

内地落葉松の黒煮に就いて(第8報)：落葉松の心， 辺材別の蒸解初期過程に於けるガラクタンの差異に 就いて

渡部， 常樹
九州大学農学部

<https://doi.org/10.15017/21279>

出版情報：九州大学農学部学藝雑誌. 14 (1), pp.101-107, 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8報)

落葉松の心、辺材別の蒸解初期過程に於ける
ガラクトンの差異に就いて

波 部 常 樹

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

8. On the differences of the galactans between the heart wood
and the sap wood in the sulfite digestion with Karamatsu wood

Tsuneki Watanabe

著者は前報(特に第3報中のガラクトンに関する項を参照のこと)に於て、内地落葉松は其の心、辺材別の材質の差異により、其の含有多糖類中のガラクトンの蒸解機構に特異な相違があり、従つて蒸解中の溶出速度も心、辺材間では著しい差異のあること又この差異は木粉状としての試料の気乾により、いちぢるしく変化するものであらうこと等に就いては、既に報告した処である。本報に於ては、内地落葉松の心、辺材別の材質の差異によるガラクトンの蒸解中の初期過程⑥—②に於ける状態に就いて、今少しく考察を進めて見たい。内地落葉松の初期過程②(1時間で110°Cに上昇させた頃)に於て、心、辺材別材質含有固相ガラクトンが溶解して液相ガラクトンとなり、更に酸加水分解によ

第 1 表

蒸 解 過 程	②		②		⑥	
気 乾	(A)		(C)		(C)	
材 別	心 材 (K)	辺 材 (S)	心 材 (K)	辺 材 (S)	心 材 (K)	辺 材 (S)
x 溶解ガラクトン量 g	4.44	1.00	3.82	1.15	3.13	1.26
y 加水分解した ガラクトン量 g	1.34	0.30	1.69	0.86	0.67	0.44
$\frac{x-y}{x}$	3.10	0.70	2.13	0.29	2.46	0.82
未加水分解量 g	1.432	1.429	1.793	3.965	1.272	1.537
$\log \frac{x}{x-y}$	0.1559	0.1547	0.2536	0.5982	0.1045	0.1864
K_{G2}	5.98×10^{-3}	5.94×10^{-3}	9.73×10^{-3}	22.96×10^{-3}	8.02×10^{-3}	14.31×10^{-3}
K_{G1}	61.7×10^{-3}	13.8×10^{-3}	21.0×10^{-3}	9.4×10^{-3}	29.5×10^{-3}	21.6×10^{-3}
K_{G1}/K_{G2} k	10.3	2.3	2.2	0.42	3.7	1.5
$k^{(K)}/k^{(S)}$	4.5		5.2		2.5	
$k^{(A)}/k^{(C)}$	4.7		5.5		—	

り、液相ガラクトンが主として単糖類ガラクトースになるものとしての反応速度（連続反応 consecutive reaction）を、1次反応の法則に従うものとして、心、辺材の場合を算出して比較すれば、第1表の如くである。

表中 K_{G1} は心、辺材別による材質含有固相ガラクトンの溶解して液相ガラクトンとなる。蒸解速度を、蒸解の初期過程②に就いて、1次反応式を用ひて算出した数値であり、 K_{G2} は蒸解過程②に於て溶出した（液相）ガラクトンが加水分解される速度を1次反応式により算出した数値である。従つて既報の K_G は茲に於ては、 K_{G1} と記号を変へて記されてゐることになる。即ち $K_{G1}/K_{G2} = k$ は、過程②に於て、木粉中の固相ガラクトンが液相ガラクトン（第1次反応）となり、引続いて加水分解する連続反応（第2次反応）との比で、斯る k も本来特有な恒数であるべき筈の性質のものである。同表の示す如く、蒸解困難な気乾（A）の心材に於ては、この k は辺材のそれに比し、著しく大である。気乾（C）に於ても、この関係は略同様である。即ち内地落葉松はその心、辺材別の差異により、其の含有ガラクトンの蒸解初期過程に於ける蒸解様相に就いては、判然とした差異が表われ、又これは気乾により、明かに変化するものであることが示されてゐる。

