総説

非木材繊維の資源化及び生化学的パルプ化

—忘れられているものへの再考—

小林 良生

1. はじめに

高度成長経済から、安定成長経済に転換した我が国の産業技術政策は、資源・エネルギー等を主軸に大幅な変更を余儀なくされた。そして、1977年に入って、それらの政策が陸続と発表された¹⁾が、そのなかの一つ産業技術開発長期戦略では、紙パルプに関するもののなかに、未利用資源の利用の1例として、熱帯樹の利用とともに稲わらの利用を挙げている^{1c)}。このように、我が国の紙パルプ工業の分野では稲わらを未利用資源に含めねばならぬ程利用が進んでいないのが現状である。しかし、過去はどうであったであろうか。図1は、通産省官房調査

図1 我が国の稲わらパルプ及び木材パルプの年次別消費額並びにパルプ材輸入率

Nonwood Plant Fibers as Useful Resources of Pulp and their Biochemical Pulping – Reconsideration on two Forgetful Aspects

YOSHINARI KOBAYASHI

Government Industrial Research Institute, Shikoku
Head of Artificial Fiber Paper Section

工業技術院 四国工業技術試験所 化繊紙研究室長
(工博)

統計部編の紙パルプ統計年報に基づき、パルプ材消費量、同材の外材依存率及びわらパルプ生産量の年次変化を図示したものである。過去15年間にパルプ材消費量は約3倍に伸び、同一期間中の世界平均の伸び1.5倍を大幅に上まわり、真に高度成長であった。この間、パルプは品質、生産性に優れた木材への依存を急激に高め、その結果、我が国は国土の7割弱が森林という森林国にもかかわらず外材の依存性が高まり、それと対称的に非木材繊維の利用率が激減した。その結果は表1のように、世界でも例のない程非木材繊維の利用率の低い国となるに至った²⁾。旧来の政策として、木材資源不足の代替は合

表1 紙及び板紙の全生産量に対する非木材繊維の生産比(1972年)

地 域	全製品中の非木材繊維パルプの比率
North America	0.8%
Latin America	13.5
Western Europe	2.9
Eastern Europe	5.0
U.S.S.R.	5.5
Africa	12.7
Near middle east	9.8
Japan	0.04
People's Republic of China	47.5
Asia, Far east	44.7
Oceania	0.2
World Total	4.6

成高分子で対処するという勧告³⁾がなされていた。しかし、代替資源たる石油自身の枯渇がクローズアップし、この考えは画餅に帰し、ここに再び非木材繊維の資源化が再び問題になってきたといえよう。

一方、科学技術庁は1977年2月に、資源・エネルギー、環境・安全など7領域20分野にわたる2005年ま

での技術予測を発表した⁴⁾。その656課題中に紙パルプの分野に関連するものが6つある。このうちの1課題として、微生物の利用によるパルプ化が挙げられている。予測によれば1990年に実現するという。かかる微生物利用のパルプ化のうち、木材を中心とするリグノセルロースに関して、近藤⁵⁾は cellobiose dehydrogenase の発見で一つの発展の契機が得られ、着実な進歩がなされていると解説している。他方、非木材繊維を中心とするペクトセルロースは、古来から麻類の精練法として発酵精練が知られているが、図2に示すように散発的な研究しか

図2 Chemical Abstracts 誌に各年次毎に掲載された非木材繊維の発酵精練に関する論文数

なされておらず、我が国では、1950年代までは東大の朝井、京大の片桐両教授の門下で精力的に研究され、前者は斉藤、後者は中浜、小沢、梶、里村らにより継承されたが、それも1960年代前半で終焉し、現在では殆んど顧みられていない。しかも、その時代の研究でも酵素化学の立場からのみの研究で、製紙工学、繊維物理化学的なアプローチは殆んどないといって過言ではない。然るに、現在では生物の反応は省資源、省エネルギー、リサイクルシステムなど機構的に学ぶべきことが多く、生体擬似の化学 (biomimetic chemistry) として注目され、今後の発展が期待されている。

そこで、拙稿では、現在あまり注目されていない上記2つの問題点についてクローズアップし、現在までの知見を総括的に考察してみたい。

2. 非木材繊維の資源的意義と問題点

2.1 非木材繊維の範囲とその潜在量

Atchison¹⁾によると、非木材繊維には次の3グループが含まれる。

(1) 農産物残滓 (バガス、各種わら)

(2) 天然産草本植物 (竹、アシ、パピルス、エスパルト草)

(3) 繊維用栽培植物

(a) 靱皮繊維・茎繊維 (ジュート、サンヘンブ、亜麻等)

(b) 葉繊維 (アバカ、サイザル、ヘネケン、バナナ、パイナップル繊維等)

