アセトンによる NSSCP 廃液中の有機成分の分別 と分別成分の検討

化学技術研究所 横 山 正一郎, 猪 狩 俣 将

Separation of Organic Components of NSSCP Spent Liquor by Acetone and Their Characteristics

Shoichiro Yokoyama and Yoshikatsu Ikari

The National Chemical Laboratory for Industry

Separation and characteristics of hemicellulose, lignosulfonate, and saccharide fractions of NSSCP spent liquors has been studied. The samples of spent liquor used were obtained by cooking Japanese birch wood chips for 1—6 hrs. In all cases, the temperature was raised to 170°C (highest level) in 1 hr. The resulting liquor was concentrated to a solid content of 23% for use in the experiments on separation. The results are summarized as follows :

The three fractions named above can be separated by adding acetone to the concentrated liquor. The optimum amount of acetone for the separation of hemicellulose fraction is determined by both water content and inorganic material content of the concentrated liquor, whereas the optimum amount for the separation of lignosulfonate and saccharide fractions, namely an additional amount of acetone to be used after the removal of hemicelluloses, is determined only by the water content of the same liquor.

In all the spent liquor samples studied, the hemicellulose fraction capable of separation by acetone amounts to about 10% of the total organic material content of the liquor. The intrinsic viscosity of this fraction is almost independent of the period of cooking at the maximum temperature, whereas the carbohydrate composition varies with cooking time. The proportion of the five component sugars, galactose, glucose, mannose, arabinose, and rhamnose decreases with increasing cooking time, whereas the proportion of xylose increases as the cooking time increases to 3 hrs. Again in every spent liquor samples (excepting the one obtained by digestion for 1 hr), the lignosulfonate fraction amounts to 65% of the total organic material content of the liquor. Its functional group contents (excepting -COOH content) and extinction coefficient (at 280 nm) are smaller than those of lignosulfonic acid from acid sulfite pulping. On the other hand, the saccharide fraction separated is composed of oligosaccharides and some acetonesoluble organic compounds, but contains no simple sugars.

1. 結 言

パルプ廃液中の有機物質に着目した場合、クラフトパルプ工場では濃縮燃焼で熱エネルギーとして利用しているが、亜硫酸パルプ (SP) 系工場では一部の利用を除き、大半は水質汚濁の除去処理後廃棄している。だが近頃、石油情勢の不安から代替エネルギー、化学

工業原料としてバイオマスの発想が起り、SP 系パルプ廃液中の有機物質を見直そうと言う動きがある。その場合、該廃液中にリグノスルホン酸塩、ヘミセルロース、糖類を主成分とする有機物質が混合系で存在しているので利用の途が妨げられ、簡単な方法で分別する必要がある。

このような分別利用の考えは古く、代表的なもの

して、酸性亜硫酸パルプ (ASP) 廃液中のリグノスルホン酸塩を分離する Marathon-Howard 法¹⁾、糖を分離する Weyerhaeuser 法²⁾ 等があるが、バイサルファイトパルプ、セミケミカルパルプのような高収率パルプ化法廃液に適用することは、廃液固形分中の無機物質が多いことや、有機成分が異なっているため困難である。

そこで著者らは廃液中のリグノスルホン酸塩、ヘミセルロース、糖類の分離を溶解性パラメータの概念を導入し、高収率パルプ廃液にも適用できる方法を試みた。すなわち、水と相互溶解性があり、かつ溶解性パラメータが 9.0~12.5 の範囲に入る有機溶媒数種を選び検討した。その結果、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンに優れた分別効果があることを知り、溶媒の回収、価格の妥当性を考慮するとアセトンが最も望ましいことを見出した³⁾⁴⁾。

著者らは予備実験で次の方法で廃液中の有機成分の粗分別が可能であることを知った。

(1) 中性亜硫酸セミケミカルパルプ (NSSCP) 廃液に Na_2SO_3 、 Na_2CO_3 を 6:1 の割合で加え、無機塩濃度の異なる廃液を調製後、固形分濃度 23% まで濃縮してからアセトンを添加し、沈殿として析出するヘミセルロースを分別した。なお、完全にヘミセルロースが分離したかどうかの確認のために、分別後の廃液を陽イオン交換樹脂で脱塩、エタノールを 90% 加え沈殿が生成するか否かを調べた。この方法で求めたヘミセルロースの最適分別条件は、図 1 に示すように溶存無機塩濃度と廃液中の水に対するアセトン濃度に依存し、両者の間には直線関係がある。

