

## 論文の内容の要旨

論文題目 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

氏名 河江 綾乃

従来パルプの漂白には塩素が使用されていたが、1990年代に漂白排水に含まれる活性炭吸着性有機ハロゲン化合物を低減する目的で漂白工程の無塩素化が進められると、無塩素漂白したパルプ、もしくは無塩素漂白したパルプを使用した紙の褪色（白色度低下）が問題となった。褪色とは、パルプ又は紙が時間と共に着色し、白色度が低下する現象であり、消費者にパルプ又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。

これまでに、セルロース誘導体、ヘミセルロース、キシラン中のヘキセンウロン酸(HexA)、金属イオン、温度と湿度が褪色へ及ぼす影響が調べられ、これら全てが褪色に関与する可能性が報告されたが、その中で特に HexA の影響が強い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 4-O-methylglucuronic acid (MeGlucA) 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ため、現在、多段漂白工程では、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、HexA に由来する褪色の抑制法として定着しているが、これらの処理はパルプの損傷を避けられないため、パルプの収率や強度の低下、叩解性の悪化が課題となっている。

HexA とパルプの褪色に関する研究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る。しかし、日本においては、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、86ISO% 前後の白色度設定である。また漂白シーケンスやパルプの原材料も海外と日本では異なっ

ている。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 86ISO% 前後の広葉樹クラフト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 86ISO% 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、褪色機構について明らかにすることを第一の目的とした。次いで、多段漂白工程でのみ 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ことによって褪色を抑制する方法を見出すことを第二の目的とした。

初めに、クラフトパルプ製造工程における HexA 量の挙動について分析したところ、蒸解工程で蒸解時の温度、活性アルカリ添加率、時間を変更しても、蒸解によって製造された広葉樹未晒クラフトパルプ (LUKP) のカップー価が同一ならば HexA 量も同じレベルであること、そして、HexA 量はカップー価に対して極大を持つ傾向があることを見出した。

蒸解工程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。

酸素脱リグニン工程後の多段漂白工程では、従来の条件下での二酸化塩素を主体とする 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。

パルプに残留した HexA が褪色へ影響するかどうか調べたところ、白色度 86ISO% 前後の 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 漂白した LBKP に HexA が残りやすく、残留した HexA が褪色へ影響を及ぼすことから、D-ECF 漂白の条件を変更して 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 86ISO% 前後に合わせながら 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。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ため、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 と酸素脱リグニン後のパルプ (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いるため、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%前後の漂白パルプ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/リグニン比を低くする方法を提案した。

次に、褪色機構について検討した。無塩素漂白パルプから製造した酸性紙では、残留した HexA が酸によって分解し、2-furancarboxylic acid (FA) と 5-formyl-2-furancarboxylic acid (FFA) が生成し、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、酸性糖が影響する可能性があり、酸性糖の中でも、glucuronic acid (GlucA) と FFA の相互作用が特に大きく、これらが褪色において重要な反応であると考えられた。

FFA と GlucA に特徴的なカルボキシル基や水酸基に注目し、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、カルボキシル基や水酸基と反応する可能性が高い化合物として、アミノ基やカルボキシル基といった官能基を持つ薬品について検討した。

初めに、製紙用薬品として一般的なものの中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たが、これらを添加しない LBKP 手抄き紙と比較して、褪色の指標とした値である  $\Delta b^*$ は低減しなかった。

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の褪色抑制効果を調べると、グルコン酸およびポリカルボン酸である酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、琥珀酸、

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を抑えることは難しかった。外添法の検討では、ポリカルボン酸としてクエン酸ナトリウムを用い、澱粉と表面サイズ剤からなるサイズプレス液にポリカルボン酸を混合し、サイズプレスすると、褪色を抑制することが可能であり、紙の強度やサイズ性に影響もないことが確認できた。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。

本研究で提案した二つの方法—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と、紙にポリカルボン酸を外添する方法—は、厳しい漂白条件を選択せずに褪色を抑制することができるので、パルプ収率や強度の低下、叩解性の悪化を抑えることができる。