

ケナフ靱皮の化学成分的特徴とクラフト蒸解性*1

金 光范*2, 中川明子*2, 志水勝好*2, 大井 洋*2

Chemical Characteristics and Kraft Pulping Response of *Hibiscus cannabinus* bast*1

Guangfan JIN*2, Akiko NAKAGAWA-izumi*2,
Katsuyoshi SHIMIZU*2 and Hiroshi OHI*2

Hibiscus cannabinus (kenaf) plants grown in the Agricultural and Forestry Research Center at the University of Tsukuba were separated into three parts, (upper, middle and lower), and their bast and core parts were subjected to protein, lignin and carbohydrates analyses. We clarified the differences of the chemical features of these parts. The lower part of the core contained more lignin and xylan than the upper part and the upper and lower bast parts. The core accumulated a large amount of lignin with a high syringyl to guaiacyl ratio, which suggests rich non-condensed lignin structures. Cooking efficiency of the bast was compared with that of *Acacia mearnsii*, *Eucalyptus* spp. and *Cryptomeria japonica* wood under kraft-anthraquinone pulping conditions. Although the lignin content of the bast was lower than that of *A. mearnsii* wood, the selectivity of delignification of the bast was not better than that of the hardwood in the kraft pulping process. However, the bast pulp was easily oxygen-bleached, resulting in a low kappa number.

Keywords: kenaf, carbohydrates, lignin, kraft pulping, kappa number.

筑波大学農林技術センターで栽培したケナフ (*Hibiscus cannabinus*) を三つの部分 (上部, 中部, 下部) に分けた。さらに, これを靱皮と木部に分け, それぞれのタンパク質, リグニンおよび炭水化物の分析を行い, 化学的特徴を明らかにした。木部の下部は, 靱皮および木部の上部よりリグニンとキシランの含有率が著しく高かった。木部ではリグニンの蓄積にともなってシリングル/グアイアシル (S/V) 比が高くなり, 非縮合型構造に富むことが示唆された。ケナフ靱皮とアカシア, ユーカリおよびスギ材のクラフト・AQ 蒸解性を比較したところ, ケナフ靱皮のリグニン含有率はアカシア材より低いにもかかわらず, 脱リグニン選択性は良好ではなかった。しかし, ケナフ靱皮パルプは酸素漂白において銅一価が容易に低下し, 良好な白色度を与えた。

1. 緒 言

地球的規模で熱帯林をはじめとする森林の破壊が進んでおり¹⁾, 森林破壊が洪水の発生, 荒地の拡大, 二酸化炭素吸収能力の低下による地球温暖化など, 様々な災害をもたらしている。ケナフ (*Hibiscus cannabinus* L.) は数ヶ月で刈り取りできる一年草で

あり, 病害に強く, さらに劣悪な環境にも耐えて成長する。アジアでは昔からロープや袋の素材として栽培されてきた農作物である。ケナフが環境保全に役立つと言われるのは, ①炭素の吸収能力が大きい, ②二酸化窒素も吸収する, ③窒素やリン酸を吸収し水質を浄化する, という三つの理由からである²⁾。ケナフを高密度で栽培すれば, その二酸化炭素固定能力は, 熱帯雨林の樹木のほぼ2倍にも達すると言われている³⁾。ケナフを木材資源の代替として, 紙などのさまざまな分野で利用し, 経済的な利益が得られることが必要である。

Zhong⁴⁾らは中国の紙パルプ産業について以下の

*1 Received May 2, 2005; accepted August 17, 2005.

*2 筑波大学生命環境科学研究科 Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8572

ように報告している。中国の2002年の紙および板紙の生産量は3,780万トン、パルプ生産量は3,300万トンであった。そのうち、木材パルプ使用量は741万トンであった。一方、非木材繊維は中国紙パルプ産業の成長を持続させるための必須な繊維資源であり、2002年の麦ワラ、アシなどの非木材パルプの生産量と使用量は1,110万トンであった。また、パルプ使用量に占める古紙の比率は2002年で44% (1,445万トン) に達した。紙および板紙の消費総量は4,410万トンで、634万トンを輸入した。

ケナフは亜麻などとともに長繊維非木材種に分類され、紙幣、紙紐、巻きタバコ紙などの原料に使用される。現在は毎年生産されている非木材パルプ1,110万トンのうち、約50~60万トンはケナフをはじめとする長繊維非木材原料によって生産されている。

