

ヘミセルローズに関する研究

第 1 報

ヤマザクラ幹材ヘミセルローズの抽出及び分別に就て

舘 勇・山 森 昇

(木材化学第 1 研究室)

Isamu TACHI and Noboru YAMAMORI: Studies on Hemicelluloses.

I. On the Extraction of Hemicelluloses from the Trunk Sawdust of *Prunus serrulata* Lindl. var. *spontanea* Makino (Yamazakura) and their Fractionation.

緒 論

植物細胞膜構成成分の 1 であるヘミセルローズは単一な物質ではなく、不均一な多糖類の混合物であつて、植物體よりの抽出条件如何によりその抽出量は勿論、加水分解産物として得られる糖及びウロン酸の組成比にも、又甚だしき場合には其の糖及びウロン酸の種類にも差異を生ずるものである。従つて、ヘミセルローズの研究に於ては、植物體内に存在するヘミセルローズを變質せしめず、可及的均一な物質として抽出、分別し得る合理的な方法を探索することが先づ要請されるのである。植物體より分離されたヘミセルローズは稀薄なアルカリに易溶であるが、植物體に存在するヘミセルローズは稀アルカリに依つて抽出することは容易ではなく、特に木材中のヘミセルローズを完全に抽出分離することは不可能とされてゐる。このヘミセルローズ抽出の困難を説明しやうとして多くの研究者が実験を試みた結果、ヘミセルローズ抽出の難易はヘミセルローズのアルカリに対する溶解性に支配されるのみでなく、むしろそれ以上に他成分即ち細胞膜構成成分としてヘミセルローズと共存するセルローズやリグニンとの結合關係に支配されることが明らかにされてゐる。而して、現在ではヘミセルローズはセルローザン (Cellulosan) とポリウロナイド・ヘミセルローズ (Polyuronide hemicellulose) とに 2 大別されてゐる。前者はセルローズ・ミセル内でセルローズと結合して存在し通常ウロン酸を含有しないが、後者はリグニンと一部、若しくは完全に結合し、必ずウロン酸を組成成分の 1 としてゐると考へられてゐる。

木材組織よりこれら兩ヘミセルローズを分別分離することは至難である。何故ならばアルカリに依つて抽出されるヘミセルローズはポリウロナイド・ヘミセルローズの外にセルローザンをも、またセルローズの一部をも混じ、この混合物より各々を分別分離する方法は未だ見出されてゐないからである。然しながら、リグニンと最も關係の密接であるポリウロナイド・ヘミセルローズはアルカリ抽出に先だつて兩者の結合を溶かし、且リグニンのみを除去する様な適当な處理を施した後に軽度のアルカリ抽出を行へばセルローズ及びセルローザンを混じらないか、若し混ずるとしても其の量を減少せしめて比較的均一なポリウロナイド・ヘミセルローズを分離することが可能と考へ得る。依て著者は潤葉樹材としてペントーザン含量に富むヤマザクラ幹材を選び、先づ其のポリウロナイド・ヘミセルロ

一ズを抽出する條件即ち、

- a) アルカリ抽出の前處理としてその諸種の脱リグニン處理の條件
- b) アルカリ抽出の條件

を檢討し、種々の條件下に調製された各 Preparation の收量を比較し、次いで最も普通の條件即ち 4% NaOH に依る常溫抽出で得た、ヘミセルローズに就て、現今専ら採用されてゐる NORRIS and PREESE 氏の分別法による分別を試み、分別條件として、

- a) 各 Fraction の沈澱に及ぼす水素イオン濃度の影響
- b) 各 Fraction の銅化合物形成に依る精製條件

を實驗的に検討し、而して更に、ヤマザクラ幹材ヘミセルローズの NaOH 抽出液より分別沈澱させて得たヘミセルローズ A₁, B₁, 及び C₁ 各 Fraction に就ての諸性質並に組成を驗した。これらの諸實驗の結果を本報に報告し、若干の考察を加へて見やうと思ふ。

實驗及び結果

I 實驗試料

實驗に供した試料材は樹令約 50 年の本邦産ヤマザクラ (*Prunus serrulata* Lindl. var. *Spontanea* Makino) で、樹幹の一部を切斷し樹皮を完全に剝離した後、之を 60 目篩の粉末となし風乾してヘミセルローズ抽出に使用した。その木材分析結果は第 1 表の如くである。

