

# 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 杉 元 倫 子

木材組織からのリグニンの分解・除去過程は化学パルプの製造における脱リグニン反応に代表されるが、影響する因子が極めて多様であり、その詳細については不明の点も多い。そこで申請者は本研究で、脱リグニンとリグニン化学構造の不均質性との関係、およびラジカル反応が関与する場合におけるリグニン・フェノキシラジカルと分子状酸素との反応性に注目して、詳細に検討した。

第1章において既往の研究について明らかにしたのち、第2章においてはアルカリ脱リグニン過程におけるリグニン化学構造の不均質性の影響について述べている。近年改良されたオゾン分解法を用いて、試料中に残存するリグニンを単離することなく、そこに含まれる $\beta$ -O-4型構造の量および同構造の異性体であるエリスロ型・スレオ型の比(E/T比)を求め、残存リグニンの側鎖部分の性状を検討するとともに、芳香核部分に関してはニトロベンゼン酸化法を用いて分析した。その結果、脱リグニンの進行と共に残存リグニン中の $\beta$ -O-4型構造量のみならず、そのE/T比も減少したが、ニトロベンゼン酸化によるシリングアルデヒド・バニリン比(S/V比)は最終的に大きく増大した。磨砕リグニン(MWL)を同様の蒸解に供したところ、オゾン分解後に生成するエリスロン酸・スレオン酸の合計収量は激減したが、E/T比は反応初期に若干減少したものの、それ以降ほぼ一定の値を示した。S/V比も同様に反応初期に減少して以降は一定値を示し、総アルデヒド収量もほぼ同様の傾向を示した。以上の結果をもとに、①リグニン中には $\beta$ -O-4型構造のE/T比が異なった区分が不均質に存在し、反応性の大きな(エリスロ型のほうが反応性大)、または薬液の浸透等のトポロジカルな面で有利な位置にある、あるいは両条件を備えたリグニンが優先的に脱離するため、脱リグニンの進行とともにE/T比が徐々に低下する。②最終的にパルプ中に残存したリグニン中の $\beta$ -O-4型構造量が極めて低いことに示されるように、残存リグニン中の同構造は充分に開裂されており、E/T比が低いために速度論的理由で同構造が不十分にしか開裂せずにリグニンが残存した、という解釈は当てはまらない。③残存リグニンが上記の性状を有するのは、化学構造的にソーダ蒸解に抵抗性を有する区分が存在し、その区分の $\beta$ -O-4型構造が少なく、かつE/T比が低くS/V比が高いという性状を有するためであると結論した。

第3章では、亜塩素酸による脱リグニン過程におけるリグニン構造の不均質性の影響について、前章同様にオゾン分解法およびニトロベンゼン酸化法を用いて分析した。その結果、亜塩素酸酸化ではソーダ蒸解とは異なり、側鎖の立体構造とは無関係に脱リグニンが進行すること、脱リグニンに伴うS/V比の低下は元々この値の低い部分が残存したためであることを明らかにした。さらに(E+T)/(S+V)を指標とした検討から、亜塩素酸酸化処理では側鎖・芳香環両方で構造変化がほぼ同程度に進んでおり、一方、ソーダ蒸解では、側鎖の変化が芳香環の変化より著しいことを明らかにした。

第4章においては、亜塩素酸または過マンガン酸カリウム処理のリグニン酸化分解過程に対する分子状酸素の影響について、還元磨砕リグニンの亜塩素酸および過マンガン酸カリウムによる処理を、酸素圧下および窒素圧下で行い、 $\beta$ -O-4型構造の酸化分解に対する酸素の影響を指標として検討した。その結果、これらの処理に対する分子状酸素の明確な影響を確認することは出来なかった。

第5章においてはフェノキシラジカルと分子状酸素の反応性について、モデル化合物から一電子酸化剤を用いて生成させたフェノキシラジカルと分子状酸素との反応性を酸性、加圧酸素下で検討した。リグニン中に何らかの酸化剤により生じたフェノキシラジカルが、分子状酸素と反応するか否かは、酸素-アルカリ漂白過程のみならず、生分解過程、光黄色化反応等において想定されてきたものの、明確な確認はなされていない。ここではフェノキシラジカルと分子状酸素との反応によってリグニン分子中のメトキシル基から生成すると考えられるメタノールを定量することによって検討を進めたが、メタノールの生成量は酸素圧にかかわらず一定値を示し、分子状酸素とフェノキシラジカルとの反応は少なくとも本実験条件下では起らないことが明確に確認された。また、第6章ではリグニン分子中の末端位あるいは中間位等、異なる部位に存在する $\beta$ -O-4型構造のエリスロ・スレオ比の分別定量の試みについて論じている。

以上、本研究は脱リグニン反応において未解明のままに残されている主要な課題について、理論的解明を試みたもので、リグニン化学に新たな知見を加えるのみならず、パルプ製造における技術開発にも重要な知見を与えるものであり、学術上、応用上重要である。よって審査委員一同は本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。