

論文の内容の要旨

生物材料科学 専攻

平成13年度博士課程 進学

氏名 友田 生織
指導教官名 飯塚 堯介

論文題名 脱リグニン漂白試薬としてのアルカリ性過酸化水素の作用

紙パルプ産業は、大量の水・エネルギーを消費する非常に環境負荷の大きい産業である。とくに、従来の製紙業界では、塩素系漂白試薬を使うことでパルプの漂白を行っていたため、漂白過程でのダイオキシンやクロロホルムといった有害な有機塩素化合物の発生は免れなかった。しかし、近年の環境問題意識のめざましい高揚により、各産業が環境負荷の低減に取り組まざるを得なくなった。製紙業界も例外ではない。そこで、製紙業界は漂白行程を従来の塩素系漂白試薬を用いたものから、分子状塩素を使用しない ECF 漂白、さらには全く塩素系漂白試薬を使用しない TCF 漂白へと転換している。ECF・TCF 漂白では、塩素系漂白試薬の代わりに、酸素系漂白試薬として酸素・オゾンなどと並んで過酸化水素が用いられる。しかし、過酸化水素がどのようにリグニンを分解・除去するかという点については反応機構的に不明な点が多い。そこで本研究では、脱リグニン漂白試薬としてのアルカリ性過酸化水素の作用について検討を行った。

酸素系漂白試薬とリグニンとの反応性に大きく寄与する化学構造として、リグニン側鎖 α -カルボニル基が挙げられる。リグニン側鎖 α 位にカルボニル基が存在すると、リグニン芳香核への酸素・オゾンの反応性は低下するが、過酸化水素とリグニン側鎖の反応は促進されると考えられている。また、酸素漂白中にリグニン側鎖 α -カルボニル基量が増加することも示されている。このように、 α -カルボニル基は酸素系漂白における反応性を左右する非常に重要な構造であるが、パルプから残存リグニンを単離することなく、その量を求める方法は存在していなかった。残存リグニンを単離したのち α -カルボニル基量を定量する場合、カルボニル基の反応性が高い

ために、単離過程での変質が避けられないこと、また、単離したリグニンを決して残存リグニン全体を代表しないことなど問題が多い。そこで、本論文ではまず、パルプから残存リグニンを単離することなく簡便に α -カルボニル基量を定量する方法を提案した。この方法は α -カルボニル基の重水素化ホウ素ナトリウム還元による重水素ラベルとアルカリ性ニトロベンゼン酸化を用いたものである(Fig.1)。

