イネワラのアルカリ系蒸解における脱シリカ反応に影響する因子

東京大学大学院 農学生命科学研究科 朴 承榮, 松本雄二, 飯塚堯介
 東京大学 アジア生物資源環境研究センター 飯山賢治

Effect of Alkali Pulping Conditions on the Reaction of Silica Removal from Rice Straw

*Seung-Young Park, Yuji Matsumoto and
Gyosuke Meshitsuka*
 Graduate School of Agricultural and Life Sciences,
 The University of Tokyo

Kenji Iiyama
 Asian Natural Environmental Science Center,
 The University of Tokyo

朴 承榮

松本雄二

飯塚堯介

飯山賢治

Relationship between the progress of delignification and silica removal from rice straw was studied under various pulping conditions. Alkali pulping and oxygen-alkali pulping were found to remove lignin and silica significantly from pulp, while sulfite and ammonia pulping were found to retain a certain amount of silica in pulp with low lignin content. Delignification with higher carbohydrate yield can be achieved by the multi-stage process of 0.05 M sodium alkali treatment. It was confirmed that there is a strong relationship between silica removal and the pH of cooking liquor. Comparison between oxygen-alkali pulping and conventional alkali pulping at the same degree of delignification shows that oxygen-alkali pulping can keep higher silica content than conventional alkali pulping probably because of lower pH in the former case. Oxygen-alkali pulping can, however, remove more silica under the same pH condition than conventional alkali pulping, which suggests the silica removal is not only dependent upon pH condition. Silica removal up to 30% was observed at any pH with various cooking liquor. However, it depends on alkali concentration and cooking temperature whether further removal of silica proceeds or not.

Keywords : Rice straw, Silica removal, Delignification, Pulp yield, Alkaline pulping, Carbohydrate, Oxygen

1. 結 言

ワラ類は製紙産業用としてばかりでなく家畜用飼料としても重要な非木材資源である。世界の全パルプ生産量の中で非木材パルプの占める割合は約12%であり¹⁾、特にワラパルプの生産量は非木材パルプ生産量の50%以上を占める²⁾。ワラのパルプ化法として実用化されている方法、あるいは研究されている方法には、石灰法³⁾、ソーダ法⁴⁾、クラフト法⁵⁾、中性サルファイト法⁶⁾、酸素-アルカリ法^{4),7)-11)}、ソーダーAQ¹²⁾法等がある。

ムギワラ、イネワラには灰分がそれぞれ5-10%、15-20%存在し、そのうちシリカが12-18%を占めると報告されている¹³⁾。イネワラを原料としてパルプ生産を行う上で最も大きな問題となるのが、イネワラ中にこのように多量に含まれるシリカである。アルカリ試薬によるパルプ化の際、蒸解排液中に溶出したシリカが蒸解試薬を回収する上で様々な問題を引き起こすため、蒸解排液の回収工程は確立されていない。したがって、排液は環境中へ未処理で排出されることになり、それによる環境汚染が問題となる。そのため、非木材繊維にパルプ原料の多くを依存している中国でも、イネワラのパルプ化が制限されつつある。このことは、パルプ原料としての木材への依存度が増大することを意味しており、資源問題を深刻化させる要因となりつつある。

イネワラの蒸解過程における脱シリカ挙動に影響する因子のうち、原料に関係するものとしては、イネ栽培地域の土壌及び水の性質、イネの品種と組織、細断イネワラの大きさ等があり、蒸解法に関するものとしては、蒸解薬液の種類及び濃度、蒸解温度、蒸解時間、pH、液比等が挙げられる。本研究では、蒸解薬液の種類とpHによる脱シリカの挙動を詳細に検討することを目的とした。

2. 実 験

2.1 供試試料

1996年10月に収穫(採取地: 神奈川県大井町)したイネ(*Oryza sativa* L. cv. kinuhikari)を天日乾燥したものを試料とした。イネワラのうち40-45%を占める葉鞘の部分をWiley millで粉碎した後、篩別機で30分間激しく振とうさせて40-80 mesh区分を得た。これを80%エタノール(1時間煮沸×3回)で

抽出した。

2.2 ソーダ蒸解

2.2.1 一段蒸解

イネワラ葉鞘の粉末2gに所定濃度の水酸化ナトリウム溶液40mlを加えて100mlステンレススチール製高圧反応器中に密閉し、30分間浸漬した後、シリコンオイルバス中で振とうしながら蒸解した。水酸化ナトリウム濃度は0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M, 1.0 M, 2.0 Mとし、蒸解温度120℃、蒸解時間2時間、液比を20:1とした。蒸解後、1時間氷水で冷却してからpHを測定した。パルプの回収には1G3ガラスフィルタを用いた。パルプは十分に水洗し、最後にアセトン40mlを用いて洗浄した後、真空乾燥器で55℃、24時間乾燥して収率を求めた。

