

木材の加水分解に関する研究 (IV)

クリ木粉とホロセルロースの加水分解の比較

福 渡 七 郎 ・ 中 田 幸 次 郎

(林産製造学研究室)

Studies on Wood chemical Conversions (IV)

Acid Hydrolysis of *Castanea crenata* and its Holocellulose

Schichiro FUKUWATARI, Kojiro NAKATA

著者らは先報⁽¹⁾に引き続き、クリ木粉の加水分解液についてペーパークロマトグラムを求め、天然のまゝのホロセルロースと分離したホロセルロースの加水分解反応及び生成物を比較した。以下にこれを報告する。

a 実験方法

上記それぞれの条件により調製された加水分解液の糖組成をペーパークロマトグラムにより検索し、分解過程及びリグニンを除去した場合の影響を見た。まず、洗滌水をふくめた全分解液を1ℓ容のビーカーに移し、約60°Cの湯浴中にて加温し BaCO₃ にて中和(試験紙)し、ブフナー濾斗を用いて濾過し、濾液を温度 50°C 以下にて減圧濃縮して全糖の濃度が2%になるよう調製した。次に各試料を東洋濾紙No. 52の上にスポットし、展開剤として *n*-ブタノール:ピリジン:水 = 6:4:3 を用い、上昇法にて3回多重展開を行なった。多重展開を行なう場合、その R_F(m) 値、および上昇距離の限度は次の如く求められる。いま原点より溶媒限界線までの距離を L n回目毎の各展開のスポット移動距離を s(n) とすると、次回の展開では新しいスポット位置より再展開するので s₁ = L · R_F, s₂ = L (1 - R_F) R_F, s₃ = L (1 - R_F)² R_F, 3回展開後の全移動距離 S(3) は、S(3) = s₁ + s₂ + s₃,

今、 $\frac{S}{L} = R_F(m)$ と定義すると、

3重展開において、m = 3、従って

$$R_F(3) = R_F [3(1 - R_F) + R_F^3]$$

今 R_F = 0.5 の場合、R_F(3) = 0.875、本実験では L = 300 mm, R_F = 0.5 以下を扱った。上昇所要時間は約18時間である。展開を終え室内で風乾した。次に発色試薬にアニリン-ハイドロジェン-フタレート (AHP) を用い、125°C ~ 130°C にて15分間加熱発色せしめた。キシロースは最初桃色のち茶黒色、グルコースとマンノースは茶色、ガラクトースは黒味をおびた茶色を呈した。スポットの中心点は面積の中心をとり R_F(m) 値を上式により

算出した。

b クリ木粉の酸分解による生成物

クリ木粉を硫酸濃度、20, 30, 40, 50, 55%の5種、反応時間をそれぞれ30分で処理したものおよび硫酸濃度 60, 65, 70, 72%の4種反応時間それぞれ8分、15分、30分処理したもの、さらに、酸濃度を72%にて分解、稀釈して煮沸し濾過したものについて、上記の方法によりペーパークロマトグラムを求めた。得たるスポットを12群(イロ……ル、オ)に分類して考察した。第1表及び第1図を参照。酸濃度との関係を見ると、20%~40%の範囲では R_F(3) 値 0.6 附近に尾をひくスポットがあらわれ、易分解性成分群の存在が示され、第2転向濃度55%の附近(第1図Ⅱ)で少量のキシロース(イ)群が現われ始める。そのほか R_F(3) 0.32 附近のスポットの位置に(リ)群がわずかに認められた。酸濃度60%にて合計4種のスポットが現われ、キシロースの生成量はかなり多くなった。同時に僅かに現われる(ロ)群スポットはアラビノースとみられる。さらに(ニ)群がガラクトースの位置に、(チ)群、(ト)群が R_F(3) = 0.36 ~ 0.4 附近に認められた。

