

内地落葉松の黒煮に就いて（第3報）：落葉松黒煮現象の蒸解初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/10.15017/21161>

出版情報：九州大學農學部學藝雜誌. 12 (3), pp.213-223, 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3報)

落葉松黒煮現象の蒸解初期に於ける
機構に就いて

渡 部 常 樹

Studies on the black digestion of *Larix Kaempferi* Sarg.
(Karamatsu) 3. On the mechanism of the black
digestion with Karamatsu at the early
step by sulfite method

Tsuneki Watanabe

緒 言

前報に於いては、内地落葉松の心、辺材別による蒸解中の数過程に於ける蒸解液（廃液）中の蒸解に有効にして不可缺の主要成分たる亜硫酸の変化に就いて報告したので、本報に於ては、亜硫酸以外の蒸解液中の成分の分析結果を述べ、該結果と前報並に既報¹⁾等を総括して、落葉松心材の黒煮現象生起の初期蒸解過程に於ける機構を考察する。

実験の方法と結果

蒸解液又は廃液分析法の概要

全硫黄化合物 気乾 (A) の場合¹⁾は、酸化剤としてアルカリ性過マンガン酸加里を用いたのであるが、気乾 (C) の場合は F. A. K. ²⁾法と同じく過酸化ナトリウムを使用する方法に拠つたが、細粉状の水酸化ナトリウムに代えるに、其の水溶液を以てし、又内田³⁾氏に倣い、炭酸曹達と過酸化ナトリウムとの比を 2:1 とした。

硫酸 一般にザンデル⁴⁾氏法が推奨されている。丸沢⁵⁾氏、パルタンスキー⁶⁾氏等に依れば、該法に於て、水素又は炭酸瓦斯気流中に於て操作するを要しないので、速かに定量するためこれを排して行つた。

揮発性酸（醋酸）廃液中の揮発性有機酸は、主として醋酸⁷⁾及び蟻酸より成るが、種々の物質が混在する為め、正確なる定量は却々困難の如くである。充分静置した廃液の上澄液を中和後中性揮発性成分を蒸溜し去つた残渣を遠心分離器にかけ、亜硫酸バリウム、炭酸バリウムの沈澱を除き、4N 硫酸 15 cc を加えて酸性とし、400 cc の溜出液を集め試料とし、一定量を採り、0.1N NaOH を用いて滴定し、別に $\frac{N}{50}$ 沃度溶液にて滴定し、醋酸として算出した。

生成 (有機) 酸類 F. A. K.²⁾ 法により酸度と沃素価とより算出した。

酸度 アルカリを用いて滴定する簡便法により、一定の稀釈度即ち 100 cc に稀釈して定量を行つた。

ガラクトン、ガラクトーズ、ガラクトロン酸類 木材分析の場合と同様に、硝酸³⁾化による粘液酸として定量するドール³⁾氏法により定量し、ガラクトンとして算出した。

糖の定量 常法ペルトランド氏法により定量したが、充分静置した上澄液を一定量に稀釈し、1N NaOH にて中和後定量に附した。

フルフラール 中性揮発性成分を溜出したものに就いて、佐々木⁹⁾氏法を採用して定量

第1表：(第1~7図)

蒸 解 過 程		①	⑥	②	③	④	⑤
心	酸 度 0.1N NaOH cc	15.00	11.46	(10.02) 11.08	(10.22) 12.08	(10.10) 11.19	(11.11) 10.19
	全硫黄化合物 mg S	—	18.1	(3.2) 16.1	(14.0) 16.5	(11.7) 19.5	(12.7) 19.3
	硫 酸 mg S	—	5.9	1.9	2.5	3.3	3.9
	揮発性有機酸 mg CH ₃ COOH	0.00	0.28	0.52	1.25	1.78	1.73
材	還元糖 mg グルコース	0.0	7.9	(15.7) 20.3	(26.3) 36.4	(82.9) 66.7	(90.9) 72.6
	(ガラクトン) 粘 液 酸 mg	—	(2.9) 2.6	(7.4) 6.6	(10.8) 9.6	(14.7) 13.1	(8.7) 7.8
	フルフラール mg	0.00	0.34	0.38	0.26	0.06	0.18
	硫 度 0.1N NaOH cc	15.00	11.88	10.97	12.42	11.43	11.25
脂	硫黄化合物 mg S	—	20.7	20.1	22.8	22.3	21.3
	硫 酸 mg S	—	5.5	6.0	5.8	5.6	4.7
	揮発性有機酸 mg CH ₃ COOH	0.00	0.62	0.48	1.06	1.73	2.02
	還元糖 mg グルコース	0.0	8.1	9.0	29.2	57.4	92.4
材	(ガラクトン) 粘 液 酸 mg	—	(3.6) 3.2	(10.3) 9.2	(13.2) 12.8	(16.1) 14.4	(9.2) 8.6
	フルフラール mg	0.00	0.32	0.24	0.16	0.12	0.32
	酸 度 0.1N NaOH cc	15.00	12.03	(12.36) 12.12	(10.66) 11.91	(11.69) 11.32	(11.57) 12.41
辺	全硫黄化合物 mg S	—	19.0	(9.5) 22.3	(8.0) 22.0	(13.3) 23.1	(14.5) 21.4
	硫 酸 mg S	—	1.9	6.5	5.7	4.3	2.7
	揮発性有機酸 mg CH ₃ COOH	0.00	0.38	0.43	1.39	1.87	3.22
	還元糖 mg グルコース	0.0	5.15	(3.6) 12.0	(22.4) 15.9	(43.9) 41.8	(72.0) 79.3
	(ガラクトン) 粘 液 酸 mg	—	(1.0) 0.9	(2.5) 2.2	(5.6) 5.0	(10.4) 9.3	(4.0) 3.6
	フルフラール mg	0.00	0.30	0.22	0.28	0.08	0.17

