

塩素化による脱リグニンの際の成分抽出について^{*}

福 渡 七 郎 ・ 谷 口 清 (林産製造学研究室)

Shichiro FUKUWATARI and Kiyoshi TANIGUCHI

On the extractives at the
delignification with chlorination

〔1〕

先に著者らは脱リグニンによる木材の性質の変化、即ち、比重、膨張収縮、或いは強度の変化を測定して報告した。その結果、リグニンの細胞膜に対する接着力を定量的に求めたが、この実態を明らかにするためには、塩素化による脱リグニンの進行過程を一層明確に追跡する必要があるので本実験を試みた。問題は、脱リグニンの際に、リグニン以外の物質がいかに溶出されているかということと、脱リグニンが木材組織に対し均一に行はれるものでなく、むしろ試片の周辺より行はれるものと考えられ、その脱リグニン過程の進行方向や速度を明らかにすることである。

〔2〕 実 験 法

脱リグニンは、亜塩素酸ソーダ法により行い、塩素化による重量の減少、残渣中の不溶解リグニン量の変化、ペントーザン含有量、更に抽出濾液中の炭水化物の検出、ならびに定量を試み、脱リグニンの状況を化学的に追跡した。

実験材料としては、(1)アカマツ (*Pinus densiflora* S. et Z.) 25年生、(2)ユーカリ (*Eucalyptus bimila*) 3年生の二種を用いた。前者は、島根農科大学の大角山演習林、後者は、同じく江津市、山陽パルプ工場の附属苗圃より採取した。

試料原木より円板をとりチップとし、粉細して木粉とした。これを標準分析用篩(ティラー)にて篩い40~60メツシユを分ち、分析並びに実験に用いた。但しユーカリは動力鋸で、アカマツは Willey の粉細機で木粉とした。従つて両者の粉末の形態を若干異にし、前者の方が細長で分繊している。

脱リグニンの実験法は、先づ前処理として6時間アルコール・ベンゾール(1:2容)抽出及び3時間熱水抽出を行つた。これによつて、樹脂分、タンニン、アルカロ

イド、色素等及び水に可溶なる糖類が除かれる。尚、ユーカリの場合も以上の二抽出のみで塩素化処理に差支えなく、Strong氏の如く、セルローズ膠化による濾過の困難を経験することはなかつた。

次いで、前処理せる木粉を亜塩素酸ソーダ法によつて塩素化時間をかへて処理し、処理後の各試料残渣の重量、並びに各残渣中の硫酸リグニン及びペントーザン含有量を測定した。先報で著者らは塩素ガス・モノエターノルアミン・アルコール法による脱リグニンをういたが、今回は Jayme の亜塩素酸ソーダ NaClO_2 を用いて塩素化し、溶剤で塩化リグニンを溶出する方法である。改良された本法によるときは炭水化物の溶解が最も少いとされている。

実験は、試料2.5g(風乾)を300cc容フラスコにとり、蒸留水150ccと試料の約40%に当る NaClO_2 1gを加えて水溶液を作り、これに氷醋酸2.0ccを加えた。この時試験紙により測定した pH は約3.0多糖類を犯さない範囲に且つ塩素化に最適な pH にするを要する。処理温度は70~80°C、湯浴上で加熱、処理時間1時間毎に新たに NaClO_2 1.0gと氷醋酸の2.0ccをくりかえし加え、消費を補つた。かくして脱リグニン経過の中間状況を知るために適当個数の実験を平行して行い、それぞれ処理時間を変化した。アカマツに対しては、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、5.0時間の9例の実験、ユーカリは1.0、2.0、3.0、4.0、5.0時間の5例の各処理をした、第1表参照。

各処理試料について、ガラスフィルター IG-3 で吸引濾過し、約500ccの冷水及び試料がひたる程度にアセトンで2回、それぞれ洗滌し、残渣の各重量を測定した。但し本実験では灰分補正をしていない。同様にしてえた風乾の各処理試料について、リグニン及びペントーザンを定量した。

リグニンの定量法は、72%硫酸(比重1.64、室温)20ccを徐々に加え、20°Cで4時間加水分解を行う。後、3%にうすめ、2時間静かに煮沸、濾過にはガラスフィル

