ケミカルパルプの無塩素漂白 —リグニンの反応化学から見た現状と今後の方向—

農水省森林総合研究所 細 谷 修 二

Non-Chlorine Bleaching in View of Structures and Reactions of Residual Lignin in Kraft Pulp

Shuji Hosoya

Forestry and Forest Products Research Institute

Tremendous numbers of papers have been published recently regarding non-chlorine or less chlorine bleaching sequences. Although the toxicities of chlorinated organic compounds in pulp bleach effluent have been discussed tens of years, definitely the US EPA report on chlorinated dioxins has pushed us toward non-chlorine or less chlorine bleaching processes. Oxygen pre-bleaching is now becoming a standard first stage bleaching process of kraft pulp, although US is behind. Substitution by chlorine dioxide for elementary chlorine to different extent is also being widely used in the mills. Some new trials such as pretreatment oxygen delignification or improved ozone bleaching are also proposed. The objectives of this paper is firstly to have better understanding on the structures and reactivities of the residual lignin in kraft pulp and secondly to find the key for better non-chlorine bleaching processes.

1. はじめに

紙・パルプあるいは木材化学に関する最近の学術的あるいは技術的な雑誌を広げてみると、無塩素漂白に関する研究報告が掲載されていないものはないといえるくらいである。日本ではまだそれほど大きな動きにはなっていないようであるが、ヨーロッパに始まり、カナダそして現在はアメリカにおいて、整理するのに困るほどの、多種類の漂白シーケンスが試みられて、研究報告として雑誌に掲載されている。ここでいう無塩素漂白とは、一般的に言われている Less-chlorine, あるいは Non-chlorine, もう少し正確に言うところ Elementary Chlorine Free (ECF: 分子状塩素, Cl_2 を使わないが二酸化塩素 ClO_2 は使う), あるいは Total Chlorine Free (TCF: Cl_2 も ClO_2 も全く使わない) など、多少とも現状よりも塩素使用量を減らそうという漂白法を全て含んでいることを最初におことわりしておく。

今年の5月に、紙パルプ産業におけるバイオテクノロジーに関する国際会議が京都で開かれた。3年に1度世界各地で開かれる国際会議で、前回はアメリカ North Carolina 州の Raleigh で開かれた。前回の会議

に参加した後、たまたまある雑誌に原稿を依頼され、“非塩素系漂白法の技術動向”として拙稿をまとめた。その中で、Raleigh での国際会議では Bio-bleaching に関してはそれほど印象に残るものはなかったと書いた¹⁾。しかし、今回の京都での発表では Xylanase 処理による塩素あるいは二酸化塩素使用量の削減に関しては、パイロットプラントレベルを越えて、既に商業スケールでの話になっている。塩素系漂白剤の使用削減に向けて、いかに世の中の動きが速いかがわかる。

無塩素漂白一般について見てみると、PPI 誌 (Pulp and Paper International) の今年の3月号に調査結果が報告されている²⁾。現在商業スケールで操業されているものと、間もなく操業されるものを合わせると、塩素および二酸化塩素を一切使わずに (TCF) 世界 27 工場で年間約 300 万 t 生産されている。また、二酸化塩素は使用するが、塩素 (Cl_2) を使用しないで漂白するパルプ (ECF) の年間生産量は約 1,200 万 t にもなる。世界の漂白化学パルプ年間生産量の2割程度になろうか。PPI 誌の調査結果のうち大規模なものを表1および表2に示す。また、アメリカの Union Camp 社が Virginia 州の Franklin 工場で、世界で初めてオ

表 1 無塩素漂白 (TCF) の操業例 (文献 2)

Company and Mill	Type of Pulp	Bleaching Process	Capacity (1,000 tons/yr)
Aspa Bruk (Sweden)	N, KP	—	115
Atholville Pulp (Canada)	N, SP	O+P	120
Borregaard Industries (Norway)	N, SP	O+P	160
Ence (Spain)	Eucaly. KP	—	170
MoDo Paper (Sweden)	SP	O+P	240
Norske Skog (Norway)	N, Eucaly, KP	O+P	385
Sodra Cell (Sweden)	N, L, KP	O+P	1,080 (3 mills)
Stora Cell (Sweden)	Kraft fluff pulp	O-EOP	330
	N, KP	O-EOP	275
Sunila (Finland)	N, KP	O+Enz+P	100

表 2 無塩素漂白 (ECF) の操業例 (文献 2)

Company and mill	Type of Pulp	Bleaching process	Capacity (1,000 tons/yr)
Alabama River Pulp (USA)	N, KP	O-D-EO-D-E-D	400
CDRA (France)	N, L, KP	—	320
Cenibra (Brazil)	Eucaly. KP	—	360
MacMillan-Bloedel (Canada)	KP	D-EO-D-E-D	365
Metsa-Botnia (Finland)	N, L, KP	D-EOP-D-E-D	420
	N, L, KP	D-EOP-D-D	350
Norske Skog (Norway)	N, Eucaly. KP	O-D-EO-P-D-D	385
Northwood Pulp (Canada)	N, KP	D-EOPD-EP-D	510
Portucel (Portugal)	Eucaly. KP	—	360
SCA Wifsta-Ostrand (Sweden)	L, N, KP	O-D-E-D-E-D	320
Sodra cell (Sweden)	N, L, KP	D-EOP-D-E-D	950 (3 mills)
Sunila (Finland)	N, KP	O-M/D-E-P-D-E-D	300

ゾン漂白を約 1,000 t/day という大きなスケールで今年中に操業を開始するというニュースは既にご存知と思う。私が思っていたよりはかなり速いスピードで無塩素漂白法が進んでいるようである。

もちろんこのような動きは 1985 年、86 年の米国環

境保護庁 (US, EPA) の調査で、紙パルプ工場排水およびスラッジ中に塩素化ダイオキシン類が検出されてから急激に加速されたわけである。今年の 5 月の国際会議の時に “マーケットプレッシャー” という言葉をよく耳にした。要するにヨーロッパの市場が無塩素

系漂白をしたパルプを要求しているということである。そのために、ヨーロッパへのパルプ輸出国であるカナダやアメリカにも“マーケットプレッシャー”がかかり、好むと好まざるとにかかわらず、無塩素漂白パルプを生産しなければならなくなっているということである。日本は自国で生産し、自国で消費しているので、外国からのプレッシャーはかかってないため、無塩素漂白の動きはあまり大きくないということなのだろうか。

