HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ササのヘミセルロースの研究
Author(s)	氏家, 雅男
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 20(1), 279-313
Issue Date	1959-07
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20779
Type	departmental bulletin paper
File Information	20(1)_P279-313.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

ササのヘミセルロースの研究

氏家雅男

Studies on the Hemicellulose of "Sasa"

By

Masao Ujiie

目　次

頁
序　言 …… 280
ヘミセルロースの研究史 …… 281
I. ヘミセルロースの基礎実験 …… 282
i. ササの化学的組成 …… 282
(1) 実験方法 …… 282
A) 試料の採取および調製 …… 282
B) 成分分析 …… 282
(2) 結果と考察 …… 284
ii. Cross-Bevan セルロースとホロセルロースの性質 …… 286
(1) C.B. セルロースの性質 …… 286
A) C.B. セルロース中の成分 …… 286
B) 重合度 …… 287
C) ペーパークロマトグラフィによる構成糖の定性 …… 289
(2) ホロセルロースの性質 …… 292
A) ペントザンおよびリグニンの含有量 …… 292
B) 単離条件の検討 …… 293
C) 種々の条件による加水分解とその構成糖の定量 …… 293
iii. ヘミセルロースのアルカリによる溶出と加水分解 …… 296
(1) アルカリによる溶出 …… 296
(2) 加水分解 …… 298
(3) 結果と考察 …… 300
II. ヘミセルロースの単離および性質 …… 301
i. 単離および精製 …… 301
ii. 組成，重合度および旋光度 …… 301
(1) 実験方法 …… 301
(2) 結果と考察 …… 303
iii. 稀硫酸による加水分解過程 …… 304

氏家雅男　北海道大学農学部林産学科　助手　農学修士

iv. 分　別 ……306
(1) 苛性ソーダによる分別 ……306
(2) エタノールによる分別 ……306
結　言 ……307
摘　要 ……308
参考文献 ……309
Summary ……311

序　言

北海道におけるササは種類が多くその分類もいろいろ提出されているが[35),57),67),75),99)]，その中でネマガリダケは稈長3mにもおよぶ最大のものである。この化学的性質はしばしば報告されているごとく[3),19),20),97),106)]大体において広葉樹に類似し，その特徴とするところはアルコール・ベンゼン抽出物8.5%，1%NaOH抽出物39.7%[20)]と抽出物にとみ，又ペントザンがセルロースと強固に結びついて，Cross-Bevan セルロース中にもかなり残存している点である。他方その解剖学的性状は竹など他の禾本科植物と同様であつて[5),106)]，繊維の離解は木材に比して容易である。また容積重は0.42～0.54（中空を含む）で中空を除いた場合は0.62～0.65で硬質の広葉樹に匹敵し[63),76)]，林産工業資源としての潜在価値は多大である。しかもこのササは旺盛な繁殖力と強靭な適応性をもつて本道の山野に繁茂し，森林経営上の一大障害物として毎年巨額の国費をついやして刈捨られている。かくのごとく良好な性質をもつたネマガリダケがわずかにタケノコを食用とし，稈をそのまま又はわずかに加工して利用されたに過ぎなかつたのは全く採取運搬のコスト高に原因するものである。しかし森林資源の利用の合理化が叫ばれる今日，ネマガリダケもようやく糖化，パルプ，繊維板の原料として認識され始め，その利用は林業経済上に益するところ極めて大きいと云わねばならない。

一般にササは木材と同様セルロース，ヘミセルロースおよびリグニンの三大成分から成りたつており，利用上から見た化学的成分の研究は前述のごとくかなり行われているが，その完全利用を期するためには必ずしも充分ではなく，さらに基礎的な化学的性質を究明その本質を把握する必要がある。筆者はこの見地にたつて三大成分中とくにヘミセルロースに着目しその研究を行なつている。本論文では先ず産地別，部分別のササの成分を分析し，ホロセルロース，セルロースの性質を少しく考察した。ヘミセルロースは現在迄に発表されている種々の方法を応用して単離，分別しその性質および相違を究明した。

この研究を行うにあたつて終始御懇篤な御指導を賜つた北海道大学農学部教授理学博士半沢道郎氏に対し深甚の謝意を表する。

ヘミセルロースの研究史

ヘミセルロースの化学的研究を行つた報告は多く，これらについて総括して記載されたものには HÄGGLUND[24),25)], 右田[61)], 三浦[63)], 西田[69)], OTT[77)], PIGMAN[81)], 左右田[88)], SCHWALBE[90)], 田所[96)], WISE[112),115)] をはじめ多数の文献がある。ヘミセルロースの分布は広く，主として木材，禾本科植物，種子などの細胞膜を構成しているが，その命名者 E. SCHULZE (1891) によれば繊維素に随伴する水に不溶性の多糖類で 4～5% 程度の NaOH にとけ，うすい無機酸と加熱するとセルロースにくらべはるかに容易に加水分解され，ペントースとヘキソースを生ずるものである。しかし 1921 年に至つて SCHRYVER[89)] によりウロン酸基が確められ HAWLEY[31)] および NORMAN[70)] はその分類法を提出し，セルローザン・ポリオース・ポリウロニドと名づけた。O'DWYER[73)] はその分離法としてアルカリ溶出液より酸に沈澱するもの (A)，さらにアルコールを加えて沈澱するもの (B) に分けたが，この方法ではアルカリを使用するため 3～5% のリグニンの混入はまぬがれ難く NORRIS および PREECE[71)] はその改良法を提唱した。すなわち，あらかじめペクチンおよびアルカリに可溶性のリグニンを出来るだけ除去してからヘミセルロースを溶出する方法である。

一方 RITTER および KURTH[84)] は木材からリグニンと非炭水化物を除去して得られるものに対し，ホロセルロース (SCHMIDT (1931) の Skelettsubstanzen) の名を与え，その後 JAYME[42)] さらに WISE[113)] によつてその単離法が改良され，これはヘミセルロース研究の出発原料として貴重なものとなつた。また小松[51)] はキシランをメチル化することによりその構造を研究し，さらに HAMPTON[29),32)] 等は β-1.4-xylopyranose の鎖状高分子構造説を提出した。HAWORTH[32)] はその中にフラノース型の存在を認め VOSS[107)] はアラビノースおよびウロン酸基が混在することを推定した。他方重合度の測定に HAWORTH は末端基の定量を行なつたが，HUSEMANN[38)] は滲透圧からこれを測定し，簡易な粘度法の恒数を提出して，ヘミセルロース構造研究の道を開いた。1946 年 PARTRIDGE[78),79)] によりペーパークロマトグラフィの糖への応用が確立され，ヘミセルロース構成糖の研究が極めて容易に遂行されるようになり，さらに FLOOD[18)] 等はその定量への基礎をきずいた。

これらヘミセルロース究明の手段が提供されることにより，最近はその発表もかなりの数にのぼり，木材およびパルプ中のヘミセルロースを取扱つた報告はことに多く[4),6),7),9),12),15),16),21),22),23),26),27),28),30),40),43),46),47),58),82),83),85),95),100),101),108),109)]，禾本科類をあつかつた報告も麦[1)]，とうもろこしの穂軸[64),65),66),110),111)]，わら[10)]，その他[34),117)] しばしば見られる。

一方ヘミセルロースの利用は繊維素が広く用いられるに反し割合に少ない。しかし古くからペントザンおよびウロン酸は酸と共に蒸溜するとフルフラールに変化することが知られ，フルフラールはさらに可塑物[48)]，石油の精製[50)]，ナイロンの原料[14)] 等極めて用途が

広く，コストのてい減が可能になるならば将来まことに有望である。また製紙の際には純粋なセルロースよりもヘミセルロースをいくぶん含む方が都合がよく，強い紙が得られ[39),55),105),114)]，最近高収量のセミケミカルパルプが発達した所以である。その他アルカリパルプ廃液の回収の際に得られるヘミセルロースの家畜飼料[52),53)]，酵母の培養[98)]，輸血代用液[41),116)]，或いは薬用マンノガラクタン[92)]等多少の用途が報告されている。

I.　ヘミセルロースの基礎実験

i.　ササの化学的組成

(1) 実験方法

A)　試料の採取および調製

試料に供したネマガリダケは北海道の多く生育する代表的な地域であるニセコ付近，定山渓および雨竜の3カ所から昭和28～30年に採取し，当教室に保存してあつた気乾試料である。ニセコ産は試料中最大のもので，稈長3.85 m（最高）元口径は2.5～2.6 cmであり当年生も含めて採取して来た。当年生は稈長が短かくても稈径は2年以上のものにおとらず，色調は緑色を呈し肉質が柔かく，他の試料にくらべ粉砕が容易であつた。それ故ニセコ産はとくに当年生と2年以上に分けて分析をおこない，年令別による成分の比較を試みた。雨竜産は2～5年生の稈で，5年生はわずかである。色調はすでに黄褐色となつていた。稈長は2.6～3.0 m，元口径1.4～1.5 cmの中位の大きさのものである。定山渓産は雨竜のものにほぼ類似しているがやや大であつた。次にニセコ産2年生以上の稈をすべて10等分しその根元より1/10まで，4.5/10～5.5/10および8/10以上に分けてそれぞれ元口部，中央部，梢端部とし，さらに葉の部分も採取して部分別の相違をしらべた。以上の試料を粉砕し40～60メッシュおよび60～100メッシュにとどまつたものを分析の試料とした。

A　ニセコ産　当年生
B　ニセコ産　2年生以上
B_a　ニセコ産　元口部　（根元より1/10まで）
B_b　ニセコ産　中央部　（根元より4.5/10～5.5/10）
B_c　ニセコ産　梢端部　（根元より9/10以上）
B_d　葉　　部
C　雨竜産　2年生以上
D　定山渓産　2年生以上

B)　成分分析

ササの化学的構造および組成は木材のそれと必ずしも一致していないが，本研究では

ほぼ Schorger の提案した標準木材分析法に従つて成分分析を行つた。試料はホロセルロースの定量のみ 40～60 メッシュを用い，他はすべて 60～100 メッシュの試料を用いた。

(a) 水分： 気乾試料 1 g を秤量瓶にとり 105°C の電熱乾燥器中で恒量になるまで乾燥，気乾試料に対する水分の割合で求めた。なお水分以外は乾燥試料に対する%で表わした。

(b) 灰分： 絶乾試料 2 g を磁製るつぼにとり三角架上で常法により灰化し測定した。

(c) 冷水抽出物： 絶乾試料 1 g をビーカーにとり 300 cc の蒸溜水を加えてしばしば攪拌しながら 48 時間放置し，あらかじめ秤量瓶に入れて乾燥，秤量した 1 G 3 のガラスフィルターを用いて吸引濾過し，冷水洗滌，105°C で恒量となるまで乾燥，秤量，無水試料から減じて抽出物の量を求めた。

(d) 温水抽出物： 絶乾試料 1 g を三角フラスコにとり 100 cc の蒸溜水を加え還流冷却器をとりつけ沸騰湯浴中で 3 時間加熱後 (c) と同様抽出物の量を求めた。

(e) アルコール・ベンゼン抽出物： 絶乾試料 2 g を 1 G 2 のガ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 (1 : 2) 混合液で抽出液が着色しなくなるまで (約 10 時間) 抽出してからガラスフィルターを取出し，水流ポンプで溶剤を吸引除去して乾燥，秤量，抽出前後の重量の差を抽出量とした。セルロースおよびリグニン定量にはこの脱脂試料を用い，ホロセルロースを定量する試料も同様にして調製した。

(f) 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 を加え冷却器をとりつけて沸騰湯浴中で 1 時間加熱してから 1 G 3 ガラスフィルターを用いて濾過，熱水でよく洗滌後 (c) に従つて抽出量を求めた。

