

# 手漉和紙に関する研究

(第1報) 製造過程中に於ける繊維の組成変化に就いて

世良 明・後藤 良造

(木材化学第3研究室)

Akira SERA and Ryozo GOTO: On the Chemical Constituents of Fiber in each Process of Paper-making. (I) Studies on Japanese Hand-made Paper.

飛鳥・奈良朝に創り、平安朝を経て今日まで発達して来た手漉和紙は、高尚優美の点に於ても、強靱耐久の点に於ても無比のものであると称せられている。手漉和紙のこの美しさと強さが何に起因するか、その本質を化学的に探求し併せて和紙の用途の発展をはかるのが本研究の目的である。和紙を抄造するには、三椏、楮、雁皮等の靱皮繊維を、煮熟、叩解、漂白等してパルプ状にしたものを原料とする。これを水に満した水槽中に浮遊させ、この中に"ネリ"と称する植物粘質液を注加し、よく攪拌する。この混合紙料液を漉簀に採い上げ前後左右に揺り動かすと、弾性を失った繊維が相互に絡み合う。この際液は濾過されて簀上に繊維層が形成されるから。この層を取り剥がして圧搾し、乾燥すれば成紙が得られる。

著者等は、原料靱皮繊維が抄造上の各過程に於て、如何なる変化がその組成におこるかを、分析追跡して見た。原料靱皮繊維として、三椏\*(*Edgeworthia Papirifera* Sieb.)を選んだ。

分析の対称とした過程は、

- 1) 黒皮
- 2) 白皮
- 3) 煮熟後の白皮
- 4) 叩解後のパルプ
- 5) 漂白後のパルプ
- 6) 成紙

の6段階である。各過程の試料の調製は次の様に行つた。

- 1) 三椏**黒皮**を流水中に約10時間浸漬した後、剥皮して**白皮**を得た。
- 2) 得られた白皮を10%苛性ソーダ水溶液と約2時間沸騰するまで加熱し、放冷後流水中で充分洗滌し、これを**煮熟後の白皮**とした。
- 3) 煮熟後の白皮を小型ビーター\*\*中で約1時間叩解しこれを**叩解後のパルプ**とした。
- 4) 叩解されたパルプを約5%晒粉水溶液中で漂白しその後流水中で充分洗滌し、これを**漂白後**

\* 京都府与謝郡産

\*\* ロール回転数約150 r. p. m. パルプ濃度約3%

のパルプとした。

5) 漂白されたパルプに"タズノリ"\*を加えて抄紙し、成紙を得た。

上記6試料について

- a) 水分
- b) 灰分
- c) 冷水抽出物
- d) 温水抽出物
- e) 1% NaOH 抽出物
- f) アルコール・ベンゼン(1:1)混合液抽出物
- g) マンナン
- h) ガラクタン
- i) ペントーザン及びメチルペントーザン
- j) 全セルローズ
- k) 全セルローズ中の  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, セルローズ含量
- l) リグニン
- m) ウロン酸
- n) セルローズの平均重合度

を定量した。その結果は、Table 1 及び Fig. 1 に示す通りである。

Table 1.

Samples in stages	%					
	Crude bark	Purified bark	Boiling with alkali	Wet beating	Bleaching	Paper
Mosture	12.99	10.50	9.98	11.82	9.84	5.21
Ash	4.71	2.81	1.46	1.73	1.91	1.49
Soluble matter in cold water	23.51	7.32	2.90	1.29	1.30	1.61
Soluble matter in hot water	29.91	7.32	1.93	2.44	2.38	2.59
Soluble matter in 1% NaOH aq.	55.91	35.35	8.74	2.41	2.36	5.60
Soluble matter in alcohol-benzen (1:1) mixture	3.28	7.91	1.33	1.43	1.39	1.37
Mannan	0.51	0.21	0.06	0.03	0.03	0.20
Galactan	6.08	7.56	0	0	0	0
Pentosan	14.18	13.58	9.98	10.26	10.09	10.32
Methylpentosan	1.85	0.35	0.92	0.60	0.40	0.28
Total cellulose	44.03	58.40	88.54	91.72	93.80	93.61
$\alpha$ -Cellulose in total cellulose	64.97	69.75	83.29	76.61	86.29	85.86
$\beta$ -Cellulose in total cellulose	15.22	18.46	2.22	13.86	9.32	9.69
$\gamma$ -Cellulose in total cellulose	19.81	11.72	15.48	19.53	4.39	4.45
Lignin	14.22	4.20	2.80	2.19	2.06	2.22
Uronic acid	2.28	1.50	0	0	0	0