日本でも一昨年の秋に愛媛県川之江市の金生川河口で採取されたボラから、かなりの濃度でダイオキシン類が検出され、その原因がクラフトパルプ工場の排水であると報道された。製紙連合会は速やかにこの問題に対応し、酸素漂白導入の徹底をはかり、1993年末までに工場外に排出される AOX (Adsorbable Organically Bound Chlorine: 全有機塩素) をパルプ 1t 当り 1.5 kg 以下とするという自主規制内容を発表した。

ダイオキシン問題に関しては松本³⁾、尾鍋⁴⁾らの最近の総説があるのでここで詳細に述べるつもりはない。しかし、AOX 1.5 kg/t of pulp という数値は、ここ数年のダイオキシン問題に関する膨大な報告を見てみると、確かに一見ダイオキシン生成の心配はないという数値かもしれない。ところが、松本⁵⁾が指摘しているように、ダイオキシンの生成は AOX ではなく、むしろカップー価 (リグニン量) 当りの塩素投与量 (Chlorine Factor または Chlorine Multiple) と相関があるというのが一般的である。したがって、今までの知見からすれば、カップー価の非常に低いパルプを、高い Chlorine Factor (例えば 0.17 以上) で漂白すれば、AOX は低いダイオキシンは生成することになるであろう。この辺については現在データが不足しており、今後更に調査を進めていかなければならない。特に日本の様にクラフトパルプの 8 割ほどが広葉樹材を用いて生産されていて、更にほとんどが酸素漂白を第 1 段に入れているというケースでは、ダイオキシン生成に関するラボ実験は皆無である。

このように書くと、AOX 規制に反対しているようであるが、そうではない。ダイオキシン対策としては不十分であるという考え方を述べたつもりである。ダイオキシンはその猛毒性から、たいへんセンセーショナルに報道され、また私自身も当然その生成には十分な注意を払わなければならないと考えている。しかしながら、ダイオキシン問題を別にしても、紙・パルプ産業からの有機塩素化合物の環境への放出の問題は大きな社会問題であると考えている。

例えば AOX 1.5 kg/t of pulp という製紙連合会の

出した自主規制値について考えてみよう。日産千 t の工場にあてはめると、1 日 1.5 t の有機塩素、すなわち 1 日数 t の有機塩素化合物を河川ないしは海域に放出することになる。有機塩素化合物の魚介類に対する急性・慢性毒性や集積性・変異原性などを考えると (松本⁶⁾の総説をご覧いただきたい)、このまま放っておける問題ではない。前置きが長くなってしまったが、今回のダイオキシン問題をきっかけにして、無塩素系漂白へなるべく早く移行していくことを心から願うものである。

さて、無塩素漂白法の技術について、現状と今後の方向を探ってみることにするが、私の専門がリグニン化学であるので、標題のように「リグニンの反応化学から見た」というサブタイトルを付けさせていただいた。したがって、パルプ中のリグニンの構造とその反応性を主たる視点として考えてみたい。無塩素漂白実現のためには、もちろんその他に装置の問題やコストの問題など解決しなければならない種々の問題があるが、それぞれご専門の方におまかせしたい。

2. パルプ中のリグニンの構造

化学パルプの無塩素漂白については、サルファイト系での研究報告も多く、また良い結果が出ているようであるが、ここでは日本の現状に合わせて、主としてクラフトパルプの漂白について考えてみることにする。

リグニンの漂白過程での反応を考える場合には、どうしてもパルプ中のリグニンの構造に関する知識が必要になってくる。プロトリグニンすなわち天然の木材中のリグニンの化学構造については百年以上の研究の蓄積があり、かなりははっきりしてきた。しかし、クラフトパルプ中のリグニンの構造については、研究手法が難しいこともあって、ここ 10 数年でようやくいくらかわかってきたという程度である。通常のクラフト蒸解でも、チップ中のリグニンの 92~93% のリグニンは除去されてしまうので、クラフトパルプ中の残渣リグニンは、もともとチップ中に存在していたリグニンの 7~8% にしか過ぎない。MCC あるいは RDH などの改良クラフト蒸解による、いわゆる Extended Delignification では、さらに 2~3% のリグニンを蒸解段階で除去することができる。したがって、漂白段階で対象とするリグニンはほんのわずかの、しかも、高温・強アルカリで処理を受け、変質したリグニンであることを念頭におく必要がある。

それではチップ中のプロトリグニンはクラフト蒸解過程でどのような変化を受けていくのであろうか。プロトリグニンの構造あるいはその蒸解過程の反応の詳細

細について、ここで詳しく述べるつもりはないが、パルプ中の残渣リグニンの構造に関連する部分を若干述べることにする。

木材中のリグニンはフェニルプロパン構造と呼ばれる、ベンゼン環に炭素数3の側鎖を持つ、いわゆる C_6-C_3 構造を基本的なユニットとしている。これが種々のエーテル結合や炭素-炭素結合でつながったポリマーがリグニンである。クラフト蒸解過程では、この炭素-炭素結合は安定であり、エーテル結合を開裂させてリグニンを低分子化し溶出させるのがクラフト蒸解である。

図1にクラフト蒸解によるリグニンの β -エーテル結合の開裂機構を示す。[I]の反応がいわば開始反応で、側鎖 α 位の水酸基がアルカリにより解離し、 β -エーテルの開裂へと進んでいく。結果として (a) のような構造が (b) および (c) に分解し、リグニンが

低分子化する。この反応は図1の [I] のルートからわかるように、フェノール性水酸基を持たない構造 (a) から、フェノール性水酸基を持つ構造 (c) が生成してくる。これは後で漂白剤との反応を考える上で重要なポイントである。

このように生成したフェノール性水酸基を持つ構造 (c) は、図1の [II] のルートでさらに分解していく。[II] では [I] に無かったイオウ化合物 (SH^-) の役割がでてくる。ここで重要なのは、キノンメチド構造と呼ばれる反応中間体 (e) は非常に反応性が高く、 $[SH^-]$ と反応するばかりでなく、図2に示すように他のリグニンユニットと縮合反応を起こすことである。これはリグニンの高分子化であり、脱リグニンを阻害する。図1に示すように SH^- がこの縮合反応を抑え、しかもさらにリグニンを分解していく。これがクラフト蒸解の方がソーダ蒸解より脱リグニンしやすいゆえ

図1 クラフト蒸解過程のリグニンのエーテル開裂反応
R: H または他のリグニンユニット

図 2 クラフト蒸解過程のリグニンの縮合反応
R: リグニンの他のユニット

んである。

以上、クラフト蒸解過程でリグニンがどのような変化を受けるか、主要なものだけを示した。さて、それではこのようなリグニンの分解反応を受けてもおパルプ中に残っているリグニンはどのような構造をしているのであろうか。

