

内地落葉松の黒煮に就いて（第2報）：落葉松蒸解中の亞硫酸の変化に就いて

渡部，常樹
九州大学農学部

<https://doi.org/10.15017/21160>

出版情報：九州大學農學部學藝雜誌. 12 (3), pp.201-211, 1952-03. 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2報)

落葉松蒸解中の亞硫酸の変化に就いて

渡 部 常 樹

Studies on the black digestion of *Larix Kaempferi* Sarg.
(Karamatsu) 2. On the changes of the sulfites in the
liquor during the digestion with Karamatsu

Tsuneki Watanabe

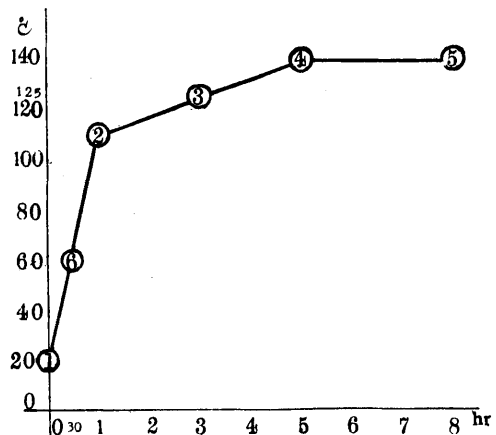
緒 言

先に内地落葉松は其の心材部、辺材部の差異により、蒸解中の機構が相違¹⁾していることを知り、又其の心材部は黒煮 (black digestion) を惹起し易いのであるが、辺材部は然らざること²⁾を見たのであつた。其の後落葉松を木粉状として1年間気乾して再び同一条件下に蒸解して前第1報に於いて、其の心、辺材別による蒸解機構の差異の変化を追究して見たのである。本報に於ては、落葉松はその心、辺材別の差異により、蒸解液中の亞硫酸が蒸解過程中如何に相違して来るか、換言すれば、落葉松中の黒煮を起す心材と容易に蒸解される辺材の蒸解中の数過程に於ける藥液中の亞硫酸の変化に就いて報告する。

実験の方法並に結果

亞硫酸の定量方法

蒸解液中の亞硫酸は蒸解の進行するに従い、種々の状態に於いて存在し、その定量法も各種各様である。著者は、内地落葉松の亞硫酸蒸解中に於ける各種亞硫酸量の変化の状況を追究せんとして、可及的迅速且つ嚴密に分別定量するため、次の三法を撰採採用したのである。而して定量の試料としては、前報の蒸解中の木粉成分の残留状況を実験した場合の被処理蒸解液又は廢液を使用したのである。即ち第1図に示したように各過程に於ける蒸解液又は廢液である。



第1図. 蒸解曲線.

Ö法：全亜硫酸を沃素溶液を用いて滴定し、遊離亜硫酸を水酸化ナトリウム溶液にて定量し、全酸と遊離酸との差を以て結合亜硫酸とする最も普通に使用される Winkler Oeman³⁾ 氏法であり、主として新蒸煮液乃至初期の蒸解廢液に適用される方法であることは公知のことであるが、茲では便宜上仮に之を Ö法 と略称する。

K法：主として蒸解の中期及び後期に於ける蒸煮液に就いては、尙有機物と緩く結合せる亜硫酸をも定量する Klason⁴⁾ 氏法を採用した。即ち重亜硫酸塩として結合せる半遊離 (half free) SO₂、遊離 SO₂、及びリグニン等と可逆的に結合せる緩結合 (loosely combined) SO₂ を測定する。蒸解液の 1 cc を蒸溜水にて稀釋し、0,1N 沃度溶液にて滴定し、その量を A cc とする。次に蒸解液の 1 cc を前の如く稀釋し、フェノールフタレインを指示薬とし、0,1N NaOH で滴定し、その量を B cc とする。更に苛性曹達にて滴定せる液に、過剰のアルカリを加へて靜止し、次いで酸性とし、0,1N 沃度溶液にて滴定する。其の量を C cc とする。

