昭和27年12月20日

落葉松心材色素の亞硫酸法

蒸解に及ぼす影響 (第2報)*

東京大學農學部

農博 右田 伸彦・中野 準三
酒井 勇・石井 彰一

前報¹⁾に於いては落葉松心材が亞硫酸法で蒸解が困難であるのは、心材部に存在する色素フラバノール (3, 3', 4', 5, 7-ペンタオキシフラバノン) がリグニンと縮合して、リグニンのスルホン化を妨げるものと推定したが、引續いて蒸解時のフラバノールの挙動及びリグニンとフラバノールの反應性に就いて研究した結果を報告する。

I 試料

落葉松心材中のフラバノール含有量が産地或は樹齡によつて異なることが推定されるのであるが、本實驗に使用した落葉松は岩手縣好摩産、樹齡約30年のものである。

本試料の邊、心材別の木材分析の結果は第1表に示す通りであつて兩者は大體類似の組成を示すが、心材部のアルコール、ベンゾール抽出物が邊材のそれに較べて著しく多いのは、心材部の難蒸解性と關連して興味がある。

第1表

	心材部 (%)	邊材部 (%)
水	11.8	11.1
アルコール・ベンゾール (1:2) 抽出物	6.9	2.7
全纖維素	54.3	54.9
ベントザン	9.2	9.7
リグニン	30.5	32.1

II フラバノールと單離“天然リグニン”との反應

ピノシルビンの蒸解阻害機構は、H. Erdtman²⁾氏によつて蒸解初期に於けるリグニン-フェノール縮合物の生成に基くものと結論されており、又フォルマリン添加による赤松心材の蒸解促進に關する八濱³⁾氏等の一連の研究も提出されている。更にダグラスファー心材の難蒸解に關しては J. C. Pew⁴⁾氏によつて、存在するフラバノールとリグニンの縮合及び藥液の低浸透性が報告された。尙長谷川⁵⁾氏はダグラスファー心材色素と落葉松心材色素は同一物質であろうと推定している。このような意味で、落葉松心材から單離したフラバノールとエゾ松材から單離した“天然リグニン”との蒸解時の縮合性を検討した。

(1) フラバノールの單離：落葉松心材からのフラバノールの單離は前報¹⁾記載の方法によつた。

(2) “天然リグニン”の單離：100~150メツシユのエゾ松木粉から F. E. Brauns⁶⁾法によつて單離した。收量 0.5%，分子量 820，メトキシル基 14.6%，炭素 63.49%，水素 5.48%。分子量の測定は秋谷⁷⁾法により、デオキサンを溶媒としアゾベンゼンを標準物質として測定した。

(3) 蒸解條件：蒸解は約 10cc 容のガラス壺に一定量のフラバノール及び“天然リグニン”を秤取し、これに種々の濃度の蒸煮液 (試料番

* 本報の内容は昭和27年5月纖維學會年會に於いて報告した

號 No.7 迄は重亜硫酸カルシウム、No.8 以降は亜硫酸水) 6cc を注加して、小型オートクレーブに装入して行つた。

全蒸解時間 7.5 時間、最高温度 140°C、尙蒸解に當つては、直線的に温度を上昇して 2 時間に 110°C となし、同温度で 2 時間保持、次の 2 時間で 140°C となし、同温度で 1.5 時間保持し

た。この蒸解條件は後の實驗にも採用した。

蒸解終了後、反應生成物は重亜硫酸カルシウム蒸煮液を使用した場合は、亜硫酸水 (6%)、水及び 95% メタノールで洗滌し、亜硫酸水を使用の場合には、水及びメタノールで洗滌した。この結果は第 2 表に示す通りである。

