

林 産 の 部

天然樹脂の研究 Ⅲ

硫酸処理によつて採取したアカマツ

生松脂の化学的性質^{*)}

安 倍 慎⁽¹⁾ 横 田 徳 郎⁽²⁾
安 江 保 民⁽³⁾ 久 武 寿 恵 子⁽⁴⁾
長 沢 定 男⁽⁵⁾

緒 言

化学工業の発展は天然産有機物質利用の道を驚くべき速さで拡大しつつあるが、かつて米大陸においてわずかに船舶用の充填材、あるいは塗装料として利用されていた松脂も今日ではきわめて多くの用途をみいだされるにいたつた。昭和 29 年度の国内ロジン需要量は約 20,000 トンと推定されているが、そのうち 75 %は国外からの輸入をまたなければならない現状にある。原料生松脂の増産、ロジン、テレピン油の利用技術の向上はわれわれに課せられた重要な課題の一つである。当研究室においては数年来、松脂採取事業の合理化を計り、その増産に役立てることを目的として、硫酸処理による生松脂増収試験を実施しつつあるが、このような薬剤処理によつて採取された松脂が、従来のそれと比べて、その性質上いかなる差異があるかを知るために、生松脂の分析試験を行つた。このような分析は、工業原料としての生松脂の品質を判定する上に役立つばかりでなく、ひいてはまた、生松脂本体の究明に、あるいは松樹体内における樹脂生成の生理的問題に解決の手がかりを与えるものであらうと考える。

本研究の実施に当り、終始指導と助言を与えられた、藤田信夫元特殊林産第一研究室長に厚く御礼申し上げる。

Ⅰ 生松脂の分析について

1. 既往の研究結果

生松脂の一般的な分析としては、古くから多数の人々によつて、各国産のいろいろな樹種の松から得られた試料について水分、不純物、テレピン油、ロジン、酸価、鹼化価、不鹼化物、比重、旋光度などが測定されている。参考のため第 1 表にこれらの分析数値をまとめてかかげた。それによると生松脂中のテレピン油含量は最低約 10 %から最大 27 %であるが、WOLFF¹⁾ は、テレピン油含量は採脂方法のいかんによつて影響されるところが大きく、10~35%の間にあると述べている。生松脂の酸価、鹼化価がテレビ

^{*)} 本報告の一部は日本林学会関西支部、日林協関西支部、大阪営林局編「アカマツに関する研究論文集」(昭 29) p. 463 に報告されている。本研究の第 II 報は本誌 93 (1957) p. 97

(1) 林産化学部長 (2) 林産化学部木材化学科材質第一研究室長 (3) 林産化学部林産製造科特殊林産研究室員
(4) 元 同上 (5) 林産化学部パルプ繊維板科繊維板研究室員

第 1 表 生 松 脂
Table 1. Analytical data

樹 種, 産 地	水 分 %	不 純 物 %	テレピン油 %	ロジン %	酸 価	鹼化価
<i>Pinus monophylla</i>	1.26	0.11	19.00	79.63	—	—
<i>P. Jeffrey</i>	1.69	0.47	9.96	87.88	—	—
French gum (medium qual.)	6.0	0.74	20.5	73.4	—	—
American gum (clean gum)	10.8	3.4	18.8	70.4	—	—
French gum (poor qual.)	10.2	3.17	19.0	70.5	—	—
American gum (")	12.8	5.4	17.8	69.4	—	—
Alpine fir	—	—	27.9	—	77.6	90.7
Slash pine, Tree 1	0.3	—	21.9	76.3	125.8	138
" , " 2	0.3	—	22.7	76.69	128	138
<i>Pinus longifolia</i> (印度産)	—	—	—	—	129	140
<i>P. halepensis</i> I	5.5	0.8	27.0	66.7	—	—
II	4.2	6.6	17.3	71.9	—	—
III	21.0	4.9	14.7	78.3	—	—
<i>P. Negril</i> (スペイン産)	—	残渣 7.75	20.50	71.55	—	—
<i>P. Carrasco</i> (")	—	" 4.85	22.10	73.05	—	—
<i>P. alba</i> (")	—	" 8.29	18.32	73.39	—	—
<i>P. Laricio</i> (")	—	8.29	18.32	73.39	—	—
ギリシャ産生松脂	4.5	3.3	21.4	70.8	—	—
<i>P. sylvestris</i> (フィンランド産)	—	—	15	—	樹脂酸 58.0~61.5%	—
印度産生松脂	7	3	20	70	—	—
Longleaf pine (1931年)	2.5	—	19.8	77.7	—	—
" (1932年)	2.8	—	18.1	79.1	—	—
Slash pine (1931年)	2.0	—	20.4	77.6	—	—
" (1932年)	2.3	—	19.7	78.0	—	—
アカマツ (秋田産)	4.15	3.25	3.2~4.8	88.43	157.30	177.5
" (笠間産)	—	—	13.77	86.23	—	—
" (")	—	—	13.61	86.39	—	—
クロマツ (鉾田産)	—	—	16.40	83.60	—	—
" (")	—	—	15.62	84.39	—	—
アカマツ (本荘産 7 月採取)	0.50	0.40	21.9	72.2	—	—
" (" 8 月 ")	0.55	0.42	21.8	70.8	—	—
" (" 9 月 ")	0.32	0.69	24.8	71.2	—	—
" (" 10 月 ")	1.73	0.60	25.1	67.3	—	—
リギダマツ (朝鮮産)	—	—	14.51	85.49	—	—
アカマツ (")	—	—	11.31	88.87	—	—
クロマツ	3.61	0.21	22.92	73.36	—	—
高嶺五葉 (台湾産 300年生)	1.21	—	19.95	—	134.27	140.01
" (" 100 ")	1.31	—	22.64	—	123.11	126.32
台湾五葉	1.23	—	15.21	—	148.60	156.49
台湾赤松 43 年生	1.43	—	8.10	—	152.54	169.56
" 25 年生	1.53	—	6.80	—	146.64	158.86
沖 縄 松	0.48	—	4.40	—	162.42	165.01
テーダマツ	0.67	—	1.94	—	164.78	171.89
クロマツ (千葉産 500年生)	—	—	11.2	88.8	144.9	153.1
アカマツ	—	—	22.8	77.2	126.0	134.0

の 分 析 資 料
for pine oleoresin.

不 純 物 %	比 重	旋 光 度 [α] _D	備 考	文 献
—	—	—	—	A. SHORGER ¹¹⁾
—	—	—	—	A. SHORGER ¹¹⁾
—	—	-24.5(20°C)	—	A. R. HITCH ³⁰⁾
—	—	-21.7(")	—	"
—	—	—	—	"
—	—	—	—	"
—	d ₂₀ ²⁰ 0.970	2.62(25°C)	n _D ¹⁵ 1.5201	BRICKFORD et al. ³¹⁾
9.87	—	—	loss 1.46	J. A. HALL ¹⁰⁾
7.02	—	—	" 0.28	"
—	0.990	-7°42'	—	RABAK ²⁾
—	—	—	—	VEZES ²⁾
—	—	—	—	"
—	—	—	—	"
—	—	—	—	T. H. BARRY ³²⁾
—	—	—	—	"
—	—	—	—	"
—	—	—	—	"
—	—	—	—	TSAKALOTOS ³²⁾
レゼン20~21	—	—	—	TSCHIRCH u. NIEDERSTADT ³²⁾
—	—	—	—	"
—	—	—	—	BLACK ³³⁾
—	—	—	—	"
—	—	—	—	"
—	—	—	—	"
—	—	—	—	原田 ³⁴⁾
—	—	—	フランス法, 5~10月平均	守屋, 石坂 ³⁵⁾
—	—	—	米 国 法, 5~10月平均	"
—	—	—	フランス法, 5~10月平均	"
—	—	—	米 国 法, 5~10月平均	"
—	—	—	斜 溝 法	辻, 中馬 ³⁾
—	—	—	"	"
—	—	—	"	"
—	—	—	"	"
—	—	—	6~7 月平均	尾石 ³⁶⁾
—	—	—	"	"
—	—	—	—	篠崎 ⁹⁾
—	—	—	—	加福, 市川, 渡久地 ⁴⁾
—	—	—	—	"
—	—	—	—	"
—	—	—	—	"
—	—	—	—	"
—	1.0450	—	—	筒井 ¹²⁾
—	1.0383	—	n _D ³⁰ 1.5245	"

第2表 邦産生松脂から得られたテレピン油の恒数

Table 2. Analytical data for gum turpentine from Akamatsu and Kuromatsu.

樹種, 産地	比重 d	屈折率 n _D	旋光度 [α] _D	酸価	鹼化価	鹼化後の 鹼化価	文 献
クロマツ(千葉産)	0.8668(¹⁵ / ₁₅)	1.46728(20°C)	-31.26(15°C)	0.205	10.16	13.72	西田, 卯尾田 ²⁴⁾
〃 (鹿児島産)	0.8698(〃)	1.46817(〃)	-21.46(〃)	0.074	2.87	20.87	〃
アカマツ(新潟産)	0.8698(〃)	1.47249(〃)	-28.90(〃)	0.078	5.92	24.83	〃
クロマツ(徳島産)	0.8707(〃)	1.47013(〃)	-25.54(〃)	0.202	3.06	19.73	〃
〃 (能代産)	0.8574(²⁵ / ₄)	1.4683 (25°C)	-20.08(20°C)	0.26	0.00	2.40	平尾 ²⁵⁾
〃 (高鍋産)	0.8600(〃)	1.4699 (〃)	-7.89(〃)	0.29	0.92	10.89	〃
〃 (酒田産)	0.8584(〃)	1.4677 (〃)	-12.27(〃)	0.34	0.92	3.45	〃
〃 (本荘産)	0.8585(〃)	0.4675 (〃)	-30.09(〃)	0.33	0.32	4.24	〃
〃 (水俣産)	0.8595(〃)	1.4685 (〃)	-23.16(〃)	0.29	0.49	7.03	〃
〃 (盛岡産)	0.8562(〃)	1.4741 (〃)	-25.73(〃)	0.15	2.74	8.56	〃
〃 (本荘産)	0.8692(¹⁵ / ₄)	1.4707 (20°C)	-26.52	1.50	12.24	—	篠崎 ²⁷⁾
〃 (秋田産)	0.8686(〃)	1.4706 (〃)	-29.56	0.90	6.53	—	〃
〃 (〃)	0.8680(〃)	1.4701 (〃)	-30.52	1.50	13.07	—	〃
アカマツ(〃)	0.8666(〃)	1.4775 (〃)	-24.07	0.59	6.55	—	〃
〃 (〃)	0.8634(〃)	0.4771 (〃)	-25.00	0.90	2.46	—	〃
〃 (〃)	0.8710(〃)	1.4793 (〃)	-20.46	0.29	2.44	—	〃
クロマツ(東京産)	0.8637(²⁵ / ₄)	1.467 (25°C)	-33.75(23°C)	—	—	—	三浦, 岩出 ²⁸⁾
〃 (〃)	0.8740(¹⁵ / ₄)	1.4738	-19.17	0.53	—	—	篠崎 ²⁹⁾
〃 (〃)	0.8658	—	-28.90(20°C)	—	—	—	丸沢 ⁴⁰⁾

