SP 排液中の未知成分に関する研究*

上野雄造・北浦貞夫**

Studies on the Unknown Components in Sulfite Waste Liquor

Uyeno Yuzo and Kitaura Sadao

(No.510. Hookadai Apartment Furukogarasu-machi Fukuoka-shi).

On summarizing the previous results about S. W. L., the total sum of the analytical value of every components is low than 80% of all the solid, and as to the residual part ca. 20% nothing has been known.

Various experiments were conducted on this part of unknown substances, by technique of ion exchange resin, conductometric titration, paper-chromatography and the other methods.

Next facts were surely assumed.

Certain high-and low molecular acids are concerned to this.

And further the high molecular acids show much of strongly combined sulfonic acid groups and little loosely combined ones and none of weak acid groups, whereas low molecular acids show much of loosely combines sulfonic acid groups and little strongly combined ones, and show weak acid groups.

As the results of paper chromatography, especially, it is suggested that this low molecular acids consist of sugar sulfonic, aldonic and other undetermined carbonic acids.

緒 論

SP 排液 (以下 S. W. L. と略) 中の有機成分の分析は、リグニン・ズルフォン酸 (L. S.) については各種有機アミンによる沈澱法、または D. C. H. A. 抽出法による分離が行なわれ、一方還元糖についてはイオン交換樹脂や、ペーパークロマトグラフィーの応用によって、著しい進歩がなされた。

しかし、これらの方法によって求められた分析値を通覧すると、S. W. L. 中の有機成分の緩和は、全固型分に対し 75~85% であり、残余 20% 前後の部分に関しては、現在まであまり触れられていないようである。

これらの部分について、Samuelson ら^{1), 2), 3)} は、S. W. L. からアルドン酸を分離定量しているが、これ以外の不揮発性酸は、微量のしゅう酸や無機酸を除いては、ほとんど見出されていないように思われる。著者ら¹⁵⁾ もまた消石灰による S. W. L. 沈澱物の中から、L. S. 及び糖類のほか、マンノン酸、キシロン酸を検出している。また糖ズルフォン酸の存在が推測されており、いくつかのモデル実験が行なわれているが、

亜硫酸パルプの工業的生産の条件における S. W. L. 中には実際には確認された例は見られず、その全ぼうは決して明いとはいえない^{4), 5), 6), 7), 8)}。このように、これらの成分は、まだ十分に分離されておらず、定量法も確立されていないが、おそらく L. S. やホロセルローズなどの複雑な分解生成物の混合体であろうと思われる。

また、これらの成分は、S. W. L. の工業的利用の問題を考え合わせる際に、幾多の問題を想起させる。すなわち、粘結剤として濃縮 S. W. L. を利用した場合、その吸湿性の問題、セメントに S. W. L. を混入した場合の諸障害、ワニリン製造時の過大なアルカリ消費など、これらの原因との関連が考えられる。また、ホロセルローズの蒸解時における分解反応についてなんらかの知見が得られることが予想される。

われわれは、以上の未知成分に着目し、伝導度滴定ペーパー・クロマトグラフィー、イオン交換樹脂の利用によって、この未知成分の組成について検討した。

実験方法

(I) 未知成分 (X と仮称) の含量

赤松材、レイヨンパルプ用 SP 蒸解時の排液 (ブロー直前) を採取し、次のような方法で分析した。

* 原稿受付 36.11.29

** 興国人絹パルプ KK, 研究部

(I) 分析試料

分析誤差を少なくするため、S. W. L. より予め灰分、遊離亜硫酸を除去しておく。50 cc S. W. L. 原液をダイヤイオン S. K 101 層に流下し、脱灰し、空気を吹込み、遊離亜硫酸をのぞき、樹脂層は蒸留水で十分に洗浄し、全量が 250 cc になるようにし、その一定量を採取し、分析に供する。(本試料 5 cc は S. W. L. 1 cc に相当する)

(a) α -L. S. (仮称)

テトラメチル・ジアミノ・ジフェニルメタン塩酸溶液 (D. P. M. HCl と略) によって沈澱する L. S. を α -L. S. とする。

上述試料 25 cc に D. P. M. HCl 溶液 (D. P. M. 3 %, N/3 HCl) を、もはや沈澱が生じなくなるまで加え、常温で一夜放置した後に、濾過、水洗、乾燥 (減圧下 80°C) して秤量し、その N% より D. P. M. 量を算出し、沈澱の秤量値より差引いた値を α -L. S. とする。

