

木材の加水分解に関する研究 (Ⅲ)*

クリ材ホロセルローズの酸分解と生成物の
ペーパークロマトグラムについて

福渡七郎・中田幸次郎 (林産製造学研究室)

Shichiro FUKUWATARI, Kojiro NAKATA

Studies on the Wood Chemical Conversions (Ⅲ)

Acid Hydrolysis of *Castanea crenata* Holo-cellulose and
the Paper-chromatogram of the Hydrolysate.

著者らは、先報において木材の加水分解の理論に役立たせる目的の下にホロセルローズの硫酸による加水分解の実験を報告した。その分解曲線の結果によりホロセルローズ分解の過程をさらに詳しく究明するの必要を認め、酸分解実験を追加するとともに、各段階における生成物のペーパークロマトグラムを求め、分解反応と酸濃度および反応時間との関係を観察した。

原料としては前の通りクリ材を用いた。ホロセルローズを用いることにより、木材中のセルローズ、ヘミセルローズの加水分解の状況を明らかにしようとともにリグニンの影響及びクリ材に含まれるタンニン類の影響をも除くことができる。ペーパークロマト実験はさらに続行する予定であり、今回は予備実験の範囲にすぎないものである。

(1) 実験材料と調製

供試したクリ材は、本学演習林、大角山産、*Castanea Pubinervis* Schneid または *C. crenata* Sieb. of Zucc. で伐採高50cm、胸高直径15cm、1961、10、4に伐採、剥皮して円板よりチップとしてとり、粉碎機により40~50 meshの木粉をとり、実験に供したことは前実験と同様である。試料の産地と樹種が先報と同様であるので、材料の分析を省略した。

分解に用いた硫酸(関東化学KK, 1級)は比重計によって所定濃度の水溶液とした。第1表に指示濃度と実際濃度との関係を示す。

ホロセルローズの調整は前と同様であり、アルコールベンゾールで抽出したのち、亜塩素酸ナトリウムを用い、湯浴上にて脱リグニンを行なった。反覆回数も前と同様に3回で白色となり、反応は完了したと認められ

第1表 硫酸水溶液の濃度

指示濃度 %	比 重 d ₄ ¹⁵	実際濃度重量 %
45	1.355	45.35
50	1.400	50.11
55	1.450	55.03
60	1.505	60.18
65	1.560	65.20
70	1.615	70.00
72	1.640	72.12
77	1.700	77.17

た。

ホロセルローズ中のリグニンを硫酸法により定量した結果は2.60%であった。

(2) 硫酸による加水分解実験

前実験によれば、分解反応の第一段階、即ち、硫酸濃度30%までは問題がないと考えられたので、今回は省略し、必要なときは前実験を参照することとした。

硫酸濃度40%以上において分解過程を明らかにするために必要にして充分な回数を実験した。行なった実験の硫酸濃度は、40%より70%までは5%おきとし、これに72%と77%を加えた。72%はリグニンの分析濃度であり、77%は Jeffery らの実験⁽³⁾との比較のためである。

77%、30分ではほぼ完全に分解したので、それ以上は省略した。これによってほぼ分解の段階を明らかにすることができた。その結果は、第2表、第1図の通りである。

これによって、処理濃度との関係を知ることができる。77%以上の濃度については今回は行なわなかった。

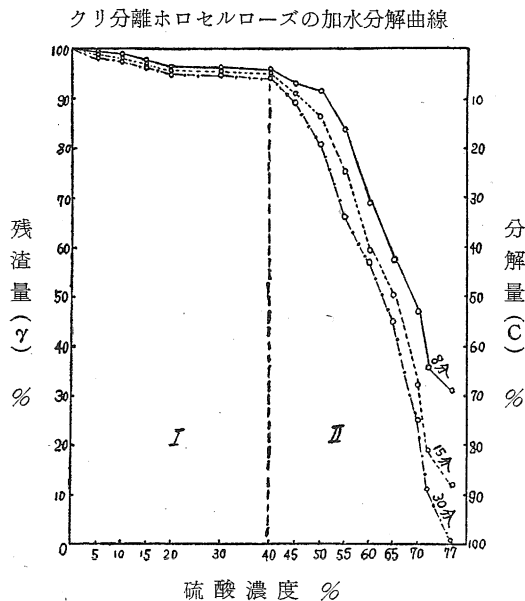
次に、反応時間との関係であるが、われわれの目的は

* 前報「木材糖化に関する研究」を一部改題する。

第2表 クリ分離ホロセルローズの硫酸分解における残渣量 (%)

