- (8) 特許 194365 (昭 27).
 (9) C. V. Ramakrishnan, B. N. Banerjee : *Enzymologia*, 1-VI (1951).
 (10) 同 前 : 同前, 25-VI (1951).
 (11) J. J. Goodman : *Science*, 112, 76(1950).
 (12) I. I. Peters, F. E. Nelson : *J. Bact.*, 61, 591 (1948).
 (13) 松村 親 : 農化関西支部例会 (1956).
 (14) D. K. Myers et al. : *Biochem. J.*, 61, 521 (1955).
 (15) R. J. W. Byrde, A. M. Fielding : *Biochem. J.*, 61, 337 (1955).
 (16) J. Singh, T. K. Walker : *Biochem. J.*, 62, 286 (1956).

竹パルプに関する研究 (第 1 報)*

W. RAITT の二段蒸煮法の検討

大野 一月, 東野 哲三 (大阪府立大学農学部繊維化学研究室)

昭和 31 年 10 月 17 日 受 理

緒 言

パルプ原木の渾濁は、今日世界的の問題となっているが特に我国の立場は戦後著しく苦境にある。少なくとも現状のパルプ及び関連産業を維持するだけでも毎年ぼう大な原木の供給が必要であるが、その恒久的対策は全くない。この窮状打開の一法として竹材が新培養資源として取り上げられたこと⁽¹⁾は当然と考えられる。

竹パルプに関する既往の研究報告はその数が少なくないがなお発展可能な内容を持っている。以下筆者等の行った基礎研究の結果を逐次報告する。

W. Raitt⁽²⁾ はインド (及びビルマ) 産竹について多年にわたるパルプ化研究の結果、いわゆる二段蒸煮法 (Fractional Digestion Method) に到達しインド竹パルプ工業発展の基礎を作った。該法のねらいとするところは、予備処理 (第 1 次蒸煮) によって希アルカリ可溶成分をあらかじめ溶出除去することにより本蒸煮 (第 2 次蒸煮) を有利化し易漂白性パルプを得るにであったと考えられる。着想としては一応肯定されるが、記載のような素晴らしい結果が果たして得られるかどうか疑問がある。その後のインドの文献によると M. P. Bhargava⁽³⁾ 等は Raitt と同一の結果を得ていないがやはり二段蒸煮法を有利としている。最近の F. A. O. Report⁽⁴⁾ 並に著者の 1 人と Bhargava との対談によると、インドではこの二段蒸煮法が一段法 (Overhead Digestion Method) と併行して今日も行われているようである。Raitt の時代に比べて今日は原料分析法あるいはパルプ品質の記載法その他に隔世の感があるため、この方法の追試並びに再現はやや困難であるが、歴史的な方法であるので再検討を要するものと考えていた。幸い同様なビルマ産竹 *Melocanna Bambusoides* を入手したので、これと日本産マダケ (*Phyllostachys reticulata*) の両竹を供試料として二段蒸煮法の性格を検討した。

第 1 表 供試竹一般分析

竹 種	マダケ	<i>Melocanna</i>	<i>Bambusoides</i>
分 析 者	大野 東野	大野 東野	M. P. Bhargava
灰 分	1.17%	2.19%	1.87%
硅 酸 分	0.69	1.36	1.54
冷水抽出物	4.05	7.34	3.26
温水抽出物	6.65	9.72	6.48
1% NaOH 抽出物	28.40	28.39	18.97
エーテル抽出物	—	1.86	0.81
アルコール・ベンゼン抽出物	4.09	4.00	1.43
リ グ ニ ン	26.64	24.73	24.13
ペントザン	23.60	21.46	15.13
全 繊 維 素	52.73	56.07	62.25
α-繊 維 素	39.89	42.36	—
β-繊 維 素	8.20	7.59	—
α 中ペントザン	2.95	3.16	—

実 験 の 部

1. 供試竹及び一般分析結果

供試竹 *Melocanna Bambusoides* は、昭和 27 年 4 月ビルマ、パキスタン国境 Saingdin にて大野が伐採した試料で、マダケは山口県産 (4-5 年生) のものである。一般分析 (木材標準分析法⁽⁵⁾による) の結果は第 1 表のようで参考資料として M. P. Bhargava 報告⁽⁶⁾の分析値を併記した。

