木材およびパルプの発色団について

知 見 の 現 状

九州大学農学部 近 藤 民 雄

On Possible Chromophoric Structures in Wood and Pulps A Survey of the Present State of Knowledge

Tamio Kondo

Faculty of Agriculture, Kyushu University

は じ め に

この4月17日から3日間、アメリカ東部の町 Raleigh で、スポンサーが TAPPI の「Chromophore seminar」が Westvaco corp. の S. Falkehag の世話で開かれた。Chromophore (発色団) など、パルプ関係の技術者にはわりと馴染みの少ない言葉である。そこでこれを機会に木材や高収率パルプの発色団について解説をとのこことである。最近の知見をとりまとめようとしたが、何分にも勉強不足、不備な点はお許し願いたい。

色と発色団との関係は音と振動体との関係に似ている。ある物質の色はその物質固有の発色団が可視光線を吸収するため、それは丁度、音が振動体固有の振動音波によって決まるようなものである。

したがって、発色団→色→漂白といった繋がりがあり、木材や高収率パルプの色とその色の安定性との関係する問題の理解に役立つだけでなく、ひいては高収率パルプの白色度とその安定性とを、晒化学パルプのレベルにまで向上させようとする、いわゆる新漂白技術の開発に、また環境汚染防止の立場から、現行漂白法の改善策などに、大きく寄与するにちがいない。

新しい漂白技術の開発が要望され、その基盤として、ここ数年、木材の発色団に関する検討がかなり活発に行なわれるようになった。そこには原木の世界的不足を予見した一種の緊迫感もさることながら、そのような検討を可能にした赤外線分析や、ESR 解析などの機器分析技術の進歩と、なによりも大きく前進したリグニン化学、とりわけリグニン構造化学の最近の蓄積とを見落してはなるまい。機器分析の進歩とリグニン化学の成果とが相俟って、始めて木材の発色団に関する検討を可能にし、それがまた同時に時代の要請にマッチした漂白技術の開発、たとえば新還元剤 U^{+3} の使用¹⁾ などの基盤ともなっている。

1. 色と発色団

物質の色は多くの場合、その物質固有の光の吸収に由来する。すなわち、ある物質に光線をあてると、その物質はある波長の光線のある量だけ吸収し、残りの光線を透過してしまう。その結果、吸収した光線の色之余色を、その物質の色として認識する。

光線の吸収は、電子の励起によって起こるから、励起されやすい電子を持った分子、つまり不飽和結合や、孤立電子対を持った分子が光線を吸収しやすく、物質固有の光の吸収は同時に物質固有の励起されやすい電子構造の存在による。

有機化学では、以前、発色の原因となる原子団を発色団 (Chromophore) といい、それ自身では発色の原因とならないが、発色団に結合して、その発色に深色効果をおよぼす原子、または原子団を助色団 (auxochrome) と呼んで、発色団と区別していた。ここで深色効果というのは、吸収帯を長波長の方向に移動させる、つまりわれわれが感じる色をスペクトルの緑の方向に押しやる効果のことで、その反対を浅色効果という。また吸収帯の吸収強度を増す効果、すなわち色を濃くする効果を濃色効果、その反対を淡色効果と呼んでいる。しかし発色団と助色団についての、このような区別は本質的でないと、最近では従来の発色団と助色団のうち、 π 結合を持つ原子団だけを発色団とし、それ以外のものを助色団とするようになった。

1-1 発色団の吸収

発色団が孤立して存在するときの吸収は、いずれも 160~600nm に吸収極大を持つ。いま木材や高収率パルプに関係の深い発色団を示すと第1表のようである。

395nm 以上が可視域で、吸収極大波長がこれ以下であっても吸収帯が可視域にまで伸びるものは、それだけ有色となる。分子中に発色団が2以上あっても、互に影響し合わないときは吸収強度が加算されるだけ

第1表 孤立発色団の吸収

発色団	化合物	溶媒	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
>C=C<	$\text{H}_2\text{C=CH}_2$	気 態	193	10,000
>C=O	CH_3COCH_3	ヘキサソ	$\begin{cases} 188 \\ 299 \end{cases}$	$\begin{cases} 900 \\ 15 \end{cases}$
$-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	CH_3COOH	水	204	40
芳香環	ベンゼン	シクロ ヘキサソ	$\begin{cases} 200 \\ 255 \end{cases}$	$\begin{cases} 5,000 \\ 200 \end{cases}$

[* 一連の吸収帯]

である。しかし発色団が共役して存在すると、それぞれ単独の発色団の吸収よりは長波長に移り、しかも吸収強度がうんと大きくなる。

いまフェニル発色団とカルボニル発色団との共役系の吸収をベンズアルデハイドとアセトフェノンとについてみると、いずれもそれぞれ単独の発色団から予想されるものより、かなり深色的である(第2表参照)。このように1つの発色団がベンゼン核に結合した共役系を色原体(Chromogene)ということもある。

第2表 共役発色団の吸収

化合物	共役発色団	溶媒	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
ベンズアル デハイド		アル コール	$\begin{cases} 244 \\ 280 \\ 328 \end{cases}$	$\begin{cases} 15,800 \\ 1,580 \\ 20 \end{cases}$
アセトフェ ノン		アル コール	$\begin{cases} 242 \\ 278 \end{cases}$	$\begin{cases} 11,750 \\ 1,000 \end{cases}$
p-ベンゾ キノ		水	$\begin{cases} 247 \\ 292 \\ 436 \end{cases}$	$\begin{cases} 21,500 \\ 330 \\ 20 \end{cases}$

