パルプ紙工業雜誌 (第3巻, 第6號, 通計13冊)

昭和24年11月20日

ヘミセルローズの化學

町 田 誠 之

ヘミセルローズと云ふのは、植物體を豫め水又は0.5% 蓚酸アンモニウムで抽出してペクチンや粘質物を除いてから、4% 苛性ソーダで抽出して得られる物質を云ふ。これは1891年にE. Schulze¹⁾が初めて名付けたもので、當時はこれが加水分解を受け易い點からセルローズの生成される中間體であらうと考へたのである。其後この考へが間違ひである事がわかつた。ヘミセルローズを加水分解するとヘキソーズ、ペントーズ及びヘキスロン酸を生ずるが、このような單糖類の種類や割合はもとの植物によつても、又處理方法によつても異なる。加水分解生成物からヘミセルローズをセルロザンとウロン酸含有多糖類とに分類される。セルロザンはキシラン、マンナン、グルコサン等で、セルローズとは物理的ながら強固に結合してゐるもので、Cross-Bevan 法によつて得たセルローズや其他化學的に精製したパルプの中にも殘存するものである。人によつては β -及び γ -セルローズもこの中に包含させる場合もある。ウロン酸含有多糖類は主として α -グルキロン酸、稀には α -ガラクトキロン酸を成分としてこれにキシロース、グルコース、ガラクトース等の糖類が結合したものである。従つてペクチン、植物ゴム質物、植物粘質物等と非常に類似したものである。唯これ等とは溶解性、酸性の有無、植物體內での状態などによつて區別してゐるが、本質的な限界が何處にあるかは今日未だ明かでない。セルロザンに関してはキシラン²⁾でもマンナン³⁾でもかなりよく研究が進んでゐるが、ウロン酸含有多糖類については殆ど研究が行はれてゐない。A. G. Normann⁴⁾はこれをポリウロナイド・ヘ

ミセルローズと名付けてゐるが、McIlroy⁵⁾は此物のみをヘミセルローズと呼んだ方がよいと云つてゐる。多くの研究が行はれて知識が豊富になつた曉には漸次單一な多糖類の名稱に改められるであらう。兎に角ヘミセルローズ類はリグニンと共にパルプ製造の際には空しく捨て去られてゐるもので實に原料木材の約28%に達する量である。人絹パルプにこれ等のヘミセルローズが混在する事は有害であるが製紙パルプには差支はない。むしろこれ等をパルプ中に殘すことは收率を著しく高める結果となる。木材からリグニンのみを溶解し、全炭水化物を残してこれをホロセルローズと名付けるが⁶⁾、此物を利用することは大いに研究に値する問題である。又木材パルプは高級人絹パルプに用ひ、製紙用には草本類の所謂雜パルプを利用するのが今日では望ましい事となつてゐる。これ等の問題を解決するにはセルローズと共存する複合多糖類に關する知識が益々必要となつてくる。今まで未開の分野であつたポリウロナイド系の複合多糖類も漸次化學的に解明されるに至るであらう。以下のヘミセルローズはポリウロナイド系のものだけを意味するとする。

さて植物體を4% 苛性ソーダで抽出してヘミセルローズを得ることは、セルロザンやリグニン等も混入してくるのでこれ等を分離するのが困難である。それで豫め種々の緩慢な方法で抽出してをく事も行はれるが、完全にセルロザンを含まないヘミセルローズが得られるかどうかは疑問である。水から乾燥させたヘミセルローズは堅い角質の塊となり、再び稀薄アルカリに溶解させるのが困難となるが、抽出液にアルコ

ール、又はアセトンを多量に加へて沈澱乾燥させると細い白色又はクリーム色の無定形粉末として得られる。

ヘミセルローズはそれを構成する糖類によつて、グルキロン酸含有グルコ・キシラン及びガラクトキロン酸含有ガラクト・アラバンの2種類に分類出来る。充分よく分離精製するとこのいづれかに属したものが得られる。けれども判然とこの様に分類出来ずに中間的存在のものも見出されてゐる。例へば E. Anderson 等⁷⁾ はカラスムギの皮から得たヘミセルローズを4%硫酸で15時間加水分解した所多量の α -キシローズと少量の D-アラビノーズに混つて、1分子の α -グルキロン酸と2分子のガラクトーズとが結合した一種の Trionic acid を得て、これ等を分別することは出来なかつたと報告してゐる。この他にも例外と見られるものはかなりあるので、この様な研究が進んで知識が蓄積されてからでないと完全な分類は出来ないものである。