重水素化ホウ素ナトリウム還元によって重水素ラベルをされたベンジルアルコール型構造のニトロベンゼン酸化では芳香族アルデヒドのフォルミル位に重水素が保持されたものが

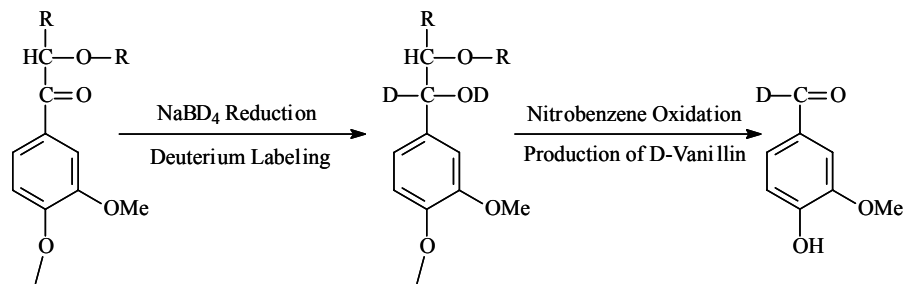


Fig.1 Determination method of α -carbonyl structure in solid lignin

得られる。このフォルミル位に重水素を保持した芳香族アルデヒド量と、重水素を保持していない芳香族アルデヒド量を比較することで、残存リグニン中の α -カルボニル基量を定量することができる。本法では、芳香族アルデヒド量の比較法として、GC-MS分析で得られるマススペクトルのピーク高さの比から検量線を用いて同位体比を求めることによった。しかし、通常のニトロベンゼン酸化の反応条件(2M NaOHaq, 170°C, 120min)で得られた芳香族アルデヒドでは、フォルミル位の重水素-水素交換(D-H交換)が生じており、重水素の保持率は極めて低率であった。例えば、重水素を側鎖 α 位に保持した Guaiacylglycerol β -guaiacyl ether(GGD)を用いて実験を行った場合、ニトロベンゼン酸化で得られたバニリンのフォルミル位に保持されていた重水素は約20%であった。そこで、芳香族アルデヒドのフォルミル位の重水素保持率を上げるべく、ニトロベンゼン酸化反応条件の検討を行った。その結果、反応時間を短くすること(120min \rightarrow 60min)、アルカリ濃度を低くすること(2M \rightarrow 0.5M)で若干の保持率改善が見られたが、GGDを用いた実験の結果、重水素の保持率は約40%にとどまった。そこで、D-H交換は求電子置換反応(Se2 Reaction)に基づくとの仮説のもとに、用いるアルカリのカウンターカチオンの種類を変えて、求電子置換反応を抑制することで、重水素の保持率の向上を試みた。その結果、水酸化リチウムをアルカリとして用いることで高い重水素保持率と定量の簡便性を両立することに成功した。GGDを用いた場合、改良されたニトロベンゼン酸化条件(0.5M LiOHaq, 170°C, 60min)で得られたバニリンのフォルミル位の重水素保持率は約70%まで上昇した。

この反応条件を用いたスキームを実際のリグニンサンプルに適用して α -カルボニル期の定量が可能かどうか確認するために、MWL (milled wood lignin) を用いて一連の実験を行った。まず DDQ 酸化によって α -カルボニル基量を増加させた DDQMWL を種々の条件でアルカリ過酸化水素処理に供し、 α -カルボニル基量を変化させた。次いでこの変化が本定量法にて追跡可能かどうかを検証した。その結果(Fig.2)、イオン化した過酸化水素が積極的に α -カルボニル基を攻撃していることが示されたが、このことはカルボニル基と過酸化水素の反応の有機化学的な既往の知見に合致している。

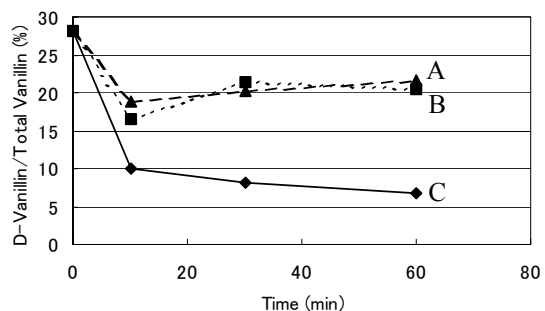


Fig.2 Ratio of D-vanillin to total vanillin produced by nitrobenzene oxidation of cedar DDQMWL

Treatment condition

A: pH13 alkali without H_2O_2

B: pH10 alkali with H_2O_2

C: pH13 alkali with H_2O_2

よって、この方法が実際のリグニンに対しても適用可能であると判断した。

次に、本定量法の利点をもっとも生かされる固体資料に対する適用として、酸素漂白クラフトパルプ(NOKP)の、アルカリ過酸化水素処理時における α -カルボニル基量の変化を追跡した (Fig.3)。その結果、イオン化した過酸化水素が存在する場合、パルプ残存リグニン中の α -カルボニル基量が減少すること

