セミケミカルパルプ廃液に関する研究 (第1報)

中性亜硫酸パルプ廃液中のリグニンの性状並びに定量法の検討——とくにタンニンが混在する場合について*

幡 克 美・十 河 村 男・藤 井 進**

Studies on Spent Liquor of Semichemical Pulp. I.

On the properties and the quantitative determination of lignin in the neutral sulfite pulp spent liquor—Especially on the influences of tannin.

Katsumi Hata, Murao Sogo and Susumu Fujii

(Faculty of Agriculture, Kagawa University)

Chestnut wood shavings were extracted with hot water to prepare tannin-free wood sample and crude tannin solution, which were cooked by the neutral sulfite method. From the ligninsulfonate and tanninsulfonate spent liquors, barium salts of ligninsulfonic acid (HLS) and tanninsulfonic acid (HTS) were isolated and purified according to the dicyclohexylamine method established by Tachi I. et al. The BaLS and BaTS isolated were separated into some fractions by the fractional precipitation method, and each fraction was examined for the percentage weight and the methoxyl content (results, Table 2). Fractional samples of HLS and HTS were prepared by passing each fraction of BaLS and BaTS through a cation exchange resin column, and were studied for the ultraviolet absorption (results, Fig. 3, Fig. 4, and Table 2), and for the precipitate forming action with glycolchitosan or β -naphthylamine (results, Table 3).

HTS behaved itself like HLS in all stages of the isolation, so that it is important to use spent liquor obtained from tannin free wood sample to prepare a pure HLS preparation. Methoxyl content of these BaLS fractions was very little as compared to that of BaLS from the acid sulfite spent liquor reported already by other workers. The methoxyl method for the quantitative determination of HLS seemed to be carried out with a little disturbing by HTS, because HTS contained little methoxyl group. The colloid titration method established by Senju R. et al gave an exact result for determination of the higher molecular fractions, however, for the lower molecular fractions, it gave too small values. HTS consumed glycolchitosan as well as HLS did, so that it was clear that HTS disturbs the colloid titration method. The ultraviolet absorption method and the β -naphthylamine method seemed to be unsuitable for the quantitative determination of HLS in the neutral sulfite spent liquor.

1. 緒 言

セミケミカルパルプ工業は、10数年前からアメリカで急速に発展し、わが国でも昭和29年頃をはじめ工業的に実施されたが、その後著しい発達をとげつつある。セミケミカルパルプに関する研究は、外国では工業化に先だち古くから行われてきたが、わが国では昭和24年頃からであると思う。その後、数多くの研究が発表されているが、その廃液に関する研究については、薬品回収に関連するものくらいで、廃液成分、

とくにリグニンの性状に関する研究はほとんどなく、この廃液の系統的分析方法もまだ確立されていない状態である。それ故、当研究室ではセミケミカルパルプの廃液、特にそのリグニンの性状について基礎的研究を開始したのである。

セミケミカルパルプ法では、蒸解の段階で種々の方法が実施されているが、普通は中性亜硫酸法によって蒸解するから、本研究は、中性亜硫酸法による木材蒸解廃液に関する研究と限定する。従来中性亜硫酸法パルプ(NSP)廃液中のリグニンは酸性亜硫酸法パルプ(SP)廃液中のリグニンとほぼ同様な性状をもつものと想像するのみで、詳細な研究がなく、定量法につい

* 原稿受付 37. 7. 2

** 香川大学農学部・農芸化学科林産化学研究室

ても、SP 廃液に対する方法をそのまま適用している。しかしながら、NSP 廃液リグニンが SP 廃液リグニンと同じ性状であるという実験の根拠はなく、また後者に対する定量法がそのまま適用できるという保証もない。また NSP の原木には主に広葉樹が用いられ、タンニン含量が比較的高い多種類の雑木が混用されている。タンニンは熱水に易溶性であるから、蒸解の初期においてもほとんど全量が溶出するが、リグニンは SP 蒸解の場合にくらべ溶出量が少い。従って NSP 廃液では、その中に溶存するリグニンに対するタンニンの量比が、SP 廃液に比し著しく大きいから、そのリグニンの単離、性状、定量法などについて考えると、リグニンと類似性の多いタンニンが混在していることは無視できないことである。

