

## 木材多糖の本質とその利用の方向

越 島 哲 夫\*

Nature of Wood Polysaccharides and Direction  
of Their Effective Uses

Tetsuo KOSHIIJIMA

### はじめに

陸上植物による光合成量は年間約1,000億トンといわれている。そのうち、森林による量は疎林まで入れると68.6%に達する<sup>1)</sup>。すなわち686億トンが年々生産されていることになる。

このように莫大な量の炭水化物を生産する森林は地上最大の多糖供給源であり、したがって古来、衣と住に関し人間と密接な関りをもってきた。勿論その主体はセルロースであったけれどもセルロースのみならず、これに随伴するヘミセルロース、ならびにリグニンと多糖から成る Glycoconjugate をも含め、現在、機能と物性面からの研究ならびに利用が注目されはじめている。とくに最近、炭水化物の化学はタンパク質にかわりめざましい発展を遂げつゝあり、これに伴い研究者の増加、研究範囲の拡大が年々観察される。因みに本年7月、オランダのユトレヒトに於て開催された第12回国際炭水化物シンポジウムにおいては参加数約800名に達し、このうち日本から52名が参加、これは米国に次いで第2位の数であった。

このように糖の化学がもてはやされ始めたのは糖が生物体の specificity を司ることが判ってきたからである。すなわちその機能面の研究が進んできたからに外ならない。

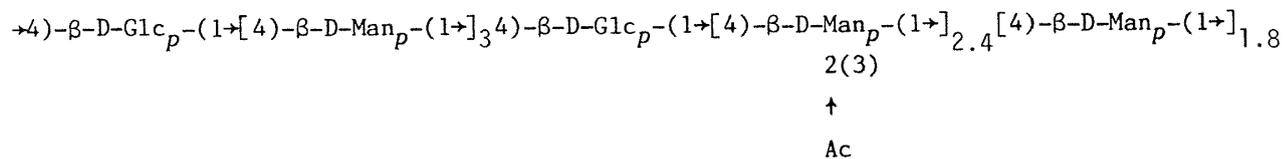
木材を構成する多糖はその70~80%に及ぶ。その大部分はセルロースであって住宅関連材料に64%、紙・パルプに33%が使用されてきた。わが国における消費総量は昭和55年、 $108,964 \times 10^3 \text{ m}^3$ 、昭和57年  $91,860 \times 10^3 \text{ m}^3$ 、昭和58年  $90,050 \times 10^3 \text{ m}^3$  (見込み)<sup>2)</sup>と住宅建設数の減少と共に低下する傾向にあるがそれでもなお63%を輸入に頼っている現状である。

ニューメディアの出現に伴い、将来、紙とくに新聞紙への木材の供給が減り新しい分野への伸展が生まれるかもしれない。木材のガス化、木材液化、木材糖化など石油代替燃料としての利用研究は数多く行われてきた。従来石油でまかなってきた燃料を全て木材からえられる代替燃料で補うことは量的に不可能である。何故ならば木材は住宅材料、衣料材料として不可欠であり他材料でその全てをおぎなうことは恐らく出来ないと思えるからである。しかし石油から現在えられている化学工業原料の一部を木材からえられるもの、とくに糖を出発原料とするもので将来置き換えることは可能となるかもしれない。付加価値の高いケミカルスを木材から得る必要があるように思うのである。