(g) ペントザンおよびメチルペントザン： 絶乾試料 1 g を蒸溜フラスコにとり 12% HCl 100 cc を加えて 10 分間に 30 cc 溜出する速さで溜出液が 360 cc になるまで蒸溜し，溜出液にフロログルシン塩酸溶液 40 cc を加えてよく振とうさせ 16 時間暗所に静置後 1 G 4 のガラスフィルターを用いて濾過，洗滌，4 時間乾燥後秤量し，さらに 95% エタノールに可溶性の部分を測定し KRÖBER[59] の表によつて可溶物の量からメチルペントザンを，不溶物の量からペントザンを算定した。

(h) Cross-Bevan セルロース： 脱脂試料 1 g を 1 G 2 のガラスフィルター中にとり，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 2% H_2SO_3，水の順で洗滌し，ガラスフィルターのまま 50 cc 容のビーカーに入れ 3% Na_2SO_3 を加えて湯浴上で 45 分加熱後，濾過，熱水，冷水の順に洗滌し同様に 10 分の塩素処理 2 回，5 分の塩素処理を 4 回繰返し計 7 回で完了させた。なおササのセルロースは途中で濾過が困難となるため，3% Na_2SO_3 で着色しなくなるまで行うことは不可能と思われ，処理された試料は必ずしも純白では

なかつたが1ℓの熱水および95%エタノールで洗滌後秤量し，未脱脂に換算して Cross-Bevan のセルロースを求めた。

(i) ホロセルロース[103]：40～60メッシュの脱脂絶乾試料2.5gを三角フラスコにとり蒸溜水150cc，$NaClO_2$ 1.0gおよび氷酢酸0.2ccを加え緩く栓をして70～80°Cの湯浴上で1時間加温する。さらに冷却することなくこれをさらに2回繰返し1G2のガラスフィルターを用いて濾過，常法に従つてホロセルロースを求めた。なお3回処理で終了したのはササが広葉樹と類似しているためであり，その中のリグニンおよび灰分の補正はおこなつていない。

(j) リグニン：脱脂試料1gに72% H_2SO_4 20ccを加え，しばしば攪拌しつつ4時間室温に放置後これに水を加えて3% H_2SO_4 溶液になるまで稀釈し2時間煮沸させて1G3のガラスフィルターを用いて濾過，常法によりリグニンを求め未脱脂試料に対する%で表わした。

(2) 結果と考察

本実験に供した8種類の試料についておこなつた分析の結果は第1表の通りである。

第1表　ササの化学的組成 (%)

種類	水分	灰分	抽出物				ペントザン	メチルペントザン	C.B. セルロース	粗ホロセルロース	リグニン
			冷水	温水	1%-NaOH	アルコール・ベンゼン					
A ニセコ産 当年生	6.07	2.23	6.54	7.13	34.69	2.74	24.60	1.46	55.93	71.07	18.95
B ニセコ産 2年生以上	6.25	1.43	8.20	10.36	30.16	7.46	21.83	1.45	54.31	67.62	20.96
B_a ニセコ産 元口部	6.45	1.31	4.92	5.74	27.76	3.20	28.85	1.98	57.13	70.68	24.78
B_b ニセコ産 中央部	5.35	1.72	8.33	9.80	33.65	6.07	23.94	1.23	57.20	69.44	20.62
B_c ニセコ産 梢端部	5.15	1.68	9.03	10.14	33.81	7.38	23.91	1.15	53.21	65.37	19.67
B_d 葉部	6.88	13.00	11.78	15.11	58.55	12.65	19.64	2.36	50.41	69.16	28.63
C 雨竜産2年生以上	6.55	1.50	8.93	11.72	33.17	7.54	20.00	0.00	49.76	64.68	20.36
D 定山渓産 2年生以上	6.67	1.45	8.94	10.44	34.61	6.90	25.14	1.32	50.35	68.01	20.66

上表のササの成分を検討して木材および他の禾本科植物と比較し，次に地域或いは部分別に少しく考察した。B_d の葉部はその成分が他と著しく異なるのでこれを除き各成分を平均して見ると，灰分1.5%，冷水抽出物7.8%，温水抽出物9.3%，1% NaOH 抽出物32.6%，アルコール・ベンゼン抽出物5.9%，ペントザン24.0%，Cross-Bevan セルロース54.0%，ホロセルロース68.2%，リグニン24.0%となり，既応のネマガリダケ成分[20]とほぼ一致しているが，抽出物およびペントザン含量はわずかに少なかつた。今これらを灰分，抽出物，主成分に分けて考察し，木材と比較して見る。

(a) 灰分：木材の約3倍量[61]に達し，この組成は福山等[20]によると大部分がカリウム

(K_2O 43.2%) と硅酸 (SiO_2 30.5%) で木材の場合とかなり異なつている。

(b) 抽出物: 冷水および温水抽出物は 7.8% と 9.3% でわずかに後者が高いが, これが木材の場合の 1% から最高 5% (カラマツおよび南洋材等特殊のものを除く) にくらべるならばネマガリダケの抽出物は著しく大である。

この抽出物は澱粉, ガラクタン, マンナン等の炭水化物およびリグニン, タンニン, 色素その他の一部が溶出されると云われているが, ここで試料 B_a を用い冷水抽出物の残渣のペントザンおよびリグニンをしらべて見た。その結果は第2表の通りである。

第 2 表 冷水抽出残渣のペントザンおよびリグニン含有率 (%)

冷水抽出物	残渣中			対原試料		
	ペントザン	メチルペントザン	リグニン	ペントザン	メチルペントザン	リグニン
4.92	29.50	1.12	23.40	28.04 (28.85)	1.06 (1.98)	22.25 (24.78)*

* 括弧内は原試料の組成である。

この結果メチルペントザンは半分に低下し, リグニンは 2.5% 減じ, ペントザンはほとんど溶出されていなかつた。

また 1% NaOH 抽出物は 32.6% と高い値を示し, この中にはかなりリグニンが含まれそれは木材ととくに異なつた性質である。筆者らは試料 A の 1% NaOH 抽出残渣についてそのリグニンおよびペントザンの動向をしらべた。その結果は第3表の通りである。

第 3 表 1% NaOH 抽出残渣のペントザンおよびリグニン含有率 (%)

1% NaOH 抽出物	残渣中		対原試料	
	ペントザン	リグニン	ペントザン	リグニン
34.69	31.31	11.51	20.45 (24.60)	7.52 (18.95)*

* 括弧内は原試料の組成である。

これによるとペントザンが 4% 程度溶出されるに対し, リグニンの溶出量は 11.4% で全リグニンの 60% も 1% NaOH に溶解しており, 福山等[20]の結果と一致している。

(c) 主成分: セルロース, ペントザン, リグニン含量はほぼ広葉樹と一致しているがこのセルロースにはとくにペントザンが強固に結合して居り, 後にホロセルロースと共にくわしくのべる。ホロセルロースは 68.2% で, ササは抽出物が多いため木材 (広葉樹のホロセルロースは 71～79%)[49] に比してかなり低い。

次に他の禾本科植物と比較してみる。これらについては古くから SCHORGER[68], ZEISEL[96], SCHMEIL[63], 小栗[74] 生明[91], 上田[104] 等の報告があり, 一例として右田[60] のマダケおよび小栗の孟宗竹についておこなつたものを引用すると第4表の通りである。

第4表　マダケおよび孟宗竹の化学的組成（%）

種類	灰分	抽出物				ペントザン	全セルロース	α-セルロース	リグニン
		冷水	温水	1% NaOH	アルコール・ベンゼン				
マダケ	1.5	—	—	22.0	2.6	24.2	56.0	38.9	24.0
孟宗竹（大分産）	1.01	5.33	2.17	—	—	26.28	51.88	35.58	—
孟宗竹（東京産）	1.67	—	13.27	—	—	—	47.83	36.96	—

この結果よりネマガリダケはマダケおよび孟宗竹とほとんど成分は等しいが，抽出物ことに1% NaOHのみネマガリダケが10%以上も高いことが注目される。

(d) 地域および部分別の比較：地域別としてB,C,Dを比較して見たが特にそれらの相違は見られず，Dのペントザンがわずかに多いようである。Cross-Bevanセルロースは Bにおいてわずかに高いが，これはすべて7回の塩素処理でやめた結果で後述するごとくBの中にはかなりのリグニンが残存している。

また年令別としてA, Bを考察すると灰分および1% NaOH抽出物を除いた他の抽出物は幼令では高く炭水化物量も約2.5%多く，これに反しリグニンは約2%少ない。

部分による相違は B_a, B_b, B_c, B_l について見る。葉の成分は稈とは全く異なり，灰分は13%にも達し，抽出物も極めて高く，アルコール・ベンゼン抽出液はクロロフィルのため濃緑色を呈していた。またリグニン含量の多いことも注目されるが，1% NaOH抽出物(58.6%)にこのリグニンは著しく溶解するものである。一般に上部に進むに従い抽出物が大となり，主成分は減ずる傾向となつており，桂竹について行つた結果[91]とよく一致している。

ii. Cross-Bevanセルロースとホロセルロースの性質

(1) C.B.セルロースの性質

A) C.B.セルロース中の成分

試料A, B, C, DのCross-Bevanセルロースよりα-セルロースを求め，また別にペントザンと残存リグニンを前述の方法により定量した。α-セルロースは完全な塩素処理の場合は濾過が不可能となり求められないが，今回は7回処理にきめたため定量出来た。すなわちC.B.セルロース1 gに17.5% NaOH 25 ccを加え，3分間放置後5分間ガラス棒を用い軽くつぶした後，20°Cの恒温槽中に30分間放置し，その後蒸溜水25 ccを加え1分間攪拌後1G2のガラスフィルターで濾過し熱蒸溜水で充分洗滌，乾燥秤量した。

それらの結果は第5表の通りである。なお真のセルロースは100からペントザンとリグニンの含量を減じたものである。

第5表 Cross-Bevan セルロースの組成 (%)

試料	C.B. セルロース収量	C.B. セルロース中				対原試料		
		全ペントザン	リグニン	真のセルロース	α-セルロース	全ペントザン	真のセルロース	α-セルロース
A	55.9	27.82	0.82	71.36	70.29	15.56	39.91	39.29
B	54.3	24.72	4.36	70.92	77.30	13.43	38.52	41.97
C	49.8	21.47	2.50	76.03	74.73	10.68	37.83	37.21
D	50.3	29.74	0.97	69.29	75.65	14.98	34.88	33.05

この結果からネマガリダケの真のセルロースは35～40%であり，C.B. セルロースはペントザンと強固に結びついていることを示している。C.B. セルロース中のペントザン含量は試料中のペントザン含量(第1表参照)とほぼ比例的な関係にあり，塩素化の間に約10%程度溶出することが推察される。また試料BのC.B. セルロースは54%と高い値を示したが，その中には4.4%のリグニンが混じ真のセルロース含量は必ずしも多くはない。α-セルロースは37～42%で真のセルロースと収量はほぼ等しいが，後にのべるごとくα-セルロースにもまだ若干のペントザンが含有されていた。しかしながらβおよびγ-セルロースの成分は主としてペントザンであることが推定される。

B) 重合度

セルロースの重合度の測定は粘度法によつた。すなわち STAUDINGER[61] (1932) は鎖状分子の溶液の粘度は溶液濃度が極めて稀薄であるならば同一濃度では分子の長さ (重合度) に比例することを認め

$$\frac{\eta_{sp}}{C_{gm}}=K_mM \qquad (1)$$

$$\eta_{sp}=\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0}=\eta_r-1$$

によつて分子量を求めることを提唱した。但し式中

η_{sp}＝物質を溶媒に溶解したために生ずる粘度の上昇を示す比粘度

η および η_0＝溶液および純溶媒の粘度

η_r＝相対粘度

K_m＝同族列即ち基本分子が等しく重合度が異なる系列の物質に共通の恒数
セルロースの酸化銅アンモニア溶液では 5×10^{-4}

C_{gm}＝基礎構造単位で表わした溶質の濃度 (M/ℓ)

