HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ツガサルノコシカケ(Fomitopsis pinicola)によって腐朽したエゾマツ材(Picea jezoensis)のヘミセルロース
Author(s)	氏家, 雅男
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 24(1), 275-289
Issue Date	1965-08
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/20840
Type	bulletin (article)
File Information	24(1)_P275-289.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

ツガサルノコシカケ (*Fomitopsis pinicola*) によって腐朽したエゾマツ材 (*Picea jezoensis*) のヘミセルロース

氏家雅男*

Hemicellulose of *Picea jezoensis* decayed by *Fomitopsis pinicola*

By

Masao UJIIE**

目　　次

緒　　言 …… 275
試　　料 …… 276
実験方法 …… 277
1. 温水および冷アルカリによる抽出と抽出物の分析 …… 277
2. ヘミセルロースの単離と分析 …… 278
結果と考察 …… 279
1. 試料の容積重と化学的組成 …… 279
2. 温水抽出物の化学的成分 …… 281
3. 冷アルカリ溶液による抽出物の化学的成分 …… 282
4. 単離ヘミセルロースの性質 …… 285
摘　　要 …… 286
参考文献 …… 287
Summary …… 288

緒　　言

天然にある木材は腐朽菌の作用をうけて腐朽する。その際木材腐朽菌は酵素を分泌して木材の細胞膜を構成するセルロース，ヘミセルロースおよびリグニンを簡単な可溶性の物質に分解し，これを栄養物に利用しながら一層腐朽を拡大していく。それに伴って次第に木材の容積重，強度は低下し，化学的組成は変化して，木材の物理的ないし化学的利用価値は大きく失われる。現在腐朽によって損耗する木材量は多く，とくに北海道では用材として搬出される前に林内で各種腐朽菌におかされるものはさらに多いと思われる。

* 北海道大学農学部林産製造学教室，助手，農学博士
** Assistant, Doctor of Agriculture, Institute of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido Univ.

腐朽菌を大別すると，一つは木材質の中で主として炭水化物を分解し，リグニンを残すもので，材の色は褐色を帯びてくる。これを赤ぐされといい，そのような菌を褐色腐朽菌といっている。一方セルロースよりもリグニンを好んで分解するものは，腐朽材中で次第に炭水化物の量をまし，材の色は白色を帯びてくる。これを白ぐされといい，その菌を白色腐朽菌といっている。さらに川瀬[5)~7)]はこの中間の型ともいわれる炭水化物とリグニンの両者を分解する菌を木材分析の結果よりみいだしているので，現在は大きく三つに分れるといえよう。

これまで腐朽材の成分に関しておこなった研究の中で，片山[4)]，WEHMER[16)]およびROSE[13)]のものが古く，FALCK[1)]により，その基礎が確立されたと考えられる。また最近ではSCHUBERT[14)]，福山[2)]，川瀬[5)~8)]，樋口[3)]および香山[9)~11)]らの報告がある。

本報告では典型的な褐色腐朽菌であるツガサルノコシカケ (*Fomitopsis pinicola*) により腐朽したエゾマツ (*Picea jezoensis*) 材を試料とし，各腐朽段階における温水およびアルカリ抽出成分の変化，ことにヘミセルロースの変化を究明した。

ヘミセルロースとは一般にセルロースに随伴する多糖類で，比較的濃度の低いカセイアルカリに溶解し，また濃度の低い無機酸とともに加熱すると容易に加水分解され，ペントースとヘキソースなどになるものである。ここで筆者はヘミセルロースの探究法として，各試料を温水ないし0.1, 1, 5および10%の冷カセイソーダ溶液で処理し，えられた抽出物を酸加水分解して，ペーパークロマトグラフィーにより，その構成糖を検索した。またこの方法ではヘミセルロースとともにリグニンも抽出されるので，あらかじめホロセルロースを調製してから，カセイソーダで主としてヘミセルロースのみを抽出し，単離精製してその性質をしらべた。

本研究をおこなうに当り，試料を提供され，いろいろ御指導を賜った北大林産製造学教室農学博士川瀬助教授に深甚の謝意を表する。

試　　料

供試材は川瀬の提供によるものである。これは昭和31年4月，北海道大学苫小牧演習林で採取したエゾマツ風倒木で，典型的な褐色腐朽菌であるツガサルノコシカケによりかなり腐朽していた。この材から肉眼でつぎの4段階にわけて試料を調製した。

試料番号	腐朽段階 (Degree of decay)	部　位
0	健　全 (Sound)	地上5 m の材幹部
1	変　色 (Stained)	健全部に隣接する変色部
2	中期腐朽 (Rotted)	地上2.7 m のクリーム色の腐朽部
3	末期腐朽 (Most rotted)	地上2.7 m の橙褐色の完全腐朽部

