

白樺材の近似分析に就ての考察

志 方 研 究 室

農 學 士 本 多 眞 一
四 方 虎 雄

目 録

第1章 緒 論	215
第2章 白樺材の近似分析	216
第1節 従來の紙料原木としての白樺材の近似分析	216
第2節 植物化學の進歩に隨行せる新しき近似分析	217
第3節 可檢試料の調製並びに一般分析の結果	217
第4節 定量方法に據るペクチン含有率の相違	219
第5節 植物體內に於ける MeO-基の分布状態	220
第6節 ウロン酸の植物體內に於ける分布	221
第7節 フルフロールの植物體內に於ける分布	222
第3章 實驗結果の意義並びに考察	223
第4章 總 括	230
第5章 文 獻	231

第1章 緒 論

凡そ植物體を構成する成分に就て見んに、其生物學的考慮は暫らく置き、化學的に吟味するものとせば、次の如く分類せらる可し。

無機成分 灰分、水分。

有機成分 有機酸、蛋白質、油脂、蠟、精油、單寧、アルカロイド、配糖體、苦味質、木質、ペクチン、粘質、澱粉、半纖維素、纖維素等。

而して従來植物成分の研究にありては、前記諸組成分の中特殊成分に對する研究なりしが故に、其全般的成分の分析的研究は行はれざりしが、研究對照たる組成分の研究、特に抽出分離方法、該組成分の分類方法に就ては漸進的と言へ、最近に到りて躍進的發達を見るに至りぬ。

又、近時植物特に樹木構成の主要成分たる纖維素は往年工業的に抽出製造し洋紙製造の主要原料たる紙料なりしが、輓近の纖維素工業の學術的發展より、舊來利用し來たれる木材資源のみ

にては該工業的原料の枯渴を招來し、從つて紙料は製紙原料より更に歩を進め人造纖維、塗料、可塑體等の諸原料を構成し、斯る纖維素工業資源として紙料は重要視せらるゝの域に達しぬ。

然れ共、自然界に存在する植物界を一瞥せば明白なる如く、其生育繁茂の状態は一年生より多年生に及ぶが如く、植物型態に於ても草本性、禾本性、樹木性等種々雑多なるのみならず、高等植物より下等植物まで廣範圍に互り、其の植物體組織も軟材、硬材、草本等に依り夫々相異す。此等植物體の構成する化學的組成も亦相異なる。

此處に於て、植物體の化學的組成分に就て普遍的に探求するの要を生ず可く、該組成分の化學的研究方法には畢竟一定の形式を必要とするに至らん。嘗ては單に斯る紙料用研究對照原木の主要成分のみを分析し其總和 100 % を求めたれども¹⁾、斯る方法にては尙工業的並びに學術的所要條件を達し得ざるが故に、更に一定形式を唱導したるは Schorger 氏²⁾ ならん。

同氏の方法に據る紙料原木の化學分析の結果は大體近似すると雖も、工業的紙料の製造に當り、且つ製造せる紙料の化學的性質に就ては想定し得ざるのみならず、且又、化學分析の結果と其の製造せる紙料との關係に關し説明し得ざる難點を有す。

竊つて、植物成分中、ペクチン質、粘質、半纖維素、纖維素、木質等に関する研究業績は近年とみに飛躍的進歩を遂ぐ。此等の研究方法を參酌し、從來の分析工程の一部を該研究の大勢に順應し、改善變更し行かんか、現在採用されつつある近似分析より更に實際的意義を表徴し、現在の如く、單に必要工程として通過すと云ふ程度ならず、近似分析も亦企業化に際して重要視す可きものなるは必須なると同時に學術的根據を賦與す可く、斯る更改せられたる近似分析の結果こそ紙料化學及び製紙化學上より再考せらる可く、再吟味の要ありとし研究の俎上に昇り來らん。

著者等は先年來硬材(濶葉樹)の紙料價值に關する研究に際し、實驗用原木として北海道産白樺、滿洲國産白樺を採用實驗し、其近似分析を施行し、海外に於ける植物成分の研究を按じ、參酌し、興味ある結果を得たるが故に、此處に該結果を報告し、該分析結果の意義を強調せんとす。

第 2 章 白樺材の近似分析

第 1 節 從來の紙料原木としての白樺材の近似分析

既述せる事項を更に詳論せんに、木材の一般的化學組成を知悉せば、該樹材の物理化學的性質の一端を窺知し得るのみならず、樹材の利用工業上資する所あり。更に健全材及び物理化學的並びに生物學的侵蝕或は腐蝕或は單に生物學的蝕害に依る不健全樹材との研究に參考資料と

なり得可く、従つて單なる近似分析と雖も亦裨益する所大と云ひ得可し。

而して、今白樺樹材の近似分析に就て見るに、前歐洲大戰當時本邦に於ける洋紙需要増加と洋紙原料の不足より其對策の考究せられし頃³⁾、既に針葉樹材より闊葉樹材の利用に着眼し、今見氏⁴⁾、森岡、山近兩氏⁵⁾が研究し、其後暫らく研究なかりしが、海外に於ては硬材の研究對照として樺材(*Betula* 屬)の研究開始せられ⁶⁾、又本邦に於ても亦滿洲事變以來再び開始せられたり⁷⁾。此等の結果は最早單行書籍中に集録せられある⁸⁾が故に此處に掲出は省略す。

此等の結果は大體前記 Schorger 氏の近似分析方法を提案せる以前より開始せられ、最近に至る迄施行せられたるものなるが、總括的に見れば雷大同小異。而して、更に白樺樹材の纖維長、纖維分布曲線に就きても亦明白となり⁹⁾、紙料原木の近似分析としての實驗は一應完了せる状態と稱し得。

第2節 植物化學の進歩に隨行せる新しき近似分析

然るに、先年 Hawley 教授、Norman 氏等¹⁰⁾ によりて半纖維素の分類方法が提案せられ、Preece 氏の半纖維素分別沈澱法の發表の頃より半纖維素の型態に關する化學は急激に進歩し來り¹¹⁾ 從來の如く簡單に推定し得ざるに至り、又ペクチンに就ても逐次其の化學構造は分明し¹²⁾、粘質も亦其化學的構成は明確化し¹³⁾、木質に就ては其の植物組織中に於ける存在個所の究明せられしのみならず¹⁴⁾、木質と半纖維素の間には或る種の結合關係が存在す¹⁵⁾と唱導せられるに至る。

斯る状態よりせば、從來の近似分析の結果に依りては説明し得ざりし、可檢原木の化學的性質に就ても一部推定し得るにあらざるやと思はる。以上の考察より敢て著者等は白樺材の化學分析を反復し、分析結果を検討し再吟味しぬ。

第3節 可檢試料の調製並びに一般分析結果

本實驗に使用せる白樺材の性質は下記の如し。

可檢原木立木地	伐採年月	樹齡	樹徑(平均)	備 考
北海道北見國紋別	昭和9年1月	83	20.5 cm	心材を認め得ず、蒸解試験に使用す
同 上	同 上	72	17.4 cm	{心材、邊材明白にして各材を分ちて分析に供す。心材の樹徑は10.4cm(平均)
滿洲國吉林省蛟河(カ)	不 明	54	14.8 cm	心材、邊材の差別を認めず

