九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

内地落葉松の黒煮に就いて(第11報)：落葉松の亜硫酸蒸解反応速度より，心材の蒸解困難，心材パルプ中の繊維素の水化並びに気乾の及ぼす蒸解効果等に関する考察

渡部，常樹
九州大学農学部

https://doi.org/10.15017/21282

出版情報：九州大學農學部學藝雑誌. 14 (1), pp.133-145, 1953-02. 九州大學農學部
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

内地落葉松の黒煮に就いて（第11報）

落葉松の亜硫酸蒸解反応速度より，心材の蒸解困難，心材パルプ中の纖維素の水化並びに気乾の及ぼす蒸解効果等に関する考察

渡　部　常　樹

Studies on the black digestion of *Larix Kaempferi* Sarg. (Karamatsu) 11. A study on the difficulty of the sulfite digestion with Karamatsu heart wood and the mechanism of the hydration of the cellulose in Karamatsu heart wood pulps and the effects of the seasoning upon the digestion by means of the comparison between the reaction velocity constants of the wood-forming constituents in the heart wood and the sap wood during the digestion

Tsuneki Watanabe

緒　　言

著者は前報までに於て，内地落葉松の心，辺材別の材質の差異による木材構成各種普通成分の亜硫酸蒸解中の溶解反応速度並びに蒸解液酸度の蒸解中の各過程に於ける変化速度を一次反応の法則に従うものと仮定して算出した其等の恒数比の心材対辺材の比較対照によつて，内地落葉松心，辺材別の材質の差異による蒸解現象の相違に就いて考察を進めて来たのであつた．然るに，蒸解てう化学変化に就いて更に考慮すべきことは，言うまでもなく，蒸解中に変化する蒸解液の酸性度即ち水素イオン濃度の触媒量との関係である．依つて本報に於ては，蒸解中の各過程に於ける酸度の大小即ち量的関係を考慮に入れて考察を進めてみることにした．扨て，例へば二糖類の蔗糖の転化速度の如きものは，一般に水素イオン濃度によつて其の転化速度を増加するものであり，稀薄な酸を用いて蔗糖を転化する場合には，其の速度恒数は単に水素イオン濃度に比例すべきものである．即ち転化反応速度恒数と水素イオン濃度との比は一定である．而してこの変化に於ては水素イオンは何等の変化も受けない．即ち接触作用をなすものである．斯る接触作用は均一系の反応に於ても亦不均一系の場合に於ても起るのである．換言すれば，触媒は反応速度を変化するので，反応速度の変化は存在する触媒の量と或る関係にあるべき筈である．依つて本研究に於けるが如き不均一系の蒸解反応に於ては，斯る触媒量と木材構成各種成分の蒸解中に溶出する速度との関係上にも何等かの連関のあるべきことが容易に予想されるのである．今前第 5，6 報に於ける内地落葉松の心，辺材別の材質の差異による亜硫酸蒸解中の非纖維素物質並びに纖維素構成成分の溶解速度恒数の数値は，蒸解中に漸次変化して来る蒸解液

第　1　表（イ）

心　材

恒数×10⁴ ＼ 過程 ／ 気乾		⑥	②	③	④	⑤
$K_{Mh}\times10^4$	(A)	—	4.99	3.72	6.29	7.30
	(C)	—	1.30	2.76	3.98	4.23
$K_{Gh}\times10^4$	(A)	—	61.57	20.55	—	—
	(C)	25.74	18.95	—	—	—
$K_{Ph}\times10^4$	(A)	—	7.16	4.82	5.90	5.45
	(C)	3.04	2.10	3.19	3.52	3.78
$K_{(M+G+P)h}\times10^4$	(A)	—	73.72	29.09	12.19	12.75
	(C)	28.78	22.35	5.95	7.50	8.01
$K_{Rh}\times10^4$	(A)	—	14.87	7.05	6.34	2.97
	(C)	36.13	21.30	6.95	6.41	4.26
$K_{Lh}\times10^4$	(A)	—	2.33	1.99	8.01	6.69
	(C)	1.14	0.05	1.90	3.15	4.66
$K_{(R+L)h}\times10^4$	(A)	—	17.20	9.04	14.35	9.66
	(C)	37.27	21.35	8.85	9.56	8.92
$K_{(M+G+P+R+L)h}\times10^4$	(A)	—	90.92	38.13	26.54	22.14
	(C)	66.05	44.70	14.80	17.06	16.93
$Ki_h\times10^4$	(A)	—	3.84	2.35	3.38	2.18
	(C)	3.55	3.23	1.55	2.06	1.98

第　1　表（イ）

脱脂心材

恒数×10⁴ ＼ 過程 ／ 気乾		⑥	②	③	④	⑤
$K_{Mh}\times10^4$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	7.56	2.77	3.25	4.07	3.72
$K_{Gh}\times10^4$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	26.60	8.75	—	—	—
$K_{Ph}\times10^4$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	2.93	7.51	3.06	3.30	3.63
$K_{(M+G+P)h}\times10^4$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	37.09	18.85	6.31	7.37	7.35
$K_{Rh}\times10^4$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	70.45	48.04	16.10	10.85	4.00
$K_{Lh}\times10^4$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	1.63	1.45	1.54	2.33	4.09
$K_{(R+L)h}\times10^4$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	72.08	49.49	17.64	13.18	8.09
$K_{(M+G+P+R+L)h}\times10^4$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	58.72	20.30	7.85	9.70	11.44
$Ki_h\times10^4$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	4.41	2.77	1.51	1.93	1.80

