還元剤添加によるクラフト蒸解

第1報 広葉樹材のクラフト蒸解中における多糖類の挙動

帯広畜産大学 三 宅 基 夫

Kraft Cooking with Addition of Reducing Agent

Part 1. Behavior of Polysaccharides in Kraft Cooking of Hardwood

Motoo Miyake

Obihiro Zootechnical University, Obihiro, Hokkaido

Summary

The changes of polysaccharides during ordinary and two per cent sodium borohydride added kraft cooking of Shirakaba birch were studied. The cooking cycle was divided in five stages, in each stage the changes of polysaccharide from wood residue (pulp) and cooking liquor were observed.

The effects of borohydride addition to yield of pulp were considerably large at first stage, but only small toward the end of the cooking cycle.

Addition of borohydride saves the peeling reaction of polysaccharides, and consequently alkali consumption will be lowered. According to avoid the lowering the yield of pulp by high hydrogen ion concentration, low ratio of effective-to-wood must be used.

Stabilization of xylan by borohydride is not so noticeable as glucomannan. Even in ordinary kraft cooking liquor, much amount of xylan was found. Addition of borohydride increased the amount of xylan in cooking liquor and stabilization of xylan in cooking liquor was higher than that in wood residue. Xylan had also different behavior in this point from glucomannan.

These facts indicate that xylan is more soluble in alkali and has higher resistance to peeling reaction than glucomannan. It seems to be due to branching structure of xylan. Recent report⁽³²⁾ about chemistry of xylan indicates the presence of branching in xylan molecule.

1. 緒 言

クラフト法によるパルプ化では、蒸解の経過中に木材構成多糖類の多くが失われ、パルプの収量が低下する。この多糖類の損失は、(1)アルカリによる溶出、(2)ピーリング反応による末端基からの崩解、(3)グルコシッド結合のアルカリ性加水分解による低分子化と、それにともない、(1)および(2)の反応が起こり損失する。この3つの場合が考えられる。

ピーリング反応による多糖類の崩解は、還元性のアルデヒド末端基を有する多糖類において、この還元性末端基がアルカリの影響でケト型に異性化し、ついでエンジオールが形成され、4位のグルコシッド結合の開裂が起こり、1単位 of グルコース単位が除かれる。新しく生じた還元性末端基は、再び同じ反応を起こす。このように1度に1個ずつの単位が剥離することにより、段階的な崩解を起こす。しかしこの場合同じ機構により3位の水酸基の分離することもあり、末端基としてメタサッカリン酸基が生成され、崩解が停止する

ことも起こる。これらの反応は1944年 Isbell⁽¹⁾ により初めて報告され、それ以後多くの報告がある⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

クラフト蒸解において、蒸解の初期に多くの多糖類が失われることや⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、蒸解液中に溶出している多糖類の少ないことから⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、ピーリング反応による崩解が多糖類の損失のもっとも大きい原因と考えられる。このためピーリング反応を阻止するため、ホウ素化水素ナトリウムのような還元剤を蒸解液に添加したり、前処理したりすることにより、還元性末端基を還元し、安定化し、崩解をおさえ、収率を向上させる研究が行なわれている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。この場合ヘミセルロース構成多糖類のグルコマンナンは、顕著な安定化が見られ、針葉樹材においては高いパルプ収率の増加が見られるが、キシランの安定化は低く、キシランをヘミセルロース構成の主体とする広葉樹材においては、パルプ収率の向上が低い⁽¹⁵⁾⁽²⁰⁾。広葉樹材におけるキシランは構成成分の20～30%を占め、これの蒸解中での安定化は、パルプ収率に大きく寄与し、重要な問題である。

しかるにキシランのピーリング反応に対するこのような特異な挙動についての原因は、究明されていない。このため、本報告では北海道産シラカンパ材を試料とし、通常のクラフト蒸解法と、それと同一活性アルカリで、これに水素化ホウ素ナトリウムを添加した蒸解法（以後これを普通蒸解法、 NaBH_4 添加法と記す）を比較しながら、蒸解残渣（パルプ）と蒸解液（廃液）の両者中の多糖類の蒸解経過による変化を追究することにより、主としてキシランのアルカリ蒸解中における挙動を考究することを目的とした。

