

学 位 論 文 題 名

BIOMASS CONVERSION OF RICE AND WHEAT STRAWS BY ATMOSPHERIC ACETIC ACID PROCESS

（常圧酢酸処理による稲わらと麦わらのバイオマス変換に関する研究）

学位論文内容の要旨

世界のわら類の推定潜在量（1995年の統計資料）は13億トン（乾燥）と報告され、膨大な量のわら類が農業廃棄物として産出されている。先進国では、わら類の大部分は有効な利用法がないために鋤き込まれ、一部は廃棄、焼却され、環境汚染の一因となっている。しかし、森林資源に乏しく、経済的に輸入木材チップを利用できない中国、インドなどの発展途上国では、わら類を貴重な紙原料として有効利用している。中国は日本の10倍の人口を抱える人口大国であるが、パルプ生産量は日本とほぼ同じであり、日本ではパルプ原料の殆どは木材チップであるが、中国のパルプ原料の80%はわら類等の非木材である。

わら類は通常、アルカリ条件下で蒸煮し、パルプを製造するが、パルプ化には大量のアルカリを使用するために、回収し、再利用する必要がある。木材のパルプ廃液では、希薄廃液を多重蒸発釜で60%程度の固形分濃度まで濃縮し、パルプ以外の有機物（リグニン、ヘミセルロースなど）を燃料として回収炉でアルカリ回収を行う。しかし、わら類はパルプ以外の有機物のエネルギー含量が木材に比べて低く、また、わら類からパルプ化の際に溶出する大量のシリカがアルカリ回収を妨害する。そのために、小規模なわらパルプ工場はパルプ廃液を河川に廃棄し、大きな社会問題となり、工場の閉鎖を余儀なくされている。わら類は分散型資源であり、大規模工場による生産が出来ず、わらパルプは木材パルプに比べて品質が悪いなどの要因のために、中国ではわら類の使用を中止し、木材をパルプ原料に使用する機運にあり、森林資源の更なる荒廃が心配されている。従って、わら類をこれらの諸国のみならず先進国でもパルプ原料として持続的に使用できる新たなパルプ製造プロセスの開発が要請されている。

最近、木材のソルベントパルプ化法が木質バイオマス成分の総合利用を指向するパルプ製造法として注目されている。特に、触媒量の無機酸を加えた酢酸溶液による常圧酢酸パルプ化は開放容器中でも殆どの木材チップがパルプ化され、製紙用パルプのみならずパルプ廃液からリグニンと糖類がほぼ定量的に分別回収されることから、木材成分の効率的综合利用が可能で、環境汚染物質を排出しないパルプ製造法として、また、小規模で稼働できるパルプ化プロセスとして注目されている。わら類についても、木材と同様に無公害、省エネルギー、成分の総合利用の可能なパルプ製造プロセスとして、使用できると考えられることから、わら類（稲わらおよび小麦わら）の常圧酢酸パルプ化に関する基礎的研究を行った。

1. わら類の化学分析および常圧酢酸パルプ化

わら類は北海道大学農学部附属農場から入手した。稲わらと小麦わらの主要な化学分析の結果は各々、灰分が16.5%と9.6%、リグニンが18.5%と19.0%、アルコール・ベンゼン抽出物が3.1%と5.3%、1%アルカリ抽出物が53.6%と46.0%であり、各灰分の70.9%と76.0%はシリカであった。触媒の種類と量、酢酸水溶液の濃度、煮沸パルプ化時間を変えてわら類をパルプ化し、パルプ収率、残存リグニン量、粕率を分析した結果、0.32%硫酸または0.10%塩酸を含む80-90%酢酸水で3時間環流する条件がわら類パルプ化の最適条件であることが示唆された。これらの条件で分離された粗パルプ、パルプ廃液から分離したリグニンおよび糖類の収率は稲わらで各々、63.5%、9.2%と23.6%、小麦わら（以下麦わら）で49.8%、16.3%と36.2%であり、ほぼ定量的に各成分の回収が可能であった。

