

オゾンによるリグニンスルホン酸の脱色におよぼす 添加物の効果

村上, 浩紀
九州大学農学部食糧化学教室

竹原, 満
九州大学農学部食糧化学教室

大村, 浩久
九州大学農学部食糧化学教室

<https://doi.org/10.15017/23185>

出版情報：九州大学農学部学藝雑誌. 29 (4), pp.139-146, 1975-03. 九州大学農学部
バージョン：
権利関係：

オゾンによるリグニンスルホン酸の脱色に およぼす添加物の効果*

村上浩紀・竹原 満・大村浩久

九州大学農学部食糧化学教室

(1974年11月30日受理)

Effect of Some Additives on Ozone-Bleaching of Lignosulfonate

HIROKI MURAKAMI, MITSURU TAKEHARA
and HIROHISA OMURA

Food Chemistry Institute, Faculty of Agriculture,
Kyushu University, Fukuoka

パルプ製造時には大量のリグニンが副生する。しかしリグニンの有効な利用法が少ないために未利用のまま廃棄される場合が多い。また、パルプ廃水はリグニンによつて強く着色しており、水質汚濁の大きな原因となり、環境浄化の面からもその処理は重要な問題となつている。このパルプ廃液を適当な方法で分解脱色でき、さらにその分解産物から高度の利用価値を有するものを得ることができれば、環境汚染の防止と未利用資源の活用とを同時におこなうことができる。すでに亜硫酸パルプ廃液から得られるリグニンスルホン酸 (LSA) のあるものがマウスの移植性腫瘍 sarcoma 180 に対し抑制作用を示すことが知られており (村上, 1973; 村上ら, 1974)、特定の処理条件を設定することができれば上記の目的を達成することが可能と考えられる。そこでまず、工業的に連続操作をおこなう脱色法を確立する目的で、亜硫酸パルプ廃液の主成分である LSA のオゾンによる脱色をとりあげた。

有機化合物の酸化分解にオゾンを使用した例はすでに大村ら (1972) が報告しており、パルプの漂白に応用した場合もある (田中, 1973)。またパルプ製造廃水の淡色化の連続的操作ならびに処理薬品による二次汚染防止の面から γ -線照射による処理法 (飯塚・中野, 1973) が検討されているが、線源コスト、照射装置の制約などから実用化に至っていない。

オゾンによる脱色法はきわめて簡単な装置で実施できるのみならず、維持についても前者にくらべて十分安価であることが予想される。本報では、オゾン通気による LSA の脱色反応におよぼす種々の添加物の影響について分光学的に検討した。

実験材料および方法

1. リグニンスルホン酸

広葉樹材リグニンスルホン酸 (山陽国策パルプ製) を 100 ppm 水溶液として用いた。この水溶液の吸光度は経日的に変化したので、使用時に溶解調製した。

2. 添加試薬

過酢酸、酸化エチレン、過酸化水素、酢酸ナトリウム、塩化ナトリウム、りん酸ナトリウムおよび塩化第一鉄 (いずれも和光純薬製) は試薬一級を用いた。

3. オゾン通気

Fuji Neo Ozonater Model YS-1 (横山電機製) のオゾン吐出口を改変して5個とした。各吐出口からポリエチレンチューブを通じて被検液 6 ml を入れた5本の試験管中に導入した。なお、おのおののチューブの先端には輸血用注射針を装着し、吐出オゾン量および気泡の大きさが可及的にいずれの試験管でも一定となるようにした。通気量は各ノズルあたり 120 ml/分であつた。試験管 (5本) 中でのオゾンによる脱色効率率は 0.003% rhodamine B 水溶液の脱色度を測

* オゾンの利用に関する研究 第3報

定することによって比較した。この方法で、おのおのの試験管での脱色効率のばらつきは5%以内であった。さらにオゾン吐出口と注射針を装着したチューブの間でオゾン水を水蒸気飽和させ、曝気による被検液の乾燥濃縮を防止した。

4. 吸光度の測定

LSA 溶液におおのの試薬を種々の濃度で添加したものを添加区とし、LSA のみの溶液を対照区とした。オゾン通気下にこれら両区の 280, 400 および 500 nm における吸光値の変化を1時間ごとに3時間目まで測定した。ただし、280 nm での測定はそのままでは被検液の吸光値が高すぎて、測定ができないので、測定時ごとに被検液から 0.5 ml をとり、脱イオン水で 10 倍希釈したものについておこなった。したがって、被検液量は 280 nm の吸光値測定のためごとに消費されることになり、最終的にその液量は 5 ml となった。吸光値の比較は添加物を含まない LSA 溶液 (対照区) のオゾン通気前の各波長での吸光値を 100 とし、対照区においては通気後、添加区においては添加物の共存下にオゾンを通気したのちの吸光値の割合で示した。

