

触媒添加蒸煮によるササキシランの可溶化

関 一人
齋藤 直人

津田真由美
青山 政和

Acid-Catalyzed Steaming Treatment for Solubilization of Xylan from Bamboo Grass, *Sasa senanensis* Rehd.

Kazuto SEKI
Naoto SAITO

Mayumi TSUDA
Masakazu AOYAMA

Keywords: steaming, catalyst, bamboo grass, xylan
蒸煮, 触媒, ササ, キシラン

1. はじめに

触媒を添加したリグノセルロースの高温高圧下の蒸煮は、その主成分であるセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンを効率的に分離する有効な手段である¹⁻⁷⁾。特に広葉樹材では、比較的温和な蒸煮条件でヘミセルロースが可溶化し、高収率でヘミセルロース（単糖やオリゴ糖）を得ることが可能である。

近年ヘミセルロース由来のオリゴ糖類は、健康食品の分野で注目されている。今泉ら⁸⁾は、キシロピオース主体の低分子量オリゴ糖の摂取により、ラットの糖尿病症状が改善されることを認めている。岡崎ら⁹⁾は、シラカンバのキシランの酵素加水分解物から調製されたキシロオリゴ糖が、人間の腸内環境を良好に保つビフィズス菌を選択的に増殖させることを報告している。また、キシロオリゴ糖を摂取することにより、カルシウムの体内吸収率が促進されることも報告されている¹⁰⁾。今後、キシロオリゴ糖の生理学的機能が明らかにされるにつれ、ますますオリゴ糖の需要は増加するものと思われる。

ササ (Bambusoideae) は広く日本に分布し、キシロースやキシロオリゴ糖製造の潜在的供給源として位置づけられる¹¹⁾。青山らは¹²⁾、ササ中のキシラン

の可溶化に際して、反応時間10分間、温度197°Cの蒸煮条件が良好であること、ササ稈部中に存在する水可溶性の塩基性塩類が、蒸煮によるキシランの加水分解を妨げることを報告した。さらに反応系に酸触媒を加えることで、蒸煮条件の緩和およびキシラン回収率の改善が期待される。本研究では、6種類の無機塩および3種類の有機酸を触媒として添加してササ稈部を蒸煮し、触媒が蒸煮物やキシランに及ぼす影響を調べた。

2. 材料と方法

2.1 試料調製

下川町管内の国有林内にて、クマイザサ (*Sasa senanensis* Rehd.) の稈部を採取した。風乾した稈部はハンマーミルで粗砕した。なお、1mmのふるいを通過したものは除去した。

ササ稈部に含有される塩基性無機塩類を除くため、ササ稈部粗粉碎物は定法 (JIS P 8005-1976) で熱水処理した。処理残さは1週間風乾した後、蒸煮に供試した。

2.2 無機塩および有機酸の添加

試料1kgに対して無機塩および有機酸が所定濃度(5~30mmol)になるように各水溶液を噴霧し、十分にかくはん後、2日間冷蔵保存した。無機塩(塩化アルミニウム, 硫酸アルミニウム, 塩化鉄(), 塩化カルシウム, 塩化アンモニウム, 硫酸アンモニウム), 有機酸(酢酸, 無水マレイン酸, 無水コハク酸)および触媒を加えない無添加の10条件の試料を青山らと¹²⁾と同様に含水率40%に調製した。

2.3 蒸煮

無機塩, 有機酸を添加した試料および無添加試料60gをステンレス製のカゴに充填し, オートクレーブ(500l)中で飽和水蒸気179~197(10~15 kgf/cm²)で10分間処理した。蒸煮物は風乾して収率を求め, ウィレーミルで1mm以下に粉碎して分析試料とした。

2.4 糖組成およびリグニンの分析

蒸煮試料を前述と同様の方法で熱水抽出した。得られた熱水抽出物および残さの中性糖量はEffland³⁾の方法およびHPLC法¹⁴⁾で, Klasonリグニン量はEfflandの方法で定量した。なお, HPLCの分析条件はエリトリトールを内部標準として以下のとおりである。

カラム: Aminex HPX 87P(300×7.8mm, Bio-Rad)
 カラム温度: 85
 溶出溶媒: 水(流速, 0.5ml/min)

3. 結果と考察

3.1 触媒種および温度が蒸煮に及ぼす影響

ササ稈部中には水可溶性の塩基性塩類が存在し, それらの影響を除くため, ササ粗砕物を事前に熱水

第1表 ササ稈部の化学組成(対原料%)

