

カラマツ樹皮抽出物の木材接着剤への利用 (第4報)

- アルカリ抽出条件の検討 -

窪田 実 平田 三郎
斉藤 勝

The Utilization of Japanese Larch Bark Extracts for Wood Adhesive ()

- Conditions of Alkaline Extraction -

Minoru KUBOTA Saburo HIRATA
Masaru SAITO

Alkaline extraction tests were made with a 500-litre batch process extractor on several kinds of larch bark which differed in grain distribution and extract content, to know the effects of such extraction conditions as NaOH addition rates, temperature, time and the extract content of the original bark upon the yield of polyphenol. The results are summarized as follows :

- (1) The optimum addition rate of NaOH was 10% of the whole weight of the dry bark. In this condition, extracts containing 70 to 90% polyphenol were obtained by treating the bark at 20 to 80
- (2) With the bark grounded to less than 5 mesh, i. e 4 mm. the extracts were obtained in reasonable yields.
- (3) When the extraction temperature was low. the extract yield was remarkably affected by the content of hot-water soluble materials in the original bark.

ベンチスケール (有効容積500l) の回分式抽出缶により、粒度分布や抽出成分含有量 (熱水可溶分, 1% NaOH可溶分) の異なるカラマツ樹皮を用いて抽出試験を行い、抽出条件 (NaOH添加率, 温度, 時間) とポリフェノールの抽出量との関係について調べた。その結果、
(1) 抽出温度が25~80 の範囲で、原料樹皮に対するNaOH添加率が10%の場合・ポリフェノール純度の高い (70~90%) 抽出物が得られた。
(2) 工業的な抽出には5メッシュ (4mm) 以下程度に粉碎した樹皮を用いれば十分と判断された。
(3) 抽出温度が低い程、原料の熱水可溶分含有量が抽出物収量に影響し、バラツキの大きくなる傾向が認められた。

1. はじめに

先に、カラマツ樹皮の熱水抽出液とホルムアルデヒドのアルカリ解媒下における反応液から得られる酸性

沈殿物が接着剤として利用し得ることを報告した¹⁾。

そこで、この方法をアルカリ抽出液に適用し、抽出から製品に至る一連の製造条件について検討した。本報

告では、まず、適正な抽出条件を選定するための基礎資料を得ることを目的として、抽出条件と抽出物収量との関係について調べた結果を述べる。

なお、本報告の一部は第28回リグニン化学討論会(1983年10月、札幌)において報告した。

2. 試験方法

2.1 供試樹皮

供試した樹皮は、愛別町産、樹令10~15年生(No.)および美瑛町産、樹令25~26年生(No.)、士別市上土別産、樹令27年生(No.)の各カラマツ原木から得たものであり、No. は鷹栖町森林組合平沢木工場においてリングバーガー(VK-16)によってはく皮、No.

は当場で購入した原木から手はぎによってはく皮したものである。

各樹皮は、風乾後粉碎し、No. については粒度分布の異なる3種類(第1表)の試料を調製、No. , No. についてはNo.3(第1表)と同様の粒度に調製した。なお、供試樹皮の熱水可溶分及び1%NaOH可溶分の分析結果を第2表に示す。

2.2 抽出方法

抽出には第1図に示す回分式の抽出缶(SUS304

製、有効内容積500l)を用いた。まず、450kgの水(樹皮の水分を含む)に所定量のNaOH(絶乾樹皮に対し2.5~20%)を溶解し、所定温度(25~80)まで加温後、これに乾物として45kgの樹皮を投入し、リボン型ミキサーで攪拌しながら所定時間処理し、冷却後バスケット型遠心分離機(国産遠心、H-130型)を用いて残渣と抽出液に分離した。なお、予備試験によってミキサー回転数及び液比と抽出量との関係について検討した結果、回転数10~40r.p.m、液比1:10~1:20の範囲でほとんど抽出量に差が認められなかったため、ミキサー回転数を20r.p.m、液比は1:10と一定にした。

