サルファイト系高歩留パルプの製造に関する研究 第3報 解繊時に剥離する中間層の性状

山陽国策パルプ株式会社東京研究所 岩見田 紘, 角 祐一郎
東京大学農学部 中野 準三

Studies on High Yield Pulp Production with Various Sulfite Cooking Liquors. Part 3. Characterization of Middle Lamella Peeled during Defibration of Cooked Spruce Wood.

Tadashi Iwamida^{*1}, Yuichiro Sumi^{*1} and Junzo Nakano^{*2}

In the previous paper, it was observed that film-like fragments were peeled from the surface of tracheid by the fiberizing treatment of cooked spruce wood, and those were recognized as a part of the middle lamella by means of an electron microscope. The present paper deals with characterization of the peeled fragments. Results obtained are summarized as follows :

- (1) Lignin concentration of the fragments (P-I, P-I-Di and P-III) is more than two times as much as that of tracheid (Table 1). Arabinan and galactan in the fragments (P-III) are much higher than those in tracheid (Table 2). Consequently, it was confirmed that the fragments are a part of the middle lamella.
- (2) Degrees of sulfonation and condensation of guaiacyl unit in the middle lamella lignin are almost the same as those in the secondary wall lignin.
- (3) The amounts of arabinan and galactan in the middle lamella of spruce wood, which were reported by H. Meier in 1961, are remarkably higher than the present results. It is, therefore, presumed that arabinan and galactan in the middle lamella are selectively decomposed during sulfite cooking.
- (4) Wood chips cooked with sulfite liquors are ruptured selectively at the middle lamella by the fiberizing treatment. High concentration of sulfonated lignin and degradation of hemicellulose in the middle lamella may cause such a selective rupture.

1. 結 言

化学パルプの製造においては、細胞間に存在する中間層が殆んど存在しなくなるまで蒸煮するので、木材チップは機械的な外力なしに繊維状化する。しかし、収率85%程度の高歩留パルプの場合は、蒸煮後も多くの中間層部分が残留しているから、繊維化するためにはリファイナーによる解繊処理を必要とする。著者

らは前報¹⁾において、pH1.8~9.8のサルファイト蒸煮液で処理した高歩留蒸煮木材(収率約85%)を室温で解繊処理すると、繊維化と同時に中間層(複合中間層の意、以下同じ)が膜状に剥離することを顕微鏡観察によって示した。化学パルプの叩解においては、一次膜および二次膜外層が剥離することは既に知られている^{2)~4)}が、中間層の剥離という現象は高歩留パルプ製造の場合にだけ起こり得ることであって、叩解時は

^{*1} Tokyo Research Laboratory, Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd., 1-30-6, Kamiochiai, Shinjuku-Ku, Tokyo

^{*2} Department of Forest Products, University of Tokyo, 1-1-1, Yayoi, Bunkyo-Ku, Tokyo

ともかく、解繊時に認められたことは興味あることと考える。そこで本研究では、この剥離した中間層の性状を検索し、さらにパルプ繊維の性状と比較することによって、高歩留パルプの解繊処理時における中間層の役割を知る手掛りを得ようと考えた。

2. 実 験

微細な剥離物 (P-I)、膜状剥離物 (P-III)、放射柔細胞および仮道管 (パルプ繊維) を前報¹⁾の方法で蒸煮木材 (収率約 85%) から単離した。さらに P-I の一部を DMSO に浸漬して可溶部を除去し、DMSO 不溶部 (P-I-Di) を調製した。木材はエゾマツを用いた。蒸煮木材としては、一部剪断強度測定後のブロック⁵⁾を使用した。不足分は新たに 2 cm × 2 cm × ca. 4 cm (それぞれ軸方向、接線方向および半径方向) のブロックを蒸煮⁵⁾して試料調製に供した。

硫黄の定量は Schöniger のフラスコ燃焼法⁶⁾により、リグニンの定量はアセチルブロマイド法⁷⁾により行なった。またリグニンのグアヤシル核 C₅ 位の縮合度を比較するためにアルカリ性ニトロベンゼン酸化⁸⁾を行ない、バニリン収率を測定した。糖の定量は Borchardt ら⁹⁾のガスクロマト法を採用した。

