コウゾの酵素パルプの紙的キャラクターゼーション*

工業技術院四国工業技術試験所 小林良生, 松尾隆吉, 吉原一年

高知県紙業試験場 大川昭典

Characterization of Physical Properties of Enzymatic Pulp Paper from Paper Mulberry (Kôzo)

Yoshinari Kobayashi, Ryukichi Matsuo and Kazutoshi Yoshihara

Government Industrial Research Institute, Shikoku

Akinori Ohkawa

Kochi Prefectural Paper Experimental Station

Features of physical properties of enzymatic pulp paper from two kinds of kôzo (paper mulberry) were investigated by bringing out the contrast between characteristics of the enzymatic pulp paper and corresponding properties of chemical pulp paper. The enzymatic pulps were prepared mainly by the aid of *endo*-pectate lyase secreted by *Erwinia carotovora* GIR 726, starting from kôzo harvested in Kochi and Tochigi Prefectures. Paper was made according to Japanese traditional arts of paper-making methods of "Tosa Washi (Japanese hand-made paper produced in Kochi Prefecture)" and "Hon Mino Gami (Japanese hand-made paper manufactured in Gifu Prefecture)". It was found that the enzymatic pulp paper had bulkier and also higher opacity than the corresponding soda-ash pulp paper. In the relationship between pressure load and smoothness, the flattening property of the enzymatic pulp paper was more greatly improved than that of the chemical pulp paper. These findings showed that the enzymatic pulp paper had better printability. Under the same conditions, pulping rate was widely different between kôzo from Kochi Prefecture and one from Tochigi Prefecture, *i. e.*, the latter was over-macerated. Physical properties including strengthes of the enzymatic pulp paper from kôzo cultivated in Kochi Prefecture were found to be comparable to those of the corresponding chemical pulp paper.

Keywords : Physical properties • Enzymatic pulp papers • Paper Mulberry (Kôzo) • Japanese hand-made paper •

1. はじめに

前報^{1),2)}までに、各種細菌類の好アルカリ性ペクチン分解酵素、特に *endo*-ペクチン酸リアーゼ（以下 *endo*-PAL と略称）によるミツマタを中心とするじん皮繊維のパルプ化について報告した。これまで検討した細菌類のなかでは、野菜などの軟腐病の原因となる

Erwinia 属のものが *endo*-PAL の生産性は高い。ミツマタを対象原料としてきたのは、和紙原料のなかでは同原料が比較的消費量が高く、且つ、繊維長が短かく³⁾、抄紙特性を評価するに際し、相対的にみて粘剤等を使用しなくてもかなり良好なパルプ分散性が得られるなど、抄紙に影響を及ぼす諸因子の少ない原料であり、酵素特性、細菌の酵素分泌性の評価を目的とした

* 本報を「生化学パルプ化、第9報、とする。前報：Agric. Biol. Chem., **46**, 109 (1982).

本報告の一部は、第32回日本木材学会大会（福岡）（1982年4月）において発表した。

研究には適していると考えたからである。しかし、和紙のなかでは、コウゾ紙の生産量は最も多く、紙の特性も和紙特有の抄紙法に準拠して得られた紙質のものに対して評価する必要があるのである。これらの背景から、本研究では原料としてコウゾを選び、*Erwinia* の *endo*-PAL 及び *endo*-ポリガラクトクロナーゼ（以下 *endo*-PG と略称）を主要酵素成分とする粗酵素でパルプ化し、得られたコウゾの酵素パルプを土佐和紙及び本美濃紙の伝統的抄紙法で抄紙し、得られた手抄き和紙の物性をアルカリ蒸解パルプの物性と対比して、紙の物性のキャラクタリゼーションを行った。以下にその概要を報告する。

2. 実験方法

2.1 粗酵素の生産

農業技術研究所から分譲を受けたハクサイの軟腐病菌の一株 *Erwinia carotovora* GIR 726** を、Nasuno らの培地⁹⁾（ペクチン 0.5%, グルタミン酸モノナトリウム 0.5%, 硫酸 0.3%, K_2HPO_4 0.24%, Na_2HPO_4 0.08%, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.02% : 初期 pH 6.8）を 500 ml の三角フラスコ中に 100 ml 宛取り、ロータリシェーカー（回転数 185 rpm）で 30°C で 2 日間培養した。培養液は冷却遠心分離機を用い回転数 8,000 rpm で 15 分間遠心し、上澄み液を採取した。一般的には、本粗酵素液は限外ろ過法（分子量カット 10,000 以下）にて濃縮するが、本研究では特に濃縮せずに用いた。酵素含有量は 2.2 記載の分析法にて *endo*-PAL 及び *endo*-PG の酵素活性を分析した。本研究で用いた粗酵素中のペクチン分解酵素含有量を表示すると表 1 のようである。

