



Title	加溶媒分解におけるヘミセルロースの挙動
Author(s)	小沢, 修二; OZAWA, Shuji; 武山, 浩武 他
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 43(1), 127-141
Issue Date	1986-02
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/21177">https://hdl.handle.net/2115/21177</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	43(1)_P127-141.pdf



# 加 溶 媒 分 解 に お け る へ み セ ル ロ ー ス の 挙 動 \*

小 沢 修 二 \*\* 武 山 浩 武 \*\*  
榊 原 彰 \*\* 笹 谷 宜 志 \*\*

## Behaviors of Hemicelluloses in Solvolysis\*

By

Shuji OZAWA\*\*, Hirotake TAKEYAMA\*\*, Akira SAKAKIBARA\*\*  
and Takashi SASAYA\*\*

### 要 旨

シラカンバ材を対象にクレゾール・水(C:W)系の溶媒で加溶媒分解(ソルボリシス)を行ない、反応液中に溶出するヘミセルロースの挙動を検討した。その結果、多糖類とくにヘミセルロースの溶出は溶媒組成が重要な因子となっており、C:W混合系5:5~3:7が効果的であった。

反応液水層中の糖類は、最大で対チップ14.0%の収率で得られ、そのうち約75%がキシロースであった。また、キシランは単糖からオリゴ糖まで分解して水層中に溶解していることがわかった。

ソルボリシスにより溶出した糖類の主要な部分は水層中に含まれるが、有機層中にも糖類が混在していることがわかり、その化学的性状を検討した結果、水層中に溶出した糖類より高分子量であり、ガラクトースの構成比が高かった。

**キーワード：** シラカンバ材、ソルボリシス、ヘミセルロース、キシロース・クレゾール複合体。

### 目 次

1. 緒 言 .....	128
2. 実 験 .....	129

昭和60年8月30日受理 Received August 30, 1985

\* 本報は“ソルボリシスパルプ化”の第4報である。第3報は北大演報, 42, 625-646 (1985) である。また、本報の一部は第29回リグニン討論会(東京, 1984)において発表した。

This paper is Part 4 in the series “Solvolysis Pulping” and Part 3 is this journal, 42 625-646 (1985). Presented in part at the 29th Lignin Symposium at Tokyo, October, 1984.

\*\* 北海道大学農学部林産学科木材化学講座

Laboratory of Wood Chemistry, Dept. of Forest Products, Fac. of Agr., Hokkaido Univ.

2-1 木材の加溶媒分解 .....	129
2-1-1 試料 .....	129
2-1-2 パルプ化と反応液の分別 .....	129
2-2 反応液中の糖類の分析 .....	129
2-2-1 糖組成および糖含量 .....	129
2-2-2 溶出糖類の分子量分布 .....	131
2-2-3 酵素加水分解 .....	131
2-3 キンロース・クレゾール複合体 .....	132
3. 結果と考察 .....	132
3-1 水層中の糖類 .....	132
3-2 有機層中の糖類 .....	135
3-3 キンロース・クレゾール複合体 .....	138
4. 結 言 .....	140
謝 辞 .....	141
文 献 .....	141
Summary .....	141

## 1. 緒 言

石油資源の枯渇にともない、原子力エネルギー、太陽エネルギーあるいはバイオマスなどの代替エネルギーに対して世界的な関心が高まってきている。その中でも、バイオマスは再生産可能であり、とくに森林資源は地球上に存在する最も豊富な有機資源であり、この有効利用法の開発は、今日的な極めて重要な課題であると考えられる。

現行のパルプ工業は、主製品が木材の40～50%を占めるセルロースに限定され、他の木材成分であるリグニンやヘミセルロースは、単なる熱源としての回収しかなされておらず、各成分の特性に応じた合理的な有効利用が望まれる。現行の化学パルプ化法は、サルファイト法、クラフト法ともに約100年前に開発されたものであり、その間、装置面での改良は進んだもののプロセスそのものは基本的には当時と変わっていない。サルファイト法では薬品の回収が難しく、含硫黄廃水処理の問題もあり、現在、日本では数工場が稼働しているにすぎない。一方、クラフト法では揮発性硫黄化合物による大気汚染問題が切実である。また、パルプ廃液の利用状況を考えた場合、サルファイト法では廃液のごく一部がリグノスルホン酸として利用されているにすぎず、一方、クラフト法では、ヘミセルロースは有機酸類に変質し、リグニンも硫黄と結合して構造的に著しく変質しており、利用し難い状態にある。

以上のような背景から、紙パルプ産業の今日的課題である無公害、省エネルギー、全木材成分の利用の3点を満足する新たなパルプ化法としてソルボリシス法が提案された<sup>1)</sup>。

この方法は、リグニンの水素化分解などで得られる低沸点フェノール類と水の混液を溶媒として木材を蒸煮するものである。反応後、セルロースは繊維状に残り、溶媒(蒸解液)は2層に分離して下層の有機層には主にリグニンが、上層の水層にはヘミセルロースが溶出し、木材

の3主要成分を比較の変質させずに容易に分離することができる。水層中のヘミセルロースは、広葉樹の場合、主にキシランであり、加水分解してキシロースとし、さらにキシリトール、フルフラールあるいはより高次の誘導体に変換して利用でき、また、有機層中のリグニンは、ハイドロクラッキング等により低沸点フェノール類に分解し反応溶媒を自給することができる。

本研究では、木材の総合利用をめざすソルポリシスパルプ化法の研究開発の一環として、種々の反応条件においてパルプ反応液中に溶出するヘミセルロースの挙動を検討した。

## 2. 実 験

### 2-1 木材の加溶媒分解

#### 2-1-1 試 料

試料は、シラカンバ (*Betula palatiphylla* var. *japonica*) 材の通常サイズのチップを用いた。また、反応溶媒として市販品のクレゾール (m-クレゾールと p-クレゾールの3:2の混合物) を使用した。

