

リグニンの呈色反応機構の研究 (I)*

潤葉樹材塩素化リグニンの呈色反応と MÄULE 呈色反応との関係

右田 伸彦 中野 準三

Nobuhiko MlgITA and Junzo NAKANO:

On the Mechanism of Color Reaction of Lignin (I)
The Relation between the Color Reaction of
Chlorinated Lignin and MÄULE Reaction

I 緒 言

MÄULE¹⁾氏は1900年に木化した組織を順次中性過マンガン酸カリ溶液、稀塩酸及びアムモニア水で処理すると、極めて顕著な色が発現する事実を認めた。次いで LAMARLIERE²⁾, SHORGER³⁾, CROCKER⁴⁾, SHARMA⁵⁾及び杉浦氏⁶⁾等の研究の結果、この処理によつては針葉樹材は暗褐色又は黄褐色を、潤葉樹材は深紅色を呈することが認められたので、MÄULE 反応は爾来針葉樹材と潤葉樹材とを識別する主要な呈色反応の一つとなつた。

本呈色反応の機構については、使用する3種の試薬(過マンガン酸カリ溶液、稀塩酸及びアムモニア水)から、次の3つの可能性が推定される。

(1) 過マンガン酸カリによつてリグニンが酸化され、塩酸は生成した二酸化マンガンの溶出の役割を演ずる、即ち酸化リグニンがアムモニアによつて発色する。

(2) 過マンガン酸カリの還元によつて生成した二酸化マンガンは、塩酸と反応して塩素を発生し、ために生成した塩素化リグニンが発色に与る。これを支持するものとしては BROWNE⁷⁾氏や CROCKER⁴⁾氏の報告がある。

(3) 前記(1)、(2)の反応によつて酸化リグニンが塩素化されて、これがアムモニアにより発色する。これを支持するものとして WIECHERT⁸⁾氏の報告がある。

更に(2)、(3)の呈色機構に關聯して、潤葉樹材について Coss-Bevan 法(塩素一亜硫酸ソーダ処理)で繊維素を定量する際に認められる赤色の発生も、MÄULE 反応と同一機構に基づくものと推定されている。

本報では、MÄULE 反応発色機構の3種の可能性及び MÄULE 反応と塩素一亜硫酸ソーダ呈色

* 本報を右田伸彦及び協力者のリグニンの研究の第13報とする。

反応との関係について検討した結果を報告する。

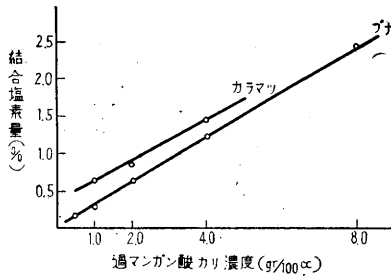
Ⅱ 過マンガン酸カリ—塩酸及び塩素水処理時の木粉の塩素結合量

MAULE 反応では塩素化リグニンの生成が必須と考えられるから、先ず種々の濃度による過マンガン酸カリ—塩酸処理時のブナ木粉の結合塩素量を定量した。使用した木粉の大きさは 60~80 メツシュで、出来るだけリグニン以外の因子を除去するため、予めアルコール—ベンゾール(1:2)、温水(60°C)及び熱水による抽出を行つた。

処理条件：木粉 1g に所定濃度の過マンガン酸カリ溶液 10 cc を注加し、5 分間攪拌しつゝ浸漬した後、濾過(3号ガラス・フィルターを使用)、水洗し、更に 20 cc の塩酸を反復注加して二酸化マンガン完全に溶解し去つた。なお使用した塩酸濃度は 1% 過マンガン酸カリ溶液—3% 塩酸の処理を基準として、過マンガン酸カリ溶液と塩酸との濃度比を 1:3 とした(但し 8% 過マンガン酸カリ溶液に対しては 12% 塩酸を使用した)。

結合塩素量の定量：処理木粉約 0.2 g に 20% 苛性ソーダ溶液 5 cc を加え、ニッケル坩堝中で 350°C 前後で 30 分加熱する。放冷後充分水洗して硝酸酸性とした後、硝酸銀—ロダンカリ法に

