パルプ層の透水性に影響を及ぼす ヘミセルロースの効果*

大久保克美**, 石川 久雄**, 沖 妙**

The Effect of Hemicellulose on Water Permeability Passing through Bleached Wood pulp Bed

Katsumi Okubo, Hisao Ishikawa and Tae Oki

A study on the water permeability of bleached wood pulp and hemicellulose-adsorbed filter paper pulp beds was carried out.

The characteristic flow of water passing through the beds of holocellulose pulp and bleached kraft pulp, prepared from daglassfir or eucalyptus chip, was observed. The volume of hemicellulose-rich holocellulose pulp bed during permeability test was smaller than that of hemicellulose-poor bleached kraft pulp bed, whereas the water retention value of the former was larger than that of the latter.

Hemicellulose was isolated from holocellulose with 5% KOH solution and 10% KOH·3% sodium borate mixture. The permeability of a dilute hemicellulose solution passing through filter paper pulp bed was proved to be un-explainable with Darcy's law.

The changes in viscosity, transmittance or specific rotation of 1% hemicellulose solution and in absorption of hemicellulose-acridine orange system in the range of 2°C to 90°C were sigmoidal, and were remarkable. The results indicate that the helix-random coil transition of hemicellulose molecule in water occurs by heating treatment.

When the change of the permeability of hemicellulose solution passing through filter paper pulp bed by heating was compared with that of the conformation of hemicellulose, it is assumed that the water permeability of wood pulp bed increases remarkably with the transition of ordered structure of hemicellulose in the pulp to random coil one.

1. 緒 言

ユーカリのホロセルロースパルプ (HP), KP 及び SP の晒パルプ層の透水性が、ヘミセルロース含量、カルボキシル基の量とその基の解離によって大きな影響を受けることを、前報¹⁾で報告した。また、漂白法の違いによっても晒パルプ層の透水性が変化し、同じ粘度を示す晒パルプでは、ヘミセルロースの低分子区分が多いものほど、パルプ層における水の流動が拘束された。更に、加熱によって、ヘミセルロースのコン

ホメーションが変化すると、パルプ繊維毛細管壁での水の流動がよくなり、パルプ層の透水性が向上することを考察させる結果が得られた¹⁾²⁾。

前報¹⁾に引き続いて、ヘミセルロースの含量及び性状が、晒パルプ層の透水性に及ぼす効果を一層明確にするために、ダグラスファーとユーカリのチップ、又は高収率パルプから作られたホロセルロースパルプ (HP) と同じチップから得た KP を、過酢酸気相漂白 (PA 漂白)、又は塩素系試薬による多段漂白を行ない、晒パルプのヘミセルロース含量とパルプ層の透水

* 本報の研究成果は第 27 回日本木材学会大会で発表した (昭和 52 年 4 月, 京都)。

本報をパルプ漂白に関する研究 第 7 報とする。

** 愛媛大学 農学部, Faculty of Agriculture, Ehime University, Matsuyama.

性及び保水性との関係を調べた。また、上記の HP から得たヘミセルロースを汙紙パルプに吸着させ、ヘミセルロースの種類とコンホメーションの変化が、パルプ層の透水性及び保水性に及ぼす影響を明らかにした。以下実験結果について報告する。

2. 実験の部

2.1 供試パルプ

ダクラスファー (N) 又はユーカリ (L) のチップから、Wise 法で反応温度 (50°C と室温) をかえて NHP と LHP を調製し、ピーターで解繊、水洗した後、アセトンで脱水し、風乾した。高収率パルプ、NGP と LCGP から同じ方法で調製した HP、又は KP を、チップから得た HP と共に、既に報告した方法³⁾⁴⁾で PA 漂白、又は薬品の添加量をかえて 5 段漂白し、粘度を異にする晒パルプ (白色度 80 以上、パルプ粘度をもって晒度を示した) を得た。同時に、解繊、アセトンで脱水し、風乾した東洋汙紙パルプも供試パルプとして使用した。