#### 2-1-2 パルプ化と反応液の分別

シラカンバ材チップ絶乾 100 g に種々の割合のクレゾール・水混液を加え、1.8 ℓ 容オートクレーブ中、170~180°C、60~90 分間反応させた。

放冷後、パルプと反応液をろ別し、パルプを95% エタノール、水で十分洗浄し、この洗液はエタノールを留去した後、反応液に加えた。反応液を分液ろう斗でクレゾール層 (有機層) と水層に分離した。クレゾール層を水で3回抽出し、この水溶液を水層に加えた。水層部は、エーテルで洗浄し、この洗液はエーテルを留去した後、クレゾール層に加えた。これらの水層およびクレゾール層を減圧濃縮後、糖分析に供した。

また、新たにクレゾール層から Fig. 1 にしたがって糖質区分を単離し、化学的性状を検討した。

パルプについては収率およびクラースンリグニン量を測定した。

### 2-2 反応液中の糖類の分析

#### 2-2-1 糖組成と糖含量

水層部を濃縮乾固させて得られた固形分約 100 mg を正確に秤量し、72%  $H_2SO_4$  2.0 ml を加え、2 時間室温で放置した後、3%  $H_2SO_4$  濃度に希釈後 2 時間煮沸し加水分解した。ついで、加水分解液は、炭酸バリウムで pH 6 に中和し、生じた沈殿をろ過した後、ろ液を減圧下 30~40 ml まで濃縮した。これに、内部標準としてイノシトール 10 mg を加えた後、 $NaBH_4$  約 100 mg を加え室温で 2 時間還元した。過剰の  $NaBH_4$  を酢酸で分解し、減圧乾固させた。残渣にメタノールを加えて蒸発乾固する操作を 3 回行なった後、真空デシケーター中で約 24 時間乾燥させた。この残渣に無水酢酸 1.5 ml、ピリジン 1.5 ml を加え、封管して 100°C で 6 時間加熱し、アセチル化を行なった。この反応液に水を加え、メチレンクロリドで抽出し、ガスクロ

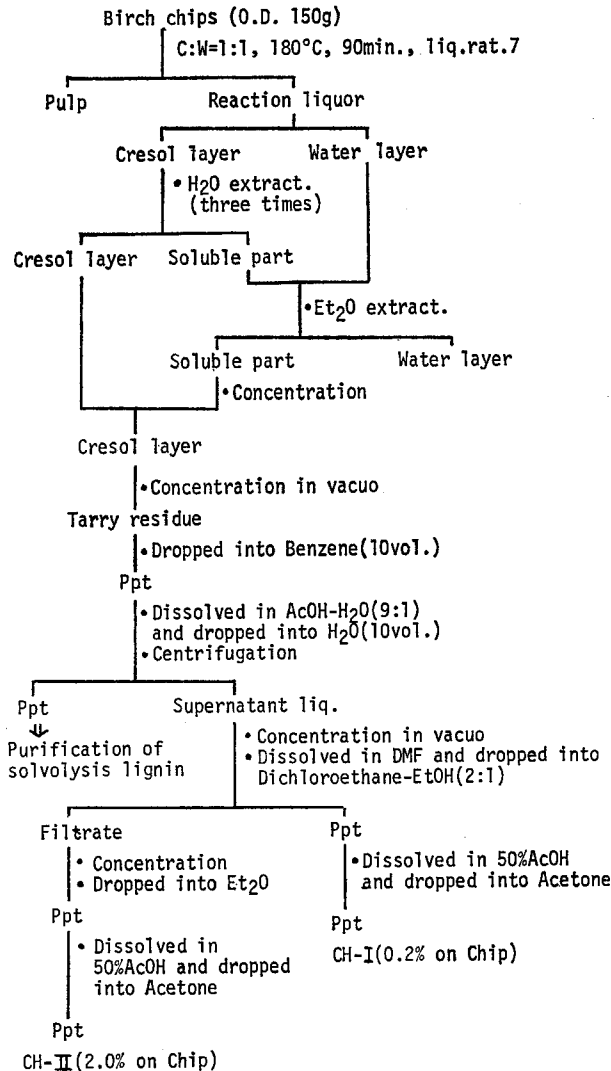


Fig. 1. Fractionation of carbohydrate in cresol layer.

マトグラフ用の分析試料とした。

また、クレゾール層については、減圧蒸留により大部分のクレゾールを留去した後、得られた残渣について前述と同様の方法で分析試料を調製した。

ガスクロマトグラフの測定条件は、カラム：3% ECNSS-M (ガラスカラム, 2 m × 3 mm), カラムオープン温度：190°C, インジェクション温度：250°C, キャリヤーガス (N<sub>2</sub>) 流量：30 ml/min, 検出器：FID である。

また、ウロン酸は、BITTER-MUIR<sup>2)</sup> らによるカルバゾール—硫酸法により比色定量した。定量値は、あらかじめ D-グルクロン酸で作成した検量線より求めた。

2-2-2 溶出糖類の分子量分布

展開溶媒としてジオキサン-水 (1:1 v/v) を用いた Sephadex G-15, G-25, G-50 によるゲルろ過法で検討した。糖部分の溶出曲線は、フェノール-硫酸法<sup>2)</sup> (480 nm)、リグニン部分は UV (280 nm) で測定した。

また、Dowex 1×8 (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>型) のカラムを用い水で溶出して得られた水層部中性区分は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により検討した。HPLC の測定条件は、カラム:  $\mu$ -Bondapak CH (3.9 mm×30 cm), 溶媒: H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN (35/65), 流速: 0.5 ml/min., 検出器: RI である。