(2) ヘミセルロース分別後の溶液にアセトンを加え、廃液中の水に対するアセトン濃度を約 80% にすると、リグノスルホン酸塩を主とする粘りような重液相と糖類などを主とする軽液相に二相分離する。

以上の知見を基にして、実験工場規模の NSSCP 蒸解を最高温度保持時間を変えて行い、得られた廃液をアセトンで分別した結果、および分別したヘミセルロース、リグノスルホン酸塩、糖類を分析することで廃液中の成分内容にどのような差異があるか検討した結果を報告する。

2. 実験

2.1 NSSCP 廃液の調製

原材として水分 10.27%、灰分 0.28%、ホロセルロース 75.3%、リグニン 20.1%、アルコールベンゼン抽出物 3.5% の北海道産シラカバチップを用いた。絶乾チップ 582 g 当り液比 4.15、 Na_2SO_3 18.54%、 Na_2

Fig. 1 Optimum condition for isolation of hemicellulose from NSSCP spent liquor (solid concentration 23%)

CO_3 3.09% 薬液濃度 (Na_2CO_3 換算) 45.08 g/l とし、これを 4 l 回転式ステンレス製オートクレーブに入れ、電熱加熱温度制御方式で 170°C まで 1 時間で昇温させ、170°C で 0, 1, 2, 3, 5 時間それぞれ蒸解した。所定時間蒸解後水冷下に置いて 30 分で約 40°C まで冷却し、オートクレーブ内容物をバスケット形遠心分離機に入れ、蒸解チップと廃液とを分離した。蒸解チップをシングルディスクリファイナーで 2 回解繊し、3 l の水で水洗、再び遠心分離機でパルプと洗浄水を分け、廃液と洗液とを合せ 5 種類の NSSCP 廃液を得、これら各廃液を 40°C 以下の温度で固形分濃度約 23% まで減圧濃縮した。

2.2 廃液中の無機物質、有機物質の測定

廃液中の無機物質濃度は、図 1 に示すようにヘミセルロースを分別するとき重要な要素になる。しかし、NSSCP 廃液中の無機物質を求める場合、硫酸化合物に起因すると思われる還元物質が多いため、その測定は困難である。そこで廃液中に濃硫酸を加へ全ナトリウム塩を Na_2SO_4 として測定後、用いた蒸解薬液組成に合せ Na_2SO_3 と Na_2CO_3 の割合が 6:1 になるよう換算して無機物質として求めた。また、有機物質量は固形分より無機物質量を差引くことによって求めた。

2.3 廃液中の有機物質の分別

23%濃縮廃液に、その固形分中の無機塩の含量に応じて図 1 の割合でアセトンを加え (0 時間 22.7%, 1 時間 28.2%, 2 時間 29.9%, 3 時間 31.9%, 5 時間 33.1%) 15 分間振とう後、図 2 に従って遠心分離により、まずヘミセルロース (フラクション-1) を分別除去した。その後濃縮廃液中の水分に対し 80% 重量になるようにアセトンを追加して添加、再度 15 分間振とうすることにより、リグノスルホン酸塩 (フラクション-2) と糖類 (フラクション-3) を分液ロートを

Fig. 2 Procedure for isolation of organic material from NSSCP spent liquor.