2.2 ヘミセルロースの調製

2.1 で述べた方法で調製した HP を、窒素気流中で室温で 6 時間、5% KOH 溶液で 2 回繰返し抽出した。次いで、抽出残査 HP を 10% KOH と 3% 硼酸ナトリウムを含む混液で同じく繰返し抽出した。それぞれのアルカリ抽出液は HCl 酸性とし、過剰のアルコールを加えて粗製のヘミセルロースを分離し、温水に溶解し、アルコールを加えて分別沈澱させる方法を数回反復して精製したアルコールについて、エーテルで洗浄し、風乾したヘミセルロースの一部分は、Sephadex G 50 カラムで水を使って分画して高分子区分と低分子区分に分けた¹⁾。精製ヘミセルロースは、既に述べた方法¹⁾²⁾⁵⁾で重合度、カルボキシル基量と糖の組成を調べた。比較試験のために、粗製のコンニャクグルコマンナンを熱水に溶かし、アルコールで分別して得た精製グルコマンナンも実験に用いた。

2.3 ヘミセルロース溶液の物性

1% ヘミセルロース溶液の粘度、旋光度及び濁度の温度変化と、1% ヘミセルロース溶液にアクリルオレンジ (AO) (糖残基当りの AO の添加量、1/10, AO 濃度、 2×10^{-5} M) を加え、この溶液の吸収の温度変化を調べた²⁾⁶⁾。

2.4 晒パルプ層の透水性

2.1 で述べた方法で調製した HP 又は KP 5g を水 1l 中で解繊し、pH 7.0 に調節した。そのうちの 250 ml (1.25g のパルプを含む) を、先報²⁾⁷⁾で述べた透水試験装置にとり、20°C で一定の流速で、パルプ層

にかかる圧力を一定に保ちながら、10 時間透水した。そのときのパルプ層の沈降容積の多少で、透水性の良否を判断した¹⁾²⁾。また、汙紙パルプ 4g を、濃度を異にする希はくヘミセルロース溶液 1l 中で均一に分散し、250 ml (1g のパルプを含む) を同じ試験装置にとり、一定量のヘミセルロース溶液をリサイクルしながら透水試験した。

2.5 晒パルプの保水性

各種パルプ 0.5g を水、又はヘミセルロース溶液 30 ml に加えてよく解繊し、吉崎の方法⁸⁾で過剰の溶液を除いて秤量し、パルプに吸収された溶液の量を求めた。一試料について 5 点を取り、同時に測定して得た値の平均値をもって保水量の多少を判断した。

3. 結果及び考察

3.1 ヘミセルロース含量と晒パルプ層の透水性及び保水性との関係

流速をかえ、パルプ層にかかる圧力を一定に保ちながら、10 時間透水したときの各種晒パルプ (1.25g) の沈降容積を測定した結果、パルプ層の容積は、漂白法の違いよりはパルプの種類によって著しく変化した (表 1)。BLP と BNP に分けて測定値を比較検討すると、ヘミセルロース含量が多い HHP 層の容積は、KP のそれよりは著しく少なかった。それに反して、パルプ 1g 当りの水の保水量は、HP の方が多かった。晒パルプのヘミセルロース含量とパルプ層の容積又は保水量との関係から、ヘミセルロースはパルプ繊維の分散と膨潤を促し、繊維間の空隙を減少するために、パルプ層における水の流動が拘束されて透水性が低下することが考えられる¹⁾。

3.2 ヘミセルロースが汙紙パルプ層の透水性及び保水性に与える影響

高収率パルプから調製した HP、又は KP を 5% KOH で抽出し、得られるヘミセルロースの希はく溶液 (500 ml) を、一定の流速で 10 時間リサイクルしながら透過したときの汙紙パルプ (1g) 層の容積変化を図 1 に示す。水を透過させたときの汙紙パルプ層の容積は、流速が増すほど減少した。流速とパルプ層の容積の間には、ほぼ一定した直線的な関係が認められ、パルプ層中における水の流動は、Darcy の法則⁹⁾に示されるように、繊維間の空隙率の多少で左右されることがわかった。それに反して、汙紙パルプ層をヘミセルロース溶液が流動した場合は、流速とパルプ層の容積の間には相関関係はなく、ヘミセルロース溶液の濃度を増すと、汙紙パルプ層の容積は、水を使った場合よりは著しく減少した。また、パルプ層の容積は、ヘミ

Table 1 Relationship between hemicellulose content and physical properties of wood pulp

	NGP holo- cellulose pulp	LCGP holo- cellulose pulp	L K P		N K P	
			MS (2.6 cp)*	PA (2.7 cp)*	MS (6.4 cp)*	PA (6.5 cp)*
Hemicellulose (%)	6.64	18.1	12.1	13.5	4.80	5.20
Volume of pulp bed (ml)						
120 ml/hr**	57.0	31.5	68.0	56.5	126.0	123.0
220 ml/hr**	18.0	25.0	47.0	44.5	76.0	73.0
Water retention value (g/pulp, 0.5 g)						
Before heating	2.331	1.975	1.639	1.550	1.551	1.531
After heating	2.307	1.980	1.685	1.547	1.520	1.511

Conditions : Permeated water through pulp bed (pulp, 1.25 g) for 10 hr at 20°C.

