

臺灣省林業試驗所專報

第一號

(報告第七、八、九號合訂本)

MEMOIRS
of
TAIWAN FOREST RESEARCH INSTITUTE
No. 1.

目次

1. 木材糖化製酒精之研究 (一).....魯昭禕
劉玠
Studies on the Wood Saccharification and Alcohol Making (1) ... (1—10頁)
 2. 楊梅樹皮 Myricetin 及 Myricitrin 含有量之測定及其
分析法之比較.....魯昭禕
戴廣耀
The Determination of Myricetin and Myricitrin in the Bark
of Yangmae (*Myrica rubra* S. et Z.) and the Comparison
of the Analysis Methods (11—21頁)
 3. 臺灣產植物單寧之研究 (一).....秦自新
汪應楠
Studies on the Vegetable Tannin-materials in Taiwan (1) (22—31頁)
-

中華民國三十六年七月

臺灣省林業試驗所印行

臺灣 臺北

Published by

TAIWAN FOREST RESEARCH INSTITUTE

Taipeh, Taiwan, China

July, 1947

木材糖化製酒精之研究 (一)

稀鹽酸糖化馬尾松木屑之適宜條件測定

緒 言

自 1811 年 Kirchhoff 氏以酸處理澱粉發見糖分及 1819 年 Braconnet 氏用濃硫酸處理纖維素 (Cellulose) 得糖分以來，炭水化合物之多糖類乃漸被決定係由單糖類複合重合縮水而成，且亦可加水分解再變成單糖，此種加水分解吾人特稱為糖化 (Saccharification; Verzuckerung)。木材約含炭水化合物 70%，其中尤以纖維素含量最多約佔木材量之半，故木材亦可糖化。唯此種糖化試驗雖自 1819 年起經多數學者之研究，但經濟化工業化之實施不過近三十年之事蹟。考其原因不外 (一) 纖維素化學木材化學及林產製造化學之進步。木材產量多價格低，含纖維素亦高，近數十年因造紙人造絲等關係對木材纖維素特加注重，纖維素化學乃日臻進步，木材化學亦隨之而開展，同時多數學者極力研究價格低廉之木材其他化學加工，木材糖化即其加工利用重要項目之一，故日見其盛。(二) 酒精用量及用途之增多而酒精製造原料常感缺乏，尤以農作物產量較少之國家，一遇戰爭或農作物大受災害酒精用量增多頗感不足時，不得不設法尋覓其他原料，此所以第一次世界大戰時木材糖化製酒精之突飛猛進。(三) 牲畜飼料之缺乏，常予若干國家以困苦。尤以戰時為然。第一次歐戰德人曾以木材糖化製牲畜之飼料，且於糧食極困難時以之製粗麵包，其後并有若干學者如 Finkerlinger, Hawcawp Pinkel 等從事木材糖 (Wood sugar) 及木材糖酵母飼料之營養價值研究，結果木材糖除對豬之屠殺損失較多外，對其他牲畜之營養一如普通飼料；至木材糖酵母供飼料時可代大豆蛋白質，對乳牛有催乳作用，且其蛋白質在動物與植物所含有者二者之間。此外，遇必要時可供為人之食料。木材糖化之所以能於短期間內發展頗速，本項原因亦極重要。(四) 廢材殘屑之利用。木材加工 (包括粗放及精細加工) 時廢材殘屑極多，除少數利用之為燃料外，多被棄置不用，林產化學者乃對此種方面予以注意及研究，木材糖化亦為其利用之一。簡述以上諸因，吾人可知木材糖化之所以能短期間獨樹一幟，且能在木材化學中佔一極重要之地位者，是有其必然之趨勢存焉。

吾國纖維素化學既無何進展，森林化學亦不過近數年間方略見萌芽。再觀于木材之利用也，

非但仍多仰給外來且加工時亦殊多浪費，後者情形臺省亦然。此外，臺省在未光復前，日人爲軍事上需要遍立糖廠及酒精廠，但光復後因甘蔗栽培收穫期過長及其他諸種原因，蔗田逐漸減少，糖廠及酒精廠大感原料缺乏不得不減工或停工，至內地若干省農作物缺乏或木材產量高及廢材較多之處，亦時感酒精及牲畜飼料短少，尤以戰時如前抗日戰爭酒精原料缺乏時爲然，故木材糖化不論學理及利用上均有急予研究之必要。

木材糖化試驗結果雖頗繁多，但皆爲國外材料，其中若干問題如我國主要樹木木材糖化之適宜條件及糖化之得量，木材酒精醱酵菌種之選擇，醱酵適宜條件之測定，木材糖化後之中和乾燥，酸液之回收，糖化器械之設計與應用及糖化器械用料之酌定，國外學者雖偶予提及，但重要點仍力守秘密，即日人亦在凝神壹志專力研究中，吾人更不得不設法迎頭趕上，作者等不揣冒昧，毅然選定此項研究或爲大雅所譏，但如因此而引起他人之注意羣策羣力，同赴事功或得高明之指正而有助於來日之研究，則雖蝸行龜步亦有達到目的之一日，尙望閱者多予指教，幸甚幸甚。

