澱粉糊の防黴劑に關する研究

大橋正一, 中村英郎

(東洋クロス株式會社)

昭和24年4月10日受理

Studies on the Fungicides of the Starch Pastes.

by

Shoichi OHASHI and Hideo NAKABAYASHI

(Laboratory of Toyo Cloth Co., Ltd., Osaka-fu)

緒 言

纖維工業並びに之等の加工工業に於て糊付の工程が廣く行われることは今更言を俟たぬ所であるが、之に使用される澱粉糊は其の本質上腐敗し易いものである上に、其の性質の改變、製品の用途別及び經濟上の目的等の爲に種々の軟化劑、増量劑等を混和使用する。其の結果この乾燥仕上の行程が不備な時は勿論、例え其の完全な時に於ても其の製品が長期間保存される時、又は氣候等の關係から往々にして黴の發生を見、其の爲に纖維の脆弱化又は汚點を生じ、不測の損失を被ることがあり、從て防腐劑の使用を普通とする。此の目的に使用されるものは、鹽化亞鉛、サルチル酸、 β -ナフトール等である。之等のものは其の性質上未だ充分と言ひ難い。之等防黴劑の具備すべき條件は諸種あるが、(1) 水溶性でよく糊と混和すること、(2) 糊の性質を惡變させぬこと、(3) 長期間有效なること、(4) 纖維に惡影響のないこと、(5) 衛生上有害でないこと、(6) 價格低廉なこと等であらう。

著者等は除草劑 2,4-D に興味を感じ、之が合成實驗施行中、石炭酸の鹽素化行程中に生ずる諸種の鹽素化合物の利用法に關し考案中、農業用殺菌劑の一連の化合物として chlorophenate が採用せられ⁽¹⁾、又 2, 3 の文獻に於て pentachlorophenate が諸種の防黴に有効なことを知つた。T. S. CARSWELL and H. K. NASON⁽²⁾は該化合物の物理化學的性質、毒性及び其の應用を、Morgan Linen Service Co. 及 Monsanto Chemical Co. はリンネル防黴法として Na-pentachlorophenate 液處理法を、TURNER⁽⁴⁾等は皮革防黴劑として 36 種の藥品試験中 Chloropentaphenate 類を比較使用し、JENSEN⁽⁵⁾は防黴劑の最少阻止濃度測定之の試験中 chlorophenate を用ひ、PRENDERGAST⁽⁶⁾は皮革防黴に、STIFF and BOYLE⁽⁷⁾は天然及び合成ゴム塗裝布の防黴劑として 5 種藥品試験を行い、之等藥品のゴムの性質に對する關係を報告した。

著者等は纖維工業並びに其の加工工業用糊の防黴劑として之等 chlorophenate の作用を知らうとして本實驗を開始した。實驗は現在進行中であるが、得られた成績の概要を茲に報告する次第である。

實 驗 成 績

I. 使用防黴劑並びに其の製法

使用防黴劑は從來使用の石炭酸、 β -ナフトール、サルチル酸、フォルムアルデヒド（以上市販品を其の儘用ひ）の他 Chlorophenate として (1) o-Chlorophenol (2) 2,4-Dichlorophenol (3) 2,4,6-Trichlorophenol (4) 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D) (5) Pentachlorophenol の計 9 種で、之が製法は (1)~(4) は石炭酸を鹽素化し (2,4-D の製造を主目的として) 之を分溜して

bp. range $\sim 208^{\circ}\text{C}$ 第 1 溜分 bp. range $208\sim 215^{\circ}\text{C}$ 第 2 溜分 bp. range 215°C 以上 第 3 溜分の區分を行い、之を眞谷氏⁽⁸⁾及び高木氏⁽⁹⁾記載の方法に就て検討したが 2 者の方法必ずしも一致を見なかつたので主として眞谷氏所載の方法に依つた。

Pentachlorophenol は MERTZ⁽¹⁰⁾等の 2,4,6-Trichlorophenol に觸媒を加えて鹽素化する方法と Hexachlorobenzol を WEBER⁽¹¹⁾法に依るものとを検討の結果、後者の方法に依つた。

