

尚、前表の諸成分の外に土砂、繊維、細胞等が混入してゐる。甘蔗と甜菜とで非常に異なる點は、前者は還元糖を含むが、後者は之を含まない事であつて、之が清澄温度と關係を有し、前者は石灰の存在で  $55^{\circ}\text{C}$  以上に熱し得ないが、後者は煮沸し得られる。尚甜菜糖汁はラフィノースと稱する三重糖を含む。非糖有機物の主なものは、蛋白質、ペクチン質、色素、油脂、有機酸等であり、又礦物質の主なものは、カリ、ソーダ、苦土、アルミナ、石灰、鐵等である。

(b) 糖汁の清澄 糖汁が蔗糖と水とから成るものならば、蒸發によつて砂糖を全部純粹な結晶として得られるが、糖汁は不純分を含有し、蒸發するに従つて不純分は母液を作り、粘度は上昇し、結晶の析出は困難となり、母液に残る糖分は多くなり、又コロイド状不純分の蛋白質やペクチンは糖結晶の中に入り、糖を不純とし、更に酸性物質は糖の加水分解を起さしめる。依て糖汁は、蒸發に附する前に清澄する必要がある。

清澄法の最も簡単なものは、糖汁を靜置し、固形分を沈降させた後、石灰を加へ、弱アルカリ性として煮沸し、コロイド質を凝固せしめて除去するにある。之をデフェケーション Defecation と稱し、從來、粗糖の製造に應用されてゐる。併し新式工場、殊に耕地白糖の製造では、之よりも更に有効な炭酸飽和法 Carbonatation を用ふる。

本法は、糖汁に過剰の石灰を加へて加温し、次で炭酸ガスを送入し、炭酸石灰を沈澱せしめるにある。炭酸石灰は沈澱に際して色素、ゴム質、蛋白質等のコロイド質凝固物を抱合し、柔軟なコロイド凝固體に硬性を與へ、その沈澱を完全ならしめると共に、濾過を容易ならしめる。

炭酸飽和の操作法には種々ある。一回法では糖汁にその容積の 7~10% のボーメ 20 度石灰乳(糖液重量の 1.5~2.0% CaO)を加へ、温度を上げ、甘

蔗糖汁では  $50\sim 55^{\circ}\text{C}$  とし、甜菜糖汁では煮沸する。甘蔗糖汁には還元糖が含まれ、之が石灰の存在で  $55^{\circ}\text{C}$  以上に熱せられると、分解して褐色の生成物を與へるので、 $55^{\circ}\text{C}$  以上に熱し得ない。加熱を進めると、コロイド質は凝固して來るが、次で炭酸ガスを通すと、一旦  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{CaCO}_3$  Hydrosucro-carbonate of lime が出來て、液は極て粘調となるが、次で粘性は下り、炭酸石灰の沈澱が起り、之がコロイド凝固體を抱合する。そこでアルカリ度が  $\text{CaO}$  60mg/l, 約  $\text{PH}=8$  に至らば、ガス送入を止め、濾過機に送り濾過する。

二回法では、前述の炭酸ガス送入によつて、蔗糖石灰鹽の複鹽が出來、次でそれが分解し、粘性が下つた點で一度濾過する。この際のアルカリ度は  $\text{CaO}$  400~500mg/l,  $\text{PH}=12$  内外であつて、アルカリ性で沈澱する部分が除かれる。次で更に  $\text{CO}_2$  を通し、完全に中和して濾過する。尚三回法もある。

炭酸飽和機には種々あるが、一例は圖 31 の 10 に示す如く、直徑約 3 m, 高さ約 6 m の圓筒鐵槽から成り、a から糖液を、c から石灰乳を、b から炭酸ガスを入れる。ガスは d から噴出する。s は蒸氣管、E は排出口、H は中空胴で、之により液は矢の方向に動く。本式は不連続作業だが連続作業のものもある。

ド・ハーン De Haan 法では、石灰と炭酸ガスとを同時に送入し、 $50^{\circ}\text{C}$  で作業し、バッテレー Battelle 法では、石灰添加を沸騰點で行ひ、還元糖を無色のものに分解する。共に甘蔗糖に應用される。

尚炭酸ガスの代りに、亞硫酸ガスを用ふる方法がある。之をサルフィ、テ-

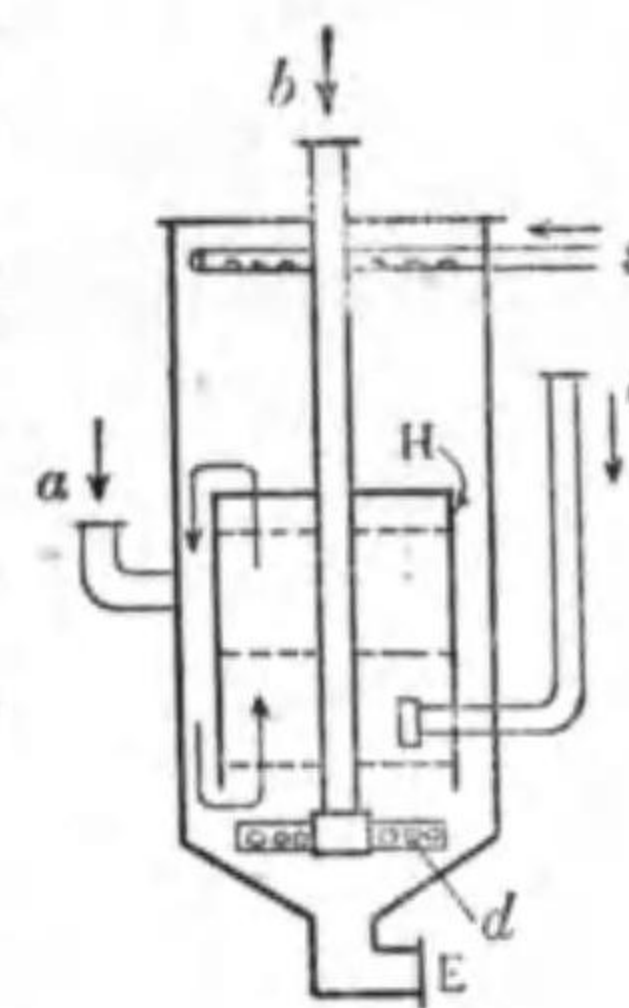


圖 31 の 10  
炭酸飽和槽

シオン法 Sulphitation と稱する。この場合には  $\text{CaSO}_3$  が沈澱するが、濾過し易い。又亜硫酸は色素を還元脱色し、且糖液中のソーダ及びカリ鹽を夫々  $\text{K}_2\text{SO}_3$  及び  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  とする。亜硫酸ソーダ及びカリは炭酸鹽の如く永久アルカリ性を有しないので、糖を分解する事なく安全である。更に磷酸又は磷酸鹽を用ひ、石灰を磷酸石灰として沈澱せしめる方法がある。尙精製劑としてアルミナ、タンニン、バライタ等も試みられてゐる。又レドス Redos  $\text{CaS}_2\text{O}_4$ 、ブランキット Blankit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  等も提案されてゐるが、之等還元劑は、主としてシロップに應用される。更にノーリット Norit エポニット Eponit 等の植物炭を用ふる方法もある。之等活性炭を糖汁に混合し、色素不純分等を吸着せしめた上、濾過し、炭は回収再用する。併し一般には用ひられてゐない。

實際作業では、二回炭酸法を行ひ、第三回目に亜硫酸法又は磷酸法を應用する場合が多い。併し清澄法で不純分の全部を除く事は出来ない。残部の不純分は、次の結晶で、母液に残して除くのである。

(3) 糖汁の蒸發及結晶 清澄した糖汁は、之を蒸發し、砂糖を結晶せし

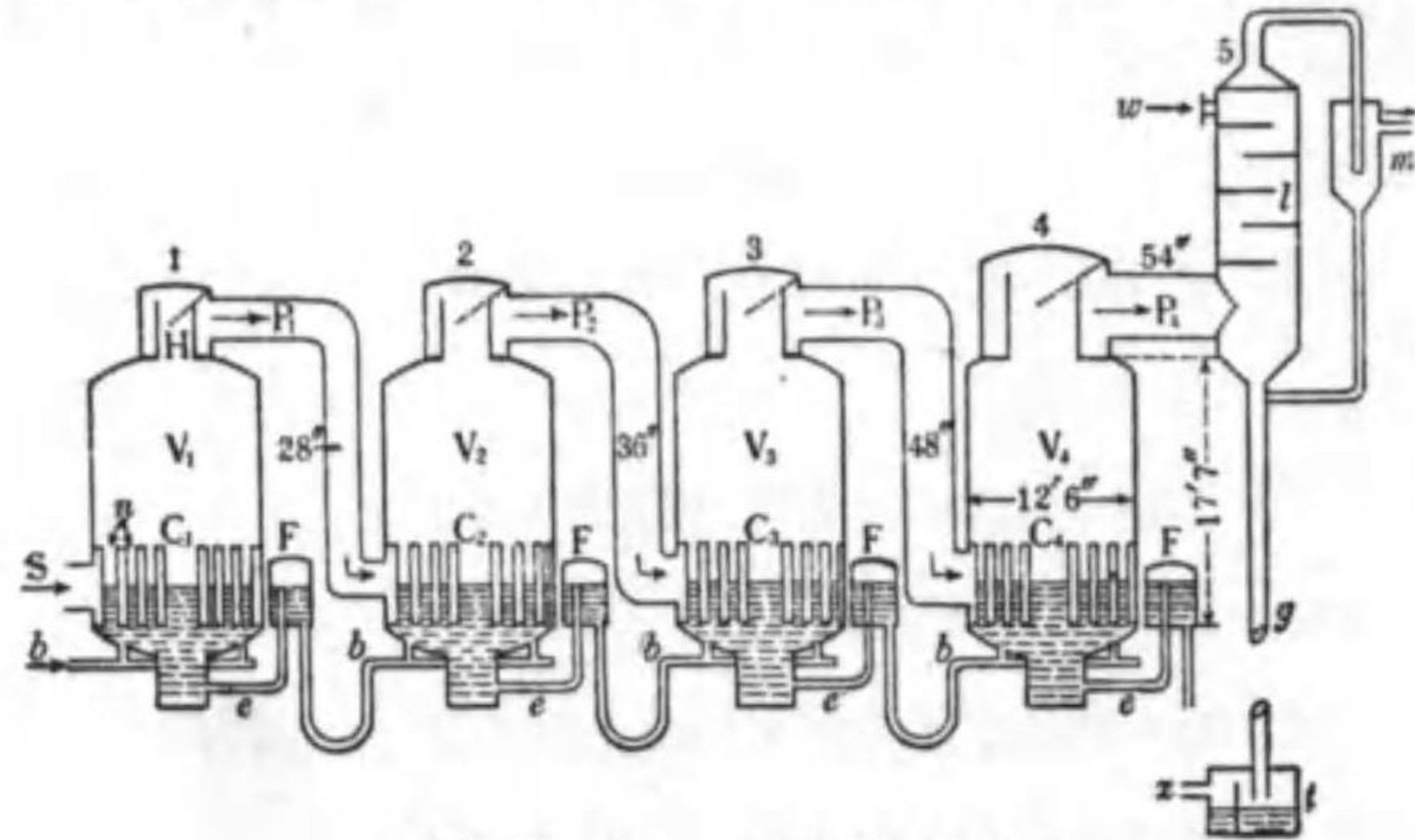


圖 31 の 11 四重効用罐

めるが、蒸發と結晶とは、一般に二工程に分けて行はれる。

蒸發では固形分を約 50% にするが、熱經濟と糖分の分解を防ぐとの爲めに多重真空効用罐を用ふる。圖 31 の 11 は最も普通の四重効用罐である。

効用罐は鋼製で直立圓筒形をなし、その周圍は、保温の爲め石綿と木板とで包んである。糖汁を管 b から第 1 罐の加熱室  $C_1$  に入れ、その半分を満し、次で蒸氣を S から入れる。 $C_1$  には多數の小管が直立し、糖汁は管内に、蒸氣は管外に入る。糖汁は沸騰し、小管を上昇し、中央の大管を降下し、上下に回流する。その際糖汁から發生する蒸氣は、蒸氣室  $V_1$  から液滴捕集器 H を通り、蒸氣管  $P_1$  を經て、第 2 罐の加熱部  $C_2$  に入り、その管内の糖汁を熱する。この糖汁は、第 1 罐の中で、濃縮されたもので、管 e、水準器 I、管 b を經て送り込まれる。



圖 31 の 12 四重効用罐

かくして第 2 罐で發生する蒸氣と濃縮された糖汁とは、第 3 罐へ進み、更に同様にして第 4 罐へ進む。第 4 罐の蒸氣は、凝縮器 l に入り、w から注下される水で凝縮され、長さ 33.8' 以上の管 g を下り、封函 t に落ちる。尙凝縮器は m で空氣ポンプに連絡する。かくして各罐は減壓となるが、各罐の作業狀況の一例は次の如くである。

罐 番 號	1	2	3	4
真空(mm)	+31	-203	-432	-660
沸 點 °C	101.4	92.2	79.4	56.7

沸點が低いので糖の分解は起らない。蒸氣用量は1個の罐の場合に比し、 $1/4$ で足りる。

蒸發罐を出る糖汁は、固形分50~70%で、之をシロップ Syrup と稱する。蒸發濃縮中に生じた沈澱を有するので、次の結晶を行ふ前に之を除去する。沈澱によつても、多少は除かれるが、完全を期するには濾過する。併し液の粘度高く、沈澱が柔軟なので、普通の壓濾機は使用し難く、布袋に入れて、自然滴下で濾過するか、又は加壓葉狀濾過機を用ふる。後者に就ては精製糖で述べる。

シロップは更に蒸發し、糖分を結晶せしめる。結晶罐は前述の多重効用罐

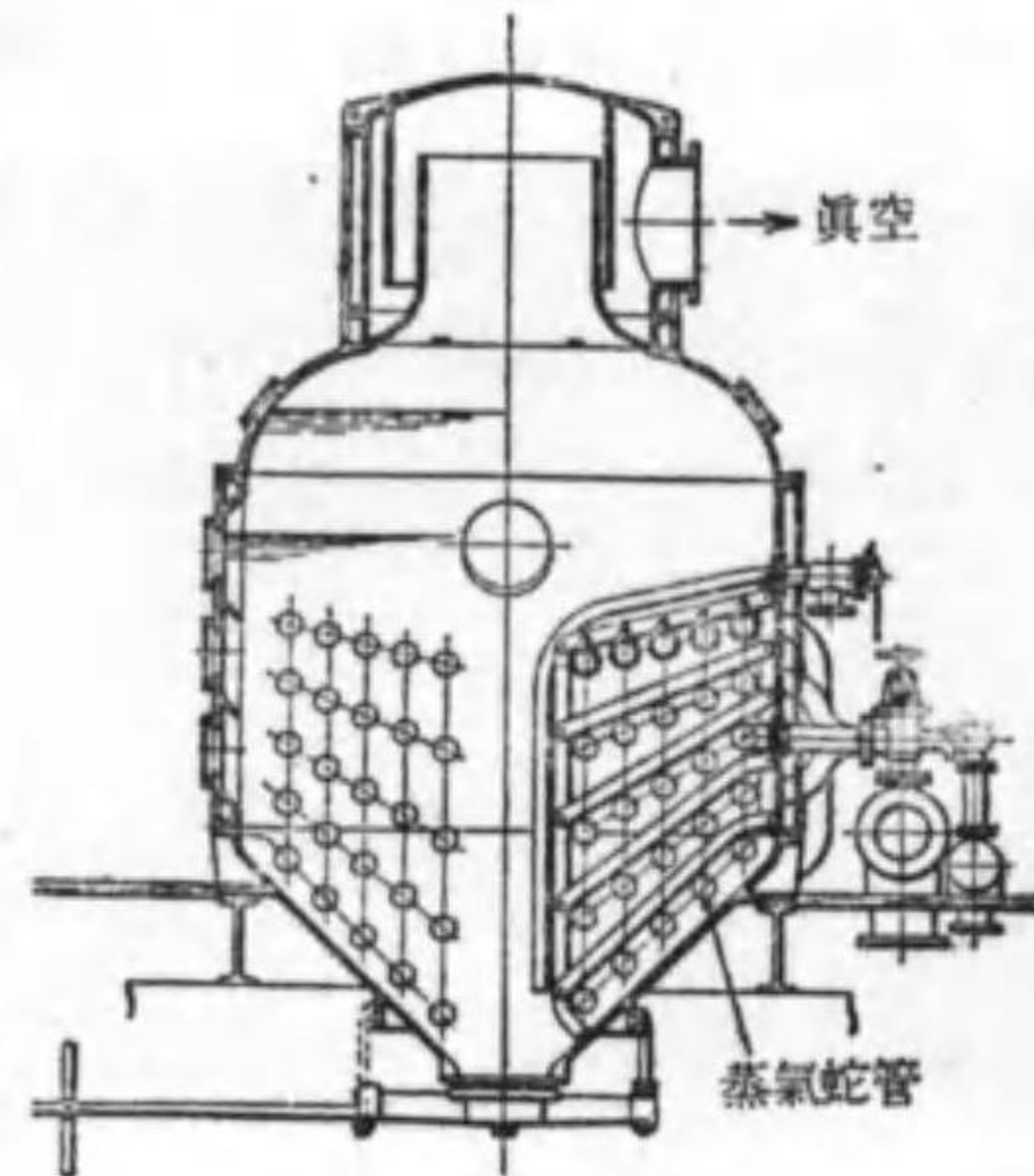


圖 31 の 13 結 晶 罐

の1個を切り離したやうな直立罐であるが、その加熱法には多管式と蛇管式とある。後者は圖31の13に示す如く、數組の加熱蛇管を備へ、蒸氣を通す蛇管の數を増減し、溫度を調節する。

結晶を行ふにはシロップを結晶罐に入れて減壓とし、約60~70°Cで沸騰せしめつゝ濃縮し、過飽和溶液となし、冷温シロップを注加し、溫度を急降せしめ、結晶を生ぜしめる。この際多くは結晶種を加へる。之を起晶と稱し、生成した微結晶を母晶と稱する。次で更にシロップを加へつゝ蒸發を續け、母晶上に砂糖を析出せしめ、母晶の生長を行はしめる。この際溫度の急降、真空の急騰等により、新しい微結晶の生ずる事があるが、之を擬晶と稱する。之が出来ると、結晶を不整にし、分蜜を困難となす故に、そ

の生成を防がねばならぬ。

尙母晶の數は、最後に得る結晶の大きさを決定する。その數が少ない時は、大きい結晶が、又その數が多い時は、小さい結晶が得られる。

(4) 分蜜 結晶の生長完了せば、罐内容物を排出する。砂糖の結晶と之を包含する粘稠な母液とから成り、之を白下糖と稱する。新鮮なシロップからの白下糖は結晶の發育完全で、母液の粘度も比較的低いので、排出と同時に、遠心分蜜機に移し、温い間に分離する。

遠心分蜜機は遠心分離機の一様で直立圓筒形の固定外函の中に、軸を同じくして回轉する直立圓筒籠を有し、その籠壁の内面には、數層の金網が張つてある。之に白下糖を入れ、1分間1,000回轉以上の速度で回轉し、母液を籠の外へ振り切り、外函の底から排出せしめ、結晶を分け取る。遠心分離中結晶に蒸氣を吹き付け、又は飽和糖液を滌ぎ、附着する母液の薄層を除く事もする。尙遠心分蜜機には連続式のものもある。かくして得る砂糖は圓筒形回轉加熱器で乾燥する。

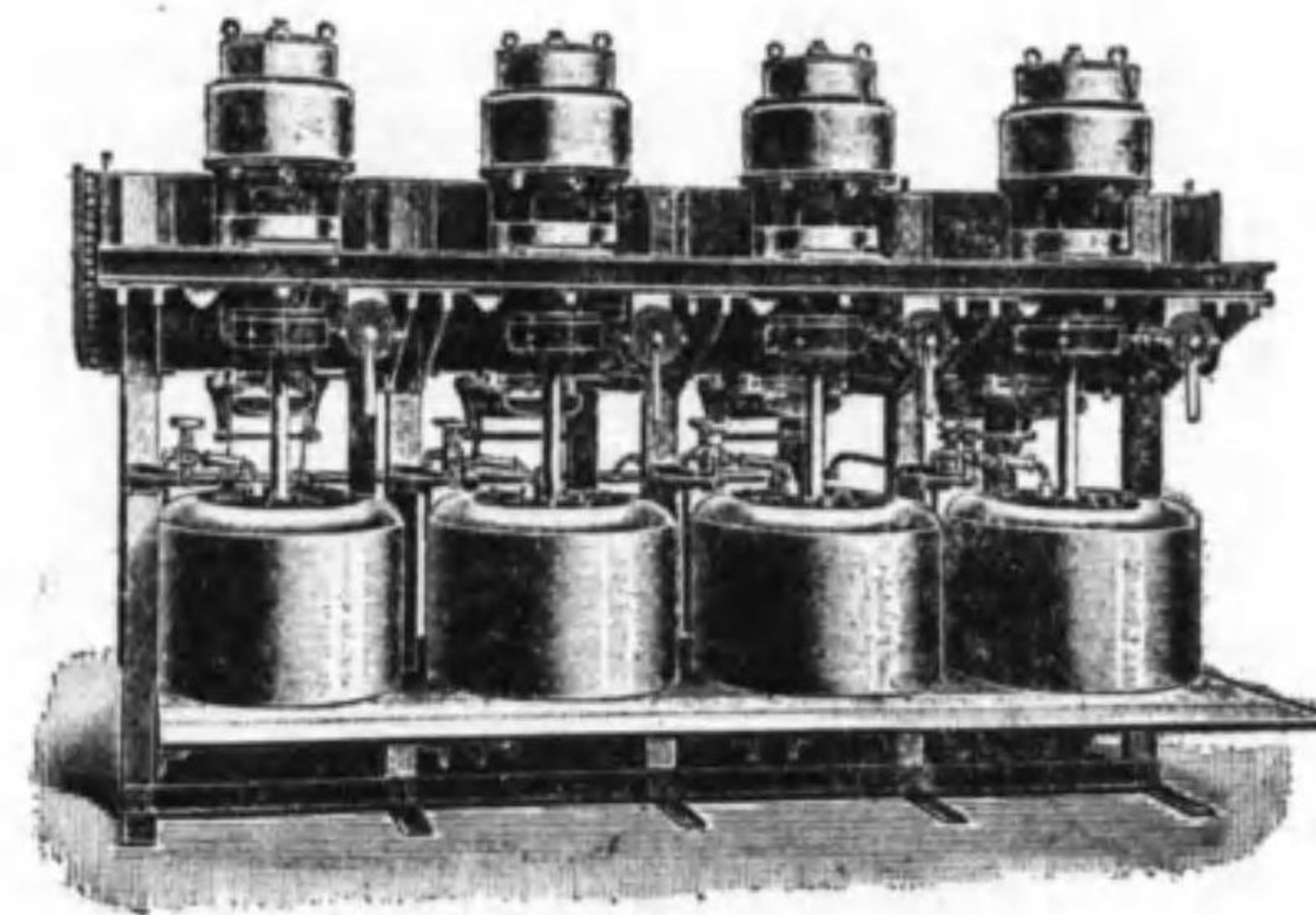
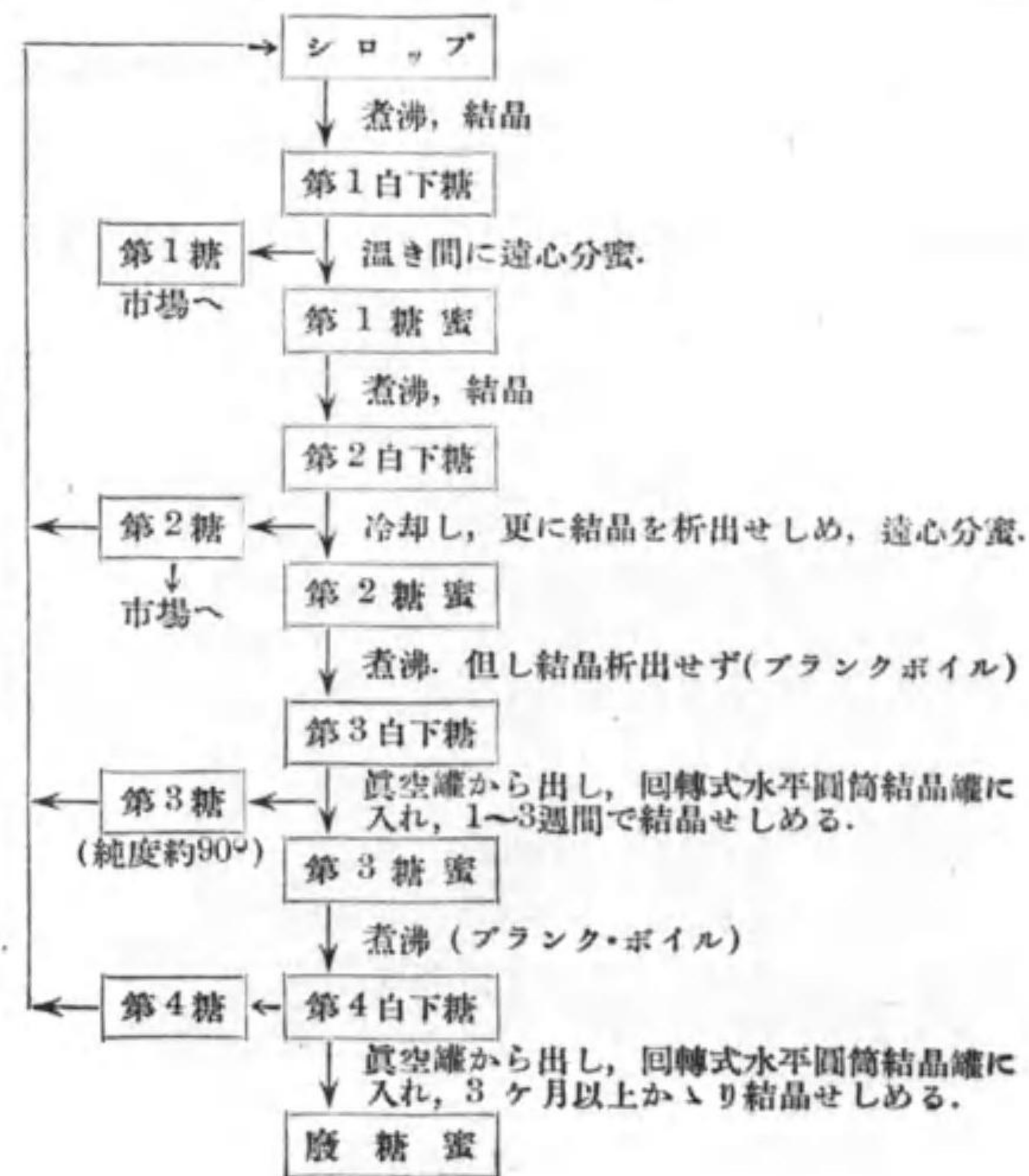


圖 31 の 14 遠 心 分 蜜 機

(5) 糖蜜處理 砂糖結晶を分離した残りの結晶母液は、糖蜜と稱へられ、本来は非蔗糖分とそれを溶解する水とから成るものであるが、その水中には、蔗糖分も亦溶解してゐる。この蔗糖分は、非糖分及び水と結合し、一種の複合體を作り、最早、蒸發しても結晶して來ない。併し前記の第一白下糖から分けた糖蜜中には、結合蔗糖の外に、結晶し得る遊離狀の蔗糖も溶解してゐる。依て第一白下糖から得る第一糖蜜は、更に煮沸して砂糖の結晶を行はしめるが、それには糖蜜を單獨に煮沸する方法と、シロップに加へて煮沸する方法とある。單獨煮沸及びそれから得る第二、第三白下糖は、一般に次掲の系統圖の如く處理される。



廢糖蜜は大體次の成分から成る。

	甘蔗	甜菜
水	20 %	20 %
蔗糖	30 %	45 %
還元糖	20 %	— %
非糖分	30 %	35 %

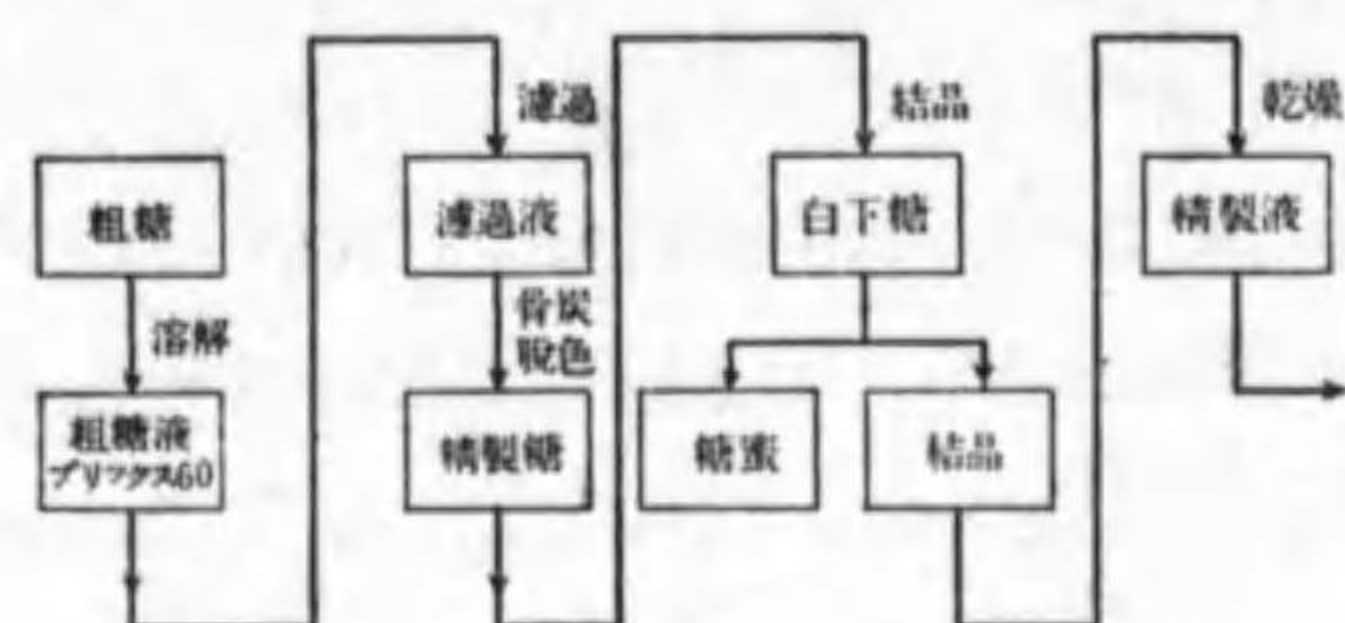
蔗糖は鹽類と複合體を作り、それが更に水和物となつてゐるので、蒸發して水分を除いても結晶して來ない。併しこの糖分を失ふのは惜しいので、種々の回收法がある。併しその中で實行されてゐるのは、ステフェン Steffen 氏の發明に係る石灰法で、糖蜜を水で稀釋し、蔗糖分約 6%とし、之に生石灰又は石灰乳を加へ、 $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO$  を沈澱せしめ、之を10°C で加壓濾過し、清澄に掛ける前の採取糖汁に加へる。併し本法は甜菜糖蜜には應用出來るが、還元糖を含む甘蔗糖蜜には使用し得ない。

尚廢糖蜜は加工食品材料、飼料、肥料とし、又その糖分を醱酵し酒精を製造し、或はカリの原料にする。

#### 第 4 節 精 製 糖

従來、甘蔗又は甜菜原産地で作られる砂糖は、多くは糖度 96° 内外で、茶褐色を呈する粗糖であつて、之を精製し、純白純味な砂糖とする。之を精製糖と稱する。尤も近年では、甘蔗又は甜菜栽培地方で、原料から直接に白糖を製造し、之を耕地白糖と稱するが、併しその純度は、精製糖に及ばぬ點もあり、又經濟的的關係もあつて、精製糖工業は今日に至るも尙依然として行はれてゐる。

精製糖製造の要程は次の如くである。



粗糖は之を溶解槽に入れ、水を加へ、攪拌しつつ蒸氣を吹き込んで溶解し、濃度ブックス60度とする。液は一般に微酸性だが、之に石灰を加へ  $\text{pH} = 7.1 \sim 7.4$  に調整するを可とする。

粗糖液には、次で普通に、糖の約 0.1% に相當する石灰と 0.05% ( $\text{P}_2\text{O}_5$  として) に相當する磷酸とを加へ、 $80^\circ\text{C}$  内外に熱し、不純分を凝固沈澱せしめる。併しかくして生ずる沈澱物は柔軟なので、之を分別するには、布袋に入れ自然滴下で濾過するより外に方法なく、極めて面倒なので、最近には澄清剤を加へて加熱した後、糖の 0.5% 内外に相當する珪藻土を加へ、之によつて沈澱物に剛性を與へ、濾過を容易ならしめる方法が行はれてゐる。

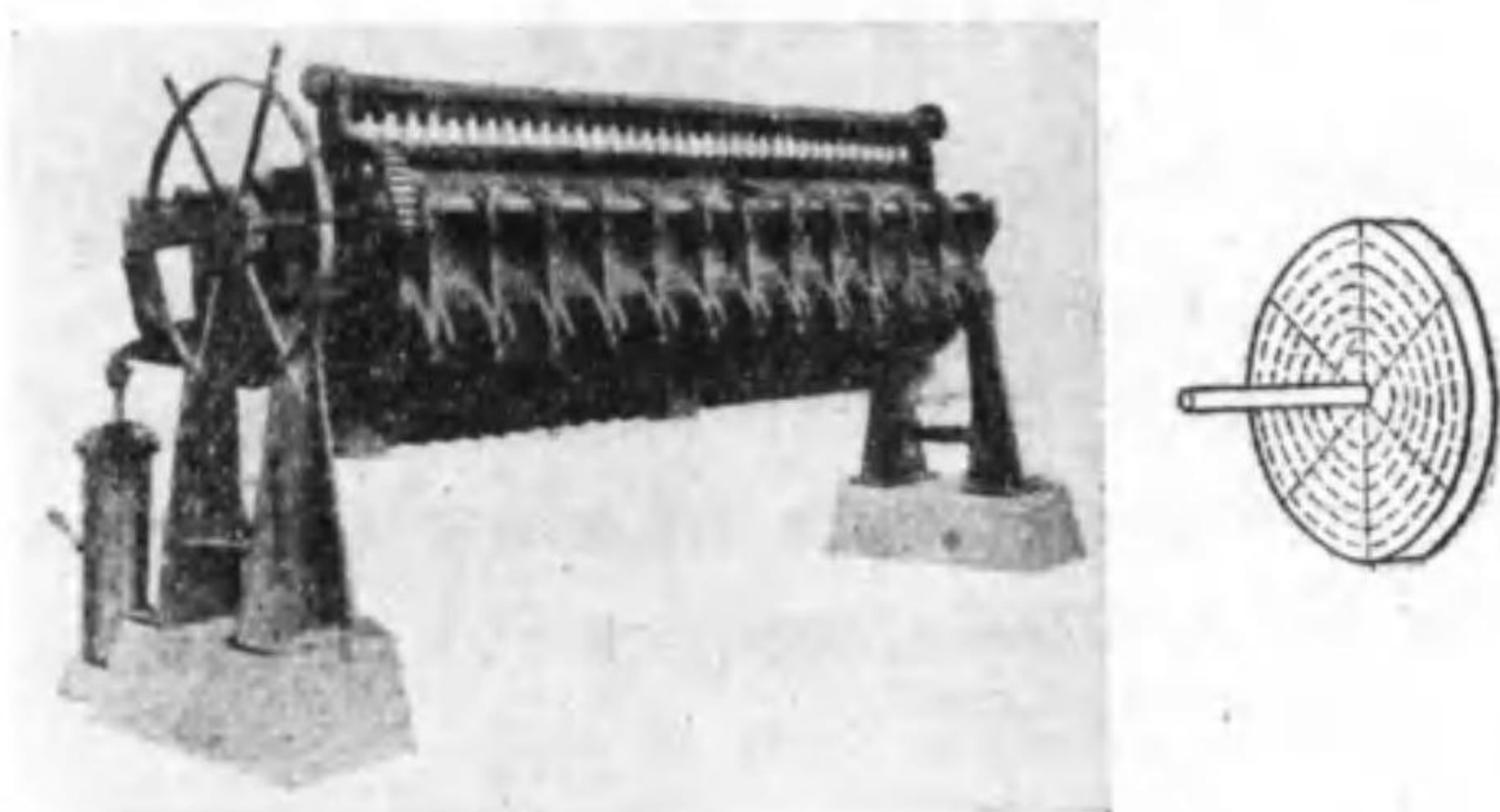


圖 31 の 15 スウィートランド濾過機

濾過には、ケリー Kelly, スウィートランド Sweetland, バレッツ Vallez 等の加壓葉狀濾過器を使用する。

加壓葉狀濾過器は濾枠に金網製の濾布を張つて濾葉とし、その多數を竝べたもので、之を原液中に浸し、液に壓力を加へれば濾液は濾葉中に濾し込まれ、濾滓は濾葉の外側に附着する。濾滓の剝落は極めて容易であつて、勞力と時間との經濟に於て普通の壓濾器に優るものである。

精製した糖液は次で骨炭で脱色する。骨炭は牛骨を燻焼して得る炭で、之を粉碎し、1平方寸の中に20孔を有する篩を通り、32孔の篩で止まる粒子を使用する。その主成分は炭素約10%、磷酸三石灰約74%、炭酸石灰約9% 其他である。骨炭は糖汁中の色素のみでなく、有機及無機鹽類をも吸着するので、脱色と精製とを行ふ譯である。

骨炭濾器は徑 2.4 m, 高さ 6 m 内外の鐵製圓筒から成り、下底に骨炭を支へる有孔假底がある。

骨炭を分配器によつて、骨炭濾器の中に填充し、次で糖汁を上位の貯槽から壓力  $1 \text{ kg/cm}^2$  以下で流し入れ、40~60 時間で通過せしめる。糖汁は溫度  $82^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} 7.0$  以上となす。糖汁は脱色し、大體無色となるが、骨炭は吸着物の蓄積により、漸次吸着力を失ふに至る。依てその時期に至らば、熱湯を通し、残留する糖汁を洗滌し、次で蒸氣を送る。洗滌液は効用罐に送つて濃縮する。骨炭は水分を除いて再生に附する。

再生には、特別の爐を用ひ、 $550 \sim 600^\circ\text{C}$  に熱する。この加熱により、骨炭に吸着されてゐる有機物は燃焼し去るが、やゝともするとその炭化によつて生ずる炭が、骨炭の細孔の中に固着し、脱色力を弱めるので、燃焼した骨炭を爐の下部の冷却装置に送る際に、脱炭レトルトを通し、空氣によつて固着せんとする炭素を燃焼し去る方法もあるが、調節宜しきを得ぬと、骨炭の

燃焼を起す患がある。骨炭法は非糖分の除去が完全に行はれ、再生が容易で、補給も少量で足りるが、設備費に巨額を要し、且つ骨炭の用量は砂糖と略同量なので、従て取扱高多く、且つ洗滌に多量の水を要する。依て近年骨炭の代りに活性炭を使用する方法が研究され、一部に実施されつゝある。

活性炭は植物質を炭化して之を活性化し、吸着力を發揮せしめたものである。糖汁の脱色に用ふるものには、ノーリット Norit, スーチャー Suchar, カーボラフィン Carboraffin, ケルプチャー Kelpchar, ダルコ Darco 等多数にあるが、何れも原料と製造法とを多少異にしたものである。

以上の中でノーリットを用ふる方法では、原料糖を洗滌して純糖率を 99°とした上、水に溶解し、90~98°C でブリックス 55 度とし、脱色槽に送り、蒸氣を送入し、95°C に保ち、之に既に使用したノーリットを水で糊状とし、原糖に對し約 5% 加へ、20 分間攪拌し、壓濾機に送り、活性炭を濾別して糖液を得る。尙ノーリットと共に微量の燐酸を加へると、ゴム質の除去が有効に行はれる。

壓濾機に残る活性炭は、熱湯で洗滌し、再三使用するが、脱色力の減退著しきに至らば、2% 鹽酸水で煮沸し、水洗し、0.25% 炭酸ソーダ水で洗滌する。併し之に依て再生し得ない場合には再焼する。

濾液は 95°C とし、之に原糖の約 5% の新鮮なノーリットを糊状として加へ、攪拌脱色し、次で前同様に濾別し、殆ど無色となつた濾液を結晶罐に送つて煎糖する。炭渣は熱湯及び煮沸稀鹽酸で洗滌し、最初の脱色に用ふる。

之を要するに活性炭法は、操作が簡捷で設備費が少なく、洗滌水も少量で足り、轉化による糖損失も少なく、骨炭法に比して優つてゐるが、併し非糖分の除去が不完全で、再生損失も多く、再溶解糖も多量に出る等、骨炭法に劣る點も少なくない。

尙骨炭と活性炭とでは吸着性が異なる。前者は主として陽イオンを吸着するが、後者は陰イオンを吸着する。又前者はゴム質の如き可逆性コロイドを吸着し難いが、後者は之をよく吸着する。故に兩者を併用したらよからうとの案もある。

脱色濾液は之を煎糖する。結晶罐は粗糖工場で使用するものと同一であるが、糖液が純粹で、結晶の析出が迅速なので、罐内の循環運動を迅速となすを要し、従て多少構造を異にする。糖液は、蒸發濃縮し、過飽和とし、次で加熱蒸氣の調節其他により急冷を行ひ、一時に起晶せしめる。この際、結晶種を添加するもよく、多くはこの法を使用する。結晶の生長、排出、白下糖の分蜜等は前述の如くである。

### 第 5 節 砂糖の種類

砂糖には含蜜糖と分蜜糖とある。前者は黒糖、褐糖の如く、多くは塊状をなし、蔗糖として見れば極めて不純であつて、原始的のものである。現在では、地方的に少量作られるに止まる。

分蜜糖は、今日云ふ處の砂糖であるが、之に大體、粗糖、精製糖、耕地白糖の三種がある。併し何れにも、純粹度及び結晶の大小其他により、多數の種類があり、又商品としての名稱は會社で異なる。

又特種の形體の砂糖に、角砂糖、氷砂糖、粉末砂糖等がある。角砂糖は微細な結晶糖にシロップを加へて壓搾したもの、氷砂糖は飽和糖液に結晶種を入れて極めて徐々に冷却し、結晶を發達させたもの、粉末砂糖は砂糖を粉碎して粉末としたものである。

尙甘蔗、甜菜以外の原料から得た各種の砂糖がある。

蘆粟糖は、蘆粟 *Sorghum Saccharatum* から得る砂糖である。蘆粟は甘

蔗に似た植物で熱帯地方では3ヶ月内外に成熟し、約13~14%の糖分を含むので、この糖分を甘蔗の場合と同様に採集すればよいのであるが、併し糖汁が不純なので、結晶糖が得にくい。又植物の單位耕地に於ける收穫も少ないので、現在では殆ど顧みられてゐない。

楓糖 Maple sugar は糖楓 *Acer saccharum* の樹液から得られる砂糖である。糖楓はカナダ東部、北米東北部に植林され、喬木であつて、建築材料に用ひられるが、初春の頃に、その樹幹の地上2m内外の個所に、穴を穿ち、管を差し込み、その先端にブリキ罐を吊るし、液汁を採集する。主としてシロップとして使用されるが、一種の香味を有し、菓子などに掛けるのに用ひられる。

## 第32章 纖維素及纖維

### 第1節 總 說

纖維素は植物の細胞及纖維を構成する化合物で、植物體の約50%を占め、自然界に最も多量に産出し、工業原料としては、無盡蔵と云つてもよい。而して纖維素としては、紙、人造纖維、セルロイド、フィルム、セロファン、綿火薬、纖維素塗料、葡萄糖及アルコール等の原料に用ひられ、纖維としては、綿、麻、亞麻の如く紡績原料として使用される。

### 第2節 纖維素の性質

(1) 纖維素の物理的性質 纖維素は自然界にあつては、細胞又は纖維狀をなしてゐるが、之を溶解し、その溶液から凝固して得るものは、凝固方法の如何により、板狀、棒狀、塊狀、絲狀等任意の形體をしてゐる。併し凝固して得るものは、天然纖維素とは、多少性質を異にしてゐるので、之を再生纖維素、水和纖維素等と云つてゐる。

天然纖維素の中で最も純粹なのは綿であるが、それを精製した純纖維素の性質を見ると、無色透明で、比重 1.6, 比熱 0.319, 熱傳導度 0.014, 比濕度 60% 溫度 25°C での水分約 6% であつて、二重屈折を呈し、紫外光線で螢光を放ち、150°C で分解し、350°C で發火する。

(2) 纖維素の化學的性質 纖維素の實驗式は  $C_6H_{10}O_5$  であり、分子式は  $(C_6H_{10}O_5)_n$  である。而して  $C_6H_{10}O_5$  の中には 3 OH があつて、之が纖維素の反應性の原因をなしてゐる。

纖維素は水には勿論、各種の有機溶剤にも溶解しない。唯、酸化銅アンモニア溶液の如き特種の溶剤に溶解するが、この場合には化学反応が伴はれると考へられる。然るに纖維素はエステル又はエーテルとすると、各種の有機溶剤に溶解し、キサントゲン酸エステルは特に水に溶解する。

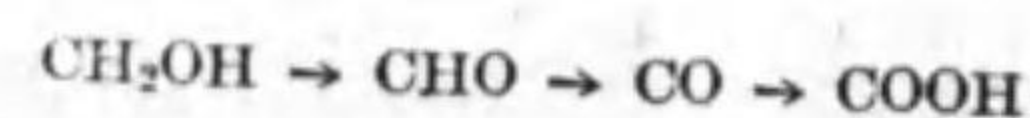
纖維素はアルカリには抵抗する。併し濃苛性アルカリ溶液に常温で浸漬すると、アルカリ纖維素  $C_6H_7O_2 \cdot ONa$  を作り、同時に纖維は膨潤して太く短かくなり、綿に於ては捩轉を消失する。而して纖維素結晶形にも變化が起る。アルカリ纖維素を水洗して得る纖維素は、前記の纖維の變形と纖維素結晶性の變化とをそのまま保有してゐるが、之を水和纖維素と稱する。

纖維素のアルカリ処理は、綿絲、綿布に應用される。之等を緊張して、濃アルカリ溶液に浸すと光澤が強くなる。この操作を發明者マーセル Mercer にちなみ、マーセリゼーションと稱してゐる。

併しアルカリ処理を高温で行ふか、又は空氣の存在で行ふと、纖維素は分解する。後者の場合には酸化を起す。

纖維素は酸に抵抗するが、約 70% 以上の  $H_2SO_4$ 、40~43%  $HCl$  には溶解し、次で又は同時に加水分解する。その生成物は水化纖維素と稱へられるが、加水分解が終局まで進むと葡萄糖となる。稀薄な酸でも、多少の程度に加水分解が起る。加水分解は、纖維素から葡萄糖を作り、それからアルコールを作るのに利用されるが、一般纖維素工業には有害な反應である。

纖維素は酸化剤に抵抗する。従て漂白が出来るのであるが、酸化作用が激しいと、アルコール基は、



の如く酸化し、同時に葡萄糖環は破れ、纖維素分子は切斷され、所謂酸化纖維素が出来るが、更に酸化が進むと、糖酸を経て糖酸を生じ、次で炭酸と水

となる。纖維素の酸化は常に有害である。

纖維素は酸と共にエステルを作り、アルコールと共にエーテルを作るが、之に就ては別章で述べる。

(3) 纖維素のコロイド性 纖維素は後述する如く、葡萄糖多數分子の縮合から成り、その分子は極めて大きく、常にコロイドとして行動する。纖維素及其誘導體の溶液は、高粘度を示し、極めて低い滲透壓を呈し、半透膜を通過せず、脱液剤にて凝固し、その凝固體は、強靱で膨潤性である。纖維素のコロイド性は、纖維素工業の根柢をなすもので、極めて重要である。

(4) 纖維素の分子構造 纖維素は酸で分解すると、



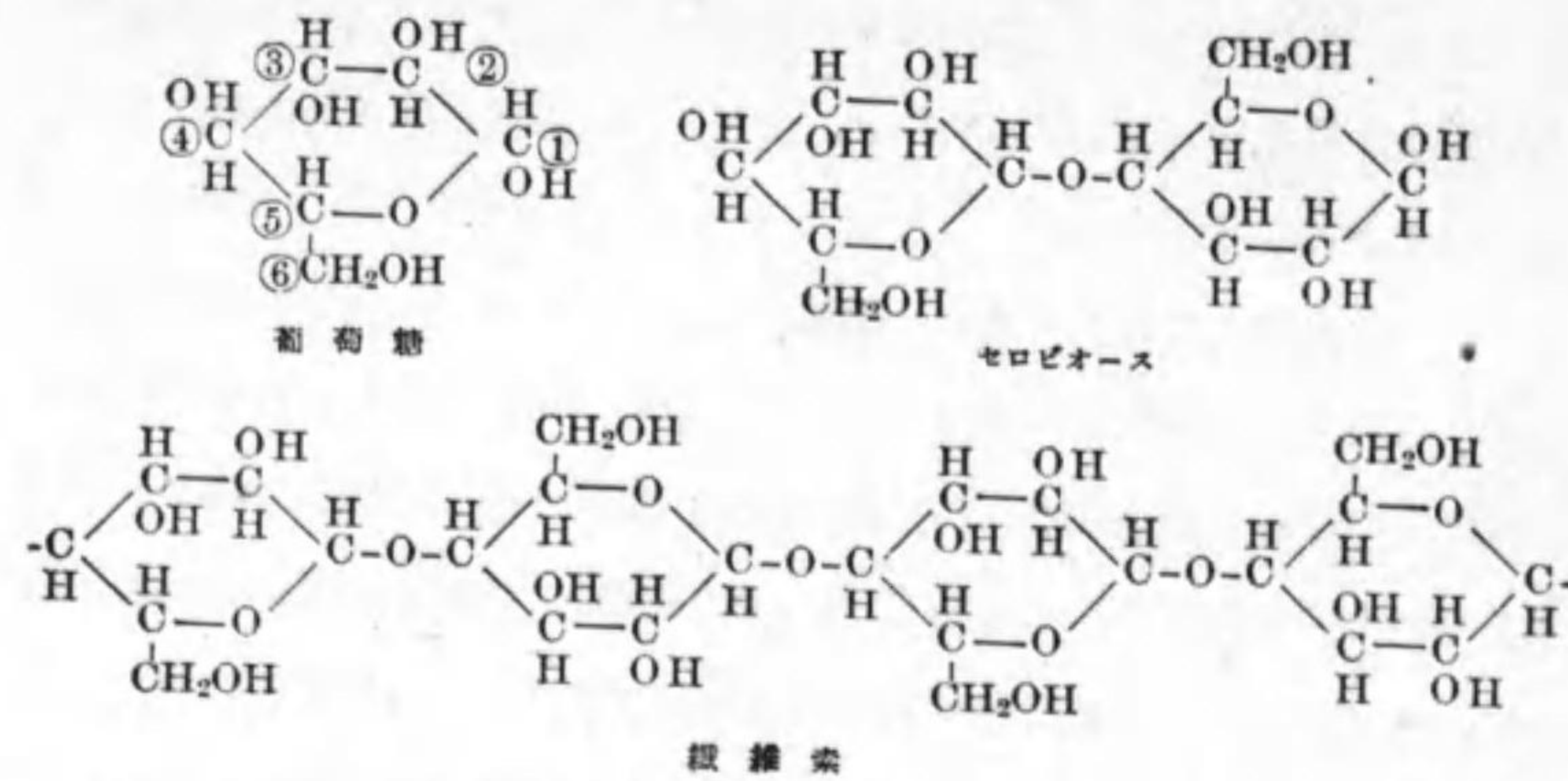
で葡萄糖を生ずるので、逆に、纖維素は葡萄糖 1 分子から水 1 分子が除かれて出来たものと云へる。

併し纖維素は常にコロイドとして行動するので、その分子は  $C_6H_{10}O_5$  より非常に大きいと考へられ、従て葡萄糖の脱水は 1 分子内に起らないで、多數分子の間に起ると見るべきであるが、纖維素の加水分解を一定制限の下で行ふと、セロビオース  $C_{12}H_{22}O_{11}$  及びそれ以上の高級糖類が得られるので、脱水は多數分子の間に起つてゐるものと考へられる。

葡萄糖の脱水縮合方法及び纖維素の分子構造の研究は多數あるが、ハウース Haworth 氏とマルク・マイヤー Mark-Meyer 氏との研究が決定的である。

ハウース氏は先づ纖維素をメチル化して、トリメチル纖維素、即ち  $[C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_n$  とし、次で之を加水分解し、2・3・6 トリメチル葡萄糖を得たが、この結果と、ハウース氏のアミレンオキサイド型又はピラノース型の葡萄糖構造とから、次の構造式を提案した。





