

内地落葉松の黒煮に就いて(第7報)：落葉松の心， 辺材別の差異による蒸解液亜硫酸濃度の減少速度の 比較による考察

渡部，常樹
九州大学農学部

<https://doi.org/10.15017/21278>

出版情報：九州大学農学部学藝雑誌. 14 (1), pp.85-100, 1953-02. 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7報)

落葉松の心、辺材別の差異による蒸解液亜硫酸濃度の
減少速度の比較による考察

渡 部 常 樹

Studies on the black digestion of *Larix Kaempferi* Sarg. (Karamatsu) 7.

The consideration on the sulfite digestion with Karamatsu
wood by means of the comparison between the
decreasing velocities of the consumed sulfites in
the heart wood and the sap wood during
the digestion

Tsuneki Watanabe

緒 言

著者は前報に於て内地落葉松の心、辺材別による亜硫酸蒸解中の反応速度、換言すれば材質構成各種普通成分の蒸解中に於ける反応速度を1次反応の法則に従うものとして、その速度恒数を算出し、又蒸解中の各過程に於ける恒数を算術平均して、平均速度恒数とし、心、辺材のこれらの恒数を比較することによつて、正常蒸解をする辺材と異常蒸解をする心材との相違から種々考察を行つた。

本報に於ては、内地落葉松の材質の差異に基く蒸解液亜硫酸濃度の減少乃至は消費速度を比較することによつて、心材の蒸解困難、落葉松の木粉状としての心、辺材別の気乾の蒸解効果に就いて考察した事項を報告する。

(1) 内地落葉松の心、辺材別による蒸解中の蒸解液亜硫酸濃度の減少速度と気乾の効果に就いて

(1) 内地落葉松の心、辺材別による蒸解液亜硫酸濃度の減少速度恒数

既報^{1,2)}の如く、本研究に於ては蒸解の条件を全く同一に行つた実験である。依つて材質の差異を除外すれば(或は変数と見做せば)他の条件(温度、時間、酸濃度等)は一定である。木材又は木材中の或る成分の或る過程に於ける溶解速度が、その過程に於ける残留量に比例するもの即ち1次反応式によつて表わし得るものと仮定したのと同様に、蒸解液濃度の減少速度も、該過程に於ける残留量に比例するものとの仮定のもとに、該過程に於ける速度恒数を既報^{1,2)}の実験結果を基にして算出したのである。

(a) 全亜硫酸の減少速度の心、辺材別による比較

先づ蒸解中の数過程に於ける全亜硫酸濃度の減少速度恒数を一括表示すれば、第1表(イ)(ロ)の如くなり、第1図は時間に対する対数曲線を示し、第2図は時間に対する恒数値曲線

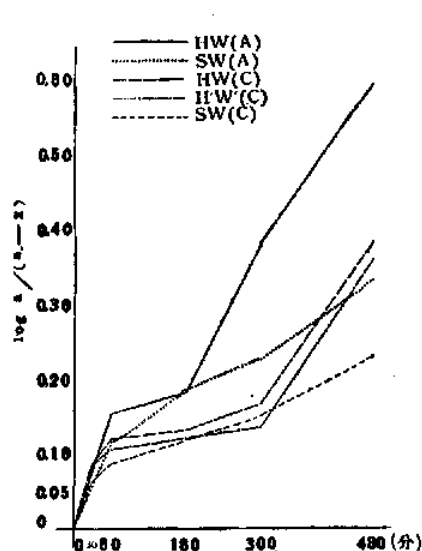


Fig. 1.

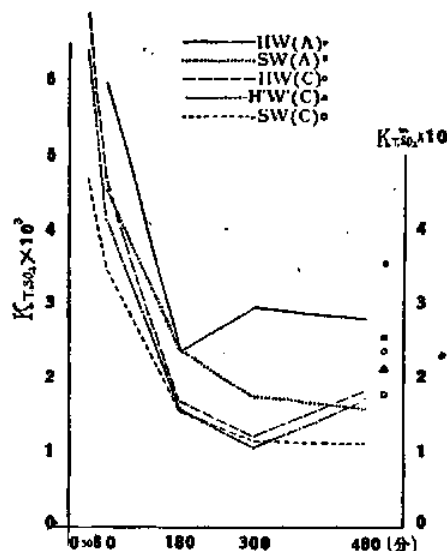


Fig. 2.

第 1 表 (イ) (第1 ~ 2 図)

心 材				辺 材		
蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	K_{T,SO_2}	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	K_{T,SO_2}
30	—	—	—	—	—	—
60	1,429	0.1550	5.95×10^{-3}	1,311	0.1173	4.50×10^{-3}
180	1,527	0.1839	2.35 "	1,527	0.1840	2.35 "
300	2,419	0.3836	2.94 "	1,691	0.2279	1.75 "
480	3,947	0.5960	2.86 "	2,206	0.3334	1.60 "
K_{T,SO_2}^m	—	—	3.53 "	—	—	2.55 "

を示したものである。而して以下同様であるが、第1表(イ)(ロ)の中(イ)の方は気乾(A)の場合であり、(ロ)の方は気乾(C)の場合である。而して亜硫酸濃度測定法としては、通常のウィンクラー・エーマン氏法による定量値を使用した。扱て第1、2図を通覧すれば判然とするように、内地落葉松はその心、辺材の区別により、蒸解液総

亜硫酸量の消費乃至減少する速度には歴然とした相違があることになり、即ち気乾(A)の場合は、過程③の後に於て著しい差異があり、心材は辺材に対比して速度が増大してゐる。然るに蒸解の正常な辺材では漸次低減してゐる。即ち心材の蒸解液全亜硫酸の異常減少がよく察知される。殊に気乾(A)に於ては、気乾(C)に於ける場合よりも一層高度であることが明かである。即ち平均減少速度恒数 K_{T,SO_2}^m が、心材の場合は 3.50×10^{-3}

第 1 表 (ロ) (第1 ~ 2 図)

心 材			
蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	K_{T,SO_2}
30	1,230	0.0899	6.90×10^{-3}
60	1,322	0.1206	4.63 "
180	1,354	0.1303	1.67 "
300	1,474	0.1673	1.23 "
480	2,429	0.3856	1.85 "
K_{T,SO_2}^m	—	—	2.35 "
			(3.26 ")