F. E. Brauns⁹⁾ 氏は單離した“天然リグニ

第 2 表

蒸解番號	蒸 煮 液		試 料			蒸 解 殘 液		反 應 生 成 物		
	全亜硫酸 (%)	結 合 亜 硫酸 (%)	“天然リグ ニ” a (g)	フラバノ ール b (g)	モル比(*) b/a	全亜硫酸 (%)	結合亜硫酸 (%)	收量(g) c	反 應 比 c/a	メトキシ ル基(**) %
No. 1	6.3	1.5	0.0404	0.0117	0.80	1.28	0.64	0.0276	68.8	11.3
2	6.3	1.5	0.0428	0.0149	0.96	0.29	0.14	0.0259	60.7	11.0
3	10.5	1.4	0.0484	0.0143	0.81	2.80	1.20	0.0239	53.5	11.1
4	10.5	1.4	0.0452	0.0167	1.02	0.80	0.26	0.0388	74.7	11.3
5	3.8	1.4	0.0440	—	—	0.50	0.24	0.0222	55.4	11.8
6	3.8	1.4	0.0448	0.0150	0.94	0.29	0.16	0.0236	66.1	11.0
7	3.8	1.4	0.0401	0.0450	2.77	0.19	0.09	0.0388	75.4	10.8
8	6.9 亜 硫 酸	6.9	0.0481	—	—	0.50 亜 硫 酸	0.40	0.0255	55.5	11.3
9			0.0459	0.0986	5.84			0.0376	80.5	10.6
10	11.1	—	0.0421	—	—	0.92	—	0.0209	48.1	11.5
11	11.1	—	0.0408	0.0491	3.21	0.92	—	0.0348	82.7	10.7
12	11.1	—	0.0435	—	6.94	0.80	—	0.0403	98.7	10.4

(*) モル比の算出は“天然リグニ”の分子量を 840 として行つた。

(**) 反應生成物は硫黄を含有するのでメトキシル基は Viebock⁸ 法によつて定量した。

ン”は亜硫酸蒸解によつて完全に溶解するとしているが(著者等が文献を調べた範囲では、これの詳細は報告されていない)、本實驗ではリグニンを單獨蒸解した場合にも常に 50~55% の不溶性リグニンスルホン酸(或はその鹽)を生じた。このため亜硫酸蒸解によつて生じたリグニン色素縮合物に対する考察は多少不明瞭なものとなる。又蒸解終了の後亜硫酸水、水及びメタノール洗滌によつてえられる不溶解残渣を以て、リグニン色素縮合物とした點にも疑いが残るが¹⁰⁾、フラバノールが共存するとリグニンの單獨蒸解に較べて、反應生成物が増大する事實及びそのメトキシル基量が低下する事實から蒸煮中に兩者間に或る程度の縮合が起きたことも確實である。尙分子量の測定も重要な示唆を與えると考えたが、適當な溶剤がないので断念した。

リグニンのみを單獨に蒸解した際の不溶解残渣のメトキシル基含有量から計算すると、No.5 では 1S/20C、又 No.8 及び No.10 では 1.5S/20C の硫黄が導入したことになる。従つてこの

硫黄量を含む不溶解リグニンスルホン酸(又はそのカルシウム鹽)量を補正したリグニン色素縮合物のメトキシル基量は No.6 では 10.0%、No.7 では 9.6%、又 No.11 では 10.0% (色素と縮合したリグニンのスルホン化は起らないと假定)となり、このメトキシル基量はリグニン・色素の縮合比 1:1 及び 2:1 の略々中間に相當する。併しながら後に示す實驗結果と併せて、この程度の縮合からは落葉松心材の難蒸解性は充分に説明されない。

III 蒸解時のフラバノールの舉動

落葉松心材のフラバノールが蒸解反應の間にフラボノール(クエルセチン)になることは、得られるパルプが黄色を呈すること¹¹⁾から推定される。故に蒸解時間に伴うクエルセチンの收量を追求した。

フラバノール約 300mg を 30cc 容のガラス壺に秤取し、これに蒸煮液 20cc を入れオートクレーブ内で蒸解した。蒸解條件の管理は前記Ⅱに従つて實施し、所定時間(全蒸解時間 7.5 時

間に對して、各 2, 4, 6 及び 7.5 時間)の後、急冷して4號ガラス・フィルターで濾過、次いで 6%—亜硫酸水及び水で洗滌した後、乾燥、秤量して粗クエルセチンとした。この結果を第 3 表に示す。

第 3 表

蒸 煮 液 濃 度		粗クエルセチン収量			
		蒸 解 時 間 (hrs)			
		2.0	4.0	6.0	7.5
全 亞 硫 酸	11.2%				
結 合 亞 硫 酸	1.3%				
全 亞 硫 酸	6.4%	2.6	21.7	53.2	93.3
結 合 亞 硫 酸	1.3%	3.9	18.7	50.5	80.6

夫々の時間に對する粗クエルセチンの収量は、蒸解 6 時間迄は蒸煮液濃度に關係なく類似の傾向を示すが、7.5 時間以降では、特に高濃度の場合に於いてフラバノールの大部分がフラボノールになることがわかつた。尙この粗クエルセチンの融點は 306°C (分解) であつて、これを 50%—アルコールで再結しても融點の上昇が認められないため、7.5 時間蒸解後の粗クエルセチンをアセチル化し、クエルセチン・ペンタアセタートと調製した。

