SCP 廃液について (IV)

廃液中のキシラン

九州大学農学部 稲田 治, 近藤民雄

高知大学農学部 鮫 島 一 彦

On Spent Liquor of Semichemical Pulping (IV)
Xylan in NSSCP Spent Liquor

Osamu Inada*, Kazuhiko Sameshima** and Tamio Kondo*

In the previous paper, the toxicity characteristics of NSSCP spent liquor were examined using killifish for bioassay, and it was found that the suspended substances in spent liquor played an important role for its toxicity. These suspended substances gave xylose after hydrolysis, and it was considered to be xylan origin.

This paper deals with yield pattern and chemical composition of the three fractions separated from the spent liquor as shown in **Fig. 1**. Precipitate A corresponds to the above mentioned toxic substances.

1) Yield of precipitate A showed a linear relationship with the pentosan content of chips, the keeping time at maximum cooking temperature, and organic matter concentration of the spent liquor. This suggested that the toxicity of NSSCP spent liquor would be increased under these conditions.

2) Purity of precipitate A as xylan is not so high. Precipitate A isolated from the spent liquor of domestic wood species mainly consist of xylan and lignin. On the other hand, that of white lauan mainly consists of lignin.

3) Xylan dissolved from chips into digestion liquor during NSSCP cooking cannot be recovered at most 50% in the spent liquor. Rest of the dissolved xylan may be converted to other types of substance which is difficult to be determined by Somogyi's method.

1. 結 言

前報¹⁾で、SCP 廃液のメダカに対する急性毒と廃液の一次処理について検討し、急性毒の原因物質として、廃液中の懸濁物質が重要であると指摘した。この懸濁物質を遠心分離し、加水分解すると、キシロースが検出されるから、廃液中のキシランが毒性に関係すると考えた。

NSSCP 廃液中のヘミセルロースに関する報告はそれほど多くない。古くは、ポプラ材についての Quick の報告²⁾がある。最近では、ユーカリ材を色々な条件で蒸解し、その際得られるヘミセルロースの量や、加

水分解物の検討を行なった Nelson の報告³⁾、イオン交換クロマトグラフィーにより構成成分を検討した清水らのもの⁴⁾、更に、抽出溶媒としてアセトンを用い、廃液中の有機成分を分取した猪狩らのもの⁵⁾などがある。

しかしながら、これらの報告からは、前述の懸濁物質に関する直接の知見は得られなかった。そこで、NSSCP 廃液中のキシランについて、**Fig. 1** に示した分離操作に従い検討することとした。

まず、廃液を放置後、遠心分離して得られる沈殿 A (前述の懸濁物質に相当する) の収量と、原木の種類、放置日数、蒸解時の最高温度保持時間、廃液の濃縮度

* Lab. of Wood Chemistry, Faculty of Agriculture, Kyushu Univ., Fukuoka

** Lab. of Wood Chemistry, Faculty of Agriculture, Kochi Univ., Nangoku

合及び廃液の pH との関係求めた。ついで、沈殿 A を除去した母液を陽イオン交換樹脂で脱塩後、9 倍量のエタノール中に投入し⁹⁾、沈殿 B を得た。なおこの沈殿 B は従来、ヘミセルロースフラクションとして取扱われているものである。沈殿 B を除去した母液はエタノール可溶部とした。

各フラクションについて分析を行ない、キシロース量からみた沈殿 A 及び沈殿 B のキシランとしての純度を検討するとともに、蒸解時のキシランバランスについて検討した。

2. 実験

2.1 NSSCP 蒸解

内地産 L 材として、シデ (*Carpinus sp.*)、ブナ (*Fagus crenata*)、シラカバ (*Betula platyphylla*)、南洋材として、カポール (*Dryobalanops sp.*)、白ラワン (*Pentacme sp.*) の 5 樹種を用いた。チップ約 400 g (絶乾) を精秤し、4 l 容ステンレス製回転式オートクレーブで、パルプ収率 65% 前後を得るよう、Table 1 に示す条件⁷⁾ で蒸解した。蒸解終了後ガス抜きはせず急冷した。