M＝溶質の分子量

溶液濃度を基本分子モル単位の代りに重量単位すなわち溶液1ℓ中の溶質のg数で表わすと①式は

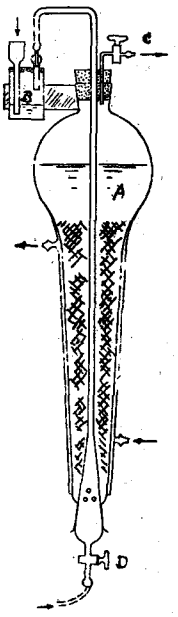
$$\frac{\eta_{sp}}{C}=K_mp \qquad (2)$$

のようになる。但し式中 C は重量濃度，p は重合度である。計算には②式を用いセルロースの溶媒として酸化銅アンモニアを使用した。

(a) 酸化銅アンモニア溶液の調製：　セルロースは酸化銅アンモニア溶液中で容易に溶解し粘稠なコロイド溶液を与える。しかもこれは解重合せしめることが少ないので，セルロース重合度測定に最も多く利用されている。この試薬は1857年 SCHWEIZER によつて見出されたものであつて SCHWEIZER 試薬とも呼ばれ，純銅片を濃アンモニア水中に浸し低温に保ちつつ空気を通じて調製する。その反応は

$$Cu+O+H_2O+4\,NH_4OH \longrightarrow [Cu\,(NH_3)_4]\,(OH)_2+4\,H_2O$$

のように進行する。本実験では王研式酸化銅アンモニア調製器を使用した[103]。



第1図
王研式酸化銅アンモニア調製器

まず純銅屑を A の下部に入れガラス管 C より吸引しつつゴム管 D を通して庶糖 10 g/ℓ を含む 28～30% アンモニア水を A の頂部まで導入した後 B より空気を送入する。なお送入する空気は塵埃や炭酸ガスを除くため B 内に濃アンモニア水をみたしておく。10数時間後 A 内の溶液が濃青藍色になり終了した。

(b) 酸化銅アンモニア溶液の分析法：

銅の定量：　試料5 cc をピペットでとり稀釈せず直ちに 1.95% KCN 溶液で滴定，青色が消失するときをもつて終点とし次式により銅量を計算した。

$$1\,cc\ 1.95\%\ KCN = 0.0048\,g\,Cu$$

なお KCN 溶液は最純 $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ 4 g を精秤し 100 cc の蒸溜水にとかしその5 cc に濃アンモニア水5 cc を加えた液を用いて滴定により力価を求めた。これにより計算すると銅は1 ℓ 中に 14.4 g 含まれていた。

アンモニアの滴定：　試料5 cc をとりメチルオレンヂを指示薬として N-HCl で滴定した。NH_3 は1 ℓ 中に 154.13 g 含まれていた。

(c) 粘度の測定：　試料は A, B, C, D の Cross-Bevan セルロースおよび α-セルロースである。各試料を細かくした後 0.05 g 精秤し興人式粘度計により測定した。すなわち試料を溶解瓶に入れ上部のゴム管より水素を充分通して内部空気を置換後酸化銅アンモニア溶液を 10 cc 入れ，5 分間静置後瓶を 10 分間よく振とうしてセルロースを溶解せしめ 20°C の恒温槽内に 30 分静置し，その後再び1分間振り，液を上部画線まで押し上げ画線内の落下秒数を3回測定してその平均より (2) 式を用いて重合度を求めた。　その結果は第6表の通りである。

第 6 表 Cross-Bevan セルロースおよび α-セルロースの重合度

試 料	C.B. セルロース	α-セルロース
A	1210	1230
B	1360	1280
C	1290	1210
D	1330	1570

ネマガリダケセルロースの平均重合度は 1210～1360 で一方 α-セルロースは C.B. セルロースにくらべ必ずしも高くなかつた。これは 17.5% のアルカリに，20～30% 含有する β および γ-セルロースがとけると同時に α-セルロースもある程度解重合するためと思われる。今これを他のセルロースと比較するため岡田[61]の表を引用すると第 7 表の通りである。

第 7 表 粘度法で測定したセルロースおよびセルロース誘導体の重合度

セルロース試料	重 合 度
天然セルロース	2000～3000
木材パルプ	700～1500
ヴィスコース人絹	400～700

この場合天然セルロースは綿を用いたのでセルロースを単離するために過激な処理は行われていない。本試料の重合度はその約半分であり，ほぼ木材パルプに等しく，ササのセルロース重合度も木材のそれにくらべ遜色ないと云い得る。

C) ペーパークロマトグラフィによる構成糖の定性

(a) 試料および糖液の調製： A, B, C, D 各試料の Cross-Bevan セルロースおよび B と C の α-セルロースについておこなつた。加水分解の条件としてはリグニンの定量法に従い，0.5 g の絶乾試料に 10 cc の 72% H_2SO_4 を加えてしばしば攪拌しながら常温に 4 時間放置後，3% H_2SO_4 まで蒸溜水で稀釈し 2 時間冷却器をつけて煮沸加水分解を完了した。1G4 のガラスフィルターで濾過した濾液は NaOH で中和 (pH 6) その全液量をメスシリンダーではかり，その中から 20 cc ずつとつて BERTRAND[8] 法により還元された銅量を測定，グルコースとして求めて試料に対する% で表わした。一方残りの中和液は蒸発皿に入れて湯浴上で濃縮し Na_2SO_4 の結晶があらわれ始めた時におろしエタノールを加えてほぼ 80% 濃度として含有する糖を溶解し無機物と分けた。次に東洋濾紙 No. 5 B を用いて濾過，アルコール糖液よりアルコールを溜去し各 3 cc の糖液を精製した。

(b) ペーパークロマトグラフィの操作： 濾紙としては東洋濾紙 No. 50 を用いた。容器はデシケーターで下にシャーレをおきその中に溶媒を入れて上昇法により行つたが，先

ず溶媒を選定するため既知の糖を用いてクロマトグラフィを行つた。

溶媒　a　*n*-ブタノール：酢酸：水 (4：1：5)[78]

b　*n*-ブタノール：ベンゼン：ピリジン：水 (10：2：5：5)[102]

c　*n*-ブタノール：ピリジン：水 (3：2：1.5)[10),44),108]

d　酢酸エチル：ピリジン：水 (8：2：1)[45]

e　*n*-ブタノール：酢酸エチル：水 (4：1：5)

f　*n*-ブタノール：エタノール：水：アンモニア (40：10：49：1)[33]

終了後呈色剤として Aniline hydrogen phthalate[80] (アニリン 0.93 g および無水フタール酸 1.66 g を，水を飽和させた *n*-ブタノール 100 cc に溶解したもの) を吹付け 105°C の乾燥器中で 5 分間乾燥後とり出し R_f 値を求めた。しかしながら各糖がかなり近接しているため，その分離が良好でなくここに JEANES[44] 等が用いた多重式上昇法を適用した。すなわち溶媒が終着線迄上昇したら直ちにとり出し，風乾後再びクロマトグラフィにかける。それを 4 回繰返してから呈色させ R_f 値を求めた。なお各糖の分離の割合を明確にするためキシロースに対する R_f (R_x とする) 値も出した。以上をまとめると第 8 表の通りである。

第 8 表　各種溶媒による糖の R_f 値

溶媒	糖	ラムノース	リボース	キシロース	アラビノース	マンノース	グルコース	ガラクトース	グルキユロン酸
a	R_f	0.51	0.46	0.43	0.41	0.40	0.37	0.35	0.31
	R_x	1.17	1.06	1.00	0.95	0.92	0.85	0.81	0.72
b	R_f	0.44	0.36	0.36	0.24	0.27	0.21	0.17	0.52
	R_x	1.21	1.09	1.00	0.66	0.75	0.58	0.48	1.48
c	R_f	0.61	0.59	0.46	0.48	0.46	0.44	0.41	0.13 0.71
	R_x	1.33	1.28	1.00	1.04	1.02	0.96	0.88	0.29 1.55
e	R_f	0.36	0.28	0.24	0.20	0.21	0.17	0.15	0.34
	R_x	1.47	1.15	1.00	0.83	0.87	0.68	0.59	1.40
f	R_f	0.39	0.33	0.31	0.27	0.27	0.23	0.21	—
	R_x	1.26	1.08	1.00	0.87	0.88	0.74	0.69	—
4 回の場合									
a	R_f	0.81	0.74	0.70	0.67	0.64	0.59	0.57	0.49 0.79
	R_x	1.15	1.05	1.00	0.95	0.90	0.84	0.82	0.70 1.12
b	R_f	0.84	0.76	0.71	0.62	0.64	0.56	0.48	0.86
	R_x	1.18	1.08	1.00	0.88	0 90	0.80	0.68	1.22

溶媒 d は tailing して R_f 値の測定は不可能であつた。グルキュロン酸に 2 つの値が

存在するのは一部ラクトンを形成して別れるため[79]である。1回と4回を R_X により比較してみると大して差はないが，1回の場合は各糖がそれぞれかなり大きな面積をしめ，その中心を基準にして測定しているためで，事実4回上昇のクロマトグラムは極めてよく分離されていた。以後はすべて4回或いは5回の上昇を行つた。aおよびbの溶媒は tailing の度合も少なく，ことに良好の結果を与え本実験では主として溶媒aおよびbを用いカラムクロマトグラフィの溶媒にはbを用いた。

(c) 結果と考察：各加水分解された糖液を中に両端に既知の糖液をスポットして（糖液 0.02 cc, 既知糖 1%, 溶液 0.01 cc) クロマトグラムを作りそれぞれの定性を行つた。前述の糖量およびその結果を示すと第9表の通りである。

第9表　Cross-Bevan および α-セルロースの糖量ならびに構成糖

試料	糖量 (%)	残渣 (%)	クロマトグラム（4回上昇） セロビオース？（黄褐色）	グルコース（黄褐色）	アラビノース（紅褐色）	キシロース（紅褐色）
A- Cross-Bevan セルロース	88.08	0.82	●	●	●	◎
B- C.B. セルロース	89.69	4.36	●	●	●	◎
C- C.B. セルロース	85.03	2.50	●	●	●	◎
D- C.B. セルロース	86.73	0.97	●	●	●	◎
B- α-セルロース	91.91	1.89	●	●		◎
C- α-セルロース	87.23	2.58	●	●		◎

セルロース加水分解液の BERTRAND 法による糖量は 87～90% で，α-セルロースにおいては，わずかに高い値を示している。また残渣はリグニンとみなされるものである。糖量が所定の値に達しないのは一部セロビオース等のオリゴ糖が存在している結果にもよるが，セルロースが加水分解されると共に出来た単糖が更に分解されていくためであることは LÜERS[56] が繊維素糖化の機構を動力学的に研究した結果によつても明らかである。

構成糖は大部分がグルコースであつたが，かなりの量のキシロースと痕跡のアラビノースおよび加水分解不充分のセロビオース，セロトリオースらしきものの痕跡も見られた。これは色調ならびにその R_f により推定したものである。α-セルロースにおいてはアラビノースは全く認められなかつたが，キシロースがなお存在していた。このキシロースの量は試料AおよびDのα-セルロース中のペントザン量（平均4.27%）から推定して4～5%と思われる。Cross-Bevan セルロースにおける各糖量の比較はDは他に比しわずかにキシロースが多く，またAはアラビノースおよびキシロースがB, Cにくらべ多いようであつた。