MS : Multistage bleaching.

PA : Peracetic acid bleaching in vapor phase.

* : Viscosity of 0.5% pulp copper ethylene diamine solution.

** : Permeation velocity.

セルロースの違いによっても差が認められた。LCGP 及び LKP から得たヘミセルロースの溶液を使った場合の沱紙パルプ層の容積は、NGP 又は NKP から得たヘミセルロースの溶液を透過したときよりは少なかった。中性多糖であるコンニャクグルコマンナン (DP 6000) 溶液を透過した場合は、同じ濃度のヘミセルロース溶液を用いたときよりは、沱紙パルプの沈降容積は大きかった。

4% KOH 溶液で抽出されるヘミセルロースの溶液 (400 ml) を、流速 120 ml/hr で 10 時間リサイクルしながら透過すると、沱紙パルプ層 (パルプ 1g) の容積は、ヘミセルロースの濃度の増加と共に次第に減少した (図 2)。しかし、0.13% 以上のヘミセルロース溶液を使った場合では、パルプ層の沈降容積に余り変動はなく、ほぼ一定に達した。0.13% NGP ヘミセルロース溶液を透過したときの沱紙パルプ層の容積は 26.0 ml、同じ濃度の LCGP ヘミセルロース溶液を透過した場合は 20.7 ml であった。このときの沱紙パルプ 1.0 g 当りのヘミセルロースの吸着量は、ヘミセルロースの種類によって差があり、NGP ヘミセルロースでは 7.7 mg、LCGP ヘミセルロースでは 32.7 mg であった。NGP ヘミセルロースの DP は 65、カルボキシル基含量は糖残基当り 0.15、LCGP ヘミセルロースの DP は 170、カルボキシル基含量は糖残基当り 0.088 であった。前者が主に arabino-4-O-methyl glucuronoxylan と galactoglucomannan の混合物であるのに反し、後者のヘミセルロースは 4-O-

Conditions : Permeated hemicellulose solutions through pulp bed (pulp, 1g) for 10 hr at 20°C

- I : Control
- II : 0.033% NGP hemicellulose sol.
- III : 0.033% LCGP hemicellulose sol.
- IV : 0.1% NGP hemicellulose sol.
- V : 0.1% LCGP hemicellulose sol.
- VI : 0.1% Kojak glucomannan sol.
- VII : 0.1% NKP hemicellulose sol.
- VIII : 0.1% LKP hemicellulose sol.

Fig. 1 Relationship between volume of filter paper pulp bed and permeation velocity

methyl glucuronoxylan からなること¹⁰⁾から考えると、ヘミセルロースの組成、カルボキシル基量及び重合度の違いが、パルプ繊維に対するヘミセルロースの吸着量とパルプ層の透水性に差を生じさせることがいえよ

Conditions: Permeated hemicellulose solutions through pulp bed (pulp, 1g) for 10 hr at 20°C.

Permeation velocity: 120 ml/hr.

A: Hemicellulose isolated from NGP holocellulose with 5% KOH sol.

B: Hemicellulose isolated from LCGP holocellulose with 5% KOH sol.

C: Amount of hemicellulose adsorbed on pulp.

