

氏名(本籍)	くわ ばら えい こ 葉原英子(新潟県)
学位の種類	博士(農学)
学位記番号	博甲第6496号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	生命環境科学研究科
学位論文題目	パルプのヘキセンウロン酸除去と環境への影響

主査	筑波大学教授	農学博士	大井洋
副査	筑波大学准教授	工学博士	梶山幹夫
副査	筑波大学准教授	博士(農学)	中川明子
副査	筑波大学教授	博士(農学)	江前敏晴

論文の内容の要旨

製紙用パルプは大別して製造法によって化学パルプ(CP)と機械パルプ(MP)に分類される。日本ではCPが主に製造されており、その約80%がクラフトパルプ(KP)である。KPの製造では、木材チップにNaOHとNa₂Sを添加して蒸解を行う。蒸解によってリグニンは除去されるが、ヘミセルロースの4-O-メチルグルクロノキシラン側鎖のグルクロン酸は、ヘキセンウロン酸(HexA)となってパルプに残留する。このHexAはKPを原料とする紙が黄変する原因となり、紙の黄変を抑制するためにはKPからHexAを除去することが重要であると考えられている。一方、MPはリグニンの酸化により黄変するが、MPとKPの黄変の大きさの程度や、紙の保存環境あるいは加速劣化試験条件による黄変の挙動の相違は明らかとなっていない。さらに、未漂白のKPを二酸化塩素漂白(ECF漂白)あるいは完全無塩素漂白(TCF漂白)によって多段漂白する場合に、漂白パルプの製紙(抄紙)条件、あるいは紙の加速劣化試験条件によって黄変の大きさが異なると考えられる。しかし、これらの挙動に関しても明らかにされていない。

一方、モノ過硫酸(H₂SO₅:MPS)処理によってパルプからHexAを除去できるとの報告がある。しかし、これは実験室スケールの端緒的な研究報告であり、またMPS調製時に多量の反応熱を発生すること、およびMPSの安定性が悪いことから、工業的規模でパルプの漂白剤としてMPSが用いられることは無かった。近年、三菱ガス化学株式会社と王子製紙株式会社の共同研究により、MPSの工業的規模での製造方法と製造装置が開発された。

本論文では、第一に、LOKP、MPまたは古紙パルプから酸性(pH3.9, pH4.4)あるいは中性(pH7.0)の条件で調製した手抄き紙を用いて、湿式、乾式あるいは日光照射による加速劣化試験を行った。その結果、HexA含有量が高いLOKPの酸性手抄き紙は、湿式の加速劣化試験で特に黄変(白色度の低下)が大きい。一方、リグニンを含むMPの手抄き紙は、日光照射の加速劣化試験では白色度が向上することを見出した。一方、リグニンを含むMPの手抄き紙は、日光照射の加速劣化試験で顕著な黄変(白色度の低下)が確認されたが、抄紙時pHが酸性であっても中性であっても黄変の程度には差がなかった。古紙パルプの手抄き紙は、抄紙時のpHと加速劣化試験の条件にかかわらず、白色度は比較的安定であった。

KPの酸性手抄き紙の黄変は、湿式の加速劣化試験ではHexA含有量が大きいほど大きく、MPの黄変に相

当することを見出した。

第二に、LOKP について酸 (A) 処理 - 二酸化塩素 (D) 処理または D 処理 - A 処理の二段漂白を行い、パルプ中の HexA 量と紙の黄変の指標である PC 値の関係を求めた。その結果、A - D 処理パルプおよび D - A 処理パルプの酸性手抄き紙は、湿式の加速劣化試験ではパルプ中の HexA 量が多いほど黄変しやすい (PC 値が大きい) が、乾式あるいは日光照射の加速劣化試験では HexA 量に影響されず、PC 値がほぼ一定であることを見出した。

第三に、LOKP を ECF 漂白または TCF 漂白で多段漂白し、各パルプから酸性手抄き紙と中性手抄き紙を調製して湿式の加速劣化試験に供した。その結果、TCF 漂白パルプの中性手抄き紙を除く三試料は、パルプ中の HexA 量が多いほど PC 値が大きいことを見出した。さらに、同じ HexA 量のパルプを比較すると、ECF 漂白パルプの酸性手抄き紙、TCF 漂白パルプの酸性手抄き紙、ECF 漂白パルプの中性手抄き紙、TCF 漂白パルプの中性手抄き紙の順に PC 値が大きいことを見出し、ECF 漂白パルプは TCF 漂白パルプよりも黄変しやすいことを見出した。

ECF 漂白パルプの黄変を抑制するためには、パルプ中の HexA を除去することが極めて重要である。

そこで第四に、LOKP を 70℃、70 分の条件で MPS 処理し、パルプに対する MPS 添加率とパルプ中の HexA 除去量の関係を求めた。その結果、実験室スケールで初めて、MPS の添加率 (0 ~ 1.5%) と HexA 除去量 (0 ~ 20 mmol/kg) は比例関係にあり、MPS が効率的に HexA を除去する漂白剤であることを明らかにした。さらに、MPS 処理の HexA 除去能力は、既存技術の高温酸 (A *) 処理あるいは D 処理と同等であることを明らかにした。

MPS 処理によって HexA がパルプから効率よく除去されるということは、パルプ漂白排水中の有機物の量が増加する可能性を示唆する。工程からの排水は廃水処理されて工場外に放流されるが、廃水処理における負荷の増大、あるいは処理後の放流水の環境への影響が懸念された。そこで、つぎに MPS 処理後のパルプ漂白排水中の有機成分を分析した。

第五に、A * 処理、D 処理あるいは MPS 処理を行い、漂白排水中の全有機炭素 (TOC) 量を比較した。その結果、MPS 処理後に系外に排出される TOC 量は A * 処理と D 処理に比べて小さいことを見出した。また、MPS 処理でパルプから除去された HexA、およびその漂白排液に含まれる HexA と HexA 由来の二種のフランカルボン酸を定量した。その結果、MPS 処理では排液中の HexA とその由来物質から換算された HexA の量が極めて少ないことを見出した。また、MPS 処理後の排水中の TOC 量は D 処理のそれよりも小さいことから、MPS 処理における HexA の反応が D 処理と比較して選択的であり、D 処理における酸化反応と異なることが推察された。

第六に、パルプの多段漂白を行い、初段に MPS 処理を導入した ECF 多段漂白における総合排水中の TOC 量は、初段に A 処理あるいは A * 処理を行った ECF 多段漂白の TOC 量よりも小さいことを見出した。

本論文では、MPS 処理を導入した ECF 多段漂白が、KP 黄変の原因となる HexA を効率的に除去できる方法であり、また廃水処理負荷を小さくできる方法であることを明らかにした。

審査の結果の要旨

本論文では第一章で、紙の黄変の問題と MPS の製造方法について概説した。第二章では、広葉樹材酸素漂白クラフトパルプ (LOKP)、MP または古紙パルプを用いて調製した手抄き紙について、抄紙時の pH と加速劣化試験条件が紙の黄変に及ぼす影響を明らかにした。また、KP の漂白法と抄紙時の pH の影響を明らかにした。第三章では、MPS の HexA 除去能力と MPS 漂白の漂白排水への影響を明らかにした。

本論文は、著者が参加した開発研究における成果を概説し、著者が見出した新規で有用な信頼性の高い知

見で構成されている。研究の成果に基づく実用化が開始されており、さらに社会的貢献が期待できる。

平成 25 年 1 月 25 日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士（農学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。