第 1 表 試料木粉の木材分析結果

灰	分	0.44
冷水可溶物		2.32
熱水可溶物		3.75
1% NaOH 可溶物		16.18
酒精・アルコール可溶物		2.77
全纖維素		53.42
α-纖維素		74.61
β+γ-纖維素		25.39
ペシトーザン		22.40
ガラクタン		0.47
マンナン		0.00
リグニン		22.81
全窒素		0.18

II ヘミセルローズの抽出に就て

A 脱リグニン處理とヘミセルローズ抽出との關係

a) ヘミセルローズのアルカリ抽出の前處理としての脱リグニン方法

著者は次の 3 種の脱リグニン處理を行つて抽出を檢討した。

i) A-處理 (酒精性 NaOH 處理)

本法は NORRIS and PREESE 氏が³⁾ヘミセルローズに混在するリグニン含量を減ずる目的で行つた脱リグニン處理で、アルカリ抽出に先だち試料木粉を 1% NaOH in 50% Ethanol で加熱してリグニンを除去する方法である。

ii) B-處理 (RITTER 氏法に依るホロセルローズの調製)

ポリウロナイド。ヘミセルローズのアルカリに對する溶解度が鹽素化脱リグニン處理に依つて増大することは BARLEY,⁴⁾ SAND and NUTTER⁵⁾ 及び ANDERSON 氏等⁶⁾多くの研究者の一致した見解である。この理由で著者は RITTER 氏等の方法⁷⁾に依り、木粉を鹽素化して得たるホロセルローズからヘミセルローズの抽出を驗した。

iii) C-處理

脱リグニン處理なしに先づ第 1 回のアルカリ抽出を行ひ、その後 15 分間の鹽素化を 2 回繰返すことに依りリグニンを除去し、再びアルカリにてヘミセルローズを抽出する方法で B-處理と同じ理由に基づくものである。

b) 脱リグニン処理が主要成分損失に及ぼす影響

試料木粉約 10g を採り温水抽出及び 0.5% 蔞酸アンモン抽出を行つた後、風乾せるものを出發物として前述の A-處理或は B-處理を施し夫々の残渣につき残渣率を求め、全纖維素、リグニン及びフルフラールを定量し、處理に依つて溶出除去された量を未處理試料即ち、温水及び 0.5% 蔞酸アンモンによる處理のみで脱リグニン處理を施さざる試料中の含量に對する百分率で損失率として表した結果は第 2 表の如くである。

第 2 表 脱リグニン處理が主要成分損失に及ぼす影響

成分 處理法	残渣率 (%)	全纖維素 (%)	全纖維素 損失率 (%)	フルフラール (%)	フルフラール 損失率 (%)	リグニン (%)	リグニン 除去率 (%)
未處理	—	57.42	—	12.45	—	23.07	—
A-處理	81.75	57.07	0.61	11.81	5.15	16.40	28.91
B-處理	78.43	56.93	0.85	11.59	6.91	3.12	86.48

本表で明らかな様に脱リグニン處理中に若干のフルフラール生成物質（主としてへミセルローズ）の損失が起つてゐる。PREECE 氏等は酒精性 NaOH による脱リグニン處理ではへミセルローズの損失は起らないと云つてゐるが著者の場合は約 5% のフルフラールの損失が認められた。又 RITTER 氏法に依るホロセルローズ調製に依ても同じくフルフラールの損失が起つてゐる。即ち脱リグニン處理はリグニンを溶出せしめるのみならず、若干のフルフラール生成物質たるへミセルローズをも同時に溶出することは明らかである。

C) 脱リグニン處理がへミセルローズのアルカリ抽出に及ぼす影響

實驗其の 1

上述の A-及び B-處理に依る兩脱リグニン試料の場合は冷 4% NaOH による 24 時間抽出を 2 回繰返してへミセルローズを抽出し、C-處理の場合は冷 4% NaOH で第 1 回の抽出を 24 時間行つた後、鹽素化してリグニンを除き、再び第 1 回の時と同様に第 2 回の抽出を行ひへミセルローズを溶出せしめた。而して何れの場合も抽出残渣はリトマス試験紙を青變せざるに至るまで水洗し、(濾液及び洗液は合して 500cc となし次の實驗用として保存) 風乾して、残渣率を求め、且各残渣中に殘存するリグニン、フルフラール及び全纖維素を定量した。其の結果は第 3 表に示した。表中の % は原料木粉に對するものである。對照實驗として行つたリグニン除去を爲さざる所謂未處理試料の NaOH 抽出残渣の分析値と比較すれば、A-, B-, C- 何れの處理の場合に於てもへミセルローズ(此處ではフルフラールとして示してある)の NaOH に依る抽出はリグニン除去に依つて容易になることを明示してゐる。