アセチル化、粗クエルセチン 200mg に無水醋酸 2cc 及び濃硫酸一滴を加えて攪拌し、30 分後氷水中に注加すると、白色の沈澱を得る。熱メタノールより再結。融點 192~193°C。

この結果えられたクエルセチン・ペンタアセタートをクエルセチンに換算すると、高濃度蒸煮液に於いて 74.6%，低濃度に於いて 65.9%であつた。フラバノールのみの蒸解結果から、直ちに落葉松心材中のフラバノールの挙動を推測することは早計であるとしても、次のⅣの實驗結果と併せて相當量のクエルセチンが生成した事は確實である。

Ⅳ 廢液中のクエルセチン

Ⅲのフラバノールの單獨蒸解によつて大部分のフラバノールがクエルセチンに酸化されることを認めたので、更に落葉松心材鉋屑を 3 種の蒸煮液で蒸解した廢液からクエルセチンの單離を試みた (蒸解終了後温度が 70°C に降下してから廢液を採取する)。

廢液は湯煎上で蒸發乾固し、その濃縮物を減壓乾燥した後、95%—メタノールで完全に抽出した。この抽出液を濃縮した後、50%—アルコ

ールで再結した。再結後の融點は 304°C (分解) で、再結による融點の上昇は認められないので、前記に従つて更にアセチル化してクエルセチン・ペンタアセタートとして定量した。この結果は第 4 表に示すように、材に對して大約 0.5% 以上のクエルセチンが單離された。材中

第 4 表

蒸 解 番 號		No. 1	No. 2	No. 3
試 料 (氣 乾)	g	200	250	200
水 分	%	12.1	12.1	12.1
蒸 煮 液				
全 亞 硫 酸	%	3.9	5.5	10.5
結 合 亞 硫 酸	%	1.3	1.2	1.4
液 量	cc	3600	3400	3600
廢 液 濃 縮 殘 渣 重 量	g	60	88	—
粗クエルセチン g*		1.8	2.0	2.0
クエルセチン (クエルセチン・ペンタ・アセタートより換算)	g	1.1	1.25	1.25
クエルセチン (原試料に對する)	%	0.63	0.57	0.71

(*) アセチル化で 3 回再結した後の収量。

のフラバノールに對する正確な定量法が確立されていないので、蒸解中クエルセチンへの移行の度合は不明であるが、單離フラバノールのみの蒸解結果を併せて考慮すると、フラバノールの相當部分がクエルセチンに移行するものと考えられる。

Ⅴ パルプ中のクエルセチン

Ⅳの實驗で得た 3 種のパルプは何れも黄色乃至黄褐色を呈するが、蒸煮液濃度の増加に従つて薄くなることが認められるので、これらの黄色化の原因と考えられるクエルセチンを紫外線吸収スペクトル (Beckman Model DU スペクトル・フォトメーター) 法によつて定量した。クロマトグラフィ¹²⁾等の操作によつて、クエルセチンのみを單離すればより正確な定量値が求められるが、第 1 圖に示した“天然リグニン”，フラバノール及びクエルセチンの 380m μ に於ける Absorbancy を比較すると、含有する樹脂分によつて示されるそれを含めても左程の誤差が生ずるとも考えられず、又パルプをメタノールで完全に抽出した抽出液の 380m μ 附近での吸収曲線がクエルセチンのみの吸収曲線に類似しているので吸収スペクトル法を採用した。前記 3 種のパルプのメタノール抽出液 (パルプ 2~3g に對し 95%—メタノール 50cc で反覆抽出) に就いてクエルセチン含有量を定量した。即ち各抽出液の 380m μ での Absorbancy が

0.2乃至0.4になるように適度に稀釋してから測定を行い、豫め求めておいたクエルセチン(2N-硫酸でフラバノールより調製¹³⁾)含有量とAbsorbancyとの關係直線(第2圖)とよりクエルセチン量を求めた。

この結果は第5表に示すようにクエルセチン量は意外に少なく、實驗範圍内では最高0.12%(クエルセチン以外の成分に基く誤差を含むため實際にはこれより少い)であつた。この事實は落葉松心材を亜硫酸法蒸解する際に生ずるク