組成の一定したヘミセルローズを得るには、原料の性質や試料調製の目的を考慮して適當な方法で適當な條件に於て分離精製を行はなければならない。生体内にあるその儘の形で試料が得られるかどうかは疑問で、分離中に分解變質を生ずる可能性も無いとは云へない。溶解度の差を利用してヘミセルローズを各部分に分割する方法も考案されてゐる。即ち苛性ソーダ抽出液に醋酸を加へて酸性にした時沈澱する部分がヘミセルローズAで、これを除いた液に半容量のアセトンを加へると沈澱する部分がヘミセルローズBで、これを除いた液に同容量のアセトン又は多量のアルコールを加へて沈澱する部分がヘミセルローズCである。⁸⁾ このA, B, Cは夫々再び稀薄アルカリに溶解し、フェーリング溶液を加へて銅の錯化合物を沈澱させ、これを分離し、稀鹽酸で處理して銅を分解除去したものを夫々 A₁, B₁, C₁ とし、沈澱を除いた各濾液に半容量のアセトンを加へて得た沈澱を夫々 A₂, B₂, C₂ とする。⁹⁾ 又さきのヘミセルローズCを除いた濾液に多量のアセトンを加へて得られる沈澱をヘミセルローズDとする。¹⁰⁾ これが普通に行はれる方法であるが、グリセリンと硫酸銅を用ひて更に完全に5部分に分割することも出来ると云はれる。¹¹⁾ これ等の各部分の収量は

分別操作の際の條件如何によつて幾分異なる。

Angell等¹¹⁾ はヘミセルローズAを最も多量に得るには一定したpHに於て沈澱させなければならないと云ふ。例へばトウモロコシの穂軸の場合ではpHは4.0が最適であると云ふ。この様に分別した各部分は化學的に單一であるとは云へず、各部分間に明瞭な境界線を引くことは困難であるが、それでも各部分の間にはかなり性質の差が認められるので、この分別法は多くの人によつて利用されてゐる。勿論同一植物體であつても、植物體の部分、生育條件、採集時期などによつて各分別部分の収量や組成に影響のある事は常に注意せねばならない點である。I. A. Preece¹²⁾ がトウモロコシの穂軸より得たヘミセルローズについて分析した結果は第1表の如くで、又 L. Sands¹³⁾ がメスキート材のヘミセルローズについて得た結果は第2表の如くである。

第 1 表

	ヘミセルローズ			
	A	B ₁	C ₁	C ₂
ウロン酸無水物 %	3.76	5.20	7.40	5.56
フルフラール %	61.49	57.31	54.57	43.90
キシラン %	94.36	87.50	82.70	—
アラバン %	—	—	—	80.32
メチルペンタザン %	—	7.01	7.42	8.91
$[\alpha]_D^{25}$ (NaOH)	-96°	-108°	-90°	

第 2 表

	ヘミセルローズ			
	A ₁	A ₂	C ₁	C ₂
ウロン酸基 %	10.16	17.44	18.04	17.72
キシラン %	84.49	79.06	81.94	81.75
メトオキシ基 %	1.96	—	3.05	—
X 體 %	6.57	5.16	0.51	0.34
最小分子量	1732	1009	976	993

木材のヘミセルローズは大體グルキロン酸含有グルコ・キシランが多い。上の第2表中のX體と云ふのは加水分解の際の残渣で多分リグニンであらうと考へられる。生体内でヘミセルローズはリグニンと物理的又は化學的に何等かの結合をして存在してゐるらしい。¹⁴⁾

この結合は鹽素的作用によつて破られる。Cross-Bevan 法でセルローズを分離する際に、鹽素處理によつてヘミセルローズもリグニンも除去される様になるのであつて、ヘミセルロー

