

木材ヘミセルロースに関する

基礎的研究

志 水 一 允⁽¹⁾

Kazumasa SHIMIZU: Basic Studies on Wood Hemicellulose

要 旨: Birch の xylan の加水分解物から, 12 個の酸性糖を分離し, それらのうちで, galacturonic acid と 4-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-D-xylose が著量の部分を占めることを認めた。これらの酸性糖は, この xylan を精製することによっても除去されず, galacturonic acid が xylan の構成成分と考えられた。

Spruce の中性亜硫酸塩蒸解の初期と終期の廃液から, 著量のヘミセルロースを単離し, その化学的性状を検索し, その蒸解中における挙動を考察した。また, その単離されたヘミセルロースの酸性糖を検索して, 21 個の酸性糖をえて, その中に, 新物質である 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose の二量体を検出し, その構造研究によって, O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-(1 $\rightarrow$ 2)-O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-O-[4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid-(1 $\rightarrow$ 2)]-D-xylose であることを証明した。

4-O-methylglucuronoxylan, arabinogalactan, および galactoglucomannan の熱的性質を示差熱分析 (DTA) および熱重量分析 (TG) によって概観し, それらの TG 曲線から, 速度論的パラメーターを計算した。

さらに, 4-O-methylglucuronoxylan の加熱による重合度および分子量分布の変化を追求して, その初期の熱分解機構を考察した。また, 加熱時における分解生成物および残渣の検索から, 熱分解経路を考察した。

目 次

序 論	2
I 広葉樹材 4-O-methylglucuronoxylan の構造について	4
1. 緒 言	4
2. Birch より粗 xylan の抽出とその酸性糖	7
3. Birch より冷水抽出される多糖類の酸性糖	15
4. 粗 xylan の分別と各分別 xylan 中の酸性糖	17
5. シュウ酸アンモニウム水溶液による分別 xylan の抽出	19
6. まとめ	20
II Spruce 中性亜硫酸塩 (NSSC) 蒸解廃液中のヘミセルロース	21
1. 緒 言	21
2. NSSC 蒸解廃液中のヘミセルロース	22
3. 廃液より単離されたヘミセルロース中の酸性糖	25
4. O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-(1 $\rightarrow$ 2)-O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-O-[4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid-(1 $\rightarrow$ 2)]-D-xylose の構造研究	28
5. まとめ	31
III 熱処理のヘミセルロースに及ぼす影響	31
1. 緒 言	31

2. 試料の調製	33
3. ヘミセルロースの示差熱分析 (DTA) および熱重量分析 (TG)	36
4. 4-O-methylglucuronoxylan の初期熱分解機構	45
5. 4-O-methylglucuronoxylan の熱分解経路	51
6. 加熱残渣の構造と char 生成機構	57
7. まとめ	63
総 括	64
文 献	66
Summary	77

序 論

木材中に存在する多糖類としては、セルロース、ヘミセルロース、ペクチン、デンプン、ゴムなどが挙げられる。ここでいうヘミセルロースとは、セルロースや大部分のリグニンとともに細胞膜を構成する低分子量多糖類の総称である。このヘミセルロースは直接あるいは脱リグニン後、アルカリや水などによって抽出される。かつて、ヘミセルロースは、比較的低濃度のアルカリによって抽出される植物細胞膜構成多糖類で、希薄鉱酸で容易に加水分解される多糖類をもってヘミセルロースと定義されたが、水で容易に抽出されるヘミセルロースの存在がその後知られ、その定義はあいまいである。

木材ヘミセルロースとして、これまでに見い出された多糖類には次のようなものがある^{2)10)61)97)105)136)196)198)~200)}。すなわち、広葉樹材ヘミセルロースでは、4-O-methylglucuronoxylan がその主体である。そのほかに、glucomannan および材より直接冷水抽出される少量の多糖類からなる。針葉樹では広葉樹と比較して、ヘミセルロース含有量は少量であり、組成も広葉樹のそれと同じではない。この針葉樹材ヘミセルロースとしては、galactoglucomannan, arabino-4-O-methylglucuronoxylan, arabino-galactan などがある。galactoglucomannan には、galactose : glucose : mannose のモル比が、0.1~0.2 : 1 : 3~4 の比較的 galactose の欠如したもの（通常 glucomannan と呼ばれる）と、その比が 1 : 1 : 3 の galactose に富んだものがある。また arabinogalactan は特に *Larix* 属材の冷水抽出によって多量にえられるが、その構造は植物性ゴム物質に近似しており、細胞膜構成多糖類ではないが、現在なお細胞膜や材におけるヘミセルローの分布状況は、十分に解明されていないので、一応ヘミセルロースの範囲の中で研究されるべきものと考えられる。

さらにその他のヘミセルロースとしては、針葉樹圧縮あて材や広葉樹引張りあて材にあらわれる galactan があげられる。また最近、HOFFMANN ら⁶⁹⁾⁷⁰⁾により tamarack 圧縮あて材から β -1, 3-glucan が単離された。さらに材や粗ヘミセルロースの部分加水分解物中には、その起源不明の中性および酸性オリゴ糖が見い出されているので、現在まで単離されていないが、その存在が推定される多糖類があるものと考えられる。

このように、木材ヘミセルロースは構造的に多様であり、種々の分離精製法の組合せによっても、これらの分別は容易でなく、したがってヘミセルロースの構造研究にはその多糖類が単一ポリマーであるのか、異なる多糖類の混合物であるのかという問題が宿命的に付随する。それゆえ、主要なヘミセルロースの化学構造は現在までにはほぼ確立されているものの、詳細な点ではいまだ未解決の問題が残されている。

そして、木材の20~30%を占めるこれらのヘミセルロースは、木材工業における製品の製造工程やえら

れた製品の品質に、大きな影響を及ぼす。特に木材はパルプとして、製紙原料ならびに種々のセルロース製品の原料として重要なものであるが、パルプ化工程におけるヘミセルロースの挙動やその廃液中に溶存する糖類の利用などの問題は、環境汚染や木材の高度利用という観点からも重要である。また木材のほとんどの製品が、その製造工程中になんらかの熱処理を受ける。そして、この熱処理の影響は、木材の劣化、燃焼、炭化あるいはエージングにおけるパルプの色もどりに見られるような、着色という現象と関連している。このような問題では、ヘミセルロースが木材の他の成分セルロースやリグニンに比較して熱に対して抵抗性が弱いので、その挙動は大きな影響を持つ。それゆえ、このような観点からも、ヘミセルロースの研究は学問的にも工業的にも興味深い。

そこで、著者はⅠ編において、広葉樹材ヘミセルロースの主要多糖類であり、アルカリ抽出によって、容易に単一ポリマーとして単離される 4-O-methylglucuronoxylan の微量構成成分について検索した。4-O-methylglucuronoxylan は、その抽出の簡便さや好収率でえられることから、多くの研究者により古くから研究され、ほぼその化学的構造については確立されたものであるが、分岐の有無、ウロン酸側鎖の分布および galacturonic acid の存在の有無などの微細構造について、各研究者間で不一致の点が残されている。この主な原因は、分析精度の問題とも考えられる。そこでイオン交換クロマトグラフィーにより、4-O-methylglucuronoxylan の主に酸性糖成分を明らかにした。Ⅱ編ではスプルース中性亜硫酸塩蒸解廃液中に溶存しているヘミセルロースを単離し、その組成を分析するとともに、パルプ化工程中のヘミセルロースの挙動について考察した。さらに新物質である 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose の二量体を単離し、針葉樹材ヘミセルロースの酸性糖成分について述べる。

Ⅲ編では、主要なヘミセルロースとして、広葉樹 4-O-methylglucuronoxylan および針葉樹 galactoglucomannan と arabinogalactan を選り、それらに及ぼす熱処理の影響について検索し、特に 4-O-methylglucuronoxylan の熱分解機構について述べる。

本研究にあたり、終始懇篤なご指導を賜った北海道大学榊原 彰教授に厚く感謝の意を表します。

ご校閲を賜った北海道大学笹谷宜志助教授、同坂村貞雄教授に深謝いたします。

本研究は農林省林業試験場林産化学部において行なわれたものであり、多大なご支援を賜った林産化学部宮崎鑑吾技官および静岡大学寺谷文之教授、元素分析をしていただいた桜井孝一技官、赤外吸収スペクトルの測定をおねがいがした加藤昭四郎技官に感謝いたします。

I 広葉樹材 4-O-methylglucuronoxylan の構造について

1. 緒 言

1. 4-O-methylglucuronoxylan に関する従来の研究

温帯地方に生育する広葉樹は主へミセルロースとして、4-O-methylglucuronoxylan を含有している。広葉樹材中の xylose 残基はこの 4-O-methylglucuronoxylan に由来するものと考えられている。

4-O-methylglucuronoxylan は広葉樹材から直接あるいは脱リグニン後、アルカリ水溶液により抽出される。後者の方法では、ほぼ定量的にえられるが、ホロセルロース調製時に多少の多糖類の分解は避け難いのに反し、前者の方法では樹種によって異なるが、trembling aspen⁷⁹⁾⁸²⁾ や birch¹⁰⁴⁾¹⁴⁹⁾ では 80~95% の収率で、しかも天然に近い形で抽出される。しかし、elm²⁷⁾⁵²⁾⁵³⁾ のように、その収率がきわめて低いものもあって、抽出に先だって、脱リグニンが必要な樹種もある。

材から直接アルカリ抽出するには、窒素気流下で水酸化カリウムを用いるのが普通である。水酸化カリウムを用いる利点は、材中で共存する glucomannan が溶出されにくいことと⁶⁰⁾、アルカリ抽出液を酢酸で中和後、エチルアルコールで xylan を沈殿させる場合、生成する酢酸カリウムのエチルアルコールに対する溶解度が、酢酸ナトリウムよりも大きいためである。この水酸化カリウムによる抽出を窒素気流下、室温以下で行なえば、4-O-methylglucuronoxylan の崩壊を最小限に防ぐことができる。ただしこの場合、4-O-methylglucuronoxylan のアセチル基はほぼ完全に離脱する。

4-O-methylglucuronoxylan の構造研究は、1920 年代に O'DWEYER によって始められた。彼女は white oak¹²⁴⁾、European beech¹²⁶⁾¹²⁶⁾ および English oak¹²⁷⁾⁻¹²⁹⁾ から xylan をえて、その構造を研究したが、ペーパーやカラムクロマトグラフィーの出現とともに、木材へミセルロースの構造研究は急速に進展した。山森ら¹⁸⁷⁾ はハルニレから酸性 xylan を単離し、その構造は β -(1 $\rightarrow$ 4) 結合した xylose 主鎖からなり、それに側鎖として、9 個の xylose 残基あたり 1 個の O-methyl-D-glucuronic acid が直接結合していることを明らかにした。

その後、ASPINALL ら⁹⁾ は、European beech の直接アルカリ抽出で、8.2% の収率でえられた xylan を用いて、ほぼその化学構造を明らかにした。すなわち、4-O-methylglucuronoxylan は 70 個の xylose の β -(1 $\rightarrow$ 4) 結合により直鎖状に連なる主鎖に、4-O-methylglucuronic acid の単一側鎖が xylose 残基 10 個に 1 個の割合で付き、その結合様式は主鎖中の xylose 残基の C 2 $\rightarrow$ α -(1 $\rightarrow$ 2) 結合する。

この研究後、種々の広葉樹材中の 4-O-methylglucuronoxylan に関する研究が報告され、それを総括すると¹⁹⁸⁾、重合度は 150~200、4-O-methylglucuronic acid 側鎖は、平均 xylose 残基 10 個あたり 1 個の割合である。分子量分布に関する研究は HUSEMAN⁷³⁾ を最初とするが、その後の研究からも、単分散であろうと推定されている¹⁸⁾⁴⁵⁾。

2. 4-O-methylglucuronoxylan の微細構造に関する 2, 3 の問題点

上述のように、4-O-methylglucuronoxylan の化学構造はほぼ確立されているが、つぎに述べるような点で、各研究者間で必ずしも一致していない。それらが、試料とした樹種の相異によるのか、分析上の問題によるのか判然としない。

(1) xylan 主鎖における分岐点の問題

4-O-methylglucuronoxylan の主鎖は、 β -(1 $\rightarrow$ 4) 結合した xylose 残基の直鎖であることが多くの研究者により主張されてきているが、Dutton ら⁸⁷⁾ は apple から抽出した 4-O-methylglucuronoxylan をスミス分解にふし、中性部から ethylene glycol, glycerol および xylose を 1:40:7 の比でえて、平均重合度 155 から非還元性末端基が分子あたり 3 個、したがって、2 個の分岐点が存在するという結論をえた。これが 4-O-methylglucuronoxylan に、4-O-methylglucuronic acid 側鎖以外の分岐構造の存在を示した最初である。

通常、構造研究にもちいられるメチル化分析法では、いくつかのメチル化糖、たとえば tri-O-methylxylose や methyl tri-O-methylxyloside はきわめて揮発性であるため、その加水分解液やメタノリシス溶液の濃縮中にその一部が失われる。その結果、末端基の数の定量に誤差を生じる。そこで、この点に注意して、Zinbo ら⁸¹⁰⁾ は aspen の 4-O-methylglucuronoxylan のメチル化糖のモル組成表が次のようであることを確認した (表 1)。

その結果、数平均重合度 111 から分子あたりの分岐数 2、分岐点 C-3 となる。表 2 に、その後の種々の材からえられた 4-O-methylglucuronoxylan の分岐数に関する研究の結果をあげる。

この表からも明らかなように、*Populus tremula* の 5 個の分岐点という例外的なものもあるが、他のものでは、どの方法でも分岐点の数は 2 個以下できわめて少ない。この問題の解決には分析の精度が大きな要因となると思われる。特にメチル化法は、完全メチル化の困難なことあるいは加水分解中の脱メチル化が避けがたいことなどから、このような微細構造の研究に応用する場合、その信頼性に限界がある。

さらに分岐数の問題とともに、分岐の長さも未解決の問題である。越島ら⁹⁶⁾ は HOUWINK-MARK-SAKURADA

表 1. メチル化 xylan 加水分解物のモル組成²¹⁰⁾

化 合 物	モ ル
2-O-methyl-D-xylose	2.0
3-O-methyl-D-xylose	7.1
2,3-di-O-methyl-D-xylose	94.0
2,3,4-tri-O-methyl-D-xylose	3.0
2,3,4-tri-O-methyl-D-glucuronic acid	7.1
2-O-(2,3,4-tri-O-methyl- α -D-glucuronosyluronic acid)	5.1
3-O-methyl-D-xylose	

表 2. 広葉樹 xylan の分岐数

樹 種	メチル化法	過沃素酸酸化法	スミス分解法	文 献
<i>Malus pumila</i>	—	—	2	38
<i>Prunus avium</i>	—	—	1	38
<i>Populus tremuloides</i>	1.6	2.2	2.2	210
<i>Populus tremula</i>	5	—	—	165
<i>Carpinus betulus</i>	直 鎖	—	—	140
<i>Carpinus betulus</i>	0.9	1.5	1.3	39
<i>Salix alba</i>	—	1.4	1.5	100
<i>Populus deltoides</i>	—	—	1.3	85
<i>Bombax malabaricum</i>	直 鎖	—	—	51
<i>Betula verrucosa</i>	直 鎖	—	—	62
<i>Eucalyptus globulus</i>	直 鎖	—	—	62
<i>Tilia americana</i>	0.7	—	—	184

の粘度式 $[\eta] = KM^\alpha$ における α および K を、銅エチレンジアミン溶液を用いて、4-O-methylglucuronoxylan とこれに近い分子量を持つセルロースに対してそれぞれ求め、次式をえた。

$$4\text{-O-methylglucuronoxylan} \quad [\eta] = 2.2 \times 10^{-2} M^{0.72}$$

$$\text{セルロース} \quad [\eta] = 2.2 \times 10^{-2} M^{0.78}$$

この結果より、この2つの多糖類は銅エチレンジアミン溶液中で同じ“広がり”をもち、それらの主鎖の性質にはほぼ同じであると見なされるから、4-O-methylglucuronoxylan の分岐の長さがきわめて短いことが結論された。WIKSTRÖM²⁰⁷⁾ はカドキセン溶液を用いて、セルロースと 4-O-methylglucuronoxylan の α および K を求めて、相互の比較をし、4-O-methylglucuronoxylan の主鎖はセルロースのそれよりより柔軟であるが、その差はそれほど大きくないという結論に達した。また堀尾ら⁷²⁾ は 4-O-methylglucuronoxylan が強いフィルムを形成するというを報告している。これらの事実も 4-O-methylglucuronoxylan の分子構造がきわめて直鎖に近いことを示している。

(2) Xylan に含まれる酸性糖とその主鎖における分布

4-O-methylglucuronic acid が xylan の酸性構成糖である。aldobiouronic acid は酸加水分解に強い抵抗性を持つので¹¹³⁾²⁰⁶⁾²¹⁰⁾、通常 xylan の加水分解後、2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose が主な酸性糖として単離される。この aldobiouronic acid の構造は JONES ら⁷⁷⁾⁷⁸⁾ により確立された。

この 4-O-methylglucuronic acid の xylan 主鎖における分布については、いまだはっきりした確証はない。xylan の酵素分解により、TIMELL¹⁹⁷⁾ は中性オリゴ糖として、xylobiose から xylohexaose までを、また 4-O-methylglucuronic acid と xylose からなる酸性オリゴ糖を aldotetrauronic acid から aldooctaauronic acid まで単離し、aldohexauronic acid までを同定している。これらのオリゴ糖は2個以上のウロン酸残基を含まず、それらの収率が高いことから、4-O-methylglucuronic acid は互いに離れて分布しているとした。また、HAVLICEK ら⁶⁵⁾ は、最近 4-O-methylglucuronic acid 残基を含まず、D-xylose 残基 2~18 個からなる中性のオリゴ糖を分離し、その結果に基づいて、4-O-methylglucuronic acid は無秩序に xylan 主鎖中に分布していると主張した。これまで 4-O-methylglucuronic acid が規則正しく分布しているという証拠は見つかっていない。

4-O-methylglucuronic acid 以外に xylan から単離されたものに、glucuronic acid と 2-O-(α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose があるが⁵²⁾⁵⁵⁾、ROUDIER ら¹⁴⁵⁾ は、加水分解中にメチル基が 4-O-methylglucuronic acid より脱離することを報告した。それゆえに、glucuronic acid および脱メチル化した aldobiouronic acid は加水分解中に生じた副産物と考えられる。

そのほかに、xylan 加水分解中にしばしば見いだされる酸性糖として、galacturonic acid がある¹⁹⁶⁾。これは xylan 中に夾雑しているペクチンから由来するものと考えられている。しかしながら、SAMUELSON ら¹⁵³⁾ は Scandinavian birch から単離した xylan の加水分解物の酸性部から、4-O-methylglucuronic acid とその同族の酸性オリゴ糖のほかに、著量の galacturonic acid および 4-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-D-xylose を単離した。この aldobiouronic acid は先に ROUDIER ら¹⁴²⁾ により、Pinus pinaster より単離されているが、その起源がどのヘミセルロースに由来するのか、あるいはペクチンに由来するのか不明とされてきた。galacturonic acid が真に xylan の構成酸性糖であるならば、xylan の化学構造はもう一度考え直されねばならない。

3. 本研究¹⁷²⁾の目的

上述のように, xylan の化学構造はほぼ確立されているとはいえ, いくつかの微細構造, すなわち (1) xylan 主鎖における分岐点の存在の有無, (2) xylan に含まれる酸性糖の種類, および (3) その酸性糖の xylan 分子中における分布などではいまだに疑問点がある。(1) の問題は現在の分析手法の精度からして明確な解答をうけることはむずかしい。しかし, (2) の問題はイオン交換クロマトグラフィーにより, 種々の酸性糖や酸性オリゴ糖を明らかにすることは可能である。そこで本研究の目的は, birch (*Betula verrucosa*) より xylan を抽出, 精製し, その酸性糖を検索し, xylan に含まれる酸性糖の種類を明らかにすることにある。

2. Birch より粗 xylan の抽出とその酸性糖¹⁷²⁾

1. 結 果

Birch 脱脂風乾木粉を蒸留水で2日間抽出後, えられた残渣を10% 水酸化カリウムで抽出し, 常法により粗 xylan を回収した。収率は風乾木粉に対して, 20.1%であった。この粗 xylan は加水分解で中性糖として, 99.0% の xylose, 0.9% の rhamnose およびこん跡の mannose, galactose および glucose を与えた。メトキシル基含量は2.11%, KLASON lignin は0.7%, 酸可溶性リグニンは0.9%であった。カドキセン溶液中での極限粘度は $67.2\text{cm}^3/\text{g}$ で, これは重合度164に相当する²⁰⁷⁾。

酸性糖を検索するために, 粗 xylan 20 g を 0.125M 硫酸で加水分解後, イオン交換樹脂 Dowex 1×8 (CH_3COO^- 型) で中性糖と酸性糖に分離し, 酸性フラクション 1.6 g をえた。この酸性糖を Dowex 1×8 (CH_3COO^- 型) の調製用カラムで, 0.08M 酢酸ナトリウム (pH 5.9) で溶出分離した。図1に示したクロマトグラムをえて, 各フラクションを図中に示したように分画した。さらに各フラクションは調製用カラムで, 0.02M 酢酸ナトリウム, 0.5M あるいは 1.0M 酢酸で分別した。各フラクションの収量は表3に挙げた。表中Sでしるされたフラクションは酢酸溶媒で, またAでしるされたフラクションは酢酸ナトリウム溶媒で, それぞれ分別されたフラクションをあらわす。

各フラクションは, 次のような方法のいくつかの組合せで同定した。

1) 分析用イオン交換樹脂 (Dowex 1×8) カラムで, 展開溶媒として, 1.0M, 0.5M 酢酸および 0.08M, 0.02M 酢酸ナトリウムを用いて^{207,76)}, それぞれ分配係数 (D_v 値) を計算して¹⁵¹⁾, 標品のそれと比較した (表3)。

2) aldobiouronic acid 以上の酸性オリゴ糖は加水分解後, 酸性部は1) で述べた方法でえられた D_v 値で同定し, 中性糖は Dowex 1×8 (SO_4^{--} 型) のカラムで展開溶媒に85%エチルアルコールを用

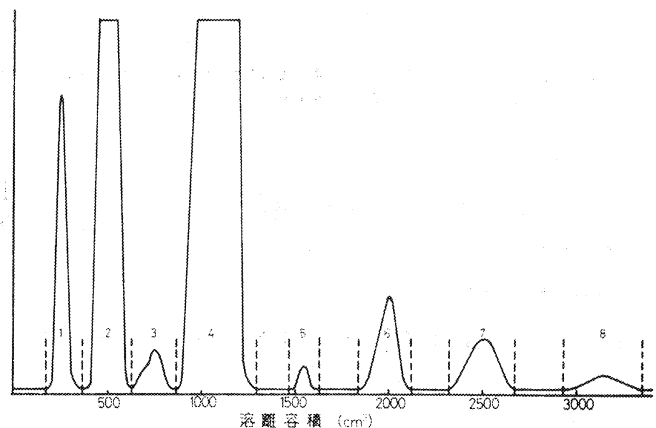


図1. 粗 xylan 加水分解によってえられたウロン酸の分別
カラム: Dowex 1×8 (CH_3COO^-), $25 \sim 32\mu$, $30 \times 800\text{mm}$
溶媒: 0.08M 酢酸ナトリウム, 流速: $2\text{cm}^3/\text{min}$

表 3. 粗 xylan (20 g) からえられたウロン酸

フラクション 番号	収量 mg	化 合 物	分 配 係 数				加水分解生成物
			0.08M AcONa	0.02M AcONa	1.0M AcOH	0.5M AcOH	
1	41.0	2-O-(4-O-Methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylotriose		3.5		2.2	2-O-(4-O-Methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose, 4-O-methylglucuronic acid, xylose
2	313.5	O-(4-O-Methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-(1-2)-O- β -D-xylopyranosyl (1-4)-D-xylose		7.0 (6.5)		4.9 (5.1)	1 と同じ。
3	22.6	O-(α -D-Glucopyranosyluronic acid)-(1-2)-O- β -D-xylopyranosyl-(1-4)-D-xylose				6.6 4.9	2-O-(α -D-Glucopyranosyluronic acid)-D-xylose, glucuronic acid, xylose Galacturonic acid, rhamnose
4: S1	8.0	2-O-(α -D-Galactopyranosyluronic acid)-L-rhamnose	3.4 (3.4)		3.4 (3.4)	7.8 (7.8)	Galacturonic acid, rhamnose
4: S2: A1	500.0	2-O-(4-O-Methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose	3.3 (3.3)	12.3 (12.3)	5.5 (5.6)	12.4 (12.4)	4-O-Methylglucuronic acid, xylose
4: S2: A2	110.0	4-O-(α -D-Galactopyranosyluronic acid)-D-xylose	4.6 (4.6)	14.4 (14.4)	4.8 (4.6)	11.4 (11.3)	Galacturonic acid, xylose
4: S3	3.5	6-O-(β -D-Glucopyranosyluronic acid)-D-galactose	3.4 (3.4)		6.8 (6.5)	14.6 (14.5)	Glucuronic acid, galactose
4: S4	7.5	2-O-(4-O-Methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-lyxose	3.3 (3.4)		8.4 (8.5)	17.9 (18.0)	4-O-Methylglucuronic acid, lyxose
5	22.1	2-O-(4-O-Methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose	5.4 (5.6)		7.6 (7.5)	17.0 (16.9)	Glucuronic acid, xylose
6	45.4	O-Methylglucuronic acid	7.0 (7.1)		17.1 (17.4)		
7	43.4	Galacturonic acid	8.3 (8.4)		10.5 (10.4)		
8	9.5	Glucuronic acid	11.5 (11.7)		21.7 (21.4)		

1) $D_v = \bar{V}/X \cdot \epsilon I$, $\bar{V}$ はピーク溶出量, X はカラム容積, ϵI は interstitial volume である。

2) カッコ内の数字は標品の D_v 値を意味する。

いて同定した⁸⁸⁾(表 3)。

3) 標品のない酸性オリゴ糖は箱守法⁵⁹⁾によりメチル化し, 加水分解後, トリメチルシリル (TMS) 誘導体に変えて, ガスクロマトグラフィー——マススペクトロメトリー (GC-MS) により, 生成したメチル化糖を同定した¹⁸⁸⁾⁽¹⁸⁴⁾。

4) ウロン酸類は TMS 誘導体に変えて, GC-MS¹⁸⁹⁾⁽¹⁸⁵⁾により同定した。

5) 中和当量を測定した。

フラクション 1

フラクション 1 は 0.02M 酢酸ナトリウムを用いて, 調製用カラムで再クロマトグラフィーすると, 1 個のピークを与えた。これは酸加水分解で, 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-

xylose, 4-O-methyl-D-glucuronic acid および xylose を与えた。この酸は中和当量 600 で, aldotetrauronic acid (理論値 604) に相当した。メチル化分析でえられたメチル化糖は 2,3,4-tri-O-methylxylose, 2,3-di-O-methylxylose, 3,4-di-O-methylxylose, 3-O-methylxylose および 2,3,4-tri-O-methylglucose であった。この結果から, 3 個の aldotetrauronic acid の異性体の混合物であることが考えられるが, 3,4-di-O-methylxylose が確認されたことは, O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-(1 $\rightarrow$ 2)-O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-D-xylose の存在することを示唆する。しかし, 2,3,4-tri-O-methylxylose の存在から, 他の 2 つの異性体のうち少なくともその 1 つが混在することが考えられる。

フラクシオン 2

フラクシオン 2 は 0.02M 酢酸ナトリウムでの再クロマトグラフィーで, 1 個のピークを与え, 加水分解で, 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose, 4-O-methyl-D-glucuronic acid および xylose を与えた。中和当量は 475 で, aldotriouronic acid (理論値 472) に相当した。0.02M 酢酸ナトリウムおよび 0.5M 酢酸での D_v 値は, 標品のそれと比較して, O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-(1 $\rightarrow$ 2)-O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-D-xylose と一致した。

フラクシオン 3

フラクシオン 3 は, 加水分解で, 2-O-(α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose, glucuronic acid および xylose と, それに加えて, galacturonic acid および rhamnose を与えた。このことはこのフラクシオンの D_v 値が aldotriouronic acid の範囲内にあることと考え合わせて, 少なくとも 2 個の aldotriouronic acid の混合物であることを示す。その 1 つは O-(α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylobiose であろうと推定される。その存在は O-(α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose が, 後述するようにフラクシオン 5 で見い出されているので予期される。他の成分は, rhamnose と galacturonic acid からなる aldotriouronic acid であると思われる。しかし, 試料が少量であったため, これ以上の検索はできなかった。

フラクシオン 4

フラクシオン 4 は 0.5M 酢酸での再クロマトグラフィーで, 4 個のピークを与えた (図 2)。

フラクシオン 4 : S 1

このフラクシオンは加水分解で, galacturonic acid と rhamnose を与えた。0.08M 酢酸ナトリウム, 0.5M および 1.0M の酢酸での D_v 値が 2-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-L-rhamnose のそれらと一致した。

フラクシオン 4 : S 2

このフラクシオンは 0.02M 酢酸ナトリウムでの溶出で, さらに 4 : S2 : A1 と 4 : S2 : A2 の 2 つのフラクシオンに分離した (図 3)。4 : S2 : A1 は加水分解で 4-O-methylglucuronic acid, xylose およびもの aldobouronic acid を与え, 0.08M, 0.02M 酢酸ナトリウムおよび 1.0M, 0.5M 酢酸での

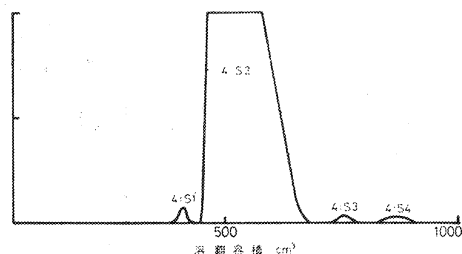


図 2. フラクシオン 4 の分別
カラム : Dowex 1 $\times$ 8(CH₃COO⁻), 25 $\times$ 32 μ ,
10 $\times$ 835mm,
溶媒 : 0.5M 酢酸, 流速 : 2cm³/min

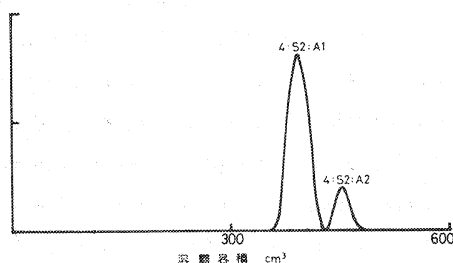


図 3. フラクシオン 4: S2 の分離
 カラム: Dowex 1×8(CH₃COO⁻), 25~35μ,
 6.3×1000mm
 溶媒: 0.02M 酢酸ナトリウム, 流速: 0.76cm³/min

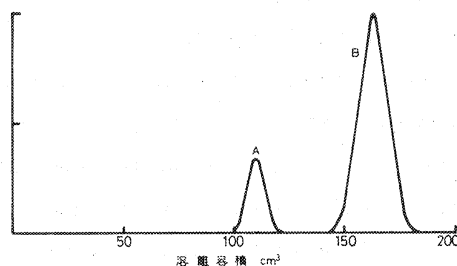


図 4. 4-O-(α-D-GapA)-D-xylitol(A) と
 2-O-(4-O-Me-α-D-GpA)-D-xylitol (B)
 の分離
 カラム: Dowex 1×8(CH₃COO⁻), 23~40μ,
 6×800mm
 溶媒: 1.0M 酢酸, 流速: 0.8cm³/min

D_0 値が 2-O-(4-O-methyl-α-D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose のそれらと一致し, 4: S2: A2 は加水分解で galacturonic acid と xylose を与え, これも前記の溶媒での D_0 値が 4-O-(α-D-galactopyranosyluronic acid)-D-xylose のそれらと一致した。

以前にも報告されているように¹⁵⁴⁾, この 2つの酸は, 0.02M 酢酸ナトリウム以外のここで使用した溶媒では, D_0 値が近接していて, いずれか一方が多量に存在する場合は, 重なり合ってよく分離されない。また, 0.02M 酢酸ナトリウムでの溶出では長時間を要する。最も効果的な溶媒は四硼酸ナトリウム¹⁵⁴⁾である。さらに, この 2つの酸を水素化硼素ナトリウムで還元して, それぞれ 2-O-(4-O-methyl-α-D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylitol および 4-O-(α-D-galactopyranosyluronic acid)-D-xylitol に変換すると, 図 4 に示すように, 1.0M 酢酸での溶出できわめてよく分離された。

フラクシオン 4: S3

このフラクシオンは加水分解で glucuronic acid と galactose を与え, 0.08M 酢酸ナトリウム, 1.0M および 0.5M 酢酸での D_0 値が 6-O-(β-D-glucopyranosyluronic acid)-D-galactose のそれらとそれぞれ一致した。

フラクシオン 4: S4

このフラクシオンは, 加水分解で 4-O-methyl-glucuronic acid と lyxose を与え, 0.08M 酢酸ナトリウム, 1.0M および 0.5M 酢酸での D_0 値が 2-O-(4-O-methyl-α-D-glucopyranosyluronic acid)-D-lyxose のそれらとそれぞれ一致した。

フラクシオン 5

このフラクシオンは, 加水分解で glucuronic acid と xylose を与え, 1.0M, 0.5M 酢酸および 0.08M 酢酸ナトリウムでの D_0 値が, 2-O-(α-D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose のそれらとそれぞれ一致した。

フラクシオン 6—8

フラクシオン 6 から 8 までは 0.08M 酢酸ナトリウムおよび 1.0M 酢酸での D_0 値および TMS 誘導体への変換後, GC-MS で同定した¹⁸²⁾¹⁸⁵⁾。その結果, フラクシオン 6 は 4-O-methylglucuronic acid, フラクシオン 7 は galacturonic acid, フラクシオン 8 は glucuronic acid であった。フラクシオン 8 にはウロン酸以外にこん跡のアルドン酸の存在が確認されたが, これは酸加水分解中に生成した副産物である

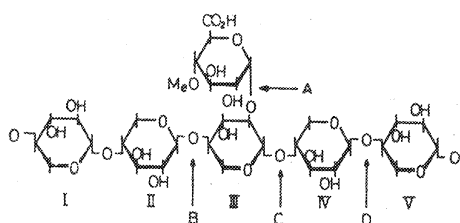


図 5. 4-O-methylglucuronoxylan の構造

%水酸化カリウムで 4-O-methylglucuronoxylan を抽出した。この粗 xylan の加水分解後の中性糖部は 99% が xylose からなり、そのほかに、0.9% の rhamnose とこん跡の mannose, galactose, glucose を含み、arabinose は存在しなかった。この事実は、この粗 xylan が夾雑物として galactan, gluco-mannan, ペクチンなどを含んでいることを示す。特に rhamnose は galactan¹⁰²⁾¹⁰⁵⁾あるいはペクチン¹⁶⁾の構成成分と考えられているが、xylose 以外の中性糖に比し、rhamnose が比較的多く存在することは注目に値する。