2. 実験

2.1 試料

試料木は北海道帯広市帯広畜産大学構内のシラカンパ (*Betula platyphylla* Sukatch. var *japonica*) で、樹高 10.5m, 胸高直径 16cm, 胸高年輪数 19. 地上高 0.8~5.5m の部分を長さ 15mm, 厚さ 3mm の手作りチップとして用いた。

2.2 蒸解条件

チップ量 400 g (絶乾重量として)、活性アルカリ 15%, 硫化度 25%, 液比 5 で行なった。 NaBH_4 添加法の場合は、この条件にチップ量の 2% の NaBH_4 を添加した。オートクレーブは王研究式、4 l ステンレス製、電熱型を用いた。

蒸解温度および時間は、室温から 70°C まで急速に上昇させ、70°C より 1°C 1 分の速度で上昇させ、最高温度 170°C で蒸解を行なった。70°C より経過時間 40 分 (110°C)、70 分 (140°C)、100 分 (170°C)、160 分 (170°C、60 分保持) 220 分 (170°C、120 分保持) の 5 段階の試料を作り (NaBH_4 添加の場合は 3 段階)、それぞれ段階 1, 2, 3, 4, 5, とした。(Fig. 2, Fig. 3 参照) 各段階の終了時には、オートクレーブのガス抜きパルプを開け、ガスを冷却器を通じて排出し圧を低下させ、蒸解残渣を取り出した。この操作に約 10~15 分を

要した。またオートクレーブ容量にたいして処理量が少なかったのと、 NaBH_4 添加法との場合は、 NaBH_4 の分解による内圧の上昇を調節するために、100°C において内圧 0 になるまでガス抜きを 1 度行ない、以後

の蒸解を行なった。

2.3 蒸解残渣（パルプ）および蒸解液の処理

取り出した蒸解残渣はただちに木綿袋に移し、蒸解液を遠心分離し、つぎに遠心分離器より取り出し、熱水で洗滌し、ふたたび遠心分離した。これらの操作を 4~5 回行なった。また蒸解段階 3 までの蒸解残渣は、2 回の操作後、熱水に浸漬 1 晩放置し、あとの脱水・洗滌の操作を行なった。これらの操作で蒸解液・洗滌液合わせて約 10 l の液量とし、この液は 4°C の低温室に保存し、以後の試験に供した。

蒸解残渣はさらに流水で洗滌し、収率を調べた。蒸解段階 3 までの試料は、風乾とし、ウイレーミルで粉碎し、40~60 メッシュの部分进行分析試料とし、段階 4, 5 は基本重量 80g/m² 程度のシートに抄き、これを 1 cm² 程度に裁断し、分析試料とした。

2.4 蒸解残渣（パルプ）の分析

全多糖類はホロセルロースとして定量した。ホロセルロースの定量は Wise の法に準じ、蒸解段階 1, 2 の試料は 2 回 2 時間、3 は 1 回 1 時間、4, 5 は 1 回 30 分の亜塩素酸ソーダ処理を行ない、定量値とした。なおリグニン補正は行なったが、灰分の補正はしなかった。リグニン値は、構成糖分析のための加水分解処理の残渣を定量値とした。

Fig. 1 Flow chart of the isolation of polysaccharides from cooking liquor

2.5 蒸解液より多糖類の単離

蒸解液と洗滌液と合わせた液より 1 l を取り、Fig. 1 の操作で単離を行なった。中和はイオン交換樹脂 Amberlite, IR-120 (20~40 メッシュ) を用いた。沈

凝するリグニン分子の膠質化をさけるため、40°C に加温した蒸解液中に樹脂を加え、時々攪拌しながら1時間放置後 pH を測った。pH が2以上の場合は2になるまで硫酸を加えた。

金属イオン除去に用いた樹脂も Amberlite', 1R-120 (40~100 メッシュ) で、操作はバッチ式で行なった。樹脂を加え、時々攪拌しながら30分放置後、G 2 ガラスフィルターで濾過、温水で洗滌、濾液と合わせて処理液とした。カラムを使用しなかった理由は、この処理中に多糖類の沈澱が生成し、液が懸濁してくるためである。なお処理液は炎色反応で Na⁺ イオンの定性を行なった。