尚以上の Chlorophenol は總て之を曹達鹽として使用する。

II. 澱粉の種類と糊腐敗の難易

甘藷澱粉、コーン・スターチ、浮粉、透明澱粉、小麥粉及び片栗粉の6種の澱粉を製糊して腐敗の難易を調査した。即ち各種澱粉に何等添加剤を用いず夫々8%の糊をつくり、之を30°Cの恒温器中に10日間放置し、3日毎に其の外観、糊のpH値、沃度反應及び糖の定量を行つた。其の結果は第1表に示す。

第 1 表

澱粉の種類	糊のpH値		沃度反應		糖 分		外 観	
	製糊時	10日後	製糊時	10日後	製糊時 (%)	10日後 (%)	7 日 後	10 日 後
甘 藷 澱 粉	5.6	5.2	青	赤紫	—	—	表面乾燥 微の發生なし	小麥粉を除き他は殆ど乾燥状態にして、微は透明澱粉を除き減衰状態に在り
コーン・スターチ	6.2	6.2	//	赤紫	—	—	表面乾燥 微發生なし一部液化	
浮 粉	5.6	4.6	//	紫赤	—	15.3	微發生糊は固體	
透 明 澱 粉	5.6	3.8	青	無色	—	8.7	同 上	
小 麥 粉	5.8	5.0	//	褐色	146	39.0	全體液化微最盛	
片 栗 粉	6.0	5.6	//	赤紫	—	—	微發生なし 一部液化	

備考、浮粉とは小麥澱粉の工業用のもの、透明澱粉は粗製コーンスターチ、片栗粉とは馬鈴薯澱粉を示す。

小麥粉は微の發生最も多く、糊は液化して糖量増加し、pH値低下す。透明澱粉及び浮粉は之に次いで腐敗し易く、pH値の低下多く糖量増加す。コーン・スターチ、片栗粉及び甘藷澱粉は何れも腐敗し難く、糊は一部液化するのみでpH値の低下少く糖量の増加なし。

III. 糊の腐敗に対する軟化剤の影響

小麥粉及甘藷澱粉の2種を選び澱粉の10%量の軟化剤を加え軟化剤の糊の腐敗に対する影響を調査した。

第 2 表

供試澱粉	軟化剤	糊のpH値		沃度反應		糖量 10日後 (%)	外 観	
		製糊時	10日後	製糊時	10日後		7 日 後	10 日 後
甘 藷 澱 粉	鹽化亞鉛	5.6	5.2	青	青	—	微發生なく表面乾燥す	微なく大部分乾燥
	鹽化石灰	5.4	5.4	//	紫	25.2	白色の微若干發生す	全體乾燥 微衰微
	ロート油	6.2	5.8	//	赤紫	—	微の發生なく表面乾燥す	全體乾燥微發生せず
	グリセリン	6.8	5.4	//	無色	7.2	微發生なきも全部液化	同 上
小 麥 粉	鹽化亞鉛	5.4	5.4	//	青	14.2	微なし 一部液遊離	全體乾燥 微なし
	鹽化石灰	5.2	5.6	//	赤紫	29.3	液 化	同 上
	ロート油	6.0	5.8	//	無色	55.5	同 上	同 上
	グリセリン	5.6	4.8	//	赤紫	52.4	同 上	稍 軟 し

(1) 甘藷澱粉の場合 鹽化亞鉛は微の發生なく、沃度反應の變化及び糖の増加なし。鹽化石灰は微發生し、pH値に變化はないが糖量は増加した。ロート油は微の發生はないが沃度反應は變色し、グリセリンは微發生なきも液化激しく沃度反應變色し、糖量の増加を示した。

(2) 小麥粉の場合 鹽化亞鉛は變化少く、他の3者は何れも糖量増加し、沃度反應變色し、糊液化す。

IV. 防微剤の防腐作用

a) 甘藷澱粉の場合 糊の配合は澱粉4g、水50cc、軟化剤(ロート油)0.4g(澱粉の10%)、防微剤0.02g(澱粉に對し0.5%、但しフォルマリンは0.1cc)とし前記同様30°Cの恒温器中に放置して實驗した。其の結果は第3表に示す。

