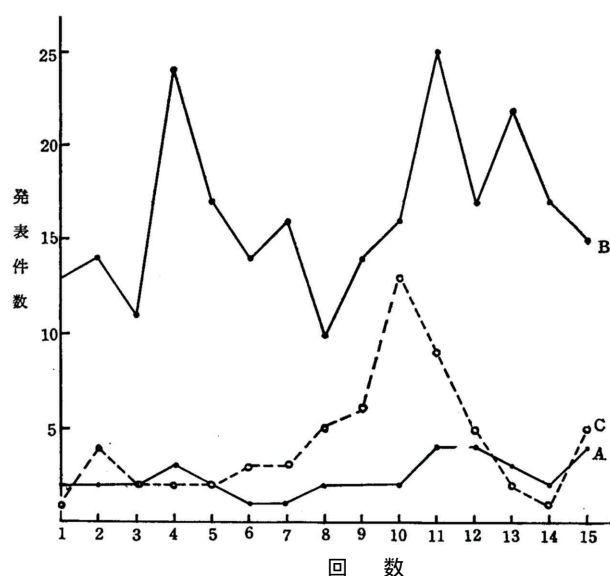


リグニン化学討論会から

峯村伸哉

第15回リグニン化学討論会は10月8、9日に札幌市民会館で開かれた。昭和31年に発足したこの集りも毎年一回ずつ開かれて今回で15回目を迎えたわけである。これまでの発表件数を、内容別に、(A)リグニンの生合成や酵素分解に関するもの、(B)パルプ化も含めた、リグニンの物理化学的研究、すなわち、単離、分子量、官能基、種々の化学反応、着色などに関するもの、(C)リグニンの利用に関するもの、の三つに大別してみると別図のようになる。



今回の討論会の特徴は、最近とみにクローズアップされてきた、公害問題と前向きに取り組もうという動きの出ていることで、パルプ廃液の浄化や新しいパルプ化法に関する研究発表、紙パルプ工業の廃水処理に関する総合講演があった。また、研究発表の進め方にしても、15分の講演時間に質疑討論の時間を15分とり、みのりのある内容にする努力が払われていた。研究発表は全部で24件あり、以下これらの内容を概説してみたい。

1. 構造や生合成などの生化学的研究

京大木研、樋口氏らにより、マダケ・リグニンを使って、リグニンに特徴的な官能基であるメトキシル基生成のメカニズムとそのメチル基転移酵素を追求した実験、リグニン構造中、側鎖の 位にp-クマール酸がエステル結合していることを証明する実験、ヘミセルローズが、リグニン分子量の増大や重合様式に積極的役割を演ずるらしいことを示唆した実験が発表された。また、リグニン構造中のエーテル結合の分解に関

し、木材腐朽菌の一つであるキンイロアナタケの酵素の活性度を調べた研究、および二、三のリグニンモデル化合物の合成実験が、東大、福住氏らによって発表された。

林試、広居氏は、樹木中に存在している状態での、いわゆる天然リグニンの性質を知るためには、ミルドウッドリグニン(MML)のほかに、リグニン-炭水化物複合体(LCC)にも注目する必要があると、これらを5つに区分けして、分子量分布などを調べLCCのリグニンは、MMLのリグニンより高分子であることをみている。一方、酸化分解からの構造研究として、特異的な可溶化、酸化分解を行なう過酢酸を使い、リグニンモデル物質について、その酸化過程の機構を追究した実験が愛媛大、石川氏らによって発表された。この研究のいま一つの目的には、パルプ蒸解の際の漂白を、大量の水を使わずに過酢酸で出来ないかという意味もあるようである。

2. パルプ蒸解の際のリグニンに関連した研究

サルファイト蒸解(SP)に関するものとして、東大、飯塚氏は、リグノスルホン酸を酸性亜硫酸塩で再蒸解して分子量分布を調べ、蒸解前の高分子部は

低分子化するが、同じく蒸解前の低分子部の方は、さらに低分子になるという現象は見られなかったことから、リグニンは従来考えられていたような均一な無定形網状高分子ではなく、丁度、結晶性高分子における結晶部分と非晶部分のように、易および難加水分解性の部分が存在しているものであろうと述べている。

S P法では多量の排水が河川へ流れ出ることになるが、これは河水の汚濁につながる。S P廃液の主成分であるリグノスルホン酸の処理を目的とした二つの研究が発表された。一つは塩化アルミニウムによるリグノスルホン酸の凝集沈澱であり、いま一つは微生物によるリグノスルホン酸の分解である。

塩化アルミの凝集効果は、pHやその添加量で異なるが、pH7で、塩化アルミをリグノスルホン酸1 gに対し 6×10^{-3} モル加えた場合、沈澱率は80%にも達する。ただこれ以上塩化アルミをふやしても沈澱率は変わらない。分子量分布を調べた結果、比較的高分子の部分がよく沈降していることがわかった。また、リグニン中の水酸基はこの凝集沈澱には関与しないと推定され、凝集のメカニズムはアルミニウム多核錯体の形成によるものと推定している（東大中野氏ら）。