ゲンチオピオースに近い。65%では5~6種のスポットが認められ、特にグルコースの位置に初めて(ハ)群のスポットが明らかに認められた。このようにグルコースの生成は遅く、第3転向点(第1図、Ⅱ)より始まることは注目すべきである。また新たに(ホ)群が現われたがこれは G. Jayme らの報告(9)より検討するとセロビオースとガラクトースとの間にあらわれているのでキシロビオース(Xylobiose)である公算が大きい。これは70%処理で分解消失することを示した。70%処理においては10群におよぶ各種のスポットが得られたが、70%30分においては、キシロース(イ)群及びグルコース(ハ群)以外はその量の減少してきたことを示す。72%

b. 処理時間との関係

硫酸濃度 %	時間 分	スポット群											
		イ	ロ	ハ	ニ	ホ	ヘ	ト	チ	リ	ヌ	ル	ヲ
65	8	0.76	0.66				0.48				0.21		
	15	0.76	0.67				0.48				0.22		
	30	0.76		0.63			0.49				0.21		
70	8	0.76	0.67				0.49				0.22		
	15	0.76	0.63				0.49						
	30	0.76	0.68	0.63					0.34	0.30			

第3表 クリ材ホロセルローズの硫酸による加水分解反応段階
(処理時間30分の場合) (実験No. I, No. II)

a. 転向点酸濃度 (%)

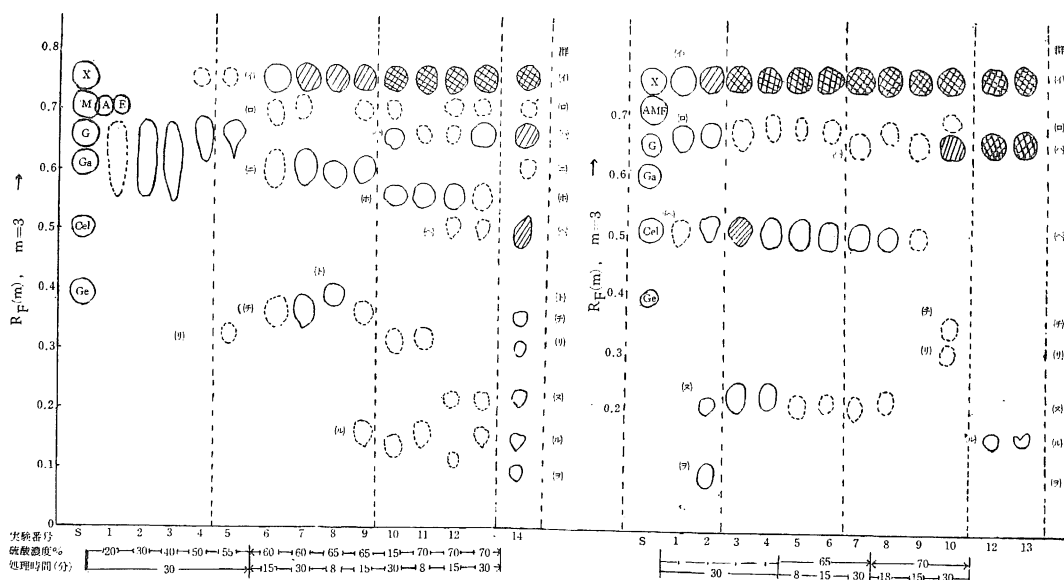
反応の段階	分離ホロセルローズ		天然ホロセルローズ		備考
	No. I	No. II	No. I	No. II	
第1段階	23*	7 30 } 23*	28*	28*	反応終点
第2段階	—	55	—	55	第2段反応 中央
第3段階	64	68	64	68	第3段反応 中央

b. 各段階における分解量 (%)

第1段反応	3.5	7	17.0	13
第2段反応	31.5	36	—	37
第3段反応	65	45	—	50
		96.5	91.0	87

で処理し、後加水分解したもの、即ち72%処理の「主加水分解、4hr 稀釈して酸濃度3%にし、後加水分解、2時間行なった濾液を中和(試験紙PH=5.6~7.0)した結果、同様に10種のスポットが現われた。但し、(ホ)群は現われずかえて(ヘ)群、すなわちセロピオースが強く現われてきた。チ、リ、ヌ、ル、オ等の下方のスポット群が多数現われてきたことは、後加水分解も条件によって逆合成又は、リグニンその他の難分解性物質の分解を起すことを示すものと思われる。次に処理時間との関係は酸濃度60, 65, 70%の3つの場合について8~

30分の変化をみた。その結果、濃度及び時間を増すと共に増加するもの(A型)と減少していくもの(B型)とに大別され、後者は解重合の中間体、又は逆合成されたものなどの分解、消失していくことを示す。これらの動的的研究は他の研究者によりセルローズ、ヘミセルローズについてすでにある程度行なわれた。本実験の範囲において、増加していったのはキシロース(イ)群及びグルコース(ハ)群の二者のみで他は何れもBに属し現われては消えていった。この結果は Sutermeister (1942) がカバ材分解液について分析せる結果(6)と傾向を同