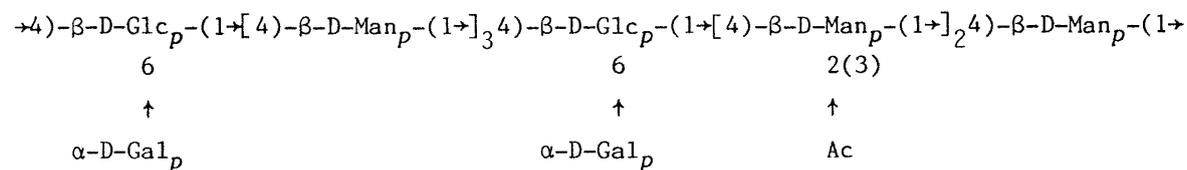
### 1. 従来 の 研 究

木材の化学組織は針葉樹と広葉樹で多少異なるが大凡、セルロース40~50%、リグニン30~20%、ヘミセル

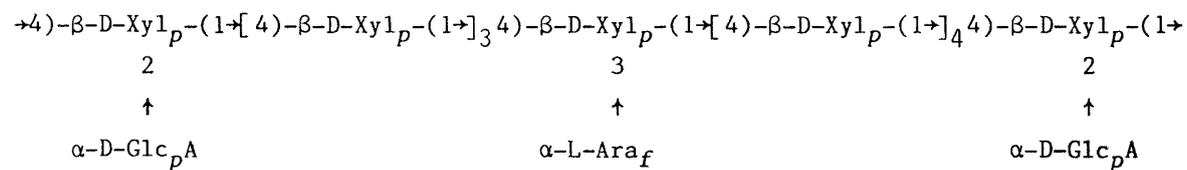
\* 木材化学部門 (Research Section of Wood Chemistry)



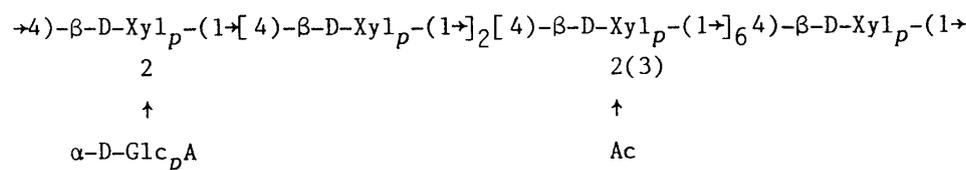
[1] アセチルグルコマンナン



[2] アセチルガラクトグルコマンナン



[3] アラビノグルロノキシラン



[4] アセチルグルクロノキシラン



[5] グルコマンナン

図1. 木材ヘミセルロースを構成する多糖の構造

ロース25~30%と考えてよい<sup>3)</sup>。木材ではセルロース、ヘミセルロース、リグニンが互いに独立に存在し、それらの複合体としてわれわれは木材を認識してきた。しかし Goring および Fergus<sup>4)</sup> が細胞壁中のリグニンの分布につき報告して以来、針葉樹リグニンの70~80%は細胞壁内にあり、30~20%が細胞間層を埋めるにすぎないことが明らかになった。問題はその細胞壁中のリグニンの形態にある。リグニンの存在するところには大抵ヘミセルロースが分布し、これらは共存する場合が多い。ヘミセルロースやリグニンに関しては多くの研究が行われ、その化学構造について大凡解明されたといっても過言ではない。とくに木材ヘミセルロースはバクテリアやきのこ類の菌体に含まれる多糖に較べ構造が単純であるので研究の進展も早く1965~1970年に一次構造は殆んど全て解明された。その結果を図1に示す。すなわち針葉樹ヘミセルロースではグルコマンナンが主体で少量の水溶性グラクトグルコマンナンがこれに付随し、ほかにアラビノグルロノキシランが含まれる。広葉樹ではグルクロノキシランが主体であって、ほかに2~3%のグルコマンナンも共存する。これらは互いに独立に存在し、それらの混合物としてヘミセルロースは認識されてきた。

木材セルロースに関しては従来からの論議はすべて通常の天然セルロースと同じものであるという前提のもとに行われてきた。勿論その一次構造は D-グルコースの  $\beta$ , 1 $\rightarrow$ 4 結合したものであることは間違いないがたとえばセルロースの有する微結晶の配向性が通常の天然セルロースが示す2軸配向状態とは異った1軸配向状態であると推定される幾つかの報告がなされている。

また、とり出されたセルロースの高分子の特性の研究や製紙原料としてのパルプ、衣料あるいはフィルム原料としてのビスコースならびに酢酸セルロース、食品増量剤あるいは分散剤、増粘剤としての CMC などセルロースの利用は数限りなく開発されたセルロース誘導体の種類と共に増大しつつある。

