オルガノソルブ脱リグニン

九州大学農学部 坂 井 克 己

Organosolv delignification

Kokki Sakai

Faculty of Agriculture, Kyushu University

Development of some organosolv pulping systems including phenol, solvolysis and organic acid processes have been reviewed. The Alcell process and the Organocell process are also dealt with. Special emphasis is placed on the production mechanism of eugenol and isoeugenol from lignin during alcohol-bisulfite delignification.

1. はじめに

1930年代に始まったオルガノソルブパルプ化 (Organosolv Pulping) 法の研究¹⁾により、種々のアルコールやフェノールも酸触媒の存在下に脱リグニン作用を有する事が明らかになった。その後も断続的に DMSO, DMF, トリエチレングリコール等の溶媒がとりあげられ、脱リグニンに有効であると報告されてきた²⁾。しかし、安価なパルプを製造するのに、100%近く回収されるとは言え高価な有機溶媒を使うという欠点を持つのも事実である。他方、パルプ化に伴って生じる環境汚染が世界的に注目された1970年頃、無公害型パルプ化法としてオルガノソルブパルプ化法が見直され、引き続き2度のオイルショックは化石資源の節約とともにパルプ化に伴うエネルギー消費に目を向けさせることになった。以来、省エネルギー的であるのみならず副産物も含めたバイオマスの総合利用を指向して、オルガノソルブパルプ化法は継続的に研究されており、今日ではパイロットプラントや実機規模の装置が建設されるに至っている。ここでは、フェノール類による脱リグニン、有機酸パルプ化、アルコールを用いるパルプ化などについて概観し、アルコール・サルファイト蒸解におけるリグニンの低分子化反応についてやや詳しく述べてみたい。なお、常圧下の溶剤パルプ化については優れた総説³⁾があるのでご参照頂きたい。

2. フェノール類による脱リグニン

約20年前に Schweers らが提案したフェノールパ

ルプ化法⁴⁾の概念は、少量の酸触媒 (例えば 0.5% HCl) を含むフェノール水溶液中 160~170°C で木材を処理するものである。フェノールの沸点が高いため常圧下で蒸解できること、溶出リグニンの熱分解生成物を蒸解溶媒として再利用し得ることなどの特長を持っていた。しかし、パルプの洗浄にメタノールあるいはイソプロピルアルコールのような有機溶媒を用いており、フェノールのみならずこれらの溶媒をパルプから分離・回収する必要があった。また得られたパルプの脱リグニン度は必ずしも満足できるものではなかった。

彼らの研究はその後、スイスの Battelle Geneva Inst. によるバイオマスフラクショネーションプロセス⁵⁾、あるいは榊原らによって提案されたソルボリシスプロセス⁶⁾などへと発展した。前者の蒸解は塩酸を触媒にしてフェノール中 100°C 前後、常圧で行われ、この点が無触媒ソルボリシス法と異なる。蒸解廃液からフェノール類を再生すると共に燃料油や糖質を副生成物として得ることを前提にして、10万t/年のパルプ生産規模の設備が成立すると試算している。得られたパルプは溶解用パルプに適するといわれる。榊原らのソルボリシスパルプ化法も基本概念は Schweers らのフェノール化に類似しているが、溶媒としてクレゾールを用いて鉍酸を触媒としない点が異なっており、結果的に高い蒸解温度 (180~190°C) を必要とするが、パルプ収率は高く紙力も優れており、製紙用パルプに適するデータが公表されている。

両プロセスとも図1に例示するような物質収支が見込まれており、廃液中のリグニンからの溶媒 (フェノール類) 回収及び高付加価値副産物の生産が重要な鍵

Fig.1 ソルボリシスパルプ化物質収支 (榎原, 1982)

