



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

クラフトパルプ中の残留リグニンの性状について(第1報)

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2022-05-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 篠田, 善彦, 坪井, 静雄, 稲葉, 政満, 田島, 俊雄 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12099/5523

クラフトパルプ中の残留リグニンの 性状について (第1報) *

篠田善彦・坪井静雄**・稲葉政満・田島俊雄

木材化学研究室
(1983年7月28日受理)

Properties of Residual Lignin in Kraft Pulp. I *

Yoshihiko SHINODA, Shizuo TSUBOI**,
Masamitsu INABA and Toshio TAJIMA

Laboratory of Wood Chemistry
(Received July 28, 1983)

SUMMARY

Kraft pulp is brown in color and is difficult to bleach. This characteristic color is due to residual lignin in the pulp. In this study, the properties of the residual lignin in the kraft pulp are investigated. As an experiment, chips of hardwood were cooked under various kraft-cooking temperatures and kraft pulps of various yields were obtained. Then the residual lignins in kraft pulps were isolated and experimented on their methoxyl group determination, infrared spectral analysis, nitrobenzene oxidation, Mäule color reaction and so on.

Nitrobenzene oxidation of the lignin in kraft pulps gave vanillin and syringaldehyde as the major products, the amount of which changed in terms of the cooking condition. The value, S/V was decreased with the kraft cooking. It was found from this experiment that syringyl lignin was easily soluble in kraft cooking but that guaiacyl lignin was not easily removed. It is considered that the residual lignin in the kraft pulp is the guaiacyl lignin and that it undergoes extensive condensation.

Res. Bull. Fac. Agr. Gifu Univ. (48) : 87-94, 1983.

要 約

クラフトパルプは着色が強く、難漂白性であるが、その原因はパルプ中の残留リグニンに因っている。そこで、クラフトパルプ中の残留リグニンの性質を明らかにするために、広葉樹材のチップを用いて、クラフト蒸解温度を変えて種々の収率のパルプを調製し、そのパルプ中の残留リグニンを単離した。そして、その残留リグニンのメトキシ基の定量、IR吸収スペクトルの測定およびニトロベンゼン酸化分解、Mäule 呈色反応等を行ない、リグニンの化学的性質を検討した。

その結果、クラフト蒸解が進むにつれて、シリンギル型リグニンは容易に溶出されるが、グアヤシル型リグニンはなかなか溶出されず、クラフトパルプ中の残留リグニンはグアヤシル型リグニンでしかも、か

* 本報告の一部は第32回日本木材学会大会 (1982年4月, 福岡) において発表した。

** 現在: KK常盤産業

なり縮合を受けていると結論した。

緒 言

クラフトパルプ化法は、現在非常に優秀なパルプ化法として広く用いられている。しかし、一方欠点として、クラフトパルプは比較的残留リグニン量が多く、パルプの着色も強く、難漂白性である。クラフトパルプの難漂白性は主にパルプ中に残留するリグニンによることが知られている^{1,2)}。Jayme *et al.*³⁾はクラフトパルプ中の残留リグニンは繊維内に比較的均一に分布していることをあげ、Rapson *et al.*⁴⁾は残留リグニンの粒径が大きく、試薬に対して反応しにくい形態であると報告している。また、最近山崎ら⁵⁾は *Lo-bolly pine* のクラフトパルプから残留リグニンを単離し、その残留リグニンの性状について研究し、最終的に脱リグニンを困難にしているのは、リグニンとヘミセルロースとの化学結合であろうと推定している。

本研究では、クラフトパルプの着色および難漂白性に関与している残留リグニンの性質を明らかにするために、シリング型リグニンとグアイアシル型リグニンを持った広葉樹材を用いて、蒸解条件を変えて異なった収率のクラフトパルプを調製して、クラフト蒸解においてどのようなタイプのリグニンが溶出され難く、残留しているのかを検討した。また、溶出してきたチオリグニンについても検討した。

