研 究 報 文

じん皮繊維原料のシュウ酸アンモニウム蒸解
に関する研究 (第3報)
コウゾ属じん皮の化学組成およびその蒸解

高知大学農学部 高 村 憲 男, 鯨 島 一 彦

**Studies on the Ammonium Oxalate Pulping of
Bast Fibers (Ⅲ)
Chemical Composition and Pulping of Paper
Mulberry (Kōzo and Kazinoki) Bast Fibers**

Norio Takamura and Kazuhiko Sameshima
Faculty of Agriculture, Kochi University

The bast fibers of paper mulberry (*Kōzo: Broussonetia Kazinoki* SIEB. and *Kazinoki: B. papyrifera* VENT.) were subjected to the chemical analysis and pulping test by means of ammonium oxalate solution cooking comparing with those by the conventional caustic soda cooking. The extractive contents (water, 1 % NaOH and alcohol-benzene) in six varieties of bast fibers are generally higher than those in woody materials, as well as the content of ash (Table 1). The large quantities of pectin material are also characteristic of the bast fibers while very few content of lignin are observed.

The ratio of pectin/lignin content reached at around 6.1 in average of six samples tested (Table 2). The pulping yields by ammonium oxalate cooking were always higher than those by caustic soda cooking at similar chemical concentration of cooking liquor (Fig. 1). The strengths of pulp obtained by ammonium oxalate cooking were also remarkably higher than those obtained by caustic soda cooking (Fig. 3 & 4). The results of cooking test on temperature in ammonium oxalate solution show that the highest strength of pulp is given at 85°C (Fig. 6 & 7). The relation between the pulping yield and the strength of pulp indicates the beneficial effect of ammonium oxalate as the pulping agent for paper mulberry bast fibers (Fig. 8).

Thus, it is suggested that the removal of pectin material located mainly in interfiber zone of bast fibers is so effectively done by the ammonium oxalate solution under neutral or weak acidic condition (Fig. 1), that the defiberizing to individual fiber will be easily done with few damage of fiber structure.

Keywords: Bast fiber, Paper mulberry, Chemical composition, Pectin,
Ammonium oxalate, High yield pulping

1. 緒 言

ミツマタ (ジンチョウゲ科), ガンビ (ジンチョウゲ科) およびコウゾ (クワ科) のじん皮繊維は, 我が国古来の製紙原料として知られ, いわゆる和紙の製造に各地で利用されて来たが, 洋紙の出現とともにその生産量は減少の一途をたどり, 現在では特殊な用途に限られた少量の製品が経験的な手法によって生産されているに過ぎない。また一方では原料の不足と価格高騰のために外国からの原料輸入に依存する動きが近年次第に高まり, 我が国の繊維利用植物と同類あるいは近縁の植物繊維が近隣諸国から輸入され, 資源問題はここでも木材と同様に次第に深刻化する様相を見せている。

じん皮繊維には木材パルプでは得られない多くの特有の製紙適性が見られ, 長繊維, 低リグニン含有量および高ペクチン含有量など繊維原料としての特性には改めてその価値を見直すべき点が多い。

既報^{1,2)}ではシュウ酸アンモニウムが, ミツマタじん皮繊維のパルプ化用薬剤として, 在来法で用いられているカセイソーダより著しく優れた蒸解特性を発揮することを示したが, 本報ではシュウ酸アンモニウムのコウゾじん皮繊維に対する蒸解特性を明らかにするため, 代表的なコウゾの栽培品種についてじん皮繊維原料の化学組成を求めるとともに, その一つについて蒸解条件とパルプ特性との関係を検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 化学組成分析

コウゾは古来我が国の各地で, 和紙原料植物として人工栽培されて来たが, 分類上はコウゾ (*Broussonetia Kazinoki* SIEB.) およびカジノキ (*Broussonetia papyrifera* VENT.) の2種のいずれかに属するとされる栽培品種が各地に分布している³⁾。これらの類別は必ずしもすべてが分類学上の根拠に基づいているものであるか判然としないものもみられるものの, 製紙業の現場では原料品質の実用的な識別を実施し, 固有の名称で品種区分を行っている。ここではそれらの中から代表的なものを数種を選び, その原料組成を求め製紙原料としての適性を知るうえの基礎的資料を得ようとした。