Melocanna の分析値をマダケのそれと比較すると、1% NaOH 抽出物はいずれも 28% で同様であるが、冷水及び温水抽出物においてある程度高くリグニン、ペントザンにあってはやや含量が低い。この結果、全繊維素含量として *Melocanna* の 56% に対しマダケ

* Studies on the Bamboo Pulp. Part I. Cooking Investigation of Fractional Digestion Method.
 By Kazuki ŌNO and Tetsuzo TŌNO (Faculty of Agriculture, University of Osaka Prefecture)

の 53% となっている。これに反し Bhargava の *Melocanna* 分析値を見るに 1% NaOH 抽出物並びに特にペントザン含量がきわめて低くこのような結果は、インドの文献以外に従来の竹の分析値に現われていない。元來竹の化学成分は竹種、竹齡、伐採期、生育条件並びに貯蔵の状態等によりある程度の相違を見るのは当然であるが Bhargava 報告の 1% NaOH 抽出成分 19%, ペントザン 15% は少なきに失している。この相違は試料の取扱い法あるいは分析の方法その他いずれに原因するか今後の究明に待つものである (なお Raitt は *Melocanna* その他すべての竹に著量の澱粉、ペクチンをあげているが、成竹はこのような成分を含まない。当然定義上の相違と分析法の不備に基づくものである)。

2. 二段蒸煮法の追試

実験法: Raitt の二段蒸煮法の記載を見ると、その実験条件の明記されていない部分があるので同一条件を与えて追試し得るかどうかに一まつ疑問があるが、出来るだけ条件に忠実な追試を行った (なお比較のため蒸煮条件の違うものも一、二行った)。供試チップは長さ 3.0~3.5 cm, 幅 0.5~1.0 cm に調製し風乾後使用した。蒸煮単位は風乾チップとして 200~300 g。1 次蒸煮後はチップを熱水にて充分洗浄し 2 次の蒸煮に移る。収率はフラット・スクリーン (8 カット) による選別パルプを秤量算出した。漂白試験は晒粉にて 40°, 2 時間処理し晒パルプ収率と白度 (ブルフリッシュ光度計による) を測定した。廃液の残存有効アルカリの定量は Sutermeister 法⁷⁾によった。蒸煮温度及び時間は Raitt の条件に従って 1 次蒸煮に 115°, 2 時間, 2 次蒸煮に 153°, 1 時間後続いて 140°, 2 時間とした。最高温度到達までの時間約 1 時間。蒸煮薬品は実験 1 と 2 において 1 次と 2 次の薬液濃度を Raitt と同じくそれぞれ 1.5%, 5% とし, 又 1 次蒸煮に実験 1 では白液, 実験 2 では黒液を使用した。Raitt のいう NaOH 必要量 (消費量の 1.2 倍量すなわち約 11%) と薬液初濃度 (1.5%) とから 1 次蒸煮の液比を計算すると大体 7 程度となる。従って液比を 7 とすると NaOH 使用量は絶乾竹当り 10.8% となる。実験 1 と 2 は液比 7 で行った。実験 3 は 1 次の液比を 3.8 で行った場合で初濃度は 2.8% となっている。いずれも 2 次蒸煮には NaOH を絶乾竹当り 21% 使用し, 液比 3.8, 濃度 5.1% で行った。実験 4 は Raitt の濃度並びに絶対量に全然関係なく NaOH を絶乾竹当り 1 次に 15%, 2 次に 30% を使用しともに液比 3.8 にて蒸煮した。

実験結果並びに考察: 筆者等の実験結果及び Raitt の結果と比較したものは第 2 表のようである。

NaOH 消費量は, Raitt の場合の 18% に対し筆者等の場合には 14~15% で多少の開きがある。Raitt の採用した残存有効アルカリ定量法が不明であるので結論が困難であるが, その他の事例から考察して少なくともこの数値の相違が生成パルプの漂白性に影響を与えているものとは考えられない。

