

学位論文題名

トナー印刷紙の酵素脱墨に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、紙ゴミ問題あるいは森林資源保護の観点から古紙の有効利用が注目を浴びている。製紙業界においてもこれらの問題に対応するため2000年度までに古紙利用率を56%に向上させる目標を掲げたが、最近の急速な古紙処理技術の向上により1999年度末に一年早く達成している。しかし、利用拡大された古紙の内訳は主に新聞古紙及び雑誌古紙であり、最も紙ゴミ問題に影響を与えているオフィス古紙の回収及び利用は未だ低いレベルにある。従って、今後環境問題の観点から更に古紙利用率の向上を図るにはオフィス古紙の利用率向上が必要不可欠となる。オフィス古紙は主にレーザープリンターやコピーに代表されるようなトナー印刷紙が主体であり、その難脱墨性が利用を困難にさせている原因の一つにあげられる。トナー印刷はトナーを熱で紙に融着させて印刷する方式であり、オフセット印刷に比べ強固にインキが繊維に付着するため、満足できる品質を得るためには多くの物理的処理を含んだ工程を必要とする。このことは初期設備投資額及び操業費の高騰につながり、オフィス古紙の利用を阻害する要因になっている。また、繊維に対する多くの物理的作用は繊維自体に不可逆的な損傷を与えリサイクル適性を損なわせる。これらの問題を解決する手段としてセルラーゼを主体とした酵素による脱墨法が多くの研究者によって行われてきた。ほとんどの研究者が酵素脱墨の有効性を認める結果を示しているが、未だ実用化には至っていない。実用化を阻む原因は二つある。一つは酵素の値段が高く、経済的なメリットを見出せない事であり、もう一つは効果が認められるものの完成パルプ品質のばらつきが大きい事である。本研究の目的は、工業規模での実用化を第一に考え、未だ明らかにされていないマクロ的な酵素脱墨のメカニズムを解明し、その知見に基づいた最適なフローを確立するとともに、従来法の問題点に対する副次的な効果を明らかにすることである。本論文は第一章緒言、第二章酵素脱墨における機械力の影響、第三章酵素脱墨における酵素活性の影響、第四章実工程を想定した最適処理フローの確立、第五章総括から構成される。

酵素脱墨のメカニズムを解明する上で特に重要な点は、機械力及び酵素活性の影響を明らかにする事である。具体的には繊維からトナーが分離される過程を形態的に分析し、それぞれの要因の影響を明確にすることである。このことにより適した酵素の選定、添加方法を含めた処理フローの最適化が可能になり、コスト削減や品質の安定化に結びつくのである。従来の研究者は古紙離解後のトナーをその形態から、二種類に分類した。一つは全く繊維の付着していないクリーントナーであり、もう一つは繊維が付着しているヘアリートナーである。しかし、本研究においてヘアリートナーを詳細に観察するとトナー表面に繊維が付着したものとトナーが繊維を巻き込んだものの二種類存在する事がわかった。脱墨程度の軽い酵素処理がこれら二種類のヘアリートナーに与える影響は異なる可能性があるため、本研究ではヘアリートナーをそれぞれ表面ヘアリートナーと内部ヘアリートナーに区別し、トナーの分類を計三種類とした。実験結果は上述した分類の正当性を証明するものであり、酵素は表面ヘアリートナーから疎水性が強くフローテーションで泡に付着しやすいクリーントナーへの変換率を向上させるが、内部ヘアリートナーに対しての効果は

低かった。また、第二章では機械力がトナーと繊維を剥離する上で非常に重要であり、機械力の伴わない酵素処理はヘアリートナーからクリーントナーへの変換が認められないばかりか、フローテーション効率の悪化を招き、逆効果である事を明らかにした。この現象は酵素過剰添加においても観察され、多くの研究者によっても報告されているが、原因は解明されていなかった。第三章では独自のモデル実験により、酵素によるヘアリートナー繊維部のフィブリル除去が細かい泡の物理的付着を損ない、フローテーションにおけるヘアリートナー除去率の悪化を招いていること解明した。従って、酵素脱墨を効率的に行うには適正な酵素添加率の範囲で、機械力は必要不可欠であるという結論に至った。また、酵素が効果的に作用するのは表面ヘアリートナーであり、酵素処理時にこの形態のヘアリートナーが多く存在する事が重要であることを明らかにした。酵素脱墨の本質が表面ヘアリートナーから繊維を剥離しクリーントナーへ変換することであることが判明したため、更に剥離という部分に着目する実験法として独自のクリーントナー変換試験法を開発し酵素活性による影響を調べた。従来の研究では酵素活性と脱墨性の関係を調査しているが、主にCMC活性、すなわち非結晶領域への作用に関するものであり、結晶領域に対する作用の指標であるアピセル活性に関しては明確に結論づけられていない。本研究では独自に開発した実験方法を用い、様々な酵素の比較結果から、少なくともトナー印刷物の脱墨に関してはCMC活性と同様にアピセル活性も重要であることを明らかにした。この試験管スケールでの実験と実際の脱墨実験には相関性が認められ、トナー印刷紙の酵素脱墨における酵素の簡易選定法を確立した。また、脱墨実験結果がアピセル活性の影響を強く受けた事から酵素脱墨のメカニズムはセルロース非結晶領域のみならず結晶領域への作用も重要である事を示した。以上よりマクロ的な酵素脱墨のメカニズムは次のように結論づけられる。機械力により発生した3種類のトナーのうち、表面ヘアリートナーに付着する繊維の表面を結晶及び非結晶領域に作用するセルラーゼによって緩め、その結果、トナーと繊維の結合が弱くなり、機械力で両者の分離が容易になる。分離されたトナー、すなわちクリーントナーは疎水性が高く、フローテーションで効率よく除去される。上述したメカニズムに基づき実用化に向けた最適な酵素脱墨方法を確認するためには、酵素処理段階において酵素が効率的に作用する表面ヘアリートナーをより多く生成することが重要である。第四章ではこの点に着目し機械力、酵素添加点及び失活点に関して様々なフローを想定し実験を行った。その結果、パルピング時の機械力をニーディング前後に分割したフローにおいて、ニーディング時に酵素を添加し、続く熟成段で機械力を加えながら反応を促進させる方法が最も効果的である事を見出した。本方法により、従来の酵素脱墨法に比べてフローテーション前のヘアリートナー率が約 $1/4 \sim 1/5$ に減少し、完成パルプ中の残トナー面積率も $20 \sim 30\%$ 程少なく、印字濃度の変化に起因する残トナー面積率のばらつきも低く抑える事が可能になった。またアルカリを用いた従来法と比較してもトナーの剥離性が向上した結果、ニーダーにおける機械力を 10% 低減できることから繊維への損傷が少なくリサイクル適性を向上させる事が可能になった。更に、従来法に比べて脱墨パルプ製造費が 9% 程安く、経済的にも効果的である事が判明した。本方法は特許出願済みであり、本研究内容と共に酵素脱墨の実用化に大きく寄与するものと考えられる。

