

# 呈色反応による脱リグニンの観測 (第2報)\*

アカマツとポプラの脱リグニン過程について

福渡七郎・安田徳郎 (林産製造学研究室)

Shichiro FUKUWATARI and Tokuro YASUDA

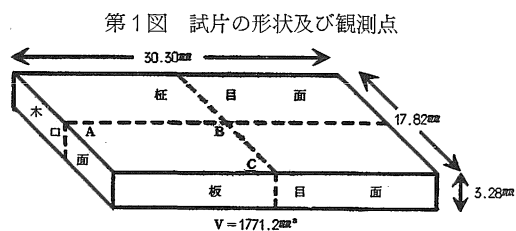
## Observations of the Delignification by the Color Reaction (Part II)

### 〔I〕 ま え が き

木片中のリグニンが薬液によってどのように溶脱されて行くかは、木材を化学的に利用する際の基本的な問題である。その研究方法の1つとしてリグニンの呈色反応を応用し、顕微化学的方法による追跡をこころみた。本報は前報<sup>(1)</sup>に於てミズナラ (*Quercus crispula* Blume) について行ったが、ミズナラには髄線細胞が多く、各試片による差が大きく本実験目的には適当ではないので、その後更に詳しく塩素を含む液相に於て、木片からリグニンが溶脱して行く様子を観察し、研究する目的で針葉樹からアカマツを、広葉樹からポプラを供試材に選び実験を行った。その結果を発表する。

### 〔II〕 実験方法

実験試料として島根農科大学大角山演習林産の30年生アカマツ (*Pinus densiflora* S. et Z.) の辺材及び同校実習農場産の5年生ポプラ (*Populus nigra* L.) の辺材を繊維方向に30.3mm、年輪方向(繊維に直角方向)に17.82mm、厚さ3.28mmのchipを第1図の如く作成し試片とした。



各試片の含水率は $u=14.5\%$ 、又風乾重量は約0.8gである。試片は塩素化時の反応を出来るだけ均一に進行させるために木繊維に富む部分を厳選したものについて実験を行った。

実験行程は前報と同様1:2のアルコール・ベンゾー

ル混合液にてアカマツ2.2%、ポプラ2.6%の樹脂分の抽出を行い、次に熱水抽出を常法により行い、風乾ののち亜塩素酸ソーダ $\text{NaClO}_2$ 法による脱リグニンをを行った。

塩素処理時間は1, 2, 3, 4, 5, 6時間の6例について行い、処理後の各試片は前報同様0.5%稀NaOH溶液に浸漬し、塩素化リグニンの溶脱をはかり、次に冷水にて一昼夜洗滌を行った。

塩素処理後の試片を第1図の如く4等分し、A, B, Cの三点を観測点とした。切片の作成にはトーマ・ユング型マイクロトームを使用し、切片は壊れ易いので筆を用いて注意しながらデックガラス上に載せ、塩酸・フロロゲルシン溶液、即ちWiesner試薬により呈色反応を行わせ、顕微鏡(50~320倍)下に脱リグニンの状況を観察した。脱リグニン部と未脱リグニン部は前報同様非呈色部と呈色部にあたる。