之によると纖維素分子は、葡萄糖の多數分子が、①及び④炭素でグリコシード化合物をなす事によつて出来たもので、細長い紐状又は鎖状をなしてゐる。

次にマルク・マイヤー氏は纖維素の主軸に對し、直角の方向からX線を照射し、纖維中を通過して出るX線を乾板上に投射せしめ、そこに生ずる干涉點圖から纖維中に存在する單位結晶胞の晶形、大きさ等を計算し、その結果、纖維素の單位結晶胞は a 軸=8.7Å; b 軸=7.9Å; c 軸=10.3Å, B角=82°で單斜晶形に屬する事を明らかにした。而して更に計算を進め、單位結晶胞中にはセロビオース2分子が、平行して存在する事を確め、それから纖維素の構造式を組立てたが、ハウースの構造式と一致する事を示した。

纖維素分子中の葡萄糖分子數に就ては、正確のところは分らないが、大體100~2000と考へられてゐる。1000とすると、纖維素分子の大きさは、幅約5Å, 長さ約50000Åである。

### 第3節 纖維の微細構造

併、以上説明したやうな纖維素の鎖状分子が如何なる配列方法を取つて、

纖維を構成してゐるかの問題に就ては、從來多數の研究があるが、その結論は必ずしも一致してゐない。併し大體の意見としては次のやうに考へられてゐる。

纖維素の鎖状分子は、その側面に有する水素及水酸基の牽引力によつて、互に側面的に集着し合つてゐる。尤もその牽引力に就ては、靜電力又は極性に原因するとして、種々と議論がある。併しとも角、纖維素分子は、互に側面的に膠着し合つて、凝集體を作つて行くが、その凝集體は、或る大きさ、例へばマルク氏によると、纖維素分子100個内外から成る大きさとなると、一つの單位となる。之をミセルと稱してゐる。マルク氏等は、纖維素を溶解した場合の分散粒子は、分子ではなく、このミセルであると稱してゐる。ミセルは分子よりも幅が廣いが、併し依然として鎖状をなしてゐる。併しスタウチンガー氏はミセルの存在をむしろ否定し、分子分散をするを稱してゐる。

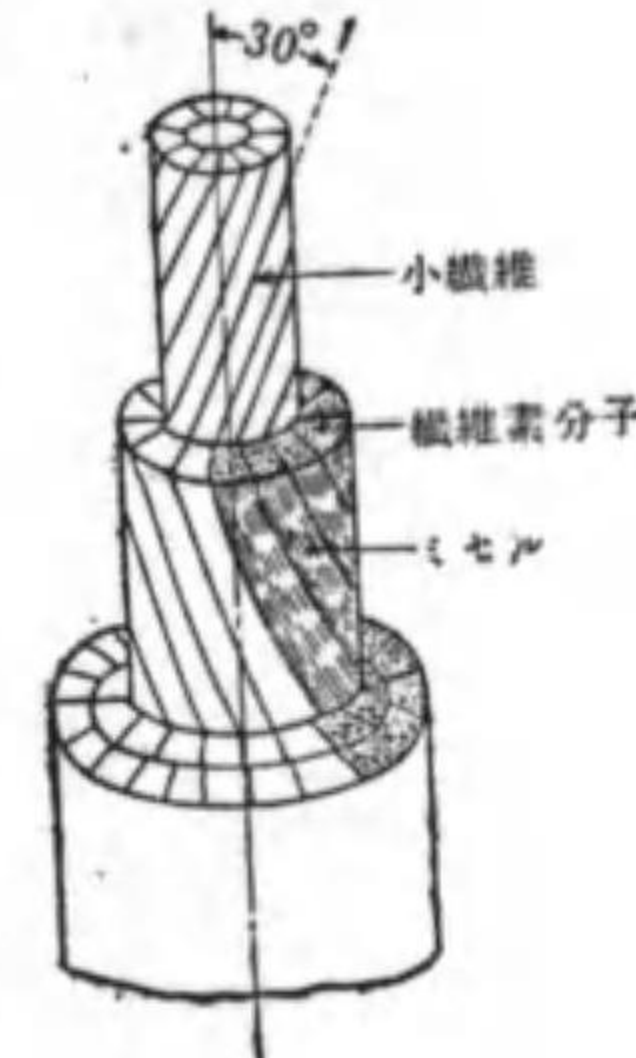


圖 32 の 1  
纖維の微細構造 (棉)

次でミセルは兩端を嵌入し合ふやうにして平行に集束し、小纖維を作り、小纖維は更に集束して、纖維層を作り、纖維層は同心圓的に重なり合つて纖維を作つてゐる。之等の場合に働く集束力は、やはり靜電力であるとされてゐるが、一説には、ミセル間に、ペクチン様の膠質體があつて、之が接着作用を與へてゐるとされてゐる。

### 第4節 植物の纖維組織と纖維の形態

(1) 纖維組織 植物體は、細胞の集合から出来てゐるが、その細胞

は、活力旺盛の間は、球形又は卵形を成し、纖維素質の極めて薄い膜で包まれ、内部に蛋白質の細胞原形質及び核、並に細胞液等を有する。之等の内容物は、植物の榮養、増殖等の機能を司る。斯る細胞の集合組織を分生又は形生組織 Meristem tissue と云ふ。然るに細胞が成熟すると、原形質は枯固し、細胞は生活機能を失ひ、その或物は形體を變化して骨格となり、又或物は榮養分の通路となり、更に或物は食料の貯藏庫となる。斯る細胞組織を永久組織 Permanent tissue と云ふが、之に次のやうな種類がある。



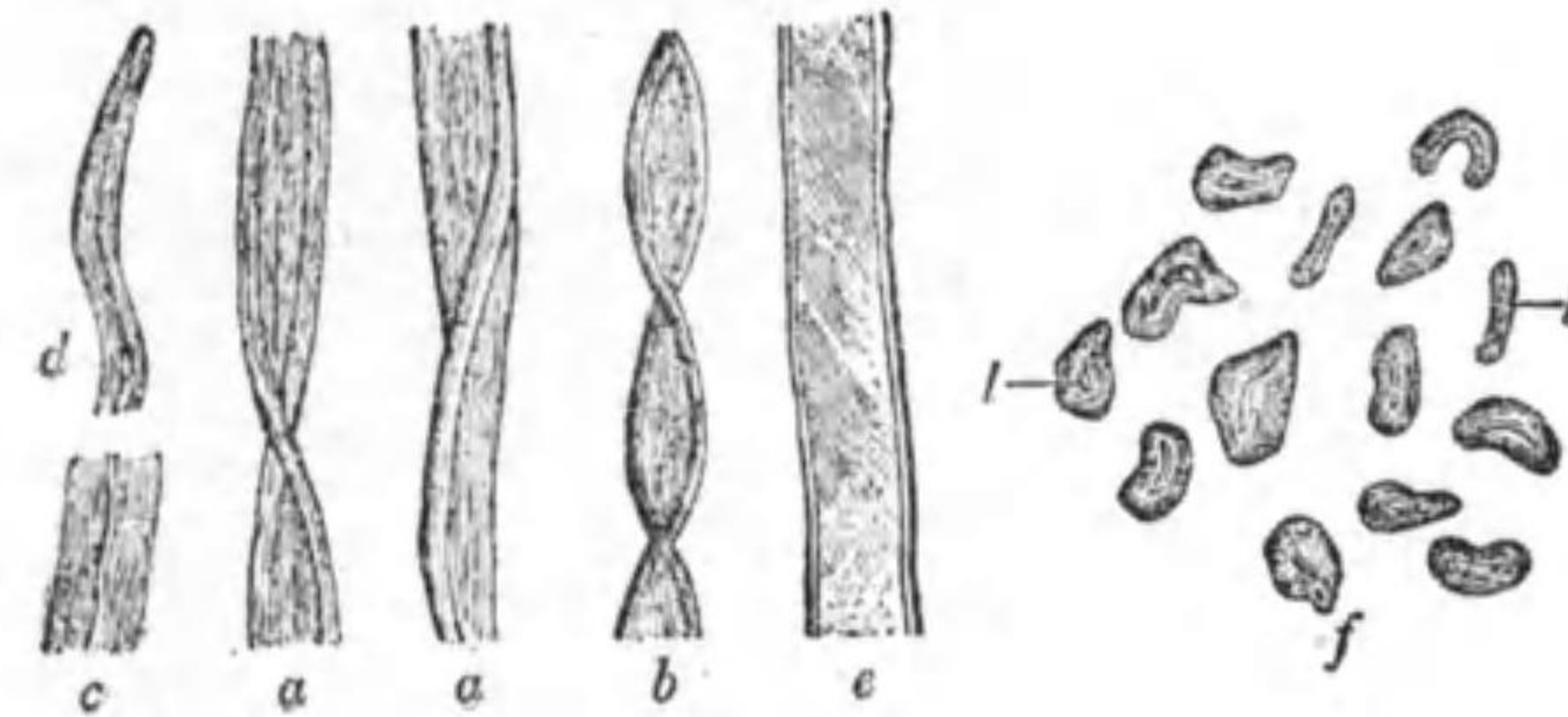
柔軟細胞は植物の生長部に存在し、膜薄く内腔大きく球形をなし、厚膜組織は細胞膜の一部が肥厚硬化したもので、棒状をなしてゐる。兩者は紙原料としては、填充剤として役立つが、人造纖維の原料としては有害である。

纖維組織は細胞が紡錘状となつたものである。細胞の延長が一方向に起つたものを纖維と稱し、その木質部にあるものを木纖維、韌皮部にあるものを韌皮纖維と稱する。前者は短小剛直で、後者は長大強韌である。又細胞の接着部が消失して出來た管状體を導管と稱する。その壁上には螺旋形、網狀、環狀等の模様がある。又導管の一種に假導管(トラケイド)と稱するものがある。紡錘状をなしてゐて普通には之も纖維と稱せられる。以上の中、木纖維は闊葉樹材を作り、假導管は針葉樹材を作り、韌皮纖維は麻、亞麻、三椏、楮、桑等に發達してゐる。之等の分生及永久組織は、植物體中で、表皮系統、基本系統、維管束系統を作つてゐる。

(2) 各種植物の纖維とその構造 パルプ原料の見地から植物を分類すると、次の如くになす事が出来る。

- |         |   |   |
|---------|---|---|
| パルプ原料植物 | } | 1. 綿  |
|         |   | 2. 韌皮—大麻、亞麻、黃麻、三椏、楮、桑等                      |
|         |   | 3. 木材— { 針葉樹—唐檜、樺、梅、松、唐松等<br>闊葉樹—栂、柳、ポプラ、栗等 |
|         |   | 4. 禾本科及草本類—竹、芦、荳、甘蔗、藁等                      |

(a) 綿 綿は單纖維として産出する。圖 32 の 2 の如く、中空で捩轉し、長さ 20~40 mm 直徑 0.015~0.022 mm である。



a, b 内腔道の幅大なるもの  
 c 内腔狭きもの  
 d 纖維先端  
 e 死纖維  
 f 横断面  
 l 内腔道

圖 32 の 2

(b) 韌皮 韌皮の例として圖 32 の 3 に亞麻莖の横断面を示す。

Cu はクチクル質、EP は表皮、CO はコルク質で、之等は皮部を作つてゐる。E. B は韌皮纖維、W は木質部、P は髓、CA は形成層、PH、PE は柔軟細胞である。

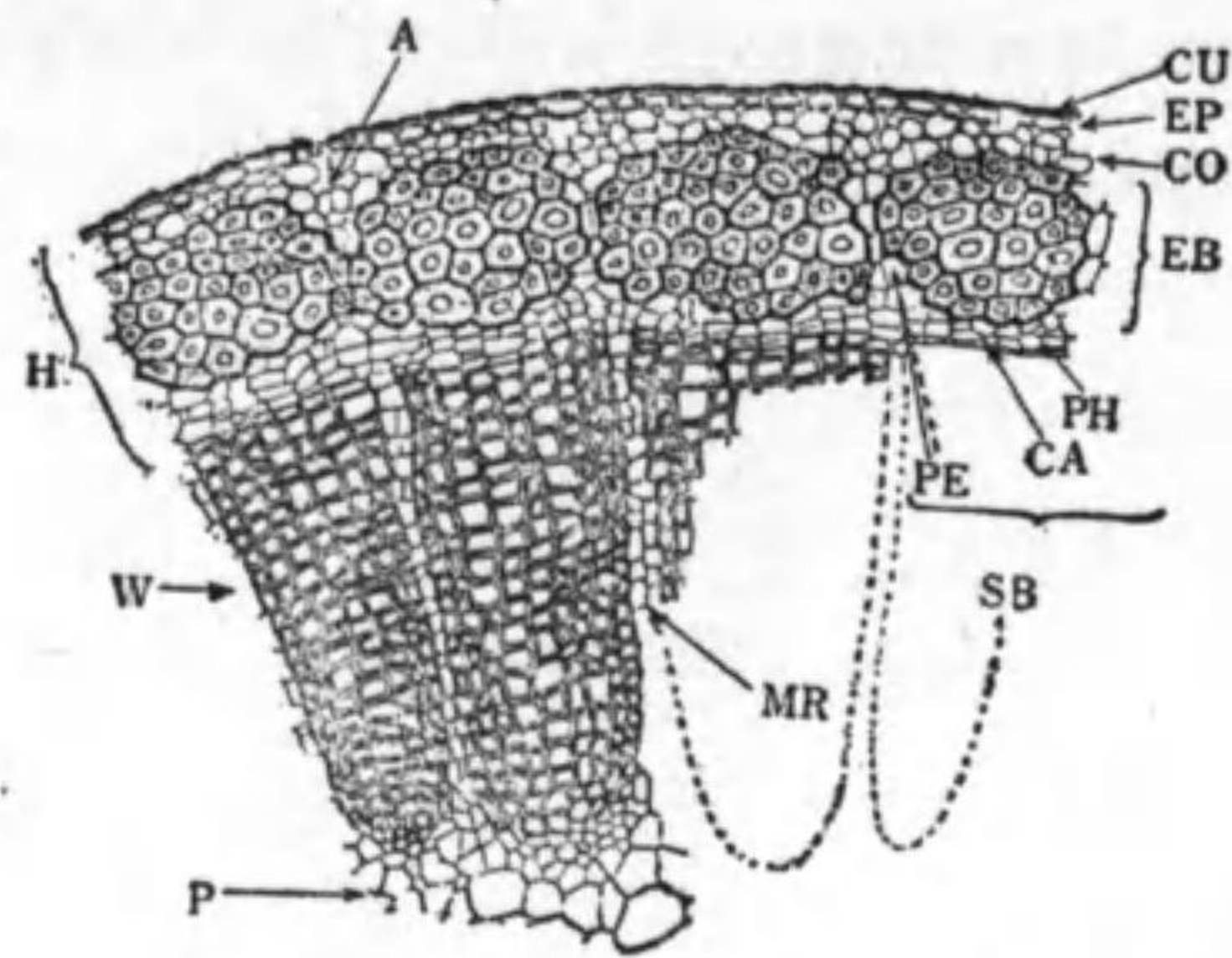


圖 32 の 3 韌皮の構造

韌皮は酸酵法又はアルカリ蒸煮法で分別し、更に繊維に分離されるが、重要な韌皮繊維の形態を示すと圖の如くである。

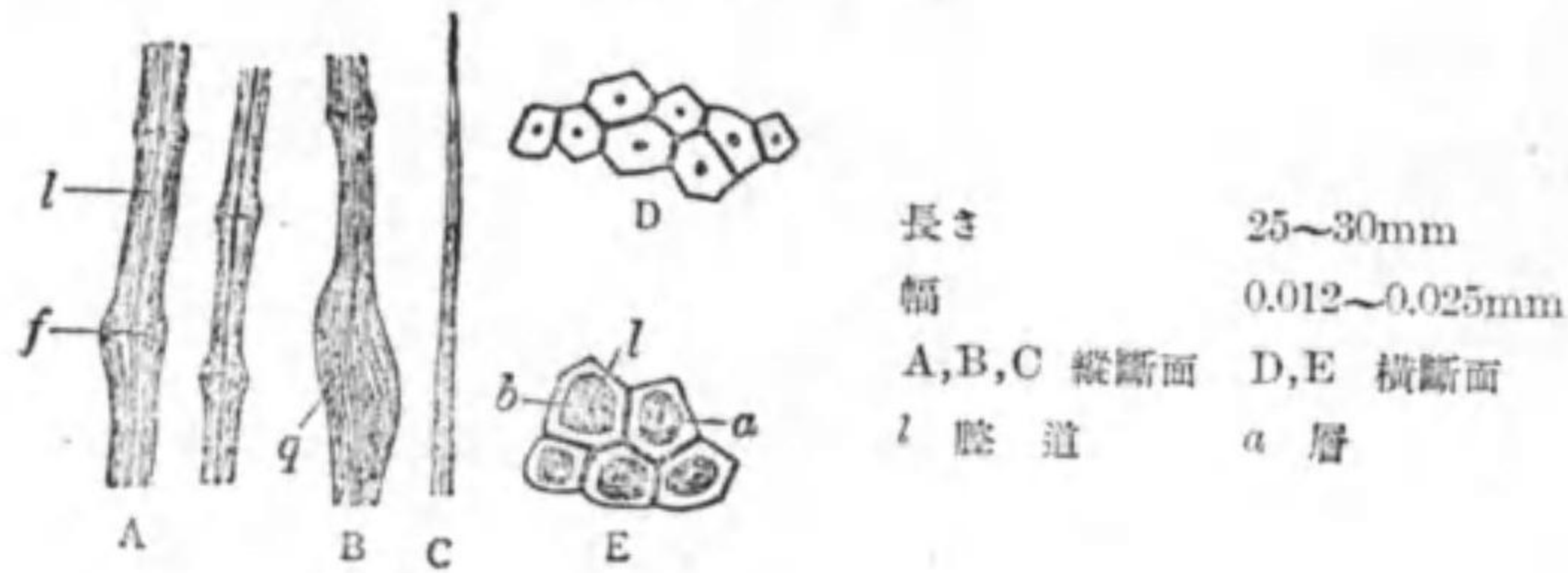


圖 32 の 4 亞麻纖維

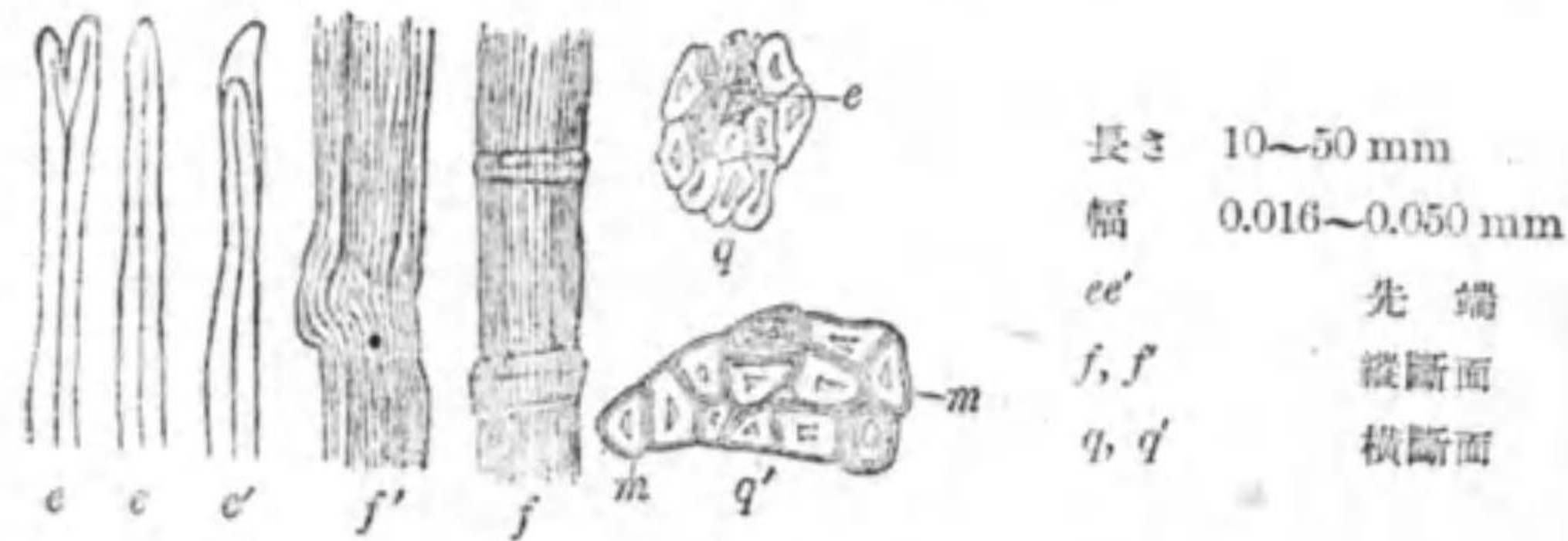


圖 32 の 5 麻纖維

(c) 木材 木材の構造は、圖 32 の 6 に示す如く、皮部、韌皮部、形生部、木質部、髓部から成る。皮部の主要部分はコルク質で、之により水分の

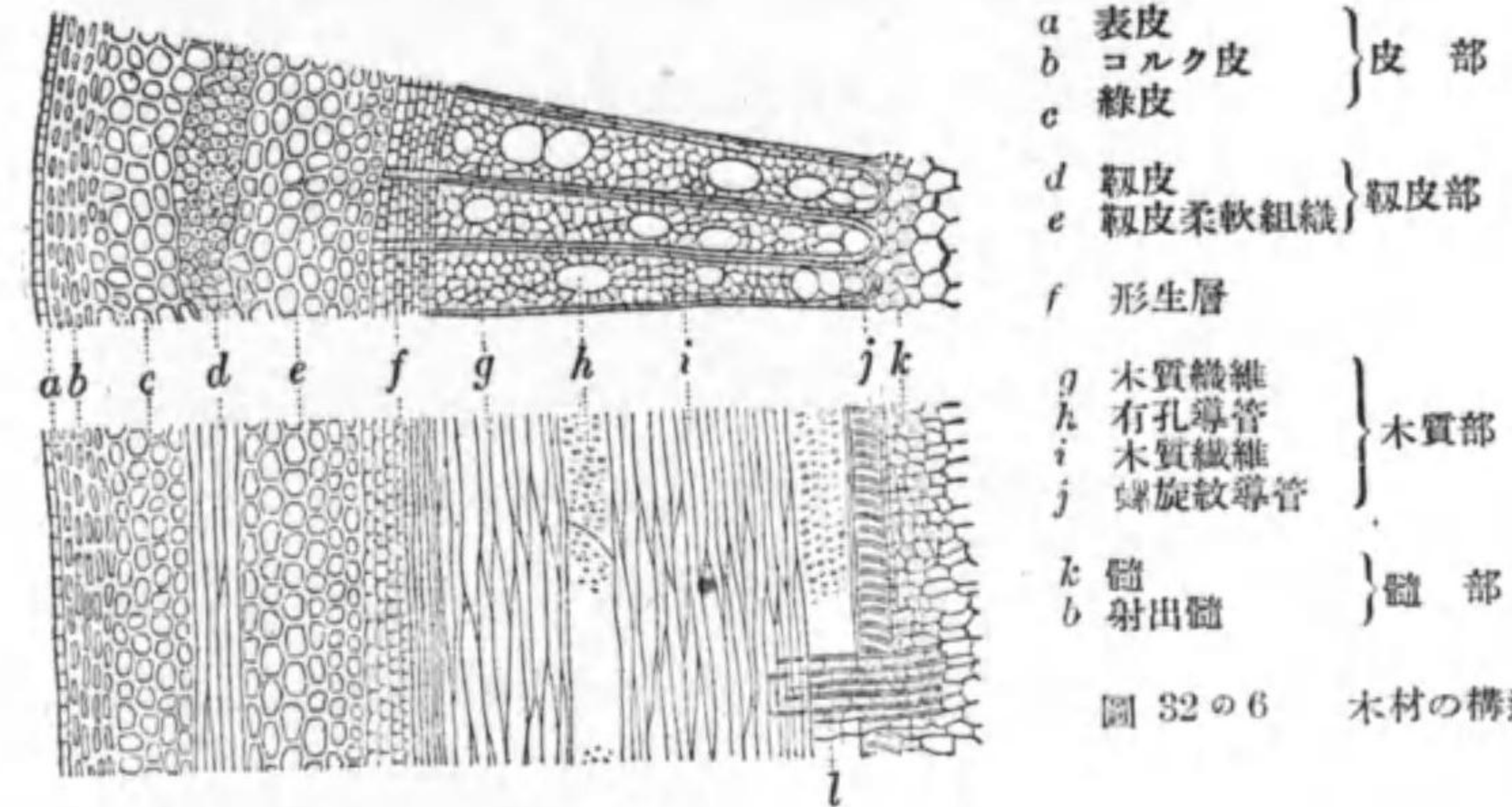


圖 32 の 6 木材の構造

浸入蒸發が調整される。形生層は新細胞を増生し、射出髓は栄養分の通路をなすが、何れも柔軟細胞から成る。韌皮部は強靱な纖維から成るが、木材では發達してゐない。

木質部は、木材の大部分を占め、パルプ原料として重要な部分である。その組織構造は潤葉樹と針葉樹とで著しく異なる。

潤葉樹材。年輪の間から正六面體を切り取つて、樹心からの放射方向の縦断面、年輪に切線方向の縦断面及び水平横断面の組織を見ると、圖 32 の 7 の如く、潤葉樹材は、木纖維の平行集束から成り、その中に處々に導管が通

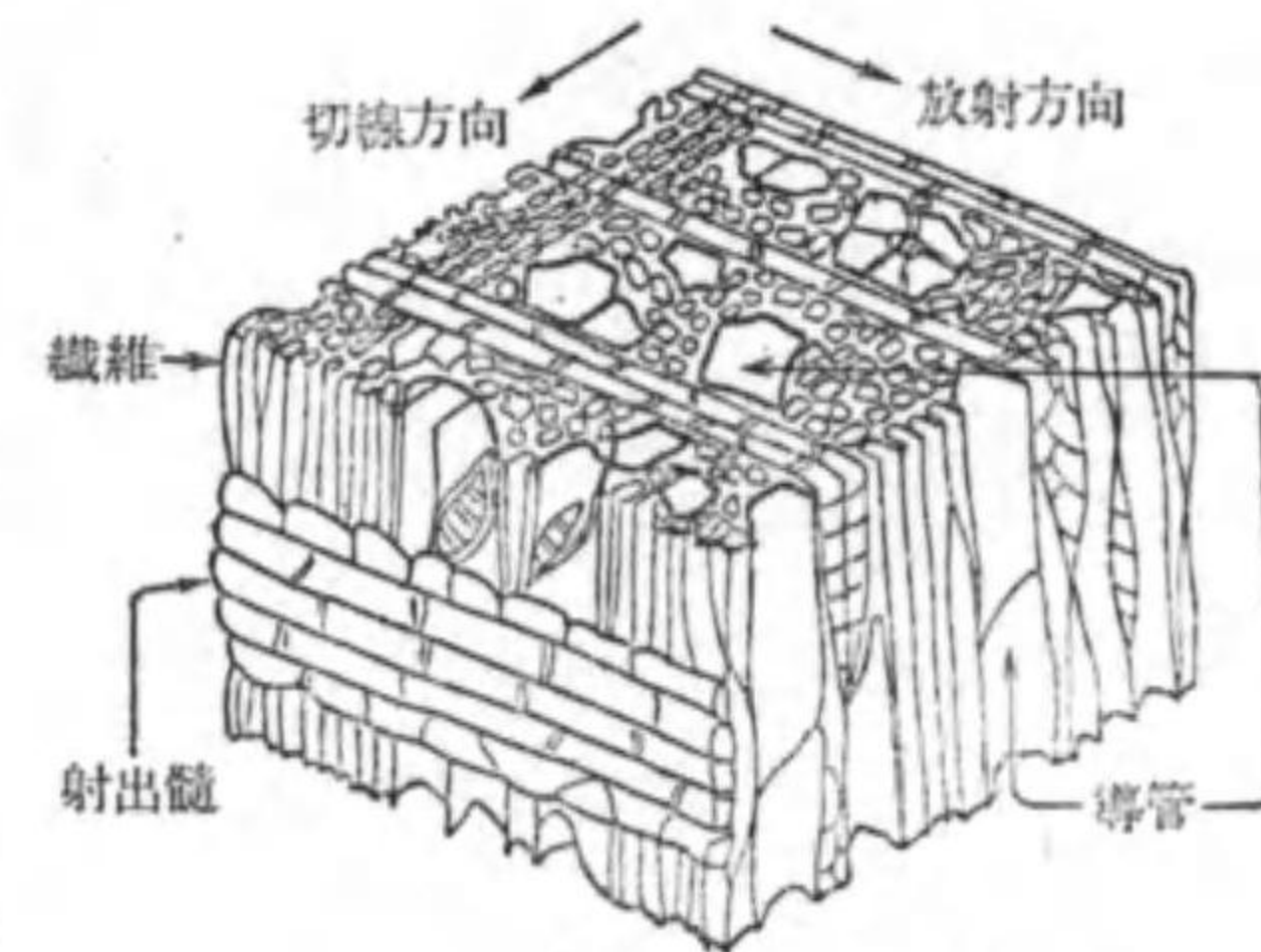
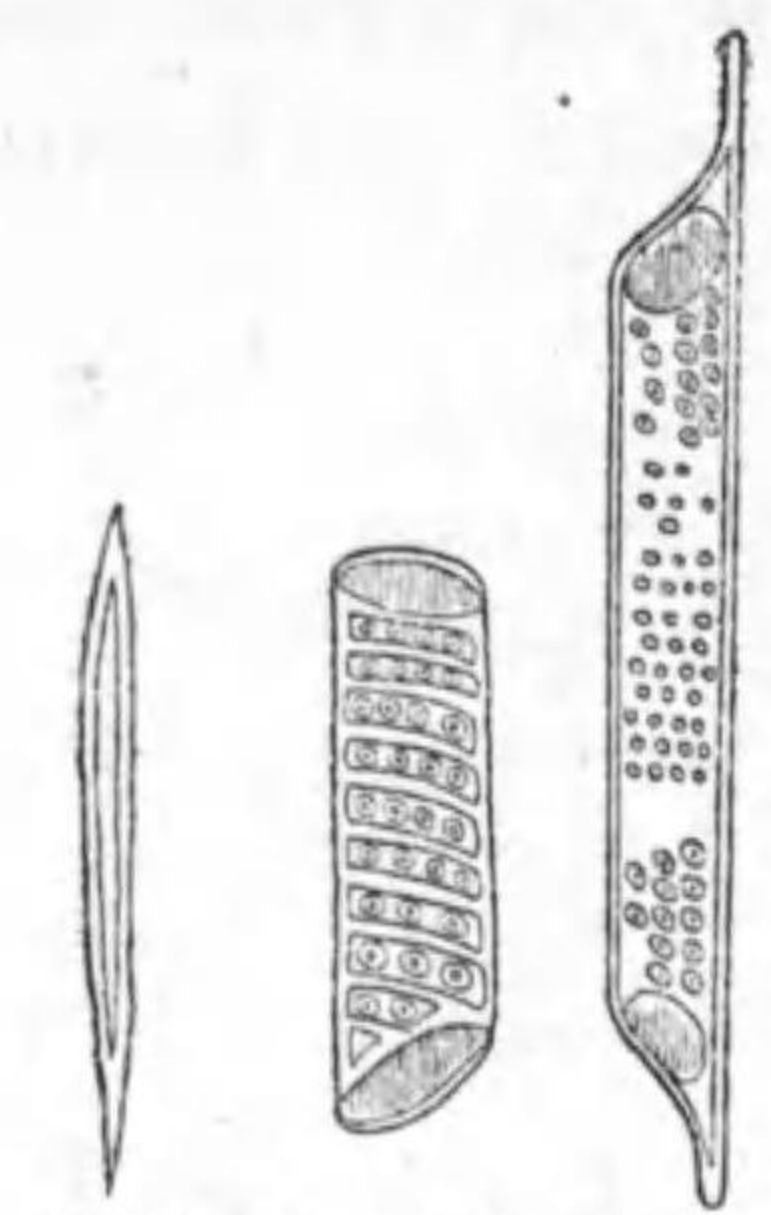


圖 32 の 7 潤葉樹組織



木繊維 シナノキ導管 ブナ導管  
図 32 の 8 針葉樹樹脂管

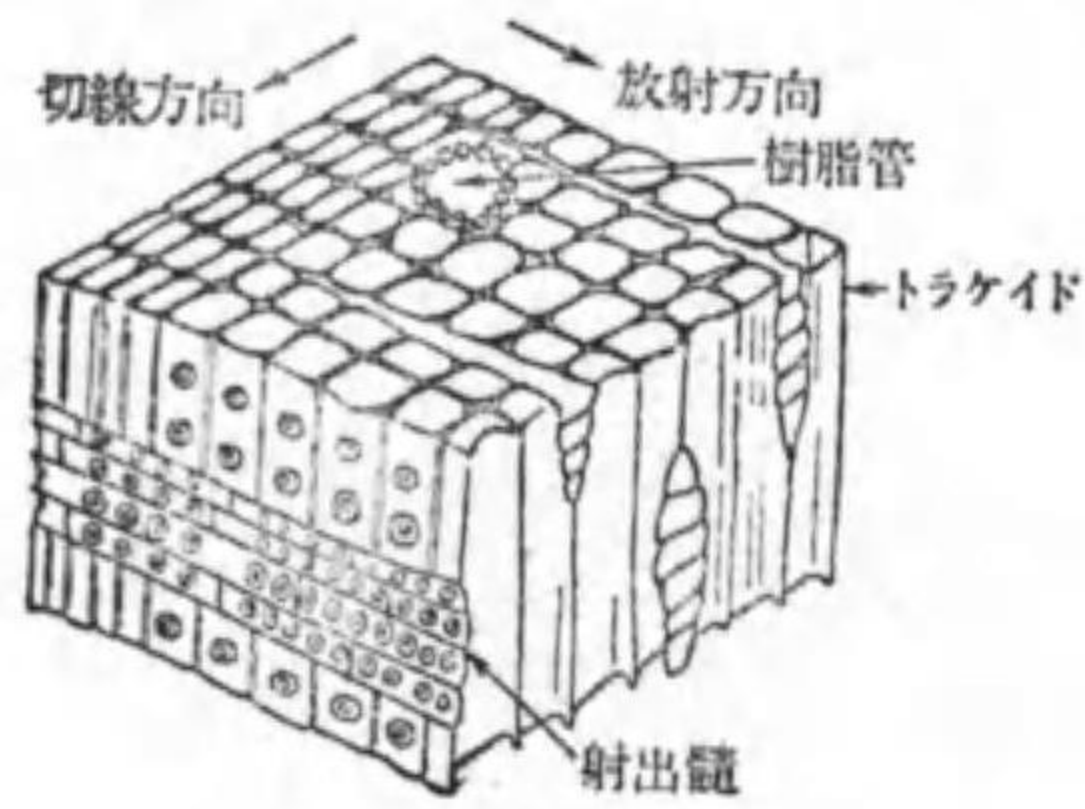


図 32 の 9 針葉樹組織

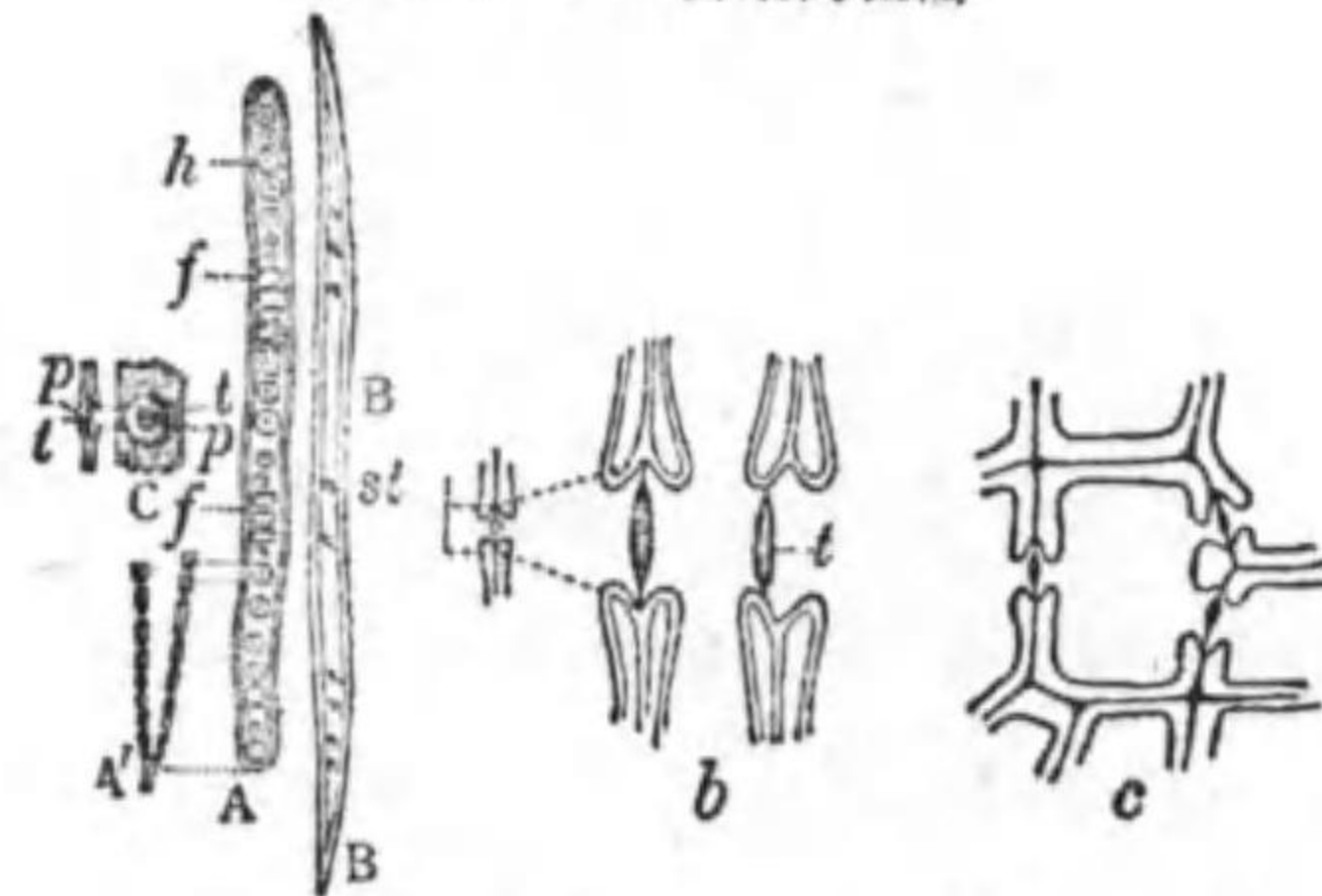


図 32 の 10 トラケイト

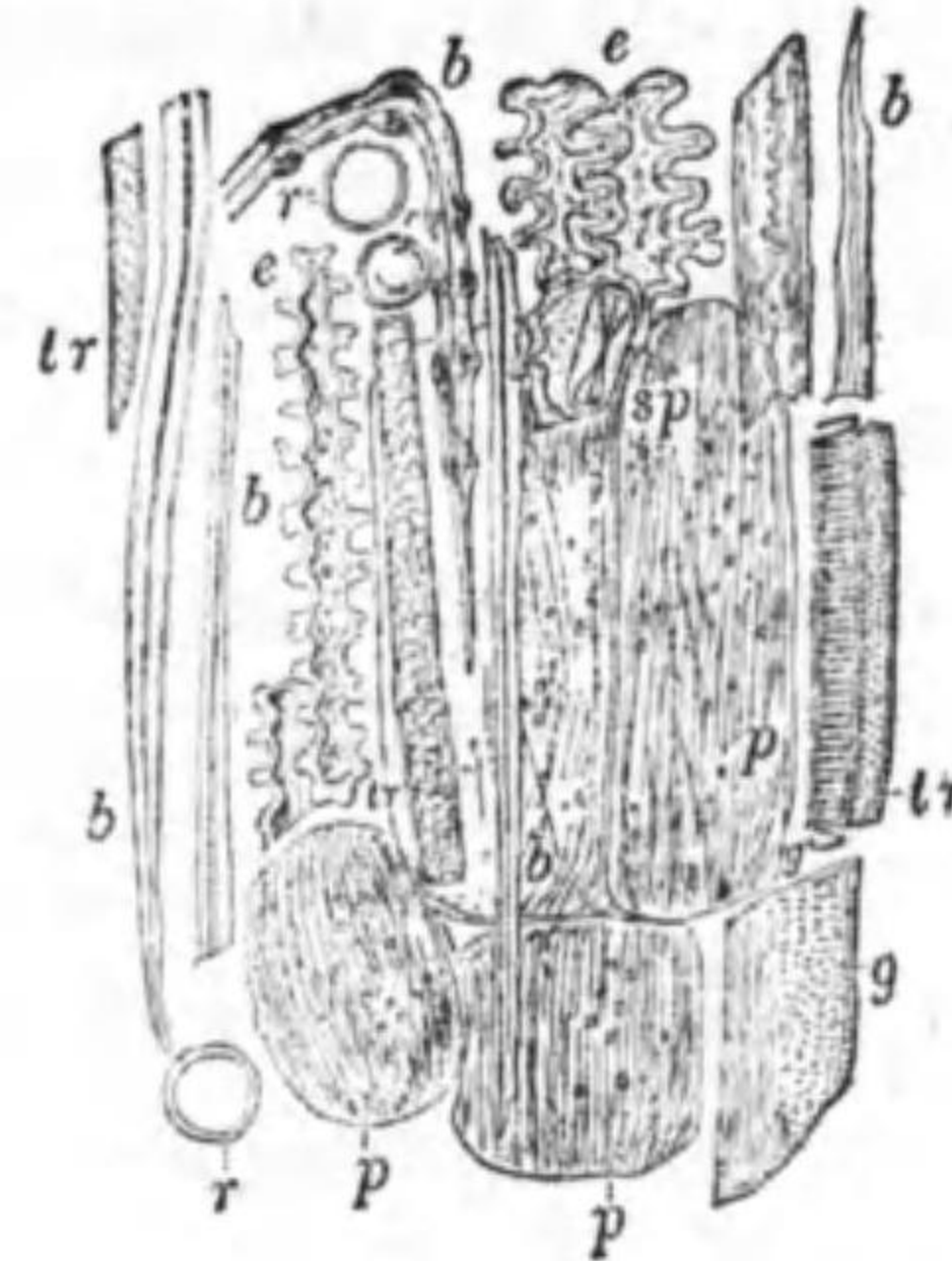
つてゐる。導管の形態構造は、樹種によつて異なる。木繊維は長さ約 1 mm 幅約 0.01 mm である。

針葉樹材。年輪の間から前記と同様に正六角形を切り取つて繊維組織を見ると図 32 の 9 の如く、全部トラケイドから成り、處々に樹脂管が通つてゐる。後者は矩形の細胞となり、管内には樹脂を分泌する。

トラケイドは図 32 の 10 に示す如く、紡錘状をなし、春材のもの(A)は肥大し、秋材のもの(B)は瘦せてゐるが、何れも長さ平均 3.0 mm、幅 0.02~0.05 mm で、横断面は C に見る如く、中空角形をなしてゐる。壁上には斑紋があるが、その實状は b の t に示す如く、

周縁が半透膜から成る圓盤状の一種の瓣を形成し、樹材内外の水壓の差で左右に動き、水又は液の流通を調整する役目をなす。トラケイドは紙及び人造繊維の原料として最も重要なものである。

(d) 莖稈類 竹、芦、甘蔗、稻藁、麥藁等の莖稈は、伏状の柔軟細胞から成り、その中に、處々、上下に貫いて、纖維及び導管から成る維管組織が通つてゐる。纖維は長さ約 1.0 mm で細い。導管には有孔圓筒形、螺旋形等種々ある。又堅剛直状の棒状細胞、鋸状の表皮細胞等もある。



b 纖維狀細胞(長 0.5~2 mm)  
e 表皮細胞(sp 氣孔)  
g 有紋導管破片  
r 環狀導管破片  
g 環狀導管  
tr, tr' 導管  
p 柔軟細胞

図 32 の 11 莖纖維及細胞

第 5 節 植物の化學成分

植物體は、極めて多數の化合物を含んでゐるが、之をパルプ製造の見地から見ると、極めて少數の成分を知つてゐれば足りるのである。

木材其他の原料を細粉とし、エーテル、アルコール、ベンゾール等で浸出すると樹脂、油脂等が抽出されるが、これを樹脂質と稱する。次で残渣を鹽素と煮沸亞硫酸ソーダ溶液とで、交互に數回處理すると、纖維素が残渣として得られる。この纖維素を普通に全纖維素と稱へる。然るに、これを 17.5% NaOH 溶液で處理すると不溶解に止まる部分と溶解する部分とに分れる。前者を α 纖維素と稱する。眞正な纖維素である。後者即ち溶解する部分は

更に酸でアルカリを中和すると沈澱する部分としない部分とに分れる。前者を  $\beta$  繊維素, 後者を  $\gamma$  繊維素と稱する。兩者を合してヘミ繊維素とも稱する。次で木材試料を 72%  $H_2SO_4$  で処理し, 不溶解残渣となる分をリグニンと稱し, 又試料を 13% HCl で蒸溜してフルフラールを得, 之からペントザンの存在が分る。尙マンナン, ガラクタン, ペクチン, 灰分等も含まれるが, 夫々分析出来る。

次に各種植物の莖幹及靱皮の分析結果を示す。但しその数字は概念を與へる爲め, 著者が多數分析の結果から作成したものである。

植物體の化學成分(無水物に對する%)

成 分	綿	靱皮 (亞麻)	針葉樹	闊葉樹	禾本科
纖 維 素	95	80	55	50	50
$\alpha$ 纖維素	90	75	45	40	35
$\beta, \gamma$ "	5	5	10	10	15
リグニン	—	—	30	20	30
ペントザン	2	5	10	25	25
マンナン	—	—	5	—	—
ガラクタン	—	—	0.2	0.2	—
樹 脂 質	1	3	3	3	3
ペクチン	2	10	—	—	—
灰 分	0.1	0.2	0.3	0.3	3.0

上記の各成分に就て簡単に説明する。

(1) 纖維素 纖維素に就ては, 既に別節で記載したので, こゝでは  $\alpha$ ,  $\beta$  及び  $\gamma$  纖維素に就て述べて置く。之等三種の纖維素は, アルカリ溶液に於ける溶解性によつて分類されたものであるが, スタウチンガー Staudinger 氏によると, 葡萄糖の重合分子數, 即ち重合度が 2000~100 のものが  $\alpha$  纖維素, 100~10 のものが  $\beta$  纖維素, 10 以下のものが  $\gamma$  纖維素である。又これもスタウチンガー氏の説であるが,  $\alpha$  纖維素であつても, 重

合度が 300 以上でない, 強い纖維を作り得ない。 $\alpha$  纖維素の重合度は, 天然纖維では 1000~2000 だが, 人造纖維では 300 内外である。 $\beta$  及び  $\gamma$  纖維素は, 紙には一種の填充剤として役立つが, 人造纖維, セルロイド等には有害である。

(2) リグニン リグニンは細胞と細胞, 又は纖維と纖維との間に介在し, その一部は細胞又は纖維の壁中に浸潤し, 接合剤としての作用をなしてゐる。リグニンが浸潤した纖維を木質化纖維と云ふが, 木質化すると, 纖維は堅剛となる。

木材を亞硫酸, 苛性アルカリ, アルコール, フェノール等で高温高壓で処理すると, リグニンは溶解する。又木材を濃無機酸で処理すると, リグニンは不溶解となつて残る。かくして分別したリグニンはコロイド質の高分子でその構造は明でないが, 一説によると  $C_{42}H_{30}O_3(OCH_3)_6(OH)_4$  で示し得られ, その母體はフェノール性芳香族と考へられる。 $-CHO$ ,  $-CO$  の存在は決定されてゐないが,  $-C-C-$  の存在は確實と考へられる。

リグニンは木材の 30% を占めてゐるが, パルプ製造では多くの場合廢棄されてゐる。最近一部ではワセリン, 鞣剤, 可塑物等の製造に利用されてゐるが, リグニンの利用法を發見する事は資源回収の一策として必要である。

(3) ペントザン ペントザンの大部分はキシランであるが, リグニンと共に纖維間に存在し, 纖維壁中に浸潤してゐる。容易に加水分解してキシロースとなる。パルプ製造で大部分除かれるが, 一部は執拗に纖維に残る。紙には無害だが, 人造纖維や硝酸纖維素には有害である。鹽酸と蒸溜するとフルフラールを作る。フルフラールは溶剤や合成樹脂原料に用ひられるが, 需要は多くない。

(4) マンナン 及 ガラクタン マンナンはマンノース, ガラクタンはガ

ラクトースの縮合物であるが、その量は少なく、又加水分解し易く、大して問題とならない。

(5) **ペクチン** ペクチンはガラクトース、ガラクチュロン酸を母體とするが、可溶性又は可溶性になり易く、パルプ製造上大して問題にならない。

(6) **樹脂及び脂肪** 樹脂は植物の同化作用の排泄物であるとか、外傷、病菌に対する抵抗素であるとか云はれてゐるが、何れにしても、材質中の樹脂管中に分泌され蓄積され、主としてアビエチン酸及び類似の酸から成り、テレピン類を含む。油脂は一種の貯藏食料と考へられるが、多くは樹脂と共存し、ステアリン、パルミチン、オレインから成る。樹脂及び油脂はパルプの有害成分である。

(7) **灰分** 灰分は植物によつて異り、木材では 0.2~1.0%、藁等では 8~10% も含まれてゐる。主としてカリと石灰とから成るが、藁には珪酸が多い。

## 第 33 章 パ ル プ

### 第 1 節 總 説

パルプは植物體から分離した纖維で、その纖維素としての純度は、製造法によつて異り、碎木パルプの如きは、その成分が原料の木材と同一であつて、極めて不純であるが、化学パルプは、大部分の非纖維素が除かれてゐて純度が高い。パルプは一般に取扱上の便利の爲めに、厚さ 1 mm 内外の紙葉の形となつてゐる。本來は紙の原料なので、紙料とも云はれてゐるが、併し近年では、紙以外に、レーヨン、ステープル・ファイバー、セロファン其他の纖維素工業の原料にも用ひられるので、必ずしも紙料とは云へない。但し紙の場合には、纖維の形體が主として利用されるのであるが、紙以外の纖維素工業では、専ら纖維素が必要なのである。

パルプは之を紙の原料と解する時は、紙の出現と共に生産され、紙と共に發達して來たと云つてよいが、それが一個の工業として、紙工業とは別個に發達するに至つたのは、木材化学パルプが發明されてからで、約 70 年前の事である。爾來、スカンジネビア其他の森林國では、パルプは重要な産業となり、その輸出によつて、世界的の商品となるに至つた。

本邦のパルプ工業は明治 22 年に王子製紙會社が静岡縣氣田村に工場を設立し、化学パルプの製造を開始した時に初つたと云つてよい。爾來、北海道、樺太を中心として、多數の工場が出來、今日見るが如く盛大を來すに至つたのである。

パルプの生産高は、1937 年に於て、世界約 2000 萬トンで、その殆ど全部

は、唐檜、樅を原料としたものである。之を國別に見ると、アメリカ 440 萬トン、カナダ 350 萬トン、スウェーデン 290 萬トン、ドイツ 200 萬トン、フィンランド 170 萬トン、ノルウェー 170 萬トン、日本 80 萬トンである。アメリカ、ドイツは何れも原木を輸入してゐるが、その他の國々は、何れも原木を自給してゐる。但し上記のバルブは、各種製法のものゝ合計であるが、化学バルブと碎木バルブとは、約 50% 宛と見てよい。

## 第 2 節 バルブ原料

紙の原料としては、古くは麻類、綿等の纖維が用ひられたが、其後、紙の需要が増加し、殊に印刷術の發明以來、急激に増加するに及び、原料の不足を來し、他に新しい原料を求めなければならない必要に迫られた。そこで 1854 年頃フランスでは蘘を、1852 年頃イギリスではニスパルトを、1866 年頃ドイツでは碎木バルブを、又 1854 年にアメリカではソーダ木バルブを使用し初めたが、更に 1866 年には同じくアメリカで亞硫酸木バルブを發明し、又 1880 年頃歐洲で亞硫酸木バルブの製造を開始した。その間、本邦では楮、三椏、雁皮、桑等の靱皮を使用してゐた。

かくして各種の植物纖維が使用されるに至つたが、結局は、産出豊富で價格安く、バルブ化が容易で、その纖維が比較的長く強い針葉樹が最も多く使用され、近年では、バルブと云へば針葉樹から作られたものと了解されるまでになつたのである。

(1) 針葉樹材 針葉樹と云つても、種類が多いが、従來専ら使用されてゐるものは、唐檜と樅とである。各々にも亦種類があるが、重要バルブ産出國で使用してゐるものは次の如くである。

