研 究 報 文

針葉樹材および広葉樹材のアルカリ性サルファイト・
 キノン蒸解における脱リグニン速度
 ——ソーダおよびクラフト蒸解との比較——

東京大学農学部 大井 洋, 石津 敦, 中野 準三

**Delignification Rate in Alkaline Sulfite-Quinone
 Cooking of Softwood and Hardwood
 Comparison with delignification rate in
 soda and kraft cooking**

Hiroshi Ohi, Atsushi Ishizu and Junzo Nakano

Faculty of Agriculture, The University of Tokyo

The delignification rate constants were calculated as observed (pseudo) first-order reactions, and the effects of $[\text{OH}^-]$ and $[\text{SO}_3^{2-}]$ on the rate constants were evaluated in the alkaline sulfite cooking with and without DDA (1,4-dihydro-9,10-dihydroxy-anthracene sodium salt). The delignification rates were also compared with those for kraft and kraft-DDA cookings.

In the alkaline sulfite-DDA cooking of spruce and beech wood meals under the same conditions, the delignification rate constants for beech were not necessarily higher than those for spruce wood meals. This is quite different from the general observation for the soda, soda-DDA, kraft, kraft-DDA cookings, in which beech is higher than spruce. Especially in the case of beech, the delignification was not accelerated when the sodium sulfite concentration was increased from 0.4M to 0.8M. The addition of DDA could increase the effect of $[\text{SO}_3^{2-}]$ on the delignification in the alkaline sulfite cooking while it was not the case for $[\text{SH}^-]$ in the kraft cooking. Total alkali charge was higher in the alkaline sulfite-DDA cooking than those in the soda-DDA, kraft, kraft-DDA cookings to have a given rate constant.

Keywords: Alkaline cooking, Sulfite, Kraft, Soda, Quinone, Delignification.

* 本報文の大意は、第53回紙パルプ研究発表会（1986年6月、東京）で発表した。

1. 緒 言

著者ら¹⁾は先に、ソーダ・キノソ蒸解の改良を目的とした研究において、ソーダ・キノソ蒸解に亜硫酸ナトリウムを添加すると、脱リグニン速度が向上すること、また水酸化ナトリウムの添加を減少し、これによる脱リグニン速度の低下を亜硫酸ナトリウムの添加によって補うと、炭水化物収率とパルプ白色度が向上することを明らかにした。また、水酸化ナトリウムと亜硫酸ナトリウムの置換による炭水化物収率の向上は、ブナ材の方がエゾマツ材よりも小さいことを示した。

そこで本報では、次の事項を目的として、水酸化ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、およびキノソ化合物を用いる蒸解（アルカリ性サルファイト・キノソ蒸解）を行った。すなわち、針葉樹材と広葉樹材の蒸解性について比較すること、亜硫酸ナトリウムとキノソ化合物の添加が脱リグニン速度におよぼす影響について明らかにすること、さらにこの蒸解とクラフト・キノソ蒸解とを比較し、亜硫酸イオン濃度と水硫化イオン濃度が脱リグニン速度におよぼす影響の差異について明らかにすることを目的とした。

なお、アルカリ性サルファイト・キノソ蒸解に関する研究は、すでに Kettunen ら²⁾、Ingruber ら³⁾等によって行われている。また山口⁴⁾は、この蒸解はクラフト蒸解と比較して蒸解液回収法が複雑であるので、クラフト蒸解にかわるためには、パルプの高収率化、パルプの強度改善、苛性化工程の不要化が前提条件となるとしている。しかし、アルカリ性サルファイト・キノソ蒸解における脱リグニン反応の機構については、十分な研究がなされていない。また、クラフト蒸解にかわる新しい蒸解法を見出すために、この蒸解の機構を明らかにすることは意義のあることと考える。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 木 粉

アルコール・ベンゼンで脱脂したエゾマツおよびブナ木粉（40～80メッシュ）を用いた。

2.1.2 蒸 解 助 剤

1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンのナトリウム塩（DDA と略す）を用いた（川崎化成工業製、アントラキノソ（AQ と略す）換算 20% 溶液）。