\* "タズノリ"は、"ノリウツギ" (Hydrangea Paniculata Varfloribunda) の内皮より抽出される粘質液である

以上の実験結果から、次の様な考察を行つた。

1) 三桧等の靱皮繊維には、木材に比較して灰分が多いことは既に知られているが、\* この灰分は完全には除去され難い。恐らくセルローズと化学的に結合しているのではなからうか。<sup>1)2)3)4)5)</sup> 叩解後と漂白後に灰分が若干増加しているのは、叩解時には鉄分が、漂白時にはカルシウム分が若干混入されるのではないかと思われる。

2) 1%苛性ソーダ水溶液可溶部は、糖、澱粉、ヘミセルローズ、リグニン、タンニン、油脂等の一部又は大部分であるが、これは煮熱後の試料では激減している。即ち主な夾雑物は煮熱過程に於て大部分除去される。成紙に於てこれが若干増加しているのは、その一部は加えられた"ネリ"によるものと思われるが、3%もの増加を見た原因については未だ明らかでない。

3) アルコール・ベンゼン(1:1)抽出物は全過程を通じて殆んど除去されていない。これは、樹脂、臘、油脂等であるから、和紙に自然サイズ効果を及ぼし、和紙独特の光沢の原因となつてゐるものと考えられる。

4) ヘキソーザンの内、ガラクトンはアルカリ煮熱によつて完全に除去されるが、マンナンは完全には除去されない(Table 2, 3参照)。恐らくマンナンのセルローズとの物理的結合が、ガラクトンのセルローズとのそれよりも幾分強いためであろう(Table 1, 2参照)。成紙に於てマンナンが増加しているのは、その一部は加えられたネリによるものと思われる。

5) ペントーザンは各過程に於て、殆んど除去されていない。各過程の試料を5%硫酸によつて加水分解し、生じた糖をペーパークロマトグラフ法によつて験索したところ、Table 2 に示す様な結果を得た。更に微量に存在する糖の分解を防ぎながら加水分解する目的で85%蟻酸を用いた所、Table 3 に示す様な結果を得た。

Table 2. (Hydrolysed with 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Sugars	Samples in stages	Crude bark	Purified bark	Boiling with alkali	Wet beating	Bleaching	Paper
Glucose		+	+	+	+	+	+
Galactose		+	+	-	-	-	-
Mannose		+	+	+	+	trace	+
Xylose		+	+	+	+	+	+
Arabinose		+	+	+	+	+	+
Rhamnose		+	+	+	+	trace	trace
Galacturonic acid		+	+	-	-	-	trace

* 木材名称	平均灰分	文献	木材名称	平均灰分	文献
アカマツ	0.37	6)	ヒノキ	0.43	9)11)
ツガ	0.23	7)8)	クワ	4.45	12)
スギ	0.59	9)10)	コウゾ	2.73	13)

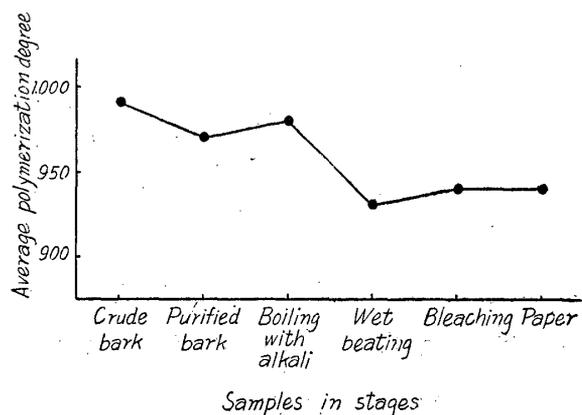
Table 3. (Hydrolysed with 85% H<sub>2</sub>COOH)

