HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	パルプの光による変色
Author(s)	安田, 征市; 長岡, 宗男; 半澤, 道郎
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 31(1), 1-7
Issue Date	1974-07
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20930
Type	departmental bulletin paper
File Information	31(1)_P1-7.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

パルプの光による変色*

安田征市** 長岡宗男** 半澤道郎***

Discoloration of pulps by light*

By

Seiichi YASUDA**, Muneo NAGAOKA*
and Michio HANZAWA***

目　　次

1. 序　　言 …… 1
2. 実験方法 …… 2
3. 結果および考察 …… 3
4. 結　　論 …… 5
5. 要　　約 …… 5
文　　献 …… 6
Summary …… 6

1. 序　　言

パルプや木材を紫外線または日光照射すると変色することはよく知られており，その原因となる構成成分として，リグニン，ヘミセルロースおよび抽出成分が関与しているものと考えられている。リグニンおよびリグニンモデル化合物の光化学反応についていくつかの報告がみられるが，中でも GIERER[1] および KRINGSTAD[2] はリグニン中のどのような官能基が光エネルギーを吸収して励起状態になるかについてモデル化合物を用いて研究した。その結果，芳香環に対するアルファー・カルボニル基がまず第一に励起し，次いでそれがフェノール性水酸基の水素を引き抜いてフェノキシ・ラジカルを形成することが明らかになった。他の位置に存在するカルボニル基や，フェノール性水酸基のみでは光エネルギーに対して不活性であった。他方 LEARY[3] は変色の初期速度と GP の脱メトキシ化速度との間に直線的関係があることを見いだしている。従ってリグニンの光照射による変色はアルファー・カルボニル基が基底状態から

* Received Dec. 15, 1973.
** 北海道大学農学部林産学科　林産製造学教室
Laboratory of Chemical Utilization of Forest Products, Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University.
*** 北海道大学名誉教授
Emeritus Professor, Hokkaido University.

n-π^* 遷移で励起高エネルギー準位にあがり，その失活の方向として水素の転位によるフェノキシ・ラジカルの形成，脱メトキシ化を伴って生成するキノン類に由来するものと思われ，それら材や GP 等のリグニン含量の多いパルプの光による変色現象を支配する。

抽出成分の光化学反応は有名な酸化反応を利用したアスカリドールの合成をはじめとして主に天然有機化合物の合成手段と反応機構の解明のために研究されている。材の変色に関する報告は数少なく，ROUX[4] は縮合型タンニンの光または熱による赤色化現象についてモデル化合物を用いて検討している。その結果，フラボンやフラボノール類のアルコール性水酸基の立体配置が関与しており，ジアクシァル・トランス脱離が出来る立体配置が必要であることを明らかにした。

本研究ではヘミセルロースを中心とした GP の紫外線照射による変色について考察した。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

カラマツ (*Larix leptolepis* GORD.)，トドマツ (*Abies sachalinensis* MAST.)，ミズナラ (*Quercus mongolica* FISCH. var. *grosseserrata* REHD. et WILS)，シラカンバ (*Betula platyphylla* SUKATCH. var. *japonica* HARA) (以上北海道大学農学部附属苫小牧地方演習林産) からフリーネス (CSF) 360～380 cc の GP を作り，次いで順次脱脂，漂白をおこない4樹種のパルプシートを調製し試料とした。脱脂は風乾 GP 30 g を1 ℓ のアルコール・ベンゼン (1:2) 混液を用いて室温で3回，40～45°C で2回，更にアセトン・水 (9:1) 混液を用い 40～45°C で2回抽出することによりおこなった。漂白は亜塩素酸ナトリウムと氷酢酸で常法に従ってまずホロセルロースを調製し，更にアルカリ抽出 (2% 水酸化ナトリウム，温度 45～55°C で1時間加熱) と亜塩素酸ナトリウム-氷酢酸処理を2度ずつ繰り返すことによりおこなった。晒パルプのクラーソン・リグニンは 0.1% 以下であった。

2.2 パルプの紫外線照射

紫外線ランプ (東芝 H-400 P 型，波長 2,500～4,000 Å) を用い温度 25～28°C，RH 65～70%，距離 25 cm の条件で6時間照射した。なお晒パルプの紫外線照射による変色はほぼ1.5時間で終るので着色物質を分離するときは照射時間を1.5時間とした。