結果および考察

1. 過 酢 酸

この酸を 0.5, 1, 2 および 3% となるように LSA 溶液に添加し、オゾンを通気したときの 3 波長での吸光値の相対変化を Fig. 1 に示す。対照区のそれは 280 nm では、オゾン通気とともに単調に減少して、3 時間後には通気前の 88% になった。また、0.5% 添加区では、添加と同時にややその吸光値は減少し、通気 1 時間後まではほとんど変化が認められなかったが、以後漸減して、通気前の対照区の 83% になった。さらに、1 および 2% 添加区では添加と同時に吸光値が減少したが、1 時間の通気によって若干増加した。しかし、以後急速に減少し、その傾向は 2% 添加区が著しかった。試薬 2% 添加区での吸光値の急激な減少は持続することなく、3 時間後には両添加区とも 80% 程度になった。添加量が 3% になると、通気 2 時間目の吸光値の減少度がやや弱かったが、通気時間とともに吸光値が減少した。しかし、この波長での吸光値の低下度は 1 および 2% 添加区に比較して劣っていた。波長 400 nm では、いずれの濃度の過酢酸を添加しても、LSA 溶液の吸光値が 5% 程度増加したが、通気とともにその吸光値は急速に低下し、3 時間後の値はほぼその添加量に平行して 62~

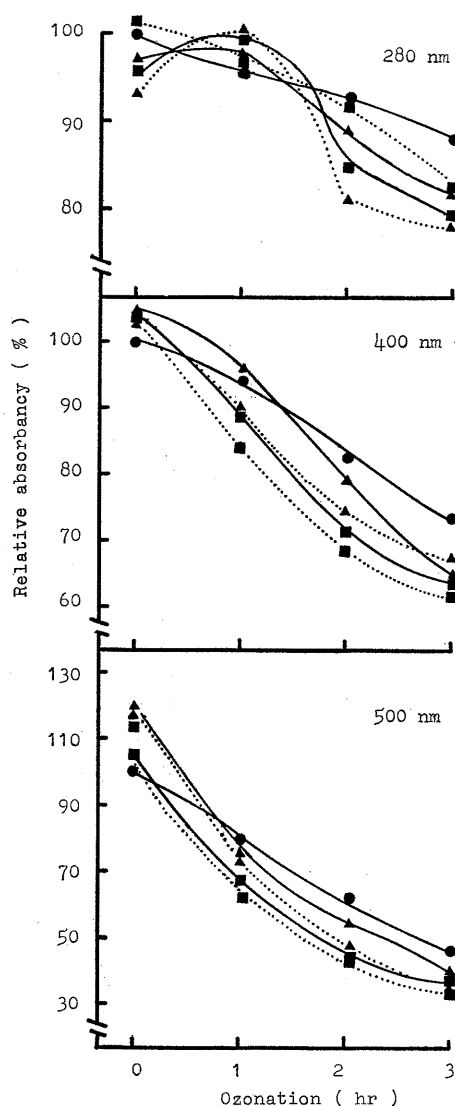


Fig. 1. Effect of peracetic acid on lignosulfonate (LSA) under the ozonation. six milliliter of 100 ppm LSA solution without ●—● (control) or with 0.5% ▲—▲, 1% ■—■, 2% ▲.....▲ and 3% ■.....■ of the acid was flushed with 120 ml/min of ozone. Relative absorbancies at 280, 400 and 500 nm were calculated from the equation; $100 \times \text{Absorbancy (test)} / \text{Absorbancy (control, 0 time)}$. Effects of additives depicted in other figures were also indicated in the same manner.

66% であった。なお、このとき対照区の吸光値は 73% であった。同様の傾向は 500 nm でも認められ、試薬添加直後 (0 時) には吸光値の増加がみられた。とくに 0.5% 添加区では対照区の 120% に達した。この

増加効果は 0.5% の酸を添加した場合がもつとも強く、酸濃度が増すにつれて弱くなった。残存吸光値は対照区が 48% であるのにくらべ、いずれの添加区でもほぼ 35~40% であった。

これらの結果から、280 nm の吸光値がオゾン通気にもつとも影響をうけにくく、500 nm のそれらもつとも感受性が強く、容易に減少することがわかる。一方、過酢酸添加の効果を通気 3 時間目の各区での吸光値により比較すると、もつとも効果のいちじるしい 2% 添加区で、280, 400 および 500 nm のいずれにおいても対照区よりもそれぞれ 11, 11 および 27% だけ減少しておりオゾン通気による LSA の脱色に過酢酸が促進的に作用していることが明らかである。また、2% のこの酸はオゾン通気 1 時間目に 280 nm の吸光値を増強させたが、他の 2 波長での吸光値にはこの現象は認められなかった。

