

Pentosan 定量に就て(1)

濱田, 松吉郎
九州帝國大學農學部農藝化學教室

高野, 一郎
九州帝國大學農學部農藝化學教室

<https://doi.org/10.15017/20941>

出版情報：九州帝國大學農學部學藝雜誌. 9 (1), pp.29-34, 1940-07. 九州帝國大學農學部
バージョン：
権利関係：

Pentosan 定量に就て(1)

濱 田 松 吉 郎

高 野 一 郎

(昭和十五年五月二十日受理)

I. 緒 言

Pentosan 定量に一般に用ひられる KRÖBER, TOLLENS 氏法に於ては試料の鹽酸蒸溜に際し Pentosan より Furfural が生成されると共に Methyl Pentosan 等より Methylfurfural が、又 Hexose 系糖類より ω -Oxymethylfurfural が生成されることは多くの研究報告により明かである。

著者等は若干の試料に就き其の鹽酸蒸溜液の蒸溜を反覆し各蒸溜液に就き Phloroglucide の沈澱を作り秤量した。之は溜出液の蒸溜を反覆する事により ω -Oxymethylfurfural に依る誤差を除き得ると報告されて居るからである。⁽¹⁾⁽⁴⁾

又粗纖維定量の際の硫酸煮沸浸出液・苛性加里煮沸浸出液及び粗纖維中に Pentosan 類が如何に移行分布するかに就ては従來の研究報告中に見當らず二、三の試料に就き之を定量した。その成績を序に報告する。

II. 實 験 材 料

試料として市販可溶性澱粉・定性用及び定量用濾紙・茶種莢殻を 60°C で乾燥細粉せるもの、蜜柑の果皮を煖房上で數時間乾燥し細粉せるもの及び糠等を用ひた。

III. 實 験 方 法, 實 験 成 績 及 び 其 の 考 察

(1) 澱粉及び濾液の鹽酸に依る加熱蒸溜及び蒸溜の反覆

(A) 供試品を KRÖBER, TOLLENS 法に従ひ鹽酸にて蒸溜す。即ち試料を内容 250 c.c. のフラスコに入れ比重 1.06 の鹽酸 100 c.c. を加へ、溫度を加減し約 15 分間に 30 c.c. の蒸溜液を得る如く蒸溜を行ひ、溜出液 30 c.c. を得る毎に同容の鹽酸を加へ蒸溜を繼續し、その間溜出液の醋酸 Anilin 反應を検し蒸溜液 400 c.c. を得たる時に蒸溜を中止する。

蒸溜を反覆する場合にあつては最初の 400 c.c. の蒸溜液より 100 c.c. をとり Phloroglucide

の沈澱を秤量して残液 300 c.c. を再び前と同様に蒸溜し溜出液 300 c.c. を得、内 100 c.c. をとり Phloroglucide の秤量に用ひ残液 200 c.c. を再蒸溜し 200 c.c. の溜出液を得る。内 100 c.c. を用ひ Phloroglucide を秤量し残液 100 c.c. を蒸溜し 100 c.c. の蒸溜液を得て之は其のまま Phloroglucide の秤量に用ひる。

Phloroglucide の秤量には Berliner Prozellan filtertiegel A₂ を用ひ 100°C で乾燥恒量を求める。

澱粉・濾紙いづれの場合に於てもその鹽酸蒸溜液に Phloroglucin 鹽酸溶液を加へる時最初黄褐色に濁り暗灰色の沈澱を生ずる。

澱粉及び濾紙を鹽酸蒸溜せる時生ずる ω-Oxymethylfurfural Phloroglucide 及び蒸溜液の蒸溜を反覆せる際の Phloroglucide の實驗値を表示する。

第 一 表

供 試 品		Phloroglucide	
澱 粉	{ 5.0020 gr	21.0 mg	4.2 mg/g
	{ 2.0000 gr	8.2 mg	4.1 mg/g
定性用濾紙	2.0004 gr	22.0 mg	11.0 mg/g
定量用濾紙	0.7358 gr	6.0 mg	8.2 mg/g

第 二 表 同上蒸溜液の蒸溜の反覆

供 試 品	澱 粉	Phloroglucide	試料 1 gr 當り Phloroglucide	最初の Phloroglucide の沈澱量
試料	{ (I) 9.9013 gr			
	{ (II) 9.9026 gr			
蒸溜第一回	{ (I)	93 mg	4.1 mg/g	100
	{ (II)	10.1 "	4.5 "	100
蒸溜第二回	{ (I)	2.2 "	0.8 "	24
	{ (II)	1.9 "	0.8 "	19
蒸溜第三回	{ (I)	2.1 "	0.8 "	23
	{ (II)	2.4 "	1.0 "	24
蒸溜第四回	{ (I)	2.0 "	0.8 "	21
	{ (II)	1.6 "	0.7 "	16