唐 檜 Spruce	{	Picea rubens (Red spruce)	カナダ, アメリカ
		✧ canadensis (White spruce)	✧
		✧ excelsa (Norway spruce)	北歐
		✧ ajanensis (エゾ松)	樺太, 北海道
樅 Fir	{	Abies balsamea (Balsam fir)	カナダ, アメリカ
		✧ grandis (Louland fir)	アメリカ, 太平洋岸
		✧ pectinata (Silver fir)	北歐
		✧ saccharinensis (トマ松)	樺太, 北海道



圖 33 の 1 唐 檜, 樅 林

唐檜、樅は(1)ノルウェー、スウェーデン、フィンランド、北ドイツ等の歐洲北部、(2)カナダ、北部アメリカ等のアメリカ大陸北部、(3)樺太、北海道、滿洲北部、沿海州地方のアジア北部の三大地帯に大森林となつて繁茂してゐる。歐洲北部では、既に約 70 年前からバルブ原料に使用してゐるが、伐採と同時に植林し、殊にスウェーデンの如きは、50 年前から林政を整備し

來つたので、今日に至るも森林の荒廢を見ない。アメリカは不用意の伐採で少からず森林の荒廢を來したが、カナダは尙無盡藏に近い蓄積を有してゐる。アジアでは、樺太、北海道は開發され、現状維持を保つてゐるが、滿洲、沿海州は未だ全くの處女地で、そこの大森林は世界に残された唯一のバルブ資源と云はれてゐる。

唐檜、樺の世界的蓄積は、バルブの世界生産高約 2000 萬トンに對比すれば、尙無盡藏と云つてよい。たとへ無盡藏でなくとも、植林を行つて行けば永續せしめる事が出来る。併し他方に、紙及人造纖維の生産は急激に増加して行くので、無盡藏と云つて安心してゐる譯に行かない。殊に國によつては、例へばドイツ、アメリカの如く、バルブ材に不足してゐるところもあるし、又イギリス、フランス、イタリーの如く、初めからバルブ材を産せぬところもある。而も之等の國々は、生憎にも、紙及び人造纖維工業が盛んなので、バルブの供給に苦んでゐる。勿論輸入すればよいのであるが、近年の如き國際關係では、輸入に依存する事は不安と考へられるので、各國何れもバルブの自給に努力してゐる。

例へばアメリカは西部地方の樺を用ひたが、之にも不足なので、南部地方のロングリーフ・パイン、ロブローリー・パイン等の松類を用ひ初めた。之等の松は樹脂多く、材質の着色もやゝ著しいが、多年研究の結果サルフェート法、亞硫酸法、碎木法等によつて、容易にバルブ化されるに至つた。生長早く、植林も容易で、バルブ材として非常によいと云はれてゐる。

本邦では樺太、北海道に大森林を成す唐檜のエゾ松、樺のトマ松をバルブ材として用ひてゐる。その蓄積は莫大な量に達するが、林政上から見て、バルブ生産を年 100 萬トン内外に止めるのが得策である。然るにバルブの需要は支那事變前に紙用年約 100 萬トン、人造纖維用年約 35 萬トン、計年約 135

萬トンに達するので、その不足は輸入に仰いでゐた。

併しそれでは自給自足の國策上不都合とあつて、新原料の研究が進められ近年では、赤松、黒松、唐松、朝鮮滿洲の唐檜、樺、紅松、黃花松、唐松等が使用されるに至つた。

唐檜、樺以外の針葉樹は、他に多方面の用途がある上に、材質上バルブ化し難かつたので用ひられなかつたが、バルブ化の困難は蒸解技術の改良によつて解決されるに至つたのである。

(2) 潤葉樹材 潤葉樹材は、本邦では從來利用されてゐなかつたが、外國では古くから用ひられ、例へばアメリカなどでは、樺、樺、ポプラ、楓、栗等からソーダ・バルブを作り、紙に用ひてゐた。潤葉樹纖維は長さ約 1mm で針葉樹纖維の約 1/3 しかなく、それだけでは強い紙は出来ないが、之を針葉樹バルブに對し 30~50% 混合すると、柔味と嵩と不透明性とに富んだ上等な印刷紙が得られる。

併し最近では、潤葉樹バルブは、特別な紙を作る目的としてではなく、針葉樹バルブの一部代用として用ひられ、更に、從來は針葉樹バルブに限られてゐた人造纖維用バルブに用ひられるに至つた。現にドイツでは樺バルブをステープル・ファイバーの原料に用ひてゐるやうであるが、本邦でも、同様の研究が行はれ、工業化されるに至つた。

(3) 草本類及禾本科 草本類及禾本科バルブは、從來とても一部の紙に使用されてゐた。イギリスではエスパルトを、イタリー、アルゼンチンでは麥藁を、インドでは竹を夫々紙料に用ひてゐた。

併し最近には、草本類及禾本科から人造纖維用バルブを製造する研究が進められ、イタリーでは一種の蘆を、又本邦では、蘆、藁、甘蔗搾渣、大豆稈等を利用しやうとしてゐる。之等の原料を適當に處理して、非纖維狀細胞を



出来るだけ除去し、次で亞硫酸法又はソーダ法で蒸解し、鹽素化、アルカリ処理を行ふ時は、 $\alpha$  纖維素 90% 以上の人造纖維用パルプを得る事が出来る。

### 第 3 節 パルプ製造法

木材を初め植物體からパルプを製造する方法には、大別して二種類ある。第一は原料を磨碎其他の處理によつて、纖維狀に離解する方法であつて、之を機械法と稱する。但し本法は専ら木材に應用されるが、この場合には磨碎によつて木材を纖維狀にするので、碎木法と稱する。第二は原料を化學的に處理して、リグニン其他の纖維間接合物質を溶解し去り、纖維を分離採集する方法であつて、之を化學法と稱する。

化學法は使用する藥品の種類によつて更に之を分類する。第一は酸性亞硫酸鹽及亞硫酸の水溶液を用ふるもので、之を亞硫酸法と稱し、第二は苛性ソーダ溶液を用ふるもので、之をソーダ法と稱し、第三は苛性ソーダと硫化ソーダとの混合物の水溶液を用ふるもので、之をサルフェート法と稱する。但し正しくは苛性ソーダ・硫化ソーダ法と稱すべきであらう。第四は鹽素を用ふるもので、之を鹽素法と稱する。尙最近には、硝酸、ブタノール等を使用する方法もあるが、未だ工業化するに至つてゐない。

以上の方法は何れの原料にも應用出来るが、併しそこには自ら限界がある。糧糧には専らソーダ法を用ひ、木材には鹽素法以外の凡ての方法を用ひ、蘘にはソーダ法、亞硫酸法、鹽素法を用ふる。

各法の優劣及び特徴に就ては、種々の説がある。併し大體論として、機械的パルプは、木材の組成そのまゝで、紙としての強度低く、日光によつて變質變色を起し易いが、安價で、抄紙性良く、印刷用インキの吸収が良い。亞

硫酸パルプは非纖維素分少なく、漂白し易く、柔かく、又ソーダパルプは比較的純で、硬く、漂白しにくい。併し常に必ずしもさうとは限らない。蒸解法を調節すれば、反對の性質のパルプも得られる。サルフェート・パルプは一般に不純で褐色を呈し、強靱だが、併し之も蒸解、精製法の如何によつては、色白く柔かくもなる。併し各法の優劣は、生産費と關連して考慮すべきである。化學法ではサルフェート法最も安く、ソーダ法最も高く、亞硫酸法は中間にある。併し亞硫酸法とソーダ法との比較は、決定的のものではなく、種々の事情によつて、その生産費は異なるであらう。

### 第 4 節 亞硫酸木材パルプ

#### 1. 總 說

亞硫酸パルプ法は、木材を酸性亞硫酸石灰又は苦土と亞硫酸との水溶液で蒸煮し、リグニン其他の非纖維素分を溶解し去り、纖維素を纖維狀として採取するものであつて、1866 年アメリカのチルグマン B. C. Tilghman 氏により、1874 年スウェーデンのエクマン Ekman 氏により、1880 年ドイツのミッテレルリッヒ Mitscherlich 氏により、1878 年オーストリーのリッター・ケルナー Ritter-Kellner 兩氏により、各々別個に發明されたものである。互の研究を知らずに、殆ど時を同じくして、四人の化學者が同一の發明を成し遂げた事は奇とするに足りる。併しチルグマン氏は蒸解罐として鉛内張の長大な水平回轉圓筒を用ひ、その一端からチップを、他端から溶液を送入し、螺旋軸でチップを移動せしめると云つた複雑な装置を用ひたので、故障が多く、工業的成功を見るに至らなかつた。然るに他の三氏の方法は何れも比較的簡単な蒸解罐を用ひたので工業化されるに至つた。併しその中で水平圓筒

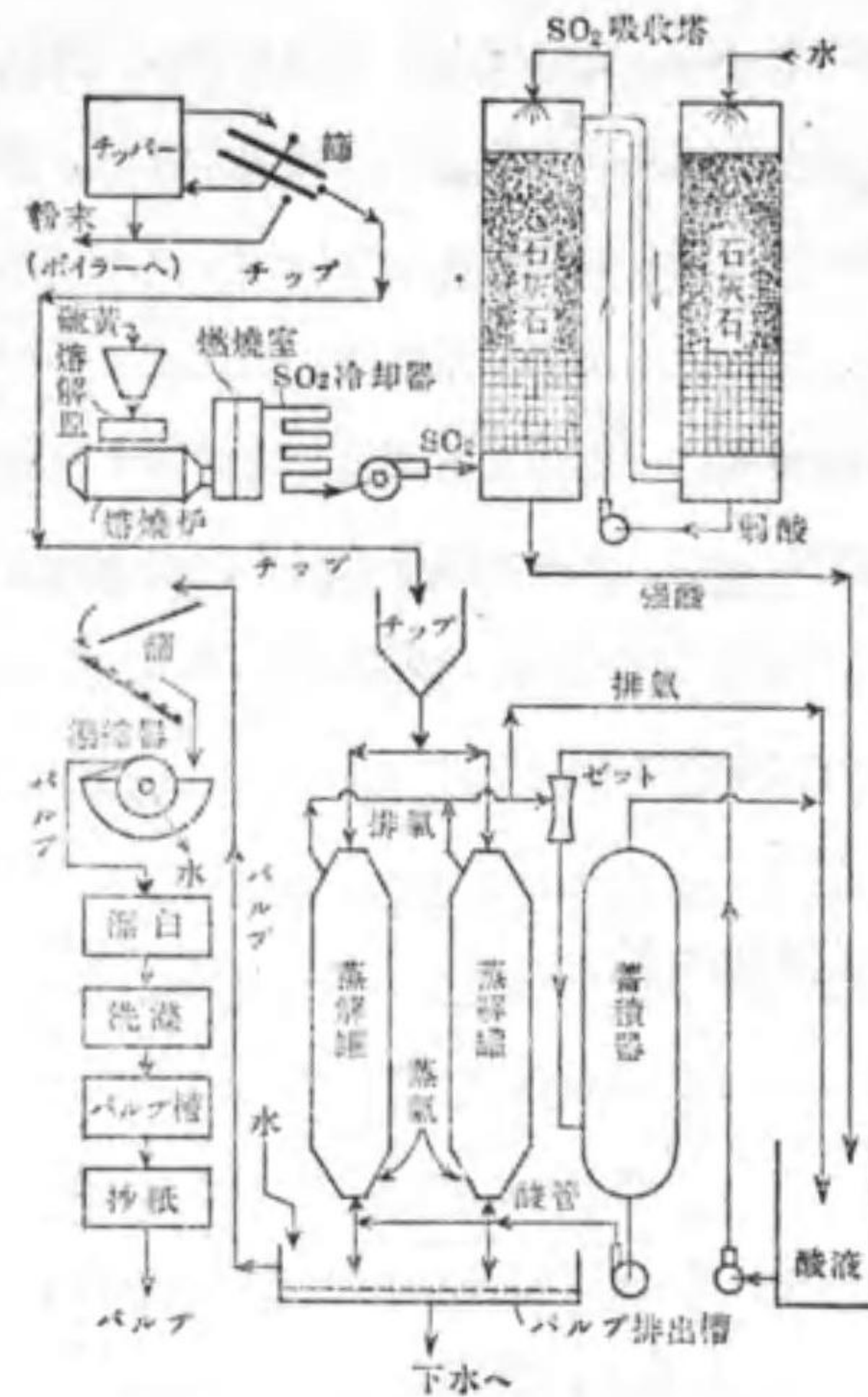


図 33 の 2 亜硫酸パルプ製造系統圖

一で縦、横 1~2 cm、厚さ 1~3 mm の短冊形のチップとする。

(2) 蒸解液製造 亜硫酸蒸解液は、酸性亜硫酸石灰  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  を溶解した亜硫酸水溶液で、その各成分は次の如くである。

	%
全 $\text{SO}_2$	3 ~ 8
遊離の $\text{SO}_2$	2 ~ 7
Ca と結合の $\text{SO}_2$	1 ~ 1.2
CaO	0.8 ~ 1

鹽基にはマグネシウム、ナトリウム、アンモニヤも用ひ得るが、その中で、Mg は實際に用ひられる。アメリカでは時にフロマイト  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  を

用ひ、蒸気蛇管で間接に熱するミッチェルリッヒ法と、直立圓筒罐を用ひ、直接に蒸気を吹き入れて熱するリッター・ケルナー法とが、廣く用ひられるに至つた。

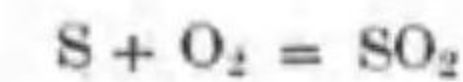
## 2. 製造

亜硫酸パルプ製造は、チップの調製、蒸解液の製造、蒸解、パルプ処理の四大工程から成り、その系統圖は圖 33 の 2 の如くである。

(1) 原料調製 伐採した木材は、一應風乾して水分を一定とし、剥皮、除節した上、機械鋸で 2~3 寸の角材となし、更にチップ

用ふる。  $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$  は溶解度が高く、且つパルプを多少粘状にする特徴を有する。

蒸解液を作るには、先づ硫黄又は硫化鐵を焙焼し、

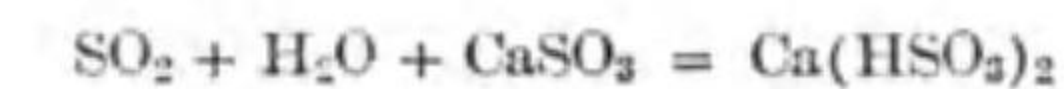


で亜硫酸ガスを作る。硫黄の焙焼には水平型の回轉圓筒爐を用ひ、硫化鐵の焙焼には、硫酸製造に用ふるものと同型の機械爐を用ふる。

燃焼ガス中の  $\text{SO}_2$  の濃度は、理論上、硫黄の場合には 21%、硫化鐵の場合には 15.3% であるが、燃焼に用ふる過剰な空気のために薄められてゐる。燃焼ガスは、之を爐に接続する燃焼室に送り、室の中央にある仕切壁面の細かい孔を通過せしめ、ガスに混入して來る硫黄分を燃焼し、次で鉛製の冷却管へ送り、空氣及び水で冷却して吸収塔へ送る。亜硫酸ガスの水に於ける溶解度は、温度の低いほど大となるので、濃い酸液を作るには、冷却する必要がある。

亜硫酸ガスの吸収法には、塔式と槽式との二種類ある。

塔式では、高さ約 30 m、直徑約 2 m のコンクリート造の塔を造り、その上部に十數段の格子棚を設け、その上に破碎した石灰石を載せ、更に塔の下部には、耐酸異形煉瓦を填充し、塔頂から水を撒布し、塔底から亜硫酸ガスを吹き上げる。然る時は次の如く



で酸性亜硫酸石灰が出來、亜硫酸水溶液に溶解する。

普通には圖 33 の 2 に示す如く、2 個の塔を設け、第 2 塔に水を注下し、第 1 塔に亜硫酸ガスを吹き入れ、第 2 塔から出る溶液は、第 1 塔に注加し、

第1塔から、吸収されずに出る亜硫酸ガスは、第2塔に吹き入れる。かくする時は、ガスは完全に吸収され、酸液は第1塔から得られる。

槽式では、圖 33 の 3 に示すが如き吸収槽を用ふる。槽と云ふよりは、塔に近いかも知れないが、その内部は中底 T によつて上下 2 部に分れ、上部には、有孔假底 S と溢流管 P とを有する A, B, C, D 及び E の室があり、下部には有孔假底を有する F 室とその下部の G 室とがある。G には耐酸異形煉瓦が填充してある。

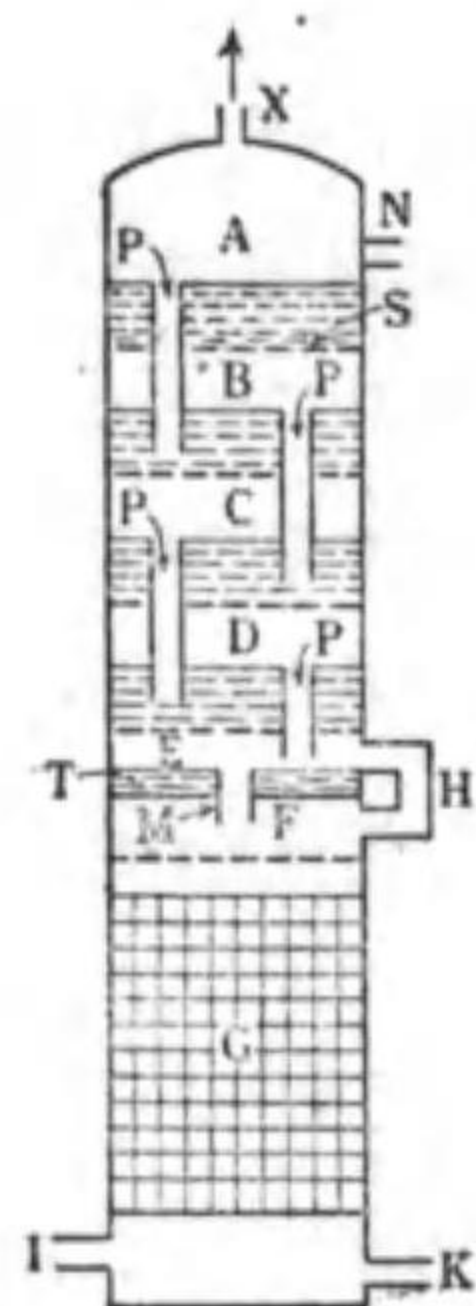


圖 33 の 3  
槽式酸液製造装置

石灰石を焼いて生石灰とし、之を消化して水酸化石灰とし、そのボーマ約 1 度の石灰乳を N から A 室へ送入する。石灰乳は P 管から溢流し、B, C, D 室へと流下し、E 室から管 M を通り、F 室へ出で、有孔假底により、G 室へ撒布される。ガスは I から入り、G を上り、有孔假底を通り、F 室へ入り、側管 H を通つて、E 室へ入り、有孔假底を吹き上り、液中を泡起し、室 D, C, B, A と進む。その間に



により、 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  が出来て、之が亜硫酸水溶液に溶

解し、K から流出する。ガスはその中の  $\text{SO}_2$  を失つて X から去る。

以上何れの式でも、ガスの運動は、自然通風によつて多少行はれるが、一般には、壓力を用ひて行はれる。

(3) 蒸解 前記の方法で得る酸液を以て、チップを蒸煮する作業を蒸解と稱するが、それを行ふには、特種の蒸解罐を用ふる。

蒸解罐は罐形の上から見ると、直立圓筒形、水平圓筒形等があり、又加熱

法から見ると、蒸氣蛇管を用ひて間接に熱する方法、生蒸氣を直接に罐に吹き入れて熱する方法、蒸解液を罐外にある加熱器で熱して循環せしめる方法等がある。又罐の製作材料から見ると、銅板で作つて耐酸煉瓦で内張したも

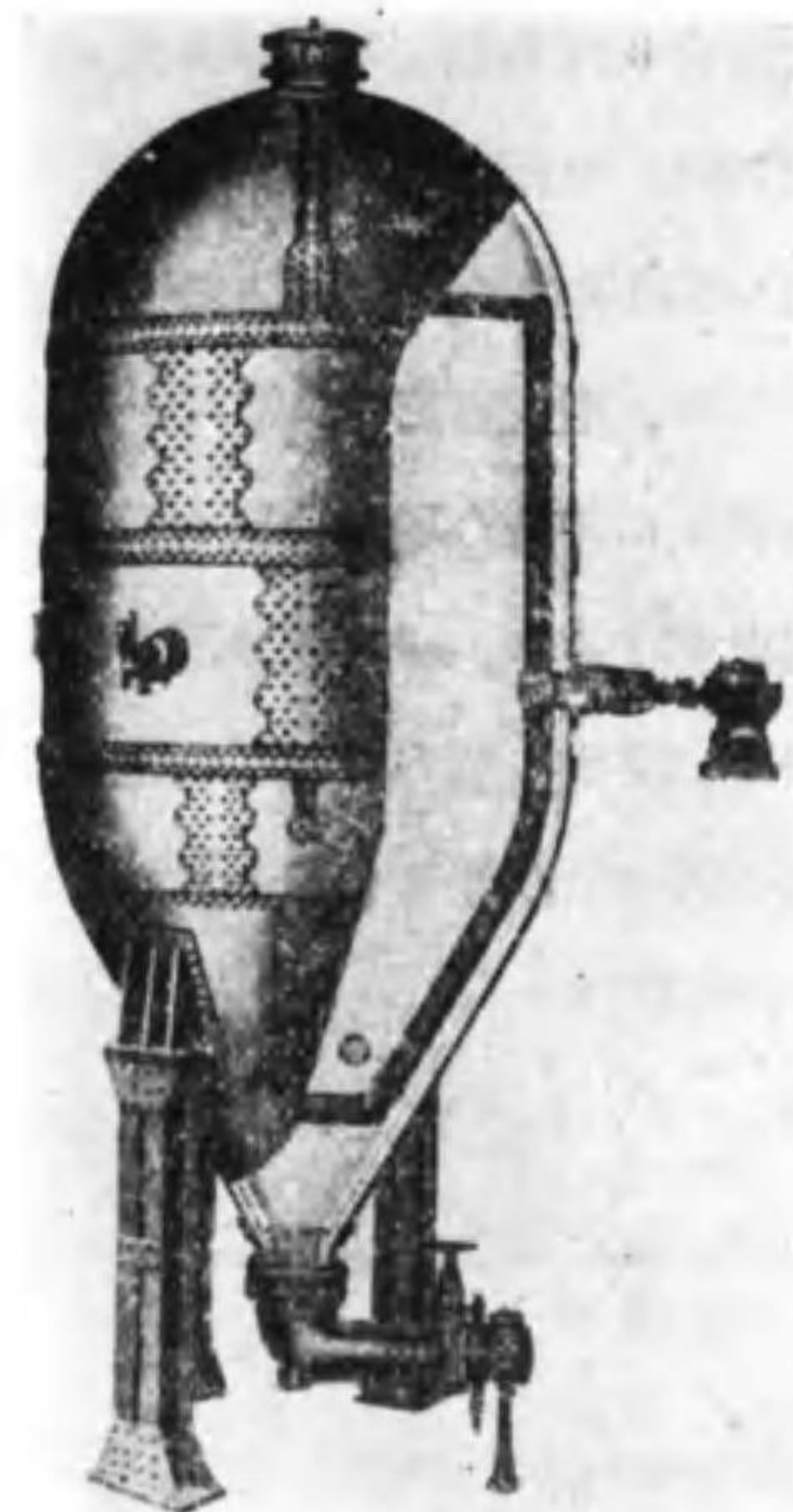


圖 33 の 4 蒸解罐

のとニッケル・クロム・スチールの如き耐酸鋼で作つたものとある。

併し現今最も普通に用ひられるものは鉄付銅板で作り、その内面に耐酸煉瓦を張つた直接蒸氣吹込の直立罐である。圖 33 の 4 はその一例で、頂部からチップを入れ、蓋をなし、蓋に付てゐる管又は罐底から酸液を入れ、罐底から蒸氣を吹き入れる。尙本圖の装置では、罐外のポンプで、酸液を分配管により還流せしめる。蒸解が終つたら、罐底のバルブを開き、バルブを溶液と共に排出槽へ噴出せしめる。バルブ中の高温の水が

急に蒸氣となるので、バルブは破裂し細分される。

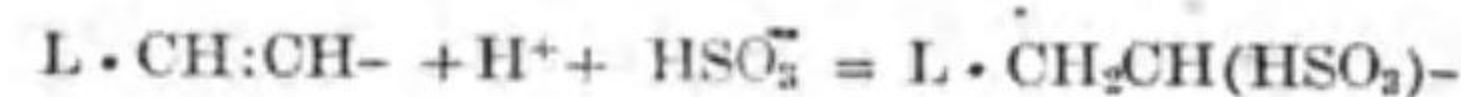
バルブ 100 kg に対し罐内容  $1\text{m}^3$  を要するが、バルブ 30 トンの罐では、高さ 14 m、直徑 6.5 m である。酸液は木材の 3~5 倍用ふる。

蒸解作業の條件として重要なのは、温度、壓力及び時間である。一般方法としては、温度を徐々に上げ、5~6 時間で  $110^\circ\text{C}$  とし、この温度に 4~5 時間保ち、次で再び温度を上げ、3 時間で  $135\sim 155^\circ\text{C}$  とし、この温度に 4~8 時間保ち蒸解を終る。その間、罐内壓力は、亜硫酸ガスの發生で上昇

するが、時々排氣し、6 気壓内外に保つ。

温度の上昇を調整する理由は、酸液のチップに対する浸透が不均一な爲めである。蒸解液中の酸分は石灰分よりも迅速に浸透するが、酸分のみ存在で 110°C 以上に熱すると、リグニンは却て重合し褐色化し不溶解となるので、チップの全體に石灰分が浸透するまで 110°C に保つのである。それに 5~6 時間を要する。次で本格的な蒸解を行ふがこの場合の温度と時間とはリグニンの除去とパルプの性質とに影響を與へる。温度が高ければリグニン除去の時間は短い、パルプは漂白され易い代りに、その繊維は軟く弱くなる。温度が低ければ、リグニン除去に長時間を要するが、パルプは硬く強く難漂白性となる。併し之は極端の例で、實際は、温度、壓力、時間の組合せで種々のパルプが得られる。尙蒸解中、罐内の酸液を回流せしめると、パルプの性質は均一になる。

蒸解中の反應は明らかでないが、 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  と  $\text{H}_2\text{SO}_3$  との解離で生ずる  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_3^-$  が夫々木材成分に作用すると考へられる。リグニンは、その分子内の  $-\text{CH}:\text{CH}-$  に



の如く、スルフォン化を起し、リグニン・スルフォン酸となり、その石灰鹽となつて溶解する。ペントザン、マンナン、ガラクトン等は酸で加水分解され可溶性となる。樹脂は酸では溶解しない。

繊維素はリグニンで包まれてゐる間は變化しないが、之が除かれると、加水分解を起す。 $\beta$ ,  $\gamma$  繊維素は一部溶解し、 $\alpha$  繊維素の一部は  $\beta$ ,  $\gamma$  繊維素となる。

蒸解の結果、一方にはパルプが得られるが、その收量は木材の 42% 内外である。又他方には排氣ガスと廢液とが生ずる。排氣ガスは  $\text{SO}_2$  の外に木

材中の揮發分から出来るチモール、セスキテレピン及びリグニンから生ずるメチルアルコール、ワニリン等を含む。排氣ガスを凝縮器に導き之等成分を回収し得る。併し一般には、排氣ガスをそのまま新製の酸液に吹き入れ、 $\text{SO}_2$  を回収してゐる。

廢液は 0.1% 内外の遊離の亞硫酸の外に、リグニン・スルフォン酸石灰其他の木材非纖維素分を含む。マンノース、フラクトース、グルコース等を酸酵して酒精の製造に利用したり、リグニン分を濃縮又は分離し、タンニン劑其他に利用するが、併し廢液の完全利用は未だ行はれてゐない。

### 3. 性質及用途

亞硫酸パルプは、蒸解の程度又は條件によつて、リグニン含量及び繊維の強度を異にするが、その兩極端の成分を例示すると次の如くである。

亞硫酸パルプの成分性質

	原料木材 の成分%	強パルプ (Strong pulp) の平均成分%	弱パルプ (Easy bleaching pulp) の平均成分%
パルプ收量	—	50	45
纖維素	55	90	95
リグニン	28	6	3
ペントザン	10	5	3
樹脂質	2	0.8	0.4
灰分	0.3	0.15	0.15
漂白性	—	漂白困難	漂白容易
強度	—	大	小

以上は實驗結果で、實際工業ではパルプ收量は 10% 内外少ない。

併し亞硫酸パルプは、一般に纖維素純度高く、漂白により純白となる。現在の紙の標準的原料であり、又人造纖維の主要原料である。

### 第 5 節 ソーダ木材パルプ

ソーダ法は 1854 年、米國のワット及バーグス Watt 及 Burges 氏の發明したもので、現在普通に直立圓筒形の鐵製蒸解罐を用ひ、之に木材チップを入れ、その 100 量に對し、約 25 量の NaOH を 4~6% 濃度の水溶液として加へ、150~170°C で 4~6 時間蒸解する。一般に罐内に取り付けられたインヂ、クターから蒸氣を吹き入れ、加熱と混合とを行ふ。蒸解作業は亞硫酸法より簡單である。

リグニンは分子内の OH で Na と結合し、L-ONa となつて溶解すると考へられ、ペントザン、マンナン等の多糖類は、加水分解して溶解し、樹脂は石鹼化して溶解する。纖維素も多少は犯される。パルプ收量は 38~40% である。

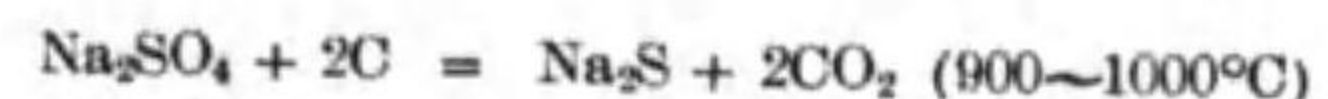
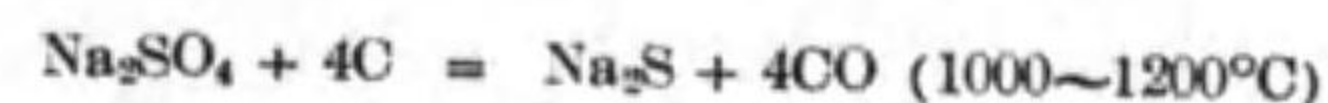
蒸解後、パルプは之を排出槽に排出し、廢液を分離し、充分に水洗し、パルプ處理へ移す。廢液は、蒸發濃縮し、焙燒し、焙燒物は水で浸出し、浸出液は作業中損失したアルカリ分を炭酸ソーダで補給した上苛性化して再用する。廢液回收法は、サルフェート法と同様である。

ソーダ法は、生産費が高いので、亞硫酸法及びサルフェート法に壓倒され、昨今では、アメリカ等で潤葉樹に應用されてゐるに過ぎない。併しソーダ法は凡ての木材に應用出来るばかりでなく、如何なる植物にも適用し得るので、その生産費を低下する事が出来れば、大に發展し得ると考へられる。而して生産費の低下には、廢液の回收法を經濟的に行ふ必要がある。

### 第 6 節 サルフェート木材パルプ

#### 1. 總 說

サルフェート法は 1884 年ダンテ、ヒのダール Dahl 氏によつて發明されたものであつて、ソーダ法の一回作業に於て損失するアルカリ 15~20% を補給するのに、炭酸ソーダを以てせず、その代りに硫酸ソーダを用ふる方法である。即ち廢液を濃縮して焙燒する際に、硫酸ソーダを加へ



により、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を  $\text{Na}_2\text{S}$  となし、次で焙燒物を水で浸出して苛性化する。焙燒物中には苛性ソーダから出来る  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  から出来る  $\text{Na}_2\text{S}$  とがあるが、之が浸出され、苛性化されるので、苛性化液中には、NaOH と  $\text{Na}_2\text{S}$  とが含まれてゐる。之が蒸解液となる。

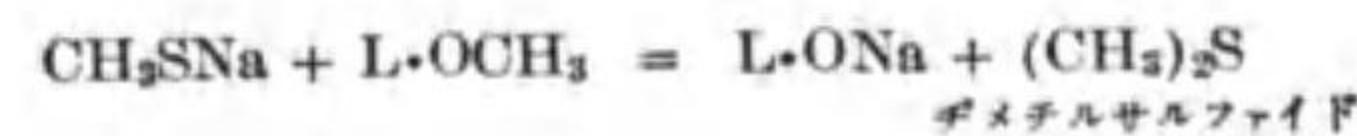
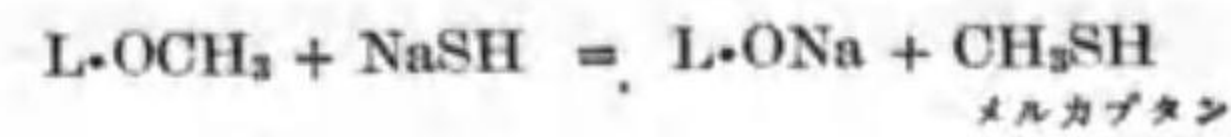
硫化ソーダは、蒸解液中で



の如く解離し、アルカリとして作用する。併し  $\text{Na}_2\text{S}$  の解離度は低いので、全 NaOH の濃度が、ソーダ法と等しい場合でも、活性の  $\text{Na}^+$  及び  $\text{OH}^-$  の濃度は低く、從てアルカリとしての作用は緩和である。併し  $\text{Na}^+$  が消費されるに從て、 $\text{Na}_2\text{S}$  は解離する故に、結局の蒸解能力はソーダ法と等しい。從てリグニンの除去はソーダ法と大差ないが、纖維素の分解は起りにくい。尙 NaSH の存在は、リグニンの溶解を容易にし、纖維素の酸化を防ぐと云はれてゐる。

併しサルフェート法では、蒸解中に、リグニンのメトオキシル基と硫化ソ

ードとで、



の如く、極めて悪臭のメルカプタン、ジメチル・サルファイドを発生する欠点があるが、現在では、之等悪臭ガスの漏洩を防ぐと共に、それを廢液焙焼爐に導き、焙焼して  $SO_2$  と  $CO_2$  とにする。

## 2. 製造

サルフェート法は、如何なる木材にも、應用し得られ、又木材ばかりでなく、靱皮、禾本科植物等にも使用出来る。併し現在では、主として針葉樹に用ひられてゐる。

蒸解液は一般に  $NaOH + Na_2S$  の濃度を約 6% とし、 $NaOH$  を 65~70%、 $Na_2S$  を 30~35% とする。蒸解罐には鐵製の直立圓筒罐を用ひ、之にチップとその 3~5 倍量の蒸解液とを入れ、直接蒸氣吹込で 140~160°C で 4~6 時間蒸解する。リグニンはアルカリ・リグニン又はアルカリ・サルファ・リグニンとなつて溶解する。

蒸解後、罐内容物をバルブ槽に排出し、バルブと廢液とを分離し、バルブは精製へ送り、廢液はアルカリ回収に附する。

廢液のアルカリ回収は、經濟的見地から極めて重要である。次に圖 33 の 5 にトムリンソン Tomlinson 氏の法を示す。

蒸解罐の内容物はバルブ排出槽に排出する。そして發生する蒸氣及びガスは凝縮器に送り、水冷し、必要に応じて、揮發物を回収する。バルブ及び廢

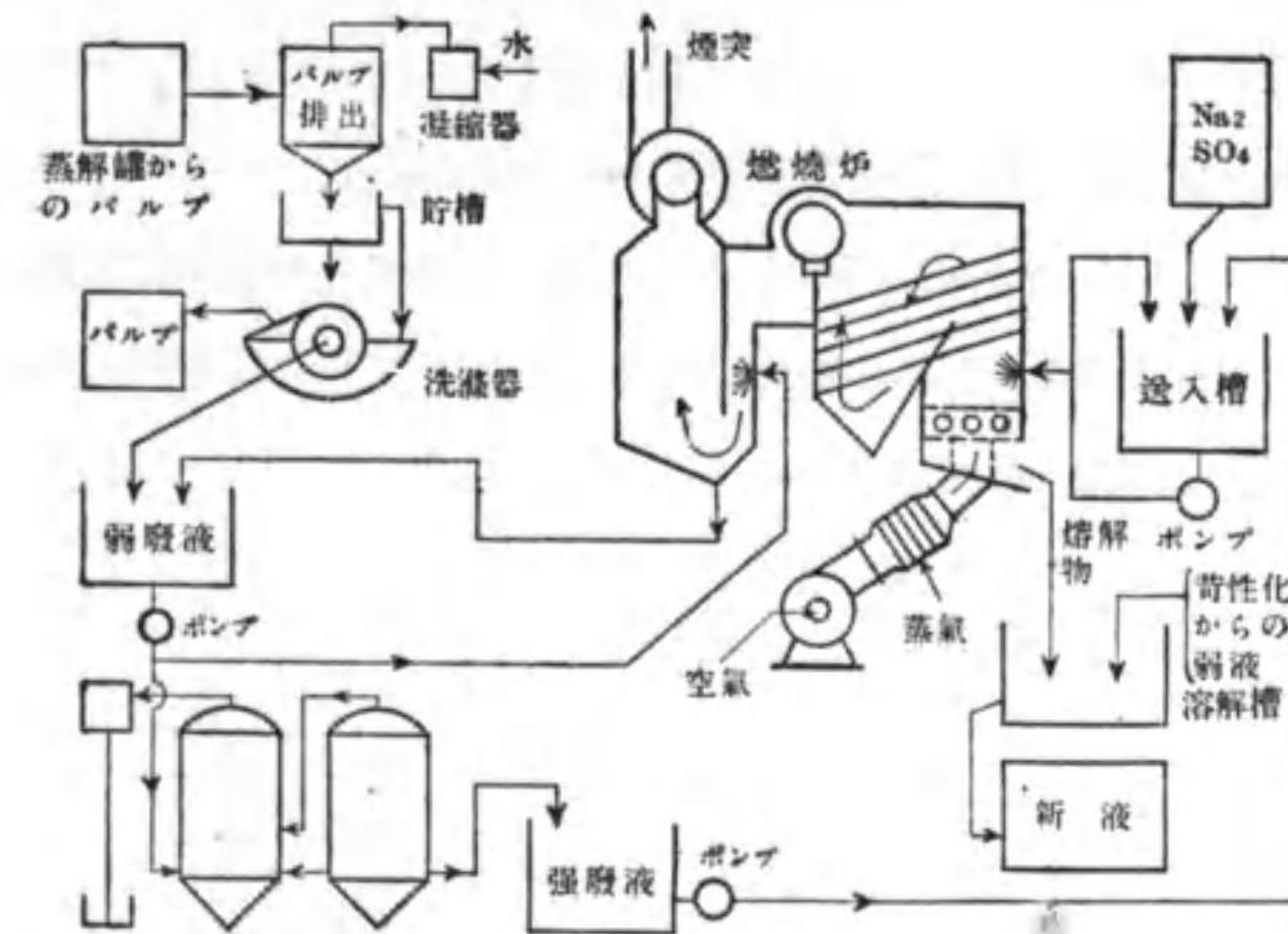


圖 33 の 5 サルフェート廢液回収 (トムリンソン法)

液は、之を一旦貯槽に入れ、そこから洗滌器に送り、水洗し、洗滌バルブはバルブ處理工程へ送る。廢液は稀釋されて、弱廢液槽に入るが、之を多重効用罐に送り、蒸發濃縮し、シロップとし、強廢液槽へ入れ、ポンプで送入槽へ移す。そこで必要量の硫酸ソーダを加へ、焙焼爐へ霧狀として噴出せしめ、爐底から送入する空氣で焙焼せしめ、焙焼物は之を溶解槽に入れ、苛性化からの弱液で溶解し、次で苛性化して新液とする。尙最初の弱廢液の一部は、直接焙焼爐へ送入する。爐内でリグニン其他有機物の焙焼で生ずる熱は、之をボイラーの水管の加熱に利用する。そこで發生する蒸氣で、工場の作業蒸氣は殆ど全部供給される。

## 3. 性質及用途

サルフェート法では、アルカリの作用が弱いので、そのバルブは普通にリ

グニンが残り、褐色を呈してゐる。その代り繊維は犯されないで非常に強い。その爲めにサルフェート・パルプは一名クラフト・パルプ Kraft pulp と云はれる。褐色の包紙、封筒用紙等に用ひられる。

併しサルフェート法でも、蒸解を充分に進め、後述する鹽素化精製を行ふと、純白なパルプが得られる。最近かゝるパルプの製造が盛に研究され、既にアメリカ等で實施されてゐる。

## 第7節 碎木パルプ

### 1. 總説

碎木パルプは、木材を回轉する石面によつて、水の存在で潰碎したものであつて、繊維状をなしてゐるが、その本質は木材そのものと大差がない。ドイツでは之を Holzschliff と稱してゐる。

### 2. 製造

木材としては材質が均齊で柔かく、材色が白く、繊維が長いものがよく、エゾ松、トド松は最も適當してゐる。木材は適當の長さに切り、剝皮し、圖

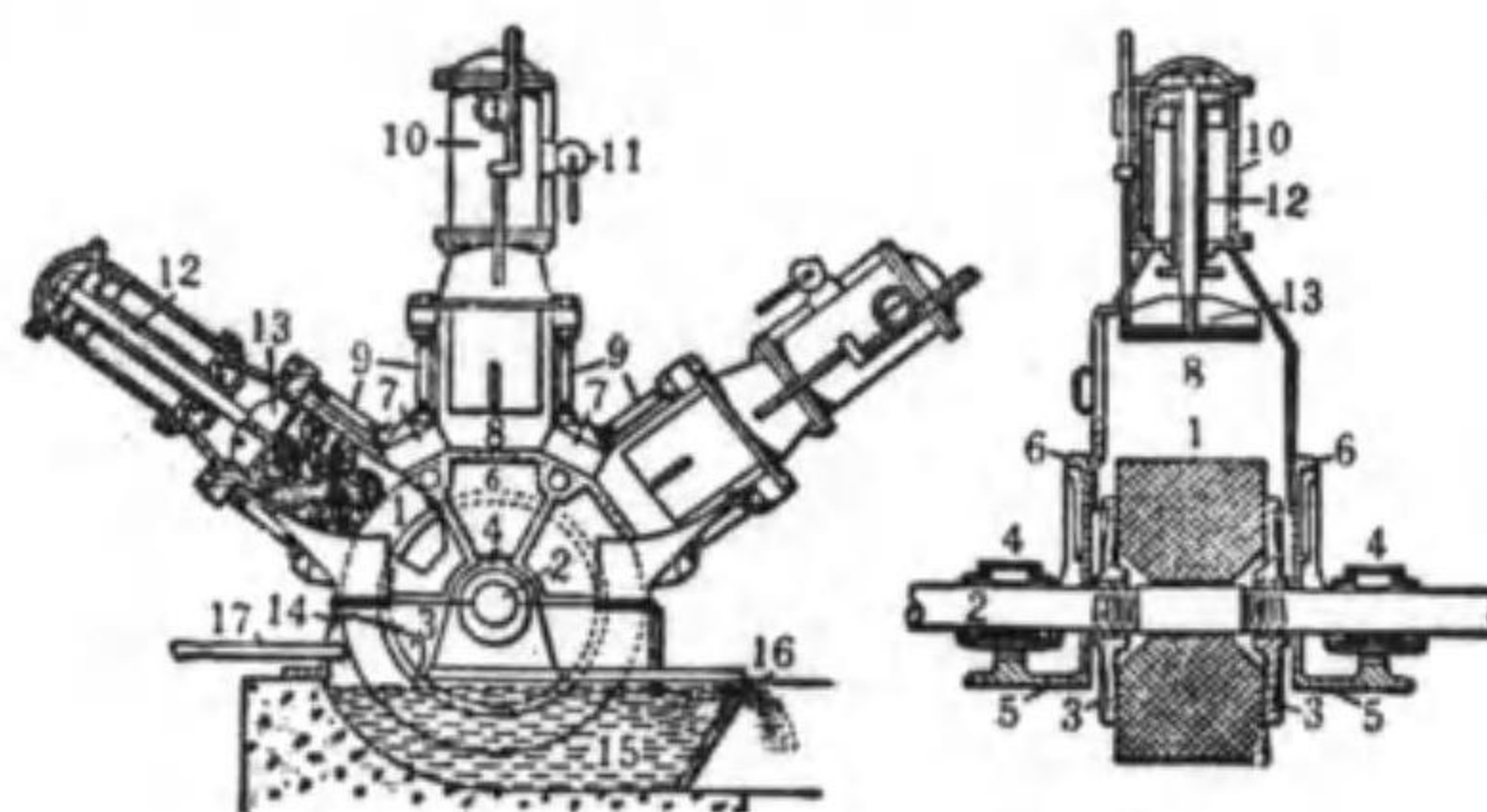


圖 33 の 6 碎木機

33の6の略圖に示す碎木機で處理する。2は圓筒形の碎木石で、多くは一種の砂岩で作られ、その周面には縦横に溝が切つてあつて、これに

依つて木面を潰碎する。8は水壓機で、その中に木材を入れ、水壓によりピストン12を動かし13で木材を石面へ押し付ける。木材は、その木理が石の回轉軸と平向する方向に置く。7から水を注加し、石面の摩擦熱を冷やすと共に、木材を潤ぼす。パルプは溜15に入り、16から溢流する。尙碎木機には、種々の型がある。圖33の7はその一例である。

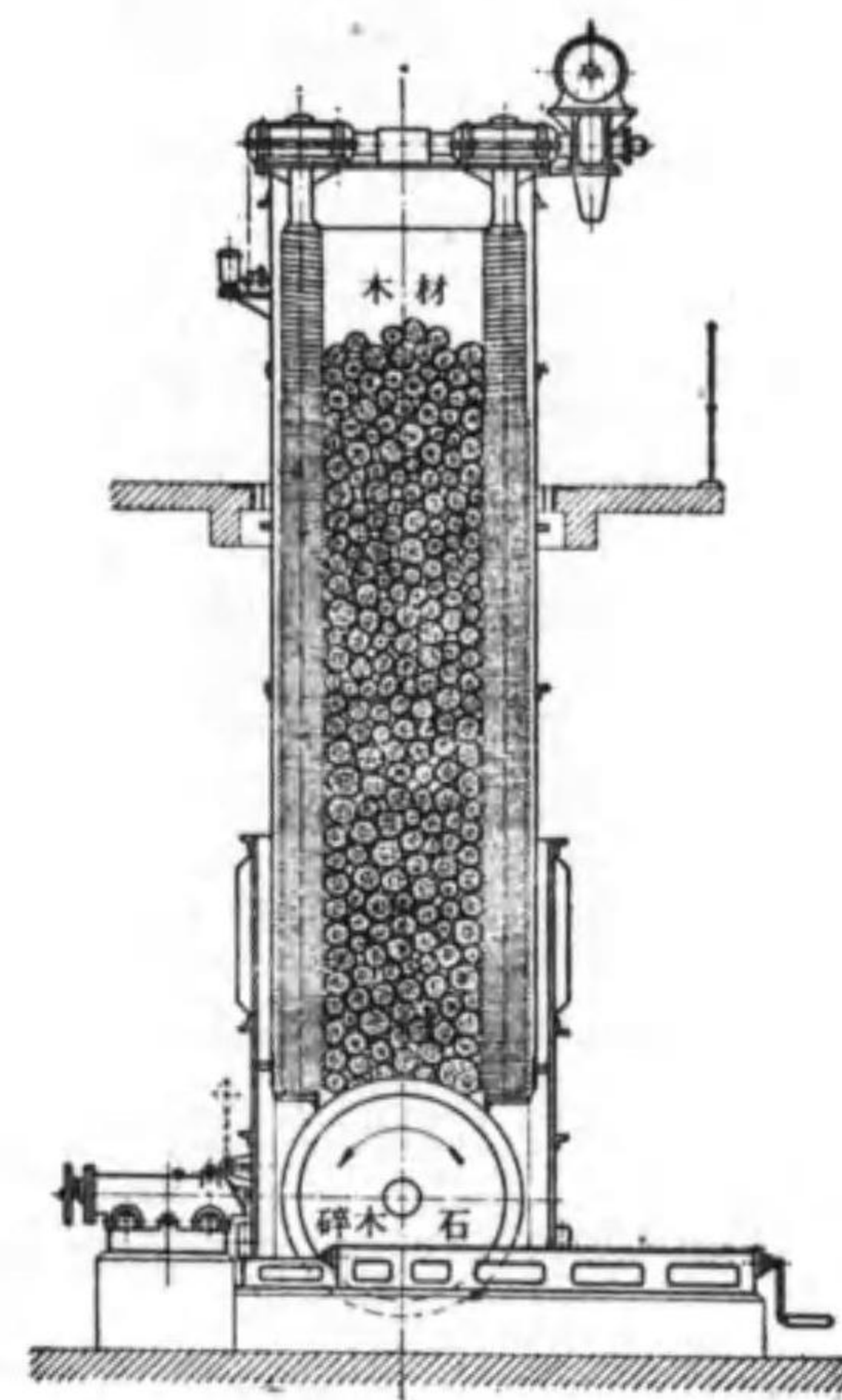


圖 33 の 7 碎木機

作業の結果並にパルプの性質は種々の條件で異なる。砂岩は細い石英粒と之を接合する粘土質とから成るが、石英粒の大小、粗密が碎木に影響する。又石面の溝の付け方、注水量、温度等も影響する。石の回轉は一般に1分間250回とし、温度は30~50°Cとする。

### 3. 性質及用途

碎木パルプは、木材を機械的に磨碎したもので、化學的には、木材と同一と云つてよい、繊維の難解は甚だ不充分で、絡み合性に乏しく、それからの紙は一般に弱く、日光、空氣等によつて黄褐色化する。従て上等の紙料とは云へないが、安價なものと、抄紙機上の濾水性がよいのと、高速度印刷が出来るのとで、新聞紙に用ひられる。

### 第8節 綿及靱皮パルプ

綿は原綿のままに紙料に用ひられる事は稀れで、主として縑縷の形で用ひられる。この場合の縑縷は、之をその色其他により選別し、固形物を除き、1~2寸の大きさに切り、球形の回轉式鐵製罐に入れ、濃度4~6%の苛性ソーダ溶液を加へ、直接に蒸氣を吹き入れ、130~150°Cで數時間蒸解する。不純分、色素等は鹼化、酸化等により分解溶解される。次で纖維は充分に水洗し、漂白し紙料とする。

靱皮纖維は、亞麻、麻、ラミー、黄麻等にあつては、多くは一旦他の用途に用ひられた古物が用ひられる。黄麻の袋、索等の古い物が用ひられる。之等のパルプ法は縑縷の場合と同一である。

靱皮纖維に屬する本邦特産の楮、三椏、雁皮等にあつては、その枝から剥ぎ取つた靱皮を原料とする。靱皮は之を乾燥し、不純分を除き、多くは水平式の回轉圓筒罐を用ひ、4~6% NaOH 溶液を加へ、130~150°Cにて數時間蒸解する。靱皮には亞硫酸法、硫酸ソーダ法は未だ用ひられない。

昨今本邦では、桑を初め種々の植物の靱皮からパルプを作つてゐる。何れも纖維長く強く、強靱な紙を與へ、殊に和紙の原料に適する。併し生産費の高い點で未だ大に發展するに至らない。

### 第9節 藁パルプ

麥藁、稻藁、竹、甘蔗、高粱、芦、トウモロコシ等の莖も亦紙料として用ひられる。従來は主としてソーダ法で蒸解されたが、最近では鹽素法も用ひられ、又亞硫酸法、硫酸ソーダ法の應用も研究されてゐる。竹の硫酸ソーダパルプは相當に良い性質を持つてゐる。之等の製造法は、大體木材の場合と

同じであるが、唯その反應は、之を低度に止むるを要する。然らざれば纖維の損傷甚しく、收率も著しく減少する。

既に述べた如く、之等莖類は、多量の非纖維狀細胞を含んでゐる。之等は蒸解に依て除かれ得ないでパルプに混入する。而して纖維そのものも短かく弱い。従て藁類パルプは、一種の配合纖維として用ひられてゐる。

### 第10節 廢紙回収

一度使用した廢紙又は紙屑から纖維を回収するには、廢紙が無色の場合には極めて簡單で、之を製紙工場の叩解機に直接投入すればよい。併し印刷されたものであつて、且つ亞硫酸パルプの外に、碎木パルプが含有されてゐると、その回収法は相當に面倒である。

従來一般の方法は、廢紙をアルカリ性の水溶液で蒸煮するにあつたが、本法は、纖維を傷める上に、碎木パルプがあると却つて着色を起さしめ、又インキの除去も充分でないので、一般的の良法とは云へない。

印刷インキにも種々あるが、大部分は炭素黒であつて、之が油性メヂウムで、纖維に膠着してゐる。炭素黒は酸化又は還元しても、脱色しない故に、之を除くには、纖維から引離して、脱離させる外に方法がない。それには、油性メヂウムを溶解し、炭素黒を遊離し易くし、之に吸着する物質を加へ、吸着によつて引き離すのが、最も良策と考へられる。

