

亜硫酸パルプ廃液に関する研究

第5報 色調について

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 V. Color Characteristics

緒 言

亜硫酸パルプ廃液の色調は主としてその含有するリグニン物質によるものであるとされている。

元来亜硫酸パルプ廃液の色調そのものは生物化学的酸素要求量や水棲生物への害毒とさして関係はないのであるが、その特徴のある色調は河川湖沼に放流されるとき相当遠距離まで認められるものであり、その水域が、公共用水、工業用水等着色を嫌う場合、或は遊泳、釣魚等リクリエーションの場合である場合などは勿論であるが、着色、泡立ちの如きは何れも誰れでも認め得るものであり、有害と考へられ勝て常問題とされるわけである。

亜硫酸パルプ廃液の色調も亦、原料木材の樹種、蒸解条件などによつて、異なるのは当然であるが、一般に針葉樹の廃液は淡色であり、広葉樹の廃液は濃色である。又酸性側で淡色でありアルカリ性側で濃色である。

亜硫酸パルプ廃液 (SSL) King 氏法によつて分離した Lignosulfonic acid, Benzen Extract, および Cellophane によつて透析を行つた、糖類の大部分と (原廃液の約70%を含む)、Lignosulfonate の一部 (約30%) を含有する透過液について二、三の実験を行つたので報告する。

実 験

試料の調製 アカマツ (*Pinus densiflora* S. et Z.), ブナ (*Fagus crenata* Blume), カバ (*Betula Taushii* Koidz) の亜硫酸パルプ廃液を IG 3 の Glass Filter で汙過し浮遊物その他を除去し試料とした。

透過率は各試料を適度の濃度とし、Beckman spectrophotometer (島津製作所製 QB, 50 型) を用い常法により、10坐標法に従い、各々について per cent 透過率で表はし、これから、三色刺激値, X, Y, Z, 三系数 (trichromatic coefficient) x, y, z, を算出し、これらより色度図 (Chromaticity diagram) から主宰波長, 純度を知る¹⁾。

1) 原廃液の色調

前記試料を 1/100 に希釈した溶液の per cent transmittancy value は第1表に示す如くで Luminosity (Y) はアカマツが最も明るく、主宰波長はブナが最も短く、緑色を帯びているのを認める。更に purity はブナが最も低い。従つて三者のうちブナが最も暗色であり色調

Table 1 Color Characteristics. Sulfite Waster Liquor (1 : 100).

Ordinate Number	X				Y				Z			
	Wave length m μ	Pine %	Birch %	Beech %	Wave length m μ	Pine %	Birch %	Beech %	Wave length m μ	Pine %	Birch %	Beech %
1	435.5	82.1	59.0	65.7	489.5	85.0	75.8	79.0	422.2	85.0	58.1	63.9
2	461.2	90.0	67.5	71.2	515.5	89.3	80.0	83.1	432.0	84.8	59.0	64.3
3	544.3	94.5	85.0	85.2	529.8	93.0	83.0	86.0	438.6	89.0	60.2	61.8
4	564.1	93.1	87.0	88.7	541.4	90.8	85.0	87.0	444.4	87.2	64.0	69.8
5	577.4	96.6	90.4	90.0	551.8	92.5	85.0	89.0	450.1	88.0	66.0	71.3
6	588.7	96.2	91.0	91.5	561.9	93.6	87.0	89.8	455.7	89.0	67.0	71.5
7	599.6	94.8	92.0	92.5	572.5	94.6	88.6	91.5	462.0	90.0	68.2	74.0
8	610.9	95.4	91.0	93.5	584.8	95.1	91.0	93.0	468.7	90.2	70.9	75.0
9	624.2	96.0	93.2	93.5	600.8	95.2	91.6	94.0	477.7	91.5	73.2	76.7
10	645.9	96.0	93.5	93.7	627.3	96.2	91.0	93.0	495.2	92.5	76.8	78.6
		934.7	832.4	865.5		927.8	858.0	885.9		887.2	663.8	707.6
Factor	0.09806				0.10000				0.11814			
Tristimulus Value	X =	91.5	81.5	85.0	Y =	92.8	85.8	88.6	Z =	90.5	78.0	83.8
	X+Y+Z =	274.8	205.3	256.9								
Trichromatic Coefficient	x =	0.344	0.397	0.332	y =	0.348	0.418	0.346	z =	0.337	0.380	0.325

Species	Diluted	pH	Dominant Wave length m μ	Luminance %	Purity %	Hue	$x = \frac{X}{X+Y+Z}$
Pine	1/100	4.8	579	92.8	17.5	yellow	$y = \frac{Y}{X+Y+Z}$
Birch	1/100	4.4	581	85.8	20.5	yellowish orange	$z = \frac{Z}{X+Y+Z}$
Beech	1/100	4.4	571	88.6	12.3	greenish yellow	

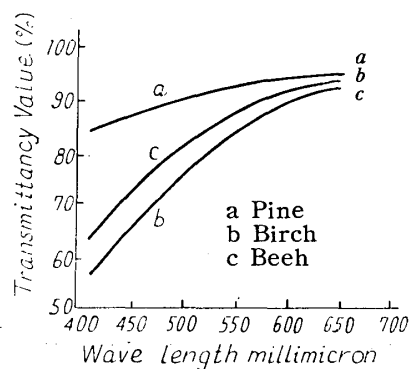


Fig. 1. Transmission Curves for the Sulfite Spent Liguor.