本報では、予め十分熱水抽出してタンニンを除去した材を NSP 蒸解して得た廃液からリグニンスルホン酸 (HLS) を分離し、その性状の一部をしらべ、また SP 廃液 HLS 定量法を適用できるか否かにつき検討した。一方タンニン液を NSP 蒸煮した液からタンニンスルホン酸 (HTS) を分離し、その性状を HLS の性状と比較し、HLS の分離、及び定量に際して、混在する HTS がどのような挙動を示し、どのように影響するかについて研究した。実験とその結果の概略を報告する。

2. 廃液の調製

実験の結果を明瞭にするため、タンニン含有量が多い樹種としてクリ材を選んだ。材の熱水抽出物、タンニン含有量などの分析値は Table 1. に示す。材を機

械鉋で削り厚さ 0.5mm くらいの鉋削とし、これを熱水で 24hrs. 抽出を 3 回行った後風乾した。抽出残渣 (鉋削) を 600 g を Table 1 に示す条件で蒸解して廃液 (NSP-L 液) を 2.26l 得た。一方第 1 回目の熱水抽出液 (タンニン液) を濾液とし、その 3.5l に Na_2SO_3 90 g と Na_2CO_3 24 g を溶解し、170°C で 3hrs. 加熱して粗タンニンスルホン酸液 (NSP-T 液) を得た。

3. HLS と HTS との分離

HLS の分離法には種々の方法があるが、本研究では、SP 廃液リグニン分離法として館等^{1,2)}により考案されたジシクロヘキシルアミン法に準じた。NSP-L 液 2l を 500cc まで減圧濃縮し、これにジシクロヘキシルアミンをやや過剰量及びブタノールを適量加えて、混合系の pH が 3 になるまで H_2SO_4 を加え、十分振盪し、ブタノール層を Fig. 1 に示す順序で操作して BaLS 液 500cc を得た。つぎにこの液 250cc をとり、Fig. 2 に示す如くエタノールによる分別沈澱法で、6 区分に分別した。各区分はさらに水に溶解し、アルコールで再沈澱して精製した。各区分の収量は Table 2 に示す通りである。L-1, L-2 は黒褐色、L-3, L-4 は黄褐色、L-5 は淡黄褐色、L-6 は淡黄灰色であった。つぎに NSP-T 液 3.5 l を減圧濃縮して 500cc とし、Fig. 1 に示す如く、BaLS 分離法と同じ方法で操作して、BaTS 液 1000cc を得た。BaTS 液は減圧濃縮する不溶化現象を起す点で BaLS 液と著しく異なったので、最後の段階での減圧濃縮を行わなかった。この BaTS 液 200cc を Fig. 2 に示す如く、エタノールによる分別沈澱法で 4 区分に分別した。

Table 1 Sample wood and cooking condition

- ① Wood of *castanea crenata* S. et Z.
Hot water exts. 5.27%
Tannin 4.06%
Non-tannin 1.06%
Lignin 20.63%
- ② Cooking condition

① Wood shavings.....600 g (extd. with hot water) Cooking liquor.....3 l Na_2SO_390 g Na_2CO_324 g Cooking temp.....170°C Cooking time.....3 hrs (at 170°C) Pulp yield.....372 g Spent liquor2.26 l	① Crude tannin soln.3.5 l (1.4kg wood shavings extd. with hot water) Na_2SO_390 g Na_2CO_324 g Cooking temp.....170°C Cooking time.....3hrs. Spent liquor3.5 l
---	---

Fig. 1 Isolation of ligninsulfonates and tanninsulfonates

T-1, T-2は黄褐色, T-3は淡黄褐色, T-4は淡黄色であった。各区分の収量はTable 2に示す通りである。BaTSはBaLSより、むしろ低いアルコール濃度でも、沈澱しやすいくらいであった。従って、研究用のBaLS試料を調製する場合、従来の如く、予め熱水抽出せずにタンニンを含むままの木材を試料として蒸解して得た廃液、あるいは工場廃液をそのまま試料としたのでは、BaLSのどの区分にもBaTSが混入してくることは間違いない。ことにNSP廃液よりBaLS試料を調製する場合この点に特に注意すべきである。例えば、リグニン20%, タンニン5%を含む木材をNSP蒸解してリグニン含量10%のパルプを60