尚脱リグニンが進行するに従って繊維の解離が生じ、マイクロトームにて切片を作成する際、しばしば細胞が崩壊し、薄片を得るのは困難であった。

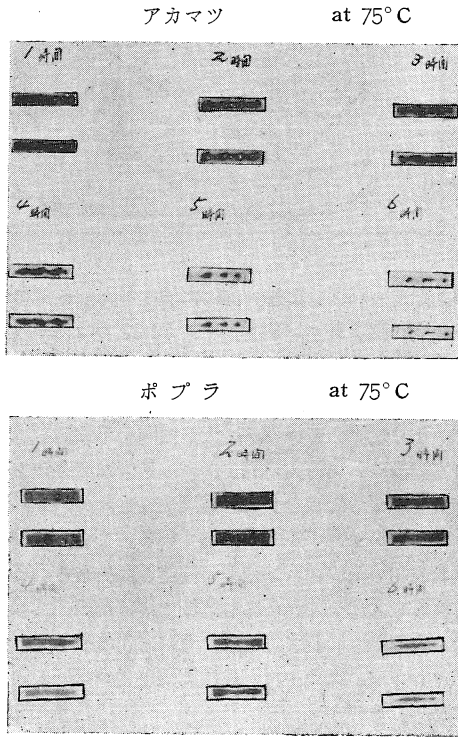
### 〔III〕 実験結果とその考察

前報のミズナラの場合と同様に塩素処理時間15分と言う短い時間に於てもアカマツ、ポプラ共に試片の表面は全然呈色反応を示さず、リグニンは溶脱されている。

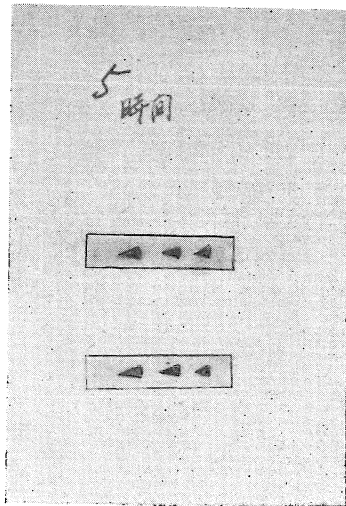
アカマツとポプラでは脱リグニン状況が異って居り、ポプラの場合は比較的均一に試片の周囲より脱リグニンが進行しているが、アカマツの場合は第2図の写真の如く年輪と関係し、年輪部(秋材)は脱リグニンが遅い。即ち塩素処理時間が1時間に於てはその関係はわずかに認められる程度であるが、2時間処理に於ては明らかに現われて来る。処理時間と共にその関係ははっきりし、5時間処理に於ては春材部はすでに全部脱リグニンされているにもかかわらず、秋材部(年輪部)の近くは三角形に呈色反応を呈し、リグニンの残存を示している。この現象は春材秋材に於ける(細胞孔径)対(細胞膜壁

\* 本文は1959年11月リグニン化学討論会(京都)にて発表した。

第2図 NaClO<sub>2</sub>処理時間による中央部  
木口面呈色域の変化



アカマツに於ける5時間処理



の厚さ+中間層の厚さ)の比率に関係があるものと考えられる。アカマツについてこの比率を見れば秋材は春材の3.4倍となって居り、一方ポプラに於ては約1.5倍程度で秋材春材の差は小さく比較的均一な組織を有している。これらの差が脱リグニンに関係し上記のような現象を呈すものとする。

尚導管或いは仮導管の影響は極めて興味ある問題であるが次の機会にゆづる。

表1における繊維に直角方向の脱リグニン長の値は最大脱リグニン長と最少脱リグニン長の平均値をとった。観測によれば、脱リグニン部の長さはミズナラの場合

Table I NaClO<sub>2</sub>処理による脱リグニン部の長さ  
アカマツ 測定回数9回の平均値

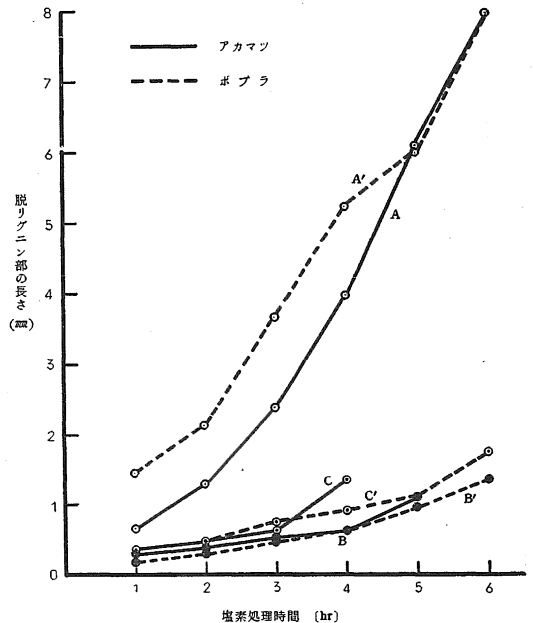
NaClO <sub>2</sub> 処理時間 (hr)	A点* 繊維方向 $\parallel$ (mm)	B点* 繊維に直角方向 $\perp$ (mm)	C点* 繊維に直角方向 $\perp$ (mm)
1	0.69	0.34	0.37
2	1.26	0.41	0.47
3	2.37	0.53	0.63
4	3.96	0.60	1.38
5	6.11	1.12	4.82
6	7.90	—	5.40

ポプラ 測定回数9回の平均値

NaClO <sub>2</sub> 処理時間 (hr)	A'点 繊維方向 $\parallel$ (mm)	B'点 繊維に直角方向 $\perp$ (mm)	C'点 繊維に直角方向 $\perp$ (mm)
1	1.45	0.23	0.34
2	2.11	0.34	0.47
3	3.65	0.48	0.72
4	5.28	0.65	0.89
5	5.99	0.95	1.13
6	7.90	1.38	1.77

