

内地落葉松の黒煮に就いて（第4報）：落葉松黒煮現象の蒸解末期に於ける機構に就いて

渡部，常樹
九州大学農学部

<https://doi.org/10.15017/21178>

出版情報：九州大學農學部學藝雜誌. 12 (4), pp.335-342, 1952-09. 九州大學農學部
バージョン：
権利関係：

内地落葉松の黒煮に就いて (第4報)

落葉松黒煮現象の蒸解末期に於ける機構に就いて

渡 部 常 樹

Studies on the black digestion of *Larix Kaempferi*
Sarg. (Karamatsu) 4On the mechanism of the black digestion with
Karamatsu at the last step by sulfite method

Tsuneki Watanabe

前報に於て、内地落葉松心材の黒煮現象の蒸解初期過程に於ける機作に就いて考察したので、本報に於ては蒸解の末期に於ける黒煮の機作と落葉松心材亜硫酸パルプ中の繊維素の水化の機構に就いて考察する。

I. 蒸解末期に於ける黒煮の機構に就いて

前第2報の第1表と前第3報の第1表とによつて、今、内地落葉松の気乾(C)の場合の過程⑤に於ける心材、脱脂心材、辺材の蒸解廃液中の酸性成分を全部夫々醋酸として換算し、一括して列挙すれば、第1表の如くなる。該表によつて考察を進めるに、独逸公定法による生成(有機)酸量は、蒸解廃液中の全硫黄酸性化合物より最後まで消費乃至は分解されずに残留する遊離亜硫酸量と有機物(リグニン)と緊結合してゐる亜硫酸(スルフオン硫黄)量とを除外した數値に略一致する。他方蒸解液中に次第に生成する酸類の内容は、第1表の示す如く、其の大部分は略々判明してゐる。即ち生成酸中の不明の酸の量(E)(第1表第10項の其の他の酸の項)は、一方蒸解液の全酸性硫黄化合物量より、遊離亜硫酸、

第 1 表

廢液酸性成分	材 別	過程⑤ $\frac{\text{mg}}{\text{CH}_3\text{COOH}/1\text{cc.}}$		
		心材	脱脂心材	辺材
全硫黄化合物 (P法)	S	72.4	79.8	80.1
遊離亜硫酸 (P法)	A	42.6	44.4	57.3
緊結合亜硫酸 (P法)	B	11.7	12.3	4.2
A + B	C	54.3	56.7	61.5
S - C	D	18.1	23.1	18.6
(独逸公定法) 生成(有機)酸	E	18.6	22.7	17.7
生成酸				
硫 酸		9.0	10.8	6.2
揮 発 酸		1.7	2.0	3.2
ガラクトロン酸		2.2	2.5	1.0
(E) 其の他の酸		5.7	7.4	7.3
D		18.1	23.1	18.6
硫 酸		9.0	10.8	6.2
(P法) 緩結合亜硫酸		3.8	5.3	6.4
(其の他の酸性硫黄化合物) テオ硫酸		5.3	7.0	6.0

第 2 表 (1)

気乾 (C)		過程⑤ /lcc.		
材	別	心材	脱脂心材	辺材
遊離亜硫酸	(%)	2.27	2.33	3.14
	mg CH ₃ OOOH	43.2	43.8	58.8
チ オ 硫 酸		5.3	7.0	6.0
遊 離 酸/チ オ 硫 酸		8.2	6.3	9.8
(独逸公定法) mg 生成(有機)酸 CH ₃ COOH		18.6	22.7	17.6
遊 離 酸/生 成 酸		2.3	1.9	3.3

第 2 表 (2)

気乾(A)		/lcc.		
蒸 解 過 程		④	⑤	⑥
材	別	心材	心材	辺材
遊離亜硫酸	(%)	2.48	1.52	2.72
	mg CH ₃ COOH	46.5	28.5	51.0
(独逸公定法) mg 生成(有機)酸 CH ₃ COOH		14.1	37.5	16.5
遊 離 酸/生 成 酸		3.3	0.8	3.1

第 3 表 (1)

気乾(C)		過程⑤		
材 別	心 材	脱脂心材	辺 材	
分解率%	48.5	45.7	38.2	

第 3 表 (2)

