

酸リグニンの低濃度アルカリ溶液による可溶化*

福 渡 七 郎 ・ 雑 賀 宏 昌

Sichiro, FUKUWATARI and Hiroaki, SAIKA.

Effects of the dilute alkaline solution
on the strong acid lignin.

リグニンの可溶性に関する若干の測定結果をすでに報告したが、各種の分離されたリグニンのうち、強酸によって分離された、いわゆる酸リグニンの溶解性は特に低い⁽¹⁾。例えば、工業濃硫酸リグニンの場合においても、25°C, 30 min における水に対する溶解度は溶剤 100 g に対し 0.05 g, 即ち 1 万分の 5 であるに対しアカマツ・ソーダ・リグニン 0.44 g, アカマツ・チオリグニン 0.50 g であって、その比は約 10 倍である。この傾向は水との二成分混液についても同様であって、アセトン：水混液に対して、それぞれ 0.4 (100:0), 6.28 (60:46), 4.70 (80:20) である。すなわちアルカリ・リグニンが数%に達するに対し、0.4%にすぎない。この溶解度の低い事実は、強酸リグニンは強く結合して、きわめて難溶性の物質に変化したと考えられ、これが、酸リグニンの利用を困難としている一つの理由である。

プロトリグニンと酸リグニンの性質、反応性などを比較するための直接的な実験として、実際にプロトリグニンに应用されている条件に近い条件の下で比較的低域の濃度における苛性ソーダによりいかなる作用をうけるかを実験した。まず本報告においては可溶化に関する実験を報告する。この実験は、そののち、くりかえされたが、同じ結果を示した。

1. 酸リグニン試料の調製とその粒子分布

用いた糖化リグニンは木材を原料とするパイロットプラントで生産されたもので、これを精製して実験に供した。試料を製造した工程を要述すると、篩い別けたチップを稀アルカリで処理し、これを稀硫酸 (0.5%) にて中和したのち遠心分離し、この工程によってヘミセルロースを分離し、残渣を乾燥したのち、濃硫酸 (72%以上の濃度) を乾材の 80% だけ加えて混合し、数分放置したのち水を加え希釈して、硫酸濃度を約 20% とし、冷却して 30~60' 放置する。ここで 100°C で 20 min 加熱し、

次いで滷過洗滌して試料の糖化リグニンをえた。かくしてえたりグニン約 20 kg についてサンプリングし、篩分析した結果の 3 回平均値は第 1 表の如く、

40メッシュを通過しないもの (大粒子)	25.9 (g%)
40メッシュを通過したもの (小粒子)	71.5 (g%)
損 失	2.6 (g%)

第 1 表 工業硫酸リグニンの篩分析による大きさ分布・標準篩による、試料各 100 g

メ ッ シ ュ	平均値(三回測定) g, %	
~40	25.9	25.9
40~60	5.4	71.5
60~80	12.6	
80~100	21.8	
100~	31.7	
ロ ス	2.6	2.6

但し、大粒子中には未分解の繊維を含むと考えられたが必ずしもセルロースであるとは言えない。リグニン粒子としては 100 メッシュ以下が最も多い。第 1 表はその粒子分布を示す。

2. 供試した酸リグニンの分析

水分は、試料 2~4 g を 105°C, 16hr 乾燥して求めた結果、何れも約 13% であった。

クラーソンリグニン量は、絶乾試料 1 g について 72% 硫酸, 20°C, 4 hr の常法処理により求めた結果、約 84% で、約 16% は未加水分解物または酸可溶性物質と認められた。つまり、酸可溶性物質は長時間にわたる酸処理によって失われる成分と考えておかねばならない。

灰分は、電気炉により 500°C, 8 hr 加熱灰化した結果、約 0.8% にして低い値を示めた。

3. 酸リグニンの精製

酸リグニンの精製法は、蒸留水による洗滌のみによった。40メッシュ通過の粗リグニン粒子、3 g について一定量の水を加え、モーター攪拌しつつ 60°C, 30 分加熱

* 昭和 38 年 (1963) 11 月、第 8 回リグニン討論会 (松江) にて発表した。

* リグニンの単離及び反応性に関する研究 (第 4 報)

Reactivity of the Isolated Lignin (Part IV.) とする。

し、1回毎に滷液のpHを測定した結果、水量50倍(150 cc)以後、300倍(900 cc)、洗滌度 10^{-3} までは、ほぼ直線的に上昇した。糖リグニンのpHは約2.7で、50倍水洗