著者等は削片調製中に削片に物理的效果を與へて原木本來の木質組織に異常なる歪みを賦與し、従つて蒸解反應に招來される効果を可及的避けんとし、次の如き方法を採用せり。

丸太材を6寸—7寸に輪切りとし、次いで帶鋸を以て厚さ約0.25 cmに板引きし、此の板をば長さ2 cmに鋸斷す。最後に椽邊部に附着せる樹皮を指先を以て除脱し乍ら幅約1.5 cmに割り乾燥す。斯る削片の一部を取りて Willey 氏型粉碎器に依り細粉とし篩別し、大粒は更に粉

碎し試料を調製す。篩別の程度は 40 篩目—60 篩目とす。此處に注意すべきは邊材と心材とは粉碎の難易を有するのみならず、更に粉碎度の状況も亦異なる。則ち

第 1 表

試験樹材 篩別	邊 材		心 材		備 考
	收量(瓦)	收率(%)	收量(瓦)	收率(%)	
全 量	675	100.00	350	100.00	心材と邊材との分別には、心材と邊材との間に存する境界査定 (demarkation) の線に沿ふて切斷し、心材と邊材とを分離せり。本數値は粉碎後直に秤量し測定せる結果にして風乾狀態。
40 — 60	475	70.37	200	57.14	
60 以下	200	29.63	150	42.86	

斯る篩別せる試料(40 篩目—60 篩目のもの)に就ての近似分析せる結果は第 2 表の如し。

第 2 表 北海道産並びに滿洲國産白樺材の近似分析(絶乾狀態)

分析せる 化學組成成分	立 木 地 可 檢 部 位	北 海 道 北 見 國 紋 別			滿洲國吉林 省蛟河(カ)
		邊材(%)	心材(%)	全材(%)	
灰 分		0.40	0.47	0.45	0.41
酒精—ベンゼン 等量混液浸出物		2.34	2.62	3.21	2.02
冷水可溶物		1.73	2.25	0.74	1.23
熱水可溶物		3.65	4.57	2.09	2.04
1% NaOH 可溶物		20.30	22.61	17.96	16.77
全ペント—ザン		27.87	28.27	26.09	26.54
全フルフロール		16.18	16.52	15.60	15.56
マ ン ナ ン		—	1.01	?	
ガラクタン		0.94	1.25	0.64	0.62
全 纖 維 素		58.06	57.06	57.62	60.34
α-纖 維 素		41.48	38.56	40.23	39.11
木 質		16.77	18.96	18.84	19.20
メトオキシル		5.81	5.59	6.21	7.31
メトオキシル 木 質 × 100		34.65	29.48	33.33	38.09
粗 蛋 白		1.06	0.90	0.64	0.54
ペクチン酸石灰		0.49	0.83	—	0.20
全素中 纖 維	α-纖 維 素	71.44	67.06	69.82	64.82
	同上灰分	0.26	0.32	—	—
	β-纖 維 素	18.72	32.94	} 30.18	} 35.18
	γ-纖 維 素	9.78			
木質中	灰 分	—	0.21	0.54	0.47
	メトオキシル	20.06	19.98	21.61	20.61
備 考		北海道産白樺全材は蒸解原木と同一なるが、邊材並びに心材に分てるものとは異なる。			

り蒸留溫度を調節しつつ蒸留し、フロロブルシツド法に據り Kröber 氏の計算表を使用し算出定量す。

著者等は白樺樹材の蒸解試験報

告¹⁶⁾に於て指摘せる如く、近似分析に於ける異常性として、(1) ペント—ザン含有率の著大性；(2) 全 MeO 含有率對木質との比の著大なる點なり。此等の點に就て逐次究明す可し。而して著者等の採用せる分析方法中、特に注意を要するものに就ては次記の如し。

全纖維素 著者等の一人¹⁷⁾が發表せる漂白粉變法に據る。

α-纖維素 17.5 % NaOH を以て處理後、更に 4 % NaOH を以て可及的アルカリ可溶分を抽出し半纖維素(特にフルフロール生成物質)より來る誤差を控除せんとせり。

ペント—ザン 著者等の考案になる蒸留裝置全部が硝子より構成せる裝置¹⁸⁾を用ひ、油浴加熱に依

マンナン 西田教授法¹⁹⁾ に依り 5%硫酸を以て 45 時間連続加熱加水分解を行い、ヘニキルヒドラゾンとして定量するが、ヒドラゾンは氷水水洗後 10 cc のアセトンで以て二回、ベンゼンで以て 5 回洗滌し、乾燥後融點を測定す。

ガラクトサン Schorger 氏は其の定量方法に二法を提示せるも²⁰⁾ 著者等は 3%硝酸加水分解法が優秀なるを以て採用せり。

木質 E. C. Sherrards 氏²¹⁾、C. J. Peterson 氏²²⁾ の業績に基き水浸出及び酒精・ベンゼン混液浸出残渣を 72%硫酸を以て氷室内にて 48 時間加水分解後、更に還流凝縮器を附し 4 時間煮沸加水分解を行ひ残渣を木質とし、其含有する MeO- 基及び灰分の量を測定す。

ペクチン酸石灰 ペクチンの定量に就ては諸種の意見²³⁾ あれど、先年研究室に於て赤木、浦野兩君の Branfoot 女史法に基き新に提案せる方法を基礎とし²⁴⁾、木材中のペクチンは少量なるが故に該方法にては不充分なるより更に三宅、大野兩氏のバガスペクチン定量法²⁵⁾を参酌し施行せり。

第 4 節 定量方法に據るペクチン含有率の相異

前項に記述せる如く、白樺材は針葉樹材に比し大量の MeO 基を含有す。依つて、其 MeO- 基の分布状態を知らんとし、最初にペクチンの比較定量を施行せり。

先づペクチンの抽出方法として一般に採用されつゝある 0.5%蓚酸安門抽出に於ける抽出率並びに該抽出液より (i) ペクチン酸石灰を定量し、(ii) 微量分析法として採用されつゝある MeO- 含有率を基礎としこれに係数を乗じて算出する方法、(iii) 今やペクチンがガラクトキロン酸の縮合體なる事明白なれば¹²⁾ ウロン酸定量に採用さるゝ CO₂ 定量法(著者の一人、本多が考案せる装置を使用(未發表))に依る數値に係数を乗じて算出。0.5%硫酸安門に溶出せるガラクトキロン酸に起因するフルフロールに係数を乗ぜるもの、此等の測定數値は第 3 表に示す。

第 3 表 諸種ペクチン定量方法の比較(絶乾状態)

定 量 方 法	可 検 試 料		滿州國產 白樺(%)
	北 海 道 産 白 樺 邊 材(%)	心 材(%)	
0.5%蓚酸安門可溶率	4.02	6.03	3.71
0.5%蓚酸安門可溶 MeO×10	1.1	5.1	9.24
〃 CO ₂ ×5.66	1.53	2.31	0.79
〃 CO ₂ ×4	1.08	1.63	0.56
〃 フルフロール×1.8334	1.22	1.40	3.37
ペクチン酸石灰	0.49	0.83	0.20