この液に10倍量の95%エタノールを添加、2日放置後遠心分離し、90%エタノールで洗滌、G 4 のガラスフィルターで濾過、五酸化燐上で減圧乾燥し定量した。

中和濾過残渣は、N/2 の苛性ソーダで溶解し、濾過し、イオン交換樹脂を分離し、再び N 硫酸で pH 4 まで中和し、リグニン沈澱物を含むこの液に、段階1では2g、2は4g、3は6g、4と5は8gの亜塩素酸ソーダを加え、75°C の湯浴上で30分処理し、ふたたび前記量の亜塩素酸ソーダを加え、30分処理、合計1時間の処理でリグニンをほぼ完全に可溶性化し、黄色の懸濁した溶液とした。この液に10倍量95%エタノールを加え沈澱物を得た。この沈澱物は2日放置後遠心分離し、再び温水で溶解し、金属イオン除去の操作を行ない、再沈澱させた。

最初の中和後の濾液より得た多糖類を Ps 1、濾過残渣より得たものを Ps 2、と名づけ、それぞれ絶乾チップ量に対する百分率で表わした。

2.6 単離多糖類の重合度

蒸解液より単離した多糖類は、オストワルドの粘

度計で粘度を測定し、重合度を求めた。溶媒は Husemann¹⁸⁾¹⁹⁾ が使用した6% NaOH を用い、計算は Studinger の式を用い $K_m=5 \times 10^{-4}$ とした。

2.7 構成糖の分析

蒸解残渣および単離多糖類の構成多糖類の分析は、Saeman²²⁾²³⁾ などの方法により、硫酸で加水分解後、ペーパークロマトグラフィにより分離、温水で溶出、Timell²⁴⁾ の O- アミノジフェニール法で比色定量した。定量値は無水物になおし組成比で表わした。

なお展開媒は、(1) n-ブタノール：ピリジン：水、

Fig. 2 Percentage of holocellulose and lignin removed from the wood at different stages of cooking (on the basis of original in wood)

Table 1 Yield and chemical composition

Cooking	Stage	Final pH	Yield of wood residue, %	Chemical composition of wood residue, %		Chemical composition, %		
				Lignin	Holo-cellulose	Lignin	Holo-cellulose	Galactan
Wood	0	—	100	20.4	79.2	20.4	79.2	0.58
Ordinary cooking	1	13.8	82.3	22.8	75.2	18.8	61.9	0.41
	2	13.6	75.0	20.8	75.5	15.6	56.6	0.28
	3	13.4	62.6	12.5	84.8	7.8	53.1	0.17
	4	12.9	52.0	2.8	96.3	1.5	50.1	trace
	5	12.6	51.4	2.6	96.8	1.3	49.7	trace
NaBH ₄ added cooking	1	13.8	87.8	22.2	75.5	19.9	66.3	0.47
	3	13.6	66.3	12.3	85.4	8.0	56.6	0.21
	4	13.2	53.8	1.6	97.5	0.9	52.3	trace

11:3:3 と(2)酢酸エチル：酢酸：水、9:2:2の2種を用いた。(1)の溶媒はマンノースとアラビノースの分離ができない。(2)の溶媒はガラクトースとグルコースの分離が悪く、アラビノースとキシロースの分離もよくない。そのため(1)の溶媒で展開したものから、ガラクトース、グルコース、キシロース、とアラビノース+マンノースとして定量し、(2)よりマンノースとグルコース+ガラクトース、キシロース+アラビノース、として定量し、組成比を算出した。展開時間は室温で、(1)は上昇法5回、38~41時間、(2)は上昇法10回34~37時間であった。

3. 結果および考察

3.1 蒸解残渣（パルプ）中の多糖類

蒸解段階における蒸解残渣の化学組成の変化はFig. 2, Table 1に示した。この変化を原試料木材中の各多糖類量に対する割合として検討すれば、普通蒸解においては蒸解初期に急速に多糖類が損失する。原ホロセルロース量に対し、段階1で78.2%、段階3で67.1%残存するだけであるが、それ以後は、4で63.3%、5で62.8%で損失率は小さくなっている。NaBH₄を添加すれば、この初期の多糖類の損失をかなり少なくすることができる。これによれば、段階1で5.5%、段階3で4.4%の残存率の向上が見られる。しかしこの場合、段階3より4にいたる過程で損失が、普通蒸解の時より高いため、段階4における残存率の向上は2.7%にすぎなかった。この結果は従来の結果¹⁵⁾¹⁶⁾とよく一致する。

