

内地落葉松の黒煮に就いて(第9報)：内地落葉松の心，辺材別亜硫酸蒸解反応速度の比較より，心材の蒸解困難並びに気乾の蒸解効果等に関する考察(1)

渡部，常樹
九州大学農学部

<https://doi.org/10.15017/21280>

出版情報：九州大学農学部学藝雑誌. 14 (1), pp.109-122, 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9報)

内地落葉松の心, 辺材別亜硫酸蒸解反応速度の比較より, 心材の
蒸解困難並びに気乾の蒸解効果等に関する考察 (1)

渡 部 常 樹

Studies on the black digestion of *Larix Kaempferi* Sarg. (Karamatsu) 9. A study on the difficulty of the sulfite digestion with Karamatsu heart wood and the effects of the seasoning upon the digestion by means of the comparison between the reaction velocity constants of the non-cellulosic materials in the heart and the sap wood during the digestion

Tsuneki Watanabe

緒 言

著者は前第5, 6報に於て, 内地落葉松心, 辺材別の亜硫酸蒸解反応速度の比較によつて, 心材の蒸解困難(黒煮), 心材亜硫酸パルプ繊維素の水化の機構並びに気乾の及ぼす蒸解への効果等に関して考察を行つたのである。即ち同一蒸解条件(酸濃度, 温度, 時間)下に於ける蒸解中の数過程に就いて, 材質構成各種成分の蒸解中に溶出する反応速度を1次反応の數式にて表わし得るものと假定して, その心材対辺材の比較によつて, 首題に関して論述したのであつた。而して該考察は要するに, 心, 辺材別の材質の差異に基く蒸解中の化学的變化の相違を惹起する他の因子, 即ち蒸解に最も深い關係を有する蒸解液の酸性度(厳密には水素イオン濃度)の變化の相違は一括して材質の差異によるものと見做したので, 第5, 6報の標題が示す如く, 内地落葉松の心, 辺材別の材質の差異による亜硫酸蒸解反応速度より云々としたのであつた。元來, 蒸解てう化学變化は, 第4報に於て既述した如く, 木材構成成分中の多糖類は勿論のこと, リグニン乃至リグニン・スルホン酸の溶出も水素イオン濃度に左右されるものである。即ち蒸解の条件(酸濃度, 時間, 温度, 過程等)を一定としても, 材質の相異により, 蒸解に至るの關係を有する蒸解液の(全)酸度(又は水素イオン濃度)は變化するものであり, 従つて酸度の變化速度と木材構成各種成分の蒸解反応速度とは緊密な關係を有すべき筈である。依つて第5, 6, 7報に於て試みた木粉構成各種成分の蒸解中の反応速度の心材対辺材の直接的な比較は, 材質の差異に基く亜硫酸蒸解反応速度より云へば, 勿論一応合理的ではあるが, 更に, 蒸解中に材質の相違により漸次相異して来る蒸解液の水素イオン濃度, 即ち本研究に於て

は、(全)酸度を測定してゐるので、この酸度の蒸解の各過程に於ける変化速度を加味した材質の差異による亜硫酸蒸解反応速度より論議しても亦、第5、6報と同様の考察に到達すべきことが予想される筈である。又これが更に一步前進した考察と称すべきである。依つて本報並びに次報(続)に於ては、第7報に於て算出した心、辺材別による蒸解液酸度の変化速度恒数(K_{acid} にて表わした)を考慮に入れて、以下の如く命題に関し考察を進めてみたのである。

I 非繊維素物の蒸解反応速度

(1) 非繊維素物構成成分の単独の蒸解反応速度恒数対蒸解液酸度の変化速度恒数との比

第1表(イ) (第1~6図)

心 材	過 程 気乾	⑥	②	③	④	⑤
K_M/K_{acid}	(A)	—	0.74	1.78	6.16	12.87
	(C)	—	0.29	2.79	4.50	5.34
K_G/K_{acid}	(A)	—	9.13	9.86	—	—
	(C)	3.28	4.20	—	—	—
K_F/K_{acid}	(A)	—	1.06	2.31	5.79	9.60
	(C)	0.39	0.47	3.23	3.98	4.76
K_{M+G+F}/K_{acid}	(A)	—	10.39	13.96	11.95	22.48
	(C)	3.36	5.16	6.03	8.48	10.10
K_B/K_{acid}	(A)	—	2.20	3.38	6.21	5.24
	(C)	4.60	4.72	7.06	6.84	5.38
K_L/K_{acid}	(A)	—	0.35	0.95	7.85	11.79
	(C)	0.15	0.01	1.92	3.56	5.88

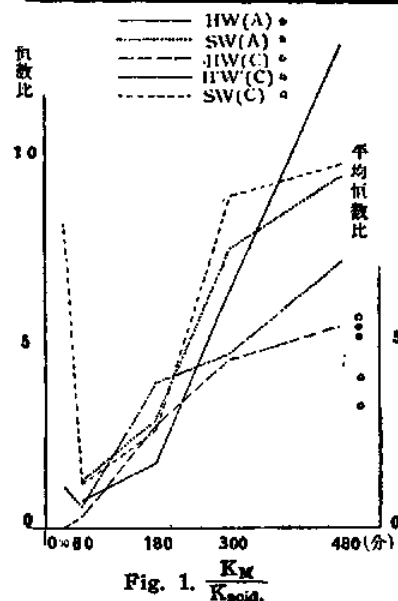


Fig. 1. $\frac{K_M}{K_{acid}}$

の心材対辺材の比較

蒸解中の各過程に於ける木材中の非繊維素物質構成各種成分の蒸解中に溶出する速度恒数と蒸解液酸度の変化速度恒数との比を、第5、6報及び第7報より算出表示すれば、第1表(イ)(ロ)(ハ)第1~10図の如くである。而して第1表(ハ)は前記恒数比の全蒸解中の平均値を示したものである。上記の非繊維素物質構成単独成分の速度恒数対蒸解液酸度の変化速度恒数との比(以下本報並びに次報に於ては、斯る種類の比を単に恒数比と称し、又平均恒数比とはこの種蒸解中の各過程に於ける恒数比を算術平均した数値を意味することにした)の心材対辺材を比較することにより考察を進めて見ることにする。