木材多糖の利用面としてもう一つ見逃せないのが木材糖化である。木材糖化工業は古く第1~第2次大戦にかけドイツのトルネッシュ工場、スイスのエムズ工場など10社以上が稼動しており Schollar 法により乾材1トン当り 240 l のアルコールを生産していた。アメリカでは1945年以降マジソン法あるいは改良マジソン法により糖化工場を操業し、乾材1トン当りアルコール 232 l、フルフラール 20ポンドをえたという。これらの酸糖化が戦争時のような特殊なときを除いて経済的に成り立たなかった理由は糖収率が低いこと、グルコースの市価に較べコストが高くつくことによる。これらの欠点を補う方法として高収率、低エネルギーコストで木材糖化を行いうる酵素加水分解法の研究が近年に至って進められている。その展望の詳細については本誌16号ならびに17号を参照されたい。

## 2. 現在から将来へ向けて

### 2-1 境界領域物質の研究

仮導管や木繊維などの木材を構成する細胞壁は化学的にはセルロース、ヘミセルロース、リグニンから成るとされてきた。しかし現在ではそのような3主成分が個々に独立して存在するのではなく、少なくともヘミセルロースの一部はリグニンと結合した形、リグニン・糖複合体 Lignin-Carbohydrate Complex (LCC) として存在することが越島<sup>5)</sup>、夜久<sup>6)</sup>、東<sup>7)</sup>、KOSIKOVA<sup>8)</sup> らの研究により明らかになった。この LCC は現在、糖化学の主要研究課題の一つである Glycoprotein に相当するもので後者がペプチド鎖に分岐状オリゴ糖側鎖が結合した構造をもつものに対し前者は糖主鎖にリグニンフラグメントがペンダント状にぶらさがった場合が多く、ほかにリグニンに糖鎖が放射状に結合したものもあるようである<sup>9)</sup>。LCC や Glycoprotein は共に Glycoconjugate とよばれる分野に属し、これは糖が他のバイオポリマーに結合した生物高分子を意味する。

この LCC は分子内に hydrophilic group と hydrophobic group をもつため水溶液中でミセルまたは aggregate を形成する。水溶液の電気伝導度を測ると濃度増加につれて屈曲点が現れ、この点がミセルまたは aggregate を形成する c.m.c であることがわかる<sup>10)</sup>。

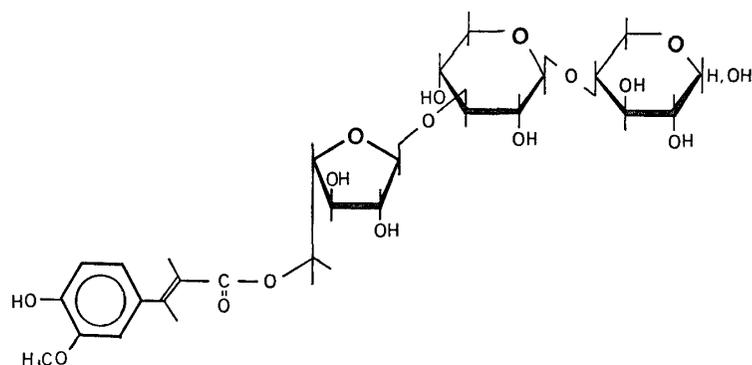


図2. バガスからえられたフェルラ酸を結合する新しい三糖

アカマツ材から抽出される LCC (LCC-W) をセファデックス 4 B カラム上で種々の界面活性剤を加えてゲルろ過したときの分別曲線<sup>11)</sup>はカチオン性界面活性剤と両性界面活性剤を加えたときのみ高分子量区分 ( $M_n, 1.7 \times 10^5$ ) が消失し, 低分子量区分 ( $M_n, 5.7 \times 10^3$ ) のみになる。これは低分子量区分の或種の分子が会合し, 高分子量区分を形成していることを示すもので会合の原動力はリグニン構成要素であるプロパン側鎖間の疎水結合と芳香核間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用のほか, イオニックな相互作用も関与する<sup>12)</sup> ようである。糖とリグニンの結合様式については合成面から種々の推定がなされているが実際, 木材から取り出した LCC については解明されていなかった。最近, われわれの研究室ではリグニンの代りに前駆物質であるフェルラ酸を結合した 3 糖をバガス LCC 区分の酵素分解物からとり出し, その構造を初めて決定した (図 2 参照) それはキシラン主鎖に  $\alpha, 1 \rightarrow 3$  結合する L-アラビノフラノースの C<sub>5</sub> 位にフェルラ酸がエステル結合するもの<sup>13)</sup>であった。これは厳密な意味では LCC ではないが, リグニンに重合しうる可能性をもつフェルラ酸を含むという意味から重要性が認識される。

