

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：

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

Table 2. Composition of resin acids from sulfite cooking resin.

Sample	Sulfite-cooking resin acids					Knot resin acid	Pitch abietic acid
	Oleo-resin	Sapwood		Heartwood			
Seasoning (months)	0	0	12	0	12	—	—
Maleic anhydride-reactive acids	75.7%	56.9%	57.0%	56.8%	56.9%	56.4%	56.8%
Levopimaric acid	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
Abietic acid	7.52	56.4	56.5	56.5	56.5	56.1	56.4
Neoabietic acid	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
Palustric acid	//	//	//	//	//	//	//
Loss	0.5	0.5	0.5	0.3	0.4	0.3	0.4
Maleic anhydride-unreactive acids	24.3	43.1	43.0	43.2	43.1	43.6	43.2
Pimaric-type acids	12.1	14.1	14.1	14.4	14.3	14.3	14.1
Isodextropimaric acid	6.6	7.6	7.5	7.6	7.6	7.8	7.5
Dextropimaric acid	5.5	6.5	6.6	6.8	6.7	6.5	6.6
Abietic-type acids	12.2	29.0	28.9	28.8	28.8	27.3	29.1
Dehydroabietic acid	3.6	5.8	5.9	6.1	6.2	6.2	6.0
Dihydroabietic acid	4.0	10.5	10.3	10.2	10.3	11.0	10.4
Tetrahydroabietic acid	4.3	12.3	12.4	12.0	11.9	11.8	12.4
Loss	0.4	0.4	0.3	0.5	0.4	0.3	0.3

Maleic anhydride-reactive acids 即ち Two double-bond abietic-type acids に属するレボピマル酸, アビエチン酸, ネオアビエチン酸及びパルストリン酸の総量はオレオレジン, 辺材及び心材樹脂酸の順に含有量が高く, 80.9%, 65.2~65% 及び 56.5~56.7% であり, この値と相対的な値を示す Maleic anhydride-unreactive acids は 19.1%, 34.8~35.0%, 43.5~43.3% となり, 前者と反対の傾向である. 新生組織から, 短期間に分泌されるオレオレジンは, 最も新しい樹脂であるから, 異性化, 酸化, 重合及び Disproportionation を蒙り易い Two double-bond abietic-type acids が殆んど変化することなく Primary acids として含まれ, 辺材樹脂酸は, オレオレジンに比べ, 材幹中で相当の年月を経過した酸を混ざるので Two double-bond abietic-type acids が特に Disproportionation を起し, その含有量を減じている. 心材の樹脂酸になると, 辺材樹脂酸よりも更に年月を経過しているので Disproportionation が進み, Two double-bond abietic-type acids は約 10% 減少し, Maleic anhydride-unreactive acid もこれに相当して増加しているが, 乾枯によつて大差は認められなく, この期間には殆んど Dehydro- 及び Hydrogenation が行なわれていないことが推定される.

Two double-bond abietic-type acids に属する個々の酸についてのべると, まずレボピマル酸はオレオレジンの樹脂酸に Primary acid として 42.6% の極めて多量含まれているが, 辺材樹脂酸には, 伐採直後 3.8%, 12ヶ月間の乾枯後は 0.2% となつて, 材幹中で極めて異性化され, その含有量は僅少となる. 然るに心材樹脂酸になると乾枯の如何を問わず, レボピマル酸の含有量は殆んど認められず, 完全にアビエチン酸に異性化されているものと解される.