この初期における多糖類の残存率向上が、最終的に蒸解残渣（パルプ）の収率向上につながらない原因は、蒸解液のpHが高いことに原因すると思われる。このpHが高くなる原因は、NaBH₄添加により多糖類の

ピーリング反応が阻止され、生成される酸性物質の量が少なくなるためと考えられる。またNaBH₄は100°C以上では不安定で、130°C以上では急速に分解することが知られている。¹⁴⁾ このため、蒸解段階3以後では還元効果は消失しており、高い温度での高pHは、多糖類の加水分解を起し、新しく生じた還元性末端基より崩解して行くと思われる。しかし先に試料として木粉を用いた予備実験で、段階4で普通蒸解に比して5.3%の残存率の向上を見ている²⁰⁾²¹⁾。このことから、この実験のチップ状態で70~130°Cまで1時間の還元処理では不十分で、高温段階において未還元の多糖類の急速な崩解が起きたことも考えられるが、還元処理は80°C、30分程度で十分であるとの報告¹⁵⁾もあるため、今後検討しなければならない問題である。

つぎにこの残存率の変化を構成多糖類別に検討すれば、普通蒸解では段階3までに、ガラクトタン、マンナン、アラバンの大部分が失われる。キシランは含有量が多いので、損失量の絶対量としては大部分を占めているが、段階3においても原キシラン量の50%が残存している。段階4に進んでもこの傾向は変化せず、47%が残存した。

NaBH₄添加の場合には、普通蒸解に比して、ガラクトタン、アラバンは顕著な変化が見られないが、マンナンは著しい増加が見られた。これはグルコマンナンのNaBH₄添加による安定効果の高いことを示している。しかし広葉樹材の場合絶対量が少ないので、針葉樹材ほど収率の向上に役立っていない。シラカンバのグルコマンナンのグルコースとマンノースの比を1:1.1とすれば³⁰⁾、グルカンの増加量もほとんどグルコマンナンの増加によるものと考えることができ、グルコマンナンとして考えれば、段階4における増加量は1%以上に達し、ホロセルロースの残存率増加量の半分を占

of wood residues at each cooking stages

% on dry wood				Chemical composition, % on each originally component					
Glucan	Mannan	Araban	Xylan	Holocellulose	Galactan	Glucan	Mannan	Araban	Xylan
50.5	1.38	0.49	26.2	100	100	100	100	100	100
43.3	0.48	0.27	17.4	78.2	70.7	85.7	34.8	55.1	66.4
40.6	0.18	0.09	15.4	71.5	48.3	80.4	13.0	18.4	58.8
39.7	0.12	0.10	13.1	67.1	29.3	78.6	8.7	20.4	50.0
37.7	0.11	0.06	12.2	63.3	trace	74.6	8.0	12.2	46.6
37.5	0.11	0.05	12.1	62.8	trace	74.3	8.0	10.2	46.2
43.2	1.14	0.33	21.2	83.7	81.0	85.5	82.6	67.4	80.9
40.2	0.69	0.08	15.4	71.5	36.2	79.6	50.0	16.3	58.8
38.4	0.56	0.08	13.2	66.0	trace	76.0	40.6	16.3	50.4

めている。

キシランの NaBH_4 による安定効果は、前述の多糖

Fig. 3 Percentage of polysaccharides isolated from the cooking liquor at different stages of the cooking (dry wood basis)

類の総量としてのホロセルロースの場合と全く同じ傾向で、段階1で14.5%，3で8.8%と初期において著しい安定効果を見せているが、段階3から4までの間で急速に低下している。この原因も前述の高 pH と、 NaBH_4 の分解による還元効果の消失で、絶対量の多いことから、これが総量の変化に直接関係している。またキシランは蒸解末期に pH が低下すると再吸着を起こすといわれている⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾、これが pH の高いことにより減少し、収率を低くする原因の一つになっていることも考えられる。

