

脱リグニン過程におけるヘミセルロースの挙動*

前 川 英 一**

Behavior of Hemicelluloses in Delignification Processes

Eiichi MAEKAWA

は じ め に

木材は木化していない他の原材料と比較するとセルロースやヘミセルロースのような主要な構成多糖体以外に異質ナリグニンをふくむことが利用する上で長所でもあり、また短所でもある。

木材を素材のままで何らかの加工をして利用する場合、樹種の心材の硬軟による加工のしやすさ、比重の軽重、耐朽性などの物理的性質に問題はあるもののむしろリグニンはそのまま残して利用していることになる。しかし木材を化学的処理して利用したい場合、異質ナリグニンは多糖体区分と分離して除かれる。このような際に脱リグニン処理が必要となってくる。脱リグニンとは英語では delignification であり、独語では Delignifizierung というが、木材のように木化した素材から主としてリグニン成分を化学試薬を用いて除くことを意味するようである。もっとも必ずしも化学試薬を用いなくてもある種の有機溶剤でもある程度のリグニンを除去出来ることは知られているが、酸化性の化学試薬で処理する方がずっと効果的であるといえる。リグニンを除く操作すなわち脱リグニン処理はいわゆる工業的に重要な原料である化学パルプを製造するために今日必要な手段となっている。とりわけ良質の純度の高い溶解パルプを製造するためには高度の脱リグニン処理することは後の製品の品質にも影響し不可欠な手段である。実験室での脱リグニン処理はホロセルロースを調製して、ヘミセルロースとセルロースを分離するために必要な操作である。もっとも広葉樹材では脱リグニン処理しなくてもヘミセルロースを分離出来るが、軽度の脱リグニン処理した方が効果的にヘミセルロースを分離出来ることは知られている。その他蒸解によってえられた化学パルプから炭水化物以外の主として色もどりの原因であるリグニン分解物や着色物質を除く過程いわゆる漂白過程でも脱リグニン処理は行われる。かくして脱リグニン処理は工業的なパルプ化および漂白の際に必要なして、また重要な処理過程である。

木材の多糖体区分は材重量の60~75%ほど占めているが、パルプ化という工業的脱リグニン過程で出来るだけ高収率で炭水化物部分の崩壊のない形で分離されることが望ましい。しかしパルプ化の際にリグニンのみが選択的に除去されてホロパルプを与えることはほとんどなく、セルロースよりもヘミセルロースが処理過程で溶脱したり、溶解後にセルロース繊維に再吸着したりして重要な問題を提起する。脱リグニン過程でたとえリグニンに選択性の高い試薬を用いてもヘミセルロースが溶脱して失われることは避けがたい。したがって工業的なパルプ化ではパルプの歩留を上げることが問題であり、いわゆる歩留50%以上の高歩留化学パルプをうるためにむしろヘミセルロースの溶脱を出来るだけ抑制する蒸解条件の選択が行われる。そして

* 第33回木研公開講演会（大阪，1978，5，19）において講演したものを加筆した

** 木材化学部門 (Division of Wood Chemistry)

脱リグニン処理を軽度にとどめてパルプ中へのヘミセルロースの残留量を多くすることが行われる。原料資源の節約、環境公害問題からパルプの蒸解によって排出される廃液の回収をはかること、また出来るだけ廃液を出さないようにすることが要請される今日、化学パルプにおける高歩留化の問題はますます重要になっている¹⁾。

このような見地から脱リグニン処理とその際に認められるヘミセルロースの挙動とは密接に関連した問題として考える必要がある。もちろん、パルプ化という蒸解過程でおこるヘミセルロースの組成、構造変化、量的変動はえられるパルプの諸性質に影響する重要な因子であることは当然予想されることである。このために蒸解という脱リグニン過程で認められるヘミセルロースの挙動については多くの基礎的研究が行われ、これまでに多くの知見もえられている²⁻⁵⁾。

脱リグニン処理の際のヘミセルロースの挙動はまた見方を変えれば細胞壁での分布状態つまりセルロースやリグニンのヘミセルロースとの存在状態によって影響をうける。リグニンに選択性の高い試薬で脱リグニン処理した際にリグニンの酸化分解物とともにどのような炭水化物が可溶化するかは興味深い。このような可溶化して溶出した炭水化物は多分リグニン部分と密接に関連して共存していた炭水化物であることを推定させるからである。したがってこのような見地からホロセルロースの調製に用いられる亜硫酸ナトリウムを用いて脱リグニン処理した実験結果をもとにその処理過程におけるヘミセルロースの挙動についても併せて述べてみたいと思う。

本総説では脱リグニン過程を理解する助けとして木材ヘミセルロースの分布、構造的知見についてまず概観する。そして工業的脱リグニン過程であるパルプ化では亜硫酸塩法（サルファイト法、SP法ともよばれる）および硫酸塩法（クラフト法、KP法ともよばれる）による代表的な化学パルプの蒸解過程においてヘミセルロースがどのような挙動を示すかを述べ、ついでヘミセルロースの溶脱を抑制して化学パルプの高収率化をはかるにはどうすればよいかを最近の知見にもふれて紹介する。さらに脱リグニン反応において認められるトポ化学現象にふれ、最後にリグニンに対する選択的脱リグニン剤として先の亜硫酸ナトリウムによる脱リグニン過程で溶出するヘミセルロースの組成の変動を述べ、脱リグニン過程におけるヘミセルロースの意義について考えてみたいと思う。

1. 木材ヘミセルロースの存在量、構造、分布

木材中におけるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの存在量および針葉樹材、広葉樹材を構成する多糖類⁶⁾をまとめてみると第1表のようになる。セルロースについては針葉樹材も広葉樹材も大体40～42%であり、あまりその存在量に差異は認められないが、リグニンは広葉樹材よりも針葉樹材に概して多く存在し、存在量の分布巾が広い。このことは樹種によって存在量がかなり異なることを示している。もっとも熱帯産の広葉樹材には針葉樹材並みに30%を越すものも知られている⁷⁾。ヘミセルロースについては針葉樹材では主としてグルコマンナンとアラビノ-(4-O-メチルグルクロノ)キシランであるが、広葉樹材では4-O-メチルグルクロノキシランが存在するヘミセルロースの90%も占めている。その他少量のアラビノガラクトン、ペクチン、でんぷん質などがふくまれる。また多糖類の中で樹種によって存在しないものもあるが、木材に存在するヘミセルロースには針葉樹材と広葉樹材とは組成的に明らかに相違が認められる。殊に針葉樹材のヘミセルロースは組成的に複雑で、ガラクトース含量の低いグルコマンナンとガラクトース含量の高いグルコマンナンの存在が近年指摘された⁸⁾。

ヘミセルロースにはその他にアセチル基がふくまれ、材当り広葉樹で3～5%、針葉樹で1～2%である。このアセチル基は広葉樹ではキシランに結合しており⁹⁾、例えばかば材で置換度(DS) 0.62¹⁰⁾であるのに対して針葉樹ではグルコマンナンについて比較的小さい^{11), 12)}。したがって広葉樹材のパルプ化の際には重要な挙動を示す因子である。

第1表 木材中のセルロース・ヘミセルロース・リグニンの存在量

	針葉樹材 (%)	広葉樹材 (%)
セルロース	39~41	40~45
リグニン	25~35	18~25
ヘミセルロース		
i) 4-O-メチルグルクロノキシラン	1~2	20~30
ii) グルコマンナン	15~18	2~3
iii) アラビノ-(4-O-メチルグルクロノ)キシラン	8~10	
iv) ガラクトグルコマンナン	1~4*	+
v) アラビノガラクトン	2~3	+
ペクチン	1	1
でんぷん	+	+

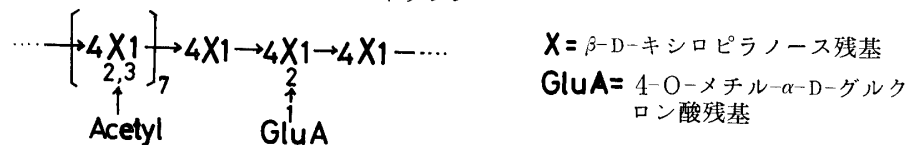
+ trace 存在するもの材重量当りの%として表示してある

* 樹種によっては存在しない

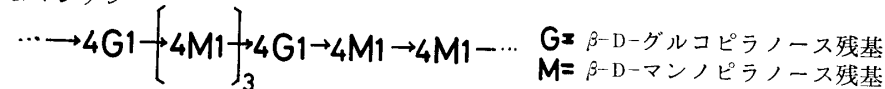
ii) Gal; Glu: Man (0.1: 1: 3, モル比で) ガラクトース含量の低いもの

iv) Gal: Glu: Man (1: 1: 3, モル比で) ガラクトース含量の高いもの

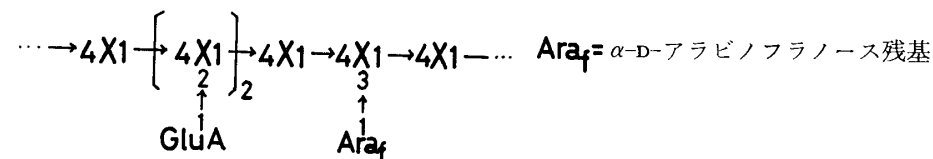
O-アセチル-4-O-メチル-グルクロノキシラン



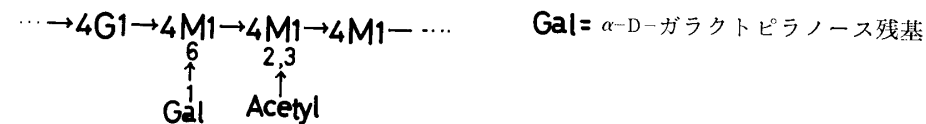
グルコマンナン



アラビノ-(4-O-メチル-D-グルクロノ)キシラン



ガラクト-グルコマンナン



第1図 木材の主要なヘミセルロースの化学構造

次に木材中の主要なヘミセルロースの化学構造^{8,13~15)}について最近の知見¹⁶⁾を中心にまとめると第1図のようになる。ヘミセルロースの一次構造には規則性がなく、全体の構造を表示することが出来ないのこのような部分構造として表示される。いずれも基本的には $\beta\text{-1}\rightarrow4$ 結合型の直鎖構造に 4-O-メチルグルクロン酸残基、ガラクトース残基、アラビノース残基、アセチル基が分岐鎖として結合している。また主鎖にいくらかの枝分れのある構造のものもある。広葉樹のキシランはキシロース残基の C-2 位に 4-O-メチルグル

