

## マツヘミセルロースにおよぼすコロナ放電処理の影響\*1

上原 徹\*2, 谷川 充\*2, 城代 進\*2, 坂田 功\*3

Effect of corona discharge treatment on  
hemicellulose prepared from kuromatsu\*1

Tohru UEHARA\*2, Mitsuru TANIKAWA\*2, Susumu JODAI\*2 and Isao SAKATA\*3

Crude xylan and manann prepared from kuromatsu (*Pinus thunbergii* PARL) were corona-treated by a conventional covered roll corona treater (34 kV<sub>p-p</sub>, 30 kHz).

The production of aldehyde groups was confirmed by the infrared spectrum (890 cm<sup>-1</sup>) and the quantitative analysis of reducing sugars. The chain scission and the crosslinking in the corona-treated hemicellulose were found by the viscometry. These results were the same as in the hydroxyethylcellulose and the cellulose studied previously.

The production of oligosaccharide from the treated xylan was found by the thin layer chromatography.

### 1. 緒 言

これまでの、木材におよぼすコロナ放電処理の影響についての結果<sup>1-3)</sup>から、広葉樹材であるアビトン<sup>4)</sup>についての接着性改善および針葉樹材であるクロマツ材<sup>4)</sup>についての接着性改善が認められた。これらの接着性改善の原因を探るため、モデル化合物としてのヒドロキシエチルセルロースやブナセルロースについて検討し、アルデヒド基とメチル基の生成および分子鎖切断にともなう分子量低下<sup>5,6)</sup>が認められた。

木材のヘミセルロースは広葉樹材の場合はキシランから成り、針葉樹材の場合はキシランに加えてマンナンも含まれている。ヘミセルロースは木材の主要構成要素の一角を成しており、セルロースよりも分子量が小さく、またその化学構造上変化を受けやすいと考えられる。

本研究では針葉樹材であるクロマツからキシランとマンナンを調製し、それぞれにおよぼすコロナ放電処理の影響について検討し、接着性改善の一因となった木材の酸化との関係を調べた。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試試料およびコロナ放電処理

気乾比重0.62, アルコール・ベンゼン抽出成分量6.3%のクロマツ (*Pinus thunbergii* PARL) を用いた。クロライト法によってホロセルロースを得た後、窒素雰囲気下20℃で、24%水酸化カリウム水溶液による抽出を行った。これを酢酸で中和した後、4倍体積以上のエタノールに注加し、生じた沈澱を濾取した。白色状粉末が得られるまで70%エタノールで洗浄を繰り返し、粗製キシランを得た。

抽出残渣を窒素雰囲気下で、4%ホウ酸含有の17.5%水酸化ナトリウム水溶液による抽出を行った後、粗製キシランと同様に操作し、粗製マンナンを得た。

ヘミセルロース試料の1%水溶液15gを凍結乾燥し、170×90mmの多孔質フィルムを得た。

春日電気製 HFSS-101 高周波電源を用い、34 kV<sub>p-p</sub>, 30 kHz でコロナ放電処理した。<sup>3)</sup>

#### 2.2 クロマトグラフィー

試料の1%水溶液を Merk HPTLC Kieselgel 60 (5631) にスポットし、酢酸エチル：ピリジン：水 8：2：1 で展開した。発色には5%硫酸メタノール溶

\*1 本報告の一部は第37回日本木材学会大会(京都)において発表した。

\*2 生物材料工学講座

\*3 九州大学農学部林産学科

福岡市東区箱崎 6-10-1 〒812

液を用いた。<sup>7)</sup>

同様に、ADVANTEC 51B(2×40 cm) ペーパークロマトグラフィ用紙を用いて、ブタノール：ピリジン：水 6：4：3 で展開した。硝酸銀試薬を用いて発色させた後、6 mol アンモニア水に浸した。<sup>8)</sup>