2.3 抽出液の分析

2.2の項のようにして得た抽出液の1部を取り、東洋ろ紙No.2でろ過し、固形分濃度、NaOH濃度、ポリフェノール濃度を分析、抽出率、ポリフェノール純度(全抽出物中に占めるポリフェノールの割合)、収率(原料の1%NaOH可溶分含有量に対する抽出物の割合)などを算出した。

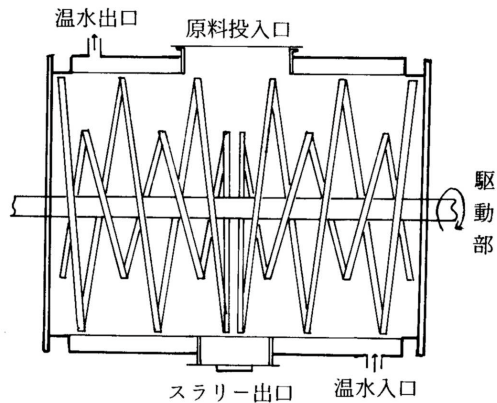
なお、固形分濃度は、抽出液を105 オープンで16時間乾燥して求めた。NaOH濃度は、蛍光光度計によってNa濃度を求め算出した。ポリフェノール濃度は、抽出液10gに純水40ml、37%ホルマリン10ml、濃塩酸6mlを加え、90 で30分処理し、生成する沈でん物の絶乾量を秤量して求めた。また、全抽出物の濃度は、固形分濃度からNaOH濃度を差し引いて求め

第1表 供試樹皮の粒度分布

粒子径(mm)	No. 1 (%)	No. 2 (%)	No. 3 (%)
40~20	29	—	—
20~10	44	—	—
10~4	27	60	—
4~2	—	27	44
2~0.7	—	13	45
0.7~0.35	—	—	11

第2表 供試樹皮の分析値
(絶乾樹皮に対する%)

原料	No.	I	II	III
熱水可溶分		18.3	21.7	27.0
熱水可溶ポリフェノール		10.9	16.8	18.2
1% NaOH 可溶分		50.6	50.4	58.5
1% NaOH 可溶ポリフェノール		28.6	33.2	33.3



第1図 抽出缶の概略図

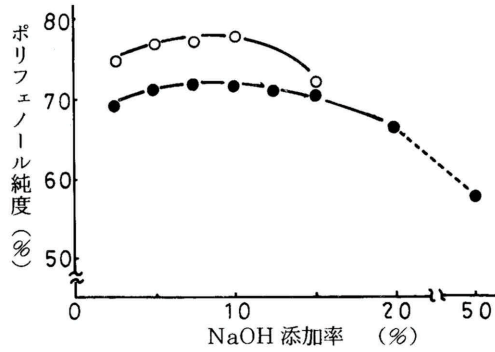
た。ポリフェノールや全抽出物の抽出率は、原料、水、NaOHのチャージ量と抽出液中の各成分の濃度分析値から算出した。

3. 結果及び考察

3.1 NaOH添加率と抽出量

抽出温度25 及び80 におけるNaOH添加率と抽出率との関係を第2図に示す。抽出時間はいずれも1時間、液比は1:10、用いた原料はNo. である。また、図中のNaOH添加率50%の点は第1表に示した原料の1%NaOH可溶分(58.5%)及び1%NaOH可溶ポリフェノール含有量(33.3%)である。図から明らかのように、全抽出量はNaOH添加率が高くなるに従って増加する傾向が認められる。一方、ポリフェノールの抽出量は、NaOH添加率15~20%でほぼ平衡に達しており、80 で処理した場合、NaOH添加率10%で原料の1%のNaOH可溶ポリフェノールの94%、添加率15%では100%が抽出された。

第2図の結果から抽出物中に占めるポリフェノールの割合(ポリフェノール純度)を算出し、NaOH添加率に対してプロットして第3図に示す。ポリフェノールの純度は、抽出温度が25 , 80 いずれの場合もNaOH添加率5~10%の範囲で最大値(25 で78%、80 で71%)を示し、それ以上の添加率では低下する



