

潤葉樹パルプ中の髓線細胞の化学成分

北 尾 弘 一 郎

(木材化学第1研究室)

Koichiro KITAO : Chemical Composition of Ray cells in Hard Wood pulps.

潤葉樹パルプ特に人絹パルプに関連する髓線細胞の物理的、化学的性質を明にするのを目的として本研究を行つた。パルプ化しない前の潤葉樹材の髓線組織の化学成分に就ては W.H.HARLOW¹⁾ 及び L.E.WISE²⁾ の研究がある。これ等は white oak 及び Australian flame she-oak の髓線組織が著しく大きいものを利用し、ナイフで髓線組織を切取り取つて分析した結果、髓線組織と全材とはアルコール-ベンゼン抽出物に於て著しい差はなく、ペントザンに於てもその差は僅少であり、リグニンに於て髓線組織が全材のそれより 6—7% 多かつた。此等はこれを髓線組織では middle lamella の占める割合が大きいからであるとした。middle lamella にリグニンの多いことはその後に至り、A.J.BAILEY³⁾ が micromanipulator と微量リグニン=定量とにより Douglas-fir の middle lamella にリグニンが約 70% 存在することを見出した。髓線組織については同じ様な微量操作により Douglas-fir 髓線のペントザン約 6.6%, 全材のペントザン 約 5.5%, リグニンについても髓線の方が約 20% 多かつた。木材の要素を分離してその組成を知ることは興味ある問題であるが試料を取得する困難もあつてその後あまり研究されていない。

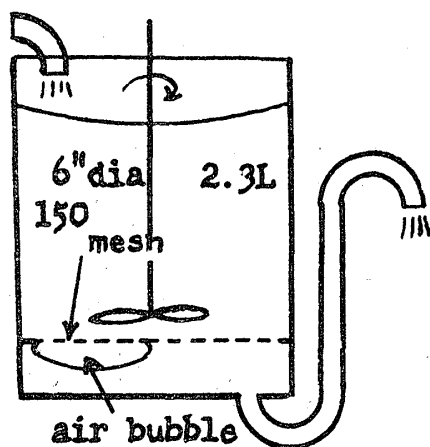
髓線細胞膜は繊維細胞膜と組成が稍異なると推定される上に、油脂、樹脂、及び種々の不鹼化物より成る多くの内容物を細胞腔に含有している場合があり、これらはパルプ化に際して大なり少なに残存し、パルプに含まれる抽出物の大部分はこれら細胞含有物である。少量の油脂等の存在はヴィスコース製造に支障を与へないと言う説もあるが一般にはかゝる不純物を含有し、細胞膜自体も好ましくない⁴⁾と推定される髓線細胞を除去することは人絹パルプとして望ましいと考えられる。製紙パルプに於てもこの問題は古くから取上げられていたが、C.CARPENTER⁵⁾ は傾斜して張つた金鋼上に 0.1—0.2% 濃度のパルプを流して髓線を篩別し、これに依りパルプのエーテル抽出物が著しく減じ得ると報じ、かくして分離した Southern pine サルファイトパルプの髓線細胞のエーテル抽出物を分析した。E.BORCHERS⁷⁾ は水平に対し 60° の傾斜金鋼の装置で上の結果を裏書している。かくの如く髓線細胞の篩別除去には大量の水を要するのと、これによつてパルプが 2—6% 失はれることが難点とされ、実用されたという文献があまり見られない。研究用篩分装置は主として碎木パルプの繊維長分布研究の目的から発達した。いづれも稀釈パルプ水を荒目の金網より細目の金網へ順次通過させるものである。金網面を垂直にしその前に攪拌翼を備える BAUER Mc NETT classifier⁷⁾ と攪拌のかわりに円板状の垂直の金網を回転させる CLARK classifier⁸⁾ とが主なる形式

である。

篩 分 装 置

著者はパルプから髄線細胞だけを分離するに足る新しい装置を作つた。容積 2.3l の円筒の底部に 150mesh の標準篩 (径 6") を水平に張つてある。プロペラ型攪拌翼を篩面上に近く回転させる。回転方向は上方に水流を起す向とする。篩の下面は密閉されていて若干の空気を篩の下面に入れることが可能になつてゐる。而して入つた空気は 150mesh の wire を抜けて上昇することは出来ない。今金網に繊維層が形成されて髄線細胞の通過が不能になると繊維層が形成されて濾水速度の低くなつた部分へ気泡は順は次移動して行く。気泡が下面に来れば繊維は wire 面に吸引されることから開放され攪拌により除去される。この装置は簡単であるがかなり有効であると思われた。次に動作の一例を示す。