(c) コットン繊維 (リントー、コットン・ラグ)

これら非木材繊維から作られるパルプの全世界の生産量は、1974年で約7百万トン、そのうち、バガス1.1百万トン、わら2.2百万トン、竹1.5百万トン、リントー50万トンである。しかし、利用可能な潜在的資源量は年15億トンにも達する⁶⁾という。この豊富な資源量の故に、非木材繊維パルプの過去10年間の年平均伸び率は10%を越え、木材パルプの5.5%をはるかに凌ぐ。その生産性の高いこと、ケナフなど引裂き、破裂強さにおいてNKPと比較して劣らないことなど、その将来性は明らけと見られている²⁾。英国でも25年振りにわらが見直されている⁷⁾ということである。

2.2 資源の問題点とその対策

非木材繊維をパルプ資源として利用を阻んでいるものは、集荷、取扱い、運搬及び貯蔵である。特に、我が国として重要視されねばならない農産物残滓の場合、現代農業は副生物の輸送エネルギーを最小にするよう、そのまま、畝に還元する方式がとられている。これらの方式を転換し、パルプ用資源に供するためには、食糧生産技術のシステム化及び農業政策なる行政面の変換が必要となってくる。

TAPPIでは世界的規模での非木材繊維の利用の重要性に注目、1970年から毎年秋に Nonwood Plant Fibers Commette を持ち、Alkaline Pulping Conference と平行して、上述のような問題から特定のトピックスを主題にした研究会を開催し、解決策を探索している。過去7回の主題を表2にまとめて示す。非木材繊維の直面する多くの問題点に対して有益な提言が多いので、そのレポート (CA Report) は読みごたえがある。具体的問題につい

表2 TAPPI 非木材植物繊維委員会で論じられた主要テーマのリスト

1st (1970)	General utilization
2nd (1971)	Methods for purchasing, collecting, handling, storage and transportation
3rd (1972)	Recovery system
4th (1973)	Cooking, washing, screening, cleaning
5th (1974)	Bleaching
6th (1975)	Stock preparation and papermaking
7th (1976)	Manufacture of composition panelboard

ては同レポートを参照されたい。なお、非木材繊維の第3のカテゴリーに属する繊維用栽培植物の場合には、栽培の合理化、改良等によって安定供給を計ることが可能となる。1例として、東洋パルプ(株)で開発した植物組織培養法によるマニラ麻幼苗の大量生産⁸⁾をあげることができる。

3. 非木材繊維の生化学的パルプ化

3.1 発酵精練の語義

発酵精練は英語で retting, 独語で Röste, Rotte, また仏語⁹⁾では古くは pourrisage と呼んでいたが、現在では roui あるいは rouissage という。retting とは rotting の古い語形¹⁰⁾であり、いずれも“浸漬”あるいは“腐敗”を意味する。この語義から判るように、木材の生物パルプ化が木材腐朽菌によるリグニンの分解作用である⁹⁾と同じく、発酵精練はペクトセルロース系繊維の微生物によるペクチン質の分解作用の応用で、一種の腐敗作用の利用であると解することができる。そこで、腐化精練と呼ばれることもある。発酵化学の分野では、その過程で繊維組織が軟化することから、この現象を一種の maceration (ラテン語の *macerare*: make soft から由来) という概念で捕えている。即ち、マセレーションとはペクトセルロース系の植物の柔組織あるいは細胞壁が崩壊して繊維組織がバラバラになる現象をいうのであり、この現象をもたらし操作が精練 (retting) なのである。繊維学的にみると、中間層を崩壊して繊維束を摘出する場合と更に細胞壁のペクチン質も分解し繊維束を開裂し、単繊維あるいは数本の単繊維の抱き合せの状態にまで分繊する場合がある。即ち、フィラメント紡績用とステープル紡績用である。両者を区別するときは後者を精選¹¹⁾(refining)と呼ぶ。製紙工学でいうパルプ化は、厳密には繊維学上の精選に相当するものである。なお、その他、繊維の膠着物を除去するという意味で、retting に代って degumming と呼ぶ人もいる。ここでは繊維束を摘出するの、単繊維に分繊するのも含めて、生化学的パルプ化の範ちゅうに入れることにする。

3.2 有用微生物

発酵精練に関与するペクチン分解性の微生物は極めて多く、それを総括した総説は朝井ら¹²⁾のもの及び中浜¹⁵⁾の農化学会鈴木賞受賞講演があり、また、微生物を取扱った論文には Wegener ら¹³⁾や Ulbricht ら¹⁴⁾のものがある。