2.2 廃液の採取

蒸解後、200 メッシュの金網上でチップから薬液を分離し、これを蒸解廃液とした。チップは解繊した後、パルプ収率を測定した。

2.3 廃液成分の分離

Fig. 1 に従い、沈殿 A、沈殿 B、及びエタノール可溶部の 3 フラクションに分画した。

2.4 ホロセルロースの蒸解

Wise 法で調整したシデ及び白ラワンホロセルロース約 4 g (絶乾) を精秤し、35 cc 容マイクロボンベに入れ、薬液 (チップ蒸解と同濃度) 20 cc を加え (液比 5)、4 l 容ステンレス製回転式オートクレーブでチップと同一条件で蒸解した。

2.5 試料の分析

全加水分解: Saeman らの方法によった⁹⁾。加水分解液は炭酸バリウムで中和、汚液を減圧濃縮し、定容して試料とした。

糖の定量: PPC 法によった¹⁰⁾。東洋沄紙 No. 50 (2×40) 多重展開 (*n*-ブタノール: ベンゼン: ピリジン: 水=10: 2: 5: 5 V/V)、フタル酸アニリンで呈色させ、呈色部分に相当する箇所を未呈色の沄紙から切り取り、溶出後 Somogyi のマイクロ比色法により 530 nm の吸光度を測定し、予め作製した検量線から糖量を求めた。なお、

Fig. 1 The Separation of Precipitates from NSSCP Spent Liquor

キシラン量, グルカン量は次式で計算した。

$$\begin{aligned} \text{キシラン量}(\%) &= \text{キシロース量}(\%) \times \frac{\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4}{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5} \\ &= 0.88 \times \text{キシロース量}(\%) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{グルカン量}(\%) &= \text{グルコース量}(\%) \times \frac{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5}{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \\ &= 0.90 \times \text{グルコース量}(\%) \end{aligned}$$

ペントザン量は TAPPI Standard, メトキシル基の定量は容量法¹¹⁾, 硫黄の定量は三川らの方法¹²⁾に、それぞれよった。

3. 結果及び考察

3.1 沈殿 A 収量

沈殿 A は前述のように、メダカ急性毒と関連して重要なフラクションである。ここではまず、沈殿 A の収量が樹種その他の条件で、どのように変化するかを検討した。

3.1.1 原木の種類

原木の種類と沈殿 A 収量との関係を見ると、Fig. 2

Table 1 Cooking conditions

Wood species	Cooking liquor	Cooking curve
Shide	Na ₂ SO ₃ 12 (%) (on o.d. chip)	
Buna	Na ₂ CO ₃ 5 (%) (")	
Shirakaba	liquor to wood ratio 3	
Kapur		
White lauan	Na ₂ SO ₃ 16 (%) (on o.d. chip)	
	Na ₂ CO ₃ 4 (%) (")	
	liquor to wood ratio 3

Fig. 2 Relationship between yield of Precipitate A and wood species

Fig. 4 Relationship between yield of Precipitate A and keeping time at maximum temperature

Fig. 3 Relationship between yield of Precipitate A and standing time

のように、パルプ収率を 65% 前後に揃えた場合、内地産 L 材が南洋材の約 2 倍の沈殿を与える。これは、チップ中のペントザン含量と関係があり、ペントザン量が約 22% の内地産 L 材では約 2.3%，ペントザン量が約 14% と低い南洋材では、約 0.8% である。すなわち、同一パルプ収率で比較すると、内地産 L 材が南洋材よりもメダカに対する毒性の危険が大きいといえよう。