\*  $\parallel$ の記号は繊維方向を表わし、 $\perp$ は繊維直角方向を示す。以後この記号を使用する。

第3図 塩素処理時間と脱リグニン部の長さ



と同様にアカマツ、ポプラ共に繊維方向 ( $\mu$ ) と繊維に直角方向 ( $\perp$ ) では著しく異なり第1表に示す通りである。

観測点A, B, Cは第1図に示す各点で、A点は繊維方向にリグニンが溶脱される状況を観測し、B, C各点では繊維に直角方向に脱リグニンされる状況を観測した。

この脱リグニン状況を図示すれば第2図の如くであり、繊維方向 (A点) の脱リグニンの伸長はアカマツ、ポプラ共に初め少なく、時間と共に急速に増大し、やや二次曲線状を呈している。一方繊維に直角方向 (B, C各点) の脱リグニンはアカマツ、ポプラ共に同一傾向のゆるい勾配をもってほぼ直線的に増加している。

次に塩素処理による脱リグニン速度を示せば第2表の

Table II 繊維方向と繊維に直角方向の非呈色部の増大速度

アカマツ

NaClO <sub>2</sub> 処理時間 [hr]	A点 繊維方向 [mm/hr]	B点 繊維に直角方向 [mm/hr]	C点 繊維に直角方向 [mm/hr]
1	0.69	0.34	0.37
2	0.57	0.07	0.10
3	1.11	0.12	0.16
4	1.59	0.07	0.75
5	2.15	—	—
6	1.79	—	—

ポプラ

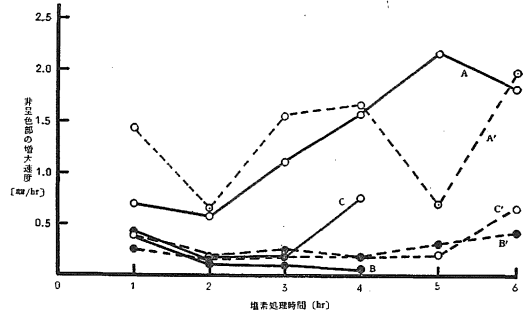
NaClO <sub>2</sub> 処理時間 [hr]	A点 繊維方向 [mm/hr]	B点 繊維に直角方向 [mm/hr]	C点 繊維に直角方向 [mm/hr]
1	1.45	0.23	0.34
2	0.66	0.11	0.13
3	1.54	0.14	0.25
4	1.63	0.16	0.16
5	0.71	0.30	0.24
6	1.92	0.43	0.65

如くで、アカマツ、ポプラ共に繊維方向と繊維直角方向の非呈色部の増大速度はかなり異っている。この関係を図示すれば第4図の如くである。

図中実線はアカマツについて、点線はポプラについて各々示したものである。

尚非呈色部とは塩素処理によって塩酸・フロログルシン溶液では呈色反応を示さない部分であり、リグニンが完全に溶脱されているかどうかは疑問であるが、ここでは一応非呈色部を脱リグニン部と考えた。

第4図 塩素処理による非呈色部の増大速度



第4図によれば、繊維方向(A)に於ける非呈色部の増大する速度 (脱リグニン速度) はアカマツでは初め遅く塩素処理時間と共に増大し、5時間処理に於て2.15mm/hrの最大値を示す。ポプラについては処理時間により実験値はかなり変動しているが増大の傾向を示す。

一方繊維に直角方向の脱リグニン速度はアカマツ、ポプラ共に同様の傾向を示し、塩素処理時間が増すに従って一定か或いはわずかに減少している。この点においては繊維方向の脱リグニン速度の傾向とは異なる。この事は前報のミズナラの場合にも同様であった。

尚4時間処理に於て、繊維に直角方向の脱リグニン速度を繊維方向に比較すれば両樹種共1/10~1/15と云う低い値を示した。

以上の事から脱リグニンの進行方向はアカマツ、ポプラ共に繊維方向が支配的であると云える。

次に脱リグニン部の細胞数を測定した結果を第3表に示す。

Table III NaClO<sub>2</sub>処理による脱リグニン部の細胞数

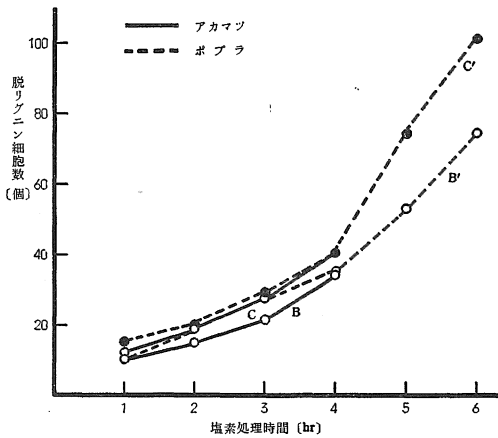
NaClO <sub>2</sub> 処理時間 [hr]	アカマツ		ポプラ	
	B点	C点	B点	C点
1	10	12	10	16
2	15	19	18	20
3	20	29	27	28
4	34	41	35	40
5	—	—	53	75
6	—	—	64	102