粗パルプの内、紙原料になる精選パルプ収率は稲わらと麦わらに対して44.8%と43.9%であり、稲わらには紙原料に適さない微細な繊維が大量（18.7%）に含まれることが分かった。精選パルプは従来法によるパルプよりも強度特性が若干、劣るが、製紙用パルプとして使用できる性質を有していた。シリカの大部分はパルプ中に残存し、紙の不透明度や印刷性能の改善に寄与することが示された。パルプ廃液から回収した水に可溶性糖類はキシロースが主要であり、わら類のヘミセルロースがパルプ化により単糖類に加水分解されていることが示唆された。水に不溶性リグニンはシリカを殆ど含まず、純度の高いリグニンであることを示した。塩素分子を使用しないECFシーケンスによる漂白を検討し、わら酢酸パルプは90%白色度のパルプに容易に完全漂白することが可能であり、高級印刷用紙等に利用出来ることが示唆された。

2. パルプ化と漂白によるシリカの挙動

稲わらの横断面のシリカマッピングはシリカが主に茎表面に配列していることを示した。このシリカはこのパルプ化でもパルプ廃液に溶出せず、パルプ中に14%含まれる灰分として残存し、灰分の98.7%はシリカであった。スクリーンで分別したパルプ繊維のマッピングはシリカが表皮細胞中に封入されていることを示した。パルプのシリカはアルカリ酸素漂白でも大部分がパルプに保持され、最終漂白パルプ中にもわら類のシリカの50%が保持され、紙の物性の改善に寄与することを示唆された。

3. わら酢酸リグニンの化学構造

わら類、トドマツおよびシラカバから同じ条件で酢酸リグニン（AcL）を調製し、各リグニンの化学構造と性状を元素分析、溶解度、官能基分析、酸化分解、¹H-NMR、¹³C-NMR、UV、FTIR、平均分子量、熱機械分析などにより検討した。結果は①トドマツリグニンがグアイアシル骨格（G）、シラカバリグニンがGとシリギル骨格（S）、わら類リグニンはGとSの他に、*p*-ヒドロキシフェニル骨格（P）からなる、②稲わらAcLは蛋白質が多く縮合し、分子量が高いために、他のリグニンに比べて溶媒に溶解難く、熱溶解しない、③麦わらAcLは稲わらAcLと異なり、分子量が低く、熱溶解性があり、トドマツリグニンと化学構造及び物理的性質が似ている。④わら類AcLはマンニツヒ反応活性が高いことからホルムアルデヒドによる共縮合樹脂などの良好な原料と考えられる。

4. 酢酸リグニンから接着剤および界面活性剤の製造

酢酸リグニンと少量のフェノールをアルカリ触媒下、種々の条件で加熱縮合し、次にホルマリンと反応させることにより、リグニン・フェノール共縮合樹脂（LPFR）を調製した。LPFRに存在する遊離のメチロール基にレゾルシノールを縮合させ、RLPFRを

調製した。LPFRおよびRLPFRは合板用の高温硬化および常温硬化樹脂接着剤として有効利用できることが示された。また、LPFRを亜硫酸ナトリウムと反応し、リグニンスルホン酸塩を調製した。これらリグニンスルホン酸塩は水に可溶性で、低pH水に不溶なことから環境に負荷の少ない染料分散剤として、またリグニンによる暗褐色水溶液を厭わない各種界面活性剤として利用できると考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐 野 嘉 拓
副 査 教 授 吉 原 照 彦
副 査 教 授 高 井 光 男 (工学研究科)
副 査 助 教 授 浦 木 康 光

学 位 論 文 題 名

BIOMASS CONVERSION OF RICE AND WHEAT STRAWS BY ATMOSPHERIC ACETIC ACID PROCESS

(常圧酢酸処理による稲わらと麦わらのバイオマス変換に関する研究)

世界で膨大な量のわら類が農業廃棄物として存在するが、多くは廃棄、焼却され、環境汚染の一因となっている。わら類を製紙原料などに広範に利用することは農業廃棄物の有効利用のみならず、森林資源の保全のためにも重要である。従って、先進国でもわら類を製紙原料として普遍的に利用するには、従来のわらパルプ製造法に代わる無公害、省資源、省エネルギー型の新たなパルプ製造プロセスの開発が必要である。