^{*} 木材の化学的成分とその基本的性質との関係、第5報とする。

本文は1958年4月、東京における日本木材学会で発表した。

Table 1 アカマツ抽出残渣の分析値

塩素化処理条件				残渣率 (対原木) %	抽出量 (重量減) %	残渣中の H ₂ SO ₄ リグ ニン (対試料) %	残渣中の ペントーザン (対試料) %
時間 hr	温度 °C	NaClO ₂ 量/風乾試料 %	pH (CH ₃ COOH)				
0		0		100		26.4	12.7
0.5	70~80	40	2~3	96.5	3.5	22.9	12.1
1.0	"	40	"	92.7	7.3	18.5	10.4
1.5	"	80	"	90.3	9.7	11.2	11.7
2.0	"	80	"	85.8	14.2	9.3	11.9
2.5	"	120	"	83.2	16.8	5.1	11.4
3.0	"	120	"	79.5	20.5	2.9	11.9
3.5	"	160	"	76.0	24.0	2.7	11.7
4.0	"	160	"	72.7	27.3	2.3	12.3
4.5	"	200	"	65.6	34.4	0.2	12.1

Table 2 ユーカリ抽出残渣の分析値

0		0		100		20.6	24.2
1.0	70~80	40	2~3	91.2	8.8	7.7	24.8
2.0	"	80	"	87.6	12.4	4.6	25.9
3.0	"	120	"	83.8	16.2	2.3	26.4
4.0	"	160	"	80.3	19.7	0.9	25.9
5.0	"	200	"	77.2	22.8	0.5	26.1

ター IG-4 を用い、熱水洗滌のち、105°C にて 1~2 時間乾燥し、残渣量をリグニン量とした。この時に硫酸に可溶性のリグニン分が問題となる。

ペントーザンの定量法は、塩酸-フロロゲルシン法の常法によつた。即ち、試料 1g に 12% HCl (比重 1.06) を 100cc 加え、蒸溜速度は 10 分間に 30cc、溜出液にフロロゲルシンを飽和させた 12% HCl 溶液を加えて 15 時間放置し沈澱させ、濾過はグラスフィルター IG-4 により、150 cc の蒸溜水で洗滌、105°C、4 時間乾燥、フルフラール・フロロゲルシッドの量を求め、Kröber 氏表によりペントーザンを算出した。蒸溜の際、試料がフラスコ内で均一完全に分解されるよう注意を要する。

溶出せる糖の定量については、ペーパークロマトグラフ法を試みた。本実験では最も簡単なる上昇展開法を採用した。先づ NaClO₂ 処理抽出濾液を 45°C 以下で減圧濃縮して 1/10 量とし、標準糖液としては、D-マンノース、D-グルコース、D-ガラクトース、D-キシロース、D-アラビノース等の 5% 溶液を用いた。濾紙の下端から 7 cm のところにスポット (径 0.4 mm) し、展開剤、醋酸ブタノール混合液 (95% 氷醋酸 2 容, 63% ブタノール 4 容, 水 1 容) を用いて上昇展開 20 時間行い、検出剤としてアニリン・フタル酸液、即ち比重 1.02 のアニリン 0.93 g とフタル酸 1.66 g とを水飽和ブタノール 100cc に溶した

