

# 早稲田應用化學會報

第21卷 第3冊 昭和29年3月発行 第60号

小林久平先生を悼む……………小栗捨藏

## 報 文

- 〔1〕 膠質土の本体とその化学利用に関する研究 (第3報)  
    膠質土の光学的性状 (其の2) ……………田中 甫・海野良一…(1)
- 〔2〕 膠質土の接触的作用 (続) ……………石川平七・横溝克己…(3)
- 〔3〕 和紙製造に及ぼす水質の影響について……………小栗捨藏・篠原 功・齋藤重郎…(11)
- 〔4〕 尿素・フォルムアルデヒド縮合物生成反応に関する研究 (第5報)  
    ジメチロール尿素より樹脂の生成……………関 根 吉 郎…(14)
- 〔5〕 乾性油の熱重合について (溶剤による重合物の分離) ……宮 崎 智 雄…(17)

## 綜 説

最近におけるアミラーゼに関する研究に就て……………塩 沢 清 茂…(20)

## 会務報告

---

## 早 稲 田 應 用 化 學 會

---

東京都・新宿区・早稲田大学第一理工学部応用化学教室内  
(電話九段(33) 8481~5・8581~9)

Published by the Waseda Applied Chemical Society  
c/o Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering  
Waseda University, Tokyo, Japan.

## Content

- [1] Studies on the Essential Properties and Chemical Applications  
of Japanese Colloidal Earth (III)  
The Optical Properties of the Earth (2)···H. Tanaka and R. Unno···(1)
- [2] The Catalitic Action on Japanese Colloidal Earth (2)  
..... H. Ishikawa and Y. Yokomizo···(3)
- [3] Effect of the Quality of Water on the Japanese Paper Making  
..... S. Oguri, K. Shinohara and S. Saito···(11)
- [4] Reaction of Urea-Formaldehyde in the Initial Stage (5)  
Condensation of Dimethylol Urea······Y. Sekine···(14)
- [5] Thermal Polymerization of Drying Oil······T. Miyazaki···(17)
- Recent Studies on the Amylase ·········K. Shiozawa···(20)



故小林久平先生

昭和29年2月7日早稲田大学名誉教授小林久平先生 80 歳の高令をもつて天壽を完うせられ我等再び先生の温容に接することのできなくなつたことは哀惜寔に深きものがあります。茲に先生の御遺骸を送るに當つて謹んで英靈に蕪辭を捧げたいと思います。

先生は明治33年東京帝国大学工科大学に於て応用化学を専攻せられ宝田石油株式会社及び日本醋酸株式会社に於て技師又は技師長と歴任せられ大正7年以降早稲田大学理工学部応用化学科の主任教授として約20年の長きに亘つて応用化学科の育成及び学生の指導に尽瘁され有為の人材多数を社会に送られると共に先生御自身は酸性白土・石油化学について貴重な研究を積まれて本邦の応用化学の進歩に貢献せられた功績の寔に顯著であつたことは工業化学会より有功章をまた服部報功会より功績賞を贈られたことによつても明らかであります。先生は資性堅実華美を忌まれ質素を好まれ名利に恬淡・学徳共に備わり身を以て後進に尊き教訓を与えられたことは天衣無縫の教育者として真に得易からざるものがあられました。また学者として御専攻方面に於ける学識経験極めて豊富であられたため社団法人工業化学会の会長に選ばれてより学会のため多大の貢献をとげられた。例えば工業化学会の基礎を磐石の上に据えるに与かつて効のあつた同会の基金募集委員長として能くその目的を果されたのみでなく工業化学語彙編纂委員長として並々な御努力を払われ応用化学関係の用語を統一され工業化学に携わる人々に多大の便益を与えられた。工業化学会が先生に功績章を贈り更に昨年日本化学会が創立75周年記念式典を挙げるに當つて先生の功績を特に表彰したのも蓋し当然と謂わなければなりません。このように先生が教育者として学者として、また学界人として夫々の方面に大きな足跡を遺されたことは我々後進の景仰おく能わざるところであります。今や日本は戦後9年を経て表面的には敗戦の創痍稍々癒えたかに思われますが、然し敗戦による種々なる影響のため国歩甚だ艱難である時、学生の指導に當る我々として先生の御助言に待つべきことの基が大なるものがあるに拘らず先生の御長逝に会うその悲しみは独り我々の私情のみではありません。

茲に謹んで深厚なる哀悼の意を表する次第であります。

昭和29年2月9日

小 栗 捨 藏



(早稲田大学理工学部応用化学科 石川研究室) (昭和28年7月31日受理)

# 膠質土の本体とその化学利用に関する研究

## (第3報) 膠質土の光学的性状 (其の2)

田中 甫・海野 良一

### (I) 緒 言

第2報の鉱物顕微鏡観察の結果、膠質土の本体は結晶性のものでないと推定したのであるが本報に於ては、X線により之を再び確認し、更に電子顕微鏡による観察の結果に就いて述べるものである。

### (II) 試 料

試料としては従来代表的膠質土として検討して来た栃木県寺内産出土を用いた。第1報と同じ寺内土を同様に水箴し尾鉱40%の試料につき実施したものである。他の各地の産出土については、物理化学的性状からも又前報に述べた如く、不純物の多少はあるが本体そのものはAllophaneに属するものと考へられるので寺内産出土を以て他を推定し得ると思う。

尾鉱40%の水箴土(1)を更に水箴し尾鉱80%の土(2)を得、又(1)の土に10% NaOH溶液5倍量を加え100°Cにて2時間処理し充分水洗してAlkali処理土を得た。これは膠質土の中心本体と別に存在する、シリカ及びアルミニウム、鉄などの水酸化物を除去したものである。更に此のAlkali処理土に20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5.5倍量を加え80°Cに15分加熱し急速に濾別すれば中心本体をなすと考へられるゲルは液状に分離され不溶性の夾雑物は濾滓(3)として濾紙上に残る。この外に原土の膠質土中に3~4%含有せられる磁鉄鉱(4)及び(1)の土を35% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>にて2時間沸点に処理して得たる活性珪酸ゲル(5)、又同じく35% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>にて25時間処理したる珪酸ゲル(6)を取り、これらの6試料をX線にて検討したのである。各試料の分析結果は次表の如くである。

### (III) X線検査の結果及び考察

検査は粉末法により行つた。その条件は、対陰極Cu, カメラ半径 R: 30.44 mm, 35 KV, 35 mA, 露出時間

2.5 hrs, で明瞭に現われたる pattern は次表の如くで左右の間隔を2lmm, 波長をλとすれば  $2d \cdot \sin \theta = n\lambda$  より格子面間隔 d を計算した。

第2表

試料	l mm	l/2R Rad	θ deg	sin θ	d Å
(1)	16.20	0.2661	15°15'	0.2630312	2.92
	21.15	0.3474	19°54'	0.3403796	2.25
	26.00	0.4271	24°28'	0.4146380	1.85
(2)	16.50	0.2710	15°30'	0.2672380	2.87
	19.00	0.3121	17°53'	0.3070798	2.50
	21.00	0.3449	19°46'	0.3381905	2.27
(3)	15.50	0.2464	14°7'	0.2438971	3.15
	18.00	0.2957	16°57'	0.2915371	2.63
	21.50	0.3532	20°14'	0.3458441	2.22
	27.70	0.4550	26°4'	0.4394166	1.74
	32.25	0.5297	30°21'	0.5052809	1.52
(4)	14.60	0.2393	13°44'	0.2374033	3.23
	18.65	0.3063	17°33'	0.3015380	2.54
(5), (6) pattern なし					

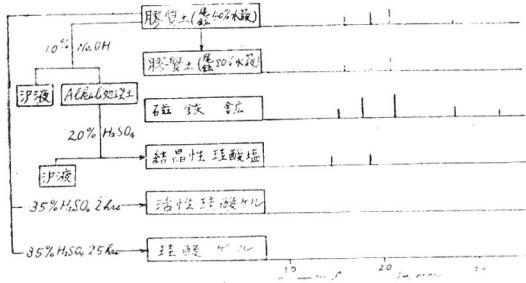
1, 2 の pattern は類似しているが2は全体に薄く、不純物含有量が水箴により減少していると考へられる。3は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の線が明かに出ている。4はあまり強い線はないが結晶性物質がある事を示している。5, 6 は結晶性の line が現われていない。6は幾分か結晶性への転移の傾向がみられる。之等を表示すれば次図の如くである。

以上の観察により、膠質土中に現われたる pattern は磁鉄鉱及び結晶性珪塩の影響によるものと考へられ、前報の鉱物顕微鏡観察にも述べた如く、膠質土の本体そのものはX線によりても非晶質であると推定出来得るのである。此処で磁鉄鉱は明かであるが他の不純物である結晶質のものが何であるかは、簡単に断定されぬが、前報

第1表 試料の成分

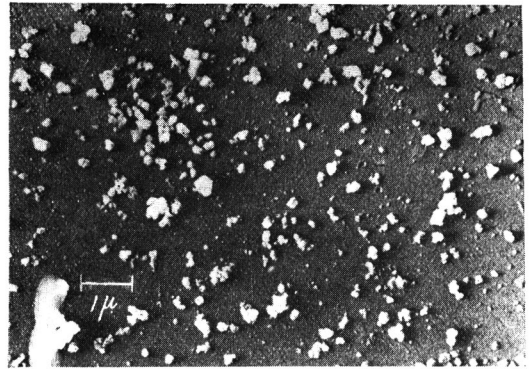
	igloss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Alkali
(1) 膠質土(尾鉱40%)	16.12	38.10	39.37	2.67	1.81	1.12	1.02
(2) // ( // 80%)	15.50	36.31	42.42	2.89	1.34	0.94	0.76
(3) 磁 鉄 鉱	—	16.30	痕 跡	66.12	—	6.83	痕跡
(4) 結 晶 性 珪 酸 塩	5.42	73.03	11.88	4.92	—	—	—
(5) 活 性 珪 酸 ゲ ル	16.03	82.64	1.24	0.12	—	—	—
(6) 珪 酸 ゲ ル	5.68	92.60	1.49	0.14	—	—	—

第1図 X線廻折線図

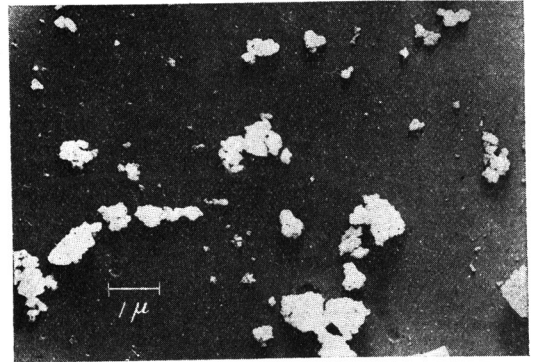


第2図 電子顕微鏡写真

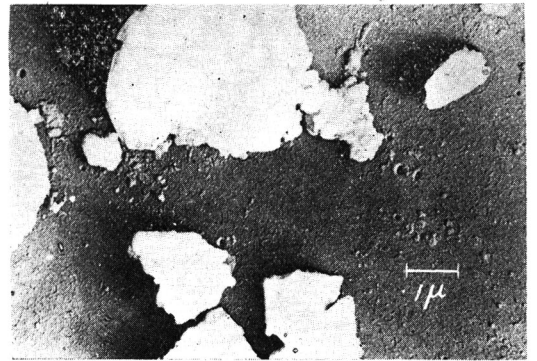
I 図



II 図



III 図



にある如く微量の石英，斜長石，輝石などの影響と考へられる。硫酸処理土に line がないのはこの程度で不純物がアルミナと共に溶解し去る事が云えるのである。25時間処理したものは結晶化を起すかと考へたが未だ不十分であり，成分的に脱水された事は明かであつたが結晶化には至らなかつた。

#### (IV) 電子顕微鏡的観察

膠質土観察の一助として電子顕微鏡により 15,000 倍に拡大した写真は下図の如くである。

試料は充分水簸した寺内の黄色膠質土（第 I 図）と大沢の赤色膠質土（第 II 図），及び寺内土を 35%  $H_2SO_4$  で 2 時間処理した活性珪酸ゲル（第 III 図）に就てみた。此の 3 試料は夫々の水簸条件の多少の変異もありその比重及び性質からも同じ半径のものは得られず，図にある如く形の不同があるが第 I 図に観察される如く各粒子の形状は立体的に複雑で稜角多く多孔性物質の如くにみられる。粒子直径は凡そ  $0.02\mu\sim 0.4\mu$  で  $0.2\mu$  位のものが多い。第 II 回は形状前者と同様であるが極めて小さい  $0.02\mu$  位のもの多し  $0.6\sim 0.8\mu$  位のもの多く中間的のものがあまりない。之は成分的に  $Fe(OH)_3$  が多いのでこれが粒子間を結びつけているためかと考へられる。又酸処理土は前二者に比し非常に粒径大で雪のかたまりの様な感じである。而もその稜角がすどく出ている部分が多く観察され該土の接触分解能の優れているを類推する事が出来ると考へられる。粒径は  $0.8\mu\sim 0.4\mu$  のもので微少の粒子は殆んどみられない。之はゲルの凝集性のため生じた現象と思われる。

#### (V) 結 び

以上の諸観察は前報の鉱物顕微鏡観察と表裏の関係をもつもので次の事が判明した。

(1) 膠質土中に現われたる pattern は夾雑不純物の pattern であり，膠質土の中心本体をなすものは非晶質である事が確認された。

(2) 膠質土中に夾雑する結晶性物質のうち，磁鉄鉱が最も強く明かにその pattern を示し，他のものは微量に含有する石英，斜長石，輝石等の影響と考へられた。

(3) 電子顕微鏡により観察した結果，各粒子は立体的に複雑な形状をなし稜角が多く，多孔性なる事等を認められた。

#### 〔附 記〕

本研究にあたり御懇切なる御指導を賜つた石川平七教授，並びに御助力を受けた研究室の方々に深く感謝いたします。尚 X 線及び電子顕微鏡写真に就いては応用物理学科上田隆三助教授に特別な御協力を受けた事を厚く御礼申し上げる次第であります。

(早稲田大学理工学部応用化学科) (昭和28年9月11日受理)

## 膠質土の接觸的作用 (続)

石川 平七・横溝 克己

### (II) 工業的応用

既に(I)に於て膠質土の接觸的性能の基礎実験の結果について述べたが今回はこれ等性能に関する2, 3の工業的応用について実験研究したのでその結果について述べたいと思う, 即ち応用の対象としては次の四項目である。

- (1) 廃変圧器油の簡易再生法に対する応用
- (2) 硫酸ピッチの処理法に対する応用
- (3) 石油製品の精製剤としての応用
- (4) 灯軽油の接觸分解用触媒としての応用

尙最後の(4)項触媒に関しては次の機会に述べることにして今回は(1)(2)(3)に関し報告する。又供試膠質土は凡て栃木県芳賀郡中村字寺内産のものである。

#### (1) 廃変圧器油の簡易再生法について

従来行われた廃変圧器油の再生法は一般の石油製品の精製法に準じ硫酸処理, アルカリ処理, 湯洗及び白土仕上を施して製品とするのであるが, 之等の操作は相当繁雑で且つ硫酸滓の分離が不充分であると直ちに乳濁状態を呈し多くの場合再生時間, 再生油収率及び再生油の品位の上に満足すべき結果が得られなかつたのである。然るに前述(I)に述べた如く膠質土中には酸に対し極めて活性あるアルミナゲルが多量に含有されている為膠質土の乾燥粉末を予め処理した変圧器油に添加しこれを密封器に入れ80~90°Cで充分攪拌処理し更に濾過するときは従来の精製法に比し充分その欠点を除去することを認めた。即ちアルカリを使用することなく且つ水洗をせず直ちに所謂コンタクト精製を行うのであるから乳濁液を出す心配もなく又製品の品質と収量を向上せしめることが出来る。従つて簡易再生法と称する所以である。この方法はこれを二つの工程に分けることが出来る即ち硫酸処理工程と接触精製工程とである。

##### (a) 硫酸処理

この場合原料変圧器油中には可成りの水分があるから普通の硫酸を作用させたのではその効果が減殺される。従つて筆者等は予め原料油中の水分を測定しておいて, この原料に適量の発煙硫酸を徐々に添加して30°C以上にならぬ様に且つこの発煙硫酸が水分と溶解して $H_2SO_4$ として98%(重量)になる様にすればよいと考へた。今原料廃変圧器油中の油分を100%として, 原料油中の水分を $x\%$ , 98%  $H_2SO_4$  添加予定量を $y\%$ , 発煙