一般に、非木材繊維のパルプ蒸解はシリカ含有率が高く、有機分の燃焼による発熱量が低いなど操業上の問題点を抱えている⁴⁾。しかしながら、中国国内では植林地以外での木材伐採が禁止されており、このような問題が存在するにもかかわらず、中国の紙パルプ産業では非木材繊維をパルプ原料とせざるをえない。

ケナフも非木材繊維の有力な候補である。ケナフの栽培と利用に関する研究について、鮫島ら⁵⁻⁷⁾は詳細な報告をしている。しかし、部位ごとの化学成分の特徴については知見が少ない。ケナフをパルプ原料として有効に利用するには、その化学的性状を明らかにする必要がある。そこで、本研究では第一に、ケナフの各部位における化学成分の量および質的特徴について明らかにする。第二に、ケナフ韌皮のアルカリ蒸解におけるパルプ化特性、および無塩素漂白特性について明らかにする。

2. 実 験

2.1 化学分析用試料の調製

ケナフの品種として、日本のユニパクス(株)から購入した中国原産 Yuefeng 1 を用いた。種子を筑波大学農林技術センターで栽培し、茎の平均長さが310 cm に達したものを収穫した。栽培条件は既報⁸⁾のとおりである。葉を除去した茎を三等分に切断し上部、中部、下部に分けた。さらに、それぞれの部位を韌皮 (bast) と木部 (core) に分け、計6検体とした。これらの風乾試料をワイリーミルで粉碎し、40~80メッシュとした。得られた試料をエタノール・ベンゼン混液 (1:2) で8時間連続的にソックスレー抽出した。

2.2 化学分析

2.2.1 タンパク質の定量

2.1で調製した試料約1.5 g を精秤し、これに1%ペプシン (和光純薬工業株式会社製) 0.1 N 塩酸溶液150 ml を加え、40℃で一晩処理した。試料をろ過後水洗し、105℃で4時間乾燥させ、減少分をタンパク質として定量した⁹⁾。ろ別した試料はリグニンおよび中性糖分析に用いた。

また筑波大学分析センターに依頼し、元素分析に供試した。試料の窒素含有率 (%) を求め、これを6.25倍¹⁰⁾してタンパク質含有率 (%) とした。

2.2.2 リグニンの定量

吉原ら¹¹⁾によって改良されたクラークソンリグニン定量法によった。なお、ろ液の205 nm における吸収波長の吸光度を測定し、酸可溶性リグニンを定量した。

2.2.3 中性糖の定量

アルジトールアセテート法の改良法¹²⁾により、構成糖を定量した。

2.2.4 リグニンの酸化銅酸化分解

常法¹³⁾にしたがってリグニンの酸化銅酸化分解を行い、シリングアルデヒド (S) およびバニリン (V) のリグニン重量当たりの収率 (%) を求め、それらの値からシリングル/グアイアシルのモル比 (S/V 比) を算出した。

2.3 パルプ用試料

韌皮を長さ2 cm に切断し、パルプ製造に供与した。広葉樹材および針葉樹材との蒸解性を比較するため、北越製紙および三菱製紙よりそれぞれ恵与された、インドネシア産およびブラジル産アカシア (*Acacia* spp. および *Acacia mearnsii* De Wild), 西オーストラリア産およびチリ産ユーカリ (*Eucalyptus* spp.), およびスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 材チップを用いた。これらの試料のうち、スギおよびアカシアについては前項にしたがい中性糖およびリグニンを定量した。

2.4 ケナフ韌皮の蒸解および漂白

2.4.1 蒸解

蒸解にはステンレス製オートクレーブ (耐圧硝子工業株式会社製、容量350 ml) を用いた。クラフト・AQ (アントラキノン) 蒸解はケナフ韌皮試料50 g をオートクレーブに入れ、活性アルカリ添加率23% および28%、液比5.5 (w/w)、硫化度30%、AQ 添加率0.14%にし、蒸解温度168℃、150分 (そのうち30分は昇温) で行った。ソーダ・AQ 蒸解は、活性アルカリ添加率28%、AQ 添加率0.1%にし、同様の温度、時間で行った。蒸解液には市販の2 mol/l NaOH

Table 1. Extractives, protein, and lignin contents of bast and core of *H. cannabinus*.

