樹脂障害の真相とその対策 (第9報)*

アカマツのオレオレジン、辺材及び心材樹脂の亜硫酸蒸煮による組成成分の変化、溶出並びに洗滌と樹脂障害との関係について

西田 屹二・黒木 薫・小野 勉**

Studies on Pitch Troubles, its Cause and its Measure to be taken for its Prevention (IX)

On the Qualitative Change, and the Quantitative Change due to Elusion produced on Sulphite Cooking in the Resin from the Oleoresin of the Akamatsu (*Pinus densiflora*) and its Sap- and Heartwood, and on the Pitch Trouble caused by the Pulp from Sulphite cooked and washed

K. Nishida, K. Kuroki, and T. Ono.

The chemical effect produced by sulphite cooking and washing in the resin component of the oleoresin of the akamatsu and of its sap- and heartwood was assessed by examining the composition of the pitch from the wood so treated: oleoresin from the akamatsu and the resin extracted from the sap- and heartwood of a 30-70-year-old akamatsu were cooked in sulfurous acid to be compared in their composition with what each before it was cooked.

Result

- 1) The akamatsu contains resin acid in declining order of abundance in its oleoresin, in its heart- and sapwood; the total resin acid content of tree increase with the age, an old tree containing the substance nearly in the same proportion as pitch does. The resin acid contained undergoes little or no quantitative variation during and after cooking. The esterised resin acid contained exclusively in the sapwood is converted into free resin acid on cooking.
- 2) The unsaturated fatty acid content and, the ester content of the sapwood as it converts the substance into a free acid, but cause a 1-5 % increase in the amount of unsaponifiable materials contained.
- 3) The wire-attached proportion of pitch is about the same before and after cooking in the case of oleoresin and resin from the sapwood, but raising in pulping of resin from heart wood which contains resin acid and fatty acid nearly in the ratio of 1:1.
- 4) The resin content of the sap- and heartwood is eluted on cooking only in an insignificant proportion in the waste liquid.
- 5) The proportion in which the resin content of the sap- and heartwood is eluted in pulping 5 % when it results from cooking and 20-30 % when it results from washing. But this proportion is little raised by the third or later washing. The heartwood knot is pulpifiable, the eluted proportion of its resin content reaching 7 % when cooking and not exceeding 2 % when washed. This decreased effect of repeated washing is recognisable when the procedure is used on a large scale in paper mill.
- 6) Analysis of resin from washed pulp has showed that washing eliminates much of the fatty acid content of the resin, and raises in percentage its resin acid content, raising the ratio of resin acid and fatty acid in the resin from 1:1 to 2:1. But the apparent reduction in the wire-attached proportion of pitch is not what actually happens on account of an increase due to washing in the amount of unsaponifiable materials, and yet washing is effective in reducing the total resin content of the pulp, though it has no action on the knot of the heartwood.

著者等は第8報⁽¹⁾においてサイズ用のロジン、アカマツの辺材及び心材の各樹脂と、これらを亜硫酸法で蒸煮して生ずる樹脂から人工 Pitch を作製して、樹脂

障害の生成機構を検討した結果ロジンは Pitchabietic acid と同じく、単独では樹脂障害を殆んど惹起しない。心材樹脂と蒸煮後の辺材樹脂は Pitch に類似した程度の障害をおこし、乾枯6ヶ月の辺材樹脂そのものは蒸煮したものの半分に減じ、心材も同じく半減する

* 原稿受付 34.4.20

** 九大・農学部森林化学教室

ことを報告したが、第5報⁽²⁾及び第6報⁽³⁾で明らかにしたアカマツのオレオレジン、その辺材及び心材の樹脂そのものの組成が蒸煮によって如何に変化するかを究明し、その結果に基づいて心辺材及び心材を蒸煮した場合の樹脂の溶出の状態と洗滌による除去とを明らかにして、樹脂障害の真相に及ぼんとを試みからこの実験を行った。

I 亜硫酸蒸煮による組成の変化

(1) 試料の調整

第5報及び第6報に記載したと同じアカマツのオレオレジン、辺材及び心材をエーテル抽出した樹脂をエーテルに溶かし、精製綿になるべく均等に付着せしめたのち、常温でエーテルを揮散せしめ、1立のオートクレーブを用い、次図のような蒸煮曲線に準拠して蒸煮を行った。なお蒸解条件は