Sugers	Samples in stages	Crude bark.	Purified bark	Boiling with alkali	Wet Beating	Bleaching	Paper
Glucose		+	+	+	+	+	+
Galactose		+	+	-	-	-	-
Mannose		+	trace	-	-	-	-
Xylose		+	+	+	+	+	+
Arabinose		+	+	+	+	+	+
Rham nose		+	+	-	-	trace	trace
Uronic acid		+	+	+	+	trace	trace
Oligosaccharides		+	+	-	trace	trace	trace

上表2表から考察すると、ペントーザンはキシロースとアラビノースとから構成され、メチルペントーザンはラムノースから構成されていることが判る。ヘミセルロースがこれらの糖の共重合体であるか、又は単なる混合物であるからは未だ不明である。このペントーザンは、セルロースと結合して、和紙の強靱性に何らかの形で影響を及ぼしているものと思われる。

6) セルロースが製紙過程の進むに従って増加しているのは当然のことであるが、叩解後のパルプに於て、 $\alpha$ -セルロース含量の減少が見られるのは、叩解過程にセルロースの崩壊が若干生じた為であろうと思われる。各過程の試料について、セルロースの平均重合度を求めたところ、Fig. 1 の様な結果が得られた。

Fig. 1



煮熟後に平均重合度がやや上昇するのは、低重合度のセルロースの一部が溶出された為であろう。又、叩解後に平均重合度が下降するのは恐らく一部のセルロースが崩壊する為であつて、叩解後に  $\alpha$ -セルロース含量が減少すると相関関係のあるものと考えられる。この平均重合度は、木材パルプ\* のそれよりも可成高い値をもっているから、和紙の強靱性の一つの理由はここにあるものと思われる。

7) ウロン酸はアルカリ煮熟によつて完全に除去される。このウロン酸はクロマイグラムによつて、ガラクチウロン酸であることが確認されたが、これは恐らくペクチンを構成しているガラクチウロン酸であろうと思われる。

