

広葉樹 ECF 漂白パルプの褪色への  
ヘキセンウロン酸の関与および対策法に関する研究

河江 綾乃

第一編 序論 .....	5
第一章 はじめに .....	6
第二章 褪色に関する既往の研究 .....	15
第三章 無塩素漂白パルプの褪色に関する既往の研究 .....	34
第四章 ヘキセンウロン酸に関する既往の研究 .....	42
第五章 本研究の目的 .....	52
第二編 ヘキセンウロン酸含有量の蒸解・漂白過程 における変化とパルプの褪色 への影響 .....	53
第一章 ヘキセンウロン酸定量法の検討 .....	54
第二章 蒸解及び酸素脱リグニン条件がヘキセンウロン酸含有量に及ぼす影響 .....	60
第三章 多段漂白工程の条件がヘキセンウロン酸含有量に及ぼす影響 .....	73
第四章 ヘキセンウロン酸含有量の低減によるパルプの褪色抑制の可能性 .....	82
第五章 本編のまとめ .....	98
第三編 ヘキセンウロン酸によるパルプの褪色機構の検討 .....	101
第一章 熱と水分の影響 .....	102
第二章 褪色に関する因子と褪色機構の推定ーモデル化合物を用いた検討ー .....	107
第三章 5-formyl-2-furancarboxylic acid およびグルクロン酸反応物の分析 .....	120
第四章 本編のまとめ .....	134
第四編 褪色抑制剤による褪色抑制法の検討 .....	135
第一章 褪色抑制剤の探索 .....	136
第二章 ポリカルボン酸を用いた褪色抑制法の検討 .....	148
第三章 紙中のポリカルボン酸検出法の検討 .....	170
第四章 本編のまとめ .....	179
引用文献 .....	180
略号一覧 .....	186

第五編 総括 .....	189
本研究の総括 .....	190
謝辞 .....	195
学会発表 .....	196
研究業績 .....	198



# 第一編

## 序論

## 第一章 はじめに

### 紙の褪色の定義

紙の褪色(白色度低下)は紙の劣化を連想させ、印象が悪くなるだけでなく、変色による各種製品トラブルにも発展することから、製紙メーカーにとっては、回避すべき課題の一つである。

本論文では、紙又は晒パルプが時間と共に着色し、白色度が低下する現象を褪色とし、紙又はパルプの褪色しやすさを褪色性と定義する。

褪色の程度は、Tappi 標準試験法 (T260om-91) に白色度差、又は Post Color Number (PC 価) で表すように記載されている。PC 価は以下の式で求められる。PC 価を求める際の「aging」は、与えられた環境で与えられた時間、紙又はパルプを褪色させることを意味し、紙又はパルプを褪色させる条件は、自然劣化や、加熱、加湿、光照射による加速劣化、これらの組み合わせ等、任意に定められる。

$$\text{PC 価} = 100 (K/S_{\text{after aging}} - K/S_{\text{before aging}})$$

K = 紙の吸収係数

S = 紙の散乱係数

$$K/S = (1-R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}$$

$R_{\infty}$  = シートを無限に重ねたとみなしうる場合の反射率

## 紙の製造方法

紙の主原料はパルプ繊維であり、パルプ繊維が水素結合することで、紙が形成される。パルプ繊維は木材を破碎した木材チップからパルプ化工程を経て取り出される。木材チップの主成分は、セルロースとヘミセルロースといった多糖類と、多糖類を接着して樹木を強固にするリグニンである。セルロースは  $\beta$ -D-グルコースが重合した多糖であり、ヘミセルロースはセルロースを除く水に対して不溶性の細胞壁構成多糖類の総称で、グルコース、ガラクトース、キシロース、マンノースといった中性糖と、D-グルクロン酸(GlcA)や D-ガラクトン酸(GalA)といった酸性糖で構成される(1-1)。木材には針葉樹と広葉樹があり、針葉樹の場合はセルロース 41~42%、部分的にアセチル化されたグルコマンナン 16~18%、アラビノグルクロノキシラン 8~14%で、広葉樹では、セルロース 42~48%、部分的にアセチル化されたグルクロノキシラン 20~35%、グルコマンナン 2~4%と言われている(1-1)。また、高級脂肪酸やテルペン等の抽出成分、アミノ酸や金属等も含まれ、これらは木材の約 5%を占める(1-1)。

木材チップはパルプ化工程によって脱リグニンされ、繊維状のパルプが取り出される(図 1- 1 にパルプの製造フローを示す)。パルプ化法には数種類あるが、本研究では、クラフト蒸解法を対象とする。クラフト蒸解工程では、チップをアルカリ条件下で硫化ナトリウムと共に高温加圧してリグニンを除去し、繊維状のパルプを得る。得られたパルプ繊維を未晒パルプと呼ぶ。未晒パルプは変性した残留リグニン等によって褐色を呈するので、これを漂白するために酸素脱リグニン工程へ送られる。酸素脱リグニン工程では、未晒パルプをアルカリ性で酸素加圧処理し、リグニンを分解除去する。得られたパルプを酸素脱リグニンパルプと呼ぶが、これもまた、除去しきれず残留したリグニンによって薄い茶色を呈するので、続く多段漂白工程で漂白される。

従来の多段漂白法では、塩素が主体として使われていた。パルプの塩素漂白において、リグニンは芳香核部分が酸化あるいは塩素化をされ、メトキシル基などのエーテル結合の開裂も起きる。これらの反応により、リグニンにはカルボキシル基などの多量の親水性基が導入され、水に溶解しやすくなる。塩素との反応の後にアルカリ処理を行うと、リグニン中に導入された有機塩素の大部分は無機の塩素イオンとして脱離し、また、エステルは加水分解されることによって更なる水酸基の導入や低分子化が起き

るため、リグニンの溶解性は著しく高くなる。そのため塩素漂白はアルカリ抽出と組み合わせ使用される。塩素化後のアルカリ抽出で大部分のリグニンが除去されるが残留したリグニンは着色しているため、これらを分解し、溶出除去や脱色するために、パルプは更に漂白される。各漂白薬品による処理を漂白段と呼び、塩素漂白を C、アルカリ抽出を E、次亜塩素酸塩漂白を H、過酸化水素漂白を P、二酸化塩素漂白を D、硫酸による酸処理を A と表記する(1-2)。一連の漂白段の順序を漂白シーケンスと言い、一般的には C-E-H-D や C-E-H といった漂白シーケンスが実施されていた。近年になって無塩素漂白化が進められており、従来の塩素化を主体とする漂白法は Conv. 漂白法と呼ばれている。

木材チップの蒸解、酸素脱リグニン、多段漂白によってリグニンと抽出成分および金属の大部分が除去されて、セルロースとヘミセルロースを主構成要素とする晒パルプができる。

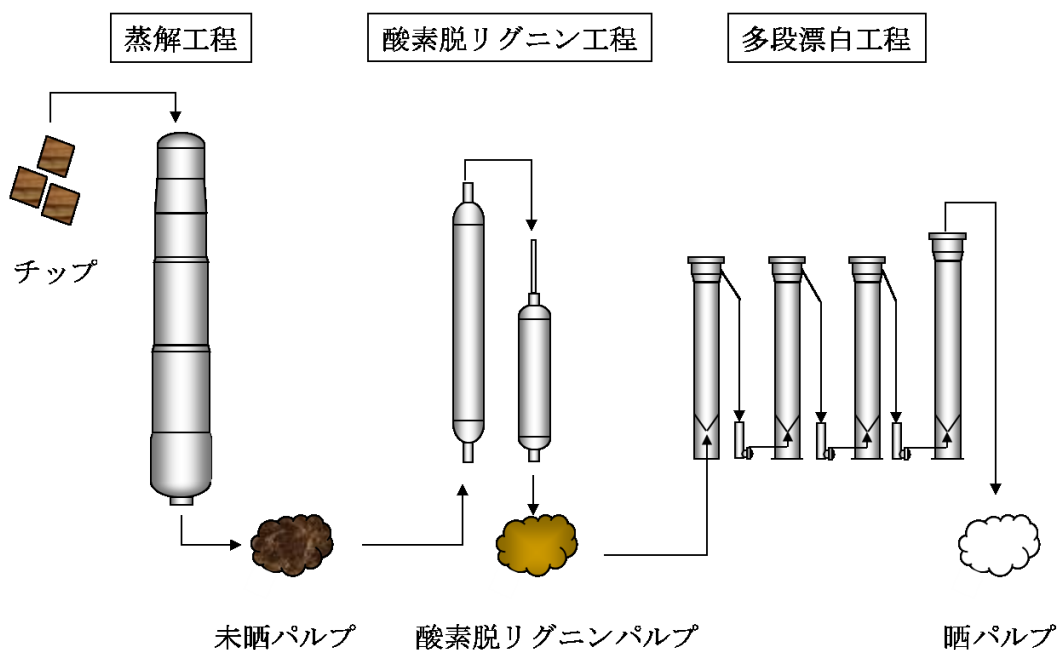


図 1-1 パルプの製造工程



晒パルプは調成工程で加工される。

調成工程のフローを図 1-2 に示す。パルプは離解機で解繊されて水中に分散され、紙の強度や不透明度を上げるために、叩解機で処理される。叩解処理には、パルプ繊維を外部フィブリル化させる働きと、繊維をせん断する働きがあり、叩解によってパルプ繊維の膨潤、屈曲性の増大、表面積の増大等が付与される。叩解後のパルプスラリーには、インクの滲みを防ぐためのサイズ剤やサイズ剤を定着させるための定着剤、不透明度や印刷適正向上のためのてん料や染料が添加される(内添)。サイズ剤には、ロジン(松脂)やアルキルケテンダイマー(AKD)、アルケニル無水コハク酸(ASA)等があり、ロジンを使用する場合は、マイナスの電荷を持つロジンをパルプ繊維内のカルボキシル基に定着させるために、プラス電荷をもつ硫酸アルミニウムが併用される。そのため紙は酸性となる。このように酸性で抄紙した紙を酸性紙と呼ぶ。一方 AKD や ASA を用いる場合は、カチオン化澱粉が定着剤として使用され、紙は中性紙となる(1-3)。

調成後のパルプスラリーは抄紙工程へ送られ、紙の原料となる。

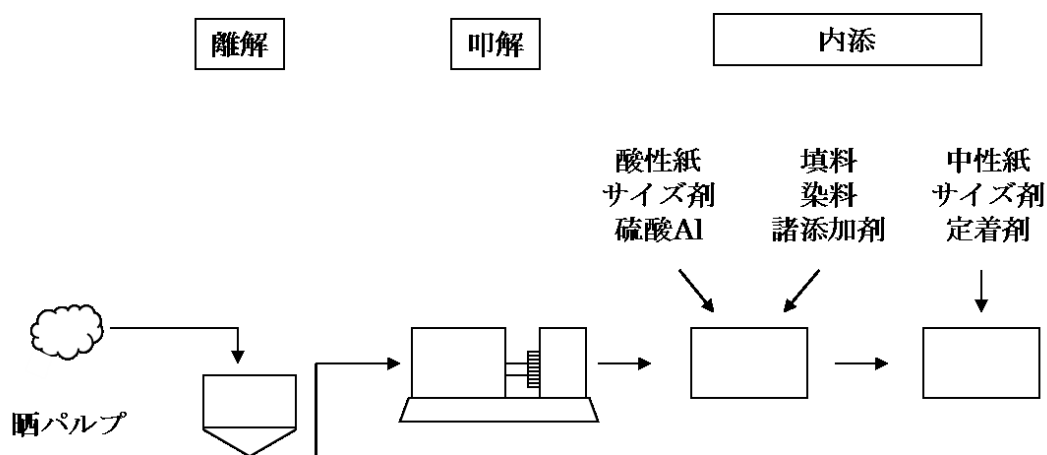


図 1-2 パルプの調成工程

抄紙工程は、紙を抄き、表面に薬品を塗布し、平滑性を付与した後、巻取りにする工程である。図 1- 3 にフローを示す。調成後のパルプスラリーは抄紙機に入り、ワイヤー上に分散されて紙層が形成し、脱水、乾燥される。乾燥してできた紙は抄紙機から連続してサイズプレス機に入り、インクの滲み防止のために澱粉や表面サイズ剤を塗布され(外添)、続いて平滑性を出すためにカレンダー処理され、リールパートで巻き取られて紙ができる。

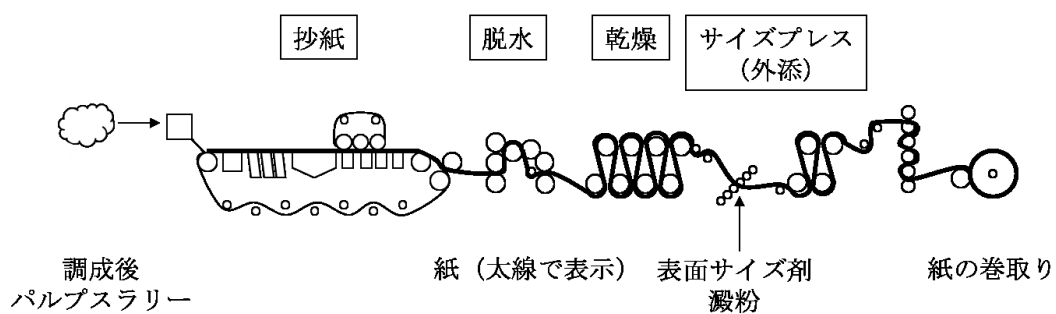


図 1- 3 抄紙工程

紙の製造方法から、本論文では、紙の構成要素を以下のように考える。

- ・ 中性糖を構成糖とするセルロース
- ・ 中性糖と酸性糖を構成糖とするヘミセルロース
- ・ パルプ繊維に残留した金属
- ・ パルプ繊維に残留したリグニンおよび抽出成分
- ・ サイズ剤(例えばロジン)や定着剤(例えば硫酸アルミニウム)といった内添用薬品
- ・ 澱粉や表面サイズ剤といった外添用薬品

## 無塩素漂白法

パルプの漂白に塩素を使用するという着想は 1930 年代からと古く、近年まで塩素化を主体とした漂白法が実施されてきた。しかし、1980 年代にバルト海で奇形の魚が発見されたことを期にパルプ工場から排出される排水が環境へ与える影響が懸念されるようになった(1-4)。Conv.漂白法では、リグニンの塩素化反応によって活性炭吸着性有機ハロゲン化合物(AOX)が生成するため、1986 年にはスウェーデンで工場排水中の AOX に対する規制値が設定され(1-5)、1988 年に Swansson らによって漂白パルプに微量のダイオキシンが含まれることが報告されると(1-6)、AOX を低減させるように市場からの要求が高まり、1990 年代に世界的に無塩素漂白化が進められた。

無塩素漂白には、ECF (Elemental Chlorine Free)漂白法と TCF (Totally Chlorine Free)漂白法がある。

ECF 漂白法は分子状塩素を使用しない漂白法で、塩素の代替として二酸化塩素やオゾンが使用される。次亜塩素酸塩は分子状塩素を含まないが、酸性下で次亜塩素酸塩( $\text{ClO}^-$ )から  $\text{Cl}_2$  が生成し、リグニンと塩素ガスの反応により、非意図的にクロロホルムが発生するため、C 段と H 段を含まないシーケンスを ECF 漂白法とすることが一般的である。ECF 漂白には、二酸化塩素主体の D-ECF 漂白法とオゾン主体の Z-ECF 漂白法の二種類がある。1990 年代は D-ECF 漂白法を採用する工場が多かった。当時オゾン漂白の普及が進まなかったのは、世界的にも工場でおゾンをパルプ漂白に使用した例が少なく、使いこなすことが難しいと予測されたことが背景にある。また、中濃度法と高濃度法のどちらが効率的かといった見極めが進行中であったこと、オゾン処理にはオゾン発生装置と反応設備が新たに必要であり、多大な設備投資が見込まれたことも理由の一つである。ECF 漂白法の導入直後は、Conv.漂白並みの白色度を達成するために、Conv.漂白法に比べ、二酸化塩素の使用量を増やして対応されたが、薬品コストの増加や、二酸化塩素の必要量が既存の二酸化塩素発生装置の能力を超えてしまう場合があり、その場合には新たな設備投資が必要となる問題が生じた。また、Conv.漂白と比較して ECF 漂白では AOX が大幅に低減するものの、二酸化塩素漂白の過程で、 $\text{Cl}_2$  や  $\text{HClO}$ 、および  $\text{ClO}^-$  が生成するため、AOX の発生を完全に抑えることはできない。二酸化塩素の使用量を下げるとは、環境負荷低減

に繋がると考えられるようになり(1-7)、近年二酸化塩素の代わりに過酸化水素を積極的に使用する ECF ライトという考え方が浸透してきた(1-8, 1-9, 1-10, 1-11)。

2000 年以降にはオゾン漂白の概念が広まり、Z-ECF シークエンスを導入する工場が増加している。

分子状塩素を使用しない ECF 漂白法に対し、TCF 漂白法は塩素原子を含む漂白剤を全く使用しない漂白法である。この漂白法では、主にオゾンが使用され、塩素と二酸化塩素を除いた分の白色度を補うために、酸素脱リグニンや過酸化水素漂白が行われる。また、キレート剤や過酢酸による処理等も実施される。TCF 漂白法では、漂白排水に塩化物イオンがあまり含まれないので、漂白排水を工程に戻して再利用できる利点があり、節水やクローズド化が可能である。

図 1-4 は世界での無塩素漂白パルプの生産量を表しているが、TCF 漂白は、1990 年代に市場から AOX の低減要求が多い北欧で導入され、1997 年以降になると、TCF 漂白パルプの生産量は横ばいとなっている。

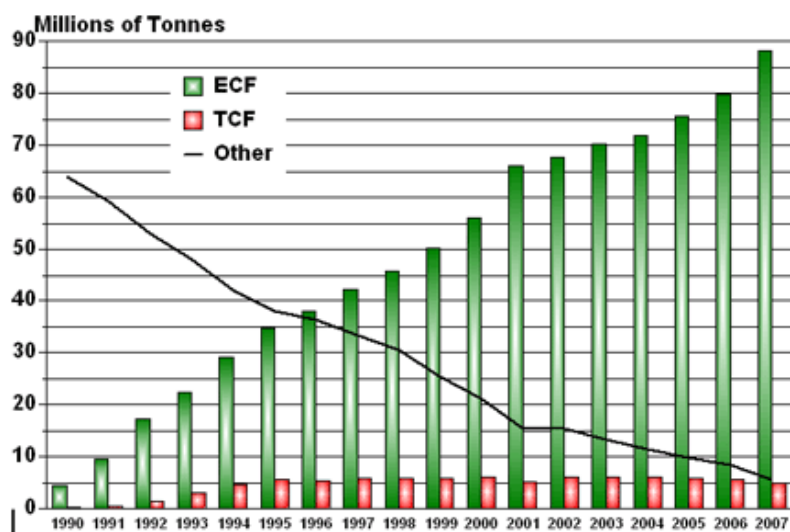


図 1- 4 世界での、ECF、TCF 漂白パルプの生産量(AET Report より)

注釈:AETとは、Alliance for Environmental Technology の略語であり、紙パルプ産業の無塩素漂白化と環境への影響を研究する機関である。

代表は D. C. Pryke, <http://www.aet.org/>

図 1-5 は世界各国で生産される無塩素漂白パルプの割合を示している。無塩素漂白の導入が最も早いのは北欧諸国で、1990 年に 28%のパルプが無塩素漂白で製造され、その後 4 年間で 100%となった。次いでアメリカが 1990 年に ECF 化を始め、2001 年にはアメリカで生産されるパルプの 95%が無塩素漂白パルプとなった。日本では、1996年に初の ECF シークエンスが稼働し、現在も切り替え工事が進んでいる。

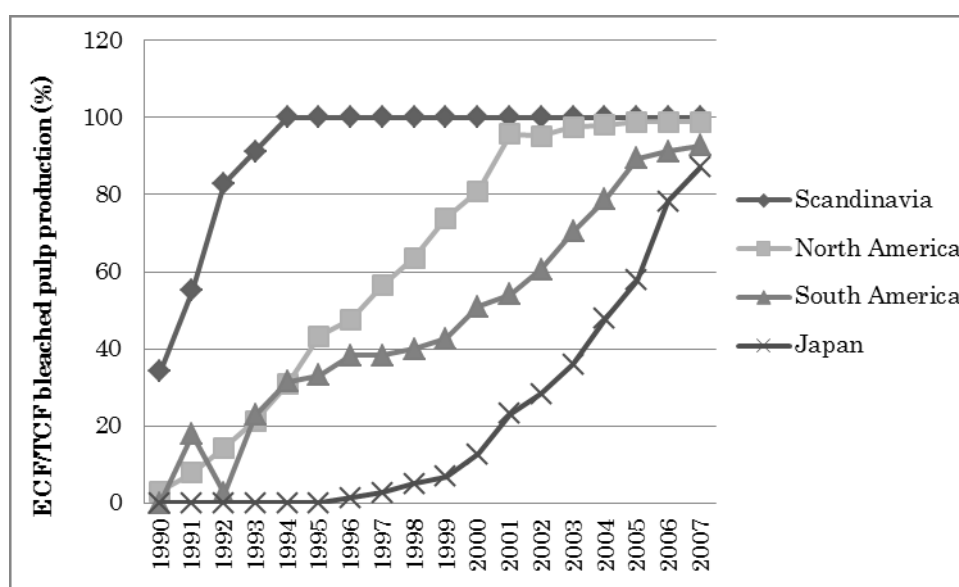


図 1-5 世界での、無塩素漂白パルプの割合 (AET Report より)

無塩素漂白は Conv.漂白に比べ、薬品コストが高い傾向があるが、排水処理の負荷が軽減されるメリットがある(1-12,1-13)。しかし、世界で生産されるパルプの 40%が無塩素化した 1995 年頃から、無塩素漂白パルプ、又は無塩素漂白パルプから成る紙の褪色トラブルが散発するようになった。

## 第二章 褪色に関する既往の研究

### 褪色の要因

#### セルロースとヘミセルロースの褪色

紙の構成要素が褪色に及ぼす影響は 1930 年代から 1960 年代に多数報告されている。

紙の主構成要素であるセルロースについてはコットンリンターを薬品処理する方法により、グルコース残基が褪色に及ぼす影響が数多く報告されている。例えば、**Rapson** らは、コットンリンターを次亜塩素酸処理し、次亜塩素酸処理後のパルプのカッパー価と PC 価に相関があることを報告した(1-14)。イオン交換法でパルプ中のカルボキシル基量を測定したところ、カルボキシル基量と PC 価の相関は低かったため、次亜塩素酸処理では、セルロースが酸化されてカルボニル基量が増加し、褪色しやすくなると推定された。

また、コットンリンターを過ヨウ素酸処理した実験から、過ヨウ素酸処理によって消費された酸素量と PC 価の関係に相関が確認された。過ヨウ素酸は、グルコース残基の C2 位と C3 位の結合を選択的に開裂し、アルデヒド基を形成させることが知られていたため、グルコース残基の C2 位と C3 位のアルデヒド基が褪色に関与すると報告されている(1-3)。

尚、パルプのカッパー価とカルボニル基量の関係については、**Lindman-Safwat** らによって報告されている。彼らは、コットンリンターに重クロム酸処理、塩酸処理、粉碎処理の何れかの処理を施してカルボニル基量が異なる試料を調製し、これらを還元処理し、還元剤の消費量と還元処理前後のカッパー価差を求めた。還元剤の消費量はコットンリンター中のカルボニル基量と考えられ、還元されたカルボニル基量と還元前後のカッパー価差に相関が認められたことから、カルボニル基量をカッパー価で測定できることが確認された(図 1-6)(1-15)。

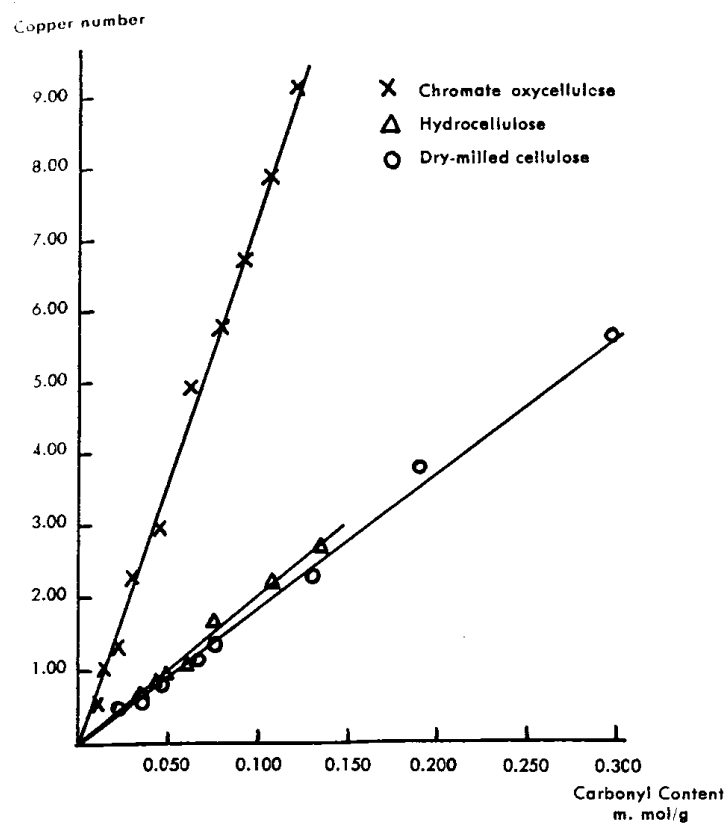


図 1-6 還元剤の消費量から求めたカルボニル基量と銅価の関係 (1-15)



Virkola らも、コットンリンターを過ヨウ素酸処理し、銅価が増える程 PC 価が高くなることを報告し、グルコース残基の C2 位と C3 位のアルデヒド基量が増えると、褪色しやすくなる可能性を示した。更に、過ヨウ素酸処理後の試料を亜塩素酸ナトリウムで酸化処理すると、PC 価は酸化前と同等以上となった(図 1-7) (1-16)。

C2 位と C3 位のアルデヒド基がカルボキシル基となった結果と考えられ、アルデヒド基とカルボキシル基が共存すると褪色しやすくなると推定された。一方、過ヨウ素酸処理後の試料を水素化ホウ素ナトリウムで還元処理すると、PC 価が著しく低下したため、グルコース残基の C2 位と C3 位のアルデヒド基とカルボキシル基は着色に関与し、水酸基は影響しないと報告されている(図 1-7) (1-16)。

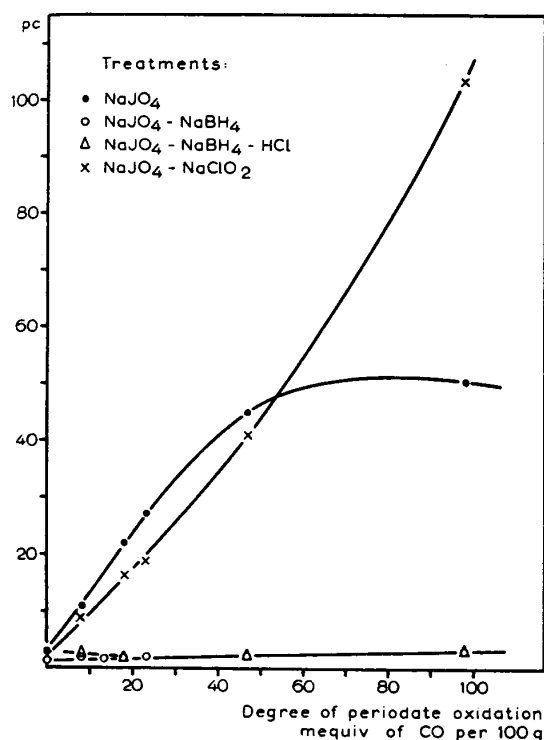


図 1-7 過ヨウ素酸消費量に対する PC 価

注釈: コットンリンターを過ヨウ素酸処理したパルプ(●)、過ヨウ素酸処理に還元処理したパルプ(○△)、過ヨウ素酸処理後に酸化処理したパルプ(x)

図中Jはヨウ素(1-16)

更に、金属の影響について調べるために、亜塩素酸ナトリウム処理後のパルプを炭酸ナトリウムで洗浄してカルボキシル基をナトリウム型にした試料と、ナトリウム型の試

料を更に塩酸で洗浄し、フリー型とした試料を調製し、PC 価を比較した。その結果、ナトリウム型よりもフリー型にした試料の PC 価が低かったため、金属イオンも褪色に影響することが示唆された(図 1- 8) (1-16)。

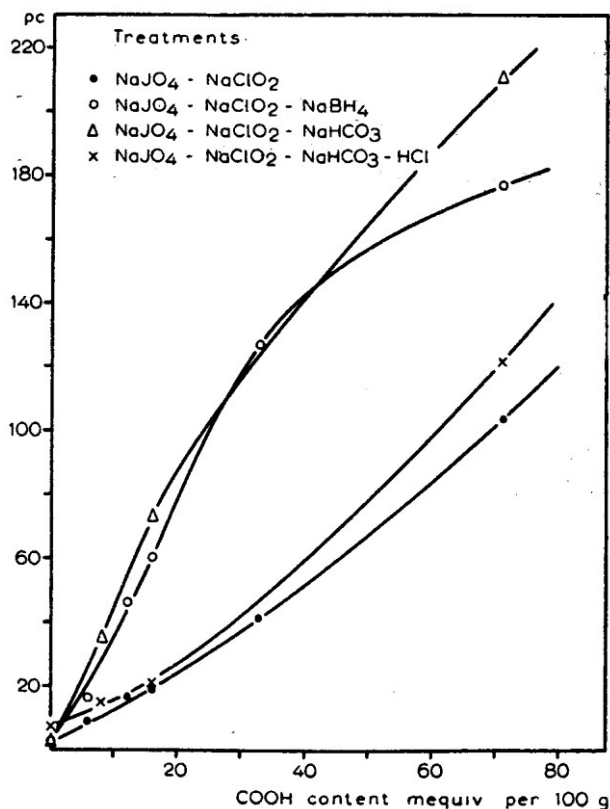


図 1- 8 セルロース中のカルボキシル基量と PC 価の関係

図中Jはヨウ素(1-16)

過ヨウ素酸処理がグルコース残基の C2 と C3 をアルデヒド基にするのに対し、二酸化窒素処理は、グルコース残基の C6 位を選択的にカルボキシル基化するとされて

いる。1964年 Corbi と Rapson は、コットンリンターを二酸化窒素処理すると、未処理パルプよりも PC 価が増加することを報告した。カルボキシル基量(イオン交換法にて測定)と銅価を測定すると、両者共に増加していたため、C6位がカルボキシル基となっただけではなく、アルデヒド基やケト基も増加したと思われた。そこで、C6位のカルボキシル基が褪色へ与える影響を明らかにするために、内挿により、同一銅価におけるカルボキシル基量と PC 価の関係を調べると、やはりカルボキシル基量が増加する程 PC 価も増加することが示された(図 1-9) (1-17)。

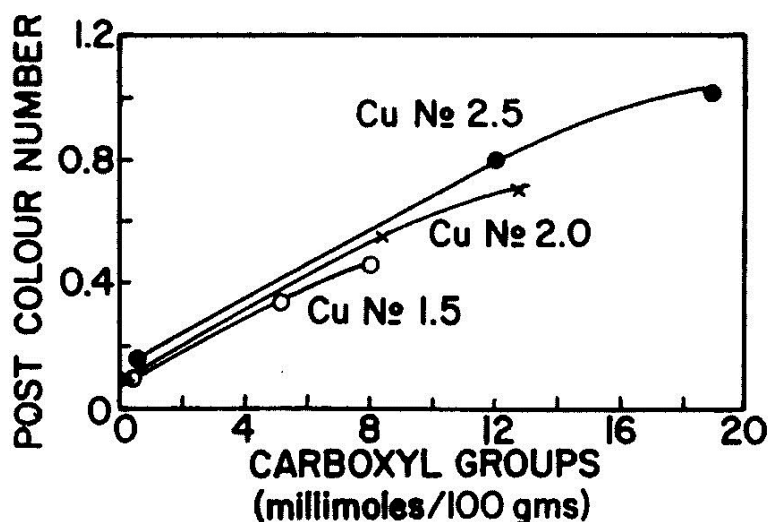


図 1-9 同一銅価におけるカルボキシル基量と褪色の関係(1-17)

次に、二酸化窒素処理したコットンリンターを更に二酸化塩素処理し、二酸化窒素処理しただけのパルプと PC 価を比較すると、二酸化塩素処理によって、PC 価が小さくなることが示された。二酸化塩素処理によってアルデヒド基とケト基が酸化され、カルボキシル基になったと推測され、カルボキシル基単独よりもアルデヒド基やケト基が共存した方が褪色しやすいと思われた。また、二酸化窒素処理した試料を水素化ホウ素ナトリウムで還元すると、未処理のコットンリンターと同レベルまで PC 価が低減したた

め、グルコース残基中の水酸基の酸化の程度が褪色に影響を及ぼすと言える(1-17)。

ヘミセルロースについては、古くからパルプのアルカリ抽出処理によって白色度が安定することが知られていたため、これもまた褪色の主要因と考えられていた。ヘミセルロースもセルロースと同様に、カルボキシル基、アルデヒド基、ケト基が導入されることで褪色しやすくなると思われ(1-18,1-19,1-20,1-21)、更に、ヘミセルロースにはグルクロン酸(GlcA)やガラクトン酸(GalA)のように、カルボキシル基を持つ酸性糖が含まれているので、パルプの多段漂白によって、アルデヒド基、ケト基が増加すると、酸性糖とこれらが共存することでパルプが褪色しやすくなると考えられていた。

Rapson と Corbi は、セルロースとヘミセルロースの酸化によって生じる可能性のあるモデル化合物を濾紙に添加し、褪色への影響を調べた。モデル化合物には、アルデヒド基やカルボキシル基を持つ低分子化合物や、着色物生成における反応中間体と考えられる化合物(ジヒドロキシアセトンや、ピルビン酸、アスコルビン酸)、又は単糖(グルコース、キシロース)等の 80 種が用いられた。加速劣化試験の条件は温度と湿度、時間を変えて行われた(105℃,2%RH,18h、70℃,75%RH,18h、23℃,50%RH,1年)。グルコース残基の末端基にアルデヒド基を持ち、他の炭素には水酸基か水素が付いている化合物(グリコールアルデヒド、グルコース、キシロース等)は褪色の程度が小さい傾向があった。エリスロースとグリセルアルデヒドを添加した濾紙は105℃で黄色く着色した。一分子中にカルボニル基を二個持つ化合物(グリオキサール、メチルグリオキサール等)は湿度が低い条件で着色しやすかった。分子中に水酸基、カルボニル基、カルボキシル基を含む化合物(ウロン酸)とケト-エノール互変異性構造を持つ化合物(ジヒドロキシマレイン酸等)は何れの条件でも褪色しやすかった。このように条件によって褪色しやすさは異なるものの、薬品を添加した濾紙はおしなべてブランクよりもPC値が高かった(1-18)。

この実験では揮発性物質であるフルフラールの評価ができなかったが、食品業界では、フルフラールがアミノ酸共存下で激しく褐色化することが示されており、パルプのペントサンからも、フルフラールが生成し褪色に影響する可能性が考えられた。そこで、二酸化窒素処理したコットンリントーを密閉式のチャンバー内で熱処理し、ガスク

ロマトグラフィーを用いて、生じた揮発性物質を分析すると、加速劣化試験中にフルフラールが生成することが示唆されたため、試薬のフルフラールを紙に添加し、105°Cで加速劣化試験させた。その結果、フルフラールを添加すると、フルフラール無添加の紙よりも PC 価が高くなることが確認された(1-17)。

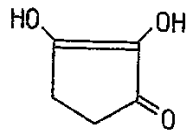
Theander はセルロースとヘミセルロースの加水分解で生じる低分子化合物のモデル化合物として、濾紙に methyl  $\beta$ -glucoside、セロビオース、5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF)、GlcA、ヘミセルロース由来の還元酸を添加し、加速劣化試験を行った(80°C,80%RH,16h)。その結果、ブランクの濾紙と比較して、HMF と GlcA を添加した濾紙の白色度が大幅に低下した(表 1-1、1-22)。

表 1 - 1 モデル化合物を含浸させた濾紙の褪色 (1-22)

<u>Additive</u> (1.8 mmol/mmol cellulose)	<u>Brightness</u> (% SCAN)
None	86.8
Methyl $\beta$ -glucoside	85.9
Cellobiose	83.5
5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde	74.3
Glucuronic acid	37.4
Reductic acid	19.4

注釈:加速劣化の条件は温度 80°C、湿度 80%RH、時間 16h

表中の Reductic acid は GlcA 誘導体として添加された化合物であり、構造は図 1-10 に示す。



Reductic acid

図 1- 10 還元酸(1-22)

#### リグニンと抽出物質について

リグニンと抽出物質もまた、漂白薬品によって酸化され、様々な形態をとると思われるが、本研究で対象とする、褪色性が問題となるような白色度の高いパルプの場合、これらはほとんど除去されているため、影響は少ないと考える。

## 金属が褪色に及ぼす影響

金属については Czepiel が、酸洗浄したコットンリターに硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、硫酸銅、硫酸マンガン何れか一種を添加して手抄きし、褪色への影響を調べた。各金属イオンの含有量は、手抄き紙を酸抽出し、呈色試験によって調べた。加速劣化試験は加熱条件で行い(100°C, 42h)、褪色性は GERS (General Electric Recording Spectrophotometer) で吸収係数を測定して評価した。硫酸第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸銅を添加した紙は、加速劣化開始から 2h 後まで吸収係数が増加し、18h 後には平衡状態となったが、その後再び吸収係数が増加した(1-23、図 1-11)。

金属イオンが着色する過程には、二つのフェーズがあると思われた。硫酸第二鉄による着色が最も大きく、硫酸マンガンを添加した紙は、ブランクよりも吸収係数が低かった。

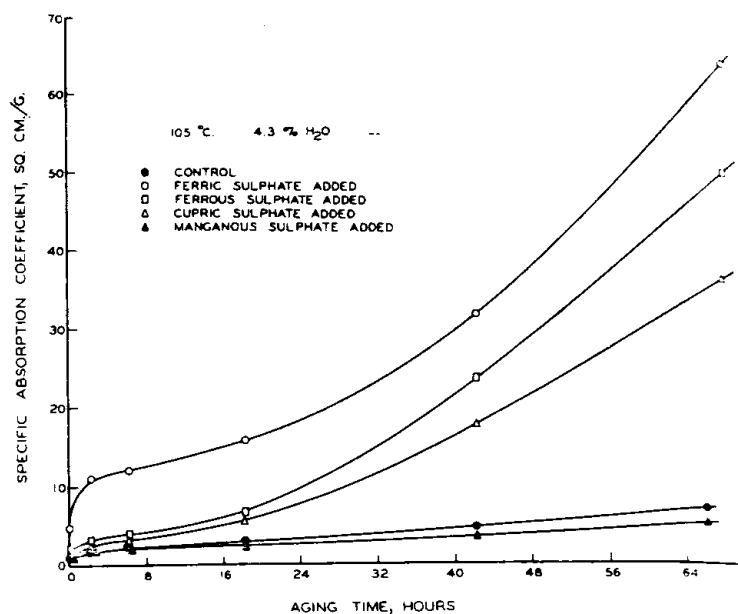
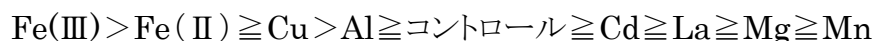


図 1-11 加速劣化試験の時間と吸収係数 (1-23)

金属の種類によって影響が異なっていたため、アルミニウム、カドミウム、ランタン、マグネシウムについても同様の試験を行うと、褪色の程度は以下の金属を加えた順に大きく、各金属の水溶液を調製する時の pH が低いものと、金属の水酸化物の色が濃いものは褪色しやすい傾向があった。



加速劣化試験後のパルプは、硫酸第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸銅、硫酸マンガンの順に、粘度が低かったので、パルプが低分子化したと思われた。以上から金属イオンが着色する過程には、二つのフェーズがあり、第一フェーズは金属イオンがパルプ繊維から遊離して水酸化物となり、酸が生成する反応であり、水酸化物によって着色し、第二フェーズでは、パルプ成分が加水分解し、生成した低分子の有機物が着色すると推定された。金属イオンは、第二フェーズにおいて、パルプの低分子化を触媒する可能性と、低分子の有機物に配位して着色する可能性があるとして報告された。

彼はコットンリンターから生成する低分子の有機物であって、着色する可能性がある化合物として、5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) に着目した。硫酸第二鉄を含む褪色後のコットンリンターから着色物をアルコール抽出し、紫外分光光度計で分析すると、HMF に類似した吸収スペクトルが確認されたため、硫酸第二鉄を添加したコットンリンターから HMF が生成し、この化合物が褪色に影響する可能性があるとして報告した(1-23)。



Janson らは、トウヒパルプの手抄き紙に、金属イオン溶液を含浸し、褪色への影響を調べた。加速劣化試験は光照射で行った。アルカリ金属とアルカリ土類金属は褪色に影響がなく、鉄を含浸した紙は、金属イオン無添加の手抄き紙よりも褪色しやすかった。第二鉄よりも第一鉄の着色が顕著だった。塩化第二鉄及び、硝酸第二鉄の水溶液に光照射し、第一鉄量を測定すると、16～67%の第二鉄が第一鉄に還元されていた(第一鉄の定量は、第一鉄と赤色を呈し、第二鉄とは発色しないフェナントロリンを用いて行った。)。パルプに第二鉄の水溶液を含浸した場合にも、第二鉄の還元が確認された。

また、鉄の反応として空気中の酸素と水から過酸化水素がいくらか生成し、ここに鉄イオンが存在すると、フェントン反応( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}\cdot + \text{OH}\cdot + \text{Fe}^{3+}$ )によって生じたヒドロキシラジカルが炭水化物を酸化し、着色物を形成する可能性があるとして報告した(1-24)。

#### 製紙用薬品の褪色

製紙用薬品については、澱粉が着色して紙の褪色に影響することが広く知られており(1-25)、また、Richterによる手抄き紙にロジンを追加し、日光に晒した実験から、ロジンを添加した紙は無添加の紙に対して PC 価が増加することも示されている(1-26)。

Shimionescu らも、ロジンサイズした紙を加湿条件下(相対湿度 65%)で光照射(3360-7500A)し、ロジンの添加率を上げる程褪色の程度が大きくなることを示しており、更にメラミン樹脂又は、塩素化パラフィンを併用すると、褪色しやすくなることを報告した(1-27)。

## 環境の影響

パルプの褪色には温度や湿度、光といった環境や抄紙時の pH も大きく影響する (図 1-12) (1-14, 1-28)。

Corbi らは、湿度が明らかに褪色を促進することと、乾燥室素雰囲気下の方が乾燥酸素雰囲気下よりもパルプが褪色したことを示し、褪色は酸化反応ではなく、加水分解反応である可能性を報告している (1-17)。

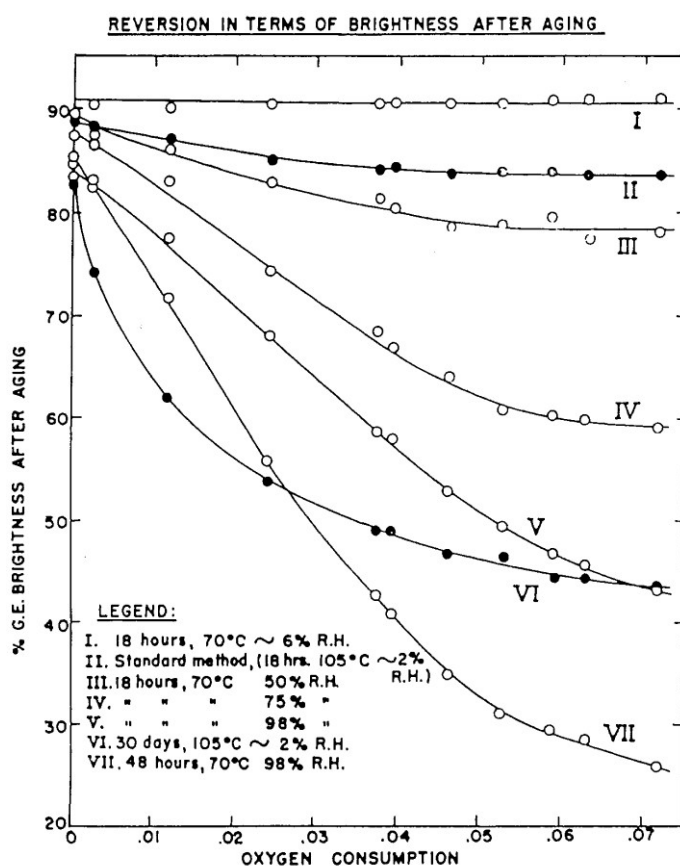


図 1-12 過ヨウ素酸酸化したコットンリンターの加速劣化試験条件が褪色に与える影響 (1-14)

## 着色物の分析

Rollinson は褪色した晒クラフトパルプを熱水抽出(80°C)し、抽出物を分析した。熱水抽出では、着色物の約 50%が溶出された。溶出された着色物をイオン交換樹脂に吸着させたところ、着色物の内、60%がアニオン交換樹脂に吸着し、19%がカチオン交換樹脂に吸着した。また、抽出物を活性炭に吸着させてから、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウムの何れかで溶出を試みると、アルカリ性の水溶液にのみ、着色物が溶出した。着色物中にはアニオン性の成分は含まれておらず、カチオン性とノニオン性の成分が含まれていると思われた。先の実験でカチオン交換樹脂に吸着した 19%の成分は、物理的に吸着していたと考えられ、アニオン交換樹脂にイオンの吸着したカチオン性成分は約 40%、それ以外はノニオン性の成分と思われた。

着色物のメキシル基含有量と1,4ジオキサンによる抽出物量は少なく、着色物をニトロベンゼン酸化しても、リグニン由来の成分が検出されなかったことから着色物にリグニンは含まれていないと思われた。 $\alpha$ -セルロースは白色度安定性が高いことが知られているため、着色物はヘミセルロースに由来すると推定された。そこで、キシラン、マンナン、アラビノガラクトサン、ペクチン酸を 0.1N 炭酸ナトリウム水溶液に溶かし、加熱処理して(120°C, 4h)、可視紫外分光光度計で分析した。加熱後の各化合物の吸収スペクトルと、褪色したパルプから抽出した着色物の吸収スペクトルと比較すると、パルプ由来の着色物のスペクトルは可視領域でペクチン酸に、紫外領域では、キシランと類似していた。しかし、パルプの抽出物は多成分の混合物なので、吸収スペクトルから、褪色の原因物質を特定することはできなかった。ペーパークロマトグラフィーで着色物の分離を試みたが(ブタノール:ピリジン:水、ブタノール:酢酸:水、イソプロパノール:水:酢酸)、着色物は特定されなかった(1-29)。

Giertz とも褪色した晒パルプをアルカリ抽出し、着色物を分析した。 $\alpha$ -セルロースと $\beta$ -セルロースは白色で、セルロースを含む液はオレンジ色を呈していた。この液をエタノールで抽出すると、白色の粉体と茶色の抽出液が得られた。白色の粉体を酸に溶解してペーパークロマトグラフィーで分離すると、マンノース、キシロース、グルコース、ウロン酸、フルフラールが検出された。茶色の抽出液を IR(赤外吸収分析)で分析すると、

カルボニル基と水酸基が多数存在することが示唆され、ヘミセルロースがパルプの漂白で酸化され、生じたカルボニル基が着色に影響する可能性が報告された。(1-30)

一連の研究から、パルプ中には褪色の原因と成り得る要素が多く、それらの種類や存在比、環境によっても褪色の程度が異なることが示唆された。褪色した紙の抽出物の分析から褪色の主要因を特定することは難しいため、褪色の具体的な要因と機構については判然としていないが、褪色を防ぐためにはパルプの漂白時にセルロースとヘミセルロースの酸化を最小としながら、リグニンや抽出物質、金属を除去し、晒パルプをできるだけ低温で取り扱うことが効果的と考えられるようになった。

## 漂白薬品の影響

パルプの漂白では、酸化反応が重要な役割を担うため、塩素、次亜塩素酸、過酸化水素、二酸化塩素といった酸化剤が使用されるが、これらの漂白薬品は、リグニンや抽出物質を除去してパルプを褪色し難くする一方で、セルロースとヘミセルロースに新たなカルボニル基を導入することもあればアルデヒド基をカルボキシル基に酸化することもあるため、これまでに漂白が晒パルプの褪色性に与える影響が調査されている。

## 塩素漂白

VirkolaらはコットンリンターをpH1~7の範囲で塩素漂白し、パルプの褪色性への影響を調べた。pH1~2.5、もしくはpH6~7で17h以上塩素処理した場合にパルプのPC価が増加し、カルボニル基とカルボキシル基量が増加していることが確認されたが、通常酸素脱リグニンパルプを塩素漂白する場合、リグニンと抽出物質は低温で速やかに可溶化するため、処理時間が17hに及ぶことはなく、一般的な使用法では、塩素漂白で褪色性が悪くなることはない(1-31)。

## アルカリ抽出

アルカリ抽出と褪色性の関係については、50℃未満の低温アルカリ抽出においてヘミセルロースが溶出し、パルプの白色度が安定することや(1-19,1-20,1-21)、塩素化後の高温アルカリ抽出で、塩素化リグニンが抽出されて褪色しにくくなることがよく知られている。

Marumはヘミセルロースとリグニンの影響を除いた上で、アルカリ抽出がパルプの褪色性へ与える効果を調べた。未晒パルプを漂白し(漂白シーケンスD-E-D、白色度93 ISO%)、大部分のヘミセルロースとリグニンを除去した後、次亜塩素酸塩で酸化したパルプ(PC価9.3)を、アルカリ抽出(90℃)すると、白色度が維持されたままPC価が9.3から2.0に減少した。アルカリ抽出には、酸化されたセルロース由来の着色を低減する効果がある(1-32)。

## 次亜塩素酸塩漂白

次亜塩素酸塩漂白では薬品添加率と温度が高い程、また時間が延びる程パルプが褪色しやすくなり、これらの条件が一定の場合、パルプの褪色性は pH に依存すると言われている。

Marum は先の実験と同じ晒パルプを様々な pH 条件下で次亜塩素酸塩処理 (95°F) し、加速劣化 (120°C, 16h) させた。pH6~8 での次亜塩素酸塩処理した場合にパルプが最も褪色し、pH9.5 以上では褪色の程度が小さいことが示された (表 1- 2) (1-32)。

表 1 - 2 多段漂白の 4 段目を異なる pH にて次亜塩素酸塩漂白した場合の有効塩素消費量、白色度、PC 価 (1-32)

pH	3rd stage ClO <sub>2</sub>	1.8 a	4.5 b	6.7 c	7.5-7.9 c	8.0 d	8.2 d	9.8 e	11.3 f
Available chlorine consumed, %	—	0.99	0.97	1.00	0.99	1.00	0.99	0.95	0.95
Brightness, %	93.5	95.0	93.0	94.4	93.0	93.4	94.3	94.7	93.5
PC value	0.6	1.5	2.4	3.8	3.8	3.7	3.3	1.1	1.2

a No buffer used.    b Sodium acetate acid used as buffer.

c Buffered by NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.    d Buffered by Tris and HCl.

e Buffered by NaHCO<sub>3</sub>.    f Buffered by NaHCO<sub>3</sub> and NaOH.