Fig. 2 Relationship between volume of filter paper pulp bed and concentration of hemicellulose

う。ヘミセルロース溶液中で沱紙パルプを膨潤したときの保水量は、ヘミセルロースの濃度が増すほど増加するが、同じ濃度の NGP ヘミセルロースと LCGP ヘミセルロースの溶液を使ったときのパルプの保水量の増加は、後者のヘミセルロースを使ったときの方がやや多かった。(表 2)。

ヘミセルロース溶液 (0.06%) 500 ml を使って沱紙パルプ層 (パルプ, 1g) の透水試験を行なったところ、同じ条件下では、ヘミセルロースの高分子区分の方が、

低分子区分よりも沱紙パルプ層の容積をより減少させる効果があった (表 3)。また、NGP の HP から 5% KOH 溶液で抽出されるヘミセルロースの溶液よりは、10% KOH と 3% 硼酸ナトリウムを含む混液で溶出するヘミセルロースの溶液を使って透過した方が、沱紙パルプ層の容積は少なかった。しかし、沱紙パルプ 1.0g に吸着される NGP ヘミセルロースの量は、高分子区分の方が少なかった。この場合でも、パルプ繊維に吸着される LCGP ヘミセルロースの量は、NGP ヘミセルロースが吸着される量よりは著しく多かった。

以上述べた結果から、パルプ層の透水性と保水性に影響を及ぼすヘミセルロースの効果は、ヘミセルロースの組成、重合度及び含量によって異なることが明らかになった。

3.3 HP のヘミセルロース含量とパルプ層の透水性及び保水性との関係

室温でダクラスファーとユーカリのチップから調製した HP を、PA 漂白又は多段漂白し、ヘミセルロース含量が透水時の HP パルプ層 (パルプ, 1.25g) の容積と保水量に与える影響を調べた (図 3, 図 4, 表 4)。HP の種類に関係なく、漂白が進むに従ってヘミセルロース含量は減少し、流速 120 ml/hr で 10 時間透水したときのパルプ層の容積は増加した。それに反し、パルプの保水量は減少した。特に、漂白初期では、パルプ層の容積と保水量の変化が著しかったが、以後、これらの変化は緩慢となった。

50°C で同じチップから調製した HP は、上記の HP と比べると、ヘミセルロース含量は少なく、解繊しやすかった。同じ条件で透水試験を行なった結果、この HP の容積と保水量は、漂白によってヘミセルロース含量を減少させると、著しく変化した (表 4, 図 5)。

晒 HP のヘミセルロース含量とパルプ層の容積及び保水量の変化から、HP 中には、漂白時に溶出されやすく、パルプ層の保水量に大きな影響を与え、透水性を拘束するヘミセルロース (ペクチン質を含む) と、漂白時に比較的溶出し難いヘミセルロースで、パルプ層の透水性及び保水性に寄与の程度が、前者のものと

Table 2 Water retention value* of filter paper pulp

Concentration of hemicellulose (%)	0.0	0.033	0.10	0.70
NGP hemicellulose	1.382 g	1.525 g	1.540 g	1.588 g
LCGP hemicellulose	1.375	1.540	1.557	1.952

Hemicellulose was prepared from holocellulose of high yield pulp with 5% KOH solution.

*: Water retention value per 0.5 g of pulp.

Table 3 Volume of filter paper pulp bed after permeating hemicellulose solution* for 10 hr at 20°C

Permeation velocity (ml/hr)	Control (ml)	NGP hemicellulose				LCGP hemicellulose (A) (ml)
		A (ml)	B (ml)	C (ml)	D (ml)	
120	47.0	42.5	45.0	40.0	33.0	43.0
220	35.5	29.5	31.0	27.0	24.0	28.0

A : Hemicellulose isolated from holocellulose pulp with 5% KOH sol.

B : Lower molecular fraction in A.

C : Higher molecular fraction in A.

D : Hemicellulose isolated from 5% KOH-extracted holocellulose pulp with the mixture of 10% KOH and 3% sodium borate.

* : 0.06% hemicellulose solution (500 ml).

Amounts of NGP hemicellulose adsorbed on filter paper pulp (1 g) were follows ; B, 5.50 mg ; C, 3.81 mg ; D, 2.93 mg ; LCGP hemicellulose, 28.5 mg.

Conditions : Permeated hemicellulose solution through pulp bed (pulp, 1 g) for 10 hr at 20°C.

Conditions : Permeated water through pulp bed (pulp, 1.25g) for 10hr at 20°C.

Permeation velocity : 120 ml/hr.

I : Peracetic acid bleaching in vapor phase.

II : Multistage bleaching.

Fig. 3 Relationship between pulp bed volume and water retention value of eucalyptus holocellulose pulp

Conditions : Permeated water through pulp bed (pulp, 1.25g) for 10hr at 20°C.

Permeation velocity : 120 ml/hr.

I : Peracetic acid bleaching in vapor phase.

II : Multistage bleaching.

