

手漉和紙に関する研究

第4報 三極白皮のホロセルロースおよびキシランに就いて

木材化学第3研究室 世良 明・後藤 良造

(昭和32年6月10日受理)

Akira SERA and Ryozo GOTO : Studies on Japanese Hand-made Paper (IV).
On the Holocellulose and the Xylan in the purified Bark of Mitsumata.

植物に含まれているキシランの構造については、従来数多くの研究がなされ、キシランの構造が決定されているが、¹⁾ キシランは植物の種類によつてその構造に若干の差があるように見受けられる。キシランは若干の例²⁾を除いては、1→4グリコシド結合の鎖状で、ある場合には側鎖をもっているが、³⁾ D-キシロース以外の糖として L-アラビノース⁴⁾、D-グルコース⁵⁾、D-グルクェロン酸⁶⁾の存在が認められる場合も知られている。

著者らは、手漉和紙の強靱性およびその他の特質の原因を採求する目的で、前報⁷⁾において三極製皮繊維が和紙製造過程にいかなる成分変化を蒙るかを追跡し、その結果を報告したが、更に本報では三極に含まれているキシランの構造を決定する目的の下に行つた若干の予備的実験について言及する。

原料として使用したのは京都府与謝郡産の三極黒皮であるが、これを剥皮して白皮（水分、10.5%；灰分、2.8%；ペントーザン、13.9%；ウロン酸、1.5%；セルロース、58.4%；リグニン、4.2%）を得た。白皮を Wise⁸⁾法に従つて脱リグニンを行つてホロセルロースを調製したが、反応時間を変化させた7種のホロセルロースの収量および分析値は Table 1 に示される通りである。

Table 1

試料番号 sample	漂白処理時間 time of treatment (hr.)	ホロセルロース収量 yield of holocellulose (%)	灰分 ash (%)	リグニン lignin (%)	ペントーザン pentosan (%)
H·C-3	3	93	2.8	0.5	20.4
H·C-6	6	90	2.8	0.4	20.5
H·C-9	9	85	2.6	0.1	21.4
H·C-12	12	85	2.4	0	20.6
H·C-15	15	83	2.5	0	19.9
H·C-18	18	80	2.0	0	19.3
H·C-24	24	80	2.0	0	16.9

* Yields were calculated as air-dried materials.

**Calculated as xylan; ash, lignin free basis.

Table 1 から以下の事が推測される。

- i) リグニンは9時間の処理によつて完全に除去される。
- ii) 処理時間を延長すると、ホロセルロースの収量に可成りの減量が見られる。
- iii) ペントザン含量は、9時間処理のホロセルロース (H・C-9) において最大値を示すが、更に処理時間を延長すると除々に減少する。このことは、長時間処理によつて一部のペントザンの分解もしくは溶出が行われるものと理解される。従つて本実験では、脱リグニン反応は9時間で停止した。

ホロセルロースの性質を知るために、ホロセルロース (H・C-9) を水に分散してミキサーで激しくかきまぜた。ミキサー処理時間が2, 7, 15, 30分間の4種の試料を調製し、それぞれの試料に含まれているペントザンを定量した。結果は Table 2 に示される通りである。

Table 2

試料 sample	ミキサー処理時間 treatment time with mixer (min.)	キシラン xylan (%)	セルロースの分解産物* degraded products from cellulose (%)	計 total (%)
H・C-9	2	18.6	0.6	19.2
H・C-9	7	18.5	0.5	19.0
H・C-9	15	17.7	0.6	18.3
H・C-9	30	17.5	1.1	18.6