3.1.2 放置日数

放置日数との関係を Fig. 3 に示した。放置日数を長くしても、沈殿 A はどの樹種でも増加率は 5~6% と小さくほとんど関係ない。

3.1.3 最高温度保持時間

Table 1 で示した蒸解曲線上の最高温度 (180°C) 保持時間を 30 分~1 時間 30 分と変化させて沈殿 A 収量を検討した。Fig. 4 に示すように両者はほぼ直線関係にある。すなわち、最高温度保持時間を短くしてパルプ収率を高くすると、収量は増加し、メダカに対する毒性の危険性が高くなる。これは、パルプ収率が高いほど廃液中のヘミセルロース量が高くなるという報告³⁾と関連していよう。

3.1.4 濃縮度

懸濁物の凝集は高濃度ほど起り易い。実際に廃液の濃縮を行ない、沈殿 A 収量と濃縮度 (固形分と灰分の差として求めた有機物濃度で表現) との関係求めたのが Fig. 5 である。有機物濃度約 14% まで収量は著しく増加するが、それ以上濃縮しても増加率は小さい。最高温度保持時間の違いは、この関係にはほとんど影響を与えない。有機物濃度約 14% は、各廃液を 1/2 に濃縮するとほぼ得られる。

3.1.5 pH

南洋材では、廃液の pH が 8.5 前後とアルカリ側にあり、沈殿 A 収量が高い内地産 L 材では、6.5 前後と低い。両者の収量の差がこの pH に基づくかどうかを検討した。

廃液を 1/2 に濃縮後、pH を 9.0, 6.5, 3.0 に調整し、遠心分離後、収量を求めた。パルプ収率 65% 前後の廃液について比較すると、Fig. 6 のように、内地産 L 材ではほとんど収量の変化はみられないが、南洋材では pH の低下とともに漸次増加した。すなわち、収量は、チップのペントザン含量や、廃液中の有機物

Fig. 5 Relationship between yield of Precipitate A and degree of concentration, among different keeping times at maximum temperature

濃度に強く影響されるという前述の推定と矛盾するように思われる。そこで、この点を沈殿Aの内容を検討することによってチェックするとともに、沈殿Aがどの程度純粋なキシランであるかを知ろうとした。

3.2 各沈殿の分析結果

3.2.1 沈殿 A

パルプ収率65%前後における沈殿Aについての分析結果をTable 2に示した。内地産L材では35~40%のキシランを含むが、リグニン含量もかなり高く、南洋材ではむしろリグニンが主体である。これは、

Fig. 6 Relationship between yield of Precipitate A and pH of Spent liquor

Fig. 2に示したように、南洋材のペントザン含量がかなり低いこと、及び荻山らの報告のように¹⁴⁾、南洋材にはアルカリ易溶性リグニン含量が高いことなどに原因すると推定される。Fig. 5で示した沈殿A収量のpH依存性が南洋材について著しく観察されるのもこのためであろう。すなわち、内地産L材ではキシランとリグニン、南洋材ではリグニンをそれぞれ主体とする懸濁物質が魚に対する毒性を示すと考えられる。灰分を含めた分析値の総計は、内地産L材では約80%となり、残りの約20%は糖の酸化物などと思われる。南洋材では総計が白ラワンで約90%となるのに、カポールでは約60%にしかならない。これはカポールが抽出成分を多く含むためと思われるが、これ以上の追究はしていない。また、沈殿Aはかなりの有機及び無機

Table 2 Composition of Precipitate A

Wood species	Weight* (%)	Ash (%)	Xylan (%)	Glucan (%)	Lignin** (%)	S (%)
Shide	3.5	14.6	35.9	4.2	27.2	6.0
Buna	3.3	14.7	35.1	3.9	27.8	5.9
Shirakaba	3.1	14.5	37.0	4.0	24.3	5.8
Kapur***	1.6	17.2	8.6	2.5	34.2	8.4
White lauan***	1.4	15.7	6.2	2.3	70.0	8.3