当研究室ではさらに本年, アカマツ LCC の糖とリグニンの結合様式としてベンジルエーテル結合が存在することを DDQ (2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノ) との反応生成物から確認した。これは DDQ がベンジルエーテルと選択的に反応して定量的にアルコールを生成するという反応を利用し, リグニン成分のフェニルプロパン単位の  $\alpha$  位にエーテル結合する糖の存在を世界に先駆けて確認したもの<sup>14)</sup>である。この場合, 糖がグアイアシル基のフェノール性水酸基とグリコシド結合した場合, プロパン側鎖  $\gamma$  位でエーテル結合またはグリコシド結合した場合は何れも糖を遊離しないことをモデル化合物との反応から確かめている (図 3)。この実験で用いた LCC は Björkman LCC の中性区分 (C-1-M) と含水ジオキササンにより分離した LCC 区分 (LCC-W) を何れもメイセラゼ CEPB-5042 で糖鎖を部分的に水解して短くしたものであったので糖として単糖から Pn 2~6 のオリゴ糖が得られた。オリゴ糖は殆んどがマンノースオリゴ糖であった。DDQ と LCC の反応条件については詳細に検討し至適条件を求めた<sup>14)</sup>。この条件下では糖がフェニルプロパンの側鎖  $\alpha$  位でエーテル結合またはグリコシド結合する場合のみ糖を遊離し, 前者では定量的に, 後者では約 70% 収率で糖成分を放つことが表 1 から理解できる。但しこの条件で糖が遊離するのはグアイアシル基のフェノール性水酸基が遊離状態のときであってエーテル型では切断され難いようである。糖収率の低いのはそのためであろうと推察できる。生成する糖成分に特異性はなく, 構成糖のすべてがこのタイプの結合に参加しているものとみられる。

糖側の結合位置については未だ実験データに乏しいがその反応性から第 1 アルコールの水酸基である可能性が強い。問題点としてどの構造が最も優位なのかという点, ならびに D-キシロースの場合, フラノース構造をとるのか, あるいは第 2 アルコール基が参画するのかという点が残る。それら, 特に前者については反応条件の検討が必要となる。

