チップ貯蔵中の樹脂の変化*

工藤正邦・河内進策・近藤民雄**

A Study on the change in Chemical Composition of Wood Resin During Seasoning of the Wood (A Comparison of Chip Seasoning with log Seasoning)

Masakuni Kudo, Shinsaku Kochi and Tamio Kondo

(Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka, Japan)

The present paper deals with the changes in chemical composition of the wood resin from pine, sugi, and some hardwoods during seasoning of the wood in the chip pile. For investigation of the influence exercised by the manner of wood storage upon the quantity and quality of the resin, there are prepared a number of analytical data on the resin with different storage degrees.

The amount of alcohol-benzene extracts from chip storage, in agreement with earlier reports, is found to be very low in compared with one of log storage.

The amount of chip resin reached a minimum after 2 months. This is important as resin components have been suggested as tall oil-forming agents.

The results showed that the chip seasoning lowers the resin content of the wood and the rates of the enzymatic hydrolysis and the oxidation of the lipid material are accelerated in comparison with conventional log seasoning. On the basis of the experiments and investigations described here, it can be established that the primary reason for kraft pitch trouble does not exist in increasing employment of chip as raw material, provided that effective washing process being operated.

戸外で原料チップを野積みする方法は繊維板工業では、かなり以前から行なわれていたが、パルプ工業にとり入れられるようになったのは比較的最近のことである。

丸太貯木と比較して機械的な取り扱いが手軽であること、木釜に charge される原料が均一であること¹⁾、chip pile の構築にトラクターに代って blowing system が効果的に利用されるようになったこと²⁾等がこの傾向を助長したようである。しかし吾が国でチップ貯蔵が急増した背景には、この外に原木価格の問題がある。パルプの国際価格と見合って原木価格を出来るだけ低く抑えたいとする意向と、一方国内の製材業者の経営合理化の一環としてのチップ生産開始の意向とが、時期的にもかなりよく符合したことが大きな原因になったと考えられる。かくして製材工場やチップ工場で作られたチップの購入量が増加し、それに伴って必然的にチップ貯蔵が行なわれるようになった。

しかし、チップ使用量が増加するにつれて、KP工場では、その主要な副産物であったターペンチンやト

ール油の採取量が急減したとか、それに付随してクラフト・ピッチが発生し易くなったなどと言われ、色々な問題を副生している。

チップ貯蔵と製品であるパルプとの関係についてはパルプ収量の若干の低下、主として微生物に由来する低白色度、強度的には引裂きの低下、晒しパルプのチリの増加などが報告されている¹⁾³⁾。

またトール油やターペンチンとの関係についても最近、つぎつぎと報告が発表され^{4,5,6)}、いずれもチップ貯蔵と共にこれ等の副産物の収量が減少することを認めている。然し丸太貯木とチップ貯蔵とを比較検討したものについてみるとシーズニングを行なう土地の気候条件によって、結果的にかなり著しい差がみられるとされている⁶⁾。つまりアメリカ南部で slash pine を丸太およびチップ貯蔵し、約6ヶ月後のトール油収量を比較したところ、両者とも、かなり著しく減少するが、両者の間にそれほど大きな差はないとされ⁵⁾、一方北欧でマツについて約4ヶ月間シーズニングを行ない、トール油を定量した結果、チップ貯蔵のものが丸太のものより、激減しており、このような差はシーズニングを行なった環境気象のちがいによるだろうとさ

* 原稿受付 昭 40. 5. 14

** 九州大学農学部木材化学教室

れている。

著者らはチップ貯蔵と丸太貯木とが材の樹脂成分に及ぼす影響および両者の差異を吾が国の気象条件下に検討すると共に、最近耳にするクラフト工場のビッチ・トラブルが果してチップ貯蔵と直接関係を持った問題であるかどうかを明らかにしようと試みた。このためN材として、マツ、スギを、L材としてシイ、シデの両樹種をそれぞれ撰ぶと共に、シーズニング形態として丸太、チップ、木粉の3種をとりあげ、材の樹脂

成分の変化の差を追究し、同時にパルプを製造し、パルプ中の残留樹脂の変化をも合わせ検討したので報告する。

実験の部

供試材とシーズニング 本学篠栗演習林内のアカマツ、スギおよびシイ、シデ（両者を1括した場合ザツと呼称）を昭和39年4月下旬に伐採、原木関係のデータをTable 1に示した。直ちにその材積の3%を製