本報では以下、キノソ蒸解を DDA 蒸解と呼称する。

2.2 蒸 解 条 件

木粉 1.0 g（絶乾）を精秤し、10 ml ステンレススチール製オートクレープに入れ、蒸解薬液 10 ml を加え

た（液比 1:10）。DDA 溶液はマイクロシリンジでオートクレープに注入し、十分に攪拌した。DDA 添加率は AQ 換算として、木粉（絶乾）に対して 0.1% とした。蒸解は振とう装置付き油浴を用い、170℃ で 10～80 分間行った。用いた薬液の濃度を以下に示した。

●ソーダ蒸解（DDA 0%, 0.1%）

NaOH 0.2～2.0 M

●アルカリ性サルファイト蒸解（DDA 0%, 0.1%）

NaOH 0.2～1.0 M, Na₂SO₃ 0.2～0.8 M

●クラフト蒸解（DDA 0%, 0.1%）

NaOH 0.4～0.6 M, Na₂S 0.1～0.4 M

2.3 リグニンの定量

蒸解後 1G3 ガラスフィルターでパルプを濾過し、105℃ で乾燥し、このパルプのクラフト・リグニンを定量した。定量法は吉原⁵⁾の改良法に従った。すなわち、パルプを 72% 硫酸に 3 時間浸漬し、3% に希釈して 121℃ で 30 分間加水分解し、その残渣重量を求めた。酸可溶性リグニンは考慮に入れなかった。

2.4 脱リグニン擬一次反応速度定数 (k_1) の算出

クラフト蒸解における脱リグニン過程は、見かけ上の一次反応速度式で近似できることが知られている⁶⁾。そこで、いわゆる Bulk phase の脱リグニン過程を、本研究における 3 種の蒸解に対して擬一次反応と仮定し、次のように速度式を定義した。

$$\frac{d[L]}{dt} = -k_1 \cdot [L], \text{ すなわち } \ln[L] = -k_1 \cdot t + a$$

[L]: パルプ中のリグニンの木粉に対する重量%

k_1 : 脱リグニン擬一次反応速度定数

t: 蒸解時間 (分)

a: 初期定数 (蒸解時間 0 分への外挿点)

図 1 に示したように、本報の蒸解条件において、脱リグニン過程を擬一次反応と仮定できる。そこで、蒸解は同一薬液の場合、少なくとも 2 つの蒸解時間 (t) で行い、各点 (t, $\ln[L]$) を結ぶ直線の傾きの絶対値を k_1 とした。初期定数 a は各薬液で行った蒸解から得られた値の平均値とした。

また、脱リグニン速度定数 (k_1) と蒸解薬液成分濃度との関係を把握するため、以下のように定数 k_{soda} , $k_{\text{soda+DDA}}$, k_{as} , k_{as}^+ , k_{kr} , k_{kr}^+ をそれぞれ定義した。

●ソーダ蒸解

DDA 0% $k_1 = k_{\text{soda}}$

DDA 0.1% $k_1 = k_{\text{soda+DDA}}$

●アルカリ性サルファイト蒸解

DDA 0% $k_1 = k_{\text{soda}} + k_{\text{as}}$

DDA 0.1% $k_1 = k_{\text{soda+DDA}} + k_{\text{as}}^+$

●クラフト蒸解

DDA 0% $k_1 = k_{\text{soda}} + k_{\text{kr}}$
 DDA 0.1% $k_1 = k_{\text{soda}} + \text{DDA} + k_{\text{kr}}^+$

Fig. 1 Delignification of spruce and beech wood meal in alkaline sulfite-DDA and soda-DDA cooking.

Legend : —●— : Spruce, alkaline sulfite-DDA (0.2MNaOH-0.4MNa₂SO₃).
 ---○--- : Spruce, soda-DDA (0.6MNaOH).
 —▲— : Beech, alkaline sulfite-DDA (0.2MNaOH-0.4MNa₂SO₃).
 ---△--- : Beech, soda-DDA (0.6MNaOH).
 ◎, ▽ : Spruce and beech wood meal, respectively.

Notes : Cooking conditions : Temp., 170°C ;
 Liquor ratio, 1 : 10.
 DDA dose : 0.1% (as AQ) on o. d. wood.

