

心材辺材別の木材成分に関する研究(第4報) : 落葉松のメタノール・リグニンの比較

渡部, 常樹

高村, 憲男

<https://doi.org/10.15017/14959>

出版情報 : 九州大学農学部演習林報告. 24, pp.41-48, 1955-01-10. 九州大学農学部附属演習林
バージョン :
権利関係 :



心材辺材別の木材成分に関する研究 (第4報)

落葉松のメタノール・リグニンの比較

渡 部 常 樹・高 村 憲 男

Tsuneki WATANABE and Norio TAKAMURA : Studies on the Wood-forming Constituents in the Heart Wood and the Sap Wood.

(IV) Comparison between the Lignin in the Heart Wood and that in the Sap Wood of *Larix Kaempferi* Sarg. by Methanol Method.

目 次

I 緒 言	III 結 論
II 実験並びに結果	参 考 文 献
III 考 察	Résumé

緒 言

内地落葉松の心材辺材別のリグニンの性状の比較研究の一環として、先きに硫酸リグニン¹⁾、ブタノール・リグニン²⁾について報告したのであるが、硫酸法やブタノール法はリグニンの抽出方法としては、何れも可なり苛酷な反応条件であるので、今回は比較的温和な反応条件と考えられる塩酸触媒低温メタノール法によるメタノール可溶メタノール・リグニンを抽出精製して其の性状を比較してみたので、其の結果を簡単に報告する。

本研究を纏めるに当り、終始御懇篤な御指導御鞭撻をいただいた西田教授に深謝申し上げます。

実 験 並 び に 結 果

I 試料木粉の調整及び前処理

実験の材料に供した材は北海道産内地落葉松 (*Larix Kaempferi* Sarg.) で、成育地は旭川営林局神楽営林署管内造林地で、前報の場合と同一材であり、更に一年間気乾したものでその 35~60 メッシュのものを以て試料としたので詳細は略する。

この木粉試料の前処理操作としては、先ず 60°C 温水長時間抽出後、更にアセトンを以て所謂樹脂分を抽出除去することにした。今其の木粉試料の含水率 (常法によつて定量) 並びに抽出物量を示すと第1表のようであつた。尙温水アセトン抽出後の乾燥木粉について

第1表 原木粉の含水率

材 別	気乾試料 (g)	絶乾重量 (g)	水分量 (g)	含水率 (%)
心 材	1.8729	1.6565	0.2164	11.56
辺 材	1.8863	1.6726	0.2137	11.33

温 水 抽 出 率

材 別	気乾試料 (g)	絶乾試料 (g)	抽 出 後 の 絶 乾 量 (g)	温水抽出量(g)	気 乾 温 水 抽 出 率 (%)
心 材	10	8.84	8.35	0.49	4.9
辺 材	10	8.87	8.44	0.43	4.3

温水処理木粉のアセトン抽出率

材 別	温 水 処 理 (g) 木 粉 絶 乾 量	アセトン抽出量(g)	抽 出 率 (%)	原木粉に対する 抽 出 率 (%)
心 材	50	1.65	3.3	3.1
辺 材	50	0.44	0.9	0.7

