(1) アルカリセルローズの老成反応は急激な初期反応と緩慢な後期反応のそれぞれ独立した一次反応の和として表わされる。

(2) 亜硫酸パルプの初期老成速度恒数 K_1 のみが他のパルプの K_1 よりも大きい。 K_1 の差は単に銅価によって表わされる末端基の相違では説明できず、亜硫酸パルプ中には他のパルプよりも高重合度部分が多いためではないかと推定される。

(3) 後期の緩慢な老成に移行する変曲点の重合度は元のパルプの重合度によって変化する。従ってパルプ製造工程において二次的に不安定な構造単位が派生し、まず長鎖長部分が選択的に崩壊されると考えられる。

(4) 老成温度によって老成速度恒数は著しく変化し、特に初期老成速度は非常に促進され、低温でのパルプ間に認められる初期老成速度恒数の差が無視されるほどになる。しかし反応速度の変化する変曲点重合度の値は老成温度によっては影響をうけない。すなわち老成温度によっては老成機構は変化しないものと考えられる。

(1) F. E. Bortell, H. Cowling : <i>I. E. C.</i> , 34, 607 (1942).	(18) W. L. Evans : <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 52, 294 (1930); 53, 4384 (1931); 58, 2388 (1936).
(2) D. Entwistle, E. H. Cole, N. S. Wooding : <i>Text. Res. J.</i> , 19, 527, 609 (1949).	(19) E. L. Jackson : <i>ibid.</i> , 59, 994, 2049 (1937); 60, 989 (1938).
(3) H. Sihtola : <i>Paperi ja Puu</i> , 34, 23 (1952).	(20) G. F. Davidson : <i>J. Text. Inst.</i> , 29, T 195 (1938).
(4) 長野正満, 越智義治 : 繊維誌, 6, 316 (1950).	(21) H. Staudinger : <i>Ber.</i> , 72, 1709 (1939).
(5) J. Jurisch : <i>Angew. Chem.</i> , 54, 305 (1941).	(22) C. S. Hudson : <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 64, 2871 (1942).
(6) 小林治男, 丹沢 宏 : 繊維誌, 5, 205 (1949).	(23) G. V. Schulz, E. Husemann : <i>J. Polymer Sci.</i> , 3, 365 (1948).
(7) W. Weltzien : <i>Papierfabr.</i> , 24, 413 (1926).	(24) H. Dolmetsch : <i>Holzroh-u. Werkstoff</i> , 13, 85 (1955).
(8) B. Rossow, M. Wadewitz : <i>J. Prakt. Chem.</i> , 106, 266 (1923).	(25) A. Miller : <i>Holzforsch.</i> , 9, 149 (1955).
(9) P. Waentig : <i>Kolloid, Z.</i> , 51, 154 (1927).	(26) W. Bandel : <i>Makromol. Chemie.</i> , 11, 87 (1953).
(10) 岩崎振一郎 : 工化, 36, 1238 (1933).	(27) T. N. Kleinert : <i>Pulp Paper Can.</i> , 56, 210 (1955).
(11) 浅岡 宏 : 繊維誌, 13, 854 (1957).	(28) H. Sihtola : <i>Paperi ja Puu</i> , 36, 341 (1954).
(12) 堀尾正雄 : 工化, 45, 583 (1942).	(29) 前田弘邦 : 繊維誌, 1, 669 (1945).
(13) 内山敬次, 宮田 徹 : 紙パ技誌, 12, 603 (1958).	(30) 松井元太郎 : 工業化学数値計算概要 (1942).
(14) 祖父江寛, 越沢徳美 : 繊維誌, 12, 872 (1956).	(31) 沼倉三郎 : 数値計算法 (1956).
(15) R. L. Mitchell : <i>I. E. C.</i> , 43, 1786 (1951).	(32) 川瀬 馨 : 本誌, 35, 905 (1961).
(16) 川瀬 馨, 藤岡靖雄, 福田祐作 : 本誌, 34, 981, 985 (1960).	
(17) O. Samuelson : <i>Svensk Papperstid.</i> , 60, 31 (1957).	

