

氏名(本籍)	鈴木 聡 (東京都)
学位の種類	博士(農学)
学位記番号	博甲第1,475号
学位授与年月日	平成8年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	農学研究科
学位論文題目	熱分解ガスクロマトグラフィーによる木材パルプ中リグニンの構造変化に関する研究
主査	筑波大学教授 農学博士 山口 彰
副査	筑波大学教授 農学博士 富田 文一郎
副査	筑波大学教授 農学博士 黒田 健一
副査	筑波大学助教授 農学博士 小澤 哲夫

論文の要旨

本研究は従来合成高分子物質の化学構造解析に適用されている熱分解ガスクロマトグラフィーを天然高分子物質であるリグニンを応用し、木材の腐朽、木材のパルプ化処理、機械パルプ中のリグニンの構造変化等を解析する事を目的としている。

リグニンは植物細胞壁中において必ずセルロース、ヘミセルロースなどの多糖類に伴って存在し、フェニルプロパン体を構成単位として三次元網状に結合した高分子物質である。構成単位間の結合にはエーテル結合(非縮合型)と炭素-炭素間の直接結合(縮合型)があり、化学的分解は非縮合型の占める割合が高いほど容易になる。熱分解におけるリグニンの反応は複雑であるが、非縮合型部分から側鎖が変化した単量体が得られる事が知られている。多糖類とリグニンを成分とする木材を熱分解し、熱分解装置と直結したガスクロマトグラフで生成物を分析すると、それぞれの成分の分解物による多数のピークが測定されるが、リグニン由来の分解生成物は、合成基準物質のGC分析により得られた保持時間及び絶対検量線のデータにより、定性、定量分析が可能になっている。針葉樹材からはグアイアコール(G1)、4-メチルグアイアコール(G2)、4-ビニルグアイアコール(G3)、バニリン(G4)、*trans*-イソオイゲノール(G5)、ジヒドロコニフェリルアルコール(G6)、コニフェリルアルデヒド(G7)、*trans*-コニフェリルアルコール(G8)が、広葉樹材からはG1~G8ならびにそれに対応するシリングル型化合物S1~S8が得られる。

健全材と腐朽材を分析し、腐朽によるリグニンの変化がどのように分析結果に影響するか調べた。針葉樹のスギでは腐朽の進行に伴ってリグニン量に対するリグニン由来熱分解生成物の量が減少した。広葉樹のブナでは、腐朽が進むと分解生成物中に占めるシリングル型化合物の量がグアイアシル型化合物の量より少なくなり、S型構造がG型構造より速やかに分解される事が示された。

アルカリ蒸解処理におけるリグニンの変化を、蒸解時間を異にする試料を用いて検討した。広葉樹材をアルカリ蒸解すると、蒸解の進行に伴ってグアイアシル型熱分解生成物に対するシリングル型熱分解生成物の比率(S/G比)が小さくなった。またクラフト蒸解およびソーダ蒸解ではS/G比とリグニン量との相関が高く、S/G比を測定することによってパルプ中のリグニン量の推定が出来た。蒸解したチップの表面と内部とではS/G比が異なり内部の方が高く、蒸解がチップ中で不均一に進むことが示された。また蒸解の進行に伴って、熱分解物中に占めるGIおよびSIの相対的収量が高くなった。

機械パルプを用いた紙は日光に当たると黄色化する。光劣化させた機械パルプの分析を行った。木材チップをTMP法によりパルプ化しても、熱分解生成物は殆ど変化しなかったが、原料チップの樹種の違いを見分けられることが分かった。光劣化したTMPの熱分解GCでは特にG8の減少が著しく、この物質を与えるリグニン部分構造が光により変化していることが示された。機械パルプを用いて作った紙では、サイズ剤やその他の紙添加剤を含んだままリグニン分析が可能であった。紙添加剤の量が微量のため、添加剤による分解物ピークは無視できる程度に小さかった。

リグニンの化学構造と熱分解生成物との関係を知る目的で、 β -0-4型リグニンモデル化合物6種、フェニルクマラン型モデル化合物1種、シリンガレジノール型モデル化合物1種、合計8種のリグニンモデル化合物を熱分解GCで分析した。その結果、リグニンの β -0-4結合は開裂すること、 α 位の水酸基と遊離フェノール性水酸基を有する構造の α -1の結合は開裂しないこと、フェニルクマラン構造の α -1結合は開裂しないこと、およびシリンガレジノール型構造の α -1結合が一部が開裂することが示された。

以上の結果から、熱分解GCをリグニンの構造変化に分析に適用することは十分可能であり、微量の試料で操作時間も比較的短く、リグニンの構造変化に関する情報が再現性良く得られることが明らかとなった。

審 査 の 要 旨

化学的処理を伴う木材の利用に当たっては、木材構成成分に関する情報を微量の試料により短時間で得ることは極めて有用である。著者は最近高分子物質の構造解析に用いられるようになった熱分解ガスクロマトグラフィーをリグニン分析に適用し、腐朽、蒸解によるパルプ化、機械パルプの光変色等におけるリグニンの変質と熱分解生成物の関係について検討した。腐朽した材においては、リグニン量に対するリグニン由来の熱分解生成物量が減少することを見だし、これは微生物がリグニンの非縮合型構造を優先的に分解するため、残留リグニンには縮合型構造部分が多くなるためと推定した。アルカリ蒸煮では、リグニンはシリンギル型構造がグアイアシル型構造より容易に溶出すること、分解生成物のS/G比と残留リグニン量には高い相関があること、従って熱分解GCでS/G比を求めると残留リグニン量が求められるとの結果を得た。蒸解の進行に伴って熱分解生成物中に占めるG1とS1の相対量が増加することも明らかとなった。機械パルプを光劣化させると、熱分解生成物中の*trans*-コニフェリルアルコールの量が著しく減少することを見いだした。これはこの物質を与えるリグニンの部分構造が光化学反応により変化するためと考えた。

上記の成果は、木材を化学的に利用するに当たり必要な、リグニンの簡易で迅速な分析法を確立するための基礎的知見を提供するもので、リグニン分析法の発展に貢献し、その応用の途を開くものとして高く評価される。

よって、著者は博士（農学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。