ン油の量によつて変動することはいうまでもないが, STOCK u. DIETERICHはその著書²⁾の中で, *Pinus* 属生松脂の酸価, 鹼化価を測定した多くの人々の結果をあげて両者の範圍を論じ, 結局この2つの恒数の間に境界線を引くことはできないと述べた。同氏によつて引用された研究者ならびに生松脂の種類は次のごとく広範にわたっている。Therebinthina communis (KREMEL, E. DIETERICH); フランス産生松脂 (K. DIETERICH, DIETZE); 仏印産 *Pinus cambodiana* (HARTWICH u. WICHMANN); *Pinus longifolia* (RABAK); 東アジア産生松脂 (WEIGEL); (ギリシャ産生松脂 (TSCHIRCH u. EMMANUEL); *Pinus halepensis* (VEZES); オーストリア産 *Pinus Laricio* (TSCHIRCH u. SCHMIDT); フィンランド産 *Pinus silvestris* (TSCHIRCH u. NIEDERSTADT); ボルドー産, 日本産, 北米産各生松脂 (TSCHIRCH et al.); メキシコ産生松脂 (WEIGEL)。

わが国においても, 明治の末頃に採脂技術が導入され, 爾來各種の松属樹種を対象として, 米国法, フランス法, 穿孔法, 斜溝法などによる試験が行われ, 同時に採取された樹脂について化学的研究が行われた。それらのうちには生松脂の分析に関する実験結果が散見されるが, 就中, 辻, 中馬両氏³⁾, 加福, 市川, 渡久地氏ら⁴⁾は比較的詳しい分析を行つている(第1表)。しかしながら, 前にも述べたように, 生松脂中のテレピン油量は採脂方法によつて著しく変動するから, 上記のデータの検討に当つてはこの点に考慮を払う必要がある。辻, 中馬両氏が報告した 25 %というテレピン油含量は, 諸氏の試験結果のうちで最も高い値を示しており, 本来のアカマツ樹脂に最も近いものを試料としたもののように考えられる。

マツ属樹脂(生松脂)を蒸溜(もしくは水蒸気蒸溜)して得られるテルペン混合物(テレピン油)の恒数ならびに成分については多くの研究があり, TSCHIRCH u. STOCK⁵⁾, GUENTHER⁶⁾, KURTH⁷⁾, 平尾⁸⁾

の諸氏の著書中にまとめられている。国産のマツから得られるテレピン油について報告された既往の結果をあげると第2表のごとくである。

生松脂の分析方法に関しては今日までのところ一定の方法が設けられておらないが、篠崎⁹⁾, HALL¹⁰⁾, SHORGER¹¹⁾, DIETERICH²⁾, 筒井¹²⁾ の諸氏が用いた分析法, 喜多氏の油脂分析法¹³⁾, A. S. T. M. の松脂関係の分析法¹⁴⁾ などが生松脂分析の実施に当つて参考となり, 筆者らもこれらに基いて方法を定めた。

薬剤処理によつて得られた生松脂の理化学的性状や成分を研究した結果は, DAVIS and FLECK¹⁵⁾, SANDERMANN¹⁶⁾, MIMS and SCHOPMEYER¹⁷⁾ らによつて報告されている。なかんずく, 後者らは slash pine, longleaf pine の切付溝を, 苛性ソーダ, 塩酸, 硫酸で処理して得た生松脂を分析し, 次のような結果を得た。

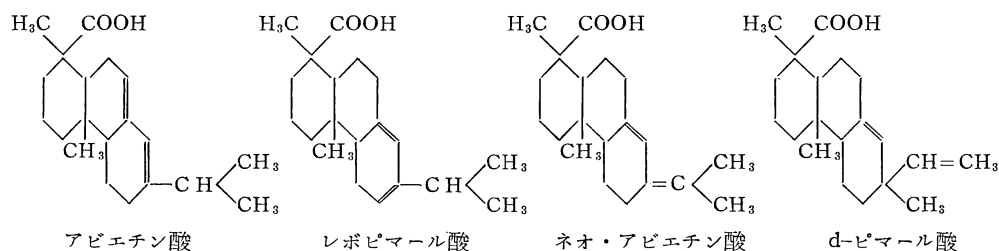
処 理 法	生松脂に対する%		テレピン油		
	ロジン	テレピン油	$[\alpha]_D^{20}$	n_D^{20}	比重(15.5°C)
slash pine					
無 処 理	79.2	20.5	-20.78	1.4710	0.8665
25%NaOH	79.9	19.8	-25.89	1.4712	0.8665
24% HCl	79.4	20.2	-23.09	1.4709	0.8659
40%H ₂ SO ₄	79.4	20.8	-21.91	1.4704	0.8663
longleaf pine					
無 処 理	78.4	21.4	+11.59	1.4712	0.8682
25%NaOH	77.9	21.6	+11.18	1.4715	0.8682
24% HCl	77.9	21.9	+13.12	1.4714	0.8680
60%H ₂ SO ₄	78.8	21.4	+11.31	1.4710	0.8681

すなわち, テレピン油の $[\alpha]_D$ が薬剤処理の場合にやや大となつている以外は, 処理と無処理の諸数値間に差異がほとんど認められない。

2. 分析値の意義

生松脂は特殊な器具を用いて厳密な注意の下に採取したものでなければ, 一般に若干の水分および不純物を含むことは避けられない。水分は樹体自身に由来するものはごく少なく, 雨水が樹脂中に混入するものがその大部分を占める。生松脂中に 10 %以上存在している水分は肉眼的にも見分けられ, 機械的に生松脂から分離することが可能であるが, 10 %以下の水分は乳化状態となつて分散していて機械的な手段では除去できない。また, 不純物のうち, 木片, 針葉, 虫などの比較的形の大きなものは取り除くことができるが, 微細な木粉や土砂は除き得ない。したがつて, 異種の生松脂を分析してその値を比較し, 生松脂そのものの差異を論ずるには, これら水分ならびに不純物を差し引いた純生松脂(後述)について行うことが必要である。このような理由からわれわれは, まず生松脂の純度(純生松脂の%)を確定し, ほかの諸数値はすべて純生松脂に対する値として表わすこととした(第3, 4表参照)。樹体から直接採取された粗生松脂の成分に変化を与えることなく簡便に水分, 不純物を除く方法は考えられなかつたので, 実際の測定はすべて粗生松脂で行い, 得られた分析値を純生松脂の%で除し, 100 を乗じて純生松脂に対する値に換算して表に掲げた。

今日、マツ属の樹脂中に存在する酸成分は、テレピン油中に含まれる僅少の酸を除けば、そのすべてが $C_{20}H_{30}O_2$ で表わされる樹脂酸異性体の混合物であることに多くの研究者の意見が一致している。G. C. HARRIS¹³⁾ は米国産大王松の生松脂の樹脂酸について概略の組成を決定したが、その樹脂酸7種は、di- および dehydroabietic acid を除き上記の分子式の酸であつた。そのほかのマツ属樹脂の酸成分については、成分組成の確定をみた例がなく、SANDERMANN¹⁶⁾, FLECK and PALKIN¹⁷⁾, 筒井¹²⁾氏らはいずれも、樹脂酸の分子式を $C_{20}H_{30}O_2$ として酸価から試料中の樹脂酸%を測定している。よつてわれわれも、生松脂の酸価はすべて $C_{20}H_{30}O_2$ 樹脂酸に基くものとして酸価から生松脂の樹脂酸含量を算定した。アカマツの樹脂酸混合物からは、鈴木²⁰⁾氏、筒井²¹⁾氏ならびに宮崎、安江⁴¹⁾両氏らの研究によつてすでに STEELE のアビエチン酸、レボピマール酸、d-ピマール酸、アビエチン酸、ネオ・アビエチン酸、palustric acid⁴²⁾ など、大王松と同一の樹脂酸成分がみいだされている。以上のごとく、酸価は生松脂中の樹脂酸含量を測定する手段としてきわめて重要な意義を有するものである。



次に生松脂の鹼化価であるが、通常これは酸価よりも高い値がえられ、その差は油脂の場合に準じてエステル価と称されている。しかしながら、生松脂あるいはロジン中におけるエステルの存在は今日のところまだ確定されていない。したがつて生松脂のエステル価がはたして樹脂酸、あるいはそのほかの酸のエステルによつて生ずるものか、あるいはまた、生松脂中に存在する未知のカリ消費性物質によつて起るものであるか疑問の余地がある。エステル以外にカリを消費する化合物としては、この場合ラクトンが考えられる。ロジン中におけるラクトンの存在は非常に可能性があるが、生松脂の場合については現在のところなんともいえない。

樹脂酸が光、熱、空気などによつて容易に二次的变化を受けることはよく知られている事実であるが、特に空气中の酸素によつて自動酸化されるとき、最も攻撃されやすいのは二重結合の炭素であろうと考えられる。したがつて、沃素価またはブrom価の測定によつて二重結合の数の変化を知ることができれば、これによつて樹脂酸の変質の度合を推定しうると考えられるが、生松脂の沃素価あるいはブrom価を測定する適切な方法がみいだされていない。特にロジンについてわれわれが行つた沃素価の測定結果によれば、従来の方法では信頼できる値を得ることができなかつた。

生松脂の成分を化学的に大別すると次の4部からなるものということができる。すなわち、

	成 分	炭素数	生松脂に対し
中性物質	低沸点部 (軽テレピン油)	ピネン, リモネン, カンフェン, フェランドレン	C_{10} 約20~30%
	高沸点部 (重テレピン油)	ロンギフォーレン, カジネン	C_{15} 5%
	未知の高沸点成分	ラクトン類? デテルペン類?	C_{20} 以上 5~10%
酸性物質	C_{20} の樹脂酸部 (ロジン)	アビエチン酸, レボピマール酸, d-ピマール酸等	C_{20} 60~65%

