木材構成成分-水系の湿潤熱*

梶 田 熙** 米 田 護*** 越 島 哲 夫****
 椋 代 純 輔** 矢 田 茂 樹***

Heat of Wetting of the Constituents of Wood in Water

by

Hiromu KAJITA, Mamoru YONEDA

(Faculty of Agriculture, Kyoto Prefectural University, Kyoto)

Tetsuo KOSHJIMA

(Wood Research Institute, Kyoto University, Uji)

Junsuke MUKUDAI and Shigeki YATA

(Faculty of Agriculture, Kyoto Prefectural University, Kyoto)

The total heat of wetting in water has been determined calorimetrically on extractive-free wood (red pine and beech) as well as on the major components derived from it. The major components used for the present tests were; holocellulose, α -cellulose, hemicelluloses, lignin-carbohydrate complex, and lignin. Especially, acetyl glucomannan and acetyl glucuronoxylan were used in order to get informations on the native state of hemicellulose in wood.

The results obtained are as follows:

(1) The total heat of wetting of extractive-free red pine and beech wood in water are 20.49 cal/g and 19.67 cal/g, respectively.

(2) The total heat of wetting of α -cellulose is almost the same as those of the wood.

(3) Of the materials tested, hemicelluloses had the highest total heat of wetting; acetyl glucomannan: 26.80 cal/g, arabinoglucuronoxylan: 30.18 cal/g and acetyl glucuronoxylan: 24.42 cal/g.

(4) The total heat of wetting of lignin is markedly affected by the method used for the preparation of samples. The values for lignin such as milled wood lignin and alcohol lignin, are lower than those of the other major components. The value for Klason lignin is somewhat larger than those for lignin mentioned above.

(5) From these results it is possible to estimate the relative contributions of its three major components to the total heat of wetting of wood. The proportion of contributions of the three components to the total heat of wetting of extractive-free red pine wood is 0.43 for cellulose, 0.38 for hemicelluloses and 0.19 for lignin. Also the values for beech wood are 0.36, 0.48 and 0.16, respectively.

(Received Sep. 30, 1976)

1 はじめに

木材と水との相互作用に関する研究は、長年にわたって、水分収着、膨潤、収着熱などの面から検討されてきた。また、木材を構成している各種成分と水との相互作用については、Runkel¹⁾, Christensen²⁾, 佐道ら^{3,4)}によって水分収着の面から検討されている。木材構成

成分-水系の湿潤熱を実測したものとしては、Kelsey⁵⁾らと著者らの結果があるにすぎない。著者らは、既報において、ヒノキ材を構成している各種成分の水に対する湿潤熱について検討し、その結果、木材構成成分の全湿潤熱が、ヘミセルロース> α -セルロース>リグニンの順であることを知った。しかし、これまでの研究では、木材構成成分のうち水と最も大きな相互作用をもつとみられている単離ヘミセルロースの組成がはっきりしておらず、また、アルカリや酸により単離されたヘミセルロースでは、水との相互作用に大きな⁷⁾影響を与えると考えられるアセチル基が完全に離脱し、

* 本報を「木材-水系の湿潤熱 (第2報)」(Heat of Wetting of Wood in Water, II) とする。

原稿受理 昭和51年9月30日

** 正 会 員 京都府立大学農学部 京都市左京区下鴨半木町

*** 京都府立大学農学部 京都市左京区下鴨半木町

**** 正 会 員 京都大学木材研究所 宇治市五ヶ庄

ヘミセルロースが一部結晶化しているとも考えられる⁷⁾。したがって、このような処理によって単離した試料は、木材中にあるがままの状態できちんと抽出したものとはいえない。

このため本実験では、試料の調製に十分に注意した。すなわち、ヘミセルロースを中性溶媒であるジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO) を用いて抽出することにより、より天然状態に近い試料を得た。さらに、その試料を構成している糖の種類、その含有割合、ウロン酸、およびアセチル基量などを測定して、その試料の純粋性についても検討した。リグニンは、現在最も変質を受けないとされている Björkman Milled Wood Lignin (MWL) を、また、セルロースは、 α -セルロースを供試材料とした。このようにして得られた試料の水に対する全湿潤熱を測定するとともに、木材-水系の全湿潤熱に対する木材主要構成成分 (セルロース、ヘミセルロース、リグニン) の寄与について検討した。

