

# 硫酸鹽法製漿廢液中酚類及 長鏈脂肪酸類成分分析

鄒哲宗 王青柏\* 尹華文

## 摘 要

本試驗旨在研究本省以硫酸鹽法製漿所產生廢液之成分。乃以異丙醇—水共沸物抽取之，經酸化後得到酚類及長鏈脂肪酸類之混合物，將抽出物或將其甲基化或三甲基矽醚化之衍生物，經由氣相層析—質譜儀 (Gas Chromatograph-Mass Spectrometer) 分析後確認廢液中之主要成分為 Vanillin, Acetovanillone、Syringaldehyde、Acetosyringone、Hexadecenoic Acid、Heptadecenoic Acid、Heptadecenoic Acid 及 Octadecanoic Acid，約佔廢液中有機成分之85%。其比例為：27%、16%、12%、19%、6.5%、1.3%、2%、1.8%。

關鍵字：硫酸鹽法 廢液 酚類 長鏈脂肪酸類 氣相層析—質譜儀

鄒哲宗,王青柏,尹華文. 1987. 硫酸鹽法製漿廢液中酚類及長鏈脂肪酸類成分分析. 林業試驗所研究報告季刊,2(2):107-115.

## The Analysis of Phenolic and Fatty Acid Compounds in kraft Process Pulp Waste

Teh-Chung Tsou Ching-Bore Wang Hwa-Wen Yin

### [Summary]

The object of this experimental work is to study the extraction of phenols and fatty acid from kraft black liquor using isopropanol as a solvent. Black liquor, 350ml, resulting from the commercial kraft pulping of hardwood chips was employed as a starting material. The black liquor was extracted with azeotropic isopropanol containing 12.2% water at room temperature continuously.

\*王青柏 MICRO LITHOGRAPHY INC. R & D Director

for ten cycles, using 3500ml of azeotropic isopropanol.

The isopropanol solvent in the light phase was removed by distillation at 80°C. The resulting concentrated extract was diluted with water and was acidified with sulphuric acid until its pH was 6.5. The resulting black heavy precipitate was removed by filtration and the filtrate was extracted with diethyl ether at room temperature. The combined ether extracts were evaporated in a rotary evaporator to a minimum volume.

The concentrate was treated with Diazomethane or TMS and then examined by Gas Chromatograph and Gas Chromatograph-Mass Spectrometer. The results of the analysis are shown the mixture of extract consisted of: Vanillin, 27%; Acetovanillone, 16%; Syringaldehyde, 12%; Acetosyringone, 19%; Hexadecenoic acid 6.5%; Heptadecenoic acid 1.3%; Heptadecenoic acid 2% and Octadecenoic acid 1.8%.

**Key Words:** Kraft Process, Pulp Waste, Phenols Fatty, Acids, Gas Chromatograph-Mass Spectrometer.

Tsou, T.C., C.B. Wang H.W. Yin. 1987. The analysis of phenolic and fatty acid compounds in kraft process pulp waste. Bull. Taiwan For. Res. Inst. New Series, 2(2):107-115.

## 一、緒 言

臺灣地區數十餘年來，工業快速發展，人口集中但因各種污染之防治工作均未能及時展開，以致環境的品質日趨惡化，所形成的公害程度可能已超過工業發達之日本。經統計「自六十五年至六十八年由於水污染而使稻作受害面積達 7,144公頃，損失 8,394公噸，水產養殖受害面積計18,675公頃。」又經濟部水資源委員會表示：「臺灣地區水污染情形依然嚴重，必須加強防治，南北地區各河流，就工業廢水而論，以製漿及造紙業之有機廢水之污染情況最為嚴重。」本省規模較大的紙漿工廠，計有花蓮中華紙漿廠；羅東中興紙漿廠；臺東永豐餘紙漿廠；屏東紙漿廠；新營紙漿廠及彰化臺灣化學纖維廠等，各廠年產之紙漿廢液合計高達數百萬公噸，以致造成本省河川水質之嚴重污染。反觀歐美各國對於製漿廢液之利用已有重大之成就——如抽取酚 (Phenols)、香草精 (Vanillin)、製造食用級酵母、提煉膠合劑、水泥分散劑、探鑽油

井凝結劑、橡膠工業上碳黑的分散劑、織品工業的染料摻和劑，以及礦砂的浮選劑等。茲鑒於本省天然資源匱乏與生活環境之嚴重污染，並求物盡其用，實有必要對紙漿廢液之成分加以分析，以期有效之利用。

