研 究 報 文

たばこ用巻紙の熱分解特性に関する研究（第5報）*

 亜麻パルプ、木材パルプ及び両者を配合した
 手すき巻紙の熱分解生成物中の低沸点成分

日本たばこ産業株式会社 中央研究所 山崎 晃, 前田 和生

Thermal Decomposition of Cigarette Paper. V

Low Boiling Composition in Pyrolysis Products of Flax Pulp, Wood Pulp and Handmade Cigarette Paper Composed of Flax and Wood Pulps

Akira Yamazaki and Kazuo Maeda

Central Research Institute, Japan Tobacco Inc.

Low boiling compounds produced by pyrolysis of flax pulp, wood pulp and handmade cigarette paper composed of flax and wood pulps in helium atmosphere at 650°C were investigated by pyrolysis gas chromatographic analysis. Only a slight differences were observed as to the number of low boiling compounds in pyrolysis products among of flax pulp, wood pulp and handmade cigarette paper. 1,3-Cyclopentadiene (No 27), propyne+allene (No 48), isobutane (No 13), 1,2-butadiene (No 22) and 1-hexene+2-hexene (No 34), which have never been reported as the pyrolysis products of cellulose, were newly identified from the flax pulp pyrolyzates.

Pyrolysis products of levoglucosan (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose), 2-furaldehyde and 5-methyl-2-furaldehyde were also investigated. The numbers and yields of the low boiling compounds in pyrolysis of levoglucosan were similar to those of filter paper, while those of 2-furaldehyde and 5-methyl-2-furaldehyde were significantly different from those of levoglucosan.

In the case of filter paper (α -cellulose ca. 98%), the pyrolysis in helium atmosphere was studied in the range of 450°C–750°C. The optimum temperature of pyrolysis for the maximum numbers and yields of low boiling compounds was between 650°C and 700°C.

Keywords: Thermal decomposition, Pyrolysis products, Low boiling, Flax pulp, Wood pulp, Cigarette paper, Levoglucosan, 2-Furaldehyde, 5-Methyl-2-furaldehyde.

* 本研究の一部を第53回紙パルプ研究発表会（昭和61年6月5、6日、東京）において発表した。

1. 緒 言

本研究の第3報¹⁾および第4報²⁾において、著者らは亜麻パルプ、木材パルプ（針葉樹材、広葉樹材、針葉樹材の混合パルプ）および両者を配合して作成した手すき巻紙、更に各種有機酸塩類を添加した巻紙を熱分解し、それぞれの熱分解揮発性生成物中の中高沸点成分（分析に用いた PEG 20 M で内面処理したキャピラリーガラスカラムで分離検出可能な toluene より後に留出する成分）とそれらがたばこの煙の香嗅味に及ぼす影響について報告した。

セルロースの熱分解生成物のうち、特に低沸点成分（PEG 20 M で内面処理したガラスキャピラリーカラムでは、分離検出の難しい toluene より前に留出する揮発性成分を低沸点成分とした）には、中高沸点成分部に存在する succinaldehyde や formaldehyde 以外の目や鼻に対する刺げき関与成分とされている acrolein や、刺げきと紙焦げ臭の両方に関与するとされる acetone が含まれている³⁾。これらセルロースの熱分解生成物中の低沸点成分については、シガレット燃焼時の温度域である 500°C 以上で検討した既往の報告は少なく、ろ紙を細刻してシガレット状に巻いた試料の煙の低沸点成分を検討した Kusama⁴⁾らの報告のみである。

本試験では第3報で用いたものと同じ試料を用いて、ヘリウム雰囲気、650°C で熱分解した時の揮発性生成物質のうち、低沸点成分および低沸点成分に含まれている acrolein や acetone について香嗅味との関連