未晒パルプの収率は Raitt の場合の 45% に対し筆者等の場合は 40~41% で, ここにもある程度の相違が見

第 2 表 二段蒸煮の追試

二 段 蒸 煮	Raitt の条件	大 野・東 野			
		1	2	3	4
第 1 次蒸煮 (115°, 2 時間)					
薬液濃度 %	1.5	1.5	1.5	2.8	3.8
液 比		7.0	7.0	3.8	3.8
NaOH 使用量 (対絶乾竹) %		10.8	10.8	10.8	15.0
NaOH 消費量 { (対風乾竹) % 8.30 (対絶乾竹) % 9.22	8.30 9.22	8.3	7.7	8.6	9.6
第 2 次蒸煮 (153°, 1 時間~140°, 2 時間)					
薬液濃度 %	5.0	5.1	5.1	5.1	7.4
液 比		3.8	3.8	3.8	3.8
NaOH 使用量 (対絶乾竹) %		21.0	21.0	21.0	30.0
NaOH 消費量 { (対風乾竹) % 7.70 (対絶乾竹) % 8.56	7.70 8.56	6.4	6.6	5.5	5.8
全 NaOH 消費量 { (対風乾竹) % 16.00 (対絶乾竹) % 17.78	16.00 17.78	14.7	14.3	14.1	15.4
未晒パルプ収率 (対絶乾竹) %	45.1	40.3	40.9	41.8	38.6
晒粉 (有効塩素) 使用量 (対未晒) %	13.0	13.0	13.0	13.0	10.0
晒粉 (有効塩素) 消費量 (対未晒) %	3.36	12.5	12.2	11.7	9.2
晒粉消費量 (対風乾竹) %	3.9				
晒パルプ収率 (対絶乾竹) %	42.2		39.5		37.5
白 度 (ブルフリッシュ)		67	67	71	68

られる。筆者等は 8 カット・スクリーン選別パルプの収率を示しているので多少低収率を示すことは考えられる。同一品種の竹でも生育条件、伐採時期、その後の取扱い法により収率として 3~5% の相違があることは筆者等の常に認めているところであり、収率の点もまた次記漂白性の相違の直接因子とは考えられない。

Raitt の二段蒸煮法の特長として指摘される点はパルプの漂白性にあり、彼のデーターから未晒パルプ当り有効塩素量を計算すると約 3.4% となる。我々は現在の常識で有効塩素 3.4%

%程度にて漂白可能なパルプに対し当然易漂白性パルプを連想するのであるが、当時のインドの実情から見て実際どの程度の晒パルプを白くしたかに問題がある。これについては特に今日の白度表現法をもって再吟味すべきである。実験結果を見ると筆者等のパルプ (実験 1, 2) は有効塩素を 12% 消費し (添加量 13%) 然かも白度は 67 程度に過ぎない。実験 4 のように特に多量の NaOH を使用した場合においても有効塩素消費量 9.2% (添加量 10%), 白度も 70 を越えない。すなわち二段蒸煮法の追試結果としてはパルプの漂白性において Raitt 記載のような特別な好結果は得られなかった。

黒液再使用の影響として、Raitt は一段蒸煮において添加する黒液の特殊な溶解作用を述べているが、実験 1, 2 で明らかなように廃液中の残存アルカリの再利用以外には何等の効果もない。

3. ソーダ法並びに同法と二段蒸煮法との比較

二段蒸煮法の実効を検討するにはソーダー段法 (Raitt のいわゆる Overhead Digestion Method である。便宜上以後ソーダ法と呼ぶ) と比較すべきである。かかる観点で同一の竹についてソーダ法蒸煮を行い、両パルプの性質を吟味した。

実験法：ソーダ法には絶乾チップ当り二段蒸煮の場合と同量の 21% NaOH を添加し (液比 3.8, 初濃度 5.1%) 165°において 0.5~3 時間蒸煮した。NaOH 消費量並びに未晒パルプ収率を求め、その性質を調べた。特に後記実験 8 と二段蒸煮の実験 1 のパルプについてそれぞれ両法を代表するものとして漂白性その他を比較吟味した。

実験結果と考察：それらの結果は第 3 表である。

第 3 表 ソーダ法と二段蒸煮との比較

蒸煮の方法 実験番号	ソーダ法				二段蒸煮法 1 (前出)
	5	6	7	8	
蒸煮温度/時間(°C/hr)	165/0.5	165/1	165/2	165/3	
NaOH 使用量(対絶乾竹) %	21.0	21.0	21.0	21.0	
NaOH 消費量(対絶乾竹) %	12.5	13.8	14.7	15.5	14.7
未晒パルプ収率(対絶乾竹) %	47.0	46.3	44.2	44.1	40.3
未パ { リグニン %	6.13	4.81	3.47	3.57	4.30
ル { ペントザン %	13.7	14.0	14.3	14.0	10.2
晒 { KMnO ₄ 価*	28.9	19.4	17.7	17.6	19.0
晒 { 塩素価**	6.45	5.02	3.63	3.57	4.40
有効塩素消費量(対未晒, %)**				8.6	8.9
晒パルプ収率(対絶乾竹, %)				39.2	38.0
白 度				65	63