## 二、材料及方法

### (一)材料及儀器

#### 1.材料

廢液取自中華紙漿公司花蓮廠，其經由硫酸鹽法製漿而得，材源為進口紅樹林及省產木材之木片。

#### 2.儀器

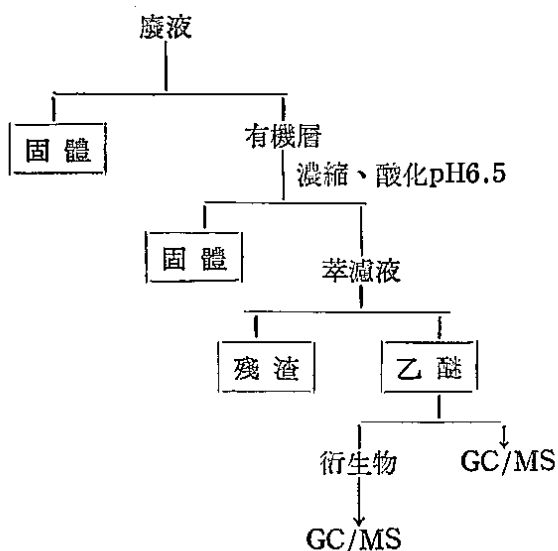
- (1)玻璃抽出裝置
- (2)減壓濃縮裝置
- (3)氣相層析儀 (Gas Chromatograph):  
Perkin-Elmer Sigma II
- (4)氣相層析一質譜儀 (GC/MS): HP 5958A  
GC/MS Spectrometer

### 3. 藥品

計有標準品 8 種 Vanillin, Acetovanillone, Syringaldehyde, Acetosyringone, Hexadecenoic Acid, Heptadecanoic Acid, Heptadecenoic Acid, Octadecanoic Acid 及異丙醇、乙醚、己烷等。

### (二) 試驗方法

1. 將 350 毫升固體成分 30% 之黑色廢液 (Kraft liquor; Black liquor) 以 350 毫升之異丙醇一水共沸液 (含水 12.2%) 抽取之, 此步驟重複十次, 將所得之抽出液合併之, 再經減壓蒸餾以除去異丙醇, 而殘留液加入 120 毫升蒸餾水並以硫酸調節其 pH 值至 6.5。
2. 再將此黑色濃稠液過濾以除去固體, 濾液則以乙醚抽取三次 (50 毫升/次), 將合併之抽出液以減壓濃縮法濃縮至約 5 毫升。
3. 將此濃縮液注入 GC/MS 或做成衍生物; 再用 GC/MS 分析, 其製備流程如下:



### 4. 衍生物之製備

#### (1) 甲基化

取少許樣品之乙醚抽出液; 經乾燥脫水後, 加入 Diazomethane 之乙醚溶液, 加至 Diazomethane 之黃色不再褪掉及無氣泡

產生為止。此溶液在室溫靜置十分鐘後, 再以氮氣吹走過量之 Diazomethane 及乙醚, 最後加入乙醚至適當之濃度; 即可注入 GC/MS 分析之。

#### (2) 三甲基矽醚化 (TMS: Trimethylsilylation)

取少許無水樣品, 加入 0.5 毫升 Tri-Sil/BSA Pierce 公司之出品, 加蓋後, 置於 50°C 之恆溫箱 30 分鐘, 再以氮氣吹走多餘之試劑, 並加入無水己烷至適當濃度即可注入 GC/MS 分析之。

### 5. 使用氣相層析儀並配合積分儀使用

(1) 層析管 (Column): 玻璃製之 3/8" × 6' 3%OV-101

(2) 溫度 (temperature): 以 50°C 開始, 再以每分鐘上昇 5°C 至 220°C。

(3) 注射部 (Injection part): 溫度 250°C。

(4) 檢出器 (Detector):

(a) 氫焰離子檢出器 (Flame ionization detector)

(b) 溫度 300°C

### 6. 使用氣相層析一質譜儀並配合積分儀使用

(1) 載流氣體 (Carrier Gas): 氦氣 (Helium)

(2) 其他條件同 5。

## 三、結果及討論

(一) 廢液成分之氣相層析圖及氣相層析一質譜儀分析圖:

樣品注入氣相層析儀中得圖 1, 而經由氣相層析一質譜儀 (GC/MS) 分析得圖 2、圖 3、圖 4、圖 5。由 GC/MS 所得之資料可知各波峯的滯留時間和標準品的滯留時間, 及其質譜圖所得之分子量及分子裂片, 即可確認下列各成分及其結構, 見表 1。

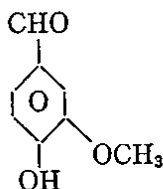
表 1: 廢液經處理後, 使用氣相層析儀之鑑定結果

| 波 峯<br>Peak | 滯留時間<br>Retention<br>time<br>(Min.) | 分子 量<br>Molecular<br>Weight | 化 合 物<br>Compounds |
|-------------|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| a           | 8.6                                 | 152                         | Vanillin           |
| b           | 9.7                                 | 166                         | Acetovanillone     |
| c           | 11.7                                | 182                         | Syringaldehyde     |
| d           | 12.5                                | 196                         | Acetosyringone     |

