みつまた酵素パルプの漂白について*

四国工業技術試験所 松 尾 隆 吉, 小 林 良 生

On Bleaching of Mitsumata Enzymatic Pulp

Ryukichi Matsuo and Yoshinari Kobayashi

Government Industrial Research Institute, Sikoku

Bleaching of Mitsumata (*Edgeworthia papyrifera* Seib. et Zucc.) enzymatic pulp (EP) produced by the enzyme preparation from *Corticium rolfsii* was investigated using sodium hypochlorite, oxygen-alkali and sodium hypochlorite sequence, sodium hydrosulfite and ozone.

Comparison was made between the bleaching behaviors of EP and those of the corresponding alkaline pulp (AP).

Paper strength properties of the unbleached EP were inferior to those of the unbleached AP, but were improved with the increase of brightness by sodium hypochlorite bleaching to be equal or sometimes superior to those of the bleached AP. It was found that the brightness of EP was rather slowly increased by bleaching in comparison with the increase rate of AP.

To reach the brightness of 70% or more, it was unsatisfactory to bleach with single sodium hypochlorite or sodium hydrosulfite methods. Ozone bleaching was effective in the improvement of the brightness but largely decreased the paper strength.

The effect of bleaching on the smoothness of EP handsheet was also discussed. From the above discussion, it was concluded that it was best for EP to bleach with sodium hypochlorite.

1. 諸 言

省エネルギー、無公害の立場から、近年生物学的パルプ化の研究が注目されはじめている¹⁾²⁾³⁾。筆者らは、先にベクトセルロース系繊維の酵素パルプ化を検討しパイナップル繊維⁴⁾及びみつまた白皮⁵⁾が *Corticium* 及び *Rhizopus* の生産するペクチン分解酵素剤によって、高収率かつ高度にパルプ化が進み、わずかの剪断力を加えるだけで容易にフィブリル化すること並びにそのパルプ及び紙的特性について報告した。

本報では、既報⁵⁾の *Corticium rolfsii* の生産する酵素剤で得たみつまた酵素パルプの漂白挙動を主として物理的特性の立場から、同繊維のアルカリパルプのそれと対比した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

前報⁵⁾のようにみつまたじん皮を約 10 mm に切断し少量でも均一な試料になるように開繊機で幅約 5 mm までに軽く開裂したものを使用した。なお、この際生じた 10 メッシュ通過の微細粉末は除去した。

2.2 パルプ化

試料は表 1 に示す条件下でそれぞれ前報⁵⁾に準じパルプ化した。使用した *Corticium rolfsii* の生産する酵素剤は、丸金醬油(株)から市販されている商品名“Fill”である。ソーダパルプ化のアルカリ濃度はパルプに対して 7% であるが、酸素-アルカリパルプ化では、 Na_2CO_3 の対パルプ当りの薬品濃度は 4% である。蒸解後のパルプは濃度 1% で TAPPI 標準型離解

* 本報を生化学パルプ化(第 6 報)とする。

機で 75,000 回転で離解した。

2.3 漂 白

上記パルプはそれぞれ通常の本材パルプの漂白方法に準じ、次の 4 通りの方法で表 2 の条件下で漂白した。①NaOCl による漂白。②Na₂S₂O₄ による漂白。③酸素-アルカリ漂白後、更に次亜塩素酸ソーダで漂白（以下 O-A→NaOCl と略記）。④気相オゾン漂白（以下 O₃ と略記）は未晒パルプ 8 g（絶乾）を薄いシート状になるようにほぐした後、1 l のフラスコに入れロータリーエバポレーターで回転しながら、所定のオゾン処理量になるまで通気した。以上いずれの漂白方法によるパルプも標準型

Table 1 Pulping conditions

Enzymatic pulping		Chemical pulping	
Enzyme <i>Corticium rolfsii</i>	2	Chemical	Na ₂ CO ₃
Buffer solution (pH)		Consistency (%)	7
Concentration of enzyme preparation (wt.%)	0.1	Liquor to bast ratio	1:7
Consistency (%)	1.5	Temperature (°C)	140±2
Temperature (°C)	3.7±1	Pulping time (h)	4
Shaking time (h)	24		

Table 2 Bleaching conditions

Bleaching	NaOCl	Na ₂ S ₂ O ₄	O-A→NaOCl		O ₃
Chemicals added (% on pulp)	4~12*	0.4~1.0	—	4~12*	1.5~6
Consistency (%)	5	5	25	5	50
Temperature (°C)	40	60	100	40	25
Time (min.)	120	90	30	120	13~47
Oxygen pressure (kg/cm ²)	—	—	10	—	—
NaOH (% on pulp)	—	—	2	—	—

