進む程グルコースが増し比較の爲に行つたオロセルローズの醋化物では約 70% がグルコースと推定出来る。そしてグルコースの多い醋化物ではアセチル含量がセルローズジアセテートの理論値 35% に近づき、セルローズの不十分な醋化物がアセトンに溶解して来ている事を物語っている。そしてまたこの事はアルカリ抽出、或はクロライト処理等の前処理を行い脱リグニンされるとアセチレーションが進み難くなる事を示している。しかしこのようにグルコースフラクションが増加して来ても、リグニンと結合していると考えられる糖は何れもキシロースのみでありグルコースは検出されない。そして 1%, 4%, 17.5% NaOH で連続抽出した残渣の醋化リグニンからは結合キシロースは見出されず、第 1 報に於て報告した如くこのリグニン、キシロース間の結合はアルカリに弱い事が推定出来る。

(1) 林暁, 館勇 : 本誌, 30, 442 (1956).	(8) 右田伸彦 パルプ及製紙実験法, p. 87.
(2) H. PAULY : <i>Ber.</i> , 67, 1177 (1934).	(9) <i>TAPPI Standard</i> , T 223 m-48.
(3) H. SUIDA and H. TITSCH : <i>Monatsh.</i> , 53/54, 687 (1929).	(10) K. FREUDENBERG : <i>Ann.</i> , 438, 230 (1923).
(4) 川村一次, 樋口隆昌 : 繊維誌, 8, 442 (1952).	(11) 朝比奈泰彦, 前田賛郎 : 薬学, 50, 660 (1930).
(5) " " " " 9, 9 (1953).	(12) L. E. Wise <i>Paper Trade J.</i> , 122, No. 2, 35 (1946).
(6) <i>TAPPI Standard</i> , T 222 m-50.	(13) VON WACEK : <i>Das Papier</i> , 4, 410 (1950).
(7) 川村一次, 樋口隆昌 : 繊維誌, 7, 95 (1951).	

リグニンと炭水化物との化学結合に関する研究 (第 3 報)*

小麦藁醋化物よりリグニンキシロース結合物のクロマトグラフによる単離

林 暁, 館 勇 (京都大学農学部農芸化学科)

昭和 31 年 3 月 24 日 受 理

緒 言

第 1 報⁽¹⁾, 第 2 報⁽²⁾に於て吾等小麦藁中にリグニン及びキシロースの化学的に結合している部分のある事をペーパークロマトグラフに依り確認した。併しペーパークロマトグラフに依つて得られる試料の量は極微量に過ぎずその構造等に対する研究には不充分である。更にまた醋化リグニンの場合にはアセチル基の導入に依りフロログルシン其他の検出剤に対して反応を示さず詳細に分別確認する事が困難である。

そこで吾等はこのリグニン、キシロース結合物を大量に得る目的で、醋化リグニンを馬鈴薯澱粉のカラムクロマトグラフに依り分別を試みた。展開剤としてはブタノール、エタノール、水の 5:1:4 の混合物を使用した溶出液は一定量毎に受器を変え減圧下に溶剤を除き、得られた残渣の分布状態から分別を行つた。その結果はば目的にかなう 2, 3 のフラクションに分別する事が出来た。

実 験

醋化リグニン試料としては第 2 報に於て調製した試料をそのまま使用した。その分析結果は第 3 表の通りである。分析法は第 2 報と同様である。

I. 澱粉カラムクロマトグラフィに依る分別予備実験

長さ 15 cm, 直径 2.5 cm の先が細くなっているガラス円筒 2 本に局方馬鈴薯澱粉を充填し、展開液 (ブタノール, エタノール, 水の 5:1:4 混合液の上層) 約 150 ml で洗う。少量の澱粉を別にとり醋化リグニン及び醋化ホロセルローズ (第 2 報に於て調製のもの) それぞれ約 0.5 g をアセトンに溶解して吸収させ風乾する。風乾後この醋化リグニン, 醋化ホロセルローズを含む澱粉を 2 本の澱粉カラムの上に別別に重ねて詰めおのの展開を始める。この際展開の最下端を知る為に brilliant green を少量入れておく (brilliant green はこの展開液に対しては $R_F=1$ 即ち展開の最下端に吸着帯を示す)。なお展開はサッカーで緩く吸収しながら行う。溶出液は

* Studies on the Chemical Combination between Lignin and Carbohydrate. Part. III. Isolation of Combined Product of Lignin and Xylose from Acetylated Wheat Straw by Chromatography By Akira HAYASHI, Isamu TACHI (Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agriculture, Kyoto Univ.)