上述四化合物之構造如下:

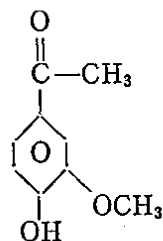
Vanillin:

4-hydroxy-3-methoxy benzaldehyde



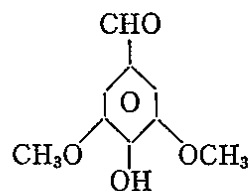
Acetovanillone:

4'-hydroxy-3'-methoxyacetophene



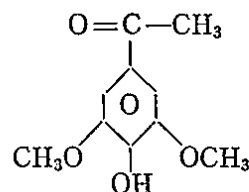
Syringaldehyde:

4-hydroxy-3-5-dimethoxy benzoaldehyde



Acetosyringone:

3'5'-Dimethoxy-4'-hydroxyacetophenone



(⇒)廢液成分甲基化之後, 經由氣相層析儀分析得圖 6 及表 2。

表 2: 廢液處理後經甲基化, 使用氣相層析儀之鑑定結果

| 波 峯<br>Peak | 滯留時間<br>Retention<br>time<br>(Min.) | 分子 量<br>Molecular<br>Weight | 化 合 物<br>Compounds |
|-------------|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| a'          | 11.1                                | 166                         | Vanillin           |
| b'          | 12.2                                | 180                         | Acetovanillone     |
| c'          | 12.6                                | 196                         | Syringaldehyde     |
| d'          | 13.5                                | 210                         | Acetosyringone     |

(⇒)廢液成分三甲基矽醚化後, 經由氣相層析儀分析得圖 7 及表 3。

表 3: 廢液處理後經三甲基矽醚化, 使用氣相層析儀之鑑定結果

| 波 峯<br>Peak | 滯 留 時 間<br>Retention time (Min.) | 分 子 量<br>Molecular Weight | 化 合 物<br>Compounds | 含 量<br>Percentage |
|-------------|----------------------------------|---------------------------|--------------------|-------------------|
| a''         | 12.0                             | 224                       | Vanillin           | 27                |
| b''         | 13.1                             | 238                       | Acetovanillone     | 16                |
| c''         | 14.0                             | 254                       | Syringaldehyde     | 12                |
| d''         | 14.9                             | 268                       | Acetosyringone     | 19                |
| e''         | 15.5                             | 326                       | Hexadecenoic acid  | 6.5               |
| f''         | 15.7                             | 342                       | Heptadecanoic acid | 1.3               |
| g''         | 16.2                             | 340                       | Heptadecenoic acid | 2                 |
| h''         | 16.8                             | 356                       | Octadecanoic acid  | 1.8               |

木材使用硫酸鹽法製漿所產生之廢液，經由氣相層析儀 (GC) 及氣相層析—質譜儀 (GC/MS)，可分離及確認其中之主要成分及其含量。但因多數之成分為極性大之酚類及脂肪酸類化合物，故原樣品不易得到分離完全之GC 圖譜，且以 GC/MS 分析時，易產生混合之情形，故對於一些波峯不易確定其構造式，又當經過甲基化後由圖 6 亦可發現有些波峯還是未能完全分離。但經三甲基矽醚化後，由圖 7 證實可得到相當理想之分離效果，質譜圖亦不會有混雜的情形。在圖 1 中未能檢測出來之長鏈脂肪酸亦可在 TMS 化後很容易的分辨出來，但未飽和鍵的位置則仍未能確定之。

吾人了解木材成分含有許多單氫氧基或多氫氧基化合物，如果未能找到適合的標準品，則易引起混淆，此時則可利用甲基化及三甲基矽醚化，以確認其分子式，例如甲基化與三甲基矽醚化後分子量增加，分別為 14 及 72 則可知苯環上有一個氫氧基 (—OH Groups)，如增加 28 及 144 則可知化合物含有二個氫氧基。對於同分子量者更可由衍生物之質譜而加以區分，例如 Trimethoxy benzene 及 4-methyl-2, 6-dimethoxy phenol 之分子量均為 168，但經甲基化及三甲基矽醚化後前者之滯留時間及質譜均未改變，後者則分別變成 182 及 240，故可分辨出二者之不同。

由圖 2 得知分子離子峯 ( $M^+$ ) 為 152，但有一強峯在  $M^+ - 1$ ，即 151 處故可確認此分子含有醛基，及  $M^+$  相當高故為 Aromatic compound，又 137 之碎片峯為  $M^+ - 15$ ，123 為  $M^+ - 29$  (CHO)，經甲基及三甲基矽醚化後，其分子量分別增加 14 及 72，故知含有 —OH 基，再與標準品之圖譜比較，則可確認此化合物為 Vanillin。