山崎⁷⁾らは Lobbloly Pine のクラフトパルプを多糖類加水分解酵素でくり返し処理し、残渣を 96% ジオキサンおよび 75% ジオキサンで逐次抽出し、パルプ中のリグニンを単離した。種々の分析結果を報告しているが、各種水酸基の定量値を表 3 に示す。表中 DL-96 が 96% ジオキサンで抽出したパルプ中の残渣リグニンで、全残渣リグニンの約半分に相当する。分析値は天然のリグニンに近い MWL (Milled Wood Lignin) と蒸解液中に溶出したクラフトリグニンとの中間的な値を示している。また、DL-96 をニトロベンゼン酸化すると約 12% のバリニンを与えることも報告している。彼等は他の分析結果を総合して考え、クラフトパルプ中に残ったリグニンは溶出し難いほど高度に縮合したものではなく、ある程度まだ天然のリグニンの構造を残していると結論している。また、蒸解中に溶出してこない主な理由として、図 3 に示すようなリグニンと炭水

表 3 リグニン中の水酸基 (文献 7)
(100 ユニット当りの数)

	MWL	DL-96	Kraft
Phenolic OH	16	37	61
Alcoholic OH	114	93	65
Total OH	130	130	126
Carboxylic acid	8	7	12

図 3 脱リグニンを阻害するリグニンと炭水化物の化学結合 (文献 7)

化物の化学結合の可能性を提案している。その後、このような化学結合がクラフト蒸解過程で安定であることも確認されている⁸⁾。

表 1 のフェノール性水酸基の量は、漂白反応を考える時に非常に重要になってくる。クラフトパルプ中の残渣リグニンのフェノール性水酸基の定量結果は、他にもいくつかの報告があるので表 4 にまとめて示す。Yamasaki らの値は少々高めに出ているが、この値は DL-75 を含んでいないので、 $\Delta\epsilon i$ スペクトルから見ると残渣リグニン全体ではもう少し低くなる。表 2 からおよそリグニンのフェニルプロパンユニットの 3 分の 1 がフェノール性水酸基を持っている考えてよいであろう。

この他に Chiang および Funaoka は^{11), 12)} ニトロベンゼン酸化と核交換法を組み合わせたユニークな手法で、L 材および N 材のクラフト蒸解過程の脱リグニン挙動およびパルプ中の残渣リグニンの構造について研究した結果を報告している。彼らはカップー価 30 の Douglas-Fir クラフトパルプ中の残渣リグニンは、54% のジフェニルメタン構造 (例えば図 2 の (k)) および 37% のその他の縮合型構造 (フェニルパロパンユニットが炭素—炭素結合でつながっている) からできていると報告している。実に、合わせて 91% が縮合型構造ということになる。しかし、ジフェニルメタン構

表 4 クラフトパルプ中のリグニンのフェノール性水酸基量
(100 ユニット当りの数)

著 者	定量値	定 量 法	文献
Yamasaki 他	37	$\Delta\epsilon i$	(7)
Gellerstedt 他	27	Aminolysis	(9)
Francis 他	31	Aminolysis Periodate	(10)

造がこれだけ多いと、図2からもわかるようにフェノール性水酸基がかなり多くなければ説明がつかず、表2の結果と矛盾してくる。あるいは図2とは異ったタイプのジフェニルメタン生成機構があるのかもしれない。確かに蒸解の末期には β -エーテル構造が少ないということは、Gellerstedt らも^{13),14)}パルプ中のリグニンのアシドリシスあるいはエチル化過マンガン酸カリ酸化の結果で示している。

Chiang らは同じ報告の中で、Sweedgum のクラフト蒸解過程でのグアイアシル核とシリングル核の溶出挙動を示している(図4)¹²⁾。蒸解の末期ではパルプ中のリグニンにはほとんどシリングル核が存在しない。すなわち、広葉樹(樹種による違いがあるかもしれないが)クラフトパルプの漂白を考える場合には、反応性の低いグアイアシル核を相手にしなければならないことになる。たいへん興味のある結果である。

以上、漂白反応のターゲットとなるクラフトパルプ中の残渣リグニンの構造について今までの知見をまとめてみた。まだまだ研究例が少なく、パルプ中のリグニンの構造の模式図がかけられる段階ではない。なお一層の基礎研究が必要である。しかし、フェノール性水酸基の定量結果など、報告間で比較的良好一致をみており、漂白反応を考える上でたいへん参考になる。最後に断片的ではあるが、クラフト蒸解に対して安定であると考えられるリグニンの部分構造を図5に示す。[A] はベンジルエーテル型のリグニン・炭水化物結合、[B] および [C] はキノンメチド中間体から側鎖 γ

位がホルマリンとして脱離して安定した構造、[D] および [E] は蒸解中に生成したジフェニルメタン構造、[F] および [G] はそれぞれ β -5 およびビフェニル型構造である。いずれもクラフト蒸解で開裂できない結合である。したがって、このような結合を何らかの反応で分解し、リグニンを除去していくのが漂白である。

3. パルプ中のリグニンに対する漂白剤の反応性

従来から使われている Cl_2 , ClO_2 , NaClO , 最近一般的になってきた O_3 , CH_3COOOH , H_2O_2 および酸素系の漂白剤に常につきまといてくる $[\cdot\text{OH}]$ の、パルプ中のリグニンの部分構造(図5)に対する反応性を私なりの考え方で表5にまとめた。本来であるならば個々の漂白剤による反応メカニズムを詳しく説明するべきであるが、あまりにも膨大なものになってしまうので、表5の根拠となるべき個々の反応例については Gierer の総説^{15),16)} および石川らの著書¹⁷⁾ をご覧いただきたい。

表5では、図5に示したパルプ中の残渣リグニンの部分構造を漂白前に対する反応性から、二つのグループに分けた。すなわち、[I] は図5の [A] の構造でフェノール性水酸基を持たない構造である。 β -エーテル結合を持っているが、側鎖 α 位の水酸基がエーテル化されているために、クラフト蒸解中に開裂せずに残ってきたものである(図1参照)。^[II] のグループはフェノール性水酸基は持っているが、クラフト蒸解中にいわばストップ反応が起こってしまい、パルプ中に残存した[B] および [C]、クラフト蒸解中に縮合反応で生成した[D] および [E]、もともとプロトリグニン中に存在するがクラフト蒸解では分解されない構造[F] および [G] である。