多糖の類恒数比

第 1 表 (イ) (第1 ~ 6 図)

過 程		①	②	③	④	⑤
恒数比	気乾					
$K_M/K_{acid.}$	(A) (C)	— 1.17	— 0.58	— 3.84	— 4.65	— 7.11
$K_G/K_{acid.}$	(A) (C)	— 4.10	— 3.24	— —	— —	— —
$K_P/K_{acid.}$	(A) (C)	— 0.45	— 1.57	— 3.62	— 4.71	— 6.91
$K_{M+G+P}/K_{acid.}$	(A) (C)	— 5.72	— 5.23	— 7.47	— 9.36	— 14.02
$K_R/K_{acid.}$	(A) (C)	— 10.86	— 10.03	— 19.04	— 13.78	— 7.63
$K_L/K_{acid.}$	(A) (C)	— 0.25	— 0.30	— 1.82	— 2.96	— 7.80

第 1 表 (イ) (第1 ~ 6 図)

過 程		①	②	③	④	⑤
恒数比	気乾					
$K_M/K_{acid.}$	(A) (C)	— 8.17	1.21 1.18	2.87 2.63	7.44 8.88	9.33 9.65
$K_G/K_{acid.}$	(A) (C)	— 2.91	4.32 2.62	6.49 —	— —	— —
$K_P/K_{acid.}$	(A) (C)	— 0.26	1.50 1.36	1.91 1.79	5.12 3.37	6.34 9.38
$K_{M+G+P}/K_{acid.}$	(A) (C)	— 3.98	7.07 5.16	11.28 4.41	12.56 12.25	15.67 19.03
$K_R/K_{acid.}$	(A) (C)	— 3.49	4.29 5.68	3.98 7.19	7.60 6.42	8.18 10.05
$K_L/K_{acid.}$	(A) (C)	— 0.18	0.50 0.27	1.10 1.27	5.93 3.83	— 8.50

マンナン (第1表 (イ) 第1項第1図)

先づ気乾 (A) に於ては、過程 ④ まで辺材の恒数比の方が心材より大であり、④以降は急速に心材の方が大となり、蒸解中の全過程を通覧すれば (第2表第1項参照)、稍、心材の方が大なる平均恒数比を示してゐる。又気乾 (C) に於ては、辺材の方が遙かに大であることも第5報の場合と全く同様である。

ガラクトン (第1表 (イ) 第2項第2図) 多糖類中ガラクトンのみは蒸解の極めて初期に殆ど完全に溶出し去るので、其の過程 ② に於ける蒸解反応速度恒数は誠に甚大で注目すべきであつた (第5報同項参照) 如く、ガラクトンの斯る恒数比も亦気乾 (A) の場

第 1 表 (ロ) (第 7 ~ 10 図)

心 材

過 程		⑥	②	③	④	⑤
恒数比	気乾					
$K_{R+L}/K_{acid.}$	(A) (C)	— 4.75	2.55 4.73	4.33 8.98	14.07 10.40	17.03 11.25
$\frac{K_{M+G+P+R+L}}{K_{acid.}}$	(A) (C)	— 8.41	13.48 9.88	18.29 15.02	26.02 18.88	39.51 21.35
$K_I/K_{acid.}$	(A) (C)	— 0.45	0.57 0.72	1.13 1.57	3.31 2.33	2.84 2.50
$K_{P.SO_2}/K_{acid.}$	(A) (C)	— 0.86	1.02 0.93	1.02 1.15	2.17 1.17	3.43 1.96

第 1 表 (ロ) (第 7 ~ 10 図)

脱脂心材

過 程		①	②	③	④	⑤
恒数比	気乾					
$K_{R+L}/K_{acid.}$	(A) (C)	— 11.11	— 10.34	— 20.87	— 16.73	— 15.42
$\frac{K_{M+G+P+R+L}}{K_{acid.}}$	(A) (C)	— 16.82	— 15.57	— 23.33	— 26.09	— 29.44
$K_I/K_{acid.}$	(A) (C)	— 0.68	— 0.58	— 1.78	— 2.46	— 3.44
$K_{P.SO_2}/K_{acid.}$	(A) (C)	— 0.72	— 0.98	— 1.13	— 1.13	— 2.56

第 1 表 (ロ) (第 7 ~ 10 図)

辺 材

恒数比	過程	⑥	⑦	⑧	④	⑤
	気乾					
$K_{R+L}/K_{acid.}$	(A)	—	4.79	5.08	13.61	—
	(C)	3.68	4.23	8.46	10.25	19.00
$\frac{K_{M+G+P+R+L}}{K_{acid.}}$	(A)	—	11.86	16.36	26.17	—
	(C)	7.65	13.90	12.87	22.51	38.02
$K_I/K_{acid.}$	(A)	—	0.64	0.94	2.90	3.78
	(C)	0.18	0.36	1.07	1.76	4.28
$K_{P.SO_2}/K_{acid.}$	(A)	—	1.04	1.12	1.54	1.91
	(C)	0.51	0.81	1.00	1.21	2.23