3.2 蒸解液中に溶出され、単離できた多糖類

蒸解液中に溶出され、蒸解液中から単離できた多糖類量は、普通蒸解、 NaBH_4 添加蒸解の両者とも段階3において最大量を示した。(Fig. 3, Table 2) またこの量は NaBH_4 添加により顕著に増大したし、重合度の高い Ps 2 フラクシオンの増加が著しいことと合わせて、 NaBH_4 添加によるピーリング阻止効果を示している。またこの効果は前述の蒸解残渣（パルプ）中の多糖類で表われた効果より大きい。しかしこの効果も段階3から4に進むあいだに急速に失われ、段階4では差がほとんどなくなる、この急速な崩壊も、蒸解残渣で表われた場合より顕著であった。

また構成多糖類別にこれを見ると、 NaBH_4 添加による効果の傾向は、蒸解残渣で表われたのと同じで、アラボガラタンはほとんど変化がなく、グルコマンナ

Table 2 Yield and composition of polysaccharides

Cooking	Stage	Fraction	Yield ¹⁾ % on dry wood		Lignin ²⁾	Degree of polymerization	Galactan
			Fraction	Total			
Ordinary cooking	1	Ps 1	1.2	2.7	2.8	—	9.7
		Ps 2	1.5		2.1	178	0.8
	2	Ps 1	1.6	3.6	2.3	81	7.0
		Ps 2	2.0		2.2	—	0.8
	3	Ps 1	2.7	4.3	1.3	59	9.4
		Ps 2	1.6		2.5	156	1.0
	4	Ps 1	2.3	3.2	2.1	48	11.3
		Ps 2	0.9		4.5	—	7.2
	5	Ps 1	2.1	2.7	1.9	39	13.4
		Ps 2	0.6		6.8	72	7.7
NaBH_4 added cooking	1	Ps 1	1.4	4.2	2.6	—	6.3
		Ps 2	2.8		2.3	196	1.1
	3	Ps 1	1.5	6.8	2.5	70	8.0
		Ps 2	5.3		1.3	139	0.9
	4	Ps 1	1.7	3.9	1.7	46	1.1
		Ps 2	2.2		2.9	86	2.2

1) Calculated as lignin-free. 2) Residues of hydrolysis, % on polysaccharides isolated.

Table 3 Percentage of polysaccharides isolated from cooking liquor to removed from originally wood at each cooking stage

Cooking	Stage	Total polysaccharide %	Galactan %	Glucan %	Mannan %	Araban %	Xylan %
Ordinary cooking	1	15.6	76.5	0.6	1.1	22.7	16.7
	2	15.9	43.3	0.7	0.8	17.5	30.7
	3	16.5	65.9	0.8	0.8	35.9	29.0
	4	11.0	56.9	1.1	0	32.6	18.5
	5	9.2	56.9	1.2	0	27.3	14.8
NaBH ₄ added cooking	1	32.6	109.1	1.2	4.2	68.8	77.4
	3	30.1	45.9	1.6	2.9	39.0	58.3
	4	14.6	37.9	2.2	3.7	29.3	26.1

ンは、絶対量は少ないが Ps 1 フラクシオン中のマンナン量は増加し、かなりの安定効果を示している。キシランは普通蒸解、NaBH₄ 添加蒸解の両法とも、蒸解液より単離できたもっとも多い多糖類で、段階 3 まではいずれの場合でも単離多糖類総量中の 80 % 以上を占めている。また NaBH₄ 添加により、段階 3 までにはかなりの収量の増加を見せるが、この場合も 3 より 4 の間に急速に差が少なくなる。

3.3 蒸解残渣（パルプ）より失われた多糖類と蒸解液より単離できた多糖類

前記の結果より、蒸解液中にかなりの多糖類が溶出され、ポリマーの状態で存在し、NaBH₄ を添加することにより、これの安定化が起こることがわかった。

これらの多糖類の挙動をより明らかにするため、蒸解液中に溶出し単離できた多糖類と、同一段階における蒸解残渣中より失われた多糖類との比を調べて見た。(Fig. 3)

