パルプ化過程におけるヘミセルロースの挙動*

中 野 準 三**

Behavior of hemicelluloses in pulping processes

Junzo Nakano

クロマトグラフィ法の導入によって、木材ヘミセルロースの研究が著しく促進し、多数の樹種についてヘミセルロースの化学構造が明らかにされると共に、細胞膜各層を構成する糖の種類も次第に論ぜられるようになってきた。これらの基礎的研究の進展に伴い、蒸解過程におけるヘミセルロースの挙動についても活発な研究が行なわれるようになり、とくに最近5年間の進歩はいちじるしい。いうまでもなく蒸解中に起こるヘミセルロースの組成や構造の変化はパルプの諸性質に重要な影響を与える。

ここでは木材ヘミセルロースの最近の知見を概観したのち、主にサルファイト法およびサルフェート法による蒸解過程において、ヘミセルロースがどのような変化を受けるかを述べると共に化学パルプの高収率化の機構を論ずる。

I. 木材ヘミセルロース

針葉樹および広葉樹ヘミセルロースを構成する多糖類は第1表⁽¹⁾に総括するように、針葉樹では主にグルコマンナンとキシラン（4-0-メチルグルクロノアピラノキシラン）、広葉樹では主にキシラン（4-0-メチルグルクロノキシラン）から成る。グルコマンナンおよび広葉樹キシランはアセチル基を含み、たとえばアカマツ材グルコマンナンでは置換度 0.25⁽²⁾、カバ材キシランでは置換度 0.67⁽³⁾である。なお Timell⁽⁴⁾ による

第1表 針葉樹および広葉樹のヘミセルロース

構成ヘミセルロース	針葉樹	広葉樹
4-0-メチルグルクロノキシラン	5~15(?)	80~90
4-0-メチルグルクロノアラビノキシラン	15~30	0.1~1.0
グルコマンナン	60~70	1~5
ガラクトグルコマンナン	1~5	0.1~1.0*
アラビノガラクトタン	0.1~3.0	0.1~1.0*
他のガラクトース系多糖類	0.1~1.0*	0.1~1.0

数値は非セルロース系多糖類に対する%

* 樹種によっては存在しない。

* 原稿受付 昭 40. 8. 2

** 東京大学農学部 (University of Tokyo)

とカバ材キシランのグルクロン酸基は 2.6~12.3%の範囲にあるが、このことは後述のようにパルプの高収率化に関連して重要であろう。

第1図にグルコマンナンおよびキシランの化学構造を掲げる。グルコマンナンの重合度は針葉樹で 70~100、広葉樹で約 50⁽⁵⁾であり、またキシランの重合度は針葉樹で約 120⁽⁶⁾、広葉樹で約 200⁽³⁾である。蒸解

(I) グルコマンナン G:M=1:3.5
Ac: G, M=1:4

(II) 4-0-メチルグルクロノアラビノキシラン
GA:A:X=1:0.4~0.7:5~8

(III) 4-0-メチルグルクロノキシラン
GA:X=1:8~12, Ac:X=1:1.5

G: グルコース残基, M: マンノース残基
X: キシロース残基, A: アラビノース残基
GA: 4-0-メチルグルクロン酸残基
Ac: アセチル基

第1図 主な木材ヘミセルローの化学構造
中におけるヘミセルロースの低下も、パルプの収率や品質に関連して重要である。

II. サルファイト蒸解における挙動

ここではヘミセルロースの加水分解および変移反応について述べる。

a) 加水分解

酸性サルファイトで起こる主要な反応はグリコシッド結合の加水分解である。キシランの場合、酸に不安定なアラビノース基はグルクロン酸基よりも容易に除かれ⁽⁷⁾、これと共にキシラン主鎖も低重合度に移行し、遂には溶出する。グルコマンも解重合を受けて溶出する。したがって廃液中には単糖類が存在するのであるが、同時に重合度 2~7 程度のオリゴ糖も存在している⁽⁸⁾。

多糖類の酸加水分解については最近、多くの研究が見られる。現在、一般に承認されている加水分解機構は第2図のごとくであって、これは初め Edward⁽⁹⁾によって推定され、後に Overend ら⁽¹⁰⁾によって確かめられている。メチルグルコシッドを例にとると、まずグルコシッド酸素にプロトン化が起こって、相当する共軛酸(IV)を生ずる。IVは遅い速度で分解して、カルボニウムイオン(V)、さらにオキシニウムイオン(VI)を生ずる。(VI)は half-chair 配置の不安定型(VII)を経て、水が迅速に付加してグルコースとヒドロニウムイオンになる。なお(IV)から(V)および(VI)の生成が律速段階である。一般に加水分解速度はβ-配位の方がα-配位よりも1.5~2倍ぐらい早い。このような加水分解機構はヘミセルロースの解重合にも

