

竹のヘミセルロースに関する研究 (1)

ヘミセルロースの単離およびその構成糖について

前川 英一*・北尾 弘一郎*

Eiiti MAEKAWA,* and Koichiro KITAO* : Studies on Hemicellulose from Bamboo Stem [I]. On Isolation of Hemicellulose and the Sugar Components.

ヘミセルロースは自然界にあつて広葉樹、針葉樹の樹木をはじめとして草本類、禾本科植物に広く分布している。ヘミセルロースはセルロースと随伴して存在することが多く、植物体の骨格構成に関与している。この意味からヘミセルロースに関する多くの研究が古くから行なわれ報告されてきた。ヘミセルロースの中でも D-キシロースを主体とするキシランは多くの植物体から単離されたという報告が多い¹⁾。これまでに麦わら、とうもろこしの穂軸、茎などの穀類、エスパルト草、樹木のキシランについて詳細な研究がなされ、キシランの全貌が明らかにされている。

キシランはアルカリ中で大きい負の旋光性を示す特性があり、構造的にはキシロース基を主体とする β 1—4 結合による鎖状構造を基本構造とすることが明らかにされているが、ある種の海藻類には β 1—3 結合をふくむものがある²⁾。自然界には D-キシロース基だけからなる簡単なキシランは極めて少なく、これまでに知られた例ではエスパルト草のキシランについて報告されているにすぎない。大部分のキシランには D-キシロース基と共に L-アラビノース基、D-グルクロン酸が構成糖成分として存在することが指摘され、それらは側鎖として主鎖のキシロース基に結合している。L-アラビノース基は脱離しやすいことなどからフラノース型をとり、キシロース基の C₃ の位置に結合している。D-グルクロン酸は 4-O-methyl ether として存在することが最近になつて明らかにされた²⁾。キシランの糖成分として関与する糖は限られているが、量的割合とか、分岐の程度、側鎖の結合の様式などの相違により種々のキシランが自然界に存在して大小種々の多糖類を構成している。概して広葉樹のキシランは 4-O-methyl glucuronoxylan が主体を占め、針葉樹のキシランは arabino-4-O-methyl glucuronoxylan である。これに対して草本類、禾本科植物のキシランは arabinoxylan でいくらかのウロン酸基をふくむが樹木のキシランほどに多くない²⁾⁴⁾。

竹は禾本科に属し、古くから我国をはじめ東洋各地に分布し、樹木と草本類との中間的な特徴を具えた特異な存在として認められている。竹のヘミセルロースに関しては古く、LIDTKE³⁾ がアルカリ抽出によりキシランをえたことを報告しており、最近では松崎、守屋、祖父江ら⁵⁾ が竹のヘミセルロースの構成糖を検索し、キシランの性質を樹木のキシランと比較した報告がある。本研究は竹のヘミセルロースであるキシランの構造的性質を他のキシランとの比較考察するためにこころみたもので、本報告は竹のキシランの単離およびその構成糖組成について考察した結果を述べたものである。

* 木材化学研究部門, Division of Wood Chemistry

実験の部

1. 竹茎から材料の調整

春に竹の子から生育した一年生の青竹の内径 6~8 cm の部分の茎を 1m の長さに切つてチップにし、80~90° の乾燥器中で 1 時間加熱後、2 日間風乾した。風乾したチップは細粉にし 20 メッシュの大きさに調整した。供試した材料の一般分析結果は Table I のごとくである。

2. 竹のヘミセルロースの抽出および単離

メタノール、ベンゼン (1 : 1 v/v) で 10 時間抽出処理した竹粉 200 g を亜塩素酸塩法⁶⁾ で脱リグニン処理した。処理条件は酢酸酸性 70~80° 1 時間ごとに亜塩素酸ソーダ (60 g) を徐々に加えて 3 時間反応させた。残渣は水でよく洗浄し、最後にアルコールで洗浄後、風乾した。えられた竹のホロセルロースはクリーム色でなオリグニンを含有していた。収量 165 g。このような処理によつてえた竹のホロセルロース 500 g をまず 0.5% しゅう酸アンモニウム溶液を用いて、80~90°