プロセスとなる。これについては Hydrocarbon Res. Inc. からクラフトリグニンを原料として流動床方式でハイドロクラッキングとハイドロアルキレーションを行う、いわゆるリグノールプロセスが提案⁷⁾されたが、用いられる触媒や反応条件等の詳細は未公表のようである。私見ではあるが、リグニンの大部分を低分子の高付加価値物質に導いて、これを分別・精製・回収することは、もし可能としてもそのための工程及び水素のような物質とエネルギーを必要とすることになり得策ではないであろう。また、実際面を考えると製品パルプや廃水中に残存するフェノール類の除去は容易でないと思われる。

その後、ソルボリシスプロセスに関しては北大農学部をはじめ日本紙パルプ研究所などが研究を継続し成果を挙げている³⁾。

3. 有機酸パルプ化

酢酸や蟻酸のような有機酸による脱リグニンも研究され、Young ら⁸⁾は無触媒で含水酢酸 (50~87.5%) による蒸解 (175°C, 1~4h) を行い、KP と SP の中間の強度を持つパルプを得た。さらに、彼らは酢酸-水-酢酸エチルの約 1:1:1 混液 (図 2 の三角形のほぼ中央) で蒸解後、廃液に酢酸エチルを添加すると、溶媒組成は図 2 の相分離領域に移動して溶媒回収が容易になることを根拠に、エステルパルプ化を提唱した^{8b)}。しかし、酢酸エチルは水にかなり溶ける (25°C で約 10%) ので損失の大きいことが懸念される。

鉍酸触媒を添加すると酢酸の沸点近傍の常圧脱リグニンを行えることから、塩酸 (Nimz ら⁹⁾)、硫酸 (佐

Fig.2 酢酸-酢酸エチル-水系の相図^{8b)}
====部分 は 2 相分離を示す

野ら^{3,10)} 添加による常圧酢酸パルプ化が研究され、木材成分総合利用研究技術組合でも取り上げられた¹¹⁾。その結果、高濃度 (例えば 90~95%) の酢酸中で少量 (2%以下) の鉍酸を用いて数時間煮沸することにより脱リグニンの進んだパルプが得られる。100 t/d のパルプ生産規模を想定したプラントのフロー略図も示されている¹¹⁾。溶出したリグニンは相分離によって容易に回収されて、炭素繊維¹²⁾や接着剤¹³⁾などへの応用が検討されている。

筆者は若い頃リグニンの過酢酸分解を研究したことがあり、フィンランド紙パルプ研究所で開発された蟻酸と過酸化水素の併用による過蟻酸パルプ化 (MILOX 法) には深い興味を覚える。これについては文献³⁾に詳しく解説されているのでここでは省略する。

4. アルコール等を用いるパルプ化

既述のように約 60 年前から研究の蓄積がある。検討された多くの溶媒のうち DMSO、グリコール、エタノールアミンなどのように高沸点で蒸発熱の大きい溶媒は回収に難点がある。しかし、低沸点アルコールと水の混液による蒸解は Kleinert による再評価 (1974 年)¹⁴⁾以来、図 3 に示すように溶媒回収後の廃液から容易に不溶性リグニンと糖溶液とを分離する方法として注目され、経済的に成立するという試算も出された。その後の追試により無触媒では特に針葉樹の脱リグニンが困難だとされ、種々の触媒 (水酸化ナトリウム、硫酸、塩酸、酢酸、サリチル酸、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、硫化アンモニウム等) が提案された。

アルカリを助剤とするメタノール蒸解については 1976~1978 年にかけて中野らの先駆的研究に引き続いて日本紙パルプ研究所でも詳細に検討された¹⁹⁾。KP に勝るとも劣らないパルプ品質と収量が得られた

Fig. 3 オルガノソルブパルプ化の概念図 (Sarkanen, 1985)