(d) βおよびγ-セルロースの構成糖：α-セルロースを濾別した際得られた濾液に5N H_2SO_4を加えて沈澱をおこさせ，遠心分離によつて取出した沈澱物をβとし，その際沈澱しなかつたものをγ-セルロースとした。その量は正確には求められないがほぼ両者は等しかつた。この中β-セルロースは1N H_2SO_4を加えて4時間冷却器をとりつけて加水分解し，γ-セルロースを含む濾液は濃硫酸を加えてほぼ1Nの溶液として同様に加水分解した。これらを前記のごとく精製して1ccの糖液を作り各0.02ccを塗布してクロマトグラフィを行つた。その結果はβにおいてはグルコース，キシロースおよびアラビノースが又γにおいてはキシロースとアラビノースのみが存在していた。しかしこの成分はβ, γ-セルロースをα-セルロースから分別するため高濃度のNaOHに溶解されていたため幾分の分解は免がれ得ないが，これは祖父江等[94]が木材のβおよびγセルロースについておこなつたクロマトグラムとほぼ等しく，βおよびγセルロースはヘミセルロースの分野に属すると云つても過言ではない。

(2) ホロセルロースの性質

A) ペントザンおよびリグニンの含有量

試料A, B, C, Dを用いて，ホロセルロース中のペントザンとリグニンを木材分析法に準じて求め，100よりそれらを減じたものをセルロースとした。その結果は第10表の通りである。

第10表　ホロセルロースの組成　(%)

試料	ホロセルロース収量	ホロセルロース中			対原試料	
		ペントザン	リグニン	セルロース	ペントザン	セルロース
A	71.07	35.32	2.16	62.52	25.10	44.43
B	67.62	33.78	1.82	64.40	22.84	43.55
C	64.68	37.43	2.22	60.35	21.41	39.03
D	68.01	36.56	2.27	61.17	24.87	41.59

ホロセルロース中のペントザンは34～37%でリグニンは2%前後であり，したがつてセルロースは60～64%であつた。これを原試料に対する値に換算するとペントザンは原試料の含有率とほぼ一致し，3回の亜塩素酸ソーダ処理ではほとんど溶出されないことがわかつた。一方このセルロースをCross-Bevanセルロースより算定した純セルロースと比較すると常に2～5%高く，これはC.B.-セルロースを単離する間に低重合度のセルロースがペントザンと共に溶出する結果と思われる。しかしながら3回処理によりリグニンはほとんど溶出され，ササの場合も広葉樹と同様の処理でよいことが認められた。さらにこれを明確にするため次節にはその段階別処理をおこなつて各成分の変化をしらべた。

B) 単離条件の検討

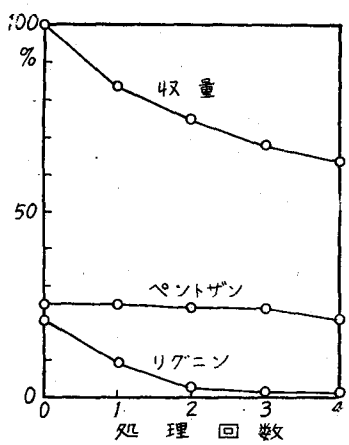
試料としてDを用いアルコール・ベンゼン抽出残渣を WISE[113] の方法に準じて 1, 2, 3, 4 回の亜塩素酸ソーダ処理をおこない，無処理のものと比較すると第 11 表の通りである。

第 11 表 亜塩素酸ソーダ処理回数と残渣の成分組成 (%) との関係

処理回数 (回)	収量	ホロセルロース中			対原試料		
		ペントザン	リグニン	セルロース	ペントザン	リグニン	セルロース
0	100	25.14	20.66	—	25.14	20.66	—
1	83.15	30.60	10.95	58.45	25.45	9.10	48.60
2	75.15	32.48	3.25	64.27	24.41	2.44	48.27
3	68.01	36.56	2.27	61.17	24.87	1.55	41.59
4	63.17	32.68	2.29	65.03	20.65	1.45	41.08

ここにおけるセルロースは第 10 表の場合と同様にして求めたが，1 回および 2 回処理では 100 より減じた結果は過大な値を与えてしまう。これはペントザン，リグニン以外のものか極端に低重合度のセルロースを含有するからであり，対原試料のセルロースはやはり 41% が正しいと思われる。いまセルロースを除いてこれら成分の変化を図示すると第 3 図の如くなる。

収量は 83, 75, 68, 63% と順次に低下するに従いリグニンは比例的に除去されているが，2 回処理でほとんど除かれ，4 回ではペントザンが 4% 以上も除かれてしまつた。この結果より見るとササは広葉樹よりも一層リグニンの除去は容易であることは推定されるが[42] ヘミセルロース研究の出発材料としては標準に従つて 3 回処理のものを用いた。



第 2 図 $NaClO_2$ 処理回数による収量，ペントザンおよびリグニンの変化

C) 種々の条件による加水分解とその構成糖の定量

ホロセルロースを完全に加水分解し，またフミン化を最少にとどめるのはかなり難かしく，種々の報告があるが，筆者らは試料 C のホロセルロースを用いて HÄGGLUND[102], 江口[17], SIMONS[102] および SAEMAN[86] の方法に従つて加水分解をおこない，それぞれの残渣および糖量を求め，次にその糖液よりペーパークロマトグラフィにより定量をおこなつた。

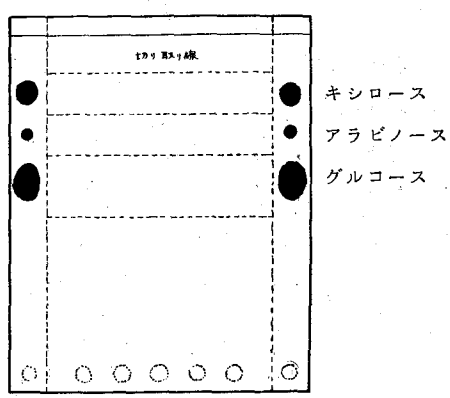
0.3 g のホロセルロースを各々の方法により処理した後濾別し，濾液は炭酸バリウムを加えて中和，生じた硫酸バリウムは Buchner 漏斗上で東洋濾紙 No. 5 C により濾別後，濾

液はさらにイオン交換樹脂の Amberlite I R 120（陽イオン交換）と Amberlite I R 4 B（陰イオン交換）の筒を通して Ba^{++} ならびに SO^{--} を除き精製した。この稀薄糖液はその一部をとつて BERTRAND 法により全糖を定量し，他は減圧により濃縮しそれぞれ3 cc の糖液を作つた。

(a)　ホロセルロースの構成糖：　各糖液は 0.02 cc ずつスポットして既知の糖を両端におき溶媒 b を用いて4回の上昇クロマトグラフィをおこない前記の方法で呈色させた。

ホロセルロースを構成する糖はグルコース，キシロースおよびアラビノースですべて単糖まで分解しており，ガラクトース，マンノースは検出されなかつた。この事実は三浦[63]が竹の成分についてしらべた結果と等しく，ササも竹同様ガラクタン，マンナンを含有していないようである。またこれは DAVIS, PHILLIP[115] 等がおこなつた禾本科（干草，シュガーケーン）ヘミセルロースの成分とも一致する。本実験ではウロン酸は見られなかつたが，これはイオン交換樹脂により除かれた結果で，イオン交換樹脂を通さない時はキシロースよりもさらに R_f 値の大きい橙色のスポットが表われ，未確認ではあるがウロン酸[54]に属するものを検出した。この結果ササのヘミセルロースはキシラン，アラバンと，明確ではないが，ウロン酸と思われるものの3成分から成立つていることが示される。

(b)　構成糖の定量：　定量には東洋濾紙 No. 52 の 16×30 cm を用い7カ所に 0.02 cc ずつポットした。溶媒は a により5回上昇をおこない，第4図のごときクロマトグラムを作つた。両端のみは切り取つて Aniline hydrogen phthalate により呈色させ，再びもとにもどして各糖の位置に相当する部分を切り取り，熱蒸溜水で完全に糖を抽出した。かくして得られたグルコース，キシロース，アラビノースの各糖液について光電比色計により定量をおこなつた。本方法は HAGEDORN-JENSEN の FERRICYANIDE-FERRIC IRON 法の改良法で斎藤[80]の方法に準拠した。



第3図　定量用クロマトグラム

試薬　1.　アルカリ性フエリチアンカリ溶液：　無水炭酸ソーダ 1.84 g と再結晶したフエリチアンカリ $K_3Fe(CN)_6$ 0.8 g を水でとかして全量 1,000 cc とし濾過後褐色瓶内に保存する。

2.　第2鉄溶液：　1,000 cc メスコルベン中に結晶性アンモニウム鉄明礬 $Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ 2.0 g を入れ約 900 cc の水にとかし，濃燐酸 H_3PO_4 (85%) 55 cc を加えさらに目盛まで水を加えて混和後濾過する。

定量法: 試験管2本を用意し1本には糖液他には Blank 用として水 1 cc を入れ各々へ I 液 1.5 cc を添加, 混和後煮沸水浴中に 10 分間放置し, 次いで 40°C の温浴に 3 分つける。そこで II 液 1.5 cc を加え再び 40°C の温浴に 5 分つけてから各々に 6 cc まで水を加え転倒混和後, Blank を 100% の透過率に合わし被検液の透過率を読む。波長は 540 mμ である。また標準グラフは糖量既知の糖液よりそれぞれの糖について上記の方法で求めた。

(c) 結果と考察: 雨竜産ササ C のホロセルロースを (I) HÄGGLUND, (II) 江口, (III) SIMONS および (IV) SAEMAN の方法により加水分解した糖液の糖量, 残渣, 構成糖の組成についてまとめると第12表の通りである。

第12表 ホロセルロース加水分解液の組成 (%)

糖液	糖量	糖量 (除残渣)	残渣	構成糖		
				キシロース	アラビノース	グルコース
I	82.7	86.8	4.7	28.4	5.6	65.9
II	79.1	87.0	9.1	29.8	5.0	65.2
III	83.8	88.8	5.6	28.9	5.5	65.6
IV	86.1	91.1	5.5	32.0	4.6	63.4

糖量は BERTAND 法によつてグルコースとして求めた値で, ホロセルロースに対し 83～86% で最高は (IV) の加圧加水分解法で残渣を除いた割合で示すと 91% にも達し, 糖の分解の最も少ない方法と思われる。残渣はリグニンとフミン質の和で (II) の方法ではその量が 9.1% にもなり良好とは云えない。ホロセルロース構成糖は個々に糖量を求めた後, それぞれの割合を%として表わしたもので, その 65% 近くがセルロースを構成するグルコースでヘミセルロースは 34～36% となつて表われた。(IV) は最も分解が少ないためキシロースの量が大となり, 従つてグルコースの量は少ない。アラビノースはすべて 5% 前後である。

(d) カラムによるホロセルロース加水分解液の分離: HOUGH[36),37)] 等に従つてセルロース粉末 (東洋濾紙製作 100～200 メッシュ) を用いてカラムによりグルコースおよびキシロースを単離した。試料は C のホロセルロースを用い加水分解の条件は SAEMAN の方法によつた。カラムの大きさは 3.5×45 cm の円柱で先がとがつている。溶媒としては 1% NH_4OH 水飽和ブタノールの液より良好な b 液 (*n*-ブタノール: ベンゼン: ピリジン: 水 (10:2:5:5)) を用いた。先ずセルロース粉末が均一に充填されているかどうかを見るため種々の色素を用いその流下の工合を観察したが, その R_f 値および色調は次のごとくである。

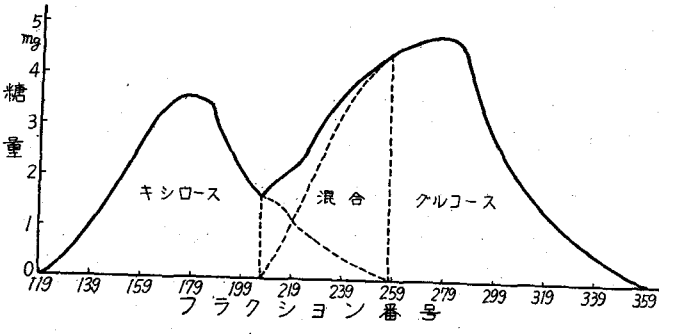
	R_f	色調 (酸性→アルカリ性)
Bromothymolblau	0.88	黄 → 青
Bromophenolblau	0.53	黄 → 紫

