



Title	マグネシウムサルファイト蒸解排液中のリグノスルホン酸に関する研究
Author(s)	佐野, 嘉拓; SANŌ, Yoshihiro; 榊原, 彰 他
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 37(1), 231-240
Issue Date	1980-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/21027">https://hdl.handle.net/2115/21027</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	37(1)_P231-240.pdf



# マグネシウムサルファイト蒸解排液中の リグノスルホン酸に関する研究\*

佐野嘉拓 榊原 彰\*\*

## Studies on Lignosulfonic Acids in Magnesium Bisulfite Spent Liquor\*

By

Yoshihiro SANO and Akira SAKAKIBARA\*\*

### 目 次

1. 緒 言 .....	231
2. 実 験 .....	232
2.1 試 料 .....	232
2.2 リグノスルホン酸の単離と分別 .....	232
2.3 リグノスルホン酸の分析 .....	232
2.4 アセチルリグノスルホン酸メチルエステルの調製 .....	232
3. 結果と考察 .....	233
3.1 リグノスルホン酸の単離と分別 .....	233
3.2 リグノスルホン酸の性質 .....	235
3.2.1 リグノスルホン酸の分析 .....	235
3.2.2 リグノスルホン酸とその誘導体の紫外線 (UV), 赤外線 (IR) および 核磁気共鳴 (NMR) スペクトル分析 .....	236
参 考 文 献 .....	240
Summary .....	240

### 1. 緒 言

木材をサルファイト蒸解し、サルファイトパルプ (SP) を製造する過程で、木材中のリグニンはスルホン化され、水溶性リグノスルホン酸塩として溶出する。

SP 蒸解法は蒸解条件により、高収率から低収率までの種々のパルプを製造することが可能であり、得られるパルプはクラフトパルプに比して易漂白性の特性を持ち、漂白排水などの

---

1979年7月31日受理

\*

\*\* 北海道大学農学部林産学科木材化学教室

Laboratory of Wood Chemistry, Department of Forest Products, Faculty of Agriculture,  
Hokkaido University.

環境対策も比較的容易と推定される。SP 蒸解排液は使用原木、蒸解条件などにより、その組成もリグノスルホン酸の物理的、化学的性質も異なる。

SP 蒸解排液は主として<sup>1)</sup>

- a) 濃縮して燃料とする。
- b) 排液中の特定成分を回収する。
- c) 化学的処理により、有用な化学製品を製造する。
- d) 生物学的処理により、有用な化学製品を製造する。
- e) リグノスルホン酸塩の分散性、粘結性、キレート性高分子電解質としての特性、フェノール物質としての特性などを活用し、リグニン製品を製造する。

などに利用されている。

各蒸解排液の適切な利用法の確立には排液の特性を十分に把握することが必要である。

排液の燃焼により薬液の回収が可能な Mg ベースによる SP 蒸解で排出される、リグノスルホン酸塩に関する研究報告はほとんど存在しない。Mg ベースの SP 蒸解排液の利用開発研究の一環として、排液中に含まれるリグノスルホン酸を抽出し、その化学的性質を検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

73~75% のパルプ収率によるダグラスファーとトドマツの SP 蒸解排液 (56.3% 固形物含有量) を入手し、以下の実験に供した。

### 2.2 リグノスルホン酸の単離と分別

Mg ベースの SP 蒸解濃縮排液から前報<sup>2)</sup>に基づき、リグノスルホン酸 (LSA) をジシクロヘキシルアミン塩 (LS-DCHA) として抽出した。LS-DCHA をリグノスルホン酸バリウム (LS-Ba) として単離、精製し、LS-Ba を前報に基づき溶解分別した。

### 2.3 リグノスルホン酸の分析

分画されたリグノスルホン酸バリウム (LS-Ba) を UV と IR スペクトルにより分析した。LS-Ba を再度 LS-DCHA とした後、元素分析し、硫黄と窒素含有量からスルホン酸基とカルボキシル基の各含有量を測定した。