が、経済性評価の結果、メタノールの回収のためクラフトパルプより割高で近い将来経済的に成立する可能性は少ないと予想された²⁰⁾。やや遅れてドイツでは、第 1 段に無触媒メタノール (約 50%) 中で 195°C 以下に加熱後、第 2 段にアルカリとアントラキノンを追加して蒸解 (165°C) する Organocell プロセスが開発された (表 1, 表 2, 図 4, 図 5 参照)。5 t/d 規模の実証プラント試験²¹⁾の成果に基づいて、1992 年完工を目指してドナウ河畔の Kelheim に 12~15 万 t/年の工場建設が行われたようである²²⁾。実操業の結果は目にしていないが、溶媒の回収と副産物リグニンの利用が円滑に行われることが必須であろう。ドイツではまた、アルカリ性サルファイト・アントラキノン・メタノール (ASAM) 法が開発され²³⁾、3 t/d のパイロットプラントが 1990 年に設置されている。KP 工場が許可されないドイツと我が国では事情が異なるにしても、注目してよい動きであろう。

一方、エタノール・水による無触媒 (実際には木材から遊離した酢酸や蟻酸が触媒作用を持つ) パルプ化とリグニンおよびヘミセルロースの生産とを組み合わせた Alcohol Pulping and Recovery (APR) プロセス¹⁵⁾の実現を目指してパイロットプラント実験が行われた¹⁶⁾。これが発展した Repap 社の Alcell プロセスとして、カナダでは 1989 年 3 月以来、パルプ生産 15 t/d 規模の実証プラントが運転され、5 t/d (木材の 18%) の Alcell リグニンも生産されている¹⁷⁾。蒸解は図 6 に示す抽出管内で向流的に 3 段階に分けて行われる。すなわち、新しいチップはまず、リグニン分解物や酢酸をある程度含み pH が約 4 まで低下した排

Table 1 Organocell Process における蒸解条件²²⁾

Alcohol/Water/Sodium Hydroxide/AQ
Alcohol concentration : 20~30% in liquor
NaOH : 19~22% on OD wood
Temperature : 155~160°C
Time : 60~150 min.

Table 2 パルプの強度試験結果²¹⁾

	Organocell	Kraft	Magnefite
NaOH, %	20	20	15
Tensile Strength, m	7,900	8,500	6,300
Burst Strength, kPa	350	470	320
Tearing Resistance, mN・m/m	1,000	1,100	810
Folding Endurance	730	1,000	530

x = H₂O (Steam)
 xx = Municipal Waste, Landfill, Use in Bricks

Fig. 4 Organocell Process のフロー略図²²⁾

Fig. 5 Organocell Process における薬品回収のフロー²²⁾

Fig. 6 Alcell プロセス¹⁷⁾

液とともに加熱される。パルプ化の過程で脱リグニンの程度は酸濃度 $[H^+]$ と時間の積に比例する^{16,18)}ので、これは合理的な方法である。パルプ化工程は約50重量%エタノール、無触媒、195℃（約27 kg/cm²）の条件で、抽出液の置換（パルプ洗浄）を含めて1サイクル5時間程度を要する。蒸解廃液をフラッシュして大部分のアルコールを回収後、リグニンを分離した後の液相から蒸留によりさらにアルコールとフルフラールが得られ、後者は精製後に販売する計画がある。Alcellプロセスは現在のところ漂白用広葉樹パルプの製造に用いられ、針葉樹には不相当である。

5. アルコール・サルファイト蒸解における低分子フェノールの生成

アルコール・サルファイト蒸解はいくつかのグループ²⁴⁻²⁶⁾により独立に提案された方法で、サルファイト系蒸解液にアルコールを加えることから始まった。我々は当初、難蒸解性のスギ材をSCP原料とするに当りイソプロパノールを添加した結果、解繊エネルギーの大幅な節約と同時に脱リグニンの促進を観察した。その後、対パルプ6%（as SO₂）のMg(HSO₃)₂を含む50%アルコール中165℃でマツでは150分、カバでは90分前後蒸解することにより、KPより最大6%高収率で化学パルプが得られた²⁷⁾。パルプの漂白は非常に容易であるが、強度はKPのもの比べてやや劣る結果であった（表3）。このパルプ化法の最も大きい特徴は、木材のリグニンに対して3~5%（即ち木材当り約1%以上）のオイゲノール及びイソオイゲノール混合物が生成することである（図7）^{27,28)}。他のオルガノソルブパルプ化においても、蒸解液から分離・回収したリグニンを原料として、炭素繊維や接着