由圖 3 得知分子離子峯 ( $M^+$ ) 為 166，Base peak 為 151 ( $M^+ - 15$ )，122 為  $M^+ - 29$ ，136 為  $M^+ - 15$ ，經甲基化及三甲基矽醚化後，其分子量分別增加 14 及 72，故知含有 —OH 基，再與標準品比較滯留時間，則可確認此化合物為 Acetovanil-

lone。

由圖 4 得知分子離子峯 ( $M^+$ ) 為 182 且為 Base peak 故為 Aromatic compound 又  $M^+ - 1$  為 181 非常強，故知為含醛化合物，167 為  $M^+ - 15$ ，153 為  $M^+ - 29$  (CHO)，151 為  $M^+ - 31$  ( $OCH_3$ )，經甲基化及三甲基矽醚化後，分子量分別增加 14 及 72 故知含 —OH 基，再與標準品比較滯留時間及圖譜，則可確認此化合物為 Syringaldehyde。

由圖 5 得知分子離子峯 ( $M^+$ ) 為 196，且為 Base peak 故為 Aromatic compound，181 為  $M^+ - 15$ ，151 為  $M^+ - 45$ ，可能釋為  $M^+ - (CH_3 + OCH_3) + H$ ，經甲基化及三甲基矽醚化後，分子量分別增加 14 及 72，故知含 —OH 基，再與標準品之圖譜比較，則可確認此化合物為 Acetosyringone。

#### 四、結 論

- (一) 利用硫酸鹽法製漿所產生之廢液，以異丙醇—水行連續抽出，經酸化處理可得酚類及長鏈脂肪酸類等之混合物。
- (二) 該抽出物經 GC/MS 分離及確認含有 Vanillin 27%、Acetovanillone 16%、Syringaldehyde 12%、Acetosyringone 19%、Hexadecenoic Acid 6.5%、Heptadecanoic Acid 1.3%、Octadecanoic Acid 1.8% 等。

上述萃取物中極具商業價值之酚類化合物，宜開發利用之。

#### 五、謝 誌

本研究承羅振芳博士惠予寶貴意見，始得順利完成本試驗，謹此致萬分謝意！

#### 引用文獻

- 中華民國農學會，1979。公害與農業——六十八年度聯合年會中心議題。
- 鄒哲宗，1982。亞硫酸鹽法紙漿廢液加碱提鍊木材膠合劑

之研究, 林試所試驗報告, 第361號, 臺北市.

Fales, H. M. 1973. *Analysis Chem.*, 45 2302.

Sweeley, C. C. 1963. *Jour. Am. Chem. Soc.*, 85  
2495.

Silverstein, R. M. 1981. *Spectrometric Identific.  
ation of Organic Compounds* 4th edition  
John Wiley and Sons, N. Y.

