

リグニンの研究 (第IV報)
エチレングリコールによる針葉樹材リグニンの抽出

助教授 右 田 伸 彦

Nobuhiko MIGITA: Studies on Lignin (IV)
Delignification of Softwood by Ethylene Glycol.

目 次

緒 言	27
實 験	27
1. 豫 備 實 験	27
2. グリコール水溶液の濃度とリグニン溶解力との関係	30
3. グリコール鹽酸溶液の酸度並にアルカリ度とリグニン溶解力 との関係	31
4. グリコールに添加する酸の種類とリグニン溶解力との関係	36
5. グリコール鹽酸溶液の液温とリグニン溶解力との関係	39
6. グリコール鹽酸溶液の添加量とリグニン溶出量との関係	40
7. グリコール鹽酸溶液による反覆抽出法の效果	41
8. 試料の前處理がグリコール鹽酸溶液によるリグニン抽出量に 及ぼす影響	43
總 括	45
引用 文 献	47

リグニンの研究 (第IV報)

エチレングリコールによる針葉樹材リグニンの抽出

緒 言

エチレングリコールを使用して木材中のリグニンを単離する方法は既に十餘年前 Hibbert 氏及び其の協力者等⁽¹⁾によつて報告せられ、其の後 Rassow 及び Gabriel 兩氏⁽²⁾の研究があり、又 Dreyfus 氏⁽³⁾、Aronovsky 及び Gortner 兩氏⁽⁴⁾、中村及び高内兩氏等⁽³⁾も亦パルプ製造の見地からグリコール法加壓蒸煮の研究を行つて居る。更にグリコール誘導體を用ひる方法には Fuchs 氏⁽⁶⁾のエチレングリコール・モノメチルエーテル法の研究がある。

以上の諸研究によつてグリコールに對するリグニンの溶解性も或る程度明かになつては居るが、溶剤の酸度、グリコールに水を添加することの可否等に關しては諸家の意見は必ずしも一致しない點がある。溶剤の最適酸度、グリコールに水を添加することの可否は其の他の抽出條件、例へば抽出溫度、加壓の有無、抽出時間等と無關係には論じ難く、徹底的にこれを究明するには極めて多數の實驗を必要とするわけであるが、著者は常壓加熱法に於ける溶剤の酸度及び含水量とリグニン溶出量との關係を検討する目的を以て一聯の實驗を行つた。

本研究に當り終始懇なる御指導を賜りたる三浦教授に對し厚く感謝の意を表し、又實驗に協力せられたる櫻井右二氏の勞を深謝する。尙本研究の費用は『木材非纖維素物質の研究』に對する文部省科學研究費を以て支辨した。

實 驗

1 豫 備 實 驗

本研究には試料として滿洲產カラマツ (*Larix Gmelini*) を用ひた。又リグニンの抽出には、徑 20cm、長さ 15cm の試験管に木粉試料を採り、適量の溶剤を加へたる後、逆流冷却器を附して溫度を $\pm 1^{\circ}\text{C}$ の範圍内に調節し得る恒溫パラフィン浴中に挿入し、所定の條件下に加熱する方法を採用した。而して本試験に着手する前、豫め試料の均質度、リグニン定量法の精度、並に本裝置を使用した場合のリグニン溶出反應の進行程度の偏差等を知る目的で、次の實驗を行つた。

a) **試料の均質度並にリグニン定量法の精度** 直徑約 25 cm, 長さ約 2 m のカラマツ材 3 本から剝皮後多量の鋸屑を作り, 氣乾に付したる後充分に混和し, 更に粉碎機にかけて細碎し, 80~100 メッシュの木粉試料約 5 kg を調製し, 大容器内に貯藏した。斯くして得たる木粉試料に就いて次の如き方法で水分, リグニン, リグニン中の灰分, メトオキシル基等を定量して其の均質度を検討し, 併せてリグニン定量法の精度を検討した。

出来るだけ大容器内の全試料を代表せしめるやうにして 1/2 lb 容試料壘 4 個に分析用試料 (便宜上 a, b, c 及び d として表す) を集め, 各壘から夫々水分定量には 4 個, リグニン定量には 10 個, メトオキシル基定量には 4 個の試料を採り分析に供した。又リグニン中の灰分は, a 乃至 d 試料のリグニン定量に際して得たる 10 個宛のリグニン残渣を夫々混合して 4 種の試料となし, 各々から 2 個宛の試料を採つて定量を行つた。水分, リグニン, メトオキシル基及び灰分の定量法は何れも東京帝國大學農學部木材化學教室常用法⁽⁷⁾によつた。試料中の各成分の定量値の平均を第 1 表に掲げる。

第 1 表 試料の均質度

分 析 項 目	分 析 回 數		試 料 の 組 成 (%)				
	各試料毎	總 數	a	b	c	d	總平均
水 分	4	16	8.71	8.78	8.70	8.72	8.73
リ グ ニ ン	10	40	26.91	26.82	26.83	27.63	27.05
メ ト オ キ シ ル 基	4	16	4.81	4.77	4.77	4.80	4.79
リ グ ニ ン 中 の 灰 分	2	8	0.15	0.13	0.11	0.15	0.13

表中水分は氣乾試料に對する%, リグニン及びメトオキシル基は乾燥脱脂試料に對する%, リグニン中の灰分は乾燥リグニンに對する % にて表はす。

本表の結果から大容器内の試料は本試験の目的には不都合ならざる程度の均質性を具へることがわかる。又リグニンに對する總數 40 の定量値は最高 27.78%, 最小 26.73% を示し, これ等の定量値の偏差も本試験の目的には事實上支障ないものと思はれる。故に第 1 表の最右列の数値即ちリグニン 27.05%, メトオキシル基 4.79% を以て試料中の兩成分の平均含有率と見做し, これ等の數値を本試験に於ける各種計算の基礎として用ひる。

b) **反應進行程度の偏差** 前記の裝置を用ひて種々の條件下に於けるエチレングリコールのリグニン溶解力を比較するには, 先づ同じ裝置を用ひ同一條件下に抽出を行ふ際, 個々の試料の脱リグニン反應の進行程度に如何なる差異があるかを検討する必要がある。故に豫備試験として次の實驗を行つた。

6 個の試験管にアルコール・ベンゾール混合液を用ひて脱脂せる木粉試料 1.5g を採り、エチレングリコール 30cc を加へ、パラフィン浴の温度が 80°C に達した時前記試験管を深く挿入し、逆流冷却器を附し、更に加熱して浴温を 120°C に高め（此の間約 20 分）、同温度に於て 2 時間處理した。而して 6 個中 3 個の試験管は 120°C 1 時間の處理後引上げ、他の 3 個の試験管は 2 時間の處理後引上げ、各試験管の内容物は濾過し、残渣は熱グリコール^{*} 30cc 及び熱水 100cc を用ひて洗滌、次いで冷水にて充分に洗滌し、105°C にて恒量に達する迄乾燥して試料のエチレングリコール處理後の殘量を求め、更に残渣に就いてリグニン含有率を求め、リグニン殘存率即ち無處理試料中のリグニンに對する不溶出リグニンの量比を計算した。以上の實驗を前後 4 回反覆して得たる結果を第 2 表に掲げる。此の實驗によつて同時に抽出處理に付した各試験管内の試料の脱リグニン反應がどの程度迄均等に行はれたか、又同一條件下に行はれた 4 回の抽出處理に於て、各回の脱リグニン反應の進行程度がどの程度迄一致して居るかを知らることが出来る。