3.1 塩素・二酸化塩素の反応性

まず塩素および二酸化塩素を主体とした従来の漂白法を考えみる。表5からわかるように塩素は[I]にも[II]にもよく反応する。特に塩素のエーテル開裂反応はリグニンのメトキシル基をほとんど全て開裂させるほどである。ただし、その前に芳香核の塩素化反応が先行する。これに比べて二酸化塩素は、基本的にはラジカル反応であるためフェノール性水酸基を持った表5の[II]のグループには反応性が高いが、ノンフェノリックな[I]のような構造にはほとんど反応しない。両グループに対する反応性の差は 10^7 倍も違うという報告がある¹⁸⁾。塩素および二酸化塩素の反応を簡単にまとめて図6に示す。したがって、塩素と二酸化塩素の組合せは、まず塩素によってクラフト蒸解

図4 クラフト蒸解過程(Sweetgum)のシリングル核とグアイアシル核の溶出挙動(文献12)

図 5 クラフト蒸解に安定なリグニンの部分構造

R: リグニン R': 炭水化物

表 5 漂白剤のパルプ中のリグニンに対する反応性

	リグニンの構造 [I] 図5の [A]	リグニンの構造 [II] 図5の [B]~[G]	セルロース
Cl ₂	○	○	×
ClO ₂	×	○	×
O ₂	×	○	△
O ₃	○	○	△
CH ₃ COOOH	○	○	△
・OH	○	○	△
H ₂ O ₂ (H ⁺)	○	○	△
H ₂ O ₂ (OH ⁻)	×	×	△
NaClO	×	×	×

○: よく反応する

△: やや反応する

×: ほとんど反応しない

図 6 塩素および二酸化塩素の反応

中には開裂しきれなかった残渣リグニン中のエーテル結合を開裂してフェノリックな構造を多くしておき、引き続き二酸化塩素段で酸化分解するという、たいへん理にかなった組合せになっている。しかも表 5 に示すように、両漂白剤ともセルロースに対する反応性は非常に低いのでパルプの粘度低下は少ない。このように、従来の塩素系漂白は有機塩素系化合物の生成という欠点を考えなければたいへん優れた漂白法である。

3.2 酸素の反応性

通常酸素（三重項の酸素）は非常に不活性で、酸素だけでは表 5 の [I] にも [II] にも反応しない。したがって、酸素漂白は常にアルカリ存在下で行う。すなわち、リグニンのフェノール性水酸基など酸性の水酸基をアルカリで解離させ、電子リッチな部分をつくり、そこに酸素を求電子的に反応させるわけである。酸素・アルカリ漂白過程でのリグニンの反応を図 7 に簡単にまとめた。表 5 の [I] の構造はアルカリによ

て解離する基がないため、酸素・アルカリ漂白に対しては全く安定である。表 5 の [II] の構造は反応性に大小はあるものの、基本的には酸素・アルカリ漂白で分解し得る。このような考え方を裏づける研究報告として、酸素・アルカリ漂白を施したクラフトパルプ中のリグニンには、もはやフェノール性水酸基が非常に少ないといういくつかの報告がある。それらをまとめて表 6 に示す。したがって、酸素・アルカリ漂白をしたパルプ中には表 5 の [I]（図 5 の [A]）のような構造が蓄積していると考えてよい。この考え方は後で述べるように前処理酸素漂白法にとって重要なポイントである。

酸素、過酸化水素、オゾン等酸素系の漂白剤を使う場合には、その反応過程で $[\cdot\text{OH}]$ や $[\cdot\text{OOH}]$ および有機過氧化物等の non-selective な反応種の副生はまぬがれない。したがって、表 5 からわかるようにセルロースの解重合反応がある程度起こってしまう。

図 7 酸素・アルカリ漂白過程のリグニンの反応

表 6 酸素漂白をしたクラフトパルプ中のリグニンのフェノール性水酸基量 (100 ユニット当りの数)

著 者	定量値	定 量 法	文 献
Francis 他	22	Aminolysis Periodate	(10)
Hosoya 他	10	Ethylation- hydrolysis	(19)
Gellerstedt	Few	Oxidation	(14)

マグネシウム塩等セルロース保護剤の開発がなければ今日のような酸素・アルカリ漂白法の普及はなかったであろうし、また現在でも酸素・アルカリ・漂白によっては、クラフトパルプ中のリグニンの約 50% しか脱り

グニンできないゆえである。

3.3 オゾンおよび過酢酸の反応性

オゾンの方が過酢酸よりはるかに反応性が高いが、どちらも表 5 の [I], [II] のグループのどちらも分解し得る。オゾンおよび過酢酸のリグニンとの反応を図 8 に簡単に示す。オゾンおよび過酢酸も表 5 に示したように、セルロースの解重合を起こす。ただし、反応の選択性にはかなり差がある。過酢酸は比較的にリグニンを選択的に分解するが、オゾンによるセルロースの解重合は激しい。そのため、後で述べるようにセルロースの解重合を抑えるべく様々な工夫がなされている。オゾンによるセルロースの解重合反応は、先に述べた活性酸素種の他に図 9 のようなイオン反応が知られている²⁰⁾。オゾンによるセルロースの解重合が激しいのは、どちらの反応に帰因しているのか今のとこ

図 8 オゾンおよび過酢酸リグニンの反応

図 9 オゾンによるセルロースのグリコシド結合の開裂反応 (文献 20)

表 7 リグニンおよびセルロースモデル化合物の
オゾンとの相対的反応速度 (文献 21)

Compound "i"	k_i/k_{creosol}
3,4-dimethoxy-cinnamylalcohol (8)	5
4-methylsyringol (3)	2.4
creosol (2)	1
vanillin (4)	0.32
p-cresol (1)	0.23
vanillic acid (5)	0.12
veratrylglycol (6)	0.051
methyl- β -D-glucopyranoside (7)	0.005

ろ明らかにされていないが、今後セルロース保護前の開発をしていく上で重要なポイントである。オゾンのリグニンモデル化合物およびセルロースモデル化合物に対する反応速度を比較した Eriksson らの結果を表 7 に示す²¹⁾。