アビエチン酸はオレオレジンの樹脂酸に, Primary acid として 17% 含まれレボピマ

ル酸の含有量よりはるかに少い。材採直後と 12 ヶ月乾枯後の辺材樹脂酸に 37%, 40.3% の多量含まれ、その量は、レボピマル酸とまさしく逆の現象である。このことは最も異性化されやすいレボピマル酸の一部がアビエチン酸に異性化されていると解釈したい。乾枯によつて僅か乍ら増加していることは、伐採直後の辺材樹脂酸に含まれた少量のレボピマル酸がアビエチン酸に異性化された結果を示し、前頁の推論と合致する。心材のアビエチン酸は乾枯によつても大差はなく、55.8%, 55.4% で、その含有量が極めて多い。このことは辺材樹脂酸中のレボピマル酸のみの異性化した量より多量を示し、他の Two double-bond abietic-type acids が異性化しアビエチン酸の増成に関与しているものと考えられる。ネオアビエチン酸はオレオレジンには 15.7%, Primary acid として存在し、アビエチン酸の量より 1% 低い含有量である。伐採直後と 12 ヶ月乾枯した辺材では殆んど同じで、共にオレオレジン樹脂酸より多いが、このことはレボピマル酸が極度に少いことからレボピマル酸がアビエチン酸に異性化する際にその一部が同時に、ネオアビエチン酸にも異性化し、増成されたと考えるのが妥当である。心材樹脂酸中には、乾枯の相違に関係することなく殆んど含有されていない結果を得た。このことは辺材樹脂酸のアビエチン酸の含有量が極度に多くなっているが、この値はレボピマル酸のみが異性化された値よりはるかに多く過剰の部分はネオアビエチン酸が、アビエチン酸に異性化されていることを認め得た。

パルストリン酸はレボピマル酸がアビエチン酸に異性化する中間体と考えられる樹脂酸である。オレオレジン樹脂酸中に Primary acid として 5% 含有されている。これはオレオレジンを採取する場合出来るだけレボピマル酸の異性化を避ける方法を構じたのでレボピマル酸の含有量が多くなり、その結果、僅少を示すものと推定される。

辺材樹脂酸中には伐採直後 1%, 12 ヶ月乾枯した場合 0.8% 含まれ、レボピマル酸の含有量の僅少なことを考慮に入れると辺材の材幹中ではレボピマル酸がアビエチン酸及びネオアビエチン酸への異性化が進み、中間体であるパルストリン酸の過程を飛躍した結果であり、パルストリン酸がレボピマル酸と同様に極度に不安定な樹脂酸であることに起因し、心材樹脂酸中にもその含有は認め難いのは当然である。

前述の Maleic anhydride-unreactive acids に属する酸には Pimaric-type acids と Two double bond を有しない Abietic-type acids の二種類が存在する。

先ず Pimaric-type acids はイソデキストロピマル酸とデキストロピマル酸から成り、これ等の酸は加熱、鉍酸及び大気中の酸素に対して安定で異性化や Disproportionation は考えられない。その含有量はオレオレジンの樹脂酸に 6.5%, 5.5% を示し、辺材及び心材の樹脂酸に対しては夫々 7.5%~7.7% 及び 6.5%~6.7% 含まれ、オレオレジンが材幹より夫々約 1% 少量であるが、産地を異にした同一材から採取したオレオレジンでないから個体差による差異と考えられる。

辺材、心材の樹脂酸は殆んど類似した含有率であり、イソデキストロピマル酸がデキストロピマル酸より 1% 多い。この結果 Pimaric-type acids は合計オレオレジンに 12.0%, 材幹に 14.0~14.3% 含まれ、大差ないと考えられるべきではあるまいか。

Two double-bond abietic-type acids の酸が異性化され、更に Disproportionation 即ち Dehydrogenation と Hydrogenation とが同時に行われ、生成されるデヒドロ-

デヒドロ-及びテトラヒドロアビエチン酸の三者はオレオレジンに Primary acid として 2.0%, 2.3%, 2.5% 含まれ、伐採直後の辺材にはこれで 3.5%, 8.0%, 9.0% の含有量を示し、12ヶ月乾枯を行うと 3.6%, 8.4%, 8.6% となり、含有量の変化は認められず、Disproportionation もこの乾枯中には行われなことを確認し得た。しかしオレオレジン及び辺材における三者の酸を比較すると、含有率でデヒドロアビエチン酸が 1.5%, デヒドロアビエチン酸が約 6%, テトラヒドロアビエチン酸が約 7% 増加しているので、明らかに材幹中では Disproportionation が進んでいることが認められる。心材の上記三者の酸の含有率は夫々伐採直後で 6.0%, 10.4%, 12.5%, 12ヶ月乾枯により 6.1%, 10.1%, 12.3% を示し、乾枯による差は、殆んど認め難く、辺材樹脂の場合と同じく乾枯による Disproportionation の進行は認められないが、辺材樹脂酸に比較してデヒドロアビエチン酸約 2.5%, デヒドロアビエチン酸 2%, テトラヒドロアビエチン酸約 3.5% 夫々含有率が多い、この事実は心材化する長期間の経過によりその含有樹脂酸が Disproportionation され増成されたと考えたい。

