

化學펄프 製造에 微生物의 應用 可能性

李宣鎬¹⁾·尹炳虎²⁾·李元用³⁾

On Possible Application of Microorganism for Chemical Pulping

Seon-Ho Lee¹⁾, Byong-Ho Yoon²⁾ and Won-Yong Lee³⁾

要 約

백색부후균인 *Fomes pini* (Thore) Lloyd에 의해 처리된 chip을 anthraquinone(AQ)을 첨가하여 화학 펄프화를 실시하여 얻은 결과를 미처리재의 것과 비교하였다. 균처리함에 의해 카파값 20에서의 *H* factor는 소다와 크라프트 증해에서 각각 17%와 15%가 감소되었다. 이러한 결과는 목재를 백색부후균으로 처리함으로 인해 탈리그닌이 용이해졌음을 나타내는 것이다.

비페놀성 β -O-4 화합물인 veratrylglycerol- β -guaiacyl ether(I)와 페놀성 β -O-4 화합물인 syringylglycerol- β -syringyl ether(III)에 백색부후균을 작용시키면 반응생성물로서 각각 α -guaiacoxy- β -hydroxypropioveratrone(II)과 α -syringyloxy- β -hydroxypropiosyringone(IV)이 생성됨이 밝혀졌다. 따라서 목재에 균처리를 함으로서 카르보닐기가 리그닌의 측쇄 α 위에 도입되어 그로 인해 탈리그닌이 용이하게 된 것으로 여겨진다.

ABSTRACT

The decayed wood by *Fomes pini* (Thore) Lloyd required a smaller *H* factor than the sound wood for pulping to permanganate number 20. The *H* factors for the decayed wood pulping by the kraft and soda processes were reduced by 15% and 17%, respectively, in the presence of 1% anthraquinone. The wood components degraded by fungi are normally more readily solubilized in alkali than the corresponding components in sound wood.

The nonphenolic β -O-4 type lignin model compound, veratrylglycerol- β -guaiacyl ether(I), and phenolic model compound, syringylglycerol- β -syringyl ether(III), were degraded by the white-rot fungi to yield α -guaiacoxy- β -hydroxypropioveratrone(II) from the former

1) 용인공업전문대학 제지공학과 : Dept. of Paper Technology, Yong-In Technical College

2) 강원대학교 산림과학대학 제지공학과 : Dept. of Paper Science Engineering Technology, College of Forest Sciences, Kangwon National University

3) 강원대학교 산림과학대학 임산공학과 : Dept. of Wood Science and Technology, College of Forest Sciences, Kangwon National University

and α -syringyloxy- β -hydroxypropiosyringone(IV) from the latter. Structures of the degradation products indicated that C α -oxidation could occur with white-rot fungi. It has been shown that the alkaline cleavage of β -aryl ether bonds in the lignin units is accelerated by the presence of α -carbonyl groups.

Key words : white-rot fungi, lignin model compound, biodegradation, H factor, chemical pulp

I. 序 論

Biotechnology의 발전과 함께 펄프·종이 제조 분야에 있어서도 미생물과 효소의 도입을 목적으로 검토되고 있다. 주된 펄프의 원료는 목재이며, 이러한 목질계 바이오매스 자원은 앞으로도 중요한 위치를 차지할 것으로 생각된다. 이러한 원료로부터 화학적 또는 기계적 처리에 의해 여러가지 특성을 지닌 펄프가 제조되어, 단독 또는 혼합되어 종이 제조되고 있다. 이러한 일련의 종이 제조 공정중에서 미생물 또는 효소를 처리하는 생화학적 공정을 어느 부분에 도입하는 것이 처리 효과를 극대화시킬 수 있는가 하는 점은 앞으로의 연구의 결과에 따라 좌우될 것이다. 그러나 목질계 바이오매스 자원은 천연에서 미생물에 의해 분해되어 최종적으로 탄산가스와 물로 변환되기 때문에, 펄프화에 도움이 되는 시기에 이러한 미생물의 작용을 인위적으로 재현할 수 있다면 에너지 절약과 동시에 공해의 방출을 감소시키며 펄프화가 가능할 것으로 여겨진다.

여기에서는 목재중의 리그닌을 분해할 수 있는 능력을 지닌 백색부후균과 그로부터 단리한 효소계를 화학펄프의 제조시에 전처리 공정에서 이용할 수 있는지에 대해서 살펴보고자 한다.

