

内地落葉松の黒煮に就いて（第6報）：落葉松の心，辺材別の差異による繊維素の蒸解反応速度の比較より，心材の蒸解困難，気乾の蒸解効果並びに心材繊維素の水化機構等に関する考察

渡部，常樹
九州大学農学部

<https://doi.org/10.15017/21180>

出版情報：九州大学農学部学藝雑誌. 12 (4), pp. 355-362, 1952-09. 九州大学農学部
バージョン：
権利関係：

内地落葉松の黒煮に就いて (第6報)

落葉松の心、辺材別の差異による纖維素の蒸解反応速度の比較より、心材の蒸解困難、気乾の蒸解効果並びに心材纖維素の水化機構等に関する考察

渡 部 常 樹

Studies on the black digestion of *Larix Kaempferi*
Sarg. (Karamatsu) 6

A study on the difficulty of the digestion with Karamatsu heart wood, the effects of the seasoning upon the digestion and the mechanism of the hydration of the cellulose in Karamatsu heart wood pulp by means of the comparison between the reaction velocity constants of the celluloses in the heart wood and the sap wood during the digestion

Tsuneki Watanabe

緒 言

木材中の纖維素が蒸解中に溶解する速度も1次反応の數式に従ふものと假定して、内地落葉松の心、辺材別の蒸解中に於ける反応速度を既報^{1,2)}の實驗結果より算出し、首題に関して種々考察を行つたので報告する。

纖維素の蒸解反応速度

(1) 内地落葉松の心、辺材別の差異、気乾の影響と纖維素の蒸解反応速度

a) 全纖維素の蒸解反応速度

蒸解中の反応速度の点から、先づ気乾(A)に於ける全纖維素の溶出速度の状況に就いて考察する。第1表第1図は本實驗に於ける内地落葉松の心、辺材別による木材中の全纖維素分の蒸解中の各過程に於ける速度恒数 K_0 を示したものであるが、気乾(A)の場合(第1表(1))、心材では過程④まで K_0 は大体同程度の數値と見做されるが、過程⑤に於ては若干小となつてゐる。辺材では逆に初めの過程②の K_0 が稍大で爾後の過程の K_0 は大体同じ位になつてゐる。然るに気乾すれば(第1表(2))、心材では略各過程の K_0 が等しくなり、辺材では漸次増加して大となつてゐる。脱脂心材の場合は、その K_0 は全く混沌として K_0 の數値に一定の傾向が見られない。気乾(A)に於ける $K_0^{(K)}/K_0^{(S)}$ 、即ち蒸解中の各過程の K_0 の平均値の心材対辺材の比が1.24で、気乾(C)

第 1 表 (1) (A)

心材 a=49.4			
蒸解時間 (分)	a/(a-x)	log a/(a-x)	Kc
60	1.09	0.0374	1.44 × 10 ⁻³
180	1.28	0.1072	1.36 "
300	1.57	0.1969	1.50 "
480	1.71	0.2330	1.12 "
K _C ^m	—	—	1.36 "

辺材 a=55.8			
蒸解時間 (分)	a/(a-x)	log a/(a-x)	Kc
60	1.09	0.0374	1.44 × 10 ⁻³
180	1.20	0.0792	1.01 "
300	1.37	0.1367	1.05 "
480	1.53	0.1847	0.88 "
K _C ^m	—	—	1.10 "

第 1 表 (2) (C)

心材 a=47.6			
蒸解時間 (分)	a/(a-x)	log a/(a-x)	Kc
30	1.00	0.00	—
60	1.05	0.0212	0.82 × 10 ⁻³
180	1.11	0.0453	0.58 "
300	1.22	0.0864	0.67 "
480	1.48	0.1614	0.77 "
K _C ^m	—	—	0.71 "

脱脂心材 a=47.6			
蒸解時間 (分)	a/(a-x)	log a/(a-x)	Kc
30	1.05	0.0212	1.63 × 10 ⁻³
60	1.05	0.0212	0.82 "
180	1.06	0.0253	0.32 "
300	1.18	0.0719	0.55 "
480	1.40	0.1461	0.70 "
K _C ^m	—	—	0.60 "