エルセチンが溶解状態にあることを示唆する。又これらの定量値からパルプの黄色の濃淡はクエルセチン含有量と比例することがわかる。

第5表

蒸解番號	No. 1	No. 2	No. 3
試料(絶乾)g	2.8246	2.8392	2.6997
稀釋度	3.75	1.5	原液
Absorbancy	0.279	0.310	0.2435
クエルセチン含有量(%)	0.12	0.05	0.03

VI 總括

落葉松心材の難蒸解性に就いて、主として單離したフラバノールの反應性及びフラバノールと“天然リグニン”との縮合性を検討し次の知見を得た。

(1) フラバノールと單離した“天然リグニン”を蒸解した結果では、兩者の間に顯着な縮合物の生起は認められない。

(2) フラバノールを單獨に蒸解すると、その65%以上がクエルセチンに酸化された。又落葉松心材の蒸解廢液からも多量のクエルセチン(材に對して0.5%以上)が單離された。

(3) 各種濃度の蒸煮液で蒸解して得たパルプの黄色の濃淡はクエルセチンの含有量に比例し、紫外線吸収スペクトルによる定量の結果は0.12%以下であつた。

フラバノールと單離した“天然リグニン”の間には顯着な縮合性は認められず、又廢液中に多量のクエルセチンが認められるので、リグニン色素縮合物の生起のみによつては落葉松心材の難蒸解性を説明することは困難である。この結果は落葉松心材¹⁴⁾及びググラスフアー心材¹⁵⁾が赤松心材と異なり、フォルマリン添加によつても蒸解が促進されないという報告と併せて興味深い。従つて落葉松心材の蒸解阻害の機構としては、リグニン色素による縮合物の生起による以外に、邊材と心材との組織の差異、更にこれらフェノール性成分による藥液の浸透妨害、又藤井¹⁴⁾氏の推定するようにクエルセチンの生成による硫酸、チオ硫酸等の生成促進、これに基くリグニン縮合物の生成等々の綜合された経過を考えるのが妥當ではないかと思われる。

本研究に際し御助言を賜つた林業試驗場長谷川正男氏に對し深く感謝の意を表する。

第1圖

Fig. 1. Ultraviolet Spectra of Flavanol, Quercetin and “Native Lignin”.

Wave Length in $m\mu$.

A="Native Lignin" 2.148mg/100cc CH_3OH

B=Flavanol 1.232mg/ "

C=Quercetin 1.564mg/ "

第2圖

Fig. 2. The Relation between Absorbancy and Quercetin Content

Quercetin Content

引用文獻

- 1) 右田伸彦, 中野準三, 五百蔵泰二: パルプ紙工業雑誌, 5, 399 (1951)
- 2) H. Erdtman; Cellulosechemie, Heft 4, 83 (1941)
- 3) 八濱義和, 上代昌, 福井榮一, 工化誌, 54, 195 (1951)
- 4) J. C. Pew; Tappi, 32, 39 (1949)
- 5) 長谷川正男, 白戸輝雄; 日化誌, 72, 279 (1951)
- 6) F. E. Brauns; J. A. C. S., 61, 2120 (1939) Cf. F. E. Brauns; J. Org. Chem., 10, 211 (1945)
- 7) 秋谷七郎; 薬學雑誌, 57, 967 (1937)
- 8) F. Viehöck & A. Schwappach; Ber., 63, 2818 (1930)
- 9) F. E. Brauns; Paper Trade J., 111, No. 14, 33 (1940)

- 10) E. Hägglund; "Chemistry of Wood", (1950)
- 11) 藤井盈宏; パルプ紙工業雑誌, 6, 119 (1952)
- 12) T. B. Gage & S. H. Wender; Anal. Chem., 22, 709 (1950)
- 13) J. C. Pew; J. A. C. S., 70, 3031 (1948)
- 14) 長澤武夫, 福井榮一, 上代昌, 八濱義和; 日本化学會第5年會(1952)
- 15) E. Adler & L. Stockmann; Svensk Papperstidn., 54, 477 (1951)

〔附記〕昭和27年4月第61回日本林學會大會に於いて、「フラボン系色素の亞硫酸蒸解阻害に關する一研究」と題し、落葉松材色素について西田屹二, 片山陽兩氏が報告されたが、蒸解時のクエルセチンの生成率は著者等と類似の結果を得て居られる。

(27. 9. 4 受附)