() は全蒸解中の平均。

が 2.35×10^{-3} となり、その差は 1.15×10^{-3} で 31% の減少と表われ、一方辺材の場合は 2.55×10^{-3} が 1.82×10^{-3} となり、その差 0.73×10^{-3} で 31% 減となり、気乾の効果は相当に著しく出てゐることになる。第1図に依つて見れば、辺材は初期過程②を除外すれば、対数曲線は略々直線的となつてゐるのに反し、心材は気乾(A)の場合は過程③より、気乾(C)に於ては、過程④より対数曲線の上昇を見せてゐる。之を要するに、内地落葉松の心材に於ては、気乾(A)の場合は過程③—④に於て、気乾(C)に於ては④—⑤に於て、蒸解液全亜硫酸の濃度の減少速度に特異の変化が起り、亜硫酸の分解即ち黒煮の生起が示唆されてゐる。而して脱脂心材の気乾(C)の場

第1表(ロ) (第1~2図)

辺材			
蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	K_{T,SO_2}
30	1,145	0.0607	4.66×10^{-3}
60	1,230	0.0899	3.45 "
180	1,322	0.1206	1.54 "
300	1,422	0.1523	1.17 "
480	1,724	0.2355	1.13 "
K_{T,SO_2}^m	—	—	1.82 " (2.39 ")

() は全蒸解中の平均。

第1表(ロ) (第1~2図)

脱脂心材			
蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	K_{T,SO_2}
30	1,212	0.0828	6.37×10^{-3}
60	1,277	0.1072	4.12 "
180	1,330	0.1239	1.59 "
300	1,379	0.1399	1.07 "
480	2,299	0.3617	1.73 "
K_{T,SO_2}^m	—	—	2.12 " (2.98 ")

() は全蒸解中の平均。

第2表(イ) (第3~4図)

心材				辺材		
蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	K_{F,SO_2}	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	K_{F,SO_2}
60	1,514	0.1801	6.91×10^{-3}	1,218	0.0856	3.29×10^{-3}
180	1,481	0.1706	2.18 "	1,468	0.1668	2.13 "
300	1,959	0.2920	2.24 "	1,458	0.1638	1.26 "
480	2,823	0.4507	2.16 "	1,656	0.2188	1.05 "
K_{F,SO_2}^m	—	—	3.37 "	—	—	1.93 "

第2表(ロ) (第3~4図)

辺材			
蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	K_{F,SO_2}
30	1,124	0.0492	3.78×10^{-3}
60	1,203	0.0792	3.04 "
180	1,257	0.1004	1.28 "
300	1,412	0.1492	1.15 "
480	1,528	0.1847	0.89 "
K_{F,SO_2}^m	—	—	1.59 " (2.03 ")

合は、心材無処理の場合と略々同様で辺材の場合とは全く状態が異なり、心材中の樹脂分による特異な変化は惹起されてゐない。

(b) 遊離亜硫酸濃度減少速度の心、辺材別による比較

蒸解液の全亜硫酸を遊離亜硫酸と結合亜硫酸とに区別し、先づ遊離亜硫酸

に就いてその減少速度を算出すれば、第2表(イ)(ロ)のようであり、図示すれば、第3、4図のようである。茲に K_{F,SO_2} は遊離亜硫酸の或る過程に於ける減少速度恒数を示し、 K_{F,SO_2}^m は全蒸解中の平均減少速度恒数を示すものとする。内地落葉松の心、辺材別による全蒸解中の遊離亜硫酸濃度の減少速度恒数には、判然とした相違が見られ、気乾(A)

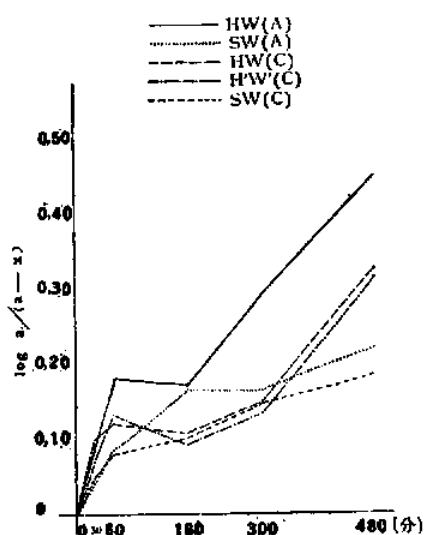


Fig. 3.

の場合は気乾 (C) の場合より一層顕著である。気乾 (A) の場合の過程②に於ける K_{F,SO_2} は、心材の2倍強となり、過程③に於ては全く等しくなり、爾後の過程より再び心、辺材の別によつて甚しく相違してゐる。即ち前項の全亜硫酸の減少速度は主として全亜硫酸中の遊離亜硫酸の減少速度に左右されるものであることは、更に次項の結合亜硫酸の減少速度と併せ考察すれば明かとなる。換言すれば、気乾によつて全亜硫酸中の遊離亜硫酸の平均減少速度恒数は、心材の場合、 3.4×10^{-3} が 2.2×10^{-3} となり、その差異は 1.2×10^{-3} (35%減) となり、辺材の場合、 1.93×10^{-3} が 1.59×10^{-3} となり、略々この間の差異は約 13% 減となり、先述の全亜硫酸の K_{F,SO_2}^m が心材の場合、 3.5×10^{-3} が 2.35×10^{-3} となり、その差は 1.15×10^{-3} で、辺材の場合 2.55×10^{-3} が 1.82×10^{-3} となり、その差は 0.73×10^{-3} となつてゐることと対照すれば、心材に於ては略々総亜硫酸の平均減少速度恒数の低下は、遊離亜硫酸の減少速度恒数の平均値に一致する。然るに辺材に於ては、気乾しても全亜硫酸の平均減少速度の低下は見られない。即ち先き

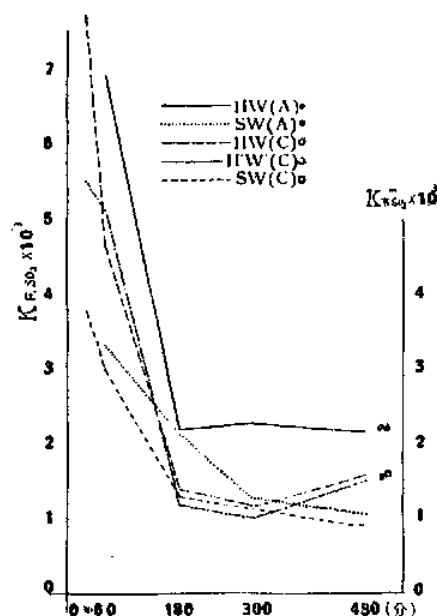


Fig. 4.