これを図示すれば第5図の様で、両樹種共に差はなく、脱リグニン時の樹種による細胞差は認められない。

次に切断面について脱リグニンの状況を面積によって表現すると第4表の如くである。

実際の未脱リグニン面 (呈色面) は楕円形状を呈しているが、簡単な為長方形として算出した。これを第6図に図示した。

第5図 塩素処理による脱リグニン部の細胞数



アカマツ、ポプラ共に柾目面、板目面、木口面の各方向についてそれぞれ全く同一勾配で脱リグニンが進行している事を示している。又各面に於ける単位面積当りの脱リグニン率をとれば第5表となり、図示すれば第7図の様で各面共同一勾配で、塩素処理時間と共に増加している。

次に体積の面から脱リグニンの状況を見ると第6表、第8図の如くなり、アカマツ、ポプラ共に差はなく、塩素処理時間と共に直線的に増加する。

Table IV NaClO<sub>2</sub>処理による脱リグニン部の面積及び呈色面積

アカマツ						
NaClO <sub>2</sub> 処理時間 (hr)	脱リグニン面積 (mm <sup>2</sup> )			呈色面積 (mm <sup>2</sup> )		
	木口面	柾目面	板目面	木口面	柾目面	板目面
1	13.8	46.0	22.3	44.6	494.0	75.4
2	16.7	71.0	31.3	41.7	469.0	68.4
3	21.3	117.0	40.3	37.1	423.0	57.4
4	30.8	203.0	58.9	27.6	337.0	40.8
5	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—

ポプラ						
NaClO <sub>2</sub> 処理時間 (hr)	脱リグニン面積 (mm <sup>2</sup> )			呈色面積 (mm <sup>2</sup> )		
	木口面	柾目面	板目面	木口面	柾目面	板目面
1	6.9	72.0	17.3	51.5	468.0	82.4
2	14.6	100.0	32.0	43.8	440.0	67.7
3	20.6	164.0	46.5	37.8	376.0	53.2
4	26.3	224.0	60.4	32.1	316.0	39.3
5	36.8	256.0	74.3	21.6	284.0	25.4
6	50.8	332.5	92.1	7.6	207.5	7.7

第6図 塩素処理による脱リグニン面積

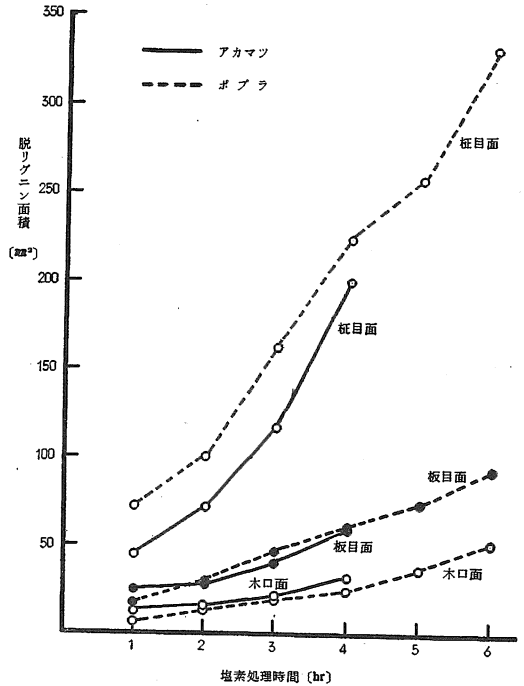
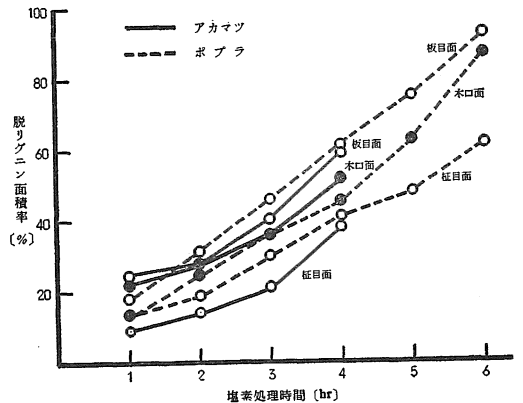