ものを濾紙にスプレーし、105°C で 5~10 分間乾燥した。このクロマト方法では本実験の所期する目的を達することをえなかつた。

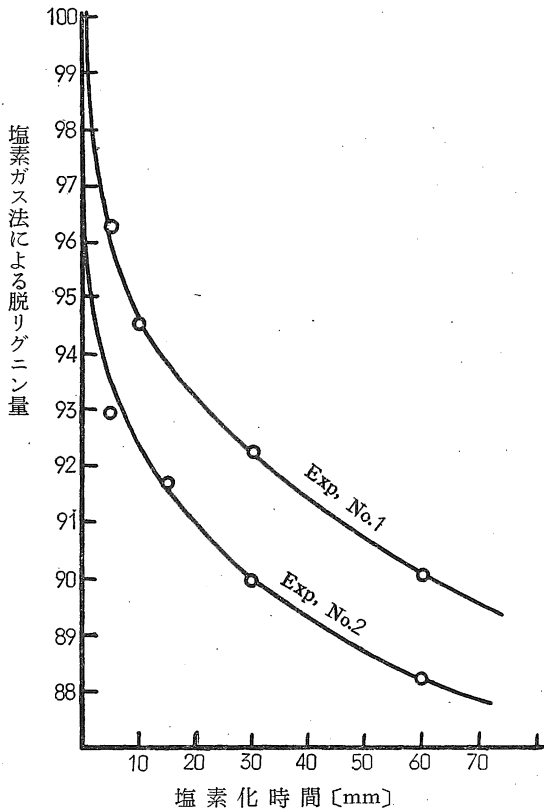
〔3〕 実験結果及び考察

(1) 塩素化処理による残渣収量について

先報におけるシナノキ薄板の実験によれば、塩素ガス・モノエタノールアミン・アルコール法による脱リグニンをを行った場合、脱リグニンの前半における残渣収量は直線的でなく、双曲線状に低下した。第 1 図参照。然るに、その場合の強度、特に横方向の強度低下は直線的であつた。今回の亜塩素酸ソーダによる脱リグニン処理においては、大体に於いて直線的の重量減少を示した。特にアカマツの場合、最初より直線的に重量を低下した。

以上の結果によれば、強度の低下は処理による木材の重量低下と一致する。そして若しこの重量低下が脱リグニン以外の原因によらないという証明があれば、脱リグニンがその原因であることは明らかである。リグニン以外の物質が除かれておれば、他の考慮を必要とする。もし、リグニン不存説の如く、リグニンを考慮しないならば、この直線的重量低下は木質に対する塩素の均一な作用の結果であると考えられるであろう。しかし、ここでは、やはりリグニンに相当する成分の存在をみと

第1図 *Tilia amurinsis* Ruprechr
厚さ 0.4 [mm] の薄板

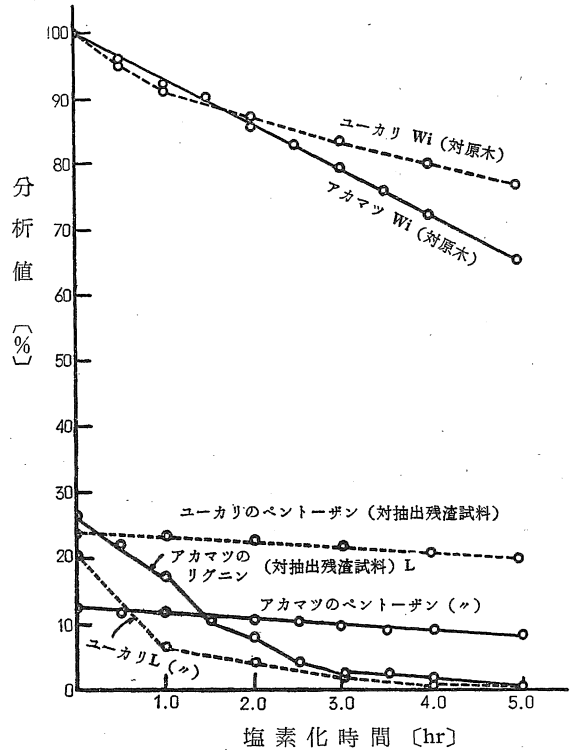


め、塩素化における硫酸リグニンとペントーザンとの関係を考察するために、これらの両者の変化を調べた。その結果、脱リグニンの完了したのちに於ても残渣収量が直線的に減少して行つた事実は説明しがたいように思われた。