材 別	心 材		辺 材	
気 乾	(A)	(C)	(A)	(C)
分解率%	74.7	62.3	54.6	46.5

緊結合亜硫酸を控除したS-C=Dの項から更に硫酸及び緩結合亜硫酸の量とを控除した量(第1表第14項其の他の酸性硫酸化合物の項)と、心材、脱脂心材の場合はよき一致を示し、辺材の場合は、その差異稍々大ではあるが、これも大休に於て近い値を示してゐる。而してこの其の他の酸性硫酸化合物の項の数値は、恐らく、その大部分がチオ硫酸であることも予想される。而して今仮りに、其の他の酸性硫酸化合物(生成酸中の其の他の不明の酸の項)をチオ硫酸であるとするれば、心材は辺材に比し、脱脂心材は心材に比較して、蒸解液中に次第に生成した量は何れも増加してゐる。又第2表(1)の示す如く、残留遊離亜硫酸量と該チオ硫酸量との比を見れば、脱脂心材は心材、辺材に比し、蒸解の末期に及んで最も多く遊離亜硫酸を分解消費してゐるが如く考へられる。尚ヘッグランド¹⁾氏は生じたS₂O₃²⁻が接觸的にHSO₃⁻を分解すると述べ、前山²⁾氏は生じたS₂O₃²⁻の量に比例してHSO₃⁻を分解すると報告され、著者も亦嘗³⁾て辺材にチオ硫酸曹達を添加蒸解した結果は、チオ硫酸曹達の量の多少により、明かに蒸解状態が相違し、少量の場合は多量の場合よりも蒸解は良好であつた。次に第2表(2)により、残解せる遊離亜硫酸量と生成せる酸性硫酸化合物を包含する全生成酸量(独逸公定法⁴⁾による生成有機酸量)との比を比較対照すれば、依然、脱脂心材は心材よりも、又心材は辺材よりも小となり、蒸解液中の有効HSO₃⁻とH⁺との割合の異常となつてゐることを示してゐる。今、蒸解原液の全亜硫酸量(6.0%)より、過程⑤に於ける遊離亜硫酸と緩結合亜硫酸と緊結合亜硫酸とを控除した差を初めの全亜硫酸量にて除した商を%にて表はして、これを以て亜硫酸の分解率と見做⁵⁾せば、第3表(1)の如くであり、心材、脱脂心材は辺材に比し、明かに分解率は大となつてゐる。気乾(A)の場合に於ては、気乾(C)に於けるが如く稍々詳細な分析を行なかつたので、上述の分解率の算出方法による数値は望むべくもないが、仮に、便宜上⁶⁾法によ

緊結合亜硫酸を控除したS-C=Dの項から更に硫酸及び緩結合亜硫酸の量とを控除した量(第1表第14項其の他の酸性硫酸化合物の項)と、心材、脱脂心材の場合はよき一致を示し、辺材の場合は、その差異稍々大ではあるが、これも大休に於て近い値を示してゐる。而してこの其の他の酸性硫酸化合物の項の数値は、恐らく、その大部分がチオ硫酸であることも予想される。而して今仮りに、其の他の酸性硫酸化合物(生成酸中の其の他の不明の酸の項)をチオ硫酸であるとするれば、心材は辺材に比し、脱脂心材は心材に比較して、蒸解液中に次第に生成した量は何れも増加してゐる。又第2表(1)の示す如く、残留遊離亜硫酸量と該チオ硫酸量との比を見れば、脱脂心材は心材、辺材に比し、蒸解の末期に及んで最も多く遊離亜硫酸を分解消費してゐるが如く考へられる。尚ヘッグランド¹⁾氏は生じたS₂O₃²⁻が接觸的にHSO₃⁻を分解すると述べ、前山²⁾氏は生じたS₂O₃²⁻の量に比例してHSO₃⁻を分解すると報告され、著者も亦嘗³⁾て辺材にチオ硫酸曹達を添加蒸解した結果は、チオ硫酸曹達の量の多少により、明かに蒸解状態が相違し、少量の場合は多量の場合よりも蒸解は良好であつた。次に第2表(2)により、残解せる遊離亜硫酸量と生成せる酸性硫酸