第2図 グルコシッドの加水分解

あてはまるものである。

周知のようにキシランの加水分解によってはアルドピウロン酸が得られる。このことはグルクロノシッド結合が酸に安定であることを示すが⁽¹¹⁾、この安定化機構は Rånby, Marchessault⁽¹²⁾ によるカルボキシル基の誘導効果によって説明ができればよい。彼らの考え方は本来、セルロースの変質基(カルボキシル基やカルボニル基)が加水分解速度にどのような影響を与え

るかという研究から生まれたもので、所謂“セルロースの弱結合”に対する考え方は第3図に要約される。

第3図 加水分解速度に及ぼす変質基の影響

すなわちカルボキシル基を含むB基を中心として、A基—B基間のグルコシッド結合はカルボキシル基の誘導効果により、通常の結合よりも酸加水分解を受け易く、一方、B基—C基間は安定化する、その後のモデル的研究によるとB基—C基間の安定化は証明されたが^(13,14)、A基—B基間の活性化については否定されており⁽¹⁴⁾、この点については今後の検討を必要とする。

蒸解過程に生成する酢酸やギ酸はヘミセルロースのアセチル基やホルミル基に基づく。ただし Timell⁽¹⁵⁾によると、ギ酸の一部はヘミセルロースの分解に由来している。廃液中に見だされるメタノールの大部分はグルクロン酸基から生ずるのであろう。

ところで蒸解中にアセチル基やグルクロン酸基はどの程度低下するであろうか。これらの置換基の挙動は後述するように、2段サルファイト法による高収率パルプの製造に関連して重要である。一例として Annergren⁽¹⁶⁾の結果を第2表に示す。これによるとアセチル基の脱離は約40%で、比較的安定であるのに対し、グルクロン酸基は70%以上も脱離される。た

第2表 カバの酸性サルファイト蒸解

蒸 解 条 件			収 率 %, 対木材	ローエ価	ウロン酸 %, 対 パルプ	アセチル 基%, 対 パルプ	キシラン %, 対 パルプ	ウロン酸 %, 対 キシラン	アセチル 基%, 対 キシラン
蒸解番号	温度°C	保持時間 hr							
木 材	—	—	100	—	3.45	4.0	32	11	13
1	105	0	92.9	22.4	3.91	3.9	33	12	12
2	150	0	52.7	5.9	0.98	1.6	17	6	10
3	"	0.25	47.0	3.3	0.32	1.1	13	< 3	8
4	"	0.75	46.0	2.7	0.74	1.09	10	—	—
5	"	1.92	43.3	2.1	0.19	0.64	8	< 3	8

全 SO₂:6.0% 結合 SO₂:1.0%, 液比 4.0, 最高圧力:7.0kg/cm²

最高温度 150°C までは直線的に上昇させる。到達時間 5.0hr. 105°C 到達には 2.5hr を要する。

だし単離キシランでは置換基の脱離がかなり容易となり^(16,17), 150°C, 1.5hr では約80%のアセチル基が脱離する。なおグルクロン酸基の脱離が必ずしも、グルクロノシッド結合の加水分解を意味しないことは、前述のアルドピuron酸の生成から明らかであろう。

b) 変移反応

蒸解中に溶出した炭水化物が分解を受けて炭酸ガス、メチルグリオキザール、フルフラール、5-ヒドロキシメチルフルフラールなどを生ずることは既に知られている⁽¹⁸⁾。また重亜硫酸イオンによるアルドースのアルドン酸への酸化は Hägglund⁽¹⁹⁾ により指摘されていたが、後になって Samuelson⁽²⁰⁾ は廃液中に存在する全アルドン酸の定量に成功し、加水分解により生じた全還元糖の20%はアルドン酸になることを見出した(第3表)。

第3表 サルファイト蒸解液中のアルドン酸
(全固形分の約7%)