ペクチン質分解性の糸状菌は植物病理学と発酵工業の立場から研究されているが *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor*, *Rhizopus* 等が主体、不完全菌では *Botrytis cinerea*, *Fusarium*, 嫌気性細菌では *Clostridium butyricum*, *Cl. felsineum* が、また、好気性細菌では *Bacillus mesen-*

tricus, *B. subtilis* などが多く目につく。酵母菌はあまり知られていない。糸状菌及び不完全菌の成長速度が比較された^{13b)}。その成長速度は相対湿度、温度、光の作用、栄養分、pHなどに依存するが、不完全菌は3群に分れ、その順序は *Mucor* > 不完全菌Ⅰ > 同Ⅱ > *Aspergillus* > *Penicillium* > 不完全菌Ⅲであった。

3.3 発酵精練の作用機構

3.3.1. 発酵精練のプロセス

発酵精練は3段階に分けることができる：物理的段階、微生物的段階及び機械的段階である¹⁰⁾。

(1) 物理的段階：繊維を水に浸漬した場合を考慮すると、繊維組織の膨潤、空気排除、糖・ゴム質・色素等の溶解が起こる。この段階では、次の3機能がある：可溶性成分の溶解、組織の軟化、水の浸透により微生物侵入を容易ならしめること及び解繊した組織の除去。

(2) 微生物的段階：第1段階は抽出物を栄養源として、微生物が増殖し、第2段階の主要過程でペクチン物質を分解し、柔組織の中間層を溶解し、繊維束を摘出し、最終的には単繊維にまで分繊する。

(3) 機械的段階：水洗等で完全に剥離せずに残存している木質や皮部を除去する。

3.3.2. ペクチン質の分解機構^{11), 16), 17)}

発酵精練の分解過程は微生物段階の第2段階のペクチン質の分解である。ペクチン質はガラクトuron酸の α -1,4結合の鎖状ポリマーが主要成分をなすものの総称で、これにはプロトペクチン、ペクチン酸、ペクチニン酸が含まれる^{16), 18)}。ペクチン質の分解に対して、古く Davison, Willaman はプロトペクチナーゼ、ペクチナーゼ及びペクターゼの3種が考えられ、パルプ化を含めたマセレーションはプロトペクチナーゼによりプロトペクチンが可溶化する作用であると考えられていた。しかし、酵素化学の進歩は、ポリガラクトuronナーゼ(PG)、特に、endo-PGの作用またはポリガラクトuronネートリアーゼとendo-PGの共同作用で進行することを明らかにし、プロトペクチナーゼあるいは macerating enzyme なる特別の独立した酵素の存在を否定した¹⁹⁾。しかし、すべてのendo-PGがパルプ化能を持つわけではなく、そのアイソザイムには作用能を持たないものもある。例えば、*Clostridium felsineum* のendo-PGは靱皮繊維に対してパルプ化能はないが、*Saccharomyces fragilis* のendo-PGはそれを有す。一方、ポリメチルガラクトuronネートリアーゼあるいはポリガラクトuronネートリアーゼによって誘起することもある²⁰⁾。また、*Clostridium felsineum* var *sikokianum*からは靱皮ペクチンに特異な非ウロナイド結合(アラビノース結合)を切断するか厩皮、みつまたペクチンの特異的なガラクトuronナイドの分解に関与す

ると考えられるベクタングリコンダーゼが得られている報告もある^{21), 22)}

3.4 生化学的パルプ化の方法

非木材繊維の生化学的パルプ化の方法には、大別すると直接法と間接法に分類することができる。前者が通常発酵精練法と呼ばれている方法であり、後者は酵素精練法あるいは酵素パルプ化法と呼ぶべきものである。中浜²³⁾の分類によれば、次のようになる。

3.4.1 直接法

(1) 自然発酵精練：原料に付着し、あるいは、周囲の環境より侵入、繁殖する種々の微生物の総合作用で行なうパルプ化法であり、嫌気的条件あるいは好気的条件下で行なう。前者は一般には流水あるいは溜水に浸漬して行なうために、water rettingと呼ばれている。土中に埋積する方法も嫌気的方法の一種である。一方、後者は、草の上あるいは地面に薄く並べて太陽光と雨露に当ててパルプ化を行なうもので、dew rettingあるいはland rettingと呼ばれている。両者の中間的な存在として、堆積法がある。原料を予じめ水に浸漬するか堆積後注水して周囲及び上部を囲みパルプ化する方法である。本法もスプリンクラー方式を採用すると好气的になり、経済的になる²⁴⁾。この場合、水は分解物の抽出除去、必要な酸素の導入、冷却の3つの機能を果たす。以上本法は各種の方法があるが、最も原始的方法であるから、効率の悪さ、パルプ化の不均一化、品質の不均一性などがみられる。