第 1 表 醋化リグニン、醋化ホロセルローズ分別物より糖類の検出

分別フラク ション No.	溶 剤	醋化リグニン		醋化ホロセルローズ		備 考
		糖 類	加水分解 残 留 物	糖 類	加水分解 残 留 物	
1	A	キシロース	有	キシロース	有	醋化リグニン 着 色 帯
2	A	キシロース	有	無	無	
3	A	キシロース	有	無	無	
4	A	キシロース	有	無	無	醋化リグニン 着 色 帯
5	A	キシロース	有	無	無	
6	A	キシロース	有	無	無	
7	B	キシロース グルコース	有	キシロース グルコース	有	

註 A. ブタノール, エタノール, 水 5:1:4 B. アセトン

に移動する着色帯が完全になくなって後アセトンを加えて残留物を洗う。醋化ホロセルローズでは殆ど移動する着色帯は認められなかつた。

次に溶剤を溜去して得られた残渣を 72% H_2SO_4 で 2 時間, 3% H_2SO_4 に稀めて 2 時間の加水分解後ペーパークロマトで糖を検出した。その結果は第 1 表の通りである。

この結果醋化ホロセルローズ (リグニンは無アセチル物基準で 1.26%) からは第 1 番目の溶出物以外にはキシロースは検出されず, アセトンで洗った第 7 番目から始めて大量のキシロース, グルコースが出て来る。1 番目に出て来たキシロースは醋化ホロセルローズ中にも少量のリグニンが残っており, そのリグニン部分と共に結合して出て来たのであろうと考えられる。醋化リグニンの場合には常にキシロースが検出出来, 加水分解残渣としてリグニン様物質も存在する。

II. 澱粉カラムクロマトグラフィに依る分別

I の予備実験の結果から醋化リグニンの澱粉クロマトグラフの各フラクションから検出されるキシロースはリグニンフリーのホロセルローズ醋化物及び澱粉からは生ぜず, リグニンと結合していたものである事が分つた。

第 1 図 醋化リグニンのクロマトグラフィに依る分別状態

そこで I の予備実験と同様の方法に依り長さ 40cm 直径 9 cm のガラス円筒に馬鈴薯澱粉カラムを作り, 5g の醋化リグニンを使用して溶出液 100 ml 毎に受器をかえて分別を行つた。最初ブタノール, エタノール, 水混液で展開し (約 1.5 l) 移動する着色帯が完全にみえなくなつてからは, この展開剤に 30% のアセトンを加えたものを用い (約 0.8 l), 更にその後をアセトンで洗つた。その結果得られた試料の分別状態は第 2 表の通りであり, これを図に画いたものが第 1 図である。

第 1 図より醋化リグニンの分別状態は第 1 番目のフ

第 2 表 醋化リグニンの澱粉クロマトグラフィに依る分別状態

分 別 No.	溶 剤	溶出試料	分別フラク ションNo.	分 別 No.	溶 剤	溶出試料	分別フラク ションNo.
1	A	0.68g	I	12	A	0.10	III
2	A	0.13		13	A	0.10	
3	A	0.10		14	A	0.08	
4	A	0.05		15	A	0.12	
5	A	0.08		16	C	0.25	
6	A	0.14	II	17	C	0.65	IV
7	A	0.05		18	C	0.61	
8	A	0.18		19	C	0.30	
9	A	0.24		20	C	0.20	
10	A	0.14		21~25	B	—	
11	A	0.13	26~28	B	0.15		

註 A. ブタノール, エタノール, 水, 5:1:4

B. アセトン

C. A に 30% のアセトンを添加

ラクションで山になり 2 番目から急減に減少し, 6 番で再び小さい山になり更に 8, 9, 10 番目でやや高い山に達する。この 8, 9, 10 番目が展開の際肉眼でみえる黄褐色の着色帯である。その後は大した増減なく, 30% のアセトンを加えた展開が始まる 16 番目より急に増加し, 19~20 番目ではまた減少する。この曲線から考えて, 馬鈴薯澱粉のクロマトに依り 1~3, 8~10, 16~19 ではほぼ同性質のフラクションが分別されている事が分る。

