

研究報告

含酵素－臭氧漂白之無氯漂白及臭氧漂白漿之回色

蘇裕昌^{1,2)} 陳鴻財¹⁾

摘要

本文以最佳臭氧漂白條件配合酵素進行化學紙漿漂白流程之評估，同時對臭氧漂白紙漿進行回色控制試驗。經氧鹼脫木質素反應後先行以酵素作前處理，再進行不同漂白條件之臭氧漂白，評估漂白性及漂白紙漿白度安定性。此外，臭氧漂白後紙漿分別經熱水抽出、鹼萃及脫脂等方法萃出回色原因物質，以尋求改善漂白性及控制漂白漿回色之漂白流程。硫酸鹽紙漿以無氯漂白流程 O-Z-E-P-Y 可有效漂到理想的白度，但經臭氧處理紙漿粘度的損失甚多。在 O-X-Z-E-P-Y 漂白流程中，先行以酵素處理可改善紙漿粘度並且白度可增加 1-3% ISO。氧鹼-臭氧漂白漿經過熱水、醇萃萃取及鹼萃處理等處理，PC 價依樹種不同有不同程度之降低。紅柳桉紙漿主要影響回色原因物質存在於熱水萃取部分，台灣杉紙漿的熱水抽出物亦為重要影響因子，但醇萃抽出物則佔有相當重要的角色。難漂漿紅柳桉、台灣杉之氧鹼-臭氧漂白漿不論經乾式、溼式加速劣化處理，PC 價均隨老化時數增加而增加，以溼式較乾式來得更為明顯。難漂漿的紅柳桉、台灣杉氧鹼-臭氧漂白漿經冷鹼萃後，銅價及羧基隨鹼濃度之增加有下降之傾向，顯示經處理後紙漿中較為活性之官能基減少，因而有較佳之白度及白度安定性。將 O-Z-E-P-Y 之流程改為 O-Z-HE-E-P-Y 流程 (HE：熱水抽出) 能改善難漂紙漿之漂白性及白度安定性。

關鍵詞：難漂紙漿、酵素漂白、臭氧漂白、紙漿回色、白度安定性。

蘇裕昌、陳鴻財。2001。含酵素-臭氧漂白之無氯漂白流程及臭氧漂白漿之回色。台灣林業科學 16(2): 93-102。

Research paper

Enzone Bleaching Sequence and Color Reversion of Ozone-Bleached Pulps

Yu-Chang Su^{1,2)} Horng-Tsai Chen¹⁾

【Summary】

This study presents the results of a totally chlorine-free bleaching sequence including ozone bleaching and enzymatic treatment of 4 pulps. The treatment results for controlling color reversion of ozone-bleached pulps are also discussed. Oxygen/alkali-treated pulps were enzymatically treated and then subjected to the Z-E-P bleaching sequence. The bleachability and brightness stability of the bleached pulps were also evaluated. Furthermore, after ozone bleaching, hot water extraction, alkali

¹⁾行政院農業委員會林業試驗所木材纖維系，100 台北市南海路 53 號 Division of Wood Cellulose, Taiwan Forestry Research Institute, 53 Nanhai Rd., Taipei 100, Taiwan.

²⁾通訊作者 Corresponding author

2000 年 9 月送審 2000 年 12 月通過 Received September 2000, Accepted December 2000.

extraction, and alcohol-benzene extraction were performed to elucidate the extractive fractions responsible for color reversion, thus enabling improvement of brightness stability of the resulting pulps. The TCF bleaching sequence (O-Z-E-P-Y) resulted in reasonable brightness and low pulp viscosities due to the ozone treatment. With the TCF sequence including an enzymatic treatment, O-X-Z-E-P-Y, viscosity and brightness of the bleached pulps were improved. When oxygen-ozone (O-Z)-bleached pulps were treated with hot water, alcohol-benzene, and alkali extractions separately, color reversion (PC number) of the resulting pulps decreased differentially, depending on the species of pulp. For red *Shorea* sulfate pulp, hot-water extractives were assumed to be the main factors responsible for color reversion. But for *Taiwania cryptomerioides* sulfate pulp, in addition to hot-water extractives, alcohol-benzene extractives also played an important role in color reversion. Results of the accelerated aging tests of O-Z-bleached pulps showed that PC numbers increased with aging time, and wet aging showed a greater effect than did dry aging. Alkali extraction treatment improved the brightness stability of bleached pulps. Increasing alkali concentrations created better improvements. Copper number and carboxylic groups of the resulting pulps decreased with increasing alkali concentrations. Presumably, active groups on the treated pulps were removed by the extraction. A bleaching sequence of O-Z-HE-E-P-Y produced better bleachability and brightness stability in difficult-to-bleach pulps.

Key words: enzyme bleaching, ozone bleaching, brightness reversion, brightness stability.

Su YC, Chen HT. 2001. Enzyme bleaching sequence and color reversion of ozone-bleached pulps. *Taiwan J For Sci* 16(2):93-102.

