



Title	ササの化學的組成
Author(s)	福山, 伍郎; FUKUYAMA, Goro; 川瀬, 清 他
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 17(2), 295-320
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20715
Type	departmental bulletin paper
File Information	17(2)_P295-320.pdf



ササの化學的組成

福山伍郎
川瀬清
里中聖一

CHEMICAL COMPOSITION OF "SASA"

By

Goro FUKUYAMA, Kiyoshi KAWASE
and Seiichi SATONAKA

目次

序言	296
I. ササの化學的組成	296
1. 試料	296
2. 分析方法	297
A. SCHORGER 法	297
B. DORE 法	298
C. 灰分の分析方法	298
3. 分析結果	304
A. SCHORGER 法による分析結果	304
B. DORE 法による分析結果	306
C. 灰分の分析結果	308
II. 成分の性質と組成の検討	308
1. CROSS-BEVAN セルローズ	308
2. 硫酸リグニン	311
III. 鹽酸處理による成分の移動	313
1. 處理殘渣の性質およびフルフラールの生成量	313
2. 鹽酸處理によるペントーザンの變化	314
IV. アルカリ處理による成分の移動	316
結言	318
摘要	318
参考文献	319
Summary	320

福山伍郎	北海道大學農學部	林産製造學	講師
川瀬清	北海道大學農學部	林産製造學	助教授
里中聖一	北海道大學農學部	林産製造學	助手

序 言

ササ程の化学的組成は針葉樹材よりもむしろ広葉樹材にちかく、ペントーザンの含有量がとくにおおいことが目立っている。またリグニンが一部分稀アルカリにも可溶性であることなど、木材のそれとことなつた特殊な性質を示している。これらの諸性質はすでに報告した理学的性質^{4),7),8),10)}とともにササの活用上からくわしく検討されなければならない。筆者等はササをパルプ、フルフラールの製造原料として利用することを試みたが、^{4),5),6),9),11),12),13),14),15)}同時にそれらの基礎となるササの化学的性質をも合せて検討した。なお本研究を行うにさいし、研究費の一部は文部省科学研究費によつたことを附記して謝意を表する。

I. ササの化学的組成

ササの組成など化学的性質についての報告^{1),4),5),7),21),23),27)}は、すでに相当数みられる。しかし竹が林産化学の立場から研究されていることに比べると、まだまだ少なく今後とも大いにその基礎的研究がなされなくてはならぬ。筆者等は木材分析法に従つて若干の分析を行つたが、その結果は第1~3表のようである。

1. 試 料

試料 A: 札幌市郊外定山溪産のネマガリダケで昭和28年10月1日札幌市内で購入した。これの理学的性質はすでに別報¹⁰⁾で報告した通りである。これをパルプ製造用チップとして切断した鋸屑から60~100メッシュの部分をとつて分析に供した。なおこの試料の採取は購入日の約半月前に行われている。

試料 B: 札幌市郊外機械場産のネマガリダケで昭和24年5月鷺沢達男氏がササの糖化を研究のため採取したものの一部である。稈部を鋸で切断して生じた鋸屑をWileyの粉碎機で細粉して60~100メッシュの部分をとつて分析した。なお分析は昭和26年に行つたがすでにクロロフィルの緑色はなく黄褐色になつたものである。

試料 C: 札幌郊外のネマガリダケで札幌市内の竹籠屋から購入した。伐採後長時間を経過していない緑色のものである。試料Bと同じく鋸断して試料を調製した。新しい材料を用いて作つた試料は多湿のため、とくに夏季は腐敗し易いから風乾の状態まで乾燥させておく必要がある。

試料 D: 札幌郊外産のネマガリダケ程内部の白いもろい部分である。これは試料を購入した竹籠屋で細工用に外部の強靱な部分を取り、除去された内部の白いもろい部分を粉碎機にかけて試料を調製したものである。ササのこの部分は一番外側の堅い部分と同

様、その特性がつねに問題となる部分である。従つて利用上これの化学的性質を検討しておく必要があるので他の部分と比較のため分析した。

試料 E: 札幌郊外機械場産のネマガリダケでフルフラールとパルプ併用の実験¹⁵⁾のため札幌市内で購入したもの。これの稈部を約2 cmに切断した鋸屑から調製した。

試料 F: クマイザサの稈部、試料Gと同一群のもの稈部のみを取出し、鋸で切断したときの鋸屑および小片を粉砕機にかけて調製した。

試料 G: 北大天塩第二演習林産のクマイザサの稈、枝、葉を混合した試料である。これはササの利用上から中型になると稈部のみを取出して利用することは困難であるので稈、枝、葉を分けなくてそのまま押し切り(馬の飼料を切断するものを附属農場から借りて使用した)で切断し、粉砕機にかけて粉砕したものから調製した。

試料 H: 北大天塩第二演習林産クマイザサで、クマイザサの中では大型のものである。これは別に報告¹⁴⁾するフルフラールの製造に用いたもので稈部を2~3 cmの長さに鋸断したものの鋸屑を粉砕して調製した。

2. 分析方法

ササの成分は材の成分とは相当性質が異なると考えられるから、その性状に応じた分析法を採用すべきである。然しまだそこまで研究が進んでいないので、通常の木材分析法に準じて次のような方法を採用した。

A. SCHORGER 法

a. 炭素および水素: 絶乾試料2~3 mgを用い、PREGLのマイクロ炭水素元素分析装置で、常法によつて測定した。

b. 灰分: 絶乾試料1~2 gを磁製坩堝に採り、三角架の上で常法により灰化して測定した。

c. 冷水抽出物: 絶乾試料1~2 gをビーカーにとり、試料2 gに対し200 ccの割合で水を加え、室温でときどき攪拌しながら48時間放置後、グラスフィルターを用いて濾過し洗滌後乾燥、秤量して測定した。

d. 温水抽出物: 絶乾試料1~2 gを三角フラスコにとり、2 gに対して100 ccの割合で水を加え、冷却器を付けて沸騰湯浴中でときどき振盪しながら3時間加熱後、濾過し、熱水で洗滌してから乾燥、秤量して測定した。

e. アルコール・ベンゼン抽出物: 絶乾試料1 gを1G2のグラスフィルターにとり、これを2個ずつソックスレー抽出器に入れ、濾紙を入れて滴下液の直撃をさけながらアルコール・ベンゼン等量混合液で抽出液が着色しなくなるまで(約1日)抽出してから、グラスフィルターを取り出し水流ポンプで溶剤を吸引除去してから乾燥器の中で乾燥して

秤量し、抽出前後の重量の差を抽出量とした*。

f. アルコール抽出物： アルコールを用いアルコール・ベンゼン抽出物の場合と同様に処理して定量した。

g. 1%-NaOH 抽出物： 絶乾試料 1 g を三角フラスコにとり、1%-NaOH 水溶液 100 cc を加え、冷却器を付けて沸騰湯浴中で 1 時間加熱してから濾過し、熱水、20% 醋酸、冷水の順によく洗滌し、乾燥してから秤量して測定した。

h. ペントーザンおよびメチルペントーザン： 絶乾試料 1 g を蒸溜フラスコに採り、12% 塩酸 100 cc を加えて、10 分間に 30 cc 溜出する速さで、溜出液が醋酸アニリンの呈色を示さなくなるまで蒸溜し (300 cc 内外)、溜出液にフロログルシン塩酸溶液 40 cc を加え、16 時間放置してから濾過、洗滌して乾燥秤量し、さらに 95% アルコールに可溶性の部分測定し、KRÖBER の表によつて、可溶物の量からメチルペントーザンを、不溶物の量からペントーザンを算定した。

i. 全セルローズ： 脱脂試料 1 g をグラスフィルター 1 G 2 中で水でうるおしてから塩素ガスを通じ 15 分間処理してから 1%-亜硫酸、水の順に洗滌し、グラスフィルターのまま 50 cc のピーカーに入れ、3%- Na_2SO_3 を加えて湯浴上で 1 時間加熱後濾過、熱水、冷水の順に洗滌し、次いで 5 分間塩素処理し、さらに 3%- Na_2SO_3 が着色しなくなるまで、塩素化以下の処理を繰返した。このようにして得た純白に近い繊維は 0.1%- KMnO_4 を加えて漂白し、亜硫酸処理後、熱水、50% アルコール、エーテルの順に洗滌し乾燥秤量した。

j. リグニン： 脱脂試料 1 g を 2 時間温水抽出処理後乾燥してから 72%- H_2SO_4 25 cc を加え、16 時間放置してから三角フラスコに移し 250 cc の水を加えて煮沸し、濾過、熱水で洗滌後乾燥して秤量した。

【註】 試料貯蔵の都合で水分含有量の定量は行わずに、分析のつと試料を 105°C に乾燥して秤取した。

B. DORE³⁾ 法

試料約 4 g を 105°C の乾燥器中で乾燥して水分を測定し、これについて SCHORGER 法に準じてベンゼン抽出物、次に抽出残渣についてアルコール抽出物、温水抽出物、1%-NaOH 抽出物の順に抽出物の量を測定し、順次これら 4 回の抽出を繰返した試料についてセルローズおよびリグニンを定量した。

