

1 緒言

現在、エネルギーの有効利用および環境保全が我々人類の大きな課題となっている。これらの問題を解決するためには未利用資源の有効利用が不可欠であるが、地域における未利用資源としては、森林伐採からでる小径木と称される間伐材がその対象の一つとなっている。しかし実際の間伐材は60%が山林に放置されたまま利用されないため、地球温暖化をまねいたり、森林資源の荒廃などの新たな問題を生んでいる。

一方、温泉や地熱発電所からは廃湯が大量に川に放流され、熱エネルギーの無駄であるばかりでなく河川への汚染が指摘されている。そこで本章では、八幡平地区に豊富に産する木材資源と松川地区の硫化水素型地熱水（酸性溶液）を組合せ、新たな機能性木材の開発の可能性を図ることを目的に行った。

希薄酸溶液に木材を浸漬した場合、水分子や酸が非晶領域だけに浸透し、木材は膨潤しながら非晶部分のみで加水分解が生じる。セルロースの酸加水分解は反応時のpHによって反応形式が変化するが、特に希薄酸溶液中での緩やかな加水分解はセルロースの重合度低下が起こらず、非晶領域のヘミセルロースのみを加水分解して溶出させることができる¹⁾。その結果、希薄酸溶液で木材を処理することにより水に対する親和性の強い非晶領域やヘミセルロースが溶出でき、木材の強度をあまり低下させずに木材の形態安定化が可能となる。

従来の希薄酸溶液による加水分解を用いた木材処理加工の多くは、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの糖化に関する研究^{2), 3)}が中心で、可溶分と処理した木材との関係や非晶領域を抽出した後の木材の積極的な利用に関する研究はあまりみられない。そこで本章では、地熱水、あるいは同じ泉脈から噴出する温泉水（約64℃）を想定し、松川地区から得られた湯花を用いて調製した合成温泉水溶液中で生の木材を常圧、煮沸処理することにより、軽質で形態の安定した木材を作ると共に、地熱水処理した木材の特性を生かし、さらに機能性木材とする方法について検討を行った。

2 実験方法

2.1 試料

試料のスギ、アカマツ、クリ、ナラの辺材は岩手県北地区で伐採されたものである。試料の木取りは2.0×2.0cm²の面が木口面になるように取り、1.0cmの厚さのものをを用いた。いずれも充分自然乾燥（屋外、6ヶ月以上）された形態の安定した試料である。

2.2 合成温泉水および硫酸水溶液の調製

天然の硫化水素型地熱水あるいは温泉水を成分が安定した状態で常時確保し、再現化することはきわめて困難であることから、本実験においては同じ泉脈から得られた湯花（Fig.2-1）を用いて合成温泉水を調製した。合成温泉水(Artificial hot spring water: AHS-water)は八幡平松川地域から産出する湯花5gを1dm³の蒸留水に添加し、これを煮沸処理して得た懸濁液のろ液である。合成温泉水と実際の温泉水の成分分析結果をTable2-1に比較して示す。両者を比較してみると、温泉水にはNa⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺イオンが、合成温泉水にはAl³⁺、Fe^{2+,3+}、SO₄²⁻イオンがより多く含まれているが、温泉水の化学成分比が不安定であること、および両溶液のpHが同じであること、並びに実際の温泉水と木材の処理効果について大きな差がみられなかったことから、本実験では温泉水の代わりに合成温泉水を用いることにした。

2.3 木材の処理

木材試料は、還流冷却管付コニカルピーカー中の合成温泉水0.2dm³に浸漬し、オイルバスにより煮沸処理を行った。処理したのち、105℃で24h減圧乾燥したものを処理試料とし、デシケーター中で保存した。

2.4 測定と分析

処理前および絶乾状態の処理試料の重量は電子天秤により測定した。真比重は20℃においてユアサアイオニック社製マルチピクノメーター(MVP-1型)を用いて測定し、空孔率は処理試料の見かけの比重および真比重を求め、これより次の式から算出した。

$$\text{空隙率} = (\rho_0 - \rho) / \rho_0 \times 100$$

ρ : 見かけの比重 (g/cm³), ρ_0 : 真比重 (g/cm³)



Fig.2-1 External aspect of Yubana.

木材試料を合成温泉水もしくは蒸留水で煮沸処理したのち、溶液中の糖類の分析を行った。分析は糖分析専用の高速液体クロマトグラフ（ダイオネクス社製、Bio-LC）を使い、CarboPAC PA100カラム（18mm, 30cm）、溶媒200mM NaOH、流速1 ml/min.で行った。合成温泉水および蒸留水処理木材の化学変化を知るために、FT-IR分析（日本分光（株）製、JASCO、FT-IR8900）を行った。各処理試料の表面をカッターで削り取り、KBr法により測定した。リグニンの確認はラマン分析（Nicoket社製、Raman950S）を用い、2.0×2.0×7.0cm³の試料をそのままサンプルホルダーにはさみ、励起レーザー出力125mV、200回積算し計測を行った。なお、脱リグニン試料は粉体なので、ラマンチューブに入れて測定した。

リグニンの定量はJISO8008により行った。ホロセルロースの定量は、同様に混合溶剤で脱脂した試料を亜塩素酸ナトリウム1.0gと酢酸0.2mlを加え、70~80℃の温浴上で1時間加温、この操作を4回操作を繰り返して残量から決定した。

2. 5 膨潤試験

処理前後の木材試料は、24時間常温水中浸漬、24時間60℃で乾燥、2時間煮沸、24時間60℃で乾燥の順に膨潤と乾燥を繰り返し、それぞれについて試料の中央部の寸法をノギスで計測し、体積変化を求めた⁴⁾。

3 結果と考察

3. 1 重量減少と空孔率

木材は結晶質部分と非晶質部分に大別できる。熱水処理した場合、細胞内含有成分である糖類などの温水抽出、ヘミセルロースの加水分解、リグニンの化学変化による分解などが考えられ、木材の重量は減少する。本実験では硫化水素型の合成温泉水による加水分解の作用がどの程度重量減少、あるいは密度変化に影響を与えるのかを確認するために、蒸留水で処理した試料との比較検討を行った。Fig.2-2はスギの処理における真比重と処理時間の関係を示したものである。合成温泉水を使用した場合、真比重は処理時間と共に増加し、継続的に非晶質部分の溶出が起きていることが予測される。蒸留水の場合も処理初期において真比重は増加するが、すぐ一定値に達し、その後の溶出は起こらない。真比重と処理の関係を放物線則（ $\rho = \sqrt{t} + \rho_0$ 、 t =時間）

で表すと、直線関係が得られることから、熱水処理の非晶質部分への拡散（拡散速度： $0.48\text{g/cm}^3 \cdot \text{h}^{0.5}$ 処理速度を意味する）が律速であることがわかる。

真比重の増加は細胞の内腔、細胞壁中の空隙を完全に取り除いた細胞壁比重で、樹種による差がなく、一般にこの比重は1.5g/cm³程度であるといわれているが、スギはこの値を超えるまで溶出する。Fig.2-3、Fig.2-4およびFig.2-5はアカマツ、クリおよびナラについての比重と処理時間の関係を示している。クリおよびアカマツは同様の傾向が認められ、合成温泉水による処理効果が顕著である。特にアカマツは比重の増加が著しく、処理速度が高いことがわかった。これはスギに比べてアカマツは結晶質部分が少なく、非晶質部分が多いという特質によるものである。しかし、真比重1.4~1.5g/cm³の値を示し、以降変化がないことから合成温泉水によってほぼ細胞壁だけの構造に近い状態になっていることが推定される。また、明らかに合成温泉水で処理した場合の方が蒸留水で処理した場合よりも真比重の値は大きく、特にアカマツでは約2倍の値を示している。Fig.2-4はクリの場合であるが、合成温泉水と蒸留水の差が明らかであるが、本来クリは比重が大きく、結晶質が多いのでその差はアカマツほど大きくない。ナラは処理前の真比重が高く、非晶質部分が少ないと考えられ、Fig.2-5に示されるように、比重の増加する速度は小さい。

3. 2 溶出孔の特性

上記に示したように、合成温泉水処理により真比重が増加し、非晶質が溶出して木材中に空隙が生じていると考えられる。そこで、Fig.2-6~Fig.2-9に木材の空隙と処理時間の関係を示す。ナラ以外の場合、処理時間が長くなるに従い空隙率は大きくなっているが、アカマツの合成温泉水、蒸留水処理の差が最も大きい。広葉樹のナラは逆に空隙率を下げる傾向にある。これはナラが還孔材で大きな道管組織や柔細胞組織を持っているために、それらが熱水処理を受けることで変形や滑落減少を起こし、結果的に空隙部分を減少させたものと思われる。Fig.2-10に生材および合成温泉水処理木材の木口方向の電子顕微鏡写真を示す。合成温泉水処理をすることにより、細胞間層が1次、2次壁と分離し、大きな空隙を作っていることがわかる。すなわち、合成温泉水処理により空隙数が明らかに多くなっており、これが空隙率の増加となっている。これは結果として、わずかな細胞壁の厚さの減少として観測され、細胞間層内成

分の溶出がSEM像からもとらえられた。

3. 3 抽出溶液の単糖類成分

熱水処理により溶出される単糖類を分析するためにスギとナラ（重量変化をFig.2-11に示す）を用い、その処理溶液を高速液体クロマトグラフにより分析を行った結果をFig.2-12およびFig.2-13に示す。スギは合成温泉水処理時間が長くなるにしたがって分離する単糖類の量が増え、初期処理でアラビノース、100時間処理でキシロースが大きく溶出している。他のガラクトース、グルコースおよびマンノースの溶出も確認されたが、処理時間と共にわずかに量を増やす程度である。オリゴ糖の生成量を示すFig.2-12中のNo.6のピークが、処理時間と共に多くなピークを示していることから、合成温泉水によって木材の加水分解が起こっていることが確認できた。Fig.2-13には合成温泉水と蒸留水で100時間処理したスギ、ナラの溶出溶液の成分分析結果が示してある。両試料ともに、蒸留水よりも合成温泉水で熱水処理した方が各ピーク強度は高く、より多くのヘミセルロースや糖類が加水分解によって合成温泉水に抽出されていることがわかる。広葉樹のヘミセルロースはグルクロノキシランを主体として比較的分解が容易であるのに対して、広葉樹の場合は構造上脱リグニンをしなければヘミセルロースの抽出がしにくいため⁶⁾、構成多糖類の分解が起こることがわかった。

3. 4 処理木材の化学構造

ヘミセルロースの溶出を確認するために、各熱水処理を行ったブナのIRスペクトルをFig.2-14に示す。未処理試料の $1,733\text{cm}^{-1}$ は熱水により、吸収強度が減少している。このスペクトルの結果はヘミセルロースのアセチル基の $\text{C}=\text{O}$ が加水分解されたことを示し、ヘミセルロースの一部が木材内部から溶出していることが確認できた。またこれらの結果は、前述に示した液体クロマトグラフによる分析結果と同様の結果である。しかし、IRスペクトルから木材に対する合成温泉水、蒸留水処理の大きな相違点はみられない。熱水による木材の加水分解はヘミセルロースのように線状高分子の場合は容易であるが、リグニンのように三次元構造を有する芳香族系の高分子では容易ではない。しかし、 100°C の熱水で煮沸した穏和な加水分解ではリグニンの単量体、2量体、オリゴマーの単利が可能であることから、合成温泉水によって弱い加水分解がリグニンにも生じている可能性がある。そこで合成温泉水処理したスギのラマンスペクトル

をとり、脱リグニン試料との比較を行った。その結果をFig.2-15に示す。リグニンの基本構造であるフェニルプロパンのベンゼン核のスペクトルが $1,606\text{cm}^{-1}$ に強く認められ、合成温泉水処理ではリグニンそのものの溶脱が生じていないことがわかる。しかし、実際のリグニンの化学構造はシリリング基を有するフェニルプロパンを単位とする高分子化合物であることから、熱水および酸による加水分解により、リグニンの単量体あるいはオリゴマーの溶出と減少が十分に考えられる。しかし、そのことはIRおよびラマンスペクトルの結果からは確認できなかった。 $1,654\text{cm}^{-1}$ ピークが合成温泉水にみられないのは、非供役系カルボン酸の $\text{C}=\text{O}$ が加水分解を受けているからであり、これはIRスペクトルの結果と同じである。