Sample	Part	Ethanol-benzene Extractives, %	Protein, % ^a (N×6.25)	Protein, % ^b (Pepsin)	Klason lignin, %	Acid soluble lignin, %
Bast	Upper	8.9	4.4	17.7	9.1	2.7
	Middle	7.3	3.9	14.6	10.2	2.7
	Lower	6.2	3.8	14.6	11.7	2.6
Core	Upper	7.9	2.9	27.5	11.4	1.9
	Middle	8.9	2.9	16.3	20.9	2.4
	Lower	7.4	0.6	8.1	22.1	2.6

a: Calculated from results of elemental analyses.

b: Resulted from pepsin treatment.

および1 mol/l Na₂S 水溶液を用い、AQとして川崎化成工業製SAQ (10% AQ水溶液)を用いた。パルプのカッパー価をTAPPI Test Method T236om-85にしたがって測定した。

2.4.2 漂白

ソーダ・AQ蒸解で得られたパルプ試料をNaOH添加率2.0%、酸素圧0.5 MPa、100℃、1h、パルプ濃度25%の条件で酸素漂白した。以降の漂白処理は、池田ら¹⁴⁾の方法にしたがった。酸素漂白した風乾パルプ10gに希硫酸を加え、パルプ懸濁液をpH3とし、パルプ濃度10%に調整した後、105℃で1時間の酸処理を行った。酸処理後、パルプを吸引ろ過で脱水し、ナス型フラスコに入れ、ロータリーエバポレーターにセットし、パルプ濃度30%、オゾン添加率0.4%で2分間オゾンを通した後、さらに10分間処理を行った。

オゾン漂白後のパルプを500 mlの蒸留水で洗浄し、吸引ろ過して脱水した。脱水後アルカリ添加率1%、パルプ濃度10%に調整し、60℃で1時間アルカリ抽出を行った。アルカリ抽出後のパルプを500 mlの蒸留水で洗浄し、吸引ろ過で脱水した。脱水後パルプをプラスチック袋に入れ、過酸化水素添加率1%、NaOH添加率0.8%にして70℃で1時間過酸化水素漂白を行った。

漂白後のパルプの白色度は東京電色製比色計TC-3600を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 部位の違いによる化学成分の特徴

3.1.1 抽出成分とタンパク質含有率

Table 1に示すように、靱皮のエタノール-ベンゼン抽出物の収率は、上部から下部にかけてそれぞれ8.9%、7.3%、6.2%と減少しているが、木部ではそのような傾向は見られなかった。Netoら⁹⁾も靱皮上部の抽出物が多いと報告している。

元素分析から求めた木部のタンパク質量は、上中部と比べると下部で著しく少ないことが明らかとな

った。靱皮でも中下部の方が上部よりやや少ない。つまり、タンパク質の含有率は、若い部分である上部に多く、さらに上部でも靱皮のほうが木部より多かった。山本ら¹⁵⁾は収穫期の茎の窒素含有量は6.0~7.3 g/kgと報告しており、これをタンパク質の含有率に換算すると3.9~4.7%になりほぼ一致した結果となった。

ところで、ペプシン処理により求めたタンパク質含有率の値は、窒素分析による値よりかなり大きい。ペプシン処理によって求めたタンパク質含有率が8.1~27.5%となっているが、これはタンパク質以外の水溶性成分が含まれているためと考えられる。Neto⁹⁾らは水抽出物が最大で10%と報告しているので、この結果と符合する。

3.1.2 リグニン含有率

草本類のリグニンをクラークソン法で定量する場合、タンパク質が影響を及ぼすので除タンパク処理が必要である。そこで、本実験ではこの影響をさけるために前処理を行った。Table 1に示すように、木部のクラークソンリグニン含有率は靱皮より明らかに大きく、下部で上部の2倍であった。靱皮では、上部から下部にかけてわずかに増加することが示された。木部の酸可溶性リグニンは木部の上部でわずかに少ないが、このほかの部位ではほぼ同じ値を示した。

3.1.3 中性糖含有率

Table 2に示すように、アラビノース、マンノース、ガラクトースの含有率は靱皮が木部の約2倍である。靱皮ではアラビノースが約3%含まれているが、この値は広葉樹材(約1%)¹⁶⁾と比較するとかなり多い。靱皮のガラクトース含有率は、上、中部が下部よりも高くなっている。木部のマンノース含有率は下部でやや高くなっている。なお、グルコースについては、リグニン量が少ない部位で相対的に高い値となっている(Table 1参照)。このような明確な差異は、Netoら⁹⁾の結果では示されていないが、Morrison IIIら¹⁷⁾は、播種後30日目、90日目および

Table 2. Carbohydrate composition of bast and core of *H. cannabinus*.