Fig.7 スギ材のアルコール・サルファイト蒸解で副生する低分子化合物（1：イソオイゲノール，2：オイゲノール）

Table 3 アルコール・バイサルファイトパルプとKPの比較（強度は350 ml CSF）

Type of pulp	Bleached pulp yield (%)	Brightness ^{a)} (%)	Density (g/cm ³)	Tear factor	Burst factor	Breaking length (km)
Kraft	45.2	87.6	0.750	145	8.0	9.2
Pine						
<i>iso</i> -PrOH	47.6	88.5	0.805	109	5.8	7.4
<i>sec</i> -BuOH	48.0	89.3	0.812	126	6.0	7.8
Kraft	51.2	87.5	0.873	109	8.3	10.7
Birch						
<i>iso</i> -PrOH-1	52.0	88.7	0.885	104	6.9	9.0
<i>sec</i> -BuOH-1	51.0	89.4	0.899	118	7.4	9.3

^{a)}Brightness of unbeaten bleached pulp.

Notes: Bleached alcohol-bisulfite pulp were beaten in a PFI mill at a load of 1.0 kg/cm and bleached Kraft pulps at 1.8 kg/cm.

剤などの調製が研究されている。しかしながら、これらは新たな製造工程を必要とするのに対し、前記の化合物はすでに蒸解によって生成している。

一般にパルプ製造時に生成する低分子量のリグニン分解物の収率は低く、その単離は容易ではない。しかも用途がはっきりしない場合が多い。Sarkanen ら²⁹⁾は硫化アンモニウム・アルコール蒸解により2~3%のアセトグアイアコン及びプロビオグアイアコンが副生することを発見したが、その経済的な単離は容易でなく用途も不明である。これに対しアルコール・サルファイト蒸解時に副生するオイゲノール及びイソオイゲノールは溶媒回収時に蒸留により簡単に単離できる。我が国では香料として両者合計で年間200t程度輸入・製造されている。その単価はパルプ価格の数十倍であり、もし売却できれば単離や溶媒回収のコストを補って余りある計算になる。但し、オイゲノールもイソオイゲノールも、所謂ファインケミカルスに属し大量の需要は見込めないことには留意すべきである。

6. アルコール・サルファイト処理による β -O-4 型結合の開裂反応

前述のようにアルコール・サルファイト法による針葉樹のパルプ化のさい、溶出リグニンの一部は低分子フェノール類にまで分解される。この低分子フラクションの主体はイソオイゲノールとオイゲノールであり、両者の合計収率はプロトリグニンあたり3~5%に達する。また、広葉樹からはこれらの外に4-allylsyringolと4-propenylsyringolが生成する²⁷⁾。この事実はリグニンの化学反応の立場からも興味深いと考えて、その生成機構について研究した³⁰⁾。

1) 反応の特徴

マグネシウムバイサルファイトを含む50%イソプロパノール溶液中160℃で、フェノール性 β -O-4型モデル化合物グアイアシルグリセロール β -グアイアシルエーテル(11)とその類縁化合物(12)を処理した(図8参照)。この処理条件は我々が木材の蒸解のとき普通に用いる条件に近い。化合物(11)から約50%収率のグアイアコール(14)の外に、イソオイゲノール(1)とオイゲノール(2)が合計約40%の収率で得られた。同じ条件下で α -カルボニル誘導体及び α -メチレン誘導体からは、イソオイゲノールが生成しないのは勿論、グアイアコールの収率も大変低かった。 α -位のスルホン化は上述の β -O-4結合開裂反応と競争的であった。一方、非フェノール性 β -O-4型化合物からは同じ処理で痕跡量のグアイアコールが生じたのみで、オイゲノールもイソオイゲノールも全く検出されなかった。したがって、アルコール・バイサルファイト処理時の初発pHはかなり低い(約4.5)けれども、反応はキノンメチドを経由して進むと考えなければならない。

