落葉松心材中のフラバノンと その亜硫酸蒸解に及ぼす影響

藤 井 盈 宏

1. 緒 言

落葉松心材の亜硫酸蒸解が困難であることが、福田氏等、⁽¹⁾西田氏等⁽²⁾に依つて認められて以来その原因に就て、木材化学的に或は組織學的に、幾多の研究がなされて來た。福田氏等は⁽¹⁾、蒸解困難の原因は、心材の比重が著しく大である所より、組織の特異なことにあるのであらうと報告し、堀尾、近土、⁽³⁾兩氏は心材の亜硫酸法蒸解と硫酸鹽法とを顯微鏡的に觀察し、亜硫酸法に於けるリグニンの溶解が非常に悪いことを報告した。又心材中の化學成分に就いては、所謂樹脂含量の多いことが前から問題になつてゐたのであるが、前田氏は、この中にフェノール成分の存在を認め、又渡邊氏⁽⁴⁾は水溶性のガラグタンが蒸解障害作用を及ぼすのであると報告した。

又歐洲產松心材中の蒸解障害物質に就いては、古くより多くの研究が行はれ、Hägglund⁽⁵⁾は心材中のアセトン可溶物が蒸解障害を起すことを見出した。

1939年 H. Erdtman⁽⁶⁾は、アセトン樹脂中よりスチルベンのフェノール誘導體であるビノシルビン及びそのモノメチルエーテルを單離し、これが蒸解障害物質であることを發表したが、それ以來 Erdtman 一派により種々のフェノール性物質が各種松材中より單離され、⁽⁷⁾又八濱、上代氏等⁽⁸⁾に依り赤松材中からもビノシルビンと、そのメチルエーテルが單離された。

ビノシルビン

ビノシルビン—
モノメチルエーテル

ビノシルビンの蒸解阻害機構については、H. Erdtman⁽⁹⁾が詳細な研究を行い蒸解初期に於けるリグニンフェノール樹脂の生成のためリグニンスルホン酸の生成と溶解が阻害されるのであることを確めた。

1948年 J. C. Pew⁽¹⁰⁾はダグラス樺心材中より、3, 5, 7, 3', 4', ペンタオキシフラバノンを單離した。これは Erdtman よりタキシホリンと命名された。

Pew はこの蒸解阻害作用はやはりリグニンフェノール縮合物の生成に依るものと報告している。⁽¹¹⁾

タキシホリン

落葉松の亜硫酸蒸解で得られるバルブは黄色乃至綠色に着色することは福田氏に依つて既に報告されている⁽¹⁾が、著者はこれに着目して落葉松心材中にフラボン系の物質が存在し、これが蒸解障害と着色の2つの作用をなすのであらうと豫想し、この物質の單離を試みた結果、Pew の得たと同じタキシホリンの結晶を得ることが出來た。又この物をトド松に添加して亜硫酸蒸解を試み蒸解障害作用とバルブの黄色化を認めることが出來た。

カラ松よりタキシホリンの抽出に就いては林業試験所長谷川正男氏⁽¹²⁾が既に日本化學雜誌上に發表して居られる。

次に著者の實驗について記述する。

2. タキシホリンの單離とその性質

落葉松心材の鋸屑 2.26Kg (絶乾 2.0kg) を、メタノール水の等容混合液 18 立に浸漬して、72 時間後濾過し、抽出液を集め、抽出液を減壓下に蒸溜して、約 1 立に濃縮し、褐色無定形沈澱物を濾過し、エーテルにて 5 回抽出を行い、エーテル層は芒硝にて脱水後蒸溜して 50cc に濃縮して、次に石油エーテルを良く攪拌しつゝ注入して結晶を析出せしめる。この操作を 2 回行い得られた粗結晶は 19.7gr であつた。