硫酸の使用量を $z\%$ とし, その遊離 $SO_3$ の含量%も $f$ とすれば物質収支から $x+z=y$

$$z(1+0.00225f) = 0.98y$$

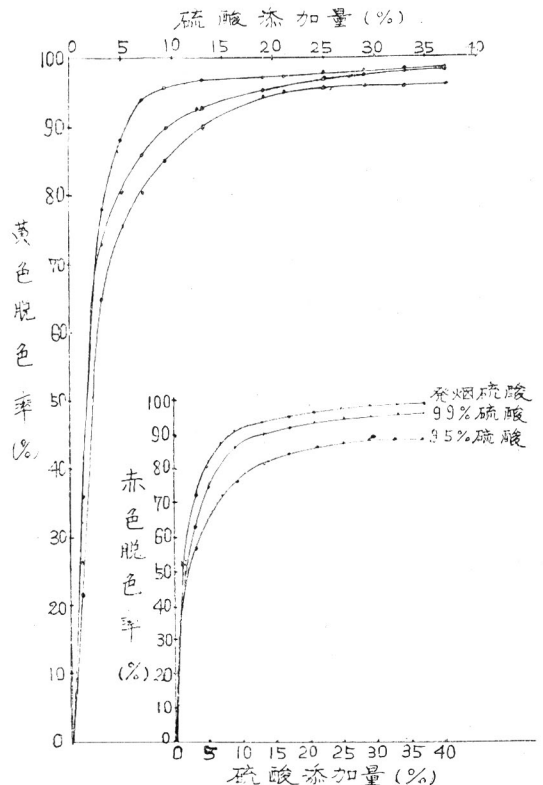
$$f = \frac{x-0.02y}{0.00225(y-x)} \quad z = y-x$$

即ち使用すべき発煙硫酸の $SO_3$ 遊離量%とその使用量が計算で得られる。

次に上記の98%硫酸添加予定量 $y$ の決定は実験室で脱水原料油に対し98%硫酸の各種使用量に対し実験して決定する。今回関東配電金杉支所管内の廃変圧器油について実験を試みた結果を述べると次の如くである。

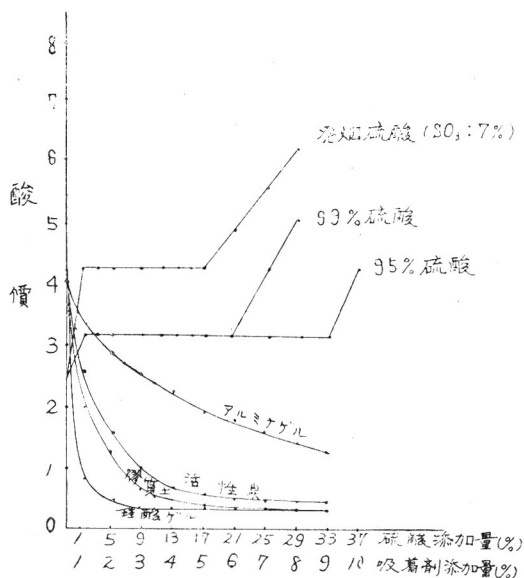
黒褐色不透明で比重0.912(20°C)遠心分離機で水分を測定した結果は約0.6%, 下記規格試験による耐電圧は17000ボルトであつた。予め原料油と $CaCl_2$ とを充分接触させて濾過した脱水原料油について硫酸処理の実験を行った。即ち95%  $H_2SO_4$ , 98%  $H_2SO_4$ 及び7%  $SO_3$ の発煙硫酸添加の場合の処理油について充分硫

第1図 硫酸添加量と脱色率



酸滓を除去した油の脱色度をロビボンド比色計で試験した結果は第1図の如くである。尙前述の如く 30°C 以下で硫酸を添加し終つて、これを共栓付大型試験管に入れ 25°C 恒温槽中で約 1 時間振盪した後上澄液を更にグーテ坩堝中で濾過して比色試料とした。この結果によれば 95% 硫酸よりも 98% 硫酸の方が遙に良く、又 98% 硫酸は発烟硫酸に比し僅かに悪い、この図より 98% 硫酸の使用量は次の脱色操作のことも考へて 17% とした。然るときは  $x=0.6$ ,  $y=17$  となつて上式より計算して遊離  $\text{SO}_3$   $f=7\%$ ,  $z=16\%$  である。斯くて得られた硫酸処理油の酸価を常法で測定すれば第2図の如くである。

第2図 硫酸処理油の酸価並に各種吸着剤の脱酸効果



この結果によれば 95% 硫酸と 98% 硫酸の場合とは共に略同一でその添加量 21% 及び 30% 迄は酸価 3.09 で、これらの添加量を越えると酸価は急激に増大する。又発烟硫酸の場合は前二者より高く添加量 17% 迄は酸価は 4.33 でこの添加量を越えると急激に上昇することを認めた。これは主成分である炭化水素が更にエステル化又はスルホン化等の複雑した反応を起すことに起因すると思われる。

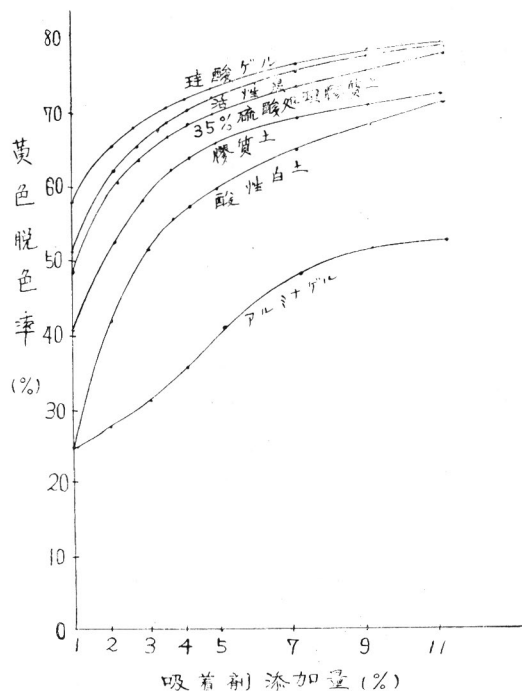
#### (b) 接触剤処理

上記の如くして得られた酸価 4 前後の硫酸処理油に各種の脱酸吸着剤を添加し 110°C で密封器中で 1 時間処理し 80°C 以下に於て真空濾過し得られた脱酸油の酸価を測定して、それ等の脱酸力を比較検討した結果は第2図の如くである。但し試料吸着剤は予め 110°C に 2 時間乾燥したものを用いた。又同一試料油の脱酸の特性は

第2図の如くである。

これ等の結果によればアルミナゲルが最も良く珪酸ゲル(市販成品)が最も良好であつた。又膠質土は珪酸ゲルに類似し活性炭(市販活性炭)は更に悪い結果を示した。珪酸ゲル及び膠質土の場合は 4% 前後の添加量でその酸価は 0.2 であつた。然るに脱色力特性の場合はアルミナゲル、酸性白土、膠質土、35% 硫酸処理膠質土、活性炭及び珪酸ゲルの順位に良くなつてゐる。前述の如く膠質土はその本体として非晶質含水アルミナゲルと非晶質含水珪酸アルミニウムゲルの混合物であつて、この場合の脱色と脱酸をなすものは前者のアルミナゲルと考察される。尙人工的に調製したアルミナゲルはこの両作用は悪い、又膠質土を 35%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で処理して得た活性珪酸ゲルは市販の珪酸ゲルに近似した特性を有する事が認められた。

第3図 各種吸着剤の脱色特性曲線



#### (c) 再生油の耐電圧試験

本処理法に基づく再生油と従来の処理法に基づくそれとの耐電圧比較試験を行つた結果は第一表の如くである。尙本試験は高压絶縁油規格試験法により行い球面極間隔は 2.5mm である。尙常法により行つた再生法は 7% 遊離  $\text{SO}_3$  発烟硫酸を夫々 3% 及び 10% 添加処理し続いて水洗、アルカリ洗滌及び白土処理を施したもので、それ等の耐電圧は夫々 23000 ボルト及び 24000 ボルトであつた。以上の結果より本実験に於ける供試廃変圧器油の場合は発烟硫酸を徐々に添加攪拌し処理すること

第1表 耐電圧表

硫酸添加量	添加膠質土	膠質土添加量	耐電圧 volt
0	300°C 3時間乾燥 膠質土粉末	0	17000
0	〃	10	19000
3	〃	3	29000
3	〃	10	26000
5	〃	3	31000
5	〃	10	30000
7	〃	3	32000
7	〃	10	30000
3	600°C 3時間乾燥 膠質土粉末	10	32000
5	35%硫酸処理 150°C 3時間乾燥	3	25000
5	〃	10	28000
3%(95%硫酸)	300°C 3時間乾燥 膠質土粉末	3	24000
5%( 〃 )	〃	10	22000
5%( 〃 )	35%硫酸処理 150°C 3時間乾燥	10	26000

が望ましく、その使用量は7%前後でよいことが認められ、使用膠質土は300°Cより600°C加熱乾燥の方が効果良好であり収率も90%を示した。

(2) 脱酸ピッチの処理法に関する実験

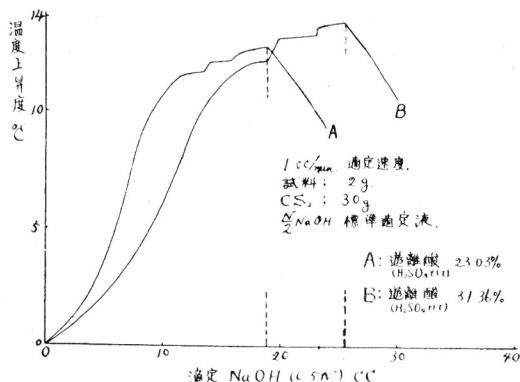
石油精製の際硫酸処理により得られる硫酸滓即ち硫酸ピッチは原油基の種類、硫酸処理の条件、石油製品の種類及び硫酸ピッチの放置状況によってその成分性質を甚だしく異にする。石油を硫酸処理する時はジオレフィン以上の高度不飽和炭化水素の全部とモノオレフィンの一部及び酸素、硫黄及び窒素化合物の大部分が硫酸滓中に入り更に二次的に重合分解を経て一層高分子の複雑した化合物を形成するものと考えられる。要するに添加された硫酸は一部遊離の硫酸として残り他のものは硫酸エステル、スルホン酸及び亜硫酸ガスとなつて残留し、一方石油精製によって硫酸滓の方に溶解された不安定物質は更にアスファルト物質、樹脂及びゴム質を形成するものと思われる。又空气中に永く放置すると酸化反応が促進され樹脂質に富んだものとなり一方硫酸に環元されてSO<sub>2</sub>ガスを徐々に放出する。又温度の上昇と共にこの傾向を促進する。

(a) 脱酸ピッチの製造法について

硫酸ピッチは新しいもの程又遊離酸の多い程一般に流動性があり、この遊離酸を除去すると多少軟質のアスファルト物質となつて溶融点が上昇する。即ち脱酸ピツ

チの融点は一般に100°Cではないが略70°C以上と思われる。今何らかの方法で遊離酸(凡ての酸性物質)を除去すれば、その儘で又はアスファルトとの混合により実用に供し得、更に之にブロンすれば普通のストレートアスファルトより一層容易にブロンアスファルトが得られるものと考へた。併し乍ら現在経済的に且つ完全に脱酸する良い方法が無い様に思われる。そこで筆者等はこの脱酸工程に膠質土を使用し硫酸ピッチの脱酸及び利用に関する一連の実験を行つた。先づ硫酸ピッチ中の遊離酸の定量は温度滴定法により行つた。文献によればバリウム法が一般に用ひられている様であつて一定の溶剤例へばCS<sub>2</sub>又はCCl<sub>4</sub>に硫酸ピッチを溶解した後直接BaCl<sub>2</sub>の1mol溶液と振盪して生成するBaSO<sub>4</sub>を常法により定量するのであるが筆者等の方法は試料2瓦を精秤し之に約50ccのCS<sub>2</sub>を添加し良く溶解せしめた後断熱装置中にて規定NaOH溶液で滴定し温度上昇をベックマン温度計で測定した。その時の温度上昇曲線の一例は第4図の如くである。この結果によれば上昇曲

第4図 温度滴定曲線



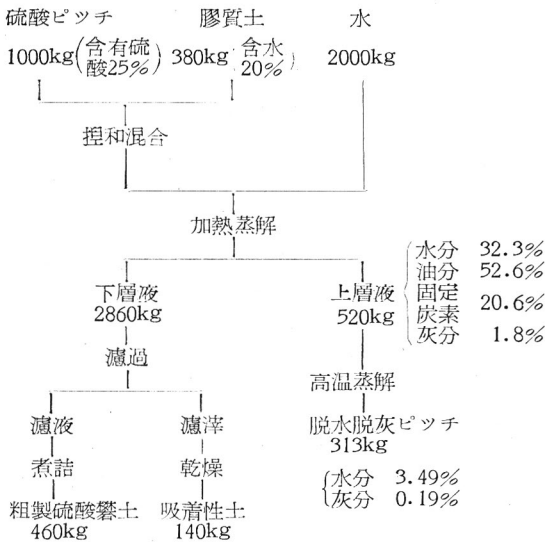
線が三段になつて居り、最初の上昇は遊離硫酸で次のはスルホン酸、最後のは硫酸エステルが徐々に加水分解されて平衡に達する様に思われる。この様にして得られた最後の山の頂上に対応する規定NaOHの滴定量に対応する硫酸量を計算して酸の量を測定した。尚バリウム法と本法との比較試験を行つた結果は次の通りである。この供試硫酸ピッチは秋田産原油のモビール油溜分りのものである。

バリウム法	A. 22.98%	B. 23.26%
温度滴定法	A. 20.43%	B. 20.93%

温度滴定法がバリウム法より約10%低くなる結果となつたが之は恐らく中性物質である硫酸エステルの一部にしかNaOHが反応しない為小さく出るものと思われ、酸性物質の定量には本法の方がよいと思われる。

次に脱酸工程としては原料硫酸ピッチに対し風乾膠質

第2表 脱酸ピッチ蒸解乾溜法

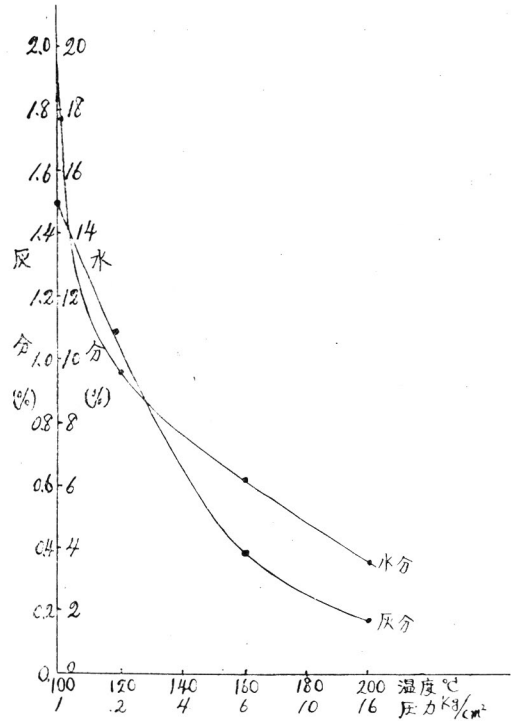


土を添加し捏和混合する。この時使用する膠質土は水分約40%位が適當である。之は  $Al_2O_3$  と  $H_2SO_4$  との反応は発熱反応であり水分40%の膠質土を反応せしめれば定常状態では約80°Cにも達する。この際水があると反応は半液相反応となり反応を促進する。常温に冷却すれば生成された硫酸礬土は  $18 \cdot H_2O$  結晶水を有する為直ちに固化する。然し水分が余りに多いと外熱を必要とし又反応終了物は半固体となり取扱特に輸送に不便である。本法の特徴の一つは反応終了物が極めて固い一見石炭塊の如き外觀を呈する。この工程では所含の遊離硫酸及び硫酸エステルは硫酸礬土となり、スルホン酸はそのアルミニウム塩となると思われる。かくて得られたものは常温では極めて固い塊状のものであるが80°C以上で軟化し100°C以上では可成り軟いものとなる。而して之を蒸解すると内容物は約105°Cとなり静置すれば上層油即ち脱酸ピッチと下層液即ち膠質土よりの珪酸ゲルを含む硫酸礬土溶液を得る。下層液は直ちに濾過し濾液は50%に煮詰めて放冷すれば硫酸礬土粗製品を得る。又濾滓は水洗乾燥すれば吸着剤が得られる。更に上層油をオートクレーブに入れ  $10kg/cm^2$   $180^\circ C$  で処理すれば二層に分れ水分及び灰分を除去し脱酸脱灰ピッチを取める事が出来る。尚蒸解水は少量ずつ回数を多くした方が有効である。脱酸脱灰ピッチの成分は次の如きものである。

試料	外觀	軟化温度	水分	灰分	酸価
秋田原油 モビール油 溜分	黒褐色 (光沢あり)	70°C以上	0.8%	0.5%	0.8
クラモノ原 油モビール 油溜分	黒色 (光沢大)	〃	0.7%	0.3%	0.9