() は気乾 (A) の場合。

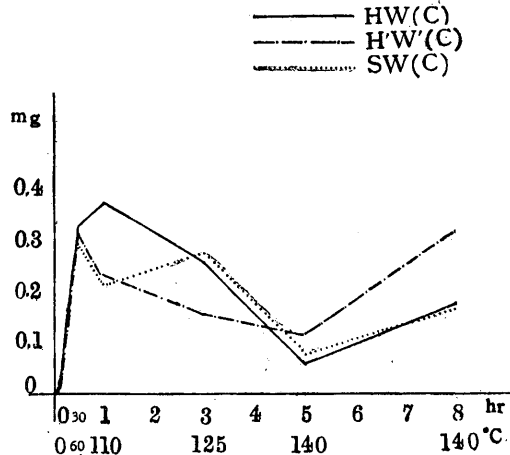
を行つたのである。

以上の外に尙定量すべき成分も考慮されるのであるが、内地落葉松心材の亜硫酸蒸解の場合、その蒸解中に次第に強き酸性成分の生成増大する状態を、辺材の場合と対比して、明瞭にすることが出来れば、黒煮現象の機構は略解明されることになる。次に其の実験の結果を一括表示すれば、第1表、第1～7図の如くである。

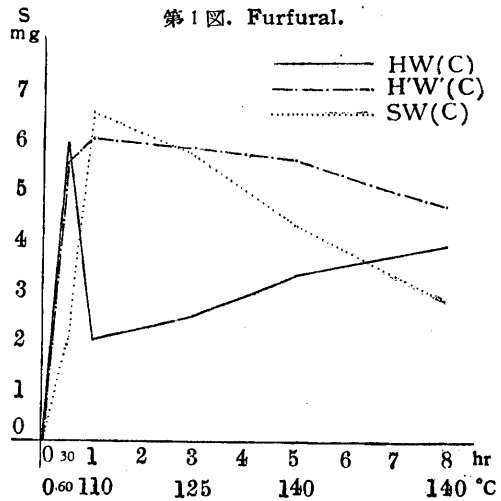
蒸解の初期に於ける内地落葉松心、辺材別の差異による亜硫酸蒸解液とガラクトンとの関係（所謂黒煮現象の初期の機構に就いて）

著者は嘗て蒸解難易に差別のある数種の落葉松類を試料として、その薬液浸透とパルプ化の難易との関係¹⁰⁾に就き実験した結果、チップを試料として使用する場合に於ては、総亜硫酸主として遊離亜硫酸は、蒸解の極めて初期（過程⑥位の時）ほど、蒸解難易の区別により、その吸収又は消費量に確然たる相違が認められ、凡そ蒸解の困難なものほど、遊離亜硫酸をより少く吸収又は消費し、中期より末期に進むに従ひ、蒸解の難易による差異は混沌として消滅したことを発表した。然るに木粉状試料を使用した本研究^{1)前報)}に於ては、蒸解の比較的初期過程②に於ては、蒸解困難な心材は蒸解の容易な辺材に比し、却つて遊離亜硫酸を遙かに多量消費しているのである。この点に関しては既報に於て、単に蒸解液の亜硫酸濃度曲線の傾斜状況と残留木粉中の多糖類の状態等より判断して、斯る

