- (1) P. György : Chemistry and Biology of Mucopolysaccharide, Ciba Foundation Symposium. J. & A. Churchill LTD, London, p.140 (1958).
- (2) P. György, C. S. Rose : *Proc. Soc. Exp. Biol., N.Y.*, 90, 219 (1955).
- (3) C. S. Rose, R. Kuhn, F. Zilliken : *ibid.*, 49, 123 (1954).
- (4) F. Zilliken : *Ber.*, 86, 466 (1953).
- (5) F. Zilliken, C. S. Rose, G. A. Braun, P. György : *Arch. Biochem. Biophys.*, 54, 392 (1955).
- (6) E. Pacsu : *Ber.*, 61, 1508 (1928).
- (7) 井上吉之, 小野寺幸之進, 唐沢郁夫, 西沢嘉彦 : 本誌, 24, 362(1950), 25, 499(1951).
- (8) A. Neuberger, R. P. Rivers : *J. Chem. Soc.*, 122 (1939).
- (9) W. O. Cutler, W. H. Naworth, S. Peat : *J. Chem. Soc.*, 1979 (1937).
- (10) W. O. Cutler, S. Peat : *J. Chem. Soc.*, 274 (1939).
- (11) 本田雅健 : 日化, 70, 52 (1949).
- (12) R. Kuhn, W. Kirschenlohr : *Ber.*, 86, 1331 (1954).

[農化 第35巻, 第3号, p.265~269, 1961]

高級溶解用パルプの製造 (第3報)*

広葉樹の二段蒸解

川 瀬 馨 (日本パルプ工業株式会社研究所)

昭和35年9月12日受理

緒 論

二段蒸解法によって赤松から易漂白性の高 α -繊維素のパルプが製造できることを報告^(1,2)したが,更に広葉樹に本蒸解法を適用する実験を行なった。

針葉樹と広葉樹ではその木材組成成分の差異によって蒸解特性及び得られるパルプ品質が著しく異なってくることは既に従来の蒸解法に関する研究⁽³⁻⁷⁾からも明瞭である。従って本報では前報迄の赤松を用いて得られた知見を基にしてブナ材の二段蒸解を行なって両者の蒸解特性を比較すると共に,混合広葉樹の工業的チップによる中間工業規模実験結果を報告する。

第1図 酸蒸解による木材成分の崩壊及び溶出

1. α -セルロース
2. β -セルロース
3. KMnO_4 価
4. 粘度
5. ペントザン

実 験

ブナ材 (径20~30cmの材の手割チップ) を試料として, 酸蒸解における酸蒸解時間, 酸濃度, アルカリ蒸解のアルカリ添加量, 硫化度の4要因をとりあげて検討し, 赤松と比較して考察した。

まず酸蒸解時間を0~1.5時間に変化して酸蒸解によるパルプ特性値の変化を追求した。その他の酸蒸解条件は全亜硫酸(TA)6.0%, 結合亜硫酸(CA)0.7%, 温度140°, 到達時間4時間であり, アルカリ蒸解は温度165°, 到達時間1.5時間, 持続時間1.5時間, アルカリ添加量15%, 硫化度25%で一定である。

第1図に示すようにアルカリ添加量は15%で通常の硫酸塩蒸解(アルカリ添加量20~25%)より非常に少ないにも拘らず完全にパルプ化され, リグニン(KMnO_4 価)は酸蒸解0時間でも大部分が溶出し, KMnO_4 価で約3という低い値になっている。ブナ材のリグニン

* The Manufacture of a High Grade Dissolving Pulp. Part III. Acid-alkali Two Steps Cooking of Hardwood.