2 実験

2・1 供試材料

供試材料は、アカマツ (*Pinus densiflora* Sieb et Zucc.) 辺材、比重0.50の正常材と、ブナ (*Fagus crenata* Blume) 心材、比重0.62の正常材である。これらを実験室用ミルで木粉にした後、標準ふるいを用いて篩別し、湿潤熱測定用試料には 60~80 mesh、各種木材構成成分の単離には 40~60 mesh の木粉を供試した。

2・2 各種木材構成成分単離法

2・2・1 脱脂木粉 上記木粉 60~80 mesh をソックスレー抽出器を用いて、アルコール・ベンゼン混液 (1:2) で、48時間抽出処理したものを脱脂木粉試料とした。なお、抽出率は、アカマツ辺材、ブナ心材でそれぞれ3.8%、1.5%であった。

2・2・2 ホロセルロース 脱脂木粉から亜塩素酸塩法により脱リグニン処理し、ホロセルロース試料を得た。

2・2・3 α -セルロース ホロセルロースから17.5% NaOH 水溶液によりヘミセルロースを抽出し、 α -セルロース試料を得た。

2・2・4 ヘミセルロース アカマツ辺材からは、針葉樹のヘミセルロースの主体を成す、アセチルグルコマンナンとアラビノグルクロノキシラン (針葉樹キシラン)、ブナ心材からは、広葉樹のヘミセルロースの主成分であるアセチルグルクロノキシラン (広葉樹キシラン) を単離した。

(1) アセチルグルコマンナン

まず、アカマツ辺材脱脂木粉を、その10倍量の0.25%酢酸ナトリウム水溶液に浸せきし、60℃ 24 hr 脱ベクチン処理を行った。さらに、この木粉を N₂ 気流中

30℃以下でボールミルにより微粉碎し、10倍量のジオキサン-水共沸溶液で 48 hr 脱リグニン処理を行った。ついで、残渣木粉に10倍量の DMF を加え、室温で 48 hr 振とう抽出した後、ろ過し、残渣は再び5倍量の DMF で 24 hr 抽出した。2回にわたる処理によって得た DMF 抽出液は、濃縮した後、エタノールで沈でんさせ分取し、さらにエタノールにより脱水してから石油エーテルで脱アルコールを行い、減圧乾燥により Björkman Lignin-Carbohydrate Complex (LCC) を得た。こうして得た LCC を5%水溶液とし、ホウ酸型 DEAE (ジエチルアミノエチル) セファデックス A50のカラム (φ55 mm×980 mm) を2本連続させたものの上部へ 340 ml チャージし、フェノール・硫酸法によって糖の発色を示さなくなるまで蒸留水で溶出させた。そして、この溶出液を濃縮し、エタノールで沈でんさせ、アセチルグルコマンナンを得た。

(2) アラビノグルクロノキシラン

亜塩素酸塩法により得たホロセルロースから、15倍量の5% KOH 水溶液で、N₂ 気流中、室温で1晩振とう抽出した。得られた抽出液を酢酸で中和後濃縮し、エタノールでヘミセルロースを沈でんさせ、ろ過した。このヘミセルロースを再び水溶液とし、これに0.15M 水酸化バリウム溶液を加え、マンナン系多糖類を錯塩として沈でんさせてろ別した。また、ろ液には炭酸ガスを吹き込み、過剰の水酸化バリウムを炭酸バリウムとして沈でんさせ、遠心分離により除去した。こうして得られた溶液を濃縮し、エタノールで沈でんさせアラビノグルクロノキシランを得た。

(3) アセチルグルクロノキシラン

Klauditz の方法により得たホロセルロースから、10倍量の DMSO を用い、室温で1晩振とう抽出し、ろ過後再び残渣を10倍量の DMSO で1晩抽出した。得られた抽出液は濃縮し、エタノールで沈でんさせアセチルグルクロノキシランを得た。