第 2 表 熱グリコール處理に於ける反應進行程度の偏差

出 處 理		抽出殘量 (%)	残渣中の リグニン (%)	リグニン 殘存率 (%)	抽 出 處 理		抽出殘量 (%)	残渣中の リグニン (%)	リグニン 殘存率 (%)
時 間	番 號				時 間	番 號			
1	No. 1	93.25	27.79	95.8	2	No. 1	93.36	27.53	95.3
"	"	94.14	27.71	96.4	"	"	93.38	27.29	94.1
"	"	94.82	27.34	95.9	"	"	93.42	27.36	94.8
"	No. 2	93.61	27.40	94.8	"	No. 2	93.89	27.36	95.0
"	"	94.63	27.29	95.5	"	"	93.32	27.69	95.5
"	"	93.72	27.75	96.2	"	"	93.81	27.33	95.0
"	No. 3	92.48	28.25	96.6	"	No. 3	92.69	28.05	96.2
"	"	93.25	28.11	96.9	"	"	93.50	27.43	94.8
"	"	92.75	28.29	97.0	"	"	93.43	27.44	94.8
"	No. 4	92.88	27.82	95.5	"	No. 4	92.63	28.14	96.3
"	"	93.23	27.96	96.3	"	"	92.88	27.86	95.7
"	"	92.92	27.94	96.0	"	"	92.71	27.87	95.5
"	平 均	93.47	27.80	96.1	"	平 均	93.25	27.61	95.8

抽出殘量及びリグニン殘存率は夫々乾燥脱脂試料及び同上中のリグニンに對する % にて表す。

第 3 表以下も同じ。

第 2 表によれば、處理時間 1 時間の試料に關する 12 個の結果に於てエチレングリコール

* 以下の實驗に於ては抽出に用ひたのと同一組成の溶剤を使用する。

抽出残量 92.48~94.82%, 残渣中のリグニン含有率 27.29~28.29%, リグニン残存率 94.8~97.0% を示し, 又處理時間 2 時間の試料に關する結果に於て抽出残量 92.63~93.89%, 残渣中のリグニン含有率 27.29~28.14%, リグニン残存率 94.1~96.3% を示した。試料の均質程度並にリグニン定量法の精度等を考慮に入れるならば, 此の程度の結果の不同は止むを得ないものであつて, 以下の實驗に前記の裝置並にリグニン抽出法を採用することは不都合なきものと思はれる。

2 グリコール水溶液の濃度とリグニン溶解力との關係

Rassow 及び Gabriel 兩氏並に中村及び高内兩氏等は溶劑中に水が存在することがリグニンの溶出に有害なることを述べて居るが, Dreyfus 氏は溶劑としてグリコールのみを使用するよりも水溶液を用いた方がリグニン溶出の効果が大きなることを報告し, Aronovsky 及び Gortner 兩氏はグリコール水溶液による加壓蒸煮法によつて, 木材中のリグニンの大部分を除去することに成功して居る。グリコールを用ひるリグニンの抽出に於て, 溶劑中に水の存在することの可否は, 他の抽出條件によつて影響されるから簡単に結論することは出来ないが, 著者は浴温を 120°C として常壓加熱抽出する際に於ける, グリコール及びグリコール水溶液のリグニン溶解力を比較した。

8 個の試験管に 1.5g 宛の木粉試料を採り, グリコール 20cc 宛を加へ, 豫備實驗に於けると同様の方法で抽出處理し, 浴温が 120°C に達してから (試験管内の温度 110~115°C) 夫々 1, 2, 4, 8, 23, 47, 71 及び 120 時間を経過する毎に 1 個宛の試験管を引上げ, 内容物を前記の如く處理して抽出残量, 残渣中のリグニン含有率を求め, リグニン残存率を計算した。次にグリコールと水の量比が 90:10, 75:25 及び 50:50 の 3 種類の溶劑を順次使用し, 他は全く同様に操作して 3 回實驗を反覆した。これ等の結果を第 3 表に一括する。

第 3 表 グリコール水溶液によるリグニンの抽出

抽出番號	溶劑の組成		抽出時間 (hrs)	分 析 項 目		
	グリ コ ール	水		抽 出 残 量 (%)	残渣中のリグニン (%)	リグニン残存率 (%)
No. 5	100	0	1	93.14	27.97	96.3
〃	〃	〃	2	92.80	27.77	95.3
〃	〃	〃	4	92.38	27.69	94.6
〃	〃	〃	8	92.12	27.75	94.5
〃	〃	〃	23	91.06	27.27	91.8
〃	〃	〃	47	90.16	27.02	90.1
〃	〃	〃	71	89.31	26.06	86.1
〃	〃	〃	120	89.21	26.70	88.0

抽出番 號	溶剤の組成		抽出時間 (hrs)	分 析 項 目		
	グリ コ ール	水		抽出残量 (%)	残渣中のリグニン (%)	リグニン残存率 (%)
No. 6	90	10	1	92.49	28.06	95.9
"	"	"	2	91.20	27.75	93.6
"	"	"	4	91.61	27.60	93.5
"	"	"	8	91.01	27.41	92.5
"	"	"	23	88.88	27.22	89.4
"	"	"	47	86.40	26.83	85.7
"	"	"	71	84.38	26.95	84.1
"	"	"	120	87.81	26.87	87.2
No. 7	75	25	1	92.26	27.16	92.6
"	"	"	2	91.97	27.12	91.8
"	"	"	4	91.39	27.15	91.8
"	"	"	8	90.83	27.01	90.7
"	"	"	23	90.06	26.14	87.2
"	"	"	47	88.77	26.09	85.6
"	"	"	71	86.60	25.45	81.5
"	"	"	120	86.25	26.58	84.7
No. 8	50	50	1	91.99	27.67	94.1
"	"	"	2	92.01	27.35	93.1
"	"	"	4	91.70	27.32	92.6
"	"	"	8	91.00	27.41	92.2
"	"	"	23	89.27	26.81	88.5
"	"	"	47	86.91	26.69	85.8
"	"	"	71	85.10	26.47	83.3
"	"	"	120	86.96	27.14	87.2

本表の結果によれば実験範囲内の抽出条件に於ては、グリコールのみを用ひるよりもグリコール水溶液を用ひる方がリグニンの溶解力が稍々大である。グリコール水溶液の濃度とリグニン溶解力との関係は、グリコールと水との量比が 75:25 の時大であつたが、他の条件との差は極めて僅少である。抽出時間とリグニン溶出量との関係を見ると抽出時間が約 70 時間に達する迄は徐々ではあるが引續きリグニン残存率は減少する。抽出時間が 120 時間に延長された場合に於てもリグニンの溶出は恐らく繼續するものと思はれるが、同時にフミン質の生成量が増大し、硫酸法によつて求めた見掛けのリグニン残存率は何れの例に於ても却つて増加する。結局溶剤としてグリコール又はグリコール水溶液のみを用ひたのでは、抽出時間を延長してもリグニンの溶出量は 10~18% を出でない。