第1図 KMnO₄—HCl 処理木粉の結合塩素量



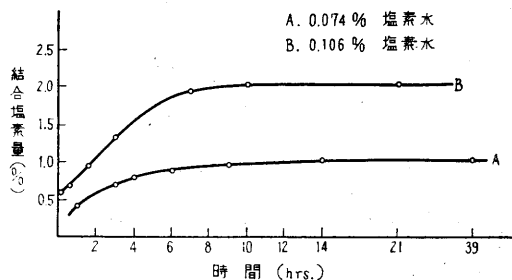
よつて定量した。この結果は第1図に示す通りであつて標準法として使用される 1% 過マンガン酸カリ溶液—3% 塩酸の場合には結合塩素量は 0.3% であつた。なおこれらの各試料は何れもアムモニア水(25%)により赤紫色(以下この種の呈色を陽性という)を呈する。比較のためにカラマツ木粉(60~80 メツシュ、アルコール・ベンゾール、温水及び熱水による抽出を行つた)の過マンガン

酸カリ—塩酸処理は結合塩素量を第1図に併せて示した。カラマツ木粉に於ける結合塩素量がブナのそれよりも多いのは、両種材のリグニン含有量の差、即ち硫酸リグニンとしてブナ 20.8%、カラマツ 26.4% によるためと推定される。

次に塩素水によりブナ木粉の塩素化を試みた。即ち 74.4 mg/100 cc 及び 106.4 mg/100 cc の塩素水 50 cc を木粉 2 g に注加し、20°C で時々振盪して所定時間放置し、この間の結合塩素量を定量した。結果は第2図に示す通りで、結合塩素量の最高値は夫々 1.0% 及び 2.0% で、

この値を第1図に比較すると、前者は約 3.3% 過マンガン酸カリ溶液、後者は約 6.7% 過マンガン酸カリ溶液処理の場合に匹敵するにも拘らず、この程度の塩素水処理ではアムモニア処理によ

第2図 塩素水処理木粉の結合塩素量



つて黄褐色（以下この種の呈色を陰性という）を呈するに過ぎない。過マンガン酸カリ—塩素処理と塩素水処理とでは塩素の反応機構が異なるという可能性もあるが、以上の結果は MÄULE 反応に対してなされた CROCKER, BROWNE 氏等の塩素化リグニンがアムモニアによつて呈色するという推定に疑念を抱かせるものであり、従つて Cross-Bevan 法処理の際に認められる呈色と MÄULE 反応とが同一機構に基くという説にも疑念を生ずる。

III その他の試薬による MÄULE 反応の有無

(1) 塩素化の因子を除いた場合

塩素化の因子を除外して、前記の MÄULE 反応の3つの発色機構の可能性の第1、即ち生成した酸化リグニンだけが発色に与る場合を推定し、塩酸以外の他の酸による発色の有無を検討した。使用した酸は蟻酸、醋酸、硝酸、硫酸、⁹⁾ 磷酸、P—トルオール・スルホン酸及びピクリン酸である。何れも濃度15%のものを用いたが、ピクリン酸はその溶解性から5%溶液で50°Cで処理した。これ等の酸は何れも塩酸に類似して二酸化マンガンを溶出し、アムモニア処理によつて、多少その呈色性に差があるかに思われたが、何れも反応は陽性であつた。これ等の酸を使用する場合は塩素の発生は全く起らないから、MÄULE 反応は過マンガン酸カリによるリグニンの酸化に基くもので、次の塩酸の作用は塩素化が本質的なものではないと考えてよい。更に Cross-Bevan 処理時の潤葉樹材の呈色が MÄULE 反応と同一機構に基くものとすれば、この際の塩素の反応性の本質は塩素酸化ということになる。なお WIECHERT 氏は過マンガン酸カリ処理によつて生じた二酸化マンガンの溶出に亜硫酸を使用して、呈色が陰性であることから、塩酸以外の他の酸の代用は不可能であるとし、結局二酸化マンガン+塩酸の反応に基く塩素化リグニンの生成をも呈色に必要な欠くべからざるものと考えた。著者等も塩酸の代りに亜硫酸を使用して呈色が陰性なことを認めたが、これは亜硫酸の還元作用に基く二重結合の消失を推定すれば了解できる。又如何なる条件を採用したかは不明であるが、CROCKER 氏は塩酸の代りに硫酸を使用した場合は呈色が陰性であると報告している。

(2) 他の酸化剤を使用した場合

既に GRAFE 氏は¹⁰⁾熱重クロム酸カリが過マンガン酸カリの代用として使用し得ることを認めているが、著者等も重クロム酸カリ処理（重クロム酸カリ—塩酸又は一硫酸）を室温で試み、本来の MÄULE 反応に比較して多少橙色を帯びてはいるが、併せて検討したカラマツ材の呈色に比較して充分識別し得る呈色を認めた。更に過マンガン酸カリの代りに漂白粉、亜塩素酸ソーダ、次亜塩素酸ソーダ及び過酸化水素を用いて種々の条件下で処理し、呈色の有無を検討したが、何れも陰性であつた。