緒言

近年來使用木醣分解酵素 (xylanase) 對於針、闊葉樹牛皮紙漿之漂白性改善，已有廣泛之研究 (Hamilton 1995, Suurna kki 1996, Wang 1997)，其主要的優點具有可降低漂白化學藥品之消耗量，連帶直接降低排放水的負荷及漂白成本，提升最後漂白段之白度及減少後續漂白段漂白藥品的添加。另酵素之使用可改善各種紙漿的游離度，藉以達到造紙過程之順利運轉及可促進廢紙回收後的白度、潔淨度及物理性質 (Lascaris et al. 1997, Sarkar 1997)。

較早木醣酵素是當化學方法去木質素作用之前作為前處理之用途，以酵素作為輔助漂白主要是用來減輕漂白時含氯化合物之消耗，在無元素氯漂白 (elemental chlorine free, ECF) 流程中，可減少 20% 活性氯的負荷。與全無氯 (Totally chlorine-free, TCF) 漂白搭配，酵素可用來增加紙漿的最終白度及減少過氧化氫的使用量 (Suurnakki 1994, Grant 1995)。

針葉樹之台灣杉、柳杉 (Akimoto et al. 1980,

Ku et al. 1987) 及闊葉樹之紅柳桉有難漂白性及漂白安定性的問題，無法以傳統之五段漂白流程將其漂至理想的白度。前報作者等 (Su et al. 1999) 針對難漂漿無氯漂白及臭氧的漂白流程進行探討，在低臭氧消耗量之全無氯漂白流程 O-Z-E-P-Y 對硫酸鹽紙漿無法有效漂到理想的白度，但提高臭氧消耗量則可漂白至預期白度值，且漂白漿有良好的白度安定性。另外，在化學紙漿的臭氧漂白方面，探討不同紙漿含水率、不同臭氧濃度、不同 pH 值及不同保護劑 (草酸、醋酸及丙酸) 之條件下進行難漂白化學紙漿之漂白，尋求臭氧最佳漂白條件，達到最高漂白效率及最佳品質之漂白漿，經試驗結果亦獲得相當良好的漂白條件及預期目標，即使對難漂的紅柳桉紙漿及台灣杉紙漿亦達到相當程度的漂白性 (Su et al. 2000)。本論文則針對在無氯漂白流程中除臭氧段外另搭配酵素漂白，進行探討適合之漂白條件，評估此等漂白對漂白漿性質之影響 (如黏度、白度、回色等)，進而利用臭氧漂白來解決難漂性紙漿之問題，並達

到減少污染漂白工廠中廢水的負荷之目的。以紅柳桉、台灣杉二試樣為材料，以全無氯漂白序列 (TCF) 之 O-Z-E-P-Y 漂白流程及配合酵素的 O-X-Z-E-P-Y 漂白流程，進行難漂漿的漂白以檢討各流程之漂白性及漂後對紙漿性質之影響。此外，上述 TCF 漂白流程中，因臭氧漂白的導入而常導致漂白漿的回色問題 (Hosokawa et al. 1976, 1978, Hosokawa et al. 1983a, b)，因此本論文也一併檢討紅柳桉、台灣杉硫酸鹽紙漿之臭氧漂白性及白度安定性之影響因子，並了解臭氧漂白時回色之形成及控制，期以臭氧無公害漂白結合紙漿之酵素處理技術，應用推廣於工廠，達成工廠減廢及減低污染之目標。

材料及方法

一、試驗材料

以針葉樹(台灣杉; *Taiwania cryptomerioides*) 及闊葉樹 (紅柳桉; *Shorea albida*) 之硫酸鹽紙漿為試樣，並分別以台灣二葉松(*Pinus taiwanensis*) 及雲南石梓 (*Gmelina arborea*) 二種硫酸鹽紙漿為對照組。所採用試樣之基本性質如 Table 1。

Table 1. Initial pulp kappa numbers of 4 sulfate pulps used in this experiment

Species	Active alkaline (%)	Kappa no.
<i>Shorea albida</i>	24	25.5
<i>Gmelina arborea</i>	15	24.9
<i>Taiwania cryptomerioides</i>	20	20.2
<i>Pinus taiwanensis</i>	23	15.3

Table 2. Conditions and chemical dosage for each stage of the O-X-Z-E-P-Y bleaching sequence

	O	X	Z	E	P	Y
Pulp conc (%)	10	10	35	10	10	5
Temp (°C)	110	50	ambient	60-65	80	60
Time (min)	—	~180	—	60	100	20
Chemical dosage	8 kg/cm ² O ₂	0.5-2.0 U/g	1-2% O ₃	2% NaOH	2% H ₂ O ₂ 0.5% NaOH	0.8% Na ₂ S ₂ O ₄ 1% Na ₂ SiO ₃ 0.005Mg ⁺⁺ /MgSO ₄

二、試驗方法

(一) 漂白流程

1. 無氯漂白：O-Z-E-P-Y 及 O-X-Z-E-P-Y。其中 O：氧漂，Z：臭氧，X：酵素，E：鹼萃，P：過氧化氫，Y：低亞硫酸鈉。
2. 漂白之條件：漂白反應之條件及漂白劑用藥量配比如 Table 2。

(二) O-X-Z-E-P-Y 漂白流程

1. 酵素製備：秤取 1 g Pulpzyme (600 U/g, HB Novo) 及 Xylanase (2,900 U/g, Fluka) 原液，以定量瓶稀釋後備用。
2. 酵素處理試驗：將氧漂後並已知含水率之紅柳桉、雲南石梓、台灣杉及台灣二葉松紙漿各取 50 g (o.d.) 置於 PE 塑膠袋內，將分別所須酵素用量 0.5-3.0 U/g 及蒸餾水混合後一齊加入含紙漿之 PE 袋內，置入 50°C 之水浴，每半小時搓揉一次。酵素處理完成後，紙漿以蒸餾水充份洗淨後進行後續的各段 Z-E-P-Y 漂白，依照 Table 2 之條件及添加量進行。