(2) 集菌発酵精練：パルプ化に有用な微生物を人為的に原料の置かれた環境下に入れ、その繁殖を助勢するような条件下でパルプ化する方法である。嫌気性細菌に対してある種の好気性細菌は発酵環境下の酸素を消費する点において好条件を与え、その逆の場合もあり得る。共生作用と呼ばれる現象である。亜麻に *Bacillus comesi* Rossi の純培養液を添加し、激しく空気を吹込む好気的発酵法は Rossi 法と呼ばれている^{20), 25a)}。好気性細菌は *Bacillus mesentericus* など6種単離されたが、空気の吹込みを中止すると、直ちに嫌気性細菌が現われる^{25d)}。一方、嫌気性細菌である *Bacillus felsineum* を接種して行なう嫌気的発酵法は Carbone 法と呼ばれている。嫌気的な方法と好気的な方法を比較すると、前者は原料の選別、精練過多の傾向がみられること、時間が長くなること、不快臭、排水処理などの面で不利であり^{25a)}、後者を採用すると所要時間は約半分になる²⁵⁾。ケナフの water retting においては嫌気性細菌 *Clostridium butyricum*, *Cl. felsineum* が、好気性細菌としては *Bacillus macerans* 及び *B. subtilis* が知られているが、好気性条件下では酸化還元電位が正になり、リボン上にスライムが成長してきて、パルプ化は進行しない。嫌気性の条件下では円滑に反応が

進行する。これから嫌気性細菌がパルプ化作用を有し、好気性細菌はそれを何らかの意味で助勢しているといえる²⁶⁾。共生作用は単に嫌気性細菌と好気性細菌のみの組み合わせのみならず、嫌気性条件下で嫌気性細菌相互の助勢作用もみとめられている²⁷⁾。

(3) 純粹発酵精練：接種する有用微生物以外の生物は全然存在させず、いわば、純粹培養液中において原料をパルプ化を行なう方法であるが、現在までに報告された例は比較的少ない。

梶²⁸⁾は、桑皮、みつまた、こうぞを殺菌し、アセトン・ブタノール発酵に用いる *Clostridium acetobutylicum* を用いて純粹発酵させた。

3.4.2 間接法(酵素精練法；酵素パルプ化法)

広く生物界から調整される酵素を用いてパルプ化を行なう方法である。中浜¹⁵⁾は、各原料に適応するそれぞれの細菌から得られる粗酵素を各原料から抽出したベクタに作用させて、その作用性を比較した。里村²⁹⁾はラミを菌核菌の生産する粗酵素を用いて酵素精練を行なった。筆者らは、パイナップル繊維³⁰⁾、みつまた繊維³¹⁾について酵素剤を用いて検討した。更に、みつまた繊維の場合、韃皮部より剝離した皮を endo-PG を主体とする酵素で処理すると、韃皮部は全く分解されず、黒皮部が軽い水中攪拌のみで除去できるという報告³²⁾もみられる。

3.5 発酵精練の条件検討

雰囲気、温度、pH、湿度、水分、有用微生物等を適正に選定すれば、滞滞なく進行するが、ここでは特別の工夫を行なった条件について述べる。

亜麻の好気的浸水発酵の場合、窒素含有物を添加すると反応が促進される³³⁾。添加物は $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 で試料に対して重量比で2%である。時間は40%程短縮された。また、尿素でも効果は同じで、この場合も30~45%時間の短縮が見られた³⁴⁾。酸度の低下も見られることもあったが、製品品質の低下はみられなかった。実験室での結果では、亜麻：水の比を1：20及び1：14にて行なったとき、0.5%の尿素的添加ではpHはいずれも4.4から4.8になったが、1%では前者は5.1、後者では5.2であった³⁵⁾。セミパイロットプラント実験では最高収率、最適品質は50時間のとき得られた。ケナフは大麻と違って窒素含有量も多くなく、簡単に可溶化する窒素を含有していないので、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を加えることは窒素代謝を高め、発酵精練に適したpHに保持するのに好都合である³⁶⁾。また、界面活性剤の0.2%水溶液化で発酵精練を行なうと、韃皮繊維の分離が容易になるという特許³⁷⁾がある。

3.6 発酵精練の装置とベンチスケール実験

片桐ら³⁸⁾は集菌法で大規模に行なうには発酵槽の熱管

理が製品の死命を制するとして、長時間にわたって正確な温度を制御できる容量 1016.16 l のコンクリート製装置を開発した。現在のように自動制御技術が発達していなかった当時に、水銀リレーを用いた $\pm 1/50 \sim \pm 1/100$ °C の熱管理を可能とし、*Bacillus corchoms* を用いてシュート 27.18 kg を水 840 l に浸漬して 110 時間作用させた。収率 61%，所要電力は原料 1 kg 当り 2.8 kWh であった。

