

赤松 Hemicellulose に関する研究

Paper chromatography による構成糖成分の検出

小笠原祐利 (林産製造学研究室)

SUKETOSHI OGASAWARA :

The Hemicellulose of Japanese Red Pine.

緒 言

木材細胞膜は、主として炭水化物から成り、その大部分は Cellulose であり残りは Hemicellulose である。木材 Hemicellulose の化学的組成については余り研究されておらず、その結合の性質については、殆ど知られていない。古くは O'Dwyer⁽¹⁾ が English Oak を用い、Hemicellulose を稀アルカリで抽出し、溶解度の差を利用して 2 種に分別した。加水分解により、両方共 6 つの xylose group に 1 つの hexuronic acid 及び 1 つの $-OCH_3$ の結合したものであると報じている。抽出 Hemicellulose を分別しても、均一な物質は得られなかつた。

Preece は box wood につき、Sands 及び Gary は mesquite wood について研究し、同様な結果を報告している。^(2a) Hemicellulose の抽出に関しては、多くの研究者が稀アルカリによつて抽出していたが、これでは、いわゆる難溶性 Hemicellulose が木材中に残存する。Sands 及び Nutter によれば、冷アルカリ抽出によつては完全に Hemicellulose を抽出しえないが脱リグニン処理を施すと、更に多くの Hemicellulose が抽出された。このことは、Hemicellulose と lignin とが結合しているという考えに対する有力な根拠になつた。⁽³⁾ Wise 等は、 ClO_2 処理により脱脂木粉から、いわゆる Holocellulose を作つた。そしてこの処理は非常に穏やかに行われ、多糖類を損傷しないので Holocellulose を Hemicellulose 抽出の出発物質として推賞した。ところが Bublitz は、 ClO_2 による脱リグニン中に生ずる Chlorite 液には炭水化物が存在することを明らかにした。

又或研究者は ClO_2 による脱リグニンによつて Cellulose の重合度が低下すると報告している。

Jones 及び Wise⁽⁵⁾ は、脱リグニン処理中に起る多糖類の分解、抽出分離した Hemicellulose の変質などを避ける為に、Hemicellulose の抽出は行わず、非細胞質抽出物を除いた Aspen 木粉の加水分解産物を研究した。加水分解により Cellulose 又は Lignin に附属している Hemicellulose

部分も加水分解の初期に遊離状態となつた。彼等は、Partition chromatography 法により、加水分解物中に L-rhamnose, L-arabinose, D-xylose, D-galactose, xylobiose, xylotriose, 4-methyl-D-glucuronic acid を確認した。

Gorrod 及び Jones⁽⁶⁾ は、同様な方法で Scots Pine 及び Spruce について研究し、Spruce の加水分解物中に更に 3-methyl-L-rhamnose, L-fucose 及び D-mannose を確認した。

著者は赤松を用いて、その Hemicellulose の化学的組成を明らかにしようと思ひ、この実験に着手した。そして先ず構成糖成分を明らかにする目的で、Paper chromatography 法により赤松加水分解物を研究したのでその結果を報告する。

實 験 方 法

I. 供試木：赤松 *Pinus densiflora*,

産地：本学大角山実験林、樹令：35年、胸高直径：17.5cm、樹高：13m

II. Paper chromatography 用試料の作成

試料としては、赤松 Chip を作り、19時間、80°C で乾燥してから crusher にかけて、42mesh の篩を通すものを集めて用いた。木粉は容量比 1 : 1 の alcohol (90%) - benzol を用いて 8 時間抽出脱脂し、風乾した。alcoholbenzol 抽出物中には、多糖類が含まれていると思われ、これは別に研究した。

脱脂木粉 60g は冷水 500ml と共に 2 時間振盪機にかけて、処理木粉は冷水で洗液が Molish 反応を呈しなくなるまで洗滌した。濾液及び洗液中には水溶性多糖類を含んでいるから、一緒にして濃縮した。これは次いで 4 倍量の Ethanol 中に注ぎ生ずる白色羽毛状沈澱を遠心分離して回収し、再び冷水に溶かして上記操作を繰返し精製した。加水分解は、予備実験の結果を参照し、1N H_2SO_4 溶液を 5% 木粉濃度になる様に加え、逆流冷却器

を附して12時間ゆつくり煮沸せしめて行つた。精製したけれども加水分解残渣として褐色 lignin 様のものが残つた。溶液は冷水抽水物として Paper chromatograph 用の Sample とした。

冷水で抽出処理をした木粉は2等分し、一方は更に熱水抽出処理を行つた。即ち、水を加え逆流冷却器を附して、金網上で静かに3時間煮沸した。処理木粉は熱水で Molish 反応を呈しなくなるまで洗滌した。濾液並びに洗液は合して濃縮し、冷水抽水液と同様に精製処理を行つた後、同じ条件で加水分解を行つた。溶液は熱水抽出物として Paper chromatography の Sample とした。

冷水抽出処理をした木粉及び熱水抽出処理をした木粉は、夫々15gづつを秤取し、1N H₂SO₄ 90CCを加え、逆流冷却器を附して静かに煮沸せしめて加水分解を行つた。そして10時間、16時間、26時間毎に水溶液 10CC を分取し、3つの Sample を作つた。木粉は赤褐色を帯びてくる。次に3つの Sample はこれを濾過し、濾液を夫々、冷水、熱水抽出木粉として Paper chromatography の Sample とした。

