

ペントザン定量法に就て

伊 佐 三 郎

繊維素原料主として木材中のペントザン定量にトレン氏法を用ふると種々の誤差があらはれる。その際の酸の濃度蒸溜温度蒸溜時間がフルフロール收量に及ぼす影響に關しては Hurd⁽¹⁾ 氏の研究があり、Pervier⁽²⁾ 氏は 18—20% 鹽酸を最も適當なりと報告してゐる。然し一般には 12% 鹽酸が使用されてゐる故本研究には全部 12% 鹽酸を用ひた。誤差の第一には五炭糖系以外の六炭糖系炭水化物が分解してオキシメチルフルフロールを生ずる點である。この點に關しては大島、近藤兩氏⁽³⁾の研究あり。再蒸溜法に依つて此の點を解決された。第二にはウロン酸の存在する場合で、之には Norris⁽⁴⁾ 氏の研究がある。ウロン酸が分解する時フルフロールと當量の炭酸ガスを伴ふ。故に此の際發生する炭酸ガスを測定することに依つてウロン酸より來るフルフロールを定量し得た。第三には繊維素原料のみに關する事項で、リグニン、タンニンに依る誤差である。之に就いては K. Freudenberg⁽⁵⁾ と Sakoschikoff⁽⁶⁾ 兩氏の研究があり、

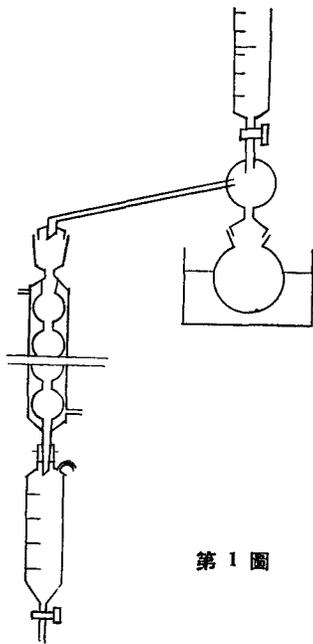
前者はリグニンの爲に正の誤差を生ずると云ひ、後者はリグニンもタンニンと同様負の誤差を生ずると云ふ。この問題を明白にする必要がある。又一方當研究室では長年の間ツンドラの研究をしてゐる。その中のフミン酸がペントザン定量に如何なる誤差を與へるかも調べたかつた。この兩者の爲に本研究を開始した。

實 験 の 部

實驗装置は第 1 圖に示す如くで、出来るだけ誤差を少なくする爲に從來の装置に次の改良を加へた。即ち加熱される部分には全然ゴム質を使用せぬこと。之に依りフルフロールの樹脂化を防ぎ得た。次に加熱を間接に油浴で行ひ、温度の調節を可能ならしめ、かくして一樣な蒸溜を行ひ得た。

最初最も多量にタンニン質を含有しフルフロール蒸溜に際して誤差多く起ると思はるゝウラジロムクノキの皮部（タンニン含有量 8%）を用ひて直接普通の方法にて蒸溜せる物と

タンニンを除去する目的で 1 時間熱水前處理を行へる後、蒸溜せる物との比較試験を行つた。之は第 1 表に示す如く、無處理の場合を 100 とせば、24.26% も増加した事を示す。かゝる點より



第 1 圖

第1表 無処理前処理比較

	ウラジロムクノキ樹皮部		白樺材部	バガス	ツンドラ	
	熱水浸出	酸浸出	熱水浸出	熱水浸出	熱水浸出	
無処理	水分	15.10	11.31	10.75	15.79	
	ペントザン	6.05	23.13	27.06	8.55	
	絶乾ペントザン	7.13	26.08	30.31	10.15	
浸出に依る減量	15.55	29.42	3.09	3.28	8.07	
前処理残渣中	水分	8.27	6.07	7.44	8.65	10.52
	ペントザン	9.62	7.60	26.00	29.86	10.11
	絶乾ペントザン	10.49	8.09	28.09	31.38	11.30
原試料中に還算せるペントザン	8.86	5.71	27.22	30.35	10.39	
浸出物中のペントザン	—	1.21	—	—	—	
合計のペントザン	8.86	6.91	27.22	30.35	10.39	
普通法を100とせる時	124.26	96.91	104.37	100.	102.36	

