

樹脂障害の主因物質であるピッチアビエチン酸の化学的研究

黒木, 薫

<https://doi.org/10.15017/14980>

出版情報：九州大学農学部演習林報告. 30, pp.1-102, 1958-03-31. 九州大学農学部附属演習林
バージョン：
権利関係：

Table 6—2. Composition of resin acids.

Sample (resin acid)	Heartwood		Sapwood		Oleo-resin	Pitch abietic acid
	0	12	0	12		
Seasoning (months)	0	12	0	12		
Maleic anhydride-reactive acids	56.5%	56.7%	65.2%	65.0%	80.9%	56.8%
Levopimaric acid	Trace	Trace	3.8	0.2	42.6	Trace
Abietic acid	55.8	55.9	37.0	40.3	17.0	56.4
Neoabietic acid	Trace	Trace	23.0	23.2	15.9	Trace
Palustric acid	Trace	Trace	1.0	0.8	5.0	Trace
Loss	0.7	0.8	0.4	0.5	0.4	0.4
Maleic anhydride-unreactive acids	43.5	43.3	34.8	35.0	19.1	43.2
Pimaric-type acids	14.2	14.3	14.0	14.0	12.0	14.1
Isodextropimaric acid	7.7	7.6	7.5	7.5	6.5	7.5
Dextropimaric acid	6.5	6.7	6.5	6.5	5.5	6.6
Abietic-type acids	29.3	29.0	20.8	21.0	7.1	29.1
Dehydroabietic acid	6.0	6.1	3.5	3.6	2.0	6.0
Dihydroabietic acid	10.4	10.1	8.0	8.4	2.3	10.4
Tetrahydroabietic acid	12.5	12.3	9.0	8.6	2.5	12.4
Loss	0.4	0.5	0.3	0.4	0.3	0.3

酸に最も多く含まれ、次にオレオレジンの樹脂酸であるが、心材の樹脂酸には全然認められず、完全にアビエチン酸に異性化されている。それ故にアビエチン酸の含有量は、心材の樹脂酸に甚しく多く含まれ、上記二者の酸が異性化され、アビエチン酸の量を増生したものである。その異性化の程度は辺材、オレオレジンの樹脂酸の順である。

Maleic anhydride-unreactive acids は Two double-bond abietic-type acids と全く対称的に心材樹脂酸に多く、次いで辺材樹脂酸となり、オレオレジンの樹脂酸は最少である。此の酸に含まれているピマル酸型の酸は、各樹脂酸に大差はないが、オレオレジン樹脂酸のイソデキストロピマル及びデキストロピマル酸が夫々1%少いのみであり、材幹の差によつて変動は認め難い。このことは、これ等の酸が極度に安定な樹脂酸であることから当然である。

Two double-bond abietic acids が Disproportionation されて生成したと考えられるデヒドロ-及び、ヒドロアビエチン酸は、心材、辺材及びオレオレジンの樹脂酸の順に減少し特に、心材及び辺材の樹脂酸に多い。このことは材幹樹脂酸が材幹中で既に Disproportionation され、その程度は辺材樹脂酸より心材樹脂酸が進んでいる。

これらの分析結果は第5節の紫外線吸収スペクトルでもよく察知されるところである。

以上の結果から心材樹脂酸は、材幹中で長年月の期間に、辺材樹脂酸が亜硫酸蒸解された場合と同程度の異性化及び Disproportionation が行われ、極度に安定な組成割合になつているものと考えられ、その反応機構は植物化学見地からも意義深いものであるが全く未知の分野である。

第7章 亜硫酸蒸解による心材樹脂酸とノットの樹脂酸について

著者等は心材樹脂²⁹⁾とこれを亜硫酸蒸解を行つて得た樹脂の組成の変化¹⁾を究明し、併

せて未蒸解ノットの樹脂の組成^{1,59)}と比較し、樹脂障害に及ぼす心材樹脂の動向と溶出の理論⁵⁷⁾を明らかにしたのであるが、その含有各樹脂酸の蒸解による変化に関しては論及するに至らなかった。

