

# サルフェート廃液に関する研究（第2報）

## アカマツおよびブナのサルフェート蒸解 廃液中のヒドロキシ酸—主として Saccharinic acids—について

米 沢 保 正<sup>(1)</sup>

宇 佐 見 国 典<sup>(2)</sup>

### I 緒 言

現在、サルフェート蒸解廃液は約50%濃度に濃縮後、ドル式回収法によって高収率に無機物質を回収、蒸解液に循環再使用されているが、この際対原木あたり50～55%を占める木材構成成分の蒸解によって廃液中へ反応溶出した有機物質は燃焼基材の一部として、また無機物質の還元剤としてのみ働く最も低価値利用法にとどまっている。

木材の完全利用を考える場合、いままで廃棄または低価値利用にとどまっていた副産物を最高価値で利用することの意義は非常に高く、具体的な一方向として、各種蒸解廃液の完全回収と有機物質の適切な利用をあげることができよう。

第二次世界大戦前、化学パルプの主体はサルファイト法であったが、廃液は経済的理由により全部廃棄されていたために、サルファイト法廃液利用のための開拓研究は非常に多く、ごく一部の廃液利用法として、アルコール発酵および酵母生産が若干の経済的問題を含みながらも企業化されて久しい。しかしながら、発酵残渣を含むその他大部分の未利用廃液の決定的解決策はいまだなく、最近では、国土開発の進展とともに、廃棄も困難になりつつある。そして、むしろこの廃液処理問題は蒸解法の改良という別な面から解決のきざしがみえはじめている。すなわち、戦後発展しつつある、従来のサルファイト法のCa-ベースをNa-, Mg-, NH<sub>4</sub>-ベースに替えた各種バイサルファイト法と、それらの改良法である各種多段蒸解法である。これらは種々考案された廃液回収法を付随しているが、無機薬品の回収にとどまり、廃液の完全利用の面からはほど遠く、現在のところ、パルプ産業の中心をなすにいたっていない。これはまた、プラスチックの急速な進歩により溶解パルプが斜陽化し、パルプ生産の大部分が製紙用パルプで占められるようになったこと、原木事情の悪化から原木の選択が許されなくなったこと、漂白法の発達などが需用の急増とあいまって、パルプ製造の大勢が生産サイクルの簡単で短い方法へと進んだことにも原因がある。そして、化学パルプではこの傾向に適合したサルフェート法が中心となって現在に至っている。

このような情勢下に、サルフェート蒸解廃液のほぼ完成された回収法を変えることなく有機物質を分別し、高価値利用の道を開拓することはきわめてのぞましいといえよう。

廃液有機物質を利用する場合、ある単一物質が高収率に回収されうるか、または廃液の簡単な化学的処理によって高収率の単一物質へ誘導されうるかが最も望ましい。それが許されない場合は化学的性質の

(1) 林産化学部長・農学博士 (2) 林産化学部林産化学第三科パルプ研究室

類似物質団の回収率が非常に高いことが必要であり、この場合はそれらを総括的に利用するということになる。

この目的に従ってサルフェート蒸解廃液の有機成分を大別するならば、酸性溶液から沈殿してくるクラフトリグニンと可溶性の不揮発性物質および揮発性物質に分けられ、二次的製造原料としては量的に多い前者2つに限定することができる(第2表)。

本報は、このうち、酸可溶不揮発性物質がどのような成分組成から成りたっているかを利用を前提として検索した。

酸可溶不揮発性物質は主として Saccharinic acids からなるハイドロキシ酸である<sup>1)2)</sup>。

Saccharinic acids は糖のアルカリ分解によってえられ、その分解機構は前世紀末に KILIANI<sup>3)</sup>, BRUYN および EKENSTEIN<sup>4)</sup> らによって仮説が提出されて以来ほとんど変わることなく現在に至っている。糖のアルカリ分解の研究はおもに糖の構造決定の一方法として発展し、これに関する報告はかなり多い。しかしながら、サルフェート蒸解廃液に関しては、GREEN<sup>2)</sup> が Southern pine をサルフェート蒸解した廃液中の Saccharinic acids をアニリッドとしてペーパークロマトグラフィーにより検索した報告が新しく、SAARNIO および GUSTAFSSON<sup>5)</sup>, KLASON および SEGERFELT<sup>6)</sup>, HÄGGLUND<sup>7)</sup> そして MATTSON<sup>8)</sup> らによる若干の報告をみるのみで、その組成についてはまだ明らかにされていない。もちろん、この組成は原木の種類、蒸解条件によって異なるが、一つのデータから他を類推することはある程度可能と思われるので、SAMUELSON<sup>9)</sup> らによって行なわれた、ハイドロキシ酸のイオン交換クロマトグラフィーによって分別する方法を、アカマツおよびブナをサルフェート蒸解した廃液の酸可溶不揮発性物質に適用して構成成分の分別定量を行なった。

## II 実 験

### II-1. 廃液の調製および分析

絶乾 600g 相当の気乾チップ(含水率:アカマツ 11.5%, ブナ 10.6%)を実験用立型蒸煮釜(実容積 4.85 l)に入れ、第1表の条件で蒸解した。

第1表 蒸 解 条 件  
Table 1. The cooking conditions.

| 樹 種 Wood sample                                                          | ア カ マ ツ<br>Red pine | ブ ナ<br>Beech |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------|
| 蒸 解 液 Cooking liquor:                                                    |                     |              |
| 全アルカリ (Na <sub>2</sub> O として)<br>Total alkali (as Na <sub>2</sub> O) (%) | 18                  | 15           |
| 硫 化 率 (Na <sub>2</sub> O として)<br>Sulfidity (as Na <sub>2</sub> O) (%)    | 25                  | 25           |
| 液 比 Liquor to wood ratio (cc/g)                                          | 5/1                 | 4/1          |
| 比 重 Specific gravity at 20°C                                             | 1.05                | 1.051        |
| 蒸 解 条 件 Cooking schedule:                                                |                     |              |
| 最高温度到達時間<br>Time to maximum temperature (hrs)                            | 1 1/2               | 1 1/2        |
| 最 高 温 度<br>Maximum temperature (°C)                                      | 170 ± 2             | 170 ± 2      |
| 最高温度保持時間<br>Time at maximum temperature (hrs)                            | 2                   | 2            |

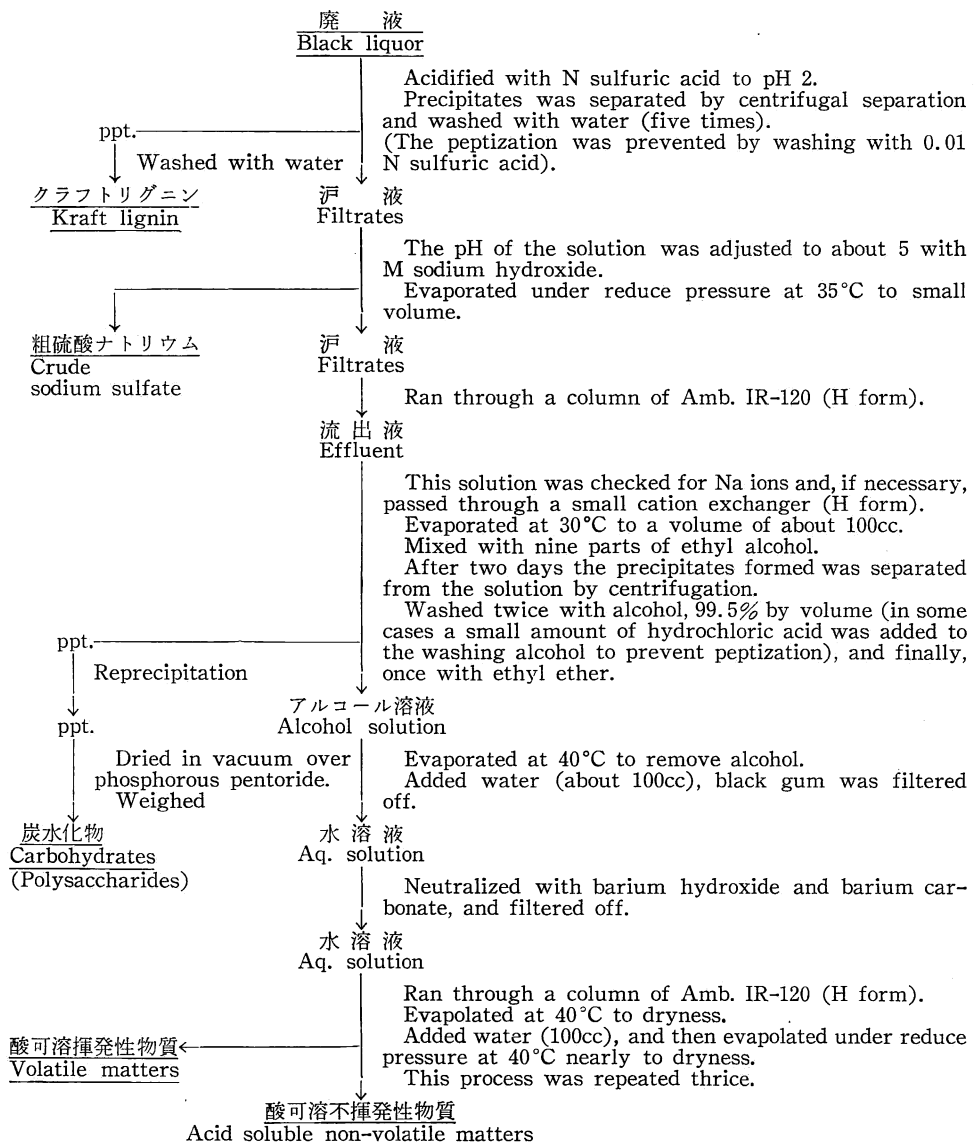
蒸解終了後、直ちに蒸釜下部バルブを開き、冷却管を通して廃液を採集した。

アカマツ蒸解廃液の採集量は 2,240g, プナ蒸解廃液では 1,830g であった。20°C における比重はおおの 1.068, 1.074 であり、パルプ収率はおおの 45.9%, 50.7% であった。

廃液の分析は第1報<sup>1)</sup>に準じて行なった。

## II-2. 廃液から酸可溶不揮発性物質の分離

第1図にしたがって行なった。



第1図 サルフェート蒸解廃液から酸可溶不揮発性物質の分離精製

Fig. 1 The separation and purification of acid soluble non-volatile matters from sulfate black liquor.