考へてウラジロムクノキの熱水浸出物中には、フルフロールを重合又は縮合させ又は之を促進さす物質の存在することを知らる。次に同様の方法をシラカバ材部、バガス(甘蔗の搾粕)ツンドラに就て行へば第1表に示す如くバガスは殆んど差なく、白樺材部、ツンドラは少しく増加をきたす。濾液に就て鹽酸蒸溜を行ふも殆んどフルフロールは得られず。即ち1時間100°Cに蒸溜水浸出を行へばペントザンを失ふことなく、且フルフロール蒸溜の際の損失を少からしめるものである。上記は蒸溜水浸出の場合であるが次に酸液浸出を行つた。即ち1%鹽酸を用ひて100°Cに樹皮を處理すると第1表の如く残渣の部分と溶解した部分との和を求むるも、未處理の場合の價に達しない。即ち酸性溶液は前處理用として適當でない。次にアルカリ性溶液に

第2表 ツンドラに就ての前處理比較
(風乾物 1gm 中のペントザン%)

	残渣中	溶液中	總計
無處理	8.55	—	8.55
70°C 蒸溜水浸出	8.98	—	8.98
70°C 0.5% NaOH 浸出	6.94	1.96	8.90
70°C 1.0% NaOH 浸出	6.51	2.34	8.85
70°C 2.0% NaOH 浸出	6.13	2.36	8.49

て前處理すれば第2表に示す如く大差なし。即ち簡単に前處理には熱水を用ふる方が良好な結果を得。

以上にて熱水可溶物中にはフルフロール蒸溜をさまたげる物質を含有する事を知つたが、之がタンニンに依るものかを決定する爲にバガスにタンニン酸(藥局法)を加へて蒸溜した。その結果は第3表の如くタンニン酸を加へるとフルフロール量を減少することを知らる。又フルフロールの蒸溜、キシロースの鹽酸蒸溜に際しても、タンニン酸はフルフロールを減少せしめる作用がある。これはタンニン酸添加に依りフルフロールを一部縮合または重合させたことを示す。

第3表 タンニン添加試験

試料	タンニン添加量 gm	フロ・グルシッド gm	比較
バガス 0.5 gm	0	0.1666	100.
バガス 0.5 gm	0.2	0.1608	96.52
バガス 0.5 gm	0.5	0.1455	87.33
フルフロール	0	0.4441	100.
フルフロール	0.2	0.4389	98.83
フルフロール	0.5	0.4271	96.17
キシローズ 0.2 gm	0	0.2041	100.
キシローズ 0.2 gm	0.5	0.1931	94.12

次に Sakoschikoff 氏の如くリグニンも同様の影響を與へるかを調べる爲にキシローズにリグニンを添加して蒸溜した。その結果は第4表の如く、かへつてリグニンの爲にフルフロールフロ・

第4表 キシローズに就てのリグニン
フミン酸添加試験

添加量 gm	フロ・グルシッド gm
0	0.2040
0.2 リグニン	0.2092
0.5 リグニン	0.2181
0.5 フミン酸	0.2198

グルシッド量が増加す。この際使用せるリグニンは硫酸法で白樺材部より作り、その中に尙ペントザンが残れるかを見る爲に鹽酸蒸溜した。之にフロ・グルミン鹽酸液を加へると、若し少しでもフルフロール存在すれば帶綠黑色となるべき筈なるも赤褐色となる。これはフルフロールの存在せぬことを示すと共にある他の物質が蒸溜されて出てゐることを示す。故にリグニン添加キシローズを蒸溜した際フロ・グルシッドの増加するはフルフロールフロ・グルシッド中に他の不純物の相互沈澱したことを示す。Freudenberg 氏に依ればリグニンの鹽酸蒸溜に際してフォルムアルデヒドと極少量のバニリン・ヘリヲトロープを生じ、之がフルフロールフロ・グルシッドと相互沈澱を起すと云ふ。實際フォルムアルデヒドをフルフロールに混じてフロ・グルシッドを作れば第5表の如く相互沈澱を明瞭に起す。又割合少量のフォルムアルデヒドが割合大な

