HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	硫酸を含む酢酸水溶液による常圧パルプ化：北海ポプラ，エゾノキヌヤナギおよびナガバヤナギのパルプ化
Author(s)	佐野, 嘉拓; 山村, 孝次; 浦木, 康光; 笹谷, 宜志; 千葉, 茂
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 49(2), 277-287
Issue Date	1992-08
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/21361
Type	bulletin (article)
File Information	49(2)_P277-287.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

硫酸を含む酢酸水溶液による常圧パルプ化

—北海ポプラ，エゾノキヌヤナギおよびナガバヤナギのパルプ化—

佐野　嘉拓　山村　孝次　浦木　康光
笹谷　宜志　千葉　茂*

Pulping at Atmospheric Pressure with Aqueous Acetic Acid Containing Sulfuric Acid

— Pulping of Hokkaipopula(improved balsam poplar), Ezonokinuyanagi(*Salix pet-susu* Kimura) and Nagabayanagi(*Salix sachalinensis* Fr. Schm.) —

By

Yoshihiro SANO, Kohji YAMAMURA, Yasumitsu URAKI,
Takashi SASAYA and Shigeru CHIBA*

要　旨

北海ポプラ，キヌヤナギおよびナガバヤナギの早生広葉樹を有効利用するために，樹齢4年の各試料を用いて木部と樹皮部の組織学的分析と化学分析を行い，更に，硫酸を含む常圧酢酸パルプ化による木部の主要成分の分別と酢酸パルプの強度特性を検討した。

北海ポプラは他の樹種に比べて年輪幅が広いが，容積密度数が小さく，平均繊維長が短い。しかし，常圧酢酸パルプ化による成分分離は容易であり，酢酸パルプのシート特性がよく，有効なパルプ材である。エゾノキヌヤナギの樹皮は大量のタンニンを含有し，有効なタンニン原料である。ヤナギ類のパルプ化はポプラに比べて難しかったが，小量の界面活性剤やフェノール類を加えてパルプ化すると支障なくパルプ化された。パルプ化に用いた界面活性剤およびフェノール類はリグノスルホン酸塩やリグニンのクラッキング等で調製可能なリグニン分解物で代用することが可能と思われる。

常圧酢酸パルプ化により分別された22～24%（対木材）の水可溶部はキシロースを主成分

1992年3月31日受理　Received March 31, 1992.
北海道大学農学部木材化学教室
Laboratory of Wood Chemistry, Faculty of Agriculture, Hokkaido University
* 王子製紙㈱林木育種研究所
Oji Institute for Forest Tree Improvement, Oji Paper Co., Ltd.

とするヘミセルロース糖を含み，ダイエット甘味料として医薬品や食品添加物などに高度利用できるし，化学変換によりフルフラールなどのケミカルス原料として利用できる。16～20%の収量で単離される酢酸リグニンは接着剤などのフェノール系ポリマーの基質特性を有し，化学修飾し，種々のケミカルス原料に利用可能であるし，硫黄を含まぬクリーンな固形燃料や混合液体燃料に利用できる。

キーワード：　早生広葉樹，北海ポプラ，ヤナギ，常圧酢酸パルプ化，バイオマス

1. 緒　　言

常圧酢酸パルプ化法は蒸解温度が溶媒の沸騰温度であるから高価な高圧釜を必要としない。また，硫黄化合物を蒸解薬剤に用いないことから環境保全対策の費用が少なく，溶媒回収に要するエネルギー消費が少ないことから小規模で採算規模のパルプを製造することが出来る[1]。しかし，このパルプ化法は他の有機溶媒パルプ化法と同様に，広葉樹材のパルプ化が一般に容易であるが，針葉樹材のパルプ化が難しいとの欠点を有する。だが環境浄化能と資源生産能の高い早生広葉樹が地球環境の整備のために世界規模で植林され，4～10年生の広葉樹材が大量に搬出される事態になれば，広葉樹材のみを対象としたパルプ化法も木質資源の有効利用の見地から重要となるし，その場合，パルプのみならずリグニンやヘミセルロース糖も有効利用することが必要になると考えられる。