アカメガシワのクラフトパルプの篩分の例：分離装置の槽の容積 2.3l, 2l の濾水に要する時間 82.5sec, 最初のパルプ濃度 $20,4989/2.3=0.89\%$, 槽に連続的に注水して行くと同時に濾水を 2l 毎に No 2 グラスフィルターに濾過し髄線細胞を集め乾燥秤量積算した結果は表の如くである。終りに槽内のパルプを濾過乾燥秤量すれば 17.50g であつた。これよりアカメガシワのクラフトパルプの髄線細胞含有量は $2.9989/20.4989=14.6\%$ 以上である。表より推定される様に最初の数 l の濾水に多量の髄線細胞が濾出して来るからこれを大形のヌツチェに布を敷き吸引濾過すれば容易に髄線細胞を集め得る。



濾水量	髄線収量
(liter)	(gram)
2	1.0445
4	1.6745
6	2.0522
8	2.3102
10	2.4837
12	2.6152
14	2.7253
16	2.8063
18	2.8689
20	2.9182
22	2.9634
24	2.9989

蒸 解 及 び 実 験

木材中に於ける髄線組織の分析は前述の如く、一二の研究結果しかない。パルプの立場からは蒸解されたパルプの中の髄線の化学成分に興味がある。これに関してもあまり研究が行われていない。

⁸⁾ G.HAYWOOD は各種材パルプの BAUER-McNETT classifier による篩分の結果、就中カバの 150

mesh 通過部分は 6.8% で他の潤葉樹より著しく髓線が少ないことを示している。分析としては red oak のクラフトパルプの髓線細胞にペンタゼン、リグニンが多く、粘度が著しく低いことを示している。その他に詳細の研究が見当らない。樹種によりかなり相異があることが予想されるので我国の重要なパルプ用潤葉樹材の一つであるシラカバを研究することとした。それと比較のために新鮮なアカメガシワを用いた。この大径木は無く、もちろんパルプ用材ではないが、二三予備実験の結果対照として用いた。針葉樹トドマツについても行つたが別に報告するつもりである。

クラフト蒸解。 風乾チップ毎回 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. 微細繊維を失わない様に布上で離解洗滌し前記の篩分装置に掛けた。

サルファイト蒸解。 風乾チップ毎回 600g, 蒸解液 3l, 全 SO_2 5.2—5.5%, Ca 0.93—1.0%, 全蒸解時間 13hrs, 最高温度 138°C, 最高圧 6.5kg/cm², 蒸解経過, 括弧内は温度 1hr. (76°C), 2 (98), 3 (109), 4 (113), 5 (114), 6 (121), 7 (127), 8 (132), 9 (135), 10 (137), 11 (138), 12 (138), 13 (138), 8.5hrs. 以後時々ガスを抜き 6.5kg/cm² に保つた。前述クラフトと同様に洗滌篩分した。

クロライト蒸解。 チップ状では非常に困難であるので、鉋を用いて篩目の鉋屑を作つて蒸解した。1000ml の水に NaOCl_2 20g, 氷醋酸 5ml を溶した液に毎回 50g の鉋屑を押し入れ 70—80°C の湯浴に浸け反応させた。蒸解中 2—3 回同一組成の新液と交換した。少量を取つて水で洗滌してよく離解する様になつたら全部を冷水で洗滌並に篩別した。髓線除去パルプ収率 56.5%, 髓線収率パルプ対 7.4%。

溶剤による抽出。 カバのクラフト並にサルファイトパルプを上記篩分装置に掛けて得た髓線は著しく暗褐色で髓線除去パルプの淡色と著しく対照的である。髓線細胞を濾過し圧搾脱水した暗褐色の塊はそのまゝ乾燥すれば非常に堅い濃褐色の粉碎し難い塊となるので次の如くした。水を含んだ圧搾塊を細断して蒸溜フラスコに入れベンゼンを加へて蒸溜し水分が溜出なくなるまで新しいベンゼンを加へて蒸溜し、ベンゼン可溶物を得た。次いで細胞をソクスレ紙筒に移しアルコールで抽出し比較的粉末に近い帯紫褐色のものを得た。カバサルファイト髓線除去パルプ収量 43.5% (絶乾木材対), 粕なし, カバクラフト髓線除去パルプ収量 42.5%。

