

稻藁及び籾殻に関する化学的研究

第 2 報

ペントザン等の苛性曹達溶液に対する挙動に就て

鴛 淵 武 雄

(農学部 農産製造研究室)

稻藁及び籾殻に就てその化学組成の分析を行い、その結果稻藁は可溶性成分に富み又リグニンのアルカリに対する性質が籾殻のそれと少しく異なることを明らかにして第1報に報告したが、引続き苛性ソーダ溶液処理に対するペントザン、リグニン及び灰分等の挙動に就て検索したのでこれらの結果に就て報告する。

稻藁のペントザンの苛性ソーダ溶液に対する挙動に就ては¹⁾三枝氏により報ぜられているが、筆者は稻藁と籾殻とに就てペントザンの挙動を比較検討し、同時に前報に於て明かにしたリグニンのアルカリに対する性質の相異を CH_3O -基の変化より追求し、更に灰分の挙動に就て明かにせんとした。

実験の部

実験試料としては前報既載のものを粉碎した30~40メッシュのものを使用し、風乾試料3.00gを300CCのマイヤースラスコにとり所定の苛性ソーダ溶液をそれぞれ50倍量即ち150CC加え、逆流冷却器を附して稻藁の場合は 100°C 、1時間(沸騰水中に於て)及び 30°C 、7時間の条件下に処理したが、籾殻の場合は予備実験に於て藁の場合に比較してペントザンの抵抗性大なることを認めたので少しく苛性ソーダ濃度を高くし且つ処理条件を 100°C 、1時間及び低温の場合を 60°C 、5時間と少しく高温となして実施した。アルカリ液の濃度は 100°C の場合には藁に就て0.2, 0.4, 1.0, 2.0, 4.0及び8.0%, 籾殻に於ては0.8, 1.6, 4.0, 8.0, 16.0, 32.0%となし、低温の場合に就ては前者に於て2.0, 4.0, 8.0, 12.0及び18.0%, 後者に於ては 100°C に於けると同じ濃度に変化せしめてそれぞれ処理した。

尙フルラール及び CH_3O -基の定量は前報に準據した。

〔I〕 藁に関する処理実験

二系列の実験結果は第1表及び第2表の通りである。

Table 1

Treatment at 100°C -1hr. with NaOH solution. (in boiling water bath)

Sample : Rice-straw

| Conc. of NaOH % | 0.2 | 0.4 | 1.0 | 2.0 | 4.0 | 8.0 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Residue // | 65.89 | 58.97 | 48.88 | 44.88 | 43.09 | 38.29 |
| Furfural // | 20.19 | 15.47 | 14.57 | 14.08 | 10.90 | 6.66 |
| Pentosan // | 34.47 | 26.50 | 24.90 | 24.07 | 18.66 | 11.45 |
| Ash // | 1.50 | 0.99 | 0.98 | 0.20 | 0.22 | 0.07 |
| CH_3O // | 1.76 | 1.02 | 0.75 | 0.67 | 0.55 | 0.67 |

Table 2
 Treatment at 30°-7hrs. with NaOH Solution
 Sample : Rice-straw

| Conc. of NaOH % | 2.0 | 4.0 | 8.0 | 12.0 | 18.0 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Residue // | 54.25 | 48.87 | 43.91 | 42.32 | 41.88 |
| { Furfural // | 13.48 | 11.50 | 7.68 | 7.28 | 7.38 |
| { Pentosan // | 22.95 | 19.66 | 13.20 | 12.51 | 12.67 |
| { Ash // | 2.52 | 2.21 | 2.39 | 1.94 | 1.63 |

尙同一 NaOH 溶液を繰返し使用して都度新試料を処理した場合 (100°C-1hr) を第3表に示す。本実験に於ては第1回目10.00gを500ccの NaOH 液で処理し、第2回目はその濾液400ccを用いて試料8.00g, 次いで同様に6gを300cc, 4gを200cc, 2gを100ccにより順次処理した。

Table 3
 Repeated treatment employing same liquor and each time
 changing the sample at 100°C-1hr.

Sample : Rice straw

| Wt. of Sample (g) | 10 | 8 | 6 | 4 | 2 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NaOH (cc) | 500 | 400 | 300 | 200 | 100 |
| // Conc. (%) | 0.98 | 0.70 | 0.52 | 0.39 | 0.29 |
| Residual NaOH Conc. (%) | 0.70 | 0.52 | 0.39 | 0.29 | 0.23 |
| Consumption of NaOH (//) | 28.5 | 25.7 | 25.4 | 25.6 | 20.7 |
| Residue (%) | 48.83 | 51.86 | 49.22 | 52.89 | 59.64 |
| { Furfural (//) | 14.57 | 15.79 | 16.42 | 16.83 | — |
| { Pentosan (//) | 24.90 | 26.97 | 28.09 | 28.79 | — |
| { Ash (//) | 0.98 | 1.22 | 1.09 | 0.97 | 1.12 |