2・2・5 リグニン 脱脂、脱ベクチンした木粉をボールミルで微粉碎したものから、ジオキサン-水共沸溶液で抽出を行い、抽出液を濃縮した後、濃縮液の20倍量の水で沈でんさせ遠心分離により取り出し、MWL を得た。

2・3 単離構成成分の分析

2・3・1 単離ヘミセルロースの糖組成 単離した各種ヘミセルロースの構成糖の分析は、テクニコン炭水化物自動分析装置 (Technicon Corp., Tarrytown, N. Y.) を用いて行った。この装置は、イオン交換カラムクロマトグラフィが自動的に行われ、その結果が記録計に記録されるものである。イオン交換樹脂としてホウ酸型の強塩基性イオン交換樹脂 (Chromobeads S) を用い、これを充てんしたカラムの上部にヘミセルロ

ースの加水分解液 100~500 μ l をチャージし (ヘミセルロース試料中のすべての単糖が 0.5~40 γ の範囲内に収まるようにする), 続いて NaCl-ホウ酸塩緩衝液でそれぞれの単糖を順次溶離させ, 溶出液をミキシング部分でオルシン硫酸と連続的に混合, 発色させ分光光度計で比色することにより, それぞれの単糖の含有量が定量できるようになっている。定量は, それぞれの単糖のピーク面積を測定し, あらかじめ求めたスタンダードでのピーク面積との比からその量を算出することにより行った。しかし, この装置だけではキシランの側鎖として存在するグルクロン酸の検出ができず, グルクロン酸が結合しているキシロースもその94%が検出できない。したがって, グルクロン酸量はカルバゾール・硫酸法の改良法¹²⁾で測定し, その値を用いて炭水化物自動分析装置により求めたキシロースの値を補正した。また, アセチル基量は, ヘミセルロース試量を 2N メタノール-HCl で加メタノール分解し, アセチル基をメチルアセテートにした後, そのメチルアセテートを蒸留により取り出し, アルカリヒドロキシルアミンでアセトヒドロキサム酸にし, 第2鉄塩で発色させ 520 nm で吸光度を測定した。そして, あらかじめ酢酸エチルを用いて作製しておいた検量線から, アセチル基量を求めた。¹³⁾

2・3・2 単離試料中のリグニン含有量 ホロセルロースおよび α -セルロースの含有リグニン量は, アセチルブロマイド法¹⁴⁾により測定した。ヘミセルロース中のリグニン量は, ヘミセルロースをオルシン・水 (1:1) の溶液に溶かし 280 nm で比色し, MWL を用いて作製しておいた検量線から求めた。

2・4 木材の主要構成成分割合

各種木材構成成分が木材の湿潤熱に, どれくらいの役割を果たしているかを求めるためには, それぞれの構成成分が木材中に, どのような割合で含まれているかを測定する必要がある。まず, 脱脂木粉から亜塩素酸塩法により脱リグニン処理して得られたホロセルロースを, その15倍量の 24% KOH 水溶液を用いて, 1 晩 N₂ 気流中で脱ヘミセルロースした。ろ過後残渣を 24% KOH 水溶液, 蒸留水で洗浄し, 得られたる液と洗液は酢酸で中和後, 透析した。さらに残渣は, 10% 酢酸水溶液, 蒸留水, アセトンで洗浄した後風乾し, ついで15倍量の 18% NaOH と 4% ホウ酸を含む水溶液で, 前記 KOH 水溶液による脱ヘミセルロースの場合と同様に処理した。透析したる液と洗液は, KOH 抽出からのものと NaOH からのそれとを混合して濃縮し, エタノールで沈でんさせ, 分取後エタノール, 石油エーテルで洗浄し, 減圧乾燥した。この2回にわたるアルカリ抽出で得た残渣は, α -セルロースであるが, 若干リグニンが含まれているので, その量を補正

