

## 第8章 総括

従来、高白色度の紙はクラフトパルプを塩素系漂白剤で多段漂白されたパルプを原料として製造されている。しかし、社会の環境問題に関する関心が高まる中で紙パルプ工場からの排水およびスラッジ中にダイオキシン類が検出され、塩素系漂白剤の使用が制限される様になった。日本では、ほとんどのパルプ工場に酸素漂白を導入し、ダイオキシン対策を行った。さらに、平成 12 年 1 月にダイオキシン類対策特別措置法が施行された。現在、BCF によるパルプ漂白が検討されている。しかし、酸素系漂白剤だけでは十分に漂白できず、塩素系漂白剤に頼っているのが現状である。

一方、アルカリに安定なクラフトパルプ残留構造も、酸には比較的不安定な構造であるため、クラフトパルプを酸性条件下で処理することが残留構造を除去する有効な方法であると考えられる。しかし、酸加水分解に頼るだけでは十分な漂白効果が得られず、そこに酸化反応を組み入れる必要がある。

塩素系以外の酸化剤として窒素酸化物系酸化剤と酸素系酸化剤がある。酸素系酸化剤であるオゾンを組み入れたクラフトパルプの漂白の研究は数多くある。

窒素酸化物によるクラフトパルプの前処理には、酸素漂白時の粘度低下を抑制する効果があり、オゾン漂白よりもパルプ品質を損なうことなく無塩素漂白を行うことが期待される。しかし、窒素酸化物系酸化剤を組み入れたクラフトパルプの漂白の研究は少ない。

これは、漂白薬剤と排液および排ガスなど解決すべき問題が数多く山積するためと思われる。その一つに、窒素酸化物とリグニンの反応があり、これまで亜硝酸によってリグニンは4-ニトログアイアコールなどのニトロ化物やキノン系化合物をあたえることしか明らかにされていない。さらに、その脱リグニン機構に関しても、リグニンの単純なモデル化合物の反応しか明らかにされていない。

そこで本研究では、亜硝酸塩を添加した硝酸処理におけるリグニンの酸化反応機構およびリグニンの分解挙動を解明し、その反応をクラフトパルプの無塩素漂白へ適用することを目的とした。

すなわち第一に、天然のリグニンや残存リグニン中に多く存在する $\beta$ -O-4型構造および $\beta$ -5型構造を現すリグニンモデル化合物を用い、亜硝酸塩を添加した硝酸処理におけるリグニンの酸化反応機構を検討した。

その結果、ベンジル位水酸基を持つ化合物はニトロ化よりもベンジル位水酸基の酸化を受けやすく、非フェノール性  $\beta$ -O-4 型および  $\beta$ -5 型リグニンモデル化合物の  $C\alpha$ - $C\beta$  結合の開裂が主反応の一つであることが明らかとなった。この反応は二酸化窒素によるカルボニル基へのベンジル位水酸基の酸化反応と異なることが示された。

第二に、この亜硝酸塩を添加した硝酸による  $C\alpha$ - $C\beta$  結合の開裂は新規な反応であり、その機構を詳細に検討した。ベンジル位水素を重水素ラベルした非フェノール性  $\beta$ -O-4 型リグニンモデル化合物を用いた実験では、この  $C\alpha$ - $C\beta$  結合の開裂は  $\alpha$ -位水素の引き抜きを伴わない反応であることが明らかとなった。さらに、酸処理によって非フェノール性  $\beta$ -O-4 型リグニンモデル化合物のエリスロスレオ異性体間で変換が起きることが確認された。また、リグニン-糖複合体(LCC)モデル化合物のベンジルエーテル結合は酸によって加水分解された。これらはベンジルカチオンの生成を示唆する結果であり、ベンジルカチオンが生成した後、二重結合を経て  $C\alpha$ - $C\beta$  結合の開裂に至る機構を推定した。