を検討した。また低沸点成分の熱分解温度依存性を知る目的で、 α -セルロース含量の高いろ紙を用いて熱分解温度と低沸点生成物の分布との関係について検討した。更に acrolein および acetone の生成源、また本試験の低沸点成分の検討でセルロースの熱分解生成物質として新しく見出した 1,3-cyclopentadiene の生成源を知るために、セルロースの主な熱分解初期生成物質である levoglucosan⁵⁾⁶⁾及びセルロースや糖の熱分解生成物中の主な2次生成物とされるフラン化合物のうち 2-furaldehyde^{7)~9)}及び 5-methyl-2-furaldehyde⁷⁾を熱分解した結果について報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

本研究の第3報で用いた亜麻パルプ、木材パルプおよび両者を配合した手すき巻紙のほか、微細刻（約 0.5 mm×0.5 mm）した東洋沄紙KK製 No 2 ろ紙（ α -セルロース含量 98%）を供試した。Levoglucosan は Word¹⁰⁾の方法により調製して再結晶したもの（ $[\alpha]_D^{25} = -49.2^\circ$ (C=0.499, H₂O)）を用い、2-furaldehyde 及び 5-methyl-2-furaldehyde は市販品を用いた。これらを表1に示した。

2.2 熱分解生成物の分析および同定

2.2.1 熱分解ガスクロマトグラフィー (PyGC)

熱分解は本研究の第3報に準じて行った。すなわち、各試料の所定量（0.2±0.01 mg）を石英ポートに入れ、熱分解装置島津 PYR-2A を用いてヘリウム雰囲気、650°C で30秒間熱分解を行った。ろ紙試料について

Table 1 Samples for pyrolysis

Pulp*	Flax Shirakanba BKP Ponderosa pine BKP Mixed A Douglas-fir BKP 75% and Redwood BKP 25%
Handmade Cigarette Paper*	FL-100 Flax pulp only FL- 90 Flax/Mixed A pulp=9/1 FL- 50 Flax/Mixed A pulp=5/5
Filter Paper	TOYO ROSHI No 2 (α -cellulose content ca. 98%) finely cutting (≈ 0.5 mm×0.5 mm)
Chemicals	Levoglucosan (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose) m. p 177-179°C $[\alpha]_D^{25} = -49.2^\circ$ (c=0.499, H ₂ O) 5-Methyl-2-furaldehyde Authentic reagent TOKYO KASEI KK. 2-Furaldehyde Authentic reagent TOKYO KASEI KK.

* Pulps and handmade cigarette paper are the same as in the previous paper.¹⁾

は熱分解温度を 450, 550, 650, 700 及び 750°C に設定した。分解生成物は 250°C に保温したガラスコートステンレス管 (内径 0.2 mm) により、ガスクロマトグラフ島津 GC-7A に導入し分析した。用いたカラムはガラス製 ($\phi 3\text{ mm} \times 2\text{ m}$)、充填剤として Adsorb P-1 (80~100メッシュ) を用い、カラム恒温槽温度を 80°C から 200°C まで 4°C/min で昇温した。キャリアガス (He) 流量は 40 ml/min とし、検出器には FID を用いた。各成分量はガスクロマトグラム上のピーク高さを JASCO・DP-L 220 インテグレータで測定し、それぞれ繰返し 3 回の平均値として求めた。

2.2.2 ガスクロマトグラフィー・質量分析 (GC-MS)

GC-MS 分析は日本電子製 JMS-DX 300 により行った。ガスクロマトグラフ部には、ガラスカラム ($\phi 3\text{ mm} \times 2\text{ m}$) を用い、充填剤として Adsorb P-1 (80~100メッシュ) を用いた。カラム恒温槽温度を 80°C から 200°C まで 4°C/min で昇温した。キャリアガス (He) 流量は 40 ml/min とした。質量分析部のイオン化電圧は 70 eV, イオン化室温度は 200°C とした。