[農化 第 35 卷, 第 13 号, p. 1253~1258, 1961]

高級溶解用パルプの製造研究 (第 8 報)*

パルプの重合度分布

川 瀬 馨 (日本パルプ工業株式会社研究所)

昭和 36 年 5 月 13 日 受理

緒 論

前報⁽¹⁾においてアルカリセルローズの老成反応がすでに指摘⁽²⁾されているように、急激な初期反応と後期の緩慢な反応の 2 部分に分れた見かけ上は一次反応の和として表わされ、亜硫酸パルプ (SP) の初期反応のみがリンターパルプ (LiP)、水前加水分解硫酸塩パルプ (KP)、亜硫酸蒸解につづいて硫酸塩蒸解を行う二段蒸解パルプ (ZP)⁽⁸⁾ 等に比して大きい事実を認めた。本報では各種パルプの重合度分布を測定し、製造方法によるパルプの

* The Manufacture of a High Grade Dissolving Pulp. Part VIII. The Molecular Weight Distribution of Various Types of Pulps.

By Kaoru KAWASE (Research Laboratory, Nippon Pulp Ind. Co., Ltd.)

分布的特性の比較を行うと共に、重合度分布と老成速度との関係について考察した。

実 験

アルカリセルローズの老成反応は 2 の指数函数の和として次式の如く表示される⁽¹⁾。

$$P = (B + A_1 e^{-K_1 t}) + A_2 e^{-K_2 t}$$

P : 老成時間における重合度

A_2 : 後期反応における $t=0$ の時の P

$A_1 + B$: 初期反応における $t=0$ の時の P

K_2 : 同上反応速度恒数

K_1 : 同上反応速度恒数

t : 任意の老成時間

K_2 はいずれのパルプについてもほとんど一定であるが、 K_1 は一般に K_2 より大きく、特に SP の K_1 は他のパルプの K_1 よりも著しく大きい。さらに初期反応から後期反応に移行する変曲点の重合度 A_2 はパルプの種類に関係なく、原パルプの重合度によって変化する。この関係を前報の結果から引用して第 1 図に示す。

重合度分布の測定試料は LiP, SP, KP, ZP の各種パルプでその分析値を第 1 表に示す。表中パルプ種類の前に附してある N は針葉樹パルプ、L は広葉樹パルプである。試料 SP, KP, ZP の各未晒パルプ及び SP-M, KP-M, ZP-M は同一広葉樹を用いてほぼ同じ蒸解度、同じ漂白パルプ重合度になるように製造した試料である。

第 1 図 パルプ重合度と A_2 の関係

第 1 表 試料パルプ分析値

パルプ 種 類	重 合 度	α -セル ロース %	β -セル ロース %	ペン タン %
L. SP 未晒	1140	91.1	2.8	5.2
L. KP 未晒	1090	96.1	2.3	2.6
L. ZP 未晒	1210	97.0	1.2	2.2
LP-M	700	97.9	1.1	—
N. SP-H	1250	95.4	2.8	1.4
L. SP-M	750	93.3	3.8	2.0
L. KP-H	960	96.0	2.4	2.5
L. KP-M	780	96.3	2.3	2.1
L. KP-L	640	94.2	3.5	2.5
L. ZP-H	940	97.0	1.8	1.7
L. ZP-M	820	96.6	2.0	1.8

R. L. Mitchell⁽⁴⁾ の組成による硝酸混酸で 0° , 2 時間硝化した。冷水洗滌, 煮沸処理後, メタノール中に 24 時間浸漬して安定化し, 減圧乾燥した硝化物をアセトンに溶解し, 最初の数フラクションはアセトン-水 (1:1) を沈澱剤とし, 以後は水のみを用いて分別を行った。なお最後の 2~3 フラクションは減圧濃縮により分別物をえた。

分別物の稀アセトン溶液粘度から Schulz-Huggins の式^(5,6)によって極限粘度を算出し, Staudinger の粘度式 $[\eta] = K_m \cdot P$ ($K_m = 11 \times 10^{-4}$) を適用して重合度を求めた。

各漂白パルプの積分分布曲線を第 2~4 図に, これらから計算した微分布曲線を第 5~7 図に, また同様に積分分布曲線から求めた重量平均重合度 P_w , 数平均重合度 P_n 及び P_w によって第 1 図から求めた A_2 を第 2 表に示す。