3. 結果および考察

3.1 ソーダ蒸解とソーダ・DDA 蒸解の脱リグニン速度

アルカリ性サルファイト・DDA 蒸解の脱リグニン速度について検討する前に、対照実験として、ソーダ蒸解とソーダ・DDA 蒸解の脱リグニン速度について検討した。図2および図3には、それぞれエゾマツおよびブナ木粉の蒸解における脱リグニン速度定数と水酸イオン濃度との関係を示した。これらの結果から、ソーダ蒸解とソーダ・DDA 蒸解では、針葉樹材および広葉樹材を同一条件で処理した場合、前者の蒸解性が劣るという従前の知見が確認された。

Fig. 2 Delignification rate of spruce wood meal vs OH⁻ concentration.

Legend : ---○--- : Soda-DDA cooking (DDA dose, 0.1%).
 —●— : Soda cooking.

Notes : Cooking conditions : Temp., 170°C ;
 Liquor ratio, 1 : 10.

Fig. 3 Delignification rate of beech wood meal vs OH⁻ concentration.

Legend : ---○--- : Soda-DDA cooking (DDA dose, 0.1%).
 —●— : Soda cooking.

Notes : Cooking conditions : Temp., 170°C ;
 Liquor ratio, 1 : 10.

図2および図3における脱リグニン速度定数 (k_1) と水酸イオン濃度との関係は、それぞれ次のように近似した。

●エゾマツ

DDA 0% $k_1 = k_{\text{soda}} = 0.014([OH^-] - 0.2)$

DDA 0.1% $k_1 = k_{\text{soda}} + \text{DDA} = 0.030([OH^-] - 0.2)$

● プナ

DDA 0% $k_1 = k_{\text{soda}} = 0.026([\text{OH}^-] - 0.2)$ DDA 0.1% $k_1 = k_{\text{soda} + \text{DDA}} = 0.084([\text{OH}^-] - 0.2)$ [OH⁻]: 蒸解薬液の水酸イオン濃度 (M)

3.2 アルカリ性サルファイト蒸解とアルカリ性

サルファイト・DDA蒸解の脱リグニン速度

エゾマツおよびブナ木粉を種々の薬液を用いて蒸解し、それらから得られた脱リグニン速度定数 (k_1) および初期定数 (a) を表1に示した。

3.2.1 エゾマツとブナ木粉の脱リグニン速度定数の比較

表1の結果から明らかなように、0.2M NaOH・0.8M Na₂SO₃・DDA 0.1% の条件では、エゾマツ木粉の脱リグニン速度定数は0.019であり、ブナ木粉の定数0.017よりもやや大きかった。また、ブナ木粉の場合、亜硫酸ナトリウム濃度を0.4Mから0.8Mに高めても、脱リグニン速度定数は増大しなかった。Virkola ら⁷⁾ は、亜硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウムおよびAQを

用いて、マツ材とカバ材を同一条件で処理すると、カバ材の脱リグニン速度がやや小さいという結果を得ている。この結果は、本報での水酸化ナトリウム濃度が低い場合の結果と類似している。このように、アルカリ性サルファイト・DDA 蒸解においては、針葉樹材よりも広葉樹材の蒸解性が劣る条件が存在するといえる。

3.2.2 k_{as} および k_{as}^+ と亜硫酸イオン濃度との関係

アルカリ性サルファイト蒸解とアルカリ性サルファイト・DDA 蒸解の k_1 から、これらと同濃度の水酸化ナトリウムを含むソーダ蒸解とソーダ・DDA 蒸解の k_{soda} および $k_{\text{soda} + \text{DDA}}$ を差し引き、それぞれ k_{as} および k_{as}^+ を求めた。この k_{as} および k_{as}^+ は亜硫酸ナトリウムの添加による脱リグニン速度向上効果を示している。エゾマツとブナ木粉の蒸解における k_{as} および k_{as}^+ と亜硫酸イオンの濃度との関係をそれぞれ図4と図5に示した。 k_{as} および k_{as}^+ は、水

Table 1 Delignification rate constants (k_1) of spruce and beech wood meal in alkaline sulfite and alkaline sulfite-DDA cookings.