各成分物質の同定は既知の GC 及び GC-MS と比較することにより行った。また GC の保持時間は市販の標品を用いて求めた。

3. 結果および考察

3.1 亜麻パルプ、木材パルプ及び両者を配合した巻紙の熱分解低沸点生成物質

上記試料のヘリウム雰囲気、650°C における熱分解

ガスクロマトグラムのうち、代表的な亜麻パルプのクロマトグラムを図 1 に示した。また、そのピーク成分物質を表 2 に示した。更に亜麻パルプ及び亜麻パルプ

Table 2 Low boiling compounds from pyrolysis of flax pulp at 650°C in helium

Peak No	Compounds	Identification	
		GC	MS
8	Propyne + Allene	—	+
9	Propane + Propene	—	+
12	Acetaldehyde	+	+
13	Isobutane	+	+
14	1-Butene + 1, 3-Butadiene	—	+
15	Butane + 2-Butene	—	+
19	Acrolein	+	+
20	Furan	+	+
21	Acetone	+	+
22	1, 2-Butadiene	—	+
25	1-Pentene	+	+
26	2-Pentene	+	+
27	1, 3-Cyclopentadiene	+	+
30	Isobutylaldehyde	+	+
31	Methyl vinyl ketone	+	+
32	2-Methylfuran + 2-Butanone	—	+
34	1-Hexene + 2-Hexene	+	+
35	Benzene	+	+
36	Isovaleraldehyde	+	+
38	2, 5-Dimethylfuran	+	+
46	Toluene	+	+

Fig. 1 Pyrolysis gas chromatogram of flax pulp at 650°C in helium carrier gas.

Table 3 Major low boiling compounds by pyrolysis of various pulps and handmade cigarette paper composed of flax and wood pulps.

Peak No	Compounds	Pulp				Handmade cigarette paper		
		Peak height*	Peak height ratio to flax pulp			Peak height	Peak height ratio to flax pulp	
		Flax (CV)**	Shirakanba	Ponderosa pine	Mixed A	FL-100 (CV)	FL-90	FL-50
8	Propyne+Allene	48716 0.02	0.91	1.04	1.65	50064 0.21	0.83	0.78
9	Propane+Propene	2169 0.04	1.01	1.01	1.39	2309 0.07	0.80	0.74
12	Acetaldehyde	29633 0.04	0.99	1.12	1.01	27424 0.02	0.88	0.83
14	1-Butene+1,3-Butadiene	10237 0.08	0.91	0.99	2.86	13561 0.04	0.68	0.64
15	Butane+2-Butene	2608 0.07	1.37	1.18	1.47	3144 0.09	0.76	0.68
19	Acrolein	12934 0.11	0.94	1.12	1.30	15841 0.23	0.70	0.71
20	Furan	11118 0.05	1.03	1.15	1.00	10279 0.08	0.81	0.75
21	Acetone	5223 0.03	0.97	1.07	1.02	5513 0.17	0.85	0.76
27	1,3-Cyclopentadiene	13990 0.17	0.97	1.26	2.18	12970 0.22	0.91	0.73
30	Isobutylaldehyde	3342 0.10	0.86	1.12	1.19	3618 0.05	0.78	0.80
31	Methyl vinyl ketone	5622 0.07	0.92	1.08	1.18	5981 0.14	0.79	0.74
32	2-Methylfuran+2-Butanone	4674 0.04	0.92	1.08	1.10	5520 0.17	0.82	0.78
34	1-Hexene+2-Hexene	13736 0.08	0.94	1.19	1.35	15427 0.14	0.85	0.74
35	Benzene	6039 0.10	0.96	0.91	1.95	7737 0.09	0.74	0.79
38	2,5-Dimethylfuran	2021 0.02	0.93	0.92	1.06	— —	—	—
46	Toluene	2514 0.10	0.85	0.95	1.73	3078 0.07	0.78	0.77

* Peak height was expressed by the number recorded by the integration apparatus.