考木材糖化方法雖多，但大別之爲稀無機酸及濃無機酸法二種。前者以 Scholler 氏法爲上，後者以 Bergius 氏法爲優（近已有否認之者）。本試驗除對稀濃無機酸（鹽酸及硫酸）糖化均予以試驗作學理上探討外，並對其經濟化之得失與如何工業化之方法予以研究。則本試驗之步驟首以稀鹽酸與稀硫酸糖化木材再以濃酸爲糖化劑各觀其處理之適宜條件；然後再試驗中和製糖或醱酵製酒精等問題。每種試驗完畢告一段落時即草擬報告，陸續予以刊行，本篇報告爲其首章，專論稀鹽酸糖化馬尾松木屑時所需要之適宜條件。

本試驗承劉技士玠黃技術員坤山協助得以完成特予誌明。

（一）試 驗 用 料

本試驗所用之馬尾松(*Pinus Massoniana* Lamb. 臺灣省稱之爲臺灣赤松)木材係本所木酢科製紙試驗工廠之廢屑，堆置戶外無用者，因受雨淋潮濕異常，數經曝曬漸成氣乾，以標準篩篩之，取其20—80 mesh 者貯瓶備用，因需用量大，故時需篩取并定其含水量，故各次試驗料之水分量并不完全一致，均予一一載明，所得之糖量亦予改算對全乾料俾資比較。

馬尾松木材之有關糖化醱酵之諸成分如纖維素，戊醣精(Pentosan)等均先予測定，以備參考及校核，惟其試料之採取係依標準法，以標準篩 80—100 mesh 間者爲準。又各結果均係兩次平均數字。

有 關 成 分		分 析	對 氣 乾 料 (%)	對 全 乾 料 (%)
水	分	常 法	11.30	12.74
灰	分	常 法	1.308	1.475
纖 維 素		Cross and Bevan	42.87	48.33
戊 醣 精		Phloroglucin 法	7.650	8.625
甲基戊醣精 (methyl Pentosan)		Phloroglucin 法	1.080	1.218

又本試驗之所以先採取馬尾松爲試料者，因該樹種栽培普遍，利用量大，廢材殘屑亦多，尤以內地諸省爲然。至其他主要樹種，擬待馬尾松之糖化適宜條件覓得後，當再一一比較其得糖量或更覓其最適宜之條件。

(二) 常壓蒸煮處理

稀酸糖化木材現均用加壓蒸煮處理，以其時間短效率速收量高，殊少用常壓者，本試驗爲比較計，特行常壓法一種以供參攷。

置40克木屑於容量一升之三角瓶中，注入0.5% HCl 300c.c.，瓶口連以逆流冷却器，瓶底加熱使液沸煮十五小時，放冷過濾濾液以 Fehling's Solution 測定還元糖量，結果還元糖佔氣乾料之17.07% (氣乾材水分量 9.701%)，換算爲對全乾料之 18.9%。

(三) 加壓蒸煮處理

如前言，木材糖化例用加壓蒸煮處理，即最初研究稀酸糖化木材之 Melsen 氏亦用高壓蒸煮釜 (autoclave) 加熱至 180°C. 處理之。其後 Ploncz, Bachet et Machard, Payeu, Thorn, Zetterland 諸氏亦沿用此法，結果仍均感糖量微少。至 Simosen 氏以 0.5% Hcl (用量與木材重之比例爲 5:1) 於 9 氣壓 $\frac{1}{4}$ 小時處理下方得較優之結果 (糖收量對木材爲 22.5%)。其後 Kressmann 等依之更行測定并檢視各種木材糖化得量，本試驗除常壓法僅檢測一次作參攷外，主要對像乃在覓得高壓蒸煮之適宜條件也。

(A) 實 驗 方 法

秤木屑20克置玻璃杯中，加一定濃度及一定量之稀鹽酸，杯口覆以玻璃蓋，使蒸煮時杯內酸液之濃度不致受水氣滴滲之影響。將玻璃杯置於有孔圓木板上固定之鐵絲罩內，更置入小型高壓蒸煮釜中，鍋內充以水，使水面不超過木板一吋爲度。該鍋原裝置於爐灶中，以煤爲燃料，灶口用電吹管 Electric Blower 鼓風，使在二十分鐘內達到所需之壓力，停止通風并調節火力使釜內壓力保持

一定。經規定時間即開安全瓣使釜內蒸氣迅速瀉出，開釜蓋取出玻杯，冷卻，過濾復以蒸溜水洗滌殘渣數次，將濾液及洗液合併，加水使達500c.c.，以移液管移出液體10c.c.，用10% NaOH中和，再注入40c.c.之微沸Fehling's Solution中，加熱三分鐘，液中之還元糖乃使Fehling's Solution之高價銅離子還原成紅色氧化第一銅沉澱，冷卻，濾沉澱物於無灰濾紙(Ashless filter)上，以蒸溜水洗滌至不復呈藍色為止，置烘箱中乾燥，更置濾紙及沉澱於已知重量之坩鍋中，滴濃硝酸數滴，再將坩鍋置於Muffle Electric furnace中灼烘，紅色氧化第一銅乃變為褐色氧化第二銅。經一定時間取出坩鍋，置乾燥皿中冷卻秤重，反覆操作至恆量為止，將所得之氧化銅量換算為銅量，更以Bertrand's Table檢其還元糖量。