アカメガシワの場合はサルファイト, クラフト共に圧搾脱水した未晒湿润髓線細胞塊は比較的淡色でそのまゝ乾燥器で加熱乾燥しても容易に粉末化し得る。従つて乾燥後に抽出した抽出物は僅少であつた。なおカバ髓線の抽出はアセトンによる方が便利で、湿润壓搾塊を細断してソクスレ紙筒に入れそのまゝアセトンで抽出することができる。アセトン抽出物の分析結果は別に報告する。

粘度測定のための漂白。 例へばカバのサルファイトパルプの場合, 髓線細胞 1.014g に水 50cc を加え, 25% 醋酸 2ml, 10% NaOCl_2 9ml を加え, 50°C に 3hr 保ち濾過洗滌乾燥すると固き粉末化し難い塊となる。収量 64.6%。一方カバサルファイトの木繊維部は同じく NaOCl_2 2ml を用いて純白のパルプを得た。収量 95.9%。

実験結果及び考察

前述の如くして蒸解，篩分，分析した結果は表に示す通りである。

Betula Tauschii
("Shirakaba" from Hokkaido)

		Ray cells	Ray free pulp
Sulphite process	Benzene soluble matter (1)	12.5	—
	Ethanol soluble matter (2)	3.25	—
	Ethanol-benzene soluble matter (3)	—	0.43
	Pentosan (4)	12.6	14.3
	Lignin (5)	19.3	1.31
	Viscosity (6)	4.4	13.3
Kraft process	Benzene soluble matter	12.8	—
	Ethanol soluble matter	1.25	—
	Ethanol-benzene soluble matter	—	0.26
	Pentosan	36.2	24.0
	Lignin	4.55	1.53
	Viscosity	2.5	9.5
Chlorite process	Ethanol-benzene soluble matter	1.90	0.3
	Pentosan	30.8	27.4
	Lignin	3.01	1.45
	Viscosity	2.4	5.1

Mallotus japonicus
("Akamegashiwa" from Kyoto)

		Ray cells	Ray free pulp
Sulphite process	Ethanol-benzene soluble matter	3.16	0.45
	Pentosan	14.54	10.26
	Lignin	4.20	1.50
	Viscosity	7.7	9.2
Kraft process	Ethanol-benzene soluble matter	1.60	0.47
	Pentosan	22.73	19.62
	Lignin	3.40	1.50
	Viscosity	6.5	8.8
Chlorite process	Ethanol-benzene soluble matter	1.0	0.24
	Pentosan	28.0	20.0
	Lignin	2.39	1.41
	Viscosity	3.3	4.7

(1), (2), (3) Percentages based on oven-dry matter.

(4) In accordance with TAPPI T 19 m-50, percentages based on extractive free matter.

(5) 72% sulphuric acid lignin, percentages based on extractive free matter.

(6) Relative viscosity of 0.5% cuprammonium solution of chlorite-delignified matter.

リグニン。組織としての髄線にリグニンが多いことは middle lamella の占める割合が大きいからと考えられるが、この実験の如く各蒸解を通して木繊維部の残存リグニン約 1.5% にまでよく蒸解が進み、而も 150mesh の目を通過した単離髄線細胞には middle lamella は存しないと考えられるから髄線細胞に多いリグニンは髄線細胞膜に残存リグニンが多いことを示す。アカメガシワの場合でもサルファイトの場合に髄線残存リグニンが相当多いが、シラカバのサルファイトパルプの髄線に極めて多量のリグニン (72% H_2SO_4 法) が存した。この様に多量のリグニンは疑問であるが、髄線の 72% H_2SO_4 リグニンは $\text{CH}_3\text{O}=10.6\%$, $\text{S}=2.44\%$, 木繊維部の 72% H_2SO_4 リグニンは $\text{CH}_3\text{O}=10.5\%$ で両者同じものの様である。原木髄線組織を見れば細胞内に比較的多量の内容物が存在するが菌絲等腐朽感染の徴はない。こゝに用いたカバ材の髄線のリグニンが亜硫酸蒸解で何故溶出され難いかは疑問である。然しながらクラフト蒸解では容易に溶出している。

