

和紙原料の醱酵精練に就て

VI アセトン・ブタノール醱酵細菌による三極の醱酵精練に就て

梶 明, 三野正浩, 穴吹吉夫, 齊藤博

On the retting of plant fiber materials for
Japanese paper manufactureVI On the retting of barks of Mitumața tree by
acetone butanol fermentation bacteria

By

A. KAJI, M. MINO, Y. ANABUKI and H. SAITO
(Laboratory of Technical Microbiology)

緒 言

第1報乃至第5報⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾に於て著者等はアセトン・ブタノール醱酵細菌K17号による桑皮の醱酵精練が成功的であり、抄紙試験の結果も満足すべきものがあることを報告した。本報に於ては同菌株による三極の醱酵精練について実験した結果を報告する。

三極の醱酵精練についての研究は片桐、松本⁽⁶⁾が実施している。

実 験

I. 三極白皮の醱酵

第3報⁽³⁾に於て指摘した如く桑皮の醱酵精練を実施するに当り試料に常圧殺菌を施したとき及び加圧殺菌を施したときの両者の間に醱酵差を認めた。即ちペクチンの残存量は常圧殺菌を施したときが大であつた。三極の醱酵についても試料に両種殺菌を施して醱酵した。

(1) 試料 三極白皮

(2) 使用細菌 *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た菌株番号K17である。

(3) 操作 三極白皮15g, 井水300ccの配合とし、既報の方法と同様にして殺菌及び助成料添加を行つた。始発pHを7.0とし、42°Cに於て96時間醱酵した。醱酵後は繊維を取出し充分水洗して水中に少量の繊維を分散して開織状況を観察した後繊維を乾燥、粉碎してペクチンの分析を試みた。一方醱酵液をとりpH及び酸度を測定した。

(4) 分析方法 分析方法は既報と同様である。即ちペクチンの定量は Nanji and Norman の方法⁽⁷⁾により、pHは東洋濾紙水素イオン濃度試験紙により、酸度は10ccの醱酵液を中和するに要する $\frac{N}{10}$ 苛性ソーダ溶液のcc数を以て表示した。

(5) 実験結果

実験結果の観察を要約すれば次の通りである。

開織状況 : 何れの醱酵に於ても繊維は充分に開織し、抄紙可能であると観察した。加圧、常圧殺菌の間に大なる差を認め得なかつた。又添加した助成料の量も0.5%及び1%の何れの醱酵も開織状況に相異を示さなかつた。

ペクチン含量 : ペクチン酸石灰として何れも3%以上含有し桑皮⁽⁴⁾及び楮⁽⁸⁾の醱酵繊維に比較して含量大であつた。加圧、常圧両殺菌条件の醱酵間に差を認め得なかつた。

色調 : 繊維は何れも淡褐色であり各実験間に差を認めなかつた。

第1表 三極白皮の醱酵成績

実験番号	助成料	添加量 (対溶液%)	加圧殺菌の部			常圧殺菌の部		
			pH	酸度	ペクチン酸 石灰%	pH	酸度	ペクチン酸 石灰%
1	なし		4.2	1.8	3.90	4.2	2.0	3.72
2	米糠	0.5	4.2	2.9	3.17	4.2	1.5	
3	"	1.0	4.2	3.6		4.2	1.6	
4	蛹粕	0.5	4.2	2.6		4.2	2.5	
5	"	1.0	4.2	2.8		4.2	2.3	
6	大豆粕	0.5	4.2	2.9	3.39	4.2	2.3	3.86
7	"	1.0	4.2	3.4		4.2	2.5	
8	玉蜀黍	0.5	4.2	3.6		4.2	3.2	3.10
9	"	1.0	4.2	4.4		4.2	3.9	
10	大豆粕(混合培養)	0.5	4.2	1.8		4.2	1.6	

- (備考) 1. 原皮のペクチン酸石灰含量は14.08%
 2. ペクチン酸石灰含量は対風乾体百分率
 3. 混合培養は第4報(4)に於けると同様にK17号細菌 $\frac{1}{100}$ 容量及びD2細菌 $\frac{1}{100}$ 容量を接種
 4. 開織状況は各実験を通じ殆ど差を認めなかつた。

II. 三極黒皮の醱酵

上記白皮の実験と同様の方法により実施し第2表に示す結果を得た。

第2表 三極黒皮の醱酵成績

実験番号	助成料	添加量 (対溶液%)	加圧殺菌の部			常圧殺菌の部		
			pH	酸度	ペクチン酸 石灰%	pH	酸度	ペクチン酸 石灰%
1	なし		4.2	2.3	3.24	4.2	1.8	4.51
2	米糠	0.5	4.2	2.7	—	4.2	2.3	—
3	大豆粕	0.5	4.2	2.6	3.37	4.2	3.5	3.70
4	玉蜀黍	0.5	4.2	4.2	3.86	4.2	4.8	3.98