高壓蒸煮釜為本試驗所用者可容玻杯二隻，故每次蒸煮可行同樣處理之測定二次，換言之即每一處理條件操作兩次再平均之，惟如兩次之結果相差過巨則重予試驗。

(B) 適宜蒸煮條件之試測

高壓蒸煮處理之條件凡四：濃度，壓力，時間，酸量與木屑重之比例。以精確計，自以四種條件交錯處理比較為上，但此項工作過於繁瑣為事實上所不計，且亦無此必要，蓋逐項測定及遇必要時重複一二次即可得其最適宜之條件。本試驗即依後者進行之。至最初濃度試驗時其他因子之高低係任意擇定者。

(甲) 酸 液 濃 度

二十克木屑以不同濃度 HCl 100c.c.，於2氣壓下蒸煮二小時，結果如次：

酸液濃度 (%by wt.)	還 元 糖 對 氣 乾 料 (%)			還元糖對全乾料(平均%)
	I	II	平 均	
0.1	11.3	11.0	11.15	12.35
0.2	12.3	11.8	12.05	13.35
0.3	16.4	15.9	16.15	17.89
0.4	19.6	19.3	19.45	21.54
0.5	21.5	21.0	21.25	23.53
0.6	21.1	21.2	21.15	23.42
0.7	22.1	21.4	21.75	24.09
0.8	20.9	21.5	21.20	23.48
0.9	20.7	20.7	20.70	22.92
1.0	21.5	21.8	21.65	23.98
1.5	17.7	17.2	17.50	19.38
10.0	3.98	3.98	3.98	4.41
20.0	trace	trace	trace	trace

(註) 上表所載之氣乾料含水量均為 9.701% (以氣乾料為基準)。

吾人對稀鹽酸之濃度總期越小越好，蓋如此不但用量經濟且將來中和或回收時亦較為簡便，故試驗時對 1% 以下之濃度分級較多，1% 以上者僅列四級以資比較。結果觀上表所得則以濃度 0.7% 之 24.09% (對全乾料，以下同此，蓋氣乾料含水量不一殊難比較) 為最高，其次為濃度 1% 之 23.98% 及濃度 0.5% 之 23.53% 結果次之，其他均較劣，且濃度達 20% 時糖分檢定僅見痕跡。

如上言，不同濃度之結果雖以 0.7% 者最高，但其還元糖得量僅較濃度 0.5% 者多 0.5%，佔得糖量之 62.38%，而酸液濃度却高 40%；至 1.0% 濃度之處理結果較 0.5% 濃度者高出數尤少僅 0.44%，佔總糖量之 1.87%，而濃度却大一倍。此外，以各次結果言，濃度 0.7% 之糖化結果有得還元糖 22% (對氣乾) 者，為諸結果中之最高者，換算對全乾料為 24.47%，較濃度 0.5% 之最高結果多 0.66% (以對全乾料言，0.5% HCl 處理最高結果為對氣乾料之 21.5% 即對全乾料之 23.81%) 為總糖量 2.7% 弱，而濃度大 40%，是以經濟觀點視之，以 0.5% 處理結果為上。故以後各因子測試時均以 0.5% HCl 為決定條件。況 0.7% 濃度之結果有糖得量為對氣乾料之 21.4% 者，尚不及 0.5% 濃度之 21.5% (同樣氣乾料) 處理結果。

(乙) 蒸 煮 壓 力

二十克木屑以 0.5% HCl 100c.c. 蒸煮一小時，以不同壓力試測之。其結果如下表：

(上次蒸煮時間為二小時，殊覺過多，今改用一小時)。

壓力(大氣壓)	還 元 糖 對 氣 乾 料 (%)			還元糖對全乾料(平均%)
	I	II	平 均	
3	20.7	20.1	20.40	22.59
4	21.3	21.6	21.45	23.75
5	22.3	22.6	22.45	24.93
6	23.0	22.8	22.90	25.43
7	20.3	20.6	20.45	22.71
8	14.4	14.4	14.40	15.99
9	10.0	10.1	10.05	11.16
10	5.23	5.24	5.235	5.81

(註) 所用之氣乾木屑前兩項(3.4氣壓者)含水量9.701% (對氣乾料)。

所用之氣乾木屑後六項(自5氣壓起)含水量9.965% (對氣乾料)。

上表結果以六個氣壓之處理結果為優，其他則壓力越高糖量越銳減。且本項最高結果得量為 25.43%，較之(甲)項最高結果多 1.34%，是本項結果又進一步。

(丙) 蒸 煮 時 間

以前甲乙兩項結果定本項不同時間之試驗條件爲二十克木屑注加0.5% HCl 100c.c.，於6氣壓下分別施以不同蒸煮時間，結果如下表。至本項試驗所用之木屑含水量爲9.965% (對氣乾料)。

時間(分)	還 元 糖 對 氣 乾 料 (%)			還元糖對全乾料(平均%)
	I	II	平 均	
10	23.6	23.7	23.65	26.27
15	24.1	23.7	23.90	26.55
20	23.6	23.7	23.65	26.27
30	23.0	23.1	23.10	25.66
90	20.9	20.8	20.85	23.16

由前項結果得知蒸煮十五分鐘之結果較其他時間者均高，唯以各次結果言，十分，十五分及二十分鐘三項有同樣 23.7% (對氣乾料) 之得量另一次結果則以十五分鐘者爲高，故吾人認此項結果頗有問題，特予重行試驗，改六個氣壓爲七或八二種。

