酵素によるピッチコントロールに関する研究

十條製紙(株)中央研究所 藤田夕子, 淡路春夫, 松倉紀男
研究開発本部 秦 邦男

Enzymatic pitch control in papermaking process

*Yuko Fujita, Haruo Awaji, Motoo Matsukura and Kunio Hata**

Central Research Lab., Jujo Paper Co., Ltd.

Research & Development Division, Jujo Paper Co., Ltd.*

Groundwood pulp is produced from Japanese red pine (*Pinus densiflora*) and is used as one of important pulps for newsprint and other wood containing paper production in Japan. Due to the high resinous material content of red pine, the mill has been suffering from pitch troubles such as depositions in stock chests and on the center roll in the press section and resulting small pitch spots and holes in paper web. To cope with them, the seasoning of logs before grinding and the addition of so-called pitch control agents have been used effectively to some extent, but not satisfactorily.

A new enzymatic pitch control has developed and proved to be very successful for these troublesome pitch problems.

By studying on the behavior of resinous materials in red pine during the seasoning period and analyzing the pitch deposits in various parts of papermaking process, the nonpolar compounds of groundwood pulp pitch, especially triglyceride in it, were identified to be key compounds for pitch deposition. When resinous materials in the groundwood pulp slurry were treated with lipase in the laboratory experiments, it was found that triglyceride was hydrolyzed and that the pitch deposits were remarkably reduced.

The first mill trial was carried out on the Bel-Baie Former II papermachine in our mill. The lipase was added into the groundwood stock chest at the rate of 9,000 U/kg to groundwood pulp. During the trials the pitch deposits were rarely observed at the stock chest and the dryer felt rolls. And the frequency of pitch holes in paper web was notably reduced. Furthermore an amount of pitch control agent such as fine talc was saved by using lipase. The results of the second mill trial indicated that unseasoned logs could be used up to 50% of total wood supply without pitch troubles.

Now this system is running successfully as a part of a normal operation in our mills.

Keywords : Pitch control, Red pine, Groundwood, Triglyceride, Lipase, Deposits

1. 緒 言

我が国ではアカマツ (*Pinus densiflora*) は碎木パルプ (GP) の重要な原木である。また、アカマツは樹脂

分の多い木としても知られている。従ってアカマツ GP を配合している製紙工程ではピッチトラブルが多発する傾向にある。ピッチトラブルを軽減するために、丸太のシーズニングおよび種々のピッチコントロール

* この報告の一部は第 56, 57 回紙パルプ研究発表会 (1989 年 6 月, 1990 年 6 月東京) および Tappi Paper-makers Conference (1990 年 4 月, アトランタ) において発表した。

剤の添加等の努力が積み重ねられてきた。しかし、材の樹脂成分に起因するピッチトラブルは依然として存在し、品質および操業の安定の弊害となっている。ピッチトラブル対策の中でも、長期間のシーズニングは原木の樹脂量を減少させ、製紙工程へのピッチの持ち込み量を減らすことから、最も有効なピッチコントロール法として広く行われてきた。しかし、シーズニングには数か月単位の時間、広大な土地と多大な費用を要し、また白色度低下の問題もあり、丸太の全量を十分な期間シーズニングすることは実際的には難しく、現在のところシーズニングによってもピッチトラブルは解消されていない。さらに、紙の軽量化、抄紙速度の高速化がますます進むなかで、ピッチ問題は一層厳しくなり、より有効なピッチコントロール法の開発が必要となってきている。

本研究においては、新しいピッチコントロール法を開発する目的で、先ず基礎的検討として、抄紙工程の堆積ピッチ成分と原木の樹脂成分の比較、原木樹脂成分の季節的変動、GP系ピッチコントロールに効果のあるシーズニングの機構解明のため、シーズニング中の樹脂成分の変化について検索を行い、ピッチトラブルのキー物質としてトリグリセリド (TG) を明らかにした。さらに、TGを酵素 (リパーゼ) によって分解することにより、ピッチ付着防止の効果を確認し、実際の製紙工程に応用し、新しいピッチコントロール法として有効であることを確認したので報告する。

2. 実験

2.1 アカマツ樹脂分の抽出と分別

岩手県産約30年生のアカマツを伐採直後にチップ化し、さらにマッチ棒状の細片にして抽出試料とした。また、6月伐採材の丸太を直射日光を避けて戸外に放置しシーズニングした。1か月毎にサンプリングしマッチ棒状の抽出試料を調製した。試料調製に当たってはできるだけ個体差のないように配慮し、試料は0℃以下に保存した。

図1のフローに従って、絶乾重量6gをソックスレー抽出器によりメタノールで6hr抽出した後、メタノール抽出液は吸着樹脂 (アンバーライト XAD-2) 50 mlを充填したカラムに通し、分別した。すなわち、200 mlのメタノールで洗浄した後、通過液と洗浄液を合わせて極性部とし、ヘキサン溶出部を非極性部とした。分別は薄層クロマトグラフィー (TLC) によってモニターした。また、メタノール抽出物の分別は図2の溶媒分画法¹⁾によっても行った。

TLCの条件

Fig. 1 Fractionation of methanol extract by Amberlite XAD-2 column

シリカゲル：メルク社 Kieselgel 60

溶 媒：n-ヘキサン-ジエチルエーテル/9：1 (V/V)

2.2 樹脂成分および堆積ピッチの分析

アカマツ樹脂分を極性部と非極性部に分別した後、Allenら²⁾の条件によりガスクロマトグラフィー (GC) で定性とTGの定量を行った。また、抄紙工程で採取した堆積ピッチは熱メタノールで抽出後、残渣をクロロホルムで抽出し、各々の抽出物についてGC、IR、X線マイクロアナライザーにより分析した。