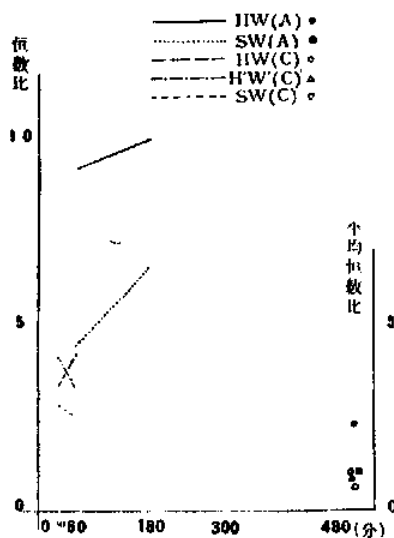
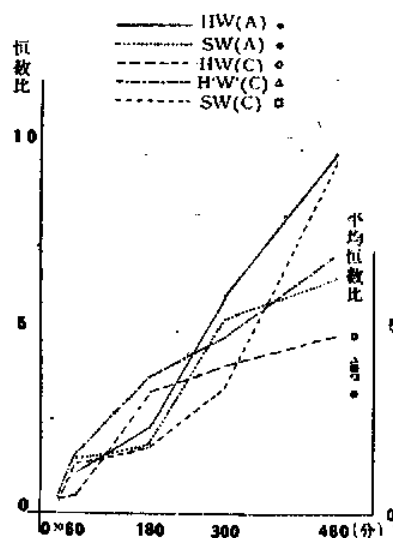
合、前述のマツタケの恒数比 0.74 と次のベントザシの 1.06 に較べれば、実に著大で 9.13 となつてゐる。これは気乾 (C) に於ても、多糖類中ガラクトンの恒数比はその他の糖類に比して遙かに大であるが、気乾による変化は著しく、心材に於ては半減し (55% 減)、

辺材に於ても 40% 減となつてゐる。ペントザン (第1表 (イ) 第3項第3図)

主としてペントースの縮合重合したペントザンの蒸解反応速度恒数に就いては、前報の如く心材は辺材に較べ大であつたが、本恒数比の平均値も気乾 (A) の場合は同様であるが、気乾 (C) の場合は第2表も示してゐる如く、逆の結果で心材は辺材に較べ小となつてゐるが、これは注目すべき点と考へられるが、真相は全く推論されない。以上を総括して、多糖類の総合的恒数比即ち $K_{Ma} + K_{Ga} + K_{Pa}$ (茲に K_{Ma} , K_{Ga} , K_{Pa} の如く、一般に K_{xa} で表わしたのは、前報の蒸解速度恒数を該過程に於ける蒸解液酸度の変化速度恒数にて除した比をしめすことにする) を K_{M+G+P} と記すことにした。第1表 (イ) 第4項第4図の示す如く、気乾 (A) の場合、 $K_{M+G+P} \times 10^3$ の数値 (第2項も参照) の心材対辺材間に

第1表 (ハ) (1~10図)

平均 恒数比	材 別 気乾	心 材	脱脂 心材	辺 材
		(A) (C)	(A) (C)	(A) (C)
$K_M/K_{acid.}$	(A) (C)	5.39 3.23	— 4.05	2.15 5.59
$K_G/K_{acid.}$	(A) (C)	2.28 1.01	— 0.81	1.08 0.66
$K_P/K_{acid.}$	(A) (C)	4.69 3.11	— 4.20	3.72 3.98
$K_{M+G+P}/K_{acid.}$	(A) (C)	14.83 7.44	— 9.02	11.65 10.21
$K_R/K_{acid.}$	(A) (C)	4.26 6.02	— 12.62	6.01 7.34
$K_L/K_{chl.}$	(A) (C)	5.24 2.84	— 3.22	— 3.48
$K_{R+L}/K_{acid.}$	(A) (C)	9.50 8.86	— 15.84	— 10.82
$K_{M+G+P+R+L}/K_{acid.}$	(A) (C)	24.33 16.30	— 24.86	— 21.03
$K_I/K_{acid.}$	(A) (C)	2.21 1.78	— 2.07	2.07 1.87
$K_{F.SO_2}/K_{acid.}$	(A) (C)	1.91 1.30	— 1.45	1.40 1.32

Fig. 2. $\frac{K_G}{K_{acid.}}$ Fig. 3. $\frac{K_P}{K_{acid.}}$

は約2倍強の相違があつたが、蒸解液の酸度の変化速度恒数との比より云へば、その材質の差異による懸隔が著しく減少するが、依然心材の全多糖類の恒数比は辺材に比して大である。然るに気乾(C)の場合は却つて辺材の方が心材より大となり、第5報の場合と反対の結果となつてゐる。

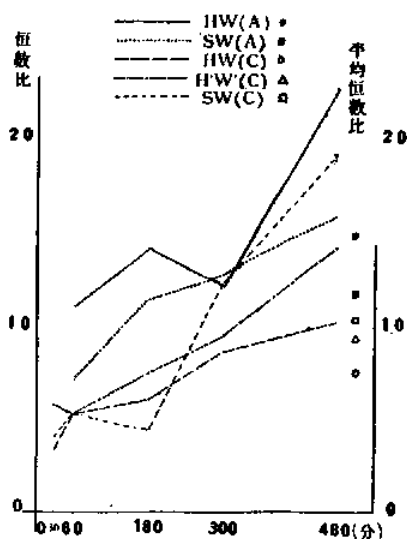


Fig. 4. $\frac{K_{G+M+P}}{K_{acid}}$

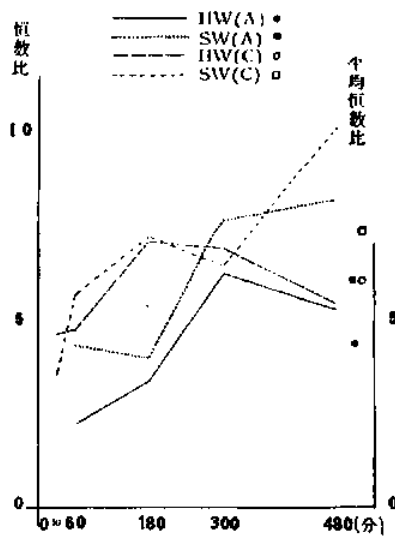


Fig. 5. $\frac{K_R}{K_{acid}}$

樹脂分(第1表(i)第5項第5図)