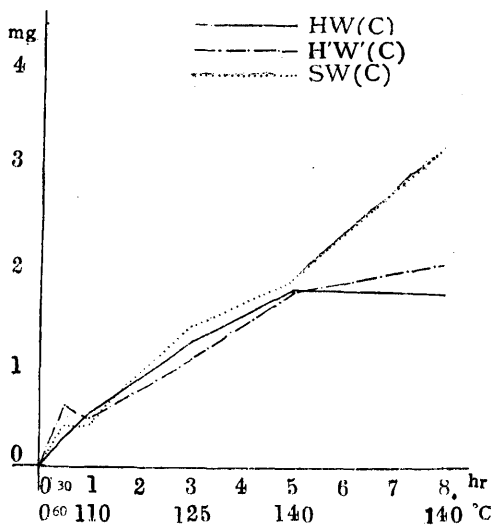
事實は、主としてd-ガラクトース6分子とd-アラビノース1分子に加水分解され易い水溶性ε-ガラクトンが溶出分解し、蒸解液中のHSO₃と不安定な複合化合物を生成した後、これが分解するためであろうと、遊離亜硫酸消費量と還元糖の生成量やガラクトースが他のヘクソースと化学的性質に相違の存する点等をあげて、推論したのであつた。換言すれば、恐らくは、ヘツググランド¹¹⁾氏の言ふ酸性強き亜硫酸、重亜硫酸塩又は亜硫酸塩溶液に於ては、稀れに生成する糖、ヂスルフォン酸化合物を中間反応生成物として経過するものであろうと。然るに前報に示した如く、1年間木粉状として気乾した場合の気乾(C)に於ても、過程②に於ては、心材は辺材より遊離亜硫酸を多量（気乾



第1図. Furfural.



第2図. Sulphuric acid.



第3図. Acetic acid.

(A) に於ける半量ほど) を依然消費乃至は吸収しているのである。抑々もかかる相違の生ずる原因として考えられる事項は、(1) 心材樹脂分中の特殊フェノール性成分の爲めであるか、(2) 心材リグニンが辺材リグニンとその性質に差異があるために消費されたのか、(3) 心材含有の水溶性多糖類のために消費されているのか等の3点であらう。先づ(1)に対しては、気乾(C)の試料よりアセトンにて抽出分離した心材樹脂分のみを蒸解液に及ぼす実験として、同一濃度(t-SO₂ 6.0%, f-SO₂ 4.8%, c-SO₂ 1.2%)の蒸解液に風乾心材試料100瓦に相当

第2表: Ö法による場合

蒸 解 過 程		⑥	②	③	④	⑤
心脱 材脂	心材 T.SO ₂ %	0.01	0.20	0.12	0.14	0.08
	F.SO ₂ %	0.15	— 0.05	0.11	0.14	0.31
	C.SO ₂ %	— 0.14	0.25	0.01	0.00	— 0.25
辺 材	心材 T.SO ₂ %	0.15	(0.38) 0.34	(0.00) 0.12	(1.43) 0.13	(1.20) 0.95
	F.SO ₂ %	0.23	(0.75) 0.33	(0.10) — 0.06	(0.54) 0.01	(0.10) 0.78
	C.SO ₂ %	— 0.08	(—0.38) 0.01	(—0.08) 0.18	(0.89) 0.12	(1.10) 0.15

() は気乾(A)の場合。

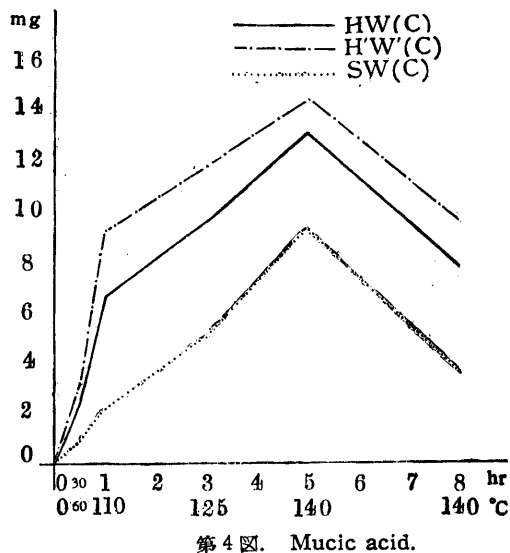
K法による場合

蒸 解 過 程		⑥	②	③	④	⑤
心脱 材脂	心材 T.SO ₂ %	0.07	0.16	0.04	0.28	0.55
	F.SO ₂ %	0.28	— 0.10	0.11	0.14	0.48
	C.SO ₂ %	— 0.21	0.26	(—0.03)* 0.03	(—0.08)* 0.06	(0.07)* — 0.23
辺 材	心材 T.SO ₂ %	0.36	0.34	0.10	0.15	0.62
	F.SO ₂ %	0.46	0.35	0.06	0.00	0.45
	C.SO ₂ %	— 0.10	0.01	(0.21)* 0.05	(0.00)* 0.15	(0.17)* 0.20