1-2 助色団の吸収

水酸基、メトキシ基およびクロル原子などが発色団に結合すると、いずれも深色効果と濃色効果とが併せみられるが、深色効果の大きさについては、水酸基

>メトキシ基>クロルの順であり、また当然のことながら、発色団の種類によっても、効果がちがう。

前述の共役型発色団であるベンズアルデハイドについて助色団の効果はアルデハイド基に対してp位に助色団があると濃色的とともに深色的にも作用し、o位にあると立体障害のために濃色および深色効果が小さくなることもある。o-およびp-オキシベンズアルデハイドの場合はo型がp型にくらべて、大いに深色的である。

一般にキノイド構造ではo型がp型よりも淡色であるが濃色的であり、これに水酸基などの助色団が入り込むと一段と濃色となり、それまで、いくつかの吸収帯に分かれていたものが、ほとんど重なり合い、キノイド固有の吸収曲線を持つようになる(第3表参照)。

1-3 色と構造型

前述のように発色団の共役系が重畳すればするほど吸収帯は可視域の長波長に移動し、しかも吸収強度が増す。これに助色団が持ち込まれると一層この傾向を助長し、ついに物質は固有の色を持つようになる。しかし物質の色のすべてが、このようなタイプの発色団によってのみ説明しつくされるものではない。可視光線を吸収し、その余色が色として認められるから、可視光線のエネルギーを吸収し得るような仕組みを持つものでありさえすれば発色し得る。

キンヒドロ

フラビリウム・カチオン
(アントシアニン)

第1図 キンヒドロとアントシアニン

第3表 置換誘導体(発色団+助色団)の吸収

化合物	化学式	溶媒	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
o- ハイドロキシ ベンズアルデヒド		アル コール	$\begin{cases} 255 \\ 325 \end{cases}$	$\begin{cases} 8,900 \\ 1,700 \end{cases}$
p- ハイドロキシ ベンズアルデヒド			$\begin{cases} 221 \\ 283 \end{cases}$	$\begin{cases} 12,000 \\ 16,000 \end{cases}$
o- ハイドロキシ アセトフェノン		50%アルコール	$\begin{cases} 251 \\ 327 \end{cases}$	$\begin{cases} 9,300 \\ 3,500 \end{cases}$
p- ハイドロキシ アセトフェノン		水	$\begin{cases} 278 \\ 320 \end{cases}$	$\begin{cases} 11,000 \\ 2,000 \end{cases}$
2- メトキシ-5-メ チル-p-キノ		クロロホルム	$\begin{cases} 264 \\ 360 \end{cases}$	$\begin{cases} 19,200 \\ 725 \end{cases}$

このようなものの1つとして、キンヒドロにみられるような一種の分子化合物がある。つまり黄色のp-ベンゾキノと無色のヒドロキノとの等モルから得られる青味がかった赤褐色の結晶で、キノ型とフェノル型との間に充分な電荷の移動が期待される。一種の分子間電荷移動型構造ともいえよう。

このほか着色構造形成の間体としてフリーラジカルの

生成を想定するものがある。とりわけ物質の光分解のさい、光のエネルギーによって、このようなフリーラジカルを生ずることが知られ、物質が着色構造をとるプロセスの重要な目安の1つとされる場合がある。また植物の花の色素として著名なアントシアニン系統のものが木材にも見出される²⁾。この系統の物質は分子内にイオン性の構造、ここではフラビリウム・カチオンを持ち、このようなイオン型構造もまた物質の着色に本質的なものと考えられている(第1図参照)。

このような荷電着色型構造はカテコール化合物の鉄などの重金属カチオンとの間の錯化合物あるいは、これに類似した分子化合物などにもみられ、それぞれ固有の色調を示す。

2. 木材の発色団

ここで木材と呼ぶのはチップやGPと同じ内容で、そのように置き換えて読んでいただきたい。木材の色といっても一様ではない。樹種により、辺心材により、産地によりさまざまである。しかしGPや高収率パルプの原木にはできるだけ淡色のものが利用される。淡色と言っても、いわゆる“木材色”程度の色調、つまりにぶい淡黄褐色をもつものが多い。

木材の色は、どのような木材成分にもとづくであろうか。抽出成分、とくにフェノール性成分が酸化されて生じた分子量の高い化合物による場合もあるが、これは主として心材とか、特定の有色材の色についてであって、ひろくGPなどに利用される淡色材の辺材のいわゆる木材色については、むしろリグニンによるものと考えるのが適当である³⁾。

ウエスタン・ヘムロックなどのGPについて抽出成分の色に及ぼす影響を調べ、抽出成分そのものがあまり着色していないので、白色度にはさまで影響がない。しかしエージングに対してかなり安定となり、色戻りが抑えられることが認められた⁴⁾。その後抽出成分を除去すると過酸化水素や亜ニチオン酸塩による漂白効果を高め、しかもそれが主として漂白薬品の木材組織への浸透性改善によることが示された⁵⁾。

このように抽出成分もGPの色や漂白にある程度の意味を持つが、木材色の大部分はやはりリグニンに依る。しかしながら木材中のリグニンの大部分は無色に近いと考えられており^{3,8)}、これは温和な条件で単離したリグニン試料、とくに Milled Wood Lignin (MWL) の色が淡黄色に過ぎないこと、さらにリグニンの構成単位として知られている2量体および3量体構造のものの大部分が無色であることなどが根拠となっている。反面、MWLの示す淡黄色がいわゆる木材

色の主体であり、しかも簡単なリグニンモデル化合物のスペクトルのいくつかの組み合わせによってはなかなか説明できず⁶⁾、この問題のむづかしさを示唆している。

木材による光の吸収についての知識はかなり限られている。光の吸収に対応する木材の発色団はこのように主としてリグニンに荷われているとしても、どのような型の発色団が、どのような根拠から想定され、それがまた具体的な漂白反応とどのように結びついているであろうか。