ペクチン酸石灰の定量方法に就ては未だ完璧を期せられたる方法なく、其の測定方法に依り

て、結果を異にすると言はる。實際に石灰鹽は可檢試料に依り其の色澤を異にす。即ち、ペクチン質以外の不純分の混入に依る。又、植物體中に存在する蓚酸、沈澱劑として使用する鹽化石灰及び蓚酸の量に依りて分析數値を異にすと稱さる。要するに、將來分析試料は有機溶劑に依り溶解離脱性の異物を可及的脱除並びに脱色後蓚酸安門浸出液より酒精及濃鹽酸によりペクチンの分別沈澱に際し、微細なる蓚酸安門の針狀結晶を完全に濃鹽酸滴下に依り溶解し、無定形絮狀のペクチン質のみを沈澱せしめ、濾別に際しては洗滌を完全に行ひ、蓚酸根の殘存を防止し、再溶解液に鹽化石灰の注加沈澱に際して殘存蓚酸根より來る測定誤差を避く可し。斯くせば、著者等の體驗より操作上の個人誤差を除去し、信を置き得る數値を得と信す。

植物體中のペクチンはガラクトチュロン酸無水物の縮合にて生成せる鎖狀化合物が更にメチル化を受けし物質なれども、其の Me- 基の數は明確ならず、従つて MeO- 基測定よりする方法は信を置き難し。

ウロン酸定量に於ける CO₂ 測定法は現在測定の技術によりて精粗の差表はる可く、故に充分なる考慮を拂ひ、且粘質並びに半纖維素に基くウロン酸に對する補正及控除を願ひし施行せんか CO₂ 法を優秀なりと稱し得ん。

フルフロールはウロン酸の加水分解に際し等量の CO₂ と共に化生す。故に其の結果、逆に計算方法に依り分析結果は一致す可きに拘らず合致せず。其原因は 0.5 % 蓚酸安門可溶分はペクチン質なりと斷定され來れども Preece 氏²⁰⁾ が可檢樹材として英國產十年生ライラック樹材の半纖維素抽出分離方法に就て再吟味せるにペクチン型態フルフロール 44.58 %, 半纖維素型態 55.42 % なりと發表せり。従つて、半纖維素の一般的化學構成を念頭に置き、CO₂ 法、石灰鹽法、フルフロール法の三法を吟味せば合致せざるは蓋し宜べなりと言ふ可し。

以上要するに、可溶率は何れの場合に於ても最大、北海道産邊材の場合のみ MeO 法、CO₂ 法、フルフロール法は近似す。心材並びに滿洲國產白樺に就ては或種の關係は見出し得ず。雪、石灰鹽法は何れの場合にも最低値なり。

第 5 節 植物體內に於ける MeO 基の分布狀態

前記に依り、白樺材中にはペクチン質は想像より少量にして、結局更に MeO- 基の狀態を探究するの要を知れり。此處に於て、分析せるに第 4 表の如き結果を得たり。

表中、最下行に掲出せる其他の MeO- の型態は所謂全纖維素抽出に際して、纖維素に隨伴する半纖維素部に結合せる MeO 及び、其際溶解離脱する半纖維素部に結合せる MeO 即ち半纖維素性 MeO、抽出性物質(主として油脂類、單寧等)の三者に屬す。

然し乍ら、其の分布狀態よりせば、MeO は主として木質に起因し、次いで其他の型態の物

第4表 植物体内に於ける MeO- 基の含量並びに分布状態(絶乾、原木に對する含有率)

可 檢 試 料	北 海 道 産 白 樺				滿 洲 國 産 白 樺	
	邊 材		心 材			
	原木中(%)	分布率(%)	原木中(%)	分布率(%)	原木中(%)	分布率(%)
原木中の全 MeO	5.81	100.00	5.59	100.00	7.31	100.00
0.5% 修酸安門可溶量	0.11	1.89	0.51	9.12	0.92	12.63
木質に結合せる MeO	3.50	60.24	3.79	67.80	3.96	52.80
其他の型態の MeO	2.20	37.87	1.29	23.08	2.43	33.24

質にして、0.5 % 修酸安門可溶性は比較的少量なるを知る。

第6節 ウロン酸の植物体内に於ける分布

0.5 % 修酸安門液を以て豫め定量と同一要領を以て大量の抽出残渣を調製し、其 CO₂ 含有率を測定し、一方可檢試料に就て CO₂ を測定し第5表を作製せり。

第5表 植物体内に於けるウロン酸の含量並びに其分布状態(絶乾状態)

(無水ウロン酸の計算は CO₂ × 4 (單位は瓦) に據る)

定 量 成 分	原 木 並 び に 産 地			北 海 道 産 白 樺						滿 洲 國 産 白 樺		
	部 位			邊 材			心 材			全 材		
	測 定 項			原 木 中	無 水 ウ	分 布	原 木 中	無 水 ウ	分 布	原 木 中	無 水 ウ	分 布
	CO ₂	ロ ン 酸	率	(%)	(%)	(%)	CO ₂	ロ ン 酸	率	CO ₂	ロ ン 酸	率
原木中の全ウロン酸量	1.21	4.84	100.00				1.18	4.72	100.00	1.13	4.52	100.00
0.5 % 修酸安門可溶量	0.40	1.60	33.06				0.35	1.40	29.66	0.14	0.56	12.39
0.5 % 修酸安門不溶量	0.80	3.2	66.94				0.83	3.32	70.34	0.99	3.96	87.54
0.5% 修酸安門可溶 MeO 0.5% 修酸安門可溶 CO ₂ × 4 × 100	0.11 1.6 × 100 = 6.38			0.51 1.4 × 100 = 26.43			0.92 0.56 × 100 = 164.29					

0.5 % 修酸安門浸出處理に 依る不溶性ウロン酸即ち半纖維素中にポリウロオイドの型態となりて存在するウロン酸にして一部は易離脱性型態となり他は纖維素に隨伴型態にあり、從來唱導され來りしが如き、可檢植物體其儘 12 % 鹽酸を以て加水分解し CO₂ を測定し、ペクチンを求めんとするは誤謬なるは一見して明白。

要するに、斯る抽出處理に依り邊材は全量の 1/3、心材は 29.66 %、滿洲國産白樺は 12.39 % を溶出し得たり。

次に、植物體組織内に含有さるゝペクチン即ちガラクチヌロン酸縮合物は含有植物體に依りて特異の MeO- 含有恒數を有すとさる。然らば、此の場合 0.5 % 修酸安門可溶性 MeO とウロン酸の % を求むるに、最下の行に示すが如く一定の關係なし。否、傾向をも認め難し。

將來更にウロン酸の分布状態の詳細なる検討に際しては、最近外國産白樺材の半纖維素の化

學的研究²⁷⁾より類推されるが、白樺樹材に含有せらるゝ半纖維素は『ポリウロナイド』なるが故に、著者の一人(本多)が提唱せる方法に依り大量の定量纖維素を抽出し²⁸⁾、該物質中のウロン酸の分布状態を考究し、次いで次項に記述せる如く、木質と結合状態にある半纖維素構成成分を爲すウロン酸との比率(U:L-ratio)を次式に依りて算出す可きならん。

$$\frac{U}{L} = \frac{\text{全ウロン酸} - (\text{稀酸安門可溶性ウロン酸} + \text{纖維素隨伴性ウロン酸} + \text{水溶性ウロン酸})}{\text{木 質}}$$

