

## 呈色反応による脱リグニンの観測<sup>※</sup>

福 渡 七 郎・安 田 徳 郎 (林産製造研究室)

Shichiro FUKUWATARI and Tokuro YASUDA.  
Observations of the Delignification  
by the Colorreaction

[1]

脱リグニンの進行過程を明らかにする他の一つの方法は、呈色反応と顕微化学的方法による追跡である。著者らは、先づ、比較的導管の発達した環孔輻射材である。ミズナラの試片をホロセルローズ定量法に準じて脱リグニンをを行い、フロログルシン溶液による呈色反応によってその状況を観測した。

実験法は、試料として島根県三成村産の30年生ミズナラ *Quercus crispula* Blume の心材より、厚さ0.688 [mm] のスライド単板を繊維方向に50 [mm]、繊維直角方向(年輪方向)に20 [mm] に切断し、試片とした。

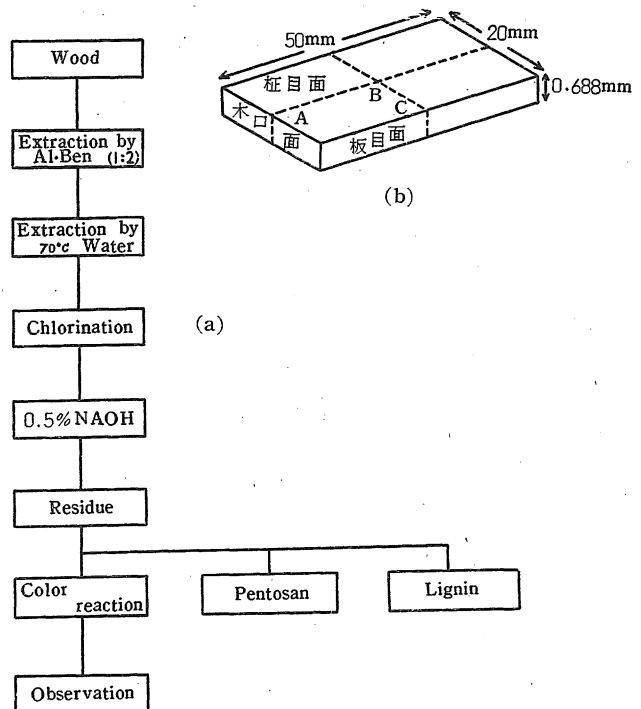
各試片の含水率、 $u=15\%$ 、風乾重量は約0.5gである。試片としては木繊維にとむ部分を選び、無欠点のものを厳選した。なおミズナラの導管の直径は200~350 $\mu$ で、木繊維の長さは850~1400 $\mu$ 直径は14 $\mu$ 膜壁の厚さ4~5 $\mu$ である。

試片5g(10枚)を1:2アルコール、ベンゾール混合液120ccにて10hr.抽出し、0.8%量を溶出し、一昼夜風乾した。次に蒸留水150ccにて、5hr.煮沸し、熱水抽出物約5.4%を除き30°C、6時間の低温乾燥のち、室温13°C、関係湿度67%の下で3昼夜放置、水分平衡のち亜塩素酸ソーダNaClO<sub>2</sub>法による脱リグニンをJaymeの改良法に従って行つた。即ち、試片2.5g(5枚)に対して蒸留水150cc NaClO<sub>2</sub>1g。(試料の40%量)、氷醋酸0.2ccを加え緩く栓をした。この時の酸性はpH3.2で75°Cのwater bath上にて時々振盪しつつ作用させ、1時間毎に新たにNaClO<sub>2</sub>1g、氷醋酸0.2ccの割合でくりかえし補いつつ、処理時間、15, 30, 45, 60, 75,

90, 105, 120, 180(分)の10例を処理した。のちそれぞれ冷水で洗滌、0.5%稀NaOH溶液で15分間処理し、塩化リグニンを溶出、更に熱水にて15分、冷水にて一夜洗滌。風乾のち第1図(b)の如く、4等分した。次にフロログルシン1g.をアルコール500ccに溶解し、濃塩酸25cc、添加したWIESNER試薬に30分間ひたし、呈色反応を行わせた。