Sample	Part	Glucose %	Xylose %	Arabinose %	Mannose %	Galactose %	Rhamnose %
Bast	Upper	42.6	6.8	2.7	1.3	1.4	0.7
	Middle	41.8	5.0	3.4	1.1	1.3	0.5
	Lower	42.7	6.5	3.3	2.4	0.7	0.4
Core	Upper	50.7	7.6	1.1	0.7	0.8	1.1
	Middle	36.7	12.4	0.8	0.7	0.6	0.4
	Lower	40.3	14.3	0.1	1.2	0.3	0.1

Table 3. CuO oxidation lignin in bast and core of *H. cannabinus*.

Sample	Part	Total lignin %	Syringaldehyde % on lignin	Vanillin % on lignin	S/V molar ratio
Bast	Upper	11.8	24.6	4.3	5.7
	Lower	14.3	19.8	4.0	5.0
Core	Upper	13.3	9.2	6.1	1.5
	Middle	23.3	12.2	5.7	2.1
	Lower	24.7	28.5	8.8	3.2

180日目に収穫したケナフ試料の化学分析の結果、リグニンに由来する芳香族化合物が経時的に増加すると共にキシロース含有量が増加することを報告している。このようなキシロース含有率とリグニン含有率の関係は本実験でも認められ、下部でこれらの値が比例的に大きくなった。

3.1.4 リグニンの酸化銅酸化分解

Table 3 にリグニンの酸化銅酸化分解の結果を示す。木部ではリグニン含有率の増加に伴ってリグニンの S/V 比は高くなり、非縮合型構造が増加したと考えられる。また、韌皮と木部の上部を比較すると、リグニン含有率がほぼ等しいが、韌皮の方が S/V 比は高く、非縮合型構造が多いと言える。Morrison III¹⁸⁾ は、熱分解ガスクロマトグラフィーを用いて、韌皮のリグニンのシリンギル・グアイアシル比 (S/G 比) が、木部の S/G 比よりも高いことを示している。なお、西村ら¹⁹⁾ は、上、中、下部に分けた韌皮と木部のニトロベンゼン酸化分解を行い、S/V 比を比較した。韌皮では木部より S/V 比が高いことを示したが、上、中、下の各部位間の明確な差異を報告していない。

3.2 ケナフ韌皮の蒸解性と漂白性

3.2.1 広葉樹材および針葉樹材との蒸解性の比較

大谷ら^{7,20)} は、ケナフ韌皮と木部のアルカリ蒸解特性について詳細な検討を行っているがケナフ韌皮と広葉樹材あるいは針葉樹材を同一蒸解条件で比較した結果は示されていない。本実験では、木材との蒸解性を比較した。

Fig. 1 に同一条件でクラフト・AQ 蒸解を行ったパルプ収率とカップー価を示す。ケナフ韌皮のリグ

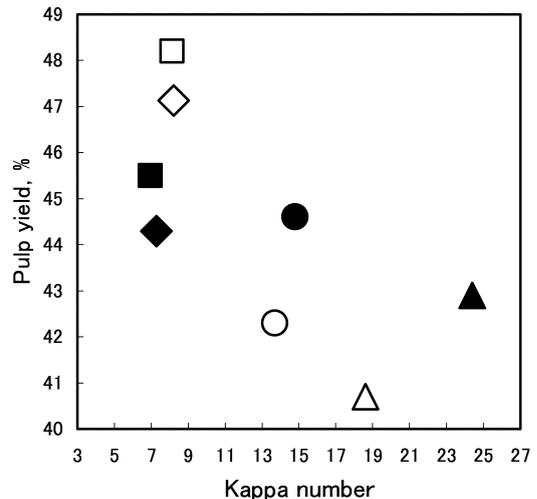


Fig. 1. Comparison of kraft-AQ pulping of *H. cannabinus* bast with *A. mearnsii* and *Eucalyptus* spp. and *C. japonica* wood.

