

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 :

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、熱及び鉍酸に対して、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。

4. アカマツオレオレジンの樹脂酸の組成を Harris の longleaf pine の値と比較するにレボピマル酸が約 10% アカマツより多く、アビエチン酸、ネオアビエチン酸はほぼ等しいが、パルストリン酸はアカマツに 5% 含有しているが Harris はこれが定量を行い得なかつた。

Pimaric-type acids のイソデキストロ-, デキストロピマル酸は、夫々約 2% longleaf pine に多く、デヒドロ- 及びデヒドロアビエチン酸は、アカマツに於いては約 2% 少ないが、テトラヒドロアビエチン酸は、アカマツのみに約 2% 認められ longleaf pine には含まれていない。以上の如き相違は、樹脂酸の違いや原木環境及び採取等の条件が異なるため当然である。

5. アカマツオレオレジンを亜硫酸蒸解して得た樹脂酸はレボピマル酸、ネオアビエチン酸、及びパルストリン酸は認められず、即ち蒸解によりアビエチン酸に異性化された Two double-bond abietic-type acids はすべてアビエチン酸のみとなつていていることを認めた。

更に蒸解によつてアビエチン酸の一部は、Disproportionation が行われ Dehydro- 及び Dihydrogenated product としてデヒドロ-, デヒドロ-及びテトラヒドロアビエチン酸が増加している。

この結果 ピッチアビエチン酸の組成と比較すると、アビエチン酸の量は約 9% 多く Dehydro- 及び Dihydrogenated product は逆に約 7% 少くないことからオレオレジンの樹脂酸は蒸解によつて、第一次反応である異性化が主として行われ、第二次の Disproportionation は左程進行していないことを推考し得る。

6. 辺材樹脂酸はオレオレジンの樹脂酸と同じく 9 種の酸を含み、乾枯を行うと行わざるとに限らず、その組成に大差は認められないが、伐採直後 3.8% を有したレボピマル酸が、12ヶ月乾枯後は 0.2% に減少している。この不安定なレボピマル酸の如き酸が乾枯により異性化され消失する時期が樹脂障害の軽減をもたらす最適期間とよく一致するので此の酸の定量により乾枯の期間を決定し得る一方法であるとも考えた。

7. 辺材樹脂酸中のレボピマル酸は、乾枯によつて 3.8% から 0.2% 減少し、その結果アビエチン酸が約 3% 増加して、約 37% から約 40% となるが、此のネオアビエチン酸及びパルストリン酸は、約 23% と、約 1% で共に変化を認めなかつた。更に Pimaric-type acids や Disproportionated product の量も変つていない。

この分析値をオレオレジンの樹脂酸と比較すると、レボピマル酸及びパルストリン酸が極度に減少し、次にアビエチン酸、ネオアビエチン酸が、辺材樹脂酸では相当増加している。Pimaric-type acids は辺材樹脂酸が約 2% 多いが、これは原木の個体差によるものと考えられる。アビエチン酸の 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は、夫々約 1.5%, 6% 及び 6% 増加している。

これ等の結果、材幹中で異性化と同様に、Disproportionation が相当に行われていることが認められた。

8. 辺材樹脂を亜硫酸蒸解して得た樹脂酸は Two double-bond abietic-type acids のアビエチン酸のみとなり、蒸解によりレボピマル酸、ネオアビエチン酸、及びパルストリン酸がアビエチン酸に異性化された、オレオレジンの蒸解の場合と同一機構であるが、そのアビエチン酸の量が約 19% 低い値を示している。

このことは Disproportionated product が約 17% 増加しているから蒸解によつて Dehydro- 及び Dihydrogenation が同時に行われた結果である。この様にオレオレジン蒸解した場合と異なるのは、辺材樹脂酸は蒸解によつて第 1 次反応の異性化と同時に進行されるが、第 2 次反応の Disproportionation はオレオレジンの蒸解の場合より余り進んでいるものである。

斯くの如く亜硫酸蒸解を行つて得た辺材樹脂酸の組成はピッチアビエチン酸の場合と殆んど近似した値を示し、その光学的性状である比旋光度及び紫外線吸収スペクトルも全く同一と見做し得る結果であつた。即ち亜硫酸蒸解によつて異性化と同時に Disproportionation が平衡的に行われ、最も安定な平衡混合酸、即ちピッチアビエチン酸となり、樹脂障害の主因物質が生成されることを解明した。

9. 心材は乾枯により樹脂酸の組成に変化を認めず、心材部の形成に長年月を要しているもので、その間に材幹中で異性化と同時に Disproportionation が行われ、ピッチアビエチン酸に匹敵するが如き安定な平衡混合酸となつたものと思われ、その成分は心材樹脂を蒸解して得た樹脂酸と、亜硫酸パルプ製造工場のノットの樹脂酸は共に蒸解前のものと大差なく、ピッチアビエチン酸の値と同一である。この結果から蒸解により異性化や Disproportionation 等の反応が進行しないことを推断した。

10. 以上を更に簡単に総括すれば、樹脂障害の真因物質として未解決の結晶性成分、即ちピッチアビエチン酸と仮称した物質を解明し、オレオレジン、辺材、心材及びノットの各樹脂酸について、乾枯及び亜硫酸蒸解による挙動と生成の機構及び関連性を攻究した。その結果、従来、樹脂障害の真相とその対策と題して、著者等が逐次報告した点を深く追究し、他面樹脂障害の軽減対策も学術的基礎に立却して確立し得た。

本研究により我国ばかりではなく、諸外国に於ける亜硫酸パルプ工業界で最も有害とされている樹脂障害を、学術的に解決し業界と共に学界にも貢献し得るものと確信するものである。

附 記

本研究に当り御懇篤なる御教導を賜りました九州大学教授西田屹二博士に衷心より感謝の意を表します。

尚実験に際し、橋村信之、三輪隆幸両学士の御助力と供試材料の恵与を忝うした九州大学演習林、岡山営林署、十條製紙坂本工場長石井好一、同工場原質課長小野勉及び高千穂製紙工場長沢正治各氏に対し深謝致します。

引 用 文 献

- 1 西田屹二, 黒木 薫, 宮川竜郎, 小野 勉: 紙, 技協紙, 9, 326 (昭 30).
- 西田屹二, 黒木 薫, 小野 勉: 同 誌, 9, 383 (昭 30).
- 西田屹二, 黒木 薫, 小野 勉: 同 誌, 9, 524 (昭 30).
- 西田屹二, 黒木 薫, 新庄 稔, 北条隆己, 橋村信之, 小野 勉: 同誌, 10, 125 (昭 31).
- 西田屹二, 黒木 薫, 宮城寿太, 北条隆己, 小野 勉: 同誌, 10, 597 (昭 31).
- 西田屹二, 黒木 薫, 橋村信之, 三輪隆幸, 小野 勉: 同誌, 11, 183 (昭 32).
- 西田屹二, 黒木 薫, 小野 勉: 同誌, 11, 437 (昭 32).
- 西田屹二, 黒木 薫, 小野 勉: 同誌投稿中.
- 西田屹二, 黒木 薫, 小野 勉: 同誌投稿中.