

アカマツ材のパルプに関する研究

XIV アカマツ心材の亜硫酸蒸解困難について (其3)

幡 克美・十河 村男

Studies on the pulp of "Akamatsu" (*Pinus densiflora* STEB. et ZUCC.) wood.

XIV On the difficulty of sulphite digestion of the pine heart-wood. (3)

By

Katsumi HATA and Murao SOGO

(Laboratory of chemical technology of forest products.)

I 緒 言

前報⁽¹⁾では、チップの蒸解液の滲透助成、樹脂質の除去、諸薬剤による前処理等をおこない、それらの心材蒸解にたいする効果を試験し、大略を発表した。そのとき、普通アカマツ心材の蒸解困難が、主として、その樹脂分中に存するとかんがえられる特殊成分に原因していることが、ほぼ確かであつた。この特殊成分の妨害作用が、蒸解過程の如何なる段階において、しかして、如何なる条件下に、著しく出現するかを実験的に確かめておくことは、その機構を解明するにも、また、蒸解難の対策を講ずるにも、必要であるとおもう。

著者等は、今回、心材を種々条件を変えて、亜硫酸液で予備的に蒸煮処理した後、アルコール・ベンゼン混液にて未反応の蒸解妨害成分を抽出除去し、つぎに、通常の亜硫酸蒸解をおこなつて、この妨害反応の起る条件を研究し、また、特殊成分の蒸解妨害作用とリグゼンのスルホン化反応との関係を実験的に究明して、その機構について考察をおこなつた。なお、あわせて、蒸解妨害作用が比較的僅少とおもわれる条件で、蒸解試験をおこない、その成績についても検討した。以上の大要を報告する。

II 実験並びに考察

1 蒸解妨害反応の条件について

アカマツ心材をアセトンまたはアルコール・ベンゼン混液にて完全に抽出し、その樹脂分を除去した後には、ほぼ辺材と同様に正常にパルプ化され、一方その樹脂を辺材に添加することにより、心材と同様に蒸解が妨害されることは、前報⁽¹⁾で示したところである。ところが、著者等は、心材をあらかじめ亜硫酸蒸解液で100°C位で約3hrs.加熱処理せる後は、アルコール・ベンゼン混液にて徹底的に抽出処理しても、

表1. 前蒸煮の影響

実験番号	試料	前蒸煮の有無	アルコール・ベンゼン抽出の時間	主蒸煮後の原質		リグゼン溶出率
				収率	リグゼン	
No. 1	心材粉末	※+	hr. 144	% 56.4	% 18.95	% 60.4
2	"	-	"	46.6	2.08	96.4
3	辺材粉末	+	24	45.1	1.84	96.9
4	"	-	"	45.4	2.06	96.5

※ + : 前蒸煮を行つたとき

- : 行わないとき

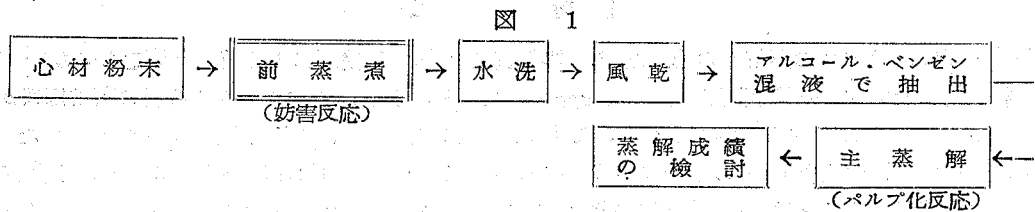
試料木粉 : 23g, 蒸煮液(主, 前) : 100cc
蒸煮条件

前蒸煮 { 液組成 : 全SO₂: 6.2%, 結合SO₂: 1.2%, Base; CaO
温度 : 100°C
時間 : 3hrs.

主蒸煮 { 液組成 : 前蒸煮と同じ
最高温度 : 135°C
全上時間 : 3hrs.

