

(注意) この論文には正誤表があります

香川縣立農業専門學校研究報告 第1巻第2号 正誤表

URL

http://www.lib.kagawa-u.ac.jp/metadb/up/AN00038102/AN00038102_1_2_e.pdf

Notice

香川縣立農業専門學校研究報告 Vol.1 No.2 Errata

URL

http://www.lib.kagawa-u.ac.jp/metadb/up/AN00038102/AN00038102_1_2_e.pdf

和紙原料の醱酵精練に就て (第一報)

桑皮の醱酵精練に就て (其の一)

梶 明 三野 正浩

On the Retting of Plant Fiber Materials in Japanese Hand Made Paper
Manufacture (I)On the Retting of "Kuwa" (*Morus alba* L.) Fiber Material

By

Kaji, A. and Mino, M.

緒 言

和紙は我國に於て古くより製造が行われ、特に四國に於てはその製造が盛である。和紙は西洋紙の機械漉紙に比較して獨特な性質、即ち強靱、耐久力大で然も柔軟、美麗な性質を有し、特有な用途が開けている。

原料は三椏を主とし、楮、雁皮、桑皮、廢マ＝ラ麻その他で、その製造方法は近來機械漉が工業化されているが、尙漉手も廣く行われ、何れもその製造方法は長年の經驗に依存している状況である。

和紙原料の精製は現今専らアルカリ煮熟法が實施されているが、原料の醱酵精練に關する研究は確たる報文をみない。紡織を目的とする植物纖維原料の醱酵精練に就ては、片桐、中濱兩氏⁽¹⁾、の數多の研究成果及び、朝井、今村兩氏⁽²⁾の報文がある。桑皮の醱酵精練に關する研究は、片桐氏⁽³⁾、片桐、北原兩氏等⁽³⁾及び朝井氏⁽⁴⁾によつてなされている。

著者等は和紙原料の醱酵精練に關する研究に着手し、その内香川縣に於て和紙原料として多量使用されている桑皮を最初の研究材料として採用した。桑皮はタン＝ンを多量含有する故に、前處理によつてタン＝ンを除去することなくしては、微生物による醱酵精練は困難視されている。著者等は和紙製造の目的を以て、特殊の嫌氣性細菌によつて桑皮の醱酵精練に關する研究を行い、その結果を報告する。

實 験

I. 原料桑皮及びアルカリ處理品中のペクチン含量

靱皮植物纖維原料の醱酵精練の進行度を判定するためには、ペクチン質の含量を標準にするのが適當と考え、原材料の桑皮及び現在工場規模に於て實施されているアルカリ法による和紙製造の中間製品、並に製品中のペクチンの含量を定量し、以後の實驗の參考資料とした。

(1) 原 料 桑 皮

香川縣三豊郡財田大野村市川製紙工場在庫品。同地方の昭和23年産の白桑(改良鼠返) *Morus alba*

L. に属する品種の桑皮、所謂黒皮と稱する剥皮して乾燥した儘の試料である。

(2) アルカリ処理の試料

(a) アルカリ煮熟済桑皮及び漂白済桑皮（市川製紙工場に於ける中間製品）。同工場に於ける製造条件は次の通りである。原料桑皮50貫を煮熟廢液に苛性ソーダ 300匁を添加した液で、2時間第1回の煮熟を行い、ロールで處理して表皮を除去し、更に2%石灰乳液次に3%（何れも對原料百分率）の苛性ソーダを使用して煮熟し、充分水洗する。漂白は煮熟済纖維を漂白粉にて漂白し、充分水洗する。

(b) アルカリ煮熟済桑皮（高松市花宮町池田製紙工場に於ける中間製品）。製造条件は次の通りである。原料桑皮を煮熟廢液にて、1時間、第1回煮熟を行い、ロールで處理して表皮を除去し、更に炭酸ソーダ2%、消石灰1%、苛性ソーダ5%、（何れも對原料百分率）を含む液で5時間煮熟し、充分水洗する。

(c) アルカリ煮熟済楮（池田製紙工場に於ける中間製品）。製造条件は、原料楮黒皮を苛性ソーダ15%（對原料百分率）を含む液で、5時間煮熟し、充分水洗する。

(d) アルカリ煮熟済三極及び漂白済三極（愛媛縣川之江町丸井製紙工場に於ける中間製品）。製造条件は、原料三極白皮を苛性ソーダ10%、（對原料百分率）を含む液で、30分間煮熟し、充分水洗する。漂白は煮熟済纖維を漂白粉にて漂白し、充分水洗する。