第 3 表 脱リグニン處理がへミセルローズのアルカリ抽出に及ぼす影響 (I)

成分 處理法	残渣率 (%)	全纖維素 (%)	全纖維素 損失率 (%)	フルフラール (%)	フルフラール 損失率 (%)	リグニン (%)	リグニン 除去率 (%)
未處理	68.95	56.52	1.57	5.23	57.83	23.07	21.33
A-處理	66.76	55.32	0.66	4.25	65.86	18.15	38.11
B-處理	60.15	49.92	3.06	1.88	84.90	14.28	86.83
C-處理	64.35	52.95	7.78	3.02	75.74	3.04	42.26
原料木粉	—	57.42	—	12.45	—	23.07	—

實驗其の2

上述の實驗に於て得た4% NaOH抽出液中に存在するヘミセルローズを定量する目的の下に、各處理に於て得たアルカリ液500ccのうち50ccを採り、鹽酸にて中和した後更に3%鹽酸液となし3時間120-125°Cの油浴中で加熱加水分解を行ひ、その加水分解液につき BERTRAND 法により還元糖を定量し、キシランとして示せば第4表の如き結果となる。表中の抽出量%は全抽出液中に存在するキシラン量1原料木粉中に存在するキシラン量×100である。然しながら、フェーリング液を還元する

第4表 脱リグニン處理がヘミセルローズのアルカリ抽出に及ぼす影響 (II)

處理法	第1回抽出量 (%)	第2回抽出量 (%)	抽出量合計 (%)
未處理	58.3	5.8	64.1
A-處理	67.8	7.6	75.4
B-處理	83.5	5.8	89.3
C-處理	60.1	21.4	81.5

物質は唯單にヘミセルローズの加水分解物のみでなくセルローズの加水分解物をも、又リグニンの分解物をもフェーリング液還元力をもつ故に、BERTRAND 法に依るアルカリ抽出液中のヘミセルローズの定量は不適當である。従つて著者は更に次の如き實驗を行つた。

實驗其の3

試料木粉10.00g(無水、無灰分として)を採り、各脱リグニン處理を行ひ、4% NaOH 150ccにより實驗其の1に記述したと同様に抽出して得た抽出液(第1回抽出及び第2回抽出)からヘミセルローズの收得を行つた。即ち、各抽出にて得たヘミセルローズ NaOH 抽出液に醋酸を添加して PH=4.0 となし、更に3倍容量の96% Ethanol を加へてその際沈澱するヘミセルローズを濾別し乾燥後秤量してヘミセルローズ收量とした。その結果は第5表に示す如くである。茲に抽出量%と云ふのは原料木粉中のキシラン(試料10g中に1.942g)に對する抽出量の百分率である。

第5表 脱リグニン處理がヘミセルローズのアルカリ抽出に及ぼす影響 (III)

抽出量 處理法	第1回抽出量		第2回抽出量		抽出量合計	
	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
未處理	0.97	50.0	0.11	5.6	1.08	55.6
A-處理	1.11	57.2	0.13	6.6	1.24	63.8
B-處理	1.41	72.6	0.16	8.2	1.57	80.8
C-處理	0.94	48.4	0.48	25.2	1.42	73.6

第6表 脱リグニン處理がヘミセルローズのアルカリ抽出に及ぼす影響 (IV)

抽出量 處理法	第1回抽出量		第2回抽出量		抽出量合計	
	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
未處理	0.40	20.6	0.07	3.6	0.47	24.2
A-處理	0.37	19.1	0.05	2.5	0.42	21.6
B-處理	0.21	10.8	0.04	2.0	0.25	12.8
C-處理	0.26	13.4	0.04	2.0	0.30	15.4

第5表の結果を第3表の結果と比較するに、兩者間に大なる差異を認めない。第3表に示した様な分析値を求むることは極めて煩雜であるに反し、この實驗法は容易であるため以後は凡てこの方法に依つた。

實驗其の4

實驗其の3に於て、冷4% NaOHにて抽出した木粉殘渣を更に4% NaOH 150ccにて湯浴中で2時間加熱して、難溶性のヘミセルローズを抽出した。而して前と同じ方法でヘミセル

