

広葉樹パルプの髓線ならびに柔細胞に 関する研究

第10報 シラカバクラフトパルプ工場の濃縮黒液面に 分離する物質の成分 (続)

木材化学第1研究室 北 尾 弘 一 郎

(昭和36年5月30日受理)

Koichiro KITAO : Studies on the Ray and Parenchyma Cells in the Hard-wood Pulps. X. Substances in the Black Liquor Skimmings in the Birch Kraft Pulp Mill. (continued)

パルプ化の工程でシラカバ材が含む抽出物の中の一部は製品であるパルプの中に残存し、もしクラフト法の場合ならば、一部が蒸解廢液の濃縮に際して液面に分離集積する (Black liquor skimming) ことを前報¹⁾に述べた。また Black liquor skimming よりその結晶性中性物質として約2%の β -sitosterol および約0.16%の methyl betulinate $C_{31}H_{50}O_3$ と見なされる物質を取得したこと、さらに後者はシラカバ材の特性的物質の1と考えられることを報じた。この物質についてはその後シラカバ樹皮より得た Betulin $C_{30}H_{50}O_2$ より導いた確な物質と混融ならびに赤外吸収比較により確認することができた。また中性物質中には結晶性物質の量は比較的少なく多くの油状物質がともなうがこの中より原物質に対し約1.2%の squalene $C_{30}H_{50}$ およびその類似物質と考えられる物質約0.8%が取得された。squalene は1916年辻本満丸博士が鮫肝油に見出したものであるが、H. Marcelet²⁾ がオリーブ油不ケン化物中に見出してから植物界にも分布していることが知られ、生合成上 steroid および triterpenoid とは極めて近縁のものとされている。J. Fitelson³⁾ によればオリーブ油不ケン化物の25—66%は本物質からなるが他の植物油には概して少量であると述べ、K. Täufel, H. Heinisch, W. Heimann⁴⁾ によればオリーブ油のほか小麦胚芽油等には含まれるが大豆油等には含まれないと言われている。しかしながら一方木材の成分としては未だ報告がないのではないかとと思われるものである。またパルプ製造に関したことは、パルプの漂白 (精製) は一般に次の順序すなわち塩素化 (主として残存リグニンの可溶化のため)、希アルカリによる室温または加圧下の抽出、次亜塩素酸塩等による酸化漂白が行われているが、squalene は塩素化によつて多量の塩素を吸収して増量することが考えられる。(従来この種の増量が起り得る理由に不飽和脂肪酸が対象に想像されていたことがある)。また squalene も β -sitosterol もパルプの場合に行い得る程度の酸化処理では決して水溶性になり得ないものである。なお界面活性剤により乳化によつて除去することも、この種の物質が主として髓線細胞内に閉じこめられて存在することを考えると決して容易でないと考えられる。

実 験

原試料は前報と同一である。1kg の試料を水に溶かしたアルカリ性水溶液をエーテルで抽

出 (前報ではエチレンクロリド) して抽出物98 gを得た。これを 700cc のヘキサンに溶かし冷所に放置すると 6 g の未再結 m.p. 128° の粗ステロールが結晶した。これを分ち汙液よりヘキサンを乾固し多量のアセトンに溶かし冷所に放置するとさらに12 g の粗ステロールが結晶した。これを分ち溶媒を溜去し再びヘキサンに溶かし 800 g の deactivated alumina (Al_2O_3 100g に対し10%酢酸 4cc を加えた) のカラムに注下した。ヘキサン溶出液を乾固すれば約32 g の油状物, ついでベンゼン溶出液より結晶を混じた約32 g の油状物を得た。後者をヘキサンでうすめて汙過すれば針状結晶 1.6 g が得られ, その母液より少量のステロールが得られた。上記針状結晶は前報の triterpenoid 混合物である。ついでエーテル溶出物は 9 g の粘稠油状物でこれよりもステロールが得られた。ついでメタノール溶出物は僅少で棄却した。上述のようにステロールは各所に現われるがシリカゲルクロマトストリップで比較するとことごとく同一で既報の β -sitosterol と見なされるものである。

最初のヘキサン溶出物32 g は再分別のため再びヘキサン 300cc にとかし600 g の deactivated alumina に注下した。始めの 300cc のヘキサン溶出液は完全に無色でヘキサンを溜去すれば無色のやや粘度の高い油状物12 g を得た (I)。次の 500cc のヘキサン溶出液は微黄色でこれより淡黄色のやや粘度の高い油状物4.2 g を得た (II)。ヘキサン溶出物がなくなつてから多量のベンゼンで 8 g の淡黄色油状物を得た (III)。(I) はクロマトストリップによれば速に上昇する ($R_f=0.8$) 単一物質であり, 魚油より調製したと考えられる市販 (東京化成90%) squalene を再溜精製したものと混合, 並列上昇等比較して差別が認められない。(II) は 2~3 spots を与え混合物であつた。(III) は上昇度のおそい単一の spot ($R_f=0.4$) を与えた。(I) は 4mm 約 260° でほとんど溜出し, 溜出物は n_D^{20} 1.4962, 微黄色を帯び再溜しても除けない。C 87.58%, H 12.21% ($\text{C}_{30}\text{H}_{50}$: 87.72%, 12.27%)。ベンゼン溶液氷点降下による MW=412。UV で著しい青色の蛍光を呈する。前記の市販 squalene n_D^{20} 1.4954 と IR (液膜) 比較すればよく一致した。