辺材 a=54.7			
蒸解時間 (分)	a/(a-x)	log a/(a-x)	Kc
30	1.01	0.0043	0.33 × 10 ⁻³
60	1.02	0.0086	0.33 "
180	1.10	0.0414	0.53 "
300	1.14	0.0569	0.44 "
480	1.34	0.1271	0.61 "
K _C ^m	—	—	0.48 "

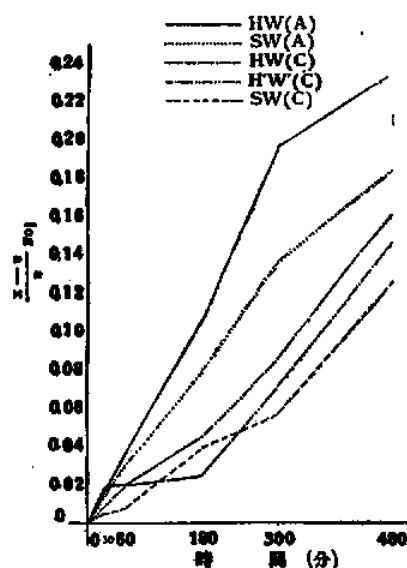


Fig. 1. 全 繊 維 素.

では、1.48 となり、僅差乍らこの比は大となつてゐるのは、辺材の全繊維素分が気乾によつて、心材に較べて更に小となるが為めである。即ち気乾の影響は辺材の方が大で好結果を見せてゐることになる。

b) α-繊維素の蒸解反応速度

全繊維素中の α-繊維素が蒸解中の各過程に於て溶解する速度恒数を算出記載すれば、第 2 表 (1) (2) 第 2 図の如くである。即ち α-繊維素の蒸解中に於ける反応速度は、辺材では大体 1 次反動的に進行する結果を示してゐる。又気乾(C)の脱脂心材に於ても、同様の状態が見られる。即ち心材では蒸解反応速度の方から見ても、明かに一定の傾向が見られず、却つて蒸解の困難性が示唆されてゐる。著者は前報に於て、内地落葉松心材の亜硫酸蒸解の困難性乃至は心材繊維素の水化性の原因は、実に心材の非繊維素分中の

第2表 (i) (A)

心材 a=36.5				
蒸解時間 (分)	a-x	a/(a-x)	log a/(a-x)	K_{α}
60	32.2	1.13	0.0531	2.04×10^{-3}
180	30.0	1.22	0.0864	1.05 "
300	25.1	1.45	0.1614	1.24 "
480	9.9	3.69	0.5670	2.71 "
K_{α}^m	—	—	—	1.76 "

辺材 a=38.5				
蒸解時間 (分)	a-x	a/(a-x)	log a/(a-x)	K_{α}
60	36.6	1.05	0.0212	0.81×10^{-3}
180	34.4	1.12	0.0492	0.63 "
300	32.0	1.20	0.0792	0.68 "
480	28.5	1.35	0.1303	0.63 "
K_{α}^m	—	—	—	0.69 "

第2表 (2) (C)

心材 a=36.2				
蒸解時間 (分)	a-x	a/(a-x)	log a/(a-x)	K_{α}
30	36.2	1.00	0.0000	—
60	33.3	1.09	0.0374	1.43×10^{-3}
180	32.2	1.12	0.0492	0.63 "
300	31.1	1.16	0.0645	0.50 "
480	24.8	1.46	0.1644	0.79 "
K_{α}^m	—	—	—	0.84 "

脱脂心材 a=36.2				
蒸解時間 (分)	a-x	a/(a-x)	log a/(a-x)	K_{α}
30	34.1	1.06	0.0253	1.94×10^{-3}
60	34.2	1.06	0.0253	0.97 "
180	32.9	1.10	0.0414	0.32 "
300	32.0	1.13	0.0531	0.41 "
480	26.2	1.38	0.1399	0.67 "
K_{α}^m	—	—	—	0.59 "

