

クラフトパルプ残留リグニンの特性

膨潤—溶媒和プロセスによる評価[†]

浜口 佳織*・船岡 正光

三重大生物資源学部

Characterization of Kraft Pulp Residual Lignin by Swelling-Solvation Process

Kaori HAMAGUCHI* and Masamitsu FUNAOKA

Faculty of Bioresources, Mie University

Abstract

Residual lignins in spruce kraft pulps were separated quantitatively and fractionated, using the swelling-solvation process originally developed for quantitative separation and structural modification of lignocellulosic components. The resulting fractions were characterized in comparison with the corresponding fractions of dissolved lignins.

About 50% of residual lignins in kraft pulps was of higher molecular weight, richer in conjugated systems and more rigid, compared with dissolved lignins. These high molecular weight fractions were not formed by secondary condensation during pulping, but came from original high molecular weight fractions. The other half was interspersed into fibers as low molecular weight fragments with intimate association with carbohydrates through linkages stable under acidic and alkaline conditions.

Key words: kraft pulp residual lignin · swelling-solvation process · phenolysis · lignin-carbohydrate association · diphenylmethane type condensation

緒 言

増大する紙・パルプの需要とは裏腹に、環境問題は年々深刻化している。この現状を、製紙産業はダイレクトに受け止めていかなければならない。なぜならば、現

在世界中で上質紙の製造技術として主流となったクラフト法は、環境問題や森林資源の保全といった観点から見れば大きな問題を抱えているためである。

クラフト法では特にバルピング最終段階において、脱リグニン選択性が著しく低下し、約90%のリグニンが除去される間に溶出する炭水化物の量は約40%にもおよぶ。結果として重要な森林資源を約半分しか製品として利用していない。さらに残り数%のパルプ残留リグニンを除去するためには、有害な有機塩素化合物を誘導する塩素漂白シーケンスを避けられないのが現状である。

したがってクラフトバルピング最終段階におけるリグ

平成5年7月30日 受理

[†] 本報の一部は第42回日本木材学会大会（1992年4月，名古屋），第59回紙パルプ研究発表会（1992年6月，東京），第37回リグニン討論会（1992年10月，京都）において発表した。

* 現所属：新王子製紙株式会社 中央研究所

ニン溶出抵抗性の原因を解明することは、最小限の資源から最大量のパルプを得る脱リグニンプロセスの開発および無塩素漂白につながる第一歩として、強く望まれている。

クラフトパルピング過程におけるリグニンの挙動については、これまでモデル実験を含め数多くの検討がなされている。

Gellerstedt らはパルプ残留リグニンおよび溶出リグニンの構造解析を、過マンガン酸カリウム酸化¹⁾、アシドリシス²⁾ およびアミノリシス手法³⁾ によって行なった。パルプ残留リグニン中のフェノール性水酸基量は溶出リグニンより低く、特に蒸解末期ではその増加が認められないことから、 β -O-4 型単位の頻度低下がリグニン溶出抵抗性を引き起こす重要な因子であると指摘している。

山崎ら⁴⁾ はクラフトパルプから糖加水分解酵素処理によりリグニンを分離・分画し、その性状分析を行なった。パルプ残留リグニンは溶出リグニンほど変性しておらず、炭水化物と化学結合していることが最終的にリグニンのパルプ中に残留する理由であると述べている。

我々^{5,6)} は核交換手法によるパルプ残留リグニンの直接解析から、クラフトパルピング過程におけるリグニンの自己縮合は主として bulk phase で活発化し、ジフェニルメタン型二次縮合構造の比率がパルプ残留リグニン中で徐々に高くなることを認めた。

最近 Dimmel ら⁷⁾ は、クラフト蒸解系において不溶性高分子リグニンモデルへの可溶性リグニンモデルの取り込みを認め、一度溶出したリグニンとパルプ残留リグニンの二次縮合が起こる可能性を指摘している。

しかし一方では、藤野、飯塚ら⁸⁾ はエーテル結合の選択的開裂試薬 (TMSiI) を用いた研究から、アルカリ蒸解においてパルプ残留リグニンの縮合頻度は溶出リグニンほど高くないと報告している。

上記したようにこれまで得られたパルプ残留リグニンの性状に関する知見は、必ずしも一致していない。これは蒸解後期のリグニン溶出速度低下には数多くの因子が複雑に関与していることに加えて、パルプ中に極少量、炭水化物との複合体として存在している残留リグニンを定量的に単離することがきわめて困難であるため、パルプ中のリグニンが総体として捉えられていないに基づく。