第2表 (ロ), (第3 ~ 4図)

心 材

蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	K_{F,SO_2}
30	1,263	0.1004	7.71×10^{-3}
60	1,319	0.1206	4.63 "
180	1,277	0.1072	1.37 "
300	1,412	0.1492	1.15 "
480	2,115	0.3263	1.57 "
K_{F,SO_2}^m	—	—	2.18 "
			(3.29 ")

第2表 (ロ) (第3 ~ 4図)

脱脂心材

蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	K_{F,SO_2}
30	1,176	0.0719	5.53×10^{-3}
60	1,356	0.1335	5.12 "
180	1,240	0.0934	1.19 "
300	1,356	0.1335	1.02 "
480	2,060	0.3139	1.51 "
K_{F,SO_2}^m	—	—	2.21 "
			(2.88 ")

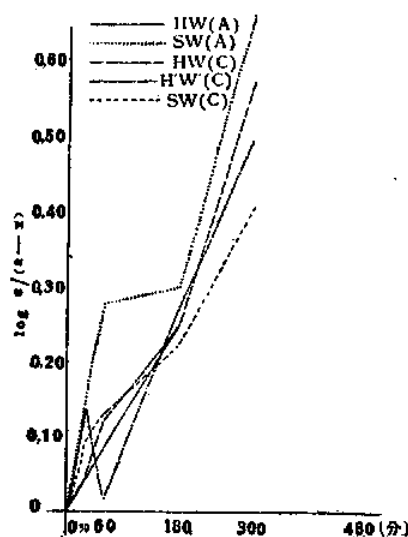


Fig. 5.

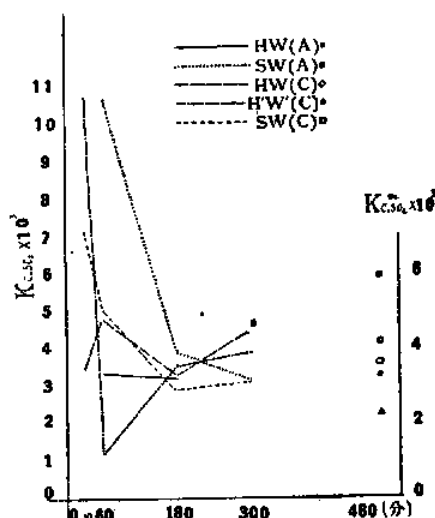


Fig. 6.

第3表 (イ) (第5～6図)

心材				辺材		
蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	$K_{C.802}$	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	$K_{C.802}$
60	1,224	0,0875	3.33×10^{-3}	1,905	0,2794	10.72×10^{-3}
180	1,875	0,2492	3.19 "	2,000	0,3010	3.85 "
300	—	—	—	4,615	0,6633	3.18 "
480	—	—	—	—	—	—
$K_{C.802}^m$	—	—	3.26 "	—	—	5.92 "

の $K_{C.802}^m$ の気乾による低下 0.73×10^{-3} なる差異は次項の結合亜硫酸の平均減少速度恒数 $K_{C.802}^m$ より招来されてゐると解される。心材を前処理した脱脂心材の場合に於ても亦心材無処理の場合と同様である。

(C) 結合亜硫酸濃度の減少速度の心、辺材別による比較

酸化カルシュームと化学的当量に結

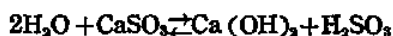
合してゐる所謂結合亜硫酸の蒸解中に減少する速度を算出表示すれば、第3表(イ)(ロ)、第5、6図のようである。これを見れば心材の方が辺材の場合よりも却つて遙かに小となつてゐるのは予想に反するとも云へる。気乾(A)の場合の過程②に於ては殊に著しく小である。心材の気乾(A)の過程③以降に於ては、遊離亜硫酸が異常に減少するた

第3表 (ロ) (第5～6図)

辺材			
蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	$K_{C.802}$
30	1,237	0,0934	7.17×10^{-3}
86	1,348	0,1303	5.00 "
100	1,667	0,2227	2.85 "
300	2,553	0,4065	3.12 "
480	—	—	—
$K_{C.802}^m$	—	—	3.66 " (4.54 ")

() は過程④までの平均。

めと又



となる変化は 137°C 以上になると急激に右辺へ進行し、茲に生じたアルカリメジウムは蒸解液中の遊離亜硫酸の分解に依つて生じた H^+ を中和して消費されるので結合亜硫酸は急速に減少し、従つて辺材の場合に比し、⑧—④間に急速に大となることと一致する。

(2) 蒸解液亜硫酸分の蒸解中の各過程に於ける濃度減少速度恒数の心材対辺材の比に就いて

蒸解中の各過程に於ける内地落葉松心、辺材別の蒸解液亜硫酸濃度の減少速度恒数の比を、第1, 2, 3表より算出表示すれば、第4表第7, 8図の如くである。この表からよく判断されることは、内地落葉松はその心、辺材

別の差異により、著しい蒸解液亜硫酸の消費乃至は減少速度に差異があり、気乾(A)に於ては、心材は辺材に較べ、初期過程より甚だ大となり、中期以降には格段の差異が見られる。而して全亜硫酸中の遊離亜硫酸の減少速度恒数は、過程②に於ては、心材は辺材の2倍となり、結合亜硫酸の恒数比は $1/3$ の値となつてゐる。而して気乾した場合は、第

第3表(ロ) (第5~6図)

心材

蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	$K_{\text{C}, \text{SO}_2}$
30	1,111	0,0453	$3,48 \times 10^{-3}$
60	1,333	0,1239	4,76 "
180	1,791	0,2529	3,24 "
300	3,750	0,5740	4,41 "
480	—	—	4,13 "
$K_{\text{C}, \text{SO}_2}^{\text{m}}$	—	—	(3,97 ")

() は過程④までの平均

第3表(ロ) (第5~6図)

脱脂心材

蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	$K_{\text{C}, \text{SO}_2}$
30	1,379	0,1399	$10,74 \times 10^{-3}$
60	1,035	0,0170	0,65 "
180	1,875	0,2742	3,51 "
300	3,158	0,4997	3,84 "
480	—	—	—
$K_{\text{C}, \text{SO}_2}^{\text{m}}$	—	—	2,67 "
			(4,69 ")

() は過程④までの平均。

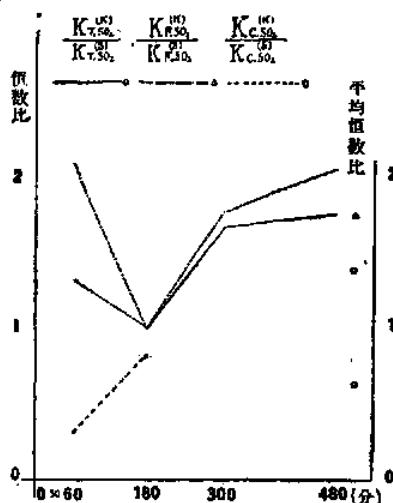


Fig. 7. 気乾 (A).