$$\text{半遊離 SO}_2 \% = 0,32 (A + C - 2B)$$

$$\text{遊離 SO}_2 \% = 0,32 (2B - C)$$

$$\text{緩結合 SO}_2 \% = 0,32 (C - A)$$

P法：廢液中の亜硫酸の分析は全亜硫酸、遊離亜硫酸及び緩結合亜硫酸の三項目に就いて行われるが、Partansky⁵⁾ 氏は以上の外に緊結合亜硫酸 (permanently combined sulphurous acid) 又はスルフォン硫黄 (sulphon sulphur) なる項を附加している。後者は全硫黄量から硫酸、遊離亜硫酸及び緩結合亜硫酸を減じたものである。而して全亜硫酸の定量はアルカリ処理法により求め、遊離亜硫酸は予め細碎せる氷片約 50 g を入れたフラスコに試料 5 cc を採り、0,1N 沃度溶液を用いて滴定する。緩結合亜硫酸は前二者の差を以てした。全硫黄量や硫酸の定量法は次報に記した。

以上の三法によつて蒸解中の亜硫酸を測定した結果を一括表示すれば、第 1, 2 表、第 2~13 図の如くである。但し第 2 表は原規準濃度 (t-SO₂ 6,00 %, f-SO₂ 4,80 %, c-SO₂ 1,20 %) に対する濃度減少率を示すものである。

第 1 表 (1)

Ö 法

蒸 解 條 件	時間 溫度	0 m 20°C	30 m 60°C	60 m 110°C	180 m 125°C	300 m 140°C	480 m 140°C
蒸 解 過 程		①	⑥	②	③	④	⑤
心	t-SO ₂ %	6.00	4.89	(4.20) 4.52	(3.93) 4.40	(2.48) 3.75	(1.52) 2.26
	f-SO ₂ %	4.80	3.67	(3.17) 3.53	(3.29) 3.85	(3.22) 3.58	(3.55) 3.27
	c-SO ₂ %	1.20	1.22	(1.04) 0.99	(0.64) 0.55	(-0.74) 0.17	(-2.03) -0.99
材	loosely c-SO ₂ %	—	—	—	—	—	—
	permanently c-SO ₂ %	—	—	—	—	—	—

脱脂心材	t-SO ₂ %	6.00	4.90	4.72	4.52	3.89	2.34
	f-SO ₂ %	4.80	3.82	3.48	3.96	3.72	3.58
	c-SO ₂ %	1.20	1.08	1.24	0.56	0.17	-1.24
	loosely c-SO ₂ %	—	—	—	—	—	—
	permanently c-SO ₂ %	—	—	—	—	—	—
辺材	t-SO ₂ %	6.00	5.04	(4.58) 4.86	(3.93) 4.52	(3.91) 3.88	(2.72) 3.21
	f-SO ₂ %	4.80	3.90	(3.92) 3.86	(3.39) 3.79	(3.76) 3.59	(3.65) 4.05
	c-SO ₂ %	1.20	1.14	(0.66) 1.00	(0.56) 0.73	(0.15) 0.29	(-0.93) -0.84
	loosely c-SO ₂ %	—	—	—	—	—	—
	permanently c-SO ₂ %	—	—	—	—	—	—

() は気乾 (A) の場合.

第 1 表 (2)

K 法

蒸解条件	時間 温度	0 m 20°C	30 m 60°C	60 m 110°C	180 m 125°C	300 m 140°C	480 m 140°C
蒸解過程		①	⑥	②	③	④	⑤
心材	t-SO ₂ %	6.00	4.88	4.54	4.64	4.07	4.26
	f-SO ₂ %	4.80	3.80	3.64	3.76	3.40	4.01
	c-SO ₂ %	1.20	1.08	0.90	0.67	0.32	-0.86
	loosely c-SO ₂ %	—	—	—	0.21	0.35	0.25
	permanently c-SO ₂ %	—	—	—	—	—	—
脱脂心材	t-SO ₂ %	6.00	4.95	4.70	4.68	4.35	4.81
	f-SO ₂ %	4.80	4.08	3.54	3.87	3.54	4.49
	c-SO ₂ %	1.20	0.87	1.16	0.64	0.38	-1.09
	loosely c-SO ₂ %	—	—	—	0.17	0.43	0.32
	permanently c-SO ₂ %	—	—	—	—	—	—
辺材	t-SO ₂ %	6.00	5.24	4.88	4.54	4.22	4.88
	f-SO ₂ %	4.80	4.27	3.99	3.82	3.40	4.46
	c-SO ₂ %	1.20	0.97	0.89	0.72	0.47	-0.64
	loosely c-SO ₂ %	—	—	—	0	0.35	0.42
	permanently c-SO ₂ %	—	—	—	—	—	—