2-1 アシル化、アルキル化と官能基

トウヒのGPをアセチル化すると、入ったアセチル基の量に比例して、白色度が向上する。しかし化学パルプについて同じように処理しても白色度に効きめがない。ジアゾメタンでメチル化すると白色度が上り、これをアセチル化すると一段と効果がある。このような効果はエージング後の白色度にもよい結果を与え、これはリグニンのフェノール性水酸基がアセチル基やメチル基でブロックされるためと考えられる⁷⁾。フェノール性水酸基は発色団として機能するから、それがブロックされれば機能し得ないようになり、ために白色度の向上をもたらしたと言えよう。ジアゾメタンのさいは、単にリグニンのフェノール性水酸基のブロックから予想される以上の効果があるため、カルボニール基なども、たとえばピラゾリン環の生成などを通して反応した可能性があり、このようなカルボニール基としてはリグニンの末端構造としてのコニフェリールアルデハイド基とか、o-およびp-キノイド型の着色構造が考えられている⁸⁾。

このほかベンゾイル化しても、同じように白色度と

第2図 フェノール性水酸基(リグニン)のアシル化

その安定性がよくなり、しかもそのさいハイドロサルファイトなどの還元剤が共存すると一層効果があるというから⁹⁾、アシル化だけでなく、還元アシル化の効果も期待されよう。このようなアシル化やアルキル化の効果から、木材中のリグニンのフェノール性水酸基やキノイド型の構造がGPの白色度やその安定性に大きな関係を持つことが分る。しかしながら、比較的手軽に実行できるアシル化は発熱反応であるため、実際の適用はむづかしいし、また処理したパルプの機械的性質が低いことも問題である。白色度の向上はアシル化が繊維間結合にマイナスに作用し、それが光の散乱の増加をもたらす、そんな物理的效果も合わさっている。

アシル化すると色だけでなく、化学薬品たとえばフレイミー塩のような酸化剤に対してもかなり抵抗するようになる(第2図参照)。

2-2 還元処理からみた発色団

亜ニチオン酸塩、ボロハイドライドなどの還元剤で針葉樹のGPといくつかのリグニンモデル化合物を処理した、還元前後の反射スペクトルを測定し、両者の差を specific decoloration number [DC^s] として、ウエスタン・ヘムロックについて第3図の結果が得られた¹⁰⁾。これから少なくとも2種類の発色団が存在し、1つは400~600nmに吸収を持つ発色団であってU⁺とか、亜ニチオン酸塩ですみやかに還元される。他の1つは300~400nmに主吸収を持つが、600nmまでスペクトルの伸びたものでU⁺で容易に還元され、亜ニチオン酸塩では還元されにくいタイプの発色団で

第3図 GPの還元処理

第4図 木材の基本着色構造

あろうとした。そして木材の発色団の基本型としてo-およびp-キノン型、o-およびp-ハイドロキシ・フェニル・ケトン型、さらにp-キノンメチドおよびカルボニウム・イオン型の3つが示された(第4図参照)。ついでW. Rapsonらは、この考え方を拡張し、2-ハイドロキシ・フェニル・ケトンおよびフラビリウム・カチオン型の構造が木材とくに針葉樹の光と、その還元剤に対する挙動をよりよく説明し得るとした。このようなタイプのモデル化合物を合成し、それらの性質と反応性を、木材のそれと比較検討した。比較のための指標としては1) 各種還元剤に対する反応性が似ているかどうか、2) 吸光係数がほぼ符合するかどうか、3) リグニン生成およびリグニン構造化学の立場から矛盾しないかどうかの3つがとられた。そして2-ハイドロキシ・フェニル・ケトンおよびフラビリウム・カチオン型のいずれも1)と2)とは満足するが、3)については充分でなく、なお検討の余地があるとしている¹¹⁾。ここで著しいのはリグニン類似の酸素官能基を持つフラビリウム・カチオンが無色のロイコ塩基を仲介として、黄色のカルコン構造と第5図のようなサイクルを構成する点であろう。

同じ著者は最近、ウエスタン・ヘムロックおよびイースタン・スプリースのGPについて各種の還元漂白および酸化漂白を行ない、そのさいの赤外吸収の変化を中心として検討し、いくつかの興味ある結果を報告した。この両樹種はそれぞれの白色度がちがうだけで

第5図 フラビリウム-カルコン・サイクル

第6図 トウヒ辺材木粉還元効果

なく、還元剤に対する挙動もちがいが、赤外で 1670cm^{-1} 附近の吸収にちがいがみられる。このようなことからスブールズは α , β 不飽和アルデヒドとか、キノイド型構造を沢山持っているが、ヘムロックは芳香核に共役したカルボニル基とか、縮合型キノイド構造が主体であろうとした¹²⁾。なお個々の還元剤のカルボニル基に対する反応性にはちがいがあり、例えば亜ニチオン酸塩は簡単なキノイドや、 α , β 不飽和アルデヒドとか、アントシアニンを還元し得るが、ボロハイドライドとか、 U^{+8} はこのほかに芳香核に共役したカルボニル基さえも還元し得て強力である。

トウヒのGPの発色団としてリグニン中にカテコール構造を考え、MWLでは1%前後のカテコール構造と大約0.7%の o -キノイド構造を持つと仮定すれば、457nmの吸収の35~60%を説明し得るとしたものが

