



14. 21-991 21
1200501164344

臺灣總督府林業試驗所彙報 第二號
同所編
硫酸に依るリグニン定量法の收率に對し温度が及ぼす影響に關する小實驗(一)
川村一次

始



1424
991

臺灣總督府
林業試驗所彙報

第二號

硫酸に依るリグニン定量法の收率に對し溫度が及ぼす影響
に関する小實驗〔I〕

Kleine Experiment über die Einwirkung, welche die Temperaturen auf die
Ausbeuten, der Bestimmungen-Methode des Lignins abhängen von Schwefel-
säure, ausübt.〔I〕

川 村 一 次
Kawamura Itiji

臺灣總督府林業試驗所

昭和十六年六月

Forest Experiment Station
Government of Taiwan,
Taihoku, Taiwan, Nippon,
June. 1941.

14.2
991

本実験に對して御教示を賜はつた東京帝大右田助教授及び
実験の實行結果の發表を許された關 所長野仲技師並びに實
験に協力した周阿軟氏に厚く感謝する。



硫酸法によりリグニンの定量を行ふ場合、温度の變化が收量に影響あることは既に明かにされ、これに關して極めて多くの發表がある。温度が高ければ木粉のある部分はフミン化を起し又は炭化してリグニン様沈澱を生じ、温度低ければ纖維素の溶解不充分で、共に過大の收量の得られる虞がある。更に低温とすれば逆にリグニンの溶解が起り、收量は減じると云はれる。

Harris 及び Sherrard ⁽¹⁾ は楓材鋸屑に 70 及び 72% 硫酸を用ひて種々實驗した結果、リグニン收量最少の條件たる 70%, 10°C, 16hr を最適條件とした。

Wiertelak 及び Dzieragowski ⁽²⁾ は松、白樺、バルブ、糖類等に 72% 硫酸を加へ實驗し、20°C, 4hr を以つて最適とし、これ以下の温度では炭水化物の溶解不充分であり、これ以上の時間では再沈澱を生ずると述べてゐる。

Komarov ⁽³⁾ は 72% 硫酸で針葉樹では 25~26°C, 闊葉樹では 20~21°C で、Sohwalbe ⁽⁴⁾ は 70%, 10°C で行ふことを適當としてゐる。

Freudenberg 及び Ploetz ⁽⁵⁾ はリグニン残渣の最低にして、メトキミル基量最大の位置より、最適濃度は 65% としてゐる。

我國で行はれてゐる方法は、東京帝大森林化學教室 ⁽⁶⁾ では 72%, 室温, 16hr を採用し、九州帝大森林化學教室では水室内で反應せしめてゐると傳へられる。(西田九大教授の談話による。同教室法として發表された ⁽⁷⁾ 65%, 20°C, 4hr の方法は不適當なるため、修正されたものと思はれる。)

多数のフィリッピン材の分析を行つた Yenko ⁽⁸⁾ は Ost 氏法 ⁽⁹⁾ を用ひたと述べてゐるから 72%, 20°C の條件に依つたものと思はれる。

是等を見ても條件は種々あり、その選擇に迷ふが、大體論として 72%, 20°C, 16hr 程度の物が多い様である。

筆者は昨年十二月より東大法により臺灣材の分析を行つた。然るに昨年十二月、之の結果を比較した所、五月より十月に至る間、特に七月に行ひたる分析結果が著しく過大の値を示してゐるのでは無いかとの疑を生じたので、本年に入り次に述べる如き實驗を行つた。その結果夏期に於ける實驗は過大のリグニンを與へてゐる事が明かとなつた。

之は全く筆者の淺學未熟の爲で、分析法中「室温」なる文字をその儘用ひたので、臺灣の室温が約半箇年間は 30°C を超える場合があることが著しく不正確な結果を與へる原因となつたのである。

發行所寄贈



但し筆者が本年度林學大會に於いても述べた如く⁽¹⁰⁾、再實驗の結果リグニン含有量が數%減じたとしても、臺灣材は尙ほ内地材より多くのリグニンを含有し、熱帯材との中間的位置を占める點⁽¹¹⁾に變化のないことを附記しておく。

2 實驗目的

條件を簡単にし、且つ東大法と可及的に接近せしめる爲、唯反應温度のみを變化せしめこの條件の下に於ける最適條件を定めやうとした。併し問題となるのは如何なる條件を以つて最適と見做すかと云ふ點にある。

先づ抽出木粉のホロセルローズとリグニンの總和が殆んど 100% となる點⁽¹²⁾より考へてホロセルローズの差から求めやうとも考へたが、ホロセルローズを得る方法⁽¹³⁾が殆んど Cross, Bevan 法全纖維素定量法と類似であり、筆者はこの方法の正確度に対し疑問を持つてゐるので實行し得なかつた。