C. 灰分の分析方法

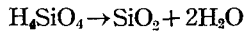
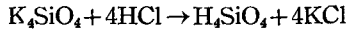
ササの灰分は後述のように 2.03% で、木材に較べてきわめて多いのでこの組成を佐藤・平野・水野²³⁾等の方法、と東京大学農学部農芸化学教室編の実験農芸化学²⁴⁾に記載の方法、および太秦の分析化学²⁶⁾などに準じて分析を行った。

a. 試料の調製： ササを帯鋸でひいた時でる鋸屑 100 g を直径 9 cm の磁製蒸発皿

* この方法は操作が簡単でかつ溶剤除去も容易である。常法との比較試験結果は別に報告する。

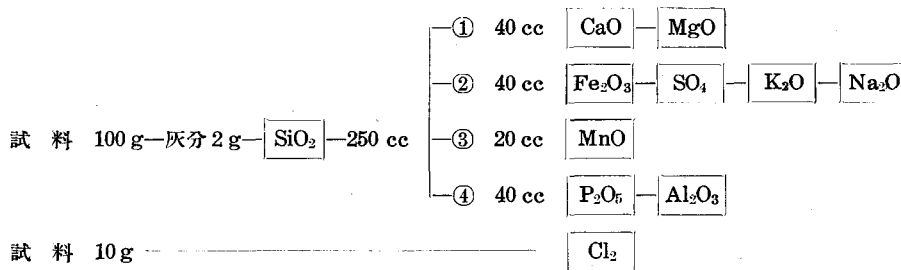
に約 10 g ずつ入れて、これをたて型円筒型電気炉中で灰化した。これを重量既知の白金るつぼにとり、灰分の溶融を避けるため、白金るつぼを磁製るつぼの中へ入れてパーナーで加熱後、冷却し、秤量して試料の量とした。試料の量は 2 g である。

b. 硅酸の定量：

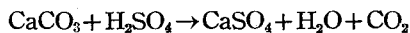
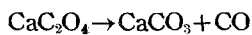
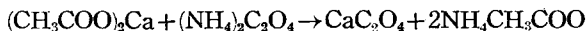
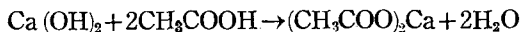
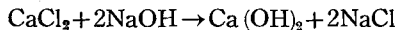


試料を磁製蒸発皿にうつし、少量の conc. HNO_3 で湿し湯浴上でしばらく温めてから conc. HCl 20 cc を少量ずつ加える。これを湯浴上で時々かきまぜながら蒸発乾涸させる。これを 120°C の空気浴中で 1 時間乾燥する。これに HCl 20 cc を加え、蒸発、乾涸、乾燥の珪酸分離処理を 5 回反復した。これに少量の conc. HCl を加えて半流動状として 30 分間室温におき、さらに熱湯を加えて湯浴上で温め、熱湯を用いて内容物をことごとくビーカー中に移し、金網上で時計皿の蓋をして煮沸し、静置し液の透明となつたのち、濾別する。透明とならぬ場合は分離不十分であるから、さらに蒸発乾涸、乾燥をくりかえす。濾過残渣は SiO_2 であるから HCl の反応のなくなるまで熱水でよく洗い乾燥灼熱秤量する。

濾液と洗液とは合せて 250 cc として以下の分析に用いるが、つぎにその順序を表示する。



c. カルシウム：

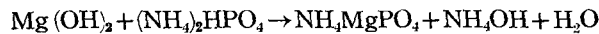


供試液 40 cc をとり、 NaOH で中和し、すぐ醋酸酸性とし、湯浴上ですこし温め沈澱を濾別する。濾液を煮沸しあらかじめ試験管内で煮沸させた 10% 醋酸アンモニウム 10 cc を添加し、湯浴上に 2 時間放置し、さらに 1~2 時間室温において冷してから濾紙を用いて濾過し、冷水で醋酸の反応がなくなるまで洗う。沈澱は濾紙とともに 105°C の空気浴中で乾燥し、あらかじめ秤量してある白金るつぼに移し濾紙は白金線にまいて灰化してその灰を

るつぼに入れる。後底部が僅かに赤くなる程度に加熱してこの温度に5~10分間保つ。この間に蓆酸カルシウムの大部分は炭酸カルシウムに変わる。次ぎにるつぼを小型の時計皿でおおい、少量の H_2SO_4 (1:3)を加え炭酸ガスの発泡の終るまで湯浴上で温める。時計皿の下側を蒸溜水でるつぼ中に洗い落とし、できる限り湯浴上で蒸発濃縮する。次でるつぼを三角架上に斜めにのせ、上縁よりゆるやかに加熱して余分の H_2SO_4 を揮発させ、 H_2SO_4 の白煙が消えてから次第に強熱して CaSO_4 として秤量する。

$$\text{CaSO}_4 \text{ の重量} \times 0.4116 = \text{CaO の重量}$$

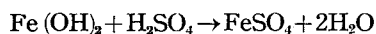
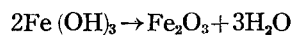
d. マグネシウム:



カルシウムを除いた濾液を250ccビーカーにとり、数滴のフェノールフタレイン指示薬(その1gを60ccのアルコールに溶解し水を加えて100ccとする)を加え、1.5N NH_4OH を加えて微赤色を呈する微アルカリ性として煮沸し、Fe、Alの水酸化物の沈澱が析出すれば濾別し、溶液中に NH_4Cl をつくらせるため濾液に少量のHClを加え、つぎに全溶液の1/4に相当する濃 NH_4OH を加える。このようにして得た透明液に2Nの磷酸二アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液20ccを加えて1分間激しくかきまぜ、ビーカーを時計皿でおおい加熱することなく12時間放置する。マグネシウムは NH_4MgPO_4 となつて沈澱するから沈澱を濾紙上に集め、冷2.5% NH_4OH で濾液がClの反応(洗液が硝酸酸性で硝酸銀により白色沈澱を生ずる)をほとんど示さなくなるまで洗つたのち、濾紙を105°Cの空気浴で乾燥してから沈澱を白金のつぼに移し、濾紙は白金線にまき燃焼してその灰をるつぼに加え、始めはゆるやかに次第に強熱して沈澱をことごとく白色の $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ に変えて秤量する。

$$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \text{ の重量} \times 0.3624 = \text{MgO の重量}$$

e. 鉄:



供試液40ccを内容300ccのビーカーにとり、蒸溜水100ccを加え、臭素水(液体 Br_2 を充分に水と振り常に前者が余分にあるようにして貯える)数ccを加えて煮沸し、 Fe^{II} を Fe^{III} にかえ、さらに煮沸を続けて Br_2 をおい出す。 NH_4Cl 結晶4gを加え、数滴のメチールレッド指示薬(pH 4.4(赤)~6.2(黄)、その0.1gを60ccのアルコールに溶かし水を加えて100ccとする)数滴を加えて金網上で加熱し沸とうさせる。次ぎに溶液をかきまぜながら NH_4OH (1:3)を滴加して指示薬の色があきらかに黄色となつたところで止める。時

計皿でおおい1~2分間煮沸する。もし指示薬が $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈澱に吸着されてその色調があきらかでない場合にはさらに数滴の指示薬を加えてアンモニヤが充分であるかどうかを確かめる。煮沸後、ただちに東洋濾紙 No. 5A を用いて濾過し、2% NH_4NO_3 の熱溶液で洗う。沈澱は濾紙とともに磁製のつぼ中に入れ、低温に乾燥、炭化、灰化を行い、最後に10分間強熱して $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ として秤量する。

これに KHSO_4 の固体を加えて、ゆるやかに加熱を続け、溶融させて溶液とする。冷却後、白色固体にdil. H_2SO_4 を加えて軽く加熱すると固体とつぼが離れるから内容物をビーカーに移し、dil. H_2SO_4 で白金のつぼ中をよく洗う。ビーカーは金網上でゆるやかに加熱して固体を溶解させたのち金属Znを少量加え、発生機の水素により Fe^{III} を Fe^{II} に還元し、濾過洗滌後、濾液を0.2N KMnO_4 を用いて滴定し Fe_2O_3 の量を決定する。

f. 硫 酸:



鉄などを分離した濾液と洗液を合せてこれに稀塩酸(1:3)を0.5~1cc加えて微酸性としたのち金網上で加熱して煮沸させる。これにあらかじめ試験管中で煮沸した10% BaCl_2 溶液10ccを少量ずつ加え、生ずる BaSO_4 の白色沈澱をたえずかきまぜながら数分間煮沸後沈澱を沈降させ、さらに塩化バリウムを少量加え、すべての H_2SO_4 が沈澱したかどうかをしらべ、湯浴上に約1時間静置する。沈澱を傾斜法により微粒子沈澱用定量濾紙上に移し、 Cl^- の反応のなくなるまで熱水で洗う。これを湿つたまま折りたたんで白金のつぼ内にうつし、三角架上に斜めにおく。バーナーの焰を蓋の部分にあてて熱する。こうして濾紙が完全に乾いたならば焰をるつぼの底部にうつし、最初は小さな焰で濾紙が完全に燃焼するまでなるべく低い温度を保ち、空気の供給を充分にする。しだいに強熱して最後に10~15分強熱し秤量する。ただしメックカーバーナー等を用うことは $\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaO} + \text{SO}_3$ の分解を起すのでその必要はない。