第 7 節 フルフロールの植物体内に於ける分布

最後に、植物體組織内に於けるフルフロールの化學的分布状態を調査せり。該結果は第 6 表に掲出す。

第 6 表 植物體内に於けるフルフロールの含量並びに其分布状態(絶乾状態)

可 検 試 料	北 海 道 産 白 樺				滿 洲 國 産 白 樺	
	邊 材		心 材			
	原木中(%)	分布率(%)	原木中(%)	分布率(%)	原木中(%)	分布率(%)
原木中の全フルフロール(ΣF)	16.18	100.00	16.53	100.00	15.56	100.00
0.5% 稀酸安門可溶性量(Fs)	0.67	4.14	0.77	4.66	0.45	2.89
定量纖維素に隨伴型態量(F _{CB})	10.96	67.74	13.51	81.73	12.63	81.17
易離脱性型態量(F _{LK})	4.55	28.12	1.59	9.62	2.48	15.94
易離脱性フルフロール 木 質 $\times 100$ ($\frac{F_{LK}}{L} \times 100$)	1	26.30	8.28	—	—	—
	2	25.94	8.65	—	—	—
	3	25.93	12.71	—	—	—
	4	27.73	11.87	12.92	—	—

註 F_{LK}/L の計算は次記の四種類に依る。

$$1 \text{ は } \frac{F_{LK}}{L} \times 100 = \frac{\Sigma F - (F_R + F_{CB})}{L} \times 100$$

$$2 \text{ は } \frac{F_{LK}}{L} \times 100 = \frac{\Sigma F - (F_N + F_S + F_{CB})}{L} \times 100$$

$$3 \text{ は } \frac{F_{LK}}{L} \times 100 = \frac{\Sigma F - (F_N + F_{CB})}{L} \times 100$$

$$4 \text{ は } \frac{F_{LK}}{L} \times 100 = \frac{\Sigma F - (F_S + F_{CB})}{L} \times 100$$

但し F_R: 冷水可溶性フルフロール(%)

F_N: 熱水可溶性フルフロール(%)

常法に依り原木中の全フルフロールを測定し、次いで 0.5 % 稀酸安門溶出残渣のフルフロールを測定し、更に纖維素を定量し、定量纖維素中に移行せるフルフロールの量を求め、最後に、

易離脱性型態＝全量－(定量纖維素隨伴型態＋0.5 % 稀酸安門可溶型態＋水溶性型態)

の式より算出表示せり。但し、易離脱性型態とは植物體を鹽素化及び Na₂SO₃ 液との交互處理に據りてのみ離脱抽出せらるゝものを意味す。

然れども、此處に注意す可きは 0.5 % 稀酸安門可溶フルフロールは半纖維素を母體とするもの²⁹⁾ 及びペクチン質たるガラクトキロン酸を母體とするものゝ兩者に起因す。定量纖維素に隨

伴し移行するフルフロールは所謂“cellulosan”ならんも、此量は何れの可検材に於ても最大部を占め、易離脱性フルフロールは前者の大體 1/3 以下の範囲に出づ。

要するに、フルフロールの行衛は 0.5 % 尿酸安門可溶部には意外に少なく、次いで易離脱性型態、最高隨伴型態なり。

木質と半纖維素とは結合の状態にありとさる¹⁶⁾。然らば、易離脱性フルフロールと木質の間に一定の傾向ありやを検せんとし、第 6 表最下行に算出し表示したるが三者の間には一定の傾向は見出し得ざりき。

第 3 章 實驗結果の意義並びに考察

以上縷述し來れる實驗結果に就て其意義並びに考察を下さん。

從來施行せられ採用され來れる所謂の近似分析に於て相異なる點は先づ Schorger 氏法に依りてはマンナンは探究し得られざりしが、西田教授變法¹⁹⁾に依りて初めて發見し得たり。其の根據は最近に於ける半纖維素化學の進歩より顧慮するに、Schorger 氏法の如き短時間の加水分解に依りては植物組織中のマンナンは加水分解に依りてマンノーズに化生せず、從つて譬ひ存在するとも實驗結果として不存と云ふ數字を與ふるに到る。更に、ヒドラゼン法は未だ完全なる定量方法にあらずして Nowotowna 女史²⁰⁾の指摘せる如く含有率に依りて試料の採取量の變更を必要とす可く、故に從來白樺材中に不存の唱導せられたるは理の然らしむるものと云ひ得可し。

植物體の含有する纖維素の定量に就ては著者の一人(本多)が既に漂白粉法を以てする事の簡易且有效適切なるを報告せる¹⁷⁾が、本實驗に際して、定量纖維素中のフルフロールを測定する必要上反復定量を施行し比較せる結果は第 7 表の如し。

本表に掲載せる數値を吟味するに、既報¹⁷⁾に於て討論せる事實と全く一致し、漂白粉法に據れば全纖維素の含有率高く、翻つて全纖維素中の α -纖維素の含有率は 0.9 % 漂白粉法低きにも拘らず、 α -纖維素の絶対含有率は漂白粉法が全纖維素の含有率 2.17% 高き爲めに、1.11 % 高率を示す。以上の結果よりして β -, γ -纖維素部は漂白粉法 0.9 % 多し。

換言すれば、漂白粉法に據れば纖維素に減成反應を起成し一部纖維素を化學的崩壞

第 7 表 滿洲産白樺材の纖維素定量法の比較(乾絶)

分析せる成分	定量方法 實驗者	鹽素瓦斯法 四 方	漂白粉變法 本 多
全 纖 維 素(%)		58.17	60.34±0.19
全素中 纖 維 {	α -纖維素(%)	65.72	64.82±0.35
	β -纖維素(%)	34.28	6.71±0.76
	γ -纖維素(%)		28.47
α -纖 維 素 (%)		38.22	39.33±0.31

反應を生起し溶出する程鹽素化反應は過激ならず、寧ろ漂白粉法に於ける液相鹽素化反應は理想的なるを指示す。

次に、ペントーザンの定量即ちフルフロールの定量に就て從來非常に廣汎なる實驗的業績が發表せられ²⁹⁾、これを要するに斯る實驗的研究の起因する點は(i)キシロース、アラビノーズを12%鹽酸を以て蒸餾すと雖も、加水分解に依りて化成せるフルフロールは100%蒸餾し得ざる事實、(ii)易抽出性物質例へば單寧質を含有する植物體を試料とする場合には本來原植物體に含有せられる數値とは全く相違する數値を呈示す。又、(iv)可檢試料中に糖類(キシロース(キシラン)及アラビノーズ(アラバン)以外の單糖及多糖類纖維素等)の存在する場合にも過大誤差の原因を構成し、(v)木質を試料中に含有する場合にも亦正確なる數値を與へず。其の原因は化成せるフルフロールと木質は縮合して樹脂様物質を副反應的に化成すと云はれ、更に木質は加水分解反應を受けて木質自身よりフオルムアルデヒドを生成し、此物は餾出し、フロログルシンと反應して沈澱性縮合物を生成し過大誤差の因子を形成す。要するに此等の問題の解決に諸種の方法提出せられ、例へば沈澱劑としてフロログルシンの代りにチオバルビツール酸法の如き其一例なり。又本邦に於ても其因子の除去に就て先年近藤先生³⁰⁾は反復蒸餾を提唱せられ、當研究室に於ても伊佐學士¹⁸⁾が實驗的考察を下せり。