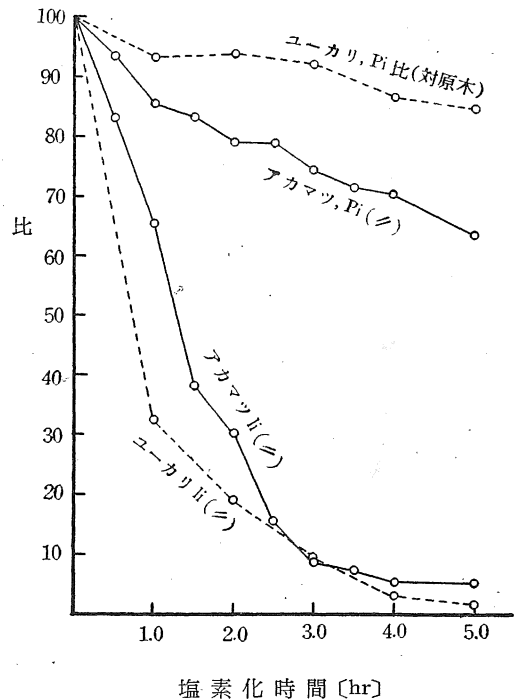
(2) ペントーザン量の変化

残渣中のペントーザン量は、他の成分に比して減少する割合が少ない。従つてアカマツでは最初少し減少するけれども、残渣中ではむしろ漸増して以後は余り変化を示さない。ユーカリの場合もむしろ増加してのち余り変化を示さない。しかしペントーザンのポテンシャル量、或いは原存在量に対する絶対量、即ち絶対残渣率は何れも処理と共に低下している。この数字は、第3表及び第4表、並びに第2、3図に示す通りである。即ち一定速度で抽出される範囲がある。ユーカリにおいては、1~2 hrの間は定常速度でやゝゆるやかに減少してゆくが、アカマツでの定常減少速度の範囲は1.5乃至4.5hrであつて前者より長時間つづいている。そして何れもこの定常速度の時間の前後ともに減少速度は大きい。

第2図



第3図



塩素化時間 [hr]

Table 3 アカマツ (対原木換算表)

塩素化 時間 hr	残渣率 対原木 % w_i	残渣中の H_2SO_4 リグニン			残渣中のペントーザン量		
		対試料 % i	対原木 % l_i	対原木 % l_i の比	対試料 % i	対原木 % P_i	対原木 % P_i の比
0	100	26.4		100	12.7		100
0.5	96.5	22.9	22.1	83.7	12.1	11.8	93.1
1.0	92.7	18.5	17.2	65.2	10.4	10.8	85.2
1.5	90.3	11.2	10.1	38.3	11.7	10.5	82.8
2.0	85.8	9.3	8.0	30.2	11.9	10.0	78.9
2.5	83.2	5.1	4.0	15.2	11.4	10.1	79.7
3.0	79.5	2.9	2.3	8.7	11.9	9.4	74.1
3.5	76.0	2.7	2.1	8.0	11.7	9.1	71.8
4.0	72.7	2.3	1.7	6.4	12.3	9.0	71.0
5.0	65.6	0.2	0.12	0.5	12.1	8.4	63.1

Table 4 ユーカリ (//)

0	100	20.6		100	24.2		100
1.0	91.2	7.7	6.7	32.5	24.8	22.6	93.4
2.0	87.6	4.6	4.1	19.9	25.9	22.7	93.8
3.0	83.8	2.3	1.9	9.2	26.4	22.2	91.8
4.0	80.3	0.9	0.7	3.4	25.9	20.8	86.0
5.0	77.2	0.5	0.4	1.9	26.1	20.1	83.2

本実験によつて、ペントーザンは塩素化によつて減少する事が確実に証明された。比較的ゆるやかな定常減少速度をもつ時間は、広葉樹例は短く、1~3hr、針葉樹例では1.5~4.5hrである。反応初期と後期に著しく抽出されるので、ペントーザの減少速度は一つのU字型を示す結果となる。

塩素処理によつてヘミセルローズが溶出することは最も多くの著者によつて認められている。又pHが関係することも早くから指摘されているところである。

セルローズについては、例へばpH=3~7ではほとんど影響しないし、pH=2.5以下では高温で加水分解されると報告されている。本実験のpHはペントーザンに対してやゝ高きに失するが、原木粉よりペントーザンの抽出された量 (P_i) は、塩素処理1時間でアカマツ1.9%、ユーカリ1.6%、3時間でアカマツ3.3%、ユーカリ2.0%で我々の問題とする細胞間の解離又は接着力には影響しない範囲に止つている。(先報参照)