2-2-3 酵素加水分解

酵素加水分解は、志水らの方法<sup>3)</sup> に準じて行なった。用いたセルラーゼ Meicellase P は、*Trichoderma viride* から調製したものである。試料 50 mg を L 字型試験管にとり、N/10 酢酸緩衝液 2.5 ml と酵素 Meicellase P 12.5 mg を加える。数滴のトルエンを滴下し、40°C で 48 時間振とうさせ、加水分解させた。分解後、不溶物をメンブランフィルターでろ過し、ろ液を

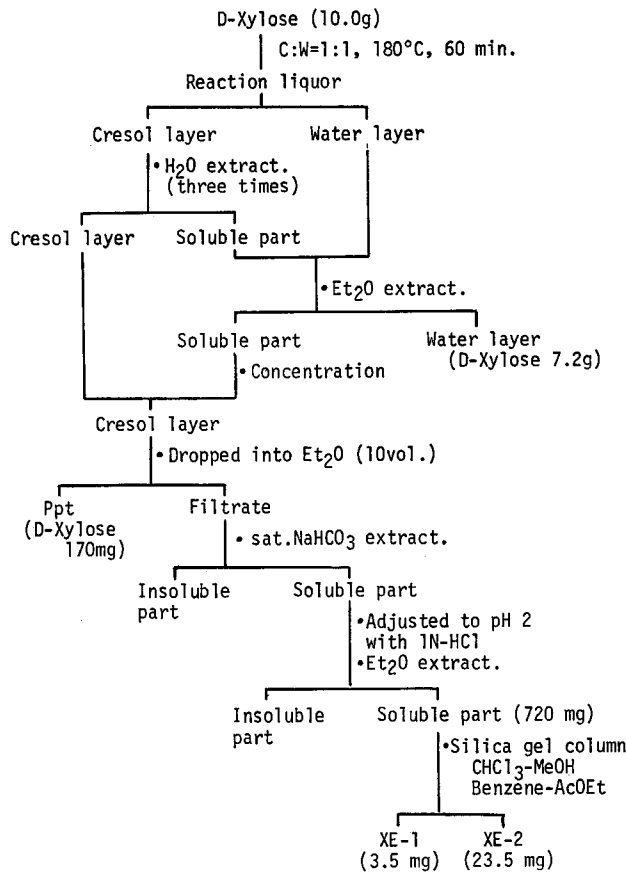


Fig. 2. Isolation of solvolysis products of D-Xylose.

減圧濃縮乾固させ分析に供した。

### 2-3 キシロース・クレゾール複合体<sup>4)</sup>

糖類と溶媒クレゾール間の反応をしらべるため、キシロースをクレゾール-水系の溶媒で反応させ、生成物を検討した。

D-キシロース 10.0 g に 70 ml のクレゾール-水 (1:1 v/v) 混液を加え、100 ml 容オートクレーブ中、180°C で 60 分間反応させた。放冷後、内容物を取り出し、分液ろう斗を用いてクレゾール層と水層に分離した。このクレゾール層中から Fig. 2 示すように、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、XE-1 (3.5 mg), XE-2 (23.5 mg) を単離した。XE-2 については、常法により無水酢酸-ピリジン (1:1) でアセチル化し、分析に供した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 水層中の糖類

シラカンバ材のソルボリスによって反応液水層中に溶出した糖類の分析結果を Table 1 に示す。水層中の全固形分は、対チップ 5~19% 程度であり、そのうち糖類は 45~75% 含有されている。糖組成については、キシロースが主体であり 67~76% を占める。一方、アラビノース含量は 1.8~4.4% であり、以前の分析<sup>5)</sup> では約 20% とかなり高い値が得られているが、この点についての差異は現在検討中である。

また、多糖類とくにヘミセルロースの溶出には、溶媒組成が重要な因子になっており、い

Table 1. Analysis of sugars

Ex. No.	React. temp. (°C)	React. time. (min.)	Liq. rat.	Solvent C:W	Pulp yield (%)	Klason lignin*** (%)
1	180	90	7	8:2	57.8	8.0
2	180	90	7	7:3	50.1	4.4
3	180	90	7	6:4	45.8	3.6
4	180	90	7	5:5	44.0	2.7
5	180	90	7	4:6	43.9	2.1
6	180	90	7	3:7	42.5	2.7
7	180	90	7	2:8	42.9	4.3
8	170	90	7	7:3	57.8	7.9
9	170	90	7	6:4	52.3	5.8
10	170	90	7	5:5	48.0	4.8
11	170	90	7	4:6	48.1	3.8
12*	170	60	7	7:3	59.5	8.5
13*	170	60	7	6:4	56.7	7.9
14*	170	60	7	5:5	51.1	6.9
15*	170	60	7	4:6	50.6	7.9

C:W=Cresol:Water

\* Preconditioning at 100°C, 120 min.

いわゆる Biomass refinery としての木材 3 主要成分の分離という観点からすれば、クレゾール：水 (C:W) 組成が 5:5~3:7 が適当であると考えられる。とくに、180°C, 90 分の反応条件では、C:W (4:6) のとき、パルプ収率 43.9% (残存リグニン量 2.1%), 水層部固形分 17%, 水層部全糖類収率 12.6% であり、170°C, 90 分の反応条件では、同じく C:W (4:6) のときパルプ収率 48.1% (残存リグニン量 3.8%), 水層部固形分 19.0%, 水層部全糖類収率 13.6% であり、木材 3 主要成分の効果的な分離が認められる。