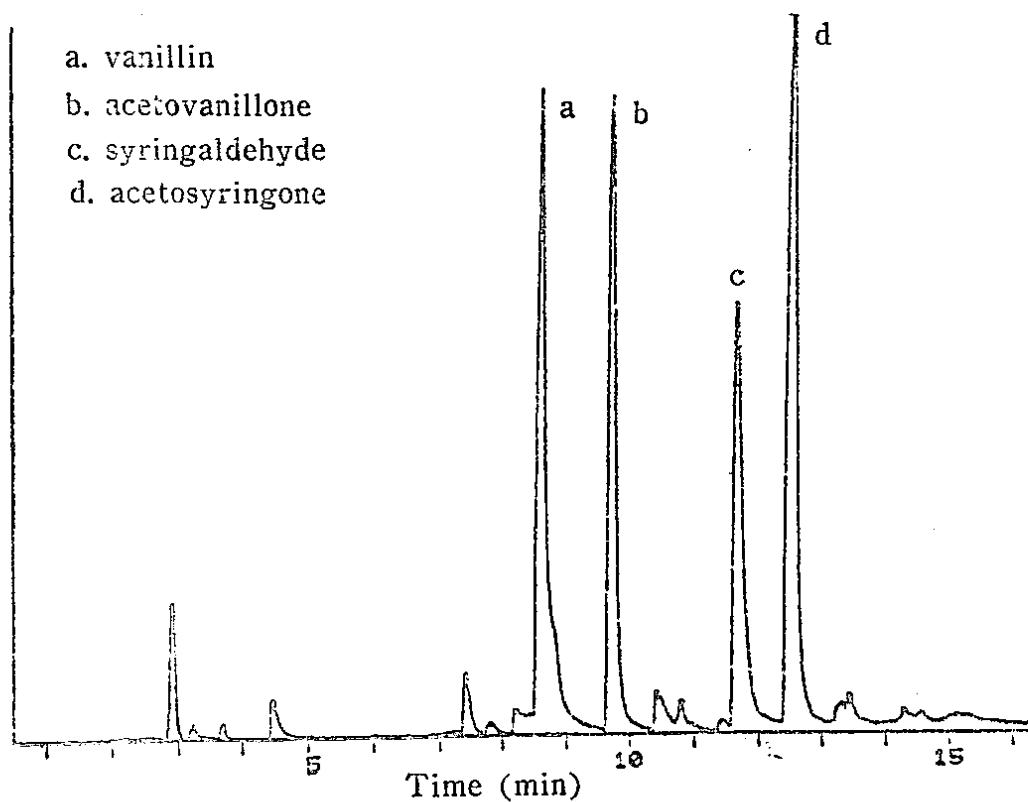


圖 1: 廢液經處理後之氣相層析圖

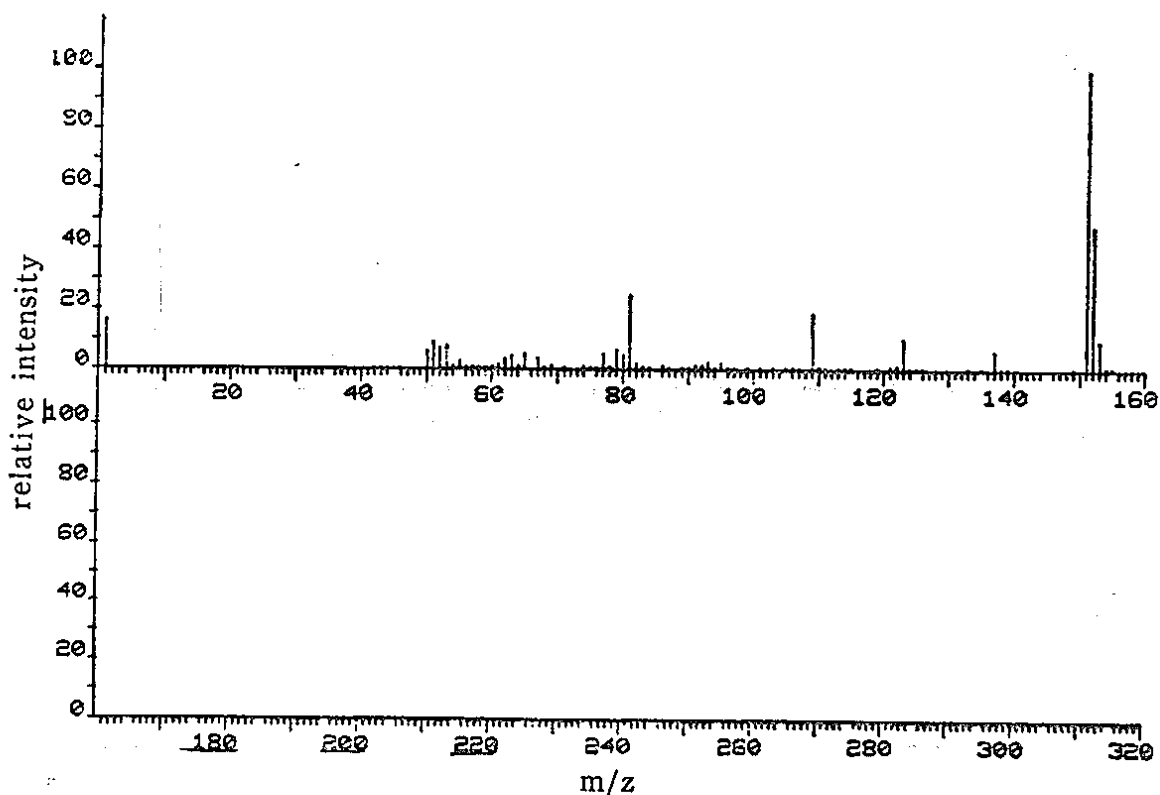


圖 2: 廢液中所含 vanillin 之質譜圖