第3図 NaOH添加率とポリフェノール純度の関係
(: 25 , 60min, : 80 , 60min)

傾向が認められる。

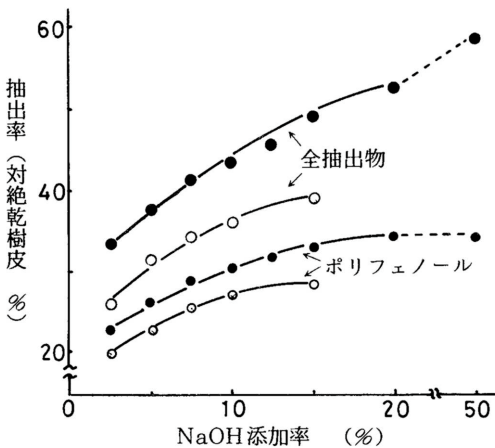
Pizziの報告²⁾によれば、市販のワットル樹皮やケブラコ抽出物のタンニン含有量は70~80%、パイン樹皮の抽出物では50~60%でしかなく、糖やガム値で構成される非タンニン分の存在は接着性能を低下させるので、十分な接着性能を得るためにはフェノール樹脂やユリア樹脂などの合成樹脂を、非タンニン分が20%以下になるように添加することが必要であると述べている。したがって、接着剤として利用するための抽出物を得る条件としては、有効成分の収量が多いことと同時にその純度ができるだけ高い抽出物の得られることが望ましく、第2図、第3図の結果から、NaOH添加率については10%が適正な条件と判断される。

3.2 抽出温度および時間と抽出量

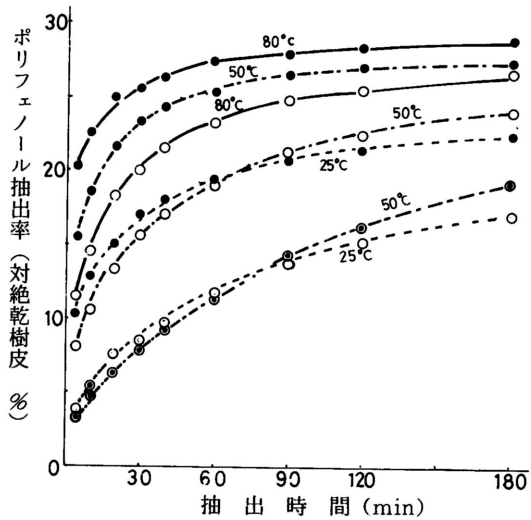
粒度分布や抽出成分含有量の異なる原料を用いて抽出温度、時間と抽出量との関係について調べた。

第4図は、第1表に示した粒度分布を持つ原料No. を用い、NaOH添加率10%、液比1:10とし、25 , 50 , 80 の各温度で処理し、経時的にポリフェノールの抽出量を測定した結果を示す。

粒度が最も粗いNo. は、リングパーカーではく皮したままの未粉碎物である。この粒度の場合、粉碎工程を省略できる利点があるが、抽出速度が遅く、50 , 180分の処理でポリフェノールの抽出率は19.1%であり、10mm以下に粉碎したNo.2の24.2%、4mm以下に粉碎したNo.3の27.3% (いずれも50 , 180分処理)と



第2図 NaOH添加率と抽出率の関係
(: 25 , 60min, : 80 , 60min)



第4図 抽出温度および粒度別抽出時間とポリフェノール抽出率の関係

(●: No. 1, 40~4 mm, ○: No. 2, 10~0.7mm, ●: No. 3, 4~0.35mm, NaOH添加率 10%, 液比 1:10)

比べかなり低く, No.2の25 処理とほぼ同じ抽出速度を示している。

4mm以下に粉碎したNo.3では, いずれの温度でも60分の処理で抽出率がほぼ平衡に達している。また, 80, 60分処理でポリフェノールの収率(原料の1% NaOH可溶ポリフェノール含有量に対する割合)は96%であり, 工業的な原料としては, この程度(4mm以下)に粉碎したものをいけば十分と判断される。