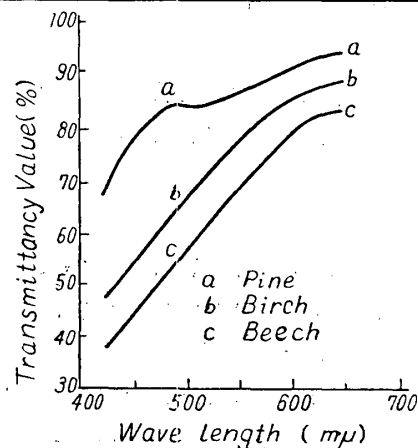


Fig. 2 Transmission curves for the Lignin sulfonic acid

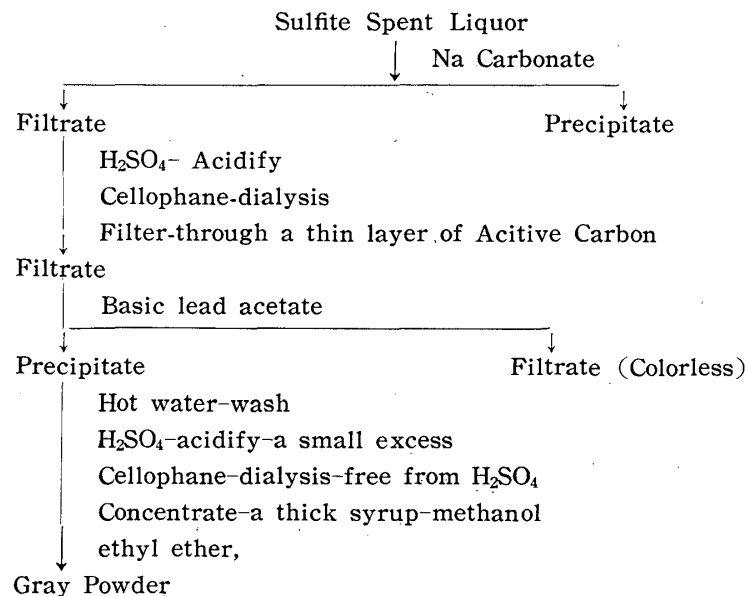
も濃く感ぜられるのを認める。

三者の透過率曲線は第1図に示す如く、カバ、ブナはよく似ておりアカマツは、透過率大で淡色であることを示す。

2) Lignosulfonic Acid の色調

亜硫酸パルプ廃液の色調は主として、リグニン物質によるものとされているので、King 氏法によつて Lignosulfonic Acid を分離し、(第2表)これを水に溶解した溶液の透過率曲線は第2図に示す如く、この場合もカバ、ブナの Lignin sulfonic acid 溶液は同一傾向を示し、主宰波長も等しく、色相は黄色を示す。アカマツはこれと異り、特に $500\text{m}\mu$ のところに一つの max を認めた。主宰波長は長く、色相は黄橙色を示す、明度、純度はそれぞれ差はあるがやはりブナは濃く感ずる。

Table 2 Separation of Lignosulfonic Acid in Sulfite Spent Liquor.



3) 透過液

Lignosulfonic Acid が色調の主体をなすものであるとされてはいるが、糖類およびその関連物質もある程度は廃液の色調に関与するものであらうと考えてさきに糖類分離のため透析を行つた際の透過液(糖類の約70%リグニンの30%以下移行せるもの)については、三者全く同一傾向を示し、只ブナの明度は高く純度は低い、アカマツ、カバはよく一致しているのを認める。第3図。

4) Benzen extract

ベンゼン抽出物即ち樹脂、油脂類も色調に影響を与えるものと考え廃液を Soxhlet 液体抽出器により抽出した。アカマツの樹脂は廃液中には殆んど来ないとされているが事実量も少く、全域に亘つて90%以上の透過率を示す、カバは抽出量は多いが透過率曲線の傾向は全く、ブナと同一傾向を示す。純度は三者同一であるが明度には相当差があり、主宰波長は、アカマツ、カバが小で緑色を帯びている。第4図。

尚これら廃液、Lignosulfonic acid、透過液、抽出液の Color Characteristics を表示すれ

ば第3表の如くである。

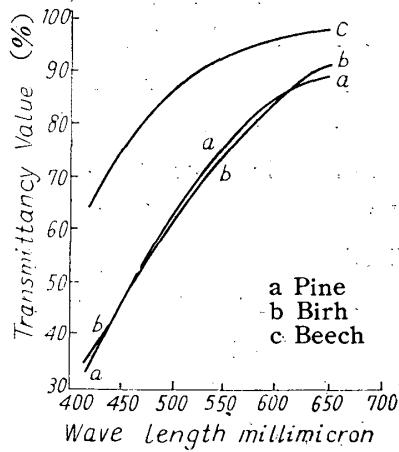


Fig. 3. Transmission Curves for the Diffusate.