3.4 酸性過酸化水素および $[\cdot\text{OH}]$ の反応性

過酸化水素を酸性でリグニンの分解反応に使用すると、次式のような何らかの強酸

を用いて過酸化水素にプロトネーションを起こさせ、 $[\text{OH}^+]$ を生成させることになる。反応例はないがおそらく過酢酸と似たような反応になると思う。しかし、このような反応を起こさせるためには、かなり強い酸を使わなければならない、セルロースの酸加水分解は避けられないであろう。酸性過酸化水素による脱リグニンを試みた例はあるが、おそらく $[\text{OH}^+]$ による反応ではなく、過酸化水素を徐々に分解させ、 $[\cdot\text{OH}]$ が少量づつ生成しているような条件ではないかと思う。先に述べたように、 $[\cdot\text{OH}]$ もセルロースの解重合を起こすが、リグニンの方が反応性は高い。 $[\cdot\text{OH}]$ のリグニンモデル化合物とセルロースモデル化合物に対する反応速度の比較を表 8 に示す²²⁾。表 8 からリグニンに対する $[\cdot\text{OH}]$ の反応性はセルロースに対する $[\cdot\text{OH}]$ の反応性のおおよそ 5 ~ 6 倍程度であり、とても漂白反応には使えない。

3.5 アルカリ性過酸化水素および次亜塩素酸塩の反応性

基本的には $[\text{HOO}^-]$ および $[\text{ClO}^-]$ による親核的な反応であるため、表 5 の [I], [II] どちらのグループとも反応しない。したがって、脱リグニン剤としては適していない。ただし側鎖にカルボニル基がある場合には別である。また、キノイド構造など親核試薬に対する反応サイトを持つ化合物には反応性が高い。つまり、ケミカルパルプの漂白においては最終段の白色度アップ、すなわち着色構造の分解には適していると言える。もっとも、酸性過酸化水素の場合と同様、アルカリ性過酸化水素の場合にも過酸化水素を分解させ $[\cdot\text{OH}]$ を生成させて、これをリグニン分解に使うという考え方はあるかもしれない。ただし、 $[\cdot\text{OH}]$ の pK_a は 11.9 であり、解離した $[\text{O}^-]$ は $[\cdot\text{OH}]$ よりさらに反応選択性が悪いという報告がある²²⁾。

4. 最近の無塩素漂白法

クラフトパルプ中にはどのようなリグニンが残っているのか、またそのリグニンに対してそれぞれの漂白

表 8 リグニンおよびセルロースモデル化合物の
 $[\cdot\text{OH}]$ との反応速度の比較 (文献 22)

Compound	Rate constant
Veratrylglycol	$1.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Veratrylglycerol- β -guaiacyl ether	$1.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Me β -D-glucopyranoside	$3.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Me β -D-xylopyranoside	$2.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

剤はどのような特徴的反応性を持っているのか、私なりに今までの知見をまとめてみた。次に最近話題になっている、あるいは今後が期待されているいくつかの漂白法をとりあげ、主としてリグニンの反応化学の視点から分析し、その中で問題点と今後の可能性を見ていくことにする。

4.1 二酸化窒素前処理酸素漂白

通常の酸素・アルカリ漂白では、セルロースの保護剤を添加してもクラフトパルプ中のリグニンの50%しか除去できない。それ以上脱リグニンを進めると、パルプの粘度低下が激しくなってしまう。このパルプ粘度の低下を許容範囲内に抑えて、脱リグニンをさらに進めようという試みが前処理酸素漂白である。その一つに Samuelson らの二酸化窒素前処理酸素漂白法がある。この方法に関しては、もともとは Yethon らの特許があることが Samuelson の初期の報告に引用されている²³⁾。その後、Samuelson らによって詳細に検討され、私の調べた範囲でも30以上の研究報告が出されている。初期の方法はS1法と呼ばれ^{23), 24)}、 NO_2 処理で副生した不活性なNOを後から導入する O_2 により再び NO_2 とする。ただし、この際に活性な HNO_2 濃度が下がってしまうことが欠点であるという。その後提案されたS2法²⁵⁾では、酸素の導入を行わないか、あるいは微量にとどめて HNO_3 の生成を抑え、パルプ粘度の低下を抑制している。ただし、NOが蓄積してしまうため、その再生のための装置が必要になってくる²⁶⁾。その後のS3法では NO_2 処理を 40°C で短時間行った後、 NaNO_3 存在下に 90°C で2～3時間熟成処理を行う。多くの実験例が報告されているが1例を図10に示す²⁷⁾。酸素の消費量からみると、未処理の酸素漂白に比べて非常に少ない酸素消費量でカップー価が大きく下っている。また、反応の選択性がよく、同一カップー価では未処理のものに比べてパルプ粘度が非常に高いことがわかる。

それではこのような NO_2 前処理の効果は、リグニンのどのような反応によってもたらされているのだろうか。Samuelson らは NO_2 によるリグニンの脱メチル反応を確認しており、この反応によってリグニンのアルカリ可溶性が増加していることで説明している^{28), 29)}。また、Lindberg らは³⁰⁾ NO_2 処理によってノンフェノリックなリグニンユニットにニトロ化が起こることを仮定して、ニトロ化によりリグニンのエーテル結合が開裂しやすくなることで説明した。しかしこれは後に大井ら³¹⁾によって、リグニンのノンフェノリックなユニットにはニトロ化自体がほとんど起こらないことが確認され否定された。大井らはこれにかわるメ

図 10 Samuelson らの S-3 法の 1 例 (文献 27)

パルプ：市販 NKP, カップー価 27.1, 粘度
1,168 dm^3/kg

NO_2 処理：パルプ濃度 8%, NaNO_2 0.28
 mol/l

NO_2 43.5 $\text{mol}/100 \text{ kg}$ パルプ

40°C —15 分, 35 分で 90°C ,

90°C —180 分

▽▼：11.3, △▲：21.7

$\text{mol HNO}_3/100 \text{ kg}$ パルプ

▽△：前処理酸素添加, ▼▲：酸素添加なし

×：前処理なしの酸素漂白

O_2 漂白：0.45% Mg (MgSO_4),

10% NaOH

パルプ濃度 8%, 16°C ,

0.17 MPa (22°C)

カニズムとして、図 11 に示すようなリグニンの側鎖 α 位のカルボニルへの酸化を確認した。 α 位にカルボニルが存在すると、酸素・アルカリによって反応性が高くなることは青柳ら³²⁾によって報告されている。しかし、大井らの反応条件は 20°C という温和な条件であり、Samuelson らのいわゆる S3 process の熟成過程である 90°C という条件では適当な反応例がない。ウェン・バン・バラ³³⁾は NO_2 処理ではないが、ノンフェノリックなリグニンユニットの希硝酸との 65°C にお

る反応で図 12 に示す反応を明らかにした。前述したように、このような構造は酸素・アルカリにはもともと不活性であるので前処理として効果的な反応である。

図 11 NO_2 によるリグニン側鎖 α 位の酸化 (文献 31)

図 12 希硝酸によるリグニンの反応 (文献 33)

