熱分解ガスクロマトグラフィーによる天然樹脂の分析 (第1報)
パイログラムによる天然樹脂の分類¹⁾

滝浦 潔, 山路 昭, 由岐英剛

大阪大学薬学部²⁾

Analysis of Natural Resins by Pyrolysis Gas Chromatography. I.
Classification of Natural Resins by Pyrograms¹⁾

KIYOSHI TAKIURA, AKIRA YAMAJI and HIDETAKA YUKI

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Osaka University²⁾

(Received October 21, 1972)

Pyrolysis gas chromatography was applied for the analysis of (35 species of) natural resins. Benzene, toluene, xylene, styrene, and light gases (CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4) were identified as their pyrolysis products at 800° . Siam Benzoin produced much benzene, while Sumatra Benzoin, Storax, and Peru Balsam yielded much styrene. Amber, Dammar, and Copal produced much toluene and xylene besides benzene. Rosins and gum resins showed less, and plant gums showed the least production of these compounds. Natural resins were thus classified according to their pyrograms.

天然樹脂の分析法としては従来、融解温度 (軟化点), 溶解性, 酸価, ケン化価, 比重, 屈折率などの測定法,³⁾ 各種定性確認法⁴⁾ が知られている。また最近ではペーパークロマトグラフィー,⁵⁾ 薄層クロマトグラフィー,⁶⁾ UV スペクトル,⁷⁾ 赤外吸収 (IR) スペクトル⁸⁾ などによる特定樹脂の定性法が報告されているが, すべての樹脂に適用される系統的分析法はいまだ確立されていない。周知の様に, 天然樹脂中には多種類の化合物が混在し, その組成も多様であるから樹脂を化学的かつ系統的に定性, 同定することははなはだ困難である。

そこで著者らは熱分解ガスクロマトグラフィー (以下 PGC と略記) による天然樹脂の分析法を検討し, 二, 三の知見を得たので報告する。

熱分解装置とガスクロマトグラフィー (GC) を組み合わせた PGC 法は主として合成ポリマーの同定, 組成決定, 熱安定度測定などの研究に広く利用されている。⁹⁾ 対象とされる試料も今日では合成ポリマーのみならず, 微生物,¹⁰⁾ 蛋白質,¹¹⁾ ペプチド, 核酸¹²⁾ など広範にわたっている。Cianetti らは合成ポリマー (たとえば elastomer, polyethylene など) の PGC 研究¹³⁾ とともに同条件下での天然樹脂の PGC を報告している。¹⁴⁾ すな

1) 日本薬学会第 87 年年会で発表, 京都, 1967 年 4 月。

2) Location: Toneyama, Toyonaka, Osaka.

3) P.W. Sandermann, "Naturharze Terpentinöl Tallöl Chemie und Technologie," Springer-Verlag, Berlin, 1960; K. Dieterich, "The Analysis of Resins, Balsams and Gum Resins," 2nd English Ed., Great Britain, 1920.

4) M.H. Swann, *Anal. Chem.*, **23**, 885 (1951); P.W. Sandermann, *ibid.*, **21**, 587 (1949).

5) J.S. Mills, A.E.A. Werner, *Nature*, **169**, 1064 (1952).

6) A.H. Jork, *Deut. Apoth. Ztg.*, **102**, 1263 (1962); U.P. Ruegger, *Wochenbl. Papierfabr.*, **96**, 440 (1968).

7) E. Cianetti, M.D. Cerbo, A. Salvi, *Pittura Vernici*, **44**, 162 (1968) [*C.A.*, **69**, 60152 k (1968)].

8) D.O. Hummel, U. Pohl, *Farbe und Lack*, **72**, 517 (1966); R.L. Feller, *Science*, **120**, 1069 (1954).

9) 武内次夫, 柘植 新, 奥本忠興, *化学*, **23**, 630 (1968); **23**, 733 (1968).

10) H.J. Burrows, D.H. Calam, *J. Chromatogr.*, **53**, 566 (1970).

11) M.V. Stack, *J. Gas Chromatogr.*, **5**, 22 (1967).

12) L.P. Turner, W.R. Barr, *J. Chromatogr.*, **9**, 176 (1971).