ペントザン。全蒸解を通じてパルプの髄線細胞は木繊維より多くのペントザンを含有している。カバ亜硫酸パルプの髄線には少ない様に見られるが、 NaOCl_2 と醋酸とで脱リグニンしてペントザンを比較すると髄線 17.0%, 木繊維 14.2% である。クロライトによる蒸解が理想的に行つていればその組成から原木中の髄線細胞膜と木繊維細胞膜との炭水化物部の組成の差が推定される筈である。然し木粉と異り鉋屑の蒸解である上に離解が充分でないと篩別が工合よく行かないのでこの実験ではかなり過度に行われ、そのため粘度、収率共に低くなつた。更に方法をあらためるべきである。シラカバのクラフトの髄線に大量のペントザンが見られた。元の細胞膜に著しく多量のペントザンが存在していたことを示すものであり、上述のサルファイトの多量のリグニンと共に疑問を呈している。カバ原木脱脂物のペントザンは 25.0%, アカメガシワは同じく 21.2% であつた。このことはカバパルプとアカメガシワパルプとの特に木繊維部のペントザンの差によく現われている。

粘度。 NaOCl_2 と醋酸で緩和に脱リグニンを行つた後の銅アムモニア 0.5% 溶液比粘度を示した。アカメガシワの髄線細胞は殆んど木繊維と差がない。多少の差があつても髄線にはペントザンが稍多く含まれ、ペントザンは粘度に大きい寄與をしないから繊維髄線細胞の繊維素と木繊維の繊維素とは重合度に殆んど差がないと思われる。これに反しシラカバの場合は相等に髄線繊維素の重合度が低いことを思わせる。

抽出物。アカメガシワの髄線細胞には僅少の抽出物しかないが、シラカバのサルファイト及びクラフトの髄線細胞には著しく多量のベンゼン抽出物が存在する。クラフトの場合にも殆ど同量のベンゼン抽出物が存在することは興味がある。ベンゼン抽出物は黄褐色で溶媒を濃縮放置すれば多量の結晶を生じた。主としてステロールである。カバ髄線細胞のベンゼン抽出物収量がサルファイトとクラフトに於て殆ど差がないことより不鹼化物が大部分を占めるであらうと推定されるが分析の結果、不鹼化物の占める割合はクラフトの方が大きかつたが、前述の如く篩分に際し多量の水で洗滌されているにかゝらずクラフト髄線中になお多量の脂肪酸が存在している様であつた。アルコール抽出物 (ベンゼン不溶) は濃赤褐色非結晶性でクラフトの場合に比較的少かつた。これは

フロバフェン或はリグニンであると推定される。この様にクラフトの髄線にも多量の抽出物が含まれているがクロライト蒸解の髄線細胞には著しく少くなっていた。このことは抽出物が強い酸化によつて漸く除去されたことを示すものである。

其他。 アカメガシワパルプの髄線細胞は水中より乾燥した場合にも軽い淡色の粉末となるが、カバの場合は細胞膜が膠化しているためか前述の如く固化して容易に粉碎し難いものとなる。漂白したものでも同様である。これはペントザンが多量にあることと繊維素重合度の低いことによると思われる。なおその他に細胞の形が小さいことにも関係するかも知れない。用いたカバのパルプ髄線細胞は柎目断面の形状、水中に於て $0.015-0.025 \times 0.050-0.075\text{mm}$ 、膜厚約 0.0025mm 、アカメガシワは $0.027-0.038 \times 0.082-0.083\text{mm}$ 、膜厚約 0.0020mm 、即ちアカメガシワの方が約2倍大形に見える。なおパルプに含まれる髄線細胞の量は同様の篩分操作で集めた場合にアカメガシワより約15%、カバよりは約2—3%しかない。この様に両者の髄線組織の間に一見してかなり大きい差があることがわかる。形態の類似と化学的組成の類似が平行するか否かは多くの樹種を研究せねば結論できないが、今回の実験により同じく潤葉樹の髄線細胞でも化学成分にかなり差があることが推定された。こゝに用いたシラカバに於てはその木繊維部は各蒸解を通じてアカメガシワの木繊維部と同じく蒸解の異なるに応じて正常で理解される組成の変化を示しており、アカメガシワの木繊維より反つて繊維素重合度が一般に高いことを思わせる位である。然るにこゝに用いたカバの髄線細胞は前述の様にかなり異常に思われる点が多かつた。なお他のカバ材に就て確める必要があると思う。これに反しアカメガシワの髄線細胞はその木繊維との間に化学成分の差が少く細胞膜の物理性に於ても両者に大差がないと思われた。