加圧度及び処理温度と脱水、脱灰との関係は第5図の如くである。この実験結果によれば加圧処理温度の上昇により脱水と脱灰とを同時に行う事が出来る。

第5図 蒸解温度及び圧力と灰分との関係

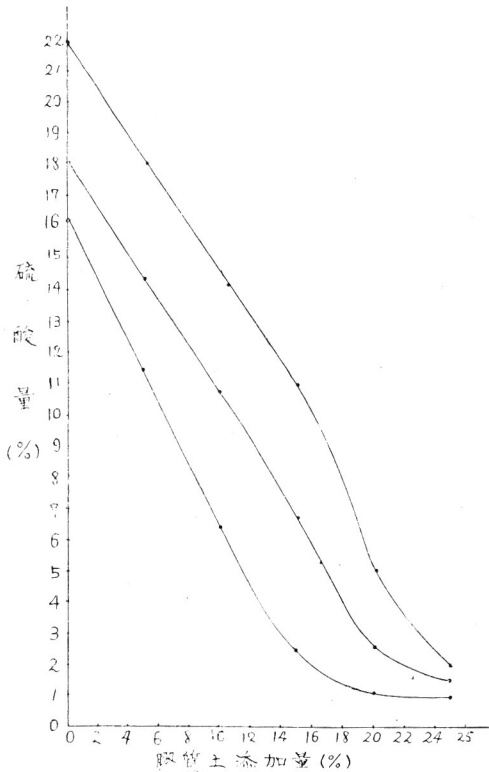


次に硫酸ピッチに対し脱酸に要する膠質土添加量に関し実験した。即ち膠質土中には原土乾燥物(110°C)に対し遊離硫酸又はスルホン酸と反応すべき  $Al_2O_3$  が38~39%,  $Fe_2O_3$  2~3% 略 ( $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ ) として40%含まれて居り、この量が理論的に反応したとすると硫酸ピッチ中の遊離酸 ( $H_2SO_4$  として) の86%重量の乾燥膠質土が所要量であるが実験結果は第6図の如くで略1.3倍の乾燥膠質土(110°C)に相当する風乾膠質土を添加すればよい事が確められた。

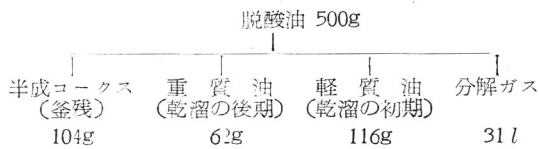
(b) 硫酸ピッチの乾溜試験について

前述の如く膠質土処理により得た脱酸ピッチは硫黄含有量が少く灰分も1%以下であるから製鉄用コークスの粘結剤として原料炭に数%添加することによりそのコークス化を促進し良好な結果が得られるものと思われる。又硫酸ピッチに膠質土を混合したものをその儘乾溜すれば乾溜油の接触分解を同時に起こすことが出来、溜出油の良好なもの得られると共に分解ガス中に  $SO_2$ ,  $C_nH_{2n+2}$ ,  $C_nH_{2n}$  etc.  $H_2$  等が含まれて居るので  $SO_2$  を回収すると共に  $C_nH_{2n}$ ,  $C_nH_m$  等の不飽和性ガスを利用した後廢ガスを燃料として使用する方法も考へられる。この様な目的で以下の実験を行った。

第6図 膠質土添加による硫酸ピッチの脱酸



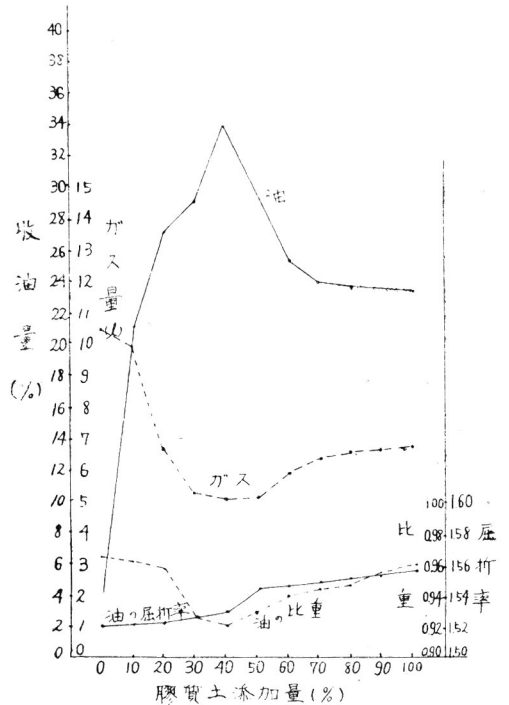
最初に前述の如くして得た脱酸ピッチの乾溜試験を行った。原料は前記の秋田産原油モビール油溜分の酸ピッチで水分 32.3% 灰分 1.8% のものであり、乾溜油試験は内容物 500g の鉄製レトルトで最終温度 550°C 乾溜時間 6 時間で行った。10 回の平均結果は次の如くである。



尚この脱酸ピッチを粘結剤として製鉄用コークスの製造法に関する実験を行った結果良好な結果が得られたがその詳細については次の機会に報告したいと思う。

次に膠質土を添加して中和した硫酸ピッチの乾溜油試験を行った。原料は前と同じである。膠質土と添加量と油、ガスの収量、油の性状は第7図の如くである。即ち膠質土を添加しない場合は油の収量が極めて少くガスが多く又半成コークスも多い。然るに膠質土の添加量の増大と共に油の収量も増し、ガス、コークスの収量共に減少する。この場合膠質土の添加量 40% で油の収量は最大となり原料硫酸ピッチに対し 34% に達する。逆にガスとコークスの収量は最小となり比重も最小となる。更

第7図 膠質土添加による硫酸ピッチ乾溜油の収量及び油の性状

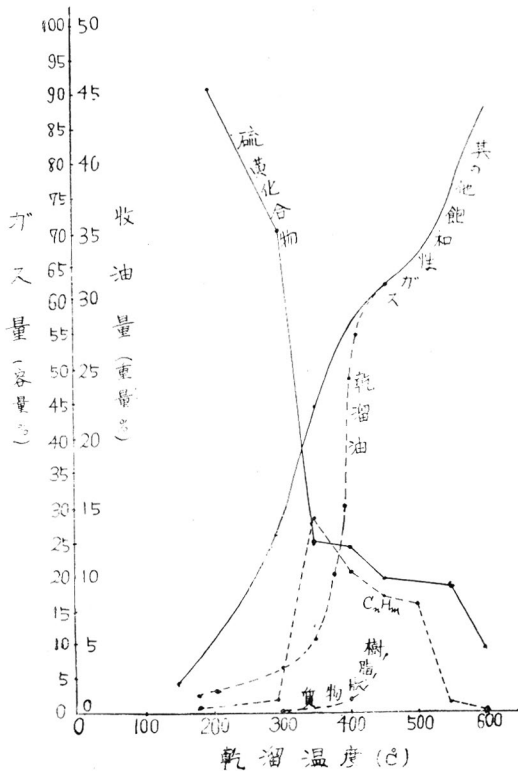


に膠質土の量を増大すれば屈折率は急に大きくなり油の比重ガス及びコークスの収量は増大し油の収量は減少する。而してこの膠質土添加量 40% の点は所含の遊離酸の中和点より少しく右に寄つた点である事が認められる。要するに硫酸ピッチ中の遊離酸の存在は乾溜に対しコークス化とガス化を促進せしめ所含の油物質を極度に分解せしめる。又略中和点では硫酸の影響は表われないで、膠質土中の珪酸ゲルの接触分解反応が見られる様になつて油の収量を増しコークス化及びガス化が防止される。又更に膠質土を増加すれば膠質土中の  $Al_2O_3$  ゲルの接触的脱水素反応が促進され油の重質化及び芳香族化が表われるものと思われる。次に膠質土を 40% 添加した場合の乾溜温度と油収量ガス生成量ガス成分は第8図の如くである。この結果によれば乾溜油は 180°C で始まり 450°C で終了し、300°C 以上では樹脂状物質を溜出する。又ガス中硫黄化合物は 200°C で 92% を占め 400°C でも 24%、600°C では 10% となる。この硫黄化合物の主成分は  $SO_2$  と思われる。更に不飽和性ガスは 180°C 附近から生成され 350°C にて最大となり 600°C にて殆んど出なくなる。之に反し飽和性炭化水素ガスは 150°C 附近にても既に生成され温度の上昇と共に急激に増大し 450°C 附近で飽和的傾向がみられるがそれ以後は再び上昇曲線を描く。之は 450°C 附近迄は一次的な



第3表 脱酸ピッチ（膠質土添加量 40%）直接乾溜油成分

成分 % 溜分 °C	60%硫酸吸収量		80%硫酸吸収量		芳香族		ナフテン		パラフィン	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
70~150	6.5	13.1	9.5	3.7	21.0	28.9	36.7	22.7	21.6	31.7
150~200	3.8	9.0	8.0	2.0	26.8	38.1	55.1	22.4	6.3	28.5
200~250	5.5	14.1	8.8	5.5	27.4	30.0	58.3	41.1	0	8.1
250~270	7.3	17.0	9.3	1.4	37.3	33.5	46.1	48.1	0	0
270~300	8.0	15.0	10.8	2.1	24.4	33.2	56.8	49.7	0	0
300~330	9.5	12.5	6.9	1.3	26.0	45.2	67.6	41.0	0	0

第8図 脱酸ピッチ（膠質土40%添加）  
直接乾溜油量及びガス成分

分解反応であるがそれ以後は更に二次三次の反応即ち脱水素重合又は環化反応が繰返されるものと考へられる。かくて得られた乾溜油の性状及び成分は第3表の如くである。

以上の結果より A 及び B は溜出量は異なるが何れもナフテン基の油で多量の芳香族も含み、又低沸点溜分にはパラフィンが多少含まれて居るが既に芳香族が多い事は注目すべきである。

### (3) 石油製品に対する精製剤としての應用

(1) に述べた如く膠質土そのものの本体は非晶質含水ゲルで吸着的及び触媒の活性を有するが更に之を硫酸で処理すればその条件により更に種々な活性を有する吸着剤が得られる。これ等の吸着剤は石油製品又は油脂製品に使用した場合如何なる特性のものであるかを実験し、又他の試験所に依頼し批判を受けたのでこゝに一括報告する次第である。

供試試料は前記寺内産膠質土及びその硫酸処理生成物と更に旭白土と称する岩手県黒沢尻の旧国産輕銀株式会社の工場副産物として廃棄された黒沢尻産膠質土の酸処理物である。尚前記酸処理土は寺内産膠質土を 35% 硫酸にて処理し  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を略除去して得た珪酸ゲルである。

#### (a) 絶縁油に対する処理実験

前記の如く膠質土及びその加工物は絶縁油に対して効果がある結果を得たので更に実験を行つた。供試絶縁油は豊川産原油のトッピング溜分を硫酸処理した。その方法は 50kg/kl, 150kg/kl, 100kg/kl の 60Bé 硫酸を 3 回に分けてかけ毎回硫酸率を分離した。次いで水洗、ソーダ洗、水洗をしたもので比重は 0.8954 (24°C にて) である。これに所謂白土処理を施した。その条件は添加量 5% 処理時間 30 分処理温度 60°C で窒素を通じ乍ら攪拌した。得られた結果は第4表の如くである。又 B. S. S. 絶縁油スラツダ試験法による試験結果は第5表の如くである。但し空気吹込量 2 l/h, 温度は 120°C 処理時間は60時間である。以上の結果より屈折率は膠質土と他の活性白土とは大差なく何れも 1.4946~1.4948 の程度であるが比重に於ては他の活性白土に比して膠質原土の場合は変化がないが、その加工物特に 35% 硫酸処理のものは最も小さく  $d_{4}^{20}$  で 0.001 の低下であつた。又脱色率は活性白土に比し光电比色計による場合膠質原土の場合は大差がないがその加工物は一般に劣等である。又デユボスク比色計の場合も一般に劣つた結果となつている。又 B. S. S. 試験結果は他の吸着剤に比し



第4表 各種吸着剤による処理油の性状

吸着剤種類	屈折率 $n_D^{20}$	比重 $d_4^{20}$	脱色 (光电比色値)			脱色 (デユボスク) %
			R	G	C	
原料油	1.4950	0.8957	100	100	100	0
活性白土	4947	8953	101	101	97	78.6
〃	4949	8951	101	101	97	82.8
〃	4947	8953	101	100	96	75.2
膠質原土	4947	8955	101	101	96	45.5
5% 60°C 処理膠質土	4948	8950	101	101	94	43.5
5% 沸点 〃	4947	8956	101	100	95	53.9
20% 沸点 〃	4946	8951	101	100	95	52.7
35% 沸点 〃	4947	8947	101	100	94	48.2
旭白土	4948	8951	101	100	95	51.9

第5表 B.S.S. 試験法によるスラツヂ量

吸着剤	スラツヂ量 %	順位	スラツヂ量 %	順位
原料油	0.0668	—	—	—
35% 酸処理膠質土	0.0557	1	0.0541	1
膠質原土	0.0671	3	0.0871	4
活性白土 A	0.0741	4	—	—
活性白土 B	0.0664	2	0.0551	2
活性白土 C	—	—	0.0696	3
原料油	0.0445	—	—	—
5% 60°C 酸処理膠質土	0.0407	2	0.1198	2
5% 沸点酸処理膠質土	0.0486	3	0.1332	3
20% 沸点酸処理膠質土	0.0555	4	0.1421	4
旭白土	0.0406	1	0.0934	1

35%硫酸処理膠質土及び旭白土が最も良く膠質原土が多少悪い結果を示している。尚乾燥温度及び乾燥時間に対する脱色力、凝固点、酸価、濾過速度の關係は第6表の如くである。但し吸着剤添加量は5%である。この結果によれば膠質原土も加工物の場合も共に 200°C 乾燥が最も良く原土の場合は5時間、加工物の場合は2時間が適当であると考へられた。又規格試験の酸価 0.02 以下を遙かに下まわつた。又この膠質土及び加工物の欠点は従来濾過速度が遅く作業に支障を来すとされていたがこの試験の結果は膠質原土は活性白土に比し約 50% 遅いとその加工物は殆んど変らぬ結果を得た。又耐電圧固有抵抗共に略同一で夫々 28~30KV 及び  $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$  の値であつた。尚この場合の試験法は脱色率はユニオン又はデユボスク比色計、凝固点、酸価は常法により、濾過速度は吸着剤含有処理油 100cc を真空度 100mmHg で通常の定量濾紙で濾過面積 5cm<sup>2</sup> で行つた。

(b) 他の試験室に於ける規格試験結果

第6表 膠質土及び酸処理土の乾燥条件と処理油の性状

吸着剤	乾燥	脱色率 (デユボスク) %	凝固点	酸価	濾過速度
膠質原土	110°C 2時間	82	-43.0°C	0.0140	3'13''
〃	200	70	-43.0	0.0098	3'15''
〃	300	70	-43.5	0.0154	3'10''
〃	400	69	-44.0	0.0168	2'40''
〃	500	70	-43.5	0.0182	2'35''
〃	700	70	-43.0	0.0182	2'35''
〃	800	—	-44.0	0.0196	2'30''
活性白土	110°C 2時間	100	-44.0	0.0196	2'04''
膠質原土	110°C 5時間	65	-44.0	0.0077	3'10''
〃	200	—	-45.0	0.0070	3'07''
〃	300	68	-42.0	0.0133	2'48''
〃	400	65	-44.0	0.0140	2'30''
〃	500	65	-42.5	0.0175	2'28''
〃	700	65	-44.0	0.0175	2'29''
35%硫酸処理膠質土	110°C 2時間	93	-48.0	0.0112	2'58''
〃	200	77	-45.0	0.0084	2'15''
〃	300	77	-46.0	0.0147	2'10''
〃	400	—	-48.0	0.0154	2'07''
〃	500	74	-47.0	0.0154	2'05''
〃	700	74	-51.0	0.0161	1'40''
〃	800	—	-46.5	0.0196	1'30''
〃	110°C 5時間	68	-48.0	0.0084	2'12''
〃	200	—	-48.0	0.0042	2'03''
〃	300	69	-48.0	0.0056	2'03''
〃	400	68	-48.0	0.0070	2'03''
〃	500	69	-48.0	0.0098	2'02''
〃	700	69	-48.0	0.0098	1'30''

第7表 N社K製油所試験結果表

吸着剤	添加量 kg/kl	色相ユニオン	全酸価	抗乳化度	乾燥
供試油		8+	0.141	36	
旭白土	10	6+	0.140	115	105~120°C 2時間
活性白土	10	6	0.096	82	〃
旭白土	50	6-	0.051	139	〃
活性白土	50	4+	0.018	125	〃

備考 供試油は溶剤精製 90 タービン脱蠟油、処理温度 200°C ± 5°C 20分間処理 CO<sub>2</sub> も通す。

膠質土を 35% 硫酸で処理して得られた活性珪酸ゲルは前記旭白土と大略同一の性質成分を有する。但し旭白土の場合は工場廃物として約 10 年間野外に放置されていたので夾雑物も多少多い。これを約 250 トン生産した際に得られた各石油会社研究所で試験した結果は次の如くである。その結果を総合すれば膠質土より得られた旭白土は低温に於ける脱色性は強いが高温に於ては活性白土に比して劣る。然し脱水性は強く従つて油内残留水分は低下し、活性白土処理油に比し変圧器油の固有抵抗、

第8図 S社研究所試験結果表

吸着剤	添加量	処理温度	耐電圧 KV	極間距離	温度	固有抵抗 Ωcm
活性白土	5%	90°C	30以上	25	19°C	$6.7 \times 10^{14}$
〃	〃	〃	29~30以上	15	50	$7.7 \times 10^{13}$
旭白土	〃	〃	30以上	25	19	$1.0 \times 10^{15}$
〃	〃	〃	30以上	15	50	$1.3 \times 10^{14}$
アルカリ添加活性白土	〃	〃	30以上	25	19	$2.5 \times 10^{14}$
〃	〃	〃	23以上	15	50	$4.0 \times 10^{13}$
アルカリ添加旭白土	〃	〃	30以上	25	19	$4.0 \times 10^{14}$
〃	〃	〃	30以上	15	50	$8.3 \times 10^{13}$