廃液を冷却しながら、1N 硫酸溶液をかく拌注入して pH 2 とするとクラフトリグニンが沈殿する。この懸濁溶液を1夜冷蔵庫に放置してから沈殿物を遠心分離し、沈殿を5回水洗する。母液と洗浄液を合わせ、水酸化ナトリウム溶液で pH を約5にしてから 35°C で減圧濃縮して約 500cc 容とする。その冷溶液から粗硫酸ナトリウムを分離、冷水—アルコール (2:1) 液で5回洗浄、母液と合わせ、これをふたたび 35°C で減圧濃縮して少量溶液とし前同様粗硫酸ナトリウムを分別する。この操作を3回繰り返した母液と洗浄液を合わせ、減圧濃縮によりアルコールを除き、水溶液とする。この水溶液はイオン交換樹脂 (Amb. IR—120, H 型) カラムを通して金属イオンを除去する。流出液を 30°C で減圧濃縮して約 200cc とする。これに9倍量の 99.5% アルコールを加えると多糖類の白濁沈殿をえる。2日間冷蔵庫に放置後、沈殿物を遠心分離し、沈殿物を 99.5% アルコールで2回洗浄、最後にアセトンで洗う。この母液を集め 30°C でアルコールを減圧下に除去し、水溶液とする。この溶液に炭酸バリウムを加え、硫酸根を硫酸バリウムとして母液除去する。母液をふたたび新しい Amb. IR—120 (H 型) を通して Ba イオンを除去、40°C でほぼ乾燥状態まで減圧濃縮し、主としてギ酸、酢酸、プロピオン酸からなる揮発酸を系外に蒸留除去する。この操作を3回繰り返す。最後に残った水溶液が酸可溶不揮発性物質である。

### II-3. 酸可溶不揮発性物質のイオン交換クロマトグラフィー

イオン交換樹脂は SAMUELSON<sup>9)</sup> にしたがって、強塩基性陰イオン交換樹脂 Dowex 1×8 (B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 型) を用いた。樹脂粒子のサイズは細かいほどよいが、市販でえられる最微粒子の 200~400mesh のものを用いた。

分別能力はカラムの長さ、口径と試料の量との関係、展開溶液の濃度、流速によって規制されるので、種々予備実験を行なった結果、アカマツ蒸解廃液には内径 7cm、樹脂高 71cm のカラムを、ブナ蒸解廃液には 7×75cm のカラムを用い、ホウ酸ナトリウムの展開溶液は前者は 0.08M の一定濃度で流し、後者は 0.07M で出発したのち有機成分の分離状態をみて逐次濃度を増加した。すなわち、流出液が 56 l に達したところで濃度を 0.08M に上げ、さらに 75 l 以後は 0.1M とした。流速は両者ともピストンポンプ (東京科学精機 KK 製、定容量微量耐蝕ポンプ “CV”) によって約 150cc/hrs に規制した。

樹脂カラムは次の方法で調整した。

10%塩酸溶液にかく拌分散させた Dowex 1×8 (Cl 型) を上記カラムに一定量を静かに流し込み、約 2cm 厚のベッドを作り、樹脂が完全沈降したらさらに同じ方法を繰り返してベッドを積み重ね、所定の樹脂高を築く。

このカラムをピストンポンプで導入された純水で洗う。流出液に硝酸銀による塩酸根の白濁反応がなくなったことを確認後、0.1M のホウ酸ナトリウム溶液を圧入流下させ、樹脂が完全に B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 型になるまでつづける。最後に簡単な水洗を行ない、カラムの一切の準備を終わる。

試料のカラムへの添加および流出液の分取は次のようにして行なった。

廃液から分離された試料の一部 (C<sub>6</sub>-Saccharinates として 11~12g) を水酸化ナトリウム溶液により pH 約 9 に中和後、約 100cc に濃縮してからカラム頭部より静かに注入、空気圧で樹脂固定相頭部に定着させ、カラム壁に付着した試料は少量の純水と 0.005M ホウ酸ナトリウム溶液で洗浄した。

ホウ酸ナトリウム溶液で展開流出した液は 20cc ずつフラクションコレクターに分取し、適当な間隔を置いて SAMUELSON<sup>9)10)</sup> の方法にしたがい分析を行なった。

分取流出液の分析法は次のとおりである。

分取流出液の 10cc をピペットで 0.1N 重クロム酸カリウム溶液 10cc を正確に含む 500cc のエレンマイヤーフラスコに採り, これに濃硫酸 30cc を加える。湯煎上で 20 分間加熱後, 冷却して 400cc の純水を加える。さらに十分に水冷してから 30% ヨードカリウム溶液 10cc を加え, 0.05N チオ硫酸ナトリウム溶液でデンプン変色点まで適定, 流出液の有機成分を重クロム酸カリウム消費量で表わす。

#### II-4. 各フラクションバンドの同定

各フラクションバンドの同定は主としてペーパークロマトグラフィーにより行なった。1 部バンドについては官能基の定性, その誘導体の赤外線吸収スペクトルおよび元素分析等から成分の推定を試みた。

##### II-4-1. ペーパークロマトグラフィーによる同定

濾紙は東洋濾紙 No. 51 および No. 51A を用い, 濾紙の長さは 45cm, 展開距離は約 35cm とした。主として降下法を用いたが, 目的により上昇法でも行なった。

展開溶媒, 検出剤は次のとおりである。

展開溶媒

Ethyl acetate : Acetic acid : Water (10 : 1.3 : 1v/v), (9 : 2 : 3v/v)

n-Butanol : Acetic acid : Water (4 : 1 : 2v/v)

Ethyl acetate:Pyridine : Water (40:11 : 6v/v), (10 : 4 : 3v/v)

n-Butanol : Ethanol : Acetic acid : Water (45 : 5 : 1 : 49v/v)

Butanol : Pyridine : Water (6 : 4 : 2v/v)

n-Butyl acetate : Pyridine : Ethanol : Water (8 : 2 : 2 : 1v/v)

Ethyl acetate : Acetic acid : Formic acid : Water (18 : 3 : 1 : 4v/v)

検出剤

Hydroxylamine-FeCl<sub>3</sub><sup>11)</sup>

K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>-Acetone<sup>12)</sup>

AgNO<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH

0.1% Ethanolic bromophenol blue (pH 6 with Oxalic acid)

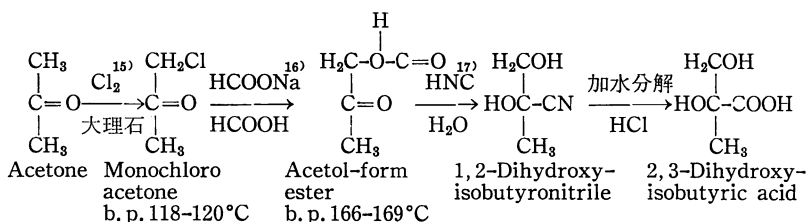
p-Anisidine-Trichloroacetic acid<sup>13)</sup>

2% NaJO<sub>4</sub>-Schiff's reagent<sup>14)</sup>

##### II-4-2. 標品の調製

- a. Glycolic acid;
  - b. Lactic acid;
  - c. β-Hydroxy propionic acid;
  - d. d, l-2, 3-Dihydroxy-isobutyric acids;
- } 市販品を使用した。

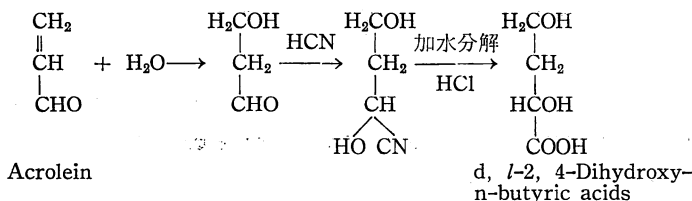
次の順序にしたがって調整した。



フェニールヒドラジットの m.p. は 107°C であった。

e. d, l-2, 4-Dihydroxy-n-butyric acids;

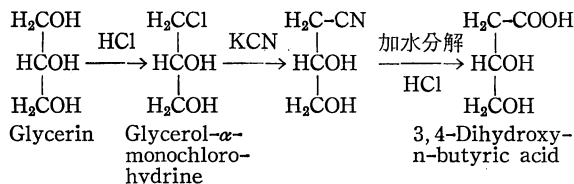
GLATTFELD および SANDER<sup>18)</sup> にしたがって調製した。



精製はプルシン塩としたものを再分解して行なった。キニーネ塩の m.p. は 149°C であった。

f. 3,4-Dihydroxy-n-butyric acid;

NEF<sup>19)</sup> にしたがって調製した。



プルシン塩の原素分析の結果は次のとおりであった。C : 60.86%, H : 6.90%, N : 5.32%,  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$

・  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  からの計算値は C : 60.89%, H : 6.81%, N : 5.26% である。

GLATTFELD および MILLER<sup>20)</sup> にしたがって、プルシン塩 (m.p. 169~170°C) をアルカリ分解して遊離酸とした。このフェニールヒドラジッドの m.p. は 100~101°C であった。

g.  $\text{C}_6$ -metasaccharinic acids;

L-アラビノースを 8N 水酸化ナトリウム溶液により、密封チューブ中で、8hrs, 80~85°C に加熱して調製した<sup>21)</sup>。精製はその Ca 塩から行なった。キニーネ塩の m.p. は 160~163°C であった。

h.  $\alpha$ -D-Glucosaccharinic acid;

KENNER および RICHARDS<sup>22)</sup>, KILIANI<sup>23)</sup> にしたがった。

D-フラクトース (10g) を消石灰水溶液 (10g/200cc) に14日間、ときどきかく拌しながら放置した。そして、遊離酸シロップのエーテル抽出物からえた針状結晶をアセトンから再結した。m.p. 164°C,  $[\alpha]_D^{20}$  93.1 (C.2 in  $\text{H}_2\text{O}$ )。

i.  $\alpha, \beta$ -D-Glucoisosaccharinic acids;