学位論文審査の要旨

主査	教授	高井光男
副査	教授	棟方正信
副査	教授	木下晋一
副査	教授	上館民夫
副査	教授	横田和明
副査	助教授	恵良田知樹

学位論文題名

トナー印刷紙の酵素脱墨に関する研究

古紙の有効利用は、紙ゴミ問題や森林資源保護の観点から環境問題の解決に大きく寄与する。しかし、紙ゴミ問題の主役とも言えるオフィス古紙は主に難脱墨なトナー印刷紙から構成されており、満足できる品質を得るためには多くの物理的処理を含んだ工程を必要とする。これは初期設備投資額及び操業費の高騰につながり、利用が伸びない原因の一つであった。これらの問題を解決する手段として多くの研究者がセルラーゼを主体とした酵素による脱墨法を研究し報告している。しかし、マクロ的なメカニズムが解明されていないことやそれに基づく最適な酵素脱墨法の開発に関する研究がなく、実用化に向けた経済的及び品質上の問題を解決するに至っていなかった。本論文は、マクロ的な酵素脱墨のメカニズムを解明し、それに基づいた最適フローを開発することを目的としたものである。

酵素脱墨のメカニズムを解明する上で特に重要な点は、機械力及び酵素活性の影響を明らかにする事である。著者は離解後のトナーを従来の報告とは異なり3種類に大別し、機械力の有無による形態変化を顕微鏡により詳細に調査した。その結果、機械力は繊維の付着したヘアリートナーを付着していないクリーントナーに変換する上で不可欠であり、その一連の変換工程の中で、酵素はトナー表面に繊維が付着している表面ヘアリートナーのみに有効に働くことを明らかにした。一方、これまで解明されてこなかった機械力の伴わない酵素処理や酵素過剰添加の場合に認められたフローテーション効率の悪化に関しては、独自のモデル実験により原因がヘアリートナー除去率の低下に

あることを解明した。酵素活性の影響に関しては、実際の脱墨実験と相関が高く、外乱要因を除外した独自のクリーントナー変換試験法を開発し実験を行った。その結果、トナー印刷紙の脱墨に関してはCMC活性のみならず、これまで論じられてこなかったアビセル活性も重要であることが明らかとなった。

以上より、マクロ的な酵素脱墨のメカニズムは以下のように結論づけられた。機械力により発生した3種類のトナーのうち、表面ヘアリートナーに付着する繊維の表面を結晶及び非結晶領域に作用するセルラーゼによって緩め、その結果、トナーと繊維の結合が弱くなり、機械力で両者の分離が容易になる。分離されたトナー、すなわちクリーントナーは疎水性が高く、フローテーションで効率よく除去される。

次にメカニズムに基づく最適酵素脱墨法の開発を検討した。その結果、パルピング時の機械力をニーディング前後に分割したフローにおいて、ニーディング時に酵素を添加し、続く熟成段で機械力を加えながら反応を促進させる方法が最も効果的である事を見出した。本方法により、従来の酵素脱墨法に比べて完成パルプ中の残トナー面積率も20～30%程少なく、印字濃度の変化に起因する残トナー面積率のばらつきも低く抑える事が可能になった。また従来のアルカリ脱墨法と比較して、同一残トナー面積率の脱墨パルプを得るために必要な製造費を9%程低減できるため経済的にも効果的である事が判明した。要するに著者はトナー印刷紙の酵素脱墨法についてメカニズムを解明し、その知見に基づいた最適な方法を開発したものであり、紙パルプ製造業に関わる環境問題の解決に貢献するところ大なるものがある。よって著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。