4-O-methylglucuronoxylan の一部の構造は次式のように書くことができる(図 5)。4-O-methylglucuronic acid と xylan 主鎖中の xylose 残基との α -(1 $\rightarrow$ 2) グリコシド結合 A は、きわめて酸加水分解に強い抵抗性を示し、すべての xylose 残基間の β -(1 $\rightarrow$ 4) 結合を解裂する加水分解条件下でも、その結合 A の 3 分の 2 は加水分解されずに残る¹¹³⁾²¹⁰⁾。この理由はカルボキシル基の感応効果¹⁴⁷⁾によって説明されている。それゆえ、表 3 から明らかなように、粗 xylan 加水分解中の酸性部から、2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose (4 : S2 : A1) が最も多量にえられた。

MARCHESSAULT ら¹⁰⁹⁾は、カルボキシル基の感応効果は、キシロピラノシド結合 B を酸加水分解に対し不安定にし、一方結合 C を安定化することを示唆した。しかし、Rov ら¹⁴⁶⁾は結合 B が xylobiose のそれより酸に抵抗性を示すことから、4-O-methylglucuronic acid 側鎖の立体的障害によって結合 C が安定化されるとともに、結合 B もある程度安定化されることを主張している。フラクション 1 では、メチル化分析の結果から、xylose 残基 III, IV, V からなる aldotetrauronic acid が主成分であることが明らかになったが、そのほかに、xylose 残基 II, III, IV および I, II, III からなる 2 つの異性体が考えられる。しかし、上記の理由により、前者の方が後者より安定であると考えられるので、おそらく、フラクション 1 に混在する aldotetrauronic acid は前者であろう。しかし、フラクション 2 では、xylose 残基 III, IV からなる aldatriuronic acid のみが見い出され、II, III からなるものは見い出されなかった。これは、4-O-methylglucuronic acid の立体障害効果は結合 B にそれほど大きい影響を持たないためと思われる。

またフラクション 6 は 4-O-methylglucuronic acid であることから、この粗 xylan の主酸性糖は 4-O-methylglucuronic acid であることが明らかである。

フラクション 4 : S1 の 2-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-L-rhamnose は ROUDIER ら¹⁴²⁾により、maritime pine の加水分解物中に見い出されたが、広葉樹からは、beech の引張りあて材 galactan から MEIER¹¹⁵⁾により初めて単離された。これは、その後 Kuo ら¹⁰²⁾により、American beech の galactan からも見い出されている。またこれは、多くの植物性ゴム質やペクチン¹⁶⁾の構成成分でもある。また

と思われる。

2. 考 察

次章で述べるように、針葉樹材に比べて、少量ではあるが、広葉樹材も冷水により抽出される水溶性多糖類を含有することが知られているので⁸⁾⁷⁹⁾¹³⁷⁾¹⁴³⁾¹⁹⁶⁾、直接のアルカリ抽出によって、これらの多糖類が夾雑するのを防ぐため、あらかじめ、birch 全材木粉を脱脂後、冷水抽出を行なった。その後風乾してから、10

きわめて微量であるが、6-O-(β -D-glucopyranosyluronic acid)-D-galactose (4 : S3) が単離された。この酸も Roudier¹⁴³⁾により広葉樹の冷水抽出物から単離されたが、その後 galactan からもらわれている¹⁰²⁾¹¹⁵⁾。またこの酸は植物性ゴム質や針葉樹 (tamarack) の酸性 arabinogalactan²⁰⁸⁾ にも見い出されている。

したがって、上記2つの aldobiouronic acid の単離されたことは、この粗 xylan には galactan あるいはペクチンのような多糖類が混在しているためと思われる。

フラクション4 : S4 は 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-lyxose であったが、これは Roudier¹⁴²⁾によって指摘されているように、2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose のエピメル化により生成し、加水分解中の副産物で、ヘミセルロースの構成成分ではない。また、フラクション5の 2-O-(α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose もまた加水分解中の脱メチル化により、上記の aldobiouronic acid より生成した副産物と考えられる。十分な構造決定はできなかったがフラクション3には脱メチル化により生じた aldotriouronic acid が存在すると思われた。

フラクション8における glucuronic acid は、6-O-(β -D-glucopyranosyluronic acid)-D-galactose に由来するものおよび前記のように、4-O-methylglucuronic acid の脱メチル化により生成するものがあると思われる。

ここで最も重要なことは、フラクション4 : S2 : A2 の 4-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-D-xylose である。そしてフラクション7の galacturonic acid は、2-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-L-rhamnose およびこの 4-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-D-xylose に由来する。この aldobiouronic acid は初めて Roudier, Eberhard¹⁴²⁾により *Pinus pinaster* から単離され、その後 Samuelson, Victorin¹⁵³⁾により birch のヘミセルロースより見い出された。量的には比較的多く、図3および4からも明らかなように、この aldobiouronic acid と 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose との比はおおよそ 1 : 5 であり、また表3から、4-O-methylglucuronic acid (モノマーおよびオリゴ糖として存在する) と galacturonic acid のそれぞれの全量の比はおおよそ 5 : 1 である。以上の結果から、4-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-D-xylose が粗 xylan の主要な酸性オリゴ糖であることは明らかである。しかし、この aldobiouronic acid が真の 4-O-methylglucuronoxylan の一部であるのか、あるいは夾雑した多糖類に由来するのかは、これまでのところでは判然としない。

3. 実 験

(1) 粗 xylan の単離

ドラムバーカーで樹皮を除去した birch (*Betula verrucosa*) 材を木粉にし、100~120 mesh の部を集めた (480 g)。ソックスレー抽出器を用いて、アセトンで脱脂後、風乾して、10 l 蒸留水で2日間室温で時々攪拌しながら前抽出した。ろ過後、残渣を水で洗浄し、ろ液と洗浄液は冷水抽出物用の試料とし (次章参照)、残渣は風乾後 10% 水酸化カリウムで窒素気流下、室温で3時間振とうしながら抽出した。ろ過後、ろ液を 0.5 l の酢酸を含有する 12.5 l のメチルアルコールに攪拌しながら滴下した。沈殿した粗 xylan は遠心分離で回収し、80% と無水のエチルアルコールおよびエチルエーテルで順次洗浄し、その後減圧下五酸化リン上で乾燥した。

(2) 構成糖の定量

粗 xylan (約 25 mg) をアンブル中で 0.02M 硫酸 (10 cm³) で、130°C 3時間加水分解し、加水分解

液は強塩基性アニオン交換樹脂 (Dowex 1×8, HCO_3^- 型) で処理し、グラスフィルターで口過後、樹脂を水で洗浄し、口液と洗浄液を 10 cm^3 まで濃縮し、 59.9 g のエチルアルコールを加えて、 85% エチルアルコール溶液とした。この溶液 1 cm^3 をとって、JONSSON, SAMUELSON の方法⁸³⁾に従って、イオン交換カラムクロマトグラフィーで分析した。

イオン交換樹脂として、Dowex 1×8 の $10\sim 15\mu\text{m}$ の粒子の大きさのものを硫酸型にして用い、カラムは直径 4 mm 、長さ 800 mm のものを用いた。カラムの温度はカラムジャケットを通して温水を循環することによって、 90°C に維持した。展開溶媒として 85% エチルアルコール水溶液を用い、流速は $1\text{ cm}^3/\text{min}$ とした。溶出液は 3 g のオルシノールを 1 l の 60% 硫酸に溶解したものを呈色剤として連続的に発色させ、分光光度計 (420 nm) で測定した。定量はピーク面積と検量線とから、それぞれの単糖の量を算出することによって行なった。aldobiouronic acid として失なわれる糖についての補正は行なわなかった。

(3) 粗 xylan からえられたウロン酸の分離

粗 xylan (20 g) を 0.125 M 硫酸 (1 l) で、 90°C で 15 時間加水分解し、非加水分解残渣を遠心分離して除去した。その残渣量は 5.5 g であった。加水分解液は 1.0 N 水酸化ナトリウムで中和後、ラク톤を解裂するため、 pH スタットを用いて、室温で 5 時間 $\text{pH } 8$ に維持した。その後、その溶液を Dowex 1×8 (CH_3COO^- 型) のカラムを通して、中性糖をアンスロン試薬で呈色しなくなるまで、蒸留水で溶出した。吸着された酸性糖は 5 M の酢酸で溶出し、溶出液をロータリーエバポレーター (30°C) で濃縮乾固した (1.6 g)。

えられた酸性糖はできるだけ少量の水に溶解し、 1.0 N 水酸化ナトリウムで中和後、ラク톤を解裂するため、 0.05 N の水酸化ナトリウムで、 pH スタットを用いて、 $\text{pH } 8$ に 4 時間維持してから、調製用イオン交換樹脂カラムで分離した。カラムには Dowex 1×8 (CH_3COO^- 型, $30\times 800\text{ mm}$) を用い、展開溶媒として 0.08 M 酢酸ナトリウム (酢酸を加えて $\text{pH } 5.9$ にしたもの) を用いた。流速は $2\text{ cm}^3/\text{min}$ とした。検出器に示差屈折計を用いて、溶出液は 10 cm^3 ごとにフラクションコレクターで分画採取し、図 1 に示すように、 8 個のフラクションに分けた。その後、強酸性カチオン交換樹脂 (Dowex 50W, $50\sim 100\text{ mesh}$, H^+ 型) を用いて、ナトリウムイオンを除去してから、濃縮乾固秤量した (表 3)。

さらに分離の必要なフラクションは、調製用カラム (Dowex 1×8, $10\times 835\text{ mm}$, CH_3COO^- 型) を用いて再分別した。フラクション 1 および 2 には 0.02 M 酢酸ナトリウム ($\text{pH } 5.9$) を展開溶媒とし、フラクション 4 には 0.5 M 酢酸を用いた (図 2)。またフラクション 4: S2 には 0.02 M 酢酸ナトリウム ($\text{pH } 5.9$) を用いた (図 3)。酢酸ナトリウムを用いた場合は前述のように、ナトリウムイオンを除去後、また酸を用いた場合はそのまま濃縮乾固して、秤量した (表 3)。

(4) 分析用カラムによる酸性糖の定性と D_0 値の計算

分析用カラムとしては、展開溶媒に 0.02 M および 0.08 M 酢酸ナトリウムを用いた場合、Dowex 1×8, (CH_3COO^- 型, $25\sim 32\mu\text{m}$) の直径 6.3 mm 、長さ $1,000\text{ mm}$ のカラムを用い、流速を $0.6\text{ cm}^3/\text{min}$ とした。 0.5 M および 1.0 M の酢酸を用いた場合は、直径 6.0 mm 、長さ 800 mm のカラムを使用し、流速を $0.8\text{ cm}^3/\text{min}$ とした。

溶出液は 2 つのチャンネルに分け、一つはカルバゾール法で、他はクロム酸法で分析した。カルバゾール法では、カルバゾール 5 g を 5 l の 60% 硫酸に溶解し、 47.7 g の四硼酸ナトリウムを加えたものを呈色剤とし、 531 nm の波長で測定した。クロム酸法では、 0.1 N の重クロム酸カリウム 600 cm^3 、水 600 cm^3 、

濃硫酸 3 l を加えたものを呈色剤とし、633 nm で測定した。

D_0 値は次式によって計算した¹⁵¹⁾。

$$D_0 = V/X - \epsilon_I$$

ここで、 V はピーク溶出量、 X はカラム容積、 ϵ_I は interstitial volumn である。

試料の同定は D_0 値を標品のそれと比較することにより、暫定的に行ない、さらにそれを確かめるため次の方法により最終的に同定した。

(5) 単離された酸性オリゴ糖の加水分解と加水分解物の同定

試料 (5 mg) を 0.1 M 硫酸で、130°C 4 時間アンブル中で加水分解後、中性糖と酸性糖を Dowex 1×8 (CH_3COO^- 型) で分離した。中性糖および酸性糖はそれぞれ前述した方法で同定した。

(6) メチル化分析

a) メチル化

酸性オリゴ糖のメチル化は箱守法⁵⁹⁾によった。試料 (10 mg) をシリコンゴムキャップのついた血清ビン中で、2 cm³ のジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解し、容器内を窒素で置換し、あらかじめ調製した DMSO 中のメチルスルフィニルカルバニオン (2 cm³) を滴下した。生成したアルコキシド溶液は超音波浴 (40 kc/sec) で、ときおり攪拌しながら、4 時間室温に放置した。その後、ヨウ化メチル (2 cm³) を冷水で外部から冷却しながら、滴下し、その溶液を超音波浴で 30 分間攪拌して、4 時間室温に放置した。この反応液を水中に注ぎ、クロロホルムで抽出し、抽出液を水で洗浄、乾燥後濃縮乾固した。

b) 還元

メチル化した試料は 10 cm³ のエチルエーテルに溶解し、それに水素化リチウムアルミニウム (30 mg) を加え、2 時間後過剰の試薬を酢酸エチルで分解し、水 (約 10 cm³) を加え、有機溶媒を減圧下で留去した。水溶液中の不溶解物をろ過し、水で洗浄した。ロ液と洗浄液は Dowex 50W (H^+ 型) と Dowex 2 (OH^- 型) の同量からなるカラムを通して脱イオンし、溶出液を蒸発乾固した。

c) 加水分解

還元したメチル化物は 0.5 M 硫酸で、100°C 8 時間加水分解し、Dowex 1×8 (CH_3COO^- 型) のカラムを通して、溶出液を蒸発乾固した。

d) GC-MS によるメチル化物の同定¹³³⁾¹³⁴⁾

試料の TMS 化は SWEeley らの方法¹³⁶⁾によった。上記の方法でえられた試料を 1.0 cm³ の無水ピリジンに溶かし、0.2 cm³ のヘキサメチルジシラザン (HMDS) と 0.1 cm³ のトリメチルクロロシラン (TMCS) を加えて、激しく振とうして室温に 5 分間以上放置した。ピリジンと過剰の試薬を留去後、TMS 誘導体をエチルエーテルに溶解し、ガスクロマトグラフ装置に注入した。

マススペクトル測定には LKB 9000 GC-MS を使用した。カラム充填剤として、3% DCQF-1 on Gas Chrom Q (3 m) を用い、カラム温度を 120°C とした。イオン化電圧は 70 eV であった。

(7) モノウロン酸類の GC-MS による同定¹³²⁾¹³⁵⁾

フラクション 6, 7, 8 のモノウロン酸類の分析は次のように行なった。試料 (5 mg) を水に溶かし、0.05 N 水酸化ナトリウムを滴下しながら、室温で 4 時間 pH 8 に維持して、ラクトンを解裂後、蒸発乾固した。これによりえられたウロン酸のナトリウム塩を、上記の SWEeley ら¹³⁶⁾の方法で、TMS 誘導体に変換した。GC-MS の条件は上記のメチル化物分析の時と同じであった。

(8) 中和当量の測定

試料 (10 mg) を蒸留水 (2 cm³) に溶かし, pH スタットを用いて, 窒素気流下室温で, 0.05N 水酸化ナトリウムで pH 8 に4時間維持し, 水酸化ナトリウムの消費量から, 中和当量を算出した。

(9) 水素化ホウ素ナトリウムによる還元

水素化ホウ素ナトリウム (25 mg) を 5 cm³ の水に溶解し, フラクシオン 4 : S2 の試料 (10 mg) に滴下し, 一晚室温に放置した。過剰の試薬は Dowex 50W (H⁺ 型) を加えて分解し, 口過して樹脂を除去した。口液は濃縮し, ホウ酸塩はメチルホウ酸として気化させた。

えられた還元生成物は, ラクトン解裂後, 1.0M 酢酸を溶媒として, 前述した酸性糖のイオン交換クロマトグラフィーで分別した (図4)。

3. Birch より冷水抽出される多糖類の酸性糖

1. 結 果

Birch 脱脂木粉を冷水で抽出することにより, 0.2% の収率で, 水溶性多糖類をえた。この多糖類は加水分解で, rhamnose (8.5%), arabinose (20.5%), xylose (25.6%), mannose (5.3%), galactose (30.1%) および glucose (10.1%) を与え, いくつかの多糖類の混合物であった。

この冷水抽出物中の構成酸性糖検索のため, 部分加水分解 (0.125M 硫酸, 90°C, 15時間) にふし, 中性糖と酸性糖に常法で分離後, 酸性糖は分析用カラムで, 0.08M 酢酸ナトリウムと 1.0M 酢酸でそれぞれ分離した。それらのクロマトグラムは図6および図7に示した。また参考のため, 粗 xylan について同様の方法で分析した結果も示した。図中の記号は表3の化合物を意味する。この2つの試料の比較から水溶性多糖類は粗 xylan より多量の 2-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-D-rhamnose (4 : S1) と 6-O-(β -D-glucopyranosyluronic acid)-D-galactose (4 : S3) を含んでいた。また構成糖比からも明らかなように, 冷水抽出物中には xylan が少ないため, 4-O-methylglucuronic acid およびそれよりなるオリゴ糖の量は相対的に少ない。

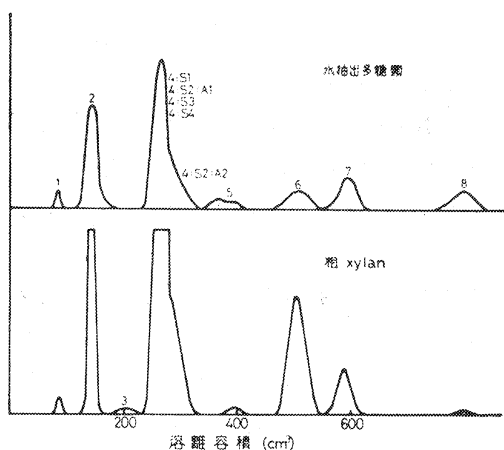


図 6. 冷水抽出多糖類および粗 xylan からえられたウロン酸の分離

カラム : Dowex 1×8(CH₃COO⁻), 25~35μ,
6.3×1000mm, 溶媒 : 0.08M 酢酸ソーダ,
流速 : 0.6cm³/min
図中の番号は表3を参照

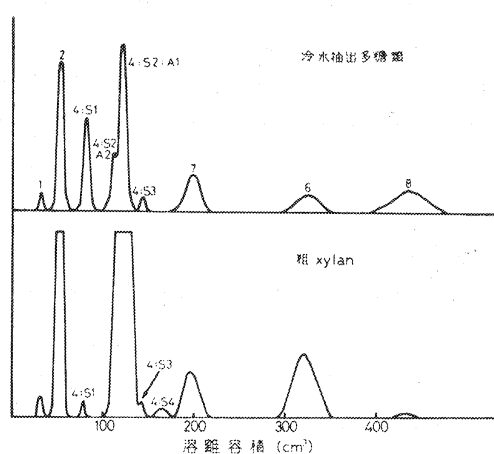


図 7. 冷水抽出多糖類および粗 xylan からえられたウロン酸の分離

溶媒 : 1.0M 酢酸, 分析条件は図4と同じ。
図中の番号は表3を参照。

2. 考 察

前章で粗 xylan の加水分解物から, xylan 以外の夾雑多糖類から由来すると思われるいくつかの酸性オリゴ糖を単離したので, その起源を明らかにするため, アルカリでの粗 xylan 抽出に先だてて, birch 材粉を冷水抽出し, 水溶性多糖類をえて, その構成糖と酸性オリゴ糖を検索した。

広葉樹の水溶性多糖類についての研究は, 針葉樹のそれに比較してきわめて少ない。その理由は収率がきわめて低いことによると考えられる。TIMELL¹⁹⁶⁾は white birch を冷水抽出して galactose, glucose, mannose, xylose, arabinose およびウロン酸からなる多糖類を単離した。また QUICK¹⁹⁷⁾は aspenwood から rhamnose および上記の単糖類からなる水溶性多糖類を抽出した。また JONES⁷⁹⁾らは aspenwood から 2.1% の収率で水溶性多糖類をえて, これがフェーリング溶液で分別されなかったことを報告している。ROUDIER¹⁴⁹⁾は加水分解で, galactose, arabinose および 6-O-(β -D-glucopyranosyluronic acid)-D-galactose を与える水溶性多糖類を広葉樹から単離して, 広葉樹も針葉樹と同様に酸性 arabinogalactan を含有していることを示唆した。その後, ADAMS⁹⁾は sugar maple の辺材から水溶性多糖をえて, それを分別して, arabinogalactan, 4-O-methylglucuronoxylan および glucomannan を単離した。

本研究でえられた水溶性多糖類もその構成糖比において, arabinose と galactose に富んでいて, その比は 1:1.5 であった。ADAMS⁹⁾の arabinogalactan ではその比は 1:1.7 であった。また図 7 に示されているように, 酸性オリゴ糖として, 6-O-(β -D-glucopyranosyluronic acid)-D-galactose (4: S3) が検出され, これは前述の ROUDIER¹⁴⁹⁾の結果と一致する。これらの事実は広葉樹材中にも酸性 arabinogalactan が存在することの証拠であると思われる。

つぎに比較的多量に存在する 2-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-L-rhamnose (4: S1, 図 7) はペクチンの構成成分であり¹⁶⁾, ペクチン質が birch の篩部, 形成層, 心辺材の細胞膜中に存在することが報告されているので¹⁹³⁾⁻¹⁹⁵⁾, この水溶性多糖類にペクチンが含まれていると考えられる。

また前章でも述べたように, 上記の 2つの aldobiouronic acid は広葉樹引張りあて材の galactan¹⁰²⁾¹¹⁵⁾からも単離されており, しかもこの galactan は正常材中にも, 少量であるが存在すると考えられているので¹¹⁶⁾, この水溶性多糖類中に, この種の galactan が存在するとも考えられる。しかし, galactan は中性糖として, arabinose や rhamnose を含んでいて¹⁰²⁾¹⁰⁸⁾, 上記の arabinogalactan と構造上類似している。

xylose, 4-O-methylglucuronic acid およびこれからなる酸性オリゴ糖 (フラクション 1, 2, 4: S2: A1) が検出されたことは水溶性の 4-O-methylglucuronoxylan の存在することを示した (図 6, 7)。また 4-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-D-xylose (4: S2: A2) の存在も粗 xylan においてと同様確認された。

これらの他に冷水で抽出される水溶性多糖類中に, その構成糖から glucomannan の存在することは明らかであるが, glucose の量が多いことは, 未知の glucan の存在が考えられる。これは QUICK の結果と一致する¹⁹⁷⁾。以上の結果から, この冷水抽出物中には, ペクチン, arabinogalactan, galactan, 4-O-methylglucuronoxylan, glucomannan 等の存在することが明らかになり, これらの多糖類が粗 xylan 中に夾雑すると推定される。

3. 実 験

(1) 抽出と単離

前章実験の部で述べたようにしてえられた冷水抽出液を 100 cm³ に濃縮し, 9 倍量のエチルアルコール

ルを加え、さらに 3g の塩化アンモニウムを加えて、生成した沈殿物は遠心分離し、90%および無水エチルアルコール、エチルエーテルで順次洗浄した。その後、減圧下五酸化リン上で乾燥した。

(2) 構成糖の定量

前章で述べた方法に準じた。

(3) 部分加水分解と酸性構成糖の検索

試料 (300 mg) を前章と同様の条件 (0.125M 硫酸, 90°C, 15時間) の部分加水分解にふし、中性糖と酸性糖を分離後、えられた酸性糖 (約 40mg) の半量ずつをそれぞれ分析用カラムで、0.08M 酢酸ナトリウムおよび 1.0M 酢酸を展開溶媒として分離した (図 6, 7)。それらのクロマトグラムより各ピーク D_0 の値を算出して、各成分を同定した。

4. 粗 xylan の分別と各分別 xylan 中の酸性糖

1. 結 果

粗 xylan は GLAUDEMANS ら¹⁸⁾⁵⁴⁾の方法に従って、その 5%水酸化カリウムの溶液から、エチルアルコールを滴下することにより沈殿させて、10個のフラクションに分別した。

各フラクションの収率と構成糖比は表 4 に示した。その結果、最初の 9 個のフラクションでは、mannose, galactose および glucose は検出されなかったが、少量の rhamnose が確認された。最終のフラクション 10 では上記の単糖がすべて検出された。

フラクション 1, 3, 5, 7 および 10 の xylan のウロン酸を前章の水溶性多糖類の場合と同様に検索した。フラクション 1, 3, 5, 7 でえられたクロマトグラムは同じであったが、フラクション 10 のそれとはいくつかの点で異なっていた。図 8 および 9 にフラクション 3 および 10 でえられたクロマトグラムを示す。

フラクション 10 には、冷水抽出物でと同様に、6-O-(β -D-glucopyranosyluronic acid)-D-galactose (4: S3) および 2-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-L-rhamnose (4: S1) が含まれていた。これらの aldobiouronic acid は他のフラクションでは見い出されなかった。

表 4. 冷水抽出多糖類, 粗および分別 xylan の糖組成

試 料	重量(%)	Rhamnose	Arabinose	Xylose	Mannose	Galactose	Glucose
冷水抽出多糖類	0.2* ¹	8.5	20.5	25.6	5.3	30.1	10.1
粗 xylan	20.1* ¹	0.9		99.0	trace	trace	trace
フラクション 1	18.9	0.5		99.5			
2	11.0	0.4		99.6			
3	12.0	0.6		99.4			
4	15.8	0.5		99.5			
5	13.4	0.5		99.5			
6	8.7	0.5		99.5			
7	6.4	0.5		99.5			
8	5.7	0.6		99.4			
9	2.9	0.5		99.5			
10	5.2	4.0		93.5	0.2	2.8	0.5
(NH ₄ CO ₂) ₂ に可溶部	9.6	0.4		99.6			
(NH ₄ CO ₂) ₂ に不溶部	90.0	0.4		99.6			

*1: 風乾木粉に対して。

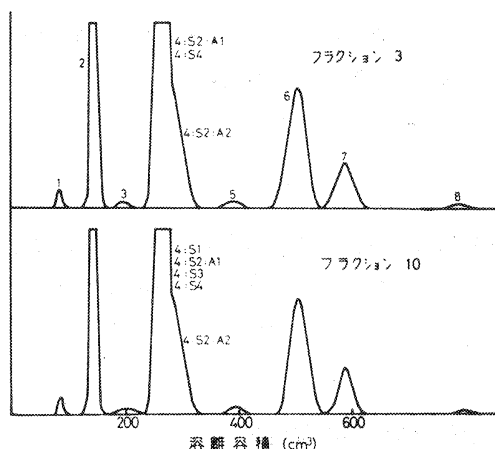


図 8. xylan フラクシオン 3 および 10 からえられたウロン酸の分離

溶媒：0.08M 酢酸ナトリウム
分析条件は図 6 と同じ。
図中の番号は表 3 を参照。

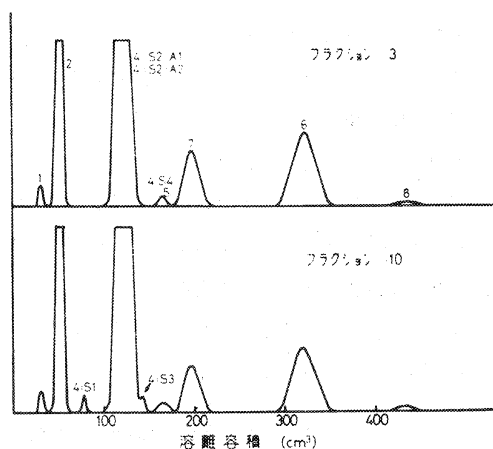


図 9. xylan フラクシオン 3 および 10 からえられたウロン酸の分離

溶媒：1.0M 酢酸
分析条件は図 4 に同じ。
図の番号は表 3 を参照。

一方、4-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-D-xylose (4 : S2 : A1) と galacturonic acid (7) はいずれのフラクシオンでも検出され、それらの量はほぼ同じであった。

2. 考 察

最初の 9 個のフラクシオンには、粗 xylan 中にこん跡程度に存在していた mannose, galactose, glucose は検出されず、これらがフラクシオン 10 に集中したことは、これらの糖からなる多糖類は粗 xylan における夾雑物であることを示す。このことは大部分の rhamnose についてもいえる。EBRINGEROVA ら³⁹⁾ は電気泳動的に均一であった xylan がこん跡の rhamnose を含んでいたことを認めている。

上記の結果はウロン酸の検索からも確認された。すなわち、フラクシオン 10 のみにおいて検出された 2 つの aldobiouronic acid (4 : S1, 4 : S3) は夾雑多糖類に由来する。ここで用いられたアルカリ水溶液—エチルアルコールでの xylan の分別は分子量による xylan の分別とその分子量分布の検索に使用された¹⁸⁾⁵⁴⁾。本実験では、この方法は粗 xylan から夾雑する多糖類を除去するのに有効であった。

4-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-D-xylose と galacturonic acid がすべてのフラクシオンで、およそ同量検出されたことから、これらの成分は xylan の構成成分である可能性が強いと考えられる。しかし、フラクシオン 1～9 において、rhamnose が galacturonic acid とともに検出されたことは、まだこれらのフラクシオンの xylan 中にペクチンが夾雑している可能性が残されている。これについては次章で述べる。

3. 実 験

(1) 粗 xylan の分別

粗 xylan の分別は GLAUDEMANS, TIMELL の方法⁵⁴⁾に従った。粗 xylan (25 g) を 5% 水酸化カリウムに溶かし、エチルアルコールを滴下することにより、10 個のフラクシオンに分別した。最後のフラクシオン 10 は酢酸での中和後、大量のエチルアルコールを加えることによって沈殿させた (表 4)。

(2) 構成糖比の定量

2. 3 実験の部参照。

(3) 部分加水分解と酸性構成糖の同定

2. および 3. の実験の部参照。

5. シュウ酸アンモニウム水溶液による分別 xylan の抽出

1. 結 果

前章でえられた分別 xylan を熱シュウ酸アンモニウム水溶液で抽出し、可溶部 (収率 10%) と不溶部 (90%) に分けた。これらの 2 つのフラクション中の構成糖比 (表 4) と酸性糖 (図 10, 11) を分析した。

表 4 から明らかなように、両方のフラクションが同量の rhamnose を含み、また酸性糖も全く同じで、4-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-D-xylose および galacturonic acid の存在が確認された。

2. 考 察

前章でえられた分別 xylan のいずれもが、rhamnose と galacturonic acid を含んでいたということは、これらの xylan 中に少量のペクチンが夾雑していることが考えられる。そこで、ペクチンの有効な溶媒である熱シュウ酸アンモニウム水溶液で分別 xylan を抽出した。しかし、その可溶部と不溶部の構成糖比および酸性糖種が全く同じであったことは注目すべきことである。要するに、rhamnose や galacturonic acid を含む成分は熱シュウ酸アンモニウム水溶液での抽出によっても、xylan 中から除去することはできなかった。

また、特に重要な点は 4-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-D-xylose (4 : S2 : A2) がいずれのフラクションの加水分解物からも見出されたことである。木材中の xylose 残基が、従来考えられてきたように、すべて xylan として存在するならば、この aldobiouronic acid は xylan の構成成分と考えられねばならない。

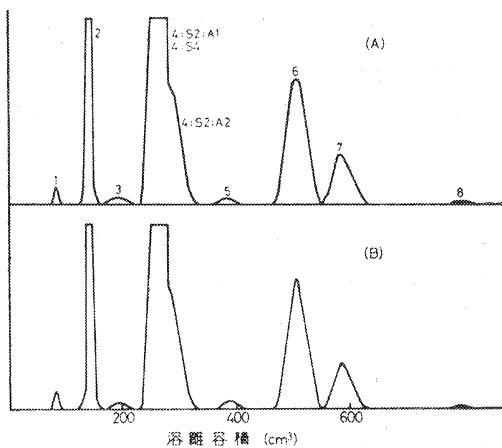


図 10. xylan のシュウ酸アンモニウム水溶液抽出における可溶部 (A) および不溶部 (B) からえられたウロン酸の分離

溶媒: 0.08M 酢酸ソーダ
分析条件は図 6 と同じ。
図中の番号は表 3 を参照。

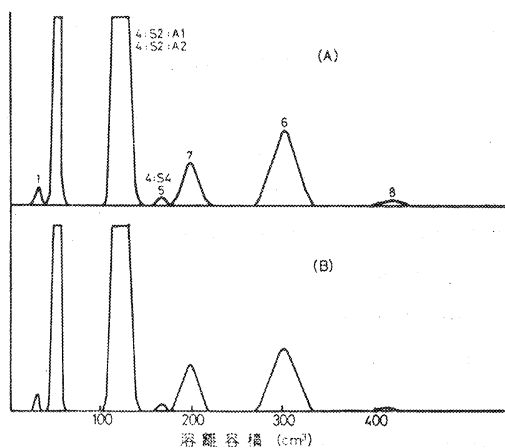


図 11. xylan のシュウ酸アンモニウム水溶液抽出における可溶部 (A) および不溶部 (B) からえられたウロン酸の分離

溶媒: 1.0M 酢酸
分析条件は図 4 と同じ。
図中の番号は表 3 参照。

3. 実 験

(1) 分別 xylan のシュウ酸アンモニウムでの抽出

前章で分別した xylan (フラクション 1, 表 4 参照) 5 g を 0.5% シュウ酸アンモニウム (100 cm³) で 75°C, 12 時間抽出した。不溶部と可溶部を遠心分離して分け, 不溶部は 80% および無水エチルアルコール, エチルエーテルで順次洗浄, 乾燥した。可溶部は酢酸で中和後, エチルアルコールを加えて, 生じた沈殿を遠心分離し, 上記のように洗浄乾燥した。

(2) 構成糖比の定量

2. 3. 実験の部参照

(3) 部分加水分解と酸性構成糖の検索

2. および 3. 3 実験の部参照。

6. ま と め

Birch 全材より直接アルカリで xylan を抽出した。この xylan は中性糖として, xylose のほかに少量の rhamnose, こん跡の mannose, galactose, glucose を含んでいた。また酸性糖としては, 12 個のウロン酸とそのオリゴ糖が単離同定された。

この結果, この xylan にはいくつかの多糖類が夾雑していたので, 冷水抽出される多糖類の検索, xylan の分別あるいは分別した xylan の熱シュウ酸アンモニウム水溶液での抽出などによって, 夾雑多糖類を明らかにするとともに, その除去を試みた。

これらの実験により, 粗 xylan 中には arabinogalactan, galactan, glucomannan, ペクチンなどの多糖類が夾雑していることが明らかになった。これらの夾雑多糖類はアルカリ水溶液アルコール系での分別沈殿により除去することができた。

しかし, 分別した xylan を熱シュウ酸アンモニウムでの抽出によっても, 少量の rhamnose, galacturonic acid および 4-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-D-xylose を含有する多糖類は除去できなかった。特にこの aldobiouronic acid はこれまでに, *Pinus pinaster* のヘミセルローズからえられているが¹⁴²⁾, その起源がどのヘミセルローズにあるのか不明とされてきた。本実験においては, それが xylan 構成成分の一部であると結論された。