クロン酸残基を側鎖としてふくむ酸性多糖であって、数平均重合度 (Mn) は約 200 ぐらいである。針葉樹のキシランはアラビノース残基をふくみ、グルクロン酸残基が広葉樹キシランよりも多く存在するといわれる。その Mn は約 120 ぐらいである。またグルコマンナンはヘテロ多糖として存在し、広葉樹では Mn は 70 ぐらいであるが、針葉樹では 100 ぐらいである。その他に針葉樹グルコマンナンはガラクトース残基がマンノース残基の C-6 位に、アセチル基が C-2, C-3 位にはほぼ等量割合で結合している。その他の主要な木材ヘミセルロースにから松材に材当り 10~20% も異常に含まれるアラビノガラクトンがある。これは構造的にも唯一例外のヘミセルロースである。なお、最近広葉樹のかば材キシランにガラクトン酸およびラムノース残基が構成単糖として組み込まれているという新しい知見が報告された¹⁷⁾。この構造が広葉樹キシランに普遍的な構造単位であるかどうかはなお確認されていない。

木材細胞壁の各層における多糖類の分布状態に関する知見は MEIER¹⁸⁾によって研究され、報告されたものがある。第2表はその結果を示したものであるが、次のようなことが要約出来る。① M+P 層ではセルロース含量は最も低く、内部の二次壁へゆくにつれて増加し、S₂ または S₃ 層で最も高い。②広葉樹材ではセルロースについてグルクロノキシランが多く、針葉樹材ではグルコマンナン、グルクロノアラビノキシランの順である。③ M+P 層ではガラクトンとアラビナンが高い。④ M+P 層に多く存在するガラクトンが針葉樹材では一部ガラクトグルコマンナンとしても存在しうるかは明らかでない。

木材細胞壁の多糖類とともにリグニンの分布に関しては GORING ら¹⁹⁾の紫外顕微分光法を用いるすぐれた研究により最近新しい知見がえられている。従来、細胞間層や二次壁 S₁ 層にリグニンが存在し、内層にゆくにつれて減少し、二次壁 S₃ 層ではほとんど認められないと考えられていたが、GORING らはリグニンの分布を定量的に確立した。すなわち材中のリグニンの 25~30% はかなり純粋のリグニンとして細胞間層、その細胞コーナーに存在し、残りの大部分のリグニンはセルロースやヘミセルロースの多糖類と共存する二

第2表 木材細胞壁の各層における多糖類の分布

多 糖 類	M+P	S ₁	S ₂ 外部	S ₂ 内部+S ₃	M+P+S ₁ + S ₂ +S ₃
か ば					
ガ ラ ク タ ン	16.9	1.2	0.7	0.0	1.1
セ ル ロ ー ス	41.4	49.8	48.0	60.0	53.7
グ ル コ マ ン ナ ン	3.1	2.8	2.1	5.1	3.6
ア ラ ビ ナ ン	13.4	1.9	1.5	0.0	0.7
グ ル ク ロ ノ キ シ ラ ン	25.2	44.1	47.7	35.1	40.9
とうひ					
ガ ラ ク タ ン	16.4	8.0	0.0	0.0	1.8
セ ル ロ ー ス	33.4	55.2	64.3	63.6	61.7
グ ル コ マ ン ナ ン	7.9	18.1	24.4	23.7	22.5
ア ラ ビ ナ ン	29.3	1.1	0.8	0.0	0.8
グルクロノ・アラビノキシラン	13.0	17.6	10.7	12.7	13.2
ま つ					
ガ ラ ク タ ン	20.1	5.2	1.6	3.2	3.1
セ ル ロ ー ス	35.5	61.5	66.5	47.5	56.2
グ ル コ マ ン ナ ン	7.7	16.9	24.6	27.2	24.8
ア ラ ビ ナ ン	29.4	0.6	0.0	2.4	1.8
グルクロノ・アラビノキシラン	7.3	15.7	7.4	19.4	14.1

M: 細胞間層, P: 一次壁, S₁, S₂, S₃: 二次壁

H. MEIER (1962)

次壁に分布していることを明らかにして、壁中のリグニンの分布の定量的解明に寄与した。

2. 工業的脱リグニンとしてのパルプ化過程における木材ヘミセルロースの挙動

化学試薬を用いて蒸解してパルプ化する工程が脱リグニン過程である。この過程で少量のリグニンおよびリグニン様物質はなお完全に除去されずに残存したままである一方、かなりのヘミセルロースがリグニンとともに溶出し、あるものは分解をうける。この際に認められる炭水化物の挙動に関して詳細な総説がすでに出されている^{2,4)}。

はじめに Western Hemlock 材から種々の方法でつくられたパルプの収量と炭水化物の分析結果を第3表に示す。種々の精製度をもつ化学パルプが pH 1~2 の酸性サルファイト法から中性の pH 領域で行われるパルプ化法（中性サルファイト法）、また pH 12~13 のアルカリパルプ化法、クラフト法によって製造される。蒸解温度も二酸化塩素ホロパルプ化法を除いていずれも 150~180°C の高温高压下の条件で操作される。かくしてえられる化学パルプの収率は通常43~55%で、パルプ化の蒸解条件を選択することによりパルプ中のヘミセルロースの含量の異なるパルプをつくる事が出来る。現在、工業的に採用されている化学パルプ化法は酸性または中性のサルファイト法（SP 法）とアルカリのもとで行われるクラフト法（KP 法）である。

第3表 Western Hemlock 材の種々のパルプ化によりえられたパルプの収量と炭水化物分析

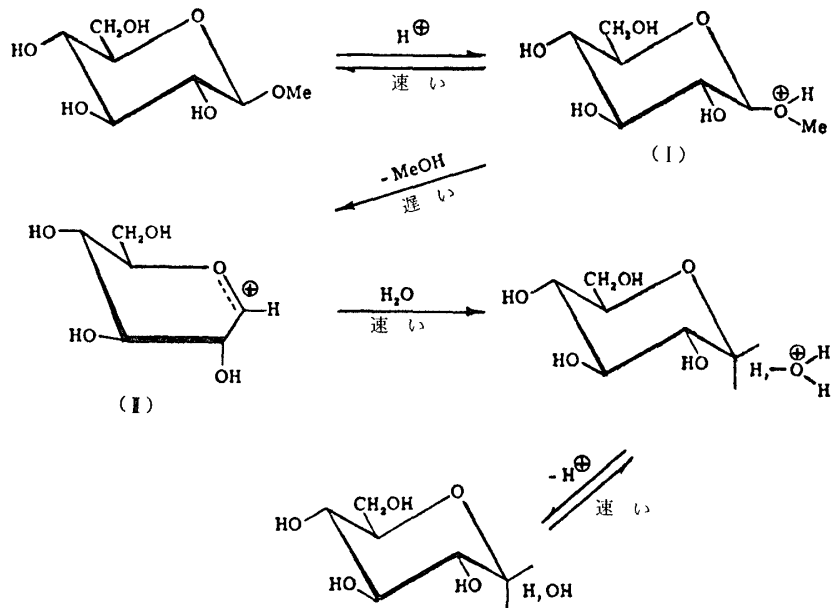
	酸性サル ファイト	バイサル ファイト	二酸化塩 素ホロセ ルロース	クラフト 変 法	クラフト 通 常 法	前加水 分解クラ フト法
ガラクトース (%)	+	+	4.6	0.6	0.6	+
マンノース (%)	8.1	9.8	20.3	8.1	9.3	1.6
アラビノース (%)	—	—	1.0	0.5	0.5	—
キシロース (%)	2.2	3.2	4.7	4.7	5.7	1.1
ラムノース	—	—	+	—	—	—
4-O-メチル・グルクロン酸	+	+	+	+	—	—
ガラクトツロン酸	—	—	+	—	—	—
pH	1~1.5	2.5~4.0	7~8	10~11	12~13	12~13
温度 (°C)	130~150	150~170	25	160~175	160~175	160~170
パルプ収量 (%)	47	46	65	42	42	35
セルロース収量 (%)	41	38	43	35	34	34

+: 存在が認められる, —: 存在しない

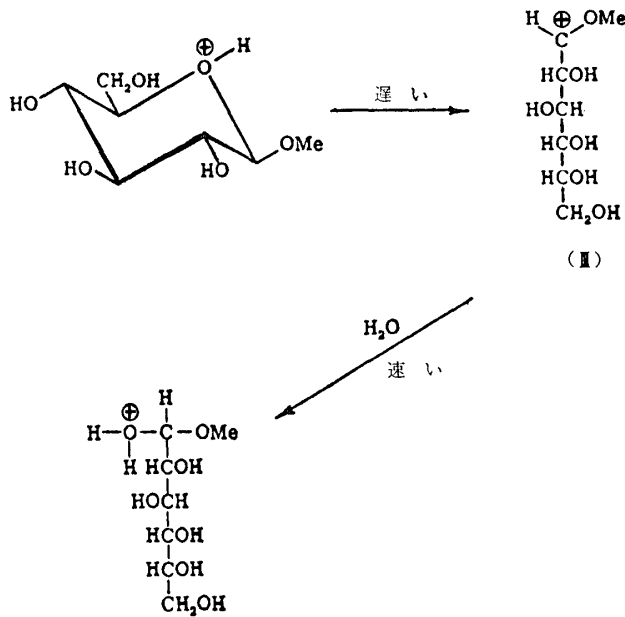
収量は絶乾木材重量に対する値として表示してある。残存リグニン、アルコールベンゼン抽出物を補正してある
J. K. HAMILTON et al. (1958)

2.1 サルファイト蒸解における挙動

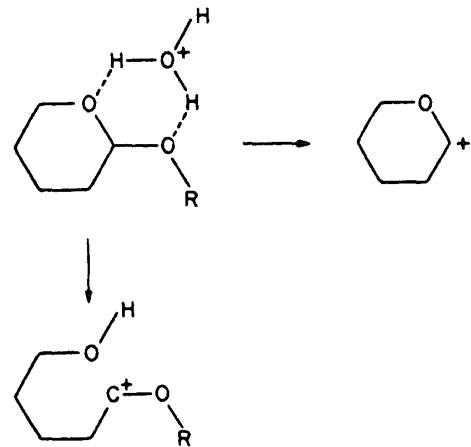
酸性のサルファイト蒸解における重要な反応は炭水化物のグリコシド結合の酸加水分解である。糖のグリコシド結合の酸加水分解の機構に関しては現在、第2図、第3図に示したような反応機構が示されている²⁰⁾。メチルグルコシドを例にとると第2図ではグルコシド結合した酸素にプロトンが附加して共役酸（Ⅰ）を生成する。この反応はすばやく起り平衡状態にある。そして C-1 位の環外酸素結合が開裂してアグリコンを遊離して、環状のカルボニウム-オキシニウムイオン（Ⅱ）を生成する。この段階は緩やかな反応の律速段階になる。この不安定な（Ⅱ）に水が附加して還元性末端基とプロトンを生成する。第3図では環内の酸素にプロトンが附加して環が開裂して非環状イオン（Ⅲ）をへて同様に水が附加して、生成したヘミアセター



