

和紙原料(桑皮)の醱酵精練に就て

V 抄紙試験

梶 明, 三野正浩
穴吹吉夫, 齊藤 博On the retting of plant fiber materials
(barks of mulberry tree) for Japanese paper manufacture

V Test for paper making

By

A. KAJI, M. MINO, Y. ANABUKI and H. SAITO

(Laboratory of Technical Microbiology)

緒 言

第1報⁽¹⁾及び第2報⁽²⁾に於て著者等は加圧殺菌を施した桑皮を、又第3報⁽³⁾に於て常圧殺菌を施した桑皮を醱酵精練し、これが抄紙可能なることを報告した。醱酵精練法による和紙の抄紙試験の確たる報告は未だ見ない処であるが、一般に漠然とこの方法による紙は所謂腰の弱い紙、即ち強度が劣るものと称せられている。これ等の紙の中には自然醱酵的方法によるものもあり、果して純粹培養による方法に於ても同様なりやと考えて前記各報告と同様にアセトン・ブタノール醱酵細菌により精練した桑皮の繊維を以て抄紙試験を実施した。

和紙の強度に関する報告は次の如きものがある。即ち小栗、武井⁽⁴⁾は和紙の物理的性質について市販和紙42種を使用して測定結果を報告した。それによれば紙の緊度は雁皮紙以外の紙は西洋紙に比較して遙に小であり、強さは木材パルプを主原料とせるものを除き西洋紙より遙かに大であり、これ等の緊度及び強さは繊維原料を煮るアルカリの多少により異り同一原料を使用するもアルカリを多く使用したものは弱いと報告した。

又野津、烏瀉等⁽⁵⁾は三絨繊維素に関する研究を報告し、和紙特有の強度、耐久性、美しさは精練後尙非常に多量に存在するヘミセルローズ、ワツクス、その他の影響によるものと結論している。

著者等は再三抄紙試験を反覆したので茲にその結果を報告する。

実 験

原料桑皮及び使用細菌

桑皮は昭和24年産の白桑(改良戻返)及び25年産の魯桑を選び、前者は下記の第1回抄紙試験に使用したが醱酵容易であり後者は第2回抄紙試験に使用したが長く貯蔵した故か極めて醱酵困難であつた。使用細菌は *Clostridium acetobutyricum* に属する菌株で京都大学農学部片桐研究室で分離され、菌株番号がK17である。

A. 第1回抄紙試験の醱酵精練条件

桑皮対水の重量比を1:10とし内容3Lの三角フラスコを使用して、2kg/cm²にて30分間殺菌し、pHを7.0に調節した後K17号細菌の玉蜀黍培養液を接種し、42°Cにて次の三種類の醱酵条件によつて醱酵せしめた。

(1) 麩2% (対溶液百分率) を添加して96時間醱酵した。

(2) 助成料無添加にて72時間醱酵した。

(3) 助成料無添加にて96時間醱酵した。

以上何れも醱酵後表皮を除去し充分水洗した。醱酵後のpH及び酸度は第1表に示す通りであつた。

第1表 醱酵液のpH及び酸度 (第1回抄紙試験の部)

| 実験番号 | 醱酵条件 | pH | 酸度 |
|------|----------------|-----|-----|
| 1 | 糞 2%添加, 96時間醱酵 | 4.2 | 6.3 |
| 2 | 助成料無添加, 72時間醱酵 | 4.2 | 3.3 |
| 3 | 助成料無添加, 96時間醱酵 | 4.2 | 4.1 |

B. 漂白, 叩解並びに抄紙

前記三種類の繊維を漂白粉を以て漂白し, 充分水洗した後手打によつて叩解し, 更に叩解機にかけた。小型の漉槽及び 32cm×42 の大きさの簀を使用し, 糊はトロロアオイ抽出液を混入した。

C. 第2回抄紙試験の精練条件

桑皮の表皮は極めて除去し難い故に今回は原料を予め 0.1% の苛性ソーダ溶液にて1時間煮沸した後水洗してロールにかけ表皮を除去した。即ち白皮を原料として抄紙試験を行つた。抄紙条件は第1回試験と同様であつた。比較の目的を以てアルカリ法の試験を併せて実施した。又アルカリ精練後開織した繊維を温水に浸漬して抄紙試験を行つた。醱酵及びアルカリ精練の条件は次の通りであつた。

(1) 72時間醱酵後抄紙した実験

白皮1kgを乾熱殺菌し, 別個に0.5%の大豆粕液を加圧殺菌した後両者を無菌的に合して醱酵した。醱酵条件は第1回の実験と同様である。72時間後繊維を取出し抄紙した。ショツパー・リーグラの叩解度は11であつた。

