

手漉和紙に関する研究 (第3報)

「ネリ」の成分糖分析と「ネリ」のコロイド性におよぼす
ミキサー (Mixer) の影響

木材化学第3研究室 猪川三郎・後藤良造

(昭和31年12月6日受理)

Saburo INOKAWA and Ryoza GOTO : Studies on Japanese Hand-made Paper (III). Analysis of Sugars contained in "Neri" and Effects of Mixer-mixing on the Colloidal Nature of "Neri".

前報¹⁾で述べたように、黄蜀葵 (*Abelmoshus Manihot*) 粘質液は和紙抄造に必要欠くことのできないもので、新鮮な黄蜀葵粘質液は、つよい曳糸性を有し、その粘液をろ紙でろ過することは、極めて困難である。したがって、今までの粘質液成分の研究は、

1) 布でろ過した粘液に沈殿剤 (アルコール—エーテル混液、アセトン、硫酸銅など) を加え、生じた沈殿について
おこなうか、あるいは

2) 長時間放置、または加熱して、曳糸性を失なわせた液をろ紙でろ過してのち、沈殿剤を加えて得た沈殿について

おこなわれていた。²⁾³⁾⁴⁾しかし、これら上記の方法 1) では、粘質液体以外の不純物が混入するおそれがあり、2) では、成分が強く変化しているおそれがある。したがって、従来の結果は、研究者によつて必ずしも一致していない。著者らはできるだけこれらの影響を軽減して分析を行うことができるように種々考慮した結果、さきに超音波の作用によつて、粘質液が曳糸性を失い、ろ紙でろ過できるようになることを認め、そののち、ミキサー⁵⁾処理することによつても同様にろ紙でろ過できるようになることを知つた。すなわち、新鮮な粘液をミキサーにかけ、セライト (cellite) を加えてろ紙でろ過することによつて、固形挟雑物を含まない粘質液が得られるのである。この粘質液について、各種沈殿剤による沈殿物中の成分糖の比較、および、その粘質液の 2, 3 の物理的性質を測定したので、その結果の一部を報告する。

1) ペーパークロマトグラフィーによる粘質液の糖成分の分析

ミキサー処理後、ろ過した濃度約 1% の新鮮な粘質液に、

- 1) アセトンを加えて生じた沈殿およびそのろ液、
- 2) アルコール—エーテル混液 (8 : 2) を加えて生じた沈殿およびそのろ液、
- 3) 硫酸銅水溶液を加えて生じた沈殿およびそのろ液、
- 4) 濃度約 2% の粘質液にアルコール—エーテル混液 (8 : 2) を加えて生じた沈殿およびそのろ液、

5) 濃度約2%の粘質液を80°に6時間加熱したのち、アルコール—エーテル混液(8:2)を加えて生じた沈殿およびそのろ液、の各々を加水分解して、ペーパークロマトグラフィーでその構成糖の種類を検査したところ、Table 1 のようになった。

Table 1

粘 質 物 mucilage	濃 度 concentration	沈 殿 剤 precipitants	構 成 糖 sugars contained in	
			沈 殿 precipitate	ろ 液 filtrate
新 鮮 fresh	約 1% Ca. 1%	アセトン acetone	ラムノース rhamnose ガラクトツロン酸 galacturonic acid アラビノース ((arabinose))	アラビノース arabinose ラムノース (rhamnose) ガラクトツロン酸 (galacturonic acid)
		アルコール— エーテル alcohol-ether 8:2	ラムノース rhamnose ガラクトツロン酸 galacturonic acid アラビノース ((arabinose))	アラビノース arabinose ラムノース ((rhamnose)) ガラクトツロン酸 ((galacturonic acid))
		硫酸銅飽和水 溶 液 CuSO ₄ saturated solution	ラムノース rhamnose ガラクトツロン酸 galacturonic acid	アラビノース arabinose ラムノース ((rhamnose)) ガラクトツロン酸 ((galacturonic acid))
	約 2% Ca. 2%	アルコール— エーテル alcohol-ether 8:2	ラムノース rhamnose ガラクトツロン酸 galacturonic acid アラビノース (arabinose)	アラビノース arabinose
80°C, 6 時間 加 熱 heated at 80° C, 6hrs	約 2% Ca. 2%	アルコール— エーテル alcohol-ether 8:2	ラムノース rhamnose ガラクトツロン酸 galacturonic acid アラビノース (arabinose)	アラビノース arabinose ラムノース (rhamnose) ガラクトツロン酸 (galacturonic acid)