またコニフェリルアルコール(15)を類似の条件で処理すると、合計36%の収率でオイゲノールとイソオイゲノールが得られた。スギ木粉の場合には一旦コニフェリルアルコールが生成し、その量は160℃まで増加した後、急速に減少した。これらのことから、コニフェリルアルコール(15)は最終生成物オイゲノール(1)又はイソオイゲノール(2)に至る中間体であることが明らかである。

以上の結果から、開裂反応は図8に示すようにリグニン中のフェノール性で非縮合型の β -O-4型構造から、キノンメチドを経由して進行し、還元開裂生成物

Fig. 8 モデル化合物の反応スキーム

であるコニフェリルアルコール (15) が中間体として生じ、これが更に還元及び脱水されて **1** 及び **2** に変化するものと考えられる。

ところで、プロトリグニン中には C_6-C_3 単位当り、フェノール性水酸基を持つ単位 (A) は 0.1 個³¹⁾、非縮合型 (B) は最大 0.5 個³²⁾、 β -O-4 型構造 (C) が 0.4~0.5 個³²⁾ 存在すると見積られる。これらの単位が均一に分布しているとすれば、プロトリグニンから生じる **1** と **2** の合計収率 (Y) は：

$$Y = 50 \times A \times B \times C = 1 \sim 1.25\%$$

となる (ここで 50 (%) は、モデル化合物からの **1** と **2** の合計収率)。実際にはスギ木粉からの収率は約 5% であったから、図 9 に示すように β -O-4 結合を持つ単位が平均 4~5 個連続して開裂するものと思われる。また、スギ材からの収率はマツ材からの収率と比べて有意に大きかった。黒田ら³³⁾によれば、分析的熱分解におけるコニフェリルアルコールの収率もスギ材と比べてマツ材が小さい。これらの事実は針葉樹リグニンの側鎖構造の樹種間差に関係していると考えられる。今後、側鎖構造を調べる手段としてアルコールバイサルファイト処理による低分子フェノールの収率測定を用い得るかもしれない。

2) 反応条件の影響

リグニンのフェノール性 β -O-4 単位からイソオイゲノールとオイゲノールを生成する反応にはアルコールと HSO_3^- の共存が不可欠である。また、この反応

は既知の加水分解、アルコリスあるいは sulfitolysis 条件下では起らないことが分かった。

上記のモデル化合物 (12) を用いて検討したところ、種々の溶媒 (50% 水溶液) のうちアルコール類及びジメチルホルムアミドはイソオイゲノール生成に有効であった。しかし、ジメチルスルホキシドや酢酸などを用いると β -O-4 結合の開裂反応は起こるもののイソオイゲノール収率は大変小さかった (図 10)。一方、pH 4 のアルコール・水溶液中に亜硫酸水素イオン (HSO_3^-) が無い Non-bisulfite 系では、モデル化合物は消費されるがイソオイゲノールは殆ど生成しない (図 11)。イソオイゲノールの生成には 1 mole の HSO_3^- が必要であるが、それ以上添加しても生成量には殆ど影響しなかった (図 11)。これらのことから、化合物 (12) から生成するキノンメチド中間体のホモリシスによって生じたグアイアコールラジカルやイソオイゲノールラジカルが HSO_3^- によって還元されて最終生成物にいたるものと考えられる。このさい高濃度の有機溶媒の存在はむしろ反応を遅らせる (図 11) が、これはキノンメチド生成速度が小さくなるからであろう。他方、リグニンの縮合反応は有機溶媒によって抑制される。したがって、アルコール濃度約 50% 付近にイソオイゲノール収率の極大が現れるのは、前記の開裂反応の抑制と縮合などの副反応抑制とのバランスの結果と思われる。溶媒効果の現象については多くのことが知られているが、そのメカニズムはようや

Fig. 9 アルコール・バイサルファイト蒸解により低分子フェノールを生成すると思われるリグニン構造

Fig. 10 モデル化合物 (12) からのイソオイゲノール収率に及ぼす溶媒の影響
(NaHSO_3 濃度: 1%, 溶媒濃度: 50%, 処理温度: 160°C , 時間: 1 h)