%の収率で製造した場合を想定して計算すると、廃液中のHLS:HTSの比は約3:1となる。すなわちHLS試料中にその約1/3量のHTSが混入してくるおそれがあるわけである。従って研究用BaLSを調製するには、試料木材を予め熱水抽出してタンニンを除去しておくべきである。

上記の如くして分離精製したBaLS及びBaTSの各区分につき、それらの1/3量くらいを蒸発皿に入れ湯煎上に乾固してメトキシル定量用試料として用い、残り約2/3量は水に溶解して減圧下にエタノールを蒸発除去し、水で稀釈してカチオン交換樹脂Amberlite IR-120を通して脱灰し、HLS及びHTSの試料を得た。

Fig. 2 Fraction of BaLS and BaTS

Table 2 Results of fractionation and methoxyl content and absorbency index of fractions

Fraction	Weight of BaLS or BaTS		CH ₃ O of BaLS or BaTS %	Absorbency index (at 280 mμ) of HLS or HTS
	g	% (wr)		
L-1	1.79	8.61	4.34	20.8
L-2	3.87	18.62	3.62	19.2
L-3	4.51	21.70	4.37	15.6
L-4	2.90	13.96	5.68	14.4
L-5	2.77	13.33	6.81	12.8
L-6	4.94	23.77	6.11	12.6
T-1	1.30	30.88	0.00	24.8
T-2	0.81	19.24	0.65	21.6
T-3	0.68	16.15	0.89	13.6
T-4	1.42	33.73	1.65	10.4

4. メトキシル量

試料として上記 BaLS, BaTS の乾燥したものを用いた。定量法はピリジン法によった³⁾。分析結果は Table 2 に示す通りで、BaLS では 3.62~6.81%で、これらの値は従来諸家によって SP 廃液から分離された BaLS のメトキシル基量に比べ著しく低い。含硫黄モデル物質を用い定量法を再三検討したが、定量値は信頼できた。ジシクロヘキシルアミン法で分離した BaLS にヘミセルローズが混入していないことは館等も強調している³⁾が、なお念のため BaLS 試料を 72%

H₂SO₄で加水分解して糖が検出できないことを確めた。従って NSP 廃液中のリグニンは SP 廃液中のリグニンより著しくメトキシル基が少なく、この点は特に注目すべきと言える。Table 2 に示す如く、高分子区分より低分子区分の方が一般にメトキシル基が多い。つぎに、BaTS ではメトキシル量は 0.00~1.65% できわめて少ない。

廃液リグニンの定量法の一つとして従来メトキシル定量法があげられているが、NSP 廃液にこの方法を適用する場合、BaTS のメトキシルは僅少であるからタンニンが混在していても、これが HLS の定量値に

及ぼす影響は少い。また HLS の低分子区分でも高分子区分以上にメトキシルを含むため、全区分にわたり定量が可能である。この二つの点から考えると、メトキシル法は NSP 廃液中の HLS の定量法として比較的好適といえる。しかし分別区分により、メトキシル基量に差異があること、リグニン中のメトキシル量が少ない(蒸解時の脱メトキシルが起るのか?)などの点からすると係数の定め方など問題があり、絶対的に正確な値が得られるとは言い難い。

5. 紫外線吸収

BaLS 及び BaTS をカチオン交換樹脂で脱灰して得た HLS 及び HTS を、島津製光電分光光度計を用い紫外線吸収を測定した結果は、Fig. 3 及び Fig. 4 に示す通りである。HLS では、 $280\text{m}\mu$ 付近に吸収の max., $260\text{m}\mu$ 付近に min. が現われるが、L-1, L-2 などでは max. の山と min. の谷が不明瞭で、 $280\text{m}\mu$ 付近で、いわゆるショルダーをなすに過ぎぬ。L-3 より L-6 に向うにしたがい、max. と min. による波形が明瞭となっている。これは L-1 から L-6 に向うにしたがい次第に分子が小さくなることを示す。 $280\text{m}\mu$ における吸光率を算出すると Table 2 に示す通りである。京極⁴⁾等は SP 廃液 HLS につき吸光率は区分によって順に異なることを認めているが、本報でも、

Fig. 3 Ultraviolet absorption spectra of lignin sulfonic acid from NSP-L spent liquor