ローズを収得した。その結果は第5表と同じ要領で第6表に表示した。

試料木粉 10 g 中にヘミセルローズがキシランとして 1.942 g 存在するとすれば、冷 4% NaOH 液及び 100°C に於ける同濃度の NaOH に依る抽出全ヘミセルローズ量は第5表及び第6表より第7表

第7表 脱リグニン処理と抽出量との関係

抽出量 処理法	全抽出量 (g)	抽出率 (%)
未 處 理	1.55	79.8
A - 處 理	1.66	85.4
B - 處 理	1.82	93.6
C - 處 理	1.72	88.7

の如くなる。

以上、C項に述べた諸実験の結果を検討すれば次のことが要約出来る。即ち、ヘミセルローズのアルカリに依る抽出は脱リグニン処理を行ふことに依り極めて容易になる。換言すれば、前処理に依つて植物細胞内に存在するリグニンを豫め除去した後にヘミセルローズを抽出すればそのアルカリへの抽出率は増大する。而して、脱リグニン率とヘミセルローズのアルカリに對する溶解度は比例的である。この関係は第8表の如くで、B-処理即ちホロセルローズよりヘミセルローズを抽出する場合に最も顯著である。故にヘミセルローズ抽出用の出發試料として豫めリグニンを除去せるもの、例へばホロセルローズを使用することは收量を増加せし

第8表 脱リグニンとヘミセルローズ抽出率との関係

脱リグニン率	ヘミセルローズ 抽出率
21.33	57.83
38.11	65.86
42.26	75.74
86.83	84.90

むる點で有利であることが判明した。尙緒論に於て既に記述した如く植物細胞膜中のヘミセルローズはリグニンと物理的乃至化學的に結合して存在する可能性があるが、茲で、再びこの問題に少しく觸れて見やうと思ふ。從來この問題をめぐつて化學的結合説、物理的結合説、物理化學的結合説等々各研究者の立場立場から主張されて來たが、今日では何等かの形に於てリグニンと炭水化物との間には化學的な聯關々係が存在すると云ふ考へが有力である。リグニンと炭

水化物との化學的結合説に有力な實驗的證明を與へたのは ERDMAN 氏であり、¹⁰⁾ HOPPE-SEYLER, ¹¹⁾ LANGE, ¹²⁾ CROSS, ¹³⁾ CZAPEK, ¹⁴⁾ GRAFE 氏等又相繼いで化學的結合説を提起し、之を支持した。述ぶる所はリグニン及び纖維素の水酸基の全部又は一部がエステル型又はエーテル型に結合してゐると云ふのであつて、例へばリグノ纖維素 (Lignocellulose) と呼ばれるものがそれである。その後、¹⁶⁾ HÄGGLUND, ¹⁷⁾ SCHORGER, ¹⁸⁾ STAUDINGER, ¹⁹⁾ FREUDENBERG 氏等の研究によつてリグニンは植物組織内に於て炭水化物と化學的に結合してゐると考へる説が有力となつて來た。

然し、炭水化物としてはセルローズのみでなく、比較的新しい研究によればヘミセルローズとリグニンの結合を支持する説が提起されてゐる。²⁰⁾ HARRIS, SHERRARD 及び MITCHELL 氏、²¹⁾ NORMAN 及び SHRIKHANDE 氏はこの支持者である。

リグニンが植物組織内でセルローズと結合してゐるか若しくはヘミセルローズと結合してゐるかを決定づける證據は未だ見出されないのであるが、木材纖維素と單離纖維素とのX線圖に差異が殆んどない事からリグニンとセルローズとは化學的には結合してゐないとも考へられるのでリグニンとヘミセルローズとの結合が有力視されてゐるのが現状である。ヘミセルローズの抽出は脱リグニン処理によつて増大すると云ふ著者の得た實驗的事實はこのリグニン・ヘミセルローズ化學結合説を支持するところの1つの根據ともなれば幸である。