パルプ残留リグニンの特性を明確にし、リグニン溶出抵抗性の原因を追求するためには、パルピング過程でのリグニンの挙動をオーバーオールに把握することが必要である。

本研究では、クラフトパルプ中に残留するリグニンの分子特性を総体として定量的に把握するため、リグノセルロース系複合体の成分分離・構造変換手法として開発された膨潤-溶媒和 (S-S) プロセス⁹⁾ を用いて、クラフトパルプ残留リグニンを分離、分画および構造変換し、その特性を溶出リグニンと比較解析した。

S-S プロセスの特徴およびパルプ残留リグニン解析へのその応用

S-S プロセスは、リグノセルロース系複合体をリグニンおよび炭水化物に、室温で迅速かつ定量的に分離する手法であると同時に、リグニンを高機能性リグノフェノール誘導体へと導く構造変換プロセスでもある。

Fig. 1 に S-S プロセスの概要を示した。リグニンをその親溶媒クレゾールで溶媒和 (Step 1) させながら常温、濃硫酸処理 (Step 2) を行なうことにより炭水化物を膨潤・溶解させ、リグノセルロース系複合体の組織構造を破壊する。クレゾールと濃硫酸は常温では混合しないため、S-S 処理過程において反応系は常に炭水化物を溶解した硫酸中にクレゾールに溶媒和されたリグニンが分散した不均一系を構成する (Step 2, 右図)。結果と

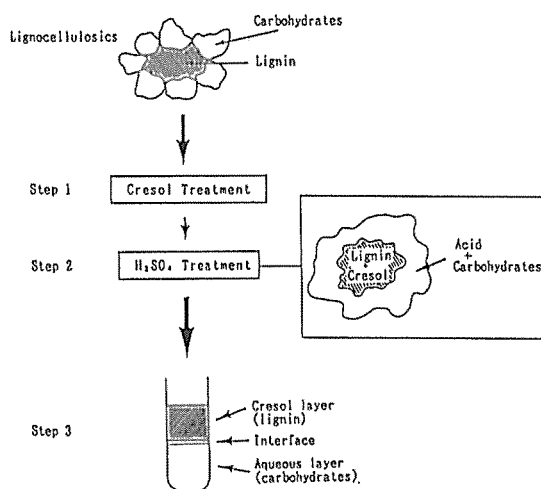
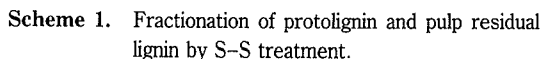


Fig. 1. Swelling-solvation process.

さらに前述した S-S 処理過程におけるリグニンの構造変換は炭水化物の有無にかかわらず同様に進行するため、溶出リグニンの S-S 処理誘導体をパルプ残留リグニン由来のそれと比較することにより、両リグニン区分の分子特性における差異を比較解析することができる。

鋼球入りステンレス製オートクレーブに、木粉および蒸解液を封入後、約12時間静置して木粉に蒸解液を十分浸透させたのち、温度 170℃ オイルバス中にてしばしば攪拌しながら所定時間加熱した。処理後パルプおよび黒液をろ別、パルプを十分水洗し、気乾状態に乾燥した。分離した黒液を希塩酸にて pH 2 まで酸性化、40℃ に

クレゾール層中のエーテル可溶なりグニン区分 (SS-)



ES フラクション) に関しては、エーテル不溶区分を分離後、クレゾールを含むエーテル溶液を回収し、減圧蒸留によりエーテルを、さらに水蒸気蒸留により未反応クレゾールを除去した。残留区分にはクレゾール-炭水化物縮合体の存在が確認された。S-S プロセスにおいてメトキシル基の脱メチル化は起こらないため、残留区分のメトキシル基量を測定し、リグニン C_9 単位当りの分子量を200と仮定した補正計算により SS-ES フラクション収量を求めた。

硫酸層に分離されたりグニン画分 (SS-AL フラクション) については、パルプ残留リグニン量と SS-EIS および SS-ES フラクションの差として求めた。

3. リグニンの分析

3.1 ゲル浸透クロマトグラフィー

日本分光工業製 TRIROTAR を用いて、以下の条件で測定した。

カラム: Shodex KF 802, KF 804

移動相: THF (1 ml/min)

検出器: UV (280 nm)

3.2 紫外線および可視吸収スペクトル

日本分光工業製 UVIDEC 505 型分光光度計を用いて測定した。

3.3 1H -核磁気共鳴スペクトル

日立 R-90 H 型フーリエ変換核磁気共鳴装置を用いて、テトラメチルシランを内部標準物質、クロロホルム: ピリジン (3: 1, v/v) を溶媒として測定した。