- : *Acacia* spp. from Indonesia, Active alkali (AA) 28%,
- : *A. mearnsii* from Brazil, AA 28%,
- ◇: *Eucalyptus* spp. from West Australia, AA 28%,
- ◆: *Eucalyptus* spp. from Chile, AA 28%
- : *H. cannabinus* bast, AA 23%,
- : *H. cannabinus* bast, AA 28%,
- ▲: *C. japonica*, AA 23%,
- △: *C. japonica*, AA 28%

ニン量は少なかったにもかかわらず、アカシア、ユーカリなどの広葉樹材よりもカップー価が高くパルプ収率が低かった。Fig. 2 には、ケナフ韌皮とアカシア、スギ材のリグニンおよび中性糖組成を示す。

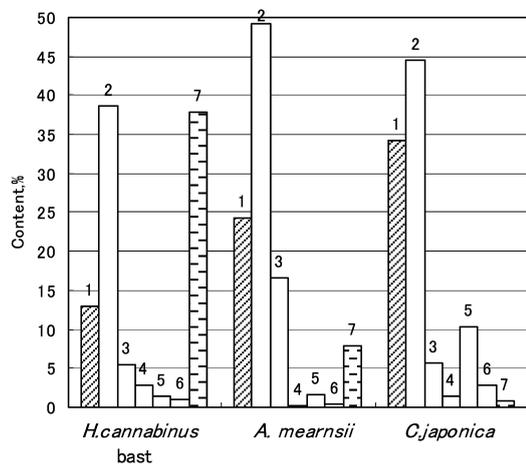


Fig. 2. Lignin and carbohydrate contents of *H. cannabinius* bast, *A. mearnsii* and *C. japonica*.

Legend: 1 : Total lignin, 2 : Glucose, 3 : Xylose, 4 : Arabinose, 5 : Mannose, 6 : Galactose, 7 : Unknown.

ケナフ靱皮 (13.0%) のリグニン含有率はアカシア (24.2%) よりも小さかったにも関わらず、カップー価が大きかったのは脱リグニン選択性が悪かったことを意味する。ケナフ靱皮では未定量の成分が30%以上存在しており (Fig. 2), これには酸性糖が含まれていると考えられる。ケナフ靱皮中のウロン酸含有率は6.5~11.6%である¹⁸⁾。ウロン酸はアルカリ蒸解液中の NaOH を一部中和するため、相対的な有効濃度が低下すると考えられる。また、靱皮中のグルコース含有率は、アカシアやスギよりも低い。これらの理由により、ケナフ靱皮のアルカリ蒸解では、アカシアよりもパルプ収率が低く、カップー価が高かったと考えられる。一般に草本類に多く含まれるシリカの影響は検討しなかった。

3.2.2 ケナフ靱皮パルプの漂白性

Table 4 に示すように、漂白前のパルプカップー価が20前後となるようにクラフト・AQ 蒸解を行った。これを酸素漂白するとカップー価は5.9に減少した。酸素漂白後に、酸処理、オゾン処理、アルカリ抽出処理、過酸化水素漂白を順次行った結果、白色度は81.9となった。ケナフ靱皮を蒸解する時、ウロン酸によって一部の NaOH が中和されるためカップー価が高くなったと考えられる。さらに、ケナフ靱皮のリグニンは非縮合型構造が多く、酸素漂白で分解され易かったためケナフ靱皮パルプは、比較的漂白され易かったと思われる。

Table 4. Kraft-AQ pulping and bleaching results of bast of *H. cannabinius* and *A. mearnsii*.

	<i>H. cannabinius</i>	<i>A. mearnsii</i>
Kraft-AQ pulp yield, %	43.7	56.2
Kappa number	20.0	20.9
Kappa number after oxygen bleaching	5.9	9.4
ISO brightness after A-Z-E-E _p bleaching	81.9	79.0

Legend: A : Acid treatment, pH 3.0, 105°C, 1 h
Z : Ozone bleaching, O₃ dose 0.4%, Pulp consistency 30%
E : Alkali Extraction treatment, NaOH dose 1.0%, 60°C, 1 h
Ep : Hydrogen Peroxide bleaching, H₂O₂ dose 1.0%, NaOH dose 0.8%, 70°C, 1 h