第 2 表

材 別 気 乾	心 材		辺 材		心 材		辺 材	
	(A)	(C)	(A)	(C)	(A)	(C)	(A)	(C)
K_{G1}	3	1	1.5	1	6	2	1.5	1
K_{G2}	1	1.5	1	3	1	1.5	1	3
$K_{G1}/K_{G2} \quad k$	4	1	5	1	20	5	5	1
$K_{G1}/K_{acid.} \quad H_{G1}$	2	1	1.5	1	3	1.5	1.5	1
$K_{G2}/K_{acid.} \quad H_{G2}$	1	2	1	3	1	2	2	6
$H_{G1}/H_{G2} \quad k$	4	1	5	1	18	4.5	4.5	2
$K_{F,SO_2}/K_{G1}$	1	2	1	1.5	1	2	2	3
$K_{F,SO_2}/K_{G2}$	2	1	3	1	6	3	3	1

次に第2表の左半分の数値は、例へば K_{G1} に就いて説明すれば、心材に就いては、気乾（A）と気乾（C）とを比較して、その数値の小なる方を1とする場合の割合を示す数値で勿論近似値である。又辺材に就いては、辺材の気乾（A）と気乾（C）とを比較し、その数値の小なる方を1とした時の他の割合を示すものである。之に対し、右の半分は、心、辺材別による材質の区別や気乾の相違等の別なく、例へば K_{G1} に就いて言へば、 K_{G1} の列全部を通じて、その最小の恒数値を1としたときの割合であつて、 K_{G1} に就いては、辺材の気乾（C）の恒数を1とすれば、他の場合の K_{G1} は、夫々心材の気乾（A）に於ては6となり、気乾（C）に於ては2となり、辺材の気乾（A）に於ては1.5となることを指示してゐる。該表によつて見れば、元来内地落葉松の心材部は気乾の長短に拘らず、所謂黒煮現象を惹起するものであることは（但しその黒煮度には相違がある）事実であるが、所謂 α -ガラクトンの含有量（硝酸酸化により粘液酸として定量される）は、気乾により、却つて全般的に相当いちぢるしく増加し、即ち気乾（A）の場合、心材に於ては5.28%、辺材に於ては2.06%であるが、気乾（C）の場合、心材は6.94%、辺材

3.44% となり、蒸解困難で黒煮の激烈であつた気乾(A)の心材の含有量の方が、気乾(C)の心材のそれより遙かに少ない。又辺材の気乾(C)のガラクトン量は、気乾(A)の場合の心材と辺材とのガラクトン含有量の差額 3.22% に僅に上回る量であつて、單に含有ガラクトン量の多寡に比例して黒煮度が相違して来るものとすれば、気乾(C)の辺材の場合、そのガラクトン量は 3.44% となつてゐるので、確実に黒煮を惹起してゐるべき筈であるが、この場合も辺材に於ては黒煮は生起されてゐない。而して蒸解中に木材質構成成分中の多糖類並びに γ 纖維素等の加水分解作用の結果生ずる単糖類と蒸解液亜硫酸との副反応の結果生成展開する黒煮とすれば、蒸解条件の如何によつては、辺材も黒煮を起すことがあるべき筈である。依つて内地落葉松の心材の黒煮惹起の本質的原因は、心、辺材別の材質の差異に基く含有ガラクトンの化学的乃至物理化学的性質の相違にあるものと推論し、その根拠の一端は前第2表の如く、材質の差異に基く含有ガラクトンの蒸解中の初期過程に於ける一つの物理化学的性質の差異即ち蒸解反応速度に相違があるためであらうかと考へられる。即ち第2表を説明すれば、気乾(A)に於ては、 K_{G1} は心材6、辺材1.5で、その比は4であり、気乾(C)に於ては、2:1で比は2となり、尙該ガラクトンの加水分解速度の比は、気乾(A)に於ては1:1、気乾(C)に於ては、1.5:3 即ち 1:2 の如く異つて来る。又ガラクトンの蒸解速度恒数対蒸解液酸度の変化速度恒数との比、即ち K_{G1}/K_{w1d} 並びに溶解後の連続反応(加水分解)の速度恒数対蒸解液酸度の変化速度恒数との比、即ち K_{G2}/K_{w2d} 等の心、辺材別による相違は、單に K_{G1} 、 K_{G2} 等の心、辺材別による相違とは、その数値をことにし、酸度の変化により相違して来る。之を要するに、本研究に於ける実験の範囲内では、内地落葉松は其の心、辺材別の相違により、材質含有ガラクトンの蒸解初期過程における蒸解反応速度に関しては、明かな相違が窺知さ

第3表 西部落葉松ガラクトン

成分	A	B	(比) A/B
性質			
沈澱速度c.g.s	4.5×10^{-13}	1.2×10^{-13}	$\frac{1}{2}$
分子 量	100,000	16,000	$\frac{1}{6}$

材別	心 材	辺 材	(比)心材 辺材
性質			
組成	5 A	3 A + 2 B	—
沈澱速度c.g.s	4.5×10^{-13}	3.2×10^{-13}	$\frac{1}{2}$
分子 量	100,000	66,400	$\frac{1}{2}$

