

第6章 亜硝酸塩を添加した硝酸処理によるクラフトリグニンの分解挙動

1. 亜硝酸塩を添加した硝酸によるリグニンの分解機構

Bolker と Singh²⁶ によって紹介されている Chedin の考えは、硝酸によって脱リグニンされ始めるまでにタイムラグがあるという観察結果をもとに、ある木材構成成分によって少量の硝酸が亜硝酸に還元されるまで反応は起こらず、後者が本当の脱リグニン試薬として作用するというものであった。この考えは Fig. 6-1 にまとめられる。しかし、Bolker と Singh²⁶ はリグニンへの窒素を含む官能基の付加の寄与を考えていないことと、および(3)式の逆反応が蒸解反応時に起こりやすいことから、Chedin の考えを否定した。

一方、非フェノール性 β -O-4 型および β -5 型リグニンモデル化合物ダイマーはベラトルアルデヒドを与えた(Fig. 6-2)。さらに、4-ニトロベラトルよりもベラトルアルデヒドの方が多く得られた。これらのことから、芳香核にニトロ化による側鎖の開裂よりも酸化的な $C\alpha-C\beta$ 結合の開裂がリグニン分解に寄与することが推察される。

リグニンには β -1 型や β - β 型など他の結合も存在する¹。さらに第1章の Fig. 1-1 で示した残存リグニンの部分構造のうち、F 以外の構造は二重結合を有するか、またはベンジル位水酸基を有する。亜硝酸塩を添加した硝酸から発生した活性種は $C\alpha-C\beta$ 間の二重結合と速やかに反応し、 $C\alpha-C\beta$ 結合の開裂を引き起こす。さらに、ベンジル位水酸基を有する化合物がベンジルカチオンを生成すれば、 $C\alpha-C\beta$ 二重結合を経てこれらの構造の $C\alpha-C\beta$ 結合が開裂すると考えられる。

2. 本章の目的

リグニンはフェノール性水酸基を有する。第3章で述べたグアイアシルグリセロール- β -グアイアシルエーテル(GG)は分解するだけではなく、重合していた。一方、非フェノール性の構造は $C\alpha-C\beta$ 結合の開裂によって低分子となることが予想される。この酸化反応をクラフトパルプの処理へ適用するためには、この酸化反応によってリグニンが分解し、低分子となっていることを確かめる必要がある。