第3表は, 4mm以下に粉碎した原料No. , , を用いて, NaOH添加率10%, 液比1:10, 25~80 で60分処理した場合の抽出試験結果を示す。

抽出成分の含有量は, 同一樹種でも生育条件や樹令, 部位, 伐採後の履歴などさまざまな要因によって変動するのが普通である。我々が道産カラマツの樹皮について熱水および1%NaOH可溶分の平均的な含有量とその変動量について調べた結果³⁾では, 熱水可溶分20.1±9.8%, 熱水可溶ポリフェノール11.7±6.1%, 1%NaOH可溶分51.7±6.8%, 1%NaOH可溶ポリフェノール30.9±4%であり, 特に熱水可溶分の変動係数の大きいことが認められている。

[林産試月報 No. 395 1984年12月号]

第3表 抽出成分含有量が異なる原料を用いた場合の抽出試験結果

抽出条件 温度 (°C)	時間 (min)	原料 No.	全抽出物 の抽出率 (%)	ポリフェノール		
				抽出率 (%)	収率 (%)	純度 (%)
25	60	I	25.2	19.4	67.8	77.0
		II	27.2	25.5	76.8	93.8
		III	36.1	27.1	81.5	75.1
50	60	I	31.8	25.4	88.8	79.9
		II	35.6	28.9	87.0	81.2
		III	38.7	28.5	85.6	73.6
80	60	I	38.1	27.4	95.8	71.9
		II	41.5	31.7	95.8	76.6
		III	43.3	31.2	93.7	71.4

“注” ○抽出率は絶乾樹皮に対する%,
○収率は第1表に示したそれぞれの試料の1% NaOH可溶ポリフェノール含有量に対する%

本試験に供した原料No. は, 熱水可溶分, 1%NaOH可溶分ともに平均的な含有量の原料であり, No. , No. は熱水可溶分が比較的多い原料である。これらの原料について抽出温度別に抽出量を比較してみると(第3表), 抽出温度が低い場合(25), ポリフェノールの抽出率は19.4~27.1%(収率68~82%)と熱水可溶分の多い原料程抽出量が多く, 原料によるバラツキが大きい。一方, 抽出温度が高くなると, 原料間での収率の差は小さくなり, 80 処理では94~96%である。抽出温度によって抽出物の質的な違いも考えられるので品質面からの検討が必要であるが, 量的な面から考察すると上記の結果80 が適正な抽出温度と考えられる。

4. まとめ

以上, 粒度分布や熱水あるいは1%NaOH可溶分含有量の異なるカラマツ樹皮を用いて, ベンチスケールの何分式抽出缶による抽出試験を行い, 抽出条件(NaOH添加率, 温度, 時間)とポリフェノールの収量, 純度などの関係について調べた。得られた結果をまとめて以下に示す。

(1)抽出温度から25~80 の範囲で, ポリフェノールの抽出量は, NaOH添加率が10~15%でほぼ平衡と

なり、またポリフェノールの純度はNaOH添加率5~10%で最大値を示した。このことから適正なNaOH添加率は10%と判断された。

(2)工業的な抽出には5メッシュ(4mm)以下程度に粉碎した樹皮を用いれば十分と判断された。この粒度の原料を用い、液比1:10, NaOH添加率10%, 温度80°C, 時間60分の条件で、原料の1%NaOH可溶ポリフェノールの94~96%が抽出される。

(3)抽出温度が低い場合、抽出物の収量は、原木の履歴等で変動しやすい熱水可溶成分含有量の影響を受けるので、抽出温度はできるだけ高い方(80°C)が好ま

しい。

文 献

- 1) 窪田実ほか2名:林産試月報, 346, 1 (1980)
- 2) A. Pizzi: J. Macromol. Sci.-Rev., Macromol. Chem, C18(2), 247 (1980)
- 3) 窪田実ほか1名:林産試月報, 382, 8 (1983)

—林産化学部 化学利用科—
(原稿受理 59. 2. 28)