第三に、 $C\alpha$ - $C\beta$  間の二重結合は速やかに開裂し、芳香族カルボニル化合物を与えることが示された。さらに、 $C\alpha$ - $C\beta$  結合の開裂はある中間体を経て進行することが示された。亜硝酸( $HNO_2$ )が付加した中間体をへて  $C\alpha$ - $C\beta$  結合が開裂する機構を提案した。また亜硝酸塩を添加した場合、二重結合からの中間体がベラトルアルデヒドを与える過程が律速段階であることを明らかにした。この中間体は  $HNO_2$  の付加物と予想される。

第四に亜硝酸塩を添加した硝酸によるフェノール性リグニンモデル化合物の反応も検討した。その結果、フェノール性化合物は非フェノール性化合物と比較して速やかに分解されることが明らかとなった。さらに、フェノール性化合物は一部重合することが示された。

以上のように、リグニンのニトロ化と共に、 $C\alpha$ - $C\beta$  結合の酸化的な開裂は亜硝酸塩を添加した硝酸によるリグニン分解の主反応の一つであると結論される。さらに、 $C\alpha$ - $C\beta$  結合の酸化的な開裂は、ベンジルカチオンが生成した後二重結合を経て  $C\alpha$ - $C\beta$  結合の開裂に至ると推定される。したがって、残留リグニンの他の構造もベンジル位水酸基を有するか、または側鎖の  $C\alpha$ - $C\beta$  結合間に二重結合があれば、 $C\alpha$ - $C\beta$  結合が開裂し、低分子となることが期待できる。

さらに、針葉樹クラフトリグニンの分解挙動を検討した結果、リグニン高分子は亜硝酸塩を添加した硝酸によって低分子となることが明らかとなった。

この亜硝酸塩を添加した硝酸による酸化反応をクラフトパルプの無塩素漂白へ適用した。パルプ濃度 10%、亜硝酸塩添加率 0.3%、硝酸添加率 4.0%、3 時間の処理を Ak 処理とした。その結果、広葉樹クラフトパルプよりも漂白されにくい針葉樹クラフトパルプでも、少量の亜硝酸塩の添加によってカップー価の大幅な低下が引き起こされた。また、広葉樹未さらしパルプ(LUKP)を用いた場合、90°C の処理よりも 70°C の処理において Ak 処理時の脱リグニン選択性がよく、粘度低下が小さかった。

その後に酸素漂白(O)を行うと、過酸化水素漂白(P)よりも良い結果が得られた。すなわち、A<sub>k</sub>-P 漂白よりも A<sub>k</sub>-O 漂白の方がパルプ品質の面で無塩素漂白に適していた。さらに、LUKP から高白色度のパルプを得る漂白シーケンスとして、A<sub>k</sub>-O-二酸化塩素(D)漂白を検討した。その結果、低い二酸化塩素添加の ECF 漂白が可能であることが示された。一方、Ak-O 漂白後のパルプを大過剰の二酸化塩素で処理した場合、2,3,7,8-TCDF の生成が顕著であることが明らかとなった。

以上のように、硝酸および亜硝酸塩による酸化反応によりリグニンの C $\alpha$ -C $\beta$  結合が開裂し、リグニンが低分子化される。この反応をクラフトパルプの漂白に適用した結果、無塩素漂白を行うことが可能であることが明らかとなった。

大過剰の二酸化塩素を用いた場合、Ak 処理を行ってもクラフトパルプの漂白工程でダイオキシン類が発生する。さらに、窒素酸化物によるクラフトパルプの処理は、漂白排液に窒素化合物が含まれることおよび排出ガスに NO<sub>x</sub> が含まれることなど酸素系と比べて問題点が残されている。

しかし、亜硝酸塩を添加した硝酸によるクラフトパルプの処理は、二酸化塩素の過剰添加による有機塩素化合物やダイオキシン類の生成を防ぐことが可能な方法の一つであり、漂白薬剤と排液および排ガスの回収システムが確立されれば、窒素酸化物による処理をクラフトパルプの漂白シーケンスに組み入れることが可能である。