じくする。(ニ)群,(ホ)群及び両者の関係,後加水分解に於ける時間条件について今後も研究を要する。

以上,スポット群の検索は不十分であるが(イ)群はキシロース(ロ)群はアラビノース(ハ)群はグルコースであり(ニ)群はガラクトース(ホ)群はキシロピオース,(ヘ)群はセロピオースである公算が大きい。ト〜ヲ群は各種オリゴ糖であり,分解過程の中間体,または逆合成されたものと推察される。要するに,木粉を直接酸分解するときは,多糖類のみならずリグニン,樹脂脂肪の分解も考慮する必要があり,結果としてかなり,複雑な糖組成をうる。しかし尚,木材以外の糖原料よりも分離精製は容易であるといわれている。

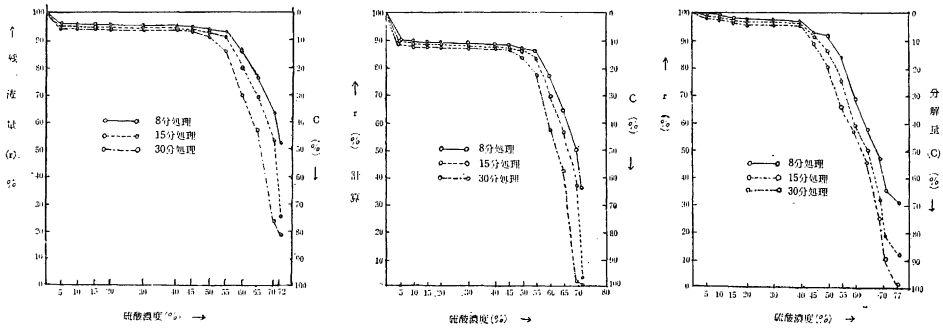
c クリ材分離ホロセルロースの酸分解による糖類との比較

上記の方法により分離調製せるクリ材ホロセルロースを硫酸濃度45, 50, 55, 60, 65, 70, 72, 77%の8種,反応時間は,30分但し,65%, 70%の2種については8, 15, 30分の3種の処理を行ない,それぞれの分解液を得た。各分解液につき,前記の方法によりペーパークロマトグラムを求めた。

第8表,第3図参照。その $R_F(3)$ 値に従い前と同様(イ〜ヲ)群の12群の分類に対しホロセルロースの場合は9群のスポット群を得た。(ニ)(ホ)(ト)のスポットは認められなかった。まず,酸濃度との関係を考察すると,前と同様に酸濃度及び時間の増加とともに,その生成量を増加する成分(A型)と次第に消滅し去る成分(B型)があるが前者に属するものは(イ)群(ハ)群のみでありそのことは木粉の場合よりも一層明らかで

ある。ホロセルロースの分解液の主要な糖組成は単純となり4~5種にとどまった。この原因については木材の場合リグニンがキシロースと結合してヘミセルロースの分解機構に関係すること,さらにリグニン自身の部分的分解も起るためと考えられる。但し,ホロセルロースも少量のリグニンを残存するが影響は極めて少ないであろう。また分離ホロセルロース中のヘミセルロースが脱リグニンによって変成し結合状態を変化したと想像すれば以下に見られた脱リグニンの影響をある程度説明しえられると思う。

まず(イ)群 $R_F(3)$ 値0.75~0.76はキシロース(0.76)と判定される。酸濃度45%以上より現われる。(ハ)群は $R_F(3)$ 値0.66,グルコースと判定される。グルコースは酸濃度65%まで殆んど検出されない。この点濃度は先の分解曲線より決定した第3段反応の転向点(酸濃度64~68%)とよく一致する。従って,この転向点はセルロース(グルコザン)の分解がグルコースまで進行した点であることを示す。木粉の場合は第2段転向濃度55%附近より(イ)群即ち,キシロースのスポットが現われたが,ホロセルロースの場合はこれよりやや低濃度で分解の始まることを示した。これは脱リグニンの影響とも解釈しうる。次に45%にて(ヘ)群が現われ始めるが,これはセロピオースの $R_F(3) = 0.5$ に相当し,分解は第2段反応に属する。55~60%で最も多く生成し70%30分処理にいたり完全に消失する。次に成分の確定しがたいものであるが,(ロ)群は45%以下より現われ,(ヘ)群より早い。これらは50%以後減少していくが70%30分処理してもなお完全に消失しない。その $R_F(3)$ 値はやや低いが酸濃度とともに高まるのでペントースの