2.1.1 試 料

高知県のコウゾ2品種, カジノキ3品種⁴⁾および島根県三隅地域産コウゾの合計6種類の製紙用原料 (いわゆる黒皮) から外樹皮部をほぼ完全に除去したじん皮部 (いわゆる白皮) を試料とした。すなわち(1)ミヌ

ミ (三隅産を示す) をはじめ高知県産の(2)アカソ (赤楮), (3)アオソ (青楮) のコウゾ3品種および(4)クロカジ (黒楮), (5)カナメ (要楮), (6)タオリ (手折楮) のカジノキ3品種, 合せて6種類である。これらの原料は原木の採取, 剥皮, 洗浄および乾燥などのいわゆる黒皮の調製がほぼ同様な工程に従ってなされたと認められる試料である。これらの風乾試料に付着している黒褐色の外樹皮を手作業によりほぼ完全に剝離摘除したあと, 長さ約2 cm に切断して均一に混合したものを試料とし, その一部をウイリーミルにより粉碎して組成分析に供した。

2.1.2 分析項目および方法

灰分, 冷水可溶分, 熱水可溶分, 1% NaON 可溶分, アルコール・ベンゼン可溶分, セルロース, ペントサンおよびリグニンについては JIS 法⁵⁾に従い, ホロセルロースは亜塩素酸法⁶⁾により, またペクチンについてはカルシウム塩として重量法⁷⁾により定量した。

2.2 シュウ酸アンモニウム蒸解

2.2.1 試料および方法

上記の組成分析に供したコウゾ属じん皮試料のうち, 組成分の構成からは製紙原料として好ましいと思われるものの一例として, 三隅産コウゾ白皮を蒸解試験用試料として選び, これを約2 cm 長さに切断した切片を蒸解に供した。試料切片約20 gを500 ml 容フラスコに採り, シュウ酸アンモニウム溶液を所定量加えて還流冷却管を付し, 温浴上で蒸解した。

2.2.2 薬液濃度

蒸解時間1 hr, 蒸解温度85°C, 液比25 cc/gと一定にし, 薬液濃度1, 3, 5および10 g/lの4水準をとり蒸解に付した。

2.2.3 蒸解温度

蒸解時間1 hr, 薬液濃度3 g/l, 液比25 cc/gと一定にし, 蒸解温度40, 55, 70, 85および95°Cの5水準により蒸解を行った。また薬液濃度3 g/l, 液比25 cc/gとして常温浸漬処理 (20°C) を24 hr 行った。

2.3 カセイソーダ蒸解

比較試料を得るため, カセイソーダを蒸解薬剤として用い, 2.2.2 蒸解濃度の項に示す条件により蒸解を行った。

2.4 パルプ分析

2.4.1 収率および pH

蒸解あるいは浸漬処理を終了した試料は, 直ちに200 メッシュ金網上に回収し, 水洗後, 離解機により解繊して湿潤パルプとして保存, その一部を採取して含水率を求めパルプ収率を算出した。また蒸解薬液および廃液の pH を測定した。

2.4.2 汙 水 度

離解して得られたパルプの汙水度は、JIS 法⁴⁾に準拠し Canadian Standard Freeness 測定器を用いて測定し、パルプ濃度 0.3%, 水温 20°C に補正した c.c. 数で示した。

2.4.3 強度試験

JIS 法⁴⁾に準拠して坪量 60 g/m² のテストシートを作成する際、パルプサスペンションに分散剤として PEO (Polyethylene Oxide) の 0.08% 濃度水溶液を、パルプ絶乾重量に対して PEO 添加量 0.5% となるよう加えた。得られたテストシートの裂断長、比破裂強さ、比引裂強さおよび耐折強さを標準条件 (温度 20°C, 湿度 65%) のもとで測定した。