次に、水層中に溶出した糖類の分子量分布をゲルろ過法で検討した。Fig. 3 は、水層中の糖類の Sephadex G-25 によるゲルろ過曲線である。試料は、180°C, 90 分の反応条件で、C:W (8:2, 5:5, 2:8) の蒸解で得られた 3 種の水溶性成分を用いた。クレゾールの割合が多い溶媒、すなわち C:W (8:2) で得られた生成物は、低分子から高分子部分まで分子量分布が平均化しているのに対し、C:W (5:5, 2:8) では、その生成物の溶出曲線は徐々に低分子側に推移している。これは溶媒の水の比率が多くなるにつれ、多糖成分の加水分解が進行しているためであると考えられる。

Fig. 4 に、水層部の中性フラクションの HPLC の結果を示した。試料は、180°C, 90 分、C:W (5:5) の反応条件で得られた水層部を、Dowex 1×8 (CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 型) のカラムを通し、水で溶出した中性区分を用いた。この反応条件で得られた生成物は、構成糖分析の結果、中性糖の 86% がキシロースであり、1 から 8 までのピークの大部分がキシラン分解物であると推定される。キシロースおよびキシロオリゴ糖 (2 糖から 5 糖) の標品との照合により、1 から 5 までのピー

in water layer (Birch wood)

Total solid in water layer** (%)	Total sugar yield** (%)	Sugar composition (%)					
		Ara	Xyl	Man	Gal	Glu	Uronic acid
5.0	2.4	4.4	69.3	0.3	9.3	trace	16.6
9.4	5.1	2.6	73.5	1.0	4.9	0.3	17.6
13.8	7.8	2.5	74.0	2.8	4.1	1.2	15.4
16.7	10.8	2.2	70.2	3.3	3.8	2.0	18.5
17.0	12.6	3.1	71.2	6.5	2.5	4.0	12.7
17.0	12.2	2.6	72.2	4.3	4.8	4.5	11.5
16.6	11.2	2.8	71.1	4.9	4.9	3.8	12.5
8.9	6.4	3.0	70.4	1.6	10.9	1.6	12.5
13.1	9.1	2.1	72.0	2.7	6.4	2.4	14.3
16.2	12.2	2.2	76.1	3.1	5.1	1.9	11.5
19.0	13.6	1.8	75.8	3.2	3.9	2.7	12.5
9.9	5.6	3.5	67.5	1.0	7.6	0.7	19.6
11.8	7.4	2.8	72.6	2.4	4.2	1.8	16.2
14.3	11.8	2.2	74.8	2.9	4.0	2.5	13.6
16.5	12.8	2.1	72.5	3.1	6.3	2.6	13.3

\*\* Percentage on a wood basis

\*\*\* Percentage on a pulp basis

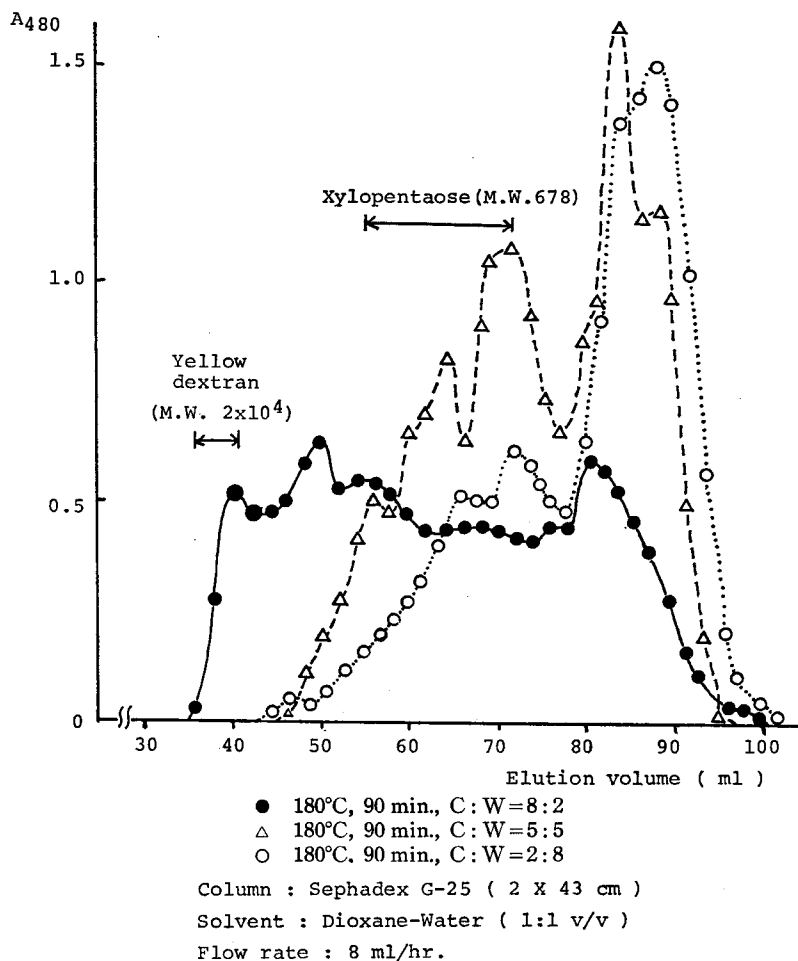


Fig. 3. Gel filtration of water solubles from birch solvolysis products.

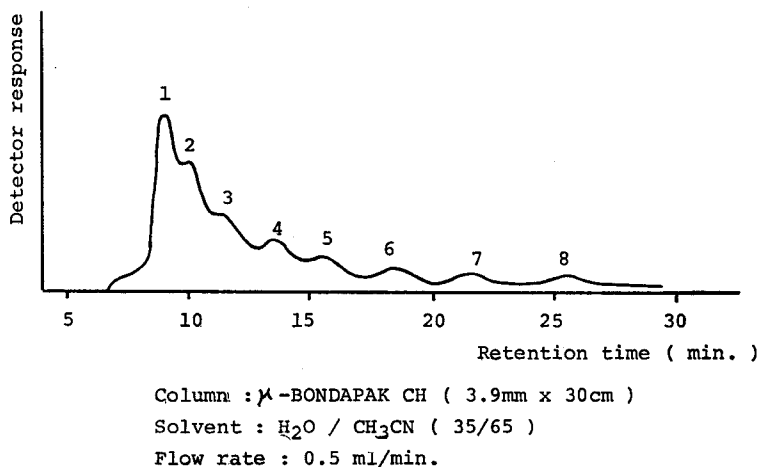


Fig. 4. HPLC of neutral fraction of water layer in solvolysis liquor from birch wood (180°C, 90 min., C:W=5:5).