中浜¹⁸⁾は戦前及び戦中にかけて、亜麻、ラミー及び大麻について工業的に集産発酵法を応用した。

一方、Madlung は亜麻を用いて、250 g, 2 kg, 更に 50 kg と段々に規模を増大した一連の好氣的発酵精練の実験^{28a)}の後、図 3 のような 68.9 m³ (タテ 2.07 m, 横 8.2 m, 深さ 4.0 m) の反応槽を作り、水分 16~18% の亜麻 4000 kg を反応させた。循環する発酵液の混合液比は 1:14~1:18, 空気は 21~36 m³/hr, pH は 6.4~6.8 であった。水温は初め 28~30°C であったが、反応熱は 33~36°C に上昇した。6 時間毎にサンプリングし、約 24 時間で終わったが、念のため更に 5 時間反応をつづけた。更に、循環液に新しい水を使用したり、空気の吹込みを中断した時の影響や発泡対策も検討している^{28d)}。

図 3 Madlung らにより使用された亜麻の嫌氣的発酵精練用反応器の概要

Kolar³⁹⁾も亜麻の好氣的精練において廃液を繰返し使用するために、60 m³ の貯槽と 2 つの汚過貯槽を設けてパイロット試験を行なった。繰返し使用は有機酸を酸化すれば使用可能となり、10 回のリサイクルが可能であった。この場合、水は 14~18 hr にわたり、4 l/min/m³ の空気を吹込みエアレーションを行なっている。

なお、同じく亜麻の精練(好氣、嫌氣ともに)をスチール製の容器で行なうと、通常の容器よりも 25% 程度の

時間短縮が可能であった⁴⁰⁾。鉄分がややセルロースの分解を促進する傾向がみられたが、その他の繊維特性では大差がなかった。

3.7 生化学的パルプ化の挙動

3.7.1 液側からのアプローチ

Roseberg ら⁴¹⁾は、亜麻の浸漬法による嫌氣的精練において、over-retting による繊維の強度低下を避ける目的で、液側の pH、全酸度及びガラクチュロン酸の濃度変化を調べた。図 4 は、予備洗浄を行なった茎について行なった結果である。酸度の上昇は微生物の代謝によるものであり、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸の

図 4 予じめ洗浄処理した亜麻の嫌氣的発酵精練で生じた廃水中の全酸度、pH 曲線及びガラクチュロン酸

生成がみられるためである。pH は酸の遊離が始まると、4.5~5.0 に来る。酸度は over-retting になっても増大し続ける。ガラクチュロン酸は初めその濃度を増大させるが、一方で加水分解で生成するものが少なくなり、他方で微生物の利用が起こるために、極大が存在する。その極大点は発酵精練の終了点であり、図 4 では 84 時間である。同じ亜麻でも好氣的精練では、酸度は嫌氣条件下のように時間的に漸増するようなことはなく、ほぼ一定で低い⁴²⁾。好氣的条件下の方が嫌氣的条件下よりも揮発性脂肪酸の減少が大きいためである⁴³⁾。糖類やアミノ酸は反応初期に溶出し、以後漸減するが、嫌氣条件の方が減少速度は小さい。ペーパークロマトグラフィーで糖とアミノ酸の組成を調べた。糖は、ラムノース、リボース、キシロース、アラビノース、グルコース、ガラクトースであり、24 時間で殆ど糖は消失するが、最後まで残存するのはグルコースである。アミノ酸は種類が明かにされていないが、反応 6 時間で 13 種、24 時間では 8 種に、48 時間では 4 種まで低減している。

シュートの嫌氣発酵精練⁴⁴⁾の場合は、図 5 のような経

図5 ジュートの発酵精練で生じた廃液中のフェノールフタレン酸度、pH及び発酵性組成の変化

過になり、上述の亜麻の場合とは多少異なり、酸度に極大がみられる。有機酸は、酢酸、酪酸、乳酸、 α -ケトグルタル酸であり、 α -ケトグルタル酸の存在は、本系にのみみられる特徴である。ここで注目することは、反応の初期では糖が分解し、次いで、中間段階でペクチン質の分解が起こり、後半はヘミセルロースの分解が盛んになることである。この事実、ペクチン質を除去して、ヘミセルロースを残したパルプを製造することが可能であることを示唆するものである。

バイナップル繊維をペクチン分解酵素剤やセルラーゼ酵素剤で処理した場合には、リグニンの溶出が確認された³⁰⁾。ペクチン質構成のポリガラクトクロニドの水酸基のうち、炭素原子C4及びC5はグリコシド結合及び環形成でマスクされ、C1上のカルボキシル基はメタノールあるいはアラバン、ガラクトサン等の多糖類で部分的にエステル化されているが、残るC2、C3は遊離か、アセチル基でエステル化されていたり、糖やリグニンとエーテル状の結合を形成している⁴⁶⁾。従って、ペクチン質の分解に伴って、ポリガラクトクロニドとリグニンの結合が開裂し、溶出する可能性もあるわけである。この点は、パルプ中のリグニンの溶出状態を分析しても確認できる。