用いて重液相と軽液相に分別した。

2.4 各フラクションの分析

2.4.1 ヘミセルロース (フラクション-1)

Eriksson らの方法⁵⁾で精製した後、減圧下で乾燥して灰色粉末を得た。なお、精製過程で添加するエタノールにリグノスルホン酸が混入してくるため、エタノールの大部分を減圧蒸留し、除去後フラクション-2に混合した。ウロン酸は Johansson ら⁶⁾の準微量定量法、メトキシ基は JIS-P 8013 による容量法、アセチル基は Spingler らのガスクロマトグラフィー法⁷⁾、硫黄は太田の行った改良型燃焼フラスコを使用する方法⁸⁾で定量した。数平均重合度は銅エチレンジアミン溶液を用いる極限粘度法から計算した⁹⁾。糖組成はヘミセルロースを加水分解後、Alditol acetate 法¹⁰⁾によるガスクロマトグラフィーで成分単糖を定量した。

2.4.2 リグノスルホン酸塩 (フラクション-2)

陽イオン交換樹脂で脱塩後、BaCO₃処理を施し、沈殿を分離した上澄液から再度同樹脂で Ba²⁺を除きリグノスルホン酸の型にしたものと、ヘミセルロース精製のときのエタノール中のリグノスルホン酸とを混合したものを分析用試料とした。リグノスルホン酸塩量は脱塩処理したリグノスルホン酸をはかりとり、pH 6.5 になるまで 0.5 N・NaOH を添加し 105°C で乾燥後求めた。リグノスルホン酸量はリグノスルホン酸塩で測定した恒量から加えた Na 量を差し引き、計算で Na 量に相当する H 量を加えて求めた。リグノスルホン酸の官能基は次のようにして定量した。固形分濃度 1.0 % 溶液を調製後、スルホン基、カルボキシル基、フェノール性水酸基は導電率滴定法¹¹⁾で求めると同時に、フェノール性水酸基については 4ε 法¹²⁾でも求めた。また、メトキシ基はヘミセルロース同様容量法

で求めた。

2.4.3 糖類 (フラクション-3)

アセトン蒸留除去した溶液中の無機塩を陽イオン交換樹脂で除き、35°C 減圧下で 500 g に濃縮後、23% 濃縮廃液 100 g に相当する量を取り凍結乾燥した。乾燥粉末を硫酸で加水分解し、Alditol acetate 法によるガスクロマトグラフィーで糖を定量した。

2.5 ゲル滲過

分別ヘミセルロース、リグノスルホン酸塩の分子量分布を調べるためにゲル滲過を行った。

2.5.1 ヘミセルロースのゲル滲過

ゲル担体としてセファデックス G-100 を 26×640 mm のカラムに充てんし、温度 25°C で 5.0% 溶液 4.0 ml を保持後、溶出速度 9.1 ml/cm²/h で展開した。流出溶媒としてヘミセルロースの物性を変化させないように 0.1 M グリシン、0.1 M NaCl 水溶液と 0.1 M NaOH 水溶液を 1:1 (pH 10.7) に混合したものを用いた。流出液を UV モニターで 280 nm の吸光度測定を行うと同時にフェノール硫酸法¹³⁾による 480 nm で糖を比色定量した。

2.5.2 リグノスルホン酸塩のゲル滲過

溶存する無機塩を陽イオン交換樹脂で脱塩後 BaCO₃処理を行い、再度酸型とし、pH 6.5 になるように水酸化ナトリウム水溶液で調整したものを試料とした。担体ゲルとしてセファデックス G-50 を使い、25×300 mm のカラムに充てんし、6.0% 溶液 2.0 ml 保持後、溶出速度 7.46 ml/cm²/h で展開した。流出溶媒としてゲルと試料の解離基間の相互作用を打ち消すため 0.1 M NaCl 水溶液を用いた。流出液を UV モニターで 280 nm の吸光度測定した。

3. 結果および考察

3.1 NSSCP 蒸解と廃液

シラカバ材チップを用いた NSSCP 蒸解結果を表 1 に示した。パルプ収率は最高温度到達時ではケミグラインドパルプ蒸解に属するか、1~5 時間では通常の NSSCP 蒸解に匹敵するものであった。廃液 pH は蒸解液 pH 10.55 と比べると保持時間に関係なく 3 ほど低下し、一般に言われる範囲にあった。廃液固形分中の有機物質は最高温度到達時 30.67% であったが、保持時間 5 時間で 53.73% と約 1.5 倍増加していた。

3.2 廃液の分別

NSSCP 蒸解濃縮廃液の 1/2 量にアセトンを加え、分別した各フラクションの固形分、有機物質、無機物質の測定結果を表 2 に示し、その結果から求めた分配率を表 3 に示した。原廃液中の有機物質が少なく無機