2.2 酵素活性の測定

2.2.1 ペクチン酸リアーゼ（E. C. 4.2.2.2）の活性

MacMillan ら⁵⁾ の分析法にほぼ準拠し、その一部を修正した。すなわち、0.5% ペクチン酸水溶液 1.0 ml, 0.2M-アンモニア緩衝溶液 (pH 9.5) 0.7 ml, 10 mM $CaCl_2$ 溶液 0.1 ml の混合液を 30°C に保持し、そこに一定倍率に希釈した粗酵素液 0.2 ml を加え、充分よく混和して 10 分間反応させる。所定の時間後、0.2M 酢酸緩衝液 (pH 4.0) を 2.0 ml 添加して反応を停止させる。この反応にて生成した 4,5-不飽和ガラクトクロン酸を 235 nm の吸光度の変化より測定する。本研究では分子吸光係数は、 $4,600 M^{-1}cm^{-1}$ として計算⁶⁾ し、1 単位 (unit) を 1 分間当り $1 \mu mol$ の 4,5-不飽和ガラクトクロン酸を遊離するのに必要な酵素量と定義

Table 1 Activities of Pectinolytic Enzymes Contained in the Crude Enzymes Solution (units/ml)

<i>endo</i> -Pectate lyase	<i>endo</i> -Polygalacturonase
24.4	51.5

している。

2.2.2 *endo*-D-ポリガラクトクロナーゼ（EC 3.2.1.15）の活性

ペクチン酸の粘度変化に準拠して測定し、本研究では梶ら⁷⁾の方法にほぼ基づいた。すなわち、1% ペクチン酸 3.5 ml, 0.2 M McIlvaine の緩衝溶液 (pH 7.0) 0.9 ml, 10 mM EDTA 水溶液 0.1 ml 及び一定倍率の希釈度の粗酵素液 1.0 ml を加え、30°C で 1 時間反応後、Fenske-Ostwald 粘度計で反応液を 5.0 ml 加え落下時間 V_t (秒) を求める。別に、上記と同一操作で粗酵素液に代って失活粗酵素 1.0 ml を加えたとき、並びに蒸留水 5.0 ml を粘度計に加えたときの落下時間をそれぞれ V_0 (秒) 並びに V_w (秒) とすると、粘度低下率(%)を式 $\{(V_0 - V_t)/(V_0 - V_w)\} \times 100$ で計算し、50% の低下に必要な酵素量を 10 単位 (units) と定義している。

2.3 酵素パルプ化

2.3.1 原料

土佐和紙の製法に基づく製紙実験の場合には、高知産コウゾ白皮を繊維長 10 mm に切断し、あるいは切断せずに 1 昼夜水に浸漬させたものを遠心脱水して使用した。また、本美濃紙の製紙実験では栃木県那須産の通称那須コウゾを切断せず、そのままの形で使用した。

2.3.2 パルプ用酵素液の調整

粗酵素液 4 l に 0.1N-アンモニア緩衝液 (NH_4OH : NH_4Cl は 1 : 2) 4 l を加え、pH 9.2 に調整した。

2.3.3 酵素パルプ化

あらかじめ水に浸漬、脱水したコウゾ白皮 200 g (絶乾) を 10 l のビーカーに入れたパルプ化用調整液 8 l に添加し、雑菌の生殖による汚染を防止する目的で数滴のトルエンを加え、サランラップで被い恒温器中で 34°C に 18 時間静置した。反応後は金網でパルプを汙別し、充分水洗し、更に沸騰水を注ぎ酵素を失活させた。

2.3.4 製紙

1) 土佐和紙準拠による抄紙

酵素パルプは、流水中に設置した槽に浸漬し、表皮・未解繊部など通常ちりと称しているものを除去し、手で絞って脱水し、叩打棒で打解を 20 分行い、更に

** 当所における整理番号

ナギナターを5分間運転して離解した。その後、ドレーナーに受け手抄き用の紙料とした。抄紙は竹簀を使用し、トロロアオイの粘液を粘剤とする流抄き法であり、タテ方向のみの抄き方（ヨコ掛けをしない）である。抄紙後、紙床に置き加重を加えて16時間放置し、ジャッキでプレスし、三角乾燥機で馬毛刷毛を用いて湿紙を張付け乾燥した。