し, その補正值でもって木材中に存在するセルロース量とみなした。木材中のリグニン含有量は, 脱脂木粉から, アセチルブロマイド法¹⁴⁾で測定した。

また, ヘミセルロース量は, セルロース量とリグニン量の和を 100% から差し引くことにより求めた。

2・5 湿潤熱測定方法

所定量を 2cc 容アンプルに入れ, 五酸化リンを入れた真空ラインで充分脱気乾燥後熔封し, これを湿潤熱測定用試料とした。測定装置は, 双子伝導型熱量計 (レスカ製, CM204 型) を用い, その測定操作は既報^{6), 15)}と同じである。測定温度は 30℃ である。なお, 測定された湿潤熱は, 全乾試料が水で完全に飽和されるまでに発生した熱量であり, したがって全湿潤熱または全積分吸着熱とよばれるものである。

3 結果および考察

3・1 単離構成成分の分析

3・1・1 単離ヘミセルロースの糖組成 アカマツ, ブナより単離したヘミセルロースおよび LCC の分析結果を Table I に示した。この結果から各種単離ヘミセルロース試料の組成を考察すると, アセチルグルコマンナンは, グルコース 1 個に対し 3.8 個のマンノースから構成されていることがわかる。

Table I. Composition of hemicelluloses and lignin-carbohydrate complex.

Component	<i>Pinus densiflora</i>		<i>Fagus crenata</i>	<i>Pinus densiflora</i>
	Acetyl glucomannan	Arabinoglucuronoxylan	Acetyl glucuronoxylan	Lignin-carbohydrate complex
Galactose	6.28	1.80	—	4.81
Glucose	18.25	3.16	2.40	10.92
Mannose	69.27	6.31	1.48	41.39
Arabinose	1.43	5.58	—	2.13
Xylose	0.45	49.66	78.97	12.73
Glucuronic acid	—	13.68	9.50	6.11
Acetyl	4.24	—	11.38	6.61
Lignin	3.05	6.09	5.10	13.54

この値は文献値⁷⁾とよく一致している。そして, キシロース, アラビノースの値が非常に小さいことから, アセチルガラクトグルコマンナンを含むが, ほぼ純粋に近いアセチルグルコマンナン試料が得られたと考えられる。アラビノグルクロノキシランでは, グルクロン酸はキシロース単位 5 個~6 個に 1 個, アラビノースはキシロース単位 9 個~10 個に 1 個の比率で存在しており, この値も文献値⁷⁾とよく一致している。その他, 少量のマンノース, ガラクトース, グルコースが含まれているが, これはマンナン系ヘミセルロースが完全に除去できなかったためと考えられる。

アセチルグルクロノキシランは, キシロース単位 9

個～10個に対しグルクロン酸1個, アセチル基5個の比率で存在し, 文献値と一致しており, ほぼ純粋なアセチルグルクロノキシランが得られたと考えられる.

3・1・2 単離試料中のリグニン含有量 ホロセルロースおよび α -セルロース中に含まれるリグニン量は, アカマツ辺材でそれぞれ14.2%, 5.0%, プナ心材では9.4%, 2.7%であった. また, 単離ヘミセルロースには, 約3～6%のリグニンが含まれていた.

3・2 木材構成成分-水系の湿潤熱

アカマツ, プナの脱脂木粉およびその構成成分の水に対する全湿潤熱の測定結果を Table II に示した. また, 各種木材構成成分について得られた温度差-時間曲線の代表的な一例を Fig. 1 と 2 に示した. 図中の ( ) 内は, 全湿潤熱を示す. Fig. 1 でみられるように, 脱脂木粉, ホロセルロース, α -セルロースなどについて得られた曲線は, ほとんど同じ形を示している. 発熱開始から最高値に達するまでの時間は約3分, 測定終了すなわち出力0になるまでの時間は, 試

Table II. The total heat of wetting of the extractive-free wood and the constituents of wood in water.