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

第 2 図 ペントザンとリグニンおよび
繊維素の関係

1. 粘度 2. α -セルロース
3. KMnO_4 価 4. β -セルロース

第 3 図 ペントザンと繊維素の関係

- 赤松 ○ ブナ

ここで赤松とブナの蒸解性の比較を第 4 図～第 6 図に示す。ブナは前述の蒸解結果をそのまま用い、赤松は酸蒸解が TA 7.0%, CA 1.0%, 温度 140°, 到達時間 4 時間, 持続時間 0～2 時間であり, アルカリ蒸解が温度 165°, 到達時間 1.5 時間, 持続時間 1 時間, アルカリ添加量 20% (硫化度 25%) である。両者の蒸解条件は若

第 4 図 酸蒸解によるリグニンの
溶出

- 赤松 ○ ブナ

第 5 図 酸蒸解によるペントザンの
溶出

- 赤松 ○ ブナ

は赤松よりも著しく少い為に 15% のアルカリ添加量でも容易に脱リグニンされ、それ以上酸蒸解が進行しても KMnO_4 価は僅かしか低下しない。

酸蒸解におけるペントザンと粘度の変化が全く同様の傾向を示すことは注目すべきである。即ち酸加水分解によってペントザンが崩壊、溶出するのに比例して繊維素も同時に崩壊される。然し通常の蒸解方法によれば、多量のペントザンの溶出後は繊維素の崩壊が極めて著しくなることと比較すると、ペントザンが大部分溶出しても繊維素の崩壊速度がそれほど大きくならないことは特異的である。而も酸蒸解 1/2 時間で両者の低下速度は変曲点を示して、この点に於て丁度 α -繊維素は最高となっている。即ちリグニンが蒸解の初期に容易に除去される為に、ペントザンの溶出と共に繊維素が比較的崩壊されない状態で抽出されるが、更に酸蒸解が強化されるにつれて低分子物質が生成する状態をよく表わしている。酸蒸解による蒸解性の変化をより明瞭にする為に、酸蒸解の指標として蒸解時間の代りにペントザンを用いてその他のパルプ特性値との関係を第 2 図に示す。

粘度はペントザンと直線的な関係になり、 KMnO_4 価は余り変化しない。 β -繊維素は酸蒸解時間に対しては第 1 図に示したように直線的な増加を示すが、第 2 図のペントザンとの関係ではペントザン 2% 位から急激に増加する。それと共に α -繊維素は最高値を通過して低下している。即ちペントザンの大部分が溶出するにつれてそれ以上の酸蒸解では繊維素の崩壊によって低分子物が急激に生成し、パルプの重合度分布も著しく劣化してくると予想される。第 3 図に赤松とブナの繊維素の比較を行なっているが、赤松ではペントザンの低下と共に α -繊維素は増加の傾向を示し、97% 以上にも達している。ブナでは原木中にペントザン等の非繊維素炭水化物が多く、リグニンが少ないという繊維素成分のみの抽出の為に不適當な組成であるので、赤松よりも一層適切にリグニン及びヘミセルロースを除去して繊維素の崩壊をさける必要があると考えられる。

干異なるので直接の比較は困難であるが、酸蒸解による蒸解性の变化を知る為に酸蒸解時間との関係をまず考察すると、第 4 図の KMnO_4 価はブナではアルカリ蒸解のアルカリ添加量が少ないにも拘らず、酸蒸解時間の短い範囲では赤松より著しく低い値である。然し酸蒸解の進行につれて赤松の KMnO_4 価は急激に低くなり、酸蒸解時間 1

第 6 図 酸蒸解による繊維素の崩壊
● 赤松 ○ ブナ

第 7 図 ペントザンと粘度の関係
● 赤松 ○ ブナ

らず、 KMnO_4 価は TA 6.0% に比して著しく高く、TA/CA としてはかなり低い CA 0.5% に於て最低となっている。而もペントザンの溶出が遅い為にこの KMnO_4 価の最低で α -繊維素はなお最高値に到達せず、前述と同様にペントザン 2% 位で最高の 97% の α -繊維素を示す。然し KMnO_4 価はすでに上昇している。ブナは赤松よりも低い酸濃度でも一応蒸解されるが、リグニン及びペントザンの溶出速度が不十分となるので、高い酸濃度による蒸解よりもパルプ品質が劣化してくる。