II. 화학펄프 제조공정에 미생물의 적용

백색부후균의 리그닌 분해력을 기계펄프 제조의 전단계에 이용하려는 목적으로 이제까지 다소

검토되어 왔으나^{1,3,10,14,19,24,25,27)}, 초기의 연구 경향은 미생물을 펄프화에 적극적으로 이용하는 측면보다는 오히려 목재의 구성요소의 분해성에 대해서 검토하였으며^{2,4,5,13)} 한편으로는 부후의 진행과정을 밝히기 위하여 부후재의 형태학적 변화를 전자현미경으로 관찰하였다^{16,17,18,22,23)}. 여기에서는 이러한 연구의 예를 포함하여 백색부후균을 이용하여 화학펄프의 제조 가능성에 대해서 살펴보고, 펄프의 제조시 기대할 수 있는 효과에 대해서 정리하고자 한다.

1. 증해시의 열에너지의 절감효과

Leu등¹⁵⁾은 백색부후균인 *Fomes pini*(Thore) Lloyd에 의해 처리된 western hemlock 목재 칩에 anthraquinone(AQ)을 첨가하여 각각 소다와 크라프트 증해를 실시하여 얻은 결과를 미처리재의 것과 비교하였다. 크라프트 증해에 있어서 48% 전후의 수율이 얻어지도록 증해하는데에 필요한 H factor가 균처리를 함으로 인해 970에서 665로 약 30% 정도 저하되었다(Table 1).

또한 카파값 20에서의 H factor를 비교하면 AQ를 첨가(1%)한 소다 증해에서 미처리재가 1950을 나타낸데 비하여 균처리재는 약 17%가 저하된 1625을 나타내었으며, 동일량의 AQ를 첨가한 크라프트 증해에서도 1175에서 1000으로 약 15% 정도 저하되었음을 나타내었다(Table 2). 이러한 결과로 볼 때, 백색부후균의 처리로 인해 탈리그닌이 용이해졌음이 시사되었다.

Table 1. Kraft pulping of sound and decayed^{a)} western hemlock wood with and without anthraquinone

<i>Pulp type</i>	<i>Unscreened pulp yield,^{b)} % o.d. wood</i>	<i>Alkali consumed % o.d. wood</i>	<i>Permanganate number, screened pulp</i>	<i>H-factor</i>	<i>Time at maximum temperature, min</i>
Kraft					
Sound	44.8	12.08	23.2	1745	100
Sound	43.7	12.44	20.7	2130	125
Sound	43.3	12.76	18.5	2520	150
Decayed	43.0	12.93	23.8	1670	95
Decayed	41.7	13.20	22.6	1975	115
Decayed	41.2	13.45	18.9	2520	150
Kraft + 1% AQ					
Sound	48.9	10.95	22.2	970	50
Sound	48.0	11.08	18.6	1280	70
Sound	46.2	11.87	14.1	1745	100
Decayed	48.4	11.07	24.2	665	30
Decayed	46.2	11.96	19.7	970	50
Dacayed	46.1	12.29	18.0	1205	65

a) Decayed by *Fomes pini*(Thore)Lloyd. b) Screen rejects less then 1% o.d. wood.

Table 2. Summary of kraft and soda pulping of decayed western hemlock with and without anthraquinone at permanganate number 20.

<i>Pulp type</i>	<i>Average unscreened yield,^{a)} % o.d. wood</i>	<i>Increased yield for 1% AQ addition % o.d. wood</i>	<i>Alkali consumed, % o.d. wood</i>	<i>Decreased alkali consumed, % o.d. wood</i>	<i>H-factor</i>	<i>Decreased H-factor</i>
Kraft						
Sound	43.7	...	12.52	...	2,275	...
Sound + 1% AQ	48.3	4.6	11.17	1.35	1,175	1,100
Decayed	41.3	...	13.40	...	2,375	...
Decayed + 1% AQ	46.6	5.3	11.88	1.52	1,000	1,375
Soda						
Sound	38.9	...	15.66	...	10,000 ^{b)}	...
Sound + 1% AQ	47.4	8.5	12.52	3.14	1,950	8,000
Decayed	38.6	...	16.25	...	10,000 ^{b)}	...
Decayed + 1% AQ	46.2	7.6	13.30	2.95	1,625	8,000

a) Average of three cooks at different H factors, adjusted(10) to permanganate number 20.

b) Estimated to be greater than 10,000.