しかし Hydrogenation によるデヒドロ-, テトラヒドロアビエチン酸の量が比率的にデヒドロアビエチン酸より多いのは Disproportionation によつて活性である水素原子は化学当量的には行なわな難いものと考察される。

オレオレジン、辺材及び心材は順次 Disproportionation による樹脂酸の生成物を増成し、Maleic anhydride-unreactive acids の含有量が多くなり、ひいて Maleic anhydride-reactive acids が減少する、而して後者は Two double-bond abietic-type の酸は異性化が主として行われ、次いで Disproportionation が長期における材幹中で進行する結果を得、材幹樹脂酸は乾枯によりレボビマル酸以外は余り大きな組成の変化を認められなかつた。

樹脂障害に及ぼす乾枯の最適期間は 12ヶ月であることを著者等¹⁾は樹脂化学的に認めしたが、この事実を樹脂酸の分野から考えると、不安定な酸が可究的に安定酸に異性化する、即ちレボビマル酸、及びパルストリン酸が殆んど消失する 12ヶ月が最適であることと一致する。

これ故にこの量を測定して乾枯の最適期間を査定する方法は、一新方法であるともいい得る。

上述したことは、アカマツ材幹より採取した天然樹脂を主体として論及し、それより分離した樹脂酸の組成と樹脂障害の軽減策の一端と見做されている乾枯の効果を樹脂酸の化学的分野から究明したのである。

これ等の酸を亜硫酸蒸解に附し、その挙動を論じ樹脂障害の真相を究明せねばならない。

その前提として樹脂障害を惹起しているピッチを亜硫酸パルプ工場より試料として採取し、その分析を行つた、その結果ピッチの主成分であるピッチアビエチン酸と仮称した極めて安定な樹脂酸を分離した。

而してこのピッチアビエチン酸が果して一化合物であるか、その本質を考究し、その組成を前述のオレオレジン、辺材及び心材の樹脂、或は、それ等の樹脂を蒸解して得られた樹脂酸の個々の割合から比較検討し、ピッチアビエチン酸の生成の機構を究明すれば、樹脂障害の真相を学術的に解明し得るのである。

ピッチアビエチン酸は極めて安定な酸であり又特有な光学的性状を示す樹脂酸であつたので単一化合物と見做して仮称したのであるが、分離当時は樹脂酸の沈澱剤として高級アミンの入手が不可能であり、組成の分析は出来なかつたが、樹脂化学的な特性から、単一な新樹脂酸と推考し、一応仮称を与え報告した。しかるにその後高級アミンの入手と Beckmann の分光光度計、D_u 型の設置により、これ等の分析が可能となり、著者は、独自の方法で分離定量を行い、ピッチアビエチン酸の組成と、オレオレジン辺材、心材各樹脂とその 12 ヶ月 乾枯したものの各々を亜硫酸蒸解に附して生じた樹脂酸と、ノット粕の樹脂酸とを平行的に分析した結果を総括すれば前述の第 2 表の通りである。

第 2 表からピッチアビエチン酸は Two double-bond abietic-type acids を 56.8%、Maleic anhydride-unreactive acids を 43.2% 含有し、前者は殆んどアビエチン酸、56.4% のみより成りレボピマル酸、ネオアビエチン酸及びパルストリン酸の含有が認められなかつた。この事実は亜硫酸蒸解における酸と加熱作用により完全にアビエチン酸に異性化されたものと断定することが出来る。

後者の Maleic anhydride-unreactive acids が割合に高い含有率を示すのは亜硫酸蒸解により異性化された、アビエチン酸が Disproportionation されたためと考えられるが、この中には熱及び酸に対して安定な Pimaric-type acids も含有している、即ちイソデキストロー及びデキストロピマル酸は、夫々 7.5%、6.6% の含有率で、前述した辺材、心材の樹脂酸に含まれている値と全く近似し、蒸解による増減は認められない。しかし Disproportionation により Dehydro- 及び Hydrogenation されて生成される デヒドロ、デヒドロ及びテトラヒドロアビエチン酸はそれぞれ 6.0%、10.4%、12.4% であり、オレオレジン及び辺材の樹脂酸に Primary acid として含まれている量よりはるかに多い、このことは蒸解により明らかに Disproportionation が行なわれ、これ等の酸が増成された結果である。