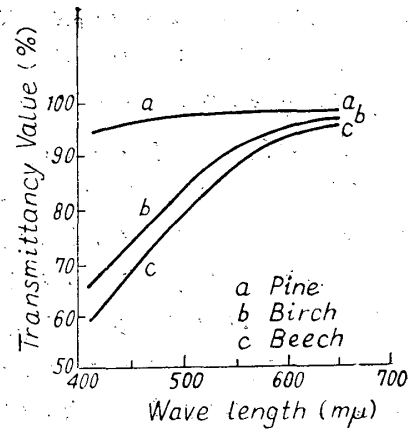


Fig. 4. Transmission Curves for the Benzol Extract.

Table 3 Color Characteristics.

Species		Dominant wave length mμ	Hue	Lumina- nce %	Purity %	Lignin mg/150ml	Sugars mg/150ml	Benzol extract mg/100ml	pH
Pine	Sulfite waste liquor 1:100	579	yellow	92.8	17	34.6	32.7	—	4.8
	Diffusate	579	yellow	78.0	29	11.5	24.4	—	—
	Lignosulfonic acid	582	yellowish orange	86.9	17	45.7 ¹⁾	—	—	—
	Benzol extract	562	greenish yellow	97.5	17	—	—	63.2	—
birch	Sulfite waste liquor 1:100	581	yellowish orange	85.8	20	56.8	45.7	—	4.4
	Diffusate	576	yellow	77.3	24	10.8	31.2	—	—
	Lignosulfonic acid	577	yellow	77.1	11	29.3 ¹⁾	—	—	—
	Benzol extract	569	greenish yellow	92.3	17	—	—	123.5	—
Beech	Sulfite waste liquor 1:100	571	greenish yellow	88.6	12	41.7	68.6	—	4.4
	Diffusate	577	yellow	93.3	10	12.6	47.1	—	—
	Lignosufonic acid	576	yellow	69.4	25	54.5 ¹⁾	—	—	—
	Benzol extract	574	yellow	88.4	17	—	—	85.2	—

結

語

亜硫酸パルプ廃液の色調は Lignin 物質, 糖類, 樹脂類, 及びその関連物質などによるものと考え, これらについて Color Characteristics を検討した。二, 三幾分緑色, 或は橙色がかつたものはあつたが何れも, 黄色領域を主宰波長としており, やはり Lignosulfonic Acid 溶液は最も濃厚な色調を呈し, プナ廃液は明度低く, 暗色を呈し, カバ廃液は特にベンゼン抽出物が多いがよく類似した性質を示した。アカマツは何れの場合も透過率は大きく淡色を示した。

現在では廃水処理基準などにおいては色調は全く考慮されていない。水量豊富な河川にさした量でない廃水が流入するのであれば問題はないが亜硫酸廃液の如く, 特徴のある色調を有し廃水量の多い場合は, たとへ着色物そのものは有害な性質はなくとも, 放流先が公共用水, 工業用水の如くであれば相当問題とされることと思うし又普通の廃水処理法では着色は殆んど除かれない。これを除去しようとするれば膨大な経費を必要とすることと考へられる。放流河川の現状と考へ合せて, 廃液の最適な段階に於て, それぞれ適切な処理を行うべきであると考え

Résumé

The sulfite spent liquor (SSL) contains about forty-eight to sixty per cent of the raw wood components plus the excess chemicals used in digestion. Although the emphasis on by-product recovery continues, this approach does not appear to be an all-over solution for the industry, because of the limited market for by-product. So the SSL is discharged into the stream and the pollutional problems may occur.

While the color may actually be harmless, those who see it in a stream frequently complain the most serious polluting element.

The studies on the color characteristics of the SSL were carried out on the pollutional standpoint.

The dark color of the SSL is mainly attributed to lignin, somewhat to benzen extract components and carbohydrates.

The color of the hard wood SSL, in general, is deeper than that of the soft wood.

The dominant wave length, luminance, purity, and, transmittancy value of the SSL, lignosulfonic acid, diffusate (mainly carbohydrates contended) and benzen extract are determined. (Table III).

文

献

- 1) "Standard Methods for the Examination of Water, Sewages and Industrial Wastes," 10th Ed. 288, APHA., AWWA., ESIWA. (1955).
- 2) Brouns, F.E. : "Chemistry of Lignin," 111, Academic Press, New York, (1952).
- 3) 小林穆, : 木材研究, 投稿中.