CORBETT および KENNER<sup>23)</sup>, KILIANI<sup>24)</sup> にしたがって、ラクトースを石灰溶液に4日間浸漬放置してできた Ca-Glucoisosaccharinic acids から精製した。サク酸エチルから再結した  $\alpha$ -D-Glucoisosaccharinic acid の m.p. は 95~96°C であった。そのプルシン塩の m.p. は 160~161°C, 原素分析の結果は C : 60.82%, H : 7.00%, N : 5.00%,  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  からの計算値は C : 60.61%, H : 6.67%, N : 4.88% である。70~95% アルコール溶液に不溶の Ca 塩は  $\beta$ -D-Glucoisosaccharinic acid であり、そのプルシン塩の m.p. は 193~200°C であった。

j.  $\alpha, \beta$ -D-Glucometasaccharinic acids;

KENNER および RICHARDS<sup>25)</sup> にしたがって、3-O-メチルグルコースを石灰溶液に7日間放置してできた

Ca-Glucometasaccharinic acids から精製した。アセトンから再結した  $\beta$ -D-Glucometasaccharinic acid の m. p. は  $88\sim 92^{\circ}\text{C}$  であった。60~82% アルコール溶液に不溶の Ca 塩は Ca- $\alpha$ -D-Glucometasaccharinic acid であるが、その遊離酸の m. p. は  $103\sim 104^{\circ}\text{C}$  であった。ブルシン塩の元素分析結果は次のとおりであった。C : 53.81%, H : 7.41%, N : 4.30%;  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{D}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  からの計算値は C : 53.86%, H : 7.17%, N : 4.33% である。

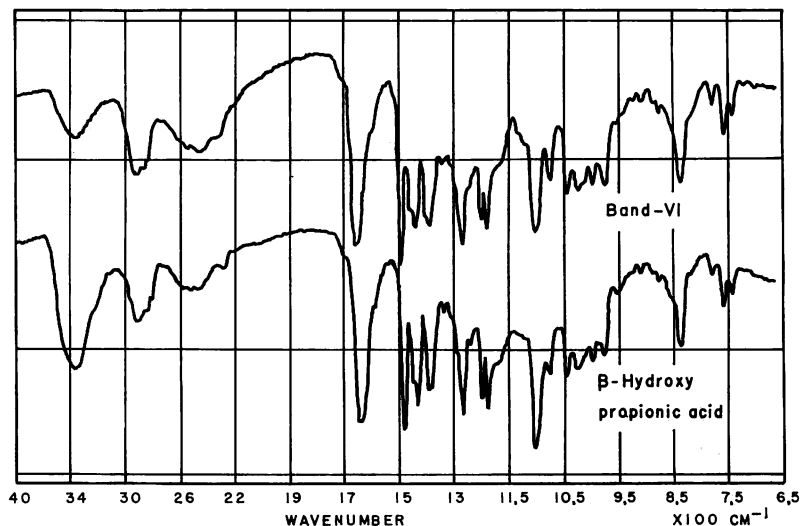
#### II-4-3. バンド II~VI の同定

バンド II~VI についてはペーパークロマトグラフィーによる同定のほかに官能基の定性を行ない、試料のやや多いバンド VI はブルシン塩となし、赤外線吸収スペクトルをとり、標品と比較した。

バンド II の少量試料に酸性硫酸カリウム 0.5g を加えて加熱するとアクロレインの刺激臭を強烈に発したので、アクロレイン反応は + である。

バンド III および IV の少量試料に 0.5% ニトロプルシッドナトリウム溶液 ( $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を加え、水酸化カリウム溶液でアルカリ性になると、前者は青褐色に、後者は黄褐色となり Bitto 反応は + であった。また、亜硫酸で脱色したフクシン溶液 (シッフ試薬) を加えると赤紫色になったので Schiff 反応も + である。その他、BAUDISCH および DEUEL<sup>26)</sup> にしたがって、少量の各試料に O-アミノベンズアルデヒド (O-ニトロベンズアルデヒドを硫酸鉄とアンモニア水により還元生成<sup>27)</sup>) 30mg を含む少量のアルコール溶液を加え、水酸化カリウム溶液で十分にアルカリ性にしてから突沸を避けるために一片の沸石を入れ、直火で約 1/3 容に濃縮し、冷却後、塩酸溶液で微酸性とした。この溶液を固形重炭酸ナトリウムによりリトマスでアルカリ性にしてから紫外線下に置くと、前者は螢光を発するが、後者は何の反応も示さなかった。

バンド IV は常法によりブルシン塩となし、エタノールから再結した。m. p.  $120\sim 124^{\circ}\text{C}$  (Decomp.), 元素分析の結果は C : 59.84%, H : 6.99% であった。 $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  からの計算値は C :



第2図 バンド-VIおよび $\beta$ -ハイドロキシプロピオン酸の  
ブルシン塩の赤外線吸収スペクトル

Fig. 2 Infrared spectra of brucine salts of Band-VI (Fig. 3 and 4)  
and  $\beta$ -Hydroxy propionic acid.

59.99%, H: 6.97% である。これの赤外線吸収スペクトルを  $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸のブルシン塩のそれと比較したのが第 2 図である。プリズムは KBr (600mg) を用いた。

### III 結 果 と 考 察

サルフェート蒸解廃液を大きな項目に分別定量した結果は第 2 表に示されているが、原木が異なることによって廃液中の有機成分組成にかなりの差異が認められた。アカマツ蒸解廃液はブナ蒸解廃液に比べてクラフトリグニンと酸可溶不揮発性物質を多く含み、アルコール不溶性物質（“溶出”ヘミセルロース）が少なく、揮発酸も少ないものと推測される。原木の炭水化物含有量はアカマツよりもブナに多く、特にヘミセルロース含有量が多いから、それらのアルカリ分解生成物である酸可溶不揮発性物質も必然的にアカマツ蒸解廃液よりも、ブナ蒸解廃液中に多く含まれていなければならないはずであるが、結果はその逆であったということは特筆すべきであろう。

この原因として、まず蒸解条件の差異をあげることができる。しかしながら、SIMONSON<sup>28)29)</sup> は、マツとカバを同一条件で蒸解した廃液中の“溶出”ヘミセルロースを検索して、蒸解過程のいずれの段階でもカバの方が多いことを指摘している。また、第 2 表から、次のような概算をしてみる。パルプ収率から廃液中に溶出した木材成分を算出すると、だいたいブナでは 49.3%、アカマツでは 54.9% となる。さらに、これより廃液中の酸不溶性のリグニン分を除くと、酸可溶性物質はおおの 27.9%、25.6% 程度になる。したがって、この構成成分である酸可溶不揮発性物質とアルコール不溶性物質の和は、その他の構成成分の含有量に大きな差がないとすれば、ブナ蒸解廃液に多く含まれるとも、両者間にそれほど大きな差異があるとは考えられない。しかし、結果はアカマツ蒸解廃液に比較して約 37% も少なかった。これらのことは、ブナがアカマツよりも緩条件で蒸解されているために、ブナ蒸解廃液中の酸可溶不揮発性物質がアカマツ蒸解廃液のそれよりも少ないのだとはいえないことを立証しよう。

木材ヘミセルロースは蒸解中に大部分溶出するから<sup>80)81)82)</sup>，“溶出”ヘミセルロースはブナの蒸解廃液

第 2 表 サルフェート蒸解廃液の分析結果  
Table 2. Analysis of sulfate black liquor.

(原木 100g に対する含有成分の g 数)  
(Grams of materials contains per 100g of wood)

| 樹 種 Wood sample                                                 | アカマツ<br>Red pine | ブナ<br>Beech  |
|-----------------------------------------------------------------|------------------|--------------|
| 全固形物 Total solid content                                        | 79.8             | 70.3         |
| 有機物質 Organic matters:                                           | 60.3             | —            |
| 酸可溶性物質 Acid soluble                                             |                  |              |
| 酸可溶不揮発性物質<br>Non-volatile matters<br>(Mainly saccharinic acids) | 18.0             | 10.5         |
| 酸可溶揮発性物質 Volatile matters                                       | 4.9              | —            |
| アルコール不溶性物質<br>Alcohol insoluble matters<br>(Polysaccharides)    | Trace            | About<br>0.9 |
| 酸不溶性物質 Acid insoluble matters<br>(So-called kraft lignin)       | 28.5             | 21.4         |



の方が必然的に多いことになるが、この場合、“溶出”へミセルロースの崩壊速度が問題となる。そして、その主要因に木材へミセルロースの構成をあげることができよう。

針葉樹材へミセルロースの60~70%を占めるグルコマンナン<sup>33)34)35)</sup>は広葉樹材へミセルロースの主体をなす4-O-メチルグルクロノキシラン<sup>33)</sup>(約90%)よりも蒸解による溶出速度が速い<sup>30)31)</sup>。針葉樹材蒸解廃液中の“溶出”へミセルロースは蒸解初期からほとんどマンノースを含まず、ガラクトースおよびアラビノースは蒸解後期においてもかなりの割合を占めるから<sup>28)</sup>、熱アルカリ溶液に対するグルコマンナンおよびガラクトマンナンの抵抗性は低い。これに対してアラビノガラクトンは非常に強い抵抗性を示すけれども、含有量が少ないからここでは無視されよう。

針葉樹材へミセルロースの15~30%を占めるキシランは溶出を速める4-O-メチル- $\alpha$ -D-グルクロン酸基<sup>30)36)</sup>を広葉樹材よりも多くC<sub>2</sub>-位に持ち<sup>37)</sup>、C<sub>3</sub>-位に溶出をおくらせ、かつ熱アルカリ溶液に抵抗性のアラビノフラノース基を持つ<sup>38)39)</sup>。前者は蒸解の進行とともにキシラン主鎖からはずれ<sup>29)40)</sup>、アラビノキシラン量が増加すると考えられるので、広葉樹材キシランよりも溶出速度がおそく、崩壊もかなり阻止されるといえる。

しかしながら、広葉樹材キシランは針葉樹材キシランよりも重合度が高く<sup>41)42)</sup>、繊維内分布も針葉樹材ではS<sub>2</sub>(第2次膜)+S<sub>3</sub>(第3次膜)>S<sub>1</sub>(転移層)>S<sub>2</sub>≒M(中間層)+P(第1次膜)とS<sub>3</sub>層に多いのに対し、広葉樹材ではS<sub>2</sub>>S<sub>1</sub>>S<sub>2</sub>+S<sub>3</sub>>M+Pの順であり、S<sub>2</sub>層に特に多いこと<sup>43)</sup>、4-O-メチルグルクロノキシランは4-O-メチルグルクロノアラビノキシランほどではないがかなり熱アルカリ溶液に抵抗性があり、4-O-メチルグルクロン酸基はキシラン主鎖のPeeling off反応には関係しないといわれていること<sup>44)</sup>などから、両者間の蒸解による溶出、崩壊にそれほど極端な差異があるとは考えられない。