3. 結果および考察

結果を Table 1 及び 2 にまとめて示した。以下、各項目毎に考察する。

3.1 リグニン濃度

アセチルブロマイド法は試料をアセチルブロマイドの醋酸溶液に溶解し、この溶液の 280 nm における吸光度からリグニン濃度を算出する方法であり、用いる吸光係数によって求まるリグニン濃度が変動する。Johnson ら⁷⁾によると、針葉樹リグニンの吸光係数は平均 $23.3 \text{ g}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるが、蒸煮木材に含まれるリグニンの場合はスルホン化を受けている⁵⁾ので、この数値をそのまま用いることはできない。そこで次のような近似計算によって吸光係数 (K) を求めることにした。方法としては一応次の二通りが考えられる。

$$K_1 = K_{pr} \times \frac{210}{210 + 86 \cdot x} \quad \cdots \cdots (1)$$

$$K_2 = K_{pa} \times \frac{PAN}{210 + 86 \cdot x} \quad \cdots \cdots (2)$$

ここで K_{pr} はプロトリグニンの吸光係数、即ち $23.3 \text{ g}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。 K_{pa} は蒸煮時に溶出したリグニンを 1-(N-piperisino acetyl amino)-naphthalene で精製して得られた、いわゆる PAN リグニンの吸光係数であり、実験によると、S-1.8-85.5 (S

はエゾマツ、1.8 は蒸煮液 pH, 85.5 は蒸煮木材の収率の意) の場合で $17.0 \text{ g}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$, S-9.8-86.8 の場合で $16.4 \text{ g}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。PAN は PAN リグニン¹⁰⁾の、また 210 はプロトリグニンのそれぞれの構成単位の分子量である。 x は各試料のスルホン化度 (S/OCH_3) であり、86 は水酸基がスルホン化されることによる分子量増加 (即ち、 $\text{SO}_3\text{Na}-\text{OH}=103-17$) である。

リグニンの蒸煮中の化学的变化が単にスルホン基の導入のみであるならば、 K_1 は正当な値と言えるが、実際には高歩留パルプといっても、その蒸煮中に起こるリグニンの構造的変化は複雑で、各種の発色団の生成が認められている¹¹⁾。一方、 K_2 は蒸煮中のリグニンの化学的变化のいかに関係なく、実際に溶出したリグニンの吸光係数から算出されるので、現実的ではあるが、蒸煮木材に残留するリグニン、すなわち固相で存在するリグノスルホン酸塩の吸光係数として適当かどうか不明である。したがって K_1 あるいは K_2 のいずれも十分に満足できる吸光係数ではないが、 K_1 及び K_2 の差が比較的僅少であること、また PAN リグニンが溶出リグニンの中でも高分子量区分¹²⁾であることを考慮して、本研究では一応 K_2 を採用してリグニン濃度を算出した。結果は Table 1 の通りである。

P-I, P-I-Di 及び P-III のリグニン濃度はいずれも仮道管のそれよりはるかに高く、例えばモノサルファイト蒸煮したエゾマツ (S-9.8-86.8) から生成した P-III は、65.3% のリグニン濃度を示した。これは仮道管のそれ (26.4%) の約 2.5 倍である。P-I 及び P-I-Di の場合にもそれぞれ 2.2 及び 2.4 倍となる。仮道管の表面にはまだ中間層が残存している¹⁾ので、二次膜のリグニン濃度と比較すれば、これらの倍率はいくつと大きくなる筈であり、蒸煮による膜中リグニン濃度の低下を考えれば、さらに大きくなる可能性がある。例えば、膜中リグニン濃度を 20% と仮定すれば、3.3 倍となる。木材中には、このようにリグニン含有量の高い組織は中間層以外には存在しない。したがって、剥離物を中間層と認定した電子顕微鏡観察の結論¹⁾は、剥離物のリグニン濃度の点からも確認されたと判断する。因に、Fergus ら¹³⁾によると、spruce 材の中間層のリグニン濃度は、二次膜のそれの 2.2~2.7 倍、コーナー部分は 3.8~4.5 倍である。

酸性サルファイト蒸煮 (pH 1.8) における剥離物のリグニン濃度が若干低いのは、中間層の剥離が二次膜外層との境界付近で起こる¹⁾ため、一部の二次膜外層が混入したことによると思われる。