### 2.3 粘度

ヘミセルロース水溶液の粘度を25℃でキャノン・フェンスケ粘度計を用いて測定した。

### 2.4 赤外吸収スペクトル

島津製作所製 IR-27G 赤外分光光度計を用い、KBr 錠剤法による赤外吸収スペクトルを求めた。

### 2.5 還元糖の定量

ヘミセルロースに含まれる還元糖をSomogyi-Nelson 法により求めた。<sup>9)</sup>

## 3. 結果および考察

### 3.1 ヘミセルロース粗製キシラン

#### 3.1.1 粘度および赤外吸収スペクトル

コロナ放電処理によりヒドロキシエチルセルロース<sup>5,6)</sup>(HEC) やブナセルロースの分子量が低下したことから、粗製キシランについて水溶液での極限粘度を測定し、結果を Fig. 1 に示した。これまでの HEC やブナセルロースでの結果と異なり、極限粘度は放電処理量の増加とともに増加した。ハギンス係数も増加し、2.13 kW min/m<sup>2</sup> で最大値に達した。本研究で調製したキシランはすべて水に溶解するわけではないので、Fig. 1 は水可溶性部分の粘度の結果である。放電処理によって水不溶性のキシランが水に溶解し、その溶解した分子が、本

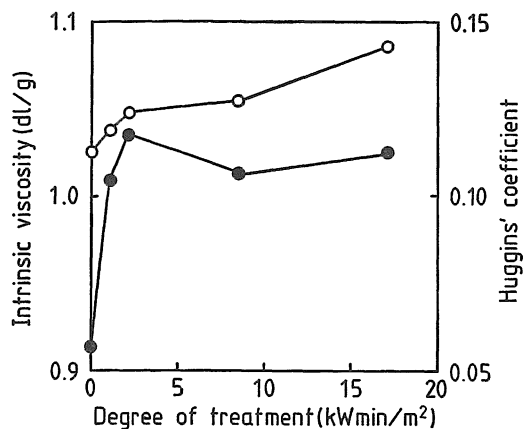


Fig. 1 Intrinsic viscosity and Huggins' coefficient of corona-treated xylan.

Legend ○ : intrinsic viscosity,  
● : Huggins' coefficient.

来の水可溶性分子よりも分子量が大きかったため、加えて、これまでのセルロースなどについての結果と同様、架橋反応が生じたため粘度が増加したと考える。Fig. 1 のハギンス係数の結果から、可溶部分の分子形態はより複雑化し、直鎖状分子が少ないものと思われる。

赤外吸収スペクトルから、C-H 変角振動に帰属される 1245 cm<sup>-1</sup> 吸収帯とアルデヒド基に帰属される 890 cm<sup>-1</sup> 吸収帯の C-H 2930 cm<sup>-1</sup> 吸収帯に対する吸光度比を算出した。未処理の場合の吸光度比を1として、Fig. 2 にそれぞれ示した。放電処理量の増加とともにアルデヒド基の吸光度比が増加し、8.53 kWmin/m<sup>2</sup> で最大値を示した。この増加傾向は、アピトンなどで得られた、放電処理木材表面から削り取った木粉でのカルボニル基の傾向と全く同様であった。<sup>1)</sup> HEC やセルロースについての結果から、放電により生成するカルボニル基の源はアルデヒド基であった。一方、C-H 変角振動も増加した。さらに、C-H 変角振動に帰属される他の吸収帯 1380, 1405 cm<sup>-1</sup> も 1245 cm<sup>-1</sup> と同様の傾向を示した。HEC やセルロースにおいては、放電処理による活性分子の再結合にもなる分子間架橋が生じた。<sup>5,6)</sup> キシランでも放電による活性分子の再結合が十分に考えられ、また Fig. 1 の極限粘度増加の一因に再結合が寄与しているものと考えられる。

#### 3.1.2 不溶分率

ヘミセルロースの主たる溶媒である90%ジメチルスルホキシド (DMSO) 水溶液に粗製キシランを溶解した場合、一部不溶部分が生じた。Fig. 3 に不溶分率の放電処理による変化とその不溶部分についての 1245cm<sup>-1</sup> 吸光度比の変化を示した。C-H 変角振動は Fig. 2 と同

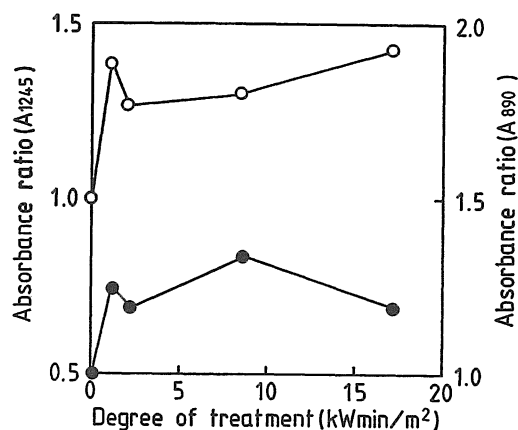


Fig. 2 Absorbance ratio of corona-treated xylan.