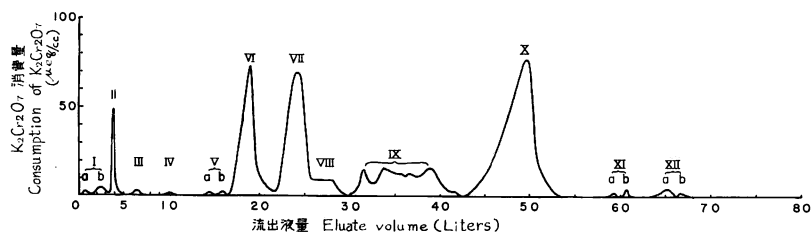
針葉樹材のグルコマンナン、広葉樹材の4-O-メチルグルクロノキシランに含まれているO-アセチル基<sup>45)46)</sup>は蒸解液の浸透を助け<sup>47)</sup>、溶出を速めるが<sup>40)</sup>、蒸解初期において速やかに切断消失する<sup>30)</sup>から無視される。

これらのことから、原木のへミセルロース量がアカマツに比べてブナに著しく多く、かつ熱アルカリ溶液に対する崩壊抵抗性が比較的に強いために、廃液中の“溶出”へミセルロース量はブナに多いといえる。

このことはまた、ハイドロキシ酸量がブナ蒸解廃液に少ない原因の一つでもあるが、極端に少ないことの理由づけとしては、あまりにも希薄である。

廃液中のハイドロキシ酸量はセルロースおよび溶出された炭水化物の崩壊に依存するとみられるから、蒸解条件、蒸解液の浸透速度、特に繊維軸直角方向への浸蝕、マイクロフィブリルの構造とセルロース重合度、へミセルロースの糖構成および繊維内分布との関係、生成ハイドロキシ酸の二次分解など雑多な原因をあげることができる。しかしながら、両樹種間の繊維細胞のミクロ的な「構造と化学的特性」がまだつまびらかでないので明確な論証はできないが、繊維細胞の侵害は、両樹種間の繊維構造の差異による蒸解液の繊維軸直角方向への浸透の遅速、繊維第二次膜層のへミセルロース含有量の差異<sup>48)</sup>などによる蒸解に対するセルロース保護作用の大小から類推して、アカマツよりもブナの方が小さいといえる。一方、セルロースのpeeling off反応に大いに関係すると思われる重合度は両樹種間にさほど大きな差があるとは思われない。

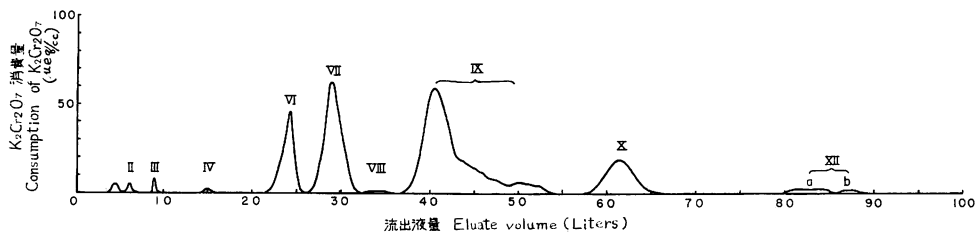
したがって、繊維細胞の組織的差異を含む、蒸解に対するへミセルロースのセルロース保護作用がブナ蒸解廃液中のハイドロキシ酸量を低下させており、さらにへミセルロースのアルカリ崩壊はSaccharinic



第3図 アカマツサルフェート蒸解廃液中の酸可溶不揮発性物質をイオン交換クロマトグラフィーにより分別した結果

Fig. 3 Separation of acid soluble non-volatile matters in sulfate black liquor of AKAMATSU (Red pine).

Column : 7×71cm; Dowex 1×8 (borate form, 200~400 mesh).  
Eluant : 0.08M sodium tetraborate.  
Flow rate : 150 cc/hrs.



第4図 プナサルフェート蒸解廃液中の酸可溶不揮発性物質をイオン交換クロマトグラフィーにより分別した結果

Fig. 4 Separation of acid soluble non-volatile matters in sulfate black liquor of BUNA (Beech).

Column : 7×75cm; Dowex 1×8 (borate form, 200~400 mesh).  
Eluant : 0.07 M sodium tetraborate which was increased to 0.08 M at 56 liters and to 0.1 M at 75 liters.  
Flow rate : 150 cc/hrs.

acids を生成するよりも揮発酸などのより低分子化合物を生成する率が高いと推察される。

アカマツおよびプナ蒸解廃液の酸可溶不揮発性物質を、イオン交換樹脂カラムクロマトグラフィーにより分別した結果は第3図および第4図のとおりであった。

両者ともに中間部のフラクションバンド (IX) の分離が悪い。予備実験として、イオン交換クロマトグラフィーの条件を種々変えて行なったにもかかわらず、良い結果はえられなかった。また、アカマツ蒸解廃液のバンド IX について長さ 91cm, 直径 2cm のカラムを用い、0.07M ホウ酸ナトリウム溶液を展開溶媒としてクロマトグラフィーを行なったが、同様にシャープな分離はえられなかった。

第3, 4図の曲線が描くピークの面積から各バンドの占める割合を算出し、かつペーパークロマトグラフィーを主体とした検索により決定された成分を列記すると、第3表のようになる。

バンド I は大部分アラビノースからなり、バンド I-b に痕跡のヘキソースが認められた。試料を廃液から分別処理する過程において、9倍量のアルコール溶液からヘミセルロースを沈殿分離したが、これにもれた糖は少なくともアルコール可溶性の単糖類でなければならない。しかるに、アルコール溶液に対する溶解度がかなり高いキシロースが認められなかったということから、廃液中のキシロースは多糖類の形

第3表 サルフェート蒸解廃液中に含まれている酸可溶不揮発性物質の構成成分とそれらの量的関係

Table 3. The constituents and amount of acid soluble non-volatile matters in sulfate black liquor fractionated by ion exchange chromatography.

| バンド<br>No.      | 構成成分とその分子式<br><br>Constituents and its formulas                                                                                                                        | アカマツ廃液<br>AKAMATSU<br>black liq.                          |                         | ブナ 廃 液<br>BUNA<br>black liq.                              |                         |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------|
|                 |                                                                                                                                                                        | 重量百分率 Per cent by weight (%)                              |                         |                                                           |                         |
|                 |                                                                                                                                                                        | 対不揮発<br>性 物 質<br>Based on<br>non-vo-<br>latile<br>matters | 対原木<br>Based on<br>wood | 対不揮発<br>性 物 質<br>Based on<br>non-vo-<br>latile<br>matters | 対原木<br>Based on<br>wood |
| I {<br>a<br>b   | Arabinose,<br>Arabinose, Hexose (trace)                                                                                                                                |                                                           |                         |                                                           |                         |
| II              | Glycerol, $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$                                                                                      |                                                           |                         |                                                           |                         |
| III             | Unidentified substances                                                                                                                                                |                                                           |                         |                                                           |                         |
| IV              |                                                                                                                                                                        |                                                           |                         |                                                           |                         |
| V {             |                                                                                                                                                                        |                                                           |                         |                                                           |                         |
| VI              | $\beta$ -Hydroxy propionic acid, $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$                                                                                 | 16.81                                                     | 3.0                     | 11.72                                                     | 1.2                     |
| VII {           | Glycolic acid, $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$                                                                                                              | 24.36                                                     | 4.4                     | 24.72                                                     | 2.6                     |
| VIII {          | Lactic acid, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$                                                                                                              |                                                           |                         |                                                           |                         |
|                 | d, l-2, 3-Dihydroxy isobutyric acids,<br>$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{COOH}$                                                    |                                                           |                         |                                                           |                         |
| IX {            | d, l-2, 4-Dihydroxy n-butyric acids,<br>$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$                                                      | 15.93                                                     | 2.9                     | 47.93                                                     | 5.0                     |
|                 | $\alpha$ , $\beta$ -3, 4-Dihydroxy n-butyric acids,<br>$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$                                       |                                                           |                         |                                                           |                         |
|                 | C <sub>6</sub> -Saccharinic acids, C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>                                                                                       |                                                           |                         |                                                           |                         |
|                 | $\alpha$ , $\beta$ -D-Glucosaccharinic acids,<br>$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{COOH}$    |                                                           |                         |                                                           |                         |
| X {             | $\alpha$ , $\beta$ -D-Glucoisosaccharinic acids,<br>$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOH}$ | 41.43                                                     | 7.4                     | 12.33                                                     | 1.3                     |
| XI {<br>a<br>b  | Unidentified substances                                                                                                                                                | 0.37                                                      | 0.1                     | 0                                                         | 0                       |
| XII {<br>a<br>b | $\beta$ -D-Glucometasacchrinic acids,<br>$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$             | 0.81                                                      | 0.2                     | 1.72                                                      | 0.3                     |
|                 | $\alpha$ -D-Glucometasacchrinic acids,                                                                                                                                 | 0.29                                                      |                         | 0.69                                                      |                         |
|                 |                                                                                                                                                                        |                                                           | 100.00                  | 18.0                                                      | 100.00                  |

で存在し<sup>28)</sup>, Peeling off 反応によって切断分離されると同時に他の化合物に変わるものと考えられる。4-O-メチルグルクロアラビノキシランやアラビノガラクトンから、いわゆる Stopping 反応<sup>48)</sup>により崩壊して廃液中に溶出したアラビノースはかなり熱アルカリに安定であることを示している。

バンドIIはグリセリンであった。アクロレン反応を示す。

バンドIIIおよびIVの小さなピークはつまびらかでない。定性的にはアルデヒド基の存在を示す。Bitto 反応, Schiff 反応いずれも+であった。0-アミノベンズアルデヒドとの反応ではバンドIIIが強い青蛍光を示したが、バンドIVではみられなかった。これだけから化合物を類推することは非常に危険であるが、バンドIIIはアセトール、バンドIVはメチルグリオリケザルではないかと思われる。前者はグルコースのアルカリ分解の際に生成されることを BAUDISCH<sup>49)</sup> は報告している。後者は b. p. が 72°C であるから、普通酸可溶揮発性物質中に存在するもので、熱アルカリ溶液中では大部分乳酸に変質するから (図式 V, VI), その量は非常に少ないと想像される。

