リグニンの色に関する研究* (第 IX 報)

リグニンおよびパルプの色に対する重金属イオンの関与

東京大学農学部 木材化学研究室 飯山賢治, 中野準**

Studies on the Color of Lignin

Part. IX Participation of Heavy Metal Ion in Color of Lignin and Pulp.

Kenji Iiyama and Junzo Nakano
Faculty of Agriculture, Univ. of Tokyo, Tokyo

Lignin is a phenolic compound and contains a small amount of catechol group. Especially, the catechol group exists more abundantly in thioglignin because of the demethylation during sulfate cooking. Therefore, the color of lignin and pulp is influenced by the formation of lignin-metal chelate. This investigation was undertaken to clarify the effects of iron and copper on the color of lignin and pulp.

The results are as follows :

- (1) The residual lignin in mangrove sulfate pulp forms the lignin-iron chelate which affects the color of pulp. The amount of chelate site in pulp, however, is a little. The all chelate sites in sulfate pulp are completely blocked through the lignin-iron chelate with the iron in wood and the iron introduced during pulping process. Even if the iron would be added into sulfate pulp, the iron could not form a chelate and would be merely absorbed in pulp. Consequently, the color of sulfate pulp is slightly affected by the addition of iron (Fig. 1 and Table 1).
- (2) 70~80 ppm of iron is introduced in lignin from the stainless steel autoclave during the soda or sulfate cooking. Moreover, a considerable amount of heavy metal is introduced into pulp from mill water and pulping apparatus (Table 2).
- (3) The molar extinction coefficients of thioglignin at each wavelength increase linearly with increasing the amount of iron added. This, however, does not vary with more than 7,000 ppm of iron. Based on 7,000 ppm of iron, 0.025 per phenyl propane unit is estimated as the chelate site in softwood thioglignin which affects the coloration (Fig. 3 and Table 3).
- (4) The darkening ratio at each wavelength was calculated as follows:

$$D = (\varepsilon - \varepsilon_0) / \varepsilon \times 100$$

where D = darkening ratio

ε = molar extinction coefficient of original lignin

ε_0 = molar extinction coefficient of lignin which does not contain the iron

The darkening ratio in the range of 400~700 $m\mu$ is less than 10% in softwood thioglignin and is 40~50% in softwood lignosulfonate. The darkening ratio of MWL is almost 100% in the range of longer wavelength than 570 $m\mu$. The color of sulfomethylated thioglignin increases with increasing the molecular weight. This, however, can not be explained on the basis of the amount of α -carbonyl group and heavy metal in lignin (Fig. 5, 6 and Table 5).

- (5) Even if lignin is methylated with diazomethane and dimethyl sulfate, the amount of heavy metal in lignins does not vary, but decreases considerably by sodium borohydride or sodium hydrosulfite reduction. By the reduction treatment, the lignin-iron chelate is destroyed, and iron is released from lignin. Consequently, it is conceivable that the brightening of lignin by the reduction with sodium borohydride or sodium hydrosulfite is due to the destruction of lignin-iron chelate together with the reduction of quinoid structure (Fig. 7~9 and Table 4).

* : 本報告を「リグニンの研究第 80 報」とする。本研究の一部は昭和 47 年 4 月第 22 回木材学会大会 (東京) で報告した。

** : 東京大学農学部, 東京都文京区弥生

1. 緒 言

リグニンはフェノール性化合物であり、カテコール基の存在も知られている¹⁾。特にチオリグニンでは蒸解中に脱メチル反応が起こるから、カテコール基量はかなり多くなる。したがって重金属が存在すればキレート形成し、リグニンの着色原因の一つになりうる。またパルプ中に残存するリグニンもキレート形成し、パルプの色に影響することが考えられる。事実、重金属はメカニカルパルプの色²⁾および色もどり²⁾³⁾に影響することが報告されている。ところで木材中にはかなりの量の重金属が存在⁴⁾し、さらに工業的な条件下では用水⁵⁾および装置⁶⁾からも導入されうる。