試片よりも所定の位置の切片をとり、150倍にて観察した。用いた対物マイクロメーターの目盛は0.0125 (m

Fig 1



※ 木材の化学的成分とその基本的性質との関係; 第6報とする  
本文は1958年日本木材学会(東京)にて発表した。

m)である。実験行程(a)観測点(b)は、第1図に示めす。

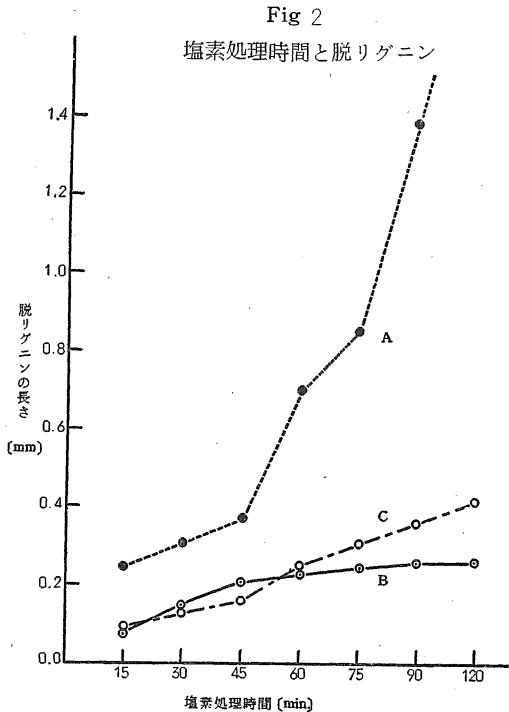
〔II〕 実験結果とその考察

顕微鏡観察によれば、すでに脱リグニンされた周辺は呈色しないが、切片の中央部は呈色している。即ち、塩素化処理15分により、試片の表面は呈色しなくなる。呈色部分と非呈色部分との境界点を反応の進行点とした。かくて塩素化による脱リグニンの状況及び速度を測定した。観測によれば、脱リグニンの速度は繊維方向と繊維直角方向により、いちぢるしく異なり、第1表に示めす通りである。観測点、A点は繊維方向、B点及びC点は繊維直角方向の脱リグニンを測定する点である。

Table I 塩素処理により脱リグニン部の長さ

塩素処理時間 [min]	測定回数	A点	B点	C点
		繊維方向 [mm]	繊維直角方向 [mm]	繊維直角方向 [mm]
15	10	0.25	0.08	0.10
30	12	0.31	0.15	0.13
45	10	0.37	0.21	0.16
60	12	0.70	0.23	0.25
75	8	0.85	0.25	0.31
90	8	1.38	0.26	0.36
105	8	1.88	0.26	0.42
120	8	—	0.29	—