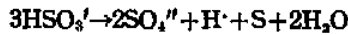
つて得た全亜硫酸の数値は、P法によれば遊離亜硫酸を指示して居り、尙、緩結合亜硫酸量は、心、辺材別の差異による大なる相違はないものと仮定すれば（気乾（C）の場合は殆ど大差はない）、原液中の全亜硫酸量よりO法による全亜硫酸量を控除して、その差を初めの全亜硫酸量にて除した商を%にて表わし、これを以て分解率と見做せば、第3表（2）の如くであり、よく亜硫酸の分解（消費）の状態が窺知され、又気乾によつて亜硫酸の分解が減少し、黒煮度は減退してゐる状況が明かである。擬て、気乾（A）の心材の過程④に於けるO法による蒸解液の遊離亜硫酸対生成酸量の濃度変化（第4表）は、同じく、心

第 4 表

材 別	心 材	心 材	心 材	脱脂心材	辺 材	辺 材	
蒸 解 過 程	④	⑤	⑥	⑤	⑥	⑤	
気 乾	(A)	(A)	(C)	(C)	(A)	(C)	
全纖維素	α-纖維素 (%)	79.92	34.20	75.44	76.98	78.08	78.44
	β-纖維素 (%)	9.42	59.24	13.45	16.26	13.63	11.90
	γ-纖維素 (%)	10.56	6.56	11.11	6.76	8.29	9.66
	遊離酸/生成酸 (%)	3.3	0.8	2.3	1.9	3.1	3.3

材の気乾（C）の過程⑤に於ける状態に近く、辺材の気乾（C）の過程⑤は、気乾（A）の過程⑤と略々近似の状態を示してゐる。換言すれば、心材の場合、気乾（A）に於ては、既に過程④に於て、気乾（C）の場合の過程⑤を彷彿させ、気乾（A）の過程⑤に至つては、著しい黒煮現象（亜硫酸の分解）を指示してゐる。即ち心材の気乾（A）の場合の蒸解の著しい困難性と同時に心材パルプ中の纖維素の水化（酸加水分解）の生起（前報の第4表を参照のこと）とを明瞭に指摘してゐる。而して脱脂心材の気乾（A）の場合も心材の場合と同等乃至はより高度の黒煮の生起の様相が予想される。尙心材中の樹脂分の黒煮に殆ど無関係であることは、前第2報中の第1～2表と本報の第1表中のA, B, C, G, H等の諸項からも大分明らかである。又前表の示すが如く、生成酸類中常温に於ても解離恒数の大なる硫酸⁶⁾量が、心材は辺材に比し、脱脂心材は心材に対し、多量生成せられ、有機酸⁷⁾類は其の全酸性成分量より見れば、極めて僅少であり、心、辺材別の差異や樹脂分量の多寡による差異も殆ど見られず、少量で略々同程度であつた。之に拠つて、心材パルプ中の纖維素の分解（変質）の主因をなすものは、強酸である硫酸⁶⁾がその主因であり、スルホン酸、チオ硫酸等がこれに追隨して纖維素の変質作用に関与し、解離恒数の遙かに小さい有機酸類は、其の関与する処極めて少ないものであると推論される。而してこの気乾（C）の過程⑤に於ける心材の辺材に対する、又脱脂心材の心材に対する場合等の黒煮現象の主因を、そのまゝ、より高度の蒸解の困難即ち黒煮の熾烈であつた気乾（A）の過程④、⑤に於ける場合に適用することも又妥当の如く考へられる。

因にヘッググランド⁸⁾氏に依れば、蒸解中に水素イオン濃度の増加即ちpHの減少を来す原因は、遊離のリグニン・スルホン酸及び硫酸の増加するにあると論じ、硫酸は亜硫酸より直接に生成されると述べてゐる。



尙茲に、氣乾 (A) に於ける心材廃液は勿論のこと、氣乾 (C) のそれも亦脱脂心材のそれも黒色を呈し、辺材では、氣乾 (A) も (C) も共にその廃液は赤褐色を呈し、黒色ではなかつたことを附記する。