2. 증해수율 및 카파값에 미치는 영향

너도밤나무 칩을 *Pleurotus ostreatus*와 *Sporotricum pulverulentum*으로 3~4주간 처리한 후, 각각 크라프트 및 중성아황산 증해를 행한 결과, 동일한 증해 조건에서 미처리재의 결과와 비교해서 균처리재의 카파값이 크라프트 펄프는 2~4 포인트, 중성아황산 펄프는 1~2 포인트 정도가 낮아지는 경향을 나타내어 균처리에 의해 탈리그닌이 용이해졌음이 시사되었다²⁰⁾. 그러나 부후의 정도가 너무 심해지면 증해 수율이 저하되고^{9,11)}, 또한 알칼리 소비량도 증대하는 현상이 관찰되었다^{9,15,26)}. 따라서 화학펄프의 제조에 균처리의 응용을 하고자 할 때에는 가벼운 정도의 균처리를 행하여 탈리그닌의 의미보다는 오히려 리그닌의 변성에 의한 효과를 기대하는 편이 바람직한 것으로 여겨진다.

3. 펄프의 품질에 미치는 영향

폐골목으로 크라프트 펄프를 제조하여 물리적 성질을 검토한 결과, 균처리 기간이 1년 이상 경과한 경우에는 처리 기간의 증가와 함께 펄프의 강도가 저하되지만(Table 3)²⁶⁾, 보통 1개월 이내의 짧은 처리 조건에서는 열단장과 파열지수는

오히려 상승하는 경향을 나타내었다^{9,20)}. 이와 같은 강도 저하의 원인으로서의 균처리에 의한 단섬유 강도의 저하, 미세섬유의 증가에 의한 섬유간 결합의 저하등이 관여하는 것으로 여겨지며²⁶⁾, 따라서 이러한 강도 저하를 적극적으로 억제하기 위해서는 균을 가볍게 처리하는 것이 바람직하게 여겨진다.

Ⅲ. 균처리에 의한 리그닌의 변화와 균처리시에 기대되는 효과

앞에서 이제까지의 연구 사례에 대해서 몇가지 살펴보았다. 그 중에서 백색부후균에 의한 리그닌 함량의 저하는 극히 적었음에도(1.7% 이하) 불구하고 H factor가 30%나 감소되는 결과가 관찰되었는데¹⁵⁾, 단순히 리그닌만의 감소로는 이러한 현상을 설명할 수 없을 것으로서 리그닌의 감소 이외에 H factor를 저하시키는 요인이 있는 것으로 추측된다. 이러한 현상을 구명하기 위한 방법으로 미생물에 의한 리그닌에 카르보닐기의 도입에 착안하여 이것에 의한 증해 촉진의 가능성에 대해서 조사하였다.

Table 3. Evaluation of Kraft Pulps Prepared from Shiitake Bed logs.

Cooking No.		S-17	S-16	S-15	S-14	S-13	S-24	S-25	S-26
Shiitake strain		Control	W 4				465		
Period of decay	(year)	0	1	2	3	4	2	3	4
Freeness of screened pulp (CSF)	(ml)	730	700	560	220	210	670	630	540
Beating (PFI)	(rev.)	22,000	22,000	7,000	0	0	19,000	15,000	7,000
Freeness (CFS)	(ml)	240	230	240	220	210	220	210	210
Density	(g/cm ³)	0.687	0.706	0.760	0.544	0.682	0.682	0.692	0.725
Breaking length	(km)	7.8	7.2	7.6	6.1	6.1	7.4	6.5	5.8
Burst factor		6.0	5.5	4.7	2.7	3.1	5.0	4.4	4.1
Folding endurance	(MIT)	496	371	368	54	68	179	78	73
Tear factor		142.6	109.1	50.2	29.1	28.2	118.0	87.7	65.7

1. 균처리에 의한 리그닌의 변화

백색부후균의 처리에 의해 리그닌 관련 물질이 어떻게 변화되는가에 대해서 검토하기 위하여 Kirk 등¹²⁾은 *Polyporus versicolor*와 *Stereum frustulatum*에서 단리한 laccase를 비페놀성 β -O-4 화합물인 veratrylglycerol- β -guaiacyl ether(I)에 작용시켜 반응생성물로서 α -guaiacoxy- β -hydroxypropioveratrone(II)이 생성되는 사실을 밝혀내었다(Fig. 1). 또한 Nishida 등²¹⁾도 백색부후균