	処理時間			
	硫酸%	8分	15分	30分
実験 I	5	99.76	99.60	99.04
	10	99.21	98.58	97.88
	15	98.05	97.82	97.60
	20	97.87	97.68	97.50
	30	97.80	97.43	96.93
	40	97.61	96.93	96.12
実験 II	45	93.43	91.96	89.32
	50	91.99	86.71	80.84
	55	84.21	75.79	66.42
	60	69.47	59.68	57.40
	65	57.86	50.11	45.74
	70	47.42	32.01	25.23
	72	35.43	19.08	10.18
	77	31.04	12.41	1.31

第 1 図

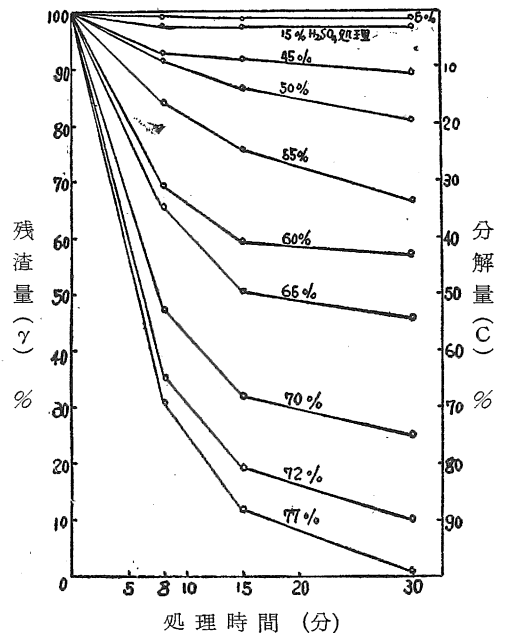


分解過程を明らかにする所にあるので、濃度45~77%において、時間は8分、15分、30分の3点について残渣と分解液を求め、反応速度及び生成物の変化を観察した。反応温度はすべて30°Cである。

分解実験の方法は、ホロセルローズ 1gr を 100cc 容ビーカーに採り、各濃度の硫酸溶液 20cc を加えて、30°C の恒温水槽中で反応せしめ、所定の反応時間の後、取出して、硫酸濃度 5% 以下に稀釈し、ガラスフィルター (1G4) にて吸引ろ過し、次いで蒸溜水にて充分に洗

第 2 図

クリ分離ホロセルローズの分解速度曲線



滌した。この際、前の実験の如く中和しなかった。

ろ液を分析する必要のためと、充分に水洗すれば残渣量に影響するところ少ないとみて、充分な洗滌の後、105°C に乾燥して残渣量を求めた。最後の水洗はほぼ中和に近いことを確認する必要がある。残渣量はすべて絶乾ホロセルローズに対する%として算出した。

ホロセルローズの含有水分は、4.5%及び5.5%であった。従って、1gr のホロセルローズの含む水分量は、約 0.05gr であり、用いた硫酸 20cc の濃度に及ぼす影響は實際上無視しうる範囲にある。

以上の実験の結果、硫酸濃度との関係においてる段階の分解反応が認められ、反応時間とともに、反応速度と分解生成物の変化が認められた。

分離ホロセルローズと、木材中の天然ホロセルローズの分解率(量, %)を比較すると第3表の通りであり、第一段階及び第三段階では天然ホロセルローズの分解率が常に大きく、第二段階のみが、分離ホロセルローズの分解率の方が大きくなる場合のあることを示している。

(3) 酸加水分解曲線の考察

硫酸によるホロセルローズの加水分解曲線を見るに、第一段分解を終ったのち、第三段階に入る前に第二段階の反応が存在すると認められる。各段階の分解反応を行なう硫酸濃度の範囲及び転向濃度は次の如くである。