行つた塩酸マグネシウム反応は全く陰性でフラボン系色素の存在は全く認められなかつた。

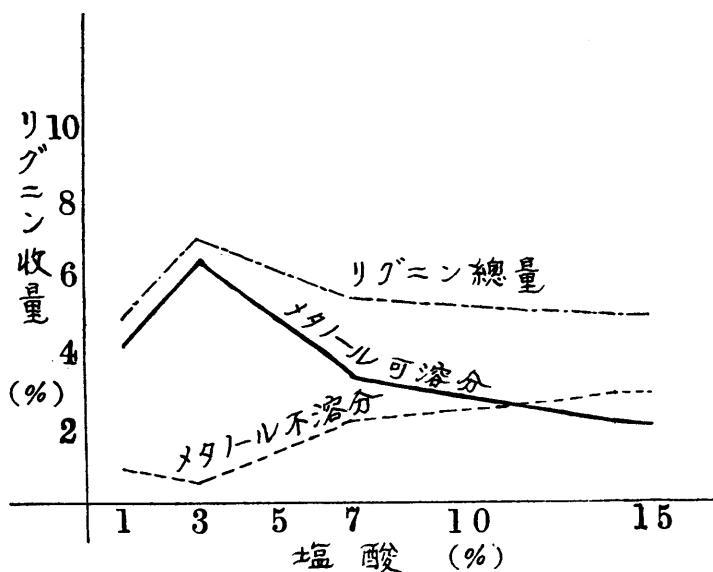
II メタノール可溶メタノール・リグニンの単離

少量の鉍酸の存在においてメタノールを以て木材からリグニンを抽出する方法は、リグニンの収率は低いけれども、抽出反応が温和であるため、比較的純粋であつて且つそのメトキシル基量が高いことと溶解性に優れているので常非に有力なリグニンの単離法であると考えられているようである。尙これらの方法で得られたリグニンはその時使用したメタノールのメチール基がリグニン分子中に結合して来て、その結果メトキシル基量が高いとされている。扱てメタノール・リグニンの単離の方法は Grüss³⁾氏によれば、試料を予め熱水、アルコール、エーテル、稀苛性曹達、稀醋酸最後に熱水で抽出精製し、これに同量の 17%塩酸を加え、10 倍量の無水メタノールを加えて 5～6 時間湯煎上に加熱し、この抽出液から水を以てリグニンを沈澱させ、少し着色した粉末としてリグニンを得たのである。其の後 Friedrich, Diwald⁴⁾氏らがこの方法を使用して、得られたリグニンは木材中に存在する儘の状態から変化していないものであると考えて Primär-lignin と呼んだことも広く知られている。メタノール・リグニンについてよく研究した Hibbert⁵⁾氏は Friedrich 氏らが前処理に苛性曹達を使用するため、リグニン収率が低いのであり又反応が強きに失するためその色相は黒く且つメトキシル基量が少いのであると考え、又得られたメタノール・リグニンをデオキザンに溶解してエーテルで沈澱させて精製したりした。然しリグニンの約 20 %はデオキザン、エーテル中に残留して沈澱して来ない。この部分はメトキシル基量も高く、エーテルによつて沈澱するものとは異なつた特性を有するものとして分離された。斯のようにしても尙全リグニンの 70～75 %は原料中に残留すると云つてゐる。

著者らは、初め精製したメタノールに濃塩酸で 3%の塩酸になるようにして室温浸漬してリグニンを抽出して見たのであるが、非常に長時間を必要とし尙且つその収量も少いので、温度 65°C に保つて、塩酸量を前処理済みの絶乾試料に対して種々の割合に混じたもので 3 時間抽出することによつて、3%塩酸濃度の時が最も収率が高く且つ溶剤駆逐後再びメタノールに溶解する部分の多いことを心材を試料にして知つたので、多量のメタノール可溶メタノール・リグニンを調整するため、この条件によつて抽出した。この時の予備実験の条件と結果は第 2 表と図表のようである。抽出後の精製方法としては、水中に投入

第2表 メタノール・リグニンの抽出率と塩酸量

材 別	温水アセトン 処理試料 乾重 (g)	絶乾重量 (g)	試料に 対する 塩酸 (%)	メタノール不溶分		メタノール可溶分		リグニン総量		原木粉 に對す る収率 (%)	全リグ ニンに 對する (%)
				収 量 (g)	収 率 (%)	収 量 (g)	収 率 (%)	収 量 (g)	収 率 (%)		
心 材	30	26.52	1	0.25	0.9	1.20	4.1	1.45	5.0	4.7	15.3
			3	0.15	0.6	1.90	6.4	2.05	7.0	6.5	21.1
			7	0.60	2.1	0.95	3.3	1.55	5.4	5.1	16.6
			15	0.80	2.8	0.60	2.1	1.40	4.9	4.6	14.9
辺 材	100	88.7	3	0.96	1.1	1.86	2.1	2.82	3.2	3.0	10.6