全 重 硫 酸	6.85%	液 比	1:5
結 合 重 硫 酸	1.64%	蒸 解 圧 力	6 気圧
遊 離 重 硫 酸	5.21%	最 高 蒸 解 温 度	145°C
PH	1.96	蒸 解 時 間	8 時間

(2) 各樹脂の組成

蒸煮後の各樹脂の組成を第6報⁽³⁾にのべたように、最適と認められた Cyclohexylamine 法で分析したが、比較して考察に便するため、蒸解前の天然樹脂の組成を併記することとする。

(3) 実験結果考察

鹼化物の総量はオレオレジンと辺材とが Pitch と類似し、心材にはやや少ない、一般に亜硫酸蒸解に付することによってその量は2~6%減少する。

樹脂酸の総量はオレオレジンに最も多く、心材、辺材の順序となり、樹齢が加わるにしたがって増加して Pitch の割合に近似してゆく。オレオレジンと樹齢70年の辺材と心材の各樹脂は蒸解後約2%減少するが、樹齢38材の樹脂は心辺材とも何れも蒸解に付することによって逆に増加している。また一般的に辺材より心材に多くふくまれ、樹齢38材より樹齢70材の各樹脂に多くなっているが、オレオレジンの含有率には遠く及ばない。

樹脂酸は殆んど遊離酸として存在しているが、辺材ではエステルとなって一部ふくまれているのが特長である。しかしエステルを蒸解すれば加水分解せられて遊離酸となり、エステルの存在は何れの場合も微量にとどまる。

脂肪酸はオレオレジンには含まれないから問題とはならないが、辺材が心材より著しく多量であり、樹齢が高くなるにしたがって心材辺材ともに含有量が減少する。この脂肪酸は蒸解によって辺材では約5%、心材では約2%減少する。

脂肪酸の中では樹脂酸と同じく辺材だけにエステルとなってふくまれ、その割合は樹脂酸の場合より多く遊離酸の1/4~1/5に相当する。心材やオレオレジンには微量ふくまれているにすぎない。

			オレオレジン												
樹 齢			38				70		38				70		Pitch
			未蒸解	亜硫酸蒸解	未蒸解	亜硫酸蒸解	未蒸解	亜硫酸蒸解	未蒸解	亜硫酸蒸解	未蒸解	亜硫酸蒸解	未蒸解	亜硫酸蒸解	
不 純 物	總 量		% 84.2	% 82.0	% 83.0	% 80.2	% 85.1	% 78.9	% 77.0	% 75.2	% 78.7	% 75.5	% 81.7		
	樹 脂	總 量	84.2	82.0	19.8	21.6	28.2	26.5	43.0	44.0	65.5	64.1	60.3		
	遊離酸	總 量	84.2	82.0	12.6	21.6	24.1	26.5	43.0	44.0	65.5	64.1	60.3		
	エテ	スル	微量	微量	7.2	微量	4.1	微量	微量	微量	微量	微量	微量		
	脂	總 量	微量	微量	63.2	58.6	57.2	52.4	34.0	31.2	13.2	11.4	21.4		
	遊離酸	總 量	微量	微量	52.0	54.8	46.5	48.2	34.0	31.2	13.2	11.4	21.4		
不 純 化 物	エテ	スル	微量	微量	11.2	3.8	10.7	4.2	微量	微量	微量	微量	微量		
	總 量		10.7	15.0	13.1	16.9	11.1	17.1	19.8	20.1	16.5	19.2	18.3		
	フィステリン等	精 油	9.4	15.0	10.0	16.4	8.1	17.1	17.5	19.6	14.4	19.2	18.3		
精 油			1.3	微量	2.8	0.5	1.9	微量	2.1	微量	1.8	微量	微量		

これら辺材の脂肪酸エステルは蒸解によって、遊離酸となるので、蒸解後には蒸解前に存在した脂肪酸は減少するにもかかわらず、遊離酸としては2~3%増加してふくまれる結果となる。しかしエステルの減少量が多いので結果的には脂肪酸の総量が上述のように2~5%減少することとなる。

不純化物は各樹脂とも蒸煮によって1~5%増加す

る。この原因は鹼化物が酸化分解又は重合等によって化成した結果である。精油は蒸解気相中に揮散し去る。

(5) 各樹脂の組成と樹脂障害(ワイヤー付着量)