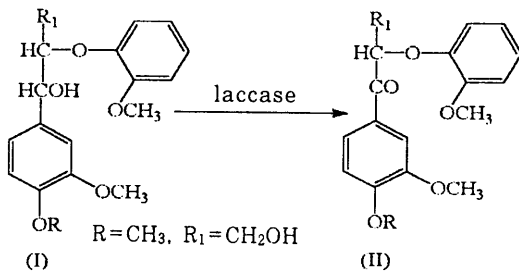


Fig. 1. Oxidation of veratrylglycerol- β -guaiacyl ether(I) by the laccase.

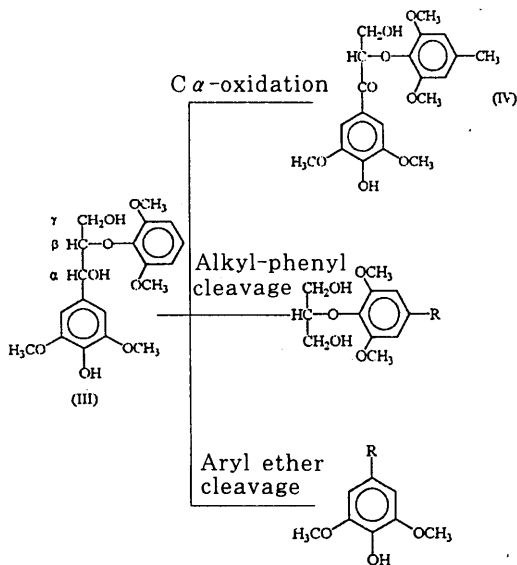


Fig. 2. Degradation products identified from phenolic β -O-4 substructure model compounds by the culture of IZU-154

인 IZU-154를 고질소 및 저질소 배양조건에서 페놀성 β -O-4 화합물인 syringylglycerol- β -syringyl ether(III)에 작용시켜서 α -syringyloxy- β -hydroxypropiosyringone(IV)이 생성되는 것을 확인하였다(Fig. 2). 즉, 백색부후균으로 처리함으로써 인해 리그닌의 측쇄 α 위치가 산화되어 카르보닐기가 생성되는 사실이 밝혀졌다.

2. α 위의 카르보닐화에 의한 증해반응의 촉진(1)
-모델화합물을 사용한 실험-

백색부후균에 의해 형성된 리그닌의 카르보닐기가 리그닌의 개열에 어떠한 관련을 지니고 있는지에 대해서 살펴보기 위하여 Gierer 등⁶⁾은 두 종류의 β -O-4형 리그닌 모델화합물, 즉 측쇄 α 위에 수산기가 결합되어 있는 화합물과 카르보닐화되어 있는 화합물(phenacyl aryl ether)을 사용하여 증해시의 반응성을 속도론적으로 비교·검토하였다. 그 결과, 동일한 조건(170 $^{\circ}$ C, SH 0.08 mol/L)에서 수산기가 결합되어 있는 화합물(VI)이 소실되는 반응의 속도정수 k'_{obs} 보다 phenacyl aryl ether(V)를 기질로 사용했을 경우의 속도정수가 2~3배 크게 나타났다. 이것은 반응속도가 2~3배 빠르다는 것을 의미하며, 반응온도를 154 $^{\circ}$ C까지 내리거나 또는 황화나트륨을 첨가하지 않은 조건에서도 거의 비슷한 반응속도를 유지하였다(Table 4, 5).

또한 그들은⁷⁾ phenacyl aryl ether(VII)와 이것의 카르보닐기가 없는 화합물(VIII)을 기질로 사용하여 반응온도를 각각 29.5 $^{\circ}$ C와 170 $^{\circ}$ C로 증해한 경우에도 기질의 소실속도 및 주반응 생성물인 guaiacol의 생성속도가 모두 전자의 쪽이 후자보다 4배 정도 빠르다는 사실을 밝혀내었다(Table 6).

이러한 결과로 보아 측쇄 α 위의 카르복실화로 인해 증해에 필요한 열에너지를 절감할 수 있을 뿐 만 아니라, 황을 사용하지 않는 무공해 조건에서 증해를 할 수 있는 가능성이 시사되었다.

Table 4. Alkaline cleavage of the phenacyl- β -arylether bond in compound V.
Reaction condition and rate data.