材料及び方法

1. クラフトパルプの調製

パルプ原料としてブナ (*Fagus crenata*) およびツバキ (*Camellia japonica*) の剥皮チップを用いた。蒸解液は硫化度25~30%, 有効アルカリ40 g/l に調製した。蒸解はチップ500 g と蒸解液2.5 l を回転式オートクレープの中に入れ、170℃で2時間蒸解のものから順次蒸解温度を下げて、同様に処理し、数種類の異なる収率のクラフトパルプを得た。

2. クラフトパルプ中の残留リグニンの単離

クラフトパルプを十分に水洗し、風乾後粉碎、40~80mesh の試料を採取し、脱脂した。脱脂試料を五酸化リン上で真空乾燥後、振動式ボールミルで48時間摩砕した。摩砕後、20%含水アセトンで20日間室温で抽出し、常法^{6,7,8)}により精製してリグニンを単離した。

3. クラフトリグニンの調製

クラフト蒸解廃液に濃硫酸を加え、pH2 にし、生じた沈澱を遠心分離して集めた。沈澱物を蒸留水で洗浄後、一昼夜60℃で乾燥させ、次いでこれを20%含水アセトンに溶解し、4倍量の20%塩酸中に攪拌しながら滴下し、沈澱を生じさせた。沈澱物は遠心分離し、40℃の蒸留水で2~3回洗浄し、60℃で乾燥させ、クラフトリグニンを調製した。

4. クラフトパルプ中のLCC (lignin-carbohydrate complex) の単離

クラフトパルプから残留リグニンを単離した後、残渣試料をジメチルホルムアミドで2週間室温で抽出し、常法⁹⁾に従って精製してLCCを単離した。

5. 木 材 分 析

各パルプ試料および原木木粉について、クラークソンリグニン量、メトキシル基量およびペントサン量を常法⁹⁾により測定した。

6. アルカリ性ニトロベンゼン酸化分解¹⁰⁾

各パルプおよび原木木粉の脱脂試料1 g (リグニン試料の場合には0.3 g) を秤量し、ステンレスオートクレープに入れ、ニトロベンゼン1 ml と8%水酸化ナトリウム溶液10 ml を加え、165℃で2.5時間加熱処理した。放冷後、内容物を1 G 3 ガラスフィルターで吸引ろ過し、熱蒸留水でオートクレープ内および木粉残渣を洗浄した。ろ液をエーテルで4回洗浄し、6 N 塩酸でpH 2~3にした後、ソックスレー液体抽出器を用いてエーテルで24時間抽出を行ない、さらに分液漏斗で5回徹底的に抽出した。得られたエーテル抽出液から溶媒を留去後、アセトンに溶解して5 ml メスフラスコに定量的に移し、ガスクロマトグラフィーでバニリンおよびシリングアルデヒドの量を測定した。ガスクロマトグラフィーは日立163形ガスクロマトグラフィー装置を使用し、次のような諸条件で行なった。

カラム：ステンレスカラム 3 mm×200cm

充填剤：液相 Apiezon Grease N

担体 Fluoropak 80 (60~80 mesh)

添着量 13%

カラム温度：220℃

キャリアーガス：窒素

流速：30ml/min.

検出器：水素炎イオン化検出器

7. Mäule 呈色反応による可視部吸収スペクトルの測定¹¹⁾

飯塚らの方法¹²⁾に従った。脱脂試料0.1gを秤量し、1%過マンガン酸カリウム水溶液5mlで5分間室温で処理し、水洗後3%塩酸で20分間処理した。次いで、濃アンモニア水で30秒間処理して反応液を得た。この抽出液は2分30秒間放置し、可視部吸収スペクトルを測定した。そして、吸収比強度 D_{515nm}/D_{440nm} を求めた。