第 3 表

防 黴 剤 の 種 類	糊の pH 價		沃度反應		糖量 10日後 (%)	外 観	
	製糊時	10日後	製糊時	10日後		7 日 後	10 日 後
1) <i>o</i> -Chlorophenol	6.6	6.4	青	紫	—	各試験區共 表面乾燥し 黴の發生な し。但し (9) のみ稍 液化せり。	表面乾燥 糊に變化なし
2) 2,4-Dichlorophenol	5.2	5.4	//	紫	—		同 上
3) 2,4-D	6.2	6.0	//	赤紫	—		若干液, 分離し 黴發生 腐敗臭あり
4) 2,4,6-Trichlorophenol	6.2	6.2	//	紫	—		表面乾燥 糊に變化なし
5) Pentachlorophenol	7.8	8.8	//	紫	—		表面乾燥, 液を遊離し 腐 敗臭あり
6) β -Naphthol	5.2	5.2	//	赤	—		表面乾燥 糊に變化なし, 結晶析出
7) Phenol	5.4	6.0	//	紫	—		表面乾燥 糊に變化なきも 若干の液分離す
8) Formalin	5.8	5.8	//	紫	—		表面乾燥 糊に變化なし
9) Salicylic acid	4.4	4.6	//	紫	—		表面乾燥, 液若干分離す

o-Chlorophenol, 2,4-Dichlorophenol, 2,4,6-Trichlorophenol, β -Naphthol 及び Formalin は殆ど變化なく, Phenol 及び Salicylic acid はやや液を遊離し, Pentachlorophenol は液の遊離と共に pH 價の變化多く, 2,4-D は僅かに黴を發生し腐敗臭を示した。

b) 小麦粉の場合 小麦粉は甘藷澱粉に比し腐敗し易いので, 1.35% の防黴剤を使用したのに黴發生は防止し得たが液化したので, 糊の濃度を高め 20% とし, 之に軟化剤及び防黴剤夫々 10% (澱粉に對し)を加えて 15 日間 30°C に放置, 試験した。其の結果は第 4 表に示す。

第 4 表

防 黴 剤 の 種 類	糊の pH 價		沃度反應		糖 量 10日後	外 観	
	製糊時	15日後	製糊時	15日後		10 日 後	15 日 後
1) Control	5.8	4.2	青	無色	38.8	腐敗臭 液化	腐敗臭 液化
2) <i>o</i> -Chlorophenol	5.6	6.8	//	紫	15.8	異常なし	糊に變化なきも上部着色
3) 2,4-Dichlorophenol	5.2	7.0	//	紫	17.2	同 上	同 上
4) 2,4-D	6.0	6.0	//	赤紫	26.4	糊に異常なきも僅かに黴發生	糊に變化なきも僅かに黴發生
5) 2,4,6-Trichlorophenol	5.6	6.8	//	赤紫	19.3	異常なし	殆ど變化なし
6) Pentachlorophenol	6.4	5.2	//	無色	28.0	腐敗臭 稍液化	腐 敗
7) β -Naphthol	5.6	5.4	//	紫	30.8	異常なし	殆ど變化なし
8) Phenol	5.4	5.6	//	赤紫	21.4	同上, 上部着色	腐敗臭なきも液化
9) Formalin	5.6	5.2	//	赤紫	27.3	異常なし	殆ど變化を認めず
10) Salicylic acid	4.8	4.8	//	赤紫	29.9	液 化	腐敗臭なきも液化

o-Chlorophenol 及 2,4-Dichlorophenol は糖量の増加少く, 糊に殆ど變化なきも稍着色し, 2,4,6-Trichlorophenol は糖量の増加少く, 外観も殆ど變化ない。2,4-D は糖量の増加やゝ多く, 僅かに黴發生し, β -Naphthol 及 Formalin は外観上殆ど變化ないが糖量の増加やゝ多くは, Phenol は糖量の増加は著しくないが液化し, Salicylic acid は糖量の増加多く, 且つ完全に液化し, Pentachlorophenol は糖の増加が多く腐敗した。

