(昭和34年11月10日受理)

叩解処理によりパルプから溶出した多糖類について^(注)国策パルプ工業株式会社 戸 田 久 昭
中 央 研 究 所

ON THE POLYSACCHARIDES EXTRACTED FROM PULPS BY BEATING

By Hisaaki Toda

(The Research Laboratory of the Kokusaku Pulp Industry Co. Ltd.,
Kami-Ochiai, Shinjuku-Ku, Tokyo, Japan)

In determination of alkali solubilities of beaten birch bleached sulphite pulp (see Fig. 1 and 2), it has been found that the 10% NaOH solubility tends to increase with the progress of beating, but the 0.5, 1, 5 and 18% NaOH solubilities tend to decrease (see Fig. 3). The amount of glucan in 10% NaOH soluble substances increases by beating, while the amount of xylan, mannan and uronic residues remains nearly constant (see Table 1).

By analysis of soluble substance extracted by beating, it is found that methylglucuronoxylan is extracted from the pulp by beating (see Table 2).

In the case of beating of birch holocellulose, small amount of polysaccharides composed of rhamnose-, arabinose-, galactose-, mannose- and glucose-residues are extracted in addition to methylglucuronoxylan (see Table 4). Xylan extracted from the pulp and holocellulose is very rich in uronic acid, and the ratio of uronic units to xylose is 1:13 and 1:7—9, respectively, whereas the ratio in the xylan of birch bleached sulphite pulp and holocellulose is 1:23 and 1:12, respectively, (see Table 3).

Although fir (*Abies Mayriana*) bleached sulphite pulp contains larger amount of glucomannan (see Table 5), only methylglucuronoxylan is extracted from the pulp by beating (see Table 6).

(Received November, 10, 1959)

I. 緒 言

パルプの諸性質におよぼすパルプ中のヘミセルロースの役割を研究する際には、パルプ中の全ヘミセルロース含量¹⁻³⁾、あるいはキシラン、マンナンなどの各多糖類を分別定量し⁴⁾、あるいはパルプ中のアルカリ溶解物の量および組成などを測定して^{4,5)}、これらの関係を求めている。しかし、殊に製紙用パルプの場合には、単にヘミセルロースの含有量あるいはヘミセルロースそれ自体の組成・構造のみならず、細胞膜中における存在場所、重合度、あるいはその時の繊維の形状などによっても、これら多糖類のパルプの性質におよぼす影響が非常に異なるものと考えられる。

実際に製紙用パルプの場合には叩解処理によつてフィブリル化が促進され、それによつて細胞内の非晶部分にある多糖類の反応性が増し、これがパルプの抄紙性に大きな影響をもたらすものと考えられている⁶⁾。もしこの際に、低濃度アルカリあるいは他の非膨潤性溶媒などで

抽出処理を施し、抽出物および不溶性残渣の分析を行なうならば、それによつて、キシラン、マンナンなどの細胞内における状態、あるいはそれらがパルプの性質におよぼす影響などについて、かなりの知見が得られるのではないかと考えられる。このような目的の下に、叩解によるパルプおよび木材ホロセルロース中の多糖類の挙動について研究を行なつた。

II. 実 験 法

1. 叩解処理

叩解処理はランペンミルを用いて行なつた。3% 濃度のパルプスラリー (絶乾換算 24g) をランペンミルのケース中に入れ、10kg のボールと共に 240rpm の回転速度で、叩解時間を 30 分、1, 2, 5 および 10 時間と変えて叩解した。

叩解パルプはパルプ濃度 1.2% としてから Tappi 標準離解器にて 3 分間離解し、その後、パルプ濃度 1% まで希釈してから 26G3 のガラスフィルターを用いて濾過

した。濾過の際、最初のやや濁っている濾液は反復濾過して透明な液を得た。残渣は蒸留水で充分に洗浄した。

2. パルプの比表面積の測定

測定は Benzo Fast Scarlet 4BS を用いた染料吸着法^{7,8)}に基づいて行なつた。すなわち、約 1.3% 濃度のパルプ分散液 250 ml に N/10 KCl 溶液 4 ml を加え、液温を 25°C に保つてから 0.32 g/l 濃度の染料溶液を 10~50 ml 添加し、10 分間作用前後の染料の量をベックマン紫外分光光度計にて比色定量して吸着量を求めた。

