

カラマツアラビノガラクトンの製造 (第3報)

カラマツおよび異樹種鋸屑の冷水抽出物の比較

水本克夫*, 高橋理平**, 高野了一*

Production of Larch Arabinogalactan III. Comparision of Cold Water Extracts from Larch Sawdust and Different Kinds of Conifers

Katsuo MIZUMOTO*, Rihei TAKAHASHI** and Ryoichi TAKANO*

カラマツ鋸屑に異樹種の鋸屑が混入すると、カラマツアラビノガラクトンの収率や品質および精製効率に影響を及ぼす可能性がある。

そこで、混入の可能性があるシベアリ産エゾマツ、オウシュウアカマツ、北米産ベイマツの各鋸屑の冷水抽出物量およびその成分組成を測定し、シベリア産カラマツのそれと対比考察した。その結果は、以下のようにまとめられる。

- 1) 異樹種鋸屑から得られる冷水抽出物は、1.1~2.2%であり、カラマツのそののほぼ1/5以下であった。また、冷水抽出物中に含まれる糖質量は、28.4~53.0%であり、カラマツの85.6%に比べて少なかった。
- 2) 冷水抽出物中に含まれる着色性全フェノール量は、エゾマツおよびベイマツに多く、20%前後を示した。この量はカラマツの約12および15倍に相当する。
- 3) 異樹種鋸屑の冷水抽出物に含まれる糖質は、木材ヘミセルロース構成糖の6種類のすべてによって構成された。その重量平均分子量は、約100万のポリマーから180のモノマーまで広範囲の分布を示した。このことは、アラビノガラクトン単一成分からなるカラマツとは異なり、異樹種のそれは数種の糖の混合系であることを示唆している。
- 4) カラマツ鋸屑に異樹種鋸屑がそれぞれ20%混入した場合、アラビノガラクトンの収率は、全量がカラマツ鋸屑の場合の8.7%から約6.5%に低下すると予測された。また、脱色負荷となる着色性全フェノール量は、1.2~3.2倍に増加すると予測された。

1. はじめに

筆者らは、カラマツ属の心材部に特異的に多く含まれる水溶性多糖類のアラビノガラクトン (以下、AG と略記する) を、シベリア産カラマツの製材鋸屑から抽出、精製し、その利用法について検討してい

る。

これまでの検討の結果から、シベリア産カラマツ (以下、カラマツと略記する) の製材鋸屑は、AG の原材料として優れており、日本産カラマツのそれに比べ、収率は2倍余り、一方、精製時の脱色負荷と

本報告の一部は、1992年度日本木材学会中部支部総会 (富山) で発表した。

*木材試験場 **企画管理部

1995年8月14日受理

なるフェノール量は、1/3以下である^{9,11)}。

また、このAGには、易水溶性、低粘性、接着性等の物性^{11,12)}や、崩壊促進性⁶⁾、照り出し効果⁷⁾、食物繊維効果⁴⁾、および食用キノコ菌の生長促進作用¹⁴⁾等の機能のあることが見いだされている。このような特性は、他の木材系多糖ではあまり知られていないものであり、AGの高度に分岐した特異な分子構造にも関連があると考えられる。

このように、AGの収率、脱色負荷、およびAG物性、機能を考慮すれば、AGの原材料にはカラマツの製材鋸屑のみを使用すべきであるが、ときには、製材時あるいは集荷時に異樹種鋸屑の混入が予想される。

そこで、カラマツ鋸屑に特に混入の恐れがあるシベリア産エゾマツ、オウシュウアカマツ、および北米産ベイマツの3種鋸屑について、それらの冷水抽出物の含有量、成分組成、中性還元糖組成、および分子量分布をカラマツ鋸屑のそれらと対比し、異樹種鋸屑の混入がAGの収率、製法および特性に及ぼす影響を推察した。

2. 実験方法

2.1 試料の調整

富山県内の製材工場から採取したエゾマツ (*Picea jezoensis* Carr.)、オウシュウアカマツ (*Pinus sylvestris* L.)、ベイマツ (*Pseudotsuga menziesii* Franco) の鋸屑各5検体とカラマツ (*Larix* sp.) 鋸屑16検体を風乾後、篩分けし、32メッシュ通過部分を冷水抽出用に供した。

