



| | |
|------------------|---|
| Title | 高収率パルプの紫外線顕微鏡観察 |
| Author(s) | 尹, 承洛; 小島, 康夫; 香山, 彊 |
| Citation | 北海道大學農學部 演習林研究報告, 46(2), 405-424 |
| Issue Date | 1989-01 |
| Doc URL | http://hdl.handle.net/2115/21294 |
| Type | bulletin (article) |
| File Information | 46(2)_P405-424.pdf |



[Instructions for use](#)

高収率パルプの紫外線顕微鏡観察*

尹 承洛** 小島 康夫** 香山 彊**

Ultraviolet Microscopic Studies on Fibers in High Yield Pulp*

By

Seung Lak YOON**, Yasuo KOJIMA** and Tsutomu KAYAMA**

要 旨

リファイニングにより繊維化された高収率パルプの繊維表面に存在するリグニンの分布状態及びオゾンによる高収率パルプの繊維からの脱リグニンの様相について検討した。

TMP (Thermomechanical Pulp) はリファイニングによって繊維の複合細胞間層あるいは2次壁で分離され、繊維表面にはリグニンに富んだ複合細胞間層及び細胞コーナーが残存し、CTMP (Chemithermomechanical Pulp) の場合は繊維の複合細胞間層で分離され、繊維表面には薄い複合細胞間層及び細胞コーナーが存在していることが認められた。

オゾン処理によって、TMPの繊維表面に存在する複合細胞間層と細胞コーナーのリグニンは溶出できなかった。それに対して、CTMPについては、針葉樹の繊維の表面に存在する細胞コーナーのリグニンは、オゾン処理15分から、広葉樹の繊維は5分から溶出された。

針葉樹の繊維は表面及び壁孔を通して細胞内腔にオゾンが浸透し、両方から脱リグニンされ、2次壁中央部にリング状にリグニンが残っていた。広葉樹の繊維は表面からのみオゾンが浸透し、脱リグニンされ、2次壁内部にリグニンが残っていた。

キーワード： TMP, CTMP, オゾン処理, 脱リグニン, 紫外線顕微鏡。

* 1988年8月31日受理 Received August 31, 1988.

本報告の一部は第37回日本木材学会(1987年, 4月, 京都)で発表した。

The part of this work was presented at the 37th Annual Meeting of the Japan Wood Research Society, Kyoto, April, 1987.

** 北海道大学農学部林産学科林産製造学講座

Laboratory of Chemical Technology of Forest Products, Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo 060.

目 次

| | |
|-------------------------------------|-----|
| 1. 緒 言 | 406 |
| 2. 実験方法 | 407 |
| 2.1 供試木及びTMP, CTMPの製造 | 407 |
| 2.2 オゾン処理 | 407 |
| 2.3 エボン包埋処理及び紫外線顕微鏡の観察 | 408 |
| 3. 結果及び考察 | 408 |
| 3.1 パルプの収率について | 408 |
| 3.1.1 高収率パルプの収率 | 408 |
| 3.1.2 オゾン処理による収率の変化 | 409 |
| 3.2 脱リグニンについて | 409 |
| 3.3 紫外線顕微鏡の観察について | 411 |
| 3.3.1 高収率パルプ | 411 |
| 3.3.2 オゾン処理高収率パルプ | 412 |
| 3.3.2.1 オゾン処理によるTMP, CTMPの繊維から脱リグニン | 412 |
| 3.3.2.2 オゾン処理による針, 広葉樹の繊維から脱リグニンの比較 | 413 |
| 4. 結 論 | 413 |
| 5. 謝 辞 | 414 |
| 文 献 | 414 |
| Summary | 415 |
| Explanation of photographs | 416 |

1. 結 言

高収率パルプ製造において、木材チップがリファイニングによって繊維化される場合、繊維は複合細胞間層から2次壁にかけて不均一に分離する。この分離するタイプは6つあることがBruum¹⁾によって明らかにされたが、どのタイプで分離された繊維でも、繊維表面にはリグニンに富んだ複合細胞間層がコーティングあるいは部分的に残っている。この状態の繊維は、リファイニング時の繊維の損傷が多く、強度的性質に影響する繊維の圧縮性、柔軟性が低いので、特に碎木パルプ、TMPのように機械処理のみを行った場合は、十分な強度的性質を持ったパルプを得ることは困難である。