第2図 環状カルボニウム-オキシニウムイオンをへる水分解



第3図 非環状カルボニウムイオンをへる水加分解



第4図 環内でのプロトン附加

ルはすばやく遊離糖に加水分解される。いずれの反応機構によって進むかは多くの議論の分かれたところであったが、どちらも附加するプロトンの位置の違いによっておこるわけである。この説明として水の特殊な構造（ヒドロニウムイオン）を考えると第4図に示されるように局部的にプロトン附加されて生成する共役酸は同じものであり、開裂の位置は環内の電子密度分布に関係して両方とも可能であると現在では考えられている。

ヘミセルロースの酸加水分解ではキシランは酸に不安定なアラビノース残基、グルクロン酸残基が除去される以外にキシラン鎖の重合度低下もかなり進行し、低分子化してパルプから失われる。ガラクトグルコマンナンのガラクトース残基は完全に脱離して、易溶性のグルコマンナンはオリゴ糖および単糖に分解されて

失われるが、酸に低抗性のあるグルコマンナンのみは最後までパルプ中に残る。したがって廃液中には単糖類以外にかなりのオリゴ糖としても溶出される。ただキシランのグルクロン酸残基はアルドビオウロン酸を与えることが知られており、これはグルクロノシド結合がグルコシド結合よりも酸に対して安定で加水分解されにくいことに起因している²⁰⁾。そしてこの安定化機構はカルボキシル基の誘導効果によって説明されている²¹⁾。

ヘミセルロースは一般にセルロースに比べて酸加水分解をうけ易い。これはヘミセルロースが無定形の非晶体で、セルロースに比べると水素結合による結晶領域を形成していないためそのアクセシビリティが高いことによって説明される³⁾。

蒸解中に起る変化として蒸解液中に溶出した炭水化物がさらに分解をうけてメチルグリオキサール、フルフラール、5-ヒドロキシフルフラールなどの分解生成物を与えることが知られている²²⁾。その他、蒸解によって生成した還元糖の一部が重亜硫酸イオンで酸化されてアルドン酸になることも指摘されている^{23,24)}。またサルファイト蒸解において炭水化物のうける特有の反応として糖スルホン酸の生成する反応がある。糖スルホン酸の分離、精製が困難であるため、この反応機構に関しては複雑でなお不明な点が多い。

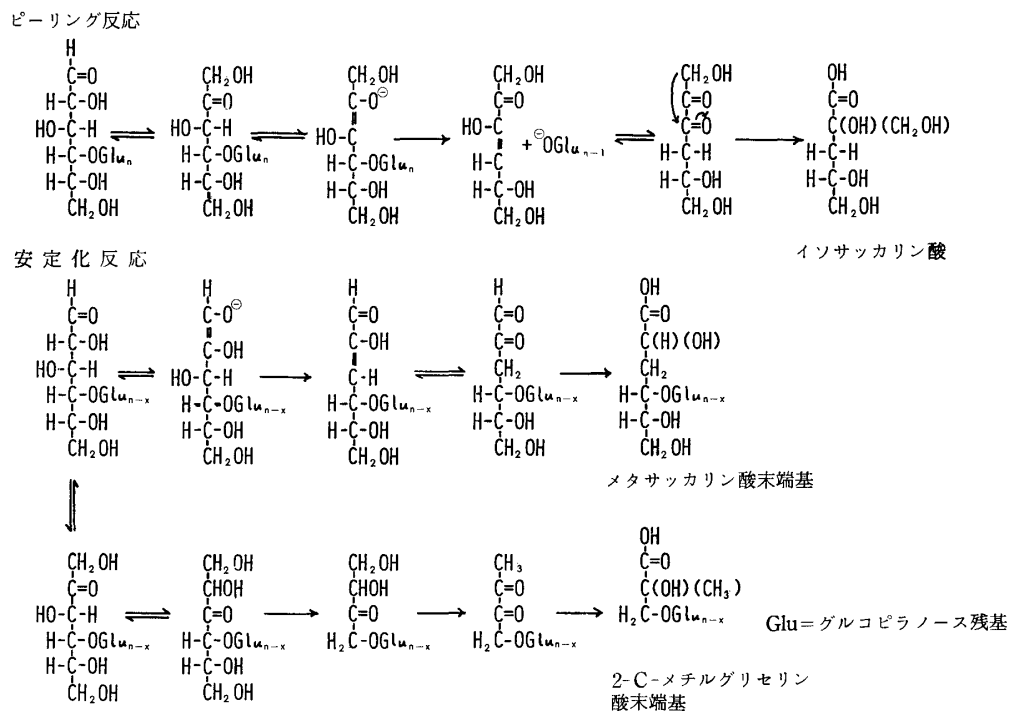
2.2 クラフト蒸解における挙動

ここでの炭水化物のうける重要な反応はピーリング反応、アルカル加水分解、置換基の挙動、ヘミセルロースの溶出および吸着である。

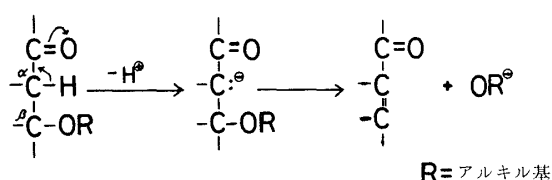
a) ピーリング反応

この反応はセルロースについてよく研究された²⁵⁾が、ヘミセルロースについても同様の反応をうけると考えられる。

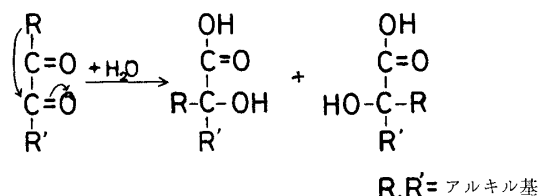
アルカリ性のもとで1→4結合型多糖類の末端基はフラクトース型を経て第5図のような過程を経てのイソサッカリン酸とメタサッカリン酸末端基を生成する。すなわち末端基からβ-アルコキシ・カルボニル脱離反応(第6図)を経て、還元性末端基から糖残基が1ケづつ脱離して重合度が低下してゆく反応いわゆるピ



第5図 アルカリ蒸解における多糖類のピーリング反応と安定化反応



第6図 β-アルコキシ・カルボニル脱離反応



第7図 ベンジル酸転位

ーリング反応とメタサッカリン酸の末端基を生成してピーリング反応を停止させ安定化する反応が起る。この二つの反応は競合反応 (competitive reaction) であって、ピーリング反応の速度の方が安定化する反応速度よりもはるかに早く起る。そのためにセルロースの場合、セルロース鎖の末端基にメタサッカリン酸が生成して安定化するまでに大体60~70個のグルコース残基がピーリング反応により失われるといわれる²⁶⁾。ピーリング反応において β-アルコキシ・カルボニル脱離反応をうけて生成した α, β-不飽和化合物は水素原子の移動でジカルボニル化合物になり、ここで特徴的なベンジル酸転位 (第7図) を経てイソサッカリン酸になるが、メタサッカリン酸末端基も同様にベンジル酸転位を経て生成すると考えられている。

JOHANSSON と SAMUELSON ら²⁷⁾ は綿セルロースを 170°C のもとでアルカリ蒸解してえた生成物を酸加水分解後に遊離した有機酸類を分析した。その結果、グリコメタサッカリン酸 64%, 2-C-メチル・グリセリン酸 29%, グルコサッカリン酸 1%, アルドン酸 6% の割合であった。この分析結果からグルコメタサッカリン酸以外に 2-C-メチルグリセリン酸が同定されたことから第5図に示されたような別の経路を経て、メタサッカリン酸末端基とともに 2-C-メチル・グリセリン酸末端基も生成するものと考えられている。

ヘミセルロースについても同様な経路をへて反応をうけるものと考えられるが、セルロースに比べて反応速度が非常に速く、重合度の低下も著しいので蒸解における損失量は極めて大きい²⁸⁾。広葉樹のかば材キシランについてのピーリング反応においては C-2 位に付いている 4-O-メチルグルクロン酸をもつキシロース基があらわれるまで極めて速く分解して低分子化する。この置換基による一応の安定化効果については末端基の脱離するピーリング反応に必要な C-2 位のイソメル化が C-2 位のウロン酸基のために阻害されるためであると説明されている²⁹⁾。実際、広葉樹キシランのクラフト蒸解の際に生成すると予想されるキシロメタサッカリン酸の末端基がまったく認められないことが指摘されており、キシランの場合にはさらに複雑な反応が起っていることが予想される³⁰⁾。

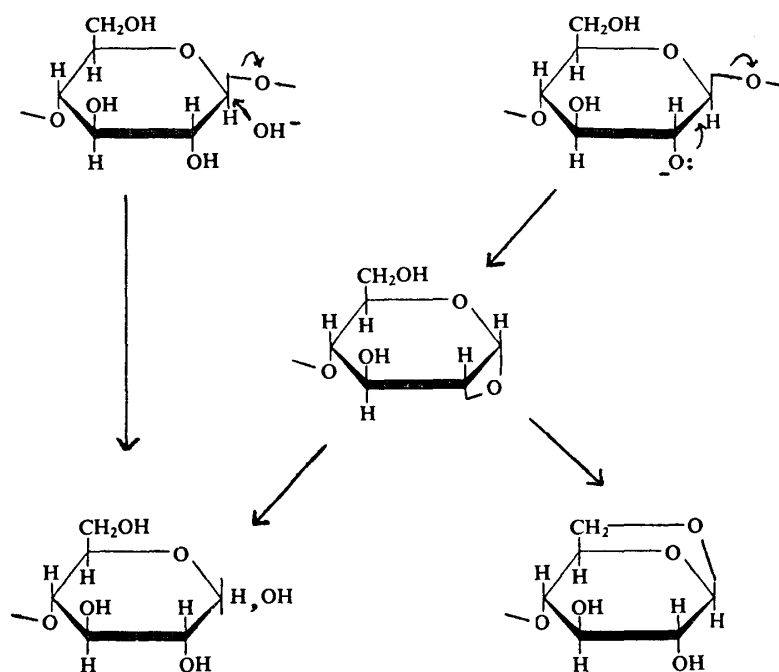
b) アルカリ加水分解

アルカリ性のもとの加水分解による炭水化物のグリコシド結合の開裂は加熱状態で起るので初期にはほとんど起らないとみてよい。一般に 150°C 以上に加熱するとアルカリ加水分解が起り、グリコシド結合のランダムな開裂をもたらす。アルカリの条件下でのグリコシド鎖の開裂は第8図に示したように 1, 2-無水糖を経て、分子内トランスグリコシド化による 1, 6-無水糖 (レボグルコサン) を生成する経路と新たな還元性末端基を生成する経路がある²⁶⁾。したがってグリコシド結合の開裂は重量損失をまねき、ピーリング反応を促進させることになる。