(e) 製品和紙（池田製紙工場に於ける製品）上記桑皮30%、楮30%、及びパルプ40%の混合纖維を漂白、叩解、抄紙（手漉）した製品。

(3) 分析方法

ペクチンの定量は、ペクチン酸石灰として定量する Nanji and Normanの方法⁽⁵⁾によつた。定量法の要は次の通りである。供試品を粉碎してその一定量を取り、0.5% 蔞酸アンモニア溶液にて、85°Cに於て一定時間抽出し、後濾過して熱水で洗滌し、濾液及び洗液を合して 250ccとする。その内ペクチン含量大なるときは50ccを、少量なるときは適量をとつて、減壓濃縮して50ccとし、 $3\frac{1}{2}$ 倍量の塩酸弱酸性95%酒精を加えて6時間以上放置し、濾過し、塩酸弱酸性70%酒精にて蔞酸の反應がなくなる迄洗滌し、濾紙と共にビーカー中に於て稀薄アンモニア溶液を加えて煮沸溶解し、尙2回水を加えて煮沸し、何れも濾過して合し、冷却後 0.4% 苛性ソーダ溶液を加えて12時間放置後、1 N醋酸と、11.1% 塩化カルシウム溶液とを加えて、5分間煮沸して生ずるペクチン酸石灰を、豫め乾燥秤量した濾紙にて濾過し、塩素イオンの反應がなくなる迄、熱水にて洗滌した後、乾燥、秤量する。

(4) 實驗結果

第1表 和紙及び中間製品中のペクチン酸石灰含量

試料の種類及び製造工場名	ペクチン酸石灰%
原料桑皮	14.50
桑皮煮熟済（市川製紙工場）	1.59
同上（池田製紙工場）	0.85

試料の種類及び製造工場名	ペクチン酸石灰%
桑皮煮熟漂白済 (市川製紙工場)	0.53
楮煮熟済 (池田製紙工場)	0.37
三稜煮熟済 (丸井製紙工場)	1.25
三稜煮熟漂白済 (同上)	0.74
和紙製品 (池田製紙工場)	0.46

(含量は何れも對風乾體百分率)

II. 醱酵精練に對する助成料添加の影響

A. 豫備實驗

(1) 試料

前記と同一の桑皮。

(2) 使用細菌

Clostridium acetobutyricum K 17 本菌株は京都大學農學部農林化學科、片桐研究室に保管のものである。

(3) 操作

約3.5cmに截斷した桑皮5g と井水100cc及び各種助成料を内容300ccの三角フラスコにとり、 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ にて30分間殺菌した後、PH を炭酸ソーダ溶液にて6.0に調節し、更に蒸氣殺菌をして醱酵試驗に供した。尙助成料無添加のものを對照試驗とした。

種はK17號菌の砂培養より出發し、5%玉蜀黍膠に植えつき、供試液に移植した。

醱酵溫度は 37°C とし、48、72、96、120、144時間毎に桑皮の一片を無菌的に取出し、表皮を除去し、水中にて洗滌して、纖維の開織狀況を比較した。

(4) 實驗結果

第2表 助成料添加と纖維の開織度との關係

助成料	添加量 (對溶液%)	48時間	72時間	96時間	120時間	144時間
ナシ		I	II	III	IV	V
大豆粕	0.2	II	III	IV	V	VI
〃	0.5	II	IV	V	VI	VI
〃	1.0	III	IV	IV	VI	VII
米糠	1.0	III	IV	V	VI	VII
〃	1.5	V	VI	VI	VII	VII
〃	2.0	IV	V	VI	VII	VIII
麩	1.0	IV	V	VI	VII	VIII

助成料	添加量 (對溶液%)	48 時間	72 時間	96 時間	120 時間	144 時間
■	1.5	IV	VI	VI	VII	VIII
■	2.0	IV	V	VI	VII	VIII
■ 蛹 粕	0.2	II	II	IV	VII	VII
■	0.5	III	IV	V	VII	VII
■	1.0	IV	V	VI	VII	VIII
■ ペプトン	0.2	II	III	IV	VI	VII
■	0.5	III	III	IV	VI	VII
■	1.0	III	IV	V	VI	VI
■ { 硫 安 CaCO ₃	0.2	III	III	III	V	V
	0.2	III	III	III	V	V
	0.5	II	II	III	V	V
	0.5	II	II	III	V	V
	1.0	III	III	IV	V	V
■ 玉 蜀 黍	1.0	V	V	V	VII	VII
■	2.0	V	V	VI	VII	VIII
■	3.0	VI	VI	VII	VIII	VIII
■ 澱 粉	1.0	III	III	IV	VII	VII
■	2.0	III	III	V	VII	VII
■	3.0	IV	IV	VI	VII	VIII
■ 甘 藷	1.0	III	III	V	VII	VII
■	2.0	IV	V	VI	VII	VII
■	3.0	IV	V	VI	VII	VIII
■ 製 糸 廢 液	50	III	III	IV	V	VI
■	20	II	IV	V	VI	VII
■	10	II	III	III	VI	VII