* on chip

** calculated on methoxyl content of Beech LSA¹³⁾

*** pH of Spent liquor was adjusted to 6.5

Table 3 Composition of Precipitate B

Wood species	Weight* (%)	Ash (%)	Xylan (%)	Methoxyl (%)	S (%)
Shide	2.6	0.1	56.9	3.9	1.1
Buna	2.3	0.1	56.6	4.2	1.0
Shirakaba	2.2	0.1	58.8	3.8	0.9
Kapur**	1.5	0.3	50.9	6.3	2.1
White lauan**	1.8	0.2	56.6	3.9	1.3

* on chip

** pH of Spent liquor was adjusted to 6.5

Table 4 The Xylan content in Precipitate A, B and Ethanol soluble matters of Shide and White lauan

Wood species	Fractions	Weight* (%)	Ash (%)	Xylan (%)	Xylan* (%)
Shide	Precipitate A	3.5	14.6	35.9	1.3
	Precipitate B	2.6	0.1	56.9	1.5
	EtOH soluble matters	16.6	0.3	4.4	0.8
					Sum 3.6
White lauan	Precipitate A	1.4	15.7	6.2	0.1
	Precipitate B	1.8	0.2	56.0	1.0
	EtOH soluble matters	19.1	0.4	2.4	0.5
					Sum 1.6

* on chip

の硫黄を含んでおり、内地産L材で約6%, 南洋材で約8%であった。

3.2.2 沈殿B

沈殿Bの分析結果を **Table 3** に示した。キシラン含量は、カポールで若干低い、他の4樹種では約57%前後であり、内地産L材と南洋材とで大差ない。このフラクションは従来、ヘミセルロースフラクションとして取り扱われているにもかかわらずキシラン含量は60%足らずである。これは、猪狩ら⁵⁾が、NSSCP廃液から単離したヘミセルロースのキシロース残基量が約65%に過ぎないとしていることと符合する。ここで沈殿Bとして得られるキシランは溶解性が大きく、沈殿A中のキシランとはかなり異質であろう。沈殿Bが懸濁物として魚に対する毒性を示す可能性は小さい。

3.3 蒸解時のキシランバランス

沈殿Aのキシラン含量は内地産L材で35~40%, 沈殿Bのそれは55~60%であり、両者の対チップ収量は、それぞれ、3.0~3.5%及び2.0~2.5%であるから、チップ中のペントザン量から予想される数字よりもかなり小さい。

そこでチップ中のキシランが蒸解時どのような挙動をとり、その結果として沈殿A及びB、エタノール可溶部にどのように配分されたのか、つまり蒸解時のキシランバランスを検討することとした。このような蒸解時のキシランバランスについて検討した例は見当たらない。

3.3.1 各フラクションのキシラン量

Fig. 1 に従って分画したシデ、白ラワンの各フラクションのキシラン含量を **Table 4** に示した。総計は対チップ、シデで3.6%, 白ラワンで1.6%である。

Table 5 The dissolved Xylan content after cooking of Shide and White lauan

Wood species	EtOH-benzene ext. wood meal and Pulp	Xylan* (%)	Dissolved Xylan* (calculated) (%)
Shide	EtOH-benzene ext. wood meal	21.0	—
	Pulp (yield 64.8%)	13.2	7.8
White lauan	EtOH-benzene ext. wood meal	10.6	—
	Pulp (yield 66.6%)	7.1	3.5

* on chip

Table 6 The Xylan and Pentosan content in spent liquor of Shide and White lauan.

	Xylan* (%)	Pentosan* (%)
Shide spent liquor	3.9	4.3
White lauan spent liquor	1.8	2.1

* on chip

この値がキシロースとして定量されるキシラン総量であり、それぞれチップ中のペントザン量シデで約22%、白ラワンで約14%と比べるとかなり小さい。そこで、この値の妥当性を次に溶出キシラン量から検討した。