(三) 影響回色物質之萃取

1. 冷鹼萃取試驗

經臭氧漂白處理後之紅柳桉、台灣杉 10 g 絕乾漿分別加入 500 mL 不同濃度 0.5、1、5 及 10% 之氫氧化鈉溶液處理，於 20°C 水浴中及在氮氣的環境下萃取 1h 後，紙漿懸浮液以布氏漏

斗過濾並將濾完之紙漿以蒸餾水充份洗淨，再以 10% 之醋酸中和後以蒸餾水洗淨，再手抄成紙樣，進行 PC 價測定用。

2. 熱水抽出

取 20 g 絕乾之氧鹼-臭氧 (O-Z) 漂白漿加入 50 倍量之蒸餾水，在沸騰水浴中處理 3 h。

3. 醇苯萃取試驗

依據 CNS 4714 進行醇苯抽出物的抽出。

4. 銅價的測定

依據 CNS 11374 進行漂白漿銅價測定。

5. 羧基的測定

依據 CNS 5469 進行漂白紙漿中羧基的測定。

(四) 漂白後紙漿性質之評估

1. 紙漿之黏度

依照 CNS 7748 紙張粘度試驗法 Cannon Fenske 毛細管粘度計法，進行漂白及半漂白紙漿的銅乙二胺粘度測試。

2. 紙漿之白度

依漂白條件進行漂白，依 CNS 11212 調製光學測定手抄試驗紙，並以 Elrepho 2000 (data color) 白度測定儀測定 ISO 白度。

3. 紙漿之 PC 價

回色試驗是採用乾式及溼式二種加熱方式，(1)乾式：將紙樣置於 105°C 烘箱內每隔 24 h 取出紙樣測定白度值，連續 4 天觀察白度變化情形。(2)溼式：將紙樣置於設定溫度 85°C，溼度 85% 之恒溫恒溼器內，每隔 24 h 取出紙樣測白度值，連續 4 天觀察白度變化趨勢。再依二種方法進行加速老化後，測定老化前後之白度。並依常法計算其 PC 價，以做為評估漂白紙漿黃化即白度安定性的程度。

結果與討論

一、酵素漂白對漂白紙漿之影響

以木糖分解酵素 (xylanase) 處理硫酸鹽紙漿，酵素可直接對漿料中的木聚糖起降解作用，使組織鬆動有利於後續漂白段的漂白性並改善漂白紙漿之性質(Su et al. 1997)。一般以酵素作預漂處理，若能與臭氧漂白段緊密配合，則會更減少臭氧的漂白使用量，McDonough 氏等(1995)在尤加利硫酸鹽紙漿 TCF 漂白流程中，經過酵素前處理，可增加 6% ISO 白度值，而針葉樹種則可增加 4-5% ISO 白度值。本試驗中四種硫酸鹽紙漿在 O-X-Z-E-P 漂白流程下，不論針闊葉樹種經過酵素處理，雖難漂漿之漂白結果不十分理想，但視樹種而異，約可提升紙漿白度 (較空白組) 為 1-4% ISO (Table 3)。在後續的熱水處理及鹼萃處理後，難漂漿亦可得到理想的白度。依 O₃ 漂白時間而論，以雲南石梓最易漂白，台灣杉及紅柳桉則較難漂白，在臭氧 2.5% 的使用量下最終白度仍是不太理想。在過氧化氫漂白段，提升白度效應則以紅柳桉最好，約可提升 20% ISO，相反的，台灣杉表現較差，僅可提升約 7% ISO，但如提升過氧化氫添加量至 3-4% 則能有相當程度之改善。

各樹種的紙漿經酵素處理，卡巴值除紅柳桉紙漿有減少現象 (Table 4)，減少程度又以闊葉樹的雲南石梓漿大於針葉樹的台灣杉、台灣二葉松，此種差異的現象推論為闊葉樹因含有較多量的木醣。紙漿經木醣酵素處理，顯然有一定程度的纖維表面鬆動，表面木質素去除效應，此現象可以由經過酵素處理後，增加木質素被鹼萃取出，因而降低卡巴值的結果得到印證。酵素處理不但可提供一簡便增加白度的目標，至少在減低含氯漂白藥品進行漂白時，可維持同等水準的白度值，如此一來，便可減少漂白藥品的使用量。Fig.1 為四種紙漿在 O-X-Z-E-P-Y 漂白流程之各段漂白後紙漿白度的變化，由 Fig. 1 很明顯的可以看出四種硫酸鹽紙漿在氧漂處理後經過木醣分解酵素 0.5-2.0 U/g 紙漿用量處理後，紙漿白度有些微的增加，有利於後續各項漂白之處理，最終白度除紅柳桉外均能達到理想程度，紅柳桉亦可達 80% ISO，同時經酵素處理再經後續漂白的紙漿顯示有較佳之粘度。

二、氧鹼 - 臭氧漂白漿的回色

臭氧為一強氧化劑，臭氧漂白有回色的問題 (Hosokawa et al. 1978)，雖然在整個漂白流程漂白後各種漂白紙漿之 PC 價均在堪用的範圍內，但仍嫌稍高，因而以探討臭氧漂白漿之回色情形、各種萃取處理對改善回色，以及漂白性的影響。