前述の如き蒸解前における樹脂質除去の効果が全々みられず、従前通り、心材の蒸解が困難であり、(表1, NO.1) 又その場合の抽出樹脂は、辺材に添加しても、すでに、パルプ化妨害の作用を示さないことを認めた。dil. HCl 及び dil. H₂SO₄ 等で木材を、前もつて蒸煮すると、辺材すら以後の亜硫酸蒸解が全く阻止されることについても、すでに、著者の1名(幡)が、前報⁽¹⁾で指摘したところであるが、亜硫酸液による前蒸煮が、かゝる性質のパルプ化妨害作用を全く有しないことは、辺材を亜硫酸液であらかじめ加熱せるもの(表1, No.3)が、予備的蒸煮なき辺材(表1, No.4)同様、きわめて容易にパルプ化されることによつても明かである。

したがつて、心材を図1の如き順序により操作し、その前蒸煮の条件を種々変えることにより、最後の蒸解成績が如何に変化するかを検討せば、妨害反応が如何なる条件で惹起するかを、ほぼ確実に把握し得るはずである。



以下、上記の見解によつて、妨害反応の条件を研究した。

(1) 蒸解妨害反応の温度

妨害作用の程度と温度との関係を、前蒸煮の温度60~120°Cについてしらべた。結果は表2に示す通り

表2. 前蒸煮の温度と蒸解妨害作用

実験番号	前蒸煮の 温度	主 蒸 煮 後 の 原 質		リグニン溶出率
		收 率	リグニン	
No. 1	60	50.4	10.70	80.0
2	80	54.1	14.88	70.2
3	90	55.4	16.53	66.1
4	100	56.4	18.93	60.4
5	110	52.2	15.61	69.8
6	120	50.0	13.82	74.4

試料木粉 : 心材23g 前蒸煮の温度以外の条件は表1と同じ

で、妨害作用は60°Cにても或程度起るけれども、温度上昇とともに増加し、90~100°Cにおいて最も顕著である。それより高温にては、若干パルプ化反応が進むためか、再び蒸解成績は良好となつている。

(2) 蒸解妨害反応の時間

前蒸煮の時間を変えて実験した結果は表3の通りで、前蒸煮の温度が60°Cでは相当長時間にても妨害反応は大して進行しないようである。(NO.2) 最も著しく妨害反応が進む100°Cについても、短時間では妨害作用の影響がきわめて少く、(No.4,5) 時間の増加とともに著しく現われ、3hrs. 附近で最大となり、さらに長時間では再びリグニン溶出率が上昇している。(No.7) すなわち、蒸解妨害の反応は可成り緩慢に進行するものであることがわかる。

表3. 前蒸煮の時間と蒸解妨害作用

実験番号	前 蒸 煮		主 蒸 煮 後 の 原 質		リグニン溶出率
	温 度	時 間	收 率	リグニン	
No. 1	60 °C	3 hr.	50.4 %	10.70 %	80.0 %
2	"	30	49.4	11.25	79.4
3	100	1/12	46.7	9.44	83.7
4	"	1/2	49.4	11.05	79.8
5	"	1	51.8	13.93	73.3
6	"	3	56.4	18.95	60.4
7	"	6	52.5	12.02	76.6

試料木粉 : 心材23g 前蒸煮の温度・時間以外の条件は表1と同じ

(3) 前蒸煮液の組成と妨害反応

蒸解液の組成が妨害反応に如何に影響するかを、Naベースにて、結合SO₂と遊離SO₂との割合を種々変えて実験した。(表4)遊離SO₂のみの場合が最も顕著に妨害され、結合SO₂の割合が増加するに従い妨害作用は少くなり、パルプ化が容易となつている。

表4. 前蒸煮液の組成と蒸解妨害作用

実験番号	前 蒸 煮 液 の 組 成			主 蒸 煮 後 の 原 質		リグニン溶出率
	結 合 SO ₂	遊 離 SO ₂	全 SO ₂	收 率	リグニン	
No. 1	0.0 %	6.2 %	6.2 %	59.7 %	29.60 %	34.6 %
2	0.6	5.6	"	58.6	22.47	51.2
3	1.2	5.0	"	55.1	17.85	63.6
4	2.2	4.0	"	51.9	10.30	80.2
5	3.0	3.2	"	50.8	9.51	82.1
6	6.2	0.0	"	47.9	3.99	92.9