〔I〕 籾殻に関する処理実験

二系列に就ての結果を第4表及び第5表に示す。

Table 4
 Treatment at 100°C-1hr. with NaOH Solution (in boiling water bath)
 Sample : Rice-husks

| Conc. of NaOH (%) | 0.8 | 1.6 | 4.0 | 8.0 | 16.0 | 32.0 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Residue (%) | 64.23 | 61.48 | 60.79 | 54.28 | 53.85 | 55.77 |
| Furfural (//) | 14.12 | 13.52 | 13.10 | 9.31 | 8.22 | 9.33 |
| { Pentosan (//) | 23.26 | 23.13 | 22.30 | 15.91 | 14.13 | 16.02 |
| { Ash (//) | 0.30 | 0.29 | 0.15 | 0.14 | 0.17 | 0.16 |
| { CH ₃ O- (//) | 3.63 | 3.53 | — | — | — | — |

Table 5
Treatment at 60°C-5hrs. with NaOH solution
Sample : Rice-husks

| Conc. of NaOH (%) | 1.6 | 4.0 | 8.0 | 16.0 | 32.0 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Residue (%) | 67.17 | 65.26 | 61.90 | 60.93 | 62.87 |
| Furfural (〃) | 13.83 | 11.78 | 11.02 | 10.80 | 11.15 |
| Pentosan (〃) | 22.90 | 20.15 | 19.46 | 18.47 | 19.13 |
| Ash (〃) | — | — | — | — | — |

実験結果の考察

実験結果を表に就て見るに、両試料共にいずれの場合もペントザン含有量はアルカリ濃度の増大に伴つて低下してくるが、アルカリ濃度が8%を越えるときはその低下率は僅少となり殆んど変化のないことが認められる。この事実はバガスに就て実施した八浜氏の結果と一致している。而して両試料を比較すると略々同一アルカリ濃度に於ける残渣量とそのペントザン含有量とから籾殻ペントザンは藁のそれに比して少しく溶出し難いことが察知せられる。尙処理温度の相異がペントザン溶出に及ぼす影響に就ては両試料それぞれの二系列の実験を比較すれば知られる様に、アルカリ濃度が低い場合にはペントザン溶出には殆んど差異がないが、高濃度となると高温度の方が大となる。即ち両試料共にアルカリ濃度4%程度迄は温度は溶出に殆んど影響なく8%以上に於ては高温度処理の方が遙かに溶出し易い。

第3表に示した藁に就ての反覆処理実験に就ては反覆一回毎に平均25%のNaOH消費率を示しペントザン溶出量は徐々に低下してゆくことが知れた。

灰分の除去に關してはいずれも極めて良好にして低温に於ても容易に2%程度となる。

アルカリ溶液によるリグニンの溶出に就ては一般分析に於て認めた藁と籾殻とのその挙動の相異が確認せられた。即ち第1表に就て見るにCH₃O-基の定量により藁のそれはアルカリ濃度の増加に伴い0.2%に於て1.76%、0.4%に於て1.02%、1.0%に於て0.75%と減じ、2%では0.67%に低下するが、それ以上に於ては濃度が増加しても低下率は殆んど変化しない。之に反して籾殻に於ては(第4表参照)1.6%の濃度で3.53%を示している。この事実より藁リグニンは籾殻のそれに比較してアルカリに易溶性の成分を含有しているが、アルカリ濃度が1%を越えるときは残渣のCH₃O-基含有量は略々一定となることが認められた。

要 約

稲藁及び籾殻に就てNaOHを使用して種々の条件下に処理した結果次の事実を確認した。

(1) 両試料のペントザンはアルカリに対して略々同一の性質を示し、処理条件の如何に拘らずアルカリ濃度の増大に伴つてペントザンの溶出量も又大となるが、アルカリ濃度が8%を越えるときはその溶出量は殆んど増加しない。

(2) 藁を使用しての同一アルカリ液による反覆処理に於て反覆1回毎に約25%程度のアルカリ消費率を示した。

(3) 灰分はいずれの場合に就ても極めて除去され易い。

(4) 藁リグニンはそのCH₃O-基含有量より籾殻リグニンに比して遙に易溶性の成分を含有しているものと推定される。

文 献

- (1) 三枝 八郎等：人絹界，10，240
- (2) 八浜 義和等：工化誌，35，1528

SUMMARY

Chemical Studies on the Rice-Straw and-Husks
Part 2 — On the Behavior of Pentosans and etc.
for NaOH-Treatment.

Takeo OSHIBUCHI

(*Lab. of technological Chem. of agri. Products, Fac. of Agri., Kochi Univ.*)

From the treatments with NaOH-solution of straw and husks under ordinary atmosphere, next results were obtained:

(1) The property of pentosans of two samples against NaOH-treatments is nearly same; namely, regardless of experimental conditions dissolved amounts of pentosans into NaOH-solution increased in proportion to alkality, under about 8 %, but over it this amounts is nearly same as in 8 %.

(2) On the repeated treatments with same alkali-liquor, the consumption of active-NaOH is about 25 % on each one treatment.

(3) Ash of samples is very easily soluble in NaOH in every case.

(4) From the determination of CH_3O -group in residual samples, it was confirmed that the lignin of straw is easily soluble within a certain limits than of husks.