これらの樹脂についてワイヤー付着量を測定すれば次の如くである。

			蒸 煮 前	蒸 煮 後
オレオレジン			13.6 %	13.46%
辺 材	樹 齢	38	44.53	43.67
	樹 齢	70	51.96	50.78
心 材	樹 齢	38	75.98	76.61
	樹 齢	70	88.61	91.56
Pitch				95.82

未蒸解樹脂と蒸解に付した樹脂のワイヤー付着量は類似している。このことは樹脂の含有成分が蒸解によって変化することの僅少に止った結果と併察すれば肯かれる。

オレオレジンが第7報⁽⁴⁾に報告したロジンのワイヤー付着量0.93%に比べ13%に増加しているのは、ロジンは固松脂で殆んど樹脂酸であるが、オレオレジンには前表にのべたように不鹼化物を混じ、樹脂酸と不鹼化物の混合によるワイヤー付着量となるからである。

心材と辺材の各樹脂についてのワイヤー付着量を対比するに、心材樹脂が蒸解後もはるかに樹脂障害をおこしている。このことも第7報にのべた脂肪酸又はそのエステルをふくむ油脂を Pitchabietic acid に配合した場合のワイヤー付着量に示したように、辺材樹脂は心材樹脂に比べて樹脂酸が著しく多く、その混和によって粘性を低下して粘着力が減少し、心材はこれと対蹠的に両者の混和によって適当な粘性をたかめワイ

ヤー付着量が増加すると考えられ第7報⁽⁴⁾番号41.42.43.及び44の傾向である。

心材と辺材各樹脂とのこの結果は第8報⁽⁴⁾にのべた各樹脂そのものと蒸解後の樹脂のワイヤー付着量が辺材に極度に増加するが、心材樹脂では減少するとの報告と一見矛盾した結果を思わしめるが、第8報の試料は心材材そのものを蒸煮して得たものの抽出樹脂を用いたものであり、本報の樹脂は心材材から樹脂を抽出して脱脂綿に吸収せしめた樹脂を試料としたもので、両者を比較して樹脂障害の多少を論するには不当である。

II 亜硫酸蒸煮による樹脂の溶出について

樹脂分の蒸煮による組成成分の変化は上述の如く著しいものでなく、そのワイヤー付着量が心材と辺材との各樹脂では相違して、辺材樹脂を樹脂障害の対象とするには重要性に欠く結果となったが、このことは試料に欠陥があり、木材そのものを用いて蒸煮して比較すべきであり、その樹脂が蒸煮によって如何に溶出し、更に洗滌工程によって除去せられるかを測定せねば正鵠を期し樹脂障害の真相は究め難い。この目的のため先ず亜硫酸蒸解による樹脂の溶出について次の如く実験した。

(6) 試 料

約12週間 Seasoning を行ったと考えられる坂本工場貯木場の年輪30,38及び70のアカマツ材を3cmに丸切りして辺材と心材とに分け3cm×3cm×2mmのパルプ化用のチップと樹脂測定用の鋸屑とを作製し、よく混じたものを4分法によって可及的に均等な試料を得るように努めた。

樹脂量はエーテル抽出を行って求め、チップは上述の蒸解液と蒸解曲線に準拠して、絶乾チップ400gに相当する量を1回の蒸解に用いた。

(7) 樹脂の溶出量

蒸煮して得たパルプは水洗することなく、エーテル抽出を行って樹脂量をまず測定し、残部のパルプは、200メッシュの篩でよく水洗してパルプの収率を求めた。別に蒸煮廃液についてもエーテルを溶媒として液体抽出器によって溶出される樹脂量をもとめた。その結果は左表の如くである。

左表中残存樹脂量は未水洗パルプ又はノットの樹脂量を原木樹脂量に

	樹 齢	30			38			70		
		パルプ収率 %			%			%		
辺 材	原 木	残 存	未水洗パルプ		原 木	残 存	未水洗パルプ	原 木	残 存	未水洗パルプ
	樹脂量 %	2.05	1.94	4.14	2.18	2.06	4.44	2.24	2.12	4.63
	溶出率	5.3			5.4			5.3		
	計算値	0.11			0.12			0.12		
材	廃液の樹脂量	実測値	0.08		0.08			0.09		
	損 失	0.03			0.04			0.03		
	計算値	0.11			0.12			0.12		
	樹 齢	45			38			70		
		パルプ収率 %			%			%		
心 材	原 木	残 存	未水洗パルプ		原 木	残 存	未水洗パルプ	原 木	残 存	未水洗パルプ
	樹脂量 %	8.10	7.49	12.27	8.94	8.25	13.23	8.82	8.14	13.8
	溶出率	7.5			7.8			7.7		
	計算値	0.61			0.69			0.68		
材	廃液の樹脂量	実測値	0.56		0.62			0.59		
	損 失	0.05			0.07			0.09		
	計算値	0.61			0.69			0.68		

