

# リグニンの単離および単離リグニンの反応性 (第9報)<sup>※</sup>

イオン交換樹脂によるアルカリリグニンの単離と精製

福 渡 七 郎<sup>※※</sup>

Shichiro FUKUWATARI

Reactivity of the Isolated Lignin (IX)

Isolation and Purification of Alkali Lignin by the Ion Exchange Resin

アルカリリグニンの単離と精製の方法、さらに金属イオンの除去法などについて実験研究した結果に基づき、著者らは規定硫酸液処理および pH3 硫酸水溶液による反復洗浄と水洗浄を行なう方法を採用してきた<sup>(3)(4)</sup>。しかし、この方法によると、アルカリリグニンが酸処理の影響のため、いくらか分解、縮合などの反応を受けているかも知れないので、実験の目的によっては好ましくないと思われる。それで、これに代る方法として、ソーダ法および硫化ソーダ法などによって得たアルカリリグニンの黒液を直接イオン交換樹脂に加え、結合しているナトリウムイオンを除去するとともにリグニンを析出せしめ、同時に精製する方法が考えられるので、これを実験検討した結果、分離と同時に精製を行なうことができることが明らかとなった。なお、付帯実験としてリグニンのイオン交換容量の簡単な測定も試みた。

## 1. pH3 硫酸水溶液によるソーダ法リグニンの分離精製

用いた原料は、アカマツ (*Pinus densiflora*) 松江産 35年生で、これをチップに調製し、その乾燥量 500g の 21% Na<sub>2</sub>O にあたる水酸化ナトリウム 135.5g を蒸留水 1.75ℓ に加え、活性アルカリ濃度 60g/ℓ のアルカリ液とし、蒸解液とした。チップの風乾水分量は平均16.4%であった。蒸解の主条件は、170°C、1.5時間である。えられたソーダリグニンの溶液 (1.24ℓ) の pH は12.2。比重は1.10 (室温) であった。

この液よりリグニンを分離精製するため、N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液を加えて、リグニン溶液をグラスフィルターでろ過し、pH3 とし、リグニンを析出せしめ、これを遠心分離 (3,800r. p. m., 30分) し、さらに蒸留水 (1回に

1000ml) で3回遠心分離して洗浄をくりかえした。

著者研究室の精製法では、さらに十分な pH3 硫酸水溶液で洗浄を数回行なうが、実験目的が比較であるから、この程度にとどめた。

このようにして得た分離リグニンを60°C、48時間乾燥し、メノウ乳鉢で粉末にして試料とした。

## 2. イオン交換樹脂によるソーダ法リグニンの分離と精製

この方法はpH3 のうすい硫酸水溶液で中和して分離精製する代りに、直接にイオン交換樹脂を用いる方法である。

用いた樹脂は Amberlite IR-120 で、強酸性のカチオン交換樹脂であり、スルホン酸塩基 (SO<sub>3</sub>M) を反応基として持っている。用いたのは Na 型である。球状で、密度 800g/ℓ、有効直径 0.45~0.60mm、総交換容量 95g CaCO<sub>3</sub>/ℓ、有効 pH 範囲 1~14である。

この樹脂を200g (225ml) とり、N-HCl 200ml を加えて脱アルカリしたのち、水洗をくりかえして NaCl および HCl を十分除き、液の pH が一定となるまで洗う。8回の水洗で pH 値はほぼ一定となった。

イオン交換法としては、バッチ法とカラム法などが行なわれるが、試料であるアルカリリグニンは弱酸性のカルボキシル基<sup>(3)(4)</sup> やフェノール性水酸基を反応基としてもっている高分子の微粉末であるから、この実験では、前者を採用した。すなわち、過剰の強酸性基をもつカチオン樹脂 (H·R) にアルカリリグニン (Na·L) の一定量の溶液を加え、イオン交換反応を平衡に達せしめた。この場合、Na·L+H·R⇌Na·R+H·L の反応が右に進むと考えられる。

