピエチン酸などに変化することが明らかである。この異性化反応から推定して、パラコート処理および処理材からのベンゼン抽出物の単離は、熱、酸の作用が強く主としてアピエチン酸の異性化反応を促進するように考える。

3.4 元素組成

Table 4 にベンゼン抽出物の元素組成を示した。コントロール、T-1、T-2 ではほとんど変化はみられなかったが、T-3 においては炭素および酸素含量に差異が確認された。また、ベンゼン抽出物であるにもかかわらず窒素が確認されたが、この窒素はタンパク質に由来するものではなくアルカロイドなどによるものと推定する。

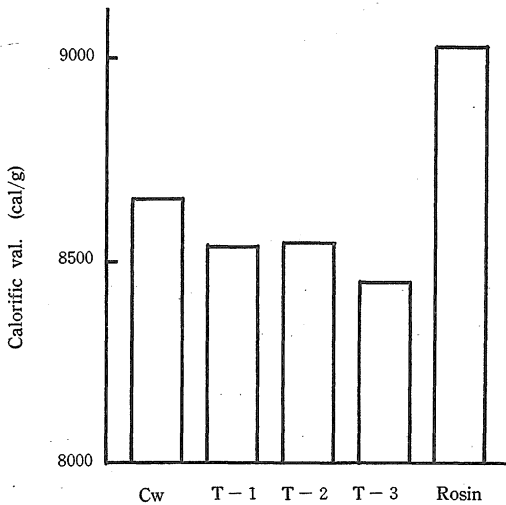


Fig. 5 Calorific value of benzene extracts

3.5 発熱量

Fig. 5 にベンゼン抽出物の発熱量を示した。抽出物はすべて、発熱量約 8500cal/g でロジンの 9000cal/g に近い値であった。木炭が 7700cal/g、石炭が 6500cal/g であることからすると抽出物の発熱量の高いことが明らかである。

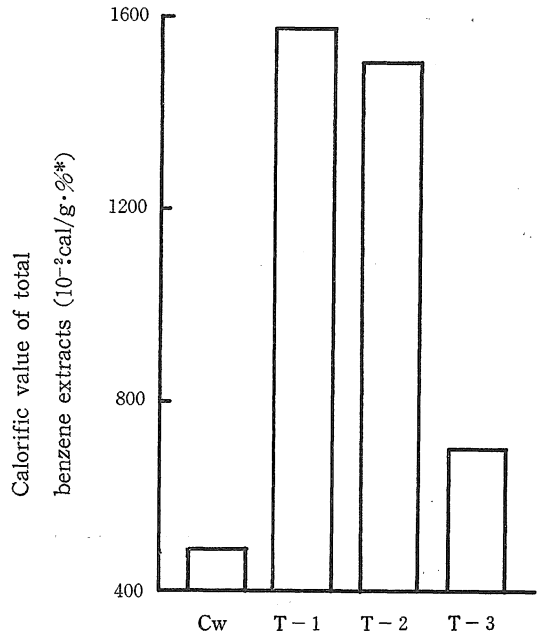


Fig. 6 Calorific value of total benzene extracts *%: Extracts yield

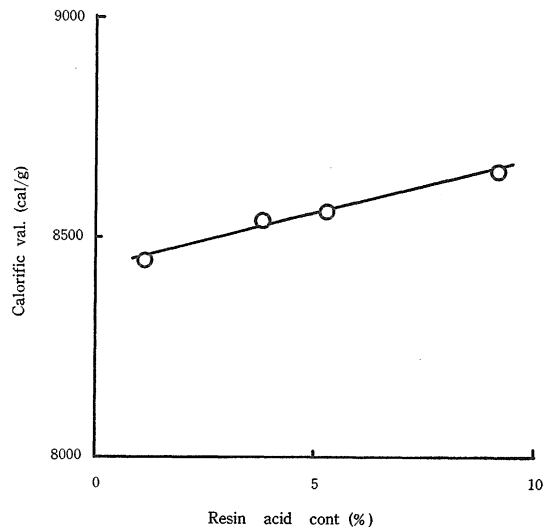


Fig. 7 Relation between calorific value and resin acid content of benzene extracts

抽出物の発熱量は、コントロールより処理側で低くなっているが、これはコントロールに比較して処理側で酸素含量が高くなっているためと考える。しかしながらこの発熱量を各セクションのベンゼン抽出物の収率と発熱量の積として表すと Fig. 6 に示すようになる。パラコート処理の効果が顕著に現れる T-1、T-2 では全体的な