区分により大差があった。すなわち L-1 より L-6 に向うにしたがい吸光率が小さく、次第に分子量が低下していることを示している。Hedlund ら⁵⁾は HLS の吸光比(吸収の max. と min. との吸光度の比)が区分によって差がなくおよそ一定していると称しているが、本報の結果では Fig. 3 をみれば判る如く、京極等⁶⁾の称える以上に区分によって差異が著しかった L-1, L-2 など、吸収曲線の波がほとんど失われているのは再重合など 2 次的変化によるものと思われ、NSP 蒸解の一つの特徴を暗示する。

クリタンニンの如く、加水分解型タンニンの紫外線吸収曲線は極値を観察され難いといわれる⁷⁾が、NSP 蒸煮前の熱水抽出物(粗タンニン液)の紫外線吸収は Fig. 4 に図示する通り、極値が認められ難い。また HTS の場合も T-1, T-2, T-3 など粗タンニン液

Fig. 4 Ultraviolet absorption spectra of tannin sulfonic acid from NSP-T spent liquor

とはほぼ同じく極値が不明瞭であるが、T-4では $280\text{m}\mu$ に吸収の max., $260\text{m}\mu$ 付近に min. が認められ、この区分では HLS と類似の吸収曲線を示した。HTS の吸光率も T-1 から T-4 まで順に減少していた。

SP 廃液リグニンの定量に紫外線吸収法が発表されている⁸⁾。NSP 廃液リグニンの場合、区分により吸光率並びに吸光比に差異が著しく、極めて粗な値しか期待できぬ。またクリの如き加水分解型タンニンでも T-4 に認められる如く HLS と類似の吸収曲線を与え、アカマツ、ワットルその他総合形タンニンを含む材を

蒸解した場合は、これらのタンニンのは 260m μ の吸収 min. と 280m μ の吸収 max. がリグニン以上に著しいから、リグニンの定量値にタンニンが入ってくる危険が大きい。これらを総合して考慮すると NSP 廃液中の HLS の定量法として紫外線吸収法はそのままでは適用され難い。

6. β -ナフチルアミン法

SP 廃液中の HLS の定量法として β -ナフチルアミン法⁹⁾が古くから採用されている。NSP 廃液中の HLS に本法が適用できるか否かを検討した。予め重量法で濃度を測定しておいた各区分の HLS 及び HTS の水溶液を一定量採り、Paltanskie 法⁹⁾に従って操作を進め、生成した沈澱の重量に同氏によって定められた係数を乗じて定量値を算出した。HTS の場合別に係数を定めるのが順当であるが、ここでは一応 HLS と同じ係数を用いて算出した値をとった。試料として採った HLS 及び HTS の量 (濃度と使用容量から算出) に対する HLS 及び HTS の度量値の割合、すなわち沈澱率 x_r を Table 3 に示す。HLS の場合、L-1 でさえ沈澱率は $\frac{1}{2}$ くらいであり、低分子区分に向うにしたがい、定量値はさらに低くなり、L-5, L-6 などでは β -ナフチルアミンで沈澱しない状態であった。Table 2 の区分量比は BaLS に対するものであるが、近似的に HLS の区分の量比をあらわすと見做し、これらの値 w_r と、Table 3 の沈澱率 x_r とを基にして、HLS 全区分の沈澱率を計算すると $\frac{1}{100} \sum w_r \cdot x_r = 20.3$ となる。すなわち β -ナフチルアミン法では

HLS の約 20% しか定量されぬ。この沈澱率は SP 廃液について検討した岡部の報告¹⁰⁾の沈澱率に比べ著しく低い。本法による定量操作においても、HTS は HLS と同様一部分が β -ナフチルアミンで沈澱を生ずるから、これが誤差の大きい要素となる。これらを考え合せると、NSP 廃液中のリグニンを β -ナフチルアミン法で定量することは無理である。

7. コロイド滴定法

SP 廃液中のリグニン並びに木材リグニンの定量法に千手等^{11,12)}が提唱したコロイド滴定法がある。NSP 廃液に本法が、どの程度の正確度で適用しうるかを検討した。本法には廃液リグニンによるグリコールキトザン (G. Ch) 消費量を、pH 2~4 でポリビニル硫酸カリ (PVSK) 液で逆滴定して、リグニンの $-\text{SO}_3\text{H}$ のみを測定する方法¹¹⁾と、メチルグリコールキトザン (M. G. Ch) 消費量を pH 9~11 で PVSK 液により逆滴定し、リグニンの全解離基を測定する方法¹²⁾とがある。そこで NSP-L 液と NSP-Ti 液につき、この両法を試験した。M. G. Ch 法では HLS のみならず HTS も M. G. Ch を消費し、しかも僅かの pH 変化により滴定値が大きく変動して再現性が乏しかった。G. Ch 法でも HTS の影響は免れないが、滴定直後の pH が 3 付近になる如く調整して操作すると、比較的安定な再現性を期待できた。それでも Fig. 5 に示す通り、pH により滴定数がかかなり大きく変動する。以下 G. Ch 法につき pH 3 で検討した。pH は日立堀場 pH メーターで測定した。