* Johnson-Persons 法

** Tappi 標準法 T 202 m 45

*** 漂白条件は晒粉二段にて有効塩素 10% 使用す。

第 4 表 マダケについての結果

蒸煮の方法 実験番号	二段蒸煮法	ソーダ法
11	11	12
NaOH 使用量(対絶乾竹) %	21.0	21.0
NaOH 消費量(対絶乾竹) %	14.5	15.4
未晒パルプ収率(対絶乾竹) %	39.6	42.5
晒粉(有効塩素)使用量(対未晒) %	15.0	15.0
晒粉(有効塩素)消費量(対未晒) %	14.5	13.8
晒パルプの白度	71	73

二段蒸煮は第 2 表実験 1 と同一条件、ソーダ法は 165°, 2 時間蒸煮

4. マダケについての結果

次に前記のマダケについて二段蒸煮法とソーダ法を適用した結果を第 4 表に示す。

すなわちこの場合も未晒パルプ収率はソーダ法が高く、漂白性は両未晒パルプともに同程度である。晒粉を 15% (有効塩素として) 使用して白度 72 程度の晒パルプを得ている。従ってマダケにおいても特に二段蒸煮法の効果は認められない。

結

論

筆者等が行った二段蒸煮においては W. Raitt 記載のような結果は得られない。のみならずソーダ法の方がむ

ソーダ法蒸煮による未晒パルプの収率は 0.5~1 時間蒸煮にて 46~47% であるが、蒸煮 2 時間以上では大体 44% 程度に落ち着く。NaOH 消費量は 14~15% で二段蒸煮 (前記) のそれとほぼ同程度である。未晒パルプのリグニン含量は蒸煮時間 2 時間以上にて大体 3.5% となり、かなり脱リグニンの作用の進んでいることを示す。ペントザン含量は 14% であった。これに対し二段蒸煮 (実験 1) の分析結果はリグニン含量 4.3% にてやや高く、ペントザン含量 10% にてかなり低い。

ソーダ法 (ただし 2 時間以上の蒸煮) と二段蒸煮の両未晒パルプのリグニン並びにペントザン含量から見て、二段蒸煮法はソーダ法に比べて脱リグニン作用よりもヘミセルローズ溶出作用の方が強いことがわかる。その結果未晒及び晒パルプともにソーダ法の収率がやや良好となるのは当然である。ただしリグニン含量、KMnO₄ 価又は塩素価の相違の割合には漂白性に差が見られない。いずれも 10% の有効塩素に よって白度 63~65 程度の半晒パルプを生じている。

しろ二段蒸煮法の場合よりも良い結果を与えた。ペントザン含量より見る時少なくとも製紙用パルプとしての品質（強度）も当然ソーダ法蒸煮パルプに利があると考えられる。両者の研究結果の相違が何に原因するか不明であるが、多段漂白法の進歩した今日からすればアルカリ・パルプの漂白性には何等問題はない。特に実施上二段蒸煮法には蒸着時間（サイクル）、操作の繁雑性その他に不利を伴っているので該法採用の必要は認められない。アルカリ回収、あるいは多段漂白設備を持たないような小工場にあってもソーダ法一段蒸煮が適当であると考えられる。

-
(1) 経済安定本部資源調査会勧告：草本性パルプ資源活用に関する勧告—特に竹パルプ資源に就て、勧告第8号（1950）。	(4) F. A. O. Report : Raw Materials for More Paper (1953).
(2) W. Raitt : The Digestion of Grasses and Bamboo for Paper Making (1931).	(5) 右田伸彦：パルプ及製紙工業実験法，共立出版（1943）。
(3) M. P. Bhargava, C. Singh : <i>Indian Forest Bull.</i> N. S. No. 127, 13 (1942) (Pub. 1947).	(6) M. P. Bhargava : <i>Indian Forest Bull.</i> No. 129, 17~25 (1945) (Pub. 1946).
	(7) E. Sutermeister : <i>Paper</i> , 28, 23 (1912).
-