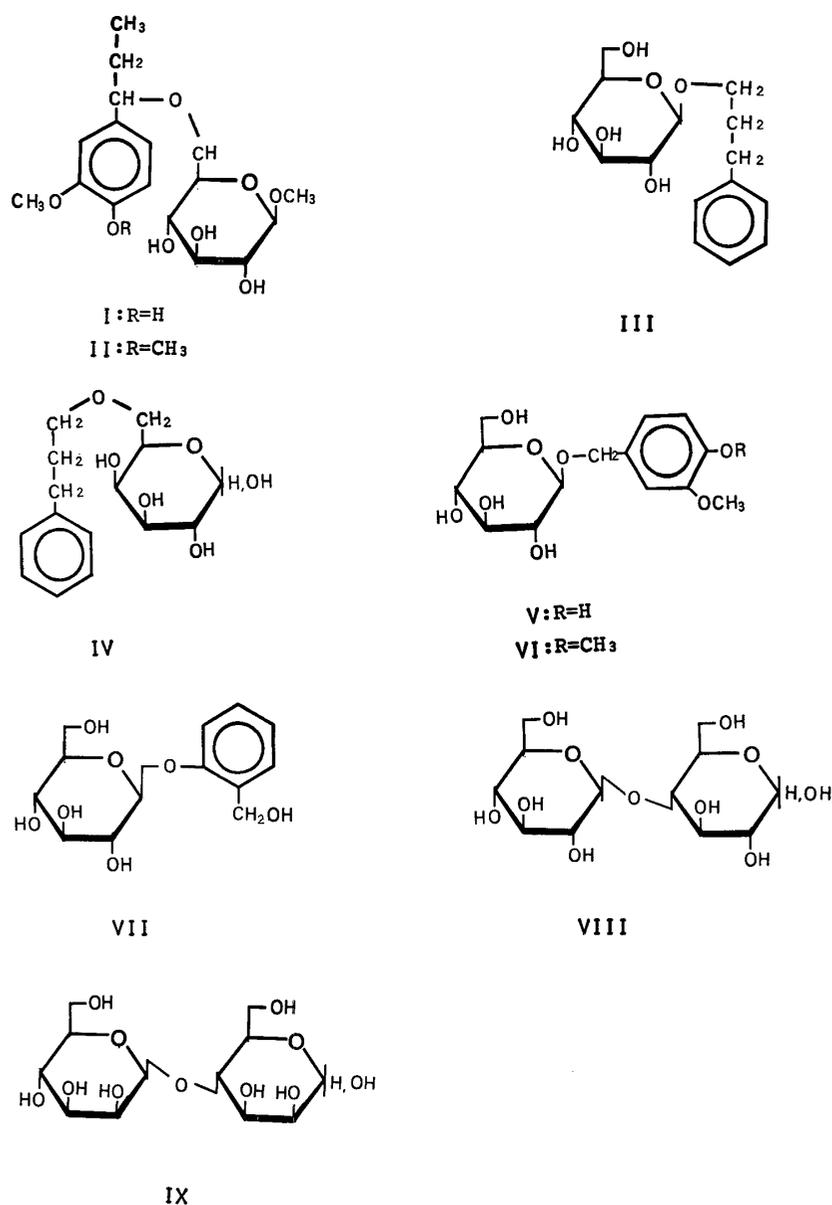


図3. LCC のモデル化合物

表1. LCC モデル化合物および二糖類に対する DDQ の作用により遊離した単糖量

モデル化合物	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)
遊離した単糖量, % <sup>a</sup>	98.7	0.2	0	0	68.3	38.4	0	0	0

a : モデル化合物中に元々存在していた糖に対する重量百分率

この LCC の効能が意外なところで見出された。食用きのこ菌糸の生育促進作用が大きいのである。シイタケならびにヒラタケをポテト培地で生育させるとき炭素源として蔗糖の一部を LCC スルホン化物で置き換えるとその効果が大きく現われる。空試験と比較してシイタケ菌では2.78~2.89倍の収量となる<sup>15)</sup>。

ヒラタケではその値が約2倍であって LVD や LSD の効果とかわらない。LVD および LSD はそれぞれ針葉樹 SP 排液および広葉樹 SP 排液から分離したきのこの生育促進区分である<sup>15)</sup> がそれらの効果も含まれている LCC スルホン化物によるのではないかと考えられる。その理由は糖を含まないリグニンスルホン酸塩とグルクロノキシランあるいはグルコマンナンのスルホン化物を LVD や LSD に含まれる両スルホン化物の比率と同じ値になるように混合したものを培地に加えたときは促進効果が全く現われないからである。そのほかエノキタケでも LCC による同様な効果<sup>15)</sup>が認められている。

Glycoprotein の糖鎖が生体反応の specificity を司るように LCC の糖鎖が活動しつつある細胞中でどのような生理作用をもつのかということに今後の関心が向けられよう。

## 2-2 木材セルロース高次構造の見直し

セルロースは木材構成多糖の主要成分であることは言を俟たない。他の天然セルロースと共に木材セルロースの一次構造は D-グルコピラノースが  $\beta, 1 \rightarrow 4$  結合した直鎖状多糖であるがその高次構造では木材セルロースと他のセルロースが同一であるとは言い難い点が多々ある。また、木材セルロースは細胞壁中でリグニンやヘミセルロースと共存するため、それらを除いた状態では高度の多孔質構造をとるため例えば綿セルロースに較べ反応し易い、リグニンを特に除去しない状態で粉碎または磨砕するとき、生成するラジカルは共存するリグニンに捕獲されるため、そのあと酵素糖化するとき綿セルロースに較べ糖収率が增大する<sup>16)</sup>現象がよくみられる。このように特異ともみえる木材セルロースの本質を理解することが今後の木材セルロース研究に欠くべからざるステップと考えられるのである。