吸着剤としては、常識的に考へて石鹼類が良いが、併し普通の石鹼と炭素黒との吸着物は、一般に纖維と分別しにくいので、特種の石鹼を用ふるか、又は特種の油類を用ふるとよい。又ベントナイトの如きコロイドの吸着剤を用ふるのもよい。この際には、特に起泡剤を加へ、更に捕集剤を加へる。

昨今、パルプ節約の必要上、廢紙の回収法が研究されてゐるが、併し、こ



の事は常時必要である。

### 第11節 バルブ処理

蒸解で得るバルブは、一般に蒸解液と共にバルブ槽へ排出し、濾液した上で水洗し、又碎木バルブは、碎木したまゝで、何れも水と共に、之を精製工程へ送る。

(1) 篩分 篩は主に青銅製の網で作られ、水平式の回轉圓筒形をなす。バルブを水と共に送入すると、繊維は網目を通つて外に出で、結塊、土砂等は篩の内部に止まり、その一端から外へ出る。尙網を水平に張り、振動せしめる形のものもある。篩には多数の種類があるが、一般にバルブを網目の荒いものから細かいものへと、數種の篩へ順次に通す。

(2) 漂白 篩分したバルブは、未晒のまゝでも用ふるが、多くは漂白する。碎木バルブはリグニンを含むので、鹽素系の漂白剤を用ふると、鹽化リグニンが出来て着色するので、一般に亞硫酸で還元漂白する。併し還元漂白なので、空気中で元の色に戻る。

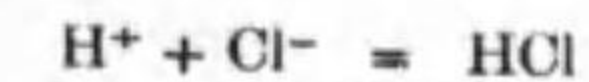
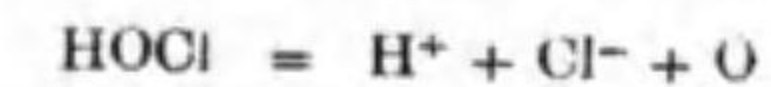
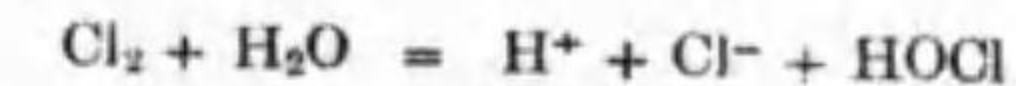
化學バルブは、一般に晒粉、次亞鹽素酸ソーダ、鹽素等の鹽素系漂白剤で酸化漂白を行ふ。

晒粉漂白では、バルブを水で解き、3~7g/100ccの濃度とし、これを叩解機型の漂白槽に入れ、次でバルブの3~10%に相當する有効鹽素を含む晒粉を0.1%の水溶液として加へ30~35°Cで漂白する。

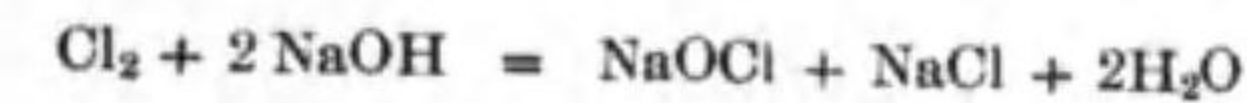
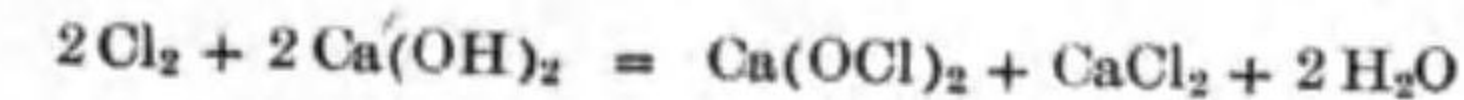


の酸素で漂白が行はれる。この際メチウムのPHが1~4以下だと、鹽素が遊離する故に、弱アルカリ性となすを可とする。

鹽素漂白は



の酸素によつて行はれるが、この際、メチウムにアルカリを入れ、



で、鹽酸を鹽とすると、纖維素の加水分解は防がれる。併しリグニンが多いバルブでは、鹽素漂白で、鹽化リグニンが出来て着色する。

然るに鹽素漂白では、鹽化リグニンの生成を利用して、バルブ中のリグニンを除去することが出来る。之を鹽素化と稱する。その装置及び方法には種々あるが、一例に於ては、圖33の8の如き鹽素化槽を用ひ、之に15~20g/100cc濃度のバルブを6から入れ、鹽素水を加へ、攪拌器3で、バルブを矢の方向に回流せしめ、11から空気を送入する。鹽素化バルブは之を14から出し、稀薄アルカリ溶液で煮沸するか、加温處理して、鹽化リグニンを溶解し、必要に応じて再び鹽素化し、アルカリ處理し、水洗し、晒粉漂白を行ふ。

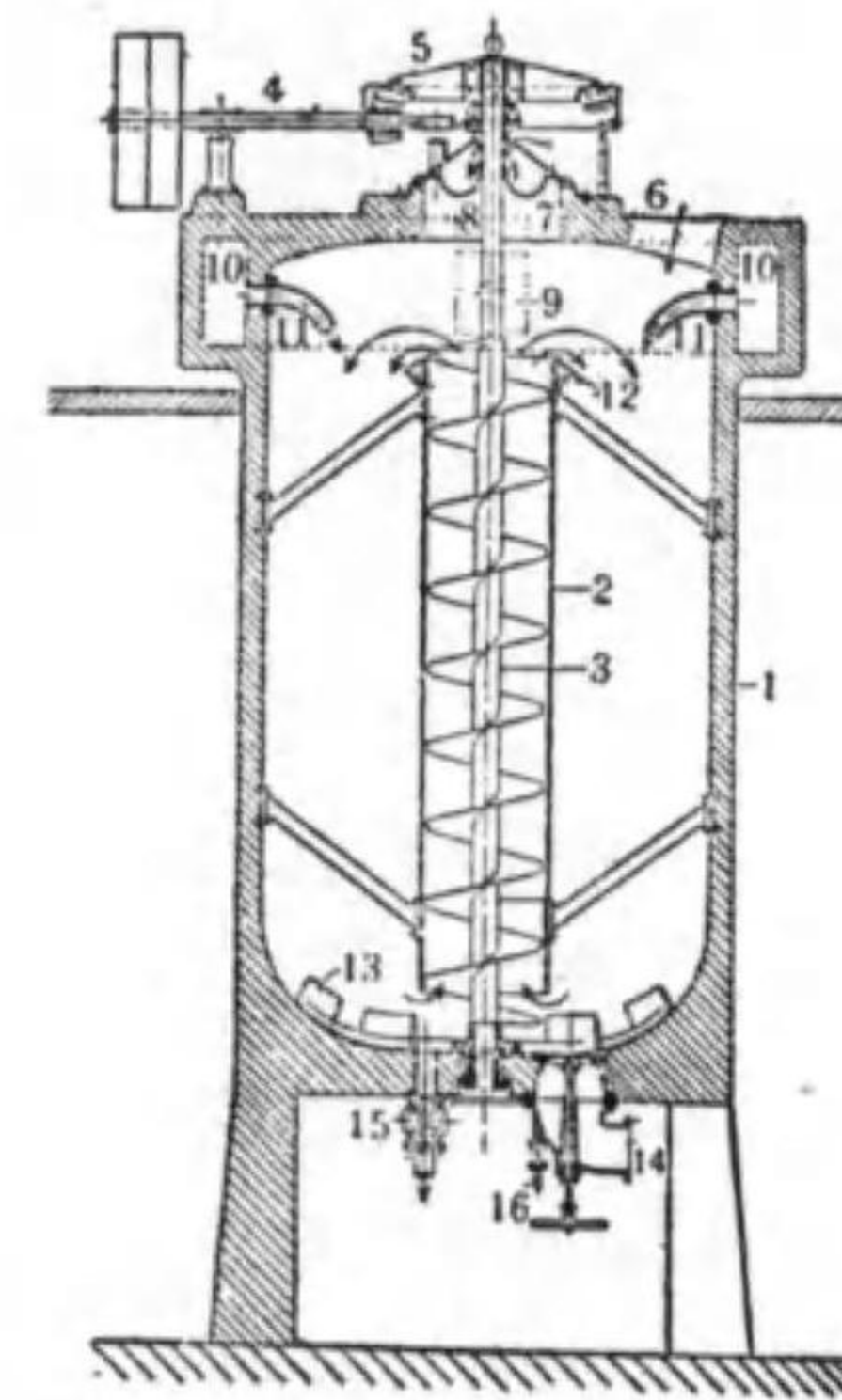


圖33の8 漂白槽

蒸解をやゝ軽度止め、5~10%のリグニンが残存するバルブを作り、之を鹽素化に附し、リグニンを除去する時は、蒸解によつて纖維が傷む事少なく、強靱で純白なバルブが得られる。亞硫酸法のみならずサルフェート法にも應

蒸解をやゝ軽度止め、5~10%のリグニンが残存するバルブを作り、之を鹽素化に附し、リグニンを除去する時は、蒸解によつて纖維が傷む事少なく、強靱で純白なバルブが得られる。亞硫酸法のみならずサルフェート法にも應

用出来る。併し鹽素化の作業條件を十分に注意しないと、纖維素の酸化が起り、纖維が傷む危険がある。

(3) 抄紙　パルプは次で抄紙してシートとなすが、その方法は普通の抄紙と同一で、唯之を簡單化したものにすぎない。

## 第 34 章　　紙

### 第 1 節　總　說

紙は纖維の摺合と膠着とから出来てゐる薄層で、水中に懸垂せしめた纖維を漉いて作られる。併しその用途によつて、サイズ、填充劑、色素等の第二次成分を含有してゐる。

紙は 1800 年の昔、支那の後漢和帝の時代に、大臣蔡倫によつて發明されたと傳へられてゐる。その製法は、麻、竹等の纖維を水中に懸垂し、簀子で漉くにあつた。最もこれ以前に、埃及ではパピラスと稱する一種の葦草の莖を裂いて壓着し、紙葉の形となし、又ベルガモース地方では、羊、山羊等の皮を揉めし、パーチメントと稱し、文書の記録に用ひたが、之等は今日の紙とは、本質的に異つたものである。

楮支那で發明された製紙術は、一方には朝鮮を経て本邦に傳はり、和紙を生み、他方にはサマルカンドを経て歐洲に入り、洋紙を完成するに至つたが、その發達の歴史には種々と興味がある。

支那の製紙術が本邦に傳つたのは、推古天皇の御代で、當時、來朝した高麗の僧曇徴が傳へたと云はれてゐる。然るに聖德太子には、製紙に非常な興味を寄せ給ひ、その製法に改良を加へられたが、その結果、楮皮を木灰で煮沸し、槌で叩いて纖維を解ぐし、水に懸垂し、之に黄蜀葵其他の根から取つた「ねり」を加へ、纖維の沈降及び凝集を防ぎ、竹簀を以て抄き上げる本邦獨特の方法が完成されたのである。その後原料に三桠、雁皮、桑皮等も用ひられるに至つたが、その製造法には、大した變化もなく、現代に及んだので

る。

他方支那の製紙術は、紀元 750 年頃、支那と戦つたサラセン人により、サマルカンドに傳へられ、更にアラビヤ、トリポリ、埃及を経て、11 世紀頃、スペインを初め歐洲各國に傳へられたが、一度歐洲に入るや、忽ちにして機械化されるに至つた。即ち 1798 年に佛人ローベル Robert 氏によつて發明された抄紙機が、英國に於て、チドー Didot, ガンプル Gamble, ドンキン Donkin の諸氏によつて改良され、1803 年資本家フードリニア Fourdrinier 氏出資の下に、その製作が開始され、それをフードリニア・マシンと稱し英國で實際に運轉されるに至り、その後、叩解機、ジュールダン其他が發明され、製紙術は今日見るが如く、完全に機械化されるに至つたのである。

かく歐洲で大工業として發達した製紙術は、明治 8 年本邦に輸入されて、工場設立を見るに至つたが、本邦が、歐米の文化を吸収するに従て、洋紙の需要は激増し、本邦の洋紙製造は急激な發達を遂ぐるに至つたのである。現在の製紙高は、世界を通じ年約 3000 萬トン、本邦では年約 150 萬トンである。

支那から出發した製紙術が、本邦に於ては千年餘に亘り、機械的に何等の變化、進歩を示さず、傳統と因習とに膠着してゐた間に、歐洲に於ては、巨大な組織の下に、工業化された事は、過去に於ける彼我の科學的思想を比較する上に、極めて興味ある資料と云へる。

## 第 2 節 製 造

本邦の紙には和紙と洋紙とがあり、又製法には手漉と機械漉とがあるが、こゝには機械漉法による洋紙の製造を述べる。

### 1. 紙料の調合、處理及加工

(1) 原料纖維 現在の紙、殊に洋紙の標準的な原料は、亞硫酸パルプ或は詳しく云へば亞硫酸針葉樹パルプであつて、一般の印刷用紙、筆記用紙は、何れも之で作つてある。併し紙の品質及び用途によつては、亞硫酸パルプに他の種々のパルプを混用する。例へば強度、耐久性を必要とする證書用紙などには、綿又は麻纖維を混用し、或はそれのみを用ふる。之に反し新聞用紙などの粗悪な紙には碎木パルプを 70~80% 混用する。この場合には、碎木パルプが主原料で、亞硫酸パルプは一種の補強材料である。又強靱な包紙には、マユラ其他の靱皮纖維又はサルフェート・パルプを用ひ、堅密な紙には少量の藁パルプを混用し、嵩高い柔かい紙にはエスパルト纖維、潤葉樹纖維等を混用する。之等原料の混合は、多くは叩解機で行ふ。

(2) 叩 解 叩解機は纖維を水の存在で機械的に處理し、纖維の結塊

集束を離解し、纖維を切断し、縦裂し或は膠化し、纖維に均一性、撚合性、膠着性を與へ、紙を強靱、均齊ならしめる工程である。

叩解装置には、各種各様の型があるが、その基本的のものは圖 34 の 1 に示す如くである。A は耐酸タイル張コンクリート槽で、その水平断面は楕圓形をなし、長さ 3~6 m、幅 2~3 m である。中央に仕切壁 B があり、その一側に斜面 G があつて、その起點には

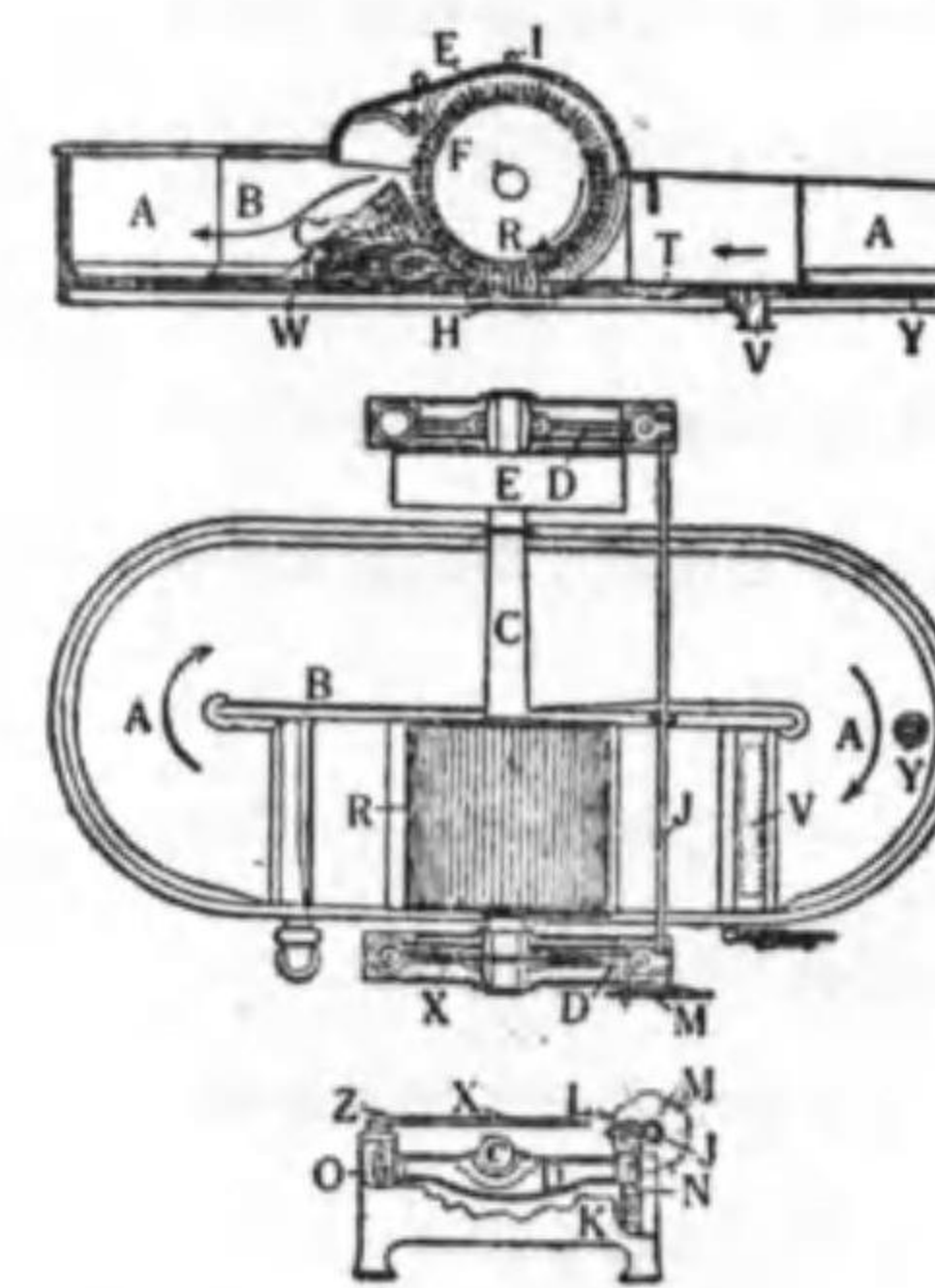


圖 34 の 1 叩 解 機

十数枚の銅双 H が植ゑられ、その上方には回轉ロール R があり、R の圓周には銅双 F があり、H と F とは嚙み合つてゐる。ロールの回轉及び上下は E, M, J, L 等の機構で行はれる。

パルプは之を水でとき、3~5% 濃度として、叩解機に入れると、ロールの回轉で矢の方向に回流し、ロール双と床双との間を滑り、機械的處理を受ける。兩方の双が鋭く且つ接觸してゐると、纖維は切斷される。かゝるパルプは抄紙網上の濾水性が良く、比較的柔かい粗い紙を與へる。之を遊離状パルプと云ふ。之に反し上下の双が鈍く、間隔があると、纖維は壓潰され、膠化する。かゝるパルプは抄紙網上の濾水性が悪く、比較的硬い緻密な紙を與へる。之を粘状パルプと云ふ。但し叩解の様式は、纖維の性質によつても異り、麻類は縦裂し易く、綿は遊離状パルプになり易く、木材殊に藁は粘状になり易い。

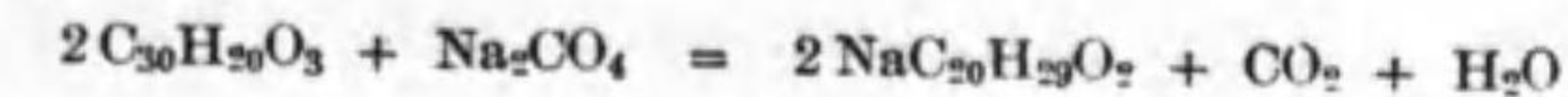
叩解は、製紙工程中最重要な作業であつて、紙は叩解機の中で出来るとさへ云はれてゐる。併し遊離状又は粘状叩解の何れか一方のみを起さず事は困難で、兩様の叩解が相伴つて起る。唯、何れかの一方を主として起さず事は出来る。

(3) **サイズ** 纖維だけで出来てゐる紙は、吸水性で、水性インキで書くと滲む。そこで筆記用紙には、インキの滲み止めを施すが、之をサイジングと稱する。

サイジングには、表面サイズと稱し、膠、カゼイン等のコロイドを紙面に塗布する方法もあるが、高價なので、特別の場合に限り用ひられ、一般にはエンジン・サイズと稱し、叩解機中のパルプに、耐水性コロイドを加へ、それで纖維を包み、耐水性を與へる方法が用ひられてゐる。

エンジン・サイズとしては、従來一般にロジンを加ふる。之を炭酸ソーダ

溶液と共に煮沸し、その主成分のアビエチン酸を



によりアビエチン酸ソーダ即ちロジン石鹼とし、之を叩解機のパルプに加へる。この種サイズは褐色で、水で稀釋しても白濁しないので褐色サイズと稱する。

然るに褐色サイズを煮沸し、その中へ 20~40% のロジンを溶解すると、サイズ効果が著しく良くなるので、近來はこの方法が用ひられてゐる。この種サイズは、水で稀釋すると遊離状ロジンが凝集して白濁するので、白色サイズと稱する。

併し最近には、デルチルナ法と稱し、苛性ソーダ溶液を常溫でロジン層中を通し、ロジンを溶解せしめる方法、又デボイド法と稱し、ロジンを乳化劑の存在で、機械的にコロイド状に分散せしめる方法なども行はれてゐる。

サイズ液は、水で稀釋し、叩解機のパルプへ加へる。遊離ロジンは、コロイド粒子を作つて分散し、又ロジン石鹼の解離で出来るロジン酸イオンもコロイド粒子を作る。併しロジン粒子も纖維も共に負電荷で結合し難いので、普通に定着劑として、硫酸アルミニウムを加へ、



で出来る正電荷の水酸化アルミニウムのコロイド粒子を纖維に吸着せしめ、その上にロジン粒子を定着せしめる。勿論遊離ロジンの外にアビエチン酸アルミニウム、オキシ硫酸アルミニウム等も出来て定着すると考へられる。尙サイジングのメチウムの PH は 4.5~6.5 となすと良い。

サイズの量は平均して紙の 2% 内外であるが、本邦で製紙に使用される量は、年 2 萬トン近く、而もその殆ど全部は輸入に仰いでゐる。依て最近には、一方に國內のロジン生産を奨励すると共に、他方に代用品の使用を研究し、

代用品として、大豆蛋白、重合油石鹼などが用ひられてゐる。

(4) 填充 填充は、滑石、白亜、石灰石、硫酸バリウム、粘土等を紙に添加し、紙質を不透明にし、紙面を平滑にし、ペンの滑をよくし、印刷を鮮明にする爲めに行はれる。一般には、微細な粘土粒子を水でとき、叩解機でパルプに加へる。粘土粒子は負電荷を有し、硫酸アルミニウムで定着されるが、大部分は繊維の間に機械的に固定される。2~20%の範囲で添加する。20%以上添加する事は困難で、印畫紙、アート紙の如く、絶對不透明とする必要あるものには、粘土又はその他の顔料を膠着剤でとき、紙面に塗布する。

(5) 着色 パルプが軽微な黄褐色を呈する場合に、之を消すにはウルトラマリン、ウォーター・ブリュー、スカイ・ブリューの如き青色の染顔料を加へる。特に着色するには、多くは直接又は鹽基性染料を用ふる。

(6) 整碎 叩解機で處理したパルプは、抄紙に附する前に、一應整碎し、繊維を均齊にするが、それには従來、ジョルダン機が用ひられてゐる。

ジョルダンは圖34の2の如く固定圓錐筒Aと、その内部に回轉する共軸

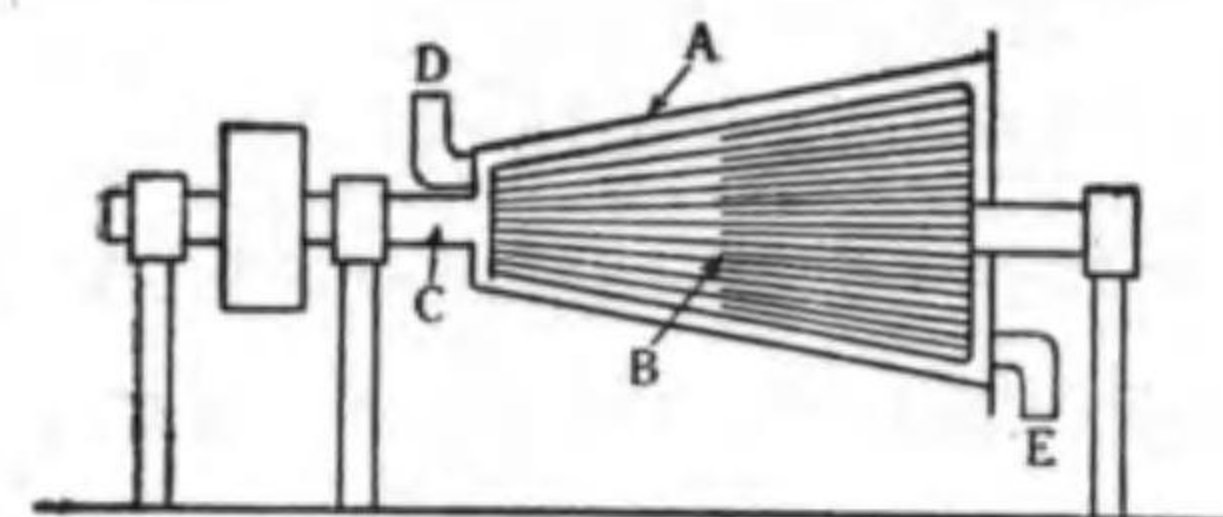


圖34の2 ジョルダン

の圓錐筒Bとから成り、Aの内面とBの外面とは圓錐筒の軸に平行するナイフが多數植ゑてある。紙料をDから水と共に入れると、繊維はBのナイフの間隙に入るが、Bの回轉による遠心力で、その重い部分、即ち結塊、長繊維等は、Aのナイフの間に投げ込まれる。併しその溝の中を右方へ進むと、溝の幅が廣くなるので、B上に落ち、兩ナイフの間で處理される。繊維は均一となりEから流出する。

(7) 篩 精碎された紙料は、之を更に遠心精選機に送る。圖34の3に於て、紙料水はAから矢の方向に入り、高速回轉圓函に入り、その内壁上に投げ付けられ、重い不純分は圓形遮斷板EによりBに集められ、軽い不純分はCに捕へられる。不純分を除かれた紙料は、Dに集められ、それから抄紙機へ送られる。併しその前に一旦貯槽に入り、適當に水で稀釋され、更に細目篩を通る。尙圖中のZは不純分排出管である。

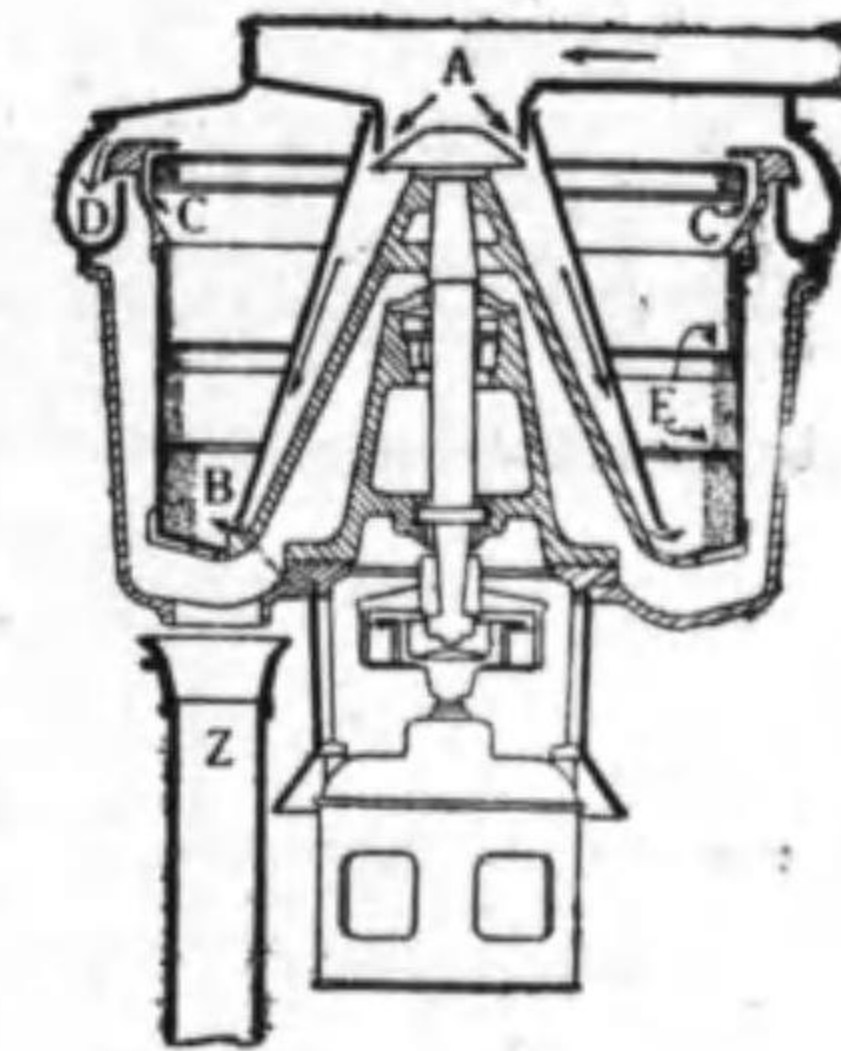


圖34の3 遠心精選機

## 2. 抄紙

抄紙の主旨は、パルプを水と共に漉網の上に流し、濾水せしめ、紙層を形成せしめるにあるが、之に長網式と丸網式とある。

(1) 長網式(フォードリニア式)抄紙機 長網式抄紙機は圖34の4に示す如く、準備部A、漉部B、壓搾部C、乾燥部D、仕上部Eの5部から成る。

叩解機、整碎機、遠心篩を通過して完全紙料となつたパルプ水は、一旦紙料溜に入り、次でポンプで抄紙機の先頭にある丸篩0に入り、最後の篩作業を受け流出槽1から漉網5の上に流出する。パルプ水の濃度は薄紙(15~30g/m<sup>2</sup>)には0.3~0.4%、普通紙(50~80g/m<sup>2</sup>)には0.5~0.8%とする。

漉網は銅80%亜鉛20%の合金から成る経緯2線で編み、その標準のものは、線の直径0.15~0.3mm、網目0.1~0.2mm、網の長さ約25m、幅4mである。

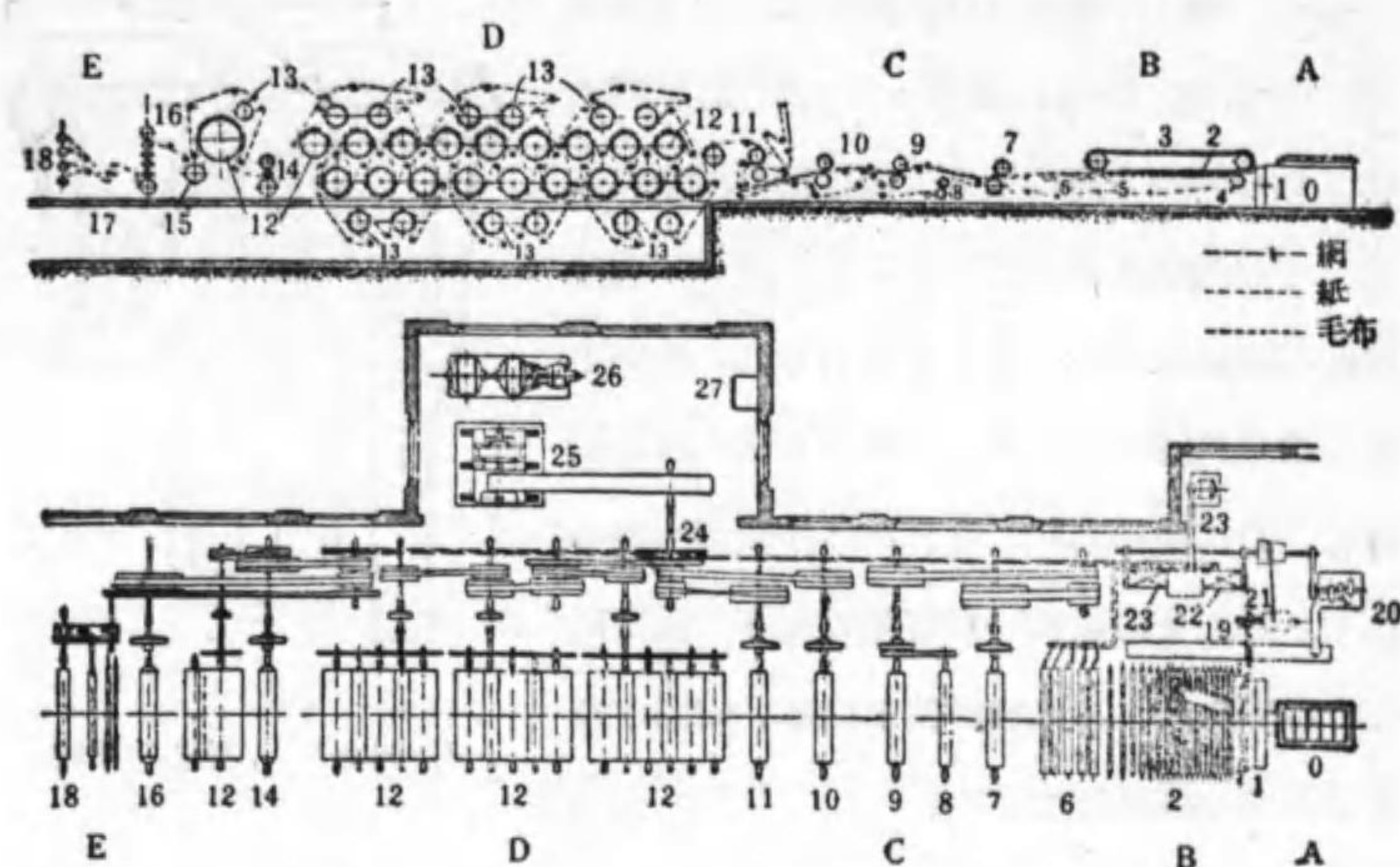


図 34 の 4 長網式抄紙機

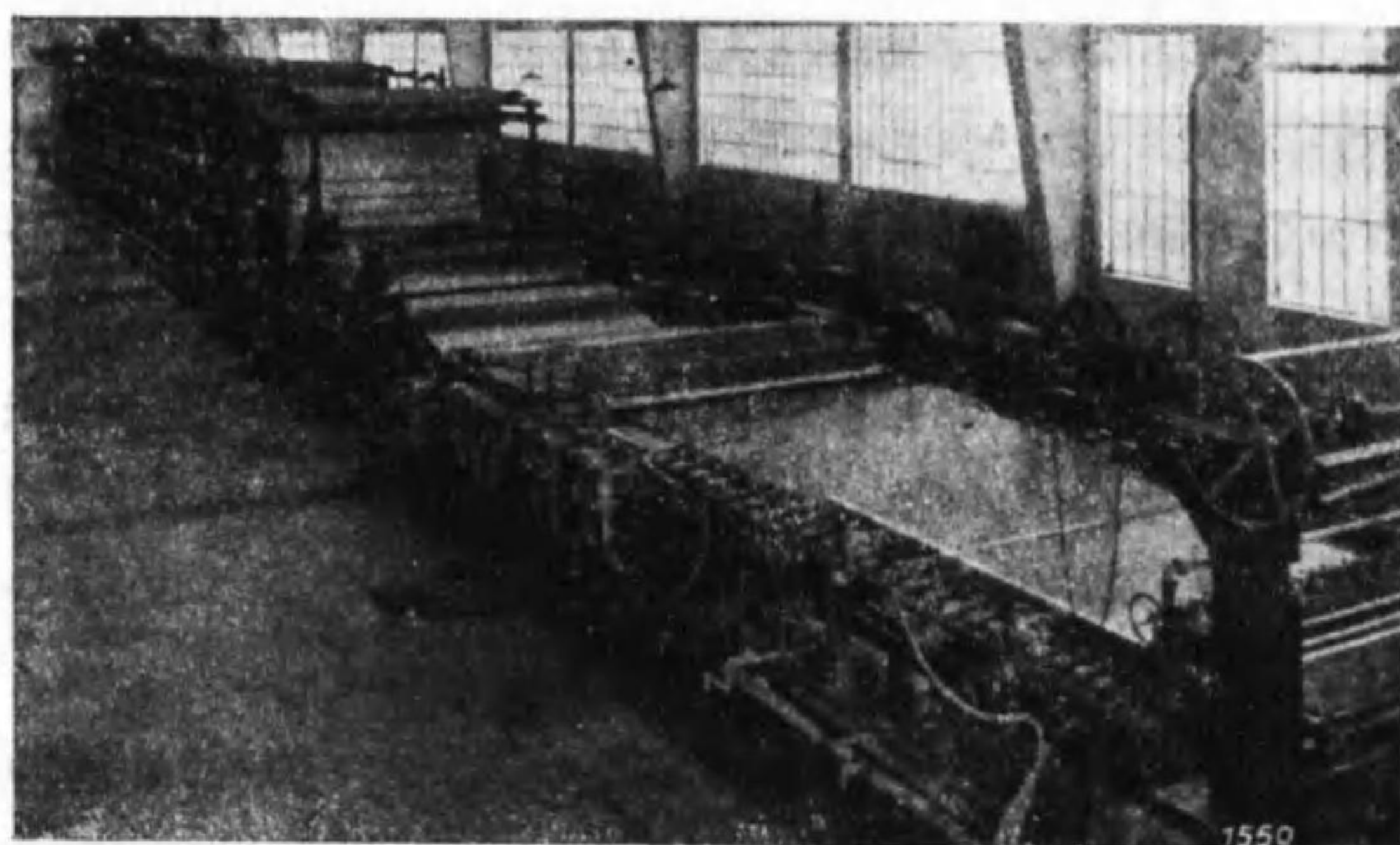


図 34 の 5 長網式抄紙機 (上等筆記及印刷用紙)(網幅 2650mm)

漉網は、機械の縦枠に取り付けた中空眞鍮管 2 の上に乗つて走り、コーチ・ロール 7 に来て、その下部ロールを下方に半周し、下位の誘導ロールに導かれ、元へ戻り、プレスト・ロール 4 に来り、之を半周し、再び中空管の上に出で、無限軌道を作つて運行する。その速度は 80 ~ 250 m/min である。尙漉網の前部の両側にデックルと稱するゴム帯 3 が回轉してゐるが、之に依て水の横溢を防ぐ。

漉網上に流出したパルプ水は、漉網に乗つて走るが、中空管の回轉で、網の下面に生ずる減壓の爲めに濾水され、その濃度が大きとなるが、更に漉網の後部に来て、網の下面に接して口を開く減壓函 6 又は減壓ロールによつて除水され紙葉を形成する。尙纖維は流れの方向に平行し、紙の横方向の強度は著しく弱くなるが、之を防ぐ爲めに、機械の縦枠の前端に振動装置 21 を取り付け、振幅 5 ~ 15 mm の横向水平振動を 1 分間に約 300 回與へて、纖維をもつれ合はしめる。それでも横方向の強度は縦方向のその約 65% である。

網上で出来た紙葉は、コーチ・ロールに来て、水分約 80% となるが、そこで網を離れ、毛布に乗り、壓搾ロール 9, 10, 11 を通過して水分を除かれ、水分約 60% となり、更に毛布に乗り、乾燥ロールに行く。壓搾ロールはゴム又は眞鍮で包まれた鐵製の上下 2 個のロールから成る。毛布は紙葉の水分を吸収した後、紙葉と離れ、下方へ戻り、洗滌、乾燥され、再び紙葉を載せて走る。

乾燥ロール 12 は、表面焼入れの鑄鐵で作り、中空で、そこへ蒸氣を送入して熱する。ロールの数は 20 ~ 30 とし、温度は中央のロールで 80 ~ 90°C とし、前後に行くに従つて低温とする。紙葉は毛布に乗つて、ロール面に押し付けられる。乾燥した紙葉は、濕潤機 14 を経て最後の調整乾燥ロール 12 を通り、光澤機 16、縦斷機 17 を経て、捲取機 18 に巻き取られ、更に必要に

應じ、截斷其他の仕上に附せられる。尙本圖では各ロールは電動機 25, 傳動装置 24 によつて運轉される。

(2) 丸網式 丸網式抄紙機は圖 34 の 6 に示す如く、槽とその中に回轉する圓筒形の漉網とから成る。槽の中に紙料水を入れ、漉網の内部を真空とし、纖維を漉網の表面に附着せしめ、紙層を作らしめる。而して紙層は之を漉網から離してロールに取り、壓搾及び乾燥部へ送る。多數の抄紙槽を置いて各槽で得る濕紙を合はせて壓搾する時は、厚紙又は板紙を作り得る。丸網式は厚紙、板紙其他特殊の紙に用ひられるが、本邦では尙和紙の製造に應用せられる。一般に小規模な製紙工場に適してゐる。



圖 34 の 6 丸網式抄紙機

### 第 3 節 紙の種類及性質

(1) 筆記用紙 水性インキを用ひ、ペンで書くので、紙はインキが滲まず、インキの吸収早く、ペンの滑りがよくなくてはならない。亞硫酸パル

ブを主體とし、充分にサイズを施し、適度に填充する。

(2) 印刷用紙 油性インキの吸収よく、印刷面が鮮明でなくてはならない。書籍用紙は大體亞硫酸パルブを主體とするが、雑誌、新聞用紙は、碎木パルブを主體とする。サイズは極く軽く施すか、或は施さない。填充は紙に應じて適當に行ふ。

(3) 包紙及封筒 セメント袋、砂糖袋等に用ふる褐色強韌の包紙は、主として針葉樹のサルフェート・パルブを原料とし、充分に叩解し、相當にサイズを施す。勿論品質によつては、マニラ麻、碎木パルブ等を混用し得る。

(4) 吸水紙 吸水紙は吸取紙と稱せられるが、上等のものには綿纖維、下等のものには木材纖維を用ふ。何れも遊離状叩解しサイズ及填充を施さず、氣孔を多くする。化學用濾紙も同様の性質のものであるが、灰分を少なくする必要があるので、纖維を鹽酸、弗化水素等で處理する。

(5) 煙草卷紙 煙草卷紙は薄くて不透明で柔軟で、燃焼性が適當で、燃焼に際し悪臭を生ぜぬ事が必要だが、多くは藁又は麻類纖維を原料とし、軽く叩解し、濕潤したまゝ貯藏して纖維に不透明性、柔軟性、光澤を與へ、填充劑として炭酸マグネシウムなどを用ひ、特別の抄紙機で抄造する。

(6) 厚紙(カルトン) 厚紙は名刺、招待状などに用ひられる純白な堅い厚手の紙で、亞硫酸パルブ、襪襤等を原料とし、單漉法と稱し、長網式又は丸網式抄紙機で出来るだけ厚く抄いた紙をカゼイン糊等で貼り合はすか、又は合漉法と稱し、數臺の丸網式抄紙機を用ひ、各々から抄出される紙葉を濕潤せる間に合して壓搾膠着せしめて作られる。

(7) 電氣絶縁紙 ケーブル絶縁紙で、動力用、電話用等種々あるが、マニラ麻の如き長纖維を叩解し、サイズを施さずに、丸網式抄紙機で抄造し、強壓に掛け、氣密にする。灰分少なく、強度が大でなくてはならない。尙原

料としてサルフェート・パルプも用ひられる。

(8) 板紙(ボールド, パッペ) 函などの製作材料に用ひられる黄褐色の厚手の紙で, 紙と云ふよりは板と云つた感のするものである。主として薬を原料とし, 之を10~15%生石灰と適量の水と共に, 3~6時間蒸煮し, 叩解し, 單漉又は合漉で抄造する。

(9) 硫酸紙(パーチメント・ペーパー) 普通の紙とは趣を異にし, 羊皮紙に擬したもので, 氣密, 透明質, 強靱で, 耐脂耐水性である。包紙として用ひられるが, 昨今では, 透析用の半滲透膜に應用される。

上等のものには綿纖維を, 中等以下のものには亞硫酸パルプを用ひ, 之を遊離叩解し, 0.1~0.2 mm (80~100 g/m<sup>2</sup>)の薄紙に漉いて羊皮化する。

羊皮化にはボーマ 60 度硫酸を用ふる。圖 34 の 7 に於て, A は原紙で,

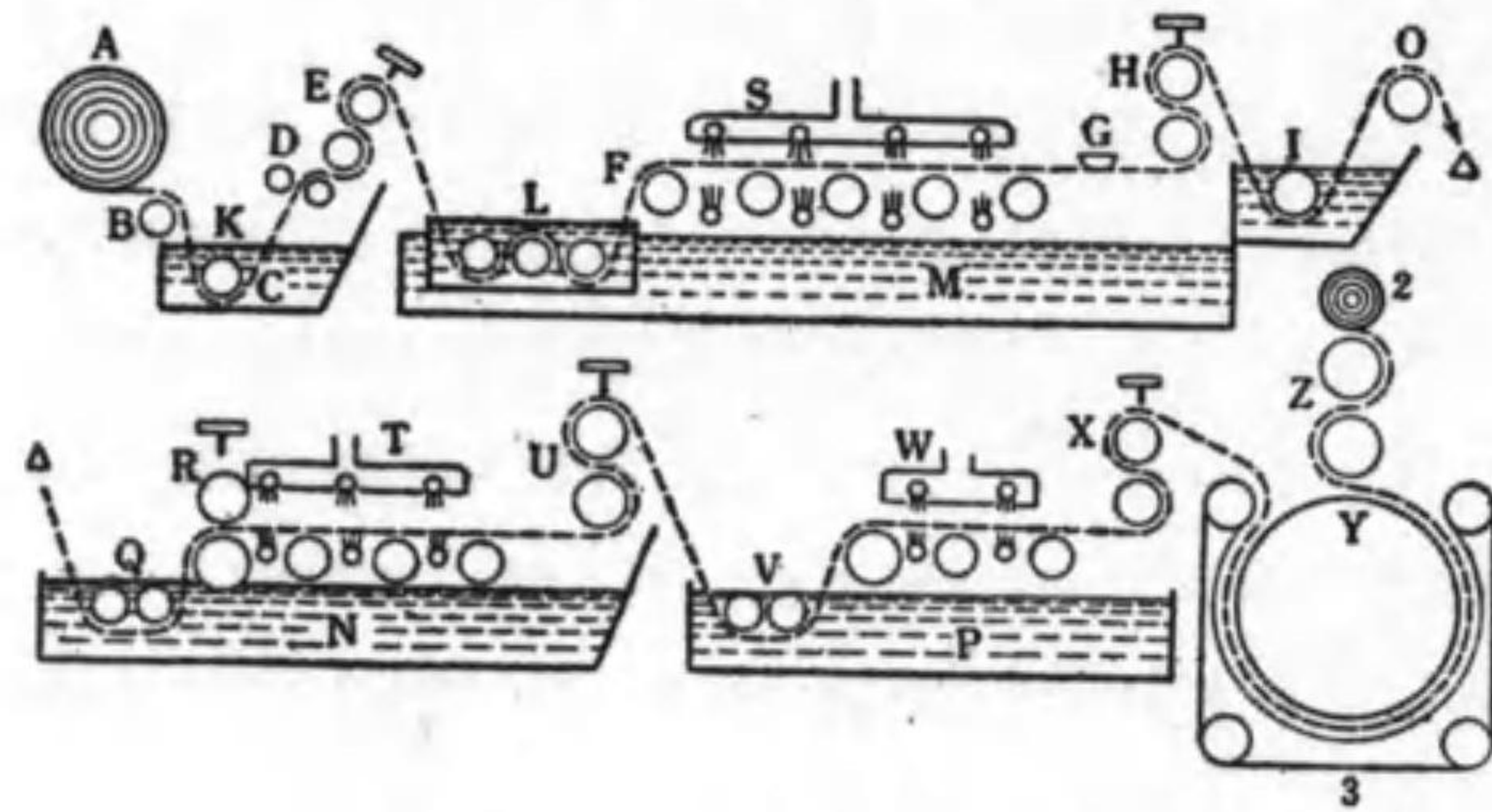


圖 34 の 7 硫酸紙製造装置

之をまきほぐし, ロール B を経て, 硫酸浴 K に通し, 15°C で 10 m/min の速度でロール C を潜り通過せしめる。浸漬時間は約 5 秒である。羊皮化した紙は, 硝子ロール D 及び壓搾ロール E で過剰の酸を除き, 水洗槽 L に入れ, 撒水管 S の間を通し, 緊張ブロック G, 壓搾ロール H, 3% アンモ

ニア水 I, 水洗装置 N 及び P, 乾燥ロール Y を通して 2 に巻き取る。

(10) 堅紙(ヴルカナイズド・ファイバー) 堅紙は薬液で表面を膠化せしめた紙を重さね合はし, 強壓によつて膠着せしめたもので, 極めて堅硬強靱で, 靴, 鞋底, 名札, 紡績器具, 電気絶縁材料等に用ひられる。

綿, 麻, 木纖維等を原料とし, 之を叩解し, 厚さ 5~10 mm の厚紙に漉き, 普通に 45°~47° に加温した 65~75% ZnCl<sub>2</sub> 溶液に通し, 紙面を膠化し, 強大な壓力の掛つた加熱ロールに巻き取る。紙葉は膠着するが, 一定の厚さとならば, ロールから外し, その圓筒形の管を切り開き板状となす。着色するには, 赤色には酸化鐵を, 黒色には炭素黒を用ひ, 之等顔料を紙料に混合する。



## 第 35 章 纖維素エステル及エーテル

### 第 1 節 總 說

纖維素エステルは、纖維素分子中の OH 基を酸基で置換したものであり、纖維素エーテルは、纖維素分子中の OH 基の H をアルキル又はアラルキル基で置換したものである。何れにも多数の種類があるが、その重要なものを挙げると次の如くである。

種 類	應 用
硝酸纖維素	火薬珠に發射藥 セルロイド 寫眞用フィルム 擬革 ラッカー
醋酸纖維素	セロン(難燃性セルロイド) 寫眞用難燃性フィルム 人造纖維 ドーブ(飛行機翼塗料) 電気絶縁材料
纖維素キサントゲン酸ソーダ	人造纖維 グイスコイド セロファン
メチル纖維素 エチル纖維素 ベンジル纖維素	難燃性フィルム 塗料 電気絶縁材料 サイズ

以上の外にプロピオン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸のエステルも、最近研究され、有望視されてゐる。併し酸又はアルキル基の分子が大きくなるとエステル化又はエーテル化は困難となり、且つエステル又はエーテル皮膜の伸度は大となるが強度が減少し、而も生産費が一般に高いので未だ實用の域に達してゐない。尤も醋酸・プロピオン酸エステル、醋酸・ブチル酸エス

テルの如き混合エステルは性質が優良なので實用されやうとしてゐる。

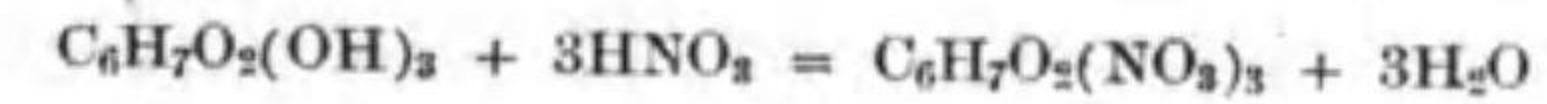
### 第 2 節 硝 酸 纖 維 素

#### 1. 總 說

硝酸纖維素は 1845 年、スイスのシェンバイン Schönbein 氏により發明されたものである。

#### 2. 製 造

(1) 纖維素の硝化 纖維素は之を硝酸、硫酸及び水から成る混酸に常温で浸すと



により硝酸纖維素を作る。然るに  $C_6H_{10}O_5$  單位に就て云ふと、その中には 3 OH があつてその 1 個、2 個又は 3 個が硝化される故に硝化條件により、

		窒素%
$C_6H_7O_2(OH)_2NO_3$	モノ硝酸纖維素	6.77
$C_6H_7O_2(OH)(NO_3)_2$	チ	11.13
$C_6H_7O_2(NO_3)_3$	トリ	14.16

の如く三種の硝化物が出来る。併し實際には、混酸成分の僅少な差により、下表のルンゲ氏の實驗に示される如く、上記三種の中間に位する多数の硝化物が出来る。この場合には、硝化度を考へるのに、 $C_6H_{10}O_5$  に就て考へずに  $(C_6H_{10}O_5)_n$  に就て考へ、 $3n \cdot OH$  の中の幾個かの OH が硝化されるものと考へるのが適當である。然らばモノ、チ及びトリ硝酸纖維素に丁度適合する硝化物は、實際には殆ど得られない。得られたとしたら、それは