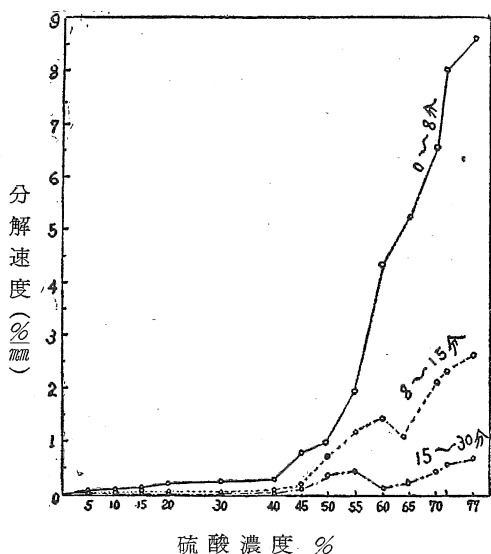
そこで、分解反応速度 (dc/dt) [%/min] を計算してみると、第4表、第3図を得た。これ(下表II)を、前実験による木材中の天然ホロセルローズ及び、分離ホロセルローズ(下表I)について、70%硫酸におけるその分解量(%)を比較すると次の結果となる。

反応時間	天然ホロセルローズ	分離ホロセルローズ (I)	分離ホロセルローズ (II)
8分	62%	54%	53%
15分	68%	90%	68%
30分	100%	100%	75%

今回のホロセルローズ(II)は前ホロセルローズ(I)に比し、後半即ち、第3段階(45~100%)の分解において難分解性を示した。しかし、70%付近までは、天然ホロセルローズとほとんど同じ速度で分解している。

第3図

クリ分離ホロセルローズの分解曲線



次に、同一時間30分処理について、各濃度の硫酸による分解量(%)を比較すると次の如くなる。

硫酸濃度	天然ホロセルローズ	分離ホロセルローズ (I)	分離ホロセルローズ (II)
20%	15%	2.5%	(2.5)%
60%	36%	37%	43%
70%	100%	100%	75%

今回のホロセルローズは70%の高濃度において抵抗性を示した。この結果は、個体差によるものか、他の理由によるかはまだ明らかでない。

上述の表の如く反応速度は反応段階の上では終段階において大となるが、時間的には初期に大であり、8分で過半の分解を終るのであるが、それ以後の分解については二次分解や逆合成等の反応の行なわれるものであり、

応用の面においては慎重なる操作を必要とし、動力学的研究を詳しく行なう必要がある。

分解速度については、第二、第三段階において、天然ホロセルローズと分解ホロセルローズは、大体の傾向として大差ないが、その値は実験条件に支配され変化しやすいと見られる。

(4) 分解生成物のペーパークロマトグラムによる定性分析

(a) 実験法

上記の各条件において、ホロセルローズを酸分解して生成する糖を定性分析した。供試した分解液は、酸濃度については、45, 50, 55, 60, 65, 70, 72, 77%の8例、反応時間は、酸濃度65, 70%の2種について、8分、15分、30分処理の3例の分解液を試料とした。

供試用の分解液は、洗滌水を含めて得た全分解液を1ℓ容ビーカーに移し、約60°Cの温湯の中にてBaCO₃で中和し、ろ過した後、45~50°Cにて減圧濃縮して全糖の濃度を約2%になるよう調整した。

ろ紙は、東洋ろ紙 No. 52 (40×20cm) を使用した。

次に展開剤としては、n-ブタノール;ピリジン;水系容量比6:4:3を選定した。この展開剤は糖分析に対して選択性と感度が高いことが認められている。⁽⁴⁾

発色試薬としてはアニリン・フタル酸 (Aniline hydrogen Phthalate) を使用した。調製は常法による。

(b) 展開方法

展開は上昇法で行なった。先ずろ紙の下端から5cmの距離の点へ3cm間隔におおよそ300γ (γ=10⁻⁶g)程度の糖を含む検液を毛細管の先を用いてスポットし、これを熱風乾燥し、上記の展開溶媒をろ紙の下端よりしみこませ室温(約12°C)で上昇せしめた。かくして上昇展開は約20時間で終り、とり出して十分に風乾し、溶媒を完全に除去した。続いて上昇展開を2回繰返す。即ち展開は3回行なった。後にアニリン・フタル酸で発色せしめた。

比較すべき標準試薬としては、キシロース、グルコースの2主成分の他、ガラクトース、フラクトース、マンノース、アラビノース、計6種を各1%あて混合したものを用いた。他の標準試薬は次の機会にゆずる。上と同様に展開、発色せしめた。