Table V NaClO<sub>2</sub>処理による各面の単位面積当りの脱リグニン率

NaClO <sub>2</sub> 処理時間 (hr)	アカマツ			ポプラ		
	木口面	柾目面	板目面	木口面	柾目面	板目面
1	23.7%	8.5%	22.4%	11.8%	13.4%	17.4%
2	28.6%	13.7%	31.5%	25.0%	18.5%	32.2%
3	36.4%	21.7%	40.5%	35.2%	30.3%	46.7%
4	52.8%	37.7%	59.1%	45.0%	41.4%	60.6%
5	—	—	—	63.0%	47.3%	74.5%
6	—	—	—	87.0%	61.5%	92.3%

第7図 単位面積当りの脱リグニン面積率

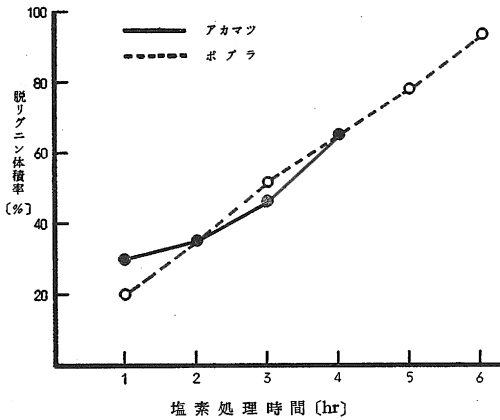


又この直線を外挿して脱リグニン率が100%になる点を求めると、両樹種ともに約6.5時間である。即ち厚さ3.28mmの薄片を塩素を含む液相に於て完全に脱リグニンするにはアカマツ、ポプラ共に約6.5時間要する。

Table VI NaClO<sub>2</sub>処理による脱リグニン部の体積

NaClO <sub>2</sub> 処理時間 (hr)	アカマツ		ポプラ	
	脱リグニン体積 [mm <sup>3</sup> ]	脱リグニン体積率 (対試料)%	脱リグニン体積 [mm <sup>3</sup> ]	脱リグニン体積率 (対試料)%
1	533	30.0	363	20.4
2	632	35.7	637	35.8
3	829	46.7	907	51.2
4	1,161	65.0	1,146	64.4
5	—	—	1,384	78.0
6	—	—	1,668	93.9

第8図 脱リグニン体積率 (対試片)



[IV] 摘 要

本観察により次の諸点が明らかにされた。

- (1) 呈色反応による脱リグニンの追跡は、呈色域と非呈色域が容易に判別出来、しかも実験操作は簡単で、本

実験目的に適している。

- (2) 試片は木繊維間のリグニン、即ち中間層に存在するリグニンは脱リグニンが容易で、細胞膜中のリグニンは中間層に於て呈色を示さなくなっても、まだ若干呈色反応を示し少くともリグニン溶脱は中間層に比べ遅いものと考えられる。
- (3) 導管或いは仮導管による試片内部の脱リグニン促進には新しい問題があることが判明した。
- (4) 塩素処理による脱リグニンはポプラに於ては試片の周囲より規則的に行われ、その速度もほぼ一方方向については一様であるが、アカマツでは春材部と秋材部で差があり、塩素処理5時間の場合に見られる様に秋材部は遅く、三角形にリグニンが残存している。
- (5) 脱リグニンは試片の周辺より順次進行するが、繊維直角方向よりも繊維方向がすみやかで、アカマツでは最大速度2.15mm/hr、ポプラでは1.92mm/hrを示す。
- (6) 一方繊維に直角方向の脱リグニン速度は塩素処理4時間について見れば繊維方向に比し約 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{15}$ にすぎない。故に木片の脱リグニンは繊維方向のそれに支配される。
- (7) 切断面から見た脱リグニン面積の増加は、アカマツ、ポプラ共に同一傾向を示し、樹種による差は認められなかった。
- (8) 体積計算から脱リグニンを見れば両樹種共時間軸に対し直線的に増加し、用いた厚さ約3.3mm、体積約1.8cm<sup>3</sup>の試片は約6.5時間で完全に脱リグニンされる。
- (9) 尚、脱リグニンの機構については改めて詳細に検討する。

文 献

- 1) 福渡七郎, 安田徳郎: 島根農科大学研究報告 第7号 A P 178 (1959)
- 2) 祖父江寛, 右田伸彦編: セルローズハンドブック P 577 (1958)