又 $NaClO_2$ 処理により、リグニンによつてグルコース複塩を生ずるとする Fucks の説は Jayme 氏により否定された。しかし、本実験によれば、リグニン抽出後も、同じ直線に沿つて、木粉は重量の減少を進めてゆくことを示し本問題は依然として、解決されていないといわざるをえない。

(3) 硫酸リグニン量の変化

各処理残渣中の硫酸リグニン含有量は、ユーカリもアカマツも同じような型の変化を示す。即ち初期はやゝ急激な直線的減少を示し、漸次0に近づく、そしてユーカリの場合はアカマツに比しリグニンのポテンシャル量或いは原存在量も少く、直線的減少を示す時間も少い。

ポテンシャル量に対する各処理残渣リグニンの割合を計算すると、第3、4表及び第3図に示す通りである。

この結果によると、硫酸リグニンも、初期に直線的減少することを示し、先に横方向の引張り強さが直線的に低下した事実とは一致を示した。

この直線的低下は、アカマツの場合、硫酸リグニンのポテンシャル量の80%を占めているから、大部分は処理時間とともに一定速度で脱リグニンされていくものであり、又この直線を外挿して横軸との交点を求めると、2.9hrとなり、約3hrで木粉の硫酸リグニンはおよそ溶脱されるものとみなされる。ユーカリの場合も最初直線的に脱リグニンされるとすると、ポテンシャル量の約70%はこのようにして溶脱されるであろう。

リグニンの量はその約75%程度が中間膜に存在するとしばしば考えられて居り、この考えを用うれば、残りの25%は、細胞膜中の比較的溶出しがたいリグニンであろう。

(4) 成分抽出の相互関係に於て見られる問題について

対原木の値に分析値を換算した上記の結果から成分抽出量及び抽出速度を求めることができ、その値を第5, 6表と、第4, 5図に示す。この結果から注目せられる主なる問題点は、

第1に、硫酸リグニンに相当する成分の抽出が、完了しつゝある時に、この脱リグニンとは無関係に、木材成分が抽出されるように見られること。

第2に、硫酸リグニンの抽出量及びその抽出速度が、初期の段階において、全抽出量及びその抽出速度にはるかに上廻るといふ矛盾、或いは偏差を示めず事実、であらう。

第一の点は、換言すれば、全抽出量は一定の速度ですゝみ、定量だけの重量を減少してゆく。そしてこの状態が、本実験の範囲を延長したとき、どうなつてゆくかも一つの問題である。又この事実、針葉樹と広葉樹についての差異はみとめられない。

第2の問題は、換言すると、残留リグニンが不合理に少なすぎるということである。全抽出量の曲線は直線であるが、補正しがたい値であるから、問題はリグニンの定量値にあると見るべきである。

第1, 第2の点を総合して、考へうる若干の結論をあげると、

(1) 塩素化による抽出は、リグニンのみに行はれてはいない。少くとも、硫酸リグニンに相当する成分だけを抽出してはいない。

(2) 硫酸リグニンは、硫酸の作用によつて生じた物質であり、塩素によつて抽出される以前の木材成分、特にプロトリグニンは、塩素の作用により、硫酸に対する態度が変化して来ている部分を生じている。

(3) 木材は塩素によつて一定の作用をうけて抽出されてゆくが、そのうち硫酸によつて縮合される物質の量は別の変化をうける。

(4) プロトリグニンの一部は硫酸によつて縮合せず可溶性となる。

(5) 硫酸法によつて我々は縮合性のリグニンだけを定量しうる等の点であらう。

今、第一の点について、若し塩素化がリグニンのみに作用し、且つ、硫酸リグニンが、すべてのリグニン量を代表していると仮定し、各残渣中に測定されたリグニンを li 、ポテンシャル量を lo とすると、 $lo-li$ だけのリグニンが抽出されたこととなる。

木材の量 w_0 から、リグニン l_0 をさしひいた量を理論的なホロセルローズ h_0 とすると、その理論量は上の仮定により、 $w_0-l_0=h_0=73.6$