著者等は斯る點に就て特に溶劑に依る浸出効果を再吟味す可く北海道産白樺の邊材並びに心材に就て第8表の如き實驗を試みぬ。

第8表 北海道産白樺材に於ける可溶性フルフロールの分布(絶乾狀態)

可檢試料 分布狀態 定 量 方 法	邊 材			心 材		
	殘渣(原木に對する含有率)(%)	殘存量(%)	抽出量(%) (分布率)	殘渣(原木に對する含有率)(%)	殘存量(%)	抽出量(%) (分布率)
原 木	16.18	100.00	0.00	16.53	100.00	0.00
冷水浸出處理	15.37	94.90	5.01	16.29	98.55	1.45
熱水浸出處理	15.98	98.74	1.26	16.43	99.40	0.60
1% NaOH 浸出處理	11.91	75.30	24.70	12.16	73.56	26.44
0.5% 蓼酸安門浸出處理 ¹⁾	15.51	95.86	4.14	15.76	95.34	4.66
定量纖維素隨伴型態	10.96	67.74	32.26	13.51	81.73	18.27

1) ペクチン酸石灰に據るペクチン性フルフロールの補正を行はず。

本表に記載せる試料は浸出分定量殘渣を利用して行へるもの。先づ此等抽出處理に依り溶出すとさるゝ植物成分は下の如し。

冷水溶出物 グリコーゲン、苦味質、粘質、植物性護膜質、鹽類、蛋白質、糖類、アラビン、遊離ペクチン

熱水溶出物 粘質、ペクチン質、イヌリン、キシラン、ガラクトン、マンナン、澱粉、アミ

ロイド，リヘニン

1% NaOH 溶出物 ペントーザン類，半纖維素，蛋白質，木質，フロバフェン

而して，第8表に於て採用せる試料は既に第2表に掲出せる定量分析の残渣るがな故に，此處に記述せる浸出處理に依る溶出性成分を顧みて第8表の結果を類推するに，白樺樹材々質に於ても亦，フルフロール化生母體たる粘質，ペクチン質(本報に證明記載)，キシラン等，存在し，斯る成分の溶出により全フルフロールより低下す。而して第8表に掲出せるフルフロールの數字は單に冷水及熱水浸出量(%) (第2表参照)として表示する數値と全く逆行せるは注意す可し。最後に1% NaOH 可溶量に就ては心材と邊材とは其の數字は參考として掲出せる纖維素隨伴型態のフルフロールを考慮せばこれ亦著しき差違を看取し得。

要するに此等の綜合的結果に就ては第1圖は第8表を作圖せるものなるが，本圖より更に一層明確に知悉し得可く，從つて水浸出處理も亦フルフロールの定量に效果を表はし，白樺樹材にありては溶劑處理後にフルフロールを定量せば一部溶出し低數値を指示す。

更に，MeO-基，ウロン酸，フルフロール分布狀態に就ては既に數值的に表示したれども，其傾向を知らんとして第2圖，第3圖，第4圖に作圖して圖示す。此等の結果は何れも相互關聯を有するが故に，綜合的考察を下す可きものならん。

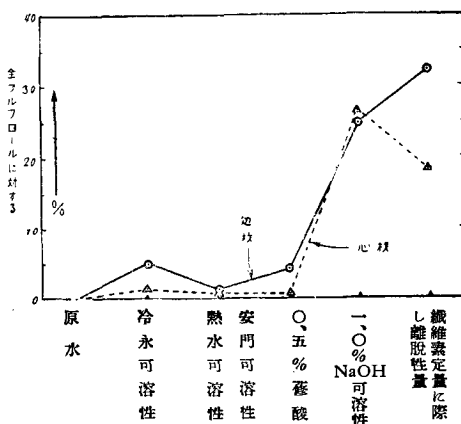
植物體中の MeO 基の狀態に就て，既に ウロン酸と MeO と或種の關係のあるやに就ては，Max Phillips 氏等³⁰⁾の報告あり。氏等は兩者間に何等の關係を見出し得ざりしが，第6節に述べし著者等の實體結果は右と一致す。

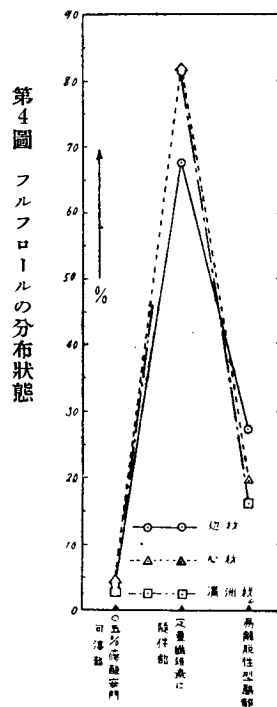
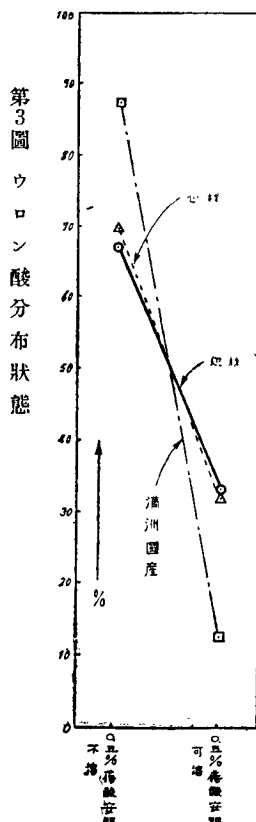
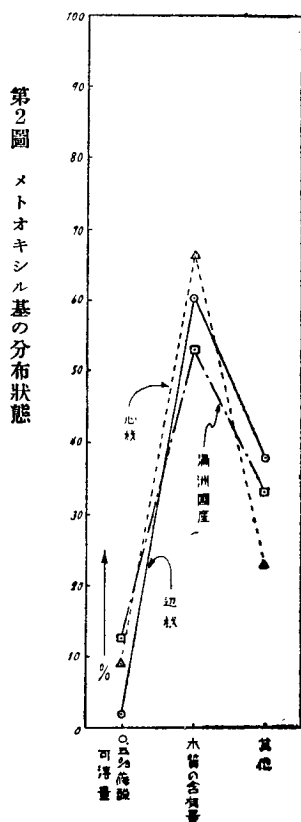
然るに，最近 Anderson 氏等²⁷⁾は米國產 white birch (*Betula populifolia* Marshall.) より半纖維素 A₁, B₂, C₁, D₂を分離し，其構成糖及糖酸を明確にし(分析の詳細は工化，昭16, 44, 15 A 参照)糖としてキシロースのみを酸としてメチルウロン酸を分離し，ポリウロナイドなるを證明したるが，本結果を按ずるに，東亞產白樺に於ても類似ならん。