この脱リグニンの方向による速度を図示すれば、第2図の如くであり、繊維方向の脱リグニンは、初速度は大



きいけれども一度は低下する。そして再び速度を増大する。これに反し、直角方向の脱リグニンは、時間ともに困難となり、速度を漸次低下していく。

要するに、脱リグニンの進行方向は、繊維方向が支配的である。観測した最大速度は18 $\mu$ /minに達した。

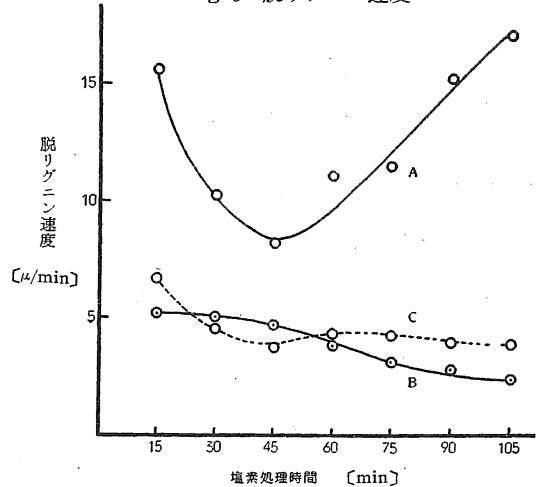
今、両方向の速度比を求めると第2表を得る。その値は、凡そ2~7倍である。

Table II

塩素処理時間 [min]	脱リグニン速度 [ $\mu$ /min]			速度比	
	A点 F//	B点 F $\perp$	C点 F $\perp$	A:F// B:F $\perp$	A:F// C:F $\perp$
15	16.7	5.3	6.7	3.13	2.5
30	10.3	5.0	4.3	2.07	2.4
45	8.2	4.7	3.6	1.76	2.3
60	11.6	3.8	4.2	3.04	2.8
75	11.3	3.3	4.1	3.40	2.7
90	15.3	2.9	4.0	5.30	3.8
105	17.9	2.5	4.0	7.23	4.5

繊維方向の速度が処理の初期のあいだ低下し極小の点を示した現象は、今後の実験により説明したい。

Fig 3 脱リグニン速度

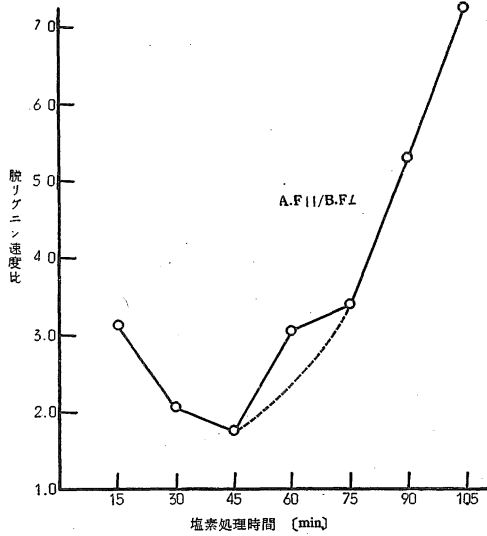


速度比と処理時間との関係を第4図についてみると脱リグニンのかなり進行したのち両方向の速度の開きが益々いちぢるしくなることは注目すべきである。処理時間60~70分頃まではほぼ定常関係にある。

次に、切断面について、脱リグニンの状況を面積によつて表現するため、呈色した巾をまづ求めてみると第3表をうる。呈色した巾とは尙、脱リグニンされない領域の巾を示めす。この巾は、A, B, C何れも、処理時間と共に二次曲線状に減退する。即ち、脱リグニンの初期に

Fig 4

繊維方向と繊維直角方向の脱リグニン速度比



した。

Fig 5

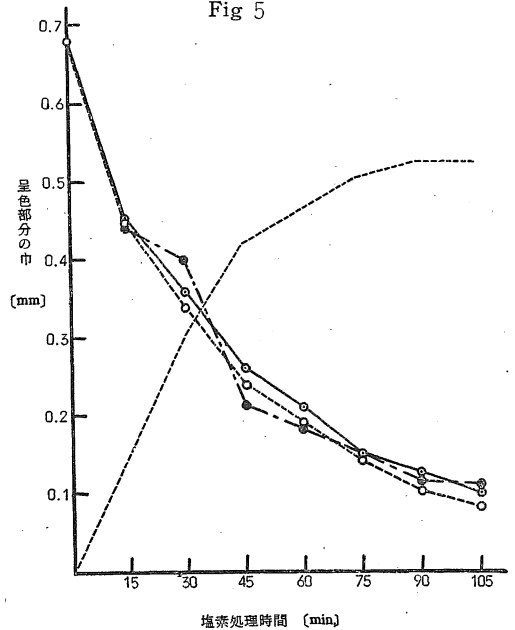


Table III 呈色反応を示した中

塩素処理時間 [min]	測定回数	A点 [mm]	B点 [mm]	C点 [mm]
0	6	0.688	0.688	0.688
15	10	0.445	0.450	0.440
30	12	0.338	0.363	0.400
45	10	0.238	0.263	0.231
60	12	0.187	0.213	0.188
75	8	0.142	0.150	0.150
90	8	0.100	0.125	0.114
105	8	0.083	0.100	0.112

はすみやかに漸減する。この曲線を外挿して呈色域が0となる点を求めると約180分である。即ち、厚さ約0.7 [mm]の薄板を液相にて完全脱リグニンするには、約3hr