3. 5 木材成分の変化

木材試料の熱水処理により、熱水可溶成分が溶出していることは液体クロマトグラフで確認しているが、同時に処理された木材そのものの成分組成が変化していることも考えられる。そこで48および100時間、合成温泉水、蒸留水で熱処理を行った試料について、リグニン、ホロセルロースの化学組成について定量を行った。結果をTable 2-2およびTable 2-3に示す。ただし、この結果は重量変化率から真の成分比率に変換したものである。熱水処理時間が長く、合成温泉水で処理した試料の方が、蒸留水の場合よりもホロセルロースの減少率が多い。合成温泉水のような弱い加水分解では結晶性セルロースに及ぼす影響は少ないと思われるので、消失したホロセルロースの多くはヘミセルロース、あるいは非晶領域のセルロースであると推定されるが、このことは液体クロマトグラフとIRスペクトルの結果と一致している。しかしリグニンは未処理木材に対して明らかに値を大きくしている。Klasonリグニンは単離の過程で高濃度の酸の作用を受けるため変形しやすく、かつ結合による化学構造の変化があるといわれている。しかし、Fig.2-15のラマンスペクトルからリグニンの分解が行われていないことを確認しているので、リグニンの分解が行われていないことを確認している。リグニン成分比の大きな増加は、ホロセルロースの減少によるものだけとは考えにくい。このことが熱水処理によるリグニンの構造変化によるものなのか定量の問題で生じたものなのかは確認できていない。

3. 6 寸法安定性

Fig.2-16に各処理後の体積変化率を24時間常温水中浸漬、24時間60℃乾燥、そして2時間煮沸、24時間60℃乾燥の順に示した。熱処理により吸湿成分である多糖類が溶出あるいは低分子化することで木材の水分に対する寸法の安定性は、一般的に向上するといわれている⁸⁾。また、水分の吸脱着に伴う膨潤、収縮を最小限にとどめることは、木材の安定を図る上で大きな目標である。Fig.2-16に示されるように、各浸漬時の試料の膨潤率に大きな差はみられないが、合成温泉水処理の試料の値がわずかに小さく、水分による変化が少ないことがわかる。Table2-4にはFig2-16の各値を元に乾燥後の(C)に対する(D)の値および乾燥前の(B)に対する(C)、(D)に対する(E)の値を示してある。乾燥時からの寸法安定度を(B)、(D)/(C)で比較した場合、いずれも合成温泉水処理をした試料の値は小さく膨潤が少ないことがわかる。また、煮沸処理後の寸法安定性を、(C)/(B)、(E)/(D)で比較した場合、合成温泉水処理した試料の値は大きく、乾燥による寸法変化が少ないことがわかる。今回使用した木材試料は、十分乾燥した形態の安定したものであることから、浸漬実験による体積変化が元々少ないものと思われる。しかし、合成温泉水による煮沸処理により、木材内部からの多糖類の溶出が蒸留水と比較して顕著である結果を得ているので、水分に対する寸法の安定性向上の可能性は高い。

4 結 論

- 1) 硫化水型合成温泉水で木材を煮沸処理すると、蒸留水で処理した場合と比較して、重量が軽く空隙率の高い木材が得られる。
- 2) 煮沸処理した針葉樹からはアラビノース、キシロースが、広葉樹からはキシロースが抽出され、その抽出量は合成温泉水で処理した場合のほうが多い。
- 3) 抽出された糖類は非晶部分のヘミセルロースが100時間合成温泉水処理されたスギで22%のホロセルロースが減少した。
- 4) 合成温泉水の煮沸処理では木材は水溶性の非晶質部分が加水分解され、吸湿成分である多糖類が減少するため、水に対する膨潤性が改善される可能性がある。

文 献

- 1) 原口隆英, "木材の化学", 文永堂出版, 東京(1990), p.95.
- 2) 木質新素材ハンドブック編集委員会編, "木質新素材ハンドブック", 技報堂出版, 東京(1996), p.304.
- 3) 菅原康里, 高橋章, 木材学会誌, 44, 53(1988).
- 4) 岡本広志, 佐野誠二, 川井秀一, 岡本忠, 佐々木光, 木材学会誌, 40, 380(1994).
- 5) 伏谷賢美, "木材の物理", 文永堂出版, 東京(1991), p.8.
- 6) 原口隆英, "木材の化学", 文永堂出版, 東京(1990), p.69.
- 7) 武井利之, 加藤紀子, 飯島倫明, 桧垣宮都, 木材学会誌, 41, 229(1995).
- 8) 日本木材学会編, "木材の科学と利用技術", (1993), p.94.

Table 2-1 Analytical data of hot spring water and Artificial hot spring water.

Cation	Hot spring water ^{a)} (mg/dm ³)	Artificial hot spring water ^{b)} (mg/dm ³)
H ⁺	1.90	2.00
pH	2.7	2.7
Na ⁺	13.70	1.65
K ⁺	4.20	1.22
Mg ²⁺	6.80	0.46
Ca ²⁺	33.70	0.05
Total Fe	17.60	46.74
Mn ²⁺	0.70	0.56
Al ³⁺	9.00	14.22
Anion		
F ⁻	1.20	0.86
Cl ⁻	0.70	0.20
HS ⁻	0.00	0.54
SO ₄ ²⁻	366.00	861.54

a) From well in Matsukawa, Iwate Prefecture.

b) Filtrate of the suspension of 5g Yubana from Matsukawa well in 1dm³ of distilled water.

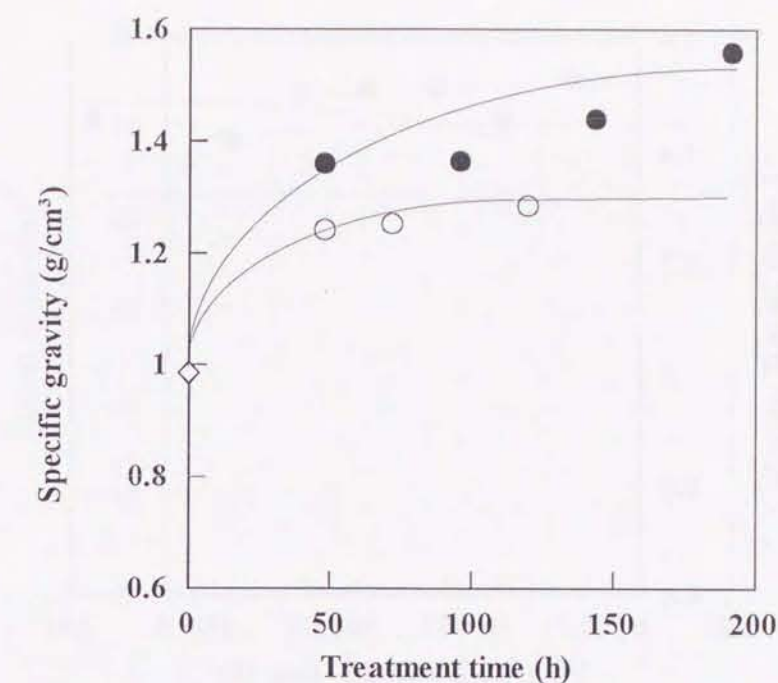


Fig. 2-2 Relation between specific gravity of Sugi and treatment time.

Legend: ◇ :Untreated,
● :Treated with AHS-water,
○ :Treated with D-water.

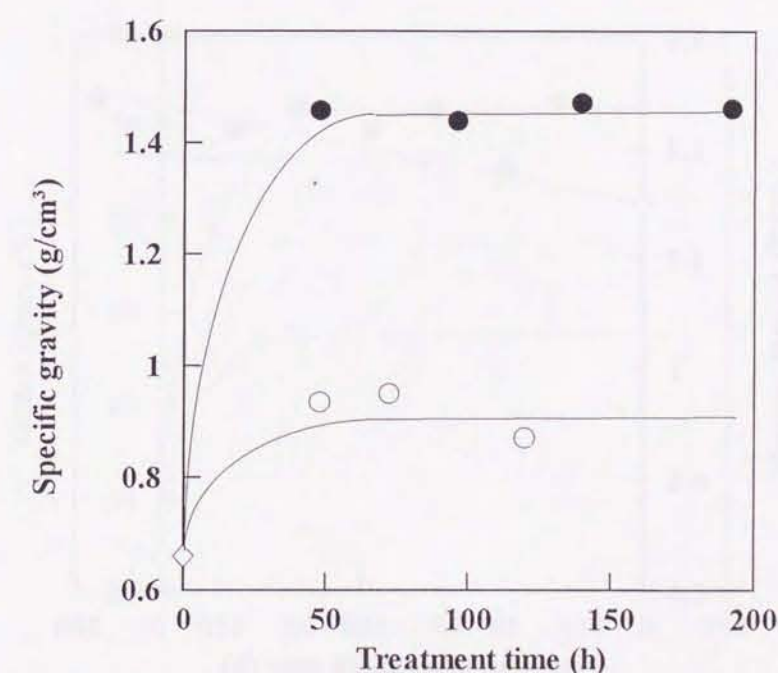


Fig. 2-3 Relation between specific gravity of Akamatsu and treatment time.

Legend: The same as in Fig. 2-2.

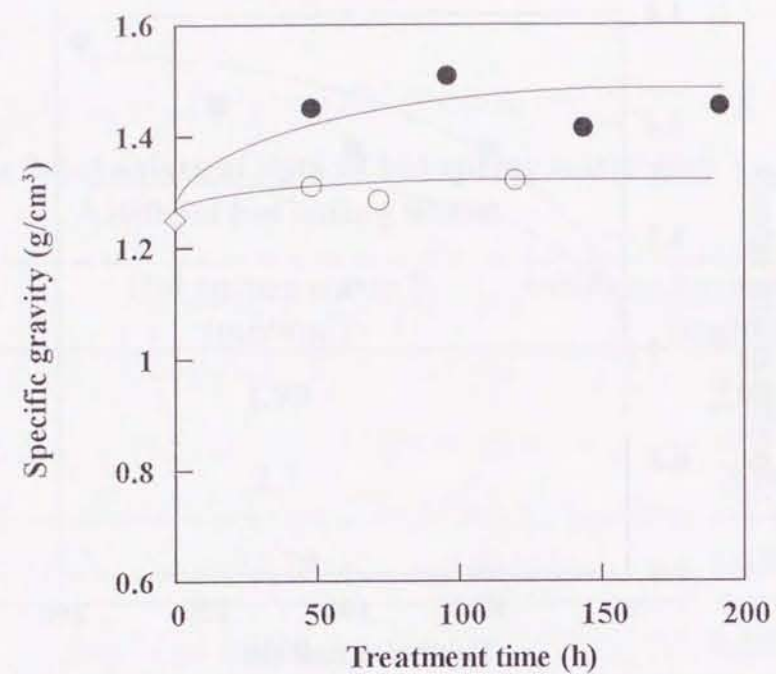


Fig. 2-4 Relation between specific gravity of Kuri and treatment time.

Legend: The same as in Fig. 2-2.