GCの条件

固定相液体：SE-30 (2%)

固定相担体：Chromosorb G

カラム温度：100～330℃ (4℃/min)

キャリアーガス：N₂, 85 ml/min

検 出 器：FID

さらに、TGの構成脂肪酸を分析するために、非極性部からシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶媒：n-ヘキサン-ジエチルエーテル/20：1) によりTG部分を分離した。得られた3gのTGを図3のフローに従って処理し、GCで各脂肪酸を定量した。

GCの条件

固定相液体：DEGS (15%)

固定相担体：Unipore B

カラム温度：210℃

Fig. 2 Fractionation of methanol extract by solvent method

Fig. 3 Scheme for analysis of fatty acids in triglycerides

キャリアーガス：N₂, 34 ml/min

検出器：FID

2.3 ピッチ付着試験

ピッチ液の調製

アカマツメタノール抽出物 10 g を Hassler³⁾の方法によりイソプロパノール-アセトン-水/100 ml : 60 ml : 5 ml の混液に溶解させ、ピッチ液とした。また、メタノール抽出物から分別した極性部および非極性部のピッチ液も同様に調製した。

酵素処理

使用した酵素は 2 種で、生産菌は各々次のようである。

リパーゼ A ; 360,000 U/g *Candida cylindracea*
(名糖産業社製, 粉末品)

リパーゼ B ; 30,000 U/ml *Aspergirs*
(ノボノルディスク社製, 液体品)

各々の酵素を溶解して、リパーゼ活性として 500 U/g 程度の酵素溶液を調製し、冷蔵庫に保管した。アカマツより製造された GP の 1% スラリー 1 l に、ピッチ液を合計樹脂量として 0.6 g 分を添加した後、硫酸バン

Fig. 4 Method of measuring pitch deposits

ドおよびカセイソーダにより pH 4~7 に調整し、酵素液の 10 ml を加えて 40℃、攪拌速度 250 rpm で 4 hr 処理した。この処理によって、TG がほぼ完全に分解されていることを TLC および GC で確認した。

ピッチ付着テスト

図 4 に示したように、円筒型ポリエチレン板および攪拌機をセットしたビーカーに酵素処理物を移し、下記条件で処理した後、ポリエチレン板に付着したピッチ重量を測定した。

テスト条件 温度：20℃

攪拌：ピッチー水系

500 回/min(上下動), 20 min

ピッチーパルプ系

500 回/min(上下動), 20 min

ポリエチレン板の乾燥：105℃, 1 hr

2.4 酵素処理パルプ中の表面ピッチの分析

GP の 4% スラリー 500 g を各種条件でリパーゼ処理した後、その 150 g を取り、水を加えて 500 ml に希釈した。この系に 200 ml の n-ヘキサンを加えてシェーカーで 5 min 振盪した。抽出物を表面ピッチとし TG を定量した。未処理パルプも同様の操作で抽出を行い表面ピッチとした。

3. 結果と考察

3.1 アカマツ樹脂の迅速分別法と成分分析

従来、材の樹脂成分の分別は図 2 に示されている溶媒分画法¹⁾によって行われていた。この方法によって、酸性フラクションと中性フラクションの分別収率が得られる。しかし、操作が煩雑で、重量測定数が多く非常に時間がかかる。図 1 に示した吸着樹脂による方法では、途中の濃縮工程および重量測定が省略され、迅速に極性部と非極性部に分別される。表 1 に示したように、非極性部は中性フラクションに、極性部は酸性フラクションおよび残分の合計に相当し、良い相関が得られた。この吸着樹脂による方法は、材の樹脂成分

Table 1 Comparison of fraction yields obtained by solvent method and Amberlite XAD-2 column

Solvent method		Amberlite XAD-2 column	
Neutral fraction %	0.60	Nonpolar fraction %	0.62
Acidic fraction %	1.66	polar fraction %	3.13
Insoluble fraction %	1.60		
Total methanol extract %	3.86	Total methanol extract %	3.75

(Based on oven dry wood)

Fig. 5 IR spectra of methanol extract from red pine

の簡便で迅速な分別法として有用である。

図 5 は極性部と非極性部の IR スペクトルであり、図 6-1, 6-2 は極性部と非極性部のガスクロマトグラムである。アカマツ樹脂の極性成分として脂肪酸、樹脂酸が主に含まれており、非極性成分の大部分は TG であり、他にステリルエステルも少量存在することが分かる。

また、非極性部の主成分である TG を構成する脂肪酸を検索した結果、表 2、図 7 に示すようにオレイン酸とリノール酸が多く、両者で全体の 96% を占めることが明らかになった。

3.2 アカマツ樹脂成分の季節的変動

表 3、図 8 は岩手県産アカマツ新鮮材の熱メタノール抽出物量と極性部、非極性部の両フラクションの収率を月毎に示したものである。アカマツの樹脂分は樹

Fig. 6-1 Gas chromatogram of polar fraction from red pine methanol extract

Fig. 6-2 Gas chromatogram of nonpolar fraction from red pine methanol extract

Table 2 Fatty acid composition of triglycerides from red pine

Fatty acids	Content (%)
Palmitic acid	1.98
Stearic acid	0.43
Oleic acid	49.35
Linolic acid	46.50
Linolenic acid	1.74

Fig. 7 Gas chromatogram of fatty acid methyl esters obtained from red pine triglycerides by saponification