本章では、亜硝酸塩を添加した硝酸によってクラフトリグニンの分子量の変化を検討する。

3. 実験方法

3.1 クラフトリグニンの調製

実験室でアカマツ(*Pinus densiflora* Sieb.et Zucc.)材をクラフト蒸解した。その蒸解黒液

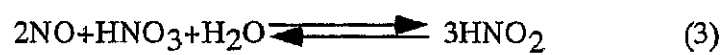


Fig. 6- 1. Oxidation of lignin by nitrous acid.¹

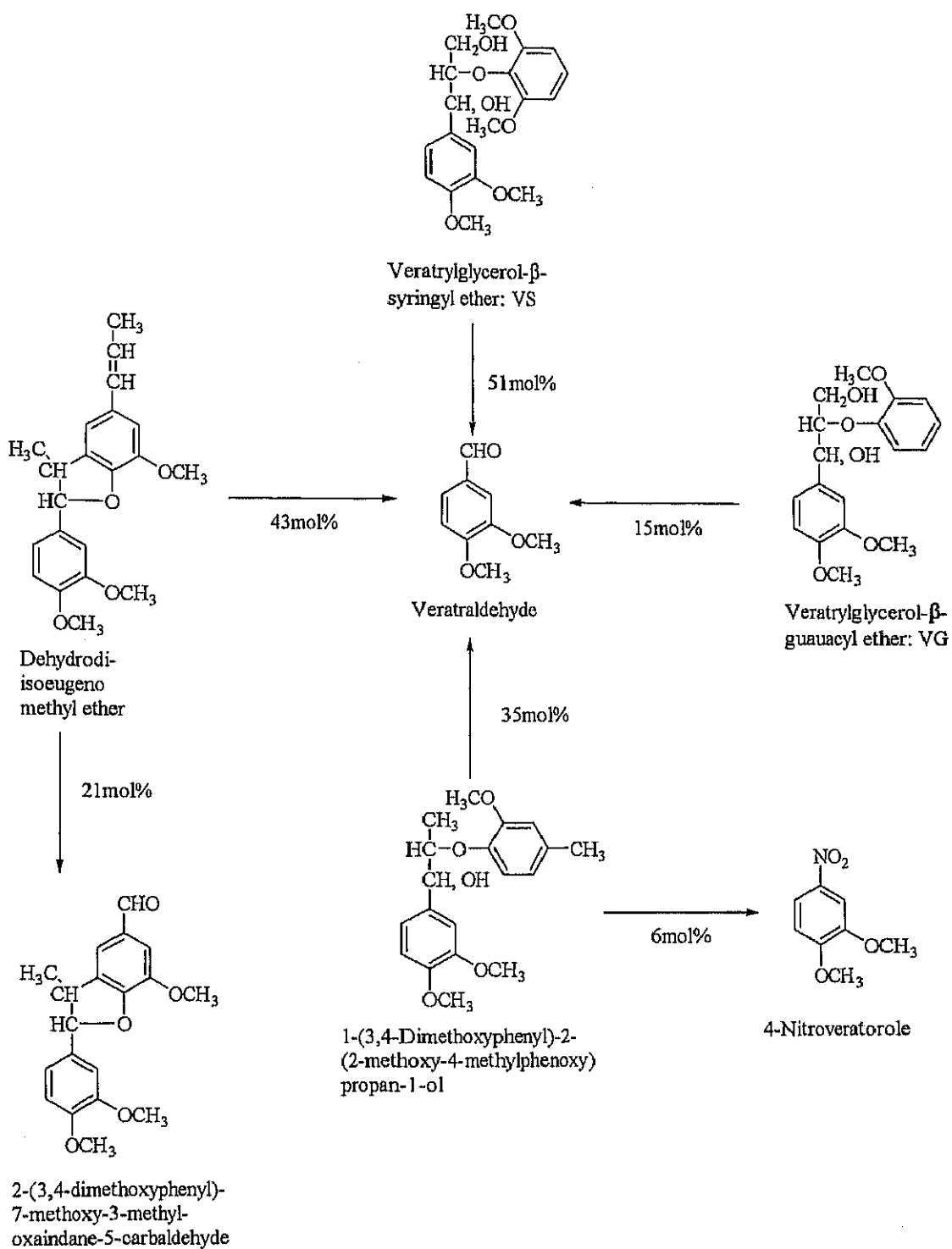


Fig. 6- 2. Comparison of veratraldehyde yields from dimers of nonphenolic lignin model compounds.

を塩酸で pH2.0 に調整し、沈殿物を遠心濾過した。得られた沈殿物(粗針葉樹クラフトリグニン:CNKL)を実験に用いた。

3.2 クラフトリグニンの亜硝酸処理

ジオキサンに分散したクラフトリグニン約 212.5mg を耐熱耐圧ビンに入れ、0.071mol/ℓ の硝酸水溶液と 0.007mol/ℓ の亜硝酸塩水溶液を添加した。リグニンは分散したままであった。これを 90℃ で 180 分間処理した。試料は 0.071mol/ℓ 炭酸水素ナトリウム(NaHCO₃)水溶液で中和し、反応を終了させた。

3.3 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

試料をジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により分子量変化を測定した。大井ら⁶⁹の報告に基づき、GPC の条件は次の通りである。カラム:Sephadex LH-60 (φ 15mm×45cm)、検出器:280nm における UV 吸収、展開溶媒:0.1mol/ℓ LiCl DMF 溶液。なお、分子量は以下の式から計算した。

$$\text{Log MW}=4-2 \times \text{RRV}$$

MW: Molecular weight

RRV: Relative retention volume

4. 結果と考察

4.1 リグニン高分子の低分子化

Fig. 6-4 に示す CNKL の GPC の結果は、亜硝酸処理によって CNKL は分解されたことを示す。重合による分子量の増加は認められなかった。さらに、30 分処理した CNKL よりは 180 分処理した方の分解が進行していることが示された。

第 3 章で述べたグアイアシルグリセロール-β-グアイアシルエーテル(GG)の結果をみる限り、クラフトリグニンは酸化による分解と同時に重合すると考えられる。

一方、池田²⁸はクラフトパルプを硝酸塩と亜硝酸塩を添加した希硫酸で処理した後、アルカリ抽出したリグニンの分子量分布を測定した。それによると、希硫酸処理されたパルプから得られたリグニンは MWL よりも分解されていることが明らかである。さらに、そのリグニンの IR 測定の結果、ニトロ基による吸収が認められている。しかし、酸化分解によって生成する