本研究では重金属がリグニンの色およびパルプの色におよぼす影響を鉄および銅について検討した。

2. 実 験

2.1 マングローブ材サルフェートパルプの EDTA および塩化第二鉄処理

メタノール抽出したマングローブ材削片を硫化度 25%、活性アルカリ濃度 40 g/l、液比 7、最高温度 170°C、最高温度保持時間 90 分、全蒸解時間 180 分でステンレススチール製オートクレーブを用いてサルフェート蒸解 (収率 40.3%、Klason リグニン 1.4%) した。つぎに水道水を用いてデフィブレターで解繊し、フラットスクリーンで精選した。

精選パルプを約 3 g (絶乾) ずつにわけ、 Fe^{3+} として 125, 250 および 500 ppm を含む塩化第二鉄水溶液 500 ml 中に加え、時々振とうしながら 24 時間放置した。また EDTA 5 g を溶解した水溶液 1 l 中に精選パルプの一部 (絶乾重量約 6 g) を加え、時々振とうしながら 24 時間放置して重金属を除去した。塩化第二鉄および EDTA 処理したパルプはイオン交換水を用いて十分洗浄した。

前記のパルプおよび未処理パルプから Tappi 標準法により、手抄きシートを調製した。この際 EDTA 処理パルプの一部については重金属との接触をさけるため、陶磁器製ブフナーロート上でマットを調製した。

2.2 ソーダおよびサルフェート蒸解黒液からリグニンの単離

アルコール・ベンゼン (1 : 1) 混液で前抽出したアカマツ材およびブナ材木粉を最高温度 165°C、最高温度保持時間 90 分、全蒸解時間 180 分および液比 8 の条件で、イオン交換水を用いてステンレススチール製オートクレーブ中でソーダ蒸解 (活性アルカリ濃度

40 g/l) およびサルフェート蒸解 (活性アルカリ濃度 40 g/l, 硫化度 25%) した。さらに重金属との接触をさけるため、木粉および蒸解液をガラスアンプル中に封入し、水を満したオートクレーブ中で、同一の蒸解条件のもとに蒸解した。パルプ収率は 38~41% の範囲にあった。蒸解後、黒液から常法によってソーダリグニンおよびチオリグニンを単離し、ジオキサン・エーテルで精製した。

2.3 種々の鉄量をもつチオリグニンの調製

Fe^{3+} として 100, 400, 1,600, 6,400 および 25,600 ppm 含む塩化第二鉄の含水ジオキサン溶液 (ジオキサン : 水 = 4 : 1) 200 ml にジオキサン・エーテルで精製した市販針葉樹材チオリグニン 5.0 g を溶解し、振とうしながら 24 時間室温で放置した後、20 ml まで減圧濃縮し、大過剰の水 (1 l) に懸濁させて遠心分離した。さらに水洗を 3 回くりかえして過剰の塩化第二鉄を除去し、ジオキサン・エーテルで精製した。

2.4 分子量分別したスルホメチル化チオリグニン

老田⁷⁾らが分子量分別した各スルホメチル化チオリグニンの重金属量と色の変化を検討した。

2.5 リグニンの還元およびメチル化

ジオキサン・エーテル精製した市販針葉樹材チオリグニン、セファデックスゲル G-25 でゲル濾過精製した市販針葉樹材リグノスルホン酸カルシウム塩およびアカマツ材から Björkman⁸⁾の方法で単離した MWL について、既報⁹⁾の方法でソジウムボロハイドライド還元、ソジウムハイドロサルファイト還元、ジアゾメタンメチル化およびジメチル硫酸メチル化した。

2.6 原子吸光スペクトルの測定

ソーダリグニン、チオリグニン、MWL およびそれらを種々に処理したリグニン試料については 0.1 N 塩酸 : ジオキサン (1 : 4) に、スルホメチル化チオリグニン、リグノスルホン酸およびそれらを種々に処理したリグニン試料については 0.01 N 塩酸に溶解し、それぞれの溶媒について作成した検量線により、Parkim-Elmer 303 型原子吸光分光光度計を用いて原子吸光スペクトルを測定し、鉄および銅を定量した。