第　1　表（イ）

辺　材

恒数×10⁴ ＼ 過程 / 気乾		⑥	②	③	④	⑤
$K_{Mh}\times10^4$	(A)	—	3.11	5.15	5.22	4.43
	(C)	5.05	3.49	2.82	7.46	3.11
$K_{Gh}\times10^4$	(A)	—	11.17	11.63	—	—
	(C)	17.96	7.71	—	—	—
$K_{Ph}\times10^4$	(A)	—	3.85	3.42	3.59	3.02
	(C)	1.61	4.05	1.89	1.83	3.02
$K_{(M+G+P)h}\times10^4$	(A)	—	18.13	20.20	8.81	7.45
	(C)	24.62	15.30	4.71	9.29	6.13
$K_{Rh}\times10^4$	(A)	—	11.10	7.13	5.39	3.89
	(C)	21.61	16.83	7.72	5.39	3.38
$K_{Lh}\times10^4$	(A)	—	1.29	1.97	4.16	→∞
	(C)	1.09	0.80	1.37	3.22	2.74
$K_{(R+L)h}\times10^4$	(A)	—	12.29	9.10	9.55	3.89
	(C)	22.70	17.63	9.09	8.61	6.04
$K_{(M+G+P+R+L)h}\times10^4$	(A)	—	30.42	29.30	18.36	10.54
	(C)	47.32	32.93	13.80	17.90	12.17
$KI_h\times10^4$	(A)	—	1.65	1.68	2.04	1.80
	(C)	1.08	1.06	1.15	1.48	1.38

の酸量に略比例して接触作用を受けるものと仮定して，各過程に於ける蒸解液 1 c.c 中の酸量（0.1 N NaOH 滴定値数，第3報第1表に掲載）にて除した恒数値を算出表示して，この恒数値の心，辺材の比較により，第5，6報に於けるより更に厳密な意味に於ける同一条件下の蒸解中に於ける心，辺材別の材質の差異による蒸解反応速度の比較と云うことになり，斯る見解からしても亦第5，6報，第9，10 報と同様に，第4報までの化学的研究の結果とある一致を示すべき筈である．