Liquor components		Spruce		Beech	
NaOH (M)	Na ₂ SO ₃ (M)	DDA 0%	DDA 0.1%	DDA 0%	DDA 0.1%
0.2	0	0	0	0.001	0.001
0.2	0.2	0.001	0.012	0.005	0.006
0.2	0.4	0.003	0.013	0.005	0.017
0.2	0.8	0.004	0.019	0.006	0.017
0.4	0	0.001	0.008	0.004	0.005
0.4	0.2	0.004	0.018	0.005	0.015
0.4	0.4	0.006	0.021	0.005	0.024
0.4	0.8	0.007	0.030	*	*
0.6	0	0.006	0.013	0.010	0.029
0.6	0.2	—	0.021	—	—
0.6	0.4	0.012	0.027	0.010	0.049
0.6	0.8	0.012	0.031	*	0.049
0.8	0	0.009	0.019	0.020	0.050
0.8	0.2	0.012	0.025	0.025	0.068
0.8	0.4	—	0.029	—	—
0.8	0.8	0.013	0.032	*	*
1.0	0	0.012	0.025	0.023	0.078
1.0	0.2	0.015	0.030	0.023	0.094
1.0	0.4	0.017	0.034	0.027	*
2.0	0	0.024	0.044	—	—
a		3.10		2.67	

Legend: *: Delignification was not accelerated.

k_1, a : Defined by the equation, $\ln[L] = -k_1 \cdot t + a$.

Notes: Cooking conditions: Temp., 170°C; Liquor ratio, 1:10.

酸化ナトリウム濃度の差異によって多少の差異があったが、全体的傾向として、 k_{as} よりも k_{as}^+ の方がかなり大きかった。0.1% の DDA を添加したソーダ蒸解薬液において、亜硫酸ナトリウムを添加することによる脱リグニン速度の増加 (k_{as}^+) は、ソーダ蒸解薬液に亜硫酸ナトリウムあるいは DDA をそれぞれ単独で添加した場合の増加の合計よりも大きい (表 1 参照)。したがって、亜硫酸ナトリウムと DDA の添加によって、脱リグニン速度は相乗的に向上したと結論できる。

また、図 4 と図 5 の比較から明らかなように、 k_{as} ではブナ木粉よりもエゾマツ木粉の方が大きかった。また、 k_{as}^+ についてはこの逆になったが、両者の差は大きくない。なお、 k_{as} と k_{as}^+ はエゾマツ木粉の場合、亜硫酸イオン濃度の増加とともに増加したが、ブナ木粉の場合には、亜硫酸イオン濃度が 0.4M 以上になると増加しなかった。この現象の解明は、今後の検討を待つ興味ある課題である。

次に、以上の結果とクラフト蒸解およびクラフト・

DDA 蒸解の脱リグニン速度について比較した。

3.3 クラフト蒸解とクラフト・DDA 蒸解の脱リグニン速度

表 2 に種々の蒸解で得られた脱リグニン速度定数 (k_1) を示した。また、これらの k_1 から、 k_{as} および k_{as}^+ と同様にして k_{kr} および k_{kr}^+ を求めた。ただし、硫化ナトリウムは次式に基づいて、右辺側に加水分解されているものと仮定した。

エゾマツとブナ木粉の蒸解における k_{kr} および k_{kr}^+ と水硫化イオン濃度との関係を、それぞれ図 6 と図 7 に示した。全体的傾向として、 k_{kr} よりも k_{kr}^+ の方がやや小さかった。この結果は k_{as} および k_{as}^+ の場合とかなり異なっている。水硫化イオンと DDA は、ともにリグニンの β -O-4 結合の開裂を促進することが知られている⁸⁾⁹⁾。両者の反応が競合することは、水硫化ナトリウムと DDA の添加による脱リグニン速度向上が相乗的でないことの原因の一つと考えられる。

Fig. 4 Delignification rate (k_{as} , k_{as}^+) of spruce wood meal vs SO_3^{2-} concentration.

Legend: ○: 0.2M, △: 0.4M, ▽: 0.6M, □: 0.8M, ⊙: 1.0M, (NaOH concentration in alkaline sulfite-DDA cooking).
●: 0.2M, ▲: 0.4M, ▼: 0.6M, ■: 0.8M, ×: 1.0M, (NaOH concentration in alkaline sulfite cooking).
 k_{as} , k_{as}^+ : Defined by the equations, $k_1 = k_{soda} + k_{as}$, $k_1 = k_{soda} + \text{DDA} + k_{as}^+$, respectively.