Table 1. Specific gravity and chemical composition of samples

Degree of decay	Specific gravity	Ash (%)	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Solubility in (%)				Total pentosan (%)	Methyl pentosan (%)	CROSS & BEVAN cellulose (%)	Holocellulose (%)	Lignin (%)
					cold water	hot water	1% NaOH	alcohol-benzene					
0	0.33	0.44	—	—	1.2	2.2	14.3	1.1	12.5	1.6	60.2	73.0	27.5
1	0.34	0.48	—	—	1.6	3.0	16.8	1.8	11.6	1.4	57.1	69.7	27.3
2	0.32	0.51	—	—	5.6	10.7	37.4	3.3	11.1	3.0	43.9	57.1	32.2
3	0.24	0.60	54.2	6.3	6.6	12.3	58.0	10.4	12.4	6.6	37.0	40.8	41.3

これらの試料は川瀬[5]によると第1表のような容積重と化学的組成をもっている。

実 験 方 法

1. 温水および冷アルカリによる抽出と抽出物の分析

木材は腐朽するとともに，抽出量が増加するので，温水およびアルカリに抽出される物質とくにヘミセルロースの変化をみるため，つぎの実験をおこなった。なおアルカリ抽出の場合は，ヘミセルロースがその薬液により一部分解されるので，それを最小限におさえるよう，加熱することなく，また接触の時間を短かくした。

a) 抽　出……60～100 メッシュの各試料 1 g に 100 ml の水または 0.1%，1%，5% および 10% のカセイソーダ溶液を加え，温水処理の場合は 3 時間冷却器をつけて煮沸し，アルカリ処理の場合は常温に 1 時間保った。その後抽出液を濾過し，残渣より抽出率を算出した。なお温水処理の際は抽出液の pH を比色紙により測定した。

b) 抽出物の加水分解……抽出物の処理は氏家の方法[15]にしたがった。すなわち各抽出液に硫酸を加えて，それぞれ 3% 硫酸濃度とし，2 時間冷却器をつけて煮沸し，抽出されたヘミセルロースを加水分解した。その際えられた不溶物は加水分解残渣として定量した。

c) 加水分解残渣中のメトキシル基の定量……腐朽部抽出物中に含まれるリグニン量を知るため，その目安としてメトキシル基を定量した。試料は中期および末期腐朽部で，これから 10% カセイソーダ溶液で抽出後，酸加水分解により沈澱した不溶残渣を用いた。絶乾残渣 5 mg をとり，VIEBÖCK の容量法[12]にしたがった。すなわち PREGL と同様な装置を用い，残渣をヨード水素酸で分解し，生成するヨードメチルをブロムを滴下した氷酢酸および酢酸ソーダ液にとらえた。過剰のブロムをギ酸で分解した後ヨード定量法と同様にヨードカリを加えて，1/100 N チオ硫酸ソーダ溶液で滴定し，その消費量よりメトキシル基含有率を算出した。

d) 加水分解液中の還元糖の定量と糖液の精製……加水分解液の一部をとり，BERT-

RAND 法にしたがい，その中に含まれる還元糖をグルコースとして定量し，試料および抽出量に対するパーセントであらわした。他方残った液については，カセイソーダで中和後，減圧濃縮してわずかに硫酸ソーダの結晶があらわれるところでやめ，これに約4倍量のエタノールを加えて炭水化物を抽出し，無機物を濾別後再びアルコール溶液を濃縮して精製糖液をえた。

e) 加水分解液のペーパークロマトグラフィー……この糖液をペーパークロマトグラフィーによって分別し，構成する炭水化物を検索した。その際既知の糖も両端にスポットしてそれらを同定した。なお温水抽出液の一部については，加水分解せずにそのまま減圧濃縮して，含有する炭水化物を検索した。クロマトグラフィーの条件はつぎのとおりである。

濾　紙；東洋濾紙 No. 50

展開液；*n*-ブタノール：ベンゼン：ピリジン：水 (10:2:5:5)

展開法；多段4回上昇法

顕色剤；アニリンフタレート

2. ヘミセルロースの単離と分析

直接木材からアルカリ溶液でヘミセルロースを抽出する際には，とくに腐朽材では，これとともにリグニンなどが多量に混入するため，ここではあらかじめ各試料から亜塩素酸ソーダ処理によってホロセルロースを調製[17]して，これよりアルカリでヘミセルロースを抽出単離し，さらに c) より h) までの方法でその性質をしらべた。

a) ホロセルロースの調製……40～60 メッシュの各試料5 g をとり，SOXHLET 抽出器を用いて，アルコール・ベンゼン等量混液により前処理をおこなった。抽出液が完全に着色しなくなった後，これらの脱脂試料を乾燥秤量した。えられた脱脂試料3 g に対し常法にしたがって亜塩素酸ソーダ，酢酸，水を加えて加熱し，4回の処理をくりかえしてホロセルロースをえた。

b) ヘミセルロースの単離……ホロセルロース 1 g に 100 ml の 5% カセイソーダ溶液を加え常温で2時間処理した。えられた抽出液を酢酸で中和し，約4倍量のエタノールを加えてヘミセルロースを沈澱した。これを遠心分離器により分離し，エタノール，エーテルでそれぞれ数回ずつ洗滌した後，減圧で乾燥して白色のヘミセルロース粉末をえた。