3.7.2 パルプ側からのアプローチ

Centola⁴⁶⁾は、大麻を発酵精練して得られた繊維をクリスタルバイオレットの無色カルビノール塩基で残存ペクチン質を呈色し、ペクチン質の除去挙動を観察した。更に、発酵精練の脱リグニンに及ぼす影響を検討した。即ち、発酵精練を行なった試料と未処理の試料の初めのリグニン含有量はそれぞれ3.8%、4.7%であったが、

0.25%の水酸化ナトリウム水溶液で100℃で1時間及び1%のシュウ酸アンモニウム水溶液で100℃で1時間それぞれ抽出したとき、前者のリグニン含有量はそれぞれ2.4%、2.9%、また、後者はそれぞれ3.9%、3.4%になった。また、この試料を次亜塩素酸ナトリウムで処理したときの脱リグニンの挙動を調べている。図6はその挙動を示すものであり、ペクチン質の分解に伴って液側に

図6 亜塩素酸ナトリウム処理時間に及ぼすリグニン含有量の影響

条件：亜塩素酸濃度 0.5%；pH 4；温度 65℃；

液比 1：40

M：大麻を発酵精練し、次いで溶媒で抽出したもの

Ma：溶媒抽出し、発酵精練をした大麻

Mb：シュウ酸アンモニウムで処理した大麻

リグニンが溶出するのをパルプ側から裏付けるものである。

ケナフの共生発酵でもリグニンの低下が認められている²⁸⁾。

筆者ら³¹⁾は、みつまた繊維について *Phizopus* や *Corticium* の酵素剤による酵素精練により得られたパルプは、ヘミロースが極めて多いことを示した。また、それらのパルプの糖組成の経時変化を調べ、処理時間とともにソーダパルプの組成に接近することを明らかにした⁴⁷⁾。

梶²⁸⁾は、桑皮、みつまた、こうぞを *Clostridium acetobutylicum* による嫌氣的純粋発酵精練を行ない、その組成をソーダ法と比較した。桑皮はタンニン、Ca(II)などの発酵阻害物質が存在するが、加圧滅菌すれば助成剤なしでも進行し、得られたパルプの組成は、灰分、油脂分がソーダ法パルプのそれに比して少なく、ペクチン及び α -セルロースは同法よりも含有量多く、温水抽出分、ペントサン、リグニンは両者で差はなかった。みつまたの場合は、灰分かソーダ法よりも若干低く、ペクチン、油脂分、熱水抽出分においては発酵法の方が大であった。こうぞは桑皮とほぼ同一傾向であった。

4. パルプ特性及び製紙特性

4.1 パルプ特性

ケナフの共生的パルプ化で得られた繊維の裂断長は、1回の retting では 22.8 km、3回の繰返しでは 22.6 km という平均値が得られている²⁸⁾。亜麻の好氣的パルプ化で得られた繊維は、スパン幅 50 mm で裂断長が調べられ、約 50 km の結果を得ている^{28a-c)}。これは嫌気条件のものと比較するとやや高かった。大麻については、引張り強さ及び伸びが検討され、乾燥試料ではそれぞれ 37.8 km 及び 3.5% であり、対応する末処理試料のそれらは、それぞれ 27.2 km 及び 3.8% であった⁴⁶⁾。筆者ら⁴⁷⁾は、みつまた繊維の酵素パルプの単繊維強度や繊維長分布を調べ、糸状菌の生産する酵素でも、ソーダ法と比較して差がないことを示した。

4.2 製紙特性

梶²⁸⁾は、桑皮、みつまた、こうぞを *Clostridium acetobutylicum* で得られたパルプを抄紙し、その特性を調べた。桑皮紙はソーダ法のそれと比較するとき、白色度、光沢、強度において差はなかった。みつまた紙では、発酵法の方が光沢、強度において優れ、こうぞにおいては、両者ともに大差がなかった。

筆者ら⁴⁷⁾も、みつまた繊維の糸状菌の酵素パルプの製紙について、その強度、密度をソーダ法のそれを比較し、比引裂き強さは差がないが、引張り、破裂及び耐折の各強さは若干低いという結果を得た。

