

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 田中 潤治

---

クラフトパルプ工場においてパルプを効率的に製造するために、キノン化合物の蒸解助剤としての添加や、修正クラフト蒸解が多く導入されている。現在、クラフトパルプ工場に用いられているキノン化合物として、水溶性の DDA (1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセン) と非水溶性の AQ (9,10-アントラキノン) が挙げられる。本研究では、修正クラフト蒸解におけるキノン化合物の可能性を明らかにし、適切な蒸解法を見いだすことを第一の目的とした。さらに、キノン化合物の効果発現機構として提案されてきた触媒的な酸化還元サイクルを実証的に再検討することを第二の目的とした。

第一の検討として、修正クラフト蒸解に対応した研究用木材蒸解装置を用いて修正クラフト蒸解を行い、パルプ収率を効果的に向上させるためのキノン化合物添加方法を比較した。その結果、キノン化合物を蒸解開始時に一括して添加する場合の方が、分割添加する場合よりもパルプ収率が高いことが確認された。

これを検証するため、第二の検討ではキノン添加クラフト蒸解を行い、蒸解釜内チップおよび黒液を3つのフラクションに分け、蒸解過程におけるキノン化合物の分布を調べた。その結果、蒸解初期において、蒸解の進行に伴うキノン化合物の大幅な減少が見られたが、チップ外の黒液に存在していた部分に比べて、チップ内部に存在していた部分の減少は小さかった。3種類のキノン化合物を用いて比較を行ったところ、蒸解初期において水溶性のキノン化合物は十分に洗浄した後クロロホルムで抽出して採取した部分への分布が多かった。したがって、蒸解途中で添加したキノン化合物は蒸解開始時に添加したものに比べて、チップ内部に浸透する割合は少なかった。

以上の結果より、キノン添加クラフト蒸解では、蒸解開始時にできるだけ多くのキノン化合物をチップ内部に浸透させるのが有効と考えられたため、第三の検討として、蒸解を行う前にキノン化合物の浸透処理の導入を試みた。まず、蒸解と同じ液比を用いる条件で浸透処理を行ったところ、効果はあまり見られなかった。次に、浸透液中のキノン化合物濃度を高めるために、蒸解よりも低い液比を用いる条件で浸透処理を行ったところ、カップ一価の低減およびパルプ収率の向上が認められた。この結果より、蒸解開始時における、原料チップ内のキノン化合物濃度を高めることで効果が向上することを実証した。

第四の検討として、第二の検討で行った蒸解の進展に伴うキノン化合物の分布の変化を、酸化型(キノン)および還元型(ヒドロキノン)に分けて調べることを試みた。その結果、蒸解初期には還元型のキノン化合物が多く検出された。その後、蒸解の進展に伴い、酸化型のキノン化合物が多く検出されるようになった。この結果から、蒸解の全過程にわたってキノン化合物の酸化還元サイクルが効率的に機能しているわけではないことが明らかになった。

そこで、キノン化合物の酸化還元サイクルの機能を向上させるために、第五の検討として、蒸解中期以降に還元剤を用いる実験を行った。リグニンモデル化合物を用いたキノン添加クラフト蒸解では、デンプンの添加によってモデル化合物の $\beta$ -0-4結合の開裂が促進されていることが認められた。しかし、ユーカリ材を用いたキノン添加

修正クラフト蒸解では、デンプンおよびヘミセルロースの添加による効果は見られなかった。

一方、蒸解初期における多糖類の還元性末端の酸化安定化に関する検討も行った。まず、あらかじめ還元性末端を安定化（還元安定化）したセルロースを用いてモデル蒸解では、セルロース回収率が約 17%向上したのに対して、キノン化合物を添加した場合は 0.25%の添加率であっても回収率の向上は約 2.5~4.5%であった。したがって、多糖類にもともと存在している還元性末端を安定化させることが、パルプ収率の向上に大きく寄与することが示された。したがって、キノン化合物の酸化還元サイクルは、蒸解途中においてその機能を向上させるよりも、蒸解開始時においてその機能を向上させる方が効率的であることを示した。

このように本研究では、蒸解助剤を用いた効率的な脱リグニン法を開発する上での方向性を明確に示すことができた。その結果は既存の化学パルプ製造工程の改良・効率化に寄与するだけでなく、イオウを用いないパルプ化法の開発と言う抜本的な技術革新への道を示したものと高く評価できる。また、この成果は今後バイオマスの化学的利用を図る上でも貴重な示唆に富んだものである。従って、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。