c) ヘミセルロース中の灰分の定量……白金舟にヘミセルロース 20 mg をとり，ミクロマッフル中で燃焼し酸化物として定量した。なお灰分はヘミセロースに吸着した夾雑物と考えられるので，以下の分析値は無灰物に換算して求めた。

d) ヘミセルロース中のペントザンの定量……ヘミセルロース 0.2 g を用い，標準木材分析法に準じて処理し，KRÖBER の表によってペントザンを算出した。その際メチルペントザンの定量をおこなわず，両者をペントザンとして表示した。

e) ヘミセルロースの加水分解……ヘミセルロース 0.2 g に 1 N 硫酸を加えて煮沸し，加水分解をおこなった。残渣は 1G4 のグラスフィルターにとり加水分解残渣として定量した。分解液は炭酸バリウムで pH 6 に中和され，生じた硫酸バリウムを東洋濾紙 No. 5 C で除去し，えられた精製液の一部は還元糖の定量に，他は減圧濃縮してペーパークロマトグラフィーに供した。

f) 加水分解液中の還元糖の定量……上述の糖液を BERTRAND 法にしたがって，グルコースとして定量し，最初に秤取したヘミセルロースに対するパーセントで表示した。

g)ヘミセルロースの重合度……王研式粘度計を用い，粘度法により重合度を測定した。ヘミセルロース 0.1 g を 5% カセイソーダ溶液に溶解し，20°C の恒温槽に入れ，常法によりその相対粘度を求めた。重合度の算出には STAUDINGER の $K_m = 5 \times 10^{-4}$ の粘度恒数を適用した。またヘミセルロース抽出液についても，そのまま単離をしないで同様に粘度を測定して重合度を算出した。

h) 加水分解液のペーパークロマトグラフィー……ヘミセルロースを構成している炭水化物を検索するため，上述の濃縮したヘミセルロース加水分解液の一部を用いて，前記の方法によりペーパークロマトグラフィーをおこなって，既知の糖からそれらを同定した。

結果と考察

1. 試料の容積重と化学的組成

第 1 表に示されるとおり，エゾマツの腐朽材は腐朽度の進行とともに，容積重は健全部の 0.33 から末期腐朽部の 0.24 まで低下する。しかし腐朽の極めて初期の段階と考えられる変色部の容積重は 0.34 で，かえってわずかながら上昇している。これは部分の相違によるものと推察される。一方腐朽部においては，木材細胞を構成する炭水化物が消費されたため，多孔質となり，キシロメーター法では測定できない状態であった。またこれは強く手でもみほぐすことにより簡単に崩壊してしまった。

各腐朽段階別の化学的組成として，灰分は健全部の 0.44% から末期腐朽部の 0.60% まで次第に上昇していく傾向にある。これは木材細胞間にある無機物はおかされないまま残っていることによるものと思われる。炭水素分析の結果は末期腐朽部についてのみおこなわれたに過ぎないが，炭素が 54.2% であり，健全木材の 48～50% とくらべかなり高い値を示している。これは赤ぐされのために木材中の炭水化物を主として消費し，炭素含有率の高いリグニンを残した結果によるものである。冷水，温水，1% カセイソーダおよびアルコール・ベンゼン抽出物は腐朽とともに次第にその量を増している。ことに 1% カセイソーダによる場合，末期腐朽部では試料の半分以上にあたる 58.0% も抽出されている。これはセルロースおよびリグニンが腐朽菌により分解あるいは解重合され，希アルカリで極

めて抽出され易い状態に変ったことをよく示している。つぎに主要成分について考察すると，ペントザンは，全ペントザンの含有率としては健全部から腐朽部をとおして11.1%ないし12.6%で大して変化がないが，メチルペントザンの含有率は腐朽とともに著しく上昇している。この結果キシラン，アラバンなどからなるペントザンは腐朽部ではかなり低い。またセルロースは赤ぐされのため，腐朽の進行に伴って著しく減少し，その含有率は健全部の60.2%から末期腐朽部の37.0%まで低下する。この傾向はホロセルロースにおいてもほぼ同様である。一方リグニンはこの菌により一部は分解，解重合をうけていると推定されるが，大部分は腐朽材中に残留して，その定量値を著しく高め，健全部の27.5%のリグニン含有率が，末期腐朽部では41.3%と増加している。