第 1 表 (3)

P 法

蒸 解 條 件		時間 溫度	0 m 20°C	30 m 60°C	60 m 110°C	180 m 125°C	300 m 140°C	480 m 140°C
蒸 解 過 程			①	⑥	②	③	④	⑤
心 材	t-SO ₂ %		6.00	4.81	4.48	4.43	4.13	(2.47) [*] 3.09
	f-SO ₂ %		4.80	4.90	4.48	4.44	3.76	2.27
	c-SO ₂ %		1.20	—	—	—	—	—
	loosely c-SO ₂ %		—	—	—	—	0.37	0.20
	permanently c-SO ₂ %		—	—	—	—	—	0.62
脱 脂 心 材	t-SO ₂ %		6.00	4.74	4.59	4.58	4.24	(2.61) [*] 3.26
	f-SO ₂ %		4.80	4.90	4.71	4.49	3.84	2.33
	c-SO ₂ %		1.20	—	—	—	—	—
	loosely c-SO ₂ %		—	—	—	—	0.40	0.28
	permanently c-SO ₂ %		—	—	—	—	—	0.65
辺 材	t-SO ₂ %		6.00	4.73	4.73	4.52	4.19	(3.48) [*] 3.71
	f-SO ₂ %		4.80	4.94	4.8	4.52	3.91	3.14
	c-SO ₂ %		1.20	—	—	—	—	—
	loosely c-SO ₂ %		—	—	—	—	0.28	0.34
	permanently c-SO ₂ %		—	—	—	—	—	0.23

()^{*} は緊結合亜硫酸を除いた場合.

第 2 表 (1)

Ö 法 (減少率 %)

蒸 解 過 程		①	⑥	②	③	④	⑤
心 材	t-SO ₂	0.0	18.5	(30.0) 24.7	(34.5) 26.7	(58.7) 37.5	(74.7) 62.3
	f-SO ₂	0.0	23.5	(34.0) 26.5	(31.5) 19.8	(32.9) 25.4	(26.0) 29.8
	c-SO ₂	0.0	+1.7	(13.3) 17.5	(46.7) 54.2	(161.7) 85.8	(269.2) 182.5
脱 脂 心 材	t-SO ₂	0.0	18.3	21.3	24.7	35.2	61.0
	f-SO ₂	0.0	19.2	27.5	17.5	22.5	25.4
	c-SO ₂	0.0	10.0	+3.3	53.3	85.8	203.3
辺 材	t-SO ₂	0.0	16.0	(20.2) 19.0	(34.5) 24.7	(34.8) 35.3	(54.7) 46.5
	f-SO ₂	0.0	18.8	(18.3) 19.6	(29.4) 29.4	(21.7) 25.2	(24.0) 15.6
	c-SO ₂	0.0	5.0	(45.0) 16.7	(53.3) 39.2	(87.5) 75.8	(177.5) 170.0

() は気乾 (A) の場合.

第 2 表 (2)
K 法 (減少率 %)

蒸 解 過 程		①	⑥	②	③	④	⑤
心 材	t-SO ₂	0.0	18.7	24.3	22.7	32.2	29.0
	f-SO ₂	0.0	20.8	24.2	21.7	29.2	16.5
	c-SO ₂	0.0	10.0	25.0	44.2	73.3	172.5
脱 脂 心 材	t-SO ₂	0.0	17.5	21.7	22.0	27.5	19.8
	f-SO ₂	0.0	15.0	24.2	19.4	26.3	6.5
	c-SO ₂	0.0	27.5	3.3	46.7	68.3	190.8
辺 材	t-SO ₂	0.0	12.7	18.7	24.3	29.7	18.7
	f-SO ₂	0.0	11.0	16.9	20.4	29.2	7.1
	c-SO ₂	0.0	19.2	25.8	40.0	60.8	153.3

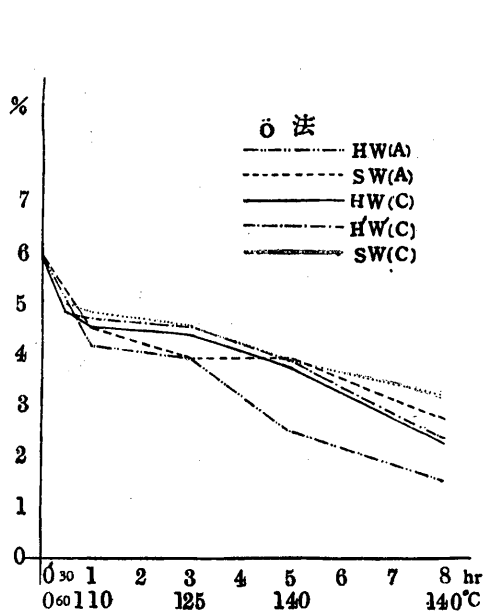
第 2 表 (3)
P 法 (減少率 %)