Rapson らは、コットンリンターを pH7~8.5 で次亜塩素酸漂白すると、カルボニル基が生成し褪色しやすくなることを示唆した(1-14)。pH10 以上では pH が高い程白色度が安定したことから、pH が高いと、カルボキシル基が増えてカルボニル基が減少し、既存のアルデヒド基もカルボキシル基に酸化されるので、褪色が抑制されると推定した。また、リグニンが添加した薬品を速やかに消費できる程度に十分ある場合は、どの pH 範囲でもセルロースの損傷は少ないが、リグニンが少なくて薬品が炭水化物へ与える影響が大きい場合と、リグニンが過剰に存在し、次亜塩素酸を高温で長時間使用しなければならない場合は、炭水化物にカルボニル基が導入されて褪色しやすくなるため、漂白前にパルプ中に残留するリグニン量が重要であると報告している。

#### 二酸化塩素漂白

Lapeze らは、二酸化塩素漂白がパルプのカルボニル基とカルボキシル基量に与える影響を調べた。コットンリンターを pH6.5 で二酸化塩素漂白すると、銅価とカルボキシル基量は変化しなかったが、pH6.5 よりも低い pH 領域では両者共に増加した(1-33)。

Sihtola らもコットンリンターを pH6 で二酸化塩素処理すると、銅価とカルボキシル基量が増加し、PC 価が増加すると述べている。次に、コットンリンターを次亜塩素酸処理(pH9.0,11.5)した後に、二酸化塩素処理した場合についても調べると、PC 価は二酸化塩素処理前後で同レベルだった。以上から、二酸化塩素処理単独でパルプは褪色しやすくなるが、次亜塩素酸処理後の二酸化塩素処理は、褪色に影響しないことが示唆された(1-34)。

## 過酸化水素漂白

過酸化水素については Rakka らが漂白したマツパルプを、温度(40~80°C)、時間(2h,6h)、pH(9.0,11.5)、初期過酸化水素濃度(0.1~1.1g/l)にて更に漂白し、褪色への影響を調べた。高温、長時間、高 pH、初期過酸化水素濃度が高濃度である程白色度が安定した。特に温度と時間の影響が大きかった(1-35)。

Hartler らも針葉樹晒パルプ(白色度 80 ISO%)を pH9~12 で過酸化水素漂白し、過酸化水素漂白でパルプの PC 価が下がることを報告した。この時カルボキシル基量は変わらなかったため、カルボニル基が減少し、パルプの褪色が抑制されると推測した。そこでカルボニル基量を測定すると、予想に反して過酸化水素処理したパルプのカルボニル基は増加していた(カルボニル基量の測定は、パルプをヒドラジンと反応させ、洗浄後に硫酸に溶解し、遊離したヒドラジンを比色分析して行った。)。また、パルプ粘度が 37cp から 11cp まで著しく低下していた。カルボニル基量と粘度の関係を調べると、粘度が下がる程カルボニル基が増加していた。過酸化水素が解離して生成する過酸化水素アニオンは一般的にカルボニル基と効果的に反応し、発色団を壊すが、パルプ成分を分解する酸化力はないと言われている。しかし、この実験の場合は、コットンリントーのような不純物が少ないパルプではなく、針葉樹パルプを使用したため、パルプ中の金属イオンが過酸化水素の自己分解を引き起こし、ヒドロキシラジカルが生じた可能性がある。ラジカルによってパルプ粘度が下がり、新しく生じた末端基にカルボニル基が導入されたため、カルボニル基量が増加したと思われた。以上から、過酸化水素漂白では、末端のカルボニル基が増えるものの、これらはパルプの着色に影響を与えず、過酸化水素によってグルコース残基の C2、C3、C6 位のカルボニル基が減少して褪色が抑えられると報告されている(1-36)。



漂白法に関するこれらの研究によって、Conv.漂白法では、最適な漂白条件と薬品の組み合わせや、薬品を使用する順序が選択されるようになり、その結果、少なくとも晒クラフトパルプを原料とした一般的な紙においては、褪色トラブルは皆無となっていた。

しかし、1990年代に世界的に無塩素漂白化が進められると、漂白法の劇的な変化を受け、1995年頃から、無塩素漂白パルプ、又は無塩素漂白パルプから成る紙の褪色問題が散発するようになった。

無塩素漂白パルプの褪色は、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、ECF漂白パルプ、TCF漂白パルプの何れでも問題となり、無塩素漂白パルプを用いた紙が時間と共に褪色する場合の他に、パルプをストレージタンクで貯蔵している間や乾燥中、又は輸送中といった比較的短時間に褪色する場合もある(1-37)。

Granström によると、無塩素漂白パルプから製造した紙の褪色は、紙面 pH が 6.0 以下で顕著となり、pH4.5 で最大値をとる特徴がある(1-37)。製品となる紙にはインクの滲みを防ぐサイズ性が要求される場合が多く、サイズ剤を定着させるために、硫酸アルミニウムを使用して酸性紙とすることが一般的である。酸性紙の紙面 pH は 4.5 付近となるため、無塩素漂白パルプを用いた酸性紙の褪色が問題となることが多い。

### 第三章 無塩素漂白パルプの褪色に関する既往の研究

無塩素漂白パルプの褪色問題について、1995年 Buchert らは、カバとマツをクラフト蒸解し、得られた未晒パルプを加速劣化させて(80°C, 80%RH, 72h)、樹種による PC 価の差を比較した(1-38)。カバのリグニン量はマツの 70%であり、キシランは 161%、カルボキシ基量は 157%といった違いがあったにも関わらず、両者の PC 価は同等だったことから、リグニンとキシランの両方が褪色に影響すると考えられた。次に、漂白薬品が褪色に与える影響を調べるために、マツとカバの未晒パルプを酸素脱リグニンし、過酸化水素、二酸化塩素、オゾンの何れかで漂白した後、PC 価を測定した。

その結果、オゾン漂白したパルプは酸素脱リグニンパルプと比較して PC 価が低かった。漂白後パルプのカルボキシ基量を測定すると、過酸化水素と二酸化塩素漂白したパルプのカルボキシ基は酸素脱リグニンパルプに対して 10-12%減少し、オゾン漂白したパルプでは、41%減少していた。

また、古くからヘミセルロースがパルプの褪色に影響されていることから、キシラナーゼとマンナーゼを用いてキシランとマンナンを除去し、褪色への影響を調べると、キシランを除去したパルプの白色度が安定し、グルコマンナンの除去は褪色抑制に効果がなかった。元来、ヘミセルロース中の酸性糖がパルプの着色に関与すること(1-18,1-39)、オゾンがヘキセンウロン酸(HexA)を分解することが知られており、キシラン側鎖の HexA が褪色に影響すると推定された(1-40)。

彼らは翌年、この仮説を検証するために、D-ECF 漂白(D-E-D-D, D-E-D-E-D)、Z-ECF 漂白(P-Z-E-P)、過酸化水素漂白(P-P-P)したパルプのウロン酸量を比較した(1-41)。(ウロン酸量は、パルプをキシラナーゼ処理し、NMR(核磁気共鳴)で 4-O-Methylglucuronic acid (MeGlcA)とHexAの比率を求め、滴定法で測定したカルボキシ基量から算出した。)漂白によってMeGlcAは減少せず、HexAはD-ECF漂白法とZ-ECF漂白法で減少した。また、晒パルプをキシラナーゼ処理すると、ウロン酸量が減少する共に、PC 価が減少することが示された。

更に次の年、オゾン漂白によってパルプのカルボキシ基が減少し、それに伴って PC 価が小さくなることが再確認された。オゾンは HexA を分解する性質があるので、

漂白によってパルプの HexA 量が減り、PC 価が低下したと考えられた。これまでウロン酸が褪色に関与すると言われていたが、ウロン酸の中でも、HexA は二重結合を持つので、HexA の前駆体である MeGlcA や他のウロン酸よりも反応性が高く、褪色に影響する可能性が高いと報告された。

M. Beyer らは、漂白シーケンスが褪色に及ぼす影響を調べた(1-42)。Conv.漂白パルプと過酸化水素主体の TCF 漂白パルプと比較して、オゾン主体の TCF 漂白パルプは褪色しやすい傾向があった(図 1- 13)。オゾン主体の TCF 漂白パルプのカルボニル基量を測定すると、オゾン漂白における薬品添加率が高いパルプ程パルプ中のカルボニル基が多く、褪色しやすかった。(カルボニル基量の測定は以下の方法で行った。パルプにヒドロキシルアミンを添加し、生成したオキシムを  $Fe^{3+}$  の存在下で加水分解すると、 $Fe^{3+}$  が  $Fe^{2+}$  に還元される。1,10-phenanthroline を添加し、 $Fe^{2+}$  と 1,10-phenanthroline によって生成した赤色物の吸光度を測定した。)

次に金属イオンとして、一般的にパルプに多く含まれている鉄、銅、マンガンの影響を調べた。鉄、銅、マンガン全てが yellowing factor ( $\Delta R/R_0 \times 100$ ) を増加させた。窒素雰囲気と同様の実験を行ったところ、酸素雰囲気下と比較して若干褪色しやすい傾向があったため、金属イオンによる褪色は、金属イオンが触媒として働くレドックス反応ではなく、ルイス酸が促進する加水分解と推測された。

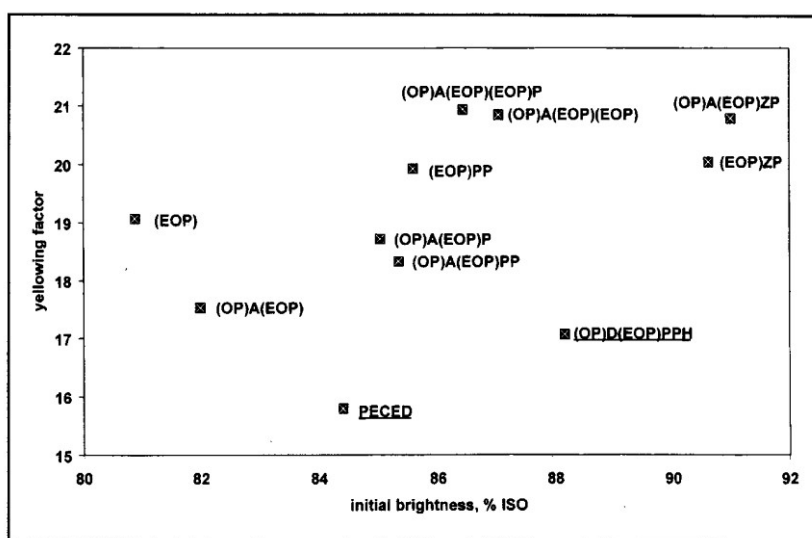


図 1- 13 異なるシーケンスで漂白したマツパルプの熱褪色性(130°C, 6h)

注釈:TCF 漂白ではないシーケンスに下線を引いた。(1-42 より)

晒パルプを 130°C で 24h 加熱し、メタノールで抽出し、抽出物を GC/MS で分析すると、フラン四量体と二量体が存在することが示唆された(図 1- 14)。パルプ中で、炭水化物の一部が加水分解して単糖が生成し、これらが脱水して環化し、フラン化合物ができ、フラン化合物が脱水してオリゴマーが生成すると思われ、着色はフランオリゴマーの  $\pi$  結合に由来すると考えられた。また、抽出物を室内で静置しておく、樹脂状となったことから、これらの化合物は、炭水化物と架橋反応する可能性も考えられた。抽出物の中からバニリンも検出され、リグニンがパルプシート中で分解することが示唆され、褪色に関与する可能性もあると報告されている。

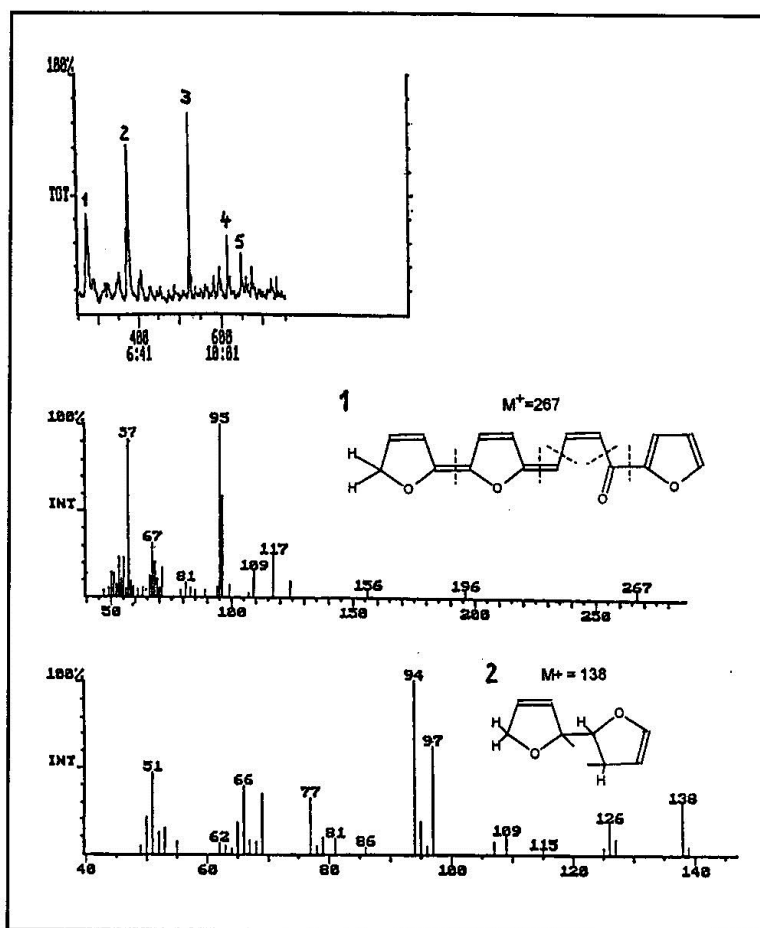


図 1- 14 褪色後の紙からメタノール抽出して得られた抽出物の  
ガスクロマトグラムとマスキロマトグラム(1-42)

Chirat らは針葉樹材を D-ECF 漂白し(漂白シーケンス D-E-D-E-D)、その後、過ヨウ素酸、オゾン、次亜塩素酸の何れかで処理して、グルコース残基中の官能基と褪色の関係を調べた(1-43)。過ヨウ素酸処理では、C2、C3位にアルデヒド基が、オゾン処理ではC2、C3位の両方もしくはどちらかにケト基が、次亜塩素酸処理では、C1、C6 位にケト基とアルデヒド基が導入されると仮定した。パルプのカルボニル基量はシアン化物ナトリウム法(1-44)、カルボキシル基量はメチレンブルー吸着法(1-45)で測定し、アルデヒド基はパルプを亜塩素酸塩と酢酸で酸化した後に測定したカルボキシル基量から、酸化前のカルボキシル基量を差し引いて求めた。その結果オゾン処理と、次亜塩素酸処理したパルプでは、カルボニル基が増加すると共に褪色しやすくなった。次亜塩素酸処理したパルプがオゾン処理したパルプよりも褪色したため、アルデヒド基とケト基が共存すると、ケト基単独よりも褪色しやすくなると思われた(図 1-15)。更に、過ヨウ素酸処理した晒パルプを亜塩素酸塩で酸化処理した実験でも、亜塩素酸塩処理する前のパルプよりも PC 価が大きくなり、C2、C3 位のカルボキシル基も褪色に影響することが報告されている。

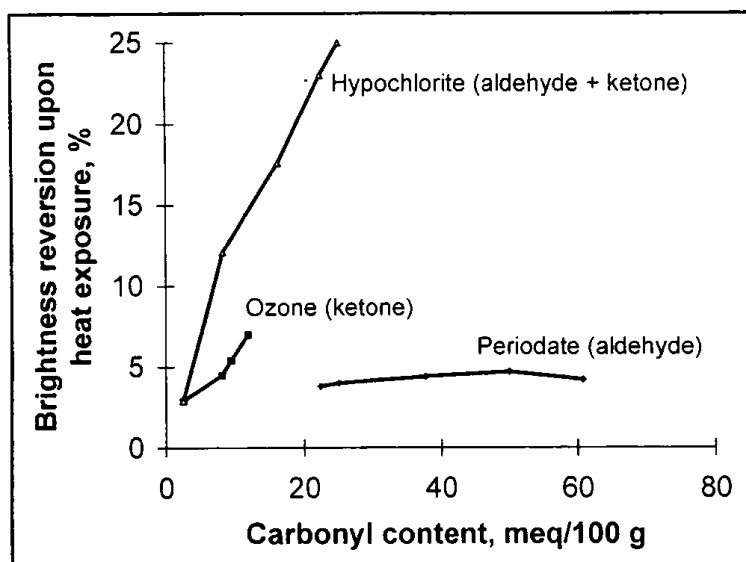


図 1-15 官能基が熱褪色(105°C, 24h)に与える影響(1-43より)

2000年にForsskåhlらは、濾紙、機械パルプ、又はTCF漂白(漂白シーケンスO-Q-Z-P)したクラフトパルプの手抄き紙にエタノールで溶解したHMFを添加し、光加速劣化試験と熱加速劣化試験を行って、PC値への影響を調べた。HMF無添加の紙よりもHMFを添加した全ての紙のPC値が大きく、特にTCF漂白したクラフトパルプのPC値が大きかった。HMF単独で照射しても、UV-VIS分光スペクトルは変化しないが、HMFを添加したTCFパルプ手抄き紙では、時間と共にHMFが減少し、430nmに極大吸収波長を持つ物質が増加した。HMFはパルプ成分と反応して着色物を形成するものと思われた。(1-46)。

2001年にGranströmらは、カバのクラフトパルプをTCF漂白し、HexAの影響を調査した(1-37)。表1-3に示されるように、加速劣化試験によってパルプ中のHexA量が減少する。加速劣化試験前後の白色度差が大きいパルプは、HexA量の差( $\Delta$ -HexA)も大きい傾向があった。

表1-3 加速劣化試験前後での白色度とHexA量(1-37より)

<b>Pulp</b>	<b>Brightness</b>	<b><math>\Delta</math>-Brightness</b>	<b>Hexenuronic acid content (<math>\mu</math>mol/g)</b>	<b><math>\Delta</math>-HexA (<math>\mu</math>mol/g)</b>
<b>Unaged starting pulp</b>	<b>90.3</b>	<b>0</b>	<b>44.8</b>	<b>0</b>
<b>Aged pulp no. 7</b>	<b>68.2</b>	<b>22.1</b>	<b>30.6</b>	<b>14.2</b>
<b>Aged pulp no. 9</b>	<b>85.2</b>	<b>5.1</b>	<b>43.4</b>	<b>1.4</b>
<b>Aged pulp no. 12</b>	<b>49.4</b>	<b>40.9</b>	<b>1.6</b>	<b>43.2</b>

注釈:表中 Aged pulp の加速劣化は下記の条件で行われた。

No.7: 80°C, pH6, 1day

No.9: 60°C, pH4.5, 1day

No.12: 80°C, pH4.5, 3days

図 1- 16 にパルプの酸処理後に残留した HexA 量と加速劣化試験前後の白色度差の関係を示す。酸処理時間を延ばして HexA 量を減らすほど、白色度も安定することが分かる。HexA は酸によって分解するので、酸性紙が褪色する過程で HexA が分解し、生成した中間体が着色に関与すると推定された。

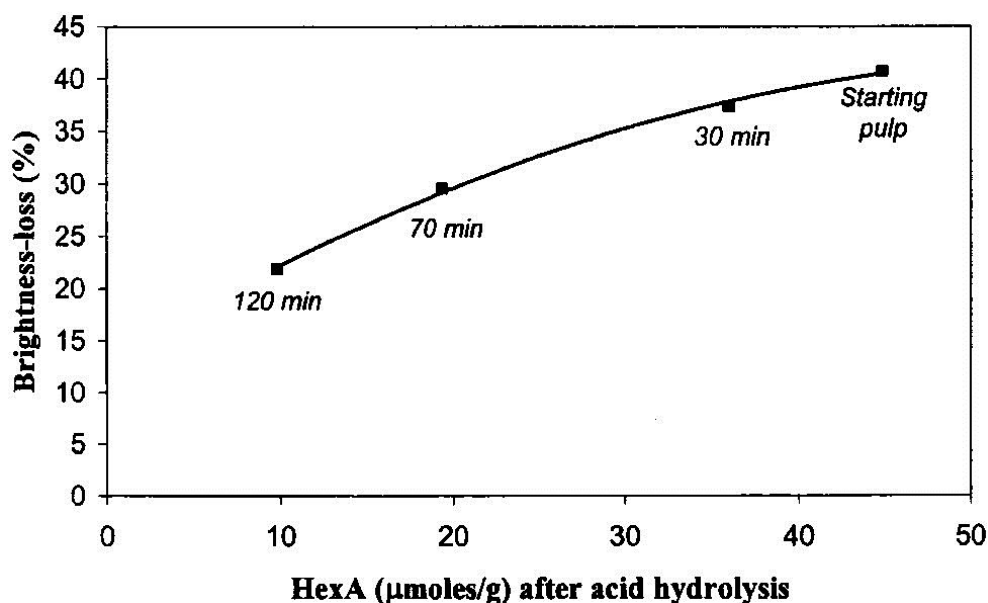


図 1- 16 酸処理後の HexA 量と加速劣化試験前後の白色度差の関係  
注釈: 図中の時間は酸処理の時間を示す (1-37)

彼らはまた、褪色したパルプから着色物を抽出し、紫外可視分光光度計で分析した。加速劣化試験で新しくフラン化合物と芳香族化合物が生成する可能性が示された。HexA の酸による分解物がフラン誘導体であることが知られているので、HexA が褪色に関与するという推論が支持された。

しかし、芳香族化合物の存在も確認されたことからリグニン由来の化合物の影響も考えられ、更に検討を要すると記されている。



また、HexA は金属イオンを保持しており、HexA 量に応じて金属イオンも減少するため、金属イオンの減少によって白色度が安定した可能性もある。Janson (1-24)らが報告しているように、漂白後のパルプ中で鉄イオンによるフェントン反応が起こり、パルプに残留しているか、新たに生成した芳香族化合物が酸化される可能性があると考えられた。硫化第一鉄と塩化第二鉄をパルプシートに添加したところ、第一鉄が第二鉄よりも強く褪色に影響することが示され、この仮説を支持する結果が得られた(1-37)。

2002年 Tran は広葉樹を ECF 漂白し、漂白法の違いが晒パルプの褪色へ与える影響を調べた。その結果、晒パルプの中でカップー価の高いパルプ程褪色しやすかったため、褪色の主要因は残留リグニンと HexA を含む多糖体であると考えられた。HexA については、パルプのキシラナーゼ処理(90℃, pH8.2, 150min.)によって褪色が改善されたことから、着色の要因の一つであると報告された。リグニンについては、TCF 漂白した針葉樹サルファイトパルプを熱褪色させた実験でも、リグニンの多いパルプが褪色しやすいことが示唆されている(1-42)。また、HMF、キノン、アルデヒド基、ケトン、金属イオンの関与も考えられ、更に詳しく調べる必要があると述べている(1-47)。

依然として褪色機構は不明瞭であったが、2002年以降に HexA を除去するとパルプの白色度が安定するという論文が複数公開され(1-48,1-49)、現在無塩素漂白パルプの褪色に HexA の影響が特に強いことは共通の認識となっている。

#### 第四章 ヘキセンウロン酸に関する既往の研究

##### ヘキセンウロン酸の定量法

HexA とは、4-deoxy-L-*threo*-hex-4-enopyranosyluronic acid のことであり、キシラン側鎖の一つである MeGlcA のメキシル基がアルカリ条件下で脱離すると、二重結合を持った HexA が生成する(1-27) (図 1-17)。この反応はキシランのモデル化合物をアルカリ条件下で加熱する実験から確認された。その後ヘミセルロースとしてキシランを含む木材チップをアルカリで蒸解して製造されるクラフトパルプにも HexA が存在すると考えられた(1-50,1-51)。しかし、HexA は酸性下で分解する性質があり(1-51,1-52,1-53)、一般的なパルプの成分分析は酸加水分解を伴うため、長い間存在を確認することはできなかった。

近年になってキシラナーゼ処理したクラフトパルプを、<sup>1</sup>H-NMR で分析することが可能となり、HexA がキシランの側鎖として存在することが確認された(1-54,1-55)。

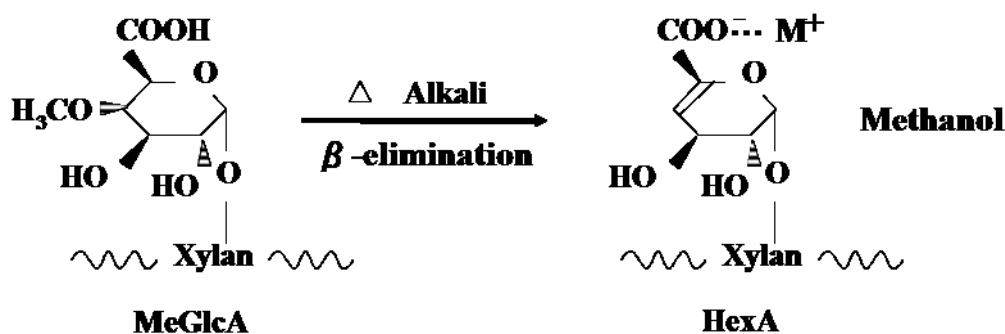


図 1-17 HexA の生成反応

キシラナーゼ処理と<sup>1</sup>H-NMR分析の組み合わせでHexAの存在が確認された後、HexAを短時間で定量する方法が検討されるようになった。酵素によって分離されたHexAはキシロースに結合しているため、糖の分析法によって検出することが可能であり、アニオン交換クロマトグラフィー(1-56)や、キャピラリーゾーン電気泳動(1-57)によって測定することができた。しかしこれらの方法には、酵素処理の処理時間が長いことと、酵素の分子量が大きいためパルプ繊維内部のキシロースに作用させることができないという短所があった(1-54)。

不飽和結合を持つウロン酸構造はバクテリアや菌によっても合成されるため、HexAは古くから多糖分析の分野でも注目されており、1987年にLudwigsらが水銀塩を用い、2-acetamido-2-deoxy-3-O-(β-D-glucopyranosyl-uronic acid)-D-glucoseから不飽和ウロン酸を完全に加水分解した(1-58)(図1-18)。分解物として不飽和ウロン酸と、直鎖状のケト酸が等モルで生成することが分かった。後者の酸はthiobarbituric acidと反応し発色することが既に報告されたので(1-59)、定量薄層クロマトグラフィーにて定量する方法が開発された(1-60)。これを元に、紙パルプ分野の研究者であるGellerstedtらが再現性と定量性を上げる目的で、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いた定量法を提案した(1-61)。この方法によってHexAを比較的短時間で定量できるようになった。

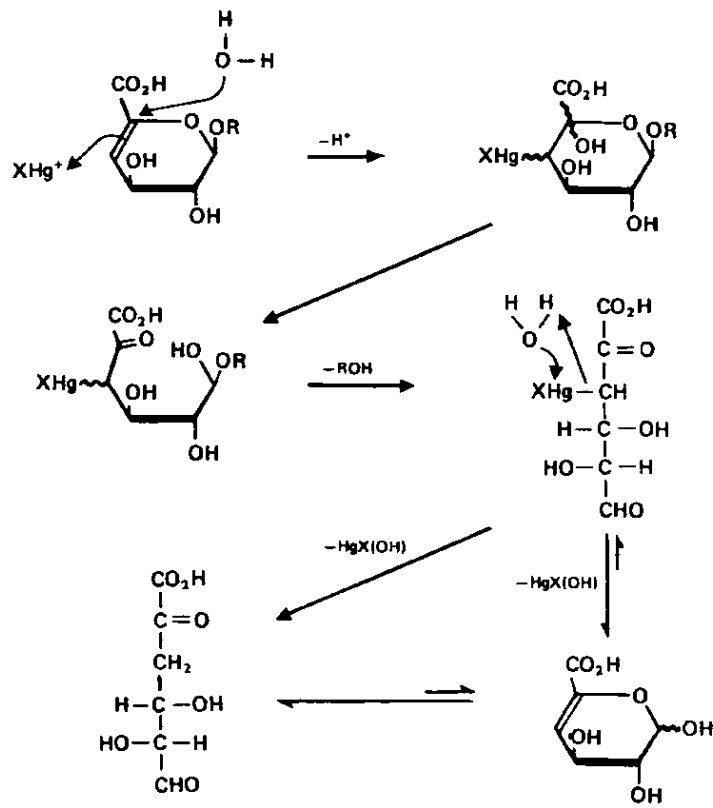


図 1-18 水銀塩による HexA の分解機構(1-58)

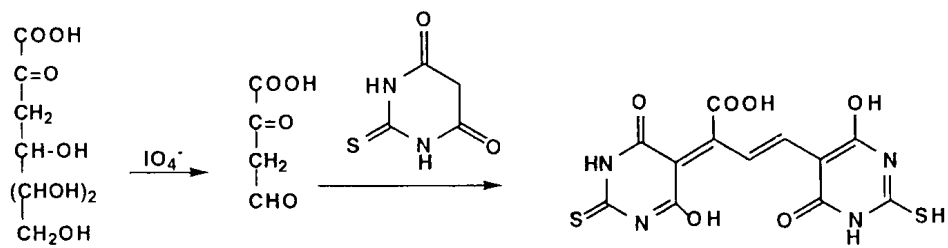


図 1-19 2-keto-3-deoxyheptonic acid から生成した  $\beta$ -formyl pyruvate と thiobarbituric acid の反応物 (1-61)

1996年 Teleman らは、4-*O*-Methylglucuronoxylan (MeGlcAXylan)をアルカリ処理して MeGlcA を HexA に変え、酵素で加水分解後、イオン交換法で HexA が結合した低分子多糖を分取した。その後、酸加水分解(1M トリフルオロ酢酸、120°C,90min.)して得られた化合物の構造を NMR で調べた。HexA の酸による分解では 2-furancarboxylic acid (FA)と 5-formyl-2-furancarboxylic acid (FFA)が 9:1 で生成することが示され(1-62) (図 1- 20)、HexA 分解物を吸光度計で測定する方法を提案した(1-63)。定量性は、酸処理前後のカルボキシル基量と吸光度法で測定した HexA 量を比較して確認された。その後定量に HPLC(1-64)やアニオン交換クロマトグラフィー(1-65)を用いる方法も報告された。

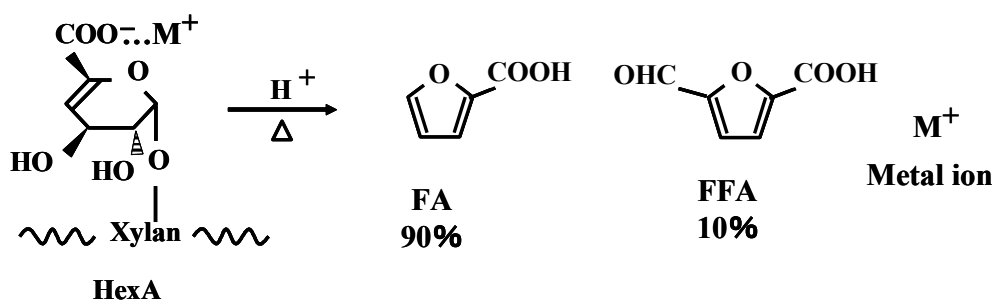


図 1- 20 酸触媒による HexA 残基からのフランカルボン酸の生成 (1-62)

Tenkanen らは酵素による加水分解とアニオン交換クロマトグラフィーによる定量法(VTT 法)と、酸処理分解物の吸光度測定法(HUT 法)、および水銀塩による加水分解物を発色させて定量する方法(KTH 法)の比較を行った。実験にはラボで蒸解条件と漂白条件を変えて調製した広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)を用いた。VTT 法と比べて HUT 法は 5~10%HexA 量が少なく、KTH 法は 5%多く検出される傾向があったが、LBKP 間の相対的な関係はどの測定法でも変わらなかった。MeGlcA 等 HexA 以外も同時に測定する必要がある場合は、VTT 法が好ましいが、どの方法でも

HexA を定量できると述べている。(1-66)

近年、前処理を省きパルプから直接成分分析する方法として、近赤外線分光法が注目されており、将来的に HexA も定量できるようになる可能性がある(1-67)。

## クラフトパルプ製造工程におけるヘキセンウロン酸の挙動

HexA は分子内に不飽和結合を持ち、この部位が求電子試薬によって分解する性質がある。パルプを漂白する目的は、着色物質であるリグニンを除去することであるが、HexA は無色であるにも関わらず求電子性の漂白薬品を消費するので、薬品原単位に悪影響を与えると考えられていた。

そのため、無塩素漂白パルプの褪色が問題となる以前から、蒸解工程、もしくは漂白工程の初期段階で HexA 量を低減させることが漂白効率を上げる手段と考えられ、クラフトパルプ製造工程における HexA の挙動が調査されていた(1-63,1-68)。

蒸解工程で HexA はチップの昇温時間のような初期に生成し、後期には HexA のエノールエーテル部がゆっくり分解すると言われている(1-50,1-55, 1-69,1-70,1-71) (図 1-21)。

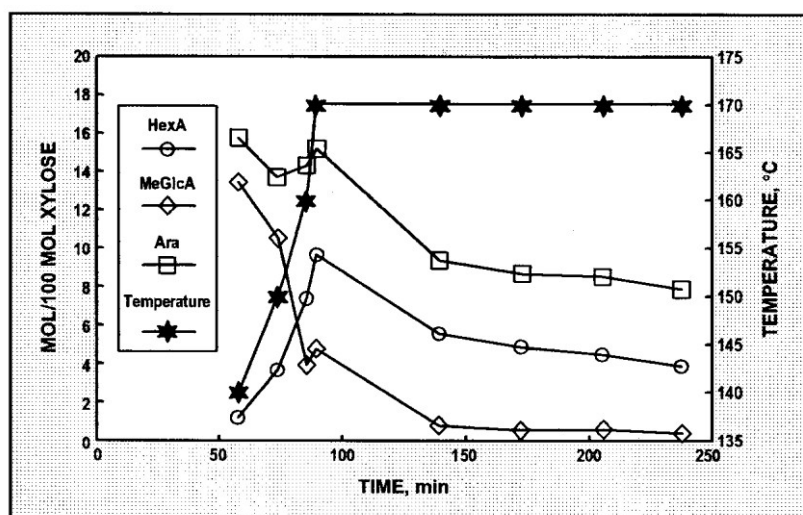


図 1-21 クラフト蒸解の時間、温度、パルプの HexA 量と GlcA 量 (1-55)

クラフト蒸解後の未晒パルプ中のカルボキシル基量は 85~125mmol/kg であり、この 80~90%がキシランに結合しているウロン酸で、その大部分が HexA である(1-41)。多くの研究者が蒸解条件を変更して HexA 量を制御する方法を検討した。

Rawat らは有効アルカリ添加率を上げると HexA が減少し、ECF 漂白における漂白性が向上することを示した(1-72)。Zhu らは硫化度を上げると HexA が減少すると報告した(1-73)。高橋らは蒸解時にアンスラキノンを追加すると、同一カップー価における HexA 量が高くなることを示した(1-74)。Gustavsson らは、水酸化物イオンの濃度を上げ、蒸解温度を下げると HexA が減ることを報告した(1-75)。Chai らは、樹種の違いが未晒パルプの HexA 量へ与える影響を調査し、材によって HexA の生成量やパルプの残留量が異なると述べている(1-68)。

一方、Chakar らは、広葉樹材を連続式蒸解法とバッチ式蒸解法で蒸解し、黒液の循環や液比が与える影響を調べ、蒸解条件を変えても同一カップー価では、HexA 量は同等であることを報告した(1-76)。Pedroso は、硫化度の影響について、蒸解時の硫化度を変更すると HexA 量が増減する場合があったが、両者の間に明確な関係は認められなかったと述べている(1-77)。

また、酸素晒や多段漂白における HexA の挙動も調査された。HexA の不飽和結合は酸素や過酸化水素に対して安定だが(1-51)、二酸化塩素やオゾンのような求電子試薬によって分解することが報告されている(1-78,1-79,1-80,1-81,1-82) (図 1- 22, 図 1- 23)。

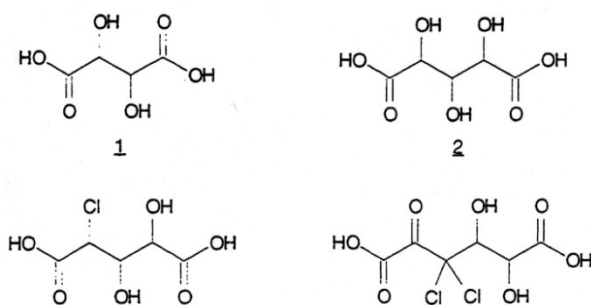


図 1- 22 HexA の二酸化塩素分解物 (1-80)



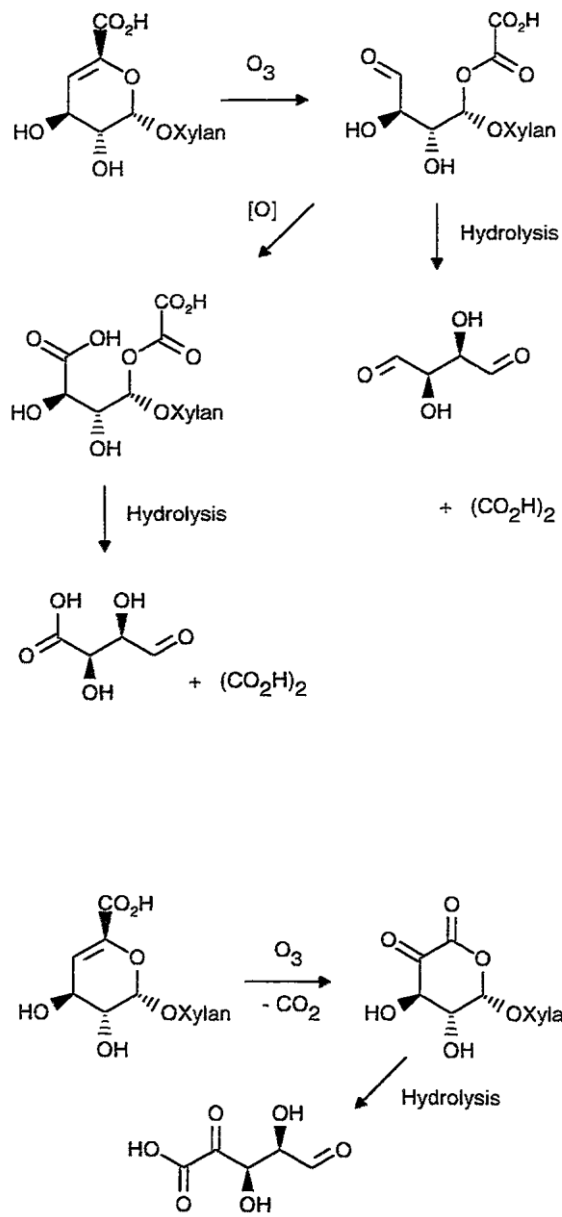


図 1-23 オゾン漂白段での HexA の反応 (1-80 より)

## 現行の褪色対処法と問題点

これまでの知見から、無塩素漂白パルプの褪色の主要因は HexA であり、HexA は求電子性の漂白薬品で分解できると言える。しかし、これらの薬品を選択的に作用させることは難しく、HexA を除去しようとすると同時にリグニンも分解され、パルプの白色度が高くなる。目標白色度を無視して過漂白すれば褪色を抑制できるが、この方法は経済的ではなく、環境負荷を大きくすることにも繋がる。HexA は酸によって加水分解するので、1996年 Vuorinen らは、硫酸を使った方法を検討した。多段漂白前に酸処理を行うと、白色度に影響することなく HexA を除去できた(1-79)。Siltala らによって、操業レベルでの酸処理が検討され(1-83)、HexA を除去する技術が開発された。酸処理は、pH3~4、温度 90°C 以上、時間 2~5h で行われる。シンプルな方法であり、薬品が安価で反応性が高いという利点がある。

しかし、高温低 pH という条件で反応塔が腐食しやすく、多くの工場で新たに酸処理塔を設置する必要があること、高温、長時間の反応に、多大なエネルギーが必要であること、セルロースの損傷が避けられないといった問題もある。

その他に HexA を除去する技術として、高温二酸化塩素処理がある(1-84)。元々酸性で行う二酸化塩素漂白を高温で行うと、酸処理の機能が付加され、HexA の除去性が高くなる。この方法では、別個に酸処理を行わなくても済むので漂白塔を新設する必要がない。しかし、この方法でもまた、パルプ収率や粘度が低下し、パルプを叩解しにくくなると言われている(1-85)。

酸処理や高温二酸化塩素処理の特徴が明らかになった後に ECF 化する工場には、オゾン漂白設備が導入されることが多くなった。Wennnerström は、オゾンは HexA を分解する能力が高いので、高温二酸化塩素処理よりも効率的だと報告している(1-86)。しかし、HexA 分解物から蔞酸が生成するため(1-79)、蔞酸カルシウムによるトラブルが増加した。また、反応の過程でラジカルが発生するため、セルロースが損傷するという短所もある。