換算した値であり、廃液中の樹脂量は原木の蒸煮前と蒸煮後の差である。

(8) 実験結果考察

上表で判るように辺材のパルプ収率は樹齢の多少に関せず約46%で一致して、未蒸解物（ノット）は殆んど含まれず、完全に蒸解せられている。

原木の樹脂量も樹齢に関することなく2%であり、パルプ化によって何れも5%の溶出率を示している。この際その溶出によって廃液にふくまれた実験値は理論量には達しないがほぼ一致し、原木からの5%の溶出率によって廃液中にふくまれると換算した約0.1%の樹脂がそのまま廃液中にとどまっている。

心材はパルプ化が極めて困難で、いわゆるノットとなって残存する。そのノットの量は61~64%を示し、樹齢の高いものに僅かに多い傾向である。これらノットは原木に比べて軟化しているのに、リグニンやヘミセルローズの一部は溶出せられているが、樹脂の溶出率は約8%で、辺材よりは僅かに多いだけの相違である。

辺材と心材の樹脂量は1:4であるが、パルプ化によって1:3の比となる、この比は廃液でも同じ傾向を示している。

溶出率がこのように低いから、樹脂障害はパルプにふくまれた樹脂そのものと、それが洗滌等の機械的作用に関係するところが大きく、蒸解による溶出率はそれ程の影響はない。

廃液を液体抽出器で捕集した樹脂は、辺材では淡黄色を呈し、これを水蒸気蒸溜に付するとほとんど溜出し、残留する僅かな黄褐色の樹脂からは樹脂酸、脂肪酸を検出することは出来なかったが、高沸点の不飽和物と考えられ、溜出されるものはP-サイメン等を主成分とする精油が大部分であると思われる。

心材廃液は黄褐色の粘稠な樹脂で、同じく水蒸気蒸溜すると、粘性のきわめて高い樹脂が約60%残留した。この残渣を第6報⁽³⁾のように Cyclohexylamine を用いて分離するに、樹脂酸塩を得ることは出来なかったため、樹脂酸は殆んど含有されず、クロマト法によって検出すると高級不飽和脂肪酸中にオレイン酸と

リノール酸であることを確認した。これを要するにパルプ化の場合心材はノットとなってパルプ化しないが、脂肪酸は一部溶出して樹脂障害に参与するものと考えられる。

蒸煮したものをブローピットに排出すると、パルプ中の樹脂は排出圧力と衝撃とによって繊維から分離するものもあって、溶出したものと混和するが、また廃液中の酸性溶液によって膠着作用を受け安定したサスペンションの状態となって存在することも実験した。よって洗滌を行えばこれらの分散物質の大部分は除去出来るはずであり、蒸解後廃液を濾別すると殆んどパルプに付着しているのに、廃液中に溶出する量がきわめて僅少を示す原因はこの点であろう。

III 洗滌効果と樹脂障害

洗滌効果を検討するに当り、心材の蒸煮による溶出量は樹齢によって換言すれば試料の異同による大差は示されずきわめて類似していたので、ここではアカマツ樹令30の辺材と45の心材のチップをパルプ化して得たものが樹脂に比較的とんでいたから、その水洗パルプとノットを試料に供することとした。

次いで洗滌の条件を一定とするため、濃度は2.5%とし、水温16~18°Cの2立の水道水を加え、65メッシュの篩を用いて4回洗滌をくり返した。洗滌後のパルプ又はノットはエーテル抽出を行って樹脂量を求め、未洗滌の樹脂量から除去率を算出し、次の結果を得た。なお比較のため千穂製紙工場で蒸解直後の未晒パルプを用いて同様の洗滌を行って水洗効果を求めた。