キシロン酸	1,72g/l
アラビノン酸	1.35
マンノン酸	1.44
グルコン酸	0.31
ガラクトン酸	1.60
合 計	6.42g/l

変移反応の一つに糖スルホン酸の生成があるが、これはサルファイト廃液の利用に関連して興味がある。この分野の研究は1930年に Hägglund に始まり、その後、糖スルホン酸の分離、精製が困難なために迂途曲折はあったが、最近になって Lindberg, 田中ら⁽²¹⁾ は、グルコースを用いたモデル実験からスルフィトリシス的なスルホン化機構を提案している(第4図)。しかし、この研究は中性サルファイトを用いての結果であるから、さらに酸性サルファイトでのスルホン化機構

第4図 グルコースのスルホン化機構

を明らかにすることが望ましい。Adler⁽²²⁾によると、グルコースを酸性サルファイト (CaO 1.2%, 全 SO₂ 5.0%, 135°C) で処理した場合、グルコースの50%が分解し、このうちの約60%はグルコン酸で、糖スルホン酸の生成は認められない。一方、ホロセルロースからはアルドン酸と糖スルホン酸の生成(分離、精製は困難)が見られるわけで、両者の相違は今後、糖のスルホン化機構を研究するうえで重要であろう。

III. サルフェート蒸解における挙動

ここではピーリング反応、加水分解、置換基の挙動、溶出および吸着について述べる。

a) ピーリング反応

アルカリ性下において炭水化物はβ-アルコキシカルボニルの除去反応を経て、還元性末端基から逐次、イソサッカリン酸として脱離するピーリングを受ける

第5図 アルカリ蒸解における多糖類のピーリング反応

(第5図), この反応の研究はセルロースについて始められたが⁽²³⁾, ヘミセルロースも類似の反応を受け, しかもセルロースに比較して重合度は著しく低いから, 蒸解過程における損失は大きい。ピーリング反応の進行と共に, 一方では C_3 位での水酸基の除去も遅い速度で進んでおり, これによりメタサッカリン酸基が末端基として生じ, ピーリングによる崩壊は阻止される。これが所謂, ピーリングの安定化反応である⁽²³⁾。Samuelson ら⁽²⁴⁾によるとセルロースの安定化は70~90コのグルコース基がピーリングを受けた後に起こる。

ヘミセルロースのピーリング反応においては置換基の位置や分布はピーリングの速度および安定化に影響をおよぼす。アセチル基は蒸解の初期に除かれるから, ピーリングの阻止に影響しないが, グルクロン酸基やアラビノース基のような C_2 および C_3 位の置換基は多少なりとも影響すると思われる。第5図からも明らかのように, C_2 位の置換基はピーリングを妨げるはずであるが⁽²⁵⁾, 実際にはピーリング速度に減少は認められない。このことはアルカリ性下においてキシロース・グルクロン酸間のグルクロノシッド結合の安定性がキシロシッド結合と同程度であることを示唆している⁽²⁶⁾。また C_3 位のアラビノース基はピーリング反応の停止を促進するが⁽²⁵⁾, 必ずしも完全に停止するわけではない。この理由として Aspinall⁽²⁷⁾ はピーリングとは別種の反応 (所謂 by-passing) も起こることを推定している (第6図)。

第6図 キシランの C_3 位アラビノース基によるピーリング停止反応

b) アルカリ加水分解

一般に 150°C 以上ではアルカリ加水分解が起こり, グリコシッド結合のランダムな開裂を来す。この加水分解機構は未だ十分に解明されていないが, Lindberg ら⁽²⁸⁻³⁰⁾ はモデル実験 (5~7%苛性ソーダ, 170°C) から第7図のような機構を提案している。これによるとグルコシッド鎖の開裂はフェニル- β -グリコシッドのアルカリ加水分解⁽³¹⁾ に類似して, 1,2-無水糖の中間生成物を経て1,6-無水糖を生ずる経路とセ

ロビトールやエチレングリコール・グルコピラノシッドの挙動にみられるように, アグリコンがエチレノキサイド中間体をとる経路が考えられている。また前者の経路における無水糖はトランスグリコシッド化により, セルロースやヘミセルロース⁽³²⁾, さらにはリグニンと結合する可能性もある。

第7図 アルカリ加水分解およびトランスグリコシッド化

先にも述べたようにサルファイト蒸解におけるグリコシッド結合の加水分解速度は, β -配位の方が α -配位よりも1.5~2.0倍早い第4図)。一方, アルカリ加水分解においては C_2 水酸基とアグリコンの立体配置が重要であって, 両者がトランスの場合はシスよりも加水分解速度が早い⁽²⁹⁾ (第4表)。このことは加水分解の中間体として1,2-無水糖が生成することを支持している。なおアルカリ加水分解とは機構的に異なるが, 炭水化物のアルカリ開裂にラジカル反応が関与すると