漂白は次亜塩素酸ソーダ（有効塩素14.9%）を用い、酵素パルプに対して10%添加し、パルプ濃度10%で、温度38℃で1時間行った。

2) 本美濃紙準拠による抄紙

本美濃紙は、那須コウゾを水に2昼夜浸漬し、平釜を用い炭酸ソーダ12%（対原料、風乾重量規準）で2時間煮沸した。煮沸したコウゾは流水槽中で表皮、未煮沸部分などの除じんを施し、ロールピーターで約10分間離解し、土佐和紙同様ドレーナーに受けて脱水したものを手抄き用の紙料とした。抄紙はトロロアオイを粘剤として、竹簀を用いて流抄き法により紙の方向性を少なくするように入念にタテ、ヨコ揺すりを行って抄紙した。湿紙は紙床に積重ね約20時間放置後、ジャッキで加圧脱水してから湿紙を乾燥機でやはり馬毛刷毛で張付け乾燥した。那須コウゾを用いた酵素パルプは煮沸以降同じ処理を施した。

2.4 紙の物理特性の測定

紙質の測定は、ほぼJIS及びTAPPI法に準拠した。特殊な方法を採用した場合に限り以下に記す。

2.4.1 色 差

日本電色工業㈱製色差計ND-101 DC型を使用し、刺激値X、Y及びZは同社製標準白色板の基準値としてそれぞれ91.80、93.77及び109.99によって、各試料5回の測定値の平均値として求めた。

2.4.2 軟 か さ

熊谷理機工業㈱製の手触測定器ハンドル・O・メータを用い、TAPPI T 498 su-66 “衛生薄葉紙の軟らかさ”の測定法に準じた。ただし、酵素パルプ紙は薄葉紙より剛度が高いので、試料受板のクリアランスを20mmに変更した。

2.4.3 平 滑 度

東洋精機製作所㈱製正反射型平滑度計⁸⁾を用い、加圧範囲1~5 kg/cm²にて接触面積比として求めた。測定は加圧後約30秒後にほぼ安定した接触面積比が得られることから、この時点で測定し、5回の平均値とした。

2.4.4 比散乱係数

熊谷理機工業㈱製ハンター白色度計を使用して試料の反射率を求め、式(1)により計算し、5回の平均値で

表わした。

$$S = \frac{1}{w} \cdot \frac{\ln \left(\frac{R_0 \cdot R_\infty - 1}{R_0/R_\infty - 1} \right)}{1/R_\infty - R_\infty} \quad (1)$$

ただし、S：比散乱係数、w：シートの重量(g/cm²)、R₀：黒色板を裏当てした時の反射率、R_∞：シートを重ねた時の反射率。

3. 実験結果及び考察

3.1 製紙工程上の問題点

3.1.1 原料処理

高知産コウゾの酵素パルプは、土佐和紙に準拠した処理方法に従って除じんを行った場合、ほぼ通常の化学蒸解パルプと同様の挙動を示した。本美濃紙の方法に準じて那須コウゾの酵素パルプを処理した場合、除じん率は7%で、叩解時の未離解の結束繊維がやや多いという結果になり、且つ、これら未離解繊維は別に取り出し叩解を試みたが、それでも離解が充分ではないという結果が得られた。ここで土佐和紙法と本美濃紙法との叩解挙動の差異は原料の酵素パルプ化の難易に関連していると思われる。本実験の場合、パルプ化は繊維原料と酵素液の静置接触下で行われている。那須コウゾは繊維組織が繊細でパルプ化の進行が迅速である。そのため、表面が粘着となり、繊維内部への酵素液の浸透が難しくなり、不均質なパルプ化を起している可能性が強い。これは後述の紙的強度が著しく低下していることから分かるように、解繊された繊維部分はマセレーションが過度に進行したためであると考えられる。そのため、強度低下のみならず、叩解による収率減が22%あり、繊維が微細化し易いこと、反面、叩解し難い結束繊維を含有するなどの現象が観察される。従って、原料と酵素液との接触をよくし、パルプ化が均一に進むような装置上の考察をする必要があることが示唆された。

3.1.2 抄 紙

コウゾの酵素パルプは従来法の化学パルプと比較して、トロロアオイを粘剤とする流抄き法を用いた場合には、抄紙上では特に差異は認められなかった。繊維原料を切断して酵素パルプ化を行った場合には、従来法と比較するとむしろ分散が容易で抄き易かったが、これは繊維長が短くなったことによる影響であり、パルプ化の差異に基づくものではないと思われる。