王子製紙㈱の栗山林木育種研究所は将来のパルプ原木の確保のために成長が早く，野兎鼠の害に強く，材質のすぐれた品種の育成を検討している。広葉樹としてはポプラとカンバ属を対象樹種に選び，平成元年に優良品種北海ポプラ（育種ドロノキ）を品種登録している。また，ヤナギ類は泥炭地，河川沿いなどの過湿地など生育範囲が広く，立地適応性も高く，台切り後の萌芽も旺盛なことからバイオマス品種育成の対象樹種として育林研究が進められている。現在，水田沿いの防風林として植えられているヤナギ類は日照の関係で3～4年で刈り取られ，捨てられているのが現状であり，有効利用が望まれている。

そこで，本研究は，早生広葉樹である北海ポプラとヤナギ類をパルプ原料のみならずパルプ副産物のヘミセルロースとリグニンをも高度な用途に利用することを意図したバイオマス工業の原料に積極的に利用するために，これらの樹種の分析と常圧酢酸パルプ化による主要成分の分離を試みた。これまでに多くの広葉樹材を用いて常圧酢酸パルプ化に関する研究を行なって来たが，比重の大きな広葉樹材はパルプ粕が若干多く，難蒸解性を示し，広葉樹材の間にも蒸解性に若干の相違のあることが認められ，パルプ化条件に検討の余地のあることが示唆されていることから，これら早生樹材についてもパルプ粕が少なく，経済的で効率のよい成分分離が可能なパルプ化条件を詳細に検討した。

2. 実　　験

2.1 供 試 材

王子製紙㈱栗山林木育種研究所から提供された4年生の北海ポプラ，エゾノキヌヤナギとナガバヤナギを供試材に用いた。

2.2 供試材の組織学的分析

4年生の供試材について容積密度数，平均年輪幅，平均繊維長，樹皮率を常法により測定した。

2.3 供試材の化学分析

4年生の供試材を樹幹部と樹皮部に分け，40～100メッシュの試料を調製した。各試料につき灰分とアルコール—ベンゼン（以下アルベン）抽出物，脱脂試料につき1%カ性ソーダ抽出，ホロセルロース，α-セルロースとクラーソンリグニンの各量を常法により定量分析した。木粉の構成糖はクラーソンリグニンを濾別した酸加水分解液からアルジトールアセテートのガスクロマトグラフィーで定性・定量した。

2.4 試材のスタイスニー法[2]によるタンニンの定量

脱脂試料5gを丸底フラスコに精秤し，0.2gの亜硫酸水素ナトリウム，0.02gの炭酸水素ナトリウム，100mlの水を加えて溶かし，1時間煮沸・抽出した。室温まで冷却した後，1G2ガラスフィルターで吸引濾過した。熱水で2回洗浄し，抽出液と一緒にした後，30～40mlまで減圧濃縮して濃縮液の重量を測定した。10gの抽出液をアンプル中に採取・精秤し，1mlの10%塩酸と2mlの37%ホルマリンを加えて封管して沸騰水中で30分間加熱した。アンプルを開封して内容物を1G4のガラスフイルターで吸引濾過した。沈殿したタンニンを冷水で洗浄し，105℃で昼夜乾燥して秤量した。

2.5 樹幹部のニトロベンゼン酸化分解

160mgの脱脂木粉（リグニン約40mg）を精秤し，4mlの2N-NaOHと0.24mlのニトロベンゼンと共に10ml容ミクロオートクレーブに封入し，1.8l容オートクレーブに入れ、180℃，2時間ニトロベンゼン酸化分解した。酸化分解物をジクロロメタンで抽出し，抽出物から全酸化分解物の収率を求めた。ニトロベンゼン酸化物は1mlのピリジンに溶かし，1.5mgのアセトバニロンと40μlのBis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamid(BSA)を加えて70℃，30分間シリル化し，バニリンとシリンガアルデヒドをガスクロマトグラフィー(3%OV-17，2m-カラム，130—200℃，5℃/min)で分析した[3]。アセトバニロンに対するバニリンとシリンガアルデヒドの相対感度は各々0.9676と1.2085であった。