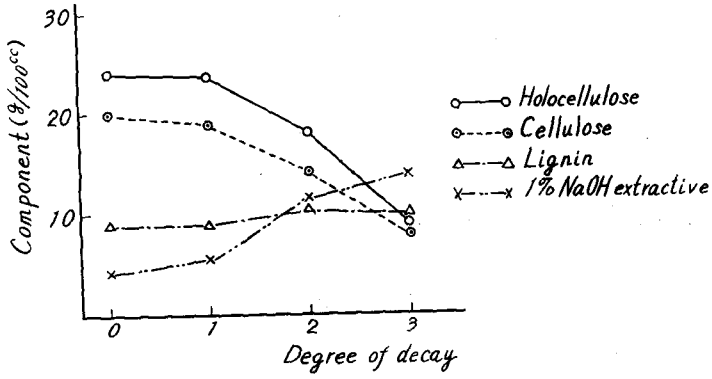

Fig. 1. Changes in absolute weight of components of samples

腐朽による成分絶対量の変化をみるために，各成分を100 ml当りのg数であらわしたものは第1図のとおりである。この結果1%カセイソーダ抽出物は絶対量においても，腐朽の進行とともに増加し，健全部の4.71 gが末期腐朽部では13.92 gとなり，主要成分の一部が可溶性物質に変化したことを示している。その反面炭水化物は減少し，セルロースは健全部の19.87 gが末期腐朽部の8.88 gと半分以下に減少しており，ホロセルロースも同様に24.08 gが9.79 gと減少し，その割合はセルロースにくらべ一層顕著である。一方リグニンは健全部の9.07 gが中期および末期腐朽部ではそれぞれ9.92 gと10.31 gで，約1 g増加しており，これは腐朽によって炭水化物の一部が分解縮合し，リグニンとして定量された結果であろうと思われる。しかし腐朽による木材の収縮も考えられるので，この点についてはさらに検討を要する。

結局，供試材は腐朽とともにその化学的組成をかえ，抽出成分とリグニンの含有率をまし，炭水化物の含有率を減少した。しかし変色部はまだ腐朽の極めて初期の段階であり，主要成分においてはほとんど健全部とかわりなく，抽出物においてわずかに増加する傾向を示した。

Table 2. Components of extractive with hot water

Degree of decay	Extractive (%)	pH of extractive	Reducing sugar %		Residue on hydrolysis %		Constituents of carbohydrate					
			a	b	a	b	Xylose	Arabinose	Mannose	Glucose	Galactose	Oligosaccharide
0	2.2	5.6	94.6	2.1	0	0	— (−)	++ (++)	trace (−)	— (−)	— (−)	— (−)
1	2.9	5.2	81.7	2.4	trace	trace	— (−)	++ (++)	trace (−)	— —	— —	— —
2	10.7	4.4	41.2	4.4	5.5	0.6	+++ (+)	++ (+++)	+++ (trace)	+ (trace)	trace (trace)	— (+)
3	12.3	4.0	35.8	4.4	6.3	0.8	+++ (+)	++ (++)	++ (trace)	+ (trace)	trace (trace)	— (+)

Note, a ; on the basis of extractive.
b ; on the basis of original sample.
Parenthesis ; chromatogram of carbohydrate without hydrolysis.

2. 温水抽出物の化学的成分

各腐朽段階における温水抽出率，抽出液の pH および抽出物の成分は第2表のとおりである。その抽出率は健全，変色の段階ではそれぞれ2.2% と 2.9% で極めて少ないが，腐朽の段階に入ると，中期および末期腐朽部でそれぞれ10.7% と 12.3% の値を示し，健全部の5〜6倍に達している。抽出液の pH は常に酸性であるが，腐朽とともに低下し，健全部の5.6から末期腐朽部の4.0まで変化する。抽出液を加水分解して，BERTRAND 法により還元糖を定量した結果を抽出量のパーセントであらわすと健全部は 94.6% となり，末期腐朽部では 35.8% となる。このことは健全部では抽出量は極めて少ないが，その大部分は炭水化物であり，一方腐朽部では抽出量は多くても，その抽出物の中には炭水化物以外のものがかなり多く含まれていることを示している。さらにこの還元糖の量を試料に対するパーセントであらわすと，健全部では 2.1%，末期腐朽部では 4.4% となり，抽出される炭水化物の量は腐朽によって約2倍に増加している。しかし腐朽部の抽出物には，この他リグニンがかなり多く含まれ，これを加水分解残渣として定量した。すなわち健全部では 0，変色部では痕跡の加水分解残渣量は中期および末期腐朽部では，抽出量に対してそれぞれ5.5% と 6.3% に増加する。またこれらを原試料に対してあらわすと，それぞれ0.6% と 0.8% になる。腐朽部の抽出物中，還元糖量と加水分解残渣を加えたものを温水抽出量とくらべると，この和は到底抽出量に達していない。このことから抽出液を酸性加熱した際には沈澱しない不明なものがかなり存在することが判明した。

抽出液をそのまま減圧濃縮してペーパークロマトグラフィーでその炭水化物を検索した結果，括弧の中に示されるように健全および変色部ではアラビノースのみが認められ，腐朽するにしがたい，アラビノースの他にキシロースと痕跡のマンノース，グルコースおよびガラクトースが認められた。その他腐朽部ではペーパーの出発点に留るものと，わず

かに上昇したオリゴ糖と思われるものが検出された。つぎに抽出液を加水分解したもの，すなわちヘミセルロースを構成するものもあわせて同様にペーパークロマトグラフィーで検索した結果，健全部と変色部ではアラビノースと痕跡のマンノースが認められ，腐朽部では多量のキシロースの他に，アラビノース，マンノースとわずかのグルコースおよびガラクトースが認められた。このことから腐朽部では，ヘミセルロースを構成するキシラン，マンナンの一部が温水により抽出されたことが判明した。