I 非繊維素物質の蒸解反応速度

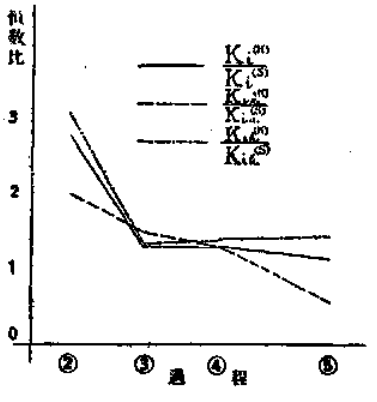

Fig. 1. 気乾（A）．
Ki

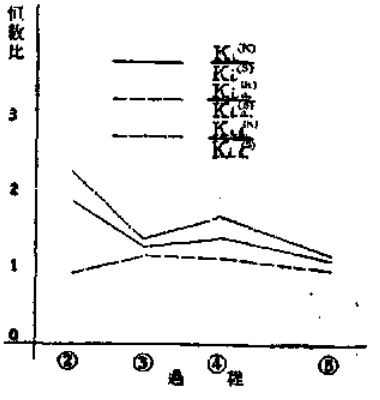

Fig. 2. 気乾（C）．
Ki

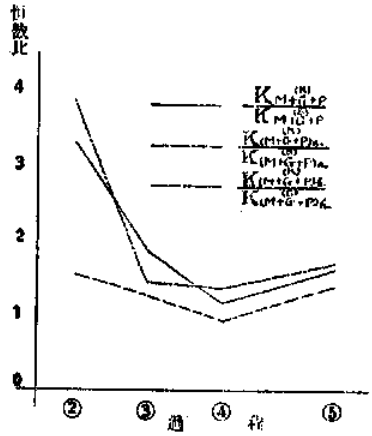

Fig. 3. 気乾 (A).
K_{M+G+P}

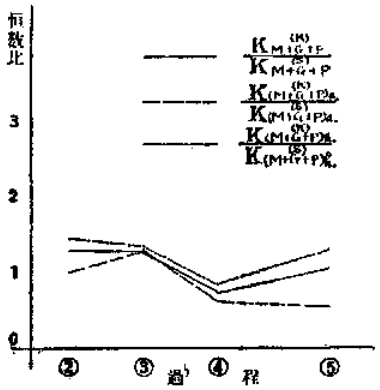

Fig. 4. 気乾 (C).
K_{M+G+P}

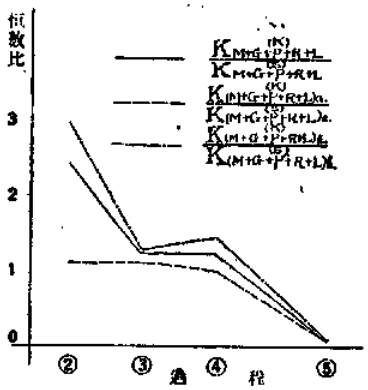

Fig. 5. 気乾 (A).
$K_{M+G+P+R+L}$

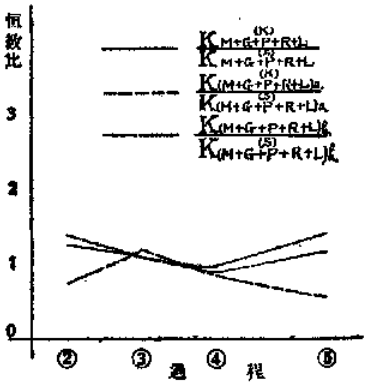

Fig. 6. 気乾 (C).
$K_{M+G+P+R+L}$

第　1　表（ロ）

平均数値 ＼ 材別 ／ 気乾		心材	脱脂心材	辺材
$K^{m}_{Mh}\times10^{4}$	(A)	5.57	—	4.48
	(C)	3.07	3.45	4.22
$K^{m}_{Gh}\times10^{4}$	(A)	20.53	—	5.70
	(C)	4.74	2.14	7.76
$K^{m}_{Ph}\times10^{4}$	(A)	5.83	—	3.47
	(C)	3.15	4.37	2.70
$K^{m}_{(M+G+P)h}\times10^{4}$	(A)	31.93	—	13.65
	(C)	10.96	9.86	14.68
$K^{m}_{Rh}\times10^{4}$	(A)	7.81	—	6.86
	(C)	9.73	19.75	8.33
$K^{m}_{Lh}\times10^{4}$	(A)	4.75	—	1.85
	(C)	2.44	2.35	2.03
$K^{m}_{(R+L)h}\times10^{4}$	(A)	12.56	—	8.71
	(C)	12.17	22.10	10.38
$K^{m}_{(M+G+P+R+L)h}\times10^{4}$	(A)	44.49	—	22.36
	(C)	23.13	31.96	25.04
$Ki^{m}_{mh}\times10^{4}$	(A)	2.94	—	1.79
	(C)	2.20	2.00	1.26

（1）　非繊維素物質全体としての蒸解反応速度に就いて

内地落葉松の心，辺材別の蒸解中に於ける非繊維素部分の単位酸度当りの溶解速度恒数を算出表示すれば，第1表（イ）（ロ）（ハ）の最

第　1　表（ハ）

平均数値	気乾	心材	脱脂心材	辺材
$K^m_M \times 10^3$ ( )	(A)	(5.8) ⟦5.4⟧ 5.6	—	(5.1) ⟦5.2⟧ 4.5
K^m_{Ma} ⟦ ⟧				
$K^m_{Mh} \times 10^4$	(C)	(3.4) ⟦3.2⟧ 3.1	(4.0) ⟦4.1⟧ 3.5	(5.0) ⟦5.6⟧ 4.3
$K^m_G \times 10^3$ ( )	(A)	(21.0) ⟦4.8⟧ 20.5	—	(6.6) ⟦2.7⟧ 5.7
K^m_{Ga} ⟦ ⟧				
$K^m_{Gh} \times 10^4$	(C)	(5.0) ⟦1.0⟧ 4.7	(2.4) ⟦0.8⟧ 2.1	(2.4) ⟦0.7⟧
$K^m_P \times 10^3$ ( )	(A)	(6.0) ⟦4.7⟧ 5.8	—	(4.0) ⟦3.7⟧ 3.5
K^m_{Pa} ⟦ ⟧				
$K^m_{Ph} \times 10^4$	(C)	(3.5) ⟦3.1⟧ 3.2	(5.0) ⟦4.2⟧ 4.4	(3.5) ⟦4.0⟧ 2.7
$K^m_{M+G+P} \times 10^3$ ( )	(A)	(32.8) ⟦14.8⟧ 31.9	—	(15.7) ⟦11.7⟧ 13.7
$K^m_{(M+G+P)a}$ ⟦ ⟧				
$K^m_{(M+G+P)h} \times 10^4$	(C)	(11.9) ⟦7.4⟧ 11.0	(11.4) ⟦9.0⟧ 9.9	(10.9) ⟦10.2⟧ 14.7
$K^m_R \times 10^3$ ( )	(A)	(8.0) ⟦4.3⟧ 7.8	—	(8.0) ⟦6.0⟧ 6.9
K^m_{Ra} ⟦ ⟧				
$K^m_{Rh} \times 10^4$	(C)	(10.8) ⟦6.6⟧ 9.7	—	(10.0) ⟦7.3⟧ 8.3
$K^m_L \times 10^3$ ( )	(A)	(4.2) *(5.0) ⟦3.1⟧ *⟦5.2⟧ 4.8	—	(2.2) *(→∞) ⟦2.5⟧ *⟦→∞⟧ 1.9
K^m_{La} ⟦ ⟧				
$K^m_{Lh} \times 10^4$	(C)	(2.6) ⟦2.8⟧ 2.4	(2.7) ⟦3.2⟧ 2.7	(2.5) ⟦3.4⟧ 2.0
$K^m_{M+G+P+R+L} \times 10^3$ ( )	(A)	(44.9) ⟦24.3⟧ 44.5	—	(→∞) ⟦→∞⟧ →∞
$K^m_{(M+G+P+R+L)a}$ ⟦ ⟧				
$K^m_{(M+G+P+R+L)h} \times 10^4$	(C)	(25.3) ⟦16.3⟧ 23.1	(14.0) ⟦12.2⟧ 12.2	(23.4) ⟦21.0⟧ 25.0
$K^m_{M+G+P+R+L}/K^m_i$ ( )	(A)	(15.0) ⟦11.0⟧ 15.1	—	(→∞) ⟦→∞⟧ →∞
$K^m_{(M+G+P+R+L)a}/K^m_{ia}$ ⟦ ⟧				
$K^m_{(M+G+P+R+L)h}/K^m_{ih}$	(C)	(10.5) ⟦9.0⟧ 10.5	(6.1) ⟦5.9⟧ 6.1	(15.6) ⟦11.0⟧ 19.9
$K^m_i \times 10^3$ ( )	(A)	(3.0) ⟦2.2⟧ 2.9	—	(2.1) ⟦2.1⟧ 1.8
Ki^m_a ⟦ ⟧				
$Ki^m_h \times 10^4$	(C)	(2.4) ⟦1.8⟧ 2.2	(2.3) ⟦2.1⟧ 2.0	(1.5) ⟦1.9⟧ 1.3