LiP は平均重合度附近に山のある正規分布に近い最も均質な分布をしており, 低重合度部分及び高重合度部分は共に少く, 従って分布の幅も最も狭い。SP は低分子量側に大きな山があり, 中間重合度部分が非常に少く, 従って高重合度部分も多くなり, 分布の幅も最も広い。平均重合度の高い SP-H の低重合度部分はこ

第 2 図 LP, SP の積分分布曲線

第 3 図 KP の積分分布曲線

第 4 図 ZP の積分分布曲線

重合度部分の崩壊は少いために高重合度側に移行したような分布となるのであろう。

KP は低重合度部分及び高重合度部分のいずれも SP よりは少く、分布の幅は LiP に近いが、LiP よりも中間重合度部分が少く、低重合度側と高重合度側に山のある鞍型である。KP では漂白による重合度低下につれて生成する低分子物の大部分はパルプ中にそのまま蓄積されるので、低重合度パルプほど低分子物の量は増加し、さらに高重合度部分もそれにつれて低下して中間重合度部分の量が著しく多くなる。従って後述する不均一度で示されるように KP では或る程度パルプの平均重合度の低い方が分布の形としては均一となる。ZP の分布は KP と非常に類似し分布の幅あるいは山の位置もほとんど等しい。

第 5 図 LP 及び SP の微分分布曲線

第 6 図 KP の微分分布曲線

第 7 図 ZP の微分分布曲線

第 2 表 分別結果より算出した重合度

パルプ種類	P_w	P_n	A_2
L. P-M	770	438	565
N. SP-H	1063	394	690
L. SP-M	857	296	610
L. KP-H	914	501	635
L. KP-M	824	391	595
L. KP-L	662	343	495
L. ZP-H	938	523	645
L. ZP-M	848	419	610

れよりも平均重合度の低い SP-M よりも少ないが、逆に高重合度部分は多い。SP の漂白において低分子物質を抽出するために行われるアルカリ熱精製では単に低重合度物質が主として選択的に溶出除去され、高重

各重合度フラクションの量的関係、山の位置、G. V. Schulz⁽⁷⁾ による不均一度 $U = P_w/P_n - 1$ (P_w 及び P_n は第 2 表に示す) を求めた結果を第 3 表に示す。LiP の場合に重合度 200 以下の低分子物量とほぼ同じ量的関係にある高重合度部分として 1400 をとり、他のパルプとの高重合度部分の量の比較を示してある。LiP の不均一度は最も小さく、ZP, KP は同程度で、SP は最も大きい。SP-H は SP-M よりも不均一度は僅かに低い、これは前述の如く低重合度部分が主に選択的に除去されるため

第 3 表 各パルプの重合度分布特性

パルプ種類	不均 一度 U	重合度 200 以下 %	重合度 200~1400 %	重合度 1400以上 %	極大値の 重合度
L. P-M	0.53	6.5	86.5	7	800
N. SP-H	1.70	11	51.5	37.5	200, 1600
L. SP-M	1.90	15.5	58.5	26	200, 1400
L. KP-H	0.82	6	77	17	400, 1200
L. KP-M	1.10	10	78	12	350, 1150
L. KP-L	0.93	10.5	84.5	5	250, 650
L. ZP-H	0.79	6	71.5	18.5	500, 1150
L. ZP-M	1.02	7	82	11	400, 1150

第 8 図 未晒パルプの積分分布曲線

第 9 図 未晒パルプの積分分布曲線

第 4 表 未晒パルプの重合度分布特性

パルプ種類	不均 一度 U	重合度 200 以下 %	重合度 200~1400 %	重合度 1400以上 %	極大値の 重合度
L. SP 未晒	2.27	19	42	39	200, 1600
L. KP 未晒	0.75	4.5	69.5	26	600, 1400
L. ZP 未晒	0.55	3.5	69.5	27	500, 1300

狭い均一な形になると考えられる。しかしいずれにしても木材蒸解においてはセルロース鎖の崩壊がかなり起るために低分子物の相対的割合が多くなり、必然的に高重合度部分も残存する結果となって LiP のような極大値が 1 個の均質な分布はえがたいものと思われる。