Notes: Cooking conditions are shown in Table 1.

Fig. 5 Delignification rate (k_{as} , k_{as}^+) of beech wood meal vs SO_3^{2-} concentration.

Legend: ○: 0.2M, △: 0.4M, ▽: 0.6M, □: 0.8M, ⊙: 1.0M, (NaOH concentration in alkaline sulfite-DDA cooking).
●: 0.2M, ▲: 0.4M, ▼: 0.6M, ■: 0.8M, ×: 1.0M, (NaOH concentration in alkaline sulfite cooking).
 k_{as} , k_{as}^+ : Defined by the equations, $k_1 = k_{soda} + k_{as}$, $k_1 = k_{soda} + \text{DDA} + k_{as}^+$, respectively.

Notes: Cooking conditions are shown in Table 1.

Table 2 Delignification rate constants (k_1) of spruce and beech wood meal in kraft and kraft-DDA cookings.

Liquor components		Spruce		Beech	
NaOH (M)	Na ₂ S (M)	DDA 0%	DDA 0.1%	DDA 0%	DDA 0.1%
0.4	0.1	0.013	0.018	0.029	0.040
0.4	0.2	0.022	0.027	0.057	0.080
0.4	0.4	0.047	0.048	0.116	0.124
0.6	0.1	0.019	0.029	0.051	0.070
0.6	0.2	0.033	0.036	0.089	0.115
0.6	0.4	0.051	0.062	0.147	0.151

Notes : Cooking conditions : Temp., 170°C ; Liquor ratio, 1 : 10.

Fig. 6 Delignification rate (k_{kr} , k_{kr}^+) of spruce wood meal vs SH^- concentration.

Legend : ○ : 0.5M, △ : 0.6M, ▽ : 0.7M, □ : 0.8M, ⊙ : 1.0M, (NaOH concentration in kraft-DDA cooking).
 ● : 0.5M, ▲ : 0.6M, ▼ : 0.7M, ■ : 0.8M, × : 1.0M, (NaOH concentration in kraft cooking).
 k_{kr} , k_{kr}^+ : Defined by the equations,
 $k_1 = k_{soda} + k_{kr}$, $k_1 = k_{soda} + DDA + k_{kr}^+$, respectively.

Notes : Cooking conditions : Temp., 170°C ;
 Liquor ratio, 1 : 10.
 DDA dose:0.1% (as AQ) on o.d. wood.

また、表2から明らかのように、クラフト蒸解とクラフト・DDA蒸解では、針葉樹材および広葉樹材を同一条件で処理した場合、前者の蒸解性が劣るという従前の知見が確認された。さらに、 k_{kr} および k_{kr}^+ については、エゾマツ木粉の方がブナ木粉よりも小さく(図6, 図7), k_{as} および k_{as}^+ の場合と異なっていた。一方、堤ら¹⁰⁾はソーダ蒸解、ソーダ・キノソ蒸解およびクラフト蒸解において、針葉樹材が広葉樹材よりも

Fig. 7 Delignification rate (k_{kr} , k_{kr}^+) of beech wood meal vs SH^- concentration.

Legend : ○ : 0.5M, △ : 0.6M, ▽ : 0.7M, □ : 0.8M, ⊙ : 1.0M, (NaOH concentration in kraft-DDA cooking).
 ● : 0.5M, ▲ : 0.6M, ▼ : 0.7M, ■ : 0.8M, × : 1.0M, (NaOH concentration in kraft cooking).
 k_{kr} , k_{kr}^+ : Defined by the equations,
 $k_1 = k_{soda} + k_{kr}$, $k_1 = k_{soda} + DDA + k_{kr}^+$, respectively.

Notes : Cooking conditions : Temp., 170°C ;
 Liquor ratio, 1 : 10.
 DDA dose:0.1% (as AQ) on o.d. wood.