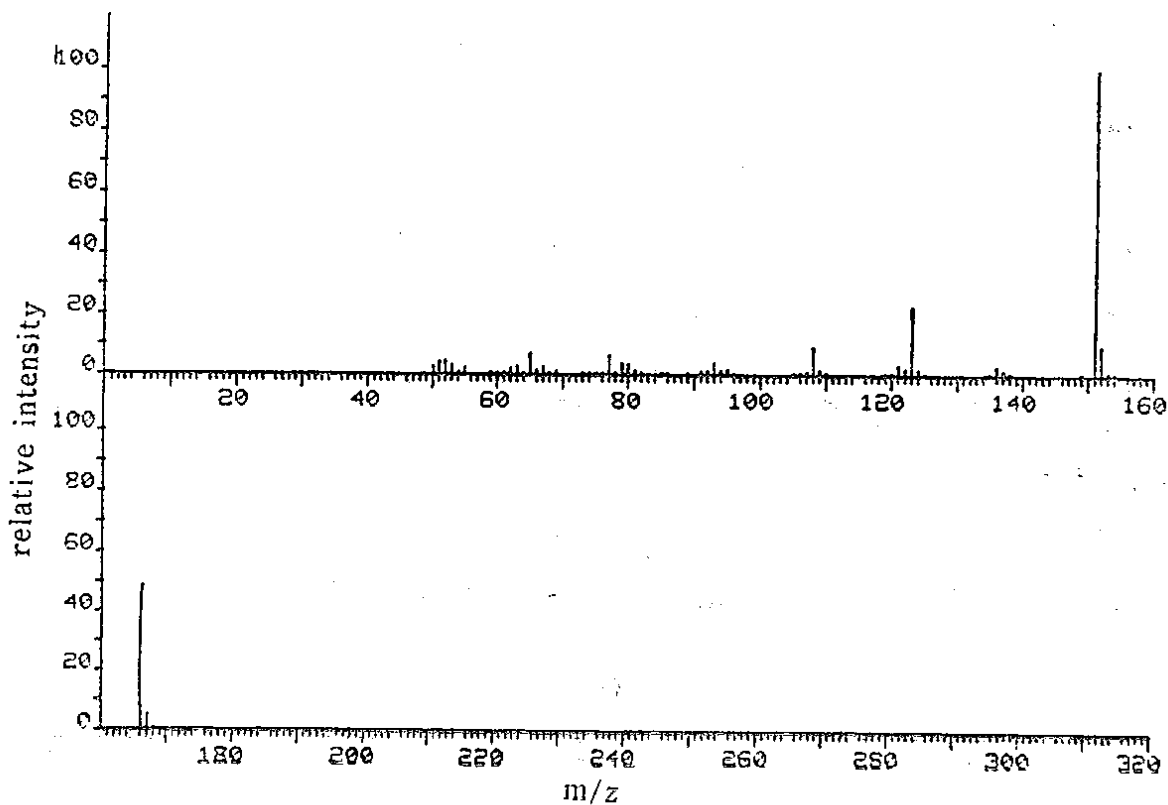


圖 3: 廢液中所含 acetovanillone 之質譜圖

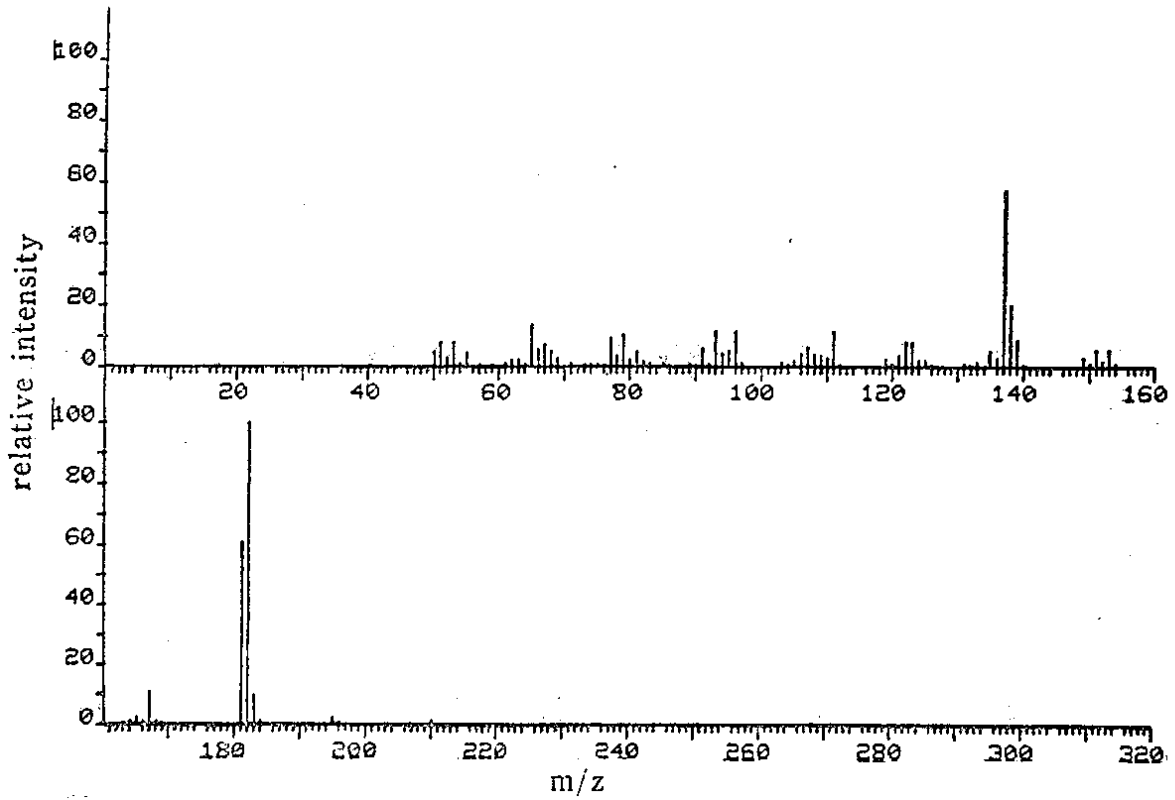