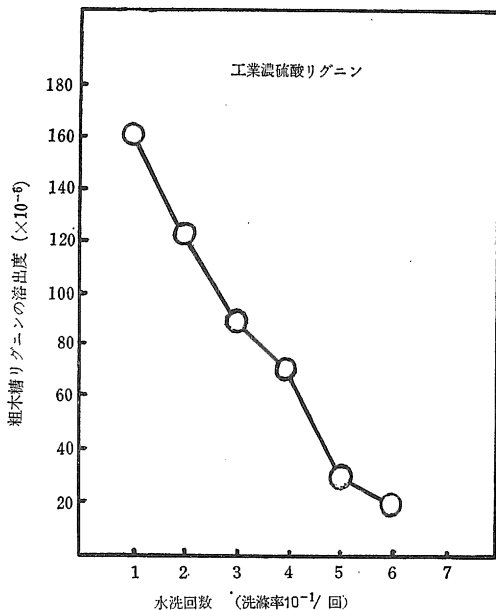
第2表 工業硫酸リグニンの化学分析(3回平均値)

	40メッシュを通過したもの(小)		40メッシュを通過しないもの(大)
	粗リグニン	水精製リグニン	粗リグニン
1. 水分(対気乾物)	13.27 %	12.88 %	13.33 %
2. 灰(対無水物)	0.87 %	1.00 %	0.79 %
3. リグニン(クラーソン)(対無水物)	84.17 %	83.12 %	83.92 %

第3表 工業硫酸リグニンの水洗滌及び精製実験

実験1.	水添加量 (リグニン3gに対し) 滷液のpH	30 3.0	60 3.2	80 3.25	300 3.75	400 3.7	500 3.85	700 4.0	900 4.15
実験2.	攪拌時間 (水10倍量) 滷液のpH	10 3.15	30 2.95	60 2.95	120 2.9	240 2.95	360 3.15	420 3.25	
実験3.	溶出実験(40メッシュ通過粒子5gr.) (水10倍量, 60°C, 30分, 攪拌, 6回くりかえし)								
	くりかえし回数	1	2	3	4	5	6		
	溶出量($\times 10^{-6}$) (対溶媒重量)		161	122	88	71	30	20	
実験4.	水精製実験(40メッシュ通過粒子100gr. 水添加量10倍, 60°C, 30分)								
	くりかえし回数	1	2	3	4	5	6		
	滷液のpH	2.85	3.7	4.25	4.3	4.35	4.3		

第1図



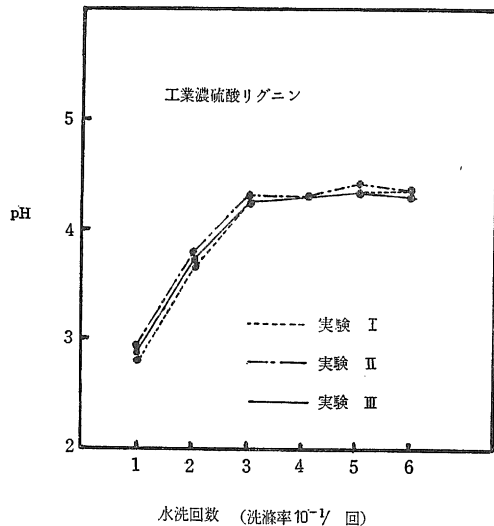
で3.4に、300倍量水洗により4.1となる。次に攪拌時間を10分より、420分(7hr)まで変化し、蒸留水を一定量、10倍量にしたとき、滷液の水素イオン濃度は、10分以後は余り変化せず、短時間(10分以内)にほぼ平衡に達することが判明した。滷過法は、滷紙とガラスフィルターを用いた場合を比較したが、差は認められなかった。次に、リグニン5gに水50ccを加え、60°C、30分攪拌、抽出、ガラスフィルター滷過すること6回(洗滌度 10^{-6})くりかえし、リグニンの溶出その他による損失または収量を求めた。

一方、滷液は一部10ccを乾燥して溶解量を求めたところ、第3表実験3(第1図)の如く7回(洗滌度 10^{-7})で溶出率(溶媒量に対し溶出量の重量比)は、ほぼゼロに達すると認められた。次いで、糖化リグニン100gを10倍量の水で、60°C、30分浴中で加温し6回洗滌した。攪拌中の水の蒸発水分量は常に補足した。その結果、実験の平均結果は、第3表実験4(第2図)の如く、常に水洗3回ののち(洗滌度 10^{-3})すでに一定に達することが判明した。

