

青変材のパルプ化について（第1報）硫酸塩法

農林省林業試験場 香 山 嶋

（昭和30年6月9日受理）

Tsutomu KAYAMA (Government Forest Experiment Station): On the Pulpung from Blue-Stained Pine Wood (1). The Sulfate Process.

Japanese red pine (*Pinus densiflora*) is one of the most predominant species in the pulp wood category in Japan. Large volumes of these are found to be discoloured by blue-staining fungi at the time when they are cut down and used as pulp wood in pulp mills. But study on the effect of this blue-stained wood on pulping has been very scant.

From this standpoint, the author has carried out experiments and made investigations on the effect of blue-stained wood on pulping, especially in the bleaching, in which the wood was discoloured by the common species of blue-staining fungi affecting pine logs throughout Japan.

In this report, the author has experimented on the effect of blue-stained pine wood on the sulfate process, using sap wood of the Japanese red pine inoculated with pure cultures of *Ophiostoma ips* (C-11), *Ophiostoma pini* (C-19), and *Leptographium* sp. (C-6), and stained.

Results obtained are as follows:

1. In chemical composition the content of ash, pentosan, and lignin in the blue-stained wood was higher than in the sound wood, and extractives and cellulose were lower. Especially was the content of cellulose low in proportion to the degree of wood stain.

2. The woods yielded well-cooked pulps, and there were no considerable differences between blue-stained wood and sound wood in yield and Roe number of pulp. The colour of the unbleached pulp was dark in proportion to the degree of stain.

3. There was no considerable difference in yield of bleached pulp; but the brightness order was as follows:

unstained > C-11 > C-6 > C-19.

These facts indicate that the difficulties of bleaching are due and proportionate to the degree of staining.

4. Except for the folding endurance of bleached pulps, there were no significant differences between blue-stained wood and sound wood in the strengths of bleached and unbleached pulp.

日本のパルプ材として、大きな比重を占めるアカマツは、伐倒されてから工場でパルプ原料として処理されるまでに、相当量が青変菌に侵される。しかし“青変”がパルプにおよぼす影響を調べたものは、きわめて少ない。著者はこの点について、日本に多く分布している青変菌の侵入によつて、惹き起こされる“青変”が、特に淡色のパルプをつくる場合、どんな影響を与えているかを調べた。この報告では硫酸塩法についてのべるが、次報では亜硫酸法について報告する予定である。

この研究を行うにあたり、多くの御指導を賜つた、当場林産化学部長安倍慎氏、パルプ繊維板科長米沢保正氏ならびに試料の調製に種々御指導と便宜を与えられた、当場保護部菌類研究室のかたがたに深謝する。

1. 試料およびその調製法

使用したアカマツ材は、東京都八王子市、林業試験場

浅川実験林内の樹令46年、胸高直径42cm、樹高17mのアカマツ生立木を、1953年5月18日伐倒し、直ちにその辺材のみを取り、これから2.5×2.0×0.2cm程度のチップと、木材分析試料採取用の2.5×2.5×12cmのプロックとを作つた。

青変菌は、次の3種を使用した。これらの菌はわが国のアカマツ青変菌として、最も重要視されているものである。

Ophiostoma ips (RUMB.) NANNF. (C-11)*

Ophiostoma pini (MÜNCH) SYD. (C-19)

Leptographium sp. (C-6)

チップおよびプロックを変色させるには、3l入りの三角フラスコを使用し、この中にアカマツ辺材鋸屑2と

* 林業試験場菌類研究室保存番号

米糠1の割合で、調製した培養基を入れ、これにチップ約350g、プロック3~4本をそれぞれ加え、15lbで30分間蒸気殺菌し、変色菌1系統に対し三角フラスコ3個づつとして、それぞれの変色菌を接種し、この三角フラスコを、培養室(約20~25°C)に60日置いた(1953年11月25日~1954年2月25日)。培養終了後チップおよびプロックを三角フラスコから取り出して、それぞれ表面の菌糸等を取り除き、直ちに乾燥器中(60°C)で乾燥し、パルプ化試験の試料とした。チップおよびプロックは、いずれも典型的青変を起し、変色程度は、C-19>C-6>C-11の順であつた。