バンドVIは遊離状態で濃縮すると縮合性のかなり不安定な物質であり、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸で

あると断定された。

バンド VII ~ XII は、ペーパークロマトグラフィーによって、明らかに第3表に示された物質であることを確認した。

アカマツおよびブナ蒸解廃液間の各バンドの割合を比較すると次のような特徴がみられる。

1.  $C_6$ -isosaccharinic acids はアカマツ蒸解廃液に最も多く含まれ、酸可溶不揮発性物質に対する割合は約2/5であったが、ブナ蒸解廃液ではそれよりもかなり少なく約1/10であった。

2. ブナ蒸解廃液の最多構成成分は  $C_4$ -,  $C_5$ -saccharinic acids および  $\alpha$ ,  $\beta$ -D-Glucosaccharinic acids からなるバンド IX であって、酸可溶不揮発性物質の約半分を占め、そのうち特に d, l-2, 4-Dihydroxy-n-butyric acids が多い。

3. 乳酸およびグリコール酸を含むバンド VII は両廃液ともに酸可溶不揮発性物質に対する割合は同程度で約1/4を占め、2番目に多い成分であった。廃液中の酸可溶不揮発性物質とほぼ比例関係にある。

アカマツ蒸解廃液における乳酸とグリコール酸の比率はペーパークロマトグラフィーのスポットの大きさから約3.3:1と推測された。

4.  $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸は両廃液ともに比較的多く含まれており、アカマツ蒸解廃液の含有率

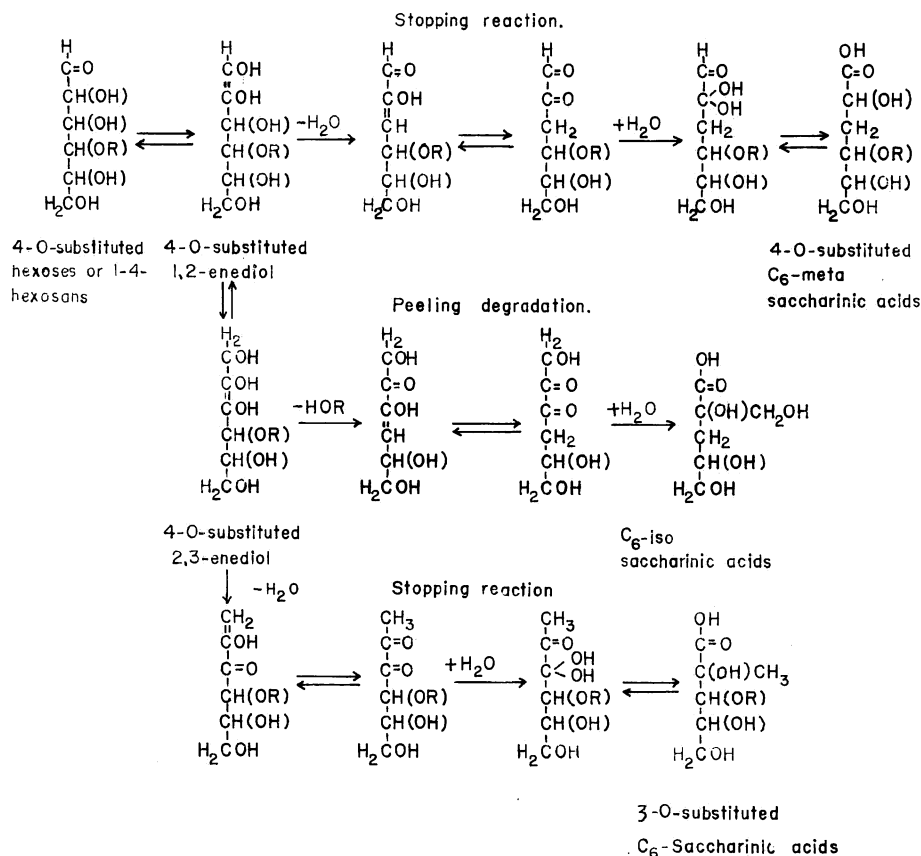


図 式 I. 4-O-置換ヘキソースまたは1-4ヘキソザンのアルカリ分解

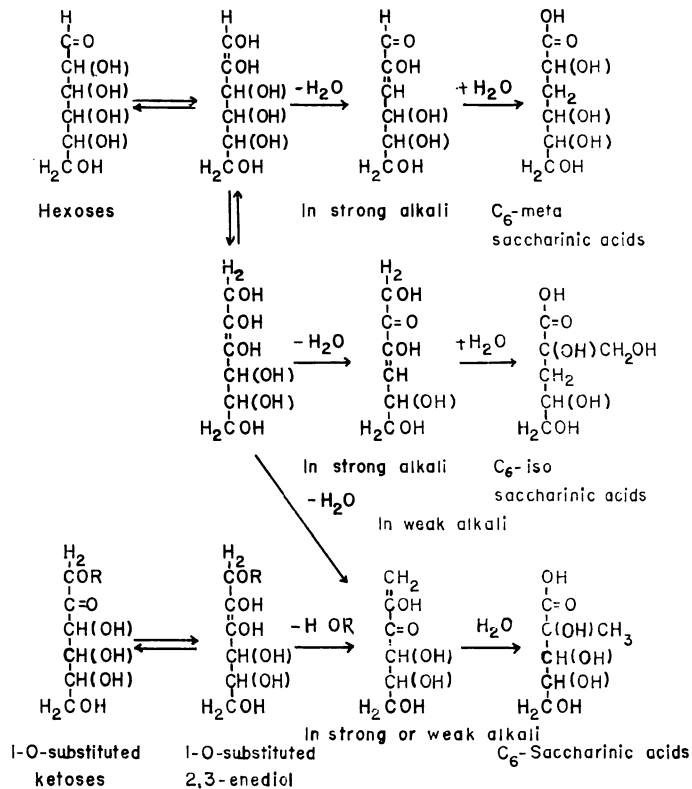
Scheme I. Reactions of 4-O-substituted hexoses or 1-4 hexosans in alkali solution.

はブナ蒸解廃液よりも多い。

ブナ蒸解廃液はアカマツ蒸解廃液に比べて  $C_4$ -,  $C_5$ -saccharinic acids が多く,  $C_6$ -saccharinic acids が非常に少ないが, これは原木ホロセルロースの糖構成に由来し, ブナの場合は特にペントーザンが多いため, その保護作用によってセルロースの崩壊が阻止されていることを証明している。

$C_6$ -isosaccharinic acids は 4-置換糖から 2,3-enediol を中間体として誘導されるから (図式 1), ブナの場合大部分セルロースの崩壊によると解釈される。これに対して, アカマツではセルロース, グルコマンナン, ガラクトマンナンから生成され, 広葉樹材よりもペントースの保護作用が小さいためにその量が非常に多いといえよう。なお, LINDBERG ら<sup>50)</sup> は 1-4 結合のキシロビオース, マンノビオースおよびセロビオースを 0.02M のアルカリ溶液で処理した場合, 1-4 結合の切断はキシロビオースが最も容易であったが, 崩壊停止反応 (Stopping reaction) はいちばん強く, 反応温度の上昇とともにその差が小さくなることを報告している。

セルロースを初めとする 1-4 ヘキソースの還元性末端基は 1,2-enediol 中間体から  $C_6$ -metasaccharinic acids となるか<sup>51)52)</sup>, 2,3-enediol 中間体から  $C_6$ -Saccharinic acids になって<sup>52)</sup> アルカリ崩壊を抑制する (図式 I)。しかしながら, 熱強アルカリ溶液中における崩壊抑制反応は大部分前者の誘導過程を通り<sup>53)54)</sup>, 2,3-enediol からは大部分  $C_6$ -isosaccharinic acids を分離溶出するものとみられる。



図式 II. ヘキソースおよび 1-O-置換ヘキソースのアルカリ崩壊  
Scheme II. Degradations of hexoses and 1-O-substituted hexoses in alkali solutions.

廃液中の  $C_6$ -Saccharinic acids は  $C_6$ -isosaccharinic acids に比べて非常に少なく、ブナ蒸解廃液の含有量はアカマツ蒸解廃液よりもやや低い。 $C_6$ -Saccharinic acids はヘキソースおよび 1-置換ケトースから生成される (図式 II)。

ヘキソースは弱アルカリ溶液中において  $C_6$ -Saccharinic acids を生成する割合が高く、強アルカリ溶液では  $C_6$ -meta および  $C_6$ -isosaccharinic acids を生成する割合が高い<sup>55)</sup>。しかるに、廃液中に  $C_6$ -metasaccharinic acids は非常に少なく、RICHARDS ら<sup>56)</sup> もこのことをセルロースアルカリ崩壊において指摘しているように、後者の誘導過程を優勢に通るが、前者の誘導過程を通る場合は中間体の炭素鎖切断反応 (図式 VI) が優勢になると推察される。また、セルロースを初めとする 1-4 ヘキソザンの非還元性末端基もこの条件内にあり、この場合は  $C_6$ -Saccharinic acids を生成するはずである。

$\alpha$ ,  $\beta$ -D-Glucosaccharinic acids は D 型のグルコース、マンノース、アロースおよびアルトロースなどから生成され、ガラクトース、グロースおよびイドースからは  $\alpha$ ,  $\beta$ -D-Galactosaccharinic acids を生成する。一般のパルプ原木ではサルフェート蒸解によって  $\alpha$ ,  $\beta$ -D-Glucosaccharinic acids を生成しても、 $\alpha$ ,  $\beta$ -D-Galactosaccharinic acids を生成する可能性は非常に小さく、特に広葉樹材ではその可能性は皆無であるとみてさしつかえない。いずれにしても  $C_6$ -Saccharinic acids はアルカリ溶液中にヘキソースとして溶出されやすい材ほどその量が多いことになる。

$C_5$ -saccharinic acids は、炭糖類のアルカリ崩壊と同じようなメカニズムにより<sup>48a) 50) 57) 58)</sup>、廃液中に主として  $C_5$ -isosaccharinic acids として存在し (図式 III)、キシラン末端基は  $C_5$ -meta または  $C_5$ -Sac-