放射柔細胞のリグニン含量については、仮道管に比

Table 1 Analytical results of spruce wood cooked with sulfite liquors

Cooked wood	Fraction	Absorptivity ($\text{g}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)		Lignin (%)	OCH_3 (%)	Sulfur (%)	S/OCH_3	Vanillin, % Lignin basis
		K_1	K_2					
S-9.8-86.8	P-I	21.2	19.6	58.6	7.24	1.77	0.24	12.4
	P-I-Di	—	[19.6]	63.4	—	1.93	(0.22)	15.3
	P-III	21.3	19.7	65.3	9.49	2.26	0.23	15.8
	Ray cell	21.7	20.0	44.2	6.95	1.29	0.18	13.2
	Tracheid	21.8	20.1	26.4	4.15	0.71	0.17	15.5
S-7-83.2	P-I	20.8	19.3	58.4	7.63	2.31	0.29	14.1
	P-I-Di	—	[19.3]	63.4	—	2.31	(0.26)	17.2
	P-III	21.2	19.7	65.0	9.78	2.49	0.25	17.5
	Ray cell	21.3	19.8	44.1	6.76	1.63	0.23	13.4
	Tracheid	21.3	19.8	28.4	4.26	1.00	0.23	16.2
S-4-83.1	P-I	21.4	20.3	63.9	9.18	2.09	0.22	16.6
	P-I-Di	—	[20.3]	63.7	—	2.05	(0.23)	18.4
	P-III	21.5	20.4	55.6	8.36	1.74	0.20	17.1
	Tracheid	21.6	20.5	23.0	3.58	0.73	0.20	15.0
S-1.8-85.5	P-I	21.4	19.9	51.8	7.38	1.63	0.21	15.7
	P-I-Di	—	[19.9]	51.2	—	1.73	(0.24)	15.9
	P-III	21.8	20.2	52.5	8.85	1.58	0.17	—
	Tracheid	21.8	20.2	28.1	4.37	0.78	0.17	15.1

Note : 1) **S-9.8-86.8** : cooked wood, S: spruce, 9.8: pH of cooking liquor, 86.8: cooked yield. 2)

Tracheid : separated by filtration (200 mesh screen) of aqueous suspension after defibration of cooked wood. 3) **Ray cell** : separated from middle lamella fractions (P-I and P-III) in filtrate by the difference of sedimentation rate; ray cell > P-III > P-I. 4) **P-I and P-III** : fine and film-like fragments, respectively (see Fig. 1 in the previous paper). 5) **P-I-Di** : DMSO insoluble fraction of P-I. 6) **Lignin** : calculated using K_2 . 7) [] : absorptivity of P-I. 8) () : calculated as S/230 g.

べてかなり高い値が得られたが、これは Bailey¹⁴⁾ が douglas fir 材の放射柔細胞について求めた 41.1%, また原田ら¹⁵⁾ がスギについて求めた 43.5% と良い一致を示す。

3.2 スルホン化度

Table 1 から明らかに、各剥離物のスルホン化度は仮道管のそれと殆んど同じ程度である。これは中間層リグニンと二次膜リグニンが同程度にスルホン化されていることを示している。Marth¹⁶⁾ は染色法によって、aspen 材のサルファイト蒸煮 (pH 4.5~9.0) におけるスルホン化反応はまず中間層で起こり、そこからルーメン方向に進展し、脱リグニンはこの逆方向に進行することを示唆した。しかし、その後 Goring ら¹⁷⁾ は、中性サルファイト蒸煮の場合の脱リグニンは、中間層と二次膜で同時に起こることを紫外線

顕微鏡で明らかにした。**Table 1** の結果によれば、収率 85% 程度では、スルホン化反応も同程度に進行していると判断せざるを得ない。

著者ら⁵⁾ は先にサルファイト系蒸煮木材の剪断破壊は選択的に中間層で起こることを示したが、**Table 1** の結果によって、この現象は中間層のリグニンがより強くスルホン化されているために起こるのではないことが明らかになった。したがって、このように開裂に選択性が発生する原因は、中間層のリグニン濃度が二次膜よりはるかに高いことにあると考える。すなわち、それぞれのリグニンのスルホン化程度は同じでも、スルホン化されたリグニンをより高濃度に含有する中間層の方が、組織としてはより膨潤性に富み、開裂され易いと思われる。

3.3 グアヤシル核 C₆ 位縮合度

Table 2 Polysaccharide composition of spruce wood cooked with sulfite liquors.