Fig. 11 モデル化合物 (12) の反応に及ぼす HSO_3^- 及び溶媒の濃度の影響 (処理温度: 160°C , 時間: 1 h)

く分かり始めたといえよう。

なお、出発物質をグアイアシルエーテルからシリルエーテルに変えると開裂の程度は大きくなる (図 12) から、この場合にはキノンメチド中間体の生成が律速でないであろう。この点についてはさらに検討を続行中である。

7. おわりに

地球環境問題がクローズアップされるにつれ、オルガノソルブパルプ化も環境に優しい面だけが強調され

る傾向にある。環境への適合性はもちろん必要であるにしても、経済的に利点がなければ産業技術としては成立しないことは当然である。ドイツやカナダにおける先駆的なオルガノソルブパルプ化の実用化への試みは、ここ数年の世界的な不況を考えるとタイムリーではなかったかも知れないが、かえって経済性獲得に必要な様々の技術的課題を示すことになるであろう。そのような課題の克服に、大学の研究がほんの一部でも役立てばうれしいと考えている。

Propenylphenol Yield (%)

$R_1 = H, R_2 = H, R_3 = H$	49
$R_1 = H, R_2 = OCH_3, R_3 = H$	71
$R_1 = OCH_3, R_2 = H, R_3 = H$	48
$R_1 = OCH_3, R_2 = OCH_3, R_3 = H$	63
$R_1 = H, R_2 = OCH_3, R_3 = CH_3$	75
$R_1 = H, R_2 = OCH_3, R_3 = CH_2OH$	69
$R_1 = H, R_2 = OCH_3, R_3 = CHO$	65

Fig. 12 モデル化合物からのプロベニルフェノール収率

参考文献

- 1) T. N. Kleinert, K. Tayenthal : Angew. Chem., **44**, 788-789 (1931). S. Aronovsky, R. I. Gortner : Ind. Eng. Chem., **26**, 1270-1276 (1936).
- 2) 例えば, L. S. Nahum, P. Pellegrein : Svensk Papperstidn., **73**, 725 (1970). J. Doucet, A. Robert : Holzforschung, **24**, 164, 193 (1970). L. P. Clermont : Tappi, **53** (12), 2243 (1970).
- 3) 佐野嘉拓 : 紙パ技協誌, **45**, 525-539 (1991).
- 4) W. Schweers, H. Behler, O. Beinhoff : Holzforschung, **26**, 103-105 (1972). W. H. M. Schweers, Chemtech, p. 490-493 (Augst 1974).
- 5) J. Krieger : Chem. Eng. News, 38-39 (May 31, 1982). Pulp Paper Can., **85**(7), 15-17 (1984).
- 6) 榎原彰 : 紙パルプ技術タイムス, **27**(6), 21 (1982). 榎原彰, 技重有祐, 武山浩武 : 紙パ技協誌, **37**, 423-429 (1983). **38**, 337-344 (1984). A. Sakakibara, Y. Edashige, Y. Sano, H. Takeyama : Holzforschung, **38**, 159-165 (1984).
- 7) Chem. Eng. News, p. 35-36 (Nov. 3, 1980).
- 8) R. A. Young, J. L. Davis, E. B. Wiesmann : Proc. 1985 ISWPC, p. 169-172 (1985). Holzforschung, **40**, 99-108 (1986). J. Haggin : Chem. Eng. News, p. 25-26 (Jan. 27, 1986).
- 8b) R. A. Young, T. Keith, J. Nelson, T. Fredman : Proc. Conf. Solvent Pulping, p. 28-34 (June 1987).
- 9) H. H. Nimz, R. Casten : Holz als Roh u. Werkstoff, **44**, 207 (1986). H. H. Nimz, M. Schoene : Proc. 7th ISWPC, vol. I, p. 258-265 (1993).
- 10) Y. Sano, M. Nakamura, S. Shimamoto : Mokuzai Gakkaishi, **36**(3), 207-211 (1990). 金野晴男, 佐野嘉拓 : 第 38 回リグニン討論会講演要旨集, p. 121-124 (1993).
- 11) 松倉紀男, 他 7 名 : 木材成分総合利用研究成果集 (同研究技術組合編), 1990, p. 53-64.
- 12) 横山昭, 中嶋信之, 徳勝也 : 同上, p. 177-197.
- 13) 中村雅幸, 佐野嘉拓 : 第 35 回リグニン討論会要旨集, p. 99-102 (1990).
- 14) T. N. Kleinert : Tappi **57**(9), 99 (1974), **58**(8) 170-171 (1975).
- 15) R. Katzen, R. E. Fredrickson, B. F. Brush : Pulp and Paper, p. 144-149 (August 1980). R. C. Myerly, M. D. Nicholson, R. Katzen, J. M. Taylor : Chemtech, p. 186-192 (March 1981).
- 16) J. H. Lora and S. Aziz : Tappi J., **68**(8), 94-97 (1985). J. H. Lora, 他 4 名 : Proc. 1985 ISWPC, p. 181-182.
- 17) E. K. Pye, J. H. Lora : Tappi J., **74**(3), 113-118 (1991). P. N. Williamson : Pulp Paper