むしろ偶然と云へる。

混酸浴の組成%			硝化度 N%	生成量g (繊維素 =100g)	エーテルアルコール(3:1)に於ける溶解度%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O			
45.32	49.07	5.62	13.65	177.5	1.50
42.61	46.01	11.38	13.21	176.2	5.40
41.03	44.45	14.52	12.76	—	22.00
40.66	43.85	15.49	12.58	167.0	60.00
40.14	43.25	16.61	12.31	159.0	99.14
39.45	42.73	17.82	12.05	153.0	99.84
38.95	42.15	18.90	11.59	156.5	100.02
38.43	41.31	20.26	10.93	144.2	99.82
37.20	40.30	22.50	9.73	146.0	74.22
36.72	39.78	23.50	9.31	138.9	1.15
35.87	38.83	25.30	8.40	131.2	0.61
34.41	37.17	28.42	6.50	—	1.73

以上の理由で硝酸繊維素の種類を示すには、普通に窒素量を以てし、之を硝化度と稱する。硝化度は、硝酸繊維素の性質及び用途を決定する最も重要な性質だが、混酸の組成によつて決定され、混酸中の酸の濃度が大きい程、或は逆に水の濃度が小さい程、硝化度は高くなる。但し硝酸と硫酸との比は1:1~3の範囲に取るを要する。硝酸のみを用ひないで硫酸を混用する理由は、硫酸が硝酸の稀釋剤となると共に、エステル化で生ずる水を固定し、硝酸の活性が低下するのを防ぐにある。混酸は繊維素の約100倍量を用ふる。硝化温度が高い程、硝化速度は大となるが、30°C以上となると、繊維素分子の崩壊が烈しく起る上に、混酸及硝酸繊維素の分解も起る危険があるので、一般に10~30°Cを用ふる。硝化時間は、繊維に於ける混酸の滲透速度で支配されるが、綿繊維では25°Cで大體40分かゝる。併し實際には、全繊維に互り硝化度の均一を得る爲め1~6時間硝化する。

(2) 硝化作業 (a) 繊維素 繊維素としては綿繊維が最も良い。之

を精製し、α纖維素99.8%以上としたものは、硝化が均齊に行はれ、硝化物は純粹で、安定で、粘度も高い。併し原綿を用ふる事は少なく、紡績屑、綿布裁屑、襤褸等をアルカリ煮沸し、漂白し、梳解し、綿毛状となしたものを、又はこれを抄紙して薄葉紙となし、細断したものを用ふる。併し最近には、綿實に附着する短毛のリンターを盛に用ふる。之を約3% NaOH溶液で120~150°Cで數時間煮沸し、漂白し、そのままの形で用ふる。アメリカは殆どリンターのみを用ふるが、本邦でも朝鮮、支那大陸のリンターを用ふる。

木材纖維素は、亞硫酸パルプを精製し、α纖維素98%以上とすれば使用出来る。併しそれで作つた火薬は安定度に多少の不安があり、又セルロイドはやゝ脆弱である。

(b) 混酸 混酸の組成は、硝化度に應じて異ならしめるが、その一例を示すと次の如くである。

硝化度 N %	混酸成分%		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
約 13.5 (強綿薬)	68	25	7
ク 12.5 (弱綿薬)	54	22	14
ク 12.0 (フィルム用)	62	19	18
ク 11.0 (セルロイド用)	65	16	19

但し混酸中には、普通に N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が含有されてゐるが、その量は1~2%以下たるを要する。

(c) 硝化 硝化装置には種々あるが次に數例を示す。

壺式硝化器 本器は最も簡單で圖35の1に示す如く、高さ直径共に約1mの坩器製又は鐵製の壺Aから成る。壓搾空氣によつて貯槽中の混酸を温水槽中の蛇管に通し、25~28°Cに温め、nから壺へ入れ、次で豫め乾燥

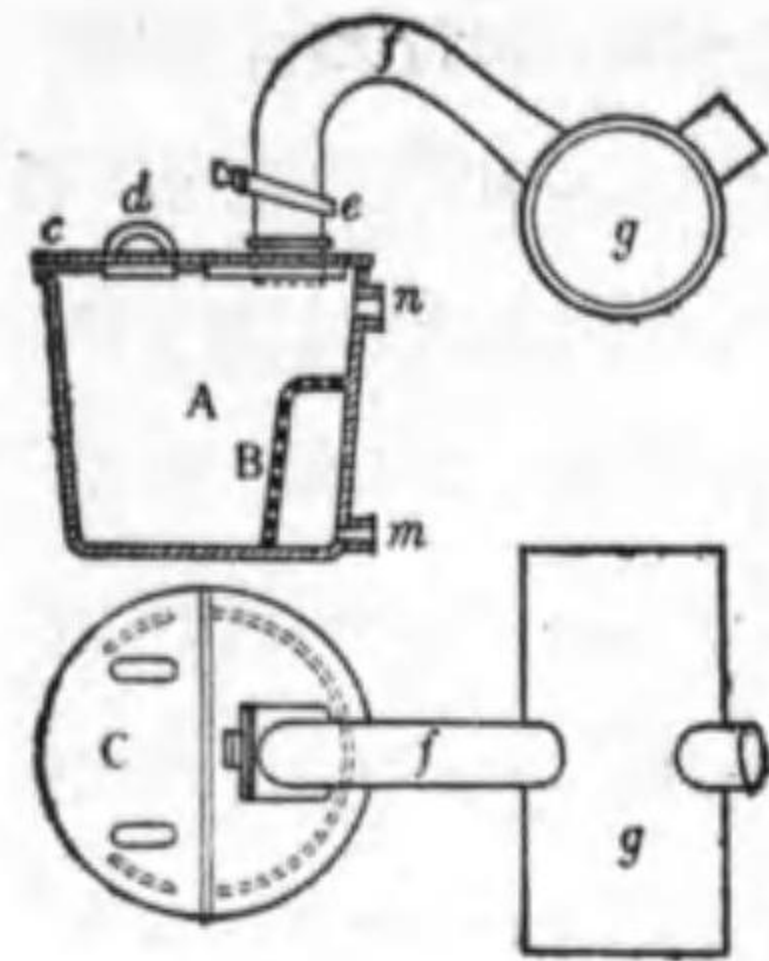


図 35 の 1 壺式硝化器

して水分を4%以下とした繊維素を投入し、蓋 *c* を閉じ、時々攪拌しつゝ1時間硝化し、次でコック *m* を開き、廢酸を廢酸槽へ排出し、硝化物を取り出し、水槽へ入れる。硝化中發散するガスは管 *f* により排氣管 *g* に集める。繊維素 3 kg に酸 300 kg を用ふる。廢酸は分析の上、新酸を加へ、成分を訂正して再用する。

硝化壺は、その數十個を排氣管 *g* に取り付ける。

**置換式硝化器** 本器はトムソン Thomson 氏の發明に係はり圖 35 の 2 に示す如く、高さ 25 cm、直徑 1 m の坩器製圓槽 *g* から成り、之に有孔板 *a'* を敷き、その上に混酸を注入し、綿を少量づゝ投入する。次で有孔板 *a''* をかぶせ、靜置したまゝで、20~25°C で約 2.5 時間硝化する。次でコック *p* を開き、廢酸を管 *f* を經て排出すると共に、*d* から水を靜かに注入し、硝化綿中の酸を水で置換する。約 7~8 時間で酸は水で置換され、硝化綿は豫洗される。*l* はアルミニウムの蓋であつて、作業中に出るガスは、*e* から排除される。本式は細斷した薄葉紙にも用ひられない事はないが、普通には綿毛の硝化に適當してゐる。

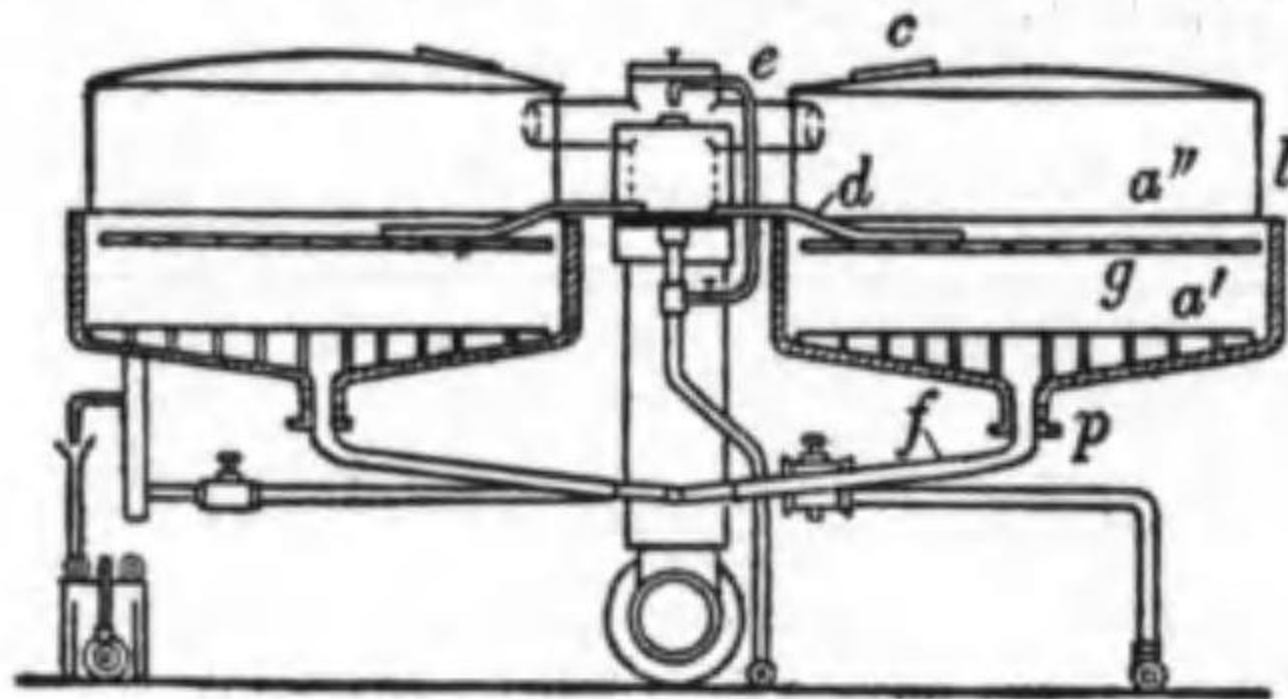


圖 35 の 2 置換式硝化器

攪拌密閉式硝化器 本式にはヂュボン社其他數社の型がある。その一例は圖 35 の 3 及び 4 に示す如くである。硝化器 *n* は耐酸鐵で作られ内容約 800

で、之に *f* から混酸を入れ *k* から繊維素を投入し、電動機 *m* で攪拌器 *r* を動かして、硝化する。硝化中に發生するガスは管 *a* により排除する。硝化終らば内容物を弁 *W* から排出し、圖 35 の 4 に示す遠心分離機 *c* に落とし、除酸し、硝酸纖維素はこれを *q* に移し、水槽 *B* に入れる。本式はリントーの如き短纖維の硝化に最も適當してゐる。

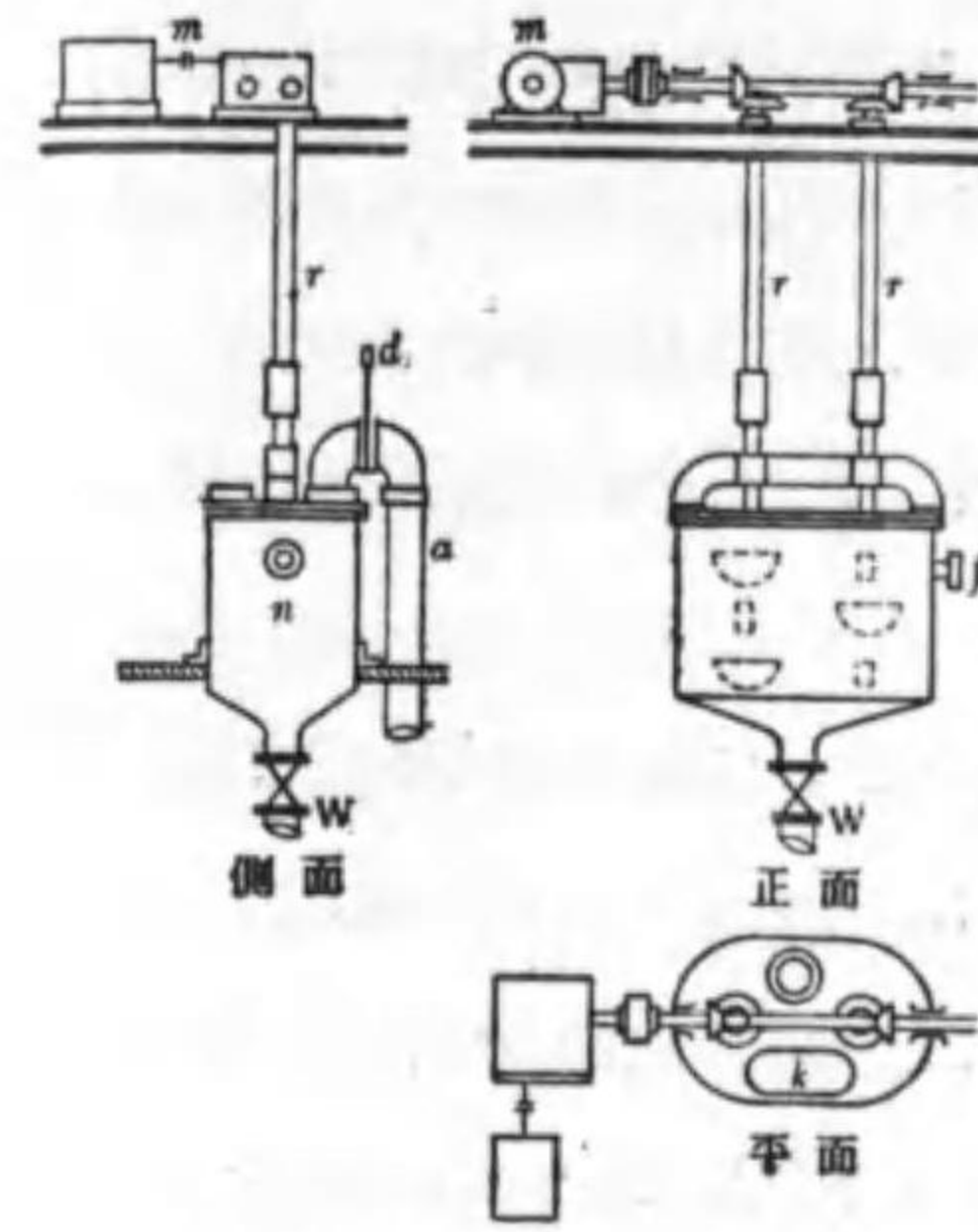


圖 35 の 3 攪拌式硝化器

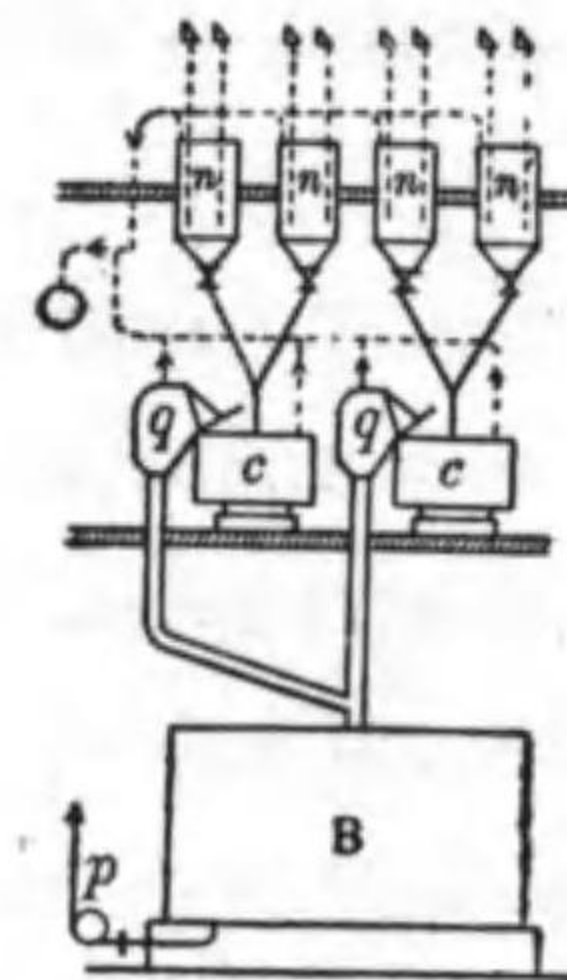


圖 35 の 4 攪拌式硝化装置

(3) **硝酸纖維素の精製** 硝酸纖維素は混酸を含有する上に、不安定な硝酸纖維素及び硝硫酸纖維素を含有する。之等不純分は硝酸纖維素又はそれから作る發射藥、セルロイド、フィルム等の自然分解を起さしめ、そのコロイド性を破壊するばかりでなく、事情によつては自然發火の因をなす事もあるので、完全に除去しなくてはならない。それには硝酸纖維素を叩解機に入れ、多量の流水を加へて纖維の離解を行ひつゝ洗滌し、次で濕潤せるまゝ、又は之に少量の水を加へて蒸煮器に入れ、水蒸氣を吹き入れて數回、數十時間蒸煮し、その間適當の時期に、叩解機で纖維を切斷し、温水で充分に洗滌し、纖維の中空道に存在する不純分を除く。尙場合によつては炭酸石灰、乳酸石灰、ナフテン酸石灰等を加へて酸を中和する。蒸煮によつて硝酸纖維素の粘度は多少低下する。

尙硝酸纖維素は、之を漂白する事もある。着色が酸化鐵に原因する場合には、蓚酸で漂白し得られるが、有機物に原因する時は、過マンガン酸カリ等で酸化漂白する。併し漂白は硝酸纖維素の性質を損ふ危険があるので、輕々しく行はぬがよい。無色の硝酸纖維素を得るには、無色の纖維素を原料とすべきである。

(4) 除水 精製硝酸纖維素は、含水のまゝ又は水中に浸して貯へれば安全であるが、併し之を使用するに際しては除水するを要する。

除水の簡単な方法は、空氣又は熱氣乾燥であるが、之はその作業が危険なので、一般に使用せぬがよい。尤もダイナマイト工場では、含水硝酸纖維素を壓搾し、小圓柱として乾燥し、又セルロイド工場では、硝酸纖維素を樟腦と混合壓搾し、板狀となして乾燥する事もあるが、之等は何れも特別の場合と云つてよい。

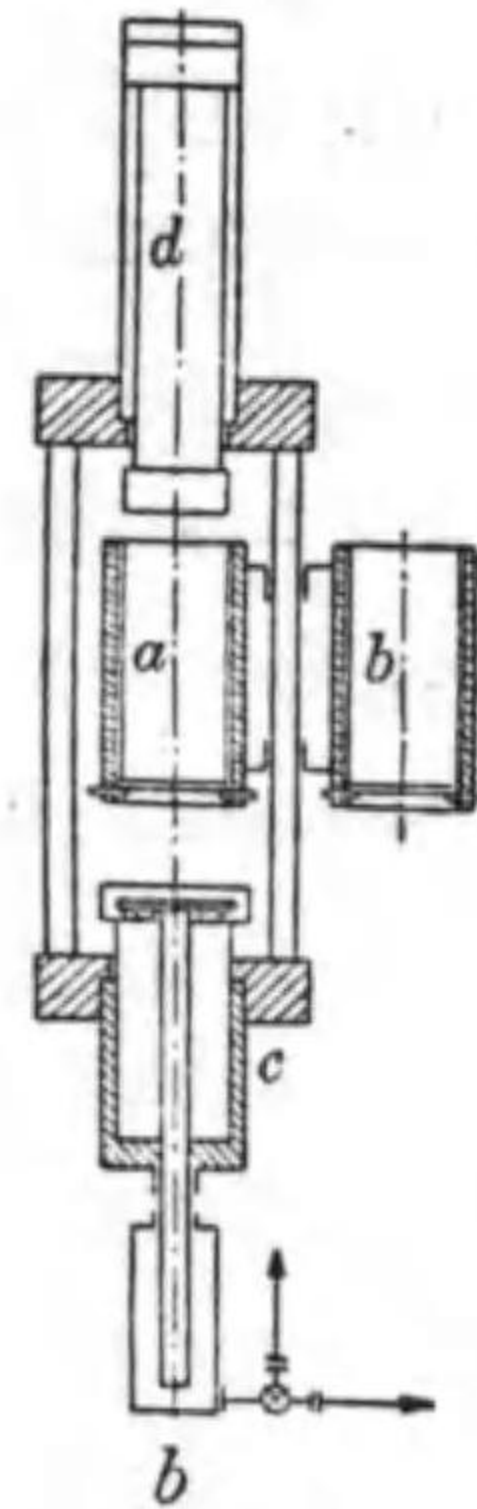


圖 35 の 5  
壓搾式酒精驅水機

除水の最も安全な方法は酒精置換である。圖 35 の 5 はその装置の一例で、下部ピストン c を上げ、之を a 中に嵌せしめ、その上に含水硝酸纖維素を入れ、次で上部ピストン d を a 中に下げ、水壓 120 kg/cm<sup>2</sup> の壓力で壓搾し、水分を除き、次で d を上げ、95% 酒精を a に注入し、再び d を下げて壓搾し、硝酸纖維素中の水を酒精にて置換し、95% 酒精約 30% を含有するものとする。セルロイド、塗料等の製造にはこの含酒精硝酸纖維素に樟腦其他必要な可塑劑、溶劑等を添加すればよい。

### 3. 性質及用途

硝酸纖維素は原料纖維の形體をなし、比重は N=12%

で 1.66 である。吸水量は吸水量% + 窒素量% = 14.6% の關係があつて、N = 12% で 2.6% である。

硝酸纖維素の硝化度は、普通の方法で得られるものは N=6.5~13.65% の範圍である。硝化度が高いもの程、不安定で、燃焼性が激しい。又硝化度によつて、溶解性が異なるが、その一例は 428 頁の表に示した如くである。

硝酸纖維素の溶解性は、その分子中の OH 基と NO<sub>2</sub> 基との量比で支配されるが、一般に、アセトンに最もよく溶解し、次でアルコール・エーテル、各種の有機酸エステルに溶解する。

次に硝酸纖維素溶液の粘度は、應用上に必要であつて、セルロイド、フィルムには高きを要し、塗料には低きを可とする。粘度は纖維素分子の崩壊に比例して低下する。低粘度のものを作るには硝酸纖維素を 120~130°C で加熱する。

硝酸纖維素は、加熱して 180°C にすると發火する。但し酸分を有する不純なものは、100°C 内外で發火する。そして之等不純なものは、常溫に放置しても自然分解する。

併し硝酸纖維素の最も重要な性質は、燒燃に當つて 1000 倍以上のガスを發生する事と、その溶液から乾燥によつて無色透明で極めて強靱な膜、板、棒等の可塑物が得られる事とである。之等の性質を利用して火藥、セルロイド、フィルム、塗料、擬革等の製造が行はれるのであるが、之等に関しては別章に於て詳説するであらう。

## 第3節 醋酸纖維素

## 1. 總説

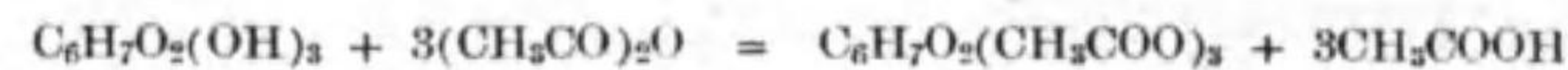
醋酸纖維素は 1866 年にシュツェンベルグ Schützenberger 氏により初で作られたが、其後フランチモント Franchimont アイヘングルン Eichengrün マイルス Miles 氏等により工業的に製造されるに至つた。

## 2. 製造

(1) 纖維素の醋酸 纖維素の醋酸は鹽化醋酸  $\text{CH}_3\text{COCl}$  でも行はれるが、現在では主として無水醋酸で行ふ。その反應は



であるが、併し水が出来ると、之が爲め逆反應が起り、醋酸は完結しないので、



の反應を起さしめる。即ち纖維素 1 分子に無水醋酸 3 分子、又は前者の 1 量に後者の 1.8 量を用ふる。併し實際には後者を 3~4 量用ふる。

然るに無水醋酸だけを用ひたのでは、高温で反應させねばならぬが、それでは、纖維素の分解が激しく起るので、反應温度を下げる爲めに觸媒を用ふる。觸媒としては、鹽化亜鉛、サルフリル・クロライド、ニトロシル硫酸その他多數のものが提案されてゐるが、實際には硫酸が専ら用ひられる。硫酸は纖維を膨潤し、水和し、泥酸の滲透を容易にし、エステル化で生ずる水を固定し、更に醋酸に先行し、纖維素とエステルを作ると考へられる。

次に醋酸に伴つて起る發熱を緩和し、醋酸を均齊圓滑に行はす爲めに稀釋

剤を用ふる。ベンゾール、四鹽化炭素の如き醋酸纖維素の非溶剤を用ひ、醋酸纖維素を纖維狀で得る方法もあるが、現在では、醋酸に次で行ふ熟成作業を容易ならしめる爲め、氷醋酸、エチレン・クロライド等の溶剤を用ふる。この場合には、醋酸纖維素は醋酸浴中に溶解する。

醋酸浴の組成としては、一般に次の處方を用ふる。

纖維素	100 量
無水醋酸	300~400 ♪
氷醋酸	300~400 ♪
硫酸(95%)	10 ♪

醋酸に於ては、温度が高すぎると、又時間が長すぎると、纖維素の分解が激しく起るので、温度と時間との調節に注意する。醋酸は發熱反應だが、冷却して浴を 30~35° C に保ち、又醋酸の完了と共に反應を直に停止せしめる。

上記の場合には、醋酸物は浴中に溶解するが、之を水に投ずると、三醋酸纖維素  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$  が沈澱する。之を乾燥すると、透明角質となりクロ、フォルムに溶解する。併し三醋酸纖維素では、フィルム又は纖維に作業しにくい。そこで現在一般には、之を鹼化して、アセトンに可溶の二醋酸纖維素  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$  又は之に近いものとする。このものは強靱なフィルム、纖維を與へる。但し鹼化と云ふものゝ、實は、纖維素の加水分解も必然的に起る。このアセトン可溶となす操作を熟成と稱する。

熟成を行ふには、普通に醋酸の完了と共に、浴に水又は醋酸水を加へ、無水醋酸を水和し、醋酸と硫酸と少量の水とから成る浴とし、30~40° C で反應を進める。エステルの鹼化と纖維素分子の崩壊とが平行して起る。適當時間の後、熟成浴を水に投ずればアセトン可溶の醋酸纖維素が沈澱として得ら

れる。

尙醋化によつて、直接にアセトン可溶の醋酸纖維素を得る幾多の方法があるが、工業的には使用されない。

(2) 醋化作業 原料の纖維素としてはリクターを用ふる。リクターは豫め酸煮沸その他の方法により、種々の粘度のものにして置くと、各種粘度の醋酸纖維素を作る上に便利である。リクター以外の綿も勿論使用出来るが、木材纖維素は、不醋化物を生ずるので醋化に工夫を要する。

醋化機としては圖 35 の 6 に示す如く 2 本の水平捏加翼と、冷温用の二

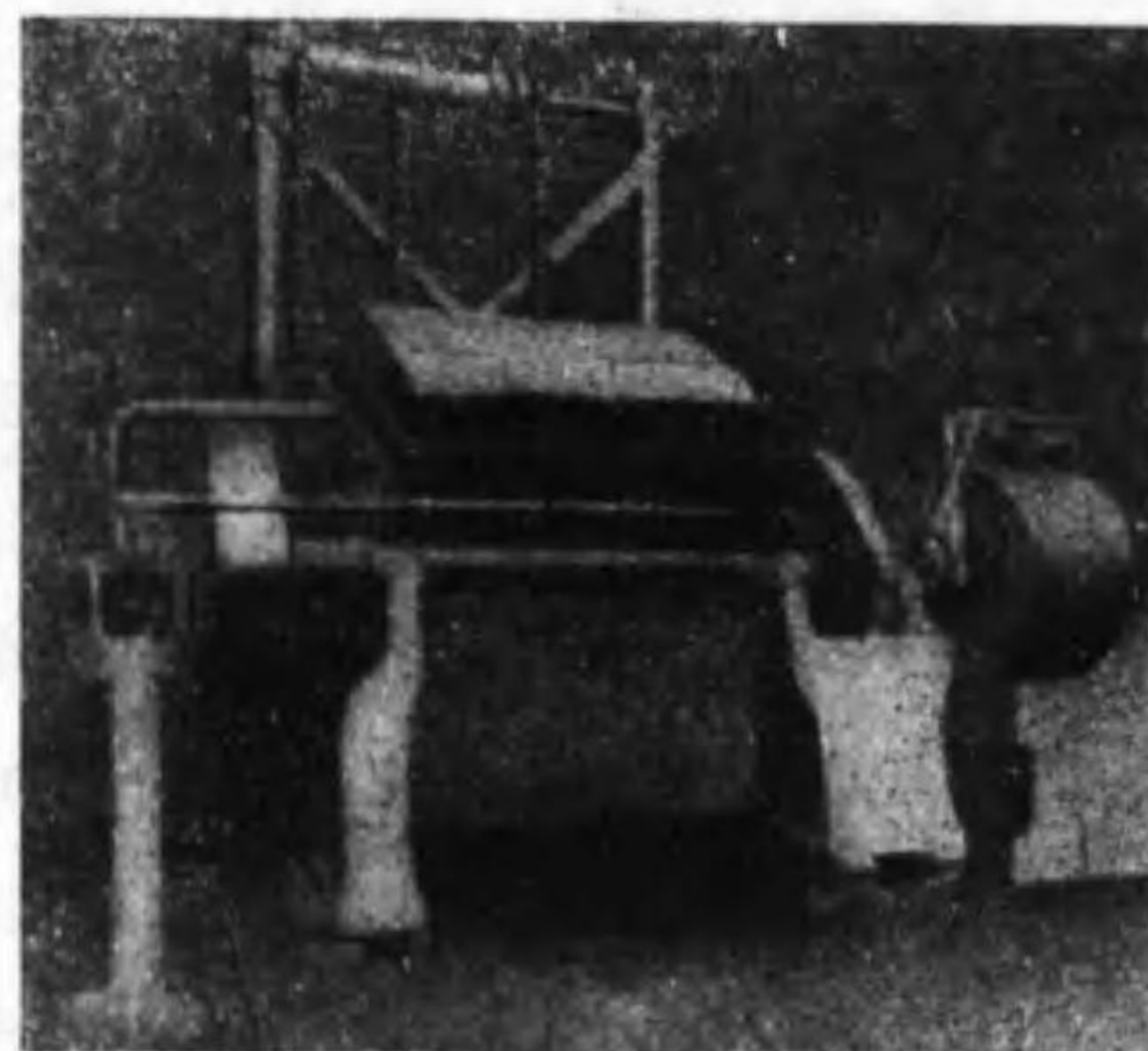


圖 35 の 6 醋化機

重壁とを有する耐酸鋼、例へばクロム・ニッケル鋼製の捏加機を用ふる。内容約 300 l である。二重壁に冷凍水を通して機内を冷却し、之に 5°C に冷却した混酸を入れ、リクターを少量づつ攪拌の下に加へる。而して凡ての送入を終らば、密閉した上、冷却と攪拌とを調節し、圖 35 の 7 曲

線で示すやうに、浴の温度を上げる。A でリクターを装入したとすれば、先づ AB 直線で示す如く、温度を徐々に直線的に上昇せしめ、纖維が糊状になつて浴中に完全に分散すると同時に 30°C に達せしめる。この例では、それに 5 時間を要してゐる。B 點で、醋酸纖維素の生成は殆ど完成し、浴の温度は降下し初めるが、二重壁に温水を通し、それを 30°C に保ち、醋化を完結せしめる。圖に示した例では之に 5 時間を要し、その間に浴は糊状、餅

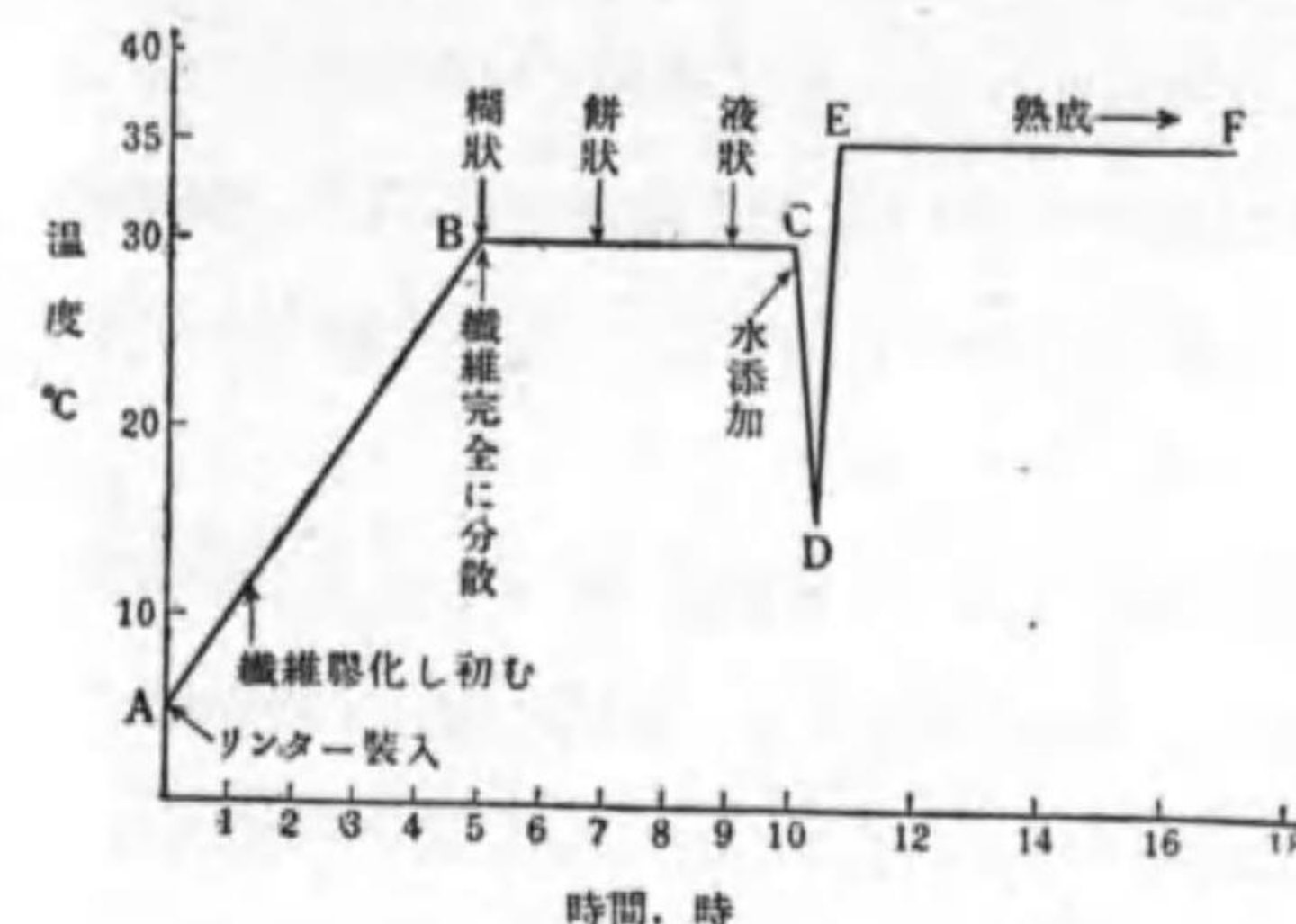


圖 35 の 7 醋化熟成作業説明圖

状を経て、液状に達する。

次で醋化の完了と共に浴に水又は醋酸水、例へば 50% 醋酸水を加へて無水醋酸を水和し熟成に移る。圖に於ては、C 點で水を加へる。温度は D 點まで下るが、加温して 35~40°C となし、時々

試料を採り、水に入れて沈澱せしめ、その沈澱がアセトンに溶解し且つ所要の粘度を示すに至らば、内容物を水に投ずる。熟成時間は、フィルム用のものには約 40 時間、塗料用のものには約 60 時間を要する。尙熟成は醋化機の中で醋化に續いて行つてもよいが、別の攪拌槽に移して行つてもよい。

熟成浴を水に投入する場合に、醋酸の蒸溜回収を有利になす爲め、出来るだけ少量の水を用ひ、普通に沈澱浴が 30% 醋酸となるやうにする。醋酸纖維素は純白多孔質で、柔かくはあるが粉状に崩れぬものを良しとする。水又は 60°C 内外の温水にて充分に洗滌し、遠心除水機で除水し、80°C 内外で乾燥する。廢酸は蒸溜して醋酸を回収する。

### 3. 性質及用途

醋酸纖維素の性質は、大體、醋化度と纖維素の崩壊度とで定まるが、醋化度に就て見ると、現在工業上に使用されるものは醋酸含量 50~53% のもので、二醋酸纖維素よりは醋化度がやゝ高く、アセトンに全溶するものである。併しその溶液の粘度は、用途によつて異ならしめる必要がある。一般に

セルロイド、フィルム等には最高粘度のもの、人造繊維には中位粘度のもの、飛行機翼塗料には低粘度のものが用ひられる。但し粘度の低下は、繊維素分子の崩壊に原因してゐるので、粘度が低くなるに従て、皮膜、繊維の強伸度は下り、弾性は小さくなる。

アセトン可溶醋酸繊維素は比重約 1.32 で、比湿度 60 %、温度 25° C で吸水度約 5 % である。220° C で熔融炭化する。火焰に觸れれば燃焼するが、焰を去ると鎮火する。従て難燃性セルロイドに用ひられ、殊に活動寫眞フィルムに適してゐる。併し生産費が高いのと、機械的性質に於て劣る點があるので、未だ硝酸繊維素を完全に置換するに至らない。現在では家庭用活動寫眞フィルム、X線寫眞フィルム、人造繊維、飛行機翼用塗料等の製造に缺く可らざるものとなつてゐる。

#### 第 4 節 各種の繊維素エステル

繊維素はガス状鹽酸を觸媒として、90 % 以上の濃度の蟻酸で處理する時は蟻酸繊維素を作る。併しこの物は不安定で、生産費も高いので、未だ實用されるに至らない。又繊維素は、これを 35 % NaOH 溶液に浸漬し、アルカリ繊維素とし、ベンゾイル・クロライドのベンゾール溶液を加へ、50~60° C で 1~2 時間加温すると、安息香酸繊維素  $C_6H_5O_2(C_6H_5COO)_2$  を生ずる。アセトンに溶解し、相當強いフィルムを與へるが、高價なので實用し得ない。

更に繊維素は苛性ソーダと二硫化炭素とにより、キサンドゲン酸繊維素を作る。尙之等の外に各種脂肪酸のエステルが試製されてるが、機械的性質に缺陷があるので、生産費が高いのと、未だ實用化されるに至らない。

### 第 5 節 繊維素エーテル

#### 1. 總 説

繊維素は多價アルコールであつてエーテルを作る。種々のアルキル又はアラキル基を導入する事により、種々のエーテルが得られるが、工業上有要なのはメチル繊維素、エチル繊維素及びベンジル繊維素である。

#### 2. 製 造

一般にエーテルは、アルコールを脱水剤の硫酸と共に蒸溜して作られる。例へばエチルエーテルはエチルアルコールを硫酸と共に蒸溜し、



により作られる。併し繊維素の場合には、硫酸を使用し得ない。依て繊維素をアルカリ繊維素とし、之にアルキル又はアラキルの鹽化物又は硫酸鹽を作用せしめる。例へばエチル繊維素は



により作られる。

繊維素エーテルの實際の製造法は、その種類により多少異なるが、最も一般的には、次の如く行はれる。

リクター其他一般に綿纖維を原料とし、之を 30~50 % 苛性ソーダ溶液に浸漬し、充分にアルカリを吸収せしめた上、壓搾して繊維素の約 3 倍量とし、之にアルキル又はアラキル化合物を加へる。

メチル繊維素を作るには鹽化メチル又は硫酸メチルを、エチル繊維素を作るには鹽化エチル又は硫酸エチルを、又ベンジル繊維素を作るには鹽化ベン

ジルを、アルカリ繊維素に對し 10~11 倍量加へ、110~130° C で熱する。鹽化メチル、鹽化エチルの如く、沸點の低いものでは加壓罐に入れて熱し、鹽化ベンジルの場合には、逆流冷却器を附した常壓罐で熱する。罐には溫度計、攪拌棒等を附する。

反應の進行と共に、纖維は膨潤し、崩壊し、部分的に膠化し、最後に粘質糊狀となる。エーテル化終らば、之を取り出し、蒸溜して過剰のアルキル又はアラルキル化合物を除き、次で水洗し、副生せる食鹽又は硫酸ソーダを除き、更に必要に応じて溶剤に溶解し、次で沈澱せしめて精製する。尙一回のエーテル化にてエーテル化度が上昇しない時には、纖維素エーテルを再びアルカリ處理してエーテル化を行ふ。エーテル化に關しては、多數の特許があつて、種々の方法が提案されてゐるが、大要は前記の如くである。

### 3. 性質及用途

纖維素エーテルは、一般に白色粒狀をなし、可塑物又は塗料に使用されるものは、 $C_6H_7O_2(OH)_{0.5-1.0}(O \cdot A)_{2-2.5}$  の組成を有する。但し A は  $CH_3$  又は  $C_2H_5$  又は  $C_6H_5CH_2$  である。

纖維素エーテルは吸水性低く、吸水量 0.5~1 % 以下で、酸、アルカリに抵抗し、耐熱性高く、180° C で軟化し、220° C 内外で炭化する。纖維素エーテルはベンゾール、トルオール、キシロール等の炭化水素又は之に 10~20% のアルコールを添加した混合物に溶解し、それから透明強靱な皮膜を作る。皮膜は耐電性に富む。セルロイド代用としては未だ用ひられないが、電氣絶縁塗料、金屬塗料として用ひられる。

尙最近にアルカリ溶液に溶解して糊狀を作るチ・エーテルが、織物のサイズに用ひられる。永久的のサイズ効果を有する。又冷水には溶解せぬが、温

水に溶解するモノ・エーテルの溶液もやはり織物のサイズに用ひられる。半永久性である。



## 第 36 章 人 造 織 維

### 第 1 節 總 說

絹の産出に乏しく、而も之を珍重した歐洲では、夙にその人造が試みられ英人フック Hooke (1664 年)、佛人レオミュール Reaumur (1734 年) 諸氏の研究が現はれたが、1883 年英人スワン Swan 氏は、硝化綿の醋酸溶液を紡絲し、脱硝し、人造絹絲を作る事に成功した。次で 1885 年佛人シャルドンネ Chardonnet 氏は、8 年に亙る研究の結果、硝化法人造絹絲の工業的製造に成功し、その故郷ブサンソンに 1 日 50 kg 生産の工場を設立し、人造絹絲工業のスタートを切つた。

シャルドンネ絹絲は、今日でこそ廢滅に歸したが、當時、世間の注目を集め、リボン、レース、組紐等に用ひられ、相當の需要があつたので、その後、チュビス Tubize、スプライテンバッハ Spreitenbach 等にも工場が設立された。

然るに他方に佛人デベジュー Despeisis 氏は、獨人シュワイツル Schweizer 氏が發明した纖維素の酸化銅アンモニア溶液を紡絲する方法を發明し、1890 年にその製造特許を得たが、その方法が、ブロンネル Bronner 氏等により工業化され、1899 年ドイツのアーヘンに工場が建設された。

銅アンモニア法は硝化法よりも經濟的で、その製品の品質も優良なところから、硝化法を壓倒し、1913 年頃には全盛を極めるに至つた。

然るに前記の二方法と前後して、英人クロス及ビバン Cross and Bevan 氏は、ヴィスコース法の研究を行つたが、1892 年にその特許を得、1895 年

に Viscose Spinning Syndicate を設立し、その製造を開始した。最初は良質の製品が得られなかつたが、1904 年、サミュール・コートールド Samuel Courtauld 氏の出資により、資本金 20 萬ポンドのコートールド會社が設立され、陣容を新にして研究が重ねられるに及び、1912 年頃から立派な製品が安價に製造されるに至り、會社は莫大な利益を得、數次の増資を行ひ、遂に資本金 2000 萬ポンドの世界最大の人造絹絲會社となつた。コートールド會社の成功を見て、之が企業を試むる者、各國に續出し、最初は多くは失敗したが、第一次歐洲大戰後には有力な會社も數多く現はれるに至つた。

ヴィスコース法は銅アンモニア法よりも生産費が安いので、非常な勢で普及され、現在では人造絹絲の 90 % を生産するに至つた。銅アンモニア法は約 8 % を生産してゐる。人造絹絲今日の隆盛はヴィスコース法に負ふものと云つてよい。

然るに更にドイツのアイヘングルン Eichengrün ボットラー Bottler 氏等は、1900 年頃醋酸纖維素人造絹絲を發明した。最初は高價な爲めに需要も少かつたが、第一次歐洲大戰後イギリスのセラニース Celanese 會社、ドイツの I・G 染料會社等で比較的安價に生産するに及び、その特異の性質の爲めに一部に需要を見るに至つた。現在では人造絹絲の約 7 % を生産してゐる。

嗣て本邦では、1902 年(明治 35 年)に硝化法人造絹絲が輸入され、絹業者を驚かしたが、1904 年には、早くもその製造が企てられ、日本セルロイド人造絹絲株式會社が設立された。併し同社は、セルロイドの製造には成功したが、人造絹絲の製造は實施するに至らなかつた。その後、各方面で、銅アンモニア法の研究が初められたが、何れも成功を見なかつた間に、1909 年、久村清太、秦逸三兩氏は、ヴィスコース法の研究に着手し、慘憺たる苦心の結果、1915 年、米澤市に試験工場を設置し、その工業化を試みた。然るに幸

にも、その成績は非常に良好だったので、1918年には、之を擴張し、資本金100萬圓の帝國人造絹絲株式會社を設立するに至つた。

かくして本邦の人造絹絲工業は、スタートを切つたのであつたが、その製品は意外にも、リボン、組紐、裏地、帯地、着尺物等各方面に盛に需要されるに至つたので、同社では、更に廣島、岩國に二大工場を建設するに至つた。然るに他方には、同社の好成績に刺戟され、大正11年頃から、多數の會社が設立されるに至つた。尤もその大部分は、外國から機械装置及び技師を輸入したのであつた。

爾來、本邦の人造絹絲工業は、極めて急激な發展を遂げ、昭和12年には、會社數36に達し、その生産額は、世界年産額544,790トンの中、152,395トンを占め、世界第一位となり、國內需要を満した上、原絲、織物、雜貨として、約25,000萬圓の輸出を行ふに至つた。

以上の如く、人造絹絲は、極めて短時日の間に、世界的に異常な發展を遂げ、最近ではレーヨン Rayon (光の意)なる別名の下に、綿、羊毛、絹に伍し、重要な纖維となるに至つたが、その間に、レーヨンの兄弟分とも云ふべきステープル・ファイバーが、レーヨンから獨立し、これ亦異常な發達を示すに至つた。

ステープル・ファイバー Staple fiber の Staple は、元來、素材、原料の意であるが、轉じて重要で大量な原料である綿、羊毛を意味し、更に轉じて、纖維の長さ或は一定長さの纖維を意味するに用ひられた言葉であつて、從てステープル・ファイバーには、紡績用人造短纖維の意味はないのである。さればドイツでは、Staple fiber に相當する Stapelfaser を用ひてゐたが、意味が通らないとあつて、Kunstspinfaser 人造紡績纖維と改稱し、更に現在では、Zellwolle 纖維毛と稱してゐる。併し本邦では一般にステープル・ファイバー

を用ひてゐる。

ステープル・ファイバーは1912年にギラルール Girard 氏によつて、初めて實際に作られたのであるが、その製品は、人造絹絲を短かく切つたまでのもので、高價な上に、品質も不完全だったので、實用されるに至らなかつた。然るに第一次歐洲大戰中、ドイツは羊毛の不足に苦んだが、その代用としてステープル・ファイバーを使用し、大戰終期には、1ヶ月200トンの生産を行ふに至つた。併しこの場合にも高價な上に、品質も尙粗悪だったので、大戰後、自然と消滅して了つた。

併しドイツではステープル・ファイバーを改良して、實用的な紡績纖維に完成する事は、決して不可能ではないと考へ、その研究を進めたが、その結果1921年に、ロットワイル Rottweil 社で、その製造が開始されるに至つた。同社はその後、I・G染料會社に合併されたが、その製品ヴィストラ Vistra は、羊毛、綿の一部代用として、立派に使用し得られたので、纖維の自給自足の政策的見地から、更にその發達を奨励するに至つた。

他方イタリーでも、スニア・ヴィスコサ Snia Viscosa 社で、スニアフィル Sinafil と稱するステープル・ファイバーを製造するに至つた。

かくしてステープル・ファイバーは、ドイツ及びイタリーで、國策纖維として發達するに至つたが、英、米、佛でも、之を取り上げ、その研究を進め、1931年、イギリスのコートールド會社ではフィブロ Fibro と稱するステープル・ファイバーを市場に出すに至つた。併し綿及羊毛に不自由のない英、米では、ステープル・ファイバーを代用纖維と見ずに、独自の長所美點を有する一個の新奇な纖維と認め、その意味で使用した。

以上の如く發達したステープル・ファイバーは、最初はヴィスコース法のものに限られてゐたが、その後、銅アンモニア法、醋化法でも製造されるに至

つた。そしてその製造には単に人造絹糸を切断すると云ふのではなく、ステープル・ファイバーに適合した獨特の方法が用ひられ、ステープル・ファイバーは、人造絹糸から別れて、別個に一大工業を形成するに至つた。

本邦では、大正の末期に、帝國人造絹糸株式會社が、人造絹糸を切断し、ステープル・ファイバーを作つたが、需要を喚起するに至らなかつた。然るにその後、1930年頃から、歐米のステープル・ファイバー勃興に戟刺されて、日東紡績株式會社其他で、本格的の製造が開始され、1932年には、初めて250トンの生産を見るに至つた。然るにその後國際貸借の改善を目的として、綿、羊毛の一部代用に、ステープル・ファイバーが使用される機運となり、更に支那事變の勃發以來、ステープル・ファイバーの使用が強制されるに及び、本邦のステープル・ファイバー工業は、一大飛躍をなし、1938年には、世界生産額445,570トンに對し、176,000トンを産し、世界第一位となるに至つた。

## 第2節 人造纖維製造理論

人造纖維製造の理論は、至極簡單であつて、纖維素を溶解した溶液を紡絲液とし、之を細孔から凝固浴中に射出し、絲狀體を作らすにあつて、畢竟、一定の機械的制約の下で、纖維素に分散と凝固とのコロイド變化を行はすに過ぎない。

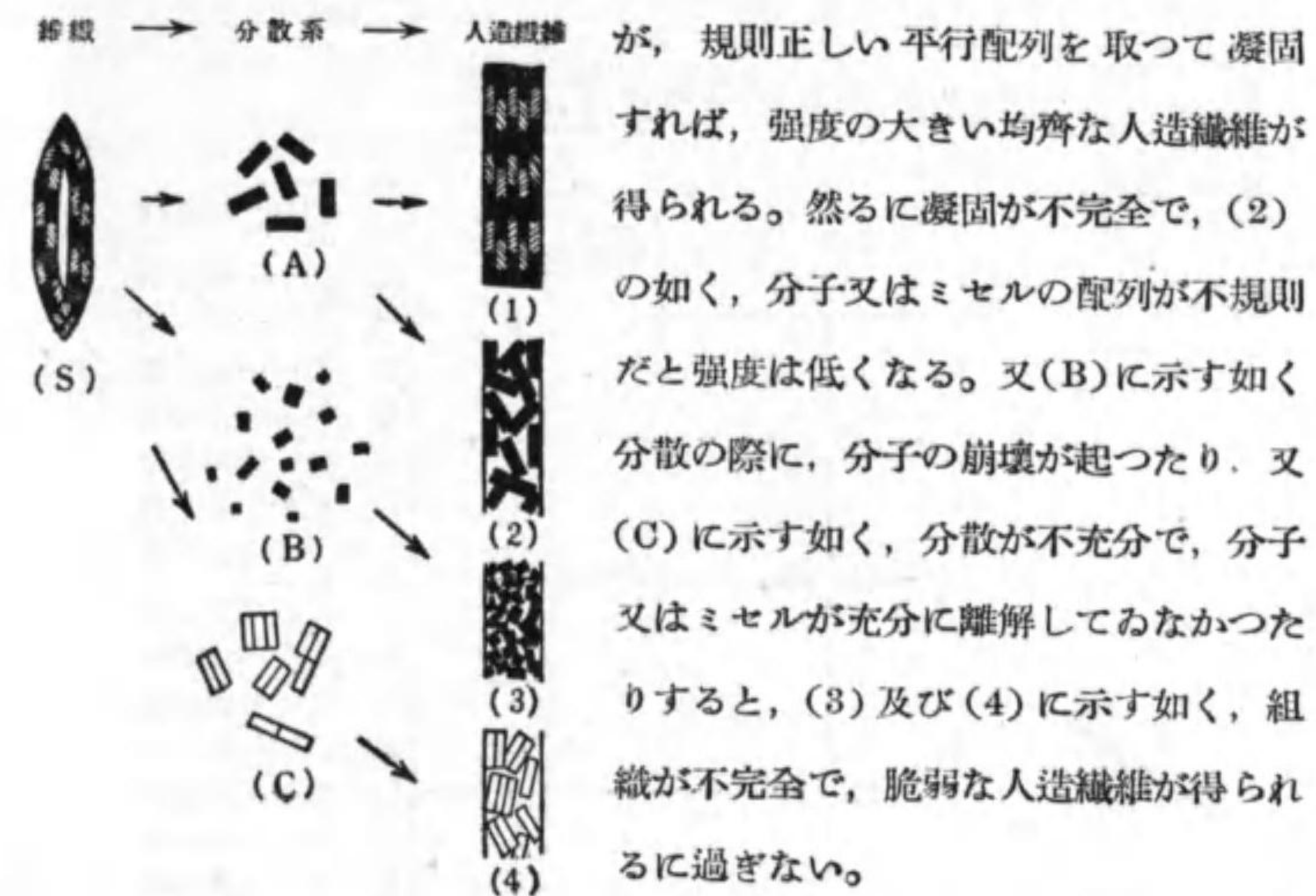
紡絲液を調製するには、現在では纖維素を酸化銅アンモニア溶液に溶解するか、又は纖維素をエステルとして夫々の溶剤に溶解する。醋酸纖維素では、之をアセトンに溶解し、纖維素キサントゲン酸ソーダでは、之を水に溶解する。