第4表 メチルグリコピラノシッドの酸, アルカリ加水分解相対速度

メチルグリコピラノシッド	C_1 の配位	OMe基と C_2 -OH基の配置関係	酸加水分解 $k_{rel.}$	アルカリ加水分解 $k_{rel.}$
D-グルコース	α	cis	1.0	1.0
"	β	trans	1.9	10.0
D-ガラクトース	α	cis	5.2	3.9
"	β	trans	9.3	23.0
D-マンノース	α	trans	2.4	11.0
"	β	cis	5.7	4.4
D-キシロース	α	cis	4.5	4.8
"	β	trans	9.0	23.0
L-アラビノース	α	trans	13.1	40.0
"	β	cis	9.0	4.0

いう考え方も今後, 注目する必要がある⁽³⁴⁾。最近, Lagercrantz⁽³⁵⁾ は単糖類を高濃度アルカリで加熱して一種以上のラジカルが生成することを報告している。

c) 置換基の挙動

グルクロン酸基やアラビノース基の挙動については, ピーリング反応の項で一部を論じたのであるが, アルカリ性下においてはアラビノース基はグルクロン酸基よりも安定である⁽³⁶⁾。例えば針葉樹および広葉樹KPから単離したキシランは, もとの30~50%に相当するグルクロン酸基を含み⁽³⁷⁾, また57%のアラビノース

ス基を含む⁽³⁸⁾。これらの置換基の脱離速度は有効アルカリ濃度の増加と共に早くなる(第8図)。なおClayton⁽³⁹⁾によるとグルクロン酸基自体の脱離よりも4-O-メチル基の脱離が早い(第9図)、Aurell⁽⁴⁰⁾はグルクロン酸基定量法の不備を指摘して、これを否定している。

第8図 サルフェート蒸解におけるカバ・キシランのウロン酸量の変化

第9図 ポプラヘミセルロースのメトキシメチル基およびウロン酸量の変化

d) 溶出および吸着

ヘミセルロースの溶出には蒸解液濃度、蒸解温度、構成糖の種類、置換基の分布、重合度、アクセシビリティなどの諸因子が絡みあって影響すると考えられるが、とくにグルクロン酸基を含むキシランは溶出し易い。グルコマンナンおよびキシランの溶出速度は第10図に示すように、有効アルカリ濃度の増加はグルコマンナンの溶出速度に殆んど影響しないけれども^(41, 42)、キシランの溶出を著しく促進する^(41, 43)。

第10図 サルフェート蒸解中のグルコマンナンおよびキシランの溶出

第11図 サルフェート蒸解中のカバ・キシランの溶出

第11図はカバ・キシランの溶出速度を示す⁽⁴²⁾。これとマツキシランの溶出速度(第10図)を比較すると、最高温度170°Cに到達する頃までは略々、類似の溶出速度を示すが、それ以降はマツ・キシランの方がカバ・キシランの溶出速度よりも早くなる。この理由として前者のグルクロン酸基含有量が後者より多く、また重合度の低いことなどを挙げることができるが、さらに両種キシランの細胞膜中での分布やリグニンと

の化学結合の差異を考慮する必要がある。

次に蒸解過程で溶出したキシランの繊維上、あるいは繊維中での吸着について述べる。この現象は最近、Yllner⁽⁴⁴⁾によって検討されたもので、彼がカバ・ホロセルロースをコットンセルロースと一緒にサルフェート蒸解して、セルロースに吸着したキシランを定量した結果は第12図のごとくである。すなわち蒸解液中

第12図 カバ・ホロセルロースのサルフェート蒸解におけるキシランのコットンセルロースへの吸着

に溶出したキシラン濃度が最大になる段階では、キシランの吸着量は依然、増加しており、このことは溶出したのちに起こるグルクロン酸基のような置換基の脱離により、吸着は促進されることを示唆している。さらにその後に行なわれた Hartler ら⁽⁴⁵⁾の研究を含めて、キシランの吸着に影響する因子を総括すると次のごとくなる。

- (1) 有効アルカリ添加量の低下は吸着を促進する。
- (2) 蒸解温度の高いほど吸着量は大きい。
- (3) グルクロン酸基の脱離に伴い吸着され易くなる。
- (4) KP よりもコットンセルロースに吸着し易いように、吸着表面の性状は重要である。