2. 酸化エチレン

この試薬を 1, 5 および 10% となるように LSA 溶液に添加した。Fig. 2 に示すように、測定した 3 波長の吸光値のいずれについても同様な傾向がみられた。すなわち、10% 添加区では添加と同時にわずかの吸光値増大効果があった。添加区の溶液にオゾンを通じても、対照区とほとんど同様に経過してその吸光値を減少させ、この試薬はいずれの波長でもオゾンによる LSA の吸光値の減少を促進させる効果はもたなかった。

3. 過酸化水素

試薬を 0.5, 1, 5 および 10% となるように LSA 溶液に加え、オゾン処理した結果を Fig. 3 に示す。高濃度の過酸化水素を添加するにつれて、LSA 溶液の 280 nm での吸光値の増加が顕著になり、10% 添加区では対照区の値の 190% に達した。この現象は試薬の添加量と直線的に対応するものではなく、10% 以上を添加してもより著しい吸光値の増加はおこらないと考えられる。種々の濃度の過酸化水素を添加した LSA 溶液にオゾンを通気すると徐々に吸光値が減少したが、5 および 10% 添加区では 3 時間後でもそれらの相対吸光度は約 120 および 160% であり、対照区の 0 時の値には達しなかった。しかし、400 nm での吸光値の変化は 280 nm でのそれとは顕著に様相がことなっていた。すなわち、過酸化水素の添加量に応じて、添加直後の吸光値が、もつとも著しいもので約 15% だけ対照区のそれよりも低下した。オゾン通気の効果も過酸化水素の添加量に比例してあらわれ、その効果ももつとも強い 10% 添加区では、3 時間通気後

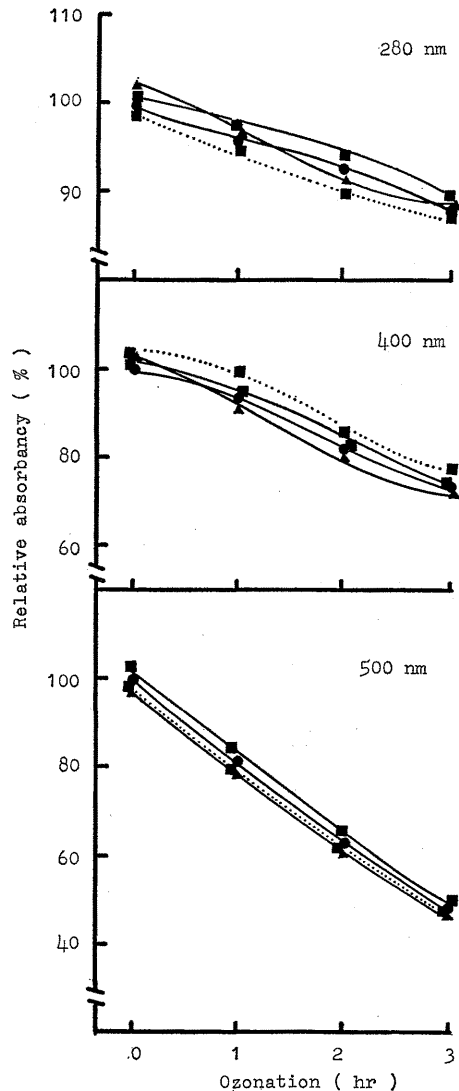


Fig. 2. Effect of ethylene oxide on LSA under the ozonation. Control ●—●, added 1% ■·····■, 5% ▲—▲ and 10% ■—■ of the oxide.

には約 40% の吸光値が残存するにすぎず、同時点での対照区のそれよりも 25% 程度吸光値の減少が促進されている。波長 500 nm では試薬添加によつて吸光値の減少がおこることについては 400 nm 領域と同様であったが、その程度は 500 nm のほうが強かつた。オゾンを通気すると、過酸化水素の添加量が増すにつれて吸光値の減少が観察され、とくに 10% 添加区で急速であつた。しかし、このような促進効果が認められるのは通気後 2 時間目までで、それ以後は減少速度が低下し、3 時間目では通気後の対照区の吸光値と大