** Coefficient of variation.

手すき巻紙 (FL-100) の主な低沸点生成物質を表3に示した。同表では木材パルプ及び亜麻パルプを配合した亜麻パルプ手すき巻紙 (FL-90, FL-50) からの熱分解低沸点生成物質の生成量を、それぞれ亜麻パルプ及び亜麻パルプ手すき巻紙 (FL-100) からの生成量を基準にして相対比として表わした。

亜麻パルプ、木材パルプ及び両者を配合した手すき巻紙の熱分解ガスクロマトグラムには、いずれも同一保持時間の約50個のピークを認めたが、それぞれ高さは異なった。これらのピークについて、GCの保持時間およびGC-MSデータから表2に示す27の物質を同定した。これらのうち20物質についてはFagerson¹¹⁾, HeynsとKlier¹²⁾及びKusamaら⁴⁾によって報告されているが、環状炭化水素のうちで1,3-cyclopentadiene (No 27), また鎖状不飽和炭化水素のうちでpropyne+allene (No 8), isobutane (No 13), 1,2-butadiene (No 22) 及び1-hexene+2-hexene (No 34) の7物質は、セルロースの熱分解生成物質として初めて確認されたものである。これらの物質のうち、1,3-cyclopentadieneはacetoneより強い紙焦げ臭を示した。

パルプ試料間の違いをみると (表3, 左), シラカ

ンバ材ではbutane+2-butene (No 15), ponderosa pine材パルプでは1,3-cyclopentadiene (No 27) の生成量が多いことを除いて、いずれの生成物質についても亜麻パルプからの生成量と大差はなかった。一方、針葉樹材の混合パルプでは、亜麻パルプに比べてほとんどの生成物質の生成量が増加する傾向が認められた。増加傾向の大きい物質は, propyne+allene (No 8), propane+propene (No 9), 1-butene+1,3-butadiene (No 14), butane+2-butene (No 15), 1,3-cyclopentadiene (No 27), 1-hexene+2-hexene (No 34), acrolein (No 19), benzene (No 35) 及びtoluene (No 46) であった。

手すき巻紙試料間の違いについてみると (表3, 右), 木材パルプを配合することによって亜麻パルプだけの巻紙 (FL-100) に比べて低沸点成分物質の生成量はいずれも少なかったが、その理由は明らかではない。また、木材パルプの配合率が10%の場合 (FL-90) と50%の場合 (FL-50) では、50%配合巻紙では各成分の生成量が減少傾向にあるものの、差はほとんど認められなかった。

熱分解生成物中の低沸点生成物質の香気味への影響については、作間ら³⁾がセルロース燃焼時の目や鼻に

対する刺げき関与の成分として acrolein (No 19) 及び刺げきと紙焦げ臭の両方に関与する成分として acetone (No 21) をあげている。これらの成分の生成量をパルプ試料についてみると、acrolein の生成量は亜麻パルプに比べて混合パルプAでは増加が認められたが、シラカンパ材パルプと ponderosa pine 材パルプでは差が認められなかった。Acetone はいずれのパルプでも亜麻パルプに比べて生成量の変化は認められなかった。亜麻パルプに混合パルプAを配合した手すき巻紙では、配合率の多少(10%及び50%)にかかわらず、他の低沸点生成物質と同様に acrolein 及び acetone の生成量は、亜麻パルプ手すき巻紙に比べて少なかった。しかしながら、本研究の第1報¹³⁾で報告したように、木材パルプ配合亜麻パルプ手すき巻紙の香嗅味評価では、目や鼻に対する刺げきがやや増加する傾向にあり、本試験の結果から得られた acrolein 及び acetone 生成量の低下との関連性は必

ずしも明らかではなかった。このことから刺げきや紙焦げ臭の発現には、これら2物質のほかの関与成分の生成量や相乗作用および抑制効果が寄与していると推定された。

3.2 低沸点成分の熱分解温度依存性

ヘリウム雰囲気、450°Cと650°Cにおけるろ紙(α -セルロース98%)の熱分解ガスクロマトグラムをそれぞれ図2及び図3に、また450, 550, 650, 700及び750°Cの各熱分解温度における低沸点成分物質の生成量を、それぞれピーク高さとして表4に示した。