()……………少量 a small quantity, (())……………微量 trace

以上の結果からわかるように、従来しばしばことなっていた分析結果が、ミキサー処理をすることによつて、沈殿は主としてラムノースとガラクトツロン酸、ろ液は主としてアラビノースであることを確認した。そして沈殿部にはアラビノースの少量が共沈(沈殿させるときの濃度が高いと共沈の量は増す傾向にある)し、ろ液には、少量のラムノースとガラクトツロン酸(加熱することによつて、その量は増す傾向にある)が残ることがわかった。

1) の実験で、ミキサー処理することによつて、粘質物の成分糖の分析が均一な結果を与えることを知つたので、次にミキサー処理が粘質液のコロイド性におよぼす影響について検討した。

2) ミキサー処理粘質液のコロイド性について

2.1 粘質液の粘性、曳糸性および漏水性¹⁾ におよぼすミキサーの影響

濃度0.22%の粘質液をミキサーで夫々15秒, 30秒, 45秒, 60秒, 90秒の各時間処理し, 前報¹⁾と同様の方法で, 相対粘度, 洩糸性および $1.1 \times 10^{-5} \%$ に希釈したときの漏水性を測定したところ, Fig. 1 のように, 3者ともに著しくその値を低下するが, その中で粘度は, やがて一定値となつてとどまつた。前報で述べたように, 超音波の場合には, 粘度が絶えず低下していくのであるが, これとこの結果とを比較してみると, ミキサーの作用は網目をこわすけれども, 分子の切断は殆んどおこさないように考えられる。なお, ミキサーは非常に空気を吸い込むので, 酸素の影響が考えられるが, 水素気流中でミキサー処理を行つても, 空気中と同一の結果を与えた。

2.2 ミキサー処理をした粘質液の放置による粘度低下について

粘度が一定値になるまでミキサー処理をおこなつた粘質液(濃度約0.2%)を室温(約20°)に放置して, 粘度の低下を測定すると, Fig. 2 に示すように, ミキサー処理によつて一定にまで粘度が低下した粘質液も, 放置することによつて, さらに粘度の低下を来すことがわかつた。すなわち, 粘質液を自然に放置したときの粘度低下は, 機械的な網目崩解による粘度低下以外に, さらにほかの因子が加わっていることがわかつた。なお同図には, 参考としてミキサー処理しない粘質液の放置による粘度低下を附記した。

Fig. 1

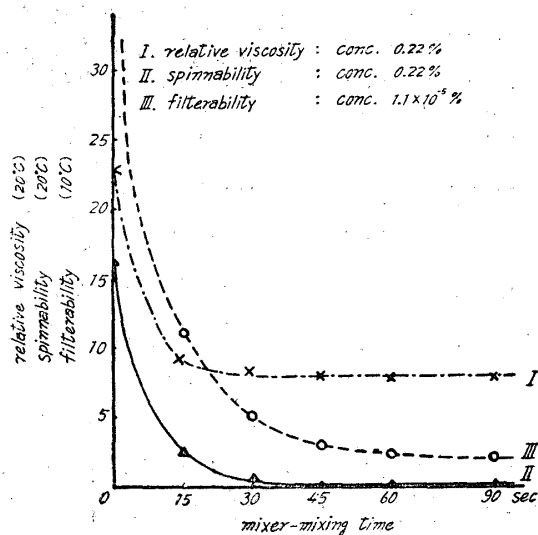
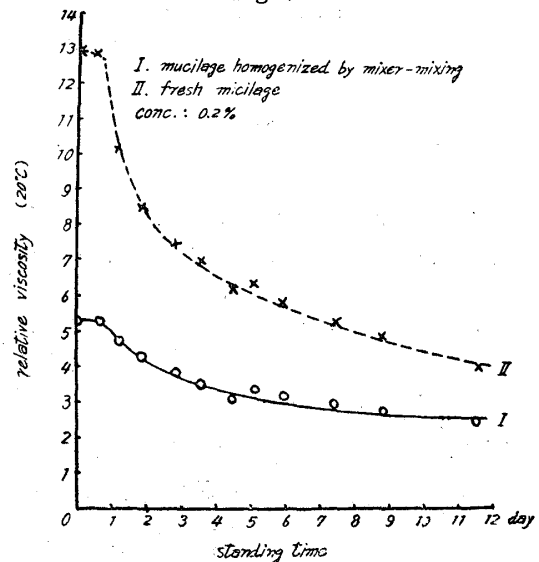


