

(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 (第二報)

桑皮の醱酵精練に就て (其の二)

梶 明、三野正浩

On the Retting of Plant Fiber Materials in Japanese Hand Made Paper Manufacture (II)

On the Retting of "Kuwa" (*Morus alba* L.) Fiber Material (II)

By

Kaji, A. and Mino, M.

緒 言

前報に於て著者等は和紙製造工場のアルカリ処理繊維のペクチン含有量を測定して、和紙製造に必需なる分解度を検討し、この標準迄 *Clostridium acetobutyricum* K17による桑黒皮の醱酵精練が可能なることを報告し、その際助成料の添加によつてペクチンの分解度が如何に變化するかを實驗報告した。

前報に指摘した如く、助成料は無添加なる事が最も望ましい。前實驗に於て使用した醱酵温度は37°C 醱酵前のPHは6.0であつたが、これ等の條件はアセトン・ブタノール醱酵の最適条件とみなされているものを一應採用したもので、醱酵精練に對する最適温度及び最適PHは別個に決定する要ありと考えこれに關する實驗結果を報告する。

同時に醱酵時間とペクチン分解度を検討し纖維素の含量及びその崩壊度に對しての影響を實驗し、更に最適条件下に醱酵した桑纖維と工場規模にてアルカリ煮熟した桑纖維との化學成分を分析比較し併せて報告する。

實 験

I 最適PHの決定

(1) 試料 第1報に於て使用した桑皮と同一品種。即ち市川製紙工場在庫品。昭和23年産の白桑(改良鼠返) *Morus alba* L.

(2) 使用細菌 *Clostridium acetobutyricum* K17京都大學農學部農林化學科片桐研究室に保管の菌株

(3) 操作 約7cmに截斷した桑皮25gと井水500ccを内容500ccの平底フラスコにとり、2kg/cm²にて30分間殺菌後、炭酸ソーダ溶液及び苛性ソーダ溶液にてPHを4.5より9.0迄0.5間隔に調節し、尙1回常壓殺菌して後無菌的に植菌前のPHを測定し、K17號菌の玉蜀黍培養せるものを植菌し、37°Cに於て96時間醱酵した。醱酵後液の一部をとつて酸度及びPHを測定し、一方纖維は表皮を除去し、水中に於て充分洗滌した後日乾及び風乾して、粉碎し一定量をとつてペクチンの定量を行つた。

(4) 分析方法

- (a) ベクテン 前報同様 Nanji and Norman 法によりベクテン酸石灰として定量した。
- (b) PH 東洋濾紙水素イオン濃度試験紙を使用した。
- (c) 酸 度 醱酵液10cc をとり、煮沸して炭酸ガスを除去し $\frac{1}{10}$ N の苛性ソーダ溶液にて滴定し、所要cc 数を以て表示した。

(5) 実験結果

第1表 PHの變化と醱酵狀況

日 PH	第 1 日	第 2 日	第 3 日	第 4 日	第 5 日
4.5	3h後湧付 6h後醱酵旺盛	18h 24h 後醱酵旺盛 30h 後發泡減少	48h後醱酵止む		
5.0	同上	同上	54h後醱酵止む		
5.5	同上	18h24h30h後醱酵旺盛	48h後發泡減少	72h後醱酵止む	
6.0	同上	同上	54h後 同上	78h後 同上	
6.5	同上	同上	54h後尙醱酵旺盛	72h 後發泡減少し 78h 後止む	
7.0	同上	同上	同上	同上	
7.5	4h後湧付 同上	同上	同上	同上	
8.0	5h後湧付 6h後發泡稍大	24h 後醱酵旺盛となる	同上	同上	
8.5	醱酵せず	30h後湧付	42h 後漸く醱酵旺盛となる 42h 後漸く湧付48h 後醱酵旺盛	醱酵旺盛となる	依然醱酵繼續
9.0	醱酵せず	醱酵せず		醱酵旺盛となる	依然醱酵繼續