3. パルプのアルカリ溶解度の測定

JIS の“パルプの 10% NaOH 溶解度測定法”に準じて行なつた。ただしウェットパルプを用いたため、添加後のアルカリ濃度が試料中の水分を含めて目的の濃度になるように、添加アルカリ濃度を考慮した。なお液比は 100 (対絶乾試料) で、20°C、1 時間の処理を行なつた。

4. 多糖類組成の分析

パルプおよびそのアルカリ溶解物は、それぞれ全加水分解処理した後、ペーパークロマトグラフィーによつて糖組成を定量した^{9,10)}。

叩解濾液中の多糖類は、これを 4% H₂SO₄ 濃度で 9 時間、沸騰湯浴中で加水分解し、同じくペーパークロマトグラフィーによつて定量した。なお、キシランの量は加水分解の際に生じたメチルグルキュロノキシランの量からの補正¹⁰⁾を行なつた。

5. 重合度の測定

パルプの重合度測定は硝化法¹¹⁾を用い、溶出多糖類の場合には 10% KOH 溶液に溶解 (30°C、1 時間) 後の粘度をオストワルド粘度計にて測定して求めた^{12,13)}。

III. 実験結果

1. 叩解処理によるパルプのアルカリ溶解度の変化

カバ材のさらしサルファイトパルプ (製紙用ストロング蒸解パルプ) をアルコール：ベンゼン (1:2) 溶液で抽出した後、ランペンミルで 30 分、1、2 および 10 時間叩解を行ない、得られたパルプの叩解度 (°SR) 比表面積、アルカリ溶解度の測定およびアルカリ溶解物の組成分析を行なつた。

パルプの叩解度は叩解 10 時間で 95°SR にも達し、比表面積は第 1 図のように叩解時間と共にほぼ直線的に増加した。また第 2 図の顕微鏡写真 (位相差) によれば、叩解 30 分で木繊維は幾分フィブリル化され、導管は一部破壊され、叩解 1 時間で外部フィブリル化がかなり進行し、10 時間ではほとんど単繊維の形態を留めないまでにフィブリル化された。

このような叩解処理を受けたパルプをアルカリ抽出す

Fig. 1 Increase of specific surface of birch bleached sulphite pulp with the progress of beating. (Lampén mill, at 240rpm, pulp conc. 3%)

Fig. 2 Microphotographs of beaten birch bleached sulphite pulp.

る場合には、当然溶解度のかなりの増加が期待されるが、結果は予想に反し、第 3 図のように 0.5, 1, 5 および 18% NaOH 溶解度は叩解の進むにしたがつてむしろ低下の傾向を示した。10% NaOH 溶解度だけは幾分増加したが、10% NaOH 溶解物を加水分解した後その組成を分析した結果、第 1 表のように増加しているのはグルコースだけで、マンノース、キシロースおよびウロン酸量にはほとんど変化がなかった。

この現象は蒸解度の異なる他の二、三のパルプについても認められた。

Fig. 3 Change of NaOH solubilities of birch bleached sulphite pulp with progress of beating.

Table 1 Change of Composition of 10% NaOH Soluble Polysaccharide from Birch Bleached Sulphite pulp with progress of Beating.

Beating time hr.	Composition of 10% NaOH soluble polysaccharide (% of initial BSP)			
	xylose residue	mannose residue	glucose residue	methyl glucuronic acid residue
0	13.8	2.1	1.9	0.9
1	13.6	2.1	4.8	1.0
10	13.5	2.3	7.7	0.9

2. 叩解濾液中の多糖類の分析

以上のような結果から、叩解によつてパルプ中の多糖類の一部が液中に溶出除去されるのではないかということが考えられる。

叩解の進行と共に順次取り出した叩解液を反復濾過し

Table 2 Polysaccharides extracted from Birch BSP by Beating (Lampén Mill, at 240rpm)

Beating time hr.	Polysaccharide composition (mg/100g of BSP)				
	xylose residue	mannose residue	glucose residue	methyl glucuronic acid residue	unit/xylose unit
0.5	550	—	—	61	1: 13.0
1	690	—	—	75	1: 13.2
2	917	—	—	106	1: 12.5
10	1217	trace	trace	135	1: 13.0

Table 3 Carbohydrates Composition of Birch BSP and Holocellulose

Sample	xylose residue %	arabinose residue %	mannose residue %	galactose residue %	rhamnose residue %	methyl glucuronic acid residue %	uronic unit/xylose unit
birch BSP	15.7	—	3.1	—	—	1.0	1: 22.6
birch holocellulose	36.0	0.8	2.9	0.8	0.25	4.3	1: 12.0