Ragner は酸処理とオゾン処理を比較した結果、どちらも一長一短であると報告した(1-87)。

このように、現在褪色対応のために使われている技術ではセルロースの損傷を避け

ることができず、パルプ収率や粘度の低下、およびパルプの叩解性の低下が課題である。

## 第五章 本研究の目的

これまでの研究は、海外を中心に行われたものが多いため、針葉樹を用いた検討が主であり、白色度が 90 ISO%を越す晒クラフトパルプを対象としたものである。しかし、日本においては、漂白シーケンスは ECF 漂白シーケンスであり、白色度が 90 ISO%を越す晒クラフトパルプを製造することは稀であり、多くの場合、86 ISO%程度の白色度設定である。これらの事情により、本研究の開始時期においては、最終目標白色度が 86 ISO%程度の広葉樹 ECF 漂白パルプを製造する日本のクラフトパルプ製造条件における HexA の挙動についてはあまり知られていなかった。また、より基本的な問題として、日本で製造されるパルプにおいて HexA が褪色の主要因であるかどうかも分かっていなかった。

本研究では、白色度 86 ISO%程度の広葉樹クラフトパルプについて、クラフトパルプ製造工程における HexA 量の挙動を明らかにすると共に、HexA が褪色へ与える影響を調べ、HexA による褪色機構についても明らかにすることを第一の目的とした。次いで、多段漂白工程で HexA を除去するこれまでの対処法とは異なり、クラフトパルプ製造工程全体を通して HexA を低減する方法と、褪色抑制作用のある薬品を紙に添加する方法を見出すことを第二の目的とした。

## 第二編

ヘキセンウロン酸含有量の蒸解・漂白過程  
における変化とパルプの褪色への影響

## 第一章 ヘキセンウロン酸定量法の検討

### 第一節 緒言

クラフトパルプ製造工程における HexA 量の挙動を調査するにあたり、まず初めに HexA の定量法を検討した。

HexA の定量法としては、パルプをギ酸バッファーで処理し、HexA 由来の分解物である FA と FFA を吸光光度計で定量する方法 (HUT 法) (1-63) が一般的である。

しかし、HUT 法ではバッファー処理の時間が明確でなく、また、定量は FA の極大吸収波長でしか行われていないため、FFA を正確に定量できていない可能性があることから、再検討した。

## 第二節 実験

### 1. ヘキセンウロン酸分解物の検出法の検討

#### 1-1. 使用原料

チップは製紙工場より得た、アカシア、ユーカリ、オークを主体とする広葉樹混合材チップを用いた。工場より送付されたチップは含水率にばらつきがあるため、天日に晒して乾燥させた。蒸解実験結果のばらつきを少なくするために、ラボでチップスクリーンにかけ、2-8mm 分画中のサンプルを使用した。

#### 1-2. 蒸解

蒸解試験には 4l 振とう式オートクレーブ(ナックオートクレーブ(株))を用いた。チップ絶乾 400.0g をオートクレーブに入れ、活性アルカリ(AA)添加率 18%、硫化度 28、液比 4.5、初期温度 90°C、昇温 1°C/分、蒸解温度 155°C、時間 150 分で蒸解した。蒸解後の広葉樹未晒パルプ(LUKP)は水道水で希釈し、ディスインテグレイター(東西精器(株))で解繊し、洗浄し、精選スクリーン(相川鉄工(株))で精選した。パルプを遠心分離機(国産遠心機(株)、H-120B)で 25%程度に脱水し、手でフラッフ化した。

#### 1-3. ギ酸バッファー処理

LUKP 絶乾 3.00 g を Vuorinen らの方法に従い(1-63)、ギ酸バッファー(pH 3.0) 150ml 中で処理した(110°C、窒素雰囲気下)。処理時間は 1~14h とした。ブフナー漏斗でパルプと反応液を分離し、反応濾液および蒸留水でパルプを洗浄した洗浄液を回収し、250 ml に希釈して分析サンプルとした。

#### 1-4. 吸光度計によるヘキセンウロン酸の定量

吸光度計(ヤマト科学(株)、U-3300)を用い、波長 245nm の吸光度を読み取った値(A<sub>245</sub>)と 480nm の吸光度を読み取った値(A<sub>480</sub>)を記録し、式 2-1 に従ってパルプ絶乾 1kg 当たりの HexA 量を算出した。モル吸光係数は、文献 1-63 に従い、8.7 とした。

$$\text{HexA (mmol/kg)} = (A_{245} - A_{480}) / (\text{モル吸光係数} \times \text{パルプ絶乾重量} \dots (\text{式 2-1}))$$

#### 1-5. HPLC による HexA の定量

FA 及び、FFA を HPLC (Waters, Alliance2690) で定量した。FA は 245 nm、FFA は 285 nm でそれぞれ検出して定量し、式 2-2 に従い HexA 量とした。

溶離液には 0.1 %リン酸バッファー (pH 2.5) とアセトニトリルの混合物 (9:1) を用いた (1-64)。

溶離液の流速は、0.5ml/min. とした。

定量は、室温 25°C に調節された部屋の中で行った。

分解物の定量は外部標準法で行った。

$$\text{HexA (mmol/kg)} = (\text{FA 量}) + (\text{FFA 量}) \dots (\text{式 2-2})$$

#### 2. 4-O-メチルグルクロノキシランの存在が定量に与える影響の評価

MeGlcAXylan (SIGMA 社製、カバ由来) 1.50g をギ酸バッファー 150ml に添加し、窒素雰囲気下で 110°C、5h 処理した。処理液を濾過し、HPLC (WATERS, ALLIANCE2690) にて FA と FFA 量を測定した。



### 第三節 結果と考察

#### 1. ヘキセンウロン酸分解物の検出法の検討

まず、ギ酸バッファー処理の時間について検討した結果、HexA の分解物である FA と FFA の生成量の総量は、処理時間と共に増加し、5h で一定となった。このことから、処理時間は 5h が適当であると判断した(図 2- 1)。

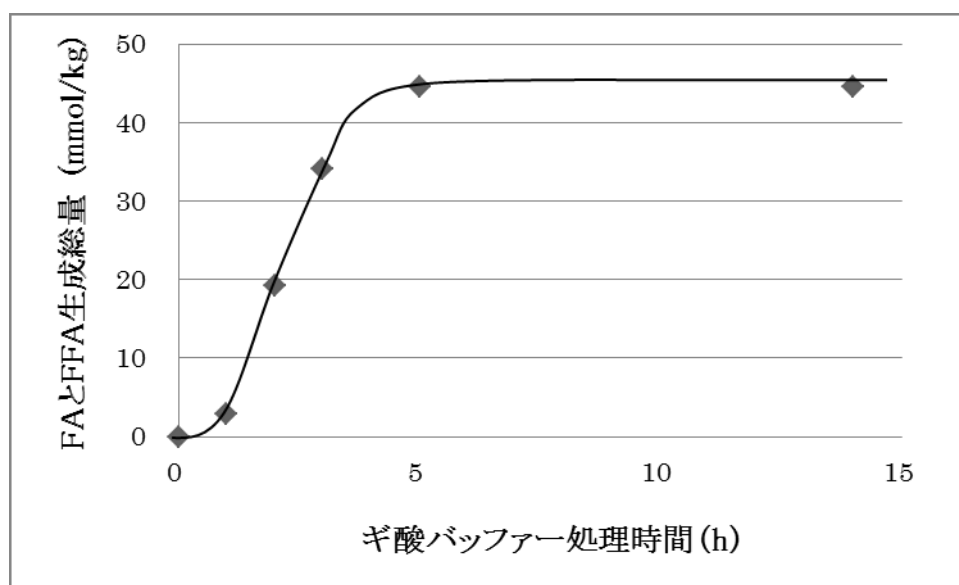


図 2- 1 ギ酸バッファー処理時間と FA、FFA 生成総量の関係

次に定量法について検討した。HUT 法では吸光光度計にて 245nm で FA と FFA の総量を定量しているが、FA の極大吸収波長は 245nm であるものの、FFA の極大吸収波長は 285nm であり、FFA を正確に定量できていない可能性がある。そこで、HPLC を用いて FA と FFA を分離した上で、それぞれの極大吸収波長での定量を試みた(図 2- 2、図 2- 3)。

その結果、245nm では、FFA はほとんど検出されておらず、更に、FA と FFA とは異なる物質も拾われて定量されることが明らかになった。HPLC を用いて酸処理液中の FA と FFA の濃度を測定する方法の方が HUT 法よりも HexA をより正確に定量できることが確認された。また、同様の結果が高橋らによっても確認されている(1-74)。

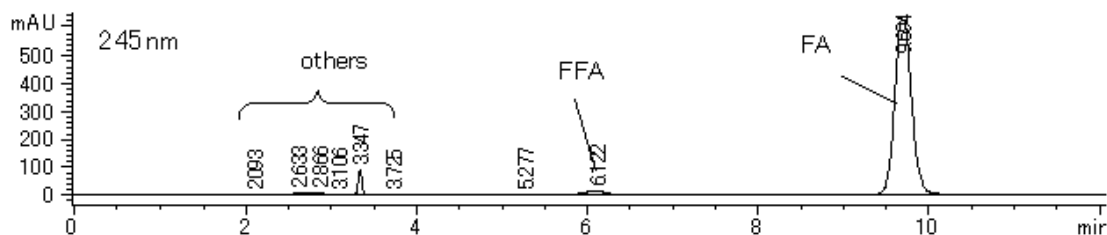


図 2- 2 酸処理液のクロマトグラム(245nm)

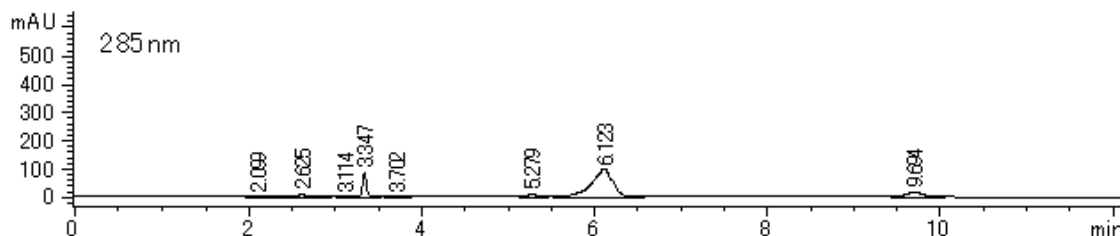


図 2- 3 酸処理液のクロマトグラム(285nm)

## 2. 4-*O*-メチルグルクロノキシランの存在が定量に与える影響の評価

パルプを 5h ギ酸バッファー処理し、HexA の分解物 (FA, FFA) を HPLC で定量する方法において、HexA 以外の物質を HexA として、誤って定量する可能性について調べた。HexA の前駆物質であるキシラン側鎖の MeGlcA は、木材構成糖分析で採用される通常の酸加水分解条件 (硫酸濃度 72%, 20°C, 4h および硫酸濃度 4%, 120°C, 1h) では、MeGlcA とキシラン主鎖の  $\alpha$ -1,2 結合は切れずに残り、アルドビオウロン酸が得られることが知られている。パルプ中の HexA 分析に採用されるギ酸バッファー処理はこの条件より弱いため、MeGlcA から HexA 分解物と同じ化合物が得られる可能性は極めて低い。本法では、処理時間が 5h と長いことから、MeGlcAXylan をギ酸バッファー処理し、その生成物を HPLC で分析し、FA と FFA として検出される物質がないかどうかを調べた。

その結果、MeGlcAXylan 1kg に対して 4.7mmol の HexA に相当する FA と FFA が検出されたが、この量は Magara らが、市販品のブナキシランを酸処理し (0.5M 硫酸溶液, 121°C, 1h)、HPLC で測定された HexA 量よりも少なかった (2-1)。検出された HexA は、彼らによって報告されているように、市販品のキシランを調製する際のアルカリ抽出工程によって生成したものと思われ、パルプ中の MeGlcA の影響は無視できると判断された。

以上から、本研究における酸処理時間は 5h とし、定量は HPLC で行うこととした。

## 第二章 蒸解及び酸素脱リグニン条件がヘキセンウロン酸含有量に及ぼす影響

### 第一節 緒言

これまでに蒸解及び酸素脱リグニン工程における HexA 含有量の変化について多くの報告があるが(第一編第四章)、蒸解条件と HexA 含有量の関係は判然としておらず、また、酸素脱リグニンの条件を変えた検討は行われていない。

更にこれらの研究は海外で行われたものが多いため、針葉樹を用いた研究が多く、広葉樹を用いた知見はあまりない。

これに対し、日本では主に広葉樹が使用されているので、本検討では広葉樹材を用いて、蒸解における温度、AA 添加率、硫化度、時間が未晒パルプの HexA 量に与える影響と、酸素脱リグニンにおける温度と水酸化ナトリウム添加率の影響を調査した。

## 第二節 実験

### 1. 蒸解条件がヘキセンウロン酸含有量に及ぼす影響

#### 1-1. 使用原料

製紙工場から得たアカシアとユーカリを主体とする広葉樹混合材チップを天日干しして使用した。蒸解実験結果のばらつきを少なくするために、ラボでチップスクリーンにかけ、2-8mm 分画中のサンプルを使用した。

#### 1-2. 蒸解

チップ絶乾 400.0g を 4l 振とう式オートクレーブ(ナックオートクレーブ(株))に入れ、表 2- 1、表 2- 2 に示す条件にて蒸解した。HexA が MeGluA から生成する時にメタノールができることから、蒸解薬液にメタノールを混合し、脱メタノールを阻害して HexA 生成量を減らす検討も行った。

蒸解後の広葉樹未晒パルプ(LUKP)は水道水で希釈し、ディスインテグレイター(東西精器(株))で解繊し、洗浄した。その後パルプを精選スクリーン(相川鉄工(株))で精選し、遠心分離機(国産遠心機(株)、H-120B)で 25%程度に脱水し、手でフラップ化した。

### 2. 樹種の影響

#### 2-1. 使用原料

*E.camaldulensis*、*E. exserta*、*E. nitens*、*E. grandis*、*E. globulus* の単材チップと製紙工場から得たユーカリ材数種からなる混合材チップ 3 種(各々混合材 1、2、3 と表記)を実験 1 と同様に天日干しし、チップスクリーンにかけて使用した。

#### 2-2. 蒸解

単材と、混合材 1 および 2 の蒸解は、温度 165℃、時間 90 分、硫化度 25、液比 5 で行った。混合材 3 の蒸解は、温度 155℃、時間 150 分、硫化度 30、液比 5 で行った。AA 添加率は 14.5~22%とした。得られた LUKP のカップー価と HexA 含有量を測定した。

### 3. 酸素脱リグニン条件がヘキセンウロン酸含有量に及ぼす影響

#### 3-1. 使用原料

製紙工場製の LUKP (銅価 18.7、白色度 35.7 ISO%、HexA 量 41.7mmol/kg)を用いた。

#### 3-2. 酸素脱リグニン

LUKP 絶乾 70.0g をビニール袋に入れ、反応時のパルプ濃度が 10%となるように、水酸化ナトリウムの分を差し引いた量のイオン交換水で希釈した。パルプスラリーを入れたビニール袋を卓上恒温水槽(柴田化学(株)、CU-85)で 70°Cに予備加熱し、水酸化ナトリウムを添加した。パルプスラリーを攪拌羽付き 2l オートクレーブ(ナックオートクレーブ(株)、NAC-4-10)に入れ、90°Cに昇温した時に酸素を入れて、ゲージ圧 500kPa まで加圧した。反応時間は 60 分とした。反応後のパルプをイオン交換水で洗浄し、25%程度に脱水し、フラッフ化した。

反応温度、水酸化ナトリウム添加率、反応終了時の pH、得られた広葉樹酸素脱リグニンパルプ(LOKP)の銅価と白色度を表 2-3 に示す。

### 4. 手抄き紙の調製と測定

手抄き紙の調製は、ISO 5269 に従った。

銅価の測定は、ISO 302 に従った。

白色度の測定は、ISO 3688 に従った。

パルプの粘度は ISO 5351/1 に従って測定した。

HexA 含有量の測定は以下に従った。

パルプ絶乾 3.00g をギ酸バッファー(pH3.0)150ml 中で酸処理(110°C, 5h, 窒素雰囲気)した。ブフナー漏斗にてパルプと反応濾液を分離し、反応濾液及び、洗浄液を回収し、蒸留水で 250ml に希釈して分析用サンプルとした。HPLC(WATERS, ALLIANCE2690)を用い FA と FFA を定量し、FA 量と FFA 量を合わせた総量を HexA 含有量とした。

表 2- 1 蒸解条件と得られたパルプの物性

硫化度 %	AA %	メタノール 添加率 %	温度 ℃	時間 min	カップー価	白色度 %	HexA mmol/kg			
28	14	0.0	155	150	23.2	31.1	37.6			
	16				17.8	35.5	45.8			
	18				15.4	36.0	47.2			
	20				14.2	36.8	38.4			
	22				13.4	37.7	34.3			
24	14				23.5	31.9	41.1			
	16				18.1	36.1	40.6			
	22				13.0	38.7	30.1			
32	14				20.8	31.3	37.2			
	16				16.6	35.2	39.5			
	20				13.8	37.4	36.4			
28	16				0.6	170	30	18.3	34.2	44.0
					6.0			16.6	34.6	44.9
	14				21.9			32.4	36.1	
	16				17.9			35.1	41.6	
	18	17.5	35.9	43.6						
	18	14.3	36.8	36.7						
	20	13.6	36.4	32.9						

表 2-2 蒸解条件と得られたパルプの物性(硫化度の影響)

硫化度 %	AA %	温度 ℃	時間 min	銅価	白色度 %	HexA mmol/kg
22	19	153	120	21.3	—	34.7
		155		19.4	29.2	41.0
		160		16.2	—	34.4
26		152		19.9	—	34.0
		153		21.0	—	33.5
		154		19.4	30.0	39.2
30		155		19.0	—	36.4
		150		22.3	—	34.6
		153		19.6	29.0	36.1
				155		17.4

表 2-3 酸素脱リグニンの温度、水酸化ナトリウム添加率、終 pH  
及び得られたパルプの銅価と白色度

温度 ℃	NaOH 添加率 %	終 pH	銅価	白色度 %
95	1	10.9	13.1	45.2
	3	12.4	11.1	50.2
	5	12.8	10.4	51.8
	10	13.2	9.6	54.2
120	1	9.7	11.0	50.0
	3	10.7	9.4	51.7
	5	12.3	8.6	54.8
	10	12.7	7.5	60.1



### 第三節 結果と考察

#### 1. 蒸解条件がヘキセンウロン酸含有量に及ぼす影響

蒸解条件を変更して得られた LUKP のカップー価と HexA 含有量の関係を図 2-4 に示す。

針葉樹材を用いたこれまでの報告から、HexA は蒸解工程の昇温時間に生成し、蒸解後期に一部が分解すると言われているため(1-71)、LUKP の HexA 含有量はカップー価と共に減少すると予想されたが、硫化度が 28% の場合には、HexA 含有量はカップー価に対して極大を持っていた(図 2-4)。広葉樹材の場合は、蒸解後期にも HexA が生成するものと思われ、広葉樹材は針葉樹と比較して HexA 前駆体の MeGlcA 量が多いこと、蒸解における H-ファクターが小さいことが、蒸解後期にも HexA が生成する要因ではないかと考える。温度、AA 添加率、時間を変更しても同一カップー価における HexA 含有量は変わらなかったことから、カップー価という操業で一般的に測定されているファクターにてパルプ中の HexA 量を制御できる可能性が示唆された。Chakar らも広葉樹材を連続式蒸解法とバッチ式蒸解法で蒸解し、黒液の循環や液比が与える影響を調べた結果、蒸解法を変えても同一カップー価では、HexA 含有量は同等であると報告している(図 2-5)(1-76)。また、HexA は前駆体の MeGlcA からメタノールが脱離した結果生成するため、蒸解液にメタノールを添加して、脱メタノールを阻害する検討を行ったが、メタノール添加の効果はなかった。

一方、硫化度を 24%、32% で蒸解したパルプは 28% で蒸解したパルプと比較して HexA 含有量の最大値が低い傾向があった。Pedroso の報告では、硫化度が通常範囲内(15~40%)の場合は、同一カップー価において HexA 含有量は同等であるが、硫化度が高い場合は(45~60%)HexA 含有量が少なかった(図 2-6)(1-77)。硫化度が高い場合にはマイルドな条件で脱リグニンが進行するので、HexA の生成する割合が小さいのではないかと述べられている。これに対し硫化度が低い場合には(10%)、HexA 含有量の最大値は通常硫化度にて蒸解した場合と同等であるが、HexA 含有量は蒸解の進行と共に低減し、極大は持たなかった。今回の実験では、硫化度は 24~32% であり、Pedroso の報告における通常硫化度

の範囲内であるので、同一カップー価における HexA 含有量に差はないという見方と、硫化度が 24~32% の範囲であっても HexA 含有量に影響を及ぼす場合もあるという見方もできる。そこで、AA 添加率を 19%、硫化度 22%、26%、30%、時間 120min にて温度を変更して再度蒸解試験を行い、硫化度の影響を調べた。しかし、カップー価に対する HexA 量の関係について硫化度の影響は判然とせず、企業における研究として硫化度の影響についての調査は終了することとなった(図 2-7)。

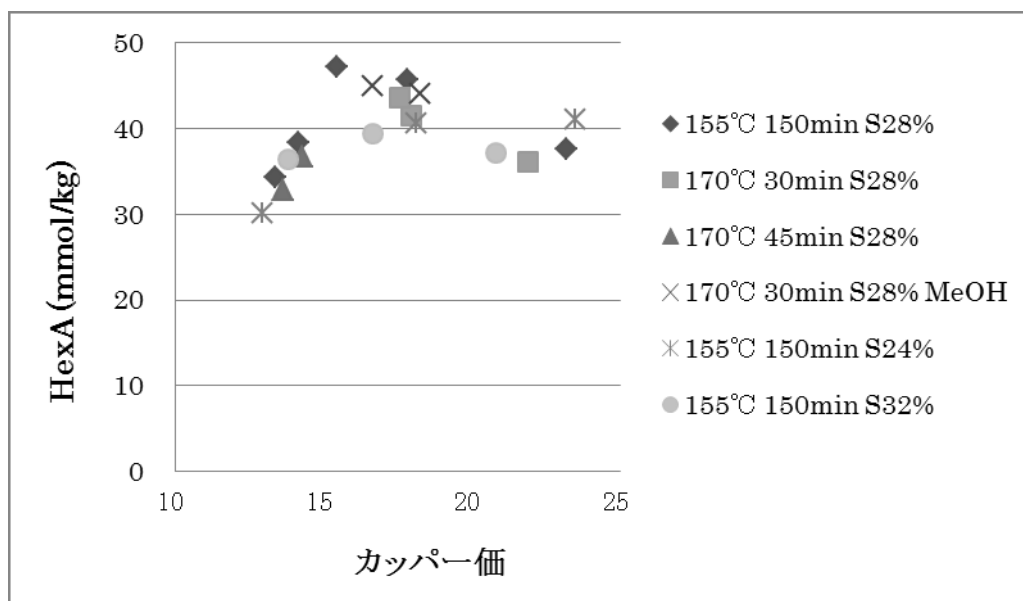


図 2-4 LUKP のカップー価と HexA 量の関係

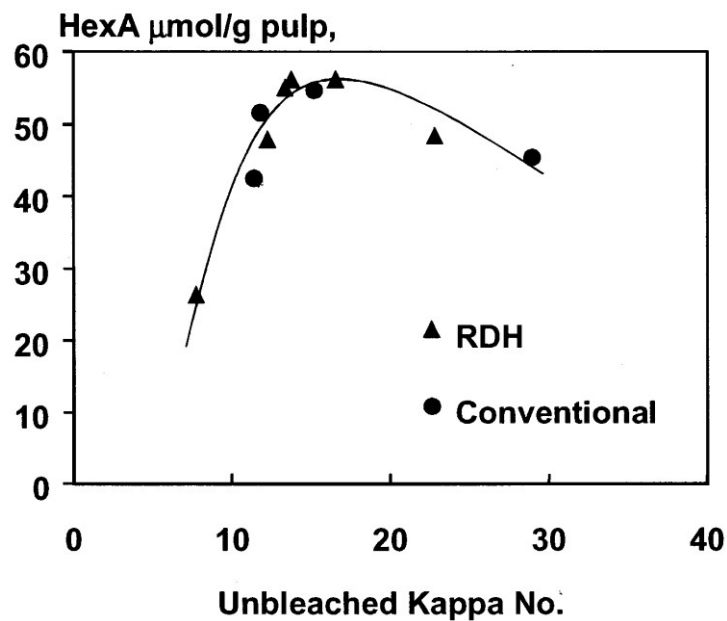


図 2- 5 Chakar らが示した LUKP のカップー価と HexA 量の関係 (1-76)  
 Chip Sweetgum, Conventional: EA(%Na<sub>2</sub>O)12.8-15.7,  
 Sulphidity(%)30, T(°C)165, t(min.)90, H-factor 800-1800,  
 RDH: EA(%Na<sub>2</sub>O)11.2-14.5, Sulphidity(%)30, T(°C)165, H-factor 250-1000

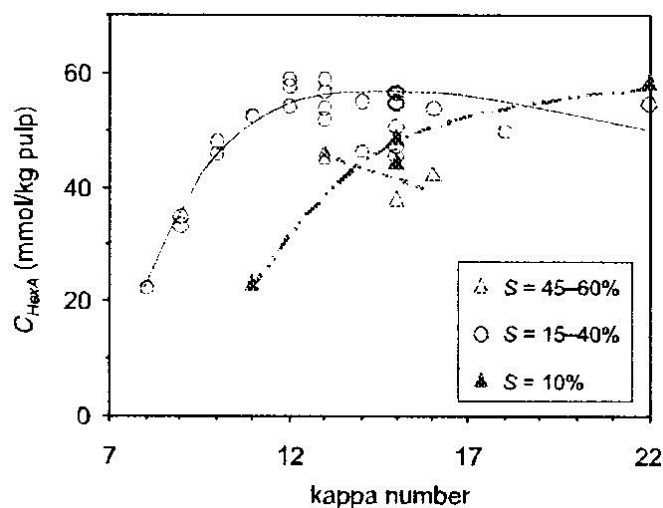


図 2- 6 Pedroso が示した LUKP のカップー価と HexA 量の関係 (1-77)  
 Chip Eucalyptus globulus, EA(%Na<sub>2</sub>O)10.9-22.8, S(S=sulphidity)(%)0-60,  
 T(°C)152-181, t(min)40-195, H-factor 260-3600

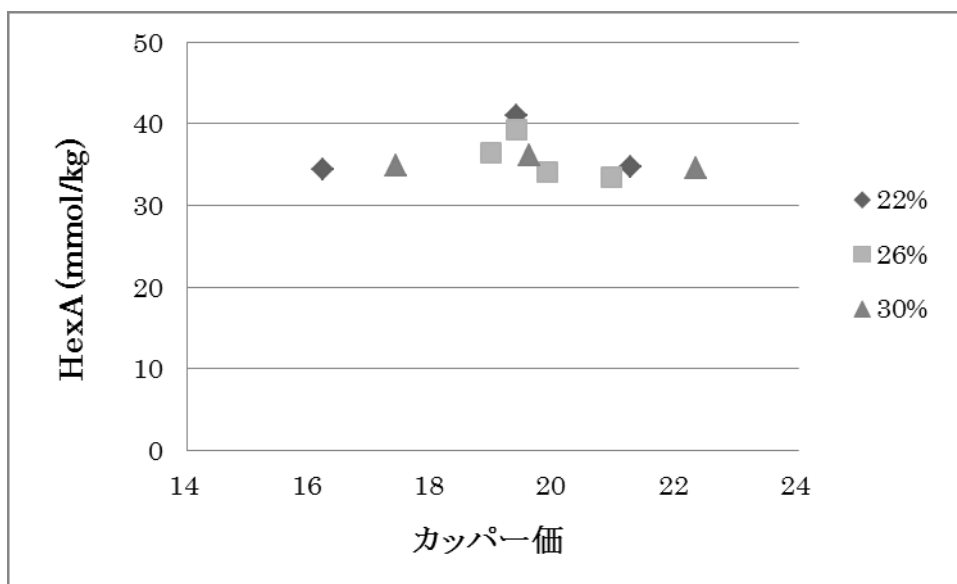


図 2-7 LUKP の銅価と HexA 量の関係 (硫化度の影響)

## 2. 樹種の影響

近年、製紙原料には植林木の利用が進められており、植林木にはアカシアやユーカリ等が挙げられるが、特に、成長が早く蒸解性のよいユーカリの使用量が増えている。未晒パルプ中の HexA 量は樹種によって異なると言われているので(1-68)、ユーカリ材を用い樹種による HexA 含有量の相異を調べた。

表 2-4 にユーカリ単材とユーカリ混合材チップから得られた LUKP 中の HexA 量を示す。樹種によって LUKP の HexA 量が異なることが確認された。

図 2-8 は、アカシアとユーカリ主体の広葉樹混合材(データは前節と同じ)とユーカリ混合材における銅価と HexA 含有量の関係を示す。ユーカリ混合材の蒸解は、硫化度 30%、温度 155°C、時間 150min.、AA 添加率 14.5~22%にて行った。混合材を硫化度 28%で蒸解した場合と同様に、LUKP 中の HexA 量は銅価に対して極大を持つ傾向があった。

実験で用いた広葉樹混合材とユーカリ混合材では、HexA 含有量の最大量は同程度であったが、最大量を与える銅価が異なることで、通常の LUKP の銅価の範囲(15~25)では、同一銅価における HexA 含有量は、ユーカリ混合材方が広葉樹混合材よりも 10~20mmol/kg 程度少なく、銅価の設定が重要と思われた。

表 2- 4 LUKP の銅価と HexA 含有量

樹種	銅価	HexA mmol/kg
<i>E.camaldulensis</i>	20.1	48.7
<i>E. exserta</i>	20.1	52.7
<i>E. nitens</i>	20.4	31.4
<i>E. grandis</i>	21.4	35.1
<i>E. globulus</i>	15.9	30.5
混合材 1	18.8	40.9
混合材 2	20.5	33.4

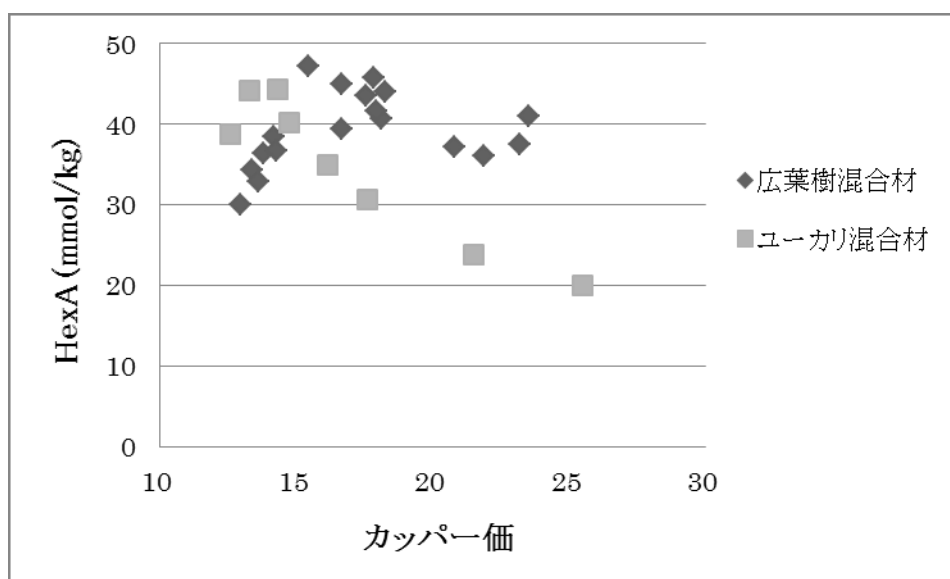


図 2- 8 広葉樹混合材およびユーカリ混合材から調製したパルプの銅価と HexA 含有量の関係

## 2. 酸素脱リグニン条件がヘキセンウロン酸含有量に及ぼす影響

表 2- 5 に、LOKP の HexA 含有量と粘度を、図 2- 9 に水酸化ナトリウム添加率と LOKP の HexA 含有量の関係を示す。水酸化ナトリウム添加率 1.0～5.0% の範囲で酸素脱リグニンしても HexA 含有量は低減しなかった(LUKP の HexA 含有量 41.7mmol/kg)。水酸化ナトリウム添加率を 10.0% と高添加した場合に HexA 量が減少したが、表 2- 5 に示すように、パルプ粘度の低下が著しいことから、HexA が分解したのではなく、高アルカリ条件下でセルロースやヘミセルロースの糖鎖が酸化分解し、同じ機構でキシランも酸化分解して溶出し、キシラン側鎖である HexA が減少したと思われる。また、温度を 95℃ から 120℃ に高くしても影響は無かった。

表 2- 5 LOKP の HexA 含有量と粘度

温度 ℃	NaOH 添加率 %	HexA 量 mmol/kg	パルプ粘度 mPa・s
95	1.0	41.7	32.9
	3.0	38.9	22.4
	5.0	41.7	16.0
	10.0	33.2	7.1
120	1.0	41.8	26.1
	3.0	39.0	17.8
	5.0	42.0	15.7
	10.0	35.5	8.1

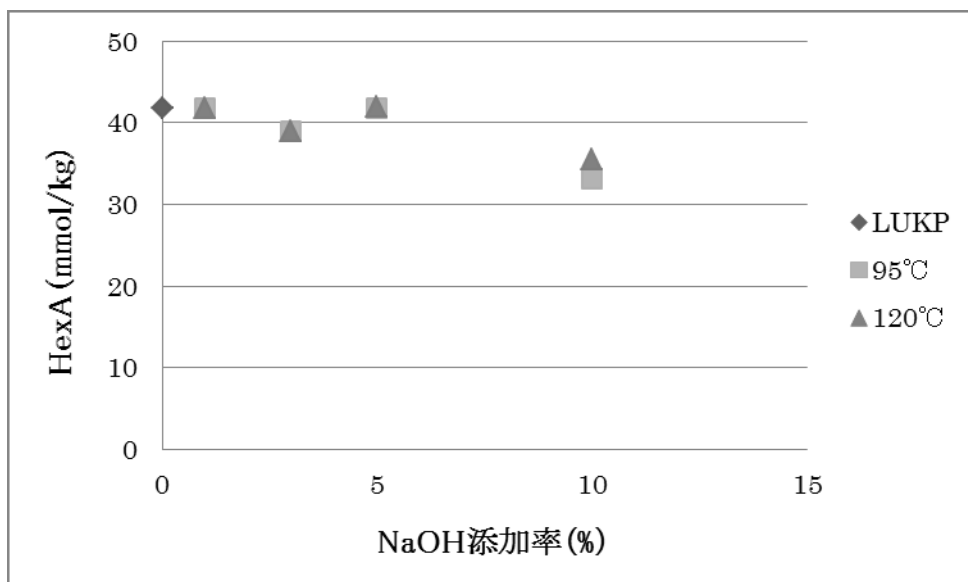


図 2- 9 NaOH 添加率と HexA 含有量の関係



### 第三章 多段漂白工程の条件がヘキセンウロン酸含有量に及ぼす影響

#### 第一節 緒言

多段漂白工程において、HexA は過酸化水素のような求核性の漂白薬品では分解されず、オゾンや過酢酸等の求電子性の漂白薬品で酸化分解されるが(1-62)、同じ求電子性の漂白薬品であっても HexA を分解しやすいものとそうでないものがあり(2-2)、漂白シーケンスが晒クラフトパルプ中の HexA 残留量に影響することが知られている(図 1-13、1-42)。

これまでの研究は海外で行われたものが多く、白色度が 90 ISO%を越す晒クラフトパルプを対象としたものであり、漂白シーケンスも複数の TCF 漂白シーケンスと複数の ECF 漂白シーケンスが混在する状況での調査結果である。一方、日本においては、漂白シーケンスは ECF 漂白シーケンスであり、白色度が 90 ISO%を越す晒クラフトパルプを製造することは稀であり、多くの場合、86 ISO%程度の白色度設定である点が異なっている。

そこで、白色度 86 ISO%程度の広葉樹クラフトパルプについて、多段漂白工程の条件が HexA 含有量へ及ぼす影響を調べた。

## 第二節 実験

### 1. 各種漂白工程後のヘキセンウロン酸含有量の比較

#### 1-1. 使用原料

工場製の LOKP (白色度 55.7 ISO%、カップー価 9.3) を用いた。

#### 1-2. 多段漂白

LOKP を Conv.漂白法、D-ECF 漂白法、Z-ECF 漂白法にてラボで漂白した。漂白シーケンスは C-E-H-D、D0-E-P-D1、a-Z-E-P-D とした。

各漂白段では、パルプ絶乾 20.0g をビニール袋に入れ、薬品添加後にパルプ濃度が 10% (塩素漂白段と酸洗浄段では 3%、オゾン漂白段では 40%) となるようにイオン交換水で希釈した。漂白薬品を添加し、手で混ぜ合わせた後、卓上恒温水槽 (柴田化学(株)、CU-85) に入れて漂白した。漂白後のパルプを洗浄し、25%程度に脱水し、フラッフ化した。各漂白段の温度と時間を表 2-6 に、薬品添加率を表 2-7 に示す。

得られた LBKP 中の HexA 量を測定した。また LBKP を手抄きし、白色度を測定した。

表 2-6 漂白条件

漂白法	Conv.				D-ECF				Z-ECF				
漂白シーケンス	C-E-H-D				D0-E-P-D1				a-Z-E-P-D				
漂白段	C	E	H	D	D0	E	P	D1	a	Z	E	P	D
温度 °C	45	65	50	70	65	60	65	65	40	室温	65	70	70
時間 min	30	60	70	150	40	110	120	180	10	1	60	70	150

表 2-7 薬品添加率(%，対絶乾パルプ)

漂白法	Conv.				D-ECF				Z-ECF							
漂白シーケンス	C	E	H	D	D0	E	P		D1	a	Z	E	P		D	
薬品	Cl <sub>2</sub>	NaOH	HClO	ClO <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub>	NaOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaOH	ClO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	O <sub>3</sub>	NaOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaOH	ClO <sub>2</sub>	
薬品添加率%	0.92	0.59	0.35	0.12	0.20	1.20	0.40	0.45	0.15	1.00	0.45	1.00	0.20	0.40	0.20	
	1.04	0.67	0.40	0.14	0.40				0.20				0.23		0.40	0.23
	1.15	0.74	0.44	0.15	0.60				0.20				0.25		0.40	0.25

## 2. D-ECF 漂白条件がヘキセンウロン酸含有量へ及ぼす影響

### 2-1. 使用原料

工場製の LOKP(白色度 ISO48.4%、カップー価 11.3)を用いた。

### 2-2. D-ECF 漂白

漂白シーケンスは D0-E-P-D1 と D0-E-D1 とした。各漂白段の条件は表 2-8 と表 2-9 に従った。

表 2-8 漂白条件①

漂白段	D0	E	P	D1
温度と時間	70°C,40min.	65°C,60min.	70°C,120min.	70°C,150min.
薬品添加率 %	0.3	1.0	P0.2, E0.4	0.2
	0.6			
	0.9			
	0.2	1.0	P0.5, E0.45	0.2
	0.5			
	0.8			

表 2-9 漂白条件②

漂白段	D0	E	P	D1
温度と時間	70°C,30min.	60°C,90min.	70°C,90min.	70°C,120min.
薬品添加率 %	0.85	1.5	P0.1, E0.35	0.1
	1.2	1.2	-	0.1

### 3. D-ECF 漂白法におけるキシラナーゼ処理の効果

#### 3-1. 使用原料

工場製の LOKP を(白色度 48.4 ISO%、カップー価 11.3、HexA 含有量 37.2mmol/kg)を用いた。

#### 3-2. D-ECF 漂白

漂白シーケンスは D0-E-P-D1 と、このシーケンスと同じ 4 段漂白でキシラナーゼ処理 (Ez) を含む Ez-D0-E-D1、Ez 段を省いた D0-E-D1 の 3 種とした。各漂白段では、パルプ絶乾 20.0g をビニール袋に入れ、薬品添加後にパルプ濃度が 10% となるようにイオン交換水で希釈した。漂白薬品を添加し、手で混ぜ合わせた後、卓上恒温水槽(柴田化学(株)、CU-85)に入れて漂白した。漂白後のパルプを洗浄し、25%程度に脱水し、フラッフ化した。各漂白段の条件を表 2- 10 に示す。Ez の条件 (60°C,120min.) は工業的なパルプの晒シーケンスにおける条件を参考にした。Ez によるキシランの溶出は、Ez 前後にパルプの濾液を分取し、フェノール-硫酸法にて D-キシロース量を測定して確認した。

表 2- 10 漂白条件

漂白段	Ez	D0	E	P	D1
条件	60°C,120min.	70°C,30min.	60°C,90min.	70°C,90min.	70°C,120min.
薬品	—	0.85	1.5	0.1	0.1
添加率	2U/g	1.00	1.2	—	0.1
%	—	1.20	1.2	—	0.1

### 4. 手抄き紙の調製と測定

手抄き紙の調製は、ISO 5269 に従った。

カップー価の測定は、ISO 302 に従った。

白色度の測定は、ISO 3688 に従った。

HexA 含有量の測定は以下に従った。

パルプ絶乾 3.00g をギ酸バッファー (pH3.0) 150ml 中で酸処理 (110°C, 5h, 窒素雰囲気) した。ブフナー漏斗にてパルプと反応濾液を分離し、反応濾液及び、洗浄液を回収し、蒸留水で 250ml に希釈して分析用サンプルとした。HPLC (WATERS, ALLIANCE2690) を用い FA と FFA を定量し、FA 量と FFA 量を合わせた総量を HexA 含有量とした。

### 第三節 結果と考察

#### 1. 各種漂白工程後のヘキセンウロン酸含有量の比較

工場製の LOKP を Conv.漂白法(C-E-H-D)、D-ECF 漂白法(D0-E-P-D1)、あるいは Z-ECF 漂白法(a-Z-E-P-D)で漂白した LBKP の白色度と HexA 含有量の関係を図 2-10 に示す。

Conv.漂白パルプは白色度 84 ISO%以上で HexA がほぼ全量除去されたのに対し、両 ECF 漂白パルプでは HexA が残留した。Conv.漂白法は塩素、次亜塩素酸、二酸化塩素といった求電子試薬が主体として使われる漂白法であるため、HexA が除去されたが、ECF 漂白法では、求核試薬である過酸化水素段が導入されているため、HexA 除去能力が劣り、また、D-ECF 漂白パルプと Z-ECF 漂白パルプの比較から、パルプの白色度が同じでも、求電子試薬として二酸化塩素だけを使用した場合は残留する HexA 量が多く、オゾンを使用した場合は、HexA 含有量が少ないことから、二酸化塩素の HexA に対する反応性がオゾンよりも劣るものと思われる。

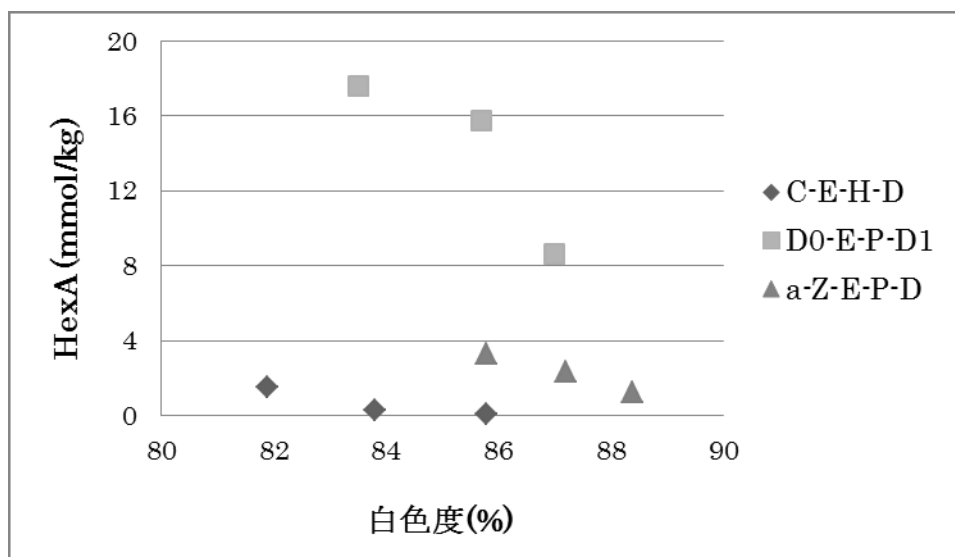


図 2-10 多段漂白後に残留した HexA 量

## 2. D-ECF 漂白条件とヘキセンウロン酸含有量の関係

D-ECF 漂白では HexA が残留しやすい傾向があったので、D-ECF 漂白における漂白条件を変更し、LBKP に残留する HexA 量への影響を調べた。

図 2- 11 に示すように、LBKP に残留する HexA 量は、D-ECF 漂白における各漂白段の温度や処理時間、および E 段と P 段の薬品添加率の影響を受け難いが、二酸化塩素添加率に対しては高い相関を持っていた。漂白段の中で使われる水酸化ナトリウムと過酸化水素のような求核試薬ではなく、求電子試薬である二酸化塩素によって HexA が除かれることが分かった。LBKP のカップ一価もまた、二酸化塩素添加率に対しては高い相関を持っていた(相関係数 0.991)。