Species	Material	The total heat of wetting (cal/g)
<i>Pinus densiflora</i> , sapwood	Extractive-free wood	20.49 $\pm$ 1.10
	Holocellulose	19.62 $\pm$ 0.57
	α -cellulose	19.17 $\pm$ 0.39
	Acetyl glucomannan	26.80 $\pm$ 1.50
	Arabinoglucuronoxylan	30.18 $\pm$ 2.26
	Lignin-carbohydrate complex	26.97 $\pm$ 1.48
	Milled wood lignin	14.45 $\pm$ 1.15
<i>Fagus crenata</i> , heartwood	Extractive-free wood	19.67 $\pm$ 0.77
	Holocellulose	18.52 $\pm$ 0.78
	α -cellulose	18.27 $\pm$ 0.82
	Acetyl glucuronoxylan	24.42 $\pm$ 0.17
	Milled wood lignin	13.93 $\pm$ 0.99

Fig. 1. Typical recording chart obtained in the wetting process. The value in parentheses corresponds to the total heat of wetting (cal/g).

Fig. 2. Typical recording chart obtained in the wetting process of hemicelluloses. The value in parentheses corresponds to the total heat of wetting (cal/g).

料量や発熱量によって異なるが, 約3時間であった. しかし, ヘミセルロースでは, 各種単離ヘミセルロースによりその形が異なる. アラビノグルクロノキシラン, アセチルグルクロノキシランは, 発熱開始してからの最高値が, アセチルグルコマンナンより短時間側にあり, これについては, 後に考察する. また, MWL のその形は, 脱脂木粉などから得られるものとほとんど同じであった.

3・2・1 α -セルロースの全湿潤熱 α -セルロースの全湿潤熱を, その他のセルロース物質についての既往研究結果とともに Table III に示す. 本実験で得た結果は, ヒノキやマカンバの α -セルロースについて得た値とほぼ一致している. また, アカマツとプナの α -セルロースの全湿潤熱は, 脱脂木粉のその値よりも6～7%, ホロセルロースよりも1～2%低い値であった. この値は, 再生セルロースのそれよりも小

Table III. The total heat of wetting of various cellulose materials in water.

Material	The total heat of wetting (cal/g)	Ref.
α -cellulose	<i>Pinus densiflora</i> sw* 19.17 $\pm$ 0.39	6)
	<i>Fagus crenata</i> hw* 18.27 $\pm$ 0.82	
	<i>Chamaecyparis obtusa</i> hw* 19.46 $\pm$ 0.31	
	<i>Betula maximowiczii</i> hw* 18.72 $\pm$ 0.09	
	sw* 19.11 $\pm$ 0.15	
Whatman cellulose	11.50 $\pm$ 0.06	*1
Cotton cellulose	11.0	16)
	10.16	17)
	10.70	18)
	10.6	19)
Viscose rayon	20.3	20)
	23.90	21)

* sw* sapwood, hw* heartwood.

*1 未発表, 梶田 照ら.

さいが、コットンセルローズやワットマンセルローズのそれに比べて大きく、ほぼ2倍近い値となっている。これは、種々のセルローズ繊維の水分収着量とそれぞれの湿潤熱の間には直線関係があることが認められていることから、セルローズの全湿潤熱の値の差異は、各種試料での accessible な吸着サイトの総数の差にあると考えられる。