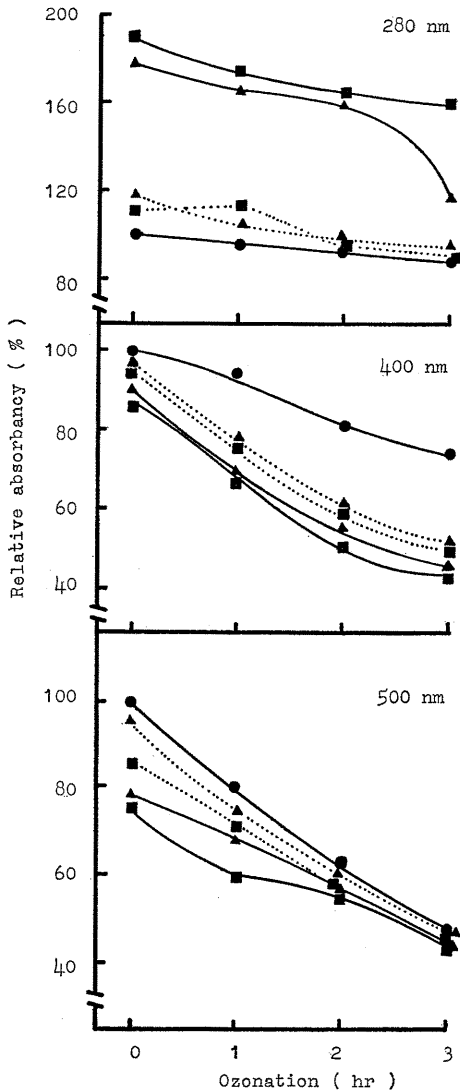


Fig. 3. Effect of hydrogen peroxide on LSA under the ozonation. Control ●—●, added 0.5% ▲·····▲, 1% ■·····■, 5% ▲—▲ and 10% ■—■ of H_2O_2 .

差ないようになった。

4. 酢酸ナトリウム

この試薬を 2, 5, 10 および 30% 添加すると, Fig. 4 に示すように, いずれの波長においても, 280 nm をのぞいてはほぼ添加量に比例して吸光値が増加した。すなわち, 30% のこの塩を添加すると 400 および 500 nm のいずれの波長でもそれらの吸光値が対照区よりも約 20% 増加した。飯塚・中野 (1973) はこの試薬を添加したパルプ廃液に γ -線を照射すると, 可視部の吸光値が著しく減少するとともに, 紫外部吸

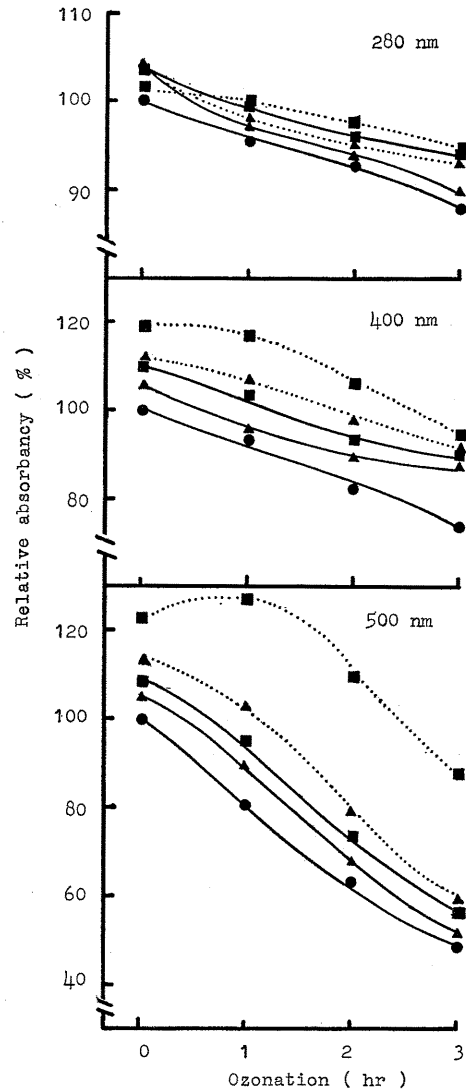


Fig. 4. Effect of sodium acetate on LSA under the ozonation. Control ●—●, added 2% ▲—▲, 5% ■—■, 10% ▲·····▲ and 30% ■·····■ of the salt.