- (備考) 1. 原皮のペクチン酸石灰含量は13.50%
 2. ペクチン酸石灰含量は対風乾体百分率

実験結果を観察すれば白皮の実験結果と殆ど同様であつた。

III. 抄紙試験

第5報(4)に報告した方法と同様にして三極白皮を使用して抄紙試験を実施した。比較のためにアルカリ法の抄紙試験を同時に施行した。

(1) アルカリ精練繊維

400gの白皮を0.2N苛性ソーダ溶液4Lを使用して30分間煮沸した後水洗し、手打及び叩解機によつて叩解した。シヨツパー・リーグラの叩解度は18であつた。叩解済繊維を0.5%有効塩素含有漂白粉液によつて3時間漂白し、水洗後抄紙した。

(2) 醱酵精練繊維

400gの白皮を乾熱殺菌し、別個に0.5%大豆粕液を加圧殺菌して両者を無菌的に合し、pHを7.0に調節してK17号細菌の玉蜀黍培養液を接種した。培養温度は42°C、時間は96時間とした。醱酵後の繊維は前記(1)と同様に処理して抄紙した。叩解度は17であつた。醱酵液のpHは4.0、酸度は4.4であつた。

(3) 紙の強度

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、引裂度はエルメンドリフ測定器により測定した。紙の強度は第3表に示す通りであつた。尙開織狀況は両種の紙共完全であり、白色度及び光沢は同程度であつた。

第3表 紙の強度

紙の種類	厚さ ($\frac{1}{10}$ mm)	重量 (g/m ²)	緊度 (kg)	破裂強 (kg/cm ²)	比破裂強 (%)	抗張力(kg)		断裂長(km)		伸張率(%)	
						縦	横	縦	横	縦	横
アルカリ法	0.62	35	0.57	2.14	6.04	5.58	3.04	9.91	5.33	1.18	0.78
醱酵法	0.60	34	0.57	2.18	6.34	5.97	3.26	10.44	5.67	1.40	0.74

引裂度(g)		比引裂度(%)	
縦	横	縦	横
140	134	330	331
143	163	383	364

(備考) 紙の強度測定時の温度は14°C湿度は75%であつた

実験結果によれば強度の何れの項目についても醱酵法の紙が優れていた。

(4) 紙の化学分析

試料三極白皮及び製品を粉碎して分析した結果は第4表に示す通りであつた。

第4表 三極白皮及び紙の化学分析値

分析項目	紙の種類	アルカリ法	醱酵法	原料白皮
水	分	9.28	10.33	10.45
灰	分	1.43	1.31	1.92
アルコール・ベンゼン抽出量		2.79	3.62	4.77
冷水抽出量		3.31	2.71	3.48
温水抽出量		3.91	5.61	20.29
1% NaOH抽出量		12.89	12.84	36.86
ペクチン酸石灰		1.91	2.03	13.96
全繊維素		86.03	87.80	59.69
全素	α	75.20	75.34	71.60
繊維中		β + γ	24.80	24.66
ペントザン		18.13	17.11	21.93
リグニン		1.36	1.47	3.78

(備考) 水分は風乾体百分率, 他は絶乾体百分率

考 察

(1) 醱酵, アルカリ両方法の紙の比較

(a) 強度について

第3表に示す如く抗張力, 破裂強, 引裂強の何れの項目についても醱酵法の紙が大なる数値を与えている。小栗, 武井⁽¹⁾は市販の42種の日本紙について物理的性質を測定したが, 第3表の数値はこれに優ることを示している。即ち醱酵法による三極の紙はアルカリ法の紙より大なる強度を有するものと断定出来る。

(b) 化学成分について

醱酵, アルカリ両方法の紙の化学成分値の相異は第4表に示す如く灰分, ペクチン, アルコール・ベンゼン抽出量, 熱水抽出量に於て見出し得る。即ち灰分はアルカリ法の紙に大であり, ペクチン, アルコ

ル・ベンゼン抽出量及び熱水抽出量は醱酵法の紙に於て大である。第5報⁽⁶⁾に於て指摘した如く後者三項目の含量が大なることは和紙の強度のみならず広く物理的性質に良好なる影響を与えるものと考察される。

(2) 三極を原料とする和紙製造に於ける醱酵精練法の卓越性

以上の如く醱酵法の紙は極め紙で優秀なる性質を示したが、更に楮及び桑皮を原料とする醱酵精練法に比較すれば三極を原料とする醱酵精練法が卓越することが明確となる。

(a) ペクチン含量について

第1表及び第2表に示す如く三極を醱酵した繊維は3% (以下ペクチン酸石灰として) 以上のペクチンを含有し、抄紙後の紙に於ても2%含有している。然も開織状況は極めて良好である。このペクチンの残存量が大なることは三極の紙の強度を著しく大にするものと考察される。これに対し第1~4報及び第7報に示す如く桑皮及び楮を同一細菌により醱酵するとき繊維の開織を完全にしようとするればペクチン含量が1.5%以下に減少する迄醱酵を継続する必要がある。