灰分	2.2
熱水抽出物	8.1
Klason リグニン	23.9
構成糖	
グルコース	43.6
キシロース	24.5
アラビノース	2.3

抽出した。なお, ササ稈部の化学成分は第1表のとおりである。

各触媒が蒸煮収率, 熱水抽出物量, Klasonリグニン量に及ぼす影響を第2表に示した。触媒無添加の場合, 蒸煮温度が増加するに伴って熱水抽出物量は増加した。しかし, Klasonリグニン量に変化はなく, 収率の低下もあまり見られなかった。これに対して触媒を添加した場合は, 温度の上昇にともない蒸煮収率の低下が大きく, また触媒添加量の増加により収率が減少した。特に塩化アルミニウム, 硫酸アルミニウム, 塩化鉄()でその低下が著しかった。

触媒無添加と比較して, 蒸煮温度179 では無水コハク酸を除いた触媒種において, いずれの添加量においても, 熱水抽出物量が増加した。しかし, 191 および197 では, いずれの触媒種においても抽出物量は低下した。特に塩化アルミニウム, 硫酸アルミニウム, 塩化鉄()において著しく減少した。

Klasonリグニン量については, アンモニウム塩および有機酸で, 同一温度で添加量が増加するのに伴い減少する傾向が認められた。塩化アルミニウム, 硫酸アルミニウム, 塩化鉄, 塩化カルシウムでは, 蒸煮温度179 および191 で添加量の増加に伴いリグニンは減少したが, 197 で添加量の増加に伴い再び増加する傾向が見られた。より高温の蒸煮条件では, 糖から由来するフルフラールなどの分解物がリグニンと再結合し¹⁵⁾, 酸不溶性残さを与えるものと考えられる。

Rughaniら⁴⁾は, 塩化アルミニウム, 硫酸アルミニウムおよび塩化鉄()を触媒とした200 前後の比較的低温度の広葉樹チップの蒸煮で, リグニンの可溶化はほとんど伴わず, ヘミセルロースの分解が促進することを報告している。ササでも蒸煮収率の低下は大きく, これらの触媒添加により広範なヘミセルロースの分解が示唆された。

3.2 触媒種および温度がキシランに及ぼす影響

ササ稈部のキシランの可溶化に及ぼす触媒種および添加量の影響について第3表に示した。青山らは触媒無添加の場合, 反応時間10分間, 温度197 の蒸煮条件で, 可溶性キシランの収率が最大になるこ

第2表 各触媒種におけるササ稈部蒸煮処理後の収率, 熱水抽出物量, Klasonリグニン量(対原料%)

触媒	触媒 ^{a)} 添加率	収 率			熱水抽出物			Klason リグニン		
		179	191	197(°C)	179	191	197(°C)	179	191	197(°C)
無添加		88.0	86.5	85.4	11.3	24.0	27.5	23.9	23.9	24.1
塩化アルミニウム	5	81.5	80.5	74.0	15.4	23.5	21.6	23.1	22.4	22.0
	10	82.3	75.2	69.0	20.0	22.5	19.0	22.4	21.4	24.2
	30	68.6	61.8	57.3	14.7	12.0	11.6	21.4	22.1	25.4
硫酸アルミニウム	5	83.3	78.9	74.1	15.7	23.0	19.5	22.4	22.7	21.6
	10	80.3	73.2	66.5	19.7	19.6	14.3	20.9	22.0	23.9
	30	71.0	62.1	59.8	16.4	11.8	11.9	21.1	21.4	24.8
塩化鉄(Ⅲ)	5	83.5	78.1	76.3	15.2	21.9	20.3	23.1	23.1	21.8
	10	82.7	76.2	70.9	18.5	22.5	19.0	22.1	21.4	22.7
	30	76.8	70.4	66.3	22.0	18.0	15.1	22.3	21.1	24.9
塩化カルシウム	5	83.9	81.6	77.0	13.0	23.6	23.5	23.4	22.7	22.4
	10	80.9	78.5	75.4	13.1	23.1	22.6	22.7	22.8	22.5
	30	79.6	75.1	73.8	18.3	23.8	21.4	22.1	22.2	24.1
塩化アンモニウム	5	83.7	77.9	75.0	14.1	20.1	23.7	23.1	23.9	23.7
	10	82.1	76.4	74.3	16.0	21.3	24.5	22.4	23.1	23.4
	30	79.3	75.1	73.2	19.0	21.0	22.7	22.5	23.0	23.0
硫酸アンモニウム	5	81.1	78.7	73.8	14.6	21.4	21.4	22.9	23.4	23.0
	10	80.8	79.8	73.4	15.0	20.4	22.4	23.0	22.8	22.4
	30	80.9	77.0	72.3	16.8	22.1	23.1	22.4	22.9	22.7
酢酸	5	82.1	78.3	76.0	13.5	22.4	23.9	22.4	22.7	23.0
	10	81.5	78.0	75.3	13.7	22.0	22.4	22.5	23.0	22.1
	30	80.2	77.3	74.0	14.4	23.4	22.5	21.3	22.2	21.2
無水マレイン酸	5	83.2	81.0	79.6	11.3	20.2	24.2	23.4	23.0	22.7
	10	82.5	80.2	78.4	12.8	22.0	23.2	22.4	23.2	22.4
	30	80.6	78.6	76.8	18.2	23.8	22.0	22.0	22.4	22.1
無水コハク酸	5	81.9	80.2	77.6	10.8	20.0	23.6	23.1	22.8	23.2
	10	80.7	78.5	76.0	10.7	20.5	23.6	22.4	22.1	22.4
	30	79.8	77.8	74.6	11.4	19.5	23.0	22.5	21.8	21.7