### 2.4 アセチルリグノスルホン酸メチルエステルの調製<sup>3)</sup>

アセチルリグノスルホン酸メチルエステル (AcLAME) の調製は McCARThy らの方法により行なった。0.5 g の LS-Ba を少量の水に溶解し、過剰量のピリジンを加えた後に減圧濃縮した。濃縮液に更に過剰量のピリジンを加えて、減圧濃縮する操作を数回繰返した後、ピリジン-無水酢酸 (1:1) に懸濁し、室温で 24 時間アセチル化した。剰過量の氷水を加え、未反応の無水酢酸を分解し、溶媒を減圧留去し、アセチルリグノスルホン酸バリウムを調製した。アセチルリグノスルホン酸バリウムをアルコール水溶液に溶解し、アンバーライト IR-120 (H<sup>+</sup>)

を加え、アセチルリグノスルホン酸とした。全容を 30~40 ml に調整した後、酸化銀を加え、アセチルリグノスルホン酸銀を調製した。過剰量の酸化銀を遠心分離し、アセチルリグノスルホン酸銀の水溶液を凍結乾燥した。次にデシケータ中で真空乾燥した。アセチルリグノスルホン酸銀をアセトニトリルに溶解し、LS-DCHA の元素分析値により算出した酸基の 4 倍当量に相当するヨウ化メチルを加え、室温、24 時間放置した。生成したヨウ化銀の沈殿をろ別し、アセトニトリルで十分洗浄した。ろ液と洗液を一緒にし、溶媒を減圧留去し、更にデシケータ中で真空乾燥しアセチルリグノスルホン酸メチルエステル (AcLAME) を得た。アセチルリグノスルホン酸メチルエステル (AcLAME) は重水素化クロロホルム (CDCl<sub>3</sub>, 1% TMS) に溶解し、NMR スペクトルを測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 リグノスルホン酸の単離と分別

Mg ベースの SP 濃縮排液から単離分別した、リグノスルホン酸バリウム (Mg-LSBa) の各フラクションの収率を Table 1 に示した。N 材<sup>4)</sup>と L 材<sup>3)</sup>の Ca ベースの SP 濃縮排液から同様の操作で単離、分別した LSBa (Ca-LSBa) の各フラクションの収率を比較のために列挙した。

N 材の Mg-LSBa の分別結果は分子量 2,000 以下に相当する I と II のフラクションが全

Table 1. Comparison of the yields of fractionated BaLS from Mg-bisulfite spent liquor with those from Ca-bisulfite spent liquors

Fraction No.	Mol. wt.	Yield, % Based on total BaLS		
		(1)	(2)	(3)
I - 1	220	27.8	15.3	7.0
I - 2	630	32.4	36.2	
II - 1	630	2.1	10.2	10.7
II - 2	2,180	9.4	16.7	
III - 1	2,180	4.2	3.5	11.9
III - 2	3,610	8.0	5.2	
IV - 1	3,610	1.7	0.4	15.0
IV - 2	6,500	5.3	3.3	
V - 1	6,500~10,300	5.5	2.7	13.0
V - 2	10,300~68,100	3.6	6.5	41.7

(1): Mg-bisulfite spent liquor from softwoods.