著者は本章において乾枯を異にする心材の樹脂を亜硫酸蒸解して、その含有樹脂酸及び亜硫酸パルプ工場のノット樹脂中の樹脂酸について、前章の心材樹脂酸の如く、実験を行い、その含有樹脂酸の組成を明確にし、第1章のピッチアビエチン酸及び前章の心材樹脂酸との関係を比較検討し、樹脂障害に関与する機構を究明した。

第1節 試料の調製

前章の伐採直後及び12ヶ月乾枯した30年生アカマツの心材樹脂300gを、脱脂綿、150gに均等に附着せしめ、オートクレーブを用いて第3章、第1節に記述した蒸解条件で、蒸解異性化を行つた、200gの赤褐色の樹脂を試料に供した。一方ノット樹脂は、高千穂製紙工場のノット粕をエーテルで抽出した赤褐色の樹脂である。

第2節 蒸解心材及びノット樹脂酸の分離

蒸解心材樹脂から前章まで適用したチクロヘキシルアミン塩法で分離したが、その樹脂酸は伐採直後及び12ヶ月乾枯樹脂に対して、90%、92%の収率である。ノット樹脂は二回アルコールで再結すると淡黄褐色の粗結晶を95%の収量で得、これをチクロヘキシルアミン塩法で96%の収率で分離し得た。

第3節 蒸解心材樹脂酸及びノット樹脂酸の化学的性質

亜硫酸蒸解に施した辺材樹脂及びノット樹脂より分離した結晶性酸の諸性状は、何れも樹脂酸に該当し、分子量302、元素分析値 $C_{20}H_{30}O_2$ を満足し、次表の如き特性を示す樹脂酸である。

Table 7—1. Character of sulfite cooking heart wood resin acids.

Sample (Sulfite cooking heart wood resin acid)	Seasoning	m. p	$[\alpha]_D^{24}$
	Months	°C	°
1	0	158—160	— 28.4
2	12	158—160	— 28.2
Knot resin acids	—	158—160	— 28.6

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{30}O_2$: C, 79.39 ; H, 10.00.

Sample 1. Found : C, 79.33 ; H, 9.89.
M. w. : (Rast method) 305 ; Calcd., 302.

Sample 2. Found : C, 79.39 ; H, 10.01.
M. w. : (Rast method) 307 ; Calcd., 302.

Knot resin acid Found : C, 79.46 ; H, 10.02.
M. w. : (Rast method) 304 ; Calcd., 302.

第4節 蒸解心材樹脂酸及びノット樹脂酸の脱水素化

前章までと同じくゼレン乾溜によつて、レテンを伐採直後、12ヶ月 乾枯蒸解心材樹脂酸及びノット樹脂酸に対して 52%, 53.5%, 56% の収率で得た。

第5節 蒸解心材樹脂酸及びノット樹脂酸の紫外線吸収スペクトル

伐採直後 12ヶ月 乾枯の蒸解心材樹脂酸及びノット樹脂酸の紫外線吸収スペクトルは三者とも 241, 275 m μ に吸収帯を有し、その比吸光係数, α も 48.0, 2.4 で全く同一の吸収曲線でありその結果は右図の如くである。

図の吸収スペクトルは、亜硫酸蒸解前の心材樹脂酸と殆んど同一で、心材樹脂酸は、蒸解により異性化されるが如き不安定な樹脂酸は、すでに材幹中において、異性化されているため、蒸解によつては殆んどその吸収スペクトルに変化を認めなかつた。

第6節 蒸解心材及びノット樹脂酸の組成

蒸解心材及びノット樹脂酸は化学的性状及び紫外線吸収スペクトルは、ピッチアビエチン酸と全く同一であつたが、その組成の検討を第1章第6節の、ピッチアビエチン酸の分析法に基いて行つた。その結果は次表 (Table 7-1) の如くで、ピッチアビエチン酸に相当する樹脂酸の含有量を得た。