みられる¹³⁾。

トウヒの辺材を種々の還元剤で処理したものの反射スペクトルをみると第6図のようで、とくに過剰のボロハイドライドを作用させたものは、ほとんど晒ホロセルロースのそれに近い白色度を持つに至る。このことから発色団のほとんど全てが還元性の官能基からなることが分る。木材だけでなく、褐色腐朽菌によって炭水化物を分解利用させたのちに得られるリグニン試料を同様に処理しても、無色に近くなることから、このような考え方が支持された¹⁴⁾。そして色に関係する還元基の具体的な姿としてはフェニル基を置換基とするペンゾキノ構造や、コニフェリル・アルデヒド構造が想定され、これらがいずれも針葉樹リグニンの色に大きく寄与するという。フェニル・ペンゾキノ構造がありそうだとする理由は、例えば第7図のように α -エチルワニル・アルコールを脱水素すると淡黄色のジオキセピンが得られ、このものは酢酸酸性でフェニル・ p -ペンゾキノンとなり濃黄色を持つようになる。リグニン生合成の途次、このような構造は十分に生じ得ると考えられる。

コニフェリル・アルデヒド構造については100コのモノマーあたり、4コの存在が証明されたこと、さらにコニフェリル・アルデヒドに過酸化水素とペルオキシダーゼとを作用させると、かなりの着色がみられることなどが上げられている。

なお染料化学の分野では合成色素の可視部の吸収曲線は溶液状態のものと、染色後の木綿繊維にのせた場合のものとはかなりちがうことが知られ、一般に繊維上のものは長波長にシフトしている。したがって、ここに採り上げたリグニン中の発色団についても、それぞれ木材組織、とりわけ炭水化物を中心とした cellulose matrix 中では、囲繞する水酸基によって、より濃色化していることが充分に考えられる。

発色団の立場からすれば、GPや高収率パルプの漂

第7図 α -エチルワニル・アルコールの脱水素

白反応とは1) 個々の発色団の間の共役を切断したり, 2) 発色団をロイコ型に模様替えをしたり, 3) 助色団を除いたりすることによって, 浅色的で, しかも淡色の構造に移行させることを内容としている。このための手段として還元反応のほか, 酸化反応も単独に, あるいは還元反応と組み合わせて有効に使用される。たとえば白色度54%のウエスタン・ヘムロックのGPは過酢酸や過酸化水素で白色度77%に容易に漂白され, さらに U^{+3} によって84%にまで, さほどの困難なく漂白される。しかもこのものの色戻りは決して大きくないと言う¹⁵⁾。リグニンを除去することなく, このように高い白色度が得られることは, たしかに注目に値しよう。

2-3 光線的作用からみた発色団

固有の特殊な色調を持つ木材, たとえば *Afromosia* 属の木材はチークに似た色調を持つが, 日光にあたると褐変し, これをアセトンなどで抽出すると褐変しなくなる。原因物質は 3, 3', 4, 5'-テトラヒドロキシ・スチルベンであることが明らかとなり¹⁶⁾, スギ材の変色はノルリグニンの仲間のヒドロキシスグレジノールの酸化重合にもとづき, しかも日光のとどかない深部にまで及んでいる¹⁷⁾。このような抽出成分による特殊なケースもあるが, 多くの木材では, 日光の照射を受けた面がゆっくり変色してゆく。木材に限らず, 新聞紙は光によって黄変する。このさいの光の波長は360~395nm (近紫外線) が有効であり, さらに長波長の410~520nmの可視光線になると逆に漂白作用を持つ。照射されたものはメトキシル基が低下しているから¹⁸⁾, リグニンが黄変の原因物質と思われる。しかもアシル化したり, アルキル化すると光による分解が抑えられるから, 酸化され易いフェノール性水酸基が黄変に重要な役割を演じており, 酸化されて生成する基はキノン型のものか, シクロヘキサジエン型のものか, いずれかと考えられた¹⁹⁾。

GPやリグニンを沢山含む高収率パルプの光による

黄変は, リグニンによる光の吸収が反応の出発点であり, このさいの光化学反応は一種の酸化反応で, 反応の主要経過は第8図のように模式化されている²⁰⁾。数種の木材について, ESR を使い, 光の照射を受けると, フリー・ラジカルが生じることが確認され, しかもこのフリー・ラジカルは酸素が存在すると急に消失することなどが知られている。ここに生じた新しいフリー・ラジカルが光によって起こる酸化反応の起爆剤である。光酸化反応の最終生成物としては着色物質のほか, 炭酸ガス, 一酸化炭素, 水およびメタノールなどが知られ, このように酸素含量の高い最終生成物が得られることから, 光による黄変現象には酸素の存在が必須であることが分る。

GPをカーボンアーク灯で人工照射すると, セルローズもそのアセタール基が紫外部の光線を吸収し, やはり多少分解を受ける。しかし黄変の主役はもちろんリグニンで, このさいリグニンは分子量の小さいものにある程度分解され, 同時に色をもつキノン構造をとるようになると考えられ, そのさいの機構については P. Luner が示したものがみられる(第9図)²¹⁾。フリー・ラジカルと酸素とが側鎖の α 炭素を攻撃してパー

第9図 リグニンの低分子化とキノイド生成

オキシドを生じ, 側鎖が離脱してそこに新しいラジカルができ, 同時にこのさい低分子化がすすむ。さらに新しくできた酸素と反応し, 次の p-キノイド型の分解物を生じ着色を与える。

一方 G. Leary はやや趣きを異にした機構を提案した¹⁹⁾。それによると遊離のフェノール性水酸基が分解反応の活性点で, 光のエネルギーによってまずフェノキシ・ラジカルができ, その後メチル基が飛び, それから着色した高分子物質に酸化されると考えた。メチル化やアセチル化すると光による黄変が大いに改善されるから, フェノール性水酸基に注目した提案はかなり当を得ている。ラジカル連鎖反応によって酸化が進行するとすれば, このラジカルを捕捉するものを添加すれば, 光による黄変は防止される筈であろう。このようなものとして各種のフェノールや芳香族アミンが試