(b) β -L. S. (仮称)

D. P. M. HCl では沈澱し得ぬが、グリコール・キトザン (G. ch)⁹⁾ で沈澱する L. S. を β -L. S. とする。

上試料 5 cc に N/100 G. ch 酢酸溶液 40 cc を加え、トルイジンブルーを指示薬として、当量点まで、ポリビニル sulfon 酸カリ (P. V. S. K.) を加え、凝集する沈澱を分離、洗浄、乾燥して秤量し、消費 P. V. S. K. により、L. S. を算出し、その値から、前 α -L. S. の値を差引き β -L. S. とする。

(c) 全還元糖

上記試料 25 cc をとり、D. P. M. HCl で α -L. S. を除いた濾液について、ベルトラン法で定量する。

(d) 全固型分

原 S. W. L. 5 cc を採取し、湯浴上で濃縮し、105°C 乾燥器中で、恒量となるまで乾燥し、秤量する。

(e) 灰分

原 S. W. L. 5 cc をるつぽにとり、濃縮した後に焼却し、濃硫酸を加え、硫酸カルシウムとして秤量し、カルシウムイオンとして算出する。

(f) 遊離亜硫酸および硫酸

原 S. W. L. 10 cc につき、Tappi standard に準じ定量する。

(g) X の含量算出

X の含量は全固型分に対する % で表し、次のようにして算出した。

$$\begin{aligned} X\% = & \text{全固型分} - [(\alpha\text{-L.S.}) + (\beta\text{-L.S.}) \\ & + (\text{全還元糖}) + \text{Ca}^{++} \\ & + \text{遊離 SO}_2 + \text{SO}_4^{--}] / \text{全固型分} \end{aligned}$$

(II) 伝導度滴定による X の組成検討

X を構成するものは、おそらく、酸性物質ではないかと思われる。何故ならば、S. W. L. をアニリン・フォルマリン樹脂¹⁰⁾に流下し、酸性物質を除去した中性液について、2 次元ペーパー・クロマトグラフィーを行なったところ、単糖類 (グルコース、マンノース、ガラクトース、キシロース、アラビノース) 以外のスポットはほとんど見出せなかったからである。

そこで、X を S. W. L. 中の酸性分であると考え、伝導度滴定、一般分析法を組合わせ、この酸性分の組成について検討した。

(I-1) 伝導度滴定

酸としての X を伝導度滴定する場合、その試料としては、S. W. L. 中の X 以外の成分をすべて除去することが最も望ましいが、調整試料の濃度、および分離操作の点から考慮して、前述した D. P. H H₂SO₄ 溶液で、 α -L. S. のみを除去した試料について滴定を行なうことにした。試料調整には、緩結合亜硫酸の脱離の起こらぬよう次のように、イオン交換樹脂を用い、液がアルカリ性にならぬよう留意した。また伝導度滴定において、当量点を明確に読むため (特に弱酸当量点) には、S. W. L. 原液に対し希釈度 20 を越さぬことが望ましい。

(I-1-1) 試料の調整

S. W. L. 原液約 1 L をダイヤ・イオン S. K 101(H) 層に流下し、前端流下液約 300 cc は棄て、十分に濃厚な脱灰排水約 200 cc を採取し、空気を通じ遊離亜硫酸を除く。この液に D. P. M. H₂SO₄ 溶液 (D. P. M. 10%, N/3 H₂SO₄) を、もはや沈澱が生じなくなるまで加え、一夜放置後に濾過し、沈澱を蒸留水で洗浄し、洗液は濾液と合する。この液を炭酸バリウムで中和すると、硫酸は、硫酸バリウムとして沈澱し、また過剰の D. P. M. の一部も折出する。これらを濾過して除き、沈澱は水洗し、濾液に合する。この液を再びダイヤイオン SK 101 層に流下すると、バリウムイオンおよび D. P. M. はダイヤイオンに吸着し、得られる流下液は、 α -L. S. を含まぬ酸性液である。(図 ~ 1 参照)

これを試料 A とする。

(I-1-2) 伝導度滴定法

試料 A を 10 倍に希釈し* (試料 B とする) その 10 cc をピペットで取り、メタノール約 3 cc を加え、N/50 かせいソーダ溶液で伝導度滴定をおこない強酸基、弱酸基の当量点を求めた。

