

# 高リサイクル性パルプ材の開発

王子製紙株式会社 森林資源研究所 小名俊博

## 1. はじめに

森林資源、特に植林木は過去数十年に比べて、再生可能な原材料として重要性を増してきている。また、大気中の CO<sub>2</sub> 濃度の上昇が現在大きな問題となっており、これを克服する最良の方法の一つとしても植林が注目を集めている。しかしながら、持続的に植林を行い、また健全に森林を維持するためには、産業的に有用な森林資源を創出することが重要な因子の一つと言える。

一方、森林のリサイクルと同様に重要なのが古紙（パルプ繊維）のリサイクルである。しかしながら、リサイクルを繰り返すとパルプ繊維は製紙工程等で劣化するため、多くの問題を引き起こし、古紙の配合率を増加させる際の大きな障害となっている。

このような状況から原料を根本的に見直す、つまり、リサイクルに対して耐久性がある森林資源、すなわち樹木を植林して使用することが重要と言える。これにより、森林のリサイクルと古紙のリサイクルの一体化が生まれ、真の原料のリサイクルが可能になり、大気中の CO<sub>2</sub> の固定量を増加し、省エネルギーを達成しながら真の資源循環型社会の構築を実現できると言えよう。

樹木を産業的に、また資源循環型の原料として育成する場合、優良個体を選抜し用いることは生産性並びに環境貢献性を向上する上で非常に重要である。成長面からの選抜は外観から判断できるため容易であるが、ある個体から紙が何枚作れ、どのような強度を有しているか、また何回リサイクルできるのか、というような品質（特性）面での選抜は、樹木を切り倒すなど非常に労力を要するためこれまで課題とされてきた。

これを克服するため、直径 12mm 程度の棒状試料を樹木の一定位置から抜き取り、これをさらに放射方向に分割後、木材化学分量やその構造を分析することにより樹木全体の特性を推測する方法（RICO 法）を開発した(1)。この方法では JIS 法を基本にスケールダウンを実施し、各 200mg の量で 12 試料同時に測定できる新しい系（スモールスケール法）である(2)。しかしながら、植林で用いる何百本という樹木を分析するには、まだ時間が掛かり過ぎる。

<sup>13</sup>CNMR、FTIR、NIR といった幾つかの分析技術が近年開発され、木材化学成分の測定に用いられてきた(3-7)。しかしながら、NMR は分析時間が長く、FTIR は KBr と混合するなど一般に手間が掛かる。これに対して、NIR では分析が迅速で容易に測定できる長所があり、セルロース、リグニン、抽出物の定量に用いられている(4, 7)。しかしながら、例えば容積密度数（比重）といった他の多くの木材特性については定量が試みられていなかった。

一方、樹木は大気中の CO<sub>2</sub> 上昇、水分不足、気候の変化や栄養状態などの環境ストレスによって、その構造を変化させる(8-10)。植林を効率的に継続するにはこれらの解明が必要であるが、十分な知見が得られていない。同時に、樹木構造は紙のリサイクル性に大きな影響を及ぼすことが示唆されているが、やはり十分な知見が得られていない。

一般的に樹木構造を解析する手法は定量顕微鏡法であり、光学顕微鏡とコンピューターを組み合わせた一種のイメージアナライザーである(11)。この方法は切片を調製するなどの解析に時間が掛かるため、有用な分析技術の開発が重要な課題である。また、この種の分析で振動分光法を用いた報告はなされていなかった。

FT-Raman 分光法は、FTIR や NIR に対して (i)水に影響されない(12)、(ii)不均一な試料の測定が容易である(12)、(iii)試料の構造的特徴の測定が容易である(13, 14)、などの特長を有する。この方法を用い、木材化学成分の同定が行われているが(13, 15-17)、定量については報告がなかった。

そこで、各種の木材特性の定量について、植林木として有用なユーカリを用い検討した。この結果、木粉を用い FT-Raman 分光法と多変量解析の手法を組み合わせることにより、各種の木材特性における定量に成功したので報告する(18-23)。