Methylrot	0.59	赤 → 黄
Methylorange	0.51	赤 →黄橙

但し，溶媒は HOUGH[37] の 1% NH_4OH aq. 飽和ブタノールを用いた。

かくのごとくして出来たカラムに Methylrot を先導者として約600 mg の糖液のクロマトグラフィをおこなつた。Methylrot が完全に溶出された後，フラクションコレクターにかけて溶出液を 40 滴（約 1.7 cc）ずつに分割した。440 本とつて終了し 3 本おきにペーパー上に 0.02 cc 宛スポットし，溶媒 a を用いてクロマトグラムを作つた。

この結果試験管番号 119 より 203 まではキシロースで 206～257 は混合，260 より 354 まではグルコースであることが判明し，それらを合せてそれぞれ減圧により溶媒を除去しキシロースおよびグルコースの大量を単離した。（再結晶はおこなつていない）なおアラビノースは量が少ないため他と混合し単離出来なかつた。これら試験管より 5 本おきに 1 cc ずつとり 20 cc に稀釈後その 1 cc をとつて前述のごとく光電比色法によつて糖を定量すると第 4 図の通りである。



第 4 図　セルロースカラムにより分割された糖

この曲線より全糖量を求めるとほぼ 578.9 mg となり添加した糖の 96.5% が回収され，混合域を推定によつてキシロース（アラビノースを含む），グルコースに分けてその量を測定すると 35.4 : 64.6 になり，ペーパークロマトグラフィによる分離とよく一致する。又糖量を 100 mg にしてカラムクロマトグラフィにかけたときは試験管番号 152～238 はキシロース，250～366 はグルコースでその中間のみは混合できわめて良く分離していた。

iii. ヘミセルロースのアルカリによる溶出とその加水分解

(1) アルカリによる溶出

ササのホロセルロースは稀アルカリ溶出量が極めて多く，その成分はほとんどがヘミセルロースである。溶出量の差を比較するため WISE[113] および福山等[20] の方法に準じ NaOH の濃度を 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 および 17.5% にかえてそれぞれヘミセルロー

スを溶出し，その加水分解液の糖量を BERTRAND 法により，成分はクロマトグラフィにより定性した。今その予備実験として溶出時間および溶出液量による相違をしらべた。

(a) 時間による影響： 試料としては B, C, D のホロセルロースを用い，先ず抽出量の時間による相違を見るため 0.5, 5 および 17.5% NaOH 溶液を用い 1 時間，4 時間，24 時間の抽出をおこなつた。なお温度は常温により試料は 0.5 g，液量は 100 cc である。各々所要時間抽出を終了した後，1G3 のガラスフィルターで濾別，洗滌乾燥し残渣より溶出率を求めた。その結果は第 13 表の通りである。

第 13 表 時間の相違による溶出量の変化 (%)

試料	時間 (hr.) / アルカリ濃度 (%)	1	4	24
D	0.5	25.4	26.2	27.9
C	5.0	38.8	38.5	38.9
B	17.5	41.2	41.2	43.0

これによると，時間が長くなるほどわずかに溶出量が大となつているがその差はほとんどみられない。しかしこの溶出の間は常に空気と接しているためアルカリにより或る程度のヘミセルロースの酸化分解[102]はまぬがれ難いと考えられるので，なるべく分解を少なくするため溶出時間は 1 時間を用いることにした。

(b) 液量による影響： 液量の相違による溶出量の差は試料 A のホロセルロースを用い，各 0.3 g に対し 20, 50, 100 cc の 10% NaOH を加えて 4 時間常温に放置し前回同様に溶出率を求めた。その結果は第 14 表の通りであり，ほとんどその差は見られなかつた。

第 14 表 液量の相違による溶出量の変化 (%)

10% NaOH の量 (cc)	20	50	100
溶出率	37.8	39.8	39.6

(c) 濃度による影響： 各試料 A, B, C, D 0.5 g に前記 7 種の濃度の NaOH 50 cc を加え 1 時間冷浸しその溶出率を求めた。この結果は第 15 表の通りであり，これらの溶出液を用いて加水分解をおこなつた。

第15表　濃度の相違による溶出量の変化　(%)

アルカリ濃度(%) ＼ 試料	A	B	C	D
0.05	8.8	6.8	6.7	8.9
0.1	13.9	11.9	11.7	14.0
0.5	20.9	23.4	22.5	25.4
1.0	26.2	28.8	28.0	30.6
5.0	38.3	38.3	38.8	41.1
10.0	41.3	41.7	39.7	43.4
17.5	40.1	41.2	39.5	43.7

(2) 加水分解

種々の濃度の NaOH で溶出されたヘミセルロースは硫酸で加水分解することにより単糖とし，その構成糖を定性する方法が一般におこなわれている。加水分解の条件を決定するため A, B, C, D の試料を用いて 0.5, 5.0 および 17.5% NaOH 溶出液を H_2SO_4 で中和後，さらに濃硫酸を加えて 3% あるいは 6% H_2SO_4 濃度として 3 時間および 6 時間逆流冷却器を付して煮沸加水分解をおこないその糖量および加水分解残渣をしらべた。その結果は第 16 表の通りである。

第16表　加水分解条件の相違による糖量および残渣量の変化

試料	溶出に用いたNaOH濃度 (%)	溶出率 (%)	加水分解に用いたH_2SO_4濃度 (%)	加水分解時間 (hr.)	溶出量に対する加水分解残渣 (%)	糖量 (%) 残渣を除いたもの	糖量 (%) 全溶出量に対するもの
A	17.5	40.1	3	3	35.14	55.68	36.11
B	5.0	38.3	3	3	7.36	63.61	58.93
C	0.5	22.5	3	3	5.96	50.37	47.37
D	17.5	43.7	6	3	16.30	55.31	46.29
A	17.5	40.1	3	6	21.10	76.31	60.21
B	5.0	38.3	3	6	7.72	66.52	61.38
C	0.5	22.5	3	6	4.35	59.10	56.53
D	0.5	25.4	6	3	5.87	55.89	52.61

加水分解残渣は 1G4 のガラスフィルターに残つたものであるが，それらは主としてリグニン，フミン質および加水分解されなかつたヘミセルロースでかなり多く，アルカリの濃度が高ければそれだけその量は大となる。糖量は Bertrand 法によりグルコースとして求め，加水分解時間の長い程大となつている。

この結果ヘミセルロースは 3% 或いは 6% の H_2SO_4 濃度で 6 時間の煮沸によつても完全に加水分解されないもの（白濁のまま透明にならないものもあつた）或いは糖のフミン化の大なるものがあつて一様でなく，加水分解条件としては不充分であつた。このため本

実験には前記ホロセルロース加水分解に用いた加圧法をここにも応用することにした。すなわちアルカリ溶出液を H_2SO_4 で中和後，3% H_2SO_4 になるよう濃硫酸を計算量加え 1kg cm^2 で1時間加水分解をおこなつた。これは10% および17.5% NaOH 溶出物の場合を除いて加水分解は充分におこなわれていた。10% および17.5% NaOH 溶出液は中和後，3% H_2SO_4 濃度として軽く加熱し遠心分離により沈澱物と液に分けた。沈澱物はリグニン定量法に準じて加水分解し，溶液のみは前述の加圧加水分解をおこない個々にその残渣と

第17表 試料Aのホロセルロースのアルカリ溶出率およびその加水分解率 (%)

実験番号	アルカリ濃度 (%)	アルカリ溶出率	残渣		糖量	
			ホロセルロースに対する	溶出量に対する	除残渣溶出量に対する[a]	全溶出量に対する
1	0.05	8.82	0.46	5.20	53.44	50.66
2	0.1	13.87	0.78	5.63	51.24	48.36
3	0.5	20.91	1.09	5.24	51.48	48.78
4	1.0	26.22	1.78	6.80	59.85	55.78
5	5.0	38.33	2.65	6.90	64.61	60.15
6	10.0	41.30	1.23	2.98	54.56	52.93
I[b]		(63.80)		(1.35)	(31.05)	(30.63)
II		(36.20)		(5.87)	(92.24)	(86.83)
7	17.5	40.12	1.37	3.42	53.88	52.04
I		(57.88)		(2.66)	(25.41)	(24.73)
II		(42.12)		(4.47)	(93.72)	(89.53)

a) 還元糖は $\frac{\text{BERTRAND 法によるグルコース量}}{\text{溶出量}-\text{残渣}} \times 100$ として求めた。

b) I および II は溶出液を酸性にした時溶液のものおよび沈澱したものである。No. 6 および 7 は I, II の合計より求めた。

第18表 試料Bのホロセルロースのアルカリ溶出率およびその加水分解率 (%)

実験番号	アルカリ濃度 (%)	アルカリ溶出率	残渣		糖量	
			ホロセルロースに対する	溶出量に対する	除残渣溶出量に対する	全溶出量に対する
1	0.05	6.80	0.51	7.50	52.02	48.12
2	0.1	11.85	0.82	6.96	48.61	45.23
3	0.5	23.37	1.84	7.89	44.08	40.60
4	1.0	28.76	2.23	7.77	57.21	52.76
5	5.0	38.33	2.65	6.91	64.61	60.15
6	10.0	41.70	2.35	5.65	55.64	52.50
I		(55.74)		(2.55)	(38.56)	(37.69)
II		(44.26)		(7.37)	(78.99)	(73.17)
7	17.5	41.18	1.97	4.77	55.68	53.02
I		(52.64)		(2.34)	(28.92)	(28.24)
II		(47.36)		(7.47)	(87.08)	(80.58)

糖量を求めた。

(3) 結果と考察

以上の加水分解の結果とアルカリ溶出率をまとめて記載すると第17～20表の通りである。

第19表　試料Cのホロセルロースのアルカリ溶出率およびその加水分解率　(%)

実験番号	アルカリ濃度 (%)	アルカリ溶出率	残渣 ホロセルロースに対する	残渣 溶出量に対する	糖量 除残渣溶出量に対する	糖量 全溶出量に対する
1	0.05	6.69	0.32	4.83	60.53	57.61
2	0.1	11.73	0.58	4.98	53.93	51.24
3	0.5	22.51	1.41	6.25	45.00	42.19
4	1.0	28.00	1.67	5.95	57.89	54.45
5	5.0	38.81	2.89	7.45	65.25	60.39
6	10.0	39.72	2.16	5.44	57.24	54.13
I		(56.84)		(1.59)	(42.82)	(42.14)
II		(43.15)		(10.52)	(77.17)	(69.05)
7	17.5	39.54	1.83	4.64	51.25	48.87
I		(58.54)		(1.35)	(26.11)	(25.76)
II		(41.46)		(9.28)	(89.83)	(81.49)

第20表　試料Dのホロセルロースのアルカリ溶出率およびその加水分解率　(%)

実験番号	アルカリ濃度 (%)	アルカリ溶出率	残渣 ホロセルロースに対する	残渣 溶出量に対する	糖量 除残渣溶出量に対する	糖量 全溶出量に対する
1	0.05	8.85	0.44	4.95	53.91	51.24
2	0.1	14.02	0.92	6.55	53.47	49.97
3	0.5	25.41	2.01	7.92	48.31	44.48
4	1.0	30.61	2.05	6.69	58.34	54.44
5	5.0	41.09	3.61	6.78	67.51	62.93
6	10.0	43.35	2.75	6.35	63.03	59.03
I		(49.73)		(2.47)	(39.41)	(38.44)
II		(50.27)		(10.19)	(88.52)	(79.50)
7	17.5	43.68	2.51	5.76	62.75	59.14
I		(45.78)		(1.71)	(30.94)	(30.41)
II		(54.22)		(9.18)	(83.38)	(75.73)