13) E. Cianetti, A. Grottini, *Rass. Chim.*, **17**, 12 (1965); E. Cianetti, G. Pecci, G. Scuderi, *ibid.*, **17**, 149 (1965); E. Cianetti, *ibid.*, **17**, 96 (1965).

14) E. Cianetti, A. Grottini, *Rass. Chim.*, **18**, 166 (1966).

わち、ニクロム線を巻きつけたステンレス製熱分解管を熱分解装置として使用し、初期電流 2.2—3.0 アンペア、熱分解時間 9 秒の条件で天然樹脂 (33 種) の熱分解を行ない、生成物のガスクロマトグラムを得ているが、その熱分解温度は明らかでない。また熱分解生成物、生成量および各樹脂のクロマトグラムの特徴などについてはまったく記載されていない。また天然樹脂の PGC に関する報告は他にみられない。

著者らは、GC に直接には適用できない高分子化合物を多く含有する天然樹脂の分析法として PGC 法を検討し、得られた pyrolysis gas chromatogram (パイログラム) によって、樹脂の分析を試みた。

PGC の熱分解装置はその加熱方式により、加熱フィラメント法、加熱炉法、高周波誘導加熱法、電気放電法に分類される。¹⁵⁾ 著者らは加熱炉型熱分解装置である島津 PYR-1A 型を用い、GC のカラムに直結した (Fig. 1)。天然樹脂の熱分解温度条件をきめるため、樹脂試料として Copal, Dammar, 松脂を用いて、300°—1000° (50° 間隔で測定) の各温度で PGC を行なった。その結果、550°—600° の熱分解温度を境として、その高温部と低温部では異なるパイログラムを示した。すなわち、550° 以下の温度では熱分解生成物は少いが、各樹脂で異なるパイログラムを示し、600° 以上の温度では生成物は多く、各樹脂によりその生成量は異なるが、同一の生成物が認められた。この事より著者らは天然樹脂の熱分解条件として、高温部 (600°—1000°) および低温部 (300°—550°) の両条件を設定した。高温の熱分解の場合、温度の上昇とともに熱分解生成物の量は増加するが、900° 以上では得られた生成物がさらに分解する傾向が認められたので、高温の熱分解温度を 800° とした。今回は高温 (800°) の PGC による天然樹脂の分類について報告する。

Copal (Manila) の PGC

Copal (Manila) を細かく粉碎し、800° でキャリアガス (N₂ または He ガス) 気流中で熱分解させ、生成物を 25% PEG 6000 カラムで分離した (Fig. 2)。各ピークは保持時間ならびに分取成分の IR, マススペクトルに

pyrolyzer: Shimadzu PYR-1A

Fig. 1. The Apparatus of Pyrolysis Gas Chromatography

1) carrier gas inlet	2) bypass valve
3) quartz pipe	4) electric furnace
5) thermocouple	6) platinum boat
7) glass wool	8) GC column
9) GC detector	10) carrier gas outlet

Fig. 2. Pyrogram of Copal (Manila) at 800°

conditions: sample amount 2.03 mg
column 25% PEG 6000 (125°), 2.6 m × 3 mm
nitrogen flow rate 60 ml/min, F.I.D. (10 × 1.6)
peak 1: light gases, 2: isoprene, 3: acetone, 4: benzene,
5: toluene, 6: *m*- and *p*-xylene, 7: *o*-xylene, 8: styrene

より同定した。また styrene 以上の高沸点成分については、DEGS, SE-30 カラムでも検討したが、有意なピークは認められなかった。ピーク 1 は低沸点ガスであり、シリカゲルカラムを使用して、さらに carbon monoxide 以下の成分が分離、確認された (Fig. 3)。Copal (Manila) の高温熱分解で生成する芳香族化合物、低沸点ガスは Copal 特有の熱分解生成物ではなく、他の多くの樹脂からも同様に認められた。

熱分解温度の影響 (熱分解機構の考察)

著者らは天然樹脂を 800° で PGC にかけると、多量の benzene および toluene の生成が確認される事に注目し、それらの生成量と熱分解温度との関係を検討した (Fig. 4)。その結果、650° 以上の熱分解温度においてそれらの生成量が顕著に増加することを知った。この傾向は他の樹脂においても同様である。

15) S.G. Perry, *J. Gas Chromatogr.*, **5**, 77 (1967).