ウロン酸類に関しては正確な定量的資料はえがたいが, 図 3 および 4 でも明らかのように, 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose と 4-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-D-xylose の比はおおよそ 5 : 1 であり, また全 4-O-methylglucuronic acid と全 galacturonic acid の比も 5 : 1 であった(表 3)。本実験でえられた xylan の重合度は 164 であるから, 4-O-methylglucuronic acid は通常 xylan の 10% を占めることと考えあわせて, galacturonic acid は xylan 分子あたりおよそ 3 個存在することになる。

galacturonic acid が xylan 分子中でどのように結合しているかは, 今後の研究にまたねばならないが, galacturonic acid が xylose の第四炭素原子にグリコシド結合しているから, この galacturonic acid は非還元性末端として存在するか, あるいは xylan 主鎖中に結合していることが考えられる。前者の場合は galacturonic acid は末端基として, xylan 分子あたり 1 個以上存在していることになるから, xylan は分岐していなければならないことになる。

また rhamnose については量的に少量であるので、明確なことはいえないが、EBRINGEROVA ら⁸⁹⁾は hornbeam から単離した電気泳動的に均一な 4-O-methylglucuronoxylan が、こん跡の rhamnose を含んでいたことを認めている。

II Spruce 中性亜硫酸塩 (NSSC) 蒸解廃液中のヘミセルロース

1. 緒 言

1. 本研究の目的

木材ケミカルパルプの生産においては、木材質の約50%がセルロースとして取得されるにすぎず、残りのヘミセルロースおよびリグニンからなる50%の木材質は廃液および廃ガスとして、その大部分が河川や大気中に放出され、環境汚染の主要な原因ともなっている。それゆえ、紙パルプ工業では副生成物の利用開発が環境汚染問題と相まって緊急課題であり、これらの環境汚染を軽減し、さらにこれらの廃液を資源化することが最大の関心事になっている。そして種々のパルプ廃液の処理法のうち、特にクラフト法、亜硫酸法については数多くの研究がなされてきた。

一方、戦後わが国では木材資源の高度利用の観点から、パルプの高収率化、広葉樹のパルプ化などが要求され、セミケミカルパルプ化法が広く採用されるにいたり、昭44年度の生産量は約60万tに達し、なお将来も一層増加の傾向にある。しかし、その廃液については、ほとんど研究および利用がなされていない。

このセミケミカルパルプ化法の廃液中にも、ヘミセルロースの約50%は溶出してきており、廃液問題解決のためには、ヘミセルロースの利用は欠かせない主要問題である。そのため、工程が簡単で安定した経済的な回収技術の開発が強く要求されている。

本研究の目的はこの廃液中に溶存するヘミセルロースを単離し、その化学的構造および性質を解明することである。

2. パルプ廃液中に溶存するヘミセルロースについての従来の研究

種々の蒸解条件における炭水化物の分解や溶出に関する多くの研究は、種々の蒸解段階でえられた木材残渣の組成における変化や、収率を取り扱ってきた。蒸解中低分子量の有機酸にまで分解していない溶出多糖類の量を定量したり、あるいはその性質を解明したりすることにはそれほど関心は払われてこなかった。

サルフェート蒸解においては、SAARNIO ら¹⁴⁹⁾が pine や birch の蒸解廃液からリグニンおよび炭水化物からなる褐色物質を単離し、炭水化物量は温度の上昇につれて増大し、蒸解終期に最大値を示すことを報告した。同様の結果を ROSCHIER ら¹⁴¹⁾は pine のサルフェート蒸解廃液でえた。かれらはアルカリ銅塩を用いて廃液中からオリゴ糖を単離した。YLLNER ら²⁰⁹⁾は pine のアルカリ蒸解中のダイジェスターから、連続的に蒸解液を取り出して、加水分解後、その糖組成を検索した。

その後、かなり純粋なヘミセルロースが、AXELSSON ら¹²⁾によって、birch のソーダ蒸解の種々の段階で取り出された廃液から単離された。廃液を酢酸で中和後、少量のリグニンを含むヘミセルロースをエチルアルコールで沈殿させ、このヘミセルロースは主に xylose からなっていたことを報告した。

また SIMONSON は pine のサルフェート蒸解¹⁷⁵⁾およびポリサルファイト蒸解廃液¹⁷⁶⁾から、また birch

のそれらの廃液¹⁷⁷⁾¹⁷⁸⁾において、種々の蒸解段階でのヘミセルロースの溶出状況を調べた。さらに、そのヘミセルロースの性質を詳細に研究し^{179)~181)}、xylan とリグニンの化合物を結晶状で単離した。

このような研究とともに、溶出したヘミセルロースがそれほど分解していない蒸解初期の廃液を抜きとって、それを黒液や水の代わりに新しい蒸解液に加えることによって、パルプにヘミセルロースを再吸着させて、パルプの収率を上げることが試みられている⁸²⁾。

酸性亜硫酸蒸解では、HÄGGLUND ら⁵⁸⁾は廃液中の還元糖量は加水分解で増加することから、廃液中に多糖類が存在することを示した。この結果は戸田ら²⁰¹⁾により確認された。また HÖPNER⁷¹⁾はヘミセルロース単離のために、カルシウムとリグニンスルホン酸を硫酸と tryptaflavine で沈殿除去し、その後、アルコールを加えて、廃液中からヘミセルロースを単離した。SHAW¹⁶⁶⁾はリグニンスルホン酸を沈殿させて除去後、廃液をアニオン交換樹脂を通し、その後活性炭カラムによりオリゴ糖を分離した。

その後、ERIKSSON ら^{42)~44)}は酸性亜硫酸およびバイサルファイト蒸解廃液からヘミセルロースを単離する簡単な方法を見出し、蒸解中に廃液にヘミセルロースが溶出する状況を検索した。それによれば、カチオン交換樹脂で最初に廃液を処理し、それにエチルアルコールと塩化アンモニウムを加えることにより、ヘミセルロースは効率よく沈殿する。

また、JOHNSON ら⁷⁵⁾は ERIKSSON らの方法で spruce のサルファイト蒸解中から単離したヘミセルロースのウロン酸を分析した。

一方、中性亜硫酸塩蒸解 (NSSC) 廃液については、LEA¹⁰³⁾が aspenwood のヘミセルロースに及ぼす NSSC 蒸解の影響を調べた。かれは未処理材中のヘミセルロースと廃液から回収したそれを比較検討した。さらに、QUICK¹³⁷⁾は同じ aspenwood で蒸解中における種々の段階で廃液中に溶出したヘミセルロースを検討している。最近 NELSON¹²²⁾は eucalypt の NSSC 廃液からヘミセルロースを回収し、その加水分解後、酸性物質を分析した。

本研究¹⁷³⁾では NSSC パルプ化法で針葉樹 spruce を蒸解し、その蒸解初期と終期の廃液から、ヘミセルロースを回収、それらの性状を調べた。

2. NSSC 蒸解廃液中のヘミセルロース

1. 結果と考察

セミケミカルパルプ化法のうちで、NSSC パルプ化法は最も普及したもので、通常広葉樹のパルプ化に使われているが、本研究においては、この方法を針葉樹 spruce に応用した。蒸解初期と終期の廃液からヘミセルロースを ERIKSSON⁴²⁾⁴⁴⁾らの方法に従って単離した。酸性亜硫酸およびバイサルファイト蒸解中に廃液中に溶出したヘミセルロースは蒸解終期では、ほとんどすべて分解しているが⁴²⁾⁴⁴⁾、NELSON は eucalypt の NSSC 蒸解の廃液から、著量のヘミセルロースを単離した¹²²⁾。この場合の蒸解条件と本実験におけるそれとは著しく異なっていたが、spruce の NSSC 廃液からも著量のヘミセルロースが単離された。表 5 から見られるように、このヘミセルロースの量は蒸解時間の延長とともに増大した。蒸解終期の廃液から単離されたヘミセルロースは、蒸解によって溶出した全木材成分の 24% に相当した。廃液中には単糖や 2 糖類は検出されなかった。

単離されたヘミセルロースには著量のリグニンが存在していたが、これは加水分解条件が、KLASON リグニン定量法と比較して温和であったことと、廃液からヘミセルロースを沈殿させる際用いた塩化アンモ

表 5. Spruce NSSC 蒸解液から単離されたヘミセルロースの収量と分析値

蒸 解 液	粗ヘミセルロースの収量		$[\eta]$ (cm^3/g)	酸不溶性 リグニン (%)	酸可溶性 リグニン (%)	酸性物質 の収率 (%)
	g/l 蒸解液	g/100g 材				
蒸 解 初 期	0.6	0.3	61	8.8	13.3	23.7
蒸 解 終 期	3.7	1.8	38	0.8	11.5	25.0

表 6. Spruce NSSC 蒸解液から単離されたヘミセルロースの糖組成

蒸 解 液	相 対 的 糖 組 成 (%) (重量比)					
	Rhamnose	Arabinose	Xylose	Mannose	Galactose	Glucose
蒸 解 初 期	2.0	9.7	18.1	27.8	26.5	15.9
蒸 解 終 期	1.1	11.3	50.0	12.3	18.0	7.2

ニウムは、リグニンの沈殿をも促進させるためであると考えられる。またヘミセルロースの粘度は蒸解終期に向かって低下するが、これはおそらく蒸解中分解が生じたためであろう (表 5)。

表 6 にヘミセルロースの構成糖化を示す。蒸解初期の廃液中に溶出した xylan 量は相対的に少量であるが、終期では xylan は 50% 近くを占める。galactoglucomannan はこの逆になっている。しかし、glucose の mannose に対する比は galactoglucomannan や glucomannan で考えられるより大きく、おそらく単離されたヘミセルロース中には主に glucose からなる多糖が存在していると推定される。これは Quick により、aspenwood で見いだされた結果¹³⁷⁾と一致している。

2. 実 験

(1) 蒸 解

供試材として、Scandinavian spruce (*Picea abies* KARST) を用いた。その材組成はリグニン 29.0%、ペントザン 7.7%、ジクロルメタン抽出物 1.2%、エチルアルコール抽出物 0.7% であった。

蒸解液組成は Na_2O 38.3 g/l および SO_2 59.7 g/l で、pH 6.2 であった。乾燥木材に対する蒸解液の液比は 1 : 5 であった。蒸解温度は次のように昇温させた。50°C で 20 分間等温に維持し、60 分間で 50°C から 145°C まで昇温し、60 分間 145°C で等温に保った。この段階で蒸解液の半分を抜き取った。その後、15 分間で 160°C まで昇温し、この温度で 120 分間保った。この最終段階での蒸解液の pH は 6.0 で、パルプ収率は 92.5% であった。

(2) 廃液からヘミセルロースの単離

蒸解初期および終期の廃液をそれぞれ 1.9 l および 1 l をカチオン交換樹脂 (Dowex 50 W×8, 20~50 mesh, H^+ 型) のカラムを通し、金属イオンを除去した。カラム溶出液と洗浄液に 9 倍量のエチルアルコールを加え、さらに、10 g の塩化アンモニウムをできるだけ少量の水に溶かして加えた⁴⁴⁾。2 日間放置後、生じた沈殿物を遠心分離し、それをふたたび 100 cm^3 の水に溶解し、上述の方法で再沈殿し、遠心分離で回収した沈殿物を 90% および無水エチルアルコール、続いてエチルエーテルで洗浄し、減圧下五酸化リン上で乾燥した。

(3) 粘度測定

粘度測定は Ostward 粘度計を用いて、30°C で水を溶媒として行なった。極限粘度を外挿法により求

めた。しかし、その水溶液はわずかに不透明であったので、ガラスフィルター (G 5) でろ過し、試料重量を補正した。

(4) 構成糖の定量

構成糖は I. 2 で述べた方法に準じた。

(5) 酸性糖およびリグニンの定量

試料を 0.125M 硫酸 90°C で 15 時間加水分解後酸不溶性リグニンはろ過し、水洗乾燥後秤量した。ろ液および洗浄液は一緒にして、酸可溶性リグニン量は 205 mμ の吸収度から計算した⁹³⁾(表 5)。

その加水分解物を常法により、酸性成分のラク톤を解裂後、アニオン交換樹脂により、酸性糖と中性糖に分離した。5M 酢酸で溶出した酸性成分は濃縮乾固して秤量した (表 5)。

3. 廃液より単離されたヘミセルロース中の酸性糖

1. 結 果

廃液よりえられたヘミセルロースは、前編 2. で述べた方法と同様、0.125M 硫酸で、90°C、15 時間加水分解し、アニオン交換樹脂で中性糖と酸性糖に分けた。酸性糖部の収率はおよそ 25% であった (表 5)。えられた酸性糖部 (200 mg) は最初にアニオン交換樹脂 (CH_3COO^- 型) カラムを用いて、0.08M 酢酸ナトリウム (pH 5.9) での溶出で分離した。蒸解終期の廃液から単離されたヘミセルロースからえられた酸性糖のクロマトグラムを図 12 に示す。各フラクションを図中に示すように分画した。さらに各フラクションは前編 2. で述べたと同様の方法で、調製用カラムで、0.02M 酢酸ナトリウムあるいは 0.5M および 1.0M 酢酸で分別し、同定した。各フラクションの収量は表 7 に示した。

フラクション 1

フラクション 1 は 0.5M 酢酸での再クロマトグラフィーにより、図 13 に示すように、3 つのフラクションに分かれた。加水分解で、フラクション 1: S1 は 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-

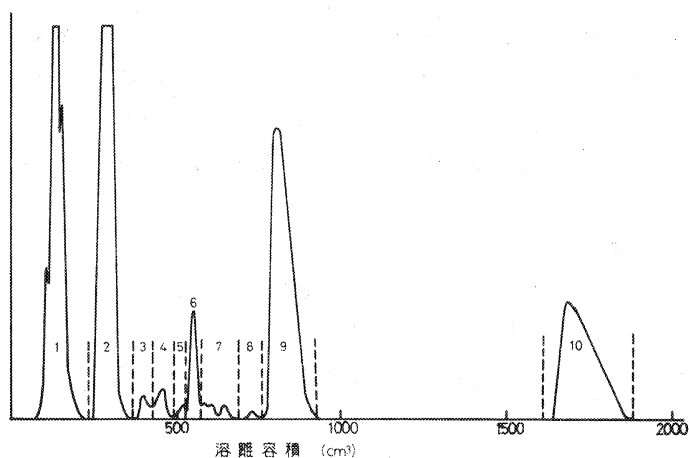


図 12. 蒸解終期の廃液より単離されたヘミセルロースの加水分解によってえられた有機酸の分別

カラム: Dowex 1×8(CH_3COO^-), 25~32μ, 10×905mm,
溶媒: 0.08M 酢酸ナトリウム, 流速: 1.06cm³/min

D-xylose, 4-O-methyl-glucuronic acid および xylose を与え、またその D_0 値から O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-(1→2)-O- β -D-xylopyranosyl-(1→4)-D-xylose として同定された。また 1: S3 は、えられた量が少量であったので十分な同定はできなかったが、そのクロマトグラフィーにおける挙動から、O- β -D-xylopyranosyl-(1→4)-(O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-(1→

表 7. スプルース NSSC の終期蒸解廃液から単離されたヘミセルロース (1 g) からえられた有機酸

フラクション 番 号	収量 mg	化 合 物	分配係数 D_v 値					
			0.5M AcOH S*1	1.0M AcOH r*2	0.8M AcOH s	0.8M AcOH r	0.8M AcOH s	0.8M AcOH r
1: S1	15.9	O-(4-O- α -D-Glucopyranosyluronic acid)-(1-2)-O- β -D-xylopyranosyl-(1-4)-D-xylose	5.1	5.1				
1: S2: A1	0.5	6-O-(β -D-Glucopyranosyluronic acid)-D-galactose-galactose						
1: S2: A2	2.7	1: S1						
1: S3	1.5	O- β -D-Xylopyranosyl-(1-4)-[O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-(1-2)]-D-xylose	7.1					
2: S1	3.1	2-O-(α -D-Galactopyranosyluronic acid)-L-rhamnose	7.8	7.8	3.5	3.4	3.6	3.6
2: S2	52.8	2-O-(4-O-Methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose	12.4	12.4	5.6	5.6	3.4	3.4
2: S3	6.7	6-O-(β -D-Glucopyranosyluronic acid)-D-galactose	14.7	14.5	6.7	6.5	3.3	3.4
2: S4	2.7	2-O-(4-O-Methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-lyxose	18.4	18.0	7.8	7.7	3.8	3.7
3	3.2	Unknown			8.4		5.1	
4	4.0	2-O-(α -D-Glucopyranosyluronic acid)-D-xylose	17.0	16.9			5.6	5.6
5	3.5	Inner glycoside of 2: S2	27.5	27.0			6.6	
6: S1	4.9	4-O-Methylglucuronic acid	34.1	34.0	17.9	17.4	7.1	7.1
6: S2	1.0	Inner glycoside of 2: S2	46.0	46.0	24.1			
7: S1	2.0	Galactonic acid	11.1	11.3			7.5	7.5
7: S2	0.5	Gluconic acid	12.4	12.5				
7: S3	1.3	Xylonic acid	15.1	15.7			8.2	8.2
7: S4	1.0	Galacturonic acid	21.6	21.6	10.5	10.4	8.3	8.4
7: S5	1.5	4-O-Methylglucuronic acid	34.1	34.0	17.9	17.4		
8	2.4	Mannonic acid	17.8	17.5			9.3	9.5
9	20.6	Glucuronic acid			21.1	21.4	11.6	11.7
10	24.7	Dimer of 2: S2			51.4		23.7	

*1: s は試料の D_v 値, *2: r は標品の D_v 値。

2)]-D-xylose と推定された。この aldatriouronic acid は前編では見い出されなかったが, Roy ら¹⁴⁶⁾により, xylan 加水分解物中より単離され, CARLSSON ら²¹⁾も Spruce 材の加水分解によってえている。また, 1: S1 と重なる 1: S2 は, 0.02M 酢酸ナトリウムでの再クロマトグラフィにより, 2つのフラクションに分別された(図14)。加水分解物および D_v 値から, 1: S2: A2 は予期されたように, 1: S1 と同じ aldatriouronic acid であった。1: S2: A1 はその D_v 値から一

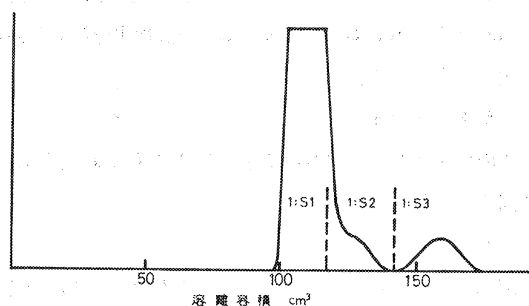


図 13. フラクション 1 の分別

カラム: Dowex 1×8(CH₃COO⁻), 23~40 μ , 6×800mm,
溶媒: 0.5M 酢酸, 流速: 0.81cm³/min

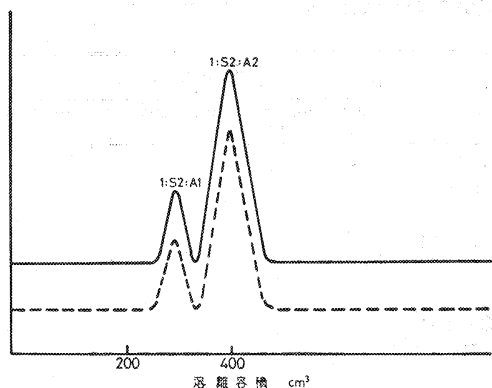


図 14. フラクシオン 1: S2 の再分離

カラム: Dowex 1×8(CH₃COO⁻), 25~35μm,
6.3×1000mm, 溶媒: 0.08M 酢酸ナトリウム, 流速:
0.90cm³/min

——クロム酸化法 ……カルバゾール法

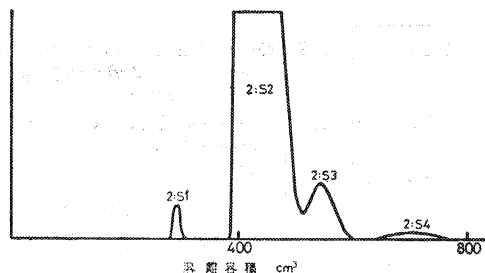


図 15. フラクシオン 2 の分別

カラム: Dowex 1×8(CH₃COO⁻), 25~32μm,
10×880mm,
溶媒: 0.5M 酢酸, 流速: 1.0cm³/min

種の aldotriouronic acid と推定され、加水分解で 6-O-(β-D-glucopyranosyluronic acid)-D-galactose と galactose を与えた。しかし、それ以上の構造は試料が少量で解明できなかった。比較のための標品もなかった。

フラクシオン 2

0.5M 酢酸での再クロマトグラフィーで、フラクシオン 2 は 4 つのピークを与えた (図15)。それらは加水分解物および 3 種の溶媒でのクロマトグラフィーによる D_v 値から、表 7 に示したように同定した。

フラクシオン 3

フラクシオン 3 はカルバゾール試薬と強く反応するため一種のウロン酸と考えられ、さらに、酢酸ナトリウムや酢酸溶媒での再クロマトグラフィーにおける D_v 値から aldobiouronic acid と推定される。しかし、その量が少量であったため、それ以上の同定はできなかった。

フラクシオン 4

その D_v 値および加水分解物から、2-O-(α-D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose と同定した。

フラクシオン 5

フラクシオン 5 もカルバゾールと強く反応し、各種溶媒での D_v 値から 2-O-(4-O-methyl-α-D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose の酸加水分解処理中に生じる分子内グリコシド結合⁹⁵⁾により生じた無水物と推定される。

フラクシオン 6

このフラクシオンにおける主成分は 4-O-methylglucuronic acid で、その D_v 値および GC-MS¹⁸⁶⁾ で同定した。

フラクシオン 7

図12から見られるように、このフラクシオンにはいくつかの少量の化合物が存在する。0.5M 酢酸での再クロマトグラフィーで、フラクシオン 6 との重なりからの 4-O-methylglucuronic acid のほかに、呈色反応から、1 つのウロン酸と 2 つのアルドン酸の存在することが認められた。本実験においては、前編で述べたカラム溶出液の呈色方法であるカルバゾール法およびクロム酸法のほかに、アルドン酸類検出の

ため、過沃素酸—フォルムアルデヒド法²⁰⁾を加えて、3つのチャンネルで分析した。さらにそれらの D_e 値から, galacturonic acid, galactonic acid および xylonic acid として同定した。またそのクロマトグラムから, こん跡程度の gluconic acid の存在が認められた。

フラクシオン8

このフラクシオンは1つの化合物 mannonic acid からなり, それは D_e 値および呈色反応により同定した。

フラクシオン9

フラクシオン9は比較的多量に存在し, その D_e 値および呈色反応により, glucuronic acid として同定した。

フラクシオン7から9に含まれるウロン酸やアルドン酸類の最終的同定は, GC-MS¹⁸⁾により行なった。

フラクシオン10

このフラクシオンに含まれる酸は, 酢酸や酢酸ナトリウム溶媒中で通常のモノカルボン酸類よりきわめて高い D_e 値を示し, 未知の新物質であった。この物質はカルバゾール試薬で呈色し, 一種のウロン酸と考えられ, 種々の方法で, その構造を検索した結果, それは 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose の二量体, すなわち, O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-(1 $\rightarrow$ 2)-O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-O-[4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid-(1 $\rightarrow$ 2)]-D-xylose であることを確認した。これについては後章で詳しく論じる。

また, 図16のAとBに, 蒸解初期の廃液から単離されたヘミセルロースの酸性糖のクロマトグラムを示す。それは上述した蒸解終期のそれと同じ成分を含んでいた。

2. 考 察

表6に示したように, 蒸解初期の廃液中に溶出する xylan の量は相対的に少ないが, 終期ではそれは主成分となる。その結果と一致して, 蒸解終期の廃液から単離されたヘミセルロースの酸性糖では, 4-O-methylglucuronic acid とこの酸を含む酸性オリゴ糖が主成分であった。さらに, その加水分解物中には新物質である 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose の二量体が比較적著量に見い出された。

また, 2-O-(α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose および 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose は, 蒸解あるいは加水分解において相当する aldobiouronic acid の脱メチルおよび転位によりそれぞれ生成したものである。

6-O-(β -D-glucopyranosyluronic acid)-D-galactose は両方の廃液から単離されたヘミセルロース中に存在していた。この

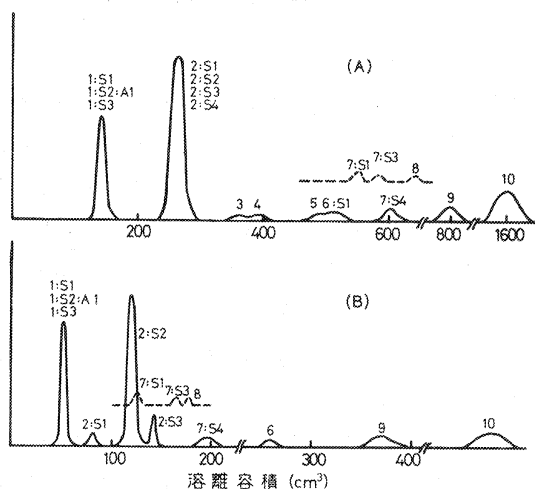


図 16. 蒸解初期の廃液より単離されたヘミセルロースの加水分解によってえられた有機酸の分別

A : 0.08M 酢酸ナトリウム B : 1.0M 酢酸

— : カルバゾール法

- - - : 過沃素酸酸化法

aldobiouronic acid は水抽出により容易に抽出される arabinogalactan の構成成分であり¹⁴³⁾¹⁴⁴⁾²⁰⁸⁾, このヘミセルロースは蒸解により容易に溶出される。この事実は表 6 に示されているように, 蒸解初期において arabinose および galactose の量が多いことでも明らかである。

蒸解初期においては, 2-O-(α -D-glucopyranosyluronic acid)-L-rhamnose を構成成分とする多糖類が著量に廃液中に溶出する。この aldobiouronic acid は前編で述べたように, ペクチンなどの構成成分と考えられている。

このほかに, 溶出したヘミセルロース中には, glucomannan が含まれ, その一部は xylan より容易に溶出する (表 6)。

通常サルファイト蒸解における炭水化物の主な反応はグリコシド結合の酸加水分解であり, これにより生じた還元糖の一部は重亜硫酸イオンにより酸化されて, アルドン酸になる⁵⁸⁾。本実験における NSSC 蒸解廃液中のヘミセルロースから, mannonic acid, galactonic acid, xylonic acid などが単離されたことから, この種の反応が, この蒸解中にも生じたことが認められる。

3. 実 験

酸性糖の検索は前編に述べたと同様の方法で行なった。試料約 1 g を 90°C で 15 時間, 0.125M 硫酸 50cc で加水分解し, 中性糖を分離後にえられた酸性糖は調製用カラムで分画した (図 12)。

正確な D_v 値は分析用カラムの分析により求めた。カラムからの溶出液は前編で述べたカルバゾールおよびクロム酸での検出法のほかに, アルドン酸類の検出のため過沃素酸酸化とそれにより生じたホルムアルデヒドの定量からなる過沃素酸—ホルムアルデヒド法²⁰⁾を加えて, 3 つのチャンネルに分けて分析した。

他の各種酸の同定法は前編で述べた方法に準じた。

4. O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-(1 $\rightarrow$ 2)-O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-O-[4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid-(1 $\rightarrow$ 2)]-D-xylose の構造研究

1. 結 果

フラクション 10 (図 12) に含まれる酸は酢酸ナトリウム溶媒におけるクロマトグラフィーで, これまでに研究されたモノカルボン酸類の D_v 値²⁰⁾²²⁾⁷⁶⁾¹⁵²⁾¹⁵⁵⁾ に比べてより高い値を示した。また酢酸溶媒で異常に高い D_v 値を示すことは (表 7), この酸がきわめて強い酸性基を持つことを示唆する。その IR スペクトルは 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose のそれに類似していた。酸加水分解で, それは 4-O-methylglucuronic acid, 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose および xylose を与えた。この事実はその化合物が, 比較的大きな分子量を有する強い極性の酸であることを意味する。通常この種のモノカルボン酸類は前編および前章で述べたように, 酢酸ナトリウムおよび酢酸溶媒で非常に低い D_v 値を示すから, この酸はジカルボン酸あるいは特に 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose の二量体であると推定される。

この新物質の中和当量は 328 で, 推定される二量体の理論値 331 とよく一致する。

そのグリコシド結合の位置を検索するため, その化合物を箱守法⁵⁹⁾によりメチル化した。その後, 水素化アルミニウムリチウムで還元し, その生成物の一部は 100°C, 16 時間, 0.5M 硫酸で加水分解した。その加水分解生成物は TMS 誘導体に変換して, GC-MS¹³³⁾¹³⁴⁾ で同定した。そのガスクロマトグラムは

図17に示す。その結果、見いだされた糖は、3,4-di-O-methylxylose, 3-O-methylxylose および 2,3,4-tri-O-methylglucose であった。

残りのメチル化還元生成物は2.5% 無水メチルアルコール性塩化水素で還流下メタノリシスにふした。反応生成物は TMS 誘導体に変換し、GC-MS¹⁸⁹⁾¹⁹⁴⁾により、methyl 3,4-di-O-methylxylopyranosides, methyl-3-O-methylxylopyranosides および methyl 2,3,4-tri-O-methylglucopyranosides として同定した。

これら上記2つの方法でえられた結果から、フラクション10に含まれる新物質は上述したように、2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose の二量体であることが確認され、また2つの xylose 間のグリコシド結合は(1 $\rightarrow$ 4)結合であることが示された。この二量体と 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose の IR スペクトルにおける大きな差は、その二量体が 890cm⁻¹ に吸収バンドを示すということであった。この事実はその(1 $\rightarrow$ 4)キシロシド結合が β 結合であることを示す。さらに、この二量体の旋光度は $[\alpha]_D^{25} + 72.8$ (C1 in water) であり、この値をこれまで 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose に対して報告された値105~111¹⁹⁶⁾と比較すれば、その結合が β であることが確認される。それゆえこの新物質の構造は図18に示したものと考えられた。

この構造はさらに次の方法で確認した。すなわち、この新物質を水素化ホウ素ナトリウムで還元し、ナトリウムイオンとホウ酸を常法で除去してから、130°C で3時間、0.1M 硫酸で加水分解した。その後、中性糖と酸性糖に分離し、えられた酸性糖および中性糖はアニオン交換樹脂でのクロマトグラフィーでそれぞれ同定した。えられた酸性糖は、予期されたとおり、4-O-methylglucuronic acid 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose および 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylitol であった。また中性糖としては、xylose と xylitol が見いだされた。これらの糖の同定は標品の D_e 値の比較によってなされた。酸性糖および中性糖のクロマトグラムは図19と20にそれぞれ示す。

2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose での実験では、本実験で用いた条件下で、この aldobiouronic acid は完全にその相当するアルディトールに還元された。これらの結果から、

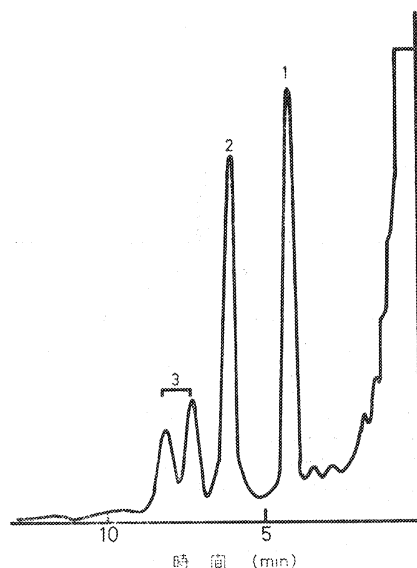


図 17. フラクション10のメチル化分析のガス chromatogram

(1) 3,4-di-O-methylxylose, (2) 3-O-methylxylose および (3) 2,3,4-tri-O-methylglucose の TMS 誘導体
分析条件: 3% DC QF-1 on Gas chrom Q (100—120mesh), 120°C

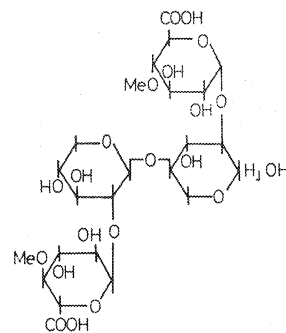


図 18. フラクション10に含まれる酸の構造

O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-(1 $\rightarrow$ 2)-O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid-(1 $\rightarrow$ 2))-D-xylose

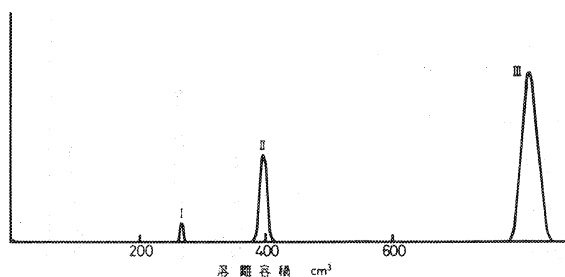


図 19. 2-O-(4-O-Me-α-D-GpA)-D-xylose の二量体の還元後、加水分解によってえられた酸性糖の分離

溶媒：0.02M 酢酸ナトリウム，流速：0.75cm³/min.