しかし蒸解中のアルカリ消費や置換基の脱離のていどを考え併せると、一旦、溶出したキシランのどの位が吸着されるかを知るのは困難であろう。Yllner⁽⁴⁴⁾が連続送液法を用いてマツのサルフェート蒸解中に起こるキシランの吸着を調べた結果では、キシランの約50%が吸着型である。

IV. 化学パルプの高収率化機構

パルプの高収率化に関する問題は蒸解過程における脱リグニン反応の促進と炭水化物（とくにヘミセルロース）の安定化の2点から検討する必要がある。ここではサルファイト蒸解およびサルフェード蒸解におけ

るヘミセルロースの安定化について述べる。

a) サルファイト蒸解

周知のように最近のサルファイト法では可溶性ベースサルファイト法、バイサルファイト法、多段蒸解法といった改良法がぞくぞくと登場し、業界の注目を集めるに至っている。これら新蒸解法の初期の研究はパルプの高収率化を目的としたわけではないが、数年来、ストラ法2段蒸解を中心とするパルプ高収率化の研究が活発に進められている。

2段サルファイト蒸解において蒸解液 pH や蒸解温度などを適当に選択すると、パルプ収率の増加が認められる⁽⁴⁶⁻⁴⁸⁾。第13図はソジウム・ベース2段蒸解における第1段蒸解液の pH および蒸解温度が、第2段酸性蒸解後のパルプ収率に及ぼす影響を示したものである^(46g)。すなわちパルプ収率の増加の程度は第1段

第13図 ナトリウムベース2段サルファイト蒸解におけるパルプ収率と第1段 pH の関係

の蒸解液 pH や蒸解温度に依存するのであるが、この理由として多くの研究者の一致している点はグルコマンナンについては、その脱アセチルに伴うアクセシビリティの減少であり、またキシランについても脱アセチルやグルクロン酸基（およびアラビノース基）の除去に伴うアクセシビリティの減少である。

しかし、Janson^(47c)はカバの2段蒸解を研究して、パルプ収率の増加がキシランの置換基の除去に基づくアクセシビリティの減少にあるという考えに疑念を表明している。この根拠は第5表の脱アセチル化度の比較、第6表のグルクロン酸基量の比較にあるが、とくにグルクロン酸基定量の不備が従来の誤った知見を導いたとしている。この結果 Janson はパルプ収率の増加の理由の一つを次のように推定している。すなわち第1段蒸解においてリグニンが温和なスルホン化を受

第5表 第1段蒸解後のアセチル基含有量

pH		アセチル基, %
初 期	終 期	
未 処 理		4.33
4.0	3.4	3.84
7.0	5.6	1.63
13.0	7.1	0.36

第6表 グルクロキシラン中のウロン酸含有量

蒸 解 方 法	パルプ中のキシラン含有量, %	キシランのウロン酸含有量, %
2 段 pH 4	13.0	5.4
2 段 pH 7	13.0	5.8
2 段 pH 13	13.2	6.3
1段Naベース	9.8	5.9
1段Caベース	8.5	5.4
未 処 理	24.1	11.3

けるので、第2段蒸解での脱リグニンが促進される。この点については今後の検討を必要とするが、現状では蒸解に伴うキシランのアクセシビリティの減少と脱リグニン反応の促進の両者を考えるのが妥当と思われる。

b) サルフェート蒸解

前述した炭水化物のピーリング反応を阻止することは、KPの収率を増加させるうえで重要である。このための方法としては還元性末端基を酸化^(49,50)、還元⁽⁵¹⁾したり、グリコシッド化⁽⁵²⁾や無水糖化⁽⁵³⁾したり、またメタサッカリン酸の生成を促進する⁽⁵⁴⁾などの方法が考えられる(第14図)。これらのうち還元性末端基の酸化によるパルプ収率の増加を目的としたポリサルファイド蒸解法⁽⁵⁰⁾は、実現性のあるパルプ化法として興味がある。この蒸解法によるパルプ収率の増加は針葉樹の方が広葉樹よりも著しく、この点、広葉樹キシランの安定化機構については今後、多くの検討を必要とする。なお、第1段において酸性サルファイトあるいはバイサルファイト蒸解を行ない、第2段において温和なアルカリ蒸解を行なうパルプ化法(たとえばシボラ法)でも、蒸解条件の選択によりパルプ収率の増加が認められるが、これもバイサルファイトイオンによる還元性末端基の酸化、これに伴うピーリング反応の阻止によって説明できよう。