ズは豫め鹽素處理をしなければ可成の量にサルファイト液に溶解することはない。

L. Sand 及び P. Nutter¹⁵⁾ はメスキート材からヘミセルローズを完全に抽出するには冷アルカリで抽出するだけでは不充分で、豫め鹽素處理をしなければならない事を見出してゐる。そして冷アルカリだけでは抽出されないヘミセルローズの組織を知るために、冷アルカリによる抽出物を除いた試料を通常の方法で鹽素化し、10%アンモニア水でリグニンを抽出し去つてから、10%苛性ソーダ冷溶液でヘミセルローズを抽出し、前の如く A₁, A₂, C₁, C₂ の部分に分別して比較したが、その割合や分析値はさきに鹽素化せずに單に冷アルカリで抽出したものと大差は認められなかつた。又 E. Schmidt 等¹⁶⁾ はアサ及びアマの皮を8%酸化鹽素で酸化し、次でサルファイトで處理することを研究したが、その結果によるとこの皮は或るフェノール性物質と多糖類とのエステルであると云ふ。リグニンの中にフェノール性基のあることは周知の事實であるから、これはリグニンとヘミセルローズとの結合に暗示を與へるものである。植物體からリグニンのみを溶解し去り、ホロセルローズを得るためには、この様な事實は注目に値する。

ヘミセルローズの分子構造は殆ど不明の状態である。加水分解生成物から僅かに窺ふに過ぎない。例へば第2表の結果から、メスキート材のヘミセルローズ A₁ は11個のキシロース基に對し1個のメトキシ・ウロン酸と6.5%のX體とが結合したものと考へられ、ヘミセルローズ A₂, C₁ 及び C₂ はX體の含有量を異にするだけで同一物であらうと考へられる。¹⁵⁾ 植物性粘質物や植物性ゴム質物と組成は良く似てゐるが、これ等のウロン酸基のカーボキシル基が遊離の状態か又はカルシウム、マグネシウム等と鹽を作つてゐるのに對し、ヘミセルローズはこの様なことはなく、エンテル結合をなしてゐるであらうと思はれる。ヘミセルローズは常に中性である。そして概して植物性ゴム質物の分子は中心に割合に強固な結合部分があつて、これに割合に離れ易い種々の糖類が弱く結合してゐる様に思へるが、ヘミセルローズについてはこの様な事は見られず、全體に均一な結合をした複雑な分子が構成されてゐるものと如くである。

M. H. O'Dwyer¹⁷⁾ はカン材のヘミセルローズを通常の方法(ダイメチル硫酸と苛性ソーダ使用)によつてメチル化したが、37°で2回メチル化するとメトキシル價は27.8%に達し、それ以上は増加しなかつた。セルローズ及び澱粉が同様の處理で夫々44.6%及び40.4%のメトキシル基に達するのと比較すると著しい差がある。このヘミセルローズAを長時間加水分解すると、1分子のキシロースと1分子のd-グルキロン酸とより成るアルドピオン酸が得られる。¹⁸⁾ これと同じアルドピオン酸は E. Anderson 等¹⁹⁾ がワタの實の殻のヘミセルローズを加水分解しても得てゐる。この場合にはアルドピオン酸の他に多量のキシロース及び少量のd-グルキロン酸も得られるから、このヘミセルローズの分子はキシランが中央部を占め、d-グルキロン酸及びX體(多分リグニン)がその末端に結合してゐるのであらうと思はれる。近似分析によると9乃至10分子のキシロースに對して1分子のウロン酸がある事になる。この様に加水分解によつて生じた單糖類からヘミセルローズの分子を想像するのであるが、これ等の單糖類が單一の化合物から生じたものか、或ひは數種の化合物から生じたものであるかは未だ知る由もない。通常の高分子化合物に用ひられる分子量測定法もヘミセルローズには適しない場合が多い。ヘミセルローズをメチル化して、これを加水分解又はメタノリシスして成分糖を知ると共に結合の位置を検索する方法が現在専ら行はれてゐるようである。