試料木粉 : 心材23g, Base : Na₂O 前蒸煮液の組成以外の条件は表1と同じ

以上の諸結果から、心材の蒸解妨害作用は、100°C附近にて約3hrs.加熱することにより殆んど完結し、しかも、蒸解液中の遊離SO₂の割合が大なるほど顕著に現われることを知る。

なお、醋酸による前蒸煮が、辺材の亜硫酸蒸解を殆んど妨害しないことは、前報⁽¹⁾でものべたところであるが、心材を5%CH₃COOH (pH=2.2)で前蒸煮後、アルコール・ベンゼンにて完全に樹脂分を抽出したも

表5. 醋酸による前蒸煮と蒸解妨害作用

実験番号	試 料	醋酸前蒸煮の有無	主 蒸 煮 後 の 原 質		リグニン溶出率
			收 率	リグニン	
No. 1	辺材粉末	+	46.3 %	2.01 %	96.5 %
2	心材粉末	+	56.6	18.44	61.3
3	"	-	47.0	2.20	96.2

前蒸煮に5%CH₃COOH液を用いたこと以外は表1と同じ条件

のは、蒸解成績が至つてわるく、(表5, NO.2)したがつて、醋酸による酸性下においても、特殊成分の妨害反応は、可成り著しく進行することが明かである。

2 蒸解妨害作用の機構について

心材を酸性液中で加熱するとき、その蒸解を妨害する特殊成分は、リグニンと結合し、その際結合した特殊成分は、すでに溶剤により分離抽出されないから、以後の抽出樹脂は、辺材に添加するも、蒸解妨害の機能を有せず、一方特殊成分の結合により、リグニンは、其後の亜硫酸蒸解に際し、スルホン化が妨害されて溶出困

難となるものであらう。以上の推察により、前項で記した諸現象は、不自然なく説明がつくとおもうのであるが、此場合、特殊成分とリグニンとの結合様式は、大体如何なるものであらうか。従来リグニンのスルホン化に関しては多くの研究発表があるが、現在では、最初はその活性 -CO 基に -SO₃H 基が結合するというのが多数説のようである。⁽²⁾そこでこの場合の特殊成分も、酸性液中で蒸煮される際、リグニンの-CO基に不可逆的に結合するため、以後其箇所 -SO₃H が結合され難くなるものと考えられる。著者等は、これを確かめる目的で次の実験をおこなつた。

まづ、心材を50~100 Mesh に細粉状とし、この 10g宛を各々表6 に示す順序にしたがつて処理し、A・B・

表6. 亜硫酸処理木粉試料の調製条件

実験番号	順序 処理	①	②	③	④	⑤	亜硫酸処理 木粉試料の 記号
		心材樹脂(2.5g) 添加	アルコール・ベンゼン抽出 (96hrs.)	10%CH ₃ COOH 液 処理 (100°C, 3hrs.)	亜硫酸液処理 (100°C, 3hrs.) ※	アルコール・ベンゼン抽出 (96hrs.)	
No. 1	1	-	+	-	+	+	A
2	2	-	-	-	+	+	B
3	3	+	-	-	+	+	C
4	4	-	+	+	+	+	D
5	5	-	-	+	+	+	E
6	6	+	-	+	+	+	F

試料は心材粉末10g

+ : 処理を行ったとき

- : 行わないとき

※組成 { 全 SO₂ : 6.2
結合SO₂ : 0.5
Base : CaO

C・D・E・F 各亜硫酸処理木粉試料を調製した。たとえば、NO.6 には、①心材粉末に、他の心材より抽出採取せる樹脂 2.5g を溶媒とともに添加し、溶媒は飛散させ、②アルコール・ベンゼン抽出(この場合は省く)、③ 10% CH₃COOH (pH=2.0) 中で 3hrs. 逆流下に加熱後、十分水洗して、70°C にて乾燥し、④ステンレス小型蒸煮罐を用い、亜硫酸液で 100°C にて 3hrs. 蒸煮したる後、内容は十分水洗後、再び70°C で乾燥して、⑤アルコール、ベンゼン混液で、96 hrs. 抽出して樹脂質を除去し、試料Fとしたのである。これら6種の試料のリグニン含量及硫黄含有量を測定し、リグニンと結合せる -SO₃H の量を算出した。結果は表7の如くであつた。各試料中の硫黄は、Mc LAURIN⁽³⁾式の、いわゆる Festeligninsulphonsäure の形において、リグニンと結合していると考えるのであるが、硫黄の含量は、A>B>C 及 D>E>F の順