備考 供試油は高圧トランス油半製品

第9表 S社研究所試験結果表

供試油	吸着剤	添加量	処理温度	処理時間	色相 (ユニオン)	抗乳化度
140タービン半製品	活性白土	2%	90°C	15分	1.5	109
〃	旭白土	〃	〃	〃	〃	120
〃	活性白土	〃	〃	60分	〃	120
〃	旭白土	〃	〃	〃	〃	128
廃タービン	—	—	—	—	4	17
〃	活性白土	5%	90°C	60分	3.5	92
〃	旭白土	〃	〃	〃	3.5	109

耐電圧を多少向上せしめる傾向が認められる。又タービン油中に残留する硫酸滓の如き不純物即ち乳化促進性微量成分をよく除去するので抗乳化度が向上したのではないかと考へられる。然し仮比重が活性白土等に比して軽いため油の収率に於て不利である。

尚従来屢々云われた濾過性に関しては膠質土は多少悪

いが 200°C にて充分乾燥すればこの欠点も防止し得る事が認められた。更にクエイト原油に添加した際の脱硫効果は下記の通りである。但し吸着剤添加量 5% 常温にて処理時間は 10 分である。(S社研究所)

硫黄含有量 %

クエイト原油	2.30
活性白土	2.30
旭白土	1.80

この結果によれば膠質土系の旭白土が脱硫に効果のある事が認められた。

総括

1. 廃変圧器油の再生に硫酸洗ひ後水洗ソーダ洗ひをせず直接膠質土を添加し、常法に比し好結果を得た。
2. 硫酸ピッチ中の遊離酸測定に温度滴定法を採用し好結果を得た。
3. 硫酸ピッチの脱酸剤として膠質土を用い塊炭状の脱酸ピッチを得た。
4. 上記脱酸ピッチを蒸解し夫々硫酸礬土、脱水脱灰ピッチを得た。
5. 上記脱酸ピッチを乾溜し、ガス及び乾溜油の性状成分を調べ、特に乾溜油には芳香族の多い事を認めた。
6. 膠質土系の吸着剤を石油精製に使用した際の効果について検討した。その結果は比較的低温に於ける処理には好結果を得たが脱色力の点は活性白土類に比し劣る。然し吸水性及び脱硫性は良好と認められた。又濾過性に関しては 200°C 乾燥物が良い結果を得た。

附記 此の実験を行ふのに当り種々御援助を戴きました日石中央技術研究所多田所長、昭石研究所浦川氏に対し深甚なる感謝の意を表します。

(早稲田大学理工学部応用化学科) (昭和29年1月18日受理)

## 和紙製造に及ぼす水質の影響について

小栗捨藏・篠原 功・齋藤重郎

### 〔I〕 緒言

製紙工業用水一般については研究されているが、特に和紙製造と水質との関係について吟味したものは極めて少ない。

和紙を漉く場合、黄蜀葵根或はのりうつき内皮に含まれている粘質分を抽出して得られた植物性粘液(ねり)が使用される。このねりを重要な原料にする点が和紙の特徴である。

粘質物の成分は複雑な複合多糖類で、粘液は特異な性状を呈し科学的に興味のある物質である。ねりに対する電解質の作用も同様に複雑で、加える電解質の種類及び電解質水溶液の濃度により粘液の粘性を増大或は減少し、又粘質物を凝析する。従つて和紙製造に使用される水について考慮する場合、ねりに対する水中に含まれる金属イオンの作用について検討して置く必要があると考え本研究を行つた。得られた結果及び考察について報告する。

### 〔II〕 試料調製及び実験方法

ホルマリン蒸気中に保存した生黄蜀葵の根をよく水洗し、細断した後蒸溜水中に一昼夜浸漬して粘質物を抽出した。この抽出粘液を木綿袋で二回濾過して使用した。粘液は不均一性を出来るだけ避ける為に0.03%前後の低濃度になる様に抽出を行つた。この抽出粘液40ccをとり、これに種々の金属塩水溶液10ccを混和して50ccとし、軽く攪拌して試料とした。この粘液試料を室温に放置し、時間の経過に伴う粘度変化をオストワルド粘度計で測定しその結果を比較した。粘度の測定温度は30°Cである。

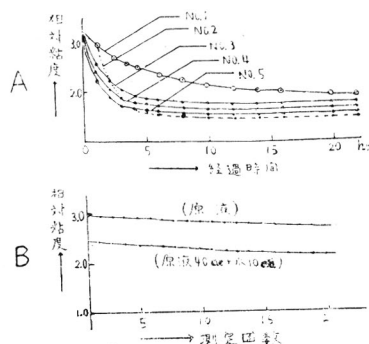
### 〔III〕 実験結果

#### (i) 低粘度粘液の均一性に関する実験

黄蜀葵粘液は高粘性の場合相当不均一で、同一粘液につき数個の試料をとり粘度を測定すると其の値が一致せず変動する。又粘液は攪拌によつて粘性を減退する。従つて粘度測定中粘液が毛細管中を流動する事により此の影響を受け、粘度を測定する事により粘液の粘度は低下する。

前記方法の如き比較実験を行う場合、この点について吟味して置く必要がある。かゝる影響の比較的少い低粘

第1図



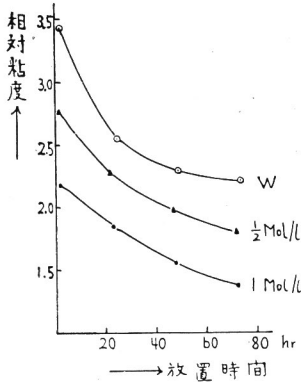
度粘液について検討した結果を第1図に示す。A図は不均一性を調べた結果で、粘度計は水(液量10cc)の流出秒数30°Cで20秒前後のものを揃えて5個使用した。No. 1は室温放置(冬季、昼間最高室温13°C)せるもの、No. 3~No. 5は30°Cに恒温放置せるもの、No. 2は1時間室温放置後の試料をとり30°Cに恒温放置せるもので、何れも粘度の測定温度は30°Cである。以上の結果より知られる様に粘液の不均一性の為を得られる粘性減退曲線は変動の巾を有している。本実験の場合この巾は相対粘度で0.3で、この巾以内で金属イオンの影響を論ずる事は出来ない。次にB図は抽出粘液(原液)及び原液40ccに蒸溜水10ccを混和した液について、30°Cで繰返し連続粘度を測定した結果である。本実験に使用した低粘性粘液については測定操作の粘度に及ぼす影響は殆んど見られなかつた。

#### (ii) 粘液の粘度に与えるNaClの影響

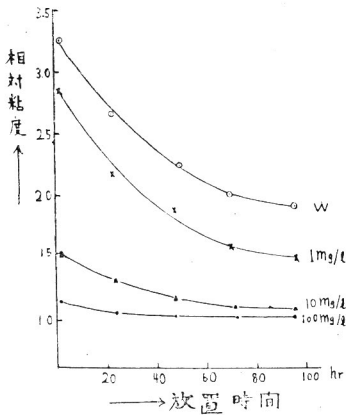
前記のようにして抽出した粘液40ccに濃度の異なるNaCl水溶液10ccを混和し、之を室温に放置して粘度変化を測定した。結果を第2図に示す。図中WはNaCl水溶液の代りに蒸溜水10ccを粘液に加えたもので、これを標準液とした。以下の実験に於いても同様である。NaClの外KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の水溶液を混和した試料についても実験を行つたが結果は殆んど同様であつた。これらの金属塩は多量に混和される場合常に粘液の粘度を低下させる。但し次に述べる金属塩の様な著しい影響はない。

#### (iii) 粘液の粘度に与える第一鉄塩の影響

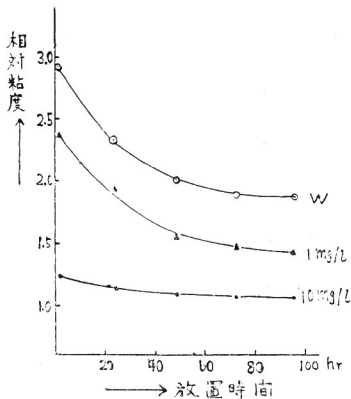
第一鉄鉄塩としてはモール塩を使用した。出来るだけ



第2図 NaCl 混入



第3図 第1鉄混入



第4図 第2鉄混入

第一鉄の状態を保持する為である。結果を第3図に示す。少量の第一鉄塩の混入により粘液の粘度を著しく低下させる。しかし粘質物を凝析する作用は弱い。

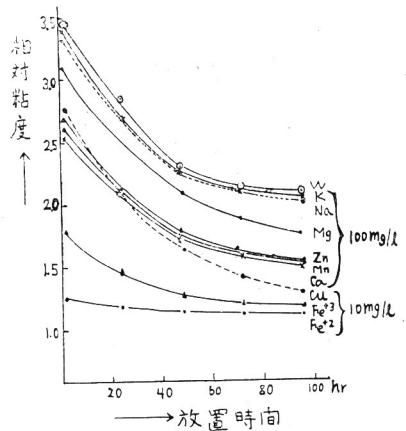
(iv) 粘液の粘度に与える第二鉄塩の影響

第二鉄塩としては  $Fe_2(SO_4)_3$  を使用した。結果を第4図に示す。少量の第二鉄塩の混入も著しく粘液の粘度

に影響を及ぼす点は第一鉄塩の場合と同様である。且つ粘質物を凝析する作用が強い。Al, Cr, Cu, Pb, Ag, Hg等の重金属塩多価金属塩も同様の結果を示す。

(v) 粘液の粘度に与える各種金属塩の影響

本邦に於ける地下水及び河川水の水質の分析結果を参考にし<sup>1)</sup>  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Fe^{++}$ ,  $Fe^{+++}$  を含む水溶液を使用して、前と同様の実験を行った。第5図は其の結果を示す。金属塩は硫酸塩に統一した。但し第一鉄塩としてはモール塩を使用した。



第5図 各種金属塩混入

なお以上の実験(ii)~(v)に於いて注意すべきは混入した金属塩の水溶液は4倍の抽出粘液に加えたので、混合した粘液試料中に含まれる金属の濃度は最初の5%に希釈されている事である。2~5図に示した濃度は混入前の金属塩水溶液の濃度であり、3~5図は之を金属で示したものである。

#### 〔IV〕 考察

製紙用水としては清澄で、有機物や細菌の含量少く、且つ軟水が適当である。特に紙料の煮熟用水及びサイジングを施す場合にはその用水は軟水であることが必要である。鉄やマンガンを多量に含む水は、これら金属の酸化物や水酸化物が繊維に附着し、着色して漂白に支障を生ずるので不適当である。

上質抄造用水の Mn 許容限度は 0.05p.p.m. であり碎木パルプ紙及びクラフト紙では 0.1p.p.m. である。

和紙製造用水としては勿論これらの条件が満足されなければならないが、更に抄紙工程に於いてねりが使用されるので、ねりに及ぼす水質の影響について考察されなければならない。抄紙用水が寒冷である事が先ず必要で、水温が上昇するとねりの効力を減じ、黄蜀葵の消費量を増す事は製紙業者間で経験的によく知られている。

粘液の粘度に及ぼす温度の影響についてはすでに報告されているので<sup>2)</sup>、本報告ではねりの粘度に及ぼす金属イオンの影響について検討した。ねりが金属イオンにより粘剤としての機能を減退或は消滅するからである。以下実験結果より各種金属イオンの影響程度を吟味してみる。先ず  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  は本邦の河川、地下水でこれらの含量が 100p.p.m. を超す事は殆んどないので実験(ii)及び(v)の結果より粘度に及ぼす影響は特に考慮する必要はない。次に  $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$  は実験結果からは一応その影響が認められる。

しかし実際には天然水中に於ける  $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$  の含有量は極めて微量で Zn の場合は 0.02p.p.m. 以下が多く、Mn も 0.01 p.p.m. 以下でこれらの影響も考慮する必要はないと考えられる。但し  $\text{Ca}^{++}$  は地下水中に比較的多量 (50p.p.m. 以上) に含まれている場合があり、又諸外国に比し Ca 含量が少いとされている本邦の河川に於いても、たとえば秩父に水源を有する荒川や多摩川、流域に秋芳洞を有する山口県厚東川のように水源或は流域に石灰岩地帯を有する河川には Ca が相当量含有されているので一応留意する必要がある。粘液の粘度に最も影響を及ぼす金属イオンの中  $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^{++}$ 、 $\text{Pb}^{++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Cr}^{+++}$  等の天然水中に於ける含有量は極めて微量であるから特別な場合の外は問題にならないと考えられる。結局ねりに対する水質の影響の問題を論ずる場合、最も留意しなければならないのは鉄分であると云う結果になる。大部分の地表水中の鉄分は 0.1p.p.m. より少ないが、地下水中の鉄分の含有量は比較的多く 1

p.p.m. 位の場合も稀ではなく、本実験で明かなようにこの程度の鉄分であると相当に影響を及ぼす。

### 〔V〕 総括

(1) 和紙抄造の際、ねりが使用される。このねりに対する抄紙用水の影響について検討した。

(2) ねりの粘度に対して重金属イオン、多価金属イオンの影響が大きく、特に水質中鉄分の含有量に留意しなければならない。

### 参考文献

- 1) 本邦河川、地下水の水質に関しては次の文献を参照した。  
陸水の地球化学的研究 (1~3報)  
杉原健; 日化 73 228, 358, 359 (1952)  
河川の地球化学的研究 (第1報)  
岩崎岩次・新田正・樽谷俊和; 日化 74 1003 (1953)  
天然水の化学的性質と地質環境との相関に関する考察 (1~3報)  
半谷高久; 日化 74 365, 450, 522 (1953)  
本邦河川の水質に就て  
小林純; 農学研究 39 27 (1951)  
川水が農業工業並に都市衛生に及ぼす影響  
小林純; ダイヤモンド 昭和26年10月1日号
- 2) 小栗捨蔵・中野常文; 工化 45 644 (1942)

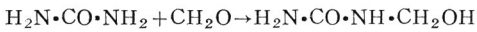
# 尿素・フォルムアルデヒド縮合物生成反応に関する研究

(第5報) ジメチロール尿素より樹脂の生成

関 根 吉 郎

## 緒 言

尿素とフォルムアルデヒドとの水溶液の反応に於て、先ず次のようにメチロール尿素が生成されることは、周知の事実である。



而して、尿素には、同じ位置にあると考えられる4個のHがあるとする、テトラメチロール尿素までが生成されなければならない。メラミンは、3個のアミノ基を有するので、ヘキサメチロールメラミンまで生成する。ところが相当過剰のフォルムアルデヒドを反応させても、初期反応に於ては、1モルの尿素に対し、2モルのフォルムアルデヒドまでしか反応しないのである。

それであるから、尿素とフォルムアルデヒドから尿素樹脂が生成される機構の考察に、1の模型として、ジメチロール尿素を考えてみたわけである。

## ジメチロール尿素的合成と精製

ジメチロール尿素的合成法は、多数報告されている<sup>1)</sup>。こゝでは緩衝溶液を使う方法を用いた。

市販フォルマリン(東洋高压製 36.87%) 395.1cc をとり、これに0.88N NaOHを12cc加え、蟻酸を中和し、pH=7.9とする。別にKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>とNaOHとから、pH=7.4の緩衝溶液を作り、この溶液170ccをフォルマリンに加える。

次に尿素を再結晶し、これを150g加える。この時、尿素とフォルムアルデヒドとのモル比は1.0:2.1であり、この混合溶液のpH=7.6である。この混合溶液を20°Cに2日間保つと、白色結晶状のジメチロール尿素を生成する。精製は、ジメチロール尿素100gに対して1lの80%メタノールを使用し、70~80°Cに数分間加熱して、溶解せしめ、濾過後放冷し、針状結晶を折出せしめた。

## 実験 I

### 透明ガラス状樹脂の生成条件

若し、尿素とフォルムアルデヒドが反応して、尿素樹脂という高分子物質になる過程に於て、一様にジメチロール尿素の状態を、経るものとする、ジメチロール尿

素を出発点として樹脂が生成される筈である。果してジメチロール尿素から、透明な樹脂が生成するか、或は更にフォルマリンを必要とするか、この検討から始めた。

ジメチロール尿素12g/100ccの溶液を実験に使用した。この水溶液のpH=6.5である。但し、放置すると若干酸性側に傾く。

このジメチロール水溶液を、大型試験管にとり0.1N H<sub>2</sub>COOH溶液で、種々のpHのジメチロール尿素水溶液を造つた。この試料を80°Cの湯煎の中で、40分間反応せしめ、1日放置冷却し、更に100°Cの湯煎の上で、蒸発皿で濃縮した。