このことを改善するため、最近、化学的な後処理として酸化力の強いオゾン処理が行われている。この処理により繊維からのリグニンの溶出が促進され、繊維の柔軟性が向上し、2次解繊時の短繊維化も行われぬ。そのため繊維の結合力が増加し、強度的性質が向上すると報告された研究^{2,3,4,5,6,7,8,9)}は多いが、オゾンによる繊維からの脱リグニンに関し、トポケミカルな観点から検討した研究は少ない。

著者ら¹⁰⁾は、広葉樹CTMPにオゾン処理をした繊維の切断面を紫外線顕微鏡で観察し、オゾンによって繊維表面から層状に脱リグニンされるという結果を得た。さらに、オゾン処理繊維の2次壁の各部分を紫外線吸収スペクトルで比較して得られた結果¹¹⁾からリグニンが残留し

ている部分はグアヤシル核に富み、シリングリグニンが優先的に溶出すると予想した。

本研究はリファイニングによって繊維化された高収率パルプの繊維表面に存在するリグニンの分布状態及びオゾン処理による繊維からの脱リグニンの様相を調べることを目的として、針、広葉樹の高収率パルプとこれらのパルプにオゾン処理を行った繊維を紫外線顕微鏡で観察した。

2. 実験方法

2.1 供試木及びTMP, CTMPの製造

本研究に使われた樹種は、針葉樹のアカエゾマツ (*Picea glehnii* Masters) と広葉樹のマカンバ (*Betula maximowicziana* Regel) の2樹種である。北海道大学雨竜地方演習林より伐採したアカエゾマツ (樹齢約150年生) とマカンバ (樹齢135年生) を、実験用チップで長さ約20 mm, 厚さ2~3 mmのチップにしたものを用いた。

両樹種のTMPの製造は、絶乾でチップ100 gを含水率約50%に調整して、Table 1に示したように、Asplund Defibrator (D type) を用いて、温度135°Cで4分間加熱後、3分間解繊した。

CTMPの前処理は、Table 1に示した条件によって、両樹種の絶乾チップ400 gを重亜硫酸塩法 (BiS法) によって蒸解を行った。蒸解時間はチップの収率が90%になるように変化させた。蒸解時間はTable 1に示されている。得られたチップは1晩水洗してから含水率約50%に調整し、TMPと同じ条件によって解繊した。

Table 1. Refining and cooking conditions

| | |
|----------|---|
| Refining | Asplund Defibrator (D type) |
| | Temperature; 135°C |
| | Preheating time; 4 min |
| | Refining; 3 min |
| Cooking | Chemical; 3%-NaHSO ₃ |
| | Liquor to wood ratio; 6:1 |
| | Temperature; 145°C |
| | Time to max. temp. (145°C); 60 min. |
| | Cooking time; Spruce-20 min. Birch-15 min. |

解繊によって得られたパルプは、80°Cでレーテンシーを除去した後、アカエゾマツは12カット、マカンバは8カットのフラットスクリーンで精選した。

パルプのリグニン含有率はクラークソン法によって測定した。

2.2 オゾン処理

オゾン発生器は、日本オゾン株式会社の形式O-3-2を使用した。発生器の電圧は100 V,

酸素流量は 100 l/h として、このときのオゾン発生量は約 3.8 g/h であった。オゾン処理は、気相で行い、回転する 2 l 溶ナス型フラスコに含水率 50~55 % のパルプを絶乾で 30 g を入れて、室温で 5, 15, 30 分間処理を行った。

処理後、1 % -NaOH 溶液で 1 時間抽出を行った。

2.3 エポン包埋処理及び紫外線顕微鏡の観察

エポン包埋の処理は各パルプをアセトン 25, 50, 70, 90, 100 % で 30 分ずつ脱水を行って完全に脱水した。この試料を 100 % アセトンとエポン混液 (1 : 1) 中に 1 晩浸漬した後、浸漬液を除去し、エポン混液を加えてさらに 1 晩浸漬を行った。

エポン混液に重量比で 2 % の DMP-30 を加えて十分に攪拌した液に試料を 1 日浸漬した。新しいエポン混液に 2 % の DMP-30 を加えた液と試料を包埋板に入れて 35°C で 1 日間、45°C で半日間、60°C で 3 日間、35°C で 1 週間硬化を行った。

エポン混液の組成は次の通りである。

| | | |
|-----|-------------------------------------|-----|
| A 液 | Epon 812 | 62 |
| | DDSA (Dodecenyl succinic anhydride) | 100 |
| B 液 | Epon 812 | 100 |
| | MNA (Methyl nadic anhydride) | 89 |

A 液 : B 液 = 4 : 6 あるいは 3 : 7 (重量比)