表7. 亜硫酸処理木粉試料のスルホン化の程度

実験番号	亜硫酸処理 木粉試料	試 料 中			リグニンに対し	
		リグニン (a)	硫黄 (b)	-SO ₃ H (c)	硫黄 (b/a)	-SO ₃ H (c/a)
No.		%	%	%	%	%
1	A	27.69	0.86	2.15	3.1	7.8
2	B	29.08	0.62	1.55	2.1	5.3
3	C	31.25	0.33	0.95	1.2	3.0
4	D	23.58	0.80	2.00	2.8	7.0
5	E	29.95	0.43	1.08	1.4	3.5
6	F	31.72	0.21	0.53	0.7	1.8

序になつている。すなわち、④の酸性蒸煮時において、材中に特殊成分の存在なきAにては、リグニンに対する硫黄の量 (b/a) の値が約 3 である。リグニン 1 単位を 840 とせば、しかして、リグニン 1 単位につきスルホン基 1 個入るとしたら、木粉中のリグニンが全部 Festeligninsulphonsäure (=920) となると、リグニンと硫黄との比は、3.48% となるわけであるから、試料A中のリグニンの大部分がスルホン化されていることがわかる。これに比し、蒸煮処理時に、特殊成分の存在した場合のB、C等のリグニン中

の硫黄は、Aより少く、木粉中にあらかじめ特殊成分を過剰に加えたCにおいては、特に硫黄が少い。これは、特殊成分が附加するだけスルホン化されない、すなわち、硫黄の含まないリグニンが残ることを示している。D・E・Fにおいては、⑤醋酸前処理(HCl, H₂SO₄ 処理等は、それ自身パルプ化反応を妨げるから、此場合不適當)によつて、全く亜硫酸の作用なき状態で、特殊成分とリグニンを結合させ、然る後亜硫酸処理を行つて、残余の活性基のスルホン化をおこなつてみたのである。この場合の硫黄含量は、D>E>Fで、あらかじめ心材樹脂を加えておいたFの硫黄含量は、特に少くて、大部分のリグニンに特殊成分が結合し、-SO₃H基は、殆んど結合されないことが明かである。又EはBより、FはCより、硫黄含量少く、亜硫酸液処理前における醋酸処理の影響が、明瞭に現われている。なお硫黄の結合少きものほど試料中のリグニン含有率が大で、これは、リグニンに可成り分子量大なる物質が附加していることを暗示するものである。つまり、表7の数値及其の傾向は、特殊成分と-SO₃H基とが、リグニンの活性基(多くの文献に依れば-CO基)に結合するという、前述の推論を支持するに足るものであるとおもう。

つぎに、心材粉末(50~100 Mesh)各20gを、表8の如く処理して、特殊成分を含まぬ木粉試料Gと、
表8. 醋酸処理木粉試料の調製条件

順序 実験 番号	① 心材樹脂(5g) 添 加	② アルコール・ベ ンゼン抽出 96 hrs.	③ 10%CH ₃ COOH 液 処 理 (100°C 3hrs.)	④ アルコール・ベ ンゼン抽出 96 hrs.	醋酸処理木粉 試料の記号	醋酸処理木粉 試料中のリグ ニン(塩酸法) %
	-	+	+	+	G	28.47
	+	-	+	+	H	30.85