二十克木屑，100c.c. 之0.5%HCl，七個大氣壓下蒸煮之。

時間(分)	還 元 糖 對 氣 乾 料 (%)			還元糖對全乾料(平均%)
	I	II	平 均	
15	23.6	23.5	23.55	26.16
30	24.3	24.1	24.20	26.88
* 45	23.6	23.6	23.60	25.37

(註) * (本試驗氣乾試料水分含量6.96%)

二十克木屑，100c.c. 之0.5%HCl，八個氣壓下蒸煮之結果：

時間(分)	還 元 糖 對 氣 乾 料 (%)			還元糖對全乾料(平均%)
	I	II	平 均	
15	23.2	23.2	23.20	25.77
30	21.9	21.8	21.85	24.27

如氣壓改爲八個，蒸煮十五分鐘之得量雖較三十分鐘者高但反較同時間六個氣壓者少 0.78%，再如氣壓改爲七個時，則蒸煮十五分鐘者結果不如三十分鐘者，且七個氣壓蒸煮三十分鐘之還元糖得量爲 26.88%，較六個氣壓十五分鐘之處理結果高 0.33%，是知如鹽酸濃度 0.5% 酸液用量與木屑比爲 5:1 時，七個氣壓蒸煮三十分鐘爲最優，但猶待酸量與木屑比之測驗以定最後之結果。

(丁) 酸液用量與木屑比

酸液用量與木屑比，普通皆用 c.c./gr. 表示之，即酸液用量 (c.c.) 以木屑重量 (gr.) 除之，其所得之商即其比數。比數或大或小亦即表示酸量之或大或小。

舉行酸液用量與木屑比試驗時，先較七個氣壓蒸煮三十分鐘及十五分鐘之各種結果，更以六個氣壓十五分鐘之各項結果比照之，即可得最後決定之最適宜條件。

a) 二十克木屑 0.5% HCl 7 氣壓下蒸煮三十分鐘之結果。

酸量木屑比 (c.c./gr.)	還 元 糖 對 氣 乾 料 (%)			還元糖對全乾料(平均%)
	I	II	平 均	
5.0	24.3	24.1	24.20	26.88
6.5	22.7	22.4	22.55	25.05
* 7.5	22.7	22.9	22.80	24.50
* 8.75	21.5	21.5	21.50	23.10

b) 二十克木屑 0.5% HCl 7 氣壓下蒸煮十五分鐘之結果。

酸量與木屑比 (c.c./gr.)	還 元 糖 對 氣 乾 料 (%)			還元糖對全乾料(平均%)
	I	II	平 均	
* 2.5	23.8	23.7	23.75	25.53
5.0	23.6	23.5	23.55	26.16
* 6.5	25.8	25.8	25.80	27.73
7.5	25.6	25.5	25.55	28.38
* 8.75	24.7	24.8	24.75	26.70
10.00	23.9	23.9	23.90	26.55

c) 二十克木屑，0.5% HCl，六個氣壓下蒸煮十五分鐘之結果：

酸與木屑比 (c.c./gr.)	還 元 糖 對 氣 乾 料 (%)			還元糖對全乾料(平均%)
	I	II	平 均	
2.5	23.8	23.6	23.7	26.32
5.0	24.1	23.7	23.9	26.55
7.5	25.4	25.2	25.3	28.10
10.0	24.1	24.2	24.15	26.82

(註) 上三項試驗氣乾試料有 * 者含水量 6.960% (對氣乾)，其他均為 9.965% (對氣乾料)。

用量不同之比較試驗，於七個氣壓蒸煮三十分鐘者觀之，比例五者得量較高為對全乾料之 26.88%，其他反低，此項結果與前 (丙) 項不同時間之處理者相同，毫未增加必予重行改正。故一則改為同壓力十五分鐘蒸煮，一則改為十五分鐘六個壓力下時蒸煮，如 (b) (c) 兩項所示。結果

(b) 項以比例7.5者得糖量最高達28.38%，較(a)項最高得之蒸煮條件雖用量加多一半，但時間減少一半且得最高1.50%。至(c)項得量最高者推比例七·五者，雖較(a)項最高數多1.22%，但較(b)項結果尤遜0.28%，且時間與濃度毫未減少僅壓力小一氣壓，影響經濟條件殊少。