図1及び図3から明らかなように、ろ紙(図3)とキシロースやマンノースなどを約6%含む α -セルロース含量89%の亜麻パルプ¹³⁾(図1)から、同一条件下で熱分解して得られたクロマトグラムのパターンは概ね一致し、生成物の種類はほぼ同一であることが認められた。

表4から明らかなように、セルロース(ろ紙)から

Fig. 2 Pyrolysis gas chromatogram of filter paper at 450°C in helium carrier gas.

Fig. 3 Pyrolysis gas chromatogram of filter paper at 650°C in helium carrier gas.

Table 4 Major low boiling compounds by pyrolysis of filter paper
between 450°C-750°C in helium.

Peak No	Compounds	Pyrolysis temperature (°C)				
		450	550	650	700	750
		Peak height				
8	Propyne + Allene	657	7812	53370	68008	48268
12	Acetaldehyde	4182	20245	44526	41047	21293
14	1-Butene + 1, 3-Butadiene	170	1692	11776	15075	13509
15	Butane + 2-Butene	53	357	3209	3840	2300
19	Acrolein	3325	18165	20266	12517	4390
20	Furan	1510	4552	13038	9773	3886
21	Acetone	—	—	5267	5666	3724
27	1, 3-Cyclopentadiene	500	4529	6194	5349	3879
30	Isobutylaldehyde	1121	5833	2931	2000	766
31	Methyl vinyl ketone	1701	31412	8696	5189	1444
32	2-Methylfuran + 2-Butanone	2261	3382	5364	2849	1032
34	1-Hexene + 2-Hexene	3891	5393	11090	7660	2505
35	Benzene	—	2000	6055	9666	13014
46	Toluene	857	1093	2657	2694	2329

の低沸点物質の生成は比較的低温域の 450°C でもある程度認められ、C-C 結合の切断に伴う低分子量化、すなわちフラグメンテーションが進行するものと推測した。しかしながら、低沸点物質の生成量が最大となる熱分解温度域は、生成物質によって若干の差はあるものの概ね 650°C から 700°C の領域であった。これを個々の物質についてみると、熱分解温度 550°C で生成量が最大となった物質は isobutylaldehyde (No 30) 及び methyl vinyl ketone (No 31) であった。熱分解温度 650°C で生成量が最大となった物質は acetaldehyde (No 12), acrolein (No 19), 1,3-cyclopentadiene (No 27), 1-hexene + 2-hexene (No 34), furan (No 20) 及び 2-methylfuran + 2-butanone (No 32) であった。この中で特に顕著に増加したものは acetaldehyde, acrolein 及び 1-hexene + 2-hexene の 3 成分であった。熱分解温度 700°C で生成量が最大となった物質は propyne + allene (No 8), 1-butene + 1,3-butadiene (No 14), butane + 2-butene (No 15), acetone (No 21) 及び toluene (No 46) であった。この中で顕著に増加したものは propyne + allene, 1-butene + 1,3-butadiene 及び acetone の 3 成分であった。とりわけ acetone は 550°C まではほとんど生成が認められなかったが、650~700°C で最大値を示した。Benzene (No 35) は 750°C まで増加傾向を示した。これは benzene などの芳香族炭化水素はエチレンなどのセルロース熱分解

生成物質が再縮合して副次的に生成するためと考えられる。

以上のように、ヘリウム雰囲気におけるセルロースの熱分解を低沸点生成物分布からみると、フラグメンテーションによる低分子量化は 650°C ないし 700°C で最も活発に生じると言える。この結果は Sakuma¹⁴⁾ の検討したセルロースの熱分解生成物中の揮発性成分（低沸点成分を一部含む中高沸点成分について主として検討している）の種類と生成量がヘリウム雰囲気下では熱分解温度 650°C で最大となったとする報告とほぼ一致した。また刺げきや紙焦げ臭関与成分の acrolein や acetone の生成量は、たばこの燃焼温度域にほぼ対応する 650°C から 700°C で最大となることが明らかとなった。