3・2・2 ヘミセルローズの全湿潤熱 ヘミセルローズの全湿潤熱は、木材構成成分中で最も高い値を示し、既報の結果と同じように、木材構成成分中でヘミセルローズが最も水に対する親和性が強いことがわかる。また、ヘミセルローズの中では、アラビノグルクロノキシランの全湿潤熱が最も大きく、アセチルグルコマンナンのその13%、アセチルグルクロノキシランのその24%大きな値である。アラビノグルクロノキシランは、キシロース5個～6個に1個の割合で、アセチルグルクロノキシランに比べ非常に多くのグルクロン酸の側鎖をもち、疎水基であるアセチル基をもっていない。したがって、グルクロン酸のCOOH基、他のヘミセルローズ試料では側鎖として存在するアセチル基の代りとしてのOH基などの親水性基が、他のヘミセルローズに比べ多いため、水に対する親和性が最も高く現れたものと考えられる。また、アセチルグルクロノキシランとアセチルグルコマンナンとは、アセチルグルコマンナンの全湿潤熱の方が、アセチルグルクロノキシランのそれより約10%大きい。これは、アセチル基の量の差異によるものと考えられる。アセチルグルコマンナンおよびアセチルグルクロノキシランには、疎水基であるアセチル基が、それぞれマンノース、キシロースのC₂, C₃の位置に側鎖として存在するが、これらの試料はいずれも水により無限膨潤する。このことから、これらのアセチル基はそれぞれの直鎖間を広げ、これらのヘミセルローズが結晶構造をとるのを妨害し、水の浸入を容易にしていると考えられる。また、アラビノグルクロノキシランは、アセチル基をもっていないが、アラビノース、グルクロン酸を側鎖としてもち、これらが直鎖間を広げているものと考えられる。単離ヘミセルローズの温度差-時間曲線において、アセチルグルコマンナンの曲線が他のヘミセルローズのそれと比較して、発熱の最大値の位置が、若干長時間側にずれている。これは、アセチルグルコマンナンはアセチル基以外に側鎖をもたないため、直鎖間隔が他のヘミセルローズ試料より狭いことによると考えられる。Kelsey らは *Eucalyptus regnans* のホロセルローズから5% NaOH 水溶液で抽出し、エタノールで沈でんさせて得たヘミセルローズの値として36.65 cal/g と高い値を、また、ヒノキから今村や佐道らが用いた方法によって調製したヒノキ・ヘミセ

ルローズでは、20.05 cal/g と低い値を示している。これは、ヘミセルローズの構成成分の相違のみならず、DMF や DMSO などの中性溶媒で抽出したものと異なり、その調製方法によりヘミセルローズの結晶化、アセチル基の離脱などの物理的・化学的変質が試料に生じたことによると考えられる。

3・2・3 リグニンの全湿潤熱 リグニンの単離方法には、リグニン以外の成分を溶解してリグニンを残渣として得る方法（不溶性リグニン）と木材から溶剤によりリグニンを溶解させ、これを再び沈でんさせリグニンを得る方法（可溶性リグニン）の二つに大別され、不溶性リグニンには硫酸リグニン、塩酸リグニンなどがあり、これらはいずれも高濃度の酸を用いるため、プロトリグニンの3次元構造はそのまま維持しているが、かなりの変質を受けるとされている。また、可溶性リグニンには無機試薬により抽出・単離するものや、酸性、アルカリ性有機試薬で抽出するものなどがあるが、これらのリグニンもかなりの変質を受ける。現在最も変質を受けないとされているのは、可溶性リグニンの中でも中性有機溶媒によって抽出したリグニンで、MWL やアルコールリグニンなどがある。本実験では、リグニン試料としてこの MWL を用い全湿潤熱を測定したが、他の単離方法で得られたリグニンの既往研究結果と共に Table IV に示した。アカマツ・MWL とブナ・MWL の間には、大きな差異が認められない。しかし、その値はいずれも脱脂米粉の全湿潤熱の71%と小さく、木材構成成分中で最も水に対する親和性が低いことを示している。また、単離方法により、リグニンの全湿潤熱は非常に異なることがわかる。すなわち、不溶性リグニンの硫酸リグニンでは、MWL のその値の16～27%高い値を示すのに対し、可

Table IV. The total heat of wetting of lignin in water.

Material	Species		The total heat of wetting (cal/g)	Ref.
Milled wood lignin	<i>Pinus densiflora</i>	sw*	14.45±1.15	6)
	<i>Fagus crenata</i>	hw*	13.93±0.99	
	<i>Chamaecyparis obtusa</i>	hw*	15.39±0.48	
Alcohol lignin	<i>Chamaecyparis obtusa</i>	hw*	10.65±0.23	6)
	<i>Eucalyptus regnans</i>		8.33	5)
Klason lignin	<i>Chamaecyparis obtusa</i>	hw*	17.82±0.30	6)
	<i>Betula maximowiczii</i>	hw*	16.58±0.27	
	<i>Fagus crenata</i>	sw*	17.07±0.26	*1
		hw*	17.74±0.19	
	<i>Eucalyptus regnans</i>	sw*	17.41±0.32	5)
			15.8~18.2	

* sw: sapwood, hw: heartwood.