3.2 酵素パルプ紙の光学特性

3.2.1 色 差

土佐和紙法準拠の酵素パルプ紙の未晒、晒及び未晒の本美濃紙法準拠の酵素パルプ紙並びに同一の那須コ

Table 2 Color Difference

		“Tosa Washi”		“Hon Mino Gami”	
		UE	BE	UE	UC
X	Top	62.56	68.62	57.61	58.52
	Wire	63.27	68.70	57.24	58.84
Y	Top	63.82	70.21	59.45	59.10
	Wire	64.45	70.19	59.06	59.53
Z	Top	57.10	68.47	55.20	53.47
	Wire	58.19	68.54	55.18	54.68

X: red, Y: green, Z: bluish purple, U: Unbleached, B: Bleached, E: Enzymatic Pulp, C: Chemical Pulp

Table 3 Hunter Brightness (%)

		“Tosa Washi”		“Hon Mino Gami”	
		UE	BE	UE	UC
Top	MD	57.5	65.9	52.5	50.8
	CD	46.7	57.5	48.0	47.7
	Mean	52.1	61.7	50.3	49.3
Wire	MD	56.0	65.5	54.6	53.5
	CD	51.0	58.4	45.3	46.4
	Mean	53.5	61.9	50.0	50.0

ウゾを流水中に2日間浸漬後、12%の炭酸ソーダで2時間蒸解して得られた伝統的技法に基づく本美濃紙の色の三刺激値XYZ系の測定結果を表2に示す。これからYxy標示に換算し、マンセル関数変換表、修正マンセル系の色相と彩度の関係図から、明度は土佐和紙法の未晒、晒でそれぞれ8.3、8.6、本美濃紙法の酵素パルプ紙及び本美濃紙はそれぞれ7.7及び8.0であり、これらはいずれも色相は2.5Y、彩度は2ということになった。刺激値Xは赤、Yは緑、Zは青紫色に対応する。そこで、高知産コウゾと那須コウゾの色差を比較すると、X、Y、Zとも前者が大きく、従って、明るい色調であり、更に三刺激値の差をみると未晒の酵素パルプ紙の場合ではZの差はあまり小さくなく、X及びYでともに本美濃紙系でかなり小さくなっていることから高知産コウゾを用いた土佐和紙法酵素パルプ紙の方が緑赤味を帯びることが分かる。同様なことは本美濃紙法の酵素パルプ紙と化学パルプ紙にもみられ、後者は前者よりもわずかながら緑赤色を呈する。

3.2.2 白色度

本美濃紙法の化学パルプ紙と酵素パルプ紙の白色度

Table 4 Opacity and Scattering Coefficient

	“Tosa Washi”		“Hon Mino Gami”	
	U	B	E	C
Opacity No. 1	63.9	62.2	64.7	58.6
(%) No. 2	64.4	65.3	66.1	56.9
Scattering Coefficient (MD)	274	252	288	256

の比較を表3に示す。両者にはほとんど差はない。また、土佐和紙法の酵素パルプ紙でみるように、次亜塩素酸ソーダによる漂白で約10ポイントの白色度の向上をみた。加藤ら⁹⁾は日本各地の和紙の白色度を測定しているが、そのなかでコウゾ100%からなるものの測定値を取出してみると、未晒では最低が小原障子紙の37.9%、最高が三隅障子紙の53.1%、晒では越前奉書、内山障子紙は68.8~69.3%である。これらのデータに準拠して、彼等はコウゾ紙の晒は65~79%、川晒は60%前後、未晒では79.9~43.8%程度であると結論している。これらの結論を表3の酵素パルプの土佐和紙の結果と対比してみると、白色度は未晒では若干高く、晒ではほぼ市販のコウゾ紙の範囲にあることが分かる。

3.2.3 不透明度と比散乱係数

不透明度は、印刷特性として重要である。これは当然測定したコウゾ紙の厚さに依存するものである。坪量30~35g/m²の範囲のシート特性の酵素パルプ紙を化学パルプの本美濃紙のそれと対比させてみると、表4に示すような結果が得られた。坪量にバラツキがあるので比散乱係数で比較してみると、酵素パルプ紙の未晒は275~290、酵素パルプ紙でも漂白すると化学パルプと同じく250台になる。