3.3 セルロース熱分解初期生成物質の熱分解で生成した刺げき及び紙焦げ臭関与成分の生成量

Levogluconan, 2-furaldehyde 及び 5-methyl-2-furaldehyde をヘリウム雰囲気、650°C で熱分解したときの主な低沸点生成物質の生成量を、同一条件下でろ紙を熱分解したときと対比して表 5 に示した。

表 5 から明らかなように acrolein (No 19) は levogluconan と 2-furaldehyde から主として生成しているが、とりわけ levogluconan からの生成量が顕著であった。acetone (No 21) は 2-furaldehyde からの生成が認められず、levogluconan と 5-methyl-2-furaldehyde から生成したが、acrolein と同様に

Table 5 Major low boiling compounds by pyrolysis of levoglucosan, 5-methyl-2-furaldehyde and 2-furaldehyde at 650°C in helium.

Peak No	Compounds	Peak height	Peak height ratio to filter paper		
		Filter paper	Levoglucosan	5-Methyl-2-furaldehyde	2-Furaldehyde
8	Propyne+Allene	53370	1.04	0.71	0.71
9	Propane+Propene	2114	1.10	0.09	0.41
12	Acetaldehyde	44526	1.14	0.01	0.08
14	1-Butene+1,3-Butadiene	11776	1.10	0.86	1.64
15	Butane+2-Butene	3209	0.88	0.56	0.38
19	Acrolein	20266	1.17	0.05	0.21
20	Furan	13038	1.02	0.46	0.67
21	Acetone	5267	0.85	0.14	—
27	1,3-Cyclopentadiene	6194	1.11	—	0.61
30	Isobutylaldehyde	2931	0.70	0.07	0.20
31	Methyl vinyl ketone	8696	1.31	4.26	0.09
32	2-Methylfuran+2-Butanone	5304	0.84		0.26
34	1-Hexene+2-Hexene	11090	1.01	0.05	0.86
35	Benzene	6055	0.99	0.45	1.47
46	Toluene	2561	0.98	1.05	0.89

levoglucosan からの生成量が多かった。1,3-cyclopentadiene (No 27) は 5-methyl-2-furaldehyde からの生成が認められず、levoglucosan と 2-furaldehyde から生成したが、levoglucosan からの生成量が多かった。

以上のように刺げきや紙焦げ臭関与成分である acrolein や acetone、また本研究でセルロースの熱分解生成物質として新しく見出した紙焦げ臭関与成分と推定される 1,3-cyclopentadiene の生成源は、セルロース熱分解初期生成物質の一つである levoglucosan の寄与が明らかとなった。しかしながら levoglucosan に続いて生成する 2-furaldehyde や 5-methyl-2-furaldehyde などの中間生成物質は、必ずしも刺げきや紙焦げ臭関与成分の生成源とはならないことが明らかとなった。

4. 結 論

亜麻パルプ、木材パルプ(広葉樹材、針葉樹材および針葉樹材の混合パルプ)および両者を配合した手すき巻紙をヘリウム雰囲気中で熱分解し、揮発性生成物質中の低沸点成分および低沸点成分に含まれている刺げきや紙焦げ臭成分とたばこの香喫味との関係について検討した。また低沸点成分物質の熱分解温度依存性について検討した。更に低沸点成分に含まれている刺げきや紙焦げ臭関与成分の生成源を知るために、levoglucosan, 2-furaldehyde 及び 5-methyl-2-furalde-