(備考) 對照試験の48時間醱酵糸皮の開繊度をIとし、實驗者3名が各開繊度を比較的に表示した數値を平均した。

實驗結果より判断すれば、助成料添加は何れも無添加の纖維より、開繊は良好で、その内玉蜀黍最も良く、藪、米糠、甘藷、澱粉、蛹粕、大豆粕、ペプトンは良好なる結果を示し、製糸廢液、硫安の如きは餘り効果がない。又硫安の添加の醱酵には、炭酸石灰を併用したが、片桐、北原兩氏(6)によれば炭酸石灰はこの種類の醱酵精練に有害なりと結論している。

一般に醱酵後の纖維の色調は、助成料を添加した醱酵品が淡調であつた。

B. 助成料添加とペクチン分解率

豫備實驗結果に良好なる纖維の開繊を示した助成料を使用して、ペクチン分解度との關係を決定した。

(1) 操 作

約 7cmに截断した桑皮25g と井水 500cc及び、助成料を内容500ccの平底フラスコにとり、豫備実験と同様にPHの調節、殺菌をなし、植菌して、37°Cに於て96時間醸酵し、後桑皮を取出し、表皮を除去し、水中に於て充分洗滌し、日乾及び風乾して、更に粉碎しその一定量を取り、ペクチンの定量を行つた。一方醸酵液をとり、PH及び酸度を測定した。

(2) 分析 方法

(a) ペクチン 前記の通り。

(b) PH 東洋濾紙水素イオン濃度試験紙によつた。

(c) 酸度 醸酵液10ccをとり、煮沸して炭酸ガスを除去し、 $\frac{N}{10}$ 苛性ソーダ溶液にて滴定してその値を以て表示した。

(3) 實 験 結 果

第3表 助成料添加とペクチン分解率

助 成 料	添 加 量 (對溶液 %)	PH	酸 度	ペクチン酸石灰%	分 解 率 %
玉 蜀 黍	3.0	3.8	6.06	0.96	93.38
〃	2.0	4.2	5.60	1.01	93.03
〃	1.0	4.2	5.12	1.17	91.93
〃	0.5	4.2	4.43	0.98	93.24
麩	2.0	4.2	6.37	1.20	91.72
〃	1.2	4.2	5.07	0.85	94.14
〃	0.6	3.8	4.25	1.23	91.52
〃	0.3	4.2	3.67	1.60	88.97
米 糠	2.0	4.2	5.79	1.13	92.21
〃	1.2	4.2	5.09	1.22	91.59
〃	0.6	4.2	4.67	1.62	88.83
〃	0.3	4.0	4.42	1.37	90.55
甘 藷	3.0	4.0	6.55	0.96	93.38
〃	2.0	4.0	5.92	1.03	92.90
〃	1.0	4.0	5.38	1.25	91.38
〃	0.5	4.0	5.25	1.87	87.10
大 豆 粕	1.0	4.2	5.39	0.70	95.17
〃	0.5	4.2	4.55	0.68	95.31
〃	0.2	4.3	4.08	0.88	94.62
蛹 粕	1.0	4.2	4.27	0.85	94.14
〃	0.5	4.3	4.22	0.91	93.73
〃	0.2	4.3	3.38	1.82	87.45
ナ シ		4.0	3.76	1.61	88.90

(備考) 1. 原料桑皮のペクチン酸石灰含量は14.50%
 2. ペクチン酸石灰含量は對風乾體百分率
 3. 分解率は減少ペクチン酸石灰量の原料桑皮中のペクチン酸石灰に對する百分率

