

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 矢田 実

論文題目

Spectroscopic studies on successive degradation process of kraft lignin
under the condition of oxygen delignification
(酸素脱リグニン条件下におけるクラフトリグニンの分解挙動に関する分光学的解析)

1 緒言

化学パルプの漂白法において、分子状酸素を用いた酸素脱リグニンはコスト的にも、また環境に対する負荷の観点からも明らかに中核的技術であり、現在、ほとんどの漂白パルプ製造工場においてクラフト蒸解の次工程として採用されている。

酸素脱リグニンは効果的な工程ではあるが、ここでの脱リグニンは50%程度に留まり、それ以上の脱リグニンはセルロースの劣化ために困難であるとされている。したがって、パルプ強度を保ちつつ、さらに脱リグニンを進めることができれば、続く漂白工程の負荷の低減につながり、極めて有益であるといえる。このような酸素脱リグニン工程の技術開発には、この工程におけるリグニン構造の変化と脱リグニンとの関連について明らかにすることが不可欠であるといえる。

2. アルカリ性酸素処理によるリグニン分解過程の各種スペクトルによる解析

本研究では酸素脱リグニン過程において、どのようなリグニン化学構造の変化がどのようにもたらされるのかを明らかにすることを目的とし、クラフトリグニンのアルカリ性酸素処理（酸素脱リグニンに準じた反応条件）による構造変化を、各種スペクトルの経時変化として観測した。アルカリ性酸素処理は、分子状酸素のみならず副次的に生成する様々な活性酸素種がかかわる複雑な反応系であり、また、リグニン化学構造の複雑さのために、

個々の酸素種によるリグニンの構造変化を個別に議論することは困難である。そこで本研究では、酸素種群の生成・消滅の議論を避け、リグニン化学構造の経時変化を代表する関数（時間変化関数）を導出し、それに基づいてリグニン化学構造の変化を議論するという方法により、反応系の全体をとらえることを試みている。

時間変化関数の導出には紫外・可視吸収スペクトルを使用し、スペクトル全波長領域での経時変化を満たす関数の探索、最適化、およびフィッティングの結果、アルカリ性酸素処理に伴う紫外・可視スペクトルの経時変化が次式で表現されることを明らかにしている。

$$[t \text{ 分における波長 } \lambda \text{ nm での吸光度}] = A_1(\lambda) \cdot F_1(t) + A_2(\lambda) \cdot F_2(t) + A_3(\lambda)$$

ここで時間変化関数は $F_1(t \text{ (分)}) = 1 - (1 + (t/182))^{-1}$ 、 $F_2(t \text{ (分)}) = 1 - (1 + (t/473))^{-1}$ として定義された。この式は、 $A_1(\lambda)$ というスペクトルパターンが比較的“速い変化”（182分で半分が進行）に従って、パターン $A_2(\lambda)$ が“遅い変化”（473分で半分が進行）に従って増減することを示している。また、 $A_3(\lambda)$ は未反応のクラフトリグニンのスペクトルを表現している。時間変化関数は¹H-NMRから得られた芳香核および不飽和プロトンの合計量、イオン化示差スペクトルの 300 nm での吸光度差（pH11.5 - 5.5）およびメトキシル基量のそれぞれの経時変化に対しても同様に適用されることを明らかにしており、その結果から、酸素処理の“速い変化”では、非共役型フェノールの環開裂によるムコン酸型構造の生成、および *o*-キノンの生成反応が考えられるとした。

3. 赤外スペクトル変化に対する時間変化関数の適用

赤外スペクトルを水溶液試料について ATR 法によって測定するとともに、酸素処理によるその経時変化にも同様の時間変化関数が極めて良好に適用できることを明らかにしている。また、その解析結果が他の分析法に基づく結果と符合することを確認している。

“速い変化”として紫外・可視スペクトルの 350 nm 付近の吸収帯の増加が観測されたが、これはムコン酸型構造の生成では説明できず、赤外スペクトルを含む各種のスペクトルの解析から -カルボニル型フェノールの生成がこれに相当すると考察した。-カルボニル型フェノールはバニリンに代表されるように、酸素処理に対し高い抵抗性を示すと考えられ、その生成はその後の酸素処理による脱リグニンの阻害要因になり得るといえる。また、クラフトリグニン中におけるその起源構造としては、エノールエーテル型や *o*-, *p*-スチルベン型構造の可能性を指摘している。

以上、本研究は、パルプの酸素処理過程においては、分子状酸素とスーパーオキシドアニオンラジカルとの一連の反応により、脱リグニンの観点から好ましい反応と、好ましくない反応の両者が同時に起こることを示すとともに、それらの個々の反応についても考察を展開している。これらの成果は、酸素脱リグニン工程の改善に極めて有益であるばかりでなく、リグニン化学に対する貴重な基礎的知見を提供するものである。よって、審査委員一同は、本申請者が博士（農学）に相応しいと認めた。