検出は、125~130°Cの定温乾燥器の中で15分間加熱し発色せしめて行なった。125°C、10分間位いで発色が始まる。キシロースは最初、桃色に発色したが、のち茶黒色に変じた。グルコースとマンノースは茶色を、ガラクトースは黒味を帯び発色した。従って、キシロース、グルコースの判別は容易である。

第5表 スポット上昇距離, $l = l_0 \cdot Rf$ の表 (cm)

標準糖類のスポット上昇距離

キシロース 22.5cm	} 20.9cm
グルコース 18.5cm	
ガラクトース 17.0cm	
マンノース アラビノース フラクトース	

A. 濃度との関係

処理時間 (min)	硫酸濃度 (%)	スポット群 (I~X) の $l = l_0 \cdot Rf$									
		I	ロ	ハ	ニ	ホ	ヘ	ト	チ	リ	ヌ
30	45	22.1	19.2	14.5							
"	50	22.3	19.3	14.9	6.5						
"	55	22.4	19.5	14.7	7.2	2.3					
"	60	22.0	19.0	14.5	6.5						
"	65	22.0	18.1	14.2	6.0						
"	70	22.4						18.5	10.8	8.2	20.1
"	72	22.6						18.9			4.6
"	77	22.7						18.7			3.6
平均		22.3						18.7			
備考		キシロース						グルコース			

B. 時間との関係

硫酸濃度 (%)	処理時間 (min)	I	ロ	ハ	ニ	ホ	ヘ	ト	チ	リ	ヌ
65	8	22.4	19.5	14.4	6.1						
"	15	22.5	19.7	14.3	6.5						
"	30	22.0	18.1	14.2	6.0						
70	8	22.7		14.5	6.6						20.4
"	15	22.5		14.5			18.7				
"	30	22.4					18.5	10.8	8.2		20.1
備考		キシロース					グルコース				

(5) ペーパークロマトグラムの観察

現われたスポットをその上昇位置によって、I, ロ, ハ, ニ, ホ, ヘ, ト, チ, リ, ヌの10群に分類した。この報告では、Rf 値の代りに原点よりの各スポット群中心の上昇距離 $l = l_0 \cdot Rf$ を表示する。実験結果は第4図、第5表の通りである。ただし、 l_0 は用いた溶媒の透過先端までの距離であり、常数とみなす。

まず、酸濃度との関係についてみると、酸濃度45~77%の範囲において、(I)群の位置は、22.1~22.7の範囲にあり、ほぼ一定しているとみられる。平均22.3cm、キシロース (22.5cm) と判定される。次に(ヘ)群の上昇距離は、18.5~18.9、平均18.7cmで、グルコース (18.5cm) と検定される。

これによると、キシロースは45%以上の高濃度において多量に検出されることを示した。

グルコースは、酸濃度65%まではほとんど検出され

ず、これ以後に初めて検出され、第三段階の分解は主としてグルコースへの分解であることを示した。

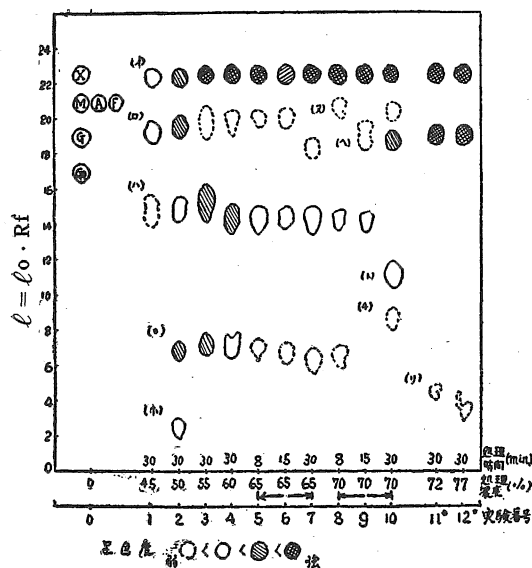
両者以外の8群の物質は、今後の実験にまつべきであるが、ロ群は、酸濃度65%まで現われるが、70%では消失し、50%付近で最大の抽出を見ているのでペントーズの低重合体である可能性が多い。