実験においては、ソーダ法リグニン黒液 100ml を2倍に希釈した溶液をつくり、これを上記の方法によっ

※ 第6回リグニン討論会 (昭和36年11月、大阪) で大要を発表した。

※※ 生物化学研究室

て、あらかじめ脱アルカリしたイオン交換樹脂に加える。ときどききまげながらイオン交換反応を行なわせると、リグニン黒液よりリグニンが析出してくる。反応時間は一応30分と24時間とにした。さらに反応時間の短い実験が必要と思われる。ついで反応の終わった混合液をガーゼ層（4枚）を通じてろ過し、樹脂から分離したリグニン混合溶液からリグニンを、前節に述べたと同じ方法で遠心分離し、水洗して、粉末のリグニン試料 5.45g をえた。従って原料木材中のプロトリグニン推定量に対するイオン交換アルカリリグニンの収量は約60~70%と計算される。

### 3. イオン交換樹脂によるチオリグニンの分離と精製

チオリグニンの調製法は、前記のアカマツのチップ絶乾量 500g（風乾量 592g，水分 15.5%）に対し、水酸化ナトリウム 75.5g，硫化ナトリウム 39.6g を蒸留水に加えて、1,800ml とし、蒸解液とし、いわゆるクラフト法によった。チップに対する有効アルカリ量は絶乾チップ量の19%，硫化度の計算値は41%に当る。硫化度（Sulfidity）は、全有効アルカリ量（g）に対する使用した  $\text{Na}_2\text{S}$  の量の比である<sup>(1)(2)(6)</sup>。また全有効アルカリ量は、この実験においては、加えた  $\text{Na}_2\text{S}$  が  $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{NaSH}$  の式によって加水分解した  $\text{NaOH}$  量（20.3g）と別に加えた  $\text{NaOH}$  量との和

（95.8g）として計算される。有効アルカリ濃度は 95.8/18=5.6%であるが、実験に使用した蒸解液の滴定値は 5.3%となりやや低い値となった。

滴定法は蒸解液 10ml をとり、5倍量の水を加えてうすめ、指示薬として、フェノールフタレインとメチルオレンジを用いて  $\text{N-H}_2\text{SO}_4$  で滴定する常法によった。

蒸解の主条件は、170°C，1.5時間である。

イオン交換樹脂による分離と精製；蒸解した黒液から 100ml ずつをとり実験の試料とした。方法はソーダリグニン黒液の場合と全く同様である。樹脂の量は溶液に含まれているアルカリ量よりも許される限り大きいイオン交換容量に相当するだけの量でなければならない。とくにチオリグニン溶液の場合は、ふくまれる  $\text{Na}$  の総モル量に注意しなければならない。チオリグニン黒液にイオン交換樹脂を加えた場合、硫化水素を発生した。従って  $\text{NaSH} + \text{HSO}_3\text{-R} \rightleftharpoons \text{NaSO}_3\text{-R} + \text{SH}_2$  の反応が起こったと考えられるが、チオリグニン、 $\text{L-SH}$  との間の反応は不明である。

### 4. 実験測定の結果と考察

#### a. アルカリ・リグニンの収量

イオン交換樹脂（Amberlite IR-120）により処理したときのリグニンの収量、および処理したのち平衡に近づいた液の pH の値は第1表のようである。

第 1 表

リグニン溶液 (黒液)	使用した容 量 ml	沈殿剤 (条件)	処 理 後 の pH 値	リグニン収量 ※	
				g	g/原グリニン
(1) ソーダ法	100	$\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 溶液	3.0	3.2	0.43
(2) ソーダ法	100	Amberlite- IR-120 (200g)	処理30分後、4.0	—	—
			処理24時間後、3.9	5.5	0.70
(3) 硫化ソーダ法 (クラフト法)	100	Amberlite- IR-120 (200g)	処理30分後、3.1	—	—
			処理24時間後、3.4	2.4	0.34

※ 備考：原リグニンは原木チップ中26.5%<sup>(6)</sup>として計算した。

この結果により処理液の pH をみると、イオン交換樹脂の場合も、pH は3.1~4.0の間にあり、比較的安定している。アルカリリグニン固有の pH 値も 4 付近にあるが、それよりもやや低いので、この水素イオンは主として樹脂によるものと考えられるが、今後この点を明らかにする必要がある。