Fig. 8 Changes of methanol extract yields from red pine

Table 3 Yields of methanol extract from red pine

(1986.8~1987.7)

Month		8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7
Methanol extract	%	2.25	2.44	2.77	2.78	3.46	3.41	2.62	2.59	2.64	2.44	2.44	2.36
Polar fraction	%	1.20	1.21	1.31	1.21	1.58	1.69	1.21	1.16	1.27	1.04	0.97	0.99
Nonpolar fraction	%	1.05	1.23	1.46	1.57	1.88	1.72	1.41	1.43	1.37	1.40	1.47	1.37

(Based on oven dry wood)

木活動の停滞する10月頃から増加し、冬季の12～1月に最も多くなっている。全メタノール抽出物は8月から12月にかけ、2.25から3.46%まで4か月間で約50%も増加している。活動が再び旺盛になる春季から減少し夏季に最小となる。また、新鮮材ではほぼ年間を通して非極性部量が極性部量より上回っていることが明らかになり、12月と8月の非極性部量を比較すると1.8倍に達する。従って、アカマツでは樹木活動の停滞する冬季に樹脂分、とくに貯蔵型物質のTGが増加することが分かる。

アカマツGPを配合する製紙工程においてはピッチトラブルは夏場に比較的に少なく、冬場に多発する傾向は良く知られている。このような傾向は原木の含有樹脂成分の変化に対応していることを示している。また、気温が低く寒冷な期間の長い東北地方では、アカマツ樹脂分は南日本のそれに比較して多くなり、ピッチコントロールが難しくなるのは当然かもしれない。

3.3 堆積ピッチの成分

製紙工程で堆積するピッチのうち、代表的なものであるセンターロール、No.2およびNo.3プレスフェルトサクションボックスで採集したピッチ3点について成分を分析した。図9に示すような手順でピッチを分別した。表4に組成を示した。灰分が30～40%，メタノール抽出物16～20%，クロロホルム抽出物17～49%で残りは繊維状物質であった。これらの組成は操業条件によって多少変わってくる。各々の分別成分はIRスペクトル、GC、X線マイクロアナライザーによって分析した結果、3種のピッチとも定性的には大きな差は認められなかった。センターロールについて図10、11、12に結果を示した。IRスペクトル(図5、10)、GC(図6-2、11)の比較から、メタノール抽出物より得られる非極性部の主成分はTGからなっており、材由来の非極性部成分と一致していることが分かる。灰分は主にタルクに由来し、硫酸バンド由来のAlも含んでいる(図12)。クロロホルム抽出物は多量のAl塩を含んでおり、樹脂酸、脂肪酸と硫酸バンド由来

Fig. 9 Fractionation of methanol extract from deposits

Fig. 10 IR spectra of methanol extract from deposits on the center roll

Table 4 Composition of deposits on the press section

	Ash %	Methanol extract		Chloroform extract %	
		%	Polar fraction		Nonpolar fraction
Center roll	42.1	20.3	11.1	9.2	17.0
2 P.F.S. box	38.1	16.6	10.8	5.8	35.3
3 P.F.S. box	34.5	15.9	11.3	4.6	48.4

(Based on oven dry deposit)

Fig. 11 Gas chromatogram of nonpolar fraction from deposits on the center roll

Fig. 12 X-ray spectrum of ash from deposits on the center roll

のものである。これらの結果から、アカマツ GP を使用している製紙工程で堆積するピッチは材の樹脂成分、添加した填料、硫酸バンド由来のものであることが確認された。

3.4 シーズニングによる樹脂成分の変化

表 5、図 13 はシーズニング中の樹脂成分量の変化を示している。非極性部は急激に減少し、3 か月間で

Fig. 13 Effect of seasoning time on polar and nonpolar fraction yields from red pine methanol extract

1.5% から 0.4% と 1/3 以下となりその後は横ばいとなる。極性部は一旦増加した後、徐々に減少し 6 か月で約 30% の減少のみである。図 14 はシーズニング 3 か月後の樹脂成分の変化を示すガスクロマトグラムである。3 か月のシーズニングによって TG が大きく減少していることが確認できる。これらの結果から、シーズニングによって材の樹脂成分のうち非極性成分、とくに TG が迅速に分解・減少されることが明らかである。

GP 系ピッチコントロール法として最も一般的に行われているのは原木丸太のシーズニングである。このシーズニングの効果は空気酸化による樹脂成分の減少であるとされている¹⁾。本実験の結果から、シーズニングで減少する樹脂成分の主なものとは TG であることが確認できたので、TG の減少がピッチトラブル軽減に寄与していることが推定される。一般に TG のような非極性分子は極性分子に比較して Van der Waals 力により金属やセンターロール等の疎水性表面に付着しやすい性質を有することは知られている。また、堆積ピッチの成分検索の結果では、堆積ピッチのメタノール抽出物には TG が多く含まれていることから、

Table 5 Effect of seasoning time on polar and nonpolar fraction yields from red pine methanol extract (%/OD wood)

Fraction \ Month	6	7	8	9	10	11	12
Polar fraction	0.97	1.12	1.04	0.86	0.78	0.75	0.73
Nonpolar fraction	1.47	1.01	0.64	0.44	0.41	0.40	0.40

Fig. 14 Gas chromatograms of nonpolar fraction from fresh and seasoned wood

TGがピッチトラブルの主要な原因物質の一つと推定される。

従って、何等かの方法によって、新鮮材の樹脂成分をシーズニング材のそれに質的に転換させること、すなわちTGを分解・除去できるならば新しい有効なピッチコントロール法となり得ることを示唆する。