沈澱加温し熱時濾別後、充分水分を切つてメタノールに溶解し、その可溶部を濃縮後水中に投ずる操作を3～4回繰返し、更にエーテルにて処理して後エーテルを除いて比較する試料（メタノール・リグニン）とした。

III メタノール・リグニンの2, 3の性状

i) 色相. 心材リグニンは茶褐色の無定形粉末であるが、辺材リグニンは稍、灰色を帯びた褐色で、明らかに肉眼的にも識別される。

ii) 融点(分解点)・常法によつて最初予備的に予め概略の融点を知り、次いで予期の温度より約 10°C 下の温度に達してからは、30秒に 1°C の上昇の割に火力を調節した。心材リグニンは 145°C 附近から徐々に褐変し始め、その後は極めて緩徐に濃くなり、 180°C で漸く黒化した。之に反して辺材リグニンは 140°C 附近から褐変し出し、比較的急速に濃くなり、 155°C 附近において完全に黒化した。

心 材 145°C~180°C (間隔 35°C)

辺 材 140°C~155°C (間隔 15°C)

iii) 溶 解 度

メタノール可溶メタノール・リグニンは抽出リグニンであるから比較的によく各種の溶剤に溶解する。常温において数種の溶剤に対する溶解状況を定性的に検索した結果は次表のようである。

材 別	溶 剤	エーテル	アセトン	クロロホルム	メタノール	エタノール	0.1N苛性曹達	濃硫酸	酢 酸
心	材	不	易	不	易	易	易	難	易
辺	材	不	易	不	易	易	易	難	易

iv) 平均分子量

Rast 法によつて樟脳を溶剤として使用した。その結果は下表のようであつたが、試料中心材リグニンの方は微量乍ら溶解しない部分があつたことと、着色の濃いため、相当注意深く実験しても概略の数値しか得られていないと思われる。

材 別	リグニン絶乾量 (mg)	樟 脳 (mg)	樟脳千瓦に対するリグニン量 (g)	融点降下 (°C)	分 子 量	平 均
心 材	8.4	145.2	31.0	2.8 3.0}	444 416}	430
辺 材	11.4	165.0	69.0	2.5 3.0}	1,104 920}	1,012

v) メトキシル基

Zeisel 法に基き Pregl 氏が小量化した重量法⁶⁾によつて定量した。次表のような値を示した。

材 別	リグニン絶乾量 (mg)	沃 化 銀 (mg)	メトキシル基 (%)	平 均 (%)	原木粉に対する (%)
心 材	52.76 35.02	59.03 40.26	14.79 14.86	14.83	4.48
辺 材	27.84 34.72	30.39 36.79	14.25 14.19	14.22	4.07

vi) 還元性基

Bertrand 氏法によつて測定して銅価として表示した。

材 別	リグニン絶乾量 (mg)	KMnO ₄ (cc) 0.1N	リグニン 100mg により還元される銅量 (銅 価)	平 均
心 材	0.1067 0.0987	4.50 4.23	45.64 36.36	46.00
辺 材	0.1044 0.1035	1.55 1.27	16.11 13.32	14.72

vii) 全リグニンの収率

アルコール可溶メタノール・リグニンの収率を知るために、原木粉中の全リグニンを常法の濃硫酸法によつて定量した結果は次表の通りである。

材 別	前処理木粉絶乾量 (g)	硫酸リグニン (g)	収 率 (%)	原 木 粉 に 対 する (%)	比
心 材	5.000	1.635	33.7	30.8	100
辺 材	5.000	1.515	30.3	23.6	93

考 察

I メタノール・リグニンの単離

Friedrich⁴⁾氏や Hibbert⁵⁾氏らが試みたように添加する塩酸の量が多く17%の塩酸を木粉と同量加えて而も其の反応温度はメタノールの沸点以上に加熱して得たリグニン収量は8~10%に達している。然るに可及的に抽出作用の緩和を図つた本実験の結果は、更にその収量が低下し、温度 65°C 塩酸量3%3時間の抽出によつて、心材は6.7%で辺材は3.1%となり、心材は辺材の2倍以上で（心材対辺材の比は100:46）であることを知つた。又前表のように塩酸量の増加につれ、メタノール不溶部分が著しく増加することは注意すべきである。