溶剤の損失より計算すると収量は 24g で試料木材の 1.2% である。粗結晶は 20% アルコールで 2 回、氷醋酸で 1 回、更に 20% アルコールで 1 回再結晶を行ふと、無色長針狀結晶、融點 228—230°C (分解) を得た。次に此の結晶の化學的性質について記述する。

i 溶解性

易溶：アルコール、ピリジン、アセトン、氷醋酸、醋酸エステル、熱水、

微溶：エーテル、水、

不溶：ベンゾール、四鹽化炭素、クロロホルム、石

油エーテル。

ii 呈色反應

(イ) 鹽化第二鐵に依り、水溶液は緑、炭酸ソーダ又は重曹の存在下に紫褐色、アルコール溶液は紫褐色に呈色する。

(ロ) $Mg-HCl$ によりメタノール溶液は深紅色を呈す。

(ハ) $Zn-HCl$ により同様に深紅色に呈色する。

iii 酸アルカリに対する反應。

(イ) 濃硫酸に溶けて黄色の溶液となる。

(ロ) $NaOH$ 溶液に溶解し、始め黄色の溶液となり漸次赤より、褐黑色に変化する。

iv 酸化劑に対する作用、フェーリング溶液、及びアンモニア性銀液を還元する。

v 水溶液は醋酸鉛により白沈を生ずる。

vi 10% H_2SO_4 と長時間水溶上で加熱すれば濃黄色針狀結晶を得る。融點 $317^{\circ}C$ (分解)。1gr の結晶を 50cc の 10% H_2SO_4 に懸濁し、水溶上に加熱すると間もなく溶解し、10 時間後に結晶を析出し始め、70 時間加熱して約 0.6gr の濃黄色結晶を得た。この黄色結晶をアルコールで再結晶後、無水醋酸に懸濁し、濃硫酸 1 滴を加えてアセチル化し、メタノールより再結晶を行い無色の長針狀結晶を得た。融點 $191^{\circ}C$ 。ベンツアセチルケルセチンと混融して融點降下せず。

以上の諸性質を、Pew の得たタキシホリンと比較すると良く一致し、又長谷川正男氏より頂いたタキシホリン (M. p $227^{\circ}C$) と混融して融點降下せず、本結晶はタキシホリンであることを確認した。

3. タキシホリンの蒸解阻害作用及びバルブ黄色化作用

著者はタキシホリンの蒸解障害作用及びバルブ黄色化作用を確めるため次の實驗を行つた。即ち亜硫酸蒸解液にタキシホリンを懸濁せしめてトド松を蒸解し、トド松が蒸解しないことを確め、又バルブは黄色に着色することを見ることが出来た。

蒸解條件、蒸解液は化學用水酸化カルシウムに亜硫酸ガスを吹込んで作つた。總酸 5.61%，遊離酸 4.26% 結合亜硫酸 1.35%，最高溫度 $145^{\circ}C$ 最高溫持續時間 2.5 時間、全蒸解時間 11 時間、チップ絶乾量 11gr、藥液量 45cc。タキシホリンは蒸解液中に懸濁せしめた。

結果は次表の通りであるが 1% のタキシホリン添加により可成の粕を生じ、5% になると纖維に離解せず、乳鉢で潰した粕バルブは濃黄色を呈した。

又落葉松心材チップを 32 時間ソックスレー抽出器にてメタノール抽出を行い、抽出後 2 日間水でメタノールを透析除去した試料を同條件で蒸解した所蒸解容易となり而もバルブは灰白色であつた。

試料	全收量 (木材當り%)	バルブ收量 (木材當り%)	粕收量 (木材當り%)	バルブの色
トド松	47.7	44.6	3.1	白
トド松+1% タキシホリン	49.1	34.4	14.7	淡黄
トド松+5% タキシホリン	58.0	0	58.0	濃黄
落葉松心材	48.2	6.1	42.1	濃黄
抽出落葉松心材	49.5	29.3	20.2	灰白

4. タキシホリンの作用機構の考察

一般にフラボノールは試劑の影響により容易に脱水素してフラボニールに變化し易い。従つて著者はタキシホリンは蒸解反應中に次式の如くタエルセチンにな

るのであると推定した。タキシホリンは無色で而も熱水に可溶性であるがケルセチンは濃黄色であり、不溶性であるので纖維に染着したままバルブとなつて出るであらう。

タキシホリン (無色・蒸解液に溶ける)

ケルセチン (黄色・不溶)

又この際遊離する水素によつて亜硫酸が還元されて硫黄を生じ、この硫黄が更に亜硫酸と作用して硫酸、チオ硫酸等の生成を促進して、水素イオン濃度が増大しリグニンの重合の原因となり、又炭水化物の溶解を促進する作用をなすのであらうと推測し得る。尙この