例へばアイスランド苔(*Cetraria Islandica*)の木質化されない組織のヘミセルローズの構造は Percival 等によつて研究されてゐる。²⁰⁾ 即ち乾燥した試料を前以て1.5%炭酸ソーダ及び沸騰水で處理してこれに可溶分を除いてから、冷い4%苛性ソーダで抽出した。抽出液を醋酸で酸性にし、過剰のアルコールを加へると褐色の膠質物を生ずるが、これを再び苛性ソーダに溶解し、銅化合物として再沈澱させて精製した。この精製ヘミセルローズを3.7%硫酸で3.5時間加水分解すると89%のグルコース、8%のガラクトース、3%のマンノースより成る混合物が得られ、又全ヘミセルローズに對して5%のウロン酸が定量されるがこれはd-グルキロン酸であるらしい。次にこのヘミセルローズ

をメチル化するとメトオキシ価 41~43% を有するメチル化物が得られる、これをクロホルム溶液にし、逐次石油エーテルを加へて分別沈澱して A, B, C, D と名付ける 4 部分に分けた。この各部分は旋光度及び粘度に明かな相違が認められるので、各々の部分について更に調べた。5% の鹽化水素を含むメタノールでメタノリシスして生成物を分別すると、A には末端基として d-ガラクトピラノーズが認められ、B には末端基として d-ガラクトピラノーズと d-グルコピラノーズが認められ、C 及び D にはかゝる末端基が認められなかつた。又各部分を加水分解すると主な部分は Trimethyl-glucose の混合物から成つてゐる事がわかる。即ち 2, 3, 4; 2, 3, 6; 2, 4, 6- 及び 3, 4, 6- Trimethyl-glucose が證明される。そして A 及び B における末端基の部分は 2, 3, 4, 6- Tetramethyl-d-glucose 及び 2, 3, 4, 6- Tetramethyl-d-galactose として認定される。この様な結果を満足に證明することはむづかしいが、メチル化ヘミセルローズが均一性を缺いてゐるからこれは多糖類の混合物であることがわかり、又旋光度の相違することから個々の多糖類が異つた結合をしてゐる事が、又粘度が相違する事から鎖長に差のある事が知られる。主鎖が d-グルコースが 1, 2; 1, 3; 1, 4; 1, 6 の如き種々の結合をして構成されてゐる事は明かである。更にこの主鎖には少くとも 2 つの枝鎖があり、各枝鎖は夫々 d-グルコピラノーズ及び d-ガラクトピラノーズを末端基としてゐる。単一の多糖類がこの様に多くの異つた結合様式を含んでゐるとは一寸考へられないので、次の 2 通りの解釋が考へられる。その第 1 はこのヘミセルローズは少くとも 4 種類の多糖類の混合物で、各多糖類は 1, 2; 1, 3; 1, 4; 1, 6 の内の何れか 1 種の一定した結合様式をもつと考へるもので、第 2 は各種の結合様式をもつた多糖類の混合物であると考へるのである。メタノリシスによる生成物の中にはウロン酸誘導體が見付けられなかつたから、この様な 5% の鹽化水素を含むメタノールは明かにウロン酸基を完全に分解してしまうのである事がわかる。これはウロン酸が無機酸によつて容易に分解する事實から明かであらう。

今一つの例として McIlroy 等²¹⁾によつて研究されたニュージーランドアサ (マオラン、

Phorium tenax L.) の木質化繊維のヘミセルローズについて記す。精製された全ヘミセルローズを 3% 硫酸で加水分解すると、d-キシロースと d-グルキュロン酸とが得られる、d-グルキュロン酸はアルドビオン酸の一成分となつて得られる。ヘミセルローズをメチル化するとメトオキシ価が 36.8% の均一なメチル化物が得られる。これを 2% の鹽化水素を含有するメチノールでメタノリシスすると、約 11% の 2, 3, 4-Trimethyl-methylxyloside を末端基として得、2, 3- Dimethyl-methylxyloside を主鎖として得、この他メチル化されたアルドビオン酸メチルエステルが得られる。旋光度が上昇する方向に變旋光するから、キシロースが β -結合をして主鎖を成してゐる事が推定される。メチル化アルドビオン酸をバリウム鹽として分離し、硝酸で酸化分解すると、xylo-hydroxy-dimethoxyglutaric acid, 2, 3- Dimethyl- γ -saccharolactone, 2, 3, 4-Trimethyl- δ -saccharolactone 及び Dimethoxysuccinic acid が得られる。この様な結果から、このヘミセルローズは 9~10 個のキシロピラノーズより成る主鎖が 1, 4- β -グルコサイド型結合をなし、その末端は複雑な構造のアルドビオン酸が結合してゐるものと考えられる。