Fig. 4 Relationship between bed volume and water retention value of daglass-fir holocellulose pulp

比べると少ないもののが存在することが考察される。

3.4 加熱による沱紙パルプ層の透水性と保水性の変化

各種木材晒パルプが示す透水特性は、加熱処理によって消失する²⁾。このときに起るヘミセルロースのコンホメーションの変化が、パルプ層の透水性に大きな影響を及ぼすことは、先に報告した¹⁾²⁾。HP から 5%

KOH 溶液で抽出されるヘミセルロースの 1% 溶液 400 ml に、沱紙パルプ 1g をけん濁、120 ml/hr の流速で 10 時間透過したときの測定結果を 図 6 に示す。LCGP ヘミセルロース溶液又は NGP ヘミセルロース溶液を透過したときの沱紙パルプの容積は、水で透過したときのパルプ層の容積 48.5 ml より、それぞれ 20 ml、23 ml 減少するのに反し、保水量は 0.28 g、

Table 4 Viscosity of bleached holocellulose***

Bleached holocellulose		Viscosity (cp)				
		1	2	3	4	5
Daglassfir*	Peracetic acid-bleaching in vapor phase (A)	23.10	24.32	21.51	21.33	19.00
	Multistage bleaching (B)	23.10	25.60	26.52	23.51	21.73
Eucalyptus*	A	11.80	10.70	10.25	9.31	8.74
	B	11.80	12.00	12.32	13.80	13.51
Daglassfir**	A	16.30	11.80	7.32	3.39	
	B	16.30	12.33	7.05	3.04	
Eucalyptus**	A	12.00	10.76	5.82	3.90	
	B	12.00	8.95	5.29	3.85	

Number of bleached holocellulose indicates the number in figures 3, 4 and 5.

*: Holocellulose isolated from fine chip at room temperature.

**: Holocellulose isolated from fine chip at 50°C.

***: Viscosity of 0.5% holocellulose copper diethylamine solution at 20°C.

Conditions: Permeated water through pulp bed (pulp, 1.25g) for 10hr at 20°C.

Permeation velocity: 120 ml/hr.

I: Peracetic acid bleaching in vapor phase.

II: Multistage bleaching.

A: Eucalyptus (EU) holocellulose pulp.

B: Daglass-fir (DF) holocellulose pulp.

Fig. 5 Relationship between bed volume and water retention value of holocellulose pulp

0.33 g 増加した。パルプけん濁液を 90°C, 3 時間加熱後, 同じ条件で透水したときのパルプ層の容積と保

水量は 64.0 ml と 1.42 g で, 共に著しく増加した。加熱処理したパルプ層を LCGP ヘミセルロース又は NGP ヘミセルロースの溶液で透過試験したところ, パルプ層の容積は, 前者のヘミセルロース溶液を使ったときは 20 ml, 後者のヘミセルロース溶液の場合では 24 ml 減少した。この減少量は上に述べた値 20 ml, 23 ml とほぼ一致した。しかし, この操作によってパルプの保水量は余り増加しなかった。また, 沄紙パルプ 1g をけん濁したヘミセルロース溶液を 90°C, 3 時間加熱後, 透水試験したところ, 水にけん濁したパルプ溶液を加熱したときよりは, 沄紙パルプ層の容積は, LCGP ヘミセルロース溶液を用いたときは 13 ml, NGP ヘミセルロース溶液の場合は 15 ml 減少した。これらの結果は, 加熱によるヘミセルロースの性状の変化が, パルプ層の透水性と保水性にかなり大きな影響を与えることを示す。

3.5 溶液中におけるヘミセルロースのコンホメーション

3.5.1 ヘミセルロースとアクリルオレンジ (AO) の相互作用

多糖に適当な色素を導入すると, 色素との複合体が形成され, 特異な吸収が現われる。このことを利用して溶液中での多糖のコンホメーションの解析が行なわれている¹³⁾。