供 試 品 濾紙(定量用及び定性用)

試料	{ (I) 0.6709 gr (定量用)
	{ (II) 2.0016 gr (定性用)
	{ (III) 2.0002 gr (定性用)

	Phloroglucide	試料 1 gr 當り Phloroglucide	最初の Phloroglucide の 洗 滌 量	
蒸 溜 第 一 回	(I)	1.5 mg	9.0 mg/g	100
	(II)	5.6 "	11.2 "	100
	(III)	5.5 "	11.0 "	100
蒸 溜 第 二 回	(I)	0.4 "	2.4 "	26
	(II)	2.2 "	4.4 "	39
	(III)	2.1 "	4.2 "	38
蒸 溜 第 三 回	(I)	0.4 "	2.4 "	26
	(II)	1.0 "	2.0 "	18
	(III)	1.2 "	2.4 "	22
蒸 溜 第 四 回	(I)	—	—	—
	(II)	0.55 "	1.1 "	10
	(III)	0.4 "	0.8 "	7

以上の實驗成績より見るに澱粉・濾紙の如き Hexose 系糖類より供試量に對し 0.4~1.0 % 程度の ω -Oxymethylfural-Phloroglucide を生ずる事、又 ω -Oxymethyl furfural を加熱蒸溜する時最初の蒸溜によりその 80 % 程度分解されるが、蒸溜を 4 回反覆する時も尙極めて僅少ではあるが Phloroglucide を生ずる結果を得た。

(2) 茶種莢殻の Pentosan 定量及び鹽酸蒸溜液の蒸溜の反覆

澱粉及び濾紙に就て行つた實驗と同様な實驗を茶種莢殻を試料として行つた。

供試品の一般分析成績は次の如くである。

水分	粗脂油	粗灰分	粗蛋白	粗纖維	可溶性無窒素物
10.6 %	1.9 %	5.4 %	3.5 %	42.7 %	35.9 %

尙試料を 4 gr~0.5 gr の間で任意量を取り、その Pentosan を常法の如く定量したる所 4 gr の場合は 17.9 %、0.5 gr の場合は 18.9 % なる結果を得、その間試料を多くとる時 Pentosan 含量が低く得られる傾向を示して居る。Pentosan の計算には KRÖBER 氏表⁽³⁾に依つた。

蒸溜を反覆せる場合の實驗成績を次に掲げる。

第 三 表

試料	Phloroglucide	第 1 回の溜出液 100 c.c. に對する Phloroglucide の 量 を 100 とする	Pentosan %
(I) 2.8402 gr	(I)	142.4 mg	17.86
	(II) 2.8436 gr	146.7 "	18.37
蒸 溜 第 一 回	(I)	127.0 "	15.94
	(II)	125.6 "	15.74
蒸 溜 第 二 回	(I)	89	15.94
	(II)	85	15.74

蒸溜第三回	(I)	122.6 "	86	15.40
	(II)	121.4 "	82	15.22
蒸溜第四回	(I)	116.0 "	81	14.18
	(II)	115.5 "	78	14.00

以上の實驗成績より見るに ω -Oxymethylfurfural の混在は僅少で主として Furfural の鹽酸蒸溜液であるが、之の蒸溜を反覆する時は相當部分が分解され蒸溜を4回反覆する時には Phloroglucide として最初の 80% 程度に減少する結果を得た。

蒸溜を反覆する事により ω -Oxymethylfurfural に依る誤差を除かんとする事はこの場合否定的な結果に到達した。

(3) 蜜柑果皮の Pentosan 定量及び粗纖維定量の際の酸浸出液・アルカリ浸出液及び粗纖維中の Pentosan の分布

乾燥細粉せる蜜柑果皮に就てその Pentosan を定量せるに平均 13.3% 粗纖維平均 14.2% であつた。粗纖維定量の際の硫酸煮沸浸出液・苛性加里煮沸浸出液を前者は苛性加里後者は硫酸を加へ中性とし温浴上で濃縮し約 100 c.c. として内容 250 c.c. の「フラスコ」内に鹽酸 (比重 1.06) を用ひて洗込み常法の如く Pentosan を定量した。

その實驗成績の平均結果を第四表に掲げる。

第 四 表

供 試 品 蜜 柑 果 皮					
一 般 分 析 成 績					
水 分	灰 分	粗 脂 油	粗 蛋 白	粗 纖 維	可 溶 性 無 窒 素 物
8.2 %	2.5 %	1.8 %	5.9 %	14.2 %	67.4 %
果皮全體の Pentosan (平均)				13.30 "	—
酸浸出液中に來る Pentosan				11.35 "	82 "
alkali 浸出液中に來る Pentosan				0.82 "	6 "
粗纖維中に來る Pentosan				1.59 "	12 "