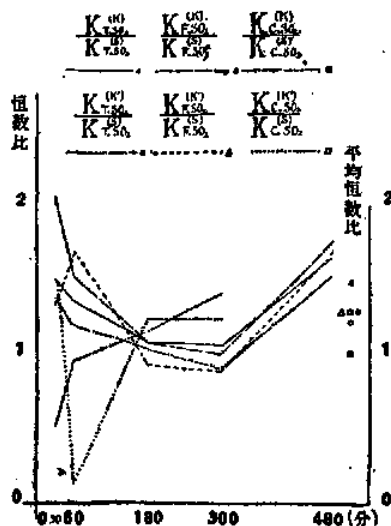


Fig. 8. 気乾 (C).

第 4 表 (第7~8図)

恒 数 比	蒸解過程	①	②	③	④	⑤	平 均
	気乾						
$K_{T.S.O_2}^{(K)} / K_{T.S.O_2}^{(S)}$	1	—	1.32	1.00	1.68	1.76	1.44
	3	1.49	1.34	1.08	1.05	1.64	1.32
	3'	1.37	1.19	1.03	0.91	1.53	1.21
$K_{F.S.O_2}^{(K)} / K_{F.S.O_2}^{(S)}$	1	—	2.10	1.02	1.78	2.06	1.74
	3	2.04	1.52	1.07	1.00	1.76	1.48
	3'	1.46	1.68	0.93	0.89	1.70	1.33
$K_{C.S.O_2}^{(K)} / K_{C.S.O_2}^{(S)}$	1	—	0.31	0.83	—	—	—
	3	0.49	0.96	1.14	1.41	—	—
	3'	1.50	0.13	1.23	1.23	—	—
$K_{acid}^{(K)} / K_{acid}^{(S)}$	1	—	2.13	1.12	1.26	1.14	1.16
	3	1.20	1.39	0.93	1.03	2.00	1.31
	3'	1.04	1.46	0.82	0.95	1.48	1.16

6図に示す如く、其の様相が変つて、過程④—⑤と進むに従ひ、依然著しい減少速度恒数比曲線の上昇を来してゐる点は、心材の蒸解液中の亜硫酸濃度に何等か異常な現象(亜硫酸の分解即ち黒煮)の惹起の事実を示唆することになる。何故ならば、辺材は元来正常蒸解をするので、心材も異常蒸解をしないものとすれば、斯る恒数比曲線は終始 1.0 の近傍を並行して進むべき筈である。而して脱脂心材の辺材に対する比は、心材対辺材の比の状態と類似の様相を示してゐることより判すれば、樹脂分を除去しても蒸解液中の亜硫酸濃度の異常な減少速度が示され、しかもこれは心材含有の樹脂分中の或る特殊成分のための異常な消費が行われてゐるのではないことを指示する訳である。而して脱脂心材の場合、初期過程②—③に亘つて、辺材に較べ、 $K_{F.S.O_2}$ 曲線は若干上昇し、 $K_{C.S.O_2}$ 曲線は②に於て著しく相違してゐる。

(3) 内地落葉松の心、辺材別による蒸解液亜硫酸濃度の減少速度と材質構成各種成分の蒸解反応速度との比の關係より心材の蒸解困難に就いて

今、内地落葉松の心材部も辺材部と同様に正常蒸解をなすものと仮定すれば、蒸解中の各過程に於ける蒸解液全亜硫酸濃度の減少速度恒数対非纖維素分+全纖維素の蒸解速度恒数との比 $K_{T.S.O_2} / (K_i + K_c)$ の曲線の状態は、蒸解の始路より終了まで略：並行すべき筈のものである。然るに第5表(イ)第1項第9図より明かである如く、心材の気乾(A)に於ては、略：過程③—④の中途より、又気乾(C)に於ては、丁度過程④より、 $K_{T.S.O_2} / (K_i + K_c)$ 曲線は夫々、辺材の場合に比較すれば、急激に上昇し始め、異常状況を示してゐる。即ち心材の気乾(A)及び(C)に於ては、辺材の場合に比し、蒸解液全亜硫酸濃度が異常に減少乃至は消費されて行く事項と一致する。別言すれば、蒸解中に木材質成分の溶解反応の爲めの亜硫酸の消費減少以外に或る副反応生起の爲めの減少速度の変化即ち黒煮が惹起されつゝあることを示唆することになる。而して気乾すれば、明かに心材の場合、蒸解中に蒸解液全亜硫酸濃度の減少速度が著しく低下することも知られるが、依然気乾(C)に於ても、辺材の場合に較べ、蒸解の末期に亘つて異常に亜硫酸が消費乃至は減少される状態が窺知される。而して又脱脂心材の場合に於ては、心材の場合と同様、殆ど

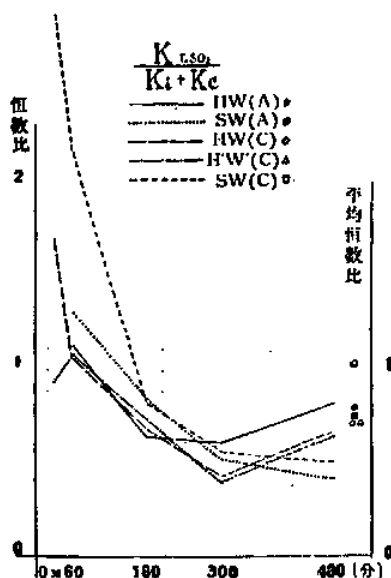


Fig. 9:

ば、心材の蒸解困難（黒煮）の原因は、心材中の非繊維素物質側の蒸解速度の点に於て、辺材とは相違のあることが看取されることになる。

以上要するに、心材の蒸解液亜硫酸濃度の斯る異常な減少速度は、非繊維素物構成成分の中の何れかに關聯してゐることは予想出来るので、次にこの点に就いて検討を進めることにする。先づ現今樹脂材の亜硫酸蒸解反応妨害の主因と目されてゐる樹脂分が蒸解中に溶出除去される速度恒数対蒸解液全亜硫酸減少速度恒数との比の曲線を第5表(イ)第5項