2.6 硫酸による常圧酢酸法による成分分離

常圧パルプ化は次の基本操作[4]で行なった。セパラブルフラスコに20～200gの手製チップ（30×15×3mm）と液比6.5の90%酢酸水溶液を入れ，還流冷却器を付して45分間煮沸し，

前処理した。前処理液を濾過し，新たに90%酢酸水溶液をチップが吸収した液量を差し引いて加え，再び45分間煮沸・濾過を行なった。濾過した前処理液は一緒にしパルプの洗浄に使用した。前処理チップに液比 6.5 の 90%酢酸水溶液と所定量の硫酸を加えて，3～4時間煮沸・パルプ化した。反応は添加した硫酸の1.5倍当量の2N-NaOH を加えて停止した。次いで，パルプは吸引濾過し，先の前処理液，新しい70%酢酸水溶液および水で各2回洗浄した。パルプは5分間離解した後，8カットのフラットスクリーンにかけ，精選パルプ(酢酸パルプ)とスクリーン滓に分別し，絶乾チップに対する各収量を算出した。前処理の際に0～5%（対チップ）の界面活性剤（*p*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム，ハード）を加える操作ならびにパルプ化の際に0～50%(対チップ)のフェノール類を加える操作も平行して行なった。脱脂木粉の常圧酢酸処理は前処理をせずに，液比20の90%酢酸水溶液と所定量の硫酸を加えて行なった。

2.7　クラフトパルプ化

手製チップを16%の活性アルカリ，25%硫化度のクラフト蒸解液(液比6)を用いて170℃，1.5時間蒸解した[3]。パルプは水で十分に洗浄し，精選パルプとスクリーン滓に分別した。

3.　結果と考察

3.1　組織学的分析

北海ポプラ・エゾノキヌヤナギ・オオバヤナギの組織学的分析結果を Table 1 に示した。試料は共に4年生のものを用いたが，何れの樹種も成長がよく，特に品種改良された北海ポプラでは樹幹直径が5.2 cm，平均年輪幅が6.2 mm もあり，最高の成長率を示した。キヌヤナギとナガバヤナギの平均年輪幅はそれぞれ4.8 mm と 4.7 mm であり，両者は似たような成長速度であった。容積密度数は成長の良い北海ポプラが小さくて 0.24 g/cm³ であった。平均繊維長は共にやや短く，北海ポプラは特に短くてヤナギの70%であった。樹皮率は北海ポプラが一番高い値を示したが，この高い比率は北海ポプラの小さな容積密度に起因する。これらの組織学的な分析結果はこれら3樹種がいずれも広い平均年輪幅，小さい容積密度数そして短い平均繊維長という早生樹および未成熟材に一般的な特徴を有することを示唆した。

Table 1　Analyses of short-rotation hardwood species (4-year-old tree)

Species	Basic density	Bark (%) (stem ϕ)	A-fibre length	Width a-ring
Poplar	0.24	18.2 (5.2)	713	6.2
K-salix	0.42	17.8 (4.4)	961	4.8
N-salix	0.40	16.9 (4.3)	1042	4.7

Notes: Poplar: improved *balsam poplar*. K-salix: *Salix pet-susu* Kimura. N-salix: *Salix sachalinensis* Fr. Schm. Bark=% by weight of bark in tree. Stem (ϕ)=diameter (cm) of stemwood where bark (%) was determined. A-fibre length=average fibre length (μm). Width a-ring=average width of annual ring (mm). Basic density=g/cm³.