リグニンの収量はかなり変動しているが、 $\text{N-H}_2\text{SO}_4$  を用い、pH3 にして分離精製した場合と同じ程度であるとみられる。この分離に対し、水素イオン反応のほか高分子の樹脂の作用が関係しているかどうか、また、

クラフト法黒液の場合には、樹脂量の影響があるかも知れないので、これらの点につき、さらに実験検討するべきである。

#### b. リグニン中の残留ナトリウムの定量

分離し精製されたソーダリグニン粉末 1g 前後をとり、マッフル炉の中で、500°C，16時間燃焼して完全灰化して灰分を定量し、さらに灰分中の  $\text{Na}$  量を炎光度計（日立 FPF-2型）を用い常法に従って定量した。その結果は第2表のようである。

この結果によると、pH3 硫酸水溶液処理によって、

第 2 表

試 料	pH3 硫酸水溶液処理		イオン交換樹脂処理	
	灰 分 (無水リ グニン) %	Na (無水無灰 リグニン) %	灰 分 (無水リグ ニン) %	Na (無水無灰 リグニン) %
(1) ソーダ法 リグニン (3回平均)	8.6 ±0.4	0.099 ±0.009	4.2 ±1.	0.0197 ±0.0001
(2) チオリグニン (2回平均)	—	—	1.2 ±0.1	0.229 ±0.002

備考：いずれの場合も最後の水洗は3(回)×1,000cc

よく脱ナトリウムが行なわれることが明らかであり、脱ナトリウム法としてすぐれていることが分る。イオン交換樹脂による方法は、おだやかな方法であるが、よく脱ナトリウムしている。さらにこの処理をくりかえすことによって、十分な精製の効果をあげることが可能であろう。両者いずれの方法もリグニンの同定に赤外吸収法等を利用する場合などに試料の調製法として利用しうるものである。

### 5. 摘 要

(1) アルカリリグニンをイオン交換樹脂処理によって分離すると同時に精製することの可能なことが実験により証明された。

(2) ソーダ法リグニンおよびチオリグニン溶液に対し、pH3 硫酸水溶液処理と、イオン交換樹脂 Amberlite IR-120 処理のふたつの方法を用いてリグニンを分離し脱ナトリウムを行なった。

(3) この比較実験によって、著者らが決定して採用してきた pH3 硫酸水溶液処理法は、分離とともに脱ナトリウムもよく行なわれているが、またイオン交換樹脂法によれば、穏和な条件で分離できるし、かつ脱ナトリウム法としてもすぐれていることが証明された。

(4) 簡易な方法により測定したアルカリリグニンのイオン交換能は小さかったが、今後の実験研究を期待する。

なお、そののちの改良した継続実験においてもほぼ同様の結果をえた。その報告は次の機会にゆずる。

この実験測定を行なうにあたり、努力を惜しまなかった本研究室、林隆一君、これに協力した内野洋昭君に謝意を表す。また、本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費によるものである。

### 6. 文 献

1. 福渡七郎：島根農大研報 14(A)：113-118, 1965
2. 福渡七郎：島根大農研報 1：124-134, 1967
3. 福渡七郎・星野俊也：大陸科学院研究報告 4 (11)：201, 222, 1940
4. 福渡七郎・唐川弘三：大陸科学院研究報告 6 (3)：70, 1942
5. 福渡七郎・錦織勇：島根大農研報 2：109-117, 1968
6. 福渡七郎・宮本 平：島根農大研報 9：A-2, 109-112, 1961

### Summary

It was shown that the isolation and the purification of alkali lignin could be carried out by the treatments of their black liquors with the ion exchange resins.

The experimental data concerning on the yield of the lignins isolated and on the residual natrium contents after elimination of Na included in the soda process lignins and the thiolignins treated by the ion exchange resin the Amberlite-IR-120, were compared with the results by pH3-sulphuric acid process.

Concluding from these results, the ion exchange resin treatment method can be applied under the moderate conditions and in the good yields for these purposes.

### Reference

1. FUKUWATARI, S; Bulletin of the Faculty of Agriculture, Shimane University No.1 124-134, 1967.
2. FUKUWATARI, S and HOSINO, K: Report of the InSTITUTE of Scientific Research, Manchoukuo 4 (11)：201, 222. 1940