第8図 光酸化反応の一般機構

第10図 α -カルボニル化合物による
水素引き抜き反応

みられた。また自身で紫外線を吸収し得るものでも良いわけで、ベンゾフェノンとか、クエン酸の塩類などが注目された。しかし多量使用しないと効果が上がらないので、現在のところ実用化されていない。

最近になって、前述の P. Luner と G. Leary との2つの考え方を、うまく調和させた光分解機構に関する考え方が K. Kringstad らによって報告された²²⁾。フリー・ラジカルの生成は光のエネルギーを吸収した分子から直接みられる場合と、光のエネルギーを吸収した分子が吸収しない分子から水素を引き抜くことによってみられる場合とが考えられる。しかしリグニンは300~400nmの光を吸収することは少ないから後者の可能性が大きい。一方芳香族ケトン類は励起された状態で水素引き抜き剤として作用することが知られている²³⁾。

そこでリグニン中に α -カルボニル型構造の存在を仮定し、これが光のエネルギーによって励起され、隣接モノマーのフェノール性水酸基から水素を引き抜いて、フェノキシ・ラジカルを生成すると考えた(第10図参照)。

なお、その後、リグニン中のカルボニル基含量はそれが黄変の主役を演ずるには、あまりにも少ないのではないかと心配され、2, 3のモデル物質を使い、光分解実験の追試が試みられた。その結果 α -カルボニル型のものが、やはり水素引き抜き反応によって光分解を促進することが再確認された²⁴⁾。

2-4 そ の 他

スプルース・パルサムのGPをEDTAのような重金属イオンを捕捉し得る、いわゆるケレート剤で処理すると白色度やその安定性が向上することが知られている。この場合鉄イオンでは2価のものも3価のものも影響を与え、アルミニウムも作用するが鉄よりも弱い。GP中に通常みられるような量では銅、ニッケル、亜鉛やクロムは色に関係しない。逆にアルカリ土類金属はむしろ白色度の安定剤として役立つという²⁵⁾。

重金属は漂白剤、とりわけ過酸化水素の分解を促進

第11図 D-カテキン、金属錯化物の吸収曲線

第4表 カルボニル基の分布

樹 種	抽出成分		ホロセルス		リグニン	
	m mole/g	%	m mole/g	%	m mole/g	%
スプルース	0.033	29.4	0.043	38.4	0.036	32.2
レッド・オーク	0.012	7.7	0.080	19.0	0.115	74.5
ブナ	0.187	45.2	0.165	39.8	0.062	15.0
ポプラ	0.038	38.0	0.032	32.0	0.031	30.0
シラカバ(辺)	0.027	10.7	0.141	56.2	0.084	33.1
シラカバ(心)	0.382	64.0	0.182	30.5	0.031	5.5

する場合があります。なによりも木材成分とともに錯化合物をつくり、このために光の吸収を可視領域に移動させる場合が多い。ケレート剤による処理で白色度の向上がみられた場合、重金属と錯化合物を形成し得るような化合物の存在が予想され、その多くはフェノール性の化合物である。いま木材中にしばしば見出されるD-カテキンの錯化合物の吸収スペクトルを第11図に示した。

これから金属の種類によって色がかかなりちがうことが分る。なおこの場合3価の鉄の作用がもっとも大きい。2価のものはほとんど関係ないとしており、注目される⁵⁾。

金属との錯化合物は1) フェノレート型、2) カテコール型、および3) フラボン類との間に形成される型の3つに分けられ、それぞれ鉍酸に対する安定性がちがう。酸洗浄の有効性が場合によってちがうのは、錯化合物のこのような型式のちがいによる。なお亜ニチオン酸塩は3価の鉄を2価に還元し得る。したがって、有機金属化合物に対する効果は他の漂白剤よりも大きいことが期待されよう。

還元漂白と関連してカルボニル基の重要性が浮かび上っているが、いくつかの木材について、その持つカルボニル基が抽出成分、ホロセルロースおよびリグニンにそれぞれどのように配分されるかを第4表に示した⁸⁾。樹種によって様子がちがいが、一定の傾向はみられない。しかし抽出成分もまた大きな数字を示すものがある点に注目したい。

3. 高収率パルプの発色団

GPよりも漂白がむづかしいのが一般である。これは高収率パルプの発色団がリグニンのものにしろ、炭水化物やそのほか抽出成分のものであっても、多かれ少なかれ変質を受け、それぞれより複雑な発色団に移行しているためである。

シラカバの冷ソーダパルプを過剰のボロハイドライドで還元処理すると白色度74%までのものが得られ、パルプの色は大部分がリグニン中のキノイド構造に、その一部分が抽出成分によるという²¹⁾。またこのさいボロハイドライドの処理量が予想外に大きいのは処理時のアルカリ性のために炭水化物から、新しいカルボニル基が生成し、これが消費量に影響するからともいう⁸⁾。

冷ソーダパルプの着色の原因と考えられる発色団として、モデル実験の結果から、p-キノン型、 α -カルボニル型およびシクロヘキサジエノンのような一種のキノン・メチド型が推定された。とりわけこのキノン・メチドは575nmに吸収極大を持ち、溶液を酸性にすると淡色となるので、この点からも冷ソーダパルプのそれとよく似ているとした²⁶⁾。

また、たとえばクレオゾールのような簡単なフェノールを冷ソーダパルプ製造時の条件に近い条件で処理すると、約60%の収量で6,6'-ピクレオゾールが得られることから、ビフェニール型のものも着色に寄与するであろうとした²⁷⁾。