酵素パルプは化学パルプよりもリグニン、ヘミセルロースなどの残存成分が多く¹⁰⁾、漂白、化学処理などでそれらが一部流去して、不透明、従って、比散乱係数は低下すると考えられる。なお、市販の障子紙を中心としたコウゾ紙の不透明度は厚さにもよるが、60~80%程度である⁹⁾。

3.3 酵素パルプ紙の強度特性

3.3.1 引張強さ及びゼロスパン引張強さ

高知県産コウゾと那須コウゾでは、酵素パルプ化速度に著しい差異がみられ、前者に適した条件では後者はマセレーション過度の状態であった。そのために、表5及び6にそれぞれ示された裂断長及びゼロスパン裂断長の結果をみると、本美濃紙に準じて抄紙した酵素パルプでは著しく低い値を示している。本研究では

Table 5 Breaking Length (km)

		“Tosa Washi”		“Hon Mino Gami”	
		BE	UE	UE	UC
Mean	MD	9.74	6.26	5.34	10.62
	CD	4.00	2.02	3.03	6.51
Max.	MD	8.19	6.66	5.73	11.67
	CD	4.38	2.18	3.16	7.50
Min.	MD	7.24	5.96	4.84	9.37
	CD	3.43	1.82	2.42	5.72

Table 6 Zero Span Breaking Length (km)

		“Tosa Washi”		“Hon Mino Gami”	
		UE	BE	UE	UC
Mean		22.45	21.39	9.96	20.82
Max.		23.62	23.74	10.60	22.70
Min.		20.38	18.41	9.12	18.33

コウゾの種類の差異でパルプ化条件を変えることはしなかったために、高知県産コウゾと那須コウゾとではマセレーション速度に著しい差があることが明かになった。この差異は、発酵精練法によるパルプ化¹¹⁾でも認められた。

土佐和紙抄紙法準拠の酵素パルプ紙の裂断長は、未晒でタテ方向 8.2~9.7 km, ヨコ方向 4.0~4.4 km である。2.3.4 で記したように、本研究では抄紙時にヨコ方向に振動を与えていないので、タテ・ヨコ比が大きい。土佐和紙の晒コウゾ紙では、概していえばカセイソーダ蒸解では裂断長 6~7 km, 石灰蒸解天日晒で 8 km のオーダ、炭酸ソーダ蒸解で約 9 km であることから判断して、パルプ化条件を充分適正に選べば酵素パルプ化で化学蒸解法のうちの上位範囲に属する引張強さを有する紙が得られることが分かる。このような適正条件を選べば、未晒でゼロスパン裂断長も平均 22.5 km であり、コウゾ繊維の持つ固有引張強さはほとんど損なわれずにパルプ化できるといえる。ゼロスパン裂断長は Clark¹²⁾ が指摘するように固有強度に関連しているからである。しかし、マセレーション過度の本美濃紙の抄紙法準拠の酵素パルプ紙では、裂断長は相当する化学パルプ紙の約 1/2 になった。

なお、市販の各地の和紙の裂断長については、加藤¹³⁾の測定結果があるが、コウゾ 100% の種々の産地の紙を抽出すると、タテ 1.9~14.0 km, ヨコ 1.20~8.4 km の範囲にある。実験結果をこれらの測定結果

Table 7 Burst Factor

		“Tosa Washi”		“Hon Mino Gami”	
		UE	BE	UE	UC
Mean		6.28	3.22	2.08	6.74
Max.		6.63	3.71	2.62	7.25
Min.		5.31	2.91	1.73	5.75

Table 8 Elongation

		“Tosa Washi”		“Hon Mino Gami”	
		BE	UE	UE	UC
MD		2.54	2.11	1.35	3.35
CD		2.44	1.80	1.61	3.52

の分布と対比してみると、適正なパルプ化条件で得られた酵素パルプの土佐和紙では最上位の強度、そうでない本美濃紙準拠の酵素パルプでも中位の強度範囲にある。

3.3.2 比破裂強さ

加藤¹³⁾の測定によると、コウゾ 100% からなる市販の和の比破裂強さの分布は 1.4~9.7 の範囲にある。これらの結果を、表 7 に示した酵素パルプ紙の比破裂強さと対比してみると、高知産コウゾの酵素パルプの土佐和紙では 5.3~6.6 の範囲を示し、市販品のなかでは中位以上に入っている。しかし、マセレーション過多の那須コウゾからの本美濃紙では下限に近い値である。比破裂強さは、引張強さと異なり、かなり漂白の影響を受け、酵素パルプの土佐和紙では約 1/2 に低減している。破裂強さは引張強さと伸度の関数で、Carson によると、破裂強さと切断時における紙の湾曲半径の積が引張強さに比例している¹⁴⁾。この湾曲半径は Cambell によって伸びに関連していることが説明されている。伸びは表 8 に示したように、漂白によって低下する。漂白によって引張強さは酵素パルプ紙の場合大きな影響を受けないから、伸びが小さくなったことにより比破裂強さが低下しているものと考えられる。