2.4.4 白 色 度

スガ試験機製カラーコンピュータ SM-2-CH 型を用い、テストシート 3 枚を重ねて測定した。

3. 結果と考察

3.1 コウゾ属じん皮の化学組成

試験に供したコウゾ属じん皮原料 (いわゆる白皮)

Table 1 Extractives and Ash of Bast Fibers (%)

	Extractives				Ash
	Cold Water	Hot Water	1 % NaOH	Al-Ben.*	
1. Misumi	2.4	5.4	27.5	3.2	3.5
2. Akaso	3.4	5.6	27.9	2.3	3.3
3. Aoso	3.5	6.1	35.0	3.9	4.3
4. Kurokaji	6.6	8.2	36.3	3.7	4.1
5. Kaname	5.3	8.0	31.2	2.8	3.8
6. Taori	4.6	6.3	32.0	2.8	3.8
Average	4.3	6.6	31.7	3.1	3.8

Note) Al-Ben.; Ethyl Alcohol-Benzene
(1 vol. : 2 vol.) Solution

6 種の組成含有率を表 1 および表 2 に示す。

冷水、熱水および 1% NaOH 可溶分は、ミスミ産およびアカソが他の品種より明らかに低く、低分子糖類その他の可溶分が比較的少ないことを示唆している。アルコール・ベンゼン可溶分および灰分の含有量は試料間に大差が認められないが、灰分は一般に材部 (木質) では 1% 以下の場合が多いのに比べて、じん皮部がかなり含有量の高いことを示している。

ホロセルロースおよびペントサンは、試料間に大差がないが、セルロースはミスミ産およびアカソが他より明らかに含有量が高く、またミスミ産では α -セルロースの含有量が著大であることが特徴的である。

ペクチンおよびリグニンは試料間に大きな開きは認められないが、両成分の含有量は平均してペクチン : リグニン $\approx$ 6 : 1 程度である。一般に製紙原料に供されるじん皮繊維には、いわゆる白皮と黒皮とがみられるが、黒皮では外樹皮部が多量に付着したままの形で原料として供給されている。この場合には木質化の進んだ外樹皮の付着率が高いほど、原料のリグニン含有量は当然高い値となろう。本実験では、じん皮部の特性をできる限り純粋な形で把握するために、入手した黒皮の外樹皮部を手作業によりほぼ完全に剝離摘除したものを試料としたので、リグニン含有量は比較的 low、従ってペクチン/リグニン比も既知の数値⁶⁾に比してかなり高い結果を示している。

この例にみられるごとく、じん皮繊維原料ではその加工調製法の差異によって、得られる原料に付着する外樹皮部の含有率には著しい違いがみられ、その多少は組成にも大きな影響を与える結果となる。

いずれにしても、ペクチンが細胞壁成分としてリグニンより多量に存在するじん皮原料のパルプ化では、木材質原料の場合とは異なった視点、すなわち脱ペクチン処理が重要であることをうかがわせる。これらの分析結果からミスミ産およびアカソでは、概して抽出成分量が他の品種より少なく、またセルロースが多い

Table 2 Carbohydrates and Lignin of Bast Fibers (%)

	Holo-cellulose	Cellulose	α -Cellulose	Pentosan	Pectin	Lignin
1. Misumi	87.0	74.7	62.4	9.8	4.2	0.7
2. Akaso	88.9	74.6	45.3	8.8	4.7	0.7
3. Aoso	86.2	67.2	44.3	9.7	4.0	0.5
4. Kurokaji	83.8	67.0	42.9	9.8	3.9	1.1
5. Kaname	84.2	70.0	47.6	8.7	4.4	0.6
6. Taori	88.7	70.6	39.4	9.7	4.7	0.4
Average	86.5	70.7	47.0	9.4	4.3	0.7

