潤葉未晒サルファイトパルプ中の残留リグニン スルホン酸について*

(パルプ漂白機構の研究 第7報)

佐藤孝一郎・小林晃夫・三川 礼**

Residual Lignosulfonic Acid in the Unbleached Deciduous Sulfite Pulp

(On the Mechanism of Pulp Bleaching VII)

Koichiro Sato, Akio Kobayashi and Hiroshi Mikawa

In this series of the investigations on the residual lignin in unbleached sulfite pulp only that in soft wood unbleached sulfite pulp was investigated until now.

In the previous paper (Part II), it was shown that the residual lignosulfonic acid in unbleached sulfite pulp (RLS) was dissolved by intensive beating, although more than half of the total amount of the residual lignosulfonic acid in the pulp remained undissolved by this treatment. This isolated RLS has almost half as much sulfonic acid group as the ordinary lignosulfonic acid (LSA) and has no chemical bond with carbohydrate.

In part IV, it was shown that this residual lignosulfonic acid remaining in the beaten pulp could be dissolved further by dimethylsulfoxide (DMSO), and the non-existence of chemical bond between this lignin and carbohydrate was also confirmed.

The RLS obtained by the above mentioned process has a smaller diffusion coefficient i.e. higher molecular weight than LSA.

It was thus concluded that the reasons for the difficulty of the dissolution of RLS from the unbleached sulfite pulp lie in too high molecular weight of the RLS to diffuse out from the fiber cell wall.

It is the problem of the present paper to investigate the residual lignosulfonic acid in "deciduous" unbleached sulfite pulp.

Birch unbleached sulfite pulp was beaten in water, and the residual lignosulfonic acid (BRLS) dissolved was isolated pure in a form of barium salt, yield of the BRLS being 24% of the total amount in birch unbleached sulfite pulp.

The BRLS thus obtained has sulfonic acid group only 0.18 per C_9 unit, and the content of the phenolic hydroxyl group was low, being 0.1~0.08 per C_9 unit. The amount of phenolic hydroxyl group of BRLS was nearly half of the ordinary birch lignosulfonic acid obtained from sulfite waste liquor, and has very large amount of type II phenolic hydroxyl group, the ratio of type I and type II phenolic hydroxyl groups being 1 : 1 in BLSA and 1 : 3 in RLS.

When beaten pulp was extracted with absolute dimethyl-sulfoxide, a DMSO extract consisting 11% of lignin and 50% of carbohydrate was obtained. From the results of the paper electrophoresis of DMSO extract, it was concluded that almost no chemical bond exists between these two components.

The diffusion coefficients of BRLS and BLSA measured by McCarthy's method are 12.8 and 16.2mm²/day respectively. It was thus confirmed that the molecular weight of BRLS is higher than that of BLSA.

The amount of BRLS dissolved by beating is 25~30% and the same extracted with DMSO is 8~11%, showing that about 40% of BRLS is isolatable by beating and by DMSO extraction.

Thus, we may say, just as in the case of softwood, the BRLS thus obtained has smaller amount of sulfonic acid group, higher molecular weight, no chemical bond with carbohydrate and about a half of the total amount of BRLS could be dissolved from the fibrillated fiber by intensive beating in water followed by DMSO extraction.

It has thus fully confirmed again in the case of deciduous sulfite unbleached pulp that the residual ligno-sulfonic acid remained undissolved because of the too high molecular size of the acid to diffuse out from the fiber cell wall structure.