3.5 酵素の利用

製紙工程においてTGを効率的に分解する方法が確立されれば、シーズニングに代わる新しい有用なピッチコントロール法となると推定された。TGを分解する方法はいくつか考えられるが、製紙工程の諸条件下で使用でき、また他の製紙原料に悪影響を及ぼさないことが望まれることから、TG分解の手段として反応が温和でかつ選択的である酵素を利用することが適切であると考えられた。以下の報告においては、市販のTG分解酵素すなわちリパーゼを使用したピッチコントロールのテーブル実験および工場実験の結果について述べる。

3.5.1 ピッチ付着に対する酵素処理の効果

実験室的なピッチ付着試験法はいくつか提唱されているが、付着ピッチ量を定量的に把握する方法は確立

されていない。本実験ではTappi法⁴⁾を改良して図4に示した装置を用いることにした。表6にピッチ付着試験結果を示す。リパーゼ処理によりピッチ付着量が大幅に減少している。リパーゼはTGを選択的に加水分解するゆえに、TGの減少がピッチ付着量を減少させていることは明らかである。極性部に対する非極性部の割合の増加に比例して付着量が多くなる傾向があり、このことはリパーゼ処理後においても認められることから、ピッチ付着に対してはTG以外の非極性成分の影響も無視できないことを示している。ピッチ・パルプ系では、付着ピッチが常にパルプファイバーによって擦りとられる力を受けており、ピッチ・水系に比較して量的な差は小さい。リパーゼA、Bの効果にも差がみられ、ピッチ・水系ではリパーゼB処理の付着量が少なく、実際の製紙工程に近い条件と思われるパルプ・ピッチ系においてはA処理の付着量が少なくなっている。従って、個々のリパーゼの評価は処理条件や工場実験による詳細な検討と経済条件も加味して慎重に行う必要がある。

以上の結果は材に由来する樹脂成分のうち、TGを主成分とする非極性成分はポリエチレンのような疎水

Table 6 Effect of lipase treatment on amount of deposits

Enzyme	Resinous materials Polar fraction / Nonpolar fraction	Pitch-Water suspension		Pitch-Pulp suspension	
		Control mg	Lipase treatment mg	Control mg	Lipase treatment mg
Lipase A	7/3	137	53	46	Trace
	5/5	204	79	50	Trace
Lipase B	5/5	196	10	38	5

性表面への付着性が強く、ピッチ堆積に重要な役割を果たしていることを示している。また、リパーゼにより TG を分解するとピッチ付着量が大幅に減少することは、TG がピッチ堆積の重要なキーマテリアルであることも示している。この TG は下記のようにリパーゼによって水溶性のグリセロールと極性成分の脂肪酸に変換され、脂肪酸の一部は硫酸バンドの存在下で Al 塩となり、分散あるいはパルプに分散定着し、ピッチ堆積が防止されると推定される。

3.5.2 種々のピッチコントロール薬品と酵素処理の効果比較

現在使用されているピッチコントロール薬品と酵素処理について、ピッチ付着防止の効果を比較した。表 7 に結果を示す。既存のピッチコントロール剤の添加量は実操業において使用されている量である。本試験の結果では、リパーゼ A で処理した場合において、付着量は最も少なくピッチ付着防止効果の高いことが認められた。

3.5.3 酵素処理条件の検討

酵素処理を製紙工程に応用するためには、複雑な系からなっている実際の工程において、リパーゼ本来の TG 分解能力を効率良く発揮できる条件の選択が重要となる。使用した酵素は市販品であるので、適性温度、pH など酵素に関する基礎データはある程度明らかになっていた。本実験では、製紙工程における適切な使用条件を選択するために酵素濃度、反応時間、攪拌速度の TG 分解率への影響について検索した。

酵素量と反応時間

pH 5, 反応温度 40°C, 300 rpm の攪拌速度で処理した結果を図 15 に示した。リパーゼ A の添加率が対パルプ 25 ppm (活性単位として 9,000 U/GPkg) では 1 hr で 40%, 3 hr で 80% の TG が分解された。75

ppm, 1 hr で 80% 以上分解され、125 ppm, 1 hr ではほぼ完全に TG は分解された。リパーゼ A は 25~75 ppm 添加と 1~3 hr 程度の短時間においてパルプ中の TG に対して充分な効力を発揮することが明らかになった。

図 16 に示すように、リパーゼ B は pH 7, 2 hr において、対パルプ 300 ppm (活性単位として 9,000 U/GPkg) で 80% 以上の分解率となった。

攪拌速度

リパーゼによる加水分解反応は、基質が水に溶解せず、リパーゼ自身は水溶性であるため、界面で起ると推定され、攪拌は重要な因子であることは報告されて

Fig. 15 Effect of lipase A concentration and reaction time on hydrolytic rate of TG (Agitation rate ; 300 rpm)

Fig. 16 Effect of lipase B concentration on hydrolytic rate of TG (pH 7, Reaction time ; 2 hr)

Table 7 Effect of various pitch control agents on amount of pitch deposits

	Control	Lipase treatment	Nonion surfactant 500 ppm	Bentonite 0.5%	Fine talk 3%
Amount of pitch deposit	81 mg	Trace	57 mg	67 mg	37 mg

(pH of pulp slurry was adjusted at 4.0 with Alum)
(Pitch solution ; polar : nonpolar 8 : 2)