微生物による分解は、農工大、原口氏により発表された。従来のリグニン分解菌では、リグノスルホン酸は分解されなかったが、東北の三野辺から見つかった放線菌は、リグノスルホン酸カリウムをただ一つの炭素源とする培地に生育可能で、温度が38~45 pHが7、硫酸マグネシウム存在の場合に、よく生育するようである。5週間の静置培養を行なった後のCOD除去率をみると36%にも達する。このもののモデル物質に対する実験ではメトキシ基をもたない物質ほどよく分解するようである。

パルプ漂白に関連したものとして、酸化漂白剤の次亜塩素酸ソーダはリグニンにどんな作用を及ぼすのかをモデル化合物について調べ、脱メチルとそれに続く芳香核の開裂の起ることを、東大細谷氏らは確かめた。

アルカリ蒸解による脱リグニンに関して、東大、飯山氏らはクラフト蒸解とソーダ蒸解を比較し、前者で

は、存在する硫化ソーダが系中の酸素をラジカル的に優先消費し、蒸解で溶離してくるリグニンが再縮合することを防止し、リグニンのフェニルエーテル結合の開裂促進とあいまって脱リグニンを速めることを見出している。

パルプ蒸解の際のリグニンの着色に関し、立命館大林氏らは、この原因は、グアヤシル基の脱メチル化に伴うキノン縮合体の生成であろうことをアルカリ蒸解の場合について実験している。また、九大近藤氏らは、クラフトパルプさらし廃液の色の本体は、塩素化後のアルカリ抽出液から単離されるリグニンであるとし、このものの着色とpH、官能基との関係などを調べ、このリグニンが、種々雑多な解離恒数をもつ一連の発色団を有しているらしいことを述べている。

ハイドロトロピックによるパルプ化は、界面活性剤を使うパルプ化法として、これまでもいくつか報告されている。この討論会においても、リグニン可溶性機構と新しいハイドロトロピック剤の開発の二つの研究が報告された。

愛媛大、石川氏らは、リグニンがハイドロトロピック蒸解で可溶化するのには、リグニン中の親水性基（フェノール性OH基）とハイドロトロピック塩との間で結合が起こり、安定なミセルを形成して溶出するためであることを確めた。また、九大近藤氏らは、通常、ハイドロトロピック薬剤として知られているキシレンスルホン酸ソーダよりももっとリグニン溶出力の高いものを探し求め、サリチル酸ソーダ、m-, p-アミノベンゼンスルホン酸ソーダはリグニン溶出率が93~94%で、ハイドロトロピックの利点である薬液のくり返し使用でも、3回使用してもなおリグニン溶出率70%を示していた。ただ蒸解廃液からリグニンを沈澱させようとする場合、通常の水希釈では不可能でpH 1~2にしてはじめて4割位が沈降してくる。得られるパルプの色は、S Pより暗く、KP未さらしものと同程度である。

3. リグニンの利用について

グラフト共重合、リグニン樹脂、蓄電池添加剤、バ

ニリン製造などに関する発表があった。

グラフト共重合は、リグノスルホン酸バリウムをメタクリル酸メチルと硫酸第一鉄 - 過酸化水素存在下に反応させるもので、リグノスルホン酸の分子量が大きいほどポリマー収量が向上する（大阪工試越島氏ら）。また木材パルプをグラフト重合により改質しようとする場合、リグニンがどのような影響を与えるかという観点から、国策パルプ中研、小林氏らは、クラフトパルプのアクリルアミドおよびスチレンによる放射線グラフト重合について研究し、リグニンが残留するとグラフト率が減少することを見た。

リグノスルホン酸の用途の一つに皮なめしがあるが、この場合、二酸化塩素で酸化処理したものは、より大きななめし効果をもつ。十条製紙、秦氏らは、針葉樹リグニンとして、バニリルスルホン酸、広葉樹リグニンとしてシリリングルスルホン酸を選び、酸化処理で生成する反応物の検索、反応機構の解明を行っている。

リグニンを樹脂化し、接着剤や成型材料、発泡材として利用する研究はこれまでいくつか報告されている。

リグニンをホルムアルデヒド、フェノールとアルカリ下に共縮合する場合、まずリグニンのメチロール化が起り、ついでこれらが縮重合をくり返して硬化が進んでいくが、当場の阿部、窪田氏は、このメチロール化の現象をモデル化合物を併用して詳細に研究し、カニツァロ反応のような副反応を最小限におさえ、一方、反応速度を高めるフェノール性水酸基の解離に十分な苛性ソーダ量を求めた結果、リグニン188g当り0.5~1.0モルという数値を得た。