蒸 解 過 程		①	⑥	②	③	④	⑤
心 材	t-SO ₂	0.0	17.3	25.3	26.0	31.2	58.8
	f-SO ₂	0.0	—	—	—	—	—
	c-SO ₂	0.0	—	—	—	—	—
脱 脂 心 材	t-SO ₂	0.0	18.3	21.5	23.7	29.3	56.5
	f-SO ₂	0.0	—	—	—	—	—
	c-SO ₂	0.0	—	—	—	—	—
辺 材	t-SO ₂	0.0	17.7	18.7	24.7	31.5	42.0
	f-SO ₂	0.0	—	—	—	—	—
	c-SO ₂	0.0	—	—	—	—	—

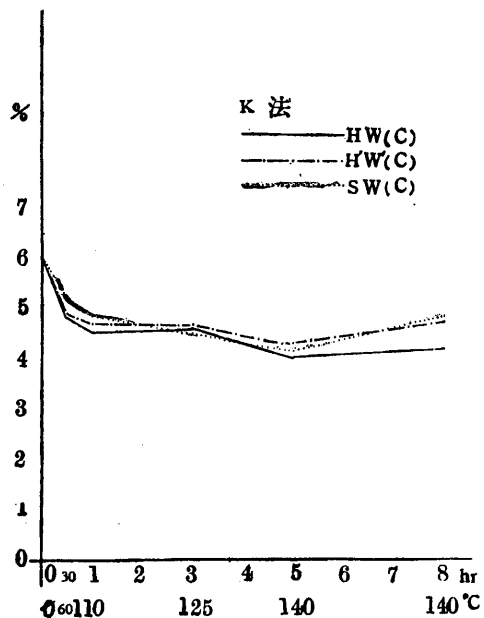
実験結果の考察

A. 蒸解液（廃液）中の亜硫酸定量法に関する比較

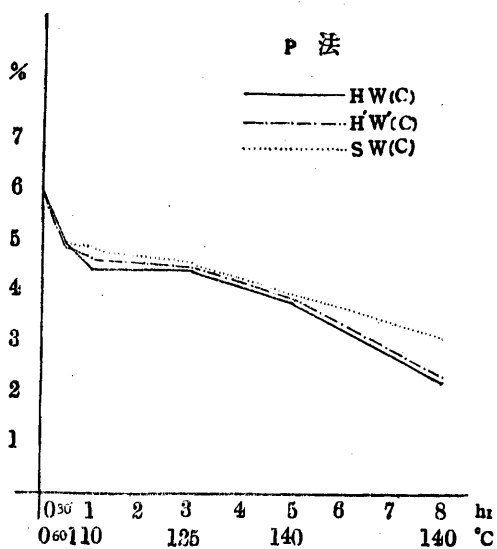
先づ第2表第9～11図に就いて、P法は蒸解の中期過程③までは、全亜硫酸と遊離亜硫酸量とは殆ど全く等しい。全亜硫酸と云うも実は遊離亜硫酸のみを表示している訳であるが、蒸解の後期に至つては、O法によつては定量し得ない緩結合亜硫酸量を、其の量は僅少ではあるが含有する為め、過程③までは心、辺材の両場合ともよき一致を示