2.3 着色物質の抽出方法

4樹種の晒パルプシート (厚さ 0.06～0.1 mm) 5～7 g を表裏 1.5 時間づつ紫外線照射した後，McPHERSON[5] の方法に準じて室温で 120 mℓ の 10.9% 水酸化リチウム水溶液を用い1時間かくはん抽出をおこなった。濾液および洗液 (残ったパルプは白色) を 10% りん酸水溶液で pH 6 に達するまで中和し，生じた白色沈澱物を濾過してから 40～45°C で 4～5 mℓ まで減圧濃縮した。次いでかくはんしながら褐色沈澱物が生じない程度に濃縮液にメタノールを滴下する。白色沈澱物が生じるのでこれを濾過し，褐色濾液を減圧下に乾固し更にデシケーター中，

五酸化リン上で完全に減圧乾燥する。

2.4 単糖類の紫外線照射

木材の構成糖であるグルコース，キシロース，アラビノース，ガラクトース，マンノースおよびグルクロン酸を濾紙に対して10～12% 含浸させ上記の処理条件で照射した。

2.5 使用した機器

赤外線吸収は日立赤外線分光光度計，白色度はハンター白色度測定器を用いて測定した。

3. 結果および考察

未処理脱脂および脱脂後漂白したパルプの紫外線照射による変色の結果を Table 1, 2, 3 に示した。色戻りの程度を表わす方法として P. C. NO と x. NO[6] があるが，ここでは6時間紫外線照射後の x. NO を用いて表示することにする。Table 1, 2 から樹種および抽出成分量の違いがあるが抽出成分が変色に対して 10% 前後寄与していることがわかる。ただしカラマ

Table 1. Brightness of untreated pulps after UV irradiation.

pulps	irradiation time (hour)				x. NO
	0	1	3	6	
Shirakanba	37.5	27.5	24.6	22.3	50.8
Mizunara	48.2	31.8	29.6	27.5	54.7
Karamatsu	48.7	32.5	30.8	29.1	50.4
Todomatsu	57.9	36.8	31.2	29.5	65.0

Table 2. Brightness of extractive-free pulps after UV irradiation.

pulps	extractives (%)	Klason lignin (%)	irradiation time (hour)				x. NO
			0	1	3	6	
Shirakanba	1.4	19.0	49.8	33.6	32.4	31.2	45.9
Mizunara	1.8	18.7	49.7	31.4	30.0	29.8	50.1
Karamatsu	1.1	28.4	43.1	28.1	26.0	25.6	51.0
Todomatsu	2.9	31.2	59.2	36.2	33.9	32.8	57.4

Table 3. Brightness of bleached pulps after UV irradiation.

pulps	irradiation time (hour)				x. NO
	0	1	3	6	
Shirakanba	80.5	71.4	67.8	65.2	21.0
Mizunara	88.2	77.6	75.1	73.2	18.6
Karamatsu	82.0	73.3	70.2	67.8	19.0
Todomatsu	81.7	67.0	66.1	65.6	21.9
cellulose	87.2	86.3	86.1	86.1	1.3

ツから調製したパルプの場合脱脂処理することにより白色度が減少し，更に紫外線照射で変色が大きくなる事は残存する抽出成分が変化した結果によるものと思われる。このような現象はカラマツのみならず他樹種パルプについてもアルコール・ベンゼンやアセトン・水のような脱脂処理で抽出されないフェノール性高分子が残存していることは脱脂後のパルプの色を考慮して確かなように思われ，抽出成分のみの影響を求めることは困難であり，実際にはより大きな割合で表示されるべきものと思われる。

セルロース（濾紙）の紫外線照射ではほとんど変色がみられないので Table 3 の x. NO はヘミセルロースの，Table 2 と 3 の差のそれはリグニンに由来することになる。本実験でえられたヘミセルロースの x. NO は KP[6] のそれに比べると 2 倍近くの値を示すが，その理由としてヘミセルロース含量差と残存リグニン（リグニンの残存量がパルプに対して 0.05% を越える場合にはその存在を無視できないといわれている[5,7]）によるものと思われる。比較的白色度の高いミズナラから調製した晒パルプの x. NO が 18.6 であるから，ヘミセルロース自体のそれは更に小さい値を示すであろう。木材およびリグニンに富んだパルプの光による変色に対する寄与はリグニン，ヘミセルロース，抽出成分の順に小さくなる。