結果と考察

これまでの報告^{5,6)} から、クラフトパルピング過程における縮合等リグニンの構造変性は bulk phase で活発化することが判っている。したがって本研究では、Fig. 2 に示すように、脱リグニン度約60~93%の bulk phase から final phase を代表するパルプおよび溶出リグニンを調製し、解析を行なった。

1. S-S 系におけるパルプ残留リグニンの挙動

Fig. 3 は各脱リグニン度のパルプから1時間 S-S 処理により分離された SS-EIS フラクションの収率を示している。脱リグニン度60%までプロトリグニンにほぼ等

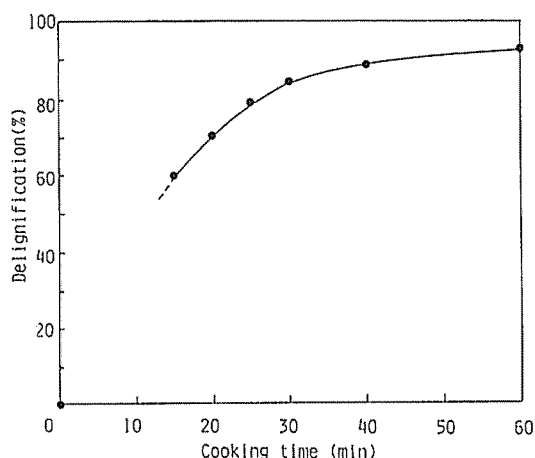


Fig. 2. Kraft delignification of Yezo spruce wood meal.

Cooking condition: Active alkali: 40 g/l

Sulfidity: 25%

Wood-liquor ratio: 1/10

Temperature: 170 °C

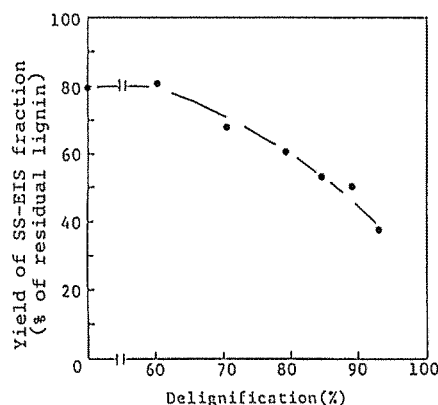


Fig. 3. Yields of SS-EIS fractions from wood meal and kraft pulps.

しい収率を示したが、以降パルピングの進行とともにその収率は低下し、最終段階ではプロトリグニンの約1/2となった。しかし1時間の S-S 処理では、2層分離後 (Fig. 1, Step 3) クレゾール層-硫酸層界面に不溶性物質が認められた。したがって S-S 処理時間を延長し炭水化物の膨潤溶解を完全に進行させることにより、界面における分離不完全なリグニン区分の存在について検討した。

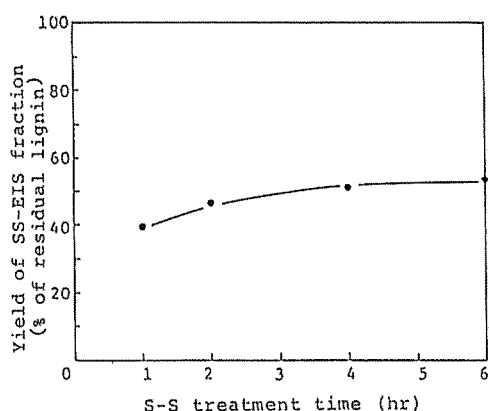


Fig. 4. Effect of S-S treatment time on the yield of SS-EIS fraction from pulp (91% delignification).
Note: The yield includes combined cresol.

Fig. 4 は最終段階のパルプ（脱リグニン度91%）を用いた S-S 処理時間と SS-EIS フラクシオン収率の関係を示したものである。

S-S 処理時間を延長すると不溶性界面物質は徐々に減少し、6 時間処理では認められなくなった。しかしクレゾール層からの SS-EIS フラクシオンの収率増加は少なく、1 時間 S-S 処理と比較して約10%増にすぎなかった。このことからパルプ残留リグニンは、SS-EIS フラクシオン以外にクレゾール層のエーテル可溶性フラクシオン（SS-ES フラクシオン）および硫酸層画分（SS-AL フラクシオン）に分離されていることが導かれた。