2. 供試材の化学的組成

これら供試材の化学的組成は、Table 1のとおりである。

Table 1に明らかなように、青変材は各組成とも、健全材にくらべて明らかに変化している。すなわち灰分、ペントサン、リグニンは健全材に比して多く、抽出物はすくない。セルロースは変色の著るしいもの程すくなくなっている。幡¹⁾は青変材と、健全材の組成に殆んど差異のないことを認めているが、これは材が菌により侵される程度により、やはり或る程度の組成の変化が起るものと考えられる。

Table 2. Cooking data in sulfate process.

Chemicals added (%—based on bone-dry chips)

NaOH (as Na₂O) 18.75%

Max. temperature 170°C

Max. pressure 7.5 kg/cm²

Table 1. Chemical analysis of unstained and blue-stained wood.

| Wood sample | Ash | Extract | | Pento-san | Cellulose Total | Lignin |
|-------------|------|-----------|-----------------|-----------|--------------------|--------|
| | | Hot-water | Alcohol-benzene | | | |
| Unstained | 0.41 | 3.56 | 3.42 | 11.49 | 57.69 | 25.62 |
| C-11 | 0.63 | 2.34 | 2.03 | 12.58 | 56.76 | 26.93 |
| C-6 | 0.55 | 3.05 | 2.29 | 12.39 | 55.94 | 26.74 |
| C-19 | 0.65 | 4.18 | 2.02 | 12.47 | 52.64 | 28.16 |

Figures in the table are based on moisture-free sample (%).

3. 蒸解

3.1. 予備実験

前に述べたチップを用い、これを120cc容ステンレス製チューブに、蒸解液と共に封入し、これを4l容王研式オートクレーブに入れ、オートクレーブには水を満し、蒸解を行つた。

蒸解終了後離解機で完全に離解したのち、フラットスクリーン(10"/1000カット使用)を通した。洗滌は100mesh篩を使用した。

蒸解条件および結果は、Table 2のとおりである。

Table 2. Cooking data in sulfate process.

Chemicals added (%—based on bone-dry chips)

Na₂S (as Na₂O) 6.25%

Time to max. temp. 2 hr

Time at max. temp. 1 1/2 hr

Time of cooking 3 1/2 hr

| Sample (chip) | Weight of chips g | | Liquor ratio l/kg | Yield % | | | | |
|---------------|-------------------|----------|-------------------|---------|-------|-------|-------|---------|
| | Air-dry | Bone-dry | | 1* | 2 | 3 | 4 | Average |
| Unstained | 18 | 15.66 | 4 | 44.06 | 42.46 | 43.74 | — | 43.42 |
| C-11 | 18 | 16.13 | 4 | 45.57 | — | 41.54 | 42.47 | 43.19 |
| C-6 | 18 | 15.84 | 4 | — | 44.82 | 43.56 | 43.24 | 43.87 |
| C-19 | 18 | 15.95 | 4 | 44.51 | 43.89 | — | 44.51 | 44.30 |

* Cooking number.

Table 3. Cooking data, yields and properties of pulps.

| Sample (chip) | Weight of chips g | | Moisture of chips % | Liquor ratio l/kg | Yield % | Roe number | Brightness |
|---------------|-------------------|----------|---------------------|-------------------|---------|------------|------------|
| | Air-dry | Bone-dry | | | | | |
| Unstained | 300 | 261.0 | 13.0 | 6.5 | 44.7 | 3.59 | 18.5 |
| C-11 | 300 | 268.8 | 10.4 | 6.5 | 44.9 | 4.01 | 16.0 |
| C-6 | 300 | 264.0 | 12.0 | 6.5 | 46.4 | 4.44 | 12.0 |
| C-19 | 300 | 265.8 | 11.4 | 6.5 | 45.4 | 3.75 | 12.0 |

Cooking condition: The same conditions as in the case of preliminary experiment.