3.3.3 比引裂強さ

加藤¹³⁾の測定した各地の和紙約 200 種の物性値のうちには比引裂強さは記載がないが、坪量及び引裂強さの掲載があるので比引裂強さは求めることができる。測定結果のなかでコウゾ 100% の紙のみの比引裂強さに換算してみると、タテ 292~1,858 (平均 614), ヨコ 143~7,366 (平均 698) であった。酵素パルプ紙の場合の測定結果をまとめてみると、表 9 のようになる。

Table 9 Tear Factor

		“Tosa Washi”		“Hon Mino Gami”	
		UE	BE	UE	UC
Mean	MD	686	—	99	505
	CD	509	—	160	766
Max.	MD	796	—	111	570
	CD	575	—	184	793
Min.	MD	531	—	83	446
	CD	398	—	144	719

Table 10 Folding Endurance

		“Tosa Washi”		“Hon Mino Gami”	
		UE	BE	UE	UC
Mean	MD	2,373	138	14	3,099
	CD	485	—	2	2,218
Max.	MD	3,117	443	26	6,768
	CD	783	—	3	3,132
Min.	MD	1,876	28	7	2,107
	CD	206	—	1	1,070

* Load : 1 kg

このうち、酵素パルプの土佐和紙は試料が充分でなかったために晒紙の測定値は欠測している。土佐和紙準抛の酵素パルプ紙は、大体平均値に近い比引裂強さを有しているが、マセレーション過多の本美濃紙準抛の酵素パルプ紙の比引裂強さは最下限にある。引裂強さの要因は、①繊維の絡合いによる摩擦強度、②繊維相互間の接着強度及び③繊維自身の強度である¹⁵⁾が、③に関しては3.3.1で述べたように酵素パルプの土佐和紙ではコウゾ繊維の固有強度は損なわれていない。それにもかかわらず、市販の和紙中の中位に位するのは、①及び②に関係があると思われる。酵素パルプはヘミセルロース含有量が多く¹⁰⁾、後述のようにシート密度の低い、換言すれば、かさ高な紙を与えていることから考えて接着面積が低いことに起因すると考えられる。

3.3.4 耐折強さ

酵素パルプから土佐和紙及び本美濃紙に準じて作った紙の耐折強さの測定結果を表10にまとめた。再び加藤¹³⁾が我が国の代表的産地から集めた和紙について求めた物性表の中から、コウゾ100%の紙の耐折強度をピックアップしてみると、タテ12~6,500回、平均1,416回；ヨコ0~5,100回、平均544回となっている。このデータと酵素パルプ紙のデータとを対比してみる

Table 11 Sheet Properties

	“Tosa Washi”		“Hon Mino Gami”	
	BE	UE	UE	UC
Basis Weight (g/m ²)	35.00	27.52	35.84	32.00
Thickness (mm)	0.0912	0.0871	0.0878	0.0749
Bulk Density (g/cm ³)	0.384	0.316	0.408	0.427

と、土佐和紙準抛の未晒紙は上位に位置する範囲にある。しかし、漂白したものは著しく低下している。表10で漂白試料は量的に充分でなかったため、タテ方向しか測定していない。また、マセレーション過多の那須コウゾから得られた本美濃紙法の酵素パルプ紙は著しく耐折強度が低くなっている。以上から、酵素パルプ化条件の判定規準のなかでは、耐折強さが最も敏感な指標の一つであるとみなすことができる。

3.4 その他の物理特性

3.4.1 緊度

Clark¹⁶⁾は、繊維の湿潤圧縮性 (wet compactability) はパルプの5つの基本特性の一つであり、それは紙の密度、つまり緊度で簡単に測定し得るものであると提唱されている。そこで、酵素パルプ紙の緊度を測定すると、表11のようになる。酵素パルプの本美濃紙と化学パルプのそれとを対比すると分かるように、前者の方がかさ高な紙である。また、酵素パルプの土佐和紙でみるように漂白すると、かさ高性を増大する。酵素パルプは、ヘミセルロース含有量が高く、脱水性などが遅いことなどに関連していると考えられる。