II メタノール・リグニンの理化学的性状

本実験において得られたメタノール可溶メタノール・リグニンの性状中5, 6の同一項目について、これをブタノール法リグニン、硫酸法リグニンのそれと比較するため、一括表示すると次表のようである。

各種抽出法によるリグニンの性状の比較

項 目		リグニンの種類		硫酸リグニン		中性ブタノール・ リグニン		アルカリ性ブタノ ール・リグニン		メタノール・ リグニン	
		心 材	辺 材	心 材	辺 材	心 材	辺 材	心 材	辺 材		
形 態		無定形 粉 末	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃		
色 相		茶 褐	稀茶褐	茶 褐	灰 褐	茶 褐	灰 褐	茶 褐	灰 褐		
分 解 点		230	260	190	160	170	140	145	140		
		250	280	210	180	190	160	180	155		
溶 解 度	エーテル			—	—	—	—	—	—		
	アセトン			×	×	+	+	+	+		
	クロロホルム			×	×	×	×	×	×		
	メタノール			×	×	×	×	+	+		
	エタノール			×	×	×	×	+	+		
	稀苛性曹達 氷 醋 酸			+	+	+	+	+	+		
平 均 分 子 量				850	780	790	730	430	1010		
メ ト キ シ ル 基		(14.01)	(15.15)	16.89	15.49	15.08	13.88	14.83	14.22		
銅 価		35.81	17.33	33.25	24.10	24.75	18.87	46.00	14.72		

() は同一定量法で測定した値で次報において行つたものである。

i) 形 態

何れも無定形の粉末で殆んど肉眼的には認められない。

ii) 色 相

心材リグニンの方が、抽出法の如何に拘らずに、一般に濃色であり、大体一見して識別される。

iii) 融 点

どの種のリグニンも亦心材辺材の如何を問わず極めて不明瞭で鋭敏に熔融することがなく徐々に黒変する。リグニンの融点としては従来 $130^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ となつていますが、硫酸法リグニンを除けば大体この範疇に入る。硫酸リグニンの融点は著しく高いが、フェノール法リグニンで $250^{\circ}\text{C} \sim 270^{\circ}\text{C}$ という例もある。又硫酸法以外の3者に共通的な点は、何れも心材リグニンの方が辺材リグニンよりその融点が高いことである。これに対し硫酸リグニンは辺材の方が大となつていて、又熔融乃至分解の始めと終りの間隔が大体 20°C 位であるが、メタノール・リグニンの心材の場合は著しく長いことが目につく。

iv) 溶 解 度

硫酸リグニンの溶解性については云うまでもないので、他の3者について比較すれば、前表のようであり、何れも抽出後沈澱させて得られたリグニンであるので比較的良好に溶媒に溶解するが、心材と辺材の差異による相違には殆んど大差がない。尚メタノール・リグニン単離の際粗リグニンを熱水で洗滌するので、熱水部分を濃縮すれば、水溶性リグニンの得られることは知られたが、辺材の方が遙かに少量しか得られなかつたので未だ充分な実験は行つていない。

v) 平均分子量

これも硫酸リグニンについては測定されてない。他の3者は何れも融点降下法で測定はされているが、何れも概略の数値である。ブタノール法では心材の方が大きくなつていて、メタノール法では辺材の方が心材の倍以上となつていて、全く大きな差異である。

vi) メトキシ基

硫酸リグニン中のメトキシ基量だけが他の方法のリグニンと反対に、辺材の方が心材より約1%高く、ブタノール法とメタノール法では、前者において1.2~1.4%，後者において0.6%心材の方がその含有量が辺材より多い。メトキシ基はリグニンの示性基中最も特徴のある基であるので、心材リグニンと辺材リグニンとは、リグニン構成単位基体としての何等かの相違が存在するのではないかと一応考えられるのであるが、事實はそうでないようで詳細は次報の通りである。

vii) 還元性基量 (銅価)