圖 4：廢液中所含之 Syringaldehyde 之質譜圖

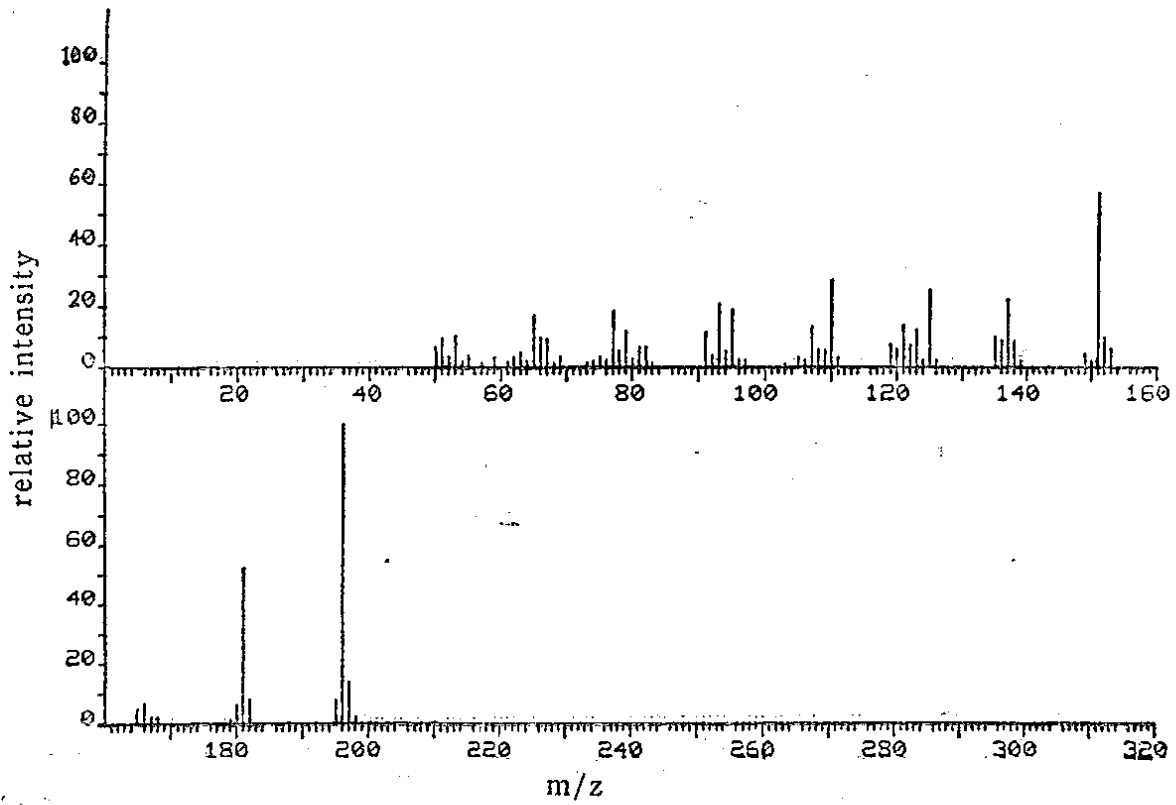


圖 5：廢液中所含 acetosyringone 之質譜圖