後の項の如くである．これらの表から見ても，内地落葉松の心，辺材別の差異により，其の木材中の非繊維素部分の溶解速度には，相当の差違があるものと考へられ，蒸解困難な心材は容易な辺材に比較して遙かに大であり，気乾すれば，心材も辺材も可なり著しい蒸解速度の低下を示してゐる．即ち第5報に於けると同じ傾向であり，内地落葉松の心材の非繊維素物質は，本来，辺材のそれに対比すれば，溶出する物理化学的性質の大なることが推論される．第1，2図の示す如く，触媒の酸量を考慮に入れて吟味すれば，この差違は，寧ろ高度に現出してゐる傾向が見られる．

（2）　非繊維素物質構成成分の単独的蒸解反応速度恒数の心材対辺材の比較

次に内地落葉松心，辺材別の材質の差異による非繊維素物構成普通成分の個々に就いて，単位酸度あたりの数値を一括掲載すれば，第1表（イ）（ロ）の如くである．第1表（ハ）中括弧（　）を附した数値は，第5報に於ける場合の数値であり，即ち材質の差異による非繊維素成分の蒸解中の平均速度恒数$\times 10^3$の数値を示し，括弧《　》の数値は第9報の恒数比の平均数値を示すものである．該表によれば，第5報の場合と殆ど近似の状態となり，単に外的の蒸解条件を同一とする許りでなく，内的に蒸解中に変化する酸量を一定として比較しても，即ち心，辺材別材質本来の差異による非繊維素物質乃至非繊維素物構成各種成分の蒸解速度に就いては，心材に於ては，第5報に於ける場合と全く同様な平均数値を示してゐて差異は極めて小である．辺材に於ては，心材の場合に対比すれば，其の差異は稍大となり，本報の考察に於ける数値 $K_h^m\times 10^4$ の数値は，第5報の $K_g^m\times 10^3$ の数値よりは全般的に小となつてゐる．第2表（イ）（ロ）の示す蒸解中の各過程に於ける心材対辺材の比を通覧すれば，内地落葉松は心，辺材別の材質の差異により，既に蒸解初期より非繊維素物構成成分の溶解速度には，明かに可なりの差異があり，即ち心材は辺材に比較して，気乾（A）の場合，殊に著しい溶解速度の相違が知見されることになる．

（3）　非繊維素物質構成成分の単独的蒸解反応速度恒数の綜合的和の心材対辺材の比較

これは第2表（イ）に示すが如く，気乾（A）の過程②に於ける $K_{(M+G+P)h}$（本考察

第　2　表（イ）

恒数比 ＼ 蒸解過程	②	③	④	⑥	平均	気乾
$K_{(M+G+P)h}^{(K)}/K_{(M+G+P)h}^{(S)}$	4.07	1.44	1.38	1.71	2.15	
$K_{(M+G+P+R+L)h}^{(K)}/K_{(M+G+P+R+L)h}^{(S)}$	2.99	1.30	1.45	—	1.19	(A)
$Ki_h^{(K)}/Ki_h^{(S)}$	2.33	1.40	1.66	1.21	1.64	
$K_{(M+G+P)h}^{(K)}/K_{(M+G+P)h}^{(S)}$	1.46	1.26	0.81	1.31	1.21	
$K_{(M+G+P+R+L)h}^{(K)}/K_{(M+G+P+R+L)h}^{(S)}$	1.38	1.07	0.95	1.39	1.20	(C)
$Ki_h^{(K)}/Ki_h^{(S)}$	3.06	1.35	1.39	1.44	1.73	
$K_{(M+G+P)h}^{(K')}/K_{(M+G+P)h}^{(S)}$	1.23	1.34	0.79	1.20	1.14	
$K_{(M+G+P+R+L)h}^{(K')}/K_{(M+G+P+R+L)h}^{(S)}$	0.62	0.57	0.54	0.94	0.67	(C')
$Ki_h^{(K')}/Ki_h^{(S)}$	2.62	1.43	1.31	1.31	1.58	

に於ける3種多糖類の単独的蒸解速度恒数値の総和で，$K_{Mh}+K_{Gh}+K_{Ph}$ を簡略の為め，斯く記すことにした）の中，ガラクタンの K_{Gh} の数値は心材対辺材の比が 5.51 となり，気乾（C）に於ては，2.44 と減じてゐるが，心材の K_{Gh} は可り大きな数値を示してゐる．