* セルロースの分解産物は ω -オキシメチルフルフラール含量で示してある。

Table 2 に見られるように、H・C-9) に含まれるキシランの一部分は長時間のミキサー処理によつて繊維から分離し溶液中に移行する。ミキサー処理液を濾過後減圧下に濃縮すると灰色の粉末が得られるが、この物質に相当量のペントザンが含まれていることは、上記の見解を支持するに足る。また、三極繊維を水あるいはアルコールに分散し、これに超音波を照射した後にその一部分を採取して電子顕微鏡写真を撮影すると、キシラン様の物質が繊維から分離しているのが見られるが、この事実は、機械的振動によつて繊維からキシランの一部が分離され得ることを示すものである。

また、ミキサー処理を受けたホロセルロースは、処理時間が長くなると ω -オキシメチルフルフラール生成量が多くなってくる。このことは、セルロースの一部がミキサー処理によつて崩壊し、加水分解をより受け易くなっていることを示している。クロマトグラフィによると、このホロセルロースにはヘキソースとして D-グルコースしか含まれていないから、ここに生じた ω -オキシメチルフルフラールは、ホロセルロース中のセルロース部分が12%塩酸によつて加水分解されて生ずる D-グルコースに基因するものであることは明白である。

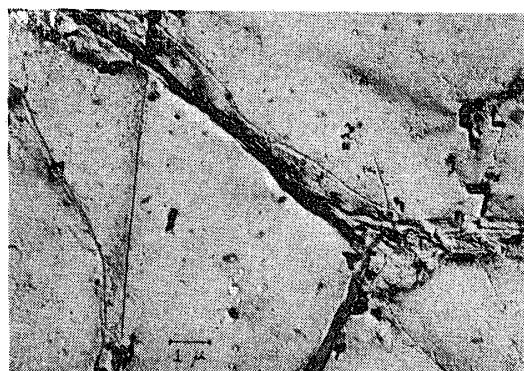
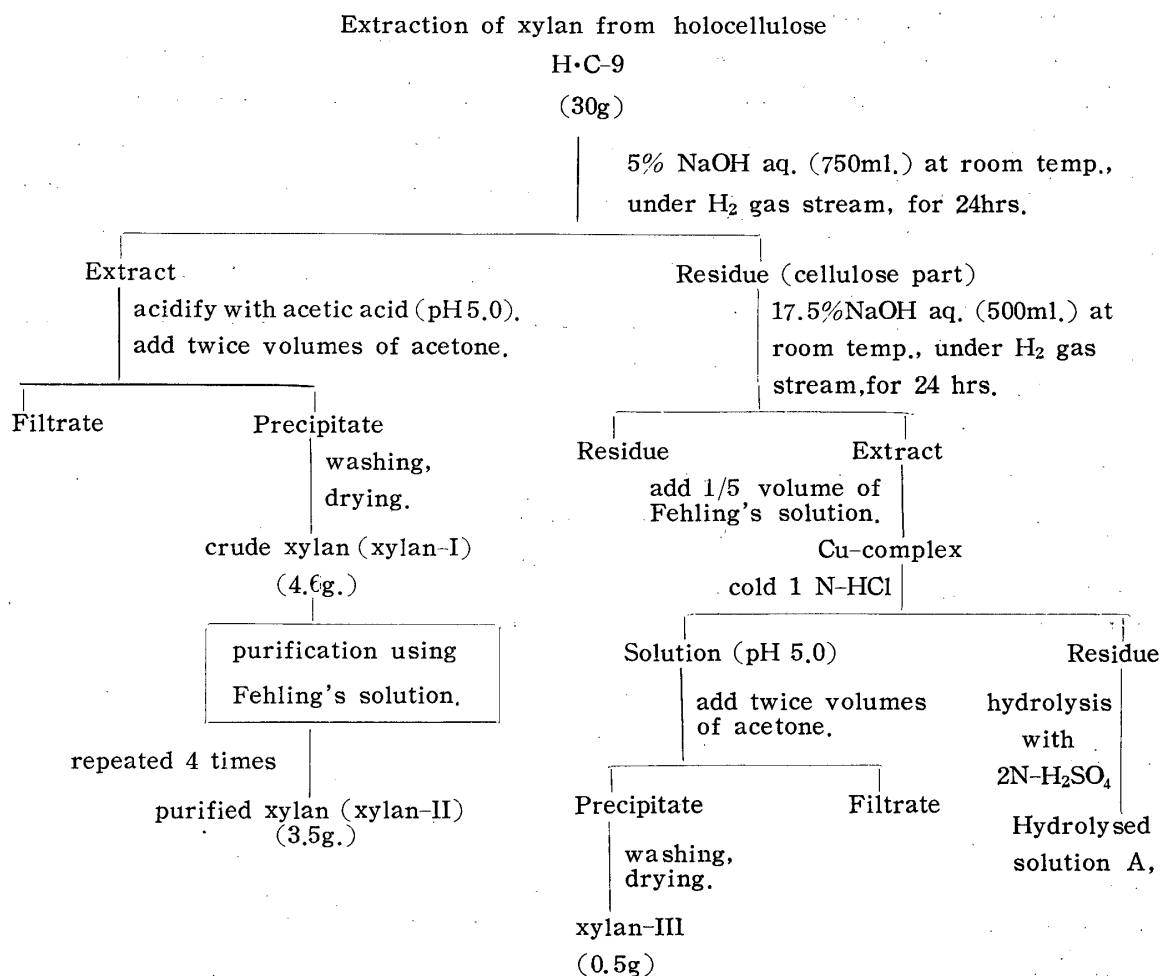