- (I) 2-O-(4-O-Me-α-D-GpA)-D-xylitol,
(II) 2-O-(4-O-Me-α-D-GpA)-D-xylose,
(III) 4-O-methylglucuronic acid

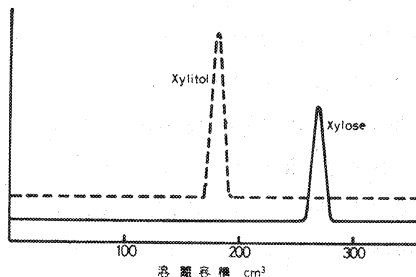


図 20. 2-O-(4-O-Me-α-D-GpA)-D-xylose の二量体の還元後、加水分解によってえられた中性糖の分離

カラム：Dowex 1×8(SO₄²⁻)，10～15μm，6×600mm，
溶媒：85% エチルアルコール，流速，1cm³/min

その二量体中の xylose 残基の 1 つは，還元性末端として存在し，他の xylose 残基は非還元性末端として存在する。またこれらの xylose 残基は C 2 を通して，4-O-methylglucuronic acid で置換されていることが明らかになり，図 18 に示した構造が確認された。

2. 考 察

針葉樹に存在する xylan は arabinoglucuronoxylan と呼ばれ，arabinose は xylose 残基 7～12 個あたり 1 個，4-O-methylglucuronic acid は xylose 残基 5～6 個あたり 1 個の割合で含まれているとされている¹⁹⁹⁾。前編で述べた広葉樹 4-O-methylglucuronoxylan と比較して，より高い比率で 4-O-methylglucuronic acid 残基を含んでいる。

本実験において，著量の新物質である 2-O-(4-O-methyl-α-D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose の二量体が見い出されたことは，arabinoglucuronoxylan 中では多くの 4-O-methylglucuronic acid 残基が隣接 xylose についていることを示した。前編で行なった広葉樹の 4-O-methylglucuronoxylan ではこの二量体は見い出されなかった。

これまでに，この新二量体のように，2 個以上の 4-O-methylglucuronic acid を含むオリゴ糖は見い出されていない。前編でも述べたように，xylan 主鎖における 4-O-methylglucuronic acid の分布状態などの未解決の問題を解明していくにあたり，この二量体は重要な示唆を与えるものと思われる。

3. 実 験

(1) メチル化分析

メチル化分析は前編 2. 3 で述べた方法によった。メチル化還元生成物 (10 mg) のメタノリシスは 5% 無水メチルアルコール性塩化水素の還流下で 7 時間行なった。反応液は炭酸銀で中和し，ろ過してろ液を濃縮乾固した。えられた生成物は TMS 誘導体に変え，GC-MS¹³³⁾¹²⁴⁾ で同定した。その時の条件は前編で述べたものと同一であった。

(2) 水素化ホウ素ナトリウムによる還元とその生成物の加水分解

前編 2. で述べた方法で，試料 10 mg を水素化ホウ素ナトリウムで還元し，その還元生成物を，130℃ で 3 時間 0.1M 硫酸で加水分解した。加水分解物を酸性糖と中性糖に分離し，酸性糖は 0.02M 酢酸ナト

リウムでのイオン交換クロマトグラフィーで、標品の D_v 値の比較で同定した (図 19)。また中性糖は、前編で述べたように、Dowex 1×8(SO_4^{--} 型) のカラムで分離した。ただし、本実験では、カラム溶出液は 2 つのチャンネルに分け、1 つは還元糖用として、オルシノール法で呈色検出し、また他の 1 つはアルディトール用として、過沃素酸-ホルムアルデヒド法¹⁵²⁾で検出した。

5. ま と め

Spruce の NSSC 蒸解廃液中から著量のヘミセルロースが単離された。蒸解の終期で単離されたヘミセルロースは溶出した木材成分の 24% に相当した。その主成分は arabinoglucuronoxylan であったが、加水分解後の中性糖やウロン酸の検索から、arabinogalactan, galactoglucomannan や他の多糖類が著量に存在していた。

また、ヘミセルロースの加水分解で、多量の新物質である 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose の二量体、すなわち、O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-(1→2)-O- β -D-xylopyranosyl-(1→4)-O-[4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid-(1→2)]-D-xylose がえられた。このことは単離された xylan 中において、4-O-methylglucuronic acid 残基の多くは互いに隣接した 2 個の xylose 残基に α -(1→2) グリコシド結合していることを意味する。

さらに、加水分解物中に、xylonic acid, galactonic acid, mannonic acid のようなアルドン酸が検出されたことにより、この蒸解中にヘミセルロースの還元性末端基が酸化されたことが確認された。

III 熱処理のヘミセルロースに及ぼす影響

1. 緒 言

1. ヘミセルロースの熱分解に関する従来の研究

木材およびその構成成分の熱分解については、これまでに炭化、乾溜、燃焼、防火、乾燥などの各方面から多くの研究者により研究されてきた。また最近では、耐熱性合成高分子の開発と相まって、紙パルプや繊維産業では、温度の上昇にともなうセルロース物質のエージング、劣化、分解などに関心が払われるようになった。これらの研究に関する総説もいくつか発表されている¹⁷⁾¹⁵⁶⁾¹⁵⁷⁾¹⁶⁴⁾¹⁹¹⁾¹⁹²⁾。

しかし、ヘミセルロースは他の構成成分セルロースやリグニンに比較して、熱に対し抵抗性が弱く、木材やセルロース製品の熱的性質に大きな影響を与えるので、その研究は重要であるにもかかわらず、セルロースのそれに比し、非常に遅れている。

この分野での研究は、1923 年に HEUSER ら⁶⁸⁾が xylan の乾溜を研究したのに始まる。かれらはシラップ、水溶性留出物、ガス、残渣などをえて、それらを分析し、シラップ中から、元素組成 $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_8$ の物質やフルフラールを単離したことを報告している。

SERGEVA ら¹⁶²⁾は birch xylan の熱的性質を示差熱分析 (DTA) により調べ、4 個の吸熱反応と 3 個の発熱反応が生じることを報告している。しかし、その分析方法、装置あるいは試料の前処理などは再現性のある結果をうるには十分制御されていなかった。

工藤ら¹⁰¹⁾は 150°~500°C で木材を乾溜し、その試料のエーテル抽出物、1%水酸化ナトリウム抽出物、還元糖収量等を分析した。その結果、天然抽出成分およびヘミセルロースは 150°~200°C で分解し、ヘ

ミセルロースは 280°C までに分解することを明らかにした。

MINAMI ら¹¹⁷⁾¹¹⁸⁾は、木材の乾溜において生成する酢酸が木材中のアセチル基に基づくことを明らかにした。

MORITA ら¹²⁰⁾は綿実殻からえられた xylan の DTA 図がセルロースのそれと異なることを報告した。また ARSENEAU⁸⁾も DTA により balsam fir のヘミセルロース部を分析したが、その試料はリグニンや抽出成分が夾雑していた。DOMANSKY ら⁸³⁾は窒素中の DTA で、beech, spruce, poplar, maple から単離されたヘミセルロースを分析し、ヘミセルロースは木材成分のうちで最も熱的に不安定であると結論し、その原因がそれらの無晶形の性質のためであると推定した。

KOLLMAN ら⁹⁴⁾は、oak や pine の等温加熱分解でセルロースの安定性はヘミセルロースとの相互作用で減少することを示した。

FENGEL⁴⁷⁾は spruce を種々の温度で空气中で加熱し、ヘミセルロースの分解は 2 段階で進行することを提案した。すなわち、(1) ヘミセルロース分子が水溶性のフラグメントに部分的に分解する。(2) 短くなった鎖のモノマーへの解重合とそれに続く揮発性成分への分解、あるいはフラグメントの検出がわずかしいほどの、早い速度でのポリマー鎖の揮発性成分への急速な分解である。

さらに、FENGEL⁴⁸⁾は spruce 木粉を 80°~200°C の温度で等温加熱し、加熱木粉を 5% および 24% 水酸化カリウムで抽出し、6 個のフラクションのヘミセルロースをえて、それらの加熱による変化を比較検討した。

DOMBURGS ら³⁴⁾によれば xylan の熱分解は空气中で、200°C で始まり、220°C で吸熱ピークを示す。この間に、C-O-C 結合が解裂するとともに、ピラノース環 C-C 結合が分解する。225°C 以上で、275°~290°C にピークを持つ発熱反応が生じ、鎖フラグメントの縮合反応が生じ、それとともに、xylan 分子は脱水反応をうけてフルフラールを生成する。真空下の熱分解では、200°C 以下で架橋結合が生じ、220°C でアンヒドロ型の化合物が生成する。300°C 以上で、鎖フラグメントの縮合反応が起こる。

寺谷ら¹⁸⁹⁾はカラマツの arabinogalactan の加熱による変化を追求し、DTA により真空中では主分解反応が始まるまでに、4 段階の熱的变化を経過することを見い出した。真空下での加熱によって、arabinogalactan は水溶性を減じ、230°C でほとんど水不溶性のゲル状となった。この原因の一つとして、ウロン酸残基によるエステル結合の生成が考えられた。215°C までの加熱では、多糖の構造に大きな変化はないが、縮合反応によると考えられる高分子化が明りょうに認められた。

その後、DTA によるヘミセルロースの熱的性質を把握する試みが多くなされている¹⁾¹⁵⁸⁾²⁰²⁾。それとともに、熱重量分析 (TG) による熱分解反応の速度論的研究がなされている。この分野では、STAMM¹⁸⁵⁾が Douglas fir のヘミセルロースを、KOSIK ら⁹⁸⁾が beech xylan を研究対象にした。著者ら^{167)~171)}は本編で述べるように、ブナ材 xylan、カラマツ材 arabinogalactan および O-acetyl- と deacetylated-galactoglucomannan を用いた。その他に、BEALL¹⁸⁾や RAMIAH¹⁸⁸⁾の種々の木材構成成分についての研究がある。また KISLITSYN らは xylan からのフルフラールの生成機構を考察している⁹¹⁾⁹²⁾。

2. 本研究の目的

ヘミセルロースの熱分解については、これまでに上記のような研究があるが、その機構は解明されたい。

特に、ヘミセルロースについての研究は、木材やセルロースの熱分解の研究の一部として行なわれてき

たので、その試料の純粋性については、それほど注意が払われず、いくつかの多糖類の混合物であるヘミセルロースとして研究されてきた場合が多い。

そこで、本研究では、広葉樹および針葉樹のそれぞれ主要なヘミセルロースである xylan, galactoglucomannan および arabinogalactan を選んで、十分に精製されたそれらを試料とし、特に xylan の熱分解機構について検索する。

2. 試料の調製

1. 緒言

ヘミセルロースの熱分解を研究するにあたり、えられた試料が単一であるかどうか、種々のデータを解析するにあたり、非常に重要である。またTGやDTAはほんの少量の無機物の混在でも大きく影響される⁹⁰⁾。そこで、本編では、広葉樹および針葉樹の代表的ヘミセルロースとして、ブナ材から 4-O-methylglucuronoxylan を、カラマツから arabinogalactan, O-acetyl- および deacetylated galactoglucomannan を抽出精製したものをを用いた。

2. ブナ材 4-O-methylglucuronoxylan の調整¹⁶⁷⁾

ブナ (*Fagus crenata*) 辺材を 60~80 mesh の粉末にし、アセトンで脱脂後、亜塩素酸ソーダ法²⁰⁸⁾により、70°C で4回脱リグニンして、ホロセルロースを調製した (収率 80%)。その後、ホロセルロース (150 g) を CORBETT, EWART²⁹⁾の装置を用いて、熱水 (3 l) で1時間抽出し、つづいて窒素気流中室温で、1時間、10%水酸化ナトリウムで抽出した。

アルカリ抽出液は酢酸で中和後、2倍量のエチルアルコールを加え、生じた沈殿は遠心分離し、70%のエチルアルコールで洗浄し、水溶液中で10日間電気透析した。その後、その水溶液を濃縮し、エチルアルコールで再沈殿し、遠心分離後常法で脱水乾燥し、試料とした。

加水分解後の構成糖では、xylose のほかにこん跡の galactose, glucose および mannose が検出された。KLASON リグニン, 0.6%; 酸可溶性リグニン, 2.3%; ウロン酸無水物, 11.5% (脱炭酸法による); メトキシル基, 2.55%; 灰分, 0.15%; $[\alpha]_D^{14} - 71.5^\circ (\text{C } 1 \text{ in } 6\% \text{ KOH})$; 回折 X 線では完全な無定形であることが示された。

3. カラマツ材 arabinogalactan の調製¹⁸⁹⁾¹⁹⁰⁾

カラマツ (*Larix leptolepis*) の全材木粉 (20~40 mesh) をエチルエーテルおよびメチルアルコールで順次抽出し、風乾した。これを室温の水で抽出し、抽出液を Amberlite IR 120(H⁺) および IR 4B(OH⁻) の樹脂カラムを順次通し、減圧濃縮し、5倍量のエチルアルコール中に注いだ。えられた粗 arabinogalactan はわずかに淡褐色を呈した。灰分, 0.4%; KLASON リグニン, 0.9%。

この微量の着色不純物は、リグニン、タンニン、テルペン、フラボノイド等の有機物であるといわれている。この不純物を除去することはかなり困難である。EKMANは活性炭⁴⁰⁾およびアニオン交換樹脂⁴¹⁾による精製の可能性を示し、HERRICK ら⁶⁷⁾は酸化マグネシウムによる精製を著しく向上させた。

また、SIMSON ら¹⁸²⁾は arabinogalactan のゲルろ過について研究し、その高分子的性質は原料カラマツの種類、樹齢、あて材の有無などによって相当な変動を示すことを報じた。しかし、すべての arabinogalactan に分子量の大きい成分Aおよび小さい成分Bの存在することを認めた。

そこで、著者ら¹⁹⁰⁾はこの粗 arabinogalactan について、アニオン交換樹脂およびデキストランゲルに

よる精製を比較検討した。

(1) アニオン交換樹脂による精製

EKMAN の方法⁴¹⁾に従い、Amberlite IR-4B (クロマトグラフ用) を 0.5M モリブデン酸ナトリウム溶液に 1 夜浸漬して飽和させた後、水洗、ついでメチルアルコール：水 (1 : 2) 混液でスラリーとした樹脂をカラム (2×24 cm) に充填し、同液で十分洗浄した。200~500 mg の試料を含む溶液をカラム頂上に添加し、同液で流出させ、流出液を分別した。各留分の一部を FOLIN-DENIS 試薬で発色させ、720 m μ で比色した。

Amberlite IR-45 についても同様な実験を行なった。

(2) デキストランゲルによる精製

Sephadex G 100, G 150, G 200 をそれぞれ単独に用い、水でスラリーとしてカラム (2×82 または 5×85 cm) に充てんした。試料を添加後、水で流出させ、各留分をフェノール・硫酸法³⁵⁾で発色させ、480 m μ で比色した。

(3) 糖組成

72%硫酸法¹⁶¹⁾により試料を加水分解して、Amberlite IR-45 (CO₃²⁻ 型) で中和後、アルディトールアセテートに転換し、ガスクロマトグラフィー (GLC) で分析した³⁰⁾¹⁵⁹⁾¹⁸³⁾。3% ECNSS-M on Gas Chrom Q (60~80 mesh) を充てんした 225 cm のカラムを用い、180°C、窒素流速 65 cm³/min、水素炎検出器を使用した。

5 種の単糖より調製したアルディトールアセテートの注入量とピーク面積は、1 つの直線関係を示した。さらに単糖類を試料と同様に加水分解し、還元、アセチル化し、クロマトグラムのピーク面積より試

表 8. アルディトールアセテートの補正係数

糖	補正係数
Glucose	1.00
Galactose	0.81
Mannose	1.06
Xylose	0.94
Arabinose	1.05

料中の糖残基の比率を計算するための補正係数を求めた (表 8)。

その結果、えられた粗および精製された arabinogalactan の諸性質を表 9 に示す。フェノール性物質の多寡を示す FOLIN-DENIS 値は精製によって最高 1/10 以下に減少し、回収された多糖類は純白色となった。IR-45 による処理は収率が低く、精製の度合も良くないが、

表 9. 粗および精製 arabinogalactan の性質

試料	収量 %	FOLIN-DENIS 値 ^{*2}	[α] _D ²⁰ C 2.0, H ₂ O	[η] × 10 ² , l/g		糖組成 ^{*3} (%)	
				H ₂ O	10% KOH	Arabinose	Xylose
粗 AG ^{*1}	—	1.00	+9.7	0.76	0.60	18.1	0.8
IR-4B による精製 AG	82.4	0.19	+7.6	0.56	0.58	16.7	0
IR-45	71.5	0.42	+7.1	0.59	0.57	18.3	1.0
Sephadex G100 による精製 AG	88.7	0.12	+7.3	0.65	0.62	16.5	0
Sephadex G150	87.9	0.10	+7.5	0.52	0.50	15.9	0
Sephadex G200	79.3	0.07	+7.0	0.60	0.58	16.2	0
Sephadex G100 " AG B	6.8	0.09	—	0.46	—	16.4	0.4

*1 AG は arabinogalactan を意味する。

*2 EKMAN 法による吸収の相対値。

*3 糖残基のモル百分率。

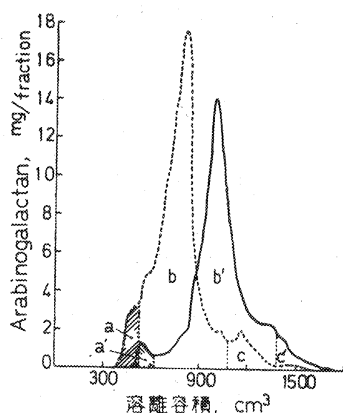


図 21. セファデックス G100 および G150 のカラム (5×85 cm) による粗 arabinogalactan の溶出曲線
a, a': 着色部, b, b': arabinogalactan A
c, c': arabinogalactan B

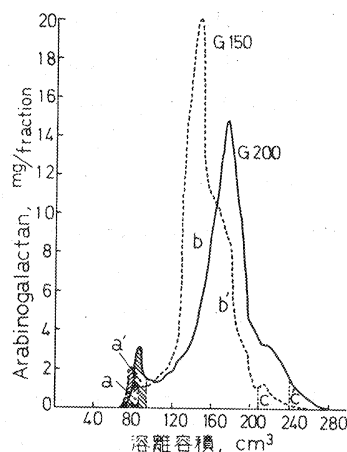


図 22. セファデックス G150 および G200 のカラムによる粗 arabinogalactan の溶出曲線
溶出曲線記号は図 21 参照

これは樹脂の再生が完全でなかったためであろうと考えられる。

Sephadex によるゲルろ過の流出を図 21 および図 22 に示す。図において斜線で示したごとく、着色物質は流出の初期に現われる。ゲルの網目構造が大きくなるにしたがって、着色物質を含むピークが明りょうに現われ、主ピークの出現位置がおくれ、また主ピークより後の低分子側における小ピークが消失することが認められた。

Sephadex G 100 によるゲルろ過においても、主ピークのあとに出現する小ピークが B 成分の存在を示している。またゲルろ過の終期に高い UV 吸収をもつ低分子モノマーの溶出することが、ETTLEING ら⁴⁶⁾により認められた。したがって、クロマトグラム上の主ピークの両裾に相当する部分を除去することによって、着色物質および低分子量物質を含まない純粋な arabinogalactan A を容易に回収することができる。表 9 から明らかなように、精製された arabinogalactan は粗のものと比較して、より低い旋光度および粘度を示した。糖組成の分析結果から、夾雑していた微量の xylan は完全に除去され、mannan は

約 1/2 に減少したので、この点においても精製の効果が認められた。arabinose 残基の galactose 残基に対する割合はわずかに減少し、精製では 1.0:5.1 となった。これは少量の夾雑物である arabinoxylan あるいは arabinan が除去されたためであろう。B 成分に相当する分画から回収した多糖類は mannan のほかに、xylan を含んでいるが、arabinose と galactose の比率は主成分とまったく同一であった。

このようにアニオン交換樹脂、またはデキストランゲルのカラムを用いて、粗 arabinogalactan 中に含まれるリグニンなどの着色物質を分離することができた。適当な網目構造をもつゲルを使用することによって、脱色と同時に、arabinogalactan 中の高分子量成分 A を低分子量成分 B と分離することができた。

Mannose	Galactose
1.2	80.0
0.6	82.7
0.7	80.0
0.5	83.0
0.6	83.5
0.4	83.4
0.3	82.9

そこで、本編では、G 100 を用いて分画した arabinogalactan A を試料とした (表 9)。

4. カラムツ材 O-acetylgalactoglucomannan の調製⁶³⁾⁶⁴⁾

純粋な O-acetylgalactoglucomannan を単離することは非常に困難であるとともに、煩雑な手続きと長時間を要する。ヘミセルロースの分画には通常フェーリング溶液⁸⁶⁾⁸⁰⁾⁸¹⁾、水酸化バリウム溶液¹¹²⁾や、臭素化セチルトリメチルアンモニウム¹⁶⁰⁾などが用いられる。しかし、O-acetyl 基を脱離することなく分画するためには、アルカリ溶液の使用を避けなければならない。

最近、このような点から、土師ら⁶⁸⁾は DEAE-Sephadex を用いた簡単な操作での純粋な O-acetylgalactoglucomannan の単離に成功した。本編で使用した試料は、その時にえられた O-acetylgalactoglucomannan である。

この O-acetylgalactoglucomannan の単離に使用したカラムツ材粉は、前節で使用した arabinogalactan 抽出済みのものである。この材粉から亜塩素酸ソーダ法でホロセルロースを調製した (収率, 80%; リグニン, 2.2%; 灰分, 0.15%; α -セルロース, 64%)。

このホロセルロースを 10 時間 65°C でテトラヒドロフランに浸漬後, 15 時間 65°C の温水で抽出した。口過後, 冷水で洗浄し, 同様の抽出操作を 2 回繰り返した。

口液と洗浄液を濃縮後, 4 倍量のエチルアルコールでヘミセルロースを沈殿させて, 常法で洗浄, 乾燥した。収率はホロセルロースに対して 8% であった。このヘミセルロースを水に再溶解し, 60% のエチルアルコール水溶液で可溶部と不溶部に分け, 不溶部を 3 日間電気透析にふし, 凍結乾燥して回収した。

このヘミセルロースを 0.05M リン酸水素二ナトリウムに溶解して, DEAE-Sephadex (CH_3COO^- 型) のカラムを通した。0.05M, 0.5M リン酸水素二ナトリウムおよび 1N 水酸化ナトリウムで順次溶出した。

0.05M リン酸水素二ナトリウムで溶出されたフラクションが O-acetylgalactoglucomannan に相当した。構成糖比は mannose (70), glucose (18.5), galactose (7.5) およびこん跡の arabinose と xylose であった。これはチゼリウス電気泳動で一つのピークを与え, 単一な多糖類とみなされた。本編ではこれを試料とした。分析値: $[\alpha]_D^{20} - 24.1^\circ$ (C 1 in H_2O); $[\eta]$, 0.5 l/g (in H_2O); DP, 42; アセチル基含量, 4.3%。

5. deacetylated galactoglucomannan の調製

前節でえられた O-acetylgalactoglucomannan を 10% 水酸化ナトリウムで一晩処理することにより脱アセチル化した¹¹⁴⁾。その溶液を脱イオンし, エチルアルコールで deacetylated galactoglucomannan を沈殿させ, 常法で洗浄, 乾燥した。

3. ヘミセルロースの DTA および TG

1. 緒 言

高分子を加熱すると, 分解して分子が切断され, 低分子のガスとなって失われる。この過程はあらゆる高分子についてみられるものであるが, 分解の仕方および分解開始温度などは高分子の種類によって異なり, いくつかの型に分類される。

最近, 耐熱性高分子の研究が盛んになり, 高分子の熱分解特性の評価のために, DTA や TG が使われている。DTA は試料と対照物質 (アルミナなどの無機物) との温度差を加熱過程にわたって記録させ, そのデータを解析して熱反応の状態を調べる方法である。一般に吸熱効果のあるものとして, 脱水, 還元,

ある種の分解反応とその生成物の気化があり、発熱効果のあるものとして、結晶化、酸化、重合、縮合などがある。

TGは自記式熱天秤を用い、試料を一定の速度で加熱しながら、重量の変化を記録する方法である。

そして、DTAとTGを同一試料で同時測定することによって、比較的短時間に広い温度範囲について、試料の熱分解の挙動を概見することができる。

加熱残渣の重量変化を追う方法として、前述のTGのほかに、一定温度で反応速度を調べ、反応機構を決定する等温法がある¹⁰⁸⁾。数点の温度で測定して、反応速度定数の温度変化を求めて、反応の活性化エネルギーを求めることができる。この方法はLIPSKAら¹⁰⁶⁾やCHATTERJEEら²⁴⁾により、セルロースの熱分解機構の検索に用いられた。

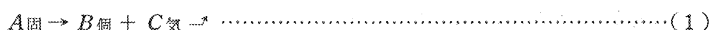
TGでは重量の変化を連続的な曲線としてえて、その曲線を解析することにより、速度論的パラメーターである反応次数や活性化エネルギーを求めることができる。この解析法には種々の方法があり⁴⁾⁵⁾²⁸⁾、その総説も発表されている⁴⁹⁾⁸⁴⁾。

本章では、DTAとTGおよび等温法を用いて、4-O-methylglucuronoxylan, arabinogalactan, O-acetyl- および deacetylated galactoglucomannan の熱的性質を概見する。

2. TG および等温法による解析法の理論

(1) TG法

固体の高分子の熱分解反応は、酸化などの雰囲気の影響を除外すれば



であらわすことができる。

一定の加熱速度で、この重量の変化を時間の関数として記録すれば、一つの曲線がえられ、それを解析することによって、速度論的パラメーターを決定することができる。

一般に、熱分解によって試料が分解し、揮発性成分として消失するときに、ある時刻 t における残存する試料の重量を W_r とすると、一定温度 T における分解速度は、

$$-dw/dt = k W_r^n \quad (2)$$

ここで、 k は速度定数、 n は反応次数である。

通常、多くの高分子の熱分解の場合、試料の分解が終わった後にも、char といわれる残渣が残る。そこで、(2) 式における W_r は、char の重量を差し引いた値をとり、それを熱分解における反応物と考える²⁸⁾。

また、ARRHENIUS の式で、 k は次式で表わされる。

$$k = A e^{-E/RT} \quad (3)$$

ここで、 E は活性化エネルギー、 A は前置係数、 R はガス定数、 T は絶対温度である。

(2) 式に (3) 式を代入して、対数をとって、置換すると次式がえられる。

$$\log(-dw/dt) - n \log W_r = \log A - E/2.303RT \quad (4)$$

ここで、 n を求めるため、CHATTERJEE²⁸⁾ は初期の試料重量 W_0 のことなる2つの試料から、同条件下で、2つのTG図をえて、次式を提案した。

すなわち、(4) 式にしたがって、2つのTGから、(5) および (6) 式をそれぞれうるることができる。

$$\log(-dw/dt)_1 - n \log W_{r1} = \log A - E/2.303RT - C \quad (5)$$

$$\log(-dw/dt)_2 - n \log W_{r2} = \log A - E/2.303RT - C \quad \dots\dots\dots(6)$$

両式より, n を解くと,

$$n = \frac{\log(-dw/dt)_1 - \log(-dw/dt)_2}{\log W_{r1} - \log W_{r2}} \quad \dots\dots\dots(7)$$

がえられる。(7) 式より, n を求めて, (4) 式に代入し, $\log(-dw/dt) - n \log W_r$ を縦軸にとり, 横軸 $1/T$ に対してプロットし, その傾きから E を, また切片より $\log A$ を求めることができる。

(2) 等温法

等温法での熱分解から, 速度論的パラメーターを求めるには次式による。すなわち, 分解が一次反応にしたがえば, (2) 式で, $n=1$ として,

$$-dw/dt = k W_r' \quad \dots\dots\dots(8)$$

積分して, 置換すれば,

$$2.303 \log W_r' = -kt \quad \dots\dots\dots(9)$$

ここで, W_r' は次式で表わし²⁶⁾, 反応物と考える。

$$W_r' = [(W_r - W_\infty)/(W_0 - W_\infty)] \times 100 \quad \dots\dots\dots(10)$$

W_∞ は char の重量, W_r はある時刻 t における試料の重量, W_0 は初期の試料重量である。

そこで, 数点の温度で, 等温法によりえられた重量減少から, k を求めて, (3) 式の Arrhenius 式, すなわち

$$\log k = \log A - E/2.303RT \quad \dots\dots\dots(11)$$

にしたがって, $\log k$ を $1/T$ に対してプロットすれば, その傾きより E を, またその切片より $\log A$ を求めることができる。

3. DTA および TG の測定¹⁶⁷⁾¹⁶⁸⁾

2. で述べた各試料を焼成アルミナと 1 : 3 の割合で混合し, メノウの乳鉢でよく摩砕してから五酸化リン上真空下 50°C で 2 時間乾燥した。DTA 用の対照物質として焼成アルミナを用いた。

装置としては, 理学電気社製の DTA 装置およびアグネ社製 DTA-TG 装置を使用した。後者の装置では DTA と TG の同時測定が可能である。

TG および DTA の測定は, 空気中, 窒素中 (流速, 70 cm³/min) および真空中 (0.1 mmHg 以下) で, 昇温速度 2.5° または 5°C で室温から 500°C まで加熱して行なった。

また等温法では, 真空中 (0.1 mmHg) 2.5°C 以下の昇温速度で室温から所定の温度まで加熱し, それ以後等温に維持した。

4. 4-O-methylglucuronoxylan の熱分析¹⁶⁷⁾¹⁶⁸⁾

空気, 窒素気流および真空中, 昇温速度 5°C/min でえられた 4-O-methylglucuronoxylan の DTA 図を図 23 に示す。

空気中 (A) では 2 つの発熱ピークが 215°C および 271°C に, また 234°C に吸熱ピークがあらわれた。窒素気流中 (B) では空気中の 215°C における最初の発熱ピークが消失している。Goring⁵⁹⁾によると, 4-O-methylglucuronoxylan の軟化点は 217°C にあるとされているので, この温度付近での軟化とともに酸化反応が生じていると考えられる。

真空下の DTA 曲線 (C) では, およそ 210°C から始まって, 249°C に極大値を持つ吸熱反応と, そ

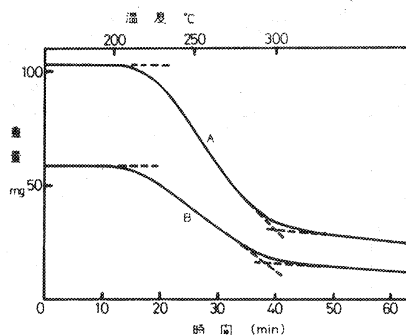
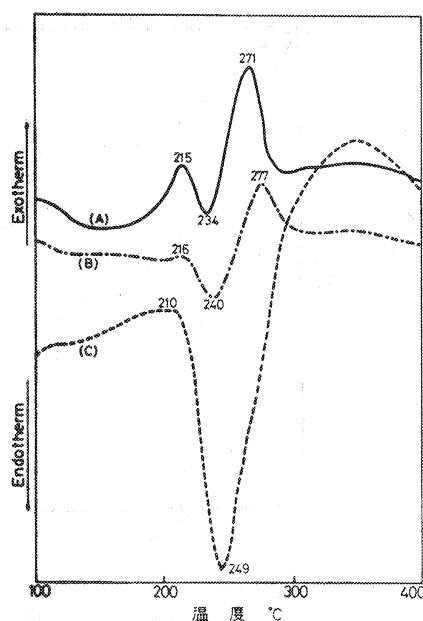


図 24. Xylan の TG 曲線

昇温速度: $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
 雰囲気: 真空 (0.1 mm Hg),
 試料重量: (A) 105mg, (B) 60mg

図 23. Xylan の DTA 曲線

A: 空气中, B: 窒素気流中,
 C: 真空中

れに続く発熱反応により特徴づけられる。

図 24 に真空中, $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度での初期重量 (105 mg および 60mg) の異なる 2 つの試料の TG 図を示した。それによると, 重量損失は 200°C 付近で始まり, およそ 300°C で急激な分解が終わり, およそ 30% の char が残存し, その char は 300°C 以上でゆるやかに重量減少する。

そこで, TG から速度論的パラメーターを求めるために, 分解初期と後期に, 図 24 に示したように, 接線を引き後者の 2 本の接線の交点から char の重量を求め, TG 曲線から読みとった各温度における残存試料量からそれを差し引いて, W_r を算出した。これにより, 2 つの TG 曲線から W_{r1} と W_{r2} およびそれらに相当する $(-dw/dt)_1$ と $(-dw/dt)_2$ をえて, それらの値を $10^3/T$ に対しプロットした (図 25)。それから明らかなように, 250°C ($10^3/T = 1.91^{\circ}\text{K}^{-1}$) 付近で重量減少速度は最大となり, これは DTA 曲線 (図 23, C) における吸熱ピークの温度に相当する。

反応次数 n は (7) 式により求まる。その結果は図 26 に示した。それによると, およそ 232°C から 290°C までの間は反応次数は 1 であった。 232°C 以下ではそれは 1 より低く, 290°C 以上では 1 より高か

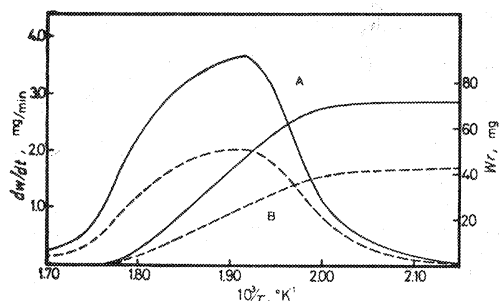


図 25. 図 24 から算出した微分曲線とその積分曲線
 初期重量 105mg (A) および 60mg (B)

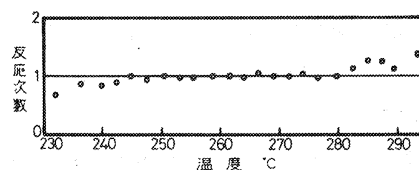


図 26. CHATTERJEE 法による xylan 熱分解
 の反応次数

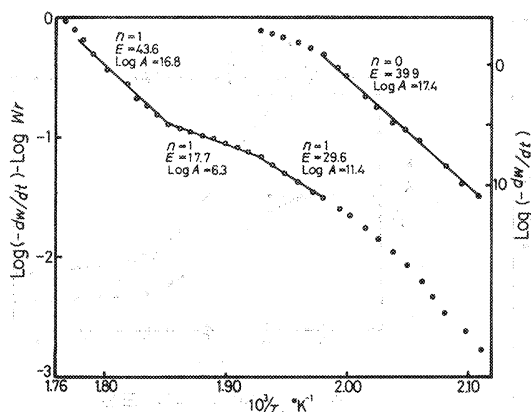


図 27. 昇温加熱における xylan 熱分解の動力学

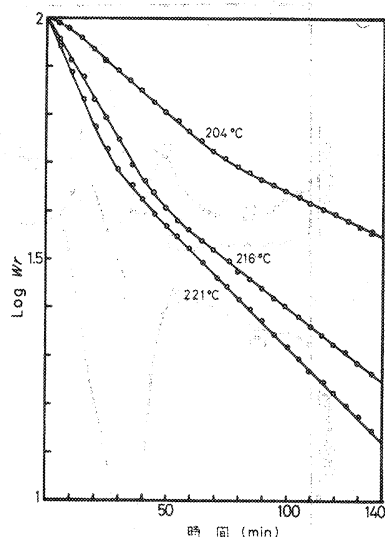


図 28. 等温加熱における xylan の重量減少

表 10. CHATTERJEE 法による xylan 熱分解の速度論的パラメーター

	零次反応	一次反応		
		I	II	III
温度領域 (°C)	201~232	232~235	245~267	267~290
重量減少量 (%)	10	17	39	29
E, kcal/mol	39.9	29.6	17.7	43.6
Log A	17.4	11.4	6.3	16.8

った。

そこで、200°C から 290°C までの温度領域において、(4) 式における n を 0 あるいは 1 とおくことによって、初期試料重量 105 mg でえられたデータを処理した。その結果を図 27 に示した。200°C (2.11~1.98 K⁻¹) の温度領域で、 $n=0$ のとき直線がえられ、その後 290°C までは $n=1$ で直線がえられた。この結果、これらの温度領域で重量減少は零次反応および一次反応に従うことが示された。また一次反応領域では、3つの傾きの異なる直線がえられ、活性化エネルギーの異なる一次反応が認められた。最小自乗法でえられたこれら直線の傾きおよび切片から、 E および $\log A$ をそれぞれ算出した。その結果は表 10 に示した。熱分解初期の 10% の重量減少を生じる領域は零次反応で、 E は 39.9 kcal/mol であった。その後の一次反応領域では、 E が 29.6 kcal/mol で、17% の重量損失をとまなう。ここまでの反応は DTA (図 23, C) で示されているように、吸熱反応領域にあたる。その後に、 E が 17.7 および 43.6 kcal/mol で、それぞれ重量減少 39 および 29% を伴う一次反応が続き、それらは発熱反応領域にあたる。