リグニンをシェルモールドの結合剤として使う研究は古くからあったが、いずれも、樹脂化したリグニンまたはフェノール樹脂にリグニンを混ぜて、砂、ヘキサミンと共に硬化するという方法をとっており、樹脂化と造型の二工程が必要であった。国策パルプ岩見田氏は、リグニンの構造がフェノール樹脂状態に類似していることに着目し、これに、リグニンと相溶性がありかつ軟化温度を下げて流動性を増加させる物質

としてフェノールを、またリグニンと反応し不溶化を促進する物質としてヘキサミンを、それぞれ単に加えて混ぜ加熱成型するだけで、樹脂を使ったのと同じ効果が得られるのでなからうかと考え、種々の実験を行なって、針葉樹チオリグニンを使った場合にフェノール樹脂とほぼ同一条件で成型可能なことを見出した。

アルカリリグニンからニトロベンゼン酸化もしくは空気酸化でワニリンを製造する報告が関東学院大香川氏らによって行なわれた。

また、針葉樹S P排液のアルカリ空気酸化でワニリンを製造する際、一種の変性リグニンが得られるが、このものは、酸性下でも容易に沈降分離し、多くの多価金属と反応して沈澱を生成し、フェノール性OH、COOHが多く、一方スルホン基が少なくエーテル結合が解裂しているなど、リグノスルホン酸と較べ多くの異なった性質を有していることが明らかとなった（山陽パルプ工藤氏ら）。

リグニンを鉛蓄電池に添加すると低温でも容量低下がおきない、充放電効果が大いなどの長所が現われるが、これらの効果は、グアヤシル基、シリリング基、これらの脱メチルで生ずるポリフェノール基によるものであろうとの観点から、これらの基をもつ高分子化合物を使って、作用機構を検討した研究が立命大木下氏らによって発表された。

4. 総合講演から

「環境保全からみた紙パルプ工業の問題点と対策について」と題し、王子製紙鈴木卓氏による講演があった。田子の浦の公害問題に関心の高まっている折から、約200人がつめかけ熱心に聴講した。

公害という言葉は、人体に有害な影響を与えるときに用いられるが、公害対策基本法では騒音や振動大気汚染など数項目を上げており、パルプ工場の場合、廃水、悪臭、芒硝飛散がこの対象に入る。

戦後、パルプ工業は原木不足という事態に直面して、どんな樹種でもパルプ化できる方法ということから、KP法が多くの工場で採用されるにいたった。この方法は、蒸解廃液の濃縮燃焼による熱量と蒸解薬品

の回収という工程を併用するため、廃水問題は大幅に改善されることになったが、一方では、硫化水素、メルカプタンといった悪臭を放つ物質が、新たに蒸解工程で生ずることになり、この面での対策が必要となってきた。

廃水の汚濁原因としては、リグニン、糖、流失パルプ、薬品が上げられる。リグニンはCOD（化学的酸素要求量）を増し、色度を高め、糖はBOD（生物化学的酸素要求量）、CODをととも高める働きをする。流失パルプは懸濁浮遊物質を増し、薬品はpHに影響を与える。これらを除去防止するには、中和、塩化鉄による脱色、活性汚泥による分解、凝集剤の添加といった方法がとられる。活性汚泥法ではBODを85～90%も改善するとができる。

つぎに、においについて見てみると、SP法の工程では不快なにおいは出ないので、もっぱらKP法の悪臭の対策を考えねばならない。この悪臭を発する化合物は、単一なものだけでなく種々の物質が混り合ったものであって、個々に分けることは不可能で、この防止策としては、一応、次のようなことが考えられる。

原木に広葉樹を選ぶ、
高温、短時間、低硫化度の蒸解条件を選ぶ、

系を出来るだけ封鎖し、ガスの放散を防ぐ、
黒液を酸化し、揮発性物質を不揮発性にする、
他の物質を加えてマスキングする、
余裕のあるボイラーの使い方をする。

日産500トンのBKPを生産するあるアメリカの工場は、悪臭防止対策として、黒液の酸化、木釜とエバポレーターの排ガスのライムキルンによる燃焼などの方法で硫黄に換算して90%の悪臭ガスの除去を行なっている。

パルプ工業においては、廃水、悪臭とも人体をひどく害するというものではないが、煙突から出る蒸気のもやもや、黒褐色に色ずいた廃水は、実際よりも大きな公害感を人々に与える。今後開発を要求される研究課題としては、廃液の効果的回収技術、活性汚泥や凝沈法によるCOD除去率の向上、スラッジの分離処理、悪臭の効果的処理、悪臭や廃水の少ない新しいパルプ化法といったものがあげられるであろう。

廃液を焼いて活性炭を作り、これを廃水処理にあてる方法や、ハイドロトロピックパルプ化法など、今日いくつかの試みが提案されているが、まだ実用化までにはいたらぬようである。

- 林産化学部 化学利用科 -