以上の結果からピッチアビエチン酸はレボピマル酸、ネオアビエチン酸、及びパルストリン酸が蒸解によつてアビエチン酸に異性化され、アビエチン酸を主体とし、イソデキストロー及びデキストロピマル酸を辺材樹脂酸の割合に含有し、更に Disproportionation によるデヒドロ、デヒドロ及びテトラヒドロアビエチン酸を辺材樹脂酸の割合よりも多く含有している組成を示す安定な混合酸であることを明かにすることが出来た。

ピッチアビエチン酸の生成の由来を明らかにするため、前述の天然樹脂の組成(第 1 表)とこれを亜硫酸蒸解して得た樹脂酸を分析してその組成(第 2 表)と比較し論ずれば、この点が明確となる。

蒸解に附したオレオレジンの樹脂酸は Two double-bond abietic-type acids を 75.7% 含有し、蒸解前よりは約 5% 減少している。この型に属するレボピマル酸、ネオアビエチン酸及びパルストリン酸は蒸解によつて消失して、ことごとくアビエチン酸に異性化され、その結果アビエチン酸が 75.2% の増量となつている。

この Maleic anhydride-reactive acids と相対的な値を示す Unreactive acids は逆に蒸解により 5% 増加するがこれは Disproportionation により Hydrogenated acids が増成されたためであり、明らかにデヒドロ、デヒドロ及びテトラヒドロアビエチン酸が夫々約 1.5% 増加している点と一致している。

しかし Pimaric-type acids は殆んど増減を認めず、これ等の酸の性状から当然である。以上の結果はピッチアビエチン酸の組成に少々類似はしているが、アビエチン酸の量が著しく多く、デヒドロ-及びヒドロアビエチン酸の量が減少している。

このことは蒸解により異性化されやすい酸の含有量が多く、そのため異性化反応が主として行なわれ、二次的反應である Disproportionation が完全に行われ得なかつたためと考えられる。

乾枯に関係なく辺材樹脂を蒸解して得た樹脂酸は共に同一組成となり、乾枯による差異は認められなかつた。

また Maleic anhydride-reactive acids は 57% を示し蒸解前より約 7~8% 減少している。この酸に属するレボピマル酸、ネオアビエチン酸、及びパルストリン酸は総てアビエチン酸に異性化され、アビエチン酸の量が 37~40% から 55% に増加している。斯くの如く蒸解によつて不安定なレボピマル酸、ネオアビエチン酸及びパルストリン酸が異性化される機構については著者が純粋な個々の樹脂酸を蒸解し、異性化反應を報告⁵⁸⁾した結果と全く同じである。蒸解された辺材樹脂酸のアビエチン酸の量はピッチアビエチン酸中のアビエチン酸と殆んど同量で、Two double-bond abietic-type acids の唯一の成分である。

Maleic anhydride-unreactive acids も又夫々 43% で、蒸解されたオレオレジンの樹脂酸のそれよりも約 20% 高い値である。このことは辺材の樹脂酸が異性化され易い、レボピマル酸、ネオアビエチン酸及びパルストリン酸の量がオレオレジン樹脂酸の量より少く、又異性化と同時に Disproportionation が行なわれ、Hydrogenated acids が初めより高い値であつたことになる。Hydrogenated acids の中に包含される熱及び酸に安定な Pimaric-type acids は蒸解しても異性化することなく全く同じ含有量であつたが、デヒドロ-、デヒドロ-及びテトラヒドロアビエチン酸は蒸解によつて夫々 5.8%、10.5% 及び 12.3% を示し、増加の割合は夫々約 2.5~3% である。

この値を蒸解して得たオレオレジンの樹脂酸中の Hydrogenated acids に比較するとデヒドロ-、デヒドロ-及びテトラヒドロアビエチン酸の増加の割合は夫々 2%、6% 及び 8% である。しかし辺材樹脂を蒸解することにより得られる樹脂酸中の Maleic anhydride-unreactive acids の個々の樹脂酸の含有率は全くピッチアビエチン酸の値に近似し、全般に亘る組成も、ピッチアビエチン酸と同一と見做し得る結果である。斯かる結果から辺材樹脂が亜硫酸蒸解されることによつて、ピッチアビエチン酸となり、著者等の報告¹⁾とも合致し、ピッチアビエチン酸の各組成との割合の解明に終止符を打つことが出来た。