現在ではこの様な方法によつて主として英國の W. N. Haworth の門下生によつて研究が行はれてゐる。

最後にヘミセルローズの定量法²²⁾であるがこれは満足すべき方法がない。近似分析では試料を 12% 鹽酸と煮沸する際生ずるフルフラール又は炭酸ガスの量からペントーズ又はウロン酸の量を求めてゐるが、²³⁾これは理論的には兎も角、實際的には種々難點もある。又豫め 0.5% 蓆酸アンモニア水で處理してから 4% 苛性ソーダで抽出し、醋酸とアルコールでヘミセルローズを沈澱させ、これを直接秤量することも行はれるがリグニンが混入するなどの不便も多い。

²⁴⁾ 完全な分析法は今後の問題である。

なお、稀薄アルカリによつても完全には抽出され難いヘミセルローズのある事はさきに述べたが、例へば和紙の紙料として通常の方法で處理したミツマタ繊維が 8~13% のヘミセルローズ類を有する事も知られてゐる。²⁵⁾ 和紙獨特の強靱性はネリの作用と共に、繊維内に残存する

ヘミセルローズが何等かの貢献をなしてゐる事は疑ふ餘地がない。かゝる意味からもヘミセルローズの化學的研究は興味のあるものと筆者は信じてゐる。

文 献

- 1) E. Schulze: *Ber.*, **24**, 277 (1891).
- 2) W. N. Haworth: *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1917; *Chem. and Ind.*, **1939**, 921.
- 3) K. Hess, M. Lüdtke: *Ann.*, **466**, 18 (1928); F. Klages: *Ann.*, **509**, 159 (1934); **512**, 185 (1934).
- 4) A. G. Norman: "Biochemistry of Cellulose, Polyuronides, Lignin etc.," Oxford, p. 36 (1937).
- 5) R. J. McIlroy: "The Chemistry of the Polysaccharides". London. p. 42 (1947).
- 6) G. J. Ritter, E. F. Kurth: *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 1250 (1933); *Paper Trade J.*, **113**, 143 (1941).
- 7) E. Anderson, P. W. Krynarich: *J. Biol. Chem.*, **111**, 549 (1935).
- 8) M. H. O'Dwyer: *Biochem. J.*, **17**, 501 (1923); **20**, 656 (1926); F. W. Norris, I. A. Preece: *Biochem. J.*, **24**, 59 (1930).
- 9) I. A. Preece: *Biochem. J.*, **25**, 1304 (1931).
- 10) M. M. MacMasters, S. Woodruff, H. Klaas: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 471 (1941).
- 11) Angell, F. W. Norris: *Biochem. J.*, **30**, 12, 2159 (1936).
- 12) I. A. Preece: *Biochem. J.*, **24**, 973 (1930).
- 13) L. Sands, W. Y. Gary: *J. Biol. Chem.*, **101**, 573 (1933).
- 14) E. E. Harris, E. C. Sherrard, R. L. Mitchell: *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 889 (1934); A. G. Norman, Shrikhande: *Biochem. J.*, **29**, 2259 (1935).
- 15) L. Sands, P. Nutter: *J. Biol. Chem.*, **110**, 17 (1935).
- 16) E. Schmidt et al.: *Ber.*, **58B**, 1394 (1925).
- 17) M. H. O'Dwyer: *Biochem. J.*, **22**, 381 (1928).
- 18) M. H. O'Dwyer: *Biochem. J.*, **22**, 2116 (1934).
- 19) E. Anderson, S. Kinsman: *J. Biol. Chem.*, **94**, 39 (1931).
- 20) Granichstadten, Percival: *J. Chem. Soc.*, **1943**, 54.
- 21) R. J. McIlroy: *N. Z. J. of Science and Technology*, **263B**, 161 (1944).
- 22) R. J. McIlroy: "The Chemistry of the Polysaccharides", London, p. 88 (1947).
- 23) F. W. Norris: *Biochem. J.*, **30**, 2146 (1936).
- 24) J. A. Preece: *Biochem. J.*, **25**, 1304 (1931); H. W. Bustone: *Biochem. J.*, **28**, 1028 (1934); **29**, 196 (1935).
- 25) 野津, 鳥湯, 天野, 三浦; 日本化學會講演(1948). (京都工藝纖維大學教授, 理學博士)