などの違いが認められたが、工場現場でもこれら2種の原料はパルプ化収率が高く、紙質も良いなど原料として高く評価されており、したがって原料価格も他より高価で取り引きされている。パルプ原料適性を決める要因は、その化学組成のみでなく、繊維の形態的、物理的特性も重要な因子であることは論をまたないが、上記の化学組成からみた限りでも、ミスミ産およびアカツは原料として他にまさっているとみることができよう。しかしじん皮原料の化学組成は、単に産地、品種の違いのみでなく、立地・土壌・気象条件・栽培保存法などのほか、樹齢・採取時期・剥皮および精製処理法などによっても相当の影響を受けるものと考えられるので、パルプ化に際しては原料の化学組成を予めできる限り詳細に把握したうえで、適切なパルプ化処理を施すことが望ましいことは当然であろう。

3.2 シュウ酸アンモニウム蒸解条件

3.2.1 薬液濃度

蒸解薬液および廃液のpHならびにパルプ収率を図1に示す。シュウ酸アンモニウムでは薬液濃度の大小に関係なくpHが中性ないし弱酸性を示すが、カセイソーダでは当然高いアルカリ性を示し、薬液濃度1g/lの場合にのみ廃液pHがほぼ中性となる。すなわち蒸解中の原料成分の分解により生成される酸性物質の量と、添加されたカセイソーダの量とがほぼ中和当量に近い関係にあったことをうかがわせる。パルプ収率は両試薬ともに薬液濃度1～5g/lの範囲では急激に低下する傾向を示すが、5g/lと10g/lではほとんど取

Fig. 1 Effect of Chemicals Concentration (1)

Fig. 2 Effect of Chemicals Concentration (2)

率の違いがみられない。またいずれの濃度においてもシュウ酸アンモニウムがカセイソーダより常に10～15%高い収率を与えることが明らかである。得られたパルプのフリーネスは両試薬の間にめいりょうな違いを示し(図2), カセイソーダが常にシュウ酸アンモニウムより低く、かつ薬液濃度による差がほとんどみられない。

これに対してシュウ酸アンモニウムでは薬液濃度が増すとともに、フリーネスが上昇する傾向を示していることが特徴的であるが、繊維の離解性、膨潤性などに与える両試薬の作用にかなりの相違があることを示唆している。白色度については(図2), 両試薬ともに薬液濃度の増加に従って5g/lまでは急激に上昇し、以後上昇がゆるくなる。カセイソーダがやや高い値を示しているものの、その差は僅少である。

薬液濃度と紙力との関係を示す図3および図4では、国際単位による指標と在来の指標をそれぞれ左右の縦軸に併記して表わした。以下の項においても紙力については同様の図示をした。比引張り強さおよび比破裂強さでは(図3), シュウ酸アンモニウムは同一濃度では常にカセイソーダより顕著に高い値を示し、ここでは薬液濃度3g/lにおいて最大値を与えていることが注目される。これに対してカセイソーダでは低い値を与えることに加えて、薬液濃度が増すにつれてむしろ強度がやや低下する傾向を示す。比引張り強さおよび耐折強さ(図4)についても同様に、シュウ酸アンモニウムはカセイソーダより常に著しく高い値を示し薬液濃度3g/lにおいて最大値を与えているのに対して、

Fig. 3 Chemicals Concentration vs. Paper Strength (1)

Fig. 4 Chemicals Concentration vs. Paper Strength (2)

カセイソーダでは低強度であることに加えて薬液濃度の増加にもない漸減する傾向がみられる。

以上のごとくシュウ酸アンモニウムは、カセイソーダと比較して同一の薬液濃度では、明らかに高いパルプ収率および高い紙力をコウゾについても与えることが認められる。

3.2.2 蒸解温度

シュウ酸アンモニウムによる蒸解温度の影響を検討

Fig. 5 Effect of Cooking Temperature

した結果、収率は温度の上昇とともにほぼ直線的に減少するが (図5)、フリーネスは高温でほとんどむしろ上昇する傾向がみられ、前記の薬液濃度の影響と類似した挙動を示すことが認められる。脱ペクチン反応の進行に従って繊維の沝水性能がある限界まで向上する現象がシュウ酸アンモニウムではみられることが興味を呼ぶが、その原因はつまびらかでない。またコウゾを