第2表 PHの變化とベクテン分解率

調節 PH	醱酵前 PH	醱酵後 PH	醱酵前酸度	醱酵後酸度	ベクテン酸石灰%	分解率 %
4.5	4.4	3.8	0.90	2.68	3.87	73.31
5.0	5.0	4.0	0.85	2.92	2.32	84.00
5.5	5.5	4.0	0.75	3.09	2.73	81.17
6.0	5.8	4.0	0.69	3.63	2.36	83.72
6.5	6.6	4.2	0.63	3.78	1.65	88.62
7.0	7.0	4.3	0.35	3.50	1.42	90.21
7.5	7.5	4.4	0.21	2.74	1.74	88.00
8.0	8.0	4.3	0.12	2.92	2.09	78.69
8.5	8.5	4.8	0.06	2.21	2.10	85.52
9.0	9.0	6.4	0	1.41	—	—

実験結果よりすれば、最適PHは7.0にあり、PHが6.5より低いか或は7.5より高くなるときは、分解率が著しく低下する。桑皮を井水に投じ加壓殺菌した後のPHは通常4.5であることを考えれば、PHの調節は精練効果を高めるに重要な要因となる。

I. 最適温度の決定及び醱酵時間とペクチン分解率の関係

(1) 試料 前記同様

(2) 使用細菌 前記同様

(3) 操作 約10cmに裁断した桑皮125gと井水2,500ccを内容3Lの三角フラスコにとり、PHを7.0に調節して2kg/cm²にて30分間殺菌し、K17号菌の玉蜀黍培養せるものを植菌し、32°C、37°C、42°C、47°Cの四温度に保つた恒温器中にて醱酵し、48、72、96、120、144時間後に原皮25gに相当する試料及び醱酵液を無菌的に採取し、繊維は表皮を除去し、充分水洗後、乾燥、粉碎してペクチンの定量をなし、一方醱酵液についてPH及び酸度の測定を行つた。

(4) 実験結果

第3表 各温度の醱酵状況

温度	第1日	第2日	第3日	第4日	第5日
32°C	4h後湧付 24h後 発泡稍大となる	次第に旺盛となる も37°Cに比し弱 し次第に発泡量大 となる	48h後発泡大とな る醱酵旺盛	96h後次第に弱く なる	125h発泡停止
37°C	3h同上		醱酵旺盛	同上	120h発泡停止
42°C	3h同上	同上	同上	著しく弱くなる	100h発泡停止
47°C	5h同上 24h後 醱酵停止				

第4表 醱酵温度とペクチン分解率

(a) 32°C 繊維の開繊遅きを分析せず。

(b) 37°C

時間	PH	酸度	ペクチン 酸石灰%	分解率%
0	7.0	0.05		
48	4.3	3.03	2.69	81.45
72	4.2	3.10	2.12	85.38
96	4.2	3.25	1.80	87.59
120	4.2	3.25	1.50	89.66
144	4.2	3.25	1.39	90.41

備考

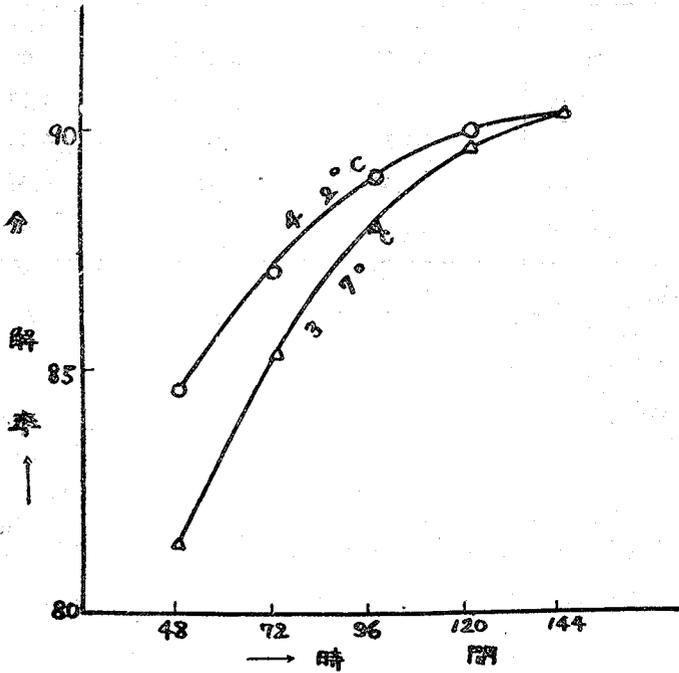
1. ペクチン酸石灰の含量は風乾體に對する百分率
2. 原料桑皮のペクチン酸石灰の含量は14.50%
3. 分解率は原料桑皮中のペクチン酸石灰に對する分解ペクチン酸石灰の百分率