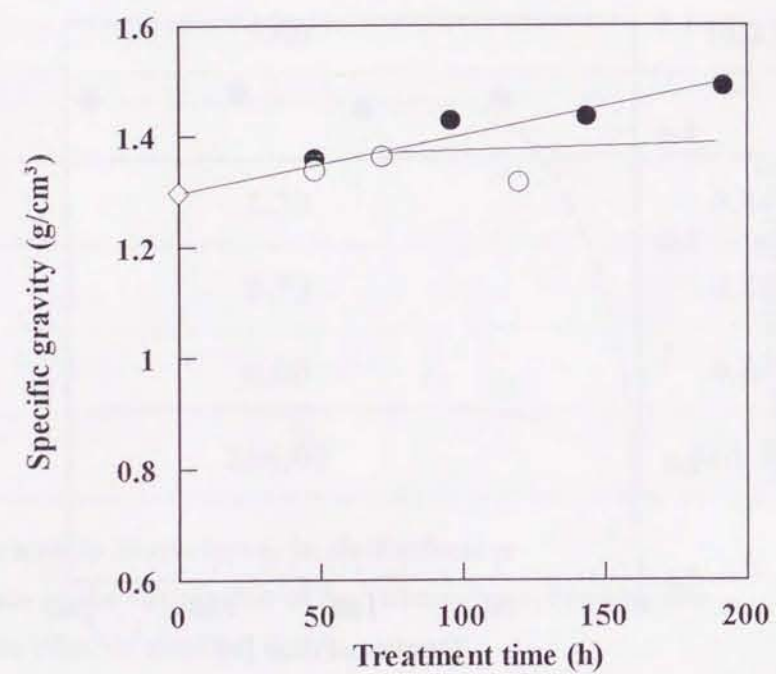


Fig. 2-5 Relation between specific gravity of Nara and treatment time.

Legend: The same as in Fig. 2-2.

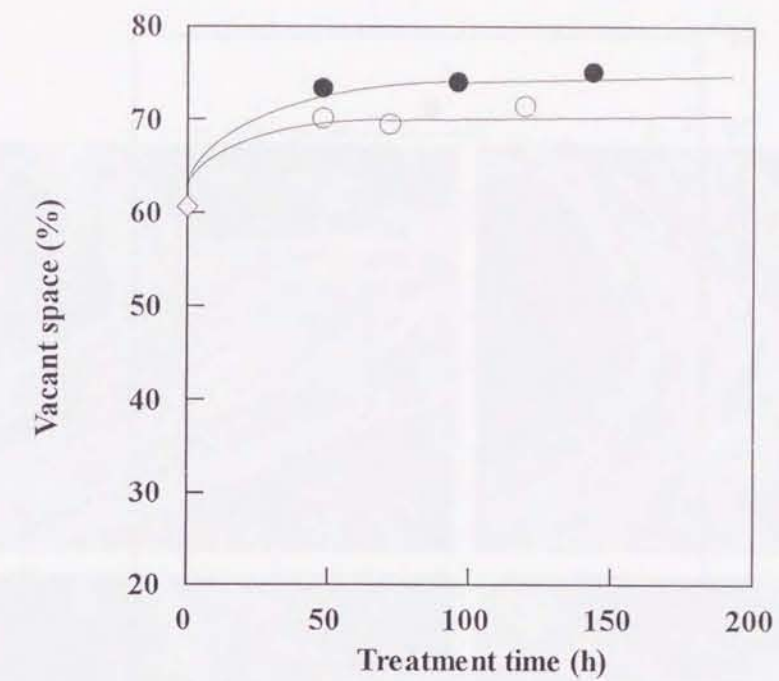


Fig. 2-6 Relation between vacant space of Sugi and treatment time.

Legend: The same as in Fig. 2-2.

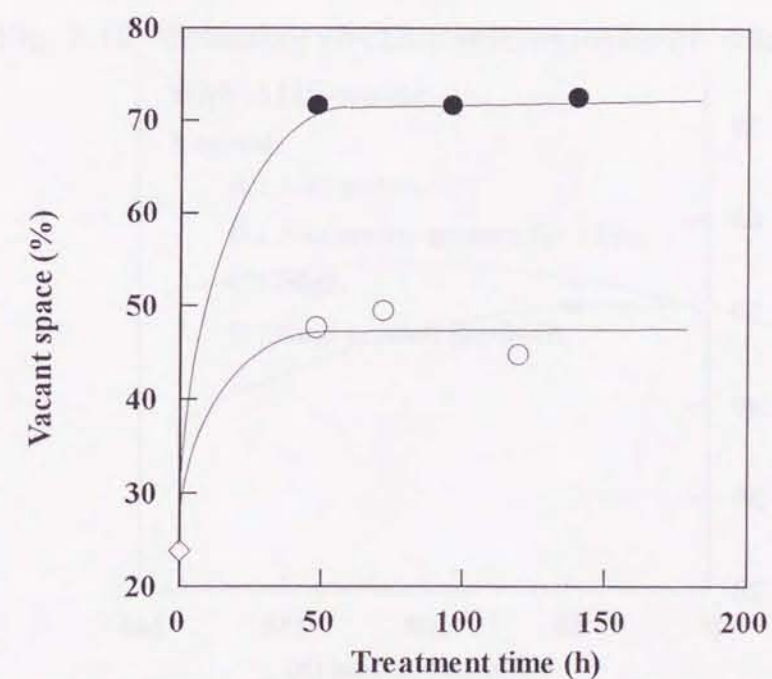


Fig. 2-7 Relation between vacant space of Akamatsu and treatment time.

Legend: The same as in Fig. 2-2.

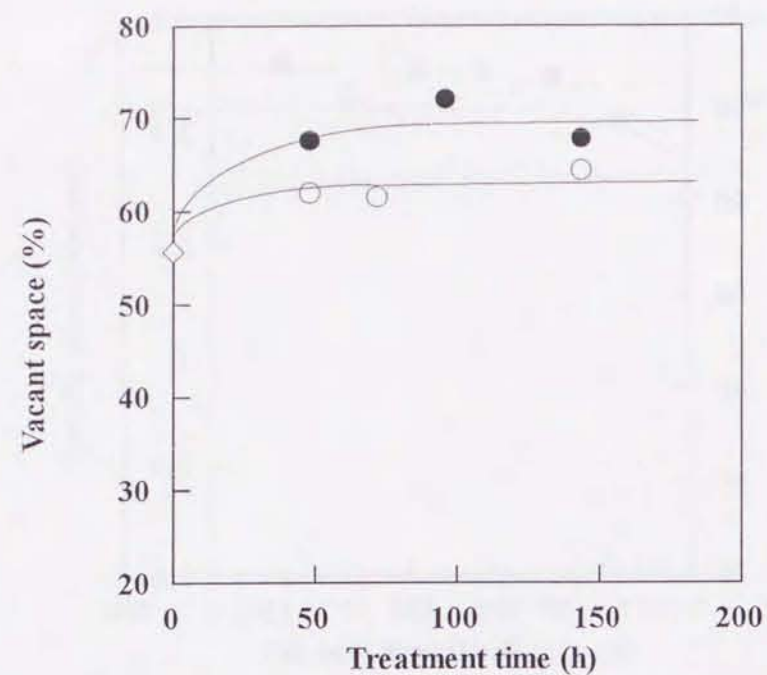


Fig. 2-8 Relation between vacant space of Kuri and treatment time.

Legend: The same as in Fig. 2-2.

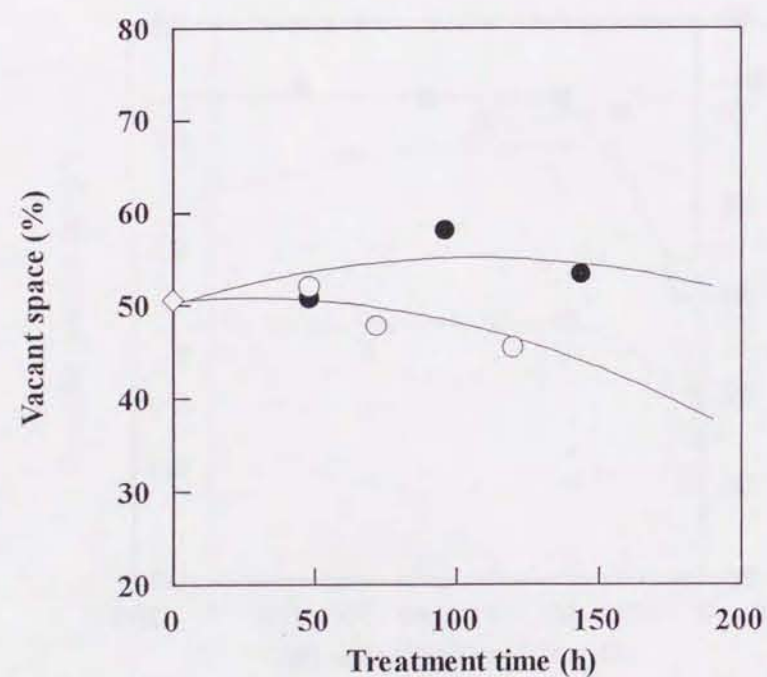


Fig. 2-9 Relation between vacant space of Nara and treatment time.

Legend: The same as in Fig. 2-2.

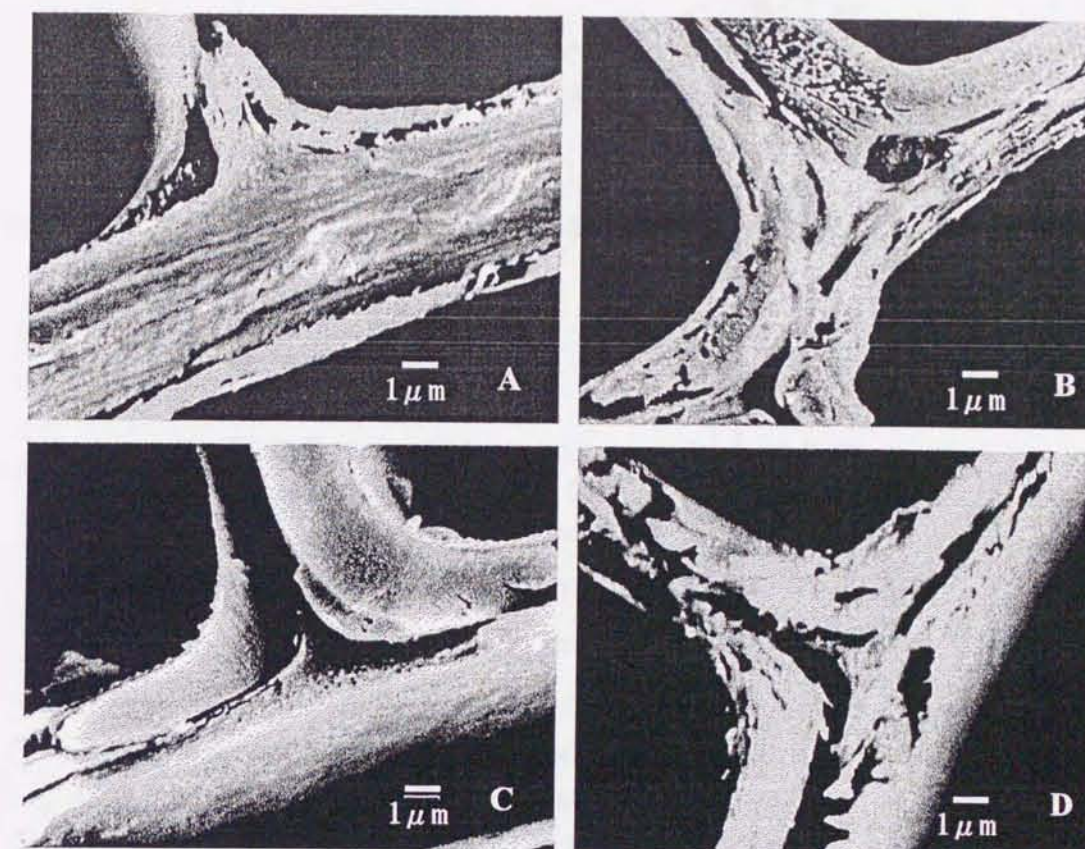


Fig. 2-10 Scanning electron micrographs of woods treated with AHS-water.

Legend:

- A : Akamatsu,
- B : Akamatsu treated for 144h,
- C : Sugi,
- D : Sugi treated for 144h.