物質濃度の高い0時間では、無機物質の分配はフラクション-1にかたよっているが、それ以外では無機物質の80%がフラクション-2に存在していた。有機物質の分配は各保持時間にわたりフラクション-1に18%, フラクション-2に63%とほぼ均一であった。このことは最高保持時間到達後、廃液中に溶存しているヘミセルロース、リグノスルホン酸塩の割合が時間経過に関係なくほぼ同一であることを意味している。しかし、フラクション-1, -2

Table 1 Result of NSSCP cooking

Cooking time at 170°C (hr.)	0	1	2	3	5
Pulp yield (%)	93.84	85.33	83.11	80.34	79.39
pH of spent liquor	7.21	6.92	6.98	7.05	7.20
Solid (%) ^{a)}	22.94	23.17	23.13	23.03	23.06
Organic material ^{a)}					
on solid (%)	30.67	42.73	46.51	51.17	53.73
on B.D. chip (%) ^{b)}	8.34	14.19	16.29	19.52	22.87

a) In concentrated spent liquor. b) Bone dry chip.

Table 2 Experimental data of fractionation

Cooking time at 170°C (hr.)		0	1	2	3	5
Concentrated spent liquor	Spent liquor (g)	344.91	417.16	440.73	482.02	536.99
	Solid (g)	79.12	96.66	101.94	111.01	123.83
	Organic material (g)	24.27	41.30	47.41	56.80	66.53
	Inorganic material (g)	54.85	55.36	54.53	54.21	57.30
Fraction-1	Solid (g)	29.00	14.69	14.74	15.52	16.36
	Organic material (g)	4.26	8.40	8.62	10.09	11.17
	Inorganic material (g)	19.88	5.85	5.37	5.32	5.60
Fraction-2	Solid (g)	47.73	70.56	72.47	78.64	86.24
	Organic material (g)	15.90	25.99	30.35	36.27	42.23
	Inorganic material (g)	31.87	45.43	43.55	43.23	45.02
Fraction-3	Solid (g)	6.34	10.86	13.54	15.34	18.83
	Organic material (g)	3.73	6.28	7.98	9.93	12.44
	Inorganic material (g)	2.67	4.25	4.83	5.31	6.39

Table 3 The ratio of distribution of solid, organic material and inorganic material in each fraction

Cooking time at 170°C (hr.)		0	1	2	3	5
Fraction-1	Solid (%)	36.65	15.20	14.46	13.98	13.21
	Organic material (%)	17.55	20.33	18.18	17.76	16.79
	Inorganic material (%)	36.24	10.57	9.85	9.81	9.77
Fraction-2	Solid (%)	60.33	73.00	71.09	70.84	69.64
	Organic material (%)	65.51	62.93	64.02	63.86	63.48
	Inorganic material (%)	58.10	82.06	79.86	79.75	78.57
Fraction-3	Solid (%)	8.01	11.24	13.28	13.82	15.21
	Organic material (%)	15.37	15.21	16.83	17.48	18.70
	Inorganic material (%)	4.87	7.68	8.86	9.80	11.15
Total	Solid (%)	104.99	99.44	98.83	98.64	98.06
	Organic material (%)	98.43	98.47	99.03	99.10	98.97
	Inorganic material (%)	99.21	100.31	98.57	99.36	99.49

Table 4 Analysis of hemicellulose (fraction-1) isolated from NSSCP spent liquor^{a)}

Cooking time at 170°C (hr.)	24% KOH Ext. ^{b)}	0	1	2	3	5
Yield on B. D. chip (%)	24.17	0.85	1.41	1.72	2.06	2.11
Yield on organic material (%) ^{c)}	...	10.20	9.94	10.10	10.75	9.23
Ash (%)	4.24	0.23	0.09	0.11	0.18	0.08
Uronic acid (%)	12.2	14.0	12.7	13.1	12.5	13.5
Methoxyl content (%)	1.8	2.3	2.8	2.8	3.1	3.6
Acetyl content (%)	2.2	0.5	0.4	0.2	0.2	0.1
Sulfur content (%)	0.00	0.74	0.59	0.63	0.60	0.62

a) All analyses were corrected for moisture and ash.

b) Hemicellulose obtained by the method of Glaudemans¹⁴⁾, which employs 24% aqueous potassium hydroxide for extraction.

c) On total organic material in spent liquor.

