リグニンの色に関する研究* (第4報)

リグノスルホン酸の分子量と色

東京大学農学部パルプ学 飯塚 堯介・中野 準三・右田 伸彦
木材化学教室

Studies on Color of Lignin (4)

Correlation between Color and Molecular Weight of Lignosulfonic Acid

Faculty of Agriculture, University of Tokyo

Gyōsuke Meshitsuka, Junzō Nakano and Nobuhiko Migita

In order to elucidate the mechanism how lignin becomes dark brown during sulfite cooking, the relations among the contents of chromophoric groups, molecular weight and color of aqueous solution of lignosulfonic acid were studied.

Commercial lignosulfonic acids of softwood and hard wood were purified by dialysis in Visking bag and then by precipitation with 1-(N-piperidino-acetyl-amino)-naphthalene, and fractionated into nine fractions in the order of molecular weight by fractional precipitation.

As the molecular weight of lignosulfonic acid increases, the color of aqueous solution becomes darker. The contents of functional groups change with each fraction, namely with increasing molecular weight non-conjugated phenolic hydroxyl groups diminish and α -carbonyl groups increase. By the NaBH_4 reduction for 300 hrs, color of aqueous solution of lignosulfonic acid became very light yellow in all fractions, and the visible light absorbancies of them have reduced very much in the whole region of 400—700m μ , e.g. to 10% of original absorbancy at 400m μ .

It is observable from the above result that the color of lignosulfonic acid is mainly due to the quinoid structure and some conjugated structure including α -carbonyl group. The other chromophoric structures, such as free radicals, cationic structure and condensed structure, are also expected to contribute a little to darkening of lignosulfonate.

緒 言

リグノスルホン酸の色に関する研究の一環として、前報¹⁾では木材のシーズニングとこれから調製したリグノスルホン酸の色との関係を報告した。リグノスルホン酸が数百から十数万に及ぶ広い分子量分布を持った高分子物質であることは、Felicetta²⁾, Gardon³⁾ および京極ら⁴⁾ をはじめとして、多くの研究者によって報告されている。したがってリグノスルホン酸の色は、分子量を異にする各種フラクションの色が集成したものと考えることができる。そこで本報では市販の針葉樹および広葉樹リグノスルホン酸をエタノール・水系の分別沈澱法により分別し、得られた各フラクションの色と官能基との関係について研究した結果を述べる。

実験および結果

1. 試 料

市販のリグノスルホン酸を Fig. 1 に示す方法に従って精製した。すなわち針葉樹リグノスルホン酸（以下 N-LSA と略す）および広葉樹リグノスルホン酸（以下 L-LSA と略す）の 10% 水溶液をセロファン・チューブ（Visking 社製）に入れて流水中で 3 日間、さらに蒸留水中で 1 昼夜浸して透析を行ない、低分子量の糖などを除去した。しかしこの状態でメトキシル基含有量が約 7% であり、まだ相当量の不純物の存在することが考えられたので、さらに 1-(N-piperidino-acetyl-amino)-naphthalene⁵⁾ を用いて精製した。その結果メトキシル基含有量は N-LSA で約 11%, L-LSA で約 12% に上昇した。

2. 分別沈澱法

前述の方法で精製した LSA を Schultz の方法⁶⁾ に

* 本研究を「リグニンの研究」第 59 報とする。
原稿受付 昭 42.4.21

Fig. 1 Purification of commercial calcium lignosulfonate

より、エタノール・水系で分別沈澱した。すなわち恒温槽中で $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保った LSA 水溶液（濃度約 5%）に所定量の 99% エタノールを加え、24 時間放置して生じた沈澱を分離し、これを水に再溶解したのち、エタノールで再沈澱して第 1 フラクシオンとした。再沈澱に用いた溶液は母液に加えた。以下同様にしてエタノール濃度を順次増加させて生ずる沈澱を分離し、N-LSA および L-LSA について各々 9 フラクシオンを得た。なお第 3 フラクシオン以下では、第 1 フラクシオンで行なったように再沈澱に用いた溶液を母液に加えなかった。また第 9 フラクシオンは母液を乾固して得たものである。LSA 中に占める各フラクションの重量%を Table 1 に、積分重量%を Fig. 2 に示す。Fig. 2 からわかるように、N-LSA の沈澱はエタノール濃度約 65%、L-LSA では約 73% で最も効率よく起こる。また一定量の LSA を沈澱させるのに、L-LSA の方が N-LSA よりも高濃度のエタノール溶