Brightness: A. K. A. Figure.

Table 2 に明らかなように、ペルブ收率は健全材、青変材の差はあまり見られない。

3.2. 蒸解

予備実験により、"青変" は蒸解にあまり影響を与えないことを確めたので、予備実験と同じ条件で蒸解を行つた。但しオートクレーブは 4L 容器式を用いた。結果は Table 3 のとおりである。

Table 3 によれば收率、ローエ値は共にあまり差はないが、いずれも通常のアカツキ K.P. に較べるとかなり低い。これは試料として辺材のみを用いたので、やや過蒸解になつたものと考えられる。未晒ペルブの白色度は相当低く、かつ "青変" 試料は変色の程度の著るしいも

の程低くなつてゐる。これは明らかにペルブ中に残存している菌糸、その他の影響と見られる。CHDESTER 等³⁾は "青変" Southern pine の未晒 K.P. に多少のスペックの存在を認めてゐるが、スペックはいづれの場合にも殆んど見られなかつた。

4. 漂白

4.1. 予備実験

漂白性を検討するため、次のような予備実験を行つた。漂白条件、経過、および結果は Table 4, Table 5, Table 6 のとおりである。漂白処理中、pH 測定は硝子電極 pH メーターを使用した。

Table 4. Bleaching conditions.

| A | |
|----------------------------|--|
| 1. Chlorination | 65% of Roe number, stock consist. 3%, temp. 20°C, reaction time 1 hr. |
| 2. Neutralization | 0.75% NaOH (based on the pulp), stock consist. 3%, room temp., reaction time 1 hr. |
| 3. Hypochlorite | 25% of Roe number as available Cl ₂ , stock consist. 5%, temp. 30°C, reaction time 1 1/2 hr. |
| 4. Caustic soda extraction | 2% NaOH (based on the pulp), stock consist. 5%, temp. 70°C, reaction time 1 hr. |
| 5. Hypochlorite | 25% of Roe number as available Cl ₂ , stock consist. 5%, 0.2% NaOH (based on the pulp), temp. 30°C, reaction time 2 hr. |
| 6. " | 15% of Roe number as available Cl ₂ , stock consist. 5%, 0.4% NaOH (based on the pulp), temp. 40°C, reaction time 3 1/2 hr. |

| B | |
|----------------------------|--|
| 1. Chlorination | 70% of Roe number, stock consist 3%, temp. 20°C, reaction time 1 hr. |
| 2. Caustic soda extraction | 2% NaOH (based on the pulp), stock consist. 5%, temp. 70°C, reaction time 1 hr. |
| 3. Hypochlorite | 30% Roe number as available Cl ₂ , stock consist. 3%, 0.4% NaOH (based on the pulp), temp. 30°C, reaction time 2 hr. |
| 4. " | " , reaction time 3 hr. |
| 5. " | 20% of Roe number as available Cl ₂ , stock consist. 3%, 0.2% NaOH (based on the pulp), temp. 40°C, reaction time 3 1/2 hr. |

Table 5. Data on bleaching.

I A

| Sample (pulp) | Roe number of unbleached pulp | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | | Bright- ness |
|------------------|--|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| | | Cl ₂ % | Spent liq. pH | |
| Un-stained | 3.81 | 2.48 | 1.7 | 9.2 | 0.95 | 6.8 | 11.2 | 0.95 | 6.9 | 0.57 | 8.2 | 1 | 71 | |

Weight of pulp 10 g (bone-dry), Brightness A. K. A. Figure.

For the determination of pH, glass electrode pH meter was used.