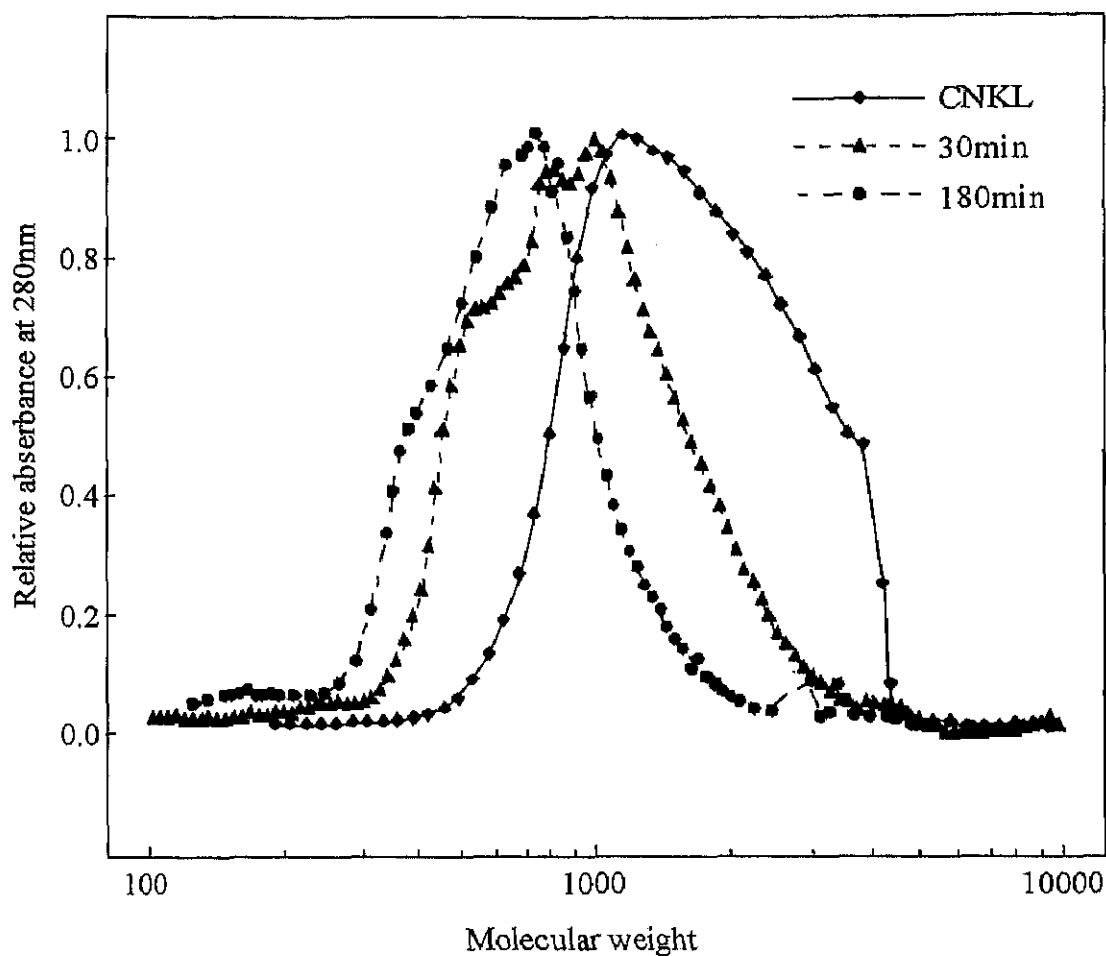


Fig. 6- 3. Molecular weight distribution of crude softwood kraft lignin treated with nitric acid containing a small amount of nitrite at 90°C.

Legend: —◆—, CNKL(Crude softwood kraft lignin);
 ---▲---, 30min(CNKL treated for 30min);
 ---●---, 180min(CNKL treated for 180min).

であろうカルボニル基の生成は認められていない。これらは、アルカリ抽出リグニンの高分子画分の特徴である。

クラフトリグニンはクラフト蒸解によって溶出したリグニンであり、クラフトパルプ残留リグニンよりも低分子である。さらに、クラフトリグニンはクラフトパルプ残留リグニンより酸による重合を受けやすい構造と思われる。本章の結果は、亜を添加した硝酸でクラフトパルプを処理した場合、リグニンの分解を引き起こすことを示唆する。

5. 本章の結論

亜硝酸処理によって分子量分布は低分子側へ移行しており、重合による分子量の増加は認められなかった。さらに、30分処理したCNKLよりは180分処理した方の分解が進行していることが示された。