

Title	広葉樹パルプ中の微小細胞に関する研究：(第2報)シラカバの一材幹のクラフト及び亜硫酸パルプ中の柔細胞アセトン抽出物の成分
Author(s)	北尾, 弘一郎
Citation	木材研究：京都大学木材研究所報告 (1954), 13: 121-124
Issue Date	1954-11
URL	http://hdl.handle.net/2433/52797
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

広葉樹パルプ中の微小細胞に関する研究

(第2報) シラカバの一材幹のクラフト及び亜硫酸
パルプ中の柔細胞アセトン抽出物の成分

北尾 弘 一 郎

(木材化学第1研究室)

Koichiro KITAO : Studies on the Ray- and Parenchyma Cells
in the Pulps of Hard Woods. II. Composition of the Aceton-
Extractive in the Parenchyma Cells in the Kraft and Sulphite
Pulp of *Betula Tauschii* Koidz.

前報に於て現在の本邦の主要な広葉樹パルプ原木の一であるシラカバのパルプ中の微小細胞(髄線細胞及び他の柔細胞より成る)と繊維細胞を比較した。その一つの結果はこれら柔細胞は繊維細胞に比し著しく有機溶剤による抽出物量が多いことであつた。同じ報告中で述べた様にアカメガシワではそれらの細胞の間に著しい差が見られなかつたことから考えてもこの種のシラカバ材幹は特異な例であるかも知れない。前報¹⁾で述べた如くその柔細胞の有機溶剤抽出物量がクラフトパルプの場合に亜硫酸パルプと殆んど大差がないことから考えてここに含まれる物質はアルカリ処理で除去され難いかも知れないと想像される。ただクロライトによりかなり強く処理してパルプ化した場合には抽出物は殆んど失われていた。人絹パルプの様にその樹脂分が極めて低いことを要求される場合には柔細胞の抽出物の含量ならびにその成分は重要と思われるので上記のシラカバ材のクラフトならびに亜硫酸蒸解を行い、得たパルプより微小細胞を篩別分離しそれよりアセトン可溶物を抽出し一般分析を行つた。

全アセトン抽出物よりエーテル可溶物質を分けた残りのエーテル不溶アセトン可溶物は赤褐色の無定形物質で、クラフトパルプにも亜硫酸パルプにも含まれる量は僅であつた。これらの物質は原木のタンニン、フロバフェンならびにリグニンに原因するものであらうと思われる。樹脂酸は僅少であつた。アセトン抽出物の大部分を占めるものは不ケン化物と脂肪酸であつた。従来たとえば針葉樹の辺材の有機溶剤抽出物は心材の抽出物に比し不ケン化物及び脂肪酸が著しく多いことが知られている。心材ならびに流出樹脂にはこれらが僅少となり、反対に樹脂酸が多い²⁾。従つてパルプ中の柔細胞の含む抽出物は一般の辺材抽出物に類似していることがわかる。樹脂酸について G. A. RICHTER³⁾ は white birch の原木のエーテル可溶物の中に多量の樹脂酸 (31.05%) を認めたが広葉樹未晒亜硫酸パルプのエーテル可溶物の中には僅か (3.15%) であるとしている。不ケン化物

の組成について辺材抽出物中の不ケン化物に約半量のステロールがあることは H. M. GRAHAM, E. F. KURTH⁴⁾ の米松, E. F. KURTH, E. C. SHERRARD⁵⁾ の slash pine の例等があるが, シラカバパルプの柔細胞の不ケン化物中にも約半量のステロールを認めた。亜硫酸パルプとクラフトパルプとの相異は, 全アセトン抽出物量には殆んど差がなかつたが, 不ケン化物の含量はやはりクラフトパルプに多くこれに反して脂肪酸の含量は亜硫酸パルプの方に多かつた。エーテル不溶アセトン可溶物も亜硫酸パルプの方に稍多かつた。

未晒パルプの中にこれらの柔細胞が含まれる量は正確にはわからないが, シラカバの場合約6%内外であろうと推定される。従つて未晒パルプに対する不ケン化物の含量は亜硫酸の場合に0.21%クラフトの場合に0.47%と計算される。これらは酸化漂白によつて著しく除かれると考えるが実験によらねば確実なことはわからない。この様に抽出物含量の多い柔細胞を持つ材は樹脂量が極めて制限されている高級人絹パルプにかなり影響を与える可能性がある。唯ここに述べたシラカバの材幹は, 一つの特異な例にすぎないかも知れない。

実 験 の 部

パルプの蒸解

クラフト蒸解はシラカバ(前報と同一材)風乾チップ 600g, 蒸解液 3l, NaOH 40g/l, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 50g/l, 最高温度 165°C., 全蒸解時間 2hr. 亜硫酸蒸解は風乾チップ 600g, 蒸解液 3l, 全 SO_2 5.5%, CaO 1.0%, 全蒸解時間 13hr., 最高温度 138°C., 最高圧 6.5kg/cm².