Fig. 6 Cooking Temperature vs. Paper Strength (1)

Fig. 7 Cooking Temperature vs. Paper Strength (2)

常温 (20°C) で薬液中に 24 時間浸漬処理のみを施した場合でも、繊維原料は容易に離解され、パルプ化することが可能である (図中に黒丸印で示す)。

比引張り強さは蒸解温度の上昇とともに高くなるが、70°C 以下ではその差が小さく常温処理の場合も 40°C の値と同程度である (図 6)。比破裂強さは蒸解温度 85°C で最大値を与え、95°C ではかなり低下する。比引裂き強さおよび耐折強さについても、これと同様な傾向を示すことが認められ (図 7)、蒸解温度 85°C のときいずれも最大値を示した。

常温 (20°C) で 24 時間浸漬処理したのみで離解されたパルプにおいても、40~55°C の加熱処理をした場合にほぼ匹敵する紙力を与えていることが注目されるが、常温処理法の詳細については更に条件の検討を加える必要があろう。

3.3 収率とパルプ特性との関係

以上で得られた結果から、パルプ収率と紙力との関係を求めると (図 8)、測定したすべての強度についてシュウ酸アンモニウムは、カセイソーダより明らかに高い値を示すことが認められた。またカセイソーダでは収率の低下にともなって強度が低下する傾向がみられるのに対して、シュウ酸アンモニウムではこれとは逆に上昇する傾向をみせ、低収率の領域ほど両試薬間の強度差は開きが大きくなる。収率による傾向の違いはあるものの、既報^{1,2)}で示したミツマタと同様にコウゾについてもシュウ酸アンモニウムは、カセイソーダと比べると、同一収率では常に高い紙力を与える

Fig. 8 Yield vs. Paper Strength

ことが明らかであり、蒸解薬剤としての優位性が認められる。

4. 結 論

コウゾ属じん皮繊維のパルプ化に、シュウ酸アンモニウムを蒸解薬剤として適用することを試み、在来法としてのカセイソーダと比較した。コウゾじん皮は、ミツマタじん皮と同様にペクトセルロース系植物繊維としての化学組成上の特徴を示し、品種間に若干の差異は認められるものの、ペクチン含有量がリグニン含有量を大きく上廻り、ペクチン/リグニン比は約 6 倍に達する。シュウ酸アンモニウムは、コウゾのパルプ化にすぐれた蒸解性能を示し、カセイソーダと比べて収率が著しく高く、かつ得られたパルプの紙力も全般的にカセイソーダより顕著に大であった。

シュウ酸アンモニウムは、コウゾに対してもペクチン質の選択的な除去に効果的に作用し、また中性領域に近い条件下での蒸解が繊維特性の保持にも好影響を与えるものと推測される。これらの効果は常温 (20°C) 浸漬処理のみによるパルプ化においても、ある程度認められ、更にその応用適性の拡大についての検討を進めたい。

参 考 文 献

- 1) 古賀悦二郎, 高村憲男, 鮫島一彦: 紙パ技協誌, **34** (10), 699 (1980)
- 2) 高村憲男, 鮫島一彦: 紙パ技協誌, **38** (7), 755 (1984)
- 3) 倉田益二郎: 『三桮・楮・桐の栽培』, 90, アヅミ書房 (1950)
- 4) 成田義三: 『こうぞ』に関する研究, 2, 農林省振興局研究部・高知県農業試験場 (1961)
- 5) 日本工業規格: 部門P1パルプおよび紙, 日本規格協会 (1978)
- 6) Wise, L. E., Murphy, M. & D'Addieco, A. A.: Paper Trade J., : 122, 2 (1946)
- 7) 館 勇, 木村良次: 『農芸化学実験書』第3巻, 1230, 産業図書 (1972)
- 8) 印刷局研究所: 研究所時報別冊「非木材パルプ特集」(1976)

(受理 60. 4. 18)