前節に記述せる如く，第2圖に於ける其他の MeO は大部分此部に入る可し。曲線に於ては邊材と心材と滿洲產は夫々異なる。

ウロン酸に就ては 0.5% 尿酸安門可溶部中石灰鹽に化成する部と然らざる部とに將來は分別

第1圖 フルフロール型態指示曲線





して考究す可きものなるが、第3圖の直線は心材及び邊材は全く類似し、満洲産のみ著しき傾斜を示す。また將來は定量纖維素に隨伴するウロン酸を追求し、半纖維素型體ウロン酸の研究に資す可きなり(定量纖維素に隨伴するウロン酸に就ては近く別報する筈)。

最後に、フルフロール分布状態は第4圖に示したる曲線なるが、曲線は心材と満洲國産は相似なれども、邊材のみ纖維素隨伴部に著しき開きを見、稀酸安門可溶性部は三者何れも近似す。而して、此フルフロールの分布曲線に於て特に留意すべきは定量纖維素に隨伴し來る部分は心材並びに満洲産にありては、夫々 85.72 % 及び 81.17 % なる點、邊材は心材よりは 18 % 低く、67.74 % にあり。

斯る精細なる分布曲線を MeO- 基、ウロン酸に就て求めて初めて半纖維素の全貌を窺知し得られん。然るに現在半纖維素抽出方法と分離抽出せる半纖維素の分類方法(例へば、セルローゼン、ポリウロナイ、ドポリオーズ、並びに遊離性、易離脱性、難離脱性、結合性、半纖維素 A, B, C, D 等)と半纖維素抽出藥劑に對する半纖維素の反應感受性との參個の因子間の相關關係は明白ならざるは指摘せるが¹¹⁾、要するに、半纖維素の研究は Preece 氏¹¹⁾が分類法を發表し

其の後 Hawley, Norman 兩氏¹⁰⁾ が分類方法を提案してより今日まで過去約拾箇年間に於ける實驗的業績に基けるものなれば、猶將來に於て綜合的研究の完成に依りて始めて明白とならん。従つて前記 Anderson 氏等の研究に依る米國産 white birch の半纖維素が纖維素抽出の際の何れの部分に歸屬するやは明言し難しと雖も、又半纖維素の型態を知り得たるは嬉ぶに足る。

以上の考察より明なるが、植物體內に於ける半纖維素の型態は古典的學說とは全く異り、従つて從來の近似分析の結果より明白にし得ざりし事實も、著者等の考察になる半纖維素構成成分分布狀態圖を作製し(第四圖)、該曲線を想定せば、該樹木より製造せる紙料の化學的性質も亦推論さる。著者等は北海道産白樺材並びに滿洲國産白樺材より製造せる紙料は他種樹材より製造せる紙料に比し遜色あるを指摘せるが⁴⁰⁾、斯る根本原因は結局所謂 Norman 氏等の唱導する**纖維素と結合狀態にある半纖維素(hemicellulose associated with cellulose)**即ち『cellulosan』は紙料製造蒸解反應に於ては溶解難脱し難きが故に製造せる紙料に移行し來る。されば斯る半纖維素を高率に含有する白樺材に於ては簡単に α -纖維素を高度に含有する紙料製造の難きは當然なり。

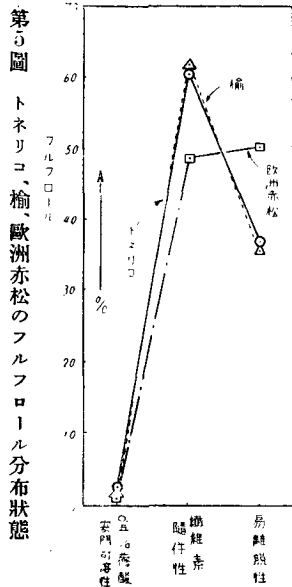
然らば、斯るフルフロールの分布狀態圖に就ては、最近トネリコ (*Fraxinus elatior* L.)、榆 (*Ulmus sativa* Mill.)、歐洲赤松(*Pinus sylvestris* L.)の三樹材に關する Allsopp 氏等³¹⁾の報告あり。同氏等の得たる近似分析數値は第九表に掲出す。(詳細の分析數値は工化、昭 16, 44, 14 A 參照)。更にフルフロールの分布曲線は第五圖に示す。

第9表 外國産樹材の半纖維素の分布狀態並びに木質との關係(絶乾狀態)(可檢樹材は何れも邊材)

	トネリコ <i>Fraxinus elatior</i> L.		榆 <i>Ulmus sativa</i> Mill.		歐洲赤松 <i>Pinus sylvestris</i> L.	
	含有率(%)	分布率(%)	含有率(%)	分布率(%)	含有率(%)	分布率(%)
纖維素	58.3	—	57.5	—	61.8	—
木質	20.9	—	24.8	—	26.1	—
全フルフロール	15.2	100.00	14.2	100.00	6.42	100.00
非纖維素性フルフロール	5.62	36.97	5.52	35.63	3.23	50.31
纖維素隨伴性フルフロール	9.22	60.66	8.83	61.90	3.12	48.60
0.5%修酸安門可溶性フルフロール	0.44	2.37	0.46	1.47	0.26	1.09
全ウロン酸	5.25	—	6.44	—	3.71	—
$\frac{\text{フルフロール}}{\text{木質}} \times 100$	26.89		20.40		12.38	

本表は A. Allsopp, P. Missa, Biochem. J., 1940, 34, 1078. に據る。兩氏の分析結果を更に著者の一人(本多)が計算して本表を作成せるものにて兩氏の原報とは少しく相異す。歐洲赤松材の含有するマンナンは纖維隨伴性マンナンのみ定量せられ、原木のマンナン含有率不明なれば木質との關係は求め難し。

第5圖の曲線より明白なるが、硬材なるトネリコ、榆の分布曲線は白樺材のそれと全く相似すれども、唯相異するは隨伴型態は大體 60 %附近にあり白樺材より少し。而して紙料製造容



易なる軟材歐洲赤松にありては曲線は硬材とは完全に相違す。此の曲線の型態よりして、著者の新提案は新しき意義を有す。即ち隨伴性部に於けるフルフロールの分布率の大小が將來之を原料として製造せんとする紙料の品質に効果を及ぼす可く、換言せば、紙料收率の低下、製造方法の難易等——則ち、蒸解並びに漂白精製法に特別の條件及び考慮を要するなど——等諸種の提案も此の點に關係す。必竟、難溶解離脱性フルフロールを如何に化學的に原木中の含有纖維素に化學的破壊反應又は滅成反應を起生せしむる事なく抽出遊離せしむるかに就て半纖維素化學に關する研究題目を賦與するものと見る可きならん。

植物體組織内にありては木質は半纖維素と結合狀態にて存在す³²⁾と叫ばれてより Norman 氏³³⁾ はこれを實驗的に證明し、最近に至りては肯定せられるに至る¹⁵⁾。然らば、斯る狀態にあるフル