3 グリコール鹽酸溶液の酸度並にアルカリ度とリグニン溶解力との関係

實驗 2 によつてグリコール又はグリコール水溶液のみを用ひたのでは試料中のリグニンの

高々十數%を溶出し得るに過ぎないことが明かにされたが、一般にアルコール類によるリグニンの抽出に於てはそれのみでは效力に乏しく、酸の添加によつて始めて效力が増大することとは既往の諸文献⁽⁸⁾が等しく指摘する處である。故に水の代りに各種濃度の鹽酸を添加してリグニンの抽出を行ひ、溶剤の酸度とリグニン溶解力との關係を求めた。

此の實驗に於ては實驗回数を限定する意味で、前記グリコール水溶液中最大のリグニン溶解力を示した No.7 の抽出條件即ち含水量 25 容量%の例に準じて鹽酸添加量を何れも25容量%とし、添加する鹽酸の濃度を N/1, N/2, N/10 及び N/50 の 4 種に變更して實驗を反覆した。これ等の實驗結果並に比較として No.7 の結果を第 4 表に掲げる。

第 4 表 グリコール溶液の酸度とリグニン溶解力

抽出番號	鹽酸濃度*	抽出時間 (hrs)	分 析 項 目		
			抽出殘量 (%)	殘渣中のリグニン (%)	リグニン殘存率 (%)
No. 7	0	1	92.26	27.16	92.6
"	"	2	91.97	27.12	91.8
"	"	4	91.39	27.15	91.8
"	"	8	90.83	27.01	90.7
"	"	23	90.06	26.14	87.2
"	"	47	88.77	26.09	85.6
"	"	71	86.60	25.45	81.5
No. 9	N/1	1	68.12	26.72	67.3
"	"	2	64.55	26.54	63.3
"	"	4	59.83	27.91	61.7
"	"	8	54.48	30.36	61.2
"	"	23	50.57	33.84	63.3
"	"	47	46.82	39.60	68.5
"	"	71	45.65	42.78	72.2
No. 10	N/2	1	69.43	25.74	66.1
"	"	2	66.04	26.15	63.8
"	"	4	63.25	25.85	60.4
"	"	8	59.58	27.21	59.9
"	"	23	56.27	28.79	60.0
"	"	47	53.54	31.56	62.5
"	"	71	50.15	33.65	62.4
No. 11	N/10	1	75.97	27.37	76.9
"	"	2	72.21	28.10	75.0
"	"	4	69.11	27.00	69.0
"	"	8	66.33	26.05	66.2
"	"	23	58.72	26.12	56.7

抽出番 號	鹽 酸 濃 度 [*]	抽 出 時 間 (hrs)	分 析 項 目		
			抽 出 残 量 (%)	残渣中のリグニン (%)	リグニン残存率 (%)
〃	〃	47	57.61	24.32	51.8
〃	〃	71	52.15	24.24	46.7
No. 12	N/50	1	90.99	27.07	91.1
〃	〃	2	89.03	27.32	89.9
〃	〃	4	—	—	—
〃	〃	8	84.39	27.72	86.5
〃	〃	24	76.07	27.36	76.9
〃	〃	47	73.71	26.62	72.5
〃	〃	71	73.20	24.07	65.1

* 溶劑の 25 容量 % の割合で添加せる鹽酸の濃度。

第4表によれば酸の添加によりグリコールのリグニン溶解力が著しく高められることがわかる。No.7 及び No.12 の實驗結果の比較からも明かなる如く、水の代りに N/50 鹽酸を25容量%添加しただけでリグニンの容出量は殆ど倍加する。溶劑の酸度とリグニン溶解力との關係は、實驗範圍内に於ては酸度の大なる溶劑の方が最初はリグニン溶出量も大であるが、同時にフミン化反應が著しいため全體を通じて最低のリグニン残存率を與へるのは N/10 鹽酸を 25 容量 % 添加した溶劑であり、抽出時間 47 時間でリグニンの約 1/2 量が溶出した。N/1 又は N/2 鹽酸を 25 容量 % 添加した溶劑を用ひて處理する場合には最初の間は抽出時間が長くなるに従つてリグニン残量は漸減するが、或る限界を越えると抽出時間が延長するに従つて却つて見掛けのリグニン残存率は増大する。即ち抽出時間の経過に伴ふリグニンの溶出量は1個の極大値を有する曲線を畫き、極大値は溶劑の酸度が大なる程短時間後に出現する。抽出時間が著しく延長された場合見掛のリグニン残存率が却つて増大することは、23時間處理以降の残渣中のリグニン含有率が増加する事實からも明かなる如く、高溫度に於ける酸溶液處理のためフミン化反應が著しく進行し、リグニン溶出量よりもフミン質生成量が多くなつた結果である。N/10 及びそれ以下の鹽酸を 25 容量 % 含む程度の酸度が低い溶劑に於ては、リグニン残存率は實驗範圍内では漸減するが、N/10 鹽酸 25 容量 % を含む溶劑でも處理時間が長くなれば後述の如くフミン化が起り、又程度には差があるが N/50 鹽酸或は水を含む場合、グリコールを單獨に使用した場合等でも處理時間が長ければフミン化は避け難いものと思はれる。従つて第3表及び第4表並に後述する第6表以下に掲げたリグニン残存率は、處理時間が短い場合を除外すれば、何れもフミン質の量を加算した數値であり、眞のリグニン残存率はこれよりも小なるべき理である。

参考としてグリコール鹽酸溶液處理に於ける炭水化物からのフミン質生成量を検討した。即ち試料としては殆ど纖維素から成る脱脂綿及び多量のペントーザンを含有する晒穀殻パルプを用ひ、N/10 鹽酸 25 容量 % を含むグリコール溶液を加へ、木粉試料處理の場合と同様の方法で加熱し、加熱處理殘量及び殘渣中の 72% 硫酸に不溶なる部分即ちフミン質生成量を求めた。酸に對する抵抗力が弱いヘミセルロースを多量に含む穀殻パルプは、脱脂綿に較べて第 5 表に示す如く處理減量が多く、又フミン質の生成量も多い。N/10 鹽酸 25 容量 %

第 5 表 脱脂綿及び穀殻パルプのグリコール鹽酸處理による抽出殘量 (%)

抽出時間 試料	1	2	4	8	23	47	71
脱脂綿	98.31	97.90	97.79	97.51	96.45	95.45	94.13
穀殻パルプ	96.31	96.38	94.52	92.84	87.85	85.37	—

を含むグリコール溶液處理に於ては、穀殻パルプの場合でも 71 時間處理後のフミン質の量は 0.4% を出でず、脱脂綿の場合には更に少量であるが、これよりも酸度が高い溶剤を用ひて處理した場合には第 4 表の結果からも明かなる如く、フミン質の生成量は激増するものと思はれる。リグニン殘存率の計算に於てフミン質生成量を知り、これを補正することは望ましいことではあるが、木粉試料をグリコール鹽酸處理する場合には炭水化物以外の成分のフミン化、殊に一旦溶出したグリコール・リグニンの重合等の影響も加はつて、正確なるフミン質生成量は求め難く、結局眞のリグニン殘存率を算出することは不可能である。