## 2. 実験

**材料：** 木材化学成分定量用の材料として、三重県亀山産の *Eucalyptus nitens*(2年生)、*E. trabutii*(2.5年生)、南アフリカ産の *E. grandis*(齢不詳)各1個体、西オーストラリア産の *E. camaldulensis*(14年生)、*E. globulus*(14年生)各2個体(No. 1、2)の樹幹からの各部位、および *E. globulus*(9.5年生)10個体を用いた。他の定量においては、西オーストラリア産の *E. camaldulensis*(14年生)、*E. globulus*(14年生)各2個体の樹幹からの各部位のみを用いた。

**従来法：** 木材成分として、ホロセルロース、 $\alpha$ -セルロース、ヘミセルロース、リグニン(対木材)、抽出物(トルエン・エタノール、エタノール、水のシリーズによるソックスレー可溶分)、アルカリ抽出物(0.1N NaOH、100°C、1h 可溶分)、および全抽出物(抽出物+アルカリ抽出物)をスモール・スケール法で定量した。ヘミセルロースに由来する中性糖として、グルコース、キシロース、ガラクトース、ラムノース、アラビノースおよびマンノースを、ホロセルロースの三弗化酢酸による加水分解により得た後、HPLCにより定量し、そのモル%を用いた。リグニンのシリングル核 S/グアイアシル核 G の比は改良チオアシドリシス法により、G : Ar<sub>1</sub>-CHR-CHR-CH<sub>2</sub>R、S : Ar<sub>2</sub>-CHR-CHR-CH<sub>2</sub>R (Ar<sub>1</sub> : 4-hydroxy-3-methoxyphenyl, Ar<sub>2</sub> : 4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl, R : thioethyl)に対し GC で求めた。木材の容積密度数は水浸法と凍結破碎・乾燥法を組み合わせで定量し、乾燥重/生材積[kg/m<sup>3</sup>]を用いた。木材各種組織比率は、15 $\mu$ mの切片を作成しサフラン染色後、光学顕微鏡と画像計測装置を用い、斜線法により求めた。各構成要素について一試料に対しランダムに各30細胞の細胞面積と内腔面積を測定し、各構成要素の細胞壁率を測定した。細胞壁率は次の式から算出した。

$$\text{細胞壁率(\%)} = \{ \text{道管の比率(\%)} \times \text{道管の細胞壁率(\%)} + \text{軸方向柔細胞の比率(\%)} \times \text{軸方向柔細胞の細胞壁率(\%)} + \text{木繊維細胞の比率(\%)} \times \text{木繊維細胞の細胞壁率(\%)} \} \cdot 100$$

なお、放射方向柔細胞は空隙とみなした。細胞長はシュルツ溶液により解繊した後、光学顕微鏡下で50本の繊維を選び、デジタイザーを用い測定した。

**ラマン分光法：** ラマンスペクトルは、Nicolet Raman 950 spectrometer を用い 1064 nm の Nd: YAG レーザー、Ge 検出器を用いて測定した。試料として 20 mesh pass (840 $\mu$ m 以下)の木粉を用い、NMR チューブにつめて 180° backscattering、500 mW、4 cm<sup>-1</sup> resolution で 256 scans 行った。100-1800 cm<sup>-1</sup> ラマンシフトを Multiplicative Scatter Correction 後微分し、Partial Least Squares (PLS) 法により、実測値に対して既知試料を用い検量線を作成した後(木材化学成分量では n=63、その他では n=55)、未知試料を用い検定した(木材化学成分量では n=30、その他では n=25)。多変量解析は Unscrambler 6.0 または 7.01 を使用した。

## 3. 結果と考察

従来法で測定したデータを表1および2に示した。この結果、検量線作成に用いたデータと検定に用いたデータの間には有意な差はなかった。

図1Aに高い自家蛍光を含む試料の例として *E. camaldulensis* を、低い自家蛍光を含む試料の例として *E. globulus* のスペクトルを示した。また、図1Bにこれらを2次微分したものを微分処理例として示した。微分することにより、オーバーラップしていたピークがはっきりし、情報量が増えるため、今回はこの微分処理を施したものをラマンのデータとして用いた。なお、微分の次元は検量線作成時の相関係数で決定した。