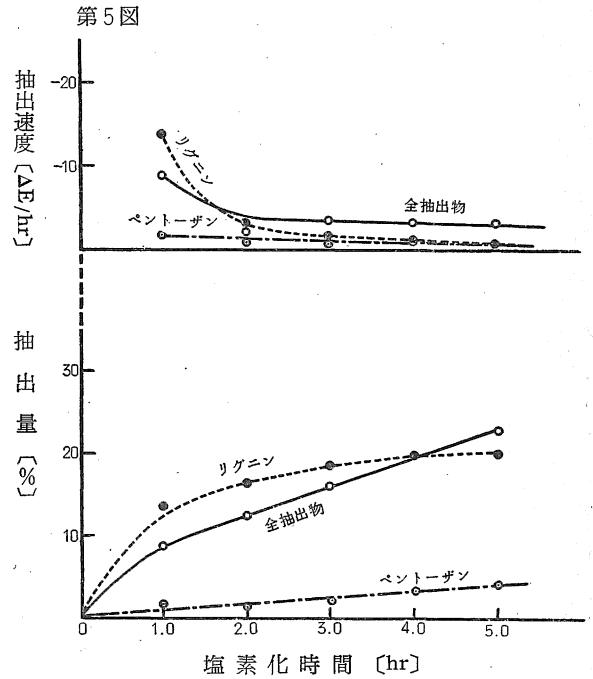
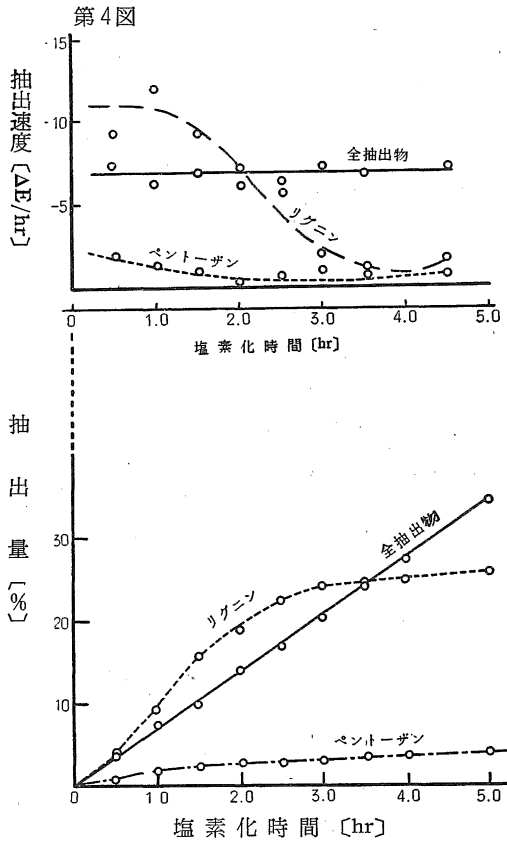
今、このホロセルローズは、塩素により実験的におか

Table 5 アカマツの成分抽出 (対原木%)

処 理 時 間 hr	I (抽出)			II (脱リグニン)			III (脱ペントーザン)		
	残渣率 対原木 w_i %	全抽出量 %	抽出速度 %/hr	残 渣 中 の H_2SO_4 リグ ニン対原木 %	脱リグ ニン量 %	脱リグニ ン速 度 %/hr	残 渣 中 の ペントーザ ン量対原木 %	脱ペン トーザ ン量 %	脱ペン トーザ ン速 度 %/hr
0	100			26.4			12.7		
0.5	96.5	3.5	7.3	22.1	4.3	9.2	11.8	0.9	1.9
1.0	92.7	7.3	6.2	17.2	9.2	12.0	10.8	1.9	1.3
1.5	90.3	9.7	6.9	10.1	16.3	9.2	10.5	2.2	0.8
2.0	85.8	14.2	7.1	8.0	18.4	6.1	10.0	2.7	0.4
2.5	83.2	16.8	6.3	4.0	22.4	5.7	10.1	2.6	0.6
3.0	79.6	20.5	7.2	2.3	24.1	1.9	9.4	3.3	1.0
3.5	76.0	24.0	6.8	2.1	24.3	0.6	9.1	3.6	0.4
4.0	72.7	27.3	} 7.1	1.7	24.7	} 1.6	9.6	3.7	} 0.6
5.0	65.6	34.4		0.12	26.3		8.4	4.3	