辺材 a=42.0				
蒸解時間 (分)	a-x	a/(a-x)	log a/(a-x)	K_{α}
30	42.0	1.00	0.0000	—
60	40.8	1.03	0.0128	0.49×10^{-3}
180	39.0	1.08	0.0334	0.43 "
300	37.6	1.14	0.0492	0.38 "
480	32.1	1.31	0.1173	0.56 "
K_{α}^m	—	—	—	0.47 "

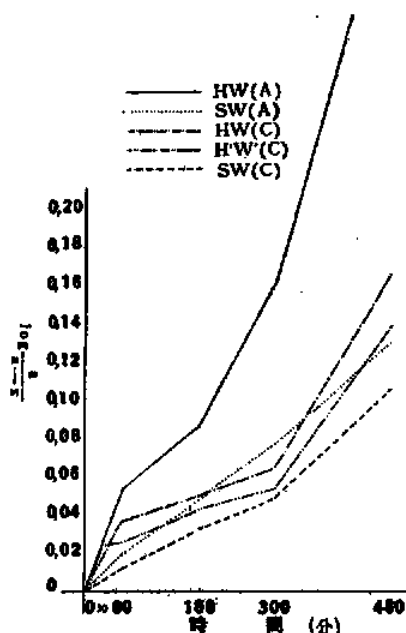


Fig. 2. α 纖維素.

ガラクトマンの蒸解初期に於ける蒸解速度の異常に大であることに出発する所謂黒煮現象の生起にあると論述したのであるが、同時に他の一面の原因としては、心材纖維素中の α -纖維素の蒸解速度が辺材纖維素に比較して、遙かに大なる為めの纖維素側の差異にもあることが予想される。而してこの纖維素の蒸解速度の差異は、気乾によつて可なり小さくなり、これが気乾の蒸解に及ぼす効果の一面で、蒸解効果の本質的な意義もこの辺にあるものと考へられる。

C) ($\beta + \gamma$) - 纖維素の蒸解反応速度

比較的葡萄糖鎖長の短かい β -、 γ -纖維素の蒸解中の速度の変化は、複雑で勿論真相は不明であるが、気乾(A)に於ける心材と辺材の相違は(第3表(1)(2)参照)、蒸解の初期と後期

第 3 表 (1) (A)

心材 $a=12.9$

蒸解時間 (分)	$a/a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	$K_{\beta+\gamma}$
60	0.972	1.9877	-0.47×10^{-3}
180	1.49	0.1732	2.22 "
300	2.08	0.3181	2.44 "
480	0.679	1.8319	-0.81 "
$K_{\beta+\gamma}^m$	—	—	0.85 "

辺材 $a=17.3$

蒸解時間 (分)	$a/a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	$K_{\beta+\gamma}$
60	1.10	0.0414	3.18×10^{-3}
180	1.44	0.1584	2.03 "
300	2.01	0.3032	2.33 "
480	2.16	0.3345	1.60 "
$K_{\beta+\gamma}^m$	—	—	2.29 "

第 3 表 (2) (C)

心材 $a=11.4$

蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	$K_{\beta+\gamma}$
30	1.01	0.0043	3.30×10^{-3}
60	0.953	1.9791	-1.25 "
180	1.08	0.0338	4.33 "
300	1.46	0.1644	1.26 "
480	1.14	0.0569	0.27 "
$K_{\beta+\gamma}^m$	—	—	1.15 "

脱脂心材 $a=11.4$

蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	$K_{\beta+\gamma}$
30	1.02	0.0086	0.66×10^{-3}
60	0.908	1.9581	-1.78 "
180	1.04	0.0170	0.22 "
300	1.37	0.1367	1.05 "
480	1.45	0.1614	0.77 "
$K_{\beta+\gamma}^m$	—	—	0.32 "