(2): Ca-bisulfite spent liquor from hardwoods.<sup>2)</sup>

(3): Co-bisulfite spent liquor from softwoods.<sup>4)</sup>

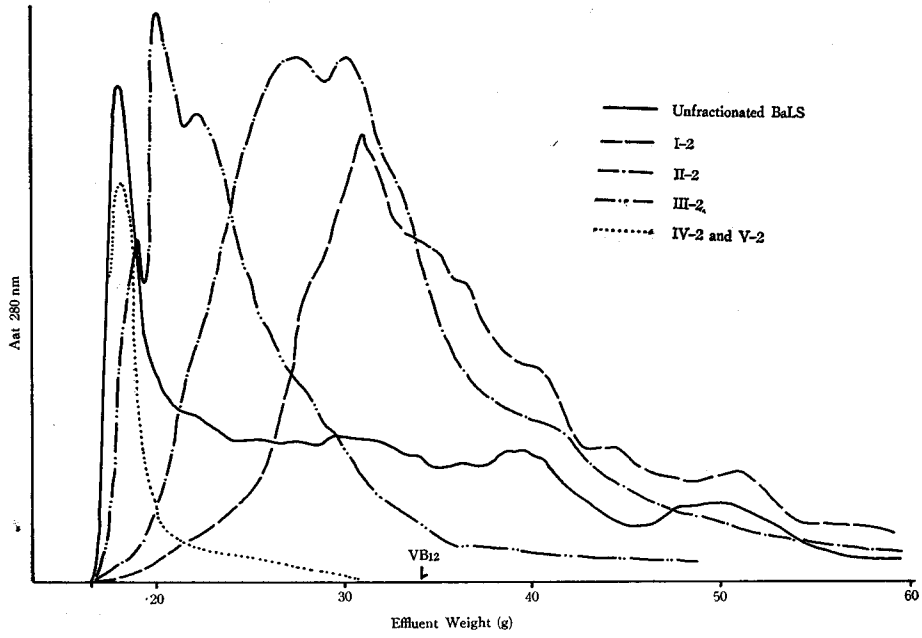


Fig. 1. Gel filtrations of Barium lignosulfonates on Sephadex G-25.

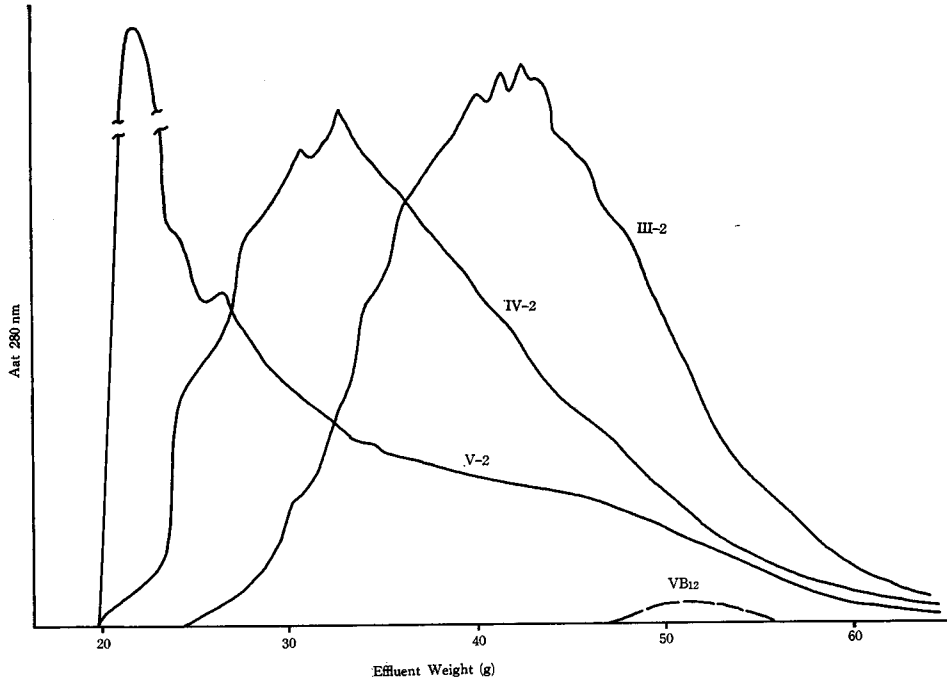


Fig. 2. Gel filtrations of Barium lignosulfonates on Sephadex G-50.

体のおよそ70%を占め、N材のCa-LSBaでは分子量10,000以上のフラクションが50%以上を占める結果と著しい相違を示した。Mg-LSBaの各フラクションの収率はL材によるCa-LSBaの結果と類似した傾向を示した。

溶出リグニンの分子量分布は蒸解条件、特に温度、pHにより変化する。MgベースによるSP蒸解はpH4の比較的温和な条件で行われ、材中のリグニンのおよそ50%を溶出するに過ぎなく、溶出リグニンの二次的变化も少ないと推定される。Mg-LSBaの分別フラクションの収率の結果とMWLなどから推定されるプロトリグニンの分子量を考慮すると、MgベースによるSP蒸解はプロトリグニンのスルホン化と同時に広範な加水分解も引き起こすと思われる。しかし詳細な分解機構は今後の興味ある課題である。