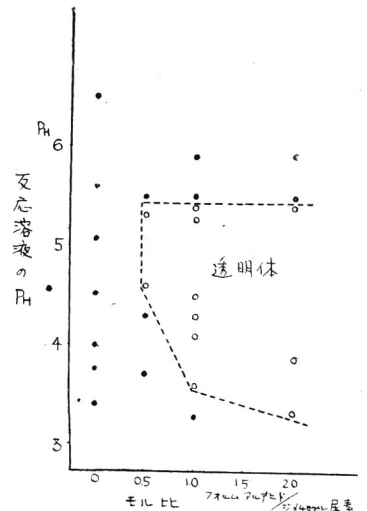
次に、フォルマリンを加えた実験を次の如くして行つた。同じ、ジメチロール尿素水溶液に対し、市販フォルマリンをジメチロール尿素1モルに対して0.5、1.0、2.0モルの割合で加え、これに0.1N H<sub>2</sub>COOHで各種のpHの溶液を造つた。又、中性に近い溶液は市販フォルマリン中の蟻酸を、イオン交換樹脂で除去して調整した。

以上の実験結果を図示すると、第1図となる。

以上の実験結果から考察すると、ジメチロール尿素からでは、少くとも常圧に於ては、透明なガラス状樹脂は出来ないことがわかる。但し、ゲル化はするのであつてNaOH等を蟻酸の中和に使用した場合、大体同じ傾向を示す<sup>2)</sup>。

ジメチロール尿素1モルに対し、0.5モルのフォルムアルデヒドを加えれば、透明体は得られるが、ジメチロール尿素のみでは、縮合のすゝまぬまゝに、低分子のメチロール尿素が残存することにより、冷却後白濁するか或は水素イオンが過剰のた

第1図 ジメチロール尿素的縮合による透明体生成範囲



めに、不溶性のメチレン結合体を生ずる結果となつている。0.5 モル以上のフォルムアルデヒドを加えた場合は NaOH, KOH の如き塩基を加えた場合に、大体同傾向を示し、フォルムアルデヒドの添加量に従つて、透明の生成範囲は、pH の小さい方に拡つて来る。但し低分子メチロール尿素が残存して白濁して来る限界が、NaOH, KOH 或は Ba(OH)<sub>2</sub> 等の場合は、pH=4.6~4.7 であつたが、5.4 にまで拡張されているのは、蟻酸ナトリウム<sup>3)</sup>、磷酸の塩類などを使用する場合と一致するのであつて、反対にかゝる塩類を使用すると、その緩衝作用によつて、大部分の尿素分子は、ジメチロール尿素になるということ推測せしめる。

ジメチロール尿素は、縮合に必要なフォルムアルデヒドを附加していると考えられるが、常圧に於ては pH=5.4 より中性乃至アルカリ性側に於ては、縮合は十分に進まず、ジメチロール尿素が残存する。若し、その白濁した粘稠液に、pH が 4.5 附近になるまで H·COOH を加えると、その白濁物は完全に消えて、透明になるのである。それならば、ジメチロール尿素に加えたフォルムアルデヒドは縮合反応に於て、如何なる役割を果しているかを考察するに當つて縮合反応の過程に於ける、遊離フォルムアルデヒドの量を定量することが必要となる。

### 実験〔I〕

ジメチロール尿素縮合反応中に於ける遊離フォルムアルデヒドの量

ジメチロール尿素だけを、或は、ジメチロール尿素 1 モルに対して、1 モルのフォルムアルデヒドを加えて、弱酸性で縮合反応を行わせ、その間に於ける遊離フォルムアルデヒドの量を、塩酸ヒドロキシルアミン法で定量しジメチロール尿素の縮合反応に於て、更に加えたフォルムアルデヒドが更に反応しているか、如何なる役割をしているかを考察した。

#### i) ジメチロール尿素のみの場合

ジメチロール尿素 6.00g を、約 47cc の水に溶解し、50°C に加熱する。これに 0.1N H·COOH を滴下し、pH を 4.5 に調節する。1.2cc を必要とした。これに水を加えて全量を 50cc とする。これを大型試験管に入れて、攪拌器を付し、60°C の湯煎中で反応を進める。これを一定時間毎に、5cc ずつとり出し、NH<sub>2</sub>OH·HCl 10% 溶液を 10cc 加え、B.P.B. 指示薬を加え、30 秒放置し、素早く NaOH(0.0817 N) で滴定し、試験紙以外の全てのものを入れた空白試験の色と比色するとともに、チモールブルーの pH 試験紙で pH をみて、空白試験の pH と一致した点を求めて終点とした。2 分以内で終るようにつとめた。メチロール基の分解を出来るだけ防ぐ

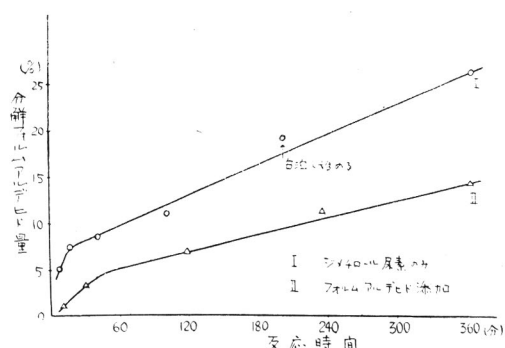
ためである。

#### ii) ジメチロール尿素とフォルムアルデヒドとの混合の場合

ジメチロール尿素 6.00g、それに 37.9% フォルムアルデヒド 3.70cc(ジメチロール尿素：フォルムアルデヒドのモル比 1:1) これに 0.1N H·COOH 0.9cc を加え、反応溶液の pH を 4.5 とし、水を加えて全量を 50cc とする。実験方法は i) と同様である。

実験結果を図示すると、第 2 図となる。

第 2 図 ジメチロール尿素縮合中の遊離フォルムアルデヒド量  
反応温度 60°C



但し、この分解フォルムアルデヒド % は、ジメチロール尿素のメチロール基がすべて分解して、CH<sub>2</sub>O 基を生じたとしたときの量を 100% として計算したものである。

第 2 図に示された実験結果から推察すると、ジメチロール尿素が縮合して、樹脂を造るゲル化の反応に於て、メチロール基は解離してフォルムアルデヒドを遊離することが明かである。ジメチロール尿素 1 モルに対して、1 モルのフォルムアルデヒドを添加しても、尚ジメチロール尿素は解離しているが、その速度は、ジメチロール尿素のみの場合の約 1/2 である。

### 実験〔III〕

ジメチロール尿素縮合反応によつて生ずるメチレン結合の生成速度と透明体との関係

ジメチロール尿素が、縮合するに當つては、遊離フォルムアルデヒドが放出されることは、明かとなつたが、その間に、メチロール基 —CH<sub>2</sub>OH がメチレン結合 —CH<sub>2</sub>— として、縮合物中に残存する割合を、ヨード法によつて、遊離フォルムアルデヒドとメチロール基とを、併せて定量することによつて測定した。実験は〔II〕と同様に、2 種行つた。

#### i) ジメチロール尿素のみの場合

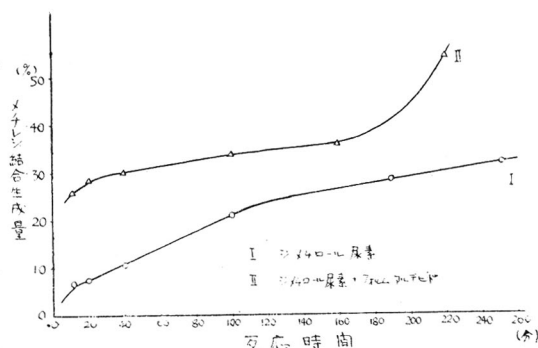
実験〔Ⅱ〕と同じ方法であるが、pH は 3.6 に調節した。反応温度は 50°C、一定時間毎に 5 cc をとり、100 cc のメスフラスコに入れ、H<sub>2</sub>O で 100 cc に稀釋する。この 5 cc をとり、1 N NaOH 20 cc を加え、アルカリ性とし、更にヨード溶液 (0.1034 N) 25 cc を加え、1 時間放置する。次に 1 N HCl を約 20 cc 加え、酸性にし、残留したヨードを遊離せしめ、これを 0.1083 N のチオ硫酸ナトリウムで滴定し、澱粉指示薬で終点を求めた。

ii) ジメチロール尿素 1 モルに対し、2 モルのフォルムアルデヒドを加えた場合

i) と同様に pH=3.6、メチロール基の分解によるフォルムアルデヒドと、予め加えたフォルムアルデヒドの総量を測定した。

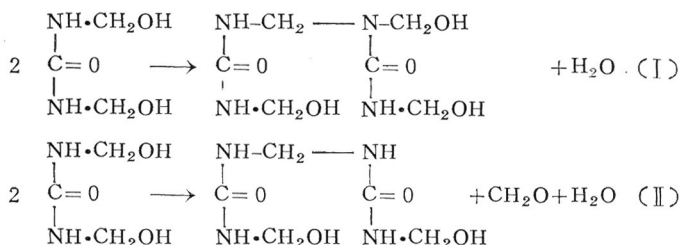
実験結果は第 3 図に示す。

第 3 図 メチレン結合生成状態  
反応温度 50°C



以上の実験結果をみると、フォルマリンを加えた方がメチレン結合の生成は、速いことが明かである。

基本体が、ジメチロール尿素であるから、この縮合の様式はいくつか考えられるが、次の 2 つの基本形を考えてみる。



(I) のジメチロール尿素のイミド基に反応することは、(II) に比べて極めて少いことは、周知のことであるので (II) の反応について考えると、(II) で示される型を 2 量体ということに仮りにすると、この場合のメチレン結合の割合は、メチロール基の 25% となる。3 量体で 33%、4 量体で 37.5%、5 量体で 40% であり、 $n$  量体は  $n$  の大きくなるに従つて、メチレン結合は 50% に近

づくことになる。

第 3 図では、ジメチロール尿素のみでは、6 時間の反応でも、漸く 30% が、メチレン結合に入つたにすぎず、大体 3 量体という、低分子で縮合が進まずにあることがわかる。2 モルのフォルムアルデヒドを加えた場合は、メチレン結合に入るメチロール基は、比較的少量であり、第 2 図と比較してみるとこの間の関係は極めて明瞭である。(II) のような縮合型式に於ては、ジメチロール尿素の縮合によつて、放出されるフォルムアルデヒドの量は、メチレン結合になるアルデヒド量と、同じ数であるが、第 2 図、第 3 図を比較するとジメチロール尿素のみの場合は、その偏差は比較的少く、約 10% である。主として、(II) の型式の縮合生成物であることを想像させる。これに反して、フォルムアルデヒドを添加した場合は、分解量に比して、基だ多量のメチロール基がメチレン結合に入っていることを物語っている。これは結局イミド基の H とメチロール基との反応によるか、イミド基の N と、—OH 基の H との間の水素結合か、こういう反応によつて、枝分れが生ずる結果であろう。而して 3 次元の高分子体に生長していくことを推察せしめる。即ち失透の原因は結晶性の低分子体の残存によるものと、低分子の不溶性体の生成によるものであろう。

## 総 括

ジメチロール尿素を、尿素樹脂の I つの基本体と考へて考察したが、常圧に於ける反応では

1. ジメチロール尿素のみでは、透明ガラス状樹脂は得られない。

2. フォルムアルデヒドを加えると、大体、蟻酸ナトリウムや磷酸の塩類を使用する時と、同じ結果となる。

3. ジメチロール尿素の縮合に当つては、フォルムアルデヒドを解離するが、フォルマリンを加えると、解離するフォルムアルデヒドの量は、抑えられる。而してメチレン結合の生成量が大きくなる。

4. 失透の原因は、H<sup>+</sup> の過剰のために生ずる不溶性のメチレン結合体を生ずるためと、もう一つは、結晶性の低分子メチロール体の残存のためである。

附記：本研究は、小栗捨藏先生の御指導のもとに行つたものである。厚く御礼申上げる。

## 引用文献

- 1) 例えば、門脇博明 大阪工試報告；第 14 回 昭 8 年 Hodgins, Hovey ; Ind. Eng. Chem., 31, 676, 1939
- 2) 小栗捨藏, 関根吉郎 ; 工化, 54, 403, 1951
- 3) 関根吉郎, 同上, 55, 462, 1952



(早稲田大学理工学部応用化学科) (昭和 29 年 1 月 26 日受理)

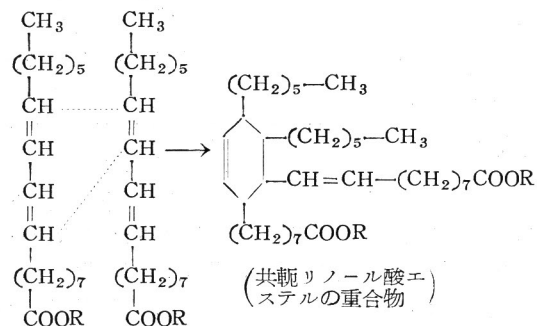
## 乾性油の熱重合について

(溶剤による重合物の分離)

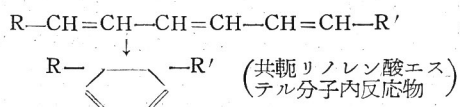
宮崎 智雄

## 序

乾性油の熱重合機構に関する研究の歴史は古く、加熱にともなう物理的及び化学的恒数の変化はほぼ明かにせられている。然しながら油脂特有の複雑性により、なおその機構の完全な合理的説明はなされていない。従来行われた有効な研究は乾性油脂脂肪酸のメチルエステル或はリノール酸メチルエステルについての実験であつて、特に Bradley<sup>1)</sup> は之を詳細に研究している。それらの研究結果から明かにせられた熱重合機構の概要は次の如くである。重合反応は逐次重合であり、脂肪酸としては二量体の生成が主反応である。共軛二重結合を有する不飽和脂肪酸エステルは非共軛酸エステルよりも速かに反応する。共軛及び非共軛リノール酸メチルエステルの重合物は同一の物理的及び化学的恒数を有し、この恒数からすると Diels-Alder 型反応により次の如き構造を有するとされている。



この事は古く Scheiber が提出した、非共軛不飽和脂肪酸エステルは先づ共軛酸エステルに異性化してから重合反応をおこす、と言う説を裏づけるものである。実験的にも加熱重合中に共軛不飽和酸エステルの存在を紫外部吸収スペクトルの測定により確かめることができる。リノレン酸メチルエステルについてもまたリノール酸メチルエステルと全く同様な事が言いうる。この場合は二量体のみならず三量体の生成及び脂肪酸分子内の環化が容易におきる。



副反応としては不飽和炭化水素、遊離脂肪酸及び低分子量エステル生成が行われる。オレイン酸エステルもまた僅かではあるが重合反応に寄与している。上に述べた生成物の構造及び生成機構については異論<sup>2)</sup>もある。一方反応速度に関する研究<sup>3)</sup>は極めて少い。

これらの研究成果は主として脂肪酸メチルエステルを用いたものであつてトリグリセリド構造に起因する分子内重合、分子間重合、エステル相互変化に関する研究には余り見るべきものがない。

重合機構研究の重要な手段の一つとして重合物の分離がある。Morrell<sup>4)</sup> は 1915 年に熱重合亜麻仁油をアセトン処理して単量体と重合混合物の二種に分ける事に成功した。この方法は現在なお一般に用いられている。また分子蒸溜法<sup>1)</sup>も行われるがこれは脂肪酸メチルエステルの重合物分離に有効であつて、トリグリセリド重合物には応用できない。クロマトグラフ法による分離は重合亜麻仁油脂脂肪酸メチルエステルについて行われた結果<sup>6)</sup>が報告されている。重合トリグリセリドより各種重合物を分離するという試みは最近 Bernstein<sup>5)</sup>により行われた。同氏は n-propyl alcohol より n-dodecyl alcohol に至る高級アルコールを用いて重合物を数種に分類し興味ある結果を得ている。

筆者は重合油の溶剤分離法に於る混合溶剤の混合比及び分離せる高度重合物の特性につき実験を行い見るべきものがあつたのでその結果を報告する。

## 実験及び考察

I 抽出用混合溶剤の調成 溶剤としては熱膠化前のあらゆる段階の重合油に対して溶解力を有するエチルエーテルと単量体の溶剤であるアセトン(単量的に対しやや過剰の溶解力を有す)及び単量体(トリグリセリド)に対し非溶剤であるエタノールの3種を用いた。溶剤の混合比は、溶剤全量を試料の3倍容とし温度 20°にて試料に対し最低の溶解力を有する混合比を以て求むるものとした。

i 単量体抽出用溶剤の混合比決定 未加熱油に対し最低の溶解力を有するアセトン-エタノール混合溶剤の混合比を決定し、之を単量体抽出用溶剤とした(第1表溶剤A参照)。

ii 二量体抽出用溶剤の混合比決定 精製大豆油（分子量 880）を減圧下（1 mm）に封入し 290°C に 3 時間加熱して低重合油となし、これを 3 倍容の溶剤 A にて 3 回処理し次で 2 倍容のアセトンにて 1 回抽出を行った。残部の分子量は 1890 であった。この値より残部は殆ど二量体である事がわかる。これを試料として二量体抽出用エーテル-エタノール混合溶剤の混合比を決定した（第 1 表溶剤 B 参照）。

iii 四量体抽出用溶剤の混合比決定 分離せる二量体を再び減圧下（1 mm）に封入して 295°C に 3 時間加熱した。之を溶剤 B にて 3 回抽出を行い次で溶解力やや大なる混合溶剤にて 1 回抽出を行った。残部の分子量は 3630 であった。この値より殆ど四量体である事がわかる。これを試料として四量体抽出用エーテル-エタノール混合溶剤の混合比を決定した（第 1 表溶剤 D 参照）。

iv 三量体抽出用溶剤の混合比決定 溶剤 B, D, E の各混合比より三量体抽出用溶剤の混合比を算出した（第 1 表溶剤 C 参照）。

第 1 表に示せる結果は大豆油及びその重合物についての結果であつて異なる油脂或は異なる条件の下では予備実験により溶剤の混合比を決定する必要がある。

第 1 表

抽出用溶剤	エタノール (%)	アセトン (%)	エーテル・エーテル (%)
A 単量体抽出用	43	57	
E 同上	58		42
B 二量体抽出用	38		62
C 三量体抽出用	28		72
D 四量体抽出用	22		78