總 括

(1) 使用6種の糊材料中最も腐敗し易いのは小麦粉で、透明澱粉及び浮粉が之に次いで腐敗し易く、コーンスターチ、片栗粉及び甘藷澱粉は何れも腐敗し難い。

(2) 4種の軟化剤中、鹽化亜鉛はやゝ腐敗を防止し、ロート油は腐敗をやゝ促進する傾向を示し、鹽化石灰グリセリンの順に此の傾向が大である。

(3) 9種類の防黴剤の防腐効果は

a) 甘藷澱粉の場合——0.5%使用に於て、2,4-D は効果なく、Pentachlorophenol 及 Salicylic acid は効少く、其の他は何れも有効である。

b) 小麦粉の場合——10%使用に於て Pentachlorophenol は全く腐敗し、Salicylic acid は全く液化し、*o*-Chlorophenol, 2,4-Dichlorophenol 及び Phenol はやゝ着色し、2,4-D は黴の発生を見た。2,4,6-Trichlorophenol は最も異常少く、 β -Naphthol 及び Formalin は外觀上は異常がないが成分に若干の變化を示した。

c) 以上の結果より見て、chlorophenates 5種類中、2,4,6-Trichlorophenol が最も有効で、*o*-Chlorophenol 及び 2,4-Dichlorophenol は之に次ぐ。Pentachlorophenol 及 2,4-D は其の効果が少い。従来使用の4種類の内に於ては、 β -Naphthol 及 Formalin が効多く、Phenol 及 Salicylic acid は効やゝ少い。

附記 本研究は主として大阪大學産業科學研究所に於て之を施行した。終始御懇篤なる御指導と御援助を賜りたる同大學教授二國二郎博士、研究員高岡研一氏、藥品合成に關し有力なる御助言を賜りたる京都大學教授井上吉之博士並に本研究の發表の自由を與えられたる東洋クロス株式會社専務取締役船橋政次氏及び本研究遂行に多大の御支援を與えられたる同社常務取締役松本勲氏の各位に深く感謝す。

- (1) WELLMANN, R. H. : *Chem. Industry*, 63, 224 (1948).
- (2) CARSWELL, T. S. and NASON, H. K. : *Ind. Eng. Chem.*, 30, 622 (1938).
- (3) 日米科學通信, 838, (1948).
- (4) TURNER, J. N., MUSGRAVE, A. J. and ROSE, C. D. : *C. A.* 42, 5603 (1948).
- (5) JENSEN, H. L. : *C. A.*, 41, 3245 (1947).
- (6) PRENDERGAST, A. G. : *C. A.*, 41, 7617, (1947).
- (7) STIFF, J. L. and BOYLE, J. J. : *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1136 (1947).
- (8) 眞谷五郎, 植田卯太郎 : 三井株式會社高峰研究所年報, 第2號, 149(1947).
- (9) 高木誠司, 田中 稜 : 衛生試驗所彙報, 25, 128 (1924).
- (10) MERTZ, V. u. WEITH, W. : *Ber.*, 5, 458 (1872).
- (11) WEBER, A. u. WOLFF, N. : *Ber.*, 18, 335 (1885).

Summary

Fungicidal action of various chlorophenates used for starch paste in the textile and its finishing industry was studied.

1. Of the six kinds of starch materials used by our company, wheat flour is the most putrescible, and next putrescible, corn starch. Corn starch, potato starch and sweet potato starch are almost incorruptible.

2. Of the four kinds of softing agents, zinc chloride prevents putrefaction in some degree, while red turcky oil shows a little accelerating tendency of putrefaction, calcium chloride and glycerine develops more prominent tendency of such fact in turn

3. Fungicides do not always indicate the same effectiveness, according to the quantity and kinds of starch, but on the general point of view, the five kinds of chlorophenates, 2,4,6-trichlorophenol is the most effective; secondly *o*-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol are also effective. Effectiveness of pentachlorophenol and 2,4-D is found to be very small. Of the four kinds of fungicides used up to this time, β -naphthol and formalin were more effective, while phenol and salicylic acid were less effective.