

審査の結果の要旨

にしきおり かおる
氏名 錦織 香

木材の熱分解は、木材からの有用産物生産の手法としても、また、細胞壁を構成する成分の化学分析法としても多くの研究がある。木材の熱分解によって、熱分解残渣(炭化物、char)や気体とともに、液体状生成物が得られる。液体状生成物(木酢液)は、水溶性の上澄み(supernatant)と不透明黒色オイル状の沈殿(tar)の二つに分かれる。液体状生成物には多種の低分子有機化合物が含まれおり、これらの定量的評価は必ずしも充分とは言えない。また、木材中の成分であるセルロース・ヘミセルロース・リグニンが単独で存在する場合の熱分解挙動と、共存系として存在する場合の熱分解挙動は異なると考えられているにもかかわらずどのように異なっているかの解明は不十分である。本研究では、実験用の管状炉熱分解装置を用いて、①厳密な定量に基づいて個々の熱分解生成物が木材からの程度の収率で得られるか、②リグニンおよび多糖類が共存していることが個々の熱分解生成物の生成挙動にどう影響するか、の二点を解明することを目的とした。

まず木粉を管状炉で熱分解し、生じた気体を冷却して得られた液体状熱分解生成物について、supernatantとtarに分離しているのをアセトンにとかして均一な溶液とし、そこに含まれる主要18種の低分子熱分解生成物の絶対収量と熱分解条件の関係を検討した。その結果、試みた熱分解条件の範囲内では18種成分は液体状生成物中の10%、出発木粉に対する収率では約5%にしかならない事が判明した。液体状熱分解生成物は熱分解後の経過時間によって収量の変動することが知られている為、その影響を検討したところ、確かに個々の成分で収量の変動が見られるものの18種成分の総量の変動はほとんど無いことがわかった。同定された18種主要成分が液体状生成物にしめる割合が10%と低い理由を検討するため¹H-NMRにより水分含有率の定量を行ったところ、液体状生成物中の60%が水分であった。したがって、残りの40%が有機物となり、その4分の1が18種成分として同定されていることが分かった。液体状生成物に含まれる全有機炭素(TOC)を測定し、炭素量をベースとして18種成分の収率を評価したところ、定量された低分子熱分解生成物の総量は、液体状生成物中の有機炭素の約40%、出発木粉中の炭素の約8%に相当することが分かった。

続いて、リグニンと多糖類(セルロース、ヘミセルロース)の、各熱分解生成物に対する寄与を詳細に検討するため、亜塩素酸塩処理による脱リグニン反応および過ヨウ素酸塩

処理による脱多糖類反応を利用して、①リグニン含有率を段階的に減らした木粉、②多糖類含有率を段階的に減らした木粉、の二種類を調製した。これら計 6 種の木粉のリグニン含有量は 1.4%から 67.6%の間に分布していた。これらの木粉を管状炉熱分解に供し、熱分解生成物を、char と tar、supernatant の各フラクションに分けて、それらの収率が木粉のリグニン・多糖のそれぞれの含有量にどのように影響されるかを検討した。また、tar と supernatant に含まれる 18 種成分を定量し、リグニン・多糖のそれぞれの含有量による違いがあるかどうかを検討した。

リグニンと多糖の含有率と char の収率のデータから、char の生成に対するリグニンと多糖の寄与はおおよそ下式により表された。この式は、単離されたリグニン (MWL) やセルロースを個々に熱分解して得た char の収率に基づいて作成された推定式よりもはるかに精度よく char の生成を表現しており、このこと自体、木材の熱分解ではリグニンと多糖類が共存することによる相互作用が働いていることを示している。また、下式から、リグニン含有率が 30%程度の通常の木粉では、リグニンと多糖類が同じ程度熱分解残渣の生成に寄与していると推定される。

$$\text{Char の収率(\%)} = 0.6 \times \text{クラークソンリグニン収率(\%)} + 0.25 \times \text{多糖含有率(\%)}$$

また、芳香環を有するリグニン由来と考えられる低分子熱分解生成物のうちいくつかの成分 (guaiacol, phenol, *p*-cresol, eugenol など) の収率がリグニンの減少と共に増大するという現象が生じたが、これは、(1)リグニン構造が特定の熱分解生成物を与えやすいものに変化した事による、(2)特定の構造を有するリグニンが亜塩素酸塩処理の後に木粉中に残存するようになった事による、あるいは、(3)リグニン含有量の減少によって木粉の反応場としての環境が特定熱分解生成物を与えやすいものに変化した事による、などの可能性が考えられ、今後の興味深い検討課題が提起された。

これらの研究成果は、学術上応用上寄与するところが少なくない。よって、審査委員一同は本論文が博士 (農学) の学位論文として価値あるものと認めた。