溶性リグニンのアルコールリグニンでは, MWL のその値の31%低い値となる。硫酸リグニンは試料の変質を受け, 単離操作で充分水洗しても硫酸を完全に除去することが困難なため硫酸黄を含有し, また, タンパク質は濃硫酸での処理によっても分解されないで単離リグニン中に残存する²⁵⁾といわれている。したがってこのために湿潤熱が大きくなるものと考えられる。また, アルコールリグニンは比較的緩やかな処理で抽出単離したもので, 全リグニンを代表するものではないが, ²⁵⁾²⁶⁾試料の変質は少いとされているので, このリグニン試料の吸着サイトの総数は他のリグニン試料より少いと考えられる。なお, 単離方法の異なるリグニン試料でみられるこの傾向は, リグニンの吸湿性についての既往研究結果とも一致している。また, 針葉樹リグニンはその構成基本体の芳香核部が主としてグアヤシル基のみであるのに対し, 広葉樹リグニンではグアヤシル基およびシリンギル基から成る。両者の化学構造は少し異っているが, いずれのリグニン試料をとってみても, 針葉樹リグニンと広葉樹リグニンの全湿潤熱の間に差異は認められない。

3・3 木材の全湿潤熱に対する主要成分の寄与

木材中で個々の成分が独立して湿潤熱を発生するものとして, それぞれの成分がどのような比率で木材の全湿潤熱を負担しているかについて検討した。すなわち, 木材を構成している各種成分の割合と各種成分の全湿潤熱の積をそれぞれ求め, それらを加算することによって木材の全湿潤熱を求めた。なお, 各種単離試料にはリグニンが残存しているので (3・1・2 および Table I 参照), これらの試料について実測された全湿潤熱をそのまま用いて, 木材の全湿潤熱を計算することは好ましくない。そこで, 各種単離試料に残存しているリグニンの全湿潤熱は, MWL のその値と同じであると仮定して, 各種木材構成成分の全湿潤熱の実測値から残存リグニンに相当する熱量を差引くことによって, 試料が全くリグニンを含まない場合の全湿潤熱を求めた。そして, この値を用いて木材の全湿潤熱の中で, 木材主要構成成分が負担する熱量を求め, Table V に示した。各種成分が負担する熱量の総和を求めると, アカマツは 20.70 cal/g, プナでは20.02 cal/g となり, 実測値 (Table II) とほぼ同じ値になる。これは, 個々の成分が木材中で, 独立して湿潤熱を発生すると考えてよいことを示している。

また, 木材の全湿潤熱に対する3主要構成成分の寄与の割合についてみると, アカマツは, セルロース 0.43 : ヘミセルロース 0.38 : リグニン 0.19 となり, プナではそれぞれ 0.36 : 0.48 : 0.16 となる。アカマツとプナでは, その寄与の割合が若干異り, アカマツはセルロースの方がヘミセルロースよりその割合が高

Table V. Contribution of the three major components to the total heat of wetting of wood.

Species	Component	A* (%)	B** (cal/g)	**** C
<i>Pinus densiflora</i>	Cellulose	45.3	19.42 ^{****}	8.80
	Acetyl glucomannan	14.0	27.19 ^{****}	3.81
	Arabinoglucuronoxylan	13.2	31.20 ^{****}	4.12
	Ligin (MWL)	27.5	14.45	3.97
<i>Fagus crenata</i>	Cellulose	39.3	18.65 ^{****}	7.33
	Acetyl glucuronoxylan	38.3	24.98 ^{****}	9.57
	Lignin (MWL)	22.4	13.93	3.12

* A: content (%).