3. 2　木部と樹皮部の化学分析

木部の化学分析の結果をTable 2に示した。北海ポプラはアルベン抽出とタンニンの各量がヤナギ類よりやや少なく，灰分が僅かに多い。ホロセルロースとα-セルロースも北海ポプラで多く，構成糖はガラクトースの比率が他の早生樹材よりも共に高く，特に北海ポプラとキヌヤナギで11%を占めていた。これはガラクトースが未成熟材に多く存在することに起因する。また，クラーソンリグニン(KL)は19～22%の範囲にあり，シラカンバ材とブナ材のKLと差異がなく，ナガバヤナギで僅かに小さな値を示した。これら早生樹材のリグニンの性状を知るために，木粉中のプロトリグニンをニトロベンゼン酸化した(Table 3)。エーテル抽出で回収される全酸化物の収率は共に約15%(対木粉)で大差なく，酸化物のシリンガアルデヒド/バニリン(S/V)も2.1と互いに近似した値を示し，リグニンの骨格構造にはあまり違いがないを示唆した。

樹皮粉を調製し，化学分析した結果をTable 4に示した。樹皮粉を40メッシュ保持，40～100メッシュおよび100メッシュ通過の三区分に篩分けしたが，コルク層の未発達なこれら早生樹樹皮の区分の量比には明確な相違は認められなかった。予備的なアルベン抽出と引続

Table 2　Chemical composition of stemwood

(% of wood)		Species		
		Poplar	K-salix	N-salix
Ash		0.8	0.6	0.6
Extractives		2.7	3.4	3.2
1% NaOH		17.2	20.2	15.3
Tannin		0.5	0.9	0.8
Holocellulose		79.0	77.2	76.4
α-Cellulose		45.3	39.8	40.5
Klason lignin		21.4	21.8	19.3
SC	Arabinose	0.0	0.0	1.6
	Xylose	25.5	26.0	24.2
	Mannose	5.0	4.0	5.4
	Galactose	11.6	10.6	6.8
	Glucose　(%)	57.9	59.4	61.9

Notes: Extractives=alcohol-benzene extractives.　Tannin=Staisny's tannin.
SC=sugar composition.

Table 3　Nitrobenzene oxidation of stemwood

Species	% of wood		% of KL		S/V
	KL	Products	V	S	
Poplar	21.4	14.8	8.7	22.3	2.1
K-salix	21.8	14.6	7.9	20.5	2.2
N-salix	19.3	15.1	8.8	22.0	2.1

Notes: KL=Klason lignin.　Products=nitrobenzene oxidation products.
V=vanillin.　S=syringaldehyde.　S/V=mol/mol.

Table 4 Chemical composition of bark

(% of wood)	Species		
	Poplar	K-salix	N-salix
Ash	6.4	5.4	6.3
Extractives	15.2	16.2	13.1
95% EtOH	1.4	4.4	3.1
Tannin	1.4	8.1	3.9
Klason lignin	20.5	27.6	28.9

Notes: Bark was extracted successively with alcohol-benzene and then 95% EtOH.

く95%アルコール抽出の各抽出量も各3区分の間には差異が見られなかった。従って，40～100メッシュの樹皮粉を化学分析の試料に用いた。有機化合物の宝庫と称される樹皮には材部の約5倍量のアルベン抽出物が存在し，エゾノキヌヤナギが他に比べて僅かに高い抽出量を示した。アルベン抽出樹皮粉を更に95%アルコールで煮沸抽出したが，北海ポプラで1%，ヤナギ類で3～4%が抽出され，抽出成分の大部分はアルベンで抽出されることを示した。タンニンは未脱脂試料を使ってスタイスニー法で定量した。3樹種の間に明らかな相違が認められた。エゾノキヌヤナギ樹皮は8.1%のタンニンを含み，ナガバヤナギはこれより若干少ない。これは材部の傾向に似ていた。エゾノキヌヤナギ樹皮は8.1%ものタンニン量を含むからタンニン原料として有効である。樹皮のリグニンをアルベン抽出残さ試料について定量したが，北海ポプラは20.5%のKLを含み，ヤナギ類（KL：28～29%）よりリグニンが少なかった。