同状態の $K_{T,SO_2}/(K_i + K_c)$ 曲線の様相を示し、脱脂心材蒸解の困難性（黒煮）は、程度の差はあるが、旧態依然たることが指摘されてゐる。次に第5表(イ)第2項第10図は、蒸解液全亜硫酸濃度の減少速度恒数対材質の非繊維素物質の蒸解速度恒数との比の曲線であるが、この曲線の心、辺材別による相違は明らかに、蒸解の中一末期に於ける心材の蒸解液濃度減少の異変を指示してゐる。然るに次の第11図(第5表(イ)第6項)を見て判ることは、 $K_{T,SO_2}/K_c$ 曲線の心、辺材別による判然たる差異は認められないことである。又これを第9, 10図と比較して、その恒数比の曲線状態は大いに其の状況を異にしてゐる。即ち蒸解液全亜硫酸濃度減少速度恒数対全材質構成成分の蒸解速度恒数との比の曲線状態の心、辺材別による差異より推論すれ

第5表(イ) (第9～10図)

恒数比	過程 気乾					
		①	②	③	④	⑤
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_i + K_c}$	(A)	—	1.12	0.63	0.60	0.81
	(C)	1.69	1.05	0.67	0.42	0.67
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_i}$	(A)	—	1.55	0.98	0.86	1.18
	(C)	1.69	1.29	0.89	0.54	0.93
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_M + G + P + R + L}$	(A)	—	6.53	6.08	10.97	11.49
	(C)	9.12	9.37	9.35	6.65	10.83
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_L}$	(A)	—	2.55	1.16	0.36	0.38
	(C)	5.27	—	0.73	0.35	0.39
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_R}$	(A)	—	0.40	0.33	0.47	0.87
	(C)	0.17	0.20	0.20	0.18	0.43
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_O}$	(A)	—	4.13	1.73	1.96	2.55
	(C)	—	5.65	2.81	1.84	2.04

第 5 表 (イ) (第9~10図)

脱脂心材

恒 数 比	過 程 氣乾	①	②	③	④	⑤
		—	—	—	—	—
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_I + K_C}$	(A) (C)	— 0.93	— 1.07	— 0.73	— 0.39	— 0.63
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_I}$	(A) (C)	— 1.36	— 1.35	— 0.85	— 0.48	— 0.85
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_M + G + P + R + L}$	(A) (C)	— 4.91	— 5.04	— 5.34	— 4.56	— 9.96
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_L}$	(A) (C)	— 3.28	— 2.59	— 0.83	— 0.40	— 0.38
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_R}$	(A) (C)	— 0.08	— 0.08	— 0.08	— 0.09	— 0.38
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_C}$	(A) (C)	— 3.91	— 5.02	— 4.97	— 1.94	— 2.47

第 5 表 (イ) (第9~10図)

辺 材

恒 数 比	過 程 氣乾	①	②	③	④	⑤
		—	—	—	—	—
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_I + K_C}$	(A) (C)	— 2.89	1.29 2.14	0.83 0.81	0.51 0.55	0.41 0.49
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_I}$	(A) (C)	— 3.58	2.21 2.70	1.31 1.12	0.74 0.70	0.77 0.66
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_M + G + P + R + L}$	(A) (C)	— 8.19	11.97 6.92	7.52 9.34	8.15 5.47	→ 0 7.43
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_L}$	(A) (C)	— 3.56	2.83 3.56	1.12 0.94	0.63 0.32	→ 0 0.33
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_R}$	(A) (C)	— 0.18	0.33 0.17	0.31 0.17	0.28 0.19	0.36 0.27
$\frac{K_{T,SO_2}}{K_C}$	(A) (C)	— 14.12	3.13 10.45	2.33 2.90	1.67 2.66	1.82 1.76

第 12 図に就いて考察するに、気乾 (A) に於ける場合は、心、辺材別の差異により、過程 ③ より著しく相違してゐる。気乾 (C) の過程 ④ 以降に於ても、依然辺材と心材との蒸解液亜硫酸減少速度恒数と樹脂分の溶解速度恒数との比の曲線 ($K_{T,SO_2}/K_R$) は、気乾 (A) に於けるようにではないが、相当に著しい相違が見られる。今、気乾 (C) の場合の亜硫酸蒸解妨害の主因をなすと見做される物質をアセトンにて完全に溶出し去つた脱脂心材を更にアルコール・ベンゼン (1:1) にて抽出した樹脂分 (この樹脂分は亜硫酸蒸

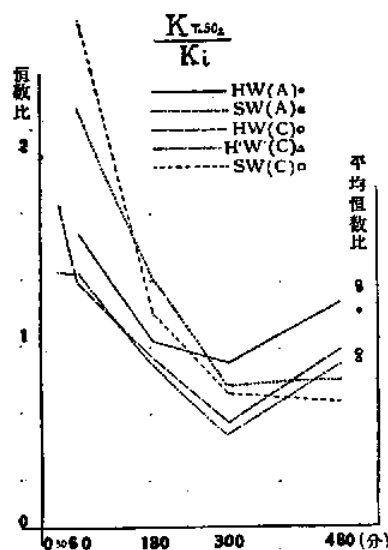


Fig. 10.

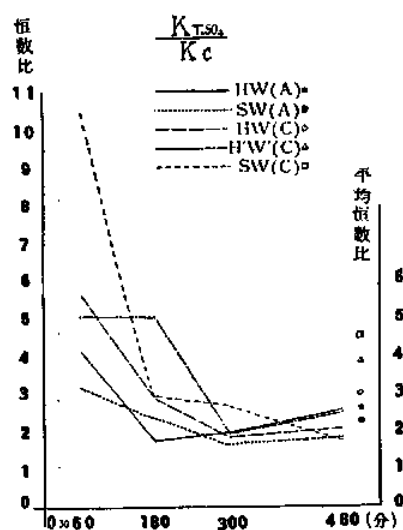


Fig. 11.

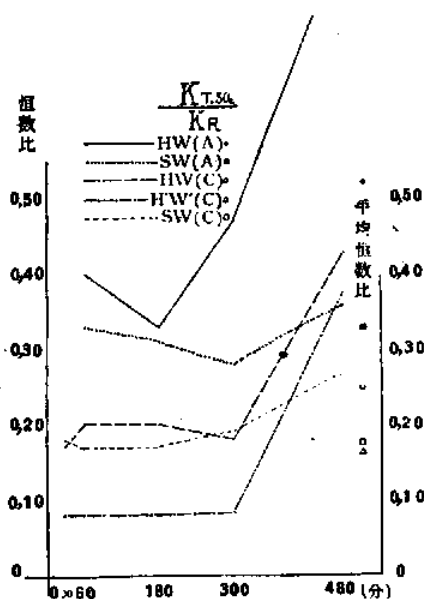


Fig. 12.

