

氏名(本籍)	岸野正典(長崎県)
学位の種類	博士(芸術)
学位記番号	博乙第1698号
学位授与年月日	平成13年2月28日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
審査研究科	生命環境科学研究科
学位論文題目	亜硝酸によるリグニンの酸化反応層蘇のクラフトパルプ無塩素漂白への適用
主査	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 富田文一郎
副査	筑波大学教授 農学博士 小澤哲夫
副査	筑波大学教授 農学博士 前川孝昭

論文の内容の要旨

社会の環境問題に関する関心が高まるにつれ、塩素系漂白剤の使用が制限され、クラフトパルプの無塩素漂白が検討されている。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。酸加水分解に頼るだけでは十分な漂白効果が得られておらず、そこに酸化反応を組み入れる必要がある。本研究では、亜硝酸塩を添加した硝酸処理を提案し、その際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た。ついで、その反応をクラフトパルプの無塩素漂白へ適用した。

第一に、ベンジル位水酸基を持つリグニンモデル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かった。特に、非フェノール性 $\beta-O-4$ 型モデル化合物の $C\alpha-C\beta$ 結合の開裂が亜硝酸塩を添加した硝酸による主反応の一つであることが明らかとなった。さらに亜硝酸塩を添加した硝酸による非フェノール性 $\beta-O-4$ 型リグニンモデル化合物の反応は二酸化窒素による反応と異なることが示された。

第二に、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。また、フェノール性化合物は一部重合することが示された。リグニン-糖複合体(LCC)のベンジルエーテル結合は酸によって加水分解され、さらに亜硝酸塩を添加することによって、LCCの $C\alpha-C\beta$ 結合も開裂した。この $C\alpha-C\beta$ 結合の開裂は α -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。

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、亜硝酸が付加した中間体をへて開裂する機構を提案した。第四に、広葉樹型LCCモデル化合物の硝酸による加水分解過程の速度論的解析とNMRスペクトルから、広葉樹型LCCモデル化合物のエリスト体およびスレオ体のコンフォメーションとNMRスペクトルを帰属した。また、亜硝酸塩を添加した場合、中間体から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 の付加物と推定された。以上から、リグニンは硝酸および亜硝酸塩による酸化反応により $C\alpha-C\beta$ 結合が開裂し、低分子化されることが明らかとなった。

次いで、この酸化反応をクラフトパルプの無塩素漂白へ適用した。まず、針葉樹末さらしクラフトパルプ(NUKP)を用いて、亜硝酸塩を添加した硝酸による処理(A_k処理)の条件を検討した。亜硝酸塩添加率0.3%、硝酸添加物4.0%、90℃、3時間の処理によりカップー価は大幅に低下した。さらに、広葉樹末さらしパルプ(LUKP)

を用いて、クラフトパルプ無塩素漂白へのAk処理の適用を検討した。Ak後に酸素漂白(O)を行うと、O漂白後の白色度の増加は過酸化水素漂白(P)後のそれよりも小さいものの、P漂白を行うときよりも粘度低下が小さく、Ak-P漂白よりもAk-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Ak-O漂白後のパルプを大過剰の二酸化塩素(D)で処理した場合、2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzofuran (TCDF)の生成が顕著であった。漂白の初段で二酸化塩素を使用するかぎり、2, 3, 7, 8-TCDF生成の可能性が残される。また、ECF (elementary chlorine free)漂白に転換するには、装置改善上の問題が存在するが、二酸化塩素の添加量を低く抑えられる点では、2, 3, 7, 8-TCDF生成の可能性をより小さくできる方法である。そこで、LUKPから高白色度のパルプを得る漂白シーケンスとして、Ak-O-D漂白を検討し、低い二酸化塩素添加のECF漂白が可能であることをしめした。最終漂白段の二酸化塩素使用量を低くし、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であることを明らかにした。

以上から、本法がクラフトパルプの無塩素漂白に適用できることが明らかとなった。

審 査 の 結 果 の 要 旨

有機塩素化合物やダイオキシン問題を契機として、近年世界のパルプ・紙産業においてクラフトパルプの漂白法が塩素系から非塩素系へと急速に転換されつつある。これに伴い、高白色度パルプを得る被塩素系パルプ漂白剤の開発が急務になってきている。本研究は、亜硝酸塩を添加した硝酸処理法を提案し、分子状塩素を使わず、塩素系漂白剤の使用を軽減した多段漂白を行うことに成功している。また、リグニンモデル化合物を用いてパルプ漂白に関する多くの基礎的知見も得ている。

本研究で用いたリグニンモデル化合物類似構造のクラフトパルプ残留リグニンとしての寄与が未解決であり、また、窒素酸化物を漂白に用いることは解決すべき問題が残されているが、これら一連の成果はパルプ漂白における基礎及び発展に大きく貢献するものとして評価できるものである。

よって、著者は博士(学術)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。