次表 (Table 7-1) の結果から、乾枯を異にする心材の樹脂を、亜硫酸蒸解を行つて得た樹脂酸と、ノットの樹脂から分離した樹脂酸とは共に全く近似した組成を示し、蒸解が行われなかつた心材樹脂酸とも殆んど同じで、第1章第5節のピッチアビエチン酸、第6章第5節の心材樹脂酸、及び本章第5節の紫外線吸収スペクトルの結果ともよく一致し得た。

第7節 摘要及び考察

前節の心材の樹脂を蒸解して得た樹脂酸、及び、ノットの樹脂酸の組成を、第1章のピッチアビエチン酸、第6章の心材樹脂酸の組成と比較するために併記すると、次表 (Table 7-2) の如くである。

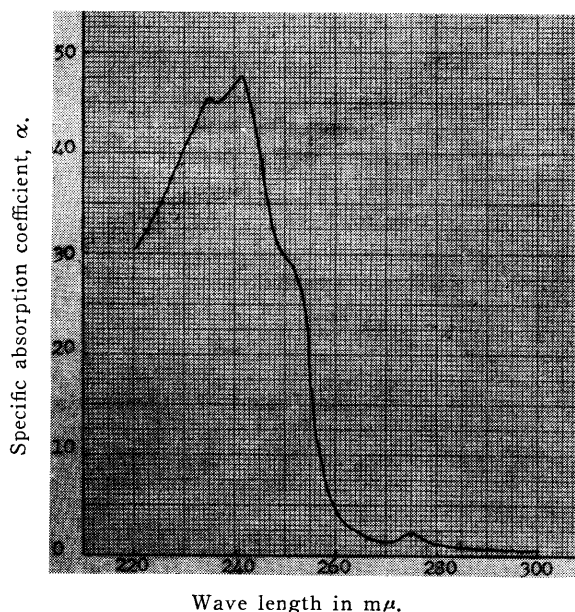


Fig 7-1. Ultraviolet absorption spectra of identical sulfite cooking heartwood resin acids, heartwood resin acids, pitch abietic acid and sulfite cooking sapwood resin acids.

Table 7—1. Composition of sulfite-cooking heartwood and knot-resin acids.

Sample (resin acid)	Sulfite cooking heartwood		Knot
	0	12	
Seasoning (months)	0	12	—
Maleic anhydride-reactive acids	56.8 %	56.9 %	56.4 %
Levopimaric acid	Trace	Trace	Trace
Abietic acid	56.5	56.5	56.1
Neoabietic acid	Trace	Trace	Trace
Palustric acid	//	//	//
Loss	0.3	0.4	0.3
Maleic anhydride-unreactive acids	43.2	43.1	43.6
Pimaric-type acids	14.4	14.3	14.3
Isodextropimaric acid	7.6	7.6	7.8
Dextropimaric acid	6.8	6.7	6.5
Abietic-type acids	28.8	28.8	27.3
Dehydroabietic acid	6.1	6.2	6.2
Dihydroabietic acid	10.2	10.3	11.6
Tetrahydroabietic acid	12.0	11.9	11.8
Loss	0.5	0.4	0.3

Table 7—2. Composition of resin acids.

Sample (resin acid)	Resin acid					
	Sulfite cook- ing heartwood		Knot	Heartwood		Pitch abietic acid
	0	12		0	12	
Seasoning (months)	0	12		0	12	
Maleic anhydride-reactive acids	56.8%	56.9%	56.4%	56.5%	56.7%	56.8%
Levopimaric acid	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
Abietic acid	56.5	56.5	56.1	55.8	55.9	56.4
Neoabietic acid	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
Palustric acid	//	//	//	//	//	//
Loss	0.3	0.4	0.3	0.7	0.8	0.4
Maleic anhydride-unreactive acids	43.2	43.1	43.6	43.5	43.3	43.2
Pimaric-type acids	14.4	14.3	14.3	14.2	14.3	14.1
Isodextropimaric acid	7.6	7.6	7.8	7.7	7.6	7.5
Dextropimaric acid	6.8	6.7	6.5	6.5	6.7	6.6
Abietic-type acids	28.8	28.8	27.3	29.3	29.0	29.1
Dehydroabietic acid	6.1	6.2	6.2	6.0	6.1	6.0
Dihydroabietic acid	10.2	10.3	11.0	10.4	10.1	10.4
Tetrahydroabietic acid	12.0	11.9	11.8	10.5	12.3	12.4
Loss	0.5	0.4	0.3	0.4	0.5	0.3