低重合体と推察される。次に50%にいたり、(ヌ)群および(ヲ)群の2種のスポットをえた。(ヌ)(ヲ)は木粉の場合にもえられているが70%以上の高濃度の場合のみであった。即ちホロセルロースの場合はグルコース以外の糖類が低濃度の酸処理で早く現われることを特徴とする。(ヌ)群($R_F(3) = 0.23$)らはオリゴ糖に属するものと推察される。

次に反応時間については65%および70%濃度において、それぞれ8, 15, 30分処理した。70%, 8分処理ではグルコースのスポットは得られなかった。15分で(ヌ)群, 30%で(ハ)群(セロビオース)が消失した。

65%ではグルコースは8, 15分でまだ現われず65%30分で初めてグルコースまで分解することを示した。これらの事実を第2図の曲線について考察すると、セルロースはすべて、まず第2段反応にて低重合体の状態に分解溶解し、第3段反応においてグルコースにまで分解される。グルコースが検出される状態は第3段階であって上記の如く、65%30分, 70%15分という烈しい条件の下である。従ってキシロースやグルコースは更に分解損失される危険があり、実際の加水分解を能率上よく行なうには詳しい動的研究と精密な条件調整が必要である。

次に簡単な後加水分解の実験を試みた。即ち、72%, 77%でそれぞれ処理した後、稀釈酸濃度4.5%にし後加水分解。5時間行ないBaCO₃にて中和(試験紙PH5.6~7)し濾液のペーパークロマトグラムを求めた。その結果殆んどキシロースおよびグルコースのみよりなる極めて単純な組成の分解糖液をえられたことを示した。この点、分離ホロセルロースの後加水分解液の組成は木粉の場合に比し極めて優れていることを示した。もっともこのような現象は広葉樹の場合に確かめられたが、針葉樹について同様であるとはいえない。さらに実験しなければならぬ。また後加水分解の条件についても検討を進める必要がある。

総 括

1. クリ木材とその分離ホロセルロースを硫酸分解し

天然状態と分離せるホロセルロースの糖類の生成を分解曲線および多重展開によるペーパークロマトグラムにより比較検討した。

2. その結果、第1, 第2, 第3の3段階の分解を行なうとみなされた。

3. 分解量は第3段反応において、分解速度は初期反応において著しく大きい。

4. 処理条件、即ち酸濃度と処理時間により各種の糖を生成する。木粉のままの時は分解液の糖組成は複雑であり、分解中間体、逆合成成分の生成も明らかにされた木粉の場合、キシロースは第2段反応、グルコースは第3段反応で主として生成する。

5. 分離ホロセルロース水解液の糖組成は木粉または天然ホロセルロースよりも単純でキシロースはやや早めにグルコースは木粉の場合と同様に第3段反応で初めて生成する。高濃度の酸を用い、適当なる後加水分解をすればクリ材ホロセルロースの場合殆んどキシロースおよびグルコースの2成分よりなる分解液を得る。

6. 両試料の分解曲線およびペーパークロマトグラムはよく一致する点とかなり相異なる点とが認められた。この相異はリグニン結合の影響、脱リグニン処理によるヘミセルロースの変成等に基づくものと推察した。

引用文献

1. 福渡・宮本：島根農大研報，第9号A-2，p. 109 (1961)。福渡・中田：全上 p. 113 (1961)；全上，第10号A，p. 111 (1962)。
2. Partridge: Nature 164, 443 (1949) 全上, 158, 270 (1946)。
3. Hawthorne: Nature 160, 714 (1947)。
4. 祖父江寛：日化 469 (昭, 26)。
5. Jeans, Wise, Dimler: Anal. chem. 23, 415(1951)

6. Wise : Wood Chemistry (1950) p. 775.
7. J. E. Jeffery E. V. Partlow, and W. J. Poglase
: Anal. Chem., Vol 32, No. 13, p. 1774 (1960).
8. 麻生・紫崎 : 農化, Vol 31, No. 1, (1957).
9. Georg Jayme and Karl Reimann, Das Papier
12 No. 314, 44-53 (1958).