液を必要とすることは、前者が後者に比較して低分子量であることを示唆していると考えられる。なおこの分別方法はすでに京極⁴⁾らによっても指摘されているように、必ずしも分子量のみによって分別されるわけではなく、スルホン化度によっても影響されることが考えられる。

Table 1 Fraction of barium lignosulfonate

Fraction No.		Yield %	Conc. of alcohol % (vol)	Diffusion coeff. mm ² /day	Molecular weight	A min./A max.
Softwood lignosulfonate	1	11.85	25.0	7.9	66,100	.812
	2	12.75	38.9	7.2	93,900	.765
	3	9.45	46.0	9.0	48,100	.790
	4	17.63	55.5	14.4	11,700	.770
	5	15.98	65.3	15.8	9,000	.767
	6	5.47	69.0	20.4	4,100	.714
	7	10.28	72.5	20.0	4,400	.671
	8	3.60	82.5	23.0	2,700	.631
	9	4.11	—	30.0	1,200	.593
Hardwood lignosulfonate	1	3.54	25.0	—	—	—
	2	6.30	36.4	13.2	15,100	.844
	3	10.83	46.3	14.8	10,800	.828
	4	17.05	58.6	15.8	9,000	.811
	5	15.85	67.3	17.7	6,800	.773
	6	13.00	71.4	18.6	5,400	.748
	7	10.23	78.6	23.2	2,800	.712
	8	8.56	82.6	29.9	1,300	.718
	9	14.56	—	43.2	300	.702

Fig. 2 Integral distribution curve of barium lignosulfonate

4. 分子量の測定

分別沈澱により得られた N-LSA および L-LSA の各々 9 フラクシオンの拡散係数を Felicetta²⁾, Moacanin⁷⁾らの方法に従い、希薄な寒天ゲル中への LSA 分子の拡散速度から求め、さらに彼らがツガ材から得た LSA に対して与えている拡散係数と分子量との関

Fig. 3 Visual efficiency vs. pH of aqueous barium lignosulfonate

Fig. 4 Percent saturation vs. pH of aqueous barium lignosulfonate

係式を用い、各分別フラクションの分子量を算出した。その結果は Table 1 に示すように、N-LSA は L-LSA に比べて著しく高分子量のフラクションを含むことがわかる。

4. 色の測定

LSA 水溶液の色は液の pH の増加によって大きく変動する。その原因としてフェノール性水酸基の解離に基づく共役系の拡大が考えられる。Fig. 3 および 4 は液の pH を種々変えた場合の LSA 水溶液の色を示す。これらの図からわかるように、LSA 水溶液の色の明度および刺激純度は pH 4 付近から急速に変化するが、それよりも低い pH 領域では比較的变化が少ない。なお主波長は pH の変化に対して、ほとんど影響を受けない。以上の結果から緩衝液として第二クエン酸ナトリウム塩酸 (2:3) を用い、pH 3.0 に調整した試料を用いて色の測定を行なった。すなわち所定濃度の LSA 水溶液 (2g/l) を用いて、島津製ベックマン DU 型分光光度計によって可視部透過率を測定し、透過率曲線から 10 選定波長方法により、C.I.E. の XYZ 表色法で溶液の色を計算し、明度、主波長および刺激純度を求めた^{1,8)}。その結果は Fig. 5 に示すように、LSA の色は分子量の変化によって連続的に変わり、分子量が大きいほど主波長および刺激純度が大きくなり、逆に明度は小さくなる。

Fig. 6 Effect of NaBH_4 reduction on the color of aqueous barium lignosulfonate

Fig. 5 Visual efficiency, dominant wavelength and percent saturation vs. diffusion coefficient of barium lignosulfonate