II 分子量の測定 氷点降下法により行い溶剤としてはシクロヘキサンを用いた。三量体以上の重合物及び高度重合油の分子量は溶液の濃度によりその値を異にするため濃度を変えて測定し外挿法により求めた。遊離脂肪酸は単量体と共に抽出されると考えられるから、単量体の分子量はその酸価を測定し Bernstein 法<sup>5)</sup>により補正した。

III 混合試料より単量体の分離 既に単離した二量体と原油（単量体）を一定比に混合しこれを試料として 3 倍容の溶剤 A により単量体の抽出を行った。抽出は充分振盪した後、恒温槽（20°C）中に静置して上層部が完全に透明になるをまつて注射器にて上澄液を分離した。実験結果は第 2 表に示した。

表に見られる如く抽出部中に混入する二量体は極めて微量である。

第 2 表

	第 1 回抽出物	第 2 回抽出物	第 3 回抽出物	第 4 回抽出物	残部	損失
重量%	28.4	20.5	10.0	4.5	36.4	0.2
分子量	900	880	890	870	1810	

(注) 試料 (8.4752g) 大豆油 (分子量 880) 6.25%, 大豆重合油 (分子量 1890) 37.5% 混合

IV 未知の試料より重合物の分離 精製大豆油を減圧下（1 mm）に封入して 305°C で 8.5 時間加熱し、これを混合溶剤により各抽出部に分け夫々の分子量を測定した。溶剤は第 1 表に示したのを用い、使用量は試料の 3 倍容とした。実験結果は第 3 表に示した。

第 3 表

溶剤		分子量	重量 (%)	
A	抽出 4 回 (合併)	930(a)	60.5	
B	抽出 4 回	前 2 回 (合併)	1840	14.0
		後 2 回 (合併)	1960	4.5
C	抽出 4 回 (合併)	2950	16.0	
D	抽出 4 回 (合併)	3960	4.2	

(注) a; 酸価 29.2

この結果より混合溶剤により重合物が比較的純粋に分離される事がわかる。

V 高度重合亞麻仁油より重合物の分離 精製亞麻仁油（分子量 870）を水素気流中に 305°C にて 10 時間加熱したる重合油（分子量 2330, 沃素価 102.1）を試料として、亞麻仁油四量体抽出用溶剤（アセトン 45%, エーテル 55%）3 倍容を加へ強く振盪して後沈澱物を分離し、再度これを行うことにより沈澱物は不可逆的の膠化をおこした。溶剤に可溶の液状重合物を定量的に分取し（重量%88.5）分子量を測定した。得られた値は 2180 であった。不可逆的の膠化をせる高度重合物（重量%11.5）は直接分子量を測定し得ない為算出した。その値は 5080 であった。この値は五量体と六量体の分子量の間にある。

Bernstein<sup>5)</sup> も高度重合物の分離にあつてこの様な膠化現象を認めている。熱重合の最終段階におきる不溶不融の膠化現象はかゝる高度重合物相互の交叉型結合によりおきるものと筆者は考える。本実験よりすれば五量体以上の高重合物がこの様な特性を有していると言ひ得る。一方かゝる高度重合物を含有する重合油を溶剤に溶解して放置しても膠状沈澱物を生じないという事は溶液

中でそれが単量体或は低重合物を吸着しているものと考えられる。かかる状態が分子量或は沃素価の測定に悪影響を及ぼすであろう事は想像に難くない。

VI 異状粘性の測定 前記(実験V)高度重合亜麻仁油を試料として津田式粘度計を用い異状粘性の有無を検した。その結果、高度重合亜麻仁油(ベンゾール6%溶液)は異状粘性を有し、それより膠化可能の高度重合物を除いた低重合混合物(ベンゾール10%溶液)、未加熱亜麻仁油(ベンゾール40%溶液)及び実験I(iii)の如くして得たる亜麻仁油四量体(分子量3230, ベンゾール6%溶液)は異状粘性を示さない事を確めた。以上の結果より五量体以上の重合物の存在により重合油は異状粘性を示す事がわかる。

### 総 括

(1) エチルエーテル, アセトン, エタノールの内2種を混合せる溶剤により重合油から重合物を比較的純粋に分離する事が出来た。

(2) 高度重合亜麻仁油より単離すると直ちに不可逆的膠化をおこす高度重合物を分離しこれが五量体以上の

分子量を有する事を確めた。

(3) 五量体以上の重合物の存在により重合油は異状粘性を示す事を認めた。

本実験に御助言を戴いた山口栄一教授に厚く感謝の意を表します。

### 文 献

- 1) Bradley, T.F., Ind. Eng. Chem., 29, 440, (1937); 同 30, 689, (1938); 同 32, 694(1940); 同 32, 802, (1940); 同 32, 963, (1940); 同 33, 86, (1941)
- 2) Sunderland, E., J. Oil and Colour Chemists' Asso., 31, 146 (1948)
- 3) Paschke and Wheeler, J. Am. Oil Chem. Soc., 26, 278, (1949)
- 4) Morrell, J. Soc. Chem. Ind., 34, 105, (1915)
- 5) Bernstein, I. M., J. Phzs. and Colloid chem., 52, 613, (1948)
- 6) Petit, J., Compt. rend. 234, 1690, (1952) (chem. Abs. 47, 330)

## 綜 説

(早稲田大学理工学部応用化学科) (昭和 28 年 1 月 10 日受理)

# 最近におけるアミラーゼに関する研究に就て

塩 沢 清 茂

## Recent Studies on the Amylase

by Kiyoshige Shiozawa

### 1. 緒 言

1831 年 Leuchs<sup>1)</sup> は唾液が澱粉糊を液化し同時に糖を生ずる事を発見し、二年後 Payen 及び Persoz<sup>2)</sup> は麦芽から固態、無定形物質を分離した。この物質は水に浸した澱粉核の被膜と内容物を急速に分離する。故にこの物質に対して Diastase (Diastasis は分離) と名付けられた。

此等の研究と共に科学的な酵素学が始まった。今日に於ては多くの人々の研究の結果、アミラーゼは広い分野に亘つて、それらの生物学的及び技術上の意味が明確にされてきた。特に酵素的澱粉分解に依り得られる生成物及び分解の機構に就て多く研究された。併し乍ら多くの研究にもかかわらず、反応を確定する多数の因子に対しては満足すべき結論が与えられてない。例えば麦芽は 2 つの種類のアミラーゼを持ち、これらの酵素が全く異つた方法で澱粉を分解する事は既に広く知られていた。 $\alpha$ -アミラーゼ或は  $\beta$ -アミラーゼを提唱し、更に液化酵素の独立性を強調しているが、これらは澱粉は対するこれら酵素の分解機構に依る区別にすぎず、これら酵素を個々に結晶化し、その性質を明らかにするに至らなかつた。

ところが最近に至つて愈く Balls, Meyer 等を始めとして多くの研究者の努力によつて各種アミラーゼの結晶化に成功し、それらの結晶の性質が明らかにされたのである。

一方アミラーゼの分解対照物である澱粉に就ても我々が 10 年前知つていた構造及び物理化学的性質<sup>3)</sup> 等の点より今日に於ては遙かに進歩した。更に澱粉の分子を構成するアミロースとアミロペクチンを純粋に析出する事も出来た<sup>4), 5), 6)</sup>。

また Phosphorylase, Q-Enzyme, Isophosphorylase 及び丸尾氏等<sup>7)</sup> の Isoamylase 等の提唱によつて澱粉及びグリコーゲンの分解合成に関与する新しい酵素が見出され、澱粉構造の解明に寄与する所が多い。

以上の如く澱粉の物理化学的性質の進歩とアミラーゼの結晶化の成功によつて、最近になつてアミラーゼの性質が明らかにされた点が多い。

次にアミラーゼの工業上に於ける応用として、各種糸状菌、各種バクテリアの澱粉分解作用及び特性が見出され、これを応用して醸酵化学工業に新しい方法が用いられている。

著者は先づアミラーゼの結晶化及びその性質を紹介し、次で醸酵化学工業に利用されている事項に就て述べ、現在に於ける研究の概括を紹介する。

### 2. アミラーゼの結晶の析出に就て

アミラーゼは  $\alpha$  型と  $\beta$  型とに区別される。

$\alpha$ -アミラーゼは唾液、腺液、甘藷、麦芽、また黴及び細菌の培養液等に主として存在し、澱粉糊液に作用してこれを液化し沃度反応を失わせる。糖化作用は弱い。

$\beta$ -アミラーゼは甘藷汁液、麦芽、未発芽の種子に含まれ、又  $\alpha$ -アミラーゼと共に澱粉の分解及び合成の行われる細胞中に存在している。澱粉より麦芽糖を生ずるが、最後迄沃度反応は消失しない。そして分解されない部分は  $\alpha$ -アミラーゼにより分解される。

アミラーゼ結晶の析出には粗製濃厚アミラーゼの調製及び精製の方法について選択が行われる。低温に於ける酸、アセトン、硫酸、その他塩類による分別沈澱を行つたり、不純の蛋白を除くための加温や変性等の方法が利用される。

精製の各過程については窒素含有量の分析及び酵素力の試験に依つて精製が進められ、最後に結晶化の努力が行われ多くの研究者によつて数回の再結晶に依つて酵素が純粋にえられた。

1946 年 Balls 等<sup>8)</sup> は甘藷から初めてアミラーゼ ( $\beta$ -アミラーゼ) の結晶を得た。その後 1948 年結晶化の改良方法を発表している<sup>9)</sup>。その方法は甘藷の搾汁を 60~65°C に加温し冷却後塩基性醋酸鉛で除蛋白し、次で硫

安で酵素蛋白を塩析し、透析して後更に再び硫酸の一定濃度で塩析して、結晶化している。5~6回の再結により大きな結晶が得られる。

又 K.H. Meyer 及び共同研究者達<sup>10)</sup>は麦芽から  $\beta$ -アミラーゼの結晶化に成功した。その顕微鏡写真を掲載している。写真(1)に示す。

麦芽には  $\alpha$ -アミラーゼ及び  $\beta$ -アミラーゼを含んでいるが、これより  $\beta$ -アミラーゼを分離するには、最初24時間寒冷中に酸(pH 3.5)と共に処理して  $\alpha$ -アミラーゼを破壊し、硫酸による Polysaccharide の除去及びアセトンに依る分別に依つて  $\beta$ -アミラーゼの精製を行い結晶化を行っている。

次に  $\alpha$ -アミラーゼに就てであるが、Meyer 等<sup>11)</sup>は初めて豚の膵臓から  $\alpha$ -アミラーゼの美しい結晶を得た。その顕微鏡写真は写真(2)に示す。

更に人間の唾液の  $\alpha$ -アミラーゼ即ち Ptyalin を結晶として得た<sup>12)</sup>。その顕微鏡写真は写真(3)に示す。

更に続いて人間の膵臓の  $\alpha$ -アミラーゼを得た<sup>13), 14)</sup>。その顕微鏡写真は写真(4)である。

Meyer 等は豚の膵臓アミラーゼと人間の膵臓及び唾液アミラーゼの三者の性質を比較した所、豚の膵臓アミ

ラーゼは人間の膵臓アミラーゼと性質が一致せず、人間の膵臓アミラーゼと人間の唾液アミラーゼの性質は同一であることを認めている。結晶アミラーゼの性質の表を参照すれば明瞭である。

植物の  $\alpha$ -アミラーゼの内、大麦麦芽のアミラーゼの結晶化に Schwimmer 及び Balls 等は次の如き方法に依り成功した<sup>15)</sup>。顕微鏡写真は写真(5)である。

濃厚な麦芽浸出液を 70°C で 10~15 分間処理して、 $\beta$ -アミラーゼを破壊し、濾過して濾液に硫酸を加えて  $\alpha$ -アミラーゼを沈澱さす。これを 40% 冷アルコールに溶解させ、次で澱粉に吸着させる。これを飽和硫酸石灰液で溶出する。更に再び硫酸で沈澱させ、再び 0.5 飽和硫酸石灰液に溶かし、pH 5.9~6.0 で 30°C で硫酸を加え 0.25~0.28 飽和度で結晶化させる。

又 Meyer<sup>16)</sup>等は動物性アミラーゼと類似の方法で *Bacillus subtilis* の  $\alpha$ -アミラーゼ商品である Biolase から針状の美しい結晶を得た。その顕微鏡写真は写真(6)に示す。

Meyer<sup>17)</sup>はこれら結晶アミラーゼの性質について一括して次の如き表を掲げている。(次頁)

次にタカ  $\alpha$ -アミラーゼに就てはその精製に多くの研究が重ねられたが、1951年 Underkofler 等<sup>27)</sup>、Meyer, Fischer, Montmallin 等<sup>28)</sup>によつて  $\alpha$ -アミラーゼの結晶化に成功した。

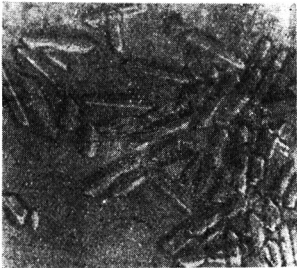
Underkofler 等は *Asp. oryzae* を深部培養し、培養液から出発して  $\alpha$ -アミラーゼと limit dextrinase を分離し結晶を得たという。

又赤堀等<sup>29)</sup>はリバノール沈澱法を用いタカ  $\alpha$ -アミラーゼを *Asp. oryzae* の培養液から、後に市販タカジアスターゼからも結晶をとりだした。この結晶タカ  $\alpha$ -アミラーゼに就て次の如く報じている。

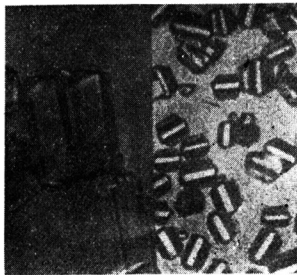
分子量は 12000~16000 で糖、磷、硫黄を全く含有せず、最適 pH は 5.0~5.6, pH 8~9 で最も安定であり、Ca 塩の存在で範囲は大となる。また細菌アミラ



(1) 麦芽からの  $\beta$ -アミラーゼ結晶 600倍



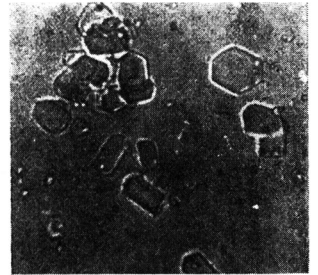
(2) 豚の膵臓からの  $\alpha$ -アミラーゼ結晶 110倍



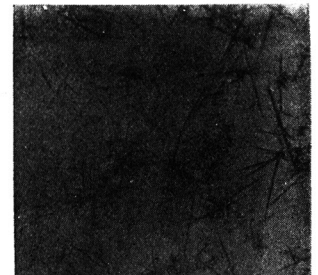
(3) 人の唾液からの  $\alpha$ -アミラーゼ結晶  
a 130倍 b 480倍



(4) 人の膵臓からの  $\alpha$ -アミラーゼ結晶  
a 610倍 b 480倍



(5) 麦芽からの  $\alpha$ -アミラーゼ結晶 230倍



(6) *Bacillus Subtilis* から  $\alpha$ -アミラーゼ結晶 56倍

## 結晶アミラーゼの性質

	β-アミラーゼ		α-アミラーゼ				
	甘藷 <sup>8), 9)</sup>	麦芽 <sup>10)</sup>	麦芽 <sup>15)</sup>	Bacillus subtilis <sup>16)</sup>	豚の膵臓 <sup>11)</sup>	人間の膵 <sup>14)</sup>	人間の唾 <sup>12)</sup>
*作用力 (1 mg N に対する)	2500	1660	2350	3600	4000	6200	6200
*作用力 (1 mg 酵素に対する)	378	235	315	500	630	980	980
N 含量 (%)	15.1	14.1	13.4	14	15.8	15.8	15.8
P 含量 (%)			<0.01		<0.05	0.01	0.01
S 含量 (%)			0.05 <sup>18)</sup>	0	0	0	0
S H 基	+	+	- <sup>18)</sup>	-	-	-	-
最適活性 pH	4~5	4.7~5.3	4.7~5.4 <sup>18)</sup>	5.3~6.8	6.9	6.9	6.9
安定な pH 範囲		4.0~8.0	4.9~9.1 <sup>18)</sup>	4.8~8.5	7~8.5	4.8~11	4.8~11
溶解度 (%) (2°, pH 7 に於ける)		>15	>15	6	0.6	0.3	0.3
Michaelis 恒数 (g/100cm <sup>3</sup> ) <sup>20)</sup>			>0.06	0.063	0.018		
活性化熱		16500	7050 <sup>18)</sup>			16500	16500
分子量	152000 <sup>22)</sup>		59500		45000 <sup>19)</sup>		
Turnover number	53000		17000		25000		
電気泳動速度 (pH=7.9, μ=0.1) u · 10 <sup>-3</sup> cm <sup>2</sup> · volt <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>		1.8	3.1 <sup>18)</sup>	3.1	3.1	3.2	3.2
等電点	4.77 <sup>22)</sup>	6.0	5.7 <sup>18)</sup>		5.2~5.6	5.2~5.6	5.2~5.6
吸収スペクトル	{	極大点 (mμ)	280	280	280	280	280
		屈曲点 (mμ)		292	292	292	292
Cl <sup>-</sup> による活性化	-	-	-	+	+	+	+
Ca <sup>++</sup> による活性化	-	-	+	-	-	-	-
糖化力: 液化力 比率 (±0.2) <sup>21)</sup>	61	62	9.8	9.8	9.8	9.6	9.6