(一) 醇苯抽出及熱水抽出處理對氧鹼 - 臭氧 (O-Z) 漂白漿白度及回色的影響

氧鹼臭氧漂白漿分別經熱水及醇苯抽出後對紙漿白度的影響 (Fig. 2)，紅柳桉紙漿經熱水或醇苯抽出後紙漿的白度，自 74.4% ISO 分別降低至 71.5 及 72.1% ISO，其抽出物量亦不明顯，分別為 0.79 及 2.26%。但台灣杉紙漿則顯示不同的反應，經熱水萃出後紙漿白度亦有明顯之降低至 71.8% ISO，但經醇苯抽出處理後

白度有明顯的提升，顯示其醇苯抽出物對其漂白性有相當程度的影響。台灣杉硫酸鹽紙漿與柳杉硫酸鹽紙漿亦有相同之情形，醇苯抽出物影響漂白性很大，醇苯抽出物中之柳杉醇 (sugiol) 為主要影響漂白性之因子 (Akimoto et al. 1980)，將此等物質抽出去除則漂白性及白度安定性有明顯的改善。柳杉醇在台灣杉抽出物中亦有相當量之存在，因此可推論為類似的情形。

紅柳桉及台灣杉氧鹼 - 臭氧漂白漿老化時間與 PC 價變化的關係，隨老化時間的增長，PC 價無論濕式及乾式劣化均有增大的傾向 (Fig. 3)。Figs. 4、5 為經二種抽出處理 (醇苯抽出及熱水抽出) 對 PC 價的影響，紅柳桉紙漿經熱水抽出後，PC 價之減少率無論乾式劣化或溼式劣化的結果均在 40-50% 左右，而醇苯抽出在乾式劣化條件下僅有 6-16% 的改善，而溼式劣化則

Table 3. Brightness after each stage of the O-X-Z-E-P bleaching sequence of 4 sulfate pulps

Species	<i>S. albidia</i>		<i>G. arborea</i>		<i>T. cryptomerioides</i>		<i>P. taiwanensis</i>	
	A ¹⁾	B ²⁾	A	B	A	B	A	B
O ₃ (%)	2.64	2.53	2.48	2.39	2.27	2.28	2.10	2.04
Blank	18.8	18.8	25.8	25.8	28.8	28.82	2.82	2.8
O	31.1	31.1	40.4	40.4	37.3	37.3	26.7	26.7
X	-	30.1	-	41.0	-	39.2	-	27.5
Z	54.3	60.4	6.66	71.1	70.6	70.7	71.4	73.3
E	53.5	58.2	63.4	67.8	73.9	73.3	70.8	72.6
P	75.3	78.3	82.0	85.9	79.3	80.9	83.7	84.8

¹⁾ Control.

²⁾ Xylanase, charge: 3 U/g, pH 5.0, 100 min.

Table 4. Pulp kappa numbers of the 4 species after O-X-E bleaching stages, respectively

Species	<i>S. albidia</i>		<i>G. arborea</i>		<i>T. cryptomerioides</i>		<i>P. taiwanensis</i>	
	A ¹⁾	B ²⁾	A	B	A	B	A	B
O ₃ (%)	2.64	2.53	2.48	2.39	2.27	2.28	2.10	2.04
O	9.68	9.68	10.96	10.96	9.37	9.37	11.12	11.12
X	-	8.10	-	8.90	-	8.29	-	10.14
Z	3.68	3.89	2.84	2.07	2.20	1.90	4.79	4.22

¹⁾ Control.

²⁾ Xylanase dosage: 3 U/g pulp, pH 5.0, room temp. for 100 min.

在 22-32% 左右。此等結果與相關之研究探討紅柳桉之漂白漿之回色影響因子結果相同，即醇苯抽出物僅對 PC 價有部份的影響，在相當部份之影響 PC 價原因物質在其高極性抽出成分中 (Su et al. 1997)。台灣杉 O-Z 紙漿無論經醇苯抽出處

理或熱水處理，二者對 PC 價的改善（在 40-50% 左右）亦有類似之結果。由上述結果顯示，熱水抽出物對 PC 價之變化扮演一相當重要之角色。

(二) 鹼萃處理對 O-Z 漂白漿回色之影響

臭氧漂白紙漿經鹼萃處理後可增加其白度及白度安定性 (Hosokawa et al. 1983a, b)，為探討難漂漿此一現象，以不同鹼的濃度 (0.5-10%) 萃取經氧鹼-臭氧處理的台灣杉及紅柳桉紙漿，