結局，温水抽出物は，健全および変色部ではその量が少なく，その大部分はアラビノースである。一方腐朽部では抽出率が上昇し，炭水化物の量も健全部の約2倍に達し，その中にはアラビノースの他にキシラン，マンナンなどの温水可溶の低重合ヘミセルロースも含まれていた。しかしその他腐朽部の抽出物にはリグニンと考えられる加水分解残渣および酸性加熱の際に沈澱しないもの，つまりこれらの方法では定量されなかったものもかなり含まれていた。

3. 冷アルカリ溶液による抽出物の化学的成分

各腐朽段階における，0.1%，1%，5% および 10% 冷カセイソーダ溶液による抽出率および抽出物の成分は第3表ないし第6表に示されている。また各段階における抽出率の変化を図に示すと第2図のとおりである。

第3表の 0.1% 冷カセイソーダ溶液による抽出の場合，抽出率は健全および変色部に

Table 3. Hydrolyzate of extractive with 0.1% cold caustic soda solution

Degree of decay	Extractive (%)	Reducing sugar (%)		Residue on hydrolysis (%)		Constituents of carbohydrate				
		a	b	a	b	Xylose	Arabinose	Mannose	Glucose	Galactose
0	1.7	86.9	1.5	5.9	0.1	+	+	−	−	−
1	2.4	74.5	1.8	5.6	0.1	+	+	−	−	−
2	8.8	49.6	4.4	5.9	0.5	++	++	+	+	trace
3	14.6	31.0	4.5	23.7	3.5	++	+	+	+	taace

Table 4. Hydrolyzate of extractive with 1% cold caustic soda solution

Degree of decay	Extractive (%)	Reducing sugar (%)		Residue on hydrolysis (%)		Constituents of carbohydrate				
		a	b	a	b	Xylose	Arabinose	Mannose	Glucose	Galactose
0	2.5	80.2	2.0	6.5	0.2	+	+	−	−	−
1	3.3	67.5	2.2	8.5	0.3	+	+	−	−	−
2	13.9	35.1	4.9	7.4	1.0	++	+	+	+	trace
3	22.0	24.8	5.5	24.8	5.5	+++	+	+	+	trace

Table 5. Hydrolyzate of extractive with 5% cold caustic soda solution

Degree of decay	Extractive (%)	Reducing sugar (%)		Residue on hydrolysis (%)		Constituents of carbohydrate				
		a	b	a	b	Xylose	Arabinose	Mannose	Glucose	Galactose
0	4.0	48.1	1.9	7.9	0.3	+	+	−	−	−
1	4.9	51.8	2.5	7.8	0.4	+	+	−	−	−
2	28.2	17.6	5.0	33.9	9.6	++	++	+	+	trace
3	44.6	12.8	5.7	57.8	25.8	++	++	+	++	trace

Table 6. Hydrolyzate of extractive with 10% cold caustic soda solution

Degree of decay	Extractive (%)	Reducing sugar (%)		Residue on hydrolysis (%)		Costituents of carbohydrate				
		a	b	a	b	Xylose	Arabinose	Mannose	Glucose	Galactose
0	4.8	44.1	2.1	7.8	0.4	+	+	−	−	−
1	5.6	42.6	2.4	10.8	0.6	+	+	−	−	−
2	33.0	11.5	3.8	49.1	16.2	++	++	trace	+	trace
3	49.4	10.8	5.3	61.8	30.5	++	+	trace	++	trace

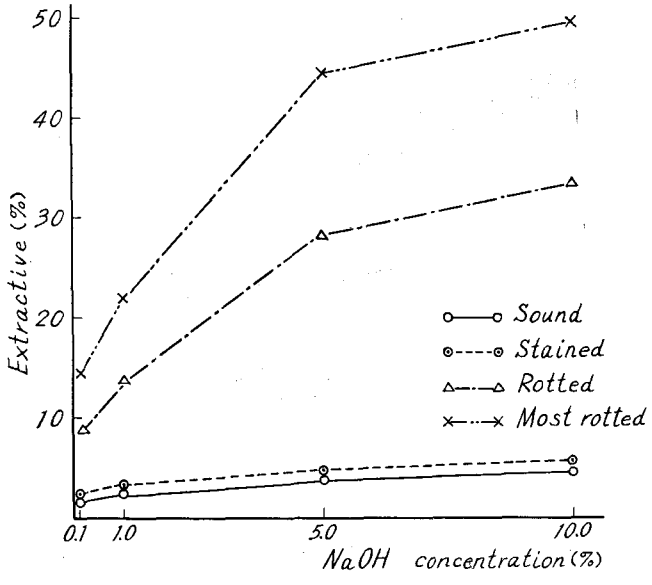

Fig. 2. Changes of extractive with different concentrations of cold caustic soda

おいてそれぞれ1.7%と2.4%で極めて少なく，温水抽出物より低い値を示している。しかし末期腐朽部では14.6%となり，温水抽出率よりも高い。加水分解液中に含まれる還元糖は，温水の場合と同様な変化を示し，抽出量に対するパーセントは，健全部の86.9%から末期腐朽部の31.0%まで低下する。また加水分解残渣の含有率はかなり高くなり，健全部では抽出量に対し5.9%であるが，末期腐朽部では23.7%と増加し，これは試料に対して3.5%となる。このことから腐朽部のリグニンは極めてうすいアルカリに溶出することが判明した。一方抽出液中のヘミセルロースを構成する炭水化物は，ペーパークロマトグラフィーの結果健全および変色部にもキシロースが認められ，腐朽部では温水抽出物の加水分解液と同様な結果を示している。