Fig. 17 Effect of agitating mode and lipase A concentration on hydrolytic rate of TG (Reaction time ; 2 hr)

いる⁵⁾。図 17 に示すように、本実験の結果も攪拌がなければ TG はほとんど分解せず、攪拌速度が大きくなれば飛躍的に反応は進んでいる。従って、ある程度の攪拌は反応効率を維持する上で必要不可欠といえる。

これらの検討結果から、ピッチコントロールを目的に製紙工程へリパーゼを応用する条件として、リパーゼとパルプスラリーが均一に混ざり、ある程度の攪拌と 1 hr 程度の時間を必要とすること、一定の攪拌があれば酵素使用量は 9,000 U/GPkg 程度で 80% 以上の TG 分解効果を発揮することが明らかになった。適用 pH および温度については使用するリパーゼ自身の特性によって限定される。

3.6 製紙工程への応用-酵素によるピッチコントロール

実験室においてリパーゼのピッチ付着防止効果を確認したので、実際の製紙工程におけるピッチコントロール効果について評価した。

テストの対象とした GP ラインと抄紙機の略図を図 18 に示す。これまでの基礎的知見をもとに、酵素の添加場所として GP ラインのポストリファイナー前を選

択した。長期のテストに先立って数日間の予備テストを行った。

抄紙条件

抄紙機：ベルベフォーマー II, ワイヤ幅 5,080 mm, 抄速 830 m/min

製品：電話番号簿用紙, 新聞用紙, 中質軽量印刷紙

原料パルプ：アカマツ GP 15~40%の他に KP, TMP, DIP

生産高：200~270 t/日

3.6.1 予備テスト

実際の製紙工程において、添加されたリパーゼがどの程度の TG 分解能を示すかを明らかにし、長期連続テストの際の適切な添加量を算出するために、このラインにおいて酵素処理の予備テストを行った。テーブルテスト結果から、酵素処理条件として攪拌と 1 hr 程度の反応時間が必要である。反応時間は GP の配合量や製品の生産高によって相違するが、図 18 に示された場所に酵素を添加してからミキシングチェストに至る時間は次のように推定された。

	ミキシング チェスト	ストック インレット
新聞用紙	40~60 min	60~80 min
電話番号簿用紙	120~180	140~210

このポストリファイナーの前に添加すれば、また各チェストのパルプ移送ポンプとポストリファイナーで強い攪拌効果が期待できる。

リパーゼ A を水に溶解させ、GP に対し粉体として 125, 75, 25 ppm の各添加量で 24 hr 連続添加した。表 8 に各々の酵素添加量に対する TG の減少率を示す。ミキシングチェスト入口でのこれらの結果は、実際の抄紙工程においてもリパーゼの作用が発揮されることを示している。しかし、この実験の結果はテーブルテストで得られた分解率よりも低い。これは恐らく攪拌力の相違によると思われる。図 19 に TG の減少率の変化を示す。125 ppm 添加の場合は、TG 量の低下が著

Fig. 18 Outline of groundwood pulp fiber line to the paper machine

Fig. 19 Effect of lipase A concentration on TG content in the mixing chest inlet

¹⁾ Based on the surface pitch of GP

Table 8 Effect of lipase concentration on hydrolytic rate of TG

Lipase A concentration ppm/oven dry pulp	Hydrolytic rate of TG %
125	74.2
75	50.0
25	12.9

しく、減少率は74%に達した。以後はレベルオフしている。75 ppmではTG量は低いレベルを保持するがやや増加傾向である。25 ppmでは増加が急となり効果が薄いことが明らかになった。

3.6.2 長期テストによる評価Ⅰ

以上の予備的検討結果から、製紙工程においてもリパーゼの作用が発揮されることを確認できたので、図18に示したGPライン抄紙機の工程において長期テストによるピッチコントロール効果を検討した。この抄紙機の製品1サイクルは約1か月であるので、シャットダウンから次のシャットダウンまでの1か月間、リパーゼAおよびBを連続添加し、通常操業の場合と比較検討した。製紙工程は連続運転であり、通常操業と酵素処理時の操業は時間的には別になる。従って、比較の数値も同一のサンプルではないので、長期のデータ全体の平均値や数値の範囲、傾向の比較検討が重要な意味を持つと思われる。

操業条件

	坪量 g/m ²	GP配合量 %	タルク %/GP
新聞用紙	43~46	20~25	3, (2)*
電話番号簿	34	15~25	3, (2)

中質印刷紙 29~34 25~35 3, (2)

*酵素処理時

酵素添加量 リパーゼ A 75~125 ppm/GP

リパーゼ B 500~750 "

GP 原本 アカマツシーズニング材(6か月以上) 50%

アカマツ未シーズニング材 50%

評価の基準

ピッチトラブルはピッチに関連するトラブル全てをさしているの、全体を数値化することは難しいが、効果の評価のためにこの抄紙機の代表的な製品である電話番号簿用紙および新聞用紙を中心に次の事項を調査、測定し比較した。

- ①バルブ表面ピッチ量とTG量
- ②バルブおよびピッチのファーストパスリテンション
- ③チェスト壁面に堆積したピッチ
- ④ウエットパートの付着ピッチ量
- ⑤ピッチによる紙のホール数またはスポットデテクターによる欠陥数
- ⑥操業全般の観察