Compound	Temp. ^{c)} °C	[OH] mol · l ⁻¹	[SH] mol · l ⁻¹	k' obs 10 ³ min ⁻¹	k'' obs 10 ³ min ⁻¹
V	125.0±0.6	0.53	0.08	3.2±0.5	~1
	154.0±0.2	0.21	0	4.5±0.4	~1
	155.5±0.6	0.20	0	3.9±1	~1
	154.0±0.4	0.53	0	10.5±2	~2
	154.0±0.4	1.08	0	23.8±2.3	~6
	154.5±0.5	0.53	0.08	24±3.5	~8
	154.0±0.8	0.54	0.10	18.9±3.1	
	154.0±0.4	0.55	0.33	37.5±5	
	154.0±0.4	0.58	0.45	37.2±3	
	154.0±0.8	0.55	0.58	44.6±5	~30-40
	156.5±0.4	0.53	0	18.5±1	~4
	157.0±0.8	0.55 ^{b)}	0	22.5±1.1	~4.5
	170.0±0.6	0.54	0	40±3	~6
	170.0±0.5	0.53	0.08	63±10 ^{a)}	~16 ^{a)}
	169.8±0.2	0.54	0.46	108±18	~80
	175.5±0.4	0.53	0.08	85±10	~19

Concentration of substrate : $3.4 \cdot 10^{-3}$ mol · l⁻¹.

Solvent : 30% ethyleneglycol monomethyl ether in H₂O

Limits of error : 95% confidence intervals for rate constants.

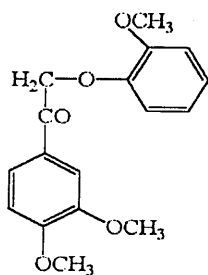
k' refers to consumption of starting material.

k'' refers to formation of guaiacol (initial rate).

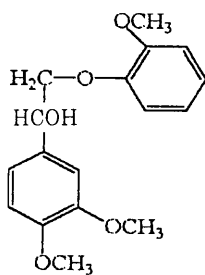
a) Interpolated from the Arrhenius diagram.

b) Added 0.50 mol · l⁻¹ NaClO₄ : ionic strength 1.0 mol · l⁻¹.

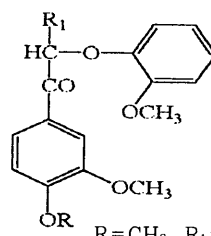
c) Total error was $(\pm 1.6^\circ\text{C})$.



(V)

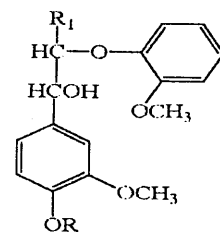


(VI)



(VII)

R = CH₃, R₁ = CH₂OH



(VIII)

Table 5. Alkaline cleavage of the 2-aryl-2-hydroxyethyl aryl ether bond in compound VI. Reaction conditions and rate data.

Compound	Conditions			Rate constants			
	Temp. ^{a)} °C	[OH]e mol · l ⁻¹	[SH] mol · l ⁻¹	k' _{obs} · 10 ³ min ⁻¹	k' _{OH} · 10 ³ min ⁻¹ mol ⁻¹ · l	k'' _{obs} · 10 ³ min ⁻¹	k'' _{OH} · 10 ³ min ⁻¹ mol ⁻¹ · l
VI	114±0.5	1.00	0			0.38±0.14	0.38±0.14
	137±0.5	0.50	0			1.5±0.10	3.0±0.10
	137±0.5	0.75	0			2.0±0.10	2.7±0.10
	137±0.5	1.00	0	3.0±0.15	3.0±0.15	3.0±0.15	3.0±0.15
							<i>k_{av}</i> 2.9±0.2
	151.0±0.5	0.48	0.06			4.7±0.20	9.8±0.4
	151	1.0	0				10.2 ^{b)}
	153.5±0.2	0.53	0	7.1±0.5	13.4±0.9	6.9±0.4	13.0±0.8
	170.0±1.5	0.51	0	23±2	45.1±4	23±1.6	45.1±3.2
	170.0±0.5	0.52	0.08	~25		24.7±1.5	
171.0±0.6	0.54	0.47	35±4		29.4±1		

Concentration of substrate : $3.3 \cdot 10^{-3}$ mol · l⁻¹.

Solvent : 30% ethyleneglycolmonomethyl ether in H₂O.