PLS 法を用い、検量線を既知試料に対して作成した統計的結果を表1にまとめた。

また、プロットの例を図 2A に示した。結果として、道管率を除き従来法より得た結果との間に相関係数 0.8 以上の有意義に高い相関が得られた。用いた試料は、異なるユーカリ樹種と樹幹内の各所から採取したものであり、適用範囲は広い。また、FT-Raman 分光法において異なる樹種を用いることは、着色物質による自家蛍光強度が異なるため、図 1A に示したようにベースラインの変化として現れ、難しいとされている。事実、*E. camaldulensis* No. 1、2 および *E. trabutii* の試料では、心材形成による着色が認められたが、今回これには影響を受けないような検量線が得られた。以上のことから、得られた各検量線は種々のユーカリ木粉に対して、その樹齢や材色に関らず有効であると考えられる。FT-Raman や NIR を用いて広葉樹の特性を定量する報告がされていないため、今回の結果は有意義である。なお、相関の低かった道管率については、他の細胞比率の相関がすべて高いため、 $100 - \text{他の細胞比率の和}$ 、として容易に計算できる。さらに、樹木のような複雑な生物材料の構造は、これまで振動分光法では定量解析された報告はなく、今回の報告は重要である。

未知試料を用いた検量線の検定の結果を表 2 にまとめた。また、プロットの例を図 2B に示した。ラムノースと道管率を除くすべての木材特性で、従来法より得た結果との間に相関係数 0.8 以上の有意義に高い相関が得られた。ラムノースの比率は通常 1% 未満であるため、紙パルプの性質に対する影響は無視できるほど小さい。また、道管率は計算から求められる。

以上のことから、非破壊的な FT-Raman 分光法は、ユーカリ木粉試料を用いた各種の木材特性の定量において、樹齢や材色(自家蛍光強度)に関係なく有効であることが示唆された。

FT-Raman 分光法を用いることにより、紙のリサイクル性が向上する、ひいては紙パルプ製品のコストを削減するような品質面からの樹木の選抜が可能になり、われわれの天然林への依存度の減少にも貢献するであろう。同時に、現在発生している環境変化の木材構造への影響を解明し、持続的に植林を行い、また健全に森林を維持するのに役立つと思われる。また、この結果大気中の CO<sub>2</sub> 濃度の上昇を抑制するものと期待される。

以上のように、原料のリサイクルをし、省エネルギーを達成しながら真の資源循環型社会の構築を実現する第一歩を踏み出したといえよう。

#### 4. 謝辞

本研究を実施するにあたり、材料を提供頂いた Conservation and Land Management(西オーストラリア)、また FT-Raman 分光光度計の使用を許可頂いた大竹 博士(愛知県農業総合試験場)に謝辞を表します。なお、この研究の一部は科学技術振興事業団との共同研究である。

#### 5. 引用文献

- 1) T. Ona, T. Sonoda, K. Ito, M. Shibata, Y. Tamai and Y. Kojima, *Appita* **49**, 325 (1996)
- 2) T. Ona, T. Sonoda, M. Shibata and K. Fukazawa, *Tappi* **78**, 121 (1995)
- 3) S. A. Berben, J. P. Rademacher, L. O. Sell and D. B. Easty, *Tappi* **70**, 129 (1987)
- 4) J. A. Wright, M. D. Birkett and M. J. T. Gambino, *Tappi* **73**, 164 (1990)
- 5) L. Wallbäcks, U. Edlund, B. Nordén and I. Berglund, *Tappi* **74**, 201 (1991)
- 6) S. Backa and A. Brolin, *Tappi* **74**, 218 (1991)
- 7) J. Michell, *Appita* **47**, 29 (1994)
- 8) M. Tomazelloff, *IAWA Bull.* **5**, 347 (1984)
- 9) W. Knigge and N. Shultz, *Holz Roh-Werkst.* **19**, 293 (1961)
- 10) N. Fougler, F. Freese and J. Harris, *Wood Fiber Sci.* **4**, 112 (1972)
- 11) S. J. Bradbury, in *Light Microscopy in Biology* (A. J. Lacey, Ed.), pp. 187-220, IRL Press, Oxford (1989)
- 12) U. P. Agarwal and R. H. Atalla, in *Surface Analysis of Paper* (T. E. Connors and S. Banerjee, Eds.), pp. 152-181, CRC Press, FL (1995)
- 13) T. Takei, N. Kato, T. Iijima and M. Higaki, *Mokuzai Gakkaishi* **41**, 229 (1995)
- 14) V. M. Hallmark, in *Fourier Transform Raman Spectroscopy: From Concept to Experiment* (D. B. Chase and J. F. Rabolt Eds.), pp. 73-110, Academic Press, San Diego (1994)
- 15) U. P. Agarwal, R. H. Atalla and I. Forsskåhl, *Holzforchung* **49**, 300 (1995)
- 16) D. Stewart, H. M. Wilson, P. J. Hendra and I. M. Morrison, *J. Agric. Food Chem.* **43**, 2219