所謂樹脂の亜硫酸蒸解を困難乃至不能にする主因と目されてゐる樹脂分の蒸解中の溶出速度恒数は、心、辺材別の材質の差異には殆ど全く無関係(第5報同項参照)であり、伐採後の比較的材の新鮮な期間中も亦長期間気乾した場合も殆ど同様で、心材も辺材も其の蒸解中の各過程に於ては、相対的には略相等しい速度であると見られることは、既に述べた処であるが、気乾(A)の場合は、明かに過程②に於ては、辺材の樹脂分の恒数比は心材のその略2倍となり、過程③—④に於ては、比較的に近似の値となつてゐるが、過程④—⑤に於ける心材樹脂分の恒数比は小となる傾向が見られ、之に反し、辺材の場合は急速度ではないが、上昇する傾向が表われてゐる。即ち斯る恒数曲線の心、辺材別の差異による変化の傾向には、蒸解液の変化速度と対数的関聯性があるものと解される。次に気乾(C)の場合を考えると、過程②に於ては心材は辺材に較べ小であるが、気乾(A)に於けるやうには小ではない。而して過程②以後過程④までに於ける状況は、殆ど心材も辺材も大差はないが、蒸解の末期④—⑤に於ける状態の相違は依然顕著であり、而も気乾(A)の場合も気乾(C)のそれも、蒸解末期④—⑤の様相は極めて類似の傾向を帯びてゐて、明かに心材含有樹脂分と辺材含有樹脂分の蒸解液酸度に対する化学的性質の差異を指摘してゐるものと見られる。即ち内地落葉松の心材樹脂分は、辺材のそれと異なり、所謂樹脂分中の或る特殊成分が蒸解の末期に於て、蒸解液酸度の相違との相対的關係により、所謂樹脂化(フェノール化)する事項と合致し、従来エルツマン氏初め多くの

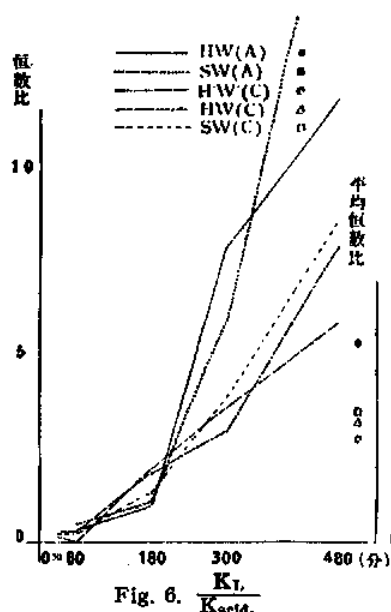
研究者により論議推定されてゐる樹脂化の機構とも一致してゐる訳である。而して上記の考察は、著者が本研究の第1報より予想して推論してゐる如く、内地落葉松の如き所謂樹脂材の亜硫酸蒸解の困難乃至不能の原因は、心材含有樹脂分中の或る成分（フェノール類）と心材リグニン又はスルホン化リグニンとの樹脂化（フェノール化）反応が主因とされ、斯る特殊成分の心材中に存在することもさること乍ら、心、辺材別の材質の差異による蒸解液酸度の蒸解中に於ける相違、即ち酸度の蒸解への逆効果も亦至大な関係を有するものと推論してゐた事項に対し、更に反応速度の面より裏付けることになると見度い。

リグニン（第1表（イ）第6項第6図）

亜硫酸蒸解の主反応であるリグニンの蒸解中の恒数比を算出掲載すれば、前記の如くであるが、其の平均恒数比は第2表第6項の如くなる。該表の示す如く、気乾（A）の場合、過程②—③に於ける恒数比は殆ど近似の数値を示し、気乾（C）の過程④—⑤に於ても、心材と辺材の恒数比の差異は大ではなく、殆ど相等しい位である。即ち著者が第3報に於て、心材の過程②に於ける蒸解液中の遊離亜硫酸（結合亜硫酸ではない）の濃度が、特に気乾（A）の場合、辺材のそれに比し可なり著しい減少を呈するのは、これ

第 2 表

材 別	心 (K) 材		辺 (S) 材	
平均速度恒数 $K_m \times 10^3$ 平均恒数比	(A)	(C)	(A)	(C)
マンナン $\frac{K_M^m \times 10^3}{K_M^m / K_{acid}^m}$	5.8 5.4	3.4 3.2	5.1 5.2	5.0 5.6
ガラクトサン $\frac{K_G^m \times 10^3}{K_M^m / K_{acid}^m}$	21.0 4.8	5.0 1.0	6.6 2.7	2.4 0.66
ペントザン $\frac{K_P^m \times 10^3}{K_P^m / K_{acid}^m}$	6.0 4.7	3.5 3.1	4.0 3.7	3.5 4.0
多糖類 $\frac{K_{M+I+G}^m \times 10^3}{K_{M+G+P}^m / K_{acid}^m}$	32.8 14.8	11.9 7.4	15.7 11.7	10.9 10.2
樹脂分 $\frac{K_R^m \times 10^3}{K_R^m / K_{acid}^m}$	8.0 4.3	10.8 6.0	8.0 6.0	10.0 7.3
リグニン $\frac{K_L^m \times 10^3}{K_L^m / K_{acid}^m}$	(4.2)* 5.0 (3.1)* 5.2	2.6 2.8	(2.2)* ∞ (2.5)* ∞	2.5 3.4
$\frac{K_{R+L}^m \times 10^3}{K_{R+L}^m / K_{acid}^m}$	13.0 9.5	13.4 8.9	∞ ∞	12.5 10.8
$\frac{K_{M+G+I+R+L}^m \times 10^3}{K_{M+G+P+R+L}^m / K_{acid}^m}$	44.9 24.3	25.3 16.3	∞ ∞	23.4 21.0
$\frac{K_I^m \times 10^3}{K_I^m / K_{acid}^m}$	3.0 2.2	2.4 1.8	2.1 2.1	1.5 1.9
$\frac{K_{M+G+I+R+L}^m}{(K_{M+G+I+R+L}^m / K_{acid}^m) / (K_I^m / K_{acid}^m)}$	15.0 11.0	10.5 9.0	∞ ∞	15.6 11.0

Fig. 6. $\frac{K_1}{K_{acid}}$.