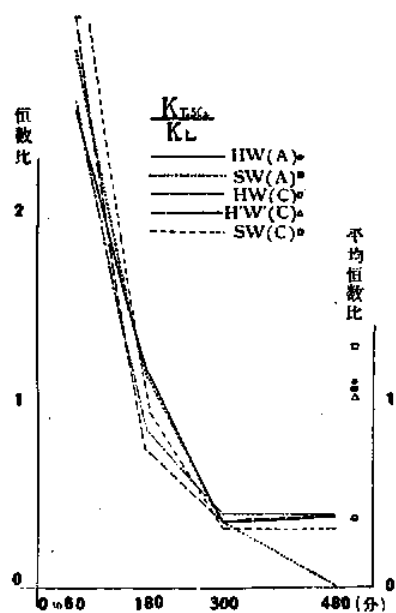


Fig. 13.

解には阻害能を有しないものである)の蒸解中の溶出速度恒数と亜硫酸減少速度恒数との比の曲線の状態は、心材無処理の場合のそれと同様の傾向を指示してゐる処を見れば、心材の場合の $K_{T,SO_2}/K_R$ 曲線の ④—⑤ に亘り、辺材の場合に較べ、遙かに上昇する様相は、注目すべき傾向ではあるが、所謂心材樹脂分の蒸解速度と蒸解液全亜硫酸の減少速度

との間に特殊な関係は生じてゐないことが示唆されてゐる。次に $K_{T.SO_2}/K_L$ を算出表示すれば、第5表(イ)第4項第13図の如くなる。木材中のリグニンは蒸解液中の亜硫酸と反応する機構に就いては、種々の異説を生じてはゐるが、リグニンはリグニンスルホン酸又は其の塩を作つて溶出するものである。即ち木材中のリグニンは或る一定のスルホン化度に達すれば、漸次溶出するものである。今 $K_{T.SO_2}/K_L$ 曲線に就いて考へて見るに、気乾(A)の場合は過程④—⑤を除けば殆ど材質の区別なく同様な状態を示してゐる。これは気乾(C)の場合には、心、辺材及び脱脂心材何れも殆ど近似的には同様な状況を呈してゐる。換言すれば、蒸解液中の全亜硫酸の減少速度とリグニンのスルホン化及び溶出の速度との間には、辺材の気乾(A)の過程④—⑤を除き、他は何れも略同様の状況を示し、材質の差異、気乾の相異等に無関係であることを指示してゐる点より推論される事項は、リグニンは蒸解液中の全亜硫酸濃度に比例してスルホン化し溶出するものであること、即ち或る一定のスルホン化度に達する速度は全亜硫酸濃度の減少速度と比例的であることを示すものと解される。全般的には心、辺材別の差異により、リグニン

第5表(ロ) (第12~17図)

心 材		過 程				
恒 数 比	気乾	①	②	③	④	⑤
		—	—	—	—	—
$\frac{K_{T.SO_2}}{K_G}$	(A)	—	0.10	0.11	—	—
	(C)	0.23	0.22	—	—	—
$\frac{K_{T.SO_2}}{K_M}$	(A)	—	1.19	0.62	0.46	0.35
	(C)	—	3.21	0.49	0.28	0.43
$\frac{K_{T.SO_2}}{K_P}$	(A)	—	0.83	0.48	0.49	0.47
	(C)	1.98	1.99	0.42	0.32	0.49
$\frac{K_{T.SO_2}}{K_{G+M+P}}$	(A)	—	0.08	0.08	0.24	0.20
	(C)	0.21	0.18	0.23	0.15	0.23

第5表(ロ) (第12~17図)

脱脂心材		過 程				
恒 数 比	気乾	①	②	③	④	⑤
		—	—	—	—	—
$\frac{K_{T.SO_2}}{K_G}$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	0.21	0.23	—	—	—
$\frac{K_{T.SO_2}}{K_M}$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	0.71	1.36	0.39	0.23	0.41
$\frac{K_{T.SO_2}}{K_P}$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	1.33	0.50	0.42	0.28	0.42
$\frac{K_{T.SO_2}}{K_{G+M+P}}$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	0.14	0.15	0.20	0.13	0.21

第5表(ロ) (第12~17図)

恒数比	過程 気乾	①	②	③	④	⑤
$\frac{K_{T.SO_2}}{K_G}$	(A) (C)	— 0.27	0.33 0.37	0.20 —	— —	— —
$\frac{K_{T.SO_2}}{K_M}$	(A) (C)	— 0.77	1.17 0.82	0.43 0.46	0.29 0.14	0.31 0.29
$\frac{K_{T.SO_2}}{K_P}$	(A) (C)	— 2.40	0.95 0.70	0.64 0.67	0.42 0.37	0.46 0.30
$\frac{K_{T.SO_2}}{K_{M+G+P}}$	(A) (C)	— 0.16	0.20 0.19	0.11 0.27	0.17 0.10	0.19 0.15

第5表(ハ) (第9~10図)

平均 恒数比	材種 気乾	心材	脱脂心材	辺材
$K_{T.SO_2}^m / K_I^m + K_G^m$	(A) (C)	0.79 0.70	— 0.71	0.76 1.02
$K_{T.SO_2}^m / K_I^m$	(A) (C)	1.14 0.91	— 0.88	1.26 1.29
$K_{T.SO_2}^m / K_{M+G+P+L}^m$	(A) (C)	5.92 9.05	— 6.22	— 7.29
$K_{T.SO_2}^m / K_G^m$	(A) (C)	2.59 3.09	— 3.80	2.23 4.43
$K_{T.SO_2}^m / K_L^m$	(A) (C)	1.11 0.37	— 1.05	1.08 1.29
$K_{T.SO_2}^m / K_E^m$	(A) (C)	0.52 0.25	— 0.16	0.32 0.20
$K_{T.SO_2}^m / K_P^m$	(A) (C)	0.57 0.81	— 0.41	0.62 0.51
$K_{T.SO_2}^m / K_G^m$	(A) (C)	0.025 0.05	— 0.05	0.08 0.09
$K_{T.SO_2}^m / K_M^m$	(A) (C)	0.66 1.10	— 0.59	0.55 0.43
$K_{T.SO_2}^m / K_{M+G+P}^m$	(A) (C)	0.15 0.20	— 0.17	0.17 0.18

の蒸解中の反応速度の上には特異な変化は見られず、却つて辺材の気乾(A)の過程④—⑤に於ける心材との相違に注目すべきであるが、これは蒸解には気乾(C)の辺材の場合より、一層望ましい傾向である。之を要するに、 $K_{T.SO_2}$ に対する材質構成成分の蒸解速度恒数 K_x との比の前記までの関係より、心材の黒煮を惹起させる原因(成分)として

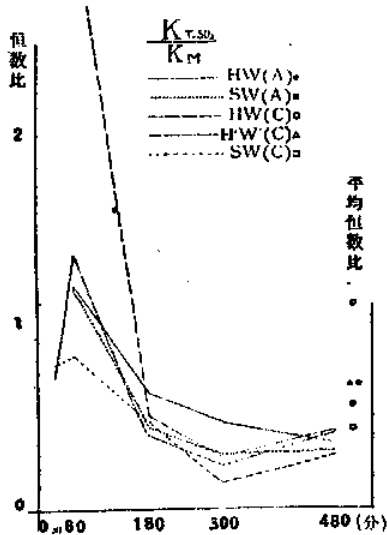


Fig. 14.