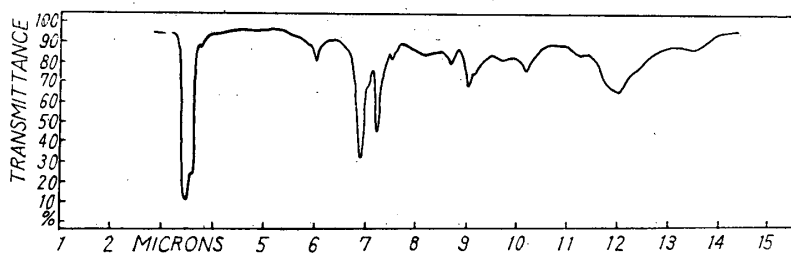


Fig. 1. Squalene $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$. (liquid)

(III) は squalene より粘稠で, 2 mm 約 265° で溜出し, 初溜 n_D^{24} 1.5083, 大部分の溜分 n_D^{24} 1.5095 終溜 n_D^{24} 1.5111 すなわち squalene より屈折率高い。またアセトン-固形炭酸で深冷しても固化しない。C 85.54%, H 12.50%, M.W. 505。白緑色の蛍光を呈する。この物質はなお検討を要するが本報では squalene 類似物質と考えておく。

squalene hexa hydrochloride : 上記の squalene と考えられる物 4 g をエーテル約 40cc にとかし, -5° に冷却しながら HCl ガスを通じ生成する hydrochloride を汙過しアセトンより再結すれば小板状結晶約 1 g を得た。Cl 32.1% すなわちほぼ $\text{C}_{30}\text{H}_{50} \cdot 6\text{HCl}$ に近い。squalene 類似物質よりもほとんど同様にして hydrochloride を得られたがアセトンより再結

をくりかえしても結晶状にならず白色粉末である。

hexahydrochloride は文献⁶⁾によればアセトン難溶の m.p. 143-5° およびアセトン易溶の m.p. 107-8° の 2 isomers に分別されるはずである。上記の hydrochloride 1 g づつをアセトン 30cc で 40°C で処理した不溶分を分けさらに可溶物を分別した。

Squalene hexahydrochloride		Squalene 類似物質	
m.p. 147°-8°	0.04 g	m.p. 134°-9°	0.06 g
120°-125°	0.08	105°-9°	0.14
104°-108°	0.2	88°-92°	0.34
90°-103°	0.08		

すなわち squalene 類似物質の方は低融点の成分が著しく多い。また squalene と考えられる物の方も高融点成分の m.p. が文献よりやや高いと考えられ検討を要する。

Br 吸収量による squalene の定量：上記の市販 squalene（東京化成90%）は J. Fitelson⁶⁾ の pyridine sulphatebromidereagent による Br 吸収量によれば squalene 含量90.5% となつた。

betulin 3-acetate：シラカバ樹皮（表皮）より抽出⁷⁾した betulin より調製した betulin diacetate (m.p. 218°-9°) 5.5 g をメタノール・ジオキサン（1：1）1000 cc にとかし所要量（half saponification）の10倍の KOH を加え約 10° の室温に 12 hrs 放置した後 HCl で中和し溶媒を溜去しベンゼンで処理して不溶物を汙別した。ベンゼン不溶物より完全ケン化物（betulin）1.5 g を得た。ついで汉液を deactivated alumina 100 g のカラムに流した。ベンゼン溶出物なし。ついでベンゼン・エーテル（1：1）で溶出して目的物 betulin 3-monoacetate m.p. 260° を 1.7 g 得た。

Betulin 3-acetate の CrO₃ 酸化：Ruzicka 等⁸⁾の方法になつた。betulin 3-acetate 2.7 g を 80cc の氷酢にとかしこれに水 2.7cc + 氷酢 4cc に 1.62 g の CrO₃ をとかしたものを 20° で 15 min を要して加えおわりなお 30 min 放置してから 135cc の 10% 食塩水に注下し 60cc のエーテルで 2 回抽出した。エーテル溶液を食塩水で洗い、ついで 2N NaOH 20cc を加え、水-エーテル界面に集まる Na- 塩をエーテルおよび水で洗いついで熱エタノールにとかし不溶物を汉過し約 30cc まで濃縮し酢酸で酸性とし少量の水を加えて放置し粗 acetyl betulinic acid の粉末状結晶 1.4 g を得た。本物質 0.55 g をエーテルにとかしジアゾメタンのエーテル溶液を過剰に加え反応後溶媒を溜去し再びヘキサンにとかし不溶物を汉過した。これまで附随した Cr の不純物は完全に除去された。溶媒を溜去しメタノールで処理すれば直ち