以上のほかに、空気中で自動酸化を受けた生松脂には、テルペン類や樹脂酸のハイドロ・パーオキシドやヒドロキシ化合物が含まれるものと考えなくてはならない。

中性部のうちの低沸点部は、工業的には軽テレピン油といわれ、常圧下に水蒸気蒸溜によつて溜出するテルペン類であつて、炭素数はおおよそ 10 である。本試験においてテレピン油含量として表中に掲げられた数値はおおむねこの部分に該当する。アカマツ生松脂にはこのほかにさらに高沸点のセスキテルペン類が含まれており、テレピン油またはU字管油などと称せられて、その炭素数は恐らく 15 個ぐらいのテルペン化合物と推定される。以上の諸成分は水蒸気蒸溜または真空蒸溜、もしくは両者の併用によつて分離し得るものであるが、これ以外になおロジン中に 5~10 % 残留する中性物質がある。この高沸点の中性物質は、デテルペン類、ラクトン類から成るものと思われるが、第 3, 4 表の不飽和物の値は上記テルペン高沸点部と、未知高沸点成分との和を意味している。

生松脂の旋光度は、これを構成する諸成分の化学構造によつて生ずるものであるから、異種の生松脂の成分の差異を知る一つの手段となる。現に、生理的樹脂と、病理的樹脂とでは、旋光度に差異のあることが知られた²²⁾。

以上のほかに、比重、屈折率、粘度、呈色反応なども生松脂の一般的特性を知る上に必要な事項と考えられるが、本研究においては測定から除外した。

テレピン油については、比重、屈折率、旋光度を測定するに止めたが、目的によつては、さらに詳細な試験項目が必要とされるであろう。

II 試料および測定法

1. 試 料

昭和 27 年および 28 年、長野営林局上田営林署管内川西事業区東山団地 92 林班において行われた硫酸処理による松脂増収試験の際に採取したアカマツ (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) 生松脂を用いた。採脂第 1 年目の試料は昭和 27 年 7 月下旬に、第 2 年目の試料は昭和 28 年 7 月、8 月、9 月の 3 期に採取した。

試料を採取するには、次回切付の当日、前回の切付（および硫酸処理）によつて受器中にたまっている生松脂を、切付条件別の試験木群（1 群 10 本）ごとに硝子瓶に集めた。この際生松脂中に混在する雨水、虫、木片、針葉の大きなものなどを可及的に除去した。試験木の径級、樹高、材積、切付および採脂の条件、採脂用器具、硫酸処理の方法の詳細についてはすでに報告済である²³⁾。分析に供された試料は、採脂方法別に得られた 8 種の生松脂で、次にその切付、処理、採脂条件を略記する。ただし第 2 年目の試料は Group XIII を除く 7 種である。

Group I, 斜溝法 (Japanese Saw Method), 無処理, 3 日目切付。

Gr. II, 斜溝法, 50 %硫酸処理, 7 日目切付。

Gr. V, 斜溝法, 40 %硫酸処理, 7 日目切付。

Gr. VIII, 斜溝法, 30 %硫酸処理, 7 日目切付。

Gr. XII, Bark Chipping, 40 %硫酸処理, 7 日目切付。

Gr. XIII, Bark Chipping, 50 %硫酸処理, 7 日目切付。

Gr. XIV, American Method (Cup and Gutter System), 50 %硫酸処理, 7 日目切付。

Gr. D, American Method, 無処理, 第 1 年目は 7 日目切付, 第 2 年目は 3 日目切付。

ただし, Group II, V, VII, XII, XIV は第 2 年目にはそれぞれ 6 日目切付が行われた。

瓶中に採取された生松脂を冷暗所に貯蔵する間に容器の下部には白色の樹脂酸結晶が沈澱し, 上部には淡黄色透明のテレピン油層が分離するので, 測定に当つては, 分離しているテレピン油層と沈澱している樹脂酸部とを充分に攪拌混和し, 内容を均一とならしめて試料を秤取した。

第 2 年目採脂の最終期 (10 月) において Group XII, XIV, D から採取した scrape 試料は塊状に固結していたので, 測定に当つてはそのままその 1 部をとつて試験に供した。

2. 測定法

本試験においては, 粗および純生松脂という言葉に対し暫定的に次のごとき定義を与えた。

粗生松脂 (Crude pine oleoresin)——切付によつて松樹から滲出したままの樹脂で, 水分, 不純物を含んでいるもの。場合によつては単に生松脂と称することもある。

純生松脂 (Pure pine oleoresin)——粗生松脂から水分, 不純物を除いたもので, 本来の樹脂と見なされるもの。

測定に使用した試料はすべて粗生松脂であるが, 水分および不純物%以外は純生松脂に対する値に換算してある。もちろん, テレピン油に関する測定値 (比重, 屈折率, 旋光度) は生松脂から分離された精油に対する値である。

a 酸価 (Acid value): 生松脂試料 0.1~0.2 g を 95 % 酒精 10 cc に溶解し, フェノールフタレンを指示薬として $\frac{N}{10}$ 酒精カリ溶液をもつて滴定する。試料 1 g を中和するに要する苛性カリの mg 数をもつて酸価とする。

b 鹼化価 (Saponification value): 試料約 0.3 g を 100 cc の鹼化瓶 (丸底, 梨型) にとり, 95 % 酒精 10 cc を加えて溶解し, $\frac{N}{2}$ 酒精カリ液 10 cc を加え, 長さ 150 cm の硝子管を付し, 湯浴中で 30 分間加熱, 沸騰させ, 冷却後フェノールフタレンを指示薬として $\frac{N}{2}$ 塩酸で滴定する。同時に blank test を行い, 試料 1 g の消費する苛性カリの mg 数をもつて鹼化価とした。

c 水分 (Water content): 試料 50 g を 500 cc 容の丸底フラスコにとり, キシロール 150 cc を加え, これに BIDWELL-STERLING 法で用いられる水分定量装置を付し, 160~170°C の油浴中に 4 時間保ち, 溜出した水分から試料中の重量%を算出する。

d 不純物 (Impurities) の定量: 三角フラスコに試料 6~8 g を秤取, 95 % 酒精に溶解し, グラスフィルター (4 G) で濾過, フィルター上の残渣を酒精, エーテルで洗滌後, 105°C で恒量となるまで乾燥する。残渣をもつて不純物の重量となし, 試料に対する%を算出した。

e 純生松脂の算定: 粗生松脂を 100 とし, これより水分および不純物の%を差し引いた残りを純生松脂の%とする。

f テレピン油 (Turpentine oil) の定量: 試料 5 g を 1 l 容の丸底フラスコ中に秤取し, 蒸留水 300 cc を加え, これに精油定量装置を付し, 150°C の油浴中で 4 時間蒸留を行う。定量装置中に溜出したテレピン油の cc 数に 0.860 を乗じ, 試料に対するテレピン油の重量%を算出した。かくして得られたテレピン油を芒硝で脱水し, 旋光度, 比重, 屈折率測定の試料とした。

g ロジン (Rosin), 樹脂酸 (Resin acid), 不鹼化物 (Unsaponifiable matter) の算定: 純生松脂に対するテレピン油の%, 酸価より次式によつて算出する。

$$\text{ロジン}(\%) = 100 - \text{テレピン油}(\%)$$

$$\text{樹脂酸}(\%) = \frac{\text{酸 価}}{185.43} \times 100$$

$$\text{不鹸化物}(\%) = \text{ロジン}(\%) - \text{樹脂酸}(\%)$$

h 旋光度の測定：生松脂，テレピン油をそれぞれアセトンに溶解し，約5%の濃度で測定した。

i 屈折率：ABBÉ 氏の屈折計で測定 (20°C)

j 生松脂中の硫酸含量の測定：生松脂 25 g を 50 cc の n-ヘキサン (b. p. 68~72°C) に溶解し，不純物および少量の不溶解物を沈澱させ，n-ヘキサン溶液の大部分を分取する。ヘキサン溶液および不溶性残渣を蒸留水でそれぞれ 3~5 回抽出し，抽出液を合して苛性カリで滴定し，試料中の硫酸含量を測定する。

k 樹脂酸中のレボピマル酸量の定量：FLECK and PALKIN¹⁹⁾ の容量法に拠つたが，溶剤には n-ペンタンの代りに n-ヘキサンを使用した。

前項において得られた n-ヘキサン溶液 5 cc をとり，これに酒精 5 cc を加え， $\frac{N}{2}$ 酒精カリで滴定し，g 項に準じて溶液中の樹脂酸濃度を測定した(g/cc)。

次に，上記の生松脂ヘキサン溶液 25 cc をフラスコにとり，これに正確に濃度を規定した 10 % の無水マレイン酸アセトン溶液 20 cc を加え，振盪後 20°C に 4 時間保つた。反応終了後，フラスコ中の反応液を 50 cc のベンゼンを用いて分液漏斗に移し，100 cc 宛の蒸留水で 3 回抽出する。未反応の無水マレイン酸は水層に抽出されてくるから，水層を合し，これを 50 cc のベンゼンで洗滌する。ベンゼン液はさらに 15 cc の水で洗滌し，これを先の抽出水に合し，その中のマレイン酸の量を 1 N 苛性カリ水溶液で滴定した（指示薬はフェノールフタレンを使用した）。最初用いた無水マレイン酸の量と，抽出水中の無水マレイン酸との差が，レボピマル酸と反応した量であるから，次式により生松脂樹脂酸中のレボピマル酸が定量される。

$$\text{レボピマル酸}(\%) = \frac{a \times 3.932 \times 100}{b}$$

a = レボピマル酸と反応した無水マレイン酸の g 数

b = n-ヘキサン溶液 20 cc 中の樹脂酸の g 数

III 実験結果と考察

1. 第1年目採脂の生松脂

生松脂に含まれる水分は，雨水あるいは空気中の水分に由来するもの，樹幹または樹皮中の水分が生松脂の滲出するときに混入したもの，あるいは生松脂自体のなかに先在するものなどが考えられるが，これらのうち，雨水による水分が最も多く，したがって切付後の天候のいかんによつて水分含量は 0~10 % ぐらいの間を変動する。生松脂の水分が 10 % 以上になると，水層と生松脂とが分離するので，肉眼的にも判別され，採集に当つて除去される。したがつて第3表に見るように，水分含量は 2~6 %，針葉，土砂，材粉そのほかからなる不純物は 0.02~0.73 % で，この両者を除いた純生松脂の割合は 93.54~97.85 % となつている。無処理の生松脂は硫酸処理を施したものに比べて純度が高くなつているが，その差は主として水分の差異に基くものである。