II B

| Sample (pulp) | No. | Roe number of unbleached pulp | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Brightness |
|------------------|-----|-------------------------------------|-------------|------------------|----------|----------|----------|------------|
| | | | Cl₂ % | Spent liq. pH | Cl₂ % | Cl₂ % | Cl₂ % | |
| Unstained | B-1 | 3.59 | 2.51 (1.6)* | 11.2 | 1.07 | 1.07 | 0.72 | 88 |
| C-11 | B-2 | 4.01 | 2.81 (1.7) | 11.2 | 1.20 | 1.20 | 0.80 | 81 |
| C-6 | B-3 | 4.44 | 3.11 (2.2) | 11.0 | 1.33 | 1.33 | 0.89 | 80 |
| C-19 | B-4 | 3.75 | 2.63 (2.4) | 11.2 | 1.13 | 1.13 | 0.75 | 78 |

Weight of pulp 5 g (bone-dry), Brightness A. K. A. Figure.

* Spent liquor pH.

Table 6. Relation between pH and reaction time
(in the case of bleaching B).

| No. | 3rd Stage | | | 4th Stage | | | | 5th Stage | | | | |
|-----|-----------|-----|-----|-----------|------|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|
| | 0 min | 60 | 120 | 0 | 60 | 120 | 180 | 0 | 60 | 120 | 180 | 210 |
| B-1 | 10.5 | 9.5 | 8.9 | 10.5 | 10.1 | 9.9 | 9.3 | 10.3 | 9.8 | 9.5 | 9.2 | 8.8 |
| B-2 | 10.5 | 9.0 | 8.3 | 11.0 | 10.4 | 9.8 | 9.0 | 10.6 | 9.2 | — | — | 8.6 |
| B-3 | 10.4 | — | 7.1 | 10.9 | 10.2 | 9.6 | 9.2 | 10.4 | 9.9 | 9.7 | 9.5 | 9.2 |
| B-4 | 10.1 | — | 7.2 | 10.7 | 9.4 | 8.4 | 7.8 | 10.4 | 9.5 | 9.3 | 8.8 | 8.6 |

Figures in the table indicate pH value.

Table 4 に明らかなように、普通 K. P. に適用して好成績をあげている条件 (Bleaching A: 添加 Cl₂ 量—Roe 値の 130%)³⁾ では、所期の白色度がえられなかつたので、これより Cl₂ 添加量の多い Bleaching B (添加 Cl₂—Roe 値の 150%) の条件で漂白を行い、大体白色度 80 以上のペルプがえられた (Table 5)。然し青変材のペルプは健全材のペルプよりも白色度低く、同一の白色度にするためには、更に漂白処理を重ねる²⁾必要があると考えられる。

又漂白中の漂白液の pH 低下の状態は Table 6 に明

らかのように、第3段目では健全材ペルプと、青変材ペルプとの差は見られるが、処理段数が進むに従つて、C-19 をのぞいては試料の種類による差はすくなくなつてゐる。

4.2. 漂 白

予備実験により、白色度 80 以上のペルプを、えることができたので、この条件 (Bleaching B) で、漂白を行つた。漂白経過および結果は Table 7 のとおりである。

Table 7. Reaction data in bleaching and properties of obtained pulps.

| Sample (pulp) | Roe number of unbleached pulp | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Yield % | Brightness |
|------------------|-------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------|------------|
| | | Spent liq. pH | | |
| Unstained | 3.59 | 1.5 | 11.1 | 9.1 | 10.8 | 9.5 | 98.7 | 88 |
| C-11 | 4.01 | 1.8 | 11.2 | 8.4 | 10.8 | 9.5 | 98.3 | 87 |
| C-6 | 4.44 | 1.8 | 11.1 | 8.3 | 10.7 | 9.3 | — | 85 |
| C-19 | 3.75 | 1.6 | 11.0 | 8.0 | 7.5 | 8.1 | 96.6 | 80 |

Weight of pulp 30 g (bone-dry), Brightness A. K. A. Figure.

Bleaching condition: The same condition as in the case of preliminary experiment (Bleaching B).