この結果、水洗による脱酸効果は、10倍量水、60°C、30分の洗いを3回以上すればほぼ十分であることが判明した。そして、完全洗滌を行なうには、7回以上を要するという結論に達した。

次にかくの如くしてえた精製リグニン約300gについて水分、灰分、クラーソン

第2図



ンリグニン量を分析した結果、著しい変化はみとめられない。なお水精製により、リグニンが僅かに損失したと認められる。従って水精製の目的は主として脱酸におくべきである。なお後に示すように酸リグニンは高温の水（170°C）によって一部は溶解する。

4. アルカリ処理による

強酸リグニンの可溶化に関する実験

絶乾リグニン、2 g（気乾2.3 g）クラークソンリグニンとして約1.7 gを10箇の100cc三角フラスコにとり、Lig 1 gに対し、0.1~0.9 gのNaOHを加えるため、これに濃度6.7~60 g/lの苛性ソーダ溶液30 ccを9箇に1箇には蒸溜水10 ccを加え、これをオートクレーブに入れ、165~170°C、(8~8.5 kg/cm²)、2 hr、加熱する。この条件は本研究室で行なっているアルカリ法パルプ製造の方法に準ずるものである。のちとり出して、200 ccピーカーに洗い込み、蒸溜水200 ccを加えて、よく攪拌してから、3500 r.p.m. 10分間、遠心分離する。この水洗をくりかえし、上澄液のpHを測定した。洗滌度は約5 × 10⁻³、水洗はもっと多くすべきであるが、液量を少くするため今回は2回にとどめた。

その結果、木糖リグニンは表4の如く60%に達する溶解をすることが判明した。分析された木糖リグニンの中のクラークソンリグニン量に対して計算すれば、60%に達する溶解量を示めた。その他に注目すべき点は、高温（170°C）の水のみに対しても5%の溶解量を示めたこと、また、粗木糖リグニンに対し精製木糖リグニン

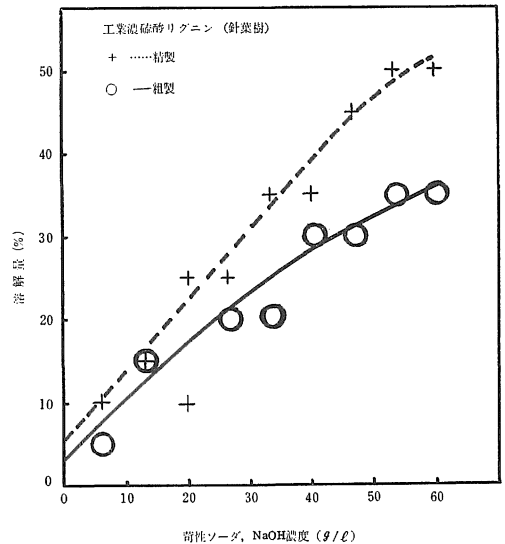
第4表 工業硫酸リグニンのアルカリ溶解 (1)

——液量一定のとき——

絶乾粗リグニン2 g, 苛性ソーダ量0~0.9 g/Lig · g, 蒸溜水30cc

実験 番号	アルカリ添加量 (30cc)			溶 解 量					
	NaOH 重 量 g	濃 度 g/l	NaOH (g) Lig(g) %	対		溶 液 の pH	対		溶 液 の pH
				粗リグニン ()内は対クラ ークソンリグニン	水精製リグニン ()内は対クラ ークソンリグニン		粗リグニン g %	水精製リグニン g %	
5	0.0	0.0	0	0.1	5(5.9)	7.3	0.1	5(5.9)	7.2
6	0.2	6.7	10	0.1	5(5.9)	7.9	0.2	10(12)	7.7
7	0.4	13.3	20	0.3	15(18)	8.9	0.3	15(18)	8.8
8	0.6	20.	30	0.5	25(29.5)	9.2	0.2	10(12)	9.0
9	0.8	26.7	40	0.4	20(23.5)	9.3	0.5	25(30)	9.6
10	1.0	33.3	50	0.4	20(23.5)	10.2	0.7	35(42)	9.7
11	1.2	40.	60	0.6	30(35.5)	10.0	0.7	35(42)	9.9
12	1.4	46.6	70	0.6	30(35.5)	10.0	0.9	45(54)	10.2
13	1.6	53.3	80	0.7	35(41)	10.0	1.0	50(60)	10.1
14	1.8	60.	90	0.7	35(41)	10.0	1.0	50(60)	10.4