第4表の1%冷カセイソーダ溶液による抽出の場合は，抽出率は健全部では2.5%であるが，末期腐朽部においては22.0%とかなり増加している。しかしその成分は0.1%溶液による抽出の場合とほぼ同様な傾向を示している。

第5表の5%冷カセイソーダ溶液による抽出の場合は，抽出率はさらに高くなり，中期および末期腐朽部ではそれぞれ28.2%と44.6%で，1%溶液の場合のそれぞれ約2倍に増加している。加水分解液中の還元糖の含有率は，試料に対して健全部では1.9%，末期腐朽部では5.7%となり，1%溶液による抽出の場合とくらべ，とくに増加せず，加水分解残渣の量のみが著しく増加している。

さらに第6表に示される10%冷カセイソーダ溶液による抽出の場合は，抽出率は5%の溶液の場合より，わずかに増加している。また抽出される炭水化物の量は前者とくらべとくに多くないので，抽出量に対する還元糖の含有率は減少し，逆に加水分解残渣の含有率は一層高くなっている。とくに末期腐朽部の加水分解残渣は試料に対し30.5%にも達している。一方，木材分析法による試料のリグニン含有率は41.3%であり，この両者を同質のものと仮定すれば，全リグニンの約75%が10%溶液により抽出されたことになる。またこの残渣中のメトキシル基含有率は，中期腐朽部で8.6%，末期腐朽部では6.9%と定量されたので，一般エゾマツリグニンのそれは14～15%であるところから，この加水分解残渣中には，炭水化物に由来するものか，あるいは腐朽にともなって脱メトキシルしたリグニン分解物が，きわめて多く混入していることを示している。

結局，0.1%カセイソーダ溶液から10%カセイソーダ溶液まで処理薬品の濃度が上昇するにしたがい，腐朽部の抽出率は第2図に示されるとおり著しく増加した。しかし抽出される炭水化物の量はアルカリ濃度によっては大して変化せず，健全部では試料に対し，還元糖の量は1.5%から2.1%まで，末期腐朽部では4.5%から5.7%（5%カセイソーダ溶液による抽出）となった。また抽出量の少いものは，その成分の大部分は炭水化物とくにペントザンであるが，抽出量が増加すると，つまりアルカリ濃度が高くなると，腐朽部で

Table 7. Properties of isolated hemicellulose

Degree of decay	Extractive (%)	Hemicellulose (%)	Ash (%)	Pentosan (%)	Reducing sugar (%)	Residue on hydrolysis (%)	Degree of polymerization	Constituents of carbohydrate				
								Xylose	Arabinose	Mannose	Glucose	Galactose
0	26.5	20.1	5.8	69.0	89.0	0	50 (45)	++	+	++	−	trace
1	28.8	19.2	6.3	67.3	91.6	0	55 (50)	++	+	++	trace	trace
2	45.8	44.1	6.5	59.9	66.9	3.5	50 (45)	++	+	+	++	trace
3	66.0	65.7	7.5	40.3	50.4	4.5	50 (35)	+	+	+	++	trace

Note, Parenthesis; DP of hemicellulose without isolation.

は加水分解残渣の量が増加し，同時にいずれの方法でも定量されないものの量も増加していった。

4. 単離ヘミセルロースの性質

各腐朽段階のホロセルロースよりヘミセルロースを抽出単離し，その性質をしらべた結果は第7表のとおりである。

ヘミセルロースの抽出率はホロセルロースに対し，健全部の 26.5% から末期腐朽部の 66.0% まで腐朽により次第に増加している。これを単離した場合はそれぞれ 20.1% から 65.7% となり，腐朽部のヘミセルロースは抽出液からきわめて高い収率でえられている。しかしこれらのヘミセルロース中には夾雑物として 5.8% から 7.5% の灰分が含まれている。ヘミセルロースを構成するペントザンは健全部の 69.0% から，末期腐朽部の 40.3% まで次第に減少している。これは腐朽部ヘミセルロースには，腐朽によって生じた低重合度のセルロースおよび炭水化物の変質物が同様に含有されているためで，腐朽部ヘミセルロース中のペントザンの含有率は相対的に減少している。還元糖の量も腐朽とともに減少する傾向にある。これは腐朽部ヘミセルロース中には加水分解残渣として定量されるもの，およびいずれの方法でも定量されないものがかなり含まれている結果である。すなわち加水分解残渣は，健全および変色部では 0% であるのに対し，中期および末期腐朽部ではそれぞれ 3.5% と 4.5% の含有率を示している。平均重合度は，抽出液についてそのままおこなった場合は 35～50 であり，単離ヘミセルロースをアルカリで溶解して求めた値は 50～55 であった。いずれも全般的に低く大体同じ値を示しており，このことから種々の腐朽段階のホロセルロースから抽出されたヘミセルロースは，成分あるいは収量が異なっていても，ほぼ同じ重合度であることがわかった。また抽出液より直接重合度を測定した場合は，単離の際に溶液中に留っているような低分子のものも含まれているため，単離ヘミセルロースの場合よりわずかに低い平均重合度を与えたものと思われる。ヘミセルロースを構成する炭水化物については，ペーパークロマトグラムの結果，健全および変色部ではキシロースが最も多く，その他マンノースとアラビノースが認められている。しかし腐朽とともに，