3.3 常圧酢酸パルプ化

ブナ材に用いた前処理（P-2）と硫酸触媒による常圧酢酸パルプ化条件を使って早生樹材のパルプ化を行った。結果をTable 5に示した。北海ポプラは容積密度数が小さいことから液比を6.5に設定し，0.32%硫酸濃度（2.1%対チップ）の90%AWで3時間または4時間パルプ化した。北海ポプラは3時間のパルプ化によってもパルプ粕が少なく，精選パルプ（以下パルプ）の残存リグニン（KLとして）も2.6%しかなく，脱リグニンの進んだ，選択性のよいパルプ化が可能であった。しかしヤナギ類では粕が多く，特にキヌヤナギは3時間パルプ化しても48%の大量の粕が生成した。4時間のパルプ化では3時間の半分以下の粕量に減少したが，なお粕は多く，パルプの残存リグニンも多く，パルプ化条件の検討の余地を残した。パルプ化の液比を10に上げ，添加する硫酸量を3.2%（対チップ）に増やしてパルプ化したが，粕率も脱リグニン率も改善されなかった。シラカンバやブナと同じ条件でキヌヤナギの未脱脂木粉をパルプ化すると，これらの材は相互に近似した高い脱リグニン率を示すことからヤナギ類の難パルプ化の原因はパルプ化溶媒の細胞内への浸透性に問題があると推定される。

フェノオルガノソルブパルプ化法に関する研究から[5]，有機溶媒にフェノール類を加えて蒸解すると，リグニンと親和性のあるフェノール類はリグニン層に浸透し，これを膨潤してリグニンの溶出を促進させることを示唆する結果が得られている。そこで難蒸解性を示したヤナ

Table 5 Atmospheric pulping of stemwood chips

Species	Pulping conditions			% of wood	
	L/W	SA (%)	h	Pulp (KL)	Reject
Poplar	6.5	0.28	3	51.0 (5.0)	0.8
	6.5	0.32	3	51.2 (2.6)	0.7
K-salix	6.5	0.32	3	24.3 (12.3)	47.5
	6.6	0.32	4	35.7 (11.0)	18.4
	10.0	0.32	4	38.0 (9.2)	8.7
N-salix	6.5	0.32	3	31.3 (11.1)	30.2
	6.5	0.32	4	37.7 (9.9)	6.8
	10.0	0.32	4	38.0 (9.2)	8.7
K-salix*	20.0	0.28	3	45.9 (6.4)	—

Notes: *=wood meal (40-100 mesh). Pulping=Pretreatment (P-2, 45×2 min), 90% AW, L/W=liquor/wood, SA-H_2SO_4 (w/v), h=pulping time. Pulp=screened pulp. KL=% of pulp.

ギ類の常圧酢酸パルプ化に於いてもフェノール類を加えた90%AWでパルプ化を検討し，脱リグニンの結果をTable 6に示した。フェノール類に*p*-クレゾールおよび*β*-ナフトールを用い，フェノール類の添加量は高温高圧フェノオルガノソルブ法（酢酸溶媒）による結果[5]を参考にした。硫酸を加えた本パルプ化の際にチップに対して30%の*p*-クレゾールを加えてパルプ化（0.32%硫酸濃度，4時間）すると，粕率はキヌヤナギで無添加の18.4%から3.5%に低下し，ナガバヤナギでは6.8%から3.3%に減少した。前者で0.36%硫酸濃度にすると，粕率は1.8%まで減らすことが出来た。*β*-ナフトールでは5%（対チップ）の添加でも，30%の*p*-クレゾールと同様の効果を示した。この相違は*β*-ナフトールの*α*位が反応性に富み，リグニンのカルボニウムイオンを容易に求核置換し，安定化することにも起因する。フェノール類がリグニン等と反応して消費される量は僅かであるから[5]，添加したフェノール類の大部分はパルプ廃液から回収して再利用することが出来る。