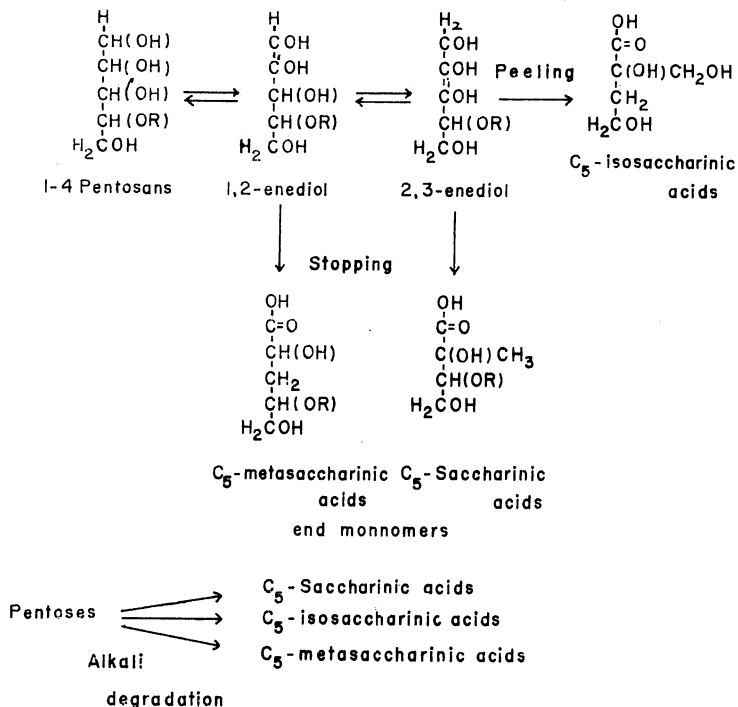
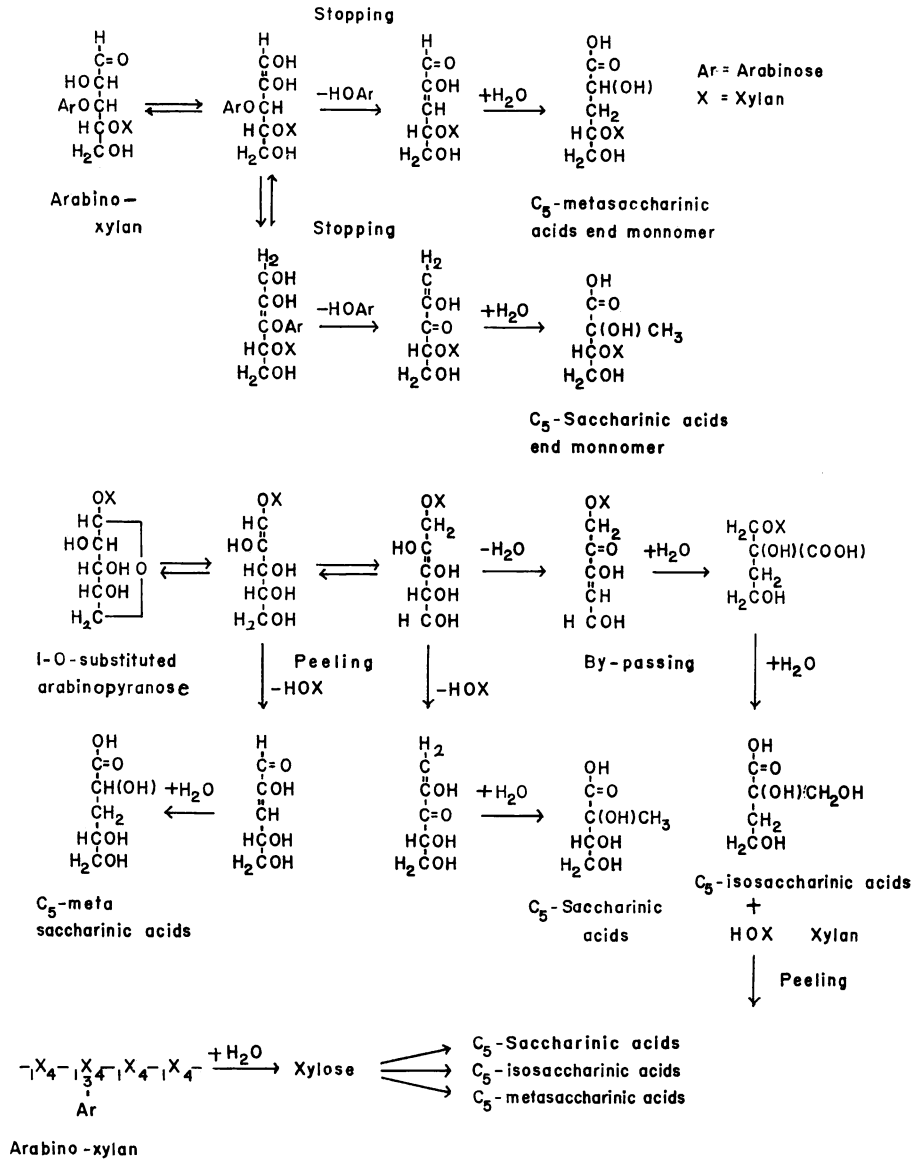


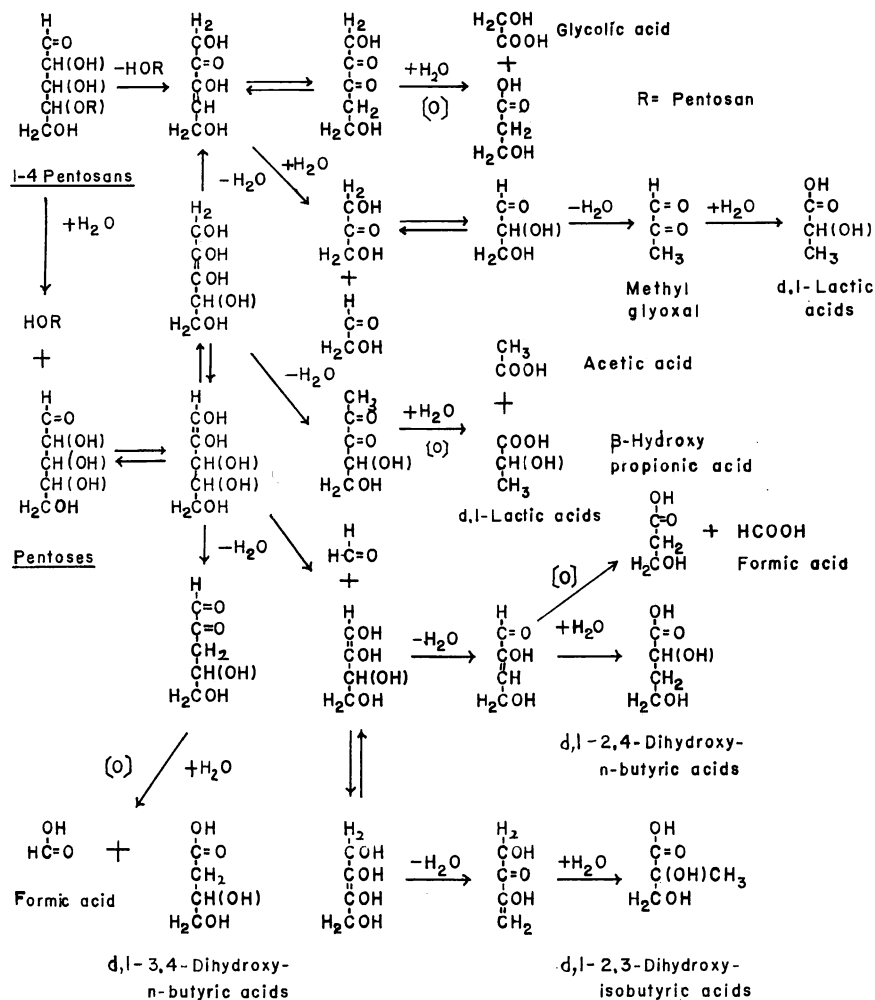
図 式 III. 1-4-ペントースおよびペントースのアルカリ崩壊  
Scheme III. Degradations of 1-4 pentosans and pentoses in alkali.



図式 IV. アラビノキシランのアルカリ崩壊  
Scheme IV. Reaction of arabino-xylan in alkali solution.

charinic acids となりアルカリ崩壊を阻止するものと考えられる。

アラビノキシランにおいては、最初の側鎖のところでアルカリ崩壊が止まらないとするならば、まず D.P. が下がり、第2にアラビノース側鎖の比率が増加し、C<sub>5</sub>-isosaccharinic acids のほかに少量の C<sub>5</sub>-meta および C<sub>5</sub>-Saccharinic acids を生成する。そして、アラビノース末端基においてアルカリ崩壊速度が非常ににぶり、C<sub>5</sub>-Saccharinic acids 末端基を形成する度合がキシランよりも高く、アルカリ安定性を増す (図式IV)。しかしながら、そのさい ASPINALL ら<sup>48)</sup> はアラビノース側鎖の比率が増加するにつれて乳酸を初めとする低分子化合物の生成が比較的多くなり、そしてキシランも崩壊の進行とともに同じよう



図式 V. 1-4 ペントザンおよびペントースのアルカリ切断反応  
Scheme V. Fragmentations of 1-4 pentosans and pentoses in alkali.