高分子アミンによる亞硫酸蒸解の化學的調節管理

九大生産科學研究所 千手 諒一

1) ま え が き

亞硫酸蒸解において最も重要な事は、蒸解の終點を的確に判定して希望の品位のパルプを製出する事である。其の爲には1)原料チップの性状, 2)薬液の組成, 3)蒸解の溫度曲線等々あらゆる條件を常に一定にし、蒸解を出来るだけ同じ條件で行う事が必要である。然しこれは言うべくして實際行い難い事である。今日では的確な方法がない爲に、蒸解液の色調の變化を比較すると云う半經驗的な方法にたよっているわけであるが、吾々は一日も早くより科學的な方法を考案して從來の慣習的な規準から脱却し、日本のパルプ工業の躍進をはからねばならない。

2) 從來の研究概要

亞硫酸蒸解は1876に米國の Tilghman, 1874にスウェーデンの Ekman, 1880に獨の Mitscherlich, 1882に獨の Ritter-Kellner の諸氏が、それぞれ獨立に創案して以來パルプ製造法として重要になつて來たものである。故に其の歴史は極めて古いと云う事が出来る。その装置, 作業法に就ては相當著しい進歩のあとがあ

るが、その反應機構、特に蒸解の化學的管理に至つては十年一日の如く遅々として進歩のあとを見ない。

最も古くから行われている方法は Mitscherlich のアンモニヤ法である。即ち廢液をアンモニヤで中和して、生成する CaSO_3 の容積を測定して蒸解の経過を判定する方法である。E. Fleury¹⁾ はアンモニヤとアルコールを加えて廢液を濃色に着色せしめ、之を標準色と比較して調節する事を提案した。其の後化學分析法の進歩と共に廢液中の總酸及び化合物をヨード法で測定し Cooking Control の一助にした。又廢液の比重, 屈折率或は pH の變化を測定する事も提案された。これらの方法のあるものは今日でも尙利用されている。Hägglund²⁾ は酸の濃度, 組成が一定であり罐内すべての溫度が一樣で、液の循環が完全であれば同じ蒸解溫度曲線によつて同一品位のパルプが出来る筈であるから常に同一條件で蒸解を行う事を推奨しているが、これには先づチップの材質、特にその水分含量, 大きさ, 氣孔の状態及び微細構造迄が同一である假定が必要である。溫度, 壓力の補正は熟練によつて調節出来るが、個々のすべて

Für die praktische Bedürfnisse der Betriebskontrolle genügt es, dass man den Ligninsulfosäuregehalt in 10 ccm der zwanzigfach verdünnten Sulfitablaue in ccm n/400 P.V.S.-K gibt. Ich schlage für diese Zahl die Bezeichnung "Kochungszahl" vor. Diese Kochungszahl besteht mit der Bleichfähigkeit und der Viskosität von Zellstoffen in enger Zusammenhang. Durch die Kontrolle der Kochungszahl kann man nun den Zellstoff der jeweils gewünschten Stoffqualität herstellen.

THE ANTIPULPING EFFECT OF THE FLAVANOL OF LARCH HEARTWOOD IN THE SULPHITE COOK.

Nobuhiko Migita, Junzo Nakano, Isamu Sakai and Shoichi Ishi.

In the previous report the authors concluded that the flavanol in larch heartwood has the antipulping effect in sulphite cook owing to the condensation of flavanol and lignin. Some studies were carried out on the antipulping effect of larch heartwood in sulphite cook, especially the behavior of flavanol and the condensation of lignin and flavanol during the cooking. The results are summarized as follows.:

(1) The occurrence of the condensation product was not remarkable in the cook of isolated native lignin and flavanol.

(2) Quercetin (yield, over 65%) was obtained by the sulphite cooking of isolated flavanol. A large amount of quercetin (yield, over 0.5% based upon the larch heartwood) was also obtained from the waste liquor in normal sulphite cook of larch heartwood.

(3) The yellow color of pulp obtained by sulphite cook seems to be due to the presence of quercetin. The result of the determination with ultraviolet absorption spectrum indicates that the content of quercetin in the yellowish pulp is less than 0.12%.

ON THE IMPROVED ESTIMATION APPARATUS OF CO₂ FOR POLYURONIDES.

Sin-iti Honda.

On the estimations of the uronic acids, many of the research chemists had made advances for the process. But there are some defects on the procedures and apparatus.

Thus, writer had improved on the apparatus and the procedure of CO₂ estimation method. And by this improved procedure, estimated the CO₂ contents of wood and cellulosic materials. From these results, writer have confirmed that the improved method is applicable for accurate uronic acid estimation procedure.

Then, the apparatus and experimental results are shown in the japanese report.