辺材を蒸解したパルプの樹脂の溶出は僅か5.3%にすぎなかったが、これを1回水洗に付するだけで20%の高い除去率を示し、これを高千穂製紙の実際操業

高千穂製紙工場における蒸解直後のパルプの洗滌効果

洗 滌 回 数		0	1	2	3	4
樹 脂 量	洗 滌 前	% 4.51	% 4.51	% 4.51	% 4.51	% 4.51
	洗 滌 後	...	3.48	3.08	2.94	2.87
除 去 率		...	22.8	31.5	34.0	36.1

の除去率22.8%と比べるとやや低いがよく類似している。第2回は更に洗滌効果は上昇し、第1回と同じように工場品の実験例と大差なくよく両者は類似しているが、第3回以後での除去率は著しい効果はなく、これもまた工場製の洗滌結果と同じ傾向を示している。このように第1回と

オートクレブにより蒸解したパルプ又はノットの洗滌効果

		辺 材 パ ル プ					心 材 ノ ッ ト				
樹 脂 量	洗 滌 回 数	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4
	洗 滌 前	% 4.14	% 4.14	% 3.31	% 4.14	% 4.14	% 12.27	% 12.27	% 12.27	% 12.27	% 12.27
	洗 滌 後	...	3.81	2.92	2.83	2.80	...	12.02	11.99	12.00	11.97
除 去 率	パルプ又はノット対	...	20.0	29.5	31.6	32.4	...	2.0	2.3	2.2	2.4
	原木対	5.3	24.3	33.1	35.1	35.8	7.5	9.4	9.6	9.6	9.3

第2図の洗滌が樹脂の除去に必要で、蒸解による溶出をはるかに上まわっているから、いかに最初の洗滌が有効であるかを察知することが出来る。

心材は蒸解によって高級不飽和脂肪酸を主成分とす

る樹脂分が7.5%溶出して障害に関与することは少ない結果となり、残部の樹脂分は殆んど未蒸解の形のノット中にふくまれているが、これを洗滌しても2.0%の除去率を示すだけであり、第2回以後もほぼ不変で

洗滌効果は現さず、また洗滌によってノット中の樹脂分の脱出も認められず、樹脂障害への影響は軽いことが明らかである。

以上の洗滌工程では微細なピッチ粒子の一部と短小な髓線細胞が洗滌し去られるが、塊状を呈するものについての水洗の効果は現われない、従って水洗にはある限界を生じ完全な除去は不可能である。微細粒子が塊状となるには pH, 無機イオン, 温度が問題となるが、この点に関しては稿を改めたい。

水洗の回数に応じて各フラクションのピッチを検鏡するに、ブロー直後のパルプには髓線細胞の大半が結集しているが1~2回の洗滌によって、これらの結集繊維は解繊せられるのが見られ、解繊せられたこの短小な繊維も洗滌によって多少は除去せられるが、3回以後ともなれば樹脂分が飛び出して凝集して再び塊状のものが現われる。これが樹脂障害を惹起する根源となるものと思われる。

IV 洗滌によるパルプ・ノットの樹脂組成の変化

今迄に得た実験結果から、木材質の抽出樹脂について心、辺材樹とも蒸煮によって顕著な組成の変化はみとめられなかった。

しかるにチップを直接蒸煮すると辺材樹脂は約0.5%溶出し、その主成分は精油であったが、心材樹脂は約8%溶出率で、精油と高級不飽和脂肪酸が溶出せられ、その他はノット中にとどまる。