Figs. 1と2にMg-LSBaの未分別と分別各フラクションのゲルろ過曲線を示した。測定条件等は前報<sup>2)</sup>に準じた。ゲルろ過曲線はLSBaの水-アルコールによる溶解分別法が分子量によるLSBaの分別に有効な方法であることを示唆した。

### 3.2 リゲノスルホン酸の性質

#### 3.2.1 リゲノスルホン酸の分析

溶別分別法により分別したMg-LSBaの各フラクションを再度LS-DCHAに変えた後、C, H, NとS含量を測定した(Table 2)。Table 2の元素分析値のN含量から、LS-DCHAに含まれるDCHAの量を算出し、S含量からスルホン酸基含量を算出し、各々(N)<sub>n</sub>と(S)<sub>n</sub>を遊離のLSA 100gに換算した当量数として表した。(N)<sub>n</sub>はLSA 100gに含まれる全酸基を

Table 2. Elementary composition (%) of LS-DCHA<sup>(1)</sup>

	C	H	N	S	O
I - 1	60.57	9.74	4.19	2.34	23.16
I - 2	62.00	9.59	4.85	2.73	20.83
II - 1	60.39	8.55	3.18	4.73	23.15
II - 2	62.99	9.01	3.69	4.43	19.88
III - 1	61.19	8.56	2.47	4.54	23.24
III - 2	61.88	8.49	2.87	4.11	22.65
IV - 1	59.99	7.93	2.08	3.97	26.03
IV - 2	69.88	7.89	1.93	4.19	25.11
V - 1	61.99	8.14	2.41	4.06	23.40
V - 2	61.12	8.17	2.62	4.53	23.56

(1) DCHA: Dicyclohexylamine.

Table 3. Analytical comparisons of fractionated liginosulfonates.

Fraction No.	LSA (%) <sup>(1)</sup>				No. of Units in LSA 100 g <sup>(1)</sup>			C <sub>10</sub> -Formular
	C	H	O	S	(N)	(S)	(N)-(S)	
I - 1	38.15	6.14	50.60	5.11	0.65	0.16	0.49	C <sub>10</sub> H <sub>19.2</sub> O <sub>10.0</sub> S <sub>0.5</sub>
I - 2	32.49	4.19	55.98	7.34	9.98	0.23	0.70	C <sub>10</sub> H <sub>1</sub> O <sub>12.9</sub> S <sub>0.8</sub>
II - 1	47.03	5.59	39.34	8.08	0.39	0.25	0.14	C <sub>10</sub> H <sub>14.2</sub> O <sub>6.3</sub> S <sub>0.6</sub>
II - 2	47.91	5.55	38.06	8.48	0.50	0.27	0.24	C <sub>10</sub> H <sub>13.8</sub> O <sub>6.0</sub> S <sub>0.7</sub>
III - 1	52.59	6.57	34.17	6.67	0.26	0.21	0.05	C <sub>10</sub> H <sub>14.9</sub> O <sub>4.9</sub> S <sub>0.5</sub>
III - 2	51.48	5.95	36.03	6.54	0.33	0.20	0.12	C <sub>10</sub> H <sub>13.8</sub> O <sub>5.3</sub> S <sub>0.5</sub>
IV - 1	52.81	6.14	35.62	5.43	0.20	0.17	0.03	C <sub>10</sub> H <sub>13.9</sub> O <sub>5.1</sub> S <sub>0.4</sub>
IV - 2	54.69	6.27	33.45	5.59	0.18	0.17	0.01	C <sub>10</sub> H <sub>13.7</sub> O <sub>4.6</sub> S <sub>0.4</sub>
V - 1	54.55	6.03	34.02	5.90	0.25	0.18	0.07	C <sub>10</sub> H <sub>13.3</sub> O <sub>4.7</sub> S <sub>0.4</sub>
V - 2	51.70	5.80	35.65	6.85	0.28	0.21	0.07	C <sub>10</sub> H <sub>13.4</sub> O <sub>5.1</sub> S <sub>0.5</sub>

(1): Calculated on the basis of the data in Table 2.