試料は心材粉末20g + : 処理を行つたとき - : 一行わないとき

粉中のリグニンが大部分特殊成分と結合せる状態の試料Hとを調製し、これより、いわゆる Butanol-lignin⁽⁴⁾を抽出し、その分子量を測定した。まづ、各試料10gに対し、n-Butanol 50cc 氷 50cc NaOH 2gを加え、160°Cで2hrs. 蒸煮し、抽出液は濾過採取し、減圧下に Butanol を完全に飛散させ、母液にHClを加えてリグニンを沈澱せしめ、dil. NaOHとdil. HClとで、3回溶解・沈澱を反復して精製した後、60°Cで乾燥した。收量は表9に示す通り、何れも木材中のリグニンにたいし約50%であり、Butanol-lignin抽出後の木粉中のリグニンは、約10%であるから、妨害物質と結合していると考えられるリグニンも、容易に抽出されてきたことがわかる。試料Gより得た Butanol-lignin は、細粉状にて淡黄色で、試料Hから得たものは、淡褐色であつた。何れも冷水醋酸には僅かに可溶で、加熱せば溶解する。醋酸溶液の氷点降下は僅かで、測定に困難であつたから、BECKMANN 微温度計を用い、KARL RAST 氏法を適用した。結果は表9の如く、NO.2のリグニンがNO.1のリグニンより分子量が大で、特殊成分の結合による分子量増加が窺われる。

表9. ブタノールリグニンの收量とその分子量

実験番号	試料	ブタノールリグニン收率		ブタノールリグニン抽出後の試料木粉中のリグニン(硫酸法) %	ブタノールリグニン		
		試料木粉を基礎としたとき %	試料中のリグニンを基礎としたとき %		分子量 ※	色	調
No. 1	G	15.06	52.9	10.49	750	淡	黄
2	H	15.78	51.1	9.61	1100	淡	褐

※ Karl Rast法

以上特殊成分のパルプ化反応妨害作用の機構につき、木材そのまゝを試料に用い実験したのであるが、妨害機構の細部に亘つては、今後純物質を分離して研究を進める予定である。

3 心材のパルプ化を容易とする蒸煮条件

蒸解妨害反応に関する既述の事実を勘案し、比較的妨害作用の影響が少い条件で蒸煮する方法を考えた。

(1) 蒸煮温度を急昇させる方法

一般に、亜硫酸パルプ工場における蒸解曲線を見ると、いわゆる透過蒸煮なる時間を設けている。すなわち、チップ内部への、蒸解液、ことに、結合酸の十分なる透過を目的とし、蒸煮温度が100°C 附近に達したとき、2~3 hrs. 温度の上昇を停止し、しかる後、漸次最高温度に達せしめて、主蒸解をおこなうのである。透過蒸煮の主旨は、心材の蒸煮を容易とすること、並びに、チップ内部の黒煮を避けることにあるようである。心材の蒸解難が単に薬液の透過難に原因するものでないことは、前報¹⁾ で明かとしたところであるが、心材内部に遊離酸が比較的多く透過しており、結合酸の透過は不十分なまゝの状態では蒸煮した場合、既述の如く、妨害作用は遊離酸の割合が大なる程顕著な故、間接的に、心材チップ内部の蒸解成績が一層悪くなるわけである。透過蒸煮は、上記の意味においてその価値が認められるのであるが、一方、特殊成分とリグニンとの結合も、100°Cで最も顕著に進むから、此期間に妨害反応も十分完結されることが明かである。そこで、この影響を少くするため、あらかじめ室温で40hrs. 位蒸解液を透過しておき、しかるのち蒸解温度を急昇して、特殊成分とリグニンとの結合反応が、未熟の中に、最高温度に到達させて、リグニン溶出の主蒸解に入らしめる要領にて、蒸解を試みた。(図2) チップ及蒸解液は、小型ステンレス蒸煮管に密閉し、前もつて150°C位に加熱せる油浴中に投入して、全体の温度を135°Cに保つて蒸解した。結果は表10の通りで、従来の蒸煮法では、未蒸解分90%位であつたものが、25%位迄に減ることが出来たのである。たゞこの方法は理論的には興味があると思うが、最初の低温における透過期間の短縮に何等かの考案を必要とし、また、工業規模の蒸煮釜にて、かくの如き温度の急昇は殆んど望めないにもかゝらず、