次に、4-O-methylglucuronoxylan を 200°C から 221°C の温度領域で、等温加熱し、その重量減少曲線から、(9) 式にしたがって、 $\log W_r$ を時 t に対してプロットした (図 28)。この温度領域の外では、たとえば 221°C 以上の温度では所定の温度に試料が達するまでに、かなりの重量損失が生じ、また、200°C より低い温度では熱分解がきわめてゆっくり進行するので、等温法には不適当であった。

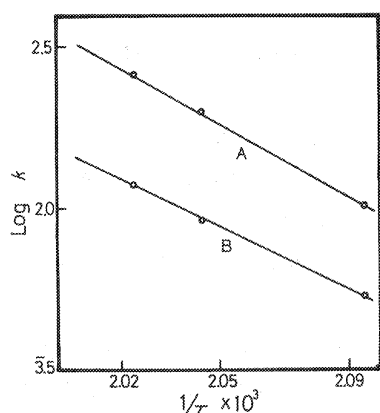


図 29. 等温法による xylan 熱分解の 2つの一次反応部の ARRHENIUS プロット

(A): 第一の一次反応
(B): 第二の一次反応

が 25.7 kcal/mol で、反応物の 45% の減少を伴う。第 2 の一次反応は E が 21.9 kcal/mol であった。この結果は TG 法でえられた最初の 2 つの一次反応における E 値とよく一致する。これらの値は、種々のセルロースの試料に対してえられた値 34~56 kcal/mol に比較して低い(4)24)26)106)121)188)。

KOSIK ら⁹⁸⁾は、beech の 4-O-methylglucuronoxylan は 100°~290°C の間で、2 つの機構で分解し、最初の段階は 100°~160°C 間で、9.5% の重量減少をとめない、零次反応で E は 11 kcal/mol であり、第 2 の段階は 180°~290°C で、 E が 24 kcal/mol の一次反応であると報告している。しかし、最初の段階での反応は、物理的に強く xylan 分子に吸着された水の脱離によると思われる。これは真空中での DTA で 200°C 以下に広い吸熱領域がみられることから推定される (図 23, C)。これは空気中での DTA (A) にもみられる。しかし、窒素気流中 (B) では、それほど顕著にあらわれなかった。SERGEEVA ら¹⁶²⁾は、xylan 分子がセルロース分子より強く水分子を吸着していることを報告している。

また、BEALL¹⁸⁾は 4-O-methylglucuronoxylan の窒素中、6°C/min の昇温速度での TG から、227°~245°C の領域で E が 25.5±20% kcal/mol の零次反応および 238°~257°C で E が 18.0±3% kcal/mol の一次反応を検出している。しかし、その 4-O-methylglucuronoxylan のウロン酸カルボキシル基が遊離しているのか、あるいは塩になっているのか明記されていない。ウロン酸カルボキシル基がカリウム塩になった 4-O-methylglucuronoxylan の熱軟化温度は 167°C で、遊離しているその 217°C に比較して、かなり低くなることが報告されているので⁶⁶⁾、このような塩として存在する無機質の影響は大きい。また、KILZER ら⁹⁰⁾は微量の無機物の混在が、セルロースの熱分解に大きな影響を与えることを報告している。本実験で用いられた 4-O-methylglucuronoxylan は 2, で述べたように、単離後電気透析にふされているので、そのカルボキシル基は遊離の形になっている。

RAMIAH¹⁸⁹⁾は真空中 4°C/min の TG 法で、4-O-methylglucuronoxylan カリウム塩の熱分解は 195°~225°C で、 E が 15±2 kcal/mol および 225°~265°C で E が 26±1 kcal/mol の一次反応に従うこと、さらに同試料の等温法で、215°~250°C で 30±2 kcal/mol の一次反応に従うことを報告している。

以上述べたように、これらの研究では、試料の調製の仕方、測定条件あるいはパラメーターの算出法な

表 11. 等温法による xylan 熱分解の速度定数と活性化エネルギー

	温度(°C)	速度定数 (min ⁻¹)	活性化エネルギー (kcal/mol)
第一次の 一次反応	204	0.0102	25.7
	216	0.0206	
	221	0.0257	
第二次の 一次反応	204	0.0053	21.9
	216	0.0790	
	221	0.0119	

図 28 から明らかなように、3 点の温度でえられたプロットは、2 つの傾きの異なる直線上にのり、2 種類の一次反応領域の存在が認められた。これらの直線の傾きから、 k 値をそれぞれ最小自乗法により求めて、(11) 式にしたがって、 k を $1/T$ にプロットして直線をえた (図 29)。その傾きから E を算出した。その結果は表 11 に挙げた。最初の一次反応は E

どにそれぞれ違いはあるが、しかし E 値は比較的近似しているといえる。

5. Arabinogalactan, O-acetyl- および Deacetylated galactoglucomannan の熱分析¹⁷⁾

(1) Arabinogalactan の熱分析

空気、窒素気流および真空中 2.5°C/min の昇温での arabinogalactan の TG および DTA を図 30 に示した。TG からえられた微分曲線も図中に示した。ただし、真空中でえられた TG は、速度論的パラメーターを算出するために、char の重量を差し引いた重量 (反応物) を 100% とし、各温度における残存重量を (10) 式により計算し、書き直したものである。また、表 12 に分解のはじまる温度、分解速度の最大となる温度および DTA のピークの温度をまとめた。

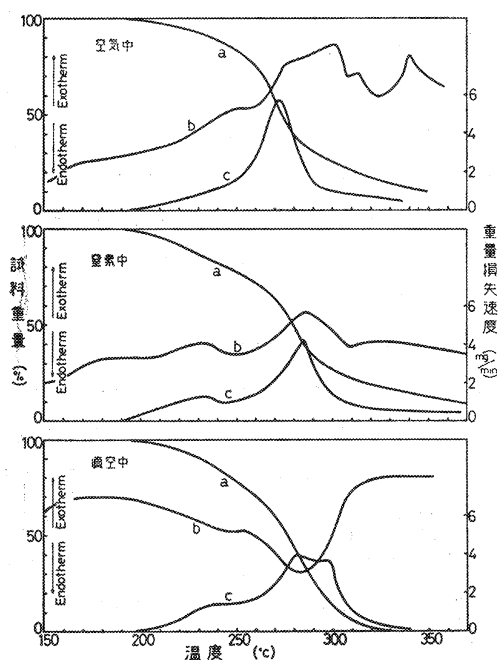


図 30. Arabinogalactan の熱分析図
a: TG, b: DTA, c: TG から
えられた微分曲線

いずれの雰囲気中でも arabinogalactan は 194°C で分解しはじめ、しだいに重量減少速度は増加する。真空中では、その速度は 230~255°C でほぼ一定になり、窒素中では 235~245°C でいくぶん減少する。これらの領域では、DTA は真空中で吸熱反応を示し、他の雰囲気下で発熱反応を示した。窒素気流下では、235°C 付近で吸熱反応側に移行する。

その後、重量減少速度は急速になって、窒素気流および真空中では 285°C 付近で、また空気中では 275°C で最大に達し、およそ 300°C まで分解は続く。300°C 以上では char がゆっくり分解し続ける。この急激な重量減少速度の領域では、DTA は空気および窒素気流中では発熱反応を示し、また真空中では吸熱反応を示した。分解速度が最大点を過ぎて、空気中では発熱反応が続くが、窒素気流中では吸熱側に、真空中では発熱側に移行する。これらの結果から、arabinogalactan の熱分解は少なくとも 2 つの過程を経て進むと考えられる。

表 12. 木材ヘミセルロースの DTA および TG の結果

試料	雰囲気	分解開始温度 (°C)	分解速度最大温度 (°C)	DTA のピーク*1 (°C)	
Arabinogalactan	空気	194	273	245 (exo)	275 (exo)
	窒素	194	285	231 (exo)	285 (exo)
	真空	194	284	242 (endo)	283 (endo)
O-acetyl-galactoglucomannan	空気	154	216	210 (endo)	284 (exo)
	窒素	180	280	209 (endo)	284 (exo)
	真空	145	216	210 (endo)	
Deacetylated galactoglucomannan	空気	200	278		300 (exo)
	窒素	195	282	245 (exo)	286 (endo)
	真空	200	290	243 (endo)	285 (endo)

*1 exo および endo はそれぞれ発熱および吸熱反応を意味する。

表 13. 木材ヘミセルロース熱分解の速度論的パラメーター

試 料	反 応 次 数	活性化エネルギー (kcal/mol)	温度領域 (°C)	重量減少率 (%)
Arabinogalactan	0	35.5	197~230	8.1
	1	6.2	233~255	16.1
	1	34.8	257~298	56.5
O-acetyl- galactoglucomannan	0	30.8	159~175	2.6
	1	38.2	182~210	32.1
	1	16.7	213~230	27.7
Deacetylated galactoglucomannan	0	22.5	217~231	5.2
	1	7.7	236~264	26.3
	1	28.0	266~298	42.3

真空下でのTG (図30, C) から計算された速度論的パラメーターは表13に挙げた。本実験で用いられた arabinogalactan は 2.3 で述べたように, arabinogalactan の分子量の大きい成分Aである。その arabinogalactan A は, 1→3 結合した β -D-galactopyranose 残基からなる主鎖に, そのC6の位置で種々の側鎖が結合した高度に分岐した分子構造を有する。その側鎖は D-galactopyranose, L-arabinopyranose, L-arabinofuranose および D-glucuronic acid の種々の組合せからなる¹¹⁾。それゆえに, その分解機構は直鎖状分子であるセルロースや, 4-O-methylglucuronoxylan などと比較して複雑であることが推定される。

真空下での 200°C 前後の加熱処理により, arabinogalactan の水に対する溶解性は減少し, 水やアルカリ溶媒中での粘度が増加する¹⁸⁹⁾。これらの事実は, arabinogalactan の熱分解機構がセルロースのそれと異なることを示唆する。

表13に示されているように, 3つの異なる反応領域, すなわち, E が 35.5, 6.2, および 34.8 kcal/mol をそれぞれ持つ零次反応と2つの一次反応が見い出された。これは Beall¹³⁾が市販の arabinogalactan でえた結果と一致する。

(2) O-acetylgalactoglucomannan の熱分析

現在のところ, O-acetylgalactoglucomannan の熱分析についての報告はまだ見られない。それはその単離の困難性によるものと思われる。2.4で述べたように, DEAE-Sephadex を用いて精製した O-acetylgalactoglucomannan の熱分析結果を図31に, 熱分解挙動については表12に示した。

いずれの雰囲気下でも, 重量減少が始まるとともに, 210°C にピークを持つ吸熱反応が生じた。空気および真空中で, 重量減少速度は急速に増大し, 216°C で最大になり, その後急速に低下する。230°C までに, その重量減少は空气中で 50% に達し, また真空中ではその反応物の 70% が失なわれる。これらの急速な吸熱的重量減少は, おそらくアセチル基の脱離とそれによってもたらされた galactoglucomannan 分子の変質によると思われる。しかし窒素気流中では, アセチル基の影響はそれほど顕著でなく, この雰囲気中では 284°C で分解速度は最大となる。

速度論的パラメーターは表13に挙げている。その結果, O-acetylgalactoglucomannan の熱分解は2つの反応段階に分けられた。それらは E が 30.8, 38.2 および 16.7 kcal/mol の零次反応と2つの一次反応である。零次反応領域では, 重量減少はわずか 2.6% であるが, 最初の一次反応では, それは32.1%

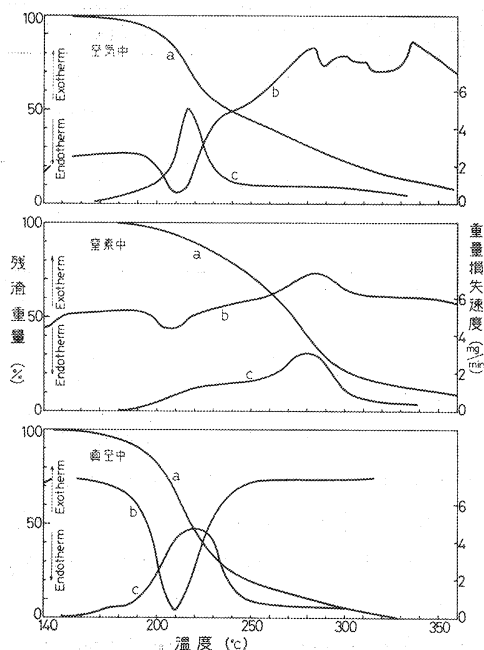


図 31. O-acetylgalactoglucomannan の熱分析
a: TG, b: DTA, c: TG からえられた微分曲線

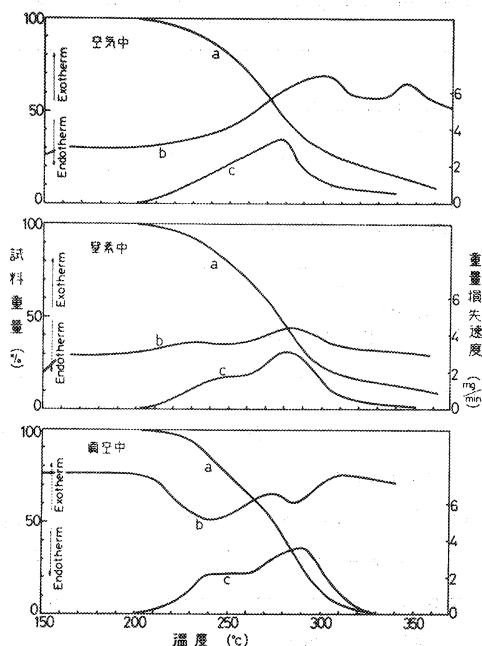


図 32. Deacetylated galactoglucomannan の熱分析
a: TG, b: DTA, c: TG からえられた微分曲線

であり、この段階が主な分解過程であると思われる。その温度領域は $182^{\circ}\sim 210^{\circ}\text{C}$ で、真空中での DTA では吸熱反応であり、第 2 の一次反応は発熱反応となる。4-O-methylglucuronoxyran や arabinogalactan の場合と同様に、算出されたパラメーターの異なる反応領域は、DTA や TG により示された反応過程とよく一致する。

(3) Deacetylated galactoglucomannan の熱分析

Deacetylated galactoglucomannan の TG および DTA は図 32 に示す。またその熱的挙動およびパラメーターは表 12 と 13 にそれぞれ示した。それらからも明らかなように、脱アセチル化により、galactoglucomannan の熱的安定性は増大した。その分解開始温度は、O-acetylgalactoglucomannan に比べて、 50°C 近くも高く、O-acetyl-基の影響と考えられた分解初期の吸熱反応は、脱アセチルにより消失した。真空中での DTA は 240°C と 285°C に 2 つの吸熱ピークを示した。

速度論的には、1 つの零次反応と 2 つの一次反応領域に分かれ、これらは DTA や TG で区別された反応過程とよく一致する。その零次反応や最初の一次反応の E 値は Beall¹³⁾ によって galactoglucomannan に対して報告された値とよく一致している。この最初の一次反応の E 値は 7.7 kcal/mol でかなり低く、この種の一次反応は arabinogalactan にも存在する(表 13)。RAMIAH¹³⁸⁾ も Douglas fir の glucomannan の E 値がきわめて低かったことを報告している。しかし、かれの試料とした glucomannan の分解開始温度は非常に低く、かれもその報告に述べているように、その試料には不純物が含まれていたと思われる。

6. 要 約

広葉樹材ヘミセルロースとして、ブナ材 4-O-methylglucuronoxylan, 針葉樹ヘミセルロースとして、カラマツ材 arabinogalactan, O-acetyl- および deacetylated-galactoglucomannan を単離精製し、それらの熱的性質をDTAおよびTGにより概観した。

真空下での加熱によりえられたTG曲線に基づいて、速度論的パラメーターを算出し、いずれの試料でも、3ないし4個のそれぞれ反応次数や活性化エネルギーの異なる反応過程が見い出された。それらの過程はDTA, TGおよびその微分曲線により区分けされる反応段階、すなわち吸熱や発熱反応段階あるいは分解速度の異なる領域とよく対応した。

いずれの試料でも、分解の初期は零次反応に従うことが見い出された。それに続いて、2ないし3つの活性化エネルギーの異なる一次反応が出現する。零次反応と最初の一次反応は吸熱反応領域に属し、他の一次反応は発熱反応であった。

O-acetyl-galactoglucomannan の熱分解では、アセチル基の影響は大きく、その熱に対する安定性は脱アセチルされたものと比較して、著しく減少している。加熱によって、アセチル基は脱離するとともに、他の分子構造に大きな変化を与えるものと推定される。

4. 4-O-methylglucuronoxylan の初期熱分解機構¹⁶⁹⁾

1. 緒 言

前章4で、DTA および TG とそれに基づく速度論的検索で、4-O-methylglucuronoxylan の熱分解は、1つの零次反応 ($E=39.9$ kcal/mol) と3つの一次反応 ($E=29.6, 17.7, 43.6$ kcal/mol) の反応過程を経て進行することが見い出された。この熱分解初期の零次反応は $201^{\circ}\sim 232^{\circ}\text{C}$ の温度領域で、重量減少10%をとめない、DTAで最初の一次反応とともに吸熱反応であることが明らかにされた。

この零次反応領域はセルロースの熱分解初期にも見い出され²⁸⁾¹⁸⁸⁾、CHATTERJEE ら²⁴⁾はこの反応領域の機構として、鎖解裂反応機構を提案した。さらにかれらは等温法²⁶⁾およびTG²⁵⁾により、この初期の分解機構の解析法を導いた。特に分解初期での4つの反応機構を想定し、TGによるデータ解析法理論を導いていることは興味深い⁹⁷⁾。

しかしながら、鎖解裂反応それ自体はそれほどの重量減少をとまわず、その反応機構の解明に重量減少の測定法であるTGを使用することは、間接的にその反応を検索することであり、TGの精度が重要な課題となる。

そこで著者は、この熱分解初期の零次反応の機構を直接的に解明する方法として、加熱残渣の重合度および分子量分布を検索し、それを説明することを試みた。

2. 実 験

(1) 4-O-methylglucuronoxylan の加熱

a) 動的加熱法

アグネ社製のTG装置を用いて、4-O-methylglucuronoxylan (200 mg) を白金るつば中、 0.1 mmHg以下で加熱した。温度は $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で、室温から $160^{\circ}\sim 280^{\circ}\text{C}$ の温度領域で 10°C 間隔の所定の温度まであげた。炉の温度が所定の温度に達すると、すばやくがをとり除き、乾燥窒素を送り込んで、その系を冷却し、加熱残渣をとり出した。

b) 等温加熱法

等温加熱法では 170°, 180° および 190°C の 3 点を選び、前記と同様に、4-O-methylglucuronoxylan (200 mg) を室温から所定の温度まで昇温速度 2.5°C/min で加熱し、炉が所定の温度に達してから、ある一定時間等温に維持して、その後、前記と同様の方法で冷却し、加熱残渣をとり出した。

(2) 粘度法による重合度測定

加熱残渣の極限粘度 $[\eta]$ は WIKSTRÖM の方法²⁰⁷⁾にしたがって、カドキセン溶液中で測定した。重量平均重合度 (DP_w) は次式により、 $[\eta]$ から算出した。

$$[\eta] = 9.2 \times 10^{-3} \times DP_w^{0.84}$$

(3) ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC)

GPC による分子量分布測定のため、未処理および加熱 4-O-methylglucuronoxylan を、常法にしたがって、DMSO 中でピリジン無水酢酸でアセチル化した。

GPC は Waters 社製の装置で行ない、カラムには最大浸透度 $5.0 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$, 10^4 , $5.0 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$, 10^3 , $3.5 \times 10^2 \sim 7 \times 10^2$ および $10^2 \sim 3.5 \times 10^2 \text{Å}$ の 6 本のカラムを連結して用いた。検量線は 11 個の標準ポリスチレンおよびポリプロピレングリコールを用いて作成した (図 33)。溶媒にはテトラヒドロフランを用い、流速は $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ とした。

クロマトグラムから、ある溶出カウントにおける高さとその位置における Å 長を検量線から読みとり、常法に従い、 DP_w および DP_n を計算した。

3. 粘度的取扱いによる熱分解機構の速度論的研究

図 34 に、真空中 2.5°C/min の昇温速度で、160° から 236.5°C の温度領域で加熱したときの 4-O-methylglucuronoxylan の DP_w の変化を示す。240°C 以上の高い温度での加熱残渣はカドキセンに溶解しなかった。236.5°C で加熱した 4-O-methylglucuronoxylan の DP_w は未処理のもののおよそ 1/5 に減少し、230°C までの重量減少はおよそ 16% であった。また 220°C までの加熱残渣の IR では、未処理のものと比較して、ほとんど変化はみられなかった (後章参照)。このことから、4-O-methylglucuronoxylan は鎖解裂による重合度の低下以外に、加熱

によって受けた化学変化は無視しうるものと考えられる。

セルロースの熱分解研究で、布村ら¹²⁸⁾はすべてのグルコ

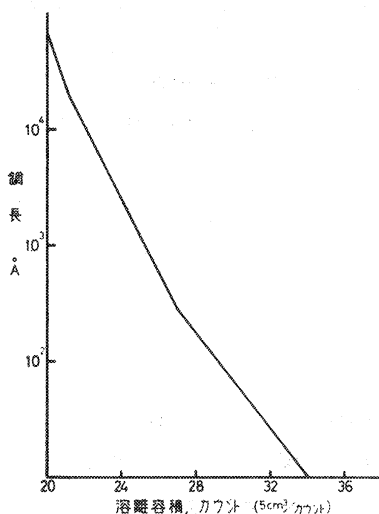


図 33. GPC 検量線

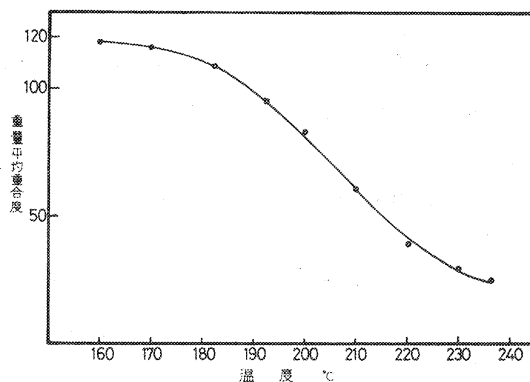


図 34. 昇温加熱による xylan の重合度変化

シド結合が等しく解裂され、その解裂速度は残存する結合数に比例する。換言すれば、解裂反応は一次反応であるという仮定にたつて、次のような理論式を導いた。

すなわち、切断速度はグルコシド結合の数に比例するから、その速度は次式であらわされる。

$$-dx/dt = kx \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 k は Arrhenius の式で、

$$k = A e^{-E/RT} \dots\dots\dots (2)$$

また、結合の総数 x は

$$x = N(DP_n - 1) = N DP_n (1 - 1/DP_n) \dots\dots\dots (3)$$

であらわされる。ここで、 N は分子の数、 DP_n は数平均重合度である。

ここで、分解初期の重量損失の十分に小さい領域では分子の数と重合度 DP_n の積は一定と考えられる。

よって、(3) 式を $1/DP_n$ で微分すれば、

$$dx' = -N DP_n d(1/DP_n) \dots\dots\dots (4)$$

温度を一定の昇温速度 ϕ で上昇させれば、

$$T = T_0 + \phi t, \quad dt = dT/\phi \dots\dots\dots (5)$$

(2), (3), (4), (5) 式を (1) 式に代入して、

$$\frac{d(1/DP_n)/dT}{1 - 1/DP_n} = A/\phi \cdot e^{-E/RT} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、対数をとれば、

$$\log \frac{d(1/DP_n)/dT}{1 - 1/DP_n} = \log(A/\phi) - \frac{E}{2.303RT} \dots\dots\dots (7)$$

その分解過程が無秩序鎖解裂であるとすれば、その過程は縮合重合反応の逆である。この場合分子量分布は多分散であり、重量平均および数平均重合度の比は近似的に、 $DP_w/DP_n = 2$ となり、(7) 式は次のように書き換えられる。

$$\log \frac{d(2/DP_w)/dT}{1 - 2/DP_w} = \log(A/\phi) - \frac{E}{2.303RT} \dots\dots\dots (8)$$

図 35 に $\log[d(2/DP_w)/dT]/[1 - 2/DP_w]$ 値を $1/T$ に対してプロットした結果を示す。その結果は各点が直線上にのり、初期熱分解において、4-O-methylglucuronoxylan 鎖は無秩序に解裂し、一次反応に従うことを示した。そして、その最小自乗法でえられた直線の傾きおよび切片から、活性化エネルギー E および前置係数 $\log A$ を求めた。その結果、 E は 30.7 kcal/mol で、 $\log A$ は 10.6 であった。

さらに、上記の結果を確かめるために、4-O-methylglucuronoxylan を 170°, 180°, 190°C の 3 点の温度

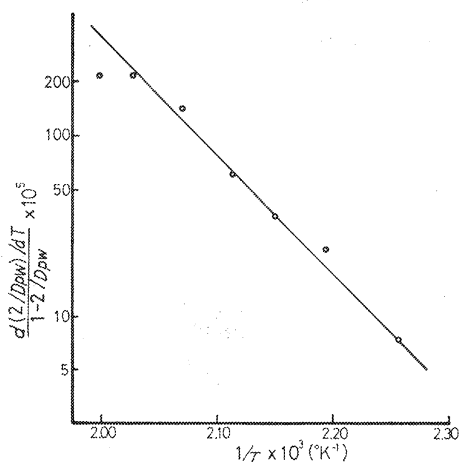


図 35. $1/T$ に対する $\frac{d(2/DP_w)/dT}{1 - 2/DP_w}$ のプロット

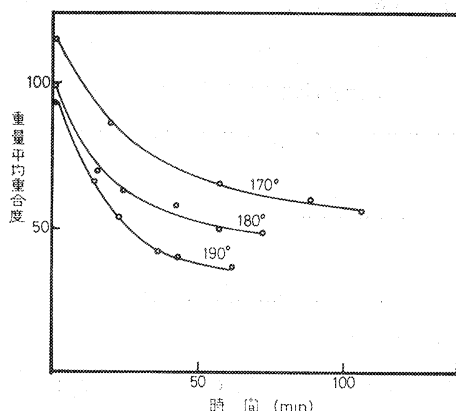


図 36. 3 点の温度での加熱時間と xylan 重合度の減少

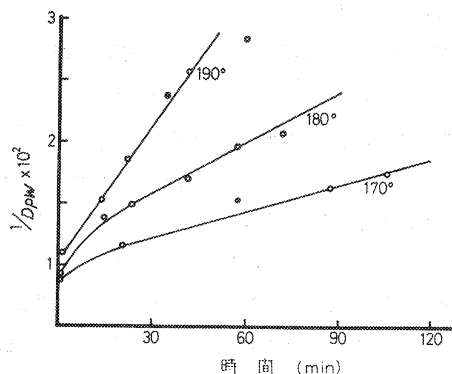


図 37. 種々の温度での xylan 熱分解における時間と $1/DP_w$ の関係

で等温加熱し、重合度の変化を調べた。その結果は図 36 に示した。それぞれの温度において、重合度は初期に急激に低下するが、その後、漸次ゆるやかになる。

連鎖の解裂が無秩序で、一次反応にしたがうならば、次の関係が成り立つことはよく知られている⁸¹⁾⁸⁶⁾²⁰⁴⁾。

$$1/DP_n(t) - 1/DP_n(o) = kt \quad \dots\dots\dots (9)$$

(9) 式は、数平均と重量平均重合度の関係から、次式に書き換えられる。

$$1/DP_w(t) - 1/DP_w(o) = kt/2 \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 $DP_w(t)$ および $DP_w(o)$ は、それぞれある時刻 t および初期の重量平均重合度である。

図 37 に $1/DP_w$ を t に対してプロットし、各点は直線上にのった。この結果は、昇温加熱法でえられたと同様に、鎖解裂が無秩序で、一次反応に従うことを指摘した。そして、170°, 180° および 190°C での速度定数は対応するそれらの直線の傾きから算出し、それぞれ 2.2×10^{-6} 、 4.6×10^{-6} および 11.4×10^{-6} であった。図 38 に、これらの速度定数の ARRHENIUS プロットを示す。その直線の傾きと切片から算出された E は、32.6 kcal/mol および $\log A$ は 10.5 であった。これらの値は、前述の動的加熱法でえられた値とよく一致する。

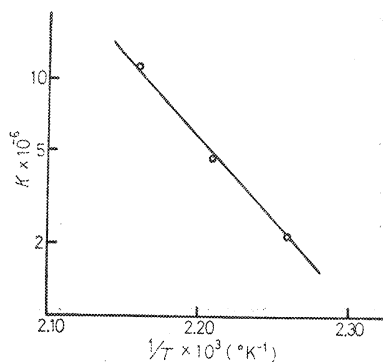


図 38. Xylan 熱分解の ARRHENIUS プロット

動的加熱における 160°~230°C の温度領域で、重量損失はおおよそ 16% であった。これは温度の上昇とともに、低分子量生成物が生じ、それがさらに揮発性生成物にまで分解したためであろう。

桜田ら¹⁵⁰⁾は重合度 DP の変化から、一分子あたりの鎖結合の解裂数を知るために、次式を導いた。

$$DP_f/DP_o = 1/S^2(2S - 2 - 2/e^S) \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 DP_f は分解後の重合度、 DP_o は初期の重合度、 S は一分子あたりの解裂した結合の数である。

(11)式にしたがってえられた解裂結合数は表 14 に挙げた。

表 14. 昇温加熱における重量減少率と解裂数

加熱温度 (°C)	DP_w	$DP_w(o)/DP_w(f)$	重量減少率 (%)	S
160	119.0	1.00	0.00	0.0
170	116.0	1.04	0.50	0.1
180	109.4	1.09	1.14	0.3
190	95.4	1.24	1.97	0.7
200	81.8	1.45	3.12	1.2
210	60.5	1.97	5.14	2.5
220	39.8	2.99	10.27	4.7
230	28.5	4.17	15.88	7.1
236.5	25.6	4.65	25.81	8.1

160°C での加発残渣を出発物質とする。

表からもみられるように、160°~220°C の動的加熱で重量損失は 10.27% であり、一方解裂結合数はわずかに一分子あたり 4.7 個である。この領域での 4-O-methylglucuronoxylan の加熱残渣の IR スペクトルには未処理のものと差はなく、1725 cm⁻¹ にあらわれる 4-O-methylglucuronic acid 側鎖のカルボキシル基の吸収バンドも保持されていた。また後章で述べるように、熱分解ガスクロマトグラフィーによれば、この領域でのおもな揮発性生成物はフルフラールと水であった。このことは分子中の xylose 単位がそのような揮発性生成物に変えられたことを意味し、10.27% の重量損失の大部分は xylose 単位の分解によるであろう。しかしながら、その重量損失は一分子あたりの鎖解裂 (表14) を考慮にいれるならば、無秩序解裂により確率的に遊離される xylose 単位の数よりはるかに大きい⁸⁷⁾。

これらの結果から、4-O-methylglucuronoxylan の初期の熱分解機構は 3 つの段階からなることが推定される。すなわち、(1) 分子主鎖中の鎖が解裂し、それによって熱的に不安定な鎖末端が生成される (開始反応)。(2) これらの不安定鎖末端から xylose 単位が脱離する (逆成長反応)。(3) 不安定末端が安定化し、xylose 単位の脱離が停止する (停止反応)。

(1) 開始反応

$$dS/dt = -ki[DP_n - 1 - S(1+V)] \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 V は解裂した結合 1 個あたり脱離する xylose 単位の数であり、右項は一分子あたり残存する結合の数をあらわす。

(2) 逆成長反応

$$dM/dt = -kpS \quad \dots\dots\dots (13)$$

M は一分子あたり脱離する xylose 単位の数である。

(3) 停止反応

$$-dS/dt = ktS \quad \dots\dots\dots (14)$$

停止反応は非常に複雑であると思われるが、簡略化のために、一分子一次反応を考えた。

前章において、4-O-methylglucuronoxylan の初期には、その熱分解反応 (201°~232°C) は零次反応であり、その後、一次反応が続くことが TG の速度論的解析により観察された。同じような傾向が TANG ら¹⁸⁸⁾、CONRAD ら²⁸⁾ および LIPSKA ら¹⁰⁶⁾ により、セルロースの熱分解で見い出されている。しかし、この零次反応における分解機構については、十分な説明がなされていない。

これらの観察結果は次のようにして説明される。すなわち、(12)、(14)式で定常状態を仮定すれば、

$$ktS - k_i(DP_n - 1 - S(1+V)) = 0 \quad \dots\dots\dots(15)$$

(13) 式を代入して,

$$dM/dt = -k_i k_p / kt [DP_n - 1 - S(1+V)] \quad \dots\dots\dots(16)$$

それゆえ, 一基本ポリマーモル当たりでは

$$\frac{dM(\text{moles})}{dt} = -\frac{k_i k_p}{kt} \frac{1}{DP_n} [DP_n - 1 - S(1+V)] \quad \dots\dots\dots(17)$$

表 14 から見られるように, S は反応の初期では非常に小さく, V もまた重量損失量から見て, 十分小さいから,

$$DP_n \gg S(1+V) \quad \dots\dots\dots(18)$$

が成り立つ。この場合, (17) 式の右項は見かけ上一定となり, モノマーの脱離速度, すなわち, 重量減少速度は零次反応となる。その後, (18) 式において, DP_n に対し, $S(1+V)$ が無視しえなくなれば, (17) 式から重量損失は一次反応となる。

4. 加熱による分子量分布の変化

GPC は最近分子量分布の検索に効果的に広く用いられるようになった。そこで, 前節で述べた重合度低下の速度論的検索で, 4-O-methylglucuronoxylan の加熱による鎖解裂は無秩序であることが明らかになった。この結果を確かめるために, 加熱残渣をアセチル化し, その分子量分布を GPC で調べた。

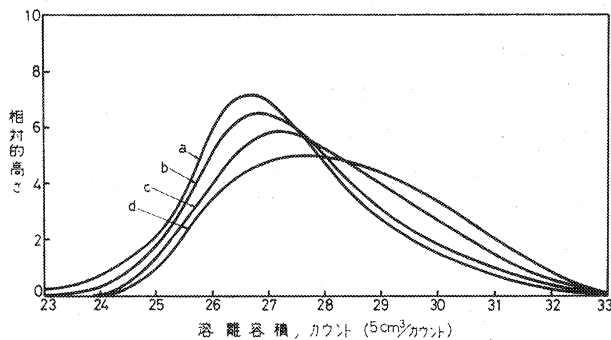


図 39. 動的加熱による xylan の分子量分布の変化
a: 160°C, b: 200°C, c: 220°C, d: 236.5°C

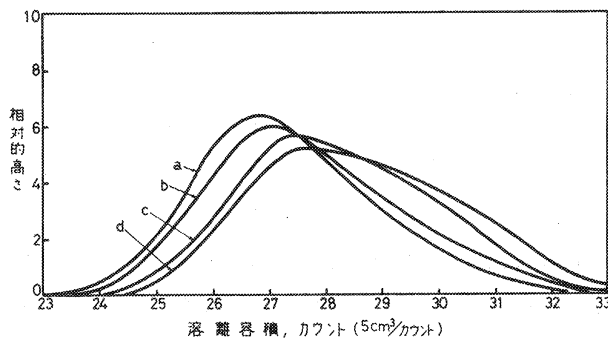


図 40. 190°C での等温加熱による xylan の分子量分布の変化
a: 0 min, b: 13.5 min, c: 22.0 min, d: 60 min