* Per cent as active Cl

試験用離解機で 2,000 回転させた後、JIS-P 2180 に従ってハンドシートを作製した。

2.4 強度、平滑度、白色度及び粘度の測定

紙の物理強度、平滑度（ベック）及び白色度の測定はそれぞれ JIS 法に、また粘度は TAPPI 法に従った。パルプの単繊維強度の測定は下山田⁹⁾の方法に準じた。すなわち、あらかじめスライドガラス上に分散して風乾した単繊維を、中央に切目を入れたセロハン上にエポキシ樹脂で接着させる。接着は単繊維の中央部分が 2 mm の間隔で接着するように留意した。次いでそれをセニメータにつり下げ固定した。この際セロハンの上下両端を切離した。単繊維の引張強さは 15 mm/分で 15 検体の測定を行い、その平均値で表示した。繊維の断面積は切断部分の平均繊維直径より求めた。

3. 結 果

3.1 未晒酵素パルプとアルカリパルプの紙的特性比較

Table 3 Properties of Mitsumata pulp (UBP)

	Enzymatic pulp (EP)	Alkaline pulp (AP)
Basis weight (g/m ²)	63.8	63.4
Thickness (mm)	0.111	0.098
Bulk density (g/cm ³)	0.576	0.647
Breaking length (km)	6.56	7.25
Zero-span breaking length (km)	12.3	12.3
Burst factor	5.01	6.40
Tear factor	314	349
MIT Folding endurance	1,367	2,199
Strength index*	1,683	1,952
Brightness (%)	42	33

* $100 \times \sqrt[3]{\text{Burst f.} \times \text{Tear f.} \times \log. (\text{Folding endurance})}$

Fig. 1 Relation between bleaching agents and brightness.

EP : ● NaOCl, ○ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, ■ O-A → NaOCl, ▲ O_3
AP : ○ NaOCl, □ O-A → NaOCl

酵素法パルプ（以下 EP と略記）とソーダ法パルプ（以下 AP と略記）の紙的特性を対比して表 3 に示す。

密度は AP に比較して EP のほうがやや小さく、従って柔軟な手ざわりをもっている。強度面について考察すると零距離裂断長では両者に差が認められないものの、それ以外の強度では、若干低目である。白色度については AP より EP のほうが高い値を示した。以上の差は EP は AP より一般にセルロースの純度が低いことに基因するものと思われるが、両者の差は予想外に小さい。

3.2 漂白剤添加量と白色度の関係

白色度約 70% を目途として、未晒パルプに対する漂白剤の添加量を変えて漂白した場合、添加量と白色度の関係を図 1 に示す。EP の場合 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 1% までの使用量では、白色度は 54% に止まり目標値には到達し得なかった。NaOCl では EP の白色度を 68% まで上げるためには 12% の有効塩素を必要とした。これは AP の場合にはわずか 6% の有効塩素消費量で白色度 70% に達する実験結果と対比して、EP はかなり漂白し難いことを示す。以上の結果から NaOCl 1 段階漂白では EP の白色度は目標値に到達困難であったので、O-A 法を併用する 2 段階漂白を試みた結果、図 1 で明らかなように EP は O-A → NaOCl の 2 段階漂白を行うことにより、NaOCl 6% 処理でも白色度は

Fig. 2 Dependence of sheet properties on NaOCl bleaching.

EP : ● Zero-span breaking length, ▲ Strength index
AP : ○ Zero-span breaking length, △ Strength index

69% となり目標値には到達した。しかし、本法による AP の漂白結果では同じ添加量で 74% となり、EP より AP のほうが漂白され易いことを示した。以上の結果も、EP の方はヘミセルロース等の成分が多く、漂白剤の消費が多いことを示すものと思われる。

3.3 漂白パルプの紙的強度特性への影響

NaOCl 漂白を行ったときの EP 及び AP の紙的強度特性、特に、強度、粘度及び零距離裂断長の変化を図 2 及び 3 に示す。図 2 は、NaOCl 添加量と強度特性の関係を、図 3 は、漂白によって得られた白色度と強度特性の関係、つまり同一白色度に対応する EP と AP の強度特性の挙動を示すものである。AP と EP の大きな差違は、前者が NaOCl を作用させることにより零距離裂断長、すなわち、単繊維強度及びシート強度特性が主に低下するのに反し、後者は一般的に強度特性の向上が見られることにある。更に詳しくみれば EP の単繊維強度は白色度 63 ~ 65% までの範囲では上がるが、それ以降は低下する。AP の場合は、なだらかに低下する。

一方、強度指数について見ると、AP は NaOCl の添加量の増大とともに、緩慢な強度低下を示す。EP の強度指数は未晒では、AP より低い、NaOCl

Fig. 3 Plots of sheet properties against brightness.

See the notation in **Fig. 2**.