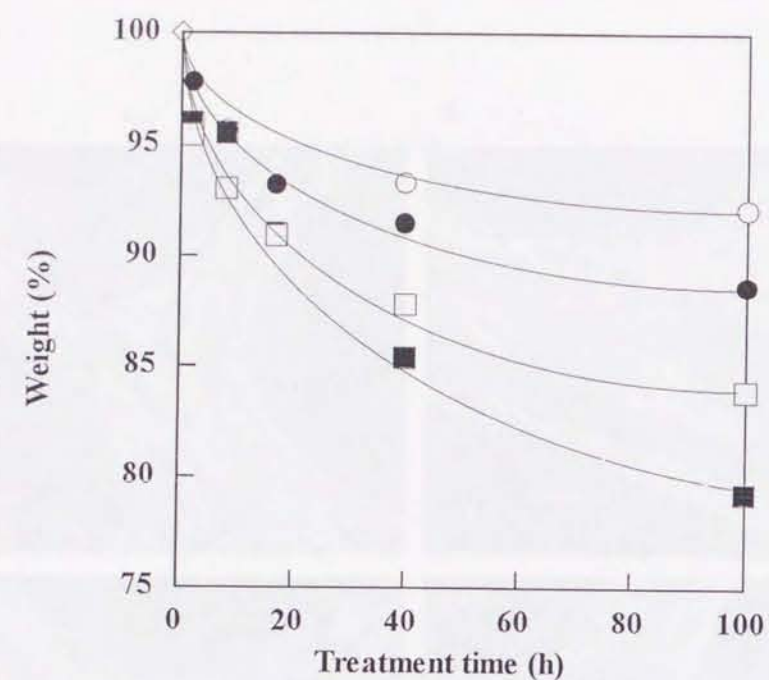


Fig. 2-11 Weight of woods treated with AHS-water and D-water.

Legend: ◇ : Untreated,
 ● : Sugi treated with AHS-water,
 ○ : Sugi treated with D-water,
 ■ : Nara treated with AHS-water,
 □ : Nara treated with D-water.

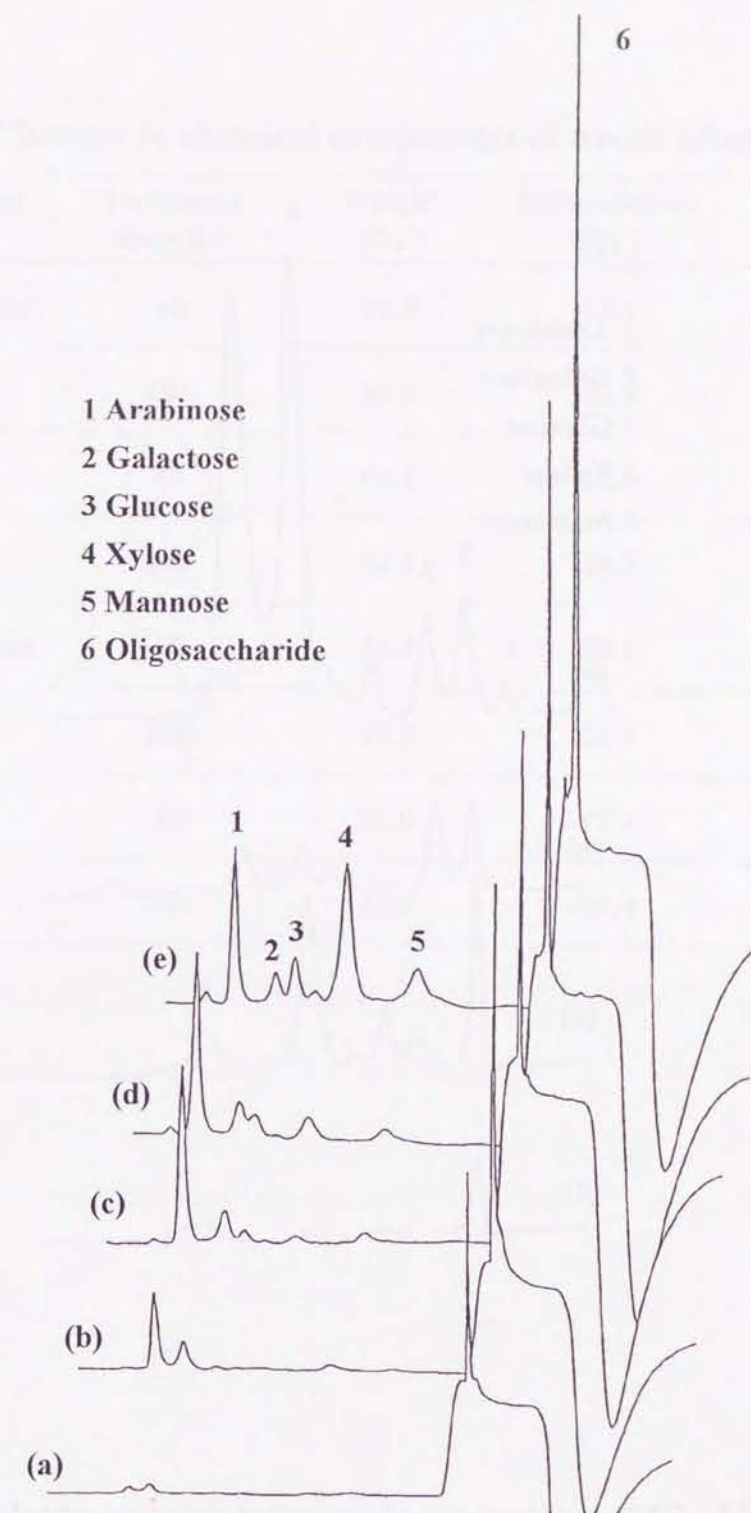


Fig. 2-12 Chromatograms of extracted solution obtained after treatment of Sugi with AHS-water.

Legend : Treatment time (h)

(a) : 2, (b) : 17, (c) : 40, (e) : 100.

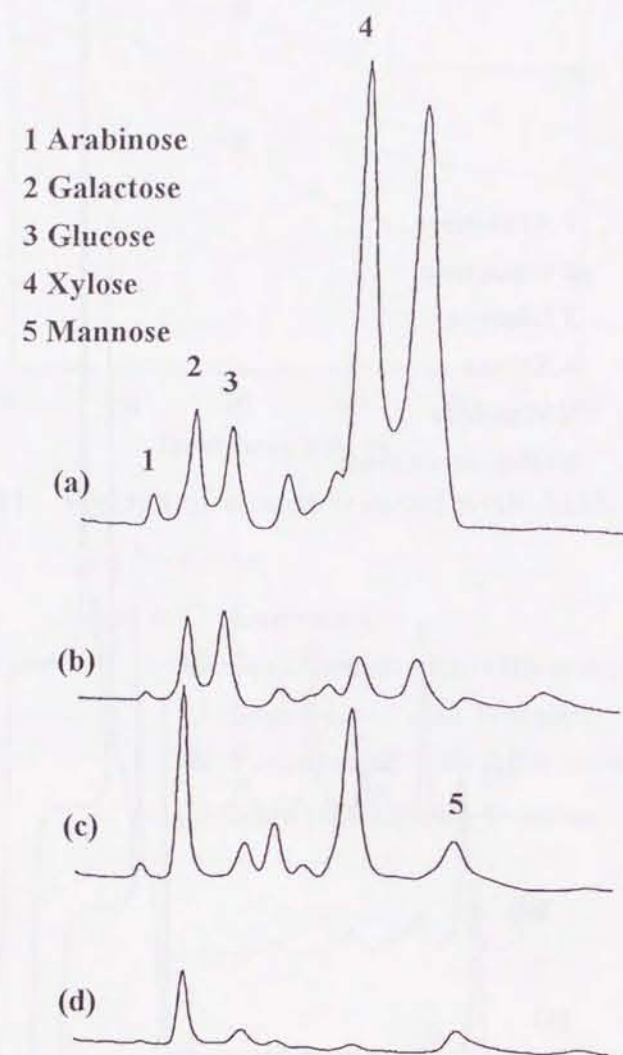


Fig. 2-13 Chromatograms of extracted solution obtained after treatment with AHS-water and D-water for 100h.

Legend : (a):Nara treated with AHS-water;
 (b):Nara treated with D-water;
 (c):Sugi treated with AHS-water;
 (d):Sugi treated with D-water.

Table 2-2 Changes in chemical components of woods after treatment.

Wood	Treatment solution	Treatment time (h)	Weight (%)	Holocellulose (%)	Klason Lignin (%)
Sugi	AHS-water	48	90.9	-18.1	15.8
		100	88.6	-21.8	17.7
	D-water	48	93.2	-14.9	13.9
		100	92.0	-18.3	20.4
Nara	AHS-water	48	85.4	-20.1	14.0
		100	79.3	-24.1	22.1
	D-water	48	87.8	-17.9	8.4
		100	83.9	-19.4	11.6

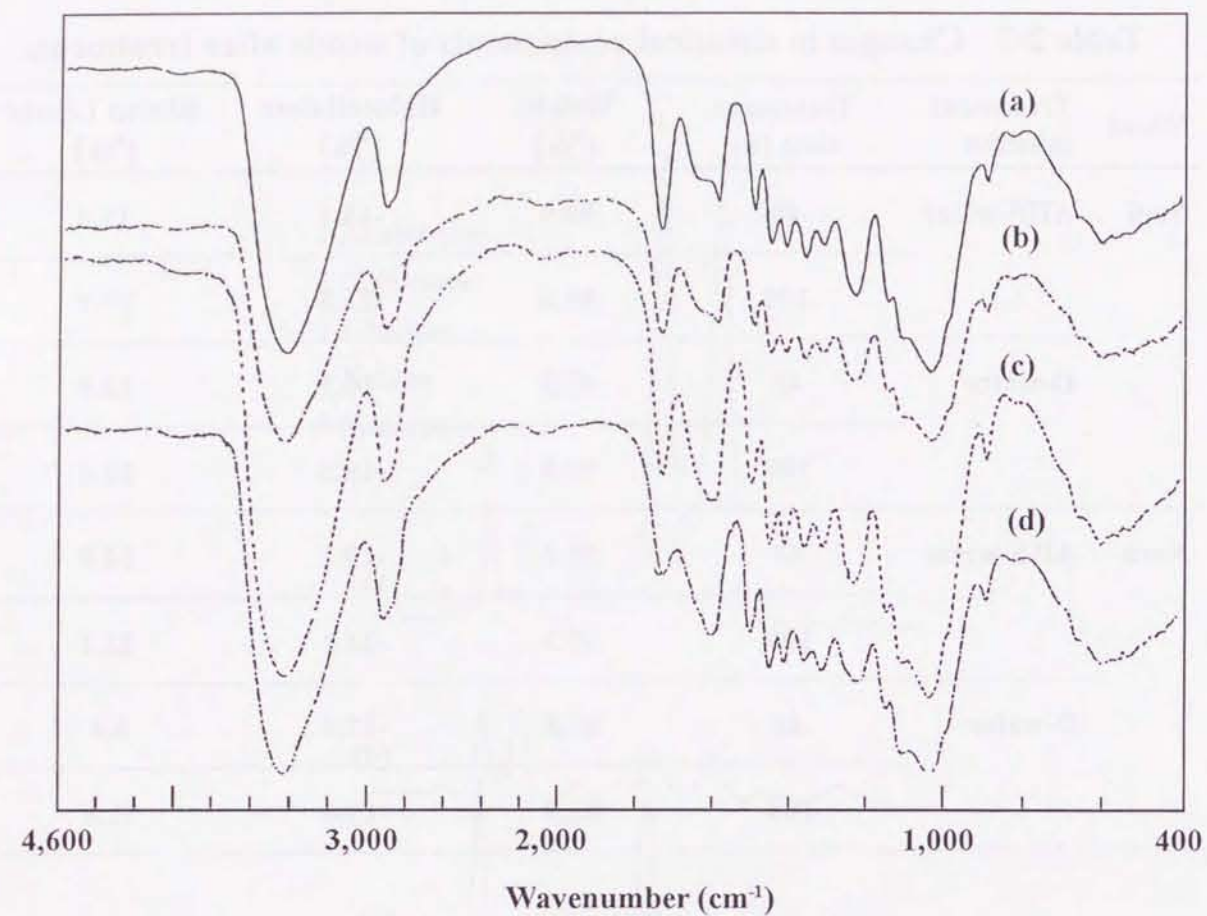


Fig. 2-14 FT-IR spectra of Buna treated with AHS-water.