IV 過マンガン酸カリ—塩酸処理木粉の電子廻折に就いて

以上の実験によつて、MAULE 反応は過マンガン酸カリによるリグニンの酸化が第1段で、塩素化の因子は加わらないことを認めたが、この呈色にマンガンが関与する可能性を推定して、過マンガン酸カリ—塩酸又は—硫酸で処理したブナ及びカラマツ材微粉末を電子廻折試験に付した。0.5%硝化繊維素・アセトン溶液を調製し、これを水に落して薄膜をつくり、約 1 cm^2 の銅鋼上に掬い上げ、この上に各処理微粉末を載せて観測した。廻折条件は次の通りである。

廻折条件：透過法による。加速電圧 50~60 KV。カメラ距離 25 cm。波長決定には金箔を使用。

この結果によれば、ブナ木粉の場合は二酸化マンガン及び不確実ながら酸化マンガン(?)の存在が認められ、カラマツの場合はこれ等の物質の存在が認められなかつた。しかしながら重クロム酸カリ—塩酸又は—硫酸処理によつてはクロム系酸化物の存在が認められず、現段階ではかゝる金属酸化物が呈色に関与するかどうかは結論し難い。なおマンガンの含有量は微量であつて、標準法で定量した結果は、1%過マンガン酸カリ+塩酸処理木粉に対して二酸化マンガンとして 0.04%であつた。

V MAULE 反応と塩素—亜硫酸ソーダ反応の呈色の差違に就いて

塩素水によつて処理した試料は前記の通りアムモニア処理によつて陰性であるが、更に水で湿した木粉を塩素ガスにより塩素化して結合塩素量 2.5%, 3.0%, 4.8%, 5.1%及び5.6%の5種の塩素化木粉を得、これ等のアンモニアによる呈色を検討した。この結果、塩素量 2.5%及び3.0%では呈色は陰性であり、4.8%以上では MAULE 反応類似の呈色が認められた。なおこの際の呈色は結合塩素だけに依存するものではなく、塩素による別型態の反応も関与することが考えられる。

塩素ガスによつて処理した試料はアムモニアによつて MAULE 反応類似の呈色を示すのである

第1表

処理条件 試薬	過マンガン酸カリ—塩酸	塩素ガス
10%— Na_2SO_3	赤紫色	赤紫色
10%— Na_2CO_3	赤紫色	始め赤色なるも間もなく茶褐色
0.4%— NaOH	赤紫色	始め赤色なるも間もなく黄褐色
25%— NH_4OH	赤紫色	始め赤紫色なるも間もなく黄褐色

が、この呈色は漸次褪色して茶褐色を呈し、MAULE 反応が永続的であるのに対して明かな差違が認められる。それで塩素ガス処理と過マンガン酸カリ—塩酸処理とによつて得た2種の木粉の亜硫酸ソーダ、炭酸ソーダ、苛性ソーダ及びアムモニアに対する呈色性の差違を検討した。この結果は第1表に示すように、2種の処

理木粉の発色性には明瞭な差違が認められた。又 CROCKER 氏が認めたように、MAULE 反応は酸性では陰性、アルカリ性では陽性という具合に、その呈色には比較的再現性があるが、塩素ガスで処理した試料は呈色に再現性がないことも、両反応の大きな差違である。これ等

(I) 及び (II) の結果と併せて、従来同一視されていた MAULE 反応と Cross-Bevan 法による呈色反応とは、その呈色機構が異なるものと結論することが出来る。

VI MAULE 呈色反応の起源

MAULE 反応の起源がリグニンに基くことは、既に WIECHERT 氏等によつて推定されている。著者等は亜塩素酸ソーダを使用して段階的にリグニンを除去したホロセルローズに就いて、その

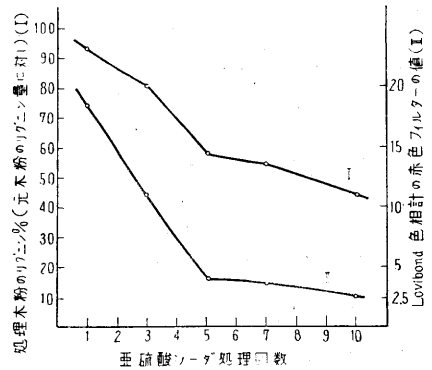
第 2 表

亜塩素酸ソーダ処理回数	収量 (%)	残存リグニン % (原リグニン量に対し)	MAULE 反応の色相		
			Lovibond 色相計のフィルターの数値		
			赤	青	黄
1	98.7	93.8	18.5	0.62	0.50
3	95.9	80.1	10.5	0.62	0.50
5	91.2	57.9	4.0	1.0	0.50
7	90.5	54.4	3.8	1.0	0.50
10	88.3	43.5	2.5	2.0	0.50