フロール、マンナン、ウロン酸と木質とは一定の關係を有するにあらざるやの疑義を生ぜん。此の點に就て著者等は次記の計算式を利用し試みぬ。

フルフロール木質比率 (F : L-ratio)

$$\frac{F}{L} = \frac{\text{全フルフロール} - (\text{水溶性フルフロール} + 0.5\% \text{ 蓚酸安門可溶性} + \text{定量纖維素隨伴性フルフロール})}{\text{木質}} \times 100$$

マンナン木質比率 (M : L-ratio)

$$\frac{M}{L} = \frac{\text{全マンナン} - (\text{水溶性マンナン} + \text{蓚酸安門可溶性マンナン} + \text{定量纖維素隨伴性マンナン})}{\text{木質}} \times 100$$

ガラクトタンに就ても亦特種植物にあつては亦同様に試みる事必要ならん。

而して此處に注意す可きは前述により明なる如く、半纖維素は單に例へばマンナン、ペントゼンとのみ考ふ可きにあらざるが故に將來上記各個比の總和を考ふるの必要を見るに至らん。

此問題に就ては著者は第6表に白樺樹材の場合を記入せるが、本數値を Allsop 氏等の結果と比較するに大體近似的傾向を有す。又、本問題に就ては別報に於て討論する筈。

此の比率は將來多數の樹木に對し實驗し、計統的に調査せば何等かの意義を賦與するものと思はるゝも、これに對する根本觀念は此處數年來木質の構造に關する研究は急激なる進展を見、木質が一定の化學的構造を有するものなる事實が分明し、且木質定量法(例へば 72 % 硫酸法)が理想的に純粹に木質を分離し得るものとせば、これに結合する半纖維素構成成分たるフルフロール、ウロン酸、マンノース等の化學的結合狀態も一定ならん。従つて此の比率は一定の或數値

を算出する筈。猶、言葉を補ふならば、木質は植物組織内の何れの部位に存するやに就てもこれに關する諸種の研究¹⁴⁾より漸く明白化し、最近はこれが存在は顯微鏡的に證明せらる¹⁴⁾。故に、木質の定量に當り、著者等の提案せる如く72%硫酸を以て低温にて加水分解を行はしめ、且可及的副反應の起成を防止し、其後稀釋煮沸加水分解により糖類の殘存より來る誤差を可能なる限り消去し得たりとせば、定量木質の組成は一定し來らん。故に、上記の比率は或る一定の恒數を示し、將來はフルフロールと木質の結合分子比も明確になり來らん。されば、最後に、留意すべきは木質の定量法は出來得る限り純粹に且樹材本來の木質に化學的變化を生起せしめず抽出定量するを要す。若し、定量木質の組成が定量に際して其都度組成並びに數値を異にするが如き場合は此比率には信を置き難し。

最後に、北海道産白樺材の心材及邊材は其の分析數値を異にす。此の根本原因は生物學的相違より推論し得られん。心材は老成せる植物細胞組織にして、多くは其の生活機能を停止し、枯死の狀態にあり。邊材は未だ老成に至らざる生活機能を發揮し、心材の非活動性なるに對し邊材は活動性。而して硬材組織に於て樹液通導(sap conduction)は導管(vessel)より導管へと行はれ、導管は心材にあつては填充體(tylose)を形成し、或ひは護膜質に依り閉封せらる。従つて、樹液通導は不可能となり、心材に於ては藥液の滲透も亦邊材に比し低下す。斯る概念を以て邊材と心材を比較吟味するに

邊材部に含有率高き成分 α-纖維素、全 MeO-基、易離脫性半纖維素、0.5% 羧酸安門可溶性
ウロン酸、冷水及熱水可溶性フルフロール。

邊材部に含有率低き成分 木質、0.5% 羧酸安門可溶性 MeO-基、定量纖維素隨伴性半纖維
素、ペクチン酸石灰。

邊材より心材への轉移は既述の如く、細胞組織の老成により生活細胞より非生活細胞に轉換するも、これが機構的には邊材は未だ完熟せる組織にあらずして、邊材組織内にありては尙生化學的合成反應に依りて完成途上にあるものと稱し得可し。故に木質化反應は邊材組織内には不充分的狀態なれば、木質の含有率は邊材に少なし。既述せる通り、木質と半纖維素とは結合狀態にあるが故に、木質の増率と共に、心材の木質との結合半纖維素量は増加す。

生化學的合成反應が木質化作用に關與し、心材に於て始めて完結せるものとせば、邊材は中間過程なれば反應關與成分は心材より高率に含有せらるゝ筈。即ち MeO-基、0.5% 羧酸安門可溶性ウロン酸、冷水、熱水可溶性フルフロールの邊材に多きは木質はペクチン質を母體とすと唱導せられしより首肯さる。

ペクチンは中間薄膜に含有せられ、心材に於ては完熟すると共にペクチンの含有量も亦高率

とならんも、填充體は護膜質より成るとの意義が化學的意義と合致せば、心材中のペクチン酸石灰の一部の生因も斯る處にある可し。

半纖維素中定量纖維素隨伴性部は邊材に少なく心材に多し。易離脱性にありては心材と邊材とは前記と逆の關係にあり(第1圖參照)。これ、木質化現象との關係を有す可く、邊材は生化學的反應行はれつゝあるに反し、完熟せる心材に於ては纖維素も亦完全なる定位置(orientation)に配置され、從つて、半纖維素の状態も決定し來りて、隨伴性換言すれば難離脱性型態部が心材に比較的豊富となるならん。

以上縷々と記述せるが、近似組成實驗に於て將來に残されたる問題は紙料化學の方面よりせば(i)半纖維素に關する系統的實驗、(ii)定量纖維素を大量に分離抽出し、これが物理化學的及び純化學的實驗の兩種の檢索を施行し、これが實驗結果より如何にして高級紙料を調製し得るやの理論的説明を得るに到らん。

著者等は蒸解試験の報告⁶⁾に於て記さざりしが、藥劑の樹材に滲透する方向は(i)縦の方向(樹幹の方向)、(ii)直徑の方向(樹材の半徑の方向)、(iii)切線又は周圍の方向(年輪の方向)の三方向あり、夫々異なる。故に蒸解用削片製造に際して豫め上記の參關係に就て實驗的研究を必要とす。G. A. Richter 氏³²⁾は最近硬材特に米國產 white birch を以て著者等と同一の方法に依り削片を調製し比較研究を發表せるが、從來工場に於て蒸解に使用せらるゝ削片は樹材本來の組織状態とは異なり、削片製造中に物理的效果に依り著しく歪みを受く。故に藥劑の作用状態も亦相異なるが故に此の點も亦詳細なる解決を要する可く、これにより立木地域、樹齡等環境に依る藥劑滲透速度の變化も分明す可し。

軟材即ち針葉樹材を目的とせる削片製造機にては硬材の削片製造は不可能視さるゝも、結局は樹材材質の物理的性質なるが故に、將來紙料原料を目的とせる樹材の近似分析にありては物理的恒數を測定し、紙料原木用軟材のそれと比較吟味するは最も當を得たるものと思はる。