2.7 紫外、可視、赤外吸収スペクトルおよび反射率スペクトルの測定

チオリグニン、ソーダリグニン、MWL およびそれらを種々に処理したリグニン試料についてはジオキサン : 水 (4 : 1)、リグノスルホン酸およびそれらを種々に処理した試料、スルホメチル化チオリグニンについては水を溶媒とし、Beckman DU-II 型分光光度計を用いて紫外および可視吸収スペクトルを測定する。

とともに、常法により $\Delta\epsilon_{10}^{10}$ および $\Delta\epsilon_{11}^{11}$ スペクトルを測定した。また KBr 錠剤法により各種リグニンの赤外吸収スペクトルを測定した。パルプシートおよびマットについては、Beckman DU-II 型分光光度計に分光反射率測定装置をとりつけて分光反射率を測定した。なおスルホメチル化チオリグニンについては可視吸収スペクトルから既報⁹⁾の方法により溶液の色を求め、C.I.E. の XYZ 系の明度 (Y %), 純度 (Pe %) および主波長 (λ_{dm}^{μ}) で表示した。

3. 結果および考察

Table 1 に示すようにマングローブ材木粉中の鉄量はアカマツ材の 1/8, ブナ材の 1/2 にすぎず、サルフェートパルプ中の鉄量もアカマツ材サルフェートパルプの 1/3 となっている。銅量はマングローブ材およ

Table 1 Iron and copper contents of various pulp sheets and wood meal.

Sample	Fe ppm	Cu ppm
Mangrove KP, untreated	124	22
EDTA treated (sheet)	68	14
EDTA treated (mat)	29	0
FeCl ₃ treated (125 ppm)	5,830	22
FeCl ₃ treated (250 ppm)	8,820	21
FeCl ₃ treated (500 ppm)	10,720	21
Red pine KP, untreated	361	20
Mangrove, unextd. wood meal	25	0
MeOH extd. wood meal	18	0
Red pine, EtOH-C ₆ H ₆ extd. wood meal	139	5
Beech, EtOH-C ₆ H ₆ extd. wood meal	64	0

びブナ材ではほとんどみとめられず、アカマツ材でも鉄に比して 1/20 以下で極めて少ない。マングローブ材木粉中に銅はほとんど存在しないにもかかわらず、サルフェートパルプおよびその処理パルプには EDTA 処理の場合をのぞいて、いずれも約 20 ppm 存在する。EDTA 処理後にマットを形成したパルプのように、手抄き抄紙機および水道水と接触していないものでは 0 ppm となっているが、同じ EDTA 処理をした後、手抄き抄紙機および水道水を用いて調製したシートでは 14 ppm 含んでいる。このことから約 20 ppm の銅は手抄き抄紙機および水道水から導入されたと考えられる。また EDTA 処理後に調製したシートの鉄量は 68 ppm であり、それらとの接触がいっさいないマット状の試料では 29 ppm であることから、パルプシート調製時に鉄も導入されることがわかる。

蒸解中にオートクレーブから導入される重金属量について検討するため、オートクレーブおよび水中からの重金属の導入を極力おさえるようにアカマツ材およびブナ材をガラスアンブル中で、イオン交換水を用いて蒸解し、金属にふれないようにして単離したチオリグニンおよびソーダリグニンについて鉄量を測定した。その結果を Table 2 に示す。ガラスアンブル中

Table 2 Analysis of thiolignin and sodalignin obtained by the use of stainless steel autoclave or glass ampoule.

Cooking vessel	Wood species	Cooking liquor	Fe content ppm	OCH ₃ %
Stainless steel autoclave (SUS 27)	Red pine	Soda Sulfate	246	14.70
			227	14.51
	Beech	Soda Sulfate	148	17.88
Glass ampoule	Red pine	Soda Sulfate	166	14.78
			145	14.62
	Beech	Soda Sulfate	94	17.93
			80	17.75

で蒸解して単離したリグニンの鉄量はアカマツ材チオリグニン 145 ppm, ソーダリグニン 166 ppm およびブナ材チオリグニン 80 ppm, ソーダリグニン 94 ppm である。これらの値は同一条件でステンレススチール製オートクレーブ中で蒸解して単離したリグニンに比較して 70~80 ppm 低くなっており、Table 1 に示したアカマツ材木粉およびブナ材木粉に比較して、アカマツ材リグニンではほぼ同じであるがブナ材リグニンでは若干高くなっている。