第 8 図 酸濃度の影響 (総酸 6.0%)

1. 粘度 2. α -セルロース 3. KMnO_4 価
4. ペントザン

第 9 図 酸濃度の影響 (総酸 6.0%)

1. 粘度 2. KMnO_4 価 3. α -セルロース
4. ペントザン

時間で両者の値はほぼ一致する。第 5 図のペントザンは逆に酸蒸解時間の短い場合はブナのペントザンが多いが、その溶出速度は大きく、酸蒸解の程度が強くなるにつれ赤松よりも低い値になる。更に第 6 図の粘度はペントザンの変化と全く同じ関係にあり、従って第 7 図に示すようにペントザンと粘度の関係は赤松でもブナでも同一直線上にあって、繊維素自体の崩壊に対する酸加水分解の作用は赤松でもブナでも同様であるといえる。又低ペントザンの赤松とブナの分析値的品質の差は殆んどなくなる。即ち同一ペントザン量に於てリグニン、粘度、繊維素等の値がほぼ一致するパルプを製造できる。

次に酸濃度の影響を第 8 図及び第 9 図に示す。第 8 図は TA 6.0% で CA 0~1.0 に変えた場合、第 9 図は TA 2.0% で CA を 0~0.7% とした結果である。その他の酸蒸解条件は前述と同様で蒸解時間のみを 1 時間に一定とした。アルカリ蒸解条件は酸蒸解を TA 6.0% で行なった場合はアルカリ添加量が 15%/原木、TA 2.0% の酸蒸解の場合には 25%/原木とし、その他は前述と同様である。

第 8 図でリグニンは CA 0.7~1.0% で最低となり、0.5% の CA になると KMnO_4 価は著しく上昇する。図示していないが CA が 0 の場合は全くパルプ化しなくなる。即ち CA 0.7% 以下になると次第に pH の低下によって黒煮の傾向となる。而も第 1 図及び第 2 図と比較してペントザンの溶出速度以上に粘度の低下が大きく、CA の低下が蒸解条件としては酸蒸解の程度が弱くても不適當であることを明瞭に示している。第 9 図の TA 2.0% の蒸解では CA が 0 でも一応パルプ化されている。赤松に於てはこのような条件ではパルプ化されなかった。然しこの場合にアルカリ添加量を 25% にしているにもかかわらず、

第 10 図 アルカリ添加量による蒸解性の変化

—○— アルカリ蒸解 1¹/₂ 時間
 ...●... アルカリ蒸解 1/2 時間
 1, 1' α-セルロース 4, 4' β-セルロース
 2, 2' 粘度 5, 5' KMnO_4 価
 3, 3' ペントザン 6, 6' 未蒸解物量

第 1 表 アルカリ蒸解における硫化度の影響

硫化度 %	25	30	35
収率 %	31.1	30.7	30.9
粘度	12.3	12.5	12.4
KMnO_4 価	4.0	4.2	4.4
ペントザン %	1.5	1.5	1.5
α-繊維素 %	96.8	96.7	96.7

酸蒸解条件: TA 6.0%, CA 0.7%, 温度 140°, 到達時間 4 時間, 持続時間 1²/₈ 時間

アルカリ蒸解条件: アルカリ添加量 20%, 温度 165°, 到達時間 1 時間, 持続時間 2/3 時間

試料: 混合広葉樹

第 11 図 硫化度によるパルプ粘度の変化

第 2 表 中間工業規模による広葉樹の蒸解

番号	1	2	3	4
分析				
収率 %	31.2	32.3	34.4	34.2
KMnO_4 価	4.2	4.6	5.3	5.6
粘度	13.4	15.0	14.2	13.4
ペントザン %	1.6	1.7	2.4	2.5
α-繊維素 %	97.0	96.8	96.6	96.6
β-繊維素 %	1.1	1.4	1.5	1.6