Photo. 1. Electron microscopic photograph of Mitsumata. (after irradiation with supersonic wave) Cr-Shadowing.

Fig. 1



ホロセルロースからのキシランの分離は、Fig. 1 のように行つた。

ここに得られたキシラン-I, II, III (Fig. 1 参照) は、1-N 硫酸と湯浴上に加熱すると3時間ではほぼ完全に加水分解されるが、加水分解液を中和、減圧濃縮して得られたシロップおよび加水分解液 A (Fig. 1 参照) をペーパークロマトグラフィによつて検索すると、Table 3 のような結果が得られる。

Table 3

試料 sample	D-キシロース D-xylose	L-アラビノース L-arabinose	D-グルコース D-glucose	ウロン酸 uronic acid	不明の糖 unconfirmed sugar
xylan I	+	+	+	+	-
xylan II	+	-	-	-	-
xylan III	+	+(?)	-	-	-
hydrolysed solution A	+	-	-	-	+

Table 3 に見られるように、キシラン-I は D-キシロース, L-アラビノース, D-グルコース, およびウロン酸を含んでいるが、これをフェーリング溶液を用いて反復して精製すると、D-キシロースだけを構成成分とする精製キシラン (キシラン-II) が得られる。

また、キシラン-I を構成している糖のモル比を決定するために、キシラン-I の加水分解液を中和、減圧濃縮して得られるシロップを、粉末セルロース、またはデンプン柱を用いて液体クロマトグラフィを行い分離定量した。その結果、キシラン-I には D-キシロース, L-アラビノース, D-グルコースがそれぞれ 24~27 : 1 : 1~3 の比で含まれていることが判明した。D-グルコースのモル比が D-キシロースのそれに比較して変動が激しいのは、あるいはキシラン抽出操作中に低重合度セルロースが若干量混入して来ているためでないかと思われる。

実 験 の 部

a) 三極白皮からホロセルロースの調製

三極白皮 (水分, 10.5%; 灰分2.8%, ペントーゼン, 13.9%; ウロン酸, 1.5%; セルロース, 58.4%; リグニン, 4.2%) を 1~2 cm に切断し、Wise[®] 法に従って脱リグニンをを行った。試料 (30 g) を蒸溜水中に一夜浸漬して繊維を柔軟にした後、処理液 (亜塩素酸ナトリウム, 75 g ; 酢酸, 75ml. を蒸溜水に溶解して全量を 750ml. とする) に投入し、加熱して 60°C に数分間放置後に酢酸ナトリウム (5 g) を加えた。反応容器はこれを 30°C の水浴中に移し、所定の反応時間中ときどきかきまぜながら放置した。反応終了後、液を濾過し去り、繊維をミキサー (東芝, MX-2 型) で短時間処理して分散してから、更に水洗し、最後にアセトンで洗浄して気乾した。得られたホロセルロースは白色の繊維状物質で、その分析値は Table 1 に示してある。