a) : 試料 1 kg に対する触媒添加量 (mmol)

とを明らかにした。このとき熱水可溶物中のキシロース量 (WS) は対原料あたり 16.5% に達し, 抽出残さに残存するキシロース量 (WI) は低く, 蒸煮過程でのキシロースの消失量 (LS) も 4.4% にとどまっていた。触媒を添加した場合, すべての触媒種において, 無添加と同様に蒸煮温度の増加に伴って WI は減少した。さらに同一温度では触媒添加量が増加するほど WI の減少が認められ, その値はいずれの場合でも無添加よりも低かった。このことから, 使用した触媒種はいずれもササキシランの加水分解を促進していると思われる。

塩化アルミニウムおよび硫酸アルミニウムは, 蒸煮温度または触媒添加量が増加するほど, 急激に WI は減少し, LS は増加した。これらの塩はルイス酸であることが知られている。これらのルイス酸を加えることで, キシランからいったん生成したキシロー

スが蒸煮の過程でさらに二次的な脱水反応, すなわちキシロースがフルフラールなどの転換生成物にまで分解が進むことが示唆された。

アンモニウム塩では蒸煮温度 191°C 以上で, その添加量が低いにもかかわらず, 他の触媒よりも LS が大きかった。アンモニウム塩は高温下で NH₃ が遊離し強酸の性質を呈する¹⁶⁾。191°C 以上では, これらの酸が速やかにキシランを単糖化するとともに, ルイス酸系触媒と同様にさらにキシロースの脱水反応を進行させると考えられる。

酢酸, 塩化鉄(Ⅲ) および塩化カルシウムでは WS が大きかった。田畑ら⁷⁾ はフルフラール製造の目的で, チシマザサを 4% 酢酸および 1% 塩化カルシウムを含む水溶液で 145°C, 40 分間蒸煮し, ペントサンを対原料あたり 20% 以上回収している。本結果からも, 塩化カルシウムの添加により 191°C, 10 分の蒸

第3表 各触媒種におけるササ稈部蒸煮処理後のキシロース量(対原料%)

触媒	触媒 ^{a)} 添加率	温度(°C)								
		WS ^{b)}			WI ^{b)}			LS ^{b)}		
		179	191	197(°C)	179	191	197(°C)	179	191	197(°C)
無添加	5	3.6	10.6	16.5	19.9	11.2	3.6	1.0	2.7	4.4
塩化アルミニウム	5	9.3	16.0	12.4	13.2	3.9	0.0	2.0	4.6	12.1
	10	13.4	13.0	7.2	8.5	2.1	0.0	2.6	9.4	17.3
	30	4.0	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	20.5	23.6	24.5
硫酸アルミニウム	5	9.3	15.4	10.1	12.0	3.5	0.0	3.2	5.6	14.4
	10	11.4	12.0	4.0	6.2	0.0	0.0	6.9	12.5	20.5
	30	5.6	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	18.9	23.5	24.5
塩化鉄(Ⅲ)	5	9.0	15.2	13.8	12.5	3.7	0.0	3.0	5.6	10.7
	10	9.5	15.8	11.2	8.9	3.0	0.0	6.1	5.7	13.3
	30	12.4	10.5	6.1	3.8	0.0	0.0	8.3	14.0	18.4
塩化カルシウム	5	6.9	16.8	16.4	12.8	4.0	2.9	4.8	3.7	5.2
	10	7.2	17.1	15.3	12.3	3.2	0.0	5.0	4.2	9.2
	30	9.7	17.1	13.5	8.7	2.5	0.0	6.1	4.9	11.0
塩化アンモニウム	5	3.8	6.4	7.8	15.6	6.4	1.9	5.1	11.7	14.8
	10	4.6	6.1	8.5	14.4	6.1	1.9	5.5	12.3	14.1
	30	6.3	9.2	9.6	13.1	4.8	1.5	5.1	10.5	13.4
硫酸アンモニウム	5	3.8	9.6	8.5	13.2	4.8	1.3	7.5	10.1	14.7
	10	4.8	10.0	8.2	11.1	4.4	1.6	8.6	10.1	14.7
	30	5.4	10.6	9.0	10.6	3.7	1.5	8.5	10.2	14.0
酢酸	5	4.6	13.6	15.3	11.3	7.9	2.4	8.6	3.0	6.8
	10	4.6	13.8	14.9	12.8	7.2	2.6	7.1	3.5	7.0
	30	4.8	13.7	16.1	13.8	6.5	2.5	2.5	2.2	5.9
無水マレイン酸	5	5.7	11.4	12.4	15.4	7.4	4.0	3.4	5.7	8.1
	10	6.6	10.9	13.0	13.3	7.3	3.9	4.6	6.3	7.6
	30	7.0	10.6	13.8	11.6	4.5	2.5	5.9	9.4	8.2
無水コハク酸	5	5.3	9.6	11.6	17.6	7.7	4.0	1.6	7.2	8.9
	10	5.1	10.2	12.4	17.0	8.0	4.1	2.4	6.3	8.0
	30	6.0	11.2	14.0	13.0	5.4	3.7	5.5	7.9	6.8