Kraft pulping: クラフト蒸解のみ

Oxygen Bleaching: 高濃度酸素漂白, アルカリ添加率 2-5%

New method: 酸性亜硝酸塩前処理・酸素漂白, アルカリ添加率 2-5%

図 13 酸性亜硝酸塩前処理酸素漂白 (文献 34)

また、生成したニトロ化物は Lindberg らが説明しているように、ニトロ基の強い電子吸引性のために容易にエーテル開裂を起こし、後段の酸素漂白で分解されることが期待できる。このように、二酸化窒素前処理のメカニズムについてははっきりしておらず、さらに基礎的な研究を進めていく必要がある。

これと似たような前処理酸素漂白法が最近提出されている。大井ら³⁴⁾はパルプを中濃度で NaNO_2 および HNO_3 を加え 90°C で 3 時間処理し、その後酸素漂白をすることによって、Samuelson らの S3 process に匹敵する結果を得ている。大井らの結果を図 13 に示す。

4.2 塩素前処理酸素漂白

前処理酸素漂白については Fossum ら³⁵⁾が一連の化合物を検討した結果を報告している。彼らが検討した前処理剤は NO_2 , Cl_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 , Na_2SO_3 , NaClO および Na_2S である。前処理効果としてはやはり NO_2 と Cl_2 が優れている。この結果はたいへん興味深い。表 5 に示すように、酸素漂白では [II] のグループ、すなわちフェノリックな構造が分解され、[I] の

ようなノンフェノリックな構造は反応しない。したがって、この「I」の構造を活性化させることが酸素漂白の前処理としては重要である。Fossum らの ClO_2 , H_2O_2 , NaClO などが脱リグニンの選択性をあまり向上させないという結果は表 5 から理解しやすい結果である。

さて、塩素前処理であるが、Lachenal らがたいへんよい結果を出している。前処理の塩素量と酸素漂白過程でのパルプの粘度低下抑制効果との関係を図 14 に示す³⁶⁾。対パルプ 1% の塩素前処理によってもかなりの効果が出ている。しかし、リグニンと塩素との反応では塩素化反応がエーテル開裂反応に優先して起こる。

図 14 塩素前処理によるセルロースの重合度低下抑制効果 (文献 36)

パルプ：NKP，カップー価 30

塩素処理：パルプ濃度 10%，70℃，10 分

酸素漂白：パルプ濃度 12%，0.5 MPa，120℃，60 分，NaOH 0.5%， $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5%

図 15 リグニンモデル化合物 VEG の塩素処理による生成メタノール量 (文献 37)

図 15 にリグニンモデル化合物の塩素処理によるメタノール生成量 (エーテル開裂反応) と塩素量の関係を示す³⁷⁾。Lachenal らの 1% の塩素処理量はリグニンのフェニルプロパンユニット当り 1 モルの塩素に相当する。したがって、図 15 からわかるようにほとんどが塩素化に使われるのではないかと思う。このように考えると、塩素処理のメカニズムがよくわからない。ただし、通常の塩素漂白は常温で行われるのに対して、彼らの方法では 70℃ という比較的高温で塩素処理を行っている。このあたりに何かポイントがあるのかもしれない。

塩素前処理の考え方をもう少し進めて、いきなり前処理をするのではなく、まず酸素漂白を行い、残った不活性なリグニンを塩素で活性化させ、再び酸素漂白を行うという、いわゆる OxO という漂白法が Lachenal ら³⁸⁾ によって提案されている。結果を表 9 に示す。TOCl は 5 分の 1 で、コスト的にも塩素系の漂白より安く、同等の品質のパルプが得られている。塩素前処理法では、酸素段後の排水をクラフトの回収工程にまわせるかどうかということが問題である。もっとも、 NO_2 前処理の場合も同じ問題を抱えているわけではある。

4.3 最近のオゾン漂白

オゾンは表 5 にも示したように、パルプ中のどのような構造のリグニンにたいしても高い反応性を持っている。ところがオゾンは水に対する溶解度が非常に低いため、水媒体で行うパルプ漂白のような場合には、リグニンの反応性よりむしろオゾンをどのようにしてリグニンまで運ぶかということが問題になってくる。また、オゾンは非常に不安定で、次式のように水とも反応して $[\cdot\text{OH}]$ や $[\cdot\text{OOH}]$ ラジカルなどの活性酸素種を生成することが知られている^{39),40)}。

これらの活性酸素種が non-Selective にセルロースも分解するため、パルプの粘度低下をおこす。したがって、オゾン漂白の場合には、本稿のリグニンの反応化学という視点からは若干ずれるが、いかにオゾンを分解させないで効率よくリグニンと反応させるか、あるいは炭水化物との反応をいかに抑えるかといったところにポイントがある。紙面の都合で、ここでは最近の話題として中濃度オゾン漂白および二酸化塩素添加オゾン漂白についてふれるにとどめる。オゾン漂白一般

表 9 酸素-塩素-酸素 漂白 (文献 38)

	C/D EO D ₁ E D ₂	OcO D ₁ E D ₂
Kappa no ₋₁ before D ₁	4.0	4.3
Brightness before D ₁	40.0	57.0
Cl ₂ %	6.2	1.0
ClO ₂ %	0.8+0.8+0.4	0.8+0.3
O ₂ %	0.5	1.5+0.7
NaOH %	3.5+1.0	3.5+2.0
MgSO ₄ ·7 H ₂ O %	—	1.0
Brightness % ISO	89.2	89.1
DP of cellulose	1,350	1,200
Bleaching yield %	93.5	92.5
Tear at 7.0 kPam ² /g burst mMm 2/g	9.1	8.9
TOCl kg/t of pulp	4.9	1.0
Chemical cost F/t of pulp (o. d)	270	195

パルプ：針葉樹クラフトパルプ，カップパー価 30

O₂-1：0.5 MPa, 3.5% NaOH, 110℃, 60 分, 0.5% MgSO₄ 12%パルプ濃度

Cl₂：1% Cl₂ 10%パルプ濃度, 70℃, 20 分

O₂-2：0.2 MPa, 2% NaOH, 90℃, 90 分, 0.5% MgSO₄·7 H₂O, 12%パルプ濃度

の諸問題の詳細については，以前にまとめた私の拙稿^{(41), (42)}および最近のレビューを^{(43)~(46)}ご覧いただきたい。

さて，オゾン漂白においては，パルプ濃度がオゾンの反応効率に大きく効いてくる。図 16 に Lindholm の報告⁽⁴⁴⁾にあるパルプ濃度とオゾンの反応性の関係を示す。パルプ濃度の非常に低いところでは反応性が高いが，いわゆる中濃度領域になると反応性が下がり，高濃度領域になると再び反応性が高くなってくる。このような結果は，前述したように水に対する溶解度の低いオゾンをいかにリグニンまで運んでいくかという