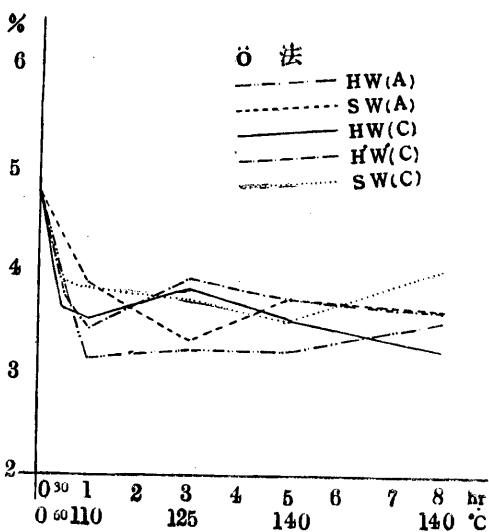
第2図. T.SO₂



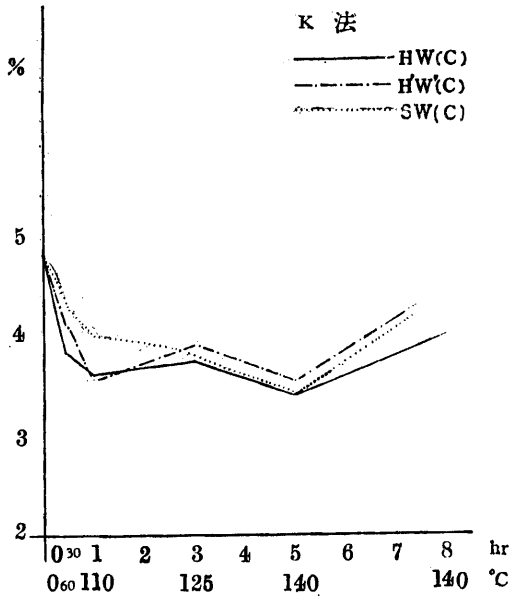
第3図. T.SO₂



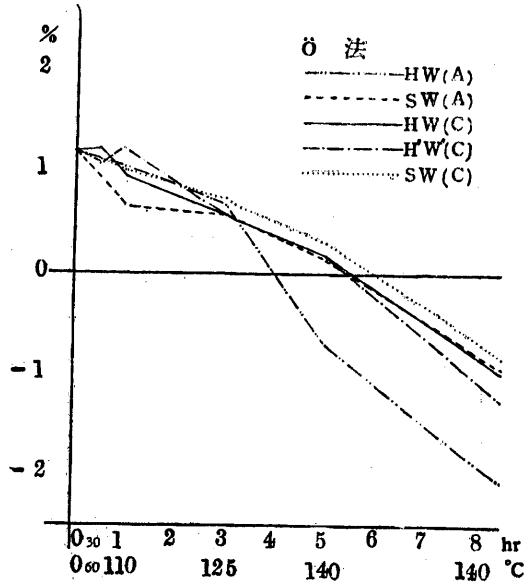
第4図. T.SO₂



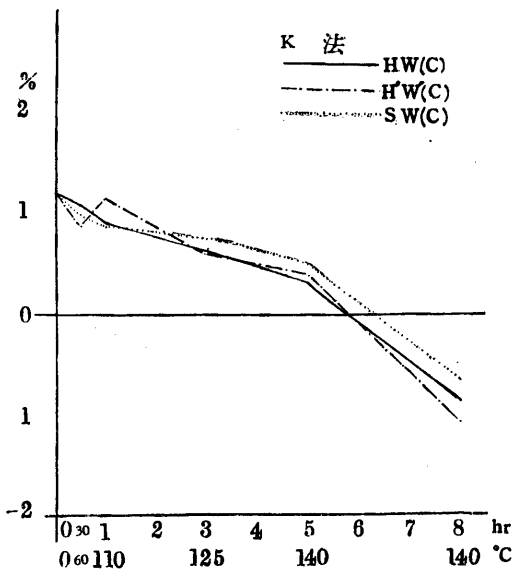
第5図. F.SO₂



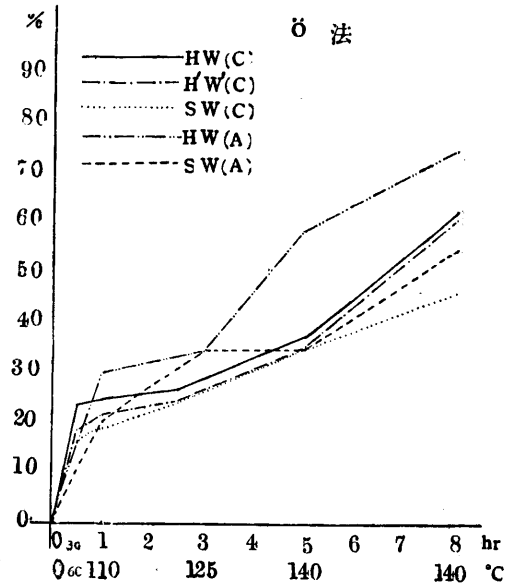
第6図. F. SO₂



