

# 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

福渡七郎・中田幸次郎

(林産製造学研究室)

Shichirō FUKUWATARI, Kōzirō NAKATA

Studies on the Wood Chemical Conversions (II)

Acid Hydrolysis of *Castanea crenata* and of its Holo-cellulose.

先報の結果、木材の三主成分であるセルローズ、ヘミセルローズ、リグニンとの相互作用、又セルローズのうち、 $\alpha$ -cellulose、その他のフクラシヨンの加水分解に関するデータを求める必要を感じ、まづ、木材中のホロセルローズ、即ち天然ホロセルローズ及び木材より単離せるホロセルローズの酸分解に関する実験をすゝめた。

研究の対象は、島根地方の資源開発に役立てるため、その広葉樹代表としてクリをえらんだ。

## (1) 材 料

松江、大角山演習林のクリ *Castanea pubinervis* Schneid 又は *C. crenata* Sieb of Zucc. 胸高直径14cmを伐採(1959, 12, 10)し、樹高2.1m、心材直径7cm、辺材部3.5cmの厚さ20mmの円盤をとり、チップ(0.5×0.5×20mm)とし、粉細した。3回の粉碎により、62%を占める40~60メッシュのものを実験に供した。

## (2) 分 析

上記の40~60メッシュのクリ木粉を分析した。すべて3回の平均値である。新しい項目であるホロセルローズは、亜塩素酸ナトリウム処理により定量した。広葉樹であるので、 $\text{NaClO}_2$ 処理は3回、計3時間行った。試料はアルコールベンゾール(1:2)抽出せるもの2.5gr。氷醋酸は0.2ccを用いた。尚ホロセルローズ調製法と同様であるので下記の説明を参照されたい。定量の結果は第1表の通りである。

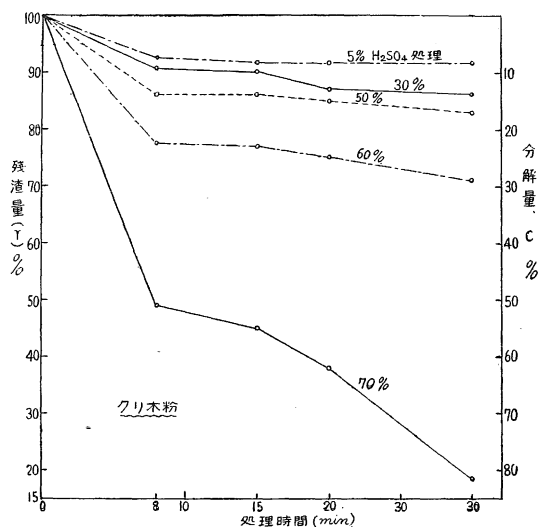
## (3) クリ木粉の硫酸による加水分解

加水分解の方法は先報と同様(試料1gに酸液20cc)であるが、30分以内の短時間の範囲について実験した。ま

表1. クリ木粉の分析結果

	分析項目	分析値 (3回平均)	備 考
1.	水分	10.8	
1'.	アルコールベンゾール抽出後の水分	13.89	
2.	灰分	0.34	
3.	冷水抽出分	3.09	以下無水物中の%
4.	温水抽出分	4.45	
5.	1%NaOH抽出物	24.10	
6.	アルコールベンゾール(1:2)抽出物	3.4	
7.	ペントーザン	18.80	
8.	ホロセルローズ	82.48	12% $\text{HCl}$ 法 $\text{NaClO}_2$ 法
9.	リグニン	18.14	72% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 法

図1 クリ木粉の加水分解曲線 I—初期速度曲線



\* 第1報と同時に日本化学会常会(1960)にて発表した。

た木粉の粒度は40~90メッシュの間をとった。硫酸の濃度は 15°C において比重計により調製した。分解後の残渣の定量結果は第 2, 3 表図 1, 2 の通りである。

図 2 クリ木粉の加水分解曲線

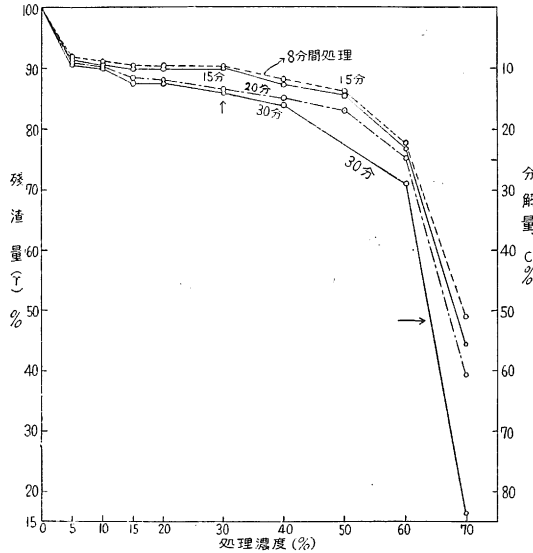


表 2

硫酸水溶液 (%)	硫酸水溶液の調製		経 材 (40~60mesh)	過 クリ, 分離ホロセルローズ
	比 重 d <sub>4</sub> <sup>15</sup>	重 量 (%)		
5	1.035	5.23	残渣の色の変化なし	残渣変色せず
10	1.070	10.19	"	"
15	1.105	15.03	"	"
20	1.145	20.26	"	"
30	1.220	29.84	"	"
40	1.310	40.35	"	"
50	1.400	50.11	30分後の褐色	20分後黄色発泡
60	1.505	60.18	20分後黒褐色コロイド生成	30分後淡褐色
70	1.615	70.00	直ちに黒褐色	5分後褐色完全溶解, 濾液着色