* 原稿受付 86. 7. 26

** 国策パルプ工業(株)・中央研究所

序

前報¹⁾²⁾³⁾までにおいて、針葉未晒サルファイトパルプを激しく叩解したとき溶出してくる残留リグニンスルホン酸 (RLS と略称する)、及びこの叩解したパルプをジメチルスルホキシド (DMSO と略称する) で抽出したとき炭水化物と共に溶出してくる DMSO 抽出 RLS の性質を夫々明らかにした。これ等のリグニンはいずれも蒸解という苛酷な条件でも、又精選操作中においても溶出せずに残留しているわけで、蒸解に際し溶出した通常のリグニンスルホン酸 (LSA と略称) にくらべて、特異なフラクションとして漂白機構ばかりでなく、蒸解機構にも関連して興味あるフラクションと考えられる。既に報告したように、これ等の RLS はスルホン化度が低くメトキシ基当り 0.3 個程度しかスルホン基を有していない。又、グアヤシル型フェノール (I 型フェノール) はメトキシ基当り 0.05 個の低い値を示した。又、このものを分別すると、I 型フェノールが殆ど検出されないようなフラクションさえあった。又これ等叩解で得た RLS と DMSO 抽出で得た RLS の合計は、未晒パルプ中に残留している全リグニンの 50~60% を占めており、いずれも炭水化物とは化学的に結合していないことがわかった。本報では潤葉未晒サルファイトパルプを、針葉未晒サルファイトパルプについて行ってきたと同様に処理して残留リグニンスルホン酸 (BRLS と略称) を単離し、その性質について論じた。

1. 潤葉未晒サルファイトパルプから BRLS の単離及びその性状

樺未晒 SP (塩素吸収率 3%) 280g (絶乾) を 10l の水と共に王研式ビーターで叩解した。第 1 図にその間の SR の変化 (曲線 I) と叩解母液 (叩解水と略称する) の 275m μ における吸光度の変化 (曲線 II) を示した。第 1 図において、12 時間の叩解後 SR の増

加は認められず、最大 SR は 80 位であり、針葉未晒 SP の叩解の時にくらべて低い。これは潤葉パルプの繊維長が針葉の場合に比べて短いため、SR の測定に際して初めに若干の繊維が水と共に金網の目を通るためと考えられる。叩解水の 275m μ の吸光度は初めの 3 時間の叩解で一定に達し、それ以後増加しない。このことから潤葉未晒 SP においては、少し叩解するだけで BRLS の中水に可溶のものは溶出してしまい、著しい叩解は溶出に関係がないようである。

このようにして得たパルプ叩解液を 2 報¹⁾と同様に遠心分離でパルプを除去し、得られた叩解水を濃縮し、

曲線 I … SP の変化

曲線 II … 吸光度の変化 (3 倍稀釈)

第 1 図 潤葉未晒 SP の叩解

それから PAN を用いて精製残留リグニンスルホン酸バリウム (BRLS と略称する) を得た。収量 2g (対パルプ 0.7%) で吸光度から概算される量と一致する。このものについて常法通り電導度滴定及び各種分析を行なった。その結果を通常の廃液から得た樺のリグニンスルホン酸バリウム (BLSA と略称する) と比較して一括表示すれば第 1 表の通りである。

第 1 表 B・LSA と B・RLS の活性基の比較

試料	全 S	SO ₃ H 型 S	MeO	全 S C ₉	SO ₃ H C ₉	弱酸性基 C ₉	PhOH C ₉	I 型 PhOH C ₉	II 型 PhOH C ₉	COOH C ₉	I 型 II 型
B・LSA	8.00	4.75	15.20	0.86	0.53	0.29	0.26 -0.21	0.13 0.10	0.13 -0.10	0.19 -0.16	1 1
B・RLS	2.24	2.16	15.94	—	0.18	0.19	0.1 -0.08	0.03 -0.02	0.08 -0.06	0.17 -0.16	1 3

第 1 表の結果から明らかなように、BRLS のスルホン化度は非常に低く、C₉ 当り 0.18 で通常の BLSA の半分以下である。このように低いスルホン化度のリグニンスルホン酸が単離された例は余りない。又フェ

ノール性水酸基量も非常に少なく BLSA の半分位しか認められない。潤葉樹の蒸解廃液から得た BLSA では I 型フェノールと II 型フェノールが大体同量ずつあるが⁴⁾、この BRLS は全体のフェノール性水酸基

量が非常に少ない上に I 型フェノールが非常に少なく、I 型フェノール：II 型フェノールの比率は 1：3 である。これ等の関係を棒グラフで示せば第 2 図の如くで