蒸解残渣からの多糖類の損失の大部分が起こる段階 3 において、普通蒸解では、失われた多糖類の 16.5 % が単離できただけであったが、NaBH₄ 添加蒸解では 30.1 % が単離できた。このことは、この時期までに蒸解残渣中より失われる多糖類のかなりの部分が、溶出することにより失われており、普通蒸解では溶出後蒸解液中でピーリング反応により崩解して行く多糖類の量が、かなりあることを示している。

これを構成多糖類別に見ると、アラボガラクトンに

isolated from cooking liquor at each cooking stages

Chemical composition of polysaccharide isolated, %				Chemical composition, % on dry wood				
Glucan	Mannan	Araban	Xylan	Galactan	Glucan	Mannan	Araban	Xylan
1.7	0.4	4.1	84.1	0.12	0.02	0.01	0.05	1.01
1.6	trace	0.1	97.5	0.01	0.02	trace	trace	1.46
1.8	0.6	3.8	86.8	0.11	0.03	0.01	0.06	1.39
1.9	0.1	0.5	96.7	0.02	0.04	trace	0.01	1.93
1.9	0.5	4.3	83.9	0.25	0.05	0.01	0.12	2.27
2.4	trace	1.0	95.6	0.02	0.04	trace	0.02	1.53
4.9	trace	4.9	78.9	0.26	0.11	trace	0.11	1.82
3.7	0.1	3.4	85.6	0.07	0.03	trace	0.03	0.77
6.3	trace	5.1	75.2	0.28	0.13	trace	0.11	1.58
4.9	0.2	1.6	85.5	0.05	0.03	trace	0.01	0.51
2.2	0.6	4.0	86.9	0.09	0.03	0.01	0.06	1.22
2.3	trace	1.8	94.8	0.03	0.06	trace	0.05	2.65
5.8	1.3	4.3	80.6	0.12	0.09	0.02	0.07	1.21
1.4	trace	1.6	96.1	0.05	0.07	trace	0.09	5.09
11.5	1.7	4.5	72.5	0.17	0.20	0.03	0.08	1.23
2.8	trace	1.6	93.4	0.05	0.06	trace	0.04	2.06

においては、 NaBH_4 添加の段階 1 の値は大きすぎるし、普通蒸解における段階 1, 2 の値はやや少なすぎるようであり、これらの値は絶対量の少ないために起きた定量誤差と考えられ、確実ではないが、全体的に見て、初期の蒸解残渣よりの損失量の多いことや、蒸解液中より単離できる量が多く、その比は蒸解の進行により変化するように見えない。このことは、アラボガラクトンの高分岐構造³¹⁾ によるものと思われる。この高分岐構造はアルカリに対する溶解性が高く、ピーリング反応に対する抵抗性が強いことが知られている¹¹⁾。

グルコマンナンはマンナン量として見ると、単離できる絶対量が非常に少なく、単離量と損失量の比も小さい。 NaBH_4 を添加しても、その値は余り高くないが、普通蒸解のときと比較すれば、相対的には顕著な増加である。単離量と損失量の比の小さい原因として、グルコマンナンの蒸解中での損失は、蒸解残渣より溶出されて失なわれることはほとんどなく、蒸解残渣中でピーリング反応により崩解し、損失して行くためと思われる。このことが NaBH_4 添加による安定化で、蒸解残渣中に残存する量を著しく高める原因となっていると考えられる。また、溶出された部分も、 NaBH_4 添加による安定効果はかなり高い。

つぎにキシランについて見れば、 NaBH_4 添加により損失量に対して、段階 1 では 77.4 %、段階 3 では 58.3 % の高い率で単離できた。これは、普通蒸解の同段階と比較すれば、非常に顕著な安定化である。Meller¹⁶⁾ は NaBH_4 添加蒸解で、蒸解残渣中に表われたキシランの安定効果の悪さから、末端基構造について疑問を出しているが、蒸解液中でのこの高い効果は、キシランも還元性末端基をもっていることを示している。しかしキシランの NaBH_4 による安定化が、グルコマンナンと異なり、安定化しても蒸解残渣中に残らないで、蒸解液中に溶出して存在する。これが収率向上につながらない原因で、この溶出キシランを有効に蒸解残渣中に残存させる方法を見出さないと、広葉樹材を原料とした場合高い収率の向上は期待できない。またこの NaBH_4 添加により、蒸解液中に溶出して存在する多量のキシランは、段階 3 から 4 に進む間に急速に崩解する。この崩解は同時期の蒸解残渣中のキシランでのそれより著しい。