8. リグニンのIR吸収スペクトルの測定

日立製作所製215型の赤外線分光光度計を使用してKBr法により、各リグニン試料のIR吸収スペクトルを測定し、既報⁹⁾の基線を用いて各波数の吸収強度を求めた。

9. 構成糖の分析

Borchardt *et al.*¹³⁾ のアルディトール-アセテート法に従って、原木、各クラフトパルプおよびLCCについて構成糖の定量を行なった。試料0.3gを秤量し、72%硫酸3mlを加え、1時間30℃で加水分解した。続いて84mlの蒸留水を加えて希釈し、オートクレーブ(120℃)で1時間加熱した。放冷後、0.1gのイノシトールを秤量して加えた。その後、飽和水酸化バリウム溶液でpH 5.5にし、遠心分離し、上澄液に0.07gの水素化ホウ素ナトリウムを加え、室温で1.5~2時間反応させた。反応後、酢酸を加えて過剰の水素化ホウ素ナトリウムを分解し、溶液を60℃で減圧濃縮し、シロップ状にした。105℃で15分間乾燥し、乾燥後7.5mlの無水酢酸と0.5mlの濃硫酸を加え、50~60℃で1時間アセチル化した。アセチル化後、5分間放冷し、約70mlの氷水中へ攪拌しながら滴下し、ジクロロメタンで3回抽出した。そして、前記のガスクロマトグラフィー装置により、次の諸条件で検索した。

カラム：ステンレスカラム 3 mm×200cm

充填剤：液相 EGA + EGS + SiliconeGX-XF-1150

担体 Gaschrom P (100~120 mesh)

添着量 EGA-0.2%, EGS-0.2%

Silicone GX-XF-1150-0.4%

カラム温度：190℃

キャリアーガス：窒素

流速：30ml/min.

検出器：水素炎イオン化検出器

結 果 と 考 察

Table 1 に示した種々のクラフト蒸解条件でブナおよびツバキチップから収率が40%台から80%台までの異なるクラフトパルプを調製した。パルプ中のリグニン量、ペントサン量およびリグニン中のメトキシル基量は、Table 2 に示してある。収率が低下するに従って、クラークソンリグニン量も減少しているが、完全には除去されない。ブナの場合では収率48%のパルプで残留リグニン量は2.3%あり、ツバキの場合でも収率46%のパルプで3.7%のリグニンが残留していた。リグニン中のメトキシル基量は、蒸解が進むにつれて減少していく傾向が認められた。各パルプ中のペントサン量は収率の低下とともに減少しているが、収率50%のパルプでも、まだかなり残留していた。リグニンと同様にヘミセルロースもクラフトパルプ中にかなり残留していることを認めた。

Table 1. The cooking conditions and pulp yields obtained from kraft pulps of *Fagus crenata* and *Camellia japonica*

Wood species	Sample	Cooking temperature (°C)	Cooking time (hr)	Sulfidity of the liquor (%)	Effective alkali of the liquor (g/l)	Yields (%)
<i>Fagus crenata</i>	KP 1	170	2	25	40	48
	KP 2	170	0	26	40	54
	KP 3	150	0	26	40	61
	KP 4	130	0	25	40	70
	KP 5	110	0	25	40	81
<i>Camellia japonica</i>	KP 1	170	2	30	40	46
	KP 2	170	0	30	40	49
	KP 3	160	0	31	40	62
	KP 4	150	0	30	40	74

Table 2. Pulp yields, Klason lignin, methoxyl group and pentosan contents of kraft pulps from *Fagus crenata* and *Camellia japonica*

Wood species	Sample	Pulp yields %	Klason lignin %	OCH ₃ in lignin %	Pentosan %
<i>Fagus crenata</i>	Wood meal		24.8	23.5	23.1
	KP 1	48	2.3	9.6	17.1
	KP 2	54	4.4	19.3	21.6
	KP 3	61	14.7	20.7	18.1
	KP 4	70	22.3	21.5	17.5
	KP 5	81	27.2	22.0	19.0
<i>Camellia japonica</i>	Wood meal		28.6	23.1	17.6
	KP 1	46	3.7	15.3	10.0
	KP 2	49	8.3	18.8	11.8
	KP 3	62	17.1	21.6	13.6
	KP 4	74	21.9	22.3	14.9