Fig. 3. Pyrogram of Copal (Manila) at 800°

conditions: sample amount 4.11 mg
column Silicagel (55°), 2.6 m × 3 mm
helium flow rate 35 ml/min, T.C.D. (8 mV)
peak 1: carbon monoxide, 2: methane, 3: ethane,
4: carbon dioxide, 5: ethylene

Fig. 4. Effects of Pyrolysis Temperature on the Products

sample: Copal (Manila), GC conditions: column 25 %
PEG 6000, column temp. 160°, nitrogen flow rate 60
ml/min, F.I.D. (10 × 1.6)

× — ×: benzene, • — •: toluene

一般に天然樹脂の組成は高級テルペノイド化合物(樹脂酸, 樹脂アルコール, レゼン)を主とする複雑な混合物である。またコハク (Amber) の様にテルペンの重合体である高分子化合物を含むものも多い。著者らはロジンの主成分である abietic acid, 樹脂アルコールの骨格構造を有する cholesterol, さらに簡単な decalin, cyclohexane を同様の条件で PGC にかけて, 天然樹脂の場合と同様に benzene, toluene の生成を確認した。テルペンの熱分解については, Sato ら¹⁶⁾ が campher の 800° における熱分解より多量の芳香族化合物の生成を報告している。

Rice,¹⁷⁾ Simha ら¹⁸⁾ はパラフィン, 高分子炭化水素の熱分解について熱力学的研究を行ない, その分解機構として free radical 理論を提唱している。すなわち, 熱エネルギーにより, 結合力の弱い C-C 結合の一次開裂が起き, 生成された free radical はさらに分解して二次分解物(radical)を生じる。これらの radical は分子間, 分子内の水素移行や不飽和化合物を生成することにより安定分子となる。Kirk¹⁹⁾ は脂肪族化合物から芳香族化合物が熱分解により生成される機構は free radical の再結合反応であると述べている。

以上の観点および著者らの実験結果をまとめると, 樹脂の高温熱分解による benzene, toluene の生成機構は一次ないし二次的に生成した free radical の再結合反応であると考えられる。

なお toluene は 900° 以上で減少している (Fig. 4)。これは生成された toluene がさらに benzene に分解するものと推察される。この事は標品 (toluene) の PGC により確認し, また Zimmerman²⁰⁾ Takahasi,²¹⁾ らの toluene 熱分解に関する報告ともよく一致する。

Siam Benzoin, Sumatra Benzoin の PGC

Fig. 5 は Siam Benzoin, Sumatra Benzoin の 800° におけるパイログラムを示している。Siam Benzoin では benzene の生成が顕著である。これは遊離またはエステル型で Siam Benzoin 中に存在する benzoic acid の脱炭酸によるものと推察され, 標品 (benzoic acid) の PGC より確認できた。また Sumatra Benzoin からは cinnamic acid に基因する styrene の量が多い。

天然樹脂のパイログラムによる分類

以上, 天然樹脂の代表的な例として Copal および Siam Benzoin, Sumatra Benzoin の 800° の PGC について述べたが, 他の多くの樹脂についても同様の実験を行なった結果, 天然樹脂を PGC のパイログラム中の芳香族

16) T. Sato, *Tetrahedron*, **21**, 2947 (1965); T. Sato, K. Murata, A. Nishimura, *ibid.*, **23**, 1791 (1967).

17) F.O. Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3035 (1933); A. Kossiakoff, F.O. Rice, *ibid.*, **65**, 590 (1943).

18) R. Simha, L.A. Wall, *J. Phys. Chem.*, **56**, 707 (1952).

19) P.L. Kirk, *J. Gas Chromatogr.*, **5**, 11 (1967).

20) C.C. Zimmerman, R. York, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **3**, 254 (1964).

21) M. Takahasi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 801 (1960).