触媒量の無機酸を加えた酢酸溶液による常圧酢酸パルプ化法はアルカリを使用せず、製紙用パルプ、リグニンと糖類がほぼ定量的に分別回収できることから、わら類の無公害、省資源、省エネルギー型の新たなパルプ製造法として有効と考え、わら類（稲わらおよび小麦わら）の常圧酢酸パルプ化に関する基礎的研究を行った。

1. わら類の化学分析および常圧酢酸パルプ化

稲わらと小麦わらは共に木材に比べて灰分が非常に多く、各灰分の70.9%と76.0%がシリカであった。稲わらのリグニン量は18.5%と少なく、小麦わらリグニンの55%であった。触媒、酢酸濃度、時間を変えてわら類をパルプ化した結果、0.32%硫酸または0.10%塩酸を含む80-90%酢酸水で3時間環流する条件がわら類の最適パルプ化条件であることを明らかにした。これらの条件により粗パルプが63.5%と49.8%で得られ、パルプ廃液からリグニンおよび糖類が高収率で回収され、常圧酢酸パルプ化法がわら類成分の総合利用の可能なバイオマス変換型パルプ化であることが示唆された

粗パルプの内、紙原料になる精選パルプ収率は稲わらと麦わらに対して44.8%と43.9%であり、稲わらには紙原料に適さない微細な繊維が大量（約18%）に存在した。精選パルプは従来

法によるパルプよりも強度特性が若干、劣るが、製紙用パルプとして十分に利用できる性質を有していた。また、シリカの大部分はパルプ中に残存し、紙の不透明度や印刷性能の改善に寄与することが示された。パルプ廃液から回収した糖類はキシロースが主要であり、わら類のヘミセルロースがパルプ化中に単糖類に加水分解されていることが示唆された。水に不溶なリグニンはシリカを含まない純度の高い利用し易いリグニンであることを示した。分子状塩素を使用しないわら酢酸パルプの漂白法を検討し、過酢酸―二酸化塩素―過酸化水素により完全漂白することが可能であり、高級印刷用紙等にも有効利用出来ることが示唆された。

2. パルプ化反応と漂白反応によるシリカの挙動

稲わらの横断面のシリカマッピングはシリカが主に茎表面に配列していることを示した。このシリカはこのパルプ化でもパルプ廃液に溶出せず、パルプ中に14%含まれる灰分として残存し、灰分の98.7%はシリカであった。スクリーンで分別したパルプ繊維のマッピングはシリカが表皮細胞中に封入されていることを示した。パルプのシリカはアルカリ酸素漂白でも大部分がパルプに保持され、最終漂白パルプ中にもわら類のシリカの50%が保持され、紙の物性の改善に寄与することを示唆した。

3. わら酢酸リグニンの化学構造

わら類および木材（トドマツとシラカバ）から同じ条件で酢酸リグニン（AcL）を調製し、各リグニンの化学構造と性状を検討した。その結果、わらリグニンはグアイアシル骨格（G）とシリリングル骨格（S）の他に、*p*-ヒドロキシフェニル骨格（P）を含み、木材リグニンと異なることが明らかになった。また、稲わらAcLは窒素含量が高く、分子量が高く、他のリグニンに比べて溶媒に溶解し難く、熱溶解性を示さなかった。しかし、麦わらAcLは窒素含量が少なく、分子量が小さく、熱溶解性を示し、木材リグニンと似た性質を示した。

4. 酢酸リグニンから接着剤および界面活性剤の製造

酢酸リグニンと少量のフェノールをアルカリ触媒下で加熱縮合した後、メチロール化することにより、良好な接着特性を有する高温硬化型リグニン―フェノール共縮合樹脂（LPFR）が調製された。LPFRの遊離メチロール基をレゾルシノールを縮合させることにより、高性能を有する常温硬化樹脂接着剤が調製された。また、LPFRからアルカリに易溶性で酸性で沈殿する水に可溶性を示すリグニンスルホン酸塩が調製され、環境に負荷の少ない染料分散剤などの界面活性剤として有効利用出来ることが示唆された。

以上のように、本論文は農業廃棄物であるわら類に含まれる成分を総合的に有効利用するバイオマス変換型パルプ製造法を確立するものであり、この成果は、学術的・実用的に高く評価される。よって、審査員一同は潘 学軍が博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。