第　2　表（ロ）

平均恒数比 ＼ 気乾	(A)	(C)	(C')
$K_M^{m(K)}/K_M^{m(S)}$	(1.14) 《1.04》 1.25	(0.68) 《0.58》 0.73	(0.80) 《0.72》 0.82
$K_G^{m(K)}/K_G^{m(S)}$	(3.18) 《2.11》 3.60	(2.08) 《1.53》 2.44	(1.71) 《1.23》 1.11
$K_P^{m(K)}/K_P^{m(S)}$	(1.50) 《1.26》 1.68	(1.00) 《0.78》 1.17	(1.43) 《1.06》 1.62
$K_{M+G+P}^{m(K)}/K_{M+G+P}^{m(S)}$	(2.09) 《1.27》 2.15	(1.09) 《0.73》 1.21	(1.27) 《0.88》 1.14
$K_R^{m(K)}/K_R^{m(S)}$	(1.00) 《0.71》 1.14	(1.08) 《0.82》 1.17	(3.02) 《1.72》 2.37
$K_L^{(K)m}/K_L^{(S)m}$	(1.86) — —	(1.16) 《0.82》 1.20	(1.08) 《0.93》 1.16
$K_{M+G+P+R+L}^{m(K)}/K_{M+G+P+R+L}^{m(S)}$	(1.73) 《0.00》 1.97	(1.09) 《0.78》 1.20	(1.00) 《1.18》 0.67
$Ki^{m(K)}/Ki^{m(S)}$	(1.46) 《1.07》 1.64	(1.61) 《0.95》 1.73	(1.53) 《1.10》 1.58
$K_\alpha^{m(K)}/K_\alpha^{m(S)}$	(2.55) 《2.57》 2.84	(1.79) 《0.71》 1.96	(1.26) 《0.63》 1.35
$K_{\beta+\gamma}^{m(K)}/K_{\beta+\gamma}^{m(S)}$	(0.37) 《0.26》 0.43	(1.85) 《1.45》 1.87	(0.52) 《0.63》 0.08
$K_{\alpha+\beta+\gamma}^{m(K)}/K_{\alpha+\beta+\gamma}^{m(S)}$	(0.88) 《0.78》 0.99	(1.83) 《1.29》 1.91	(0.83) 《0.78》 0.62
$K_U^{m(K)}/K_U^{m(S)}$	(1.24) 《1.05》 1.40	(1.48) 《0.97》 1.62	(1.25) 《0.92》 1.32

（　）は $K_X^{m(K)}/K_X^{m(S)}$，　《　》は $K_{Xa}^{m(K)}/K_{Xa}^{m(S)}$ を示す．

II　繊維素の蒸解反応速度

（1）　内地落葉松の心，辺材別の繊維素の蒸解反応速度恒数と気乾の影響

木材中の全繊維素並びに全繊維素構成成分（α, $\beta+\gamma$ の2種繊維素）の蒸解中に溶出する反応速度も，或る範囲内の稀薄酸に於ては，其の酸の量（厳密には水素イオン濃度）に略比例して加水分解を受けるものとして，本実験に於ける内地落葉松の心，辺材別の繊維素側の蒸解反応速度恒数（一般に$K_{\gamma h}\times10^4$）を算出表示すれば，第3表（イ）（ロ）の如くである．該図表より明かである如く，気乾（A）の場合，繊維素の溶解速度は，心材

第　3　表（イ）

心　材

恒数×10⁴ ＼ 過程 / 気乾		⑥	②	③	④	⑤
$K_{Ch}\times10^4$	(A)	—	1.44	1.33	1.49	1.01
	(C)	0.0	0.74	0.48	0.60	0.76
$K_{\alpha h}\times10^4$	(A)	—	2.04	1.03	1.23	2.44
	(C)	0.0	1.29	0.52	0.45	0.78
$K_{(\beta+\gamma)h}\times10^4$	(A)	—	−0.47	2.17	2.42	−0.73
	(C)	2.88	−1.13	3.58	1.14	0.27
$K_{(\alpha+\beta+\gamma)h}\times10^4$	(A)	—	1.57	3.20	3.65	1.71
	(C)	2.88	0.16	4.11	1.59	1.05

第　3　表（イ）

脱脂心材

恒数×10⁴ ＼ 過程 / 気乾		⑥	②	③	④	⑤
$K_{Ch}\times10^4$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	1.37	0.75	0.26	0.48	0.62
$K_{\alpha h}\times10^4$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	1.63	0.88	0.26	0.36	0.60
$K_{(\beta+\gamma)h}\times10^4$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	0.56	−1.62	0.18	0.92	0.68
$K_{(\alpha+\beta+\gamma)h}\times10^4$	(A)	—	—	—	—	—
	(C)	2.19	−0.74	0.44	1.28	1.28

第　3　表（イ）

辺　材

恒数×10⁴ ＼ 過程 / 気乾		⑥	②	③	④	⑤
$K_{Ch}\times10^4$	(A)	—	1.17	0.95	0.90	0.76
	(C)	0.27	0.27	0.45	0.39	0.49
$K_{\alpha h}\times10^4$	(A)	—	0.66	0.59	0.58	0.54
	(C)	0.0	0.40	0.36	0.34	0.45
$K_{(\beta+\gamma)h}\times10^4$	(A)	—	2.57	1.90	1.99	1.38
	(C)	1.61	0.0	0.81	0.65	0.61
$K_{(\alpha+\beta+\gamma)h}\times10^4$	(A)	—	3.23	2.50	2.57	1.93
	(C)	1.61	0.40	1.17	0.99	1.06

は辺材に較べて遙かに大であり，気乾（C）の場合は心材も辺材も顕著に低下し，気乾の及ぼす蒸解効果の一面は，この全繊維素の溶解速度を減退させる点にあることが知られ，これは又心材の繊維素の方が辺材の場合より遙かに減少してゐる．換言すれば，心，辺材別の材質本来の繊維素の蒸解速度の著しい差異に，心材蒸解の困難性の一部の原因が存在するものと考へられることは，既に第6報に於て述べたのであるが，本考察に於ては，更に一層高度に現はれてゐる．全繊維素を α 繊維素，β+γ 繊維素に区分して，その蒸解速度恒数を算出すれば，第3表中の第2，3項に示してある如くになり，明かに心材と辺材の繊維素間では，その溶出速度に相違のあることが見られ，全繊維素中の大部分を占めてゐる α 繊維素の溶出速度が，気乾（A）の場合，$K_{\alpha h}$ が K_{Ch} より遙かに大となる事項は，亜硫酸蒸解の最も困難な内地落葉松の材質の差異による心材蒸解の困難性の半面を有力に指摘してゐるものと云ふべきであらう．これは気乾（C）の場合に於ては，非常な変化が生じてゐて，蒸解に及ぼす気乾の本質的な意義がこの面に於て現はれてゐるものと解することが出来よう．亜硫酸蒸解の異常を招来する内地落葉松材に於ては，著者が本研究に於て始めて新に指摘したのであるが，其の心，辺材別の材質の差異により，心材中の非繊維素側と相俟つて繊維素側の亜硫酸蒸解に対する溶解