Table 5 Comparative data for hemicellulose (fraction-1) isolated from NSSCP spent liquor

Cooking time at 170°C (hr.)	24% KOH Ext.	0	1	2	3	5
Intrinsic viscosity $[\eta]$ ^{a)}	0.736	0.210	0.223	0.225	0.230	0.195
$\overline{P}_n$ ^{b)}	131	23	24	25	26	21
$[\alpha]_D^{20}$ ^{c)}	-89	-17	-32	-35	-40	-42

a) Capillary viscometer and 1 M copper ethylenediamine solvent were used.

b) $[\eta] = 2.2 \times 10^{-2} \overline{P}_n^{0.72}$

c) 5% aqueous sodium hydroxide as solvent.

に保持時間の違いにより他成分の混入も考えられるので、分別ヘミセルロース、リグノスルホン酸塩については保持時間により廃液中のそれぞれの成分内容にどのような差異があるか検討した。

3.3 ヘミセルロース (フラクション-1)

Eriksson らの方法⁹⁾で精製分取して得たヘミセルロースの収率と分析結果を表 4 に示した。24%抽出と表示したのは、原材チップを 60~80 メッシュ木粉とし、塩素モノエタノールアミン法でホロセルロースを調製後、Glaudemans らの行った方法¹⁴⁾により窒素ガス中 24% KOH 水溶液で 24 時間室温にて抽出したもので、原材中のヘミセルロースと見なした。ヘミセルロース量は保持時間が長くなるにつれて増加するが、原材中のヘミセルロースの 4~9% しか溶出していない。また、保持時間に関係なく廃液中に含まれる有機物質中の割合は 10% で、精製前に比べ 8% 程低いのが同じ比率で含まれていることが分かった。ウロン酸量は蒸解

保持時間の短い 0, 1 時間で減少しているが、保持時間を長くしても大きな変化はなく、Quick の報告¹⁵⁾のような減少は見られなかった。メトキシル基量は保持時間が長くなるに伴って増加の傾向が認められた。分別ヘミセルロース中のアセチル基量は原材から分取したヘミセルロースよりかなり少なく、最高保持温度到達後も減少していることから脱アセチル化が起っていると考えられる。Eriksson ら⁹⁾は ASP 廃液から分別したヘミセルロース中に硫黄の存在を認めているが、NSSCP 廃液から分別したものにも少量の硫黄が含まれていることが分かった。

表 5 にはヘミセルロースの極限粘度から求めた数平均重合度を示した。分別ヘミセルロースは原材から分取したものより 1/5 と小さく、全保持時間にわたり 25 前後とほとんど変らなかった。

次に分別ヘミセルロースの分子量分布を調べるため、セファデックスゲルによるゲル洩過を行った (図 3)。

分子量既知の標準試料としてポリエチレングリコール(数平均分子量 6,000, 2,000, 1,000, 600)を用い、おおよその分子量位置を示した。図 3 より NSSCP 廃液から分別したヘミセルロースは幅広い分子量分布をしていることを示している。フェノール硫酸法による 480 nm で比色定量した糖の分布は、保持時間に関係なく 6,000 以上に鋭いピークと 1,000 になだらかなピークがほぼ同一に認められた。一方、280 nm の吸光度は 6,000 以上と 500 に 2 つの鋭いピークがあり、保持時間によって変化している。この結果からリグニン炭水化物結合体 (LCC) 中の糖・リグニン結合は、NSSCP 蒸解においては切れにくい、一方、LCC 中のリグニンはある程度まで容易に低分子化するものと推定される。

ヘミセルロースを加水分解後、Alditol acetate 法によるガスクロマトグラフィーで定量した糖組成を表 6 に示した。分別ヘミセルロースからは、原材中のそれと同じ 6 種類の糖が検出されたが組成は異なっていた。ガラクトサン、グルカン、マンナン、アラビナン、ラムナンの含有割合は、保持時間 0 時間で原料中のヘミセルロースより多く、保持時間が長くなるに従って加水分解で除かれ、減少する傾向が認められた。キシランは 2 時間までは顕著に増加するが、その後減少することからキシラン主鎖の加水分解は他の 5 種残基より遅いことが分かった。