さらに観点を変えたパルプの高収率化法としては、蒸解末期にpHを低下させるとする提案もある⁽⁵⁵⁾。たとえばカパのサルフェート蒸解を有効アルカリ添加量22.5%(NaOHとして)、硫化度25%で行ない、

第14図 ピーリング反応の防止

蒸解末期のpHを13.1に調節すると、繊維中あるいは繊維内にリグニンが沈着することなくキシランの吸着が起こり、パルプ収率は1~2%増加する。なお、マツの場合は同様の処理を行なっても、パルプ収率の増加は殆んど認められないが、これはグルコマンナンの重合度が小さいためと推定されている。

む す び

現状において蒸解過程におけるヘミセルロースの挙動を論ずる場合、化学パルプの高収率化は興味ある問題の一つである。その概略は前述のとおりであって、針葉樹グルコマンナンの挙動はかなり明らかにされたが、広葉樹キシランについては不明な点が多い。とくにキシランの置換基の分布や安定性については、今後とも詳細な検討が望ましい。これと共に細胞膜中におけるヘミセルロースの分布状態を明らかにすることも重要であり、またヘミセルロースとリグニンの化学結合の問題も蒸解に関連して考慮する必要があるであろう。

しかし、製紙用化学パルプに要求される品質が、将来とも蒸解による脱リグニン反応を前提にするとは限らない。たとえばチップを解繊し、軽度の2次の処理

を施すことにより、化学パルプ類似の品質を有するものが得られるかもしれない。これはパルプ高収率化の理想的な姿でもあるし、今後のリグニン研究、ヘミセルロース研究の進展によっては、実現する可能性があるように思われる。筆者はこのようなパルプ製造法が、やがては実現することを期待している。