b) ホロセルロースに与える機械的処理の影響

i) 気乾ホロセルロース (H・C-9, 10g.) を蒸溜水 (600ml.) と共にミキサー中に投入し、2, 7, 15, 30分間激しくかきまぜた。処理後、液を濾過し、繊維を蒸溜水ついでアセトンで洗浄した後に乾燥した。得られたミキサー処理ホロセルロースについてのペントーゼン定量値は、Table 2 に示してある。

ii) 三極繊維 (0.5 g) を蒸溜水または60%アルコールに分散し、5分間超音波を照射した後に液の一部を採取し、電子顕微鏡写真を撮影した (島津製作所, SM-T4)

c) ホロセルロースからキシランの抽出

キシランの抽出には、試料として H・C-9 を用いた。H・C-9 (30 g) を 5% NaOH (750 ml.) と共にミッロフラスコに入れ、水素ガス気流下に24時間室温で抽出した。抽出操作中は出来る限りかきまぜを行った。得られた抽出液を酢酸酸性にする (pH5.0) ときには、多糖類の沈殿はほとんど見られないが、この溶液を2倍量のアセトン中によくかきまぜながら注入すると、粗キシラン (キシラン-I) が沈殿した。この沈殿を遠心分離によつて分離した後、アセトン-水 (60 : 40 v/v) で数回洗浄し、更にアセトンで洗い、最後にエーテルでアセトンを取り去り気乾した。気乾したキシラン-I はこれを粉末とし、減圧下に無水リン酸デシテーター中で乾燥した。収量 4.6 g, 白色粉末で灰分 0.4%を含み、12% HCl と蒸解するときには、ペントーゼン含量 93.7%に相当するフルフラールを生成する。

5% NaOH で抽出した残分を更に17.5% NaOH (500 ml.) で2時間抽出した (室温, 水

素ガス気流下)。抽出液に 1/5 量の新らしく調製したフェーリング溶液を加え、多糖類を銅錯化合物として沈殿させた。多糖類を銅錯化合物からの多糖類の再生は後述の操作に準じた(精製操作は一回に止めた)。得られたキシラン-Ⅲ (0.5 g) は白色粉末で、灰分 0.7%, ペントーザン 96.1% を含む。

冷 1-N HCl によつて分解されない錯化合物は、これを濾過後 2 N H₂SO₄ と湯浴上に 5 時間加熱して加水分解し、BaCO₃ で中和後、ダイアイオン BK およびダイアイオン A によつて脱イオンを行い、減圧下に濃縮して加水分解液 A を得た。

d) キシラン-I の精製⁹⁾

キシラン-I (5 g) の 5% NaOH 溶液 (300ml.) に等量 (またはそれ以下) の新らしく調製したフェーリング溶液を加えると、キシランは銅錯化合物として沈殿して来る。沈殿した錯化合物はこれを遠心分離によつて捕集し、充分水洗した後に氷水の中に分散し、氷冷した 1N HCl を除々に加えて錯化合物を分解した。得られた酸性溶液 (pH5.0) を濾過後、良くかきまぜながら 2 倍量のアセトン中に注入してキシランを再沈殿させ、沈殿を遠心分離によつて分離した後に、少量の酢酸を含むアセトン-水 (60:40, v/v) で Cl⁻ および Cu⁺⁺ が消失するまで繰返して洗浄し、次いでアセトン、最後にエーテルで洗つて気乾し、粉末とする。この操作を 4 回反復して行い、最後に得られた精製キシラン (キシラン-Ⅱ) の粉末を無水リン酸デシケーター中で乾燥した。得られたキシラン-Ⅱ (3.5 g) は白色粉末で、灰分 0.5%, ペントーザン 97.9% を含む。