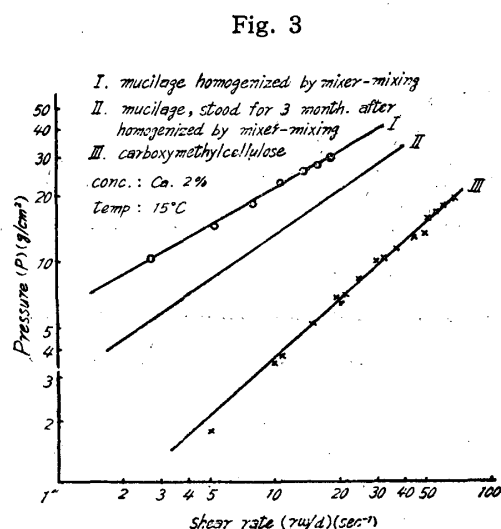
Fig. 2



2.3 ミキサー処理をおこなつた粘質液の Weissenberg 効果について

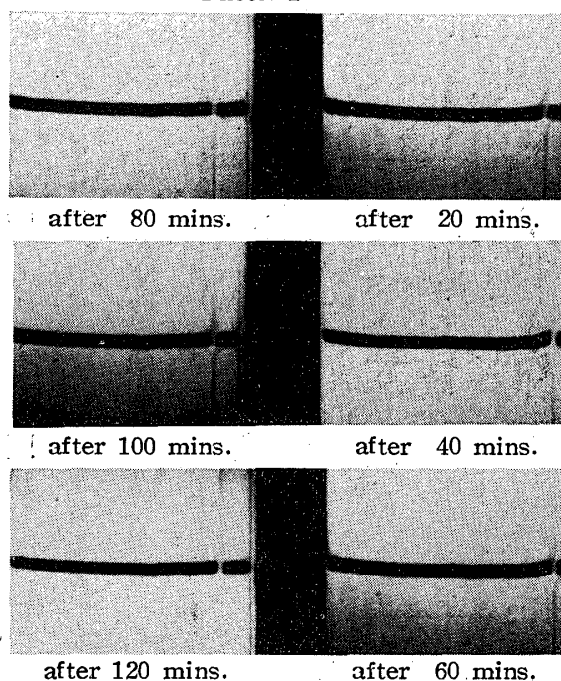
粘度が一定値になるまでミキサー処理した粘質液を, ろ過したのち減圧で濃縮し, 濃度を約2%とした粘質液 (Fig. 3 の I) および3ヶ月放置した粘質液 (Fig. 3 の II)を用いて Weissenberg 効果を測定したところ, Fig. 3 のようになつた。粘弾性を示すような高分子溶液が Weissenberg 効果を示すことは, よく知られているところで⁶⁾, 小高氏等⁷⁾の研究によれ

ば、平行廻転2円板型の Weissenberg 効果測定装置を用い、2円板間の間隔を d (mm), 2円板の相対的角速度を ω (radian/sec), 回転中心から距離 r (mm) の位置における圧力を P (g/cm²) とすれば、 $\log P$ と $\log r\omega/d$ とは直線関係にあつて、その直線の傾斜の小さいことは、分子間力が強いことを意味すると解釈されている。従つて、Fig. 3 直線 I の傾斜がカルボキシメチルセルロースなど⁷⁾ に比較して小であり、直線 II の傾斜が大であること



から、ミキサー処理した粘質液は、洩糸性がなくなっているにもかかわらず、未だ分子間の相互作用は極めてつよく、それが放置によつて非常に弱くなることがわかつた。

Photo. 1



Characteristic boundary lines of mucilage recorded by Phywe ultracentrifugal machine. Phywe 超遠式機で観察された、粘質液の特徴ある境界線

2・4 ミキサー処理をおこなつた粘質液の超遠心機による沈降速度について

粘度が一定値になるまで、ミキサー処理をおこなつた粘質液（濃度約 0.2%）を遠心力 6.5×10^4 g で遠心し、20分、40分、60分、80分、100分、120分ごとに沈降速度を測定したところ、Photo. 1 に示すような特異な像が得られた。すなわち普通の高分子溶液の場合のような山があらわれず、時間と共に鮮明な境界線が、最外側から徐々に内側に移動していくことがわかつた。これは、粘質液全体が一種のゲル状であることを示すと考えられる。すなわち、粘質液中で粘質物の分子間相互作用が極めて強いことを意味しているものと解せられる。