引用文献

- (1) J. K. Hamilton, N. S. Thompson: *Pulp Paper Mag. Can.*, 59, 223 (1958).
- (2) 趣島哲夫: 木材誌, 6, 194 (1960). H. Meier: *Acta Chem. Scand.*, 15, 1381 (1961).
- (3) H. O. Bouveng, P. J. Garegg, B. Lindberg: *Acta Chem. Scand.*, 14, 742 (1960).
- (4) C. P. J. Glaudemans, T. E. Timell: *Svensk Papperstidn.*, 61, (1958).
- (5) T. E. Timell: *Svensk Papperstidn.*, 63, 472 (1960).
- (6) P. J. Garegg, B. Lindberg: *Acta Chem. Scand.*, 14, 871 (1960).
- (7) F. Shafizadeh: *Tappi*, 40, 381 (1963).
- (8) R. H. Roschier, K. Eskola: *Paperi ja Puu*, 37, 399 (1955). 戸田久昭, 浜田忠平: 紙パ技協誌, 11, 489 (1957). E. Erikson, O. Samuelson: *Svensk Papperstidn.*, 64, 138 (1961). 65, 600 (1962). 66, 407 (1963).
- (9) J. T. Edward: *Chem. Ind. London*, 1102 (1955).
- (10) W. G. Overend, C. W. Rees, J. S. Sequeria: *J. Chem. Soc.*, 3429 (1962). C. Bamford, B. Capon, W. G. Overend: *J. Chem. Soc.*, 5138 (1962). cf. B. E. Banks, Y. Meinwald, I. Sheft, C. A. Vernon: *J. Chem. Soc.*, 3240 (1961).
- (11) L. Sands, W. Y. Gary: *J. Biol. Chem.*, 101, 573 (1933). 戸田久昭: 繊維誌, 16, 725 (1960).
- (12) R. H. Marchessault, B. G. Rånby: *Svensk Papperstidn.*, 62, 230 (1959). B. G. Rånby, R. H. Marchessault: *J. Polym. Sci.*, 36, 561 (1959). B. G. Rånby: *J. Polym. Sci.*, 53, 131 (1961).
- (13) 中野準三, B. G. Rånby: *Svensk Papperstidn.*, 65, 29 (1962).
- (14) O. Theander: *Acta Chem. Scand.*, 18, 1297 (1964).
- (15) T. E. Timell: *Svensk Papperstidn.*, 60, 762 (1957).
- (16) G. E. Annergren, I. Croon: *Svensk Papperstidn.*, 64, 618 (1961). cf. H. Meier; *Svensk Papperstidn.*, 65, 299 (1962).
- (17) J. Janson, E. Sjöström: *Svensk Papperstidn.*, 67, 764 (1964). cf. 戸田久昭, 浜田忠平: 繊維誌, 17, 508 (1961). H. Meier: *Svensk Papperstidn.*, 65, 299 (1962).
- (18) E. Adler: *Svensk Papperstidn.*, 50, No. 11B, 9 (1947).
- (19) E. Häggglund: "Chemistry of Wood", Academic Press, New York, 430 (1951).
- (20) O. Samuelson: *Svensk Papperstidn.*, 61, 521 (1958).
- (21) B. Lindberg, 田中二郎, O. Theander: *Acta Chem. Scand.*, 18, 1164 (1964). cf. S. Yllner: *Acta Chem. Scand.*, 10, 1251 (1956). D. L. Ingles: *Australian J. Chem.*, 15, 342 (1962).
- (22) E. Adler: *Svensk Papperstidn.*, 49, 339 (1946).
- (23) H. S. Isbell: *Ann. Rev. Biochem.*, 12, 205 (1943). W. M. Corbett, J. Kenner: *J. Chem. Soc.*, 1431 (1955). J. Kenner, G. N. Richards: *J. Chem. Soc.*, 3019 (1957). W. M. Corbett, J. Kenner: *J. Chem. Soc.*, 4500 (1957), 1431 (1963).
- (24) U. Albertsson, O. Samuelson: *Svensk Papperstidn.*, 65, 1001 (1962). cf. O. Samuelson, A. Wennerblom: *Svensk Papperstidn.*, 57, 827 (1954).
- (25) R. L. Whistler, J. N. BeMiller: *Adv. Carbohydrate Chem.*, 13, 289 (1958).
- (26) R. Aurell, N. Hartler, G. Persson: *Acta Chem. Scand.*, 17, 545 (1963).
- (27) G. O. Aspinall, C. T. Greenwood, R. J. Sturgeon: *J. Chem. Soc.*, 3667 (1961). G. O. Aspinall, K. M. Ross: *J. Chem. Soc.*, 3674 (1961).
- (28) B. Lindberg: *Svensk Papperstidn.*, 59, 531 (1956).
- (29) E. Drysellus, B. Lindberg, O. Theander: *Acta Chem. Scand.*, 11, 663 (1957). 12, 340 (1958).
- (30) J. Janson, B. Lindberg: *Acta Chem. Scand.*, 13, 138 (1959).
- (31) C. E. Ballou: *Adv. Carbohydrate Chem.*, 9, 59 (1954).
- (32) S. Häggroth, B. Lindberg: *Svensk Papperstidn.*, 59, 870 (1956).
- (33) J. W. McKinney: *Papper Trade J.*, 122, No. 4, 58 (1946).
- (34) T. N. Kleinert: *Pulp Paper Mag. Can.*, 65, T275 (1964).
- (35) C. Lagercrantz: *Acta Chem. Scand.*, 18, 1321 (1965).