2.2.2 多段蒸解

0.05 M水酸化ナトリウム溶液を用いて、2~4回の多段蒸解を行った。各段の蒸解温度、蒸解時間、液比は水酸化ナトリウム一段階蒸解条件と同一とした。

2.3 酸素アルカリ蒸解

イネワラ葉鞘粉末3gを用いて酸素アルカリ反応装置中で酸素アルカリ蒸解を行った。蒸解温度120℃、蒸解温度到達時間45分、保持時間120分、水酸化ナトリウム投与量を対試料10%、20%、40%とし、溶液の全量を200mlとした。蒸解時の酸素圧は0.3 MPaとした。蒸解前に、酸素の導入と放出を3回行い蒸解容器中の空気を酸素に置換した。

2.4 アンモニアによる蒸解

濃度0.5 M, 1.0 M, 2.0 M, 4.0 M, 8.0 M, 12.0 Mのアンモニア水を用いて蒸解した。蒸解温度、蒸解時間、液比は水酸化ナトリウム一段階蒸解条件と同一とした。さらに、アンモニア濃度2.0 M, 4.0 M, 8.0 Mの条件で蒸解時間を4時間にした実験を行った。その際、蒸解温度は120℃及び170℃とした。

2.5 中性亜硫酸ナトリウム蒸解

濃度0.2 M, 0.5 M, 1.0 Mの亜硫酸ナトリウム溶液で蒸解した。蒸解時間、液比は水酸化ナトリウム一段蒸解と同一であり、蒸解温度は120℃及び170℃の2系列で行った。

2.6 亜塩素酸塩を用いた脱リグニン処理

イネワラ葉鞘の粉末1gを三角フラスコにとり、100mlの0.2 M酢酸塩緩衝液(pH 3.5)を加えた。これに亜塩素酸ナトリウム0.2gを加えて温浴中で反応を行った。反応温度は75-80℃、反応時間は1時

間とした。この処理を1回から6回まで行い、6種の脱リグニン試料を調製した。

亜塩素酸塩によって6回処理した試料を、塩素処理によってさらに脱リグニンした。塩素処理の条件は、試料濃度3%、塩素比0.07及び0.2とし、室温で1時間反応を行った。

塩素処理とは別に、亜塩素酸塩処理を6回行った試料についてアルカリ抽出を行った。反応温度は20℃、反応時間を35分、試料濃度を4%とし、水酸化ナトリウム溶液の濃度を5%, 10%, 17.5%に変えて行った。

2.7 化学分析

2.7.1 灰分及びシリカの定量

予め秤量した磁性るつぽに試料0.5-1.0 gを入れ、電気炉(700±10℃)で3時間加熱し、TAPPI標準試験法¹⁴⁾に準じて灰分量を測定した。

灰分を測定後、るつぽに1.0 M 塩酸を10-15 ml 加えてガスバーナーで穏やかに30分加熱した。これを1 G 4 ガラスフィルタで濾過し、105℃で乾燥した後、TAPPI標準試験法¹⁵⁾に準じてシリカ量を測定した。

2.7.2 リグニンの定量及び中性糖分析

イネワラのリグニンの定量には改良アセチルブロミド法を用いた¹⁶⁾。蒸解後、試料中のリグニン量の定量には、マイクロカップー価法¹⁷⁾と改良アセチルブロミド法¹⁶⁾を併用した。

中性糖の分析にはアルジトール・アセテート法を用いた¹⁸⁾。

3. 結果及び考察

イネワラの蒸解過程において、パルプ中にシリカをできる限り保持すべきなのか、あるいは、除くべきなのかは、イネワラパルプから作られる紙の使用目的によると考えられる。パルプに含まれる非繊維細胞のうち、シリカに富む表皮細胞は紙の強度を低下させている¹⁾。一方、シリカを含むパルプから調製した紙は良好な液体浸透性とインクジェット記録性を与えるという報告もある^{7), 8)}。