3.4.2 平滑度

和紙は洋紙と比較すると、一般に平滑度は小さく、ベック平滑度で測定した場合には上質洋紙の6.7秒に対して、1/10~1/500程度⁹⁾となり、コウゾの酵素パルプ紙と化学パルプ紙の微細な差異を比較するのは適当でない。特に、かさ高な酵素パルプ紙では、印刷などの際に紙面に加えられる荷重によりどのように変化するかを検討する必要がある。そこで、チャップマン平滑度試験器をベースに考案された、接触面積比で平滑度を表示する正反射型平滑度計⁹⁾にて、加えた荷重圧力と接触面積比との関係を求めた。結果を図1及び2にまとめて図示した。図1はトップ・サイド、図2はワイヤ・サイドである。化学パルプから得られた本美濃紙は、酵素パルプから作られた土佐和紙及び本美濃紙と比較してこう配が小さく、圧力が大になっても平滑性はあまり向上しない。この傾向は表裏ともに同一である。また、土佐和紙の抄造法でも本美濃紙の抄造法でも、酵素パルプでは差はなくほぼ同一のこう配を

Fig. 1 Dependence of flattening property of kôzo enzymatic pulp paper given as relative contacting area on air pressure (Top side)

- ◎: "Tosa Washi" unbleached (from enzymatic pulp)
- △: "Tosa Washi" bleached (from enzymatic pulp)
- : "Hon Mino Gami" prepared from enzymatic pulp
- : "Hon Mino Gami" prepared from chemical pulp

とる。この点から考えて、酵素パルプに共通の特性であるといえる。

3.4.3 伸 び

加藤¹³⁾の和紙に関する物性表のうち、コウゾ100%の紙の伸びを求めると、平均ではタテ3.00%、ヨコ3.40%（ただし、異常に高い伸びが測定されている2試料のデータは除く）となる。この値は表8に示した化学パルプの本美濃紙のデータとほぼ一致する。酵素パルプからの土佐和紙及び本美濃紙の伸びは、この値よりも低い値を示した。これも酵素パルプかヘミセルロースなどの含有率が高いことに関連しているものと思われる。

3.4.4 軟 か さ

和紙の場合、触感も極めて重要な因子である。その一つが和紙の剛度、あるいはその逆関数である軟かさである。ここでは、ハンドル・O・メーターによって衛生薄葉紙の軟かさの測定法に準じて測定した。ただ

Fig. 2 Dependence of flattening properties of kôzo enzymatic pulp paper given as relative contacting area on air pressure (Wire side)

- ◎: "Tosa Washi" unbleached (from enzymatic pulp)
- △: "Tosa washi" bleached (from enzymatic pulp)
- : "Hon Mino Gami" prepared from enzymatic pulp
- : "Hon Mino Gami," prepared from chemical pulp

し、土佐和紙、本美濃紙いずれも表11に示した坪量を有するため、薄葉紙に比較すれば、ずっと軟かさが小さい。そのため、本研究においては、TAPPI法そのものでは測定ができず、それ故、クリアランスを10mmから20mmに変更して測定した。結果を表12に示す。ここで、酵素パルプの土佐和紙の晒は、試料が充分でなかったために測定していない。この結果からみると、酵素パルプ紙は化学パルプの本美濃紙よりも剛性が大きいということになる。換言すれば、化学パルプ紙よりもやや硬い風合いを有するといえる。これも、酵素パルプはヘミセルロース含有量が高いことから考えて妥当な傾向である。

3.4.5 吸 水 性

和紙の吸水性についても、加藤¹⁷⁾の研究結果がある。酵素パルプの土佐和紙未晒について調べてみた。製紙前の原料の処理、すなわち、水洗によってヘミセルロ

Table 12 Softness (g)

		“Tosa Washi”		“Hon Mino Gami”	
		U E	B E	U E	U C
MD	Top	67.4	—	57.0	56.0
	Wire	74.2	—	56.8	46.4
C D	Top	39.6	—	34.7	45.9
	Wire	36.8	—	35.0	28.0

* TAPPI T 498 su-66 Clearance 20 mm

ース分をどの程度流去させたかによって差異を生ずる。例えば、水洗をせずそのまま抄紙した場合、クレム吸水度は10分間でタテ75 mm, ヨコ65 mmであり、試料をサラン網に入れ離解後注水したときは、タテ128 mm, ヨコ105 mmを示した。加藤のデータ¹⁷⁾と比較してみると、吸水性は大きな紙であるといえる。この結果もかさ高であること、かつ、ヘミセルロース分の多いことから説明できる。