$11.35\% + 0.82\% + 1.59\% = 13.76\%$ 之を 100 とすると上の三者に分布される Pentosan の比率は 82:6:12 となる。

尙粗纖維の鹽酸蒸溜液の蒸溜の反覆を試みた所、その分解程度は濾紙の鹽酸蒸溜の場合程甚しくなく、その量もかなり多く酸及び Alkali に依り浸出されず、粗纖維中に残る Pentosan を相當正確に示すものと思はれる。この粗纖維の鹽酸蒸溜の反覆の場合の一例を次に掲げる。

供 試 量 0.2957 gr	蒸溜第一回	第二回	第三回	第四回
Phloroglucide (mg)	7.5	7.6	5.5	4.9
Pentosan %	1.28	1.30	0.73	0.66

IV. 摘 要

(1) 澱粉・濾紙の鹽酸蒸溜を4回にわたり反覆し、各 Phloroglucide の沈澱をつくり秤量せるに1回の反覆蒸溜により ω -Oxymethyl furfural は80%程度分解されるが、第4回目の溜出液にも尙幾分か分解されずに残つて居るものと考へられる。

(2) Pentosan 及び纖維に富める茶種莢殻 (Pentosan 約18%, 粗纖維約43%) の鹽酸蒸溜液の蒸溜を反覆せるに、Hexose 系糖類に由來する ω -Oxymethyl furfural の推定分解量以上に Phloroglucide の量が減少し、蒸溜を4回反覆する時は Phloroglucide の量は最初の80%程度となる。従て Furfural も加熱蒸溜により幾分か分解されるものと考へざるを得ない。

蒸溜を反覆することにより ω -Oxymethyl furfural に原因する Pentosan 定量の際の誤差を除かんとする事は否定的な結果に終つた。

(3) 粗纖維定量の際の硫酸浸出液・苛性加里浸出液・粗纖維中に Pentosan が如何に移行分布せるかに就き蜜柑果皮を用ひて實驗を行つた。

最初の酸浸出液に Pentosan の大部分 (約80%) が浸出されるが、乾燥し恒量を求め粗纖維と認める部分にも尙全 Pentosan の10%程度が含まれてゐる結果を得た。

文 獻

1. J. KIERMAYER: Ch. Z. 19. 1004 (1895). R. PUMMERER W. GUMP: B. 56. 999 (1923).
2. KURT, HESS: Chemie der Cellulose P. 115.
3. KRÖBERS table: Method of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemistry.
4. K. OSHIMA u. K. KONDO: J. Coll. Agric. Hokkaido Imp. Univ. 16. 1-71 (1926).

ÜBER DIE BESTIMMUNG DER PENDOSANE

(Zusammenfassung)

Matukitiro HAMADA

Itiro TAKANO

(1). Bei der Bestimmung der Pentosane nach der Tollenschen Methode, bei der die Probe mit Salzsäure destilliert wird, bildet sich auch ω -Oxymethylfurfural von Hexosen, neben Furfural von Pentosanen. ω -Oxymethylfurfural bildet auch Kondensationsprodukte mit Phloroglucin-salzsäurelösung. Um diese Fehler zu beseitigen, hatten die Verfasser den folgenden Versuch vorgenommen. Dass sich ω -Oxymethylfurfural in Lävulinsäure und Ameisensäure bei der Erhitzung zersetzt, ist schon ermittelt worden.

Deshalb wurde die Destillation des Salzsäuredestillates der Probe noch dreimal wiederholt.

ω -Oxymethylfurfural ist etwa zu 80% zersetzt bei der ersten Wiederholung der Destillation, aber der Rest destilliert noch über und bildet Kondensationsprodukte mit Phloroglucin, wenn auch die Wiederholung dreimal fortgesetzt wurde.

Furfural ist auch etwa zu 20% zersetzt, wenn die Wiederholung der Destillation fortgesetzt wurde. Deshalb war das Resultat der Versuche, Furfural vom ω -Oxymethylfurfural zu trennen, bei der Wiederholung der Destillation negativ.

(2). Bei der Rohfaser-Bestimmung der Probe, die mit Schwefelsäure und Kalilauge gekocht wurde, lösen sich die Pentosane in Schwefelsäure-Extraktionslösung ca. zu 82%, in Kalilauge-Extraktionslösung zu ca. 6%, und ca. 12% der gesamten Pentosane bleiben noch in der Rohfaser ungelöst.

Diese Versuche wurden mit folgenden Materiallien ausgeführt.

- (1). Filtrierpapier, Stärke und Raps-scheiden.
- (2). Getrocknete Orange-Schalen.