アルカリ溶出率は0.05% NaOHでも7～8%に達し，最高は40%以上にもなる。一般に5% NaOHより溶出の上昇カーブは横軸に平行に近付く。10%および17.5% NaOH抽出物は酸性で沈澱するいわゆるβ-セルロース(II)と沈澱しないγ-セルロース(I)に相当するものに分けたところ，相互の量はほぼ等しかつたがその中に含有される糖量は極端に

異なつていた。すなわち酸性にした時に沈澱しない(I)はその糖量が少なく，これはアルカリ溶液中で酸化分解されたためと思われる。一方(II)はリグニン定量法によつて加水分解した時は残渣が割合に多く9～10%に達したが，糖量も80～90%に達した。

試料相互間の差はAおよびDのアルカリ抽出量が多く，これはササの成分分析の1% NaOH抽出物の項と一致している。

II. ヘミセルロースの単離および性質

i. 単離および精製

今まではヘミセルロースをアルカリにより溶出したまま加水分解をおこなつていたがこのため溶出されると同時に種々の分解物も出来，ヘミセルロースの性質を究める上にも種々の困難がある。そこでWETHERN[100),109)]等の方法に従つてヘミセルロースを単離した。すなわち試料Cのホロセルロースをまず5% NaOHにより常温で2時間溶出し，その残渣を16% NaOHで同様溶出，さらにその残渣を5% NaOHで2時間湯浴中で冷却器を取付けて加熱し，ヘミセルロースを溶出後それぞれ酢酸で中和4倍量のエタノールを加えて沈澱させ，遠心分離器により分離，エタノールで数回，最後にエーテルで洗滌し減圧で乾燥した。これはそれぞれWALDMANN[108)]に従つてヘミセルロースA, B, Cと名付けた。

しかしながらこのヘミセルロースには灰分としてNa塩がかなり混入しているので精製をおこなつた。各試料ヘミセルロースA, B, Cを5% NaOHに溶解，中和，アルコール沈澱，洗滌を2回くりかえし灰分を減ずることが出来た。それ故以後にのべる各分析値はこれを夾雑物とみなして無灰物に対する割合で示した。なお灰分含量は第21表に示したように6.6～17.5%で精製により1.6～4.6%に減ずることが出来た。

ii. 組成，重合度および旋光度

(1) 実験方法

(a) 灰分： 白金舟に10～15 mg秤量後ミクロマッフル中で燃焼し酸化物としてあらわした。

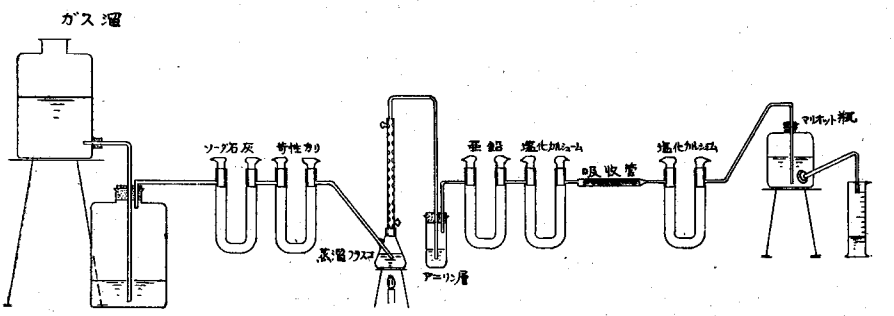
(b) 元素組成： 6～7 mgの絶乾試料をPreglのミクロ炭水素分析装置[72)]で空気を送入して常法により炭水素含有量を測定し残余を酸素とした。

(c) ペントザンおよびリグニン： 前記標準木材分析法によつた。

(d) ウロン酸： ウロン酸を酸と共に蒸溜するとフラフラルと炭酸ガスが発生する。すなわち

$$\begin{array}{l}CHO\\|\\(CHOH)_4\\|\\COOH\end{array} \xrightarrow[\text{煮沸}]{12\%\ HCl} \begin{array}{l}HC-CH\\\|\quad\|\\HC\quad C\text{-}CHO\\\quad\diagdown\diagup\\\quad\ O\end{array} + CO_2 + H_2O$$

この炭酸ガスの生成量はほぼ定量的であり，これを測定することによりウロン酸基が定量出来る。本実験では DORE[13] および BROWNING[11] の装置にならいこれに炭水素分析で用いるガス溜およびマリオット瓶を加えて第5図のごときものを作つて定量した。



第5図　ウロン酸定量装置

蒸溜フラスコに12% HCl 30 cc を入れ，10分間炭酸ガスを含まない空気を送入し，全装置内の空気を置換後，試料を投入加熱する。塩酸蒸溜により生成した炭酸ガスは数滴の HCl を含むアニリン層を通過せしめてフルフラルを除き，さらに亜鉛および塩化カルシウムの U 字管を通過せしめて HCl および水分を除去した後吸収管に吸われる。液が沸騰してから3時間で完了した。試料はセミミクロ法により化学天秤で0.2～0.3 g を下5桁まで測定し，吸収管はミクロ天秤で秤量した。計算法は

$$\frac{CO_2\text{の重量}\times\dfrac{\text{ウロン酸基の分子量}\,(176.01)}{\text{炭酸ガスの分子量}\,(44.0)}}{\text{試　料}}\times 100=\frac{CO_2\times 4}{\text{試　料}}\times 100$$

(e)　メトキシル基：　ZEISEL のセミミクロ法[72]によつておこなつた。すなわち試料を沃化水素酸で分解し生成する沃化メチルを硝酸銀溶液中に導いて沃化銀の沈澱を作り，これを重量的に定量する方法である。試料15～20 mg を錫箔につつみ化学天秤で測定し常法に従つて，出来た沃化銀をサイフォンで細いガラスフィルターに流し込み同様セミミクロ法で秤量した。計算法は

$$\frac{(AgI+0.24)\times F_{CH_3O}}{\text{試　料}}\times 100$$

但し0.24 mg はセミミクロ法によるメトキシル定量に加える恒数である。$F_{CH_3O}=0.1322$

(f)　重合度および旋光度：　重合度は20°C の恒温槽中で王研式粘度計により測定した。

計算式は STAUDINGER の式[59]を適用し，溶媒としては HUSEMANN[38] が使用した 6% NaOH で $K_m=5\times10^{-4}$ である。

旋光度も同様 6% NaOH に 1% の濃度で溶解せしめ 10 cm の測定管を用い室温 17°C でナトリウムランプにより偏光角を測定して求めた。計算式は

$$[a]_D^{17^\circ}=\frac{\pm100\times a}{l\cdot c}$$

但し c; 100 cc 中の試料(g) l; 測定管(dm) a; 偏光角

(g) 構成糖： 各ヘミセルロースの構成糖を定量するために加水分解をおこなつた。水分既知の試料 0.5 g を 1 N-H_2SO_4 で 2 時間冷却器をつけて加水分解した。溶液は約 20 分後に透明となり 2 時間で充分加水分解された。糖液調製法は前記のごとく $BaCO_3$ で中和 (pH 6.0) 濾過後，イオン交換樹脂を通して稀薄糖液を作りクライゼンフラスコ中で減圧により濃縮した。全糖量は BERTRAND 法によりグルコースとして求めた。ペーパークロマトグラフィの操作および光電比色計による比色定量は前述の通りである。

(2) 結果と考察

これらの結果をまとめネマガリダケおよびそのホロセルロースを併せて示すと第 21 表の通りである。

第 21 表 ヘミセルロース A, B, C の組成および性質

	ヘミセルロース A	ヘミセルロース B	ヘミセルロース C	ネマガリダケ	ホロセルロース
収量(対ホロセルロース) (%)	28.6	5.3	2.9	—	—
灰分 (%)	6.6(4.6)	17.5(1.6)	10.4(2.9)	1.6	0.8
元素組成 C (%)	43.0	42.1	42.7	48.0	44.0
元素組成 H (%)	6.4	6.2	6.3	6.4	5.2
ペントザン (%)	87.6	84.4	84.0	20.3	37.7
リグニン (%)	0.7	0.6	2.8	20.7	2.2
ウロン酸 (%)	5.3	13.2	3.4	3.7	3.5
メトキシル基 (%)	1.5	0.9	1.0	4.2	2.6
重合度	150	160	170	—	—
旋光度 (°)	−87	−79	−89	—	—
還元糖 (%)	97.4	91.4	94.2	—	—
キシロース (全還元糖に対する%)	88.2	87.5	80.6	—	32.0
アラビノース (全還元糖に対する%)	5.6	7.2	12.2	—	4.6
グルコース (全還元糖に対する%)	6.2	5.3	7.2	—	63.4

(註) 収量，灰分以外の数値は無灰物に対す値である。

単離された全ヘミセルロースの量は 36.8% (対ホロセルロース) でその 78% までがヘ

ミセルロースAを構成している。その中の灰分は著しく多く6.6～17.5%にも達し，精製することにより1.6～4.6%（括孤内）まで減ずることが出来た。筆者はこれら無機物を夾雑物とみなし，元素組成，成分組成，重合度および旋光度はすべて無灰物に対する数値であらわした。元素組成は相互に差はなく炭素42～43%，水素6%強で，リグニンを含む原試料は炭素含量が4～5%高かつた。ペントザンはヘミセルロースの大部分を占め，リグニンはヘミセルロースCが多く2.8%であつた。ウロン酸はかなり多く，ヘミセルロースBでは13.2%にも達していた。メトキシル基は極めて少なく0.9～1.5%であり，原試料の場合はリグニンが含まれているためメトキシルの量は4%に達した。重合度は150～170で旋光度は−80°前後であつた。

ヘミセルロースを構成する糖は大部分がキシロースで，その他にアラビノース，グルコースが存在し相互に大して差は見られない。今これを分子の比で表わすとヘミセルロースAはキシロース：アラビノース：グルコースはほぼ17：1：1，Bは20：1.5：1そしてCは13：2：1となる。ホロセルロースの構成糖には加圧法によつて加水分解した値を適用した。

これを第22表に示したWALDMANN[108]のおこなつたヘミセルロースA, B, Cとくらべて見る。

第22表　ブナヘミセルロースの組成および性質

	A	B	C
水　分 (%)	11.95	5.14	10.1
灰　分 (%)	3.66	2.03	7.3
ウロン酸 (%)	11.7	11.5	13.9
リグニン (%)	1.8	1.8	2.4
メトキシル (%)	1.32	1.42	1.7
重合度	153	155	144
旋光度 (°)	−85.2	−84.2	—

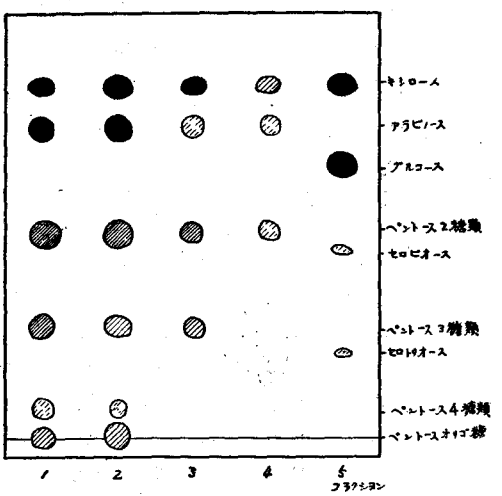
但しAは4% NaOH溶出，Bはその残渣を24% NaOH溶出，Cはさらにそれを4% NaOHで煮沸溶出（各2時間）したものである。この値はブナのヘミセルロースについておこなつたものであるがササとよく類似している。

iii.　稀硫酸による加水分解過程

極めて薄い酸によりヘミセルロースを加水分解すると，いずれの糖が最も分解され易いかがわかる。またオリゴ糖がどの様な形で現われてくるかを知るのも興味深い。これらの目的で原料Cのホロセルロースより5% NaOHでヘミセルロースを溶出し，酢酸で中和後アルコールを加えて（約4倍量）沈澱単離したヘミセルロースを用いて部分的な加水分