第　3　表（ロ）

平均恒数 ＼ 材別 ＼ 気乾		心材	脱脂心材	辺材
$K^m_{Ch}\times10^4$	(A)	1.32	—	0.94
	(C)	0.65	0.53	0.40
$K^m_{\alpha h}\times10^4$	(A)	1.68	—	0.59
	(C)	0.76	0.52	0.39
$K^m_{(\beta+\gamma)h}\times10^4$	(A)	0.85	—	1.96
	(C)	0.98	0.04	0.52
$K^m_{(\alpha+\beta+\gamma)h}\times10^4$	(A)	2.53	—	2.55
	(C)	1.74	0.56	0.91

第　4　表（イ）

平均数値	乾気	心材	脱脂心材	辺材
$K^m_C\times10^3$ ( )	(A)	(1.36)	—	(1.10)
		(1.02)		(0.97)
K^m_{Ca} ⟪ ⟫		1.32		0.94
	(C)	(0.71)	(0.60)	(0.48)
$K^m_{Ch}\times10^4$		(0.57)	(0.57)	(0.62)
		0.65	0.53	0.40
$K^m_\alpha\times10^3$ ( )	(A)	(1.76)	—	(0.69)
		(1.57)		(0.61)
$K^m_{\alpha a}$ ⟪ ⟫		1.68		0.59
	(C)	(0.84)	(0.59)	(0.47)
$K^m_{\alpha h}\times10^4$		(0.58)	(0.52)	(0.82)
		0.76	0.52	0.39
$K^m_{\beta+\gamma}\times10^3$ ( )	(A)	(0.85)	—	(2.29)
		(0.51)		(1.95)
$K^m_{(\beta+\gamma)a}$ ⟪ ⟫		0.81		1.96
	(C)	(1.15)	(0.32)	(0.62)
$K^m_{(\beta+\gamma)h}\times10^4$		(1.25)	(0.54)	(0.86)
		0.98	0.57	0.52
$K^m_{\alpha+\beta+\gamma}\times10^3$ ( )	(A)	(2.61)	—	(2.98)
		(2.04)		(2.62)
$K^m_{(\alpha+\beta+\gamma)a}$ ⟪ ⟫		2.53		2.55
	(C)	(1.99)	(0.91)	(1.09)
$K^m_{(\alpha+\beta+\gamma)h}\times10^4$		(1.84)	(1.11)	(1.43)
		1.74	1.09	0.91

第　4　表（ロ）

恒数比		気乾	心材	脱脂心材	辺材
K_i^m/K_C^m	( )	(A)	(2.22) ⟪2.17⟫	—	(1.88) ⟪2.13⟫
K_{in}^m/K_{Cn}^m	⟪ ⟫		2.32 (3.44)	(3.82)	1.90 (3.15)
K_{ih}^m/K_{Ch}		(C)	⟪3.11⟫ 3.37	⟪3.63⟫ 3.77	⟪3.01⟫ 3.15
K_C^m/K_α^m	( )	(A)	(0.77) ⟪0.65⟫	—	(1.60) ⟪1.59⟫
$K_{Cn}^m/K_{\alpha n}^m$	⟪ ⟫		0.79 (0.85)	(1.01)	1.59 (1.02)
$K_{Ch}^m/K_{\alpha h}^m$		(C)	⟪0.98⟫ 0.86	⟪1.01⟫ 1.02	⟪0.76⟫ 1.00
$K_\alpha^m/K_{\beta+\gamma}^m$	( )	(A)	(2.07) ⟪3.07⟫	—	(0.30) ⟪0.31⟫
$K_{\alpha n}^m/K_{(\beta+\gamma)n}^m$	⟪ ⟫		1.98 (0.30)	(0.98)	0.30 (0.76)
$K_{\alpha h}^m/K_{(\beta+\gamma)h}^m$		(C)	⟪0.46⟫ 0.78	⟪0.90⟫ 1.03	⟪0.95⟫ 0.75
$K_C^m/K_{\beta+\gamma}^m$	( )	(A)	(1.60) ⟪2.00⟫	—	(0.48) ⟪0.50⟫
$K_{Cn}^m/K_{(\beta+\gamma)n}^m$	⟪ ⟫		1.55 (0.62)	(1.88)	0.48 (0.77)
$K_{Ch}^m/K_{(\beta+\gamma)h}^m$		(C)	⟪0.46⟫ 0.66	⟪1.05⟫ 1.03	⟪0.72⟫ 0.77
$K_C^m/K_{\alpha+\beta+\gamma}^m$	( )	(A)	(0.52) ⟪0.50⟫	—	(0.36) ⟪0.37⟫
$K_{Cn}^m/K_{(\alpha+\beta+\gamma)n}^m$	⟪ ⟫		0.52 (0.37)	(0.66)	0.37 (0.44)
$K_{Ch}^m/K_{(\alpha+\beta+\gamma)h}^m$		(C)	⟪0.31⟫ 0.37	⟪0.51⟫ 0.95	⟪0.43⟫ 0.44