われわれはアカマツ材セルロースをとりあげ、その結晶化度、微結晶のサイズおよび配向状態が compression wood, 正常材, opposite wood の間でどのように変化するか、またその空間配置がどのように変わるかを調べた。

まず、結晶化度は opposite wood が稍高く 50~60%, compression wood では稍低く 45~50%, 中間に正常材が位置した。微結晶の幅は何れの場合も大体 3.2 nm でセルロース単位胞4個分に相当しており、この値は全ての材で略一定であったがその長さには明瞭な差が認められた。すなわち compression wood では約 12 nm で単位胞11~12個分、opposite wood では樹高により変動があり、大きいところ(地上高 2~3 m)で 32.5 nm, 小さいところ(地上高 5~6 m)で 17 nm 前後の値を示した。これらの値は単位胞 32~17個分に相当する。また、微結晶の結晶主軸の配向分布の極大点は compression wood では極角  $\phi$  30°, 正常材では  $\phi \cong 25^\circ$ , opposite wood では  $\phi = 0^\circ$  であった。このようにこれらの特性が組織構造上の差異と極めて高い相関々係を示すこと、およびその相関々係が合成高分子の1軸延伸物とその延伸応力との間の相関々係と類似していることが明らかとなった。

つづいてセルロース微結晶の3次元配向状態をポールフィギア法により測定した<sup>17)</sup>。測定結果を軸配向の場合と面配向の場合の理想的な配向分布図と較べながら詳細に検討した結果、木材セルロースの配向特性は2軸配向と1軸配向の中間的な状態にあり、compression wood  $\rightarrow$  normal wood  $\rightarrow$  opposite wood とかわるにつれ、より1軸状態に近づいていくこと<sup>17)</sup>がわかった。また、それに伴って樹幹軸方向に対するミセル傾角の値も小さくなっていった。パロニアセルロースや酢酸菌の生産するバクテリアセルロースなどは全て2軸配向性を示すが故にこの配向様式の変化はさきに仮定した1軸延伸のメカニズムを樹木セルロースの配向メカニズムとして考えることによりうまく説明することができる。すなわち、仮導管の伸長生長期に高まった細胞の膨圧により惹き起された細胞壁に対する伸長応力が1軸延伸の driving force と考える。その結果、compression wood では伸長応力が減殺されるために、より2軸(面)配向に近づき、opposite wood ではより1軸配向性が強くなる。この配向メカニズムを考えることにより木材セルロースの微結晶の配向過程をセルロース分子鎖の生合成過程と切り離して考えることが可能となる。

### 2-3 セルロース誘導体の機能性開発研究

セルロースの研究は高分子化学の発展を促したけれども合成高分子研究の最盛期が過ぎた現在、高分子としてのセルロースの特性が見直され、それを学ぶ方向での合成研究も活発になっている。紙・パルプ、衣料、フィルム原料としてのセルロースまたはセルロース誘導体のほかに最近では特殊な機能をもつ誘導体の研究指向が盛んである。

例えばジアルデヒドセルロースにチオセミカルバジドを作用させて得られるチオセミカルバゾンには Na, K, Ca, Mg, Ba などアルカリ金属ならびにアルカリ土類金属イオンは全く結合せず  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Pt^{4+}$  などと錯体を形成して選択的に取り込む。また、ジアルデヒドセルロースをさらに酸化しジカルボキシセルロースとしたものへ、ヒドロキシルアミンを作用させて得られるセルロースヒドロキザム酸は金属錯体を容易につくる。われわれの研究の結果、それら金属錯体の或るものは  $H_2O_2$  分解の強い解媒活性を持つことが明らかになった。この触媒活性は  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  錯体には見られず、 $Co^{2+}$  と  $Cu^{2+}$  錯体に認められ、特に Co 錯体ではその作用が大きく  $CoCl_2$  単独の触媒活性に較べ約 9 倍の大きさである。この活性は酵素（カタラーゼ）活性までには程遠いが高分子触媒としての機能をセルロースヒドロキザム酸コバルト錯体が十分持つものであることを示す。