hyde などのセルロースの熱分解初期または中間生成物質の熱分解生成物中の低沸点成分物質について検討した。

- (1) 亜麻パルプ、広葉樹パルプ及び針葉樹パルプ、更に木材パルプ配合亜麻パルプ巻紙の熱分解で生成する低沸点成分物質は、その生成量は異なるが種類はほぼ同一であった。
- (2) 亜麻パルプの熱分解生成物質中の低沸点成分物質から、セルロースの熱分解生成物質として新しく 1,3-cyclopentadiene (No 27), propyne + allene (No 8), isobutane (No 13), 1,2-butadiene (No 22) 及び 1-hexene+2-hexene (No 34) の5成分(7物質)を見出した。
- (3) 熱分解生成物中の低沸点成分物質の生成量は、パルプ試料間では亜麻パルプに比べてシラカンバ材パルプで butane+2-butene (No 15) での生成量が多く、ponderosa pine 材パルプで 1,3-cyclopentadiene (No 27) の生成量が多かった以外は顕著な差は認められなかった。しかしながら、混合パルプAでは主として不飽和炭化水素や芳香族炭化水素に増加するものが多かった。手すき巻紙試料では木材パルプ配合亜麻パルプ巻紙は亜麻パルプ単体巻紙に比べて、いずれも低沸点揮発性成分の各生成量は少なかった。また木材パルプの配合量を10%から50%に増加しても低沸点揮発性成分の生成量に差は認められなかった。

- (4) ヘリウム雰囲気でのセルロースの熱分解による低沸点成分の温度依存性は 650°C ないし 700°C で最大であった。
- (5) 刺げきや紙焦げ臭関与成分である acrolein, acetone 及び 1,3-cyclopentadiene の生成源として, セルロース熱分解初期生成物質の一つである levoglucosan の寄与が認められた。しかしながら, 2-furaldehyde や 5-methyl-2-furaldehyde などのセルロースの熱分解における中間生成物質は, 部分的な寄与は認められるものの, 必ずしも刺げきや紙焦げ臭関与成分の生成源とは認められなかった。

謝 辞

本研究に当り御助言を賜りました東京大学農学部中野準三教授及び元専売公社中央研究所菅原志朗博士に深謝の意を表わします。また本試験に使用した levoglucosan 結晶を提供頂きました当研究所大西昭男博士及び GC-MS 測定と解析に御協力下さった福原克哉氏に感謝いたします。

引用文献

- 1) 山崎 晃, 前田和生: 紙パ技協誌, 39(12), 1164 (1985)
- 2) 山崎 晃, 前田和生: 紙パ技協誌, 40(4), 383 (1986)
- 3) 作間宏彦: “セルロースのたばこ香爽味に及ぼす役割に関する化学的研究”, 東京大学審査学位論文, 1980
- 4) M. Kusama, H. Sakuma and S. Sugawara: Agric. Biol. Chem., 42(2), 479~481 (1978)
- 5) A. Pictet and J. Sarasin: Helv. Chim. Acta., 1, 78 (1918)
- 6) G. R. Bedford and D. Gardiner: Chem. Commun., 13, 287 (1965)
- 7) F. A. Wodley: J. Appl. Polymer Sci., 15, 835 (1971)
- 8) R. F. Schwenker, Jr and L. R. Beck, Jr: J. Polymer Sci., C, 331 (1963)
- 9) E. Erdmann and C. Schaefer: Chem. Ber., 43, 2398 (1910)
- 10) R. B. Ward: “Methods in Carbohydrate Chemistry”, Vol. II, Academic Press, New York, N.Y., 1963, p. 394
- 11) I. S. Fagerson: Agr. Food Chem. 17, 747 (1969)
- 12) K. Heyns and M. Klier: Carbohydr. Res., 6, 436~448 (1968)
- 13) 山崎 晃, 三木田 敦, 前田和生: 紙パ技協誌, 39(10), 959 (1985)
- 14) H. Sakuma, S. Munakata and S. Sugawara: Agric. Biol. Chem., 45(2), 443~451 (1981)

(受理: 60. 12. 9)