Polcin²⁾ らはメカニカルパルプの抽出成分が重金属とキレートを形成していることを提案しているが、Table 1 に示すようにマングローブ材をメタノール抽出すると鉄量が減少することから、マングローブ材においてもメタノール抽出物が重金属キレートを形成していることが考えられる。また Polcin²⁾ らは抽出成分に種々の重金属を添加しキレートを形成させ、その吸収スペクトルを測定し、鉄および銅キレートは可視部に比較的強い吸収を有すると報告しているが、本研究で用いた木粉およびパルプ中の銅量およびその他の重金属量は鉄に比べて極めて少なく、パルプの色およびリグニンの色への影響も少ないと考えられるので、以後鉄だけについて検討した。

Fig. 1 のようにマングローブ材サルフェートパルプはアカマツ材サルフェートパルプよりかなり暗色であるが、マングローブ材サルフェートパルプを EDTA 処理し、その後の重金属の導入を極力おさえ、鉄量 29 ppm まで低下させたパルプでは、450 m μ 付近で

Fig. 1 Reflectance curves of various sulfate pulp sheets.

— mangrove sulfate pulp untreated,
 - - mangrove sulfate pulp treated with FeCl_3 solution (125 ppm),
 - · - mangrove sulfate pulp treated whit FeCl_3 solution (250 ppm),
 ···· mangrove sulfate pulp treated with EDTA solution (mat),
 - · - red pine sulfate pulp untreated.

は約 10%, 560 $\text{m}\mu$ より長波長領域では 15% の反射率の増加がみられ, 重金属がパルプの色にかなりの影響をおよぼしていることがわかる。しかし塩化第 2 鉄水溶液で処理して約 5,800~10,700 ppm の鉄を付加させた試料 (Table 1) では, 400~450 $\text{m}\mu$ の反射率は約 10% 程度低下するが, 560 $\text{m}\mu$ より長波長領域では未処理パルプとまったく一致する。5,800~10,700 ppm のように極めて多量の鉄が付加したことを考えると, この程度の反射率の低下は極めて少ないといわざるをえない。また 400~560 $\text{m}\mu$ における反射率の変化は, キレートを形成していた鉄を除去した EDTA 処理 (マット) の値と比較すると, その波長領域および反射率の値から考えて, 鉄がパルプ中にキレートを形成してとりこまれたのではなく, 単にパルプに吸着しているにすぎないと考えられる。

サルフェートパルプを構成している炭水化物が重金属とキレートを形成することは極めて困難なため, パルプ中のキレートサイトはすべてパルプ中に残存するリグニンに由来すると考えて, 本研究で調製したマングローブ材パルプ中にキレートを形成し, パルプの着色に大きな影響を与えている鉄量の最大値を推計する。

サルフェート蒸解中にパルプ中に残存するリグニンも, 黒液中に溶解してきたリグニンに類似した反応を受けている¹²⁾と考えられるので, パルプ中に残存するリグニンの化学的性質は黒液から単離されたチオリグニンと近似しているであろう。後に示すようにチオリグニンは最大限 7,000 ppm の鉄と着色に影響を与えるキレートを形成しうるキレートサイトをもっている。一方本研究で調製されたマングローブ材サルフェートパルプの残存リグニン量は 1.4% であるから, このサルフェートパルプは最大限約 100 ppm の重金属とキレートを形成し, 着色に影響をおよぼすことになる。したがって 124 ppm の鉄および 22 ppm の銅を含む未処理のマングローブ材サルフェートパルプのキレートサイトはすべて飽和されており, 多量の鉄を添加してもキレート形成による着色の変化はみられず, 逆に EDTA 処理によって鉄をはじめとする重金属を除去することにより, キレートを形成していた重金属の一部が脱離するため, 急激に淡色化するものと考えられる。

Table 3 Analysis of thioglignin treated with aqueous FeCl_3 .