Table 1 Some data on sample log and its seasoning

timber species	number of annual ring	number of log	volume of log seasoning (m ³)	weight of wood meal (kg)	volume of chip pile (m ³)
pine	30—45	5	0.41	4	0.97
sugi	30—35	3	0.24	3	0.55
hardwood	30—40	4	0.23	4	0.75

材して、3～5cm 角の小棒とし、このうち半分をチップパーにかけてチップを製造し、残りの半分は製材機にかけて木粉とした。つまり供試材はその1/3が丸太のまま、1/3がチップに、残りの1/3を木粉とした。

シーズニングは丸太、チップ、木粉とも全て屋外で行ない、丸太は棧を地上に敷いて、その上に3樹種をランダムに積み重ね、チップは1.5×1.2mの木枠をつくって、金網を張り、その中に樹種ごとに積み、木粉は側面の低い箱の中に積み上げ、それぞれシーズニングの効果が均一になるよう、時々かきまぜた。シーズニング期間は昭和39年4月下旬から40年3月上旬まで（約10ヶ月）とした。その他のデータを第1表に示した。

材の樹脂量測定 丸太、チップおよびチップシーズニングの効果が最も明白に現われると期待される木粉、それぞれのシーズニング形態のものから経時的に試料をとって樹脂量を測定すると共に、その特数分析およびフラクション分析を行なって、樹脂量のみならず、樹脂の内容的な変化を比較検討することとした。このため各形態のものについてアルベン（アルコール：ベンゼン混液）抽出を行なって総樹脂量を測定した。

丸太シーズニングのものは毎回木口から約20cmの部分は切り捨て、ここから約30cmの長さの部分を取り木粉とし、チップシーズニングのものはチップのまま鉄乳鉢で充分打ち砕いたものを、木粉シーズニングでは毎回かなりの湿気が認められたので熱風乾燥器（60℃）で乾燥したものを、それぞれ抽出した。各試料について1ヶ月1回の測定を行なった。

パルプ樹脂量測定 マツについてのみ行なった。丸太シーズニングおよびチップシーズニングしたマツを

クラフト蒸解し、パルプ収率を測定すると共に、アルベン抽出によって樹脂量を測定した。蒸解条件は全アルカリ、30%（Na₂Oとして）、硫化度25%、液比4.5、90分で170℃に、更に90分間この温度に保持した。パルプの洗浄条件がその樹脂量に大きな影響を与えることが知られているので⁷⁾、かなり、きびしく次のように規制して洗浄した。オートクレーブから取り出したパルプを一定のスクリーン上、自然状態で黒液と分離、これをポリエチレンのパケツ中、5 lの水と共に3回攪拌洗浄、のちにラフィネーターを通し、充分脱水したものを、熱風乾燥器で一昼夜乾燥した。

樹脂量の測定は材の場合と全く同様に。但し、隔月毎に行なった。

特数分析とフラクション分析 シーズニング中の樹脂の変化を知るために特数分析とフラクション分析を行なった。特数分析としては酸価、鹼化価、沃素価を測定した。フラクション分析は試料をエーテルで処理して可溶部と不溶部に分けた後、可溶部をさらに酸性部、フェノール部、中性部に振り分けて測定した。これによって樹脂量の変化と共に、樹脂を構成している、それぞれの成分の変化の相互関係を明らかにしようと試みた。シーズニングした材から得られる樹脂についてのみならず、パルプから得られる樹脂についても測定した。

結果と考察

シーズニングした材の樹脂について Fig. 1にそれぞれの樹脂量の変化を示した。シーズニングの初期には丸太のものとチップあるいは木粉のものとの差が、かなり大きく、丸太の樹脂量の変化は、緩慢であるこ

Fig. 1 Resin content and storage condition

とがわかる。しかし7乃至8ヶ月経過すると、この差は小さくなり、10ヶ月もするとシーズニング形態とは、ほとんど関係なく一様に減少してしまう。

木粉とチップとでは殆んど相似した変化を示し、当初予想されたようにチップシーズニングの拡大された効果を木粉のそれに見出すことはできなかった。これは形態が極端に小さくなったため、よりコンパクトに堆積され、その内部の保水性が高く、通気性も悪くなったためと思われる。