第 2 図 B·RLS, B·LSA の活性基の比較

ある。即ち全フェノール中 75% がベンゼン核の側鎖に対し 5 位に C-C 結合を持った II 型フェノールである。元素分析の結果は C：47.22, H：5.58, 全 S：2.24, Ba：9.68, CH_3O ：15.94% で、比較のため、通常の樺リグニンスルホン酸バリウム (BLSA) と共にその示性式を示せば下記の通りである。

ここに S^{Neut} とは全硫黄量のうちスルホン基として定量されない硫黄を示し、 $\text{Ba}^{\text{Excess}}$ は全バリウム量と、スルホン基と塩を形成したと考えられるバリウム量との差である。

2. 叩解した潤葉未晒 SP のジメチルスルホキシド抽出物について

樺未晒 SP (塩素吸収率 3%) 300g をもはや水溶性の BRLS が溶出しなくなるまで叩解した後風乾する。乾燥後このパルプをディスク・リファイナー (disc-refiner) で解離し、その後約 4l の DMSO に浸漬して可溶分を抽出する。この抽出操作を数回行ない、後この抽出液を減圧濃縮し、アルコール中に注入して白色の DMSO 可溶性成分を得た。収量 25g、このものの紫外線吸収スペクトルは第 3 図の通りで潤葉リグニンスルホン酸の吸収の特徴を示している。

この抽出物中のリグニンスルホン酸 (DMSO-BRLS) 及び炭水化物の量を第 2 報と同様にして求めた結果は第 2 表の通りである (この際 BRLS の 275

第 3 図 叩解した樺未晒 SP から得た DMSO 抽出物の紫外線吸収スペクトル

$\text{m}\mu$ のメトキシ基当りの分子吸光係数を 1250, メトキシ基を 15.9% として計算した)。

この DMSO 抽出物中に単糖が含まれているか否かをペーパークロマトグラフ法で検したが、第 2 報の場合と同様含まれていなかった。

第 2 表 DMSO 抽出物の組成

リグニンスルホン酸 (DMSO-BRLS) 炭水化物		% 11.3	% 48.9	計 60.2
炭水化物 の構成糖	キシロース	54.1		
	アラビノース	21.8		
	マンノース			
	グルコース			
	ガラクトース	12.6		
メ ト キ シ 基		11.5		
		4.27		

※ アラビノースとマンノースは一緒にしてマンノースとして測った。

第 2 表から明らかなように潤葉 DMSO 抽出物中には 11% しか BRLS が含まれていない。又 BRLS と炭水化物の和は約 60% で、残りの 40% が定量されない。従って戸田³⁾ のヘミセルロースの加水分解法、パルプの全加水分解法、Björkman⁴⁾ の加水分解法等を試みたが、いずれも同様な結果であった。結局糖として定量されないこれ等の部分は炭水化物の変質したもので、加水分解しても Somogyi 法で定量されるような単糖にならないものであろうと想像した。

一方炭水化物の構成糖はキシロースが 54% を占め

ており DMSO 抽出物中の炭水化物の半分はキシランである。針葉パルプから得た DMSO 抽出物中の炭水化物の 90% がキシランであったことと比べると著しい差であって、通常針葉樹及び潤葉樹から得られるヘミセルロースの構成糖の関係と全く逆の組成を示している。

3. DMSO 抽出物の濾紙電気泳動

前節において DMSO 抽出物中にはリグニンと炭水化物が含まれていることがわかった。もしこのリグニンが炭水化物と結合していないならば、これを電気泳動すればリグニンと炭水化物が分れてくるのではないかと考えられるので、この DMSO 抽出物の濾紙電気泳動を行なった。