高重合度部分が崩壊すればその重合度低下の割合は低重合度の崩壊よりも大きいことは当然予想される。すなわち老成反応速度に対しては高重合度部分の量が影響してくるものと思われるが、第 3 表に示したように LiP を

ある。KP 及び ZP においては或る程度まで平均重合度の低下につれて不均一度は大きくなるが、非常に平均重合度が低下した KP-L では低分子部分が増加する以上に高分子部分が少くなるために、不均一度の値としては KP-M よりも低くなる。しかしこのような分布の形は不均一度としては低くても低分子部分は多いから、老成後のアルカリセルロース中の繊維素組成に対して適当であるかどうかは疑問であり、この点については後報にゆずる。

次に未晒パルプの重合度分布を比較すると蒸解方法の相違が一層明瞭となる。同一広葉樹原木を用いて同一重合度の SP, KP, ZP を製造し亜硫酸ナトリウム漂白 (pH 4~5) によって脱リグニンしたパルプの重合度分布を測定した結果が第 8 図及び第 9 図である。これから計算した不均一度の値及び各重合度フラクションの量を第 4 表に示す。同一平均重合度において SP の不均一度のみが非常に高く、KP と ZP は同程度で小さい。従って SP の低重合度部分及び高重合度部分は非常に多く、KP と ZP の分布は非常によく類似している。亜硫酸蒸解では強い酸加水分解作用によってセルロース鎖のランダムな解裂がおこり、酸性媒体中では還元性末端基よりの溶出反応は僅少であり^(14,15)、パルプ中に低分子物の蓄積量は多くなる。従って一定平均重合度であるためには必然的に高重合度部分の割合も大きくなり、不均一な分布をもつにいたる。一方硫酸塩蒸解を併用する前加水分解硫酸塩法と二段蒸解法では酸加水分解作用が亜硫酸蒸解法より弱く、低分子物の生成も比較的少い。一方高温アルカリ蒸解によるセルロース鎖の解裂による末端基からの溶出反応^(14~18)とそれにつづく停止反応⁽¹⁷⁾、さらにアルカリ性媒体中での低分子物の易溶性によってパルプの重合度分布は低分子物と高分子物が共に少く、分布の幅も比較的

第 5 表 変曲点重合度 A_2 以上の
フラクション含有量

パルプ種類	A_2 以上の 重合度部分量 %	$2A_2$ 以上の 重合度部分量 %
LP-M	68	17.5
N. SP-H	62.5	27
L. SP-M	51	34
L. KP-H	66	26
L. KP-M	63	25
L. KP-L	60	19
L. ZP-H	63.5	25
L. ZP-M	64	21.5

基準とした高重合度部分の量的関係は SP が一般的に最も大きく初期老成速度に対する高重合度部分の影響がうかがわれる。

一方, 同一種類のパルプでは第 3 表で平均重合度の変化にともない高重合度部分の量的割合はかなり変動を示し, 初期老成速度が同じであることを解釈するのに十分でない。前述したように老成速度の変化する重合度 A_2 は原パルプの重合度に関係し, A_2 をパルプ化の工程におけるセルローズ鎖の変質程度の平均単位 (いわゆる化学的な弱結合のような周期的単位か或いは構造的な変化による周期的単位であるかは別として) と考えると, パルプ中に含まれる A_2 或いは A_2 以上の高重合度の量的関係を比較する必要

第 6 表 変曲点重合度 A_2 以上のフラクション中に
含まれる A_2 の頻度

パルプ種類	A_2 以上の 重合度部分中 の頻度	$2A_2$ 以上の 重合度部分中 の頻度	$K_1 \times 10^3$
LP-M	443	199	38.8
N. SP-H	464	339	61.8
L. SP-M	417	337	58.1
L. KP-H	444	215	—
L. KP-M	449	234	38.0
L. KP-L	483	220	38.0
L. ZP-H	417	224	—
L. ZP-M	435	220	40.5