試料: 混合広葉樹

アルカリ蒸解におけるアルカリ添加量の関係が第 10 図である。酸蒸解は第 8 図の CA 0.7% の条件で行ない、アルカリ蒸解の温度 165°, 到達時間 1.5 時間, 持続時間 0.5 時間と 1.5 時間, アルカリ添加量を原木に対し 10~25% (硫化度 25%) に変化した。

10% のアルカリ添加量では未蒸解が多く, 十分にパルプ化されていない。又 KMnO_4 価も高いが, 15% のアルカリ添加量ではパルプ化は完全となり, KMnO_4 価も著しく低くなり, それ以上アルカリ添加量を多くしてもパルプ品質は殆んど変化しない。即ちブナ材のリグニン量は赤松よりも少ないが, リグニンを除去する為には赤松と同様の最低アルカリ添加量を必要とする。即ちリグニンの溶出に対してはアルカリ濃度に限界があり, 3~4% の濃度になってリグニンは溶出するといえる。ペントザンはアルカリ添加量によって殆んど影響されず, 殆んど酸蒸解によって規定されることは赤松と同様である。

赤松では一定の活性アルカリ量 ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ 20% 対原木) で硫化度のみを変化すると繊維素の粘度は異なるが, その他のパルプ化の状態は全く同一であった。しかるに広葉樹の混合チップを用いてアルカリ添加量を 20% に一定とし, 硫化度を 25~35% にした場合の蒸解結果は第 1 表に示すようにパルプ品質に対する影響は全く認められない。更にアルカリ添加量を 15% として硫化度をより広範囲にかえて実験した結果では第 11 図に示す如く, 繊維素の粘度は硫化度によって若干変化しているが, 赤松に於て認められたような顕著な効果を示さない。即ち広葉樹では赤松よりも硫化度による影響が殆んどないか, 或は僅かであるにすぎない。広葉樹は針葉樹よりもペントザンが多い為には酸蒸解を強くする必要があり, 一方原木中のリグニン量が少なく, 且つ酸蒸解の強化により一層リグニン量は少なくなり, その保護的作用が失われて既述の如く赤松よりも繊維素が崩壊され易い状態となる。従ってアルカリ添加量 20% では硫化度の変化によって繊維素の崩壊を阻止できないが, パルプ化に必要な最低アルカリ量 15% に於て漸くその効果が現れてくると考えられる。

上述までの基礎実験に基いて工業化の前提として, 中間工業規模設備 (容量 150l, 循環間接加熱式木釜) による混合広葉樹の工業的チップの蒸解結果が第 2 表である。ブナ単材のオートクレープ実験と比較して KMnO_4 価が少し高い以外は, 蒸解条件の選択によって同一パルプ粘度でペントザンの異なるパルプが製造できる。又基礎実験におけると同様にペントザン 2% 前後に於て KMnO_4 価は低く α-繊維素が高くなる傾向が認められる。

総 括

ブナ材及び混合広葉樹を試料として二段蒸解を行ない, 赤松との蒸解性の比較を試みた。

従来の蒸解法による両者の蒸解特性以上に, 二段蒸解法では繊維素に対する作用が軽微であることによってパルプ化の過程における針葉樹と広葉樹の異同が明瞭に認められる。即ち広葉樹でも

適当な条件をえらば、ペントザンの溶出速度と繊維素の崩壊速度は平行し、ペントザン 2% 前後に於て α -繊維素は最高の 97% に達する。ただ広葉樹ではペントザンのない状態で既にリグニンの大部分が除去される為に繊維素は崩壊を受け易くなり、従って硫化物によって繊維素の崩壊を防ぎながら完全にパルプ化するという硫化度の効果も赤松よりは少なくなる。然し蒸解条件の調節によって赤松とブナで同一特性値を有するパルプが容易に製造できる。