洗滌効果を見るに辺材からの未晒パルプは洗滌回数の増加にしたがって除去率を増大したが、この増大にも極限が見出され、最大有

原 木			辺 材					心 材		
樹 齢			38					38		
			未蒸解	亜硫酸蒸解	洗 1 回	洗 2 回	洗 3 回	未蒸解	亜硫酸蒸解	洗 1 回
パ ル プ 収 率			% 46.5					% 62.1		
樹	原 木 及 び 残 存		原 木	残 存			原 木	残 存		
			% 2.18	% 2.06	% 1.63	% 1.44	% 1.40	% 8.94	% 8.25	% 8.09
脂	含有率	対 原 木	100	94.5	74.6	65.9	64.1	100	92.2	90.4
		対 パ ル プ	...	4.44	3.50	3.09	3.00	...	13.28	13.02
量	除去率	対 パ ル プ	...	...	2.11	30.4	32.4	...	...	2.0
		対 原 木	...	5.5	25.4	34.1	35.9	...	7.8	9.6
蒸 解 及 び 洗 滌 に よ る 樹 脂 組 成 の 変 化										
鹼	総 量	減 少	83.0	76.9	73.3	71.9	70.5	77.0	74.7	75.4
		対 原 木	...	12.2	33.9	43.5	45.4	...	10.5	11.4
		対 パ ル プ	...	...	24.8	35.7	37.8	...	...	1.0
	遊 離 酸	減 少	19.8	20.9	26.2	29.8	30.5	43.0	46.5	47.5
		対 原 木	...	0	0.8	0.8	0.8	...	0.3	0.1
		対 パ ル プ	...	...	0.8	0	0.8	...	...	-0.2
	エ ス テ ル	減 少	12.6	20.9	26.2	29.8	30.5	43.0	46.5	47.5
		対 原 木	...	-37.3	-56.1	-58.1	-56.1	...	0.3	0.1
		対 パ ル プ	...	...	0.8	0.8	0.8	...	...	-0.2
	脂 肪 酸	減 少	7.2	微 量	微 量	微 量	微 量	微 量	微 量	微 量
対 原 木		...	約 100	約 100	約 100	約 100	...	...	...	
対 パ ル プ		...	...	0	0	0	...	...	...	
物 質	総 量	減 少	63.2	56.0	47.1	41.1	40.0	34.0	28.2	27.9
		対 原 木	...	16.0	44.3	57.1	59.3	...	23.5	25.8
		対 パ ル プ	...	...	33.7	49.0	51.6	...	...	3.0
	遊 離 酸	減 少	52.0	56.0	47.1	41.1	40.0	34.0	28.2	27.9
		対 原 木	...	-2.3	32.4	47.9	50.6	...	23.5	25.8
		対 パ ル プ	...	...	33.7	49.0	51.6	...	...	3.0
	エ ス テ ル	減 少	11.2	微 量	微 量	微 量	微 量	微 量	微 量	微 量
		対 原 木	...	約 100	約 100	約 100	約 100	...	...	...
		対 パ ル プ	...	0	0	0	0	...	...	...
	不 純 物	総 量	減 少	13.1	19.6	23.4	25.9	26.3	19.8	22.6
対 原 木			...	-40.7	-32.6	-30.2	-27.9	...	-5.3	-1.9
対 パ ル プ			...	...	5.8	7.4	9.1	...	...	3.2
フ イ ト ス テ リ ン 等		減 少	10.0	19.6	23.4	25.9	26.3	17.5	22.6	22.3
		対 原 木	...	-83.3	-72.7	-69.7	-66.7	...	-19.2	-15.4
		対 パ ル プ	...	...	5.8	7.4	9.1	...	...	3.2
精 油		減 少	2.8	微 量	微 量	微 量	微 量	2.1	微 量	微 量
		対 原 木	...	約 100	約 100	約 100	約 100	...	約 100	約 100
		対 パ ル プ	...	...	0	0	0	...	...	...

効回数は3回でこれ以上の洗滌を行ってもそれ程効果はみとめられなかった。しかし心材からのノットは多段洗滌を行っても余り効果はなく、初回に僅かに除去率が約2%となつたにすぎなかった。

かかる洗滌によって樹脂組成が如何に変化するかを検討すべきであるが、Iの試料より樹齢38の心、辺材を用いて、新しく蒸煮、溶出、洗滌とそれによって得たものの樹脂を分析して前表のような結果を得た。

表中の洗滌による樹脂溶出率はⅢの樹齢30の辺材と樹齢40の心材の場合ときわめてよく類似し、木釜の蒸解だけでブロービットのような強烈的な激突と攪拌とをとまなわない洗滌では樹脂の溶出には限界点がある。

溶出せられないパルプとノットの樹脂の各組成は一般に辺、心材とも鹼化物が減少し、不鹼化物が増加している。

鹼化物中の樹脂酸は、辺材では約20%から26~30%に、心材では43%から48%と増加している。この原因は後述する鹼化物中の脂肪酸が相当量洗滌せられるからである。原木及び蒸解直後の未洗滌パルプの樹脂酸の量からその溶出率を求めると心、辺材ともほとんど溶出せられてない。心材ではかえって蒸解や洗滌によって8.9%が13%に増加しているが、これは樹脂以外のものが溶出洗滌せられるためである。