e) クロマトグラフィによる検索¹⁰⁾

キシラン-I, Ⅱ, Ⅲ を 1N H₂SO₄ で湯浴上に加水分解し、時々液を採取しながら Bertrand 法によつて糖含量を定量追跡してみると、キシランは 3.0 時間でほぼ完全に加水分解されることが示された。加水分解液を冷却して濾過後、BaCO₃ またはダイアイオン A で中和し、得られた液を減圧濃縮して生成して来るシロップを、ブタノール-酢酸-水 (4:1:2, 湯浴上に 2 時間加熱) またはブタノール-エタノール-水 (5:1:2) を展開液としてペーパークロマトグラフィを行つた。その結果は Table 3 に見られるようなものである。全ての場合に於て、2:3:4:6-テトラ-O-メチル-D-グルコースを基準物質として使用した。

キシラン-I のカラムクロマトグラフィは次のように行つた。キシラン-I から得られるシロップを粉末セルローズ (Karl-Schreicher und Schüll, No 123) またはバレイシヨデンブンを充てんしたカラムの上端に注入し、150mmHg の加圧下に水飽和ブタノール (アンモニアを含む) によつて展開した。流出液の一滴を採取してアニリン試薬で糖の存否を確かめ (必要ならばペーパークロマトグラフィを行つて糖を確認する)、残りの流出液中の糖量を Bart-land 法に従つて定量し、含まれている糖の種類およびそのモル比を決定した。

Résumé

For the purpose of investigating the properties of Japanese Hand-made Paper, the analytical studies on the chemical constitutional changes of the crude bark of Mitsumata (*Edgeworthia Papirifera* Sieb.) in the courses of the usual paper making, have been reported. The present paper is concerned with some properties of holocellulose in Mitsumata, and the preliminary studies on the structure of

xylan present in holocellulose.

1). The purified bark of Mitsumata (Shirokawa in Japanese) used, was obtained by the following procedures. The crude bark (Kurokawa in Japanese), produced in Kyoto Pref., was immersed in water to swell the fibers, then stripped off the outer bark, and the inner bark was washed and dried in the air. The purified bark (moisture, 10.5%; ash, 2.8%; pentosan, 13.9%; cellulose, 58.4%; lignin, 4.2%; uronic acid; 1.5%) was almost completely delignified by modified Wise's method, and holocellulose obtained was analysed for its ash, lignin, and pentosan contents. The experimental results are summarized in Table 1, It seems reasonable to conclude from the Table that ;

i) the prolonged treatment of the bark with Wise's solution causes the apparent loss of holocellulose. The optimum reaction time is 9 hours or less.

ii) the pentosan content in holocellulose decreases by the prolonged treatment, and it is likely that xylan is decomposed or dissolved into the solution during the delignification. From these result the delignification was stopped at 9 hours in the present experiments.

2). In order to examine the properties of holocellulose, holocellulose (H. C-9 in Table 1) was suspended in water, and then stirred vigorously with a domestic mixer (MX-2, Toshiba Co Ltd.) for several minutes, and after filtering and drying, the pentosan contents of these materials were determined. The results obtained are shown in Table 2. A small portion of the xylan, contained in holocellulose (H. C-9), is dissolved into the solution from the fiber by the mechanical treatment of this kind. When the holocellulose (H. C-9) solution prepared by the mixer treatment was filtered and its filtrate was evaporated to dryness under reduced pressure, a small quantity of dark material containing considerable amount of xylan was obtained, the similar result was obtained from the electron microscopic investigation of the Mitsumata fiber which was irradiated with the supersonic wave. The electron microscopic photograph shows the separation of the xylan-like material from the fiber (see Photo. 1, by Type SM-T4, electron microscope Shimadzu Co. Ltd.). The fact that the mixer-treated holocellulose (H.C-9) yields α -hydroxymethyl furfural on boiling with 12% HCl, makes it seem plausible that a small amount of cellulose was degraded and converted into more hydrolysable form than the original state. Since holocellulose (H. C-9) contains only D-glucose as a hexose sugar, the obtained α -hydroxymethyl furfural is considered to be produced from the cellulose part in holocellulose by boiling with 12% HCl. The extraction of xylan from holocellulose was carried out as shown in Fig. 1.