Fig. 5. Pyrograms of Siam Benzoin and Sumatra Benzoin

(A): Siam Benzoin (2.27 mg), (B): Sumatra Benzoin (2.70 mg),
 conditions: pyro. temp. 800°, GC conditions are same as in Fig. 2.
 peak 1: benzene, 2: toluene, 3: styrene

TABLE I. The Relative Amounts of Pyrolysis Products of Natural Resins and Plant Gums

	Benzene	Toluene	<i>m,p</i> -Xylene	Styrene
Siam Benzoin	100.0	4.8	2.4	0.5
Sumatra Benzoin	28.5	5.7	4.4	18.9
Amber	24.4	32.7	17.2	7.7
Dammar (Borneo)	25.1	32.1	13.7	5.2
Dammar	24.0	31.4	14.2	4.5
Copal (Kauri)	22.3	33.1	16.7	4.5
Copal (Manila)	22.1	32.6	15.4	4.5
White Shellac	21.5	14.0	3.4	6.0
Lac (Hanamotu-yaku)	19.3	13.4	8.7	7.4
Sandarac	19.3	27.4	16.1	4.5
Elemi	18.9	22.5	10.7	3.9
Mastic	10.9	14.1	9.3	2.3
Resina Pini	12.3	14.7	5.4	3.0
Colophony	10.0	11.7	4.2	0.7
Gum Rosin (U.S.A.)	12.6	14.0	6.0	3.0
Wood Rosin (U.S.A.)	10.0	10.6	3.6	2.2
Tall oil Rosin (U.S.A.)	8.7	9.1	3.0	1.5
Hydrogenated Rosin	22.3	24.0	7.7	6.0
Polymerized Rosin	12.8	15.1	5.4	3.0
Disproportionated Rosin	10.4	11.1	3.0	2.2
Galbanum	14.3	17.4	8.9	2.7
Ammoniacum	14.0	14.2	6.0	2.2
Euphorbium	15.7	16.6	6.6	2.1
Olibanum	12.7	18.5	12.2	1.5
Asafoetida	9.6	11.0	8.9	1.5
Gamboge	8.9	10.4	11.9	2.0
Myrrh	6.8	9.6	20.9	0.7
Scammonium	5.6	2.7	0.4	0.3
Guaiacum Resin	3.8	3.2	4.3	0.3
Dragon's-Blood	3.6	2.3	0.6	0.7
Aloes	1.6	1.7	0.4	2.6
Storax	22.8	26.1	13.1	77.1
Peru Balsam	36.0	34.9	7.7	28.2
Copaiba Balsam	23.8	34.4	14.9	6.7
Canada Balsam	21.9	31.3	16.9	6.0
Gum Arabic	2.3	0.6	0	0
Gum Tragacanth	1.7	1.1	0	0

base peak: Siam Benzoin, peak area of benzene per sample amount (mm^2/mg) = 100
 The values show relative peak area per sample amount to base peak.
 conditions: pyro. temp. 800°, column 25% PEG 6000 (100°),
 nitrogen flow rate 60 ml/min, F.I.D. (10×1.6)

化合物の生成量により分類できることが見出された。すなわち、天然樹脂、植物ゴムの試料を 800° で PGC にかける、生じた benzene, toluene, *m*-, *p*-xylene, styrene のピーク面積比により各樹脂の分類を試みた (Table I)。

Siam Benzoin, Sumatra Benzoin からは benzene 生成が顕著である。Amber, Dammar, Copal の様な化石または半化石樹脂から benzene, toluene, xylene の生成が多い。それに比べてロジン類 (Resina Pini, Gum Rosin など) ではそれらの生成量は少い。しかし Hydrogenated Rosin からの生成量は多く、他のロジンと識別できる。また樹脂中にゴム質を含有するゴム樹脂 (たとえば Galbanum, Ammoniacum, Olibanum, Myrrh など) では中程度の生成量を示す。Storax, Peru Balsam では Sumatra Benzoin と同様に cinnamic acid の熱分解による styrene の量が多くなり、したがって styrene 生成量を比較すれば他の樹脂と識別できる。さらに多糖質を主成分とする植物ゴム (Gum Arabic, Gum Tragacanth) では芳香族炭化水素の生成量が非常に低い。

一般的にいて、テルペノイド化合物の含有量の多いものほど生成量が高く、多糖質の含有量の多いものほど生成量は低い傾向が認められる。なおゴム類からは熱分解生成物として水が多量に認められた。これは水分、水酸基の含有率が高いためと考えられる。

パイログラムの再現性を検討するため、比較的ばらつきの大きな Copal (Kauri) とばらつきの少ない松脂 (Resina Pini) で各 10 回測定した (Table II)。その結果ばらつきは松脂で約 10—15%, Copal (Kauri) で約 18—26% の範囲内であった。測定値のばらつきの原因には、試料の不均一性、熱分解温度の変動、測定誤差などがあるが、天然樹脂の場合、特に試料の不均一性が主な原因と考える。