次に，純生松脂に対する酸価と鹸化価とは，各試料ともほぼ似た値を示している。従来測定された生松

第3表 斜溝法, 米国法, Bark Chipping に硫酸処理を行つて採脂
Table 3. Analytical data for pine oleoresins, turpentine oils and resin acids of
Chipping with or without sulfuric acid

Group No.	Chipping method		Crude oleoresin				Pure	
			Water content %	Impurities %	Pure oleoresin %	H ₂ SO ₄ content %	Acid value	Sapon. value
I	Japanese Saw Method	Untreated, chipped every 3 days	2.60	0.08	97.32	—	109.6	109.0
II		Treated with 50% H ₂ SO ₄ , chipped every 7 days	5.93	0.02	94.05	0.025	110.2	111.8
V		Treated with 40% H ₂ SO ₄ , chipped every 7 days	4.74	0.73	94.53	0.025	113.1	113.7
VIII		Treated with 30% H ₂ SO ₄ , chipped every 7 days	6.23	0.23	93.54	0.021	113.1	112.2
XII	Bark Chipping	Treated with 40% H ₂ SO ₄ , chipped every 7 days	5.81	0.40	93.79	0.040	114.0	113.9
XIII		Treated with 50% H ₂ SO ₄ , chipped every 7 days	5.49	0.12	94.39	0.042	110.0	105.7
D	American Method	Untreated, chipped every 7 days	1.99	0.16	97.85	—	120.1	122.3
XIV		Treated with 50% H ₂ SO ₄ , chipped every 7 days	2.24	0.37	97.39	0.059	118.7	126.4

脂の酸価と鹼化価の値は, DIETERICH u. STOCK²⁾ によれば, その間に一定の境界線は引き難いとせられ, 鹼化価と酸価の差, すなわちエステル価は5~60の間を変動するといわれている。生松脂ないしロジンのエステル価の本質を究めることはきわめて興味のある問題であり, かつ実地の上からも必要なことと考えられるが, 比較的新鮮な生松脂にはエステル価がきわめて少ないことからみて, エステル価は樹脂酸の二次的変化による生成物に基因するのではなからうかと考えられる。

テレピン油の含有率は一般に斜溝法では高く, 米国法, Bark Chipping では低くなっている。これは米国法, Bark Chipping が斜溝法と違って, 滲出する樹脂が面上を流下し, この間にテレピン油が揮散することに原因するものと解される。また, 切付後3日目に採取した試料と, 7日目に採取した試料とを比べると, 受器中に放置される期間の長い後者の方が, テレピン油の損失が大きくなるわけで, その事実は斜溝法無処理3日目切付のI群と, 処理群とを比較することによつて容易に認められる。しかし, 硫酸処理を施した場合は, 樹脂の滲出量, 滲出速度が増加する結果, 受器に達するまでのテレピン油蒸発量はむしろ減少し, かつ受器中における蒸発表面積は限定されるから, 結局, 酸処理の場合, 放置日数のテレピン油含量におよぼす影響はあまり顕著でない。このことは第2年目採脂の生松脂について特にはつきり現われ, 放置期間の長い酸処理生松脂の方がかえつてテレピン油含量の多い場合が多数認められた。テレピン油の揮散の度合は受器と切付溝との距離によつても大いに左右される。

第3表のロジン%は純生松脂からテレピン油を除いた残りで, 樹脂酸, テレピン油の高沸点部および不鹼化物からなる。表中にあらわれた数値は 77.9~82.7 %であるが, 工業的にえられるロジンは重テレピン油が除去されるので, これより約5%少なくなると考えるべきである。

樹脂酸の含有量は大概 60~65 %の範囲にある, 硫酸処理生松脂と無処理のそれとの間には相違が見ら

したアカマツ生松脂, テレピン油, 樹脂酸の分析 (採脂第 1 年目)

Akamatsu, turpented by the Japanese Saw Method, American Method and Bark treatments (the first year's turpentineing).

oleoresin					Turpetine oil			Resin acids	
Turpen- tine oil %	Rosin %	Resin acids %	Unsapon. matter %	$[\alpha]_D^{2-10}$ in acetone	d_4^{17}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{10-15}$ in acetone	Levopimaric acid %	Maleic anhydride additioned %
21.7	78.3	59.1	19.2	-48.8	0.8626	1.4778	-31.6	45.15	14.65
20.7	79.3	59.4	19.9	-42.5	0.8739	1.4803	-24.5	32.28	10.54
22.1	77.9	61.0	16.9	-55.6	0.8711	1.4770	-29.8	31.19	10.12
20.7	79.3	61.0	18.3	-53.2	0.8637	1.4820	-22.6	30.19	9.80
18.8	81.2	61.5	19.7	-45.3	0.8750	1.4814	-19.8	30.82	10.00
17.6	82.4	61.2	21.2	-51.2	0.8784	1.4835	-17.4	28.13	9.13
20.4	79.6	65.0	14.6	-50.6	0.8694	1.4810	-26.6	45.37	14.72
17.3	82.7	64.0	18.7	-41.5	0.8773	1.4866	-12.8	37.39	12.13

れない。不飽和物の値は 14.6~21.2 %で、この値と樹脂酸%との値の比が、市販ロジンのそれに比して高いのは、重テレピン油が除去されていないのによるものである。

アカマツに硫酸処理を施してえられる生松脂から作られたロジンの性質については今後の研究にまたねばならないが、longleaf pine, slash pine での研究結果によれば¹⁷⁾、ロジンの結晶性、酸価、鹼化価、色などに対する硫酸の影響は見られず、ただ透明度がやや低下するという。しかし、これは生松脂の水洗によつて改善されるといわれている。

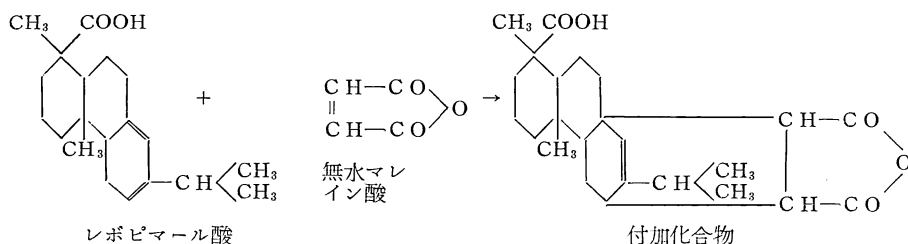
アカマツ生松脂は左旋性で、無処理試料では比旋光度 -47.6° (斜溝法)、 -49.5 (米国法) となつており、酸処理による旋光度の変化はほとんど認められない。アカマツ生松脂は無水酒精に溶解すると少量ではあるが、絮状沈澱を生ずる。一方アセトンには速やかに、かつ透明に溶けるので、測定にはアセトンの約 5 % 溶液を用いた。

アカマツ生松脂からえられるテレピン油は、西田、卯尾田²⁴⁾、平尾²⁵⁾、篠崎⁹⁾、筒井¹²⁾ の諸氏によれば大略、比重 0.8562~0.8809、屈折率 1.4725~1.4793、 $[\alpha]_D -20.46 \sim -31.75$ の範囲にあるが、今回硫酸処理生松脂から水蒸気蒸溜で分離されたテレピン油は、比重 0.8637~0.8784、屈折率 1.4770~1.4866、 $[\alpha]_D -12.8 \sim -29.8$ で、無処理のものに比べて比重、屈折率がやや高く、旋光度はやや低い。また、斜溝法と米国法、Bark Chipping とを比べても、同様の傾向が認められる。しかし、斜溝法でえられた生松脂のテレピン油はいずれも上記諸氏の結果とはほぼ一致する。

2. 樹脂酸中のレボピマール酸の量

松脂樹脂酸は既述のように $C_{20}H_{30}O_2$ の組成をもつた有機酸異性体の混合物である。この有機酸はいずれもフェナンスレン核を有し、それぞれきわめて類似した構造をもっているので各成分の単離、定量が困

難である。アカマツ、クロマツの樹脂酸成分は定量的にはもちろん、定性的にもなお未知の点が多い。過去における多くの研究によつて、松脂樹脂酸はレテン型とピマンスレン型の2種に大別されることが知られており、前者は酸素、光、熱、酸に対し不安定で、無水マレイン酸と付加化合物を形成する。後者はこれに反し酸や熱に対し安定である。前者のうち、特にレボピマール酸は、常温において無水マレイン酸と付加化合物を形成する性質があるので、この点を利用してレボピマール酸の定量が行われている。



レボピマール酸は酸および熱によつて容易に異性化を起すのでロジンには微量に存在するにすぎない。生松脂もしくは生松脂から化学的变化を受けないような条件下に分離された樹脂酸（たとえば densipimaric acid, proabietic acid）には大量のレボピマール酸が存在する。レボピマール酸の定量法としては酸滴定法¹⁶⁾、旋光度法¹⁶⁾があるが、DIELS-ALDER のジエン反応を応用した無水マレイン酸による方法が最も信頼のおけるものである。最初この反応を発見した RUZICKA²⁰⁾ は、Fichte の生松脂から分離した樹脂酸混合物と無水マレイン酸とを反応せしめ、20%の収量で付加化合物を得た。また、SANDERMANN は、元の酸と付加化合物の旋光度の差異を利用してレボピマール酸の定量を行つたが、この方法は正しくない。FLECK and PALKIN¹⁹⁾ は無水マレイン酸法に改良を加えた定量法を考案した。すなわち、生松脂の n-ペンタン溶液に無水マレイン酸のアセトン溶液を添加して付加反応を行わしめ、残留する未反応の無水マレイン酸からレボピマール酸を定量する容量法と付加反応の生成物を分離して重量的に定量する方法とである。今日までにいろいろの方法で定量された松脂樹脂酸中のレボピマール酸含量を挙げると次のごとくである。

樹 種	方 法	レボピマール酸%	研 究 者
<i>Pinus sylvestris</i>	酸 滴 定	47.2	SANDERMANN ¹⁶⁾
<i>Pinus palustris</i>	無水マレイン酸容量法	33.2~38.4	FLECK and PALKIN ¹⁹⁾
"	"	30~35	G. C. HARRIS ¹⁸⁾
<i>Pinus caribaea</i>	無水マレイン酸重量法	23.1~24.5	DAVIS and FLECK ¹⁵⁾
<i>Pinus maritima</i>	酸 滴 定	40.6	SANDERMANN ¹⁶⁾