Legend ○ : 1245cm<sup>-1</sup>,  
● : 890cm<sup>-1</sup>.

様な傾向を示したが、17.06 kWmin/m<sup>2</sup> において若干減少した。一方、不溶部分のアルデヒド基についても検討したが、変化は認められなかった。不溶分率は放電処理により減少し、C-H 変角振動の場合と逆の関係を示した。これにより、先の Fig. 1 の粘度の変化における不溶部分の可溶化の推定を支持する結果が得られた。すなわち、粗製キシランの内、水や90% DMSO に不溶部分の可溶化が放電処理の結果生じたアルデヒド基などによって促進されたため、これらの結果が得られたのであろう。

### 3.1.3 還元糖

生成した分子について、その末端基の形態を検討するため、還元糖の定量を行った。還元糖含量の変化を Fig. 4 に示した。図から明らかのように 8.53 kWmin/m<sup>2</sup>

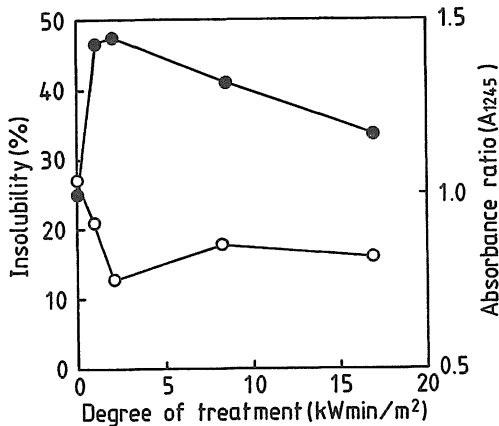


Fig. 3 Insolubility and absorbance ratio of corona-treated xylan.

Legend ○ : insolubility,  
● : absorbance ratio.

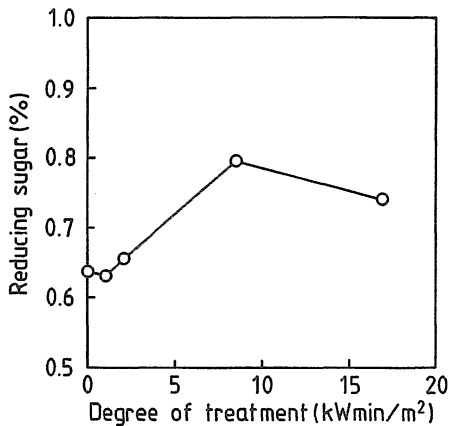


Fig. 4 Reducing sugar content of corona-treated xylan.

で最大値を示した。この傾向はアルデヒド基に帰属される 890 cm<sup>-1</sup> 吸収帯のそれと同じであった。この還元糖定量法は、還元糖のみを検出するのではなく、還元性官能基を検出する方法であるため、このような結果となったと考える。

### 3.1.4 薄層クロマトグラフィー

放電処理による分子鎖切断で生じたと考えられるオリゴ糖類が薄層クロマトグラフィー (TLC) で認められた。TLC のクロマトグラムを Fig. 5 に示した。放電処理試料において、移動率 (R<sub>f</sub>) 0.02 付近で発色が認められ、放電による低分子量物質の生成が明らかとなった。コントロール、放電処理試料ともグルコース誘導体と考えられる発色部分が認められた。このスポットは針葉樹キシランであるアラビノグルクロノキシランの一次構造における単一側鎖である 4-O-メチル-D-グルクロン酸<sup>10)</sup>に由来するものと推定される。