収の減少も促進されるとしている。LSA 溶液に酢酸ナトリウムを加えると, 前述のようにその吸光値が増加したが, 280 nm では添加量を増すと, 加えて, 吸光値の増加割合は減少して, この塩を 5% 添加したときが最も大きな増加を示した。オゾンで処理すると塩添加区でも 280 nm の吸光値が低下したが, その程度は対照区のそれよりも劣っており, 酢酸ナトリウムはこの波長領域の吸光値の低下を阻害した。阻害度は試薬濃度が高いほど顕著であつた。オゾンの影響を 400 nm の吸光値についてみると, 10% 添加区で

は通気1時間後の吸光値はあまり低下しなかつたが、3時間後には対照区の0時の値の95%になつた。より低濃度の塩を添加した区でもこのときにはいずれも90%前後になつた。しかし、対照区はすでに70%程度に減少しているの、酢酸ナトリウムの添加下にLSA溶液にオゾンを通じても、無添加のLSA溶液に通気したもほどには400nmの吸光値は減少しないといえる。また、500nmでも400nmの場合と同様の傾向を示したが、30%添加区では通気1時間目には、吸光値が添加直後のそれよりもわずかながら上昇した。この現象は一時的で、オゾン通気を続行するとその吸光値は急速に低下して、3時間後には対照区、0時の値の約90%となつた。より低濃度の酢酸ナトリウムを添加したときにはオゾン通気によつて、一時的な吸光値の上昇がおこることはなく、通気時間とともにその吸光値が減少した。しかし対照区に3時間オゾン通気をしたときの吸光値に達することはなかつた。このように酢酸ナトリウムはオゾンによるLSA溶液の脱色を促進することはなく、むしろ試験した各波長の吸光値の低下を抑制する傾向にある。この影響は280nmと400および500nmではことなっており、280nmの吸光値は塩濃度を増加しても一定値以上には増加しなかつたが、後者の両波長での吸光値は試験した範囲内の塩濃度では、その濃度に比例して上昇した。

5. 塩化ナトリウム

LSA溶液に塩化ナトリウムを添加すると、280nmにおいては1および10%添加区でわずかに吸光値の減少が認められる(Fig. 5)。しかし、3あるいは5%区では吸光値は対照区と変わらなかつた。波長280nmの吸収はリグニン分子中の置換ベンゼン環に由来すると考えられるので、この塩の共存によつて、水溶液中のLSA分子の高次構造中でのベンゼン環の存在状態に変化が生じたことが推定される。各種濃度の塩を加えたLSA溶液にオゾンを通気すると、対照区よりも急速にそれらの吸光値が減少し、その効力は1%添加区が最大であつた。塩濃度が増加するにつれて吸光値の低下度が弱くなつたが、5%以上の塩濃度では吸光値の変化に差が認められなかつた。波長400および500nm領域ではいずれも塩添加量の増加とともにLAS溶液の吸光値が対照区のそれよりも高くなり、その傾向は500nm領域においてより顕著であつた。これらの吸光値はいずれもオゾン通気によつて低下するが、3時間通気後でも対照区より高い吸光値を維持していた。

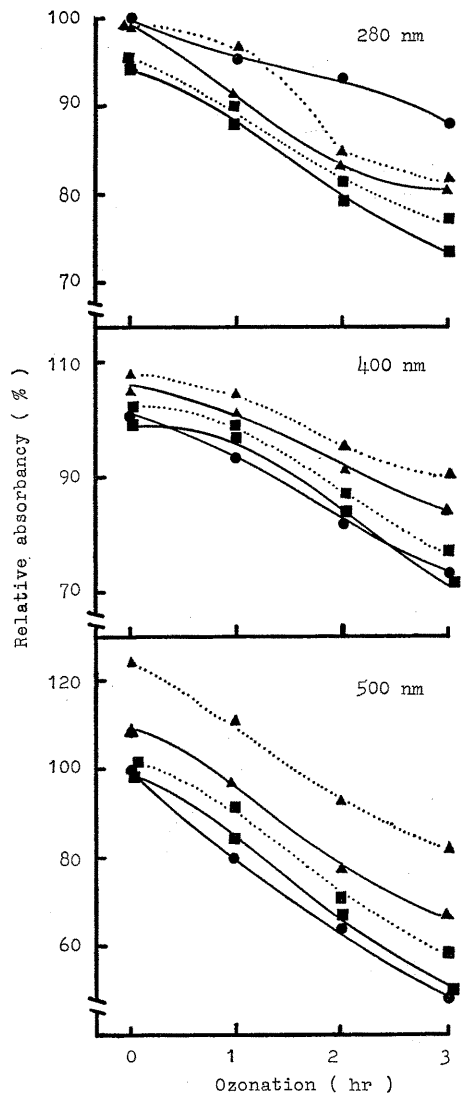


Fig. 5. Effect of sodium chloride on LSA under the ozonation. Control ●—●, added 1% ■—■, 3% ■.....■, 5% ▲—▲ and 10% ▲.....▲ of the salt.