(2) 144時間醱酵後抄紙した実験

上記(1)と同様操作して144時間醱酵して抄紙した。叩解度は11であつた。開織状況は72時間醱酵の繊維よりは著しく良好になつたが尙未だ完全でなく少量の繊維束を残していた。醱酵後の酸度及びpHは第2表に示す通りであつた。

第2表 醱酵液のpH及び酸度 (第2回抄紙試験の部)

| 実験番号 | 醱酵条件 | pH | 酸度 |
|------|---------------------|-----|-----|
| 1 | 大豆粕 0.5%添加, 72時間醱酵 | 3.9 | 4.3 |
| 2 | 大豆粕 0.5%添加, 144時間醱酵 | 3.8 | 5.2 |

(3) アルカリ精練後直に抄紙した実験

白皮1kgを0.2N苛性ソーダ溶液10Lを使用して30分間煮沸した後充分水洗し, 手打及び叩解機によつて叩解した。叩解度は11であつた。

(4) アルカリ精練後繊維を温水に浸漬して抄紙した実験

上記(3)と同様操作して精練した繊維を叩解後205g(乾物換算)とり, 4.5Lの蒸溜水に浸漬して42°Cに於て96時間保持した後漂白抄紙した。叩解度は11であつた。

以上四種類の繊維の漂白は叩解後有効塩素を0.5%含有する漂白粉液5Lを使用して3時間行つた。

D. 紙の物理的性質

紙の色調及び光沢

白色度は概して同程度であつたが, 第2回試験の内醱酵法の紙はアルカリ法の紙よりやや白色度が良好であつた。光沢については各種類間に差を認めなかつた。

尙72時間醱酵の醱酵法による紙(1)はやや多量の繊維束の残存が認められ, 144時間醱酵法による紙(2)は極めて少量の繊維束が観察された。これに対しアルカリ法の紙(3)は殆ど繊維束をみない程度に開織していた。

紙の強度

紙の強度を測定した結果は第3表に示す通りであつた。抗張力及び伸張率はショツパー測定器により破裂

強はミューレン測定器により測定した。

第3表 紙の強度

| 試験区分 | 精練条件 | 厚さ ($\frac{1}{10}$ mm) | 重量 (g/m ²) | 緊度 (kg) | 破裂強 (kg/cm ²) | 比破裂強 (%) |
|---------|------------------------|----------------------------|---------------------------|------------|------------------------------|-------------|
| 第1回抄紙試験 | (1) 糠2%添加, 96時間醱酵 | 0.7 | 35 | 0.50 | | |
| | (2) 助成料無添加, 72時間醱酵 | 0.8 | 37 | 0.45 | | |
| | (3) 助成料無添加, 96時間醱酵 | 0.5 | 36 | 0.72 | | |
| 第2回抄紙試験 | (1) 大豆粕0.5%添加, 72時間醱酵 | 0.6 | 36 | 0.57 | 1.76 | 4.83 |
| | (2) 大豆粕0.5%添加, 144時間醱酵 | 0.6 | 28 | 0.46 | 1.36 | 4.84 |
| | (3) 0.2N NaOH煮熱 30分間 | 0.7 | 31 | 0.43 | 1.51 | 4.86 |
| | (4) 同上アルカリ法, 温水浸漬 | 0.6 | 29 | 0.49 | 1.17 | 2.40 |

| 抗張力 (kg) | | 断裂長 (km) | | 伸張率 (%) | |
|----------|------|----------|------|---------|------|
| 縦 | 横 | 縦 | 横 | 縦 | 横 |
| 1.70 | 0.81 | 3.33 | 1.54 | | |
| 1.30 | 0.63 | 2.17 | 1.27 | | |
| 1.12 | 0.64 | 2.07 | 1.22 | | |
| 2.38 | 1.14 | 4.15 | 1.98 | 0.82 | 0.57 |
| 2.34 | 1.02 | 5.16 | 2.22 | 0.82 | 0.60 |
| 2.11 | 1.32 | 4.83 | 3.09 | 0.76 | 1.04 |
| 1.19 | 0.68 | 2.42 | 1.39 | 0.63 | 0.56 |

(備考) 紙の強度測定時の温度及び湿度は第1回測定時が7°C, 80%, 第2回測定時が14°C, 75%であった。

第2回抄紙試験の四種類の紙の強度を比較すれば、破裂強についてアルカリ精練後水に浸漬した繊維による紙(4)が著しく弱いのを除いて殆ど等しい値を示した。断裂長については同じく(4)の紙が著しく小なる値を示したが尙72時間醱酵法の紙(1)はやゝ小であり、アルカリ法の紙(3)及び144時間醱酵法の紙(2)はより大なる値を示した。