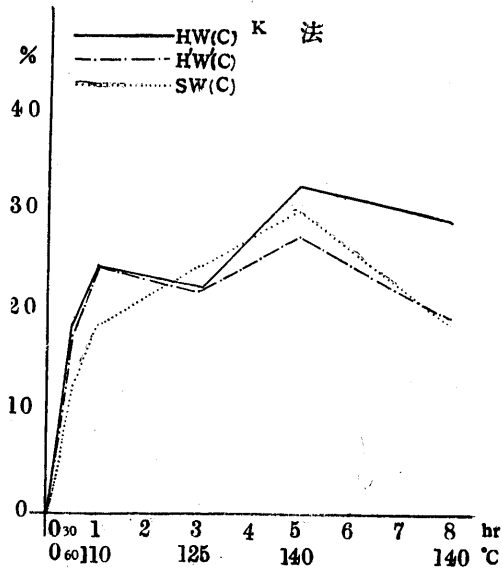
第7図. C. SO₂



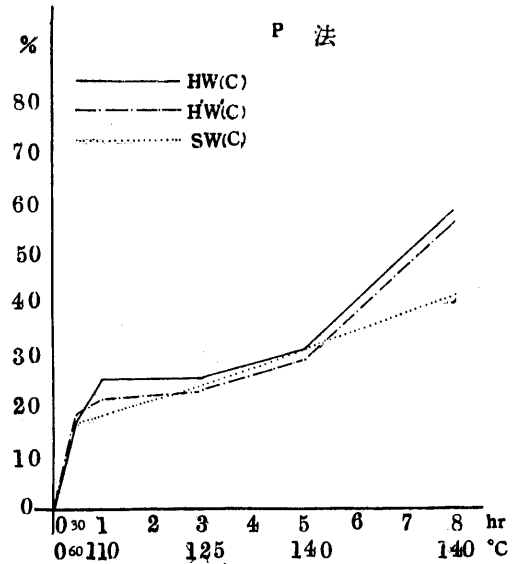
第8図. C. SO₂



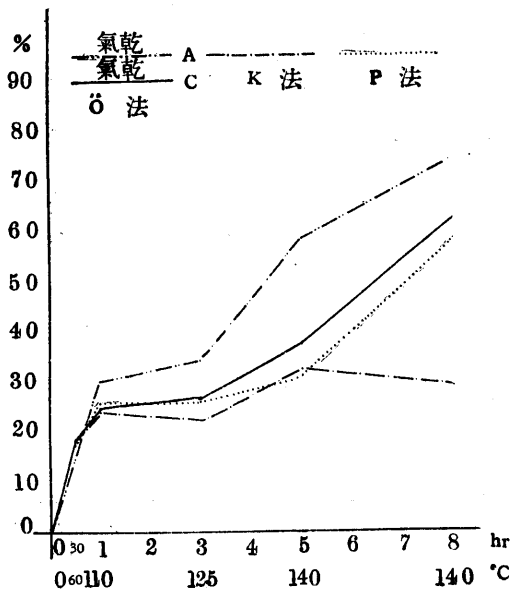
第9図. T. SO₂ (減少率)



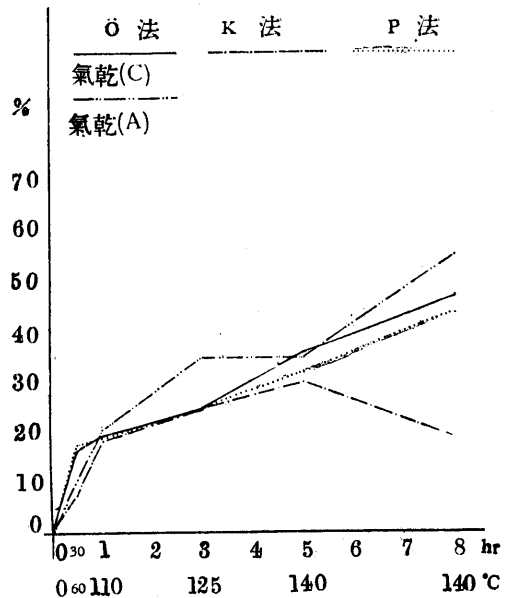
第10図. T.SO₂ (減少率)



第11図. T.SO₂ (減少率)



第12図. HW T.SO₂



第13図. SW (T.SO₂)