この成果は機能性開発を指向した一例であるがこの種の研究は天然高分子の立体特異性を利用した新しい機能の付与という観点から今後推進していく必要があるものと思われる。

### 2-4 バイオマス変換技術の確立

地上最大のバイオマスとしての樹木は大部分を住宅材料および紙・パルプ原料として利用されており、残部は燃料として消費されてきた。その使い易さから古来、人間は木材を燃料として使ってきたが、現在、木材消費量のうち燃料が占める割合は発展途上国で 90% 以上、所謂先進国では 2~6% の範囲に入るところが多い。一般的には木材消費量の 1/3~1/4 は残排材として排出され、これらはパルプ用チップに再利用されるか、成形品、食用きのこ培地、燃料として利用される。

さきに示したように木材は多糖を主体とした有機高分子化合物の集合体であり、ほかに油脂、テルペン、精油なども含む化学的ポテンシャルの高い生物体である。それ故単に薪としてのみ利用するにはもったいない天然資源であって、住宅、紙・パルプにならぶ第 3 の利用分野として化学工業原料への転換技術を将来に備え確立しておく必要があると思われる。それは糖を原料とする工業であろうから、木材糖化技術はそれ迄に確立しておかなければならない。木材はデンプン質のように食料と競合することはないので現状ではコスト的に問題はあっても将来、糖化原料としては最も重要なものになると思われる。木材糖化工業に関しては先に触れたようになかなか古くから行われてきたにも拘らずこれが成功しなかった第 1 の理由は上記のようにコスト的に高くつくことであった。したがってこれを発展させるためにはそれぞれの国の国情に合ったものが必要となる。

昨年、当研究室において開発されたマイクロ波を利用する糖化法は Autohydrolysis に基く木材セルロースの活性化法の一つであるが原理的に熱の伝導効率が良好であるためセルロースの損傷が少く、酵素糖化収率が高いという特徴がある。第 2 の特徴は連続処理が容易であることでこれは工業化に際して製品コストに有利な材料となる。第 3 の特徴は少量の無機酸の添加によって連続的に酸糖化をも行いうることである。

方法としては木粉または小型チップを適量の水と共に密閉容器に入れ外部からマイクロ波を照射する。木質原料・水混合系の温度は約 10 分前後で 220~230°C まで上昇するとともに酢酸を放ち、系の pH は 5 から 3 付近まで低下する。このときリグニンならびにヘミセルロースの加水分解が惹きおこされるが酵素分解に活性なセルロースを得るための至適温度は 223~229°C にあり、これより高温ではつぎに行う酵素糖化収率が漸減する。ブナ木粉をマイクロ波照射した後、メイセラーゼ CEPB-5042 を用いて糖化したとき還元

糖の生成は加熱温度が200°C以上で著しく最高77.3%<sup>19)</sup> (対木粉)に達し、この値は含まれる中性糖の96.6%に相当する。アカマツ木粉の場合は酵素糖化により50.5%の還元糖<sup>19)</sup> (72.7%対含有中性糖)を生成するマイクロ波照射のみにより主としてヘミセルロースから生成する還元糖量は木粉当り20~25%に相当する。すなわち木材の有するアセチル基から生成する酢酸によってヘミセルロースは全て Pn 2-8 のオリゴ糖と単糖に加水分解される。一方、リグニンは弱酸性下では主として  $\beta$ -O-4 結合が切断されて有機溶媒可溶の程度まで低分子化される。木材セルロースが酵素分解に活性になるのはセルロース層を覆っているリグニンの網目構造の一部が酵素分子が侵入しうる程度まで切断される結果であろう。しかしながらマイクロ波照射による木材セルロースの活性化機構についてはなお不明な点が幾つかある。例えば爆砕や水蒸煮と同じく Autohydrolysis のみによるものであれば針葉樹セルロースに対してもかなり優れた活性化作用を示す理由が説明できない。また、綿セルロースに対してはマイクロ波照射は殆んど活性化作用を示さないことも疑問点として残る。これらの点を解明するためには木材セルロースがマイクロ波照射によりどのように変化するのかを詳細に調べる必要があるが、この方法が上述のように針葉樹に対しても効果があること、連続方式がとれること、および電力費用が比較的安価である点から考えると今後の木材糖化方式としてはかなり有望であると思われる。