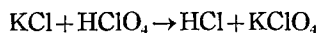
$$\text{BaSO}_4 \text{ の重量} \times 0.3429 = \text{SO}_3 \text{ の重量}$$

g. カリウム・ナトリウム

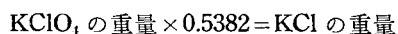
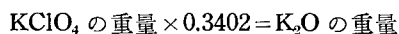
イ) KCl , NaCl の定量: BaSO_4 を濾別した濾液と洗液を混じて炭酸アンモニウムと蓚酸アンモニウムの飽和溶液を加え、 Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} 等を沈澱させて濾別し、濾液は濃縮し、再び炭酸アンモニウム、蓚酸アンモニウムを加え沈澱の生ずるかどうかを調べる。直径9cmの蒸発皿に入れて湯浴上で蒸発濃縮したのち乾燥器中に1夜静置して完全に乾燥する。このさい内容物が壁をつたつて外側へあふれでるから、さらに大型の蒸発皿の中において乾燥する。これをたて型電気炉に入れ、白煙の生じなくなるまで焼く。残渣に少量の熱水を加えて白金のつぼ中に濾過、洗滌し、濾液に数滴の HCl (1:3)を加えて酸性とし湯浴上で蒸発乾涸し、105°C空気浴中で乾燥する。さらなるつぼの底部が僅かに赤熱する

程度に加熱後、NaCl+KClの含量をもとめる。これに水を加えて溶かす。もし不溶残渣が生ずれば、濾過、洗滌、蒸発、乾燥、加熱秤量をくりかえす。

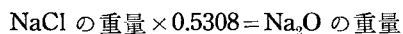
ロ) K₂Oの定量:



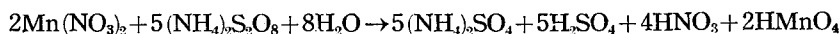
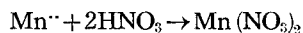
NaCl+KClの含量を少量の水に溶かす。これに20%過塩素酸(HClO₄)5ccを加え、湯浴上でできるかぎり蒸発させる。つぎに砂皿上で350°C以下にゆるやかに加熱し、余分のHClO₄とHClを追出す。HClO₄の濃厚な白煙がでなくなつたら内容物を完全に室温以下に冷却し、0.2%のHClO₄を含む97%アルコール(1ccの20%HClO₄+97%アルコール100cc)を15cc加え、ガラス棒で残渣をくだき、るつぽを0°Cの水中に30分間置く。さらに120°Cに乾燥した重量既知の1G4グラス・フィルターに濾過し、洗液はやはり0.2%のHClO₄を含む97%アルコールで2回洗滌し、最後に97%アルコールで洗い、120°Cに1時間乾燥後冷却しKClO₄として秤量する。



ハ) Na₂Oの定量:

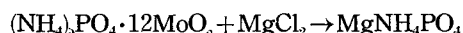
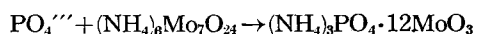


h. マンガン:



供試液20ccをとり直径9cmの蒸発皿に入れ湯浴上で蒸発させ、さらに電気炉中で強熱してHClをできるだけ除く。残渣を稀硝酸(3:100)20ccに溶解して硝酸マンガンの形にし、これに20%AgNO₃溶液10ccを加え残るClをAgClとして除く。100ccの三角フラスコに濾過し20%過硫酸アンモニウム(NH₄)₂S₂O₈水溶液を2.5cc加える。よくまぜてから三角フラスコを80~90°Cの熱水につけ、過マンガン酸を生ずる反応を起させる。しばらく放置後、すみやかに冷水につけて沈澱を生ずれば濾別し、全体を一定量(100cc)としてから濃度の判明しているKMnO₄の溶液と比色して定量する。

i. 燐酸:



供試液40ccを直径9cmの蒸発皿にとり、HNO₃5ccを加え湯煎上で蒸発乾涸させ、少量のHNO₃(1:3)に溶解し、蒸溜水50ccを用いて200cc容のビーカーに移す。NH₄OH

を加えて中性とする。つぎに HNO_3 (1:3) 数滴を加えて溶液を 65°C に温め、モリブデン酸アンモニウム溶液 [モリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 25 g を小型乳鉢ですり、84 cc の水を3回にわけて加えてすり、ビーカーにうつす。これに conc NH_4OH 8 cc を加え 6 N HNO_3 (86 cc の conc HNO_3 を水で 200 cc とす) 200 cc に攪拌しながら加える。これを1夜放置後濾過する] 75 cc を加え、この温度に 30 分間おく。

沈澱は濾紙を用いて濾過し、硝酸アンモニウム液 (6 N NH_4OH 100 cc と 6 N HNO_3 325 cc と混合し水を 100 cc 加える) を用いて、始めは傾斜法により、次で濾紙の上を少なくとも 6 回洗う。つぎにビーカーを漏斗の下にうつし、6 N NH_4OH をピペットから濾紙の周辺に滴下して、濾紙上の黄色沈澱を全く溶解させる。このさいアンモニヤを不必要に加えないようにする。さらに湯熱をもつて濾紙を洗い、濾液が 100 cc 以内にとどまるようにする。つぎにメチルオレンジを指示薬としてビーカー中の溶液が再び酸性を呈するまで 6 N HCl を滴下する。ここで 10 cc のマグネシヤ混液 (塩化マグネシウム $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50 g と塩化アンモニウム NH_4Cl 100 g を蒸留水 500 cc に溶解する。アンモニヤ水の少しく過剰を加えて1夜放置し、もし沈澱を生ずることがあればこれを濾別する。次ぎに塩酸を加えて微酸性とし、水を加えて 1 l にうすめる) を加えて、ほとんど沸とう点に達するまで加熱し、フェノールフタレイン指示薬 2~3 滴を加えてその色が桃赤色になるまで 1.5 N NH_4OH で中和する。冷却後全溶液の 5 分の 1 容の conc NH_4OH 水を加え、少なくとも 4 時間おいてから磷酸アンモニウム・マグネシウムの沈澱を濾過、洗滌、強熱して $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ として秤量する。その方法はマグネシウムの定量と同様である。

$$\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7 \text{ の重量} \times 0.6376 = \text{P}_2\text{O}_5 \text{ の重量}$$

j. アルミニウム:

e. 鉄の定量のさいに $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ の含量が定量されているから、これから鉄 Fe_2O_3 の量と、磷酸 P_2O_5 の量をさしひけば Al_2O_3 の量となる。

k. 塩 素:



絶乾試料 10 g を直径 9 cm の磁製蒸発皿にとり Cl の損失を防ぐため 0.1 N の Na_2CO_3 20 cc を加えて蒸発乾燥後、電気炉中で完全に灰化する。このとき炭素が残ると、次ぎに水で滲出するさい Cl を吸着するので完全に灰化させる。滲出液にリトマス試験紙が赤くなるまで 0.1 N HNO_3 を加え、さらに 5 cc を追加する。この溶液に 0.1 N AgNO_3 溶液を少量ずつ加えながら、ガラス棒でかきまぜ、もはや塩化銀の沈澱ができなくなつたら AgNO_3 の注加をやめる。この塩化銀沈澱は通常当量点まぎわになると凝結を起し液全体の白濁を減じるので予知される。この沈澱を溶液ごと一度加熱沸とうさせると凝結は完成し沈澱は沈降するから上澄液に数滴の AgNO_3 溶液を滴下し新たに沈澱の生じないことを確かめて

から数時間暗所に静置する。

一方秤量瓶中におさめた 1G4 グラスフィルターを 130°C で乾燥して秤量しておき、静かに水流ポンプでひきながら上澄液だけまず流しこみ、次で沈澱全部をうつし、0.01N HNO₃ で濾液に Ag⁺ のなくなるまで洗う。最後に蒸溜水 10 cc ずつで 2 回洗って HNO₃ を除去し、ポンプによつてできるだけ水分を除き、空気浴に入れ 110°C より次第に 130°C に温度をあげて約 30 分加熱後冷却秤量する。この加熱は分解を防ぐため温度が高すぎても長すぎてもいけない。

$$\text{AgCl の重量} \times 0.2474 = \text{Cl の重量}$$

3. 分析結果

A. SCHORGER 法による分析結果 (第 1 表)

ササ稈の組成を検討し、これを木材、竹、バガス、藁などの組成と比較するため稈、枝、葉混合試料である試料 G を除いて、他の 7 種類を平均したところ、灰分 2.15%、アルコールベンゼン抽出物 8.47%、冷水抽出物 9.05%、温水抽出物 13.10%、1% NaOH 抽出物 39.74%、全ペントーザン 27.29%、セルローズ 52.12%、リグニン 19.88% となつた。これらの結果を数種の木材などの分析平均値²⁰⁾と比較検討すれば次ぎのようである。なお比較に用いたものはパルプ化など化学的利用に多く用いられている傾向のある樹種のうちアカマツ、エゾマツ、トドマツ、シラカバ、ブナを、さらに竹類 4 種、バガス、稲藁とした。

a. 炭素および水素： ササの炭素は 47.67~48.03%、水素 5.80~6.00% と一般木材の平均・炭素 49.87%、水素 6.21% とくらべて大差はみとめられない。

b. 灰分： 木材の灰分は 0.3~0.5% 附近のものが多いが、ササは 2.15% とこれよりも多く、竹類やバガスなどに近い。また灰分の組成も木材とはことなり、珪酸が多いことなども他の禾本科植物に類似しているが、これらの詳細については別に述べる。

c. アルコール・ベンゼン抽出物： アルコール・ベンゼンに抽出されるいわゆる樹脂といわれる種類の成分は、ササは 8.47% と高い値を示し、木材のふつう 2~4%、竹類の 3~6%、稲藁・麦藁類には高い値を示すものもあるがふつう 3% 以下のものが多く、ササの 8~11% は特性といわなければならない。

d. 冷水および温水抽出物： 木材の冷水抽出物はふつう 1~3% くらいであるが、ササは 9.03% と高い値を示し、竹類稲藁などの禾本科植物に類似している。また温水抽出物は 13.10% と冷水抽出物より高い値を示しているのは当然であるが、木材の 3~4% にくらべて高く、冷水抽出物と同様に他の禾本科植物に類似している。

e. 1% NaOH 抽出物： ササの 1% NaOH 抽出物が 39.74% と高い値を示している

第1表 ササの化学的組成 (%)