樹脂酸中のエステルは原木の樹脂にだけにふくまれ、蒸煮によって遊離酸となって増加し、溶出又は洗滌によって変動する遊離樹脂酸の量を原木と対象すれば増加した値となっているが、パルプに対して考えると殆んど不変となっている。

脂肪酸は蒸煮又は洗滌によっていちじるしく減少している即ち辺材では63%が40%に、心材では34%が28%になっている。しかもその量は辺材では蒸煮により16%減少が、洗滌では44~59%に及んでいるし、洗滌の回数の増加にしたがって減少率も逡増している。この事実から脂肪酸の除去には洗滌が有効であることがみとめられる。心材は蒸解で24%の溶出が洗滌では25.8%と僅かの増加であつて、洗滌による効果は認められない。このことは樹脂酸も同じで、ノットにふくまれている当然の結果である。

脂肪酸エステルは樹脂酸エステルと同じく蒸解で鹼化せられて遊離脂肪酸となって、蒸解直後増加しても洗滌によって除去される。

不鹼化物はフィトステリン及びレゼン等と精油とに分けたが、精油は、原木に僅かにふくまれているが、蒸解によって揮散し去ってパルプにはふくまれない。フィトステリン類は蒸解によってかえって増加した値となっているが、これは樹脂酸と脂肪酸が減少するため、相対的には幾分減少するが、減少率はきわめて少ない。

これを要するに辺材では蒸煮によって鹼化物12%を溶出し、以後の洗滌によって25%から38%にまで

除去せられ、樹脂酸は減少することや僅少で、脂肪酸が洗滌し去られる結果であり、そのため樹脂は塊状となり分散し難くなって3回以後の効果少く工場の実際とよく一致する。心材は辺材に比べて脂肪酸の含量が少く、蒸煮によっては辺材とほぼ同量溶出せられるが、洗滌によって除去せられる量は少なく、洗滌効果は期待出来ない。

総 括

アカマツのオレオレジンと辺材及び心材の樹脂が蒸煮、洗滌による効果を組成成分について検討した。

(1) アカマツのオレオレジン、樹齢38及び70の心、辺材のエーテル浸出樹脂を亜硫酸蒸解に付し、樹脂の組成成分の蒸解前の試料又は Pitch と対比した。

(2) 樹脂酸の総量はオレオレジンに最も多く、心材、辺材の順序となり、樹齢が加わるにしたがって増加し Pitch の割合に近似してゆくが、蒸解による増減は少ない。辺材にだけふくまれる樹脂酸エステルも蒸煮すれば遊離樹脂酸となる。

(3) 脂肪酸も蒸解によって減少するが、辺材のエステルは遊離酸となり若干減少する、不鹼化物は1~5%増加する。

(4) 蒸解前後のワイヤー付着量はオレオレジンと辺材では組成の変化が少ないから差なく、心材樹脂は樹脂酸に比べ脂肪酸が多く1:1の割合に類似するからワイヤー付着量が増加する。

(5) 辺材及び心材を(1)と同じく蒸解した結果、樹脂量はパルプ化によって1:4から1:3となり、廃液に溶出している。

(6) パルプ又はノットを洗滌すればパルプ化による樹脂の溶出5%に対し、20~30%に達するが、3回以後の洗滌ではその効果は薄い。心材のノットはパルプ化されず、蒸煮による溶出7%に対し、洗滌では2%にすぎない。この傾向は工場での洗滌効果と一致する。

(7) 洗滌されたパルプの樹脂の樹脂酸とそのエステル、脂肪酸とそのエステル、不鹼化物の分析を行った結果、脂肪酸は洗滌せられる量が多いが、樹脂酸はかえって増加し、樹脂酸と脂肪酸との比は1:1から2:1となり、ワイヤー付着量が減ずる傾向があるが、不鹼化物がますので樹脂組成成分から見た樹脂障害はそれ程減少するとは思われないが、樹脂総量が減少して洗滌の効果を現わす結果となる。心材のノットでは洗滌の効果はない。

文 献

- (1) 西田, 黒木, 小野, 本誌, 11.9. 544 (昭32)
- (2) 西田, 北条, 黒木, 小野, 宮城, 同誌, 10. 11. 597 (昭31)
- (3) 西田, 黒木, 橋村, 三輪, 小野, 同誌, 11. 3. 183 (昭32)
- (4) 西田, 黒木, 小野, 同誌, 11. 7. 437 (昭32)