Table 6 ユーカリの成分抽出 (対原木)

0	100	0	- 8.8	20.6	0	-13.9	24.2	0	- 1.6
1.0	91.2	8.8	- 3.6	6.7	13.9	- 2.6	22.6	1.6	+ 0.1
2.0	87.6	12.4	- 3.8	4.1	16.5	- 2.2	22.7	1.5	- 0.5
3.0	83.8	16.2	- 3.5	1.9	18.7	- 1.2	22.2	2.0	- 1.4
4.0	80.3	19.7	- 3.1	0.7	19.9	- 0.3	20.8	3.4	- 0.7
5.0	77.2	22.8		0.4	20.2		20.1	4.1	



されず、且つ、リグニンが直線的に抽出されると仮定すると、 $w_i - l_i = h_i$ も亦処理とともに直線的に低下する筈である。故に横軸にリグニン量 $l_0 \rightarrow 0$ をとり、縦軸に h_i をとると、この理論曲線は直線 AB となる。実際の塩素化

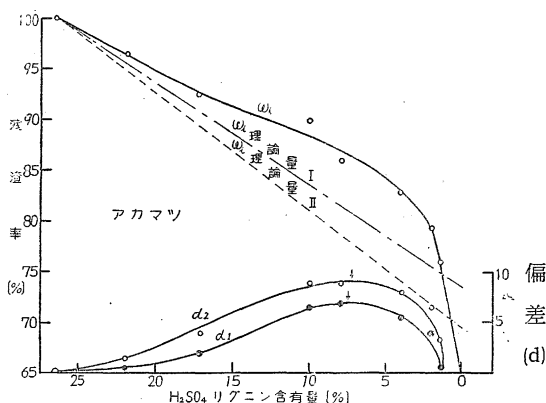
Table 7 アカマツ：偏差の表

処 理 番 号 No.	処理時間 hr	残 渣 率 w_i 対原木 %	H_2SO_4 リグニン 含有量 l_i 対原木 %	ペントー ザン 含有量 p_i 対原木 %	$h_i =$ $w_i - l_i$ %	偏 差 Δh $= h_i - h_0$ %	$h_i' =$ $w_i - l_i - p_i$ %	偏 差 $\Delta h'$ $= h_i' - h_0'$ %
0	0	100	$l_0 = 26.4$	$p_0 = 12.7$	$h_0 = 73.6$		73.6	
1	0.5	96.5	22.1	11.8	74.4	+ 0.8	75.3	+ 1.7
2	1.0	92.7	17.2	10.8	75.5	+ 1.9	77.4	+ 3.8
3	1.5	90.3	10.1	10.5	80.2	+ 6.6	82.4	+ 8.8
4	2.0	85.8	8.0	10.0	77.8	+ 4.2	80.5	+ 6.9
5	2.5	83.2	4.0	10.1	79.2	+ 5.6	81.8	+ 8.2
6	3.0	79.5	2.3	9.4	77.2	+ 3.6	80.5	+ 6.9
7	3.5	76.0	2.1	9.1	73.9	+ 0.3	77.5	+ 3.7
8	4.0	72.7	1.7	9.0	71.0	- 2.6	74.7	+ 1.1
9	5.0	65.6	0.12	8.4	65.4	- 8.1	69.7	- 3.9

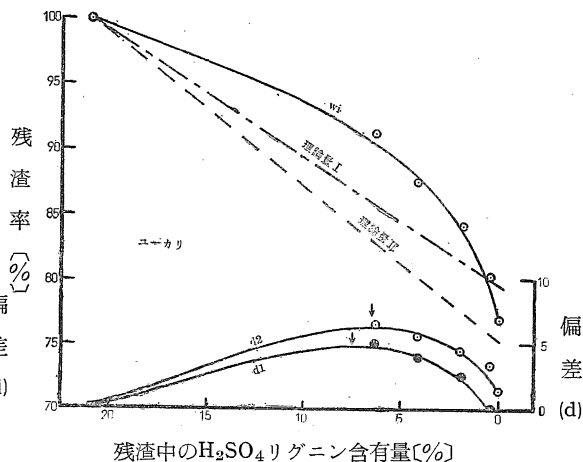
Table 8 ユーカリ：(//)