示すから、(N)<sub>n</sub>-(S)<sub>n</sub> はスルホン酸基以外に DCHA と造塩可能なカルボキシル基の当量数を示す。また元素分析の結果に基づき、C 10 当りの H, O と S の元素組成式を Table 3 に示した。

各分別フラクションの分析結果は 85% アルコール水溶液に溶解する I-1 と I-2 のフラクションが他のフラクションの結果に比して、大きな比率の酸素組成と (N)<sub>n</sub>-(S)<sub>n</sub> の値を有することを示唆した。それ故、I-1 と I-2 には相当量の酸性糖残基が含有すると推定される。I-1 と I-2 の酸素含量はスルホン基に関与する部分を換算すると、各々 C 10 当り 8.5 と 10.4 を示した。他のフラクションでは 3.4~4.6 の酸素組成を示した。Table 3 の H の組成は全般的に若干高い値を示した。I と II はともに全 (N)<sub>n</sub> の 25% がスルホン酸基 (S)<sub>n</sub>、75% がカルボキシル基 (N)<sub>n</sub>-(S)<sub>n</sub> となり、C 10 単位に換算した元素組成式も S 含量から推定されるリグノスルホン酸の C 10 単位当りの最大酸素含有量よりも著しく大きな値を示した。以上の結果から、I-1 と I-2 は多量の酸性糖を混在することが示唆された。I-1 と I-2 以外のフラクションでは II-1 と II-2 のフラクションに若干のカルボキシル基の相違が認められるが、硫黄、水素と酸素の各含有量は相互に近似した値を示した。

### 3.2.2 リゲノスルホン酸とその誘導体の紫外線 (UV)、赤外線 (IR) および核磁気共鳴 (NMR) スペクトル分析

各フラクションに含まれるリゲノスルホン酸の物理、化学的性質を考察するために、リゲノスルホン酸バリウムの UV、リゲノスルホン酸の IR、アセチルリゲノスルホン酸メチルエステルの NMR の各スペクトルを測定した。

**Table 4.** Spectral analyses of fractionated BaLS

Fraction No.	$E_{260\text{ nm}}^{1\%}$	$E_{280\text{ nm}}^{1\%}$	$E_{280\text{ nm}}^{1\%}/E_{260\text{ nm}}^{1\%}$	$\Delta E_{295\text{ nm}}^{1\%}/E_{280\text{ nm}}^{1\%}$	Phenolic OH (%)	
					BaLS	LSA
I - 1	22.87	44.39	1.94	0.86	1.58	2.28
I - 2	32.19	52.50	1.63	0.46	0.99	1.61
II - 1	51.97	80.23	1.55	0.38	1.27	1.60
II - 2	69.70	96.59	1.39	0.33	1.31	1.76
III - 1	69.22	95.60	1.38	0.27	1.08	1.27
III - 2	74.88	101.25	1.35	0.28	0.98	1.20
IV - 1	83.00	110.00	1.32	0.17	0.79	0.90
IV - 2	83.13	109.00	1.31	0.17	0.78	0.88
V - 1	83.83	105.35	1.25	0.15	0.63	0.74
V - 2	97.52	113.12	1.16	0.13	0.62	0.74

リグノスルホン酸バリウムの中性溶媒における UV スペクトルから、その 260 nm における極小と 280 nm における極大吸収を示す各波長により、各比吸光係数 ( $E_{260\text{ nm}}^{1\%}$  と  $E_{280\text{ nm}}^{1\%}$ ) と 260 nm と 280 nm の相対吸光度を算出し、イオン化示差吸収スペクトル ( $\Delta\varepsilon$ )<sup>5)</sup> の 295 nm の吸光度からフェノール性水酸基含量を測定した (Table 4)。

I-1 と I-2 の比吸光係数はいずれも他のフラクションより小さな値を示した。これは混入する糖成分に基因し、IV の  $E_{280\text{ nm}}^{1\%}$  (110) を使って求めた I-2 と I-2 のリグニン含量は各々 40.4 と 47.7% と計算された。IV に比べて分子量の小さな I の各フラクションは各々若干大きな  $E_{280\text{ nm}}^{1\%}$  を示すと推定されるので、実質的なリグニン含量はこの数値より若干低いと考えられる。 $E_{280\text{ nm}}^{1\%}$  と  $E_{260\text{ nm}}^{1\%}$  の相対値は一般にリグニンの分子量の大きさに対する尺度となると推定されるが、バリウムリグノスルホン酸塩の相対値も高分子量フラクションに移行するに伴って減少した。