第 3 図



の方が高濃度アルカリに対し、大きい可溶性をもつ傾向を示めたことである。Sykhanovskiの最近の報告⁽²⁾によると、木糖リグニンは30%のアルカリに対し180°C、2 hrで38.6%の可溶性を示めた。同氏らは、NaOH 25%以上の高濃度について実験し、従ってアルカリ溶融というべき領域まで研究しているが、我々は、約6%以下(6~0%)の低濃度域においてもその一部は可溶性である結果を得た。

次に、アルカリ濃度を一定、60 g/lとして、前実験と同じように実験し、ただアルカリ液量を変化した。またリグニン量は絶乾5 gとし、加熱のおわったのち全液量を蒸溜水で100 ccとし、3500 r.p.m. 遠心分離10分、つづいて蒸溜水400 ccを加えて遠心洗滌し、60°C絶乾してデシケーター中に放冷。この場合、洗滌度は低い。

実験結果は表5の通りである。すなわち本実験においては、アルカリ濃度60 g/lにおいて、リグニンに対し70%のアルカリ量を加えると、木糖リグニンはアルカリに大部分が溶解した。またリグニンに対し20%量の苛性ソーダを用いて木糖リグニンの50%（クラークソンリグニンの約60%）を溶解しているのだから、実験に使用した木糖リグニンの約半ばはプロトリグニンと同様にアルカリに対する溶解度を示めたものと考えられるばかりではない。ここで溶解した部分のリグニンと溶解しなかった部分のリグニンとはいかなる

第5表 工業硫酸リグニンのアルカリ溶解 (2)

—アルカリ濃度を一定としたとき—

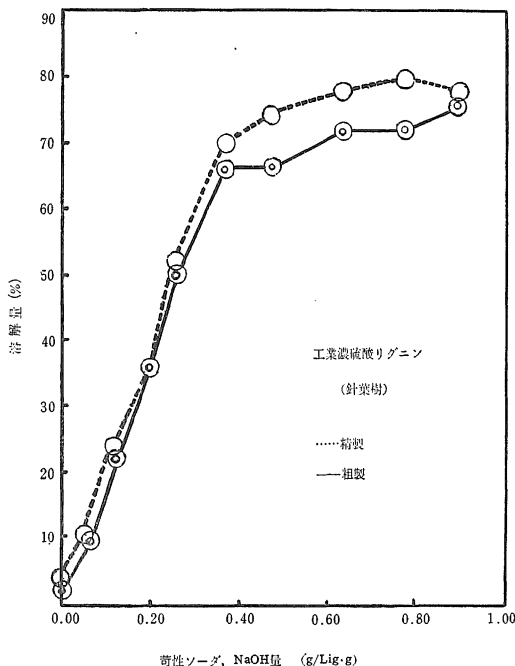
絶乾 5 g のリグニン (気乾 5.7 g), アルカリ濃度 NaOH. 60g/l, NaOH 量 0~0.9 g/Lig. g,

実験番号	アルカリ添加			溶解量					
	Na ₂ O g	加えた水の量 cc	Na ₂ O, (NaOH) Lig(g) %	対粗リグニン ()内は対クラウンリグニン		加熱後の液の pH	対水精製リグニン ()内は対クラウンリグニン		加熱後の液の pH
g	cc	%	g	%	g		%		
15	0.	30.	0	0.1	2(2.3)		0.2	4(5)	—
16	0.25	4.2	5(6)	0.5	10(12)	7.2	0.5	10(12)	7.2
17	0.5	8.3	10(12)	1.1	22(26)	9.3	1.2	24(28)	9.8
18	0.75	12.5	15(20)	1.8	36(42)	9.7	1.8	36(43)	10.3
19	1.0	16.6	20(26)	2.5	50(59)	10.8	2.6	52(62)	10.6
20	1.5	25.	30(38)	3.3	66(78)	12.0	3.5	70(84)	11.2
21	2.0	33.3	40(48)	3.3	66(78)	12.0	3.7	74(89)	11.3
22	2.5	41.6	50(64)	3.6	72(85)	12.7	3.9	78(95)	12.1
23	3.0	50.	60(78)	3.6	72(85)	12.9	4.0	80(97)	12.4
24	3.5	58.3	70(90)	3.8	76(90)	12.9	3.9	78(95)	12.7

カリ (160~170°C) との処理をうけていて、少くとも相当にその性質が変化しているものでないかと考えられる。そこで溶解したリグニンの酸による再沈澱の実験を試みた。