Table 1. Chemical composition of "Sasa" (%)

ササの種類と部分	産地	炭素 Carbon	水素 Hydrogen	灰分 Ash	抽出物 Solubility in					ペントザン Total-pentosan		セルロース Cellulose	リグニン Lignin
					アルコール Alcohol	アルコール ベンゼン Alcohol- benzene	冷水 Cold- water	温水 Hot- water	1% NaOH	ペント ザン Pen- tosan	メチルペ ントザン Meth 1- pentosa		
チシマササ區 A ネマガリダケ 程 Culm of Nemagaridake	札幌郊外機械場			2.03	—	6.44	7.97	10.51	34.42	26.59	2.58	53.18	21.71
B ネマガリダケ 程 Culm of Nemagaridake	札幌郊外機械場			1.80	10.67	10.32	8.12	13.29	37.23	25.39	0.52	53.22	16.72
C ネマガリダケ 程 Culm of Nemagaridake	札幌郊外機械場			1.86	9.73	10.89	11.16	15.37	44.54	23.06	2.14	50.50	19.62
D ネマガリダケ 程内部白色部 White inner part of Nemagaridake culm	札幌郊外機械場			2.30	—	5.46	8.69	15.34	46.92	25.26	1.46	49.29	18.39
E ネマガリダケ 程 Culm of Nemagaridake		47.67	5.90	2.78	—	9.84	—	13.60	38.57	24.48	2.41	52.85	23.33
クマイザサ區 F クマイザサ 程 Culm of Kumaizasa	天鹽第二演習林	48.03	6.00	1.90	—	8.42	9.33	12.50	40.64	27.06	1.16	53.06	19.63
G クマイザサ 程枝葉混合 Mixture of culm, branch and leaf of Kumaizasa	天鹽第二演習林	—	—	5.87	—	12.09	7.94	11.70	45.65	25.90	1.50	53.91	23.12
H クマイザサ 程 Culm of Kumaizasa		47.70	5.80	2.32	—	7.96	—	11.13	35.83	26.03	2.88	52.75	19.70

のは化学的特性の一つといえる。すなわち木材 12~19%, 竹類 18~20% にくらべて高く, バガス・稲藁などの草本性禾本科植物の 38~47% と似ている。1% NaOH に溶出されるものの中にはリグニンなども含まれているが, この性質は木材ととくにことなつた性質であり, 後にくわしく述べる。

f. ペントーザン: ササのペントーザン含有率の高いことは, もつとも重要な特性であつて, 利用にさいしてもとくに考慮を払わなければならない性質である。この 27.29% という値は木材のうちではペントーザン含有量の多い広葉樹材の 23~24% にくらべて高いが, 竹類の 20~24% にくらべても高く, 草本性禾本科植物のうちとくに含有率の高いものに匹敵している。

g. セルローズ: CROSS-BEVAN セルローズは 52.12% であつて, 木材の 55~57% にくらべてやや低いが, 竹類の 42~50% や, 草本性禾本科植物の 50% 以下にくらべるとむしろ高い値を示している。ササの CROSS-BEVAN セルローズはとくにペントーザンの含有率が高いことが特長であるが, 単離されたセルローズを 17.5% の NaOH で処理すると全く濾過困難となり, 腐朽木材の分解されたセルローズの性質と似ている。従つて α -セルローズを定量することはできなかつた。

h. リグニン: ササのリグニンは 19.88% であつて, 針葉樹材の 28~29%, 竹類の 25~31% にくらべると低いが, 広葉樹材の 22~23%, 草本性禾本科植物のうちバガスの 20% 前後とは全く近い値を示している。リグニンの性質については後にくわしく述べるが, これの性質と含有量はササの利用上重要視されるべきものである。

以上の見方の外に, それぞれの試料を比較検討すると, まずホマガリダケとクマイザサの間に差違はほとんどみられない。また平均値の計算に加えなかつた試料 G は, 灰分含有量がとくに多いが, これはすでに筆者の報告²⁾にも明らかのように, 葉の灰分含有率が稈部にくらべてとくに高いからである。また試料 D, 稈内部白色部分の組成は, 他の稈部の分析値にくらべて 1% NaOH 抽出物やセルローズの定量中に濾過困難のことはあつたが, 分析値の上では特異性を示しているとは思われない。さらに試料 B のホロセルローズは 58.57% であり, さらに単離したホロセルローズを分析したところペントーザン 33.48%, メチル-ペントーザン 2.40%, リグニン 2.98% であつた。従つて純セルローズは 61.14% であつて原試料に対して 35.81% となる。同様にして試料 F についての結果はホロセルローズ 60.33%, そのうちリグニン 2.49%, ペントーザン 31.55%, メチル-ペントーザン 3.05%, 純セルローズは 62.91% となり, 原試料に対し 37.95% となつている。

B. DORE 法による分析結果 (第 2 表)

DORE 法によつて分析した結果も SCHORGER 法の場合と同様, 稈, 枝, 葉混合試料 G

第2表 DORE法によるササの分析一覽表

Table 2. Chemical composition of "Sasa" (by the DORE's method) (%)

試料番號 Sample	水分 Moisture	抽出物 Solubility in				セルロース Cellulose	リグニン Lignin
		ベンゼン Benzene	アルコール Alcohol	温水 Hot-water	1% NaOH		
A	5.56	0.56	9.87	2.09	22.70	51.21	8.34
B	12.11	0.42	8.12	7.73	26.42	44.65	5.09
C	18.66	0.66	11.06	7.49	28.55	41.90	4.21
D	9.79	0.25	7.41	9.88	23.30	45.36	4.59
F	10.08	0.28	11.17	3.52	29.31	46.33	6.56
G	10.60	2.07	7.33	6.82	33.11	42.63	5.25

を除いて5種類について平均したところ、水分11.04%、ベンゼン抽出物0.43%、アルコール抽出物9.53%、温水抽出物6.14%、1% NaOH抽出物26.06%、セルロース45.89%、リグニン5.76%となつた。これらの結果を第1表と比較しながら検討とすると次のようになる。

a. 抽出物： ササはアルコールベンゼン抽出物の量が多いことはすでに述べたが、第2表の結果によると抽出物のほとんどはアルコール抽出物であることがわかる。従つて精油、油脂、蠟などは少なく、他の樹脂、タンニン、色素などであることがわかる。また温水抽出物の量がアルコール抽出物に近い値を示していることは、これら抽出成分はタンニン、色素などが多いとも思われるが、その詳細は今後の研究によらなければならない。また1% NaOH抽出物の量は無処理試料の39.74% (第1表の平均) にくらべておよそ10%低下して26.06%を示しているが、これの主成分は前処理には比較的影響のないと考えられるセルロース、リグニンおよびペントーザンの一部と考えられる。このうちとくにリグニンとペントーザンが溶出しやすいので(これについては後にくわしく述べる) その主成分は竹^{18),19)}の場合と同様、リグニンとペントーザンであることがわかる。従つてササの特質として1% NaOH抽出物の多いことは、そのほとんどがリグニンおよびペントーザンによることがわかり、ササの特性はリグニンとペントーザンの性質にあるともいえる。

b. セルロースおよびリグニン： DORE法によるセルロース定量値の45.89%がSCHORGER法の52.12%にくらべて低いことは、前処理によるペントーザンの除去にあることは明らかである。またリグニンは前者の19.88%にくらべて5.76%と、とくに低い値を示しているが、これは1% NaOH抽出処理による可溶性部分の除去であることは明らかで、リグニンの性質については後で改めて述べることにする。

C. 灰分の分析結果

灰分の分析結果は第3表のようである。

第3表 ササ灰分の組成 (%)

SiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	MnO	Cl ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O
30.5	1.2	3.2	5.6	Spur	2.9	1.5	2.1	0.5	43.2	4.7