(戊) 研 討

根據(丁)項最後之結果，吾人得知馬尾松木屑以稀鹽酸糖化時，最適宜之條件為稀鹽酸濃度0.5%酸量用量比7.5，壓力7氣壓，蒸煮十五分鐘，本無需重予贅述，惟其中若干點有加註釋研討之必要。如前濃度不同之試驗中曾云0.7%及1.0%者均較0.5%者為優，因經濟上關係濃度過高者捨去不用，今(丙)項試驗7氣壓30分鐘蒸煮及酸量比為五時雖結果較(丁)項最後結果為小，但用量減低一半，為何亦不應；又如謂其得量較(丁)項最後結果雖少1.5%，超過(甲)項濃度0.5%者與0.7%之結果相差數而不改用但如以濃度0.7%繼續試驗或可得更高之結果亦未可知，此等問題吾人可解釋如下：除前(甲)項所云濃度0.7%之各次結果中有對氣乾料21.4%者，而濃度0.5%有達氣乾料之21.5%反較高者外，糖化試驗如其他條件確定僅一種條件變換時其最高得量之附近結果應順次遞減，如(乙)項試驗第一表之六個氣壓結果為最高，則五、四、三及七、八、九諸氣壓均順次遞減；又如(丙)項第一表以十五分鐘結果最高，則十分及廿、卅分等亦順次減少，更參看其他各表亦莫不如是；今濃度0.5%之得量為23.54%，0.5%以下濃度0.4，0.3，0.2，0.1%之結果為21.54，17.89，12.35%，現遞減情狀，0.6%濃度之得量23.42%亦須減少，而0.7%突增為24.09%，繼又降低而至濃度1.0%時又增高，繼復降低，不如0.5%濃度之前後得糖量之有規則遞減。又濃度0.7%之各次結果高低差0.7%，濃液0.8%者結果高低差0.6%（均為對氣乾料）均屬過大吾人試驗時當力求精確，自不能否認0.7%之結果錯誤，但以比較及昇降曲線言，自又不能認為濃度0.7%與1.0%之結果可取。至七氣壓三十分鐘酸量比為5之結果雖較七氣壓十五分鐘比例七·五者減少酸液用量一半，但糖量減少1.5%較濃度0.5%與0.7%相差數尚多0.84%（0.5%與0.7%之得糖量差數為0.66%）；況濃度0.5%用量比7.5之酸液總量與濃度0.7%用量比五之酸液總量為375：350，而糖得量為28.38：24.09，前者雖多用7%酸液而後者則多得27%糖分。且吾人又復以0.7%濃度，於7氣壓十五分鐘用量比7.5條件下蒸煮之，結果為。

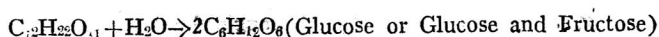
還元糖得量對氣乾材：(1)24.3%(2)24.3%，平均24.3%

對全乾材：26.18%

上項濃度0.7%之結果較濃度0.5%之得糖量為少，且僅為其得量之92%，是知濃度0.5%之結果較0.7%者不但酸液用量少且得糖量高。

(四) 木材糖化得量理論數與實驗數之比較

纖維素經加水分解生單糖類，其過程如何，各學者意見不一，Wohl und Klumrich 二氏云加水分解生成之單糖非一次生成物，係經數次中間反應而成；而 Thiersch 氏則謂糖化過程中有兩個一次反應各自無關係互相進行之，今日則大數認為纖維素首加水分解成雙糖類，再加水分解為單糖，其反應大致為。



據上式則理論得糖量應為纖維素之 $\frac{180}{162}$ ，惟實際上以前諸學者之試驗結果均無法達到此種理論數且距之甚遠。即以本項試驗言，如以纖維素佔全乾材之 48.35% 計，則理論得糖量應為對全乾料之 52.72%，今實際得量最高數字僅 28.38%，為理論數之 53.83% 而已。其所以如此之原因在纖維素加水分解生成之糖，在高壓及酸液等情形下即行分解，如分解速度快或纖維素加水分解完畢而繼續高壓且或酸液濃度甚大時，糖之得量可近於零，如前稀鹽酸濃度 20%，兩個氣壓下蒸煮二小時，酸量比為五之得糖量近痕跡者然。吾人今日之比較各種條件，即在尋覓何時為糖生成量減去糖分解量之最大數字。Lüers 氏曾多次試驗研究糖化速度及糖份分解速度，并引用 Thiersch 之數學式以探討其最大收糖量，但仍未能與實際數字吻合。考其原因，主要者不外（一）木材纖維素之構成究竟如何至今仍未能全部明晰，且木材尚含其他多糖類，亦可行加水分解而影響整個得糖量；（二）木材中其他多糖類雖可分析測定其含有百分率，但每種多糖類加水分解成何種單糖，其糖化速度與糖分解速度如何，究竟能得若干量還元糖，實一極繁瑣艱困之問題；（三）糖分解時之條件與其過程究竟如何，亦不易完全明晰；（四）木素（Lignin）等其他成分亦影響糖化速度，及糖分解速度但程度如何尚需將來加以試驗及思考。因此，木材糖化之理論尚有待來日研究分析予以確定。

(五) 前人研究與本試驗結果之比較

稀鹽酸糖化木材雖自 1855 年 Melsens 氏始，中復經多人之研究，但均無何顯著之結果。迨 1886 及 1898 年 Simonsen 氏有系統之研究報告問世力予木材糖化以較高之評價。其後研究者輩出更奠工業化之基石而日趨發達。茲為參考及比較計將前人之稀酸（包括稀硫酸）處理結果擇要列示。

樹 種	還元糖得量%	處 理 液	試 驗 者	試 驗 時 期	附 註
—	16.7	稀 鹽 酸	Zetterland	1871	最 高 結 輪
—	22.5	稀 硫 酸	Simonsen	1886, 1898	
—	20.0		Neumann	1908	
—	25.0	稀 硫 酸	Aoerkelius	1911	
西部落葉松(三次)	26.2—30.5	稀 硫 酸	Kressmann	1914, 1915, 1916	
各 種 松(十種)	25.6—18.0	稀 硫 酸	Kressmann	1922	最 高 結 果
各 種 唐 櫟(三種)	23.6—20.5	稀 硫 酸	Kressmann	1922	
潤 葉 樹(十種)	21.2—17.3	稀 硫 酸	Kressmann	1922	
—	20.8	稀 硫 酸	Häggland	1915	
—	21.98	稀 硫 酸	Sherrard and gauger	1923	
松櫟等針葉樹 (九種)	28.35—21.82	稀 鹽 酸	三浦、本田	1931	
棕 櫚	55.27	稀 鹽 酸	三浦、本田	1931	
淡 竹	30.08	稀 鹽 酸	三浦、本田	1931	
潤 葉 樹 八 種	26.73—15.93	稀 鹽 酸	三浦、本田	1931	
馬 尾 松	28.38	稀 鹽 酸	作 者	1947	