Sample	FeCl_3 conc. ppm	Fe content ppm	OCH_3 %	Unconj. phenolic OH %
NTL	Untreated	299	14.63	2.49
Fe-1	100	1,110	14.79	2.32
Fe-2	400	3,140	14.67	2.24
Fe-3	1,600	6,920	14.66	2.15
Fe-4	6,400	13,920	14.74	2.02
Fe-5	25,600	25,660	14.45	1.95

NTL: untreated softwood thioglignin.

市販チオリグニンを塩化第二鉄溶液で処理した結果を Table 3 に示す。塩化第二鉄溶液の濃度とともに鉄量は大きく変化するが, メトキシル基量の変化はみられず, $\Delta\epsilon$ 法による非共役フェノール性水酸基量は鉄量の増加にともない, わずかに減少する傾向がある。これらの試料の赤外吸収スペクトルはほとんど一致している。これはリグニンとキレートを形成し, 赤外吸収スペクトルに影響を与えている鉄はリグニン分子からみればわずかであり, 赤外吸収スペクトルに明確な変化があらわれないためであろう。

Fig. 2 は塩化第二鉄溶液で処理したチオリグニンの可視部吸収スペクトルを, Fig. 3 は各波長について鉄量に対する吸光係数の変化を示す。各波長とも約 7,000 ppm までは直線的に吸光係数は増加するが, 7,000 ppm をこえると吸光係数の変化は極めて少なくなる。すなわちチオリグニンは約 7,000 ppm の鉄と

Fig. 2 Visible region absorption spectra of thiolignins treated with FeCl_3 solution. — NTL (untreated thiolignin), ---- Fe-1, —·— Fe-2, —··— Fe-3, —○— Fe-4, —×— Fe-5, Fe-0 (value extrapolated to 0 ppm of iron content).

Fig. 3 Change of absorptivity of thiolignin by addition of iron.

は着色に影響する結合形態リグニン・鉄キレートを形成し、それ以上の鉄は着色には無関係に結合または吸着しているにすぎないと考えられる。以上のことからリグニン中には着色に影響を与えるキレートサイトは鉄を 7,000 ppm 吸着するだけ存在することがわかる。この値はフェニルプロパン当り 0.025 個に相当する。また鉄量 7,000 ppm までは吸光係数が各波長とも直線的に増加している。このことは生成したリグニン・鉄キレートの化学構造が一種類だけであるか、または種々の化学構造のリグニン・鉄キレートが生成していても可視部吸収スペクトルはそれらの構造によらず、ほぼ同じであることを示す。この直線部分を各波長について 0 ppm に外そうすることにより、鉄をまったく含まないと仮定したチオリグニンの可視吸収スペクトルがえられる。これを Fig. 2 に Fe-O として示す

Fig. 4 Visible region absorption spectrum of lignin- Fe^{2+} chelate.

Table 4 Iron contents of various softwood lignins (ppm).

Lignin	Untr-eated	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ redu- ction	NaBH_4 redu- ction	CH_3N_2 methy- lation	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ methy- lation
Thioli- gnin	299	38	40	319	308
Lignos- ulfonate	887	212	218	905	—
Milled wood lignin	195	28	—	—	—

Fig. 5 Darkening ratio curves of various lignins by lignin- Fe^{2+} chelate.
— softwood thiolignin, softwood ligsulfonate, ---- softwood milled wood lignin.

Table 5 Analysis of fractionated sulfomethylated thiolignins.

Fraction No.	Molecular weight Mw	Visual efficiency %	$\alpha\text{-CO/OCH}_3$	Content of iron ppm
Fr. 2	41,000	40.9	0.069	206
Fr. 3	25,000	45.6	0.071	136
Fr. 4	12,000	48.5	0.070	88
Fr. 5	8,800	54.6	0.066	72
Fr. 6	4,700	59.9	0.060	—
Fr. 7	3,500	69.6	0.044	68

とともに、直線部分の傾きからリグニン・鉄キレートを形成しているフェニルプロパン当りの吸光係数を求め、Fig. 4 に示した。

Fig. 4 のリグニン・鉄キレートのフェニルプロパン当りの吸光係数、Table 4 の各種リグニン試料の鉄量および可視吸収スペクトルを用いて、未処理リグニンの色へのリグニン・鉄キレートの寄与率を求めた。その結果を Fig. 5 に示す。チオリグニンの寄与率は 10% に満たず、極めて小さい。リグノスルホン酸では 40~50%、MWL では波長とともに急激に変化し、570 $\text{m}\mu$ 以上では 100% 寄与していることがわかる。

スルホメチル化チオリグニンの色は Table 5 および Fig. 6 に示すように分子量の増加によって暗色化

Fig. 6 Relationship between molecular weight and visual efficiency of sulfomethylated thiolignin.