いずれにせよ、蒸解条件によって脱シリカ反応がどう影響されるのかをを詳細に検討することは重要な課題であると考えられる。そこで本研究では、イネワラを構成する組織のうち40%から45%を占め、シリカ濃度が高い葉鞘を用いて、種々の条件で蒸解を行い、シリカの脱離と他の細胞壁構成成分の溶出挙動—特に脱リグニン—との間にどのような相関があるかを詳細に検討した。脱リグニンの指標としてはカップー価を用いた。本研究では、蒸解液の液性が酸性からアルカリ性まで幅広く、脱リグニン反応も酸化反応とイオ

Table 1 Analytical results of rice straw sheath(%)

Extractives		4.2
Ash	Silica	22.8
	Others	2.0
Lignin(Acetyl bromide method)		13.4
Neutral Sugars	Rhamnose	0.4
	Arabinose	3.5
	Xylose	19.8
	Mannose	0.2
	Glucose	32.3
	Galactose	0.9

ン反応の両者を検討の対象としているので、全ての蒸解においてカップー価とリグニン量の間に同一の関係が成立しているという確証はないが、実際上の観点から、カップー価を単一の指標として各蒸解条件を比較した。実験に利用したイネワラ葉鞘の構成成分は表1に示した。

3.1 水酸化ナトリウムの濃度が脱シリカに及ぼす影響

図1-Aは、ソーダ蒸解と酸素・アルカリ蒸解における脱シリカ度と、得られたパルプのカップー価の関係をプロットしたものである。水酸化ナトリウム濃度を0.01 M から2.0 M まで変化させた場合、水酸化ナトリウム濃度0.1 M での蒸解によってカップー価17まで脱リグニンが進行する一方で、脱シリカは約40%に留まっている。これ以上の水酸化ナトリウム濃度では、シリカの除去率が急激に高くなった。この急激な脱シリカ度の上昇が、アルカリ性の強さによるものか、あるいは、脱リグニンに必然的に伴うものかを検討するために、0.05 M という比較的薄い水酸化ナトリウムによる4段までの多段蒸解を行ってみた。この結果図1-Aに示すように、脱シリカと脱リグニンの関係は、単段のソーダ蒸解とほとんど同様の挙動を示した。すなわち、蒸解過程での脱シリカ度の急激な上昇は、脱リグニンに伴うものであることが示唆された。一方、0.1 M での単段蒸解と0.05 M での2段蒸解を比較すると、使用したアルカリ量としては同一であるにもかかわらず、脱シリカ度は大きく異なっている。2段蒸解では1段蒸解と比べると、反応時間、液量とも2倍になることを考慮すると、この結果は、脱シリカの進行が蒸解液に対するシリカの溶解度と溶解速度によって影響されることを示唆している。

カップー価が10以下になるまで蒸解すると単段で

Fig.1 Relationship between kappa number and silica removal under various cooking conditions

Fig.2 Relationship between kappa number and pulp yield under various cooking conditions

も多段でも、脱シリカ度はほぼ100%に達する。パルプ収率を見ると（図2-A）、カップー価が13より低い領域において、多段蒸解の方がパルプ収率が高い。この領域では、両蒸解法ともに脱シリカ度はほぼ100%に達しているため、パルプ収率の差は、炭水化物収率の差である。すなわち、炭水化物の崩壊を抑えて脱リグニンを進める上で、希アルカリ繰り返し処理による多段蒸解は有効であると考えられる。

3.2 酸素・アルカリ蒸解が脱シリカに及ぼす影響

中野らはイネワラの酸素・アルカリ蒸解でシリカがほぼ完全に除去されることを報告したが⁴⁾、李らは酸素・アルカリ蒸解ではシリカの保持率が高いと報告している^{7),8)}。本研究では、3レベルの水酸化ナトリウ

ム量で酸素・アルカリ蒸解して、脱リグニンと脱シリカの関係性を調べた。図1-Aに示すように、ソーダ蒸解と比較するとシリカの脱離は抑えられており、ソーダ蒸解では脱シリカ度がほぼ100%に達するカップー価11において、酸素・アルカリ蒸解での脱シリカ度は60%に過ぎない。しかし、リグニンがほぼ完全に脱離する条件では、脱シリカ度はほぼ100%に達する。シリカの脱離に関しては、当然、蒸解液のpHに強く依存することが考えられる。後述(3.6節)するように、蒸解後の蒸解液pHと脱シリカの関係についてソーダ蒸解と比較してみると（図3）、興味深いことに、同一pHでの比較ではソーダ蒸解よりも酸素・アルカリ蒸解の方が脱シリカが進んでいることがわかった。こ