図 39 および 40 に, 昇温および等温加熱による分子量分布の変化を示した。表 15 および 16 に, GPC および粘度測定に基づいてえられた結果を挙げた。GPC によって正確な分子量分布をうるには, 困難な問題がまだ残っているが, 上記の結果から, 無秩序な解裂による重合度の低下が確認される。

5. 要 約

真空中における 4-O-methylglucuronoxylan の熱分解の初期において, 鎖の解裂は無秩序であり, 一次反応にしたがうことが観察された。この時の活性化エネルギーは, 昇温加熱で 30.7 kcal/mol, 等温加熱で 32.6 kcal/mol であり, それらは互いによく一致した。

上記の結果と一分子あたりの解裂数および重量減少量から考慮して, 4-O-methylglucuronoxylan の初期の熱

表 15. 昇温加熱による xylan の重合度変化

加熱温度(°C)	粘度法 DP_w	GPC	
		DP_n	DP_w
未 処 理	121.0	41.0	98.5
160	119.0	38.4	92.1
200	79.8	32.7	78.4
220	38.0	24.2	55.6
236.5	25.6	21.8	50.2

表 16. 等温加熱 (190°C) による xylan の重合度変化

加熱時間 (min)	粘度法 DP_w	GPC	
		DP_n	DP_w
0.0	95.4	35.4	85.0
13.5	65.9	32.0	70.4
22.0	53.4	25.2	58.0
60.0	36.8	21.4	51.3

分解機構に関して、次のような機構が提案された。(1)無秩序な鎖解裂による開始反応、(2)鎖解裂により生じた不安定性末端からの xylose 単位の脱離による逆成長反応、(3)不安定性末端の安定化による停止反応。この機構により前章のTGで見い出された零次反応を説明した。

またGPCによる分子量分布の加熱による変化の検索で、鎖の解裂が無秩序であることを確認した。

5. 4-O-methylglucuronoxylan の熱分解経路

1. 緒 言

前章において、真空中における 4-O-methylglucuronoxylan の初期熱分解機構を考察し、それを無秩序鎖解裂とそれによって生じる不安定性末端からの xylose 単位の脱離、およびその不安定性末端の安定化という3つの反応過程により説明した。

本章では、熱分解により生じる揮発性物を熱分解ガスクロマトグラフィーなどの方法により検索し、その分解経路について考察する。

2. 実 験¹⁷⁾

(1) 熱分解ガスクロマトグラフィー

熱分解ガスクロマトグラフィーは島津製作所社製の熱分解装置 (PYR-1A)、ディスクチャート積分器およびデュアルカラムシステムを備えたGC-1C型ガスクロマトグラフを用いた。検出器には熱伝導度および水素炎イオン化検出器の両方を用いた。

カラムおよび充填剤として次のものを用いた。(1) 15% diethyleneglycolsuccinate (DEGS) on Shimalite B (60~80 mesh) を充填した 3.75m×3mm のステンレススチールカラム。(2) Porapak Q (80~100 mesh) を充填した 2.15m×3mm のステンレススチールカラム。

カラム温度は 4°C/min の昇温速度で、(1)のカラムでは 50° から 220°C まで、(2)のカラムでは 50° から 230°C まで上げた。キャリアーガスにはヘリウムを用い、流速は 50 cm³/min とした。

熱分解は試料 (5~10 mg) をプラチナボート上で秤量し、それを前もってキャリアーガスのヘリウムで置換され、所定の温度 (200°~300°C) に加熱された熱分解室に挿入して行なった。ある一定期間の加熱後、揮発性生成物はキャリアーガスを送り込むことによって、熱分解室からカラムへ導入した。この導入期間は1分間とした。

生成物の同定は標本の保持時間との比較によって行なった。

(2) 試 料

4-O-methylglucuronoxylan の熱分解による揮発性生成物の同定およびその起源の解明のため、次のような関連化合物を調製した。

a) 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose: ブナ材より抽出した 4-O-methylglucuronoxylan の部分加水分解後, 常法¹⁴⁶⁾で単離した。

b) 4-O-methyl-D-glucuronic acid: WACEK ら²⁰⁵⁾の方法で, methyl- α -D-glucoside から合成した。

c) 他の単糖類は市販のものを用いた。

d) 4-O-methylglucuronoxylan の加熱残渣: 前章において述べた T G 装置で, 160°~280°C の温度領域で 10°C 間隔ごとに加熱した残渣。

(3) 揮発性生成物の捕集

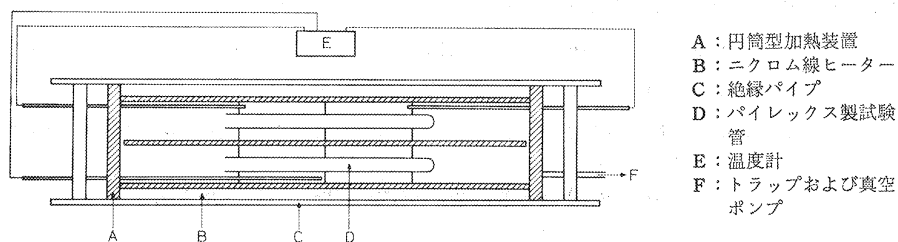


図 41. 加熱装置

揮発性生成物の捕集に用いた加熱装置を図 41 に示す¹⁸⁹⁾。それによって, 試料を入れた 6 本の試験管 (12×150mm) を金属製円筒加熱管中に水平状態において, 管壁から均等の距離に保持し, 真空中で加熱した。この装置によって約 12 g の試料を均一に加熱することができた。

昇温は 2.5°C/min とし, 0.1 mmHg 以下に減圧しながら, 215°C で 10 分間加熱した。加熱管外のトラップは寒剤で冷却し, 揮発性生成物を捕集した。加熱後, 130°C に降温したとき, 乾燥窒素を送り込んで冷却し, 加熱残渣をとり出して, 重量を秤量した (重量損失 10.5%)。

(4) 揮発性生成物の同定¹⁷⁴⁾

トラップに捕集された揮発性生成物はエチルアルコールに溶解し, その溶液を 2N 塩酸性 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNP) 試薬で処理し, 30 分間室温に放置後, 生成した沈殿物を遠心分離して集め, ふたたび酢酸エチルに溶解して, 2N 塩酸, 水で洗浄後, 芒硝で脱水, 濃縮乾固した (収量 111.6 mg)。

えられた 2,4-dinitrophenylhydrazone (2,4-DNPH) 混合物は薄層クロマトグラフィー (TLC) で分離同定した。TLC にはシリカゲル (Kieselgel G nach Stahl) を使い, 展開溶媒にはトルエン酢酸エチル (1:1) を用いた。同定は, 標品の R_f 値との比較および TLC プレートにアルコール性水酸化ナトリウムを噴霧してスポットを呈色し, その特徴ある色で行なった。

標品には, アセトアルデヒド, プロピオンアルデヒド, アクロレイン, グリオキザール, フルフラールおよび 3-deoxyxylosone の 2,4-DNPH を用いた。

3-deoxyxylosone の 2,4-DNPH は Kato⁸⁷⁾の方法により, D-xylose と n-butylamine から調製した。他の標品は市販のものを用い, それらを 2,4-DNPH に変え, 精製したものを用いた。

(5) 加熱残渣中の低分子糖¹⁶⁷⁾

未処理および加熱 4-O-methylglucuronoxylan をソックスレー抽出器で 48 時間エチルアルコールで, また室温で 48 時間振とうして冷水抽出し, それらの抽出液を濃縮し, ペーパークロマトグラフィー (PPC) および TLC で, 低分子の糖を検索した。PPC には東洋濾紙 No. 50 を, TLC にはアビセルを用いた。

展開溶媒として、A) *n*-ブタノール：ピリジン：水 (6 : 4 : 3)、B) 酢酸エチル：酢酸：ギ酸：水 (18 : 3 : 1 : 4) および C) 酢酸ブチル：エチルアルコール：ピリジン：水 (8 : 2 : 2 : 1) を用いた。呈色試薬には、3%メタノール性アニリン塩酸塩を用い、噴霧後、105°C で10分間加熱し発色させた。

3. 4-O-methylglucuronoxylan とその関連化合物の熱分解ガスクロマトグラフィ¹⁷⁾

250°C での 4-O-methylglucuronoxylan の加熱により生じる揮発性物質の典型的なガスクロマトグラムを図42に示す。それによると、おもな生成物は二酸化炭素、水、メチルアルコール、エチルアルコール

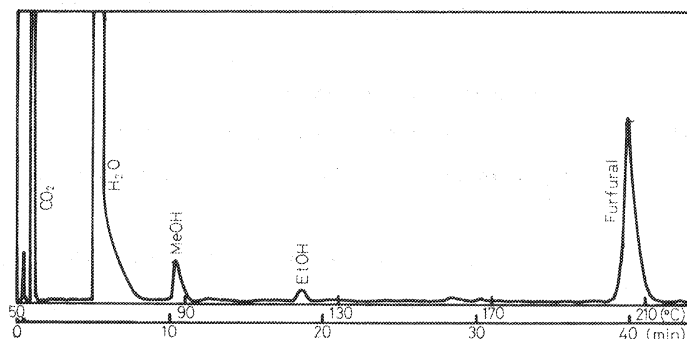


図 42. 4-O-methylglucuronoxylan の 250°C, 2 分間の熱分解ガスクロマトグラム
試料重量：8.8mg, カラム充填剤：Porapak Q

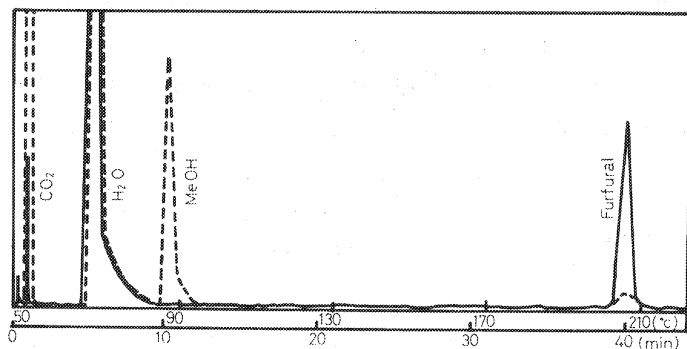


図 43. D-xylose および 4-O-Me-D-glucuronic acid の 250°C, 2 分間の熱分解ガスクロマトグラム
——: D-xylose(4.0mg),: 4-O-Me-D-glucuronic acid

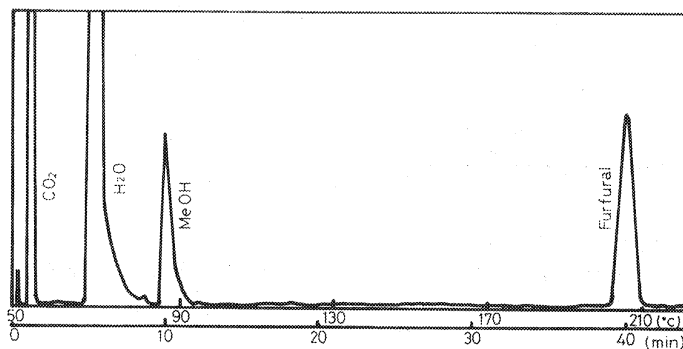


図 44. 2-O-(4-O-Me-α-D-GpA)-D-xylose の 250°C, 2 分間の熱分解ガスクロマトグラム 試料重量：6.0mg

およびフルフラールであった。図 43 および 44 に D-xylose, 4-O-methylglucuronic acid および 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose の 250°C での熱分解ガスクロマトグラムを示す。D-xylose は二酸化炭素, 水およびフルフラールを与えた。一方他の 2 つの酸性化合物はフルフラール, メチルアルコール, 水, 二酸化炭素を与えた。Kato⁸⁸⁾によって指摘されているように, ウロン酸からの脱炭酸を経てのフルフラールの生成は, 主反応とは考えられない。図 43 から明らかなように, 4-O-methylglucuronic acid からのフルフラールの生成量は, D-xylose のそれに比し著しく少ない。

メチルアルコールは D-glucuronic acid や glucuronolactone からの揮発性生成物中には見い出されなかった。

また, エチルアルコールは 4-O-methylglucuronoxylan より他の化合物からの揮発性生成物中には見い出されず, 200°C で前加熱された 4-O-methylglucuronoxylan はエチルアルコールを与えない。それゆえ, これは 4-O-methylglucuronoxylan の調製中に, その分子に強く吸着されたエチルアルコールに帰因する。

上記の結果から, 主として 4-O-methylglucuronoxylan 分子中の xylose 残基は, 加熱によってフルフラールや水になり, 4-O-methylglucopyranosyluronic acid 側鎖はメチルアルコール, 二酸化炭素, 水および少量のフルフラールを与える。その酸からのフルフラール生成量は非常に少量であるから, 4-O-methylglucuronoxylan の加熱によってえられるフルフラールの大部分は, xylose 残基に由来する。

熱分解機構の解明の一助とするため, 前章において述べた 4-O-methylglucuronoxylan の 160~280°C の温度範囲で, 10°C 間隔で T G 装置中で加熱した残渣を, さらに 280°C で 2 分間の加熱による揮発性生成物を熱分解ガスクロマトグラフィーで調べた。これらの熱分解残渣は 4-O-methylglucuronoxylan の種々の熱分解段階をあらわしているもので, 上記の実験により, 熱分解残渣の特質を知ることができる。

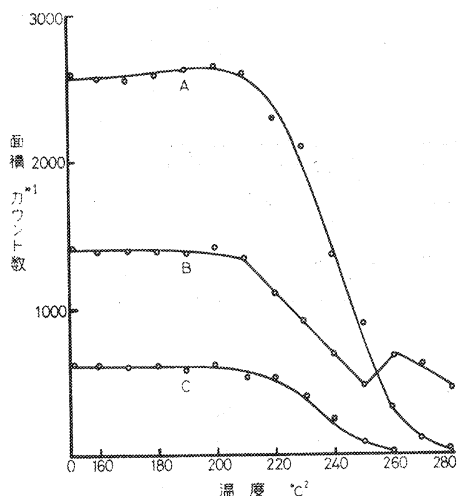


図 45. Xylan 加熱残渣の熱分解 (280°C, 2 分間) からえられる揮発性成分の相対的量の

A: フルフラール B: 二酸化炭素

C: メチルアルコール

1: Xylan 加熱残渣 10 mg あたりのクロマトグラムからえられる面積 (ディスクインテグレーターによる)

2: 加熱残渣調整時の温度

その結果, すべての加熱残渣は未処理のものと同じ揮発性生成物を与えた。図 45 に, 一定量の加熱残渣からえられた揮発性生成物の相対的量的変化を示す。210°C までの加熱残渣からえられる揮発性生成物, すなわちフルフラール, 二酸化炭素, メチルアルコールの量に変化はない。しかしこれ以上の温度での加熱残渣では, それらは著しく減少した。すなわち, 4-O-methylglucuronoxylan は分解段階が進行するにつれて, フルフラールを生じない加熱残渣に変化していく。このことは, 初期熱分解機構に提案された反応とは異なる反応が競争反応として進行していることを示す。これについては後章で論じる。

4. 熱分解生成物と分解経路

これまでに初期熱分解機構として, 4-O-methylglucuronoxylan 主鎖が無秩序に解裂し, 生じた不安定性末端から, xylose 単位がピーリング反動的に脱

離し、その主生成物はフルフラールであることを示した。このフルフラール生成経路として、いくつかのものが考えられる。図 41 に示した装置で、揮発性生成物を捕集し、それを 2,4-DNPH に変えて、TLC で展開し、アルコール性水酸化ナトリウムで呈色し、 R_f 値と色から同定した。その結果、グリオキザール、フルフラール、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、3-deoxyxylosone およびその他未同定のいくつかの重要なものと思われるスポットが検出された。これについての詳細な研究は宮崎¹¹⁹⁾によって進められている。

ここで見いだされた 3-deoxyxylosone は還元糖とアルカリの反応によるメタサッカリン酸の生成における中間体、酸触媒による炭水化物のフルフラールへの分解における中間体、あるいはサルファイト蒸解における糖スルホン酸の生成、アミノ酸と還元糖の混合水溶液を加熱すると生じる褐変現象（メイラード反応）などにおける中間体として、重要な役割を持つ。また Kato らはセルロース熱分解中から、3-deoxyglucosone を、xylose 熱分解物から、3-deoxyxylosone をそれらの bis-2,4-DNPH として単離している⁸⁹⁾。この中間体の生成は、Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein 転位反応により説明されることが示されてきた⁶⁷⁾。

熱分解物中から、3-deoxyxylosone が確認されたことは、4-O-methylglucuronoxylan の熱分解においても上記の反応が起こることを示唆する。

この場合の推定される経路を図 46 に示す。ここで、主鎖の解裂により、xylose が生成されるかどうか疑問とされるが、その生成は加熱残渣のエチルアルコール抽出物や冷水抽出物の P P C および T L C によって確かめられた。

T L C で展開溶媒 (C) で未処理のものでは見いだされなかったが、xylose と xylobiose に相当する R_f 値のスポットが加熱残渣からえられた。その他に呈色試薬の塩酸アニリンを噴霧するだけで、ピンク色を呈色する未知の物質が xylose よりわずかに R_f 値の高い所に見いだされた。加熱残渣中から xylose の生成が確認されたことは、図 46 に示した分解経路の証明となると思われる。またこの経路は、4-O-methylglucuronoxylan の還元性末端からも進行するだろう。

セルロース製品はエージング中に分解し、着色劣化する。このエージング過程は温度の上昇とともに早まる。これらの質の変化は炭水化物成分の転位反応に由来し、3-deoxyglycosone は炭水化物の分解の中間体であり、また着色物質の先駆体でもある。Rapson ら¹³⁹⁾ および Beelik¹⁴⁾ はパルプの加熱エージングによって、水可溶性の単糖やオリゴ糖がフルフラールや 5-hydroxymethylfurfural とともに生成されることを示した。このことは本実験でも確認された。

一方、セルロース熱分解におけるおもな反応は鎖解裂と levoglucosan の生成である¹⁶⁴⁾。この反応は特に真空下での熱分解において優先的に起こる。それは酸化反応が防止され、また levoglucosan は揮発性となって系

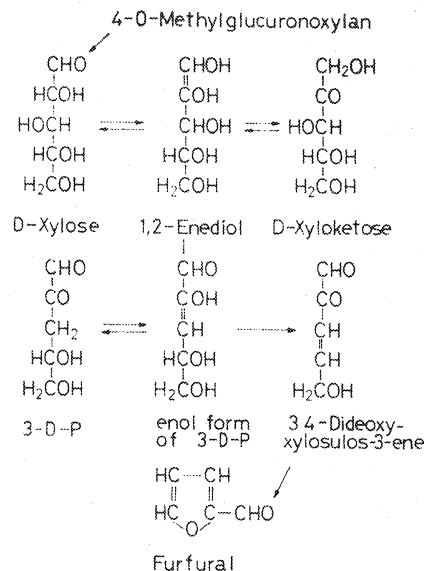


図 46. 4-O-Methylglucuronoxylan の熱分解経路

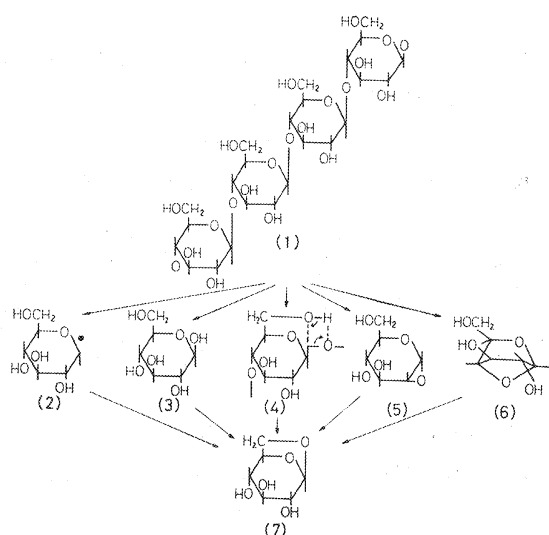


図 47. Levoglucosan の生成機構の仮説¹¹⁰⁾

カルの生成により⁵⁵⁾¹⁸⁰⁾¹⁸¹⁾, (3)は加水分解によるグルコースの遊離により⁸⁶⁾, (4)は協調反応により, (5)は 1,2-anhydro 中間体を経て¹⁰⁷⁾, (6)は 1,4-anhydro 中間体を経て⁵⁰⁾⁹⁰⁾, それぞれ levoglucosan を生成する。ここで, (3)の経路で, β -D-glucose が中間体となって, その後脱水により, levoglucosan が生成されるとしているが, GoLOVA ら⁵⁵⁾は熱分解によって, β -D-glucose や cellobiose からの levoglucosan の収率が, セルロースのそれより低いことから反論している。他方 KATO ら⁸⁹⁾はセルロース $\rightarrow$ glucose $\rightarrow$ 3-deoxyglucosone $\rightarrow$ 5-hydroxymethylfurfural の経路を提案している。それゆえ, 4-O-methylglucuronoxylan の熱分解においても, 加水分解的に xylose が遊離されれば, 図 46 に示した経路にしたがって, フルフラールの生成に進むと思われる。

しかしながら, セルロースや 4-O-methylglucuronoxylan の熱分解において, 上記のいくつかの経路が同時に起こっていると思われる。SHAFIZADEH ら¹⁶³⁾は数種の β -D-xylopyranoside 誘導体の熱分解を electro spin resonance (ESR) で追跡し, β -xyloside の解裂はラジカル的にも, またイオン反応的にも進行することを示した。また本実験においても, 4-O-methylglucuronoxylan の熱分解残渣中に xylose が見い出されたことから, 解裂が加水分解的に生じることが確認された。この加水分解の機構はいまだ不明であるが, 後章で述べるように, 熱分解中には常に脱水反応が起こっているので, この時に生じる水分子がこの加水分解に関与することは十分推測される。

また GARDINER⁵⁰⁾は D-xylose の真空下での加熱で, 1,4-anhydro-D-xylopyranose の生成を示唆した。1,2-anhydro 型も MADORSKY ら¹⁰⁷⁾により示唆されているが, D-xylose の場合は 1,4-anhydro 型より 1,2-anhydro 型の方が立体的に高エネルギーを必要とするだろう。

KISLITSYN ら⁹¹⁾は glucose-1- C^{14} をラベルして, セルロースを生合成し, それを二酸化窒素で酸化し, 酸化セルロースに変換した。この酸化セルロースは熱分解により脱炭酸して, xylan になり, フルフラールを生じると考えた。この xylan モデル物質からフルフラールを 1%の収率でえて, それのトレイサー実験により, C^{14} はフルフラールのアルデヒド基の炭素原子として存在することを認めた。しかし, 前述したように, glucuronic acid からのフルフラールの生成量は xylose からのそれと比較してきわめて少

外に除かれるので, そのより低分子物質への分解が防げられるためである。このセルロースの熱分解に関しては, 多くの機構が提案されているが¹⁵⁾¹⁹⁾⁸⁹⁾¹⁶⁴⁾¹⁹²⁾これらの機構はフリーラジカル⁵⁵⁾180)181),あるいはカルボニウムイオン中間体¹⁹⁾を経る分解経路などにより説明されている。しかし, これらはすべて実証的な研究結果ではなく, 最終生成物から推定されたメカニズムにとどまっている。

図 47 に, セルロースの熱分解による levoglucosan の生成機構に関する仮説を図式した¹⁶⁴⁾。(2)の経路はフリーラジ

なく、酸化セルロースが xylan のモデル物質として妥当であるかどうかは疑問である。

さらにかれらはメチル化 xylan の熱分解により、その揮発性成分の90%は 1,4-anhydro-2,3-dimethylxylopyranose および 2,3-dimethylxylose の混合物であったことを報告している。このことは解裂がラジカル的にも、加水分解的にも同時に進行することを示唆する。

以上述べたように、主鎖の解裂にはいくつかの仮説的機構が提案されており、実際にはこれらのいくつかの経路により分解は進行していると考えられ、この問題の解明は今後の研究に待たねばならない。

5. 要 約

熱分解ガスクロマトグラフィーにより、4-O-methylglucuronoxylan およびその関連化合物からの揮発性生成物を検索して、フルフラールは主鎖の解裂によってはじまるピーリング反応により生成され、メチルアルコールと二酸化炭素はそれぞれ 4-O-methylglucopyranosyluronic acid 側鎖のメトキシル基およびカルボキシル基に由来することを確認した。

また種々の分階段階にある加熱残渣の揮発性生成物の追跡から、分解が進行するにつれ、4-O-methylglucuronoxylan はフルフラールを生じない残渣に変化することが明らかになり、主鎖解裂によるピーリング反応機構以外の他の反応が関与していることが示唆された（この反応については後章で述べる）。

また揮発性成分の 2,4-DNPH 変換により、フルフラール、アセトアルデヒド、アクロレインに加えて、3-deoxyxylosone が検出された。また加熱残渣のアルコール抽出物から xylose および xylobiose の存在を確認し、図 46 に示した分解経路を提案した。

しかし、セルロースや xylan の熱分解に関して、多くの研究者によりこれまでに提案された機構から考えて、上記の経路はそのうちの一つであり、同時に他の主鎖解裂機構によっても分解は進行するだろうことが推定される。

6. 加熱残渣の構造と char 生成機構

1. 緒 言

4. および 5. で、いわゆる tar と呼ばれる分解生成物の生成機構について論じたが、3. で述べたように、真空下の DTA では 249°C を境として反応は発熱側に移行し、また TG による速度論的研究でも、パラメーターの異なる 4 つの反応過程を経て、分解が進行することが認められた。また 5. では熱分解ガスクロマトグラフィーにより、高温で処理された加熱残渣は、フルフラールを生成しない char に変化していくことを示した。この char は 300°C で 30% であり、その後徐々に分解する。

熱分解機構を解明するには、tar 生成機構とともに、この char 生成機構が説明されねばならない。そこで本章では、加熱残渣について検討する。

2. 実 験¹⁷⁰⁾

(1) 加熱方法

加熱は前章で述べたと同様の方法で、図 41 に示した装置を用い、200°C 付近で行なった。

(2) ウロン酸の定量

JOHANSSON ら⁷⁴⁾の装置を用い、脱炭酸法によって生じた二酸化炭素を 0.25N 水酸化ナトリウムに吸収させて¹¹¹⁾、酸滴定により求める方法を基本として、ウロン酸を定量した。

(3) 中和当量の測定

a) 試料 (約 300 mg) を 10 cm³ の DMSO および 15 cm³ の 1/100N 水酸化ナトリウムの混液に懸濁させ、攪拌しながら、過剰のアルカリを 1/100N 塩酸で、電位差滴定装置を用いて、逆滴定した。

b) 試料 (約 300 mg) を 10 cm³ の DMSO と 5 cm³ の純水の混液に懸濁させて、上記の装置で、1/100N 水酸化ナトリウムで滴定した。

これらの実験は窒素気流下、炭酸ガスを除去した純水を用いて行なった。

(4) メチル化分析

メチル化分析には、4. 2 で、TG 装置で 160°~280°C の温度領域で 10°C 間隔ごとに加熱した 4-O-methylglucuronoxylan の残渣を用いた。

各加熱残渣試料 (100 mg) を箱守法⁵⁹⁾にしたがってメチル化した (I. 2. 3 参照)。反応終了後、反応液を流水中で透析し、クロロホルムで抽出し、抽出液を濃縮後、石油エーテル中に攪拌しながら滴下した。生じた沈殿物は遠心分離し、減圧下で乾燥した。またメチル化中、DMSO に溶解せず、メチル化されない残渣がある時は口過し、水、メチルアルコール、エーテルで洗浄し、減圧下で乾燥した。

えられたメチル化加熱残渣 (10 mg) を 5 時間 2.5% 無水メチルアルコール性塩酸で還流下メタノリシスし、炭酸銀で中和後、口過して、ロ液を絶乾にまで濃縮し、生じたシラップを水素化リチウムアルミニウムで還元した (I. 2. 3 参照)。

その還元生成物を 90% ギ酸で、100°C 1 時間処理し、ギ酸を減圧下で留去後、0.25M 硫酸 (5 cm³) で一夜 100°C で加水分解し、中和後濃縮した。えられたシラップを水素化ホウ素ナトリウムで還元し、ピリジン無水酢酸でアセチル化し、部分的にメチル化されたアルディトールアセテートに変え、GLC で分析した。

GLC 分析は 3% ECNSS-M on Gas-Chrom Q (100~120 mesh) を充填したガラスカラム (2 m × 4 mm) で、キャリアガスは窒素を用い、流速 45 cm³/min、温度は 180°C とした。検出器には水素炎検出器を用いた。クロマトグラム上のピーク面積はディスク積分器で測定した。

(5) メチル化加熱残渣の浸透圧測定

浸透圧測定は Melabs 浸透圧計 (CSM-2) で、O-8 半透膜を用いて、30°C で行なった。溶媒にはトルエンを用いた。

(6) メチル化加熱残渣の GPC

GPC は 4. で述べたと同様の方法で行なった。ただし、溶媒にはクロロホルムを使用した。

(7) 加熱残渣中の xylose 残基の定量

メチル化分析におけると同じ 4-O-methylglucuronoxylan の加熱残渣 (100 mg) を 3% 無水メチルアルコール性塩酸で、還流下 16 時間メタノリシスした。炭酸銀で中和後、口過して、ロ液を濃縮乾固した。

メタノリシス生成物をピリジンに溶解し、一定量のマンニトールを内部基準として加え、常法¹⁸⁶⁾で TMS 化した。反応試薬を窒素気流下で留去して、残渣を *n*-ヘキサンで抽出し、GLC で分析した。

GLC カラムには、2% XE-60 on chromosorb P (80~100 mesh) を充填したステインレススティールカラムを用いた。温度は 160°C で 5 分間等温に維持し、その後、190°C まで 10°C/min で、さらに 250°C まで 4°C/min で昇温し、最終温度で 10 分間維持した。キャリアガスには窒素 (45 cm³/min) を用いた。

xylose の量は、内部基準をマンニトールとし、検量線から算出した。

表 17. 加熱処理 xylan の性質

試料 No.	加熱温度 (°C)	加熱時間 (min)	雰囲気	重量減少 (%)	元 素 分 析			メトキシシル基 (%)
					C(%)	H(%)	O(%)	
未処理	—	—	—	—	44.67	6.68	48.65	2.55
1	200	150	空気	42.7	—	—	—	—
2	200	20	空気	22.5	59.65	5.01	35.34	1.85
3	175	10	真空	1.2	45.29	6.34	48.37	2.38
4	195	10	真空	2.3	44.85	6.20	48.95	2.05
5	215	10	真空	10.5	46.81	6.05	47.14	1.93

3. 加熱残渣の性質

表17に、図41に示した装置での4-O-methylglucuronoxylanの加熱における条件、重量減少、元素分析値およびメトキシシル基含量の変化を示した。また図48に表17に示した加熱処理4-O-methylglucuronoxylanのIR吸収スペクトルを示す。これらの結果から、4-O-methylglucuronoxylanは200°C付近の比較的低温でも、加熱時間の延長、空気存在などの加熱条件が厳しくなると、分解は進行し、重量減少量は増大する。

真空下175°~215°Cで10分間の加熱では、残渣のIRスペクトル間には、それほど大きな差はみられないが、加熱残渣No.5のIRスペクトルでは、1720cm⁻¹および1620cm⁻¹の吸収バンドが強まっている。この傾向は試料No.2、No.1でより顕著である。特にNo.1では、多糖類としての基本構造が失われ、charとしての特有な型が現われているが、これらの吸収バンドは強く残存している。

4-O-methylglucuronoxylanのIR吸収スペクトルでは、1720cm⁻¹および1640cm⁻¹の吸収バンドはそれぞれウロン酸残基のカルボキシル基(C=O, 伸縮振動)および分子に強く吸着された結合水に帰属される¹¹⁰⁾。しかし、これらの付近の吸収バンドは前述したように加熱により強められる。これらの吸収バンドの増大は元素分析値における水素や酸素量の減少と平行しているので、加熱による脱水反応によりカルボニル基や二重結合が分子中に生じたものと考えられる。

また、IR吸収スペクトルにおける変化で顕著なものは、897cm⁻¹(C₁グループ振動)および980cm⁻¹(C-O伸縮振動)の吸収バンドの縮小であり、これはβ-1,4-xyloside

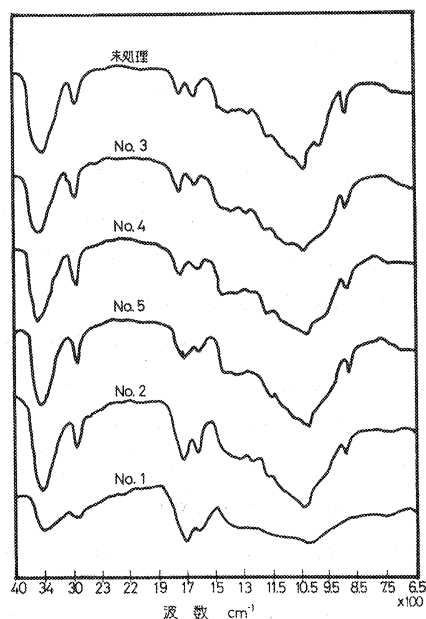


図 48. Xylan 加熱残渣の IR スペクトル

表 18. 加熱処理 xylan のウロン酸定量結果

試料 No.	ウロン酸*1 (%)		
	脱炭酸法	逆滴定法	直接滴定法
未処理法	11.5	12.0	8.2
2	—	21.9	—
3	11.5	11.6	7.6
4	11.6	13.4	7.3
5	10.4	15.8	6.6

*1 ウロン酸無水物として定量。

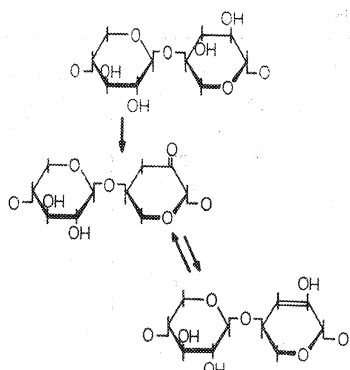


図 49. Xylan熱分解におけるケト・エノール基の生成

ン基やラクトンは pH 8 以下では中和されないから、直接滴定法では定量されない。しかし、逆滴定法ではこれらの官能基は酸性基として定量される。

この脱水反応によって生成される ケト・エノール基 は前述したように熱分解の進行とともに強まり、char に変化した加熱残渣の IR スペクトルでも強く見られる。それゆえ、脱水反応は 4-O-methylglucuronoxylan を char 中間体に変換するものと推定される。