\* 材種及び処理によつて一定しないが大凡平均重合度300~700

\*\* 約8時間を要する。

実 験 之 部

- a) 水分<sup>14)15)16)</sup> 風乾試料を 150°C で恒量となるまで乾燥し、減量を求めた。
- b) 灰分： 乾燥試料をルツボ中で灼熱灰化し、定量した。
- c) 冷水抽出物： 乾燥試料を蒸留水中に浸漬し、48時間放置後吸引濾過し、105°C で乾燥し減量を求めた。
- d) 温水抽出物： 乾燥試料を蒸留水中で3時間煮沸し吸引濾過後 105°C で乾燥し、減量を求めた。
- e) 1%NaOH抽出物： 乾燥試料を1% NaOH 水溶液と1時間煮沸し、吸引濾過後熱水、稀醋酸、冷水の順で洗滌し、105°C で乾燥し減量を求めた。
- f) アルコール・ベンゼン(1:1)抽出物： 乾燥試料をソックスレー抽出器を使用し、アルコール・ベンゼン(1:1)混合液で6時間抽出し、105°C で乾燥し減量を求めた。
- g) マンナン<sup>17)</sup>： 脱脂試料を5%硫酸で48時間湯浴上に加水分解し、炭酸バリウムで中和後母液を遠心分離し、減圧下に濃縮した後、フェニールヒドラジンを加えて、マンノーズをフェニールヒドラゾン (M.P. 195~198°C) として沈澱させ、定量した。
- h) ガラクタン<sup>15)18)</sup>： 脱脂試料を3%硝酸と湯浴上に加水分解し、更に25%硝酸を加えて湯浴上に加熱\* してガラクトーズを粘液酸に酸化し、晶出させて定量した。
- i) ペントーザン及びメチルペントーザン<sup>19)</sup>： 脱脂試料を12%塩酸と蒸解し、ペントーザン及びメチルペントーザンをそれぞれフルフラール及びメチルフルフラールとして溜出させ、フロログルシン塩酸溶液\*\*を加えて沈澱させ定量した。メチルフルフラール・フロログルシツドのフルフラール・フロログルシツドよりの分離には、60°C の95%アルコールを使用した。
- j) セルローズ<sup>20)21)</sup>： Cross-Bevan 法に準じてセルローズの定量を行つた。塩素化装置はDore の考案せるものを用い、塩素気流は 250cc/5分とし、塩素化の時間は10分、5分、5分、5分とし、更に必要のある時は5分ずつ繰返した。塩化リグニンは3%亜硫酸ソーダ水溶液で溶出し、リグニンによる呈色がなくなつた後過マンガン酸カリ水溶液で漂白し、1%亜硫酸、次いで多量の水で洗滌した。
- k) 全セルローズ中の  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -セルローズ含量： 全セルローズ中で 20°C の 17.5% 苛性ソーダ水溶液不溶部を  $\alpha$ -セルローズ、17.5%苛性ソーダ水溶液に可溶であるが、醋酸酸性にすると再生する部分を  $\beta$ -セルローズ、醋酸酸性にしても再生しない部分を  $\gamma$ -セルローズとした。
- 1) リグニン： 脱脂試料に72%硫酸を加えて放置し6~16時間後に蒸留水を加えて硫酸濃度を3%として2時間煮沸し、放冷後吸引濾過秤量した。
- m) ウロン酸<sup>22)</sup>： Burkhardt-Link の微量ウロン酸定量装置を使用し、脱脂試料を炭酸ガスを除

\* 温度は 87°C 以下

\*\* 0.8 gr フロログルシン/100cc 12%塩酸

去した空気を通じながら食塩飽和の12%塩酸と蒸解し、生じた炭酸ガスを水酸化バリウム水溶液中に導いて捕集し、水酸化バリウムの消費量よりウロン酸量を求めた。

n) 平均重合度の測定<sup>23)</sup>： 脱脂試料を硝酸，磷酸，無水磷酸 (64% HNO<sub>3</sub>・26% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>・10% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 中で24時間 0°C に放置して硝化した。硝化物は熱水抽出でリグニン硝化物を除き，アセトン溶液よりの再沈澱によつてセルローズ硝化物を精製した。得られたセルローズ硝化物をアセトン溶液として，オストワルド粘度計で粘度を測定し，平均重合度を求めた。

o) 加水分解による糖の検索：

i) 5%硫酸による加水分解： 脱脂試料を5%硫酸と5時間湯浴上で加水分解し，炭酸バリウムで中和後遠心分離し，母液を減圧下に濃縮した。濃厚糖液に95%アルコールを等量加えて残存する無機塩を沈澱させ，濾過後更に濃縮して糖液を得た。

ii) 85%蟻酸による加水分解： 脱脂試料を85%蟻酸と1時間沸騰するまで加熱して加水分解し，炭酸ソーダで中和後濾過し，濾液に等量の95%アルコールを加えて無機塩を沈澱させ濾過した母液を減圧下に濃縮して糖液を得た。両者で得られた糖液を，ブタノール・醋酸・水 (4:1:2) 及びブタノール・エタノール・水 (5:1:5) で展開し，<sup>24)25)</sup> アニリンヒドロジエンフサレートの水飽和ブタノール溶液<sup>26)</sup> を噴霧して発色させ，糖を確認した。

終りに臨み，本研究にあたつて原料並びに技術面に御援助を戴いた岐阜県製紙工業試験所長石田茂氏及び京都市吉祥院光進工業株式会社に厚く御礼申し上げる。

## Résumé

For the purpose of investigating the features of Japanese paper, the tensile strength, remarkable softness and beauty, analyses were made at the various stages of the process of paper-making as a first step. Mitsumata—*Edgeworthia Papyrifera* Sieb.—, grown in Yosagan, Kyoto prefecture, was employed in the present study and the sampling was made at the various stages of the process, i. e.