3.4 リグノスルホン酸塩 (フラクション-2)

表 7 にはチップおよび廃液中の有機物質に対するリグノスルホン酸塩の収率を示した。表中、廃液に含まれている有機物質に対するリグノスルホン酸塩の割合が、表 3 の有機物質に対するそれより多くなっている。これはフラクション-2 を脱塩して得たリグノスルホ

Fig. 3 Gel filtration curves of hemicellulose (fraction-1) on sephadex G-100 column using pH=10.7 buffer solution as eluent
— 0.0hr 2.0hr -.- 5.0hr

ン酸と、ヘミセルロース精製のときエタノール中に含まれるリグノスルホン酸を加算したためである。このリグノスルホン酸塩中には、揮発性有機酸の混存が確認され、TAPPI standards T 629 m-53 に従い、蒸留法で得られた揮発性有機酸を酢酸の形で表示したところ、チップ当たり 1~2% 含まれていた。揮発性有機

Table 6 Polysaccharide composition of hemicellulose (fraction-1) isolated from NSSCP spent liquor^{a)}

Polysaccharide ^{b)}	24% KOH Ext.	Cooking time at 170°C (hr.)				
		0	1	2	3	5
Galactan (%)	2.0	6.4	4.1	3.6	3.9	2.6
Glucan (%)	3.5	6.7	4.1	3.4	3.2	1.1
Mannan (%)	0.3	0.7	0.5	0.3	0.4	0.4
Arabinan (%)	0.5	1.8	0.9	0.8	0.8	0.6
Xylan (%)	67.1	42.4	50.3	59.7	58.8	56.8
Rhamnan (%)	0.7	2.2	0.8	0.5	0.4	0.5
Total (%)	74.1	60.2	60.7	68.3	67.5	62.0

a) Basis : Moisture and ash free hemicellulose.

b) Polysaccharides calculated from the simple sugars determination.

Table 7 Yield of lignosulfonate (fraction-2) isolated from NSSCP spent liquor.

Cooking time at 170°C (hr.)		0	1	2	3	5
Yield	on B. D. chip (%)	6.28	10.89	12.41	14.10	17.80
	on organic material (%)	75.30	76.79	75.91	73.60	74.70
Acetic acid	on B. D. chip (%)	1.31	1.49	1.60	1.78	2.04
	on organic material (%) ^{a)}	20.86	15.52	12.82	12.61	11.92
Yield	on B. D. chip (%) ^{b)}	4.97	9.40	10.81	12.32	15.04
	on organic material (%) ^{b)}	59.60	66.24	66.35	63.11	65.76

a) In fraction-2. b) These yields were corrected for acetic acid.

Table 8 Analysis of lignosulfonic acid^{a)}

Cooking time at 170°C (hr.)		0	1	2	3	5
Methoxyl content (%)		2.2	3.5	4.4	5.1	6.2
Extinction coefficient at 280 nm (1 g ⁻¹ cm ⁻¹)		4.91	4.82	4.64	4.78	4.69
-SO ₃ H (meq/g)		1.94	1.78	1.96	1.90	2.11
-COOH (meq/g)		2.60	1.96	2.04	1.68	1.52
Phenolic-OH	by C. T (meq/g) ^{b)}	0.23	0.35	0.36	0.37	0.41
	by $\Delta\epsilon$ (meq/g)	0.45	0.69	0.66	0.72	0.76

a) Lignosulfonate (fraction-2) was de-ashed using the ion exchange resin Dowex 50W.

b) Conductometric titration.