紫外線顕微鏡の観察は、包埋した試料をトリミングして所定の部分を切り出し、ウルトラマイクロームに取りつけて、ガラスナイフを用いて、厚さ 1 μm の切片を作成した。

この切片を石英スライドガラス上に乾燥接着させ、グリセリンを滴下して石英カバーガラスで封入した。紫外線顕微鏡 (Carl Zeiss 社製 UMSP-80) による観察は、280 nm の波長で行った。

3. 結果及び考察

3.1 パルプ収率について

3.1.1 高収率パルプの収率

約 135°C で 4 分間予熱し、3 分間解繊を行って得られたアカエゾマツとマカンバの TMP と、化学的前処理を行い解繊された両樹種の CTMP の収率は Table 2 に示した。

TMP 収率は、アカエゾマツが 96.0 %、マカンバは 97.2 % で両樹種の収率は、ほとんど同じであった。

CTMP の場合には、前処理として重亜硫酸塩法の前処理を行って得られたチップを解繊したため、前処理と解繊収率を別々に測定した。Table 2 に示されている両樹種の CTMP の収率は木材に対するパルプの収率である。

アカエゾマツの前処理チップの収率は 93.1 % で、このチップの解繊収率は 93.8 % (対処

Table 2. Yields and lignin contents of TMP and CTMP treated with ozone

| Species | Pulp and treatment | Yield (%/wood) | Lignin (%/wood) | |
|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------|------|
| Spruce | Wood | 100.0 | 28.5 | |
| | TMP | 96.0 | 26.4 | |
| | TMP-O ₃ -5 min | 88.6 | 24.8 | |
| | TMP-O ₃ -15 min | 83.5 | 20.6 | |
| | TMP-O ₃ -30 min | 78.0 | 16.2 | |
| | CTMP | 87.3 | 21.7 | |
| | CTMP-O ₃ -5 min | 82.2 | 17.8 | |
| | CTMP-O ₃ -15 min | 74.8 | 14.1 | |
| | CTMP-O ₃ -30 min | 69.5 | 9.4 | |
| | Birch | Wood | 100.0 | 22.7 |
| | | TMP | 97.2 | 22.3 |
| | | TMP-O ₃ -5 min | 92.4 | 19.1 |
| | | TMP-O ₃ -15 min | 87.6 | 15.2 |
| TMP-O ₃ -30 min | | 83.0 | 10.2 | |
| CTMP | | 89.0 | 16.3 | |
| CTMP-O ₃ -5 min | | 85.4 | 13.7 | |
| CTMP-O ₃ -15 min | | 76.5 | 6.4 | |
| CTMP-O ₃ -30 min | | 70.3 | 3.3 | |

理チップ)であった。マカンバの場合は、前処理収率が94.7%、解繊収率は94.0% (対処理チップ)であった。

両樹種のCTMPは、収率を一定にするため、前処理の蒸解時間を調整したので、ほぼ同じ収率のパルプが得られた。

3.1.2 オゾン処理によるパルプ収率の変化

オゾン処理による各パルプの収率の変化はTable 2に示されている。

両樹種のTMPは、オゾン処理時間が長くなるにつれて収率は減少するが、マカンバよりアカエゾマツTMPの方がオゾン処理による収率減少の割合が大きいことを示した。処理時間別の比較では、アカエゾマツのTMPは処理初期と15分以後の収率の減少率が大きく、マカンバは全体を通して、ほぼ同じ減少率を示した。

CTMPの収率では、収率減少の割合は処理初期にはマカンバよりアカエゾマツのCTMPが大きく、またアカエゾマツCTMPの処理時間別の収率減少は全体を通して、同じ減少率を示すのに比べて、マカンバは処理15分以後から大きく減少することが示されている。