(c) 42°C

時間	PH	酸度	ペクチン酸 石灰%	分解率%
0	7.0	0.06		
48	4.4	2.90	2.23	84.62
72	4.3	2.98	1.87	87.10
96	4.3	3.02	1.50	89.66
120	4.2	3.10	1.45	90.00
144	4.2	3.10	1.39	90.41

d 47° C 植菌後24時間にして醱酵停止し、繊維の開繊遅きため分析せず。

第1圖 37° C 及び42° C に於ける醱酵時間とペクチン分解率の関係。



實驗結果よりすれば、最適醱酵温度は42° C であり、アセトン・ブタノール醱酵の際よりも高くなつてゐる。96 時間後にペクチン分解率は42° C と37° C の兩醱酵に於て24 時間の差が現われている。又兩温度共ペクチン分解速度は96 時間迄が相當速く以後は漸減する。32° C に於ては醱酵状況は順調であるが、繊維の開繊は37° C 及び42° C に於て醱酵した繊維より不良であつた。47° C に於ては植菌後僅かに24 時間で醱酵停止し、繊維の開繊は甚だ不良であつた。

Ⅲ 醱酵精練ニ纖維素に對する影響

(1) 試料 細菌は前記同様。

(2) 操作 Ⅱの實驗に於ける42° C で醱酵した繊維につき、各時間毎の試料により全纖維素、 α -纖維素、 β -纖維素 γ -纖維素の定量を行つた。

(3) 分析方法 全纖維素の定量は本多眞一氏の考案せる漂白粉を使用する纖維素の新定量法の改良法⁽¹⁾を使用した。その大要は次の如くである。試料の風乾體1g を秤量し、アルコール、ベンゼン等量混液を以て約6 時間抽出し、檢體は乾燥して浸出用溶劑を氣化せしめ、これを内容300cc の三角フラスコに移し4%亞硫酸ナトリウム溶液50cc を加え更に100cc の標線迄水を加え、靜りに10 分間逆流冷却器を附して煮沸する。次にボブリン布を用いて濾別、熱水にて洗滌し、檢體はもとのフラスコに移し、有効塩素約10%の漂白粉浸出液5cc を加え、100cc 迄水を追加し、更に20%硫酸2cc を加えて10 分間放置し、濾別水洗して再びもとのフラスコに入れ、4%亞硫酸ナトリウム溶液50cc を加え、水を100cc 迄注加10 分間煮沸することを木質反應がなくなる迄繰返し、濾別、水洗、乾燥、秤量して全纖維素量とする。

α -、 β -、 γ -、纖維素は常法の如く定量する。

(4) 實驗結果

第5表 ベクテン分解率と繊維素の関係

醗酵時間	ベクテン分解率%	全繊維素%	全 繊 維 素 中		
			α -繊維素%	β -繊維素%	γ -繊維素%
48	84.62	76.81	91.68	5.26	3.06
72	87.10	77.60	91.14	4.06	4.80
96	89.66	77.99	89.58	3.92	6.50
120	90.00	77.49	88.58	2.00	9.42
144	90.41	77.80	88.42	2.16	9.42