Fig.3 Relationship between silica removal and pH after delignification

のことから、酸素・アルカリ蒸解で脱シリカが抑えられるのは、蒸解中に pH が低下し、相当地に低い pH で脱リグニンを進めたときに限られるのではないかと推測される。

3.3 アンモニア蒸解が脱シリカに及ぼす影響

水酸化ナトリウムを用いた場合には、アルカリ濃度をかなり低く保ってもシリカの脱離が進んでしまうことがわかったので、より弱いアルカリ条件で脱リグニンを行うために、アンモニアを用いて蒸解した。その結果を図 1-B に示す。反応温度は 120°C とし、2 時間の処理と 4 時間の処理の二通りを行った。試験した範囲の条件では、カップー価 12 までしか脱リグニンできなかったが、ソーダ蒸解に比べると脱シリカ度が低い。アンモニアでの脱リグニンをさらに進めた場合の脱シリカ度に興味を持たれたので、反応温度 170°C での蒸解も行ったが、それ以上の脱リグニンは達成されなかった。

反応時間が 2 時間のものよりも 4 時間のものの方が脱シリカが抑えられているが、これは、4 時間処理の方が反応後の蒸解液 pH が低くなっていることによると考えられる。李らは酸素・アルカリ蒸解中におけるシリカの溶出及び再沈積の挙動について検討を行った結果から、蒸解液に溶解したシリカが蒸解液の pH の低下とともに再沈積することを推測している¹⁹⁾。これ

と同様に、アンモニア蒸解でも長時間の蒸解によってある程度脱リグニンが促進され、それによって pH の低下が起これシリカの再沈積が起こったと考えることができよう。

アンモニア蒸解では、カップー価が 15 となったアンモニア濃度 12.0M, 120°C, 2 時間の蒸解でも、パルプ収率は 72% と非常に高い。これは、パルプのシリカ含量が高い (21%, 対パルプ) ことにもよるが、炭水化物収率を見てもかなり高いことがわかる (表 2)。

3.4 中性亜硫酸塩蒸解が脱シリカに及ぼす影響

弱いアルカリ条件でアンモニア蒸解の場合以上に脱リグニンを進めるために、中性亜硫酸塩蒸解を試みた。図 1-B には、反応温度として 120°C のものと、中野らと同じ 170°C のものの、2 系列の実験結果を示した。120°C での蒸解では、カップー価 25 以下にまで脱リグニンすることができなかった。しかし、170°C での蒸解では、中野らが報告しているのと同様に⁹⁾、非常に高い脱リグニンが達成されるとともに脱シリカ度も 35% のレベルに留まっている。

パルプ収率についても、図 2 の A と B とにそれぞれ示すように、中性亜硫酸塩蒸解の方がソーダ蒸解よりもかなり高い結果が得られた。すなわち、ほぼ完全に脱リグニンされた時、ソーダ蒸解のパルプ収率は 41-44% だったが、亜硫酸ナトリウム蒸解では約 68%

Table 2 Results of various cooking of rice straw

	Conc.	Temp.	Time	Pulp yield, %	Kappa No	Delignification* %	Carbohydrate yield*, %	Silica % on pulp
NaOH	0.01 M	120℃	2 h	92.1	50.8	47.8	98.8	21.2
	0.05 M	120℃	2 h	81.2	22.5	79.4	96.7	21.2
	0.1 M	120℃	2 h	73.7	17.4	85.7	92.1	19.5
	0.2 M	120℃	2 h	61.1	14.5	90.0	83.6	12.5
	0.5 M	120℃	2 h	43.8	9.9	95.1	67.5	2.1
	1.0 M	120℃	2 h	42.5	1.6	99.4	66.5	1.8
	2.0 M	120℃	2 h	41.9	3.5	98.4	65.5	1.6
NaOH								
1 st treat	0.05 M	120℃	2 h	81.2	22.5	79.4	96.7	21.7
2 times repeat	0.05 M	120℃	2 h	62.0	12.2	91.7	86.8	10.4
3 times repeat	0.05 M	120℃	2 h	51.5	8.9	95.0	80.3	2.0
4 times repeat	0.05 M	120℃	2 h	49.1	6.4	96.3	77.8	0.6
O ₂ -alkali	10%	120℃	2 h	62.1	10.8	92.6	82.3	13.9
	20%	120℃	2 h	52.8	2.0	98.8	78.3	5.4
	40%	120℃	2 h	47.3	1.1	99.3	73.3	1.4
NH ₃	0.5 M	120℃	2 h	85.8	41.4	60.3	98.0	20.5
	1.0 M	120℃	2 h	82.1	31.1	71.2	96.2	20.3
	2.0 M	120℃	2 h	81.1	28.7	74.0	95.7	20.1
	4.0 M	120℃	2 h	76.9	19.7	82.8	91.5	21.3
	8.0 M	120℃	2 h	76.5	15.4	88.0	91.7	21.6
	12.0 M	120℃	2 h	73.9	14.7	88.0	89.2	21.2
NH ₃	2.0 M	120℃	4 h	81.4	27.9	74.5	95.9	21.4
	4.0 M	120℃	4 h	76.3	15.7	86.9	91.7	22.6
	8.0 M	120℃	4 h	71.8	12.2	90.4	87.7	21.0
Na ₂ SO ₃	0.2 M	120℃	2 h	82.8	32.7	69.7	95.5	22.2
	0.5 M	120℃	2 h	80.1	26.3	76.7	93.9	22.7
	1.0 M	120℃	2 h	79.2	25.3	77.5	93.2	21.8
Na ₂ SO ₃	0.2 M	170℃	2 h	71.4	12.0	90.4	79.5	22.9
	0.5 M	170℃	2 h	68.7	2.9	98.5	80.3	22.3
	1.0 M	170℃	2 h	68.2	2.3	99.0	80.4	22.1