・ 図 2 蒸煮温度曲線

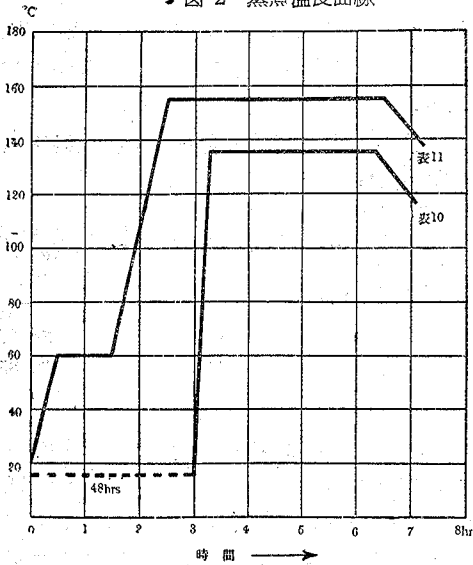


表10. 蒸解温度を急昇したときの成績

実験番号	試料	收率	パ ル プ 中			色 調
			ノ ッ ト	樹 脂	リ グ ニ ン	
No. 1	心 材	54.3 %	25.0 %	4.25 %	15.00 %	淡 紅
2	辺 材	45.8 %	0.0 %	2.03 %	2.15 %	白

チップ : 23g 蒸解液 : 100cc

蒸解液組成 { 全SO₂ : 6.2% 蒸煮温度及時間 : 図2参照
 結合SO₂ : 1.2% 従来の100°C, 1hr. の透過蒸煮をなくしたから最高温度蒸煮時
 Base : CaO 間を7分延長した。

その効果が決定的でなから、このまゝ直ちに操業上取入れることは困難とおもう。

(2) 高結合酸液を用いる方法

最近、遊離 SO₂ の高い蒸解液で、しかも、全 SO₂ 6%或はそれ以上にて、急速蒸煮をおこなう傾向がある。蒸解液の全 SO₂ 量が同じとき、遊離 SO₂ が多い場合は、結合 SO₂ 多き場合に比しパルプ化反応の速度が大なることは従来著者が実験により認めてきたところであるが、既述の如く、遊離 SO₂ 多き蒸解液では蒸解妨害反応が顕著なものもまた事実である。そこで、NH₄ ベースにて、結合 SO₂ の割合を多くし、反応速度の低下は、最高蒸煮温度を高めて (155°C) これを補つて、蒸解試験をおこなつた。結果は表11の如くであり、辺材パルプ化と同条件で、心材も殆んど完全に繊維が解離せられるまでに蒸解できた。辺材より淡黄白色の美しい繊維が得られ、心材からは淡褐色の軟クラフトパルプ様のものが得られた。普通の蒸解液 (全SO₂6.2%結合 SO₂ 1.2%) を用いた場合最高蒸煮温度140°C以上では黒煮となるのであるが、結合

表11. 結合酸を多く含む蒸解液を用いたときの成績

実験番号	料	收 率	パ ル プ 中			色 調
			ノ ッ ト	樹 脂	リ グ ニ ン	
No.	心 材	%	%	%	%	淡 褐 淡 々 黄
2	辺 材	54.2 49.7	2.8 0.0	3.72 1.95	11.94 4.03	

チップ : 23g 蒸解液 : 100cc

蒸解液組成 { 全SO₂ : 6.2%
結合SO₂ : 3.0%
Base : NH₄

蒸煮温度及時間 : 図2参照

SO₂ の割合多きこの場合においては、155°C にても、全く黒煮現象はみられず、したがって、反応速度の低下を温度の上昇により補い得られたわけである。従来、如く、辺材パルプ中のリグニン2%位に蒸煮するには、さらに蒸煮時間を延長する必要があるが、其程度に蒸煮せば、心材パルプも一層純化され、淡色となるとおもう。すなわち第12報⁽⁵⁾においてものべた如く、目的とする、心材と辺材との蒸解成績の接近が、或程度実現できたのである。得られたパルプは、その繊維の性質より推し、製紙用としては適当と考えられる。もつとも、Ca ベースのみにて十分結合酸を高めることはできないけれども、Mg 或は、NH₄ 等のベースも今後採択の見込があるから、⁽⁶⁾此方法はマツ類の亜硫酸蒸煮をおこなうには興味深い。