実験結果によれば全繊維素含量は殆ど変化なく、 α -繊維素含量に僅少の減少をみるも、かかる程度の變化は和紙の性質に何等影響なきものと考慮される。

IV アルカリ処理繊維と醗酵精練繊維との成分比較

(1) 試料

- A、原料桑皮。香川県三豊郡財田大野村市川製紙工場在庫品 昭和23年産白桑(改良鼠返)の黒皮。
- B、アルカリ煮熟済繊維、市川製紙工場に於てアルカリ処理した中間製品で、製造條件は第一報に記載の通りである。
- C、アルカリ煮熟後漂白した繊維、同上繊維を同工場に於て漂白粉を以て漂白した繊維。
- D、醗酵精練繊維、桑皮250g と井水5Lとを三角フラスコにとり、 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ にて30分間蒸煮殺菌し、PHを7.0に調節してK17號菌を植菌し、 42°C に於て96時間醗酵した後、桑皮を取出し、表皮を除去した後充分水洗、乾燥した試料。
- E、醗酵精練後漂白した繊維、上記醗酵精練品の半量を漂白粉を以て漂白した試料。

(2) 分析方法 標準木材分析法に準じて定量した。

- (a) ベクテン及全繊維素、 α -、 β -、 γ -、繊維素は何れも前記と同一方法によつた。
- (b) ペントーザン試料2gを秤量し、100ccの13.15%の塩酸と20gの食塩とを加えて、京都大學農学部農林化學科林産化學教室に於て設計したルフラール蒸溜器により蒸溜して溜液250ccをとり、内100ccを内容500ccの三角フラスコにとり、1.58Nの苛性ソーダ溶液及びモリブデン酸アンモニウム溶液を加え、更に臭素酸加里、臭化加里の混合溶液を加えて4分間放置した後沃度加里を添加して遊離する沃系をチオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定し、この量より計算によりペントーザン含量を求めた。

(c) その他の分析項目、常法の通り行つた。

(3) 実験結果

第6表 原料桑皮及び精練繊維の成分分析結果

供試料別 分析項目	A	B	C	D	E	
水分	10.63	7.48	7.61	8.76	8.61	
灰分	7.25	6.68	4.89	1.37	1.32	
アルコール・ベンゼン抽出量	7.84	6.30	5.94	4.23	2.96	
冷水抽出量	9.81	5.19	1.84	0.42	0.48	
温水抽出量	14.90	6.24	2.70	2.43	2.48	
1% NaOH抽出量	51.78	19.37	11.82	13.01	11.26	
リグニン	15.83	11.17	1.40	3.72	1.16	
ペクチン	14.99	1.59	0.53	1.25	1.16	
ペントザン	17.04	9.89	6.49	6.74	6.62	
全繊維素	33.90	61.82	85.17	85.48	90.80	
全繊維素中	α	90.12	76.84	75.64	90.68	90.54
	β	4.54	12.40	14.98	4.20	4.16
	γ	5.34	10.76	9.38	5.18	5.38
全窒素	1.22	0.21	0.21	0.20	0.19	

(備考) 水分は風乾體に對する百分率、他は絶乾體に對する百分率

實驗結果によれば、アルカリ處理纖維と醱酵精練纖維との成分上相異なる點は次の諸項目である。

(a) ペクチン、抄紙直前の漂白済纖維(C)及び(E)に於てペクチン含量を比較すればアルカリ處理の(C)試料に含まれる量は0.53%であり、醱酵精練纖維(E)に於ける含量1.16%の大約 $\frac{1}{2}$ である。

(b) 灰分、(C)試料に4.89%の含量あるに對し(E)試料は1.32%である。

(c) アルコール・ベンゼン抽出量、(C)試料の5.94%に比し(E)試料は2.96%で相當量差がある。

(d) 全繊維素及びα-繊維素、(C)試料の全繊維素含量は85.17%であり、(E)の90.80%に比し少量である。特にα-繊維素は(E)試料に於ては、90.54%の高率であるに反し、(C)試料は75.64%の低含量である。