リグニン含有量と呈色度との関係を追求した。亜塩素酸ソーダ処理回数を変えて得たホロセルローズの収量、リグニン含有量及びこれ等の試

料に MAULE 反応を試みた時の呈色の濃淡を Lovibond 色相計で測定した結果は第 2 表及び第 3 図に示す通りであつて、各処理段階のホロセルローズのリグニン量の減少度と Lovibond 色相計によつて測定した呈色の赤色度の減少度とは略々類似の曲線を示し WIECHERT 氏の説が裏書きされた。

第 3 図 リグニン含有量と赤色フィルター値との関係



VII 総 括

(1) MAULE 反応の呈色は過マンガン酸カリによるリグニンの酸化に基く反応であつて、CROCKER 氏や WIECHERT 氏の説即ち塩素化リグニンが本反応に関与するという説には疑問がある。

(2) MAULE 反応の呈色と潤葉樹材に就いて Cross-Bevan 繊維素を定量する際に認められる呈色とは、従来同一機構に基くものと考えられていたが、両種の呈色の安定性の差異、過マンガン酸カリ一塩酸処理と塩素水処理木粉の結合塩素量と呈色との関係、MAULE 反応が必しも塩素化因子を含まない試薬によつても起ること等の事実から、両種の呈色は機構を異にするものと結論した。

(3) 過マンガン酸カリ一塩酸或は一硫酸処理に付したブナ木粉の電子廻折試験の結果、二酸化マンガンの存在を認めたが、この物質と MAULE 反応の呈色との関係は不明である。

(4) 段階的にリグニンを除去したホロセルローズのリグニン量と MAULE 反応による呈色

の赤色度とが略々比例することから、MÄULE 反応がリグニンそのもの（リグニンと緊密に結合する夾雑成分ではない）に由来する反応であると推定した。

終りに臨み電子廻折写真の撮影に当り御援助を賜つた早稲田大学工学部中山忠行氏に対し厚く謝意を表する。

引用文献

- (1) C. MÄULE; *Beitrag z. wis. Bot.*, **14**, 166 (1900); A. W. Shorger; *Chemistry of Cellulose and Wood*, 124 (1926).
- (2) L. G. LAMARLIÈRE; *Rev. gén. Botan.*, **15**, 149 (1903).
- (3) A. W. SHORGER; *Ind. Eng. Chem.*, **9**, 561 (1917).
- (4) E. C. CROCKER; *Ind. Eng. Chem.*, **13**, 625 (1921).
- (5) F. O. SHARMA; *J. of Forestry*, **2**, 476 (1922).
- (6) 杉浦庸一; *林学会誌*, **18** (1923).
- (7) C. A. BROWNE; *Dissertation*, Göttingen (1907).
- (8) K. WIECHERT; *Pop. Fabr.*, **37**, 39 (1939).
- (9) 八浜義和, 上代 昌著; *リグニンの化学*, 49 (1946)
- (10) V. GRAFE; *„Monatshette“*, **25**, 987 (1904).
- (11) MARSHALL; *Z. Anal. Chem.*, **43**, 418, 655 (1904).
- (12) L. E. WISE, M. Murphy and A. A. D'Addieco; *Paper Trade Journal*, **122**, 35 (1946).

Rèsumè

Some studies were carried out on the MÄUEL reaction, which is characteristic for discrimination between hardwood and softwood. The results may be summarized as follows:

(1) The MÄULE reaction is not due to the chlorination of lignin, but the oxidation by $KMnO_4$.

(2) The mechanism of the MÄULE reaction has been considered to be identical with that of $Cl_2-Na_2SO_3$ reaction. The results of the author's experiment, however, show that there is a distinct difference between them, because the properties of color developed by the two reactions are not the same. This conclusion may be also supported from the result that the MÄULE reaction occurs even without reagents containing the factor of chlorination.

(3) After $KMnO_4-HCl$ (or- H_2SO_4) treatment of beech and larch wood, MnO_2 and MnO (?) are recognized only in the former but not in the latter by means of the electron diffraction study. Within the range of experiment it is not clear whether or not these compounds take part in the MÄULE reaction.

(4) Several holocellulose samples varying in the content of lignin were prepared. The lower the content of lignin, the lighter the red color developed by the MÄULE reagents. Therefore it is concluded that the MÄULE reaction is surely based upon lignin itself.