図 16 パルプ濃度とオゾンの反応性 (文献 44)

ことに関係してくるのだが，Osawa ら⁽⁴⁷⁾の図 17 の説明がわかりやすい。すなわち，パルプサスペンションでは，パルプ線維の中あるいはまわりに固定されているような攪拌によっては動きにくい水 (d₁: Immobile fluid) と攪拌によって動ける水 (d₂: Mobile fluid) がある。したがって，反応効率を上げるためには d₁ が無い方がよいというわけである。確かに Osawa らの結果では，パルプ濃度 50% では，1% の場合の数倍漂白

図 17 パルプサスペンション中でのオゾンのリグニンへの反応経路 (文献 47)

図 18 低濃度および高濃度オゾン漂白におけるパ
ルプ粘度とカップー価の関係 (文献 44)

反応が速くなっている。しかし、残念ながら高濃度漂白の場合には、反応が不均一になるため反応の選択性が無くなるというのが一般的な傾向である。図 18 に Lindholm ら⁴⁴⁾の結果を示す。

要するに、図 16 の持つ意味は、中濃度の領域においては、高濃度に比べて図 17 の d_1 が大きく、しかも低濃度のように攪拌がしやすすくないので、オゾンのリグニンへの移動は拡散律速になってしまい、漂白反応が遅くなってしまうということである。

このように、低濃度においては反応の選択性がよいが、大量の水を効率よく攪拌しなければならないという欠点がある。もう一つ、低濃度ではオゾンの分解量が多いためか、一定量のオゾンによる漂白効率が悪いという欠点もある。また、高濃度では反応効率はよいが反応選択性が悪いという欠点がある。

中濃度の欠点は攪拌がしにくく、反応性が悪いということであったが、最近では MC ミキサーの改良から十分な攪拌を行えるようになってきた。中濃度でのオゾン漂白についてはまだ実験例は多くないが、良い結果が報告されている。図 19 に Laxen ら⁴⁸⁾の結果を示す。反応の選択性において、低濃度の場合と差がないことがわかる。反応性も非常によく、末晒 KP の場合、10 秒以内にほとんど反応は終わっているという。Dil-liner ら⁴⁹⁾も中濃度オゾン漂白の良い結果を報告している。このように、今までの報告では中濃度オゾン漂白は低濃度と高濃度のよいところをとっているようである。ただし、高濃度のような気相漂白ではないので、パルプスラリーに気体を混ぜなくてはならず、オゾンガスにプレッシャーをかけなければならないことと、全体のオゾンガス量をなるべく少なくするために高濃

図 19 中濃度および低濃度オゾン漂白におけるパ
ルプ粘度とカップー価の関係 (文献 48)
パルプ濃度：▲；10%，△；8%，▲；1%
パルプ：酸素漂白 NKP，カップー価；18.9
粘度；1,010 (SCAN)

度オゾンガスが必要になってくるという問題がある。

もう一つの最近のオゾン漂白の改良法に Lachenal ら⁵⁰⁾の DZ 法がある。二酸化塩素とオゾンのどちらを先に使うかの検討をしているが、結論としては最初に二酸化塩素 (D) を添加し、2 分後にまだ二酸化塩素が残っている状態でオゾンを導入する方法がよいとしている。結果の一部を図 20 に示す。かなりよい反応の選択性が得られている。塩素漂白に二酸化塩素を加えるという試みは、最近では AOX の低減策として用いられているが、初めは二酸化塩素をラジカルスキャベンジャーとして、セルロースの粘度低下を抑制するのが目的であった。同様の効果をオゾン漂白においても発揮しているのではないかと著者は述べている。オゾン漂白の改良に何か面白いヒントを与えているような気

図 20 二酸化塩素添加オゾン漂白 (文献 50)
 ClO_2 ：4%，パルプ濃度：3.5%，温度：20℃
ZD, DZ は添加順を示す。(DZ) はほぼ同時
(2 分間おく) の添加
パルプ：NKP，カップー価 30，DP 1,700

図 21 95%酢酸または希硫酸を用いたブナ KP の酸処理漂白におけるパルプ粘度とカップー価の関係(文献 51)

①印: pH 1.4 硫酸水溶液中 KNO_3 0.5%, NaNO_2 0.1%

②印: pH 1.2 硫酸水溶液中 KNO_3 0.5%, NaNO_2 0.1%

酸処理条件: パルプ濃度 10%, 100°C, 45 分

アルカリ抽出: パルプ濃度 10%, 0.1 N NaOH, 70°C, 1 時間

☆ 図中の数字は 95%酢酸中の KNO_3 濃度, NaNO_2 は添加していない。

がする。

4.4 酸漂白

最近、我々が試みている漂白法で⁵¹⁾ 酸処理を基本としている。考え方は図 5 の [A] または [B] のような構造が本来酸に対して不安定であることに基いている。もちろんセルロースのグリコシド結合も酸に弱い結合であるので、弱い酸処理しか使えない。初めは、Nimz らの常圧酢酸処理、すなわち 95%酢酸に少量の塩酸を加えた条件を用いた。CE 段に匹敵するほどの脱リグニンは達成できたが、セルロースの粘度低下が激しかった。ただし、条件を選べば酸素・アルカリ漂白と同等程度の漂白効果をあげることができることがわかった。その後、添加剤の検討をした結果、塩酸を用いずに、95%酢酸に少量の硝酸カリおよび微量の亜硝酸ソーダを加える条件が非常によいことがわかった。最終的には酢酸を用いることなく、硫酸水溶液 (pH 1.2~1.4) にパルプ当り 4.5%の硝酸カリと 0.9%の亜硝酸ソーダを加え、100°C, 45 分間処理したあと、0.1

N NaOH で抽出することによってかなりよい結果が得られた。図 21 に結果の一部を示す。最適条件を検討したわけでもなく、基礎的な裏づけもまだこれからではあるが、クラフトパルプ中のリグニンを酸処理によって除去できるということがわかったのもう少し検討してみようと思っている。

5. おわりに

書き終わってみると、結局、私の興味ある問題、すなわちリグニンの反応化学という観点から面白いと思ったものをピックアップした形になってしまった。微生物漂白については、本誌の昨年の 12 号に桃原および松本の総説があるのでここではあえて触れなかった。また、今年の 5 月に紙パ産業におけるバイオテクノロジーに関する国際会議が京都で開催され、その時の報告がまとめられ、まもなく発刊されるものと思うのでそちらもご覧いただきたい。最後に紙・パルプ関係の技術者としては、何とか有機塩素化合物の生成を抑えて、