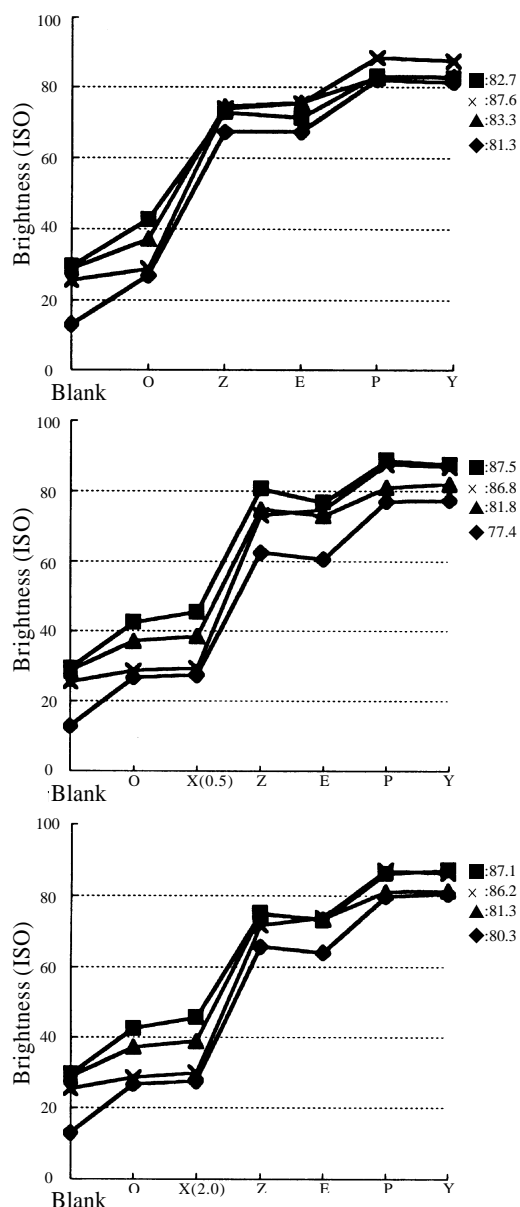


Fig. 1. Pulp brightness after each stage of the O-X-Z-E-P-Y bleaching sequence. ◆ : *S. albidia*; ■ : *G. arborea*; ▲ : *T. cryptomerioides*; × : *P. taiwanensis*.

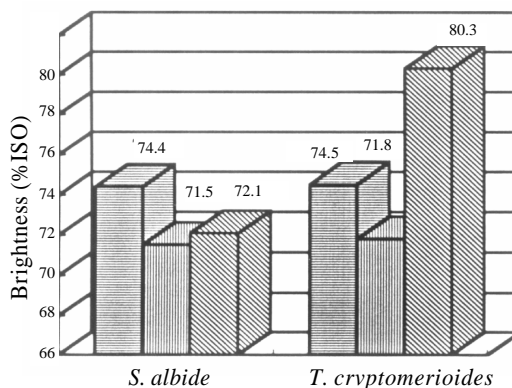


Fig. 2. Effects of various extractions on pulp brightness of O-Z-bleached pulps of *S. albidia* and *T. Cryptomerioides*. ■: blank; ▨: hot water extraction; ▩: alben extraction.

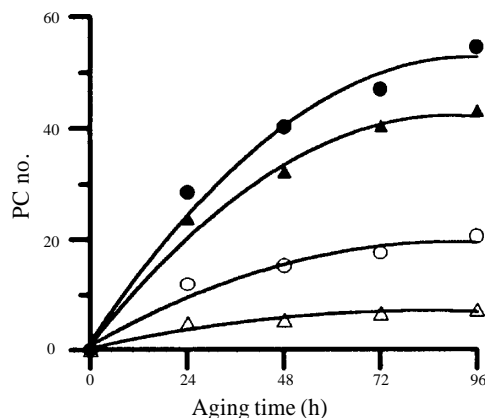


Fig. 3. Effects of aging time on pulp PC numbers of O-Z-bleached pulps of *S. albidia* and *T. cryptomerioides*. ○, ● : *S. albidia* (dry aging, wet aging); △, ▲ : *T. cryptomerioides* (dry aging, wet aging).

瞭解鹼萃取處理對紙漿白度及回色的影響。經不同鹼濃度萃取處理，白度有增高的趨勢，紙漿的白度均隨鹼的濃度增加而增加(Fig. 6)。臭氧漂白後其降解產物可經不同濃度鹼萃出而對白度有明顯的改善，所得紙漿經不同時間的加速劣化其 PC 價隨鹼濃度增加而下降，紅柳桉紙漿及台灣杉紙漿經鹼萃對白度的改善結果分別可提升白度 3-6.1% ISO 及 3.5-6.5% 如 (Figs. 7, 8)，同時亦顯示其漂白漿的白度安定性。無論紅柳桉及台灣杉紙漿在一般的乾式加速劣化條件下 (105°C, 24 h)，半漂白漿白度分別為 69.9% ISO 及 74.5% ISO，經 10% 的鹼萃處理後即使難漂漿的紅柳桉及台灣杉紙漿均較對照組有極佳的改善效果，尤其在 10% 的鹼萃時。漂白漿之 PC 價已能達相當低的範圍，分別為 1.60 及 0.75，如 Table 5。事實上整個漂白流程中臭氧漂白段 (Z)，接著是鹼萃取段 (E)，一般在此段的鹼用量為 2.5% 左右，此時二紙漿的乾式 PC 價為 3.5 及 1.2 左右；若在不影響最終漂白紙漿粘度及強度性質及漂白收率的前提下，在進行難漂漿的紅柳桉紙漿漂白時應可斟酌增高鹼萃段鹼之濃度至 3-5%，對 PC 價的控制應有相當好的結果。

(三) 鹼萃處理對漂白漿回色的影響

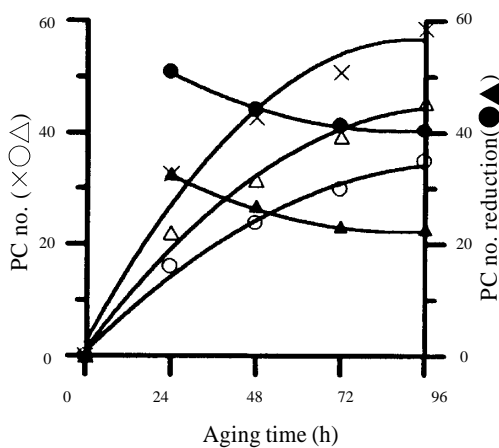


Fig. 4. Effects of extraction and aging time on PC number and PC number reduction of *S. albidia* kraft pulp. ×: control; ●, ○: hot water extraction; ▲, △: alben extraction.