尙第 3 表に示された如くグリコール水溶液のリグニン溶解力が純グリコールのリグニン溶解力に優り、殊に 25 容量 % の含水量の時最大の溶解力を有するからといつて、グリコール鹽酸溶液のリグニン溶解力も亦 25 容量 % の含水量の時最大であると斷定することは早計である。故に著者は前記の實驗の結果最大のリグニン溶解力を示した No. 11 と同一酸度を有する如くグリコールに濃鹽酸を添加したものを溶剤としてリグニンの抽出を試み、グリコール鹽酸溶液の含水量の多寡がリグニン溶解力に及ぼす影響を検討した。此の結果は第 6 表に示す如く、同一酸度を有するグリコール鹽酸溶液に於ては、含水量が少い方がリグニン溶解力は著しく改善せられる。即ち濃鹽酸を添加したるグリコール溶液處理に於ては、1 時間後既にリグニンの 1/2 量が溶出し、リグニン溶出量は N/10 鹽酸を添加したるグリコール溶液による 23 時間處理に匹敵し、又 23 時間後にはリグニン殘存率は 26.6% となり、N/10 鹽酸を添加した溶剤を用ひた場合に達し得る最低リグニン殘存率の約 1/2 量となる。略々抽出殘量を同じくする殘渣中のリグニン含有率が、稀鹽酸を含むグリコール溶液を用ひた場合

に較べて濃鹽酸を含むグリコール溶液を用いた場合に著しく低いことは、後者に於て炭水化物殊に纖維素の分解が少ないことを示すものである。N/10 鹽酸を添加した場合 (No.11) と濃鹽酸を添加した場合 (No.13) とでは、試料に對するグリコール量が後者に於て約 30% 多いが、後述する如くグリコール添加量を No.11 の條件以上に増加することはリグニンの溶出に殆ど効果が無く、従つて No.11 と No.13 とのリグニン溶出力に差異を生じた原因として、兩溶剤間のグリコール量の多寡を考へる必要はない。結局著者が採用した抽出條件に於

第 6 表 同一酸度を有するグリコール鹽酸溶液の
含水量とリグニン溶解力

抽出番 號	添加せる鹽酸	抽出時間 (hrs)	分 析 項 目		
			抽出残量 (%)	残渣中のリグニン (%)	リグニン残存率 (%)
No. 11	N/10 鹽 酸	1	75.97	27.37	76.9
〃	〃	2	72.21	28.10	75.0
〃	〃	4	69.11	27.00	69.0
〃	〃	8	66.33	26.05	66.2
〃	〃	23	58.72	26.12	56.7
〃	〃	47	57.61	24.32	51.8
〃	〃	71	52.15	24.24	46.7
No. 13	濃 鹽 酸	1	59.88	22.14	52.3
〃	〃	2	55.01	19.63	42.6
〃	〃	4	51.23	18.72	37.8
〃	〃	8	46.85	18.36	34.0
〃	〃	23	49.29	15.22	26.6
〃	〃	47	43.30	15.33	26.2
〃	〃	71	43.07	14.88	25.3

ても、Rassow 及び Gabriel 兩氏並に中村及び高内兩氏の説の如く、グリコール鹽酸溶液中の水分はリグニンの溶出に有害なることを確認した。殊にパルプ製造の如く纖維素の抽出を目的とする場合には、含水量が多いグリコール鹽酸溶液はリグニン溶出の效果に乏しいのみならず、著しく纖維素を分解するから不適當である。

次にグリコールに N/10 及び N/50 苛性ソーダ溶液 25 容量%を加へ、前と同様の方法で實驗を行ひ、溶剤のアルカリ度とリグニン溶解力との關係を求めた。此の結果は第 7 表に示す如く、抽出時間とリグニン溶出量との關係が少々不規則ではあるが、25 容量%の稀薄苛性ソーダ溶液を含むグリコールのリグニン溶解力は何れも同容の水を含むグリコールのリグニン溶解力に少々劣ることが認められた。苛性ソーダ溶液自身はリグニン溶解力を有するにも

第7表 グリコール溶液のアルカリ度とリグニン溶解力

抽出番 號	苛性ソーダ * 溶液の濃度	抽出時間 (hrs)	分 析 項 目		
			抽出残量 (%)	残渣中のリグニン (%)	リグニン残存率 (%)
No. 7	0	1	92.26	27.16	92.6
"	"	2	91.97	27.12	91.8
"	"	4	91.39	27.15	91.8
"	"	8	90.83	27.01	90.7
"	"	23	90.06	26.14	87.2
"	"	47	88.77	26.09	85.6
"	"	71	86.60	25.45	81.5
No. 14	N/10	1	89.98?	28.57	95.1
"	"	2	92.09	28.22	96.1
"	"	4	91.67	28.28	95.8
"	"	8	91.08	27.63	93.1
"	"	23	—	—	—
"	"	47	89.25	27.50	90.7
"	"	71	88.63	27.89	91.4
No. 15	N/50	1	92.25	28.84	98.4
"	"	2	91.90	28.17	95.7
"	"	4	91.87	28.36	96.3
"	"	8	—	—	—
"	"	23	89.74	28.13	93.4
"	"	47	88.13	26.82	87.4
"	"	71	88.27	27.69	90.4

* 溶剤の 25 容量 % の割合で添加せる苛性ソーダ溶液の濃度。

拘らず、グリコール苛性ソーダ溶液の溶解力が寧ろグリコール水溶液の溶解力に及ばないことは注目すべき事実である。尙本表の結果からは、25 容量 % の N/10 苛性ソーダ溶液を添加したグリコールと同容の N/50 苛性ソーダ溶液を添加したグリコールとのリグニン溶解力の差は詳かでない。

4 グリコールに添加する酸の種類とリグニン溶解力との関係

実験 3 によつてグリコールに鹽酸を添加するとリグニン溶解力が著しく増大することを認めた。本実験に於てはグリコールに硫酸、硝酸及び醋酸を添加して、其のリグニン溶解力を、比較検討した。実験回数を制限するため各種の酸は何れも N/10 溶液を用ひ、添加量は同溶剤の 25 容量 % となる如くした。第 8 表に上記 3 種の酸を添加した場合並に比較として同一條件にて鹽酸を添加した場合の実験結果を掲げる。