S-S 処理 6 時間完全分離系において、Scheme 1 に示したようにパルプ残留リグニンの分離・分画を行ない、マテリアルバランスを検討した (Fig. 5)。

SS-ES フラクシオンは、パルプ残留リグニンの低分子区分および S-S プロセスでのエーテル結合の開裂により小片となった区分と考えられる。分子サイズは小さいが、クレゾール層に分離されたリグニンとして性質的に SS-EIS フラクシオンと類似していると思われる。SS-ES フラクシオンは脱リグニン度85%までは一定の比率で存在していたが、final phase で著しく減少した。これはパルプ残留リグニン中の比較的不安定なエーテル結合の頻度が低下したことを意味し、エーテル結合の頻度低下を final phase におけるリグニン溶出速度減少の一因とする従来の知見³⁾と一致する。

同様の傾向は SS-EIS フラクシオンについても認められた。この区分は炭水化物とのアソシエートに乏しい高分子区分であり、したがって final phase におけるリグニン溶出抵抗性に対するリグニン分子サイズの寄与率はむしろ小さいことが強く示唆される。

プロトリグニンの場合、クレゾール層画分（SS-EIS および SS-ES フラクシオン）にほとんど全てのリグニンが定量的に分離される。しかし一方パルプ残留リグニンは全く同条件の S-S 処理を施したにもかかわらず、SS-AL フラクシオンが認められ、その比率が bulk phase 以降徐々に高くなり、最終的にパルプ残留リグニンの約50%を占めるに至った。硫酸層区分は本来炭水化物が分離・溶解される区分であり、この事実はバルピン

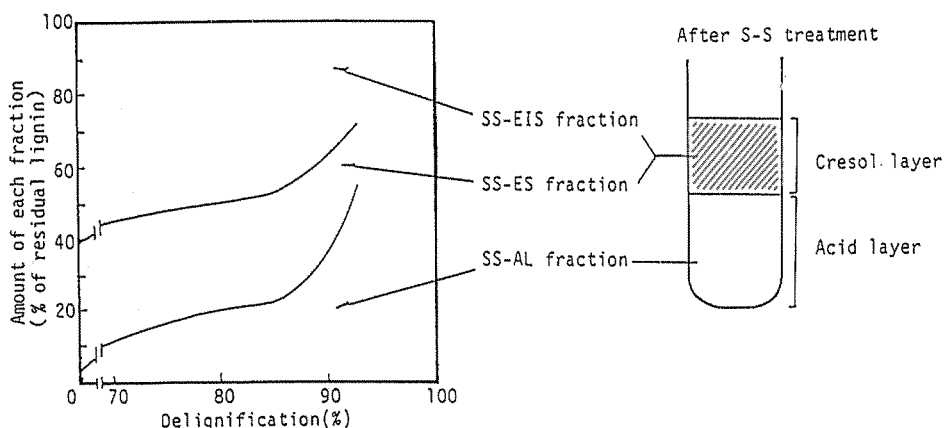


Fig. 5. Material balance of pulp residual lignin by 6 hr S-S treatment.

グとともに炭水化物とアソシエートしている区分がパルプ残留リグニン中にリッチになり、最終的に約50%を占めることを意味する。

2. パルプ残留リグニンと溶出リグニンの性状比較

パルプ残留リグニンおよび溶出リグニンの性状を直接比較するため、溶出リグニンにも同条件の S-S 処理を施した。

Table 1 に木粉、パルプおよび溶出リグニンから得た SS-EIS フラクシオンの色調を示した。プロトリグニンの場合、白に近いピンクである。溶出リグニンではいずれの脱リグニン度においても一様にグレーを呈している。一方パルプ残留リグニンは、脱リグニン度60%の場合明るいブラウンであったが、パルピングが進むにつれ暗色化し、脱リグニン度93%の最終段階では、溶出リグニン

Table 1. Colors of SS-EIS fractions* from wood meal, pulps and dissolved lignins

Origin of SS-EIS fraction	Delignification (%)						
	0	60	70	79	85	89	93
Wood meal or pulp	Whitish pink	Light brown					Dark gray
Dissolved lignin		Gray	Gray	Gray	Gray	Gray	Gray

* 1 hr S-S treatment

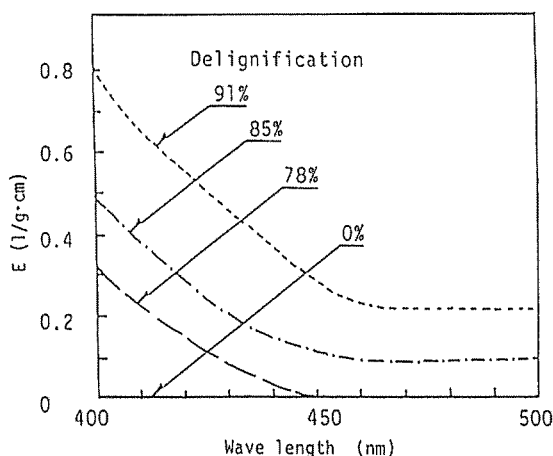


Fig. 6. Visible light spectra of SS-EIS fractions from wood meal and pulps.