1. Original raw bast fiber (Crude bark).
2. Purified bast fiber (Purified bark).
3. Bast fiber after boiling in alkaline solution (Boiling with alkali).
4. Pulp after beating (Wet beating).
5. Pulp after bleaching (Bleaching).
6. Paper (Hand made).

Analyses were performed for the following fourteen items and the results are shown in Table I, II, III, and Fig. 1.

1. Moisture.
2. Ash.
3. Soluble matter in cold water.
4. Soluble matter in hot water.
5. Soluble matter in 1 % NaOH aq.
6. Soluble matter in alcohol-benzene (1 : 1) mixture.
7. Mannan.
8. Galactan.
9. Pentosan and Methyl-pentosan.
10. Total cellulose.
11.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Cellulose in total cellulose.
12. Lignin.
13. Uronic acid.
14. Average polymerization degree.

The results of experiments may be summarized as follows :

- i) Soluble matter in alcohol-benzene mixture are scarcely removed from fiber through the paper-making process, so they may have natural-size effect on Japanese paper.
- ii) Since apparent decrease of soluble matter in 1 % NaOH aq. containing sugars, hemicelluloses and lignin, etc., occurs in alkaline treatment, it is conjectured that impurities in fiber are taken away mainly in this stage.
- iii) Pentosan which consists of xylose and arabinose remains in fiber throughout the whole process. It is probably combined with cellulose which has relatively higher polymerization degree. Perhaps this substance is one of the important ones to influence the properties of Japanese paper.
- iv) The slight decrease of average polymerization degree of cellulose after beating (See Fig. 1), may be attributed to some degradation of cellulose in this stage of process and this phenomenon is considered to have correlation with the decrease of  $\alpha$ -cellulose content in the same stage.
- v) Galactose and uronic acid, confirmed as galacturonic acid by chromatogram, are completely removed in the boiling process in alkaline solution.

#### 文 献

- (1) 岡田 元 : 基礎纖維素化学 372 (1946)

- (2) 金丸 競：織工 4 256 (1928)
- (3) 金丸 競：織工 7 3.15.21 (1931)
- (4) H. Heymann : J. Phys. Chem. 42 353 (1931)
- (5) H. Heymann : J. Phys. Chem. 45 195 (1941)
- (6) 文元 正信：織工 15 158 (1939)
- (7) M. W. Bray : Paper Trade J. 109 233 (1939)
- (8) J. N. Mc Govern : Paper Trade J. 106 309 (1938)
- (9) 西田 屹二：織工 13 186 (1937)
- (10) 西田 屹二：人絹界 9 471 (1941)
- (11) 右田 伸彦：林学会誌 19 163 (1937)
- (12) 中曾根辰男：農化誌 12 1009 (1936)
- (13) 石井 清雄：植物学会誌 35 127 (1924)
- (14) 西田 屹二：木材化学工業 (上) 468 (1946)
- (15) 右田 伸彦：パルプ及び製紙工業実験法 167 (1952)
- (16) A. W. Shorger : I. E. C. 9 556, 642 (1917)
- (17) 右田 伸彦：織工 11 330 (1926)
- (18) A. W. Shorger : Chem. of Cellulose & Wood 538 (1926)
- (19) C. Dorée : Methods of Cellulose Chem. 364 (1933)
- (20) C. F. Cross. & E. J. Bevan : J. C. S. 55 199 (1889)
- (21) W. H. Dore : I. E. C. 12 264 (1920)
- (22) B. Barkhart & K. P. Link : J. Biol. Chem. 10. 171 (1934)
- (23) P. L. Mitchell : I. E. C. 38 843 (1946)
- (24) W. C. Trevlyan : Nature 166 444 (1950)
- (25) D. C. Clegg : Analy. Chem. 92 48 (1950)
- (26) S. M. Partridge : Nature 164 443 (1949)