第8表 グリコールに添加する酸の種類とリグニン溶解力

抽出番 號	酸 の 種 類	抽 出 時 間 (hrs)	分 析 項 目		
			抽 出 残 渣 (%)	残渣中のリグニン (%)	リグニン残存率 (%)
No. 11	N/10鹽酸	1	75.97	27.37	76.9
〃	〃	2	72.21	28.10	75.0
〃	〃	4	69.11	27.00	69.0
〃	〃	8	66.33	26.05	66.2
〃	〃	23	58.72	26.12	56.7
〃	〃	47	57.61	24.32	51.8
〃	〃	71	52.15	24.24	46.7
No. 16	N/10硫酸	1	84.30	25.82	80.4
〃	〃	2	80.53	25.32	75.4
〃	〃	4	76.07	27.22	76.6
〃	〃	8	70.11	24.92	64.9
〃	〃	23	64.19	22.70	53.9
〃	〃	47	61.92	23.26	53.2
〃	〃	71	60.02	23.29	51.7
No. 17	N/10硝酸	1	77.51	27.53	78.9
〃	〃	2	74.65	27.14	74.9
〃	〃	4	69.69	25.59	65.9
〃	〃	8	66.93	25.95	64.2
〃	〃	23	60.10	24.68	54.8
〃	〃	47	—	—	—
〃	〃	71	57.25	24.99	52.9
No. 18	N/10醋酸	1	93.85	28.29	98.2
〃	〃	2	93.55	27.95	96.7
〃	〃	4	92.90	27.50	94.5
〃	〃	8	92.89	27.45	94.2
〃	〃	23	89.70	27.32	90.6
〃	〃	47	87.79	26.93	87.4
〃	〃	71	85.45	27.51	86.9

本表の結果によれば、グリコールに硫酸或は硝酸を添加すれば鹽酸を添加した時と同様にグリコールのリグニン溶解力は著しく増大する。而してこれ等3種類の強酸の間には、グリコールのリグニン溶解力を高める程度に大差無い。然るに醋酸をグリコールに添加しても、グリコールのリグニン溶解力は殆ど改善せられない。

次に醋酸添加がグリコールのリグニン溶解力を増大しない理由を追求する目的で溶剤の水素イオン濃度とリグニン溶解力との關係を検討した。即ち以上の實驗に供した酸及びアルカ

りの N/10 溶液の pH, 同溶液の 25 容量 % を含むグリコール溶液の常温時並に 120°C にて 1 時間加熱後に於ける pH を S. Z. K. 式比色計によつて求めた結果は第 9 表に示す如くであるが, グリコール醋酸溶液がグリコール鑛酸溶液に較べてリグニン溶解力に乏しい原因を直に pH の差に歸することは早計である。故にグリコールに添加する醋酸の濃度を高めて

第 9 表 グリコール酸溶液及びアルカリ溶液の pH

酸 の 種 類	N/10 酸又はアルカリ溶液の pH	グリコール酸溶液又はアルカリ溶液の pH	
		常 温	120°C にて 1 時間加熱後
鹽 酸	1.07	1.2~1.3	1.2
硫 酸	1.23	1.6	1.6
硝 酸	—	1.3	1.3
醋 酸	2.87	2.9~3.0	2.9~3.0
苛 性 ソ ー ダ	13.07	9.4	9.5

更にリグニン抽出實驗を反覆した。此の結果は第 10 表に示す如く, グリコール醋酸溶液のリグニン溶解力は水素イオン濃度が大きとなつても何等改善せられない。従つて N/10 グリコール醋酸溶液の溶解力が N/10 グリコール鑛酸溶液に及ばない理由は, 兩溶液の水素イオン濃度の差のみによつては説明し難い。

第 10 表 グリコール鹽酸溶液の pH とリグニン溶解力

抽出番號	溶 剤 の 組 成	溶劑の pH	抽出時間 (hrs)	分 析 項 目		
				抽 出 残 量 (%)	残渣中のリグニン (%)	リグニン残存率 (%)
No. 18	N/10 醋酸 25% : グリコール 75%	ca. 3	1	93.85	28.29	98.2
〃	〃	〃	2	93.55	27.95	96.7
〃	〃	〃	4	92.96	27.50	94.5
〃	〃	〃	8	92.89	27.40	94.2
〃	〃	〃	23	89.70	27.32	90.6
〃	〃	〃	47	87.79	26.93	87.4
〃	〃	〃	71	88.45	27.51	86.9
No. 19	* 2.3N 醋酸 25% : グリコール 75%	ca. 2	1	93.07	27.88	95.9
〃	〃	〃	2	92.75	27.47	94.2
〃	〃	〃	4	91.97	27.07	92.0
〃	〃	〃	8	89.92	26.02	88.1
〃	〃	〃	23	88.72	26.93	88.3
〃	〃	〃	47	88.02	26.17	85.1
〃	〃	〃	71	85.80	26.39	83.7

抽出番號	溶 剤 の 組 成	溶剤の pH	抽出時間 (hrs)	分 析 項 目		
				抽 出 残 量 (%)	残渣中のリグニン (%)	リグニン残存率 (%)
No.20	* 氷醋酸 25%: グリコール 75%	ca. 1	1	93.58	27.58	95.4
"	"	"	2	92.37	27.19	92.8
"	"	"	4	92.35	27.14	92.7
"	"	"	8	90.82	26.59	88.9
"	"	"	23	89.74	26.17	86.8
"	"	"	47	89.04	26.38	86.8
"	"	"	71	88.07	26.15	85.1

* 2.3N の醋酸の pH は約 2, 氷醋酸の pH は約 1 である。

5 グリコール鹽酸溶液の温度とリグニン溶解力との関係

グリコール鹽酸溶液のリグニン溶解力が抽出時の温度によつて如何に變化するかを知る目的で、パラフィン浴の温度を 100, 120, 140, 160 及び 180°C に變更し、溶剤として N/10 鹽酸 25 容量 % を含むグリコール溶液を用ひて前と同様の方法でリグニン抽出の實驗を反覆し、第 11 表に示す如き結果を得た。尙前記組成のグリコール鹽酸溶液のみを試験管に入れ、浴温を漸次上昇せしめて液温と浴温との關係を求めたるに、浴温が 140°C に達する迄は浴温が上昇するのに比例して液温も上昇し、後者は前者に較べて約 10°C 低い値を示すが、液温が 133°C に達すると浴温を上昇せしめても略々變化がない。本グリコール鹽酸溶液は浴温が 160°C に達すると時々突沸するが、これに沸石を加へて正常に沸騰せしめる時は 123°C にて沸騰する。

第 11 表 グリコール鹽酸溶液の温度とリグニン溶解力

抽出番號	抽出温度 (°C)		抽出時間 (hrs)	分 析 項 目		
	浴 温	液 温		抽 出 残 量 (%)	残渣中のリグニン (%)	リグニン残存率 (%)
No. 21	100	90	1	92.25	27.50	93.8
"	"	"	2	90.97	27.46	92.4
"	"	"	4	86.55	26.79	85.7
"	"	"	8	82.46	26.95	82.1
"	"	"	23	76.54	26.47	74.9
"	"	"	47	73.87	26.74	73.0
"	"	"	71	72.08	26.77	71.3