Note: 6 hr S-S treatment

の場合より暗色なグレーであった。この結果は Fig. 6 に示す可視部吸収スペクトルからも支持される。プロトリグニンの場合、400~500 nm に吸収は全く認められないのに対し、パルプ残留リグニンでは、脱リグニン度が高くなるに従って吸収が徐々に増大している。

Fig. 7 には溶出リグニンおよび 1 時間 S-S 処理によって得られたその SS-EIS フラクシオン、同様の S-S 処理によるパルプ残留リグニンからの SS-EIS フラクシオンのイオン化示差スペクトルを示した。溶出リグニンは 350~400 nm に強い吸収を有し、多くの共役構造の存在が示唆される。しかし S-S 処理後長波長領域におけるこの極大はほとんど消失し、300 nm の吸収が増大した。これは S-S プロセスでリグニン側鎖 α 位にクレゾールが導入され共役構造が消失したことによる。一方同じ S-S プロセスを経たにもかかわらずパルプ残留リグニンには、特に final phase で明確に共役構造由来の吸収が残存している。さらに溶出リグニンの SS-EIS フラクシオンは、脱リグニン度と無関係に種々の溶媒への高い溶解性を示したが、パルプ残留リグニンの場合、蒸解の進行に伴い溶解性が低下する傾向が見られた。以上の事実は、パルプ残留リグニンの高分子区分が溶出リグニンより共役構造に富む複雑かつリジッドな分子構造を有していることを示している。

Fig. 8 には溶出リグニンおよびパルプ残留リグニンの GPC クロマトグラムを示した。溶出リグニンでは脱リグニン度が高いほど高分子側のショルダーが高くなっている。しかし 1 時間の S-S 処理によってそのショルダーは消失し、脱リグニン度と無関係に分子量が均一化した。一方パルプ残留リグニンの場合は、S-S 処理後もなお高分子側に明確なピークあるいはショルダーが認められ、溶出リグニンと比較し、より高分子であることは明らかである。さらにパルプ残留リグニンの S-S 処理時間を 1 時間から 6 時間に延長したところ (Fig. 9)、傾向は変わらないが明らかに高分子側のショルダーが減少した。溶出リグニンおよびパルプ残留リグニンが蒸解末期ほど高分子である理由として、パルピング過程における二次縮合による高分子化およびオリジナル高分子フラクションの溶出、残留が考えられる。S-S 処理ではベンジルアリアルエーテル結合しか切断されない。したがって溶出リグニンの脱リグニンの進行に伴う高分子化は、二次縮合ではなくパルプ中に残存するより高分子な

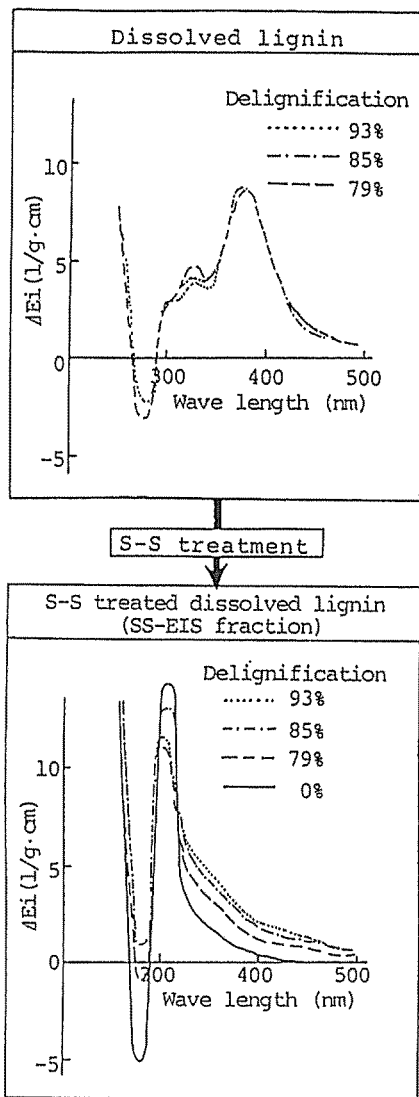
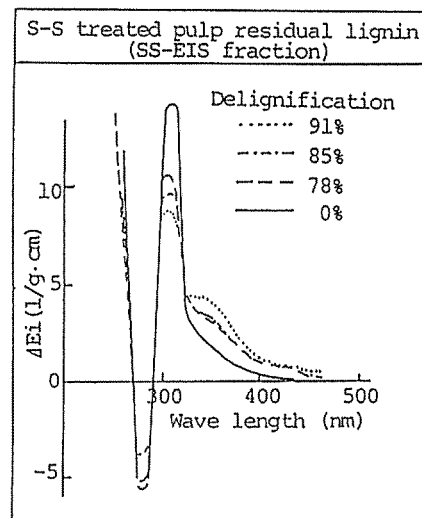