いずれの場合にもチップでは、1ないし2ヶ月で樹脂量は激減してしまい、以後の変化はかなり緩慢となる。したがってトール油の採取を企図する場合には、伐採直後の材をチップ化したものについてすら2ヶ月以上シーズニングすることは好ましくないと言えよう。

マツやスギのN材では、チップで約2ヶ月シーズニングしたものと、丸太で7～8ヶ月間シーズニングしたものとほぼ同様の樹脂減少率(約60～80%)を示した。しかし後述するように、同じ樹脂量であっても、7～8ヶ月の丸太のものと、約2ヶ月のチップのものとは樹脂の組成が、かなり異っている。この点はビッチ障害の点から、かなり重要な意味を持っている。と言うのはビッチ障害に直接関係を持つものは必ずしも、材やパルプの総樹脂量ではないとされているからである^{8,9)}。

ザツの丸太の場合、かなり、はっきりした樹脂量の増加が認められている。ここに使用したL材はシイとシデであり、このような傾向が一般に広く、L材共通の現象として認められるかどうか疑問であるが、シーズニングの或る時期に材の抽出成分が増大する例は、かなり観察されている^{2,6,10)}。しかし樹脂量の増大がみられたからといって、それが直ちにビッチ対策としてのシーズニングの効果について疑問を投げかけることにはならない。この点については前述したように総樹脂量の増加が必ずしも障害樹脂の増加を意味しないからである。

材の樹脂の特数分析の結果を Fig. 2, 3, 4 に示した。酸価についてはシーズニングの形態と関係なくN, L, ともに一度減少して、再び増加している傾向が認められる。脂肪酸ことに不飽和脂肪酸がシーズニング中減少することは、広く認められており、そのメカニズムとしては重合反応による高分子化、酸化開裂による低分子化などが考えられ、いずれも radical type の反応として進行するものとされている¹¹⁾。

一方、木材中の酵素による加水分解反応を受けて遊離脂肪酸が新生する生化学反応が進行し¹²⁾、両反応の進行状態がシーズニング形態によって異なるために、このような現象が現われるものと思われる。つまりシーズニングの初期では、ラジカル反応が生化学反応を上廻り、後期では逆に生化学反応が上廻り、それぞれの反応過程がシーズニング形態によってズレ合っているためと考えられる。これらの点については、フラクション分析の結果と相伴って考察されなければならないが、いずれにしても、酸価の測定結果から、このような二つの大きな反応が平行的に進行していると推定することができる。

酸価の測定結果を Fig. 3 に示した。これから樹脂の内容変化について、何等かの規則性あるいは傾向性を見出すことは出来なかったが、同じN材であってもマツとスギとで樹脂成分の内容が、かなりちがっていると見えよう。すなわちマツはスギと比較して酸化、

Fig. 2 Acid value and storage condition

Fig. 3 Saponification value and storage time

Fig. 4 Iodine value and storage condition

酸化価ともかなり高く、したがってシーズニング中の変化の振幅もかなり大きい、スギではこれと対照的に酸化、酸化価とも小さく、同時に変化の幅も比較的小さい。

沃素価の変化はFig. 4の通りで、何れの場合にも木粉とチップとでは殆んど類似した傾向を示す。丸太のものの変化は一般にチップあるいは木粉のもののそれよりも緩慢であり、Fig. 2の酸価の消長と比較考察すると、沃素価に関与する成分は不飽和脂肪酸以外に、かなりの不飽和化合物が存在するものと推定される。またシーズニングと共に、時として沃素価のかなりの

増加、殊にザツでは、比較的明瞭に二重結合の増大が認められた。この原因については明らかでない。

フラクション分析の結果を Fig. 5a, 5b, 5c に示した。木粉とチップとの関係は、かなり類似していたので、ここには丸太とチップについてのみ示した。なお、ここでは抽出された樹脂についてよりも、木材中のそれらの組成を知ることが主な目的であったから、fractionation によって得られた実験値に、その時の材の樹脂率を乗じた値を示すことによって、材中の樹脂の変化の模様を知ろうと試みた。