* 希釈の理由は、後述するアニオン交換樹脂の流下液の滴定値との比較に便なため。

Fig. 1 Preparation of the sample for conductometric titration

(II-1-3) 試料Bの一般分析

試料Bについて、全硫黄(湿式酸化法)、 β -L. S., 全緩結合亜硫酸を常法で定量した。なお緩結合亜硫酸については、特に β -L. S. と結合するものと、Xに結合するものとを測定するために、 β -L. S. の定量の際に生じた L. S. と G. ch の沈澱を濾過した母液について緩結合亜硫酸を測定し、全緩結合亜硫酸よりの差をみて、 β -L. S. と結合するものと考えた。

(III) Xの陰イオン交換樹脂への吸着

一般に、S. W. L. を陰イオン交換樹脂 Dowex-3, Amberlite IR-4 など) 層に流下すると、 α -L. S. のような高分子の酸は、樹脂の網目構造内部へ浸透し得ず、わずかに樹脂表面に吸着するのみで、そのほとんどが流下し、樹脂には低分子状の酸のみが吸着されることが

知られている^{10), 11)}。

われわれは、Xを陰イオン交換樹脂 Dowex-3 (OH型) 層に流下し、その吸着量から、X中に含まれる高分子および低分子酸の比、その他を検索しようとした。操作はつぎの通りである。

(II-1) Dowex-3 への吸着およびその流下液の分析

前述試料A (Bの10倍濃度) 20 cc をとり、弱塩基性陰イオン交換樹脂 Dowex-3 (OH型) 層に流下する。十分に水洗し、その流下液の全量が 200 cc となるようにする。この液の 20 cc を採取し、(この量は、試料Bの 10 cc を樹脂層に流下した場合に相当する) メタノール 6 cc を加え、N/50 かせいソーダで伝導度滴定を、および前述一般分析を行ない、各成分の吸着量を調べた。

(IV) 2次元ペーパー・クロマトグラフィーによるX中の低分子酸の検索

X中、陰イオン交換樹脂に吸着する低分子酸を試料として、2次元ペーパー・クロマトグラフィーを用いて、分離展開し、それらの Rf. ふん霧試薬による発色などから、含有物質の推定を行なった。

(IV-1) 試料調整

Dowex-3 (OH型) 樹脂に、脱灰された S. W. L. を流下し、よく水洗し、N/2-硫酸で吸着部を溶離する。溶離液は、炭酸バリウムで硫酸を除き、バリウム塩溶液はダイセイオン SK 101 でバリウムイオンを除き、酸性液を得る。これを 40°C 以下で減圧濃縮すると、赤色をおびたシロップが得られる。このものを試料とする。

(IV-2) 展開溶媒

最も分離効果のよかった溶媒はつぎの通りである。

第1溶媒：クロロフォルム：95%アルコール：蟻酸 (1 : 1 : 0.02) (但し容量比)

第2溶媒：アルコール：濃アンモニア水：水 (80 : 5 : 10)

(IV-3) 発色試薬

次の発色剤を用いた。

Table 6 Spray reagents

Compounds	Spray reagents	Colour	Literatures
Acids	Bromophenol blue (B. P. B.)	yellow on a blue ground	(11)
Hydroxy-carboxylic acids	$\text{AgNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{OH}$ (0.5% soln.)	brown, black, yellow etc.	(12)
Various derivatives of carbohydrates	NaJO_3 -spray and then KMnO_4 -spray	yellow-green on a red violet ground	(13)
Compounds containing sulphur	$\text{NaN}_3 \cdot \text{J}_2$ sol.	white on a brown ground	(14)

註) 口紙を風乾し、フォルマリン2%水溶液をふん霧し、40°C で約10分乾燥して後に行なう⁴⁾。

(IV-4) アルドン酸類のRf

モデル物質として、下記のアルドン酸、およびそのラク톤を合成し、Rf を測定しておいた。

Table 5 Rf of aldonic acids and lactones [$\times 10$]

Solvent	Acid	Xylonic		Arabonic		Gluconic		Galactonic		Mannonic	
		Lactone (L)	Acid (A)	L	A	L	A	L	A	L	A
The 1. st.		5.0	1.8	4.8	1.2	3.4	0.8	2.8	0.5	1.7	0.2
The 2. nd		1.7	1.7	1.9	2.3	1.6	1.6	1.4	1.4	2.9	2.2

(IV-5) 展開濾紙

東洋濾紙 No. 51 40cm $\times$ 40cm

実験結果および考察

I') Xの含量は、S. W. L. の分析値より次のようになった。

Table 1 Analysis of S. W. L.