が原因を、心材中の樹脂分やリグニンと辺材のそれらとの差異に起因するものではなく、心材含有多糖類中の異常に急速に溶出するガラクトンが加水分解して生じた主としてガラクトースに基因するものであらうと、其の化学的蒸解機構を推論したのであるが、心材の蒸解の初期週②に於ける蒸解液遊離硫酸濃度の辺材のそれに比し、よく多く減少してゐる原因は、リグニンの心、辺材別の差異による相違の爲めであるとは考へ難い根拠の一面を示唆するものと云える。而して第3表中のリグニンの処で判明する如く、第5報の考察に於ける平均蒸解反応速度恒数 $K_{11}^m \times 10^3$ の数値と本報の平均恒数比 K_{11}^m とは、心材の場合、よく一致し、辺材に於ても大方一致するものと思われる。即ちリグニンの蒸解液の酸度に対する速度関係は、材質の

差異に基く蒸解反応速度恒数の関係と殆ど大差のない状況を呈してゐる事項は、リグニンは前述の樹脂分とは異なり、蒸解中の溶出速度は、蒸解液の酸性度を一定とすれば（考慮に入れば）、心、辺材別の材質の差異によるリグニンの蒸解速度には大差のないことを

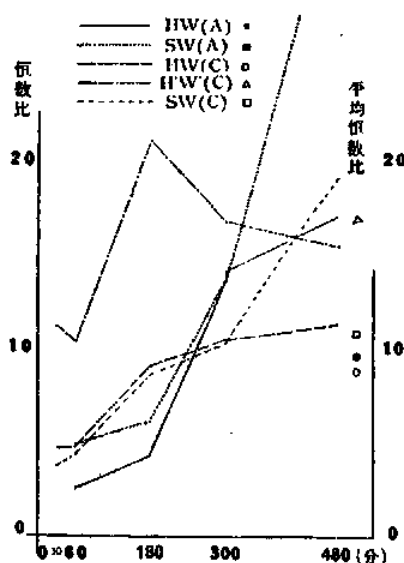
第 3 表 (1)

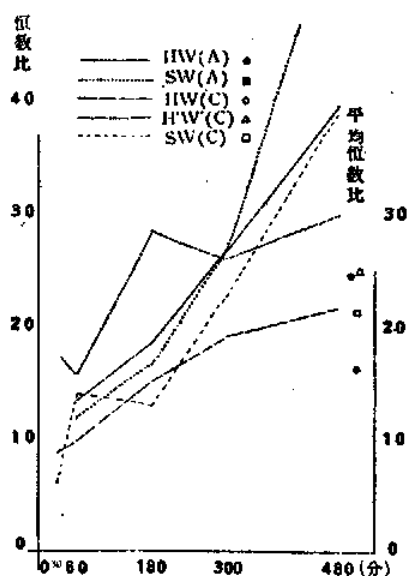
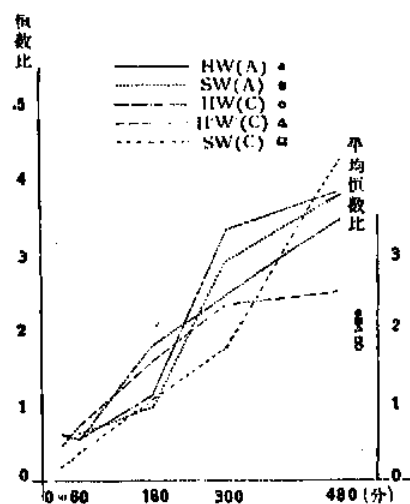
平均恒数比	気 乾	(A)	(C)	(C')
$K_{M.}^m(K)/K_{M.}^m(S)$		(1.14) 1.04	(0.68) 0.58	(0.80) 0.72
$K_{Ga.}^m(K)/K_{Ga.}^m(S)$		(3.18) 2.11	(2.08) 1.53	(1.71) 1.23
$K_{Pa.}^m(K)/K_{Pa.}^m(S)$		(1.50) 1.26	(1.00) 0.78	(1.43) 1.06
$K_{(M+G+P)a.}^m(K)/K_{(M+G+P)a.}^m(S)$		(2.09) 1.27	(1.09) 0.73	(1.27) 0.88
$K_{Ra.}^m(K)/K_{Ra.}^m(S)$		(1.00) 0.71	(1.08) 0.82	(3.02) 1.72
$K_{La.}^m(K)/K_{La.}^m(S)$		(1.86) 0.00	(1.16) 0.82	(1.08) 0.93
$K_{(M+G+P+R+L)a.}^m(K)/K_{(M+G+P+R+L)a.}^m(S)$		(1.73) 0	(1.09) 0.78	(1.00) 1.18
$K_{(R+L)a.}^m(K)/K_{(R+L)a.}^m(S)$		0	0.82	1.46
$K_{i.a.}^m(K)/K_{i.a.}^m(S)$		(1.46) 1.07	(1.61) 0.95	(1.53) 1.10

第 3 表 (ロ)

$K_{a.}^{m(K)}/K_{a.}^{m(S)}$	(2.55) 2.57	(1.79) 0.71	(1.26) 0.63
$K_{(\beta+\gamma)a.}^{m(K)}/K_{(\beta+\gamma)a.}^{m(S)}$	(0.37) 10.26	(1.85) 1.45	(0.52) 0.63
$K_{(\alpha+\beta+\gamma)a.}^{m(K)}/K_{(\alpha+\beta+\gamma)a.}^{m(S)}$	(0.88) 0.78	(1.83) 1.29	(0.83) 0.78
$K_{Ca.}^{m(K)}/K_{Ca.}^{m(S)}$	(1.24) 1.05	(1.46) 0.97	(1.25) 0.92