バルブ表面ピッチ量とトリグリセライド量

通常、パルプ中のピッチ量の定量はアルコール・ベンゼン等を用いて、ソックスレー抽出器により行う。この方法はパルプ繊維の内部に存在するピッチも抽出し、ピッチ全量を定量する方法であり非常に時間を要する。製紙工程において問題となるピッチは、パルプスラリー中に遊離しているかあるいはパルプ表面から容易に脱離または移動できるピッチである。このパルプ表面ピッチ量の指標として、水系のパルプスラリーをn-ヘキサンで直接振盪抽出することにより得られたピッチ量を使用した。この方法は非常に簡便で抽出時間も短く、抽出物をTLC分析することによりTG

の分解程度を迅速に知ることもでき有用である。GP のパルプ表面ピッチ量は1.5~2.1%でTGはその16~26%を占める(表9, 図20)。チェスト1の直後にリパーゼAを添加後、ミキシングチェスト入り口までに到達するのは最も短時間の場合に40 minと推定される。チェスト2において硫酸バンドが添加されている。反応時間40 minのミキシングチェスト入り口においてもTGの約70%が分解され、表面ピッチ量も減少しており酵素処理の効果が現れている。また、マシンの循環白水系(ストックインレット、セーブオール)では、リパーゼ処理時のピッチ濃度は通常操業に比較して低く、ピッチの蓄積もかなり緩和されている。

パルプとピッチのファーストパスリテンション

表9, 図21に示したように、酵素処理時と通常操業と比較すると、パルプのファーストパスリテンション

(FPR)は新聞用紙40~45%, 電話番号簿用紙35~37%でほとんど変わらない。しかし、ピッチのFPRは酵素処理によって大きく向上し、通常操業の約2倍となる。坪量34 g/m²の電話番号簿用紙の場合、ピッチFPRは通常操業の5~9%に対し、酵素処理時は12~19%と大幅に向上している。ピッチのFPRの向上の結果、ピッチのパルプへの分散定着が進み、循環白水中のピッチの濃縮が抑えられることになる。

マシンチェスト壁面へのピッチ堆積

図22(写真)に示したように、通常操業時のシャットダウン時に観察した結果では、チェストの下側壁面が堆積したピッチによって黒くなっていた。これに対し酵素処理を行った1か月後のシャットダウン時に、ピッチの堆積がほとんどみられず、ピッチ付着防止の効果が明白に示されている。

Table 9 Summarized data of long run mill trial of enzymatic pitch control

	Product	Day	GP chest		Mixing chest		Stock inlet		Saveall		First pass retention %	
			Pitch ¹⁾	TG ²⁾	Pitch	TG	Pitch	TG	Pitch	TG	Pulp	pitch
Usual operation	Newsprint	1	1.98	25.9	1.52	30.1	2.37	20.4	3.63	22.6	40.4	8.7
		2	1.97	22.9	1.38	30.7	2.16	18.5	3.22	18.6	40.7	11.6
		3	1.78	21.2	1.57	23.5	2.24	19.7	3.37	26.0	41.0	11.2
		4	1.99	20.8	1.75	22.6	2.36	13.6	3.68	14.9	44.6	13.6
		5	1.75	21.8	1.33	24.0	2.09	15.7	3.21	17.3	44.0	11.4
	Yellow telephone-directory	6	1.66	21.5	1.32	24.8	1.82	13.8	2.71	14.4	37.2	7.0
		7	1.65	21.7	1.44	23.2	2.02	12.0	2.94	12.3	35.0	5.4
		8	1.73	18.3	1.31	24.3	2.40	11.4	3.37	13.3	35.0	8.7
		9	1.86	15.9	1.03	27.3	2.00	8.5	2.87	8.7	36.7	9.2
		10	1.50	20.5	1.34	22.4	2.19	15.7	3.28	15.9	36.7	5.2
		11	1.55	20.3	1.25	25.9	2.55	16.4	3.71	17.5	34.5	4.7
		12	2.01	21.2	1.54	22.7	2.17	13.8	3.09	14.0	36.3	9.3
Lipase treatment	Newsprint	1	2.18	23.9	1.17	8.7	2.20	6.2	2.73	6.2	38.5	23.7
		2	1.97	22.8	1.25	8.0	1.82	4.8	2.79	4.6	43.5	13.4
		3	1.83	20.9	1.27	9.2	2.19	6.8	2.99	6.0	40.0	18.1
		4	1.86	17.2	1.23	8.5	1.82	4.6	2.77	4.3	43.9	14.6
	Yellow telephone-directory	5	1.70	16.8	0.92	8.0	1.47	4.7	1.97	5.0	34.5	12.2
		6	1.84	18.8	1.18	7.3	1.60	4.6	2.17	5.0	36.5	13.9
		7	1.95	20.6	1.40	10.5	1.67	8.0	2.24	7.5	37.8	16.6
		8	1.87	17.4	1.36	13.3	1.49	7.8	1.88	7.7	34.2	17.0
		9	1.86	18.6	1.30	9.6	1.38	5.3	1.87	5.3	36.9	14.5
		10	1.81	18.5	1.18	8.1	1.64	5.5	2.08	6.0	35.3	17.9
		11	1.75	17.8	1.11	10.4	1.70	4.3	2.14	4.5	33.3	16.0

¹⁾ % : Based on oven dry pulp

²⁾ % : Based on pitch

Fig. 20 Amount of pitch and TG

¹) Newsprint

²) Yellow telephone directory

Fig. 21 First pass retention of pulp and pitch

ウェットピッチ付着量

ワイヤーおよびプレスセクションに堆積したピッチ量を比較するために、No.3 プレスロールセクションボックスに堆積したピッチを採取して、1日の合計重量を測定した。

表 10、図 23 に結果を示した。付着したピッチ量は、通常操作に比較して酵素処理時は新聞用紙の場合で平均 181 g が 31 g となり、約 1/6 に、電話番号簿の場合で平均 129 g が 44 g と 1/3 に激減している。このことはピッチ成分中の TG がリパーゼによって分解されることにより、ピッチ全体として、付着性の低いものに質的に変換されたことを示唆する。

