

第 3 表

溜分区分	沸 点 °C/mm	溜 出 量 cc	d_4^{25}	n_D^{25}	n_D^{25}
1	65/18~ 70/18	4.0	0.8915	+1.2°	1.4781
2	70 ~ 80	1.1	—	± 0°	1.4662
3	80 ~100	0.7	—	—	1.4905
4	100 ~110	0.5	—	—	1.4930
5	110 ~116/18	117.2	0.8869	± 0°	1.4855

心材辺材別の木材成分に関する研究(3)

心材辺材別の落葉松ブタノール・リグニンの比較

九大農学部 渡部 常樹・秋本 成一

緒 言

曩に第1報に於て、亜硫酸蒸解最困難な内地落葉松の心材辺材別による硫酸リグニンを比較することによつて、両者間にはその性状に若干の差違があることを報告したが、本報に於ては、2種のブタノール法によつてリグニンを抽出精製し、木材成分中リグニン以外の物質を溶解除去して、リグニンを抽出した場合と、逆に主としてリグニンを溶出させてこれを抽出する場合に於ても、兩種リグニン間に如何なる性状の相違が存在するかに就いて実験したので簡単に報告する。本研究に當り、終始御指導御鞭撻をいただいた西田教授に深謝申上げると共に、実験上の便宜を与えられた生産科学研究所千手諒一氏に御礼申上げる次第である。

実験の方法並びに結果

北海道産内地落葉松樹齡42年、伐採後3年間丸太材のまま室内に気乾したものより、心材辺材別に35 mesh~60 meshの木粉試料を調製し、温水60°C処理及びアセトン抽出処理(第1表)を行つた試料を用いた。原木粉並びに脱脂木粉中のリグニン量は硫酸法によつて定量した(第2表)。ブタノール法によるリグニンの単離は、中性ブタノール法とアルカリ性ブタノール法の2種でBailey氏法に準拠した(第3表)。スルフォン化の方法は、蒸解液全酸8.65%、遊離酸5.38%、結合酸1.47%でNaを塩基とし、試料リグニン0.2g、前処理木粉0.7gを経2cmの試験管に入れ、薬液5cc添加後加熱閉鎖し加圧釜中で蒸解し、110°C

第1表 前処理による押出物量

前 処 理 の 種 類	心 材 (%)	辺 材 (%)	抽 出 比
60°C 温 水 抽 出 (A)	9.33	2.84	100 : 32.1
(A) の ア セ ト ン 抽 出 (B)	2.35	0.55	100 : 23.4
(A) の アル コ ー ル ・ ベ ン ゼ ン (1:2) 抽 出 (C)	2.28	0.57	100 : 25.0
(C) の ア セ ト ン 抽 出 (D)	0.07	0.07	100 : 100

原木粉含水率心材 12.1%、辺材 11.9%

第2表 リ グ ニ ン 量

試 料	心 材 (%)	辺 材 (%)	差
未 処 理 木 粉	32.67	28.79	3.88
(B) 温 ア セ ト ン 処 理 木 粉	31.21	27.67	3.54
減 少 量 (差)	1.46	1.12	0.34

(B)の含水率心材 13.3%、辺材 12.4%

第 3 表 ブタノール法リグニン収量

抽出法	試料	収量(気乾) (g)	リグニン(気乾) 採取量 (g)	収量(絶乾) (g)	試料木粉に対す る収率(%)	木粉中のリグニン量 に対する収率(%)
中性法	心材	1,292	—	1,251	4.8	15.4
	辺材	1,157	—	1,100	4.2	15.1
アルカリ法	心材	11,594	1,260	1,198	25.4	81.4
	辺材	9,380	1,251	1,183	22.4	73.2

第 4 表 リグニンの性状

抽出法	試料	分解点(°C)	平均分子量	メトキシ基(%)	還元性基量(0.1g当り)
中性法	心材	190~210	850	16.89	33.25
	辺材	160~180	780	15.49	24.10
アルカリ法	心材	170~190	790	15.08	24.75
	辺材	140~160	730	13.88	18.87

第 5 表 木粉(D)の呈色反応

	試薬	心材	辺材	差異	既発表の色
芳香族アミン	フェニール・ヒドラチン	緑褐色	黄色	明瞭	黄一緑
	スルファニール酸	赤橙色	黄橙色	稍明ら	橙黄色
フェノール類	アニリン	微紫青色	微紫色	心材濃し	微紫色
	レゾルシン	赤紫色	青紫色	稍差異あり	青紫色
	ハイドロキノン	橙紫色	橙紫色	心材濃し	肉紫色
	フロログルシン	赤紫色	赤紫色	〃	赤紫色

第 6 表 スルフォン化

試料	蒸解時間	3 時間	5 時間	7 時間
	木粉(D)	心材 辺材 比	141.8 181.5 100:130	236.5 268.9 100:114
中性法	心材 辺材 比	6.00 10.00 100:167	16.80 17.60 100:105	34.38 20.22 100:59
	アルカリ法	心材 辺材 比	9.40 12.00 100:128	21.16 24.40 100:115

まで90分、140°Cまで更に90分になるようにした。溶出したリグニンはグリコールキトゲンによつて沈澱定量した。その値を2.5mmolのポリヴィニール・アルコール硫酸エステル・カリウム塩のcc数で表わした(第6表)。

考 察

1. 内地落葉松の中性ブタノール法によるリグニンの抽出量は極めて少い。アルカリ性の場合には前者に比較すれば遙かに多いが、Bailey氏らの結果と比較すれば矢張り少ない。心材辺材別の抽出の難易の差異は認められなかつた。

2. 本法による単離リグニンの呈色反応の差異は全く認められないが、前処理木粉(D)を試料とした場合(第5表)は、心材辺材別の相異により明瞭に異なる場合があつた。一般に心材リグニンは辺材リグニンよりカルボニル基又はアルデヒド基に富むことが窺えた。

3. ブタノール法による心材リグニンは辺材リグニンに比し、分解点は約30°C高く、平均分子量は60~70大で、メトキシ基量も1.2~1.4%多く、還元性基量の比は4:3であり(第4表)、スルフォン化は初期に遅く、後期に速くなる。