DMSO 抽出物の水溶液 0.075 ml (2 mg の DMSO 抽出物を含む) を濾紙 (2×40cm) の陰極側に点滴し、0.05 規定の苛性ソーダ溶液で濾紙全体をしめらせた後両端を 0.05 規定の苛性ソーダ中にたらし、1 枚の濾紙当り 3mA の定電流で 2.5~3 時間泳動した。4 枚の濾紙で同時に泳動を行ない 2 枚はリグニン、2 枚は炭水化物の測定に用いる。泳動後各濾紙は泳動方向に 2cm の長さずつに切り各セクションに分ける。リグニンの場合は蒸留水で、炭水化物の場合は 1 規定の苛性ソーダ溶液で夫々各セクション毎に溶出する (炭水化物は水では殆ど抽出されない、1 規定苛性ソーダ抽出は 3 回繰返す)。このようにして溶出したリグニン溶液の紫外線吸収スペクトルは潤葉リグニンの特徴を有しているので、各セクション毎の溶出液中のリグニン量は 275m μ の吸光度と、本報第 1 節で得た BRLS の分子吸光係数とモトキシ量から計算した。炭水化物の方は各セクションの溶出液毎に硫酸で中和した後、酸加水分解を行ないソモギー (Somogyi) 法⁽⁵⁾⁽⁷⁾ でキシロースとして単糖の比色定量を行なった。いずれの場合も濾紙自身から抽出されるもののブランクを行ない補正を加えなければならない。

このようにして求めた濾紙上の炭水化物とリグニンスルホン酸の分布は第 4 図に示した通りである。第 4 図において横軸は原点からの距離で、縦軸は原点に点滴したものに対する各セクション中に含まれる炭水化物又はリグニンの % を示す。この際各セクションから回収したものの和は原点に点滴した量に対して炭水化物は、43.9、リグニンスルホン酸は 23.7% で合計 67.6 % である。この値は第 2 節にリグニンスルホン酸と炭水化物の和は 60% であることを示したが、その値と大体一致している。第 4 図の結果から明らかなように DMSO 抽出物中のリグニンと炭水化物は夫々別の位

第 4 図 叩解した樺末晒 SP から採取した DMSO 抽出物の電気泳動図

置にその分布の最大値を有している。一部重なる部分及びリグニン又は炭水化物として定量されない部分があるので全部とは言えないが、少なくとも大部分のリグニンと炭水化物は化学的に結合していないと考えられる。

4. 未晒 SP から得た BRLS の廃液から得た BLSA の拡散係数

我々は前報⁽⁸⁾において針葉未晒 SP から得た RLS と廃液から得た LSA の拡散係数の比較を行ない、前者の拡散係数は後者のそれに比べると著しく低い (分子量が大きい) ことを明らかにした。そしてこの RLS と LSA の最も明瞭な差は拡散係数 (分子量) にあることを指摘した。本節では潤葉未晒 SP から採取した BRLS を BLSA と比較した時、同様のことが言えるかどうかを調べた。

即ち測定方法は前報と全く同じようにして、分別していない BRLS 及び BLSA の平均拡散係数を測った結果は第 3 表の通りである。

第 3 表 BRLS, BLSA の平均拡散係数

試 料	平均拡散係数 (mm ² /day)
B・RLS	12.8
B・RLA	16.2

第 3 表の結果は透析も分別も行っていないから、低分子のリグニンスルホン酸を含んだままの平均拡散係数である。明らかに未晒パルプから採った BRLS は拡散係数が低く、従って分子量が大であると言える。

5. 潤葉未晒 SP 中の全 BRLS に対する 叩解で得た BRLS 及び DMSO 抽出 で得た BRLS の比率

上述したように、潤葉 SP の場合でも叩解で一部の BRLS が、次いで DMSO 抽出により更に一部の BRLS が溶出することが明らかになったので、これ等が未晒パルプ中の全 BRLS に対してどの位の比率を占めているかを求めた。