Legend: Treatment time(h)
 (a) : 0, (b) : 48, (c) : 144, (d) : 240.

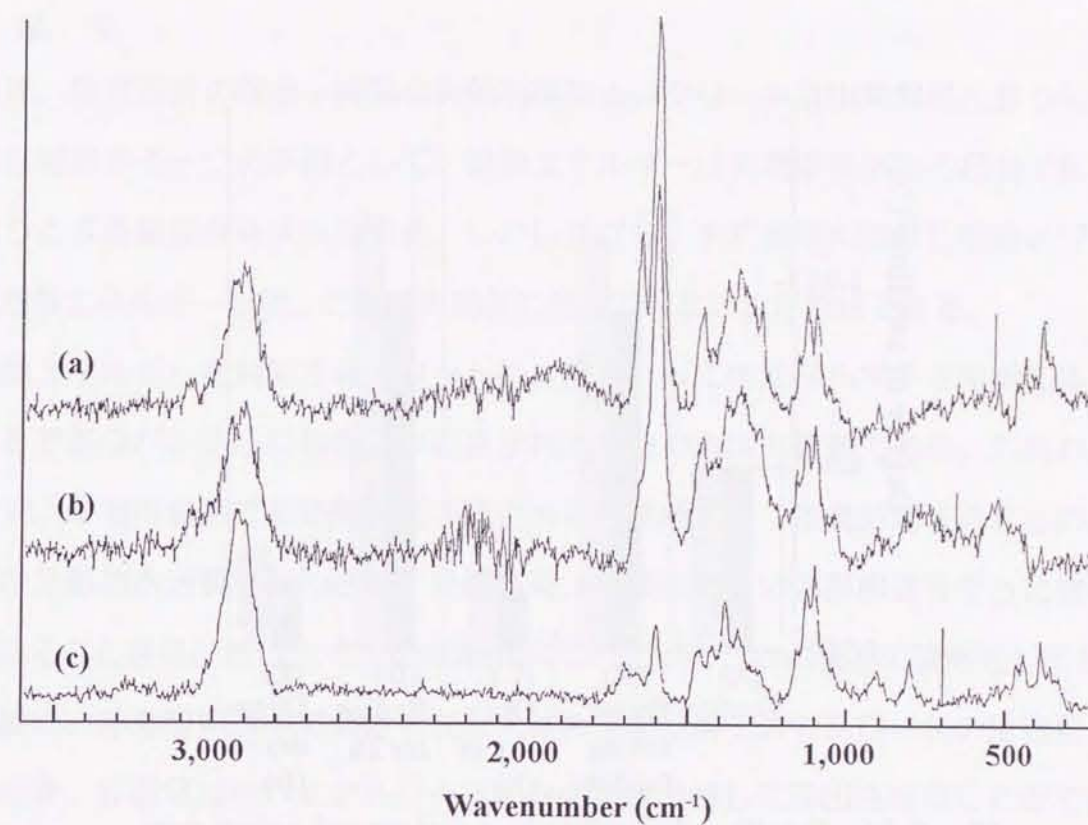


Fig. 2-15 Raman spectra of Sugi treated with AHS-water and holocellulose.

Legend: (a) : Untreated,
 (b) : Treated with AHS-water for 192h,
 (c) : Holocellulose.

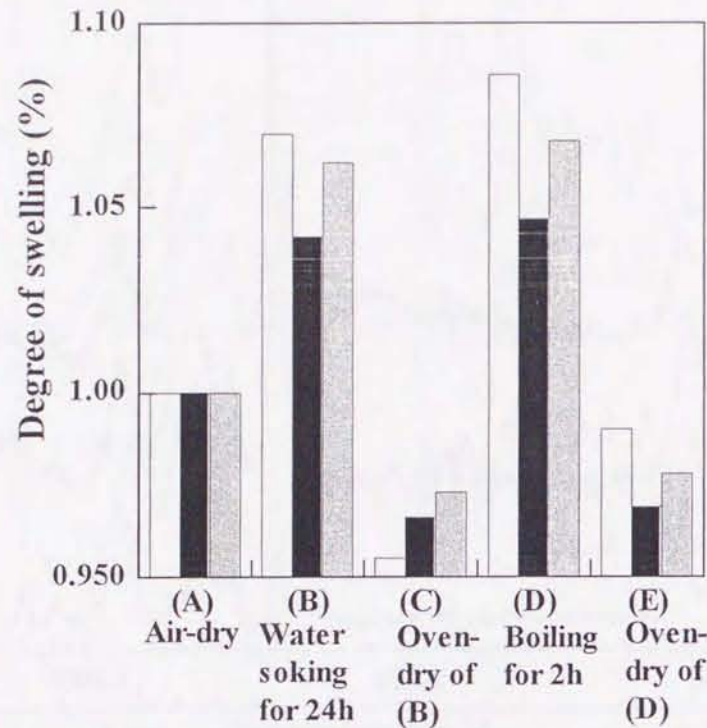


Fig. 2-16 Swelling behavior in accelerated aging test of Sugi without and with treatment for 48h.

Legend: □: Untreated,
 ■: Treated with AHS-water,
 ▨: Treated with D-water.

Table 2-3 Volume changes in accelerated aging test of Sugi without and with treatment for 48h.

Treatment	(B) ^{a)}	(D) ^{a)} /(C) ^{a)}	(C)/(B) ^{a)}	(E)/(D)
untreated	1.07	1.14	0.89	0.91
AHS-water	1.04	1.08	0.93	0.93
D-water	1.06	1.10	0.92	0.92

a) Value of Fig. 2-16.

1 緒言

近年、地球環境の保全、資源の有効利用およびクリーンな工業製品と言う社会的な要請に対応する一つの手段として、地熱エネルギーを発電事業以外の目的で直接利用しようとする機運が高まっている。しかしながら、未だ地域の産業に直接結びつくような地熱エネルギーを使った新技術開発に至っていないのが現状である。

地熱エネルギーを利用するメリットは、熱源としてのエネルギーを無限に期待できることであるが、さらに地熱水中に含まれる成分の利用も重要である。われわれはこれまで、未利用資源である間伐材を硫化水素型地熱水中で煮沸処理することにより、緩やかな酸加水分解を行わせ、その結果、空隙率の高い内部構造をもった機能性木材になることを見だし¹⁾、それらの利用についていくつかの製品の提案をしてきた²⁾。

一般に、希薄酸溶液中での緩やかな木材の加水分解ではセルロースの重合度低下が起こらず、非晶領域のヘミセルロースのみを加水分解して溶出させることができるとされているが³⁾、セルロース繊維のフィブリルの内部構造は酸加水分解により結晶変態をおこしているという報告もある⁴⁾。

そこで本章においては、硫化水素型温泉水のモデルとして湯花から調製した合成温泉水で木材を熱水処理し、これに伴う結晶領域の構造変化と合成温泉水処理木材の特性について、同一の酸性度を持った硫酸水溶液の場合と比較しながらミクロ的な見地から地熱水処理された木材の特性について検討を加えた。

2 実験方法

2.1 試料

試料のスギの心材、辺材およびナラの辺材は岩手県北地区で伐採されたものである。試料の木取りは2.0×2.0 cm²の面が木口面になるように取り、1.0 cmの厚さのものをを用いた。いずれも充分自然乾燥（屋外、6ヶ月以上）された形態の安定した試料である。スギの平均年輪幅は3本/2 cm、ナラは平均孔圏幅が8本/2 cmの柵目板を用いた。

2. 2 合成温泉水および硫酸水溶液の調製

天然の硫化水素型地熱水あるいは温泉水を成分が安定した状態で常時確保し、再現化することはきわめて困難であることから、本実験においては同じ泉脈から得られた湯花を用いて合成温泉水を調製した。合成温泉水(Artificial hot spring water: AHS-water)は八幡平松川地域から産出する湯花5gを1dm³の蒸留水に添加し、これを煮沸処理して得た懸濁液のろ液である。合成温泉水と実際の温泉水の成分は前章のTable2-1に比較して示してある。実際の温泉水と湯花から調製した合成温泉水溶液の成分はほとんど変わらず、pHの値が同じであることから、地熱水あるいは温泉水のモデルとして合成温泉水を用いることにした。また、合成温泉水との比較のため、pH2.7と2.3になるように調整した硫酸水溶液でも同様の木材処理を行った。

2. 3 木材の処理

木材試料は、還流冷却管付コニカルピーカー中の合成温泉水0.2dm³に浸漬し、オイルバスにより煮沸処理を行った。処理したのち、105℃で24h減圧乾燥したものを処理試料とし、デシケーター中で保存した。

2. 4 測定と分析

処理前および絶乾状態の処理試料の重量は電子天秤により測定した。真比重は20℃においてユアサアイオニック社製マルチピクノメーター(MVP-1型)を用いて測定し、空孔率は処理試料の見かけの比重および真比重を求め、これより次の式から算出した。

$$\text{空孔率} = (\rho_0 - \rho) / \rho_0 \times 100$$

ρ : 見かけの比重 (g/cm³) : ρ_0 真比重 (g/cm³)

X線回折は煮沸処理した試料の木口方向、柃目方向から行い、(004)面の回折ピークの半価幅より結晶領域の長さを、(002)面の回折ピークの半価幅より結晶領域幅を、Scherrerの式⁵⁾を用いてそれぞれ求めた。測定装置は理学電気製X線回折装置(RINT 2200型)で、Cu K α 線(40kV、30mA)を用い、スリットおよびscatterスリットを1°、receivingスリットを0.3mmとした。また、セルロースの結晶化度(Co)は下記の式から求めた。

$$\text{Co}(\%) = (I_{002} - I_{am}) / I_{002} \times 100$$

ここで I_{002} は $2\theta = 22.4^\circ$ 、 I_{am} は $2\theta = 18^\circ$ の回折強度を示す。

3 結果と考察

3. 1 非晶質部分の溶出

木材を熱水処理した場合、細胞内含成分である糖類などの溶出、ヘミセルロースの加水分解、リグニンの化学変化による分解および溶出などが予想され、木材の重量は減少する⁶⁾。まず始めに、合成温泉水と硫酸水溶液による木材への酸加水分解作用の違いを木材の重量減少と空隙率から求め、さらにスギの心材と辺材の違いについても比較検討を行った。

スギの心材、辺材とナラをpH2.7の合成温泉水および硫酸水溶液で煮沸処理したときの処理時間と重量減少の関係をFig.3-1に示す。処理時間が長くなるにしたがって試料の重量は減少し、ナラ、スギの辺材、心材の順に重量減少率が小さくなった。広葉樹のナラはヘミセルロースがリグニンを介さずに存在するために、針葉樹であるスギよりも加水分解されやすい。また、柔細胞が死細胞となった心材は辺材と比較して結晶性がよいと言われ、辺材よりも酸加水分解を受けにくく、したがって重量の減少も少なくなっている。しかし、合成温泉水と硫酸水溶液による重量減少率には大きな差はみられなかった。

Fig.3-1の加水分解減量曲線を木材の房状ミセル構造に基づいて考察した場合、初期の溶解反応は非晶質部分の溶解、その後の緩慢な反応は結晶質部分の溶解に相当するとされていることから⁷⁾、直線部分を外挿した重量損失量(%)はその試料の非晶質の分量(Accessibility)を示すといわれている。また、曲線の直線部分の傾斜からは、見かけ上1次反応に従うとして結晶質部分の反応速度定数Kcが求められる⁸⁾。さらに、非晶質の分量から加水分解による結晶化度Coも求められる。そこでFig.3-1から求めた各値をTable3-1に示す。