Fig. 5 から、樹種ごとに、かなりはっきりした樹脂

成分の組成上の特徴があることを知ることができる。すなわちマツには酸性部が、スギでは中性部が、ザツではエーテル不溶部が主成分をなしている。したがって貯蔵中の変化も、これらの樹種に特徴的な成分が受ける変化をそのまま反映していると言することができる。

フラクション分析の結果、共通的に言えることは、まず第一に酸性部、中性部共にシーズニングの結果減少するが、エーテル不溶部はむしろ漸増する傾向を示している点であろう。したがってエーテル不溶部の origin としては酸性物質か中性物質かのいずれかと考えられる。つぎに丸太シーズニングとチップのそれと比較すると、この場合にもやはり丸太シーズニングの減少傾向がチップのそれよりも、かなり緩慢であり、生化学反応が dominant に進行するものと推定される。

マツにおいては酸性部の変化が最も激しくチップでは2カ月で約70%の減少を示す。丸太でも、かなり変化するが、ゆるやかなカーブを描き、6～7カ月頃ある程度の増加を示すなど、変化の様子がチップのそれと異なっている。

まったく同様な傾向をスギの中性部にみることができる。し

Fig. 5 Resin components and storage time
5a (pine), 5b (sugi), 5c (hardwood)

たがって、チップにおける、このような中性部、酸性部の急激な減少が、クラフト工場におけるターペンチンおよびトル油採取量減少の主因であると考えられる。

マツにおいて酸性部の変化が最も激しいがその酸の種類についても検討を加えた。それによると強酸部の変化は僅かであり、フェノール部、弱酸部が大きく変化している。フェノール部の減少についてはピノシルビン系物質（材の防腐作用および亜硫酸塩蒸解障害物質）の消長として既に著者らの一人によって観察されたところであり¹³⁾、弱酸部の主体がアビエチン酸であることを考えると、トル油の減少は当然の帰結と推定される。

Fig. 6 にマツのチップにおける酸性部の変化を示した。

Fig. 6 Acid components and storage time (pine, chip storage)

パルプの樹脂について

シーズニングの形態の差が、それから得られるパルプの樹脂にどのような影響を与えるかを検討した。先ずパルプの樹脂量についてみるとシーズニングの延長と共に、僅かであるが減少する傾向がみられる。しかし Fig. 7 から明らかなように丸太のものと、チップのそれとの間に著しい差異を見出すことはできなかった。

Fig. 7 Change of pulp-resin content during wood seasoning

前述したように材の樹脂量は丸太とチップとで、かなり相異している、特にシーズニング初期において著しいから、パルプ中に残留する樹脂成分に差異がみられないと言うことは蒸解後の洗浄工程で除去される黒液中の樹脂成分中に差が見出されなくてはならないことを示している。黒液および希釈洗液中の樹脂成分の差がトル油収量の減少と直結していることは言うまでもない。

また樹脂組成の面からみるとマツではその酸性部、スギでは中性部がシーズニングと共に大きく移動し、エーテル不溶部の変動が小さかった。したがってパルプ中に残留している樹脂の主成分は当然エーテル不溶部と考えられるが、実際にも Fig. 8 に示す通り、パルプ中の残留樹脂の約 60% はエーテル不溶部であった。

Fig. 8 Pulp-resin components and storage time (chip storage)

したがって洗浄作業がスムーズに行なわれるならば、チップ貯蔵したものも、丸太貯蔵したものもパルプの残留樹脂については大差なく、このため KP 工場でチップ使用量が増加したからと言って、格別に樹脂障害すなわちクラフト・ピッチの発生が増加するとは考えられない。もちろん洗浄作業が不十分であれば、かなりの樹脂がパルプに残留し、以後の工程で樹脂障害をひき起す可能性を否定できないであろう。

パルプに残留した樹脂の特数分析の結果については酸価、鹼化価ともに丸太のものが、チップのものよりも幾分高い値を示し、またシーズニングの形態については、シーズニングの初期においてはチップの方が丸太よりも酸価、鹼化価ともに低いが、シーズニング後期には、その差が小さくなり、殆んど等しい数字を示すようになる。

Fig. 8 にチップ貯蔵したものから得られるパルプの樹脂についてフラクション分析を行なった結果を示した。この関係は丸太貯蔵のものについても同様に観察される。この場合パルプ中に残留するエーテル不溶部は、もともと木材中に存在していたエーテル不溶部の