辺材 $a=12.7$

蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	$K_{\beta+\gamma}$
30	1.06	0.0253	1.94×10^{-3}
60	1.00	0.0000	0
180	1.19	0.0755	0.97 "
300	1.25	0.0969	0.74 "
480	1.44	0.1584	0.76 "
$K_{\beta+\gamma}^m$	—	—	0.62 "

に於ける著しい差違であり、前述の如く、心材の気乾 (A) に於ける α -纖維素の蒸解速度恒数の変化と対照して特に対照的であるので、明かに落葉松心材纖維素の異常蒸解が示唆されてゐる。然るに気乾すれば、心、辺材別の差違による蒸解速度の中期までの様相は一変し、後期に於ても、心材纖維素の水化の著しい緩和が明瞭に窺知され、心材纖維素構成成分中の低重合度物質の比較的円滑な蒸解状態への移行が示されてゐる。

(2) 全纖維素構成成分の単独的平均蒸解反応速度恒数の比較

第 4 表は落葉松の心、辺材別の差違による木材中の纖維素分の蒸解中に於ける平均蒸解反応速度恒数を集録したものである。本表によつて考察するに、気乾 (A) に於ては、蒸解の最終の目的物である纖維素の側から見ても、殊に最も主要な α -纖維素の蒸解中の平均速度恒数が辺材に比し、遙かに大であり、心材纖維素の変質性即ち蒸解の困難性が表われてゐる。気乾 (C) に於ては、これが大いに變化して、心材纖維素中の α -纖維素の蒸解速度、従つて $(\beta+\gamma)$ 纖維素の蒸解速度にも特異な變化は見られないので、気乾の蒸解効果の一半はこの点にもあると解される。扱て、気乾 (A) の $K_{\beta+\gamma}^{(A)}/K_{\beta+\gamma}^{(C)}$ は、気乾 (C) の場合のそれより、僅差乍ら小となつてゐる。この傾向から、気乾の効果として、心材の方が辺材に較べて、その心材纖維素構成組織体部分の亜硫酸蒸解反応に於ける理學性 (蒸解液の滲透の遲速、即ち蒸解液への抵抗性の如き) の低下が察知される。次に、第 5 表 (1) (2) の平均蒸解速

第 4 表

材 別	心 (K) 材		辺 (S) 材	
	(A)	(C)	(A)	(C)
全纖維素構成成分				
α 纖維素 K_{α}^m	1.76×10^{-3}	0.84×10^{-3}	0.69×10^{-3}	0.47×10^{-3}
$\beta+\gamma$ 纖維素 $K_{\beta+\gamma}^m$	0.85 "	1.15 "	2.29 "	0.62 "
$K_{\alpha+\beta+\gamma}^m$	2.61 "	1.99 "	2.98 "	1.09 "
K_C^m	1.36 "	0.71 "	1.10 "	0.48 "

度恒数比の相違に就いては、 K_C^m/K_{α}^m 、 $K_{\alpha}^m/K_{\beta+\gamma}^m$ 等の気乾 (A) に於ける心材と辺材の状況より、よく心材纖維素の水化性が示され、又気乾すれば、その水化度が低下して、気乾の蒸解効果の本質的な意義が見られるが如く解される。

(3) 全纖維素構成成分の蒸解中の各過程に於ける総合的蒸解反応速度恒数の比較

a) 気乾 (A) の場合 (第6表気乾 (A) の項)

蒸解の初期過程②に於ては、心材の辺材に対する全纖維素としての速度恒数比 $K_C^{(K)}/K_C^{(S)}$ は 1.00 であり、即ち心材も辺材も全く等しいが、全纖維素中の α -纖維素の心材対辺材の比は 2.55 となり、心材纖維素中の α -纖維素の