れる事項は注意すべきであらう。1949年 Gerd Lystad Borgin (J. A. C. Soc. 2247, 1949) 氏は、西部落葉松 (western larch) の心、辺材別により、第3表の如く、水溶性多糖類の分子的性質に相違のあることを報告してゐる。著者はこの報告を見出した時より数年前に、内地落葉松の心、辺材別による材質含有ガラクトンの間には、若干の差異があるのではないだらうかと云う予想を抱持してゐたのであつたが、茲に其の報告を讀むに當つて、我が国の内地落葉松も亦心、辺材別により、その含有ガラクトンには其の分子的性質その他に差異があるであらうと推察し、而して気乾によつても亦それに相違が生ずるのであらうとの予想をいだかせられるのである。次に第4表は蒸解過程②に於ける内地落葉松の心、辺材別の差異による蒸解液亜硫酸濃度減少速度恒数対材質含有ガラクトン中の溶解ガラクトンの加水分解速度恒数との比を求めて比較したものであるが、初期過程②に於ける心、辺材別の差異による遊離亜硫酸減少の差異は、即ち気乾(A)は気乾(C)の丁度2倍となつてゐるのは、気乾(A)に於ては、ガラクトーズ・ヂスルフォン

酸となり、気乾 (C) に於ては、ガラクトーズ・スルホン酸となるため、気乾 (A) と気乾 (C) との過程 ② に於ける遊離亜硫酸の減少上の差異の生起してゐることも、斯る面よりの考察とよく合致することになる。

第 4 表

蒸 解 過 程	②		②		⑥	
気 乾	(A)		(C)		(C)	
材 別	心 材 (K)	辺 材 (S)	心 材 (K)	辺 材 (S)	心 材 (K)	辺 材 (S)
$\frac{K_T \cdot SO_2}{K_{G_2}}$	1.01	0.78	0.57	0.19	1.01	0.38
$\frac{K_O \cdot SO_2}{K_{G_2}}$	0.57	1.87	0.58	0.28	0.50	0.59
$\frac{K_F \cdot SO_2}{K_{G_2}}$	1.18	0.57	0.57	0.17	1.12	0.31
$K_{G_2}/K_{acid.} (H_2)$	0.87	1.82	1.64	4.98	0.77	1.64
$H_2^{(S)}/H_2^{(K)}$	2.1		3.0		2.1	
$H_2^{(A)}/H_2^{(C)}$	心 材 1.9 $\pm$ 2		辺 材 2.7 $\pm$ 3			

蒸解液中へ溶出後単糖類を生成する材質構成成分の蒸解速度恒数の心、辺材別による比較に就いて

蒸解中に於て溶出後加水分解により単糖類を生成する木材中の物質は、非纖維素物質中の3種多糖類のマンナン、ガラクトン、ペントザンと低重合度纖維素(γ 纖維素)等であることは明かであるが、今これらの材質構成成分の蒸解中の各過程に於ける総合的蒸解反応速

第 5 表 (イ) (第1~2図)

心 材		気乾	⑥	②	③	④	⑤
恒 数 比	過程						
$\frac{K_O + K_M + G + P}{K_{acid.}}$	(A)	—	—	11.14	14.60	13.41	24.29
	(C)	3.66	5.32	5.32	6.52	9.16	11.06
$\frac{K_F + \gamma + K_M + G + P}{K_{acid.}}$	(A)	—	—	10.86	15.07	14.32	21.19
	(C)	4.03	4.90	4.90	9.67	9.77	10.44

第 5 表 (イ) (第1~2図)

脱脂心材

脱脂心材		過程	⑥	②	③	④	⑤
恒 数 比	気乾						
$\frac{K_O + K_M + G + P}{K_{acid.}}$	(A)	—	—	—	—	—	—
	(C)	5.93	5.39	7.77	9.97	15.20	—
$\frac{K_F + \gamma + K_M + G + P}{K_{acid.}}$	(A)	—	—	—	—	—	—
	(C)	5.80	4.90	7.68	10.52	15.32	—

第5表(イ) (第1~2図)

辺材

恒比数	過程	①	②	③	④	⑤
	気乾					
$\frac{K_C + K_M + G + P}{K_{acid.}}$	(A)	—	7.52	11.81	13.78	17.27
	(C)	4.03	5.26	4.83	12.72	20.55
$\frac{K_{\beta+\gamma} + K_M + G + P}{K_{noid.}}$	(A)	—	8.07	12.34	15.40	18.58
	(C)	4.24	5.16	5.17	13.03	20.93