パルプ収量が70~80%のバイサルファイトパルプではGPよりも色戻りが大きく、漂白処理をしたものについても同様に色戻りがGPより高い。これはバイサルファイト蒸解によって光に不安定な発色団が生じたためである。

トウヒのバイサルファイト排水からとり出したリグニンスルホン酸について、酸性亜硫酸ソーダや過酸化水素などの漂白剤に対する挙動を調べたところ、主な発色団としてやはりカテコール構造が指摘され、これがキノンに酸化されるためで、これによ、て鉄イオンの除去や、パルプをpH 4程度に調整することの利点が説明されるとした²⁸⁾。

ついで同じ著者によって、バイサルファイトパルプにみられる白色度の不安定さの主な原因と見做されるピロカテコール構造をさらに確認しようとの試みが行なわれた。3価の鉄イオンをパルプ懸濁液に加えて、ピロカテコール特有の呈色反応が、pH 4~6で製造したものについて顕著であることを知り、さらにモデル物質を使用して、バイサルファイト蒸解の条件下に処理し、カテコール構造が生成するかどうかを検討した。その結果ワニリン酸およびワニルアルコールともにピロカテコール構造を与えるが、前者はpHの高いほど生成しやすく、後者はpH 4~6が著しいとした。バイサルファイト蒸解によって多分p-ヒドロ

第12図 中性亜硫酸塩蒸解時のスチレン・スルホン酸構造の生成

キシベンジルアルコール型の構造を生ずるような反応がある程度進行し、これがさらに脱メチルを受け、ピロカテコール構造に移行すると推定した²⁹⁾。

バイサルファイトパルプについては製造条件との関係も検討されている。もちろん蒸解条件にもよるが、パルプの色はパルプ収率が大约75%のところでもっとも濃い、これより高くても、低くても淡く、このような変化は主としてリグニンの色の変化による。つまりリグニン自体の吸光係数は始め小さく、脱リグニンが進むと共に増加する。そしてパルプ収率の低いところでは濃色リグニンの溶出によって再びパルプは淡色になる³⁰⁾。このさいの漂白剤としては亜ニチオン酸塩が過酸化水素よりも効果があり、しかも漂白効果はリグニンに対するものが圧倒的で、しかし炭水化物に対するものもかなり大きいという³¹⁾。

バイサルファイトパルプのエージングのさいの変色の著しい原因を知ろうとして、トウヒからのパルプをボールミルで粉碎し、MWLに相当するものを取り出し、充分に精製した。赤外線吸収、イオン化示差スペクトル、およびボロハイドライド還元を行なったところ、フェノル性アリル- α -カルボニル構造がかなり見出され、しかもトウヒ自身からの MWL よりも量的に多く存在し、さらに通常の酸性亜硫酸塩蒸解の条件では、この構造がこわれてしまうことなどから、このタイプの構造を変色の主な要因と推定している³²⁾。

なお中性亜硫酸塩蒸解のさいには、いくつかのタイプのスチルベン構造が生成することが知られている³³⁾。しかし中性亜硫酸塩蒸解に特有なスチルベン構造の型式とか、あるいは圧倒的に生成する型式のものとかについてはまだ明らかでない。いまリグニン・モデル化合物に対する反応から推定される発色団の1つとしてスチレン- β -スルホン酸構造があり、その蒸解時にお

ける生成経過を第12図に示した。³⁴⁾

このような構造のものが光とか、熱とかのエネルギーによって着色分解し、また高分子物質へ移行する可能性は充分に考えられる。

4. 化学パルプの発色団

チップ中のリグニンは蒸解反応を受け、酸性亜硫酸塩法と硫酸塩法とでちがうが、それぞれ固有のリグニン誘導体、つまりリグノスルホン酸やチオリグニンとなって、チップから蒸解液に溶出する。このさい、このようなリグニンの溶出反応とは全く逆の方向の反応、たとえば縮合反応などが同時に進行し、これが脱リグニン反応のブレーキとなり、ついに未晒パルプ中の残留リグニンとなって踏みとどまって終う。このような化学パルプ中の残留リグニンについては、むしろ、ひきつづいて行なう筈の漂白反応の立場から、興味を持たれることになる。

一方晒化学パルプでは残留リグニンの大部分が除去されているから、むしろ漂白反応によって得られた白色度と、白色度の安定性に関心が持たれよう。したがって蒸解や漂白反応を経験したセルロースやヘミセルロース、つまりオキシセルロースや酸化型ヘミセルロースにみられるエージングのさいの色戻りが問題となる。しかし、いずれにしても、発色団の立場からすればGPや高収率パルプにくらべ、化学パルプはそのウェイトがかなり低い。

4-1 未晒パルプの発色団

亜硫酸パルプについてパルプ収率とパルプの比吸光係数との関係を見ると、パルプ収率75%前後にピークがあり、これより収率が低いと吸光係数が小さくなる。比吸光係数に対する寄与はリグニンが一番大きく、80~95%、ついで炭水化物が5~20%、抽出成分は2%

第13図 スチルベンキノンの生成

前後でかなり小さい³⁵⁾。

未晒亜硫酸パルプは硫酸塩パルプよりも一般に淡色であり、その発色団もより簡単なものと考えられる。蒸解反応のさい、リグニンは各種の反応を受ける。このうちには前述のようにリグニンのチップからの溶出に役立つ反応もあるが、逆に溶出を妨害する反応もいくらかは起っており、このなかにはリグニンの着色を深める反応も含まれている。J. Gierer はこのさいプロトリグニンの化学構造が一度色を持たない構造、つまりロイコ型発色団に移行し、それから再び脱水反応やその他の分解反応を受けて、ついに色を持つ発色団に移行してゆくと考えている³³⁾。いま亜硫酸塩蒸解のさいの、このような例を第13図に示した。中間に生じた *p*, *p'*-ジヒドロキシスチルベン構造はロイコ型で無色である。このものはかなり不安定な物質で、空中の酸素によっても *p*, *p'*-スチルベンキノン構造に移行し、このさい Fe^{+3} や Cu^{+2} が存在すると、この変化を触媒する。しかし出発物質である 1, 2-ジアリル