Components	Content g/S. W. L. l
Total solid	213.5
α -L. S.	73.6
β -L. S.	18.0
Total reducing sugars	61.2
ash (as Ca^{++})	7.8
free SO_2	0.2
SO_4^{--}	3.4

$X = 49.3 \text{ g/S. W. L. l}$

$X\% = 23.2\% / \text{Total solid}$

このように、G. ch を用いて L. S. を沈澱させた

Fig. 2 The conductometric titration curve of A and B by N/50-NaOH

場合でも、なお全固型分に対し、約23%がXとして存在する。

II') 伝導度滴定および一般分析の結果は、次のようになった。滴定曲線は図-2-Aに示す。

Table 2 Analysis of "X" by means of conductometric titration and general methods

Group	Equivalent	
	eq. $\times 10^{-4}$ / sample B	eq. $\times 10^{-4}$ / S.W.L. cc ^{**))}
(a) Total strong acid groups	1.48	2.30
(b) Total sulphur		$\text{BaSO}_4 \text{ 53.4 mg/cc}$ 2.31
(c) Total weak acid groups	0.91	1.46
(d) β -L. S.	0.42	0.65
(e) Total loosely combined SO_3H	0.50	0.78
(f) Loosely combined SO_3H in β -L. S.	0.08	0.13
(g) Strongly combined SO_3H in "X" ^{*)}	0.64	1.00

* (g) = (a) - (d) - (e) + (f)

**) Dilution of B was determined by concentrations of β -L. S. and total strong acid groups in B and S. W. L.

これらの結果から次のことが推定される。

(1) 強酸基当量は、全硫黄定量値とほぼ一致し、ズルフォン基であろうと思われる。

(2) ズルフォン基は、アルカリによって脱離する緩結合の部分と、アルカリ処理によっても脱離しない強結合の部分が存在する。

(3) 緩結合のズルフォン基は、その大部分はX部分と結合し、 β -L. S. と結合するものは、全緩結合ズルフォン基に対し約20%である。

III') Dowex-3 (OH型) への吸着の結果は次の通りである。

流下液の伝導度滴定曲線は図-2-Bに示す。

Table 3 Adsorption of "X" by Dowex-3

Sample		Sample B (before adsorption) (eq. $\times 10^{-4}$)	Effluent (after adsorption) (eq. $\times 10^{-4}$)	Absorbed eq. by Dowex-3 (eq. $\times 10^{-4}$)	rate of adsorption (%)
Group					
β -L. S.		0.42	0.40	0.02	9.5
SO ₃ H	Strongly combined SO ₃ H	0.64	0.42	0.22	34.3
	Loosely combined SO ₃ H	0.50	0.08	0.42	84.2
Weak acid group		0.91	0	0	100.0

以上の結果から、次のことが推定される。

- (1) X中のズルフォン基中、緩結合はその84.2%がイオン交換樹脂に吸着し、これらは、糖ズルフォン酸など低分子状物質と結合するのではないと思われる。
- (2) X中の強結合ズルフォン基は、約34%しか吸着せず、約66%は非吸着として流下する。このことは、X中のズルフォン酸のうち、イオン交換樹脂に吸着し

得ぬ高分子状と思われる酸が相当量含まれると考えられる。

- (3) 陰イオン交換樹脂に吸着しない高分子部分と想像されるものの滴定曲線(図-2-B)は明確なV字型を示し、弱酸基をもたない。このことは、図-2-Aにおける弱酸部がXのみによることを示している。

以上の表-2, 3を総合し、Xの構成(当量数 $\times 10^{-4}$ /S.W.L.cc)を要約すると次の通りである。

Table 4 Composition of "X" [eq. $\times 10^{-4}$]

Group acids	-SO ₃ H		Total	Weak acid groups
	Strongly combined	Loosely combined		
Low. Mol. acids	0.34	0.65	0.99	1.46
High Mol. acids	0.66	0.13	0.79	0
Total	1.00	0.78	1.78	1.46

上表から推定されることは、Xのうち、糖ズルフォン酸など低分子物は、強結合および緩結合ズルフォン基を3.4対5.4の比で結合し、緩結合ズルフォン基を極めて多く有するものと思われる。