## おわりに

通信衛星などのニューメディアの発達に伴い、情報伝達体の一つであった新聞の発行量にも将来変化が生じ、一部はコンピュータを利用した新しいテレビ方式にとってかわられるかもしれないという憶測が生まれている。このような時代の画期的な変化に伴い、われわれも木材に対する認識を問い直さねばならない時が来るような気がする。木材は古くから人間社会と密接な関連を持ってきた。それは住宅であり森林であり、また衣料・紙であった。住宅、環境、紙・パルプが木材以外のものにとって替られる、少くともその全てが他のもので代替されることは無いであろうが、上に挙げたように新聞紙の一部がさらにより手段にとって替られ、住宅材料の一部がさらにより品質の材料に変わっていくことはありうると思われる。

われわれは木材のよさを十分知っており、それがなくならないよう保護・管理することは木材を守っていく防衛法であるかもしれないが、時代がこのような急速に変化していく今の時代に木材を研究するわれわれがそのみに終始することは出来ないように思える。新しい利用法を目的とした基礎研究を今から積極的に始めておく必要があるのではないかと思う。

## 引用文献

- 1) 榊原 彰：木材の秘密，ダイヤモンド社，49 (1983)
- 2) 林産行政研究会：木材需要と木材工業の現況，14 (1984)
- 3) T.E. TIMELL: Adv. Carbohydr. Chem., **19**, 250 (1964) and private communication
- 4) B.J. FERGUS: Ph. D. Thesis, McGill Univ., Montreal, Canada, 1968
- 5) T. KOSHIIJIMA, F. YAKU and R. TANAKA: J. Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium No. 28, 1025 (1976); 越島哲夫：化学と生物，**20**, 23 (1981)
- 6) F. YAKU, Y. YAMADA and T. KOSHIIJIMA: Holzforschung, **30**, 148 (1976)
- 7) J. AZUMA, N. TAKAHASHI and T. KOSHIIJIMA: Carbohydrate Research, **93**, 91 (1981)
- 8) B. KOSIKOVA, L. ZÁKUTNÁ and D. TONIÁK: Holzforschung, **32**, 15 (1978)
- 9) F. YAKU, R. TANAKA and T. KOSHIIJIMA: Holzforschung, **35**, 177 (1981)
- 10) F. YAKU, S. TSUJI and T. KOSHIIJIMA: Holzforschung, **33**, 54 (1979)
- 11) T. KOSHIIJIMA, J. AZUMA and N. TAKAHASHI: The Ekman-Days 1981 I: 67, (1981)
- 12) N. TAKAHASHI, J. AZUMA and T. KOSHIIJIMA: Carbohydrate Research **107**, 161 (1982)
- 13) A. KATO, J. AZUMA and T. KOSHIIJIMA: Chemistry Letters, **137** (1983); Ibid.: Holzforschung,

越島：木材多糖の本質とその利用の方向

- 38**, 141 (1984)
- 14) T. KOSHIJIMA, T. WATANABE and J. AZUMA: Chemistry Letters, 1737 (1984)
  - 15) 稲葉和功, 飯塚義富, 越島哲夫: 木材誌, **28**, 319 (1982)
  - 16) T. KOSHIJIMA, F. YAKU, E. MURAKI, R. TANAKA and J. AZUMA: J. Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium **37**, 671 (1983)
  - 17) 田中文男, 越島哲夫: 木材誌, **29**, 1 (1983)
  - 18) 越島哲夫: 木材研究・資料, No. 11, 1 (1977)
  - 19) 東 順一, 田中文男, 越島哲夫: 木材誌 **30**, 501 (1984)