度恒数(各成分の速度恒数の総和)対蒸解液酸度の変化速度恒数との比を算出掲載すれば, 第5表(イ)(ロ)第1, 2図の如くである。即ちグルコースを生ずる γ 繊維素(本研究に於ては, 1次反応式により γ 繊維素の速度恒数を算出する時は, 第6報に於けるが如く, 恒数値が正, 負の符号をと

第5表(ロ) (第1~2図)

平均恒数比	気乾	心材	脱心材	辺材
$\frac{K_C + K_M + G + P}{K_{noid.}}$	(A)	15.86	—	12.60
	(C)	8.02	9.58	10.84
$\frac{K_{\beta+\gamma} + K_M + G + P}{K_{noid.}}$	(A)	15.36	—	13.60
	(C)	8.72	9.61	11.07

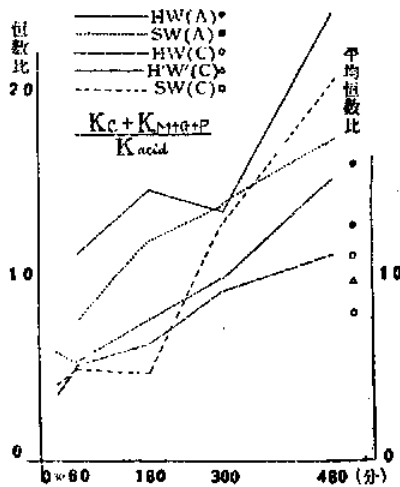


Fig. 1.

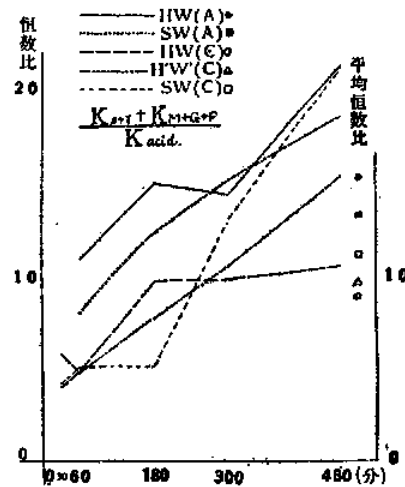


Fig. 2.

り, これを通覧する時, 或る一定の傾向が見出され難いので, $\beta + \gamma$ 繊維素を以て表わしたのである)と各種多糖類の総合的恒数比の状況によく類似してゐる。而して気乾(A)と気乾(C)に於て, 心材の場合は気乾(A)対気乾(C)の比は略2倍であるのに対し, 辺材の場合は, 気乾により, 殆ど同一程度乃至は若干酸度の変化速度恒数に対する材質構成繊維素系化合物の溶出速度は増加する。即ち同一酸度に対し易溶性となる傾向が見られる如く解釈され, 前第4報中の気乾による落葉松心, 辺材別繊維の変質度に関する繊維素性質の実験結果の中で, 辺材は気乾によつて却つて繊維素の変質が, 軽微乍ら, 生

第 6 表 (イ)

材 種	心材	辺材	心材	辺材
$K_1/K_2 = k$	過 ② 程		過 ⑥ 程	
K_{G1}/K_{G2}	気 (A)	10.5	2.4	—
	気 (C)	2.6	0.5	4.3
$K_{G1}/\text{生成糖}\%$	気 (A)	4.03	4.05	—
	気 (C)	1.09	0.96	3.88
$\frac{\text{気(A)}}{\text{気(C)}}$	3.7	4.2	—	—
$\frac{\text{⑥}}{\text{②}}$	3.5	4.4	—	—

気 (A)……気乾 (A)
気 (C)……気乾 (C)

して定量されるものは、材質含有固相ガラクトンが溶出后加水分解して主としてガラクトースになることを示唆してゐる 1 証差とも考へられ、又これは、心材の気乾 (A) の場合の過程 ② に於て、ガラクトース・デスルホン酸、気乾 (C) の場合に於ては、ガラクトース・スルホン酸の単糖類中ガラクトースを成分としてゐる亜硫酸複合化合物を生ずることによる心材の黒煮の進展に対して、著者の推論に有力な一拠点を与へてゐることになると思われる。次に全蒸解中の数過程に於て生成してゐる還元性の物質を還元糖量 (グルコース) としてその平均値を算出し、固相多糖類並びに固相低重合度繊維素の全蒸解中の総合的平均蒸解速度恒数を第 5, 6 報より、又 $(K_{\beta+\gamma}+K_M+K_G+K_D)/K_{\text{全}}$ の平均値を第 5 表 (ロ) より集録し、且つ前項の $K_{G1}/\text{生成糖}\%$ に該当する $\frac{\text{(B)}}{\text{(A)}}$, $\frac{\text{(C)}}{\text{(A)}}$ 等を一括表示すれば、第 6 表 (ロ) の如くである。即ち木材質中の固相多糖類及び低重合度繊維素等