のもとで処理して水溶性ペクチン質を除去した。さらに 0.5% カセイソーダで室温にて抽出して可溶性部分を除去しておいたのちヘミセルロースを抽出した。前処理によつてえた残渣は風乾重量として 470 g であつた。抽出は 5% カセイソーダ溶液 3.5 l を加えて窒素気流中にて室温 (20~25°) で一晩放置した。濃かつ色の抽出液はブロードの布にてろ過し、ろ液に氷水中で攪拌しつつ氷酢酸を加えて微酸性にすると沈殿物が生成した。先の予備実験で酢酸酸性にして沈殿した区分をとつたろ液を透析し 30~40° にて減圧下 1/3 量まで濃縮し、2~3 倍量のアルコールを加えたが沈殿物はもはやほとんど生成しなかつたので以下の実験で酢酸を加えて沈殿してくる区分とアルコールを加えて沈殿してくる区分とを特に区別せず 5% カセイソーダで抽出された区分としてまとめた。

沈殿物に 2 倍量のアルコールを加えて放置すると沈降した。上澄液はデカンテーションにより除去し、沈殿物を遠心分離して回収し、5% アルコールで洗浄し、大量のアルコールを用いて水をアルコールで置換し、最後にベンゼンで洗浄後、カセイカリ上真空デシケーター中で乾燥して淡かつ色の粉末としてえた。この区分を Hemicellulose I とした。収量 101 g (ホロセルロースに対して 21.2%)。

5% カセイソーダ溶液で抽出されなかつた残渣はただちに 18% カセイソーダ溶液にて同様の条件下で抽出した。同様の方法にて回収し灰白色の粉末としてえた。この区分を Hemicellulose II とした。収量 39 g (ホロセルロースに対して 8.3%)。

Hemicellulose I および II は 4~5% カセイソーダ溶液に再度溶解し、その際不溶性部分は遠心分離して除去し、上澄液に 2~3 倍量のアルコールを加えて再沈殿させた。沈殿物は希酢酸で中和し、BÜCHNER ロート上に回収し、5% アルコール、アルコール、ベンゼンにて順次洗浄し、真空デシケーター中で乾燥したものを分析、定量に供した。

Table 1. Analytical data of Bamboo materials. (%)

Holocellulose	67.4
α -Cellulose	34.3
Pentosan	22.1
Lignin	21.6
1% NaOH extract	27.0
Alcohol benzen (1 : 1) extract	3.8
Uronic anhydride	4.7
Ash	1.8

なお定量法はいずれも Tappi standard 法に準じた。

3. 粗ヘミセルロースのフェーリング溶液による処理

粗ヘミセルロース20gを希カセイソーダ(1ℓ)溶液に溶解し、その際不溶性部分は遠心分離して除去し、上澄液にフェーリング溶液を攪拌しつつ加えるとゼラチン状の固形物が析出した。これを布でこしとり、氷水に冷却した1N塩酸1ℓ中に懸濁して沈殿物の青みがとれるまで放置して分解中和した。沈殿物はBÜCHNER ロート上の布に回収し、口液が無色になるまで冷2%塩酸で洗浄し、中性になるまで水で洗浄した。5%アルコール、アルコール、エーテルにて順次洗浄し、真空デシケーター中にて乾燥して淡クリーム色の粉末としてえた。

収量18g。えたヘミセルロースを Hemicellulose I-I とした。

この処理を再度くりかえした。

4. ヘミセルロースの酸加水分解

ヘミセルロース0.5gを72%硫酸10mlに浸漬し、室温(20~25°)にて1時間放置した。その後水を加えて4%濃度に希釈し、還流冷却下6時間加熱して加水分解した。冷却後、飽和水酸化バリウムでpH 5.5~6.0に調整し、セライトを通して口過、残渣を水で洗浄、口液と洗液はAmberlite IR 120(H型)の樹脂に通して脱塩した後、35~40°で減圧下3mlまで濃縮した。これを3mlに定容としペーパークロマトグラフによる糖定量に供した。