B ヘミセルローズのアルカリ抽出の條件

ヘミセルローズはアルカリに依り抽出可能の物質であると定義されてゐるとは云へその抽出條件は試料材の種類により異なる。例へば濶葉樹材ヘミセルローズと針葉樹材ヘミセルローズとの抽出條件は大いに異なる²²⁾。従つて研究せんとする試料に就て最適の抽出條件を決定することは肝要である。著者はヤマザクラ幹材ヘミセルローズの収量に及ぼすアルカリの濃度、抽出温度及び抽出時間を検討した。

a) NaOH の濃度とヘミセルローズ収量との關係

キシランとして 1.942g のヘミセルローズを含む試料木粉 10g を採り、前項に述べた脱リグニン處理によつて豫めリグニンを除去したもの及び未處理のリグニンを除かざるもの 4 種の試料を出發物として 2, 4, 6 及び 8% の NaOH 200cc にて常溫抽出を行ひ、その第 1 回の 24 時間抽出の後、濾別し残渣を一定量の冷水で洗滌し、再び第 2 回の 24 時間抽出を行つた。兩抽出で得たヘミセルローズ抽出液は夫々醋酸にて PH=4.0 となし 96% Alcohol を 3 倍容量加へ 1 夜靜置後、沈澱したヘミセルローズを濾別し洗滌乾燥して、抽出分離したヘミセルローズの絶乾量を求めた。その結果は第 9 表に示す如くである。本表で抽出率と云ふのは試料木粉中に含まるキシラン量に對する抽出分離ヘミセルローズの量比である。

第 9 表 NaOH 濃度とヘミセルローズ抽出量との關係

試料	未處理	A—處理	B—處理	C—處理	
2% NaOH	第 1 回抽出(g)	0.82	0.94	1.23	0.81
	第 2 回抽出(g)	0.12	0.12	0.19	0.44
	合計(g)	0.94	1.06	1.42	1.25
	抽出率(%)	48.4	54.6	73.6	63.9
4% NaOH	第 1 回抽出	0.97	1.11	1.41	0.94
	第 2 回抽出	0.11	0.13	0.16	0.48
	合計	1.08	1.24	1.57	1.42
	抽出率	55.6	63.8	80.8	73.6
6% NaOH	第 1 回抽出	0.96	1.21	1.49	0.94
	第 2 回抽出	0.18	0.14	0.17	0.55
	合計	1.14	1.35	1.66	1.49
	抽出率	58.7	69.5	85.5	76.8
8% NaOH	第 1 回抽出	0.98	1.28	1.54	0.98
	第 2 回抽出	0.23	0.20	0.16	0.57
	合計	1.21	1.48	1.70	1.55
	抽出率	62.3	76.2	87.5	80.3

此の結果を検討するに、

i) 同一濃度の NaOH によるヘミセルローズの抽出量は脱リグニン率と共に増大し、ホロセルローズよりの抽出の場合に最大である。

ii) 同一試料の場合は NaOH 濃度に比例して抽出されるヘミセルローズ量は増加する。

b) 抽出温度とヘミセルローズ収量との關係

リグニンを除去せざる木粉 10g 及び 10g の木粉より調製したホロセルローズを出發物として 4%

NaOH 150cc にて水温 (12~13°C), 40°, 60°, 80° 及び 100°C の各温度で 7 時間抽出した。抽出液は a) に述べたと同様にして沈澱したヘミセルローズの量を求めた。結果は第10表に示す如くである。

第10表 抽出温度とヘミセルローズ
収量との関係

抽出温度	未脱リグニン試料		B-處理試料 (ホロセルローズ)	
	収量 (g)	収量 (%)	収量 (g)	収量 (%)
12-13°C	0.91	46.6	1.21	62.3
40	1.04	52.0	1.30	66.9
60	1.28	66.0	1.47	75.7
80	1.44	72.1	1.57	80.8
100	1.49	76.8	1.66	85.5

第11表 抽出時間とヘミセルローズ
収量との関係

抽出時間	未脱リグニン試料		B-處理試料 (ホロセルローズ)	
	収量 (g)	収量 (%)	収量 (g)	収量 (%)
5h	0.81	41.7	1.24	63.8
10	0.90	46.3	1.32	67.9
24	0.97	49.9	1.41	72.6
48	1.05	54.7	1.44	74.2
72	1.12	57.7	1.48	76.2

本表より、ヘミセルローズの抽出は NaOH の濃度に比例して増大することが明らかである。

c) 抽出時間とヘミセルローズ収量との関係
実験 b) と同様に処理し常温に於けるヘミセルローズ収量に及ぼす抽出時間の影響を験し、第11表に示す結果を得た。

III ヘミセルローズの分別に就て

緒論に於て既述した點を、ヤマザクラ幹材ヘミセルローズに就いて検討した結果は下記の如くである。之に用ひた分別法は NORRIS and PREECE 法²⁾である。