臭氧漂白除了分解木質素外同時引起紙漿中多醣類的分解，導致 β 及 γ 纖維素的增多，即經臭氧漂白後銅價有明顯的增大，同時漂白漿的羧基增多的情形(Fig. 9)。銅價係以 100 g 絕乾紙漿或紙張還原硫酸銅後所得金屬氧化亞銅 (Cu_2O) 之克數，銅價可視為紙漿或紙張中所有還原性雜質，如氧化纖維素、水解纖維素、木質素及多醣類含量之指標。臭氧漂白後銅價的增高乃還原性羧基增多所導致，此等官能基為影響漂白漿回色重要之導因。紙漿回色的程度通常與銅價大小呈正相關。紅柳桉與台灣杉氧鹼-臭氧漂白漿經鹼萃取後，銅價隨鹼濃度之增加而降低，因而降低其回色，此結果與 Hosokawa 等人 (1976) 之研究結果有相同之傾向。紙漿中之羧基代表其離子交換能力，即在反應過程中吸收金屬陽離子之能力，是纖維素及半纖維素鏈結合之酸基，主要係由製漿及漂白過程中纖維素受氧化所生成。單獨羧基對回色的影響不大，但與羧基共存時則顯示有相當大的相乘效果 (Hosokawa et al. 1978)，經鹼萃後羧基亦有些微的減少。如 Table 6 及 Fig. 9 中 O-Z 段漂白漿再經鹼萃後紙漿的回色與銅價、羧基量的關係，不論紅柳桉及台灣杉樹種紙漿，在前段臭氧漂白處理後經鹼萃取後，PC 價很明顯

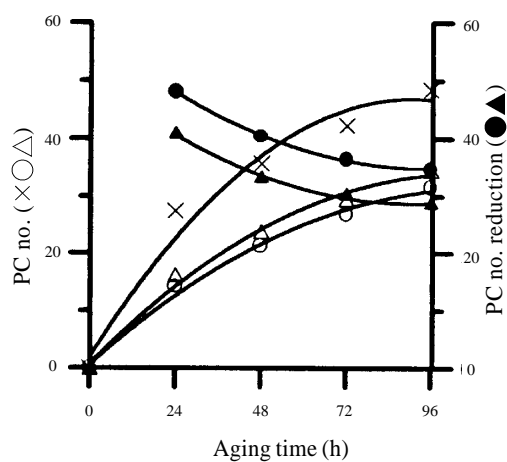


Fig. 5. Effects of extraction and aging time on pulp PC number and PC number reduction of *T. cryptomerioides* pulp. ×: control; ●, ○: hot water extraction; ▲, △: alben extraction.

的降低許多，尤其在 0.5% 鹼濃度更為明顯，且隨鹼萃濃度增高，PC 價亦隨之減少。另外以醇萃及熱水取代鹼萃，PC 價亦會隨之減少，但減少幅度並未如鹼萃來得強烈。銅價方面則以在鹼萃 5-10% 濃度有較明顯的減少現象，而醇萃及熱水萃取似乎對銅價增減效應較無相關性，另鹼萃、醇萃及熱水萃取對羧基亦無密切的關聯性，但紅柳桉紙漿經醇萃及熱水萃取，則會減少羧基量。

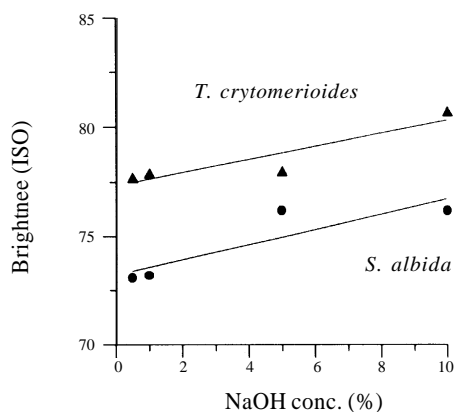


Fig. 6. Effects of alkaline extraction on pulp brightness of O-Z-bleached pulps of *S. albid* and *T. cryptomerioides*.

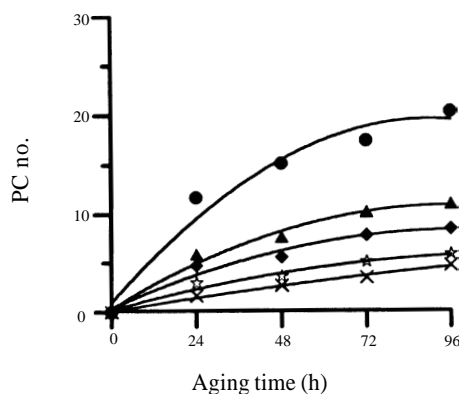


Fig. 7. Effects of alkaline extraction and aging time on pulp PC number of *S. albid* pulp (dry aging). ●: (control); ▲: 0.5% NaOH; ◆: 1% NaOH; ☆: 5% NaOH; ×: 10% NaOH.