2.2 冷水抽出物の調整

冷水抽出物は、前報¹⁰⁾と同様に調整した。すなわち、各試料に対して30倍量のイオン交換水を加え室温で2時間攪拌抽出した後、濾紙No.2 (アドバンテック東洋KK製)、マイクロフィルター(ポアサイズ0.45 μ m、富士写真フィルムKK製)の順に濾過した。ついで、濾液を減圧濃縮、凍結乾燥して粉末とし、これを分析用に供した。

2.3 冷水抽出物の分析

得られた各抽出物粉末について、鋸屑全乾重量当たりの冷水抽出物(%)を求めた。また、抽出物全乾重量当たりの全糖量(%), 全フェノール量(%)を測定した。さらに、抽出物の中性還元糖組成、お

よび分子量分布を前報の方法¹⁰⁾に準拠して測定した。なお、分子量分布の測定には、GFCカラム(東ソーKK製)のTSKgelG5000PWXLとG3000PWXLを直列に接続し、溶離液として50mM塩化ナトリウム水溶液を用いた。

3. 結果と考察

3.1 冷水抽出物の樹種間比較

カラマツ鋸屑からAG含有量が高く、かつ着色性不純物の少ない良質な抽出物を得るには、冷水による抽出が有利である⁸⁾。そこで、各供試鋸屑について冷水抽出物の含有量を求め、カラマツ鋸屑のそれと対比した。

通常、針葉樹材の冷水抽出物は、カラマツ属を除きいずれも数%程度と少ないことがよく知られており¹⁰⁾、本結果もその傾向を支持するものであった。すなわち、表—1に示すように、各鋸屑の冷水抽出物は、エゾマツ1.1%、アカマツ1.8%、ベイマツ2.2%を示し、カラマツの10.1%に比べていずれも著しく少量であった。

カラマツ属の冷水抽出物の多さは、その心材部に特異的に著量含まれるAG^{1,10,13)}に起因すると考えられる。

3.2 冷水抽出物中の全糖量, 全フェノール量の樹種間比較

シベリア産カラマツ鋸屑の冷水抽出物は、AG純度が85%以上と高く、かつ、全フェノール量が2%程度と少ない¹¹⁾。

そこで、他の鋸屑から得られた冷水抽出物のAG源としての評価をカラマツのそれと比較するため、

表—1 鋸屑に含まれる冷水抽出物の樹種間比較

樹 種	平均値(%)	標準偏差
エゾマツ ¹⁾ (n = 5)	1.11	0.17
オウシュウアカマツ ¹⁾ (n = 5)	1.79	0.72
ベイマツ ²⁾ (n = 5)	2.24	0.10
カラマツ ¹⁾ (n = 16)	10.09	1.29

注) 抽出物は鋸屑全乾重量当たり%,
1) はシベリア産, 2) は北米産

冷水抽出物に含まれる全糖量および全フェノール量を測定した。その結果を表一2に示す。

これより、カラマツと異樹種間には著しい差異が認められた。すなわち、全糖量は、カラマツの85.8%に対して、エゾマツ28.4%、アカマツ40.5%、ベイマツ53.0%を示し、いずれもカラマツのそれに比べて少なかった。全糖量を各樹種の鋸屑全乾重量当りに換算すると、それぞれエゾマツ0.3%、アカマツ0.7%、ベイマツ1.2%となり、これらの値は、カラマツの8.7%の3~14%程度にしか相当しない。

一方、全フェノール量は、いずれもカラマツのそれを上回り、特に、エゾマツおよびベイマツは各々18.8%および22.7%とカラマツの10倍以上である。これらを鋸屑全乾重量当りの換算するとカラマツの1.4倍および3.4倍に相当する。

以上のことから、エゾマツなど異樹種鋸屑の混入は、AGの取率や純度低下、および精製時の脱色負荷の増大の要因になり得ることを示唆している。

その他、異樹種鋸屑からは、テルペン類の溶出が多いことが目視的に確認された。当該成分は木材臭の原因物質であることから、精製時の脱臭負荷に及ぼす影響も大きいと考えられる。また、カラマツの冷水抽出物に顕著な食用キノコに対する生長促進・害菌抑制効果¹⁴⁾への影響も懸念される。