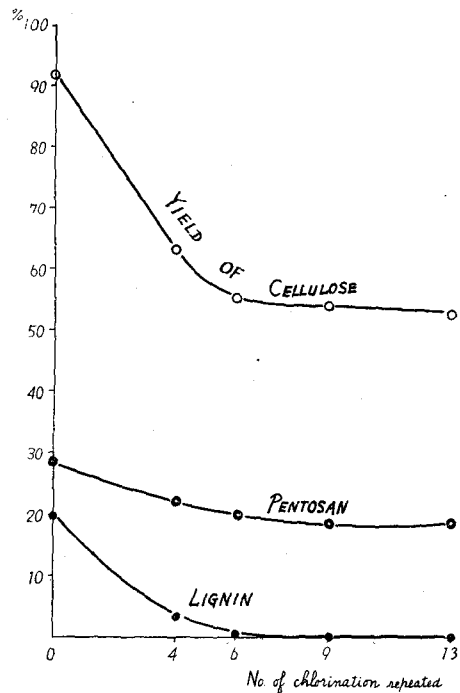
これによると、カリおよび珪酸がこの順にいちじるしく多く、ほかの各成分はきわめて少なく、この傾向は竹⁵⁾と一致する。木材に較べれば^{3), 16)}カリウムの多い事は一致しているが、カルシウムが少なく、珪酸が多く、この珪酸の多い事は禾本科植物の特徴²⁰⁾を示している。なお、炭酸は5.5%である。

II. 成分の性質と組成の検討

ササの成分のうち CROSS-BEVAN セルローズとリグニンの性質は、木材のそれとはかなり相違していることが分析結果や分析操作中にうかがわれるが、これらの性質を木材分析法適用の上から検討した結果は次のようである。

1. CROSS-BEVAN セルローズ

ササの分析にさいして一般に行われているリグニンを塩素化して亜硫酸ソーダ溶液で溶出する方法によると、その処理が10回以上に及んでもなお亜硫酸ソーダ溶液を加えると着色する場合が多い。この中には脱リグニンの困難な微細部分がひろく点在しているのが見出され、靱皮繊維が柔細胞にくらべて脱リグニンが困難であることは既に竹について報告されているが、これらの小部分が定量値の上にどのような影響を与えるかを試料Fについて検討した結果は第4表および第1図のようである。これによると塩素化を6回繰返



第1図 塩素化の回数と成分との関係

Fig. 1. Variation of compositions by chlorination in cellulose analysis

第4表 セルローズ分析過程における組成の變化

Table 4. Variation of compositions in the process of cellulose analysis

成分 Composition	處理 Treatment	無處理 のササ Original Sasa	ベンゼン, アルコ ール, 温水および 1% NaOH による 抽出 Extract with benzene, alcohol , hot water and 1% NaOH (DORE's method)		アルコール・ ベンゼンによ る抽出 Extract with alcohol-benzene		鹽素化を行つた回数 Number of chlorination repeated							
							4 (回) (times)		6 (回) (times)		9 (回) (times)		13 (回) (times)	
			a	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a
收 量 Yield		100	55.93	—	91.73	—	63.34	—	55.54	—	54.56	—	52.46	—
ペントーザン Pentosan		27.06	15.56	27.82	—	—	19.88	31.39	17.37	31.23	16.58	30.33	17.73	33.80
メチルペントーザン Methyl-pentosan		1.16	1.89	3.38	—	—	2.13	3.36	2.55	4.59	1.77	3.24	0.87	1.65
リグニン Lignin		19.68	6.56	11.73	19.68	21.45	3.60	5.69	0.56	1.00	0.22	0.41	0.08	0.15
灰 分 Ash		1.90	0.10	0.17	2.13	2.32	0.84	1.32	0.73	1.31	—	—	0.63	1.21
純セルローズ* (計算値) Pure cellulose (calculated value)		—	31.82	56.90	—	—	36.89	58.24	34.33	61.82	—	—	33.15	63.19
水 素 Hydrogen		6.01	—	6.38	—	6.19	—	5.82	—	6.27	—	—	—	6.06
炭 素 Carbon		48.03	—	46.33	—	48.30	—	45.02	—	44.33	—	—	—	43.46
炭 素 (對無灰物) Carbon (on basis of ash free material)		48.96	—	47.37	—	49.45	—	45.62	—	44.92	—	—	—	43.93
炭 素* (計算値) Carbon (calculated value)		—	—	46.87	—	—	—	45.94	—	45.16	—	—	—	44.89

a: 對原試料 On basis of original material. b: 對處理物質 On basis of treated material.

* 處理物質が灰分, 兩ペントーザン, リグニンおよびセルローズから成つており, 4成分以外は存在しないものとして計算した値。
Value calculated on the assumption that the treated material is composed of only pentosan, lignin and cellulose.

しても得られた CROSS-BEVAN セルローズ中にリグニンが1%も残存していて脱リグニンが必ずしも容易でないことを示している。

ペントーザンは原試料中の全ペントーザンの78~65%が残存して、これが CROSS-BEVAN セルローズの1/3以上を占めている。従つて定量値に対する影響は木材の場合よりも大きいと思われるが、塩素化の回数が6回以上になると、原試料中の全ペントーザンの68~65%となつて減少の割合は小さくなり、ほとんど恒量に達している。灰分は塩素化4回で原試料中の灰分の55%が溶出され、その後ほとんど変化がみられない。これらの成分の変化と実際に測定されたセルローズの定量値の変化は一致しており、塩素化6回にしておよそ恒量に達し、その後は変化が少ない。高橋・白浜²⁵⁾は3回の塩素化によつて64.97%を得ているが、完全に脱リグニンが行われているかどうかは疑わしい。また米沢²⁷⁾は63.22%と66.89%をえている。筆者等はササのセルローズ定量に当つては、たとえ純白のセルローズが得られない場合であつても、塩素化処理(この実験では最初から処理時間は5分で行つた)が7~8回にいたれば脱リグニンが完了したものとみなして取扱つている。

なお DORE 法で分析を行う場合は容易に純白のセルローズが得られるが、これは1% NaOH 抽出までの間に、すでに多量のリグニンとペントーザンが除去されているためと思われる。

次にササの中に含まれている純セルローズの量は CROSS-BEVAN セルローズから次のようにしてその概量を知ることができる。CROSS-BEVAN セルローズが純セルローズ、全ペントーザン、リグニンおよび灰分から成つており、これらの成分以外のものは含まれていないものと仮定すると、CROSS-BEVAN セルローズから純セルローズ以外の成分を差引いたものが純セルローズとなる。このようにして算出した値が第4表の純セルローズの値である。これによると純セルローズは原試料の約32~37%となつている。この値の正否を炭素含有率によつて検討すると、まず実測値の無灰物に対する値は塩素化4回のもので45.62%、6回44.92%、13回43.93%となつている。一方これらの炭素含有率を含有成分の炭素含有率から算出すると(リグニンは62%とした)4回45.94%、6回45.16%、13回44.89%と実測値とよく一致している。ただ13回の実測値は過小の値を示しているが、加水分解などによる影響とも考えられ、純セルローズの含有率は32~37%と考えて大差ないものと思われる。

DORE 法による結果からも純セルローズの含有量は31.82%と前記 SCHORGER 法による場合と全く近似した値が得られている。

2. 硫酸リグニン

リグニンの定量値が SCHORGER 法と DORE 法によつて、いちじるしく異なることはすでに述べたが、竹材の硫酸リグニンがアルカリに可溶性であることと、濃酸に可溶性のものが稀釈によつて多く再生すること¹⁸⁾はすでに明らかにされている。ササのリグニンが竹のそれと似ていることは、SCHORGER 法と DORE 法によつて分析したさいに得られたリグニンの収量や性質の相違を比較した結果(第5表)によつて明らかであるが、DORE 法による分析ではベンゼン、アルコール、温水、1% NaOH の順に順次試料を抽出処理し、その処理残渣についてセルローズとリグニンを定量するものであるからこうして得られた硫酸リグニンの定量値が 6.16% であつて、SCHORGER 法による 20.34% とは 14.18% の差違を生じている。これは前処理による影響である。すなわち SCHORGER 法による分析では、アルコール・ベンゼン等量混液で抽出後、温水抽出を行つているので両法の前処理の中、1% NaOH による抽出は DORE 法のみに行われている。従つて DORE 法による定量値の少ないのは 1% NaOH に溶出されたためであろう。ただこの場合注意しなければならないことは、SCHORGER 法の場合硫酸処理によつて試料の炭水化物の一部がフミン化され、これが見掛けのリグニンとなつて、定量値を過大にしている可能性を考えなければならないことである。

そこでこれを検討するため SCHORGER 法によつて得られたリグニン中のメトキシル基を測定したところ 14.47% となり、一方 DORE 法によるリグニンが 17.24% となつているから、定量値の大差はフミン化による影響でないことは明らかである。ササのリグニンについては高橋・白浜¹⁰⁾は Willstätter Lignin について CH_3O 17.0% を得ている。一方ササのリグニンがアルカリに可溶性であることは、DORE 法によつて 1% NaOH 抽出までの処理をすると炭素含有率が原試料の 48.03% から 46.33% に減少すること、および原試料中のメトキシル基はその 67.29% が溶出されるという 2 つの事柄から証明される。また竹のリグニンは、濃酸に可溶性であつて稀釈すると析出する性質のあることは前にも述べたところであるが、ササのリグニン 20.34% 中に含有されるメトキシル基の量は、原試料中に含まれている全量の 61.25% であつて、38.75% は単離によつて消失している。従つて、ササ中のメトキシル基の全部がリグニンに基因するものとすれば、リグニンの 1/3 以上は硫酸に可溶性であることになる。