Fig. 7. Ionization difference (ΔE_i) spectra of original and S-S treated lignins.

Note: 1 hr S-S treatment



フラクションの溶出に基づくといえる。パルプ残留リグニンに関しても同様に、その高分子フラクションにはなお S-S 系で開裂可能なエーテル結合が残留していることを示し、二次高分子化区分ではなく、むしろオリジナル高分子区分の一部がパルプの高分子区分として残留しているといえる。

S-S プロセスにおいて、リグニンの側鎖活性サイトにはクレゾールが導入される。しかし全ての側鎖活性点にクレゾールが導入されるのではなく、その速度はリグニンの分子形態や立体化学的な因子によって影響される。

したがってクレゾール導入量は、リグニンポリマーとしての側鎖反応性を評価する指標となる。Fig. 10 にパルプ残留リグニンおよび溶出リグニンの 1 時間 S-S 処理による側鎖導入クレゾール量を示した。パルプ残留リグニン、溶出リグニンともにプロトリグニンよりその反応性は低い、bulk phase においてはパルプ残留リグニンのほうが溶出リグニンより高い反応性を有している。これは活性構造を有するリグニン区分がまだ溶出せず、パルプ中に存在していることに基づく。final phase では、パルプ残留リグニンの反応性は低下したが、溶出リグニ