解をおこなつて見た。ヘミセルロース 0.5 g に 0.05 N-H_2SO_4 を 20 cc 加え冷却器をつけて 20 分間煮沸，その後すぐに冷却し濾別，濾液は f 1 とし残渣には再び 0.05 N-H_2SO_4 を加えて同様 20 分処理し濾液を f 2 とする。これを繰返して f 3, f 4 まで（ヘミセルロース溶解量合計 86.55%）分割し，残りは 1 N-H_2SO_4 で完全に加水分解した。各加水分解液はそれぞれ $BaCO_3$ で中和後，前述の方法で糖液 1 cc を精製しペーパークロマトグラフィにかけた。

溶媒；b，濾紙；東洋濾紙 No. 50，塗布量；0.05 cc，展開法；4 回上昇，呈色剤；Aniline hydrogen phthalate　この結果は第 6 図のごとくになつた。



第 6 図　ヘミセルロースの部分的加水分解クロマトグラム

f 1 より f 4 まですなわち，0.05 N-H_2SO_4 で加水分解されるものはすべてペントースで f 1 にアラビノースが最も強く現われた。この事実はアラビノースが非常に加水分解され易く，キシラン鎖の末端或いは側鎖として結合している可能性が強い。キシロース，アラビノースの単糖の他，赤褐色の 2 糖類，3 糖類等のオリゴ糖も検出され，原点にとどまつているものも Aniline hydrogen phthalate により赤色を呈するペントザン系であつた。f 2 ではキシロース，アラビノースおよび 2 糖類が強く呈色し，以後は極めてうすくなりアラビノースは痕跡となつた。f 4 では抽出される糖は少なくなり，これらの残渣の加水分解物である f 5 ではキシロースの他，グルコースおよびその 2 糖類と痕跡の 3 糖類が認められた。セルロースおよびキシランの一部は稀薄酸では加水分解されなかつた。

次に f 2 (0.05 N-H_2SO_4 で 40 分加水分解) のみを 16×28 cm の東洋濾紙 No. 50 に 0.01 cc ずつ 30 カ所スポットし，両端および中央を切り取り発色させた後，4 つのオリゴ糖をそれぞれ切取つて熱蒸溜水で抽出，その液を 0.1 N-H_2SO_4 として再び加水分解し，前回同様

糖液をつくつた。このクロマトグラムはいずれもキシロースのみであり，原点にあつたペントースオリゴ糖は最も強く呈色していた。

iv. 分　　別

(1) 苛性ソーダによる分別

第II章では種々の濃度の NaOH でホロセルロースよりヘミセルロースを溶出したが今回はさらに WHISTLER[88], WISE[113] に準じてそれを単離して各濃度別に単離されたヘミセルロースの性質をしらべた。試料は C のホロセルロースである。濃度は 0.1% から 17.5% までの6段階で常温1時間の溶出後，前述のごとく中和，エタノール沈澱をおこなつて 1G 3 のガラスフィルターで濾別，洗滌乾燥秤量した。旋光度，重合度，構成糖の定量方法は前記の通りである。その結果は第23表の通りである。

第23表　種々の濃度の NaOH により溶出単離されたヘミセルロースの性質

実験番号	NaOH 濃度 (%)	収量 (%)	灰分 (%)	純ヘミセルロース (%)	旋光度 (°)	重合度	ヘミセルロース構成糖 (%)		
							キシロース	アラビノース	グルコース
1	0.1	5.4	4.2	95.8	−76	50	90.0	2.8	7.2
2	0.5	9.3	3.5	96.5	−75	70	89.3	3.1	7.6
3	1.0	13.9	2.2	97.8	−78	70	94.8	1.8	3.4
4	5.0	24.2	3.4	96.6	−83	70	88.1	5.7	6.2
5	10.0	23.4	3.2	96.8	−87	110	91.8	3.4	4.8
6	17.5	23.6	10.0	90.0	−94	110	91.4	4.9	3.7

収量は 5% NaOH 溶出の場合最大であり，それ以上はほとんど変化がない。灰分は Na 塩が沈積している結果かなり多く，ことに 17.5% NaOH 溶出の場合は著しかつた。これらはすべて夾雑物とみなして旋光度および重合度の測定は無灰物に換算してある。旋光度は −75°～−94° の範囲にわたり NaOH の濃度が高くなるにつれわずかに上昇し，重合度とよく比例している。しかし重合度の値は第21表にくらべ全般的に低かつた。構成糖は前記ヘミセルロース構成糖と同様，キシロースが常に 90% を占め，ヘミセルロースの主要成分をなしている。この割合はアルカリの濃度の変化によつても異ならない。またここに表われたグルコースは稀アルカリに溶出された低重合度のセルロース加水分解生成物で，ヘミセルロースの一部を構成しているものである。

(2) エタノールによる分別

ヘミセルロースの分別には ADAMS[2], WHISTLER[110] 等の方法があるが，本実験ではアルカリ溶出液にアルコールを添加して分別をおこなつた。試料は C のホロセルロースを用い 5% NaOH 溶出液（ヘミセルロース A に相当するもの）をアルコールで単離し重合度の

分布をしらべた。すなわちホロセルロース 10 g に 200 cc の 5% NaOH を加え 2 時間常温で攪拌しながらヘミセルロースを溶出，残渣を濾別後，濾液に 10 cc ずつエタノールを加えた。液は次第に不透明となり添加量が 80 cc に至り漸く沈澱を生じ，沈澱は遠心分離により単離，常法により乾燥，フラクション 1 と名付けた。フラクション 2 はその濾液にさらにエタノールを加え沈澱したもので，これを繰返し第 24 表のごとくに分割した。なおフラクション 12 は 11 の濾液を酢酸中和後さらに 120 cc のエタノールを加えて沈澱したものである。重合度測定法は前記の通りである。その結果は第 24 表の通りである。

第 24 表 ヘミセルロースのアルコールによる分別

フラクション	アルコール添加量 (cc)	収量 (%)	重合度
1	80	0.3	—
2	90	0.5	—
3	100	0.6	—
4	120	4.3	120
5	140	43.0	150
6	160	34.1	120
7	180	6.6	90
8	200	6.1	70
9	220	0.6	—
10	240	3.3	70
11	260	0.6	50
12	380	0.1	40

12 のフラクション中その収量の 77% までが 5 と 6 にきており，その重合度はヘミセルロース A とよく一致している。重合度の分布はアルコールの添加量が増すにつれ低下する傾向にあるが，これは低重度のヘミセルロースがアルコール濃度の上昇によつて沈澱するためと思われる。

結　　言

ササの化学的組成は広葉樹に近いが，灰分および抽出量ことに 1% NaOH 抽出量が大である。また Cross-Bevan セルロースの含量は木材と大してかわりないが，その中の成分はペントザンにとみ，これが強固にセルロースと結合し α-セルロース中にもかなり存在していた。しかし重合度は 1200 前後で木材と変らなかつた。

ホロセルロースを構成するものはグルコース，キシロースとわずかのアラビノースでウロン酸と思われるのものも検出された。

ヘミセルロースの性質はブナの場合[108]とよく類似し重合度 150，旋光度 −80° 前後で

それを構成する糖は80%以上がキシロースであり，マンノース，ガラクトースは存在しなかつた。

摘　　要

北海道に多量に産するネマガリダケを3地域より集め，その産地，年令，部分別に化学的成分を分析した。またセルロースとホロセルロースの成分および性質をしらべ，ホロセルロースについては加水分解条件を検討してその構成糖を定量した。ヘミセルロースを各種濃度の NaOH により段階別に溶出し，それぞれ A, B, C を得てその性質を究明し，ヘミセルロース A については，0.05 N-H_2SO_4 で部分的な加水分解およびアルコールによる分別をおこなつた。以上の結果は次の通りであつた。

1) ササの化学的組成は広葉樹のそれと類似しているが，灰分(1.5%)および抽出物，ことに1% NaOH 抽出物(32.6%)にとんでいた。

2) Cross-Bevan セルロースは濾過困難となるため7回の塩素化を行つて，その成分を定量したところ，収量は54.0%でその中には20～30%のペントザンが含まれ，純セルロースは35～40%であつた。又 α-セルロースは37～42%であつたがその中にもまだ4%(α-セルロースに対して)のペントザンが含有されていた。しかしその重合度は1200前後で木材のそれと大してかわりなかつた。

3) ホロセルロースは約68%で，木材よりわずかに低く，その加水分解によりグルコース，キシロースとわずかのアラビノースおよびウロン酸と考えられるものが検出された。また，加水分解の条件としては SAEMAN[86] 等の加圧法が最良であつた。

4) ヘミセルロースを WALDMANN 等[108] に従つて NaOH により A, B, C に分割しその性質をしらべたところ重合度は150，旋光度は−80°前後でそれを構成する糖は80%以上がキシロースで，マンノース，ガラクトースは検出されなかつた。

5) ヘミセルロース A を 0.05 N-H_2SO_4 により部分的に加水分解し，時間別にクロマトグラムをつくると，まずアラビノースがあらわれ，これは極めて加水分解され易いことがわかつた。又その際検出されたオリゴ糖を切り取り，抽出後再び加水分解したところ，すべてキシロースであつた。

6) NaOH およびエタノールによるヘミセルロースの分別では，各フラクション構成糖の組成の差はほとんど見られなかつたが，重合度にはかなりの相違があつた。

参考文献

1) ADAMS, G. A. and BISHOP, C. T.: J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2842 (1956).
2) ADAMS, G. A.: Tappi, **40**, 721 (1957).
3) 相山藤吉: 林業試験集報, No. 59, 1 (1950).
4) 浅岡 宏・佐藤二郎: 紙パ技協誌, **11**, 634 (1957).
5) 厚木勝基: パルプ及び紙 (1952).
6) BALL, D. H., JONES, J. K. N., NICHOLSON, W. H. and PAINTER, T. J.: Tappi, **39**, 438 (1956).
7) BANDEL, W.: Das Papier, **7**, 306 (1953).
8) BERTRAND, G. and THOMAS, P.: Pract. Biol. Chem., London, 61 (1920).
9) BINGER, H. P. and NORMAN, A. G.: Tappi, **39**, 430 (1956).
10) BISHOP, C. T.: J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2840 (1956).
11) BROWNING, B. L.: Tappi, **32**, 119 (1949).
12) CLERMONT, L. P.: Pulp Paper Mag. Can., **56**, 107 (1955); Das Papier, **10**, L 10 (1956).
13) DORE, W. H.: J. Amer. Chem. Soc., **48**, 232 (1926).
14) DUNLOP, A. P. and PETERS, F. N.: The Furans, (1953).
15) DUTTON, G. G. S. and SMITH, F.: J. Amer. Chem. Soc., 78, 2505 (1956).
16) DUTTON, G. G. S. and SMITH, F.: ibid., 78, 3744 (1956).
17) 江口 宏・和田秀雄: 繊維誌, **7**, 92 (1951).
18) FLOOD, A. E., HIRST, E. L. and JONES, J. K. N.: J. Chem. Soc., 1679 (1948).
19) 福山伍郎: 北海道林業会報, **36**, 64 (1938).
20) 福山伍郎・川瀬 清・里中聖一: 北大農学部演習林研究報告, **17**, 271 (1955).
21) GLAUDEMANS, C. P. J. and TIMELL, T. E.: J. Amer. Chem. Soc., **80**, 941 (1958).
22) GLAUDEMANS, C. P. J. and TIMELL, T. E.: ibid., **80**, 1209 (1958).
23) GORROD, A. R. N. and JONES, J. K. N.: J. Chem. Soc., 2252 (1954).
24) HÄGGLUND, E.: Holzchemie, (1928).
25) HÄGGLUND, E.: Chemistry of Wood, (1951).
26) HÄGGLUND, E., LINDBERG, B. and MCPHERSON, J.: Acta Chem. Scand., **10**, 1160 (1956).
27) HAMILTON, J. K., KIRCHER, H. W. and THOMPSON, M. S.: J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2508 (1956).
28) HAMILTON, J. K. and THOMPSON, M. S.: ibid., **79**, 6464 (1957).
29) HAMPTON, M. A., HAWORTH, W. N. and HIRST, E. L.: J. Chem. Soc., London, 1739 (1929), 2850 (1931).
30) 簸野 晃: 紙パ技協誌, **10**, 512 (1956).
31) HAWLEY, L. F. and NORMAN, A. G.: Ind. Eng. Chem., **24**, 1190 (1932).
32) HAWORTH, W. N., HIRST, E. L. and OLIVER, E.: J. Chem. Soc., London, 1917 (1934).
33) HIRST, E. L. and JONES, J. K. N.: J. Chem. Soc., 1659 (1949).
34) HIRST, E. L.: ibid., 2974 (1955).
35) 本多静六: 森林家必携, 6版 (1952).
36) HOUGH, L., JONES, J. K. N. and WADMAN, W. H.: Nature, **162**, 448 (1948).
37) HOUGH, L., JONES, J. K. N. and WADMAN, W. H.: J. Chem. Soc., 2511 (1949).
38) HUSEMANN, E.: J. prakt. Chem., **155**, 13 (1940).