従つてリグニン残渣最少の條件を以つて最適條件と見做すこととした。勿論これは理論的には不正確な方法である。低温に於いてリグニンが強酸に溶解すること⁽¹⁴⁾が Hilpert 一派のリグニン實在否定説の論據と成つてゐる以上、同時にメトキシル基の測定が必要となるが、残念なことに筆者の實驗室にこの定量装置がまだ來てゐない。併し筆者は實驗結果より得たる曲線及び、他の文獻から見て、この程度の温度の範圍に於いては、メトキシル基の測定を行はなくても、大なる危険はないと考へ、取りあへずその儘實驗を進行せしめた。但し定量装置が手に入り次第メトキシル基の測定も行ふ豫定である。

次に實用的の見地からこの温度の變化に因るリグニン收率の誤差がどの程度かを知る事を目的とした。バルブ試験の基礎實驗に於いてはその性質上、餘り高度の精確度を要求される場合が多い。若し温度により相當の誤差がありとしても、それが 1% 以下程度のものならば、大して問題とするに當らない。多少の不正確はあつても條件を平易にする方が遙かに便利である。これに關して 30°C を超える場合の具體的數値は餘り文獻が見當らないので、之を知りたいと考へた。

3 試料

既に分析した試材中⁽¹⁵⁾より、針葉樹としてはコウヨウザン及びダイテンウを、濶葉樹中からはリグニン含有量多きもの、中位のもの、少なきもの、代表として、それぞれタカサゴシヒ、フジバシデ、フカノキを選んだ。但し實驗の結果 2 種の針葉樹は殆んど同一の値を示したので

14.21
991

圖上で識別することが困難なる故にコウヨウザンのみを發表する。ダイテンウもこれと殆んど差がない。

以上木粉中 60~100 メッシュに上るものをアルコール、ベンゼン (1:1) 混液にて 6hr 抽出後、更に 2hr づゝ 2 回熱蒸溜水にて抽出せるものを試料とした。各抽出後の減量は原木粉を 100 とすれば次の如し。

樹種	アルコール、ベンゼン	熱水
コウヨウザン	97.57	93.74
タカサゴシヒ	92.87	88.64
フジバシデ	95.90	92.82
フカノキ	95.34	93.28

尙ほ圖に於けるリグニン收率は抽出済木粉に對する % なる故、原木粉に對する收率を求めるには上記後段の數字を用ひ換算すればよい。

4 反應條件

試料 1g に對し 72% 硫酸 40cc を加へ、よく攪拌後 16 時間一定温度で放置し、後之を水にて 3% に稀め 2hr 煮沸して、沈澱を濾過温水洗滌後秤量する。但し灰分は含有した儘である。

この 72% 硫酸及び放置中の温度を 35°C、20°C、12.5°C 及び 5°C と變化せしめた。唯 5°C に於ては收量が増加したので、これが反應時間の不足に因るか否かを見るため 32hr を用ひて見た。尙ほ 35°C、5°C はそれぞれ、臺北に於ける實際的最高及び最低室温と考へられ、20°C はその丁度中間で且つ最も一般に行はれる反應温度なる故、これを選んだ。

5 實驗結果

圖に示した如くである。

針葉樹は濶葉樹より温度による影響が少ない。全體の曲線の型狀は針葉樹と濶葉樹では明かに異なるも、兩者相互間では殆んど近似してゐる。特に濶葉樹に於いてはリグニン含有率に大差あるも曲線の型狀はよく類似してゐる。

針葉樹は 20°C で殆んど最低値を取るが、濶葉樹は 10°C 附近に至つて始めて最低値に達する。共に 5°C に於いては 16hr の時は收率を増すが、32hr とすれば最も低い値を取る。併し

針葉樹では 20°C 以下、濶葉樹では 12.5°C 以下に於ける差は少なく、大體に於いて許容誤差の範囲内と見て差支へない。これに反し 20°C 以上では急に差を増し、30°C に至れば到底これを用ひることは出来ない。

6 結 論

即ち硫酸法リグニン定量法に於いては 72% 硫酸を用ひるならば、5°C, 32hr の條件が比較的當と思はれる。併し 10°C, 16hr で行ふも大なる差はない。一般的に用ひられる 20°C は針葉樹には適するも、濶葉樹には不適當で少くも 10°C 内外に低下せしむる必要がある。この點適から見て Yenko の行つたファイリツピン材の分析結果も稍々過大なリグニン含有量を示してゐるのではないかと考へられる。

針、濶葉樹のリグニンの性質に差異ある¹⁶は大體定説であるが、この實驗に表れた差は寧ろ非リグニン質即ち、ホロセルローズ中のある部分が、硫酸により不溶性に變化する度合の差と考へられる。従つて針、濶葉樹のホロセルローズ中に相當性質の異なる部分の含まれてゐることが推測出来る。