次に SCHORGER 法と DORE 法によつて得られたリグニンの性質を比較すると、収量の大きな相違をのぞけば、その他の点の相違は必ずしもいちじるしくない。灰分は DORE 法のものが多い、がこれはササの灰分がアルカリによつて容易に溶出されている点から考えても当然である。炭素含有率は 59.94%、62.04% と比較的近い値であるが、無灰物に対

第5表 SCHORGER, DORE 兩法による硫酸リグニンの相違

Table 5. Difference between two kinds of lignin by SCHORGER's and DORE's method

	原ササ Original Sasa	ベンゼン, アルコール, 温水および 1% NaOH による抽出 Extract with benzene, alcohol, hot water and 1% NaOH (DORE's method)	リグニン Lignin			
			SCHORGER		DORE	
			a	b	a	b
収量 (%) Yield	100	55.93	20.34	—	6.16	—
灰分 (%) Ash	1.90	0.17	3.43	—	0.95	—
炭素 (%) Carbon	48.03	46.33	59.94	62.02	62.04	62.63
水素 (%) Hydrogen	6.01	6.38	5.26	5.45	5.17	5.22
メトキシ基 (%) OCH ₃	4.80	2.80	14.47	14.98	17.24	17.41
原ササに対する On basis of original Sasa	4.80	1.57	2.94	—	0.62	—
処理により消失した のも Loss by treatment	—	3.23	1.86	—	4.18	—
全メトキシ基に對 する消失部分の割合 Loss on basis of total OCH ₃	—	67.29	38.75	—	87.08	—

a: 全リグニンに對する割合 On basis of total lignin.

b: 無灰物に對する割合 On basis of ash free lignin.

する割合は 62.06%, 62.63% とさらに近似した値を示している。水素は 5.26%, 5.17% とほとんど相違がみられない。Willstätter Lignin について炭素 58.89%, 水素 6.22% の報告⁽³⁾がある。メトキシ基は 14.47% と 17.24% で、無灰物に對する割合は 14.98%, 17.41% とかなりの差違はあるけれども特記すべき相違点とは考えられない。このように、ササの中のリグニンは木材のものとは異なり特殊な性質を示しているが、詳細は今後の研究によらなければならない。なお高橋・白浜⁽²³⁾が分離方法のちがつたリグニンの性質について次のごとく報告しているから、参考のため附記しておく。

	C %	H %	CH ₃ O %
Salzsäure Lignin (Willstätter Lignin)	58.89	6.22	17.00
Lignin Säure (Alkali Lignin)	57.93	5.83	11.32
” (”)	44.67	6.05	2.26
Phenol Lignin	57.72	6.28	17.19

III. 鹽酸處理による成分の移動

ササを活用する方法のうちで或る程度工業化の可能性のあるものとしてフルフラールの製造、パルプ化などが考えられるが、これらの処理方法はほとんどが酸かアルカリを用いている。工業化にさいしては多くの場合加圧処理が用いられる可能性が大であるが、その基礎となる酸やアルカリに対するササの性質を検討しておく必要があると考えたから、鹽酸と苛性ソーダを用いて常圧下でこれを処理し、処理残渣および溶液の性質を検討した。

1. 處理残渣の性質およびフルフラールの生成量

試料には試料Bの粉末(60~100メッシュ)を用い、これの2gに対して、いろいろな濃度の鹽酸をそれぞれ160ccの割合で加え、冷却器をつけて沸騰湯浴中で3時間加熱して得た残渣とフルフラールの生成量について検討した結果が第6表である。これによるとササは稀薄な鹽酸にもよく溶解され、0.5% HClに37.76%の多量が抽出されている。抽出量は鹽酸の濃度が高くなるにしたがって増加し、12% HClにいたり51.67%に達している。さらに12% HClを加えて3時間煮沸した場合の抽出量は54.93%とわずかに増加している。鹽酸の濃度が高くなることによる抽出量増加は0.5%と5% HClの間では漸次上昇し、それ以後もわずかに上昇はしているがほとんど恒量に近い値を示している。次に残渣

第6表 鹽酸の溶出處理による組成の變化

Table 6. Variation of lignin and pentosan content by extraction with hydrochloric acid

鹽酸濃度 C. of HCl %	抽出量 Extract %	残渣中のリグニン Lignin in residue		残渣中のペントーザン Pentosan in residue		残渣中の炭水素 Carbon and hydrogen in residue		生成フルフラール 對原ササ Produced furfural On basis of original "Sasa" %
		對残渣 On basis of residue %	對原ササ On basis of original "Sasa" %	對残渣 On basis of residue %	對原ササ On basis of original "Sasa" %	炭素 Carbon %	水素 Hydrogen %	
無處理 Non treated	0	—	16.72	—	25.91	47.29	6.16	—
0.5	37.76	28.94	18.00	18.07	11.25	48.27	6.10	0.04
1.0	42.60	31.15	17.88	12.73	7.31	49.11	5.90	0.11
3.0	45.95	33.63	18.18	6.78	3.66	49.56	6.12	0.51
5.0	49.03	34.47	17.57	3.38	1.72	—	—	0.83
7.0	50.24	35.27	17.55	2.80	1.39	—	—	1.92
12.0	51.67	39.42	19.05	1.14	0.55	—	—	3.56
12.0*	54.93	43.62	19.66	痕跡 trace	痕跡 trace	—	—	5.39

* 3時間煮沸 Boiled for 3 hrs. under reflux condenser.

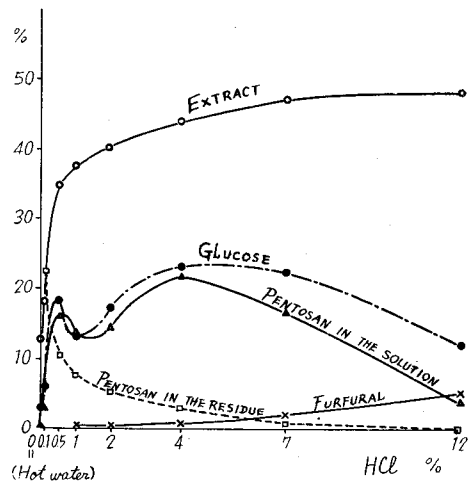
の性質についてみると、リグニンの定量はアルコール・ベンゼン混液による抽出前処理を行わなくて、直ちに 72% H_2SO_4 で処理して得た結果であるが、これによるとリグニンは塩酸には全く溶出されていないことを示している。ペントーザンは稀酸にもよく溶出し 0.5% HCl にその 55% が抽出され、その後も急激に残存量が減少している。一方、ペントーザンの分解で生成するフルフラールは塩酸の濃度を増すに従って増加し、12% HCl で 3 時間煮沸した場合は原試料に対し 5.39% が生成した。このように、酸によつてペントーザンなどがよく溶出される一方リグニンのように炭素含有率の高いものが残存するために残渣の炭素含有率は次第に増加している。

2. 鹽酸處理によるペントーザンの變化

1. の結果からササは 0.5% HCl に 37.76% の多量が抽出され、原試料中のペントーザンもその 56.58% が抽出されている。そこで低濃度の鹽酸處理による場合の變化を追究する目的と、さらにペントーザンの動行を詳しく調べる目的で 0.1% HCl と温水による抽出を加えて追試を行った。

試料は試料 F のクマイザサ稈部の粉末 (60~100 メッシュ) を用いた。試料 2 g に対し處理液 160 cc を加え、磨り合せの冷却器のついた三角フラスコを用いて、ゆるやかに煮沸しながら 2 時間保ち、グラスフィルターを用いて濾過後温水で洗滌し、この濾液は抽出液の試験に用いた。一方残渣は濾液がリトマスに感じなくなるまで温水で繰返し洗滌し、乾燥して収量を測定し、さらに常法によつてペントーザンを定量した。また濾液は苛性ソーダで中和し、水蒸気蒸溜を行つてフルフラールを完全に溜出してこれを定量した。さらにフルフラールを除去した蒸溜残液は一部をとつて鹽酸を加えて 12% にし、その後常法に準じた条件でフルフラールの出なくなるまで蒸溜して、抽出液中のフルフラールの量から溶液中のペントーザンの量に換算した。さらに一方フルフラールを除いた溶液の還元力をペルトラン法によつて測定し、これを試料 1 g から生成するグルコースの mg および銅の mg 数で表わした。その結果を第 7 表および第 2 図に示す。

なお還元性物質はほとんどがキシロースと考えられるが、適当な表し方がないのでこ



第 2 圖 各種濃度の鹽酸處理によるペントーザン變化

Fig. 2. Variation of compositions by treatment with hydrochloric acid.