Table 3 Results of quant. analysis of HLS and HTS by the β -naphthylamine method or the colloid titration method

Fraction of HLS or HTS	β -Naphthylamine method	Colloid titration method	
	Ratio of quant. amt. to sample amt. % (x_r)	Equivalent weight of HLS or HTS	Ratio of quant. amt. to sample amt. % (y_r)
L - 1	49.4	382	101
L - 2	46.1	375	99
L - 3	33.1	378	93
L - 4	23.7	370	65
L - 5		365	33
L - 6		—	(14)
L - 1	(39.2)	213	100
L - 2	(34.6)	210	98
L - 3	(26.0)	205	71
L - 4		—	(15)

Fig. 5 Amount of G. Ch consumed with NaLS and NaTS under various pH

精製した各区分の HLS 及び HTS 水溶液を濃度が 2% になるまで水で稀釈して原液とした。この 1 cc を試料にとり、これに $\frac{1}{200}$ NG. Ch の所定量を加え、予め 10% 酢酸を適量加えて滴定終点における pH が 3 になるようにした後、 $\frac{1}{400}$ NPVSK で逆滴定して、HLS と HTS の当量分子量と定量値を併せて測定した。定量値が試料重量に対する重量比すなわち沈澱率を算出すると Table 3 に示す通りであった。HLS の当量分子量は 370 くらいであったが区分により幾分差があり、低分子区分に向うにしたがい、その値が小さくなる傾向が認められた。定量値は L-1, L-2, L-3 では比較的正確であったが、L-4 では沈澱率が 65%、L-5 では僅か 33% で、L-6 に至っては HLS と G. Ch との結合があるく、ほとんど沈澱を認めることができず、滴定の結果、当量分子量を測定することも困難であった。そこで、L-1 の当量分子量 382 を適用して、G. Ch の消費容量から L-6 の定量値を算出すると、試料量に対し僅か 14% であった。すなわち当法では高分子区分では極めて正確に定量でき、また操作も簡便であるという長所を有するが、低分子区分では極めて過小値しか得られないことが判った。

Table 3 の y_r と Table 2 の w_r とから HLS の全区分の沈澱率を計算すると、 $\frac{1}{100} \sum w_r \cdot y_r = 64.1$ となるから、コロイド滴定法では NSP 廃液中の全リグニンの約 64% くらいしか定量されず、 β -ナフチルアミン法よりは余程実際の値に近いとはいえ、やはり低分子区分が定量されぬため過小値しか与えられぬ。低分子量区分も含めた全リグニン量を求めるには測定値に約 1.6 弱の係数を乗する必要がある。

HTS を G. Ch と PVSK で HLS と同じ操作で滴定すると Table 3 の下欄に示す結果が得られた。当量分子量は 210 くらいで T-1 と T-2 ではほとんど正確に定量され、T-3 でも 71% が定量された。すなわちコロイド滴定法で NSP 廃液中のリグニンを定量するとき、HLS の低分子区分が定量され難いこと、

Table 4 Equivalent weight of lignin and tannin in sulfite spent liquor for the colloid titration method

	Neutral sulfite	Acid sulfite
Pine lignin	344	348
Beech lignin	378	403
Chestnut lignin	378	—
Chestnut tannin	211	—

HTS が定量値に入ってくることの 2 つの誤差要素がある。

なお熱水抽出してタンニンを除いたアカマツ、ブナ、クリ材を NSP 蒸解及び SP 蒸解したときの廃液中のリグニン及びクリタンニンの NSP 蒸解物の当量分子量を測定し比較すると Table 4 に示す通りで、SP 廃液リグニンより NSP 廃液リグニンの当量分子量がやや小さく、アカマツの当量よりブナ及びクリの当量がやや大きかった。