4. 結 論

酵素パルプ紙の紙としての特徴を明確にしようとの目的で、化学パルプ紙と対比させて、主として物理的特性を中心に検討した。その結果、(1)化学パルプ紙と比較したとき、酵素パルプ紙はかさ高で、不透明性が大きく、かつ、荷重を加えると平滑性が顕著に大きくなるということが明らかになった。これらの特性はすべて酵素パルプ紙が印刷適性面ですぐれていることを示すものであるといえる。また、(2)同一条件で酵素パルプ化を行った場合、高知県産コウゾを用いた紙は強度的に高い領域にあったが、那須コウゾはマセレーション過多となり、その紙的強度は著しく損なわれた。最も鋭敏な強度は耐折強さである。この結果から、酵素パルプ化の条件が適切であれば、酵素パルプは物性的に化学パルプと遜色のない紙を与えるといえる。

謝 辞

本研究にあたり土佐和紙法については高知県紙業試験場長野村省三氏及び製紙科長岡崎釜夫氏のご尽力を得た。また、本美濃紙法については、岐阜県紙業試験場の前場長(現岐阜県工業技術センター場長)佐藤浩氏及び同場長金山高一氏並びに本美濃保存会保持者古田行三氏のご協力を得た。記して衷心から謝意を表する。

引 用 文 献

- 1) Y. Kobayashi and R. Matsuo : Cellulose Chem.

Technol., **15**, 639 (1981).

- 2) Y. Kobayashi and R. Matsuo : Cellulose Chem. Technol. **15**, 649 (1981).
- 3) 例えば、印刷局研究所, “非木材パルプ特集”(研究所時報別冊)(1976).
- 4) S. Nasuno and M. P. Starr, J. Biol. : Chem., **241**, 5298 (1966).
- 5) J. D. MacMillan and R. H. Vaughn : Biochemistry, **3**, 564 (1964)
- 6) 4,5-不飽和ガラクトロン部の分子吸光係数は測定者によってかなりのバラツキがある :
a) 岡本賢一, 畑中千蔵, 小沢潤二郎, 日農化誌, **38**, 237 (1964) : 4340 M⁻¹cm⁻¹ (230 nm); b) P. Albersheim, Methods Enzymol., **8**, 628-631 (1966) : 5550 M⁻¹cm⁻¹; c) F. Moran, S. Nasuno, M. P. Starr : Arch. Biochem. Biophys., **123**, 298 (1968) : 5,200 M⁻¹cm⁻¹; d) Spectrometry Nomenclature, Anal. Chem., **37**, 1814 (1965) : 4,600 M⁻¹cm⁻¹; e) O. P. Ward, W. M. Fogarty : Appl. Microbiol., **27**, 346 (1974) : 4,600 M⁻¹cm⁻¹
本研究の測定で準拠した文献 5) では 4,800 M⁻¹cm⁻¹ を用いているが、最も発表の新しい 6 e) に従い、4,600 M⁻¹cm⁻¹ を用いた。
- 7) 梶 明, 田川 清 : 日農化誌, **40**, 325 (1966).
- 8) 紙パルプ技術協会編 : “紙パルプの種類とその試験法”(紙パルプの製造技術全書, 第11巻), 198頁 (1970).
- 9) 加藤晴治, 小倉京子 : 紙パ技協誌, **14**, 755 (1960).
- 10) Y. Kobayashi and R. Matsuo : Cellulose Chem. Technol., **12**, 18 (1980).
- 11) 小林良生, 松尾隆吉 : 第27回リグニン化学討論会講演要旨集, p 129-132 (名古屋) (1982)
- 12) J. d'A. Clark : “Pulp Technology and Treatment for Paper” p. 185, 450~463, Miller Freeman (1978).
- 13) a) 加藤晴治 : 紙パ技協誌, **14**, 549 (1960); b) 加藤晴治著 : “和紙(技術篇)”, 82~91 頁, 東京電機大学出版局 (1966).
- 14) 上野桂助著 : “紙の強度”(新版), 217 頁, 丸善 (1973).
- 15) 文献 14), 220~221 頁.
- 16) 文献 12), 184 頁.
- 17) 加藤晴治 : 紙パ技協誌, **14**, 606 (1960)