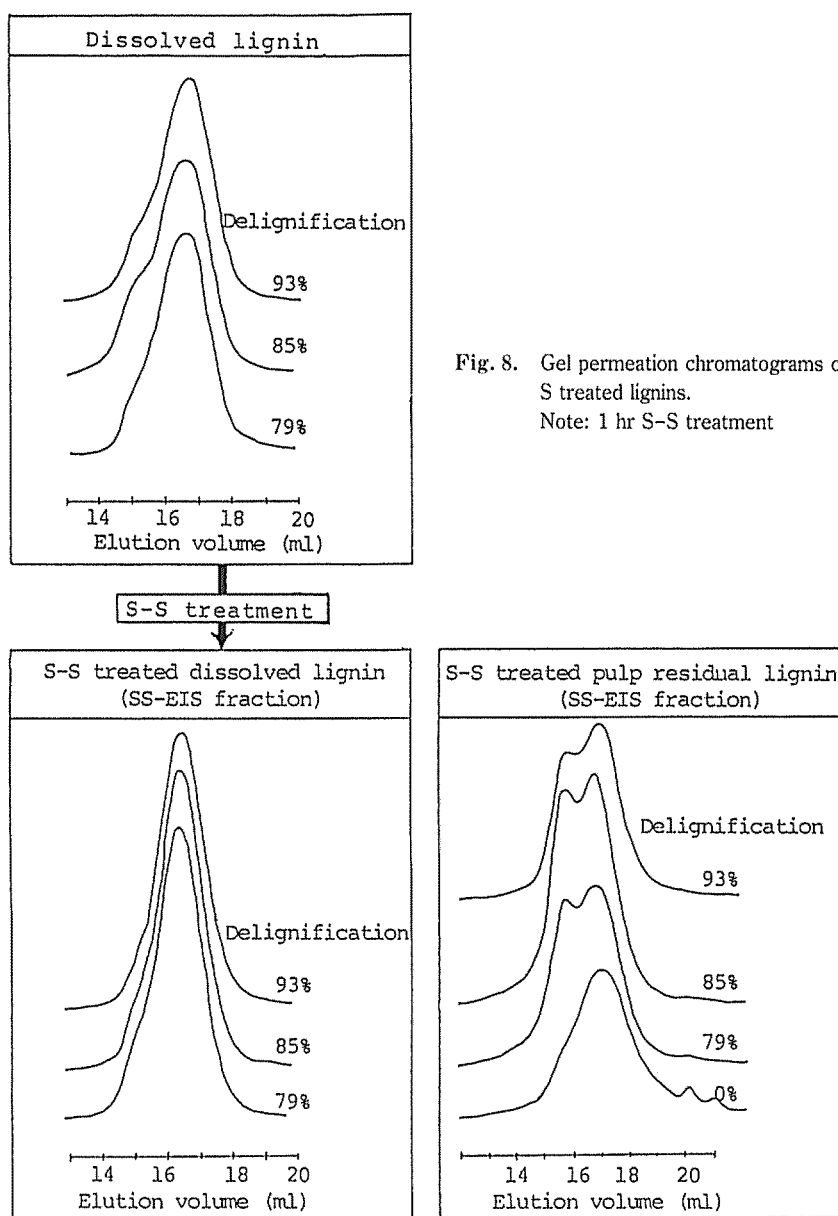


Fig. 8. Gel permeation chromatograms of original and S-S treated lignins.

Note: 1 hr S-S treatment

ンよりもなお若干高かった。パルプ残留リグニン中におけるジフェニルメタン型二次縮合構造の比率は、final phase では40～50%に達する⁶⁾。ジフェニルメタン型構造は Fig. 11 に示す二形態が考えられるが、特に側鎖 α 位を介したジフェニルメタン型構造の生成はリグニン側鎖活性サイトを減少させ、またリグニン分子の剛直化によって反応性低下も引き起こす¹⁰⁾。しかしパルプ残留リ

グニンの SS-EIS フラクシオンに関して、溶出リグニンより高い反応性を示す事実は、Fig. 9 の結果とともに、パルプ残留リグニンの高分子区分 (SS-EIS フラクシオン) にジフェニルメタン型二次縮合構造が多量に含まれるとは考え難く、むしろジフェニルメタン型二次縮合構造は炭水化物と強いアソシエートを有する低分子量 SS-AL フラクシオンに分布していると考えられる。

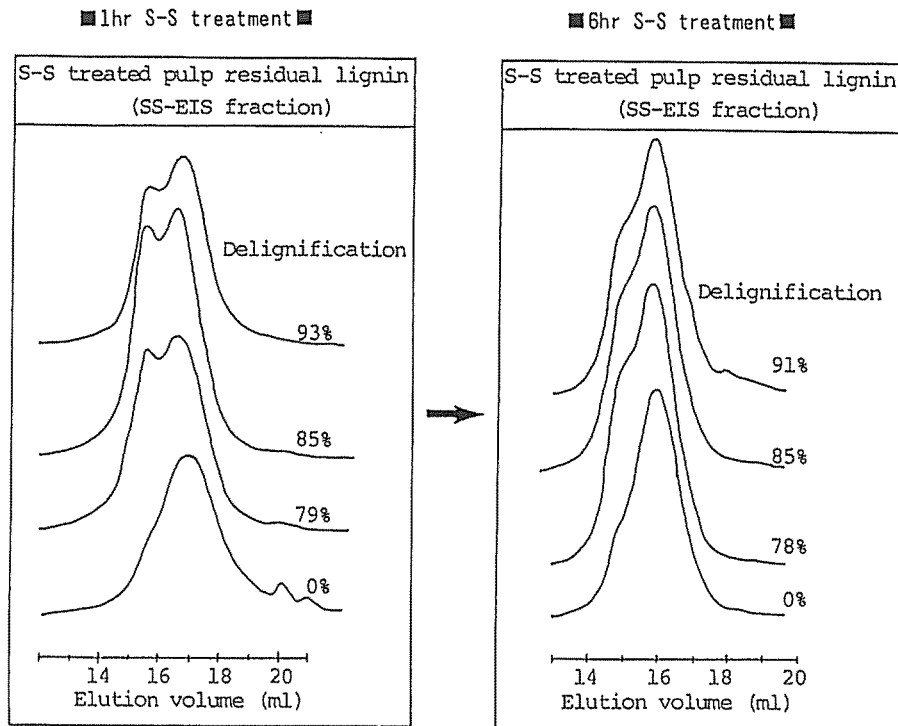


Fig. 9. Gel permeation chromatograms of S-S treated protolignin and pulp residual lignins.