39) 今村力造： 繊維誌, **8**, 539 (1952).
40) 今村力造： 紙パ技協誌, **10**, 518 (1956).
41) 岩永仁雄・浜光治・野上寿： 総, **22**, 288 (1948).
42) JAYME, G.: Cellulosechem., **20**, No. 2, 43 (1942).
43) JAYME, G. u. REIMANN, K.: Das Papier, **12**, 44 (1958).
44) JEANES, A., WISE, C. S. and DIMLER, R. J.: Anal. Chem., **23**, 415 (1951).
45) JERMYN, M. A. and ISHERWOOD, F. A.: Biochem. J., **44**, 402 (1949).
46) JONES, J. K. N. and WISE, L. E.: J. Chem. Soc., 2750 (1952).
47) JONES, J. K. N. and WISE, L. E.: ibid., 3389 (1952).
48) 神田孝： 木材工業, **6**, 212 (1951).
49) 川瀬 清： 北大農学部演習林研究報告, **19**, No. 2 (1958).
50) KEMP, L. C., HAMILTON, G. B. and GROSS, H. H.: Ind. Eng. Chem., **40**, 220 (1948).
51) KOMATSU, S., NAKAI, R. and INOUE, J.: Mam. Coll. Sci. Kioto, A, **7**, 25 (1923).
52) 小松明徳・岡本正夫： 畜産の研究, **6**, 121 (1952); **7**, 309 (1953).
53) 近藤康一・種村功太郎： 総, **16**, 786 (1942).
54) 桑田 智： 続クロマトグラフィー, (I), (1955).
55) LIMERICK, J. M. and COREY, A. J.: C. A., **40**, 4515 (1946).
56) LÜERS, H.: Z. angew. Chem., **43**, 455 (1930).
57) 牧野富太郎・根本莞爾： 日本植物総覧 (1931).
58) MCDONALD, I. R. C.: J. Chem. Soc., 3183 (1952).
59) 右田伸彦： パルプ及び製紙工業実験法 (1943).
60) 右田伸彦： 東大演習林報告, **35**, 140 (1947).
61) 右田伸彦： 木材化学基礎編 (1950).
62) 三浦伊八郎・本田猛彦： 東大演習林報告, 15 (1931).
63) 三浦伊八郎・西田屹二： 木材化学, 5版 (1948).
64) MONTGOMERY, R., SMITH, F. and SRIVASTAVA, H. C.: J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2837 (1956).
65) MONTGOMERY, R., SMITH, F. and SRIVASTAVA, H. C.: ibid., **78**, 6169 (1956).
66) MONTGOMERY, R. and SMITH, F.: ibid., **79**, 695 (1957).
67) 村越三千男： 内外植物原色大図鑑, 2版 (1944).
68) 中塚友一郎： 林産製造学 (1949).
69) 西田屹二： 木材化学工業, 上巻 (1946).
70) NORMAN, A. G.: Biochem. J., **23**, 1353 (1929).
71) NORRIS, F. W. and PREECE, I. A.: ibid., **24**, 59 (1930).
72) 落合英二・津田恭介・阪本秀策： 有機定量分析法, 5版 (1956).
73) O'DWYER, M. H.: Biochem. J., **17**, 501 (1923); **20**, 656 (1926).
74) 小栗捨蔵・奈良正章： 工化誌, **33**, 691 (1930); **34**, 637 (1931); **34**, 899 (1931); **35**, 849 (1932).
75) 大井次三郎： 日本植物誌 (1953).
76) 大沢正之： 木材の性質 (講義資料).
77) OTT, E. and SPURLIN, H. M.: Cellulose and Cellulose Derivatives, (1954).
78) PARTRIDGE, S. M.: Nature, **158**, 270 (1946).
79) PARTRIDGE, S. M.: Biochem. J., **42**, 238 (1948).
80) PARTRIDGE, S. M.: Nature, **164**, 443 (1949).
81) PIGMAN, W. W. and GOEPP, R. M. JR.: Chemistry of the Carbohydrate, (1948).

82) PLATH, E. u. PLATH, L.: Holz, **13**, 226 (1955).
83) QUICK, R. H.: Tappi, **39**, 357 (1956).
84) RITTER, G. J. and KURTH, E. F.: Ind. Eng. Chem., **25**, 1250 (1933).
85) ROUDIER, A. and EBERHARD, L. E.: Tappi, **38**, 156 A (1955).
86) SAEMAN, J. F., MOORE, W. E., MITCHELL, R. L. and MILLETT, M. A.: Tappi, **37**, 336 (1954).
87) 斎藤正行: 光電比色計による臨床化学検査, 6版 (1955).
88) 左右田徳郎・江上不二夫: 多糖類化学 (1955).
89) SCHRYVER, S. B.: Biochem. J., **15**, 643 (1921).
90) SCHWALBE, C. G.: Die Chemie der Cellulose, (1911).
91) 生明康介・仙石 正: 繊維素工業, **1**, 157 (1925).
92) SERRELLACH, J.: C. A., **46**, 7768 (1952).
93) 清水基弘・山田晴男: 紙パ技協誌, **12**, 380 (1958), 382 (1958).
94) 祖父江 寛・箴野 晃: 工化誌, **55**, 131 (1952).
95) SUNDMAN, J., SAARNIO, T. and GUSTAFSSON, C.: C. A., **45-1**, 2199 (1951).
96) 田所哲太郎: 多糖質化学, 各論 (1942).
97) 高橋栄治・白浜 潔: 札幌農林学会誌, **91**, 334 (1929).
98) 種村功太郎・高田真也・吉田皆蔵: 総, **21**, 554 (1947).
99) 館脇 操・吉村文五郎: 北海道林業会報, **38**, 4, 45, 81, 125, 181, 241 (1940).
100) THOMPSON, J. D. and WISE, L. E.: Tappi, **35**, 331 (1952).
101) TIMELL, T. E. and TYMINSKI, A.: ibid., **40**, 519 (1957).
102) 戸田久昭・浜田忠平: 紙パ技協誌, **12**, 324, 328 (1958).
103) 東大林産化学教室編: 林産化学実験書 (1956).
104) 上田嘉助: 繊維素工業, **4**, 95 (1928).
105) 上野桂助: 紙の強度 (1955).
106) 氏家雅男: 北海道大学修士学位論文, 未発表 (1955).
107) VOSS, W., BAUER, R., PFIRSCHKE, J. u. BUTTER, G.: Z. Angew. Chem., **49**, 761 (1936).
108) WALDMANN, E., PREY, V. u. KRZANDALSKY, W.: Das Papier, 8, 84 (1954).
109) WETHERN, J. D.: Tappi, **35**, 267 (1952).
110) WHISTLER, R. L. and BEMILLER, J. N.: J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1163 (1956).
111) WHISTLER, R. L. and LANTERBACH, G. E.: ibid., **80**, 1987 (1958).
112) WISE, L. E.: Wood Chemistry, (1946).
113) WISE, L. E., MURPHY, M. and D'ADDIECO, A. A.: Paper Trade J., **122**, No. 2, 35 (1946).
114) WISE, L. E.: C. A., **41**, 7109 (1947).
115) WISE, L. E. and JAHN, E. C.: Wood Chemistry, (1952).
116) 吉田皆蔵: 総, **21**, 295 (1947).
117) 吉弘芳郎: 工化誌, **54**, 147 (1951).

Summary

"Sasa" (bamboo grass) which grows abundantly in Hokkaido, was gathered from three areas and subjected to chemical analysis. The properties and composition of the cellulose as well as holocellulose were investigated, the hydrolyzate of the latter

was quantitatively determined by paper chromatography and spectro photometric method, after the conditions of hydrolysis had been examined.

The hemicellulose of "Sasa" suceessively extracted with sodium hydroxide, was divided into three portions named A, B, and C, according to WALDMANN et al.[108], then isolated and purified with acetic acid and ethanol. The properties and components of these fractions were studied. Hemicellulose A was further hydrolysed with 0.05 N sulfuric acid or divided into twelve fractions with ethanol, respectively.

The results of the studies may be summarised as follows:

1) The chemical composition of "Sasa" which is similar to that of hardwoods is rich in ash (1.5%) and extractives, especially in the extractives with 1% sodium hydroxide (32.6%).

2) The treatment of chlorination used for determining CROSS and BEVAN cellulose was confined to seven times, for the filtration became difficult. The yield was 54% in which 20 to 30% of pentosan were contained, then the pure cellulose 35 to 40 %. Alpha-cellulose was obtained to the amount of 37 to 42%, but considerable pentosan still remained in it. Being about 1200, the degree of polymerization of cellulose was not different from that of wood cellulose.

3) The content of holocellulose, which constitutes approximately 68% of "Sasa", was a little lower than that of wood. The chromatogram of the hydrolyzate showed glucose, xylose and arabinose as well as trace of a kind of uronic acid, which has not yet been identified, but did not show mannose nor galactose.

4) The properties of hemicelluloses A, B, and C are shown in Table 1.

Table I. Properties of hemicelluloses A, B, and C

Fraction	Yield (%) on basis of holocellulose	Ash (%)	C (%)	H (%)	Pentosan (%)	Lignin (%)	Uronic anhydride (%)
A	28.6	4.6	43.0	6.4	87.6	0.7	5.3
B	5.3	1.6	42.1	6.2	84.4	0.6	13.2
C	2.9	2.9	42.7	6.3	84.0	2.8	3.4

Fraction	Methoxyl (%)	D.P.	$[\alpha]_D$	Reducing sugar (%) (as glucose)	Components (%)		
					xylose	arabinose	glucose
A	1.5	150	−87	97.4	88.2	5.6	6.2
B	0.9	160	−79	91.4	87.5	7.2	5.3
C	1.0	170	−89	94.2	80.6	12.2	7.2

5) Hemicellulose A being partially hydrolyzed with boiling 0.05 *N* sulfuric acid at intervals of 20 min, the hydrolyzates fractionated were chromatographed. At the first stage of hydrolysis arabinose and small amounts of xylose with oligosaccharides were detected. This shows that arabinose is very easily extracted on hydrolysis of the hemicellose. The oligosaccharides separated simultaneously on the paper chro-

matogram were extracted with hot water and rehydrolyzed; finally, only xylose was found.

6) In case of the fractionations by extraction with various concentrations of alkaline solution from holocellulose or by addition of ethanol to the 5% sodium hydroxide solution of hemicellulose, each fraction had difference in the degree of polymerization, but not in the constituents of sugar.