これに対し第1回抄紙試験の紙は何れも軟調であり小なる強度を示した。

E. 紙の化学分析

各種類の紙を分析した結果は第4表に示す通りであつた。尙比較の目的を以て極めて強度の小なるアルカリ法の紙(第4表中の番号C)を併せて分析した。この紙の断裂長は縦が1.72km, 横が0.67kmであつた。

第4表中の分析値を比較すれば次の通りである。

(1) 第1回試験の醱酵法の紙(比較的強度小, 第4表中Aの1, 2, 3)と第2回試験の醱酵法の紙(比較的強度大, 第4表中Bの2)とを比較すれば、強度大なる紙はアルコール・ベンゼン, 冷水, 熱水, 1%苛性ソーダ溶液の各抽出量は何れも大であり、ペクチン含量も又大である。

(2) アルカリ法の紙の内比較的強度小なる紙(第4表中のC及びBの4)と比較的強度大なる紙(第4表中のBの3)とを比較すれば、強度大なる紙はアルコール・ベンゼン, 冷水, 熱水, 1%苛性ソーダ溶液の各抽出量は何れも大なる傾向にあり、ペクチン含量も又僅かに大である。

(3) 第2回抄紙試験中72時間醱酵法の紙(比較的強度小, 第4表中Bの1)と144時間醱酵法の紙(比較的強度大, 第4表中Bの2)とを比較すれば、強度大なる紙は冷水, 熱水, 抽出量が大きとなり、ペクチン含量は小となり、アルコール・ベンゼン, 1%苛性ソーダ溶液抽出量は変化なく、ペントーザンは小量になつてゐる。

(4) 灰分量は常に醱酵法の紙がアルカリ法の紙より小である。

第4表 紙の化学分析値

| 精練条件 分析項目 | (A) 第1回抄紙試験の紙 | | | (B) 第2回抄紙試験の紙 | | | | (C) |
|-------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------|--|
| | (1) 薬2% 添加, 96時 間醱酵 | (2) 助成料 無添加, 72 時間醱酵 | (3) 助成料 無添加, 96 時間醱酵 | (1) 大豆粕 0.5%添加, 72時間醱酵 | (2) 大豆粕 0.5%添加, 144時間醱酵 | (3) 0.2 N NaOH煮 熟30分間 | (4) 同左ア ルカリ法, 温水浸漬 | アルカリ法 NaOH, Na ₂ CO ₃ , Ca(OH) ₂ 混合使用 |
| 水分 | 8.02 | 7.07 | 6.75 | 6.91 | 7.14 | 7.96 | 7.00 | 7.42 |
| 灰分 | 1.06 | 1.08 | 1.14 | 1.60 | 1.27 | 1.47 | 1.24 | 1.55 |
| アルコール・ベン ゼン抽出量 | 2.09 | 2.15 | 2.14 | 2.49 | 2.50 | 2.73 | 2.42 | 1.68 |
| 冷水抽出量 | 1.89 | 1.73 | 1.74 | 2.61 | 3.06 | 1.74 | 1.92 | 0.95 |
| 温水抽出量 | 2.25 | 2.64 | 2.21 | 2.64 | 4.72 | 2.61 | 2.02 | 2.03 |
| 1% NaOH抽出量 | 5.74 | 6.26 | 6.06 | 15.64 | 15.70 | 4.37 | 4.53 | 3.00 |
| ペクチン酸石灰 | 1.03 | 1.29 | 1.12 | 3.70 | 2.21 | 0.99 | 0.91 | 0.21 |
| 全繊維素 | 94.65 | 94.39 | 93.51 | 85.82 | 87.28 | 91.03 | 90.87 | 91.31 |
| 全繊維素 中 { α | 83.59 | 88.08 | 89.34 | 88.62 | 89.04 | 86.92 | 89.46 | — |
| 繊維素 { β + γ | 11.41 | 11.92 | 10.66 | 11.38 | 10.96 | 13.08 | 10.54 | — |
| ペントーザン | — | — | — | 8.24 | 6.78 | 5.71 | 5.17 | — |