LINDBERG らのグリコシド結合のアルカリ加水分解の研究によると、アルカリ加水分解の際には C-2 位の水酸基とアグリコンとの立体配置が重要であって、第4表に明らかなように両者が trans の配置にある方が cis の場合よりも加水分解速度の速いことが示されている³¹⁾。このことは加水分解の中間体として 1, 2-無水糖の生成を経ての反応を支持するものであろう。その他、アルカリ加水分解とは異なるが炭水化物のアルカリ開裂によりラジカル反応が関与するとの考え方が提出されている³²⁾。

c) 置換基の挙動

アルカリ性のもとではアラビノース基はグルクロン酸基より比較的安定である。前加水分解クラフト法で



第8図 アルカリ加水分解によるグリコシド結合の開裂

第4表 メチルグリコピラノシドの酸、アルカリ加水分解相対速度

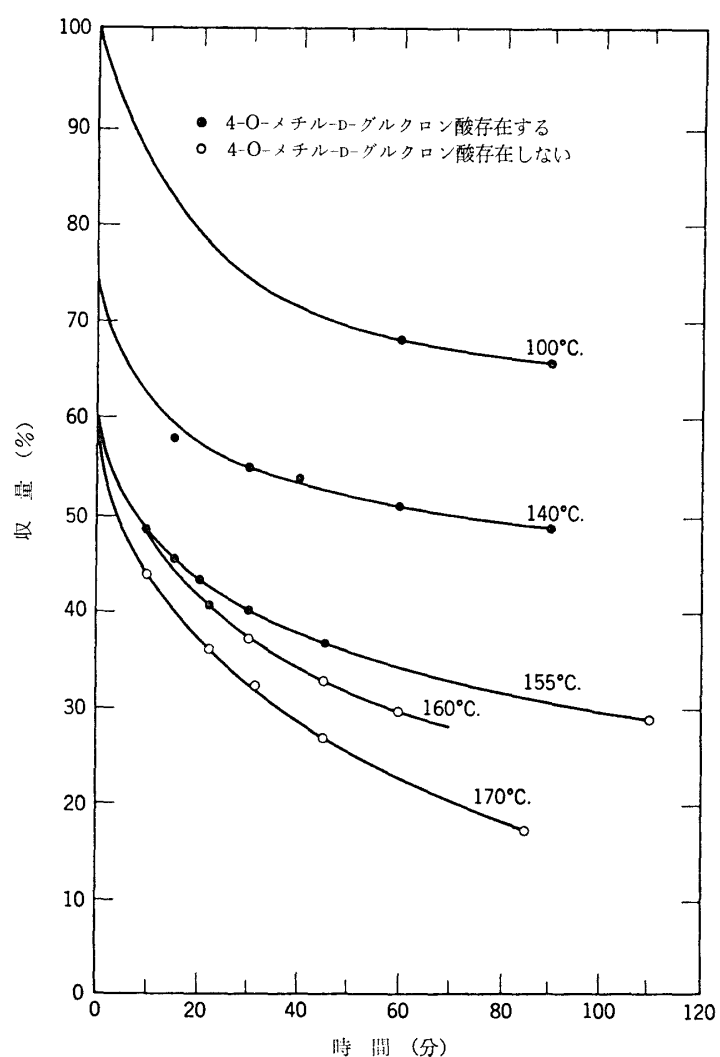
メチルグリコピラノシド	C-1 の立体配置	OMe 基と C-2 の OH 基との立体配置関係	酸加水分解 Krel	アルカリ加水分解 Krel
D-グルコース	α	cis	1.0	1.0
	β	trans	1.9	10.0
D-ガラクトース	α	cis	5.2	3.9
	β	trans	9.3	23.0
D-マンノース	α	trans	2.4	11.0
	β	cis	5.7	4.4
D-キシロース	α	cis	4.5	4.8
	β	trans	9.0	23.0
L-アラビノース	α	trans	13.1	40.0
	β	cis	9.0	4.0

Krel=メチル- α -D-グルコピラノシドを 1.0 としたときの相対値

は加水分解をうけてアラビノース基は失われるが、通常の KP 法では安定でむしろグルクロン酸基の失われることが指摘されている³³⁾。第9図は 4-O-メチル・グルクロノキシランのクラフト蒸解において、反応温度が高くなるにつれて 4-O-メチル・グルクロン酸基の脱離が進行することを示している。したがって通常のクラフト蒸解では針葉樹材、広葉樹材のキシランはグルクロン酸基を失って、アラビノキシランまたはキシランのみになる。

d) ヘミセルロースの溶出および吸着

種々の樹種について SP および KP 蒸解した際のパルプ成分の収量変化を処理前後について比較した第5表のような結果がある³⁴⁾。この結果によるといずれも木材多糖類のはぼ 20%が失われていることがわかる。特に KP 蒸解ではセルロースもいくらか崩壊をうけているものの、ヘミセルロースのうちでもグルコマ



第8図 種々の温度のクラフト蒸解における 4-O-メチル-グルクロノ-キシランの収量変化

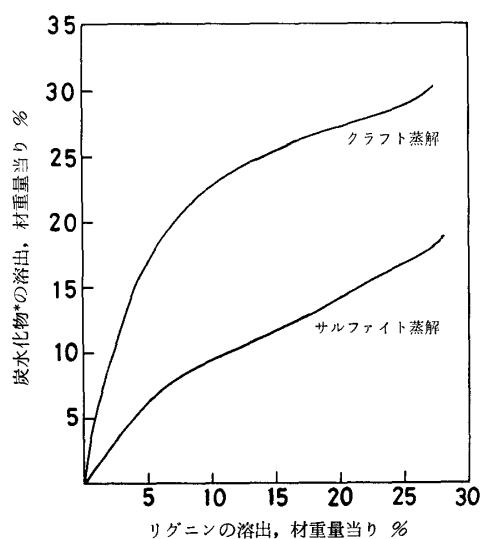
第5表 種々の樹種についてサルファイト蒸解およびクラフト蒸解におけるパルプ成分の収量変化

蒸 解 方 法	サルファイト蒸解				ク ラ フ ト 蒸 解			
	と う ひ 材		か ば 材		松 材		か ば 材	
	前	後	前	後	前	後	前	後
セル ロ ー ス	41	41	40	40	39	35	40	34
グル コ マ ン ナ ン	18	5	3	1	17	4	3	1
キ シ ラ ン	8	4	30	5	8	5	30	16
他 の 多 糖 成 分	4	—	4	—	5	—	4	—
炭 水 化 物 の 合 計	71	50	77	46	69	44	77	51
リ グ ニ ン	27	2	20	2	27	3	20	2
ピ ッ チ	2	0.5	3	1	4	0.5	3	0.5
成分の合計 (収量)	100	53	100	49	100	48	100	54

いずれも数値はパーセントで表示してある

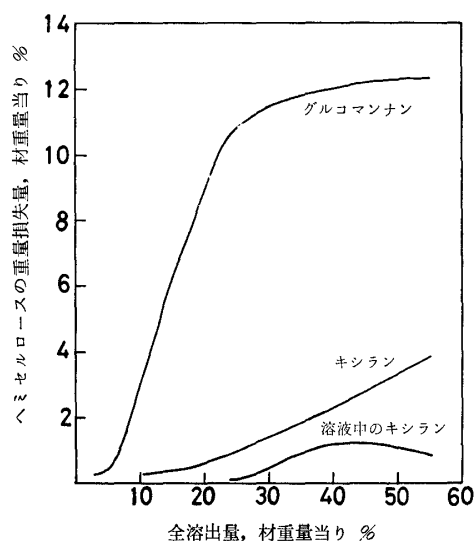
ンナンの収量損失が大きく、キシランは KP 蒸解の条件下では比較的安定であることがわかる。第10図では SP 蒸解と KP 蒸解における炭水化物の溶出を比較して、KP 蒸解による炭水化物の溶出の著しいことおよびその溶出が蒸解の初期に著しいことを示している。第11図では KP 蒸解においてヘミセルロースの中でもグルコマンナンの損失量が極めて多く、キシランの損失量はむしろ少ないことを示している³⁴⁾。しかも溶出したキシランのかかなりの部分が脱リグニン過程で多糖の形で蒸解液中に存在しているという興味深い事実を指摘している³⁵⁾。

次いで蒸解過程で溶出したキシランがセルロース繊維に吸着する現象がある。この現象は YLLNER ら³⁶⁾に



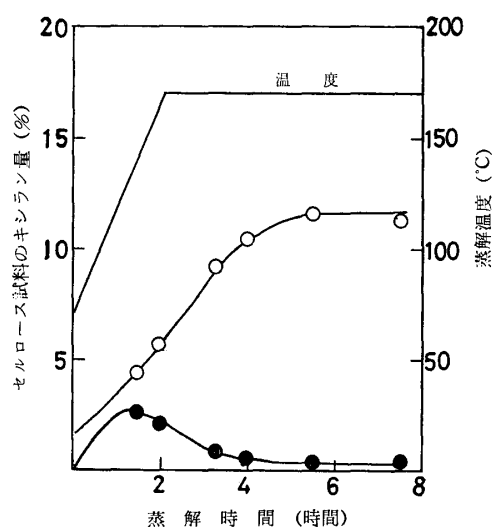
* 主として炭水化物であるが少量のピッチをふくむ
E. Sjöström (1977)

第10図 サルファイト蒸解(とうひ材)クラフト蒸解(まつ材)について比較した脱リグニン



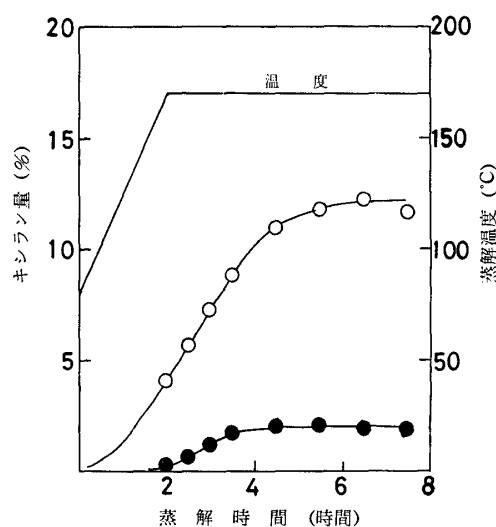
E. Sjöström (1977)