を作用させると、急激に向上し、4% の添加量で AP を凌駕する。それ以降 NaOCl の添加量とともに、強度指数は向上している。同一白色度では、EP の方が AP よりも高い強度指数を与える。AP は、白色度 65 ~ 70% 程度までは、強度指数はほぼ一定であるが、それ以上の白色度になると急激に減少する。一方 EP では、前述のように 70% 以上の白色度到達は困難であるが、それまでは強度指数は大幅に向上する。つまり EP は、未晒しでは AP に強度的に若干劣っても、NaOCl 漂白で著しく強度が改善され、AP よりも強度的には勝る性質のものになる。

Fig. 4 Relation between Single fiber strength and brightness.

EP : ● NaOCl, ■ UBP

AP : ○ NaOCl, □ UBP

では単繊維強度は、EP と AP の間で差があるのだろうか。NaOCl 漂白で得られた各種白色度における両パルプの単繊維強度を測定した結果を図 4 に示す。図 4 からみれば、EP と AP の単繊維強度の間に差があるとはいえない。単繊維強度と関連性の深い零距离断裂長を測定してみると表 4 のようになる。零距离断裂長は、NaOCl 漂白の影響が明らかにあらわれている。文献⁷⁾によると、AP の同特性は、叩解度によって違うが大体 9.1 ~ 12.0 km であり、我々の測定値と完全に一致している⁸⁾。従って、測定値に大きな誤差はないと思われる。これからみると、EP の方がやはり良い結果を与えている。単繊維強度と零距离断裂長に及ぼす NaOCl 漂白の影響の差異は、後者に零距离つかみ間に生ずる繊維の引抜け現象が加わる結果であると考えられる。このことから考えて引張強さが EP は AP より大きいのは、繊維の絡合いによる摩擦強度が大きく、より引抜け難い性質があるのではないかと推定される。

Table 4 Effect of NaOCl bleaching on zero-span breaking length of EP and AP

NaOCl added (wt %)	EP		AP	
	Brightness	Zero-span breaking length (km)	Brightness	Zero-span breaking length (km)
0	42	12.3	33	12.3
4	53	15.4	65	12.3
6	63	17.5	70	10.9
8	66	16.6	74	12.0
12	68	14.9	78	10.5

Fig. 5 Effect of sheet properties on NaOCl bleaching in O-A and NaOCl sequence. See the notation in **Fig. 2**.

Fig. 6 Plots of sheet properties vs. brightness in the O-A and NaOCl sequence. See the notation in **Fig. 2**.

O-A→NaOCl 2 段漂白時の AP 及び EP の強度特性の変化を図 5 及び図 6 にまとめた。本 2 段漂白の場合は、第 1 段の O-A 漂白条件は一定として、カセイソーダ 2% で酸素圧 10 kg/cm² で行い、第 2 段目の NaOCl 漂白の漂白剤量を変化させ、漂白に伴う、強度特性の影響をみたもので、図 5 は、漂白剤量と零距離裂断長、強度指数との関係を、図 6 は、漂白剤に伴う白色度の変化を横軸にして、強度特性をみたものである。これで注目すべきことは、強度特性はいずれの場合も AP が EP よりも勝っていること、及び EP

の強度特性は NaOCl の添加量とともに増大の傾向があるが、AP の強度特性は NaOCl の増加とともに減少あるいは不変である。また、図 2 と図 5、図 3 と図 6 を対比してみると、第 1 段の O-A 漂白は強度特性的には、かなりマイナスに作用していることが分かる。その理由は、炭水化物保護剤等の添加を行わなかったこともあると思われる。白色度を 80% に上げると強度特性は急激に低下した。

Na₂S₂O₄ 及び O₃ による漂白時の EP の強度特性の変化を表 5 に示す。Na₂S₂O₄ 漂白は、漂白効果は大き

Table 5 Paper properties of EP bleached by sodium hydrosulfite and Ozone

Bleaching	Chemical added (wt. % on pulp)	Bulk density (g/cm ³)	Breaking length (km)	Zero-span breaking length (km)
Na ₂ S ₂ O ₄	0.4	0.569	6.9	18.5
	0.6	0.539	7.0	17.7
	1.0	0.554	6.9	16.1
O ₃	1.5	0.611	6.5	13.5
	3.0	0.650	6.3	10.3
	4.5	0.698	6.3	8.6
	6.0	0.713	6.3	8.5

Fig. 7 Relation between viscosity and brightness.