3.2 脱リグニンについて

両樹種のTMP、CTMPのオゾン処理時間に対するパルプの残存リグニン量をTable 2に、脱リグニン度についてはFig 1に示した。

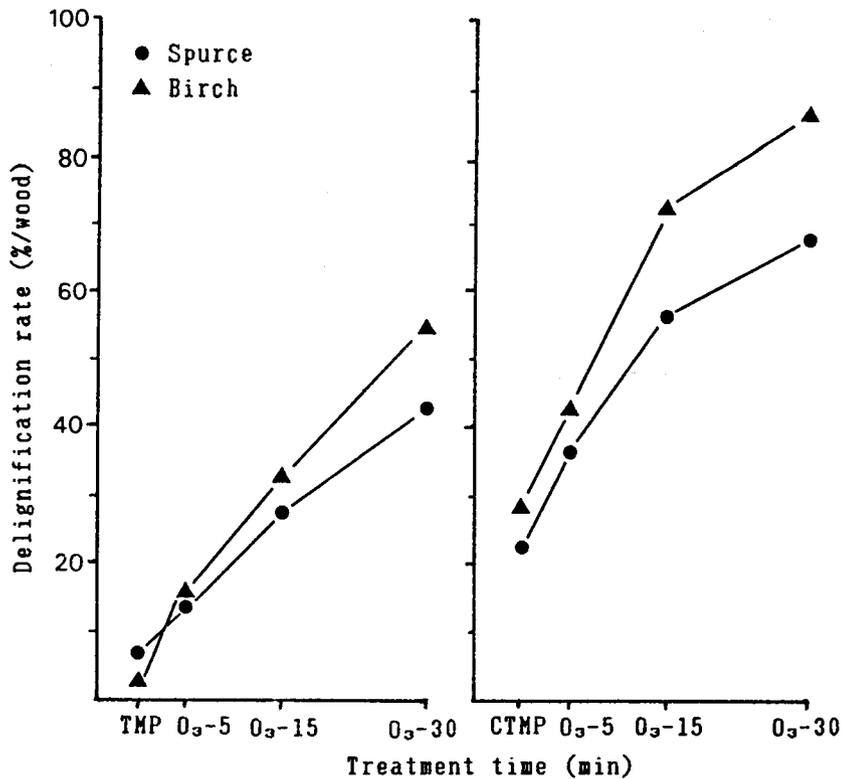


Fig. 1. Delignification of TMP and CTMP by ozone treatment.

樹種別パルプの脱リグニン度はアカエゾマツよりマカンバが高いことが認められる。

アカエゾマツの TMP の脱リグニンは、処理 5 分までは溶出するリグニン量が少ないが、処理 5 分以後から大きくなった。処理 15, 30 分間を比較するとほぼ同量のリグニンが溶出された。CTMP では、処理 5 分以後にリグニンが多く溶出される。

それに反して、マカンバの TMP はオゾン処理 5, 15 分に溶出するリグニン量の割合はほとんど同じで、15 分以後から溶出されるリグニンが多かった。CTMP の場合はオゾン処理 5 分までの脱リグニン量より 5 分以後の脱リグニン量が大きくなった。特に、処理 5 分から 15 分までの脱リグニン量が多いことが認められた。

これと、オゾン処理による繊維からの脱リグニンを紫外線顕微鏡で観察した結果 (3.3.2 オゾン処理高収率パルプ、参考) とを比較すると、TMP の場合、処理 15 分以後から繊維表面のリグニンが溶出し、CTMP は処理 5 分以後から繊維表面のリグニンが溶出している観察結果とよく一致した。したがって、繊維表面のリグニンの溶出が脱リグニン度に大きく影響していることは明らかである。

オゾン処理時間による脱リグニンの程度が、樹種により異なるのは、針、広葉樹リグニン

の構造や含有量, 材の組織, 構造の差異が, 大きく影響しているものと思われる。

各パルプの脱リグニンに関しては, 次の項目において, 紫外線顕微鏡観察の結果に基づいて, 更に詳しく説明する。

3.3 紫外線顕微鏡観察について

3.3.1 高収率パルプ

チップを解繊した時の繊維の分離状態, 分離した繊維の表面におけるリグニンの分布状態を検討するため, 両樹種の TMP, CTMP を紫外線顕微鏡を用いて, 280 nm で観察した。

両樹種の材の組織, 構造を比較すると, アカエゾマツ(Photo 1-A, B)の晩材仮道管(Photo 1-A)の壁厚は厚く, 早材(Photo 1-B)は薄い。マカンバ(Photo 2)の木繊維の壁厚は厚い。両樹種, 全ての細胞の細胞間層は狭く, 細胞コーナーは広い。

アカエゾマツの TMP (Photo 3-A, B, C, D) では, 複合細胞間層で分離された繊維は, Photo 3-A ように繊維表面はリグニンに富んだ薄い複合細胞間層で覆われている。Photo 3-B の繊維は複合細胞間層(a)及び2次壁で分離され(b), (b)面では2次壁が裸出している。

Photo 3-C の繊維の場合は, a 面は2次壁で分離されているが, b 面には近接している繊維の複合細胞間層が付いている。Photo 3-D の繊維はほぼ全周を複合細胞間層で覆われた状態になっている。

マカンバの TMP は Photo 4-A ように複合細胞間層で分離されて, 繊維の細胞コーナーと複合細胞間層が繊維表面に存在しているものも認められるが, 多数の繊維は Photo 4-B ように2次壁中央部での剥離が認められる。また, Photo 4-C の繊維のように細胞壁が破壊され, Photo 4-D ような繊維の小片が認められる。