A ヘミセルローズ各フラクションの分別沈澱に及ぼす PH の影響

本実験ではヘミセルローズの 4% NaOH 抽出液より A, B, C の各フラクションを順次に分別沈澱せしむる際の各フラクションの沈澱量に及ぼす PH の影響

を PH=1~8 の領域に於て定性的及び定量的に験した結果、沈澱量最大の水素イオン濃度は A, B 兩フラクションでは PH=5 に、C フラクションでは PH=6 に在ることが判明した。即ち ANGEL and NORRIS 氏²³⁾の報告してゐる如く、ヘミセルローズも蛋白質に於ける等電點の如き沈澱最適水素イオン濃度を有することを證明した。

B ヘミセルローズ A の銅劑處理に依る精製條件

本実験では灰分含量 2.95% のヘミセルローズ A を試料として、ヘミセルローズを銅化合物として單離精製する際の條件即ち、用ひる銅劑溶液の種類、反應温度及び其の化合物を分解するに用ひる酸の種類がヘミセルローズの収量及び純度に及ぼす影響を知るために行つた。その結果を要約すれば第12表の如くである。

即ち、i) グリセリン・硫酸銅混液を用ふる場合ヘミセルローズの沈澱量は最大である。然し乍ら、本操作中何れの銅劑を用ひてもヘミセルローズの若干の損失が認められる。ii) 水温 (13

第 12 表

銅劑溶液	反應温度 (°C)	分解劑と しての酸	収量(無灰) (%)	灰分含量 (%)
フェーリング液	13	醋酸	73.1	0.44
	13	塩酸	70.3	0.98
	50	醋酸	75.3	0.45
	50	塩酸	72.7	0.93
シュヴァイツァー液	13	醋酸	74.2	1.38
	50	醋酸	73.8	1.52
グリセリン・ CuSO ₄ 混液	13	醋酸	84.5	1.03
	13	塩酸	77.4	1.13
	50	醋酸	89.5	0.89
	50	塩酸	79.7	0.96

°C) よりも 50°C に加温して銅化合物を生成せしむる方が沈澱量は大である iii) 分解剤としての酸は鹽酸より醋酸がヘミセルローズの收量を増加せしめ且灰分含量を減少せしめる點で優つてゐる事が本實驗で確認せられた。