潤葉未晒 SP 27g (絶乾) を 800cc の水と共に 40 時間ランペンミルで叩解する。この時溶出した BRLS は叩解水の 275m μ の吸光度からメトキシ基のモル数で表わし、一方未叩解及び叩解パルプ中の BRLS は Bethge, Gran, Ohlsson の方法⁹⁾ を用いて測った。試料パルプ、即ち未叩解及び叩解パルプの少量を、アルコール中に懸垂して濾別し脱水する。この操作を数回繰返しパルプ中の水分を十分アルコールで置換した後エーテルで洗い風乾する。このパルプの少量をアルコール中で十分に解離した後グラスフィルター上で極めて薄い紙にすく。この紙を絶乾した後約 10mg 精秤し 100cc の共栓容器に入れ、これに 25ml の 85% 磷酸を加え (この磷酸は紫外部に吸収のないものを予め選んでおく) 一夜振盪溶解させる。このようにしてできたパルプの磷酸溶液の 275 m μ の吸光度を測定し、1 節で採取した BRLS の吸光度から試料パルプ中のメトキシ量を求めた。次いでこの叩解パルプを DMSO 抽出し、その際溶出した RLS 及び DMSO 抽出済パルプ中の RLS を夫々上述の方法で測った。これ等の結果を一括表示すれば第 4 表の通りである。

第 4 表 潤葉未晒 SP 中の全 BRLS に
対する溶出 BRLS の比率

	パルプ中の CH ₃ O m. mol	溶出した CH ₃ O m. mol	%
未晒パルプ	10.05	—	100
叩解水	—	2.50	24.9
叩解パルプ	6.96	—	69.3
DMSO 抽出液	—	0.83	8.3
DMSO 抽出後 のパルプ	5.77	—	57.4

第 4 表の結果から明らかなように、潤葉未晒 SP 中の全 BRLS に対し、叩解で溶出する水溶性の BRLS は約 25% で、一方パルプ中の全 BRLS の叩解による減少は約 30% であって大体一致している。又 DMSO で抽出される BRLS の量は 8.3% で、この時パルプ

中の BRLS の減少から求めた値、11.3% と大体一致している。結局潤葉未晒 SP 中の残留リグニンスルホン酸の約 40% は叩解又は DMSO 抽出により溶出される。

6. 考察及び結論

以上の結果から考察すると、潤葉未晒パルプ中の残留リグニンスルホン酸は叩解することによりその 25~30% が溶出し、更に DMSO 抽出すると約 10% 位が溶出する。これ等溶出可能な残留リグニンスルホン酸はいずれも炭水化物と結合しておらず、又そのスルホン化度は極めて低く C₉ 当り 0.2 個程度である。フェノール性水酸基は蒸解廃液から得た通常のリグニンスルホン酸に比べると極めて少ない。又 I 型フェノールと II 型フェノールの存在比率は 1:3 で I 型フェノールが極めて少いのは注目すべきことである。又 BRLS の拡散係数は BLSA のそれに比べると小さく、分子量が大きいことを示している。

以上のことから潤葉未晒 SP 中にリグニンが残留する理由として、針葉未晒 SP の場合と同様に、次のことが考えられる。即ち残留リグニンは縮合が進み分子量が大きいため、緻密な細胞壁を通して溶出することが困難になり、そのため残って来ているものと考えられる。本研究を行なうにあたり、種々御指導、御鞭撻を賜わった大阪大学、八浜教授及び東京大学右田教授に厚く感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 佐藤, 三川; Bull. Chem. Soc. Jap., 投稿中,
- 2) 佐藤, 小林, 三川; Bull. Chem. Soc. Jap., 投稿中.
- 3) 佐藤, 小林, 三川; Bull. Chem. Soc. Jap., 投稿中.
- 4) 三川, 佐藤, 高崎, 海老沢; Bull. Chem. Soc. Jap., 29, 653 (1955).
- 5) 戸田, 浜田; 紙^パ技協誌, 11, 429 (1957).
- 6) A. Björkman; Svensk Papperstidn., 60, 243 (1957).
- 7) M. Somogyi; J. Biol. Chem., 195, 19 (1952).
N. Nelson; J. Biol. Chem., 153, 375 (1944).
- 8) 佐藤, 小林, 三川; 紙^パ技協誌, 投稿中 (第 6 報).
- 9) P. O. Bethge, G. Gran, K. Ohlsson; Svensk Papperstidn., 55, 44 (1952).