Limits of error : 95% confidence intervals for rate constants.

k' refers to consumption of starting material.

k'' refers to formation of guaiacol.

a) Total error was <±1.6°C

b) Interpolated from the Arrhenius diagram from which E_a was calculated to be 123±9kJ mol⁻¹

Table 6. Reaction of compounds VII and VIII with alkali and white liquor. Reaction conditions, rate data and yields of products.

Compound	Conditions				Rate constants(10 ³ min ⁻¹) ^{b)}			Yield of products, mol %			
	Temp. ^{a)} °C	[OH]e mol · l ⁻¹	[SH] mol · l ⁻¹	Sol- vent	k ¹ _{obs}	k ² _{obs}	k ³ _{obs}	G	2	3	4
VII	29.5	0.30	0	A	49 ^{c)}	-	53 ^{c)}	traces	71	see fig.1	11
		0.31	0.31	A	44.48 ^{c)}	40		87	traces	traces	~10
		0.36	0.11	B	48	37		93	traces	traces	~10
		0.50	0.09	A	44	46		90	traces	traces	~10
VIII	172.0	0.20	0	B		6.8		70			
		0.30	0	B	11.9	13.3		95			
		0.29	0.28	B	12.0	9.8		88			

Concentration of substrate : $3.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Solvent : A : 40% 1,4-dioxane in H_2O . B : 40% ethyleneglycolmonomethyl ether in H_2O .

Limits of error : 95% confidence intervals for rate constants.

k_{obs}^1 refers to consumption of starting material.

k_{obs}^2 refers to formation of guaiacol (G).

k_{obs}^3 refers to formation of 2.

a) Total error was $\langle \pm 1.6^\circ\text{C}$ except in the treatment at 29.5°C , where the error was $\langle \pm 0.5^\circ\text{C}$.

b) Obtained from GLC-data(except c). The error was estimated to be in general $\pm 10\text{-}15\%$.

c) Obtained from HPLC-data.

3. α 위의 카르보닐화에 의한 증해반응의 촉진(2)

-DDQ산화에 의한 탈리그닌의 촉진-

이상에서 살펴본 바와 같이 리그닌의 축쇄 α 위에 카르보닐기를 도입함으로써 인해 크라프트 증해시 탈리그닌이 용이하게 된다는 사실이 밝혀졌다. 한편, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone(DDQ)은 모델화합물 및 MWL의 폐놀성 및 비폐놀성의 벤질위의 알콜성 수산기를 선택적으로 α -카르보닐기로 산화시키는 것으로 알려져 있다. Gierer 등⁸⁾은 이 DDQ를 이용하여 목재를 전처리한 후에 크라프트 증해를 행하여 전처리를 행하지 않은 목재와 탈리그닌의 특성을 비교·검토하였다. 그 결과, DDQ로 전처리한 목재의 탈리그닌성은 특히 증해초기에 큰 폭으로 촉진되었다(Fig. 3).

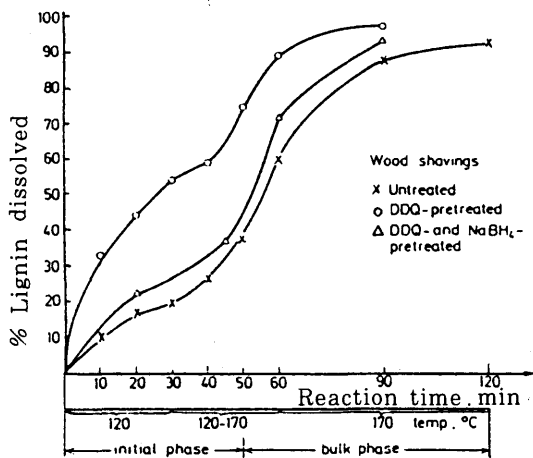


Fig. 3. Course of delignification during kraft pulping of wood shavings from *Pinus sylvestris* L. The effect of DDQ-pretreatment and DDQ-pretreatment followed by reduction with NaBH_4 .