クは、それぞれキシロース、キシロビオース、キシロトリオース、キシロテトラオース、キシロペンタオースに相当する結果を得た。このことからキシランは、ソルボリシス反応中、単糖からオリゴ糖 (8糖程度) までの範囲にわたり加水分解されていることが明らかである。

### 3-2 有機層中の糖類

クレゾール層 (有機層) からソルボリシスリグニンを単離する際、若干の糖類も得られる。そこで、クレゾール層中に含まれる糖質部分の化学的性質を検討した。

糖組成および糖含量については、クレゾール層を減圧蒸留して大部分のクレゾールを留去した後、酸加水分解し、alditol-acetate 誘導体として GLC により測定した。Table 2 は、180°C、90 分の反応条件のもとでクレゾール層から得られた糖類の含量および組成を示したものである。クレゾール層中の糖含量は、溶媒のクレゾールの比率が増大するにつれ徐々に増大する傾向があり、C:W (6:4) のとき最大値 4.8% を示した。糖組成については、水層中の糖類と同様、キシロースが主体で 70~80% を占めている。また、ガラクトース含量が 10~20% であり、水層中の糖類と比べ高くなっているのが特徴である。

Table 2. Analysis of sugars in cresol layer. (Birch wood)

Ex. No.	React. temp. (°C)	React. time (min.)	Liq. rat.	Solvent C:W	Total sugar yield (% on chip)	Sugar composition (%)				
						Ara	Xyl	Man	Gal	Glu
1	180	90	7	8:2	4.3	3.8	76.5	1.2	15.5	3.1
2	180	90	7	7:3	4.7	3.6	81.5	2.7	9.5	2.6
3	180	90	7	6:4	4.8	2.3	72.9	1.1	21.8	2.1
4	180	90	7	5:5	1.9	3.3	80.4	2.0	12.9	1.4
5	180	90	7	4:6	2.0	3.1	72.3	4.5	15.1	5.0
6	180	90	7	3:7	1.1	4.9	81.1	1.5	10.2	2.1
7	180	90	7	2:8	0.3	5.9	68.2	1.4	9.3	15.1

C:W=Cresol:Water

Table 3. Yield and sugar composition of CH-I and CH-II

Fraction	Yield (% on chip)	Sugar composition (%)				
		Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.
CH-I	0.2	1.2	69.0	8.1	16.6	5.1
CH-II	2.0	1.6	80.6	3.1	12.8	2.0

次にクレゾール層中の糖質部分を分離精製し、化学的性質を検討した。シラカンバ材チップ絶乾 150 g を C:W (5:5)、180°C、90 分間反応させた後、パルプと反応液をろ別し、反応液クレゾール層より、Fig. 1 に示すように糖質部分 CH-I (対チップ 0.2%) および CH-II (対チップ 2.0%) を分離した。

Table 3 は、CH-I と CH-II の糖組成を示し、酸加水分解後、alditol-acetate 誘導体とし

てGLCで分析した結果である。水層中の糖類と同様いずれもキシロースが主体であった。

Fig. 5は、Sephadex G-25によるCH-IIのゲルろ過曲線である。糖部分をフェノール-硫酸法(480 nm)、リグニン部分をUV(280 nm)で測定した。水層中の糖類の溶出曲線(cf. Fig.

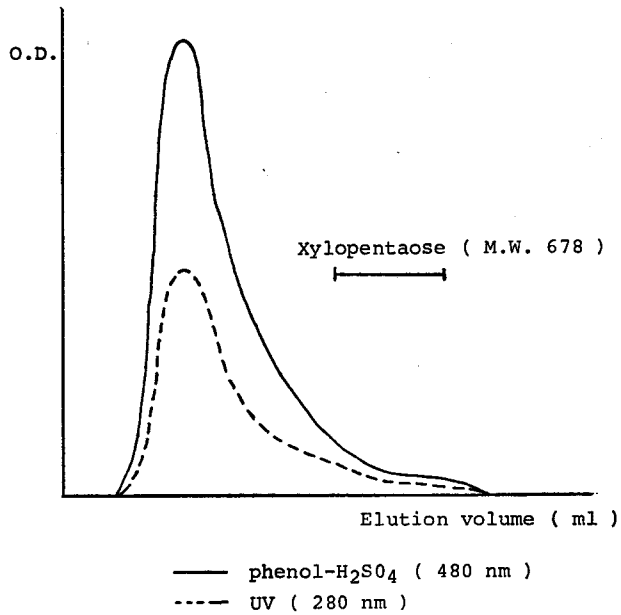


Fig. 5. Gel filtration curves of CH-II on a Sephadex G-25 with dioxane-water (1:1).