両樹種の TMP は, 繊維の複合細胞間層や2次壁で分離された Photo 3-C, 4-B ようなタイプの繊維が多い。特に, 広葉樹の TMP では2次壁が損傷を受けた繊維 (Photo 4-B, C) が認められる。また, 細胞コーナーはかならず繊維表面に残っている。

両樹種の CTMP においては, 木材チップは化学的前処理を行った後, 繊維化されているので, 木材組織の軟化によって, 繊維は複合細胞間層で分離するため, 繊維壁の破壊あるいは損傷は TMP に比べて少なかった。アカエゾマツの CTMP (Photo 5-A, B, C) は繊維の複合細胞間層で分離され, 繊維表面は薄い複合細胞間層で覆われ, 細胞コーナーも認められる。

マカンバの CTMP (Photo 6-A, B) はアカエゾマツの CTMP と同じようにほとんどの繊維は複合細胞間層が表面に存在している (Photo 6-A) が, Photo 6-B ように2次壁 (矢印) に損傷がある繊維も認められる。

また, Photo 6-C の a, b, c に示されているように, 繊維の分離のしかたは複雑である。

すなわち, CTMP は繊維の複合細胞間層で分離され, 表面には薄い複合細胞間層, 細胞コーナーが存在している。

3.3.2 オゾン処理高収率パルプ

3.3.2.1 オゾン処理による TMP, CTMP の繊維からの脱リグニン

TMP と CTMP はパルプ化工程が異なるため、繊維に存在するリグニンは質的、量的に異なるので、これらがオゾンによって、どのように溶出されるか検討した。

針葉樹の TMP はオゾン処理 5 分 (Photo 7-A, B) では脱リグニンに関し、ほとんど変化が見られない。2 次壁が露出されている表面 (Photo 7-A, 矢印) でも変化が認められない。15 分処理 (Photo 8-A, B) では、早材仮道管の表面 (Photo 8-B) のリグニンが溶出し、Photo 8-A の細胞コーナーのリグニンは溶出していない。30 分処理 (Photo 9-A) では繊維表面及び内腔からの脱リグニンが認められる。内腔からの脱リグニンは、オゾンが壁孔を通して内腔に浸入したためと考えられる。早材の仮道管 (Photo 9-B, 矢印) は細胞壁が薄いため、オゾンが容易に浸透し、細胞壁のリグニンは完全に溶出されている。

それに対して、CTMP はオゾン処理 5 分 (Photo 10-A, B) で繊維表面のリグニンが少し溶出されたように見えるが、細胞コーナーのリグニンは溶出されていない。15 分処理 (Photo 11-A, B) では繊維表面のリグニンが溶出し、繊維内部のリグニンの溶出も認められる。特に、早材仮道管 (Photo 11-B) の a 部分のように細胞壁内のリグニンが溶出された部分も見られる。30 分処理では Photo 12-A のように繊維の表面と内部から脱リグニンされ、2 次壁中央部で散発的にリグニンが残っている。また、Photo 12-B のように 2 次壁中央部にリング状にリグニンが残っている。

TMP の繊維表面に存在する複合細胞間層に含まれるリグニンは、オゾン処理 15 分から溶出し、細胞コーナーのリグニンは 30 分間処理を行っても完全には溶出できなかった。それに対して、CTMP の繊維表面に存在する細胞コーナーのリグニンは処理 15 分から溶出された。

広葉樹の高収率パルプにおいて、オゾン処理 5 分の TMP (Photo 13-A, B) では Photo 13-B のように繊維表面の全周が複合細胞間層で覆われている場合には、繊維表面のリグニンの溶出及び繊維壁の脱リグニンは認められないが、2 次壁が露出されている Photo 13-A の a 面には脱リグニンが認められる。15 分処理 (Photo 14) では、細胞間層でコーティングされた部分 (a) には脱リグニンは認められず、コーティングされていない部分 (b) のみに、脱リグニンが認められる。30 分処理 (Photo 15-A, B) では、2 次壁外部まで脱リグニンされるが、Photo 15-B のように損傷を受けた部分 (a) あるいは細胞壁が破壊された部分 (b) には容易にオゾンが浸透し、脱リグニンが認められる。