第11図 まつ材のクラフト蒸解過程におけるヘミセルロースの損失



○ 吸着キシラン, ● 溶液中のキシラン
S. Yllner and B. Enström (1957)

第12図 かば材ホロセルロースのクラフト蒸解において綿繊維に吸着されたキシラン



○ かば材 ● とうひ材
S. Yllner and B. Enström (1956)

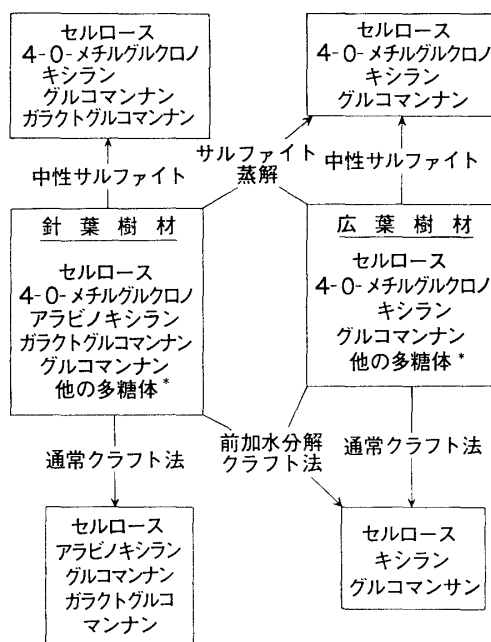
第13図 かば材とうひ材のクラフト蒸解過程における吸着キシラン

よって検討されたものである。例えば第12図に示したようにかば材ホセルロースを綿セルロースと KP 蒸解してセルロース試料に吸着されたキシラン量を定量した結果によると、蒸解液中に溶出したキシランの濃度が最大になる段階以後にキシランの吸着は急激に増加している。このことはキシランが溶出した後にグルクロン酸のような置換基の脱離をうけて、アルカリに対する溶出度が低下して吸着が促進されることを示唆している。さらにかば材ととうひ材の KP 蒸解過程で認められる吸着キシラン量を調べた第13図では広葉樹のかば材の吸着キシラン量の著るしいことを示している。

また後に、HARTLER ら³⁷⁾の研究によりキシランの吸着に関して次のようなことが指摘されている。1) 有効アルカリ添加量の低下が吸着を促進する 2) 蒸解温度の高いほど吸着量は大きい 3) グルクロン酸基の脱離により吸着が促進される 4) 吸着をうけるセルロース繊維面の状態が吸着の重要な因子になる

キシランの吸着現象は後に述べるパルプの高収率化に寄与しむしろ望ましいことである。

最後に SP および KP 蒸解によるパルプ化過程で認められる主要な木材炭水化物の挙動の様子をまとめてみると第14図のようになるが、ここでの多糖類の収量、重合度、性質はもとのものとはかなり異なっていることを認めた上でまとめたものである²⁾。



* でんぷん、ペクチン、アラビノガラクトマンナンなどの混合多糖体

第14図 パルプ化過程における主要な木材炭水化物の挙動を示す図

3. ヘミセルロースの安定化—高収率パルプ化

近年、木材資源の有効利用と無公害化の動きに伴って高歩留パルプが重要になっている。先にも述べてきたようにパルプ化過程ではセルロースよりもむしろヘミセルロースの挙動の影響をうけることが大きい。したがってパルプの高収率化をはかる問題は蒸解過程での脱リグニン反応を促進させ、炭水化物ごとにヘミセルロースの溶出を防止してヘミセルロースの安定化を行うことにある。さらに溶解したヘミセルロースの再吸着化をはかることもパルプの高収率化に寄与する。

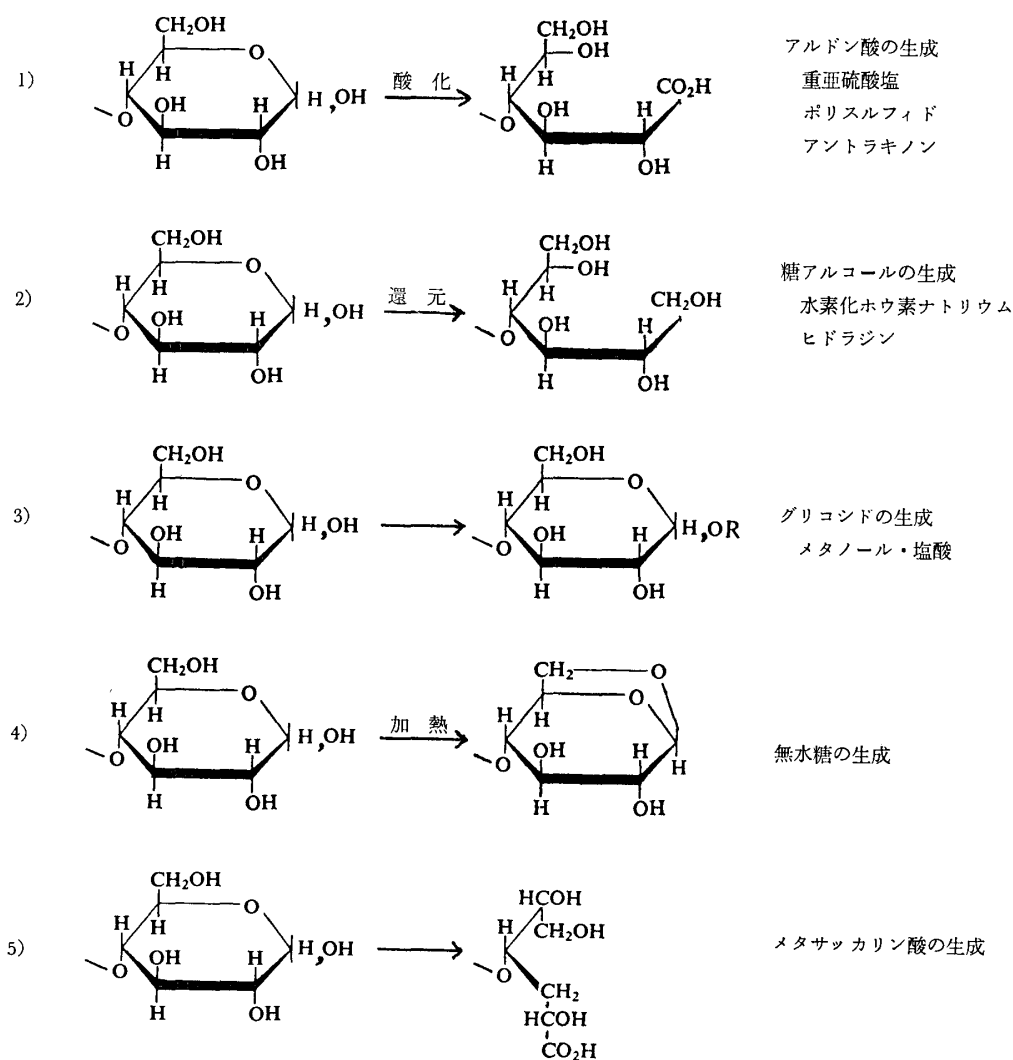
3.1 サルファイト蒸解

近年、サルファイト蒸解は従来の Ca ベース SP 法から Na, Mg を用いる可溶性ベース SP 法、バイサ

ルファイト法、多段 SP 法への転換がはかられている。ヘミセルロースの安定化をはかる方法として 2 段 SP 法がある¹⁾。これは前段蒸解で蒸解液の pH, 温度を適当に選択して処理することによりヘミセルロースを安定化した後、脱リグニンを行うとパルプの収率を著しく向上させることが出来る方法である。この方法ではヘミセルロースの主鎖に先立ってアセチル基やグルクロン酸基が加水分解をうけて除去された結果、そのヘミセルロースのアクセシビリティが減少して分子相互間の結晶化またはセルロース分子への吸着、配列が起り、加水分解に対する抵抗性が増加するためむしろ脱リグニンが促進されることによると説明されている⁵⁾。

3.2 クラフト蒸解

先にもふれたように近年 KP 高歩留化の研究が大きく取り上げられている。しかし KP の歩留低下の主な原因が蒸解過程で起る炭水化物のピーリング反応による崩壊、溶出にある。したがってこの反応を防止してヘミセルロースの安定化をはかることは KP の収率を増加させる上で重要である。このための方法として第15図に示したように還元性末端基の酸化、還元、グリコシドの生成、無水糖の生成、メタサッカリン酸の生成を促進させることにより還元性末端基を保護することが考えられる⁵⁾。これらの方法のうち還元性末



第15図 還元性末端基のピーリング反応の停止による安定化

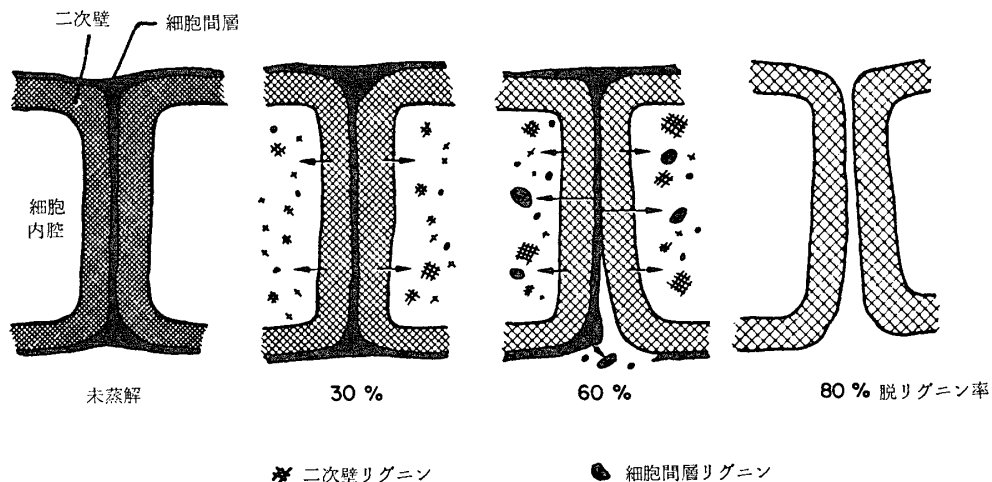
端基をポリスルフィドまたはアントラキノンで酸化して安定化してパルプの収率を上げることが実用的に近年注目されている。なかでもアントラキノンを用いる蒸解では還元性末端基を酸化してアルドン酸に変えて安定化がはかれるとともにアントラキノンが脱リグニンの際の触媒的效果を示し、むしろ脱リグニンを促進させることに寄与することで関心がもたれている³⁸⁾。

