

亜硫酸パルプ廃液に関する研究

第4報 糖類と BOD について

木材化学第1研究室 小林 穆

(昭和36年5月31日受理)

Kiyoshi KOBAYASHI : Studies on the Sulfite Spent Liquor IV. Relation between Sugars present in SSL and the BOD

緒 言

亜硫酸パルプ廃液は生物化学的酸素要求量が大であり河川を汚濁すること著しきものの一つとされている¹⁾。

亜硫酸パルプ廃液 (SSL) の生物化学的酸素要求量 (BOD) は主としてその含有する糖類によるものであり更にその糖類は、原料木材の樹種、蒸解条件即ち蒸解液の組成、蒸解温度、蒸解時間などによりその種類、含有量を自ら異にするものであつて、針葉樹溶解用 (N. DP-) SSL が最も多く、広葉樹製紙用 (L. PP-) SSL が最も少くても約 5~1.5g/100ml である。

現在までこれら糖類の利用に関しては幾多の研究が行はれ、アルコール、飼料酵母の製造等二、三工業化されたがこれらに利用される SSL は極一部分に過ぎず他は普遍的な適切な利用法がないのでそのまま河川に放流されている現状である。

実 験

a) SSL 中の糖の種類について

試料として用いたのは、アカマツ (*Pinus densiflora* S. et Z.), ブナ (*Fagus crenata* Blume), カバ (*Betula Taushii*, Koidz) の SSL で蒸解条件、BODは第1表に示す如きものである。

Table 1. Cooking Conditions.

Species	Chip g	Total SO ₂ %	CaO %	Wood Liquor Ratio	Max Temp °C	Time at max temp h	Total Cooking Time h	B O D ppm
Pine	800	6.7	1.05	1:5	145	2.5	7	10,800
Birch	800	6.5	1.06	1:5	145	2.0	7	22,400
Beech								34,000

一般に亜硫酸蒸解にあつては 100°C 附近から arabinose を生じ、これから少し遅れて Xylose を生じ始める。ついで 110°C 附近で galactose を生じ始め 120°C 前後で mannose

を生じ最後に 130°C 附近から glucose を生じ始める²⁾。

SSL 中の単糖類を Paper partition chromatograph 法で分つに当つては妨害物質があるので次の如き方法によつて行つた。

先づ試料 SSL 50ml を Beaker にとり砂皿上で加熱し、亜硫酸ガスを放出せしめて除去した後、これをかきまぜながら 3% の β -naphthylamine の 0.3N 塩酸溶液を添加し、湯せん上で 1 h 加熱する。放冷後 glass filter (IG 3) で濾過する。かくしてリグニンの大部分を除去した濾液の一部をとり Fehling 氏法により還元糖を glucose として算出した³⁾。

Table 2 Sugar Content of SSL

	Pine SSL	Beech SSL	Birch SSL
Reduced Sugars g/100ml	1.60	4.70	3.08

更にこの濾液の一定量を取り cation 交換樹脂 amberlite IR 120, および anion 交換樹脂 amberlite IR 4 で処理し、精製し更に蒸発乾涸の後 2% 溶液として paper partition chromatograph 用にした。

展開用紙は東洋口紙 No. 50 の 40cm×20cm を用い、その下部より 8cm のところに塗布 (spotting) し展開剤としては、Butanol : Ethanol : Water = 40 : 11 : 19 (V/V) を用い顕色剤として、aniline hydrogen phthalate を用いた。その結果は第 1 図の如くであつた。

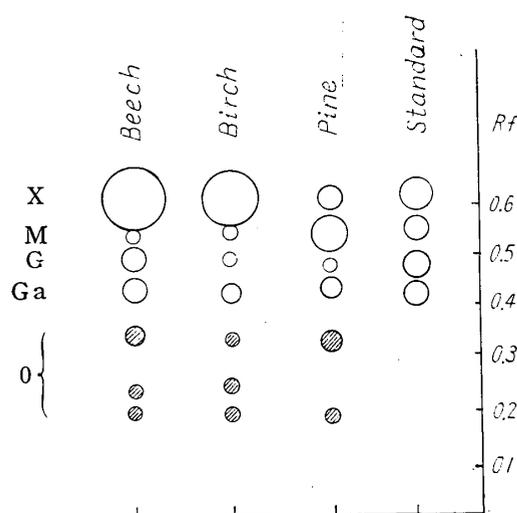


Fig. 1. X Xylose, M Mannose, G Glucose, Ga Galactose. O Oligosaccharide

位置を明かとし他の一つおきのこれに相当する位置を一糖ずつ矩形に切断し、これら各々から各単糖類を水で流出し、蒸発乾涸後糖含有量が 10~50 μ g/ml となるように溶解した溶液を用いて mannose は anthrone 法⁴⁾により、625m μ で xylose は orcinol 法⁵⁾で 650m μ で定量した結果は第 3 表の如くである。