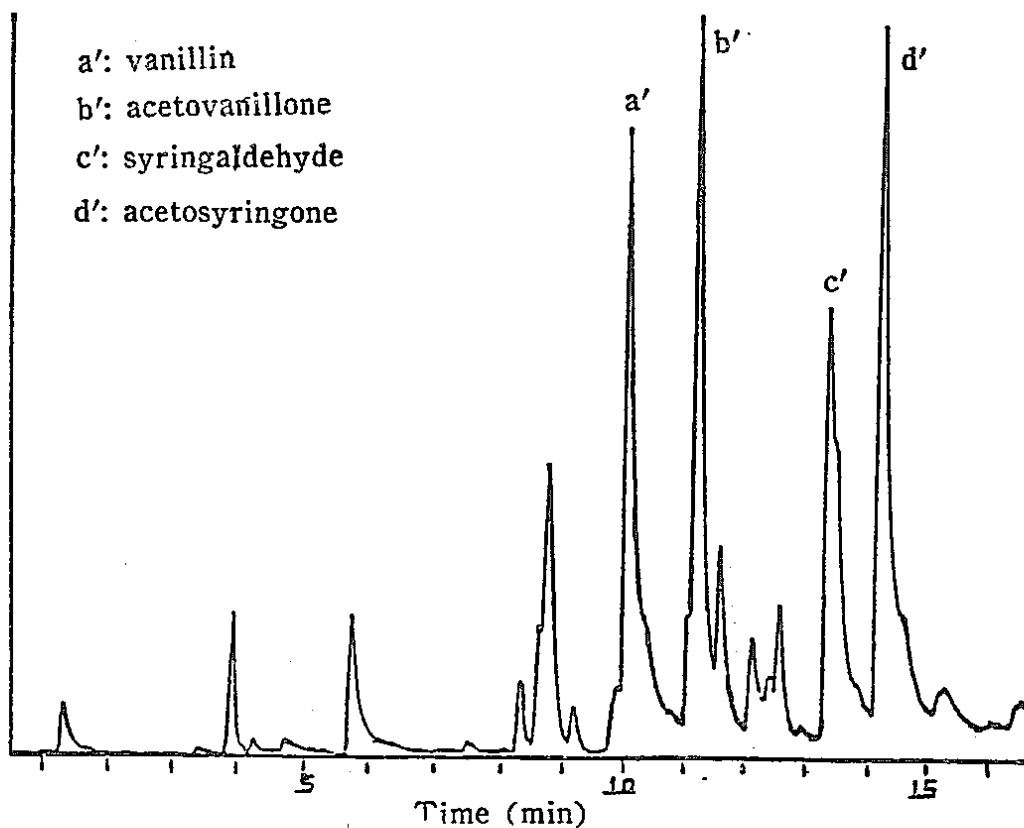


圖 6：廢液處理後經甲基化之氣相層析圖

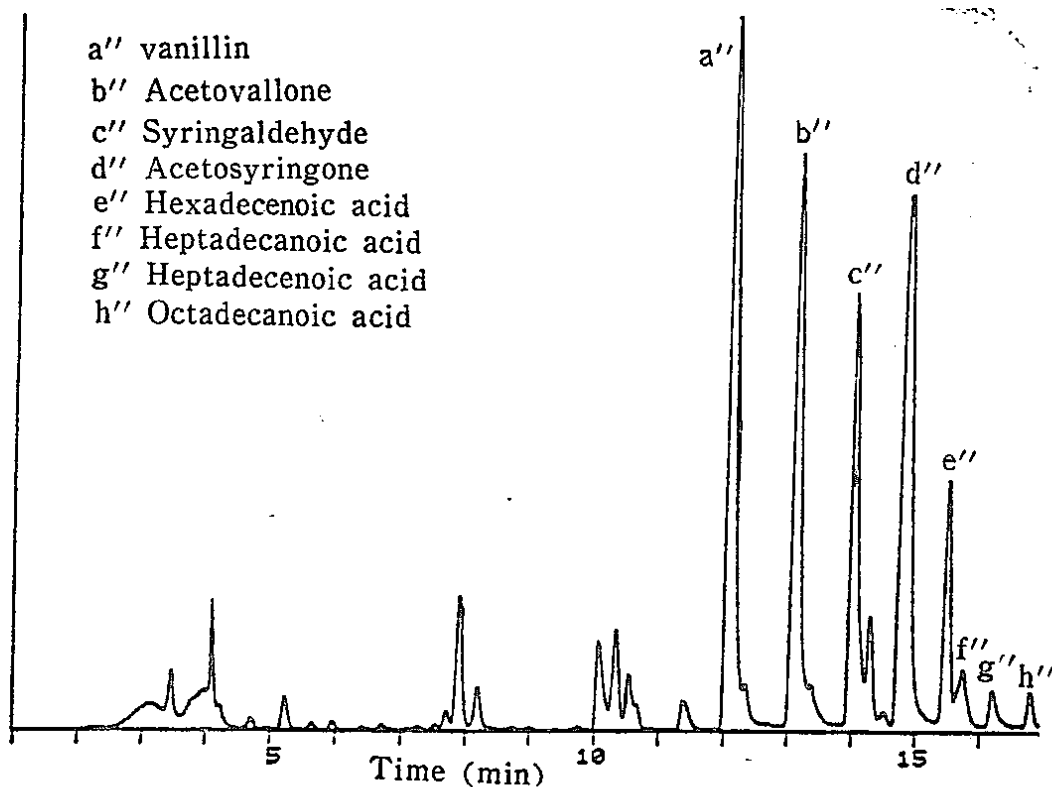


圖 7：廢液處理後經三甲基矽醚化之氣相層析圖