実験の部

- 1) 試料 昭和30年広島県因島産黄蜀葵を 0.5%ホルマリンに漬けたものである。
- 2) 抽出 ホルマリン漬にした試料を水洗後、金ずちで充分にくだき、これを 0° で蒸留水に24時間浸漬し、抽出される粘質液を綿布でろ過した。
- 3) 濃度、粘度、洩糸性、漏水性の測定は前報と同様である。

- 4) ミキサー処理 2) によつて得られた粘質液を東芝製 MX-2 型ミキサーに入れ、高速で粘度が一定になるまで処理し、セライトを入れて吸引ろ過した。
- 5) 糖成分のペーパークロマトグラフィーによる分析
 - a) 沈澱部分の分析 ミキサー処理した粘質液各 250ml にアセトン、アルコール-エーテル (8 : 2), 飽和硫酸銅水溶液を夫々 750ml, 750ml, 250ml 加え、生じた沈澱をアルコール、次いでエーテルで洗い、減圧乾燥した。各試料 0.2g をとり、約 1N H_2SO_4 20ml を加え、封管中で 100° に20時間加熱し、加水分解した。加水分解液は、これを脱色、ろ過後アンバーライト IB-4B, IR-112 を通し、濃縮し、常法に従い酢酸-ブタノール-水 (1 : 4 : 5) を展開剤として、ペーパークロマトグラフィーにより分析した。
 - b) ろ液部分の分析 a) からアセトン、アルコール-エーテル混液を加えて得られたろ液は、溶剤を留去後濃縮し、これに硫酸を加えて約 1N とし、a) と同様に分析した。また硫酸銅を加えて得られたろ液は、水酸化バリウム水溶液を加えて銅イオンを除き、次いで硫酸を加えて微酸性にして後濃縮し、上と同様に分析した。
- 6) Weissenberg 効果の測定 本学工業化学教室田村研究室の装置を用いた。2 枚の円板を平行に重ね、その間に試料を入れ、下面を廻転させ、上面に細管を立てて各点の圧力を測定する方式のものである。
- 7) 超遠心機による沈降速度の測定 本学化学研究所堀尾研究室の Phywe 超遠心機によつた。

要 約

- 1) ミキサー処理によれば、粘質液を新鮮なまゝろ過可能にすることができるので、この方法によつて粘質液を精製しペーパークロマトグラフィーを用いて、成分糖をしらべ、粘質液は主としてラムノース、アラビノース、ガラクトツロン酸からなり、沈澱剤によつて、主としてラムノースとガラクトツロン酸とからなる物質が沈澱する。
- 2) ミキサー処理した粘質液は、洩糸性を失っているが、その粘質物は未だ異常に強力な分子間相互作用を示す。しかしこれは放置すると時間と共に減少していく。従つて、黄蜀葵粘質液の放置による変化の研究に、ミキサー処理した粘質液の放置による変化の研究をおきかえても、よいと思われる。

なお本実験中 Weissenberg 効果の測定は本学工業化学教室田村教授、倉田助教授ならびに小高学士の御援助に、また超遠心機による沈降速度の測定は同じく化学研究所稲垣助教授の御協力によつたもので、ここに、深く感謝の意を表する。また本研究費の一部は文部省科学研究助成補助金によつた。

Résumé

The results of experiments may be summarized as follows:—

- i) The fresh mucilage of “Neri” obtained from the root of *Tororoaoi* (*Abelmoschus Manihot*) could be filtered after homogenizing by a mixer.

ii) Sugar constituents in the mucilage obtained by the filtration are reexamined, and its analytical results are shown as Table 1. The following results are obtained;

- a) the mucilage consists of rhamnose, arabinose and galacturonic acid,
- b) and the precipitated residue contains mainly rhamnose and galacturonic acid.

iii) The mucilage of "Neri" homogenized by a mixer, showed decreased spinnability. But from the results of Weissenberg effect (Fig. 3) and the ultracentrifugal characteristics (Photo. 1) of the mucilage, it seems reasonable to suppose that there is remained some strong intermolecular force in homogenized mucilage.

文 献

- 1) 猪川・後藤；本誌 No. 14, 53 (1955).
- 2) 小栗；工化 47, 432 (1944)
- 3) 町田・内野；日化 72, 917 (1951)
- 4) 三野；香川農大 学術報告 4, 141 (1952)
- 5) 小栗・篠原・有田；日化第9年会 (1956) で小栗研究室でも同様のことを、おこなっていることを知った。
- 6) 例えば, M. Mooney ; *J. Appl. Phys.* 24, 675 (1953).
- 7) 小高・倉田；物性論研究 No. 98, 153 (1955).