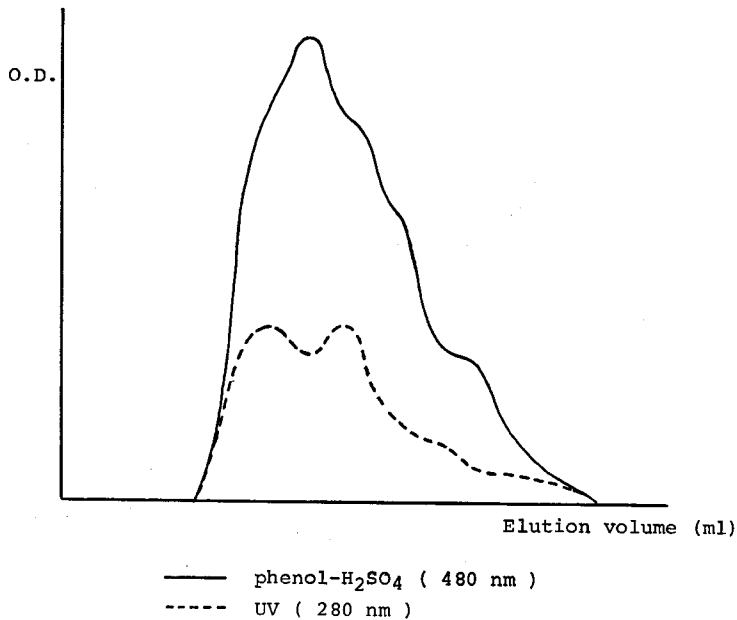


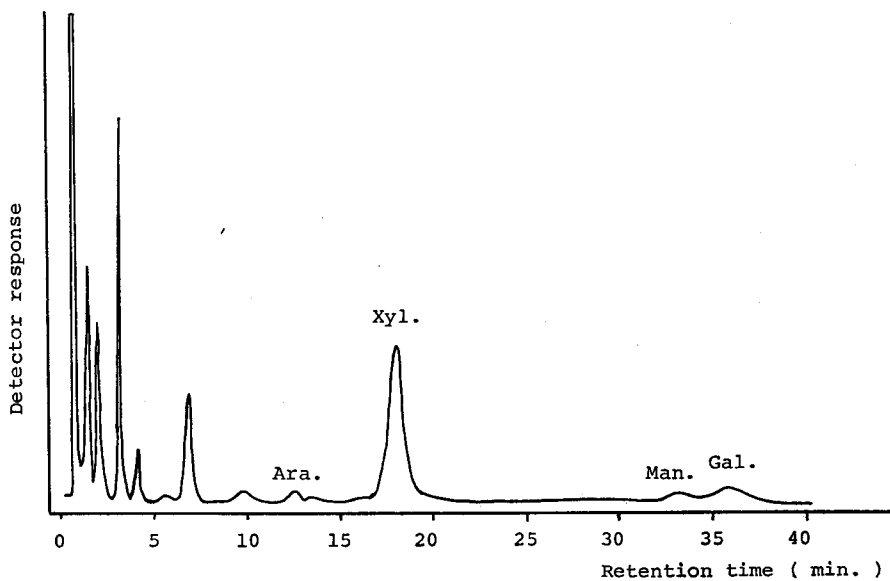
Fig. 6. Gel filtration curves of CH-II on a Sephadex G-50 with dioxane-water (1:1).

3) と比べ、CH-II では低分子量部分のピークが消失しており、また、標品のキシロペンタオース (M. W. 678) の溶出域から考えて、オリゴ糖もしくは多糖の形で存在していることを示す。さらに、糖部分のメインピークとリグニン部分のメインピークとの一致が見られ、精査する必要があるけれどもこれらが部分的に結合している可能性を示唆する。Fig. 6 は、Sephadex G-50 による CH-II のゲルろ過曲線である。Sephadex G-25 を用いた結果と同様、糖部分とリグニン部分の重複を示した。

さらに CH-II の化学的性質に関する知見を得るため、CH-II を酵素により加水分解し、その分解物を検討した。酵素 Meicellase P を使い、N/10・酢酸緩衝液 (pH 5.0) 中で、40°C、48 時間加水分解を行なった。Fig. 7 に、CH-II の酵素分解物の alditol-acetate の GLC の結果を示した。キシロースが主構成糖であり、他に少量のアラビノース、マンノース、ガラクトースが検出された。

Fig. 8 は、CH-II の酵素分解物の Sephadex G-15 によるゲルろ過曲線である。CH-II の Sephadex G-25 の曲線 (Fig. 5) と比べ、低分子領域に大きなピークを示し、これは酵素加水分解により低分子化したものである。高分子領域には、ピークの完全な一致はみられないが、糖部分とリグニン部分の曲線の重なりが認められる。

また、クレゾール層中の構成糖分析の結果、水層中の糖部分に比べガラクトース含量が高くなっている。すでにアカマツ材<sup>6)</sup> およびエゾマツ材<sup>7)</sup> のリグニン-炭水化物複合体 (LCC) に



Column : 3% ECNSS-M ( Glass column 2m )

N<sub>2</sub> : 30 ml/min.

Oven temp. : 190°C

Fig. 7. GLC of enzymatic hydrolyzate of CH-II (Analyzed as alditol acetate).

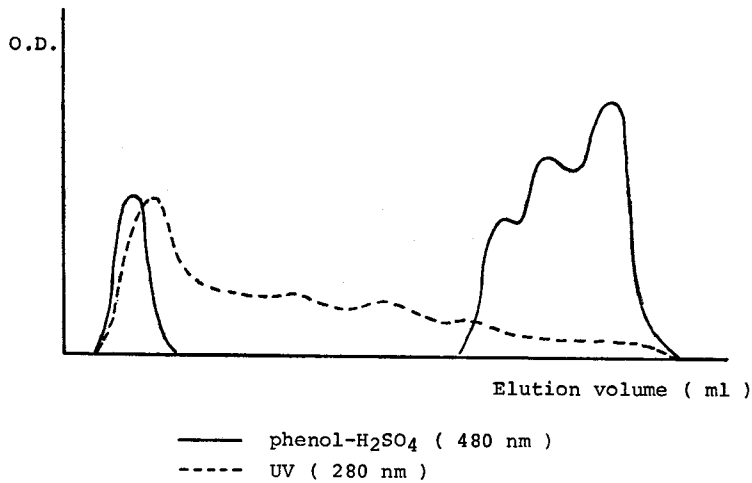


Fig. 8. Gel filtration curves of enzymatic hydrolyzate of CH-II on a Sephadex G-15 with dioxane-water (1:1).