し、爾後の過程に至り、僅少の差異を持續し乍らも両測定法による数値は並行している。然るにK法のみは過程④—⑤に於ては、他の二法と較べ、異常な数値を示している。次に結合亞硫酸が測定出来る \bar{O} 法とK法（第9, 10図）とは、蒸解の極めて困難な心材の氣乾（A）の場合を暫く措けば、辺材、心材の両場合ともに、略一定の差を示し乍らも大方並行し類似の曲線を示している。以上より略明かである如く、最も普通に使用される \bar{O} 法は有機物と緩く結合せる緩結合亞硫酸の定量値を含まない為め、蒸解の中期以降に於ては、全酸としての数値は他の二法に較べ若干低少な値を示すが、本実験結果より云えば、実用的には、簡便法として使用しても大なる誤差はないものと考えられる。然しK法は蒸解の中期以降に於ては、緩結合亞硫酸量を略P法に近く、正確に示すが如くであるが、蒸解末期の結合亞硫酸（廢液に於ては、獨逸公定法による生成有機酸）量の数値は常に負数となり、結合酸としての意味はない。即ちK法とP法とは、緩結合亞硫酸量の点に就いては略よき一致を示している。之を要するに、蒸解最終の廢液に就いては、P法により全亞硫酸と遊離亞硫酸とを定量し、緩結合亞硫酸を算出し、次に \bar{O} 法による遊離亞硫酸量を控除して、生成（有機）酸量とするが最も迅速で比較的確実のようである。

B. 内地落葉松心、辺材別の差異による蒸解液中の亞硫酸の変化に及ぼす氣乾の影響

前述の如く、第1表、第2表、第2—13図は、内地落葉松の心材、アセトンにて心材樹脂分を完全に抽出除去せるもの（これを脱脂心材と仮稱し、H' W'にて表わした）及び辺材の蒸解中の各過程に於ける蒸解藥液濃度の変化を前記三測定法により定量した結果を総括したのであるが、先づ第1表、第2, 3, 4図によつて、全亞硫酸量の変化に就いて考察するに、内地落葉松はその心、辺材別の差異により又氣乾することにより、実に藥液中の總亞硫酸量の消費又は吸収狀況の昭著な差異を指示し、特に氣乾（A）（木粉として殆ど放置乾燥しなかつた場合）に於ける心材と辺材との全亞硫酸濃度減少曲線の傾斜は、氣乾（C）の場合と比較対照して誠に興味があり、注目すべきである。氣乾すれば、落葉松の心材は辺材に対比し、実に判然たる変化を示すことは、氣乾の及ぼす著しい影響の一と言へよう。即ち蒸解の初期⑥—②と後期④—⑤とに於いて相異が生じ、中期②—③—④は殆ど全く同じで、近似の傾斜となつてゐることも面白い。而して心材を脱脂した場合も亦殆ど心材と同様で並行し、全過程を通じ特異の現象はない。次に落葉松中の心材と辺材の差異による遊離亞硫酸の消費量の差異は、 \bar{O} 法、K法（第5, 6図参照）の示す如く、蒸解の過程③までに於ける変化で、初期⑥—②に於ては、或る差異を生ずる点は極めて注意すべきであろう。これは恐らく、氣乾（A）に於いても全く同様であつたであろうことは、後報に於いて述べるが、兎も角も、氣乾することによつて、心、辺材の差別により、蒸解の初期過程に於ける蒸解液中の遊離亞硫酸量の吸収乃至消費の量は、本條件下に於ては、丁度略半減していることは留意すべき点である。而して氣乾（A）に於ては、過程③に至りて再び心材も辺材も殆ど相一致するが如き状態を示しているのであるが、氣乾（C）に於ては、過程③の略直前（第5図）にて再会するが如き僅少の濃度差を指示している。然し乍ら、過程③—④にかけては、氣乾（A）の場合は、再度心、辺材間では相当量の懸隔を生じてゐるのに反し、氣乾（C）の場合は、全く接近並行し、後期に到つて始めて相違を示し、蒸解困難なる心材は辺材に比し、遊離亞硫酸が多量