5. 廃水の処理と利用

Baetsle⁴⁸⁾は、亜麻の廃液を処理し、循環再使用する実験を行なった。実験室での検討では、廃液 1 l 当り塩化第 2 鉄の 85 g/l の水溶液 1 ml と 3 g の石灰を使用して化学的に処理したが、揮発性の有機酸が十分除去し得ず、*Saccharomyces cerevisiae* を使用した活性汚泥法を用いて処理して目的を達した。更に、好氣的スラッジ法で精製する研究を続け、十分エアレーションを行なえば揮発性脂肪酸は 6.8 hr で 88% 低減することを示し⁴⁹⁾、また、亜麻は鉄含有量が高いことから、廃液から鉄分を除去する方法が検討された⁵⁰⁾。これらの結果に基づいて、セミプラントの規模で水の再利用の実験がなされた。

また、最近の特許⁵¹⁾に、低分子化させたペクチン質を嫌気性条件下でメタン発酵させることにより、廃液を処理するという考案がある。ここで生成するメタンをエネルギー源に活用できれば、また、興味あることになろう。このような考えを裏付けする研究は、古く 1950 年になされている。即ち、発酵精練の廃液を再活性する微生物として *Ethanosarcina methanica* を同定し、酸度を低下させ

ると、メタン生産菌が急増することを明らかにしている⁵²⁾。

その他、廃液中の有機酸は農作物には有害であるが、作物の種類により範囲が変わるが、150~1,000 mg/l 以下ならば許容されることを示し、また、BOD が 1,300 mg/l を越えないようにすれば、液体肥料として使用可能であることを示した⁵³⁾。実際に、亜麻の発酵精練の廃液を、栽培ビートに対し、シーズン中 5 m³/ha の割合で 5 日毎に使用すると、収率が 600% になったという報告⁵⁴⁾がある。

6. おわりに

非木材繊維の微生物によるパルプ化は製紙工業の原点である。現在は超工業化社会 (trans-industrial society) に移行する転換期であるともいわれ、今後の社会では、無公害、人間の規模、資源、エネルギーを重視した“妥当な、程々の技術” (appropriate technology) が重視されるということである¹⁸⁾。非木材繊維は資源的には豊富であり、木材のような大型でない、程々の技術の資源としては適している。

一方、微生物の生体作用は、省エネルギー・省資源で学ぶべきことが多く、有機合成化学の分野では Biomimetic Chemistry という分野が開拓されている。パルプ化の技術も、このような生体機能を学ぶことで、新しい飛躍が求められる可能性があるのではなからうか。量の拡大に重点を置いて発展してきたエネルギー多消費型の紙パルプ工業に、過去に立派な研究がなされながら、忘却のなたにある生化学パルプ化を、かかる転期に原点に立って反省し、現在の進歩を取り入れて見直すのも有意義ではないだろうか。

熱しやすく冷めやすい我が国民性に、冷めたテーマ 2 題を資源問題及びエネルギー問題の立場から掘り起こして、再考してみた次第である。

文 献

- 1) a) 科学技術会議，“長期的展望に立った総合的科学技術政策の基本について”(1977. 5. 25). b) 産業構造審議会総合部会，“持続的成長への課題と産業政策の方向”(1977. 7. 19). c) 産業技術開発長期戦略委員会(中間報告)，工業技術，18 (7)，35 (1977).
- 2) J. E. Atchison, Nonwood Plant Fiber Pulping, Progress Report No. 4, CA Report No. 52, 69 (1973).
- 3) 科学技術庁資源調査会勧告第 21 号，“合成紙産業育成に関する勧告”(1968. 5).
- 4) 科学技術庁計画局，技術予測調査報告書(1977. 2).
- 5) 近藤民雄，a) 紙・技協誌，31，306 (1977). b) 防菌防黴，5 (5)，23 (1977).
- 6) D. L. Miller, Appl. Polymer Symp., (28), 21 (1975).
- 7) N. K. Bridge, Paper Trade Intern., (4), 77 (1975).
- 8) 河野文夫，矢島康夫，永野 正，鳥潟博高，三位正洋，繊維学

