

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 河江 綾乃

元来紙を構成する要素には時間と共に着色するものが多い。例えば、リグニン、ヘミセルロース、金属イオン、ロジンやデンプン、酸化されたセルロース、ヘミセルロース中の酸性糖が褪色の要因となる。塩素が主体であった従来の漂白方法では、漂白シーケンスと漂白条件の最適化によって、褪色は問題とならないレベルに抑えられていた。しかし、1990年代に環境負荷の軽減を目的として、多段漂白工程の無塩素化が進められると、それに伴いパルプの褪色問題が顕在化するようになった。

褪色を抑えるためには、主要因物質と主要因物質が着色する機構を把握することが重要である。2002年頃から、パルプ中のキシラン側鎖として残存するヘキセンウロン酸(HexA)を除去すると白色度が安定することがより明確となり、褪色の主要因がHexAであることが共通の認識となってきた。HexAは蒸解過程でキシラン側鎖の4-O-メチルグルクロン酸残基からメタノールが脱離して生成する。酸や求電子性の酸化剤によって分解、除去することができるので、現在、多段漂白工程における酸処理や、高温二酸化塩素処理、オゾン高添加処理等の方法が褪色抑制法として定着しているが、これらの処理は、セルロースの損傷を避けられないため、パルプ収率やパルプ強度の低下、および叩解性の悪化が問題となっている。

本研究では、白色度 86 ISO%程度の広葉樹クラフトパルプについて、クラフトパルプ製造工程におけるHexAの挙動を定量的に明らかにすると共に、HexAによる褪色機構についても明らかにすることを第一の目的とした。次いで、多段漂白工程のみでHexAを除去するこれまでの対処法とは異なり、蒸解工程を含めたクラフトパルプ製造工程全体を通してHexAを低減する方法と、薬品を紙に添加することによって褪色を抑制する方法を見出すことを第二の目的とした。

まず、第二編において、ヘキセンウロン酸含有量の蒸解・漂白過程における変化を定量的に追跡した。蒸解工程では、温度、アルカリ添加率、時間を変更しても蒸解によって製造された広葉樹未晒クラフトパルプ(LUKP)のカッパー価(リグニン含有量の指標)が同一ならば、HexA含有量は同じレベルであること、そして、HexA含有量はカッパー価に対して極大を持つ可能性が示唆された。蒸解後の酸素脱リグニン工程ではHexA量は低減しないが、それに引き続くD-ECF漂白法においては、HexAの除去量とリグニンの除去量の比率がおおよそ1:3と言う値を保ってHexAが除去される事を明らかにした。したがって、この値よりもHexA/リグニン量比が小さくなるように蒸解工程において脱リグニンを調節すれば、D-ECF工程でHexAが効果的に除去されると考えた。具体的

には、蒸解工程における脱リグニン目標値を通常よりもやや高めに設定することによって、この事が達成されることを明らかにし、蒸解・漂白工程をトータルに管理する事による HexA の除去法として提案した。

続いて、第三編では、HexA によるパルプの褪色機構を追及した。パルプ中に残存する HexA が酸によって分解し、フラン-2-カルボン酸 (FA) と 5-ホルミル-2-フランカルボン酸 (FFA) を生成し、FA とパルプ中の Fe(III) による呈色と、FFA によるその後の反応が褪色に大きく影響を及ぼすことが示唆された。FFA の反応相手として、グルクロン酸 (GlcA)、ガラクトuron酸 (GalA) などの酸性糖が影響する可能性があり、GlcA と FFA の相互作用が特に大きく、これらの反応が褪色に対して重要であると考えられた。

FFA の反応性に関する知見が得られたので、第四編では、FFA と反応はするが呈色しない化合物を探索し、これを褪色抑制剤として用いる試みを行った。さまざまな化合物を試みた結果、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、琥珀酸、グルコン酸、マロン酸、イタコン酸のような低分子カルボン酸類、または、PAA のような高分子のポリカルボン酸や、クエン酸ナトリウムのようなカルボン酸塩を添加した場合、褪色抑制効果がある事が分かった。この結果に基づき、これら褪色抑制効果が認められた薬品を、さまざまな方法で紙に添加する方法を試した結果、ポリカルボン酸を紙に外添することによって、パルプ中に HexA を残したまま褪色を抑えられることを明らかにした。

このように本研究では、環境に配慮した新しいパルプ製造工程を採用したために顕在化してきたパルプの褪色問題について、基礎的な研究にとどまらず実践的な解決法を提案したものであるとして高く評価できる。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。