速度が，辺材に較べて，遙かに大であると云ふ相違に一部新原因の潜在する事実を示唆してゐるものと認められる．

次に第3表（ロ）（ハ）を通覧すれば，一般に K_{Xa}^m 及び K_{Xh}^m 即ち前第5，6報の考察と本報の考察に於ける全蒸解中の平均蒸解速度恒数を対照してみると，気乾（A）の辺材の場合に於ては，K_{Xh}^m，$K_{Xh}^m \times 10^4$ の両種の数値は殆ど全く一致したものとなつてゐるが，気乾（C）の場合に於ては，不斉一な結果となつてゐる．又心材に就いては，気乾（A）の場合より，気乾（C）の場合の数値が一層近接してゐる傾向が見られる．これは即ち蒸解液の酸度の変化速度と其の酸量の変化とが略比例的関係にあることを指示するものと思われる．別言すれば，蒸解液の酸性成分の変化速度と解離度との間には，正比例的関係の存在することを意味する訳で，従つて K_{Xa}^m，$K_{Xh}^m \times 10^4$ の数値の異同を示してゐる気乾（C）の辺材，更に又気乾（A）の心材の場合に於ては，酸性成分の変化速度に対して，其の解離度に異常な変化が惹起されてゐるものと推論出来よう．第4表は内地落葉松の心，辺材別の材質の差異による木材中の全繊維素並びに全繊維素構成成分及び非繊維素物質の全蒸解中に於ける溶解速度の平均速度恒数の比を表示したものであるが，内地落葉松は其の材質の差異により，非繊維素物質の溶解速度に対する繊維素の溶解速度の全蒸解中の平均数値に就いては，気乾（A）の場合に於ては，心材も辺材も同程度であるが，其の全繊維素構成成分間には顕著な溶解速度上の差異があることが知られ，而も気乾することによつて，心材の場合に於ては，その変化が大であるが，辺材の場合に於ては，却つて僅

少年ら，α繊維素の蒸解速度が大となり，気乾前よりは易溶性となつてゐるように解される．而して心材を脱脂して蒸解した場合に於ては，木材中の繊維素側の蒸解速度には若干の変化が見られ，而も蒸解の最終の目的から云へば，K_C/K_α，$K_C/K_{(\beta+\gamma+\omega)}$ 等の項を比較対照することによつて，無処理の場合よりも若干改善されたものとなることが推察される．次に蒸解中の各過程に於ける木材中の全繊維素構成成分のα繊維素，β+γ 繊維素の蒸解速度の綜合的（和）恒数比の心材対辺材の比の値を表示すれば，第5表第7～14図の如くである．内地落葉松は其の心，辺材別の材質の差異により，木材中の繊維素側の蒸解速度にも判然たる差異があることとなり，即ち気乾（A）に於ては，心材の全繊維素中の

第　5　表

蒸解過程	②	③	④	⑤	平均	気乾
$K_{\alpha h}^{(K)}/K_{\alpha h}^{(S)}$	3.11	1.74	2.11	4.48	2.84	(A)
$K_{(\beta+\gamma)h}^{(K)}/K_{(\beta+\gamma)h}^{(S)}$	−0.18	1.14	1.21	−0.53	0.41	
$K_{(\alpha+\beta+\gamma)h}^{(K)}/K_{(\alpha+\beta+\gamma)h}^{(S)}$	0.49	1.28	1.42	0.89	1.02	
$K_{Ch}^{(K)}/K_{Ch}^{(S)}$	1.23	1.40	1.65	1.33	1.40	
$K_{\alpha h}^{(K)}/K_{\alpha h}^{(S)}$	3.19	1.44	1.34	1.73	1.96	(C)
$K_{(\beta+\gamma)h}^{(K)}/K_{(\beta+\gamma)h}^{(S)}$	—	4.40	1.74	0.44	—	
$K_{(\alpha+\beta+\gamma)h}^{(K)}/K_{(\alpha+\beta+\gamma)h}^{(S)}$	0.40	3.51	1.60	0.99	1.64	
$K_{Ch}^{(K)}/K_{Ch}^{(S)}$	2.72	1.07	1.55	1.55	1.62	
$K_{\alpha h}^{(K')}/K_{\alpha h}^{(S)}$	2.19	0.71	1.07	1.32	1.35	(C')
$K_{(\beta+\gamma)h}^{(K')}/K_{(\beta+\gamma)h}^{(S)}$	—	0.22	1.41	1.12	—	
$K_{(\alpha+\beta+\gamma)h}^{(K')}/K_{(\alpha+\beta+\gamma)h}^{(S)}$	−1.85	0.38	1.29	1.20	0.26	
$K_{Ch}^{(K')}/K_{Ch}^{(S)}$	2.75	0.58	1.24	1.27	1.32	