() * は緩結合酸の差。

する 209 cc (心材の容積重 0.48) のガラス棒を以て木粉試料に代え、心材と辺材との含

有樹脂分量の差異丈の心材樹脂量を添加し、蒸解液の濃度変化を調べたが、単にガラス棒のみを以てしたコントロールの場合と殆ど差異は見出されなかつたのである。尙、今、一見して判然たらしめるため、前第2報の第1表から、気乾(C)に於ける心材の場合と心材を前処理した脱脂心材の蒸解中の各過程に於ける夫々の亜硫酸濃度の差を上段に、下段に、心材と辺材との蒸解液亜硫酸濃度の差異を掲載すれば、第2表の如くである。上表により心材樹脂分の亜硫酸蒸解液に対する作用を考察するに、過程②に於ては遊離亜硫酸は却つて脱脂した場合の方が多く吸収し、結合亜硫酸は心材無処理の場合の方がより多く吸収又は消費する如き結果を示している。即ち過程②に於ては、少なくとも遊離亜硫酸と心材樹脂との間には、化学的变化は先づ惹起されてはいないと考えるべきである。尙落葉松の心、辺材別による含有樹脂分の各種溶剤による抽出量並に2,3の化学的性質を一括表示すれば、第3,4表の如くであり、心、辺材別による大なる差異は見出されないものである。



第3表: 心材中の樹脂分

気乾	(A)	(C)	(A)	(C)	(A)	(C)	(A)	(C)
溶剤	抽出率%		色相		透明度		屈折率	
(1:1) アルコール・ベンゼン	4.66	5.48	黒褐色	黒褐色	不均	不均	—	—
ベンゼン	0.89	1.45	黄色	黄褐色	不均	不均	1,532 (35°C)	—
エーテル	1.34	2.42	稀黄色	上部黄褐色 下部褐色	不均	不均	1,151 (23°C)	—
アセトン	5.19	5.91	赤褐色	底部乾固 褐色	不均	不均	—	—
平均	3.02	3.82	—	—	—	—	1,342	—
気乾	(A)	(C)	(A)	(C)	(A)	(C)	(A)	(C)
溶剤	酸価		エステル価		鹼化価		沃素価	
(1:1) アルコール・ベンゼン	169.8	148.1	182.3	66.5	352.1	213.6	—	19.7
ベンゼン	73.6	68.6	126.0	81.1	199.6	136.3	168.8	23.6
エーテル	134.2	101.2	201.7	187.4	335.9	288.5	98.0	12.9
アセトン	160.4	126.2	195.0	122.4	355.4	288.5	—	30.4
平均	134.5	111.1	176.2	114.4	310.8	231.7	133.4	21.7

第 3 表: 辺 材 中 の 樹 脂 分

気 乾	(A)	(C)	(A)	(C)	(A)	(C)	(A)	(C)
溶 剤	抽 出 率 %		色 相		透 明 度		屈 折 率	
(1:1) アルコール・ベンゼン	1.87	2.21	黒褐色	黒褐色	不 均	不 均	—	—
ベ ン ゼ ン	0.66	0.68	黄 色	褐 色	半 均	半 均	1,517 (41°C) 1,133 (23°C)	—
エ ー テ ル	0.74	0.70	乳黄色	褐 色	透 均	不 均	1,528 (41°C)	—
ア セ ト ン	2.15	2.75	黒褐色	底部乾固 褐色	透 均	不 均	—	—
平 均	1.36	1.59	—	—	—	—	1,523	—

気 乾	(A)	(C)	(A)	(C)	(A)	(C)	(A)	(C)
溶 剤	酸 価		テステル価		鹼 化 価		沃 素 価	
(1:1) アルコール・ベンゼン	133.9	148.4	71.8	58.7	210.7	207.1	—	—
ベ ン ゼ ン	74.0	68.2	162.1	56.5	236.1	124.6	143.3	—
エ ー テ ル	113.4	168.0	272.3	191.6	385.7	359.5	120.6	—
ア セ ト ン	155.7	147.3	197.4	124.8	353.1	272.1	—	—
平 均	120.5	133.0	175.9	107.9	296.4	240.9	132.0	—