フェノール類により粕率は減少したが，パルプの残存リグニン量はあまり減らすことが出

Table 6 Atmospheric pulping of stemwood chips with phenols

Species	Pulping conditions			% of wood	
	L/W	SA (%)	phenols	Pulp (KL)	Reject
K-salix	6.5	0.32	pC: 30	46.8 (8.8)	3.5
	6.6	0.36	pC: 30	45.9 (7.6)	1.8
	10.0	0.32	βN: 5	45.3 (7.2)	3.6
N-salix	6.5	0.32	pC: 30	45.7 (8.2)	3.3
	6.5	0.36	pC: 30	45.5 (7.1)	2.5
K-salix	phenorganosolv pulping			48.5 (6.0)	0.5

Notes: Pulping: Pretreatment (P-2, 45×2 min), 90% AW, L/W=liquor/wood, SA=H_2SO_4 (w/v), 4 h, pC & βN=*p*-cresol & *β*-naphthol (% of wood). Phenorganosolv pulping=70% EtOH: AcOH (7:1), 20% pC, 180℃, 2 h. Pulp=screened pulp. KL=% of pulp.

来なかった。細胞壁への薬液の浸透を改善するもう一つの試みとして界面活性剤の添加を検討した。界面活性剤はチップ表面の濡れを改善し，蒸解液の浸透性を高めることが期待される。界面活性剤として比較的安価なドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（ハード型，DBS）を用いた。DBSはアニオン界面活性剤であるから負に帯電するセルロースとの親和性が少ないが，細胞壁孔などに沈着する樹脂などの疎水性物質に作用し，蒸解液の浸透を改善したり，疎水性物質の可溶化を促進することが期待できる。前処理液に所定量のDBSを加えてヤナギ類のチップを1時間煮沸して濾過し，次いで新たな90%AWと硫酸（0.32%濃度）を加えて4時間，パルプ化した。5%のDBS（対チップ）でキヌヤナギをパルプ化すると，無添加における18.4%の粕率は1.4%まで減少し，界面活性剤が有効な試薬であることを示した(Table 7)。しかし，精選パルプ中の残存リグニン量の減少は殆ど認められなかった。また，界面活性剤を使用したパルプ化で生じた粕のリグニン量と構成糖を分析したところ，分析結果はチップの分析結果と大差がなかった。従って，界面活性剤は細胞間層の脱リグニンを促進する作用を持つのかも知れない。チップに対するDBSの添加量を1.0%と0.5%に減らしても，粕率は各々0.6%と1.2%と大きな差異を示さないことから，界面活性剤が界面活性を発現すると一般に報告されている[6] 0.5%の添加量（DBS）で十分に効果的なパルプ化が可能である。ナガバヤナギについても0.5%のDBSを加えてパルプ化したが，粕率を減少することが出来た。従って，DBSはヤナギ類の常圧酢酸パルプ化の補助試薬として有効であると思われる。DBSは回収して再使用できるが，廉価ではない。しかし，スルホン酸型のアニオン界面活性剤であるDBSはリグニンから調製されて広範に使用されているアニオン界面活性剤のリグノスルホン酸ナトリウムと似た構造を有するから，酢酸リグニンから廉価なリグノスルホン酸ナトリウムを調製し，DBSに代用できると考えられる。

3. 4　物質収支とパルプのシート特性

パルプ化条件を0.5%DBS（対チップ）を含む90%AWで1時間煮沸・濾過し，0.32%の

Table 7　Atmospheric pulping of stemwood chips with a surface-active reagent

Species	Pulping conditions			% of wood	
	L/W	SA (%)	DBS (%)	Pulp (KL)	Reject
K-salix	6.5	0.32	5.0	47.5 (9.7)	1.4
	6.5	0.32	1.0	47.2 (7.9)	0.6
	6.5	0.32	0.5	46.5 (8.5)	1.2
N-salix	6.5	0.32	0.5	47.8 (8.0)	1.1
K-salix	kraft pulping			36.4 (1.2)	0.0
N-salix				43.0 (0.7)	0.0

Notes: Pulping: Pretreatment (P-2, 45×1 min), 90%　AW, L/W=liquor/wood, SA=H_2SO_4 (w/v, 4 h, DBS=sodium *n*-dodecylbenzene sulfonate (% of wood). Kraft pulping: L/W=6/1, 170℃, 1.5 h.　Pulp=screened pulp.　KL=% of pulp.