0	0	100	20.6	24.2	79.4		79.4	
1	1.0	91.2	6.7	22.6	84.5	+ 5.1	86.1	+ 6.7
2	2.0	87.6	4.1	22.7	83.5	+ 4.1	85.0	+ 5.6
3	3.0	83.8	1.9	22.2	81.9	+ 2.5	83.9	+ 4.5
4	4.0	80.3	0.7	20.8	79.6	+ 0.2	83.0	+ 3.6
5	5.0	77.2	0.4	20.1	76.8	- 2.6	80.9	+ 1.5

第6図



第7図



処理後の残渣の量は、 w_i なる曲線で示され、理論線 A B との偏差を示すと、同図 d1 なる曲線となる。第6、7 図参照。

更に本実験によりペントーザンの抽出が起らなかつたと仮定すると、残渣はもつと多くなるからその偏差は更に大きくなる。例えば d2 曲線の如き偏差となる。この偏差は、アカマツの場合、リグニンを約 7.5% だけのこすとき、即ち、リグニン l_0 の約 72% が除かれたときに最も最大となる。即ち、直線的脱リグニンの終るまで、偏差は増大するばかりである。ユカリの場合もほぼ同様である。そうすると、中間層リグニンの抽出され終るころまで、偏差は増加を重ねてゆく結果を示す。

硫酸リグニン定量の際、濃硫酸の作用により常に一定量づつ、硫酸可溶に変成せる考へ、この偏差を解釈することも可能ではない。鈴木氏も、ホロセルローズの収量偏差を同様に考へて説明した。又、Sarker, P. B. は、リグニンを 28% の H_2SO_4 で加熱した時、1 分子のフォルムアルデヒドが分りすることに基いてジユートのアルカリ・リグニンの分子量計算に用いている。

実験、リグニンを塩素化して溶出する場合、塩素に作用されて、すでに半ば可溶性となつた中間の状態のリグニンの存在を考へることは無理ではない。

そして、残渣中に硫酸リグニンとして定量されるのは、元のまゝのリグニン、in situ lignin 又はプロトリグニンのうち、縮合性をもつたリグニンだけという事を示めすと解すべきであらう。

しかも、この縮合性リグニンは、その 70~80% が直線的には抽出され、かつ、この量は中間層リグニンに相当すること、更にまた、脱リグニンによる、薄板の横方向の強さが、同様に直線的低下を示した事等より、結論

として、本材中の繊維細胞を結合しているのは、縮合性リグニンである。そしてその縮合性を失つたリグニンは機械的な機能も失うものであると云うことができると思う。

摘 要

本実験研究の結果を要記すれば、

- (1) 塩素化処理による残渣収量は、ほぼ直線状に低下する。
- (2) ペントーザンは、本処理によつて抽出され、且つ初期に抽出速度が大であるが、中間は定常速度で抽出される。但し抽出量は少く、木材の強度に影響しない範囲にある。
- (3) 処理残渣中に硫酸リグニンとして定量された成分量は過小であり、従つて抽出量は過大であつた。
- (4) 本実験によれば、木材中の繊維細胞を結合している成分は、縮合性リグニン (polycondensative lignin) であり、縮合性を失つたリグニンは機械的な機能をも失つていように見える。この「縮合性リグニン」とは先報で、成形性リグニン又は接着性リグニンと名づけたものに相当する。本実験は更に多数例の実験を要する。

1958. 12. 15 以上

参 考 文 献

1. 福渡七郎, 柴田清: 島根農科大学研究報告 第6号 (A) p 159~163 (昭33)
2. 鈴木正也: 紙パルプ工技誌: 昭.28. Vol.7 No. 1. p 9.
3. Sarker, P. B. J. Indian Chem. Soc, 11. 691 (1934); E. J. Brauns: Chemistry of lignin, 1952. p. 190