抽出番號	抽出溫度 (°C)		抽出時間 (hrs)	分 析 項 目		
	浴 溫	液 溫		抽 出 殘 量 (%)	残渣中のリグニン (%)	リグニン残存率 (%)
No. 11	120	113	1	75.97	27.37	76.9
"	"	"	2	72.21	28.10	75.0
"	"	"	4	69.11	27.00	69.0
"	"	"	8	66.33	26.05	66.2
"	"	"	23	58.72	26.12	56.7
"	"	"	47	57.61	24.30	51.8
"	"	"	71	52.15	24.24	46.7
No. 22	140	129	1	75.19	26.45	73.5
"	"	"	2	68.43	25.36	64.1
"	"	"	4	66.38	24.95	61.2
"	"	"	8	63.71	24.55	57.8
"	"	"	23	58.01	24.15	51.8
"	"	"	47	54.98	26.73	54.3
"	"	"	71	54.88	26.17	53.1
No. 23	160	133	1	73.26	25.98	70.4
"	"	"	2	69.75	25.72	66.3
"	"	"	4	67.03	26.06	64.6
"	"	"	8	62.60	24.02	55.6
"	"	"	23	59.51	24.81	54.6
"	"	"	47	57.62	26.15	55.7
"	"	"	71	57.17	26.57	56.2
No. 24	180	—	1	72.88	25.90	69.8
"	"	—	2	68.47	25.35	64.2
"	"	—	4	65.76	25.08	61.0
"	"	—	8	63.24	24.82	58.0

第 11 表の結果によれば、浴温が 100°C から 120°C に上昇すれば、リグニン溶解力は明かに増大する。浴温をこれ以上に高めた場合でもリグニン溶解力は温度の上昇に伴つて増加し、抽出の初期に於ては明かに浴温 120°C 處理に較べてリグニン溶出量は多いが、同時にフミン化反應も旺盛となり、結局實驗範圍内に於て最低のリグニン残存率を與へたのは 120°C 71時間處理の例であつた。即ち前記組成の溶剤を用ひ、前記の裝置を用ひてリグニンを抽出する場合には、120°C 以上に抽出温度を高めても效果に乏しい。併し乍ら No.13 の實驗に使用したるが如き殆ど水を含まざるグリコール溶液を用ひる場合には、溶剤の沸點の關係で最適抽出温度はより高温度の點に移行するものと思はれる。

6 溶剤添加量とリグニン溶出量との關係

試料に対する溶剤の最小必要量を求めた。試料採取量は以上の諸実験の場合と同様に 1.5g に一定し、N/2 鹽酸 25 容量%を含むグリコール溶液の添加量を夫々 10, 20, 30 及び 40cc に變更して處理し、8時間處理後に於けるリグニン溶出量を比較した。此の結果並に No.10 の實驗に於ける8時間處理の結果を第 12 表に掲げる。即ちリグニン溶出量は液量が 1.5g の試料に對して 10cc では明かに不充分であるが、20cc とすれば略々充分であつて、これ以上溶剤添加量を増しても殆ど効果を認め難い。

第 12 表 グリコール鹽酸溶液の添加量とリグニン溶出量

抽出番號	溶剤添加量 (cc)	抽出時間 (hrs)	分 析 項 目		
			抽出殘量 (%)	殘渣中のリグニン (%)	リグニン殘存率 (%)
No. 25	10	8	61.22	28.81	65.2
〃	20	〃	59.34	27.48	60.3
〃	30	〃	59.36	26.92	59.8
No. 10	〃	〃	59.58	27.21	60.0
No. 25	40	〃	59.37	26.93	59.1

7 鹽酸グリコール溶液による反覆抽出法の效果

實驗 3 に述べた如く稀鹽酸 25 容量%を含むグリコール溶液 (No.9~11) を用ひて試料を處理する場合には、リグニン溶出量は全リグニンの約 1/2 量を出せず、濃鹽酸を含むグリコール溶液 (No.13) 處理に較べてリグニン溶出の效果に格段の差異があるが、本實驗に於ては反覆抽出法を採用することにより、稀鹽酸を含むグリコール溶液處理のリグニン溶出効果を高め得るか否かを検討した。尙 Rassow 及び Gabriel⁽¹⁰⁾ 兩氏は酸を含まざるグリセリンのリグニン溶解力には限界があるが、反覆抽出法により相當量のリグニンを抽出し得ることを報告して居る。

試料を N/2 鹽酸 25 容量%を含むグリコール溶液を用ひて浴溫 120°C にて8時間處理したる後、濾過し、抽出に用ひたのと同じ組成を有する熱グリコール鹽酸溶液 30cc を用ひて洗滌し、殘渣は同溶液 30cc を用ひて抽出用試験管内に洗戻し、更に 15 時間即ち第 1 回の抽出時間と合せて 23 時間の處理を行ひ、抽出殘量、殘渣中のリグニン及びリグニン殘存率を求め、實驗 3 に記述した N/2 鹽酸 25 容量%を含むグリコール溶液にて 120°C にて 23 時間 1 回處理したる結果 (No.10) と比較した。此の結果は第 13 表に示す如く、見掛けのリグニン殘存率は反覆抽出したる場合に明かに少い。併し乍ら殘渣中のリグニン含有率は兩法

間に大差なく、反覆抽出法によるも又1回抽出法によるも本実験範囲内に於ては、纖維素分解量に殆ど差異がないことがわかる。結局稀鹽酸を含むグリコール溶液による反覆抽出法は同一處理時間の1回抽出法に優るが、濃鹽酸を含むグリコール溶液を用ひる抽出法と比較すれば、リグニン抽出量は少く、又纖維素の分解量は多く、到底これに及ばない。

第13表 グリコール鹽酸溶液による2回抽出法と1回抽出法との比較

抽出番號	抽出法	分 析 項 目		
		抽出殘量 (%)	殘渣中のリグニン (%)	リグニン殘存率 (%)
No. 26	2 回 抽 出 法	48.37	27.74	49.6
No. 27	リ	49.45	27.93	51.5
	(平 均)	48.91	27.84	50.3
No. 10	1 回 抽 出 法	56.27	28.79	60.0

次に反覆抽出法が同一抽出時間の1回抽出法よりもリグニン溶出効果が大なる理由を追究する目的で、抽出處理時に於ける溶剤の組成の變化を検討した。

酸度の變化： N/2 鹽酸 25 容量%を含むグリコール溶液を單獨に、或はこれに木粉試料を加へて常法の如く加熱し、時間の變化に伴ふ酸度の變化を検した。木粉を含まざる場合には裝置が充分冷却するのを待つて溶剤を滴定用フラスコに移し、試験管及び冷却器の内壁を洗滌した水 120cc を合して直ちに滴定し、又木粉を含む場合には稀釋後再生するリグニンを木粉試料と共に濾別し、殘渣は水 120cc を用ひて洗滌し、濾液及び洗滌液を合して滴定する。溶剤のみの場合及び木粉試料を含む場合に就いて夫々 3 回宛測定したる結果の平均値を第14表に掲げる。

第14表 抽出處理時に於けるグリコール鹽酸溶液の酸度の變化

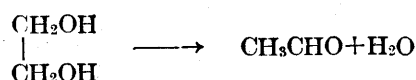
處理時間(hrs)	1	3	4	8	23	47	71
試 料							
木粉を含まざる場合	100	100	99	92	86	82	73
木粉を含む場合	100	100	98	97	95	94	91

1 時間處理後に於けるグリコール鹽酸溶液の酸度を 100 として表す。

此の結果に依れば木粉試料を含む場合も含まざる場合も處理時間が4時間頃から漸次酸度の低下が認められるが、前者は後者に較べて低下の速度が遙に緩慢である。木粉試料を含む場合の溶剤の酸度は、木材から生成する有機酸のため、鹽酸消失量が過小に示されることも