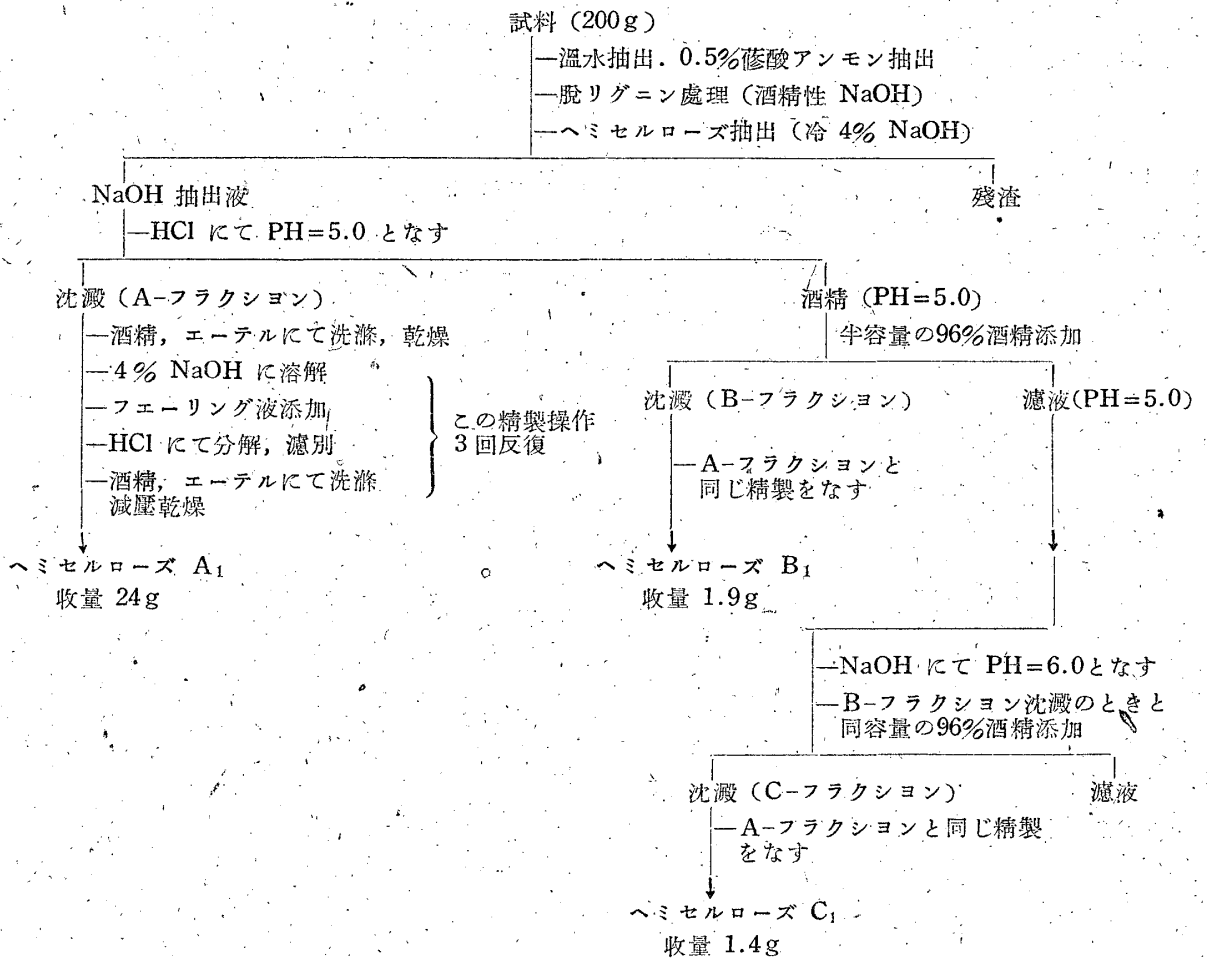
IV. ヘミセルローズの分別調製と各フラクションの性質及び分析

上述した抽出並に分別條件に關する實驗結果に基き、NORRIS and PREECE 法の一部を改變した方法に依りヤマザクラ幹材ヘミセルローズの分別を行ひ、性質、分析的組成共に異にする3フラクションを調製した。

A. ヘミセルローズ A₁, B₁ 及び C₁ フラクションの分別調製

著者は下記の方法により先づ A, B, C 3 フラクションを分別的に沈澱せしめ、次いで各フラクションをその銅化合物の溶解性の差に依り夫々 A₁A₂, B₁B₂ 及び C₁C₂ の6フラクションに分別しようと試みたのであるが實際には A₁, B₁ 及び C₁ の3フラクションが得られたのみで、しかもヘミセルローズの大部分は A₁ フラクションであることが確められた。

ヘミセルローズの分別調製法



B. ヘミセルローズ各フラクションの性質

分別調製したヘミセルローズ A₁, B₁ 及び C₁ について、その一般的性質を驗した。一覽表として第13表に示した。

C ヘミセルローズ各フラクションの分析

各々のフラクションに就て、水分、灰分、フルフラール・ウロン酸無水物²⁴⁾及びCH₃O基²⁵⁾の定量を行ひ、フルフラールはキシランとして表はした。尙この場合のキシランの計算法²⁶⁾としては次の式を用ひた。

第13表 ヘミセルローズ各フラクションの性質

ヘミセルローズ 性質	A ₁	B ₁	C ₁	備考
色	白色	白色	淡黄色	
形状	無定形, 粉末	無定形, 粉末	無定形, 粉末	
還元性	ない	ない	ない	フェーリング液による。
沃度反応	ない	ない	ない	
ナフトール, レゾルシン反応	あ	あ	あ	
CH ₃ O-基	存在する	存在する	存在する	
アセチル基	存在しない	存在しない	存在しない	
[α] _D ²⁰	-77.0°	-100.6°	-112.0°	2% NaOH 溶液

第14表 ヘミセルローズ各フラクションの組成

	A ₁	B ₁	C ₁
水分	10.40	9.89	8.90
灰分	0.28	0.45	0.44
キシラン	86.47	81.38	75.92
ウロン酸無水物	6.82	8.23	9.04
CH ₃ O-基	1.34	1.85	1.65
キシラン/ウロン酸無水物	18.0	14.0	11.8

$$X = 0.7859 \cdot P - 1.146 \cdot C + 0.006$$

此處に X=キシラン P=フロログルシッド

C=ウロン酸無水物より生ずる CO₂

分析結果は第14表に表示した。茲にキシラン、ウロン酸無水物、CH₃O基は無水、無灰ヘミセルローズに對する百分率である。

要 約

ヤマザクラ幹材ヘミセルローズの抽出及び分別に關する實驗結果を要約すれば次の如くである。

1) 豫めリグニンを除去せる試料よりのヘミセルローズの NaOH に依る抽出はリグニンを除去せざる試料よりの抽出に比して極めて容易であつて、脱リグニン率とヘミセルローズ抽出率とは比例する。この事實はヘミセルローズのあるものは植物細胞内に於てリグニンと結合してゐると云ふ所謂リグニン・ヘミセルローズ結合説の1證據になると考へる。