3.3 中性還元糖組成

各鋸屑の冷水抽出物の糖質の組成を明らかにするため、中性還元糖を調べた。

その結果、表一3に示すように、カラマツでは、

既往の結果¹⁰⁾と同様にガラクトースおよびアラビノースが主要構成糖であった。これに対して異樹種の場合は、いずれもガラクトース、アラビノースを主要構成糖とするが、その他にエゾマツではマンノース、グルコース、ラムノースが、オウシュウアカマツではマンノース、ラムノースが、そしてベイマツでは、グルコース、マンノース、キシロース、ラムノースがそれぞれ1%以上検出され、カラマツとは様相を異にした。

3.4 分子量分布

樹種毎の冷水抽出物の分子量分布を図一1に示す。これより、カラマツ冷水抽出物は、溶出時間約29分に重量平均分子量で約2万の主ピークを持つ単成分性の分子量分布を示すのに対して、カラマツ以下の3樹種の分子量分布は、多成分性であることが分かる。すなわち、3樹種の冷水抽出物は、いずれも重量平均分子量で100万(溶出時間22分)前後のポリマー画分から単糖レベルのモノマー画分(溶出時間37分)まで広範囲に分布しており、かつ、この間に4~5個のピークが検出され、複数の糖質の混在が推察された。また、オリゴマー以下の画分(溶出時間33分)がカラマツよりも著しく多い特徴が認められた。

これらのことは、供試した異樹種鋸屑から水抽出される糖質は、カラマツのAGのように単一成分によって構成されているものではなく、複数の糖質の混合系であることを示唆している。一般に、針葉樹材部の冷水抽出によってAG以外にも、AGとは分

表一2 冷水抽出物に含まれる全糖量および全フェノール量の樹種間比較

樹 種	全 糖 量 ³⁾		全フェノール量 ⁴⁾	
	平均値(%)	標準偏差	平均値(%)	標準偏差
エゾマツ ¹⁾ (n = 5)	28.36	2.65	18.79	2.10
オウシュウアカマツ ¹⁾ (n = 5)	40.51	9.60	3.87	0.29
ベイマツ ²⁾ (n = 5)	52.97	3.96	22.72	1.09
カラマツ ¹⁾ (n = 16)	85.78	2.67	1.50	2.01

1), 2) は表1に同じ, 3) は冷水抽出物全乾重量当たり%, 全還元糖(Gal/Ara 重量比9基準)×0.9

4) は冷水抽出物全乾重量当たり%, カテキン基準

表一 3 冷水抽出物の中性還元糖組成の樹種間比較

(単位%)

	エゾマツ ¹⁾ (n=5)	オウシュウアカマツ ¹⁾ (n=5)	ベイマツ ²⁾ (n=5)	カラマツ ³⁾ (n=16)
ラムノース	1.23	1.18	1.04	n.d. ³⁾
マンノース	16.80	4.73	2.52	0.22
アラビノース	10.34	14.35	12.28	11.89
ガラクトース	67.43	79.81	78.24	87.89
キシロース	trace ⁴⁾	trace ⁴⁾	2.44	n.d. ³⁾
グルコース	4.20	trace ⁴⁾	4.37	n.d. ³⁾

注) 組成は平均値, 単位は面積%

1), 2) は表一に同じ 3) 未検出 4) 0.1%以下

子構造を異にするアラビノキシラン, ガラクトグルコマンナン等のヘミセルロース画分の一部が溶出することが知られており^{2,5,15)}, 供試した3種類の異樹種鋸屑の糖質もこのような複数のヘテログリカンからなると考えられる。