(註) 凡濃酸或處理方法不同(如鎌及山川二氏之稀鹽酸連續四次糖化)或用酸種類不同(如 Heuser 氏之稀鹽酸稀硫酸與亞硫酸共用)等均不載入上表蓋條件不同難予比較。至稀硫酸與稀鹽酸雖亦種類不同,但同為稀酸,且單獨使用也。

上表諸項結果,較本試驗所得之收糖量為高者僅三浦氏之棕櫚與淡竹結果(得糖量55.27%, 30.08%)及 Kressmann 之西部落葉松(得糖量30.5%)三種,至各種松類或他種針葉樹均結果甚低,潤葉樹亦同此。棕櫚與淡竹之所以糖化量較多在其含有他種多糖類及加水分解可生糖之成分高,西部落葉松則含纖維素較多(據 Schorger 氏試驗為對全乾材之 57.80%),是由各項結果言之,本實驗之馬尾松糖化得量在最適宜條件處理下為 28.38%,較諸他人之松類等處理結果均優。

(六) 結 論

- 1) 稀鹽酸糖化馬尾松木屑之最適宜條件為：——濃度0.5%，壓力7氣壓，時間 $\frac{1}{4}$ 小時，酸與木屑比7.5:1
- 2) 上項條件處理結果得還元糖量為對全乾料之 28.38%，為糖化理論數(以木屑纖維素含量計算)之 53.83%。
- 3) 本試驗最適宜條件糖化處理之結果較前人五十種之樹木糖化結果(濃酸及特種處理不在比較之列)，除淡竹，棕櫚及西部落葉松三種外，均為優良，即得糖量較高。

楊梅樹皮 Myricetin 及 Myricitrin 含有量之測定

及其分析法之比較

緒 言

楊梅（又名澁木，學名 *Myrica rubra* S. et Z.）亞熱帶常綠小喬木，屬楊梅科。我國，日本馬來群島均產之。其果實在我國東南若干省有用製為甜楊梅，楊梅乾或楊梅酒者；樹皮自古則用之為單甯或黃色染料，尤以臺省為然。據云樹皮和水煮沸浸出後入模型中冷卻固化即成楊梅浸出物，約為原料重之12%；廣用為藍色下染劑（Mordant）及黃卡嘰染料。近世合成染料用量雖極廣多，而楊梅皮仍時為鄉間利用，是其所含之色素仍有研究之價值。

色素之含於楊梅皮中者為 Myricetin 及 Myricitrin，其分析提製之方法有二。本實驗除測定不同樹齡不同部位之楊梅皮色素含量大小外，並對其分析方法予以比較觀其得失。

（一）實驗用料及其含水量之測定

本年二月十三日於臺中縣八仙山佳保臺本所八仙山松脂試驗場海拔高一千公尺處選伐楊梅樹數株，按均着地伐倒後去其枝葉按三等分分段剝皮秤重，運送來科，經作者按其樹齡及直徑之比例淘汰不合標準者，結果僅餘四株可為試料。茲將八仙山該場送來伐採及生皮重記載表列于次：——

樹 號	胸高直徑 (cm.)	樹 齡	生 皮 重 (克)			
			上	中	下	總 重
1	36	79	390	820	2540	3750
2	29	63	595	810	2005	3410
3	23	56	401	745	1390	2536
4	10	32	450	535	630	1615

作者接得是項樹皮後，為防止霉爛先予曝曬再行多日之風乾，秤重，記其各氣乾皮重量及每株樹氣乾皮之百分率。

樹 號	氣 乾 皮			重 (克)	
	上	中	下	總 計	佔 生 皮 %
1	190	480	1310	1980	52.800
2	360	510	1300	2170	63.636
3	240	450	910	1600	63.091
4	260	310	370	940	58.243

前二表之生幹皮均按樹齡之大小而異其重量，樹齡大者皮重，小則異是，唯79年生一號樹之上部生皮反較同部份之其他樹齡者為少，又56年生三號樹之上部生皮亦較32年生四號樹者重量低；上部氣乾皮亦然。又氣乾皮總重反以63年生二號樹為高，79年生一號樹次之，其他依樹齡順次減低。而氣乾皮總量佔生皮總量之百分率亦以63年生最高，56年生32年生者遞次減低，79年生者反最低，換言之生皮至氣乾皮之脫水率反以79年生（最大樹齡者）為低，此誠一甚有興趣之結果。

氣乾皮秤重後即以研磨機研磨篩別，取標準篩20—80 Mesh 間者為試料，貯瓶備用。更按常法測定其含水量，下表示其結果。（每種試料均測檢兩次數字相同或相近者平均之，故下表均係平均結果）