加水分解曲線から求めた非晶質の分量はスギよりもナラの方が大きく、ナラは多くの非晶質部分を持つことがわかる。また、スギの心材、辺材はpHの違いによって非晶質の分量が異なっており、pH2.7で心材と辺材に差が生じた。加水分解速度定数Kcは処理条件により異なっており、低結晶性試料ほど値が大きく、またpH2.3で処理した方がpH2.7より大きな値となっている。すなわち、pH2.3で処理した場合、心材と辺材の結晶化度がほぼ同じであるにも関わらず、辺材の速度定数が心材の約2倍の値

を示し、見かけ上、辺材の結晶性の低いことがわかる。また、pH2.7で処理した杉の心材とpH2.3で処理したナラのK_cについて、処理溶液の差が見られた。

以上のように、同一試料でも加水分解処理条件によってCoやK_cの値が異なることから、加水分解法から求めた結晶化度が完全な結晶部分だけから得られたものでないことが推定される。赤堀らは^{6), 9)} 各種レーヨンやセルロース誘導体について、加水分解挙動および微結晶の大きさをX線回折から求め、加水分解減量曲線のK_cの値が一定でないことおよびその直線性に関して、房状ミセル構造では説明しにくいことを指摘している。すなわち、すべてのセルロース繊維に対して折りたたみ構造が存在していると結論づけている。本実験においても同様の加水分解曲線の結果が得られていることから、天然セルロースの折りたたみ構造を基本に微細構造変化をとらえてみた。

合成温泉水および硫酸水溶液による木材の加水分解で確認された重量減少は、木材内部の空孔率の増加を示唆する。処理時間に対する空孔率の変化をFig.3-2に示すが、わずかながら木材内部に新たな空隙部が生じていることがわかる。処理溶液による差はスギの心材でわずかにみられたが、スギの辺材とナラにおいてはほとんど差がなかった。硫酸水溶液で処理をしたスギの心材の空孔率が、合成温泉水溶液で処理したものよりもわずかに大きくなっているのは、加水分解による重量減少の傾向と同じであり、硫酸水溶液で処理した方が加水分解がより進むことを意味している。

水素イオン濃度を一定にした条件下で、煮沸処理した試料の重量減少と空孔率については、合成温泉水および硫酸水溶液による差は明確に現れなかったが、Fig.3-3に示したスギの吸湿率においてはその差が顕著に現れた。すなわち、硫酸水溶液で処理したスギの辺材は明らかに合成温泉水で処理したものよりも吸湿率が低く、またpH値が低い条件ではさらに処理溶液により大きな差が生じた。これは酸加水分解により、木材中の多くの多糖類およびヘミセルロースやセルロースの水酸基を失うことにより、水分に対する吸収能を弱めたことによるものと考えられる。

以上の結果から、同一水素イオン濃度であっても硫酸水溶液で処理された木材の加水分解の方が合成温泉水で処理した場合よりも加水分解が進むことがわかった。

3. 2 微細構造の変化

マクロ的に重量減少および空孔率、吸湿率の変化を比較すると、合成温泉水よりもむしろ硫酸水溶液で木材を処理した方が加水分解には有利といえる。しかしながら、それだけでは合成温泉水による木材処理の特性がとらえられないので、つぎに結晶領域の微細構造変化について調べた。

合成温泉水で処理したスギについて柃目方向と木口面から測定したX線回折をFig.3-4とFig.3-5にそれぞれ示す。Fig.3-4の $2\theta=16^\circ, 22^\circ$ の回折ピークは(101)面と(002)面の、またFig.3-5の $2\theta=33^\circ$ の回折ピークはセルロースIの(040)面の回折を示している。

それぞれの回折強度は未処理、処理時間96hと処理が進むにつれて強くなっているが、192h処理では逆に強度が弱くなる傾向がみられた。また、図からも明らかなように長時間煮沸処理をしてもセルロースの微結晶領域の骨格に変化が認められないことから、(002)面の半価幅から微結晶幅を、(040)面の半価幅から微結晶領域長を求め、それぞれの処理条件による結晶領域の大きさの変化を調べた。

pH2.7の合成温泉水および硫酸水溶液で処理したスギとナラの結晶領域幅と長さの変化をFig.3-6とFig.3-7にそれぞれ示す。処理時間が長くなるにしたがって結晶領域幅はスギの心材で約29Åから31Åに、辺材で28Åから30Åに広がっている。また、ナラは約24Åから30Åに広がっている。さらに、合成温泉水で処理されたスギの結晶領域幅が硫酸水液の場合と比較していずれも大きな値を示し、酸加水分解における処理溶液により差がみられた。しかし、ナラの場合、加水分解減量曲線の結果と同様、広葉樹のリグニンがヘミセルロースの内側にあるために針葉樹よりも容易に加水分解されやすく、処理溶液の差が顕著に現れなかったものと思われる。

今回用いた木材試料の結晶領域長はスギの心材で156Å、ナラで145Åの値であったが、Fig.3-7に示すように合成温泉水や硫酸水溶液で煮沸処理を行うことにより、スギで約4.5~12.2%、ナラで2.0~15.2%の結晶領域長の減少がみられた。これは結晶領域のエッジにあたる折りたたまれた分子鎖部分が、加水分解により分解、溶出したために長さが減少したものと考えられる。

しかし、Fig.3-8に示すX線回折から求めた結晶化度の結果では、スギの心材ではあまり変化がみられないのに対し、辺材では66.2%から約74%まで結晶化度が増加している。また、いずれの処理においても合成温泉水で処理した木材の結晶化度が硫酸水溶液で処理した場合よりも大きな値となっており特異性を示した。

このことから心材の場合、結晶領域の幅が広がり、長さが短くなっても、結晶の配列には大きな影響が生じないのに対し、辺材では折りたたみ構造により乱れていた分子鎖の配列が合成温泉水および硫酸水溶液で加水分解されることにより再配列し、結晶性が向上したものと思われる。これらのことは心材が辺材よりも結晶性が高く、加水分解を受けにくい構造をもっていること、辺材が未成熟な結晶領域を多く存在させていることなどから説明ができる。

結晶領域の幅の増加が結晶化度に対して支配的であることはFig.3-6からFig.3-8の結果からわかるが、合成温泉水で処理したスギの結晶領域の幅が、硫酸水溶液処理の場合よりも相対的に大きいにも関わらず、結晶化度が硫酸処理の場合よりも大きな値をとっていること、またX線回折から求めた辺材の結晶化度が煮沸処理により大きく増加していることなどから、合成温泉水処理をした木材の結晶領域の構造の特徴が示された。すなわち、加水分解による分子鎖の再配列に関して、合成温泉水で処理した木材は結晶領域の結晶性を高めるような構造で変位することがわかった。

今回実験で用いた合成温泉水中には総アニオン量に対して SO_4^{2-} イオンが92.6%存在し、総カチオン量に対して2価と3価の鉄イオンが約5%存在している。そこで合成温泉水中で処理した後の木材中の全鉄イオン量を調べた結果、96時間処理した場合のスギは未処理試料の約3.3倍の436mg/kg、ナラは約10倍の457mg/kgの鉄イオンが木材中に存在することが分かった。また、合成温泉水中には大量の SO_4^{2-} イオンが存在することから、2価の鉄イオンが安定して木材中に存在することが推定される。さらに、3価の鉄イオンについてはセルロースの水酸基と配位し、錯体を形成することが知られており^{10), 11)}、よって合成温泉水で処理された木材の結晶領域内に鉄のイオンが何らかの形で挿入されていることが予想される。すなわち、合成温泉水で処理することで、加水分解されたセルロースの結晶領域内の水酸基と鉄イオンが配位し、幅

方向にずれた結晶領域の形状をより安定した構造にとどめる働きが生じている可能性がある。これが合成温泉水で処理した木材の結晶化度が硫酸水溶液処理の木材と比較して高くなっている理由の一つと考えられる。

4 結 論

1) 硫化水素型合成温泉水および硫酸水溶液で木材を煮沸処理すると、重量が軽く空隙率の高い木材が得られるが、処理溶液による差は大きくない。しかし、吸湿率は合成温泉水で処理した試料が大きな値を示した。

2) 加水分解減量曲線から求めたCoおよびKcの値から、溶液処理による結晶変態はセルロースの折りたたみ構造に基づいて考察できる。

3) 溶液中での処理時間が長くなるにしたがって結晶領域幅は広がるが、合成温泉水で処理されたスギの結晶領域幅が硫酸水溶液処理のものと比較して大きく、処理溶液による差が見られた。また、溶液処理で結晶領域長は減少する。これは結晶領域のエッジにあたる折りたたまれた分子鎖部分が、加水分解により分解、溶出したために長さが減少したものと考えられる。

4) スギの辺材の結晶化度が溶液処理により大きく増加していることなどから、合成温泉水処理をした木材の結晶領域の構造の特徴が示された。すなわち、加水分解による分子鎖の再配列に関して、合成温泉水で処理した木材は結晶領域の結晶性を高めるような構造で変位することがわかった。

5) 木材中の総鉄イオン量は96時間合成温泉水中で処理した場合、未処理試料の約2.8倍から10倍の鉄イオンが木材中に存在することから、合成温泉水で処理された木材の結晶領域内の水酸基と鉄イオンが配位していることが考えられ、そのことが合成温泉水で処理した木材の結晶化度を高めている理由の一つと考えられる。

文 献

- 1) 佐々木 陽,久保田 史,高橋 亨,梅津芳生,成田榮一,森 邦夫,高分子論文集,54,316 (1997).
- 2) 佐々木 陽,成田榮一,森 邦夫,高分子加工,47,132 (1998).
- 3) 原口隆英,“木材の化学”,文永堂出版,東京 (1990),p.95.
- 4) 高橋雅江,竹中はる子,繊維学会誌,35,99 (1979).
- 5) B.D.Cullity,“X線回折要論”,(株)アグネ,東京 (1945),p.101.
- 6) 赤堀忠義,林 治助,渡辺貞良,繊維学会誌,30,167 (1974).
- 7) A.Frey-Wyssling,*Science*,119,80 (1954).
- 8) A.Sharples,*Trans.Faraday Soc.*,54,913 (1958).
- 9) 赤堀忠義,林 治助,渡辺貞良,繊維学会誌,30,179 (1974).
- 10) 萩原充隆,久保田仁,繊維学会誌,30,245 (1974).
- 11) 猪狩倅将,繊維と工業,42,500 (1986).

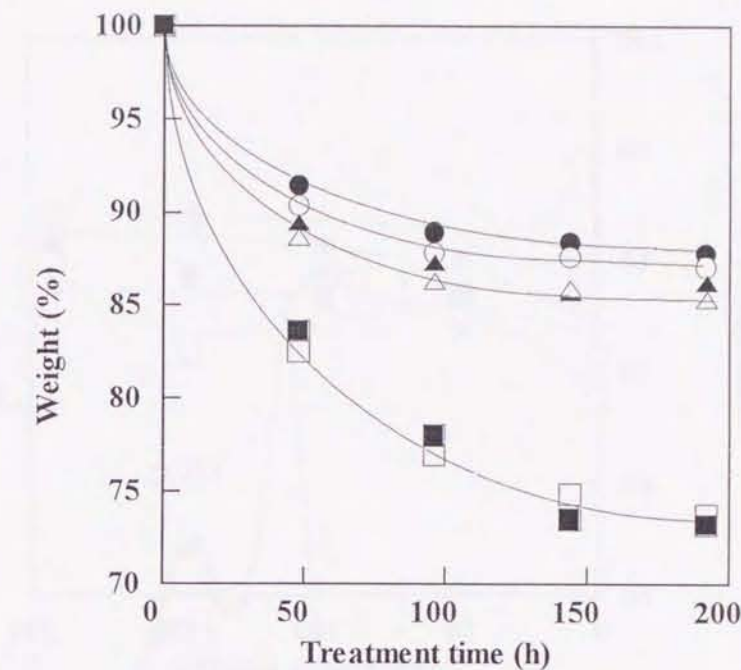


Fig. 3-1 Weight of woods treated with AHS-water and H₂SO₄ at pH2.7.