- Canada, 88(12), 47-49 (1987). J. H. Lora : Tappi J., 75(1), 12 (1992).
- 18) G. C. Goyal, J. H. Lora : Proc. 6th ISWPC, Vol. I, p.205-212 (1991). G. C. Goyal, J. H. Lora, E. K. Pye : Tappi J., 75(2), 110-116 (1992).
- 19) 中野準三ら : 紙パ技協誌, 30, 650 (1976), 32, 245 (1978), 33, 418 (1979).
- 20) 小林正明ら : 紙パ技協誌, 32, 525 (1978).
- 21) J. Feckl, E. Edel : Proc. 4th ISWPC, Vol. I, p. 369-372 (1987). G. Dahlmann, M. C. Schroeter : Tappi J., 73(8), 237-240 (1990). M. C. Schroeter : Tappi J., 74(10), 197-200 (1991).
- 22) Pulp Paper Intl., p.74-77 (March 1990). J. Young : Pulp and Paper, p.99-102 (September 1992). Paper Asia, p. 26-30 (May 1993).
- 23) R. Patt, O. Kordsachia : Papier, 40 (10 A), V 1 -V 8 (1986), 43(7), 293-301 (1989).
- 24) W. J. Bublitz, J. L. Hull : Intl. Sulfite Pulping Conf. (Tronto). p.263 (1982). *idem* : Proc. 2nd IWSPC, Vol.III, 38 (1983).
- 25) 文星筆, 坂井克己, 今井博之 : 第 27 回リグニン討論会要旨集, p.57-60(1982). 坂井克己, 文星筆, 今村博之 : 木材学会誌, 29, 291-292 (1983). K. Sakai, S. P. Mun, H. Imamura : Proc. 2nd ISWPC, Vol.IV, p.194 (1983).
- 26) 宇佐美国典, 高野勲, 玉井篤 : 第 33 回日本木材学会要旨集, p. 244 (1983).
- 27) 文星筆, 坂井克己, 今村博之 : 木材学会誌, 34, 234-240, 241-245 (1988).
- 28) K. Sakai, S. P. Mun, H. Imamura : J. Wood Chem. Technol., 6, 523-524 (1986).
- 29) M. L. Minton, K. V. Sarkanen : J. Wood Chem, Technol., 4, 421-437 (1984).
- 30) K. Sakai, H. Takeuchi, S. P. Mun, H. Imamura : J. Wood Chem. Technol., 8, 29-41 (1988). K. Sakai, T. Takagi, H. Imamura : Mokuzai Gakkaishi, 36, 553-558 (1990).
- 31) P. Whiting, D. A. I. Goring : Paperi ja Puu, 64, 592 (1981)
- 32) E. Adler : Wood Sci. Technol., 11, 169 (1977).
- 33) 黒田健一, 山口彰 : 38 回リグニン討論会講演要旨集, p.5-8 (1993).