以上の如く、著者は内地落葉松心材の黒煮の機構の一端に就いて推論的考察を下したのであるが、茲に注意すべきは、言ふまでもなく、蒸解廃液中の遊離亜硫酸としての沃度滴定値は、亜硫酸を酸化する以外に尙蒸解中に生成した還元性物質、例へば、チオ硫酸の如き硫酸も亦酸化されるので、之も含むのである。従つて、本機構の考察は、主としてパルタンスキー氏法による廃液中の亜硫酸の分析法に或る程度の確實性があるものとして、一応斯る考察によつて内地落葉松中の心材部の黒煮が説明出来ると云ふ訳である。完全なる本機構の解明は頗る複雑錯綜した内容のものであることは論を俟つまでもない。

II. 亜硫酸パルプ中の全纖維素の分解度 (全纖維素中の α -纖維素の含有量%) に就いて

今本実験に於ける結果 (第 4 表) と同じく粉状試料としてエゾマツの亜硫酸蒸解の機構を追究された厚木・久保⁹⁾ 氏等の結果より、第 5 表 Fig. 1 の如き一聯の数値に就いて考

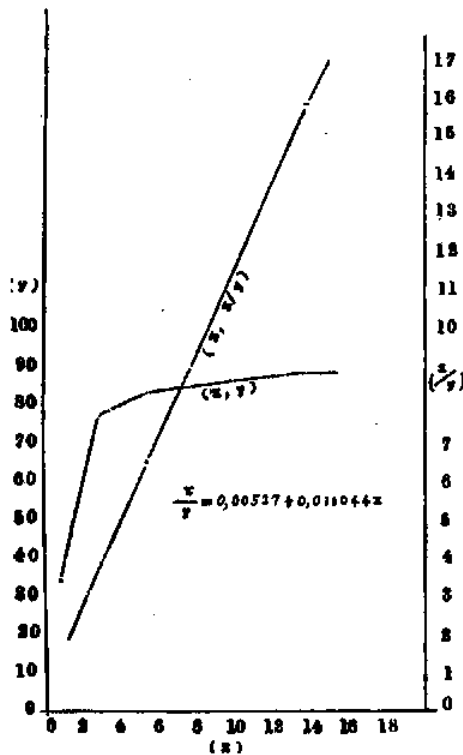


Fig. 1

察するに、 x は蒸解 (廃) 液中の残留亜硫酸量対生成酸量の比を示し、 y は α -纖維素%を示すものとすれば、この x , y 間にては

$$x/y = 0.00527 + 0.011044x$$

なる実験式がよく該当することは、第 6 表の示す通りである。これは、換言すれば、パルプの全纖維素中の α -纖維素%は、パルプを直接分析して α -纖維素%を定量する代りに、廃液中の亜硫酸量と生成酸量とを簡単に測定することにより、即ち沃素溶液とアルカリ溶液とを使用して廃液を滴定することによつて、概略乍ら、この実験式より α -纖維素%を算出することが出来ることを示してゐる。これは何れもチップの代りに木粉を試料として蒸解した場合の関係であるので、チップを用ひる普通のパルプ製造の場合は、他日の研究に俟たなければ、速断は許されないが、何等か類似の関係式の成立するであろうことが予想される。

第 5 表

研 究 者	厚 木・久 保				著 者			
	エゾマツ				内地カラマツ			
供 試 材					気乾(C)	気乾(A)	気乾(C)	気乾(A)
蒸 解 過 程	II	III	IV	V	⑤	⑥	⑦	⑧
(x) 遊離亜硫酸/生成酸(SO ₂ %)	40.7	13.9	7.6	5.4	3.3	3.1	2.3	0.8
(y) α-纖維素 (%)	86.5	87.7	84.6	82.9	78.4	78.1	75.4	34.2
β, γ-纖維素 (%)	13.5	12.3	15.4	17.1	21.6	21.9	24.6	65.8
番 号	1	2	3	4	5	6	7	8

第 6 表

番 号	1	2	3	4	5	6	7	8
x (実 測)	40.7	13.9	7.6	5.4	3.3	3.1	2.3	0.8
y (実 測)	86.5	87.7	84.6	82.9	78.4	78.1	75.4	34.2
x/y (実 測)	—	0.1585	0.0893	0.0651	0.0417	0.0397	0.0305	0.0234
x/y (計 算)	—	0.1588	0.0892	0.0649	0.0417	0.0395	0.0307	0.0131
Δx/y (誤 差)	—	0.0003	0.0001	0.0002	0	0.0002	0.0002	0.0103
y (計 算)	—	+3	-1	-2	—	-2	+2	-103
Δy (誤 差)	—	87.5	85.2	83.2	79.1	78.5	75.0	61.1
Δy (誤 差)	—	-0.2	+0.6	+0.3	+0.7	+0.4	-0.4	+26.9