凝固には、紡絲液に對應する凝固剤を用ひ、酸化銅アンモニア溶液には、アルカリ、酸又は水を、纖維素キサントゲン酸ソーダ溶液、即ちヴィスコース

には酸性溶液を用ふる。併し醋酸纖維素アセトン溶液には、アセトンの低沸點を利用し、温空氣を用ひ、乾燥によつて絲狀體を作らしめる。

かく云ふと、至極無雜作に思はれるが、分散及び凝固も、之を技術的に考へると、相當に面倒である。

圖36の1に於て、天然纖維(S)が、(A)に示す如く纖維素の分解を起す事なく、分子狀又はミセル狀分散をなし、(1)に示す如く、分子又はミセル



が、規則正しい平行配列を取つて凝固すれば、強度の大きい均齊な人造纖維が得られる。然るに凝固が不完全で、(2)の如く、分子又はミセルの配列が不規則だと強度は低くなる。又(B)に示す如く分散の際に、分子の崩壊が起つたり、又(C)に示す如く、分散が不充分で、分子又はミセルが充分に離解してゐなかつたりすると、(3)及び(4)に示す如く、組織が不完全で、脆弱な人造纖維が得られるに過ぎない。

實際作業に於ては、(S)→(A)→(1)の行程を取らしめなくてはならないが、それには、分散及び凝固を、化學的に無理の起らぬやうに行はしめると共に、その反應を機械装置によつて完全に圓滑に迅速に行はしめ、且つ、絲質に物理的効果と與へる必要がある。

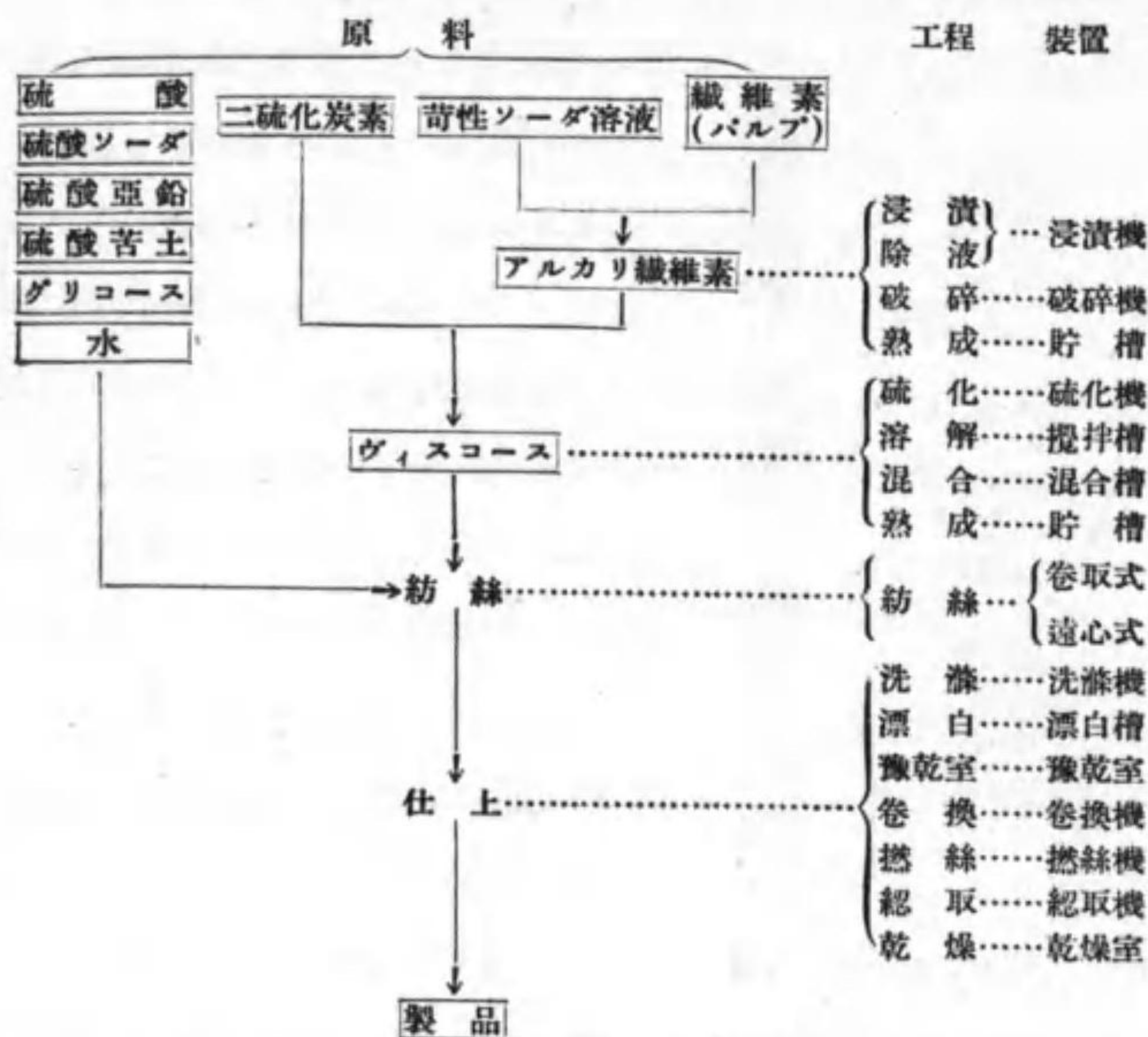
尙凡ての化學工業に於てさうであるが、人造纖維の製造にあつては、機械装置、殊に紡絲機が重要であつて、之に依て所定の織度が得られるばかりでなく、纖維の強伸度も與へられる。人造纖維今日の發展は、見やうによつて

は紡糸機の發達に因るものと云へる。

### 第3節 ヴィスコース法

#### 1. 總説

ヴィスコース人造絹絲製造法は次表に示す順序で行はれる。



即ち上表に示す如く、ヴィスコース人造絹絲製造は大體 16 工程から成るが、更に其等を大別すると、アルカリ繊維素の製造、ヴィスコースの製造、紡糸及び絲の仕上の 4 大工程となる。

#### 2. 製造

(1) 原料纖維素 原料の纖維素としては、綿纖維素が最も良く、純白で強度の高い纖維を與へる。米國では、曾ては、パルプ・シートとしたリンターを最上の原料として使用してゐたが、價格が高いので、現在では亞硫酸木パルプを用ひてゐる。

本邦では従來、カナダ、スカンジネビアの唐檜及びアメリカの梅毒の亞硫酸パルプを使用してゐるが、最近では本邦産エゾ松、トマ松の亞硫酸パルプを用ひ、尙赤松、唐松のパルプも用ひてゐる。

人絹用パルプは大體次の如きものを標準とする。

ヴィスコース用レーヨン・パルプ

α 纖維素	88 ~ 90 %
β 〃	3 % 以下
γ 〃	7 % 〃
全ペントザン	5 % 〃
α 纖維素中ペントザン	3 % 〃
樹脂(アルコール・ベンゼン抽出分)	0.8 % 〃
灰分	0.3 % 〃
パルプ銅價	0.8 ~ 1.5
α 纖維素銅價	0.5 ~ 0.6
17.5 % NaOH 溶液吸収量	600 ~ 800 %

絲質を作る α 纖維素は、その量が多いと共に、その分子が大きい事が望ましい。α 纖維素以外のものは不純分と云つてよい。β, γ 纖維素及びペントザンはアルカリ處理でアルカリに溶解し去る筈だが、一部は絲質に残るので少ないほどよく、又樹脂もアルカリ處理で溶解する筈だが、之も不純化のまま幾分はヴィスコースに残り、障害を起すので少ないほどよい。又パルプ・シートは均齊で、アルカリ液中で崩れなどしてはならない。尙粘度が高いほど α 纖維素分子は大きいとその値は一定以上でなくてはならない。

近年潤葉樹、禾本科植物のパルプが用ひられ、ドイツではブナ・パルプが使用されてゐる。品質と経済との両面から見て、針葉樹パルプに幾分劣るが、併し今後の研究によつて、針葉樹パルプと同等に使用し得るに至るであらう。

(2) アルカリ繊維素 ヴィスコース製造の第一工程はアルカリ繊維素の製造で、之をマーセリゼーションと稱する。

パルプを 17.5% NaOH 溶液に 12~20°C で浸漬し、



を作らせる。但し實際に得るアルカリ繊維素は  $C_6H_{10}O_5 \cdot C_6H_9O_4 \cdot ONa$  に相当するものである。

苛性ソーダを鐵槽に入れ、水及び回収 8% 苛性ソーダ溶液で溶解し、溶液を沈澱槽に入れ、沈澱物を除き、水を加へて 17.5% に稀釋し、加壓濾過し、パルプ浸漬機に送る。

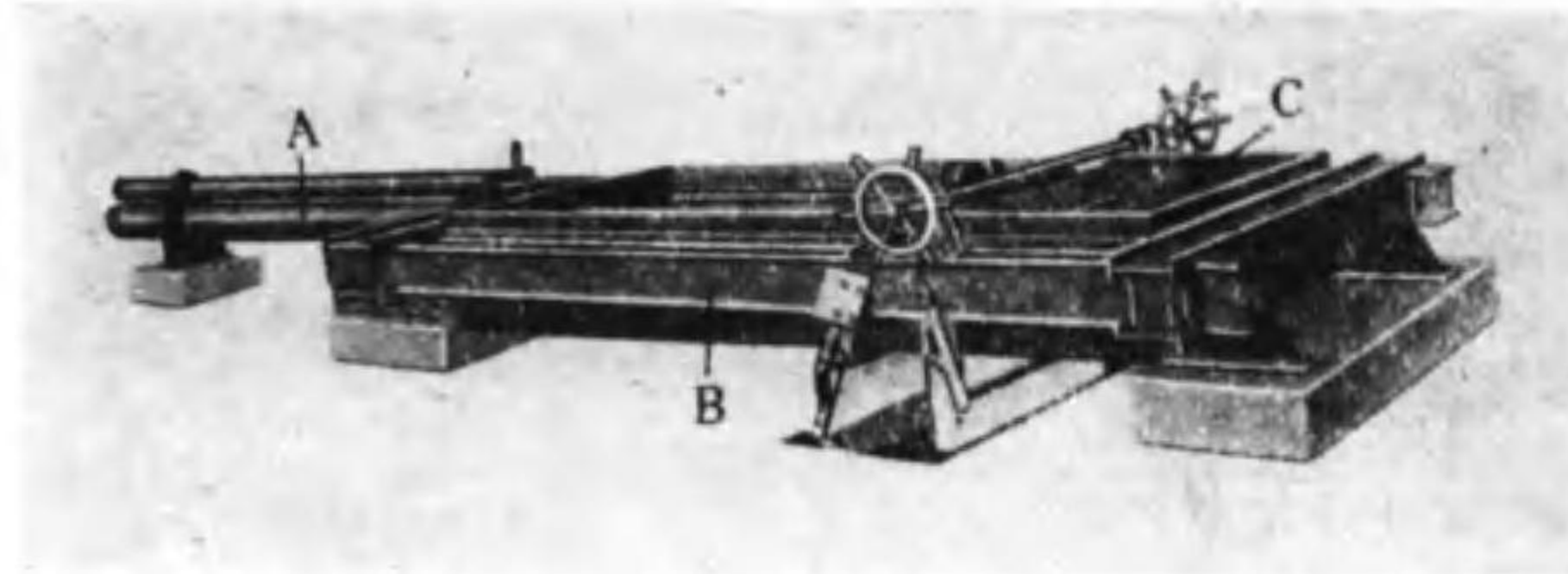


圖 36 の 2 マーセリゼーション・プレス

パルプ浸漬機はマーセリゼーション・プレスとも稱し、圖 36 の 2 に示す如く、長方形の鐵槽 B と、その中で前後に移動し得る多數の有孔鐵板 C と、水壓ピストン A とから成る。パルプを乾燥し、水分約 4% とし、その數葉宛を鐵板の間に挿入し、槽中に、その底部の送尿管からアルカリ溶液を充し、17.5°C 内外で約 2 時間放置し、次で槽底の排出瓣を開き、アルカリ溶液を排出せしめると共に、水壓ピストン A を前進せしめ、約 200 kg/cm<sup>2</sup> の壓力で

壓搾し、パルプ 100 kg 苛性ソーダ溶液 200~220 kg から成るアルカリ繊維素を作る。

次でアルカリ・パルプは、之を引き出して、圖 36 の 3 に示すやうな攪拌翼

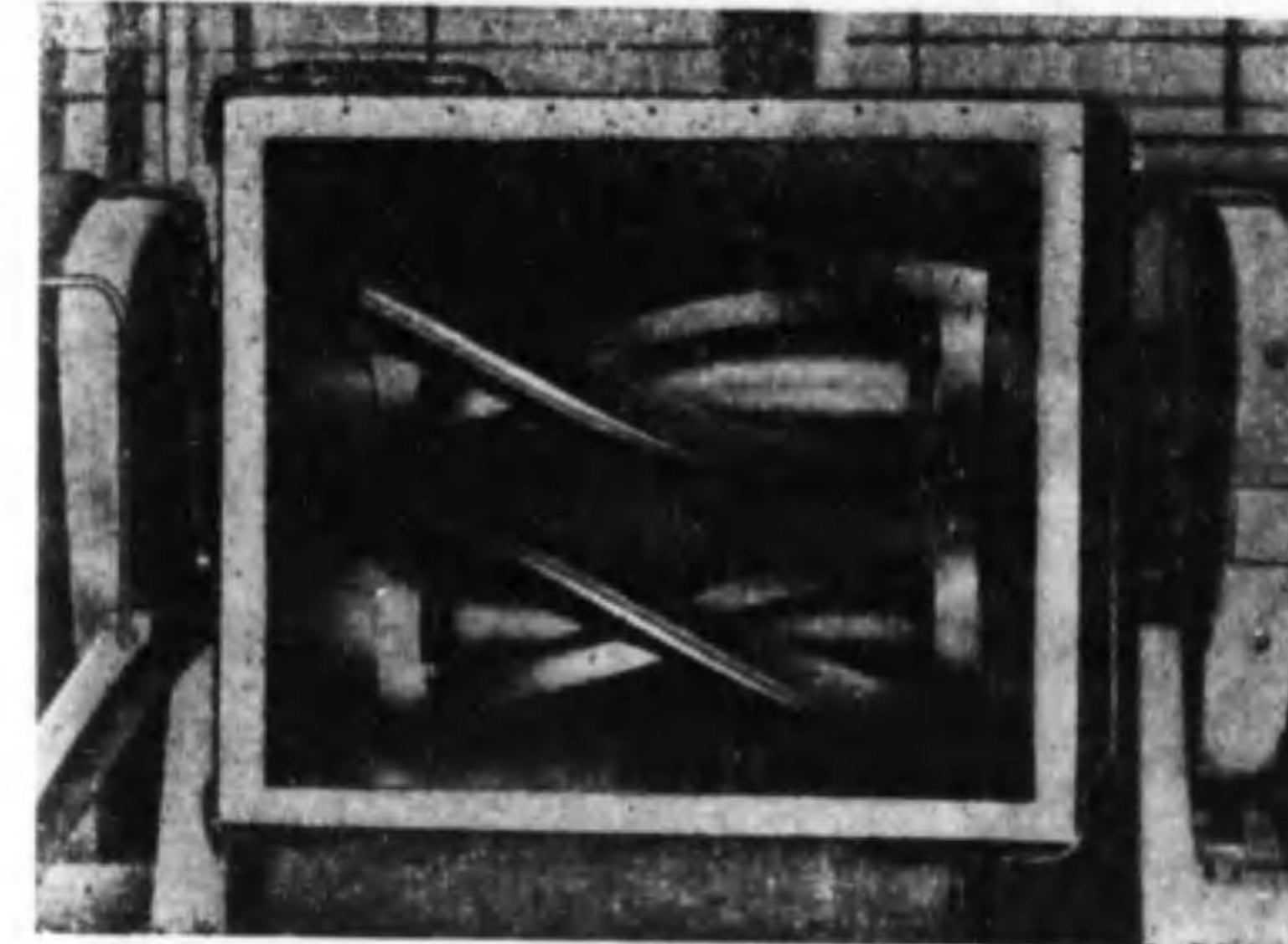


圖 36 の 3 アルカリ繊維素破碎機

と槽底とに鋭いピラミッド形の齒を有する摺加機に入れ、約 28°C で細粉とし、更に之を密閉槽に入れるか、或はやゝ傾斜した回轉圓筒の中を移動せしめつゝ、約 21°C で十數乃至數十時間處理し、熟成を行はしめる。熟成の目的は、主としてヴィスコースの粘度を下げ、且つそれを一定ならしめるにある。併し粘度低下の原因は、纖維素の酸化にあるので、理論的には必ずしも合理的な方法とは云へない。

浸漬機から出るアルカリ廢液は NaOH 15~16% と β, γ 纖維素、ペントザン等を含むが、之を透析してアルカリを回收する。透析機の主旨は、圖 36 の 4 に示す如く、W, A の多數の室

から成り各室は硫酸紙 S で仕切られ、A 室には下から廢液を入れ、W 室には上から水を入れる。アルカリは紙を通して A から W の水に移るが、β, γ 纖維素、ペントザン等のコロイドは A 内に止まる。回收アル

カリ回收液

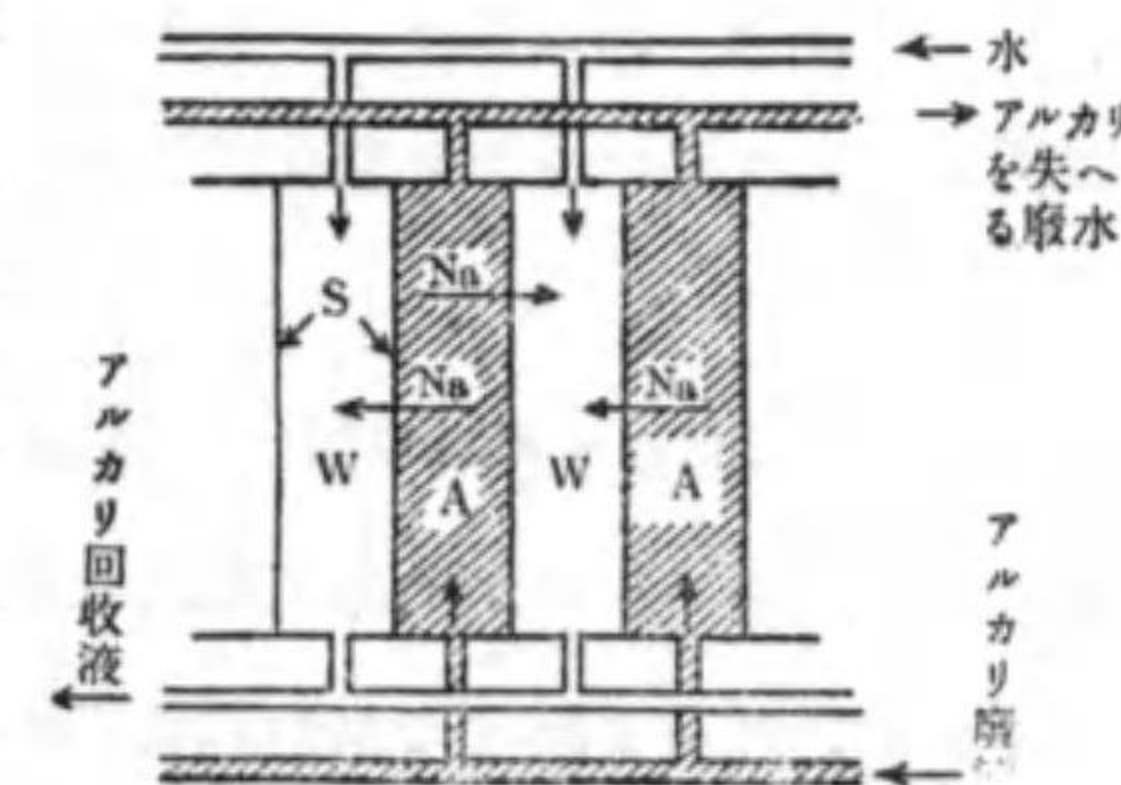
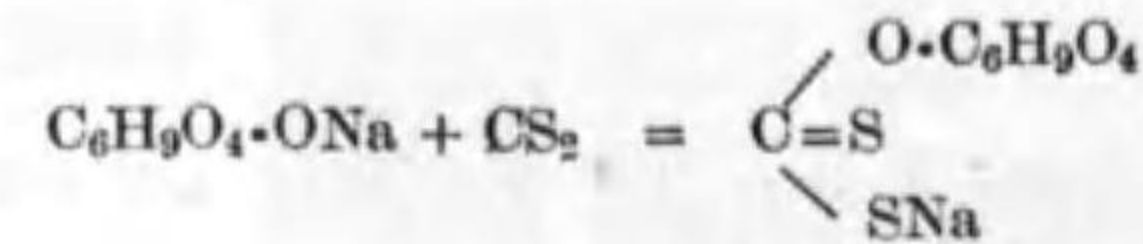


圖 36 の 4 アルカリ廢液透析器

カリ液の NaOH は約 8% となるが、苛性ソーダの溶解に用ふる。ハイビヒ Heibig, セリ = Cerini, 旭式, 帝人式など種々ある。

(3) ヴィスコースの製造 アルカリ繊維素は、之に二硫化炭素を加へ、

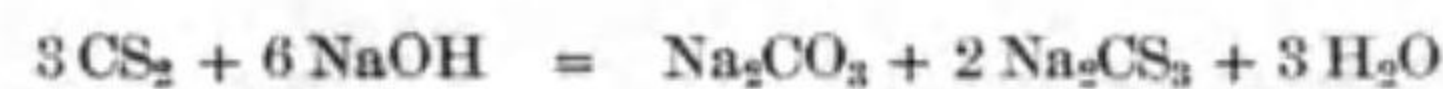


で繊維素キサントゲン酸ソーダとし、之を水に溶解してヴィスコースとする。

但し實際に出来るものは  $\begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_9 \\ | \\ \text{C} = \text{S} \\ | \\ \text{SNa} \end{array}$  に相当するものである。

硫化には 図 36 の 5 に示す如く横断面が六角形又は圓形をなす鐵製の水平筒を用ふる。アルカリ繊維

素を *f* から入れ、二硫化炭素を計量器 *M* で計り、*l* から有孔管 *S* に送り、その細孔から噴出せしめる。冷水又は温水を *a* から入れ、*b* を経て筒の外套に送り、*c*、*d* から流出せしめ、筒内を約 28°C に保ち、筒を徐々に回轉する。キサントゲン酸化の完結と共に、繊維は膨潤し水に溶解するに至るが、他方に



にて、チオ炭酸ソーダが出来て紅色を呈する。キサントゲン酸ソーダは本来無色である。凡そ 2 時間で反応は終るが、そこで筒内を減壓とし、CS<sub>2</sub> を *m* から排除し、生成物を *g* から出す。硫化器の内容は、繊維素 100 kg 入る

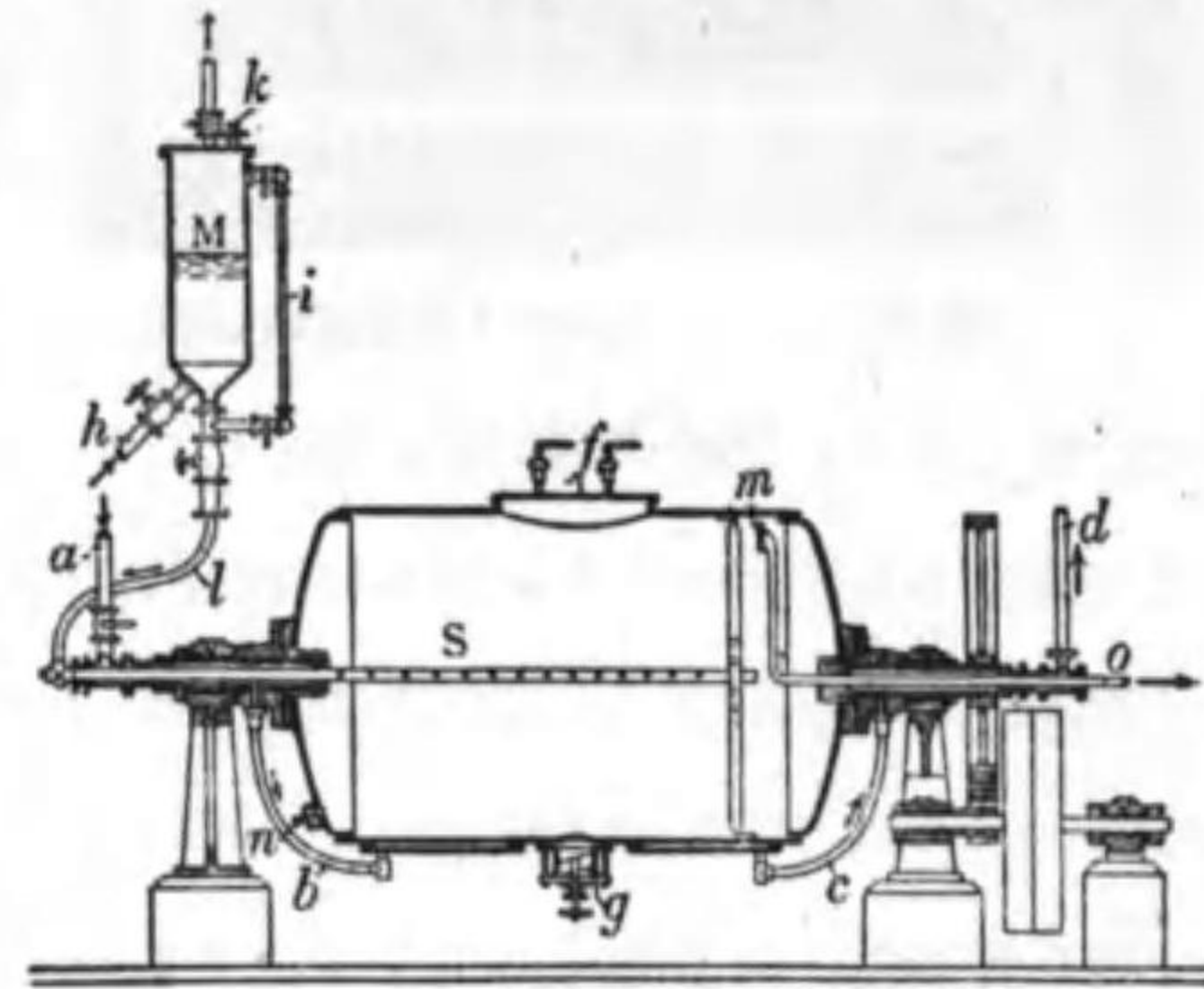


図 36 の 5 ドラム式硫化機

もので、1500 l、長さ 142 cm、直径 100 cm である。

硫化物は攪拌器を有する鐵槽に入れ、水又は稀薄苛性ソーダ溶液を加へ、溶解してヴィスコースとする。その組成は繊維素 7~8%、NaOH 5~8%、水 84~88% とする。

尙最近圖 36 の 6 の如き真空捏加式硫化機が用ひられる。機内にアルカリ

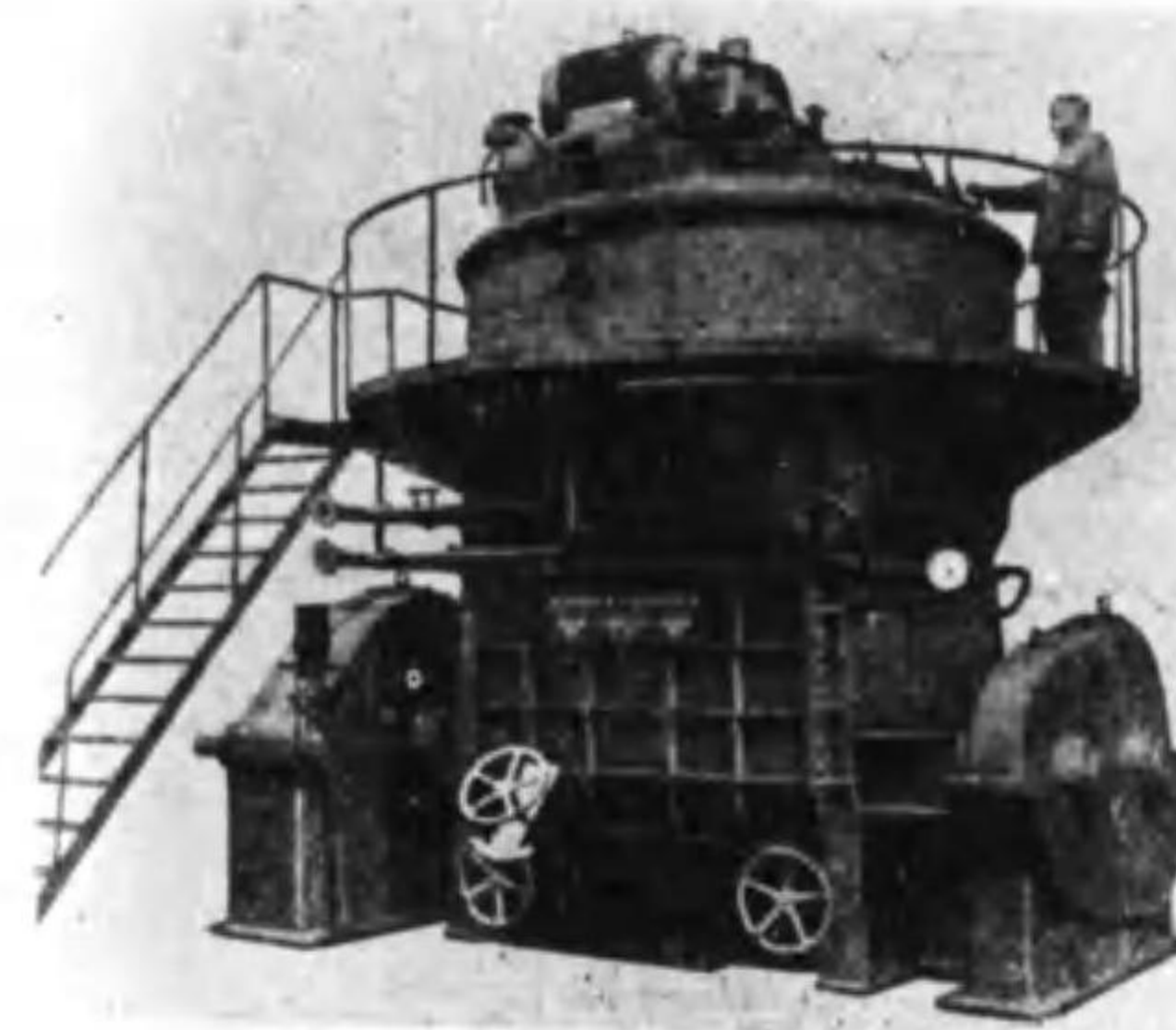


図 36 の 6 捏加式硫化機

繊維素と二硫化炭素とを入れ、蓋を密閉した上、2本の水平捏加翼で、捏加しつつ硫化を行ひ、硫化後、機内を真空とし、二硫化炭素を除き、次で水を加へ、蓋に取付けてある攪拌翼を降ろし、之と捏加翼とを運轉してヴィスコースを作る。1

回に 2700 kg のヴィスコースを 4 時間前後で作り得られる。

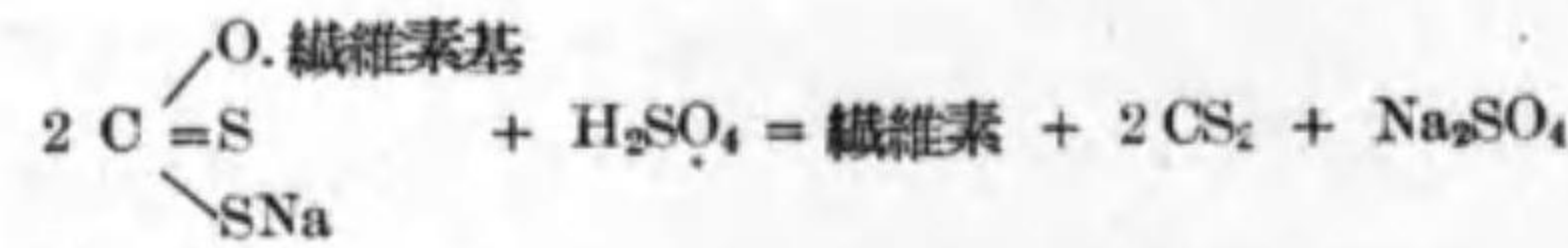
ヴィスコースは次で密閉槽に入れ、16~18°C で貯藏して熟成に附する。その間に繊維素キサントゲン酸ソーダは部分的分解を起すと共に、抱水量を減ずるので、ヴィスコースの粘度は低下し、凝固性は大となる。併し熟成が過度に進むと、凝固が起り、粘度は上昇する故、粘度が最低に達した時期、又はその直前或は直後に紡絲する。凡そ 4~6 日を要する。

熟成したヴィスコースは、減壓器に入れて脱泡し、加壓濾過機で固形分を除去し、紡絲に掛ける。

以上の外に、工場によつては種々の装置を用ふる。例へばヴィスコースをコロイド・ミルに通し、分散を完全ならしめる方法を講ずる事もある。

ヴィスコースは典型的な親水コロイドで、これにアルコール、食鹽水、稀薄醋酸等を加へると、纖維素キサントゲン酸ソーダの分散粒子は凝固する。之をアルコール、エーテルで精製し、低温で減壓乾燥すると白色粉末となる。併し極めて不安定で、殊に水分があると分解して纖維素を再生する。尙纖維素キサントゲン酸ソーダのソーダを種々の金屬で置換する事も出来る。

(4) 紡 絲 ヴィスコースは之を酸に入れると凝固するが、次で



の如く纖維素を再生する。紡絲はこの反応を利用して行はれるのであるが、凝固浴としては、酸だけでは、ザンテートの分解が急激に起りすぎるので、硫酸ソーダ、硫酸亜鉛等の鹽類及び葡萄糖等を混用する。その處方には種々あるが、最も普通のものは次の如くである。

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 ~ 12 %
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	26 ~ 29 %
ZnSO <sub>4</sub>	1 ~ 3 %
葡萄糖	8 ~ 12 %
水	55 ~ 44 %

ヴィスコースが凝固浴中で紡絲される時の状況を考えると、圖 36 の 7 の如く、ヴィスコース V は、紡絲孔 O を流出し、凝固浴 B 中に入るや、その表面のアルカリを中和され、更に纖維素キサントゲン酸ソーダの脱水凝集を起し、一

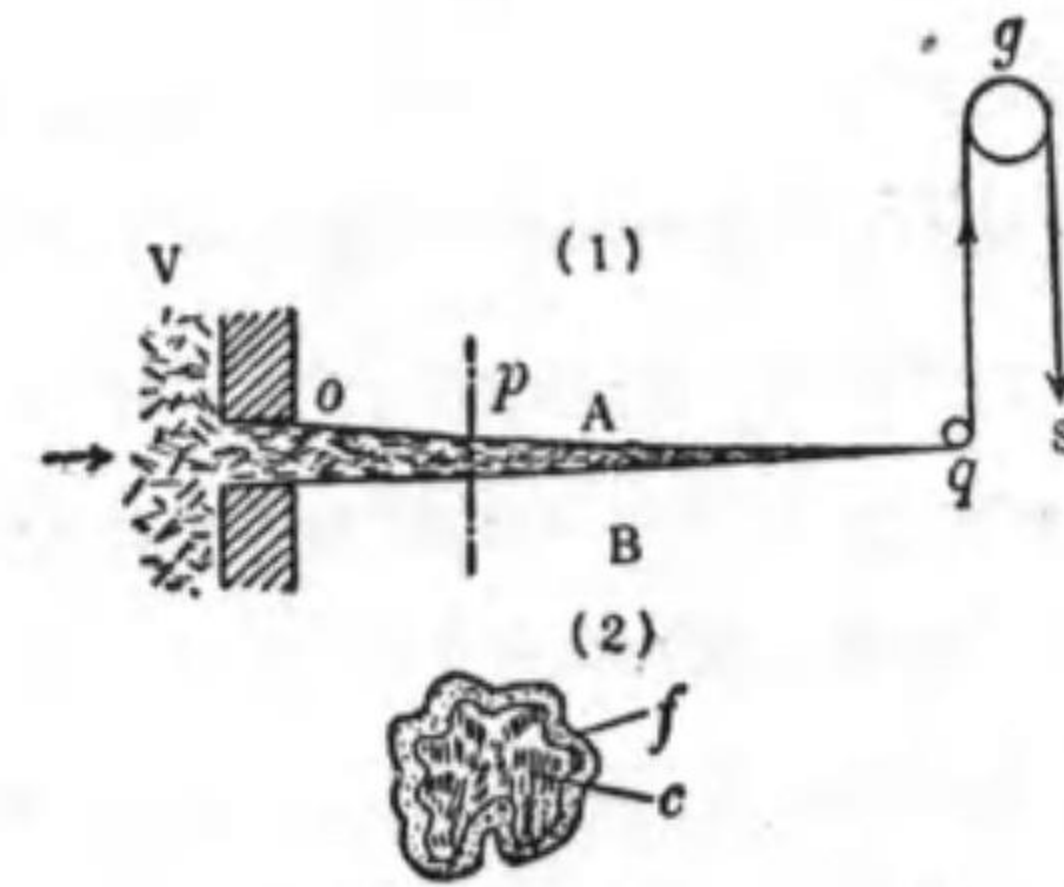


圖 36 の 7 ヴィスコース紡絲状況

部纖維素を再生し、皮膜を形成する。かくして出来た絲狀體 A は q 及び g を經て s へ導かれるが、その間に、絲狀體内部は、酸の浸透によつて、纖維素に再生して行く。絲狀體は、一般に矢の方向に張力が掛るので、細くなり、且つ纖維素の鎖狀分子又はミセルは平行配列を取る。張力が大きい程、ミセルの平行配列は内部へも及び、絲の強度は上る。普通の場合には(2)に示す如く、その横断面を見ると、周邊 f の纖維素は平行し、内部 c の纖維素は不規則に配列してゐる。

浴の酸が多すぎると、キサントゲン酸の分解激しく、ガスの發生で絲質は粗糲となる。併し鹽が多すぎると、凝固遅く、浴外で絲が膠着する。葡萄糖は酸による纖維素の分解を防ぎ、鹽の結晶が絲面に附着するのを防ぐ。凝固浴の組成は重要であるが、併し之と関連してヴィスコースの凝固性及浴温度も重要である。凝固性が大きければ、浴の酸は少なくてもよく、又温度が高くて同様である。温度は大體 45°C とし、紡絲速度は 60 ~ 80 m/min とし、浴中の絲の浸漬距離は 30 ~ 80 cm とする。

紡絲機には種々の型があるが、大別して遠心式と巻取式とになす事が出来る。

遠心式にも亦種々あるが圖 36 の 8 はその一例で、ヴィスコースはその貯槽から管 a を流れて紡絲ポンプ b に入りその作用で紡絲濾過管 c を通り、口金 d に達し、その表面の孔から凝固浴 e に射出され、絲狀體 s を作る。絲狀體

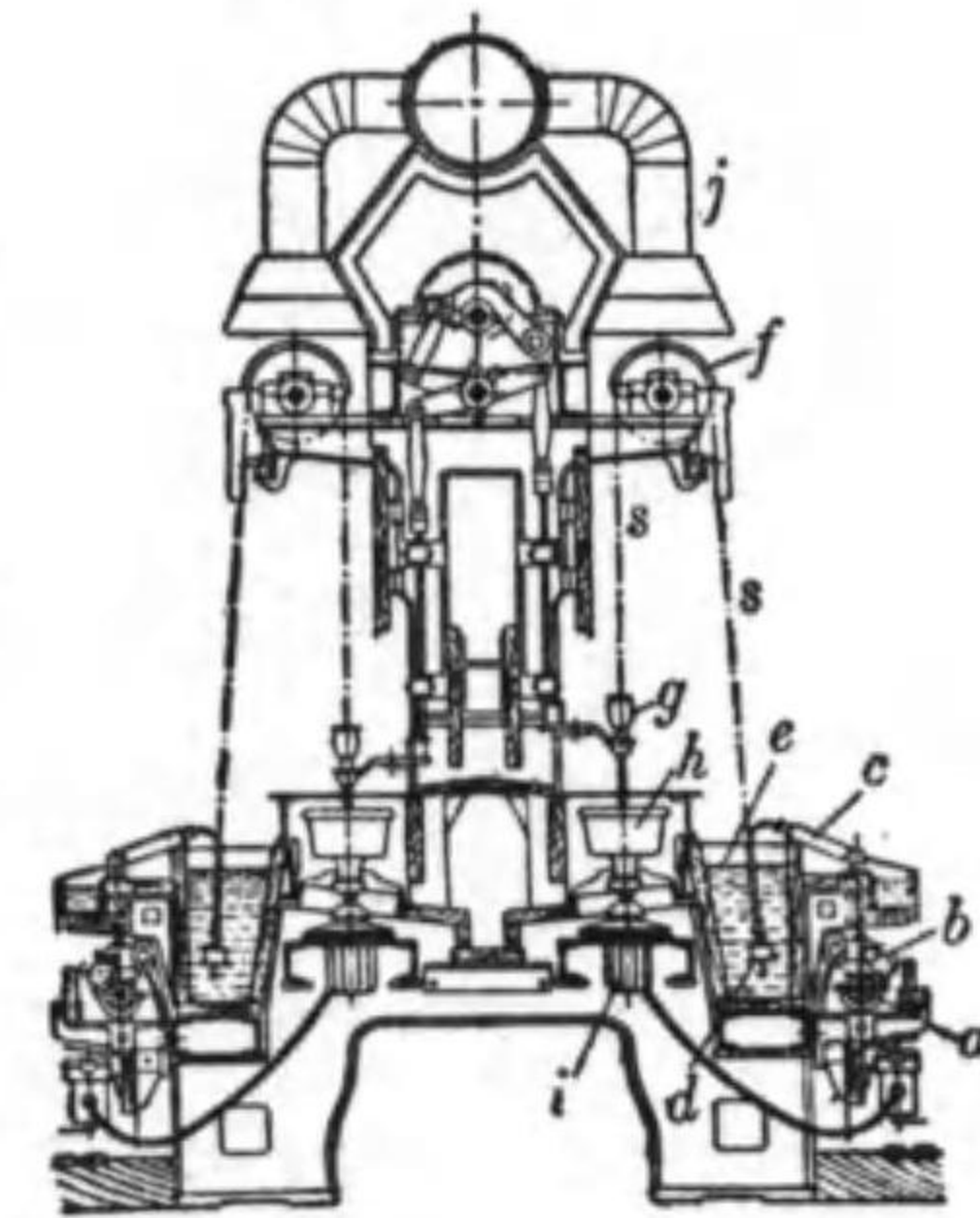


圖 36 の 8 遠心式紡絲機

は浴外に引き出され、滑車 *f* をめぐり、漏斗 *g* を下り、遠心函 *h* に入る。  
*h* は電動機 *l* で回轉される。*j* はガス道である。

圖 36 の 9 は全装置の一例だが、この場合、滑車の取り付け方向が異つてゐる。此の方式の方がむしろ普通である。

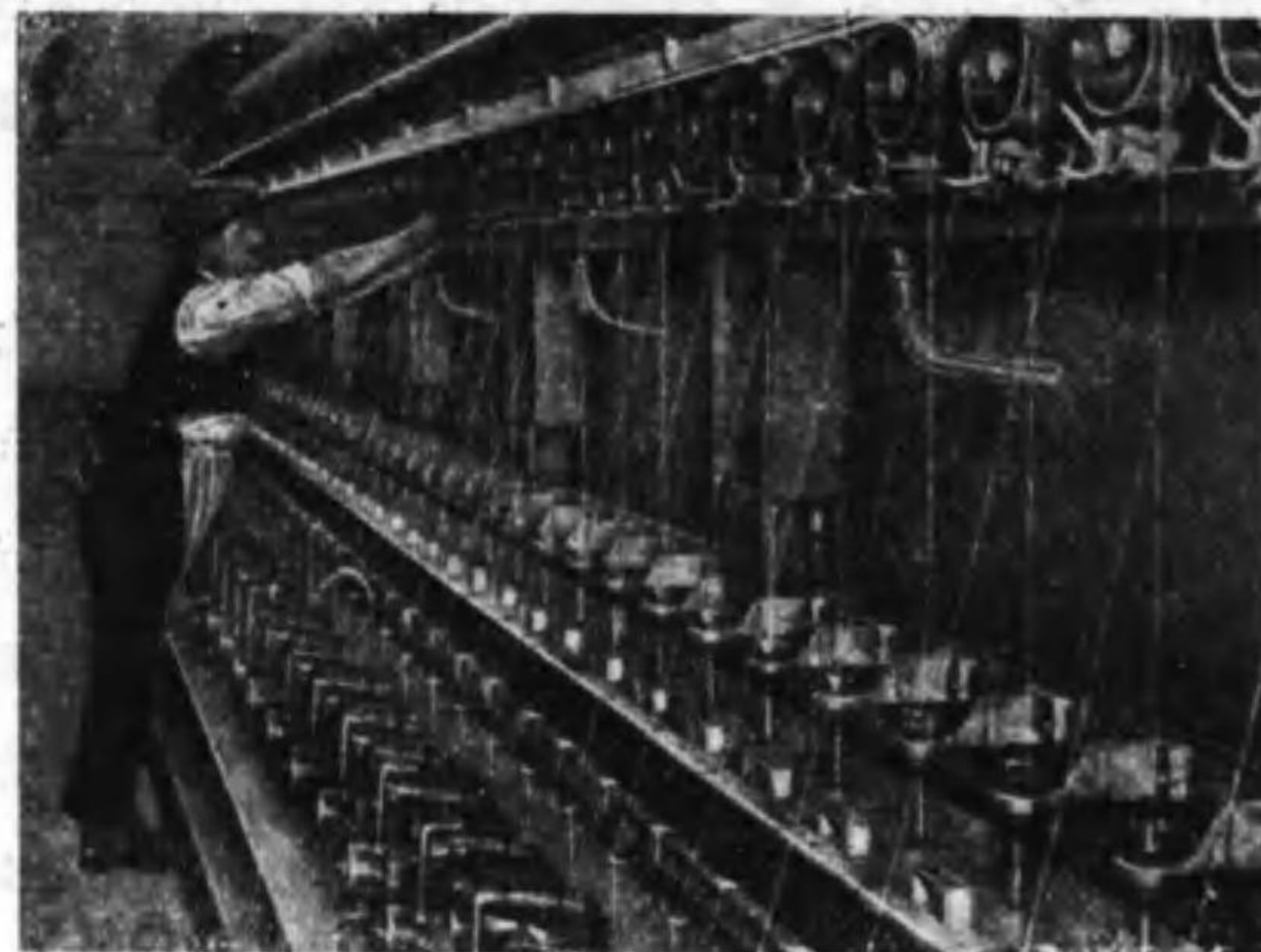


圖 36 の 9 遠心式紡絲機

次に少しく各部の説明をすると、紡絲ポンプにはピストン式とギア式とあるが、後者が多く用ひられる。函の中で、直徑約 4 cm の 2 枚の齒車が噛み合つて回轉し、それで紡絲液の一定量を送り出す。普通 1 回轉で約 0.6 cm<sup>3</sup> が送り出される。

濾過管は長さ 15 cm、直徑 3.5 cm 内外のエポナイト又はベークライトの圓筒で、その中心に有孔



圖 36 の 10 ギア式紡絲ポンプ

管があつて、それに綿が巻き付けてある。ヴィスコースは圓筒の下端から有

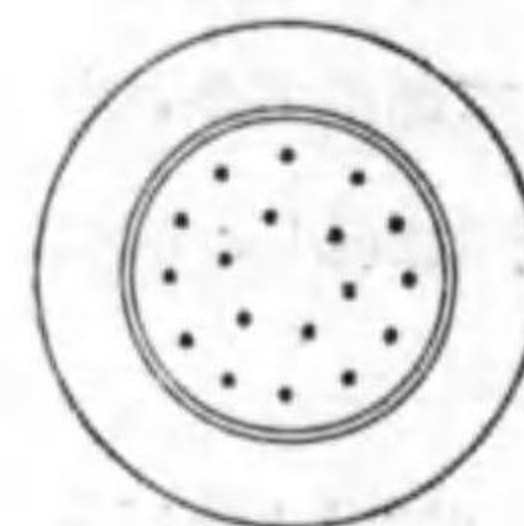
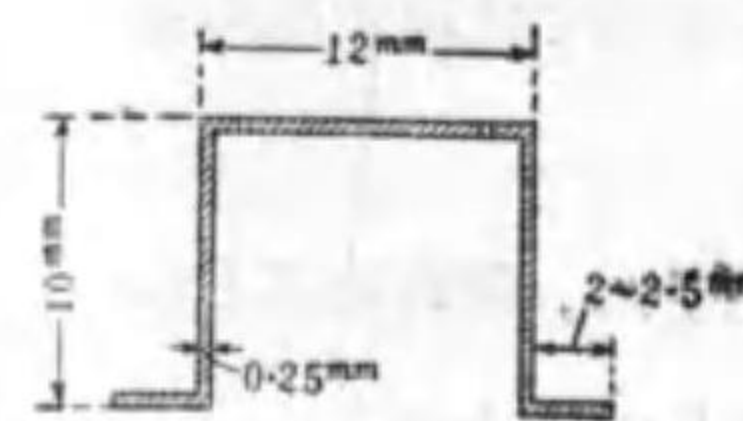


圖 36 の 11 口金



圖 36 の 12 紡絲函

孔管に入り、その周囲の孔から綿層を透つて圓筒の中へ出で、その上端から紡絲管へ入る。

紡絲管はエポナイト又はベークライト曲管から成り、その先端に金・白金の合金で作つた口金を取り付けてある。内徑 12 ~ 13 mm のシルクハット形をなし、その底面には直徑 0.05 ~ 0.1 mm の孔が 24 個又はその倍數穿つてある。

遠心函は圖 36 の 12 の如く、直徑約 12 cm 深さ約 10 cm のベークライト製の圓筒函 A で、

周側に細孔を有し、之と連結する電動機 B で 1 分間に約 6000 回轉する。上部から垂下する絲は函の中央の漏斗管端から遠心力で函の壁に沿ひて投げ出され、その際紡絲速度を 1 分間 5000 cm とすると  $6000/5000 = 1.2$  で 1 cm に付き 1.2 の撚りがかゝる。

卷取式紡絲機では、遠心函の

代りに、絲卷を用ふる、圖 36 の 13 で絲 *s* は振子 *h* により、絲卷 *f* に絞形に巻き取られる。*k* は準備の絲卷である、絲卷は長さ 10 cm 直徑 5 cm 内外で、アルミニウムで作り、ベークライト塗料などを施す。圓筒には孔があつて、