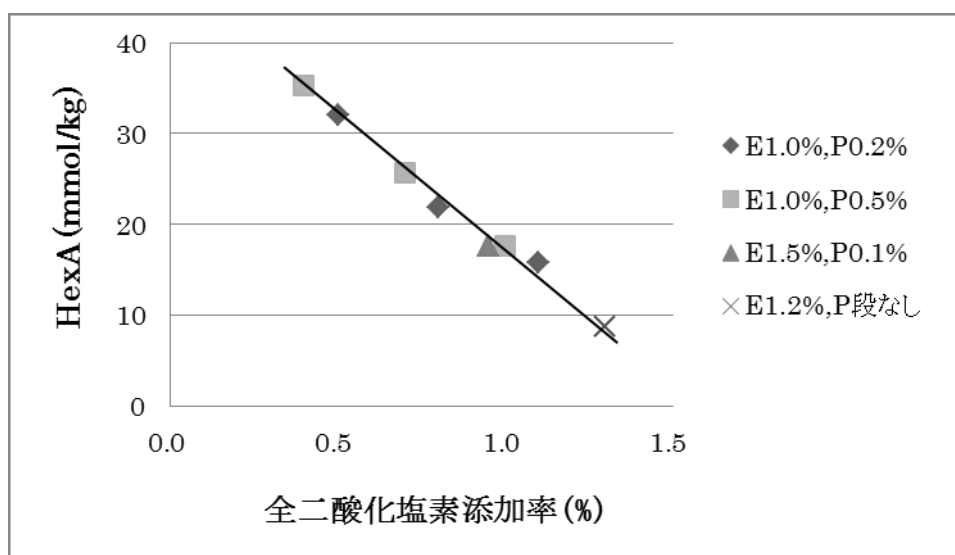


図 2- 11 全二酸化塩素添加率と HexA 残留量の関係

注釈:全二酸化塩素添加率は、D0 段と D1 段での二酸化塩素添加率の総計



### 3. D-ECF 漂白法におけるキシラナーゼ処理の効果

キシラン側鎖である HexA はキシラナーゼによってキシランと共に溶出することが知られているので、キシラナーゼを用いた通常のパルプの漂白シーケンスにて LBKP 中の HexA がどの程度除去されるのか調べた。表 2-11 に LBKP の HexA 含有量と LBKP の白色度を示す。LOKP をパルプ濃度 10%にてキシラナーゼ処理すると、溶出糖として 1666 $\mu$ g/ml のキシラナーゼが検出され、通常のエズ段と同等のキシランが溶出したことが確認された。

エズ後パルプの HexA 含有量を測定すると、LOKP 中の HexA 量とあまり変わらなかった。D0-E 後パルプでは、D0-E-P-D1 シークエンスで漂白したパルプと比較して、エズを含むシーケンスでは、HexA 含有量が少なくなり、その結果 LBKP 中の HexA 量も少なかった。しかし、この傾向はエズ段を含まない、D0-E-D1 シークエンスで漂白した LBKP でも同じなことから、HexA 含有量が低減したのはこれらのシーケンスで二酸化塩素の添加率が高かったためであり、通常のエズ段の条件では、HexA 含有量はあまり低減しないと思われた。

表 2-11 パルプの HexA 含有量と白色度

漂白シーケンス	HexA mmol/kg				白色度 %
	LOKP	エズ 後	D0-E/O 後	LBKP	LBKP
D0-E/O-P-D1	37.2	—	19.6	17.6	85.7
エズ-D0-E/O-D1	37.2	35.9	10.2	7.5	84.4
D0-E/O-D1	37.2	—	13.1	8.8	84.2

## 第四章 ヘキセンウロン酸含有量の低減によるパルプの褪色抑制の可能性

### 第一節 緒言

無塩素漂白パルプの褪色については、これまで数多く調査されており、例えばセルロース誘導体(1-42,1-43,1-46)、ヘミセルロース(1-38,1-40,1-41)、HexA(1-37,1-41)、金属イオン(1-37)等が褪色の要因である可能性が報告されているが、特にHexAの影響が強いことが共通の認識となっている。しかし、これらの研究は海外で行われたものが多く、白色度が90 ISO%を越す晒クラフトパルプを対象としたものであり、漂白シーケンスはTCF漂白シーケンスとECF漂白シーケンスが混在する状況での調査結果である。

一方、日本において漂白シーケンスはECF漂白シーケンスであり、白色度が90 ISO%を越す晒クラフトパルプを製造することは稀であり、多くの場合、86 ISO%程度の白色度設定である。漂白法と白色度の違いから、パルプの組成も異なるものと考えられるが、日本で製造されるパルプにおいてもHexAが褪色の主要因であるかどうかは分かっていない。

そこでまず初めに、86 ISO%程度の白色度のECF晒クラフトパルプについてHexAの褪色へ及ぼす影響を調べた。

その後、HexAを低減する方法を検討することとした。前章では、パルプに残留するHexA量は多段漂白における二酸化塩素添加量と負の相関を持つことが示された。この結果から、D-ECF漂白において二酸化塩素添加量を増やすほどLBKP中のHexA量が低減すると言えるが、それに伴ってリグニンもまた除去されるので、パルプのHexA含有量に応じて二酸化塩素添加量を増加させると、パルプの白色度が目標値よりも高くなり、一定の品質のLBKPを供給できない。D-ECF漂白では、HexA除去量とリグニン除去量のバランスが重要と考えられたので、HexAとリグニンの含有比率が異なるLOKPをD-ECF漂白し、HexAの除去量とリグニンの除去量への影響を調べた。

## 第二節 実験

### 1. ヘキセンウロン酸が褪色に及ぼす影響

#### 1-1. 試料の調製

第三章で Conv.漂白、D-ECF 漂白、Z-ECF 漂白して調製した LBKP 絶乾 2.00g を硫酸水 (pH4.5) に分散させ、硫酸アルミニウムを固形分換算で対パルプ 1.2% 添加し、硫酸水 (pH4.5) を用いて手抄きした。

#### 1-2. 加速劣化試験

JIS P8154-1 加速劣化処理方法 第1部:乾燥加熱処理(105℃)、または  
JIS P8154-3 加速劣化処理方法 第3部:加湿加熱処理(80℃、相対湿度65%)  
に従い、48h 処理した。

加速劣化前後の白色度から、Tappi 試験法 T260-om91 に従い、PC 価を算出した。

## 2. 二酸化塩素によるヘキセンウロン酸とリグニンの除去挙動

### 2-1. 使用原料

第三節における蒸解試験の中から、表 2- 12 中の条件(温度、時間、硫化度、AA 添加率)で蒸解して得られた LUKP を用いた。これらのパルプのカッパー価、HexA 含有量、および HexA 量とリグニン量の比 (HexA/リグニン量比)を、表 2- 12 にあわせて示す。

表 2- 12 蒸解条件および得られたパルプのカッパー価と HexA 含有量

温度 ℃	時間 min.	硫化度 %	AA %	カッパー価	HexA mmol/kg	HexA/リグニン 量比
155	150	28	14	23.2	37.6	0.16
			16	17.8	45.8	0.28
			22	13.4	34.3	0.28
		24	16	18.1	40.6	0.24

### 2-2. 酸素脱リグニン

LUKP 絶乾 70.0g をビニール袋に入れ、反応時のパルプ濃度が 10%となるように、水酸化ナトリウムの分を差し引いた量のイオン交換水で希釈した。パルプスラリーを入れたビニール袋を卓上恒温水槽(柴田化学(株)、CU-85)で 70℃に予備加熱し、水酸化ナトリウムを対パルプ 1.5%添加した。パルプスラリーを攪拌羽付き 21 オートクレーブ(ナックオートクレーブ(株)、NAC-4-10)に入れ、90℃に昇温した時に酸素で 500kPa ゲージ圧に加圧した。反応温度は 95℃、反応時間は 60 分とした。反応後のパルプをイオン交換水で洗浄し、25%程度に脱水し、フラッフ化した。

### 2-3. D-ECF 漂白

得られた LOKP を、漂白シーケンス D0-E-P-D1 で多段漂白した。

各漂白段では、パルプ絶乾 20.0g をビニール袋に入れ、薬品添加後にパルプ濃

度が 10%となるようにイオン交換水で希釈した。漂白薬品を添加し、手で混ぜ合わせた後、卓上恒温水槽(柴田化学(株)、CU-85)に入れて漂白した。漂白後のパルプを洗浄し、25%程度に脱水し、フラッフ化した。

温度と時間は表 2- 13 に従った。薬品添加率は、E 段で水酸化ナトリウム 1.2%、P 段で水酸化ナトリウム 0.45%、過酸化水素 0.4%、D1 段で二酸化塩素 0.2%とした。D0 段の二酸化塩素添加率は 0.3~0.8%の範囲で 3 水準設定した。得られた LBKP の白色度と D0 段の二酸化塩素添加率の関係から、白色度 86 ISO%を与える D0 添加率を内挿によって求め、D1 段の二酸化塩素添加率を加算し、全二酸化塩素添加率とした。また、カップー価と HexA 量についても、目標白色度での値を計算(内挿)によって求めた。

表 2- 13 漂白条件

漂白段	D0	E	P	D1
温度 °C	65	60	65	65
時間 min.	40	110	120	180

#### 2-4. パルプ中のヘキセンウロン酸量とリグニン量の比の算出

単量体化合物である HexA と形態が多様な高分子リグニンの量を比較するために、式 3-1、式 3-2 に従い、パルプ中の HexA 量とリグニン量をカップー価に換算した。この時 Li らが示した定数(2-3)を用いた。式 3-3 からパルプ中の HexA/リグニン量比を求めた。

$$\text{HexA as kappa No.} = \text{HexA 量} \times 0.086^* \quad \dots(\text{式 3-1}) \quad *Li \text{ らが示した定数}$$

$$\text{Lignin as kappa No.} = \text{kappa No.} - \text{HexA as kappa No.} \quad \dots(\text{式 3-2})$$

$$\text{H/L} = (\text{HexA as kappa No.}) / (\text{Lignin as kappa No.}) \quad \dots(\text{式 3-3})$$

### 3. 褪色性評価法の検討

#### 3-1. 使用原料

1-1 で調製した、Conv.漂白、D-ECF 漂白、Z-ECF 漂白パルプの手抄き紙を用いた。

#### 3-2. 加速劣化試験

手抄き紙を恒温恒湿槽に入れ、温度 80℃、相対湿度 65%にて加速劣化処理した。処理時間 3h、24h、48h 毎に試料を取り出し、白色度と色度を測定し、褪色前後の  $\Delta R$ 、PC 値、 $\Delta b^*$ を算出した( $b^*$ の測定は、JIS P8152 に従った)。それぞれの指標と HexA 含有量の相関係数を求め、最も相関の高い条件と、指標の組み合わせを調べた。

### 4. 手抄き紙の調製と測定

手抄き紙の調製は、ISO 5269 に従った。

カップー値の測定は、ISO 302 に従った。

白色度の測定は、ISO 3688 に従った。

$b^*$ 値の測定は、JIS P8152 に従った。

HexA 含有量の測定は以下に従った。

パルプ絶乾 3.00g をギ酸バッファー(pH3.0) 150ml 中で酸処理(110℃, 5h, 窒素雰囲気)した。ブフナー漏斗にてパルプと反応濾液を分離し、反応濾液及び、洗浄液を回収し、蒸留水で 250ml に希釈して分析用サンプルとした。HPLC (WATERS, ALLIANCE2690)を用い FA と FFA を定量し、FA 量と FFA 量を合わせた総量を HexA 含有量とした。

### 第三節 結果と考察

#### 1. ヘキセンウロン酸含有量が褪色に及ぼす影響

図 2-12 に LBKP の白色度と PC 価の関係を示す。乾燥加熱条件での加速劣化試験(105℃、JIS P8154-1:2008)では、PC 価はほとんど一定か、見方によっては白色度が低いパルプ程、PC 価が若干高くなる傾向があったが、何れの場合も、白色度の影響は大きくはなかった。また、加湿加熱条件での加速劣化試験(80℃65% RH、JIS P8154-3:2008)においても、加速劣化試験時の処理温度が低いにも関わらず、PC 価が乾燥加熱条件下での値よりもおしなべて高く、白色度と PC 価の関係は相関を持たなかった。白色度に影響する要素としては、リグニンが考えられる。広葉樹材を対象としたこれまでの報告では(1-47)、カップー価の高いパルプ程褪色しやすいことが示され、リグニンもしくは HexA が褪色に影響する可能性が示唆されているが、この実験では、特に加湿加熱条件下において、リグニン以外の要素が褪色に影響していると思われた。

図 2-13 は、晒クラフトパルプ中の HexA 量と PC 価の関係であるが、加湿加熱条件下では PC 価と HexA 含有量に高い相関があった。

以上の結果から、白色度 86 ISO%程度の ECF 晒クラフトパルプにおいても、加湿加熱条件下での褪色に HexA 含有量が大きな影響を及ぼすことが確認された。これまでに、無塩素漂白パルプの褪色事例として、ストレージタンク貯蔵時の褪色や、輸送中の褪色が報告されている(1-37、1-47)が、これらは加湿加熱条件下での褪色と推定される。また、紙製品は保管時に水分を持たせた状態で密閉される場合が多く、特に夏場のように温度と湿度が高くなる時期には、加湿加熱条件下となることから、紙製品の褪色も HexA が原因となる場合が多いと思われる。

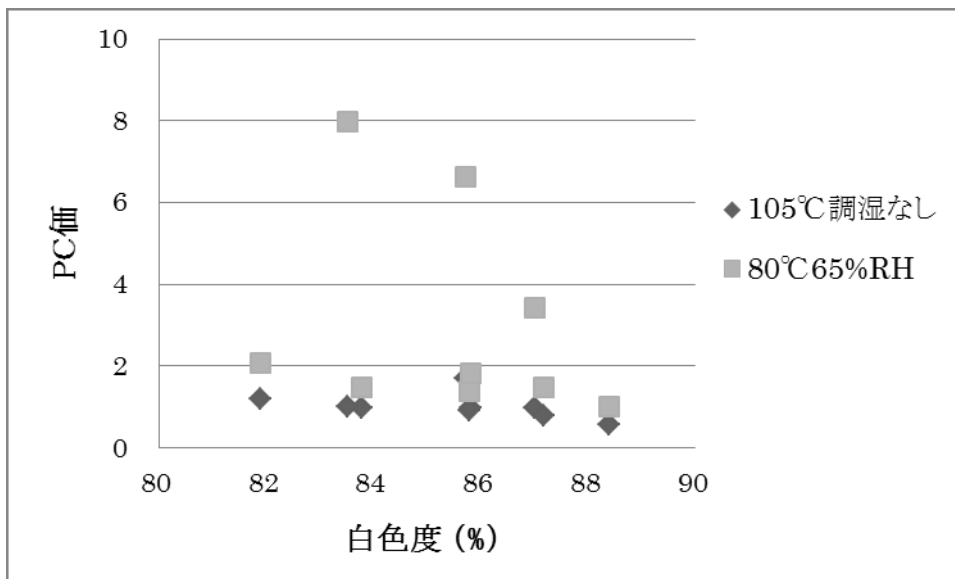


図 2- 12 LBKP の白色度と PC 価の関係

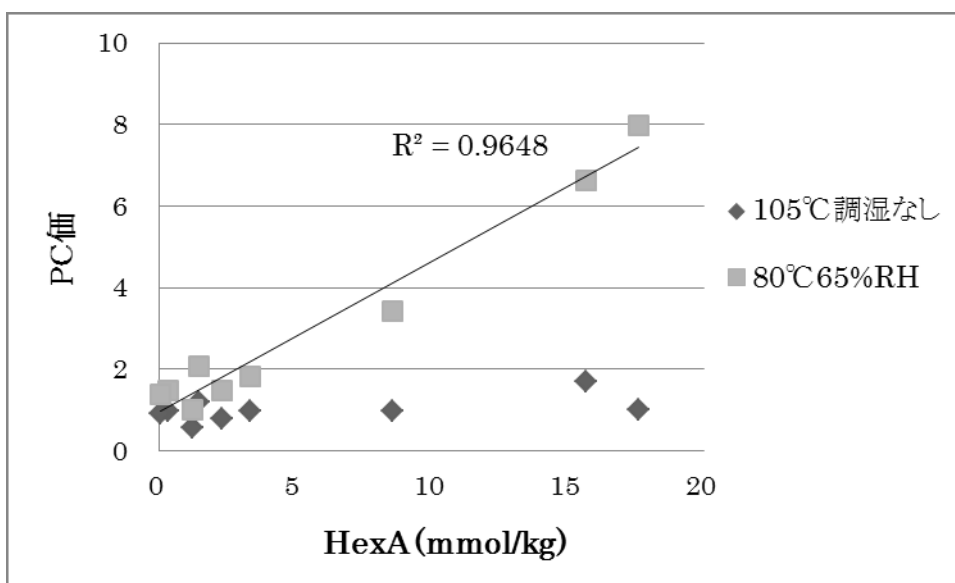


図 2- 13 LBKP の HexA 含有量と PC 価の関係



## 2. 二酸化塩素によるヘキセンウロン酸とリグニンの除去挙動

白色度 86 ISO%程度の広葉樹 ECF 晒クラフトパルプにおいても、HexA が褪色に大きく影響を及ぼすことが分かったので、D-ECF 漂白で HexA を除去する方法を検討した。多段漂白工程で LBKP の目標白色度を 86 ISO%程度に合わせながら、HexA を除去するためには、HexA の除去量とリグニンの除去量をバランスさせる必要がある。そこで、D-ECF 漂白における HexA とリグニンの除去性を調べるために、パルプ中の HexA 量とリグニン量の比率が異なる LOKP を D-ECF 漂白し、HexA の除去量およびリグニンの除去量を調べた。

表 2- 14 に白色度 86 ISO%の LBKP を得るために必要な全二酸化塩素添加率と、LOKP と LBKP 中のリグニン量と HexA 量、および漂白によって除去されたリグニン量と HexA 量をまとめた。HexA 量は、Li らの報告 (2-3) に従い 0.086 を乗じてカップー価に換算して表し、一方、リグニン量もパルプのカップー価から HexA 分解に由来するカップー価を差し引いて、リグニン由来のカップー価として表した。

まず、LOKP 中の HexA/リグニン量比が HexA 又はリグニンの除去量に影響するかどうか調べたが、これらに明確な関係は認められなかった。一方、図 2- 14 に示されるように、全二酸化塩素添加率と HexA 又はリグニンの除去量が相関を持ち、全二酸化塩素添加率が何れの場合も、HexA の除去量はリグニンの除去量のおよそ 1/3 だった。D-ECF 漂白では、HexA とリグニンの除去量は二酸化塩素添加率に強く影響され、HexA とリグニンはおよそ 1:3 の比率で分解除去される。そのため、D-ECF 漂白工程で HexA の除去量とリグニンの除去量のバランスを制御することは難しいと思われた。

次に、漂白前のパルプ中の HexA/リグニン量比を制御することで、HexA の除去量とリグニンの除去量のバランスをとることを試みた。LUKP と LOKP 中の HexA/リグニン量比と LBKP に残留する HexA 量の関係を調べると、LUKP および LOKP 中の HexA/リグニン量比が小さいパルプほど、LBKP に残留する HexA 量が少ない傾向があった(図 2- 15)。D-ECF 漂白にて HexA 残留量が少なく、86 ISO%程度の白色度の漂白パルプを製造するには、漂白前パルプ中の HexA/リグニン量比をあらかじめ低くしておくことが重要である。

表 2- 14 D-ECF 漂白における全二酸化塩素添加率とカップー価に換算し

た LOKP および LBKP 中のリグニン量と HexA 量

全二酸化塩素 添加率 %	LOKP		LBKP		除去量	
	リグニン	HexA	リグニン	HexA	リグニン	HexA
0.70	10.6	3.2	3.3	0.8	7.3	2.4
0.53	6.7	3.9	1.5	2.1	5.1	1.9
0.40	4.8	2.9	1.7	1.9	3.0	1.1
0.53	7.2	3.5	2.4	1.1	4.8	2.4

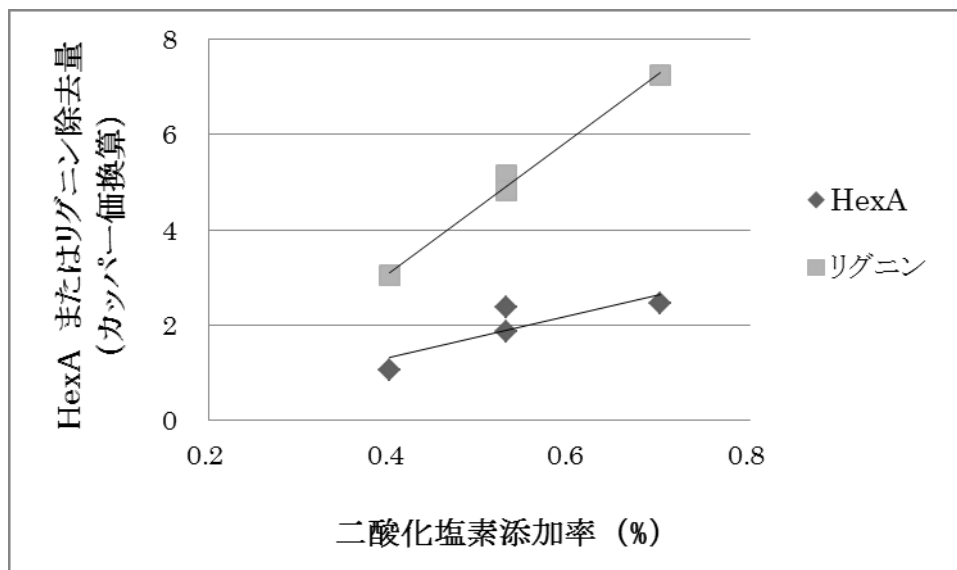


図 2-14 全二酸化塩素添加率と HexA 及びリグニンの除去量の関係

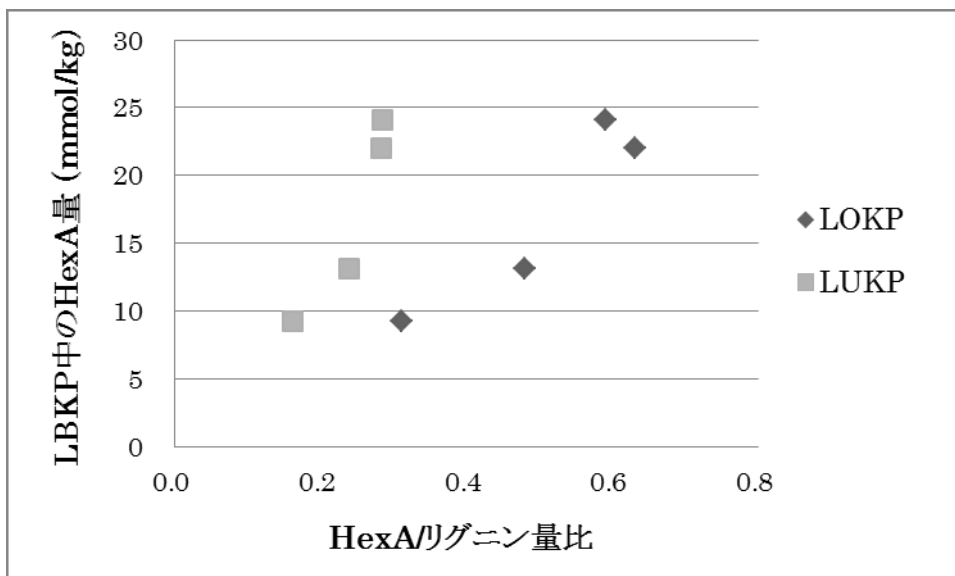


図 2-15 漂白前パルプ中の HexA/リグニン量比と  
D-ECF 漂白パルプに残留する HexA 量の関係

### 3. 蒸解条件の最適化による HexA 量低減の可能性

漂白前にパルプ中の HexA/リグニン量比を制御する方法の一つとして酸処理が挙げられるが、90℃程度の高い温度を維持する必要があるため、繊維の損傷も避けられないため、ここではクラフトパルプの製造工程を見直し、この比を制御することを検討した。多段漂白前の工程としては、一般的には蒸解工程と酸素脱リグニン工程の二つが考えられるが、これまでの実験から酸素脱リグニン工程で HexA は分解されないことが示されており、この工程でパルプ中の HexA/リグニン量比を下げることはかなり難しいため、実質的には蒸解工程ということになる。これまでに、蒸解工程における HexA の挙動については多くの研究者が報告しているが、蒸解条件と HexA/リグニン量比の関係については分かっていない。そこで、第二章から得られたデータを用いて LUKP の銅価と LUKP 中の HexA/リグニン量比の関係を調べた(図 2-16)。蒸解は、温度、時間、活性アルカリ添加率、硫化度を変更して行ったが、いずれの場合も蒸解条件に関わらず、LUKP 中の HexA/リグニン量比は LUKP の銅価に対して極大を持つ傾向があった。そのため、LUKP 中の HexA/リグニン量比を低く抑えるには、銅価を、前記の極大を示す値からできるだけ離れたところに設定するのが有効と考えられる。ただし、銅価を下げ過ぎるとパルプ収率の低下やパルプ強度の低下に繋がるため、銅価を高め設定するのが実質的な対策と言える。

試みに LUKP 中の HexA/リグニン量比と LBKP 中の HexA 量の関係(図 2-15)から近似式を求め、この式に LUKP 中の HexA/リグニン量比を代入して LBKP 中の HexA 量を算出し、LUKP の銅価と D-ECF 漂白した LBKP 中の HexA 量の関係を求めてみると、図 2-17 のようになり、LUKP の銅価によって、LBKP 中の HexA 量を低減できることが示唆された。これまでの実験から LBKP 中の HexA 量と PC 価は相関を持つことが示されているので、銅価の最適化によって褪色を抑制できる可能性が示唆された。

クラフトパルプの製造工程ではパルプの蒸解から得られる黒液を濃縮し、火力発電用の燃料として使用し、燃焼後の灰からは蒸解薬品を回収しているため、LUKP の銅価を高くすると、黒液量が少なくなり、発電用の蒸気費や回収薬品費に影響を及ぼす。また、LUKP の銅価を高く設定すると、パルプ収率が高くなり、こ

の点ではコスト的に有利であるが、漂白薬品を多く使用することによって排水処理に負荷がかかる。このように、蒸解工程におけるカップー価の変更がクラフトパルプ製造全工程のコストへ及ぼす影響は複雑である。そこで、カップー価の異なる LUKP (カップー価 13.9、17.8、23.2)を酸素脱リグニンし、漂白シーケンス D-E/O-P-D にて多段漂白し、コストを比較した。また、漂白シーケンスの違いについても比較するために、過酸化水素段を含まないシーケンス(D-E/O-D)にて多段漂白したが、HexA の除去量が十分ではなかったため、酸処理段を含む A-D-E/O-D シーケンスにて多段漂白した場合についてコストを算出した。コスト計算には、蒸解工程での回収ボイラーとエバポレーターの蒸気費、各工程原料費、各工程薬品費排水処理費、酸処理の蒸気費を含めた。その結果、表 2- 15 中のブランク(カップー価 17.8)と比較してカップー価を 23.2 に高くした場合にのみ、コストが低くなり、その他の場合にはコストアップとなった。クラフトパルプ製造工程トータルで、LUKP のカップー価を高くすることが経済的であり、HexA 量も酸処理を含むシーケンスと同レベルまで低減できる可能性が示唆された。

以上の結果から、HexA 残留量が少なく、かつ白色度 86 ISO%程度の漂白パルプを製造し、褪色を抑制する方法として、LUKP のカップー価を高くして D-ECF 漂白前にパルプ中の HexA/リグニン量比を低くする方法が提案される。

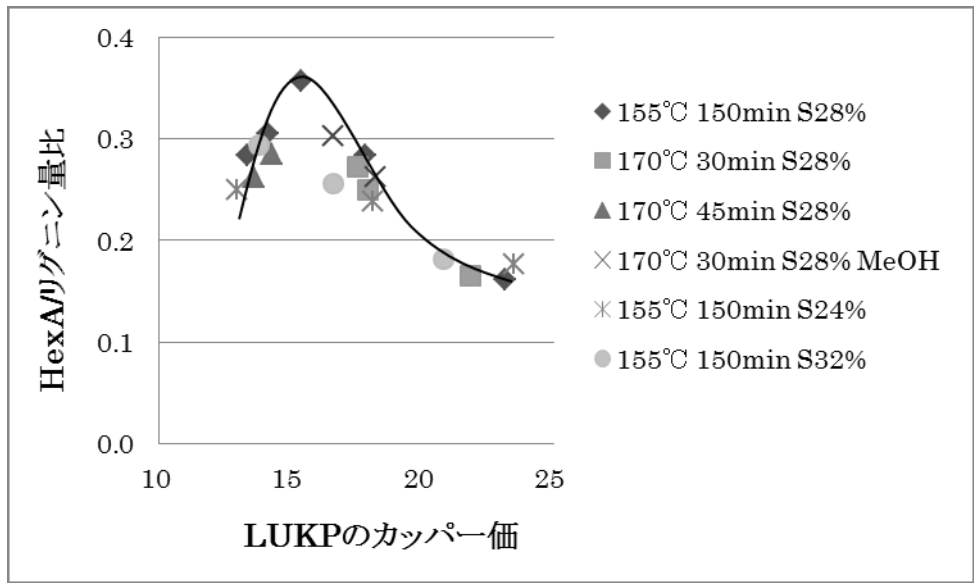


図 2- 16 LUKP の銅価と HexA/リグニン量比の関係

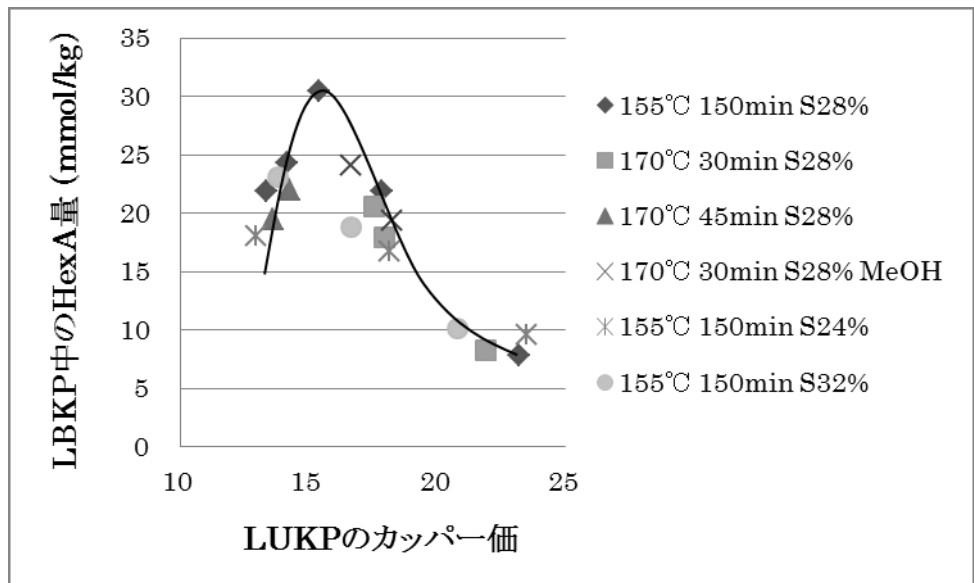


図 2- 17 LUKP の銅価と D-ECF 漂白した LBKP 中の HexA 量の関係

表 2-15 コスト比較に用いたパルプの製造条件と得られた LBKP 中の HexA 量

目標白色度 %	LUKP の K $\alpha$ 価	漂白シーケンス	LBKP 中 HexA mmol/kg
86%	13.9(低 K $\alpha$ 価)	D-E/O-P-D	22.0
	17.8(ブランク)		24.0
	23.2(高 K $\alpha$ 価)		9.0
	17.8	A(80°C)-D-E/O-D	9.7
A(95°C)-D-E/O-D		1.5	

#### 4. 褪色性評価法の検討

これまでパルプの褪色しやすさは、パルプの手抄き紙を JIS P8154-1 に規定される乾燥加熱処理にて加速劣化させ、PC 価を算出することで評価することが一般的だったが、本章の初めに無塩素漂白パルプの褪色性を評価したところ、この方法では HexA に由来する褪色は検出できず、加湿加熱処理 (JIS P8154-3) によって褪色が確認された。そのため、無塩素漂白パルプの褪色については、これまでの評価法を見直す必要がある。

そこで、加速劣化試験の条件は加湿加速劣化とし、JIS P8154-3 に準拠して温度は 80°C、湿度は 65%RH とした。JIS P8154-3 には処理時間について、24、48、72、144h 毎に試験片を取り出すか、何れかの時間を任意に選択してもよい、とされているため、本研究における処理時間の設定を行う。

また、褪色性の指標について、Buchert らは、PC 価を使っているが(1-38)、Granström らは白色度の差 ( $\Delta R$ ) を(1-37)、Tran は色度  $b^*$  値の差  $\Delta b^*$  を用いており(1-47)、統一されていないため、PC 価、 $\Delta R$ 、 $\Delta b^*$  の中で何れが適しているかを調べた。

表 2-16 に結果を示す。これまで日本では PC 価を褪色の指標とすることが一般的であったが、HexA 含有量との相関は、 $\Delta R$  と  $\Delta b^*$  の方が高いため、褪色の原因や機構を調査する場合には  $\Delta b^*$  か  $\Delta R$  を用いることが好ましいと思われた。試験時間は 3h 以上あれば高い相関が得られたが、3h の場合に HexA 含有量の異なるパルプの  $\Delta b^*$  と  $\Delta R$  を比較しても絶対値が小さく、サンプル間の差が不明確であったので、

サンプルの差をより明確とするために 24h とし、24h 以降に HexA 含有量とより相関の高い  $\Delta b^*$  を用いることとした。

以上より、HexA の影響が強い褪色について原因や機構、抑制法を検討する実験では、加速劣化処理の条件を温度 80°C、相対湿度 65%、時間 24h とし、指標には  $\Delta b^*$  を用いることとした。



表 2- 16 褪色性の指標と HexA 含有量との相関係数

指標	時間 h		
	3	24	48
PC 価	0.899	0.967	0.980
$\Delta R$	0.960	0.987	0.986
$\Delta b^*$	0.941	0.991	0.988

## 第五章 本編のまとめ

初めに HexA の定量法について検討した結果、ギ酸バッファー処理の時間は 5h とし、HexA の定量には HPLC を用いることとした。

次に、日本の製紙業に特徴的な、広葉樹材と ECF 漂白法を用いたクラフトパルプ製造工程における、HexA の生成と分解の挙動を調べた。蒸解工程では、温度、AA 添加率、時間を変更しても蒸解によって製造された LUKP の銅価が同一ならば、HexA 含有量は同じレベルであること、そして、HexA 含有量は銅価に対して極大を持つ傾向があった。また、硫化度の影響については判然としておらず、今後の研究によっては LBKP 中の HexA 量を低減できる余地も残されている。

蒸解後の酸素脱リグニン工程では、酸素脱リグニン時のアルカリ添加率と温度を変更しても、パルプ中の HexA 量は低減しなかった。

酸素脱リグニン後の多段漂白工程では、従来の条件下での二酸化塩素主体の無塩素漂白法である、D-ECF 漂白法では HexA を効果的に除去するのは難しいこと、また、二酸化塩素の添加率と LBKP に残留する HexA 量に相関があることが分かった。D-ECF 漂白シーケンスにキシラナーゼ処理段を導入しても、LBKP に残留する HexA 量を低減する効果は小さいと思われた。

HexA と褪色の関係については、白色度 86 ISO% 程度の ECF 晒クラフトパルプにおいても、加湿加熱条件下での褪色と LBKP 中の HexA 量に強い相関が確認された。

D-ECF 漂白工程で LBKP の目標白色度を 86 ISO% 程度に合わせながら HexA を除去するためには、HexA 除去量とリグニン除去量をバランスさせる必要がある。しかし、D-ECF 漂白法において HexA とリグニンの除去量には、全二酸化塩素添加率が大きく影響を及ぼし、全二酸化塩素添加率を合理的な範囲内で変えても、HexA の除去量とリグニンの除去量の比率はおおよそ 1:3 だった。

D-ECF 漂白工程で HexA 除去量とリグニン除去量のバランスを制御することは難しいと思われたので、漂白前にあらかじめパルプ中の HexA/リグニン量比を制御しておくことで、HexA の除去量とリグニンの除去量のバランスをとることを試みた。LUKP と LOKP 中の HexA/リグニン量比と LBKP に残留する HexA 量の間関係を調べると、

LUKP および LOKP 中の HexA/リグニン量比が小さいパルプほど、LBKP に残留する HexA 量が少ない傾向があった。漂白前のパルプ中の HexA/リグニン量比を制御する工程としては、一般的には蒸解工程と酸素脱リグニン工程の二つが考えられるが、これまでの実験から酸素脱リグニン工程で HexA は分解されないことが示されており、この工程でパルプ中の HexA/リグニン量比を下げることは難しいため、実質的には蒸解工程ということになる。前述したように LUKP 中の HexA/リグニン量比は LUKP のカップー価に対して極大を持つ傾向があるため、LUKP 中の HexA/リグニン量比を低く抑えるには、カップー価を、この極大を与える値からできるだけ離れたところに設定するのが有効と考えられる。ただし、カップー価を下げ過ぎるとパルプ収率の低下やパルプ強度の低下に繋がるため、カップー価を高めに設定するのが実質的な対策であると結論した。

以上の結果から、本研究では、HexA 残留量が少なく、且つ白色度が 86 ISO% 程度の LBKP を製造する方法として、LUKP のカップー価を最適化して D-ECF 漂白前にパルプ中の HexA/リグニン量比を低くする方法を提案した。



### 第三編

## ヘキセンウロン酸によるパルプの褪色機構の検討

## 第一章 熱と水分の影響

### 第一節 緒言

褪色を抑制する方法には、主要因である HexA を低減させる方法と、HexA を残したまま褪色する反応を阻害する方法が考えられる。前編ではクラフトパルプ製造工程の最適化により、LBKP に残留する HexA を低減して褪色を回避する方法を検討したので、次に、HexA をパルプに残したまま、HexA が関与する褪色反応を阻害する方法を検討することとした。

これまでの実験から、HexA 由来の褪色は高温高湿下で顕著化するという特徴が示されているため、まず、加速劣化試験の加熱条件と加湿条件を変えて、熱と水分が褪色に及ぼす影響を調べることで、褪色機構解明への一助とした。

## 第二節 実験

### 1. 使用原料

第二編第三章で調製した、HexA 含有量の異なる手抄き紙を用いた。

### 2. 加速劣化試験

乾燥加熱処理は、JIS P8154-1 に従った(105°C調湿なし)。また、調湿しないで温度を 80°Cに変更した試験も行った。

加湿加熱処理は、JIS P8154-3 に従った(80°C65%RH)。

処理時間は、3h、10h、24h、および 48h とし、処理後の  $b^*$  と、未処理サンプルの  $b^*$  の差、 $\Delta b^*$  を求めた。 $b^*$  値の測定は、JIS P8152 に従った。

### 第三節 結果と考察

図 3-1 に、各時間における、HexA と  $\Delta b^*$  の関係を示す。温度 80°C、調湿なしのグラフに対し、加熱したもの (105°C, 調湿なし) と加湿したもの (80°C, 65%RH) 共に何れの時間においても褪色が促進されたが、処理時間 10h までは加熱したサンプルと加湿したサンプルの  $\Delta b^*$  が同等であったのに対し、10h を超えると加湿したサンプルの  $\Delta b^*$  が著しく大きくなった。熱と水分は共に褪色を促進するが、時間によって寄与する程度が異なると思われる。

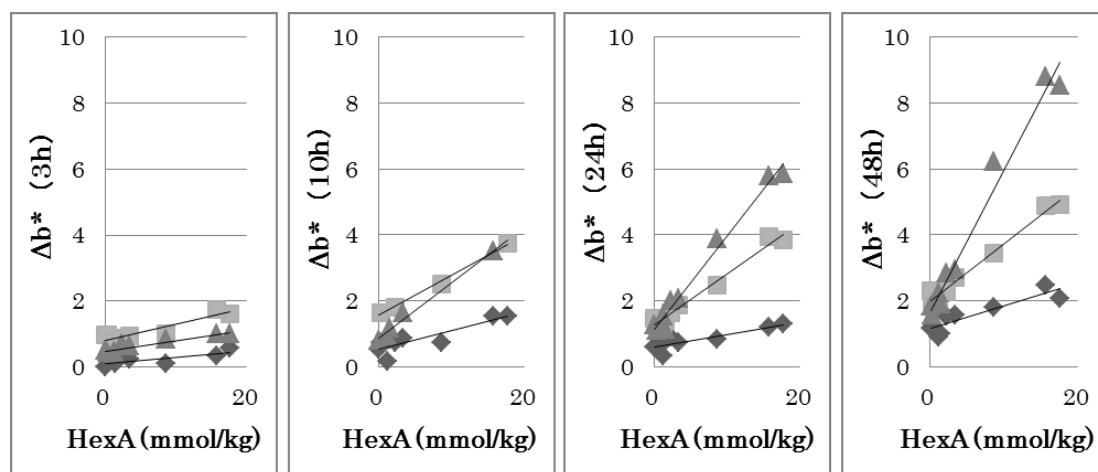


図 3-1 温度と湿度が褪色に与える影響

注釈：LBKP を酸性で手抄きし、3 種の条件、温度 80°C、調湿なし (◆)、温度 105°C、調湿なし (■)、温度 80°C、湿度 65%RH (▲) にて加速劣化させた。



熱と水分の影響が時間によって異なることが分かったので、図 3-1 の実験データに加速劣化試験を 4、6、72h 行ったデータを追加し、時間を横軸に書き直した(パルプ中の HexA 量が 17.6mmol/kg の LBKP 手抄き紙を使用した。)(図 3-2)。

加速劣化試験の温度が 80°C で調湿しなかったサンプルに対し、温度が 105°C で調湿しない場合と、温度が 80°C で湿度を 65%RH とした場合では、おしなべて  $\Delta b^*$  が大きく、10h までは加熱した場合と加湿した場合の  $\Delta b^*$  は同程度である。しかし、10h を越えると加湿したサンプルの  $\Delta b^*$  が著しく増加し、加熱したサンプルの  $\Delta b^*$  よりも大きくなった。時間によって温度と湿度が褪色に与える影響が異なることが再確認され、褪色の初期と後期では反応機構が異なると考えられた。

褪色の初期反応は乾燥加熱条件でも進むので、手抄き紙を乾燥加熱処理したこれまでの報告を調べると、窒素雰囲気下でも空気雰囲気下と同様にパルプが褪色したことから、褪色は酸化反応ではないことが示唆されている(1-17,1-42)。また、無塩素漂白パルプの褪色は酸性で悪化することが知られているが(1-37)、HexA は酸性で加熱すると分解する性質がある(1-62)。実際に、紙を加速劣化させると HexA が減少することが報告されている(1-37)。これらの知見から、褪色の初期反応は HexA の酸による分解だと思われ、分解物の影響で褪色するのではないかと推定した。HexA は酸と熱によって分解し、二種のフラン化合物 FA と FFA が 9:1 で生成する。褪色したパルプを水で洗浄すると、洗浄水は黄色く着色しており、パルプの褪色がある程度改善されたことから、FA と FFA の何れか、もしくは両方が褪色に影響すると思われた。

図 3-2 では、10h 以降が褪色の後期反応と考えられ、乾燥加熱条件下では、10h から 24h まで  $\Delta b^*$  の増加は平衡状態であり、その後再び  $\Delta b^*$  が増加している。一方、加湿加熱条件下では、10h 以降ほぼ直線的に  $\Delta b^*$  が増加している。乾燥加熱処理による褪色と加湿加熱処理による褪色もまた、反応機構は異なる可能性がある。前編第四章にて、パルプの HexA 含有量が PC 価へ及ぼす影響を調べたところ、乾燥加熱条件下では HexA 含有量が PC 価へ及ぼす影響は小さく、加湿加熱処理した場合に HexA 含有量と PC 価に相関があったことから、FA と FFA の何れか、もしくは両方が加湿加熱条件下で関与する反応が、褪色の主反応ではないかと考えた。

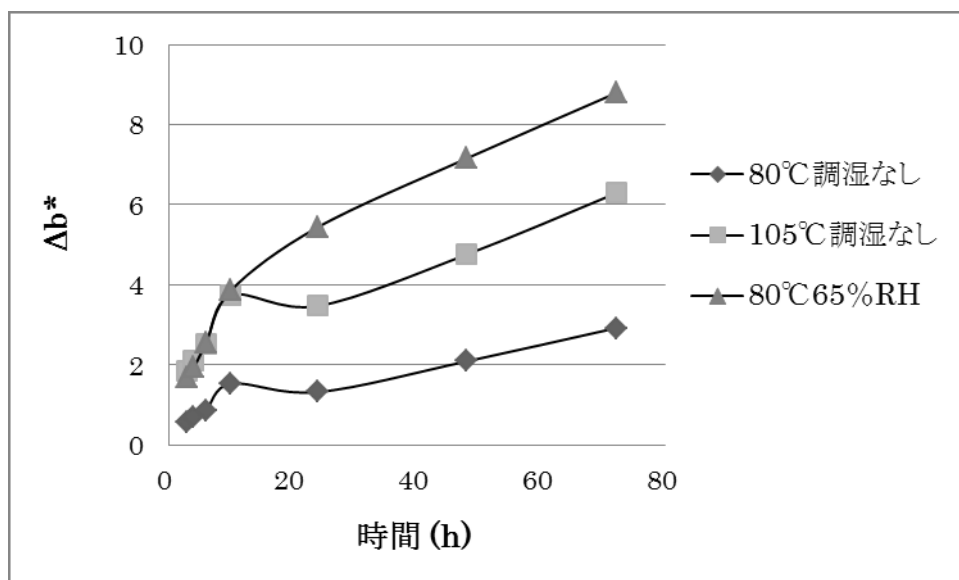


図 3-2 加熱と加湿による褪色促進度の経時変化

## 第二章 褪色に関する因子と褪色機構の推定—モデル化合物を用いた検討—

### 第一節 緒言

これまでに、HexA が褪色へ及ぼす影響が特に強いことが知られているが、HexA 以外にも金属イオンの影響が報告されている(1-37,1-47)。そこで、FA と FFA、金属イオンを HexA 分解に由来する化合物として紙に添加し、褪色に与える影響を調査した。褪色に関与する金属としては、褪色した紙の抽出物から鉄とマンガンが多く検出されたという報告を基に(1-37)、硫酸鉄と酢酸マンガンを用いた。