考へられるが、23時間處理によつて僅か5%の酸量が失はれて居るに過ぎないから、前記1回抽出法と反覆抽出法との比較に於て前者のリグニン溶出効果が劣る原因を、溶劑の酸度の低下に歸することは妥當でない。

アルデヒドの生成： N/2 鹽酸 25 容量%を含むグリコール溶液を浴温 120°C にて加熱し逸出するガスを Schiff 試藥中に導いてアルデヒドの生成を確認した。即ちグリコール鹽酸溶液は本實驗に採用したるが如き加熱條件下に於ても、次式の如くアセトアルデヒドを生成する。



次にアルデヒド生成の概量を求めた。即ちグリコール鹽酸溶液を試験管に採り、常法の如く浴温 120°C に加熱し、逆流冷却器の上方から出るガスを集めてフェニルヒドラゼンの標準溶液を入れた受器中に導く如くなし、冷却器への給水量を加減しつつ23時間加熱したる後受器中のアルデヒドを E. v. Meyer 法⁽¹⁶⁾によつて定量した。2回實驗を反覆した結果は、アルデヒド生成量はアセトアルデヒドとして約 68mg であつた。本法はアルデヒドの捕集の方法に不備を免れ難く、定量値は正確なものとは云ひ難いが、此の數値を基礎として計算すれば 23 時間加熱中のグリコールの分解量は約 95mg となる。

木粉試料を含む溶劑を加熱處理した場合には、ヘミセルロースからフルフラルの生成、其の他の諸反應が同時に起きて、單に溶劑のみを加熱した場合に較べて反應は複雑となるが、グリコールの分解量に關しては大差ないものと思はれる。且グリコールからアセトアルデヒドへの變化は脱水反應であるから、濃鹽酸を含むグリコール溶液を使用した場合に著しかるべきにも拘らず、No.13 の例にも示された如くリグニン溶出効果が極めて大である事實、又實驗6の結果にも示された如く、試料に對するグリコールの添加量を或る程度以上に増加してもリグニン溶出の効果が高められぬ事實等は、何れも加熱處理中のグリコールの分解量が問題視すべき量でないことを裏書して居る。

結局反覆抽出法が1回抽出法に較べてリグニン溶出の効果が優ること、即ち試料の見掛けのリグニン殘存率が小なることは、前者に於ては一旦溶出した成分のフミン化を防止し得る點に在ると考へられる。

8 試料の前處理がグリコール鹽酸溶液によるリグニン抽出に及ぼす影響

試料を稀薄なるアルカリ又は酸溶液を用ひて前處理することにより、つゞくグリコール鹽酸溶液處理に於けるリグニン溶出の効果を高め得るか否かを検討した。即ち脱脂試料を夫々

1% 苛性ソーダ及び1% 硫酸を用いて逆流冷却器下に3時間煮沸し、濾過、水洗、乾燥したる後、N/10 鹽酸25容量%を含むグリコール溶液を用い、浴温120°Cに於て8時間處理した。これ等の前處理並にグリコール鹽酸溶液處理に於ける試料の減量、残渣中のリグニン含有率及びリグニン殘存率を第15表に掲げる。尙本表には比較のため前處理を行はず直に同一條件に於てグリコール鹽酸溶液處理に付した結果(No.11)をも併記する。

第15表 試料の前處理とグリコール處理によるリグニン溶出量

抽出番號	前 處 理	分 析 項 目					
		前 處 理			グリコールによる抽出		
		殘量(%)	殘渣中のリグニン(%)	リグニン殘存率(%)	殘量(%)	殘渣中のリグニン(%)	リグニン殘存率(%)
No. 28	1% 苛性ソーダ煮沸	80.91	30.68	91.8	60.20	27.09	60.3
"	"	81.16	30.35	91.1	60.16	26.71	59.4
"	(平 均)	81.04	30.52	91.4	60.18	26.90	59.9
"	1% 硫 酸 煮 沸	79.27	33.14	97.1	58.56	28.26	61.2
"	"	79.54	32.93	96.8	57.48	28.11	59.7
"	(平 均)	79.41	33.03	97.0	58.02	28.20	60.5
No. 11	無 し	100.00	27.05	100.00	66.33	26.05	66.2

前處理及びグリコールによる抽出殘量は乾燥脱脂試料に對する%にて表す。

アルカリ前處理と酸前處理とを比較するに、前者に於ては試料の減量は幾分小であるが、リグニン溶出量は後者を凌駕する。併し乍ら次いでグリコール鹽酸溶液處理に付する時は、兩者のリグニン殘存率は略々等しくなる。前處理に付した試料は處理前に較べて試料中のリグニン含有率が高まり、殊に酸處理に付した試料に於て此の傾向は著しい。次いでグリコール鹽酸溶液處理に付した後も残渣中のリグニン含有率は無處理試料<アルカリ處理試料<酸處理試料の順であるが、リグニン溶出量は前處理に付した場合に大となる。結局試料の前處理は其の組織を弛緩し、ヘミセルロース其の他の可溶性成分を除去して、グリコール鹽酸溶液の試料中への滲透を助け、同時に可溶性成分のフミン化を防止する等の利點はあるが、前處理によつて改善せられるリグニン溶出の効果は左程期待すべきものではない。従つて假令前處理法を併用するとしても、稀鹽酸を含むグリコール溶液のリグニン溶解力は、濃鹽酸を含むグリコール溶液のリグニン溶解力に到底及ばない。

* 前處理によつて眞のリグニンが溶出するか否かに關しては未だ定説を缺くが、此處では72% 硫酸法によるリグニン定量値の減量を以てリグニン溶出量と見做した。

總 括

(1) 針葉樹材リグニンのエチレングリコールによる常壓加熱抽出法に關して系統的實驗を行つた。試料としては滿洲產カラマツの80~100メツシュのものを用いた。又リグニンの抽出は逆流冷却器を附した試験管内にて行ひ、加熱には $\pm 1^{\circ}\text{C}$ の範圍内にて溫度を調節し得る恒温パラフィン浴を使用した。

(2) 豫め多數の木粉試料に就いて脱脂處理後水分、リグニン、メトオキシル基及びリグニン中の灰分を定量し、試料の均質度並に硫酸法によるリグニン定量法の精度を求め、試料の均質度並にリグニン定量法の精度が本研究に於ける結論の誘導に差支へなきことを確めた。又前記の裝置を用ひて同一條件下に木粉を處理した場合の脱リグニン反應速度の偏差に就いても實驗を行ひ、本裝置が本研究の目的に對し支障なきことを確めた。

(3) グリコールと水との量比が夫々 100:0, 90:10, 75:25 及び 50:50 の4種の溶劑30ccを用ひ浴溫 120°C にて處理した結果、溶劑のリグニン溶解力は實驗範圍内に於てはグリコール水溶液の方が稍々優れて居る。リグニン溶出量は抽出時間が72時間迄は時間が長くなるに従つて増加するが、120時間に延長せられる時はフミン質の生成量が著しく増すため見掛けのリグニン殘存率は却つて大となる。結局グリコール又はグリコール水溶液を用ひて浴溫 120°C に加熱する方法では、リグニンの十數%が溶出するに過ぎない。