第 4 表: (気乾による増減率)

(心 材)						
溶 剤	抽 出 率	酸 価	エステル 価	鹼 化 価	沃 素 価	
アルコール・ベンゼン	+ 17.5	— 12.8	— 63.5	— 39.3	—	—
ベ ン ゼ ン	+ 61.7	— 6.8	— 35.6	— 31.7	—	86.0
エ ー テ ル	+ 80.6	— 24.5	— 7.1	— 14.1	—	86.8
ア セ ト ン	+ 13.9	— 21.3	— 37.2	— 18.8	—	—
平 均	+ 43.4	— 16.4	— 35.9	— 26.0	—	86.4

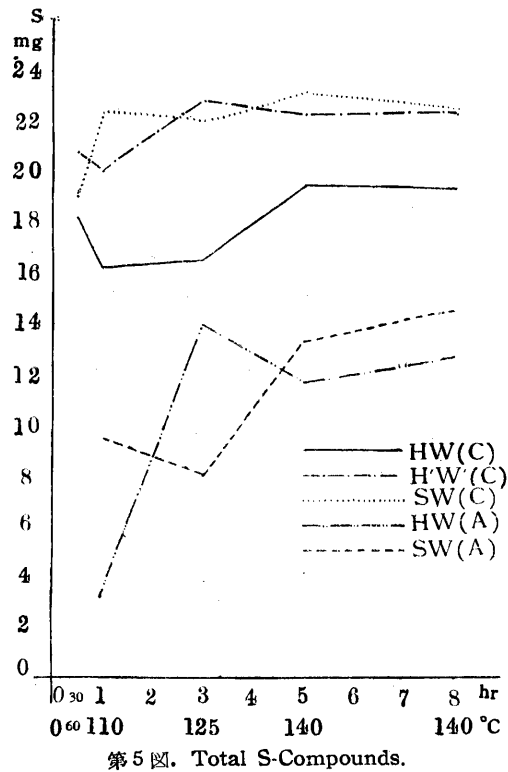
(辺 材)						
溶 剤	抽 出 率	酸 価	エステル 価	鹼 化 価	沃 素 価	
アルコール・ベンゼン	+ 15.4	+ 6.4	— 18.2	— 1.7	—	—
ベ ン ゼ ン	+ 3.0	— 7.8	— 65.1	— 47.2	—	—
エ ー テ ル	— 5.4	+ 32.5	— 29.6	— 6.8	—	—
ア セ ト ン	+ 27.9	— 5.4	— 36.8	— 22.9	—	—
平 均	+ 10.2	+ 6.4	— 37.4	— 19.7	—	—

扱(2)に対しては、過程②に於ける気乾(A)の場合のリグニンの溶出量は、心材では3.42g、辺材では2.34gであり、気乾(C)に於ては、心材では殆ど溶出せず、辺材

では 1,48 g となり相当に減少している。即ち心、辺材別の差異により同一過程時に於けるリグニンの溶出状態は相違し、又この相違は気乾によつて変化し、減少している。尙最近¹²⁾ 著者らの実験にては、硫酸法による心材リグニン辺材リグニン間には、明かに質的に相違があること又この相違は気乾放置により減少することを知見したのであるが、過程②の如き蒸解の初期過程に於て既に心材リグニンは辺材リグニンより、気乾(A)に於ては 0,70%，気乾(C)に於ては 0,35%の多量の亜硫酸を吸着又は消費するものとは考えられぬこともなくはないが、其れでは蒸解の後期に於ける亜硫酸消費量の状態に就いて、心材対辺材の差異が説明し難い。

最後に(3)の考察に対しては、今過程②に於ける落葉松心、辺材別の多糖類の蒸解状態を一括表示すれば、第

5表(1)(2)の如くである。この過程②に於ける蒸解液中の還元性物質(ペルトランド氏法による測定値、第1表参照)をガラクトースの量にて表わし、更に其の中のアルデ



第5表(1)