なお、高結合酸蒸煮における蒸解条件、並びに、得られるパルプの利用等に関しては、別に研究を展開する予定である。

III 総 括

アカマツ心材の亜硫酸蒸解を妨害する反応が、如何なる状態の下で、最も顕著に出現するかを検討し、更に、心材蒸解困難の機構につき、木材そのまゝを試料として、実験的に解明した。なお、可及的に心材のパルプ化を容易とする蒸解法を考えて、蒸解試験をおこなつた。

(1) 心材蒸解妨害反応は、90~100°C において最も速かに進み、その温度にて 3hrs. 位で完結するようである。

(2) 蒸解液の全 SO₂ の量が同じであれば、遊離 SO₂ の割合が大なるほど、蒸解妨害作用は著しく現われる。

(3) 亜硫酸液で 100°C で処理した後、心材中のリグニンの硫黄含有量と、アルコール・ベンゼンで抽出した心材中のリグニンのそれとを比較すると、前者が後者より小である。したがって、心材蒸解困難は、その樹脂分中の特殊成分が、リグニンの活性基に結合し、以後のスルホン化が阻止されることに原因するようである。

(4) あらかじめ室温にて蒸解液を滲透させた後、最高蒸煮温度まで急激に温度を上昇し、以後普通の蒸煮をおこなつて、心材パルプ中の未蒸解物を減らすことができた。

(5) 全 SO₂ 量は、通常の場合と同じとし、結合 SO₂ の多い蒸解液を用いて、最高蒸煮温度を高くして蒸煮し、心材が容易にパルプ化された。

終りに臨み、この研究を遂行するに当つて、御懇切な御指導を賜つた、京都大学教授農学博士館勇先生に深謝申し上げます。

文 献

- (1) 幡克美. 1951. 日本林学会春季大会講演特輯号 (印刷中).
- (2) 八浜義和, 上代昌. 1946. リグニンの化学, 259.
- (3) 上代昌. 1943. 繊維素工業, 19, 9, 254.
- (4) Bailey A.. 1949. The paper industry and paper world, for may, 4.
- (5) 幡克美. 1951. 香川県立農科大学学術報告 3, 1, 16.

(6) BENSON K. H. 1950. Pulp and paper, 24:8, 74.

Résumé

Judging from the practical point of view in considering a counter-measure in order to conquer the difficulty of the sulphite pulping of pine heart-wood, it is important to know about the conditions of the action which is retarding the pulping reaction. Namely, we should be well acquainted with the temperature of cooking and the composition of the digesting liquor by which the pulping reaction is retarded most remarkably, and with the duration of time the retarding reaction lasts.

In this work, the conditions and mechanic of the retarding action were studied, and besides, the heart-wood was experimentally pulped by the special cooking condition in which the retarding seemed to be comparatively small.

As the conclusions from the results obtained,

- (1) The retarding action of the pulping proceeds rapidly at the temperature of 90~100°C, and it lasts for about 3 hours at this temperature.
- (2) When the total amount of SO₂ in the digesting liquor is constant, the higher the percentage of free SO₂ is, the more remarkably the retarding reaction comes out.
- (3) After the sulphite treatment at 100°C, the lignin remaining in the heart-wood as compared with that remaining in the heart-wood extracted with alcohol and benzene, is low in its percentage of -SO₃H. So, the difficulty of the pulping of the pine heart-wood may be caused by the fact that the special component in the heart-wood resin reacts with active group in lignin, and consequently, sulphonation of lignin is retarded.
- (4) when the wood is cooked rapidly at first so as to reach maximum cooking temperature as soon as possible, and then is cooked as usual, the screenings in the heart-wood pulp are decreased. But in this case, the chips had been pre-soaked enough with digesting liquor at room temperature.
- (5) Using somewhat high cooking temperature, pine heart-wood can be pulped by cooking with the digesting liquor in which only the percentage of combined SO₂ is high as compared with the usual liquor and total amount of SO₂ is equal to it.