紫外線照射後晒パルプから抽出した着色物質の収率は，いずれの樹種の場合にも 0.2%（対パルプシート）で，Fig. 1 にカラマツからの着色物質の赤外線吸収スペクトルを示した。他樹種のトドマツ，シラカンバ，ミズナラからのそれも同様の吸収を有する。3,600～2,400 cm^{-1} にアルコール性およびカルボン酸の水酸基，1,710 cm^{-1} 附近にカルボン酸のカルボキシル基と水酸基の酸化[8]により生じていると思われるカルボニル基（パルプの漂白の光化学反応による酸化に起因するものと推定される）の吸収がみられ，この着色物質はウロン酸残基を有する酸性物質と思われる。McPherson[5] が晒パルプの熱処理による色戻りで生じた着色物質を分離し，測定した赤外線吸収スペクトルと比較してみると共に酸性物質であること以外は混合物であることもあって明らかでない。

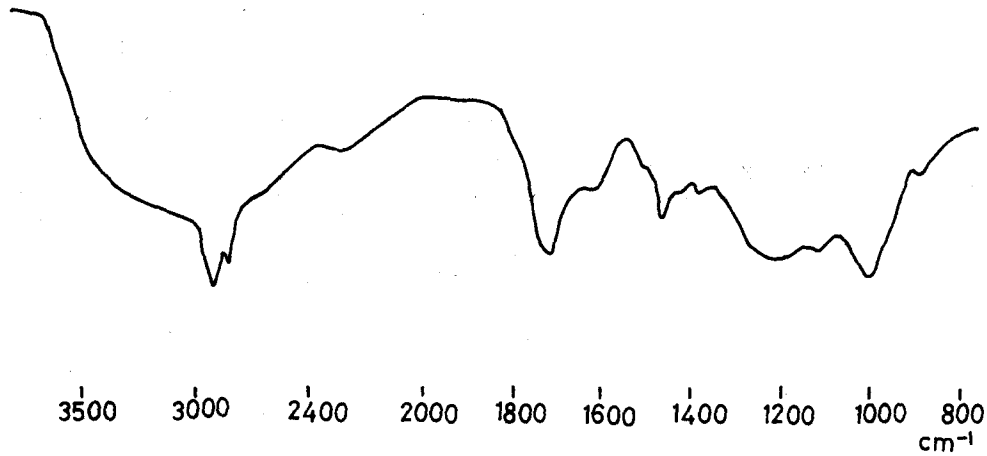

Fig. 1. IR spectrum of the colored material obtained from Karamatsu.

単糖類の光化学反応では以下のことが知られている。(1)糖の持つ官能基，アセタールが光エネルギーを吸収して励起[9~11]（アセタール・クロモフォア説）しラクトンとエステルを生成する，(2)水酸基のカルボニル基への酸化，(3)酸化分解[10]等である。一方セルロースの光分解でグルコースやアラビノースが生成[12]することが知られているので，ヘミセルロースの紫外線照射でまず単糖類ができ，次いで(1)~(3)を含めた反応の結果着色現象が現われる可能性がある。加熱法による色戻りの研究[13]ではヘミセルロースが加水分解を受けて単糖類を生成し，それらが着色物質への中間体と考えられているからでもある。単糖類の紫外線照射の結果を Table 4 に示したが，ほとんど変色がみられない。その理由として漂白処理により生じたと思われるカルボニル基生成を含めた酸化反応による影響，ヘミセルロースまたはパルプに含まれている他の成分の影響とその増感作用，ヘミセルロース自体の三次元構造に起因する事等が考えられるが，加熱法の場合とは異なって本実験で用いた5種類の単糖は着色物質への主な中間体となっていないようである。

Table 4. Brightness of monosaccharides after UV irradiation.

sugars	irradiation time (hour)				x. NO
	0	1	3	6	
glucose	82.6	81.5	81.5	81.5	1.3
mannose	82.4	81.5	81.1	81.1	1.6
galactose	83.4	82.2	82.1	82.1	1.6
xylose	83.2	81.7	81.6	81.6	1.9
arabinose	83.7	82.6	82.4	82.4	1.6
glucuronic acid	84.0	83.0	82.8	82.8	1.4

4. 結　　論

木材およびリグニン含量の多いパルプの紫外線照射による変色はリグニン，ヘミセルロース，抽出成分の順にその寄与度が小さくなる。晒パルプから抽出した着色物質はウロン酸残基を有する酸性物質で，単糖類の紫外線照射ではほとんど変色がみられないことから，ヘミセルロースから生じた単糖類が着色物質への主な中間体とはならないように思われる。