6. リン酸ナトリウム

りん酸ナトリウム(0.1M)を添加して同様の試験をおこなつた。なお、りん酸一ナトリウムとりん酸二ナトリウムを適当に混合した溶液はpH 5.7から8.0の範囲で緩衝液として用いられるのでpH変化の影響をもあわせて検討した。ただし、pH 4の溶液は0.1Mりん酸一ナトリウムを添加したものであり、pH 5のそれはりん酸一ナトリウム溶液に少量のりん酸二ナトリウムを混合したもので、ともに十分な緩衝能を期待することはできない。同様にpH 10の場合もりん

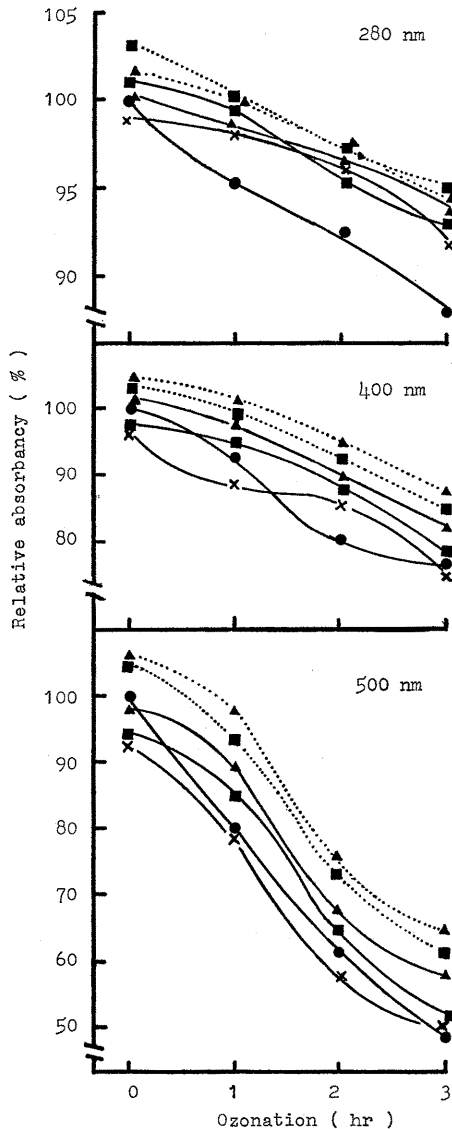


Fig. 6. Effect of 0.1 M sodium phosphate at various pH's on the ozonation. Control (pH 5.6) ●—●, adjusted with the phosphate at pH 4 ×—×, 5 ■—■, 6 ▲—▲, 8 ■····■ and 10 ▲····▲.

酸ナトリウムのみからなり、LSA 溶液に著しい pH 変化が生じたときには十分な対応ができないと考えられる。オゾン分解によって、LSA 中の芳香環の解裂によるジカルボン酸の生成、あるいは酸化によるフェノール性水酸基の消滅などの変化がおり、LSA 溶液の pH が変動することは考慮されることであるが、被検溶液中の LSA 濃度が低いこと、0.1M の比較的高濃度のりん酸ナトリウムを使用したことなどから、オ

ゾン通気 3 時間後のこれらの被検液の pH には著しい変動は認められなかった。Fig. 6 に示すように、280 nm の吸光値は pH 4 の場合、塩添加によってやや減少したが、その他のものはわずかに増加した。吸光値の増加は pH が高いほど強く示される傾向があつたが著しい差はなかつた。オゾン通気によって各区とも徐々にそれらの吸光値が低下したが、その速度は対照区のそれよりもおそく、3 時間通気後での各区と対照区との吸光値の差は 0 時でのそれよりも大きくなつた。波長 400 nm の吸光値はこの塩を添加すると、pH 4 の場合では 280 nm で観察されたように吸光値の低下がみられ、その程度はこの波長のほうが大であつた。また、pH 6 では対照区の吸光値と差がなかつた。各区ともオゾン通気によって pH の低い順によく吸光値が低下したが、それでも通気後の対照区の値よりも低くなることはなかつた。波長 500 nm では塩添加による吸光値減少効果はさらに顕著で、pH 4 では対照区の値よりも 30% 低下した。さらに pH 5 および 6 でも吸光値の減少が認められた。いずれの pH でもオゾン通気により被検液の吸光値が漸減し、pH 4 では対照区とほぼ同等の値に達した。その他のものも pH の低い順に吸光値が低下したが、通気後の対照区の値をこえることはなかつた。