フェノール性水酸基含量も I の各フラクションを除くと、一般的に高分子量になるに伴って、減少する一般的な傾向を示した。 $E_{280\text{ nm}}^{1\%}$  に対する  $\Delta\varepsilon$  曲線の  $\Delta E_{295\text{ nm}}^{1\%}$  の相対値は例外なく高分子量フラクションになるに従って減少した。I-1 と I-2 のリグニン含量を各々 40.4 と 47.7% とすると、各々のフェノール性水酸基含量は 3.91 と 2.08% となった。

各フラクションの赤外線吸収スペクトル曲線の各吸収帯における吸光度を  $1,500\text{ cm}^{-1}$  の吸光度に対する相対値に換算し、各官能基の定量的知見を求めた<sup>6)</sup>。しかし各フラクションに明瞭な相違は認められなかった。

NMR スペクトルによるリグノスルホン酸の構造特性を検討するために、リグノスルホン

酸から有機溶媒に可溶なアセチルリグノスルホン酸メチルエステルを調製した。アセチル化はリグノスルホン酸を水に溶解した後、ピリジンを加え、水をピリジンとの共沸混合物として除き、乾固することなくピリジン-無水酢酸 (1:1) で処理することにより定量的に行われた。アセチルリグノスルホン酸メチルエステルを重クロロホルムに溶解し、NMR スペクトルを測定した。その代表的スペクトルを Fig. 3 に示した。各スペクトルのピークを各プロトン特性に基づき分画し、各区分のピークの積算強度割合から、各フラクションに含まれるリグノスルホン酸の構造特性を検討した。しかし guaiacylglycerol- $\beta$ -guaiacyl ether (1) とその  $\alpha$ -スルホン