次に、パルプ中の HexA 以外の多糖成分も褪色に影響するのか調べるために、反応媒体として濾紙と針葉樹晒クラフトパルプ(NBKP)の手抄き紙を用いた実験を行った。その後、パルプを構成する中性糖を想定したモデル化合物として、グルコース、キシロース、マンノースを、酸性糖を想定したモデル化合物として、GlcA と GalA を濾紙に添加し、褪色に及ぼす影響を調べた。

## 第二節 実験

### 1. ヘキセンウロン酸分解物に基づく褪色に対する金属の影響

#### 1-1. 低 HexA 含有 LBKP 手抄き紙の調製

工場製 LOKP を漂白シーケンス D0-P-D1 にてラボ漂白した。各漂白段での温度は 70°C、時間と薬品添加率は表 3-1 に従った。D0 段では、反応後の pH が 3.0 以下となるように硫酸を添加した。

得られた HexA 含量の低い (0.09mmol/kg) LBKP 絶乾 2.00g を硫酸水 (pH4.5) に分散させ、硫酸アルミニウムを固形分換算で対パルプ 1.2% 添加し、硫酸水 (pH4.5) を用いて手抄きした。得られた手抄き紙を 12×5.6cm に裁断した。

紙にモデル化合物の水溶液を添加した際、どれだけ試薬が吸収されるか把握するために、蒸留水 3.5ml をプラスチックトレイに入れ、裁断した手抄き紙を含浸させ、前後の紙の重さを測定して吸水率を調べたところ、LBKP 手抄き紙では蒸留水が 61% 紙に吸収された。

表 3-1 漂白時間と薬品添加率

漂白段	D0	P		D1
時間 min	40	120		120
薬品	D	E	P	D
薬品添加率 %	0.35	1	0.5	0.2

#### 1-2. 酸性濾紙の調製

濾紙 (アドバンテック No.2) を 0.1mmol/l 硫酸水に浸し、風乾して、紙面 pH4.5 の酸性濾紙を調製した。酸性濾紙 1 枚 (2.00g) に蒸留水 3.5ml を添加すると、全量が紙に吸収された。

### 1-3. FA、FFA、金属の添加

FA198.6mg、FFA27.6mg、硫酸第二鉄 10.9mg、酢酸マンガン 14.4mg(全て第一工業製薬(株)製)をそれぞれ蒸留水 10ml に溶かし、各 0.5ml を、表 3-2 の組合せで混合し、蒸留水で 3.5ml に薄め、手抄き紙を浸漬させた。各化合物の取り量は、水溶液の 61% が手抄き紙(0.67g)に吸収されるとし、FA と FFA は、D-ECF 漂白パルプ中の HexA 相当量(20mmol/kg)に合わせ FA は 18mmol/kg、FFA は 2mmol/kg、鉄化合物とマンガン化合物は LBKP 中の金属量としては過剰となるように、それぞれ LOKP 中の各金属相当量(鉄として 15mg/kg、マンガンとして 35mg/kg)となるように設定した。

表 3-2 手抄き紙に含浸させた FA、FFA、金属の種類

なし(ブランク)	FA	FFA	FA, FFA
FA, Fe	FA, Mn	FFA, Fe	—

次に、FA、FFA をそれぞれ 20mmol/l に、塩化鉄を 107mg/l、硫化第二鉄 215mg/l、酢酸マンガンを 191mg/l、酸化マンガン(Ⅲ)を 100mg/l に調製した(試薬は全て第一工業(株)製)。

FA 溶液と FFA 溶液は、酸性濾紙 2.00g に添加した時、HexA として LOKP に含まれる量(55mmol/kg)となるように、FA は 49.5mmol/kg、FFA は 5.5mmol/kg、塩化鉄溶液と硫化鉄溶液は鉄として LOKP に含まれる量(15mg/kg)となるように、酢酸マンガン溶液と磷酸マンガン溶液はマンガンとして LOKP に含まれる量(35mg/kg)となるようにそれぞれ分取し、表 3-3 の組み合わせで混合し、蒸留水でトータル 3.5ml に希釈して、酸性濾紙に含浸させた。モデル化合物を含浸させた紙を全て風乾した。

表 3-4 酸性濾紙に含浸させた FA、FFA、金属の種類

なし(ブランク)	FA	FFA	Fe(II)
Fe(III)	Mn(II)	Mn(III)	FA, FFA
FA, Fe(II)	FA, Fe(III)	FA, Mn(II)	FA, Mn(III)
FFA, Fe(II)	FFA, Fe(III)	FFA, Mn(II)	FFA, Mn(III)

## 2. ヘキセンウロン酸分解物に基づく褪色における濾紙と針葉樹晒クラフトパルプの違い

### 2-1. NBKP 手抄き紙の調製

工場製の NBKP 絶乾 2.00g を硫酸水 (pH4.5) に分散させ、硫酸アルミニウムを固形分換算で対パルプ 1.2% 添加し、硫酸水を用いて手抄きした。得られた NBKP 手抄き紙に蒸留水 3.5ml を添加すると、全量が紙に吸収された。

### 2-2. FFA の添加

20mmol/l FFA 0.5ml を、蒸留水で 3.5ml に薄め、酸性濾紙 2.00g と NBKP 手抄き紙 2.00g に含浸させた。FFA 含有紙を風乾した。FFA を無添加とした以外は同様の操作を行い、ブランクとなる試料を調製した。このときの FFA の添加量は、5mmol/kg である。

## 3. 中性糖の影響

FFA と中性糖 (グルコース、キシロース、マンノース、全て第一工業製薬 (株) 製) を 20mmol/l に調製し、モデル化合物溶液とした。

FFA 溶液 0.5ml、もしくは、FFA 溶液と中性糖溶液一種を各 0.5ml 混合し、蒸留水で 3.5ml に薄め、酸性濾紙 2.00g に含浸させ、風乾した。この時、紙に対する FFA の添加量は、LOKP に含まれる FFA 相当量 (5mmol/kg) とし、LBKP 中の FFA 量としては過剰となるように設定した。

FFA 無添加とした以外は同様の操作を行い、ブランクとなる試料を調製した。

#### 4. 酸性糖の影響

モデル化合物溶液として、酸性糖の GlcA と GalA を 20mmol/l に調製した(試薬は第一工業製薬(株)製)。20mmol/l に調製した FFA と酸性糖溶液各 0.5ml (5mmol/kg)を表 3-5 の組合せで混合し、蒸留水で 3.5ml に薄め、酸性濾紙 2.00g に含浸させ、風乾した。

表 3-5 酸性濾紙に含浸させた FFA と酸性糖の種類

なし(ブランク)	FFA	GluA	GalA
FFA, GluA	FFA, GalA	GluA, GalA	FFA, GluA, GalA

#### 5. 手抄き紙の調製と測定

手抄き紙の調製は、ISO 5269 に従った。

実験 1 では、モデル化合物添加前後に紙の  $b^*$  値を測定し、その差  $\Delta b^*$  を求めた。

実験 1 から実験 5 では、モデル化合物含有紙を恒温恒湿槽に入れ、温度 80°C、相対湿度 65%にて 24h 加速劣化処理し、前後の  $\Delta b^*$  を求めた。

$b^*$  値の測定は、JIS P8152 に従った。

### 第三節 結果と考察

#### 1. ヘキセンウロン酸分解物に基づく褪色に対する金属の影響

LBKP 手抄き紙に HexA 分解物のモデル化合物と金属を添加し、増加した  $\Delta b^*$  を図 3-3 に示す。FA 自体はほとんど黄味がないが、鉄が共存すると著しく黄味が強まる。一方、FFA は試薬自体が弱い黄味を持っていたが、鉄やマンガンを共存させてもあまり黄味は強まらない。これらの結果から、HexA の酸による分解で生成する FA とパルプに含まれる鉄による呈色反応(3-1)が褪色に強い影響を及ぼすことが示唆された。

次に、モデル化合物含有紙を加熱加湿条件下で加速劣化させた場合、増加した  $\Delta b^*$  を図 3-4 に示す。FFA を添加したものが著しく黄味が強まっていたことから、FFA が長期間の褪色に関与することが示唆された。

これらの結果から、上記の FA と鉄による呈色が褪色の初期段階に、そして、FFA の存在による着色が、その後の褪色に大きく影響を及ぼすと考えると合理的であろう。

これまでに褪色させた紙からの抽出物として、FA の存在は確認されているものの、FFA の存在は確認されていない(3-2)。また、褪色させた紙の抽出物から二重結合を持ったフラン誘導体が検出されている(1-42)。これらの報告も、上記を裏付けるものと考えられる。



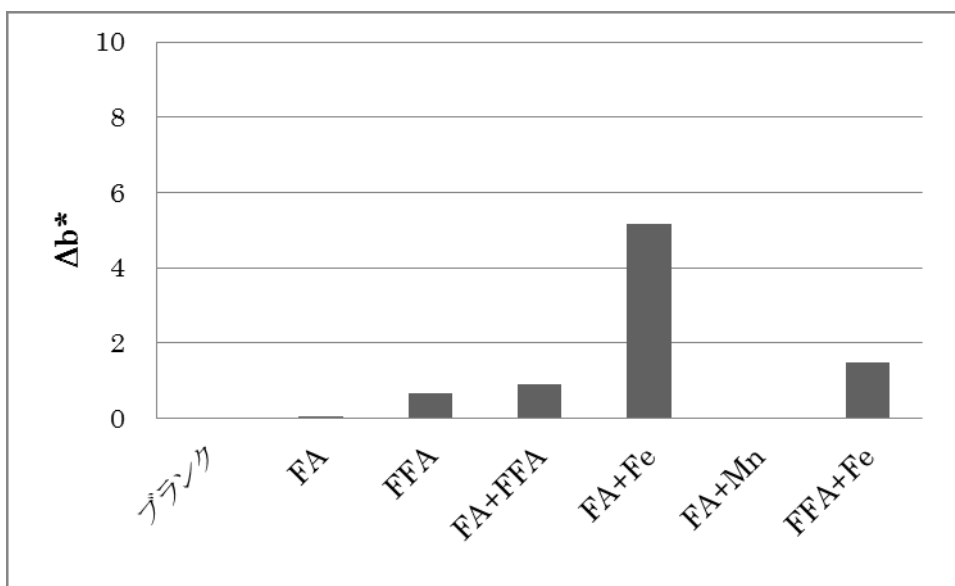


図 3- 3 LBKP へモデル化合物と金属を添加した前後の  $\Delta b^*$

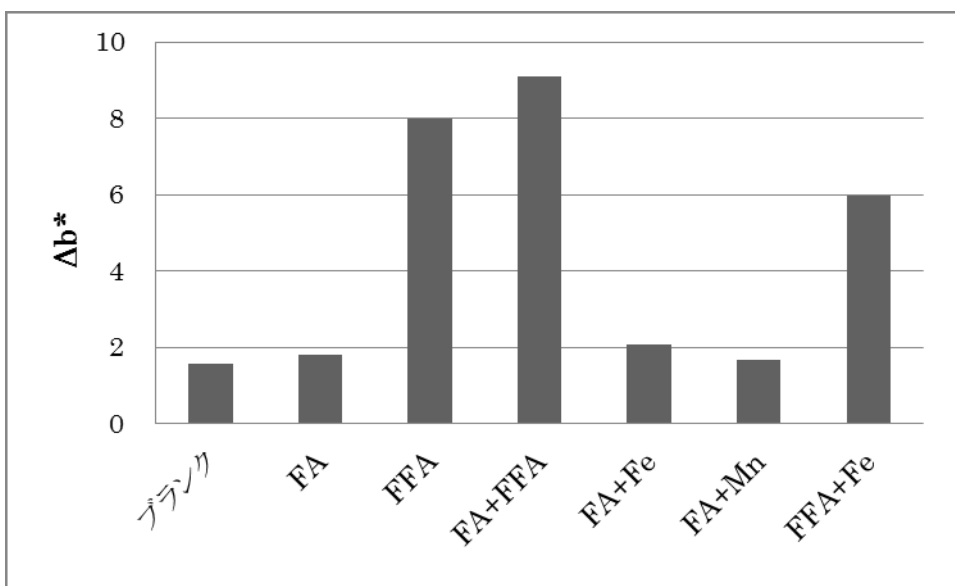


図 3- 4 モデル化合物と金属を添加した LBKP を加速劣化させた前後の  $\Delta b^*$

FA と三価の鉄 (Fe(III)) による呈色によって紙の黄味が増加することが分かり、金属イオンが褪色に関与する可能性が示唆されたので、二価の鉄 (Fe(II)) と三価のマンガンを追加し、FA と FFA との組み合わせによる影響を再調査した。

酸性濾紙に FA、FFA、金属を添加し、増加した  $\Delta b^*$  を図 3-5 に示す。FFA、Fe(II)、Fe(III) は有色だったので、これらを紙に添加すると黄味が増加し、更に FA と Fe(III) の組み合わせで著しく黄味が増加した。マンガンについては二価三価共に影響がなかった。

次に、FA、FFA、金属を添加した酸性濾紙を加熱加湿条件下で加速劣化させた場合の  $\Delta b^*$  を図 3-6 に示す。Fe(III) と FA を共存させた紙の  $\Delta b^*$  は加速劣化処理後に小さくなった。文献 1-37 に報告されているように、Fe(III) がパルプを酸化して Fe(II) に還元され、FA と呈色しなくなった可能性や FA の構造が熱の影響で変化した可能性が考えられる。

FFA 由来の褪色については、先の実験結果と同様の傾向が示され、この実験からも、褪色の初期反応は HexA の酸による分解であり、生成した FA とパルプに含まれる Fe(III) によって呈色し、後期反応には FFA が関与することが再確認された。

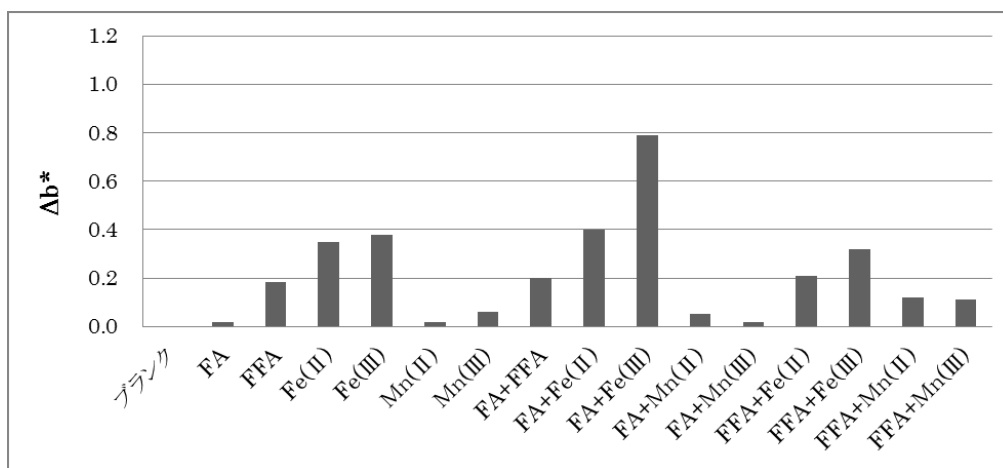


図 3-5 酸性濾紙へモデル化合物と金属を添加した前後の  $\Delta b^*$

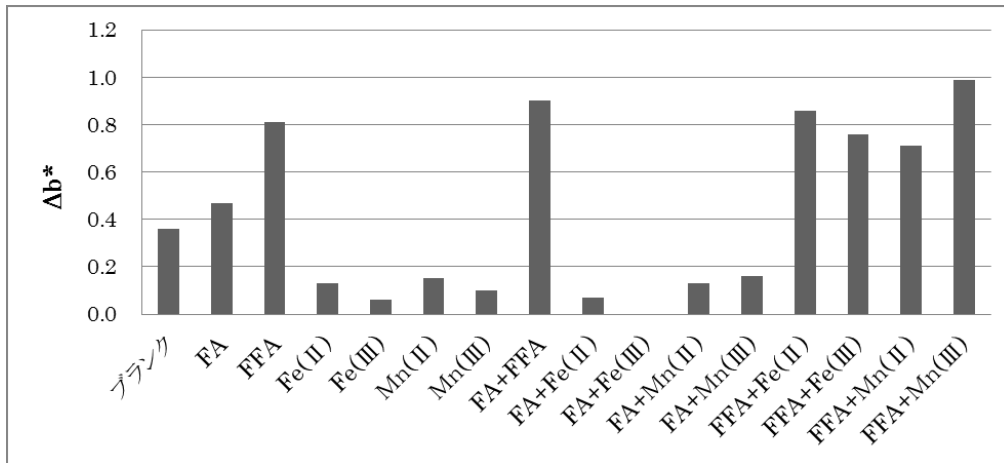


図 3-6 モデル化合物と金属を添加した酸性濾紙を加速劣化させた前後の  $\Delta b^*$

## 2. ヘキセンウロン酸分解物に基づく褪色における濾紙と針葉樹晒クラフトパルプの違い

HexA 由来の褪色は、HexA の酸による分解が出発となり、更に分解物である FFA が二次反応して進むと推測された。ここで、FFA の二次反応の相手は FFA 自身だけなのか、それともパルプ中の HexA 以外の成分も反応相手になるのかどうかを調べるために、反応媒体に濾紙と針葉樹晒クラフトパルプ (NBKP) 手抄き紙を用い、FFA を添加して、褪色への影響を調べた。

図 3-7 に濾紙と NBKP 手抄き紙に FFA を添加しない場合と、添加した場合の  $\Delta b^*$  を示す。FFA を濾紙に添加するよりも NBKP シートに添加した方が、それぞれ添加しない場合との比較において、 $\Delta b^*$  値が高くなることがわかる。このことより、FFA は NBKP 中の成分とも二次反応し、更に褪色が進むことが示唆された。

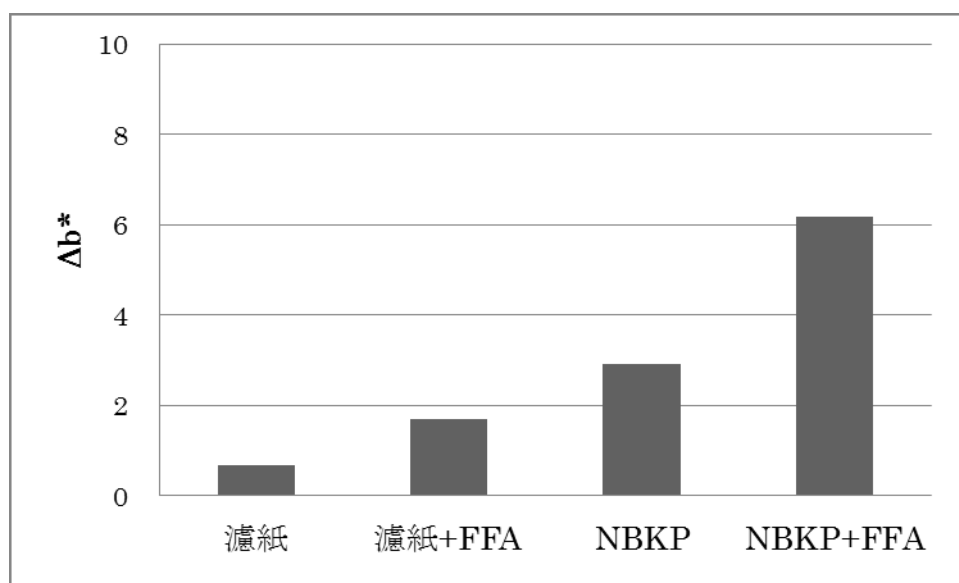


図 3-7 FFA と FFA 以外のパルプ成分が褪色に与える影響

### 3. 中性糖の影響

FFA と反応する成分を明らかにするために、まず、パルプ中で含有量の多い中性糖の可能性について調査した。

図 3- 8 は、中性糖としてグルコース、キシロース、マンノースを選び、酸性濾紙に FFA と共に添加し、加熱加湿条件下で加速劣化させた結果を示す。この図から、FFA は中性糖とは反応せず、また中性糖自身も褪色に関与しないことが明らかとなった。

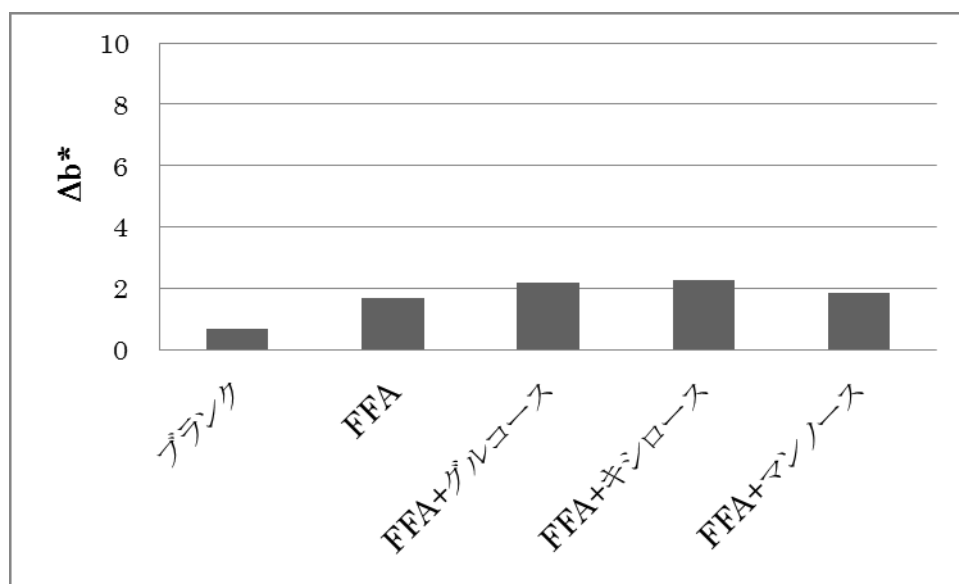


図 3- 8 FFA と中性糖が褪色に与える影響

#### 4. 酸性糖の影響

酸性糖については、古くからパルプ中の多糖成分の中で酸性糖の多い紙が褪色しやすいことが知られている(1-18,1-28)。また、GlcA と GalA を紙に添加すると褪色しやすくなることも報告されており(1-18, 1-22)、加熱法による色戻りの研究からは、パルプ中のヘミセルロースが加水分解を受けて単糖類を生成し、それらが着色物質への中間体となること、また、単糖類の一つとして GlcA の影響が考えられることも報告されている(3-3)。更に、GlcAとGalA由来の還元酸(23ページ、図1-10)と思われる化合物が着色物の前駆体と成る可能性が示唆されており(1-22)、実際に褪色した紙から、還元酸由来と思われる化合物が、主な抽出物の一つとして検出されている(3-4)。

これらの知見から、パルプに含まれる酸性糖のモデル化合物として GlcA と GalA を用いた。

図3-9にFFA、GlcA、GalAが酸性濾紙の褪色へ及ぼす影響を示す。GlcAとGalAは単体でも $\Delta b^*$ を増加させたが、その影響はFFA単体よりも小さかった。一方、FFAと酸性糖を共存させると、 $\Delta b^*$ が大幅に増加した。特にFFAとGlcAによる着色が著しかった。

GlcAとGalAの酸性糖同志を共存させた場合、 $\Delta b^*$ は3.9で、単体の $\Delta b^*$ を足した値(3.1)と大差はない。また、FFAとGlcAの組み合わせに更にGalAを加えても影響はないことから、GlcAとGalAに相互作用はないと言える。以上から、FFAと酸性糖は単独でも着色するが、FFAと酸性糖の組み合わせに相互作用がある、酸性糖の中でも、GlcAとFFAの相互作用が特に大きく、褪色に対して重要であると思われる。

なお、この実験で使用した単糖モデル化合物GlcAの添加による着色が示す事項としては、多糖類中のGlcA残基の着色や、多糖類から何等かの反応によって生成するGlcAやGlcA変性物の着色等を考えることが可能であろう。

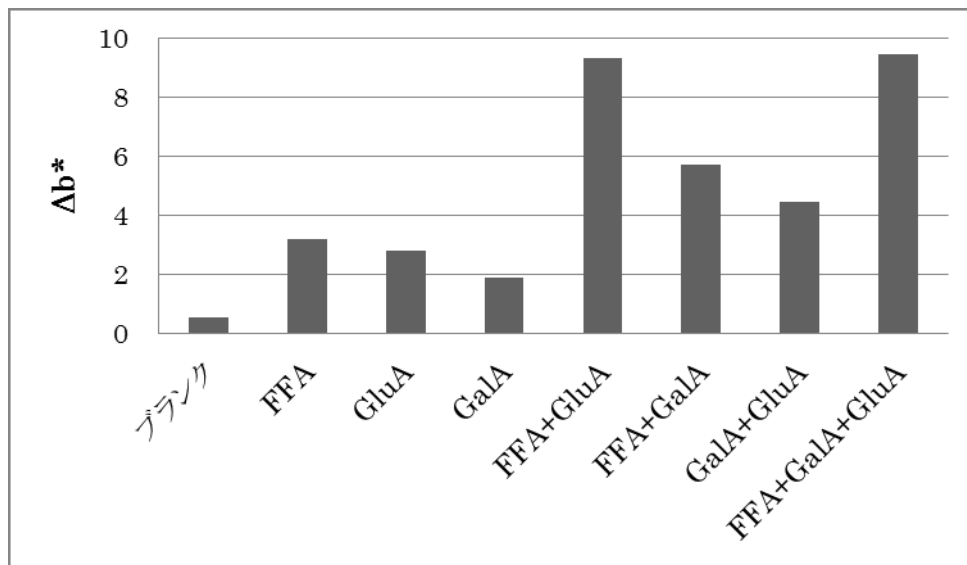


図 3-9 FFA と酸性糖の影響

これまでの結果から推定される褪色機構をまとめた。

無塩素漂白パルプから成る酸性紙では、残留した HexA が酸によって分解し、FA と FFA が生成する。FA とパルプ中の Fe(III) による呈色と、FFA によるその後の反応が褪色に大きく影響を及ぼす。FFA の反応相手として、パルプに含まれる多糖中の酸性糖 (GlcA、GalA) が影響する可能性があり、酸性糖の中でも、GlcA と FFA の相互作用が特に大きく、褪色に対して重要だと考えられた。

### 第三章 5-formyl-2-furancarboxylic acid およびグルクロン酸反応物の分析

#### 第一節 緒言

これまでの実験から FFA と GlcA による相互作用による着色が褪色に対して重要であることが示唆された。FFA と GlcA のどちらの影響が大きいか把握するために、FFA と GlcA の混合比を変えて紙に添加し、褪色に与える影響を調べた。

その後、FFA と GlcA の反応物をラボで調製し、紫外吸収スペクトル、赤外吸収スペクトル、NMR スペクトルによって分析した。



## 第二節 実験

### 1. 5-formyl-2-furancarboxylic acid およびグルクロン酸反応物による褪色の程度

20mmol/l に調製した FFA0.5ml を蒸留水で 3.5ml に希釈し、酸性濾紙 2.00g に含浸させ、風乾した。この時水溶液は濾紙にほぼ全量吸収され、FFA 添加量は 5mmol/kg となった。20mmol/l の FFA0.5ml に 20mmol/l に調製した GlcA 0.25ml、0.5ml、または 1ml を混合し、蒸留水で 3.5ml に希釈し、酸性濾紙 2.00g に含浸させ、風乾した。モデル化合物含有紙を加速劣化処理し、前後の  $\Delta b^*$  を求めた。

次に、GlcA の取量を 0.5ml 一定とし、FFA 量を 0.25ml、0.5ml、または 1ml に変更し、同様の操作を行った。(試薬は全て第一工業製薬(株)製)

酸性濾紙(紙面 pH4.5)は、濾紙(アドバンテック No.2、2.00g)を 0.1mmol/l 硫酸水に浸し、風乾して調製した。

加速劣化処理は、モデル化合物含有紙を恒温恒湿槽に入れ、温度 80℃、相対湿度 65%にて 24h 行った。

$b^*$  値の測定は、JIS P8152 に従った。

### 2. 5-formyl-2-furancarboxylic acid およびグルクロン酸反応物の紫外吸収スペクトルによる分析

FFA と GlcA(第一工業製薬(株)製)をそれぞれ 20mmol/l に調製した。

FFA 単独、GlcA 単独、FFA と GlcA の 1:1 混合液をオートクレーブ(ヤマト科学(株)、SP300F)にて 121℃、1h 加熱処理した。

LBKP 手抄き紙を恒温恒湿器(エスペック(株)、PR-2KT)に入れ、80℃65%RH にて 24h 加速劣化させた。その後手抄き紙を水抽出し、ろ過して抽出液を得た。

FFA 溶液と GlcA 溶液の加熱液、および褪色した紙から得られた抽出液を吸光光度計にて分析した(200~800nm)。対照サンプルには蒸留水を用いた。

### 3. 5-formyl-2-furancarboxylic acid およびグルクロン酸反応物の赤外吸収スペクトルによる分析

実験 2 で調製した、FFA 溶液と GlcA 溶液単独と FFA と GlcA 水溶液を混合加熱した液を各 0.5ml 分取し、それぞれ超純水 1.5ml で希釈し、IR カードに滴下した。その後一昼夜静置し、乾燥させた。測定にはフーリエ変換型赤外分光光度計(日本分光(株))に 1 点反射 ATR 測定装置デュラスコープを取り付けて行った。

### 4. 5-formyl-2-furancarboxylic acid およびグルクロン酸反応物の NMR スペクトルによる分析

FFA 単体、GlcA 単体、両者の反応生成物、各単体の加熱生成物の NMR を測定するため、下記に従ってサンプルを調製した。FFA 2mmol を重アセトン 2.0ml に溶かした。GlcA 2mmol を重水 2.0ml に溶かした。20mmol/l FFA と 20mmol/l GlcA 各 5.0ml と、両者の混合物をオートクレーブ(ヤマト科学(株)、SP300F)で加熱した(121°C、1h)。加熱後の液をエバポレーターで蒸発乾固した後、二度重溶媒置換した。FFA の加熱サンプルには重 DMSO、その他サンプルには重水を用いた。

サンプルそれぞれの  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$  NMR を測定した。スペクトルの検出はフーリエ変換式の JEOL JNM-400 (日本電子(株))を用いた。

### 第三節 結果と考察

#### 1. 5-formyl-2-furancarboxylic acid およびグルクロン酸反応物による褪色の程度

これまでの実験から FFA と GlcA による着色が褪色に対して重要であることが示唆されたので、FFA と GlcA のどちらの影響が大きいかわかるために、FFA と GlcA の混合比を変えて紙に添加し、褪色に与える影響を調べた。

図 3-10 に、FFA の添加量を一定とし、GlcA の添加量を変えた場合と、逆に GlcA の添加量を一定として FFA の添加量を変えて紙に添加し、加速劣化させた場合の  $\Delta b^*$  を示す。

FFA と GlcA が単独の場合は  $\Delta b^*$  に差があるが、FFA と GlcA が共存すると、存在比が 1:0.5、1:1、1:2 と異なる場合でも両者を合わせたモル数が等しければ、 $\Delta b^*$  は同等となり、FFA と GlcA の比率よりも総量の影響が大きかった。

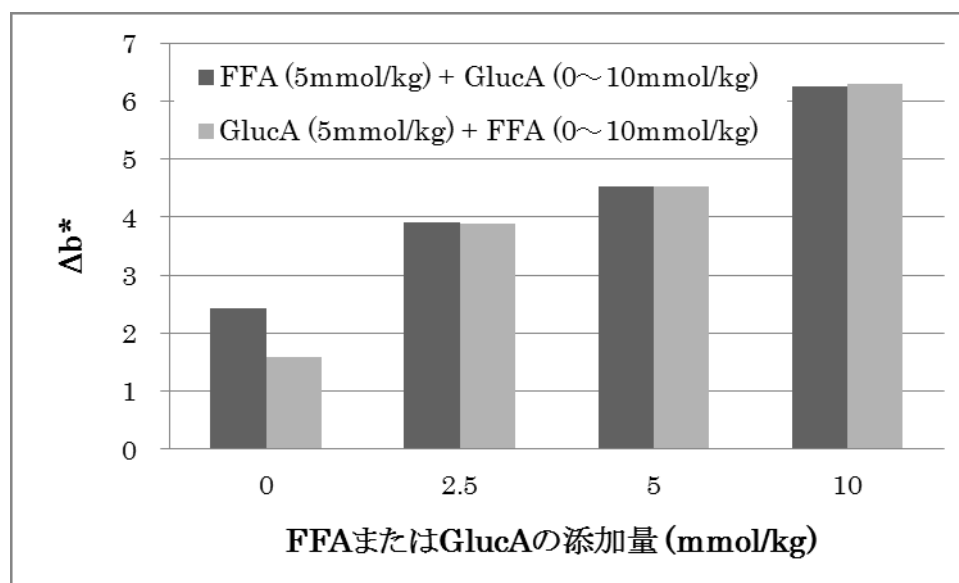


図 3-10 FFA および GlcA 添加量が褪色に与える影響

## 2. 5-formyl-2-furancarboxylic acid およびグルクロン酸反応物の紫外吸収スペクトルによる分析

FFAとGlcAの反応物の分析として、まず、FFA水溶液および、GlcA水溶液を単独で加熱したサンプルと、FFAとGlcAを混合加熱したサンプルの吸光度、そして、褪色したLBKP手抄き紙の水抽出物の吸光度をそれぞれ測定した。

各サンプルの紫外吸収スペクトルを図3-11に示す。FFAとGlcAを混合加熱したサンプルの吸光度は、FFA単独、またはGlcA単独の加熱物の吸光度を重ね合わせたように見え、FFAとGlcAが共存することで新たに形成する着色物として、特徴となるピークは検出されなかった。

手抄き紙の水抽出物の吸光度もまたFFA単独、またはGlcA単独の加熱物の吸光度を重ね合わせたように見え、着色物に関する情報は得られなかった。

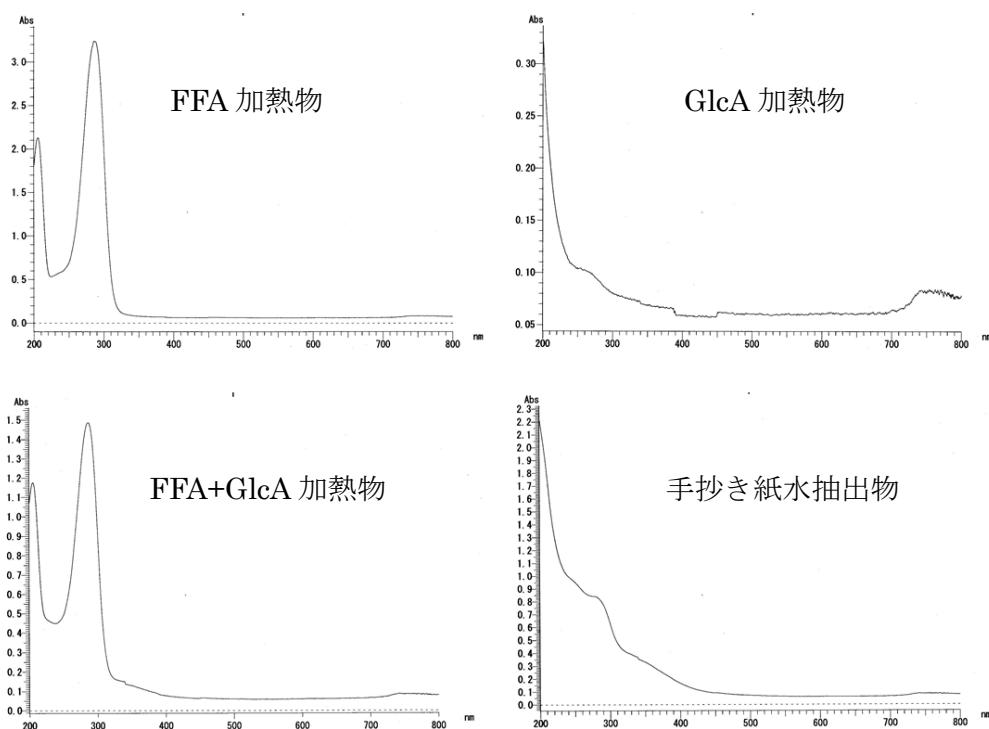


図 3-11 着色物の吸光度

### 3. 5-formyl-2-furancarboxylic acid およびグルクロン酸反応物の赤外吸収スペクトルによる分析

FFA と GlcA 単独と、FFA と GlcA 水溶液の混合加熱物を FT-IR にて分析した。結果を図 3-12 に示す。2000~4000 $\text{cm}^{-1}$  の範囲では、FFA に特徴的な 3100 $\text{cm}^{-1}$  付近のピークが GlcA と混合加熱することで、消失したように見える。それ以外は大きな変化は認められなかった。また、1700~1800 $\text{cm}^{-1}$  付近に FFA と GlcA 単独にはないピークがあることから、FFA と GlcA 単独とは異なる物質が生成していることが示唆された。

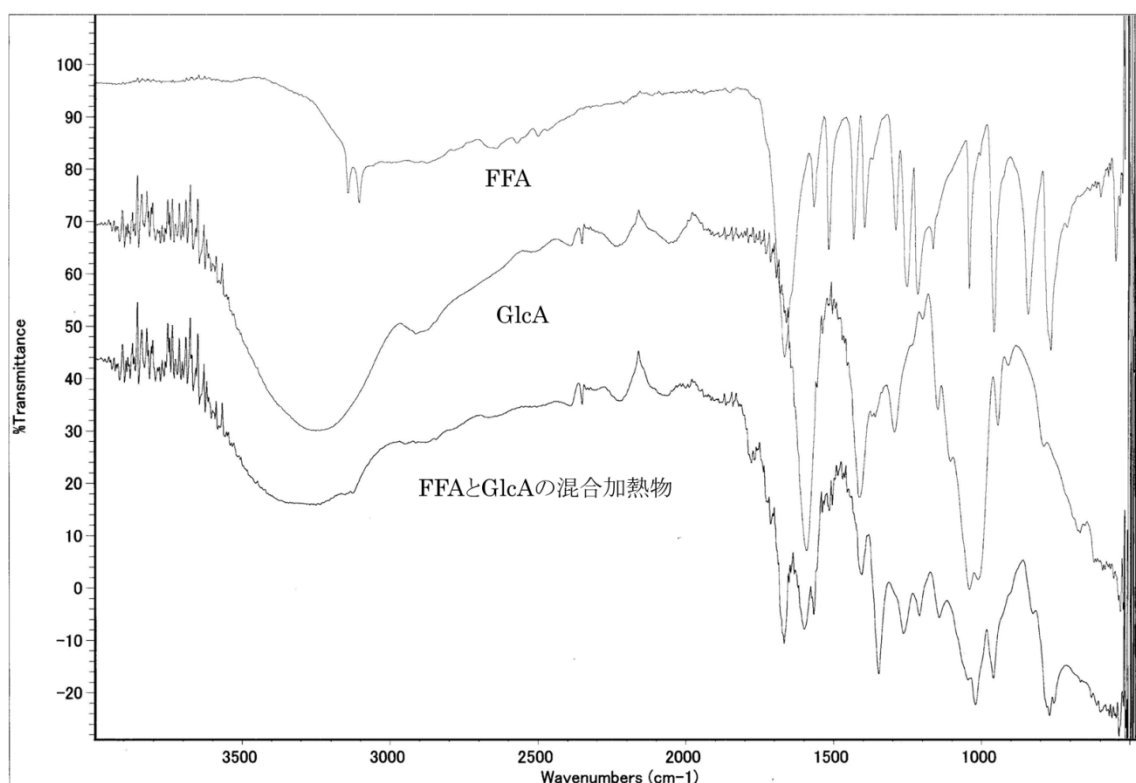


図 3-12 赤外吸収スペクトル

4. 5-formyl-2-furancarboxylic acid およびグルクロン酸反応物の NMR スペクトルによる分析

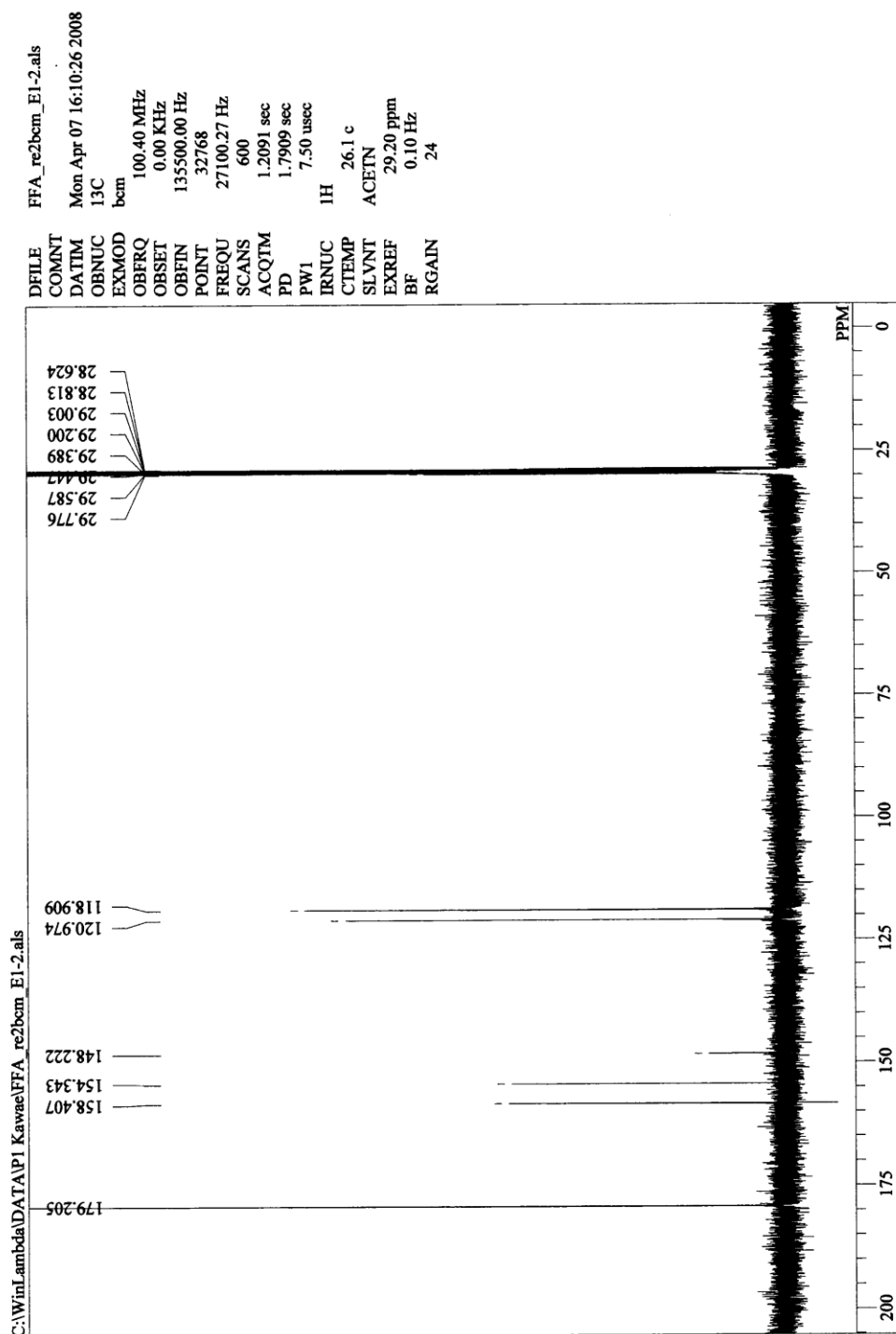


図 3- 13 に FFA の  $^{13}\text{C}$  -NMR スペクトルと、

図 3- 14 に FFA を加熱したサンプルの  $^{13}\text{C}$  -NMR スペクトルを示す。FFA を単独で加熱した場合、重溶媒の差で若干ピークにシフトが見られたが、構造は変わっていない。H-NMR から構造は変わらないと判断された。一方、GlcA については、図 3- 15 に GlcA の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルと、図 3- 16 に GlcA を加熱したサンプルの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示すが、非加熱の GlcA と加熱した GlcA では構造が異なることが示唆された。

次に、図 3- 17 に FFA と GlcA を混合して加熱したサンプルの  $^{13}\text{C}$  -NMR スペクトルを示す。図 3- 13 と

図 3- 14 に見られる FFA の C1、C2、C5 とと思われるピークと、図 3- 16 における低磁場 (22~38ppm) 側のピークが消失していることから、FFA と GlcA を混合して加熱したサンプルの構造は、FFA、および FFA と GlcA それぞれを単独で加熱したサンプルとは異なることが示唆された。FFA と GlcA が反応し、単独の加熱物とは異なる構造となることが、前章で示された FFA と GlcA の相互作用による着色に影響を及ぼすものと思われ、この反応が褪色に対して重要と考えられた。

図 3- 18 に FFA と GlcA を混合して加熱したサンプルの C-H 二次元 NMR スペクトルを示す。H-NMR における水素の数とピークの位置、および形状から、9.5ppm 付近のピークが FFA のアルデヒド基であり、4.6ppm と 5.2ppm 付近のピークが GlcA のアルデヒド基であると考えられ、これに対応する  $^{13}\text{C}$  -NMR スペクトルから、FFA と GlcA のアルデヒド基のピークは混合加熱しても消失していない。また、GlcA の  $^{13}\text{C}$  -NMR スペクトルにおいて C6 位のピークがある同じ磁場範囲 (176~179ppm) に、FFA と GlcA 混合加熱物の  $^{13}\text{C}$  -NMR スペクトルにおいても 2 本のピークがある。これらについて同定はできておらず、NMR の結果から化合物の構造について確証を得ることは難しいが、我々は、FFA のカルボキシル基と GlcA の水酸基が加熱によって反応し、エステル結合し、着色物が形成するのではないかと推定した。この観点から IR のデータ (図 3- 12) を見てみると、FFA と GlcA を混合加熱物に見られる 1700~1800  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは C=O 結合によるものと考えられることも可能であり、この推定の裏付けには不十分なものの、否定するものでもない。