\*作用力は 1 cm<sup>3</sup> 1% Zulkowski の方法による澱粉溶液に 1 cm<sup>3</sup> 酵素溶液が 20° で 3 分間、酵素の最適 pH で作用する時に生じた麦芽糖量 (mg) を以て表わした。

ゼ液化型結晶と元素組成を比較して、次の如く述べている。

	C (%)	H (%)	N (%)	灰分 (%)
タカ α-アミラーゼ	48.48	7.02	14.5	4.1
Bacterial liquefying amylase	49.0	6.8	14.8	1.3

その他に高岡<sup>30)</sup> は *Asp. candidus* var *amyolyticus* の α-アミラーゼを結晶状に得ている。

又 Caldwell 等<sup>31)</sup>, Corman 等<sup>32)</sup> は *Rhizopus delmar* のアミラーゼに就て報告している。このアミラーゼは可溶性澱粉より 97% 以上の葡萄糖を生成し、90% 分解以上に達しても尙沃度反応を消失せず、またアミラーゼとマルターゼの作用を如何なる方法によつても分離し得ない。このアミラーゼは同時にマルターゼの作用を

も示すという。而して Caldwell 等はこのアミラーゼに *Gulc-amylase* と命名した。

又細菌アミラーゼの結晶化に就ては、我国に於ても萩原<sup>23)</sup> は福本の分離した *Bac. amyloliquefaciens* Fukumoto 菌の合成培養液より細菌アミラーゼの結晶を高収率に得た。又赤堀等<sup>24)</sup> も細菌アミラーゼの結晶化につき報告している。

細菌アミラーゼには Kneen, Beckord 等<sup>25)</sup> に依ると 4 つの型があり、従来の液化型に比し、糖化度の高い *Bacillus subtilis* 型のあることを述べているが、福本等<sup>26)</sup> はこの糖化型のアミラーゼ結晶を得て、液化型アミラーゼ結晶と比較している。それに依ると、液化型は針状であるが、糖化型は十二面体の結晶で両型酵素は結晶形が異なるばかりでなく、蛋白性状も可成り著しく異り、

特にその糖化力は基質の種類に関はず常に糖化型は液化型の2倍を示す等酵素的性質も著しく異つている。併し乍ら兩型共 Kuhn の  $\alpha$ ,  $\beta$  の分類に依れば  $\alpha$  型に属すると云う。

上述の如く各種アミラーゼの結晶化が行われ、各種アミラーゼに就て結晶形、酵素的性質、結晶蛋白、組成等が明らかにされると共にアミラーゼはその起源により相当の性質の相異があることが明らかとなつた。

### 3. 最近におけるアミラーゼの工業への應用に就て

醸酵工業に於て原料澱粉の糖化を行う方法として従来麦芽法、麴法、アミロ法が用いられている。麴法により糸状菌を培養することはその設備及び操作の点で非常に非能率的である。この方法によるアルコールの製造は日本独得の技術である。又アミロ法はアミロ菌を使用するのであるが、糖化に比較的長時間を要し、汚染の危険が大きい欠点がある。

現在日本では麴法、アミロ法、その折衷法が主として行われ、アメリカでは麦芽法がアルコール醸酵に使用されている。最近に至り上述の欠点を改良する研究がアメリカに於て研究され、日本に於ても研究が行われている。それは澱粉の糖化に微生物性糖化酵素 (microbial amylase) による研究の発展であつて、かび類の深部培養に依るアミラーゼ (submerged fungal amylase) を利用する所謂液体麴法と日本独得の技術である麴法 (mold bran 法) の機械化、能率化である。以下その各々に就て簡単に述べ、最後に細菌アミラーゼ剤につき附記する。

#### (a) かび類の深部培養による方法

かび類を深部培養に依つて培養し、生産するアミラーゼを液体のまま澱粉の糖化に用いるので、微生物の深部培養方法はペニシリン、ストレプトマイシン等の工業的生産にも用いられた。

これは一名タンク培養とも称される如く、攪拌装置と通気装置を備えた槽に適当な培養基を収め、かびを接種して攪拌、通気培養を行うのである。培養基原料としてはアルコール蒸溜廢液 (thinstillage) が用いられるが、醸酵残渣の利用という点で経済的である。又一般に使用菌株としては *Aspergillus niger* NRRL 337 が優秀菌として選択使用されている<sup>34), 35)</sup>。

Le Mense 等<sup>34)</sup> は培養基として蒸溜廢液に 2% corn meal, 0.5% 炭酸カルシウムを添加したものをを用いて、アルコール収率は麦芽法に優るも劣らない結果を得ている。

この方法の発達には北部研究所 (N.R.R.L.), Joseph E. Seagram & Sons 等の研究者の業績に負う所が多

い<sup>36), 37)</sup>。

この深部培養方法の工業的規模の試験が Iowa の Grain Processing Corp. に於て行われた<sup>38)</sup>。1日につき穀物 12000 bushel を処理する工場では1日 \$ 1000 以上この方法に変える事によつて節約しうる。この方法への転換は比較的簡単であり、この方法によりアルコールの質も何ら害ある影響はなく、副産物の点では普通の麦芽法によるのとは異ると報告されている。

又 Deckenbrock<sup>39)</sup> はこの方法の麦芽法に優る点は、アルコール収率良き事、醸酵時間の短縮、泡立ちの減少の点を挙げている。

かびの深部培養法はかびを無菌的に培養することが比較的容易であり、且つ経済的見地からも有望な方法である。この点につき Le Mense 等<sup>40)</sup> はこの方法に依る時 190 proof アルコールのガロンにつき 2.4~3.6 セントを節約する事が出来ると述べている。

現在この方法は工業的に広く受け入れられてないが、neutral spirit の製造の少数の工場で採用されている。併し乍ら飲料アルコールの製造には法律によつて使用を禁ぜられている<sup>41)</sup>。

#### (b) mold bran 法

19世紀終りから20世紀始めにかけて高峰<sup>42)</sup>は小麦麴上に *Aspergillus oryzae* を繁殖さすことにより mold bran を製造した。この麴によるアルコールの製造は日本独得の技術であるが、近代的酒精工場で黴を使用する事は種々の不都合がある。近年穀物を原料とするアルコールの製造に於てこの mold bran 法を応用して機械化、能率的に操作する研究を Underkofler, Fulmer 及び共同研究者により行われ、大規模の成功をなした<sup>43)</sup>。

mold bran は次の如く調製する。即ち *Aspergillus oryzae* を稀塩酸で湿らし、オートクレーブで殺菌した麴に接種し、適当な通気を行い、37~40°C で 12~24 時間充分に繁殖させた後、通気乾燥し粉碎したものである。*Aspergillus oryzae* の他 *A. niger*, *Rhizopus* 等も良い結果を示す。

これを麦芽と同様に取扱うが、麦芽より多量の酵素を含んでいる。但し麴を使うため殺菌が不十分になり易く、汚染の機会が多い欠点があるが、その程度は麦芽と同程度である。

麦芽と mold bran を夫々最適条件で使用する時、得られるアルコール収率は同じであるが、その行程に使用された全乾燥量に対する割合をみる時、mold bran の方が経済的に稍々有利である。

アメリカに於てはこの方法の機械化、能率化に努力が払われている。

#### (c) 細菌アミラーゼ剤に就て



アミラーゼ製剤は医薬用として消化剤となり、工業上では種々の澱粉加工工業に又染色工場に織布の糊抜剤として多量に消費される。

糊抜剤の目的のアミラーゼ製剤は液化力の特に強い事、比較的高い温度で作用しうる事等が要求され、このために細菌アミラーゼが適している。

細菌として *B. subtilis* (*B. mecentricus*) を適当な培養基で培養し、その分泌されるアミラーゼの強力なものを利用する。細菌アミラーゼ剤としては *Biolase* 等の商品が市販されているが、その製法等についてはメーカーは秘密を保っているが、これに関する特許、報文は多く発表されている。わが国に於ては福本<sup>44)</sup>、皆川<sup>45)</sup>は系統的に研究されている。又 Beckford 等<sup>46)</sup>も液体、固体培養基によつて培養の条件に就き報告している。

以上細菌アミラーゼは糊抜剤としての用途の他にアルコール醱酵に於ける麦芽に代るものとして試験され次の如く報ぜられている<sup>47), 48)</sup>。

細菌アミラーゼは乾燥粉末或は濃厚液とする事が出来るので、運搬に便利であり、且つ微アミラーゼに優る利点として耐熱性という点がある。そしてこれら2つのアミラーゼ製品の価格は大体同じであるという。

細菌アミラーゼの培養に於て *B. subtilis* (*B. mecentricus*) を使用する時は好氣的培養の必要なため、液層を薄くして静置培養による生産が行われている。液層を厚くして容量を多くするため、通気、攪拌、振盪等の操作によりアミラーゼの大量生産を目的とする報告は結果の不良なる事を報じている。ところが Daniels<sup>49)</sup> は *Bac. macerans* を用い、照井、藤原等<sup>50)</sup> は *Bac. hydrolyticus* n. sp. を用い通気培養を行つて、強力なアミラーゼを得ている。菌株、培養基の組成、培養条件特に通気、攪拌等を適当にすれば深部培養によるアミラーゼの能率の生産を期待することが出来る。

#### 4. 結 言

アミラーゼは生化学、酵素化学、醱酵化学等極めて多岐に亘り、理論的にも興味深く、工業的にも広い応用の範囲を持つている。

最近に於けるこれに関する研究、応用は著しく進んだ。これに就て本稿で述べた。更に今後に於ける進歩を期待する。

#### 文 献

- 1) Leuchs, *Poggendorffs Ann.d. Phys. Chem.*, 22, 623 (1831).
- 2) Payen, Persog, *Ann. Chim. Phys.*, 53, 73 (1833)
- 3) K. H. Meyer, *Naturwiss.*, 28, 397 (1940); *Adv. Colloid. Sci.*, 1, 143 (1942).
- 4) K. H. Meyer, P. Rathgeb, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1533 (1948).
- 5) K. H. Meyer, G. C. Gibbons, *Helv. Chim. Acta*, 33, 210 (1950).
- 6) Schochs, *Cereal Chem.*, 18, 127 (1941); *Adv. Carbohydrate Chem.*, 1, 247 (1945).
- 7) 丸尾, 小林, 酵素化学シンポジウム 1948年10月.
- 8) A. K. Balls, R. R. Thompson, M. K. Walden, *J. Biol. Chem.*, 163, 571 (1946).
- 9) A. K. Balls, M. K. Walden, R. R. Thompson, *J. Biol. Chem.*, 173, 9 (1948).
- 10) Ed. H. Fischer, K. H. Meyer, G. Noeltling, A. Pignet, *Arch. Biochem.*, 27, 235 (1950).
- 11) K. H. Meyer, E. H. Fischer, P. Bernfeld, *Experientia*, 2, 362 (1946); 3, 106 (1947), Ed. H. Fischer, P. Bernfeld, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1831 (1948); 30, 611 (1947).
- 12) K. H. Meyer, Ed. H. Fischer, A. Staub, P. Bernfeld, *Helv. Chim. Acta*, 31, 2158, 2168 (1948).
- 13) K. H. Meyer, Ed. H. Fischer, P. Bernfeld, F. Duckert, *Arch. Biochem.*, 18, 203 (1948).
- 14) Ed. H. Fischer, F. Duckert, P. Bernfeld, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1060, 1064 (1950).
- 15) S. Schwimmer, A. K. Balls, *J. Biol. Chem.*, 176, 465 (1948).
- 16) K. H. Meyer, M. Fuld, P. Bernfeld, *Experientia* 3, 411 (1947).
- 17) K. H. Meyer, *Angew. Chem.*, 63, 153 (1951).
- 18) K. H. Meyer, Ed. H. Fischer, C. H. Haselbach, *Helv. Chim. Acta*, 掲載予定.
- 19) C. E. Danielsson, *Nature*, 160, 899 (1947).
- 20) P. Bernfeld, H. Studer-Pécha, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1904 (1947).
- 21) P. Bernfeld, M. Fuld, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1423 (1948).
- 22) S. Englard, Th. P. Singer, *J. Biol. Chem.*, 187, 213 (1950).
- 23) 荻原, 酵素化学シンポジウム 1952年.
- 24) 赤堀, 池中, 荻原, 澱粉の生化学シンポジウム 1951年.
- 25) L. D. Beckford, E. Kneen, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 232 (1946),  
// *ibid* 37, 692 (1945),  
// *Arch. Biochem.*, 10, 41 (1946).



- 26) J. Fukumoto, T. Yamamoto, K. Ichikawa, *Proc. Japan Acad.*, **27**, 352 (1951).
- 27) L.A. Underkofler, D.K. Rey, *Cereal Chem.*, **28**, 18 (1951).
- 28) K.H. Meyer et al., *Chimia*, **5**, 65 (1951).
- 29) S. Akabori, T. Ikenaka, B. Hagihara, *Proc. Japan Acad.*, **27**, 350 (1951).
- 30) 高岡, 日本農芸化学大会 1952年.
- 31) L.L. Phillips, M.L. Caldwell, *J. Am. Soc.*, **73**, 3559 (1951).
- 32) J. Corman, A.F. Lauglikke, *Cereal Chem.*, **25**, 191 (1951).
- 34) E.H. Le Mense, J. Corman, *J. Bact.*, **53**, 149 (1947).
- 35) N.M. Erb, R.T. Wisthoff, W.L. Jacobs, *J. Bact.*, **55**, 813 (1948).
- 36) S.L. Adams, B. Balankura, A.A. Anderson, W.H. Stark, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1615 (1947); E.W. Ruf, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1154 (1948).
- 37) C. Teixeira, A.A. Anderson, P. Kolashov, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1781 (1950).
- 38) *Chem. Eng.*, **57**, 244; *Chem. Inds. Wee*, **68**, 20 (1951); *U.S. Dept. Agr.*, Bull, 1024 (August 1950).
- 39) W. Deckenbrock, *Chem. z.*, (1950) 475, 715.
- 40) E.H. Le Mense et al., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 100 (1949).
- 41) S.B. Lee, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1868 (1949); **42**, 1672 (1950); **43**, 1949 (1951).
- 42) 高峰, *Ind. Eng. Chem.*, **6**, 824 (1914).
- 43) L.A. Underkofler, E.I. Fulmer, L. Shoene, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 734 (1939); L. Schoene, L.A. Underkofler, E.I. Fulmer, *I d. Erg. Chem.*, **32**, 544 (1940); L.C. Hao, E.I. Fulmer, L.A. Underkofler, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 314 (1943); L.A. Underkofler, J.W. Boyer, *Report of Iowa State College*, 1945; L.A. Underkofler, G.M. Severson, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 980 (1946); L.A. Underkofler, E.I. Fulmer, *Chem. and Met. Ind.*, **52**, 110 (1945); L.A. Underkofler, *Brewers digest*, **17**, 29, 35, 1195 (1942); L.A. Underkofler et al., *Cereal Chem.*, **24**, 1 (1947).
- 44) 福本, 日農化 487 (昭18), 634 (昭18), 689 (昭18), 789 (昭18), 853 (昭18), 23 (昭19), 121 (昭19), 309 (昭19).
- 45) 皆川豊著作, 酵素化学.
- 46) L.D. Beckford, E. Kneen, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 692 (1945); **38**, 232 (1946).
- 47) Lu Chenghao, J.A. Jump, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 521 (1945).
- 48) *Chem. Inds. Week*, **68**, 20 (1951).
- 49) H.S. Daniels, *J. Bact.*, **52**, 351 (1946).
- 50) 照井, 藤原, 醱酵工学, **26**, 147 (1948); **27**, 289 (1949).