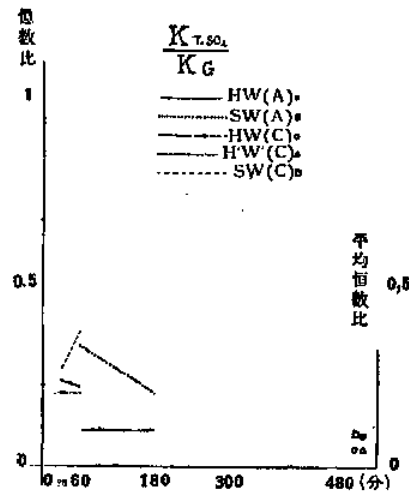


Fig. 15.

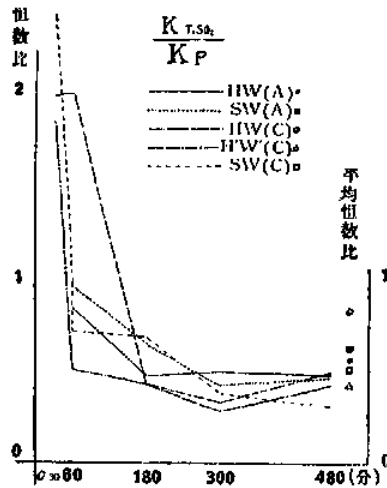


Fig. 16.

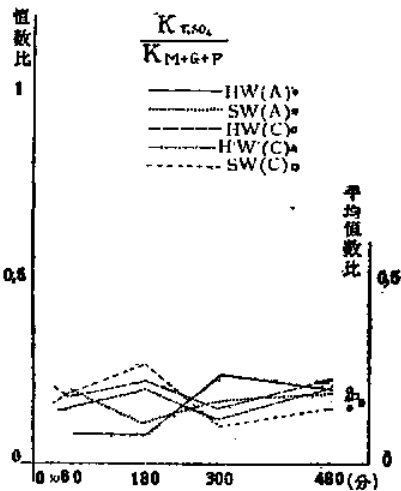


Fig. 17.

は、当然これを非纖維素物構成成分中の樹脂分、リグニン以外の成分に基因（関係）するものと見なければならぬ。従つて当然材質中の多糖類なる一成分に注目されることとなる。然るに材質の差異、気乾の影響等による $K_{T,50_2}/K_x$ （但し K_x は一般に多糖類構成成分の蒸解速度とする）曲線を図示すれば、第5表(ロ)第1～4項第14～17図の如くである。これらの中第15図のガラクトンの異常に大なる速度より考へれば、多糖類中のガラクトンに關聯あるものと推察され、既報の化学的研究の結果と相一致する訳である。

(4) 内地落葉松の心、辺材別による蒸解液（廃液）酸度の蒸解中の変化速度の比較に就いて

第6表(イ) (第18~19図)

心材				辺材		
蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	$K_{acid.}$	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	$K_{acid.}$
60	1,497	0.1761	6.76×10^{-3}	1,213	0.0828	3.17×10^{-3}
180	1,467	0.1661	2.13 "	1,407	0.1492	1.91 "
300	1,363	0.1346	1.03 "	1,283	0.1072	0.82 "
480	1,350	0.1303	0.63 "	1,296	0.1139	0.55 "
$K_{acid.}^m$	—	—	2.64 "	—	—	1.61 "

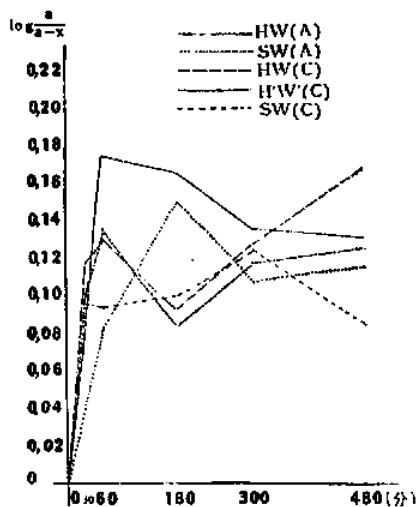


Fig. 18.

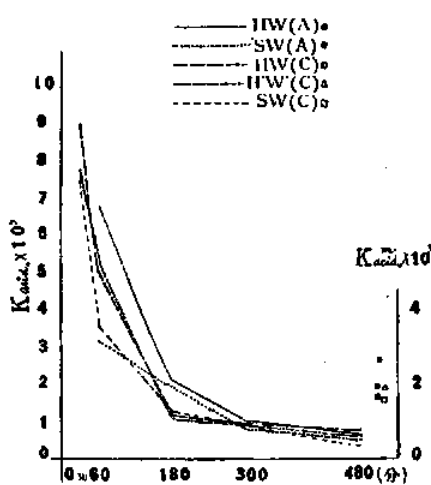


Fig. 19.

第6表(ロ) (第18~19図)

蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	$K_{acid.}$
30	1,246	0.0969	7.44×10^{-3}
60	1,237	0.0934	3.59 "
180	1,259	0.1004	1.28 "
300	1,325	0.1239	0.95 "
480	1,208	0.0828	0.40 "
$K_{acid.}^m$	—	—	1.56 " (2.73 ")

第6表(ハ) (第18~19図)

蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	$K_{acid.}$
30	1,308	0.1173	9.00×10^{-3}
60	1,353	0.1303	5.00 "
180	1,241	0.0934	1.19 "
300	1,340	0.1271	0.98 "
480	1,472	0.1673	0.80 "
$K_{acid.}^m$	—	—	1.99 " (3.40 ")

第6表(ニ) (第18~19図)

蒸解時間 (分)	$a/(a-x)$	$\log a/(a-x)$	$K_{acid.}$
30	1,262	0.1004	7.71×10^{-3}
60	1,357	0.1367	5.25 "
180	1,207	0.0828	1.05 "
300	1,312	0.1173	0.90 "
480	1,333	0.1239	0.59 "
$K_{acid.}^m$	—	—	1.95 " (3.10 ")