FLECK and PALKIN が上記の方法で大王松 (*Pinus palustris*) の樹脂酸に含まれるレボピマール酸の量を測定した値は 33~38% で、後に HARRIS が同一樹種について得た値とよく一致する。この値はまた、SANDERMANN¹⁶⁾ が別の方法で測定した *Pinus palustris* の値 (33%) とも一致している。よつてわれわれも、この FLECK and PALKIN の容量法にのつとつて、アカマツ生松脂を用いて、その樹脂酸中のレボピマール酸の定量を行つた。ただ溶剤として n-ペンタンの代りに n-ヘキサンを用いた。生松脂

のテレピン油が定量と同一条件の下において消費する無水マレイン酸の量は無視して差し支えない程度の微量にすぎなかった。

アカマツの生松脂におけるレボピマール酸含量は第3表のごとく、無処理の場合は、斜溝法、米国法ともに約 45 %で、これは筒井氏²¹⁾が densipimaric acid で得た値と近似している。したがってレボピマール酸は空気の影響によつては変化せぬものと考えられる。このことはまた、scrape 中のレボピマール酸が dip 中の含量より多かつたことをみいだした DAVIS and FLECK¹⁵⁾の結果によつても立証されている。アカマツにおける 45 %という値は大王松に比べると相当高い値であつて、アカマツ生松脂の特異性といえるかもしれない。一方、硫酸処理を施された場合には、いずれもレボピマール酸は減少しており、米国法 50 %硫酸処理を除きそれぞれ 30 %前後であつた。これはおそらく硫酸のためにレボピマール酸がアビエチン酸に異性化を起したものと考えられる。HESSENLAND²⁷⁾は、*Pinus palustris* に 25%塩酸処理を行つて採取した生松脂にはレボピマール酸の存在が認められなかつたと報告しているが(無処理では 40~48 %), 他方、DAVIS and FLECK¹⁵⁾は同じく大王松について、10 %硫酸処理でえられた生松脂中のレボピマール酸を測定し、その量が無処理に比してわずかに減少しているか、ないしは全然変化がなかつたと報告している。

最近筒井氏²¹⁾は densipimaric acid からネオアビエチン酸を分離し、この樹脂酸がレボピマール酸の場合と同一の条件下に無水マレイン酸と付加反応を起すことをみいだしているので、従来の定量法はさらに訂正を要することとなるかもしれない。

3. 酸処理によつて生松脂中に混入する硫酸の量

硫酸処理法で松脂採取を行う場合、酸液が生松脂に対していかなる作用を及ぼすかということは、これを工業的に利用する場合、関心をもたざるをえない問題である。硫酸処理でえられた生松脂が果して従来どおりの生松脂蒸溜工程で支障なく処理できるかどうか、あるいはこの生松脂からの製品であるロジン、テレピン油が従来のものに比べて品質に差異を生じないか否かという懸念が生ずるが、これらの問題の根幹をなすものは生松脂中に混入する硫酸の量である。硫酸が採脂器具や樹体に及ぼす作用は、今ここでは論じないことにする。

硫酸処理に用いる酸の量は、われわれがエゾマツ²³⁾、アカマツ²³⁾に対して行つた試験ならびに longleaf pine, slash pine における試験の結果によれば、1 溝当りおよそ 1 cc が適当であることが判明している。硫酸量の過大、過少はともに滲出量の増加によつて好ましくない効果を及ぼすものである。切付溝を硫酸で処理する方法は、たとえば斜溝法の場合にあつては、切付直後新しく作られた溝にスプレーの先端を軽く当て、酸液を噴霧し、内皮部を液で湿らせるのであるが、その量が 1 cc 程度にすぎないから、たとえば生松脂にこれが混入するとしてもその量はきわめて僅少であらうことが予想せられる。硫酸処理を施す場合、1 溝当りの平均生松脂滲出量は 70~80 g に達するから、仮りに噴霧された酸がごとごとく樹脂中に移行するとしても生松脂中における硫酸の%は非常に少ないものとなる。実際には、噴霧された硫酸の大部分は樹体組織に吸着されて処理の効果を發揮することになるのであるが、滲出する樹脂が硫酸と接触して多少とも酸を含むようになることは避けられない。生松脂に混入した硫酸の 1 部は樹脂と結合状態にあり、1 部は遊離の状態にある。今回測定した生松脂中の硫酸量は後者である。実測の結果によれば、生松脂に含まれる硫酸量は 0.021~0.059 %で、これから計算すると樹脂中に移行する量は施与量の 2~5 %に当り、ほかは樹体に吸着または吸収されるのである。また、表にみられるように、米国法およ

び Bark Chipping の生松脂は斜溝法のそれに比べて約2倍の硫酸を含んでいる。これは切付方式ならびに切付面の構成が異なることに起因するものというべきである。すなわち、米国法、Bark Chipping の切付面は完全に樹皮が剥ぎとられており、噴霧された酸はこの面上に付着し、滲出する樹脂もまたこの面上を流下するから、酸液に触れる機会が多くなるわけである。MIMS and SCHOPMEYER¹⁷⁾ は 40 % 硫酸を1溝当たりそれぞれ 0~1½ cc 与えた場合にロジン中に含まれる硫酸量は 0.001~0.027 % であると述べている。

第4表 斜溝法、米国法、Bark Chipping に硫酸処理を行つて
Table 4. Analytical data for pine oleoresins and turpentine oils of
and Bark Chipping with or without sulfuric acid

Group No.	Chipping method	Date of sampling	Crude oleoresins			Acid value
			Water content %	Impurities %	Pure oleoresin %	
I	Japanese Saw Method, untreated, chipped every 3 days	July 17	0.02	0.09	99.71	119.02
		Aug. 18	1.42	0.05	98.53	119.80
		Sept. 17	3.83	0.05	96.12	118.94
		Av.	1.82	0.06	98.45	119.25
II	Japanese Saw Method, treated with 50% H ₂ SO ₄ , chipped every 6 days	July 15	2.59	0.06	97.35	119.40
		Aug. 18	6.04	0.05	93.91	113.76
		Sept. 16	4.86	0.02	95.12	122.56
		Av.	4.50	0.04	95.46	118.57
V	Japanese Saw Method, treated with 40% H ₂ SO ₄ , chipped every 6 days	July 15	4.36	0.03	95.61	122.36
		Aug. 18	1.80	0.07	98.13	118.07
		Sept. 16	4.78	0.04	95.18	120.12
		Av.	3.65	0.05	96.41	120.18
VIII	Japanese Saw Method, treated with 30% H ₂ SO ₄ , chipped every 6 days	July 18	2.16	0.03	97.81	125.31
		Aug. 13	0.88	0.04	99.08	125.17
		Sept. 12	1.80	0.06	98.14	124.43
		Av.	1.61	0.04	98.34	124.97
XII	Bark Chipping, treated with 40% H ₂ SO ₄ , chipped every 6 days	July 18	2.40	0.06	97.54	121.44
		Aug. 13	7.56	0.11	92.33	123.57
		Sept. 18	6.64	0.14	93.22	123.31
		Av.	5.50	0.10	94.36	122.77
Scrape		Oct. 18	1.70	0.18	98.12	151.26
XIV	American Method, treated with 50% H ₂ SO ₄ , chipped every 6 days	July 18	1.32	0.04	98.64	119.04
		Aug. 13	7.00	0.11	92.89	121.45
		Sept. 18	9.50	0.10	90.40	119.75
		Av.	5.94	0.11	94.98	120.08
Scrape		Oct. 18	2.36	0.33	97.31	149.92
D	American Method, untreated, chipped every 3 days	July 17	0.17	0.09	99.74	123.50
		Aug. 18	1.76	0.04	98.20	122.54
		Sept. 17	3.74	0.03	96.23	122.87
		Av.	1.89	0.05	98.06	122.97
Scrape		Oct. 14	0.52	0.38	99.10	142.34

硫酸処理でえられる生松脂の一般的性質は、レボピマール酸が減少する以外は、無処理生松脂と著しい相違はみられない。しかし、酸の混入によつてほかの樹脂成分が変化をこゝむつているか否かは今後の研究によつて明らかにされるべき問題である。

4. 第2年目採脂の生松脂

硫酸処理によつてアカマツから採取した第2年目の生松脂試料についても第1年目試料と同様の分析を行つた。ただし、第2年目試料については硫酸含量、レボピマール酸の定量は行わなかつた。各群の試料

採脂したアカマツ生松脂およびテレピン油の分析 (採脂第2年目)

Akamatsu, turpented by the Japanese Saw Method, American Method treatments (the second year's turpentine).

Pure oleoresin					Turpentine oil			
Sapon. value	Turpentine oil %	Rosin %	Resin acids %	Unsapon. matter %	$[\alpha]_D^{25-14}$ in acetone	d_{40}^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{25-10}$ in acetone
121.41	23.29	76.71	64.19	12.52	-60.8	0.8690	1.4860	-31.4
124.32	21.82	78.18	64.61	13.57	-66.4	0.8838	1.4804	-23.1
122.89	21.65	78.35	64.14	14.21	-68.7	0.8648	1.4765	-25.4
122.87	22.25	77.75	64.31	13.44	-65.3	0.8725	1.4810	-26.6
122.75	27.12	72.88	64.39	8.49	-64.1	0.8964	1.4877	-30.4
116.97	24.85	75.15	61.35	13.80	-59.1	0.8956	1.4845	-5.9
119.51	21.25	78.75	66.09	12.66	-58.2	0.8610	1.4779	-21.0
119.74	24.41	75.59	63.94	11.65	-60.5	0.8843	1.4834	-19.1
123.25	25.80	74.20	65.99	8.21	-67.3	0.8728	1.4826	-15.2
125.59	26.29	73.71	63.67	10.04	-68.1	0.8730	1.4814	-15.8
126.73	26.20	73.80	64.78	9.02	-64.3	0.8832	1.4820	-13.3
125.19	26.10	73.90	64.81	9.09	-66.6	0.8763	1.4820	-14.8
125.19	23.24	76.76	67.58	9.18	-58.2	0.8969	1.4822	-6.0
122.78	26.16	73.84	67.51	6.33	-60.6	0.8815	1.4803	-3.5
126.84	23.52	76.48	67.10	9.38	-52.1	0.8759	1.4818	-7.5
124.94	24.31	75.69	67.40	8.29	-57.0	0.8848	1.4814	-5.7
121.26	23.30	76.70	65.49	11.21	-63.6	0.8660	1.4785	-17.3
127.21	21.95	78.05	66.64	11.41	-62.7	0.8722	1.4802	-24.9
129.03	19.77	80.23	66.50	13.73	-62.4	0.8657	1.4808	-12.3
125.80	21.67	78.33	66.21	12.12	-62.0	0.8680	1.4880	-18.2
155.33	10.02	89.98	81.57	8.41	-64.7	0.8824	1.4809	-25.1
128.20	22.41	77.59	64.20	13.39	-56.9	0.8624	1.4803	-28.8
133.15	19.44	80.56	65.50	15.06	-62.0	0.8723	1.4812	-34.3
129.48	19.70	80.30	64.58	15.72	-55.0	0.8672	1.4819	-24.7
130.28	20.52	79.48	64.76	14.64	-57.9	0.8673	1.4811	-29.3
157.41	10.45	89.55	80.85	8.70	-44.8	0.8891	1.4838	-33.5
125.78	21.93	78.07	66.60	11.47	-58.3	0.8637	1.4758	-32.4
125.93	23.77	76.23	66.08	10.15	-60.9	0.8602	1.4769	-21.5
125.64	21.71	78.29	66.26	12.03	-64.1	0.8563	1.4760	-7.8
125.78	22.47	77.53	66.31	11.22	-61.1	0.8601	1.4762	-20.5
158.44	8.00	92.00	76.76	15.24	-58.7	0.8722	1.4792	-24.3