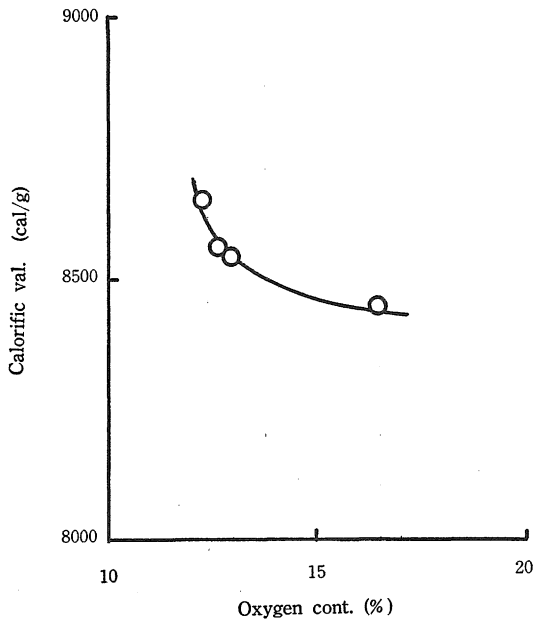


Fig. 8 Relation between calorific value and oxygen content of benzene extracts

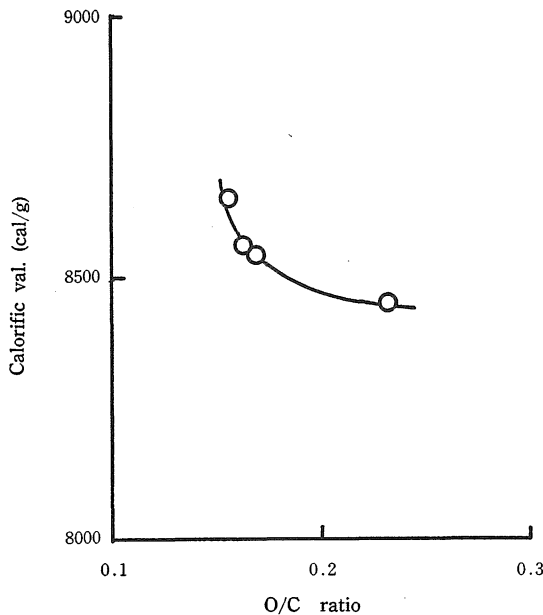


Fig. 9 Relation between calorific value and O/C ratio of benzene extracts

発熱量が非常に高くなっている。このことから、パラコート処理は木材を高カロリー化する簡易な方法であると考えられる。

ベンゼン抽出物の発熱量と樹脂酸含量との関係は Fig

7 に示すように直線的な関係にあった。しかし、成分的に抽出物とは差異のあるロジンにはこの関係はみられなかった。また直線外挿から、樹脂酸を含有しない抽出物の発熱量は約 8400cal/g、樹脂酸のみの発熱量は約10000 cal/g と推定でき、より高カロリーの木材を得るためには抽出物中により多くの樹脂酸含量が必要であると考えられる。

一般的に酸素含量が高くなるほど発熱量は低下する傾向にあるが、抽出物においても Fig. 8 に示すように酸素含量の増加に伴って発熱量の低下する傾向がみられた。また、O/C 値と発熱量の関係においても Fig. 9 に示すように O/C 値が増加すると発熱量の低下する傾向が認められた。

4. ま と め

本研究では、アカマツのパラコート処理による生成樹脂のベンゼン抽出物について物理・化学的性状、成分組成および発熱量を検討し次の結論を得た。

- 1) ベンゼン抽出物の収率は、処理点付近でコントロールと比較して約3倍に増加した。
- 2) パラコート処理による効果は、樹幹処理位置より上方 150cm までの部位で顕著であった。
- 3) パラコート処理により生成した樹脂は、そのほとんどが脂肪酸によって構成されていた。
- 4) 抽出物中の樹脂酸量と発熱量は直線関係にあった。
- 5) 抽出物の酸素含量および O/C 値が大きくなるほど発熱量は低下する傾向にあった。

謝 辞

元素分析に御協力していただいた、島根大学理学部春日助教授に謝意を表します。

引 用 文 献

1. 後藤輝男, 城代 進, 上原 徹, 往西弘次: エネルギー特別研究 “生物エネルギーの利用と開発” 昭和58年度研究成果報告 163-168, 1983.
2. 東京大学農学部林産化学教室編: 林産化学実験書 産業図書, 東京 1956, p. 156.
3. 日本分析化学会編: 分析化学便覧 丸善, 東京 1961, p. 1005.
4. 安江保民, 土師美恵子, 宮崎 信: 木材学会誌 7 (3): 96-97, 1961.

Summary

In this study, the investigation was made to determine the content, chemical and physical properties, calorific value, and chemical composition of benzene extracts from paraquat treated wood.

The main results are as follows:

Paraquat-treated Japanese red pine (*Pinus densiflora* S. et Z.) produced much extracts and calorific value became higher.

1) On the section which did not over the height of 150 cm above lower treated point, the treatment of paraquat doubled or trebled the yield of benzene extracts as compared with those in control.

2) The yield of benzene extracts was proved that the treatment of paraquat was more effective at height of 150 cm below from lower treated point.

3) Most of the resin which was increased by treatment of the paraquat was composed of the fatty acids.

4) The linear relation was obtained between amount of the resin acid of benzene extracts and the calorific value.

5) The calorific value showed decrease tendency contrary to an increase of oxygen content and O/C ratio of extracts.