次に、各パルプのニトロベンゼン酸化分解を行ない、分解生成物のバニリンとシリングアルデヒド量を測定した。結果は Table 3 に示してある。蒸解初期においては、S/V 値は少し増加し、その後減少していく傾向が認められた。収率が50%ぐらいになると、S/V値は0 となった。このことは、蒸解中における脱リグニンにおいて、構造的に脱リグニンされやすいタイプと脱リグニンされにくいタイプとがあると考えられる。蒸解初期においてはグアヤシル型リグニンが除去され、その後シリング型リグニンが完全に除去されていき、最終的に残留しているリグニンはグアヤシル型リグニンであると結論できる。

次に、溶出したリグニンのタイプを調べるために、パルプ廃液からクラフトリグニンを単離して、ニトロベンゼン酸化分解を行なった。結果は Table 4 に示してある。溶出したリグニンはパルプ中に残留しているリグニンとは違って、S/V値がかなり高く、シリング型リグニンの存在が確認でき、シリング型リグニンはクラフト蒸解中に溶出しやすいと考えられる。クラフト蒸解中の脱リグニンに際して溶出しやすいタイプと溶出しにくいタイプとがあると思われる。

次に、各パルプの Mäule 呈色反応を調べた。結果は Table 5 に示してある。Mäule 呈色反応の吸収比強度 (D_{515nm}/D_{440nm}) は、広葉樹材では平均0.9、針葉樹材では0.4であり、S/V値や IR 吸収スペクトル

Table 3. Yield of vanillin and syringaldehyde in the nitrobenzene oxidation products of wood meal and kraft pulps from *Fagus crenata* and *Camellia japonica*

Wood species	Sample	Vanillin %*	Syring-aldehyde%*	S/V
<i>Fagus crenata</i>	Wood meal	6.5	15.5	2.4
	KP 1	4.2	0.0	0.0
	KP 2	4.4	0.0	0.0
	KP 3	5.9	10.0	1.7
	KP 4	6.7	19.0	2.9
	KP 5	4.7	12.0	2.5
<i>Camellia japonica</i>	Wood meal	12.6	13.6	1.1
	KP 1	1.1	0.0	0.0
	KP 2	4.7	2.9	0.6
	KP 3	6.6	4.6	0.7
	KP 4	6.9	9.0	1.3

*Based on Klason lignin

Table 4. Yield of vanillin and syringaldehyde in the nitrobenzene oxidation products of kraft lignins (KL)

Wood species	KL of sample	Vanillin %	Syring-aldehyde%	S/V
<i>Fagus crenata</i>	KP 1	1.9	3.4	1.8
	KP 2	3.7	5.6	1.5
	KP 3	6.2	11.4	1.8
	KP 4	5.6	8.3	1.5
	KP 5	7.9	10.6	1.3
<i>Camellia japonica</i>	KP 1	9.1	5.6	0.6
	KP 2	6.4	4.3	0.7
	KP 3	6.0	3.3	0.6
	KP 4	4.4	1.4	0.3

Table 5. Relative intensity (D_{515nm}/D_{440nm}) of visible light absorption of Mäule color reaction products of kraft pulps

Wood species	Sample	D_{515nm}/D_{440nm}
<i>Fagus crenata</i>	Wood meal	0.825
	KP 1	0.504
	KP 2	0.604
	KP 3	1.032
	KP 4	1.551
	KP 5	1.650
<i>Camellia japonica</i>	Wood meal	0.766
	KP 1	0.410
	KP 2	0.571
	KP 3	0.589
	KP 4	1.000

の $D_{1270\text{cm}^{-1}}/D_{1230\text{cm}^{-1}}$ と相関関係があると既に報告されている¹¹⁾。各パルプの結果を見ると、蒸解が進むにつれて、S/V 値とよく似た傾向を示しており、収率50%のパルプでは Mäule 呈色反応は陰性で、シリングル型リグニンは残留していないと思われる。