考 察

1. 和紙製造工場のアルカリ煮熟繊維中のペクチン含量は、工場毎に相當の相異があり、ペクチン酸石灰として、0.37%~1.59% (對風乾體百分率) の間にあり、大約1%と考えられる。含量の相違は勿論使用アルカリ量の相違によるものであるが、アルカリ使用量の減少は生産費の低下、及び收量の増加を來し、この觀點よりすれば、ペクチン含量が餘りに小に過ぎざる方が得策と考慮せられる。又一方繊維の開織充分なれば、ペクチン含量の或程度は紙質の強度を増加すべしと考えられる。然し一面には、ペクチン含量が或程度以上になれば、抄紙の能率を低下し、更に抄紙後壓搾した製品の膠着を來す恐れがある。従つて特に手漉による和紙製造工程に於ては、ペクチン含量は比較的小なることが望ましい。

2. *Clostridium acetobutyricum* K 17 を使用して桑皮黒皮を醱酵精練すれば、アルカリ煮熟繊維中のペクチン含量程度迄の分解は可能である。

3. 助成料の添加はペクチン分解率を高める。大豆粕は極めて少量の添加にても著しい効果をあげ、玉蜀黍、米糠、藪によつても、良好なる醱酵を示すが、比較的窒素源に乏しい甘藷の1.0%添加によつても、既に分解率は91.38%に上昇する。従つて原料桑皮黒皮中にはK17號菌に必要な各種栄養源を有するものと考慮され、これに加うるに少量の炭素源を以てすれば、より良好なる結果を與えると考えられる。

4. 助成料添加量が増加するに従つて、ペクチン分解率は上昇するが、又一方醱酵液の酸度が増加する。酸度の増加は繊維に對して悪影響を與えることも考えられる故に、助成料の使用量は可及的少量にすべきか、或は之を廢止するを良とする。

5. 繊維の色調は、總てアルカリ精練品より淡い。又添加助成料の種類によつて色調に濃淡があり、玉蜀黍、藪、大豆粕を添加した醱酵精練桑皮は淡調で、米糠、甘藷、蛹粕の場合は比較的濃い。

要 約

1. アルカリ煮熟法による和紙原料の精練繊維のペクチン含量はペクチン酸石灰として、0.37%~1.59% (對風乾體百分率) である。

2. *Clostridium acetobutyricum* K 17 を使用した醱酵精練に於て、助成料無添加なれば、ペクチン酸石灰1.61%迄分解し、少量の助成料の添加により、0.68%迄減少する。

3. 繊維の色調に就いては、醱酵精練桑皮はアルカリ處理品より優れている。

終りに本實驗中終始御懇篤なる御指導を賜わつた京都大學農學部農林化學科、片桐英郎教授に深甚の謝意を表し、併せて實驗材料を提供された市川製紙會社市川社長、池田製紙會社池田社長、丸井製紙會社大西猛氏、石川滋氏の諸氏に感謝すると共に、實驗の一部を擔當した横關光雄、大西利男、溝淵茂の諸君に感謝の意を表す。

文 献

- (1) 中濱：農化，13，649(1937)；13，654(1937)；14，488(1938)；14，492(1938)

- 片桐, 中濱 : 農化, 14, 1343(1938); 14, 1848(1938); 15, 207(1939)
中濱 : 農化, 15, 323(1939); 15, 328(1939); 16, 39(1940); 16, 345(1940); 20, 229(1943)
片桐, 中濱 : 農化, 16, 832(1940)
- (2) 朝井, 今村 : 農化, 19, 102(1942); 19, 566(1942); 20, 211(1943)
- (3) 片桐 : 特許第160920號 (昭和19年)
片桐 : 特許第167483號 (昭和19年)
- (3) 片桐, 北原 : 未發表
- (4) 朝井 : 細菌とその應用, P. 156
- (5) D. R. Nanji and A. G. Norman: Biochem. J., 22, 599(1928)
- (6) 片桐, 北原 : 未發表

R E S U M E

Refining method of plant materials in Japanese hand made paper manufacture is principally alkali digestion. The fibers digested by alkali contained 0.37—1.59% calcium pectate in our experiment. We adopted this quantities as a standard calcium pectate of fiber in the retting by *Clostridium acetobutyricum* K 17.

When the fermentation was carried under no nutrient addition, calcium pectate in the fiber was 1.61%, and by addition of corn, wheat bran, rice bran, dried sweet potato, bean-cake separately, the quantity of calcium pectate decreased till 0.68%. After we washed the fiber in water and struck it by club, we could completely disperse it into water.

Colour of the fiber which was digested by alkali was light brown, while by retting was lighter.

All values in this paper were expressed as per cent. of air dry fiber.