総 括

北海道産のシラカバの一例並びに京都附近のアカメガシワ新鮮材のクラフト、サルファイト、及び柎目鉋屑の NaOCl_2 と醋酸による蒸解を行いそれらのパルプを篩分し分析比較した。アカメガシワパルプ髄線細胞は各蒸解を通じて木繊維よりペントザン、リグニン及びアルコールベンゼン可溶物が稍多く、繊維素重合度は同程度であつた。本例のカバパルプ髄線細胞は亜硫酸の場合大量のリグニン並にペンゼン可溶物を含み、クラフトの場合ほぼ同量のペンゼン可溶物を含み、加うるに多量のペントザンを含んだ。クロライトの場合は抽出物は僅少であつた。カバパルプ髄線細胞の繊維素重合度は低いと思われた。カバパルプ木繊維はアカメガシワ木繊維と前者がペントザン稍多く、粘度も稍高い以外に差はなかつた。アカメガシワ髄線細胞は形態大、細胞含有率大、乾燥して膠着性のない軽い粉末となる、カバはいづれもこれに反した。

本研究に文部省科学研究費を与えられた事に対し深く謝意を表する。

Résumé

Two hard woods (*Betula Tauschii* Koidz., "Shirakaba" birch and *Mallotus japonicus* Muell. Arg., "Akamegashiwa") were pulped by sulphite as well as by kraft processes. Pulpings of planer-shavings were also carried out with NaOCl_2 and acetic acid. Each pulp was fractionated into two portions, one consisting almost of ray cells and the other consisting of wood-fibers with a simple classifier. It consists of a standard 150-mesh screen spun horizontally at the bottom of a cylinder and a stirrer. Fiber-mat formed on the screen is released by virtue of the air bubbles restrained underneath the screen. The chemical compositions of these portions were compared. In any case, ray cells of *Mallotus* pulp contained more pentosan, lignin, and alcohol-benzene soluble matter than wood fibers, however, the differences were found relatively small. On the other hand, ray cells of the birch pulp differed considerably from its wood fibers, i.e., in sulphite pulp, the former contained a large amount of lignin as well as of benzene soluble matter. About the same amount of benzene soluble matter was also found in the ray cells of the birch kraft pulp.

It was questionable why the birch ray-cell-lignin resisted dissolving in the sulphite pulping. Ray cells of the birch kraft pulp contained a large amount of pentosan. In chlorite pulp, the extractives of the ray cells were found very small. It seemed that the alkali-resistant extractives were removed by the strong oxidation. Wood-fiber-portions of both woods resembled each other in all respects, except that the birch fiber contained more pentosan (corresponding to higher pentosan-content of the original wood) and had higher viscosity than *Mallotus* fibers. On drying, the ray cells of the birch pulp formed a very hard dark colored block which was difficult to crash into powder. Therefore, drying and extraction were accomplished at the same time, by distilling with benzene, followed by extraction with ethanol. The gelatinous nature of the cell wall, together with the low viscosity, appeared to indicate the low polymerization-degree of the ray-cell-cellulose of the birch studied. On the other hand, *Mallotus* ray-cells were dried easily into light powder in an oven. The *Mallotus* ray-cell-cellulose was supposed to have a similar degree of polymerization as the wood-fiber-cellulose. The size of the *Mallotus* ray cells was found considerably larger than that of birch. The ray-cell-content of *Mallotus* pulp was found considerably higher than birch. For an instance, ray cells amounting to 15% were obtained from *Mallotus* pulps, whereas only 2—3% were obtained from birch by a similar fractionation. It seems that considerable differences occur in chemical composition as well as in physical nature of ray cells in different species of hard woods.

文 献

- (1) Harlow, W.H. and Wise, L.E. : Ind.Eng.Chem. 20 720(1928).
- (2) Bailey, A.J. Mikrochemie : 19 98(1936).
- (3) Bailey, A.J. : Anal. Ed. 8 389(1936).
- (4) 参照 : 右田伸彦, 細井駿雄, 檜櫃六次郎, : 繊維学会誌 7 88(1951).
山口徳一郎, : 林産化学 1 6(1946).
- (5) Carpenter, C. : Paper Trade J. 105 No.16,42(1937).
- (6) Borchers, E. : Wochenblatt für Papierfabr.69 Nr.49,1034(1938).
- (7) Kress, Q, Brainerd, F.W. : Paper Trade J.98 No.13,35(1934).
- (8) Reed, A.E., Clark, J.d' : A. TAPPI 33 294(1950).
- (9) Haywood, G. : TAPPI 33 370(1950).