な傾向にあることを指摘している。ブナ蒸解廃液中の C<sub>5</sub>-Saccharinic acids が予想外に少なく、C<sub>4</sub>-saccharinic acids が非常に多かったことから、ペントーザンの熱強アルカリ溶液中における崩壊は炭素鎖の切断反応が優勢に行なわれるといえる。この場合、その分解生成物と思われる d, l-2,4-Dihydroxy-n-butyric acids が非常に多かったが、この生成機構について、ASPINALL らは<sup>57)</sup>、1N 水酸化ナトリウム溶液中に放置したキシランからは C<sub>5</sub>-isosaccharinolactone のみを与えるが、α, β-C<sub>5</sub>-metasaccharinic および d, l-2,4-Dihydroxy-n-butyric acids はキシロースからのみえられ、キシロピオースおよびキシロトリオースはこれらの酸をすべて生成するという事実より、これら低重合キシランのアルカリ崩壊は 1-4 結合が切れて新たに還元末端基を生ずる斬減反応をとまうと想定した。これは LINDBERG ら<sup>50)</sup> の報告と一致する。熱強アルカリ溶液中では比較的高重合のキシランにおいてもこの斬減反応が活発となり、キシロースの 1,2-enediol 中間体の二重結合が切断して d, l-2,4-Dihydroxy-n-butyric acids を生成するものと考えられる (図式 V)。また、2,3-enediol からはグリコール酸および乳酸がえられると推察される

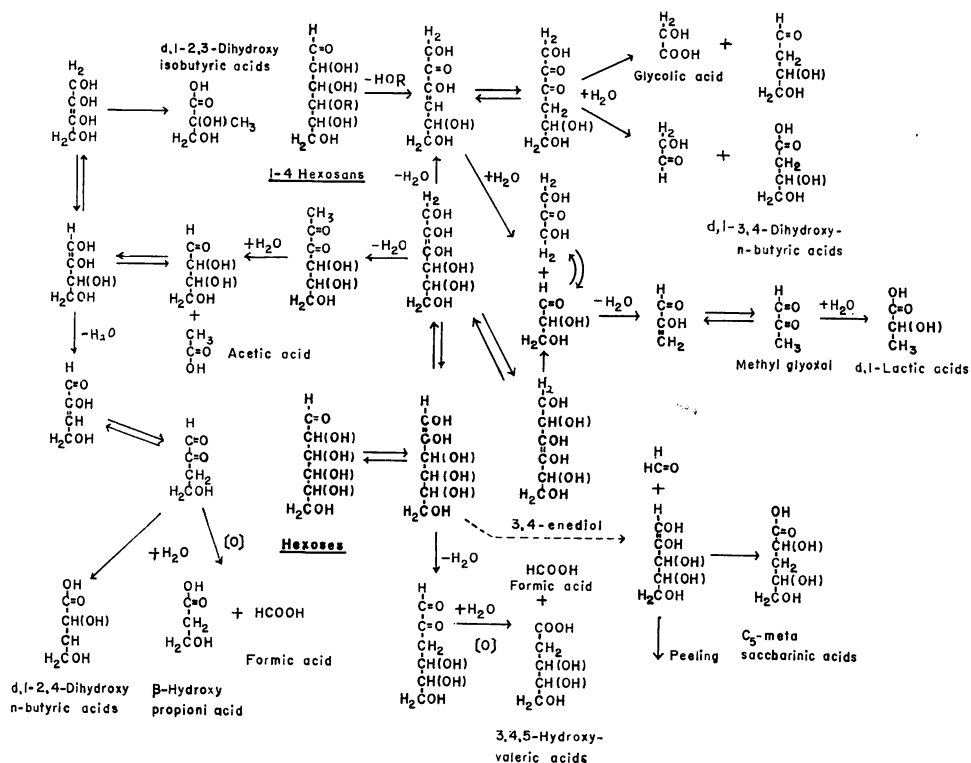


が、しかし前者の過程を通る可能性のより大きいことは両廃液ともにグリコール酸および乳酸を含むフラクションが廃液中に占めるヒドロキシ酸量とほぼ比例関係にあることから推定されよう。

その他に *d,l*-2,3-Dihydroxy-isobutyric および *d,l*-3,4-Dihydroxy-n-butyric acids などの生成が想定されるが、分析結果は五炭糖類から前者の生成する可能性は非常に低いことを示している。

RICHARDS ら<sup>56e)59)</sup> はセルロースを 0.5N 水酸化ナトリウム溶液中で 100°C に加熱した場合、反応溶液中に 7~8% のギ酸と約 2% のサク酸、*d,l*-3,4-Dihydroxy-n-butyric, *d,l*-2,3-Dihydroxy-isobutyric acids, グリコール酸, 乳酸, そして少量の *C*<sub>5</sub>-metasaccharinic acids を確認している。また, SAMUELSON ら<sup>60)</sup> も、セルロースを 1% のアルカリ溶液で蒸解して (綿セルロース: 170°C, 2 1/2 hr, ハイドロセルロース: 100°C, 4 hrs.), グリコール酸, 乳酸および *d,l*-3,4-Dihydroxy-n-butyric acids と微量の *C*<sub>5</sub>-metasaccharinic acids を確認していることから、二重結合の切断は十分な信ぴょう性をもっている。そして、この機構について, BLEARS, MACHELL および RICHARDS ら<sup>61)</sup> は 2,3-ジカルボニル中間体の開裂によってグリコール酸と *d,l*-3,4-Dihydroxy-n-butyric acids が生成することを立証し, 1,2-ジカルボニル中間体の切断によってギ酸と 3,4,5-Hydroxy-n-valeric acid を生ずることを報告している<sup>52)</sup> (図式 VI)。

しかし、グリコール酸および *d,l*-3,4-Dihydroxy-n-butyric acids は弱アルカリ低温においてその生



図式 VI. 1-4 ヘキソーザンおよびヘキソースのアルカリ切断反応  
Scheme VI. Fragmentations of 1-4 hexosans and hexoses in alkali.

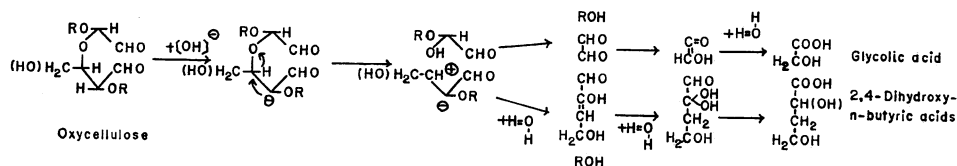


図 式 VII. オキシセルロースのアルカリ切断反応 (例)

Scheme VII. Fragmentation of oxycellulose in alkali.

成量が多く、高温になるにしたがって少なくなるのに反し、ギ酸および乳酸は増加する<sup>61b)</sup>ことからみて、熱強アルカリ溶液中における切断反応はむしろ二重結合の切断が優勢になるものといえる。六炭糖類からえられる d, l-2, 4-Dihydroxy-n-butyric および d, l-2, 3-Dihydroxy-isobutyric acids は C<sub>6</sub>-Saccharinic acids 誘導過程の 2, 3-ジカルボニル中間体が開裂してサク酸とともに生成されるものと推定される。d, l-2, 4-Dihydroxy-n-butyric acids は上述の他に酸化セルロースからも切断によってグリコール酸とともに生成される<sup>63)</sup> (図式VII)。

グリコール酸および乳酸からなるバンドVIIについては、両廃液ともにヒドロキシ酸量とほぼ比例関係にあるところからみて、それらの生成量は木材の糖構成とは関係ないといえよう。換言すれば、六炭糖類および五炭糖類からこれらの酸を生成する切断反応はいずれも同一条件にあるということである。

β-ヒドロキシプロピオン酸は ペントースおよびヘキソースの切断反応による d, l-2, 4-Dihydroxy-n-butyric acids 生成過程から誘導され、特に後者からの可能性が非常に高いものと考えられるが (図式V, VI), 確証はない。

#### IV 要 約

アカマツおよびブナをサルフェート蒸解した廃液中の酸可溶不揮発性物質をイオン交換クロマトグラフィー (Dowex 1×8, B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 型) により分別定量し、分別された各成分について両蒸解廃液間の量的関係を比較検討した。

1) 酸可溶不揮発性物質はヘミセルロースの多いブナの蒸解廃液に少なくアカマツの蒸解廃液に多かった。ブナ蒸解廃液の酸可溶性不揮発性物質はアカマツ蒸解廃液のその約 55.5% に相当したが、これは蒸解条件の差異にのみ起因するのではなく、木材の組織および糖構成の差異にその必然性を求めることができる。

2) 酸可溶不揮発性物質の最多構成成分は、アカマツ蒸解廃液では C<sub>6</sub>-isosaccharinic acids であったのに対し、ブナ蒸解廃液では C<sub>4</sub>-, C<sub>5</sub>-Saccharinic acids を含むフラクションであった。そのうち、特に d, l-2, 4-Dihydroxy-n-butyric acids が非常に多く、C<sub>6</sub>-saccharinic acids が少なかったことから、ペントーザンの熱強アルカリ溶液による崩壊は炭素鎖の切断反応 (Fragmentation) が優位を占めるといえる。

3) 乳酸およびグリコール酸からなるフラクションは両蒸解廃液ともに酸可溶不揮発性物質に対する割合は同程度で、約 1/4 を占める 2 番目に多い成分であった。酸可溶不揮発性物質量とほぼ比例関係にあったところからみて、その生成量は木材の糖構成とは関係ないと推定される。