3). Hydrolysis of xylan I, II, and III (in Fig. 1) with 1N-H₂SO₄ on a boiling water bath for 3 hours, followed by the neutralization and the concentration

under reduced pressure, yielded syrups (I, II, III). Chromatographic separations of these syrups and the hydrolysed solution A (in Fig. 1) were performed by the use of the standard method. The results of experiments are tabulated in Table 3. As shown in Table 3, xylan I is constructed from D-xylose, L-arabinose, D-glucose, and a uronic acid; but, when xylan I is purified repeatedly using Fehling's solution, a purified xylan (xylan II) was obtained which contains neither L-arabinose, D-glucose, nor uronic acid residues. In order to determine the molar ratio of the sugars present in xylan I, the hydrolysed syrup of xylan I was analysed chromatographically using powdered cellulose or starch column. The experimental results leads to a conclusion that xylan I contains D-xylose: L-arabinose: D-glucose in the ratio of 24~27:1~3. It might be reasonable to interpret that the fluctuation of the value of D-glucose to that of D-xylose depends upon that the xylan precipitates were contaminated with a small amount of cellulose of lower molecular weight during the extraction procedure.

文 献

- 1) R. L. Whistler; "Advances in Carbohydrate Chemistry", vol. 5, p. 269 Academic Press (1950).
- 2) V. C. Barry, T. Dillon; Nature, **146**, 620 (1940).
E. G. V. Percival, S. K. Chanda; *ibid.*, 166, 787 (1950).
- 3) L. Hough, J. K. N. Jones, W. H. Wadman; J. Chem. Soc., 25511 (1949).
S. K. Chanda, E. L. Hirst, J. K. N. Jones, E. G. V. Percival; *ibid.*, 1289 (1950).
S. K. Chanda, E. E. & E. G. V. Percival; *ibid.*, 260 (1952).
- 4) I. Ehrenthal, F. Smith, R. L. Whistler; "Advances in Carbohydrate Chemistry", vol. 5, p. 290 Academic Press (1950).
- 5) 水野卓, 林金雄; 農化, **28**: 918, 921, 980 (1954)
- 6) R. J. McIlroy, G. S. Holmes, R. P. Manger; J. Chem. Soc., 796 (1945)
S. K. Chanda, E. L. Hirst, E. G. V. Percival; *ibid.*, 1240 (1951).
山森昇, 館勇; 農化, **25**, 261 (1951)
- 7) 世良明, 後藤良造; 木材研究, **14**, 42 (1955)
- 8) E. L. Wise; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 63 (1950).
S. K. Chanda, E. L. Hirst, J. K. N. Jones, E. G. V. Percival; J. Chem. Soc., 1292 (1950).
- 9) S. K. Chanda, E. L. Hirst, J. K. N. Jones, E. G. V. Percival; J. Chem. Soc., 1289 (1950).
I. Ehrenthal, M. Montgomery, F. Smith; J. Am. Chem. Soc., **76**, 5509 (1954).
- 10) S. M. Partridge, R. G. Westall; Biochem. J., **42**, 238 (1948).
E. L. Hirst, L. Hough, J. K. N. Jones; J. Chem. Soc., 3145 (1949).
L. Hough, J. K. N. Jones, E. L. Richards; *ibid.*, 2005 (1953); 295 (1954).