機構の實驗的證明は次の機会に報告する。

此の研究に際し貴重な試料と御助言を頂いた、東大服部静夫教授、林業試験所長谷川正男氏又終始御指導と御鞭撻をたまはつた山形大小山田太郎教授當社岡田靄王博士の諸氏に深く感謝する。(26年6月4日受付)

(筆者・北越製紙新潟工場・研究所)

文 献

- (1) 福田, 道堯, 山口: 纖維素工業 13 447 (昭14)
- (2) 西田屹二, 武井齋, 中村健次: 人絹界 7 301 (昭14)
- (3) 堀尾正男, 近土隆: 工化 45 50 (昭16)
- (4) 渡邊常尙: 人絹界 11 376 (昭18)
- (5) Hägglund (?) 9 38 (1928)
- (6) H. Erdtman; Ann. 539 116 (1939)
- (7) 上代昌: 林産科學 5 22 (1950)
- (8) 八濱, 上代, 福居, 落合, 中島: 日本化學會第4年會報告
- (9) H. Erdtman Heft 4 83 (1941)
- (10) J. C. Pew: J. A. C. S 70 3031 (1948)
- (11) J. C. Pew: C. A. 43 3195 (1949)
- (12) 長谷川正男: 日化 72 279 (1951)

和紙製造用ネリに關する研究 (第一報)

“ぎんばいそう”について

前 松 陸 郎

1. 緒 言

和紙製造に必要缺く事の出来ないネリを抽出する植物は、主として黄蜀葵及びノリウツギが用いられているが、黄蜀葵はその價格の變動甚しく絶對量の不足から種々なる代用品、例えばノリアサ、アヲギリ、ビナシカヅラ、ナシカヅラ、タブノキ、スマレ、スイセン、ヒガンバナ、ドウネリ等を用いる事を餘儀なくされる。

昭和 21 年 12 月鳥取縣八頭郡若櫻町鳥取紙草工業所(鳥取縣産)並に昭和 22 年 8 月丸三製紙(愛媛縣産)から送附された俗稱「根糊」と稱する代用ネリについて二、三の試験研究を行つたので報告する。

2. 學 名 の 鑑 定

試料は表皮が褐色で、表皮細胞の内側の柔細胞は淡黄色で内部組織の柔細胞は白色である。長さ約10~16 種徑約1 種。多數の褐色の鬚根を有する。鬚根は褐色で粘質物がないから製紙用ネリに使用するには豫め除去して置くことが必要である。根徑の變化は下に行くに従つて細くなり所々に節の如く膨れた部分もあり又上部から5 種以内の所で2 又或は3 又に分岐しているものもある。著者は昭和 22 年 7 月愛媛縣石鎚山にて採取せる發芽した試料を入手し陰地と陽地に植えたが陽地に植えたものは數日にして枯れた陰地のものは生長しているが、十月初旬には開花するに未だ至らない。莖には毛茸が散在している葉は對生し倒卵形で基部は楔形で頭部は三裂して三尾状をしているが、中央の長いものは成長するにつれて退化する。邊緣は芒尖鋸齒をなしている。本縣では俗稱「ハサミ草」「ヤマトロ」「ショウマ」「芋糊」「根糊」と呼ばれている。

⁽¹⁾ 牧野富太郎氏⁽²⁾村越三千男氏の著書並にその圖鑑に依り銀梅草と確認した。

⁽¹⁾ 牧野氏に依れば「ギンバイソウ(ユキノシタ科)一名ギンガソウ」山地樹陰に生ずる多年生草木、莖は高さ 60cm 内外に達し全株に毛茸散在す。葉は對生し、橢圓形或は倒卵形にして基部は楔形、頭部は常に二裂して二尾状を呈し邊緣は芒尖鋸齒を成す、長さ15cm~20cm 幅 8cm~11cm 兩面に毛茸散在す。夏日莖頂に白色花を聚繖花序に開き花序は初め數個の苞に包まれ球状を成す。數個の不登花ありて三個の花弁狀片を有す。花は徑 2cm 内外、萼は鐘型、五裂、裂片は廣卵形にして無毛なり。花弁は五倒卵形雄蕊は多數。子房は五室にして一花柱あり、果實は橢圓形の蒴にして宿存萼を伴い熟して五裂し微小種子を出す。此の種は木質地下莖の粘汁を取り、製紙用糊料に充つることあり。和名は銀梅草の意にして其の花容に基き、銀が草のがは予未だ其の意義を解せず。