EP : ● NaOCl, ■ O-A→NaOCl, ▲ O₃
AP : ○ NaOCl

くないが、表3と比較してみると顕著な強度特性値の向上に寄与していることが分かる。NaOCl漂白程の効果はないが、ほぼそれに近い水準の強度特性値を示している。なお、漂白の進行に伴う大きな強度変化は認められない。

O₃漂白は、漂白効果は大きい、紙的強度特性を著しく低下させる。比較的影響の少なかったのは裂断長である。

3.4 溶液粘度への影響

上述で、各種の漂白剤がEPの強度特性に及ぼす影響を及ぼすかを検討してきた。次いで化学的な影響を考察する目的で、構成パルプの重合度(DP)へ及ぼす影響を検討した。漂白法としては、漂白効果が顕著でなかったNa₂S₂O₄漂白は検討から除外し、NaOCl、O-A→NaOCl及びO₃の3漂白法について検討を行った。結果を図7にまとめて示す。当然のことながら、いずれの漂白法を用いても粘度低下がみられるが、低下の大きいのはEPのO₃漂白であり、強度特性の大幅な低下と呼応している。強度特性の増加をみたNaOCl漂白でもAP、EPともに大幅ではないが粘度低下がみられる。EPのNaOCl漂白とO-A→NaOCl2段漂白と比較してみると、低下のこう配はほぼ同じであり、O-Aによる粘度低下が予想外に小さいことが分かった。これは、EPにはヘミセルロース等の比較的酸化されやすい成分が含有されているため、セルロースへの劣化が比較的緩和されるためではないかと思われる。つまり、セルロース以外の成分が一種の保護剤的な作用を示すのであろう。NaOCl漂白では、EPとAPの粘度低下の比較を行った。粘度低下の勾配は、EPの方が大きい。これはEPが白色度が向上し難いためである。

Fig. 8 Effect of bleaching on Bekk Smoothness.

EP : ● NaOCl, ⊙ Na₂S₂O₄, ■ O-A→NaOCl, ▲ O₃
AP : ○ NaOCl, □ O-A→NaOCl

3.5 平滑度への影響

漂白のEPに対する紙的強度特性、セルロースの重合度への影響のほかに、パルプの繊維、紙層形成性、繊維表面への影響を考察する目的で、その代表として、ベック法によりそのハンドシートの平滑度を検討した。結果をAPと対比させて図8にまとめて示す。漂白に伴って脱ヘミセルロースが起り、繊維が柔軟性を持つようになり、従って平滑性は向上する。ヘミセルロースの多いEPのハンドシートは、APのそれよりもややこわく、平滑度も低いことが明らかにされた。また、O₃は白色度を向上させるが、平滑度は向上しない。平滑度向上に最も寄与するのはNaOCl漂白である。

4. 結 論

みつまた白皮を *Corticium rolfsii* の生産する酵素剤を用いてパルプ化して得られた酵素パルプ(EP)を、炭酸ナトリウムによる相当のアルカリパルプ(AP)と対比して、その漂白特性を検討した。未晒しの状態ではEPはAPより、その紙的強度は若干劣るが、NaOCl漂白により白色度の向上とともに強度特性も向上し、APのそれと同等あるいはそれ以上のものが得られる。しかし、EPの漂白法は、APよりも低く、NaOCl漂白や、Na₂S₂O₄漂白では1段で、白色度70%以上にするには困難である。白色度70%以上にするためには、O-A→NaOCl2段漂白とか、O₃漂白

が必要であるが、後者はセルロースの重合度低下が著しく実用的でない。

EP からのハンドシートの平滑性は、AP のそれよりも低い、それはヘミセルロースが多く、こわさが大きいからであると推定される。

以上の結果から、EP の漂白には、NaOCl 漂白が最も好ましい方法であると結論された。

* 註) この結果の中で、本誌編集委員会から“零距离裂断長測定器に問題があり、最近のデータではソーダ灰蒸煮みつまたパルプの零距离裂断長は 14.5~18km 程度である”とのご指摘を頂いた。このことに関しては、筆者らも測定中に繊維の引抜け現象に気付いたが本実験は EP との比較を目的とし、測定器は TAPPI 法による結果である。

謝 辞

以上の研究で、オゾン漂白は当所小林 武、久保隆昌、酸素漂白は当所藤井利郎の各氏にご教示頂き深謝

いたします。

(付記) 本研究の概要は第 28 回木材学会大会(昭和 53 年 4 月 3 日, 名古屋)にて発表した。

参 考 文 献

- 1) 近藤民雄: 紙パ技協誌, **31**(6), 306 (1977); 防菌防黴, **5**(5), 23 (1977)
- 2) 樋口隆昌: 木材工業, **33**(10), 445 (1978)
- 3) Biological Delignification, Present Status, Future Directions Symposium held at Weyerhaeuser Headquarters, August, 1976
- 4) 小林良生, 松尾隆吉: Cellulose Chem. Technol., **11**, 487 (1977)
- 5) *idem, ibid.*, **12**, 177 (1978)
- 6) 下山田富保: 繊維学誌, **14**, 285 (1960)
- 7) 大蔵省印刷局研究所: 研究所時報別冊“非木材パルプ特集” p. 44~45 (1976). 6

(受理 54. 10. 15)