消費されている。而して気乾 (C) の脱脂心材の場合の過程 ② に於いては、心材の場合よりも若干より多く吸収し、それ以降の過程に於いては殆ど合致せん許りに接近していることは、主として終期の蒸解液に適用して比較的正確な P 法の示す第 6 図によつて明かであろう。最後に結合亜硫酸の変化 (第 7, 8 図 参照) に就いては、内地落葉松辺材の気乾によるこの変化は、蒸解初期に於いて相当著しく現われ、気乾すれば、却つて結合亜硫酸を遙かに少く吸収又は消費するのであるが、中期より後期にかけては、殆ど差異が見られない。落葉松の心材は気乾しても、蒸解の中期 ③ 頃までは、変化が少いのであるが、中期以降の相違は実に著しい。換言すれば、結合亜硫酸量の負は即ち生成 (有機) 酸類の量を指示する訳で、気乾 (A) の心材に於いては、蒸解開始後 4 時間位 (中期) (第 7 図) にして既に結合亜硫酸と同時に塩基性メジウムも消費し尽されるに反して、辺材は心材におくれること約 1 時間半 (第 7, 8 図) の後である。而して気乾 (C) に於いては、心材も辺材同様、蒸解の後期に入つて始めて結合亜硫酸は消失する。即ち心、辺材別の差異による顯著なる相違は殆ど消滅しているが、依然として心材は辺材より約 20 分位早く消費し尽されるであろうことは、前図より推測される。尙心材を前処理した場合、即ち脱脂心材の場合の状態は、更に心材無処理の場合よりも早く (その差異は僅少であろう) 結合亜硫酸は消費する。別言すれば、蒸解液中に次第に亜硫酸以外の酸性成分の生成増大を見ることは明瞭である。而して尙脱脂心材の場合は、蒸解の極めて初期 ⑥ を除き、③ までは却つて結合亜硫酸消費量は少なく、中期は心材無処理の場合に全く一致し、後期の初めに至り、俄然最も早く結合亜硫酸を失ふことは前述の如くであるが、大差はない。

総 括

(1) 内地落葉松を心、辺材別に木粉として 1 年間気乾したものに就いて、同一条件下に蒸解し、蒸解中の数過程に於ける蒸解液中の亜硫酸の定量を行つた。

(2) 蒸解液中の亜硫酸の定量法中常用される Winkler Oeman 氏法は、全蒸解過程を通じて使用することは、簡便法としては許容されてよいと考えられるが、蒸解中期より後期にかけて生ずる緩結合亜硫酸の定量が出来ないことは不便であるが、その量は僅少であること、Klason 氏法は蒸解後期に於ける全亜硫酸、遊離亜硫酸の定量値が信頼出来ないこと、Partansky 氏法は蒸解初期に於ける結合亜硫酸又は半遊離亜硫酸が測定されないことを比較論述した。

(3) 内地落葉松を心、辺材別に木粉として気乾しない場合の蒸解過程中的亜硫酸の定量結果 (既報) と気乾した場合の本報の結果とより、内地落葉松心材は気乾することにより、蒸解の困難性は可なり著しく緩和されることを薬液濃度の消費の面から明かにした。

参 考 文 献

- (1) 渡部常樹：人絹界，第5号，第11卷（昭18）。
- (2) 同：纖維科学，第12号，第11卷（昭18）。
- (3) Oeman, Massanalytische Verfahren u. deren Anwendung in Zellstoffabriken (1928); C. G. Schwalbe and R. Sieber, Chem. Betriebs-kontrolle Zellstoff- u. Papier Industrie, 3 Auflage, 219 (1931).
- (4) P. Klason, Kemist Techniska Under-sokninger rörande Sveriges Industriellt viktigaste Traslag, IV; C. R. Bergson, Beiträge zur Kenntnis des Sulfit-Zellstoff Verfahrens, 4 (1937); 厚木, バルブ及紙; 右田, バルブ及製紙工業実験法。
- (5) A. M. Partansky and H. K. Benson, Paper Trade J., 102, No. 7, 29 (1936).

S u m m a r y

(1) The sulfite contents in the sulfite liquor are determined at the several steps during the digestion with Karamatsu by means of three kinds of the determination method.

(2) The author stated that Oeman's method is allowed to use as the simple and quick method during the all digestion steps and by Klason's method can not be determined the contents of f-SO₂ and t-SO₂ at the last step of the cooking and by Partansky's method can not the content of c-SO₂ or half free SO₂ be determined.

(3) One part of the effects of the seasoning as the sawdust of Karamatsu heart wood upon the digestion is explained by means of comparing the sulfite contents in the liquors.