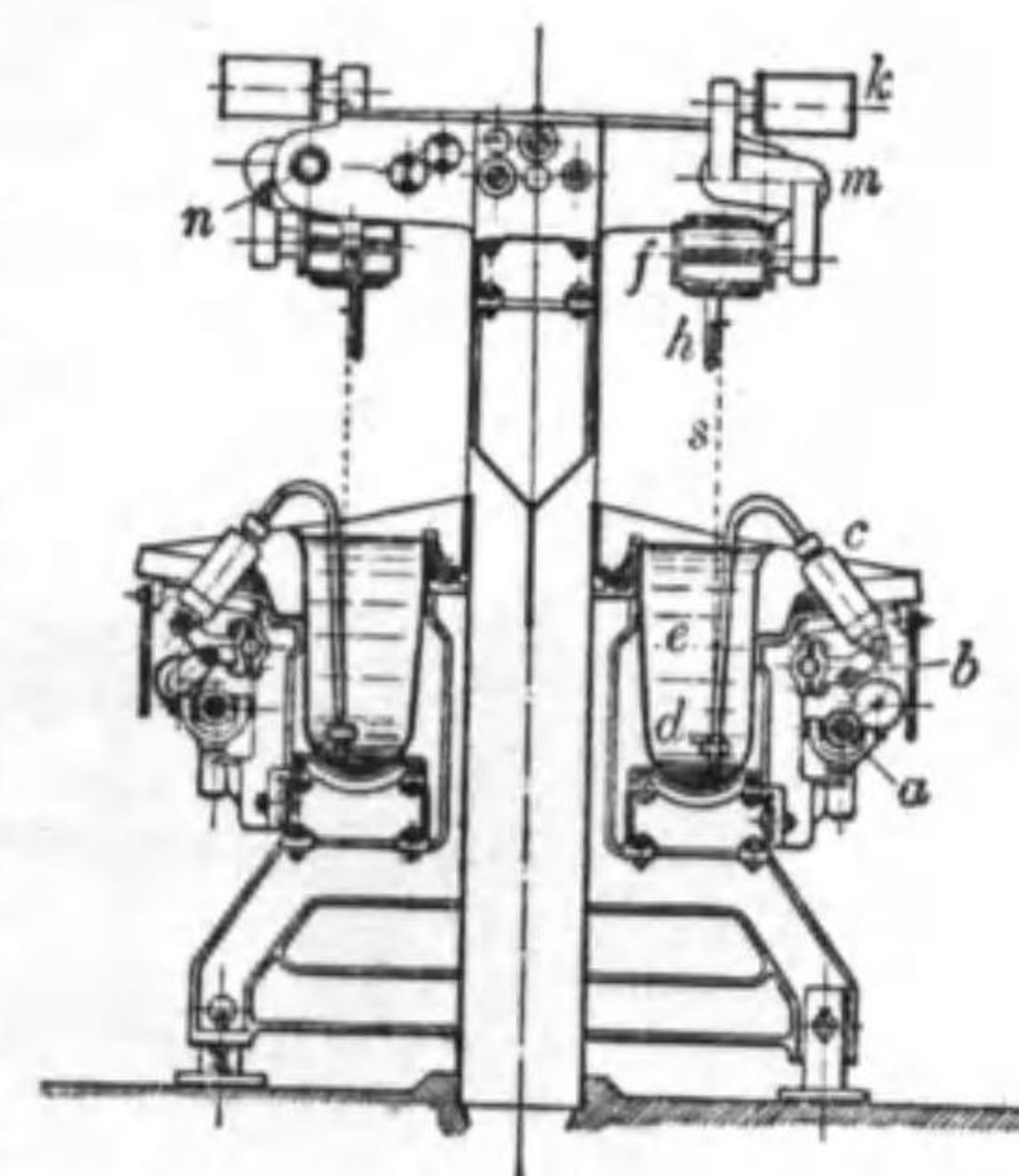


圖 36 の 13 絲卷式紡絲機



洗滌に便してある。巻取式では撚りはかゝらない。本邦では現在専ら遠心式が用ひられ、巻取式は殆ど用ひられてゐない。

(5) 後処理 紡糸したまゝの糸は、酸を含む上に、硫黄及びその化合物の爲めに褐色を呈し、光澤もない。依て之を精製して仕上げる。

遠心式で得る糸餅は、輪状をなすが、之を総機に掛けて総にする。巻取式の糸は、糸巻に巻かれたまゝで水洗し、乾燥し、撚糸機で撚糸し、総機にかけて総とする。

総は次で精製に附する。先づ 1~2%  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液に、45°C で約 15 分間

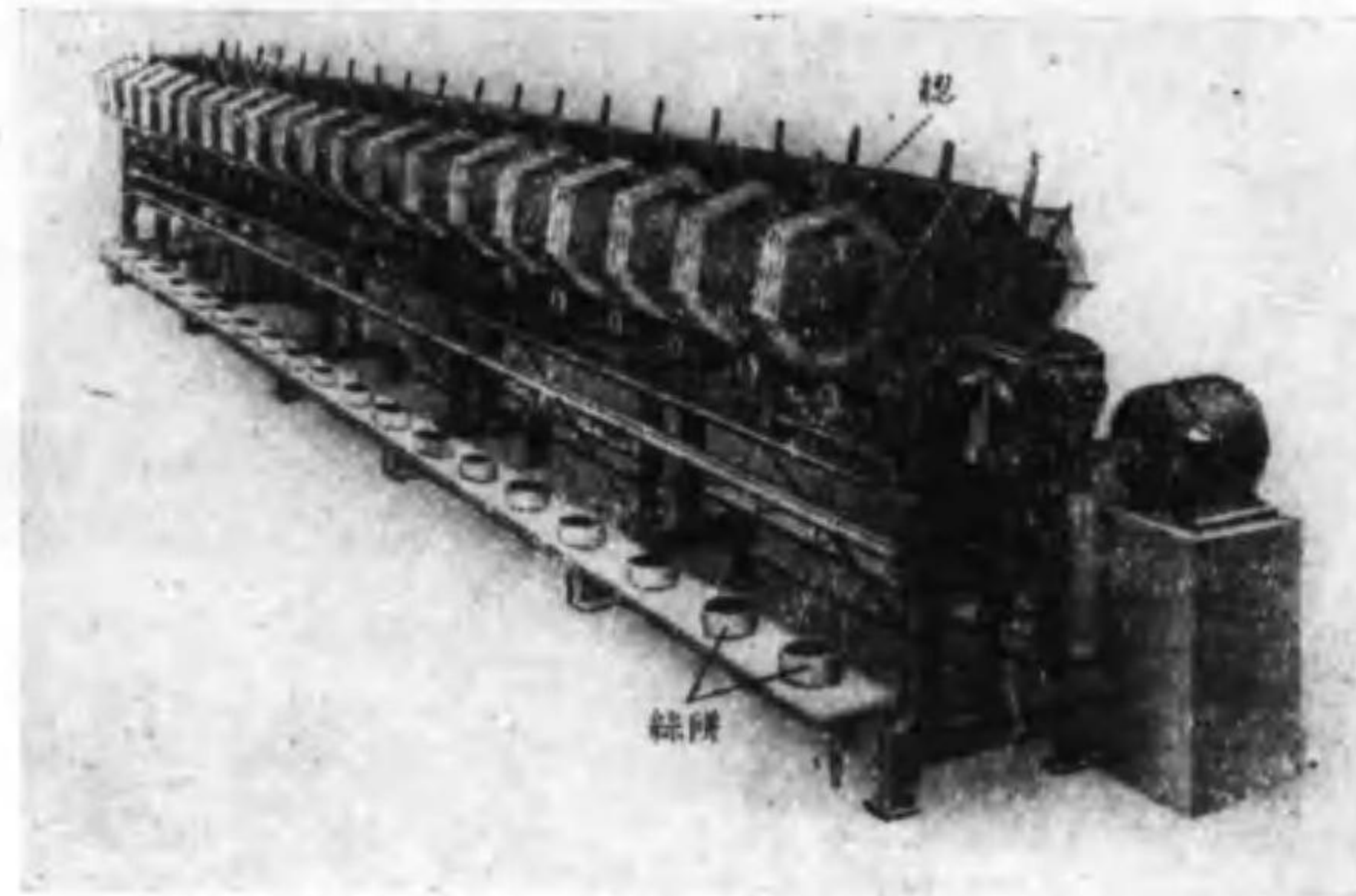


図 36 の 14 総機



図 36 の 15 トンネル式乾燥機

浸し、 $\text{Na}_2\text{S} + x\text{S} = \text{Na}_2\text{S}_x$  で纖維中の遊離の硫黄を除き、次で水洗した上、活性酸素 0.05~0.1% の  $\text{NaClO}$  溶液で約 20°C で 20 分間漂白し、更に水洗し、0.5% 鹽酸で処理し、水洗し、遠心分離機で脱水し、オレイン酸 (50% は  $\text{NaOH}$  で石鹼とする) 0.5% 溶液で処理し、遠心除水して乾燥する。

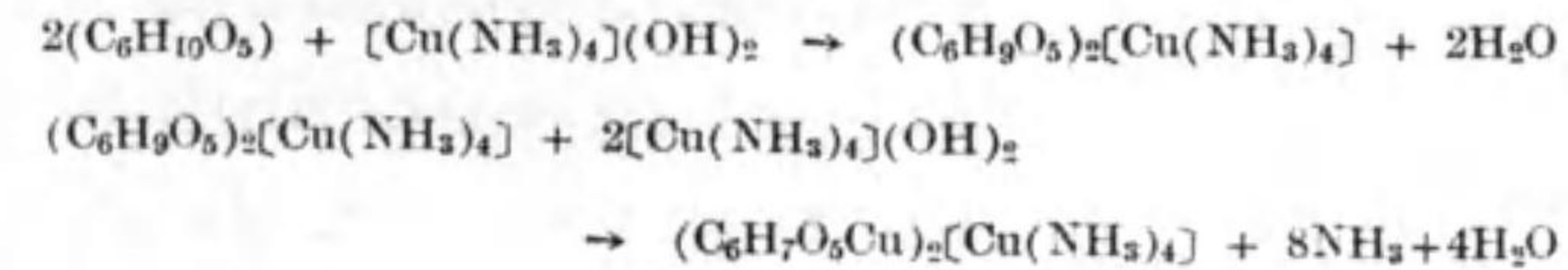
最後の乾燥はトンネル式を用ふる。空気は室の両側の加熱室で熱せられ、室中に送入される。

#### 第 4 節 銅アンモニア法

本法では酸化銅アンモニア溶液に纖維素を溶解した溶液を紡糸液とする。酸化銅アンモニア溶液は、普通に



の如く作られ、クプリテトラミンハイドロオキシドの濃アンモニア溶液であるが、之に纖維素を入れると、



で、纖維素は銅錯鹽と鹽を作つて溶解する。

酸化銅アンモニア溶液を作るには、20% アンモニア水に銅片を入れ、4°C 以下に冷却し、空気を吹き入れても良いが、現在では、主として硫酸銅から作る。それには諸法があるが、最も良い方法は硫酸銅溶液を作り、之を 90°C に熱し、之にメチルレッドが黄變するまでソーダ溶液を加へ、鹽基性硫酸銅  $\text{CuSO}_4 \cdot 3[\text{Cu}(\text{OH})_2]$  を沈澱せしめ、之をアンモニア水に溶解し、苛性ソーダ溶液を加へ、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  となすと共に酸化銅アンモニア溶液を作らしめるにある。

次で之に纖維素を溶解し紡絲液を作る。纖維素としてはリンターを用ひ、紡絲液の組成は、纖維素6~8%、銅約3%、アンモニア4~18%とする。紡絲液は青藍色を呈し、典型的の親水コロイドである。

凝固浴としては、以前には約30% NaOH 溶液か、又は約8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用ひたが、最近ではドイツ・ベンベルグ会社の方法に準じ専ら水を用ふる。

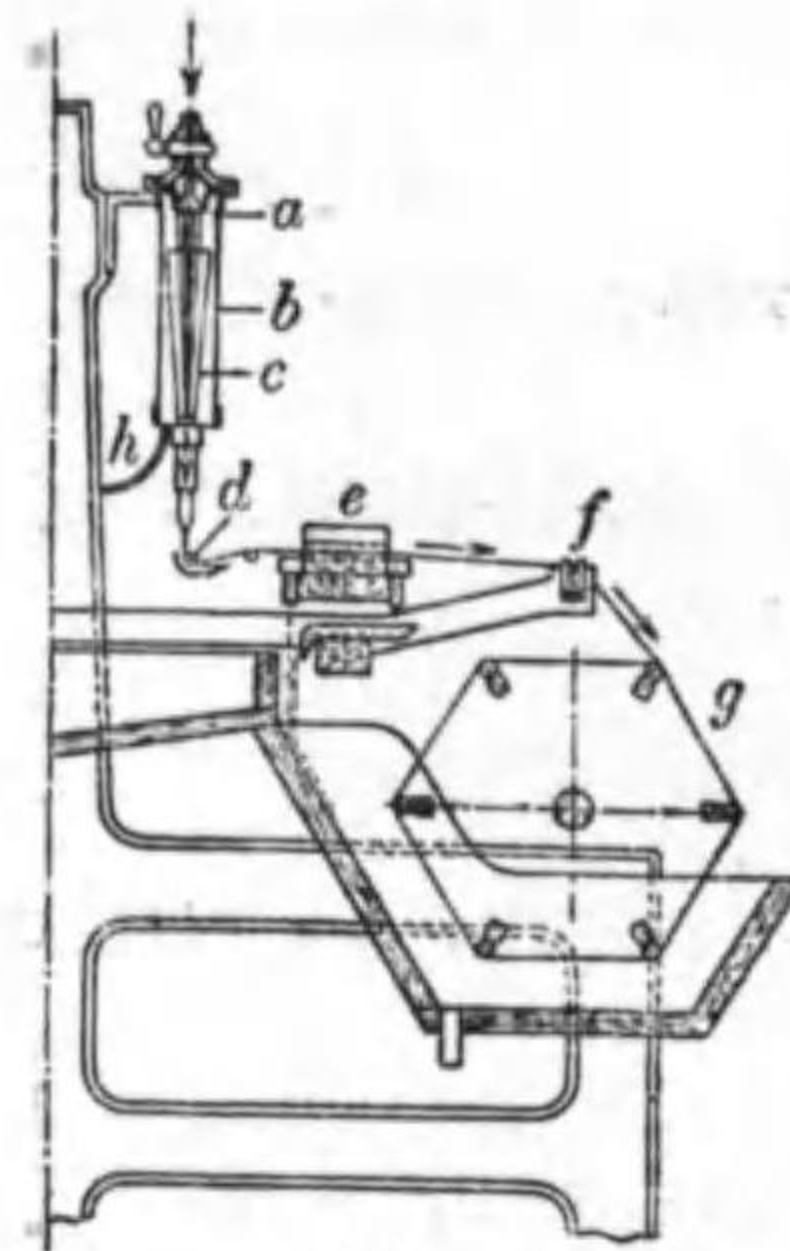


圖 36 の 16  
ベンベルグ式紡絲機

紡絲液はそのアンモニア含量を極少、例へば約4%にして置くと、水に接觸して、アンモニア及び銅の一部を奪はれて凝固を起す。併し凝固體の内部は尙液状をなすので、絲狀體は極めて細く引き延ばし得られ、その結果、細い強い絲が得られる。所謂緊張紡絲が行はれる。

圖 36 の 16 はベンベルグ式紡絲機で、紡絲液は壓搾空氣でニッケル製下向紡絲口金 a に送られ、その表面の直徑約 0.8 mm の多數の孔から流下し、硝子圓筒 b の中にある細長い漏斗 c を降下する。他方凝固用の水は、管 h から b に入り、c の上縁からその中へ溢流して降下する。紡絲液は水に觸れ、その絲狀體の表面は凝膠するが、自己の重量と、水の流速と、総車 g の張力とで、數百倍の長さに引き延される。作業法によつては 0.5 ~ 1.0 デニールと云ふやうな極細絲も作れる。

漏斗を出た絲は、滑車 d を廻り、5~10% 硫酸浴 e を通り、纖維素に再生し、f を經て総車 g に巻き取られる。巻取られた絲は一定量に達した時、取り外し、稀硫酸、水、稀硝酸、水、稀ソーダ溶液、石鹼水で順次に處理し、次で乾燥し、更に必要の場合には種々の處理に附する。

尙酸化銅アンモニア法では、アンモニアと銅との回収が必要である。アンモニアは水に、銅は水と硫酸とに入る。併し何れも濃度が極めて低いので、單に蒸發したのみでは經濟上引き合はないので、種々の方法が考究されてゐる。

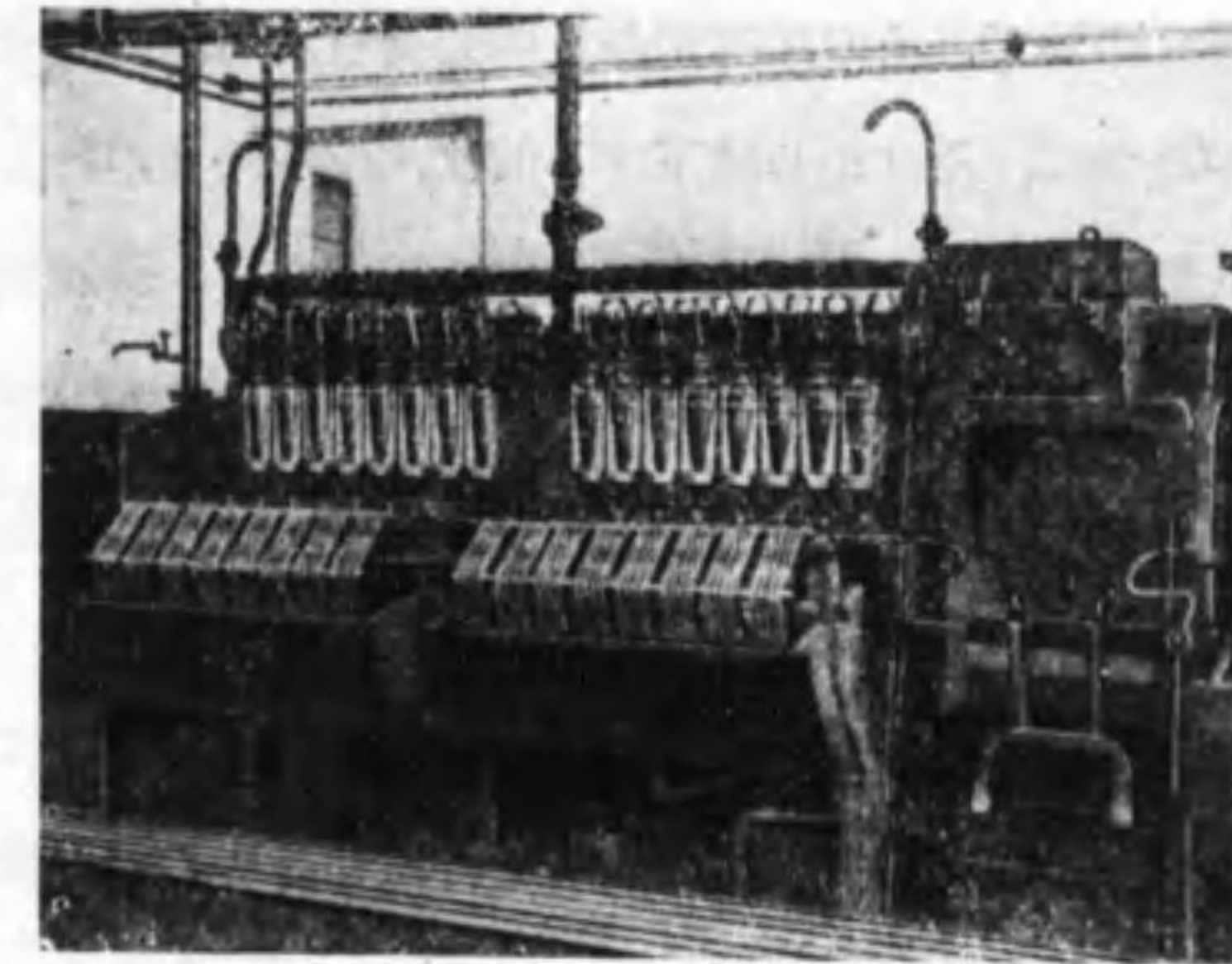


圖 36 の 17 ベンベルグ式紡絲機

### 第 5 節 醋 化 法

本法では紡絲液として、普通に醋化度 51~53% CH<sub>3</sub>COOH の第二次醋酸纖維素のアセトン溶液を用ふる。但しその濃度は濕式法では 8~10%、乾式法では 20~25% とする。尙之に 2~5% のメタノール、或はエタノール等を加へると、粘度が低下して、紡絲し易くなる。

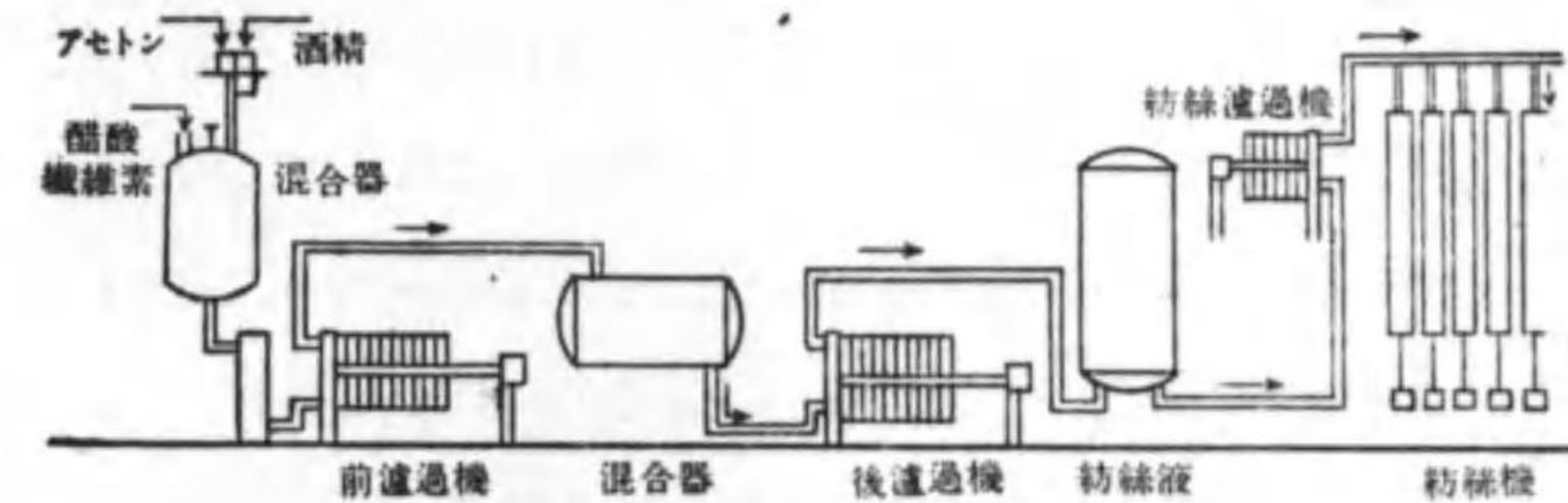


圖 36 の 18 醋化法人造絹絲製造装置

紡絲には専ら乾式が用ひられるが、その全装置の一例は圖 36 の 18 の如く、又紡絲機は圖 36 の 19 の如くである。紡絲機は高さ約 2 m、直徑約 25 cm の

直立圓筒で、その頂部に多數の孔を有する紡絲口金があつて、それから流下する液は、温水外套の熱と底部から吹き込まれる温空氣とで乾燥され、絲狀體を作り絲卷に巻き取られる。筒内温度は20~50°Cとする。醋酸纖維素絲は、精製の必要なく、紡絲したまゝで、直に製品となし得られる。

本法ではアセトンの回収が必要であるが、それには一般に活性炭を用ひ、吸着を行はしめる。紡絲機を出る空氣は15~20 g/m<sup>2</sup>のアセトンを含むが、之を活性炭塔に送り、活性炭のアセトン吸着が飽和に達せば、之に水蒸氣を送り、アセトンを追ひ出し、水冷凝縮器で凝縮せしめ、蒸溜して濃縮する。

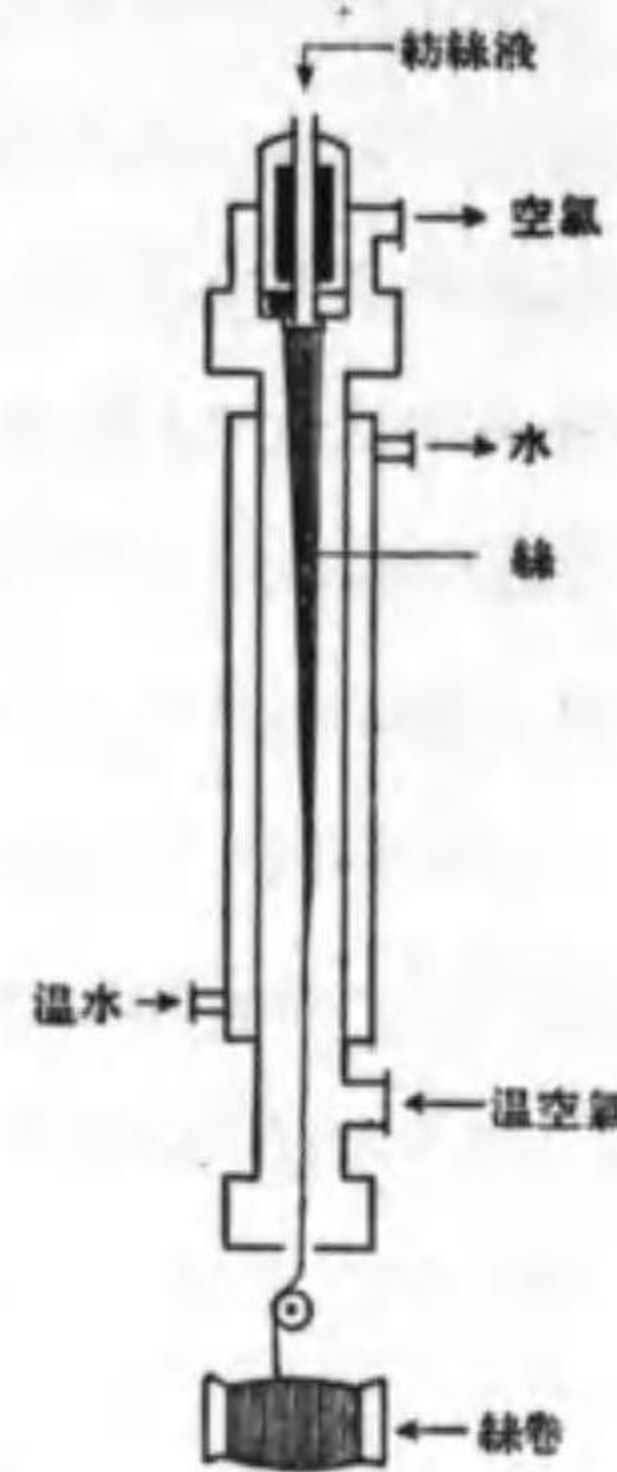


圖 36 の 19  
醋酸法紡絲機

## 第 6 節 ステープル・ファイバー

### 1. 總 説

ステープル・ファイバーは本質的には人造絹絲を短かく切つたものであるが、紡績纖維として用ひられる關係上、人造絹絲とは異つて紡績性を有し、强度高く、價格安く、實用に適するものでなくてはならない。従てその製造は人造絹絲の場合と大體同一ではあるが、部分的に異つてゐる。

ステープル・ファイバーはビスコース法、銅アンモニア法、醋酸法の何れによつても作られ、又現に作られてゐるが、最も一般的には、ビスコース法で作られる。

### 2. ヴィスコース・ステープル・ファイバー

紡絲液、即ちヴィスコースの製造法は、人造絹絲の場合と同様であるが、纖維素の分解を出来るだけ防ぎ、生産費を出来るだけ安くする目的で、アルカリ纖維素及びヴィスコースの熟成を短縮又は廢止し、且つ作業を出来るだ

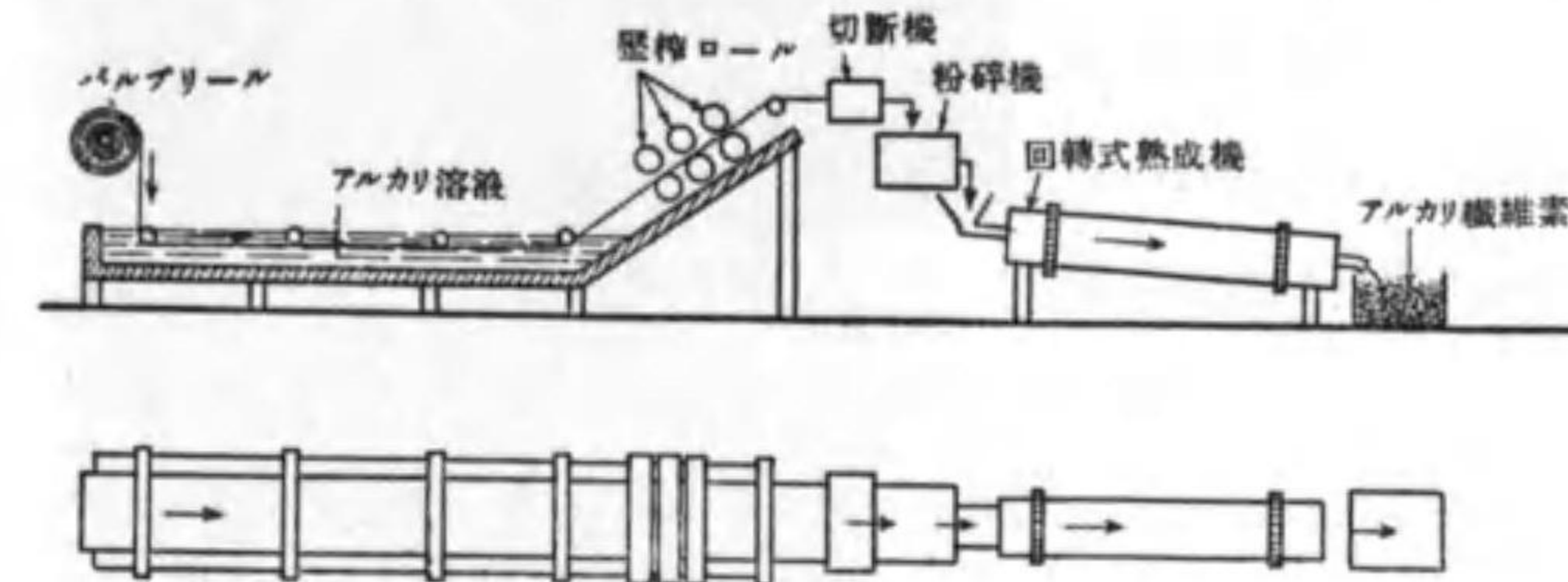


圖 36 の 20 連続自動式アルカリ纖維素製造装置



圖 36 の 21  
自動連続式アルカリ纖維素製造装置

け機械化し、連続自動式にする。最近ドイツでは、圖 36 の 20 及 21 の如き巧妙な方法を設計し、既に実施してゐる。本法は特に潤葉樹樺パルプの處理に適してゐると稱へられてゐる。

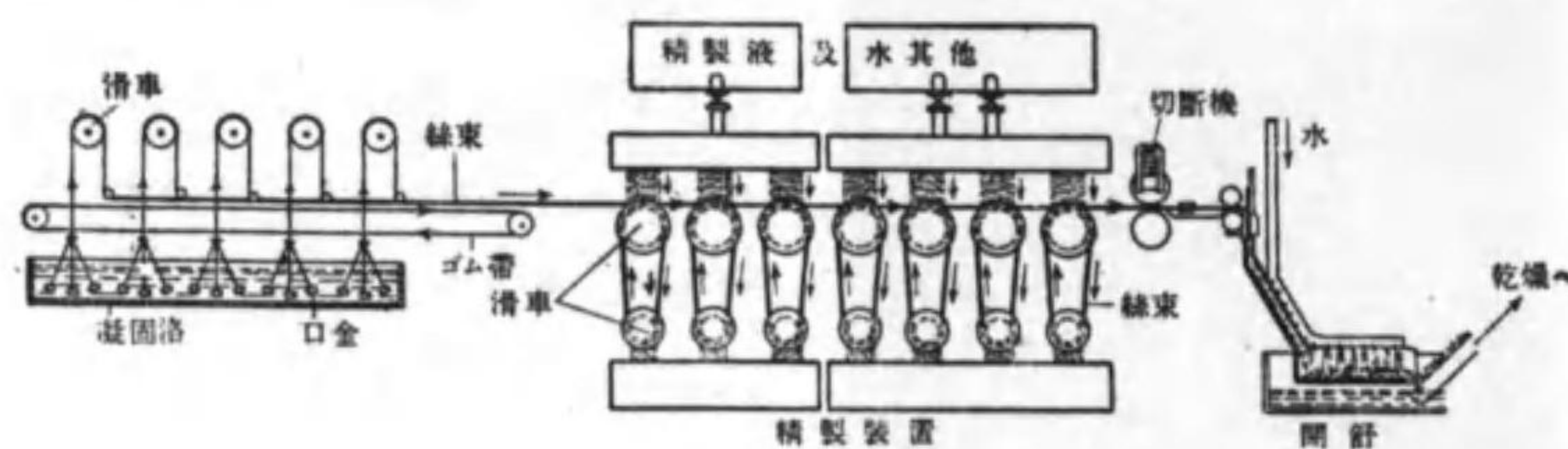
パルプは軸に巻いた長いリールのまゝで用ひ、之をアルカリ浴に浸漬し、次で3段のロールで壓搾し、更に切断粉碎して回轉圓筒中を移行せしめつゝ熟成し、全工程を連続自動式に行ふ。かくして得るアルカリ纖

維素は、減壓捏加式硫化機で硫化溶解し、ヴィスコースとなし、之を熟成、濾過、脱泡して紡糸に掛ける。

紡糸は主旨に於ては人造絹糸と同様であるが、作業を連続的に行ひ、適當の時期に切断する點を異にする。

切断の時期には二法ある。一はコーホルン Kohorn 式の如く紡糸した絲を精製した上で切断し、一はブラシュケ Blasehke 式の如く切断した上で精製する。併し作業上コーホルン式が便利なので一般に之が用ひられてゐる。

コーホルン式にも種々あるが、その主旨は圖 36 の 23 に示す如くである。



(a)

圖 36 の 23  
コーホルン式ステープル・ファイバー製造装置

紡糸機は人造絹糸の場合と同一主旨のものであるが、口金は大きく、900～1200の紡糸孔を有する。レーヨンの如く一つの口金の絲毎に撚をかける必要がないので、生産を多くする爲めに、孔数を多くする。併しそれだけ凝固浴の酸の消費は早い故、その補

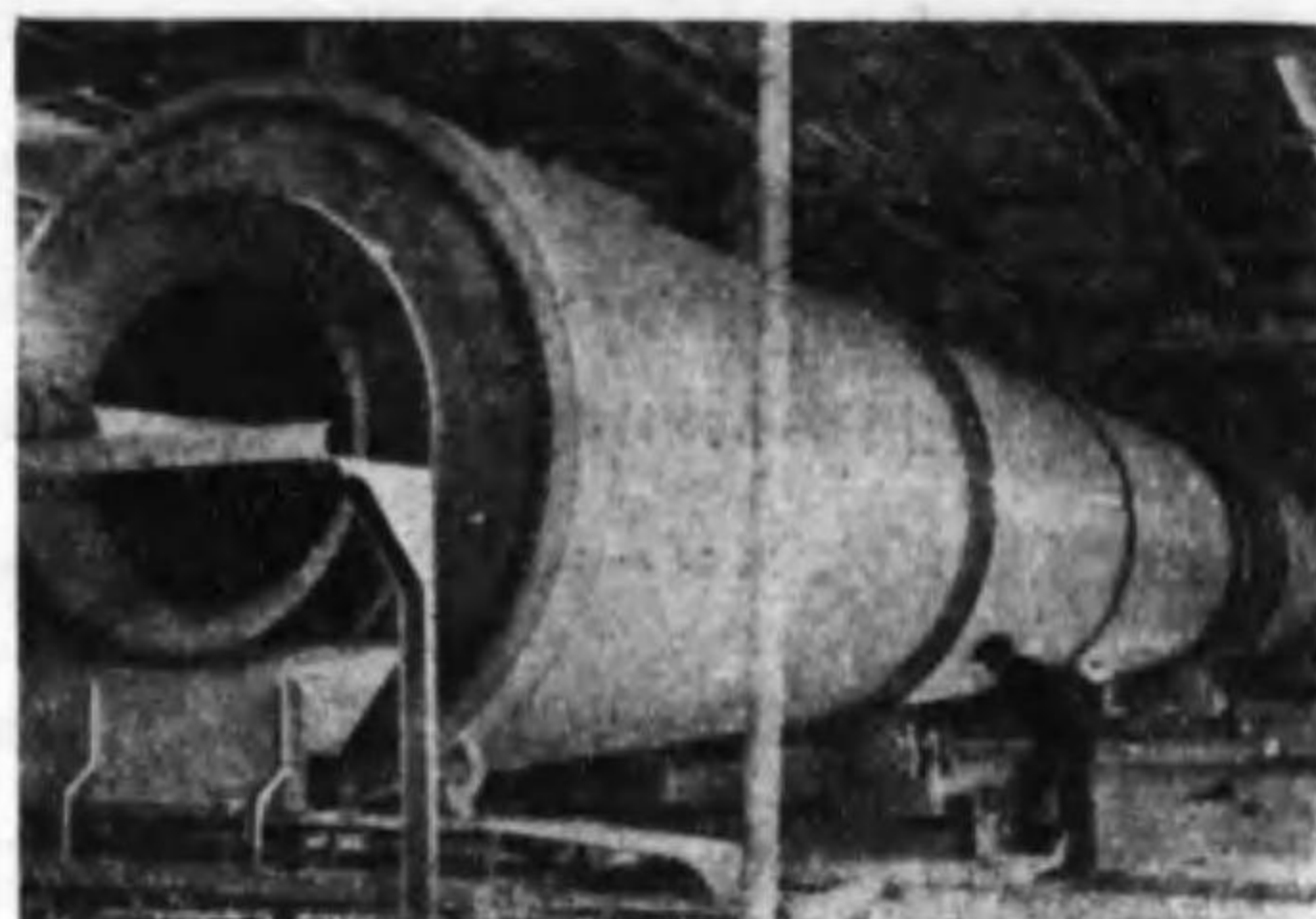


圖 36 の 22 アルカリ纖維素熟成機



圖 36 の 24  
ステープル・ファイバー工場の一部

正を正しくする必要がある。

口金 3～5 個分の絲を一つに集めて束とし、上部の滑車に掛け、之を回轉ゴム帯に落す。この間に一般に張力を掛けて絲を引き延ばす。その時期と方法とは大切である。數十の口金の絲の集つた束は、直径 2～3 cm の綱となるが、之を精製装置へ送り、上下一對のロールを十數回廻らし、かかるロール十數對を通し、その間に上部の槽から精製液を流下して精製する。ロールには (b) の如

く螺旋形の溝があつて、その中を綱が走る。

精製液には、水、硫化ソーダ液、漂白液、酸液等を用ひ、レーヨンの場合と同一である。精製した絲は、切断し、更に水中に入れて開舒し、トンネル式乾燥機で乾燥する。併しロールを用ひず紡糸されて來る絲束をそのまま精製浴中に通過せしめる方法も行はれてゐる。

### 第 7 節 人造纖維の性質とその缺陷改良法

醋酸纖維素纖維は醋酸纖維素から出來てゐるので、その性質には特異な點があるが、ヴィスコース及銅アンモニア法の纖維は、纖維素から出來てゐるので、その化學的性質は綿と同じである。併し再生纖維素であつて、その單位結晶形の歪み少く、分子小さく、分子の配列も不規則なので反應性が大きい。この事が人造纖維の種々な缺陷の深因をなすのである。

人造繊維の比重は、纖維素纖維では約 1.55, 醋酸纖維素纖維では約 1.32 である。形態は製造法で異なるが、長さは自由に出来て、人造絹絲では數百數千メートルにし、ステープル・ファイバーでは、用途に応じて 40 ~ 100 mm の間で適當にする。直徑又は織度も自由に出来る。織度は普通に 9000 メートルの長さの重量を示す互數で表はし、1g を 1 デニール denier と稱する。之で示すと、普通に人造絹絲の單絲は 1 ~ 12 デニールであり、ステープル・ファイバーの單絲は 1.5 ~ 5 デニールである。市場にある實際の例を二、三示すと次の如くである。

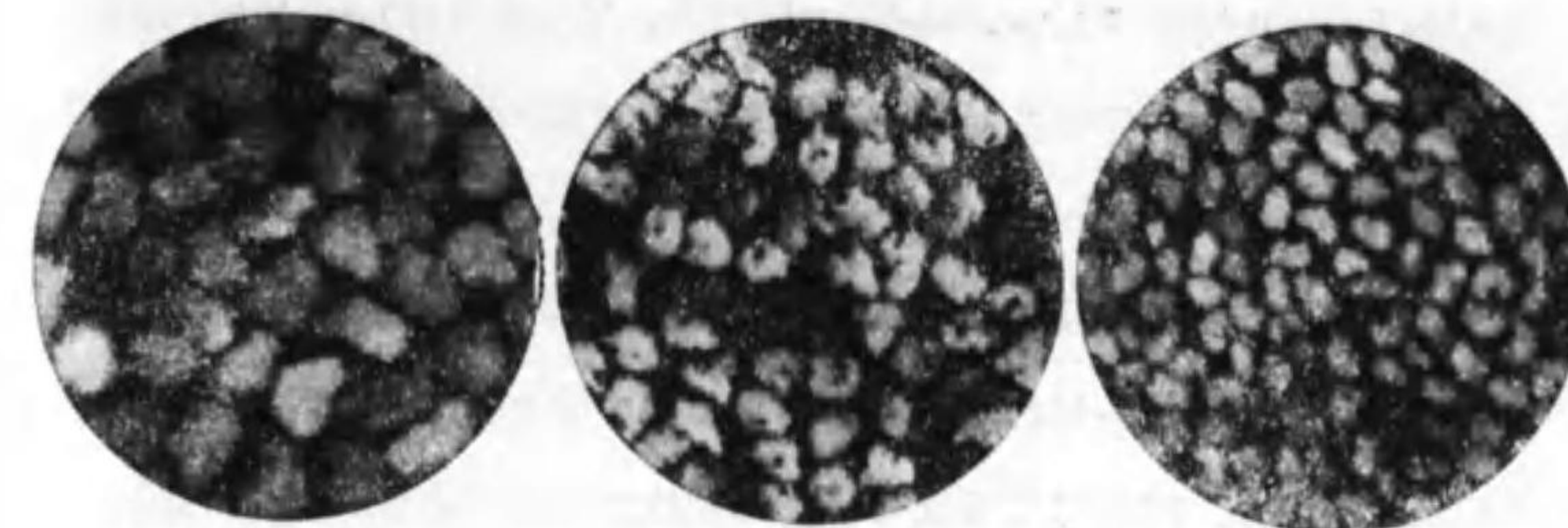
レーヨン及ステープル・ファイバーの大きさ

種	類	單纖維 デニール	總 デニール/本數	長 mm	
レーヨン	100 デニール	4.0	100/25	—	
	250 〃	10.0	200/25	—	
	300 〃	12.0	300/25	—	
	マルチフィラメント 100デニール	2.0	100/50	—	
	〃 50 〃	1.0	50/50	—	
ステープル ファイバー	綿代用	1.5	—	40	
	羊毛代用	細毛代用	3.0	—	90
		粗毛代用	5.0	—	60

織度及び長さが自由に而も一定に出来る事は人造繊維の有利な點である。殊にステープル・ファイバーでは、紡績で屑が出来ず、絲も美しく仕上る。

纖維の横断面は、製造の種類及び方法で異なるが、代表的のものは圖 36 の 25 の如くである。

人造繊維の強伸度は、之を單纖維に就て見ると、風乾時、即ち大氣溫度 60 % 溫度 25°C に於て、普通に強度はデニール當り 1.5 ~ 2.4 g, 伸度は 13 ~ 25



ビスコース法ス・フ  
5 デニール

ビスコース法ス・フ  
11 デニール

ビスコース法ス・フ  
1.5 デニール

圖 36 の 25 ヴィスコース人造纖維の横断面

% である。強度は一般に綿及び絹よりは低いが、羊毛とは大體相等しい。伸度は綿よりは大きい、絹とは殆ど相等しく、羊毛に比すると、その約 1/3 に過ぎない。

併し強度は、張力の下で紡絲すると、大となす事が出来る。ヴィスコース法で、凝固浴を出る絲が、未だ尙完全に凝固々定しない間に、圓周速度の異なる 2 個の滑車に掛けて引き延し、ミセルの配列を平行ならしめる時は、強度を 3 ~ 4 g/デニールになす事が出来る。併し伸度は強度の上昇に反比例して小さくなる。ステープル・ファイバーは普通に張力紡絲し、その強度は 1.8 ~ 2.4 g/デニールとなつてゐる。併し伸度は 15 ~ 18 % である。

尙人造繊維の伸度は殆ど全部が可塑性である。殊に濕潤すると完全に可塑性となる。この性質は、羊毛の伸度が大部分弾性なのに比して、著しく異なる點である。但し羊毛の弾性復歸速度は遅く、伸びた纖維が元へ戻るには一晝夜以上も要し、ゴムの弾性とは異なる。人造繊維、殊にステープル・ファイバーに弾性を與へる事は、之を羊毛代用に使用する場合に望ましいが、未だその方法が発見されない。絲質にゴムや合成樹脂を入れる方法もあるが、未だ完全とは云へない。

人造繊維は耐水性に乏しい。一般に水に浸すと、水分 35～50% を吸収し、強度は乾燥時の約半分となる。繊維素分子の親水性が強く、而もミセルの配列が不齊なためと考へられる。レーヨンはそれでよいとしても、ステーブル・ファイバーは實用繊維なのでそれでは困る。出来れば、綿の如く、吸水しても強度が落ちず、むしろ増す事が望ましい。併しさうした性質を與へる事は難かしいので、現在では吸水せず従て強度が下らぬと云ふ方法が試みられてゐる。その爲めには、脂肪酸の金属石鹼、合成樹脂其他の耐水剤で、繊維をサイズしたり、又は之等を絲質中に入れる。併し實際には吸水しない故に耐水性であるよりは、吸水しても弱くならない事が望ましいのである。

次にステーブル・ファイバーには、紡績性即ち崩合性が必要である。それには紡絲及び後處理を工夫し、繊維に波状を與へ、更に綿の如き捩轉や、羊毛の如き鱗片を與へる方法が試みられてゐる。併し現在では、之等の形態に永續性がない。尙羊毛の縮絨性を與へる事は、今の所出来難い。

更に人造繊維の光澤は、元來強烈で、それが特徴の一と云へるのであるが、その艶を消す必要のある場合には、一般に酸化チタンの極微粉末を油類で煉り合はし、ヴィスコース其他の紡絲液に加へる。又繊維を中空にする必要のある場合には、紡絲液に炭酸ソーダ等を入れ、凝固でガスを發生せしめ、繊維の中心に空隙を生ぜしめる。

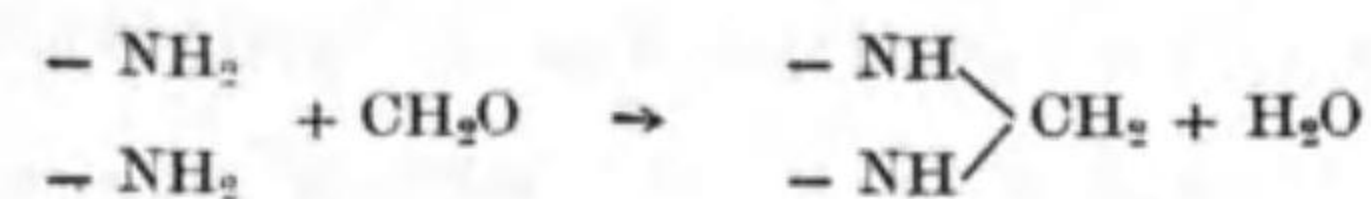
### 第 8 節 特種人造繊維

こゝに云ふ特種人造繊維とは、繊維素以外の化合物を原料としたものであつて、近來、その種類は多數に上るが、重要なものはカゼイン、ポリヴィニル化合物、ポリアミドを原料としたものである。

(1) **カゼイン人造繊維** ゼラチン、アルブメン、カゼイン等の蛋白質

を原料とする繊維の人造は、1902年頃から研究されてゐたが、カゼインを原料とするものがイタリーのフェラッチ Feratti 氏によつて完成され、1937年頃スニア・ビスコサ社からラニタール Lanital と稱して製造されるに至つた。

本法は牛乳カゼインを原料とし、之をアルカリに溶解して紡絲液とする。但しカゼインはアルカリで分解され易いので、出来るだけ稀薄なアルカリを用ひ、なるべく低温で處理する。フェラッチ氏はアルカリに二硫化炭素の少量を加へるとよいと述べてゐる。紡絲はレーヨン又はステーブル・ファイバーに用ふる方法に準じて行ひ、凝固浴には酸を用ふる。そして紡絲して得る繊維はホルマリンで處理し不溶性とする。その際蛋白質分子中の  $-NH_2$  はメチレン化され、親水性を減ずると共に、分子の生長も起ると云はれてゐる。



ラニタールは外觀及び化學的性質が羊毛に類似し、羊毛代用として用ひられる。併し現在の製品は強度が低く、羊毛の約 2/3、即ち 1.2～1.5 g/デニールで、且つ水に弱いので、未だ完成されたものとは云へない。

カゼインに類似してゐる大豆蛋白質を原料とする繊維は、本邦では勿論の事、米國に於ても研究されてゐる。カゼインと同様に紡絲し得られるが、繊維の強度低く、耐水性も充分でないやうである。

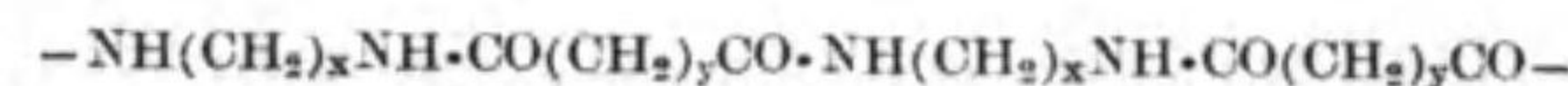
蛋白質人造繊維は、未だ完成されたものとは云へない。併し今後の研究によつては、將來、一種獨特の繊維として發達し得るかも知れない。

(2) **ポリヴィニル纖維** 合成樹脂には多數の種類があるが、現在、繊維の合成原料に用ひられてゐるのはヴィニル樹脂である。その製造は、醋酸ヴィニル、鹽酸ヴィニル等の重合體又は之等の共重合體をアセトンに溶解して紡絲液とし、之を約 70°C で乾式紡絲し、出来た絲を 70°C 内外で引き延ばす

にある。併し最近にはポリ醋酸ヴィニルを酸又はアルカリで鹼化しポリヴィニルアルコールとなし、その水溶液を硫酸鹽水溶液中で紡絲し、冷温引伸しを行ひ、アルデヒドで處理しアセタールとなす方法も行はれてゐる。

ポリヴィニル纖維では、ドイツの P・C 纖維とアメリカのヴィニオン Vinyon とが有名である。織度、形態、外觀等は、天然絹絲に酷似し、強伸度は乾濕何れの場合にも、大體 4g/デニール、20% である。強伸度耐水性は優秀である。併し弾性や強く而も柔軟で、殊に軟化點の低い缺點がある。濾布、電氣絶縁材料によいと云はれてゐるが、衣料には未だ用ひられない。併しアセチレンが原料な點で、その將來が囑望されてゐる。

(3) **ポリアミド纖維** ポリアミド纖維は、アメリカ・デュポン社のカロザース Carothers 博士が 10 年來の研究によつて作り出したもので、之をナイロン Nylon と稱してゐる。その製造の要旨は、ポリメチレン・ジアミン  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2$  とポリメチレン・ジカルボキシル酸  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_y\text{COOH}$  とをキシレノールに混合し、溶劑の蒸發を防ぎつゝ約  $218^\circ\text{C}$  で十數時間熱し、 $-\text{NH}_2 + \text{HOOC}- = -\text{NH}\cdot\text{OC}- + \text{H}_2\text{O}$  の如く、 $-\text{NH}_2$  と  $-\text{COOH}$  とを縮合せしめ、



の如く、重合分子となし、之をアルコールで沈澱し、乾燥し、 $234^\circ\text{C}$  に熱して粘稠な液體となし、窒素氣中で、壓力の下で紡絲した上、絲を低温で引き伸ばすのである。

ポリメチレンジアミン及びポリメチレンジカルボキシル酸としては、 $x$  及  $y$  を變へる事によつて種々の種類が得られるが、ナイロンの製造に實際用ひられるものは、 $x+y=10$  内外で、 $x$  及  $y$  共に 4 以上のものである。

然らば之等のジアミンとジカルボキシル酸とを何から如何にして作るか

問題である。デュポン社の實際の方法は明らかでないが、石炭酸を水素添加し、硝酸で酸化分解し、アヂピン酸  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  を作り、又之を酸鹽化物とし、アミド化し、脱水してニトリルとし、更に還元して、ヘキサメチレン・ジアミン  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$  とし、之等兩者を原料とする方法の如きは、最も實際的かと考へられる。

ナイロンは、長纖維に作られるが、その外觀と一部性質とが絹に酷似してゐるので、アメリカでは絹の代用として、或は絹よりも優れたものとして、喧傳され、本邦の一部では、今にも絹が亡びるかのやうに憂へられた。ナイロンは強度高く、4~5kg/デニールに達し、伸度は 20~25% であり、弾性に富み、耐水性である。之等の性質から見ると極めて優秀である。併し他面には、柔かい割に可塑性が乏しく、纖維の抱合性が少なく、且つ蠟のやうな觸感がある等種々の缺點もある。