樹 號	氣 乾 皮 水 分 含 有 量 (%)					
	上		中		下	
	I	II	I	II	I	II
1	15.9487	18.9750	12.3422	14.0800	15.3600	18.1474
2	13.6300	15.7809	13.4500	15.5419	14.2069	16.5595
3	13.2003	15.2178	9.4315	10.4137	11.9516	13.5739
4	15.3572	18.1435	11.2528	12.6796	18.3178	22.4257

(註) I ——氣乾皮含水量對氣乾皮（即以氣乾皮為基準 based on airdry）

II ——氣乾皮含水量對全乾皮（即以全乾皮為基準 based on Kilndry）

氣乾皮之水分，各樹均以中部為低，上部及下部互見差別。至生皮之全含水量由上表換算改計成全乾皮各段重量及總量，再計算其全乾皮佔生皮之百分率，反言之，即間接表示生皮之含水率者如下表所示。

樹 號	上 部		中 部		下 部		總 計	
	I	II	I	II	I	II	I	II
1	159.70 ^克	40.949 [%]	420.76 ^克	51.312 [%]	1108.78 ^克	43.653 [%]	1689.24 ^克	45.046 [%]
2	310.93	52.257	441.41	54.495	1115.31	55.626	1867.65	54.770
3	208.32	51.950	407.56	54.706	801.24	57.643	1417.12	55.880
4	220.07	48.904	275.12	51.424	302.22	47.971	797.41	49.378

(註) I —— 全乾皮重； II —— 全乾皮佔生皮百分率。

檢視上表結果，全乾皮佔生皮之百分率以上中下三部言，各樹齡均以中部爲高，下部次之，上部最小（僅四號樹之上下兩部結果略異）；換言之，生乾皮含水量不論樹齡高低以中部最少，下部次之，上部最高，此與一般試驗結論所謂自下而上遞增之情形異趣。以樹齡論，全乾皮佔生皮之百分率，最高者爲五十六年生之三號樹，二號樹及四號樹次之，七十九年生之一號樹最小。換言之，一號樹含水量最多，二號四號次之，三號最低此種結果在總量及中下二部均如此，僅上部皮二號樹與三號互異，但差數極小。同時此種樹齡不同水分含量有異之結果又與一般所謂老年皮水分少幼年皮水分多之結論異趣。

(二) 醋酸鉛法析製 Myricetin 之步驟及結果

Myricetin $C_{25}H_{18}O_8 \cdot H_2O$ (3, 5, 7, 3', 4', 5'-Hexa-oxyflavon) 係 Flavon 族色素，其分析測定有二：醋酸鉛法（見 G. Klein: Handbuch der Pflanzen- Analyse, III Spezielle Analyse II, S. 880—881. 及 Beilstein Prager-Jacobson-Richter: Organische Chemie, B. 18. System-nummer 2504—2665, S. 257—259 惟此項名稱係作者爲分別計特暫撰訂者）與酒精法（見 Thorpe: Dictionary Applied Chemistry, Vol. 4, 1922, p.p. 403—404 G. Klein: Handbuch der Pflanzen-Analyse, III Spezielle Analyse II, S. 879; 名稱引用同前）。前者僅得 Myricetin 後者兼得 Myricitrin 孰優孰劣，於第四章中論述之。本章先述其分析法，再列各試驗結果。

法將楊梅皮粉末以十倍水於定溫湯浴上熱浸六小時，以 Procter 氏濾出器吸取其澄清液。更加十倍水熱浸六小時，兩次濾液混合加醋酸鉛液，濾過，濾液復加醋酸鉛液至往取操作無沉澱爲止。沉澱之鉛鹽注加稀硫酸，使色素鉛鹽或色素及硫酸鉛，後者沉澱，濾過，濾液中注入醚，稍振盪，Myricetin 溶於醚中，以分液漏斗分離之，醚液層入三角瓶，回收醚後，Myricetin 乃殘留瓶中，略加乾燥秤重。如需精製，可以無水醋酸及酒精等反復結晶之。茲將各種試料 myricetin 試驗結果列表于下。

樹 號	部 分	Myricetin 對 氣 乾 料 (%)			Myricetin 對全 乾料 (%)
		I	II	平 均	
1	上	0.8160	0.9205	0.86825	1.0330
	中	1.4065	1.3925	1.3995	1.5966
	下	0.8725	0.9625	0.9175	1.0840
					1.2377
2	上	1.0675	1.0475	1.0575	1.2244
	中	1.2275	1.2565	1.2420	1.4350
	下	1.0670	1.1575	1.1122	1.2957
					1.3186
3	上	1.0675	1.0950	1.5000	1.2457
	中	1.5450	1.4550	1.36925	1.6562
	下	1.4125	1.3265	1.0220	1.5551
					1.4857
4	上	0.9750	1.0700	1.0220	1.2074
	中	1.4150	1.3770	1.3960	1.5730
	下	0.9225	0.7650	0.84375	1.0330
					1.2711