a) : 試料 1 kg に対する触媒添加量 (mmol)

b) : WS : 熱水可溶部中のキシロース, WI : 熱水不溶部中のキシロース

LS : 消失したキシロース

煮条件で、損失が少なく高収率でキシランが回収されることが認められた。

4. まとめ

ササ稈部の蒸煮における無機塩および有機酸などの触媒が蒸煮物の化学組成に及ぼす影響を調べた。触媒を添加してササ稈部を蒸煮した場合、収率の低下を招いたため、触媒添加により広範なヘミセルロースの分解が示唆された。アルミニウム塩およびアンモニウム塩を触媒とした蒸煮は、ササの構成多糖類の分解が進みやすく、可溶化したキシランはキシロースからさらにフルフラールなどに分解されることが考えられた。それに対して、酢酸、塩化鉄(Ⅲ)

および塩化カルシウムはキシロースの分解、消失が比較的少なく、キシランの可溶化および低分子化に有効な触媒であることが明らかとなった。

文 献

- 1) Wayman, M. ; Andres, T. ; Winsborrow, B. : *Biomass*, 6, 183-191 (1984).
- 2) Wayman, M. ; Parekh, S. ; Chornet, E. ; Overend, R. P. : *Biotechnol. Lett.*, 8, 749-752 (1986).
- 3) Mackie, K. L. ; Brownell, H. H. ; West, K. L. ; Saddler, J. N. : *J. Wood Chem. Technol.*, 5, 405-425 (1985).
- 4) Rughani, J. ; Wasson, L. ; McGinnis, G. : *J. Wood Chem. Technol.*, 10, 515-530 (1990).

- 5) Rughani, J. ; Wasson, L. ; Lynn, P. : *J. Wood Chem. Technol.*, 12, 79-90(1992) .
- 6) 保坂秀明, 鈴木弘, 布村昭夫, 上杉隆久, 種田健造, 高橋弘行, 本江 満, 長谷川勇 : 林業指導所研究報告, 15, 41-63(1959) .
- 7) 田畑恒夫, 佐藤勝信, 藤島勝美, 末広吉生 : 工業化学雑誌, 64, 1103-1108(1961) .
- 8) Imaizumi, K. ; Nakatsu, Y. ; Sato, M. ; Sedarnawati, Y. ; Sugano, M. : *Agric. Biol. Chem.*, 55, 199-205(1991) .
- 9) Okazaki, M. ; Fujikawa, S. ; Matsumoto, N. : *Bifidobacteria Microflora*, 9, 77-86(1990) .
- 10) Toyoda, Y. ; Hatanaka, Y. ; Suwa, Y. : Proc. 47th Ann. Meeting Jpn. Soc. Nutr. Food Sci. (Tokyo), p. 109 (1993) .
- 11) Ishii, T. ; Tanaka, J. : *Mbkuwai Gakkaishi*, 30, 230-236 (1984) .
- 12) Aoyama, M. ; Seki, K. : *Holzforshung*, 49, 193-196 (1995) .
- 13) Effland, M. J. : *Tappi*, 60, 143-144(1977) .
- 14) Pettersen, R. C. , V. H. Schwandt and M. J. Effland : *J. Chromatogr. Sci.*, 22, 478-484(1984) .
- 15) Schultz, T. P. ; Bierman, C. J. ; McGinnis, G. D. : *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.*, 22, 344-348(1983) .
- 16) Sudo, K. ; Shimizu, K. ; Ishii, T. ; Fujii, T. ; Nagasawa, S. : *Holzforshung*, 40, 339-345(1986) .

- 利用部 成分利用科 -

(原稿受理 : 1997.5.30)