起してゐた事項に対して、この面からの考察によつて、首肯される示唆が与へられてゐることになる。今、初期過程 ⑥, ② に於ける還元糖の生成量 (ガラクトース%として算出) より、固相ガラクトンが液相ガラクトンとなり、液相ガラクトンが加水分解した量を算出し、之と液相ガラクトンになる速度恒数即ち K_{G1} との比を求めてみれば、第 6 表 (イ) の如くとなり、気乾 (A), 気乾 (C) 又心材, 辺材の $K_{G1}/\text{生成糖}\%$ の数値の間には、極めてよい一致が見られ、これは、還元糖と

第 6 表 (ロ)

$K_1/K_2 = k$	気乾	心材	脱脂心材	辺材	$\frac{\text{気(A)}-\text{気(C)}}{\text{気(A)}} \times 100$
(A) 平均 (K_2) 生成糖量 腐液 1 cc 中 (%)	(A)	5.40	—	3.55	
	(C)	4.90	4.70	3.72	
(B) (K_1) $K_{\beta+\gamma}^m+K_M^m+K_G^m+K_D^m$	(A)	33.36×10^{-3}	—	8.00×10^{-3}	心材 59.5 1.64
	(C)	13.49×10^{-3}	13.07×10^{-3}	11.48×10^{-3}	辺材 36.2 1
(C) (K_{1A}) $K_{(\beta+\gamma)a}^m+K_{(M+G+D)a}^m$	(A)	15.36	—	13.60	
	(C)	8.72	9.61	11.07	
$\frac{\text{(B)}}{\text{(A)}} \times 10$ k	(A)	6.18	—	5.07	心材 55.5 1.43
	(C)	2.75	2.78	3.09	辺材 38.9 1
$\frac{\text{(C)}}{\text{(A)}} \times 10^{-2}$ k_a	(A)	2.84	—	3.83	心材 37.3 1.68
	(C)	1.74	2.04	2.98	辺材 22.2 1

が溶解して液相のものとなる蒸解反応速度恒数の、液相繊維素系物質が加水分解して生じた単糖類の単位量当りの蒸解反応速度恒数は、 B/A の項が示す如く、全蒸解中を通覧すれば、心材は辺材より大となつてゐる。然るにこれは気乾により辺材の方が心材より大となつてゐる。即ち気乾による心材の B/A の減少は辺材より著しい。然るに蒸解液の酸度の変化速度を考慮に入れた場合、即ち C/A の数値は、気乾 (A) に於ては、心材の方が辺材より小となつてゐる。換言すれば、気乾 (A) に於ては、蒸解液の酸度の変化が大いに影響してゐる。更に別言すれば、 K_1 に対し K_2 が大となればなるほど、即ち k が小となればなるほど、 K_1 はよく恒数となるのである。之を逆に言へば、 k が大なるほど全反応系は1次反応的ではなくなる訳である。斯る考察より言へば、内地落葉松は其の心、辺材の別により、糖類生成物質の蒸解中の溶出速度には相違があり、これは、気乾によつて、心材の方が顯著に変化するものであることが知られ、又材質の差異による蒸解液酸度の変化速度を考慮に入れれば、却つて心材の方が辺材より、その材質構成成分の加水分解速度は一次的であることが判明され、従つて心材は蒸解液酸度の変化が、辺材に較べ、著しいための影響が大きく現出してゐることになる。

摘 要

蒸解中の1初期過程に於ける内地落葉松心、辺材別の差異に基く含有ガラクトンの連続反応(加水分解)速度も1次反応の数式に適合するものとしてその速度恒数を算出して、心材と辺材を比較した結果より、心材ガラクトンと辺材ガラクトンの蒸解中の初期過程に於ける挙動に関しては、或る差異の存在することを指摘して、内地落葉松心材の所謂黒煮現象の生起に就いて著者の見解を敷衍した。

S u m m a r y

Assuming that the consecutive reaction (the 2nd order reaction) of the galactan follows to a monomolecular reaction law, the velocity constants of the galactans in the heart wood and the sap wood are calculated and by those comparison between the heart wood and the sap wood is an opinion connected with the starting point of the black digestion stated.