3.4 キシランのアルカリ崩解にたいする抵抗性と溶解性

キシランは普通蒸解でも、末期の蒸解残渣中にかなりの量が存在し、 NaBH_4 を添加してもその残存率の増加はグルコマンナンのように顕著でない。また蒸解液中に多量のキシランが溶出しており、これは NaBH_4

添加により、顕著に安定化することがわかった。これらのことは、キシランが未還元でも最初から、アルカリ崩解に対しかなりの抵抗性をもっており、またアルカリに対する溶解性も高いことを意味するものと思われる。キシランのアルカリに対する溶解性の高いことは、広葉樹材キシランが脱リグニンすることなしに、よくアルカリによる抽出で単離できる事実と一致する³⁰⁾³²⁾。これらのグルコマンナンと異なるキシランの挙動は、キシランの構造上の特性にあると考えられる。

カンパのキシランは、0-アセチル-(4-0 メチルグルクロノ) キシランであるといわれ、その構造はキシロピラノース残基の β 1-4 結合の直鎖であり、C-3 の水酸基の多くはアセチル化されており、平均 12~13 % のアセチル基が含まれている。また C-2 の位置にキシロース残基 10 個あたり 1 個程度の 4-0 メチルグルクロン酸がついているといわれている³⁰⁾³²⁾。この構造は、キシロースのアルカリに対する溶解性の高い原因となっていると考えられる。

しかしピーリング反応に対する抵抗性については、アセチル基は低い濃度のアルカリで容易に分離するといわれており、⁹⁾¹¹⁾¹⁵⁾ また C-2 に置換しているグルクロン酸は、低い温度や、低い pH では安定であり、ピーリング阻止作用があるが、高温では容易に除去され阻止効果がないといわれている¹²⁾¹⁵⁾²⁹⁾。しかし最近 Zinbo and Timell³²⁾ がアスペン材のキシランについての詳細な研究から、C-3 の位置に 1 分子当り 2~3 個の短い分岐があると報告している。針葉樹材のキシランは C-3 にアラビノースの分岐があり、これがピーリング反応に強い抵抗を有することが報告されているが¹¹⁾¹⁵⁾¹⁶⁾、広葉樹材キシランにも C-3 に分岐があれば、同じようにピーリング反応に対する抵抗性が考えられ、この実験の結果をよく説明していると思われる。

3.5 脱リグニン

NaBH_4 添加蒸解において、針葉樹材ではリグニンのカルボニル基の還元により、脱リグニン速度が低下すると報告¹⁵⁾ されているが、この実験では、初期においてややその傾向が見られたが、蒸解末期の蒸解残渣中のリグニン量は、普通蒸解のときより少なかった。これは蒸解液の pH が高くなったことに主な原因があると思われるが、針葉樹リグニンと構造が相違することも原因していると考えられる。

4. 結 論

シラカンパ材のクラフト法によるパルプ化で、収率を増加させる目的で NaBH_4 を添加して蒸解を行なっ

ても、普通蒸解に比して、同一活性アルカリで行なえば、2%程度の収率向上にしかならない。これはシラカンパ材の主要ヘミセルロースであるキシランの増加が、グルコマンナンのように顕著な増加を見せないからである。

収率の増加しない原因の一つに、 NaBH_4 添加により、多糖類のアルカリ崩解から生ずる酸性物質の減少がおこり、蒸解液の pH が高くなることが原因している。活性アルカリ量を少なくし、最終 pH を低くすれば、もう少し高い収率増加が期待できる。

また普通蒸解でもかなりの量のキシランが蒸解液中に存在する。 NaBH_4 添加により、蒸解残渣（パルプ）中で表われるよりも著しいキシランの安定化が、この蒸解液中のキシランにおこる。この溶出されたキシランを蒸解残渣中により多く残存させる方法を見いだせば、高い収率増加となる。