4. 脱リグニンのトポ化学

SP 法および KP 法の蒸解過程で脱リグニンのトポ化学現象の認められることは WARDROP³⁹⁾ によって指摘され、その後、GORING らの一派の研究によってこの事実は詳細に検討された⁴⁰⁾。トポ化学はもともと 1927年に V. KOHSCHÜTTER らが発展させた化学の一分野で、トポ化学反応を研究対象とする分野である。そのトポ化学反応とは細孔性の固体、ゲルなどにおいてイオンの個体表面と内部での自由な交換反応のように構造上の変化を伴わずに起る一種の不均一反応と定義されている⁴¹⁾。このような変化はとくに細孔性の固体、ゲルなどで認められるもので生物学的にも重要な意味をもっている。それでは脱リグニンの際にこのようなトポ化学反応がどうして起るのであるのか。

脱リグニンのトポ化学のパターンは蒸解の初期段階で二次壁からヘミセルロースが溶出し、そのあとに pore (管孔) が出来て、それを通して軟化して可溶化した二次壁のリグニン分子がルーメン (細胞内腔) 内に優先的に拡散する現象にはじまる。この際に認められる蒸解薬液とリグニン分子間の反応は液相と固相との不均一反応であり、リグニン分子の表面に親水基の導入が起ると同時に加水分解が起り、リグニン分子表面から小さな塊状となって蒸解液中に分散する。蒸解の初期には比較的小さいゲル状のリグニン分子が溶出するが蒸解が進むにつれて管孔の広がりとともに巨大リグニン分子も拡散する。そして蒸解がかなり進んだ段階になって細胞間層リグニンも溶出し出す。蒸解の末期には細胞間層リグニンは完全に溶出して細胞間結合は緩んでくるが、二次壁リグニンはなお最後まで残る。この間の現象を二次壁リグニンと細胞間層リグニンとを区別して図式的に表わしてみると第16図のようになる。

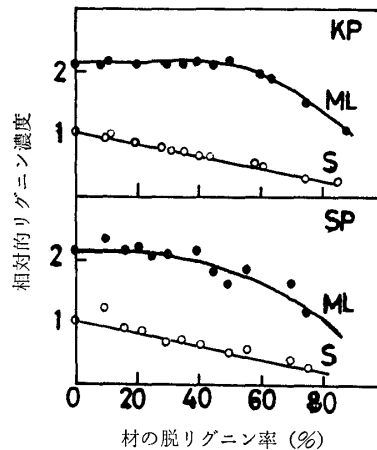
脱リグニンのトポ化学現象は蒸解の初期に起る二次壁からの一部ヘミセルロースの溶出と、それに伴って二次壁リグニンが細胞間層リグニンに優先して溶出し、管孔を通して拡散することである。そしてそのトポ化学効果は細胞間層と二次壁とのリグニンの化学的反応性の差異に関係してあらわれるものであり、さらには可溶化したリグニン分子の溶出・拡散の際の一種のふるいの役目をなす種々の大きさの管孔をふくむ形態的な多孔質構造の違いによってもあらわれるものと考えられている⁴⁰⁾。



第16図 細胞壁からリグニンの溶出図

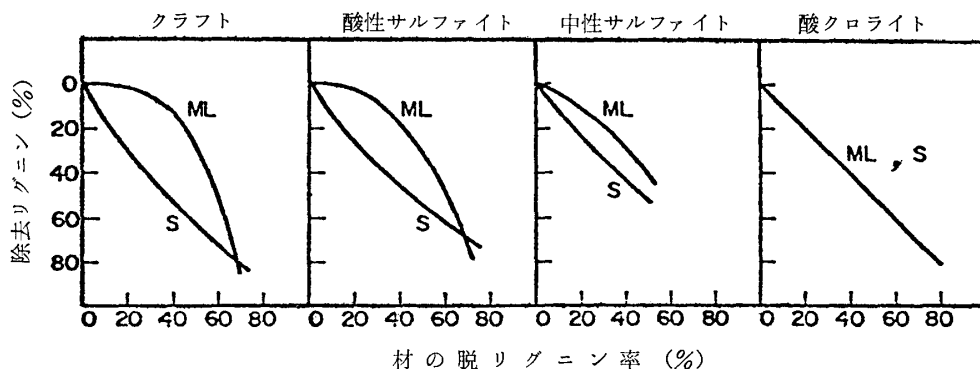
かば材の SP および KP 蒸解過程で二次壁 (S) と細胞間層 (ML) の相対的なリグニン濃度の減少する様子を表わした第17図をみると、KP 蒸解の場合では細胞間層リグニンの急激な減少が認められるのが脱リグニン率が50%以上になってからであるのに対して二次壁リグニンは反応の初期から一様に減少していることがわかる。一方 SP 蒸解の場合は KP 蒸解の場合ほど顕著ではないがほぼ同様の傾向が認められる。また次の第18図、第19図はとうひ材、かば材について種々の蒸解処理過程で認められる脱リグニンのトポ化学効果の違いを比較したものである。たて軸には二次壁 (S) と細胞間層 (ML) とのそれぞれから除去されるリグニン量 (%) をとり、横軸には材に対する脱リグニン率 (%) で表示してある。KP 蒸解の場合には細胞間層リグニンの溶出に優先して二次壁リグニンの溶出が認められるが、その効果が最も大きいことを示している。すなわちトポ化学効果は (S) 曲線と (ML) 曲線とでかこわれた部分の面積の大きいほど大きいことになるから $KP > \text{酸性 SP} > \text{中性 SP} > \text{酸・亜塩素酸塩法}$ の順序に小さくなる。したがって酸・亜塩素酸塩法では KP 蒸解の場合のような顕著なトポ化学効果はまったく認められないことがわかる。またこの順序は蒸解の初期に材からヘミセルロースの溶出される順序と一致しており、KP 蒸解でのヘミセルロースの溶出が最も著しいことは先に述べた所である。

脱リグニンの際の二次壁のヘミセルロースが一部溶出すると脱リグニンは促進され、トポ化学効果が認め

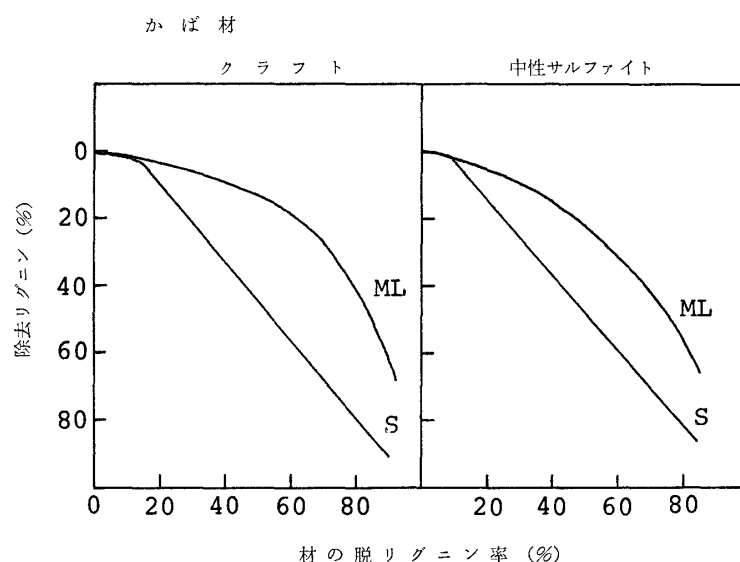


第17図 かば材のクラフトおよびサルファイト蒸解における二次壁 (S) と細胞間層 (ML) の相対的なリグニン濃度の減少

とうひ材



第18図 とうひ材について種々の方法で脱リグニンされた際に二次壁 (S) と細胞間層 (ML) から除去されたリグニンパーセント



第19図 かば材について KP, SP による脱リグニンの際に二次壁 (S) と細胞間層 (ML) から除去されたリグニンパーセント

られる。ヘミセルロースが溶出せずに残ったままでは可溶性リグニン分子の拡散が抑制され、脱リグニン反応も緩慢なものになる。すなわち、脱リグニンの際のヘミセルロースの挙動によって脱リグニン反応が促進されたり、抑制されたりすることになる。

それでは先にも述べたように蒸解の初期段階で薬液の浸透をうけてヘミセルロースの溶出に伴って二次壁リグニンのみが可溶化して溶出し、細胞間層リグニンはむしろ反応をうけにくいという反応性の違いは何に起因するのであろうか。木材中のリグニンはフェニルプロパンを基本単位とする縮重合物であり、種々の方法でからみ合った結合からなる複雑な三次元的網目状構造をなすといわれている。そして今、木材中のリグニンの分布を量的な関係からながめると、先にも述べたように材中のリグニン含量の 25~30% ほどはかなり純粋な形で、全体の10%程度の容積を占める細胞間層部分に濃縮されて存在している。残りの70~80%のリグニンはセルロースやヘミセルロースの多糖類の主として存在する二次壁に分布していることが最近明らかにされた¹⁹⁾。したがって材中のリグニンでも多糖類と共存する二次壁のリグニンと細胞間層のリグニンとはその性質を異にし、多分その化学構造を異にしているに違いないと考えられる。まだ実験的根拠に乏しいが、種々の事実から細胞間層のリグニンは二次壁のリグニンよりもかなり巨大分子から構成されているのではないかと推察されている⁴²⁾。つまりこの両者の構造的な違いが反応性の違いに影響しているものと説明されている。