(註) Myricetin 對全乾料之平均百分率係直接平均數非實際平均數。

按上表所示之結果。以部分言不論樹齡如何均以中部 Myricetin 含量百分率最高，下部次之，上部最少（僅1號樹上下部略異）。以樹齡言不論任何部分均以三號樹五十六年生者表示最高含有率，其他則有者此樹該部位次高而另部分為最低者無一定之結果，如言上部則以 2. 3. 1 號為次第，中部則按 1. 4. 2 號樹遞減，下部皮則以 2. 1. 3 順次遞減。如吾人不論上中下各部樹皮重量若干而僅論全株樹各部分之平均百分率時，則以三號樹五十六年生之 1.4857 % 為最高，其次為二號樹（六十三年生），再次為四號樹（卅二年生），而以一號樹（七十九年生）為最低。此項直接平均數字僅提供參考，蓋實際平均數字應以各部皮 Myricetin 含有量總合為全含量後以全乾皮總量除之方可，以後表中亦予附列以資比較。又以上比較，均以對全乾皮者為標準，以期精確。

將前表 Myricetin 對全乾皮（或氣乾皮）之百分率改算為對生皮之百分率，並計算每株每一部位之 Myricetin 含有量及每株樹皮含有總量，更觀其每株樹皮之 Myricetin 全含量對全乾皮總量之百分率。

樹 號	部 分	Myricetin 量對 生皮 (%)	樹皮含 Myricetin 總量 (克)		全株 Myricetin 含量 對全乾皮總量 (%)
			各 段	全株合計	
1	上	0.4230	1.650	20.387	1.207
	中	0.8193	6.718		
	下	0.4732	12.019		
2	上	0.6398	3.807	24.600	1.285
	中	0.7832	6.334		
	下	0.7211	14.459		
3	上	0.6471	2.595	21.805	1.538
	中	0.9060	6.750		
	下	0.8964	12.460		
4	上	0.5905	2.657	16.008	2.008
	中	0.8089	4.328		
	下	0.4955	9.023		

每株樹樹皮雖以三等分分之，然因下部樹幹較粗，皮層較厚，故皮量較重，中部及上部皮量漸輕，以致 Myricetin 之含有率雖以中部最高，但其總含量究不及下部皮者遠甚，而上部皮之含有總量最小。以樹齡言，下部之樹皮含有總量以二號樹(六十三年生)最高，三號(五十六年生)次之，樹齡最大者七十九年生之一號樹反居第三位，其原因在二，三兩號樹下部皮之 Myricetin 對全乾皮百分率較高，且一號樹生皮重量雖高，但含水量大以致折算全乾料後總重反低，如更計算其 Myricetin 含有總量自更較小；至中部及上部之含有總量極不一致互見高低，如中部皮以三號樹最高，樹齡最大之一號樹居第二位，上部則樹齡最大者居末位。

全株樹皮之含 Myricetin 總量以六十三年生二號樹最多，計 24.6 克，次之者為五十六年之三號樹 21.8 克，樹齡最大者之一號樹反僅約 20.4 克，佔二號樹含量之 87% 強，且較最少含量三四號樹僅多約 27% 而已。考其故一在含水且較多二在含 Myricetin 率低，如上中下三者平均含有率為 1.238% (見前改算表)，以全乾皮總量及 Myricetin 總量所得之真正百分率計算則僅 1.203%，較之二三兩號者均相差頗多。因之，吾人認為樹齡過高樹皮含 Myricetin 量反減低，以適當採取之樹齡云六十年生左右者最佳。

各株樹樹皮之 Myricetin 含有總量佔全乾皮百分率又依年齡增加而減少，卅二年生之四號樹為 2.008%，而七十九年生之一號樹僅 1.207%，亦一極有興味之結果。

醋酸鉛法製得之 Myricetin 不論得自何種樹齡及何種部分，均遇稀氫氧化鉀成紅褐色，置放片時現青色，繼變為紫羅蘭色。再度為褐色；遇醋酸鉛水溶液具紅橙色沈澱，均合定性標準。

(三) 酒精法析製 Myricetin 及 Myricitrin 之步驟及結果

(甲) Myricetin

酒精法之製 Myricitrin 等物，必先將楊梅皮製成色素膏，再加十倍熱水溶之，放冷，傾去上層澄清液，如是操作再繼續兩次，殘滓乾燥後以熱酒精溶之，加熱，蒸發酒精至開始結晶為止，放冷，分離結晶物，濾液用供提製 Myricitrin。結晶物即（過濾之殘滓）以濃酒精稀酒精順次洗滌乾燥即得 Myricetin 如欲精製，則先製成醋化誘導物，更加水分解之即成。

本實驗之色素膏係以楊梅皮粉末加十倍水於定溫（80°—90°C.）湯浴上加熱六小時，用 Procter 氏抽出器抽取色素液，更加十倍水同樣處理一次。兩次抽出液合併，用真空蒸發器乾燥至固結，再照上述方法提製之。至熱酒精之溶液也，初用96度酒精，毫無結果致試驗失敗多次，後改用50%酒精方克奏効，酒精法實驗方法既繁且問題甚多，當一一於第四章中詳述以與醋酸鉛法比較優劣。

茲將各種試料以酒精法提製之 Myricetin 結果表示如下：

樹 號	部 分	Myricetin 對氣乾皮(%)	Myricetin 對全乾皮(%)
1	上	1.0650	1.267
	中	1.5025	1.714
	下	1.2525	1.480
2	上	1.5625	1.809
	中	1.7565	2.030
	下	1.5040	1.753
3	上	1.4025	1.616
	中	1.6390	1.810
	下	1.4135	1.604
4	上	1.5275	1.805
	中	2.2600	2.547
	下	1.5000	1.836