7. 塩化第一鉄

鉄塩を 10, 100 および 1,000 ppm になるように LSA 溶液に加えると Fig. 7 に示すように、280 nm での吸光値には 100 ppm まではほとんど変化がなかつた。しかし、1,000 ppm の場合は対照区の 95% に減少した。これらにオゾン作用させると、10 および 100 ppm の塩化第一鉄を加えたものは対照区よりもわずかに吸光値の減少効果が低い程度であつたが、1,000 ppm の場合は通気後 3 時間までに急速に増加した。波長 400 nm では鉄塩添加量に応じて吸光値の増加がわずかにみられた。しかし、オゾンは 100 および 1,000 ppm の場合に吸光値を増加させるように作用し、10 ppm のものはほぼ対照区と平行的に減少した。波長 500 nm でも鉄塩添加によって吸光値が増大し、400 nm の場合より増加度が大きであつた。鉄塩 1,000 ppm を添加したものはオゾン通気にさらに吸光値が増加したが、10 および 100 ppm を加えたものは減少した。この鉄塩添加下にオゾン通気した LSA 溶液の吸光値の増加効果は 400 および 500 nm において著しく、とくに 500 nm の吸光値は 1,000 ppm 添加区では対照区の 2.5 倍以上を示した。

リグニン分子中には種々の発色団が存在する(近

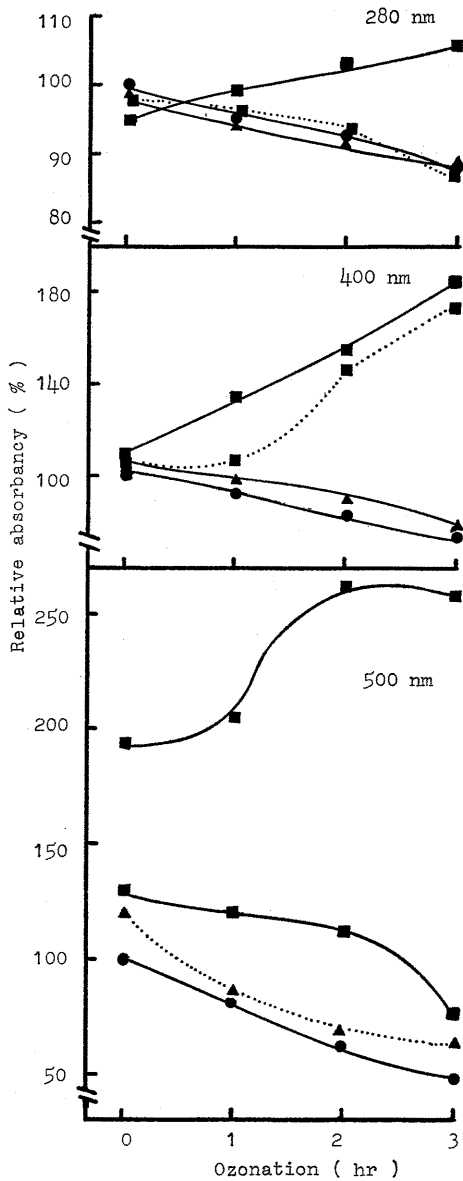


Fig. 7. Effect of ferrous chloride on LSA under the ozonation. Control ●—●, added 10 ppm ▲—▲, 100 ppm ■····■ and 1,000 ppm ■—■ of the chloride.

藤, 1972). その一つとしてカテコール基が含まれている(林・名村, 1966; 林・三成, 1967). 脱メチル反応を伴う蒸解によって得られた LSA 中にはさらに多くのカテコール基およびその酸化体である *o*-キノン構造も含有されている. LSA 中にはフェニルプロパン単位あたり 0.015~0.02 個のキノン構造が存在しており(飯山・中野, 1973 b), 400~500 nm の吸収

はこれに由来するものと推定される. この *o*-キノン構造は Fe^{3+} とキレートを作り吸光値を増加させる(飯山・中野, 1973 a). 一方, 塩化第一鉄は水溶液中で容易に酸化されて Fe^{3+} を生成する. 本実験で塩化第一鉄溶液添加直後の LSA 溶液の 400 および 500 nm における吸光値の増加は, 一部は鉄溶液中のあらたに生成した Fe^{3+} と *o*-キノンのキレート生成によるものと考えることができる. このようにして, オゾン通気下での LSA-鉄溶液の吸光値変化はオゾンによる $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ の促進に伴うキレート量増加の結果としての吸光値の上昇と, オゾンによる *o*-キノン構造の破壊およびそれによるキレート構造の消失による吸光値の減少とのバランスに依存していることが考えられる. しかし, 両者とも *o*-キノン構造に由来すると考えられる 400 および 500 nm の吸光値が, 100 ppm の鉄塩の添加によって, 前者では増加し, 後者では減少している. このことは, 吸光値変化におよぼす作用因子を *o*-キノン構造のみに限定することができないことを示している.

このように LSA のオゾンによる脱色は添加した物質によってその様相がことなる. パルプ廃液の脱色にこの方法を実際に使用するときには, 添加薬品の価格, その薬品を使用することによって生ずる二次汚染の有無などについての検討が必要となってくる.