水素化ナトリウム硼素 (NaBH_4) を用いた還元処理⁹⁾が LSA の色に及ぼす変化を知る目的で、試料 (40g/l) を 0.1N 水酸化ナトリウム水溶液中で 300 時間還元した。還元を終った試料は希塩酸を用いて中和したのち、クエン酸ナトリウムと塩酸 (2:3) の緩衝液 (pH 3.0) で所定濃度に希釈して色を測定した。その結果を明度について示すと Fig. 6 のようになる。なお図中の値は未還元試料と同一濃度 (2g/l) に換算したものである。

5. 官能基の定量

各分別フラクション中の官能基と色との関係を明らかにするため、 α -カルボニル基⁹⁾、非共役型フェノール性水酸基¹⁰⁾、スルホン基およびメトキシ基を定量した。その結果は Table 2 に示すように、N-LSA および L-LSA のいずれにおいても、低分子量フラクションほど非共役型フェノール性水酸基は多く、これとは逆に α -カルボニル基が少ない。スルホン基は N-LSA では低分子量フラクションほど多いが、L-LSA では明瞭な相違は認められなかった。またメトキシ基についても明らかな変化は見られなかった。

Table 2 Functional group of barium lignosulfonate

Fraction No.		OCH ₃ , %	ph-OH, %	SO ₃ H, %	α-CO, %
Softwood lignosulfonate	1	10.44	1.17	17.9	—
	2	13.15	1.36	15.0	—
	3	12.70	1.26	15.5	0.22
	4	10.99	1.35	15.6	—
	5	11.28	1.44	16.2	0.20
	6	10.85	1.48	17.1	—
	7	10.68	1.67	17.0	0.17
	8	11.37	1.98	17.5	0.16
	9	10.12	2.45	19.7	—
Hardwood lignosulfonate	1	6.00	—	—	—
	2	11.81	1.12	17.2	—
	3	12.68	1.20	20.3	0.27
	4	12.31	1.30	19.9	—
	5	12.04	1.39	19.3	0.21
	6	12.29	1.52	19.5	—
	7	12.78	1.58	18.2	0.20
	8	13.25	1.94	19.2	0.18
	9	—	2.40	20.1	—

考 察

1. 分子量と色

LSA の各フラクションの色は、分子量が大きくなる (拡散係数が小さくなる) ほど明度は減少し、主波長および刺激純度は増加する (Fig. 5)。このように分子量の変化に伴って LSA の色が変化する原因を明らかにすることは、LSA の着色構造を解明するのに必要である。LSA の色に影響を与える構造としては、

カルボニル基やフェノール性水酸基が考えられるが、さらに LSA に存在すると思われるキノイド構造およびフリーラジカルなどの影響も考えられる。

2. 官能基量と色

α -カルボニル基: 各フラクション中の α -カルボニル基含有量は Fig. 7 に示したように、高分子量フラクションほど多く、前述した LSA の色のうち、とくに明度と密接な関係にあることがわかる。なお

Fig. 7 Content of α -carbonyl group vs. fraction of barium lignosulfonate

Fig. 7 の α -カルボニル基量は、270 g 当りの量で示してある。フェニルプロパン構成単位当りの含有率を求めるには、厳密には元素分析値から計算しなければならないが、ここではほぼグアヤシルプロパン構成単

Fig. 8 Effect of NaBH_4 reduction on the visible light absorption of aqueous barium lignosulfonate

Fig. 9 Absorbancy index at 280m μ vs. fraction of barium lignosulfonate

位とみなせる 270 g 当りの α -カルボニル基量を求めた。したがってシリングル核を含む L-LSA においては、真の値よりも低く計算されていることになる。同様のことが Fig. 8, 9 および 12 についても言える。

LSA 水溶液を NaBH_4 で還元すると、可視部の吸光度は 400m μ で約 90% 減少し (Fig. 8), 溶液の色は著しく淡色化する。その結果 Fig. 6 に示すように、濃度 2g/l の LSA 水溶液では明度が 90 数%に達する。このように NaBH_4 還元の効果は α -カルボニル基の多い高分子量フラクションほど大きく、さらに還元によって各フラクションの明度が 90% 以上に達することは、LSA 中の着色構造が主として α -カルボニル基やキノイド構造など、 NaBH_4 によって還元し得る構造から成ることを示している。Fig. 9 は各フラクションの 280m μ における吸光係数を示す。未還元 LSA においては、分子量が大きくなるほど吸光係数が増大し、一方 NaBH_4 によって 300 時間還元した試料では、100~700 くらい減少している。このような還元による吸光係数の減少はカルボニル基やキノイド構造の消失に起因すると考えられるが、その減少量が高分子量フラクションほど大きいことは、この種の構造の量的な相違を示唆している。また各フラクションの吸光度比 (280m μ 付近の極大吸収値に対する 260m μ 付近の極小吸収値の比) は N-LSA および L-LSA のいずれにおいても、高分子量フラクションほど 1 に近い値を示している (Fig. 10)。このことはフラクションが高分子量になるほど、260m μ 付近に極大吸収値を持つ O-キノノ型構造が多くなること、および共役系の拡大による長波長へのシフトなどに基づくものと考えられる。