- 会昭和52年年次大会講演要旨集, p. 74 (1977)
- 9) J. A. Porphyre, *Papeterie (Paris)*, 71, 383, 385, 387, 389 (1947).
- 10) S. D. Chaudhury, *Pakistan J. Sci. (Lahore)*, 5, 11 (1953).
- 11) 中浜敏雄, 京都府立大学報・農学, (20), 83 (1968)
- 12) 朝井勇宣, 齊藤日向, 醸協, 10, 22 (1951).
- 13) W. Wegener, R. Questel a) *Melliand Textilber.*, 32, 346 (1951) b) *ibid.*, 32, 493 (1951).
- 14) H. Ulbricht, E. Gregor, *Z. Allg. Mikrobiol.*, 3, 297 (1963).
- 15) 中浜敏雄, “纖維原料の発酵精練に関する基礎的研究とその工業化”(鈴木賞受賞記念) (1965).
- 16) W. M. Fogarty, O. P. Ward, *Progress in Industrial Microbiology*, 13, 59 (1974).
- 17) D. F. Bateman, R. L. Millar, *Annual Review Phytopathology*, 4, 119 (1966).
- 18) 遠藤 章, a) 醸協, 20, 456 (1962), b) *ibid.*, 21, 91 (1963) c) *ibid.*, 21, 135 (1963).
- 19) 梶 明, a) 醸協, 24, 391 (1966). b) 化学と生物, 4, 409 (1966).
- 20) S. D. Chaudhuri, M. M. Ali, *Pakistan J. Sci. Ind. Res.*, 5, 272 (1962).
- 21) A. Kaji, *Bull. Agric. Chem. Soc. Jpn.*, 23, 131 (1959).
- 22) 畑中千蔵, 小沢潤二郎, 醸協, 25, 507 (1967).
- 23) 中浜敏雄, 紡織界合併特輯号, (2~6), 58 (1945).
- 24) J. G. Thieme, *Melliand Textilber.*, 37, 3 (1956).
- 25) T. Madlung, C. Kühne, H. Räscher, a) *Faserforsch. Textiltech.*, 7, 252 (1956) b) *ibid.*, 7, 316 (1956) c) *ibid.*, 9, 339 (1958) d) *ibid.*, 12, 55 (1961).
- 26) K. J. Scott, *J. Textile Inst. Trans.*, 54, T128 (1963).
- 27) 中浜敏雄, 農化, 23, 245 (1950).
- 28) 梶 明, 香川大学農学部紀要, No. 4, (1959).
- 29) 里村幸男, 農化, 27, 15 (1953)
- 30) Y. Kobayashi, R. Matsuo, *Cellulose Chem. Technol.*, in press.
- 31) 小林良生, 松尾隆吉, 纖維学会昭和52年年次大会講演要旨集, p. 75 (1977).
- 32) 高橋 慧, 食品工業, 9, (14), 57 (1966)
- 33) D. K. Patutin, Nauch-Issled. Tr., Tsent. Nauch. Issled. Inst. Prom. Lab. Volokom., 22, 3 (1966); CA. 67, 3572g.
- 34) Z. Sluchocka, W. Terpilowska, *Pr. Inst. Przem. Wlok. Lykowich.*, 1971, (18), 133.
- 35) R. Kozłowski, J. Tabicz, *Pr. Inst. Przem. Wlok. Lykowich.*, 1968, (15) 113; CA. 70, 48521t.
- 36) V. G. Golikov, CA. 52, 13270g.
- 37) I. E. Bereznitskii, F. V. Khetagurova, U.S.S.R. 112,690 (1958); CA. 53, 2639g.
- 38) 林 哲吾, 伊藤忠雄, 片桐英郎, 醸工, 33, 337 (1955).
- 39) J. Kolar, *Textil*, 19 (4), 128 (1964).
- 40) V. A. Troitskii, Nauch-Issled. Tr., Latv. Nauch-Issled. Inst. Legk. Prom., 1971, No. 5, 3; CA. 80, 48999m.
- 41) J. A. Rosemberg, F. P. De França, *Appl. Microbiol.*, 15, 484 (1967).
- 42) K-C. Menzel, E. Patitz, *Faserforsch. Textiltech.*, 14, 404 (1963).
- 43) Z. Sluchocka, W. Terpilowska, *Prace. Inst. Wlokien. Lykowich.*, 12, 119 (1965); CA. 64, 4784d.
- 44) A. K. Kundu, *Sci. Cult. (Calcutta)*, 30, 594 (1964).
- 45) M. A. Joslyn, *Adv. Food Res.*, 11, 1 (1962).
- 46) G. Centola, *Teintex (Paris)*, 19, 241 (1954).
- 47) 小林良生, 松尾隆吉, *Cellulose Chem. Technol.* 投稿中.
- 48) R. Baetsle, L. Ghyssaert, J. Verbeke, *Bull. centre. belge étude et document eaux (Liège)*, 1 (31), 2 (1956).
- 49) L. Ghyssaert, *ibid.*, 3, 186 (1957)
- 50) L. Ghyssaert, L. Wanters, *ibid.*, 4, 242 (1957).
- 51) 三菱重工業(株), 特開昭52-79563 (1977).
- 52) A. L. Bychkovskaya, *Mikrobiologiya*, 19, 348 (1950).
- 53) M. Kurhanski, *Przegl. Wlok.*, 25 (9), 483 (1971); CA. 76, 117277f.
- 54) D. I. Rudakov, CA. 53, 22642a.

(昭和52年8月12日受理)