心材樹脂酸は乾枯にかかわらず、その組成は同一と見做される値であり、更に蒸解して得た樹脂酸も何等の組成の変化を来たさない結果を得た。このことは材幹中で最早や異性化と Disproportionation が充分行なわれ、極度に安定した樹脂酸の平衡状態を示す混合酸となつているためである。次に未蒸解部であるノットの樹脂酸の組成は、心材樹脂と殆んど大差を認められず蒸解によつて変化しないことを確認した。

これ等心材、蒸解された心材、及びノットから分離した樹脂酸の組成は辺材を蒸解して得た樹脂酸及び、ピッチアビエチン酸と殆んど同一と見做される値であり、光学的特性である比旋光度及び紫外線吸収スペクトルも同じである。この事実は、含有樹脂酸及び蒸解

による異性化及び Disproportionation の反応の点で樹脂化学的に興味あることである。

しかも心材を蒸解しても蒸解されず、その含有樹脂酸は、ノットの中にそのまま残存するために、亜硫酸パルプ製造の際には樹脂障害の対称とならないことを著者等は報告した。

これを要するに樹脂障害に直接関与する樹脂酸は、辺材樹脂酸で、このものが蒸解によつて異性化されると同時に Disproportionation を行い、安定な樹脂酸の平衡混合酸即ちピッチアビエチン酸となり、ピッチの主成分を形成することを確認し、この混合酸がアビエチン型のアビエチン酸、デヒドロ-、デヒドロ-及びテトラヒドロアビエチン酸であり、レボピマル酸、ネオアビエチン酸、パルストリン酸は痕跡にすぎなく、ピマル酸型のイソデキストロー及びデキストロピマル酸が之に参加することを闡明した。

総 括

第2章以下第7章に亘つて記述した研究結果を総括すれば大要は次の如くである。

1. 亜硫酸パルプ製造工程のピッチより分離した特有な光学的性状を有する極めて安定な樹脂酸にピッチアビエチン酸の仮称を与え、これが樹脂障害の主因物であることを確認して来たのである。

これが組成の分析を行なうに当り各種の樹脂酸について Diels-Alder 反応、高級アミン塩法及び紫外線吸収スペクトルの測定等を種々組合せた系統的定量法を著者は立案し、これにより個々の樹脂酸の単離、確認は勿論のこと、其の含有量をも明らかに求め得た。

2. ピッチアビエチン酸は主としてアビエチン酸(約 57%)のみで他の Two double-bond abietic-type acids に属するレボピマル酸、ネオアビエチン酸及びパルストリン酸が認められなかつた。これは亜硫酸蒸解によりことごとくアビエチン酸に異性化された結果である。Pimaric-type acids であるイソデキストロー及びデキストロピマル酸は 7.5% と 6.5% であり、更にアビエチン酸が、Disproportionation して生成されたデヒドロアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸及びテトラヒドロアビエチン酸は夫々約 6%、約 10% 及び約 12% 含まれ、以上の 6 種の樹脂酸の平衡混合物であることを明らかにしたと共に極めて安定な組成の酸であることを確認した。

3. アカマツオレオレジンの樹脂酸はレボピマル酸(約 40%)を筆頭とし、アビエチン酸(約 17%)、ネオアビエチン酸(約 16%)、パルストリン酸(約 5%)を Two double-bond abietic-type acids として含み、更に Pimaric-type acids としてイソデキストロピマル酸(約 6.5%)及びデキストロピマル酸(約 5.5%)、アビエチン酸が Disproportionation として生成されたと考えられる、更にこの他にデヒドロアビエチン酸(約 2.0%)、デヒドロアビエチン酸(約 2.3%)及びテトラヒドロアビエチン酸(2.5%)をも含有していた。

此の結果、本邦産のアカマツオレオレジンの樹脂酸は、既知の 9 種の樹脂酸の総てを含有し、ピッチアビエチン酸の組成に比べると、レボピマル酸、ネオアビエチン酸及びパルストリン酸の如く、熱及び鉱酸に対して、不安定な酸、即ち Two double-bond abietic-type acids を余計に Primary acid として含有している。Pimaric-type acids は大差を認めないが、ピッチアビエチン酸は蒸解により Disproportionation が進み、その結果デヒドロ-、デヒドロ-及びテトラヒドロアビエチン酸が夫々増成されるのでオレオレジンの場合より多い。