フェノール性水酸基: フェノール性水酸基はその解

Fig. 10 Absorption ratio vs. fraction of barium lignosulfonate

離によって著しい深色化を示し、一方アルキル化によって浅色化することが知られている。実験の項でも述べたように、LSA 水溶液の色は pH 4 付近以下では大きな変化を示さないが、pH がそれより大きくなると著しく濃色化する。このような pH による LSA 水溶液の色の変化は、フェノール性水酸基の解離によるものである。Fig. 11 に N-LSA および L-LSA の 400m μ における吸光係数の変化を示した。pH の変化に伴う吸光係数の変化は、N-LSA ではほぼ一様に増加するのに対して、L-LSA では pH 10 付近で増加の傾向が異なる。このことは L-LSA 中には解離性を異にする 2 群のフェノール性水酸基が存在することを示唆していると考えられる。なお Ivancic¹¹⁾ らは、Fig. 11 の微分曲線の折点に相当する pH が LSA 中のフェノール性水酸基の pKa に相当するとして、N-LSA については pKa 10.5~11.0 を得ている。以上の結果からフェノール性水酸基の解離が LSA 水溶液の色に大きな影響を与えることが明らかとなった。しかし解離の影響は LSA 中の全てのフェノール性水酸基によって示されるのではなく、共役型フェノール性水酸基の場合にのみ問題となるものと考えられる。すなわち Fig. 12 に示したように、低分子量フラクションほど非共役型フェノール性水酸基が多くなるにもかかわらず、解離の効果が逆に少なくなっている。

スルホン基: スルホン基の LSA の色に対する寄与は、スルホン基量が各フラクションを通じてほぼ類似している L-LSA の場合でも、フラクション間の色の相違が著しいことから、前述のカルボニル基やキノイド構造に基づく影響に比べ小さいと考えられる。またスルホン基の解離が起こると考えられる低 pH 領域で、LSA 水溶液の色がそれほど変化していないことは、

Fig. 11 Absorbance index at 400m μ vs. pH of aqueous barium lignosulfonate

Fig. 12 Effect of the ionization of phenolic hydroxyl group at 400m μ (A_{pH 14.0}—A_{pH 3.0})

スルホン基の解離に基づく影響がほとんどないことを示している。

その他の着色構造：NaBH₄還元後のLSA水溶液がなお可視部に若干の吸収を示すことは、LSA中に着色構造が残存していることを示している。その構造としてはLSA分子の形態のために還元されずに残存しているカルボニル基やキノイド構造、あるいは本質的にNaBH₄によっては還元され難い別の構造が考えられる。後者としては著者ら¹²⁾が前報において指摘したようなフリーラジカル、カルボニウムイオン型構造および重金属キレート構造などを考えることができよう。

結局、LSA水溶液の色は主としてキノイド構造および共役カルボニル基を含む着色構造に起因しており、

同一LSAにおいて高分子量フラクションほど色が濃いのは、これらの構造がより多く存在するためであると考えられる。一方蒸解過程におけるLSAの色は、蒸解が進むに従って濃色化し、とくに蒸解末期に急速に着色することが知られている。軒原¹³⁾らによれば蒸解中のLSA分子量は初期に増大し、ついで加水分解反応の進行によって低下し、蒸解末期においては酸縮合により再び増加する。したがって蒸解末期の酸縮合の段階で前述した発色構造が急速に形成され、LSAの着色は著しく促進されるものと考えられる。LSAの着色の原因として、Hägglund¹⁴⁾らは蒸解末期において重亜硫酸イオンの濃度が低下し、このために α -ヒドロキシスルホン酸塩として保護されていたカルボニル基が再生することを指摘している。