(備考) 1. 水分は風乾体百分率, 他は絶乾体百分率

2. 原料桑皮が異なる故に第1回抄紙試験の醱酵は第2回より短時間にペクチンが分解されている。

考 察

(1) 紙のペクチン含量

各種紙の強度及び化学分析値を比較検討するに、紙の強度に関係する分析項目の一つに繊維の開織状況を左右するペクチン含量がある。ペクチン含量がある程度（大約2%）以下に減少すれば開織状況は良好となり、紙の美しさを増し、繊維のからみあいも増加しその結果強度が大となるものと考察される。その反面ペクチンの含量が低下すれば、同時に冷水、熱水、1%苛性ソーダ溶液の抽出量が含量小となりこれが紙の強度低下の主要因となるものと考察される。然してこの傾向はアルカリ法より醱酵法に於て著しいものがある。又ペクチン自身も繊維を膠着せしむる作用を有する故にその含量低下は紙の強度を小ならしめると考察される。

(2) アルコール・ベンゼン、冷水、熱水、1%苛性ソーダ溶液抽出量

これ等の含量は繊維が開織するに従つて小量となるがこれに比例して紙の強度も低下する。特に温水可溶性成分量の減少は直接紙の強度低下に影響すると判断せられ、醱酵法の繊維は開織進行と同時に長時間温水浸漬状況にある故にこれが紙の強度低下の一因になるものと考察される。

(3) 醱酵、アルカリ両方法による紙の成分値の相異

同程度の強度を有する紙であつても、醱酵法により抄紙した紙とアルカリ法により抄紙した紙とはその化学成分値に大なる差を認め得る。即ち冷水、熱水、1%苛性ソーダ溶液抽出量、ペクチン、ペントーザンは何れもアルカリ法の紙に於て少量であつたが、アルコール・ベンゼン抽出量、灰分は僅にアルカリ法の紙に於て大であつた。即ち醱酵、アルカリ両方法の紙の成分値を検討するには量的考察のみならず更に進んで各成分の形態をも考察する必要ありと考えられる。

(4) 桑皮を原料とする和紙製造に対する醱酵精練法の適合性

以上の如く紙の繊維を完全に開織せしむるときは、繊維素、ペントーザン以外の小量成分の残存量が減少する結果紙の強度低下が著しい。然して小栗、武井⁽⁴⁾が指摘した如く、この傾向はアルカリ法の紙に於ても観察出来るところである。従つて桑皮を原料として醱酵法により和紙製造を実施すれば、完全なる開織状況にある紙を得れば強度小になる傾向にあり、むしろペクチン含量2%程度の醱酵進行度に於て繊維を取出した後強く叩解することが望ましいと判断せられる。

要 旨

桑皮を原料とし、アセトン・ブタノール醗酵細菌K17による醗酵精練法及び苛性ソーダ精練法の両繊維を使用して醗酵試験を実施した。

(1) 紙の強度は条件を選択すれば両方法共大差がなかつた。白色度及び光沢も大なる差を認めなかつた。

(2) 紙の化学成分中冷水、熱水、アルコールベンゼン、1%苛性ソーダ溶液抽出量が和紙の特有性に関係あることを指摘し、醗酵法の紙に於て完全に繊維を開繊せしむればこれ等の成分及びペクチンの残存量を小ならしめその結果強度が低下することを指摘した。

終りに本実験中終始御懇篤なる御指導を賜わつた京都大学農学部片桐英郎教授に深甚の謝意を表す。又紙の強度試験は同学部林産化学教室の設備を利用して頂いた。同教室主任館教授及び研究室各位の御援助に厚く感謝する。尙本研究費の一部は文部省科学試験研究費によつた。併せて記して感謝する。

(本報告の要旨は昭和26年6月16日開催の第83回日本農芸化学会関西支部例会に於て講演発表済である)

文 献

- (1) 梶, 三 野: 香川農専研究報告, 第1巻 第2號 57頁 (1949)
- (2) 梶, 三 野: 同誌, 第1巻 第2号 64頁 (1949)
- (3) 梶: 本誌, 2, 130 (1951)
- (4) 小 栗, 武 井: 工化, 42, 609 (1939)
- (5) 野 津, 鳥 瀧, 天 野, 三 浦: 日本化学会講演発表 (昭和23年5月)

Résumé

In the previous papers (Part I-III), we have ascertained the optimum fermentative conditions on the retting of barks of mulberry tree by acetone butanol fermentation bacteria. In the present experiments Japanese hand made papers were prepared with the refined fibers obtained by alkaline retting and by fermentation.

It was found that physical properties were similar in both papers.

In papers prepared with the fibres refined by fermentation retting, the amount of pectin, pentosan, and matters dissolved in cold water, hot water, and in 1%NaOH solution, was found, by chemical analysis, to be larger than in papers prepared with the fibres refined by alkaline retting, while ash and matters dissolved in alcohol benzene were slightly smaller.