Table IV 呈色面積 (ミズナラ)

塩素処理時間 [min]	板目面 [mm <sup>2</sup> ]	木口面 [mm <sup>2</sup> ]	柾目面 [mm <sup>2</sup> ]	脱リグニン率 (ユーカリ) %
0	34.5	13.8	1000	
15	22.2	8.9	981	3.3
30	17.8	7.2	974	6.4
45	12.8	5.2	970	9.0
60	10.7	4.5	950	11.5
75	7.2	2.7	937	13.2
90	5.9	2.4	906	15.6
105	4.6	1.9	883	16.2

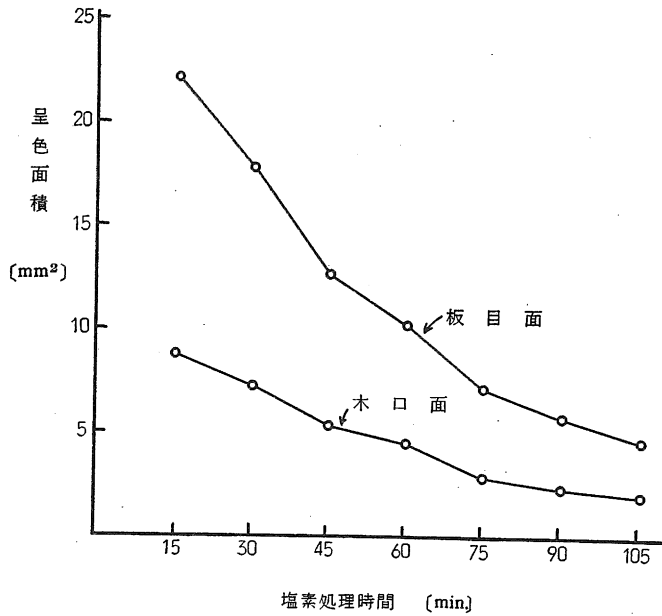
の塩素化を要する。この時間は実験の結果ともよく一致した。

更に呈色反応面積を算出すると第4表をうる。但し簡単のために、長方形の未反応断面として計算したが実際は、楕円形状を呈している。計算値と塩素処理時間との関係は、第6図の如く、ほぼ直線的に減退する。この曲線は、先に報告した硫酸リグニンの減少曲線に近い。

勿論、樹種を異にしているので直ちにアカマツやユーカリと比較することはできない。然し、ユーカリの場合に近似したものと推定されるので、ユーカリの場合の脱リグニン量 (E) を代用して、脱リグニン量と呈色面積 (a) との関係の求めると完全に直線をうる。即ち、両者の間には  $da/dE = -k$  なる一つの係数によって関係づけることができると見込まれる。

尙、顕微鏡観測において観察された二、三の点を述べると、(1)中間層リグニンは最も塩素により脱リグニンされ易く、細胞膜中のそれはおそい。(2)呈色域との間に、淡黄色の中間域があり、観測はその中央をとるようにした。精密を期しがたいのがこの方法としての難点であった。(3)髄線細胞は、最も脱リグニンされ難く、120分にて尙呈色するものがあつた。また(4)導管の脱リグニン進行への影響はある場所ではたしかにこれを促進していることもあるが、その認められない場合もあるので、結論づけることは困難であつた。

Fig 6



### 〔Ⅲ〕 結 論

本実験によつて次の諸点が明らかにされた。ミズナラ薄片につき、

- (1) 繊維方向の脱リグニン速度はすみやかであつて、最大速度は約18  $\mu$ /minであつた。
- (2) 繊維直角方向の脱リグニン速度はおそく、繊維方向の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{4}$ であつた。
- (3) 脱リグニンされる木口及び板目の断面積の増加は、処理時間60~70分まではすみやかであり時間軸に対し直線に近い。
- (4) 脱リグニン量と脱リグニンされた断面積とは直線関係で示されると見做される。
- (5) 以上の結果より、リグニンの木材中における細胞接着及び強度的性質に対する機能を推察することができると思う。そしてこのリグニンは先報に述べた様に縮合性リグニン又は成形性リグニンに属するものであろう。

以上

1958.12