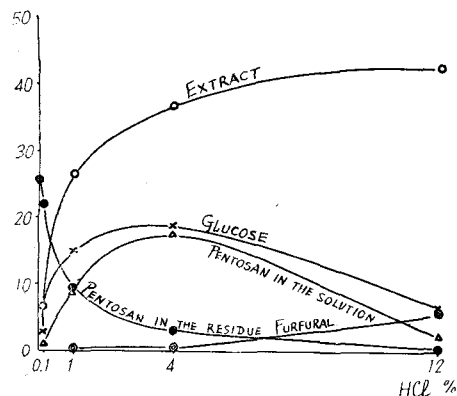
第7表 鹽酸の溶出處理によるペントーザンの行動

Table 7. Variation of composition by treatment with hydrochloric acid

鹽酸の濃度 C. of HCl %	抽出量 Extract %	還元力/1gの試料 Reduction power/1g of sample		生成フルフラール Produced furfural		溶液中のペ ントーザン	残渣中のペ ントーザン	ペントーザ ンとしての 合計
		Cu mg	グルコース として Glucose mg	%	ペントーザン に換算して As pento an %	Pentosan in the solution %	Pentosan in the residue %	Sum of pentosan %
温 水 Hot water	12.29	57.1	29	0	0	0.26	—	—
0.1	17.94	116.9	63	0	0	3.69	22.30	25.99
0.5	34.66	363.0	180	痕 跡 Trace	痕 跡 Trace	15.71	10.53	26.24
1.0	37.47	264.7	130	0.12	0.17	13.50	7.06	20.73
2.0	40.16	342.1	170	0.29	0.40	14.51	5.61	20.57
4.0	44.06	455.9	230	0.88	1.12	20.22	3.30	24.64
7.0	47.23	437.1	220	2.23	3.06	16.67	1.25	20.98
12.0	43.28	251.5	120	5.28	7.26	3.29	0.19	10.74

ここではグルコースとして計算した。

これによると溶液中のペントーザンの量は0.5%で、特に大きい値を示して一つの山をなしているが、全般的には濃度が高くなるほど次第に増加し4%にいたつて最高値を示している。一方還元性物質の量もこれと同じ傾向をもつて変化し、4%にいたつて最高値を示している。両者の間に大きな関連性のあることは明らかであつて、還元性物質の主体はペントーズであると考えられる。このペントーズは大部分がキシロースであつてさらに少量のアラビノーズが含まれていると思われる。溶液中のフルフラールをペントーザンに換算し、さらに溶液中の可溶性ペントーザンおよび残渣中のペントーザンを合計すると、鹽酸の濃度が0.1~7%の間ではすべて20%以上に達しているが、12% HClの場合は10.74%といちじるしく低い値を示している。これはペントーザンが分解して生成したフルフラールがさらに樹脂化するなどして蒸溜によつてもフルフラールを生じない物質に変化したものと考えられる。これはフルフラールの製造の際にはとくに注意すべきものであろう。これらの結果を第2図に示す。なお灰分



第3圖 各種濃度の鹽酸處理による
ブナ材のペントーザンの變化

Fig. 3. Variation of pentosan of
beech wood by treatment with
hydrochloric acid

は1% HClの残渣中には0.71%, 12% HClの残渣には0.53%が含有されており, 塩酸による溶出がみとめられる。

ササの塩酸に対する性質は以上のものであるが, これと組成に近いブナ材*を用いて比較実験を行つた結果は第8表および第3図の通りである。これによると抽出量, 残渣中のペントーザンなどササの場合と全く同じ傾向で増減し, 溶液の還元力と溶液中のペントーザンの量も4% HClの場合に最高を示している。またペントーザンとしての合計は0.1~4% HClの間ではササの場合と同様高い値を示し, 12 HCl%の場合には8.06%と原料の25.73%にくらべて低い値を示しているのも全く一致している。従つてブナとササを化学的に処理する場合の性質の相異点は, 塩酸処理においては認められなかつた。

第8表 ブナ材の塩酸処理によるペントーザンの移動
Table 8. Variation of pentosan of beech wood by treatment with hydrochloric acid.

鹽酸の濃度 C. of HCl %	抽出量 Extract %	還元力/1gの試料 Reduction power/1g of sample		生成フルフラール Furfural produced		溶液中のペ ントーザン Pentosan in the solution %	残渣中のペ ントーザン Pentosan in the residue %	ペントーザ ンとしての 合計 Sum of materials as pen tosan %
		Cu mg	グルコース として As glucose mg	%	As pentosan %			
無処理 Non treated	0	—	—	—	—	—	25.73	25.73
0.1	6.45	55.5	28	0	0	1.11	22.45	23.56
1.0	26.43	301.2	150	0.07	0.10	8.71	9.37	18.18
4.0	36.76	373.1	185	0.26	0.36	17.57	3.06	20.99
12.0	43.18	119.7	64	4.24	5.83	2.23	痕跡 Trace	8.06

IV. アルカリ処理による成分の移動

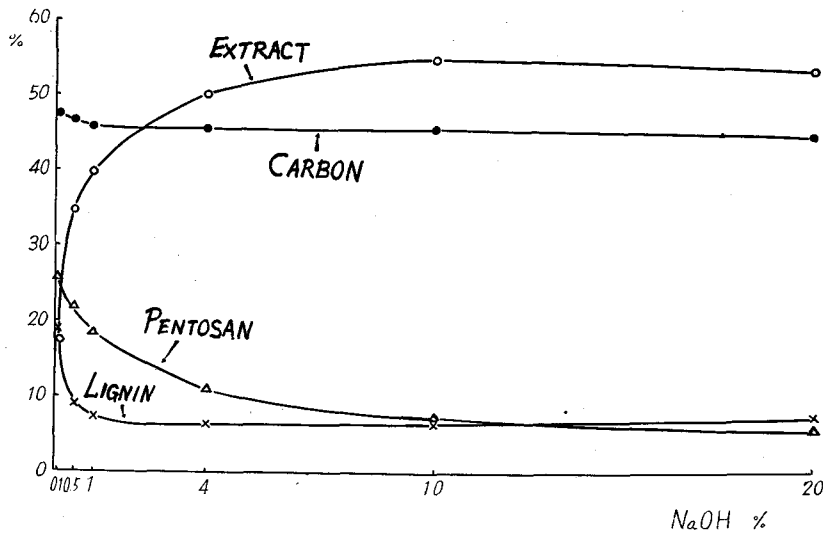
ササのリグニンがアルカリ溶液によく溶解することはすでに述べたが, ここにはさらに濃度の相違によつて, その溶出量がいかに変化するかを試料Bについて検討したものを述べる。またペントーザンもアルカリ溶液に可溶性であつて, これらの溶出される状態を示したものが第9表および第4図である。この表に示したリグニンは試料をアルカリ溶液で抽出処理後, 前処理のアルコール・ベンゼン混液による抽出を行わないで, 直ちに72% H₂SO₄で処理して定量した値である。これをみると0.1% NaOHには抽出されないが, 0.5% NaOHには原リグニンの47%が抽出され, その後は濃度が高くなつても抽出量は増加せず, ほとんど一定の値を示している。一方ペントーザンはアルカリの濃度が高くなる

* 秋田營林局矢島營林署産のブナ心材, 昭和25年2月伐採, 同年5月より26年1月まで水中貯木されていたもの。

第9表 アルカリ処理による成分の移動

Table 9. Variation of composition by treatment with alkaline solution

苛性ソーダの濃度 C. of NaOH %	抽出量 Extract %	リグニン Lignin		ペントーザン Pentosan						炭素 Carbon %	水素 Hydrogen %
		%	原試料に 對する On basis of original sample %	ペントーザン Pentosan		メチルペントーザン Methyl pentosan		全ペントーザン Total pentosan			
				%	原試料に 對する On basis of original sample %	%	原試料に 對する On basis of original sample %	%	原試料に 對する On basis of original sample %		
原試料 Original sample	0	—	16.72	—	25.39	—	0.52	—	25.91	47.29	6.16
0.1	17.12	22.53	18.67	29.83	24.72	1.33	1.10	31.16	25.82	47.31	5.92
0.5	34.56	13.47	8.81	30.78	20.14	2.75	1.80	33.53	21.94	46.60	6.26
1.0	39.59	12.48	7.54	29.60	17.88	1.27	0.77	30.87	18.65	45.52	6.04
4.0	50.03	13.05	6.52	17.49	8.74	4.48	2.24	21.97	10.98	45.46	6.43
10.0	54.81	13.76	6.22	10.59	4.79	4.38	1.98	14.97	6.77	45.46	6.19
20.0	54.05	15.48	7.11	9.48	4.36	3.06	1.41	12.54	5.77	45.62	6.36



第4圖 アルカリ処理による成分の變化

Fig. 4. Variation of compositions by treatment with alkaline solutions.