** B: Total heat of wetting (cal/g).

*** The total heat of wetting of lignin-free sample.

$$B = \frac{100c - a \cdot b}{100 - b}$$

a: The total heat of wetting of milled wood lignin (cal/g), b: Lignin content in sample (%), c: The total heat of wetting value for sample determined calorimetrically (cal/g).

**** C: The total heat of wetting of each component in one grum of wood, $C = \frac{AB}{100}$.

いのに対し, プナではセルロースよりヘミセルロースの方がその割合が高い。また, 既報において求めたヒノキの単離主要構成成分の全湿潤熱から同様にその寄与割合を求めると, セルロース0.44 : ヘミセルロース0.32 : リグニン0.24となり, アカマツのそれに近い割合となった。木材の全湿潤熱に対するこれら3主要構成成分の寄与割合は, Christensen ²⁾らが *Eucalyptus regnans* の単離成分の水分収着実験で得た木材の全収着量に対する3主要成分の寄与する割合とほぼ一致している。

なお, 本実験の試料の調製に際してお世話になり, また, 助言をいただいた工業技術院大阪工業試験所の主任研究官夜久富子氏, 田中龍太郎氏, 村木永之介氏の各位に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) Runkel, R.O.H., und N. Lüthgens, Holz als Roh- und Werkstoff, **14**, 424 (1956).
- 2) Christensen, G.N., and K.E. Kelsey, Aust. J. Appl. Sci., **9**, 265 (1958).
- 3) 佐道 健, 梶田 茂, 日本木材学会誌, **2**, 237 (1956).
- 4) 佐道 健, 梶田 茂, 日本木材学会誌, **3**, 100 (1957).
- 5) Kelsey, K.E., and G.N. Christensen, Aust. J. Appl. Sci., **10**, 269 (1959).
- 6) 梶田 照, 棕代純輔, 京府大学報・農, **23**, 100 (1971).
- 7) 右田伸彦ら, “木材化学上”, p.257 (1968) 共立出版
- 8) 東京大学農学部林産化学教室, “林産化学実験書”, p.91 (1965) 産業図書
- 9) Meier, H., Acta Chem. Scand., **12**, 144 (1958).
- 10) Hamilton, J.K., and H.W. Kircher, J. Am. Chem.

- Soc., **80**, 4703 (1958).
- 11) Browning, B. L., "Methods of Wood Chemistry", Vol. II, 396 (1967) Interscience Pub., New York
- 12) 阿武喜美子, 瀬野信子, 別冊蛋白質・核酸・酵素, 生物化学実験法XI 糖質実験法, p. 20 (1968).
- 13) Ludowieg, J., and A. Dorfman, Biochim. Biophys. Acta, **38**, 212-218 (1960).
- 14) Jonson, D. B., *et al.*, Tappi, **44** (11), 793 (1961).
- 15) 梶田 熙, 京大純輔, 京府大学報・農, **22**, 76 (1970).
- 16) Aziz, K., *et al.*, Cellulose Chem. and Techn., **7**, 160 (1973).
- 17) Argue, G. H., and O. Maass, Can. J. Res., **12**, 564 (1953).
- 18) Wahba, M., *et al.*, Nature, **166**, 998 (1950).
- 19) Balcerzyk, E., *et al.*, Textile Res. J., **39**, 666 (1969).
- 20) Wahba, M., *et al.*, J. Phys. Chem., **52**, 1197 (1948).
- 21) Chabert, J., *et al.*, J. Textile Inst., **57**, T157 (1966).
- 22) Morton, W. E., *et al.*, "Physical Properties of Textile Fibres", p. 177 (1962) The Textile Institute Butterworths, Manchester
- 23) 今村力造, 繊維学会誌, **8**, 445 (1952).
- 24) 佐道 健, 京府大学報・農, **11**, 114 (1959).
- 25) 右田伸彦, "木材化学基礎編", p. 127 (1954) 産業図書
- 26) Browning, B. L., "Methods of Wood Chemistry", Vol. II, p. 726 (1967) J. Wiley and Sons, N. Y.