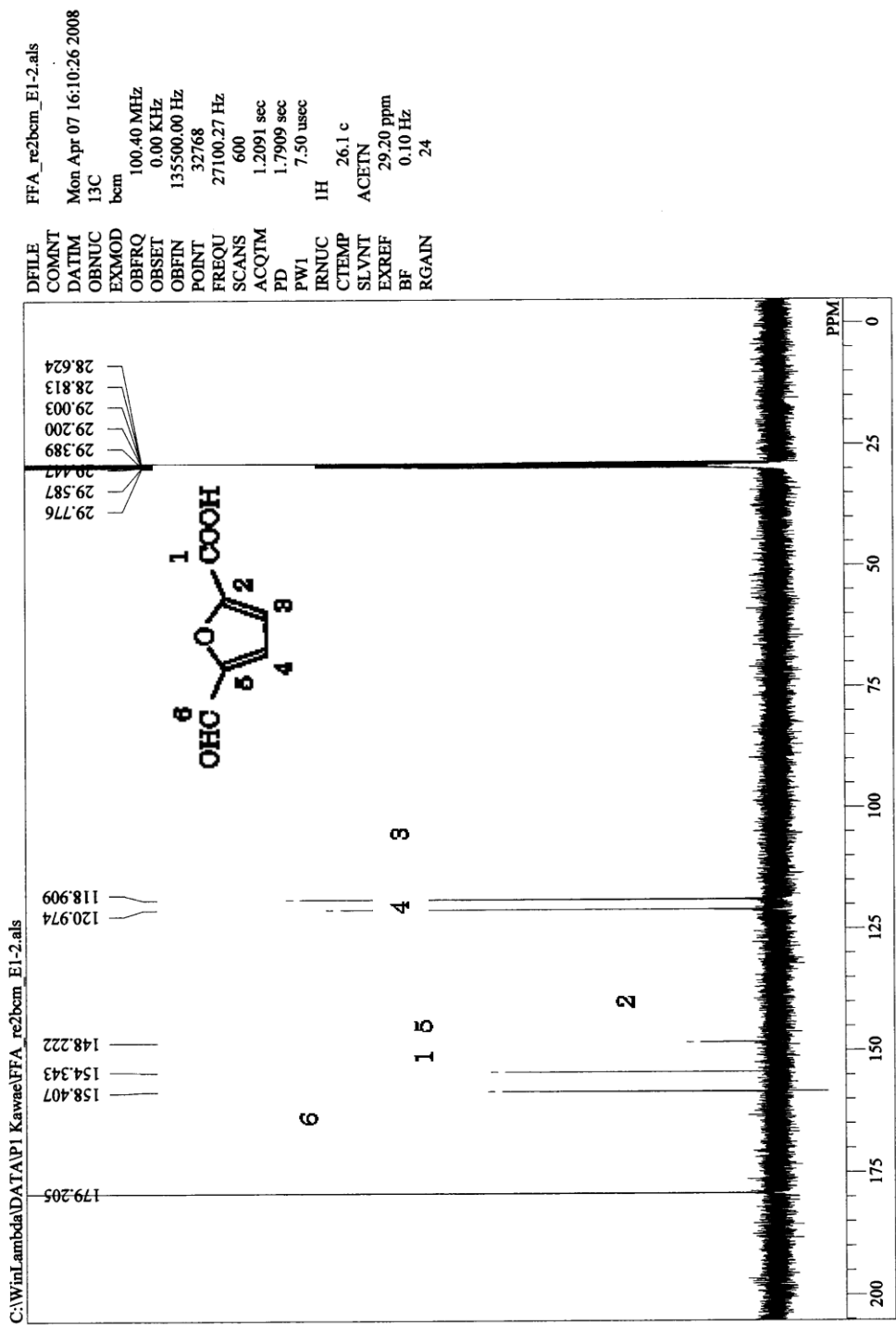


図 3-13 FFA の <sup>13</sup>C-NMR スペクトル



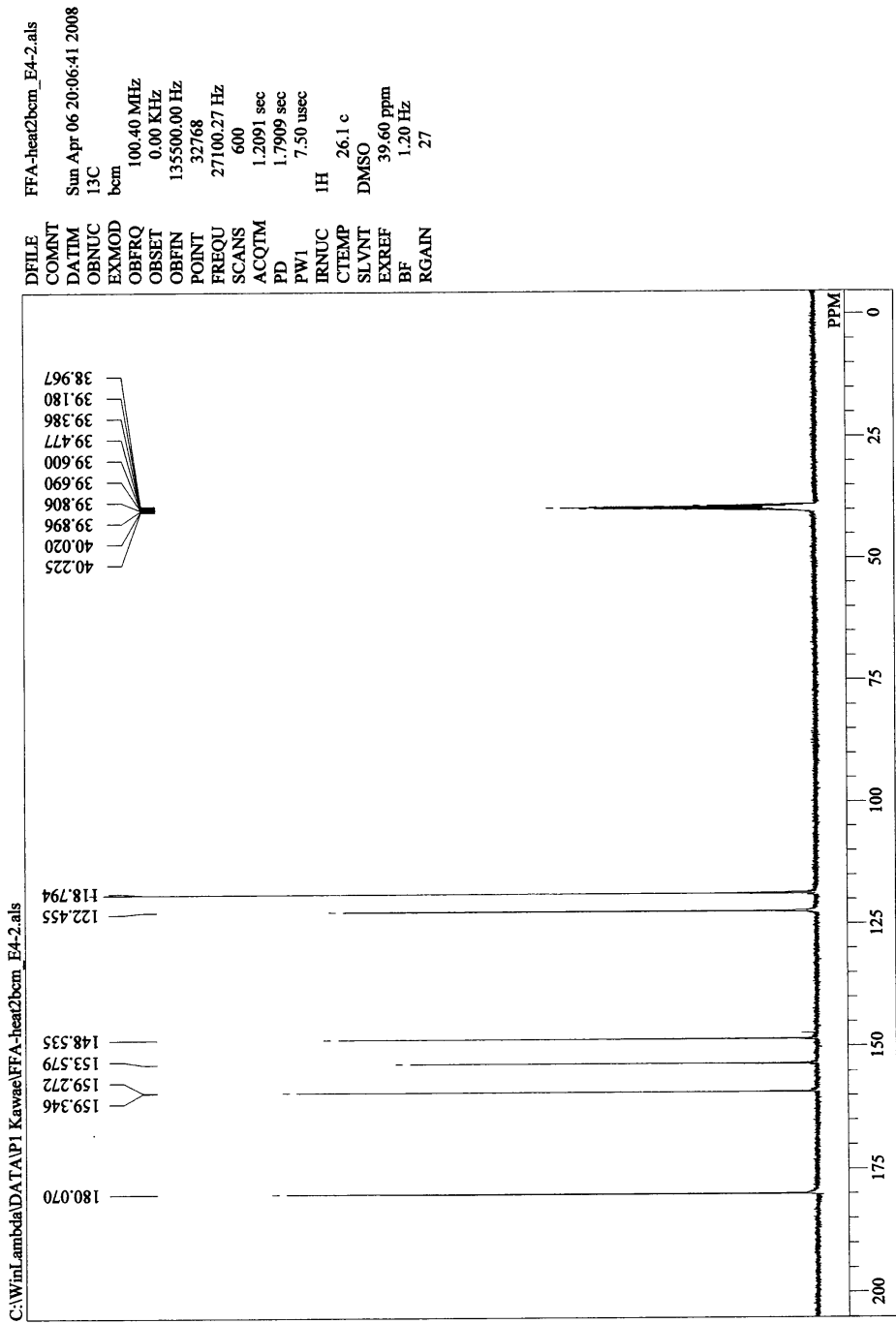


図 3- 14 FFA 加熱物の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル

DFILE GlucA2bcm\_E2\_FT.als  
 COMINT  
 DATIM Sat Apr 05 03:01:04 2008  
 OBNUC 13C  
 EXMOD bcm  
 OBFREQ 100.40 MHz  
 OBSET 0.00 KHz  
 OBFIN 135500.00 Hz  
 POINT 32768  
 FREQU 27100.27 Hz  
 SCANS 600  
 ACQTM 1.2091 sec  
 PD 1.7909 sec  
 PW1 7.50 usec  
 IRNUC 1H  
 CTEMP 25.7 c  
 SLVNT D2O  
 EXREF 77.00 ppm  
 BF 1.20 Hz  
 RGAIN 28

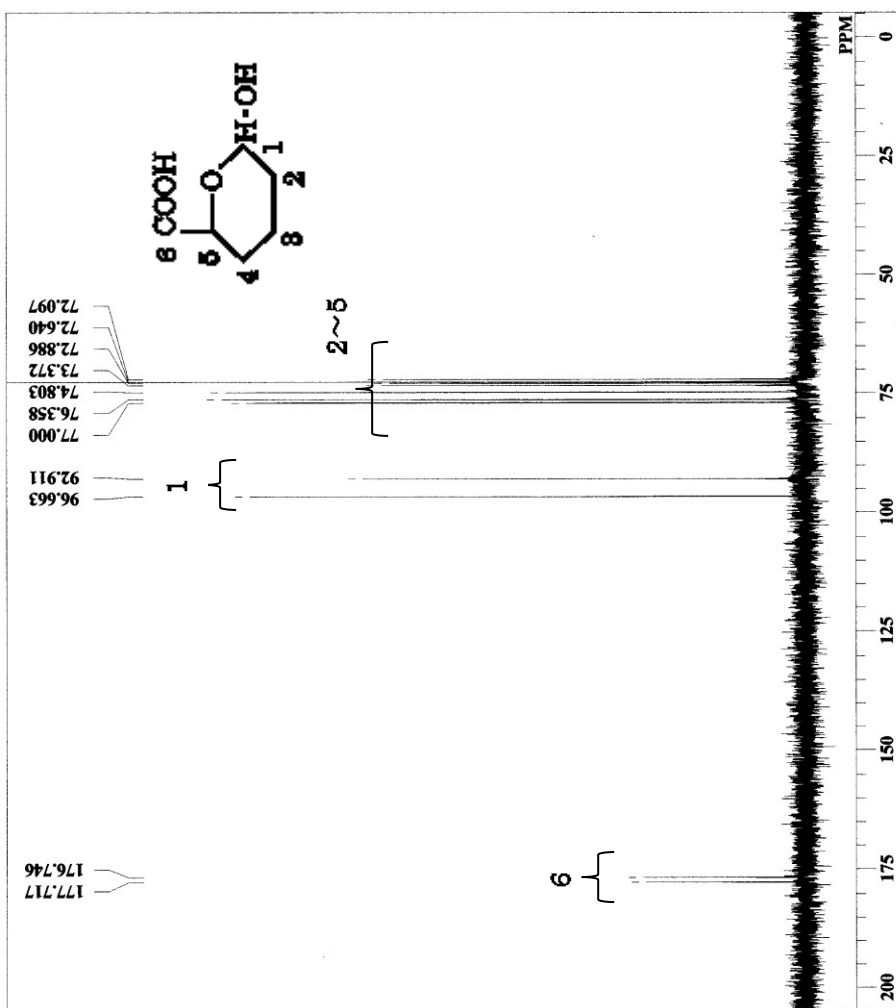


図 3-15 GlcA の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル

DFILE GlucA-heat2bcm\_E3\_FT  
 COMINT  
 DATIM Sat Apr 05 23:34:44 2008  
 OBNUC 13C  
 EXMOD bcm  
 OBFREQ 100.40 MHz  
 OBSET 0.00 KHz  
 OBFIN 135500.00 Hz  
 POINT 32768  
 FREQU 27100.27 Hz  
 SCANS 600  
 ACQTM 1.2091 sec  
 PD 1.7909 sec  
 PW1 7.50 usec  
 IRNUC 1H  
 CTEMP 26.1 c  
 SLVNT D2O  
 EXREF 77.00 ppm  
 BF 1.20 Hz  
 RGAIN 28

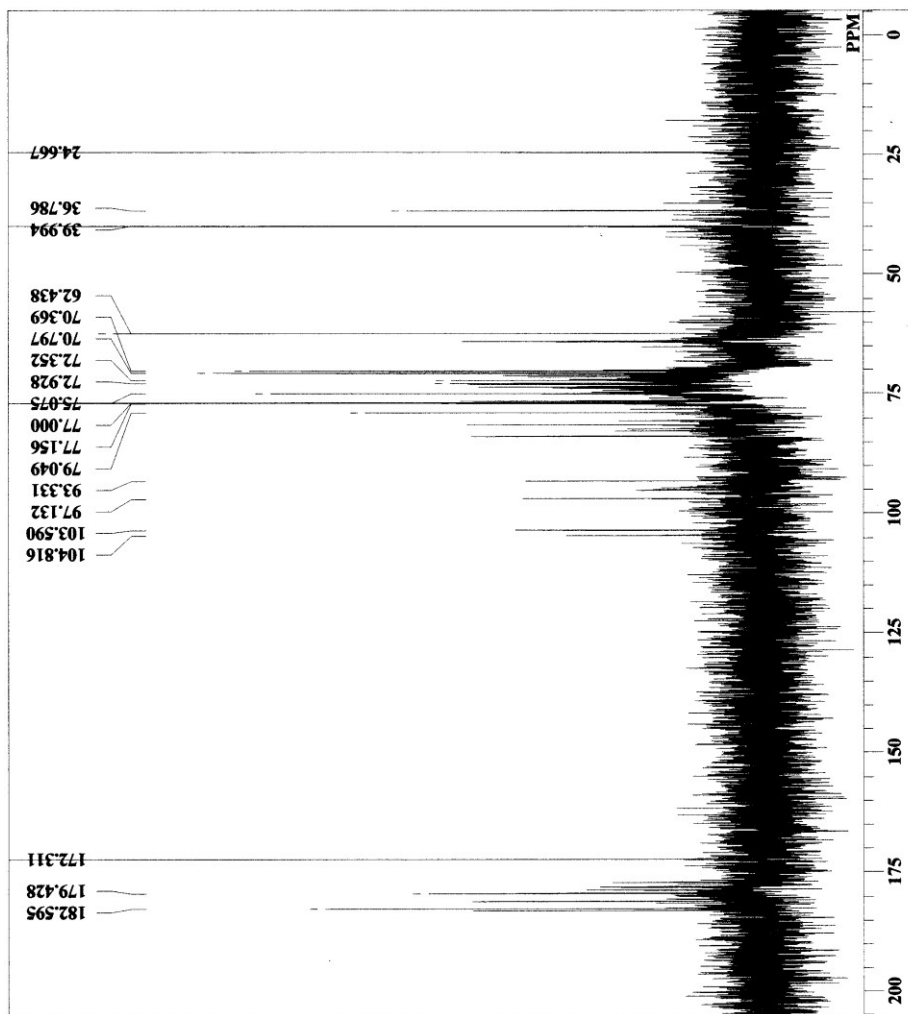


図 3-16 GlcA 加熱サンプルの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル

DFILE FFA+GlcA\_heated-2.at  
 COMNT FF+Gluconic acid  
 DATIM Fri Aug 22 08:15:09 2003  
 OBNUC 13C  
 EXMOD bcm  
 OBFREQ 100.40 MHz  
 OBSET 130.00 KHz  
 OBFIN 5500.00 Hz  
 POINT 32768  
 FREQU 27100.27 Hz  
 SCANS 1024  
 ACQTM 1.2091 sec  
 PD 1.7909 sec  
 PW1 6.00 usec  
 IRNUC 1H  
 CTEMP 25.9 c  
 SLYNT D2O  
 EXREF 67.40 ppm  
 BF 0.12 Hz  
 RGAIN 29

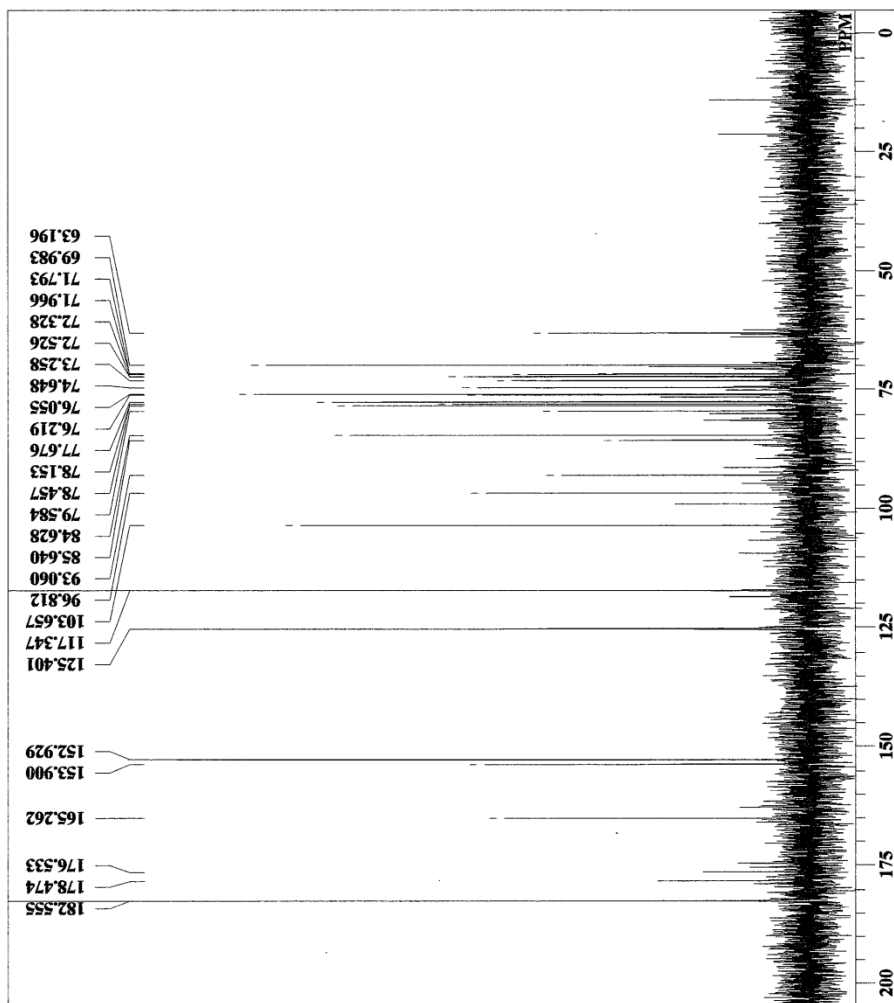


図 3-17 FFA と GlcA 混合加熱サンプルの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル

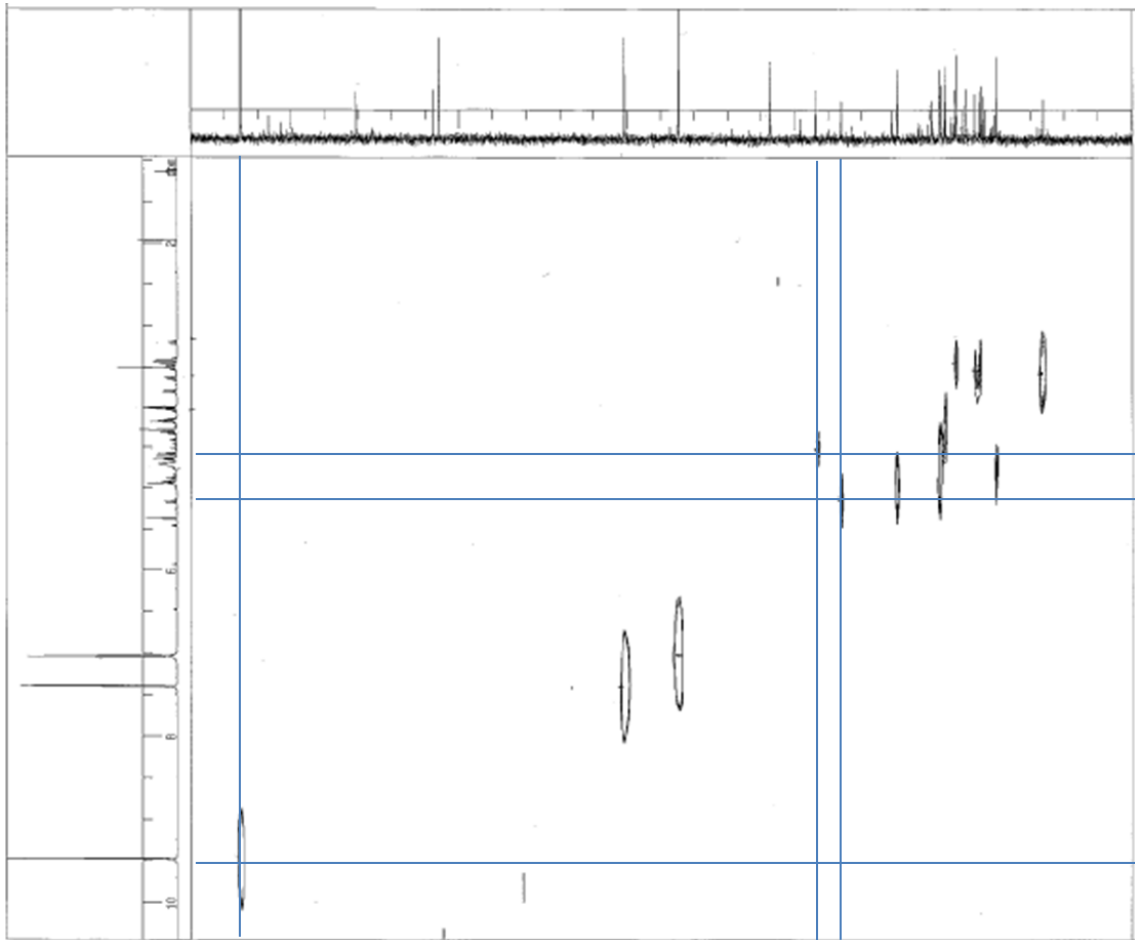


図 3- 18 FFA と GluA の混合加熱物の C-H 二次元 NMR スペクトル

#### 第四章 本編のまとめ

無塩素漂白パルプから成る酸性紙では、残留した HexA が酸によって分解し、FA と FFA が生成する。FA とパルプ中の Fe(III) による呈色と、FFA によるその後の反応が褪色に大きく影響を及ぼすことが示唆された。FFA の反応相手として、酸性糖 (GlcA、GalA) が影響する可能性があり、GlcA と FFA の相互作用が特に大きく、これらの反応が褪色に対して重要であると考えられた。反応機構の推定としては、FFA のカルボキシル基と GlcA の水酸基が反応し、エステルが形成されるのではないかと考えた。

## 第四編

### 褪色抑制剤による褪色抑制法の検討

## 第一章 褪色抑制剤の探索

### 第一節 緒言

前編における検討から、FFA と GlcA の反応が褪色へ強く影響を及ぼすと考えられ、特に FFA のカルボキシル基と GlcA の水酸基が反応すると推定されたので、これら官能基を他の化合物と反応させ、且つ反応物による着色の程度が小さければ、褪色を抑制できる可能性があると考えた。そこで、カルボキシル基をアミノ基と反応させてアミド結合を形成させる方法と、水酸基と反応させてエステル結合を形成させる方法について検討した。



## 第二節 実験

### 1. 濾紙を用いたモデル実験系

#### 1-1. 酸性濾紙の調製

濾紙(アドバンテック No.2)を硫酸水に浸し、風乾して紙面 pH4.5 の酸性濾紙を調製した。

#### 1-2. 褪色抑制剤として検討した薬品

アミノ基やカルボキシル基といった官能基を持つ製紙用薬品として、使用したものを表 4-1 に示す。

表 4-1 製紙用薬品

主構造	販売元	商品名	表記名
ポリビニルアミン	星光 PMC(株)	CF-VSH	PVAm
ポリアクリルアミド	ハイモ(株)	DR-1200H	PAM-1
	星光 PMC(株)	DS4356	PAM-2
CMC (carboxyl methyl cellulose)	第一工業製薬(株)	セロゲン A	CMC-1
		450A	CMC-2

アミノ基を持つ低分子の化合物としては、グルコサミン塩酸塩、ガラクトサミン塩酸塩、メチルアミン塩酸塩(全て和光純薬工業(株)製)を、

アミノ酸としては、アラニン(Ala)、アルギニン(Arg)、イソロイシン(Ile)、グルタミン(Gln)、システイン(Cys)、セリン(Ser)、トレオニン(Thr)、バリン(Val)、ヒスチジン(His)、プロリン(Pro)、メチオニン(Met)、リシン(Lys)(全てL型、関東化学(株)製)を用いた。

カルボキシル基を持つ低分子の化合物としては、酒石酸とマロン酸(共に和光純薬工業(株)製)を用いた。

### 1-3. 薬品の添加と加速劣化試験

製紙用薬品については、何れか一種を対パルプ 1.0 重量%分取し、濃度 20mmol/l の FFA0.1ml、および濃度 20mmol/l の GlcA0.1ml と混合し、イオン交換水を加えて 3ml とし、酸性濾紙に含浸させた。FFA の添加量は、LBKP 中の HexA 相当量(10mmol/kg)から、FFA の添加量が 1mmol/kg となるようにし、GlcA の添加量は FFA と同モル数となるようにした。また、製紙用薬品については、薬品中にどの程度官能基が含まれているのか不明なものもあったので、効果の有無を確認するために、経済性は考慮せずに過剰となるように設定した。

アミノ基を持つ低分子化合物とカルボキシル基を持つ低分子化合物については、それぞれ濃度 20mmol/l に調整し、0.3ml 分取した。濃度 20mmol/l の FFA と、濃度 20mmol/l の GlcA 各 0.3ml と混合し、蒸留水を加えて 3.0ml とし、酸性濾紙に含浸させた。

薬品を含浸させた濾紙を風乾後、恒温恒湿槽に入れて、温度 80°C、相対湿度 65%にて 24h 加速劣化処理した。

製紙用薬品、アミノ化合物、カルボン酸を添加しないで同様の操作を行ったサンプルをブランクとした。

加速劣化処理前後の  $b^*$  値を JIS P8152 に従って測定し、その差から  $\Delta b^*$  を求めた。

## 2. 高銅価広葉樹クラフトパルプを用いた実験系

### 2-1. 銅価の高いLBKPの調製

褪色が起こり易いパルプを調製する目的で、HexA 量が多い LBKP、即ち銅価が高い LBKP をラボで調製した。原料には工場製 LOKP を用い、多段漂白シークエンス、漂白時間、薬品添加率は表 4-2 に従った。漂白温度は 70°C とした。得られた LBKP の白色度は 84.2 ISO%、銅価は 4.0 だった。白色度の測定は ISO 3688 に、銅価の測定は、ISO 302 に従った。

表 4-2 D-ECF 漂白の条件

漂白段	D0	P	D1
時間 min	40	120	120
薬品	ClO <sub>2</sub>	NaOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub>
薬品添加率 %	0.35	1.0 / 0.5	0.2

### 2-2. 酸性手抄き紙の調製

LBKP 絶乾 2.00g をイオン交換水 2l に分散し、硫酸アルミニウムを 1.2% 添加し、酸性手抄き紙を調製した。手抄き用の水には硫酸を加え、抄紙 pH を 4.5 とした。手抄き紙の調製は、ISO 5269 に従った。

### 2-3. 褪色抑制剤として検討した薬品

カルボキシル基を持つ低分子化合物として、クエン酸一水和物、無水酒石酸、無水リンゴ酸、無水琥珀酸、無水グリコール酸、無水乳酸、50% グルコン酸溶液、無水マロン酸、無水イタコン酸、クエン酸三ナトリウム二水和物（無水琥珀酸は関東化学（株）製、それ以外は全て和光純薬工業（株）製）を用いた。

#### 2-4. 薬品の添加と加速劣化試験

上記抗酸化剤またはカルボン酸化合物の何れか一種を対パルプ 5.0%分取し、蒸留水 3.0ml に溶解させ、プラスチックトレイに入れた。酸性手抄き紙を浸して試薬を含む液のほぼ全量を吸収させ、風乾した。この実験では、経済性よりも各試薬に褪色抑制効果があるかどうかを確認することを優先し、抗酸化剤またはカルボン酸化合物を通常の製紙工程で使用する薬品よりも過剰となるように添加した。紙サンプルを恒温恒湿槽に入れて、温度 80℃、相対湿度 65%にて 24h 加速劣化処理した。

製紙用薬品とアミノ化合物を添加しないで同様の操作を行ったサンプルをブランクとし、加速劣化処理前後の  $b^*$  値を JIS P8152 に従って測定し、その差から  $\Delta b^*$  を求めた。

#### 2-5. 薬品の添加率を低減した場合の影響

クエン酸一水和物と無水酒石酸の添加率を対パルプ 0.1%、0.5%、1.0%とした以外は同様の操作を行った。

#### 2-6. 高分子カルボン酸化合物の検討

高分子カルボン酸化合物として、分子量の異なるポリアクリル酸ナトリウム (PAA) 3 種 (全て和光純薬工業 (株) 製、平均分子量はそれぞれ 5,000、25,000、250,000) と CMC (第一工業製薬 (株) 製、商品名セロゲン 7A) を用い、薬品添加率を 0.5% として、同様の実験を行った。

比較実験として、薬品をしないサンプル (ブランク) とクエン酸一水和物を添加したサンプルを調製した。

### 第三節 結果と考察

#### 1. 濾紙を用いたモデル実験系

FFAとGlcAの反応を阻害する目的で、まず初めに、アミノ基やカルボキシル基といった官能基を持つ製紙用薬品について検討した。図4-1にFFAとGlcAに製紙用薬品を酸性濾紙に添加し、加速劣化させた結果を示すが、何れの薬品を用いてもブランクより $\Delta b^*$ が低減するものではなく、製紙用薬品でFFAとGlcAによる着色を抑えることはできなかった。

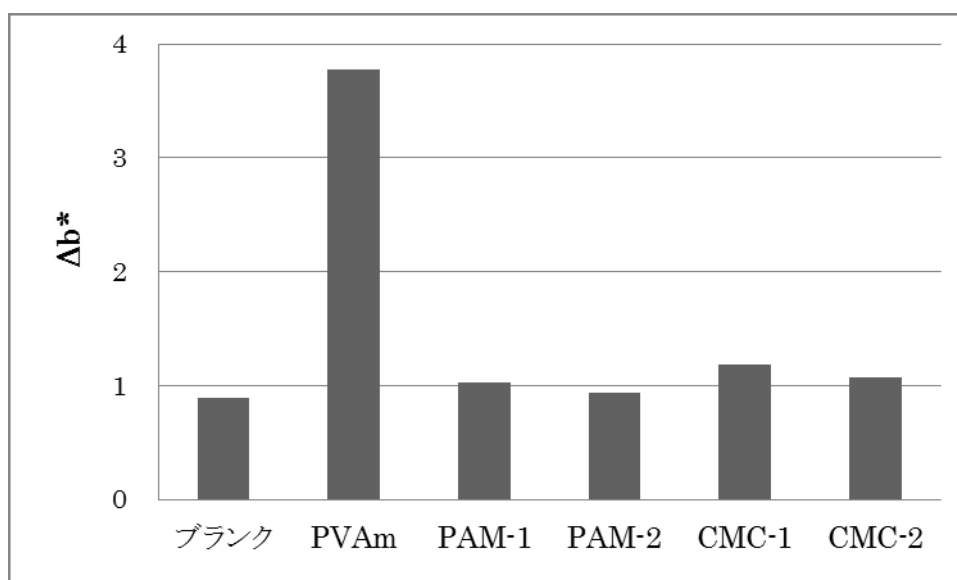


図4-1 製紙用薬品が酸性濾紙の褪色に及ぼす影響

次に、FFAとGlcAのカルボキシル基に注目した。カルボキシル基はアミノ基とアミド結合しやすいことが知られているため、GlcAと構造が似ているグルコサミンとガラクトサミン、および低分子でアミノ基を持つ化合物として、化合物としてアミノ酸とメチルアミンについて検討した。

その結果、ブランクに対しアミノ化合物を添加した紙は、おしなべて $\Delta b^*$ が大きく(図4-2)、先の製紙用薬品を用いた実験でもアミノ基を持つPVAmは、 $\Delta b^*$ を増加させる傾向があり、アミノ化合物は褪色抑制剤に適さないと考えられた。

一方、カルボキシル基を持つ化合物として酒石酸とマロン酸を使用したところブランクに対して  $\Delta b^*$  が小さくなった(図 4-3)。

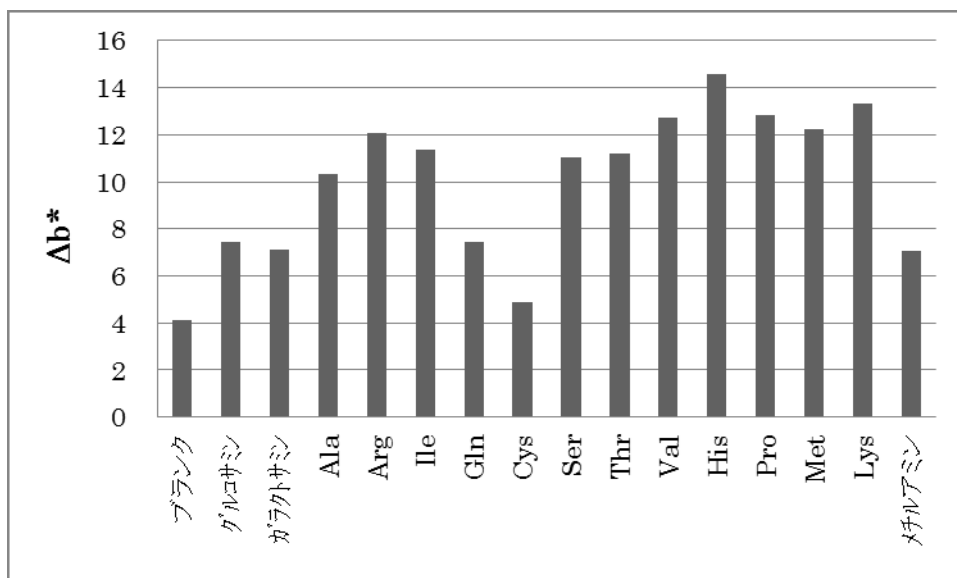


図 4-2 アミノ化合物が酸性濾紙の褪色に及ぼす影響

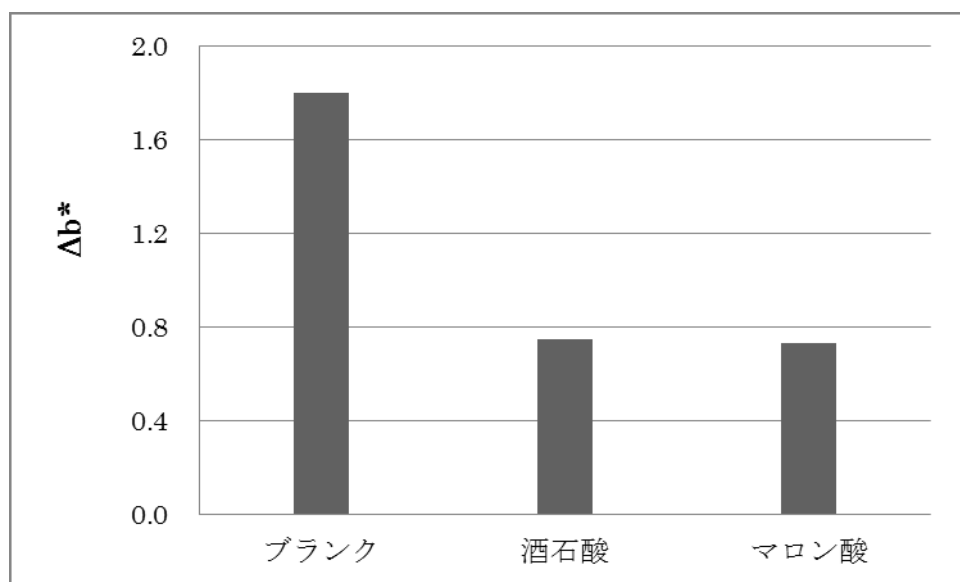


図 4-3 カルボキシル基を持つ化合物が酸性濾紙の褪色に及ぼす影響

## 2. 高銅価広葉樹クラフトパルプを用いた実験系

前項 1 では、HexA の分解物である FFA と多糖類中の GlcA のモデル化合物として FFA と GlcA を使用し、これらを酸性濾紙に添加した紙をblankとして使用したが、実験系をより実際の紙に近づけるために、高銅価 (4.0) の LBKP 手抄き紙を用いることとした。

初めに、褪色抑制剤として前項 1 で使用した製紙用薬品と酒石酸を前項 1 と同様の方法で LBKP 手抄き紙へ添加し、酸性濾紙によるモデル実験と LBKP 手抄き紙を用いた実験の整合性を確認した。

結果を図 4-4 に示す。blank に対して、PVAm を添加した LBKP 手抄き紙の  $\Delta b^*$  が小さくなり、酸性濾紙での結果と異なっていたが、PVAm を添加した LBKP 手抄き紙の pH を調べると、7.4 であり、HexA の分解が進まないため、褪色し難い可能性がある。それ以外の薬品については、酸性濾紙と LBKP 手抄き紙による褪色の傾向は同じであり、整合性が確認された。

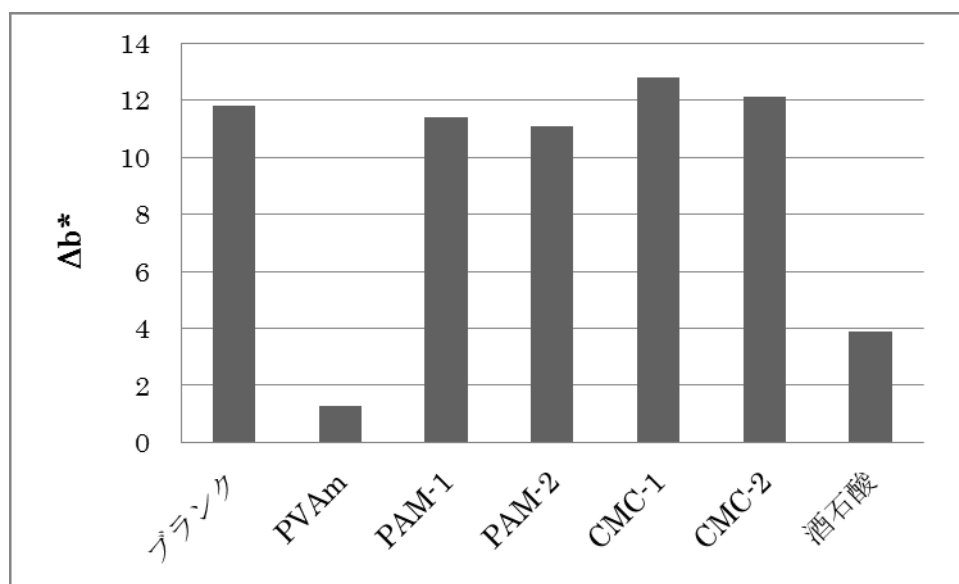


図 4-4 製紙用薬品と酒石酸が LBKP の褪色に及ぼす影響

酒石酸のような低分子のポリカルボン酸に褪色抑制効果があったので、その他の低分子カルボン酸化合物についても褪色抑制効果を調べたところ、グリコール酸と乳酸以外の低分子カルボン酸化合物に褪色抑制効果があり、クエン酸ナトリウムのようなカルボン酸化合物の塩も有効だった(図 4-5)。

図 4-6 に実験に用いた試薬の構造式を示す。マロン酸とイタコン酸といった、水酸基を持たない化合物でも褪色が抑制されたことから、褪色抑制にはカルボキシル基が関与しており、ポリカルボン酸のカルボキシル基が GlcA の水酸基と反応し、FFA と GlcA による着色を抑制しているのではないかと推測される。

ポリカルボン酸の中でグリコール酸と乳酸には褪色抑制効果がなかったことについて、これらが HexA 分解による FFA の生成を促進しているのではないかと考え、ポリカルボン酸の pKa を比較したが、褪色抑制効果の認められたポリカルボン酸の pKa (複数ある場合は最も小さい値)は 2.83~4.16 であり、グリコール酸と乳酸グルコン酸の pKa もこの範囲内であるので、pKa の観点からは HexA 分解が促進されているとは言えない(表 4-3)。グリコール酸を例外と考えると、一分子中にカルボキシル基を複数持つポリカルボン酸に褪色抑制効果があるので、カルボキシル基と GlcA の接触頻度が褪色抑制に影響していると考えられる。

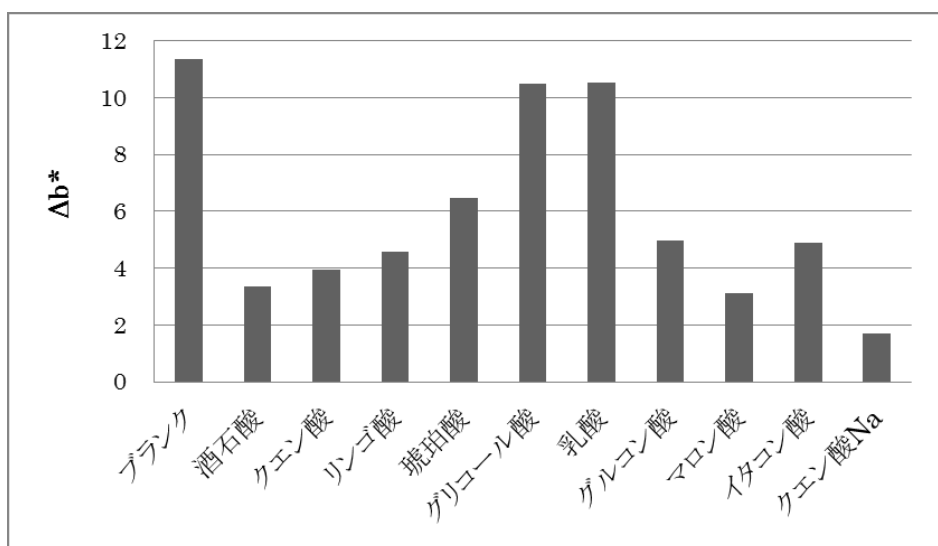


図 4-5 低分子カルボン酸化合物による LBKP の褪色抑制効果



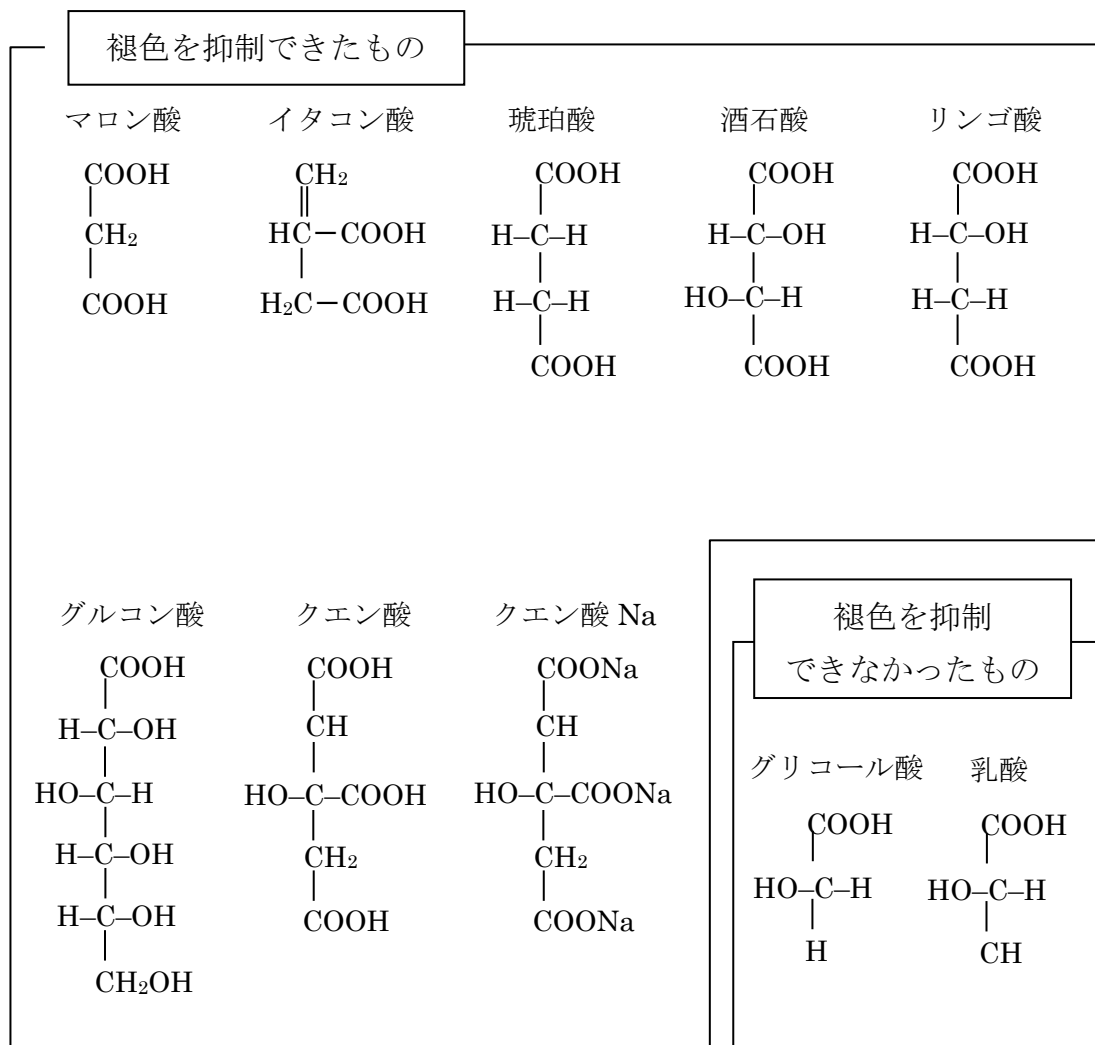


図 4-6 低分子カルボン酸化合物の構造式と褪色抑制効果

表 4-4 ポリカルボン酸の pKa

ポリカルボン酸	pKa	ポリカルボン酸	pKa
マロン酸	2.83, 5.69	グルコン酸	3.86
イタコン酸	3.85, 5.45	クエン酸	3.13, 4.76, 6.40
琥珀酸	4.16, 5.61	グリコール酸	3.83
酒石酸	2.98, 4.34	乳酸	3.79
リンゴ酸	3.40, 5.11	—	—

### 3. 薬品の添加率を低減した場合の影響

ポリカルボン酸に褪色抑制効果があることが分かったので、ポリカルボン酸を利用することが経済的に可能かどうか調べるために、褪色抑制効果が高くかつ安価なクエン酸と酒石酸を用い、薬品添加率を低減した場合の、LBKP の褪色に与える影響を調べた。