結 論

針葉樹および広葉樹リグノスルホン酸を分別し、各フラクションの官能基と色との関係を検討した。その結果次の結論が得られた。

1) リグノスルホン酸中の各種官能基を定量したところ、高分子量フラクションほど α -カルボニル基は多く、非共役型フェノール性水酸基は少なかった。スルホン基量は針葉樹リグノスルホン酸では高分子量フラクションほど少ないが、広葉樹リグノスルホン酸ではほとんど変化がない。

2) リグノスルホン酸の色は高分子量フラクションほど濃色である。

3) リグノスルホン酸の色はNaBH₄による還元で著しく淡色化し、400m μ における吸光係数は約90%減少する。このことはリグノスルホン酸の色が、主としてキノイド構造や共役カルボニルなどを含む着色構造に基づくことを示す。

拡散係数の測定にあたって、助言を賜った国策パルプ中央研究所小林晃夫氏に深く感謝する。

文 献

- (1) 中野準三, 飲塚堯介, 飯山賢治, 右田伸彦: 紙パ技協誌, 投稿中
- (2) V. F. Felicetta, A. Ahola, J. L. McCarthy: J. Am. Chem., 78, 1899 (1956)
- (3) J. L. Gardon, S. G. Mason: Can. J. Chem., 33, 1477 (1955)
- (4) 京極与寿郎, 中島浩二, 八浜義和: 工化 61, 1087 (1958)
- (5) B. B. Leopold: Acta Chem. Scan., 6, 64 (1952)
- (6) 実験化学講座(8上) 高分子化学 p. 34 (1956) 丸善

- (7) J. Moacanin, V. F. Felicetta, W. Haller, J. L. McCarthy: J. Am. Chem. Soc., 77, 3470 (1955)
- (8) 福田保: “色の測定と応用” p. 65 (1963) 日刊工業新聞社
- (9) E. Adler, J. Marton: Acta Chem. Scan., 13, 75 (1959)
- (10) O. Goldschmid: Anal. Chem., 26, 1421 (1953)
- (11) A. Ivancic, S. A. Rydholm: Svensk Papperstidn., 62, 554 (1959)
- (12) 飯山賢治, 中野準三, 右田伸彦: 紙パ技協誌, 21, 157 (1967)
- (13) E. Nokihara, M. J. Tuttle, V. F. Felicetta, J. L. McCarthy: J. Am. Chem. Soc., 79, 4495 (1957)
- (14) E. Hägglund: Svensk Kem. Tidskr., 36, 284 (1924)

新製品紹介

ミクロアジター

島崎製作所製

本機はインペラーに円盤付タービン翼を使用し、固定案内羽根の中に内蔵してある。攪拌液は攪拌軸に沿ってインペラーに吸いこまれ、インペラーの切線方向に吐出され、さらに固定された案内羽根によって半径方向の流れが放射状になる時に、インペラーと案内羽根の間で、はげしい衝突を起こし、良好な攪拌効果を発生する。すなわち分散、剪断作用をおこし、精密微細に混合をすることができる。

用途は次のとおりである。

1. 高速精密攪拌 比重差の大きい液の攪拌、液と液反応、乳化、触媒の分散、吸着剤の分散浮遊
2. 粉体結晶体の溶解 染料、顔料の分散、CMC粉乳溶解、砂糖の急速溶解
3. 気-液反応 酸化、水添、炭酸塩化、発酵

あなたの工場が儲ります

SKK 無段変速機

SKK サイレント レデュサー付

【在庫豊富 O・七五KW J・三・七KW】

株式
会社

精機工業所

米国DAYTON社製ベルト使用

本社・工場 名古屋市上坂部 電話大阪 (481) 代表5921(7)
 東京支店 東京都中央区日本橋本町四の九 電話東京 (270) 代表1731(4)
 九州事務所 福岡市下鼻服町二二 電話福岡 (3) 2787・5674
 北海道出張所 札幌市北一条西四丁目 電話札幌 (23) 2252(22) 7734
 名古屋出張所 名古屋市西区江川町三丁目六 電話名古屋 (52) 6351 (3)