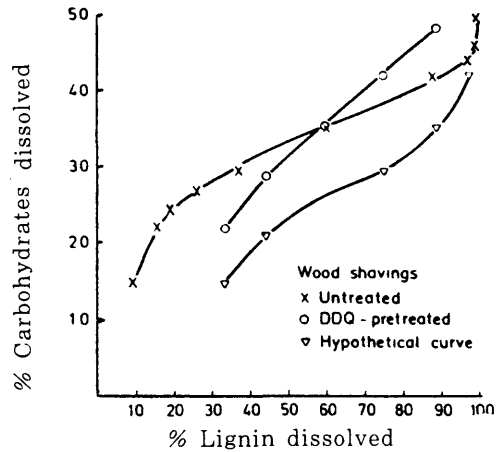


Fig. 4. Selectivity of delignification during kraft pulping shavings. The effect of DDQ-pretreatment.

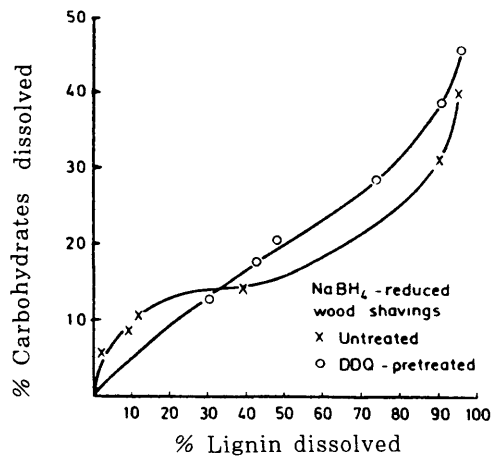


Fig. 5. Selectivity of delignification during draft pulping of NaBH_4 -reduced wood shavings. The effect of DDQ-pretreatment.

그러나 증해후기에는 탈리그닌의 선택성이 저하되는 현상이 관찰되어(Fig. 4), DDQ로 전처리를 행하기 전에 수산화 붕소나트륨으로 환원시켜 당의 안정화를 피할 필요가 있다(Fig. 5). 이와 같은 DDQ의 전처리에 의한 리그닌의 α -카르보닐화의 산화효과를 백색부후균을 이용해서도 얻을 수 있으므로 균처리에 의해 증해시간의 단축과 열에너지의 절감을 기대할 수 있다.

IV. 결 론

이제까지의 내용을 종합하여 살펴보면, 백색부후균에 의해 처리된 부후재를 이용하여 화학펄프를 제조할 경우, 미처리재에 비해서 H factor가 감소되어 증해에 따른 열에너지의 감소효과를 얻을 수 있었다. 즉, 목재에 균처리를 함으로서 카르보닐기가 리그닌의 측쇄 α 위에 도입되어 탈리그닌이 용이하게 되고, 이로 인해 크라프트 증해에서 소다 증해로의 전환이 가능할 뿐만 아니라, 증해온도 및 증해시간의 절감이 기대되고, 증해시의 발생하는 공해요소를 억제할 수 있으며, 장치의 비용 및 열에너지 비용의 절감 효과를 얻을 수 있을 것으로 여겨진다. 그리고 이러한 효과를 극대화시키기 위해서는 가볍게 균처리하여 균에 의한 리그닌의 분해보다는 오히려 리그닌의 변성을 유도하여 급격한 수율의 저하를 억제할 필요가 있다.

引用 文 獻

1. Akhtar, M., Attridge, M. C., Myers, G. C., Kirk, T. K. and Blanchette, R. A. 1992. Biomechanical pulping of loblolly pine with different strains of the white-rot fungus *Ceriporiopsis subvermispora*. Tappi Journal 75(2): 105-109.
2. Ander, P. and Eriksson, K. E. 1977. Selective Degradation of Wood Components by White-Rot Fungi. Physiol. Plant.

- 41: 239-248.
3. Blanchette, R. A., Burnes, T. A., Eerdmans M. M. and Akhtar, M. 1992. Evaluating Isolates of *Phanerochaete chrysosporium* and *Ceriporiopsis subvermispora* for Use in Biological Pulping Processes. Holzforschung 46(2): 109-115.
4. Eriksson, K. E. 1981. Fungal Degradation of Wood Components. Pure & Appl. Chem. 53: 33-43.
5. Eslyn, W. E., Kirk, T. K. and Effland, M. J. 1975. Changes in the Chemical Composition of Wood Caused by Six Soft-Rot Fungi. Phytopathology 65(4):473-476.
6. Gierer, J. and Ljunggren, S. 1979. The reactions of lignins during sulfate pulping (Part 16). Svensk Papperstidning 82: 71-81.
7. Gierer, J., Ljunggren, S., Ljungquist, P. and Norén, I. 1980. The reactions of lignin during sulfate pulping (Part 18). Svensk Papperstidning 83: 75-82.
8. Gierer, J. and Norén, I. 1982. Oxidative Pretreatment of Pine Wood to Facilitate Delignification during Kraft Pulping. Holzforschung 36:123-130.
9. Hunt, K. 1978. Pulping western hemlock decayed by white-rot fungi. Pulp & Paper Canada 79(6): 75-80.
10. Kashino, Y., Nishida, T., Takahara, Y., Fujita, K., Kondo, R. and Sakai, K. 1993. Biomechanical pulping using white-rot fungus IZU-154. Tappi Journal 76(12): 167-171.
11. Kayama, T. 1962. Chemical Studies on Decayed Wood as a Raw Material for Pulp (V). Mokuzai Gakkaishi 8: 197-203.
12. Kirk, T. K., Harkin, J. M. and Cowling, E. B. 1968. Oxidation of Guaiacyl and