蒸解性の劣ることについて、リグニンの化学構造の差異を要因の一つとして挙げている。すなわち、リグニンのシリングル型モデル化合物はグアイアシル型モデル化合物と比較し、 β -O-4結合の開裂が著しく速いとしている。

以上のことから、アルカリ性蒸解条件において、亜

硫酸イオンによるリグニンの β -O-4 結合の開裂促進は小さいと推定できる。亜硫酸ナトリウムの添加による脱リグニン速度向上の大きい要因としては、DDA による β -O-4 結合の開裂にともなうリグニンの低分子化とスルホン化が進み、その可溶化が促進されること、亜硫酸ナトリウムによってリグニンの縮合が抑制されることなどが予想される。

3.4 全アルカリ添加率と脱リグニン速度定数との関係

アルカリ性サルファイト蒸解とクラフト蒸解の脱リグニン速度定数 (k_1) は、それぞれ表1と表2のデータをもとに次のように近似できた。

＜アルカリ性サルファイト蒸解＞

●エゾマツ

$$\text{DDA } 0\% \quad k_1 = k_{\text{soda}} + k_{\text{as}} \\ = 0.014([\text{OH}^-] - 0.2) + 0.006[\text{SO}_3^{2-}]^{0.6}$$

$$\text{DDA } 0.1\% \quad k_1 = k_{\text{soda}} + \text{DDA} + k_{\text{as}}^+ \\ = 0.030([\text{OH}^-] - 0.2) + 0.021[\text{SO}_3^{2-}]^{0.6}$$

●ブナ

$$\text{DDA } 0\% \quad k_1 = k_{\text{soda}} + k_{\text{as}} \\ = 0.028([\text{OH}^-] - 0.2) + 0.003[\text{SO}_3^{2-}]^{0.3}$$

$$\text{DDA } 0.1\% \quad k_1 = k_{\text{soda}} + \text{DDA} + k_{\text{as}}^+ \\ = 0.084([\text{OH}^-] - 0.2) + 0.022[\text{SO}_3^{2-}]^{0.3}$$

＜クラフト蒸解＞

●エゾマツ

$$\text{DDA } 0\% \quad k_1 = k_{\text{soda}} + k_{\text{kr}} \\ = 0.014([\text{OH}^-] - 0.2) + 0.094[\text{SH}^-]^{0.9}$$

$$\text{DDA } 0.1\% \quad k_1 = k_{\text{soda}} + \text{DDA} + k_{\text{kr}}^+ \\ = 0.030([\text{OH}^-] - 0.2) + 0.064[\text{SH}^-]^{0.9}$$

●ブナ

$$\text{DDA } 0\% \quad k_1 = k_{\text{soda}} + k_{\text{kr}} \\ = 0.026([\text{OH}^-] - 0.2) + 0.080[\text{SH}^-]$$

$$\text{DDA } 0.1\% \quad k_1 = k_{\text{soda}} + \text{DDA} + k_{\text{kr}}^+ \\ = 0.084([\text{OH}^-] - 0.2) + 0.020[\text{SH}^-]$$

$[\text{OH}^-]$: 蒸解薬液の水酸イオン濃度 (M)

$[\text{SO}_3^{2-}]$: 蒸解薬液の亜硫酸イオン濃度 (M)

$[\text{SH}^-]$: 蒸解薬液の水硫化イオン濃度 (M)

これらの数式に基づいて、全アルカリ添加率と脱リグニン速度定数との関係が、アルカリ性サルファイト・DDA 蒸解とソーダ・DDA 蒸解、クラフト蒸解、およびクラフト・DDA 蒸解において、どのように異

Fig. 8 Delignification rate constant (k_1) of spruce wood meal vs total alkali in various alkaline cookings.

Legend : - - - - : Soda-DDA cooking (DDA dose, 0.1%).
 ——— : Alkaline sulfite - DDA cooking (Na_2SO_3 ratio, 80% as Na_2O ; DDA dose, 0.1%).
 - · - · : Kraft-DDA cooking (sulfidity, 25%; DDA dose, 0.1%).
 ——— : Kraft cooking (sulfidity, 25%).

Notes : Cooking conditions : Temp., 170°C ; Liquor ratio, 1 : 10.

Fig. 9 Delignification rate constant (k_1) of beech wood meal vs total alkali in various alkaline cooking.