Table 7 によれば、漂白ペルプの収率は、いづれも相当高く、漂白処理による損失は少いが、収率は unstained > C-11 > C-6 > C-19 で、チップの変色程度の著るしい

ものほど、収量はすくない。又白色度は、すべて 80 以上であるが unstained > C-11 > C-6 > C-19 の順に低く、変色程度の著るしい試料ほど漂白しにくいことを示

している。

又漂白処理中の pH の低下は、第3段目では青変試料は健全試料に較べかなり低いが、C-11, C-6 は第4段目、第5段目では健全試料とほとんど変わなくなっている。C-19 のみは最後まで pH の低下は相当著るしい。青変菌の種類によりこのような差の現われることは

興味深い。

5. 強度試験

叩解はランベンミルを使用し（濃度 3% として）、フリーネス 220cc (Canadian standard) を標準とし、試験紙葉を作製、強度試験は JIS P. 8111~8116 によつて行つた。

Table 8. Strength of unbleached and bleached pulp.

| | Sample | Free- ness cc | Substance g/m ² | | Thick- ness mm/100 | Apparent density g/cc | Bursting strength/ substance × 100 | Breaking length km | Tear resistance /substance × 100 | Folding endurance |
|------------|-----------|---------------------|-------------------------------|----------|--------------------------|-----------------------------|---|--------------------------|---|----------------------|
| | | | Ain-dry | bone-dry | | | | | | |
| Unbleached | Unstained | 200 | 61.7 | 55.1 | 7.9 | 0.70 | 7.3 | 9.6 | 119.8 | 9413 |
| | C-11 | 220 | 64.2 | 57.6 | 8.0 | 0.72 | 8.3 | 10.4 | 122.3 | 7297 |
| | C-6 | 220 | 64.7 | 58.0 | 8.1 | 0.72 | 7.8 | 9.7 | 106.1 | 8507 |
| | C-19 | 250 | 65.4 | 58.7 | 8.2 | 0.72 | 7.6 | 9.1 | 102.2 | 6016 |
| Bleached | Unstained | 220 | 63.4 | 57.0 | 8.1 | 0.70 | 6.3 | 8.3 | 107.8 | 9071 |
| | C-11 | 205 | 55.4 | 50.2 | 7.1 | 0.71 | 6.1 | 8.0 | 111.6 | 2105 |
| | C-6 | 210 | 59.3 | 53.8 | 7.5 | 0.72 | 5.8 | 8.1 | 124.6 | 2827 |
| | C-19 | 200 | 61.1 | 54.9 | 7.9 | 0.70 | 6.1 | 9.1 | 120.2 | 2568 |

Table 8 によれば晒パルプの強度は、いずれも未晒パルプの強度より低いが、晒パルプの耐折度をのぞいては、健全材パルプと青変材パルプとの差はほとんど認められない。

6. 総括

- アカマツ辺材に青変菌を接種、培養し、青変材を硫酸塩法により蒸解、パルプ化し、パルプ化におよぼす影響を検討した。
- 化学的組成は青変材は健全材にくらべ、灰分、ペントザン、リグニンは多く、抽出物、セルロースはすくない。殊にセルロースは、試料の変色程度の著るしいものほどすくくなっている。
- 蒸解は容易に行われ、収量、ローク値等あまり差は認められない。未晒パルプはチップの変色の著るしいものほど、暗色のパルプを与える。

4. 漂白パルプは、収量は大差ないが、白色度は unstained > C-11 > C-6 > C-19 で青変の著るしいものほど漂白しにくいことを示している。

5. 未晒、晒パルプの強度は、晒パルプの耐折度をのぞいては、健全材と青変材パルプとの差はほとんど認められない。

文獻

- 幡 克美：青変菌に侵されたアカマツ材の化学的組成、香川農専研究報告、1, 2, p. 21 (1948).
- G. H. CHIDESTER, M. W. BRAY, C. E. CURRAN: Characteristics of Sulphite and Kraft Pulps from Blue-Stained Southern Pine, Paper Trade J., 106, p. 219 (Tappi Section) (1938).
- The Bleaching of Pulp (Tappi Monograph Series—No. 10), p. 136 (1953).