Fraction	Polysaccharide (%)	Polysaccharide composition (%)				
		Arabinan	Glucurono- arabino- xylan*	Gluco- mannan**	Galactan	Cellulose
S-9.8-84.9						
P-Ⅲ***	27.2	3.5	8.9	14.1	7.0	66.5
Ray cell	49.0	2.4	21.5	15.3	4.6	56.3
Tracheid	72.4	0.3	11.4	16.4	2.3	69.6
S-1.8-83.6						
P-Ⅲ***	27.0	0	8.1	15.6	3.2	73.1
Tracheid	62.2	0	9.4	19.9	1.2	69.6
Total wood, untreated	65.3	0.6	12.4	21.2	4.5	61.3
Meier's results ¹⁹⁾						
Middle lamella (M+P)		29.3	13.0	7.9	16.4	33.4
Secondary wall (S ₂)		0.8	10.7	24.4	0	64.3
Tracheid (M+P+S ₁ +S ₂ +S ₃)		0.8	13.2	22.5	1.8	61.7

* Calculated as glucuronic acid/arabinose/xylose=1.9/1/9¹⁹⁾** Calculated as glucose/mannose=1/3.5¹⁹⁾*** Middle lamella fractions (see **Table 1**)

アルカリ性ニトロベンゼン酸化によるバニリン生成量は、グアヤシル核 C₆ 位縮合度の目安となるが、**Table 1** によると、膜状剥離物 P-Ⅲ のバニリン生成量は、いずれの試料でも、仮道管のそれに比較して明確な差があるとは認め難い。このことは中間層のリグニンの C₆ 位縮合度が二次膜のリグニンのそれに近似していることを示唆する。Brown ら¹⁸⁾ によると、中間層のリグニンの分子量は二次膜に含まれるリグニンの分子量より大きいとされているが、バニリン生成量から判断すると、少なくとも構成単位間を架橋する C₆ 位の量に関しては殆んど差がないと思われる。

微細な剥離物 P-I のバニリン生成量は、蒸煮液の pH が高いと少なくなる傾向がみられる。この傾向は蒸煮液中に溶出したリグニンについて認められた現象¹⁹⁾ に類似するので、P-I の中には溶出リグニンの性状に比較的近いリグニンが含まれていると思われる。P-I から DMSO 可溶部を除くと、バニリン生成量が増し (P-I-Di)、P-Ⅲ のそれに等しくなることから、この判断は妥当であろう。したがって、蒸煮液 pH が高いときは、蒸煮木材に残留するリグニンも、その一部はある程度化学構造的に変化していることが判る。しかし、仮道管のリグニンのバニリン生成量が pH に関係なく、ほぼ一定であることは、このような構造的変化が中間層リグニンに限られていることを示唆しており、興味深い。

3.4 糖組成

結果は **Table 2** に示されているが、同表には Meier¹⁹⁾ の結果の一部も併記した。Meier によると、中間層の糖組成は、二次膜（仮道管）のそれに比べてアラビナン及びガラクトランを著量含むことが特徴である。**Table 2** によると、モノサルファイト蒸煮したエゾマツ (S-9.8-84.9) から生成した膜状剥離物 P-Ⅲ のアラビナン及びガラクトランの割合は、仮道管（未剥離中間層を含む¹⁾）に比べてかなり多く、Meier の結果と傾向が一致している。ところで、P-Ⅲ におけるこれら多糖類の含有割合が、Meier のそれより著しく少ないのは、蒸煮中に分解および溶出したためと思われる。一方、セルロース、キシラン及びグルコマンナンは、蒸煮によってあまり大きく変化していないようである。酸性サルファイト蒸煮した場合 (S-1.8-83.6) にも、中間層のアラビナン及びガラクトランはほぼ選択的に分解され、溶出したことを **Table 2** は示している。

ところで、中間層における含有割合が著しく多い¹⁹⁾ アラビナンとガラクトランが、このようにサルファイト蒸煮によってほぼ選択的に分解されるということは、結果的に中間層の組織を弱めることになるとと思われる。サルファイト蒸煮木材の中間層における開裂には、リグニンだけではなく、このようなヘミセルロースの挙動も関連しているにちがいない。