指示するものと解され、これは化学的には肯定され、合致する考察となる。即ち心材の蒸解困難の機構として肯定されてゐる心材樹脂分の心材リグニン乃至リグニン・スルホン酸との縮合は、専ら蒸解液の酸性度に左右されるもので、材質の差異による樹脂分の相違、換言すれば、心材樹脂分中の或る成分（フェノール類）とリグニン又はスルホン化リグニンとの樹脂化（フェノール化）反応を接触する蒸解液の酸性度の変化に支配されるものであることを示す事項に合致する訳である。脱脂心材の場合のリグニンの該恒数比は、無処理心材の場合と対比すれば、蒸解の末期に於ける状態が相違し、心材より寧ろ辺材の恒数比に近似の状態となつてゐる。有機溶剤前処理による樹脂分の抽出操作は、溶媒の種類如何によつては、例へば、アルコール・ベンゼン（1:1）又はアセトンの如き、油脂、樹脂以外にリグニン、炭水化物等の一部をも溶解するため、樹脂化の主原因が除去される以上に尙リグニンと繊維素、多糖類等の相互の物理的乃至化学的結合状態に変化を生じ、そのために斯くの如く、心材無処理の場合と相違して来るものと考へられる。次に非繊維素物中特に樹脂分とリグニンとの2者の蒸解中に於ける恒数比の和、即ち $K_{La} + K_{Ra}$ を略して $K_{(L+R)a}$ と記したのであるが、今第1表(ロ)第1項第7図を比較対照してみるに、蒸解末期の④—⑤に於て、心材リグニンと樹脂分との縮合状態は、蒸解酸度の変化速度を加味した場合、材質の差異による樹脂分の相違、換言すれば、心材樹脂分中の或る成分が心材リグニンと縮合する為め、心材リグニンの溶出する速度は抑制（干渉）される傾向を示すが如く考へられる拠点は、第7図の $K_{(L+R)}$ 曲線が第5図のそれに対し、気乾(A)及び気乾(C)に於て、過程④—⑤に於て、全く並行で且緩慢な上昇を示してゐる状態を見れば、樹脂分の縮合作用は蒸解液の酸性度に左右されるものとの説と一致してゐることになり、内地落葉松は其の心、辺材別の差異により、気乾の長短に拘らず、樹脂分と蒸解液酸度の変化速度との間に、明かに差異があることが示されてゐる

Fig. 7. $\frac{K_L + K_R}{K_{acid}}$

Fig. 8. $\frac{K_{M+G+P+R+L}}{K_{acid}}$ Fig. 9. $\frac{K_i}{K_{acid}}$

ことにならう。

(2) 木材中の非繊維素物質構成単独成分の総合的蒸解反応速度恒数比と非繊維素物質全体としての蒸解反応速度恒数比

木材中の非繊維素物質構成単独成分の蒸解中の各過程に於ける蒸解反応速度恒数対蒸解液酸度の変化速度恒数との比、即ち恒数比 $K_{M+G+P+R+L}/K_{acid} = K_{Ma} + K_{Ga} + K_{Pa} + K_{Ra} + K_{La}$ は、第1表(ロ)第2項第8図の如くであるが非繊維素物質全体としての恒数比 $K_i/K_{acid} = K_{La}$ は、第1表(ロ)第3項第9図の如くである。又これらの平均恒数比を示すと、第1表(ハ)第8、9項の如くである。第2表の第8、9項は前第5報に於ける平均蒸解反応速度恒数 $\times 10^3$ の数値とを併記したものである。該表並びに恒数比曲線図によつて知られる如く、内地落葉松の材質の差異による非繊維素物質構成単独成分の総合的恒数比は、気乾(A)の場合、辺材のリグニンは蒸解の末期に到り、蒸解に好都合な恒数を示することとなるため、非繊維素物質は全体としても可及的完全に溶出する状態を示してゐるに反し、心材はこれと異なるが、而も気乾(C)の場合は、心材も辺材に近い蒸解速度を示してゐることは、蒸解液の酸度の変化速度恒数に対する恒数比より見ても、前第5報の場合と同様であるが、茲に第2表第8項を通覧するに、必材と辺材の $K_{M+G+P+R+L} \times 10^3$ の数値と $K_{Ma} + K_{Ga} + K_{Pa} + K_{Ra} + K_{La}$ の数値との間には、辺材に於ては、殆ど全く其の数値が同じで変化がないと見られるのに対して、心材に於ては、恒数比の数値の方が、気乾(A)の場合、特に減少してゐる。このことは、第2表第9項の K_i 即ち非繊維素物質全体としての平均蒸解速度恒数 $\times 10^3$ の数値と平均恒数比の数値間にも表われてゐる。即ち蒸解液酸度の変化速度の条件を一定にして比較した場合、一般に K_{Ma} 及び K_{La} は、心材の方が辺材より若干大となるが、気乾すれば、僅差ながら辺材の方が大となる傾向が見ら

れ、何れにしても、心、辺材別の差異による K_{ia} は殆ど大差はないものとなつてゐる。而して心材を前処理した場合は、第2表第8, 9項に見られる如く、無処理心材の場合より大となり、別言すれば、心材の有機溶媒抽出処理は、非繊維素物質のより急速な溶解即ち蒸解速度を全体的に増大させる結果となることが示されてゐる。依つて既報の如く、内地落葉松の心、辺材別の差異による木材中の非繊維素物の蒸解速度は、心材と辺材では相當に差異があることは事実のようであるが、これは蒸解液の酸度の変化速度の条件を加味すれば、心、辺材別の材質の差異による非繊維物質の蒸解速度には、殆ど大なる差異はないもののように考へられることは、著者が内地落葉松の心材が辺材に較べ、其の亜硫酸蒸解の困難な原因の一として、蒸解液酸度の変化の影響が重大である事項を指摘してゐたのであつたが、大体これと一致した考察となるようである。