7. 總 括

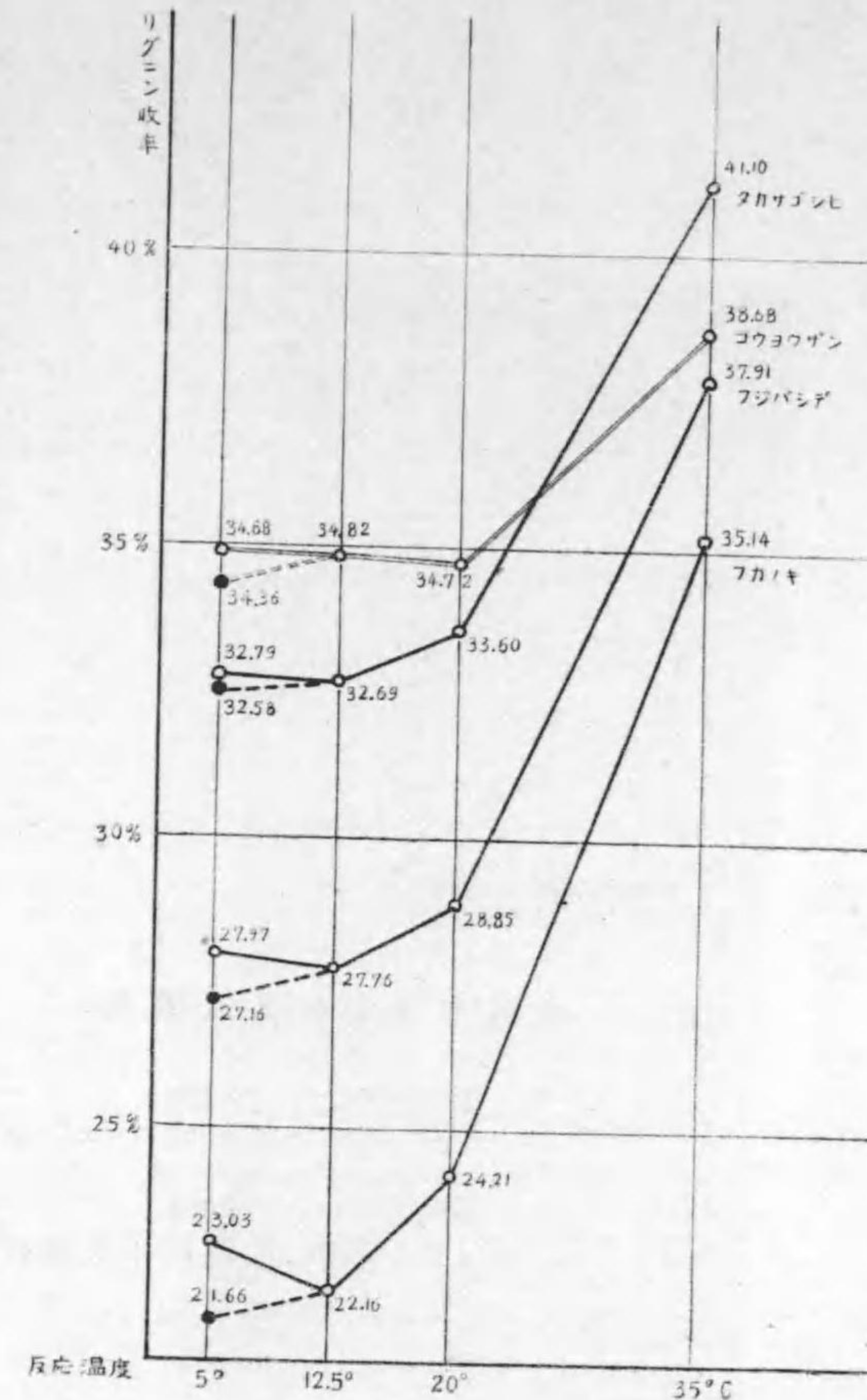
- i 72% 硫酸法により、反應溫度を變化せしめて、リグニン收量を量つた。
- ii 溫度變化に伴ふ收量の變化状態は、針、濶葉樹で明かに異なる。
- iii 針葉樹では 20°C 以下、濶葉樹では 10°C 前後で反應させる必要がある。

1. Ind. Eng. Chem. 1932, 24, 103	9. Paper T. J. 1928 No. 25, 61
2. Prz. Chem. 1939, 23, 227	10. 「臺灣材の組成」
3. Bumag. Prom. 1934, 13, No. 12, 32	11. 「臺灣の山林」 15.10 月號 8 頁
4. Chem.-techn.-Unters.-methoden 8. Aufl. V. 1934, S. 533	12. Paper T. J. 1939, Vol. 107, No. 7, p. 27
5. Ber. 1940, 75, 754	13. Paper T. J. 1940, Vol. 110, No. 22.
6. 「東京帝大農學部森林化學教室標準法」(昭和14年度)	14. Ber. 1934, 67,1551; 1935, 63, 15; 330; 1575
7. 「木材化學」 782頁	15. 臺灣林試報告 昭16. 「臺灣材のパルプ化に関する研究」第一報
8. Philp. J. Sic. Vol. 47, p. 283	16. 「木材化學」 300頁

[以 上]

昭和 16 年 5 月 13 日

溫度差ニ伴フ リグニン收率ノ變化



昭和十六年六月六日印刷
昭和十六年六月十日發行

臺灣總督府林業試驗所

臺北市大正町二丁目三十七番地

印刷人 顯 川 首

臺北市榮町四丁目三十二番地

印刷所 臺灣日日新報社

製本控

1824 函 99 / 號 年 月 日
臺灣總督府林業試驗所彙報 第2.3
臺灣總督府林業試驗所 編
備考

昭和十六年六月十日

4.2
991

終