酸を補正後のリグノスルホン酸塩と蒸解保持時間の関係を見ると、保持時間到達時でチップ当り 4.97% に比べ 5 時間では 3 倍量に増加している。また、クラークソンリグニンとして原材から求めた 20.1% のリグニン量と比較すると、保持時間到達時までに原材チップから 25%, 保持時間 5 時間で 75% が廃液中に溶出している。廃液中の有機物質当りのリグノスルホン酸塩の割合は 0 時間では 60% であったが、1 時間以上ではほぼ 65% と同じ比率で含まれていた。

脱塩後のリグノスルホン酸の分析結果を表 8 に示した。メトキシ基量は通常の広葉樹材の該値に比べ、かなり小さく 2.2~6.2% であった。だが、この値は幡ら¹⁶⁾がクリ材を NSSCP 蒸解して得たリグノスルホン酸塩をジシクロヘキシルアミン法で分別し、メトキシ基量 3.61~6.81% とした値と大差はなかった。著者ら¹⁷⁾は商業ベースの広葉樹 ASP 廃液から得たリグノスルホン酸をゲル濾過で分子量分画し、280 nm グラム吸光係数 8.54~12.81, スルホン基量 1.44~5.61(meq/g), カルボキシル基量 0.41~0.93(meq/g)

フェノール性水酸基量導電率滴定 (CT) 法で 0.25~1.23(meq/g), $\Delta\epsilon$ 法で 1.12~1.26(meq/g) であると報告した。これらの値とアセトンによって分別した NSSCP 廃液中のリグノスルホン酸の分析値と比較すると、揮発性有機酸に起因するカルボキシル基以外概して小さいことが分かった。

分別リグノスルホン酸塩のゲル濾過で分子量分布を調べた結果、図 4 に示すように 2 つのピークが認められ、蒸解保持時間 0 時間と 2, 5 時間では分布曲線が異なり、0 時間では高分子量部に非常に大きなピークがあるが、2, 5 時間では高分子量部のピークが小さくなり、低分子量部に移行している。飯塚ら¹⁸⁾はアカマツ材を ASP 蒸解して得たリグノスルホン酸塩をゲル濾過し、同じような曲線を得、高分子部のリグノスルホン酸塩は酸加水分解で、ある程度までは容易に低分子化するが、それ以上の低分子化は極めて遅いとしている。だが、NSSCP 蒸解のような中性付近での蒸解では、リグノスルホン酸塩の酸加水分解は考えられなく、今後該蒸解におけるリグノスルホン酸塩を検討

するうえで考慮する必要がある。

3.5 糖 類 (フラクション-3)

アセトン蒸留後の糖類フラクションの分析結果を表 9 に示した。チップ当りの収率は最高保持温度到達時では 1.28% しか存在しないが、保持時間が長くなるに従って増加し、5 時間では 3.3 倍量にもなっている。また、廃液中の有機物質当りでは保持時間の経過に伴って若干の増加が認められた。糖類フラクション中の無機塩を脱塩後、減圧下で固形分濃度 5.0% まで濃縮し、Donetzhuber らの方法¹⁹⁾で薄層クロマトグラフィーによる単糖の定性を試みたが、Quick¹⁵⁾の行った結果と同じく全く認められなかった。そこで 2・4・3 の手法に従い 23% 濃縮廃液 100 g 当りの糖を定量したところ、グルコース、キシロースが主で少量のアラビノースが確認されたにすぎなかった。保持時間 5 時間で最も多く定量された単糖の全量 (131.8 mg) を濃縮廃液全量 (1,074 g) に換算し、チップ当りの割合を計算しても 0.24% しかなく、糖以外の有機物質が多量に含まれていることが分かった。この結果は、糖類フラクションを分別する前の軽液相中に含まれるアセトンを蒸留法で求めたところ、添加量の 81~87% あることからアセトン可溶有機物質が当然考えられる。しかし、今回の研究では、この有機物質の確認を行わなかったが、今後明らかにしていく必要がある。

4. 総 括

Fig. 4 Gel filtration curves of lignosulfonate (fraction -2) on sephadex G-50 column using 0.1 M NaCl solution as eluent
— 0.0hr 2.0hr —·— 5.0hr

シラカバチップを試料とし、NSSCP 蒸解を最高温度 170°C で保持時間を変えて行い、得た廃液を 23% に濃縮後、アセトンで廃液中のヘミセルロース、リグノスルホン酸塩、糖類の分別を行い、次のことを明らかにした。