ほど抽出量が増加しているが、濃度が4%に達するところまでは増加顕著であり、その後もわずかに増加している。炭素含有率は0.1% NaOHでは変化なく、1%までわずかに減少の傾向を示し、その後はほとんど変化がみられない。この変化の傾向はリグニンおよびペントーザン含有率の変化と関連して考察するとよく理解できる。

ササはこのようにうすいアルカリによつても容易に溶解され、ことにリグニンの溶出はアルカリパルプの製造が容易であることを示している。ササはまたうすい塩酸によつても抽出される部分が多く、その主成分がペントーザンであることはすでに述べた。これらの結果からササを利用する場合の処理条件は、パルプのように処理残渣を目的とする場合は主成分であるセルローズのみを利用の対象とするか、あるいはセルローズとリグニンを対象とするかによつてアルカリ処理か、あるいは酸処理かを決定すべきである。またフルフラールのように溶出ペントーザンを利用の主目的とする場合は、処理条件は酸処理のうちでも低濃度のものを用いれば、ペントーザンを充分利用することもでき、残渣中のセルローズの利用も考えることができる。簡単な処理実験ではあるが、主成分の動向を明らかにすることによつて、ササの利用方法の一助となしうることを信ずるものである。

結 言

ササの組成は木材のうちでは針葉樹材よりも広葉樹材に近い。すなわち主成分のうちセルローズには大差はないが、リグニンが少なくペントーザンに富んでいる。さらに溶出成分のうちではアルコール・ベンゼン抽出物、ことにアルコール抽出物が多く、1% NaOH抽出物は他の禾本科植物にくらべるといじむしく多いことが明らかである。そしてこの1% NaOH抽出成分の中にはリグニンおよびペントーザンが多量に含まれている。灰分の含有量は多く、その成分のうちに硅酸分の多いことは他の禾本科植物と共通した性質である。ササの CROSS-BEVAN セルローズは木材のそれと含有率においては差はないが、ペントーザンの多いこと、あるいは純セルローズの重合度の低いことが想像され、 α -セルローズ定量処理をすると、コロイダルに溶解するため濾過困難となるから、この種の試料に対しては適当な定量法を別に考える必要があると思われる。リグニンが稀アルカリに易溶性であることはパルプ化に好条件であり、さらにリグニン、ペントーザンの容易に除去される性質と、特有の微細構造¹⁰⁾はパルプ化を容易にしているが収量を低下させるおそれもある。以上の実験はササの理学的性質¹⁰⁾とともにササ資源化の基礎実験として行つたものでこれを基礎として行つたソーダパルプ^{9), 11)}、クラフトパルプ¹²⁾、セミケミカルパルプ¹³⁾、フルフラール¹⁴⁾、フルフラールとパルプ¹⁵⁾などの結果については別に報告する。

摘 要

ササのうち資源化の対象となるネマガリダケとクマイザサの、主として稈部について SCHORGER および DORE 両法による成分分析と、各種濃度の塩酸および苛性ソーダ溶液による常圧下の処理を行い、さらに代表的な広葉樹であるブナ材をも同様処理して比較検討した。その結果の次のようである。

1. 分析の結果は a. ネマガリダケとクマイザサの相違点はみられないが、全ササを通じてその特徴は灰分の多いこと (平均 2.15%) 灰分の中には珪酸が多いこと (30.5% 試料 A)。b. アルコール・ベンゼン抽出物 (平均 8.47%) とくにアルコール抽出物が多いこと (平均 9.53%)。c. 1% NaOH 抽出物が多いこと (平均, SCHORGER 法 39.74%, DORE 法 26.06%)。d. ペントーザンの多いこと (平均 27.29%) が目立っており、さらに CROSS-BEVAN セルローズ中にペントーザンの多いことやリグニンが稀アルカリに易溶性であることなどがその特色であり、木材のうちでは広葉樹に、禾本科植物のうちではバガスに近い性質を示している。

2. 塩酸処理による結果は、主成分のうちペントーザンがよく抽出され、0.5% HCl 処理によつても原ペントーザンの 55% が抽出され、稀塩酸溶液によつて容易に抽出できることを示している。またリグニンは全く抽出されない。これらの結果はブナ材の場合と全く一致して、両者の間に根本的相違のないことを示している。

3. 苛性ソーダ溶液処理による結果は、主成分のうちリグニンが容易に抽出され、0.5% NaOH に原リグニンの 47% が抽出される。

以上の結果から、ササ活用の上から考えるべき特性はペントーザンとリグニンにあると考えられるから、つねにこれらの性質を考慮した利用方法をはかるべきであろう。

参 考 文 献

- 1) 相山藤吉：パルプ及び製紙工業より見たる根曲竹の利用に就いて。林業試験集報, No. 59, 1頁 (昭和 25 年; 1950)。
- 2) DAUBE,HÄGGLUND: Holzchemie, 241 (1939).
西田屹二：木材化学工業, 上巻, 38, 朝倉書店, 東京 (昭和 21 年; 1946)。より。
- 3) DORE W. H.: The proximate analysis of wood. Jour. Ind. Eng. Chem. 11, 557 (1919)。
- 4) 福山伍郎：簡易速達木材パルプ製造法並びに笹パルプに就いて (3)。北海道林業會報, 36, 64 (昭和 13 年; 1938)。
- 5) 福山伍郎・川瀬清：廢材の化学的利用に關する研究 (第 8 報), 北海道産ササのペントーザンの利用に就いて。第 61 回日本林學會大會講演集, 243 頁 (昭和 27 年; 1952)。
- 6) 福山伍郎・川瀬清：廢材の化学的利用に關する研究 (第 10 報), ササを原料とするフルフラールの製造。第 62 回日本林學會大會講演集, 254 頁 (昭和 28 年; 1953)。
- 7) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：北海道産ササの活用に關する研究 (第 2 報), オクヤマザサの組成, 比重ならびに纖維長。日本林學會北海道支部講演集, 第 3 號, 2 頁 (昭和 29 年; 1954)。
- 8) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：北海道産ササの活用に關する研究 (第 3 報), ササの纖維長。第 63 回日本林學會大會講演集, 339 頁 (昭和 29 年; 1954)。
- 9) 福山伍郎・里中聖一・川瀬清：北海道産ササの活用に關する研究 (第 4 報), ササのアルカリ蒸解。第 63 回日本林學會大會講演集, 341 頁 (昭和 29 年; 1954)。
- 10) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：ササの水分, 容積重ならびに纖維長。北海道大學農學部演習林研究報告, 第 17 卷, 第 2 號, 271 頁 (昭和 30 年; 1955)。
- 11) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：ソーダ法によるササパルプ。北海道大學農學部演習林研究報告。第 17 卷, 第 2 號, 321 頁 (昭和 30 年; 1955)。

- 12) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：クラフト法によるササパルプ。北海道大學農學部演習林研究報告，第17卷，第2號，337頁（昭和30年；1955）。
- 13) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：中性亞硫酸ソーダ法によるササパルプ。北海道大學農學部演習林研究報告，第17卷，第2號，359頁（昭和30年；1955）。
- 14) 福山伍郎・川瀬清：ササからフルフラールの製造。北海道大學農學部演習林研究報告，第17卷，第2號，383頁（昭和30年；1955）。
- 15) 福山伍郎・川瀬清：ササからフルフラールおよびパルプの製造。北海道大學農學部演習林研究報告，第17卷，第2號，417頁（昭和30年；1955）。
- 16) LIEBIG,……J. WIESNER: Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, 1185 (1928), Leipzig.
西田屹二：木材化學工業。上卷，36，朝倉書店，東京（昭和21年；1946）より。
- 17) 右田伸彦：パルプ及紙工業實驗法（昭和18年；1943）。
- 18) 右田伸彦：リグニンの研究（第9報），各種試料に於ける硫酸リグニンA及びBの收量（2）。東京大學農學部演習林報告，第35號，139頁（昭和22年；1947）。
- 19) 右田伸彦：竹の化學的性質。木材工業，4，461（昭和24年；1949）。
- 20) 西田屹二：木材化學工業，上・下卷，東京（昭和21年；1946）。
- 21) 大原久友：北海道産笹類の家畜營養學的研究。北海道農業試驗場報告，第42號（昭和23年；1948）。
- 22) 佐藤正一・平野保・水野信雄：臺灣産蔬菜類の營養化學的研究（第1報），無機各成分並に鹽基度に就て（I）。熱帯農學會誌，14，212（昭和17年；1942）。
- 23) 高橋榮治・白濱潔：ねまがりだけの炭水化物特にリグニン及びヘミセルローズ構成糖類に就て。札幌農林學會誌，97，334（昭和4年；1929）。
- 24) 東京大學農學部農藝化學教室：實驗農藝化學，上卷，7頁，東京（昭和27年；1952）。
- 25) 土屋禎・福原節雄：臺灣産竹類のパルプ原料としての研究（第1報）。農藝化學會誌，15，429（昭和14年；1939）。
- 26) 太秦康光：分析化學。産業圖書株式會社（昭和22年；1947）。
- 27) 米澤保正・菊地文彦：パルプの話。林業普及シリーズ，28號（昭和26年；1951）。

Summary

1. Considerable wide areas in Hokkaido are rich in "Sasa" being covered so thickly that the planting and seeding are checked. So the authors searched for a way to utilize this material intensively; they analysed it by two methods of wood analysis (Tables 1~3).

2. The variation of composition caused by treatment with hydrochloric acid was observed (Table 6~7), and compared with the properties of beech wood (Table 8).

3. Also "Sasa" was extracted with several concentrations of caustic soda solutions and the actions of lignin and pentosan were observed (Table 9).