第3表 各フラクションの分析結果

分別フラクション No.	クロマト 時の溶出 No.	計算基準	アセチル基	72% H ₂ SO ₄ KLASONリグ ニン	メトオキシル より換算した リグニン	ペントザン (キシラン)	メトオキ シル基	リグニン + ペントザン	KLASON リグニン溶 液中の糖
分別前の 醋化リグニン	—	{(A)絶乾物 {(B)無アセチル物	47.87	16.22	24.50	25.02	3.79		
I	1~3	{ A B	44.62	26.36	31.25	21.77	4.84	94.99	キシロース グルコース
II	8~10	{ A B	43.60	16.35	21.48	31.76	3.24	94.38	キシロース
III	16~18	{ A B	44.75	18.08	24.39	27.20	3.77	93.48	キシロース
IV	26~28	{ A B	50.17	3.42	8.70	23.25	1.34	64.10	キシロース グルコース
			—	6.86	17.45	46.65	2.70		

そこで以上の3フラクション及びアセトンで洗った最後のフラクションの一部 26~28 番目の部分の減圧蒸溜残渣をそれぞれアセトンに溶解する。この時不溶解物が少量存在する。これは澱粉カラムから一部の澱粉が洩れたか或は減圧蒸溜の際熱の為 (40~45°) リグニンが変質して不溶になつた為と考えられる。これを濾過して除き濃縮してエーテル中に注入して精製する。始めのフラクションから順に I, II, III, IV フラクションとする。この I, II, III, IV はいずれも無定形の軽い粉末であり薄黄褐色を呈し、I が一番濃く II, III と色が薄くなり、IV は殆ど白色であつた。

III. 分別フラクションの分析

上記に依り分別されたフラクション I, II, III, IV の分析結果は第3表の通りである。

考 察

前報に於て醋化リグニンはブタノール、エタノール、水を展開剤とするペーパークロマトグラフィに依り $R_F = 0.9 \sim 1.0$ のフラクションがある事が分つたが、比較的濾紙セルローズに近い挙動を示すと思われる馬鈴薯澱粉のカラムクロマトグラフィを行つたところ、予備実験よりペーパークロマトグラフィとほぼ同様に分別出来るフラクションが存在する事が分つた。更にその際リグニンと同時に検出されるキシロースは、リグニン含量の少い醋化ホロセルローズとの比較からリグニンと化学的に結合しているキシロースである事が分つた。

実際にクロマトを行つてみると第2表、第1図の結果から分る通り、醋化リグニンは I, II, III のフラクション以外にもはつきり分別し得ないフラクションが連続してある事が分る。この原因は分別試料に用いた醋化リグニンは、狭義のリグニンとキシロースを主とした炭水化物との種類の比率の結合物の混合物であり、そのリグニン部分はアセチレーション中に変化を受け種類の分解程度のものがあり、炭水化物の方もキシランの形で結合しているとすれば、その重合度も区々のものであると考えられる。従つて化学的に全く組成の異つた化合物を分別する場合と異り、判然としたフラクションに分け得られないのは当然であると考ええる。そしてそのように連続して溶出して来る成分の中で、比較的性質の相似した分が多く集つて出て来るのが I, II, III に纏められたフラクションである。

第3表の分析結果をみると、I のフラクションはリグニン含量多くメトオキシル基から換算した値では約 60% に達する。そして炭水化物としてはキシロースのみである。第1報、第2報に於て吾々がリグニンとキシロースの化合物としてペーパークロマトで $R_F = 0.9 \sim 1.0$ の間に検出したのは、恐らくこのフラクションであろう。

II のフラクションは比較的リグニン含量少く、キシロースは 56% に達する。そしてこのキシロースはその含量から考え恐らくキシランの形をとつていであろう。従つてクロマトグラフィに於てリグニンとしての性質よりキシランの性質の方が強く現れ、I のフラクションよりも溶出が遅れるのであろう。

III のフラクションはブタノール、エタノール、水の展開では殆ど移動せず、30% のアセトンを添加して始めて溶出して来るフラクションであり、量的にも一番多い。ところがリグニンは却つて II よりも多く、ペントザンは少い。この理由はリグニン、ペントザン部分の両者或は一方の重合度が高い為、或は其の他の性質の為に溶剤に溶け難く溶出が遅れたのであろうと考えられる。