それに対して、CTMP の場合は、オゾン 5 分処理 (Photo 16-A, B) で繊維表面のリグニンの溶出が認められる (Photo 16-A)。しかし、Photo 16-B (矢印) のような、細胞コーナーのリグニンは溶出されていない。15 分処理 (Photo 17) は繊維表面から層状にリグニンが溶出され、脱リグニンは 2 次壁外部に達している。30 分処理 (Photo 18) では 2 次壁中央部まで脱リグニンされている。

すなわち、広葉樹の高収率パルプは繊維の表面からオゾンが浸透し、表面から層状に脱リグニンされている。

更に、TMP 及び CTMP の繊維表面に存在するリグニンは質的、量的に異なるので、繊維からの脱リグニンは TMP, CTMP で著しく異なることが認められた。

3.3.2.2 オゾン処理による針、広葉樹の繊維からの脱リグニンの比較

針葉樹の仮道管は Photo 9-A, 12-A, B ように繊維表面、内部の両方から脱リグニンが行われ、2次壁の中央部にリング状、散布的にリグニンが残っている。早材の仮道管は細胞壁が薄いため、オゾン処理時間が長くなるにつれて Photo 9-B のように細胞壁のリグニンが完全に溶出される。これは、繊維表面からの脱リグニンと同時に壁孔を通して内腔へのオゾンの侵入による内腔からの脱リグニンも行われているためと考えられる。

それに対して、広葉樹の繊維はオゾン処理を長くすると繊維表面からオゾンが層状に浸透し、脱リグニンされ、Photo 18 ように繊維内部にリグニンが残っている。

すなわち、針、広葉樹繊維に対するオゾン浸透及び脱リグニンのパターンの差違は、両者の繊維の壁孔の形態的差違に大きな影響を受けていることが示唆される。

壁孔は針、広葉樹の繊維には共に存在するが、針葉樹材仮道管の有縁壁孔の直径は広葉樹材木繊維の壁孔に比べて大きく、繊維 1 本当りの壁孔の数は仮道管より木繊維が非常に少ない。この壁孔の大きさ、数を考えると、木繊維の壁孔を通してオゾンの浸透は困難であると思われる。

また、仮道管の壁孔を通して入ったオゾンの量は少ないと思われるが、2次壁のリグニン濃度(細胞の単位面積当り)は複合細胞間層の約 $1/2$ なので¹²⁾、この部位のリグニンは溶出しやすいと思われる。

4. 結 論

リファイニングによって繊維化された高収率パルプの繊維表面に存在するリグニンの分布状態、及びオゾンを用い後処理を行なった繊維からの脱リグニンの様相を調べるため、アカエゾマツとマカンバの TMP, CTMP と、これらのパルプに対してオゾンで 5, 15, 30 分間処理を行った繊維を、紫外線顕微鏡で観察し、次の結果が得られた。

1. 針、広葉樹の TMP は、繊維の複合細胞間層あるいは2次壁で分離し、繊維表面はリグニンに富んだ複合細胞間層で覆われており、細胞コーナーも認められる。CTMP は複合細胞間層で分離し、繊維表面には極く薄い複合細胞間層及び細胞コーナーが存在した。

2. オゾン処理による両樹種の TMP, CTMP の脱リグニン度はアカエゾマツよりマカンバが高く、TMP はオゾン処理 15 分以後から、CTMP は 5 分以後からの脱リグニン度が高くなった。

3. TMP, CTMP はパルプ化工程が異なるため繊維に残存するリグニンは質的、量的に異

なる。従って、両者の繊維表面に存在するリグニンに富んだ複合細胞間層及び細胞コーナーの分布状態も異なる。これらのことがオゾンの浸透及び脱リグニンに大きく影響し、TMPでは、繊維表面に存在する複合細胞間層、細胞コーナーのリグニンはオゾン処理30分で完全に溶出できなかった。一方、2次壁が露出されている面では処理5分以後、表面からオゾンが浸透し、脱リグニンされた。CTMPの繊維に存在する複合細胞間層のリグニンは5分以後に溶出し、細胞コーナーのリグニンは、針葉樹では、オゾン処理15分から、広葉樹では、5分から溶出された。

4. オゾン処理による脱リグニンの様相は針、広葉樹繊維で異なる。針葉樹の場合、仮道管の表面及び壁孔を通して細胞内腔にオゾンが浸透して、両方から脱リグニンされ、晩材仮道管では2次壁中央部にリング状にリグニンが残っているが早材仮道管は壁厚が薄いため、細胞壁内のリグニンが完全に溶出された。細胞内腔にオゾンが浸透し、脱リグニンされるのはTMPでは処理15分以後から、CTMPでは5分以後からであった。広葉樹の繊維は表面からのみ層状にオゾンが浸透し、脱リグニンされ、2次壁内部にリグニンが残っていた。