4. 加熱残渣のメチル化分析

つぎに、4.2 で述べた T G 装置で、真空下 160°~280°C の温度領域で 10°C 間隔で加熱した 4-O-methylglucuronoxylan の残渣をメチル化分析にふした。それらの収量、メトキシル基含量および浸透圧法で測定した数平均分子量を表 19 に示す。図 50 に G P C による分子量分布の変化を示す。分子量および分子量分布の変化から、4 に述べたように、 β -1,4-xyloside 結合が無秩序に解裂したことが確認される。

これらのメチル化加熱残渣の IR 吸収スペクトルを図 51 に示す。それによれば 160°~220°C での加熱残渣には差はみられず、4-O-methylglucuronoxylan の基本的な特性吸収バンドには加熱による影響は

表 19. Xylan 加熱残渣のメチル化分析結果

加熱温度 (°C)	メチル化試料 の収率*1 (%)	メトキシル 基含量 (%)	分 子 量	メチル化糖の比率*2		
				2,3-di-O-Me -D-Xyl.	2,3,4-tri-O- Me-D-Glu.	3-O-Me- D-Xyl.
160	95.5	37.8	16,300	9.4	1.0	1.0
170	100.9	36.9	10,600	9.6	1.0	1.0
180						
190	93.5	36.3	10,000	8.1	1.0	1.0
200	85.0					
210	78.6	36.4	8,500	8.2	1.0	0.9
220	75.6	36.0		6.1	1.0	0.7
230	67.5	34.9				
236.5	76.7	30.3				
240	61.3	21.9				
250	22.2					
260	1.1					
270	0.9					

*1 元の試料重量に対する収率を意味する。

*2 2,3,4-tri-O-methyl-D-glucitol acetate のピーク面積に対する比より算出。

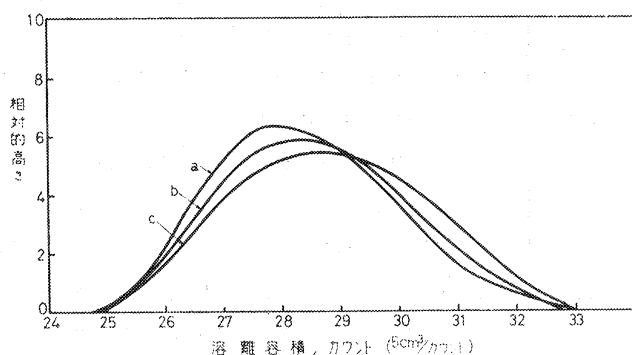


図 50. Xylan のメチル加熱残渣の分子量分布
a: 170°C, b: 200°C, c: 236.5°C

みられない。未処理試料の 1740 cm^{-1} の吸収バンドは 4-O-methylglucuronic acid 残基のカルボキシメチルエステル基によるが、 230°C 以上で前節で述べたように、 1720 および 1620 cm^{-1} のカルボニル基および二重結合にそれぞれ帰属される吸収バンドがあらわれはじめた。また後述するように、 250°C の加熱残渣からはこん跡程度の 4-O-methylglucuronic acid しか検出されなかったもので、これらの吸収バンドは加熱により新しく生成されたものである。そして、これらの吸収バンドは、メチル化加熱残渣のメトキシル基含量の減少と並行して強まる (表 19)。このことは水酸基の減少 (脱水反応) により、カルボニル基や二重結合の生成したことを意味する。 230°C 以上の温度では、スペクトルはしだいに变化して、特性的バンドは消失して、char pattern に移行する。これらの結果により、脱水反応は 230°C 以上で強まり、char への中間体が生成されることが推定される。

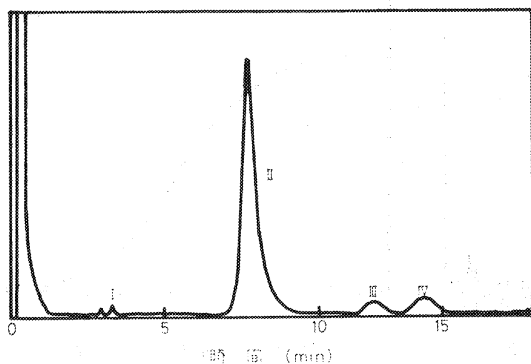


図 52. 部分メチル化糖アルディトールアセテートのガスクロマトグラム

カラム充填剤: ECNSS-M (3%) on Gas-Chrom Q
I: 2,3,4-tri-O-methyl-D-xylitol acetate
II: 2,3-di-O-methyl-D-xylitol acetate
III: 2,3,4-tri-O-methyl-D-glucitol acetate
IV: 3-O-methyl-D-xylitol acetate

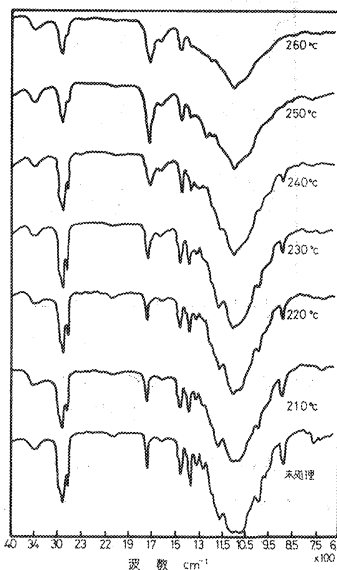


図 51. Xylan のメチル化加熱残渣の IR スペクトル

これらのメチル化加熱残渣をメタノリシスし、水素化リチウムアルミニウムで還元し、さらに加水分解して、アルディトールアセテートに変えて、GLCにより検索した。その典型的クロマトグラムを図52に示す。見いだされた部分メチル化糖は 2,3,4-tri-O-methyl-D-xylose, 2,3-di-O-methyl-D-xylose, 2,3,4-tri-O-methyl-D-glucose および 3-O-methyl-D-xylose であった。各部分メチル化糖の 2,3,4-tri-O-methylglucose に対する比を表 19 に示した。xylose 単位の比は 190°C ~ 220°C の間で減少する。 230°C 以上では、各部分メチル化糖は急激に減少したので、その比は計算しなかった。これはメトキシル基含量や IR 吸収スペクトルの結果とも一致し、脱水反応が激しくなったためと考えられる。

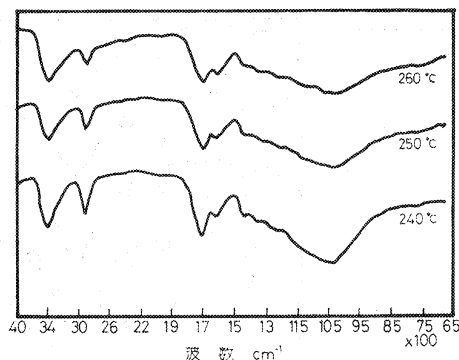


図 53. Xylan加熱残渣のメチル化されないフラクションの IR スペクトル

また 2,3,4-tri-O-methyl-D-glucose は 250°C でこん跡程度検出されただけであった。それゆえ、4-O-methyl-D-glucuronic acid 残基の分解は 230°~250°C 間で終了する。

また加熱温度の上昇とともに、加熱残渣のうちでメチル化されないフラクション（メチル化溶媒である DMSO に溶けず、クロロホルムで反応液から抽出されない）が増加する。それらの IR 吸収スペクトルは図53に示す。それらは char pattern を示しカルボニル基および二重結合の顕著な吸収バンドにより特徴づけられる。このことから、脱水反応により、加熱残渣中に char が増加することが考えられる。これは 5.3. の図 45 に示したように、250°C 以上での加熱残渣からは、フルフラールの生成量がきわめて少なくなる結果と一致する。また DTA 図(図23, C) から明らかなように、この 250°C 付近から、反応は発熱型となる。

これらの事実から、鎖解裂により開始されるピーリング反応による xylose 単位の脱離と、それによるフルフラールの生成および脱水反応による char 中間体の生成、あるいは 4-O-methylglucuronic acid 残基の分解などの一次的反応はほぼ 250°C 付近で終了し、これ以上の温度領域では、それまでに脱水反応によって生成した char 中間体が、複雑な分解をする二次的熱分解が進行していくものと考えられる。そしてこの二次的熱分解領域は、TG による速度論的研究で見い出された第 2 および第 3 の一次反応領域に相当するのであろう。

この脱水反応過程をより正確に把握するために、加熱残渣中に残存する xylose 残基を内部基準としてマンニトールを用い、メタノリシス後、えられた methyl xyloside を TMS 誘導体に変換して、GLC で定量した。そのクロマトグラムは図 54 に示す。見い出された糖は methyl α , β -xylosides, methyl

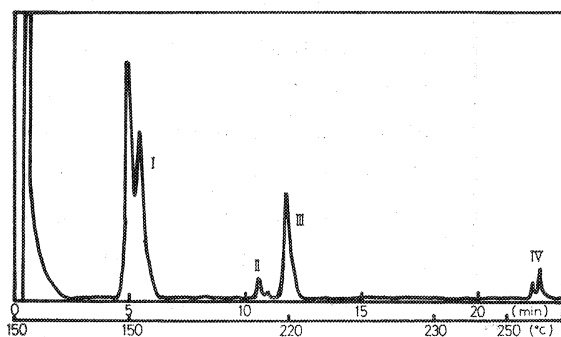


図 54. Xylan のメタノリシス後にえられる生成物の TMS 誘導体のガスクロマトグラム

カラム充填剤: XE 60 (2%) on Chromosorb P.

I: methyl α - および β -xylosides,

II: methyl ester of methyl 4-O-methyl- α - および β -glucuronosides,

III: mannitol,

IV: methyl ester of methyl 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)- α - および β -xylosides.

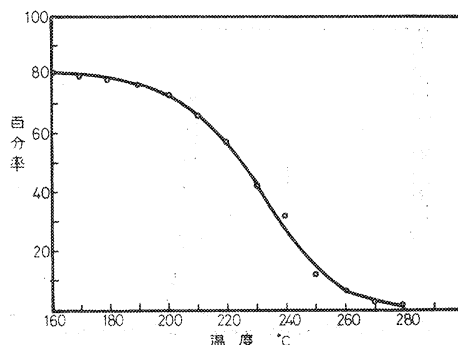


図 55. Xylan 加熱残渣中に残存する xylose の定量

4-O-methyl- α , β -glucuronosides および methyl 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)- α , β -xylosides であった。図 55 に加熱残渣中に残存する xylose 残基の百分率を示す。ここで、4-O-methylglucuronic acid 残基とその C 2 で結合する xylose 残基は加熱において、他の xylose 残基とは異なる挙動を示すと考えられる。それゆえ、通常そのウロン酸と xylose 間の結合を切断しない条件でメタノリシスを行なったが、図 55 からみられるように、その一部は切断された。しかし、この結合の切断によって遊離された xylose 残基の量は、補正されなかった。

この結果、加熱残渣中に残存する xylose 残基は温度の上昇とともに減少し、220°C 付近から顕著になって、250°C では 23.2% であった。これらの事実から、メチル分析の結果と一致して、4-O-methylglucuronoxylan の熱分解では鎖解裂によるピーリング反応と同時に、脱水反応が競争反応として進行することが結論される。

5. 要 約

本章においては、char の生成機構を考察するために、加熱残渣の性質を調べた。その結果、char の生成には脱水反応が大きな役割を持つと考えられた。この脱水反応で、4-O-methylglucuronoxylan 分子中にカルボニル基および二重結合などが導入される。これらの官能基はほとんど char 化した加熱残渣でも、その IR 吸収スペクトルから見られるように、強く残存する。そしてこの脱水反応により、4-O-methylglucuronoxylan は char への中間体へと変化する。

この脱水反応は、200°C 前後から始まり、230°C から急激になる。この温度領域では前述したように、鎖解裂により開始されるピーリング反応が進行しているので、これら 2 つの反応が競争反応として進むものと考えられた。しかし、この脱水反応は 220°C まではそれほど顕著でなく、この温度までの重量減少は、おもにピーリング反応によるであろう。

また、4-O-methylglucuronic acid 残基は主として 230°~250°C の温度領域で分解する。

7. ま と め

本編では、代表的ヘミセルロースとして、広葉樹からブナ材 4-O-methylglucuronoxylan、針葉樹からカラマツ材 arabinogalactan、O-acetyl- および deacetylated-galactoglucomannan を選んで、従来のヘミセルロースの熱分解研究での弱点であった試料の純粋性を考慮して、個々のヘミセルロースを単離精製し、純粋な試料としてえた。

そして、それらの熱的性質を空気、窒素気流、真空中での DTA や TG によって概観し、真空中の TG に基づいて、速度論的解析を行なった。その結果、これらのヘミセルロースはそれぞれ特有の過程で分解していくことが明らかになった。また、速度論的解析によってえられたパラメーターの異なる反応過程は、DTA や TG によって区分された反応段階とよく対応した。

さらに上記の結果と考え合わせて、4-O-methylglucuronoxylan の熱分解機構を種々の方法で検索した。はじめに、熱分解初期の機構を粘度的取扱いによって速度論的に検索し、4-O-methylglucuronoxylan の重合度は無秩序な鎖解裂により低下し、その反応は一次反応であった。これは GPC による分子量分布の変化を追求して確認した。

また、そのときの一分子あたりの解裂数と重量減少量から考慮して、(1)鎖解裂による開始反応、(2)鎖解裂により生じた不安定性末端からの xylose 残基の脱離による逆成長反応、(3)不安定性末端の安定

化による停止反応の3段階の機構を提案した。この機構によって、TGの速度論的解析により見いだされた、分解初期の零次反応過程を説明することができた。

また 4-O-methylglucuronoxylan の熱分解ガスクロマトグラフィーにより主揮発性生成物として、メチルアルコール、エチルアルコール、フルフラール、二酸化炭素、水を検出し、それらの起源を明らかにするとともにそのフルフラールへの分解経路の一つとして、4-O-methylglucuronoxylan $\rightarrow$ xylose $\rightarrow$ 3-deoxyxylosone $\rightarrow$ フルフラールを確認した。4-O-methylglucuronoxylan から xylose の生成は加水分解によると考えられ、xylose が加熱残渣中に存在することは、そのアルコールあるいは冷水抽出物の TLC や PPC により確認された。

また加熱残渣を調べることににより、上記した反応のほかに、脱水反応が重要な役割を有し、その反応は 220°C 付近から急激になり、この反応によって、4-O-methylglucuronoxylan は char 中間体になり、250°C での加熱残渣中に残存する xylose 残基はおよそ 23% であった。真空下の DTA は 250°C 付近から発熱側に移行するので、この温度以後は char 中間体の複雑な反応によって、char が生成する過程と考えられた。また 4-O-methylglucuronic acid 残基は 230°~250°C 間で分解することが示された。

これら2つの反応、すなわち、鎖解裂により開始されるピーリング反応的フルフラール生成反応と、脱水による char 中間体生成反応は、競争反応として進行するものと考えられた。

総 括

木材ヘミセルロースは木材中の 20~30% を占め、主として、細胞膜中にセルロースやリグニンとともに分布し、種々の糖残基からなるヘテロポリマーとして存在する。ヘミセルロースに関する化学的研究は最近急速に進展し、種々のヘミセルロースの一般的基本骨格はほぼ解明されてきたが、その微細な化学構造においては未解決の問題がまだまだ多く残されている。また木材パルプをはじめとする重要な工業原料であるが、材中のヘミセルロースは木材の加工工程や製品の品質によかれあしかれ大きな影響をもつ。それゆえ、各種の木材処理条件でのヘミセルロースの挙動や反応についての研究もまた、その構造研究と同様に重要である。

そこで、広葉樹材 4-O-methylglucuronoxylan の構造、針葉樹材中性亜硫酸塩蒸解廃液中に溶存するヘミセルロースおよび熱処理のヘミセルロースに及ぼす影響について検討し、以下の諸点を明らかにした。

広葉樹材中の主要なヘミセルロースである 4-O-methylglucuronoxylan の化学構造はほぼ解明されたが、しかし、これが構成糖として、galacturonic acid を含むか否かについては各研究者間で一致していない。

この点を明らかにするため、birch 材粉より、10%水酸化カリウムで抽出した粗 4-O-methylglucuronoxylan の、部分加水分解後にえられた酸性糖部をイオン交換クロマトグラフィーで検索し、12個の酸性糖を分離した。それらの主要なものは、4-O-methylglucuronic acid およびそれと xylose からなる酸性オリゴ糖で、aldotetrauronic acid までを同定した。また加水分解中の副産物として、glucuronic acid とそれを含む酸性オリゴ糖 {2-O-(α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose [I], 2-O-(α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylobiose [II]} および 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-lyxose [III] を確認した。微量成分として、2-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-L-rha-

mnose [IV] および $6\text{-O}-(\beta\text{-D-glucopyranosyluronic acid})\text{-D-galactose}$ [V] を検出した。そのほかに著量の galacturonic acid と $4\text{-O}-(\alpha\text{-D-galactopyranosyluronic acid})\text{-D-xylose}$ [VI] を検出した。

これらのうちで、[IV] と [V] は材より冷水抽出される水溶性多糖類の主成分であり、粗 $4\text{-O-methylglucuronoxylan}$ をアルカリエタノール系で分別沈殿することによってえられた精製物中には見い出されなかった。しかし、galacturonic acid と [VI] は精製物中にも検出され、また熱シュウ酸アンモニウム水溶液での抽出によっても、これらの酸性糖を精製物から除去できなかった。

これまでに、 $4\text{-O-methylglucuronoxylan}$ の加水分解物中より galacturonic acid が検出されているが、それが夾雑多糖類に由来するのか、あるいはその構成成分であるのかについては、疑問であった。しかし、精製 $4\text{-O-methylglucuronoxylan}$ より、[IV] が単離されたことは、galacturonic acid が xylose 残基についている直接の証明であり、galacturonic acid がその構成成分であるという証拠と考えられる。そしてその量は、クロマトグラムの面積比から1分子あたりおよそ3個と推定した。この galacturonic acid の分子中における位置については、今後の研究にまたねばならないが、上記の事実はこれからの広葉樹 xylan の研究にあたっては十分考慮されねばならない点であろう。

一方針葉樹材では、glucomannan 系が主で、ついで xylan や arabinogalactan などが存在する。そこで、パルプ蒸解廃液中に溶存するこれらのヘミセルロースの性状を明らかにして、パルプ化中でのそれらの挙動を検討した。木材の高度利用あるいはパルプ蒸解廃液による環境汚染の軽減等の観点から、これらの点についての知見をうることは重要である。

試料に spruce の中性亜硫酸塩蒸解の初期と終期の廃液中に溶存しているヘミセルロースを単離し、その化学的性状を検索した。ヘミセルロースの量は蒸解時間の延長とともに増大し、分解によって低分子化することを認めた。また蒸解初期には arabinogalactan や galactoglucomannan が溶出し、終期には arabinoglucuronoxylan 量が増加することが認められた。このヘミセルロース部を部分加水分解にふし、その酸性糖を検索し、21個の酸性糖をえた。その主成分は $4\text{-O-methylglucuronic acid}$ およびそれと xylose からなる酸性オリゴ糖であった。その中に新物質である $2\text{-O}-(4\text{-O-methyl-}\alpha\text{-D-glucopyranosyluronic acid})\text{-D-xylose}$ の二量体が検出された。この新物質は、その構造研究によって、 $0-(4\text{-O-methyl-}\alpha\text{-D-glucopyranosyluronic acid})-(1\rightarrow2)\text{-O-}\beta\text{-D-xylopyranosyl-(1}\rightarrow4)\text{-O}-(4\text{-O-methyl-}\alpha\text{-D-glucopyranosyluronic acid-(1}\rightarrow2))\text{-D-xylose}$ [VII] であることを証明した。これまでに、[VII] のように、ウロン酸残基を2個含むオリゴ糖は、木材ヘミセルロースから単離されていない。[VII] の存在は、針葉樹材 arabinoglucuronoxylan では多くの $4\text{-O-methylglucuronic acid}$ 側鎖が隣接 xylose 残基についていることを示唆し、また xylan 主鎖中におけるウロン酸側鎖の配列などの、これまでに明確な解答のえられていない化学構造の研究に一つの手がかりを与えるものと思われる。

その他の酸性糖としては、広葉樹材 xylan の場合と同様に、加水分解や蒸解中の副生成物として、[I]、[III] の酸性オリゴ糖が検出された。また、arabinogalactan やペクチンなどの酸性糖である [IV]、[V] の存在も確認した。

これらのほかに、galactonic acid, gluconic acid, xylonic acid, mannonic acid のアルドン酸類が確認されたことにより、蒸解中に重亜硫酸イオンにより、還元性末端の糖残基が酸化反応をうけたことを認めた。

つぎに、ヘミセルロースはセルロースやリグニンに比較して、熱に対する抵抗性が弱く、木材やセルロ

ース製品の熱的性質に大きな影響をもつ。それゆえ、ヘミセルロースの熱的性質を解明することは重要である。これまでのヘミセルロースの熱分解に関する多くの研究が、いくつかの多糖類の混合物であるヘミセルロースとして行なわれてきたため、信頼しうる結論がえられていない。そこで、広葉樹および針葉樹の、それぞれの代表的な 4 種類のヘミセルロースを十分に精製して試料とした。

4-O-methylglucuronoxylan はブナ材のホロセルロースから単離し、arabinogalactan はカラマツから抽出して、Sephadex 100 を用いて精製した。O-acetylglactoglucomannan はカラマツのホロセルロースから温水抽出し、DEAE-Sephadex で精製した。またこれをアルカリ処理して、deacetylglactoglucomannan を調製した。

これらのヘミセルロースの熱的性質を DTA および TG によって概観し、TG 曲線を速度論的に解析し、それぞれの反応過程の反応次数、活性化エネルギー、前置係数を求めた。

さらに、4-O-methylglucuronoxylan の熱分解反応機構をより詳細に解明するために、粘度的取扱いによって、加熱による重合度の変化を追求して、速度論的研究を行なった。その結果初期の熱分解機構として、(1) 無秩序な鎖解裂による開始反応、(2) 鎖解裂により生じた不安定性末端からの xylose 単位 of 脱離による逆成長反応、(3) 不安定性末端の安定化による停止反応を提案した。さらにこれらの結果を GPC によって分子量分布の変化を追求して確認した。また、この機構によって、TG 曲線の速度論的解析によりえられた零次反応の機構を説明した。

つぎに、4-O-methylglucuronoxylan およびその関連化合物の熱分解ガスクロマトグラフィーで、その揮発性生成物の起源を明らかにするとともに、tar 部を 2,4-dinitrophenylhydrazone に変換して、同定を行ない、熱分解経路を考察した。

また、加熱残渣の構造を検索し、char の生成機構を考察した。その結果、char の生成には脱水反応が大きな役割を持ち、この反応により、4-O-methylglucuronoxylan 鎖中にカルボニル基や二重結合が導入されることを示した。

文 献

- 1) 阿部房子：木材および木質材料の熱的性質に関する研究（第一報）、木材の示差熱分析について、木材誌, 14, 2, 19~104, (1968)
- 2) ADAMS, G. A. : Wood carbohydrate. Review of the present status of hemicellulose chemistry. Pulp Paper Mag. Can., 65, 1, T-13~24, (1964)
- 3) ADAMS, G. A. : Water soluble polysaccharides of sugar maple (*Acer saccharum*). Svensk Papperstidn., 67, 15, 82~88, (1964)
- 4) AKITA, K. and KASE, M. : Determination of kinetic parameters for pyrolysis of cellulose and cellulose treated with ammonium phosphate by differential thermal analysis and thermal gravimetric analysis. J. Polymer Sci., Part A-1, 5, 4, 833~848, (1967)
- 5) ANDERSON, D. A. and FREEMAN, E. S. : The kinetics of the thermal degradation of polystyrene and polyethylene. J. Polymer Sci., 54, 159, 253~260, (1961)
- 6) ANET, E. F. L. J. : 3-Deoxyglycosulose (3-deoxyglycosones) and the degradation of carbohydrates. Adv. Carbohydrate Chem., 19, 181~218, (1964)
- 7) ANET, E. F. L. J. : Degradation of carbohydrates. V. Isolation of intermediates in the formation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. Aust. J. Chem., 18, 2, 240~249, (1965)

- 8) ARSENEAU, D.F. : The differential thermal analysis of wood. *Can. J. Chem.*, **39**, 1915~1919, (1961)
- 9) ASPINALL, G. O., HIRST, E. L. and MAHOMED, R. S. : Hemicellulose A of beechwood (*Fagus sylvatica*). *J. Chem. Soc.*, 1734~1738, (1954)
- 10) ASPINALL, G. O. : Structural chemistry of the hemicelluloses. *Adv. Carbohydrate Chem.*, **14**, 429~468, (1959)
- 11) ASPINALL, G. O., FAIRWEATHER, R. M. and WOOD, T. M. : Arabinogalactan A from Japanese larch (*Larix leptolepis*). *J. Chem. Soc.*, (C), 2174~2179, (1968)
- 12) AXELSSON, S., CROON, I. and ENSTRÖM, B. : Dissolution of hemicelluloses during sulphate pulping. Part 1. Isolation of hemicelluloses from the cooking liquor at different stages of a birch soda cook. *Svensk Papperstidn.*, **65**, 18, 693~697, (1962)
- 13) BEALL, F. C. : Thermogravimetric analysis of wood lignin and hemicelluloses. *Wood and Fiber*, **1**, 3, 215~226, (1969)
- 14) BEĚLIK, A. : Transformation of free monosaccharides within pulp sheets during heat aging. *Pulp Paper Mag. Can.*, **68**, 3, T-135~142, (1967)
- 15) BERKOWITZ-MATTUCK, J. B. and NOGUCHI, T. : Pyrolysis of untreated and APO-THPC treated cotton cellulose during one-second exposure to radiant flux levels of 5-25cal/cm². -sec. *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 2, 709~725, (1963)
- 16) BHATTACHARJEE, S. S. and TIMELL, T. E. : A Study of the pectin present in the bark of amabilis fir (*Abies amabilis*). *Can. J. Chem.*, **43**, 4, 758~765, (1965)
- 17) BROWNE, F. L. : Theories on the combustion of wood and its control. *U. S. Forest Prod. Lab., Rep.* 2136, 1~59, (1958)
- 18) BRYANT, R. W., TIMELL, T. E., ZINBO, M., GORING, D. A. I. and YEAN, W. Q. : The polymolecularity of an aspen xylan. *Cellulose Chem. Technol.*, **2**, 3, 269~277, (1968)
- 19) BYRNE, G. A., GARDINER, D. and HOLMES, F. H. : Pyrolysis of cellulose and the action of flameretardants. II. Further analysis and identification of products. *J. Appl. Chem.*, **16**, 3, 81~88, (1966)
- 20) CARLSSON, B., ISAKSSON, T. and SAMUELSON, O. : Automatic chromatography of hydroxy acids on anion exchange resins. *Anal. Chim. Acta*, **43**, 1, 47~52, (1968)
- 21) CARLSSON, B., JOHNSON, S. and SAMUELSON, O. : Uronic acid from Scandinavian spruce. *Svensk Papperstidn.*, **73**, 6, 1~7, (1970)
- 22) CARLSSON, B. and SAMUELSON, O. : Anion-exchange chromatography of hydroxy acids with automatic analysis of the eluate. *Anal. Chim. Acta*, **49**, 2, 247~254, (1970)
- 23) CHATTERJEE, P. K. : Application of thermogravimetric techniques to reaction kinetics. *J. Polymer Sci., Part A*, **3**, 12, 4253~4262, (1965)
- 24) CHATTERJEE, P. K. and CONRAD, C. M. : Kinetics of the pyrolysis of cotton cellulose. *Textile Res. J.*, **36**, 6, 487~494, (1966)
- 25) CHATTERJEE, P. K. : Thermogravimetric analysis of cellulose. *J. Polymer Sci., Part A-1*, **6**, 12, 3217~3233, (1968)
- 26) CHATTERJEE, P. K. : Chain reaction mechanism of cellulose pyrolysis. *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 8, 1859~1864, (1968)
- 27) CLAYTON, D. W. : The alkaline degradation of some hardwood 4-O-methyl-D-glucuronoxylans. *Svensk Papperstidn.*, **66**, 4, 115~124, (1963)
- 28) CONRAD, C. M. and HARBRINK, P. : Kinetic examination of the pyrolysis of tritylated celluloses

- : Comparison of the CHATTERJEE and two alternative methods. Textile Res. J., **38**, 4, 366~374, (1968)
- 29) CORBETT, W. M. and EWART, J. A. D. : Separation of xylan from beech holocellulose. Svensk Papperstidn., **62**, 8, 277~283, (1959)
- 30) CROWELL, E. P. and BURNETT, B. B. : Determination of the carbohydrate composition of wood pulps by gas chromatography of the alditol acetates. Anal. Chem., **39**, 1, 121~124, (1967)
- 31) DAVIS, A. and GOLDEN, J. H. : Degradation of polycarbonates. III. Viscometric study of thermally-induced chain scission. Makromol. Chem., **78**, 1, 16~23, (1964)
- 32) DILLEN, S. and NOREUS, S. : Kraft pulping with recirculation of cooking liquor containing hemicellulose. : Svensk Papperstidn., **71**, 15, 509~514, (1968)
- 33) DOMANSKY, R. and RENDOS, F. : Zum Studium der Pyrolyse des Holzes und seiner Komponenten. Holz Roh-Werkstoff, **20**, 12, 473~476, (1962)
- 34) DOMBURGS, G., SERGEEVA, V. N., KALNINS, A. I. and KISELIS, O. : Thermal analysis in the chemistry of wood. Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, 1966, No. 12, 52~57. C. A. : **66**, 116834 s, (1967)
- 35) DUBOIS, M., GILLES, A., HAMILTON, J. K., REBERS, P. A. and SMITH, F. : Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Anal. Chem., **28**, 3, 350~356, (1956)
- 36) DUTTON, G. G. S. and SMITH, F. : The constitution of the hemicellulose of western hemlock (*Tsuga heterophylla*). I. Determination of composition and identification of 2-O-(4-O-methyl-D-glucopyranosiduronic acid)-D-xylose. J. Am. Chem. Soc., **78**, 11, 2505~2507, (1956)
- 37) DUTTON, G. G. S. and MURATA, T. G. : Constitution of the hemicellulose of applewood. Can. J. Chem., **39**, 1995~2000, (1961)
- 38) DUTTON, G. G. S. and UNRAU, A. M. : The structural analysis of some acidic xylans by periodate oxidation. Can. J. Chem., **40**, 2, 348~352, (1962)
- 39) EBRINGEROVA, A., KRAMAR, A. and DOMANSKY, R. J. : Zur Struktur des 4-O-Methylglukuronoxylans aus dem Holz der Hagebuche (*Carpinus betulus*, L.). Holzforschung, **23**, 3, 89~92, (1969)
- 40) EKMAN, K. H. : Decolorizing studies on arabinogalactan from *Larix occidentalis* Nutt. Tappi, **44**, 11, 762~765, (1961)
- 41) EKMAN, K. H. : The sorption of phenols from arabogalactan solutions (*Larix occidentalis*) by anion exchangers. J. Chromatogr. **7**, 419~421, (1962)
- 42) ERIKSSON, E. and SAMUELSON, O. : Isolation of hemicellulose from sulfite cooking liquors. Part 1. Acid sulfite cooking. Svensk Papperstidn., **65**, 16, 600~604, (1962)
- 43) ERIKSSON, E. and SAMUELSON, O. : Aldonic acid end groups in hemicellulose and cellulose after bisulfite cooking. Svensk Papperstidn., **66**, 8, 298~300, (1963)
- 44) ERIKSSON, E. and SAMUELSON, O. : Isolation of hemicellulose from sulfite cooking liquors. Part 2. Bisulfite cooking. Svensk Papperstidn., **66**, 10, 407~411, (1963)
- 45) ERIKSSON, K-E., PETTERSSON, B. A. and STEENBERG, B. : Gel filtration chromatography of hemicelluloses and carboxymethylcellulose in cadoxen solution. Svensk Papperstidn., **71**, 19, 695~698, (1968)
- 46) ETTLING, B. V. and ADAMS, M. F. : Gel filtration of arabinogalactan from western larch. Tappi, **51**, 3, 116~118, (1968)
- 47) FENGEL, D. : Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten in Temperaturbereich bis 200°C. Erste Mitteilung. Heiss und Kaltwasserextrakte von thermisch be-

- handeltem Fichtenholz. Holz Roh-Werkstoff, **24**, 1, 9~14, (1966).
- 48) FENGEL, D.: Über die Veränderungen des Holzes and seiner Komponenten in Temperaturbereich bis 200°C. Zweite Mitteilung. Die Hemicellulosen in unbehandelten und in thermisch behandelten Fichtenholz. Holz Roh-Werkstoff, **24**, 3, 98~109, (1966)
- 49) FLYNN, J. H. and WALL, L. A.: A quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. J. Polymer Sci., Part B, **4**, 5, 323~328, (1966)
- 50) GARDINER, D.: The pyrolysis of some hexoses and derived di-, tri- and polysaccharides. J. Chem. Soc., (C), 1473~1476, (1966)
- 51) GAREGG, P. J. and HAN, M.: The constitution of a xylan from *Bombax malabaricum*. Svensk Papperstidn., **71**, 8, 331~334, (1968)
- 52) GILLHAM, J. K. and TIMELL, T. E.: Hemicellulose of white elm (*Ulmus americana*). I. Identification of 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylopyranose. Can. J. Chem., **36**, 410~413, (1958)
- 53) GILLHAM, J. K. and TIMELL, T. E.: Hemicellulose of white elm (*Ulmus americana*). II. Constitution of methyl glucuronoxylan. Can. J. Chem., **36**, 1467~1474, (1959)
- 54) GLAUDEMANS, C. P. J. and TIMELL, T. E.: The polysaccharides of white birch (*Betula papyrifera*). Part 6. Molecular properties of the hemicellulose. Svensk Papperstidn., **61**, 1, 1~9, (1958)
- 55) GOLOVA, O. P., PAKHOMOV, A. M., ANDRIVSKAYA, E. A. and KRYLOVA, R. G.: Mechanism of thermal decomposition of cellulose in vacuum and formation of 1, 6-anhydro-1, 5-glucopyranose (levoglucosan). Dokl. Akad. Nauk. SSSR., **115**, 1122~1125, (1957); C. A., **52**, 2, 4165g, (1958)
- 56) GORING, D. A. I.: Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose. Pulp Paper Mag. Can., **64**, 12, T-517~527, (1963)
- 57) GRASSIE, N. and MELVILLE, H. W.: The mechanism of the thermal degradation of polymethyl methacrylate. Discuss. of the Farad. Soc., 378~383, (1947)
- 58) HÄGGLUND, E.: Chemistry of wood. Academic Press, New York, 430 pp., (1951)
- 59) HAKOMORI, S.: A rapid permethylation of glycolipid and polysaccharide catalyzed by methylsulfinyl carbanion in dimethyl sulfoxide. J. Biochem., **55**, 2, 205~208, (1964)
- 60) HAMILTON, J. K. and QUIMBY, G. R.: The extractive power of lithium, sodium and potassium hydroxide solutions for the hemicelluloses associated with wood cellulose and holocellulose from western hemlock. Tappi, **40**, 9, 781~786, (1957)
- 61) HAMILTON, J. K. and THOMPSON, N. S.: A comparison of the carbohydrates of hardwoods and softwoods. Pulp Paper Mag. Can., **59**, 10, 233~241, (1958); Tappi, **42**, 9, 752~760, (1959)
- 62) HAN, M. and SWAN, B.: Methylation studies of xylans from eucalypt and birch wood. Svensk Papperstidn., **71**, 16, 552~557, (1968)
- 63) HASHI, M., TERATANI, F. and MIYAZAKI, K.: Studies on hemicelluloses. II. Purification of galactoglucomannan of Japanese larch (*Larix leptolepis*, GORD.). Mokuzai Gakkaishi, **16**, 1, 37~41, (1970)
- 64) HASHI, M., TERATANI, F. and MIYAZAKI, K.: Studies on hemicellulose. III. The structure of a galactoglucomannan from Japanese larch (*Larix leptolepis*, GORD.). Mokuzai Gakkaishi, **17**, 9, 405~410, (1971)
- 65) HAVLICEK, J. and SAMUELSON, O.: Chromatography of oligosaccharides from xylan by various techniques. Carbohyd. Res., **22**, 2, 307~316, (1972)