えられたヘミセルロースの加水分解液には，これらの糖とともにかなりのグルコースが認められ，相対的にキシロースの量が減少している。

結局，単離されたヘミセルロースは，いずれの腐朽段階でも，その平均重合度はほとんど同じであったが，それを構成するものとして，健全および変色部では，キシランおよびマンナンが多く，腐朽部ではその他低重合度のセルロースと思われるものがかなり含まれていた。また腐朽部のヘミセルロースには，3～4% の加水分解残渣として定量されるもの，およびいずれの方法でも定量されない物質も含まれていた。

摘　　要

北海道苫小牧で採取したツガサルノコシカケにより腐朽したエゾマツ材を，健全 (0)，変色 (1)，中期腐朽 (2)，および末期腐朽 (3) の4段階にわけて試料を調製し，温水および種々の濃度の冷カセイソーダ溶液による抽出成分，ならびにそれらのホロセルロースより単離したヘミセルロースの性質をしらべた。それらの結果と各腐朽段階別の試料の容積重および化学的組成を考察した結果を総括するとつぎのとおりである。

1) 容積重は，健全部の 0.33 から末期腐朽部の 0.24 まで次第に減少したが，変色部は健全部とかわりなかった。

2) 末期腐朽部の炭素含有率は 54.2% とかなり高かった。これは典型的な褐色腐朽菌により腐朽したものなので，炭水化物が消費され，リグニンとして定量されるものが残されたためである。

3) 木材分析法にしたがって，セルロース，ホロセルロースとして定量された炭水化物は，腐朽の進行とともに著しく減少した。

4) リグニンは健全部の 27.5% から，末期腐朽部の 41.3% まで次第に増加した。しかもこれは絶対量においても増加し，腐朽部のリグニン中には炭水化物の分解縮合したものも含まれていると考えられる。

5) 温水および種々の濃度の冷カセイソーダ溶液で，各腐朽段階の木粉を抽出した場合は，腐朽とともに著しくその抽出量が増加した。

6) 冷カセイソーダ溶液による抽出物中の炭水化物は腐朽によって約2倍に増加したが，アルカリ濃度の変化によっては，その量は大して変らず，濃度の上昇とともに，加水分解残渣が著しく増加した。末期腐朽部の 10% カセイソーダ溶液処理の場合は，試料中のリグニンとして定量されるものの約 75% が抽出された。

7) 抽出物を加水分解して，その炭水化物をペーパークロマトグラフィーで検索した結果，健全部の温水抽出物ではアラビノースが主であったが，腐朽とともにキシロース，マンノースがあらわれてきた。また健全および変色部の 0.1% カセイソーダ溶液による抽

出物では，アラビノースの他にキシロースが認められたが，腐朽部ではキシロースが主で，その他アラビノース，マンノースおよびグルコースが認められた。これは腐朽部のヘミセルロース，セルロースの一部が腐朽によって解重合し，うすい濃度のアルカリに溶出された結果と思われる。

8) 各腐朽段階のホロセルロースより単離したヘミセルロースの収率は，腐朽にともなって増加した。これはセルロースの一部が腐朽によって，ヘミセルロースと同程度の重合度に分解して，一緒に抽出された結果である。ただしこのヘミセルロース中にはすべて約6～7% の灰分が混入していた。

9) ヘミセルロース中のペントザン含有率は健全部では69.0% であるのに対し，末期腐朽部では40.3% とかなり低かった。またヘミセルロースの加水分解液に含まれる還元糖量も健全部の89.0% から末期腐朽部の50.4% まで，腐朽とともに次第に減少した。しかし加水分解残渣は中期および末期腐朽部でそれぞれ3.5% と 4.5% に達した。

10) 単離されたヘミセルロースの重合度は50～55であった。これは5% のカセイソーダによって抽出されたヘミセルロースは，腐朽の段階によって成分あるいは収率が異なっていたとしても，ほぼ同程度の重合度のものであったことを示している。

11) ヘミセルロースを構成する炭水化物には，健全および変色部においては，キシロースが多く，その他マンノースとアラビノースが含まれていた。しかし腐朽の進行とともに，主として低重合セルロースに由来すると思われるグルコースが検出され，相対的に腐朽部ヘミセルロース加水分解液中のキシロースの量が減少した。