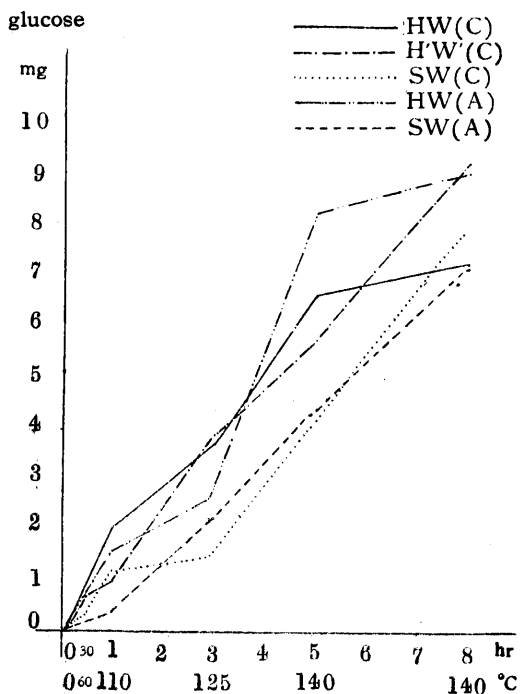
材 別	心 材		辺 材	
	(A)	(C)	(A)	(C)
(x ₁) 原 ベントザン %	10.03	10.55	9.34	9.62
残 留 " %	6.51	9.20	7.02	9.40
(a ₁) 溶 出 " %	3.52	1.35	2.32	0.22
(x ₂) 原 マンナン %	4.66	7.25	7.32	8.74
残 留 " %	3.63	7.07	5.94	6.93
(a ₂) 溶 出 " %	1.03	0.18	1.38	1.81
(x ₃) 原 ガラクタン %	5.28	6.94	2.06	3.44
残 留 " %	0.13	1.97	0.90	1.95
(a ₃) 溶 出 " %	5.15	4.97	1.16	1.49
溶出全多糖類 %	9.70	6.50	4.86	3.52
溶出(マンナン+ガラクトン)%	6.18	5.15	2.54	3.30
溶出(多糖類+r-繊維素) %	9.70	6.88	6.50	3.50

第 5 表 (2):

マンナン, ガラクタンの溶出率 (%)

	気乾 (A) $(a_2 + a_3/x_2 + x_3) \times 100$		気 乾 (C) $(a_2 + a_3/x_2 + x_3) \times 100$	
心 材	6.18	62.2	5.15	36.3
辺 材	2.54	27.1	3.30	27.1

ヒド基として算出し, このアルデヒド基量が蒸解液中に溶出して居るガラクトンに基くものか, 或は溶解多糖類全体に関係あるものか, 將又多糖類と全纖維素中の水溶性 γ -纖維素等によるものであるかを吟味するため, 例えば還元性基量対ガラクトン溶出量の比の気乾 (A) 及気乾 (C) に於ける % を求め, 又この比の心材対辺材の比を求めて, これら



第 6 図. Reduced Sugar.

第 6 表:

(生成アルデヒド基量 / 溶出ガラクトン量) $\times 100$

気乾	(A)	(C)
心材	2.84 $\frac{(1.00)}{(1.00)}$	6.26 $\frac{(1.00)}{(2.21)}$
辺材	4.71 $\frac{(1.66)}{(1.00)}$	10.60 $\frac{(1.69)}{(2.25)}$

(生成アルデヒド基量 / 溶出多糖類量) $\times 100$

気乾	(A)	(C)
心材	1.47 $\frac{(1.00)}{(1.00)}$	4.62 $\frac{(1.00)}{(3.14)}$
辺材	1.09 $\frac{(0.74)}{(1.00)}$	4.25 $\frac{(0.92)}{(3.90)}$

(生成アルデヒド基量 / 溶出[多糖類 + γ -纖維素]) $\times 100$

気乾	(A)	(C)
心材	1.47 $\frac{(1.00)}{(1.00)}$	3.57 $\frac{(1.00)}{(2.43)}$
辺材	0.61 $\frac{(0.42)}{(1.00)}$	4.03 $\frac{(1.11)}{(6.61)}$

を一括表示すれば第 6 表の如き結果を得る. 斯る考え方より云えば, 蒸解液中の還元性基量は大体落葉松中の溶出ガラクトンに基くものと考えてよいようである. 次に過程 ②に於ける心材と辺材の遊離亜硫酸濃度差対溶解ガラクトン量, 対溶解全多糖類量, 心材と辺材の溶解多糖類の加水分解比, 蒸解速度恒数比 (第 5 報参照) 等の関係を表示すれば, 第 7 表の如くとなる. 又気乾 (C) の過程 ⑥ に就いては, 第 8 表の如くである. 扱て, 丸沢¹²⁾氏, ヘツググルド¹³⁾氏等によれば, アルドーズは亜硫酸溶液, 酸性亜硫酸塩溶液, 亜硫酸塩溶液等に於ては