5. 謝 辞

本研究を行うに当たり、紫外線顕微鏡の使用に御協力を頂いた北海道大学林産学科木材理学講座の深沢和三教授、顕微鏡用切片の作成から紫外線顕微鏡の観察まで御指導及び助言を頂いた同教室の高部圭司助手に深く感謝致します。

文 献

- 1) Bruun, H., Lindroos, P.: UV microscopic studies of tracheid fibre surfaces in mechanical pulps, *Paperi ja Puu-Papper och Trä*, **65-11**, 739-745 (1983)
- 2) Lindholm, C.-A.: Ozone treatment of mechanical pulp, *ibid*, **59-4a**, 217-232 (1977)
- 3) Soteland, N.: The effect of ozone on mechanical pulps, *Pulp and Paper Canada*, **78-7**, T157-T160 (1977)
- 4) Allison, R.W.: Effect of ozone on high-temperature thermomechanical pulp, *Appita*, **32-4**, 279-284 (1979)
- 5) 細川 純, 小林 武, 久保隆昌, 赤松 勲, 木村 裕: メカニカルパルプのオゾン後処理効果, *紙パ技協誌*, **34-3**, 33-38 (1980)
- 6) Kibblewhite, R.P., Brookes, D., Allison, R.W.: Effect of ozone on the fiber characteristics of thermomechanical pulps, *Tappi*, **63-4**, 133-136 (1980)
- 7) Allison, R.W.: Low energy pulping through ozone modification, *Appita*, **34-3**, 197-204 (1980)
- 8) Lindholm, C.-A., Gummerus, M.: Comparison of alkaline sulphite and ozone treatment of SGW, PGW and TMP fibres, *Paperi ja Puu-Papper och Trä*, **65-8**, 467-473 (1983)
- 9) 尹 承洛, 小島康夫, 香山 彊: CTMPの改質に関する研究, *日本木材学会北海道支部講演集*, 第18号, 61-65 (1986)
- 10) 小島康夫, 尹 承洛, 香山 彊: CTMP-O₃プロセスにより製造したパルプの特性評価: *紙パ技協誌*, **42-10**, 53-62 (1988)

- 11) Kojima, Y., Yoon, S.L., Kayama, T. : Delignification from the cell wall of wood fibers with ozone, *Mokuzai Gakkaishi*, **34-8**, 697-701 (1988)
- 12) Fukazawa, K., Imagawa, H. : Ultraviolet and fluorescence microscopic studies of lignin, 1983 International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Vol. 1, 20-23 (1983)

Summary

Spruce (*Picea glehnii*) and birch (*Betula maximowiziana*) chips were defibrated to produce TMP (Thermomechanical Pulp) and CTMP (Chemithermomechanical Pulp) and the pulps were treated with ozone.

The distribution of lignins on the surface of the fibers in the high yield pulps and the delignification modes for these pulp fibers with ozone were investigated using a UV microscope.

During the defibration to produce TMP, the fiber cells in the chips were not smoothly separated. The separation of the fibers occurred either in the compound middle lamellae or in the outer part of the secondary walls. The breaks in the outer part of the secondary wall were a characteristic feature of the TMP. Fibers having breaks in the secondary walls showed the exposed outer part of the secondary wall on one side and the secondary wall covered by the compound middle lamella on the other side (Photo. 3-C). The cell corners remained on the surface of the fibers after defibration (Photo. 3-C and 3-D).

On the other hand, during the defibration to produce CTMP, the fiber cells of the chips were easily separated from each other, with the separation occurring mainly in the compound middle lamellae. Breaks in the outer parts of the secondary walls, as were seen in the TMP fibers, were hardly observed. The fibers secondary walls were covered with thin compound middle lamella fragments attached to one or two cell corners (Photo. 5-A, B, C and 6-A).

When ozone was added to the TMP or CTMP, it degraded the lignins at the surface of the fibers. However, the ozone delignification modes were different with TMP and CTMP because of the differences in their defibration modes as mentioned above and in the degree of the modification of their lignins during the pretreatment.

In the case of the TMP fibers, the lignins in the exposed secondary walls were attacked directly by the ozone, and delignification proceeded easily. However, the lignins in the other parts, such as the sides where the secondary walls were covered by compound middle lamella, the compound middle lamella and the cell corners resisted the effects of the ozone and remained intact even in treatments with ozone for 30 minutes (Photo. 9-A and 15-B). Consequently, the delignification of TMP fibers with ozone proceeded slowly and nonuniformly.