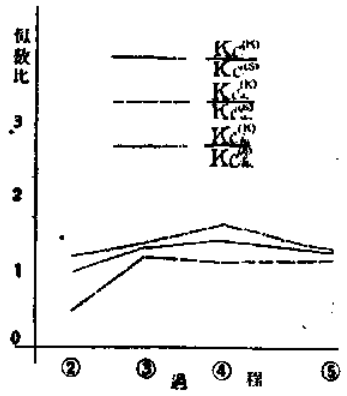

Fig. 7. 気乾（A）．K_C

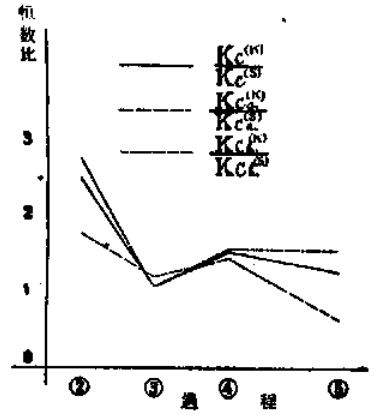

Fig. 8. 気乾（C）．K_C

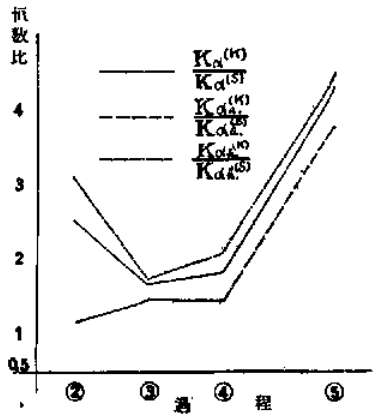

Fig. 9. 気乾（A）. K_{α}

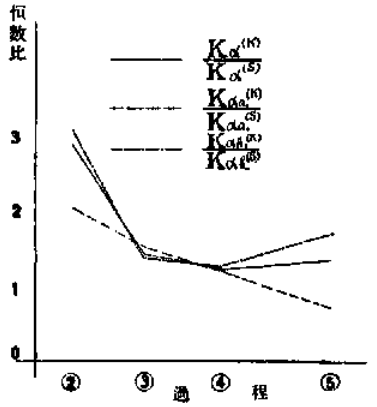

Fig. 10. 気乾（C）. K_{α}

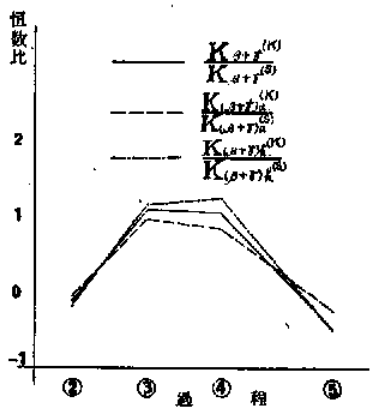

Fig. 11. 気乾（A）. $K_{\beta+\gamma}$

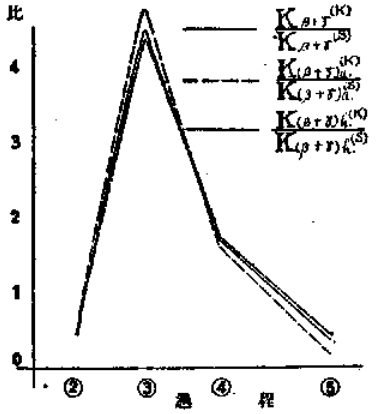

Fig. 12. 気乾（C）. $K_{\beta+\gamma}$

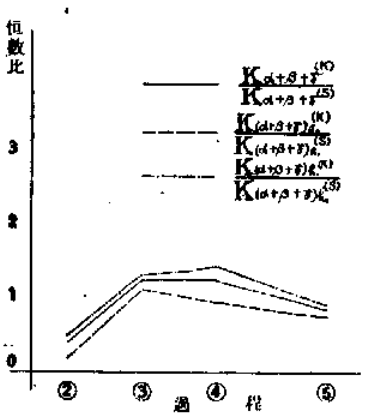

Fig. 13. 気乾（A）. $K_{\alpha+\beta+\gamma}$

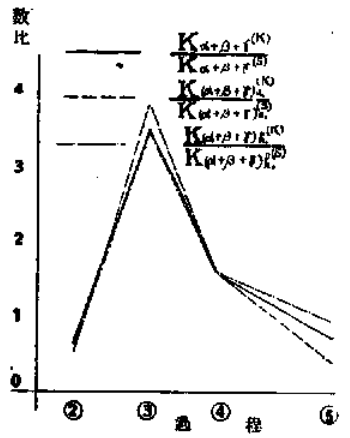

Fig. 14. 気乾（C）. $K_{\alpha+\beta+\gamma}$

α繊維素が蒸解の初期よりして辺材のそれに較べて，既に著しく急速に溶解して行くことが明かとなり，又斯る相違は，気乾することによつて，変化して小となる点等も，第6報の場合と全く同様に現われてゐる．

摘　要

以上を概括すれば，内地落葉松は其の心，辺材別の材質の差異による亜硫酸蒸解中の溶解反応速度に就いては，明かに差異があることが知見され，第5，6報に於けるが如く，単に外的な蒸解条件のみを一定として，一次反応の数式に従うものと仮定して算出した，木材中の非繊維素物質及び非繊維素物質構成各種普通成分の溶解反応速度恒数の心材対辺材の比較によつて，内地落葉松の材質の差異（心材）が演ずる亜硫酸蒸解の二，三の異常蒸解現象の機構を検討した結果は，内地落葉松の材質の差異により蒸解中に漸次変化して相違して来る蒸解液酸度の変化速度及び変化量を考慮に入れて比較検討しても，第4報までの化学的研究結果と極めてよき一致を示す考察となり，これは更に別言すれば，本実験の条件下に於ては，内地落葉松の亜硫酸蒸解中の溶解反応速度は，概ね略一次反応の法則によつて表現してもよいものと考へられる．

Summary

It is now considered that in the sulfite digestible conditions as usual the reaction velocity constant of the wood-forming constituents will probably follow to the law of the reaction velocitiy of the 1st order.