第 7 表

過 程 ②

気 乾	f-SO ₂ (%)	HSO ₃ ' (%)	溶 出 ガラクトタン	(差=G)	(HSO ₃ '/G)×100	(A)/(C)
(A)	0.75	0.95	心材 5.15 辺材 1.16	3.99	23.81	1.97
(C)	0.33	0.42	心材 4.97 辺材 1.49	3.48	12.07	1.00

Kg×10 ³ 比		(A)/(C)	生 成 ガラクトース	(差)	HSO ₃ ' ガラクトース	× 100 (A)/(C)
心 61.7	4.47	2.00	心 1.53	1.19	79.83	1.81
辺 13.8			辺 0.34			
心 21.0	2.23	1.00	心 1.93	0.95	44.21	1.00
辺 9.4			辺 0.98			

ガラクトース ガラクトタン		× 100 比	(A)/(C)	溶出多糖類 (差)	HSO ₃ '/(差)×100	(A)/(C)
心 29.71	1.01	1.71	心 9.94	4.91	19.35	1.48
辺 29.31			辺 5.03			
心 38.83	0.59	1.00	心 6.94	3.32	13.04	1.00
辺 65.77			辺 3.72			

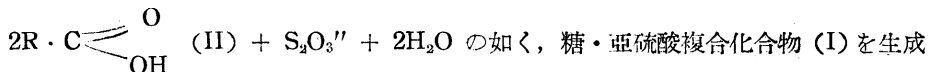
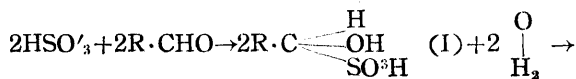
KM+G+P×10 ³ 比		(A)/(C)	溶出(多糖類+7-纖維素)(差)	HSO ₃ '/(差)×100	(A)/(C)	
心 73.9	3.28	2.45	心 9.94	0.95	1.000	11.4
辺 22.6			辺 8.99			
心 24.8	1.38	1.00	心 8.69	4.77	0.088	1.0
辺 18.5			辺 3.92			

第 8 表

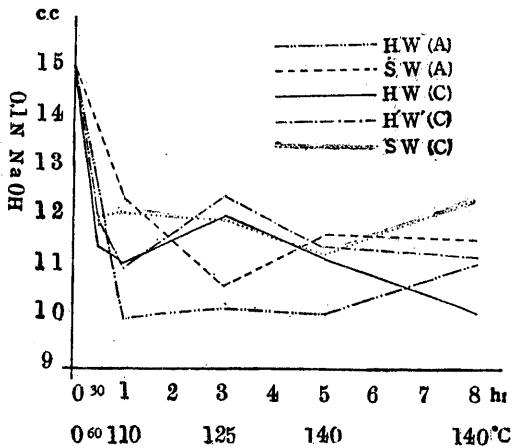
過程⑥	F-SO ₂ (%)	HSO ₃ ' (%)	溶 解 ガラクトタン量 (%)	(G)	HSO ₃ '/(G)×100	ガラクトタンの 蒸解速度恒数	恒数比
気 乾 (C)	0.08	0.10	心 材 4.07 辺 材 1.63	差 2.44	5.32	心材 29.5×10 ⁻³ 辺材 21.6×10 ⁻³	1.37

生成糖量 (G) ¹ (ガラクトース)(%)	HSO ₃ '/(G) ¹ ×100	加水分解率(%) 生成糖 / 溶解糖	加水率比	理 論 量
心 材 0.76 差 辺 材 0.50	38.46	心 材 18.67 辺 材 30.67	0.61	0.29

理論量/生成糖量×100	溶解多糖類量 (%) (P)	HSO ₃ '/(P)×100	全多糖類の 蒸解速度恒数	恒数比
118.2	心 材 4.13 差 辺 材 3.98	66.7	心 材 33.0×10 ⁻³ 辺 材 29.6×10 ⁻³	1.11

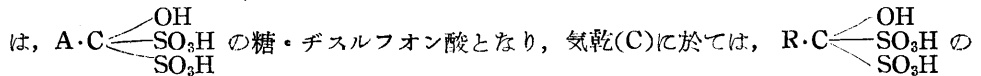


した後分解し、アルドースは一般にアルドン酸 (II) となり、同時に SO₂ はチラ硫酸⁵⁾ に
 変じ、生成された S₂O₃'' は蒸解液中の HSO₃' を分解するものの如くである。今、前報の



第 7 図. Acidity.