ペントーザン量を、第 1 表の原料木粉分析値より計算すると、22.8%となり、ペントーザン値は多少大きい値を与え、ホロセルローズ調製中にペントーザン部分が失われる傾向は認められない。

c. クリ・分離ホロセルローズの硫酸分解

分解方法は前と同様に行った。時間は30分以内の短時間の範囲で行い、酸濃度は70%以下を実験した。その結果は、第 3 表及び第 4 表の通りである。残渣量はすべて絶乾ホロセルローズに対する%である。硫酸液量は原料 1 gr に対し 20ccである。

その結果を図示すれば、第 3, 4 図の通りである。

すなわち、70%硫酸を使用する場合、15 分間にて分離

40%以下の濃度の酸で処理した残渣は変色せず、高濃度ほど黒褐色化する。濾液、即ち、糖液の色は高濃度まで無色透明である。但し、濃度60%以上の処理による濾液はコロイドを生じ濾過は困難となる。

(4) クリ・分離ホロセルローズの硫酸による加水分解

a. ホロセルローズの分離、調製

原料は上述と同じ 40~60メッシュのクリ木粉を用い、アルコールベンゾール (1:2) 混合液で脱脂したのち、その原料2.5gに対し、蒸留水を 150cc 亜塩素酸ナトリウムを1.0g及び水醋酸を0.2ccの割合に加え、70~80°C の湯浴上にて軽く振盪しつつ 1hr 加湯する。さらに冷却することなく、水醋酸0.2cc 及び亜塩素酸ナトリウム1.0gr を補給し、反復 3 回処理、即ち 3 時間処理した。残渣が白色となったことを認め、冷水及びアセトンで洗滌した。

b. クリ・ホロセルローズの分析

上記の如く調製せるホロセルローズの水分及びペントーザンを常法により定量した結果は次の如くである。

- (1) 水分 13.76% 3 回平均値
- (2) ペントーザン 23.44% " , 無水物%

表 3 クリ木粉の硫酸加水分解における残渣量 (%)

硫酸濃度 (%)	処理時間 (分)			
	8	15	20	30
5	92.64	91.98	91.79	91.65
10	91.50	90.76	90.48	90.28
15	90.97	90.41	88.85	87.78
20	90.90	90.18	88.67	87.98
30	90.56	90.04	86.98	86.23
40	87.46	87.06	85.18	84.89
50	86.31	86.19	85.70	83.31
60	77.86	76.69	75.20	71.18
70	49.16	44.62	38.17	17.74

表 4 クリ天然ホロセルローズとその加水分解残渣の計算値 (%)

硫酸濃度 (%) \ 処理時間 (分)	8	15	20	30
5	91	90	89	89
10	89	88	88	88
15	88	88	86	85
20	88	87	86	85
30	88	87	84	83
40	84	84	82	81
50	83	83	82	79
60	72	71	69	64
70	38	32	25	0

表 5 クリ分離ホロセルローズの硫酸分解における残渣量 (%)

反応濃度 (%) \ 反応時間 (分)	8	15	30
5	99.76	99.60	99.04
10	99.21	98.58	97.88
15	98.05	97.82	97.60
20	97.80	97.68	97.50
30	97.61	97.43	96.93
40	97.87	96.93	96.12
50	71.84	69.05	67.32
60	69.57	65.97	63.01
70	46.94	10.31	0

図 3 クリ分離ホロセルローズの分解速度曲線 (I)