既述の如く、一次反応の法則に従ふものとして、蒸解液の酸性度の変化速度恒数を既報^{1,3)}の結果より算出、表示すれば、第6表(イ)(ロ)の如くである。之を図示すれば第19図の如くである。蒸解液の全酸度(又は水素イオン濃度)

は蒸解中に於て変化することは勿論のことである。この酸性度の変化は蒸解の中期までは

主として蒸解液中の遊離亜硫酸の濃度変化に關聯するが、それ以外にも多くの因子(例へばリグニン中のメトオキシール基より醋酸を生成し、蒸解液亜硫酸の高温高圧下に於ける直接の酸化還元作用及び多糖類により進展する亜硫酸の分解等により、複雑な変化を生じ、一概に全酸度も蒸解中に一方的に減少するとは、限定されない)に左右され、頗る錯綜してゐることは云ふまでもない。蒸解液(腐液)の全酸度は主として亜硫酸量が主樞となるものであることは明かであるが、今第5図と第19図とを比較対照して考へるに、気乾(A)の場合の過程②に於ては、心、辺材別の差異により著しい相違があり、遊離亜硫酸としての減少速度は、異常に異なつた点が見られる。蒸解液の酸度の減少乃至変化速度の面から算出した第19図では、気乾(A)の過程③以降に於ては明かに差異即ち酸度の変化速度恒数は小となり、心、辺材別の差異や気乾による特異な懸隔は生じてはゐない。詳言すれば、今仮りに、蒸解液中の全酸度は、亜硫酸が変化する以外には、変化はないものとすれば、全酸度の変化速度恒数曲線の心材対辺材間には、第4図即ち亜硫酸の場合と略、同様の關係が見られるべき筈のものである。然るに K_{acid} 曲線は第19図より明かであるように、気乾(A)に於ては過程③以後、気乾(C)に於ては過程④以後に於ける過程に就いては、心、辺材別による相違は殆どない。之は逆説的に言へば、 K_{acid} 曲線、 $K_{F.SO_2}$ 曲線の心、辺材別による相違は、主として蒸解液中の遊離亜硫酸が一部他の酸性物質に変化する為め、心材の場合、結合亜硫酸としては過程③或は④より急速に減少するが、他方酸度の変化速度には依然殆ど変化は少なく、従つて斯くの如く、全酸度の変化速度恒数曲線には、材質の差異、気乾等により、著しい変化が $K_{F.SO_2}$ 曲線の場合の如くには現われてゐないのであらう。而して蒸解液酸度の変化速度恒数の全蒸解中の平均速度恒数の数値は、心材の場合は気乾により、 2.60×10^{-3} が 2.0×10^{-3} と減少するが、辺材に於ては、 1.61×10^{-3} が 1.56×10^{-3} となり、即ち殆ど差異が生じてゐない。即ち内地落葉松はその心、辺材別の差異により、蒸解中の蒸解液酸性度の変化速度には、気乾(A)の場合、特に甚だしい差異が見られ、即ち蒸解困難な心材は正常蒸解をする辺材に対照すれば、蒸解液酸度の変化速度が大であることが示されて居り、然も心材に於ては、気乾により、相當に著しい低下(22%)を來してゐる。これが辺材に於ては、極めて小(3%)である。而して脱脂心材の場合に於ても、その無処理心材の場合と全く一致してゐる変化が認め難い結果となつてゐる。即ち心材樹脂分中の或る成分の為めに特に蒸解液の酸度に変化すると云ふような傾向は認められないと言へる。第20

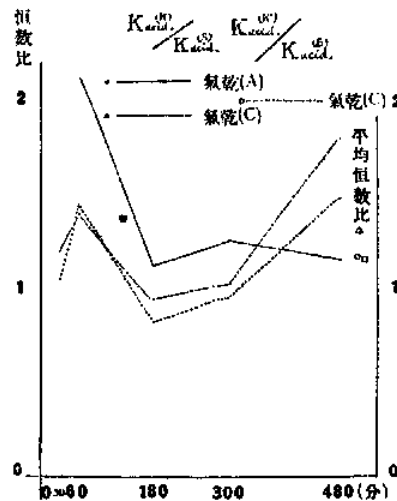


Fig. 20.

図は第5表最後の項即ち K_{acid}/K_{acid} 曲線を示したものであるが、該図の示す如く、内地落葉松の心、辺材別による蒸解中の蒸解液の酸度の変化速度に於ては、蒸解の初期と後

期に於て著しい相違が見られる。而して気乾(A)に於ては、過程②では、心材は辺材の正に2倍であり、気乾(C)の場合には1.5倍となつてゐる。これは先述の $K_{F+O_2}^{(K)}/K_{F+O_2}^{(S)}$ の場合と全く同様であることから併察すれば、蒸解液中の亜硫酸の一部は、過程②に於ては、既に亜硫酸としても亦酸性物質としても定量されない(認められない)或る化合物に変じてゐるが為めであらうと云ふ事項と合致する訳である。

摘 要

内地落葉松心、辺材別の亜硫酸蒸解中に消費されて減少する薬液濃度の変化速度も一次反応的であらうとの仮定のもとに、蒸解中の数過程に於ける各種亜硫酸濃度の減少速度恒数を算出して比較することにより、蒸解困難な心材と容易な辺材との相違及びこの相違の気乾による変化に就いて述べた。次に蒸解液の酸度も蒸解中には一次反応的に変化するであらうとの仮定のもとに、蒸解中の数過程に於ける蒸解液酸度の変化速度恒数を算出して、心材と辺材との相違及びこの相違の気乾による変化に就いて述べ、尙、主として蒸解液側の各種成分の変化速度の面より、既報の化学的研究の結果と合致する考察を行つた。

引 用 文 献

- (1) 渡部常樹：人絹界，第5号，第11巻(昭18)。
- (2) 同 上：九州大学農学部学芸雑誌，第3号，第12巻(昭27)。
- (3) 同 上：同 上，第2報。

Summary

On the assumption that the decreasing velocity of the consumed sulfite during the digestion follows to the 1st. order reaction law, the velocity constants are calculated and by the comparison between the heart wood and the sap wood, the consideration on the difficulty of the digestion with heart wood in Karamatsu and the effects of the seasoning as sawdust is stated. Next supposing that the velocity of the change of the acidity in the sulfite liquor follows also to the 1st. order reaction law, the same consideration as previously reported is related by the comparison between the velocity changes of the sulfites and the acidity in the sulfite liquor during the digestion with the heart wood and the sap wood in Karamatsu.