これに対して、高分子状のものは、緩結合ズルフォン基をわずかしかもたず、ほとんど強結合のズルフォン基のみからなる。また高分子状物は弱酸基をもたない。

Ⅳ) クロマトグラムの検討

- (1) B.P.B. で発色する10コのスプレットをA, B... Jとする。
- (2) NaJO₄-KMnO₄によってA, B, C, D, E, の5コのスプレットが発色する。これ以外のものは、A~Eにくらべ、スプレットの広さも小さく、発色も十分明らかでなかった。
- A~Eは糖類縁化合物と思われる。
- (3) NaN₃-J₂ によって、C, D, E, は茶地に白く抜け、含硫化合物と思われる。
- 4) 2)3)の結果から、C, D, E, は糖ズルフォン酸と想定される。
- 5) アンモニア性硝酸銀によって図示したような特徴ある数種の発色を示す。
- 6) アルドン酸と考えられるものは、E, G, H, J, で

Fig. 3 Chromatogram of low mol. acid in X

あるが、それらが正確に何であるかは明らかでない。
B, G, はペントン酸のラクトン及びその酸, H, J. は
マンノン酸ラクトンおよびその酸と推定される。

7) A, F, J, については, 全く不明であるが, アル
ドン酸以外のカルボン酸ではないかと思われる。

総 括

以上のべたように, SP 排液中には, 従来, 定量に
かからなかった未知成分が, 全固型分に対して約25%
存在する。これらの部分についてイオン交換樹脂, 一
般分析, ペーパー・クロマトグラフィーを用いて検討
したところ, この部分 (X) には, 高分子状の酸, お
よび低分子状の酸と思われるものが存在する。

高分子状酸の酸基は, ズルフォン基のみから成り,
弱酸基を持たない。そのズルフォン基はほとんど強結
合であって緩結合は, わずかである。

低分子状酸の酸基は, ズルフォン基および弱酸基
(カルボキシル基と思われる) から成り, そのズルフ
オン基は, 高分子酸とは逆に, 強結合より緩結合のも
のを多く有している。

またペーパー・クロマトグラムは, 低分子酸が, 糖
ズルフォン酸と思われるもの, アルドン酸およびその
ラクトン, それに未知のカルボン酸と思われるもの,

総計10種の酸の混合物であることを示している。

上述した高分子酸, および低分子酸それぞれの単離
およびそれらの確認は現在研究中である。

文 献

- 1) Samuelson, O. Svensk Pap. 59, 388 (1957)
- 2) " ibid 60, 1043 (1958)
- 3) " ibid 61, 758 (1960)
- 4) Yllner, S. Acta. Chem. Scand. 10, 1251 (1956)
- 5) 松 井 工 化 53, 411 (1949)
- 6) Heiwinkel, H. Svensk Pap. 47, 265 (1945)
- 7) Richard H. Tappi 42, 654 (1959)
- 8) Adler E. Svensk Pap. 49, 339 (1946)
- 9) 千 手 紙パ技協誌 7, 166 (1953)
- 10) 河合, 北浦 九大生産研報告第4号1頁 (1951)
- 11) Johes, A. R. Dowling, E. J. and Skraba W. J. Anal. Chem. 25, 394 (1953)
- 12) Hough. L. Nature 165, 400 (1950)
- 13) Pascu E. Mora. T. P. Kent. P. W. Science 110, 446 (1949)
- 14) Feigl Spot Test p. 93 G. Kainz and A. Resch Mikrochemie ver. Mikrophim. Acta. 39, 72 (1952)
- 15) 上野, 北浦, 紙パ技協誌 12, 523 (1958)

会 告

紙パ技術協会

第7回リグニン化学討論会御案内

記

一, 第7回リグニン化学討論会 (日本化学会, 繊維学会, 紙パ技術協会, 日本木材学会, 高分子学会共催)

- 一, 日 時 昭和37年10月4日(木) 5日(金) 両日
一, 場 所 札幌市北大構内クラーク会館
一, 討 論 主 題 リグニン化学 (単離, 性状, 反応) リグニンの利用, パルプ廃液
一, 研究発表申込 7月末日までに下記宛御送り下さい。
一, 講 演 要 旨 1000~2000字程度の要旨を8月末日までに下記宛御送り下さい。
一, 連 絡 場 所 札幌市北九西九 北大農学部 半沢道郎 (世話役代表)

なお講演時間は1題20分, 討論時間10分を基準と致し度く存じます。又懇親会を4日午後6時札幌市内において会費500円で開催の予定です。宿舎旅館予約御希望の方はA (500円程度) B (1000円程度) C (1500円程度) にて御世話致し度く存じますから御希望を御申込み頂き度く存じます。

御発表になられない参加者も御申込み下さい。