において、リグニン部分に結合する糖質としてガラクトースの重要性が指摘されており、本研究の結果から、クレゾール層から得られる糖類は、部分的にリグニンと密接な関連性があるものと推察される。

このようなクレゾール層中の糖類とフェノール類(リグニンや溶媒)との間に、結合をも含め何らかの相互作用が存在し、このことが糖類のクレゾール層中への溶解の一因となっていることも十分に考えられる。

### 3-3 キシロース-クレゾール複合体<sup>4)</sup>

糖類と溶媒クレゾール間の関連性を検討するため、モデル実験を行なった。D-キシロース 10.0 g を C:W (1:1), 180°C, 60 分間反応させ、反応液クレゾール層より、XE-1 (3.5 mg), XE-2 (23.5 mg) を単離した。このうち、XE-2 について分光学的方法により構造解析を行なった。

XE-2 は、MS で  $m/e$  240 ( $M^+$ ), 132, 109, 108, 107, 73 に主要なフラグメントイオンを示した (Fig. 9)。 $m/e$  132 のピークは、キシロースから 1 分子の水がとれたもの、 $m/e$  108 のピークはクレゾール部分に由来する。さらに HR-MS は  $M^+$  (240.0990) で分子式  $C_{12}H_{16}O_5$  (0.5% error) を示した。その結果、XE-2 はクレゾールとキシロースの脱水縮合物であることが示唆される。

Fig. 10 に、XE-2-acetate の  $^1H$ -NMR スペクトルを示す。2.1 ppm の singlet はアルコール性アセトキシル基の 9H, 6.85~7.25 ppm の multiplet はベンゼン核の 4H に帰属される。また、2.33 ppm と 2.29 ppm の 2 本の singlet は両方合わせて 3H 分あり、クレゾールのメチル基に由来するものと考えられる。このメチル基のシグナルが 2 本現われたのは、反応に使用したクレゾールが m- および p-クレゾールの混合物であり、それぞれがキシロースと脱水縮合して、XE-2 が 2 種の混合物として得られたためと考えられる。さらに、3.7~4.0 ppm の 2H 分

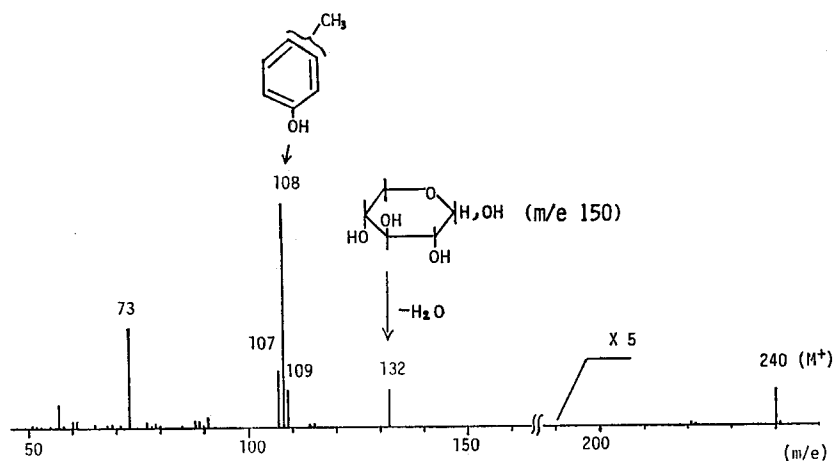
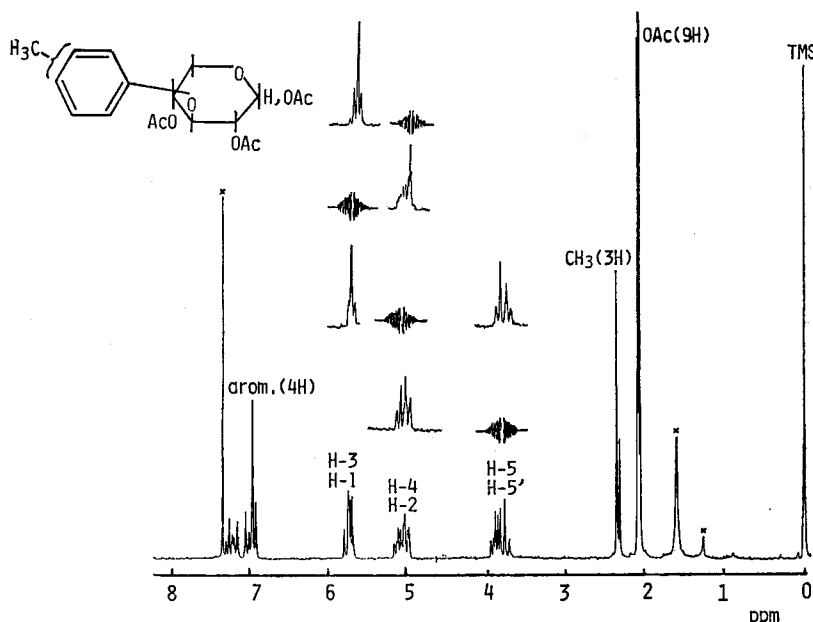


Fig. 9. Mass spectrum of XE-2.

Fig. 10.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of acetate of XE-2.