*Delignification and carbohydrate yields were obtained based on the assumption, kappa number $\times 0.15 = \text{lignin (\% on pulp)}$

であった。表2の炭水化物収率で評価しても、中性亜硫酸塩蒸解はソーダ蒸解よりもかなり高い。したがって、シリカをパルプ中に保持する蒸解法としては、中性亜硫酸塩蒸解法は極めて有望であると言えよう。

3.5 酸性での脱リグニン処理が脱シリカに及ぼす影響

アルカリ系での実験結果から、反応系のpHがシリカの脱離に大きく影響しているということが確認され

たので、続いて、酸性下での脱リグニン処理が脱シリカに及ぼす影響について検討した。酢酸酸性下での反応である亜塩素酸塩による脱リグニンをを行い、脱リグニンと脱シリカとの関係を調べた(図1-B)。亜塩素酸塩処理を6回まで行った各試料のカッパー価はそれぞれ16.9, 12.9, 9.0, 8.4, 6.4, 6.7であったが脱シリカ度は22.8-27.8%と極めて低く抑えられていることが分かった。

ここで得られた高度にシリカを保持している試料をモデルとして用い、漂白反応が脱シリカに及ぼす影響を検討した。すなわち、ここで得られた試料について、室温での塩素による脱リグニン処理及び室温でのアルカリによる抽出を試みた。表3に示されるように、酸性下での反応である塩素処理を行った場合、シリカの脱離はほとんど進行しないことがわかった。すなわち、イネワラの塩素処理は脱シリカを抑えたままで、効果的に脱リグニンを進めると考えられる。一方、室温でのアルカリ抽出では脱シリカは進行したが、高温でのアルカリ蒸解よりも脱シリカが抑えられることが分かった。ここで用いたアルカリ抽出条件は、5%、10%、17.5%というかなり高濃度なもの（ α -セルロース調製条件に近い）であり、pHも反応前後ともに14を示すような強いアルカリ条件であるが、室温での処理であるため、蒸解の場合のように脱シリカが進行しなかったものと考えられる。シリカの溶出には、アルカリ濃度とともに温度が重要なファクターであることが明らかになった。

3.6 蒸解液 pH と脱シリカの関係

蒸解後の各蒸解液の pH と脱シリカおよび脱リグニンとの関係を、それぞれ図3および図4にまとめた。図3から、脱シリカが蒸解液の pH に依存していることは明らかである。アンモニアあるいは中性亜硫酸塩蒸解では、pH が低いことがシリカの脱離を抑えていると考えられる。この図から、脱シリカを進めるには、蒸解後 pH 11.5 以上での蒸解を行い、脱シリカを抑えるにはそれ以下の pH での蒸解を行えばよいことが示唆される。

この中で特異的なのは、すでに3.2節で述べたように酸素・アルカリ蒸解である。図4に示したように、水酸化ナトリウム単独での蒸解に比べて、同程度のアルカリ履歴を経ていると考えられる酸素・アルカリ蒸