5. ペーパークロマトグラフによる糖成分の定量

口紙は東洋口紙 No. 51 を用い60×15cmの穴きさに切り、一方の両端からそれぞれ1.5cmのところのところに線を引き、この部分をLocation guide stripとした。他方の一端から9cmのところのところに糖液をつけた。展開剤は酢酸エチル・酢酸・水(9:2:2 v/v)を用い24時間下降法のもとで展開し、風乾した後、ブタノール・ピリジン・水(10:3:3 v/v)に置き換え、さらに48時間展開した。この方法によりキシロースとアラビノースとは極めて良好に分離しえた。Location guide stripにより糖の存在する位置をアニリン水素フタレートにて発色させ、糖の存在する部分を切りとり温水に浸漬して抽出し定容とした。(キシロース 25ml, アラビノース, グルコース 10ml, ガラクトース 5ml), 一定量の抽出液(1~2ml)をとりSOMOGYI⁷⁾による銅ヒ素モリブデン酸塩法を用いて還元糖を発色させ500m μ における吸光度をもとめ、D-グルコースの糖標準溶液の検量線からそれぞれの糖含量を定量した。同時に盲検を行ない対象とした。

6. ウロン酸の定量

BROWING⁸⁾の方法に準じて無水ウロン酸基の含量として定量した。

実験結果および考察

竹のヘミセルロースは禾本科の麦わらやとうもろこしの穂軸および茎と同様にキシランである。脱リグニン処理したホロセルロースに対してほぼ30%の収量で竹のキシランがえられた。竹のキシランを構成する糖類としてキシロース以外にアラビノース, グルコース, ガラクトース, ウロン酸が認められた。糖組成からみると、マンノース基は全く認められないことからいく分広葉樹のキシランに近い性質もあるが、アラビノースを含むことから針葉樹のキシランに

近い性質もある。ガラクトース基は可溶性部分の多糖類に由来するものと想像される。グルコース基が存在することは竹のキシランに特異的であるが、デンプンとしては存在せず、 β -glucan の形で混入しているものか、キシランの一部として存在しているものか、なお検討を要する。

Hemicellulose II の部分はアルカ

Table 2. Yield and specific rotation of bamboo hemicellulose.

	Yield* %	Lignin %	Ash %	$[\alpha]_D^{c=1}$ in NaOH sol.
Hemicellulose I	21.2	1.46	1.1	-92°
Hemicellulose II	8.3	1.26	2.8	-93°
Hemicellulose I-I		1.17	0.2	-96°

* percent to bamboo holocellulose

Table 3. Carbohydrate analysis of bamboo hemicellulose.

	Xylose %	Arabinose %	Glucose %	Galactose %	Arabinose xylose	Uronic anhydride %
Hemicellulose I	91.06	5.63	2.38	0.93	1 : 16	5.62
Hemicellulose II	88.21	5.94	5.84	trace	1 : 15	3.75
Hemicellulose I-I	92.11	4.29	2.62	0.98	1 : 22	3.85

Hemicellulose I Fraction extracted with 5% NaOH

Hemicellulose II Fraction extracted with 18% NaOH

Hemicellulose I-I Fraction treated with Fehling solution.