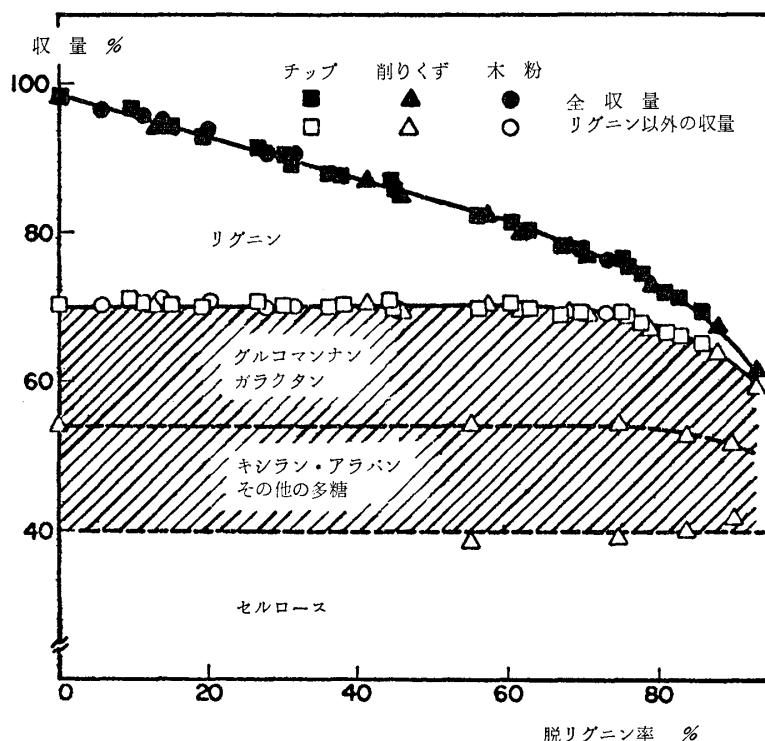
5. 酸・亜塩素酸塩による脱リグニン

亜塩素酸塩 (ナトリウム塩) は炭水化物に対する反応が低く、リグニンにむしろ選択性の高い脱リグニン剤であるといわれる。そのために実験室で比較的多量の試料を脱リグニン処理してホロセルロースを調製するのに広く用いられる。この試薬は酸性のもとで室温から 80°C ぐらいの温度で、目的に従って処理し、反応を促進させて用いる強力な酸化剤である。この試薬の反応では主として生成する二酸化塩素が毒性が強く、爆発性があり、腐食性が強い気体であるため取り扱いに注意が必要がある。通常の実験室での木粉の脱リグニン処理には 70~80°C の温度で換気よくして操作すればあまり問題はない。

この試薬による脱リグニン反応は通常の SP 蒸解や KP 蒸解における脱リグニンとはいく分趣を異にした反応である。リグニンを除くことに関しては本質的には同じであるが、試薬の反応性の違いから生成物で

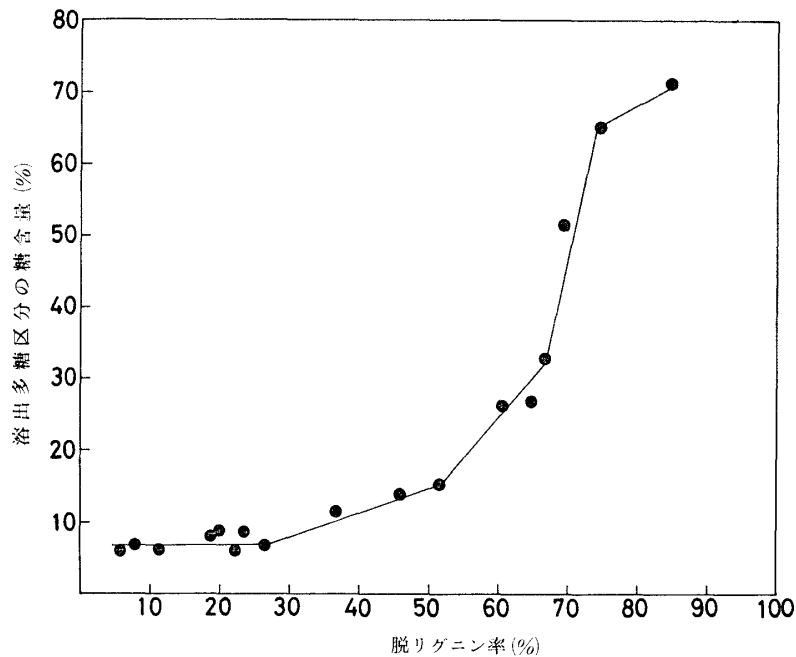
あるリグニンの分解物もこの試薬による脱リグニンではまったくもとのリグニンの形態を残さないまでに分解をうけていることが多い。したがって脱リグニン過程で溶出する炭水化物の研究に用いることが出来ても、リグニンの反応研究にはあまり有効でない。

最近、AHLGREN, GORING ら⁴³⁾は Black spruce について酸・亜塩素酸ナトリウムを用いて脱リグニン処理を行ない、その際に溶出する多糖成分主としてヘミセルロースとの関連で興味深い事実を報告した。第20図にその実験結果を示したようにこの試薬によってチップ、削りくず、木粉の形にして脱リグニン処理するといずれも脱リグニン率60%まではむしろリグニンに対して選択性が高く、リグニンのみが反応して脱リグニンが進むにつれてリグニン量は減少している。そしてそれ以上に脱リグニンが進むとリグニンとともに炭水化物の溶出が認められる。この際に主として溶出する炭水化物はガラクトサン、グルコマンナンであり、かなり脱リグニンが進んだ段階(90%以上)でキシランが溶出してくることを示している。亜塩素酸ナトリウムが脱リグニンに選択性の高いことから著者の研究室でもこの試薬を用いて赤松材について脱リグニン実験を行なった。殊にリグニンと共存性が高く、密接に関連して共存する炭水化物を明らかにする目的で行なってみた⁴⁴⁾。そして脱リグニン率の異なる種々の試料を調製し、その際に処理液中に溶出する多糖区分を分離して、その多糖区分の糖含量(%) (但し、中性糖のみについて定量した糖含量)をもとめ、脱リグニン率(%)との関係をプロットしてみると第21図のようになった⁴⁴⁾。この結果から脱リグニン率が低くても溶出する炭水化物は認められるが、50%ぐらいまでは炭水化物の溶出は低く抑えられている傾向がある。そして50%を超えると急激に炭水化物の溶出が進み、増加する様子を示している。したがって先のGORINGらの結果と著者らの脱リグニンの結果から考えると、脱リグニン処理においてヘミセルロースは脱リグニン反応をむしろ抑制する方向に関与しているであろうと予想される。このことは脱リグニンがある程度進まないと炭水化物の急激な溶出が認められないことから理解される。



P. A. Ahlgren and D. A. I. Goring (1971)

第20図 亜塩素酸処理による種々の脱リグニン段階における木材主要構成成分の収量変化



第21図 赤松材の種々の脱リグニン率 (%) 試料に対する
溶出多糖区分の糖含量 (%) との関係

第6表 種々の脱リグニン処理試料の脱リグニン率と処理液から回収多糖区分の
収量, リグニン量, 糖含量

区 分	処 理 時 間 (hr)	処理木粉残渣脱リグニン率 ^{a)} (%)	多 糖 区 分 収 量 ^{b)} (%)	残 存 リグニン量 ^{c)} (%)	糖 含 量 ^{d)} (%)
C-1	1	11.59	1.26	38.30	6.32
C-2	2	26.72	2.21	35.66	7.04
C-3	3	36.87	3.75	34.87	11.64
C-4	4	46.40	4.28	34.86	13.77
C-5	5	52.11	5.23	33.98	15.43
C-6	6	61.08	7.35	26.66	26.36
C-7	7	65.26	7.42	24.24	26.08
C-8	8	67.44	10.34	21.97	33.64

a) 脱リグニン率 (%) =

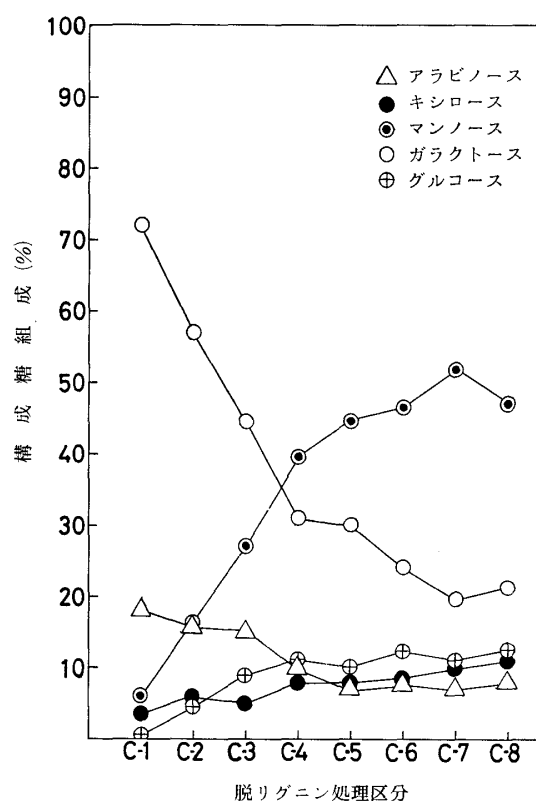
$$\frac{(\text{もとの試料木粉中の全リグニン量}) - (\text{処理木粉残渣中の全リグニン量})}{\text{もとの試料木粉中の全リグニン量}} \times 100$$

b) 脱脂, 脱ペクチン済み試料木粉の絶乾重量に対する百分率

c) UV 吸収 (280 nm) にもとづいて定量したリグニン量

d) 中性糖について定量した糖含量

次に脱リグニンの反応試薬を加えて 70°C で脱リグニン処理する際に 8 個の試料を準備し, それぞれに 1 時間ごとに同量の反応試薬を加え, 1 時間ごとに 1 個ずつとり出して 1 時間から 8 時間にわたって処理した区分, C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8 をおのおのえた。これらの区分について処理木粉残渣の脱リグニン率, 処理区分液から回収多糖区分の収量, 280 nm の UV 吸収に基づくリグニン量, 中性糖について定量した糖含量についてまとめたのが第 6 表である⁴⁵⁾。この結果では脱リグニン率は次第に増加して 8



第22図 脱リグニン処理に伴う溶出多糖区分の構成糖組成の変化

時間処理した区分では67%に達している。それに伴って処理液から回収された多糖区分の収量、糖含量は増加している。また UV 吸収に基づくリグニン量は次第に減少している。各処理区分の構成糖組成の変化をみると第22図のような結果であった⁴⁵⁾。この結果から次のようなことがわかる。①ガラクトンとアラビナンは脱リグニン処理の初期段階で多く溶出し、脱リグニン処理が進むにつれて次第に減少する傾向にある。②それに対してマンナン、キシラン、グルカンが増加している。とくにマンナンは反応試薬を加える毎に増加の程度は著しいが、ある程度溶出した段階で一定になる。③溶出する糖類の中でガラクトンとアラビナンが脱リグニンの際に最も溶出しやすい。次いでグルコマンナンの溶出が認められ、最もキシランが溶出しにくい。このことは炭水化物の中でガラクトンとアラビナンが最もリグニン部分と関連性の深い炭水化物として存在していたことを推定させる。このリグニンに関連性の深いガラクトンがガラクトンであるのかガラクトグルコマンナンの構成要素であるのかはなお明らかでない問題である。