約 30%に相当する。

広葉樹をクラフト蒸解する際に、しばしばみられる漂白工程の樹脂障害が主として樹脂の中性成分に由来することを前報¹⁴⁾で指摘したが、針葉樹の場合にも、このようなエーテル不溶部が、かなり強くパルプ中に保持されていることは注目に値しよう。

む す び

- 1) 総樹脂量からみると丸太貯木で7～8カ月の効果をチップ貯蔵では2カ月足らずであげることができる。
- 2) チップ貯蔵ではシーズニング開始後1～2カ月で樹脂成分の大きな変化は殆んど終了してしまうが、丸太貯木の場合には樹脂成分の変化はかなり緩慢である。したがってトル油、ターペンチン採取量の減少はチップ使用量の増加と密接な関係を持っている。
- 3) 樹脂の化学変化はラジカル反応を中心とした酸化反応と、酵素反応を軸とした生化学反応との2通りによると考えられるが、チップ貯蔵では主として前者の反応が、丸太貯木では主として後者の反応が進行するものと推定される。
- 4) パルプ中の残留樹脂はシーズニングの形態の差によって大きく左右されるとは考えられない。したがってチップ使用量が増加したからと言って洗浄が充分であれば、クラフトビッチが増加するとは言えない。これはシーズニングの形態によって著しい影響を受ける酸性および中性成分が蒸解および洗浄工程で大部分、

容易に除去されるためと考えられる。

本実験にあたり、材料を提供された本学演習林研究部の方々に感謝の意を表します。

文 献

- 1) P. J. Bois, R. A. Flick and W. D. Gilmer : Tappi, 45, 609 (1963)
- 2) G. Annergren, S. Dillen and S. Vardheim : Svensk Papperstidn., 67, 125 (1964)
- 3) E. Björkman and G. E. Haeger : Tappi, 46, 757 (1963)
- 4) R. A. Somsen : ibid, 45, 623 (1962)
- 5) W. L. Thormberg : ibid, 46, 453 (1963)
- 6) B. Nordin and L. Selleby : Svensk Paperstidn., 68, 1 (1965)
- 7) S. K. Kahila : Paperi ja Puu, 46, 615 (1964)
- 8) A. Ogait : Das Papier 15, 10 (1961)
- 9) 西田, 黒木 : 紙パ技誌, 10, 125 (1956)
- 10) A. Assarsson and I. Croon : Svensk Paperstidn., 66, 876 (1963)
- 11) W. O. Lundberg : Autoxidation and Antioxidants. Vol. 1 Interscience Pub. New York and London (1961)
- 12) 近藤 : 木材誌, 10, 43 (1964)
- 13) 近藤, 基太村 : 紙パ技誌, 10, 69 (1956)
- 14) 坂井, 住本, 近藤 : 同上, 18, 492 (1964)

《Bum. Prom》1965. No. 6

(製 紙 工 業)

労働の組織にもっと留意せよ	1.
唐檜材のサルファイト蒸解に及ぼす	
塩基本性の影響	3.
紙の乾燥速度を高める方法	8.
パザルト繊維製の紙	10.
サルフェート SCP 製造法の習得	12.
KP の品質が紙袋の強度に及ぼす影響	16.
貯木池の掃除	18.
芸術作品用紙の耐久度を高める方法	19.
製紙工場に良質陶土を	22.
KP-1303 木皮細断機の試験	23.
ドラム式低真空 (重力) 濾過器	26.
機械の組立精度と品質を改善せよ	27.
紙のすき入れにかんする科学	29.
近似的押出装置	31.

国内紙バ技術雑誌の主要目次

紙パルプ技術タイムス 8月号

服部正雄	ガス赤外線ヒーターの用途開発	p. 13~17
日本製鋼所	フォイト社のプレスパートについて	p. 18~22
石黒久三郎	抄紙機の理論と実際わが国製紙産業	
	将来の姿	p. 23~29
堀 洗	現代和紙製造技術講座 漂白	p. 30~34

製 紙 工 業 8月号

小泉信義	非木材パルプ資源 (パピルス, サバイ草)	
		p. 17~22
森谷康平	計装技術基礎講座 (自動制御)	
		p. 23~28