Legend: ● :Heartwood of Sugi treated with AHS-water,
 ○ :Heartwood of Sugi treated with H₂SO₄,
 ■ :Sapwood of Sugi treated with AHS-water,
 □ :Sapwood of Sugi treated with H₂SO₄,
 ▲ :Nara treated with AHS-water,
 △ :Nara treated with H₂SO₄.

Table 3-1 Accessibility, crystallinity and reaction rate constant of woods treated with AHS-water and H₂SO₄.

Wood	Treatment solution	pH2.3			PH2.7		
		A ^{a)}	C ₀ ^{b)}	K _c ^{c)} × 10 ²	A ^{a)}	C ₀ ^{b)}	K _c ^{c)} × 10 ²
Sugi (Heartwood)	AHS-water				11.6	88.4	0.82
	H ₂ SO ₄	11.8	88.2	0.97	10.2	89.8	1.08
Sugi (Sapwood)	AHS-water						
	H ₂ SO ₄	11.7	88.3	2.51	12.8	87.2	0.89
Nara	AHS-water	22.8	77.2	3.55			
	H ₂ SO ₄	23.5	76.5	3.17	22.6	77.4	2.18

a)Accessibility(%). b)Crystallinity(%). c)Reaction rate constant(h⁻¹).

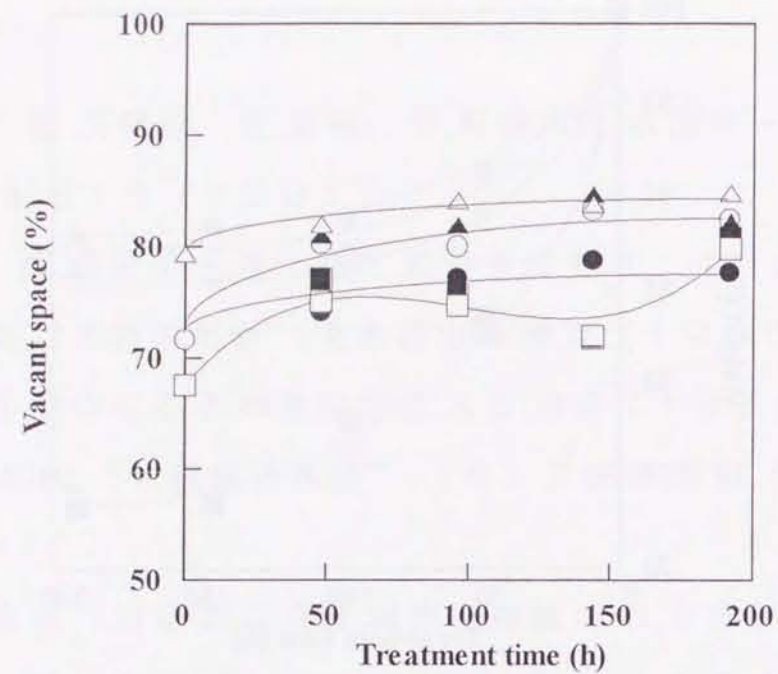


Fig. 3-2 Vacant space of woods treated with AHS-water and H₂SO₄.

Legend: The same as in Fig. 3-1.

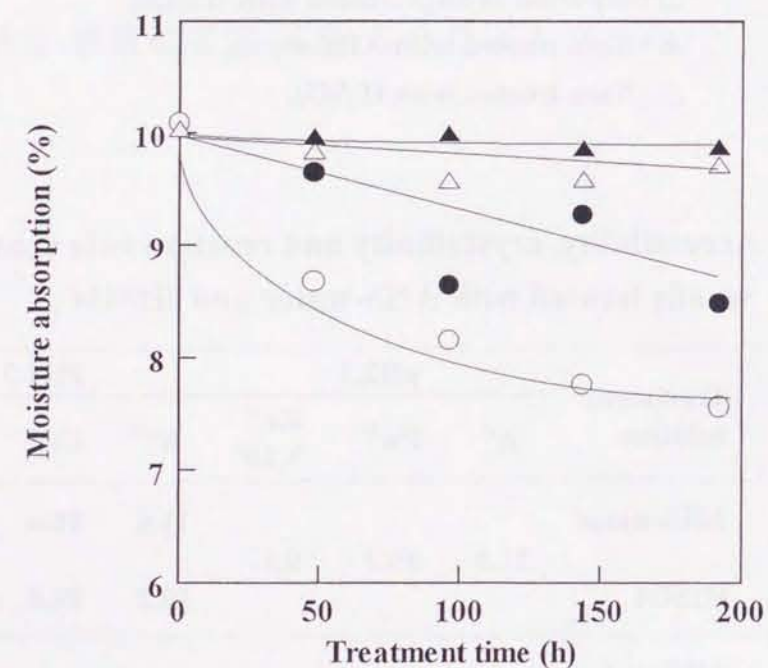


Fig. 3-3 Moisture absorption of Sapwood of Sugi treated with AHS-water and H₂SO₄.

Legend: ● : Treated with AHS-water at pH2.3,
○ : Treated with H₂SO₄ at pH2.3,
▲ : Treated with AHS-water at pH2.7,
△ : Treated with H₂SO₄ at pH2.7.

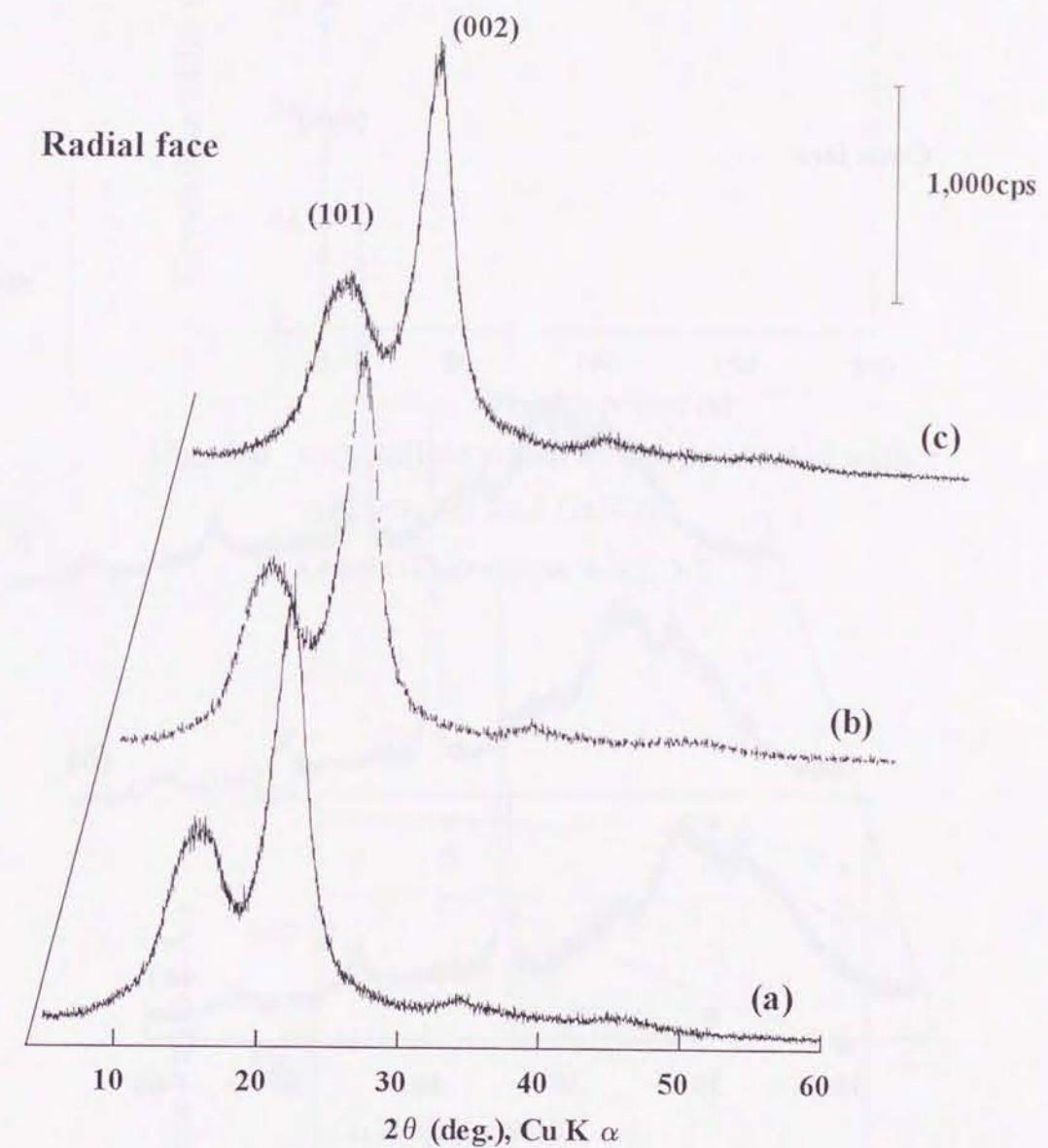


Fig. 3-4 X-ray diffractograms (meridional scattering) of heart wood of Sugi treated with AHS-water.

Legend: (a): Untreated,
(b): Treated for 96h,
(c): Treated for 192h.

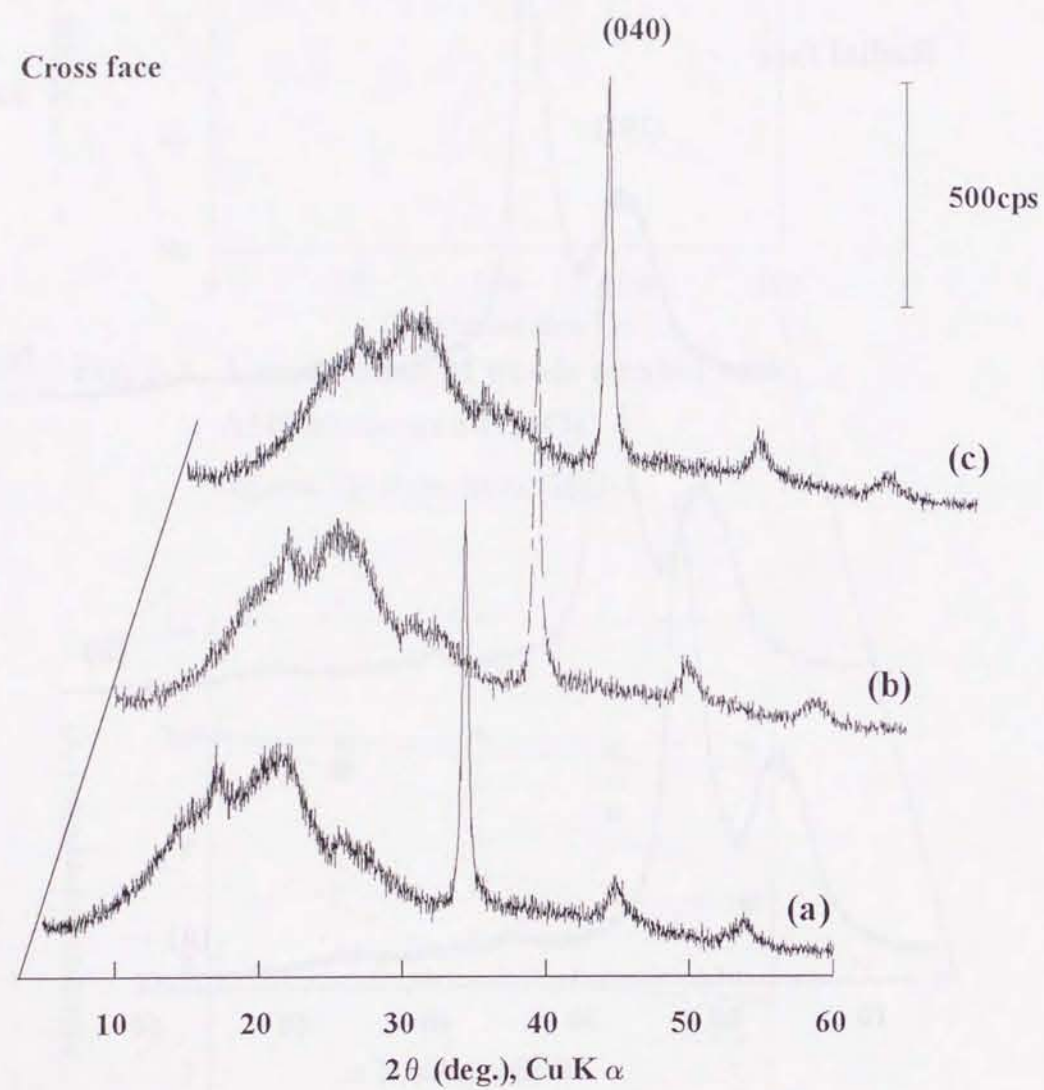


Fig. 3-5 X-ray diffractograms (meridional scattering) of heart wood of Sugi treated with AHS-water.