1) ヘミセルロースを分別するのに必要最少のアセトン量は廃液中の水と無機物質濃度に影響され、溶存無機塩濃度と廃液中の水に対するアセトン濃度は直線関係にあった。ヘミセルロースを分別後、廃液中の水に対し 80% アセトンを添加すると、リグノスルホン酸塩を含んだ重液相と糖類を含んだ軽液相に分別することができた。

Table 9 Analysis of saccharide (fraction-3) isolated from NSSCP spent liquor

Cooking time at 170°C (hr.)	0	1	2	3	5
Yield on B. D. chip (%)	1.28	2.16	2.74	3.41	4.28
Yield on organic material (%)	15.35	15.22	16.82	17.80	18.72
Sugar composition ^{a)}					
Galactose (mg)	...	...	...	...	...
Glucose (mg)	29.3	22.3	30.4	34.8	36.0
Mannose (mg)	...	...	...	...	...
Arabinose (mg)	Trace	Trace	Trace	3.1	5.8
Xylose (mg)	9.3	13.0	24.5	54.7	90.0
Rhamnose (mg)	...	...	...	...	...

a) In 100 g of 23% NSSCP spent liquor.

2) 廃液中のヘミセルロース含量は、最高温度到達から5時間の蒸解時間では廃液中の有機物質当り約10%であった。分別ヘミセルロースの重合度は比較的小さく25前後であるが、糖組成は保持時間によりかなり異なっていた。ヘミセルロース中のガラクトース、グルコース、マンノース、アラビノース、ラムノース量は蒸解時間が長くなると減少するが、キシロース量は蒸解保持時間2時間までは顕著に増加することが分かった。アセトンでNSSCP 廃液からリグノスルホン酸塩だけの分別は困難で、少量の揮発性有機酸を含んだ状態で分別する。最高温度到達後1時間から5時間の蒸解廃液中の有機物質当りのリグノスルホン酸塩量は65% とほぼ同一量であった。リグノスルホン酸の280 nm における吸光係数、カルボキシル基以外の官能基量は、ASP 廃液中のリグノスルホンの値よりかなり小さいことが分った。各蒸解保持時間で得た廃液から分別した糖類フラクションには若干のオリゴ糖の外に、アセトン可溶有機物質が含まれていた。しかし、単糖類は含まれていなかった。

文 献

- 1) C. Placek, B.J. Buhmann and R.T. Galganshi : Ind. Eng. Chem., **50**, 570 (1958)
- 2) Weyerhaeuser Co. : U. S. Pat., 3337366 (1967)
- 3) Y. Ikari, S. Yokoyama : U. S. Pat., 3776897 (1973)
- 4) 猪狩倅将, 横山正一郎 : 日本特許, 783117 (1975)
- 5) E. Eriksson and O. Samuelson : Svensk Papperstidn., **65**, 600 (1960)
- 6) A. Johansson, B. Lindberg and O. Theander : Svensk Papperstidn., **57**, 41 (1954)
- 7) H. Spingler and F. Markert : Mikrochim Acta.; **1**, 122 (1959)
- 8) 太田茂輝 : 分析化学, **17**, 1322 (1968)
- 9) 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄編 : 「木材化学」上, 共立出版, p. 292 (1968)
- 10) L. G. Borchard and C. V. Piper : Tappi, **53**, 257 (1970)
- 11) 小島義一, 林 暁, 館 勇 : 本誌, **14**, 831 (1960)
- 12) O. Goldschmid : Anal. Chem., **26**, 1421 (1954)
- 13) M. Dibois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers and F. Smith : Anal. Chem., **28**, 350 (1956)
- 14) C. P. J. Glaudemans and T. E. Timell : Svensk Papperstidn., **15**, 869 (1957)
- 15) R. H. Quick : Tappi, **39**, 357 (1956)
- 16) 幡 克美, 十河村男, 藤井 進 : 本誌, **17**, 100 (1963)
- 17) 猪狩倅将, 横山正一郎 : 第14回リグニン化学討論会講演要旨集, p. 45 (1969)
- 18) 飯塚堯介, 中野準三 : 木材学会誌, **18**, 503 (1972)
- 19) A. Donetzhuber and K. Johansson : Svensk Papperstidn., **72**, 346 (1969)