- 66) HAWARD, R. N. : Degardation of ethyl cellulose in solution. J. Polymer Sci., **5**, 5, 635~636, (1950)
- 67) HERRICK, I., ADAMS, M. F. and HUFFAKER, E. M. : Refining arabinogalactan. U. S. Pat., 3325473, (June 13, 1967)
- 68) HEUSER, E. and SCHERER, A. : Die Trockene Destillation des Xylans. Brennstoff Chem., **4**, 7, 97~101, (1923)
- 69) HOFFMANN, G. C. and TIMELL, T. E. : Isolation of a β -1, 3-glucan (Laricinan) from compression wood of *Larix laricina*. Wood Science Technol., **4**, 2, 159~162, (1970)
- 70) HOFFMANN, G. C. and TIMELL, T. E. : Polysaccharides in compression wood of tamarack (*Larix laricina*). 1. Isolation and characterization of laricinan, an acidic glucan. Svensk Papperstidn. **75**, 4, 135~142, (1972)
- 71) HÖPNER, T. : Sugars in sulfite waste liquor. Cellulosechemie, **22**, 33, (1944)
- 72) HORIO, M., IMAMURA, R. and INAGAKI, H. : A study of light scattering on xylan. Tappi, **38**, 4, 216~220, (1955)
- 73) HESEMAN, E. : Constitution of wood polyoses. J. Prakt. Chem., **155**, 13~64, (1940)
- 74) JOHANSSON, A., LINDBERG, B. and THEANDER, O. : Semimicro determination of uronic acids. Svensk Papperstidn., **57**, 2, 41~43, (1954)
- 75) JOHNSON, S. and SAMUELSON, O. : Uronic acids in hemicellulose dissolved during the sulfite cooking of spruce. Svensk Papperstidn., **69**, 19, 664~670, (1964)
- 76) JOHNSON, S. and SAMUELSON, O. : Automated chromatography of uronic acids on anion-exchange resins. Anal. Chim. Acta, **36**, 1, 1~11, (1966)
- 77) JONES, J. K. N. and WISE, L. E. : The hemicelluloses present in aspen wood (*Populus tremuloides*). Part I. J. Chem. Soc., 2750~2756, (1952)
- 78) JONES, J. K. N. and WISE, L. E. : The hemicelluloses present in aspen wood (*Populus tremuloides*). Part II. J. Chem. Soc., 3389~3393, (1952)
- 79) JONES, J. K. N., MERLER, E. and WISE, L. E. : Hemicelluloses present in aspenwood (*Populus tremuloides*). III. The constitution of pentosan and hexosan fractions. Can. J. Chem., **35**, 634~645, (1957)
- 80) JONES, J. K. N. and PAINTER, T. J. : The hemicelluloses of loblolly pine (*Pinus taeda*) wood. Part I. The isolation of five oligosaccharides fragments. J. Chem. Soc., 669~673, (1957)
- 81) JONES, J. K. N. and PAINTER, T. J. : The hemicelluloses of loblolly pine (*Pinus taeda*) wood. Part II. The constitution of hexosan and pentosan components. J. Chem. Soc., 573~580, (1959)
- 82) JONES, J. K. N., PURVES, C. B. and TIMELL, T. E. : Constitution of a 4-O-methylglucuronoxylan from the wood of trembling aspen. Can. J. Chem., **39**, 1059~1066, (1961)
- 83) JONSSON, P. and SAMUELSON, O. : Automated chromatography of sugars. Science Tools, **13**, 2, 1~6, (1966)
- 84) 神戸博太郎 : 熱重量分析による高分子の耐熱性の評価, プラスチックス, **18**, 11, 8~16, (1967)
- 85) KARACSONYI, S. and KUBACKOVA, M. : Polysaccharides of poplar (*Populus monilifera*). The structure of (4-O-methylglucurono) xylan. Coll. Czech. Chem. Comm., **34**, 7, 2002~2012, (1969)
- 86) KARRER, P. : Glucoside VI. Beitrag zur Konstitution und Konfiguration der Glucoside. Helv. Chim. Acta., **3**, 2, 258~260, (1920)
- 87) KATO, H. : Chemical studies on amino-carbonyl reaction. Part I. Isolation of 3-deoxypen

- tosone and 3-deoxyhexosones formed by browning degradation of N-glycosides. Agr. Biol. Chem., **26**, 3, 187~192, (1962)
- 88) KATO, K.: Pyrolysis of cellulose. Part III. Comparative studies of the volatile compounds from pyrolysates of cellulose and its related compounds. Agr. Biol. Chem., **31**, 6, 657~663, (1967)
- 89) KATO, K. and KOMORITA, H.: Pyrolysis of cellulose. Part V. Isolation and identification of 3-deoxyglycosones produced from D-glucose, D-xylose and α -cellulose by heating. Agr. Biol. Chem., **32**, 6, 715~720, (1968)
- 90) KILZER, F. J. and BROIDO, A.: Speculations on the nature of cellulose pyrolysis. Pyrodynamics **2**, 2, 151~163, (1965)
- 91) KISLITSYN, A. N., SOKOLOV, A. V. and FOMINA, E. V.: Mechanism of formation of furfural during pyrolysis of pentosans. J. Appl. Chem. USSR., **41**, 1, 210~212, (1968)
- 92) KISLITSYN, A. N., ISHCHERIKOV, E. V. and IL'NA, E. I.: Thermolysis of methylated xylan. **43**, 8, 1895~1897, (1970)
- 93) KLEINERT, T. N. and JOYCE, C. S.: Short wavelength ultraviolet absorption of various lignins and related substances. IV. Lignin determination in sulphate pulping liquors. Pulp Paper Mag. Can., **58**, 11, 147~152, (1957)
- 94) KOLLMAN, F. and FENGEL, D.: Änderungen der chemischen Zusammensetzung von Holz durch thermische Behandlung. Holz Roh-Werkstoff, **23**, 12, 461~468, (1965)
- 95) KOSHIJIMA, T., TIMELL, T. E. and ZINBO, M.: The number-average molecular weight of native hardwood xylans. J. Polymer Sci., C, No. 11, 265~279, (1965)
- 96) 越島哲夫: TIMELL, T. E.: 広葉樹キシランの数平均分子量測定に關与する因子, 木材誌, **12**, 4, 166~172, (1966)
- 97) 越島哲夫: 木材ヘミセルロース化学の最近の問題点, 材料, **16**, 169, 758~764, (1967)
- 98) KOSIK, M., GERATOVA, L., FRENDOŠ, F. and DOMANSKY, R.: Pyrolyse des Buchenholz bei niedrigen Temperaturen. II. Thermographie des Buchenholzes und seiner Komponenten. Holzforschung und Holzverwertung, **20**, 1, 15~19, (1968)
- 99) KUBACKOVA, M., KARACSONYI, S. and HRIVNAK, J.: Degree of branching of 4-O-methylglucuronoxylan from white willow (*Salix alba*). Coll. Czech. Chem. Comm., **33**, 8, 2518~2525, (1968)
- 100) 工藤勝四郎・吉田栄一: 炭化過程における木材成分の分解過程について(第1報), 主としてミズナラの場合における炭水化物, リグニンの分解について, 木材誌, **3**, 4, 125~127, (1957)
- 101) KUO, C.-M. and TIMELL, T. E.: Isolation and characterization of a galactan from tension wood of American beech (*Fagus grandifolia* EHRL.). Svensk Papperstidn., **72**, 21, 703~716, (1969)
- 102) KOLMODIN, H. and SAMUELSON, O.: Oxygen-alkali treatment of hemicellulose. 2. Experiment with birch xylan. Svensk Papperstidn., **76**, 2, 71~77, (1973)
- 103) LEA, D. C.: An orienting study of the effect of the neutral sulphite semichemical cook on the hemicelluloses of aspenwood. Tappi, **37**, 9, 393~399, (1954)
- 104) LEBEL, R. G., GORING, D. A. I. and TIMELL, T. E.: Solution properties of birch xylan. 1. Measurement of molecular weight. J. Polymer Sci., C, No. 2, 9~28, (1963)
- 105) LINDBERG, B.: Hemicellulosan in ved. Svensk Papperstidn., **61**, 18B, 675~679, (1958)
- 106) LIPSKA, A. E. and PARKER, W. J.: Kinetics of the pyrolysis of cellulose in the temperature range 250~300°C. J. Polymer Sci., **10**, 10, 1439~1453, (1966)

- 107) MADORSKY, S. L., HART, V. E. and STRAUS, S.: Pyrolysis of cellulose in a vacuum. J. Res. N. B. S., **56**, 6, 343~354, (1956)
- 108) MADORSKY, S. L.: Thermal degradation of organic polymers. Polymer Reviews, **7**, 238~261, (1964)
- 109) MARCHESSAULT, R. H. and RANBY, B. G.: Hydrolysis of cellulose in phosphoric acid solution. Inductive effects. Svensk Papperstidn., **62**, 7, 230~240, (1959)
- 110) MARCHESSAULT, R. H. and LIANG, C. Y.: The infrared spectra of crystalline polysaccharides. VIII. Xylans. J. Polymer Sci., **59**, 357~378, (1962)
- 111) MCCREADY, R. M., SWENSON, H. A. and MACLAY, W. D.: Determination of uronic acids. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 5, 290~291, (1946)
- 112) MEIER, H.: Barium hydroxide as a selective precipitating agent for hemicelluloses. Acta Chem. Scand., **12**, 1, 144~146, (1958)
- 113) MEIER, H. and WILKIE, K. C. B.: The distribution of polysaccharides in the cell-wall of tracheids of pine (*Pinus silvestris* L.). Holzforschung, **13**, 6, 177~182, (1959)
- 114) MEIER, H.: Isolation and characterization of an acetylated glucomannan from pine (*Pinus silvestris* L.). Acta Chem. Scand., **15**, 6, 1381~1385, (1961)
- 115) MEIER, H.: Studies on a galactan from tension wood of beech (*Fagus sylvatica* L.). Acta Chem. Scand., **16**, 9, 2275~2283, (1962)
- 116) MEIER, H.: "On the chemistry of reaction wood" In: "Chimie et biochimie de la lignine, de la cellulose et des hemicellulosés", Actes du symp. intern. de Grenoble, 1964. Les Imprimeries Reunies de Chambéry, Chambéry, 405~412, (1964)
- 117) MINAMI, K. and KAWAMURA, K.: Studies on carbonization of wood. XI. On the source of acetic acid produced in the thermal decomposition of the wood of *Quercus glauca*. J. Jap. Forest Soc., **35**, 10, 315~324, (1953)
- 118) MINAMI, K. and KAWAMURA, K.: On carbonization of wood. XVII. Thermal decomposition of hemicellulose. J. Jap. Forest Soc., **40**, 2, 61~67, (1958)
- 119) MIYAZAKI, K.: Effect of the thermal treatment on wood hemicelluloses. VII. Mechanism of furfural formation during thermal treatment of xylan. Mokuzai Gakkaishi, **20**, 3, 123~126, (1974)
- 120) MORITA, H. and RICE, H. M.: Characterization of organic substance by differential thermal analysis. General experimental technique. Anal. Chem., **27**, 3, 336~339, (1955)
- 121) MURPHY, E. J.: Thermal decomposition of natural cellulose in vacuo. J. Polymer Sci., **58**, 166, 649~665, (1962)
- 122) NELSON, P. F.: An examination of hemicellulose precipitated from eucalypt neutral sulphite spent liquor. Appita, **22**, 4, 97~102, (1969)
- 123) 布村昭夫・葛西 章・伊東英武・駒沢克己: 木質材料の熱分解に関する研究(第4報), セルロース及び尿素-磷酸2アンモニウム処理セルロースの低温度領域における真空熱分解, 林産試験場研究報告, **57**, 21~31, (1972)
- 124) O'DWYER, M. H.: III. The hemicellulose of American white oak. Biochem. J., **17**, 501~509, (1923). C. A., **18**, 402, (1924)
- 125) O'DWYER, M. H.: Hemicelluloses. IV. The hemicelluloses of beech wood. Biochem. J., **20**, 656~664, (1926). C. A., **21**, 174, (1926)
- 126) O'DWYER, M. H.: Preliminary investigations on the constitution of the hemicellulose of timber. Biochem. J., **22**, 381~390, (1928). C. A., **22**, 2463, (1928)

- 127) O'DWYER, M. H. : The hemicelluloses of the wood of English oak. II. The composition and properties of hemicellulose A isolated from samples of wood dried under various conditions. *Biochem. J.*, **28**, 2116~2124, (1934). *C. A.*, **29**, 3827^a, (1935)
- 128) O'DWYER, M. H. : The hemicelluloses of the wood of English oak. IV. The structure of hemicellulose A. *Biochem. J.*, **33**, 713~717, (1939). *C. A.*, **33**, 8008^a, (1939)
- 129) O'DWYER, M. H. : The hemicelluloses of the wood of English oak. V. The structure of hemicellulose B. *Biochem. J.*, **34**, 149~152, (1940). *C. A.*, **34**, 4261^a, (1940)
- 130) PAKHOMOV, A. M., GOLOVA, O. P. and NIKOLAIEVA, I. I. : Thermal decomposition of trimethylcellulose in vacuum. *Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Otdel. Khim. Nauk.*, 1957, 521~523. *C. A.*, **51**, 14259h, (1957)
- 131) PAKHOMOV, A. M. : Radical mechanism of thermal decomposition of cellulose and formation of levoglucosan. *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk.*, 1957, 1497~1499. *C. A.*, **52**, 5811e, (1958)
- 132) PETERSSON, G., RIEDL, H. and SAMUELSON, O. : Gas chromatographic separation of aldonic acids as trimethylsilyl derivatives. *Svensk Papperstidn.*, **70**, 11, 371~375, (1967)
- 133) PETERSSON, G. and SAMUELSON, O. : Determination of the number and position of methoxyl groups in methylated aldopentoses by mass spectrometry of their trimethylsilyl derivatives. *Svensk Papperstidn.*, **71**, 3, 77~84, (1968)
- 134) PETERSSON, G. and SAMUELSON, O. : Determination of the number and position of methoxyl groups in methylated aldohexoses by mass spectrometry of their trimethylsilyl derivatives. *Svensk Papperstidn.*, **71**, 20, 731~738, (1968)
- 135) PETERSSON, G. : Mass spectrometry of aldonic acid and deoxyaldonic acids as trimethylsilyl derivatives. *Tetrahedron*, **26**, 13, 3413~3428, (1970)
- 136) POLGLASE, W. J. : Polysaccharides associated with wood cellulose. *Adv. Carbohydrate Chem.*, **10**, 283~333, (1955)
- 137) QUICK, R. H. : A study of the hemicellulose removed during a neutral sulphite semichemical cook of aspenwood. *Tappi*, **39**, 6, 357~366, (1956)
- 138) RAMIAH, M. V. : Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 5, 1323~1337, (1970)
- 139) RAPSON, W. H. and CORBI, J. C. : Colour reversion caused by degradation products of oxidized cellulose. *Pulp Paper Mag. Can.*, **65**, 11, T-459~466, (1964)
- 140) RENDOS, F., PAVLOVOVA, E. and KOVAC, P. : Studium der ammoniakalen Fraktion der weissbuchenhemicellulosen (*Carpinus betulus* L.). *Cellulose Chem. Technol.*, **1**, 6, 711~716, (1967)
- 141) ROSCHIER, R. H. and ESKOLA, K. : The composition of alkali soluble cellulosic material. *Paperi ja puu*, **37**, 399~400, (1955). *C. A.*, **50**, 13436a, (1956)
- 142) ROUDIER, A. and EBERHARD, L. : Investigation of the hemicelluloses of maritime pine. 1. Separation, identification and study of the constitution of aldotriouronic, aldobiouronic and uronic acids liberated in partial acid hydrolysis of the wood. *Bull. Soc. Chim. France*, 1960, 2074~2085. *C. A.*, **55**, 19229e, (1961)
- 143) ROUDIER, A. : Galactans, arabinogalactans and glucuronoarabinogalactans. *Assoc. Technol. Ind. Papetiere Bull.*, **16**, 5, 343~355, (1962). *C. A.*, **60**, 1928f, (1964)
- 144) ROUDIER, A. and EBERHARD, L. : Investigations of the hemicelluloses of maritime pine of swamps (*Pinus maritima*). III. Polyosides extracted from the wood with boiling water. Constitution of a glucuronoarabinoxylgalactan present among them. *Bull. Soc. Chim. France*,

- 1963, 844~850. C. A., **59**, 2920h, (1963)
- 145) ROUDIER, A. and GILLET, H. : Hemicelluloses; the action of sulfuric acid on 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyl)-D-xylose and 2-O-(α -D-glucopyranosyl)-D-xylose. Assoc. Technol. Ind. Papetiere Bull., **17**, 2, 145~152, (1963). C. A., **60**, 1919g, (1963)
- 146) ROY, N. and TIMELL, T. E. : The acid hydrolysis of glycosides. IX. Hydrolysis of two aldotriouronic acids derived from a (4-O-methylglucurono) xylan. Carbohyd. Res., **6**, 4, 482~487, (1968)
- 147) ROY, N. and TIMELL, T. E. : The acid hydrolysis of glycosides. X. Hydrolysis of 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose and related disaccharides. Carbohyd. Res., **6**, 488~490, (1968)
- 148) SAARNIO, J. and GUSTAFSON, C. : The dissolving and destruction of carbohydrates during the sulfate cook. Paperi ja puu, **35**, 65~66, (1953). C. A., **47**, 11729i, (1953)
- 149) SAARNIO, J., WATHEN, K. and GUSTAFSSON, C. : Structure of an acidic xylan isolated from birch wood holocellulose. Acta Chem. Scand., **8**, 5, 825~828, (1954)
- 150) 桜田一郎・岡村誠三 : 鎖状高分子化合物分裂反応の動力学(第1~5報), 工化誌, **45**, 10, 1101~1112, (1942)
- 151) SAMUELSON, O. : Ion exchange separations in analytical chemistry. Almqvist and Wiksell, Stockholm, Wiley, New York, 125pp., (1963)
- 152) SAMUELSON, O. and STROBERG, H. : Separation of alditols and aldoses by partition chromatography on ion exchange resins. Carbohyd. Res., **3**, 1, 89~96, (1966)
- 153) SAMUELSON, O. and WICTORIN, L. : Uronic acids in birch hemicellulose. Svensk Papperstidn., **69**, 22, 777~782, (1966)
- 154) SAMUELSON, O. and WICTORIN, L. : Anion-exchange separation of aldobiouronic acids in borate medium. Carbohyd. Res., **4**, 2, 139~144, (1967)
- 155) SAMUELSON, O. and THEDE, L. : Automated ion exchange chromatography of organic acid in acetate media. J. Chromatog., **30**, 2, 556~565, (1967)
- 156) SANDERMANN, W. and AUGUSTIN, H. : Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz. Erste Mitteilung. Stand der Forschung. Holz Roh-Werkstoff, **21**, 7, 256~265, (1963)
- 157) SANDERMANN, W. and AUGUSTIN, H. : Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz. Zweite Mitteilung. Untersuchungen mit Hilfe der Differential Thermo Analyse. Holz Roh-Werkstoff, **21**, 8, 305~315, (1963)
- 158) 沢辺 攻・佐道 健・北尾弘一郎・佐藤 惺 : 木材の熱分解に及ぼす木材構成成分の影響, 木材誌 **14**, 2, 104~109, (1968)
- 159) SAWARDEKER, J. S., SLONKER, J. H. and JEANES, A. : Quantitative determination of monosaccharides as their alditol acetates by gas liquid chromatography. Anal. Chem., **37**, 12, 1602~1604, (1965)
- 160) SCOTT, J. E. : Reaction of long-chain quaternary ammonium salts with acidic polysaccharides. Chem. Ind., 1955, 168~169. C. A., **49**, 7501h, (1955)
- 161) SEAMAN, J. F., MOORE, W. E., MITCHELL, R. L. and MILLET, M. A. : Techniques for the determination of pulp constituents by quantitative paper chromatography. Tappi, **37**, 8, 336~343, (1954)
- 162) SERGEEVA, V. N. and VAIVADS, A. : Thermographic study of pyrolysis of wood and its constituents. : Latvijas PSR Zinat Akad. Vestis, 1954, 103~108. C. A., **49**, 5831g, (1955)

- 163) SHAFIZADEH, F., MCGINNIS, G. D., SUSCOTT, R. A. and TATTON, H. W. : Thermal reaction of α -D-xylopyranose and β -D-xylopyranosides. *J. Org. Chem.*, **36**, 19, 2813~2818, (1971)
- 164) SHAFIZADEH, F. : Pyrolysis and combustion of cellulosic materials. *Adv. Carbohydrate Chem.*, **23**, 419~474, (1968)
- 165) SHARKOV, V. I., KUIBINA, N. I. and SOLOVEVA, Yu. P. : Investigation of the xylouronide from aspen wood. *J. Appl. Chem. USSR.*, **40**, 11, 2500~2502, (1967)
- 166) SHAW, A. C. : Polysaccharides from waste sulphite liquor. *Pulp Paper Mag. Can.*, **57**, 1, 95~97, (1956)
- 167) SHIMIZU, K., TERATANI, F. and MIYAZAKI, K. : Effect of the thermal treatment on wood hemicelluloses. II. The change of xylan by heating. *Mokuzai Gakkaishi*, **14**, 7, 376~381, (1968)
- 168) SHIMIZU, K., TERATANI, F. and MIYAZAKI, K. : Effect of the thermal treatment on wood hemicelluloses. III. Kinetic examination of the pyrolysis of xylan. *Mokuzai Gakkaishi*, **15**, 3, 114~119, (1969)
- 169) SHIMIZU, K., TERATANI, F. and MIYAZAKI, K. : Effect of the thermal treatment on wood hemicelluloses. IV. Mechanism in early stage of xylan pyrolysis. *Mokuzai Gakkaishi*, **17**, 4, 154~159, (1971)
- 170) SHIMIZU, K., TERATANI, F. and MIYAZAKI, K. : Effect of the thermal treatment on wood hemicelluloses. V. Pyrolysis gas chromatography and chemical changes of xylan. *Mokuzai Gakkaishi*, **17**, 10, 456~463, (1971)
- 171) SHIMIZU, K., TERATANI, F. and MIYAZAKI, K. : Effect of the thermal treatment on wood hemicelluloses. VI. Studies on the thermal analysis of arabinogalactan, and O-acetyl- and deacetylated-galactoglucomannans. *Mokuzai Gakkaishi*, **18**, 2, 79~84, (1972)
- 172) SHIMIZU, K. and SAMUELSON, O. : Uronic acids in birch hemicellulose. *Svensk Papperstidn.*, **76**, 4, 150~155, (1973)
- 173) SHIMIZU, K. and SAMUELSON, O. : An examination of hemicellulose precipitated from spruce neutral sulphite liquor. *Svensk Papperstidn.*, **76**, 4, 156~162, (1973)
- 174) 志水一允 : 未発表
- 175) SIMONSON, R. : The hemicellulose in the sulfate pulping process. Part 1. The isolation of hemicellulose fractions from pine sulfate cooking liquors. *Svensk Papperstidn.*, **66**, 20, 839~845, (1963)
- 176) SIMONSON, R. : The hemicellulose in the sulfate pulping process. Part 2. The isolation of hemicellulose fractions from pine polysulfide cooking liquors. *Svensk Papperstidn.*, **67**, 18, 721~727, (1964)
- 177) SIMONSON, R. : The hemicellulose in the sulfate pulping process. Part 3. The isolation of hemicellulose fractions from birch sulfate cooking liquors. *Svensk Papperstidn.*, **68**, 8, 275~280, (1965)
- 178) SIMONSON, R. : The hemicellulose in the sulfate pulping process. Part 4. The isolation of hemicellulose fractions from birch polysulfide cooking liquors. *Svensk Papperstidn.*, **68**, 15, 500~505, (1965)
- 179) SIMONSON, R. : The hemicellulose in the sulfate pulping process. Part 5. Hemicellulose-lignin compounds present in birch sulfate cooking liquors. *Svensk Papperstidn.*, **72**, 22, 735~744, (1969)
- 180) SIMONSON, R. : The hemicellulose in the sulfate pulping process. Part 6. Hemicellulose-

- lignin compounds present in birch sulfate cooking liquors. Svensk Papperstidn., **74**, 6, 153~165, (1971)
- 181) SIMONSON, R. : The hemicellulose in the sulfate pulping process. Part 7. Crystallized xylan-lignin compounds. Svensk Papperstidn., **74**, 9, 268~270, (1971)
- 182) SIMSON, B. W., COTE, JR. W. A. and TIMELL, T. E. : Studies on larch arabinogalactan. IV. Molecular properties. Svensk Papperstidn., **71**, 19, 699~710, (1968)
- 183) SJÖSTRÖM, E., HÅGLUND, P. and JANSON, J. : Quantitative determination of carbohydrates in cellulosic materials by gas-liquid chromatography. Svensk Papperstidn., **69**, 11, 381~385, (1966)
- 184) SONG, M. J. and TIMELL, T. E. : Structure of a xylan from basswood (*Tilia americana* L.). Cellulose Chem. Technol., **5**, 1, 67~74, (1971)
- 185) STAMM, A. J. : Thermal degradation of wood and cellulose. Ind. Eng. Chem., **48**, 3, 413~417, (1956)
- 186) SWEeley, C. C., BENTLEY, R., MAKITA, M. and WELLS, W. W. : Gas-liquid chromatography of trimethylsilyl derivatives of sugars and related substances. J. Am. Chem. Soc., **85**, 8, 2497~2507, (1963)
- 187) 館 勇・山森 昇 : Hemicellulose に関する研究 (第3報) ハルニレ材 hemicellulose の組成及び構造に就いて (その1), 農化誌, **25**, 1, 12~17, (1951)
- 188) TANG, W. K. and NEIL, W. : Effect of flame retardants on pyrolysis and combustion of α -cellulose. J. Polymer Sci., Part C, **6**, 65~81, (1964)
- 189) 寺谷文之・宮崎鑑吾 : 木材ヘミセルローズに及ぼす熱処理の影響 (第1報) アラビノガラクトンの加熱による変化, 木材誌, **14**, 2, 91~97, (1968)
- 190) 寺谷文之・志水一允・宮崎鑑吾 : 日本カラマツ材から抽出したアラビノガラクトンの精製, 木材誌 **15**, 6, 266~269, (1969)
- 191) 寺谷文之 : ヘミセルローズの加熱変化(I), 木材工業, **24**, 11, 500~503, (1969)
- 192) 寺谷文之 : ヘミセルローズの加熱変化(II), 木材工業, **24**, 12, 556~560, (1969)
- 193) THORNER, J. P. and NORTHCOTE, D. H. : Changes in the chemical composition of a cambial cell during its differentiation into xylem and phloem tissue in trees. 1. Main components. Biochem. J., **81**, 3, 449~455, (1961)
- 194) THORNER, J. P. and NORTHCOTE, D. H. : Changes in the chemical composition of a cambial cell during its differentiation into xylem and phloem tissue in trees. 2. Carbohydrate constituents of each main component. Biochem. J., **81**, 3, 455~464, (1961)
- 195) THORNER, J. P. and NORTHCOTE, D. H. : Changes in the chemical composition of a cambial cell during its differentiation into xylem and phloem tissue in trees. 3. Xylan, glucomannan and α -cellulose fractions. Biochem. J., **82**, 2, 340~346, (1962)
- 196) TIMELL, T. E., GLAUDEMANS, C. P. J. and GILLHAM, J. K. : Recent studies on the polysaccharides of white birch and other hardwoods. Tappi, **42**, 8, 623~634, (1959)
- 197) TIMELL, T. E. : Enzymatic hydrolysis of a 4-O-methylglucuronoxylan from the wood of white birch. Svensk Papperstidn., **65**, 11, 435~447, (1962)
- 198) TIMELL, T. E. : Wood hemicellulose. Part I. Adv. Carbohydrate Chem., **19**, 247~302, (1964)
- 199) TIMELL, T. E. : Wood Hemicellulose. Part II. Adv. Carbohydrate Chem., **20**, 409~483, (1965)
- 200) TIMELL, T. E. : Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. Wood Science Technol., **1**, 1, 45~70, (1967)

- 201) 戸田久昭・浜田忠平：亜硫酸廃液中の炭水化物に関する研究 第2報 亜硫酸蒸解並びに廃液処理時における炭水化物の挙動について，紙パ技協誌，**11**，8，489~495，(1957)
- 202) Tomek, A., Liptay, G., Simon, J. and Erdey, L.: Die thermischen Eigenschaften des Holzes und seiner Bestandteile. Erste Mitteilung. Derivatographische Untersuchung von Zerreiche (*Quercus cerris*). Holz Roh-Werkstoff, **26**, 2, 45~50, (1968)
- 203) Urbas, B., Bishop, C. T. and Adams, G. A.: Occurrence of D-glucuronic acids in tamarack arabinogalactan. Can. J. Chem., **41**, 6, 1522~1524, (1963)
- 204) Vink, H.: Oxidative degradation of cellulose in alkaline solutions. Arkiv Kemi, **14**, 18, 195~209, (1959)
- 205) Wacek, A., Leitinger, F. and Hochbahn, P.: Über 4-Methylglucuronsäure. Mn. Chem., **90**, 4, 562~567, (1959)
- 206) Whistler, R. L. and Richards, G. N.: Uronic acid fragments from slash pine (*Pinus elliotii*) and their behavior in alkaline solution. J. Am. Chem. Soc., **80**, 18, 4888~4891, (1958)
- 207) Wikström, R.: A study of the macromolecular properties of xylan from birch in a wide molecular weight range. Svensk Papperstidn., **71**, 10, 399~404, (1968)
- 208) Wise, L. E., Murphy, M. and D'Adieco, A. A.: Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. Paper Trade J., **122**, 2, 35~43, (1946)
- 209) Yllner, S., Ostberg, K. and Stockman, L.: A study of the removal of the constituents of pine wood in the sulphate process using a continuous liquor flow method. Svensk Papperstidn., **60**, 21, 795~802, (1957)
- 210) Zinbo, M. and Timell, T. E.: The degree of branching of hardwood xylans. Svensk Papperstidn., **68**, 19, 647~662, (1965)

Basic Studies on Wood Hemicellulose

Kazumasa Shimizu⁽¹⁾

Summary

Water extraction of birch meal yielded a small polysaccharide fraction (0.2%) consisting of a mixture of arabinogalactan, pectic substances [containing 6-O-(β -glucopyranosyluronic acid)-D-galactose and 2-O-(α -D-galactopyranosyluronic acid)-L-rhamnose], 4-O-methylglucuronoxylan as well as polysaccharides containing glucose and mannose.

Subsequent extraction with 10% KOH yielded a crude xylan (20.1%) containing small amounts of pectic substances and other polysaccharides containing the above-mentioned aldobiuronic acids. Polysaccharides containing these acids were removed from xylan by fractional precipitation according to Glaudemans and Timell. The purified xylan fractions were found to contain 0.5% rhamnose and appreciable amounts of galacturonic acid and 4-O-methylglucuronic acid groups.

It is concluded that the galacturonic acid moieties are integral parts of the xylan. The

contents of rhamnose and galacturonic acid were not affected to a detectable extent by additional fractionation in ammonium oxalate.

Appreciable amounts of hemicellulose were isolated from cooking liquors from NSSC pulping of spruce. At the end of the cook the isolated hemicellulose corresponded to 24% of the material which went into solution. The main component was 4-O-methylglucuronoxylan but, as shown by determinations of sugars and uronic acids after hydrolysis, arabinogalactan, galactoglucomannan and other polysaccharides were present in appreciable amounts. Hydrolysis of the hemicellulose gave rise to large amounts of a previously unknown dimer of 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose. This shows that in the isolated xylan a great portion of the 4-O-methylglucuronic acid moieties were located on adjacent xylose units.

The presence of xylonic, mannonic and galactonic acids in the hydrolyzates shows that end-group oxidation of the hemicellulose occurs in the neutral sulphite cook. No detectable amounts of monosaccharides and disaccharides were present in the NSSC liquors.

The four representative hemicelluloses, 4-O-methylglucuronoxylan, arabinogalactan and O-acetyl- and deacetylated-galactoglucomannan were obtained in the pure form from hardwood and softwood.

The thermal behavior of these hemicelluloses was investigated using the techniques of thermogravimetric analysis (TG) and differential thermal analysis (DTA) in air, flowing nitrogen and vacuum at a heating rate of 2.5°C/min. Values of kinetic parameters such as reaction order n , energy of activation E and frequency factor A were calculated on the basis of TG curves under vacuum.

Furthermore, the pyrolysis mechanism of 4-O-methylglucuronoxylan was investigated by determining the changes in intrinsic viscosities of the degradation products. The results obtained showed that the chain scission in early stage of pyrolysis occurred at random and obeyed first-order kinetics. Taking into account the weight loss and the number of chain scissions per chain in the region of 160° to 230°C, the following mechanism of xylan pyrolysis was suggested: (1) the initiation reaction of random chain scission, (2) the splitting off of monomer units (propagation reaction), (3) the stabilization of chain end (termination reaction). From the change of molecular weight distribution shown by gel permeation chromatography, it was confirmed that thermal degradation of xylan was caused by random chain scission.

By means of pyrolysis gas chromatography, the main volatile products caused by thermal degradation of xylan in the temperature range of 200° to 300°C were identified. Furfural may possibly be formed by the unzipping reaction initiated by the random scission of glycosidic linkages. Comparison with the volatile products from the other compounds related to xylan revealed that the source of methylalcohol and carbon dioxide were assigned to the methoxyl and carboxyl groups of 4-O-methylglucuronic acid in xylan molecule, respectively.

On the other hand, the tar obtained on heating of xylan was a quite complicated mixture of many kinds of compounds. Xylose and 3-deoxyxylosone were found to be present in this tar fraction.

Moreover, chemical and physical investigations of the pyrolysis residues of xylan showed that in parallel with the unzipping reaction, the dehydration reaction also decomposed xylan to the complex non-volatile intermediate leading to the formation of the char.