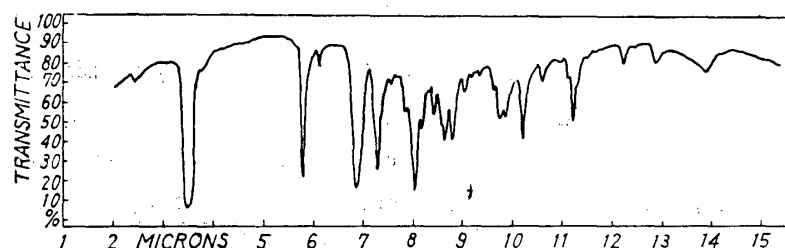


Fig. 2. Methyl betulinate acetate C₃₀H₅₂O₄. (nujol)

に methyl ester 針状結晶 m.p. 190° 0.4 g が得られた。これを 20cc のベンゼンにとかし deactivated alumina 30g のカラムに流し溶出液を溜去しエタノールより結晶させ小針状 m.p. 199°-200° の methyl betulinate acetate $C_{33}H_{52}O_4$ 純品を得た。これと前報の物質混融ならびに IR (nujol) 比較するに完全に同一であつた。

シリカゲルクロマトストリップ：J. R. Kirchner 等⁹⁾の方法によつたが多少簡略化した。Merck : Kieselgel fein gepulvert 40g に 2 g の可溶性澱粉を加え混和しこれに水 78cc を加えて湯浴上で糊化し少量の水を加えて適当に粘度を下げ直ちに 25×200mm のガラス板に平に塗布しついで 105°, 15 min 加熱乾燥してから NaOH- デシケーター中に減圧保存した。上昇用溶媒としては全てヘキサン・エチルアセタート (85 : 15) を用いた。発色には濃硫酸を spray した。squalene R_f 0.8, methyl betulinate acetate R_f 0.5-0.6, β -sitosterol acetate R_f 0.4-0.5, "Squalene 類似物質" R_f 0.4 なお発色はいずれもほとんど同様の赤紫色であつた。

Résumé

A part of the extractive substances of the birch wood are left in the pulp even after bleaching because these substances are present in the ray cells. However, some parts are able to go into pulping liquor and will again gather on the liquid surface forming so-called black-liquor-skimmings at the recovery process.

In the last report, beta-sitosterol and a triterpene acid ester, probably methyl betulinate $C_{31}H_{50}O_3$ was found about 2% and 0.16% respectively in the skimming. The latter substance was confirmed in the present report either by IR absorption or mixed melting point with reliable specimen of methyl betulinate prepared from betulin.

Furthermore, squalene $C_{30}H_{50}$ was found about 1.2% and confirmed either by comparing silica gel chromatostrip or IR absorption with squalene purified from commercial specimen.

A substance like squalene was also found about 0.8%. Squalene is eluted from alumina chromatocolumn by hexane, but this substance could be eluted only by benzene. It boiled at about 265° at 2 mm, gave higher refractive index n_D^{24} 1.5083-1.5111, lower carbon content C 85.54%, H 12.50%, higher MW 505, gave also hydrochloride similar with squalene but remained amorphous on repeated crystallization from acetone.

Difficulty in removing last traces of extractives from birch pulp has been frequently reported. Usually, chemical pulps are bleached in the following sequence : chlorination, extraction hot or cold with aqueous alkali and final oxidative bleach with hypochlorite. In this case, squalene may absorb considerable chlorine and increase its weight. Furthermore, either squalene or beta-sitosterol will never be brought into solution by such mild oxidation. Removal by disper-

sion with surface active agents also appears difficult as these substances are confined in the ray cells.

文 献

- 1) Koichiro Kitao : Wood Research (Mokuzai Kenkyu) No. 24, 1-5 (1960).
- 2) H. Marcelet : C. r. Acad. Sci. 202, 867 (1936).
- 3) (5) による.
- 4) K. Täufel, H. Heinisch, W. Heimann : Biochem. Z. 303, 324 (1940).
- 5) K. Paech, M. V. Tracey : Moderne Methoden der Pflanzenanalyse Bd. III, S. 78, Springer, 1955.
- 6) (5) による. また C. A. 38, 802 (1944).
- 7) L. Ruzicka, O. Isler : Helv. 19, 506 (1936).
- 8) L. Ruzicka, A. H. Lamberton, E. W. Christie : Helv. 21, 1706 (1938).
- 9) J. R. Kirchner, J. M. Miller, G. J. Keller : Anal. Chem. 23, 421 (1951).