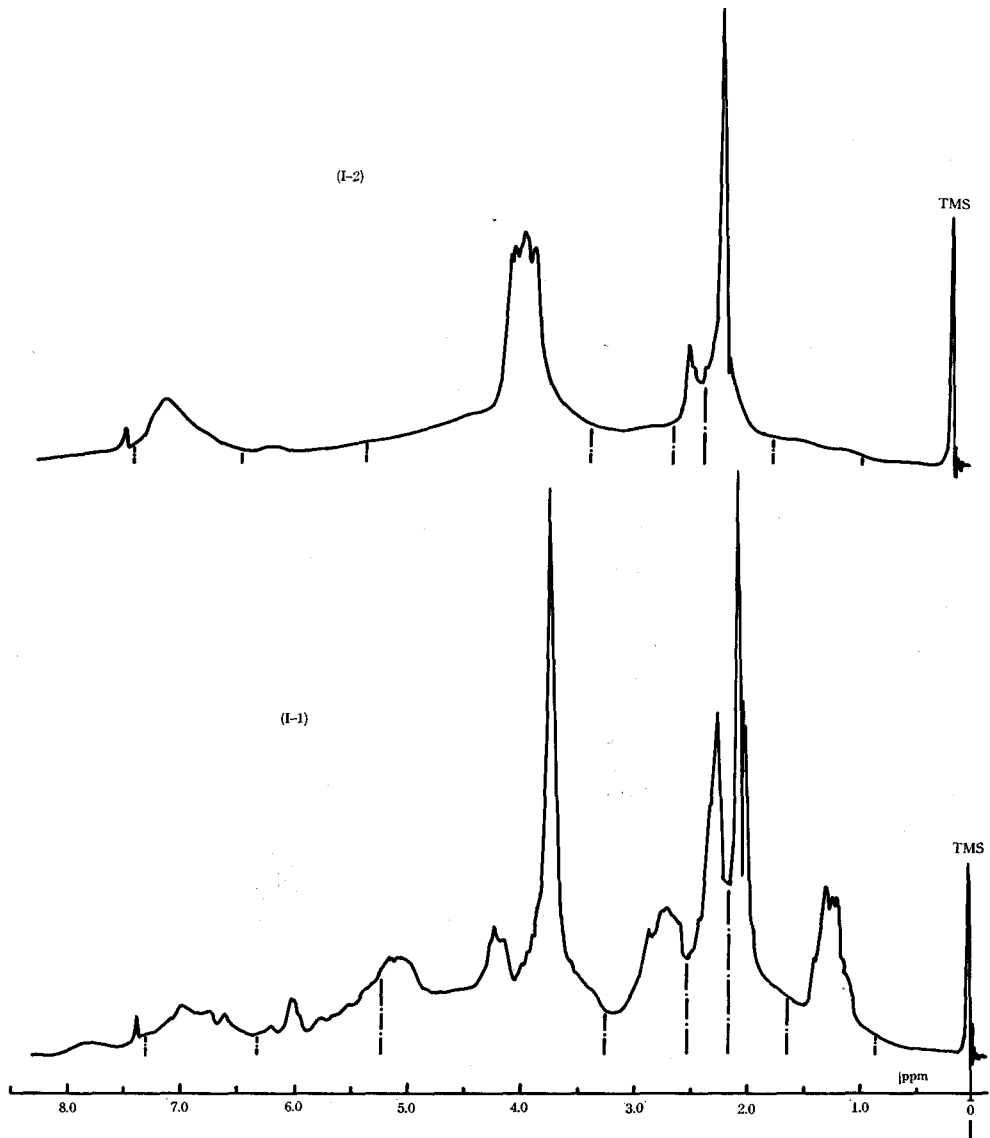


Fig. 3-1. NMR spectra of acetyl lignosulfonic acid methyl esters (in  $\text{CDCl}_3$ ).

酸(2)から調製したアセテート(2)とのアセチルスルホン酸メチルエステルの各NMRスペクトルから、W. G. GLASSERら<sup>3)</sup>は前者の $\alpha$ と $\beta$ 位の各メチンプロトンが $\delta$  6.12と4.65に現れるのに対して、後者の各メチンプロトンが $\delta$  4.61~4.83と5.12~5.31に現れ、前者の $\beta$ 位と後者の $\alpha$ 位のプロトンがよく似た化学シフトを持つことを示唆した。(2)の $\gamma$ 位がスルホン化された(3)の誘導体の $\gamma$ 位のメチレンプロトンのピークは(2)のアセテートにおける $\delta$  4.20から $\delta$  3.05~3.55にシフトし、 $\beta$ -1、 $\beta$ - $\beta$ と $\beta$ -5結合タイプの $\beta$ 位のメチンプロトンの化学シフトと重複する<sup>7)</sup>。これらの知見はスルホン化側鎖に非スルホン化側鎖の混在した官能基パターン

