

氏名（本籍）	いけ だ つとむ 池田 努（愛知県）
学位の種類	博士（農学）
学位記番号	博甲第2,031号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	クラフトパイプの無塩素漂白に関する研究
主査	筑波大学併任教授 農学博士 細谷 修二 (森林総合研究所)
副査	筑波大学教授 農学博士 黒田 健一
副査	筑波大学教授 農学博士 宮田 文一郎
副査	筑波大学教授 農学博士 小澤 哲夫

論文の内容の要旨

本研究はクラフトパルプの無塩素漂白をテーマとし、これまで漂白剤として用いられていなかった希硫酸に着目し、その漂白効果と漂白機構を検討したものである。さらに、希硫酸漂白との組み合わせ漂白が有効であると考えられるオゾン漂白について、現在問題となっているセルロース解重合機構について検討を行った。

クラフトパルプは現在日本の製紙用パルプの大半を占めている。しかしながらその漂白には、酸素・アルカリによる前漂白（酸素漂白）の後、二酸化塩素および次亜塩素酸塩等の塩素系漂白剤が用いられている。その結果として、塩素化ダイオキシンやクロロホルム等の有機塩素化合物による河川や海域あるいは大気汚染という環境問題を引き起している。したがって、クラフトパルプの無塩素漂白法の開発は社会的ニーズの非常に高いテーマである。

クラフトパルプ化は基本的には木材チップの熱アルカリ処理であるので、クラフトパルプ中に残存するリグニンには酸に不安定な構造が存在すると考えられる。これらの構造を希硫酸で分解することをねらいとして、ブナクラフトパルプおよびアカマツクラフトパルプの希硫酸漂白を行った。その結果、希硫酸のpHを1から2に調整することにより、パルプ粘度を大きく損なうことなくクラフトパルプを効率的に漂白できることが明らかとなった。また、添加剤として硝酸ナトリウムと亜硝酸ナトリウムを加えることにより、脱リグニン効率を大きく上昇させることができた。漂白廃液およびパルプの分布から、炭水化物の溶出は1%程度とわずかであることがわかった。

希硫酸による漂白機構を明らかにすることを目的として、酸に不安定であると考えられる結合を持つリグニン・炭水化物複合体（LCC）モデル化合物、ビニルエーテル型リグニンモデル化合物およびヘキセンウロン酸モデル化合物の希硫酸漂白による反応を解析した。モデル化合物の反応から、ベンジンエーテル型LCC結合およびビニルエーテルの酸加水分解反応が希硫酸漂白過程での脱リグニンに大きく寄与していることが示唆された。また、希硫酸漂白条件においてヘキセンウロン酸も容易に加水分解されることも明らかとなった。したがって、希硫酸漂白では脱リグニンとヘキセンウロン酸除去の両方が漂白機構に関与していることがわかった。また、漂白廃液の分析から、ブナクラフトパルプの希硫酸漂白ではヘキセンウロン酸除去の寄与が大きく、アカマツクラフトパルプではその寄与が小さいことが明らかとなった。

オゾン漂白は近年実操業に採用され始めたが、塩素系漂白剤に比べるとセルロースの損傷が激しいという問題を抱えている。本研究では、セルロースの分解機構を解明し、分解抑制技術を開発するための基礎知識を得るこ

とを目的とした。

リグニンおよびセルロースのモデル化合物を用い、両者が共存する場合のオゾンによる分解反応を解析した。その結果、オゾンとフェノール性水酸基を持つリグニンとの反応で生成する活性酸素種が、オゾンによるセルロースの分解反応に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。また、この分解反応はラジカルスカベンジャーであるメタノールの添加により完全に抑えることができた。

本研究の結果として、希硫酸処理がクラフトパルプの漂白として有効であることがわかった。また、オゾン漂白においては、ラジカルスカベンジャーの添加によりセルロースの分解を抑えられることがわかった。希硫酸処理では、オゾンの分解を触媒する金属イオンの除去も可能であることから、今後の方向として希硫酸漂白とオゾン漂白の組み合わせ漂白がクラフトパルプの無塩素漂白法として有効であることが示唆された。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究はクラフトパルプの無塩素漂白法として、全く新しい漂白法である希硫酸をとりあげ、その漂白効果と漂白機構を検討した。また、最近実操業に取り入れられ始めたオゾン漂白について、その問題点であるセルロースの分解反応を解析し、分解抑制の可能性を追求した。

その結果、著者は、希硫酸のpHをコントロールすることにより、セルロースの分解を抑えつつクラフトパルプを効率的に漂白できることを明らかにした。さらに著者は、リグニンモデル化合物、リグニン・炭水化物モデル化合物およびヘキセンウロン酸モデル化合物を合成ないしパルプから単離し、その希硫酸処理過程での反応を解析して希硫酸漂白機構を考察した。その結果、ベンジルエーテル型リグニン・炭水化物結合の開裂とリグニン中のビニルエーテル結合の開裂が、希硫酸漂白過程の脱リグニンにおいて重要な役割を果たしていることを明らかにした。また、特にブナクラフトパルプの希硫酸漂白においては、ヘキセンウロン酸の除去が漂白機構に大きく関与していることを明らかにした。

著者が希硫酸処理を漂白法として取り上げた根拠は、パルプ中の残存リグニン構造に関する従来の知見に基づくものであり、ユニークな発想である。また、漂白結果は実操業に採用可能なレベルであり、漂白法として高く評価できる。漂白機構についても理論的な解明が十分に行われている。

オゾン漂白については、その最大の問題点であるセルロースの解重合機構について基礎的なモデル実験を行った。その結果著者は、オゾンとフェノール性水酸基を持つリグニンとの反応で生成する活性酸素種がセルロースを分解するという、新しい分解機構を実験的に証明した。また、この分解反応はラジカルスカベンジャーの添加で完全に抑えられることを明らかにした。この結果は実用的にも価値の高いものと評価できる。

これらの成果は、将来の環境にやさしいパルプ製造法の開発に対して、大きく寄与するものと思われる。

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。