- (1995)
- 17) R. H. Atalla, U. P. Agarwal, and J. S. Bond, in *Methods in Lignin Chemistry* (S.Y. Lin and C. W. Dence, Eds.), pp. 162-176, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1992)
  - 18) T. Ona, T. Sonoda, K. Ito, M. Shibata, T. Kato and Y. Ootake, *J. Wood Chem. Technol.* **17**, 399 (1997)
  - 19) T. Ona, T. Sonoda, K. Ito, M. Shibata, T. Katayama, T. Kato and Y. Ootake, *J. Wood Chem. Technol.* **18**, 27 (1998)
  - 20) T. Ona, T. Sonoda, K. Ito, M. Shibata, T. Kato and Y. Ootake, *J. Wood Chem. Technol.* **18**, 43 (1998)
  - 21) T. Ona, T. Sonoda, K. Ito, M. Shibata, T. Kato and Y. Ootake, *J. Wood Chem. Technol.* **18**, 367 (1998)
  - 22) T. Ona, T. Sonoda, K. Ito, M. Shibata, Y. Ootake, J. Ooshima, S. Yokota and N. Yoshizawa, *Anal. Biochem.* **268**, 43 (1999)
  - 23) T. Ona, T. Sonoda, K. Ito, M. Shibata, Y. Ootake, J. Ooshima, S. Yokota and N. Yoshizawa, *Appl. Spectrosc.*, **53**, 1078 (1999)

**Table 1 Statistical results in calibration.**

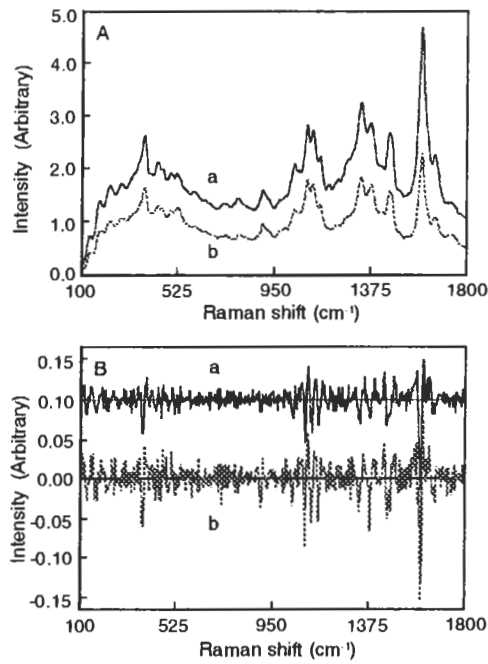
Trait	Data			r	SEC	Derivatives order	No. of PCs used
Holocellulose(%)	80.1	±	6.7	0.901	2.1	2nd	3
α-Cellulose(%)	44.9	±	6.4	0.916	2.6	2nd	2
Hemicellulose(%)	35.4	±	3.3	0.949	1.0	1st	5
Lignin(%)	18.9	±	3.4	0.913	1.4	1st	4
Extractives(%)	6.5	±	4.4	0.963	1.2	1st	4
Alkali-extractives(%)	12.2	±	3.2	0.923	1.2	1st	5
Total-extractives(%)	18.9	±	4.7	0.932	1.7	1st	5
Glucose(mol%)	11.2	±	3.5	0.864	1.7	1st	5
Xylose(mol%)	65.6	±	11.0	0.906	4.7	1st	5
Galactose(mol%)	13.6	±	8.7	0.938	3.0	1st	6
Rhamnose(mol%)	0.8	±	0.3	0.805	0.2	1st	5
Arabinose(mol%)	4.0	±	2.1	0.949	0.7	1st	6
Mannose(mol%)	4.2	±	2.4	0.831	1.3	1st	5
Lignin S/G ratio(-)	2.76	±	0.95	0.942	0.32	2nd	2
Basic density(kg/m <sup>3</sup> )	570	±	93	0.961	26	2nd	3
Fiber(%)	58.6	±	10.0	0.921	3.9	2nd	2
Ray parenchyma(%)	18.0	±	3.8	0.924	1.5	2nd	2
Vessels(%)	12.6	±	4.2	0.753	2.7	2nd	2
Axial parenchyma(%)	10.6	±	4.3	0.924	1.7	2nd	2
Cell length(mm)	0.743	±	0.144	0.913	0.0585	2nd	2
Cell wall ratio(%)	30.8	±	5.1	0.813	2.95	2nd	2