AO 溶液は, その濃度を増すと, AO 単量体の吸収 (α band, 492 nm) から二量体の吸収 (β band, 473

nm)へと変化し、更に高濃度では、AOは溶液中で集合体を形成してより低波長側に τ band (450nm)の吸収が認められる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。1%ヘミセルロース溶液に糖残基とAOの比が10:1になるようにAO (2×10^{-5} M)を加え、溶液の吸収の温度変化を調べた(図7, 図8)。ヘミセルロースの種類に関係なく、低温では467 nmと492 nm付近にヘミセルロース・AO系の吸収が認められた。加熱すると、ヘミセルロース・AO複合体が示す吸収(467 nm)の変化よりは、AO単量体に相当する吸収(492 nm)が著しく増加した。 α bandの吸収の温度変化は20~60°Cの温度範囲で著しかった。このことは、低温で形成するヘミセルロースやコンニャクグルコマンナンのらせん構造が、加熱によってランダムコイル構造に転移するために、これらの多糖に配向して作れるAO集合体が崩れてAO単量体に相当する吸収が増加したものと解釈すべきであろう⁽¹³⁾。

3.5.2 加熱によるヘミセルロースのコンホメーションの変化

多糖溶液のORD、粘度と旋光度は、コンホメーションの転移によって著しく変化する^{(2)(6)(14~19)}。

5% KOH 溶液を使って HP から単離した NGP ヘミセルロースと LCGP ヘミセルロースの1%溶液の粘度、濁度、旋光度及びヘミセルロース・AO系の吸収の温度変化を調べた(図9)。ヘミセルロース溶液のこれらの物性は、20~60°Cの温度範囲で著しく変化した。しかし、NGPヘミセルロースの旋光度は20°Cで-20°であり、加熱しても余り著しい変化が認め難かったために、測定しなかった。

以上述べた結果から、パルプ中のヘミセルロースも、他の多糖と同じように、加熱によってらせん構造からランダムコイル構造に変化することが考察される。加熱によるヘミセルロース溶液の物性変化とパルプ層の透水性と保水性の変化から、先報で述べたように、パルプ中のヘミセルロースのコンホメーションの変化が、パルプ層における透水性に関与し、パルプ層の容積と保水量を変える効果があることが考えられる。

4. 結 論

パルプ層の透水性に関する一連の研究として、ダグラスファーとユーカリのHPとKP及び沱紙パルプを使って、パルプ層の透水性と保水性に影響を及ぼすヘミセルロースの効果を調べた結果、次に述べる事が明らかとなった。

1. HPとKPの透水時のパルプ層の容積と保水量は、ヘミセルロース含量によって著しく変化し、ヘミ

Conditions: Permeated 0.1% hemicellulose solution (400 ml) through pulp bed (pulp, 1g) for 10 hr at 20°C.

Permeation velocity: 120 ml/hr.

Fig. 6 Change of bed volume and water retention value of filter paper pulp by adding hemicellulose

セルロース含量の多いHPの方が、KPよりはパルプ層の容積は小さく、保水量は多かった。

2. ヘミセルロースを沱紙パルプに吸着させ、ヘミセルロース溶液の透過試験を行なった結果、ヘミセルロース添加によって沱紙パルプ層の保水量は増し、透水時のパルプ層の容積は減少した。しかし、沱紙パルプ繊維に対するNGPヘミセルロースの吸着量は、LCGPヘミセルロースのその量より著しく少なかった。このような透水性に影響を及ぼすヘミセルロースの特性は、加熱することによって大部分失われた。

3. PA漂白又は多段漂白したHPのヘミセルロース含量と透水時のパルプ層の容積及び保水量との関係を調べた結果、HP中のヘミセルロースには、パルプ層の透水性と保水量に大きな影響を与える易溶性の多糖と比較的その効果が弱い多糖が存在することがわかった。

4. ヘミセルロース溶液の粘度、濁度と旋光度、及びヘミセルロース・AO系の吸収の温度変化から、パルプ中のヘミセルロースのコンホメーションの変化が、パルプ層の透水性に大きな影響を与えることが考察された。

Ratio of konjak glucomannan residue to acridine orange : 10

Fig. 7 Absorption spectra of konjak glucomannan-acridine orange system at various temperature

Ratio of hemicellulose residue to acridine orange : 10

Fig. 8 Absorption spectra of hemicellulose-acridine orange system at various temperature

Concentration of hemicellulose : 1%.