還元性基量をリグニン0.1g当りの還元銅量を以て表示した場合、4種のリグニンとも略々同様の傾向を示し、心材リグニンの方が辺材リグニンより高い値を持つていて、このリグニンの還元性が如何なる基に由因しているかについては目下追求中である。

結 論

内地落葉松材の心材辺材別にメタノール可溶メタノール・リグニンを単離して、その2、

3の性状について実験した事項を簡単に取纏めれば次の通りである。

(1) 落葉松材からの塩酸性メタノールによる抽出の難易は心材辺材共に困難でその収量が少い。即ち心材においては全リグニンの約20%, 辺材においては約10%であつた。

(2) 塩酸性メタノールは前処理木粉絶乾試料に対して3%の塩酸の場合が最も収率大で且つその抽出物のメタノール不溶部分は最も少なかつた。

(3) メタノール可溶メタノール・リグニンは溶剤に対し溶解性が大で、ブタノール法によるリグニンより優れているようであつた。

(4) 心材辺材別のメタノール可溶メタノール・リグニンの差異は、概ね次の通りである。色相、心材リグニンは茶褐色、辺材リグニンは灰褐色である。

融点、心材リグニンは辺材リグニンより約15°C位高い。

平均分子量、辺材リグニンは心材リグニンより遙かに大で約2倍位大きい。

メトキシル基、心材リグニンに0.6%多く、辺材リグニンは心材リグニンの96%である。

還元性基、心材リグニンが遙かに大で辺材リグニンは心材リグニンの約3分の一である。

参 考 文 献

- 1) 西田・窪田・渡部：日本林学会大会講演集, (昭. 26).
- 2) 渡部・秋本：本誌, 第3報.
- 3) J. Grüss : Ber. deut. bot. Ges., 38 361 (1920); 41 48 (1923).
- 4) A. Friedrich u. J. Diwald : Monatsh. Chem., 46 31 (1925); C. A. 1598 (1926); A. F. u. B. Brüda : Ibid., 46 597 (1925); A. Friedrich : Z. physiol. Chem., 168 50 (1927).
- 5) F. Brauns u. H. Hibbert : Can. J. Res. 13B 28 (1935); C. A. 728 (1936); J. Compton, M. Greig u. H. Hibbert : ibid. 115 C. A. 5030 (1936).
- 6) 落合・津田：有機微量小量定量分析法.

STUDIES ON THE WOOD FORMING CONSTITUENTS IN THE HEART WOOD AND THE SAP WOOD (IV)

Comparison between the Lignin in the Heart Wood and that in
the Sap Wood of *Larix Kaempferi* Sarg. by Methanol Method

Tsuneki WATANABE and Norio TAKAMURA

(R é s u m é)

In regard to the comparison of the lignin in the heart wood and that in the sap wood of *Larix Kaempferi* Sarg. by methanol extraction, the authors obtained the following results.

1) The extraction of *Larix Kaempferi* Sarg. by methanol with a small quantity of hydrochloric acid is very difficult, and the percentage of extraction from the heart wood is about 20 per cent of the total lignin, and that of the sap wood is about 10 per cent.

2) the yield of the methanol lignin is the greatest by means of methanol with 3 per cent hydrochloric acid for dried wood meals, and the methanol-insoluble part in the extract is the smallest among the methanol extractions with various hydrochloric acid quantity.

3) The methanol-soluble methanol-lignin is more soluble than the buthanol lignin.

4) The divergencies between the heart wood lignin and the sap wood lignin by the methanol method are as follows.

- a) Color: H. W. L. is in general more brown than S. W. L.
- b) Melting Point: H. W. L. is 15°C higher than S. W. L.
- c) Mean Molecular Weight: H. W. L. is more than twice as great as H. W. L.
- d) Methoxyl Radical: H. W. L. has 0.6 per cent more methoxyl radicals than S. W. L.
- e) Copper Number: H. W. L. has a greater copper number than S. W. L. the copper number of S.W.L. being about one-third of that of H.W.L.