ピッチによる紙のホール数

ピッチ原因の紙のホール数は、ブレーカースタックで剥ぎ取られた紙片の個数によって比較した。図 24 から明らかのように、通常操作時に比較し、酵素処理時はホール数が大きく減少しリパーゼの効果が明らかである。すなわち、新聞用紙の場合 1 日平均 8 ケが 1 ケに、電話番号簿では 6.5 ケが 1.5 ケに減少した。

スポットデテクターによる欠陥数

オンラインスポットデテクターによる欠陥数を図 25 に示した。1.5 mm 以上の欠陥数が平均 51 ケ/日で

(1) Usual operation

(2) Lipase treatment

Fig. 22 Picture of machine chest wall

Table 10 Amount of deposits on the No.3 press suction box

Newsprint		
Day	Usual operation g/day	Lipase treatment g/day
1	184	19
2	213	44
3	70	41
4	255	19
Ave	181	31
Yellow telephone directory paper		
Day	Usual operation g/day	Lipase treatment g/day
1	119	38
2	163	35
3	163	41
4	222	86
5	170	68
6	100	35
7	67	21
8	58	34
9	102	38
Ave	129	44

あったものが酵素処理により 20 ケ以下に減少した。長期の連続データの比較によって、酵素処理後は欠陥数が激減し、製品品質が安定したことが明確に認められる。

操業状態の観察

通常操業と酵素処理操業との比較観察の結果から次のことが明らかになった。

- (1) 通常操業では、ピッチコントロールのための微

Fig. 23 Amount of deposits on the No.3 press suction box

粒子タルクを GP に対し 3% 添加していた。酵素処理時では 2% に節減したが、操業および品質上全く問題がなかった。

- (2) ワイヤー、毛布、カンパスのピッチ汚れが好転し、洗剤や灯油の使用量が減少した。
- (3) センターロールに堆積する軟質ピッチによる断紙がなくなった。
- (4) ドライヤーパートにおける No.1 および 2 のカンパスロールのピッチ付着もほとんどみられなくなった。
- (5) 酵素の特性から当然のことであるが、製品や操業への悪影響は全く認められなかった。

以上述べたように、GP のリパーゼ処理の長期実機テストにおいて、チェストの壁面に堆積するピッチが

(1) Newsprint

(2) Yellow telephone directory

Fig. 24 Number of Holes in paper web

(1) Usual operation

(2) Lipase treatment

Fig. 25 Number of defects by spot detector

ほとんど無くなり、ピッチのファーストパスリテンションの向上によるマシン白水循環系におけるピッチ濃度の減少、マシンへの付着ピッチ量、紙汚れ、穴あきが激減し、毛布やカンバスの汚れの減少、ピッチコントロール剤の節減などのピッチコントロール効果が明らかにされた。

3.6.2 長期テストによる評価 II

図 26 に示す下記の GP ライン抄紙機の工程で、原木丸太に生材（未シーズニング材）を使用した場合の酵素によるピッチコントロール効果を検討した。

操業条件

GP ライン	生産能力	Max.160 t/日
	原木	アカマツシーズニング材（約 3 ケ月）
抄紙条件	抄紙機	ベルベフォーマー II, ワイヤ幅 3,800 mm
	抄速	1,000 m/min.
	製品	新聞用紙
	原料パルプ	GP 15～35%, KP, TMP, DIP
	生産高	200 t/日

この GP ラインにおいて通常使用しているアカマツ材は、九州産アカマツで伐採・集荷後、全て工場ヤードで約 3 ケ月シーズニングしたものである。従って、抄紙工程でのピッチ問題は比較的軽度のもので済んでいた。しかし、冬季間にはセンターロールへのピッチ堆積が多くなり、ピッチ除去のための掃除回数が急激に増加し、操業安定性に悪影響を及ぼすようになる。

表 11 で明らかのように、12 月までは 9 月以前に伐採・集荷した材を使用することから、ピッチ除去回数は 0.1～0.68 回/日と少ないが、1 月、2 月は各々 3.4、9.3 回/日と 5～15 倍に激増している。このことは、冬季間では低温であるためシーズニングが進みにくく、また 10 月以降に伐採・集荷されたピッチおよび TG 量が多い材を使用するために、GP のピッチ量および

Fig. 26 Outline of groundwood pulp fiber line to the paper machine

び TG 量が増加し、センターロールのピッチ堆積を引き起こすと思われる。本実験ではヤードの節減を目的に、集荷材をシーズニングしないで直接パルプ化し、酵素処理した場合の影響を調査した。長期テストにおいては生材配合は 20% から開始し、段階的に増加させ最高 50% まで行った。酵素添加量はリパーゼ A を GP に対し 80~100 ppm で行った。

表 12 は 3 月から 4 月中旬の期間で、通常操業と酵素

Table 11 Frequency of deposits removal on the center roll (Usual operation)

Month	Frequency deposits removal Ave/day
1989 8	0.68
9	0.40
10	0.64
11	0.10
12	0.43
1990 1	3.40
2	9.30