次に、各パルプから単離したリグニンの I R 吸収スペクトルを測定し、針葉樹材リグニンと広葉樹材リグニンの特徴をよく示す吸収比強度 $D_{1270\text{cm}^{-1}}/D_{1230\text{cm}^{-1}}$ および $D_{1325\text{cm}^{-1}}/D_{1500\text{cm}^{-1}}$ を調べた。結果は Table 6 に示してある。蒸解が進むにつれて、広葉樹材リグニンの特徴がなくなり、針葉樹材リグニンの特徴を示している。また、溶出したリグニンの I R 吸収スペクトルの結果は Table 7 に示してある。溶出したリグニンについては、広葉樹材リグニンの特徴をよく示している。これらのことから、広葉樹材のクラフトパルプ中に残留しているリグニンは、主としてグアヤシル型リグニンであると結論できる。最近、Goring らは^{14,15)}は紫外線顕微鏡を用いての研究によって、広葉樹材の各部位におけるリグニン芳香核の分布の不均一性を確認しており、また趙ら¹⁶⁾は中性サルファイト法高収率パルプ製造のさいに生成する微細繊維から分離した膜状物質と繊維部分とのリグニンの性状を比較して、膜状物質のリグニンが繊維部分のリグニンより S/V 値が小さいことを確認しており、これらの組織的な問題と本研究の蒸解中の脱リグニンとの関係についても今後検討していく必要がある。

最後に、クラフトパルプおよび L C C の構成糖の分析を行なった。結果は Table 8 および Table 9 に示してある。クラフトパルプ中および L C C 中にも、まだかなりのキシロースが存在していた。セルロース、

Table 6. Values of $D_{1270\text{cm}^{-1}}/D_{1230\text{cm}^{-1}}$ and $D_{1325\text{cm}^{-1}}/D_{1500\text{cm}^{-1}}$ of infrared spectrum of residual lignin in kraft pulps

Wood species	Residual lignin of sample	$D_{1270\text{cm}^{-1}}/D_{1230\text{cm}^{-1}}$	$D_{1325\text{cm}^{-1}}/D_{1500\text{cm}^{-1}}$
<i>Fagus crenata</i>	Wood meal	0.75	0.78
	KP 1	2.69	0.75
	KP 2	0.61	0.79
	KP 3	0.53	0.90
	KP 4	0.51	0.88
	KP 5	0.56	0.83
<i>Camellia japonica</i>	Wood meal	0.67	0.79
	KP 1	1.43	0.11
	KP 2	0.81	0.57
	KP 3	0.76	0.66
	KP 4	0.71	0.70

Table 7. Values of $D_{1270\text{cm}^{-1}}/D_{1230\text{cm}^{-1}}$ and $D_{1325\text{cm}^{-1}}/D_{1500\text{cm}^{-1}}$ of infrared spectrum of kraft lignin

Wood species	Kraft lignin of sample	$D_{1270\text{cm}^{-1}}/D_{1230\text{cm}^{-1}}$	$D_{1325\text{cm}^{-1}}/D_{1500\text{cm}^{-1}}$
<i>Fagus crenata</i>	KP 1	0.61	0.67
	KP 2	0.46	0.59
	KP 3	0.52	0.65
	KP 4	0.63	0.77
	KP 5	0.72	0.71
<i>Camellia japonica</i>	KP 1	0.63	0.53
	KP 2	0.67	0.48
	KP 3	0.75	0.68
	KP 4	0.81	0.63

Table 8. Sugar composition of the hydrolyzates from wood meal and kraft pulps from *Fagus crenata* and *Camellia japonica*

Wood species	Sample	Arabinose %	Xylose %	Mannose %	Galactose %	Glucose %
<i>Fagus crenata</i>	Wood meal	2.2	29.2	3.9	+	64.7
	KP 1	0.3	17.5	0.9	—	81.3
	KP 2	0.7	17.8	0.4	—	81.1
	KP 3	0.6	18.7	1.3	—	79.4
	KP 4	1.4	19.7	2.3	+	76.6
	KP 5	0.9	24.6	1.4	+	73.1
<i>Camellia japonica</i>	Wood meal	—	26.1	4.4	—	69.5
	KP 1	—	17.1	+	—	82.9
	KP 2	—	16.0	1.8	—	82.2
	KP 3	—	16.7	1.4	—	81.9
	KP 4	—	24.4	—	—	75.6