硫酸を含む90%AW(液比6.5)で早生樹材をパルプ化した。パルプ以外の成分の有効利用を考慮して，50 g のチップを用いたパルプ化による物質収支を検討した（Table 8)。北海ポプラはパルプ収率がヤナギ類よりも2～3%高く，パルプの KL も少なく，脱リグニンの選択性のよいパルプ化がなされた。酢酸リグニンの収率は脱リグニンのよい北海ポプラで若干高いが，低分子リグニンなどの親油性成分を含むクロロホルム抽出物($CHCl_3$)，および糖類を含む水可溶部の収率には大差が認められなかった。回収された4つのフラクションの全収率は90～95%となり，パルプ化の際にフルフラールが生成し，廃液の減圧濃縮の時に溜去されたことを示す。

パルプシートの強度特性を調べるために200 g のチップを同じパルプ化条件でパルプ化した。粕率は1～2%存在し，比較的脱リグニンの選択性の近似したパルプ化が行われた。比較のために北海ポプラとキヌヤナギから KP を調製し，検討した(Table 9)。酢酸パルプはケン化した後，パルプシート特性を調べたが，北海ポプラのパルプは未叩解でもフリーネス（CSF）が390 ml しかなく，ヤナギ類のパルプの500 ml 以上の CSF と著しい差異を示した。KP ではキヌヤナギの CSF との間に僅かの違いしかないことから，CSF の相違は材の特性によるのではなく，常圧酢酸パルプ化による繊維の損傷の程度の違いによるのかも知れない。10%パルプ濃度

Table 8 Material balance of products in atmospheric pulping of stemwood chips with DBS

Species	% of wood					
	Pulp (KL)	Reject	AWL	$CHCL_3$	H_2O	Total
Poplar	49.9 (3.5)	0.0	19.5	3.4	22.3	95.2
K-salix	46.5 (8.5)	1.2	16.3	3.0	23.7	90.7
N-salix	47.8 (8.0)	1.1	17.0	4.6	23.9	94.4

Notes: Pulping conditions: the same as those shown in Table 7. DBS=0.5% of wood.

Table 9 Sheet properties of pulp in atmospheric pulping of short-rotation stemwood chips with DBS

Species	% of wood		CSF (m*l*)	Density (g/cm³)	Brightness (%)	BL (km)	TF
	Pulp (KL)	Reject					
Poplar	49.6 (4.2)	1.1	390	0.67	19.6	4.4	78
			95	0.78	15.2	5.9	85
K-salix	48.1 (6.8)	1.7	593	0.67	20.0	3.9	111
			181	0.78	13.4	5.2	94
N-salix	46.7 (7.4)	1.9	522	0.66	21.4	4.3	107
			181	0.78	15.8	5.6	72
Poplar*	36.4 (1.2)	0.0	510	0.70	33.0	5.7	81
			410	0.85	27.4	7.0	94
K-salix*	43.0 (0.7)	0.0	530	0.58	35.8	4.4	112
			410	0.83	31.4	7.5	120

Notes CSF: upper stage for pulp and lower stage for pulp beaten by PFI (10,000 rpm for salix & 8,000 rpm for poplar). *=kraft pulp. Pulp=screened pulp. BL=breaking length. TF=tear factor.