解の方が、脱リグニンが進行しているのは当然であるが、シリカの脱離も進行していた。つまり、酸素・アルカリ蒸解では、pH が比較的低くても高度の脱リグニンが達成できるため、同程度の脱リグニンを与えるアルカリ単独での蒸解よりも、シリカの保持率が高くなる。しかし、同程度の pH の履歴で比較すると、酸素・アルカリ蒸解の方がシリカの脱離が大きくなった。これは、脱シリカ反応が単に蒸解液の pH に依存するだけでなく、リグニンあるいは炭水化物の脱離にも依存していることを示唆しているとも考えられる。酸素の存在がシリカの溶解を促進しているとも考えられよう。詳しい理由は今後の検討課題であるが、酸素・アルカリ蒸解ではシリカの脱離が抑えられると言う李等の主張は^{7),8)}、必ずしも妥当ではないと言えよう。

4. 結 論

酸性からアルカリ性にいたる幅広い液性の種々の蒸解液を用いて、イネワラの脱リグニン反応を行い、脱リグニンと脱シリカとの関係を検討した。シリカをなるべく保持する蒸解法としては、亜硫酸塩蒸解とアンモニア蒸解、あるいは、酸性下での蒸解を挙げることができ、シリカを除去する蒸解法としては、ソーダ蒸解と酸素・アルカリ蒸解などを挙げることができる。ここで注目したいのは、約30%までの脱シリカは、アルカリ性下でも、中性下でも、酸性下でも、脱リグニンに伴って進行するが、それ以上の脱シリカは反応系のアルカリの強さと温度に強く依存しているように思えるという点である。すなわち、脱リグニンの進行と強い相関を持って脱離するシリカと、脱リグニンとは無関係にアルカリの強さに依存して脱離するシリカが存在する。この分けが、単なる見かけ上のことなのか、あるいは、シリカの存在形態に関わる本質的な分けなのかは、今後の検討課題である。

Table 3 Treatment of holocellulose by sodium hydroxide and chlorine

	Before treatment*	After treatment				
		NaOH extractions			Cl ₂ treatment (Chlorine multiple)	
		5%	10%	17.5%	0.07	0.2
Yield (% on rice straw meal)	77.1	58.7	52.3	48.8	74.8	74.1
Silica content (%)	21.1	21.9	21.6	16.2	21.5	21.6

*Holocellulose was obtained by repeated treatment (6 times) with sodium chlorite

Fig.4 Relationship between kappa number and pH after delignification

引用文献

- 1) 森本正和：紙パ技協誌, 51 (6), 65-84 (1997).
- 2) 泥谷直大：紙パルプ技術タイムズ, 33 (11), 53-56 (1990).
- 3) 小林良生：紙パ技協紙, 43 (6), 535-557 (1998).
- 4) 中野準三, 北仲由美子, 嘉代拓末, 江前敏晴, 李忠正：紙パ技協紙, 48 (8), 1078-1083 (1994).
- 5) M. L. Miller : Tappi 1982 Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, 313-317 (1982).
- 6) 中野準三, 津田祐子, 伊藤秀司：第64回紙パルプ研究会要旨集, 16-19 (1997).
- 7) 李 兵, 岡山隆之, 大江礼三郎：木材学会誌, 41 (2), 170-178 (1995).
- 8) 李 兵, 岡山隆之, 佐渡 篤：木材学会誌, 42 (3), 272-278 (1996).
- 9) 戸坂圀夫, 林治助：紙パ技協紙, 38 (2), 215-223 (1984).
- 10) 戸坂圀夫, 林治助：紙パ技協紙, 38 (6), 669-674 (1984).
- 11) Ke-Li Chen, K. Tosaka and J. Hayasi : Tappi J, 77 (7), 109-113 (1994).
- 12) C. H. Kang, S. C. Park, S. J. Park : IUMRS-ICA, 4th, 1 (1997).
- 13) J. T. Jeyasingam, TAPPI Nonwood Plant Fiber Pulping, Progress Report No.16, 9 (1986)
- 14) TAPPI Standard Method, T 211 om-85, Tappi (1986).
- 15) TAPPI Standard Method, T 244 om-83, Tappi (1986).
- 16) K. Iiyama and A. F. A. Wallis : Wood Sci. Technol. 22, 271-280 (1988).
- 17) TAPPI Standard Method, UM 246, Tappi (1985).
- 18) A. B. Blakeney, P. J. Harris, R. T. Henry and B. A. Stone : Carbohydrate Research, 113, 291-299 (1983).
- 19) 李 兵, 岡山隆之, 佐渡 篤, 島田勝広, 水元和成：第45回日本木材学会要旨集, 315 (1995).

(受理：'98.8.3)