もある。分別結果及び第 2 表の A_2 からこれらの関係を求めて第 5 表に示す。 A_2 以上の重合度の含有量は特に低分子物の多い SP-M を除いてはほとんど同じであり, 老成速度との関係は必ずしも明瞭でない。さらに A_2 を周期的単位とする易崩壊性部分が存在すると仮定すれば, その存在確率も多いと考えられる $2A_2$ 以上の高重合度部分の量的関係を比較した結果はパルプによってかなりの変化を示し, SP の K_1 のみが大きく, 他のパルプの K_1 がほとんど同じである事実を十分に説明することは困難である。

従って老成速度との関連を考察するためには高重合度部分中に含まれる A_2 の如き周期的単位の頻度をも考慮する必要があるのではなからうか。すなわち分別結果から数平均重合度を概算する方法と同様にして得られる各重合度単位中の重量平均重合度の頻度の比率に, その各重合度単位を A_2 によって除した値から 1 をひいた値を乗じてえられる各重合度部分中の易崩壊性単位と仮定した場合のその相対的頻度を A_2 または $2A_2$ 以上の重合度部分について合計した値を第 6 表に示す。同時に前報において得られた各パルプの初期反応速度恒数 K_1 を示す。 A_2 以上の重合度部分に含まれる A_2 の頻度は各パルプともほとんど同じ値を示すが, $2A_2$ 以上の高重合度部分中に含まれる A_2 の頻度は SP のみが多く, 他のパルプではほとんど同じである。すなわち A_2 を周期的単位とするような易崩壊性部分が従来の報告^(8~12) にもあるような弱結合様式であるか, あるいは構造的変化によるセルローズ鎖の変質単位であるかは断定できないが, 高重合度部分に特に多く存在すると仮定すると, 老成初期においては T. N. Kleinert⁽¹³⁾ も認めているように長鎖長部分が選択的に酸化崩壊するのではないかと推察され, SP 中には特にこのような周期的単位を含む高重合度部分が多く含まれているために初期老成速度恒数 K_1 が大きくなると推定される。ただしこのような推定をより正確に行うためには数平均重合度による分子数との関係を求める必要があり, 今後の検討を要する問題である。

また A_2 が蒸解漂白等のパルプ製造の解重合工程で二次的に派生するものとすれば, A_2 自体も完全に規則的な一定単位とするよりは, かなりばらつきのある統計的な値, すなわちセルローズ鎖が化学的な処理によって酸化崩壊をうけ易くなった変質の程度の指標と考えられる。

総 括

リントーパルプ及び各種重合度の亜硫酸パルプ, 水前加水分解硫酸塩パルプ, 亜硫酸蒸解について硫酸塩蒸解を行う二段蒸解パルプの重合度分布の特性を比較し, アルカリセルローズの老成反応速度とパルプの重合度分布の関連について考察し次の結果を得た。

(1) 亜硫酸パルプは強い酸加水分解によって多量に生成する低分子物の大部分がパルプ中に残留するために, 低重合度部分高重合度部分の非常に多い不均一な組成である。これに反して水前加水分解硫酸塩パルプ及び二段蒸解パルプは弱い酸加水分解とそれにつづく硫酸塩蒸解によって低分子物は少く, 分布の幅も狭くなり, 両者は非常によく類似した分布である。ただし木材パルプはいずれもリントーパルプと異り両側に山があり, 中間重合度部分の少い不均一な形をしている。

(2) 亜硫酸パルプは漂白工程特にアルカリ熱精製によって低分子物が溶出除去される結果、未晒パルプよりも均一な漂白パルプがえられる。前加水分解硫酸塩パルプ及び二段蒸解パルプは漂白によって生成した低分子物の蓄積により未晒パルプよりも不均一度は次第に大きくなるが、かなり平均重合度が低下してくると山の位置は接近し、高重合度部分の含量も少くなるので再び均一な形となり不均一度はかえって小さくなる傾向が認められる。

(3) 亜硫酸パルプ中には他のパルプよりも高重合度部分が多いことが認められ、初期老成速度の大きい原因の一つと考えられる。さらに高重合度部分中にはある程度周期的な易崩壊性の部分が存在すると仮定すると、老成初期におけるセルローズ鎖の長鎖長部分の選択的崩壊と初期老成速度恒数 K_1 の各パルプでの特異性を解釈しうる。ただしこの構造単位が化学的な弱結合の如き脆弱点が構造的要因にもとづくものであるかは不明であり、むしろセルローズ鎖の変質程度を示す統計的数値と規定した方が妥当であろう。