はそれぞれ7月、8月、9月の3ヵ月間、各月別に採取したが(dip)、この外に、Bark Chipping(Group XII)、米国法硫酸処理および無処理(Group XIV, D)の3群は、採脂期間の終了後(10月中旬)面上に氷柱状に付着している scrape(掻松脂)をも採取して分析に供した。これら合計24個の試料の分析値は第4表に掲げてある。

生松脂の水分%は0.02~9.50%で、その間約10%の差がある。これらの試料は肉眼的にはいずれも水分の存在を認め難い。斜溝法無処理群から7月に採取された試料は、水分含量0.02%という低い値を示し、事実上ほとんど水を含んでいない。このことは生松脂中には生理的水分がほとんど存在しないことを示している。scrapeはdipに比べて水分の量は少ないが、反対に不純物の量が多い。dipの不純物量は0.2%以下である。粗生松脂の純度(純生松脂の%)はしたがって90.40~99.74%となつた。一般にBark Chipping および米国法と斜溝法とを比較すると、後者によつてえた生松脂には不純物が少ない。

dipにおいては、純生松脂の酸価は113.76~125.31、鹼化価は116.97~130.28で、鹼化価の方が最低、最大ともに3~5大きくなっている。特に米国法50%硫酸処理(Group XIV)のdipは両者の差が大きく、3個の試料の平均値は120.08および130.28でその差10に達する。しかし、そのほかの試料においては差はおおむね5以下で、逆に鹼化価の方が低い値を示した例も2~3ある。このような事実は第1年目採脂の生松脂においても認められたところで、生松脂の酸価と鹼化価は元来同一の値を有するのではなからうかという考えを起させるものである。一方、scrapeにおいてはこの差は大きく、Group XIIが約4、XIVが7.5、Dが16となつている。このことは、樹脂が空气中に放置されることによつて光線や大気的作用を受けて変質し、アルカリ消費性の物質を生成するのではないかという推論を強めるものである。

純生松脂に対するテレピン油の%は、斜溝法、米国法の無処理(いずれも3日目切付、採脂)がいずれも22~23%である一方、斜溝法硫酸処理各群の試料ではいずれもこれより若干高い値を示しており、特にGroup IIの7月採脂の生松脂には27.12%という多量のテレピン油が含まれていた。CLARK and OSBORN²³⁾らによれば、松樹の樹脂滲出力と松脂中のテレピン油含量との間には相関々係がないとされており、われわれもまた、本試験の結果からはそのような相関々係を認めることができなかった。斜溝法でえた生松脂に比べると、米国法ならびにBark Chippingでえた生松脂にはテレピン油が少ないが、これは第1年目採脂の試料についてもみられたところで、その原因についてはすでに述べた。

scrapeは採脂面上に固く付着していて、一見テレピン油は完全に失われているかにみえるが、このなかには表にみるごとく、なお10%ぐらいのテレピン油が残存している。本試験において測定に供したscrapeは米国法、Bark Chippingの面上から採取したもののみであるが、斜溝法の採脂面(特に縦溝、エブロン付近)に付着している松脂には、さらに多くのテレピン油が含まれているものと考えられる。

生松脂におけるロジンの量はテレピン油の量とは逆の関係にあり、dipでは72.88~80.56%、scrapeでは89.55~92.00%であつた。

酸価から計算された生松脂の樹脂酸%は、dipの場合には採脂方法、採脂季節による差が少なく、61.35~67.40%と比較的近似した値を示した。scrapeはテレピン油が少ないから樹脂酸の%が高いのは当然である。

純生松脂に含まれる不鹼化物は6.33~15.72%で、試料間の差異は相当著しい。各採脂法別の平均値を比べると斜溝法では、硫酸処理の生松脂は無処理に比べて不鹼化物が減少している傾向が認められ、米

国法, Bark Chipping ではこの関係が逆になっている。特に硫酸処理面から採取した scrape には不鹸化物が少ない。

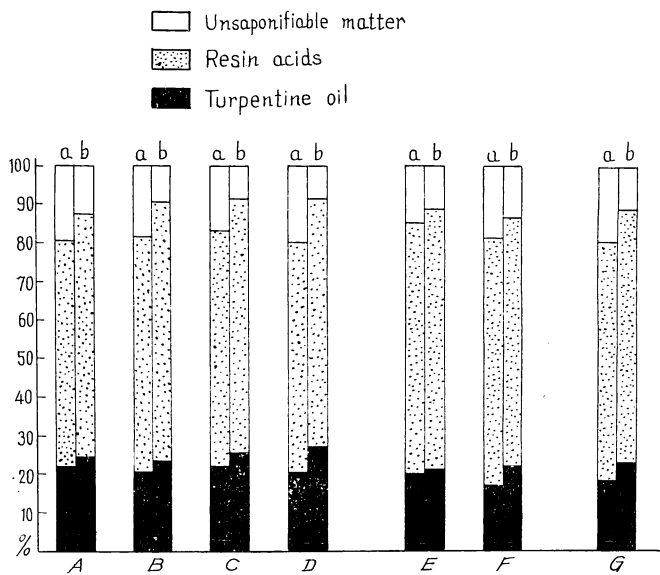
生松脂の旋光度はおおむね -60° 付近を上下し, 硫酸処理や採脂方式の相違によつて差異は生じない。Group XIV を除いては, scrape と dip の旋光度に著しい差のないのは興味のある事からである。

テレピン油は比重 0.8563~0.8969, 屈折率 1.4760~1.4877, $[\alpha]_D -3.5 \sim -34.3$ であつた。斜溝法硫酸処理のテレピン油は無処理のそれに比べて比重, 屈折率がやや高く, $[\alpha]_D$ はやや低い。特に斜溝法の Group II, V, VIII のテレピン油は旋光度が低く, Group VIII は平均 -5.7 であつた。無処理の場合は斜溝法も米国法もほぼ似た値を示し, 米国法の硫酸処理では $[\alpha]_D$ の低下はみられなかつた。Group VIII のテレピン油は各月とも一様に $[\alpha]_D$ が低い, これは採脂方法によるというよりもむしろ樹木の特性によるものと考えられる。scrape からえられたテレピン油は一般に dip から得られたテレピン油に比し $[\alpha]_D$ の値が高い。

5. 第1年目および第2年目に採取された生松脂の相違

切付開始の当年に滲出する生松脂と, その翌年に滲出する生松脂とではその組成に差異があるか否かを知る目的で, 各年の7月に採取した試料のテレピン油, 樹脂酸, 不鹸化物の百分率を比較してみると(第1図), 純生松脂中のテレピン油, 樹脂酸%は第2年目には初年度に比べてやや上昇し, 不鹸化物が減少した。第1年目の生松脂の不鹸化物は 14.6~19.9 %で, 第2年目には 6.33~15.72 %であつた。すなわち最高, 最低ともにそれぞれ 4.2 %, 8.3 %減少している。従来, わが国で採取されるアカマツ, クロマツの生松脂にはセスキテルペンが存在するために, これを除去しなければ融点の高いロジンを製造できないとされており, 蒸溜装置には減圧を用いることが常識となつている。常圧下でこの高沸点部を除くためには蒸溜温度を高める必要があり, これは必然的にロジンの着色度を増す結果となつて好ましくない。工場操作によつて分取されるテレピン油高沸点部(重テレピン油)の量は原料生松脂に対し通常 3~5 %である。

斜溝法で得られた8種の生松脂の不鹸化物含量は, 第1年目においてはロジンの不鹸化物量(8~9%)から推定される値よりいずれも高いが, 第2年目においては無処理を除き逆に低



第1図 採脂第1年目の生松脂と第2年目の生松脂との間に見られる組成の相違

Fig. 1 Yearly changes of the content of turpentine, resin acids and unsaponifiable matter in Akamatsu-oleoresin. a: Virgin cupping. b: 2nd year's turpentine; A—D: Japanese Saw Method. (A: Untreated. B: 30% H₂SO₄ treatment. C: 40% H₂SO₄ treatment. D: 50% H₂SO₄ treatment.) E—F: American Method. (E: Untreated. F: 50% H₂SO₄ treatment. G: Bark Chipping, 40% H₂SO₄ treatment.)