以上のことから、ヘミセルロースの粗製キシランについては、分子鎖切断による低分子量物質の生成およびアルデヒド基とメチル基の生成が確認された。

## 3.2 ヘミセルロース粗製マンナン

### 3.2.1 粘度および赤外吸収スペクトル

キシランと同様、粗製マンナンについても水溶液の極限粘度およびハギンス係数を求め Fig. 6 に示した。極限粘度は放電処理量の増加とともに少しずつ減少した。一方、ハギンス係数は増加し 2.13 kWmin/m<sup>2</sup> でほぼ一定となった。マンナンはキシランよりも側鎖量が少ないため、直鎖状高分子である HEC やセルロース<sup>5,6)</sup>に近い挙動を示すためにこの図のように極限粘度が低下したものと考えられる。

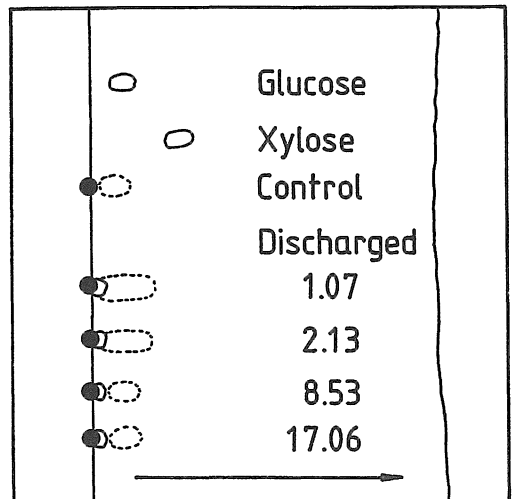


Fig. 5 TLC chromatogram of corona-treated xylan.

赤外吸収スペクトルにおいて、C-H 変角振動に帰属される  $1245\text{ cm}^{-1}$  吸収帯およびアルデヒド基に帰属される  $890\text{ cm}^{-1}$  吸収帯の吸光度比を求め Fig. 7 に示した。C-H 変角振動は放電処理により増加し、 $8.53\text{ kW min/m}^2$  でコントロールの約1.5倍となった。アルデヒド基も放電により増加し、キシランと同様の結果が得られた。

### 3.2.2 不溶分率

マンナン90% DMSO 水溶液への溶解において、不溶部分が存在した。放電処理にともなう不溶分率の変化および不溶部分の  $1245\text{ cm}^{-1}$  吸収帯の吸光度比を Fig. 8 に示した。不溶分率は急激に減少した後、徐々に増加

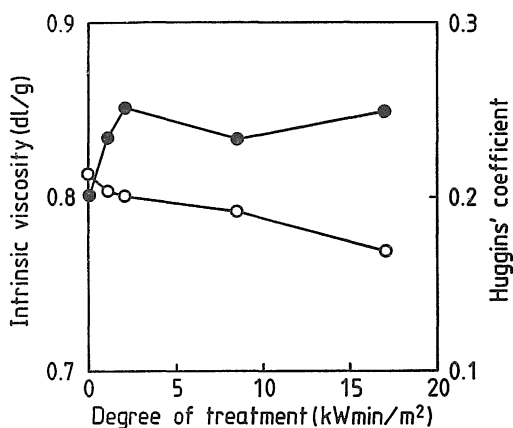


Fig. 6 Intrinsic viscosity and Huggins' coefficient of corona-treated mannan.

Legend ○ : intrinsic viscosity, ● : Huggins' coefficient.

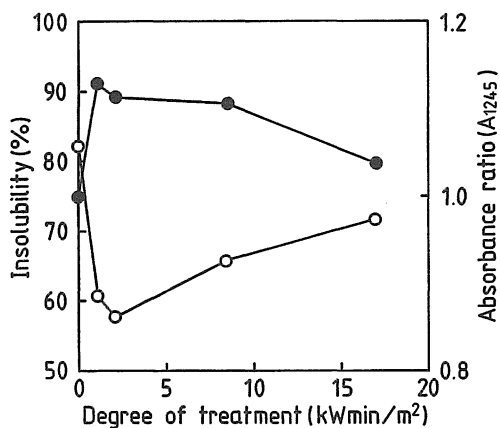


Fig. 8 Insolubility and absorbance ratio of corona-treated mannan.

Legend ○ : insolubility, ● : absorbance ratio.