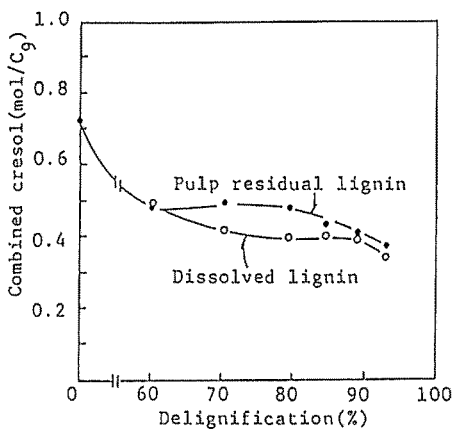


Fig. 10. Amounts of combined cresol in SS-EIS fractions.

Note: 1 hr S-S treatment

総 括

本研究ではクラフトパルプ中に残留するリグニンの分子形態を総体として把握するため、リグノセルロース系

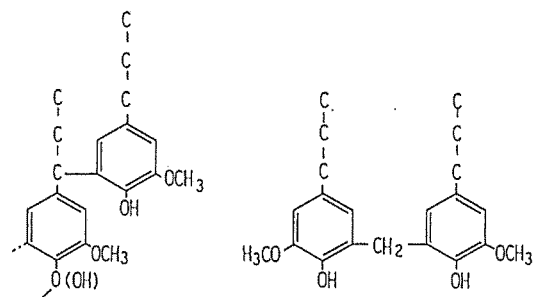


Fig. 11. Diphenylmethane type structures.

複合体の成分分離・構造変換手法としてオリジナルに開発された膨潤—溶媒和 (S-S) プロセスを用いて、パルプ残留リグニンを定量的に分離・分画した。各区分のマテリアルバランスを検討するとともに分離リグニンの特性を溶出リグニンと比較解析した結果、クラフトパルプ残留リグニンの存在形態および性状に関し、以下の知見を得た。

クラフトパルプ残留リグニンの約1/2は、溶出リグニ

ンよりも高分子であり、共役構造に富み、かつリジッドな分子構造を有するが、この区分は二次縮合によるものではなく、主としてオリジナル高分子区分に由来する。一方約1/2は低分子であるが、酸、アルカリいずれにも安定な結合を通して炭水化物と緊密にアソシエートしており、また比較的二次縮合構造に富み、低分子フラグメントとして繊維中に散在している。

引用文献

- 1) GELLERSTEDT, G. and E. L. LINDFORS. Structural changes in lignin during kraft pulping. *Holzforschung*, 38: 151-158 (1984).
- 2) GELLERSTEDT, G. and E. L. LINDFORS. Structural changes in lignin during kraft cooking. Part 2. Characterization by acidolysis. *Svensk Papperstidning*, 9: R 61-R 67 (1984).
- 3) GELLERSTEDT, G. and E. L. LINDFORS. Structural changes in lignin during kraft cooking. Part 4. Phenolic hydroxyl groups in wood and kraft pulps. *Svensk Papperstidning*, 9: R 115-R 118 (1984).
- 4) YAMASAKI, T., S. HOSOYA, C. L. CHEN, J. S. GRATZL and H. M. CHANG. Characterization of residual lignin in kraft pulp. *Proceeding of International Symposium on Wood and Pulp Chemistry*, Stockholm, 2: 34-42 (1981).
- 5) CHIANG, V. L. and M. FUNAOKA. The formation and quantity of diphenylmethane type structures in residual lignin during kraft delignification of Douglas-fir. *Holzforschung*, 42: 385-391 (1988).
- 6) 浜口佳織, 船岡正光. クラフト蒸解系におけるリグニンの構造および反応性の変動. 第59回紙パルプ研究発表会講演集, 東京, p 64-67 (1992).
- 7) BARKHAU, R. A., E. W. MALOCOLM and D. R. DIMMEL. Insoluble lignin models (4): Condensation reactions of a polymer-bound guaiacylpropanol model. *J. of Wood Chem. and Technol.*, 10 (2): 269-291 (1990).
- 8) 藤野謙一, 飯塚亮介, 石津 敦. TMSiI 処理を用いたリグニン縮合構造の研究——アルカリ蒸解過程におけるリグニンの縮合——. 第41回日本木材学会大会研究発表要旨, 松江, p 156 (1991).
- 9) FUNAOKA, M. and I. ABE. Rapid separation of wood into carbohydrate and lignin with concentrated acid-phenol system. *Tappi Journal*, 72 (8): 145-149 (1989).
- 10) FUNAOKA, M. and I. ABE. The reaction in the presence of phenol and boron trifluoride X. The properties of residual lignin and the degradation mechanism of lignin. *Mokuzai Gakkaishi*, 28: 705-717 (1982).