

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 石 岩

化学パルプ化工程において、木材の主要な構成物のうちセルロースはパルプとして取り出されさまざまな形で有効利用されている。リグニンは燃料として用いられる。しかし、ヘミセルロースは、化学パルプ化の過程でさまざまな構造を持つ分解物に変換されてしまい、有効な利用法は確立されていない。木材の 25% から 30% ほどを占めるヘミセルロースの有効利用を図るために、化学パルプ化工程の前に、前加水分解として弱い酸処理を行い、ヘミセルロースを加水分解し単糖として回収するプロセスを検討した。

第 1 章では、木材を構成する主要成分についての知見、木質バイオマスの化学的利用の現状などを総括し、ヘミセルロースの利用を可能にする新しいバイオリファイナリー法としての、亜硫酸を用いた前加水分解化学パルプ化法についての提案を行った。

第 2 章（ラジアタパイン材の希酸処理）では、木材を構成する多糖類（ヘミセルロース・セルロース）が、前加水分解としての希酸処理に対してどのように挙動するかを詳しく解析した。酸としては、塩酸、硫酸、亜硫酸を用いた。亜硫酸は、他の二つの酸に比べて弱酸であるが、木材ヘミセルロースの加水分解は他の酸同様に進行し、単糖の収率も同レベルであった。重要なことは、セルロースの加水分解は効果的に抑えられていることであった。この事は、前加水分解を行っても、後段の化学パルプ化におけるパルプ収率にあまり影響しないことを示唆する。

第 3 章（希酸処理における単糖の分解）においては、希酸処理過程における、単糖の過分解について速度論的に詳しく解析した。単糖の収率は、グリコシド結合の加水分解の効率のみによって決まるのではなく、生成した単糖の過分解によるロスにも大きく影響される。この点は、酵素を用いた多糖類の加水分解と比較して、酸を用いた場合のもっとも大きな弱点の一つである。木材細胞壁に通常見出されるヘミセルロースを構成する単糖である、グルコース、キシロース、マンノース、ガラクトース、アラビノースを塩酸、硫酸、亜硫酸の 3 種の酸を用いてさまざまな条件下で処理し、それぞれの単糖の分解挙動を、酸濃度と基質（単糖）濃度に依存する二次反応として解析した結果、亜硫酸を用いた場合は、明らかに単糖の過分解が遅いことを見出した。このことの主要な理由は亜硫酸が他の二つの酸に比べて弱い酸であることによるが、同時に、亜硫酸には単糖を過分解から保護する機能があるのではないかと考えられた。そこで、硫酸を用いた単糖の処理において亜硫酸を加え、単糖の過分解挙動を亜硫酸を加えていない時と比較した。その結果、亜硫酸の添加によって、明らかに単糖

の分解が抑えられることを見出した。この保護効果は、単糖のカルボニル基が亜硫酸と付加物を作ることによって、カルボニル基を起点とする過分解反応が抑えられたためである、と推定した。

第4章においては、前加水分解と、それに引き続く化学パルプ化のコンビネーションについて検討した。前加水分解化学パルプ化法においては、前加水分解時において単糖を高収率で得ることのみが目的ではなく、後段の化学パルプ化において脱リグニンを効果的に行い、セルロース純度の高いパルプを高収率で得ることも重要な目的である。前加水分解の条件を様々に変えて、ある一定範囲のリグニン含有率と多糖類の構成比を有する前加水分解残渣が、塩酸、硫酸、亜硫酸の3つの酸を用いて、ほぼ同じ程度の収量で得られるようにした。これらの前加水分解残渣を、後段の化学パルプ化として、硫化度を様々に変えたクラフトパルプ化に供した。その結果、塩酸と硫酸を用いた前加水分解の場合には、後段の化学パルプ化条件を大きく変えても、脱リグニンの進行が困難であることが分かった。一方、亜硫酸を用いた場合には、イオウをまったく含まない（硫化度ゼロ）単純なアルカリパルプ化によって脱リグニンが効率的に進行することが分かった。興味深いことに、硫化度をあげた場合（クラフトパルプ化法）では、脱リグニンの進行が抑制された。結論として、亜硫酸を用いた前加水分解と単純アルカリパルプ化の組合せによりラジアタパイン材を前加水分解化学パルプ化に供すると、ヘミセルロースの85%が単糖として回収され、収率42%でセルロース純度の高い（92%）パルプが得られることを見出した。

このように本研究では、単糖の酸における安定性等の基礎的研究を重ねた上で、現存する化学パルプ化法では有効利用されていないヘミセルロースの有効利用と、化学パルプ生産とを両立させ得る手法として、亜硫酸を用いた前加水分解化学パルプ化法を提案しており、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。