溶出速度は著しく大となり、従つて同時に ($\beta+\gamma$) 纖維素量の増加が予想される。然し乍ら、蒸解の進行と共に漸次この差異は小となり、殆ど併行的に進んでゐるが、蒸解の末期に於て再び著しい差異を生じ、過程⑤に於ては、 $K_C^{(K)}/K_C^{(S)}$ が 1.27 であるのに対し、 $K_{\alpha}^{(K)}/K_{\alpha}^{(S)}$ は 4.30 となり、全纖維素としての溶解速度には大なる差異は見られないが、その α -纖維素の分解する速度に就いては、著大な懸隔があることがよく示されてゐる。換言すれば、心材纖維素が水化作用を受けている状態がよくこの面からも示唆されてゐる。之を要するに、前報の非纖維素物質の側と相俟つて、心材の全纖維素の主体である α -纖維素の溶解速度が、辺材のそれに比し、遙かに大であることにも、心材の蒸解困難の一因が存在するものと解される。

b) 気乾 (C) の場合 (第6表気乾 (C) の項)

気乾 (A) に於けると同様で初期過程②に於ては、 $K_C^{(K)}/K_C^{(S)}$ は 2.92 となり、心材の

第 5 表 (1)

纖維素平均蒸解速度恒数比	気 乾		
	(A)	(C)	(C')/(K')/(S)
$K_{\alpha}^{(K)}/K_{\alpha}^{(S)}$	2.55	1.79	1.26
$K_{\beta+\gamma}^{(K)}/K_{\beta+\gamma}^{(S)}$	0.37	1.85	0.52
$K_{\alpha+\beta+\gamma}^{(K)}/K_{\alpha+\beta+\gamma}^{(S)}$	0.88	1.83	0.83
$K_C^{(K)}/K_C^{(S)}$	1.24	1.48	1.25

第 5 表 (2)

材 別	心 (K) 材		辺 (S) 材		脂 肪 心 (K') 材 (C')
	(A)	(C)	(A)	(C)	
気 乾					
K_{α}^m/K_C^m	2.22	3.44	1.88	3.15	3.82
K_C^m/K_{α}^m	0.77	0.95	1.60	1.02	1.00
$K_{\alpha}^m/K_{\beta+\gamma}^m$	2.07	0.73	0.30	0.76	0.98
$K_C^m/K_{\beta+\gamma}^m$	1.60	0.62	0.48	0.77	1.88
$K_C^m/K_{\alpha+\beta+\gamma}^m$	0.52	0.37	0.36	0.44	0.66

第 6 表

速度恒数比	蒸解過程				平均	氣 乾
	②	③	④	⑤		
$K_a^{(K)} / K_a^{(S)}$	2.52	1.67	1.82	4.30	2.55	(A)
$K_{\beta+\gamma}^{(K)} / K_{\beta+\gamma}^{(S)}$	-0.15	1.09	1.05	-0.51	0.37	
$K_{\alpha+\beta+\gamma}^{(K)} / K_{\alpha+\beta+\gamma}^{(S)}$	0.39	1.23	1.22	0.83	0.88	
$K_C^{(K)} / K_C^{(S)}$	1.00	1.38	1.43	1.27	1.24	
$K_a^{(K')} / K_a^{(S)}$	2.92	1.47	1.32	1.41	1.79	(C)
$K_{\beta+\gamma}^{(K')} / K_{\beta+\gamma}^{(S)}$	—	4.46	1.70	0.36	1.85	
$K_{\alpha+\beta+\gamma}^{(K')} / K_{\alpha+\beta+\gamma}^{(S)}$	0.37	3.54	1.57	0.80	1.83	
$K_C^{(K')} / K_C^{(S)}$	2.48	1.09	1.52	1.26	1.48	
$K_a^{(K'')} / K_a^{(S)}$	1.98	0.74	1.08	1.20	1.26	(C')
$K_{\beta+\gamma}^{(K'')} / K_{\beta+\gamma}^{(S)}$	—	0.23	1.42	1.01	0.52	
$K_{\alpha+\beta+\gamma}^{(K'')} / K_{\alpha+\beta+\gamma}^{(S)}$	-1.65	0.39	1.30	1.09	0.83	
$K_C^{(K'')} / K_C^{(S)}$	2.48	0.60	1.25	1.15	1.25	