気乾 (C) に比し、遙かに高次の黒煮と考えられる。前第 7 表により、気乾 (A) と気乾 (C) の過程 ② に於ける心材と辺材との遊離亜硫酸濃度差は、心、辺材別の差異による溶解ガラクトンに生じたアルデヒド基の差異によるものと考えれば、気乾 (A) に於て



糖・モノスルホン酸型となつて蒸解液中の HSO_3^- を吸着乃至結合することになり、落葉松心、辺材別の蒸解過程に於ける状況の差異が略明かに説明されるのではないかと思はれる。而してこの種糖亜硫酸複合化合物を作る糖の種類は、専らガラクトンであつて、其の他のものが関与するかもしれないと云ふことは前表によつても否定される。而して此の種ガラクトーズ・スルホン酸類は常温に於ては比較的安定にして解離していない状態で存在するため、亜硫酸濃度の測定に於て、P法、K法何れの方法によつても緩結合亜硫酸としては定量されていないものと考えられる。尙この種糖・亜硫酸複合化合物は第 8 表の示す数値より言えば、気乾 (C) に於ては、蒸解の極めて初期過程 ⑥ に於て、既にガラクトンの一部は加水分解を起し、漸次上記糖・亜硫酸附加化合物を生成して行くであろうことも予想せられ、この関係は恐らく、気乾 (A) に於ても同様で既に過程 ⑥ に於て、糖・チスルホン酸型の化合物の生成が起りつゝあるのではないかと思われる。

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き、同一条件下に蒸解し、蒸解過程中的蒸解液の亜硫酸分以外の主として酸性各種成分の分析方法と其の結果とを述べた。

(2) この結果の一部と前報の結果とより、内地落葉松の心材の亜硫酸蒸解極めて困難な場合は (即ち気乾しない時)、蒸解の比較的初期に於て、心材含有の水溶性ガラクトン

第 1 表 第 4, 5, 9, 11 図 を見て考えられることは、気乾 (A) と気乾 (C) に於ける心材蒸解の場合の亜硫酸濃度の減少曲線の傾斜の状態は、辺材の場合に對比して蒸解液中の亜硫酸の分解による消費量の増大が起つてゐることを示唆している。而も気乾 (A) に於ては過程 ③ を経てから、又気乾 (C) に於ては過程 ④ 以後に於て、明かに、心材は辺材とは異なる状況を呈している。これは、気乾 (A) の心材の黒煮度と気乾 (C) の心材の黒煮度との間には、或る差異があり、気乾 (A) は

が溶出後加水分解され、これが亜硫酸と附加して糖・2 亜硫酸複合化合物が生成し、気乾すれば、糖・亜硫酸複合化合物が生ずるがための黒煮現象であると考えれば、大体に於て、よく蒸解機構が説明出来ることを述べた。

参 考 文 献

- (1) 渡部常樹：人絹界，第5号，第11卷（昭. 18）.
- (2) Dorenfeldt, Papier Fabr., 30, 673 (1932); 同誌, 35, 283 (1937).
- (3) 内田潤一：工業化学雑誌, 43, 752 (昭. 15).
- (4) A. Sander, Chem. Ztg., 47, 336 (1923); Papier Fabr., 21, 283 (1923).
- (5) 丸沢常哉：工業化学雑誌, 20, 740 (大正. 6).
- (6) A. M. Partansky and H. K. Benson, Paper Trade J., 102, No. 7, 29 (1936).
- (7) 右田伸彦：パルプ及製紙工業実験法.
- (8) W. H. Dore, J. Ind. Eng. Chem., 7, 721 (1915); 同誌, 12, 476 (1920).
- (9) 佐々木周郁：農芸化学会誌, 6, 538 (昭. 5).
- (10) 西田・渡部：人絹界，第7号，第8卷(昭. 15)，第6号，第9卷(昭. 16)；第8号，第10卷(昭. 17).
- (11) E. Hägglund, Ber., 62, 84, 437, 2046 (1929).
- (12) 西田・窪田・渡部：日本林学講演会5月（昭. 26）.
- (13) 丸沢・内藤・内田：旅工紀, 1, 351 (1929).
- (14) E. Häg., J. Johnson u. H. Urban, Ber., 63, 1387 (1930); G. Menzinsky, Ber., 68, 822 (1935).

S u m m a r y

(1) The main acidic components apart from the sulfites in the cooking liquors are determined at the several steps during the digestion with Karatsu.

(2) For the reasons that when no seasoning as the sawdust of the heart wood, the black digestion occurs more vigorously than a long time seasoning (12 months) the author stated that when no seasoning, the black digestion starts from galactose-2 bisulfite compound and when a long time seasoning the black digestion starts from galactose-bisulfite compound.