臭氧漂白時會導致纖維素分子具有多數還原性基的產生，為了防止纖維素分子再受鹼的攻擊時，宜在鹼萃段內加入還原劑如硼氫化鈉 (NaBH_4) 等保護劑或在漂白完成後再進行還原處理以減少漂白收率、粘度損失及鹼萃所產生之黃變。O-Z 漂白漿之鹼抽出物中雖大部份可推論為半纖維素及纖維素的降解產物，抽出上述原因物質，明顯能改善漂白紙漿的白度安定性，但其影響回色之原因物質的鑑定有待進一步探討。

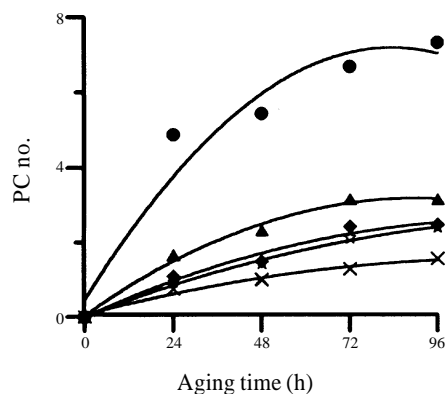


Fig. 8. Effects of alkaline extraction and aging time on pulp PC number of *T. cryptomerioides* sulfate pulp (dry aging) ●: (Blank); ▲: 0.5% NaOH; ◆: 1% NaOH; ☆: 5% NaOH; ×: 10% NaOH.

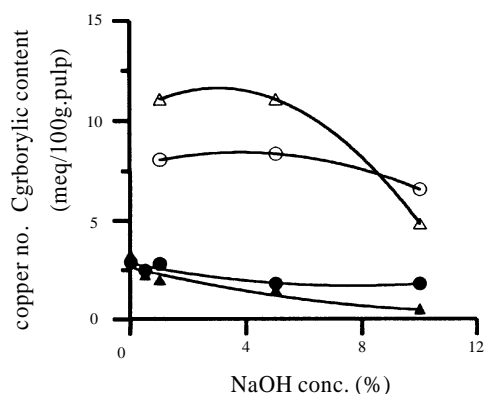


Fig. 9. Effects of NaOH concentration on copper number and carboxylic content of O-Z-bleached pulps of *S. albid* and *T. cryptomerioides*. ●, ○: *S. albid*; ▲, △: *T. cryptomerioides*.

Table 6. Effect of extractions (alkaline, alben, and hot water) on PC number, copper number, and carboxyl contents of the O-Z bleached sulfate pulps

Extraction.	<i>S. albidia</i>			<i>T. cryptomerioides</i>				
	PC no.	copper no.	carboxyl	PC no.	copper no.	carboxyl		
Blank	28.28 ¹⁾	(17.7) ²⁾	2.88	7.76	23.39 ¹⁾	(4.88) ²⁾	3.18	5.54
0.5% NaOH	18.68	(5.90)	2.47	7.88	9.49	(1.65)	2.15	6.81
1% NaOH	18.26	(4.77)	2.82	8.07	6.22	(1.08)	1.92	11.1
5% NaOH	13.21	(2.92)	1.80	8.37	5.03	(0.93)	1.40	11.1
10% NaOH	9.62	(1.60)	1.81	6.59	2.74	(0.75)	0.44	4.85
Alben	22.01	(2.93)	2.77	6.12	16.25	(2.82)	3.22	6.03
Hot water	15.99	(3.28)	0.94	5.85	14.25	(0.94)	3.42	6.50

¹⁾ PC no. of wet aging for 24 h.

²⁾ PC no. of dry aging for 24 h.

Table 7. Brightness of resulting pulps of the O-Z-HE-E-P-Y bleaching sequence on *S. albidia* sulfate pulp

	Hot extraction time (min)		
	30	180	control
Blank	14.8	14.8	14.8
O	30.6	30.63	0.6
Z	76.3	76.3	76.3
HE	73.7	71.1	—
E	73.8	72.8	73.1
P	86.9	86.3	84.8
Y	86.7	86.9	85.5
PC no. ¹⁾	1.89	1.73	2.03

¹⁾ PC no. of wet aging for 24 h.

三、TCF 漂白改善漂白流程

上節結果顯示熱水抽出及鹼抽出對臭氧漂白漿的白度及 PC 價有明顯的改善效果，因此在臭氧漂白段增設熱水處理段，以探討其對整個 TCF 漂白流程之漂白性及白度安定性。Table 7 為紅柳桉氧鹼 - 臭氧紙漿先經熱水萃取後再進行後續 E-P-Y 流程漂白，比原先 O-Z-E-P-Y 漂白序列，其最終白度可增加 1-1.5% ISO，且熱水萃取的時間 30 及 180 min，對白度安定性差異則較不明顯，由上述結果顯示 O-Z 漂白漿熱水抽出物對 PC 價之影響很大，但其原因是抽出前後官能基的變化及化學組成之差異，或是另有

其他因子影響有待進一步探討。若在 O-Z 漂白後進行熱水處理，即在 O-Z-E-P-Y 的流程中加入熱水抽出段(HE)成為 O-Z-HE-E-P-Y，則對難漂漿紅柳桉紙漿的漂白性及白度安定性應有相當程度的改善。