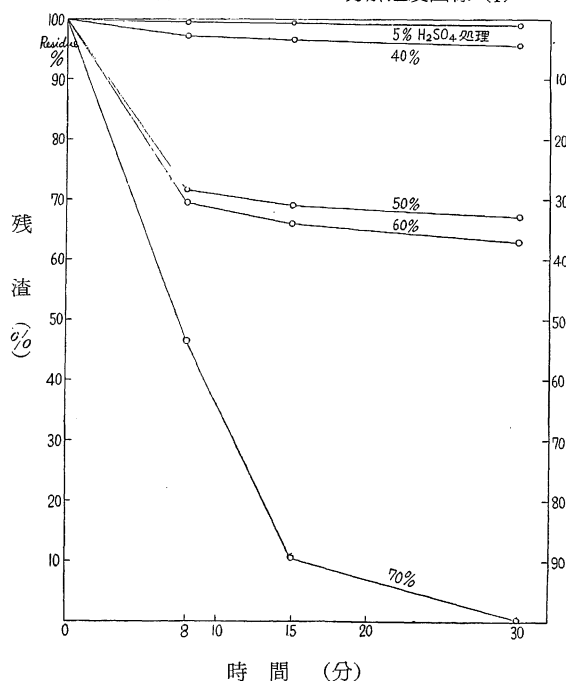
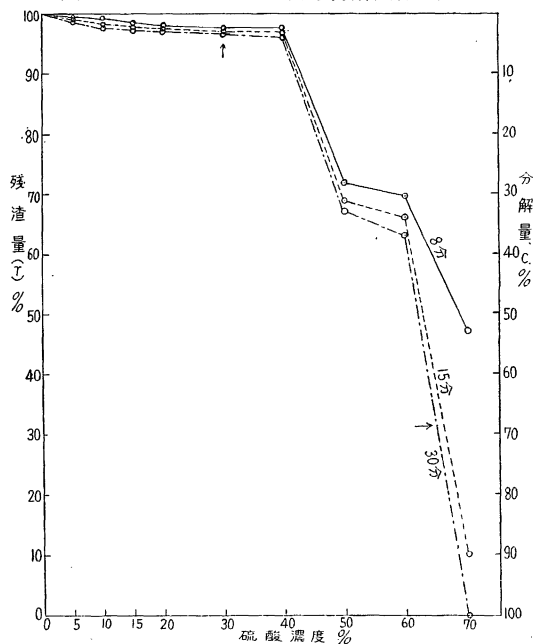


図 4 ホロセルローズの加水分解曲線 II



ホロセルローズの90%を分解し終る。この場合水分のやゝ少い木粉よりも速かに進行する。この反応速度を各時間における分解量につき比較すると第5表の通りである。加水分解反応を常温で行う場合、硫酸濃度の決定が極めて大きい意義があることを示している。

表 6 70%硫酸による加水分解速度の比較 (各処理時間における分解量の表)

処理時間 (分)	アカマツ天然ホロセルローズ	クリ天然ホロセルローズ	クリ分離ホロセルローズ
8	—	62	54
15	—	68	89.7
20	—	75	—
30	99	100	100

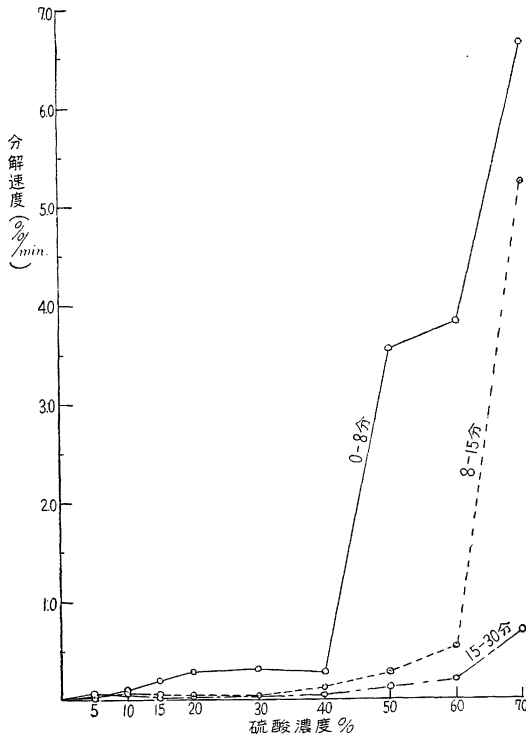
次に硫酸濃度との関係を第4図について見るに、三段階の分解を明らかに本例は示している。第1段階は酸濃度約30%にて、第二段の分解は濃度45%前後を中心として行われ、第三段階は65%を中心に行われた。今、30分処理において各段階における分解量を示すと次表の通りである。

この表の示すところによると、広葉樹においては第二段反応にて分解される部分が大きい。今後の実験にてこの点を一層明らかにしたい。

尚、中和に要する NaOH量は、実験においては硫酸の濃度により所要量に差があり高濃度 (70%) においては低濃度 (5~10%) 処理の場合よりもかなり多く要することを示した。その割合はクリ木粉の場合もホロセルロー



図 6 クリ分離ホロセルローズ HoCis の分解速度



(a) 各反応段階における分解量

クリ木粉, すなわち天然ホロセルローズにおける第2段階の範囲は明らかでなく, これに反して初期の反応である一段階は, アカマツの場合と同様に明らかでありその分解量も大きい. 表4によれば, その分解量もほぼ同じである.

(b) 分解率の変化

酸の濃度及び処理時間における分解率の 変化を求めると, 第8表をうる. 高濃度における分解率は, 分離ホロセルローズが, 低濃度では天然ホロセルローズが大なることをよく示している.

(c) 分解速度の変化

更に, 先報のデータも加え, アカマツ, クリ材の分解速度の変化を求めると, 第9表及び第6図をうる. その結果, 処理時間についていえば, 8分以内の初期反応の分解速度が最も大きい. 次に, 処理濃度についていえば高濃度ほど大きい, それは直線的でなく, 40~60%以上に達すると著しく増大する.

又, 原料別についていえば, 針葉樹と広葉樹とでは, 低濃度の領域において, クリの方が特に天然ホロセルローズの分解速度が大きいことを示した. 高濃度の領域では, 針葉樹ホロセルローズの分解量が多い.