紙の油吸収性測定装置に就て

勝 衛 夫
梯 山 俊 綾
武 見 綾 夫
鹽

1) 緒 言

印刷の工程中用紙に對する苦情の起るのは、その多くが透き通し滲み通し、裏移り、紙むけ及印刷の不均一等であつて、主として印刷インキと用紙との相互關係に起因するもので、印刷インキに對する紙面の感受性、或は抵抗性がこの場合重要な役割をもつてゐることが推察される。即ち油が紙中へ滲透する作用は、印刷壓と紙面より紙層へ連絡する有効長の毛細管を通じての毛細管現象によるものと考へられる。この性質の良否は普通厚さ、坪量、伸縮性、サイズ

度、有孔度、不透明度、平滑度、柔軟性及強度等を測定して、その綜合結果により判斷してゐるが、特に必要のある場合は油吸収性を測定するのである。油吸収性の測定の方法に就ては、矢野道也氏の報告された方法^{*1}、鷹野銀五郎氏の方法^{*2}、油浮遊法及油滴下法^{*3}等があるが、矢野氏の方法を除き他は何れも一定量の油の浸透に要する時間、或は紙の裏面迄浸み通るに要

*1 印刷局研究所調査報告第十七號参照

*2 紙業雜誌第十八卷第二號参照

*3 Paper Trade Journal 1937. 105 参照

(English Abstracts)

THE CHEMISTRY OF HEMICELLULOSE. Dr. Seishi Machida—Hemicellulose is the substance extracted from plants by 4 per cent caustic soda after preliminary extraction with water and 0.5 per cent ammonium oxalate. It is divided into several related but distinct classes, namely the celluloses (i.e. xylan, araban, mannan etc.) and uronic acid containing polysaccharides. The term hemicellulose can, with justification, be applied only to the second type.

The properties, compositions and structures of hemicelluloses of many plants have not yet completely investigated. But the cellulose industry is still more necessitating the chemical informations about those polyuronides.

In this paper, the recent advances in the chemistry of hemicellulose are discussed.

THE MANUFACTURE OF PULP BY CALCIUM HYDRO-SULPHIDE PROCESS-PART III. ON THE HYDROSULPHIDE LIGNIN. Keisuke Ueno—The writer has separated raw hydrosulphide lignin from waste liquor. After refining, he has made a full study of this lignin, having pointed out a few characteristics in comparison with the ordinary SP lignin as follows:

- 1) increase of SH group, i.e., the lignin purified contains more sulphur and it is this acid group that acidifies the lignin,
- 2) decrease of MeO group, i.e., CH_3O group in this lignin are reduced to half those of other lignin derivatives.

STUDIES ON THE SULPHITE DIGESTION FOR RAYON PULP [NO. 2], THE EFFECT OF THE MAXIMUM COOKING PRESSURE, PENETRATION TIME AND COOKING TEMPERATURE GRADIENT. (H. Eguchi and H. Itō)—As the results of changing the maximum cooking pressure, the penetration time of acid liquor and cooking temperature gradient respectively, qualities and yield of the pulps are nearly independent of slight difference of these each condition. Only when the penetration time, however, lengthens extremely, α -cellulose content of the pulp accordingly decreases.

The maximum cooking temperature influenced greatly on the qualities of the pulps in comparison with these conditions.

パルプ紙工業雑誌第3巻第6號

(非 賣 品)

昭和24年11月20日印刷

昭和24年11月20日發行

編輯兼發行人	濱 田 德 太 郎
印 刷 人	北 川 武 之 輔
	東京都中央区銀座西6ノ2
印 刷 所	株式會社 細 川 活 版 所
	東京都中央区銀座西6ノ2
發 行 所	パルプ及紙技術協會
	東京都千代田區丸ノ内2ノ10
	電 話 丸ノ内(23) 6 9 1