Table 2 によると, 放射柔細胞の糖組成は, 仮道管のそれに比較して, キシランが多く, セルロースが少ないのが特徴的である。これは Hoffman ら²⁰⁾がホロセルロースについて求めた結果と一致する。グルコマンナンについては, 殆んど差が認められない。

4. 結 論

(1) 解繊処理時に生成する微細な剥離物 (P-I) および膜状剥離物 (P-III) のリグニン濃度は, 蒸煮液 pH に関係なく, いずれも非常に高く, 仮道管のそれに対し 2 倍以上の値を示した。また糖組成の分析結果から, P-III のアラビナン及びガラクトンの含有割合が, 仮道管に比較してかなり多いことを認めた。これら二つの事実, 解繊処理時に生成する剥離物が中間層であることを実証している。

(2) 中間層 (P-I-Di 及び P-III) リグニンのスルホン化度及びグアヤシル核 C₆ 位縮合度は, 二次膜 (仮道管) リグニンのそれと殆んど同程度であり, 両リグニンの化学構造に大きな差は認められない。

(3) 膜状剥離物の糖組成は, Meier が木材 (spruce 材) の中間層について求めた糖組成に比較して, アラビナン及びガラクトンが著しく少ない。このことは中間層に特徴的に含まれるこれら多糖類が, サルファイト蒸煮によって選択的に分解されることを示唆する。

(4) サルファイト系蒸煮木材の開裂が選択的に中間層で起るのは, 中間層リグニンのスルホン化度が高いためではなく, そのリグニン濃度が二次膜よりはるかに高いためであり, さらにもう一つの理由は, 中間層のヘミセルロースが分解され易いためであると推定される。

終りに, 本研究を行なうにあたり御協力いただいた山陽国策パルプ・東京研究所 加納 直氏に厚く御礼申し上げます。 (原稿受付 49.10.15)

Correction

Lignin contents (31, ... and 27) of Fig. 2 in the previous Paper¹⁾ are corrected as follows; 30, 29, 28, 27 and 26, respectively.

文 献

- 1) 岩見田紘, 角祐一郎, 中野準三, 紙パ技協誌, **29** (5), 265 (1975)
- 2) R.P.Kibbwhite : Appita, **26** (3), 196 (1972), Paperi ja puu, **54** (11), 709 (1972)
- 3) H.W.Emerton : Fundamentals of the beating process, 82 (1957)
- 4) 渡辺貞良他 2 名, 工化誌, **62** (2), 241 (1959)
- 5) 岩見田紘, 角祐一郎, 中野準三, 紙パ技協誌, **29** (4), 195 (1975)
- 6) 上野景平, 化学の領域, **12**, 942 (1958)
- 7) D.B.Johnson, W.E.Moore, and L.C.Zank : Tappi, **44** (11), 793 (1961)
- 8) J.E.Stone, and M.J.Blundell : Anal. Chem., **23** (5), 771 (1951)
- 9) L.G.Borchardt, and C.V.Piper : Tappi, **53** (2), 257 (1970)
- 10) 岩見田紘, 中野準三 : 第 22 回日本木材学会大会要旨, 713 (1972), 本誌に投稿予定
- 11) 近藤民雄, 紙パ技協誌 : **26** (10), 499 (1972)
- 12) B.Leopold : Acta Chemica Scandinavica, **6** (1952) 64
- 13) B.J.Fergus, A.R.Procter, J.A.N.Scott and D.A.I.Goring : Wood Sci. Technol. **3** (1969) 117
- 14) A.J.Bailey : Ind. Eng. Chem., **8**, 52 (1956)
- 15) H.Hasada and A.B.Wordrop : 木材学会誌, **6** (1), 34 (1960)
- 16) D.E.Marsh : Tappi, **42** (4), 301 (1959)
- 17) B.J.Fergus and D.A.I.Goring : Pulp Paper Mag. Can., **70** (9), T314 (1969)
- 18) W.Brown, E.B.Cowling and S.I.Falkehaug : Svensk papperstidn., **71** (22), 881 (1968)
- 19) H.Meier : J. Polymer Sci., **51**, 11 (1961)
- 20) G.C.Hoffmann and T.E.Timell : Tappi, **55** (5), 733 (1972)

× × × ×