（クリアランス 0.4），8,000 rpm で叩解すると北海ポプラの酢酸パルプの CSF は 95 ml まで低下したが，引裂き強さは若干改善され，興味ある強度特性を示した。390 ml のフリーネスの酢酸パルプと 410 ml の KP の北海ポプラのシート特性を比較すると，酢酸パルプは密度が若干小さく，白色度が低く，裂断長が KP の 60%，引裂き強さが 80%の強度を有するが，パルプ収率は 13%（対チップ）高かった。ヤナギ類は未叩解のパルプの引裂強さが相当する KP の引裂強さと同じ強さであったが，裂断長は若干弱かった。10,000 rpm で叩解すると，酢酸パルプは 181 ml の CSF に，KP は 410 ml になり、叩解性は他の材の酢酸パルプと同様な特性を示した。ヤナギ類の酢酸パルプは叩解により引裂強さが 70%低下した。

4. 結　　論

これら早生樹の分析結果はキヌヤナギの樹皮が多量のタンニンを含有し，タンニン原料として有効利用できることを示した。常圧酢酸パルプ化は北海ポプラで支障なく行なわれたが，ヤナギ類のパルプ化には小量の界面活性剤またはフェノール類の添加が必要であった。これらの試薬はリグニンから調製し，自給できる。剝皮を経済的に行なうことが出来れば，常圧酢酸パルプ化により材の主要成分を簡便に分別し，パルプ（セルロース）は紙・パルプ原料や糖化してケミカルス原料に，ヘミセルロースからのキシロースは甘味料や医薬品，またはフルフラールに変換してケミカルス原料やクリーンな液体燃料に，リグニンは接着剤やケミカルスの原料またはフルフラールに溶かして液体燃料に高度利用できることから，これら早生樹は全成分の有効利用を目指す木質バイオマス原料として有効と考えられる。

文　　献

1）佐野嘉拓，中村雅孝，島本　周：木材学会誌，**36**，207（1990）.
佐野嘉拓：文部省科学研究費補助金（一般研究 C）研究成果報告書（1992）.
2）Linder, W.; Wegenner, R.: *J. Wood Chem. Techn.*, 8, 323 (1988).
3）日本木材学会：木材科学実験書（II. 化学編），中外産業調査会（株），145（1984）.
4）浦木康光，佐野嘉拓，笹谷宜志：紙パ技協誌，**45**(9)，1018（1991）.
5）金子尚史，佐野嘉拓，笹谷宜志，大谷　諄：紙パ技協誌，**45**(12)，1392（1991）.
6）小田良平，寺村一広：界面活性剤の合成と其応用，槇書店（1980）.

Summary

In order to use Hokkai-poplar, Ezonokinuyanagi and Nagabayanagi as raw materials for pulp and paper and also for biomass products, the characteristics of these short-rotation hardwoods and the possibilities of atmospheric pulping with aqueous acetic acid containing sulfuric acid were discussed. The samples in 4-year-old tree used were separated into stemwood and bark. The results of their chemical composition showed that the barks had larger quantities of ash (5～6%) and alcohol-benzene extractives (13～16%) than those of the woods, but the content

of Klason lignin was slightly higher for poplar bark and clearly higher for salix barks than those of the woods. The content of tannin for the barks varies within species. The bark of Ezonokinuyanagi having 8% of Staisny's tannin may be used as raw materials for tannin.

Hokkai-poplar was easily cooked in 90% AcOH with 0.32% H_2SO_4 for 3 h and yielded acetic acid pulp of satisfactory sheet strength. Ezonokinuyanagi and Nagabayabagi gave a large quantity of rejects under the same conditions but they yielded pulps with fewer contents of rejects when cooked in the liquor with small amounts of phenols such as phenol and cresols, or with surface-active reagents such as *p*-dodecylbenzenesulfonate. Products similar to the phenols and the sulfonate can be prepared from lignins. Acetic acid lignins and water solubles from the reaction liquors were recovered in excellent yields as valuable by-products. The water solubles consisted mainly of xylose, which means that they are useful as sweetening materials and as furfural by chemical conversion. Acetic acid lignins may be used as raw materials for phenolic polymers such as adhesives and also as clean fuels without sulfur compounds.