図 4-7 に、クエン酸と酒石酸の添加率と  $\Delta b^*$  の関係を示す。薬品添加率 0.1%～5.0%の範囲において、 $\Delta b^*$  は同等であり、クエン酸と酒石酸は 0.1%といった少量でも褪色が抑制され、経済的な観点からも実現性があることが分かった。

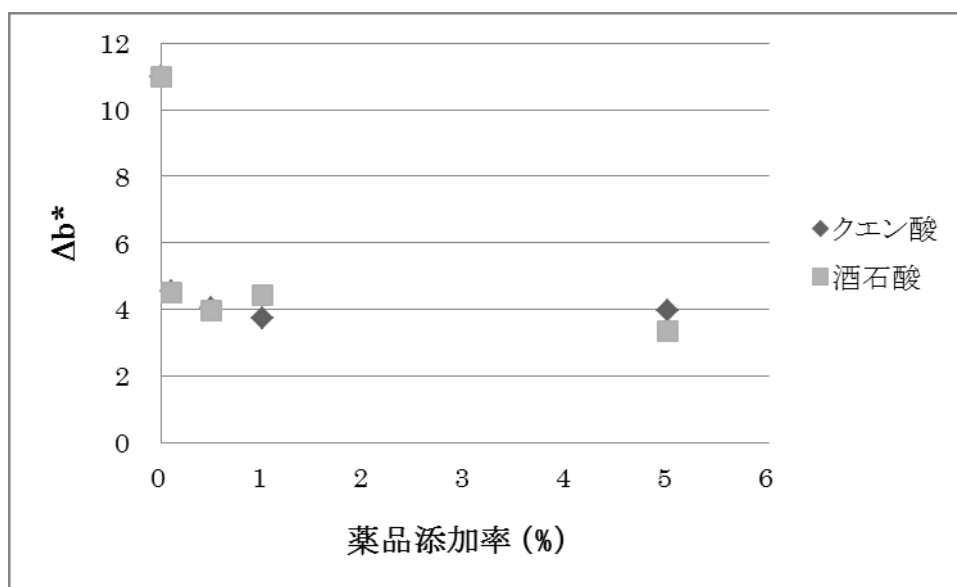


図 4-7 薬品添加率と LBKP の褪色の関係

#### 4. 高分子ポリカルボン酸の検討

分子量の影響を調べるために、分子量の異なるポリアクリル酸ナトリウムを用い、褪色抑制効果を調べた。また、高分子の CMC については、図 4- 1 で褪色抑制効果が得られなかったが、分子内にカルボキシル基を持っており、内添薬品として紙への吸着性が確認されているので、褪色抑制効果があれば、製紙工程へ導入しやすいことから、再テストした。

図 4- 8 に、クエン酸、ポリアクリル酸ナトリウム、CMC を添加した紙の  $\Delta b^*$  を示す。ブランクに対し、ポリアクリル酸ナトリウムを添加した紙の  $\Delta b^*$  は小さく、ポリカルボン酸は高分子でも褪色を抑えることが示された。しかし、ポリアクリル酸ナトリウムとクエン酸を比較すると、クエン酸を添加した紙の  $\Delta b^*$  が小さかった。分子量が小さい方が同一添加率でのカルボキシル基量が多く、分散性も優れるため、褪色抑制効果が高いと思われる。

一方、CMC を添加した紙の  $\Delta b^*$  はブランクと同等であり、褪色抑制には分子中のカルボキシル基の距離や分子の立体構造も影響すると考えられる。

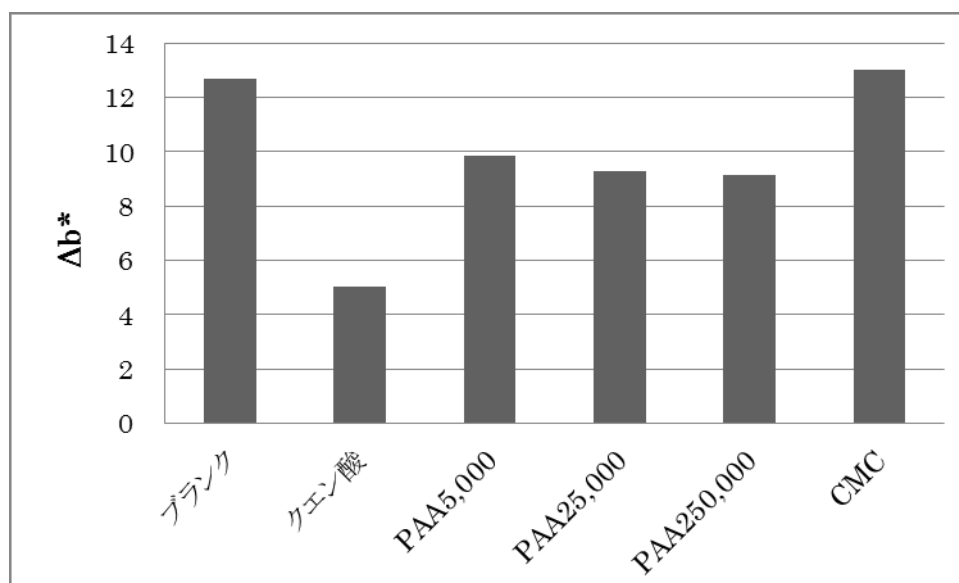


図 4- 8 分子量の異なるポリカルボン酸の褪色抑制効果

注釈: 図中 PAA 以下の値は平均分子量を示す

## 第二章 ポリカルボン酸を用いた褪色抑制法の検討

### 第一節 緒言

本章ではポリカルボン酸を紙に添加する方法を検討する。薬品を紙に含有させる方法としては、パルプを離解前に薬品処理し、薬品をパルプに結合させる方法(パルプ処理法)と、薬品をパルプに吸着させる方法(内添法)、又は薬品を紙に塗布する方法(外添法)が挙げられる。図 4- 9 と図 4- 10 にパルプの調成工程と抄紙工程の概要を再表示し、検討対象とする工程を黒い太枠で示す。

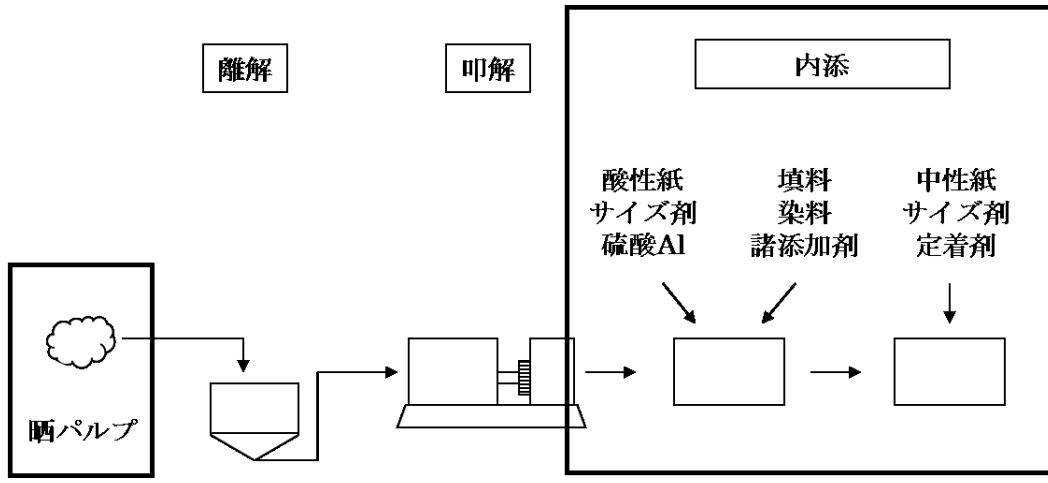


図 4-9 パルプの調成工程

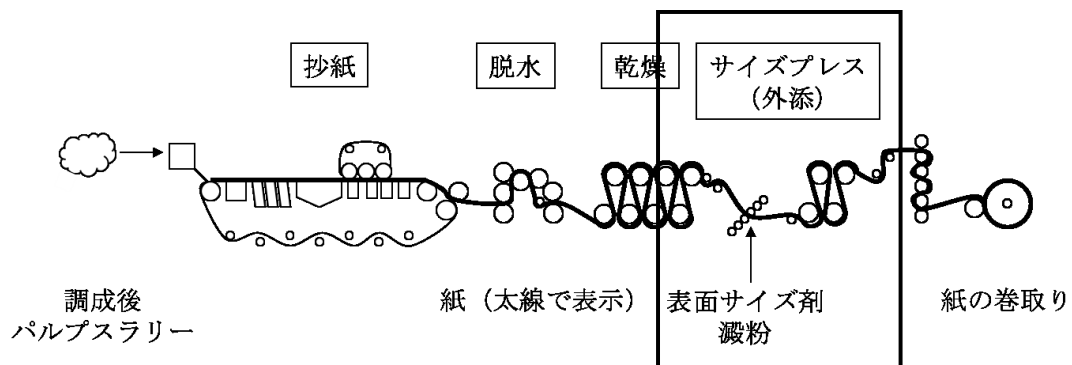


図 4-10 抄紙工程

## 第二節 実験

### 1. パルプをあらかじめ薬品処理する方法

#### 1-1. 使用原料

第四編第一章で調製した、高カップー価(4.0)LBKPを用いた。

ポリカルボン酸には、クエン酸一水和物、無水酒石酸、無水イタコン酸(全て和光純薬(株)製)を用いた。

#### 1-2. パルプのポリカルボン酸処理

LBKP 絶乾 10.0g をビニール袋に入れ、少量の水に溶解したポリカルボン酸を添加し、イオン交換水でパルプ濃度を 10% に調整した。パルプスラリーを卓上恒温水槽(柴田化学(株)、CU-85)に入れ温度 80°C で 1h、又は 4h 静置し、処理後のパルプを濾布で脱水した。

ポリカルボン酸処理では pH が低下するので、pH の影響のみを調べるために、ポリカルボン酸の代わりに硫酸を添加し、同様の実験を行った。

処理後のパルプを洗浄し、洗浄しないサンプルと比較することで、ポリカルボン酸がパルプに化学結合しているか、物理的に留まっているかを判断した。

濃度を調整後直ちに脱水したものについては処理時間 0h とした。

ポリカルボン酸の添加量は表 4-8 に示した。

パルプスラリーに薬品を添加しないで加熱したサンプルをブランクとした。

#### 1-3. 手抄き紙の調製と加速劣化試験

ポリカルボン酸処理した LBKP 絶乾 2.00g をイオン交換水 2l に分散し、硫酸アルミニウムを 1.2% 添加し、酸性手抄き紙を調製した。

手抄き用の水には硫酸を加え、抄紙 pH を 4.5 とした。

手抄き紙の調製は、ISO 5269 に従った。

モデル化合物含有紙を恒温恒湿槽に入れ、温度 80°C、相対湿度 65% にて 24h 加速劣化処理し、前後の  $\Delta b^*$  を求めた。

$b^*$  値の測定は、JIS P8152 に従った。

## 2. 内添法

### 2-1. LBKP の調製

製紙工場製 LOKP(銅価 9.2、白色度 52.0 ISO%)絶乾 120.0gを、漂白シークエンス D0-P-D1 にて多段漂白した。各漂白段での温度は 70°C、時間と薬品添加率は表 4-5 に従った。D0 段では、反応後の pH が 3.0 以下となるように硫酸を添加した。得られた LBKP の銅価は 4.0、白色度は ISO 84.2%、ろ水度は 600ml だった。

銅価の測定は、ISO 302 に従った。

白色度の測定は、ISO 3688 に従った。

ろ水度の測定は、JIS P8121 に従った。

表 4-5 漂白時間と薬品添加率

漂白段	D0	P		D1
時間 min	40	120		120
薬品	D	E	P	D
薬品添加率 %	0.35	1	0.5	0.2

### 2-2. LBKP の叩解

LBKP 絶乾 100.0gを、イオン交換水でパルプ濃度 2.0%に調整し、ナイアガラテスビーターで叩解した(叩解後のパルプのろ水度は 454ml)。

### 2-3. 使用したポリカルボン酸

ポリカルボン酸には、これまで褪色抑制効果が良好な低分子のクエン酸一水和物、無水酒石酸、無水マロン酸、無水イタコン酸を用いた。また、高分子のポリカルボン酸は分子量が大きく、電荷も大きいため、物理的および化学的に留まりやすいと考え、ポリアクリル酸ナトリウム(平均分子量 5,000、25,000、250,000 の 3 種)も使用した(試薬は全て和光純薬工業(株)製)。

## 2-4. 使用した歩留り向上剤

表 4-6 に使用した歩留り向上剤をまとめた。

表 4-6 歩留り向上剤

種類	主構造	販売元	商品名
凝結剤	p-DADMAC	荒川化学工業(株)	ATC 2-1
	ポリアミン (4 級カチオン)	荒川化学工業(株)	ATC 3-1
	PVAm	星光 PMC(株)	CF-VSH
凝集剤	PAM	ハイモ(株)	DR-1200H
澱粉	カチオン化澱粉	王子コーンスターチ(株)	P3Y エース K100
伝導度調整剤	硫酸ナトリウム	第一工業製薬(株)	硫酸ナトリウム

## 2-5. 内添試験

叩解後の LBKP 絶乾 2.00g をイオン交換水 2l に分散し、硫酸アルミニウムを 1.2% 添加して 1 分間攪拌した後、ポリカルボン酸を任意の量添加し、1 分間攪拌した。水酸化ナトリウムでパルプスラリーの pH を 4.5 に調整し、歩留り向上剤何れか一種を任意の量添加し、1 分間攪拌した。パルプスラリーをイオン交換水で 2l に希釈して、手抄きした。

手抄き紙の調製は、ISO 5269 に従った。

## 2-6. 測定

手抄き紙を恒温恒湿槽に入れて、温度 80°C、相対湿度 65% にて 24h 加速劣化処理した。加速劣化処理前後の  $b^*$  値を JIS P8152 に従って測定し、その差から  $\Delta b^*$  を求めた。



### 3. 外添法

#### 3-1. 澱粉液の調製

澱粉 2 種(王子コーンスターチ(株)製の商品名エース A とピラーY)各絶乾 200.00gを金属製ビーカーに入れて混合し、イオン交換水 3.6Lを添加し、水道水を張ったウォーターバス(柴田科学(株)、WB-10E)内に設置した。スリーワンモーター(柴田科学(株)、BL600)と温度計を投入し、アルミ箔で蓋をした。ビーカー内を攪拌しながら、液温を 90℃まで上昇させ、澱粉を膨潤させた。90℃で 30 分攪拌を続け、糊化させた。ビーカーを取り出して机上に静置し、放熱させ、澱粉液が 4kgとなるようにイオン交換水を添加した。液面に膜ができるのを予防するために、ラップフィルムを乗せ、その上から蓋をした。

あらかじめ重さを計測したアルミ皿に澱粉液を採取し、105℃の低温乾燥機(ヤマト科学(株)、DKN601)に入れて、2h 乾燥させ、乾燥前後の重量から澱粉の濃度を算出した。

#### 3-2. サイズプレス液の調製

澱粉液、表面サイズ剤(荒川化学工業(株)製、商品名ポリマロン)、ポリカルボン酸(クエン酸一水和物、またはクエン酸三ナトリウム二水和物(共に和光純薬(株)製)の固形分の重量比が表 4-7となるように混合し、希釈後の澱粉濃度が 8.0%となるようにイオン交換水を添加した。

表 4-7 サイズプレス液中の固形分の重量比

	澱粉	表面 サイズ剤	クエン酸 ナトリウム
ブランク	1.50	0.20	0.00
テスト 1			0.25
テスト 2			0.50
テスト 3		0.35	

### 3-3.手抄き紙の調製

実験 2 で調製した LBKP をラボ用ナイアガラビーターにて叩解した。

叩解後パルプ(ろ水度 506ml)絶乾 3.75g に、内添用ロジンサイズ剤(荒川化学工業(株)、商品名 SPYA50) 0.5%、カチオン化澱粉(P3Y) 0.55%、硫酸アルミニウム 0.8%、歩留り向上剤として PAM(ハイモ(株)製、商品名 DR3015) 100ppm を添加し、角型手抄き試験機を用いて手抄き紙を調製した(ISO 5269)。

### 3-4.サイズプレス

サイズプレスには卓上サイズプレス試験機を用い、手抄き紙への外添試験と、製紙工場から得た非塗工原紙(57.4 g/m<sup>2</sup>、広葉樹/針葉樹 = 80/20) への外添試験を行った。

手抄き紙のサイズプレス液は以下の通りに調製した。

澱粉と表面サイズ剤およびクエン酸三ナトリウム二水和物を固形分濃度が 1.50 : 0.20 : 0.00~0.60 となるように混合し、サイズプレス前後の紙の重さの差とサイズプレス液中の澱粉濃度から、澱粉の塗工量が 1.50 g/m<sup>2</sup> となるように液の希釈量を調整した。

サイズプレスの後には、シリンダードライヤーで紙を乾燥した。

非塗工原紙の外添試験には、実験 3-2 で調製したサイズプレス液を用い、澱粉の塗工量が 1.50 g/m<sup>2</sup> となるようにサイズプレス液の濃度を調整し、サイズプレスした。

### 3-5.測定

サイズプレス後の手抄き紙を恒温恒湿槽に入れて、温度 80℃、相対湿度 65% にて 24h 加速劣化処理した。加速劣化処理前後の b\* 値を JIS8152 に従って測定し、その差から Δb\* を求めた。

サイズプレス液の粘度は、JIS Z8803、8 に記載の単一円筒形回転粘度計を用いて測定した。

液の pH の測定は、JIS Z8802 に従った。

紙厚と紙の密度の測定は、JIS P8118 に従った。

紙の米坪の測定は、JIS P8124 に従った。

紙の引き裂き強さの測定は、JIS P8116 に従った。

紙の引張り強さの測定は、JIS P8116 に従った。

紙の層間強度の測定は、JIS P8116 に従った。

ステキヒトサイズ度の測定は、JIS P 8122 に従った。

### 第三節 結果と考察

#### 1. パルプをあらかじめ薬品処理する方法

表 4-8 に LBKP を種々の条件にてポリカルボン酸処理した結果を示す。

ポリカルボン酸の添加率は、経済的に実現性のある量として 0.5%と、経済性は考慮せず、効果があるかどうかを見極めるために高添加量として 5%に設定した。

クエン酸を使用した場合、処理時間が長い程、又はクエン酸の添加率が高い程、 $\Delta b^*$ が小さくなる傾向があったが、パルプを洗浄するとその効果がなくなった。クエン酸はパルプに吸着し、処理時間が延びる程、パルプ内部に浸透して吸着量が増えるが、洗浄すると水側に溶け出すものと思われ、化学結合させることはできなかった。

酒石酸とイタコン酸を用いた場合も傾向は同じだった。

表 4-8 パルプのポリカルボン酸処理条件と褪色性

薬品	薬品添加率 %	時間 h	洗浄回数 回	処理後の pH	$\Delta b^*$
ブランク	—	1	0	-	10.8
		4	0	6.9	10.5
硫酸	—	4	0	5.4	8.7
			1	5.4	8.9
クエン酸	0.5	1	0	5.1	9.5
		4		5.2	7.9
		1	1	5.2	10.3
	5.0	0	0	3.6	6.7
		4		3.7	3.4
		4	2	3.6	7.7
酒石酸	0.5	1	0	4.7	9.6
		4		4.7	7.0
		1	1	4.6	10.1
	5.0	0	0	3.4	7.6
		4		3.5	4.5
		4	2	3.4	7.6
イタコン酸	5.0	4	1	3.6	8.1
			0	3.7	7.1

## 2. 内添法

ポリカルボン酸を紙に含有させる方法として、内添法(薬品とパルプ繊維間に吸着させる方法)を検討した。

まず、負電荷を持つパルプ繊維に正電荷を持つ硫酸アルミニウムを添加し、その後、負電荷を持つポリカルボン酸を添加して、アルミニウムイオンを介してパルプにポリカルボン酸を定着させることを試みた。ポリカルボン酸の添加量は、経済性よりも効果の有無を判断することを優先し、5.0%とした。

LBKP 手抄き紙(ブランク)に対し、ポリカルボン酸を内添した紙の  $\Delta b^*$  を図 4-11 に示す。ポリカルボン酸を内添した紙は全てブランクよりも  $\Delta b^*$  が小さく、低分子ポリカルボン酸の中では、クエン酸と酒石酸、及びマロン酸を添加した紙の  $\Delta b^*$  が特に小さく、この傾向は含浸法による褪色抑制結果と同様だった。また、高分子ポリカルボン酸では、分子量が大きいもの程  $\Delta b^*$  が小さく、分子量が大きいことでパルプに留まり易かったと思われる。

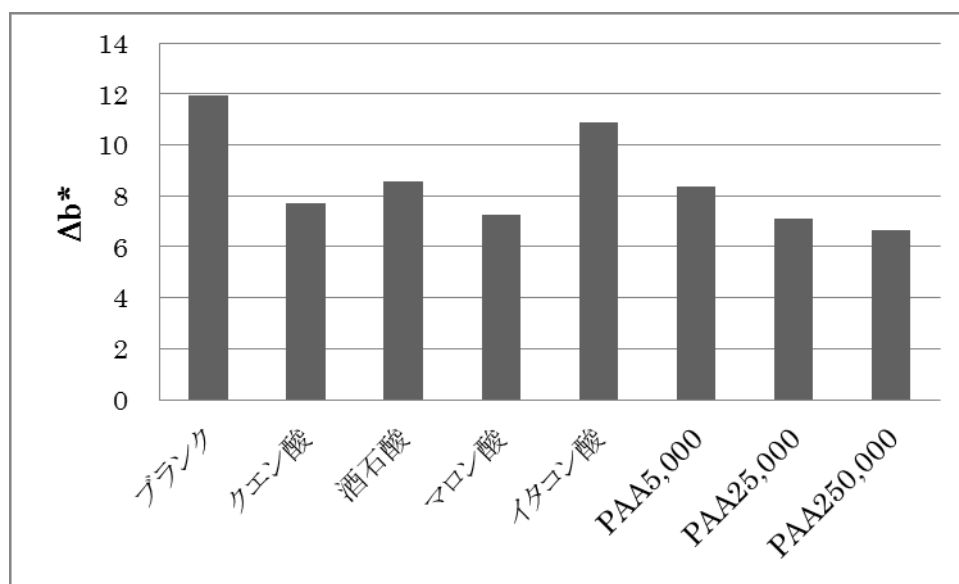


図 4-11 ポリカルボン酸内添による褪色抑制効果

注釈: 図中 PAA 以下の値は PAA の平均分子量を示す

次に、クエン酸の添加率を減らした影響を調べたところ、クエン酸添加率が低くなるにつれて、 $\Delta b^*$ は大きくなったため、クエン酸の添加率を5.0%より下げることができないと判断された(図4-12)。

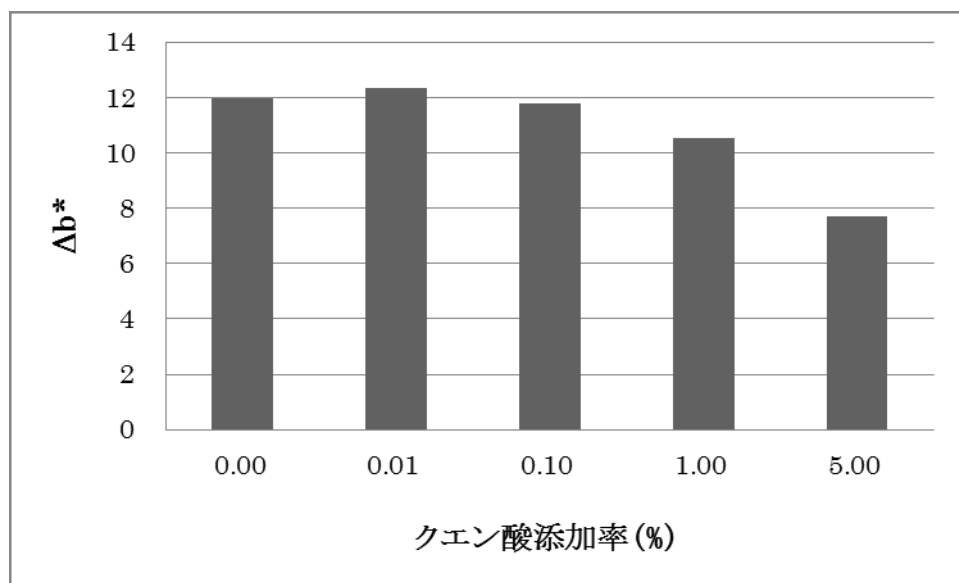


図4-12 クエン酸添加率と褪色抑制効果

クエン酸の歩留りを上げるために、カチオン化澱粉や、凝集剤、凝結剤といった歩留り向上剤を併用して、内添試験を行った。

結果を図 4-13 に示す。パルプに硫酸アルミニウムとクエン酸を添加したサンプルに対し、歩留向上剤を併用しても  $\Delta b^*$  は低減しなかった。クエン酸を電氣的に留めることや、凝結や凝集させて留めることは難しいと思われる。

以上から、クエン酸を内添する場合は薬品添加率が 5.0% 以上必要であり、これは現実的な方法とは言えないため、クエン酸は内添に適さないと判断された。

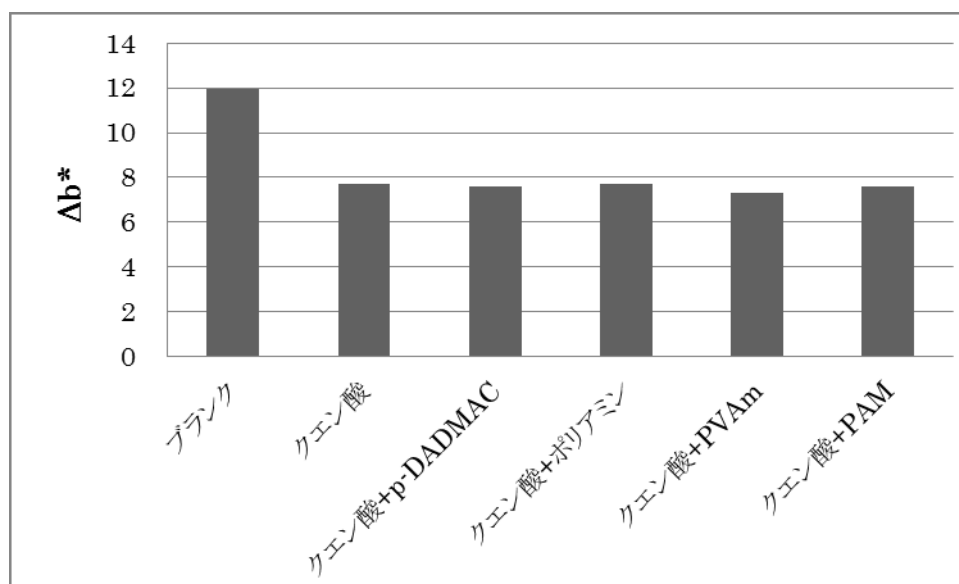


図 4-13 歩留向上剤の効果



低分子ポリカルボン酸に対して高分子ポリカルボン酸は分子中のカルボキシル基が多いので、電荷が大きく、歩留まり向上剤の効果が得られる可能性があるため、PAA と歩留まり向上剤を併用して内添する方法を検討した。

しかし、表 4-9 に示されるように、PAA を 1.0% 内添した手抄き紙の  $\Delta b^*$  は PAA を添加しなかった紙と同等であり、歩留まり向上剤の併用によって  $\Delta b^*$  は低減しなかった。

表 4-9 歩留り向上剤の効果

PAA 添加率 %	歩留り向上剤		$\Delta b^*$
	種類	添加量 ppm	
0.0	—	—	10.8
		—	10.2
1.0	p-DADMAC	100	10.2
		250	10.2
	ポリアミン	100	10.2
		250	10.6
	PVAm	100	9.9
		250	10.3
	PAM	50	10.4
		100	9.9

これまでの実験でポリカルボン酸を電氣的に留めることはできなかったが、内添法は原料の中にポリカルボン酸を混合するだけのシンプルな処方であり、設備投資が少ないという利点があるため、続けて検討を行った。クエン酸の代わりにマロン酸を用い、高分子ポリカルボン酸としてポリアクリル酸ナトリウムを使用した。更に紙の米坪や、歩留向上剤の種類、添加量、薬品の添加順を変更した。

表 4-10 に、テスト番号、パルプの取量、薬品添加率、 $\Delta b^*$ をまとめた。

まず、図 4-14 に、マロン酸を内添した結果を図示した。ブランクに対して(テスト 1)、マロン酸を 1.0%内添すると  $\Delta b^*$ が低下し(テスト 2)、パルプの使用量を 2 倍にして手抄きすると、更に  $\Delta b^*$ が低下した(テスト 3、4 の比較)。一方、凝集剤、凝結剤の効果はなかった(テスト 5~15)。得られた褪色抑制効果は、マロン酸が溶解した水がパルプに保持されることで、物理的にマロン酸が紙に残留した結果であり、電氣的にマロン酸を留めることは難しいと思われた。

次に図 4-15 に PAA5,000 を用いた結果を示す。ブランク(テスト 16)に対し PAA5,000 を 1.0%内添しても  $\Delta b^*$ は低減せず(テスト 17)、歩留り向上剤を併用した場合にも褪色抑制効果は得られなかった(テスト 18~25)。

図 4-16 に PAA-250,000 を用いた結果を示すが PAA5,000 を用いた場合と同様に、褪色抑制効果はなかった。

また、テスト 27 では、硫酸アルミニウムを無添加とし、テスト 13 とテスト 38 では、ポリカルボン酸を添加してから硫酸アルミニウムを添加するというように、ポリカルボン酸と硫酸アルミニウムの添加順を変えてみたが、効果はなかった(図 4-14、テスト 12 と 13 の比較、図 4-16、テスト 37 と 38 の比較)。

一連の試験を通し、カルボン酸化合物の種類、歩留向上剤の種類と添加量、および添加順を変更しても、ポリカルボン酸を電氣的に留めることは難しく、ポリカルボン酸添加率が 1.0%以下では、十分な褪色抑制効果を得ることはできないため、内添法の検討は終了することとした。

表 4- 10 パルプの取量と薬品添加率、および Δb\*

テスト 番号	ポリカルボン酸	パルプ取量 g	ポリカルボン酸 添加率%	歩留り向上剤		Δb*	備考		
				試薬	添加率				
1	マロン酸	2.00	0.0 (ブランク)	-		11.7			
2			1			9.0			
3			0.5			4.9	米坪2倍マロン酸添加率0.5%		
4		4.00	1.0				5.1	米坪2倍・マロン酸添加率1%	
5							p-DADMAC	100ppm	8.7
6		250ppm						8.8	
7		ポリアミン			100ppm	8.9			
8					250ppm	9.1			
9		PVAm			100ppm	8.4			
10					250ppm	8.7			
11		PAM			50ppm	8.9			
12					100ppm	8.8			
13					100ppm	8.9	マロン酸と硫酸Alの添加順入替え		
14		カチオン化澱粉			2.0%	8.8			
15		硫酸ナトリウム			150 μl	8.7			
16	PAA5,000	2.00		0.0 (ブランク)	-		11.0		
17							11.2		
18				p-DADMAC			1.0	50ppm	11.0
19			ポリアミン						11.3
20			PVAm	11.2					
21			PAM	25ppm				10.8	
22			カチオン化澱粉	0.5%				11.3	
23				1.0%				10.9	
24			硫酸ナトリウム	200 μl				10.9	
25				600 μl				10.6	
26	PAA250,000	2.00	0.0 (ブランク)	-		10.8			
27						10.2		硫酸Al無添加	
28						10.4			
29			p-DADMAC			50ppm	10.3		
30						100ppm	10.2		
31						250ppm	10.2		
32			ポリアミン			100ppm	10.2		
33						250ppm	10.6		
34			PVAm			100ppm	9.9		
35						250ppm	10.3		
36			PAM			50ppm	10.4		
37						100ppm	9.9		
38						100ppm	10.3	PAAと硫酸Alの添加順入替え	
39			カチオン化澱粉			1.0%	10.0		

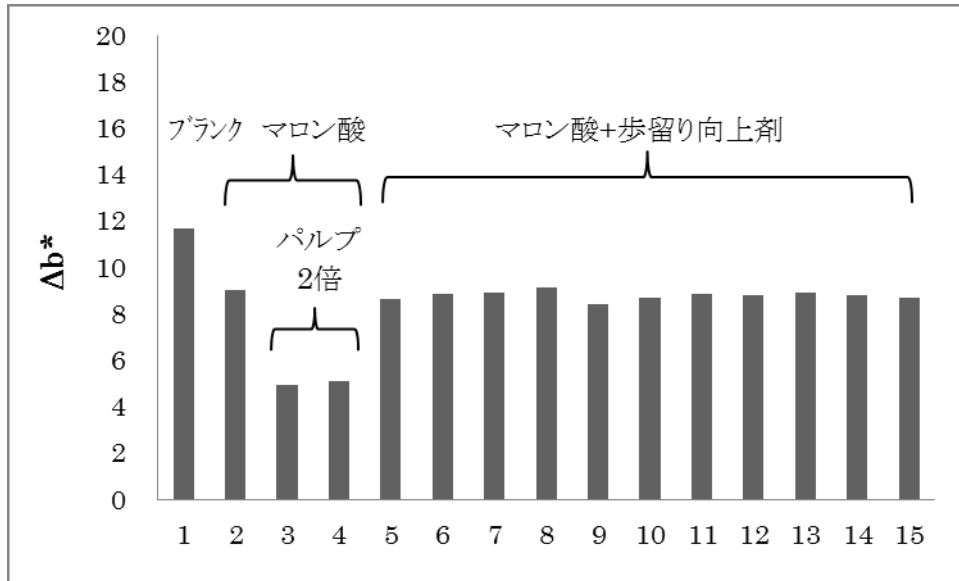


図 4-14 マロン酸内添による褪色抑制効果

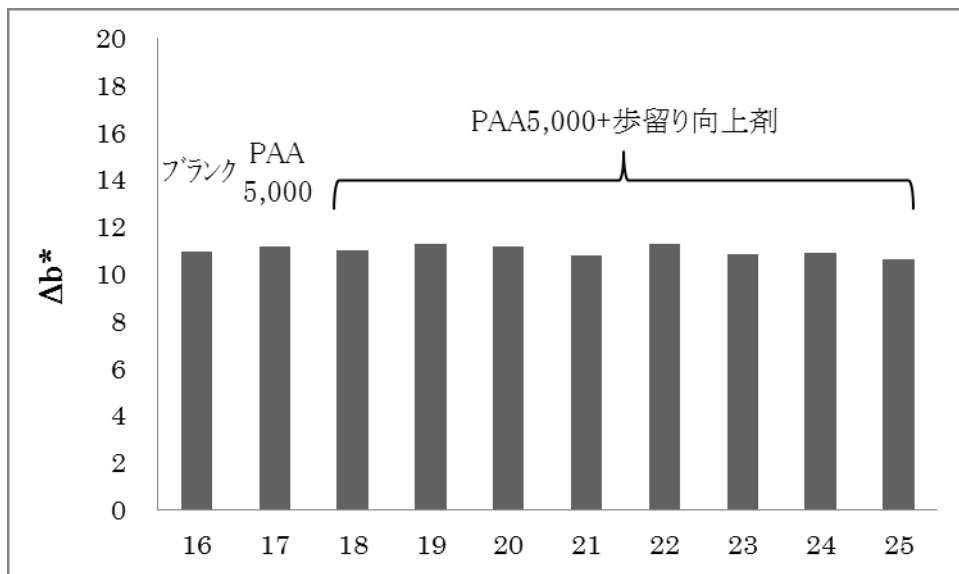


図 4-15 PAA(平均分子量 5000)内添による褪色抑制効果

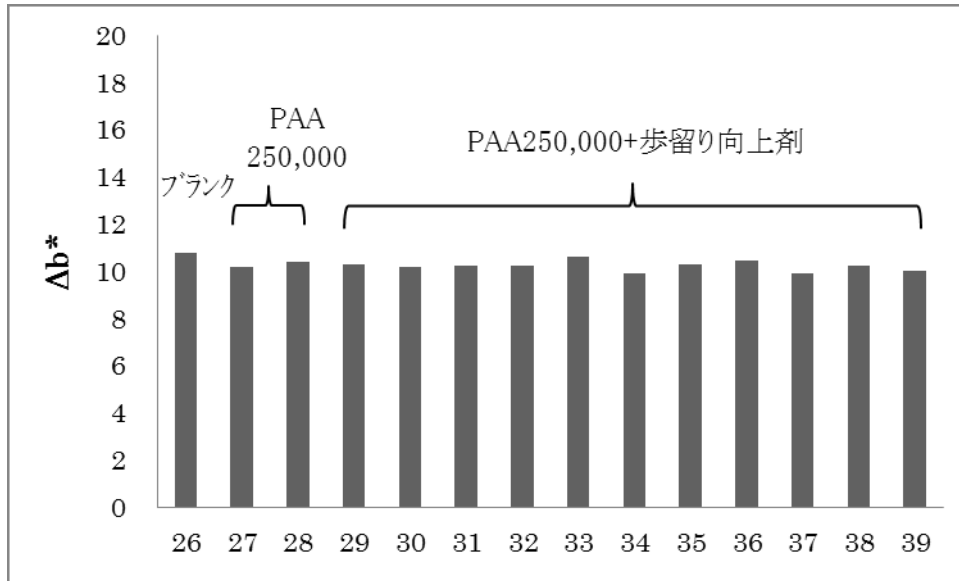


図 4-16 PAA(平均分子量 250,000)内添による褪色抑制効果

### 3. 外添法

製品となる紙には澱粉や表面サイズ剤が塗工されることが多く、既存のサイズプレス液にポリカルボン酸を混合して塗工できれば、少ない設備投資で褪色を抑制することが可能であるので、外添法を検討した。

まず初めに、澱粉と表面サイズ剤から成るサイズプレス液にクエン酸を混合し、液性への影響を調べたところ、クエン酸を添加した直後に凝集沈殿が起きた。サイズプレス液の pH を測定すると、pH7.2 から pH4.4 へと著しく低下していた。澱粉液のみにクエン酸を添加しても性状の変化はなく、表面サイズ剤にクエン酸を添加すると凝集が観察された。表面サイズ剤に 0.4% 硫酸を滴下して pH を下げた場合も凝集したため、表面サイズ剤は酸性で使用できないことが分かった。

クエン酸を用いる場合はあらかじめ水酸化ナトリウム等で pH を調整するか、クエン酸ナトリウムのような塩を用いる必要がある。実機における作業の簡便さからクエン酸ナトリウムを使用することとし、クエン酸ナトリウムをサイズプレス液に添加した場合の pH と粘度への影響を調べた。

表 4-11 にサイズプレス液の pH と粘度を示す。サイズプレス液にクエン酸ナトリウムを添加しても pH は変わらず、表面サイズ剤の凝集は観察されなかった。クエン酸ナトリウムと表面サイズ剤の濃度を上げると粘度が高くなる傾向があったが、サイズプレス液として使用可能であると判断された。

表 4-11 クエン酸ナトリウムによるサイズプレス液の pH と粘度への影響

	pH	粘度
ブランク	8.3	172
テスト 1	8.0	196
テスト 2	7.9	208
テスト 3	8.2	420

前章の実験から、パルプスラリーに硫酸アルミニウムを添加して調製した手抄き紙にポリカルボン酸を含浸させると、褪色抑制できることが示されているが、製品となる紙には硫酸アルミニウム以外にも内添用の薬品が含まれており、内添用薬品とポリカルボン酸を併用した場合にも、褪色抑制できるかは分かっていない。そこで、手抄きの際に内添用の薬品を添加した紙に、クエン酸ナトリウムを含むサイズプレス液を外添し、褪色が抑制できるかどうかを調べた。

図 4-17 にクエン酸ナトリウムの塗工量と  $\Delta b^*$  の関係を示す。塗工量  $0 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$  の範囲で  $\Delta b^*$  は直線的に減少し、 $0.3 \text{ g/m}^2$  を超えると、ほぼ平衡に達した。

図 4-18 に、前章で内添用の薬品を添加していないで調製した手抄き紙にクエン酸を含浸させた場合の結果を再表示する。クエン酸を含浸させた手抄き紙の  $\Delta b^*$  はおよそ 4.0 である。図 4-17 でも、クエン酸ナトリウムを外添すると、 $\Delta b^*$  を 4.0 まで低減できることが示されており、内添用の薬品を併用しても褪色抑制効果は損なわれまいと言える。

尚、先の実験でクエン酸ナトリウムをサイズプレス液に添加すると粘度を上げる傾向があったため、サイズプレスが作業性に影響しないかどうか確認しながら行ったが、クエン酸ナトリウムと外添用薬品を混合することで、作業性が悪化することはなかった。

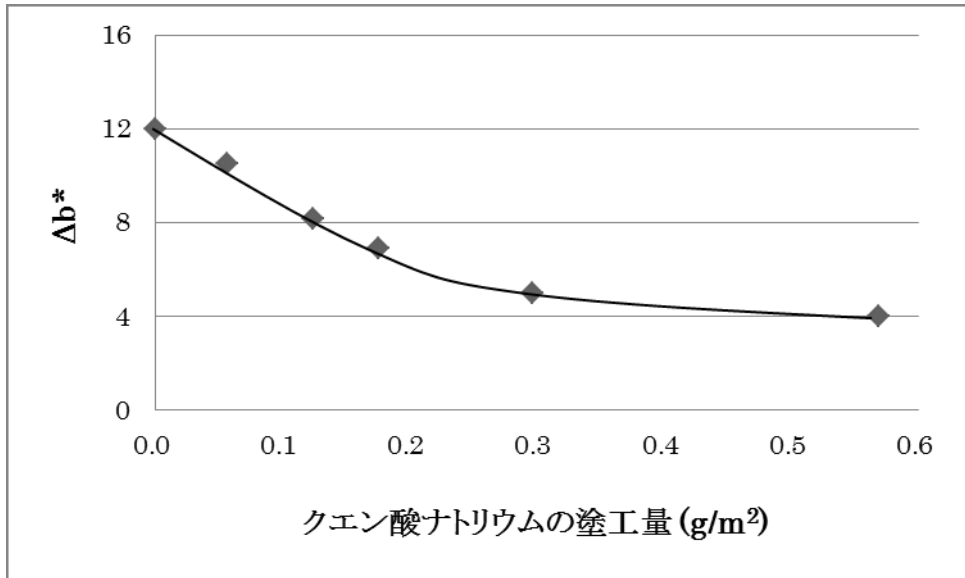


図 4-17 クエン酸ナトリウムの塗工量と褪色性の関係  
 注釈:内添用の薬品を添加して調製した手抄き紙にクエン酸  
 ナトリウムを含むサイズプレス液を外添した。

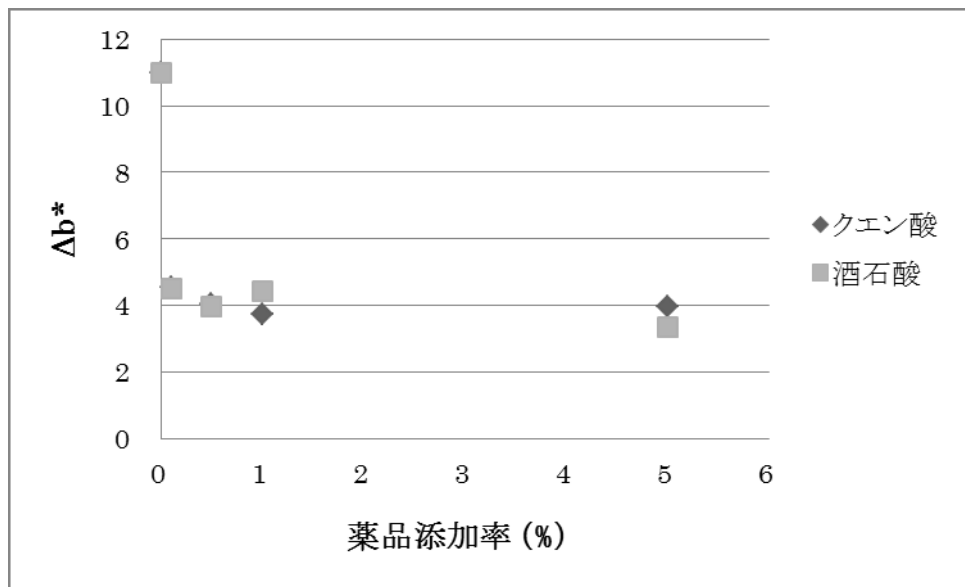


図 4-18 クエン酸または酒石酸添加率と褪色性の関係  
 注釈:内添用の薬品を添加しないで調製した手抄き紙にクエン酸を含浸させた。



クエン酸ナトリウムが紙質へ及ぼす影響を調べるために、工場製非塗工原紙に澱粉、表面サイズ剤、クエン酸ナトリウムから成るサイズプレス液をラボサイズプレス試験機で外添し、紙物性と強度、およびステキヒトサイズ度を測定した。

表 4- 12 は紙の物性、表 4- 13 は強度とステキヒトサイズ度の測定結果である。クエン酸ナトリウムによる紙物性、紙力、サイズ性への影響はないと判断される。

表 4- 12 紙の物性

	紙厚 mm	米坪 g/m <sup>2</sup>	密度 g/cm <sup>3</sup>	紙面 pH
ブランク	0.084	61.5	0.73	4.6
テスト 1	0.084	61.1	0.73	5.0
テスト 2	0.084	61.6	0.73	5.2
テスト 3	0.084	61.2	0.73	5.2

表 4- 13 紙の強度とステキヒトサイズ度

	比引裂き (MD) mN・m <sup>2</sup> /g	比引裂き (CD) mN・m <sup>2</sup> /g	裂断長 (MD) Km	裂断長 (CD) Km	層間強度 J/m <sup>2</sup>	ステキヒト サイズ度 s
ブランク	7.9	8.8	8.5	3.5	535	28
テスト 1	8.8	8.8	8.1	3.6	541	29
テスト 2	8.5	9.5	8.2	3.5	529	27
テスト 3	8.3	9.2	8.4	3.5	511	26

### 第三章 紙中のポリカルボン酸検出法の検討

#### 第一節 緒言

ポリカルボン酸の外添によって紙質に影響することなく褪色抑制できたので、これについて特許を申請することとしたが、そのためには、事前に他社の紙製品についてポリカルボン酸の有無を判断する方法を確立する必要がある。