Fig. 7 Visible region absorption spectra of variously treated softwood thiolignins.
— untreated thiolignin (NTL), ---- NTL reduced with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, —·— NTL reduced with NaBH_4 (RNTL), RNTL methylated with $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (MRNTL), MRNTL extrapolated to 0 ppm of iron content.

するが、この暗色化は $\Delta\epsilon$ 法により求めた α -カルボニル基量では説明しえない。これらのリグニン中の鉄量は分子量の増加にともない 68 から 206 ppm まで増加するが、約 300 ppm の鉄を含むチオリグニンの

Fig. 8 Visible region absorption spectra of variously treated softwood lignosulfonates.

— untreated lignosulfonate (NLS),
 --- NLS reduced with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, — · —
 NLS reduced with NaBH_4 (RNLS),
 — · · — RNLS methylated with $(\text{CH}_3)_2$
 SO_4 (MRNLS), · · · · · MRNLS extrapolated
 to 0 ppm of iron content.

色へのリグニン・鉄キレートの寄与率が 10% に満たないことから、この程度の鉄量の変化では分子量の増加によるリグニンの暗色化を説明することができず、他の因子を考えねばならない。

チオリグニン、リグノスルホン酸および MWL をソジウムボロハイドライド還元、ソジウムヒドロサルファイト還元、ジアゾメタンメチル化およびジメチル硫酸メチル化した時の鉄量を Table 4 に示す。リグノスルホン酸はチオリグニンおよび MWL に比較して鉄量が極めて多いが、これは蒸解中にオートクレープの鉄分をとかしこむためと考えられる。

還元またはメチル化による鉄量の変化は 3 種のリグニンとも同じであり、ジアゾメタンおよびジメチル硫酸メチル化ではほとんど変化はみられないが、ソジウムボロハイドライド還元およびソジウムヒドロサルファイト還元により大きく減少する。これは鉄が Fe^{2+} という形でリグニンとキレート形成²⁾ しているが、還元処理によりリグニン・鉄キレートが破壊され、脱離するためと考えられる。各種リグニンについて還元およびメチル化した試料の可視吸収スペクトルを Fig.

Fig. 9 Visible region absorption spectra of variously treated softwood milled wood lignins.

— untreated milled wood lignin (NML), --- NML reduced with
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, — · — NML reduced with NaBH_4 (RNML), · · · · · RNML extrapolated
 to 0 ppm of iron content.

7, 8 および 9 に示す。還元およびメチル化によりそれぞれのリグニンで最も淡色化した試料について、Fig. 5 および Table 4 をもとにリグニン・鉄キレートの寄与をのぞいた可視吸収スペクトルを求め、その結果を Fig. 7, 8 および 9 にあわせて示す。このようにすると可視部全波長領域においてチオリグニンでは未処理の着色の約 60%, リグノスルホン酸では 90~95% および MWL では 100% を除去することができる。

4. 総 括

- (1) マングローブ材サルフェートパルプ中に残存するリグニンはリグニン・鉄キレートを形成し、パルプの色に大きな影響をおよぼす。しかしキレートサイトは少なく、パルプ中でリグニン・鉄キレートを形成する鉄量はそれほど多くない。材中に存在した鉄、蒸解中およびパルプ精選中に導入された鉄によってパルプ中のキレートサイトは飽和されており、その後パルプ中に鉄を添加しても、それはキレートを形成せず単に吸着するだけであり、あまり色には影響を及ぼさない。