パルプ中の微小細胞の分離

上の条件で数回蒸解して得たパルプを微小細胞を失わないように布上で離解水洗したる後前報に述べた篩分装置によりパルプ中の微小柔細胞を分離し布を敷いたヌツチェ上に集積し圧搾脱水した。

アセトン抽出物の分析

上記の湿潤したままの柔細胞をソクスレー抽出器に入れアセトンで抽出した。アセトン抽出物は溶剤を蒸発濃縮したる後液体抽出器に入れエーテルで抽出しエーテル不溶物(アセトン可溶)を分離した。エーテル可溶物は KOH 1.5g を含むアルコールと湯浴上に 1hr. 煮沸し水でうすめアルコールを溜去したる後連続抽出器でエーテルにより抽出した。エーテル溶液は水洗及び乾燥後エーテルを溜去し不ケン化物を秤量した。全ケン化物を含む水層は HCl で酸性にし連続抽出器に戻しエーテルで抽出した。エーテル層は水洗乾燥蒸発したる後石油エーテルに溶し不溶物をガラスフィルターに濾過し, フィルター上の不溶物はエーテルに溶し乾固秤量して石油エーテル不溶酸とした。黒色ピッチ状であつた。石油エーテル溶液は蒸発したる後無水アルコールに溶かし, これに conc. H_2SO_4 1容無水アルコール4容の混液を加え湯浴上で 4min. 煮沸し⁶⁾, 冷却後水を加えエーテルで振りエーテル層に全てを移しエーテル層は 1.5% NaOH で洗い, アルカリ溶液は HCl で酸性としエーテルで抽出しエーテル溶液を水洗, 乾燥, 乾固, 秤量して樹脂酸としたが僅少であつた。

一方脂肪酸エチルエステルを含むエーテル溶液の方はエーテル溜去後 KOH 0.5g を含むアルコールに溶かし 30min. 煮沸したる後水でうすめアルコールを溜去し HCl 酸性としエーテルで振つて脂肪酸混合物をエーテルに移しエーテル層は水洗，乾燥後エーテルを溜去し残存する脂肪酸混合物を鉛塩アルコール法⁷⁾により固体脂肪酸と液体脂肪酸に分つた。即ち混合酸を 95% エチルアルコールに溶かし熱しその中に醋酸鉛の 95% エチルアルコール熱溶液を注下振盪し徐冷し 15° に一夜放置しガラスフィルターに濾過し 95% アルกอฮอล์で洗い少量のため精製を省略しフィルター上より dil. HNO₃ 及びエーテルを注下し固体酸エーテル溶液を水洗乾燥蒸発して結晶性の殆んど無色の脂肪酸を秤量した。液体脂肪酸鉛塩を含むアルコール溶液は濃縮し水及び dil. HNO₃ 及びエーテルを加えてエーテル層に移し前と同様にして淡黄の油状物を秤量した。これらの脂肪酸は少量のため秤量するに止めた。前に分離した不ケン化物混合物は淡黄色結晶状である。クラフトパルプの方は粘稠液状で結晶を混じていた。これらを 20ml の無水アルコールに溶かしそれより 1ml を取り、デギトニン法によりステロールを定量した⁸⁾。即ち少しくアルコールを蒸発し水を少し加えこれの熱液にデギトニン 1% を含む 90% アルกอฮอล์溶液を加え 1 日放置後デギトニドをガラスフィルターに濾過しアルコール及びエーテルで洗つて 100° に乾燥秤量しデギトニドの量を 4 で除してステロールとした。

	Kraft Pulp	Sulphite Pulp
Aceton Extractive in the Ray and Parenchyma Cells (Small-Cell-Portion)	15.42 %	15.15 %
	1.8234 g	1.9047 g

Analysis of the Aceton Extractive

	Kraft		Sulphite	
	g	%	g	%
Ether Insoluble	0.0684	3.75	0.1478	7.75
Ether Soluble	1.7559	96.25	1.7569	92.75
—Unsaponifiable (Phytosterol)	0.9211 (0.485)	50.5 (26.6)	0.4380 (0.273)	23.0 (14.3)
Petroleum Ether Insoluble	0.0410	2.3	0.1190	6.3
In the Ether Soluble Matter — Resin Acids	0.015	0.8	0.0194	1.0
— Solid Fatty Acids	0.1127	6.2	0.2394	12.6
— Liquid Fatty Acids	0.2230	12.2	0.4796	25.2
— Loss and Undetermined		24.2		24.4

要 約

北海道産のシラカバの一材幹のクラフト蒸解及び亜硫酸蒸解を行つて得たパルプより髓線細胞及

び柔細胞を篩別分離した。これらの細胞のアセトン抽出物の一般分析を行つた。

Résumé

It was found that a large amount of extractive was contained in the ray and parenchyma cells separated from the kraft and sulphite pulps of a sample of *Betula Tauschii* Koidz. by screening through 150-mesh wire. The extractive was found to be analogous to the sapwood- extractive containing large amount of unsaponifiable matter and fatty acids and small amount of resin acids.

文 献

- 1) 木材研究, **11**, 21, August (1953).
- 2) Hasselstrom, T. ; Paper Trade J., **128**, No.7, 17 (1949) ;
Kurth, E.F., Sherrard, E.C. ; Ind. Eng. Chem., **23**, 1159 (1931) ;
Kurth, E.F.; Ind. Eng. Chem., **25**, 192 (1933).
- 3) Richter, G.A.; Ind. Eng. Chem., **33**, 75 (1941).
- 4) Graham, H.M. , Kurth, E.F.; Ind. Eng. Chem., **41**, 409 (1949).
- 5) Kurth, E.F. ; Sherrard, Ind. Eng. Chem., **23**, 1156 (1931).
- 6) 实用化学便覧, 工業化学会, **II**, 359 (1935).
- 7) 喜多源逸 ; 油脂化学及び試験法, 707 (1937).
- 8) Windaus, A.; Z. physiol. Chem., **65**, 110 (1910).