上表により亜硫酸蒸解を行つた心材の樹脂酸は、乾枯の如何を問わず、その組成は類似し、又亜硫酸蒸解前の心材樹脂酸、及びピッチアビエチン酸、更に辺材樹脂を亜硫酸蒸解して得た樹脂酸の組成によく類似し、大差を認めなかつた。

これ等のことから亜硫酸蒸解によつて心材樹脂酸は何等変化を受けず、しかも極めて安定な組成割合を保持する平衡混合酸と考えられる。蒸解条件では、異性化及び Disproportionation は進行し得ないことを確認した。

以上の結果から心材樹脂酸はピッチアビエチン酸と同一組成と見做されるが、亜硫酸蒸解において溶出されずして、ノット中に残溜するので、亜硫酸パルプ工程の樹脂障害に関与している因子としては、大きな役割を演じないが、ノットを原料とする包装紙製造工場においては、障害を惹起する大きな因子となるのである。

結 論 及 び 考 察

アカマツを原料とする亜硫酸パルプ工業において最も有害とされている樹脂障害の主因物質である、ピッチアビエチン酸の究明に際し、ピッチアビエチン酸は勿論のこと、その根源として樹脂をアカマツのオレオレジン、辺材、心材及びノットに求め、これ等に含まれている樹脂酸について新しく考察した、系統的分離定量法を行い、乾枯及び亜硫酸蒸解による組成の挙動を追求し、ピッチアビエチン酸の本質を学術的に考究して樹脂障害の関係を明確にしたので、ここにピッチアビエチン酸の本質と相俟つてこれらの樹脂酸の関係を総括することとする。

先ず第1章より第7章まで各種の樹脂酸の組成を再録すれば次表の如くである。

アカマツのオレオレジン及び乾枯の期間を異にする辺材、心材部の樹脂酸は、共に天然樹脂酸であり、その組成の相違は植物生化学的に重要な意味を有すると共に乾枯による樹脂障害に及ぼす効果とも密接な関連を明示するものである。

Table 1. Composition of resin acids from natural resin.

Sample	Natural resin acid				
	Oleoresin	Sapwood		Heartwood	
Seasoning (months)	0	0	12	0	12
Maleic anhydride-reactive acids	80.9%	65.2%	65.0%	56.5%	56.7%
Levopimaric acid	42.6	3.8	0.2	Trace	Trace
Abietic acid	17.0	37.0	40.3	55.8	55.9
Neoabietic acid	15.9	23.0	23.2	Trace	Trace
Palustric acid	5.0	1.0	0.8	Trace	Trace
Loss	0.4	0.4	0.5	0.7	0.8
Maleic anhydride-unreactive acids	19.1	34.8	35.0	43.5	43.3
Pimaric-type acids	12.0	14.0	14.0	14.2	14.3
Isodextropimaric acid	6.5	7.5	7.5	7.7	7.6
Dextropimaric acid	5.5	6.5	6.5	6.5	6.7
Abietic-type acids	7.1	20.8	21.0	29.3	29.0
Dehydroabietic acid	2.0	3.5	3.6	6.0	6.1
Dihydroabietic acid	2.3	8.0	8.4	10.4	10.1
Tetrahydroabietic acid	2.5	9.0	8.6	12.5	12.3
Loss	0.3	0.3	0.4	0.4	0.5