さらにこの方法の特徴として, 添加試薬をかえることによって種々の波長での吸光値を選択的に減少あるいは増加させることが可能となることがあげられる. すなわち, オゾン通気下で過酢酸は 280, 400 および 500 nm の吸光値を低下させるが, 過酸化水素は 280 nm の吸光値をむしろ増加させ, 400 nm でのその減少を促進する. 塩化ナトリウムは 280 nm の吸光値を低下させるが, 他の波長での低下を抑制する. 溶液中の 100 ppm の塩化第一鉄は 400 nm の吸光値の増加を促進するが, 500 nm の吸光値を減少させる.

要 約

亜硫酸パルプ廃液の主成分の一つであり, 着色主成分である LSA のオゾンによる脱色におよぼす種々の添加物の効果をしらべた.

1. オゾン通気によって LSA は 280, 400 および 500 nm のいずれの波長領域でもそれらの吸光値が減少したが, その効果は $500\text{ nm} \gg 400\text{ nm} > 280\text{ nm}$ の順であった.

2. 過酢酸はオゾンの上記効果をいずれの波長でも増強し, とくに 500 nm で顕著であった.

3. 酸化エチレンはオゾンの作用にほとんど影響しなかつたが、過酸化水素は 280 nm の吸光値を増加した。この薬剤を高濃度に添加すると 400 nm での吸光値の減少が認められた。

4. 塩類の添加は LSA 溶液の吸光値に影響をあたえたが、その様相は塩の種類によりこととなっていた。

5. LSA の 280, 400 および 500 nm の吸光値の増減は添加した薬剤によつてこととなつてゐることから、適切な薬剤をオゾン処理と組み合わせることによつて、LSA の特定の波長領域の吸光値を増減しうることが指摘された。

文 献

- 林暁・名村好文 1966 リグニンスルホン酸に関する研究 (第 23 報) リグニンスルホン酸中のカテコール基, 木材学会誌, 12(1): 44-47
- 林暁・三成紘 1967 リグニンスルホン酸に関する研究 (第 28 報) 重金属イオンによるリグニンスルホン酸の着色について, 木材学会誌, 13(5): 198-201
- 飯山賢治・中野準三 1973 a リグニンの色に関する研究 (第 IX 報), リグニンおよびパルプの色に対する重金属イオンの関与, 紙パ技協誌, 27(4): 182-189
- 飯山賢治・中野準三 1973 b リグニンの色に関する研究 (第 X 報), 種々の単離リグニンの着色構造について, 紙パ技協誌, 27(11): 530-541
- 飯塚堯介・中野準三 1973 γ -線照射によるパルプ製造排水の淡色化について, 第 18 回 リグニン化学討論会 (福岡) 講演要旨集: 111-114
- 近藤民雄 1974 木材およびパルプの発色団について, 知見の現状, 紙パ技協誌, 26(10): 499-510
- 村上浩紀 1973 リグニンの抗腫瘍作用, 第 18 回 リグニン化学討論会 (福岡) 講演要旨集: 33-35
- 村上浩紀・落合千津子・大村浩久 1974 食糧成分中のリグニンの抗腫瘍機構 (2) 木材パルプ製造時に副生する各種リグニン製剤の抗腫瘍作用, 九大農芸誌, 28(4): 215-221
- 大村浩久・堤将和・有吉浩一・石北隆一・諸岡正敏 1973 オゾン処理による塩基, ヌクレオシドおよびヌクレオチドの吸収スペクトルの変動, 九大農芸誌, 27(3・4): 211-220
- 田中治郎 1973 リグニンのオゾン処理-溶媒の影響, 第 18 回 リグニン化学討論会 (福岡) 講演要旨集: 73-75

Summary

Effect of some additives on the ozone-bleaching of lignosulfonate was investigated.

1. Absorbancies of lignosulfonate at 280, 400 and 500 nm were diminished by the ozonation. The effect was the most prominent at 500 nm, but slightest at 280 nm.
2. Peracetic acid enriched the bleaching effect of ozone, showing the most remarkable effect at 500 nm.
3. Hyperchromicity of the lignosulfonate solution at 280 nm was observed by addition of hydrogen peroxide. On the other hand, this reagent remarkably promoted the ozone-bleaching at 400 nm.
4. Various absorptive change of the lignosulfonate solution was shown by the sorts of added salts.
5. As each absorptive wavelength of the lignosulfonate solution was not influenced similarly by these additives under the ozone introduction, it was suggested that selective increase or decrease in absorption at a certain wavelength could be possible.