結 論

一、無氯漂白流程 O-Z-E-P-Y 對硫酸鹽紙漿可有效漂到理想的白度，但經臭氧處理其紙漿粘度損失甚多。在 O-X-Z-E-P-Y 漂白流程中，先行以酵素處理可改善紙漿粘度並且白度可增加 1-3% ISO。

二、難漂漿紅柳桉、台灣杉之氧鹼 - 臭氧漂白漿不論經乾、溼式加速劣化處理，PC 價均隨老化時數增加而增加，PC 價以溼式較乾式來得更為明顯。漂白漿經鹼萃處理可改善白度安定性，隨著萃取鹼濃度之增加，白度安定性改善的幅度亦增大。

三、紅柳桉、台灣杉氧鹼 - 臭氧漂白漿經冷鹼萃取後，銅價及羧基隨鹼濃度之增加有下降之傾向，顯示經處理後紙漿中較為活性之官能基減少，因而有較佳之漂白性及白度安定性。

四、氧鹼 - 臭氧漂白漿經過熱水、醇萃萃取，PC 價均有明顯的降低，依樹種不同有不同程度之降低。紅柳桉紙漿主要影響回色原因物質存

在於熱水萃取部分。台灣杉的熱水抽出物亦為重要影響因子，但醇苯抽出物則佔相當重要的角色。

五、將 O-Z-E-P-Y 之流程改為 O-Z-HE-E-P-Y 流程可改善難漂紙漿漂白性及白度安定性。

謝誌

本研究承行政院國家科學委員會 (NSC-85-2321-B054-002) 研究計畫經費補助，特予致謝。

引用文獻

Akimoto H, Sumimato M. 1980. Extractives from temperate wood species in pulping and papermaking Part I. Extractives decreasing the brightness of bleached sulphate pulp from sugi *Cryptomeria japonica*. Mokuzai Gakkaishi 26 (5):347-57. [in Japanese with English summary].

Grant R. 1995. Enzymes help to increase pulp paper production. Pulp and Paper Int. 8:26-7.

Hosokawa J, Kobayashi T, Kubo T, Kimura Y. 1976. Studies on colour reversion of ozone-bleached KP. Part I. Properties of ozone-bleached KP in colour reversion. Mokuzai Gakkaishi 22(12):683-5. [in Japanese with English summary].

Hosokawa J, Kobayashi T, Kubo T, Kimura Y. 1978. Studies on colour reversion of ozone-bleached KP. Part II. Functional groups of ozone-bleached KP. Mokuzai Gakkaishi 24(9): 638-42. [in Japanese with English summary].

Hosokawa J, Kobayashi T, Kubo T. 1983a. Studies on colour reversion of ozone-bleached KP. Part III. Comparison of ozone-bleached C-E-H-D-E-D bleached Kraft pulp. Mokuzai Gakkaishi 29(8):537-41. [in Japanese with English summary].

Hosokawa J, Kobayashi T, Kubo T. 1983b. Color reversion of ozone-bleached Kraft pulp Part IV. Extraction of ozone-bleached Kraft pulp. Mokuzai Gakkaishi 29(10):716-21. [in Japanese with English summary].

Hamilton J, Senior DJ. 1995. Bleaching of eucalypt Kraft pulps using xylanase. Paper

South Africa 4:10-4.

Ku YC, Chen HT, Chen ZT. 1987. Wood fiber characteristics and pulping experiment of fast-growing tree species (I)-*Trema orientalis*. *Albizia falcataria* and *Cunninghamia lanceolata*. Bull Taiwan For Res Inst 2(4):319-32.

Lascaris E, Mew L, Forbes L, Mainwaring D, Lonergan G. 1997. Drainage improvement of recycled fibre backwater following α -amylase bio-modification. Appita J 50(1):51-6.

Mcdonough T. 1995. Recent advances in bleached chemical pulp manufacturing technology. Part I. Extended delignification, oxygen delignification, enzyme application, and ECF and TCF bleaching. Tappi J 78(3):55-62.

Sarkar JM. 1997. Recycle paper mill trial using enzyme and polymer for upgrading recycled fibre. Appita J 50(1):57-60.

Su YC, Nien CN, Chen HT. 1997. Pulping potentials of tropical woods (Part II) Bleachability and brightness stability of Kraft pulps from shorea woods. Taiwan For Sci J 12 (1):81-93. [in Chinese with English summary].

Su YC, Yeh RY, Chen HT. 1999. Study on low-polluting bleaching sequence for sulfate pulps. Taiwan For Sci J 14(2):105-17. [in Chinese with English summary].

Su YC, Yeh RY, Chen HT. 2000. Study on the ozonal Chemical pulps. Submitted to Taiwan J For Sci. [in Chinese with English summary].

Suurnakki A, Kantelinen A, Buchert J, Viikari L. 1994. Enzyme-aided bleaching of industrial softwood Kraft pulps. Tappi J 77(11): 111-6.

Suurnakki A, Heijnesson A, Buchert J, Tenkanen M, Viikari L, Westermarck V. 1996. Location of xylanase and mannanase action in Kraft fibres. JPPS 22(3):78-83.

Wang J, Jiang ZH, Argyropoulos DS. 1997. Isolation and characterization of lignin extracted from softwood Kraft pulp after xylanase treatment. JPPS 23(2):47-51.