III. 内地落葉松心材亜硫酸パルプ中の纖維素の水化度に就いて

内地落葉松心材パルプ中の纖維素が蒸解中に酸加水分解作用を受ける程度は、気乾の短かいものほど（試料として調整した直後ほど）、激しく大であつた。水化作用の及ぼす最も重要な作用¹⁰⁾は、α-纖維素の長分子連鎖の弱点より切断を生じ、β-纖維素に移行することである。内地落葉松心材パルプ中の纖維素に就ては、この変化は、気乾により漸次減少して相当長期間（木粉として1年間の気乾）に、遂ひには、心材も辺材に近い状態にまで、水化度が減少するものと考へられるのは、第7～9表の示す通りである。茲に行つ

第 7 表

纖維素の種別	心 材		脱脂心材		辺 材	
	(B)	(C)	(B)	(C)	(B)	(C)
呈色反応						
イ. 塩化亜鉛, 沃素, 沃化加里	+	+	+	+	+	+
ロ. シツプの試薬	-	+	-	-	-	+
ハ. 稀アルカリによる呈色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	殆ど無色	淡黄色
ニ. メチル, オレンジによる反応	-	-+	-	-	-	-
チ. アンモニヤ性硝酸銀	暗褐色	稀褐色	黄褐色	暗褐色	稀褐色	稀褐色
リ. フェーリング溶液	+	+	+	+	+	+
ヌ. ホスラ - 試薬	+	-	+	+	-	-

第 8 表

纖維素の種別		心材		脱脂心材		辺材		
気乾		(B)	(C)	(B)	(C)	(B)	(C)	
定量試験(1)								
酸	度 0.1N NaOH ml	1.33	1.80	1.06	0.95	0.43	1.75	
アルカリに於ける溶伏状態	稀アルカリ	残留量 %	46.49	71.76	44.54	67.14	52.69	72.09
		溶解量 %	53.51	28.24	55.46	32.86	47.31	27.91
	濃アルカリ	残留量 %	35.46	60.69	37.29	55.79	51.32	62.57
		溶解量 %	64.54	39.31	62.71	44.21	48.68	37.43
	全繊維素中	α-繊維素 %	73.21	75.44	76.53	76.98	79.27	78.44
		β-繊維素 %	21.22	13.45	15.59	16.26	10.12	11.90
γ-繊維素 %		5.57	11.11	7.88	6.76	10.61	9.66	
パリタ低抗価		77.28	81.47	73.31	79.57	82.58	82.38	
メチレン・ブリンユー PH 7.0 m, mol.		2.61	2.81	2.09	1.86	1.55	2.52	
吸収 価 PH 2.7 m, mol.		0.97	1.72	1.34	0.94	1.18	1.23	

第 9 表

纖維素の種別		心材		脱脂心材		辺材		
気乾		(B)	(C)	(B)	(C)	(B)	(C)	
定量試験(2)								
銅	価	6.14	2.48	5.92	2.59	4.68	2.84	
フル類の生成	(A)	フロログルシッド %	0.95	3.80	1.53	2.70	3.00	3.30
		ベントーザン %	1.32	3.86	1.83	3.43	3.15	3.41
	(B)	フルフルール %	0.76	2.24	1.05	1.66	1.82	1.98
		アルコール可溶フロログルシッド %	0.91	1.28	1.00	0.92	0.81	1.65
B/A × 100		96.5	33.7	65.2	34.1	26.9	50.0	
比 粘 度 (0.5%)		1,568	1,870	1,718	1,810	2,162	2,208	
平均重合度 (G)		203	260	250	255	315	320	
稀前処理の影響	銅比平均重合度 (G')	価	1.08	0.81	0.89	0.71	0.79	0.44
		粘 度 (0.5%)	1,456	1,714	1,662	1,727	1,951	2,095
	平均重合度 (G')	粘 度 (0.5%)	178	240	232	245	310	315
		$\frac{G-G'}{G} \times 100$	12.3	7.7	7.2	3.9	1.6	1.6