プロパン -1, 3-ジオール構造はもともとリグニン中にそんなに多いとは考えられていない点に注意したい。

亜硫酸塩パルプや硫酸塩パルプに残留するリグニンは蒸解液に溶出したリグニン、つまり蒸解排液や黒液から回収されるリグニンと同じものであろうか。たしかに紫外吸収で 280nm 吸収極大を持つ点では似ているが、吸光係数にはちがいがみられ、とくにイオン化し得るフェノール性水酸基は排液中のものがかなり多く、化学的ながいもあると言う³⁶⁾。つづいて同じ試みがなされ、可視域の吸収はクラフト排液からのリグニンのものがパルプ中の残留リグニンよりも強く、紫外吸収では排液リグニンの 280nm の吸収は蒸解の進行とともに増加し、205nm の吸収は減小するが、パルプの残留リグニンではいずれの吸収も減小する。このような点から両者のリグニンのちがいが、やはり示唆されている³⁷⁾。

硫酸塩パルプについて、その色に及ぼす木材成分の寄与が調べられ、リグニンの寄与が一番大きくて90%、

第14図 スチルベンキノン構造の生成 (硫酸塩蒸解)

第15図 カテコール基の *o*-キノイド型への酸化

炭水化物のそれは10%、抽出成分は1%足らずとし、なお、蒸解が進行するにつれてパルプの着色は濃くなり、パルプ収量65%前後でもっとも濃色、それから再び淡色になるという³⁸⁾。

前述のように硫酸塩パルプやソーダパルプは一般に濃色であるが、J. Gierer が蒸解時のリグニンの反応から想定しているロイコ型構造および発色団のいくつかを第14, 15図に示した³³⁾。リグニン中に遊離フェノール性水酸基を持つフェニル・クマラン構造が存在することは明らかであり、これからロイコ型のスチルベン構造を経て、着色したスチルベンキノン構造やそ

の他の発色団に移行し、これが残留リグニンの着色に寄与するとした。

なお前述のバイサルファイトパルプの場合もそうであるが、アルカリ蒸解ではメチルアリルエーテル結合の解裂、つまり脱メチルがみられる。このようにして生じたカテコール構造は第15図のようにし電子移動を行ない、共鳴によって安定化した着色セミキノン・ラジカルを媒介としながら、キノイド構造に酸化される。このようなラジカルを経由するために、副反応として各種のカップリング反応を併発したり、ラジカル移動をして、新しいラジカルを生じたりする。このさいキノイド型のものが、フェノール型のものと、前述のようなキノヒドロノン型の分子化合物をつくって、安定なアニオンを与え、着色している可能性もある。

なお化学パルプに残留しないで溶出したリグニン、すなわちリグノスルホン酸や、チオリグニンの発色団については、排液処理、とりわけ河川の汚染防止の立場から重要である。わが国では早くから東京大学農学部右田研究室でこの問題がとり上げられ、数多くの成果が得られ、現在は中野教授によって精力的な研究が展開されている。ここでは木材やパルプの発色団に限ったために割愛した。

4-2 晒パルプの色戻り

晒パルプの白色度はパルプの光を吸収する性質と光を散乱する性質との2つによって規定される。吸収はパルプ中の光を吸収する物質の量によって左右され、散乱の方はパルプの表面の大きさによってきまる。

晒パルプの色戻りはパルプ中のある種の物質あるいは官能基が光のエネルギーによって、変化を受け、より多くの光を吸収し得る物質や構造に移行するため、この移行がかなり緩慢であり、しかも累積的である点が著しい。

亜硫酸塩および亜硫酸塩パルプについて、色戻りに対する寄与はヘミセルロースが一番大きくて50~80%、セルロースが20~40%、抽出成分は5~25%であ

る³⁹⁾。

抽出成分の寄与についてはいろいろな事実が知られている。南洋材からの亜硫酸塩パルプで特定樹種のものが抽出成分による色戻りが大きいこと⁴⁰⁾、抽出成分による色戻りは亜硫酸塩パルプの場合だけで硫酸塩パルプではさしたる関係がないこと⁴¹⁾、カパの硫酸塩パルプについてクロル化されたトリテルペンなどの抽出成分が塩酸を徐々に発生し、これが炭水化物に作用するのが原因だとするもの⁴²⁾などがそうである。

しかし色戻りに関与するパルプの官能基としてはケトン、アルデハイドなどのカルボニル基とカルボキシル基であり、その多くのものがヘミセルロースのものである。

アルデハイド基とカルボキシル基との色戻りに対する寄与はそれぞれ大きくちがいが、アルデハイド基のそれが強く、両者の寄与率を4:1としたものもみられる⁴³⁾。一般にハイポ処理したパルプの色戻りが大きいのは、過酸化水素処理に比し、アルデハイド基が多いからである。

しかし、同じカルボニル基であっても、たとえばピラノース環のどの位置の炭素上に生じたカルボニル基であるかによって寄与がちがうから、単にカルボニル基を定量したり、あるいは銅価を測定するだけでは正確な情報を得ることはできない⁴⁴⁾。さらにカルボニル基とカルボキシル基とは色戻りに対して共力効果を示すらしいとされ⁴⁵⁾、その後カルボニル基はボロハイドライドで還元し、カルボキシル基はプロピレンオキシサイドでエステル化した亜硫酸塩パルプおよび硫酸塩パルプについて、このような共力効果が確かめられた⁴⁶⁾。