リ溶解液を遠心分離，ガラスフィルターによりろ過してもなお濁つて不透明でグルコース基が竹のセルロースの破片の混入によるものと考えられる。

キシランに存在するアラビノース含量は禾本科植物でも種類によつて，また，存在する部位によつていくらかことなつている。アラビノース：キシロースとして，とうもろこしの茎で 1 : 17~20，小麦のわら 1 : 17，穀類のガム質部分はアラビノース含量が多く 2 : 1 のものから 1 : 2 のものまである⁹⁾¹¹⁾。最近報告されたえんどう豆の皮からえられたアラビノキシランは 1 : 5 の比である¹⁰⁾。竹茎では 1 : 15~20 の比であるが，木化の程度によつてアラビノースの含量は変化するものと考えられる。一般に木化の進んだ部分にはアラビノースは少なく，非木化部分には多い傾向がある。

フェーリング溶液による処理をくりかえすとアラビノース基が脱離した。このことはアラビノース基が他の多糖類として混入していたものがフェーリング処理によつて除去されたものか，あるいは塩酸で銅錯塩を分解中和する際に脱離したものかもしれない。この点についてはなお検討中である。

要 旨

通常の亜塩素酸塩法によつて脱リグニン処理して竹のホロセルロースを調整した。

竹のホロセルロースをあらかじめ 0.5% しゅう酸アンモニウム溶液で処理して水溶性ペクチン質を除いたのち，5% カセイソーダ溶液および 18% カセイソーダ溶液にて順次ヘミセルロースを抽出してヘミセルロース I および II の二つの区分をえた。収量はホロセルロースに対して

30%であつた。

ヘミセルロースの酸加水分解によつて、キシロース以外にアラビノース、グルコース、少量のガラクトースおよびウロン酸の存在することをペーパークロマトグラフィーによつて確認した。竹茎のヘミセルロースのアラビノース基：キシロース基は1：15~16の比であつた。フェーリング溶液で処理したものはアラビノースの含量がいく分減少した。竹茎のヘミセルロース中のグルコース基はデンプンに由来するものではないが、なお検討を要する問題である。

Summary

Bamboo holocellulose was prepared according to the ordinary sodium chlorite-acetic acid method, which was subjected to extraction with 5% sodium hydroxide solution after pre-removal of pectin materials. Hemicellulose I was obtained as a precipitate by adding acetic acid and ethanol to the extract. By means of the procedure as above, the remaining residue was treated with 18% sodium hydroxide solution. (Fraction of Hemicellulose II)

The yield of hemicellulose was 30% to bamboo holocellulose.

Hemicellulose I was dissolved in diluted alkali and to this solution was added Fehling solution to reprecipitate.

By treatment with Fehling solution, arabinose content decreased. From result of hydrolysis of hemicellulose, xylose, arabinose, glucose, galactose and uronic acid were identified on paper chromatogram. Bamboo hemicellulose isolated contained arabinose and xylose in the ratio of 1 : 15~16.

The specific rotation and the content of uronic anhydride were determined. No starch was detected in the isolated hemicellulose.

参 考 文 献

- 1) WHISTLER, R. L., *Advances in Carbohydrate Chem.*, **6**, 269 (1950).
- 2) ASPINALL, G. O., *Advances in Carbohydrate Chem.*, **14**, 429 (1959).
- 3) LUDTKE, M., *Ann.* **466**, 27 (1928).
- 4) HAMILTON, K. J., E. V. PARTLOM and N. S. THOMPSON, *Tappi.*, **41**, 803 (1958).
- 5) 松崎, 守屋, 祖父江, *工化*, **63**, 638 (1960)
- 6) WISE, L. E., M. MURPHY and A. A. D'ADDIECO, *Paper Trade J.*, 122 [2], 35 (1946).
- 7) SOMOGYI, M., *J. Biol. Chem.* **195**, 19 (1952).
- 8) BROWNING, B. L., *Tappi.*, **32**, 119 (1949).
- 9) BROWNING, B. L., *The Chemistry of wood* 215 Interscience publishers (1963).
- 10) BANERJI, N. and C. V. N. RAO, *Can. J. Chem.*, **41**, 2844 (1963).
- 11) WHISTLER, R. L., and B. D. E. GOILARD, *Arch. Biochem. Biophys.*, **93**, 332 (1961).