した。すなわち、分子間架橋などの再結合が HEC などと同様に生じている。一方、吸光度比は  $2\text{ kWmin/m}^2$  をピークとする傾向が得られた。しかし不溶部分のアルデヒド基は変化しなかった。この結果、放電によりアルデヒド基が生成した分子は可溶性となり、後の再結合反応などによって分子量が増加したものと推定される。

以上のことは重合度低下と枝分かれによる可溶性末端基の増加による可溶部分の増加によるものと考えられる。

### 3.2.3 還元糖

生成した枝分かれについて、その末端基の形態を検討するため、還元糖の定量を行い、放電処理量との関係を Fig. 9 に示した。処理による増加が明確に認められた。

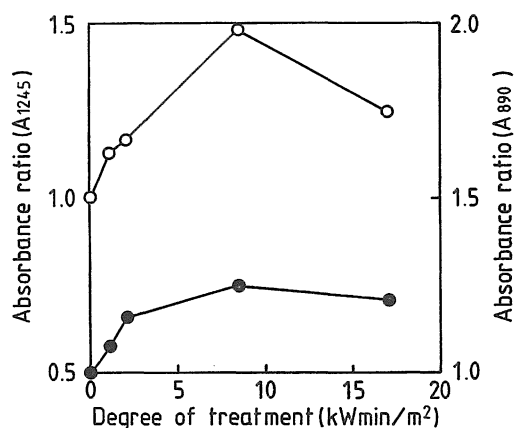


Fig. 7 Absorbance ratio of corona-treated mannan.

Legend ○ :  $1245\text{ cm}^{-1}$ , ● :  $890\text{ cm}^{-1}$ .

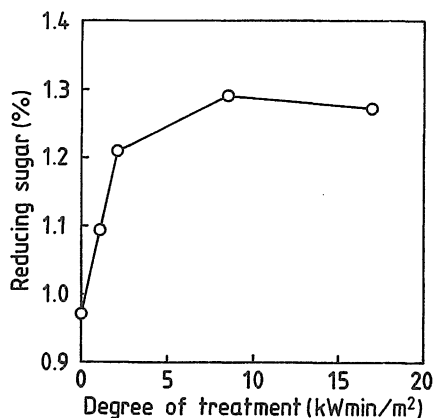


Fig. 9 Reducing sugar content of corona-treated mannan.

これは先の粗製キシランと同様であり、 $890\text{ cm}^{-1}$  吸収帯の傾向とも同じであった。すなわち、粗製マンナンにおいても、放電処理によってアルデヒド基が生成した。

#### 3.2.4 薄層クロマトグラフィー

放電処理後の試料の TLC クロマトグラムにおいてオリゴ糖類と思われる発色部分を認めたがキシランの場合よりもさらに薄く、同定は困難であった。

#### 4. 結 論

クロマツから調製した粗製キシランおよびマンナンはともにコロナ放電処理によってアルデヒド基が生成した。さらに、分子鎖切断および架橋により、その分子量が変化した。これまで研究してきたセルロースと異なり、オリゴ糖類の生成が認められた。

#### 文 献

- 1) 上原 徹, 伊藤 隆, 後藤輝男: 日本接着協会誌, **20**(8), 333-339 (1984).
- 2) 上原 徹, 城代 進: 日本接着協会誌, **23**(8), 303-310 (1987).
- 3) 上原 徹, 城代 進: 木材学会誌, **33**(10), 777-784 (1987).
- 4) 上原 徹, 谷川 充, 城代 進: 島根大学農学部研究報告, No. **21**, 51-55 (1987).
- 5) Uehara, T.; Sakata, I.: *Mokuzai Gakkaishi*, **36**(6), 448-453 (1990).
- 6) Uehara, T.; Sakata, I.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **41** (7&8), 1695-1706 (1990).
- 7) Azuma, J.; Nomura, T.; Koshijima, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **49**(9), 2661-2669 (1985).
- 8) 篠田義彦, 稲葉政満: “木材科学実験書II, 化学編”, 日本木材学会編, 中外産業調査会, 1985, p.184.
- 9) 長谷純宏, 松島祥天: “新実験化学講座20巻, 生物化学(II)”, 日本化学会編, 丸善, 1978, p.1068, p.1081.
- 10) 越島哲夫: “木材の化学”, 原口隆英ら編, 文英堂, 1985, p. 93.