4. 結 論

ケナフを三つの部分 (上部, 中部, 下部) に分け、さらにこれを靱皮と木部に分け、それぞれのタンパク質、リグニンおよび炭水化物の分析を行い、化学的特徴を明らかにした。木部の下部は、靱皮および木部の上部よりリグニンとキシランの含有率が著しく高かった。木部ではリグニンの蓄積にともなってシリングル/グアイアシル (S/V) 比が高くなり、非縮合型構造に富むことが示唆された。靱皮は、広葉樹材よりもリグニン含有率は低い、アルカリ蒸解においてはアルカリを多く消費するため脱リグニン選択性が悪い。しかし、スギよりカップー価が低く、収率は高い。また、靱皮アルカリパルプは酸素漂白でカップー価を大きく下げることができるのでケナフ靱皮はクラフト漂白パルプの原料として有望である。

謝 辞

本研究を行うにあたり、多くの貴重な助言を頂いた東京大学大学院助手の横山朝哉博士 (筑波大学元助手), ならびに九州大学大学院の黒田健一教授 (筑波大学元教授) に心より感謝致します。また、本論文のとりまとめにあたり、助言を頂いた筑波大学大学院の土居修一教授に心より感謝致します。

文 献

- 1) 森林総合研究所監修: “木材工業ハンドブック” 改訂4版, 丸善出版, 東京, 2004, pp. 3-11.
- 2) 釜野徳明, 荒井 進: “ケナフで環境を考える”, 文芸社, 東京, 2001, pp. 46-55.

- 3) Lam, T. B. T., Hori, K., Iiyama, K. : *J. Wood Sci.* **49** (3), 255-261 (2003).
- 4) Zhong, X.-J. : *Journal of Tianjin University of Science and Technology* **19**(Suppl), 1-6 (2004).
- 5) 鮫島一彦 : “中山間地域活性化のための木質繊維植物ケナフの栽培と利用に関する研究”平成10-12年度科学研究費補助金 (基盤研究(C) (2), 研究課題番号10660166).
- 6) マズンダール B. ビブティ, 程 舟, 鮫島沙子, 大谷慶人, 鮫島一彦 : 農業生産技術管理学会誌 **7**(2), 19-25 (2000).
- 7) Mazumder, B. B., Ohtani, Y., Cheng, Z., Sameshima, K. : *J. Wood Sci.* **46**(5), 364-370 (2000).
- 8) 志水勝好, 小村繭子, 曹 衛東, 石川尚人 : 日本作物学会記事 **72**(3), 314-320 (2003).
- 9) Neto, C. P., Seca, A., Fradinho, D., Coimbra, M. A., Domingues, F., Evtuguin, D., Silvestre, A., Cavaleiro, J. A. S. : *Industrial Crops Products*. **5**(3), 189-196 (1996).
- 10) 秦 忠夫, 林 力丸 : “アミノ酸・タンパク質の分析”, 講談社, 東京, 1971, pp. 1-12.
- 11) 吉原一年, 小林 武, 藤井利郎, 赤松 勲 : 紙パ技協誌 **38**(4), 466-475 (1984).
- 12) 具 延, 大井 洋, 黒田健一 : 紙パ技協誌 **51**(10), 150-158 (1997).
- 13) 榭原 彰 : “リグニン化学研究法”, 中野準三・飯塚堯介翻訳・監修, ユニ出版, 東京, 1994, pp. 222-230.
- 14) 池田 努, 大井 洋 : 第47回リグニン討論会講演集, 福岡, 2002, pp. 84-87.
- 15) 山本泰由, 白木一英, 田澤純子 : “研究成果第406集「新規水田転作作物ケナフの栽培・収穫・調製技術等の開発」”, 農林水産省農林水産技術会議事務局, 2002, pp. 47-52.
- 16) 日本木材学会編 : “木材科学実験書Ⅱ. 化学編”増補改定版, 中外産業調査会, 東京, 1995, pp. 146-147.
- 17) Morrison III, W. H., Akin, D. E., Archibald, D., Raymer, P. L. : “Kenaf Properties, Processing and Products”, Sellers, Jr., T., Reichert, N. A., Columbus, E. P., Fuller, M. J., Williamn, K. ed., Mississippi State University, 1999, pp. 169-186.
- 18) Morrison III, W. H., Akin, D. E., Archibald, D., Dodd, R. B., Raymer, P. L. : *Industrial Crops Products* **10**(1), 21-34 (1999).
- 19) Nishimura, N., Izumi, A., Kuroda, K. : *Industrial Crops Products* **15**(2), 115-122 (2002).
- 20) Mazumder, B. B., Ohtani, Y., Sameshima, K. : *Sen'I Gakkaishi* **54**(12), 654-660 (1998).