参考文献

1) FALCK, R.: Ber. deut. botan. Ges., **44**, 6521 (1926).
2) 福山伍郎・半沢道郎・川瀬　清: 北大演習林研究報告, **16**, 243 (1953).
3) 樋口隆昌・川村一次・河村　弘: 日林誌, **37**, 298 (1955).
4) 片山徹吉: 工化誌, **17**, 611 (1914).
5) 川瀬　清: 北大演習林研究報告, **19**, 1 (1958).
6) 川瀬　清: 木材工業, **16**, 2 (1961).
7) 川瀬　清: 北大農学部紀要, **52**, 186 (1962).
8) 川瀬　清: 木材誌, **9**, 72 (1963).
9) 香山　疆: 木材誌, **8**, 197 (1962).
10) 香山　疆: 木材誌, **10**, 102 (1964).
11) 香山　疆: 木材誌, **10**, 106 (1964).
12) 落合英二・津田恭介・阪本秀策: 有機定量分析法, 微量篇, 南山堂, 179 (1956).
13) ROSE, T. H. and LISSE, M. W.: J. Ind. Eng. Chem., **9**, 284 (1917).
14) SCHUBERT, W. J. and NORD, F. F.: J. Am. Chem. Soc., **72**, 977 (1950).
15) 氏家雅男: 北大演習林研究報告, **20**, 279 (1959).
16) WEHMER, C.: Ber. deut. botan. Ges., **32**, 601 (1914).
17) WISE, L. E., MURPHY, M. and D'ADDIECO, A. A.: Paper Trade J., **122**, No. 2, 35 (1946).

Summary

Spruce wood (*Picea jezoensis*) decayed by *Fomitopsis pinicola* was obtained from Tomakomai, Hokkaido. It was divided into four decay stages, such as sound (0), stained (1), rotted (2) and most rotted (3) by its appearance to the naked eye. These samples, known in chemical composition by wood analysis, were furnished for the studies involving changes of the extractive from different parts of the decayed wood with hot water and different concentrations of cold caustic soda, and properties of hemicellulose isolated from holocellulose of the samples.

The results of discussion of the chemical composition and the experiments may be summarized as follows:

1) Specific gravity decreased during decay from 0.33 of sound part of the wood to 0.24 of most rotted one, but that of stained part was almost same as sound one.

2) Carbon content of most rotted part was as high as 54.2%, because of the decayed wood by typical brown-rot fungus, which consumes carbohydrate of wood and leaves lignin.

3) Carbohydrate determined as cellulose and holocellulose by wood analysis extremely decreased with progress of decay.

4) Lignin increased from 27.5% of sound part to 41.3% of most rotted one. Since the content of lignin of rotted parts was higher than sound one even in absolute quantity, or grams ocuppied in 100 ml of wood, it is explained that the determined lignin contained also a portion of the products derived from carbohydrate of wood, assuming that no shrinkage by decay is regarded.

5) As to the extraction from each part with hot water and different cold caustic soda solutions, percentage of extractive exceedingly rised with progress of decay.

6) Hemicellulose in the extractive from most rotted part with alkali increased twice as much as sound one, while the quantity of hemicellulose did not change by different alkali concentrations. The content of residue on hydrolysis, or acid insoluble matter, was increased in the extractive from rotted parts with elevation of the concentration. In case of the extraction from most rotted part with 10% cold caustic soda, as an example, about 75% of the components determined as lignin present in the sample was extracted.

7) The hydrolyzate of the extractive was examined by paper chromatography. The chromatogram showed that the carbohydrates of the extractive from sound part with hot water were mainly arabinose, but those from rotted parts were xylose and mannose as well as arabinose, and that the carbohydrates from sound part with 0.1% cold caustic soda were arabinose and xylose, but those from rotted parts were largely xylose, arabinose and mannose as well as glucose. From this result, it seems that de-polymerization occurred in the hemicellulose of rotted parts, which were changed to the form extractable with very dilute alkali.

8) The yield of isolated hemicellulose on basis of holocellulose increased with progress of decay. It appears that the hemicellulose of rotted parts contained much cellulose of low polymerization extracted with alkali together with xylan and mannan.

About 6% to 7% of ash were contained in the hemicelluloses.

9) Pentosan contained in the hemicellulose decreased from 69.0% of sound part to 40.3% of most rotted one. Reducing sugar of hydrolyzate of the hemicellulose also decreased from 89.0% of sound part to 50.4% of most rotted one. The hemicellulose from rotted parts contained the residue of 3.5% to 4.5% on hydrolysis.

10) Degree of polymerization of isolated hemicelluloses was 50 to 55. It is explained that the hemicelluloses prepared from the different parts had similar polymerization, although they differed in yield and chemical composition.

11) The carbohydrates constituting the hemicellulose from sound and stained parts were largely xylose, moreover mannose and arabinose by chromatography, but those from rotted parts were xylose, arabinose and mannose besides glucose derived from cellulose.