(1) 川瀬 肇 : 本誌, 35, 1249 (1961).	(11) W. Bandel : <i>Makromol. Chem.</i> , 11, 87 (1953).
(2) 祖父江寛, 越沢徳美 : 織学誌, 12, 872 (1956).	(12) 小林治男, 丹沢 宏 : 織学誌, 5, 205 (1949).
(3) 川瀬 肇, 藤岡靖雄, 福田祐作 : 本誌, 34, 981, 986 (1960).	(13) T. N. Kleinert : <i>Pulp Paper Can.</i> , 56, 210 (1955).
(4) R. L. Mitchell : <i>I. E. C.</i> , 38, 983 (1946).	(14) H. Lichtzenhaim, B. O. Lindgreu : <i>Svensk Papperstidn.</i> , 57, 363 (1954).
(5) G. V. Schulz, F. Blasche : <i>Prakt. Chem.</i> , 158, 130 (1941).	(15) W. M. Corbett, G. N. Richards : <i>ibid.</i> , 60, 791 (1957).
(6) H. L. Huggins : <i>I. E. C.</i> , 35, 980 (1943).	(16) O. Samuelson, A. Weunerblom : <i>ibid.</i> , 57, 827 (1954).
(7) G. V. Schulz, E. Husemann : <i>Zeitschr. Phys. Chem.</i> , 52, 1 (1942).	(17) O. Franzon, O. Samuelson : <i>ibid.</i> , 60, 872 (1957).
(8) G. V. Schulz, E. Husemann : <i>J. P. Sci.</i> , 3, 365 (1948).	(18) G. N. Richards : <i>ibid.</i> , 59, 531 (1956).
(9) H. Dolmetsch : <i>Holzroh u. Werkstoff</i> , 13, 85 (1955).	
(10) A. Miller : <i>Holzforsch</i> , 9, 149 (1955).	

〔農化 第 35 卷, 第 13 号, p.1258~1264, 1961〕

耐酸性消化酵素剤の研究(第5報)*

Aspergillus oryzae var. *microsporus* TPR-18 の同定と プロテアーゼ及びアミラーゼについて

岬 哲夫, 安井 一, 沢田二郎, 田中一郎 (大正製薬株式会社研究部)

昭和 36 年 5 月 9 日 受理

Aspergillus 属の菌株の産生する酸性プロテアーゼに関しては、吉田⁽¹⁾、蔭山⁽²⁾、天野⁽³⁾、松島⁽⁴⁾、坂本⁽⁵⁾、その他多数により研究・報告されているが、これらの報告からは一般に麹菌においては *Asp. saitoi* のような黒色または黒褐色の *Aspergillus* に酸性プロテアーゼ産生能の高いものが多く、*Asp. oryzae* のような黄緑色の *Aspergillus* では酸性プロテアーゼ産生能が低いものと考えられる。

我々は耐酸性消化酵素剤の研究を目的として、酸性プロテアーゼ産生菌の分離を行ない、得られた黄緑色の強力菌株、TPR-18 を用いて調製したベルナーゼのプロテアーゼ及びアミラーゼ作用について第 1~2 報⁽⁶⁾で報告したが、従来の市販麹菌ジアスターゼに比べ、酸性プロテアーゼ並びに pH 3 におけるアミラーゼ活性が高いので、TPR-18 株を既知の類似菌株と生育温度、培養時の諸性質、各器官の形態並びに酵素作用の面より比較検討し、さらに本菌株の紫外線変異株の酸性プロテアーゼ活性を検討したので併せて報告する。

* Studies on the Acid-stable Digestive Enzyme. Part V. On the Identification, Protease and Amylase of *Aspergillus oryzae* var. *microsporus* TPR-18.

By Tetsuo MISAKI, Hajime YASUI, Jiro SAWADA and Ichiro TANAKA (Research Laboratory, Taisho Pharmaceutical Co., Ltd.)