実験方法は、前実験で遠心分離してえられた上層液 (pH=9.3~12.9) を 1 N の H₂SO₄ により、種々の pH に中和し、これを更に 3500 r.p.m. 10分間遠心分離し、沈澱液層の容量 (c.c) を求めると、その結果は第6表の如く、平均して pH3.5 付近で最も多く沈澱を生成し、全液量の 60% に相当する量まで沈澱層を生成したが、かなりの沈澱しない部分も存在する。要するに、酸リグニンである木糖リグニンを苛性ソーダに溶解しても、なおリグニンは酸によって容易に凝集し沈澱を形成することを認めた。これらの強酸強アルカリ処理に拘らず、そのリグ

第 4 図



第6表 アルカリ可溶リグニンの再沈澱容量と pH との関係 (No. は表5の実験番号, 上層液, 沈澱層とは、遠心分離のときえられたもの)

実験番号	上層液試料の種類とその pH	中和の pH	最大沈澱層量を与えたときの中和の pH	最大沈澱層量の容積割合	備考
25	No. 18, pH=	7.15	2.05~4.65	2.5	0.11
26	No. 19, pH=	9.25	2.15~4.55	4.3	0.43
27	No. 20, pH=	9.71	1.45~3.5	3.5	0.58
28	No. 21, pH=	10.76	2.25~4.95	3.1	0.57
29	No. 22, pH=	11.76	1.85~6.1	3.0	0.61
30	No. 23, pH=	12.05	2.0 ~5.8	3.8	0.61
31	No. 24, pH=	12.65	1.75~4.55	2.6 (3.5)	0.60 (0.57)
32	No. 25, pH=	12.9	1.65~6.0	3.3	0.53
33	No. 26, pH=	12.9	1.7 ~6.0	5.1 (2.2)	0.50 (0.45)
平均				3.47	—

最も多くの沈澱を与える領域

本質的の差違が存在するか問題である。

5. アルカリに溶解した木糖リグニンの酸による再沈澱と各フラクションについて

前のアルカリによる溶解実験でえられた、リグニン溶液中のリグニンは、はげしい酸 (濃度72%以上) とアル

ニンの性質の変化は案外に少ないと見ざるを得ない。この点についてのちに報告する如く赤外吸収スペクトルにより構造の変化を調べた。

次に、多量の精製木糖リグニン (絶乾 140 g) をアルカリ (濃度 60 g/l, 20%量/対リグニン) で処理したの

ち、遠心分離した上層液 (pH=11.92) から、10ccづつとり、それぞれに適量 (1.5~7 cc) の 1 N · H₂SO₄ を加えて pH を異にする中和を行ない、析出する沈澱を再び遠心分離 (3500 r.p.m. 10分) し、沈澱層を分けて 60°C 絶乾を行なったのち、デシケーター中に放冷後、秤量、それぞれの沈澱量を求めた。その結果第7表の如く、pH 5.5 附近より沈澱が増加し pH 1.5 附近以下では再び沈澱量は減少する。本例では pH 5 及び pH 2 に二つの頂点を示めたが、これが二種の物質であるかどうかはまだ不明である。しかし、計算によると、再沈澱するリグニン量は最大値が溶解リグニン量の36%に達するにすぎず、溶解リグニンの過半は酸によって沈澱しがたい事例を示めた。前者のリグニンフラクションをβ-リグニン、後者をγ-リグニンとし、アルカリによって溶解しなかったものをα-リグニンという場合がある。

第7表 アルカリ可溶リグニンの再沈澱重量と中和pHとの関係(同一pHについては平均値)

実験番号	中和ののちのpH	精製リグニンのアルカリ溶液100gよりえられる沈澱重量g	リグニンの全溶解量(12.6g)に対する分離リグニンの割合%
35	6.7	0.0	0.0
37	6.3	0.0	0.0
40	5.7	0.9	7.2
41	5.6	0.0	0.0
42	5.0	4.5	35.6
43	4.7	2.7	21.3
44	4.6	3.6	28.5
45	4.1	2.8	22.2
46	3.9	2.7	21.4
47	3.6	2.8	15.0
48	2.8	1.9	15.0
49	2.1	2.9	23.0
50, 51	2.0	2.5	19.8
52, 53	1.9	1.9	15.0
54~57	1.8	2.1	16.0
58	1.5	1.5	11.9
59	1.4	1.2	9.6