Legend : - - - - : Soda-DDA cooking (DDA dose, 0.1%).
 ——— : Alkaline sulfite - DDA cooking (Na_2SO_3 ratio, 80% as Na_2O ; DDA dose, 0.1%).
 - · - · : Kraft-DDA cooking (sulfidity, 25%; DDA dose, 0.1%).
 ——— : Kraft cooking (sulfidity, 25%).

Notes : Cooking conditions : Temp., 170°C ; Liquor ratio, 1 : 10.

っているかについて図8と図9に示した。全アルカリ添加率は木粉(絶乾)重量に対する Na_2O 換算重量%とし、アルカリ性サルファイト・DDA 蒸解の亜硫酸ナトリウム比率は80% ($\text{Na}_2\text{SO}_3/(\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{SO}_3)$, Na_2O 換算), クラフト蒸解およびクラフト・DDA 蒸解の硫化度は25%とした。この結果, アルカリ性サルファイト・DDA 蒸解において, 同一蒸解温度における脱リグニン速度定数を他の3種の蒸解と同等にするためには, 全アルカリ添加率を大きくしなければならないことがわかった。特に, プナ木粉のアルカリ性サルファイト・DDA 蒸解では, 同一全アルカリ添加率における脱リグニン速度定数が他の3種の蒸解のものよりもかなり小さかった。しかも, 前述のようにプナ木粉では, 亜硫酸ナトリウム濃度を0.4M から0.8M に高めても, 脱リグニン速度定数は増大しない。したがって, 広葉樹材のアルカリ性サルファイト・DDA 蒸解では, 同一蒸解温度における脱リグニン速度を他の3種の蒸解と同等にするためには, 全アルカリ添加率を著しく大きくしなければならないと考えられる。

4. 結 論

(1) 針葉樹材および広葉樹材を同一条件で蒸解した場合, ソーダ, ソーダ・DDA, クラフト, およびクラフト・DDA 蒸解では, 針葉樹材の蒸解性が劣るという従前の知見が確認された。しかし, アルカリ性サルファイト・DDA 蒸解では, 逆に広葉樹材の蒸解性が劣る条件の存在することがわかった。

(2) アルカリ性サルファイト・DDA 蒸解において, 蒸解液の亜硫酸ナトリウム濃度を0.4M から0.8M に高めると, エゾマツ木粉の場合には脱リグニン速度定数が増大するが, プナ木粉の場合には増大しなかった。

(3) アルカリ性サルファイト蒸解においては, 亜硫酸ナトリウムとDDAの添加によって, 脱リグニン速

度が相乗的に向上した。

(4) クラフト蒸解においては, 水酸化ナトリウムとDDAの添加による脱リグニン速度の向上は相乗的でなく, アルカリ性サルファイト蒸解の場合と異なっていた。

(5) アルカリ性サルファイト・DDA 蒸解において, 同一蒸解温度における脱リグニン速度定数を, ソーダ・DDA 蒸解, クラフト蒸解, およびクラフト・DDA 蒸解と同等にするためには, 全アルカリ添加率を大きくしなければならないことがわかった。

文 献

- 1) 大井 洋, 中野準三: 木材学会誌, 32(9), 697-704 (1986)
- 2) Kettunen, J.; Virkola, N.-E.; Yrjälä, I.: Paperi Puu, 61(11), 685-700 (1979)
- 3) Ingruber, O. V.; Stradal, M.; Histed, J. A.: Pulp Paper Can, 83(12), T342-T349 (1982)
- 4) 山口 章: 紙パ技協誌, 38(12), 153-165 (1984)
- 5) 吉原一年, 小林 武, 藤井利郎, 赤松 勲: 紙パ技協誌, 38(4), 466-475 (1984)
- 6) LeMon, S.; Teder, A.: Svensk Papperstidn, 76(11), 407-414 (1973)
- 7) Ojanen, E.; Tulppala, J.; Virkola, N.-E.: Paperi Puu, 64(8), 453-464 (1982)
- 8) Gierer, J.: Wood Sci Technol, 19, 289-312 (1985)
- 9) 矢口時也, 細谷修二, 中野準三, 野村芳禾, 佐藤 惇夫, 中村正人: 紙パ技協誌, 33(10), 666-672 (1979)
- 10) 堤 祐司, 近藤隆一郎, 今村博之: 第36回日本木材学大会発表要旨集, p.311 (1986)

(受理: 61. 11. 27)