第5表 HCHO 添加試験

HCHO 添加量 gm	フロ・グルシッド量 gm
0	0.5326
0.0008	0.5355
0.0016	0.5400
0.0040	0.5448
0.0080	0.5522
0.040	0.6290
0.080	0.7085

る誤差を與へることも知り得た。

Sakoschikoff 氏の云ふ如くリグニンがフルフロールの樹脂化を一部起すと假定するも尙より以上の正の誤差を與へると云はねばならぬ。次にペントザンを溶解することなくリグニンのみを除去する目的を以つて G. J. Ritter & E. F. Kurth⁽⁷⁾ 氏法によりホロセルローズを調製した。本法は濕潤試料の鹽素化とアルコール、ピリジン混液による溶解を數回繰返して得らる。この試料にはバッコヤナギのアルコール、ベンゼン並びに温水抽出残渣を用ふ。ホロセルローズ調製前後に於けるペントザン量を比較すれば處理前 9.35%，處理後 8.50% となる。又 G. J. Ritter & E. F. Kurth⁽⁸⁾ 兩氏は唐檜より調製せるホロセルローズ中のペントザン量を測定せる結果次の分析結果を得た。

アルコール，ベンゼン，水にて抽出せる試料……………12.60%

ホロセルローズ調製後……………11.80%

となり著者の結果と同様となる。ホロセルローズ調製により得られる結果は眞實のペントザン量にして常法にて之より多く出るはリグニンよりフォルムアルデヒドその他の蒸溜されるに依る。

次にフミン酸のフルフロール蒸溜の際の影響を見る爲にメルク製フミン酸と共にキシローズを鹽酸蒸溜した。その結果は第 4 表の如くリグニンの場合と全く同様なり。又フミン酸を鹽酸で蒸溜するもリグニンの場合と全く同様フロ・グルシン鹽酸液を加へると赤褐色となる。故にフミン酸もリグニン同様正の誤差を與へるものなり。

結 論

1. タンニンはペントザン定量に負の誤差を與へるものなり。故に之を出来る丈け除去しなければ正確な結果は得られぬ。タンニン除去に酸を用ふればペントザンの一部も加水分解を受く。故に蒸溜水を用ひて加熱浸出を行ふ程度の前處理必要なり。又一般木材分析に當りても温水浸出を行ふ方がより良好なる結果が得られる。

2. リグニンは一方に於てはタンニン同様の負の誤差を與へるかもしれぬが、然し之より生成するフォルムアルデヒド及び之と類似の物質はかへつて正の誤差を與へる原因となる。正確なペントザン定量にはリグニンを除去しなければならぬ。ペントザンを失ふことなくリグニンを除去する方法としては Kurth & Ritter のホロセルローズ調製法を推奨する。

3. フミン酸もリグニン同様の誤差を與へるものなり。

終りに臨み本研究に當り絶えず御懇篤なる御指導を賜つた志方先生並びに本多眞一氏に對し深く感謝の意を表す。

參考文獻

(1) J. Am. Chem. Soc. 54 317 (1932).

- (2) Ind. & Eng. Chem. 15 1167 (1923).
- (3) J. Coll. Agri. Hokkaido. Imp. Univ. 16 52 (1926).
- (4) Biochem. J. 29 1590 (1935).
- (5) Ber. 581 (1927).
- (6) Ind. & Eng. Chem. (Analy-ed.) 6 205 (1934).
- (7) Ind. & Eng. Chem. 25 1250 (1933).
- (8) J. Am. Chem. Soc. 56 2720 (1934).