(4) グリコール水溶液に酸を添加する時は、既往文獻に報告せられて居る如くリグニン溶解力は著しく増大する。例へば水の代りに N/50 鹽酸 25 容量%を含むグリコール溶液を用ひて 120°C に加熱する時は、リグニン溶出量は略々倍加する。

(5) N/1, N/2, N/10 及び N/50 鹽酸 25 容量%を含む4種のグリコール溶液に就いて浴溫 120°C に加熱した時のリグニン溶解力を比較した結果、溶劑の酸度が大なる程リグニン溶解力も大となるが、同時にフミン化反應も旺盛となり、結局最低のリグニン殘存率を與へたのは N/10 鹽酸を添加した溶劑である。

(6) N/10 鹽酸 25 容量%を含むグリコール溶液と同一酸度を有する如く濃鹽酸を添加したグリコール溶液のリグニン溶解力は極めて大であつて、例へば前者による浴溫 120°C 71 時間處理に於てはリグニンの約 $1/2$ 量が溶出するに對し、後者による 23 時間處理に於てはリグニンの約 $3/4$ 量が溶出する。グリコール鹽酸溶液中に多量の水が存在することはリグニンの抽出に有害であり、且纖維素の分解を助長する。

(7) N/1 及び N/2 鹽酸 25 容量%を含むグリコール溶液並に N/10 鹽酸 25 容量%の酸

度に相當する濃鹽酸を含むグリコール溶液を用ひて、試料を浴温 120°C にて 71 時間處理する場合、時間の経過に伴ふ見掛けのリグニン溶出量はフミン質生成の影響のため、何れも 1 個の極大値を有する曲線を畫く。而して極大値は溶劑の酸度が大なる程短時間後に出現する。N/10 及び N/50 鹽酸25容量%を含むグリコール溶液の場合には、前記の處理中リグニン溶出量は時間の経過に伴つて漸減するが、この場合にも抽出時間が相當長くなる時はフミン化が起り、リグニン殘存率が過大に與へられる。

(8) N/10 及び N/50 苛性ソーダ溶液を25容量%を含むグリコール溶液のリグニン溶解力は、25容量%の水を含むグリコール水溶液に較べて何等改善せられない。

(9) N/10 の鹽酸、硫酸、硝酸及び醋酸を夫々25容量%を含むグリコール溶液のリグニン溶解力を比較した結果、3種の鑛酸を含む溶劑間には殆ど差異を認め難く、醋酸を含む溶劑のリグニン溶解力はこれ等に較べて著しく劣つて居る。より濃厚なる醋酸を添加して溶劑の水素イオン濃度を著しく高めても、グリコール醋酸溶液のリグニン溶解力は殆ど改善せられない。

(10) N/10 鹽酸 25 容量%を含むグリコール溶液を用ひ浴温を 100, 120, 140, 160 及び 180°C に變更して木粉を處理した結果、處理温度が高い程リグニン溶出量も多くなるが、同時にフミン化反應も旺盛となり、結局最低のリグニン殘存率を與へたのは浴温 120°C に於ける例であつた。尙浴温が 100°C の場合には明かにリグニン溶出量が少い。

(11) 試料 1.5g に對する N/10 鹽酸 25 容量%を含むグリコール溶液の添加量を 10, 20, 30 及び 40cc に變更して浴温 120°C にて處理した結果、溶劑添加量が 10cc の時は明かに不充分であるが、20cc とすれば充分であり、これ以上溶劑の量を増加してもリグニン溶出量には變化がない。

(12) N/2 鹽酸 25 容量%を含むグリコール溶液を用ひて浴温 120°C にて 23 時間處理した場合と、同一條件にて 8 時間處理したる後溶劑を取換へて更に 15 時間計 23 時間處理した場合とでは、見掛けのリグニン溶出量は明かに反覆抽出法に於て大である。

(13) N/2 鹽酸25容量%を含むグリコール溶液の加熱中に於ける組成の變化を検討した。溶劑中の酸度は加熱後 4 時間目頃から漸減し、23 時間加熱後には加熱前の 86% となる。木粉試料を加へた場合にも加熱後 4 時間目頃から溶劑の酸度は漸次低下するが、其の低下率は溶劑のみを加熱する場合に較べて少い。

前記溶劑は加熱中アセトアルデヒドを生ずる。浴温 120°C にて 23 時間加熱中のアセトアルデヒド生成量は約 68mg であつて、グリコールの分解量は約 95mg と推定せられる。

(14) 試料を1% 苛性ソーダ溶液にて煮沸する時はリグニンの8~9%が溶出し、1% 硫酸にて煮沸する時は約3%のリグニンが溶出する。次いで残査を N/10 鹽酸 25 容量%を含むグリコール溶液を用ひて浴温 120°C にて8時間抽出すれば、リグニンの總溶出量は苛性ソーダ溶液による前処理の場合も硫酸による前処理の場合も略々等しくなり、無處理試料を直ちにグリコール鹽酸溶液を用ひて處理した場合に較べて明かに多い。

(15) 稀鹽酸を含むグリコール溶液のリグニン溶解力は反覆抽出法或は前處理の併用等によつて幾分改善せられるが、濃鹽酸を含むグリコール溶液のリグニン溶解力には到底及ばない。

引用文献

- (1) H. Hibbert and H.J. Rowley, Can. Jour. Research, 2, No. 6, 357(1930): C.A., 5152(1930).
H. Hibbert and L. Marion, Can. Jour. Research, 2, No. 6, 364(1930): C.A., 5151(1930).
- (2) B. Rassow and H. Gabriel, Cellulosechemie, 12, 227, 249, 290, 318(1931).
- (3) 中村恒及び高内榮太郎, 纖維素工業, 17, 136 (昭和16年).
- (4) H. Dreyfus, B.P. 298,801 (1933). B.P. 416,416; 416,558 (1935).
- (5) S.I. Aronovsky and R.H. Gortner, J. Ind. Eng. Chem., 28, 1270 (1936).
- (6) W. Fuchs and R. Daur, Cellulosechemie, 12, 103 (1931).
- (7) 右田伸彦, パルプ及製紙工業實驗法, 169 (昭和18年).
- (8) E. Hägglund, Holzchemie, 2 Aufl., 187~189 (1939).
- (9) 川村一水, 水素イオン講話, 16 (大正14年). 石橋雅義, 容量分析實驗指針, 291 (昭和16年).
- (10) B. Rassow and H. Gabriel, Cellulosechemie, 12, 227 (1931).
- (11) H. Meyer, Analyse u. Konstitutionermittlung org. Verbindungen, 6 Aufl., 567 (1938).
- (12) W. E. Cohen and H. E. Dadswell, Australian Coun. Sci. Ind. Research (1931). E. E. Harris, J. Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., 5, 105 (1933). E. E. Harris and R. L. Mitchell, J. Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., 11, 153 (1939). 右田伸彦, パルプ及製紙工業實驗法, 131~133 (昭和18年).