Table 9. Sugar composition of the hydrolyzates from LCC of wood meal and kraft pulps from *Fagus crenata*

Sample	Arabinose %	Xylose %	Mannose %	Galactose %	Glucose %
LCC of wood meal	3.9	83.6	3.3	4.6	4.6
LCC of KP 1	2.3	50.0	3.8	+	43.9
LCC of KP 2	5.1	63.3	+	4.1	27.5
LCC of KP 3	17.6	39.3	5.4	3.6	16.1
LCC of KP 4	19.8	26.4	7.5	14.2	32.1
LCC of KP 5	22.7	37.9	+	18.2	21.1

ヘミセルロースおよびリグニンを混合してクラフト蒸解処理を行なうと、ヘミセルロースおよびリグニンがセルロースに結合していく現象はすでに報告した¹⁷⁾が、本研究でも、いったん溶出したヘミセルロースがリグニンと結合し、さらにパルプに結合してパルプ中に残留しているものと結論した。

文 献

- 1) Hartler, N. & Norrström, H.: Light-absorbing properties of pulp and pulp components III. Tappi. **52**(9): 1712-1715, 1969.
- 2) Norrström, H.: Light absorption of pulp and pulp components. Svensk Papperstidn. **75**: 891-898, 1972.
- 3) Jayme, G. & Köppen, A.: Structural and chemical differences between sulfite and sulfate pulps. Das Papier **4**: 373-378, 415-420, 455-462, 1950.
- 4) Rapson, W. H. & Anderson, C. B.: Comparative bleaching of sulfite and kraft pulps. Pulp Paper Mag. Canada **61**: T-495-T-504, 1960.
- 5) 山崎岳志・細谷修二・Chen, C. L. Gratzl, J. S. & Chang, H. m.: クラフトパルプ中の残留リグニンの性状. 第26回リグニン化学討論会講演要旨集, 45-48, 1981.
- 6) Kawamura, I. & Bland, D. E.: The lignins of *Eucalyptus* wood from tropical and temperate zones. Holzforschung. **21**: 65-74, 1967.
- 7) 篠田善彦・小林文法・川村一次: 熱帯産材に関する研究II. 岐阜大農研報 (34): 169-175, 1973.
- 8) Björkman, A.: Studies on finely divided wood. Svensk Papperstidn. **60**: 329-335, 1957.
- 9) 右田伸彦・米沢保正・近藤民雄: “木材化学下” 東京: 共立出版, 1-22, 1968.
- 10) 篠田善彦・棚田敏秀・川村一次: 軽軟材リグニンの化学的性質について, 岐阜大農研報 (41): 87-93, 1978.

- 11) 篠田善彦・坪井静雄・稲葉政満・田島俊雄：各樹種の Mäule 呈色反応について．岐阜大農研報 (46)：147-156, 1982.
- 12) 飯塚堯介・中野準三：リグニンの呈色反応機構に関する研究 (第11報)．木材誌 **23**：232-236, 1977.
- 13) Borchardt, L. G. & Piper, C. V.: A gas chromatographic method for carbohydrates as alditol-acetates. Tappi. **53**: 257-260, 1970.
- 14) Fegus, B. J. & Goring, D. A. I.: The distribution of lignin in birch wood as determined by ultraviolet microscopy. Holzforschung **24**: 118-124, 1970.
- 15) Musha, Y. & Goring, D. A. I.: Distribution of syringyl and guaiacyl moieties in hardwoods as indicated by ultraviolet microscopy. Wood Sci. Technol. **9**: 45-58, 1975.
- 16) 趙南爽・李鐘潤・飯塚堯介・中野準三：広葉樹細胞間層リグニンの性状．木材誌 **26**：527-533, 1980.
- 17) 篠田善彦・菅野 健・川村一次：クラフトパルプの塩素による漂白 (第3報)．木材誌 **24**：250-255, 1978.