6. 多量の試料を用いたアルカリ溶液実験とその結果

試料2~5gを用いる前実験(1~4)により、実際的方法として、アルカリ濃度を60g/lとし木糖リグニンに対し約20%の苛性ソーダを用いリグニンの過半を溶解しうること、および、このときのアルカリ溶解分の分離は少くとも一部はpH=3にすれば可能であることを知った。よってこれを詳しく確めるために、さらに多量

のリグニンについて実験を行なった。

実験試料として、40メッシュを通った粗、及び水精製木糖リグニンを1000ccビーカーにそれぞれ140gとり、別リグニンに対し20%に相当するNa₂O量のアルカリ溶液をつくり、その有効アルカリ濃度を60g/lとするアルカリ溶液を調製した。オートクレーブ(10l)を用いる加熱条件は、165~170°C、2hrとした。加熱終了ののち3lビーカーにうつし、全液量を原料の20倍量2800ccとし、これを3500r.p.m. 10分遠心分離した。

遠心分離した上層液2lを1N · H₂SO₄で中和して、pHをとる。放置ののち、再び遠心分離(3500r.p.m. 10分)した。えられた沈澱にpH=3の稀硫酸水溶液2lを加え、よく攪拌し60°C、2hr位加熱、12時間放置ののちデカンテートする。これを3回くりかえす。これを遠心分離(同条件)し、えた沈澱に蒸留水2lを加えて、加熱、放置、遠沈すること全く同様にし、これを60°Cで乾燥し、秤量、乳鉢で粉細して100メッシュを通過せしめた。

その結果：粗製木糖リグニンのアルカリ溶解上層液2l(pH=12.02, 比重1.025/9°C)より、60°C乾燥β-リグニン35gを、精製木糖リグニンのアルカリ溶解上層液2l(pH=11.92, 比重1.023/9°C)より60°C乾燥β-リグニン35.8gをえた。

一方、α-リグニンをふくむ遠心分離された残渣は、約2lの蒸留水を加えて2800ccとし遠心分離する。これを3回くりかえして水洗を終り、蒸発皿中で60°C乾燥した。

その結果：表8に示す通り粗製木糖リグニン140gより、α-リグニン72.2g、水精製木糖リグニン140gより、α-リグニン69.9gをえた。

以上の結果をまとめると表8となり、予想された通り50%を溶解し、そのまた50%、即ち、原試料リグニンの約25%をβ-リグニンとしてえた。

第8表 工業硫酸リグニンのアルカリ溶解

リグニンフラクション	粗製リグニン(L')		精製リグニン(L'')		備考
	絶乾 140g	g	絶乾 140g	g	
α-リグニン	72.2	51.5	69.9	50	測定値。不溶性残渣
β-リグニン	35.	25.	35.8	25.5	測定値。pH=3で再沈澱した分
アルカリ溶解分(β+γリグニン)	67.8	48.4	70.1	50	計算値(L-α)
γ-リグニン	32.8	23.4	34.3	24.5	計算値(L-α-β)

以上、要するに本実験法でえられる α -リグニンは50%、 β -リグニン25%、 γ -リグニン25%という結果を与えた。この実験はその後のくりかえし行なったが同様な結果を得ている。しかし、調製方法の異なったリグニン又は、前歴の異なったリグニンについては、疑問である。さらにこのようにしてえた、 α -リグニン及び可溶化した β -リグニンの性質または構造と原料の酸リグニンとの比較して、いかなる変化又は差違があるか、これらについては次報に報告する。

本研究は文務省科学研究費の補助によって行なわれたことを記し謝意を表する。

文 献

1. Fukuwatari, Sら, 福渡七郎, 井川 忠: 島根農大研究報告 12, A: 105, 1964.
2. Sykhanovski, S.I., Chudakov, M.I.: C.A. 50: 16104, 12470, 1956. (木材資源利用合理化推進本部, 新しい木材化学. 昭34, P. 315引用)

Summary

The solubility of the acid lignins polymerized by strong acids are very low. On the other hand, according to the results of these experiments, a part or major part of the technical acid lignins are able to be made soluble to the dilute alkaline aqueous solution of the concentrations under 6%, when treated at 165–160°C, 2 hours.

From the solutions of the lignins are fractionated α -, β -, and γ -fractions by neutralization with dilute sulfuric acid (pH. 3), and the yields of these fractions are obtained about 50%, 25%, and 25% respectively by treatments under the given conditions.

However, some problems about the behaviours of the other acid lignins prepared by different processes will be discussed at following studies.