て透明な液を得、これを 40℃ 以下で 20 分の 1 の容量に迄減圧濃縮し、生ずる少量の沈殿（多糖類を含まないことがペーパークロマトグラフィーによつて確認された）を遠心分離した。上澄液は更に小容量になるまで濃縮した後、約 100 倍量のアセトンを加えた結果、灰白色の沈殿が得られた。この沈殿物を加水分解した後、組成分析を行なつた結果、第 2 表のように 10 時間の叩解濾液中にはパルプに対して 1% 以上のキシランが認められたが、グルコマンナンはほとんど認められなかつた。また表に示したようにかなり多量のメチルグルキュロン酸基も認められた。すなわち、叩解で溶出したキシランはいずれもキシロース残基約 13 ケに対して 1 ケの割合でウロン酸基を含んでおり、用いた BSP（さらしサルファイトパルプ）のウロン酸基：キシロース残基 1: 23（第 3 表）に比べればウロン酸含有量が非常に多く、木粉中のキシランの場合（1: 12）にほぼ匹敵した。

なお 10 時間叩解後の溶出キシランの重合度は 32 であつた。

3. カバ材のホロセルロースからの溶出多糖類

カバ材の薄いかなな屑をアルコール：ベンゼン（1: 2）溶液で抽出した後、NaClO₂ で脱リグニンして繊維状ホロセルロースを調製し、前と同様ランペンミルで 1~10 時間の叩解を行ない、溶出多糖類の分析を行なつた。

この試料は繊維がかなり剛直であつたため、叩解の進行も遅く、また、多糖類の溶出速度も遅かつた。しかし BSP の場合と異り、キシロースとウロン酸の他に、アラビノース、マンノース、グルコース、ガラクトースおよびラムノースが加水分解液中に認められた（第 4 表）。これらの多糖類の中、ラムノース、ガラクトースおよびアラビノースはマンノースに比べてホロセルロース中で

の割合が非常に低く（第 3 表）、ラムノースはマンノースの 10% 以下、ガラクトースおよびアラビノースはいずれも 30% 以下の量しか占めていないが、叩解濾液中でのラムノース量はマンノースの 20% 以上、後の 2 者はいずれも約 50% 以上と相対的に多量のものが溶出している。

溶出された多糖類中のキシロース残基に対するウロン酸基の割合もホ

Table 4 Polysaccharides extracted from Birch Holo-cellulose by Beating
(Lampén Mill, at 240 rpm)

Beating time hr.	Freeness °S. R.	Extracted polysaccharide							
		xylose residue mg/100g of holo- cellulose	arabinose residue "	mannose residue "	glucose residue "	galactose residue "	ramnose residue "	methyl glucuronic acid residue "	uronic unit/ xylose unit
0	7								
1	10	310	12	20	39	13	4.4	65	1 : 6.9
2	19	470	20	31	50	23	7.8	95	1 : 7.1
5	68	705	24	59	70	25	15	122	1 : 8.3
10	86	937	30	65	77	36	21	154	1 : 8.8

ロセルロースの場合に比べてかなり高く、叩解初期にはキシロース残基 7 ケに対して 1 ケのウロン酸を含む多糖類が溶出し、叩解の進行に伴なつて溶出キシラン中のウロン酸の割合は次第に低下した。

以上のことからパルプのキシランのみならず、木材のキシラン中におけるウロン酸の分布はかなり不規則であり、叩解処理などによつてこれらの多糖類と水との接触が盛んになると、ウロン酸含量が高く水との親和性の強いキシランから、徐々に溶出されて行くようである。

なお、10 時間の叩解によつて溶出した、キシランを主とする多糖類の重合度を測定した結果 91 の値を得た。この値は通常木材中のキシランの重合度 (100~200^{12,14)}) よりたいして低くはない。この結果からも前に述べた BSP からの溶出キシランの重合度 32 がかなり低い値であり、蒸解、漂白処理によつてパルプ中のキシランが相当な崩壊作用を受けていることがわかる。

4. 叩解処理によるトド松 BSP からの溶出多糖類

第 5 表の組成を有するトド松 BSP を同様に叩解した結果は第 6 表の通りで、溶出多糖類のウロン酸基/キシロース残基の割合は、パルプの場合の平均値に比べて僅かに高い程度であつた。