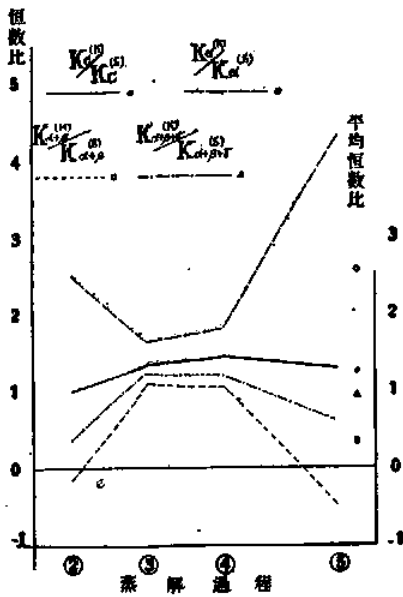


Fig. 3. 氣 乾 (A).

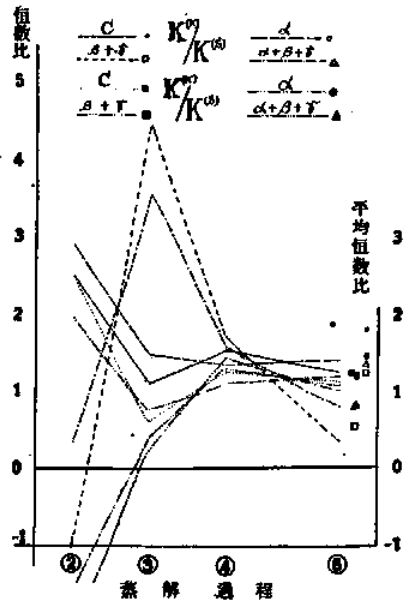


Fig. 4. 氣 乾 (C).

方が3倍近く大であるが、同時にこの場合には、 $K_0^{(K)}/K_0^{(S)}$ も亦2.48となつて、気乾(A)の丁度1.00であつたのとは、大部その趣きが異なつて来てゐる。而して $K_0^{(K)}/K_0^{(S)}$ 曲線と $K_0^{(S)}/K_0^{(S)}$ 曲線の差異（第4図）から見れば、気乾(C)に於ては、心材は辺材に比し、その α -繊維素の蒸解速度は全繊維素のそれより未だ幾分大ではあるが、気乾(A)に於けるが如くには大なる差異は生じてゐない。然し乍ら、依然蒸解の最終に於ては、 α -繊維素の速度恒数比曲線は全繊維素のそれに比し、前者は上昇し、後者は漸次下降している状態から云へば、心材繊維素中の α -繊維素は、辺材の場合に比較して溶出分解する速度は大であり、軽微ではあるが、 α -繊維素が分解してゐることが推察される。

C) 気乾(C)の脱脂心材の場合（第6表 気乾(C)の項、第4図）

次に心材前処理の亜硫酸蒸解に及ぼしてゐる影響は、前述の非繊維素物質の側にのみあるのではなく、更に α -繊維素の側にあることは、初期過程②に於て、 $K_0^{(K)}/K_0^{(S)}$ は2.48で無処理の場合と同じであるが、 $K_0^{(K)}/K_0^{(S)}$ は1.98となり、無処理の場合より著しく小となり、気乾(A)の場合ともその趣きが變つてゐる。即ち心材の前処理効果は、初期過程時に於ける全繊維素中の α -繊維素の溶出速度を低下させてゐる面に於て表われてゐる。而してこの脱脂心材の場合も心材の場合と同様、蒸解末期に於ける $K_0^{(K)}/K_0^{(S)}$ 、 $K_0^{(K)}/K_0^{(S)}$ 曲線の状態から判断して、依然 α -繊維素の分解が予想される。従つて既報³⁾の気乾(B)に於ける脱脂心材繊維素は、心材無処理の場合の変質繊維素と同程度の水化度³⁾を保有してゐた事項に就いては、この気乾(C)に於ける心材乃至脱脂心材繊維素の蒸解中の溶出速度より示されてゐる本考察の機構が該当するものと考へられる。