總 括

1、*Clostridium acetobutyricum* K17による桑皮の醱酵精練の最適PHは7.0である。6.5より低く、7.5より高ければペクチン分解率は著しく低下する。

2、最適醱酵温度は42°Cであり37°Cこれに次ぎ、更に低温に於ては分解速度小となり、47°Cに於ては醱酵は24時間にして停止する。

3、かかる最適PH及び最適温度に於て96時間醱酵した桑皮のペクチン酸石灰含有量は醱酵液5L規模で1.14% (對風乾體百分率) であり、助成料無添加にて充分醱酵する。即ち桑皮黒皮中の炭素源、窒

素源を始め無機物質其他の栄養源がK17號菌に對し好適なるものと判断せられ、極めて好都合である。

4、 醗酵時間とペクチン分解率の關係は第一圖に示す如く、96時間迄比較的速であり、以後は分解速度小となる。

5、 全纖維素含量は醗酵経過と共に減少することなく、又 α -纖維素も96時間の醗酵によつて2.10%の減少に止る。

6、 工場規模に於けるアルカリ煮熟齊纖維と實驗室内の醗酵精練纖維との成分分析の結果は、後者の α -纖維素含量が著しく高い點が最大の相異點であり、助成料無添加の本試料に於てはペクチン含量は稍大となつてゐる。之等の相異と共にアルコール・ベンゼン抽出量等の含量相異が觀察される。

終りに本實驗中終始御懇篤なる御指導を頂いた京都大學農學部農林化學科片桐英則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する。

文 献

- (1) 本 多 眞 一 : 農 化、15、966 (昭 14)
16、1045、1169 (昭 15)

R E S U M E

According to the results in paper I of this series, it is to be desired that the retting of "Kuwa" bark by *Clostridium acetobutyricum* K17 is carried out without addition of nutrient.

We determined optimum condition in fermentation, and under this condition performed several experiments.

The results are summarised as follows :

1. Optimum pH value was 7.0.
2. Optimum temperature was 42°C.
3. The refined fiber which was fermented under optimum condition has contained 1.11% calcium pectate (as per cent. of air-dry fiber).
4. The fiber fermented under optimum condition for 48 hrs. contained 2.23%, 72hrs. : 1.87%, 96hrs. : 1.50%, 120hrs. : 1.45%, 144hrs. : 1.39% calcium pectate (as per cent. of air-dry fiber).
5. Quantity of total cellulose in the fiber had no relation to fermentation period, and α -cellulose in total cellulose was 91.68% after 48hrs., 88.42% after 144 hrs.
6. Analysis of the fibers digested by alkali and refined by pure fermentation is shown in Table I.

Table I Analysis of refined fiber and raw material

per cent. on dry weight, only moisture per cent. on air-dry fiber

Sample	A	B	C	D	E	
Moisture	10.63	7.48	7.61	8.76	8.61	
Ash	7.25	6.68	4.89	1.37	1.32	
Solubility in	Alcohol Benzene	7.84	6.30	5.94	4.23	2.96
	Cold Water	9.81	5.19	1.84	0.42	0.48
	Hot Water	14.90	6.24	2.70	2.43	2.48
	1 per cent. NaOH	51.78	19.37	11.82	13.01	11.26
Lignin	15.83	11.17	1.40	3.72	1.16	
Pectin	14.99	1.59	0.53	1.25	1.16	
Pentosan	17.04	9.89	6.49	6.74	6.62	
Cellulose	33.90	61.82	85.17	85.48	90.80	
In Cellulose	α	90.12	76.84	75.64	90.68	90.54
	β	4.54	12.40	14.98	4.20	4.16
	γ	5.34	10.76	9.38	5.18	5.38
Total Nitrogen	1.22	0.21	0.21	0.20	0.19	

Sample A : Raw material.

Sample B : Fiber digested by alkali.

Sample C : Fiber digested by alkali and bleached by bleaching powder.

Sample D : Fiber fermented.

Sample E : Fiber fermented and bleached by bleaching powder.