以上のことから, 異樹種鋸屑の混入により, カラマツ AG が本来的にもつ易水溶性, 低粘性, 崩壊促進作用, 食物繊維効果等の諸性質に及ぼす影響も懸念される。

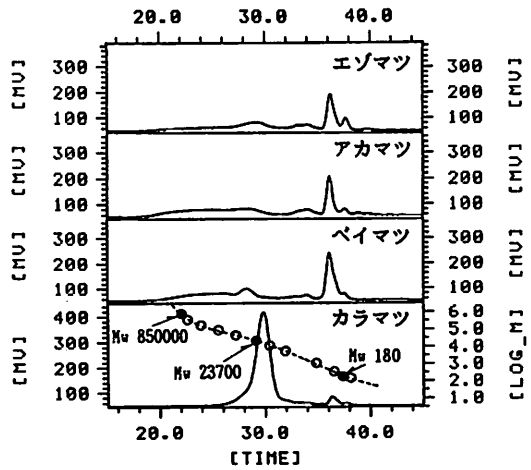
3.5 異樹種鋸屑が各20%混入した場合の影響予測

カラマツ製材工場では, カラマツ以外の材を製材する場合があります, その割合は最大20%程度とみられる。そこで, 異樹種鋸屑の混入割合を20%と想定し, このときの冷水抽出物の収率, および冷水抽出物中の全糖量, 全フェノール量を試算した。

その結果, 表一4に示すように, 冷水抽出物の収率は, 全量カラマツ鋸屑の場合の10.1%から8.3~8.5%に, 全糖量は85.8%から74.3~79.2%にそれぞれ減少する。これを鋸屑全乾重量当たりの AG 収率に換算すると, 全量カラマツ鋸屑の場合の8.7%から6.2~6.7%に低下する。

一方, 冷水抽出物中の全フェノール量は, 1.3~3.8倍に増加し, 鋸屑全乾重量当たりに換算すると1.2~3.2倍に増加すると予測される。

以上の結果より, 20%の異樹種鋸屑が混入した場合, AG 収率が2, 3倍低下すること, 着色性フェノール成分の顕著な増加によって, 精製時の脱色負荷が大きくなること, また, 製品の諸性質への悪影響が考えられること等から, AG の製造にあたっては, 異樹種鋸屑の混入は避ける必要がある。



図一 各冷水抽出物の分子量分布

—: 試料溶出曲線 ...: 標品校正曲線

4. 結論

アラビノガラクトサンの原材料となるカラマツ鋸屑に異樹種鋸屑が混入すると, 収率をはじめ, 精製効率, 製品品質に悪影響を及ぼす可能性がある。

そこで, 混入の可能性があるシベリア産エゾマツ, オウシュウアカマツ, および北米産ベイマツの異樹種鋸屑について, それらの冷水抽出物, 同抽出物に含まれる全糖量, 全フェノール量, および糖質の中性還元糖組成, 分子量分布を測定し, カラマツのそれらと対比考察した。さらに, これら異樹種鋸屑がカラマツ鋸屑に対して20%混入した場合の影響を予測した。その結果は, 以下のようにまとめられる。

1) エゾマツ, オウシュウアカマツおよびベイマツ

表一 4 異樹種鋸屑が混入した場合の冷水抽出物の収率、全糖量、および全フェノール量の推定モデル

	異樹種鋸屑混入率20%			カラマツ ¹⁾ 鋸屑のみ
	エゾマツ ¹⁾	オウシュウアカマツ ³⁾	ベイマツ ²⁾	
収 率 ²⁾	8.3 (82.2)	8.4 (83.2)	8.5 (84.2)	10.1 (100.0)
全 糖 量 ⁴⁾	74.3 (86.6)	76.7 (89.4)	79.2 (92.3)	85.8 (100.0)
全フェノール量 ⁵⁾	5.0 (333)	2.0 (133)	5.7 (380)	1.5 (100.0)

()カラマツ鋸屑100%に対する比率

1), 2) 表1に同じ 3) 鋸屑全乾重量当たり%

4) 冷水抽出物全乾重量当たり%, 全還元糖 (Gal/Ara 重量比9基準)×0.9

5) 冷水抽出物全乾重量当たり%, カテキン基準

の異樹種鋸屑から得られる冷水抽出物は、1.1~2.2%と少なく、カラマツ鋸屑のその1/5以下である。また、これら異樹種鋸屑の抽出物中に占める全糖量は、カラマツの85.6%に比べ、28.4~53.0%と少ない。