4) サルフェート蒸解廃液中の酸可溶不揮発性物質は、特に高収率の単一構成成分を持たないから、各ヒドロキシ酸を総括的に利用する方が有利であると判断する。

## V 謝 辞

原素分析および赤外分析を担当して下さいった桜井孝一氏ならびに加藤昭四郎氏に対し深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 宇佐見国典・米沢保正：木材誌，7，4，pp. 171，(1961)
- 2) GREEN, J. W. : Tappi, 39, 7, pp. 472, (1956)
- 3) KILIANI, H. et al. : Ber. 15, pp. 2953, (1882)
- 4) BRUYN, L. de. and EKENSTEIN, A. van. : Rec. Trav. Chem., 14, pp.156, pp.203, (1895);  
15, pp. 921(1896); 16, pp.257, pp.262, pp.274, pp.282, (1897); 18, pp.147, (1899); 19, pp.1,  
(1900)
- 5) SAARNIO, J. and GUSTAFSSON, C. : Paper and Timber (Finland), 35, 3, pp.65, (1953)
- 6) KLASON, P. and SEGERFELT, B. : Arkivfur Kemi. Mim. Geol., 4, 6, pp.1, (1911)
- 7) HÄGGLUND, E. : Cellulosechemie., 5, pp.81, (1924)
- 8) MATTSON, V.F. : "An investigation of the role of recycled black liquor in sulfate pulping"  
ph. D. Dissertation, Appleton, Wis., The institute of Paper Chemistry, (1954)
- 9) ALFREDSSON, B., GEDDA, L. and SAMUELSON, O. : Svensk Papperstidn. 63, 21, pp.758, (1960)
- 10) SAMUELSON, O., LJUNGQVIST, K. J. and PARCK, C. : ibid., 61, 24, pp.1043, (1958)
- 11) ABDEL-AKHER, M. and SMITH, F. : J. Am. Chem. Soc., 73, pp.5859, (1951)
- 12) GORDON, H. T., THORNBURG, W. and WERUM, L.M. : Anal. Chem. 28, pp.849, (1956)
- 13) HAMILTON, J. K. and THOMPSON, N. S. : J. Am. Chem. Soc., 79, pp.6464, (1957)
- 14) BUCHANAN, J. G., DEKKER, C. K. and LONG, A. G. : J. Gem. Soc. pp.3162, (1950)
- 15) MIGRICHIAN, V. : Org. Synth., I, 248 p. Reinhold publisheing corporation New York Chapman  
& Hall, LTD. London,
- 16) HENRY, L. : Chem. Centr., 2, pp.928, (1902)
- 17) GLATTFELD, J. W. E. and CHERMAN, L. P. : J. Am. Chem. Soc., 47, pp.1742, (1925)
- 18) GLATTFELD, J. W. E. and SANDER, F. V. : ibid., 43, pp.2675, (1921)
- 19) NEF, V. J. U. : Ann. 376, pp.35, (1910)
- 20) GLATTFELD, J. W. E. and MILLER, G. E. : J. Am. Chem. Soc., 42, pp.2314, (1920)
- 21) NEF, V. J. U. : Ann., 376, pp.12, (1910)
- 22) KENNER, J. and RICHARDS, G. N. : J. Chem. Soc., pp.1784 (1954)
- 23) CORBETT, W. M. and KENNER, J. : J. Chem. Soc., pp.1789 (1954)
- 24) KILIANI, H. : Ber., 42, pp.3909, (1909)
- 25) KENNER, J. and RICHARDS, G. N. : J. Chem. Soc., pp.278, (1954)
- 26) BAUDISCH, O. and DEUEL, H. J. : J. Am. Chem. Soc., 44, 7, 1585, (1922)
- 27) 山口誠太郎：実験有機化学，南口堂，195 p.
- 28) SIMONSON, R. : Svensk Papperstidn., 66, 20, pp.839, (1963)
- 29) SIMONSON, R. : ibid., 68, 8, pp.275, (1965)
- 30) YLLNER, S., OSTBERG, K. and STOCKMAN, L. : ibid., 60, 21, pp.795, (1957)  
AURELL, R. and HARTLER, N. : ibid., 67, pp.43, pp.89, (1964); 68, pp.59, 97, (1965)
- 31) AHLN, C. E. and LEOPOLD, B. : Tappi, 46, 2, pp.102, (1963)
- 32) SJÖSTRÖM, E. : Paper Technology, 6, 3, pp.210, (1965)
- 33) HAMILTON, J. K. and THOMPSON, N. S. : Pulp paper Mag. Can., 59, 10, pp.T-233, (1958); 61,

- 4, pp.T-263, (1960); Tappi, **42**, 9, pp.792, (1959)
- 34) ADAMS, G. A. : Pulp Paper Mag. Can., **65**, pp.T-13 (1964)
- 35) TIMELL, T. E., GLANDEMANS, C. P. J. and GILLHAM, J. K. : *ibid.*, **59**, 10, pp.T-242, (1958)
- 36) MEIER, H. and YLLNER, S. : Svensk Papperstidn., **59**, 11, pp.395, (1956)
- 37) GLAUDEMANS, C. P. J. and TIMELL, T. E. : *ibid.*, **61**, 1, pp.1, (1958)
- 38) HAMILTON, J. K., PARTLOW, E. V. and THOMPSON, N. S. : Tappi, **41**, pp.803, pp.811, (1958)
- 39) WHISTLER, R. L. and BeMILLER, J. N. : Adv. Carbohydr. Chem., **13**, pp.289, (1958)
- 40) ROSS, R. J. and THOMPSON, N. S. : Tappi, **48**, 6, pp.376, (1965)
- 41) GAREGG, P. J. and LINDBERG, B. : Acta Chem. Scand., **14**, pp.871 (1960)
- 42) BOUVENG, H. O., GAREGG, P. J. and LINDBERG, B. : *ibid.*, **14**, pp.742, (1960)
- 43) MEIER, H. : Svensk Papperstidn., **62**, 687, (1959); J. Polymer Sci. **51**, pp.11, (1961); *Holzforschung*, **13**, 177, (1959)
- 44) AURELL, R., HARTLER, N. and PERSSON, G. : Acta Chem. Scand., **17**, pp.545, (1963)
- 45) MEIER, H. : Acta Chem. Scand. : **15**, 1381, (1961)
- 46) BOUVENG, H. O., GAREGG, P. J. and LINDBERG, B. : *ibid.*, **15**, pp.96, (1961)
- 47) 1st international SP conference. pp.3, (June 16th-19th 1964)
- 48) ASPINALL, G. O., GRENWOOD, C. T. and STURGEON, R. J. : J. Chem. Soc., pp.3667, (1961)
- 49) BAUDISCH, O. : Biochem. Z., **89**, pp.279, (1918)
- 50) LINDBERG, B., THEANDER, O. and VDDEGÅRD, J. E. : Svensk Papperstidn., **69**, 10, pp.360, (1966)
- 51) SAMUELSON, O. and WENNERBLUM, A. : *ibid.*, **57**, 22, pp.827, (1954)  
KENNER, J. and RICHARDS, G. N. : J. Chem. Soc., pp.3079, (1957)
- 52) MACHELL, G. and RICHARDS, G. N. : *ibid.*, pp.4500, (1957)
- 53) ALFREDSSON, B. and SAMUELSON, O. : Tappi, **46**, 6, pp.379, (1963)
- 54) ALFREDSSON, B., SAMUELSON, O. and SANDSTIG, B. : Svensk Papperstidn., **66**, 18, pp.703, (1963)
- 55) KENNER, J. and RICHARDS, G. N. : J. Chem. Soc., pp.1784, (1954)  
MELLER, A. : *Holzforschung*, **14**, 3, 78, (1960)
- 56 a) RICHARDS, G. N. : Pulp Paper Mag. Can., **59**, 7, pp.T-122, (1958)  
b) MACHELL, G., RICHARDS, G. N. and SEPHTON, H. H. : Chem. & Ind., pp.467, (1957)  
c) Corbett, W. M. and RICHARDS, G. N. : Svensk Papperstidn., **60**, 21, pp.791, (1957)
- 57) ASPINALL, G. O., CARTER, M. E. and LOS, M. : J. Chem. Soc., pp.4807, (1956)
- 58) WHISTLER, R. L. and CORBETT, W. M. : J. Am. Chem. Soc., **78**, pp.1003, (1956)
- 59 a) RICHARDS, G. N. and SEPHTON, H. H. : J. Chem. Soc., pp.4492, (1957)  
b) MACHELL, G., RICHARDS, G. N. and SEPHTON, H. H. : Chem. & Ind., pp.467, (1957)
- 60) ALFREDSSON, B., GEDDA, L. and SAMUELSON, O. : Svensk Papperstidn. **64**, pp.694 (1961)
- 61 a) BLEARS, M. J., MACHELL, G. and RICHARDS, G. N. : Chem. & Ind., pp.1150, (1957)  
b) MACHELL, G. and RICHARDS, G. N. : J. Chem. Soc., pp.1932, (1960); pp.1924, (1960)
- 62) MACHELL, G. and RICHARDS, G. N. : *ibid.*, pp.1938, (1960)
- 63) MELLER, A. : *Holzforschung*, **14**, pp.129, (1960)

## Studies on Sulfate Black Liquor II

## Hydroxy acids in sulfate black liquor of AKAMATSU

(Japanese red pine) and BUNA (Beech)

Yasumasa YONEZAWA and Kuninori USAMI

(Résumé)

Acid soluble non-volatile matters (Hydroxy acids) in sulfate black liquor of AKAMATSU (Japanese red pine) and BUNA (Beech) were separated from each other by means of chromatographic elution with 0.08 M sodium tetraborate on anion exchange column (Dowex 1×8, 200~400 mesh, borate form).

The eluant was delivered to the column by a piston-type pump, causing a constant flow rate of about 150 ml/hr. The eluate was taken up in fractions (20 ml) by means of a fraction collector, and was analyzed according to the method of O. SAMUELSON<sup>9)10)</sup>.

In the elution curves the potassium dichromate consumption was plotted as a function of the eluate volume. The amounts of different substances were calculated from the areas under the elution peaks and compared with the amounts introduced into the column. Each of these fraction bands recovered and isolated after removal of sodium tetraborate was compared with authentic materials by paper chromatography. The strange substances were identified from their derivatives.

These results are summarised in Fig. 3, 4 and Table 3.

C<sub>4</sub>-, C<sub>6</sub>-saccharinic acids and  $\alpha$ ,  $\beta$ -D-Glucosaccharinic acids which appeared in the eluate during the middle part of the run were not separated under the conditions used in the present work.

The results presented in the experiment part are described in the following :

1) The amount of acid soluble non-volatile matters in Sulfate black liquor of BUNA was far less than that in sulfate black liquor of AKAMATSU (about 55%). It is owing to not only the differences of cooking conditions but also to the differences of the constituents of wood carbohydrates between AKAMATSU and BUNA.

2) The main constituents of acid soluble non-volatile matters in sulfate black liquor of AKAMATSU were  $\alpha$ ,  $\beta$ -D-Glucoisaccharinic acids (Band-X), but those in BUNA were C<sub>4</sub>-, C<sub>6</sub>-saccharinic and  $\alpha$ ,  $\beta$ -D-Glucosaccharinic acids (Band-IX). The isolated fraction of BUNA (Band-IX) was mainly composed of d, l-2,4-Dihydroxy-n-butyric acids.

3) Considerable amounts of the mixture of glycolic and lactic acids were found in acid soluble non-volatile matters in sulfate black liquor of AKAMATSU and BUNA respectively. The amount of this fraction was one-fourth of the total amounts of the acid soluble non-volatile matters in both cases. Small amounts of  $\alpha$ ,  $\beta$ -D-Glucosaccharinic and C<sub>6</sub>-saccharinic acids, and a quite small amount of C<sub>6</sub>-metasaccharinic acids were found in the black liquor of AKAMATSU and BUNA.

The substances (Band III~V) which appeared in the eluate during the first part of the run were not investigated because the amounts of the different substances were very little.

4) The substance presented in elution band-VI was  $\beta$ -Hydroxy propionic acid.