8. 摘 要

1. クリ材を熱水抽出してタンニンを除いた材とタンニン液とを NSP 蒸煮し、これらの廃液からジシクロヘキシルアミン法で BaLS と BaTS を分離し、それぞれ分別沈澱法でいくつかの区分に分別した。さらにイオン交換樹脂で脱灰し HLS と HTS の試料を調製した。

2. HTS は試料分離の全過程において HLS とほぼ同じ挙動を示した。

3. BaLS のメトキシ量は 3.62~6.81% で、SP 廃液よりの BaLS より著しく少い。BaTS のメトキシ量は 0.00~1.65% であった。

4. HLS の紫外線吸収は 280 m μ に max., 260 m μ に min. があるが、吸光率、吸収比の値は区分により順に著しく異っていた。HTS でも低分子区分では HLS と似た吸収曲線を示した。

5. β -ナフチルアミンによる HLS の沈澱率は高分子区分でも 50% くらいで、低分子区分に向うにしたがい更に低下した。HTS でも β -ナフチルアミンにより沈澱を生ずるが沈澱率は HLS より低い。

6. コロイド滴定法により, HLS の高分子区分は G. Ch と定量的に結合し比較的正確に定量できるが, 低分子区分では沈澱率悪く正確には定量できない。HTS も HLS と同程度に G. Ch を消費した。

7. 以上諸性質から考え, 純 HLS 試料を調整するには, タンニンを除いた材の NSP 廃液を用うべきであり, NSP 廃液中のリグニンは SP 廃液中のリグニンとかなり性状が異なるものである。NSP 廃液リグニンを定量するには HTS が多く混在する場合はメトキシル基法によると HTS の影響が少くすむ。HTS が少ない場合は, コロイド滴定法が適用されるが, この場合低分子区分は過小値しか得られないのでかなり大きい補正値を考慮しなければならぬ。 β -ナフチルアミン法と紫外線吸収法は NSP 廃液リグニンの定量法として適用し難い。

× × ×

本研究に要した経費は, 大阪大学八浜義和教授を代表者とする, 「リグニンならびにその応用に関する」総合研究に対し, 交付された文部省科学研究費の一部によって支払われた。またジシクロヘキシルアミンは, 酸水素油脂工業株式会社武井典夫氏より贈られたものである。記して感謝致します。なお本報の内容は, 昭和36年11月19日第6回リグニン化学討論会(大阪府農林会館)で講演発表した。

文 献

- 1) 館 勇, 林 眺, 小島義一, 東辻 健: 本誌, 14, 7, 459~462 (1960).
- 2) 館 勇, 中井章能, 大槻鎮雄, 小島義一: 本誌, 14, 9, 586~92 (1960).
- 3) 右田伸彦: パルプ及製紙工業実験法, 153~155 (1950).
- 4) 京極与寿郎, 中島浩二, 八浜義和: 工化, 61, 9, 1087~1089 (1958).
- 5) A.I. Hedlund, K. Wilson: Svensk Papperstid., 60, 582~583 (1957).
- 6) 京極与寿郎, 位田博敏, 八浜義和: 工化, 64, 5, 922~925 (1961).
- 7) 岡村 浩: 日林誌, 43, 1, 34~39 (1961).
- 8) R. F. Patterson, J. L. Keays, J. S. Hart, R. K. Strapp, P. Luner: Pulp & Paper Mag. Canada 52, 12, 105~11 (1951).
- 9) 右田伸彦: パルプ及製紙工業実験法, 273 (1950).
- 10) 岡部次郎: 山陽ニュース 13, 12, 17~28 (1961).
- 11) 千手諒一, 坂田 功, 西田屹二: 本誌, 7, 3, 116~170 (1953).
- 12) 千手諒一, 清水基弘, 西田屹二: 本誌 7, 3, 170~174 (1953).

3 月 号 目 次 予 告

海外パルプ事情.....	田 部 芳 雄
青写真用原紙の抄造上の狙い.....	檜 垣 光 憲
タバコ残桿のパルプ製造に関する研究(第3報).....	木村良次・寺谷文之
合成繊維の利用化に関する研究(第5報).....	前松陸郎・井原庫逸・谷 静男
古代和紙の研究(第1報).....	加 藤 晴 治
受電と並列運転を行なう自家用汽力発電所の電力継電方式について.....	新 保 純 正
(その他数件追加)	