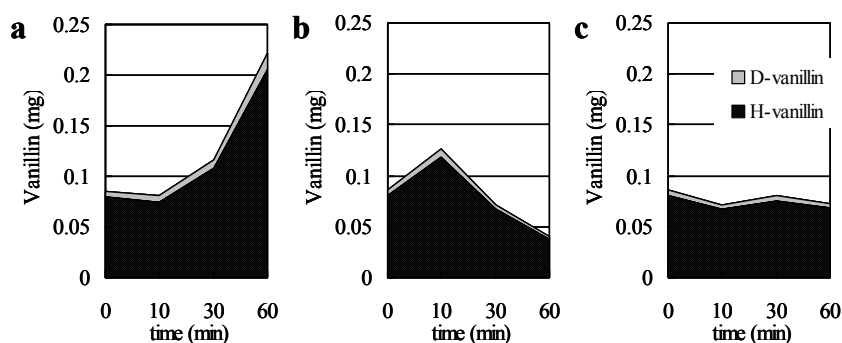


Fig.3 Yield of D-vanillin and H-vanillin produced by nitrobenzene oxidation of NOKP

a: pH13 without hydrogen peroxide
 b: pH13 with hydrogen peroxide
 c: pH10 with hydrogen peroxide

が示され(Fig.3b)、この方法が固体資料にも適用可能であると判断された。また、過酸化水素を加えずにアルカリ処理を行うと、NOKP のニトロベンゼン酸化によるバニリン収量が、未処理のNOKP に比べて大幅に増加することがわかった (Fig.3a)。NOKP がそれまでに蒸解・酸素漂白過程で受けたアルカリ処理より温和な条件でパルプ残存リグニンの構造が大きく変化したことを示しており、温和なアルカリ処理におけるリグニンの化学について検討を要することを示している。また、NOKP の温和なアルカリ処理によるバニリン収量の増加が過酸化水素を添加することによって抑制される (Fig.3b, c)ことは、過酸化水素の“隠れた役割”として注目された。

NOKP のアルカリ性過酸化水素処理による残存リグニンの量の変化をカップー価によって追跡した。処理過程でパルプから除去されるリグニン量についても、処理液の過マンガン酸カリウム消費量に基づいて推定した。その結果、①過酸化水素が存在しないアルカリ処理では pH が高い場合過マンガン酸カリウム消費物の新たな生成と、過マンガン酸カリウム消費物のパルプからの部分的な除去という 2つの現象が見られる(Fig.4a)、②過酸化水素はイオン化の如何に関わらずパルプのカップー価を下げる能力を持つが、その能力はイオン化した過酸化水素の方が大きい (Fig4b, 4c)、③過酸化水素は、(i)過マンガン酸カリウム消費物の破壊、(ii)過マンガン酸カリウム消費物の新たな生成の抑制、(iii)過マンガン酸カリウム消費物のパルプへの再吸着の防止 (Fig4c, 4d)という 3つの作用を通じてパルプのカップー価を下げる、④高 pH では(ii)(iii)の作用が顕著であり低 pH では(i)が顕著である、以上のことが示唆された。

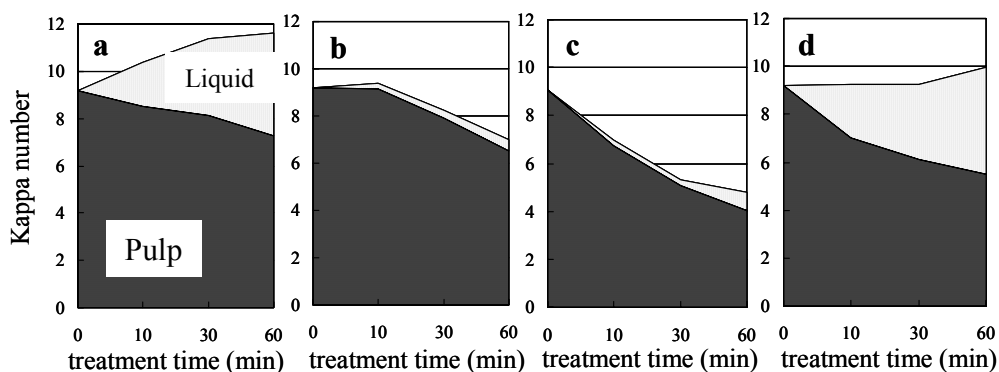


Fig.4 Increase and decrease of kappa number of NOKP and reaction liquor treated by hydrogen peroxide
 Data points are 0, 10, 30, 60 min, reaction temperature 90°C,
 other reaction condition a: pH13 without H₂O₂, b: pH10 with H₂O₂, c: pH11 with H₂O₂, d: pH13 with H₂O₂