2) 冷水抽出物中に含まれる着色性不純物の全フェノール量は、エゾマツおよびベイマツに多く、20%前後を示す。この量はカラマツのその約12および15倍に相当する。

3) 3種の異樹種鋸屑から得られる冷水抽出物中の糖質は、木材ヘミセルロース構成糖の6種類すべてによって、構成されている。その重量平均分子量は、約100万のポリマーから180のモノマーまで広範囲に分布する。このことは、AG一成分からなるカラマツとは異なり、異樹種のそれは、数種の多糖の混合系であることを示唆しており、異樹種鋸屑の混入がAGの諸性質に及ぼす影響が懸念される。

4) カラマツ鋸屑に20%の異樹種鋸屑が混入した場合のAG収率は、8.7%から約6.5%に低下すると予測される。また、脱色負荷となる着色性不純物のフェノール量は、同じく1.2~3.2倍に増加すると予測される。

文 献

1) W. A. Cote, Jr., A. C. Day, B. W. Simon, and T. E. Timell: Holzforschung, 20(6), 178—192

(1966)

2) D. Fengel, G. Wegner: "Wood Chemistry, Ultrastructure, Reaction" Walter de Gruyter, P.115—116 (1984)

3) 橋爪丈夫, 高橋成直: 信州大学農学部演習林報告, 11, 19—43 (1974)

4) 今村理佐, 小橋恭一ら: ビフィズス, 6(1), 19—29 (1992)

5) 右田伸彦ほか: "木材化学上" 共立出版, p. 240—271 (1990)

6) 川崎賢一, 鹿島直樹ら: 富山食品研業務報告, 28 (1990)

7) 川筋 透: 富山薬事研年報, 18, 21—27(1991), 19, 21—27 (1992)

8) 水本克夫: "バイオマス変換計画昭和63年度委託事業報告書" 富山林技セ・木材試験場, p. 7—15 (1988)

9) 水本克夫: 木材工業, 46(12), 606—610(1991)

10) 水本克夫, 高橋理平ら: 富山林技セ研報, 8, 63—68 (1994)

11) 水本克夫: APAST (森と木の先端技術情報), 12, 3—7 (1994)

12) 水本克夫: 富山林技セ・業務報告, 75 (1995)

13) 中野準三: "木材化学" ユニ出版, p.11 (1968)

14) 高島幸司, 作野友康ら: 日本木材学会誌, 40(10), 1147—1151 (1994)

15) T. E. Timell: Tappi, 44(2), 88—96 (1961)

Summary

When the sawdust of different kinds of conifers was mixed with larch sawdust, there is the possibility that it has an influence on the refining efficiency and the quality of products as well as the yield of larch arabinogalactan.

Therefore, regarding the sawdust of different kinds of trees which are feared to be mixed, that is, Spruce, Scotch pine grown in Siberia, and Douglas fir grown in North America, the content of the cold water extracts, and the chemical composition in these extracts was measured, and examined by comparing them with those of larch grown in Siberia. The results are summarized as follows.

- 1) The cold water extracts obtained from the sawdust of different kinds of trees, Spruce, Scotch pine and Douglas fir, were as little as 1.1~2.2% when compared with 10.1% for larch sawdust. In addition, the total sugar content contained in the extracts of the sawdust of these different kinds of trees was 28.4~53.0%, and it was very little compared with 85.8% for larch.
- 2) The total phenol content of the coloring impurities contained in the cold water extracts was especially large in the case of Spruce and Douglas fir, being about 20%. This amount is equivalent to about 12 and 15 times of that for larch.
- 3) The saccharides in the cold water extracts obtained from the sawdust of the different kinds of trees consisted of all six kinds of the composition sugar of wood hemicellulose, and their weight-averaged molecular weight distributed over a wide range from polymers of about one million to monomers of 180. This fact is different from the saccharide of larch, which consists of one component, and it is suggested that these of different kinds of trees are a mixture of several kinds of polysaccharide.
- 4) When the sawdust of respective different kinds of trees was mixed by 20% in larch sawdust, it is forecasted that the yield of arabinogalactan decreases to about 6.5% from 8.7% when the whole amount is larch sawdust. Moreover, it is forecasted that the amount of phenol of the coloring impurities which became the decoloring load, the time for refining increased to 1.2~3.2 times similarly.