- (2) ソーダおよびサルフェート蒸解中にオートクレープから 70~80 ppm の鉄がリグニン中に導入されるとともに、パルプの精選および抄紙工程、用水および装置からかなりの重金属がパルプ中に導入される。
- (3) チオリグニンの色は鉄量の増加により直線的に暗色化するが、7,000 ppm 以上ではほとんど変化しない。チオリグニン中の着色に影響するキレートサイトはフェニルプロパン当り 0.025 個である。
- (4) リグニン・鉄キレートのリグニンの色への寄与率はチオリグニンでは 10% 以下、リグノスルホン酸では 40~50% および MWL では 570 m μ 以上で 100% である。分子量の変化によるリグニンの色の变化は、そのリグニン中の α -カルボニル基量および重金属量だけでは説明できない。
- (5) リグニンをメチル化しても鉄量は変化しないが、還元すると急激に減少する。これは鉄が Fe²⁺ としてリグニン・鉄キレートを形成していたのが破壊され、脱離したためであろう。したがって還元による淡色化はキノイド構造の還元による淡色化に加えて、リグニン・鉄キレートの破壊による淡色化を考えねばならない。

文 献

- 1) 林 眺, 上北忠之; 木材誌, 14, 387 (1968)
- 2) J. Polcin, W.H. Rapson; Pulp & Paper Mag. Can., 73, T-86 (1972)
- 3) D. Monzie, D. Monzie; Tappi, 46, 197 A (1963)
- 4) C. W. McMillin; Holzforschung, 24, 152 (1970)
- 5) I. H. Spimer; Tappi, 45, 495 (1962)
- 6) 飯塚堯介, 中野準三; 紙パ技協誌, 23, 413 (1969)
- 7) 老田 靖, 中野準三, 右田伸彦; 木材誌, 12, 239 (1966)
- 8) A. Björkman; Svensk Papperistidn., 59, 477 (1956)
- 9) 飯山賢治, 中野準三, 右田伸彦; 紙パ技協誌, 21, 157 (1967)
- 10) O. Goldshmidt; Anal. Chem., 26, 1421 (1954)
- 11) E. Adler, J. Marton; Acta Chem. Scand., 13, 75 (1959)
- 12) 飯山賢治, 中野準三; 第 16 回リグニン 化学討論会講演要旨集, P 59 (1971 年 11 月) 高松 (原稿受付 昭 47. 11. 15)

紙パルプ技術便覧 改訂 3 版発売中

発 行 昭和 47 年 10 月 2 日

A 6 判 660 ページ 図, 表多数

頒 価 1,200 円 (送料は当協会負担)

紙パルプ技術便覧は昭和 46 年 2 月に初版, 46 年 10 月に改訂版を発行し, たいへん好評で 47 年 2 月以降品切れとなっていました, 今回鋭意内容を充実するために改訂と増補を行ない下記の通り面目を一新して発行しました。業界実務者の必携書と考えますので多数の方々の購読をお勧めします。

内 容 ①原木 ②調木 ③機械パルプ ④セミケミカルパルプ ⑤亜硫酸パルプ, 溶解パルプ ⑥クラフトパルプ ⑦靱皮パルプ ⑧パルプ処理 ⑨漂白 ⑩故紙処理 ⑪紙料の調成(洋紙) ⑫紙料の調成(板紙) ⑬抄紙(洋紙) ⑭抄紙(板紙) ⑮仕上 ⑯塗工 ⑰紙パルプの試験法 ⑱紙の種類 ⑲用排水, ボイラ, タービン ⑳電気, 計測 ㉑紙パルプ用薬品 ㉒原単位, 製造設備能力算定 ㉓公害 ㉔原材料, 製品, 機械設備類の価格 ㉕諸表

改 訂 ①抄紙用具 ②用排水 ③計測 ④製紙用薬品 ⑤公害

増 補 ①パルプ試験法 ②紙板紙の日本工業規格(JIS) ③紙板紙の寸法と取引単位 ④製造設備能力算定 ⑤原材料, 製品, 機械設備類の価格 ⑥諸表

(注) 内容に一部誤りがありますので, 既購入の方々には 12 月末訂正表を送付しましたのでご利用の程を願います。