以上の記述を以て近似分析に就ての考察を擲筆するが、蒸解試験及び近似分析の結果よりせば、北海道産と滿洲國產とは立木地を異にし、從つて生育環境に相違を有すれば、其の化學的組成は幾分の差異あるは勿論なるが、そのみならず、蒸解試験報告に記載せる如く⁴³⁾、滿洲國產と北海道産とは同一樺屬(Betula)にても品種に於て同一にあらざるやに關し植物學的檢索を行ふ要ありと思はる。此點に就ては植物學的精査を施行せずして云々す可きにあらずと雖も、敢へて此處に一言述べて稿を了る。

第4章 總 括

著者等は北海道産白樺材並びに滿洲國吉林省産白樺材の近似分析を施行し、從來の文獻數値を再吟味し、猶深く下記有效成分に就て追求實驗を行へり。

- I. ベクチン定量方法に就て比較検討し、
- II. 樹材中の MeO- 基の分布状態を調べ、
- III. ウロン酸はベクチン質のみならず、半纖維素構成成分なるを明確にし、
- IV. フルフロールは抽出處理に依り變化するや否を檢し、更に其分布状態並に型態を調べ、其意義を與へ、
- V. 木質と半纖維素は結合状態にあれば、フルフロール：木質比 (F : L-ratio) を始めて算出し、これが外國産硬材に於けるものと比較吟味し、其價値に論及し、
- VI. 邊材と心材との組成の變化に對し考察を與へぬ。

【追誌】 本實驗並びに蒸解試験に使用せる試験原木の中、北海道産白樺樹材は内外木材株式會社社長植松健氏の御配慮に依るものにして樹材採取に就て御盡力下されし同社妹尾氏に、滿洲國吉林省産樹材に就ては當時拓務省囑託たりし庄田作輔氏の御好意に據るもの、此處に誌して厚く謝意を表す。

削片の製造に際しては、京都帝大農學部梶田教授並びに岐阜高等農林加藤正育教授（當時京大農學部在任）の御援助に依り施行し得たり。深く感謝を捧ぐ。文獻に就て御援助に預りし京都帝大農學部奥田助教授（當時農林省農事試験場在勤）に誌上に記して深謝の辭を述べ。

猶、本實驗に要せる經費は井上、佐野、石川、植松獎學資金、滿洲國大陸科學院委託研究費、農林省蠶絲試驗場委託研究費に據る。此處に錄して深く謝辭を述べ。

本實驗は志方所員の指導下に於て施行せる實驗にして、實驗中並びに實驗の完成に就て御指導下されしを深く謝す。
(昭和十六年七月十三日誌之)

第 5 章 文 獻

- 1) A. W. Schorger, The chemistry of wood. (1926) p. 33—39.
- 2) C. Dorée, The methods of cellulose chemistry. (1933) p. 417.
三浦, 西田共著; 木材化學, 改訂増補版, 昭 13, 630 頁.
A. W. Schorger, Chemistry of cellulose and wood. (1926) p. 505.
- 3) 農商務省山林局; 製紙原料木材パルプ, 山林公報臨時増刊, 大 8, 3 月.
- 4) 今見昇氏; 札幌農林, 大 6, 9, 397.
- 5) 森岡勇氏, 山近進氏; 林學, 大 10, 9, 1.
- 6) 本多, 四方, 田野, 萩原; 化研講, 昭 16, 11 輯, 154 頁, 文獻關.
- 7) 志方, 大西; 日本農化, 昭 10, 11, 836.
西田屹二, 三山良輔, 羽島秀雄; 織工, 昭 11, 12, 132.
田豐鎮; 工化, 昭 14, 42, 743.
- 8) パルプ原料自給策, 日本學術振興會, 第六特別委員會報告(1), 昭 13, 東京, 岩波.
- 9) 志方, 福渡, 四方; 大陸科學院報告, 康 4, 1, 128.

- 10) Hawley, A. G. Norman; Ind. Eng. Chem., 1932, **24**, 1190.
- 11) I. A. Preece; 1930, **24**, 973.
A. G. Norman; The biochemistry of cellulose, polyuronide, lignin, etc., 1937, p.
- 12) 有機化學之進歩, 昭 14, 第 2 輯, ペクチン, 308 頁.
- 13) S. Luckett, F. Smith; J. C. S., 1940, 1106.
 // // J. C. S., 1940, 1114.
 // // J. C. S., 1940, 1506.
- Tollens-Elsner; Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. 4. Auflage. 1935, S. 601.
三宅捷; 炭水化物概論, 昭 14, 351 頁, 東京, 岩波.
- 14) G. J. Ritter; Ind. Eng. Chem., 1925, **17**, 1194.. 1928. **20**. 941.
K. Freudenberg; Tannin, Cellulose, Lignin, 1933, S., 114.
A. J. Bailey; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1936, **8**, 52.
 // The paper Industry.
I. W. Bailey; Ind. Eng. Chem. 1938, **38**, 40.
- 15) K. Freudenberg; Forschnitte der Chemie Organische Naturstoffe. Bd. 2. 1939, S. 1.
- 16) 本多, 四方, 出野, 萩原; 化研講, 昭 16, 第 11 輯, 117 頁.
- 17) 本多; 日本農化, 昭 14, **15**, 966, 1111, 昭 15, **16**, 1045, 1169.
- 18) 伊佐三郎; 化研講, 昭 12, 第 7 輯, 123 頁.
- 19) 西田屹二, 羽島秀雄, 深水徳一; 織工, 昭 10, **11**, 330.
- 20) E. C. Sherrard; Ind. Eng. Chem. 1932, **24**, 103.
- 21) C. J. Peterson; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1932, **4**, 216.
- 22) M. H. Branfoot; A critical and historical study of the pectic substances of plants.
Department of science & industrial research of food investigation. No. 33. 1929. London.
- 23) 志方, 福渡; 大陸科學院研究報告, 康 4. (1937), **1**, 117.
志方, 佐藤; 蠶絲彙報, 昭 14, 第 54 號, 47.
- 24) 三宅捷, 大野一月; 熱帶農學, 昭 7, **4**, 275.
- 25) I. A. Preece; Biochem. J., 1940, **34**, 251.
- 26) M. Phillips, M. J. Goss, C. A. Browne; J. Assoc. Official. Agr. Chem., 1933, **16**, 289.
- 27) E. Anderson, M. Seely, W. T. Stewart, J. C. Redd, D. Westerbeke; J. Biol. Chem.,
1940, **135**, 189.
- 28) A. Nowotnowna; Biochem. J. 1936, **30**, 2177.
- 29) C. J. West; Bibliography of paper Making. 1900—1928, p. 656—657.
 // // 1928—1935, p. 35, p. 36, p. 503.
 // // 1937, p. 20—21.
 // // 1938, p. 22., 1939, p. 24—25.
- 30) K. Oshima, K. Kondo; J. Chem. Soc. Nippon, 1918, **39**, 185.
- 31) A. Allsopp, P. Misra; Biochem. J. 1940, **34**, 1078.
- 32) E. E. Harris, E. C. Sherrard, R. L. Mitchell; J. A. C. S., 1934, **56**, 889.
- 33) A. G. Norman, J. G. Shrikhande; Biochem. J. 1933, **27**, 818.
- 34) G. A. Richter; Ind. Eng. Chem. 1941, **33**, 75.