の multiplet は、キシロース残基の C-5 位のプロトンに帰属され、5.0~5.2 ppm の 2H 分の multiplet は、キシロース残基の C-4 位および C-2 位のプロトンに帰属される。また、5.6~5.8 ppm の 2H 分の multiplet は、キシロース残基の C-1 位および C-3 位のプロトンに帰属される。このことは、5.05 ppm および 4.96 ppm の multiplet を照射すると 5.6~5.8 ppm の multiplet が変化することからも支持される。この C-3 位のプロトンのシグナルは、xylopyranose tetraacetate では 5.3 ppm 付近に現われる<sup>8)</sup>が、XE-2-acetate では 5.3 ppm のシグナルが低磁場側にシフトして C-1 位のプロトンのシグナルと重なり合って存在している。このことは、キ

シロース残基のC-3位でクレゾールがエーテル結合していることを示唆している。

以上の結果から、XE-2は、Fig. 11に示すように、3-O-(4-methylphenyl)-xyloseと3-O-(3-methylphenyl)-xyloseの2種の混合物であることが明らかとなった。

このようなキシロース-クレゾール複合体が得られたことにより、クレゾール-水系のソルポリシスにおいては、糖類と溶媒クレゾールが結合する可能性があることが示唆される。しかしながらモデル実験で得られたキシロース-クレゾール複合体XE-2は、収率が約0.3%とわずかであり、実際のソルポリシス反応においては、糖類に溶媒クレゾールが結合したとしても、その量はごく微量なものであると考えられる。

クレゾール層中の多糖成分の存在形態は興味あるところである。クレゾール層は粘性が高いため多糖成分が不均一に分散し、さらに高分子量なため水への溶解性が低く、クレゾール層の水抽出によっても水層中へ移行させることが困難であることも考えられる。また、溶媒のクレゾールが多糖成分に結合して溶解している可能性もある。この点に関し、構造解析の観点から、さらに精査すべき課題の1つである。

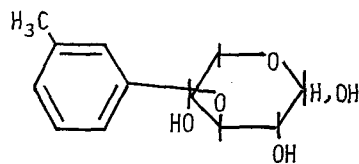
#### 4. 結 言

シラカンバ材を対象としてクレゾール-水系の溶媒を用いソルポリシスを行ない、反応液中に溶出した多糖成分について検討した。

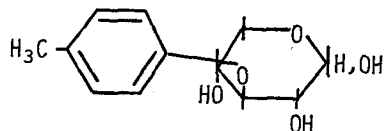
その結果、多糖成分とくにヘミセルロースの溶出には溶媒組成が重要な因子となっており木材の3主要成分の分離の観点からは、クレゾール・水が等量の溶媒組成かあるいは若干水の割合が多い方が効果的である。

反応液水層中の糖類については、最大で対チップ14.0%の収率で得られ、そのうち約75%がキシロースである。キシロースは、60%以上の糖組成を占めていれば結晶化が進行するので、その分離は容易であると考えられる。

また、クレゾール層中の糖類の存在形態は興味あるところであるが、いずれにしても希酸による加水分解により、容易に水層中へ移行させることができるので、いわゆる Biomass refinery の手段としてソルポリシス法を適用する場合には、ほとんど支障がないと考えられる。



3-O-(3-methylphenyl)-xylose



3-O-(4-methylphenyl)-xylose

Fig. 11. Xylose-Cresol Complexes.

## 謝 辞

本研究に用いたセルラーゼ Meicelase P は、明治製菓株式会社食糧研究所農学博士日高秀昌氏の御厚意により供与されたものであり、深甚なる謝意を表する次第である。また供試材の採取に当っては御便宜を賜った北海道大学農学部附属演習林の各位に心より謝意を表する次第である。

本研究の費用の一部は文部省科学研究費補助金 (特定研究: No. 59217037) によった事を併記し、謝意を表する。

## 文 献

- 1) 榊原 彰: 紙パルプ技術タイムス, **27**(6), 21-28 (1982).
- 2) 福井作蔵: 還元糖の定量法 (生物化学実験法 I), p. 45-47, 57-59 (1969). 学会出版センター.
- 3) K. SUDO, Y. MATSUMURA and K. SHIMIZU: *Mokuzai Gakkaishi*, **22**, 670-676 (1976).
- 4) 小沢修二・武山浩武・榊原 彰: 第 29 回リグニン化学討論会講演要旨集, p. 87-90 (1984).
- 5) 榊原 彰・枝重有祐・武山浩武: 紙パルプ協誌, **37**, 423-429 (1983).
- 6) T. KOSHIJIMA, F. YAKU and K. FUKUBE: *Mokuzai Gakkaishi*, **20**, 238-240 (1974).
- 7) 佐野嘉拓・榊原 彰: 木材誌, **17**, 66-73 (1971).
- 8) P. L. DURETTE and D. HORTON: *J. Org. Chem.* **36**, 2658-2669 (1971).

## Summary

We have been investigated the chemical properties and behaviors of the polysaccharides which dissolved into the reaction liquor by solvolysis with cresol-water (C:W) system.

Consequently, the solvent systems were closely related to elution of polysaccharides, especially hemicellulose and the effective solvent systems were the mixtures of 5:5~3:7 (C:W) from the practical viewpoint of separation of three major wood components each other.

In aqueous layer of reaction liquor, the maximum yield of the sugars was about 14% based on birch chip, and the xylose content in the sugars was estimated about 75%.

The major parts of sugars in reaction liquor by solvolysis were almostly dissolved in the aqueous layer, whereas a small amount of sugars remained in organic layer.

In order to know the manner of sugar during solvolysis, xylose was treated with cresol-water (1:1) at 180°C for 60 min. as a model experiment. Consequently, 3-O-(methylphenyl)-xyloses were isolated from the organic layer. It may be assumed from the above results that a certain linkage takes place between a part of sugars and the cresol used as solvent during the solvolysis process.