5. 要　　約

木材およびリグニンに富んだパルプの光または紫外線照射による変色ではリグニン，ヘミセルロース，抽出成分が関与していることが知られている。本論文はヘミセルロースを中心としたパルプの変色について考察した。

カラマツ，トドマツ，ミズナラ，シラカンバ（苫小牧産）の GP と，その脱脂および晒パルプを調製し紫外線を照射した。セルロースはほとんど紫外線に対して安定である。リグニン

に富んだ高収率パルプの変色に対する構成成分の寄与はリグニン，ヘミセロース，抽出成分の順に小さくなる。紫外線照射した晒パルプから10.9%水酸化リチウムで抽出した着色物質はウロン酸基を持つ酸性物質であった。単糖類の光化学反応ではラクトンとエステルの生成，水酸基のカルボニル基への酸化および他の酸化反応がおきており，他方セルロースの光分解でグルコース，アラビノース，その他の糖が生じる。加熱法による aging の結果を考慮するとヘミセルロースから単糖類が生じ，次いでそれが着色物質へ変化することが期待される。しかしながら，グルコース，マンノース，ガラクトース，キシロース，アラビノースの単糖類はほとんど変色しないことから単糖類は着色物質への主な中間体になっていないように思われる。

文　献

1) J. GIERER and S. Y. LIN: Svensk Papperstidn., **75**, 233 (1972).
2) K. P. KRINGSTAD: Tappi, **52**, 1070 (1969).
S. Y. LIN and K. P. KRINGSTAD: ibid., **53**, 658, 1675, 2296 (1970).
3) G. J. LEARY: Tappi, **50**, 17 (1967); **51**, 257 (1968).
4) D. G. ROUX and S. E. DREWES: Chem and Ind., 1442 (1965).
5) H. W. GIERTZ and J. MCPHERSON: Svensk Papperstidn., **59**, 93 (1956).
6) 張　豊吉・近藤民雄: 木材誌, 16巻, 42 (1970).
7) S. M. ROLLINSON: Tappi, **38**, 625 (1955).
8) C. V. SONTAG: Tetrahedron, **24**, 42 (1968).
9) V. A. BEELIK and J. K. HAMILTON: J. Org. Chem., **26**, 5074 (1961).
10) G. O. PHILLIPS and T. RICHARDS: J. Chem. Soc., (B), 455 (1969).
11) T. YAMAGISHI, T. YOSHIMOTO and K. MINAMI: Tetrahedron Letters, 2795 (1971).
12) 善本知孝: 木材誌, 18巻, 49 (1972).
13) 石明　寛・張　豊吉・鮫島一彦・近藤民雄: 第23回日本木材学会大会研究発表要旨集, 21 (1973).

Summary

It is well known that lignin, hemicellulose and extractives have some effects on the discoloration of wood and lignin-rich pulps on irradiation by ultraviolet or day light. The present paper is mainly concerned with the discoloration of hemicellulose.

Three kinds of pulps (untreated, extractive-free and bleached groundwood pulps) from Karamatsu (*Larix leptolepis* GORD.), Todomatsu (*Abies sachalinensis* MAST.), Mizunara (*Quercus mongolica* FISCH. var. *grosseserrata* REHD. et WILS), Shirakanba (*Betula platyphylla* SUKATCH. var. *japonica* Hara), which were collected at Tomakomai college experiment forest of Hokkaido University, were prepared and irradiated with a mercury lamp (Toshiba H-400 P, wave length 2,500～4,000 Å). Cellulose (in filter paper) was almost stable to ultraviolet light. The contribution of the constituents of lignin-rich high-yield pulps to discoloration decreses in lignin, hemicellulose and extractives. The colored materials extracted with 10.9% LiOH from the bleached pulps after ultraviolet light irradiation was acidic materials, including uronic acid groups.

In the photochemical reaction of their monosaccharide transformation into lactones and esters, the oxidation of hydroxyl groups to ketones and other oxidations have been

detected. It is known that cellulose gives glucose, arabinose and other products as the result of exposure to ultraviolet light. With the consideration of the phenomena during aging of pulps at a high temperature, it may be expected that hemicellulose would yield monosaccharides followed by transformation into the colored materials. However, monosaccharides, such as glucose, mannose, galactose, xylose and arabinose, were hardly discolored, and showed no effect as the intermediates to the colored materials.