ただし、このパルプには多量のマンナン (グルコマンナン) が含まれているにもかかわらず、叩解によつてメチルグルキョロノキシランだけしか溶出しなかつたことは

Table 5 Carbohydrates Composition of Fir
(Abies Mayriana) Bleached Sulphite Pulp

Xylose residue %	Mannose residue %	Methyl glucuronic acid residue %	uronic unit/ xylose unit
4.7	7.5	1.25 (paper chro- matography)	1 : 5.4
		1.17 (CO ₂ -method)	1 : 5.8

興味深い。このことは、Immergut および Rånby¹⁵⁾ がスプリースの BSP を 17.8% NaOH 溶液で抽出して、抽出物を β , r_1 , $r_{1(2)}$, r_2 および r_3 に分別した際、最も水溶性のフラクションにかなり多量のグルコマンナンが認められた事実を考慮すると、グルコマンナンがアルカリによつて非常に低分子化して水に溶け易くなるか、または、マンナンはキシランよりも細胞膜の比較的内部、または結晶部に存在していることを示している。

IV. 総 括

カバ材 BSP をランペンミルで叩解すると、メチルグルキョロノキシランだけが叩解液中に溶出した。

カバ材ホロセルロースの場合には、この他に、ラムノース、アラビノース、ガラクトース、マンノースおよびグルコースを含む多糖類が叩解液中に見出されたが、殊に前三者の溶解性が高いようである。またいずれの場合でも、溶出キシランのウロン酸含有量はかなり高く、こ

Table 6 Polysaccharides extracted from Fir BSP by Beating
(Lampén Mill, at 240rpm)

Beating time hr.	Freeness °S. R.	Extracted polysaccharide				
		xylose residue mg/100g of BSP	mannose residue "	glucose residue "	methyl glucuronic acid residue "	uronic unit/ xylose unit
1/3	24	227	—	—	69	1 : 4.7
1	49	275	—	—	76	1 : 5.2
5	91	443	trace	trace	122	1 : 5.2

のことからカバ材およびカバ材パルプのキシラン中におけるメチルグルクuron酸基の分布の不規則性、およびキシランのウロン酸含有量とそれらの水に対する溶解性との関係を指摘した。

トド松の叩解の場合にも、メチルグルクuronキシランだけしか溶出しないことから、グルコマンナンとキシランとのアルカリ抵抗性、または分布状態の差を推察した。

本研究に際し御指導を賜わった東京大学農学部右田伸彦教授、国策パルプ工業株式会社軒原栄三博士、並びに実験に協力された浜田忠平君に深く感謝する。

本報告の要旨は 1958 年 5 月繊維学会講演会で発表した。

文 献

- 1) D. A. Sitch, H. B. Marshall ; *Can. J. Res.*, 28, 376 (1950)
- 2) 今村力造 ; 繊維誌, 8, 539 (1952)
- 3) 右田伸彦, 神田孝, 佐藤修一, 小島幸雄 ; 繊維誌, 12, 14 (1956)
- 4) L. E. Wise ; *Paper Ind.*, 37, 1024 (1956)
- 5) H. Sadler, O. Trantina ; *Das Papier*, 10, 459 (1956)
- 6) H. W. Emerton ; *Fundamentals of the Beating Process*, p. 79-117 (1957)
- 7) J. W. Beamesderfer, E. F. Thode, A. J. Chase, R. E. Hubbard ; *Tappi*, 35, 374 (1952)
- 8) E. F. Thode, J. W. Beamesderfer, A. J. Chase ; *Tappi*, 35, 379 (1952)
- 9) 戸田久昭, 浜田忠平 ; 紙パ技協誌, 12, No. 5, 324 (1958)
- 10) 戸田久昭 ; 本誌, 16, 725 (1960)
- 11) 浅岡宏, 鈴木彰, 工藤耕一 ; 工化, 59, No. 2, 161 (1956)
- 12) J. O. Thompson, L. E. Wise ; *Tappi*, 35, 331 (1952)
- 13) L. P. Clermont ; *Pulp Paper Mag. Can.*, 56, No. 11, 107 (1955)
- 14) 例えば
M. Horio, R. Imamura, H. Inagaki ; *Tappi*, 38, 216 (1955)
浅岡宏, 佐藤二郎 ; 紙パ技協誌, 11, 634 (1957)
- 15) B. Immergut, B. G. Rånby ; *Svensk Papperstidn.*, 60, 573 (1957)

(注) 本研究を“木材およびパルプ中の多糖類に関する研究 第5報”とする。