以上の I, II, III のフラクションは含有する糖類としてはキシロースのみであり、第2報に示した通りリグニンの含有量をメトオキシル基から計算すると、無アセチル物基準でリグニンとペントザンの和は 94~98% となりほぼ満足すべき結果を示す。

IV のフラクションはアセトンで洗った最後の部分であり、最も溶出し難いフラクションである。化学的組成に於ても前記 I, II, III とは大分異つており、72% H_2SO_4 に依る KLASON リグニンは約 7% にすぎず、その割にメトキシ基 (2.70%) は高い。従つてそのリグニン部分は分解を多く受けている事が想像される。そしてペントザン含量は高いが I, II, III では検出されなかつたグルコースが存在し、リグニン及びペントザン量から考えて、その量は約 35% に達するものと考えられる。この澱粉クロマトを行う前の酯化リグニン中に微量のグルコースが検出されたが、そのグルコース部に相当するのがこの IV に存在する事が分る。然しこのグルコースはリグニンと結合しているものでない事は今迄の実験で分る通りである。

このように小麦蘖酯化リグニンは馬鈴薯澱粉クロマトグラフィの結果、溶出速度と共に化学的にも区別な性質の混合物である事が分つた。そして分割し得た I, II, III のフラクションは比較的同型の化合物でありリグニンとキシロース (恐らくはキシラン) との化学的結合物であると考えられる。

(1) 林 暁, 館 勇 本誌, 30, 442 (1956).

(2) 林 暁, 館 勇 : 本誌, 30, 448 (1956).

紅茶香気生成機構の研究 (其の1)*

紅茶製造中における精油成分の変化

中 林 敏 郎 (静岡大学農学部農芸化学教室)

昭和 31 年 3 月 26 日 受 理

紅茶の香気は緑茶と異り、萎凋、揉捻、醗酵、乾燥等の製造過程に茶生葉成分が複雑な変化を経て新たに生成せられると考えられているが、その香気の本態は武居⁽¹⁾及び山本等⁽²⁾の詳細な研究にもかかわらず未だ明かではなく、更にその生成機構に至つては全く推定の域を脱していない。

特に我が国で製造される紅茶の大部分は品種及び気候風土が不適当で且原料茶葉が粗悪な為、その香気が極めて弱く、紅茶香気の改良は強く望まれているところであるが、その為にはまず香気の本態及びその生成機構を明かにし、それに基づいて我国の茶葉に適した香気強化の紅茶製造法が考慮されるべきである。

以上の見地に基いて著者は紅茶香気生成機構を明かにする為に、まず紅茶製造中における精油成分の変化を化学的に検討する事とした。

実 験 の 部

1. 紅茶の製造

昭和 30 年 7 月上旬、在来種 2 番茶の鋏摘み生葉 4 貫目を用い、15~20° で 20 時間自然萎凋 (重量減 35%) したものを常法通り 1 時間半揉捻し、28~30° で 2 時間醗酵せしめた後、抽斗式乾燥機を用い、100° で 30 分乾燥 (重量減 72%) して作つた。かくして得られた紅茶は水色は良好であつたが、やや醗酵過度で味及び香気は弱かつた。

2. 精油の分離

上記の各段階に於て生葉 1 貫目あたりの茶葉をとり、これを第 1 図の装置を用い、1 分間 30cc の速度で蒸溜残渣に殆ど香気が感ぜられなくなる迄水蒸気蒸溜を行い、生葉より 5l、萎凋葉より 3l、以後の茶葉より 2l づつの溜液を得た。

この溜液に食塩を飽和せしめてエーテルで 3 回抽出、抽出液を脱水後注意してエーテルを完全に溜去してそれぞれの精油を得た。

3. 香気の変化

水蒸気蒸溜中第 1 図の a より漏出する香気の変化は次の通りで、得られた精油の香気も同じであつた。

- i. 生葉 : 緑茶様の生葉臭が極めて強く終期に僅かに甘い香りを伴う。

* Studies on the Formation Mechanism of Black Tea Aroma. Part I. Chemical Change of the Essential Oil on the Black Tea Manufacture.

By Toshio NAKABAYASHI (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Shizuoka University)