(3) 非繊維素物構成単独成分の蒸解中の各過程に於ける総合的恒数比の心材対辺材の比較

(イ) 気乾 (A) に於ける場合

次に非繊維素物構成成分の蒸解中の各過程に於ける多糖類のみの総合的恒数比、並びに非繊維素物全体としての恒数比を表示すれば、第4表第1項第11, 12, 13, 14 図の如くで

第4表 (第11~14図)

恒数比 \ 蒸解過程	②	③	④	⑤	平均	気乾
$K_{(M+G+P)a}^{(K)} / K_{(M+G+P)a}^{(S)}$	1.55	1.24	0.95	1.43	1.29	(A)
$K_{(R+L)a}^{(K)} / K_{(R+L)a}^{(S)}$	0.53	0.85	1.03	0	(0.80)0	
$\frac{K_{(M+G+P+R+L)a}^{(K)}}{K_{(M+G+P+R+L)a}^{(S)}}$	1.14	1.12	0.99	0	(1.08)0	
$Ki_a^{(K)} / Ki_a^{(S)}$	0.89	1.20	1.14	1.02	1.06	
$K_{(M+G+P)a}^{(K')} / K_{(M+G+P)a}^{(S)}$	1.00	1.37	0.69	0.53	0.90	(C)
$K_{(R+L)a}^{(K')} / K_{(R+L)a}^{(S)}$	1.11	1.06	1.01	0.59	0.94	
$\frac{K_{(M+G+P+R+L)a}^{(K')}}{K_{(M+G+P+R+L)a}^{(S)}}$	0.71	1.17	0.84	0.56	0.82	
$Ki_a^{(K')} / Ki_a^{(S)}$	2.00	1.47	1.32	0.58	1.34	
$K_{(M+G+P)a}^{(K'')} / K_{(M+G+P)a}^{(S)}$	1.01	1.69	0.76	0.74	1.05	(C')
$K_{(R+L)a}^{(K'')} / K_{(R+L)a}^{(S)}$	2.42	2.47	1.63	0.81	1.83	
$\frac{K_{(M+G+P+R+L)a}^{(K'')}}{K_{(M+G+P+R+L)a}^{(S)}}$	(0.40) 1.12	(0.73) 2.20	(0.55) 1.16	(0.57) 0.77	(0.56) 1.31	
$Ki_a^{(K'')} / Ki_a^{(S)}$	1.61	1.66	1.40	0.80	1.37	

ある。該図中点線は第5報の材質の差異による蒸解速度恒数の心材対辺材の比の曲線であり、比較対照上図示してみた。即ち前第5報の場合と同じく、気乾 (A) の初期過程 ②に於ける $K_{(M+G+P)a}^{(K)} / K_{(M+G+P)a}^{(S)}$ 曲線は、 $K_{ia}^{(K)} / K_{ia}^{(S)}$ 曲線に比し、1.5 倍であり、多糖類

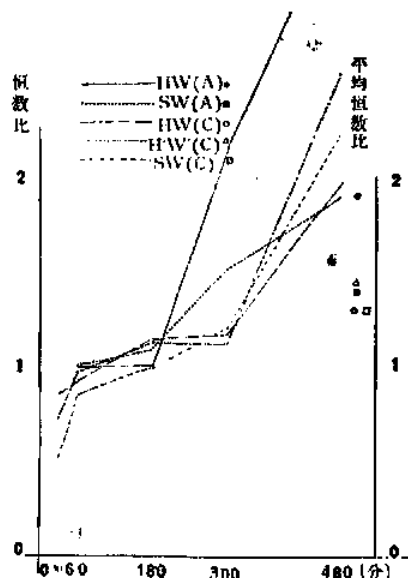
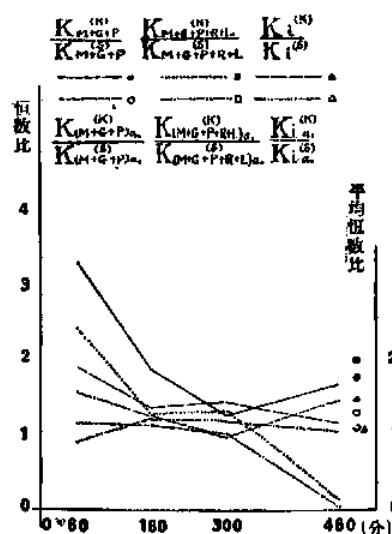
Fig. 10. $\frac{K_{p,SO_2}}{K_{solid}}$ 

Fig. 11. 気乾(A).

以外のリグニン、樹脂分をも加算した場合、即ち $K_{(M+G+P+R+L)a}$ の心材対辺材の場合の曲線よりも大である。即ち気乾(A)の場合の初期過程②に於ては、心材多糖類中ガラクトサンの恒数比が辺材のそれに対比して著しく大なる事実より云つて、糖類の溶出が蒸解初期に於て余りに急速であるのに出発する副反応の生起する事項が推論される。而して $K_{in}^{(K)}/K_{in}^{(K)}$ 曲線が過程②—⑤に於て、殆ど始恒数比1の近傍を並行的に進行してゐる状態より考へれば、気乾(A)の場合も、心材と辺材とでは、その材質の理学的性質(薬液浸透の遅速等)が殆ど同一程度のものであることが推察される。

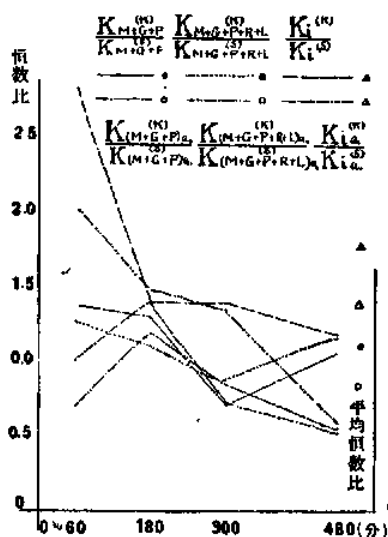


Fig. 12. 気乾(C).