Legend: The same as in Fig. 3-4.

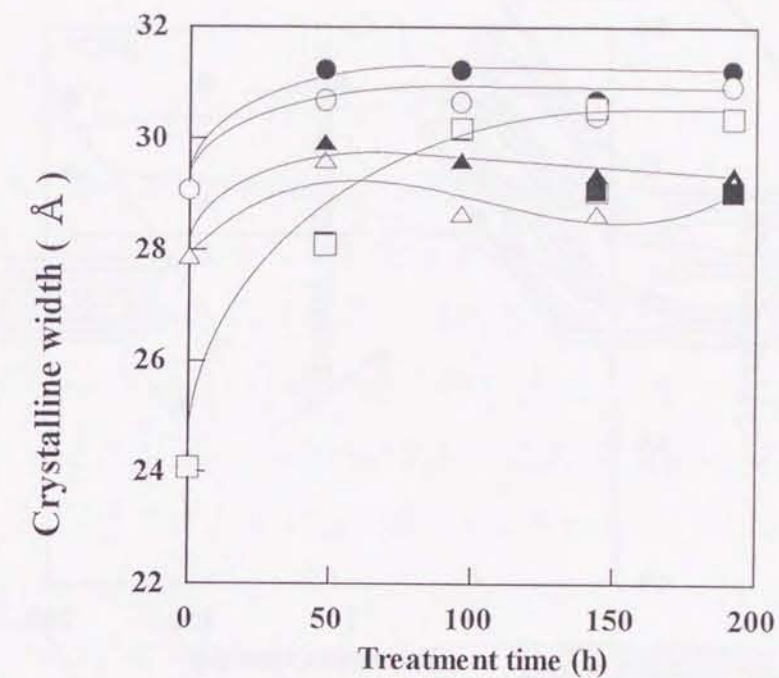


Fig. 3-6 Crystalline width of woods treated with AHS-water and H₂SO₄.

Legend: The same as in Fig. 3-1.

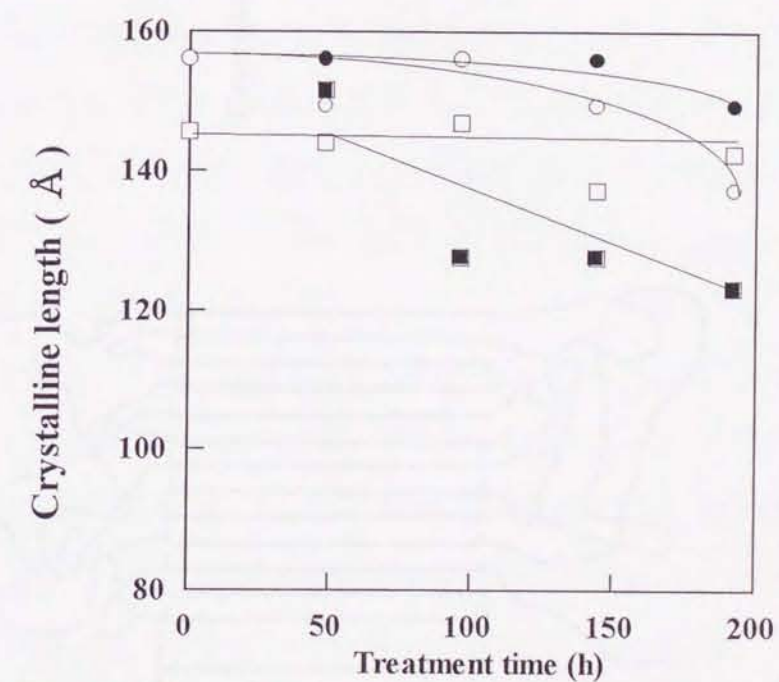


Fig. 3-7 Crystalline length of woods treated with AHS-water and H₂SO₄.

Legend: The same as in Fig. 3-1.

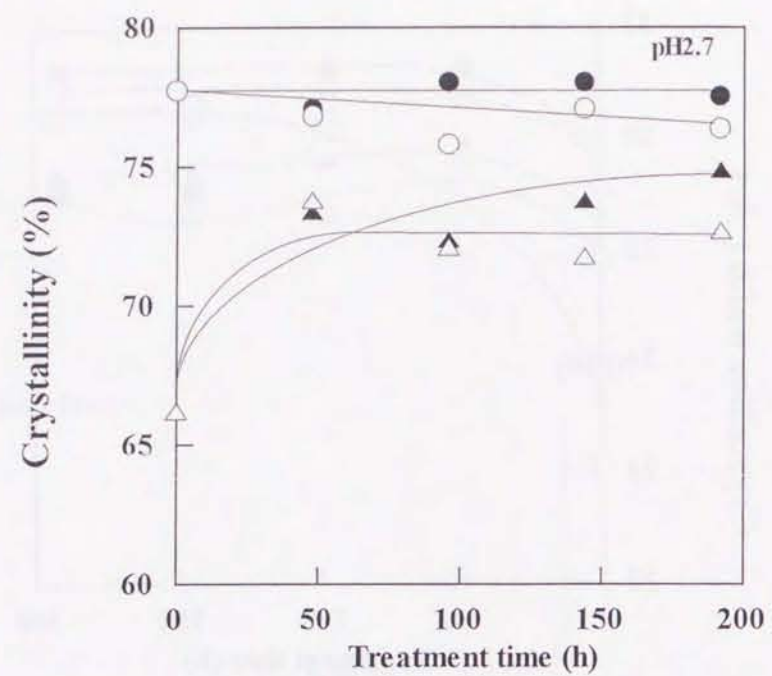


Fig. 3-8 Crystallinity measured by XRD method.

Legend: The same as in Fig. 3-1.

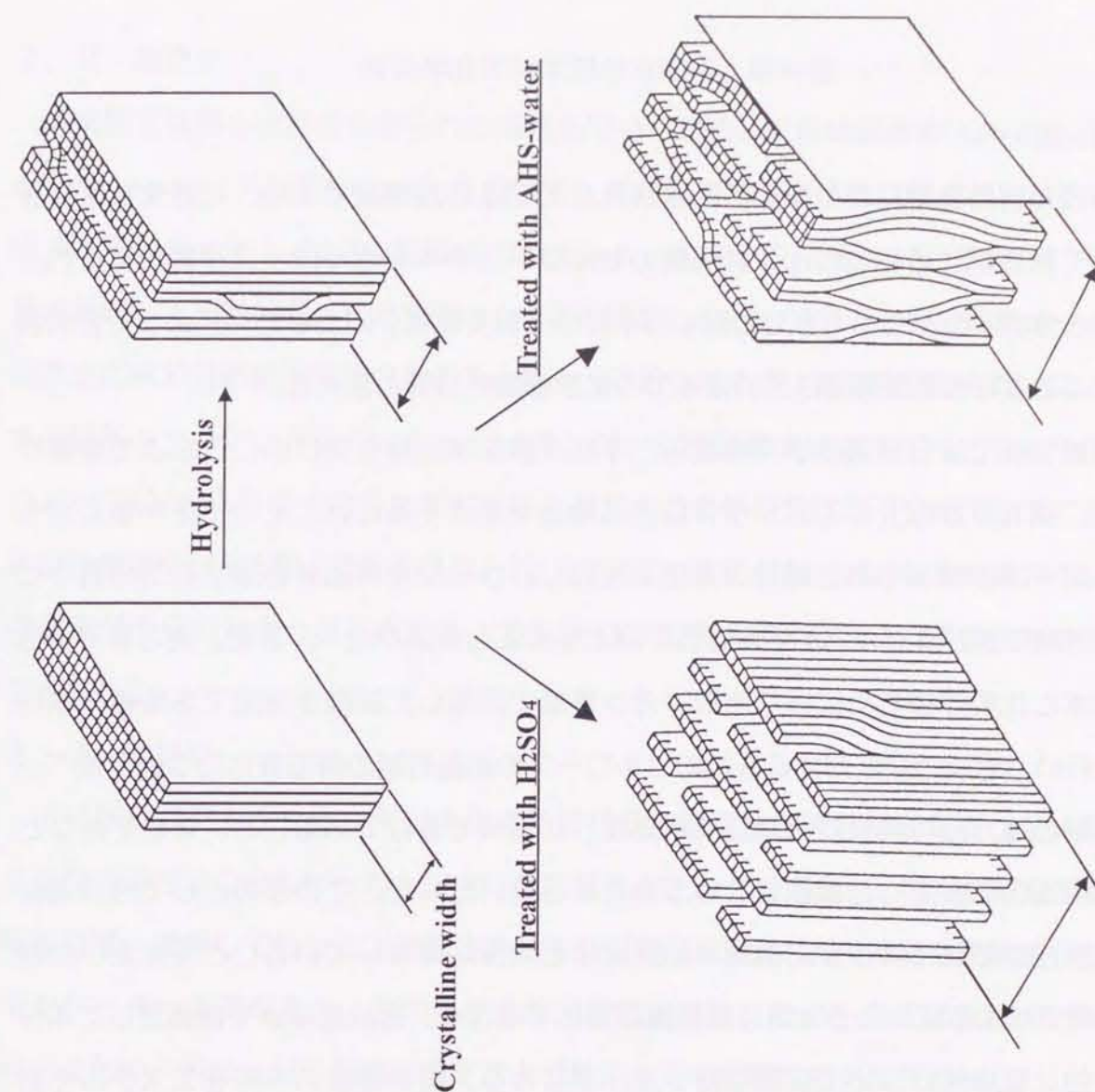


Fig. 3-10 The model of crystal structure of cellulose.

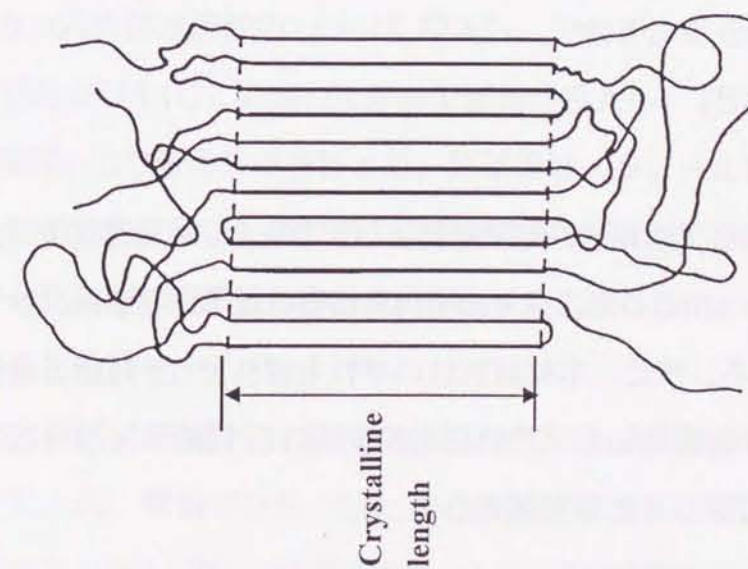


Fig. 3-9 The model of crystalline phase and amorphous phase of cellulose.