た纖維素変質度の実験の方法は、落葉松の心材は辺材に比し、その蒸解は極めて困難であり、パルプ中の纖維素の水化度は明かに大であることを詳述した報告³⁾中に記述してあるので省略する。3つの表を通覧して判明するが如く、纖維素のアルカリ溶液に於ける状態、フルフルール類の生成、稀アルカリ前処理による影響等の実験結果より、内地落葉松の心材パルプ纖維素の水化度は、気乾(B)より気乾(C)は、著しく減少してゐる。次に心材を脱脂した場合も、心材無処理の場合と大同小異で、水化度の特性を示すアルカリ溶液に於ける挙動から判断すれば、却つて極微乍ら大となつてゐる。要するに、内地落葉松心材もこれを充分気乾すれば、その心材パルプ中の纖維素の内容は、辺材パルプ中の纖維素(これは普通の市販木綿纖維素とほぼ同一程度³⁾のものゝ如くであつた)に接近し、遂ひには、心、辺材別の差異による全纖維素中のα、β、γ-纖維素含有量に著しい偏異は見出されない結果となり、著者等が嘗て¹⁾、各種落葉松類の心材、辺材、全材及び脱脂心

材等を試料にして、各種の亜硫酸パルプ製造試験を行つた結果のうち、心材の α -繊維素%が辺材の場合のそれに比し、必ずしも著しく少ないとは限らない場合が現われたりしてゐたことも、この間の消息から首肯される点もあるが如く考へられる。

IV. 総 括

(1) 内地落葉松心材パルプ中の繊維素の変質の主因となるものは、蒸解中に生成する酸類中硫酸を主とする酸性硫酸化合物であること、換言すれば、有機酸類は殆ど関与してゐないことを明かにした。

(2) 斯る生成酸類の増大も、落葉松心材を木粉として気乾することにより、著しく減少することを知つた。即ち気乾により、落葉松の心材の黒煮度は低減することを知つた。

(3) 内地落葉松心材パルプ中の繊維素の変質の機構より、繊維素の分解度即ち全繊維素中の α -繊維素の%は、醗液中の亜硫酸量対生成酸量の比を測定することにより、直接全繊維素中の α -繊維素量を定量せずとも、概算出来ることを推論した。

(4) 内地落葉松心材パルプ中の繊維素の水化度は、気乾により、漸次低減することを述べた。

参 考 文 献

- (1) E. Hägglund, Ber., 62, 84, 437, 2046 (1929).
- (2) 前田・小林, 繊維工業試験場彙報, 第13号(昭. 17).
- (3) 渡部, 繊維科学, 第11巻, 第12号(昭. 18).
- (4) Dorenfeldt, Papier Fabr., 30, 673 (1932); 同誌, 35, 283 (1937).
- (5) 丸沢常哉, 工業化学雑誌, 20, 740 (大正. 6).
- (6) M. Cohen, J. Soc. dyer's and Colorist, 3, 162 (1915).
- (7) A. Girard, Ann. Chim. Phys., 24, 337 (1881).
- (8) E. Hägglund, Ann. Chim. Phys., 24, 449, 483 (1926).
- (9) 厚木・久保, 工業科学雑誌, 第30巻, 第4冊(昭. 2).
- (10) William Gerge Campell and Katherine, Friea, Banford, J. Soc. Chem. Ind., 58, 180 (1939).
- (11) 西田・渡部・和田, 人絹界, 11月号(昭. 16).

S u m m a r y

The author gained the results as follows:

(1) The main factors by which the cellulose in the Karamatsu heart wood sulfite pulp is degenerated (hydrated) are the acidic sulphur compounds among which sulphuric acid is in a large quantity but organic acids are in a little quantity.

(2) The degree of the black digestion with Karamatsu heart wood is decreased by a long time seasoning as the sawdust and the content of the

produced (organic) acids is also decreased in a large quantity.

(3) When the pulp is made from the sawduts of the wood by sulfite method, the α -cellulose percentage in the total cellulose in the sulfite pulp can be calculated by an experimental function and the ratio of the free SO_2 and the produced acid in the waste liquor.

(4) The degree of the degeneration of the cellulose in Karamatsu heart wood sulfite pulp is more and more decreased by the seasoning as the sawdust in a long time.