100% Seasoned wood

処理操業を比較した結果である。3/1~12 までは、ピッチ除去回数は 2.5 回/日と高いレベルであるが、酵素処理期間の 3/13~31 は 0.21 と良好な状態に戻っており、酵素処理の効果が明確に認められる。また、この期間中の約 10 日間は生材を 10~30% 使用しており、酵素処理することによって生材配合に伴うピッチ状況の悪化を防止できることを示している。表 13 にはシーズニング材使用の GP の白色度と生材使用の白色度を示す。3.5% の差があり、生材使用が可能になれば漂白薬品の節減になる。

表 14 および図 27 は生材配合テスト中のピッチ分析結果とセンターロールのピッチ除去回数を示したものである。GP の表面ピッチ量はシーズニング材 1.5~2.2% に比較して生材 2.5~2.8% と増加している。

Table 13 Comparison of brightness of GP produced from seasoned and unseasoned wood

	GP brightness %
Seasoned wood	58.5
Unseasoned wood	62.0

* Average/month (March)

Table 12 Frequency of deposits removal on the center roll

Day	Seasoned wood/Unseasoned wood	Frequency of deposits removal Ave/day
3/ 1~12	100/0	2.5
*3/13~31	100~70/0~30	0.21
4/ 1~15	100/0	3.37

* lipase treatment

Table 14 Amount of pitch and TG in the lipase treatment operation

Day	Content of unseasoned wood %	GP chest		Mixing chest		Stock inlet		Fresh wood GP	
		Pitch ¹⁾	TG ²⁾	Pitch	TG	Pitch	TG	Pitch	TG
1	0	2.18	6.9	1.50	0.8	1.70	Trace		
2	0	1.48	8.5	1.79	0.8	1.85	Trace		
3	20	1.94	13.5	2.07	Trace	2.18	Trace		
4	20	2.37	11.4	2.45	1.2	1.40	Trace	2.67	21.3
5	30	2.09	15.7	1.96	1.3	2.01	Trace		
6	30	2.02	19.2	2.33	Trace	1.61	Trace	2.76	17.6
7	40	1.86	16.2	2.49	5.85	1.76	4.60		
8	40	2.02	17.3	2.53	5.11	1.64	5.80	2.84	20.1
9	50	1.94	16.1	2.53	2.70	2.01	2.90		
10	50	1.87	19.0	2.34	4.41	1.87	2.17	2.57	24.7

¹⁾ % : Based on oven dry wood

²⁾ % : Based on pitch

Fig. 27 Effect of lipase treatment on frequency of deposit removal on the center roll

また、TG量は対表面ピッチに対しシーズニング材7～9%、生材18～25%と2.5倍以上に増加している。生材配合50%においても、リパーゼの添加によってミキシングチェスト入口では、TG量が6%以下に減少しており、シーズニング材と同等以下の低いレベルになっていることが確認できる。全期間を通じて、ピッチ除去回数は0.3回/日以下の良好な状態に保持されており、酵素処理の効果が明らかである。従って、GP原本に生材配合を行っても、リパーゼ処理によってTG量を減少させれば、シーズニング材使用時並のピッチ状況を確保できることから、シーズニングヤードの節減も可能と考えられる。

4. 結 論

新しいピッチコントロール法を開発する目的で、アカマツ材の樹脂成分について種々の検索を行い、また、酵素利用によるピッチコントロール法の実験を実験室レベルと工場の実機において行った結果、以下のことが結論された。

- (1) 主要なGP原本であるアカマツ材の樹脂成分は、吸着樹脂により簡便に極性部と非極性部に分別することができ、冬季には全樹脂量および非極性成分量も増加することが認められた。
- (2) シーズニングによって非極性成分は迅速に減少し、非極性成分の主成分であるトリグリセリドも急激に減少することが明らかになった。
- (3) アカマツGPを使用する製紙工程で堆積するピッチの成分は、トリグリセリドを含む材由来の樹脂成分と一致した。
- (4) リパーゼによって樹脂中のトリグリセリドを分解すると、ピッチ付着量は大幅に減少したことから、トリグリセリドはピッチトラブルのキー物質

と考えられる。

- (5) 工場実機による長期の酵素処理でピッチコントロール効果を確認した結果、GP 1 kg に対し9,000 U程度のリパーゼを添加すれば、トリグリセリドの70%が分解され、マシンチェストへのピッチ付着がほとんどなくなり、抄紙機プレスパートでのピッチ付着量は1/3以下に減少した。
- (6) ピッチに起因する紙のホール数およびポットデテクターによる欠陥数は1/4に減少し、製品品質および操業の安定が実現した。
- (7) 酵素処理による品質への悪影響はなく、ピッチコントロール用の微粒子タルクも節減できた。
- (8) 未シーズニング材の配合実験においても、リパーゼの効果が確認され、未シーズニング材50%配合でもシーズニング材と同等の良好なピッチ状態を保持でき、酵素処理によってシーズニングヤードの節減が可能であることが明らかになった。
- (9) この酵素によるピッチコントロール法は、当社のいくつかの抄紙機において利用され、製品品質と操業の安定、薬品の節減に寄与している。

文 献

- 1) Assarsson, A., Akerlund, G.: Svensk Papperstidn, 69 (9), 291 (1966)
- 2) Nugent, H. M., Allen, L. H. and Bolker, H. I.: Trans. Tech. Sec. CPPA, 3 (4), 103 (1977)
- 3) Hassler, T. et al: Tappi, 71 (6), 195 (1988)
- 4) Tappi Routine Control Method NO. RC-324
- 5) Desnuelle, P., et al: Biochim. Biophys. Acta., 30, 513 (1958), 105, 121 (1965)

(受理: '91.2.13)