2) ヘミセルローズのアルカリに依る抽出條件に就て検討した結果、アルカリの濃度、抽出時間及び抽出温度はヘミセルローズ抽出量に至大なる關係がある。

3) 分別に依つて得られたヘミセルローズ A₁, B₁ 及び C₁ の各フラクションは夫々、沈澱最適水素イオン濃度を有し、且、それは酸性側になる。

4) ヘミセルローズの精製に於けるヘミセルローズ・銅化合物生成條件に就て検討した結果、使用する銅劑溶液の種類、反應温度及び分解劑として用ふる酸の種類はヘミセルローズの收量及び結果に影響を與へることを證した。

5) ヤマザクラ幹材より得られたヘミセルローズ A₁, B₁ 及び C₁ について、その一般的性質を驗し、且、化學組成を分析により求めた。

附記：本研究の費用の一部は文部省科學研究費に依つた。記して深謝の意を表はす次第である。

Résumé

1. The extraction of hemicelluloses with dilute alkali becomes very easily by the delignification as pretreatment, namely, the solubility of hemicelluloses in plant cell walls increases proportionally to the degree of delignification. This fact seems to give an evidence for the association theory that some of hemicelluloses associate with lignin in plant cells.
2. On the extraction of hemicelluloses, time, temperature and the concentration of alkali have relation to the yield of hemicelluloses.
3. Hemicellulose A₁, B₁ and C₁ fractionated have an optimum pH for the precipitation respectively, and each optimum pH exist in acidic side.
4. The kinds of copper reagents and acids used for purification of hemicellulose by formation of copper-hemicellulose complex compound and its reaction temperature relate to the yield and the purity of hemicellulose.
5. The physical and chemical properties of hemicellulose A₁, B₁ and C₁ fractions were examined and also their chemical compositions were confirmed by analysis.

參 考 文 獻

- 1) Hawley and Norman, *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 1190 (1932)
- 2) Norris and Preece, *Biochem. J.*, **24**, 59 (1930)
Preece, *ibid.*, **24**, 973 (1930); *ibid.*, **25**, 1304 (1931)
- 3) Norris and Preece, *loc. cit.*
- 4) Barley, *J. Arnold Arboretum*, **15**, 327 (1934)
- 5) Sand and Nutter, *J. Biol. Chem.*, **110**, 17 (1935)
- 6) Anderson et al., *ibid.*, **135**, 189 (1940)
- 7) Ritter and Kurth, *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 1250 (1933)
Beckum and Ritter, *Paper Trade J.*, **108**, 27 (1939)
- 8) Norman and Jenkin, *Biochem. J.*, **27**, 818 (1933)
- 9) Preece, *loc. cit.*
- 10) Erdmann, *J. Ann.*, **138**, 1 (1866)
———, *Ann. suppl.*, **5**, 223 (1867)
- 11) Hoppe-Seyler, *Z. physiol. Chem.*, **13**, 77, 84 (1889)
- 12) Lange, *ibid.*, **14**, 15, 283 (1890)
- 13) Cross, *J. Chem. Soc.*, **55**, 199 (1889)
- 14) Czapek, *Z. physiol. chem.*, **27**, 165 (1899)
- 15) Grafe, *Monatsch. Chem.*, **25**, 987 (1904)
- 16) Hägglund, *Biochem. Z.*, **147**, 76 (1924)
- 17) Schorger, *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 143 (1924)
- 18) Staudinger et al., *Ber.*, **69**, 1099 (1936)
- 19) Freudenberg, 'Tannin, Cellulose, Lignin', 145 (1933)
- 20) Harris et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 889 (1934)
- 21) Norman et al., *Biochem. J.*, **29**, 2279 (1935)
Norman, 'The Biochemistry of Cellulose, the Polyuronides, Lignin etc.', 61 (1937)
- 22) 籠, 山森, 未發表
- 23) Angel and Norris, *Biochem. J.*, **30**, 2145 (1936)
——— and Resch, *ibid.*, **29**, 1590 (1935)