どのような経路を通してカルボニル基を持つ化合物から、着色物質が生成するであろうか。いくつかの提案はあるが、まだはっきりしていない。第16図にそのうちの一例を示した⁴⁷⁾。エージングによって低分子化合物が生じ、これが分子内転位反応によってヒドロパーオキシドや、エンジオール構造を経て着色物

第16図 着色物質の生成経路

質となる大筋においてはいずれの提案もほぼ一致している。

おわりに

パルプ製造技術の分野ではG Pや高収率パルプの問題は原木枯渇の折柄、緊要な問題であり、とりわけ、このような高収率パルプの品質の向上は、その利用範囲を拡げる上からも、より大切であろう。従来ややもすれば隅の方に押しやられがちであった漂白科学や漂白体系を、このさいもう1度中央に引き出し、新しい照明をあてる必要があるように思われる。斬新な、それでいて有効適切な漂白技術の開発には、しっかりした基礎的知見とともに、いくたの試行錯誤をも辞さない積極性が何物にもまして必要であろう。

この拙いとりまとめが、そのような試行錯誤にさいして、なんらかの作業仮説の設計に、少しでもお役に立ち得れば幸いである。

参考文献

- 1) R. Fleury & W. Rapson: Pulp & Paper Mag. Can., 70, T 517 (1969)
- 2) 岡本, 村上, 糸川: 天然物化学 p. 99. 広川書店 (昭39)
- 3) 中野: 材料 16, 790 (1967)
- 4) J. Polcin, M. Wayman, C. Anderson & W. Rapson: Pulp & Paper Mag. Can., 70, T 410 (1969)
- 5) J. Polcin & W. Rapson: *ibid.*, 73, T 2 (1972)
- 6) *idem*: *ibid.*, 70, T 555 (1969)
- 7) D. Manchester, J. McKinney & A. Pataky: Svensk Papperstidn., 63, 699 (1960)
- 8) P. Luner & R. Supka: Tappi, 44, 620 (1961)
- 9) R. Singh: *ibid.*, 49, 281 (1966)
- 10) R. Fleury & W. Rapson: Pulp & Paper Mag. Can., 69, T 154 (1968)
- 11) *idem*: *ibid.*, 70, T 517 (1969)
- 12) *idem*: *ibid.*, 72, T 103 (1971)
- 13) F. Imsgard, I. Falkehag & K. Kringstad: Tappi, 54, 1680 (1971)
- 14) J. Pew & W. Connors: *ibid.*, 54, 245 (1971)
- 15) J. Polcin & W. Rapson: Pulp & Paper Mag. Can., 72, T 114 (1971)
- 16) J. Morgan & R. Orsler: Holzforsch., 22, 11 (1968)
- 17) 安江: 化学と生物 8, 340 (1970)
- 18) G. Leary: Tappi 50, 17 (1967)
- 19) *idem*: *ibid.*, 51, 257 (1968)
- 20) K. Kringstad: *ibid.*, 52, 1070 (1969)
- 21) P. Luner: *ibid.*, 43, 819 (1960)
- 22) K. Kringstad & S. Lin: *ibid.*, 53, 2296 (1970)
- 23) D. Neckers: Mechanistic Organic Phytochemistry, New York Reinhold Pub. (1967)
- 24) G. Brunow & B. Eriksson: Acta Chem. Scand., 25, 2779 (1971)
- 25) V. Gupta: Pulp & Paper Mag. Can., 71, T 391 (1970)
- 26) S. Rothenberg & P. Luner: Lignin Structure and Reactions, p. 90 ACS (1966)
- 27) K. Kratzl, J. Gratzl & P. Claus: *ibid.*, p. 157 ACS (1966)
- 28) I. Croon & B. Swan: Svensk Papperstidn., 66, 812 (1963)
- 29) *idem*: *ibid.*, 67, 177 (1964)
- 30) H. Norrström: *ibid.*, 73, 455 (1970)
- 31) *idem*: *ibid.*, 73, 761 (1970)
- 32) M. Axahr & M. Wayman: Pulp & Paper Mag. Can., 71, T 81 (1970)
- 33) J. Gierer: Svensk Papperstidn., 73, 571 (1970)
- 34) G. Gellerstedt & J. Gierer: Acta Chem. Scand., 24, 1645 (1970)
- 35) H. Norrström: Svensk Papperstidn., 72, 32 (1969)
- 36) C. Dence & D. Bennett: Tappi 52, 718 (1969)
- 37) H. Norrström: Svensk Papperstidn., 73, 619 (1970)
- 38) N. Hartler & H. Norrström: Tappi, 52, 1712 (1969)
- 39) 張, 近藤: 木材誌 17, 160 (1971)
- 40) 香山: 紙パ技誌 21, 138 (1967)
- 41) J. Bergman, N. Hartler & L. Stockmann: Svensk Papperstidn., 66, 541 (1963)
- 42) I. Croon & J. Olsson: *ibid.*, 67, 850 (1964)
- 43) 佐々木, 杉松, 角: 日化会 17 年会講要旨, 2M 21 (1964)
- 44) H. Sihtola: Paperi ja Puu, 45, 71 (1963)
- 45) J. Corbi & W. Rapson: Pulp & Paper Mag. Can., 68, T 467 (1964)
- 46) E. Sjöström & E. Eriksson: Tappi, 51, 16 (1968)
- 47) T. Kleinert & L. Marraccini: Svensk Papperstidn., 66, 189 (1963)

(原稿受付 47.5.19)