紙製品中の薬品の検出法には、紙を水又は溶媒で抽出し、イオンクロマトグラフィーや GC-MS 等で分析する方法が挙げられるが、この方法は操作が煩雑で時間がかかり、更に分析機器を持つ事業所でしか判定できないという課題がある。そこで、機器分析をする前のスクリーニングの一手段として、有機酸の有無を簡便に見極める方法を検討した。

## 第二節 実験

### 1. 指示薬による有機酸の検出法

#### 1-1. 指示薬の調製

ブロムクレゾールグリーン(和光純薬工業(株)製)0.04gの96%エタノール100ml溶液に0.1N-NaOH溶液を青色になるまで加え、指示薬(イ)とした。

ブロムフェノール青(和光純薬工業(株)製)0.04gの96%エタノール40ml溶液に稀アンモニア水溶液を変色するまで加え、指示薬(ロ)とした。

#### 1-2. 紙サンプルの準備

濾紙(アドバンテック No.2)2.00gに硫酸アルミニウムとポリカルボン酸(クエン酸一水和物、無水酒石酸、無水マロン酸、無水イタコン酸、ポリアクリル酸ナトリウム塩(平均分子量 5,000、25,000、250,000)の何れか一つ)をそれぞれ対パルプ 1.0%混合した水溶液を全量吸収させ、風乾後に加速劣化させた。

#### 1-3. 評価

紙サンプルに指示薬(イ)又は(ロ)を滴下し、色の変化を観察後、色測計(エックスライト(株)製、エックスライト)にて色度を測定した。

### 2. 硫酸第一鉄を用いた酒石酸の検出法

200ml 三角フラスコに硫酸第一鉄七水和物と無水酒石酸をそれぞれ 5.0mg 入れ、イオン交換水 100ml に溶解させた後、50%水酸化ナトリウム 2.0ml を加え、40g/l 過酸化水素水 0.5ml を添加した。

この試験を 3 回行った。

### 3. 無水酢酸によるカルボン酸の検出法

#### 3-1. クエン酸とマロン酸の検出

クエン酸一水和物と無水マロン酸各 5.0mg を無水酢酸 1.5ml に加え、ホットプレート上で 10 分間加熱した。

#### 3-2. 紙サンプルの調製

工場製 LBKP(白色度 85.2 ISO%、カップー価 4.3) 絶乾 2.00g に硫酸アルミニウム 1.2%を加えて手抄き紙を 9 枚調製した。手抄き紙 3 枚をブランクとし、残りの 6 枚にクエン酸一水和物、又は無水マロン酸を対パルプ 5.0%含浸させ風乾した。製造されてから時間が経過した紙を想定し、手抄き紙を恒温恒湿槽に入れ、80℃相対湿度 65%で 3h と 24h 静置した。

白色度の測定は、ISO 3688 に従った。

カップー価の測定は、ISO 302 に従った。

手抄き紙の調製は ISO 5269 に従った。

#### 3-3. 紙中のクエン酸とマロン酸の検出

無水酢酸 2.0ml に、細かく切った紙サンプル 0.2g を加え、ホットプレート上で加熱し、沸騰してから 10 分間煮沸し、色の変化を観察した。

#### 3-4. 吸光度測定による定量

試薬のクエン酸一水和物、又はクエン酸一水和物含有紙を 24h 褪色させた紙を無水酢酸処理した液をエタノールで 10.0ml に希釈し、フィルター濾過した。吸光度計にて 320nm～750nm の波長における濾液の吸光度を測定した。

### 第三節 結果

まず、有機酸の検出に使われる指示薬 2 種(4-1)を調製し、ポリカルボン酸含有紙に適用可能か調べた。

指示薬(イ)では色の変化が観察されず、ポリカルボン酸を検出できなかった。

指示薬(ロ)では指示薬添加点が緑色から黄色へ変化したので、指示薬を添加した部分の色度を測定した。結果を表 4-14 に示す。また、図 4-19～図 4-21 に  $L^*a^*b^*$  を図示した。ポリカルボン酸無添加品(ブランク)に対してポリカルボン酸を添加した濾紙の  $L^*$  は高くなる傾向があったが、クエン添加率が 0.5% 以下、または PAA 添加率が 1.0% 以下では検出し難く、ブランクの再現性もよくなかった(図 4-19)。 $a^*$  ではブランクとポリカルボン酸添加品の差がなかった(図 4-20)。 $b^*$  では、ポリカルボン酸含有品の値が上がる傾向があったが(図 4-21)、クエン酸添加率が 5.0% と同一であっても、硫酸アルミニウムの有無が  $b^*$  に影響していた(図 4-22)。そのため、この方法でポリカルボン酸を検出することは難しいと判断した。

表 4- 14 褪色後の紙面 pH と  $\Delta b^*$  および指示薬添加点の色度

注釈:クエン酸以外のポリカルボン酸の添加率は 1.0%。硫酸アルミニウムについて特記していないものには硫酸アルミニウムを 1.0% 添加した。

薬品添加率と褪色後の性質				指示薬添加点の色調		
テスト水準	添加率 %	褪色後 pH	$\Delta b^*$	L*	a*	b*
ブランク	0.0	4.0	12.0	80.1	-6.2	26.0
ブランク	0.0	4.0	12.9	78.0	-6.3	25.2
クエン酸 0.1%	0.1	3.2	12.3	78.9	-6.2	29.3
クエン酸 0.5%	0.5	3.0	11.8	82.5	-5.3	31.6
クエン酸 1.0%	1.0	3.0	10.5	83.6	-5.0	31.6
クエン酸 5.0%	5.0	3.0	7.7	85.6	-4.3	30.9
クエン酸 5.0% 硫酸 Al 0%	5.0	3.2	6.5	83.1	-5.6	26.4
酒石酸	5.0	2.8	8.6	85.7	-3.3	34.7
マロン酸	5.0	2.6	7.3	86.2	-3.6	34.3
イタコン酸	5.0	2.8	10.9	83.1	-2.9	35.9
PAA5,000	5.0	2.8	8.4	85.4	-4.1	32.0
PAA25,000	5.0	2.8	7.1	85.2	-4.0	33.2
PAA250,000	5.0	2.8	6.6	85.1	-4.1	34.3
PAA5,000	0.5	3.6	12.9	79.5	-6.2	30.6
PAA25,000	0.5	3.3	12.5	81.8	-6.1	30.4
PAA250,000	0.5	3.2	12.5	78.5	-6.0	32.1

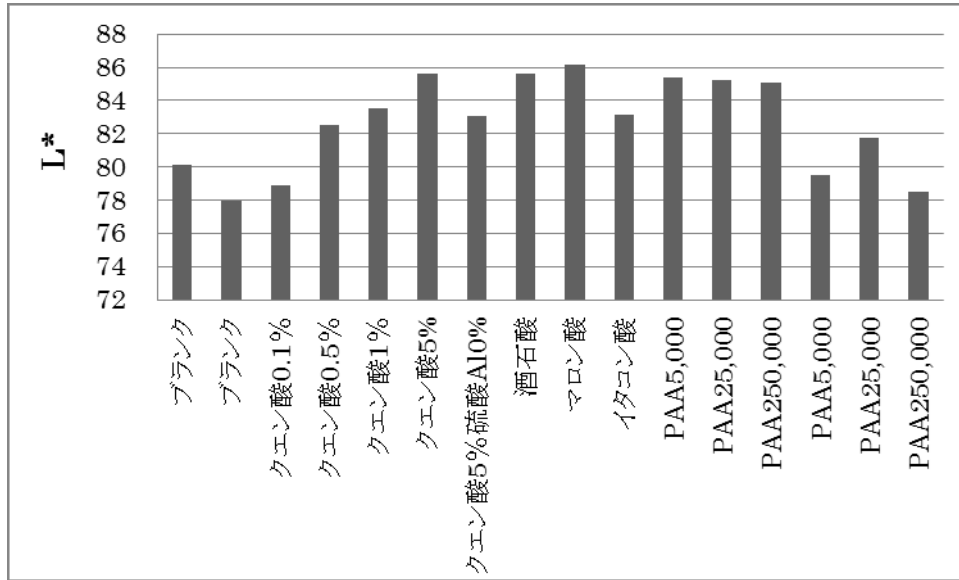


図 4-19 指示薬添加点の L\*

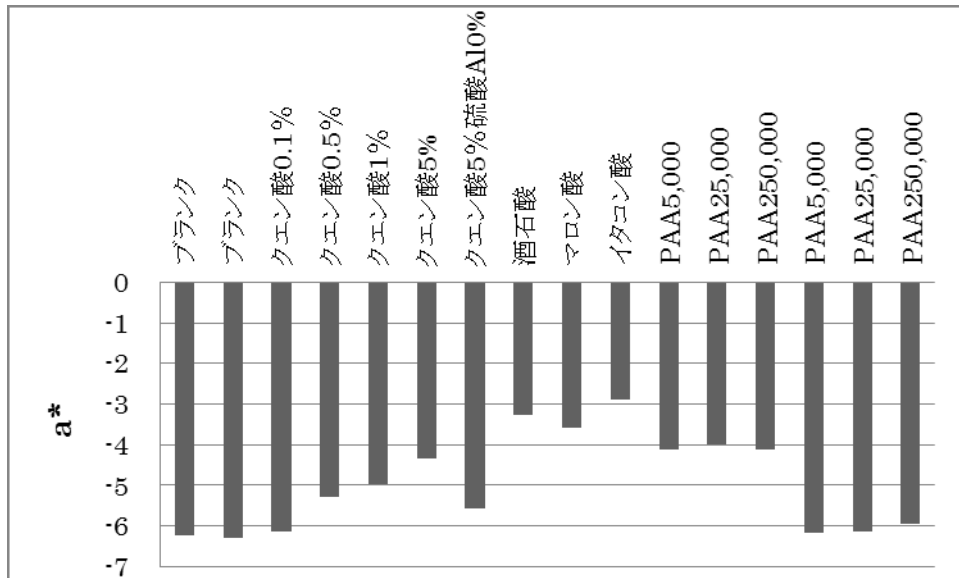


図 4-20 指示薬添加点の a\*

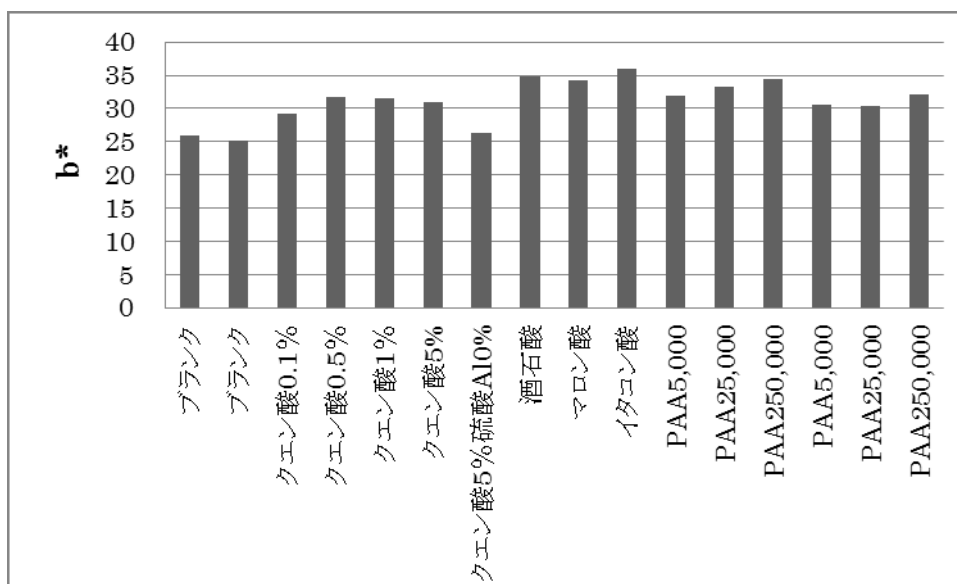


図 4-21 指示薬添加点の b\*

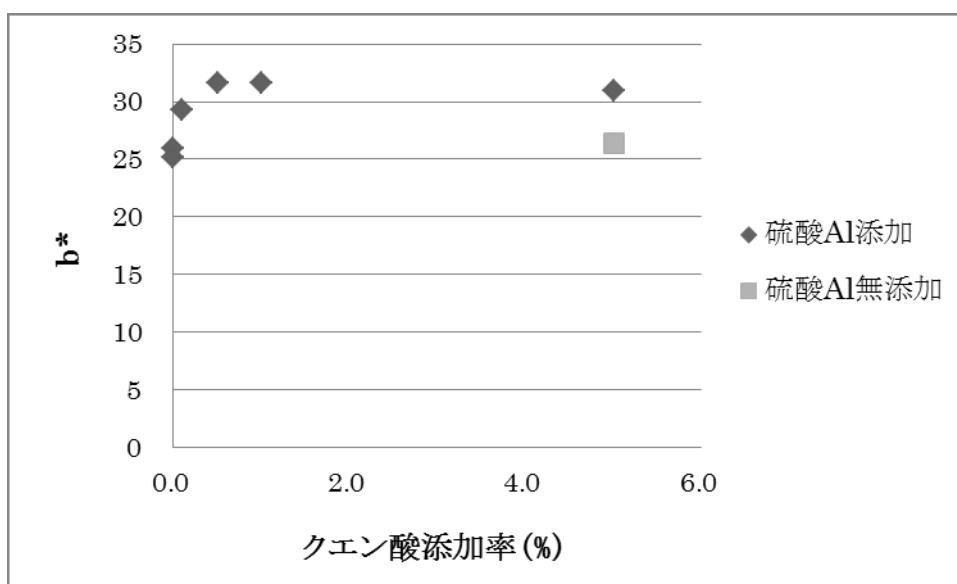


図 4-22 クエン酸添加率と b\* の関係



次に、硫酸第一鉄を用いた酒石酸の検出法(4-2)を検証した。

この方法では酒石酸を含む溶液がラベンダ色を呈すると言われている。検証試験を3度行った結果、2回はラベンダ色が確認できたが、1回は発色が観察されなかった。再現性がよくないため、この方法でポリカルボン酸を検出することは難しいと判断した。

無水酢酸にカルボン酸を加えて加熱すると、カルボン酸の種類に応じて異なった色調の色が現れると言われている(4-3)。例えば、クエン酸はカルミン赤、酒石酸はエメラルド緑、マロン酸は初め黄色で、無水酢酸で希釈すると緑色の蛍光が現れる。この方法を試薬のクエン酸とマロン酸で試したところ、クエン酸はバラ色、マロン酸は黄色に発色して検出することができた。

そこで、クエン酸、又はマロン酸を含浸させた紙サンプルを無水酢酸中で煮沸したところ、煮沸5分後に同様の色調変化が観察され、ポリカルボン酸を検出することができた。

着色液の吸光度を吸光光度計にて測定し、ポリカルボン酸含量の相対量を検出可能かどうか調べると、図4-23に示すように、試薬のクエン酸を無水酢酸処理した溶液はバラ色を呈しており、黄緑～黄色(420～470nm)と橙(470～490nm)、及び赤紫～緑青色(540～700nm)領域に相当する波長に特徴的なピークがあった。

一方、クエン酸を含む紙サンプルの無水酢酸処理液では、試薬のクエン酸を処理した液で見られたような特徴的なピークは認められなかった。加速劣化試験により紙から発生した様々な物質の影響を受けるためと思われる。

この方法で紙に含まれるポリカルボン酸含量の相対量は検出できないが、紙中のポリカルボン酸の有無を簡便に検出できることが分かったので、検討を終了した。

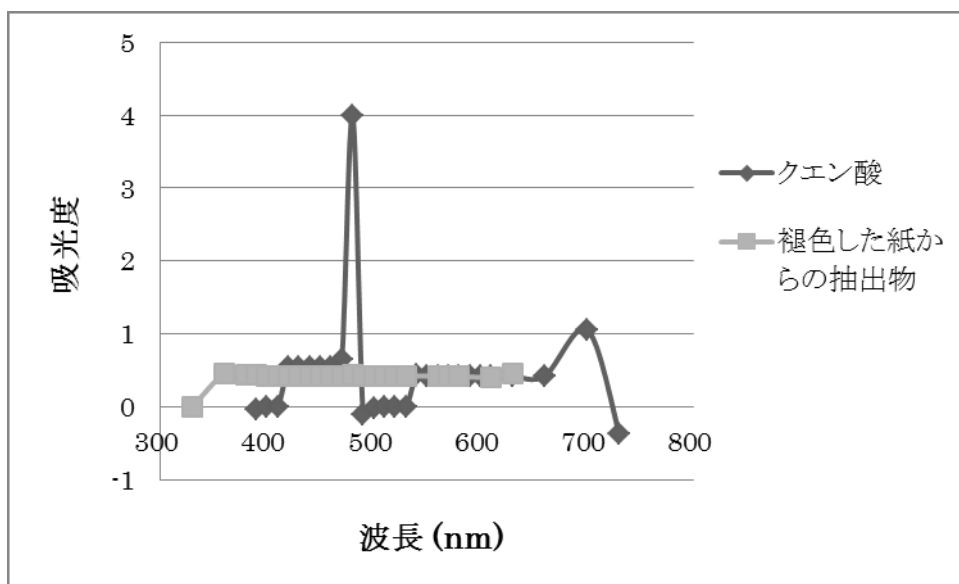


図 4-23 着色液の吸光度

## 第四章 本編のまとめ

褪色抑制剤として、製紙用薬品でアミノ基やカルボキシル基等の官能基を持つものと、それ以外の低分子のアミノ化合物について検討したが、これらに褪色を抑える効果はなかった。

次に、カルボキシル基を持つ化合物として低分子カルボン酸化合物を LBKP 手抄き紙に添加し、加速劣化処理前後の  $\Delta b^*$ へ及ぼす影響を調べると、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、琥珀酸、グルコン酸、マロン酸、イタコン酸を添加した LBKP 手抄き紙の  $\Delta b^*$ が低減した。

また、PAA のような高分子のポリカルボン酸や、クエン酸ナトリウムのような塩を用いた場合でも  $\Delta b^*$ が低減した。

カルボキシル基を持つ化合物には褪色抑制効果が期待でき、特に一分子中にカルボキシル基を複数持つポリカルボン酸に効果があり、カルボキシル基が一つしかないものは効果が小さく、分子量や立体構造も影響すると思われた。

### ポリカルボン酸を用いた褪色抑制法

ポリカルボン酸を紙に含有させる方法として、パルプのポリカルボン酸処理、内添法、外添法を検討したが、パルプの処理と内添法で褪色抑制することは難しかった。外添法の検討では、初めにサイズプレス液にクエン酸を混合する方法を検討し、クエン酸を直接添加すると、pH 変動の影響で表面サイズ剤が凝集することが分かった。ポリカルボン酸としてクエン酸ナトリウムを用いると、表面サイズ剤が凝集することなく、サイズプレスすることができ、紙の強度やサイズ性に影響無く褪色を抑制することが可能だった。

紙中に含まれるポリカルボン酸を検出する方法を検討し、紙を無水酢酸中で煮沸すると、カルボキシル化合物特有な色調変化が現れることを確認した。

この結果から、パルプ中に HexA を残したまま褪色を抑える方法として、ポリカルボン酸を紙に外添する方法を提案した。

## 引用文献

- 1-1. 原口隆英:木材の化学,文英堂出版, 2, 67 (1997)
- 1-2. 大江礼三郎、臼田誠人:紙およびパルプ 製紙の科学と技術 第 1 巻 ②分冊, 中外産業調査会, 646
- 1-3. 紙パルプ技術協会:紙パルプ技術便覧 (1992)
- 1-4. 大井洋:繊維と工業 60 (9), 445-446 (2004)
- 1-5. C. W. Dence, and G. E. Annergren, TAPPI PRESS, Atlanta, 68 (1968)
- 1-6. S. E. Swansson, C. Rappe, and K. P. Kringstad : Chemosphere 17, 681-691 (1988)
- 1-7. G. Annergren, F. Österberg, and P. Lindblad, Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, 185-194 (1990)
- 1-8. R. Reeves, R. Bomam and S. Nordén : Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, 263-267 (1995)
- 1-9. J. Devenyns, A. Renders, J. Carlier and P. Walsh : Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, 281-288 (1995)
- 1-10. R. C. Lachapelle, W. G. Strunk and R. J. Klein : TAPPI J 75 (7),181-186(1992)
- 1-11. R. Malinen, R. Rasimus and T. Rantanen : Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, 925-931 (1993)
- 1-12. D.C. Pryke, P. Winter, G.R. Bouree and C. Mickowski : PULP PAP-CANADA 95 (6), T230-236 (1994)
- 1-13. S. Mochizuki : Japan TAPPI J 7 ,19-23 (2004)
- 1-14. W. H. Rapson, C. B. Anderson, and G. F. King, TAPPI 41 (8), 442-447 (1958)
- 1-15. S. Lidman-Safwat and O. Theander : Svensk Papperstidning årg 6I 2 (31), 42-46 (1958)
- 1-16. N. E. Virkola, Y. Hentola and H. Sihtola, PAP PUU (12), 627-634 (1958)
- 1-17. J.-C. Corbi and W. H. Rapson : PULP PAPER MAG CAN 11, T-467-472

- (1964)
- 1-18. W. H. Rapson and J.-C. Corbi : PULP PAPER MAG CAN 11, T-459-466  
(1964)
- 1-19. J. C. Tongren : Paper Trade J. 107 (8), 34-42 (1938)
- 1-20. B. W. Scribner : J RES NAT BUR STAND 23, 405-413 (1939)
- 1-21. H. W. Giertz : SVEN PAPPERSTIDN 48 (13), 317-323 (1945)
- 1-22. O. Theander : ISWPC Proceedings, Paris, TAPPI PRESS 2, 287-289  
(1987)
- 1-23. T. P. Czepiel, TAPPI, 43 (4), 289-299 (1960)
- 1-24. J. Janson and I. Forsskåhl : ISWPC Proceedings, Raleigh 603-606  
(1989)
- 1-25. W. E. B. Baker : Paper Trade J., 91 (4), 51- (1930)
- 1-26. G. A. Richter : Ind. Eng. Chem., 27 (177), 432-439 (1935)
- 1-27. C. Shimionescu, E. Poppel, and N. Asandrei : Bumazh. Prom. 30 (11),  
5-10 (1955)
- 1-28. I. H. Spinner : TAPPI 45 (6), 495-514 (1962)
- 1-29. S. M. Rollinson : TAPPI 38 (3), 186-192 (1955)
- 1-30. H. W. Giertz and J. McPherson : Svensk Papperstidning årg 59 (3),  
93-97 (1956)
- 1-31. N. E. Virkola and O. Lehtikoski : PAP PUU 42 (11), 559-564 (1960)
- 1-32. E. B. Marum : TAPPI 39 (6), 390-394 (1956)
- 1-33. R. P. Lapeze and S. Dardelet : Ann. Inst. Politechnique., Grenoble,  
23-35 (1952)
- 1-34. H. Sihtola and N. E. Virkola : PAP PUU (2), 35-41 (1959)
- 1-35. C. Rakka, M. N. May, and A. Foderaro : TAPPI 40 (3), 201-209 (1957)
- 1-36. N. Hartiler, E. Lindahl, and L. Stockman : TAPPI, 43 (10), 806-813  
(1960)
- 1-37. A. Granström, C. Rööst and G. Gellerstedt : NORD PULP PAPER RES.  
16 (1), 18-23 (2001)

- 1-38. J. Buchert, M. Ek : ISWPC Proceedings, Helsinki, TAPPI PRESS, 3, 43-48 (1995)
- 1-39. E. Sjöström and E. Eriksson : TAPPI 51 (1), 16-19 (1968)
- 1-40. J. Buchert, M. Ek and T. Vuorinen : IPBC Proceedings, Washington, D. C., TAPPI PRESS, 39-42 (1996)
- 1-41. J. Buchert, M. Ek : TAPPI J 80 (6), 165 -171(1997)
- 1-42. M. Beyer, A. Lind and K. Fischer : J PULP PAP SCI 25 (2), 47-51 (1999)
- 1-43. C. Chirat and V. Dela Chapelle : J PULP PAP SCI 25 (6), 201-205 (1999)
- 1-44. M. Lewin, and J. A. Epstein : J POLYM SCI 58, 1023-1037 (1962)
- 1-45. G. Davidson : J. Textile Research 39, T65-86 (1948)
- 1-46. I. Forsskåhl, H. Tylli and C. Olkkonen : J PULP PAP SCI 26 (7), 245-249 (2000)
- 1-47. A. V. Tran : J PULP PAP SCI 28 (4), 115-121 (2002)
- 1-48. M. Ragnar and H. Dahllöf : NORD PULP PAPER RES. 17 (3), 228-233 (2002)
- 1-49. M. Wennerström : IPBC Proceedings, Portland, TAPPI PRESS, 265-278 (2002)
- 1-50. D. W. Clayton : SVEN PAPPERSTIDN. 66, 115-124 (1963)
- 1-51. H. M. Johansson and O. Samuelson : CARBOHYD RES 54, 295-299 (1977)
- 1-52. B. Lindberg, J. Lönnren and J. L. Thompson : CARBOHYD RES 28, 351-357 (1973)
- 1-53. G. Gellerstedt, J. Pranda and E.-L. Lindfors : J WOOD CHEM TECHNOL 14 (4), 467-482 (1994)
- 1-54. A. Teleman, T. Hausalo and L. Viikari : ISWPC Proceedings Helsinki, TAPPI PRESS, 3, 109-114 (1995)
- 1-55. J. Buchert, A. Teleman and T. Vuorinen : TAPPI J 78 (11), 125-130 (1995)

- 1-56. M. Tenkanen, T. Hausalo and L. Viikari : ISWPC Proceedings Helsinki, TAPPI PRESS, (3) 189-194 (1995)
- 1-57. A. Rydlund and O. Dahlman : CARBOHYD RES 300 (2), 95-102 (1997)
- 1-58. U. Ludwids, A. Elgavish and L. Roden : BIOCHEM J. 245, 795-804 (1987)
- 1-59. A. Weissbach and J. Hurwitz : J BIOCHEM. 234, 705-709 (1959)
- 1-60. T. I. Burtseva, L. I. Glebko and Y. S. Ovodov : J CHROMATOGR. 131, 464-467 (1977)
- 1-61. G. Gellerstedt and J. Li : CARBOHYD RES 294, 41-51 (1996)
- 1-62. A. Teleman, T. Hausalo, and T. Vuorinen, CARBOHYD RES 280, 197-208 (1996)
- 1-63. T. Vuorinen, A. Teleman and P. Fagerström : IPBC Proceedings, Washington, D. C., TAPPI PRESS, 43-51 (1996)
- 1-64. 池田努、真柄謙吾、富村洋一、石原光朗、細谷修二 : 紙パルプ研究発表会予稿集、東京、 88-93 (1998)
- 1-65. Z.-H. Jiang, A. Audet and R. Berry : ISWPC Proceedings, Yokohama, TAPPI PRESS, (3), 384-389 (1999)
- 1-66. M. Tenkanen, G. Gellerstedt, and J. Buchert : J PULP PAP SCI, 25 (9), 306-311 (1999)
- 1-67. E. Sjöholm, F. Lundqvist and S. Backa : ISWPC Proceedings, Nice, TAPPI PRESS, (3), 645-648 (2001)
- 1-68. X.-S. Chai, Q. Luo and J. Y. Zhu : J PULP PAP SCI 27 (12), 403-406 (2001)
- 1-69. A. Teleman, V. Harjunpaa and T. Vuorinen : CARBOHYD RES 272, 55-71 (1995)
- 1-70. X.-S. Chai, J. Y. Jhu and J. Li : J PULP PAP SCI 27 (5), 165-170 (2001)
- 1-71. Z.-H. Jiang, B. V. Lierop and R. Berry : TAPPI J 83 (1), 167-175 (2000)
- 1-72. N. Rawat and T. J. McDonough : Pulping Conference Proceedings, Montreal, TAPPI PRESS, 883-891 (1998)

- 1-73. J. Y. Zhu, S.-H. Yoon and X.-S. Chai : TAPPI J 83 (7), 65-78 (2000)
- 1-74. 高橋史帆, 金光范, 中川明子, 大井洋, 横山朝哉, 古井正美:紙パ技協誌 62 (10), 98-105 (2008)
- 1-75. C. A-S. Gustavsson and W. W. Al-Dajani : NORD PULP PAPER RES 15 (2), 160-167 (2000)
- 1-76. F. S. Chakar, L. Allison and T. J. McDonough : TAPPI J 83 (11), 62-72 (2000)
- 1-77. A. I. Pedroso and M. G. Carvalho : J PULP PAP SCI 29 (5), 150-154 (2003)
- 1-78. A. Teleman, T. Hausalo and T. Vourinen : CARBOHYD RES 280, 197-208 (1996)
- 1-79. T. Vourinen, A Teleman and P. Fagerström : IPBC Proceedings, Washington, D.C. 43(1996)
- 1-80. T. Vourinen, P. Fagerström and A. Teleman : ISWPC Proceedings, Montreal, TAPPI PRESS, M4-1-4-4 (1997)
- 1-81. R. M. Domingues and D. V. Evtuguin ISWPC Proceedings, Nice, TAPPI PRESS, 3, 383-386 (2001)
- 1-82. A. Törngren : NORD PULP PAPER RES 17 (2), 179-182 (2002)
- 1-83. M. Siltala, K. Winberg and B. Lonnberg : IPBC Proceedings, Helsinki, TAPPI PRESS, 279-287 (1998)
- 1-84. D. Lachenal and C. Chirat : Pulping Conference Proceedings Montreal, TAPPI PRESS, 601-604 (1998)
- 1-85. K. M. M. Eiras and J. L. Colodette : J PULP PAP SCI 29 (2), 64-69 (2003)
- 1-86. M. Wennerström : TAPPI IPBC Proceedings, Portland 265 (2002)
- 1-87. M. Ragner : ISWPC Proceedings, Nice (3), 363-366 (2001)
- 2-1. 真柄謙吾, 池田努, 細谷修二, 柴田泉, 磯貝明:紙パ技協誌 63 (4), 417-425 (2009)
- 2-2. M. Ragner : NORD PULP PAPER RES, 16 (1), 72-79 (2001)



- 2-3. J. Li, G. Gellerstedt : CARBOHYD RES 302 213-218 (1997)
- 3-1. 社団法人日本分析化学会:改定四版分析化学便覧, 687 (1991)
- 3-2. A. Granström and G. Gellerstedt : NORD PULP PAPER RES 17 (4),  
427-433 (2002)
- 3-3. 安田征市, 長岡宗男, 半澤道郎:北海道大学農学部木材研究報告, 31(1),  
1-7 (1974)
- 3-4. Theander : 4<sup>th</sup> ISWPC proceedings (2), 287 (1987)
- 4-1. 藤田穆, 赤塚政美:系統的有機定性分析(混合物編), 風間書房, 295 (1974)
- 4-2. 山口一孝:植物成分分析法下巻, 南江堂, 151 (1960)
- 4-3. 船久保英一:改著有機化合物確認法Ⅱ, 養賢堂, 74 (1969)

略号一覧

略号	英語での名称	日本語での名称
PC 価	post color number	—
LUKP	hardwood unbleached kraft pulp (L はドイツ語の広葉樹 laubholz に由来)	広葉樹未晒 クラフトパルプ
LOKP	hardwood oxygen delignified kraft pulp	広葉樹酸素脱リグニン クラフトパルプ
LBKP	hardwood bleached kraft pulp	広葉樹晒クラフトパルプ
NBKP	softwood bleached kraft pulp (N はドイツ語の針葉樹 nadelholz に由来)	針葉樹晒クラフトパルプ
AOX	absorbable organically bound halogens	活性炭吸着性有機ハロゲン 化合物(有機塩素化合物)
AA	active alkali	活性アルカリ
ECF	elemental chlorine free	—
TCF	totally chlorine free	—
Conv.漂白法	conventional bleaching	—
O	—	酸素脱リグニン
A	—	酸処理
C	—	塩素漂白
E	—	アルカリ抽出
H	—	次亜塩素酸塩漂白
D	—	二酸化塩素漂白
D0	—	初段の二酸化塩素漂白
D1	—	後段の二酸化塩素漂白
Z	—	オゾン漂白
P	—	過酸化水素漂白
Ez	—	キシラナーゼ処理

略号	英語での名称	日本語での名称
AOX	adsorbable organically bound halogens	活性炭吸着性有機ハロゲン化合物 (有機塩素化合物)
GlcA	glucuronic acid	グルクロン酸
GalA	galacturonic acid	ガラクトツロン酸
MeGlcA	methyl glucuronic acid	メチルグルクロン酸
MeGlcAXylan	methylglucuronoxylan	メチルグルクロノキシラン
HMF	5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde	—
HexA	hexenuronic acid	ヘキセンウロン酸
HexA/リグニン量 比	—	ヘキセンウロン量とリグニン 量の比
FA	2-furancarboxylic acid	—
FFA	5-formyl-2-furancarboxylic acid	—
PAA	poly acrylic acid	ポリアクリル酸
AKD	alkyl ketene dimer	アルキルケテンダイマー
ASA	alkenyl succinic anhydride	アルケニル無水コハク酸
CMC	carboxyl methyl cellulose	—
PAM	poly acrylamide	—
PVA	poly vinyl alcohol	—
PVAm	poly vinyl amine	—
p-DADMAC	poly dimethyldiallylammonium chloride	—
HPLC	high performance liquid chromatography	高速液体クロマトグラフィー
IR	infrared absorption spectroscopy	赤外吸収分析
NMR	nuclear magnetic resonance	核磁気共鳴



## 第五編

### 総括

## 本研究の総括

第一編では、本研究を始めた背景と研究目的を述べ、第二編で、クラフトパルプ製造工程における HexA の挙動、HexA の褪色性への影響、蒸解条件の最適化による褪色抑制法の検討を行った。第三編では HexA によるパルプの褪色機構を検討し、第四編で褪色抑制物質の探索と褪色抑制物質の紙への添加法の検討を行った。各編で得られた内容は以下の通りである。

### 第一編

#### 本研究の背景と目的

元来紙を構成する要素には時間と共に着色するものが多い。例えば、リグニン、ヘミセルロース、金属イオン、ロジンやデンプン、酸化されたセルロース、ヘミセルロース中の酸性糖が褪色の要因となる。

パルプの漂白工程で、主要因の生成を抑制するか、主要因を除去できれば褪色を抑えることが可能であり、例えばセルロースやヘミセルロースの酸化を防ぎつつ、リグニンや金属イオンを除去するような漂白法をとることが望ましい。

塩素漂白が主体であった従来の漂白方法では、漂白シーケンスと漂白条件の最適化によって、褪色は問題とされないレベルに抑えられていた。しかし、1990 年代に多段漂白工程の無塩素化が進められると、漂白シーケンスや漂白条件の変更に伴いパルプの褪色問題が散発するようになった。

褪色を抑えるためには、主要因と主要因が着色する機構を把握することが重要なため、これまでにセルロース誘導体、ヘミセルロース、キシラン中の HexA、金属イオン、温度と湿度の影響が調査されたが、全ての要素が褪色に関与する可能性が報告されたが、2002 年頃 HexA を除去すると白色度が安定することがより明確となり、褪色の主要因が HexA であることが共通の認識となっている。HexA は蒸解過程でキシラン中の MeGlcA 残基からメタノールが脱離して生成する。酸や求電子性の酸化剤によって分解、除去することができるので、現在、多段漂白工程における酸処理や、高温二酸化塩素処理、オゾン高添加処理等の方法が褪色抑制法として定着しているが、これ

らの処理は、セルロースの損傷を避けられないため、パルプ収率やパルプ強度の低下、および叩解性の悪化が問題となっている。

HexA とパルプの褪色に関しては海外で多くの研究が見られるが、これらは、白色度が 90 ISO%を越す晒クラフトパルプを対象としたものであり、漂白シーケンスも複数の TCF 漂白シーケンスと複数の ECF 漂白シーケンスが混在する状況での調査結果である。しかし、日本においては、漂白シーケンスは ECF 漂白シーケンスであり、白色度が 90 ISO%を越す晒クラフトパルプを製造することは稀であり、多くの場合、86 ISO%程度の白色度設定である。これらの事情により、本研究の開始時期においては、最終目標白色度が 86 ISO%程度の広葉樹 ECF 漂白パルプを製造する日本のクラフトパルプ製造条件における HexA の挙動についてはあまり知られていなかった。また、より基本的な問題として、日本で製造されるパルプにおいて HexA が褪色の主要因であるかどうかも分かっていなかった。

本研究では、白色度 86 ISO%程度の広葉樹クラフトパルプについて、クラフトパルプ製造工程における HexA 量の挙動を明らかにすると共に、HexA が褪色へ与える影響を調べ、HexA による褪色機構についても明らかにすることを第一の目的とした。次いで、多段漂白工程で HexA を除去するこれまでの対処法とは異なり、クラフトパルプ製造工程全体を通して HexA を低減する方法と、褪色抑制作用のある薬品を紙に添加する方法を見出すことを第二の目的とした。

## 第二編

### ヘキセンウロン酸含有量の蒸解・漂白過程における変化

蒸解工程では、温度、AA 添加率、時間を変更しても蒸解によって製造された LUKP のカップー価が同一ならば、HexA 含有量は同じレベルであること、そして、HexA 含有量はカップー価に対して極大を持つ可能性が示唆された。

蒸解後の酸素脱リグニン工程では、酸素脱リグニン時のアルカリ添加率と温度を変更しても、パルプ中の HexA 量は低減しなかった。

酸素脱リグニン後の多段漂白工程では、従来の条件下での二酸化塩素主体の無塩素漂白法である、D-ECF 漂白法では HexA を効果的に除去するのは難しいこと、

また、二酸化塩素の添加率と広葉樹晒クラフトパルプ (LBKP) に残留する HexA 量に相関があることが分かった。D-ECF 漂白シーケンスにキシラナーゼ処理段を導入しても、LBKP に残留する HexA 量を低減する効果は小さいと思われた。

#### HexA のパルプの褪色への影響

白色度 86 ISO% 程度の ECF 晒クラフトパルプにおいても、加湿加熱条件下での褪色と LBKP 中の HexA 量に強い相関が確認された。

#### 蒸解条件の最適化による褪色抑制法

D-ECF 漂白工程で LBKP の目標白色度を 86 ISO% 程度に合わせながら HexA を除去するためには、HexA 除去量とリグニン除去量をバランスさせる必要がある。しかし、D-ECF 漂白法において HexA とリグニンの除去量には、全二酸化塩素添加率が大きく影響を及ぼし、全二酸化塩素添加率を合理的な範囲内で変えても、HexA の除去量とリグニンの除去量の比率はおよそ 1:3 だった。

D-ECF 漂白工程で HexA 除去量とリグニン除去量のバランスを制御することは難しいと思われたので、漂白前にあらかじめパルプ中の HexA/リグニン量比を制御しておくことで、HexA の除去量とリグニンの除去量のバランスをとることを試みた。LUKP と LOKP 中の HexA/リグニン量比と LBKP に残留する HexA 量の関係を調べると、LUKP および LOKP 中の HexA/リグニン量比が小さいパルプほど、LBKP に残留する HexA 量が少ない傾向があった。漂白前のパルプ中の HexA/リグニン量比を制御する工程としては、一般的には蒸解工程と酸素脱リグニン工程の二つが考えられるが、これまでの実験から酸素脱リグニン工程で HexA は分解されないことが示されており、この工程でパルプ中の HexA/リグニン量比を下げることは難しいため、実質的には蒸解工程ということになる。その一つの方法として、銅一価を高めに設定するのが実質的な対策である。

以上の結果から、本研究では、HexA 残留量が少なく、且つ白色度が 86 ISO% 程度の LBKP を製造する方法として、LUKP の銅一価を最適化して D-ECF 漂白前にパルプ中の HexA/リグニン量比を低くする方法を提案した。



### 第三編

#### HexA によるパルプの褪色機構

無塩素漂白パルプから成る酸性紙では、残留した HexA が酸によって分解し、FA と FFA が生成する。FA とパルプ中の Fe(III) による呈色と、FFA によるその後の反応が褪色に大きく影響を及ぼすことが示唆された。FFA の反応相手として、酸性糖 (GlcA、GalA) が影響する可能性があり、GlcA と FFA の相互作用が特に大きく、これらの反応が褪色に対して重要であると考えられた。

### 第四編

#### 褪色抑制剤の探索

褪色抑制剤として、製紙用薬品でアミノ基やカルボキシル基等の官能基を持つものと、それ以外の低分子のアミノ化合物について検討したが、これらに褪色を抑える効果はなかった。

次に、カルボキシル基を持つ化合物として低分子カルボン酸化合物を LBKP 手抄き紙に添加し、加速劣化処理前後の  $\Delta b^*$  へ及ぼす影響を調べると、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、琥珀酸、グルコン酸、マロン酸、イタコン酸を添加した LBKP 手抄き紙の  $\Delta b^*$  が低減した。

また、PAA のような高分子のポリカルボン酸や、クエン酸ナトリウムのような塩を用いた場合でも  $\Delta b^*$  が低減した。

カルボキシル基を持つ化合物には褪色抑制効果が期待でき、特に一分子中にカルボキシル基を複数持つポリカルボン酸に効果があり、カルボキシル基が一つしかないものは効果が小さく、分子量や立体構造も影響すると思われた。

#### ポリカルボン酸を用いた褪色抑制法

ポリカルボン酸を紙に含有させる方法として、パルプのポリカルボン酸処理、内添法、外添法を検討したが、パルプの処理と内添法で褪色抑制することは難しかった。外添法の検討では、初めにサイズプレス液にクエン酸を混合する方法を検討し、クエン酸を直接添加すると、pH 変動の影響で表面サイズ剤が凝集することが分かった。ポリカルボン酸としてクエン酸ナトリウムを用いると、表面サイズ剤が凝集することなく、サイズプレスすることができ、紙の強度やサイズ性に影響無く褪色を抑制することが可能だっ

た。

紙中に含まれるポリカルボン酸を検出する方法を検討し、紙を無水酢酸中で煮沸すると、カルボキシル化合物特有な色調変化が現れることを確認した。

この結果から、パルプ中に HexA を残したまま褪色を抑える方法として、ポリカルボン酸を紙に外添する方法を提案した。

#### 社の考え方

一連の研究から、白色度 86 ISO%程度の広葉樹クラフトパルプについて、クラフトパルプ製造工程における HexA 量の挙動が明らかとなり、HexA が褪色の主要因であることも確認された。また、これまでほとんど知られていなかった褪色機構について、FFA と酸性糖が褪色に及ぼす影響が強いことが分かった。

その結果、これまでの褪色対処法とは異なり、蒸解工程におけるカップー価を高く設定することで、D-ECF 漂白で効率よく HexA を低減する方法と、ポリカルボン酸を紙に外添する方法が提案された。

これらの方法では、漂白初期に HexA を除去する現行法よりもマイルドに褪色を抑制することができるので、環境負荷を低減し、パルプ収率や強度の低下も抑えられる可能性がある。

この研究で提案した蒸解工程におけるカップー価を高く設定し、D-ECF 漂白パルプに残留する HexA 量を低減する方法は、操業に生かされている。また、本研究を含む当時の知見は、紙の中性紙化や過硫酸処理の導入に役立っている。

## 謝辞

本研究を論文としてまとめる機会を与えてくださり、多大なるご指導とご助言を頂きました東京大学大学院農学生命科学研究科の松本雄二教授に心からお礼申し上げます。

東京大学大学院農学生命科学研究科の横山朝哉講師には、論文を作成する際に、丁寧に指導していただき、また、貴重なアドバイスも頂きました。心からお礼申し上げます。

実験や議論を一緒に進めてくださり、また、指導もしてくださいました、王子製紙基盤技術研究所並びに、分析センターの皆様にお礼申し上げます。

2010年12月吉日 記

## 学会発表

### 発表 1

発表時期	2000年6月
学会名	第68回紙パルプ発表会
開催地	日本、東京
題目	クラフトパルプ製造におけるヘキセンウロン酸の挙動 －蒸解条件とヘキセンウロン酸生成の関係

### 発表 2

発表時期	2003年10月
学会名	2003 Tappi Fall Technical Conference
開催地	アメリカ、シカゴ
題目	Relationship between cooking/bleaching conditions and hexenuronic acid content in kraft pulp

### 発表 3

発表時期	2004年4月
学会名	58 <sup>th</sup> Appita Annual Conference
開催地	オーストラリア、キャンベラ
題目	Heat- and moisture- induced yellowing of ECF-light bleached hardwood kraft pulp

### 発表 4

発表時期	2004年6月
学会名	第71回紙パルプ発表会
開催地	東京
題目	ライト ECF における広葉樹クラフトパルプの黄化現象について

発表 5

発表時期	2006 年 5 月
学会名	Pan Pacific Conference
開催地	韓国、ソウル
題目	Use of Polycarboxylic Acid to Inhibit Heat- and Moisture- Induced Yellowing of ECF/TCF Bleached Hardwood Kraft Pulp

発表 6

発表時期	2006 年 10 月
学会名	紙パルプ技術協会年次大会
開催地	日本、福岡
題目	Use of Polycarboxylic Acid to Inhibit Heat- and Moisture- Induced Yellowing of ECF/TCF Bleached Hardwood Kraft Pulp

## 研究業績

### 雑誌掲載

A. Kawae, Y. Uchida : Heat- and moisture- induced yellowing of ECF-light bleached hardwood kraft pulp, APPITA J. 58 (5), 378-381 (2005)

河江綾乃, 内田洋介: 広葉樹 ECF 漂白パルプのヘキセンウロン酸と褪色との関係 (第一報), 紙パ技協誌, 64(2), 170-176(2010)

河江綾乃, 内田洋介: 広葉樹 ECF 漂白パルプのヘキセンウロン酸と褪色の関係 (第二報) -ヘキセンウロン酸の褪色機構とサイズプレス処理による褪色抑制-, 紙パ技協誌, 64(10), 1212-1218(2010)

### 受賞

紙パルプ技術協会賞受賞 (2011)

印刷朝陽会賞受賞 (2011)

### 特許

特許第 4051910 号

特開 2002-266271

特開 2006-037327