加水分解物溶液は、Ba(OH)₂を加えてPHを3にし、再び濾過する。濾液は稀薄であつたので 1/4 ~ 1/10 に濃縮した。

III. Paper chromatographyによる検出

Paper chromatography は上昇一次元法により、定温器中で 21°C に保つて行つた。濾紙は東洋濾紙 No.50 を用いた。展開剤としては、(a) n-butanol : ice acetic : water = 4 : 1 : 5 の上層部及び (b) n-butanol : ice acetic : water = 4 : 1 : 2, の2つの系を用いた。糖類の検出は、Partridge 及び Broun, Hirst 等によつて同条件で行われた純見本の (a) 溶媒に於ては R_g 値, (b) 溶媒に於ては R_f 値の表にもとづいて判定した。元来、糖類の確認に対しては、純見本と並べて展開し、その同、不同をためすべきであるが、純見本が間に合わなかつた為、確認は出来なかつた。

実験結果並びに考察

純見本と比較判定をなしえなかつたので、2種の展開剤により各糖を検出し、両方から検出された糖をもつて、加水分解物中に存在する糖と判定した。発色剤は硝

Table 1 The sugars detected in hydrolysates.

		xylose	fucose	arabinose	galactose	glucose	rhamnose	mannose
cold water extractive		+++	+	+++	++		++	+++
hot water extractive		+++	++	+++	++			++
cold water extracted sawdust hydrolysed for	10 ^{hrs}	+++	+++	+++	++		+++	
	16 ^{hrs}	+++	+++	+++	++	++	++	
	26 ^{hrs}	+++	+++	++	+	+++	+++	
hot water extracted sawdust hydrolysed for	10 ^{hrs}	+++	+++	++	+++			+++
	16 ^{hrs}	+++	+++	++	++	+	+++	+
	26 ^{hrs}	+++	+++		+	+		+++

酸銀のアンモニア溶液を用いた。検出された糖類は表に示した。表の中の (+) 印は、糖の量を示すもので、Paper chromatogram 上の Spot の大きさ及び呈色の濃度によつて、大凡その段階に分けて記載した。この表から明らかな様に赤松中の多糖類からは glucose の外に6種の糖が検出された。この中、arabinose 及び galactose は water extractives に多く見出され、いわゆる水溶性多糖類として含まれているものである。xylose は Hemicellulose の主体をなしているものと思われ最も多く含まれている。

広葉樹には見出されていない fucose が次いで多量に検出された。glucose が長時間の加水分解物に見出さ

れるのは、cellulose の分解が起つたことを示している。mannose は針葉樹には、皆見出されるものであり、赤松からも検出された。Scots Pine に存在する rhamnose も検出された。

尚これらの糖類の外に、Partridge 等の発表した R_f 値から判定出来ない Spot が検出されている。それらは、(a) 展開剤を用いたものでは、R_g 値 0.18 及び 0.25 のものであり (b) 展開剤を用いたものでは、R_f 値 0.11, 0.24, 0.30 及び 0.33 のものである。これらの中、低い値のものはウロン酸で、高い値のものは oligosaccharides と推定されるが、この確認に対しては、Charcoal column 並びに ion exchanger column による分別にまたねばならない。

総 括

赤松の脱脂木粉から水溶性抽出物を除き酸で加水分解して、生じた糖類を Paper chromatography により、検出した。水溶性抽出物も同時に研究した。検出された糖類は、xylose, fucose, arabinose, galactose, rhamnose 及び mannose であつた。Hemicellulose は、xylose 及び fucose がその主体をなしており、水溶性抽出物は xylose の他に arabinose 及び galactose が主体をなしていると思われる。この他に、未確認物質としてウロン酸及び Oligosaccharides が存在すると推定される。

終りに本研究に対し有益な御指導を賜つた京都大学館教授並びに研究に対し種々の御便宜を賜つた日本パルプ

研究所長福田博士及び本学研究室の方々に深謝する。

引用文献

- (1) O' Dwyer : Biochem. J. 33 713 (1939)
- (2a) cf. Wise : Wood Chemistry p. 260 (1946)
- (2b) cf. Wise : Wood chemistry p. 261 (1946)
- (3) Wise, Murphy and D' Addieco : Paper Trade J. 125 57 (1947)
- (4) Bublitz : Tappi 34 427 (1951)
- (5) Jones and Wise : J. Chem. Soci. 2750 (1952)
- (6) Gorrod and Jones : J. Chem. Soci. 2522 (1954)
- (7) Partridge : Biochem. J. 42 238 (1948)
- (8) Broun, Hirst, Hough, Jones and Wadman : Nature 161 720 (1948)

SUMMARY

The extractive free Japanese red pine sawdust was hydrolysed and the sugars produced was studied on the method of paper chromatography. Xylose, fucose, arabinose, galactose, rhamnose and mannose were detected chromatographically. It

was supposed that xylose and fucose were main components of Japanese red pine hemicellulose and that uronic acids and oligosaccharides were also produced although they were not detected clearly.