これらのことは、キシランがグルコマンナンと異なり、元来アルカリに対する溶解性が高く、ピーリング反応に対する抵抗性も強いと思われる、この原因としてキシランの分岐構造が考えられる。

本研究の一部は昭和41年4月、第16回日本木材学会大会で発表した。また昭和40年度文部省科学研究費（各個研究）を受けた。

参 考 文 献

- 1) Isbell, H. S.: J. Res. Nat'l. Bur. Stand. 32, 45 (1944)
- 2) Richtzenhain, H. and Abrahamsson, B.: Svensk Papperstidn. 75, 363 (1954)
- 3) Whistler, R. L. and Corbett, W. M.: J. Am. Chem. Soc. 78, 1003 (1956)
- 4) Whistler, R. L. and BeMiller, J. N.: ibid. 82, 457 (1960)
- 5) Hirst, E. L.: Proceed. Wood Chem. Symposium. 53 (1961)
- 6) Samuelson, O.: Svensk Papperstidn. 64, 694 (1961)
- 7) Meier, H.: ibid. 65, 299 (1962)
- 8) Mutton, D. B.: Pulp and Paper Mag. Can. 65 T 41 (1964)
- 9) Aurell, R.: Svensk Papperstidn. 67, 43 (1964)
- 10) Aurell, R.: ibid. 68, 59 (1965)
- 11) Simonson, R.: ibid. 66, 839 (1963)
- 12) Simonson, R.: ibid. 68, 275 (1965)
- 13) Hartler, N.: ibid. 62, 467 (1959)
- 14) Hartler, N.: ibid. 65, 513 (1962)
- 15) Aurell, R. and Hartler, N.: Tappi. 46, 209 (1963)
- 16) Meller, A.: ibid. 46, 317 (1963)
- 17) Worster, H.: Pulp and Paper Mag. Can. 66, T436 (1965)
- 18) 氏家雅男: 北大演習林報告 20, 280 (1959)
- 19) Husemann, E.: J. Prakt. Chem. 155, 13 (1940)
- 20) 三宅基夫: 日本林学会北海道支部講演集 13, 7 (1964)
- 21) 三宅基夫, 奥山寛: 日本木材学会大会研究発表要旨 15, 146 (1965)
- 22) Saeman, J. F., Moore, W. E. Mitchell, R. L. and Millett, M. A.: Tappi. 37, 336 (1957)
- 23) Timell, T. E.: ibid. 40, 568 (1957)
- 24) Timell, T. E., Glaudemans, C. P. J. and Currie, A. L.: Anal. Chem. 27, 1916 (1956)
- 25) Aurell, R.: Svensk Papperstidn. 66, 437 (1963)
- 26) Aurell, R.: Tappi. 48, 80 (1965)
- 27) Jacopian, V.: Zellstoff u. Papier. 9, 259 (1963)
- 28) Hamilton, J. K., Partlow, E. V. and Thompson, N. S.: Tappi. 41, 803 (1958)
- 29) Thompson, N. S., Kaustinen, O. A. and Ross, R. J.: ibid. 46, 490 (1963)
- 30) Timell, T. E.: Adv. Carbohydrate Chem. 19, 247 (1964)
- 31) Timell, T. E.: Adv. Carbohydrate Chem. 20, 409 (1965)
- 32) Zinbo, M. and Timell, T. E.: Svensk Papperstidn. 68, 647 (1965)

日本化学会第19年会講演会 5B209 液体亜硫酸中に於ける高分子物質の挙動 (第3報) セルロースの溶解過程

東北パルプ製技術研究所

秦 邦男・○横田金吾・長谷川煌

1. 液体亜硫酸中に於ける高分子物質の挙動、特に天然セルロースの溶解過程について検討した。

2.3 前報(第18年会)では、セルロースがデチ

ルアミン、トリエチルアミン等のアミン類の共存下で、容易に液体亜硫酸に溶解する現象を見出し、セルロースを完全に溶解するために必要なアミン量は、グルコース単位当り約3モルであって得られたビスコース様の粘稠液に可紡性のあること等について報告した。

本報でも溶解に必要なアミン量についてデチルアミン、トリエチルアミン及びピペリジンを用いて更に詳

p. 52につづく