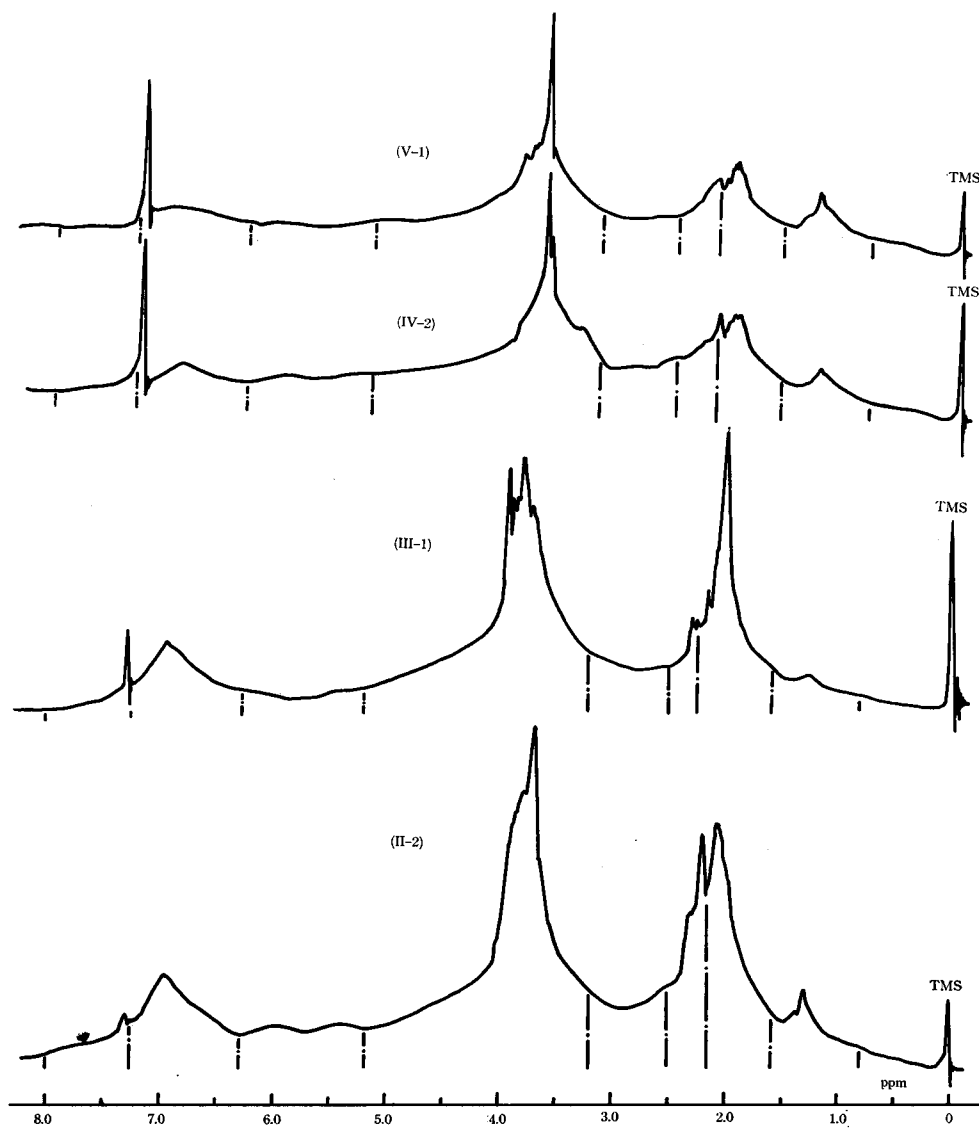
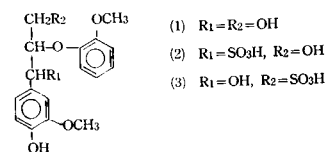


Fig. 3-2. NMR spectra of acetyl lignosulfonic acid methyl esters (in  $\text{CDCl}_3$ ).

を有するアセチルリグノスルホン酸メチルエステルの NMR スペクトルは非常に入り込んだパターンを示し、特に側鎖プロトンのピークが複雑で、ピーク区分から側鎖構造に関する詳細な情報がえ難いことを示唆する。事実、Fig. 3 から各区



分のプロトン割合を算出し、各リグノスルホン酸の構造特性を検討したが、明確な傾向はえられなかった。アセチルリグノスルホン酸メチルエステルの  $^{13}C$ -NMR の測定を試みたが、スルホン酸メチルエステルの不安定さのため、測定途中で試料が分解し、良好な結果はえられなかった。

### 参 考 文 献

- 1) 中野準三編：リグニンの化学—基礎と応用—。ユニ広報，p. 347 (1979).
- 2) 佐野嘉拓・榊原 彰・酒井光忠・桜井幸彦：日本木材学会北海道支部講演集，4, 33 (1971).
- 3) W. G. GLASSER, J. S. GRATZL, J. J. COLLINS, K. FORSS and J. L. MCCARTHY: *Macromolecules*, 6, 114 (1973).
- 4) 舘 勇・中井章能・大槻鎮雄・小島義一：紙・パ技協誌，14, 536 (1960).
- 5) O. GOLDSCHMID: *Anal. Chem.*, 26, 1421 (1954).
- 6) K. V. SARKANEN: *Tappi*, 50, 572, 587 (1967).
- 7) K. V. SARKANEN and C. H. Ludwig: *Lignins*, Wiley-Interscience, N. Y. p. 299 (1971).

### Summary

In order to study the properties of lignosulfonates contained in the magnesium bisulfite spent liquor from softwoods, lignosulfonates were extracted as a dicyclohexylamine salt (DCHA) from the spent liquor and were converted to barium salt. The barium lignosulfonates were divided into ten fractions by means of solvent fractionation, gel filtration, elementary analysis, UV, IR and NMR spectra.