TABLE II. Repeatability of Pyrograms

Sample	Products	Peak area/sample amount (mm ² /mg)										Average	Varied range
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Resina Pini	benzene	58	60	61	61	59	60	60	53	58	55	59	8
	toluene	73	75	76	68	77	75	78	67	75	76	74	11
Copal (Kauri)	benzene	114	107	113	128	139	116	124	137	133	127	124	32
	toluene	166	160	168	177	193	175	177	190	189	174	177	33

Conditions are same as in Table I.

以上の結果より、天然樹脂の 800° での PGC より benzene, toluene などの芳香族化合物の生成を確認し、それらの生成量より樹脂を分類できた。すなわち、benzene 生成量が特に高い樹脂として Benzoin (Siam, Sumatra), が、また benzene, toluene, xylene 生成量の高いものには Amber, Dammar, Copal などがある。これらの生成量のやや低い樹脂にはロジン類、ゴム樹脂類が属し、また非常に低いものは Guaiacum, Dragon's-Blood, 植物ゴムとなる。さらに styrene 生成量が非常に高い樹脂としては Sumatra Benzoin, Storax, Peru Balsam が認められる。このように天然樹脂を 800° で熱分解して得られるパイログラムから、その分類が可能であることが示された。さらに低温 (450°) の熱分解温度により個々の樹脂を同定しうる特徴的なパイログラムを得たが、これについては別報で報告する。

実 験 の 部

試料 天然樹脂の試料は E. Merck 社標品、および大阪大学薬学部の標本を主に用いた。各種ロジン類は荒川林産株式会社より供与され、また Kauri Copal (東京化成)、各種バルサム (半井化学) は市販品を使用した。樹脂を確認するため、酸価、ケン化価、融解温度 (軟化点) を測定し、Sandermann ら³⁾ の文献値と比較した (Table III)。

酸価——試料粉末 0.5—0.7 g を精確に秤取し、混合溶媒 (95% エタノール: ベンゼン=1: 1) 50 ml に溶解させた。測定法は第 8 改正日本薬局方 (JP) の一般試験法に準じて行なった。Benzoin, ゴム樹脂の場合はエタノール抽出物について測定した。³⁾

ケン化価——JP の一般試験法で測定した。Benzoin, ゴム樹脂の場合はエタノール抽出物について測定した。

融解温度——柳本微量融点測定装置を用いた。測定値は未補正である。

TABLE III. Characters of Natural Resins

	Acid value ^{a)}	Saponification value ^{b)}	Melting point (*S.P. ^{c)})
Siam Benzoin ^{d)}	142.2(119—167)	209.2(172—211)	98—110°
Sumatra Benzoin ^{d)}	80.6(97—132)	172.7(160—188)	100—113°
Amber	67.6(15— 35)	87.2(87—125)	
Copal (Manila)	140.7(110—190)	150.7(130—200)	95—122°
Copal (Kauri)	138.7(50—115)	174.9(75—122)	98—115°
Dammar	41.4(22— 50)	31.1(30— 60)	77— 95°
Sandarac	118.6(97—123)	147.2	127—145°
White Shellac	84.2(60— 80)	257.7(200—220)	93—116°
Lac (Hanamotu-yaku)	47.8	145.4	85—105°
Elemi	32.1(19— 55)	61.4(28— 72)	64— 98°
Guaiacum Resin	48.2(45— 66)	105.7	80—105°
Dragon's Blood	17.1(11.2)	125.2(87—173)	122—140°
Resina Pini	165.0(154—165)	183.1(175—194)	76.0°*
Colophony	159.5(154—165)	182.0(175—194)	75.5°*
Gum Rosin (U.S.A.)	159.3(140—180)	184.6(175—195)	75.5°*
Wood Rosin (U.S.A.)	152.0(140—180)	180.5(175—195)	71.5°*
Tall oil Rosin (U.S.A.)	162.8(140—180)	170.4(175—195)	73.5°*
Hydrogenated Rosin	158.6	161.7	66.5°*
Disproportionated Rosin	150.5	167.1	75.5°*
Polymerized Rosin	140.8	116.9	
Olibanum ^{d)}	57.1(47— 59)	104.3(66—111)	
Myrrh ^{d)}	23.2(28)	167.3(148)	
Gamboge ^{d)}	90.2(69— 89)	145.1(112—150)	
Asafoetida ^{d)}	44.3(11— 55)	173.9(121—184)	
Ammoniacum ^{d)}	81.1(57—105)	174.4(146—197)	
Galbanum ^{d)}	31.5(21— 63)	141.0(116—136)	
Euphorbium ^{d)}	19.3(13— 25)	78.3(70— 93)	
Scammonium	15.5	132.6	
Storax	79.4	206.4	
Mastic	65.7(50— 75)	101.2(80—105)	
Peru Balsam	57.7(60— 80)	239.4(228—255)	
Copaiba Balsam	71.1(40— 85)	77.3(30— 90)	
Canada Balsam	91.8(82— 87)	106.3(89—100)	