くなっている。

他方米国法および Bark Chipping でえられた第2年目の生松脂は、硫酸処理を施したもので不鹼化物が多い。

処理、無処理を問わず、第2年目は第1年目に比べて不鹼化物が少ないのであるが、特に硫酸処理を施した場合にその差が著しい。

生松脂の旋光度は第2年目には一般に左旋性が増大した。

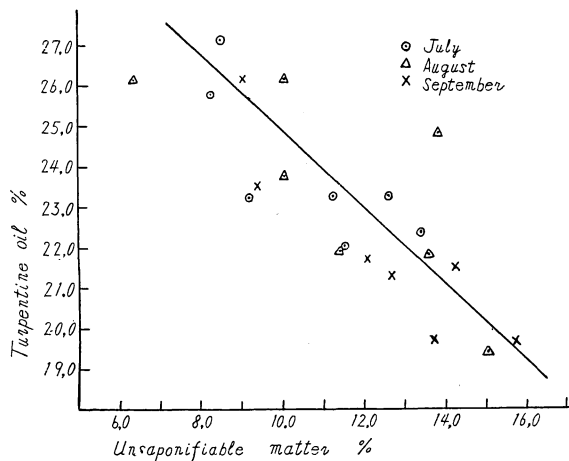
6. 生松脂組成の季節による差異

粗生松脂の純度は専ら雨水の混入によつて左右され季節の進行とは関係がない。テレピン油は季節と共にやや減少する傾向にあるが、その関係もさほど密接ではない。また、樹脂酸、不鹼化物、 $[\alpha]_D$ も季節的に変化するとはいい難い。ただし、実際に採脂される生松脂は、切付回数が増すに伴つて、面上を樹脂が流下する距離が長くなり、このためにテレピン油が減少することが考えられるが、これは生松脂本来の性質の変化ではない。テレピン油の比重、屈折率、 $[\alpha]_D$ と季節との間には一定の傾向を認めることがで

きなかつた。

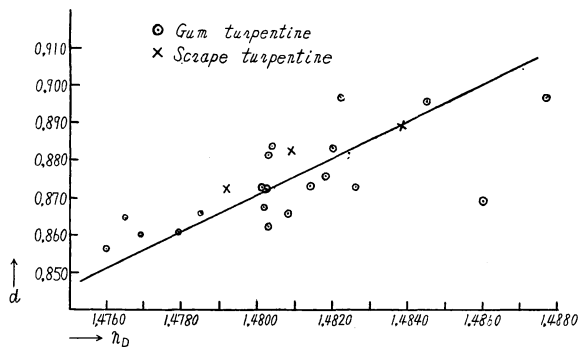
7. 生松脂中の樹脂酸、テレピン油、不鹼化物間の相互関係

生松脂の本体は $C_{10}H_{16}$ のテルペン類 (テレピン油)、 $C_{20}H_{30}O_2$ の樹脂酸および化学的性質がほとんど知られていない不鹼化物の3者から成ることはすでに述べた。この3者はまたそれぞれ、今日知られている限りにおいても、多数の同族体の混合したものである。従つて生松脂を構成する個々の化合物間の相互関係を究めることは、定量的にはもちろん、定性的にもはなはだしく困難である。生松脂の組成は恐らく、樹種によつて異なるのみならず、個体によつてもあるいは時季によつても異なるものであるかもしれない。われわれが分析した21個の試料(dip)について、前記3成分の間の量的関係をしらべてみると、テレピン油含量と、不鹼化物含量の間には逆比例的な関係のあることが知られる(第2図)。すなわち、テレピン油の多い生松脂中には不鹼化物が少なく、したがつてこれから得られたロジンに酸価が高くなる傾向がある。かかる事実、テレピン油の1部が



第2図 生松脂中におけるテレピン油含量と不鹼化物含量との関係

Fig. 2 Relation between the turpentine content and the unsaponifiable matter content in Akamatsu-oleoreins.



第3図 テレピン油の比重と屈折率の関係

Fig. 3 Relation between specific gravities and refractive indices of turpentin oils.

変化して不飽和物になるのではなかろうかという推測を起させるのである。テレピン油ならびにその成分である α -ピネン、 β -ピネン、リモーネン、 Δ^3 -カレンなどは、紫外線の照射下に、比較的容易に酸素を摂取して過酸化物を生成し、そのうちのあるものは、さらに重合を起すことが知られている²⁹⁾。したがって、生松脂不飽和物中に、テレピン油成分から生成した過酸化物、あるいはその重合物の存在を予想することも、あながち無理とは思われない。

テレピン油の比重はおおむね、屈折率に比例して増大する(第3図)。

IV 総 括

昭和27年、28年の2カ年にわたって、長野県上田営林署管内において、アカマツに対して実施された硫酸処理採脂試験の切付条件別各群より得られた生松脂について、その一般的な分析を行うとともに、テレピン油の恒数、生松脂の硫酸含量、樹脂酸中のレボピマール酸含量などを測定した。その結果を要約すると以下のごとくである。

1. 各種の採脂方法を通じて、生松脂中の水分含量は0~10%、不純物は0.02~0.73%であり、したがって生松脂の純度は90.40~99.74%となる。米国法、Bark Chipping によつて得られた scrape は一般に水分が少なく、不純物が多い。

2. 生松脂の酸価、飽和価の間の差は比較的小さく、通常5以下である。scrape ではその差が大きい。

3. テレピン油の含量は、第1年目の試料では、硫酸処理生松脂が、無処理のそれよりやや低かつたが、第2年目の試料では、硫酸処理の方が高く、最高27.12%という値が得られた。scrape には約10%のテレピン油が含まれていた。斜溝法はテレピン油含量の点においては米国法、Bark Chipping に勝る。

4. 生松脂中の樹脂酸含量は、おおむね60~65%の範囲にあり、硫酸処理による影響は認められない。scrape 中の樹脂酸は77~82%に達する。これはテレピン油が減少しているためである。

5. 不飽和物は第1年目に得られた生松脂には多かつたが、第2年目の生松脂では前年に比し、最高、最低ともに約5~8%減少した。scrape には不飽和物が少ない。

6. 生松脂の旋光度は $[\alpha]_D -50 \sim -60^\circ$ で、硫酸処理の影響は認められない。

7. テレピン油の比重、屈折率は、硫酸処理生松脂からえたものは無処理生松脂からえたものよりやや高く、旋光度は前者がやや低い。scrape からえられたテレピン油は一般に dip からえられたものより $[\alpha]_D$ の値が高い。

8. アカマツ生松脂の樹脂酸には約45%のレボピマール酸が存在するが、硫酸処理によつてその量は約2/3に減少する。

9. 硫酸処理によつて生松脂中に混入してくる硫酸の量は、生松脂に対して0.021~0.059%である。これは噴霧した硫酸量の2~5%に相当する。生松脂中に混入する硫酸量は斜溝法よりも米国法、Bark Chipping の方が大きい。

10. 採脂第1年目、第2年目の生松脂の組成を比較すると、テレピン油、樹脂酸はそれぞれ増加し、不飽和物が減少した。

11. 今回の試験の結果によれば、生松脂の組成が季節的に一定の変化を示すという傾向は認められなかった。

12. 生松脂中のテレピン油含量と、不飽和物含量との間には逆比例的な関係がある。

文 献 Literature

- 1) WOLFF, H.: Die natürlichen Harze, Stuttgart, (1928) p. 55
- 2) DIETERICH u. STOCK: Analyse der Harze, 2. Aufl. Berlin (1930) p. 376
- 3) 辻行雄, 中馬隆: 林試彙報 37, (昭9)
- 4) 加福均三, 市川信敏, 渡久地為憲: 台灣總督府中研工業部報告, (昭9)
- 5) TSCHIRCH, A. u. STOCK, E.: Die Harze, Bd. 2, 2. Hälfte, I. Teil.
- 6) GUENTHER, F.: The essential oils, Vol. VI, New York (1952)
- 7) WISE, L. E.: Wood chemistry, New York (1946) p. 390
- 8) 平尾子之吉: 日本精油化学, 東京 (昭23)
- 9) 篠崎英之助: 東工試報, (大正7), 13回, 6号, p. 299; Ibid., (大10), 16回, p. 13
- 10) HALL, J. A.: Ind. Eng. Chem., 29, 637 (1937)
- 11) SHORGER, A.: Ibid., 5, 971 (1913)
- 12) 筒井稔: 工化, 52, 60 (昭24)
- 13) 喜多源逸: 油脂化学及び試験法 (昭18)
- 14) 1952 Book of ASTM Standards Pt 4, (1952)
- 15) DAVIS, B. L. and E. E. FLECK: Ind. Eng. Chem., 35, 171 (1943)
- 16) SANDERMANN, W.: Ber, 71, 2005 (1938)
- 17) MTMS, L. W. and M. C. SCHOPMEYER: Ind. Eng. Chem., 39, 1504 (1947)
- 18) HARRIS, G. C. et al.: J. Am. Chem. Soc., 70, 334, 339, 2079, 2081, 3671, 3674, 3871 (1948)
- 19) FLECK, E. E. and S. PALKIN: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 146 (1942)
- 20) 鈴木敏二: 薬学, 45, 49 (大14)
- 21) 筒井稔: 日化, 70, 203, 265, 310, (昭24); Ibid., 71, 618 (昭25); 72, 10 (昭26); 74, 496, 542 (昭28)
- 22) 未発表
- 23) 安倍慎・横田徳郎: 林試 報告, 62, (1953) p. 21; 安倍慎・横田徳郎・安江保民・保坂秀明: Ibid., 63, (1953) p. 118; Ibid., 93, (1957) p. 97
- 24) 西田屹二・卯尾田秀雄: 日林誌, 19, (昭12) p. 298
- 25) 平尾子之吉: 日化, 58, 229 (昭12)
- 26) RUZICKA, L. u. R. G. R. BACON: Helv. chim. Acta, 20, 1542 (1937)
- 27) HESSENLAND, M.: Angew. Chem., 48, 636 (1935)
- 28) CLARK, C. K. and J. G. OSBORNE: Bureau of Agr. Ind. Chem., U. S. Dept. Agr., Techn. Note, No. 70 (1948)
- 29) FISHER, G. S., L. A. GOLDBLATT, I. KNIEL and A. D. SNYDER: Ind. Eng. Chem., 43, 671 (1951)
- 30) HITCH, A. R.: Ibid., 23, 1135 (1931)
- 31) BRICKFORD et al.: Proc. 5th Pac. Sci. Congr. 5, 3941 (1934)
- 32) BARRY, T. H.: Natural varnish resins. London (1932)
- 33) BLACK, A. P. and S. M. THRONSON: Ind. Eng. Chem., 26, 66 (1934)
- 34) 原田三右衛門: 工化, 15, 174, (大元) p. 852
- 35) 守屋物四郎・石坂四郎: 林試報, 5, (明41) p. 97
- 36) 尾石元興: 朝鮮林試時報, 11, (昭8~9) p. 19
- 37) 篠崎英之助: 東工試報, 16, (大10) p. 625, 663
- 38) 三浦伊八郎・岩出核之助: 日林誌, 16, (昭9) p. 481
- 39) 篠崎英之助: 工化, 21, 763 (大7)
- 40) 丸沢常哉: 工化, (明40), p. 10
- 41) MIYAZAKI, M. and M. YASUE: Journ. Japan Wood Res. Soc., 2, 210 (1956)
- 42) LOEBLICH, V. M. et al.: J. Am. Chem. Soc., 77, 2823, 6311 (1955)

Studies on Natural Resins. III
Chemical properties of pine oleoresins of Akamatsu
(*Pinus densiflora* SIEB. et ZUCC.), turpented
by sulfuric acid treatments.