3.3.2 溶出キシラン量

チップのキシラン量と、パルプのキシラン量を測定して **Table 5** に示した。両者の差から溶出キシラン量を計算すると、対チップ、シデで7.8%、白ラワンで3.5%となる。**Table 4** のキシラン総量をこの値と比較すると、蒸解の際、溶出したはずのキシランの約50%しか廃液からキシランとして回収定量されていないことになる。エタノール可溶部には単糖としてのキシロースは検出されなかったから、残りの約50%のキシロース残基は加水分解してもキシロースを与えない形に変化していると考えざるをえない。次にこの点に関する確認実験として、分析操作時のロスのチェックと、ホロセルロースの蒸解をとりあげた。

3.3.3 分析操作時のロス

キシランの定量値の低い原因として、分画操作時のロスが考えられる。この点をチェックするために、廃液をそのまま濃縮乾涸し、キシラン量を検討したところ、**Table 6** に示すように、**Table 4** で示した値と

よく一致した。また、ペントザン量からの検討でも、キシロースの定量値から得られるキシラン量と大差ない値が得られ、分離操作によるロスは極めて小さいと考えられた。

3.3.4 ホロセルロースの蒸解

チップの解繊処理やリグニンの影響を除いたホロセルロースを蒸解して、チップ蒸解で得られた結果が正しいかどうかを確認しようとした。**Table 7** のように、この場合も溶出キシラン量の約60%しか廃液中には回収定量されていない。

以上の結果から、蒸解時チップから溶出したキシランの約50%は、加水分解の際キシロースを与えない形、つまり糖酸や糖スルホン酸などに変化し、残り約50%のうち15~20%が沈殿A、25~30%が沈殿B、5~10%がエタノール可溶部として分配回収されたと結論される。

4. 結 論

SCP 廃液中のキシランについて検討を行ない、次のような結果が得られた。

1) メダカに対する急性毒の原因物質と考えられる懸濁物質(沈殿A)をとりあげ、その収量が増加する要因

Table 7 The Xylan distribution after cooking of Shide- and White lauan-holocelluloses

Wood species	Materials	Xylan* (%)
Shide	Holocellulose	22.5
	Cooking residue (recovery 66.5%)	13.4
	Spent liquor	5.7
	Dissolved Xylan (calculated)	9.1
White lauan	Holocellulose	11.5
	Cooking residue (recovery 68.7%)	7.6
	Spent liquor	2.5
	Dissolved Xylan (calculated)	3.9

* on holocellulose

を検討した。ペントザン含量の多い樹種ほど、パルプ収率の高い廃液ほど、また廃液の濃度が高いほど収量は高くなる。すなわち、メダカに対し危険性が増すと予想される。

2) 沈殿Aのキシランとしての純度は低く、内地産L材では、キシラン主体というよりも、キシランとリグニンとを、白ラワンでは、リグニンを主体としている。

3) NSSCP 蒸解では、溶出キシラン量の約50%しか回収定量されず、残りの約50%は、加水分解後キシロースを与えない形に変化している。

参 考 文 献

- 1) 近藤・鮫島・近藤：本誌 **27** : 477, 1973.
- 2) R.H.Quick : Tappi, **39** (6) : 357, 1956.
- 3) P.F.Nelson : Appita, **22** : 97, 1969.
- 4) K.Shimizu & O.Samuelson : Svensk Pappers-tidn., **76** : 156, 1973.
- 5) 猪狩・横山：第18回リグニン化学討論会要旨115頁, 1973.
- 6) E.Eriksson & O.Samuelson : Svensk Papperstidn., **65** : 600, 1962.
- 7) 近藤・鮫島・近藤：本誌 **26** : 762, 1972.
- 8) J.F.Saeman, W.E.Moore, R.L.Mitchell & M.A.Millett : Tappi, **37**(8) : 336, 1954.
- 9) 戸田・浜田：本誌 **12** : 324, 1958.
- 10) 戸田・浜田：本誌 **11** : 429, 1957.
- 11) 落合・津田・阪本：有機定量分析, 微量編 179 頁
- 12) 佐藤・三川・高崎：工化 **54** : 717, 1951.
- 13) 京極・位田・八浜：工化 **64** : 922, 1961.
- 14) 荻山・谷口：本誌 **25** : 454, 1971.