⁽²⁾ 村越氏に依れば「ぎんばいそう……ユキノシタ科(異名)ぎんがそう・たづいも〔形態〕山地に自生する多年生草本にして莖高さ 30~60 種(1~2尺)に達し、全株に毛茸を散生す。葉は膜質にして對生し、倒卵形にして先端 2 裂し、不齊なる鋸齒縁を有す。夏日、梢上に球形の蕾を生じ、開きて數梗を分ち、茶の花に類似したる白色の花を複聚繖花序に頂生し、2~3 個の不登花を伴う。萼片は 5 箇にして倒卵形をなし、雄蕊は多數あり、子房は半下位、花柱は單一、蒴は 5 室を有す。〔花色〕白色。〔花候〕夏。〔分布〕本州中部及び南部、四國、九州。

3. 化 學 的 成 分

愛媛縣石鎚山産の銀梅草の根部について分析した結果を第一表に示す。

2. Activation energy and temperature coeff, of sulfonation, delignification and dissolution of hemicelluloses are as follows:

Activation energy of sulfonation	19,0 Kcal.
Activation energy of delignification	21,5 Kcal.
Activation energy of dissolution of hemicelluloses	33,5 Kcal.
Temperature coeff of sulfonation	2,2
Temperature coeff of delignification	2,4
Temperature coeff of dissolution of hemicelluloses	3,5
3. The mol ratio of the combined sulphur and the calcium per mol lignin is always 2:1 at every reaction times and temperatures, in the extent of our experiment, and the maximum sulphur and calcium which combine with a mol lignin is also approximately 2 and 1 mol respectively.

A FLAVANON FROM KARAMATSU (*LARIX LEPTOLEPIS* MURRAY) HEARTWOOD. ITS PROPERTIES AND INFLUENCE ON SULFITE PULPING.

Michihiro Fujii

It is very difficult to make pulps by sulfite process from Karamatsu heartwood, and the pulps obtained from Karamatsu are colored yellow or green.

Then the author thought that some flavone analogue compounds existed in the woods, extracted with methanol, and obtained a crystalline substance from the extracts.

From the properties of the crystalline, it was convinced that this material was the same as "taxiforin" which had been isolated from Douglas fir by J. C. Pew.

Todomatsu chips were cooked with sulfite liquor which added taxiforin. The difficulty of pulping and yellow coloration of pulps were observed. The author considered these mechanisms.

STUDIES ON THE MUCUS FOR JAPANESE PAPER MAKING (1ST REPORT) STUDY ON THE MUCUS EXTRACTED FROM THE ROOTS OF *DEINANTHEBIFIDE* MAXIN.

R. Maematsu

- (1) The scientific term of the plant called "Nenori" "Hasamigusa" "Shoma" "Yamatoro" "Imonori" was indentified with *Deinante bifide* maxin.
- (2) The chemical analysis of the root of "Ginbaiso" have been done.
- (3) Some causes and effects of the decrease, with the lapse of time, by higher temperature, by stirring, in the viscosity of the mucus extracted from the roots of "Ginbaiso" were discussed.
- (4) There is no storage of Ginbaiso.
- (5) The coagulation of the mucus extracted from the roots of Ginbaiso and Hofmeister's order are at one.
- (6) Microscopical examination of the mucus obtained from Ginbaiso show the leaf vein like structure.
- (7) The knowledge of Ginbaiso and storage of "Tororoaoi" have been added.

ABSORPTION SULFUR DIOXIDE

— STUDY OF HUMM'S EQUATION —

Yorizane Masahiro

Unfortunately, the writer has never had the opportunity to read Humm's report, but according to Bergson, Humm's equation was very reliable for designing the acid tower of sulfite pulp mill.

So, the writer has in the paper analized this equation as the analogy of light absorption and found a correlation between this equation and the equation from H.T.V., but there are some assumptions necessary in reaching that equatign from the latter. These assumptions, however, were found to be appropriate for commercial plants. Therefore, Humm's equation serves as the approximate equation deduced from H.T.V.