ここで示唆された(iii)の作用が、リグニンの重合の防止によるのであれば、アルカリ処理による重合でリグニンの分子量は増加し、過酸化水素の添加によって分子量増加の抑制が見られるはずである。そこで、アルカリ単独で処理した MWL とアルカリ過酸化水素処理した MWL との分子量分布の差をゲル濾過によって比較した結果、前者の方が分子量分布が高分子側にシフトしていることが認められた。

アルカリ性下でのリグニンの重合反応として、キノンメチドα位への反応が考えられる。また、それを競合的に抑制する過酸化水素の反応として、hydroperoxy anion の付加とそれに引き続く dakin like 反応を考慮することができる(Fig.5)。その場合、アルカリ過酸化水素処理に供したリグニンと過酸化水素無しでアルカリ

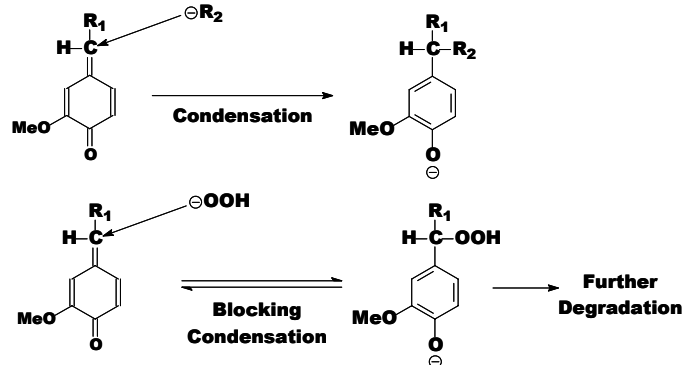


Fig.5 Reaction of quinonemethide under alkali hydrogen peroxide

処理をしたリグニンでは、処理後のリグニンの側鎖に違いが生じると考えられる。そこで、種々の条件下でアルカリ過酸化水素処理をした MWL に対して、オゾン分解法を用いてリグニンの側鎖構造の分析を行った(Fig.6)。その結果、hydroperoxy anion の存在した場合の方がアルカリ単独処理の場合より、オゾン分解後のエリスロン酸・スレオン酸の合計収量が多くなっており、イオン化した過酸化水素はリグニン側鎖構造の保護機能を有し、重合を防止し得ることが示唆されるとともに、リグニンの分解に大きな寄与がないことが示された。一方、過酸化水素から活性酸素種の発生する条件下で処理された MWL からのオゾン分解生成物（エリスロン酸・スレオン酸）の合計収量は、アルカリ単独処理と比べても小さくなっており、過酸化水素から発生する活性酸素種がリグニン分解に積極的に関わることが示された。

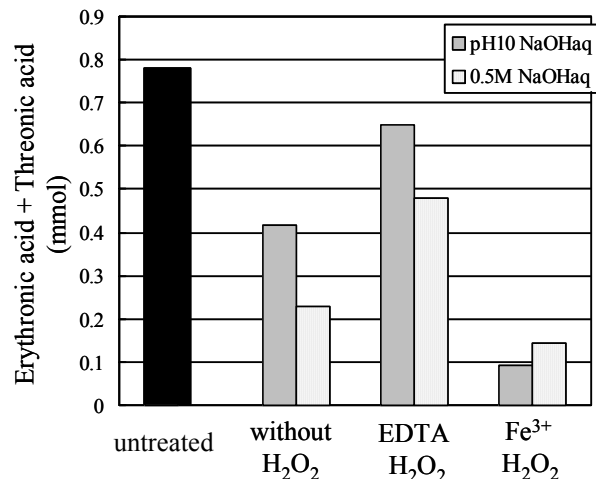


Fig. 6 Total amount of erythronic acid and threonic acid after ozone treatment to hydrogen peroxide treatment MWL