さて BOD の試料として用いたアカマツ、ブナ、カバの SSL 中の単糖類として mannose,

Table 3

	Pine		Birch	
	g/100ml.	%	g/100ml.	%
Mannose	0.85	52.8	—	—
Xylose	0.21	13.1	2.46	80.6
Total	1.61	—	3.08	—

xylose, glucose および galactose の存在を認め、その主成分である mannose, xylose は、アカマツ SSL ではそれぞれ 52.8%, 13.1% カバ SSL 中の xylose は 80.6% であるのを知つたので、これら単糖類自体の BOD とこれをさきに石灰処理を行い糖類を殆んど除去し BOD を 124 ppm に低下させしめたアカマツ SSL に添加した場合の BOD の変化について検討したのに第4表第5表の如き結果を得た。

Table 4 The Sugar Solution BOD. (2% Solution)

Incubation days	Glucose BOD ppm	Xylose BOD ppm	Mannose BOD ppm
2	1.150	423	288
5	1.370	780	360
7	1.370	780	210
10	—	660	216

Table 5

SSL	2% Sugar Solu. ml.	Xylose Soln.		Mannose Soln.		Glucose Soln.	
		2day-BOD ppm	5day-BOD ppm	2day-BOD ppm	5day-BOD ppm	2day-BOD ppm	5day-BOD ppm
—	1	120	291	144	326	288	651
1	1	467	1071	428	990	612	1385
1	2	625	1460	559	650	738	1640
1	3	608	1360	453	980	925	2110
1	4	549	1220	735	1660	1155	2580
1	5	1024	2316	1300	2980	—	—

glucose, mannose, xylose の BOD は、glucose が最も大きく、日数の経過、添加量の増加に従つて BOD も増大してゆくが Mannose, xylose にあつては、日数の経過、添加量の増加必ずしも BOD の増大を示さないのを認めた。BOD の測定は好気性細菌による溶存酸素の消費によるものであるが、BOD 瓶を incubate の際植種として黄蘗の下水を用いた事、

又窒素源の不足なども考へられるのでこの点は次の機会に検討する。

結 語

亜硫酸パルプ廃液の BOD は大であり、その主原因がこれが含有している糖類によるものとされている。然し SSL の含有する糖類は、樹種、蒸解条件により甚だ異なるものであるので、試料としてのアカマツ、カバ、ブナの SSL の糖類の検さくを行い mannose, xylose, galactose, glucose, oligosaccharide の存在を認め、これら単糖類の BOD は、glucose が最も大であり、mannose, xylose, は、添加量の増大、日数の経過必ずしも BOD の増大を示さないことを知つた。

Résumé

The Biochemical Oxygen Demand (B.O.D.) of the sulfite waste liquor (SSL) is due chiefly to the carbohydrate content of the liquor.

The sugars in the SSL were recovered by dialysis and ion exchange resin treatment of the liquor.

These recovered sugars and known sugar mixtures-xylose, mannose, glucose, and galactose-were separated by the paper partition chromatograph using n-butanol : ethanol : water : 40 : 11 : 19 (v/v) system.

The sugars present in the SSL derived from pine, birch, and beech were found as follows :- (Fig. 1).

Pine :- mannose, xylose, galactose, glucose and two oligosaccharides ; birch and beech :- xylose, glucose, mannose, galactose and three oligosaccharies.

The B.O.D. determinations included pure sugar alone and mixed with the treated SSL which has been removed the organic substances about 70% of the liquor¹⁾. The result were shown in table 4 and 5.

The B.O.D. of the glucose was found larger than that of xylose or mannose.

文 献

- 1) 小林穆・木材研究 **16**, 27 (1956) , **22**, 43 (1959)
- 2) Hägglund, E. : "Chemistry of Wood" 417 (1952),
戸田久昭・紙パ技協誌, **11**, No. 76, 429, No. 80, 489 (1957).
- 3) Partansky, A. M., et al : Paper Trade J., **102**, No. 7, 29 (1936).
- 4) Brown, A. H. : Arch. Biochem., **11**, 269 (1946),
Sato, K. et al : Svensk. Pappetid. **61**, Nr. 3, 68 (1958).
- 5) Drywood, K. : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 499 (1946),
Wilson, W. K. et al : Tappi, **43**, No. 12, 998 (1960).