広葉樹では針葉樹よりも低酸濃度でも十分に蒸解が可能であるが、すぐれたパルプ品質とする為にはやはり酸濃度は高い方が望ましい。又アルカリ添加量は赤松と同様に最低 15% を必要とし、リグニンを完全に溶出する為には一定濃度以上のアルカリでなければならない。

工業的に使用される混合材を用いた結果はブナ単材に比しリグニン量が高くなるが、その他の分析値は基礎実験の結果によく一致する。

(1) 川瀬 馨, 藤岡靖雄, 福田祐作: 本誌, 34, 981 (1960).	(5) M. M. Singh: <i>Ind. Pulp & Paper</i> , 10, 71 (1955).
(2) 川瀬 馨, 藤岡靖雄, 福田祐作: 本誌, 34, 986 (1960).	(6) F. A. Simmonds: <i>Tappi</i> , 36, 385 (1953).
(3) D. J. MacLaurin: <i>Tappi</i> , 38, 283 (1955).	(7) 古田伸彦, 細井駿雄, 中野準三: 繊維誌, 6, 391 (1950).
(4) E. Treiber: <i>ibid.</i> , 39, 571 (1956).	

[農化 第 35 卷, 第 3 号, p.269~274, 1961]

グルタミン酸醗酵液のグルタミンに就て (第 1 報)*

グルタミンの確認, 定量並びに経時変化

角田俊直, 土屋卓児, 木下一幹, 岡田 弘, 川本明男 (味の素株式会社中央研究所)

昭和 35 年 9 月 12 日 受理

アミノ酸醗酵, 就中グルタミン酸醗酵に関しては既に数多くの研究成果が発表されており, グルタミン酸を主生成物とする醗酵途次並びに終了時に於ける醗酵液中の混在物質についても, 有機酸としては α -ケトグルタル酸, ピルビン酸, コハク酸, 乳酸等, アミノ酸としてはアラニン, アスパラギン酸, リジン, バリン等の存在や消長に関する報告が既になされている。

岡田⁽¹⁾は *Brevibacterium flavum* によるグルタミン酸醗酵に際して, 培養条件を適当に変えることによってコハク酸を著量に蓄積せしめ得ることを報告し, 同時にグルタミンの存在にも言及したが, 本報に於てその詳細を報告する。

筆者らは *Brevibacterium flavum* 2247 及び *Brevibacterium lactofermentum* 2256 によるグルタミン酸醗酵液中にグルタミンの存在することを確認し, *Escherichia coli crooks* 凍結乾燥菌体のグルタミナーゼ反応と, 微量拡散分析法によるアンモニア態窒素の増量測定との併用による定量法を定め, 更にこの方法を用いて同醗酵経過に伴う醗酵液中のグルタミンの消長をしらべた。

実験及び結果

1. *Escherichia coli crooks* 8739 乾燥菌体の性質

(i) 凍結乾燥菌体の特異性: 本菌を第 1 表の如き培地中にて 30°, 20 時間振盪培養した後遠心分離し, 0.1N 塩化カリ溶液にて洗滌後, 常法により凍結乾燥した菌体を酵素標品として pH 4.2 酢酸緩衝液中にて 37° でそれぞれの基質に反応させ, その特異性を調べた結果を第 2 表に示す。ここに示す如く有機酸群では TCA サイクルの主なメ

第 1 表 *Escherichia coli* 培養培地

カザミノ酸	1%
グルコース	1
磷酸 2 カリ	0.5
酵母エキス	0.2
M. S. G.	0.2
pH 7.0 に調整し, 500 cc 坂口コルベンに 100cc 宛分注する。	

* Studies on the Accumulation of L-Glutamine in L-Glutamic Acid Fermentation. Part I. Confirmation and Determination of L-Glutamine.

By Toshinao TSUNODA, Takuji TSUCHIYA, Hiroshi OKADA, Kazumoto KINOSHITA and Akio KAWAMOTO (The Central Research Laboratory of Ajinomoto Co. Inc.)