## 會 務 報 告

会報59号発行以後に開かれた諸会合その他の会務に關して以下報告致します。

### (1) 昭和 28 年度役員

会 長 小栗捨藏

副会長 山沢松男 監事 肝付兼英

評議員

小栗 捨藏	富井 六造	武富 昇	山口 栄一
山本 研一	宇野 昌平	石川 平七	大坪 義雄
村井 資長	吉田 忠	篠原 功	柴田 和雄
森田 義郎	城塚 正	加藤 忠蔵	長谷川 肇
藤井 修治	鈴木 晴男	宮崎 智雄	(以上教室側)
石田 武敏	山沢 松男	長谷 与	水野 敏行
大西義之助	桑原 光雄	小川 政得	高木 外次
佐野龍二郎	芳賀 惣治	鳥居 敬文	海野 景正
七井 永寿	高木暢太郎	秋山 桂一	宮本 五郎
神原 周	浦川 倍蔵	木村 正次	細井 信三
若山 和彦	小寺 孝男	鹿島 次郎	田上 信
青木潤次郎	畑山 三郎	安生 信平	正住 弘
田中 良雄	舟橋 六助	進藤 喜信	百武 寛
山中 敏	太刀川正郎	大友 恒夫	中山総一郎
安部 通夫	小坂直太郎	岩崎 馨	小野 隆
関根 吉郎	竹内 敏郎	上田 隆三	種村 哲哉
甲谷 孝一	佐藤 達朗	西脇 六郎	福田 喜男
古関 敬三	塩沢 清茂	中曾根莊三	太田 節三
長谷川敏夫	服部 裕	市川 竹男	岡本 重晴
伊藤 政勝	嶋中 卓見	上田 忠雄	運見 光雄
杉山 馨	常岡 正	藤井 達夫	村松林太郎
岩城謙太郎	大塚 克巳	保正 秀雄	小田 五郎
吉田 茂治	戸塚 三郎	若松 祿郎	赤林 宏
安川潤一郎	田中 守	加藤 忠男	松本 俊雄
矢部 賢	(以上卒業生側)		
吉田 稔	熊木 三郎	染谷 和夫	山沢 貞雄
谷津 昇一	津富 正孝	大越 博	井上 裕之

(以上学生側)

会計委員 石川平七 宮崎智雄

編集委員 大坪義雄 加藤忠蔵

庶務委員 村井資長 藤井修治

### (2) 常会及び役員会

第一回

6月24日午後5時より、大隈会館書院に於て開催。出席者 99名。

講演としては日本水素取締役照井総治氏の大変有益な欧米視察談があり、それに引続いて南米アンデス遠征に隊長として出発せられる関根吉郎氏並にカルフォルニア大学に研究のため留学せられる予定の柴田和雄氏の御挨拶があり非常に盛会であつた。

第二回

第一回と同じく大隈会館書院に於て9月24日午後5時半より開催した。出席者 47名。

最初に東京セロファン工場の工場長畑山三郎氏の「欧米雑感」と題して技術的のお話の外に米、英、スイス等の生活程度並に国民性等についてまでも色々興味あるお講演があり、次にキリンビール広島工場長の色川御嵐氏並びに東京工業大学教授神原周氏のテーブルスピーチ並びに簡単ではあるが有益な欧米視察談があつた。最後に呼びももの肝付氏の新しく仕入れられた手品の熱演で大喝采であつた。

第三回

12月16日学内語学共通教室の講堂に於て、講演会形式で行われ卒業生多数並びに大部分の在学生在が参会した。

講演 「欧米生活一年」

東京工業大学教授 神原 周氏  
サンフランシスコに上陸より始つて御旅行中の珍談奇談を交えながら欧米の研究及び研究施設の進んで居る事を話された。

役員会

昭和28年12月16日(神原氏講演終了後)

応用化学講堂に於て

出席者 26名

議題 1. 盗難の件の報告並びにその善後処置についての相談

### (3) 運動会

昨年10月11日、甘泉園で行われた。参会者教室19名、卒業生37名、学生158名であつた。会は先づ山沢副会長の開会の辞に始り肝付監事の祝辞があつた後、綱引き、マラソン、ムカデ競走、借物競走等があり、又卒業生のスブンレース、子供さん等のパン食、魚ツリ競走があつた。先生方及び卒業生は御家族も来られ、幸い好天氣に恵まれ和気あいあいの中楽しい一日であつた。

野球、テニス大会

昨年6月13日哲学堂グラウンドにおいて応用化学科全学生教職員参加して盛大に行われた。

写真展

昨年6月22日から27日迄写真部主催のもとに講師室において写真コンクールが開かれた。作品は学生教職員から百点あまり出品され人気投票によつて優秀作が選ばれた。

(4) 留学及海外渡航

東京工大  
神原周教授

昭和27年4月16日出発され米、カナダ、イギリス、フランス等欧米11カ国を視察せられ28年6月20日帰朝せられた。

柴田先生

カルフォルニア大学に有機物理学研究のため28年11月1日出発された。

城塚先生

26年10月に出発せられ Kansas 及び Wisconsin 大学にて化学工学に就て研究せられて28年4月に帰国された。

関根先生

28年1月26日に南米アコンカグア (7035) を征服して5月6日に神戸に上陸された。

(5) 富井先生御病氣

順次快方に向つて居られる由であるが講義の方は未だしばらく御無理の御様子である。

(6) 名誉教授小林先生の告別式

畏敬の中に最も大きな親愛の情を持ち続けた小林久平先生は、去る2月7日午前1時遂に80年の生涯を終えられた。わが早大応用化学科の生みの親であり、育ての師である小林先生については、本誌冒頭の会長小栗先生の言葉にある通り、その功績はただ早大応用化学科のみならず、わが国工業化学の学界と業界のため実に大きな足跡を残されただけに真に哀惜に耐えない。葬儀は2月9日正午より中野区野方の御自宅で親戚、大学関係者、業界代表者並びに門下生多数参列の下に厳粛に執り行われた。各方面から弔詞、弔電がおくられたがその主なものは、早稲田大学総長島田孝一先生、同理工学部長伊原貞敏先生、同応用化学科主任小栗捨蔵先生、日本化学会副会長桑田勉先生、化学機械協会本松憲雄理事、早稲田応用化学会関西支部より、東北大学、東京大学、東京工業大学、東京都立大学、京都大学、九州大学等の各教室より、又個人よりの弔詞弔電があげられた。告別式は午後1時から2時迄、小林先生の遺徳を偲ぶにふさわしかつた。参会者は東大名誉教授片山正夫博士、亀山直人博士を始め学界の諸先生、在京応化卒業生の大部分、業界よ

り日本石油社長佐々木彌市氏外、諸石油会社、酸性白土関係会社等より500余名であつた。しかも冬にはめずらしい晴天の小春日和であつた事は小林先生が常に愛好された旅行に雨に降られた事がないと自慢されていた最後が明るくかざられた。(昭29.2.20)

(7) 昭和27年度庶務報告

(昭和27年4月～28年4月)

(1) 本会々員の現況

	昭和27年4月	昭和28年4月
名誉会員	2名	1名
正会員	1,145名	1,206名
特別会員	11名	12名
有志会員	10名	22名
学生会員	304名	321名
計	1,472名	1,562名

(2) 集会

役員会	1回
常会	2名
新入生歓迎会	1名
卒業生送別会	1名
幹事会	5名

(3) 刊行物

早稲田応用化学会報	2回
(第58号(増頁))	1,500部
(第59号)	1,750名

(8) 昭和27年度会計報告

貸借対照表(昭和28年3月31日)

項目	借方	貸方
貯蔵分出版物	1,000.00	
銀行預金	52,124.00	
振替貯金	5,651.82	
現金	15,425.46	
次期繰越金		74,201.28
計	74,201.28	74,201.28

収 支 決 算 表 (自昭和27年4月1日  
至昭和28年3月31日)

収 入 の 部		支 出 の 部	
項 目	金 額	項 目	金 額
前期繰越金	75,681.58	会報印刷及び紙代金	198,943.00
正会員会費	139,965.00	集 会 費	11,515.00
特別会員会費	16,000.00	交 通 費	4,340.00
有志会員会費	4,700.00	人 件 費	12,000.00
学生会員会費	42,250.00	会 報 郵 送 費	23,173.00
寄 附	1,000.00	通 信 費	28,975.00
広 告 料	87,500.00	支部費(関西支部)	5,000.00
利息(銀行利子)	895.00	慶 弔 費	5,050.00
// (郵便貯金利子)	152.70	雑 費	5,730.00
// (振替貯金利子)	778.00	次 期 繰 越 金	74,201.28
雑収入(名簿売上金)	55.00		
計	368,977.28	計	368,977.28

次 期 予 算 表 (自昭和28年4月1日  
至昭和29年3月31日)

収 入 の 部		支 出 の 部	
項 目	金 額	項 目	金 額
前期繰越金	74,201.28	計会報印刷及び紙代	250,000.00
正会員会費	160,000.00	集 会 費	15,000.00
特別会員会費	20,000.00	交 通 費	5,000.00
有志会員会費	7,000.00	人 件 費	12,000.00
学生会員会費	44,000.00	会 報 郵 送 費	35,000.00
広 告 料	100,000.00	通 信 費	40,000.00
諸 利 息	1,700.00	支 部 費	5,000.00
		慶 弔 費	5,000.00
		雑 費	6,000.00
		予 備 金	33,901.28
計	406,901.28	計	406,901.28

# 試 藥

分 析 試 藥

写 真 用 藥 品

特 殊 有 機



化 学 工 業 藥 品

研 究 用 藥 品

一 般 無 機 試 藥

## 伊 東 藥 品 株 式 會 社

東 京 都 中 央 区 日 本 橋 本 町 四 丁 目 十 三 番 地

電 話 日 本 橋 (24) 2 7 1 4 • 2 7 1 5 番

理 化 學 醫 療 用 品 は 伝 統 ある

我 々 の 校 友 昭 商 會 に

テ レ ッ ク ス 硝 子 及 容 器

石 英 硝 子 及 容 器

倉 田 高 級 耐 火 物

650°C 高 溫 水 銀 溫 度 計

T R K 硬 質 硝 子

度 量 衡 計 量 器

理 化 学 醫 療 一 般

合 資 會 社

昭

商

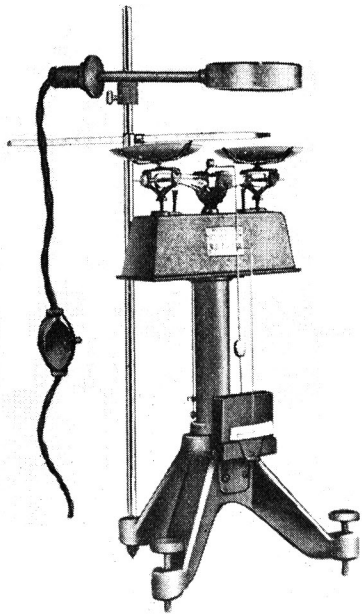
會

代 表 社 員 森 川 尙 (校 友)

東 京 都 中 央 区 日 本 橋 室 町 四 丁 目 三 番 地

電 話 日 本 橋 (24) 二 六 七 一 番

振 替 東 京 四 七 三 二 四 番



簡易水分試験機

## 現場用赤外線水分計

通産省、食糧庁、農林省、国有鐵道推奨

- 特長 ① 機構簡單、測定迅速正確  
 ② 無機、有機いづれの物質にも適す  
 ③ 価格低廉

營業品目  
 簡易水分試験機  
 示差熱分析装置  
 金属化学分析装置  
 灰水測定装置  
 電気炉、乾燥機  
 理化学器械

株式会社 森岡製作所  
 板橋区志村中台町八七番地

関西代理店  
 太陽商事株式会社  
 大阪市東区高麗橋1-7 常盤ビル  
 電話北浜 (23) 3624・1139

従業員

6,000人が

北海道から九州まで全国にひろがる

11の近代工場で

1年間に

150億円の生産!



肥料・農薬  
 工業薬品  
 醬油・洗剤  
 化学機器

# 日産化学

本社 東京都中央区日本橋本町1の2  
 支店 大阪市北区梅田2(第一生命ビル)  
 営業所 下関・名古屋・富山・札幌

石 油 精 製



# 大 協 石 油 株 式 會 社

取締役社長 高 橋 眞 男

本 社 中 央 区 京 橋 1 丁 目 1 番 地

電 話 (56) 5 1 3 1

製 油 所 四 日 市

營 業 所 東 京・大 阪・名 古 屋・仙 台

理 化 学 器 械 器 具

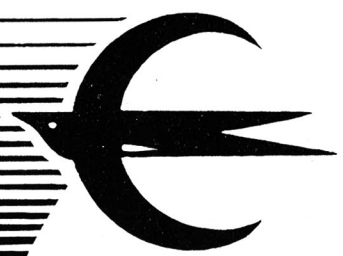
製 作 販 賣

理 化 学 用 硝 子 器 具

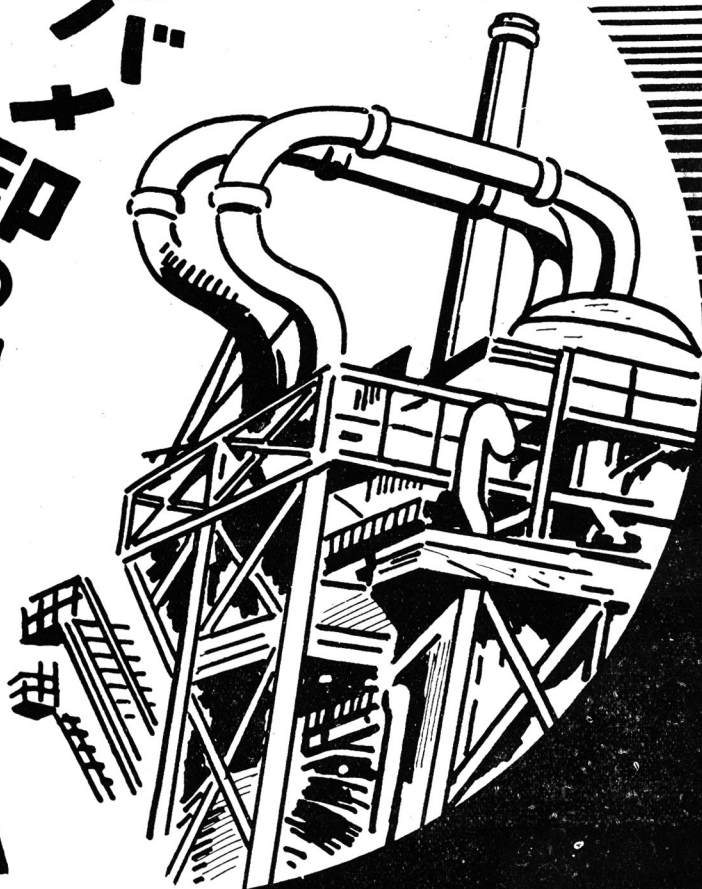
# 小 川 製 作 所

東 京 都 豊 島 区 巢 鴨 六 丁 目 一 二 八 八

電 話 大 塚 (86) 四 八 六 〇



印の保証する信用と品質



本社  
東京 日本橋  
本 部  
大阪 長堀橋

丸善石油



石  
油  
精  
製

興  
亞  
石  
油  
株  
式  
會  
社

取締役社長 野 口 榮 二 郎

本 社 東 京 都 千 代 田 区 丸 ノ 内 一 丁 目 二 番 地  
電 話 代 表 千 代 田 (27) 一 五 二 一  
製 油 所 山 口 県 岩 手 市 外  
販 売 元 カ ル テ ッ ク ス ・ オ イ ル (日 本) 會 社

三菱スーパーガソリンとビードル・モーターオイル

三菱航空ガソリンとビードル・エアフライトオイル



# 三菱石油株式會社

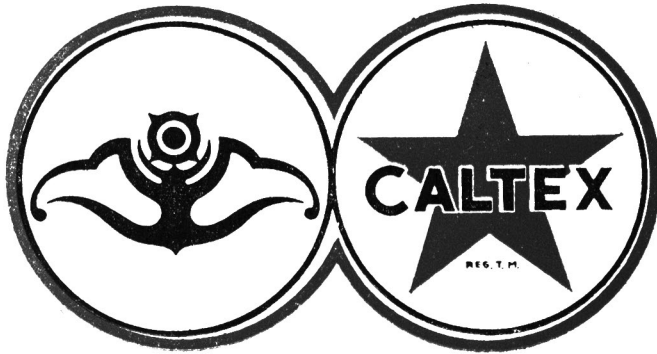
社長 竹内俊一

本店 東京都港区芝琴平町一番地  
電話 芝(43)代表 5151・6151

川崎製油所 川崎市扇町16番地  
電話 川崎代表 7541

営業所 小樽・仙台・名古屋・大阪・福岡

最高の品質！ 最大のサービス！



# 日本石油 株式会社

本 社 東京都千代田区丸の内3丁目10番地  
Tel. (千代田) 代表 7 2 7 1・7 2 8 1

営 業 所

小樽営業所 小樽市花園町東4丁目3番地  
Tel. (小樽) 4 9 9 0~4 9 9 3

仙台営業所 仙台市空堀町22番地  
Tel. (仙台) 9 1 2 1~9 1 2 5

東京営業所 東京都中央区銀座西5丁目3番地の16 対鶴館  
Tel. (銀座) 代 表 5 1 6 1

名古屋営業所 名古屋市中村区広井町2丁目3番地  
Tel. (笹島) 3 2 8 1~3 2 8 8

大阪営業所 大阪市東区南久太郎町1丁目28番地  
Tel. (船場) 1 2 9 1~1 2 9 5

福岡営業所 福岡市天神町2番地  
Tel. (西) 7 8 3 1~7 8 3 6

石油精製

# 東亞燃料工業株式會社

取締役社長 中原延平

本社 東京都千代田区大手町二丁目四番地

電話 日本橋(2324)五一一一・五一一五  
丸ノ内(2324)二〇三・二〇八・二〇五・二六五・五九二

製油所 和歌山・清水  
販売元 スタンダード・ヴァキューム石油會社