Data; average ± standard deviation, r; correlation coefficient, SEC; standard error of calibration, PC; principal component, Sugars; hemicellulose composition, S/G; syringyl/guaiacyl monomeric composition

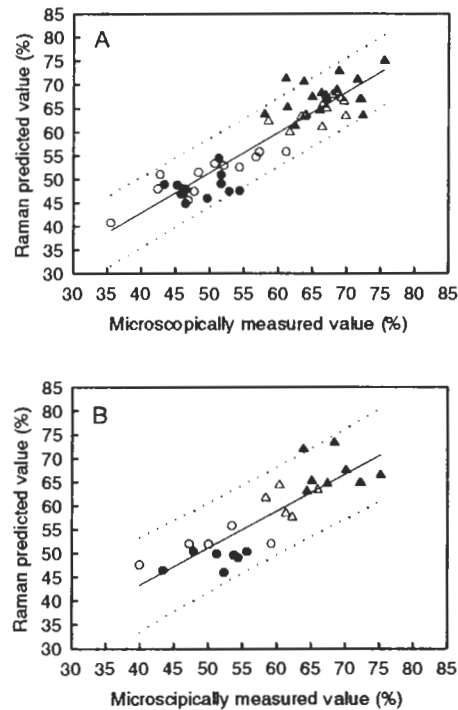
**Table 2 Statistical results in prediction.**

Trait	Data			r	SEP
Holocellulose(%)	79.1	±	7.6	0.938	2.9
α-Cellulose(%)	44.1	±	6.4	0.906	2.8
Hemicellulose(%)	34.7	±	2.8	0.826	1.6
Lignin(%)	18.5	±	2.9	0.903	1.3
Extractives(%)	7.7	±	5.6	0.920	2.4
Alkali-extractives(%)	12.0	±	2.8	0.844	1.6
Total-extractives(%)	19.2	±	4.8	0.908	2.0
Lignin S/G ratio(-)	2.66	±	0.88	0.919	0.35
Glucose(mol%)	11.4	±	3.1	0.805	1.9
Xylose(mol%)	65.3	±	11.0	0.909	4.7
Galactose(mol%)	14.6	±	7.8	0.842	4.2
Rhamnose(mol%)	0.8	±	0.3	0.704	0.2
Arabinose(mol%)	4.3	±	2.4	0.837	1.3
Mannose(mol%)	4.6	±	2.2	0.812	1.3
Basic density(kg/m <sup>3</sup> )	573	±	66	0.902	29
Fiber(%)	58.6	±	9.2	0.935	4.8
Ray parenchyma(%)	17.8	±	3.4	0.856	1.8
Vessels(%)	13.3	±	4.1	0.691	3.0
Axial parenchyma(%)	10.8	±	4.0	0.883	1.9
Cell length(mm)	0.754	±	0.123	0.904	0.0547
Cell wall ratio(%)	30.6	±	5.2	0.802	3.16

SEP; standard error of prediction, See note in Table 1 also.



**Fig. 1** Normal FT-Raman spectra (A) and their 2nd derivatives forms (B) of a *E. camaldulensis* sample (a; an example of low cell length) and a *E. globulus* sample (b; an example of high cell length).



**Fig. 2** Plots of FT-Raman calibration (A; for known samples) and of prediction (B; for unknown samples) against a fiber percentage. (—); Regression line, (---); 95% confidence contours, (○); *E. camaldulensis* No. 1 sample, (●); *E. camaldulensis* No. 2 sample, (△); *E. globulus* No. 1 sample, (▲); *E. globulus* No. 2 sample.