a) The values in parentheses are the acid values in the literature.³⁾

b) The values in parentheses are the saponification values in the literature.³⁾

c) Softening point.

d) These values were calculated from the extract of resins.

軟化点——ロジン類について、JIS 規格環球法 (JIS K 5902) により軟化点を測定した。

さらに樹脂の定性反応による試料の確認を行なった。Storch-Marawski 反応 (Rosins, Benzoin, Dammar, Olibanum, Elemi 各陽性), Sandermann 反応 (Disproportionated Rosin 陽性), Bonastre 氏反応 (Myrrh 陽性), Umbelliferon 反応 (Asa foetida, Galbanum 陽性)。

なお使用した樹脂は Sandermann, Dieterich らの分類³⁾ による天然樹脂のほとんどすべてを含んでいる。

熱分解ガスクロマトグラフィー 熱分解装置には島津 PYR-1A 型を用い、島津 GC-1C 型ガスクロマトグラフに接続した (Fig. 1)。熱分解温度は熱電対により測定し、試料ポートには白金ポートを、また反応管には石英管を使用した。あらかじめ、キャリアガスで反応管内の空気を追出し、試料を加熱部に挿入し、キャリアガス気流中で熱分解させた。生成物はキャリアガスにより瞬時に GC のカラムに移行する。GC のカラムにはステンレス製長さ 2.6 m, 内径 3 mm のものを使用した。固定相には PEG 6000, DNP, DEGS, Silicon DC-550, SE-30 を検討し、25% PEG 6000 が最適のパイログラムを示した。担体には chromosorb W (60—80 mesh) を使用している。またシリカゲルカラムは GC 用シリカゲル (40—60 mesh) を 300°, 4 時間活性化した。GC のディテクターには F.I.D. および T.C.D. を使用し、キャリアガスはそれぞれ N₂, He ガスを用いた。

パイログラムのピークの同定 パイログラムのピークの同定には標品の保持時間の比較、および GC 分取成分の IR, マススペクトルにより行なった。ピークの成分を GC 出口にて手製のトラップ内で溶媒 (CCl₄) に吸収させ、日立赤外分光光度計 EPI-2 型で IR を測定した (セルの厚み: 1 mm)。また GC 出口でヤシガラ活性炭に吸着させ、そのまま気化法によりマススペクトルを測定した (日立質量分析計 RMU-6D 型)。

ピーク 4 (Fig. 2)

IR (CCl₄) cm⁻¹: 3050, 1960, 1810, 1490, 1040 Mass Spectrum *m/e*: 78 (M⁺)

ピーク 5 (Fig. 2)

IR (CCl₄) cm⁻¹: 3050, 1960, 1850, 1605, 1495, 1030

Mass Spectrum *m/e*: 92 (M⁺)

なおピーク 1 (Fig. 2) については気体セル (セルの厚み: 10cm) を用いて IR を測定した.

IR (gas) cm⁻¹: 2950, 2350 (CO₂), 2200, 2150 (CO), 1290, 940 (CH₂=CH₂)

謝辞 本研究にあたり大阪大学薬学部 故高橋真太郎博士, 富山大学 難波恒雄博士, 大阪税関 多田一郎氏および荒川林産株式会社が, 樹脂の試料を提供され, 種々の御助言を賜わった.
また本研究の一部は武田科学振興財団研究助成金によった. 厚く謝意を表します.