(ロ) 気乾(C)に於ける場合(第4表第2項第12図)しかるに充分気乾した場合、蒸解初期過程②に於ける心材含有多糖類のみの総合的恒数比 $K_{(M+G+P)a}$ の辺材のそれに対する比は、丁度1.0となり、心材も辺材も全く等しくなつてゐるが、多糖類の個々のものに就いては、気乾(A)の場合の如くではないが、心材のガラクトサンは他のマンナン、ペントザンに比すれば、遙かに大となつてゐる。即ち気乾(C)に於ける心材の蒸解困難乃至黒煮の程度は、気乾(A)に於けるより、著しく緩和されてゐる事項も、斯る多糖類の蒸解初期過程に於ける恒数比の状態と一致してゐる。扱てこの心

材対辺材の比の曲線の状態も、却つて第5報の場合よりも低下し、之に反し、材質の理学性の差異をも包蔵する非纖維素物全体としての恒数比の曲線、即ち $K_{la}^{(K)}/K_{la}^{(S)}$ は、過程②に於ては、第5報の場合よりは小となるが、依然前者の恒数比曲線に較べれば高度である。即ち全般的に、気乾によつて、非纖維素物構成単独成分の個々に就いては、蒸解液の酸度の変化速度を加味して考へれば、却つて辺材より心材の方が減少して来る傾向即ち蒸解速度は小となることになる。然るに $K_{la}^{(K)}/K_{la}^{(S)}$ は、気乾(A)の場合の2倍以上となり、気乾によつて、蒸解中の心材非纖維素物の有機的組織体としての亜硫酸蒸解に対する抵抗性の如き材質本来の理学性の差異は、第5報の場合と同様に大きく現出して、心材は辺材に比し、気乾すれば、その非纖維素物構成部分の理学性の差異は大となり、却つて蒸解に好都合な点を指示することになる訳で、亜硫酸蒸解に対する気乾の効果の一面を指摘することになる。

(ハ) 気乾(C)の脱脂心材の場合(第4表第3項第13, 14図)第13図によれ、初

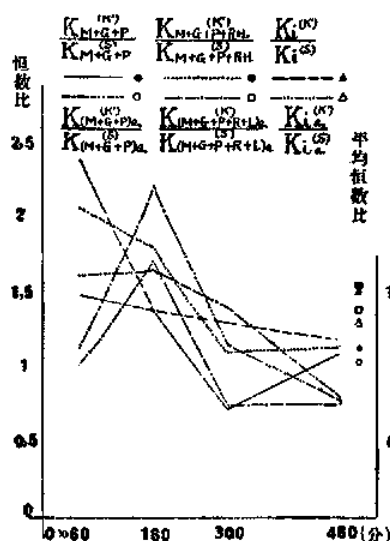


Fig. 13. 気乾(C).

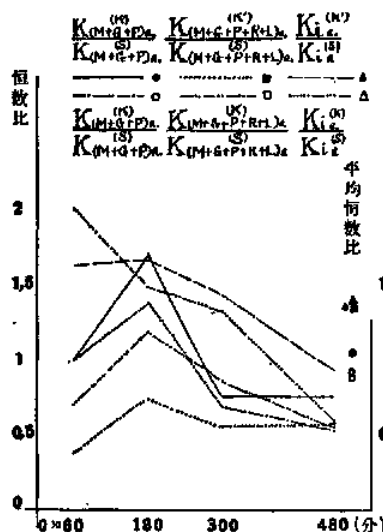


Fig. 14. 気乾(C).

期②—③に於て、多糖類のみの総合的恒数比の心材対辺材の比の曲線の傾斜は、脱脂処理のため、却つて大となり、又有機組織体としての恒数比 $K_{la}^{(K)}/K_{la}^{(S)}$ 曲線の傾度は、初期②に於ては幾分小となるが、②以降に於ては、無処理の場合より、却つて大となり、即ち有機溶剤前処理操作のための亜硫酸蒸解に対する材質の理学性の低下をしめすことになり、遙かに易蒸解性となることを指示してゐる。第14図を見ると、過程④—⑤に於ける、無処理の場合と前処理の場合 $K_{la}^{(K)}/K_{la}^{(S)}$ の曲線、 $K_{(M+G+P+R+L)}^{(K)}/K_{(M+G+P+R+L)}^{(S)}$ 曲線の状態の対照的差異より考へれば、心材を脱脂した場合の心材パルプ中のリグニン含有量は、常に無処理心材パルプは勿論、辺材パルプ中のリグニン含有量より寡少となる事実に対照して、脱脂心材中の非纖維素物の良好な蒸解状態への推移、就中リグニンの溶出の円滑な状態が、蒸解中の速度の面からも示唆されてゐることにならう。

以上要するに、第5報に於て行つた心、辺材別の材質の差異による蒸解速度恒数比よりの考察の結果と略全く同様な結果となり、第4報までの化学的研究の結果と合致することになる。即ち換言すれば、著者が嘗て推論してゐた如く、内地落葉松は心、辺材の材質の差異により、蒸解液の酸性度の変化速度に著しい差異がある為めの心材の蒸解困難乃至は異常蒸解と云い得られる訳である。尙第3表(イ)中第5報に於ける平均速度恒数の心材対材辺材の比は括弧を附した数値である。これらの20数項中第5報の場合と本報の場合とで、相違の甚しいものは若干個見受けられるが、全般的に略近似の数値を示してゐると云つても過言ではない。この事項は、第5報に於けるが如く、心材と辺材との蒸解速度の直接的比較より言つても亦、本報の如く、蒸解液の酸度の変化速度を考へに入れて行つた考察に於ても、略同様の結論となることは、化学的にも当然であらう。