(4) 灰分の蒸解中の溶出速度（変化速度）の比較（第7表(1)(2)）

最後に本内地落葉松の心、辺材別による蒸解中の含有灰分量の変化速度も亦1次反応の方程式にて表わされるものと假定して、その数値を算出し、比較対照すれば第7表の如くである。気乾(A)に於ける心材、辺材中の灰分の変化速度の相違としては、蒸解の末期に於ける差異が大きく表われてゐる。が大體、心、辺材とも殆ど同様な状態

第7表(1)(A)

心材 a=0.67			
蒸解過程	a/a-x	log a/a-x	K _A
②	0.578	1.7619	-9.14 × 10 ⁻³
③	0.475	1.6767	-4.14 "
④	0.496	1.6955	-2.34 "
⑤	0.604	1.7810	-1.26 "
K _A ^m	—	—	-4.22 "

辺材 a=0.56			
蒸解過程	a/a-x	log a/a-x	K _A
②	0.571	1.7566	-9.34 × 10 ⁻³
③	0.463	1.6656	-4.28 "
④	0.667	1.8241	-2.25 "
⑤	1.60	0.2041	0.98 "
K _A ^m	—	—	-3.72 "

第7表(2)(C)

心材 a=0.72			
蒸解過程	a/(a-x)	log a/(a-x)	K _A
②	0.580	1.7634	-18.16 × 10 ⁻³
③	0.371	1.5694	-16.53 "
④	0.421	1.6243	-5.36 "
⑤	0.533	1.7267	-2.10 "
⑥	0.878	1.9435	-0.27 "
K _A ^m	—	—	-6.06 "

脱脂心材 $a=0.72$			
蒸解過程	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	K_A
⑥	0.660	1.8195	-13.86×10^{-3}
⑤	0.713	1.8531	- 5.64 "
④	0.533	1.7427	- 3.29 "
③	0.497	1.6964	- 2.33 "
②	0.837	1.9227	- 0.37 "
K_A^m	—	—	- 2.91 "

辺材 $a=0.89$			
蒸解過程	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	K_A
⑥	1.29	0.1106	8.62×10^{-3}
⑤	0.748	1.8739	-4.84 "
④	0.456	1.6590	-4.03 "
③	1.09	0.0374	0.29 "
②	1.78	0.2504	1.21 "
K_A^m	—	—	-1.84 "

を呈してゐる。然るに気乾 (C) に於ては、材の別によつて、却つて判然とした差異が、蒸解の初期から中期にかけて現われてゐる。而して脱脂心材の場合は、心材の場合と比較して、蒸解の初—中期に相当な差異を生じてゐるが、末期の速度は略同様な状態を示してゐる。これは恐らく、心含有少量の樹脂分と蒸解液中の結合亜硫酸の塩基成分との間の一時的な吸着現象によるものと考えられるが、気乾 (A) の場合の相違も実験されてゐないので、勿論真相は全く不明である。

摘 要

木材中の繊維素の部分が蒸解中に溶出する速度も、非繊維素物質の場合と同様に、1次反応の数式によつて表わされるものと仮定して、内地落葉松の心、辺材別による同一条件下の蒸解中の数過程に就いて、繊維素の蒸解速度を、既報の実験結果より算出し、その比較によつて、心材の蒸解困難、心材繊維素の水化の状況、並びに気乾の蒸解効果等に関して考察を行つた。

参 考 文 献

- (1) 渡部常樹, 人絹界, 第5号, 第11卷(昭, 18).
- (2) 同 上, 本報, 第一報.
- (3) 同 上, 繊維科学, 第12号, 第11卷(昭, 18).

S u m m a r y

The author studied on the difficulty of the digestion with Karamatsu heart wood and the effects of the seasoning as the sawdust upon the digestion and the mechanism of the hydration of the cellulose of Karamatsu heart wood pulp by means of the comparison between the reaction velocity constants during the digestion which are calculated by a monomolecular reaction law that the reaction velocity of the cellulose in wood is supposed to follow.