- 36) J.K. Hamilton, E. V. Partlow, N.S. Thompson : Tappi, 41, 803, 811 (1958).
 - 37) I. Croon, B. F. Enström : Tappi, 44, 870 (1961).
 - 38) H. Meier : Svensk Papperstidn., 65, 589 (1962).
 - 39) D. W. Clayton : Svensk Papperstidn., 66, 115 (1963).
 - 40) R. Aurell, K. Karlsson : Svensk Papperstidn., 67, 167 (1964).
 - 41) S. Yllner, K. Ostberg, L. Stockman : Svensk Papperstidn., 60, 795 (1957).
 - 42) R. Aurell, N. Hartler : Svensk Papperstidn., 68, 59, 97 (1965).
 - 43) R. Aurell : Svensk Papperstidn., 67, 43, 89 (1964).
 - 44) S. Yllner, B. Enström : Svensk Papperstidn., 59, 229 (1956). 60, 549 (1957). cf. S. Axelsson, I. Croon, B. Enström : Svensk Papperstidn., 65, 693 (1962).
 - 45) N. Hartler, A. Lund : Svensk Papperstidn., 65, 951 (1962).
 - 46) グルコマンナンの安定化 : (a) G. E. Annergren, S. A. Rydholm : Svensk Papperstidn., 62, 737 (1959). (b) S. A. Rydholm : Svensk Papperstidn., 63, 591 (1960). Das Papier, 14, 535 (1960). (c) G. E. Annergren, I. Croon, B. F. Sjöström, S. A. Rydholm : Svensk Papperstidn., 64, 386 (1961). (d) A. Vethe, V. Loras, F. Løschbrandt : Norsk Skogind., 15, 458 (1962). (e) A. Ogait : Das Papier, 17, 639 (1963). (f) I. Croon : Svensk Papperstidn., 66, 1 (1963). (g) I. Croon, B. F. Enström, S. A. Rydholm : Svensk Papperstidn., 67, 196 (1964). (h) M. Makkonen, N. E. Virkola : Papperi ja Puu, 18, 651 (1964).
 - 47) キシランの安定化 : (a) E. Sjöström, P. Haglund, J. Janson : Svensk Papperstidn., 65, 855 (1962). (b) E. Sjöström : Norsk Skogind., 18, 212 (1964). (c) J. Janson, E. Sjöström : Svensk Papperstidn., 67, 764 (1964). (d) 宇高義一, 奥杏一, 松浦洋, 酒井旭 : Tappi, 48, 273 (1965).
 - 48) I. Croon : Pulp Paper Mag. Can., 66, T71 (1965).
 - 49) A. Meller : Tappi, 34, 171 (1951). 35, 72 (1952). Svensk Papperstidn., 65, 307 (1962).
 - 50) G. Annergren, S. Rydholm, S. Vardheim : Svensk Papperstidn., 66, 196 (1963). 宮尾再青, 中野準三, 右田伸彦 : 木材誌, 10, 193 (1964). 第15回日本木材学会大会にて発表, 4月 (1965).
 - 51) A. Meller : Tappi, 36, 366 (1953). 46, 315 (1963). Appita, 18, No. 2, 41 (1964). Tappi, 46, 317 (1965). N. Hartler : Svensk Papperstidn., 62, 467 (1959). 65, 513 (1962). R. Aurell, N. Hartler, Tappi, 46, 209 (1963). S. E. Petterson, S. A. Rydholm : Svensk Papperstidn., 64, 4 (1961). N. E. Virkola, A. A. Alm : Das Papier, 15, 522 (1961). 三宅基夫, 奥山寛 : 第15回日本木材学会大会にて発表, 4月 (1965).
 - 52) R. E. Reeves, W. M. Schwartz, J. C. Giddens : J. Amer. Chem. Soc., 68, 1383 (1946).
 - 53) A. Meller : Svensk Papperstidn., 65, 629 (1962).
 - 54) G. Marshall, G. N. Richards : Tappi, 41, 12 (1958).
 - 55) R. Aurell : Svensk Papperstidn., 66, 437 (1963). Tappi, 48, 80 (1965). cf. R. Simmonson : Svensk Papperstidn., 66, 839 (1963). 68, 275 (1965).
- 質 問**
- A :** サルファイト2段蒸解においてL材キシランではアセチル基がなくなり, メチルグルクロン酸が少ないから安定化する。しかしN材キシランにはアセチル基がないから, 2段蒸解による効果が少ないのではないか。
- 中野 :** アセチル基よりもウロン酸基の影響を重視したい。Janson が述べたようにウロン酸基の量ばかりでなく, その分布も問題であると思う。例えば分布が片寄っていれば, 安定化に役立つと思われる。キシラン主鎖の端の方にウロン酸基が片寄って分布している場合は, キシラン主鎖全体に分布している場合よりも結晶化は容易であろう。
- B :** サルフェート蒸解におけるヘミセルロースの吸着について伺いたい。N材とL材キシランの吸着の難易はアラビノース基の存在によるのではないか。例えば Yllner はカバとトウヒの吸着現象を研究しているが, 側鎖のあるなしで吸着し易さに差があると考えた方が良いか。またグルコマンナンの吸着性についてどうか。
- 中野 :** アラビノース基の存否はキシランの吸着性に影響すると思う。Aurell がグルコマンナンについて行なった実験において, 硫酸を添加しても吸着が認められなかったのは, 蒸解中に解重合が起こり DP が小さすぎるためではなかろうか。蒸解中におけるヘミセルロースの吸着に対しては, 解重合に伴う DP の低下の程度も影響するが, ウロン酸基やアラビノース基のような置換基がアルカリ加水分解速度におよぼす影響も考える必要があるかもしれない。
- C :** 酸加水分解速度に対してカルボキシル基の誘導効果はないというが, その他に影響する因子として何が考えられるか。
- 中野 :** 加水分解においては立体構造が重要である。例えば C₂ のアルデヒド基は加水分解を促進するが, この場合 half chair 配置の生成によるグリコシド結合の不安定化が考えられている。