“白い紙”を製造する技術を開発していかなければならないと思うが、紙の使用者としては、本当に“これほど白く”なければいけないのだろうかと思う。無塩素漂白実現のためには、漂白技術の問題、装置の問題、コストの問題など解決しなければならない種々の問題があるが、地球環境ということを考えると、“必要以上の白さを求めない”という社会的コンセンサスの問題も重要になってくるかもしれない。

引用文献

- 1) 細谷修二：紙パルプ技術タイムス，8月号，1頁 (1989)
- 2) Pulp and paper International, P.50, March (1992)
- 3) 松本雄二：紙パルプ技術タイムス，5月号，53頁 (1991)
- 4) 尾鍋史彦：紙パテ協誌，45 (4)，462 (1991)
- 5) 松本雄二：水情報，11 (4)，15 (1991)
- 6) 松本雄二：紙パルプ技術タイムス，34 (6)，53 (1991)
- 7) Yamasaki, T., Hosoya, S., Chen, C. L., Gratzl, J. S. and Chang, H. M. : The Ekmandays 1981, stockholm, Proceedings, Vol.2, p.34 (1981)
- 8) Taneda, H., Nakano, J., Hosoya, S. and Chang, H. M. : J. Wood Chem. Tech., 7, 485 (1987)
- 9) Gellerstedt, G and Lindfors, E. : Svensk Papperstidning, 87, R 115 (1984)
- 10) Francis, R. C., Lai, Y. Z. and Dence, C. W. : Tappi J., 74 (9), 219 (1991)
- 11) Chiang, V. L. and Funaoka, M. : Holzforschung, 44 (4), 309 (1990)
- 12) Chiang, V. L. and Funaoka, M. : Holzforschung, 44 (2), 147 (1990)
- 13) Gellerstedt, G. and Lindfors, E. L. : Holzforschung, 38 (3), 151 (1984)
- 14) Gellerstedt, G., Gustafsson, K. and Lindfors, E. L. : Nordic Pulp and paper Research J., 1 (3), 14 (1986)
- 15) Gierer, J. : Holzforschung, 44 (6), 387 (1990)
- 16) Gierer, J. : ibid, 44 (6), 395 (1990)
- 17) 中野準三編，リグニンの化学，ユニ出版 (1990)，p.464
- 18) Brage, C., Eriksson, T. and Gierer, J. : Holzforschung, 45 (1), 23 (1991)
- 19) Hosoya, S., Proceedings of 6th. ISWPC, vol. 1, 563 (1991)
- 20) Pan, G., Chen, C. H., Chang, H. M. Gratzl, J. S. : Ekman•Days 1981, Vol.2, 132 (1981)
- 21) Eriksson, T. and Gierer, J. : Proceedings of 3rd ISWPC (Vancouver), Poster, p.29 (1985)
- 22) Ek, M., Gierer, J., Jansbo, K. and Reitberger, T. : Holzforschung, 43 (6), 391 (1989)
- 23) Abrahamsson, K., Lowendahl L. and Samuelson O. : Svensk Papperstid., 84, R 152 (1981)
- 24) Abrahamsson, K. and Samuelson O. : ibid, 85, R 27 (1982)
- 25) Rasmusson, D. and Samuelson, O. : Holzforschung, 40, 147 (1986)
- 26) Samuelson, O. : International Oxygen Delignification conference, Proceedings, 45 (1987) Tappi Press
- 27) Rasmusson, D. and Samuelson, O. : Nordic Pulp and Paper Research Journal, 5 (3), 114 (1990)
- 28) Engstrom, T. and Samuelson T. : Tappi, 67 (1), 98 (1984)
- 29) Anderson, L. and Samuelson, O. : J. Wood Chem Tech., 5 (3), 363 (1985)
- 30) Lindberg, O. and Walding, J. : Tappi, 70 (10), 119 (1987)
- 31) Ohi, H. and McDonough, T. J. : Mokuzai Gakkaishi, 38 (6), 570 (1992)
- 32) 青柳哲夫，細谷修二，中野準三：木材学会誌，26 (1)，27 (1980)
- 33) ウエン・バン・バ，石津 敦，松本雄二，中野準三：紙パテ協誌，38 (6)，675 (1984)
- 34) 大井 洋，田尻正直，岩永雄三，青柳哲夫，大内基弘：第37回リグニン討論会講演要旨集 (1992)
- 35) Fossum, G., and Marklund, A. : Tappi, 71 (11), 79 (1988)
- 36) Lachenal, D. and Choudens, C. DE. : Cellulose Chem. Technol., 20, 553 (1986)
- 37) Hosoya, S., Taneda, H. and Chang, H. M. : Proceedings of 5th ISWPC, 69 (1989)
- 38) Lachenal, D. and Choudens, C. DE. : Proceedings of International Oxygen Delignification Conference, 69 (1987)
- 39) Selin, R. P. : Advances in Chem. Series, 21, 66 (1959)
- 40) Weis, J. : Trans Faraday Soc., 31, 668 (1935)
- 41) 細谷修二：紙パルプ技術タイムス，11月号1頁 (1985)
- 42) 細谷修二：オゾン利用の新技术 (三琇書房)，近日

改訂版発刊予定

(1963)

- 43) Byrd, Jr. M. V., Gratzl, J. S. and Singh, R. P. :
Tappi J., 75 (3), 207 (1992)
- 44) Lindform, C. A. : Proceedings of International
Pulp Bleachig Conference, Vol.2, p.1 (1991)
- 45) Liebergott, N., Lierop, B. and Skothos, A. :
Tappi J., 75 (1), 145 (1992)
- 46) Liebergott, N., Lierop, B. and Skothos, A. :
ibid, 75 (2), 117 (1992)
- 47) Osawa, Z. and Schuerch, C. : Tappi, 46 (2), 79
(1963)
- 48) Laxen, L., Ryynanen, H. and Henricson, K. :
Paperi ja Puu, 72 (5), 504 (1990)
- 49) Dillner, B. and Tibbling, P. : Proceedings of
International Pulp Bleaching Conference, Vol.
2, 59 (1991)
- 50) Lachenal, D. and Muguët, M. : Nordic Pulp and
Paper Research Journal, 7 (1), 25 (1992)
- 51) 細谷修二, 富村洋一, 島田謹爾 : 第 37 回リグニ
ン討論会要旨集 (1992)
-