On the other hand, in the case of the CTMP fibers, the delignification with ozone proceeded easily. The lignins of the compound middle lamella of the hardwood fibers were quickly degraded with ozone, disappearing even in 5 minutes of treatment (Photo. 16-A), whereas those of the softwood fibers resisted the effects of the ozone over the same period (Photo. 7-A and 7-B). With treatments of 5 to 15 minutes, the lignins in the compound middle lamellae of the softwood fibers were degraded and disappeared (Photo. 11-B). With treatments of this length, the ozone started to move into the lumens through the pits and attacked the lignin in the secondary walls from the lumens (Photo. 11-A and 11-B). With 30 minute treatments, almost all the lignins except those in the secondary walls were degraded and disappeared completely (Photo. 12-A and 12-B).

The delignification modes for the secondary walls of high-yield pulp fibers from soft- and

hardwoods with ozone were somewhat different from each other.

In the softwood fibers, ozone attacked the lignins in the secondary wall from both the surface and the inside of the fibers after 5 minutes of treatment. Ozone could pass into the lumens of the softwood fibers through the pits and reached easily to the inside of the secondary wall. Consequently, while the lignins disappeared simultaneously from the surface and the inner part of the secondary wall, a part of them still remained in the middle part of secondary walls, and these lignins were the last to be degraded and disappear (Photo. 9-A, 12-A and 12-B). The rate of the lignin degradation from the lumen side was faster than that from the surface.

In the hardwood fibers, the ozone attacked lignins of the secondary wall only from the surfaces of the fibers because of the lack in of pits as large as those found in the softwood fibers. Consequently, the lignins disappeared concentrically from the surfaces of the fibers with a part of them remaining in the inner part of the secondary walls until the final stages of the treatment when all the lignins were degraded and disappeared (Photo. 18).

Explanation of photographs

- Photo 1-A.** A UV photomicrograph of the tracheids of late wood in the spruce wood.
Photo 1-B. A UV photomicrograph of the tracheids of early wood in the spruce wood.
Photo 2. A UV photomicrograph of the wood fibers in the birch wood.
Photo 3-A. A UV photomicrograph of the tracheid of early wood in the spruce TMP fibers.
Photo 3-B,C,D. A UV photomicrograph of the tracheid of late wood in the spruce TMP fibers.
Photo 4-A,B,C,D. A UV photomicrograph of the birch TMP fiber.
Photo 5-A,B A UV photomicrograph of the tracheid of early wood in the spruce CTMP fibers.
Photo 5-C. A UV photomicrograph of the tracheid of late wood in the spruce CTMP fibers.
Photo 6-A,B,C. A UV photomicrograph of the wood fiber in the birch CTMP fibers.
Photo 7-A,B. A UV photomicrograph of the tracheid of late wood in the spruce TMP fibers treated with ozone for 5 min.
Photo 8-A. A UV photomicrograph of the tracheid of late wood in the spruce TMP fibers treated with ozone for 15 min.
Photo 8-B. A UV photomicrograph of the tracheid of early wood in the spruce TMP fibers treated with ozone for 15 min.
Photo 9-A. A UV photomicrograph of the tracheid of late wood in the spruce TMP fibers treated with ozone for 30 min.
Photo 9-B. A UV photomicrograph of the tracheid of early wood in the spruce TMP fibers treated with ozone for 30 min.
Photo 10-A. A UV photomicrograph of the tracheid of late wood in the spruce CTMP fibers treated with ozone for 5 min.
Photo 10-B. A UV photomicrograph of the tracheid of early wood in the spruce CTMP fibers treated with ozone for 5 min.
Photo 11-A. A UV photomicrograph of the tracheid of late wood in the spruce CTMP fibers treated with ozone for 15 min.
Photo 11-B. A UV photomicrograph of the tracheid of early wood in the spruce CTMP fibers treated with ozone for 15 min.

Photo 12-A,B. A UV photomicrograph of the tracheid of late wood in the spruce CTMP fibers treated with ozone for 30 min.

Photo 13-A,B. A UV photomicrograph of the birch TMP fiber treated with ozone for 5 min.

Photo 14. A UV photomicrograph of the birch TMP fiber treated with ozone for 15 min.

Photo 15-A,B. A UV photomicrograph of the birch TMP fiber treated with ozone for 30 min.

Photo 16-A,B. A UV photomicrograph of the birch CTMP fiber treated with ozone for 5 min.

Photo 17. A UV photomicrograph of the birch CTMP fiber treated with ozone for 15 min.

Photo 18. A UV photomicrograph of the birch CTMP fiber treated with ozone for 30 min.