お わ り に

はじめにも述べたように脱リグニン過程は工業的にはパルプを製造する過程として重要であり、一方リグニンに選択性の高い試薬を用いての脱リグニン過程は材中のリグニンとの共存性の高い炭水化物の研究に有力な知見を与えてくれるものである。ここでは主に二つの側面から脱リグニン過程におけるヘミセルロースの挙動について考えてみた。しかし問題を著者の関心の対象に限定したきらいもある。また著者が意識的に見落した問題もあるかもしれない。ここでは漂白過程でのヘミセルロースの挙動にはまったく触れなかった。また KP 蒸解で溶出するヘミセルロースが単糖類にまで分解をうけたのち、さらに二次分解物であるギ酸、酢酸、グリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシブタン酸、イソサッカリン酸、その他混合酸からなる有機酸類になるが、これらのカルボン酸類にも触れなかった。これらのカルボン酸類は年間40万トンも廃液

として排出されるといわれ³⁴⁾、単に燃焼させてしまうだけでなく効果的な分離法を確立して、経済的な利用を考えることは出来ないであろうか。

最後に著者は工業的脱リグニン過程であるパルプ化の現状にふれ、考える所を述べ結びとしたいと思う。

今日、行われているパルプ化法は製紙用パルプの65%, 化学パルプでは94%が KP 法で製造されている。KP 法が収率が低く、悪臭公害を出すなど種々の欠点があるにもかかわらず今日パルプ化の大勢を占めているのはあらゆる樹種に適用出来て、パルプの強度も高く保持されている利点に加えて何よりも排出される廃液がクロズドシステムで回収可能な技術の確立されていることであろう。当面、KP 法の欠点であるヘミセルロースの溶出による収率の低下を抑制することである。先に述べたアントラキノンおよびその誘導体を炭水化物の保護剤および脱リグニンの促進剤として添加して蒸解するとパルプの収率の向上をはかることが可能であることが注目されているが、KP 法の欠点を改良するところみの一環である。

一方、新しい化学パルプ化法として注目されているものに二酸化炭素、次亜塩素酸ナトリウムなどの塩素系化合物で選択的に脱リグニンしてパルプ化するホロパルプ化法と酸素の酸化力でパルプ化する酸素蒸解法があるが、高歩留化および無公害化をめざすところみである。

従来から脱リグニン処理しない機械パルプ (MP) では強いパルプがえられないことから特殊な用途には脱リグニン処理が必要であった。しかし今日脱リグニン処理しないでも強度の高いパルプをつくる方法いわゆる TMP (Thermo Mechanical Pulp) が種々の検討の段階を終えて実用の段階に近づいている。このパルプ化法は原料チップを高温加圧下でプレススチーミングして解繊してパルプ化するものである。もちろん高歩留パルプであり、安価で印刷適性が良いという特性に加えてパルプの強度が従来の MP よりも高いため、さらに種々の欠点の改良がなされて種々の方面への利用が期待されているものである。

今後のパルプ化の方向としては高歩留化と無公害化の問題を考慮すると脱リグニン処理の改良による高歩留パルプをうることと TMP に代表される脱リグニン処理しないでパルプ化することが重要になってくるのではないと思われる。

なお最後に将来の課題として残されているパルプ化法に機械力や化学薬品を用いないで木材腐朽菌のような微生物の力を利用してパルプ化するいわゆる生物パルプ化 (Biological Pulping) が注目されている。いまだ基礎的研究段階にあるものの、その可能性の展望もなされている⁴⁶⁾。消費エネルギーも化学薬品も必要とせず、むしろ公害の心配をする必要がないため期待されているパルプ化法であるが、実用化にはなお解決すべき問題も多い。従来から木材腐朽菌によるリグニンの分解は極めて緩慢であり、リグニンに対するよりもむしろ炭水化物の分解の方に進むのが普通であるといわれる。だから現状での生物的パルプ化にはセルロースやヘミセルロースは出来るだけ分解せずに残してくれてリグニンのみ選択的に利用してくれる変異株 (mutant) を見い出すことから始めねばならない。現在このような変異株の分離する努力がなされている⁴⁷⁾。最近、幡⁴⁸⁾により最近の環境、資源、エネルギーなどの重要な問題を考慮してパルプ化の現状と将来への展望がなされている。その中で生物的パルプ化を考える場合、MP または SCP のような機械的処理、軽度の脱リグニン処理したものを菌株で処理するとか、菌株で処理したチップを機械的に解繊するとかする Semi-biological pulp を製造することからはじめるのがよいと述べている。著者も当面は木材腐朽菌のみに依存するのでなく、何らかの物理的・化学的処理したものの生物的パルプ化の実用化を考えるのが自然ではないかと考えている。

なお終りにのぞみ、本総説を草するに当たり有益な御助言並びに原稿の御校閲をいただいた当研究所木材化学部門越島哲夫教授に感謝申し上げます。

文 献

- 1) 奥 杏一, 紙パ技協誌, **31**, 431 (1977).

- 2) J. K. HAMILTON, IUPAC Wood Chemistry, Proceeding of the Wood Chemistry Symposium (1962) p. 197.
- 3) H. SANYER and G. H. CHIDESTER, "The Chemistry of Wood", ed. by B. L. BROWNING, Interscience Pub., New York and London, (1963) p. 442.
- 4) 中野準三, 紙パ技協誌, **10**, 521 (1965).
- 5) "木材化学" 右田, 米沢, 近藤編 下, 共立出版, (1968), p. 97.
- 6) J. K. HAMILTON and N. S. THOMPSON, Pulp Paper Mag. Canad., **10**, 233 (1958).
- 7) "木材化学" 右田, 米沢, 近藤編 上, 共立出版, (1968), p. 65.
- 8) T. E. TIMELL, Advan. Carbohydrate Chem., **20**, 409 (1965).
- 9) E. HÄGGLUND, B. LINDBERG and J. MCPHERSON, Acta Chem. Scand., **10**, 1160 (1956).
- 10) B. LINDBERG, K. G. ROSELL and S. SVENSSON, Svensk Papperstidn., **76**, 30 (1973).
- 11) 越島哲夫, 木材誌, **6**, 194 (1960); H. MEIER, Acta Chem. Scand., **15**, 1381 (1961).
- 12) B. LINDBERG, K. G. ROSELL and S. SVENSSON, Svensk Papperstidn., **76**, 383 (1973).
- 13) G. O. ASPINALL, Advan. Carbohydrate Chem., **14**, 429 (1959).
- 14) T. E. TIMELL, Advan. Carbohydrate Chem., **19**, 247 (1964).
- 15) T. E. TIMELL, Wood Science Technol., **1**, 45 (1967).
- 16) 石津 敦, 紙パ技協誌, **31**, 140 (1977).
- 17) K. SHIMIZU and O. Samuelson, Svensk Papperstidn., **76**, 150 (1973); 志水一充, 木材誌, **21**, 662 (1975).
- 18) H. MEIER, J. POLYMER Sci., **51**, 11 (1961).
- 19) B. J. FERGUS, A. R. PROCTER, J. A. N. SCOTT and D. A. I. GORING, Wood Science Technol., **3**, 117 (1969).
- 20) J. F. HARRIS, Applied Polymer Symposium, **28**, 131 (1975).
- 21) R. H. MARCHESSULT and B. G. RÄNBY, Svensk Papperstidn., **62**, 230 (1959); B. G. RÄNBY and R. H. MARCHESSULT, J. Polymer Sci., **36**, 561 (1959); B. G. RÄNBY, J. Polymer Sci., **53**, 131 (1961).
- 22) E. ADLER, Svensk Papperstidn., **50**, 9 (1947).
- 23) E. HÄGGLUND, "Chemistry of Wood", Academic Press, New York, (1951) p. 430.
- 24) O. SAMUELSON, Svensk Papperstidn., **61**, 521 (1958).
- 25) A. MELLER, Holzforschung, **14**, 129 (1960).
- 26) 石津 敦, 紙パ技協誌, **27**, 371 (1973).
- 27) M. JOHANSSON and O. SAMUELSON, Carbohydrate Res., **34**, 33 (1974).
- 28) R. L. CASEBIER and J. K. HAMILTON, Tappi, **50**, 441 (1967).
- 29) O. SAMUELSON, "Canadian Wood Chemistry Symposium (1976), Extended Abstracts," p. 109.
- 30) E. SJÖSTRÖM and B. ENSTRÖM, Tappi, **50**, 32 (1967); H. KOLMODIN and O. SAMUELSON, Svensk Papperstidn., **76**, 71 (1973).
- 31) E. DRYSELIUS, B. LINDBERG and O. THEANDER, Acta Chem. Scand., **12**, 340 (1958).
- 32) C. LAGERGRANTZ, Acta Chem. Scand., **18**, 1321 (1965).
- 33) J. K. HAMILTON and N. S. THOMPSON, Pulp Paper Mag. Canad., **61**, T-263 (1960).
- 34) E. SJÖSTRÖM, Tappi, **60**, 151 (1977).
- 35) R. SIMONSON, Svensk Papperstidn., **66**, 839 (1963).
- 36) S. YLLNER and B. ENSTRÖM, Svensk Papperstidn., **59**, 229 (1956); S. YLLNER and B. ENSTRÖM, *ibid.*, **60**, 549 (1957).
- 37) N. HARTLER and A. LUND, Svensk Papperstidn., **65**, 951 (1962).
- 38) J. BASTA and O. SAMUELSON, Svensk Papperstidn., **81**, 285 (1978); L. LÖWENDAHL and O. SAMUELSON, Tappi, **61**, 19 (1978).
- 39) A. B. WARDROP, Svensk Papperstidn., **66**, 231 (1963).
- 40) A. R. PROCTER, W. Q. YEAN and D. A. I. GORING, Pulp Paper Mag. Canad., **68**, T-445 (1967); B. J. FERGUS and D. A. I. GORING, *ibid.*, **70**, T-314 (1969); J. R. WOOD, P. A. AHLGREN and D. A. I. GORING, Svensk Papperstidn., **75**, 16 (1972).
- 41) 化学大辞典, **6**, 共立出版, p. 402.
- 42) A. J. KERR and D. A. I. GORING, Canad. J. Chem., **53**, 952 (1975).
- 43) P. A. AHLGREN and D. A. I. GORING, Canad. J. Chem., **49**, 1272 (1971).

- 44) 前川英一ら, 未発表
- 45) 前川英一, 吉田一男, 越島哲夫, 第28回日本木材学会発表要旨 (1978), p. 5.
- 46) 近藤民雄, 紙パ技協誌, **31**, 306 (1977).
- 47) P. ANDER and K. ERIKSSON, Svensk Papperstidn., **78**, 643 (1975).
- 48) 幡 克美, 繊維と工業, **34**, 181 (1978).