Makoto ABE, Tokuo YOKOTA, Moritami YASUE,
Sueko HISATAKE and Sadao NAGASAWA

(Résumé)

Although many kinds of pine gums obtained from different pine species of various countries have been analyzed as to their general characteristics, such as water contents, acid values, saponification values, turpentine contents and rosin contents, the standard analytical method for the crude pine gum has not yet been completely established. However, it is necessary to determine the general property of the pine oleoresin, not only for its vast commercial utilization, but also for studying the ultimate nature and biosynthesis of the gum itself. Such knowledge would in turn serve to improve the gum production techniques.

If we want to compare turpentine contents, acid values or saponification values etc. in the gum from different origins (pine species, habitats, turpentine seasons), the data must be based on the samples which are freed from water and impurities. With this in mind, analytical data obtained on the basis of crude Akamatsu-oleoresins were therefore further converted to the percentages of pure oleoresins (See Table 3 and 4).

It is generally accepted that acid components of the pine oleoresin are a mixture of resin acid isomers, having a molecular formula $C_{20}H_{30}O_2$, with the exception of a small amount of acid components in the turpentine oil. This fact affords a way to calculate the resin acid percentage of the gum from its acid value. Resin acid contents in pine gums determined by SANDERMANN¹⁶⁾, FLECK and PALKIN¹⁹⁾ and TSUTSUMI¹²⁾ were based on this assumption. There has already been reported the presence of abietic, levopimaric, d-pimaric and neoabietic acid in Akamatsu-resin acids.

Saponification values of pine gums are generally somewhat higher than their acid values. Nevertheless, the presence of ester compounds in the pine gum or in the rosin is quite doubtful. This difference (ester value) might be attributed to other factors rather than to ester compounds, i. e., to the presence of some lactone- or peroxide-compounds, that have been formed by the secondary change of the resin acid, supposingly brought about in the gum or rosin by the action of light or air.

The method of determining the individual resin acid existing naturally in the oleoresin has never been accomplished, and the determination of levopimaric acid content is the only one which has received much attention because of its interesting reactivity with maleic anhydride in some solvents, i. e. adduct formation by DIELS-ALDER diene-reaction. The improved method for determining this acid by FLECK and PALKIN was applied for Akamatsu-oleoresins, and its amount was found to reach as high as 45% of the total resin acid.

In recent years, a new system of gum turpentine has been introduced into the naval

stores industry, as the usefulness of sulfuric acid stimulation was recognized for increasing the gum yield from pine trees. Previous reports have shown that this acid stimulation was effective for the turpentine from Akamatsu (*Pinus densiflora* SIEB. et ZUCC.) and Jezomatsu (*Picea jezoensis* CARR.).²³⁾ The chief purpose of this report is to show the differences of the property of acid treated gums from that of untreated ones.

Experimental

Oleoresins used in experiments....Oleoresin-samples were collected from Akamatsu, streaked by the Japanese Saw Method, American Method and Bark-Chipping with and without sulfuric acid treatments in July 1952 and also in July, August and September 1953. The details of streaking operations and acid treatments are referred to in Table 3 and 4.

Oleoresins were dipped out from cups immediately before the next streaking into glass bottles fitted with cork-stoppers, excluding rain water and needles that had fallen into cups. Eight samples in 1952 and twenty-four samples in 1953 were stored in the cool until the end of each season and were analyzed in the laboratory. In weighing oleoresins for each determination, they were well mixed as the resin acids had precipitated in the bottom.

At the end of the turpentine season in 1953, scrapes were also collected from faces streaked by the American Method and Bark Chipping.

Determinations....Tentatively oleoresins are defined as follows by the authors: Crude pine oleoresin is the one which is directly obtained from cups and contains yet some moisture and impurities; pure pine oleoresin is defined as the one which is free from moisture and impurities, but never prepared in practice. Determination values obtained from crude oleoresins were recalculated to the basis of pure oleoresins, except for the specific gravity, refractive index and rotatory power of the turpentine oil.

Acid value: Sample gum of 0.1 g. to 0.2 g. dissolved in 95 % alcohol was titrated with 0.1 N alcoholic KOH solution using phenolphthalein as the indicator.

Saponification value: Sample (0.3 g.) dissolved in 10 cc. of 95 % alcohol, to which was added 10 cc. of 1/2 N alcoholic KOH solution, was boiled gently for 30 minutes under reflux on the water-bath. Blank determinations were conducted simultaneously, following the same procedure. After cooling the solution, they were titrated with 1/2 N HCl solution using phenolphthalein as the indicator.

Water-content: Sample (50 g.) and 150 cc. of xylene were placed in a 500 cc.-flask attached with water-determining apparatus.¹⁴⁾ The contents were boiled in an oil-bath at a temperature of 160~170°C for four hours, and the volume of water that was distilled out into the apparatus was read.

Impurities: Sample (6 g. to 8 g.) dissolved in 50 cc. of 95% alcohol was filtered through a glass-filter, residues being washed with alcohol and ether, dried at 105°C and weighed.

Pure oleoresin: Percent of pure oleoresin=100-(percent of water content+percent of impurities).

Turpentine oil: Sample (5 g.) was placed in a 1,000 cc. flask, to which was added 300 cc. of distilled water, and the flask was connected with a trap.¹⁴⁾ Steam-distillation was conducted in an oil-bath at 160°C for four hours. The turpentine content was calculated on the weight-basis from the volume of turpentine as its specific gravity being 0.860. Turpentine oil thus obtained, was dehydrated with anhydrous sodium sulfate, and was used for the determination of rotatory power, specific gravity and refractive index.

Rosin, resin acids and unsaponifiable matter: Their values were calculated from the percentage of turpentine and acid value of pure oleoresin as follows:

Percent of rosin = $100 - \text{percent of turpentine oil}$

Percent of resin acids = $\frac{\text{acid value}}{185.43} \times 100$

Percent of unsaponifiable matter = Percent of rosin - percent of resin acids

Optical rotation: Rotatory powers of gums and turpentines were measured as 5% acetone solutions.

Refractive index measurements: Abbé's refractometer was used.

Sulfuric acid content in crude oleoresins: Sample (25 g.) was dissolved in 50 cc. of n-hexane (b. p. 68° to 72°C.) to remove small amount of precipitated impurities, then the major part of n-hexane solution was separated. This hexane solution and residues were extracted with distilled water three or four times, then extracted water was combined together and titrated with aqueous KOH solution.

Determination of levopimaric acid in Akamatsu-resin acids: Determinations were made following the improved volumetric method of FLECK and PALKIN, replacing n-pentane by n-hexane.

Brief description and discussion on experimental results.

Water contents in crude oleoresins varied from 0.02% to 10% on account of frequent rain falls. On the other hand their contents of impurities being 0.02% to 0.73%, the percentages therefore of pure oleoresins were 90.40 to 99.74. It is still unknown whether a small amount of water such as 0.1% may have derived from the physiological origin or from the atmospheric moisture. Scrapes contained less moisture and their contents of impurities were higher than dips.

Differences between saponification values and acid values of pure oleoresins, so-called ester values, were generally not higher than 5, either among oleoresins obtained in the first year's turpentine or among those obtained in the second year's turpentine. Ester values of scrapes were higher than those of dips. In some cases, acid values were almost equal to saponification values or slightly lower than the latter. This leads us to assume that the original pine oleoresin would have no ester value, but that it can be induced when resins are exposed to the light or atmospheric oxygen.

Turpentine contents of pure oleoresins, which had been obtained by sulfuric acid treatments in the first year's turpentine, were somewhat lower than those of untreated ones, but in the second year, turpentine contents of acid treated gums exceeded those of untreated gums. The highest value (27.12%) was found in the gum that was turpentine by the Japanese Saw Method with 50% sulfuric acid treatment. Generally speaking, the Japanese Saw Method gave higher turpentine contents than the American Method or Bark Chipping, because in the former gums are less exposed to the air as they flow down in the narrow streak to the cup. Scrapes that had adhered to faces contained only 10% of turpentine oil.

The amount of the total resin acid in the pure Akamatsu-oleoresin, calculated from its acid value, varied from 60% to 67%; on the other hand, the resin acid content of the scrape was as high as 77% to 82%.

Unsaponifiable matter was found to be 14.6% to 19.9% to oleoresins obtained in the first year and 6.33% to 15.72% in the second year. The pine gums of Akamatsu and

Kuromatsu are believed to contain some sesquiterpenes, and therefore, commercially it is necessary to distill off this high boiling fraction of the gum under vacuum to raise the melting point of rosin. This fraction is called "heavy turpentine oil", and is distinct from "light turpentine oil". Gums which were obtained by the Japanese Saw Method with sulfuric acid treatments contained relatively less unsaponifiable matter. Scrapes from faces treated with the acid gave smaller percentages of unsaponifiable matter.

Optical rotation of the pure gum in acetone solution was -50° to -60° , and the acid treatment had no effect on the rotatory power of the gum.

Specific gravity, and refractive index of the turpentine oil were increased by the acid treatment, but rotatory power was slightly lowered.

Resin acids of Akamatsu-oleoresin were found to contain 45% of levopimaric acid, but its value was lowered by the acid treatment. Perhaps this could be attributed to the isomerization of levopimaric acid, caused by the action of sulfuric acid, to abietic acid. As adduct formation of neoabietic acid with maleic anhydride under the same condition as levopimaric acid have been reported recently by TSUTSUI²¹⁾, so FLECK and PALKIN's determination method might have to be further improved.

Crude pine gum that was obtained by the acid stimulation contains inevitably small amounts of sulfuric acid. By determining the water soluble part of the acid, i. e., extracting the hexane solution with water and titrating it with alkali, it was found that gum contained 0.021% to 0.059% of the acid. This corresponds to 2% to 5% of the acid sprayed. Because the amount of acid solution, which may be taken up by the gum, is considerable on faces that are streaked by the American Method and Bark Chipping, acid contents of gums obtained by these two methods become high.

Contents of turpentine and resin acids showed higher values in the second year's gums than in the first year's, but unsaponifiable matter was higher in the latter (Fig. 1).

General characteristics of the gum showed relatively wide ranges of monthly variations, but seasonally no definite tendency was found.

It was found that the turpentine content and the unsaponifiable matter content of the pure gum were inversely proportional (Fig. 2). This fact may suggest that high-molecular unsaponifiable matter would be produced by oxidation or polymerization of some turpentine components.

Laboratory of Special Forest Product Chemistry,
Forest Chemical Section,
Government Forest Experiment Station,
Meguro, Tokyo, Japan.