従つて桑皮及び楮の醱酵精練に於ては所謂 over retting と称する現象が起り、紙の強度が著しく低下する。三極の醱酵についてはペクチンの残存量大であり、醱酵時間48時間にして既に抄紙可能であつてかかる現象は起り難い。

然してペクチンの残存量が三極の醱酵に於て常に大なることは、三極のペクチン質が桑皮及び楮のペクチン質よりも細菌の酵素作用に対して安定なることに基因するものと考察される。(苛性ソーダによれば三極のペクチン質は極めて分解され易く、前松⁽⁹⁾及び下田⁽¹⁰⁾の指摘した如く皆無に迄減少する) 又かかる相当量のペクチン含量にも拘らず、開織状況が完全なるのは三極繊維の長さが楮及び桑皮の繊維に比較して著しく短小なることによると考察される。

(b) アルコール・ベンゼン抽出量について

第5表に示す如く、醱酵法による三極繊維のアルコール・ベンゼン抽出量は桑皮及び楮の繊維より常に大であり、この相異も又醱酵精練法が三極に於て優秀なる成績を収めた因子になるものと考察される。

第5表 醱酵法による紙のアルコール・ベンゼン抽出量

紙及び繊維の種類及び番號	三			極		桑皮		楮	
	1	2	3	4	5	1	2	1	2
アルコール・ベンゼン抽出量 %	3.62	2.95	2.90	3.31	3.60	2.49	2.50	2.28	1.32

- (備考) 1. 含量は絶乾体百分率
2. 三極の(1)は紙、(2)~(5)は醱酵済繊維、桑皮及び楮はすべて紙

(c) 熱水抽出量について

第4表に示す如く醱酵法の紙の熱水抽出量は5.61%であり、これを桑皮及び楮の紙の含量に比較すれば相當大なる数値である。然して開織充分なときは熱水抽出量大なる紙は常に強度大であることを考えればこの成分値の相異も又三極の醱酵精練法が優越せることを示すものといえる。

(d) ペントーザンについて

以上の三項目の外に化学成分上著しく相異を示す項目はペントーザンである。即ち三極白皮中のペントーザンは醱酵により僅かに減少するのみであるが、桑皮及び楮のときは減少が著しい。

(e) 強度について

化学成分値の相異が裏書きするが如く、紙の強度についても三極紙が著しく大なる数値を示す。

上記各種項目を総合して醱酵精練法による和紙製造は三極を原料とするとき最も卓越したものと結論する。

要 旨

- (1) アセトン・ブタノール醗酵細菌K17により三極を醗酵すればペクチン含量3%程度の繊維を得た。
- (2) 醗酵法による紙を0.2N苛性ソーダ溶液10倍量30分間煮沸のアルカリ法の紙に比較すれば強度に於てやゝ優れていることが観察出来た。
- (3) 両方法の紙を分析した結果上記紙の強度の差は主としてアルコール・ベンゼン抽出、熱水抽出、ペクチンの各成分の相異によるものと考察した。
- (4) 醗酵法による和紙製造は桑皮及びび楮に比較して三極が最も好適なることを指摘した。

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なる謝意を表す。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。又実験材料は愛媛縣川之江町丸井製紙株式会社より贈られた。同会社の大西、石川両氏に深く感謝する。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。

(本研究の要旨は昭和26年6月16日開催の第33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号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) 梶, 三野 : 本誌, 3, 33 (1951)
- (5) 梶, 三野, 穴吹, 齊藤 : 本誌, 3, 96 (1951)
- (6) 片桐, 松本 : 未発表
- (7) D. R. NANJİ and A. G. NORMAN : *Biochem. J.*, 22, 599 (1928)
- (8) 梶, 穴吹, 齊藤 : 本誌, 3, 106 (1951)
- (9) 前松, 日野原 : 愛媛県製紙試験場報告, 第3巻第1号11頁(1949)
- (10) 下田, 坂本, 川田 : 林産科学, 4, 16 (1949)
- (11) 小栗, 武井 : 工化, 42, 609 (1939)

Résumé

We have performed the test for paper making using the refined fibres of barks* of Mitumata tree. Bacteria for fermentation retting, *Clostridium acetobutyricum* was used, and fermentative conditions were employed as follows: initial pH value was 7.0; culture temperature was 42°C and culture times were 96 hrs.

We compared various natures of papers prepared with fibres refined by fermentation and by alkaline retting.

1. Quantity of pectin in refined fibres was about 3% (as calcium pectate).
2. Strength of papers prepared with the fibres by fermentation retting (I) was superior to the papers (II) prepared with fibres by alkaline retting.
3. In the papers (I) the amount of matters dissolved in hot water or in alcohol benzene mixture, and of pectin was found to be larger than in the papers (II), while the amount of ash was smaller in the papers (I).
4. Fermentation retting was the most suitable process for paper manufacture from Mitumata tree.