- Veratryl-Glycerol- β -Guaiacyl Ether by *Polyporus versicolor* and *Stereum frustulatum*. Biochim. Biophys. Acta 165:134-144.
13. Kirk, T. K. and Highley T. L. 1973. Quantitative Changes in Structural Components of Conifer Woods During Decay by White- and Brown-Rot Fungi. Phytopathology 63(11): 1338-1342.
 14. Leatham, G. F., Myers, G. C. and Wegner T. H. 1990. Biomechanical pulping of aspen chips: energy savings resulting from different fungal treatments. Tappi Journal 73(5): 197-200.
 15. Leu, J. D., Hunt, K. and Hatton, J. V. 1980. Kraft and soda pulping of decayed western hemlock using anthraquinone. Tappi 63(1): 82-83.
 16. Messner, K. and Stachelberger, H. 1984. Transmission Electron Microscope Observations of Brown Rot Caused by *Fomitopsis pinicola* with Respect to Osmiophilic Particles. Trans. Br. mycol. Soc. 83(1): 113-130.
 17. Messner, K. and Stachelberger, H. 1984. Transmission Electron Microscope Observations of White Rot Caused by *Trametes hirsuta* with Respect to Osmiophilic Particles. Trans. Br. Mycol. Soc. 83(2):209-216.
 18. Murmanis, L., Highley, T. L. and Palmer, J. G. 1984. An Electron Microscopy Study of Western Hemlock Degradation by the White-Rot Fungus *Ganoderma applanatum*. Holzforschung 38: 11-18.
 19. Myers, G. C., Leatham, G. F., Wegner T. H. and Blanchette, R. A. 1988. Fungal pretreatment of aspen chips improves strength of refiner mechanical pulp. Tappi Journal 71(5): 105-108.
 20. Nishida, A. 1987. Biological Pulping. Sen-I Gakkaishi 43(8): 24-29.
 21. Nishida, T., Kashino, Y., Katayama, Y., Mimura, A. and Takahara, Y. 1989. Lignin Biodegradation by Wood-Rotting Fungi II. Mokuzai Gakkaishi 35(2): 144-151.
 22. Ruel, K., Barnoud, F. and Eriksson, K. E. 1981. Micromorphological and Ultrastructural Aspects of Spruce Wood Degradation by Wild-Type *Sporotrichum pulverulentum* and its Cellulaseless Mutant Cel 44. Holzforschung 35: 157-171.
 23. Ruel, K., Barnoud, F. and Eriksson, K. E. 1984. Ultrastructural Aspects of Wood Degradation by *Sporotrichum pulverulentum*. Holzforschung 38: 61-68.
 24. Sachs, I. B., Leatham, G. F. and Myers, G. C. 1989. Biomechanical pulping of aspen chips by *Phanerochaete chrysosporium*: fungal growth pattern and effects on wood cell walls. Wood and Fiber Science 21(4): 331-342.
 25. Setliff, E. C., Marton, R., Granzow, S. G. and Eriksson, K. L. 1990. Biomechanical pulping with white-rot fungi. Tappi Journal 73(8): 141-147.
 26. Tamai, A., Nishida, A. and Hiroi, T. 1984. Utilization of Waste Shiitake Bed Logs as Biomass Resources. Japan Tappi Journal 38(2): 209-214.
 27. Wegner T. H., Myers, G. C. and Leatham, G. F. 1991. Biological treatments as an alternative to chemical pretreatments in high-yield wood pulping. Tappi Journal 74(3): 189-193.