A : Relative viscosity

B : Specific rotation

C : $-\log T$ at 492 nm

D : Transmittance at 320 nm

Fig. 9 Change of physical properties of hemicellulose sol. by heating

以上述べた結果から、ヘミセルロース含量、ヘミセルロースの種類別による性状の違い、コンホメーションの変化がパルプ層の透水性に大きな影響を与えることが明らかになった。

引用文献

- 1) 大久保克美, 石川久雄, 沖 妙 : 紙パ技協誌, **30**, 554 (1976).
- 2) 大久保克美, 石川久雄, 沖 妙 : 紙パ技協誌, **29**, 445 (1975).
- 3) 大久保克美, 石川久雄, 沖 妙 : 紙パ技協誌, **30**, 281 (1976).
- 4) 大久保克美, 石川久雄, 沖 妙 : 紙パ技協誌, **31**, 275 (1977).
- 5) R. Wikstrom : Svensk Papperstidn., **71**, 339 (1968)
- 6) 石川久雄, 大久保克美, 沖 妙 : 木材誌, **21**, 201 (1975)
- 7) 石川久雄, 大久保克美, 沖 妙 : 紙パ技協誌, **28**, 618 (1974).
- 8) 吉崎 修 : 高化, **12**, 414 (1955).
- 9) P.C.Carman : "Flow of gases through porous media", Butterworth, London (1956), p. 1.
- 10) T. E. Timell : Wood Science and Technology, **1**, 45 (1967).
- 11) Y. Sato, M. Hatano and M. Yoneyama : Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 1980 (1973).
- 12) Y. Sato and M. Hatano : ibid, **46**, 3339 (1973).
- 13) 原田篤也, 小泉岳夫編 : 総合多糖類科学, 上巻 (講談社, サイエンスフィク) (1973), p. 367.
- 14) S. G. Whittington : Biopolymers, **10**, 1481, 1617 (1971).
- 15) S. G. Whittington and R. M. Glover : Macromolecules, **4**, 569 (1971).

- 16) D.A. Ress : J. Chem. Soc, B. 217 (1969), 877 (1970).
 17) D.A.Rees : Biochem. J., **126**, 257 (1972).
 18) 平野茂博 : 化学の領域, **28**, 51 (1974).
 19) S.Hirano and S.Ikeda : Biopolymers, **13**, 1357 (1974).

新刊紹介 和漢紙 文献類聚 古代・中世編

編者 関 義城, 発行所 思文閣, 定価 13,000 円 B5 判 356 頁

本書は昭和 48 年 5 月, 関さんが自費出版された「江戸時代編」の姉妹篇である。

引用文献…日本の文献…古事記・日本書紀・万葉集・源氏物語・土佐日記・落窪物語・枕草子・大鏡・増鏡・保元物語・平治物語・平家物語・十六夜日記・徒然草・太平記・法然上人行状絵図・正倉院文書その他合計 257。中国の文献…計 40

茫大な文献から紙に関係ある事項を抜翠されたもので, 多彩な種類の紙が生まれ, どのように使われたかをたどっている。昔は紙は極めて貴重品であり, この紙を公家や武家等が大切に取扱った頃の姿が要領を得た引用文によって明示されている。我々紙の同好の士は勿論, 歴史学・国文学・支那文学研究の人々にもよい参考文献にちがいない。引用文献が極めて正確であるから考古学・歴史学, 並に一般文学に於ても考証には最も好適の資料である。尚表見返しには彩画職人部類(安永 3 年出版, 橘珉江の作)より抜翠せる本邦紙すきの美人図会(説明付), 裏見返しには中国の紙すき図絵(フランス国立図書館所蔵, 18 世紀後期, 画家不明)より抜翠せる中国の紙すき図会が記載されている。

内容の一例

〔日本書紀〕 二十一 推古天皇巻

推古天皇十八年の春三月に, 高麗の王, 僧曇徴, 法定を貢上る。曇徴は五経を知れり。且能く彩色及び紙墨を作り, 并て碾磑造る。蓋し碾磑を造ること, 是の時に始るか。(原文は漢文にて紹介)

この記事が我国で最も古い製紙記録である。

〔義経記〕 四 腰越の申状の事

貴殿(因幡守大江広元)広大の御慈悲を仰ぎ, 便宜を窺ひ, 上聞に達せしめ, 秘計をめぐらし, 過誤なき旨に, 宥ぜられ, 放免に預らは, 積善の余慶家門に及び, 榮華を長く子孫に伝え, よって年来の愁眉を開き, 一期の安寧を得んことを書紙につくさず。

〔太平記〕 巻二 俊基被誅事

俊基豊巻を取り取し, 頸のまはり押し拭ひ其紙を推し開いて辞世の頌を書き給う。