

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 友田 生織

論文題目 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を免れ得なかった。しかし、当該産業の今後の発展のためには、産業の環境負荷の抜本的な低減を図ることが不可欠である。そのような観点から、紙パルプ産業では漂白工程を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 および TCF 漂白では、漂白試薬として二酸化塩素、酸素およびオゾンとともに、過酸化水素が用いられる。しかし、過酸化水素がどのような反応機構によって、リグニンの分解、除去に寄与するかについては不明な点が多い。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機構について詳細な検討を行った。

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  $\alpha$ -カルボニル基が挙げられる。リグニン側鎖  $\alpha$  位にカルボニル基が存在することによって、リグニン芳香核への酸素および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との反応は逆に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  $\alpha$ -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、 $\alpha$ -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これまで存在していない。残存リグニンを単離したのち  $\alpha$ -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、単離したリグニンは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  $\alpha$ -カルボニル基量を定量する方法を提案した。

この方法は $\alpha$ -カルボニル基の重水素化ホウ素ナトリウム還元による側鎖 $\alpha$ -位の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。これによって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得られるが、この量と重水素を保持していない芳香族アルデヒド量とを比較することで、残存リグニン中の $\alpha$ -カルボニル基量を定量することができる。定量は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、通常の反応条件(2M NaOHaq, 170°C, 120min)でのニトロベンゼン酸化においては、フォルミル位の重水素-水素交換(D-H交換)が顕著であり、この方法による $\alpha$ -カルボニル基の定量値は信頼性に問題があった。重水素の保持率を高めるために反応条件を種々検討した結果、アルカリを水酸化リチウムに変えるとともに、濃度を下げた反応条件((0.5M LiOHaq, 170°C, 60min)において、重水素保持率が約70%となり、本法による $\alpha$ -カルボニル基の定量が可能であると判断した。さらに、DDQ酸化によって $\alpha$ -カルボニル基量を増加させたDDQ・MWLを試料として、本法によりリグニン中の $\alpha$ -カルボニル基の推移を把握することが可能であることを確認した。

次いで、実際のパルプ試料中の残存リグニンに含まれる $\alpha$ -カルボニル基の定量の可能性について検討した。酸素漂白クラフトパルプ(NOKP)のアルカリ性過酸化水素処理時における $\alpha$ -カルボニル基量の変化を追跡した結果、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 $\alpha$ -カルボニル基量が減少することが示され、この方法が固体試料にも適用可能であると判断された。また、過酸化水素無添加でのアルカリ処理によって、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。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と比較して、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、上述のように逆に減少することは、過酸化水素の“隠れた役割”として注目される。

NOKPのアルカリ性過酸化水素処理による残存リグニン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。その結果明らかとなったことは、以下のように要約される。①過酸化水素無添加でのアルカリ処理では、pHが高い場合過マンガン酸カリウム消費性の物質の新たな生成と、過マンガン酸カリウム消費性物質のパルプからの部分的な除去という2つの現象が認められた。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。③過酸化水素は、(i)過マンガン酸カリウム消費性物質生成の抑制、(ii)同物質の分解、(iii)パルプへの再吸着の防止、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。

アルカリ性過酸化水素処理におけるパルプ残存リグニンの構造変化を、MWLを試料とし、オゾン分解反応による側鎖由来の分解性生物であるエリスロン酸、スレオン酸の収量から検討したところ、イオン化した過酸化水素の存在によって収量が増加することが確認された。このことは過酸化水素のイオン化によって生成するヒドロパ-オキシアニオンのキノンメチドへの反応によって、キノンメチド構造を基点としたリグニンの縮合が抑制されることを示しており、パルプ試料で認められた現象と符号する結果であるといえる。

以上、要するに本論文は非塩素系パルプ漂白の進展の中で重要性を増しているアルカリ性過酸化水素漂白における過酸化水素の反応について詳細に検討したものであり、基礎的にも、応用上も極めて重要な内容を含んでいる。よって、審査委員一同は本論文が博士(農学)に相当すると判断した。