ハ群は、消失と同時にグルコースが現われているので、ヘキソザンの低重合体であると推定され、その量は55~60%濃度のところによく、上記の第二段階の反応に相当する。

次に、ニ群は上昇位置が低い、 $l = 6.0 \sim 7.2$ cm他の著者の実験例よりみるに、⁽⁴⁾ゲンチオビオーズである公算が大きい。

次に、時間との関係を見るに、60%濃度においては、著しい変化は見られない。つまり第2段階の反応が、初反応から同様の反応を続けて行くものであるが、30分処

第 4 図
クリ分離ホロセルローズ酸分解液の
ペーパークロマトグラム



(0) 標準糖類

X=キシローフ, M=マンノース, A=アラビノース,
F=フラクトース, G=グルコース, Ga=ガラクトース

- | | |
|--|---|
| (1) 45% H ₂ SO ₄ にて30分処理 | (8) 70% H ₂ SO ₄ にて8分処理 |
| (2) 50% " 30分 " | (9) 70% " 15分 " |
| (3) 55% " 30分 " | (10) 70% " 30分 " |
| (4) 60% " 30分 " | (11) 72% H ₂ SO ₄ にて30分処理後希 |
| (5) 65% " 8分 " | 釈して5時間加水分解 |
| (6) 65% " 15分 " | (12) 77% H ₂ SO ₄ にて30分処理後希 |
| (7) 65% " 30分 " | 釈して5時間加水分解 |

理によりわずかにグルコースの生成がみられる。しかるに、酸濃度70%、即ち、第3段階の反応は、生成糖に著しい変化を示すものであり、8分ではグルコースの生成がなく、15分にて分解生成され、30分にて多量の生成をみる。

以上要するに、ホロセルローズの加水分解はキシロー

ズと、グルコースとを目標として進行するが、その中間過程において、ペントーザン、ヘキソーザンの低重合体が分解または逆合成によっていろいろの状態、構造のものが現われるものとみられる。われわれは、72%、77%の酸濃度で処理したる後、希釈し、5時間後加水分解したるものは、これらの中間体または低重合体はほとんど見られず、キシロース、グルコースの二成分よりなる純良な分解液の生成せられたことを確かめることができたことは第4図表の示す通りである。ただし、低位置に少量の分解生成物(リ群)の存在することが検出されている。

以上の実験により、ホロセルローズを用い、木材のヘミセルローズ、及びセルローズの加水分解の過程を比較的容易に解明することができると確信された。

× × ×

本実験に当り、本研究室、久下喬助教授、神保幹夫助手並びに日本木材化学工業KKの協力をえたことをここに謝意を表します。

文 献

1. 福渡・宮本：木材糖化に関する研究(I)、アカマツの硫酸分解について：島根農大研究報告，第9号 A-2，P 109~112 (1961)
2. 福渡・中田：木材糖化に関する研究(II)、クリとそのホロセルローズの酸分解について：島根農大研究報告，第9号 A-2，P 113~117 (1961)
3. J. E. Jeffery, E. V. Partlow, and W. J. Poglase; Anal. Chem. Vol. 32, No. 13, P 1774~1777: Chromato-graphic Estimation of Sugars in Wood Cellulose Hydrolyzates.
4. 麻生・柴崎：多糖類の酸糖化生成糖に関する研究(2)、木材濃硫酸糖化液の糖組成：農化，Vol 31, No. 1, 1957.

Summary

Holocelluloses isolated from *Castanea crenata* were hydrolysed by the sulfuric acid of various concentrations, and the sugars contained in the hydrolysates were qualitatively determined by the paper-chromatograms.

The curves of the acid concentration against degradation of the holocellulose had three stages. In the first stage, 0~7% of the holocellulose, probably a part of pentosans, were converted by 0~30% H₂SO₄ within 30 minutes into xylose, xylobiose and other oligosaccharides. During the process of the preparation of holocellulose, some of pentosans may be removed. In the second stage, 7~45% holocellulose were hydrolysed by 30~62% H₂SO₄ within 30 minutes into oligosaccharides and other degraded hexosans, but glucose could not be found. At the last staged, 45~100% of the holocellulose, were completely hydrolysed

by 62~77 % H_2SO_4 within 30 minutes to xylose and glucose, but the other than these two sugars were not detected, except a small amount of a reaction products detected at a lower position of the paper-chromatograms.

The velocities of the hydrolysis of the isolated holocellulose and the native or proto holocellulose in its mother wood meals were considered to be almost same at the second and third stages, although the velocities were readily affected by the experimental conditions. On the first stage, the velocities of the isolated were more rapid than the native holocellulose.