ナイロンは性質上からも亦價格の點からも、今直に絹の大敵とはなれ得ないであらうが、併し缺點は匡正されて行く。その將來は恐るべきものと云つてもよからう。

## 第 37 章 纖維素可塑物

### 第 1 節 總 說

纖維素可塑物は纖維素又はその誘導體を主體とする可塑物であつて、現在工業的に生産されてゐるものには、硝酸纖維素を主成分とするセルロイド、醋酸纖維素を主體とするセロン、ヴィスコースから再生した纖維素から成るセロファン等がある。纖維素可塑物は一般に無色透明で美しい光澤を有し、常溫では硬い弾性體であるが、熱すると可塑質となり、所謂熱可塑性を有する。

### 第 2 節 セルロイド

#### 1. 總 說

セルロイドは 1869 年、米人ハイヤット Hyatt 氏の發明したものであるが、その美しい光澤と着色性と加工に有利な熱可塑性との爲めに、玩具、小間物品、化粧用品等の製作に應用され、米、英、獨、佛の諸國で、盛んに製造されるに至つた。

本邦では、明治 41~43 年に、二大會社が設立され、その製造が開始されたが、セルロイドの一成分である樟腦が、本邦の特産物であるところへ、技藝的要素の多いこの種の工業は、我が國の最も得意とするところなので、本邦のセルロイド工業は、非常な發達を遂げ、1937 年には産額 13,000 トンに達し、世界年産額 31,000 トンの約 40 % を占めてゐる。而もセルロイド

は昨今種々の材料の代用品として利用され、又少しく形體を變じて、寫真用フィルムとして用ひられ、更に又火藥製造と密接な關係があるので、非常に重要視されるに至つたのである。

尙、歐米で樟腦の合成に成功した當時、これが爲めに、本邦の樟腦はもとより、セルロイド工業も、危險に陥るであらうと憂へられたが、合成樟腦は生産費の點で、必ずしも本邦の天然樟腦より有利とは云へないと分つて、本邦のセルロイド工業は、依然躍進を續けてゐる。

#### 2. 製 造

(1) 原料 (a) 硝酸纖維素 硝酸纖維素としては、樟腦 10 % を含有する 95 % 酒精に完全に溶解して、無色透明の高粘度の溶液を與へるものでなくてはならない。それには純粹の纖維素を原料とした窒素量 11 % の硝酸纖維素がよい。

(b) 可塑劑、溶劑及び軟化劑 可塑劑は硝酸纖維素の乾燥凝固體の可塑性を更に大ならしめる目的で用ひられるもので、固溶劑の一種と考へてもよい。それには從來専ら樟腦が用ひられてゐるが、その一部又は全部の代用品としてアセトアニリド、エチルアセトアニリド(マノール)、トリフェニル・フスフェート、フタル酸誘導體等も用ひられる。併し代用品は可塑作用其他の點で樟腦に劣る。

溶劑としては、樟腦を溶解した 95 % 酒精を用ふる。軟化劑は特別の場合に限り用ひられるが、それには一般にヒマシ油が用ひられる。但しヒマシ油はセルロイド中に微粒子となつて分散するに過ぎないので、過量を用ふると、セルロイドの均一性は破られる。

(c) 安定劑 安定劑は硝酸纖維素の分解を防止する目的で使用される



ものであるが、一般に弱塩基性のアミン類、例へば尿素の如きもの、又は硝酸、硫酸と中性で安定な鹽類を作る弱酸の鹽類、例へば乳酸、ナフテン酸等の石灰鹽を用ふる。セルロイドに對し 1~3 % 用ふる。

(d) 染顔料 セルロイドに透明な着色を與へるには酒精可溶のコールタル染料を、不透明着色を與へるには顔料又はレーキを用ふる。

(2) 原料配合 硝酸纖維素約 45 量、樟腦約 15 量、酒精 (95%) 約 40 量を亞鉛引鐵函に入れ、密閉し、常溫に 1~2 日間放置し、硝酸纖維素を膨潤乃至膠化せしめる。

(3) 捏加 次で混合物は 2 枚の水平捏加翼を有する捏加機に入れ、密閉した上減壓とし、 $30^{\circ}\text{C}$  以下で數時間捏加し、透明質の均一なセルロイド素地となす。この際安定劑を加へる。

(4) 濾過 捏加塊は圓筒形の濾過機に入れ、 $60^{\circ}\text{C}$ 、 $250\text{ kg/cm}^2$  壓力の下で、圓筒先端の金網を通して濾過し、固形分を除く。

(5) 壓延 濾過塊は、2 本の水平ロールから成る壓延機で壓延する。ロールは焼入鐵で作り、中空で、そこへ冷水又は蒸氣を通し得られ、1 分間に 5~8 回轉する。 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$  で 1~3 時間壓延すると、セルロイド塊は均齊な組織となると共にアルコール分が蒸發して硬くなる。アルコール殘量が 18~20 % となつた時、壓延を終るが、その時期では、セルロイド塊は、指で押すと辛じて凹む程度の硬さを示す。

(6) 壓搾 壓延塊は最後の壓延で板状とした上、圖 37 の 1 に示す壓搾機に入れ壓搾する。C はセルロイドで、之を表面に溝を付けた鐵板 d に載せ、枠 E の中に入れ、ナット N で蓋 P を閉ざし、ピストン S を水壓で押し上げて壓搾する。最初  $W_1$ 、 $W_2$  に蒸氣を通し、 $60\sim 90^{\circ}\text{C}$  としてセルロイドを軟化し、 $50\sim 100\text{ kg/cm}^2$  で壓搾し、次で  $W_1$ 、 $W_2$  に冷水を通し

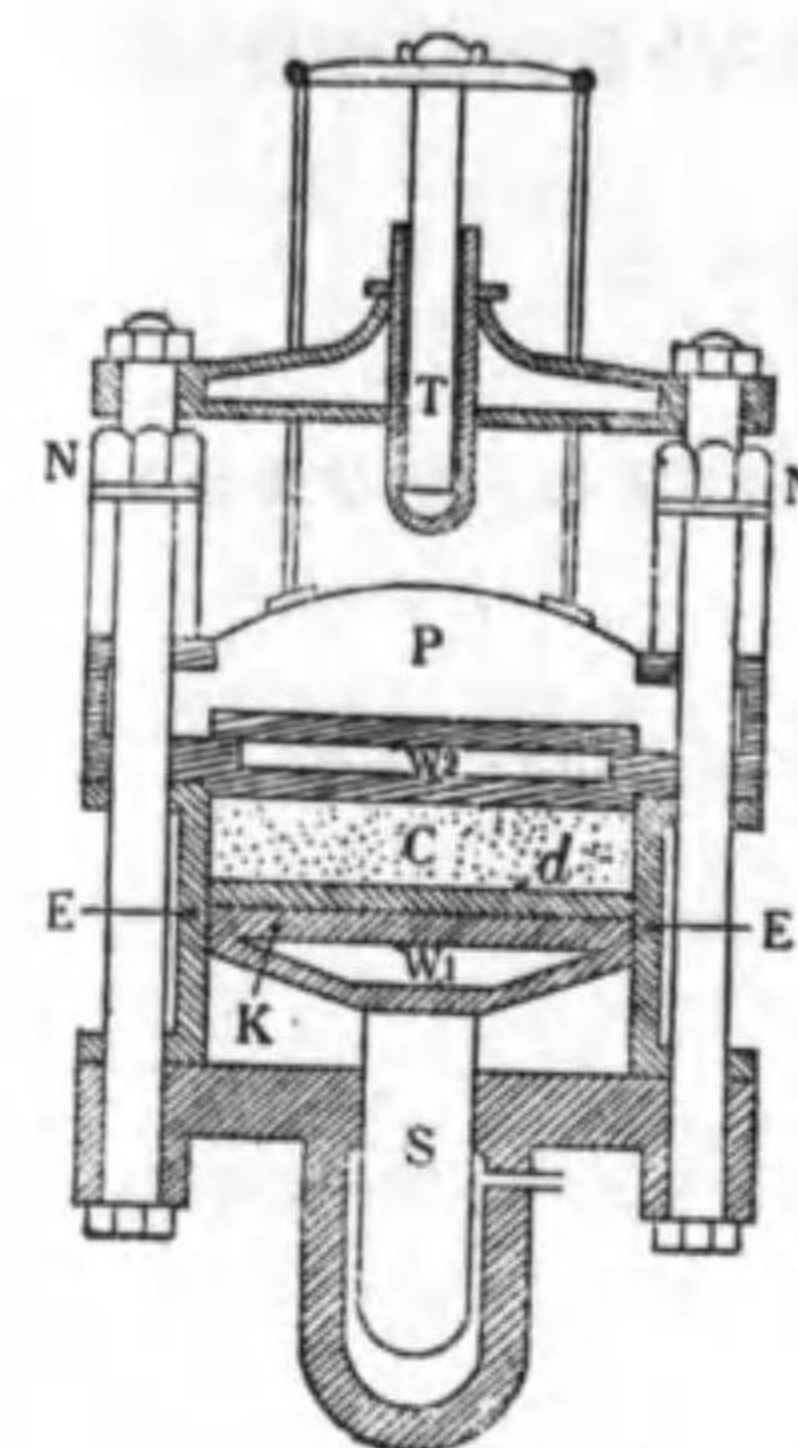


圖 37 の 1 壓搾機

セルロイドを硬化し、 $100\sim 200\text{ kg/cm}^2$  で 3~12 時間壓搾する。次で枠の形となつたセルロイドを鐵板 d に附着したまゝ取り出し、截斷に附する。

(7) 截斷 壓搾セルロイド板は底板と共に、平削機の臺に取り付け、臺を前後に運動せしめ、固定刃により一定の厚さに截斷する。

(8) 乾燥 截斷セルロイドは鍍付ボール板紙の間に挟み、積み重さね、乾燥室の中で温空氣を送り乾燥する。

(9) 艶付 乾燥セルロイド板は表面の極めて平滑なニッケル板の間に挿み、厚いボール板紙の間に入れ、光澤機の水平壓搾板の間に置き、 $60\sim 90^{\circ}\text{C}$  で  $200\sim 250\text{ kg/cm}^2$  の壓力で壓搾する。セルロイド表面はニッケル板面と同様の平滑さとなり、光澤を生ずる。

(10) 棒、管製作 棒、管を作るには、セルロイド壓延塊を水平圓筒形の壓出機に入れ、加温軟化し、圓孔状又は管状の口金から壓出する。

(11) 着色 セルロイドの着色は一般に壓延機の上で行ふ。染料は酒精に溶解し、又顔料は酒精で泥状として加へる。種々の模様は、セルロイド素地が熱と壓力で融着する性質を利用し、壓延、壓搾、截斷の諸工程で行ふ。キノリン・エローとスピリット・オーリンとで夫々着色した黄、褐 2 個の壓延塊を、板状に引き出して重さね、壓延機を通すと、兩色の素地が入り交つて、龜甲模様が出来る。亞鉛華の添加量を異にした 2 種の白色壓延塊を作り、別々に壓搾し、それを薄板に截斷し、各々を一枚づゝ交互に重さね、ギロチン

にて切断し、切口を上向けて壓搾し、再び切断すると象牙模様が得られる。

### 3. 性質及用途

セルロイドは比重 1.32~1.35 で、元來無色透明である。酸、アルカリの稀薄溶液には犯されない。

セルロイドは、常温では抗張強度 15~18 kg/cm<sup>2</sup>、伸度 20~25 %、硬度 3.5 を示し、弾性體に近いが、90~100° C に熱すると、完全に近い可塑質となり、塑形し得られる。

セルロイドはアルコール、アセトン、アミル・アセテート其他の有機エステルに溶解する。

セルロイドは、良質のものにあつては、常温では分解しない。併し温度が高いと分解し約 180° C 以上で發火する。火焰に觸れば勿論發火する。引火燃焼性はセルロイドの一大缺陷であるが、之を除かうとして、燃焼に際して(1)不燃性ガスを發生するもの(2)熔解して燃焼熱を吸収するもの等を添加する考案がある。併し効果は適確でなく、又添加量を多くすると、セルロイドの貴重な機械的性質が毀損される。

セルロイドの加工は、木材の如く鋸、小刀を用ひて行ひ得るが、熱可塑性

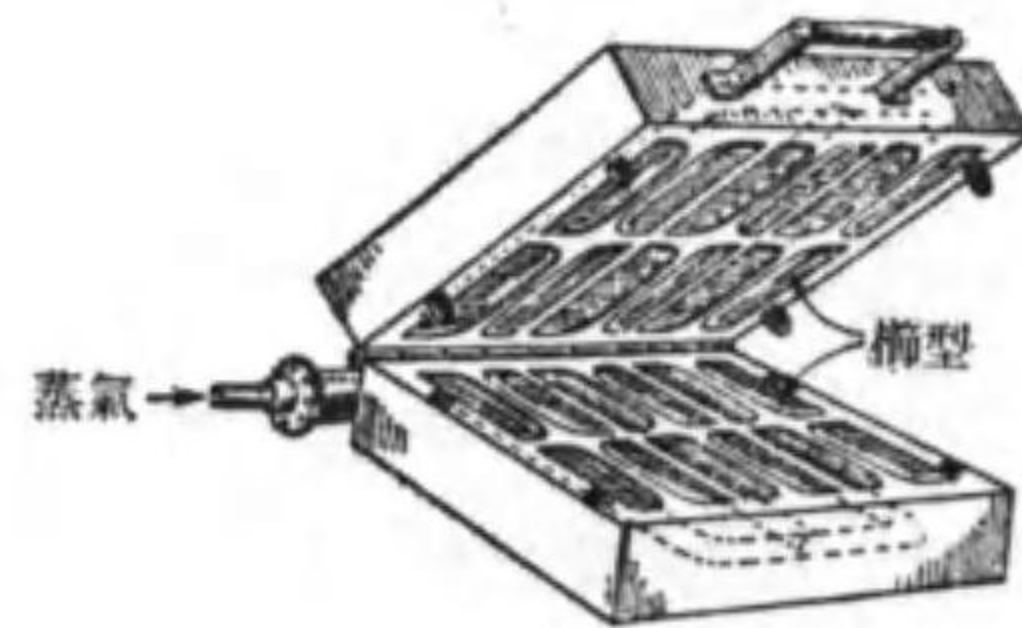


圖 37 の 2 楯製造型

を利用して、成形するのが便利である。圖 37 の 2 は楯製作器で真鍮の型から出来てゐて、セルロイド板を兩蓋の間に入れて締め、蓋の内部に蒸氣を通すとセルロイドは軟化して型を満す。依て冷却した上楯形を取り出し、齒を切つて仕上げる。艶出しは砥粉で研磨してもよく、醋酸アミルの如き溶劑を

塗布してもよい。

## 第 3 節 醋酸纖維素可塑物

### 1. 總 說

醋酸纖維素可塑物は、その外觀及び機械的性質が、セルロイドに酷似し、而も難燃性なので、安全セルロイド等と稱せられ、既に Cellon, Rhodoide, Celastoid, Plastin, Sicoid, アセチロイド等の商名で市場に出てゐる。セルロイドに比し、やゝ高價ではあるが、最近、セルロイドの代用として、歐米では盛に用ひられてゐる。殊に米國では、セルロイドよりも多量に生産されてゐる。

### 2. 製 造

醋酸纖維素可塑物には粘度の高いアセトン可溶の醋酸纖維素を用ひ、その溶劑としてはアセトン、アルコール・ベンゾール、アルコール・メチルクロール醋酸等を用ひ、又その可塑劑としては硝酸纖維素に於ける樟腦の如き優良なものがないが、今の所、トリクレシル・フスフェート、トリフェニル・フスフェート、ジメチルフタレート(パラチノール M) チエチルフタレート(パラチノール A)、トリアセチン、トルオールサルファアמיד等を用ふる。

(1) 壓延壓搾法 本法は醋酸纖維素を溶劑及び可塑劑と捏加、壓延、壓搾、截斷する方法で、セルロイドの製造と同様に行はれるが、溶劑としてアセトンを用ふると、蒸發が迅速となり、又適當な可塑劑がないので、壓延塊は硬く脆くなり易く、従て作業は行ひにくい。

(2) 壓搾成形法 本法は醋酸纖維素を溶劑、可塑劑、填充劑と混合し、

粉末とし、之を高温高圧で壓搾して成形するのである。例へば粉末醋酸纖維素9分、粘土、亞鉛華等の填充劑20分、チクロヘキサノール5分、ベンゾール・アルコール3.7分を捏加し、之を120°Cに熱した螺旋式壓搾機で壓出し、腸詰形となし、更に粉碎して微粉末とする。そして之を型付壓搾機に入れ、140°Cで160 kg/cm<sup>2</sup>で壓搾し、成形の後、冷却して型から出す。

(3) 吹付法 本法は前記の如き醋酸纖維素混合粉末を加熱して糊状となし、型の面に吹き付ける。例へば粉末を水平圓筒形の壓搾機に入れ、之を120~140°Cに熱し、80~250 kg/cm<sup>2</sup>の壓力でその口金から型の面へ吹き付け、硬化せしめる。

以上(2)及び(3)に用ふる可塑用粉末は、トロリット Trolit, セロモールド Cellomold などと稱し、外國市場に出てゐる。

#### 第4節 寫真用纖維素エステル・フィルム

##### 1. 總 說

纖維素エステル・フィルムには、硝酸纖維素を主體としたものと、醋酸纖維素を主體としたものとある。前者は實質に於ては、セルロイドに外ならぬが、専ら寫真、活動寫真用フィルムに用ひられ、後者は實質に於ては、セロソルブと同様で、火災の危険を恐れる家庭用活動寫真フィルム、X線寫真用フィルム及び特種包装に用ひられる。

##### 2. 製 造

(1) 溶液の製造 (a) 硝酸纖維素溶液 硝酸纖維素は不硝化纖維又は不溶性硝化纖維素が無く、アセトン又はアルコール・エーテルに完全に溶

解し、透明で強靱で弾性に富むフィルムを興ふるものでなくてはならないが、それには窒素量11.8~12.0%で、粘度の比較的高いものがよい。之を次の如き組成の溶液とする。

硝酸纖維素	10~20%
樟 腦	1~5%
アセトン又はアルコール・エーテル	70~85%
アミル・アルコール	4~5%

(b) 醋酸纖維素溶液 アセトンに完全に溶解し、粘度の高い即ち纖維素崩壊度の低い醋酸纖維素をアセトンに溶解し、8~20%溶液とし、之にトリフェニルフォスフェート、セロソルブ等の可塑劑を加へる。

以上の如くして得る溶液は、普通に、壓力の下で綿層を通過せしめて濾過する。

(2) 製 膜 溶液は製膜に附するが、製膜機には回轉圓筒式と回轉帶式

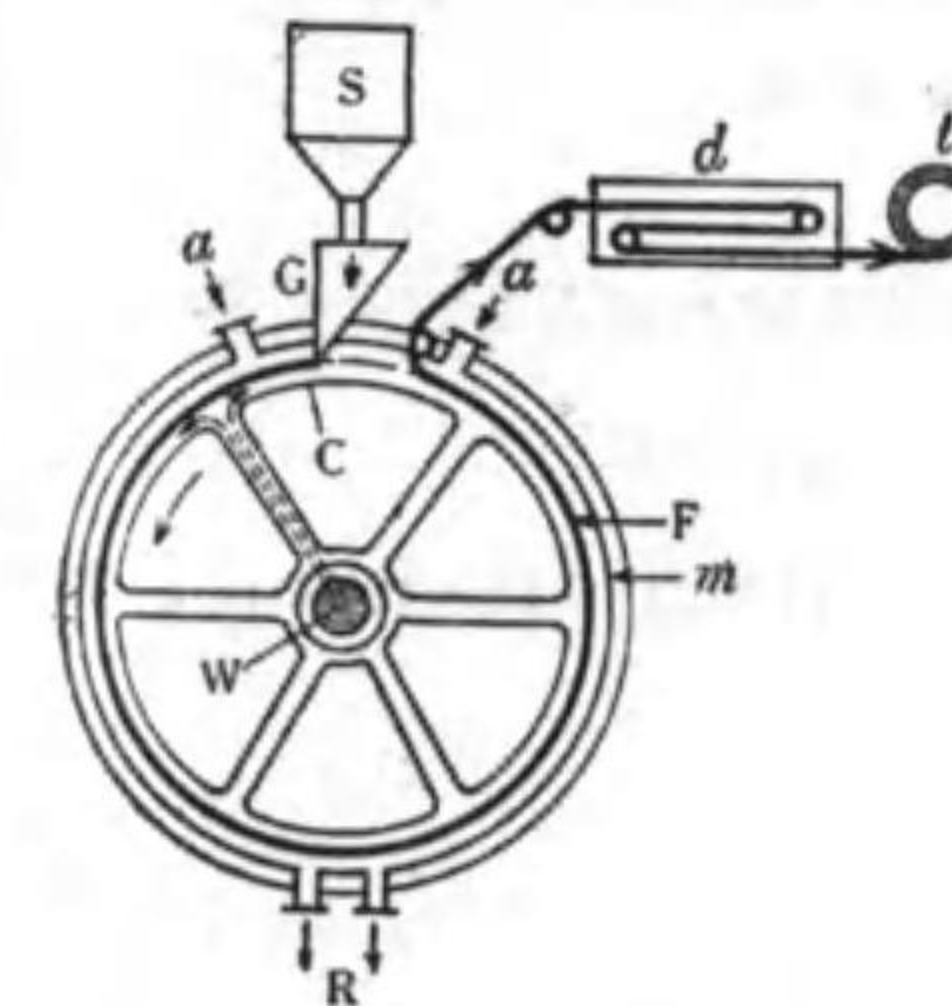


圖 37 の 3 製 膜 機

とある。前者は圖 37 の 3 の如く、直徑 3.5~4.3 m、幅 130~140 cm の回轉圓筒 C から成り、前記の溶液 S を G から圓筒面に流下せしめ、a から温空氣を入れる。溶劑は蒸發して空氣と共に R から去り、膜 F は乾燥室 d を經て l に巻き取られる。m は蒸氣室である。尙圓筒の面は銅又はニッケル板で作り、それにクロムゼラチンを流し、フォルムアルデヒドで硬化せしめた膜を作らす。

回轉帶式は、1個の大圓筒の代りに、水平に置かれた2個の回轉ロールに掛けた無端帶を用ふる。現在では回轉帶式が専ら用ひられる。

(3) 感光液塗布 フィルムの表面には、特別の塗布機で、サルシル酸、アセトン、アルコール、ゼラチンの混合液、又は氷醋酸・ゼラチン溶液を塗布した上、臭化銀、ゼラチン、臭化カリから成る感光エマルジョンを塗布する。

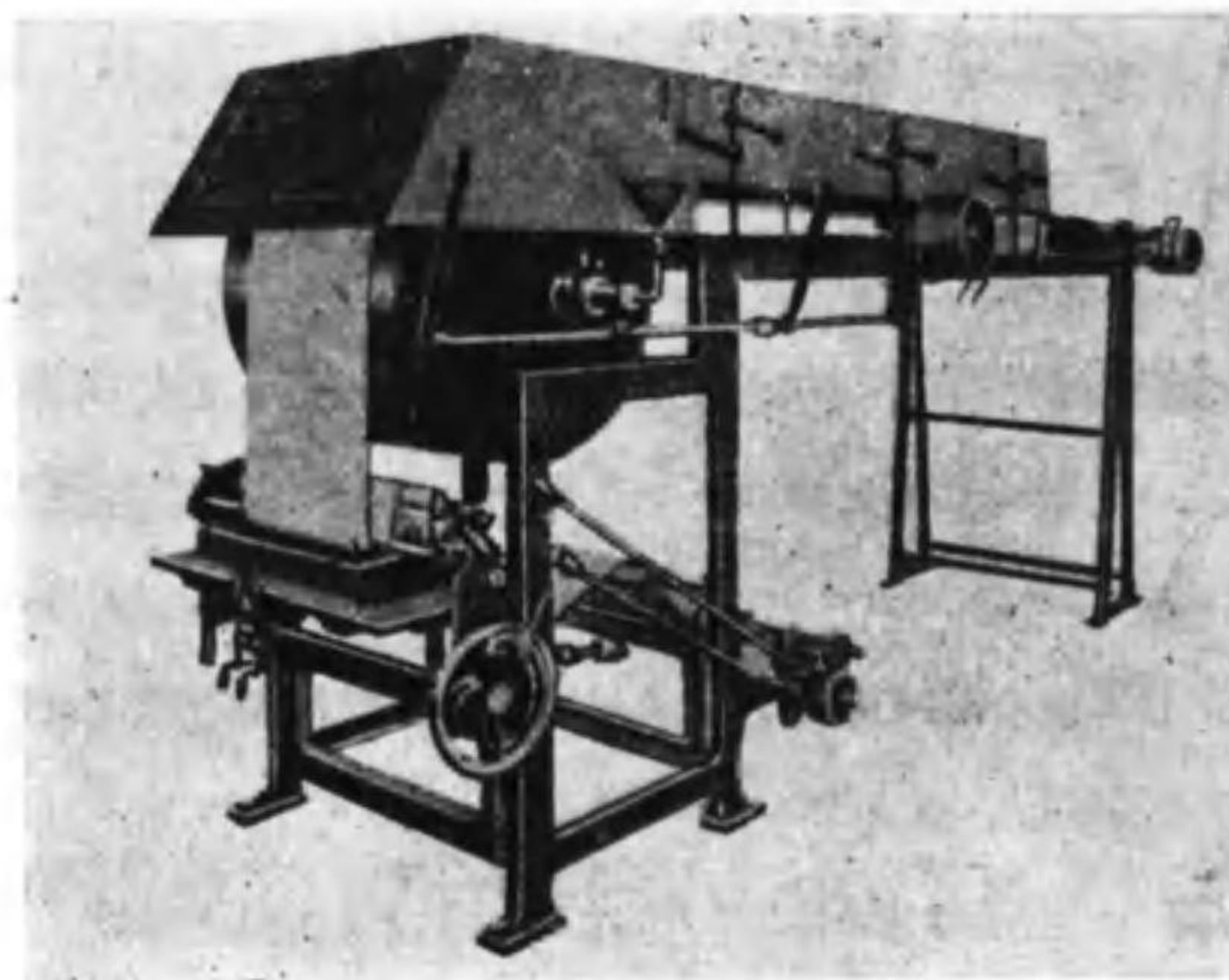


図 37 の 4 感光液塗布機

塗布機には図 37 の 4 の如きものを用ふる。尙感光液の處方及び調製法は、技術的に相當難かしく、経験を要するとされてゐる。

(4) フィルムの仕上 活動寫眞用フィルムは厚さ 0.11~0.18 mm, 幅 34.8~35 mm であるが、その周邊に細孔を穿つ。

### 3. 性 質

寫眞用フィルムは完全透明であつて6ヶ月間に 1.25 % 以上の収縮を起してはならない。耐水性でなくてはならない。厚さ 0.1~0.12 mm のもので強度は 5~7 kg/mm<sup>2</sup>, 伸度は 10~15 % でなくてはならない。活動寫眞用フ

ィルムは、2000~2500 回以下の使用で、孔が磨滅破裂したりフィルムが破れたりしてはならない。

## 第 5 節 セロファン

### 1. 總 説

セロファン Cellophane は 1870 年ブランデンベルゲル Brandenberger 氏の發明したもので、ヴィスコースから再生した纖維素薄膜である。

### 2. 製 造

人造纖維に使用するヴィスコースを原料とし、之を細長い間隙から、薄膜の流れとして、凝固浴中に流出せしめる。流出器には種々あるが図 37 の 5 はその一例で、v にヴィスコースを入れ、之を間隙 a 及 b から流出せし

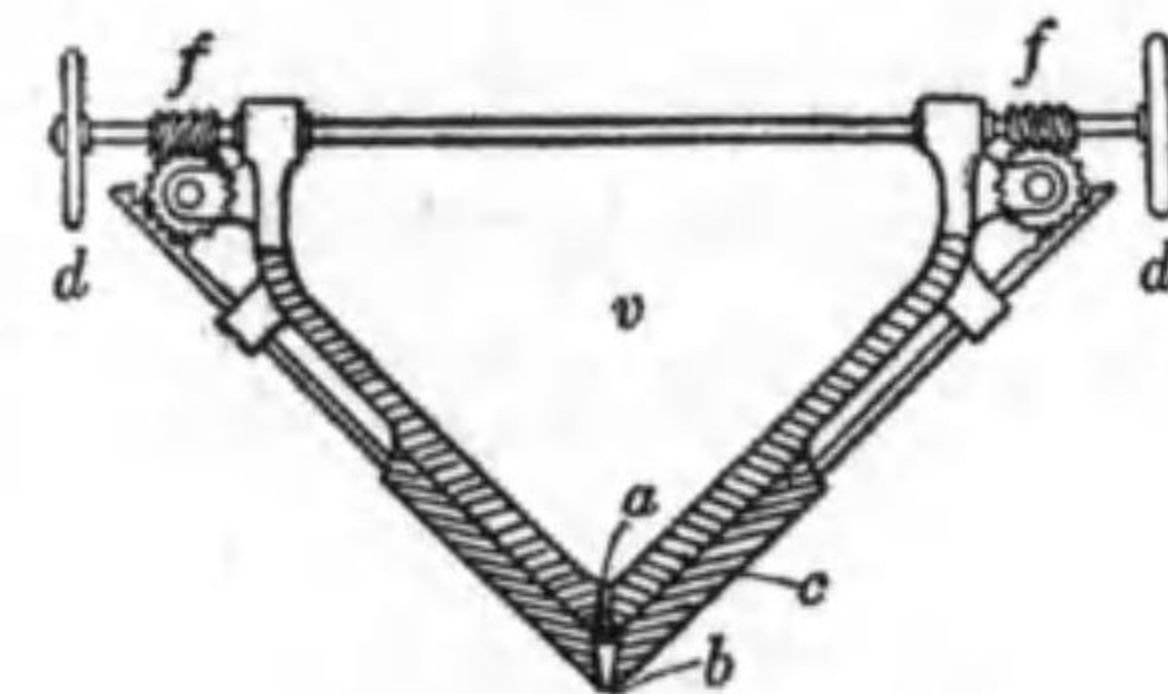


図 37 の 5 スリット

める。間隙の大きさは、b で加減するが、b の開閉は、ハンドル d を廻し、傳動装置 f により c を動かして行ふ。

流出するヴィスコース膜は、

凝固浴に入つて凝固する。凝固浴には、纖維素の再生を徐々とし皮膜に柔軟性を與へると共に、生産費を低下する爲めに、一般に硫酸 6~10 % 硫酸アンモニウム 10~20 % の浴を用ふる。勿論作業中に硫酸ソーダを生ずるが、浴は回流せしめ、その組成を訂正し、なるべく一定に保つ。

凝固する皮膜は、精製に附するが、それには大體圖 37 の 6 の如き後處理を行ふ。凝固浴で出来る膜は白濁してゐるが、Na<sub>2</sub>S 溶液處理で透明となり、

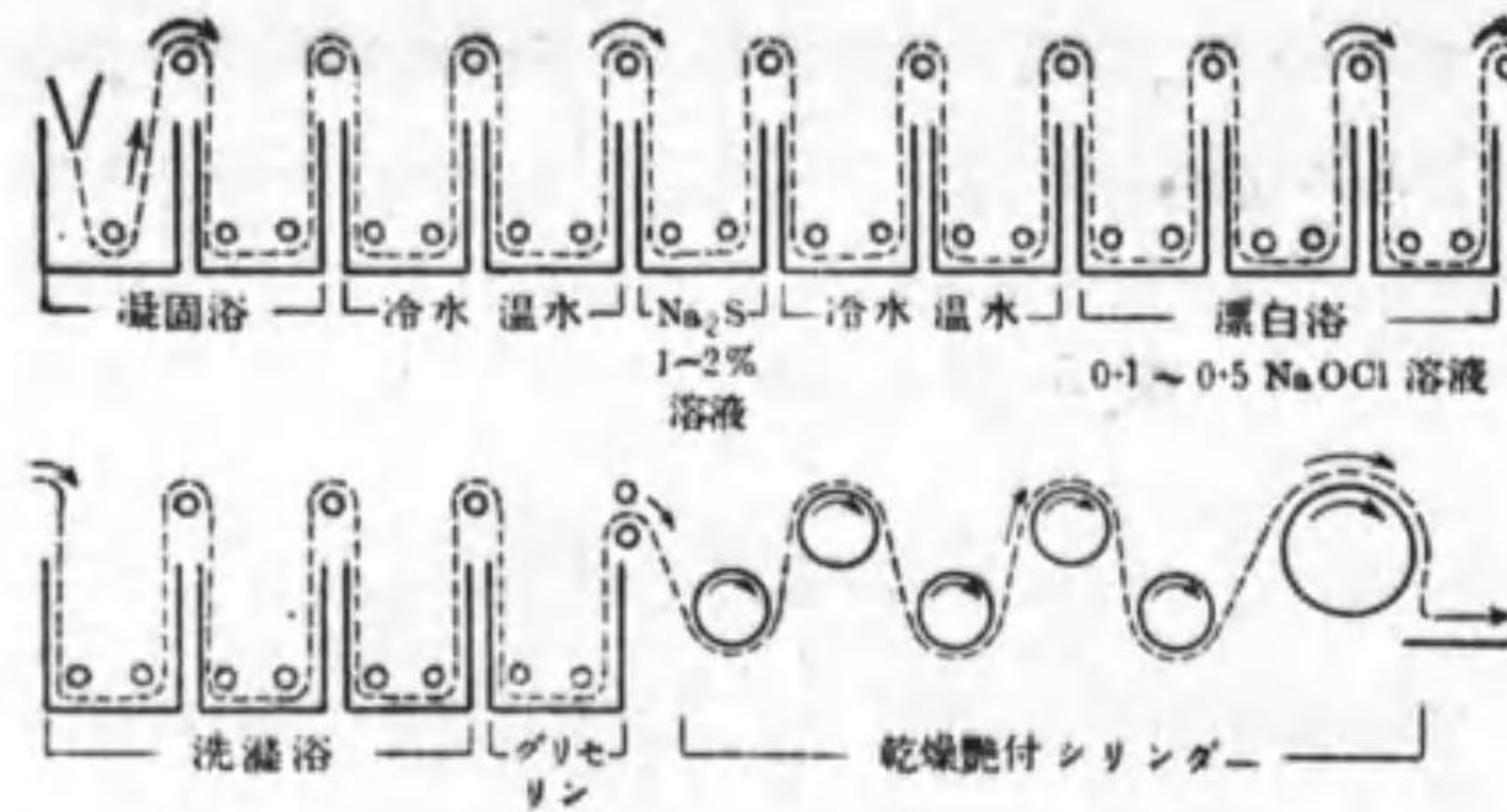


図 37 のり セロファン製造装置

漂白で無色となる。而してグリセリン水浴でグリセリンを 5~10% 吸収せしめ、次で乾燥し、水分を除き、普通に見るセロファンとする。

### 3. 性質及用途

セロファンは再生繊維素から成り、無色透明で光澤を有する。強伸度は、風乾時で縦の方向で、7~12 kg/mm<sup>2</sup>、8~12%、横の方向で4~8 kg/mm<sup>2</sup>、20~26%である。強度は相當大きい、一旦裂けるとその後は極く僅かな力で裂けるのが缺點である。

セロファンは吸水性が強い。之を防ぐのにデュポン De pont 社の特許では、表面に硝酸繊維素塗料を塗布する。最も有効である。

セロファンは食料其他の包紙に用ひられるが、最近には之を極めて細く切つたものが、編物や織物の材料に用ひられる。

## 第 38 章 カゼイン可塑物

### 第 1 節 總 説

カゼイン可塑物は 1904 年ドイツのクリッシェ・スピッテラー Krich-Spitteler 氏が、その特許 127942 によつて初めて作つたものであつて、ガラリス Galalith (ガラリスはギリシヤ語で乳石を意味する) と稱へられるが、最近では各國で製造され、英國のエリノイド Erinoid、佛國のシカリット Sicalithe、本邦のラクトロイド、アンプロイド等は有名である。その生産高は多くはないが、年 5000 トンには達しやう。

### 第 2 節 製 造

(1) **カゼイン** カゼインは哺乳動物の乳の中にコロイド状分散をなして含まれてゐる含磷蛋白質であつて、カゼイン酸石灰の形となつてゐる。凡ての動物の乳のカゼインが同一であるかどうかには議論があるが、可塑物の原料に用ひられるのは、牛乳カゼインである。

カゼインを製造するには、脱脂牛乳に酸又は酵素ラブを加へ、カゼインを凝結沈澱せしめる。

酸法では鹽酸を用ひ、之を約 35° C に温めた脱脂乳に加へ、メチウムの PH をカゼインの等電點に等しい 4.8 とする。カゼインは凝結沈澱する故、之を採集し、PH 4.8 の鹽酸水で洗滌し、低温で乾燥する。酵素法では 35~38° C とした脱脂乳に酵素ラブを加へ、分別するカゼインを採集し、温水で洗滌し、壓搾して水の大部分を除き、粉碎し、45° C で乾燥する。一般に酸

カゼインは純粹ではあるが粘性低く、可塑物には適しない。ラブ・カゼインは灰分多く、やゝ不純だが、粘性大で、可塑物の原料に適する。

カゼインは比重 1.259、弱酸性で、等電點 PH=4.6 である。半透明白色の角質状外觀を呈し、水、アルコール其他の中性有機溶剤に不溶だが、水で膠化し、アルカリに溶解する。

カゼインの構成アミノ酸は次の如く報告されてゐる。

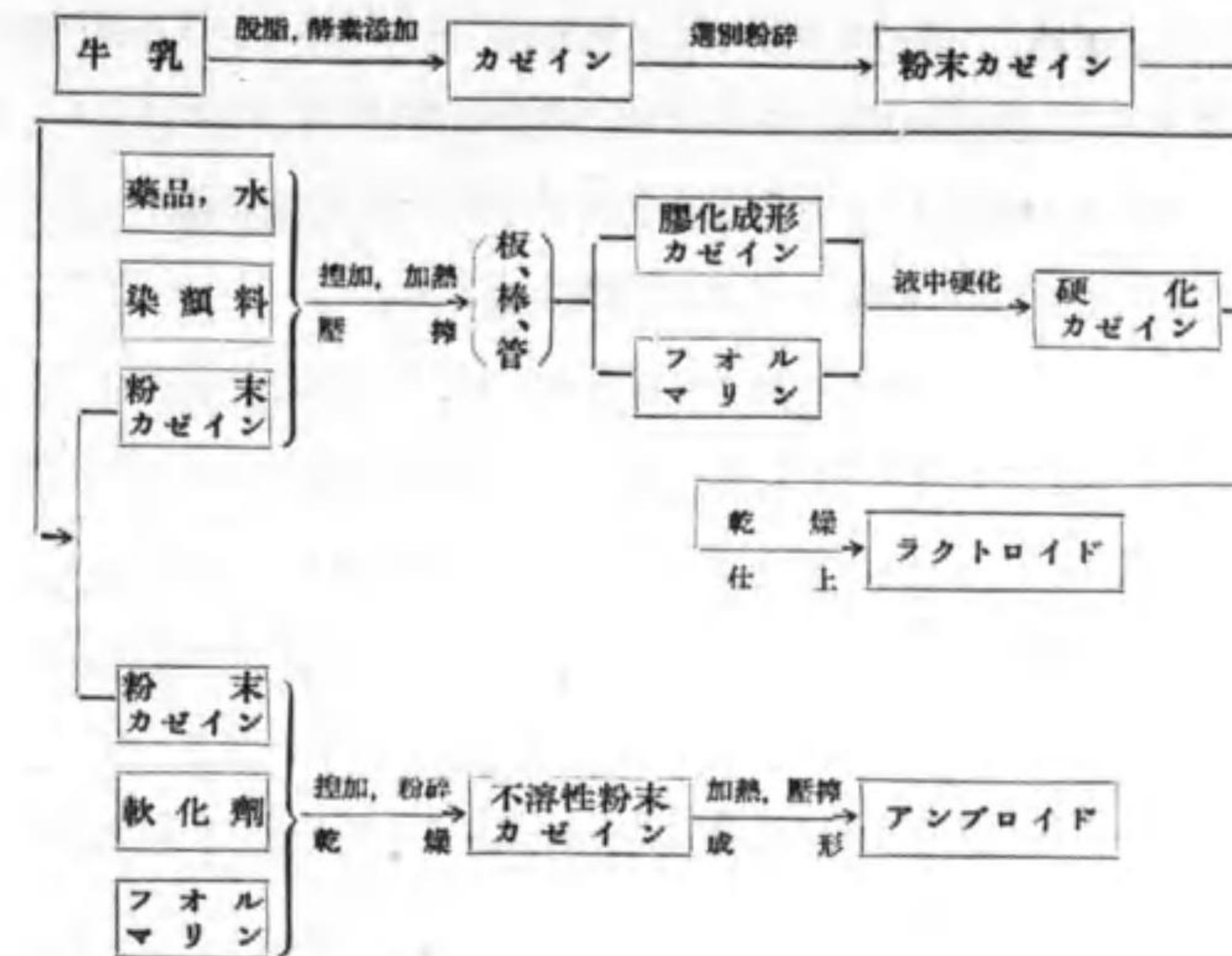
カゼインのアミノ酸%

(Sutermeister, Casein and its Industrial Application)

グルタミン酸	21.77	アラニン	1.85
ヒドロオキシグルタミン酸	10.50	イソロイシン	1.43
プロリン	8.70	トリプトファン	1.70
バリン	7.93	グリシン	0.45
ロイシン	7.92	セリシン	0.43
リシン	7.72	含硫黄アミノ酸	0.40
チロシン	5.70	ヒドロオキシプロリン	0.23
アルギニン	4.84	アンモニア	1.61
アスパラギン酸	4.10	磷	0.85
フェニルアラニン	3.88	硫黄	0.76
ヒスチヂン	3.39		

之等アミノ酸はアミノ基  $NH_2$  とカルボキシル基  $COOH$  とで  $-NH \cdot OC-$  の如く、ペプチド結合をなし、カゼイン分子を作つてゐる。従てカゼイン分子は極めて大きく、コロイドをなしてゐる。このコロイド性が可塑物製造に利用されるのである。分子の形體は球形に近いと考へられるが、之をアルカルに溶解すると、開裂して棒状又は鎖状となると云はれてゐる。この性質は繊維の製造には勿論、可塑物製造にも有要である。

(2) 可塑物製造 . . . カゼイン可塑物の製造法には種々あるが、大日本セルロイド會社松本五郎氏の特許 71943 の方法は次の如くである。



以上の中で、ラクトロイドの製造は、一般的と稱し得られる。

カゼインはアルカリ性溶液、即ち苛性ソーダ、アンモニア、礬砂、炭酸ソーダ等の溶液に溶解する。併しアルカリは蛋白の分解を起さず故、なる可くその使用を避け、水を用ひ、捏加、壓延、壓搾によつてカゼインを膠化さすとよい。

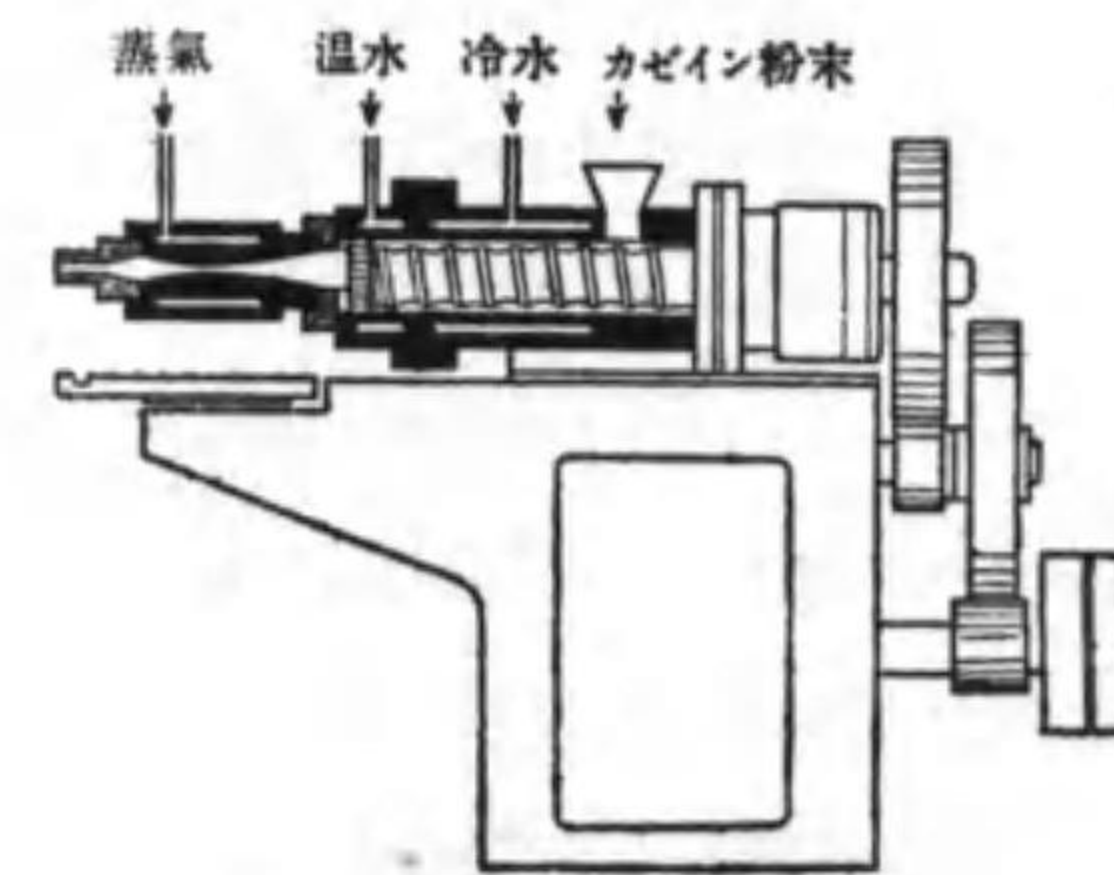


圖 38 の 1 螺旋式壓出機

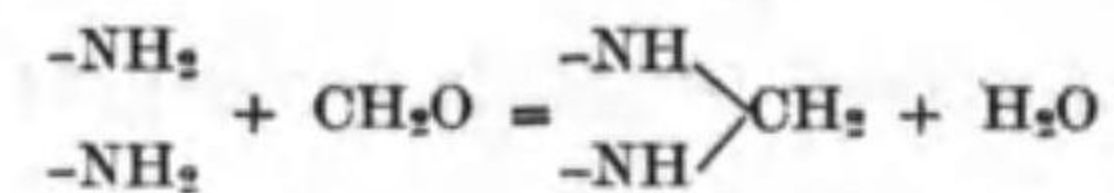
一例を示すと、カゼイン 60 kg に水 15~20 l を加へ、捏加機で捏加する。但し必要に応じて、染料、木粉、粘土等を加へ、又時には少量の礬砂水を加へる。

捏加したカゼインは膠化してはゐるが、尙粉末状を呈してゐる。之を圖 38 の 1 の如き螺旋式壓出

機に入れ、壓搾し、先づ冷温部で氣孔を除き、次で 70~90°C の加温部で、可塑質となし、氣泡を完全に除き、先端の蒸氣加熱部から、融解状として壓出する。壓出される棒は、之を 50 cm 内外の長さに切り、壓搾機に入れ、75~96°C で約 350 氣壓で壓搾し、板状に膠着せしめる。

併し上記以外に、種々の方法も行ひ得られる。例へば壓出機の口に所要の直径の孔を有する口金を付け、棒、管を直接作る事も出来る。又壓出機を用ひずに、捏加したカゼイン膠化粉末を、直に壓搾機に入れ、板となす事も出来る。更に捏加したカゼインを壓搾して塊状となし、それから板を切り出す事も出来る。

以上の如くして得るカゼイン成形物は、次でフォルマリンに浸し硬化せしめる。その反応は前述の如く、



で、カゼイン中の遊離のアミノ基が、アルデヒドと縮合すると説明されてゐる。

フォルマリンとしては、一般にフォルムアルデヒド 35 % 水溶液を用ふるが 0.5~2.0 % の稀薄溶液を用ふる方法もある。硬化は厚さにもよるが數週間から數ヶ月を要する。併し捏加の際に、油脂、芳香族アミン、トリオキシメチレン、テクロヘキサノン其他を混合すると、硬化時間が短縮される。硬化完了せば 30°C で乾燥する。

尙カゼイン可塑物からは、種々のものが作られる。例へば透明薄膜を作るには、脱脂無灰のカゼイン 100 g を同量の水に 3 時間浸漬し、軟化し、次で、之に濃アンモニア液 60 cc を加へ、水浴上で熱し、濃稠液とし、之に蒸溜水 1.5 l を加へ、石綿で濾過し、40 % フォルムアルデヒドを加へ、平

滑な硝子板上に流し、室温で水分を蒸發せしめる。又例へば革、リノリウム代用品を作るには、カゼイン 25 分を水に浸して軟化し、之に飽和硼砂液 8 分を加へ、加熱して透明液となし、更に之にポイル油 50 分、コロホニウム 25 分、グリセリン 10 分を加へ、捏加し、糊状物を布に塗布し、加熱カレンダーで熱し、フォルマリンで硬化し乾燥する。

## 第 2 節 大豆蛋白可塑物

大豆から油を採集した残りの粕は、蛋白質と炭水化物とから成る。之をアルカリに溶解し酸で沈澱すると、蛋白質が得られる。併しアルカリ及び酸で處理すると、蛋白質は加水分解する危険があるので、メタノール又はエタノールとの混合液其他で浸出し、炭水化物を除去するもよいが、併しそれでは炭水化物は完全に除かれない。

大豆蛋白のアミノ酸は牛乳カゼインのそれとは異なるが、併し牛乳カゼインと同様に、膠化し、フォルマリンで硬化し得られるので、可塑物の原料に用ひられる。併し従來の經驗では、脆弱で、未だ工業的に成功するに至らない。アメリカのフ・ード会社では、大豆蛋白をベークライトに混合してゐるが、これなどは一案と考へられる。

## 第 3 節 カゼイン可塑物の性質

カゼイン可塑物は比重 1.317~1.35、硬度 2.5 である。セルロイドよりは強度、弾性、可塑性等凡て劣る。併し硬度、弾性、可撓性は樹脂、護謨、蠟、酸化油等を加へて變化せしめ得る。油脂、エーテル、アルコール、酸には全く不感性であるが、アルカリ液により膨潤する。又濕氣を吸収し易い。カゼイン可塑物は、強い光澤を呈し、種々に彩色し得るので、ボタン、傘の柄、刷毛其他の細工物の原料に用ひられる。

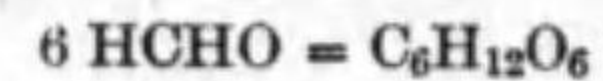
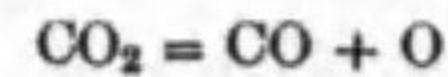
## 第 39 章 澱粉, 糊精 及 澱粉糖

### 第 1 節 總 說

澱粉は植物界に廣く存在するが、特に種子及び莖根類の中に多量に含有され、太古以來食料として攝取されてゐたのである。併し昔は、澱粉を含有する種子、莖根をそのまま食料とし、特に澱粉を分離採集して利用する事はなかつたらうが、その後、文化が進展すると共に、澱粉そのものを直接に利用する方法が開られ、澱粉製造工業が発達するに至つたのである。現在にては澱粉は一方にはそのままの形で、或は之を糊精、澱粉糖として、食品殊に菓子、水飴等の製造に用ひられ、他方には織物、製紙等にサイズとして用ひられる。併し以上の外に、澱粉は、原料のままではあるが、醸酵工業に於て酒精原料として利用される。

### 第 2 節 澱 粉 の 化 學

澱粉は、植物體內に於て、葉から吸收される炭酸ガスと、根から吸上げられる水とから、葉綠素の存在で、日光エネルギーの作用により合成されると考へられてゐる。その化學反應は炭酸ガスが還元されて一酸化炭素となり、之が水と作用してフォルムアルデヒドを作り、更に之が重合して葡萄糖となり、次で脱水縮合して澱粉となると考へられてゐる。



綠葉の中で生成される澱粉は、微粒子をなすが、酵素アミラーゼによつて糖化され、植物の各部に移動し、大部分酸化されて植物の榮養に供せられる。併し過剰の糖は、各部に於て再び澱粉となる。之を轉移澱粉と稱する。併しこの種の澱粉は少量なので、採取するに適しない。然るに澱粉の中には、次代植物の生長基礎となる部分、即ち種實、球根等の中に蓄積される部分がある。この種の澱粉は、發芽に際し、植物が未だ葉綠素を生じない間、加水分解して葡萄糖となり、榮養に供せられる。依て之を貯藏澱粉と稱する。吾人

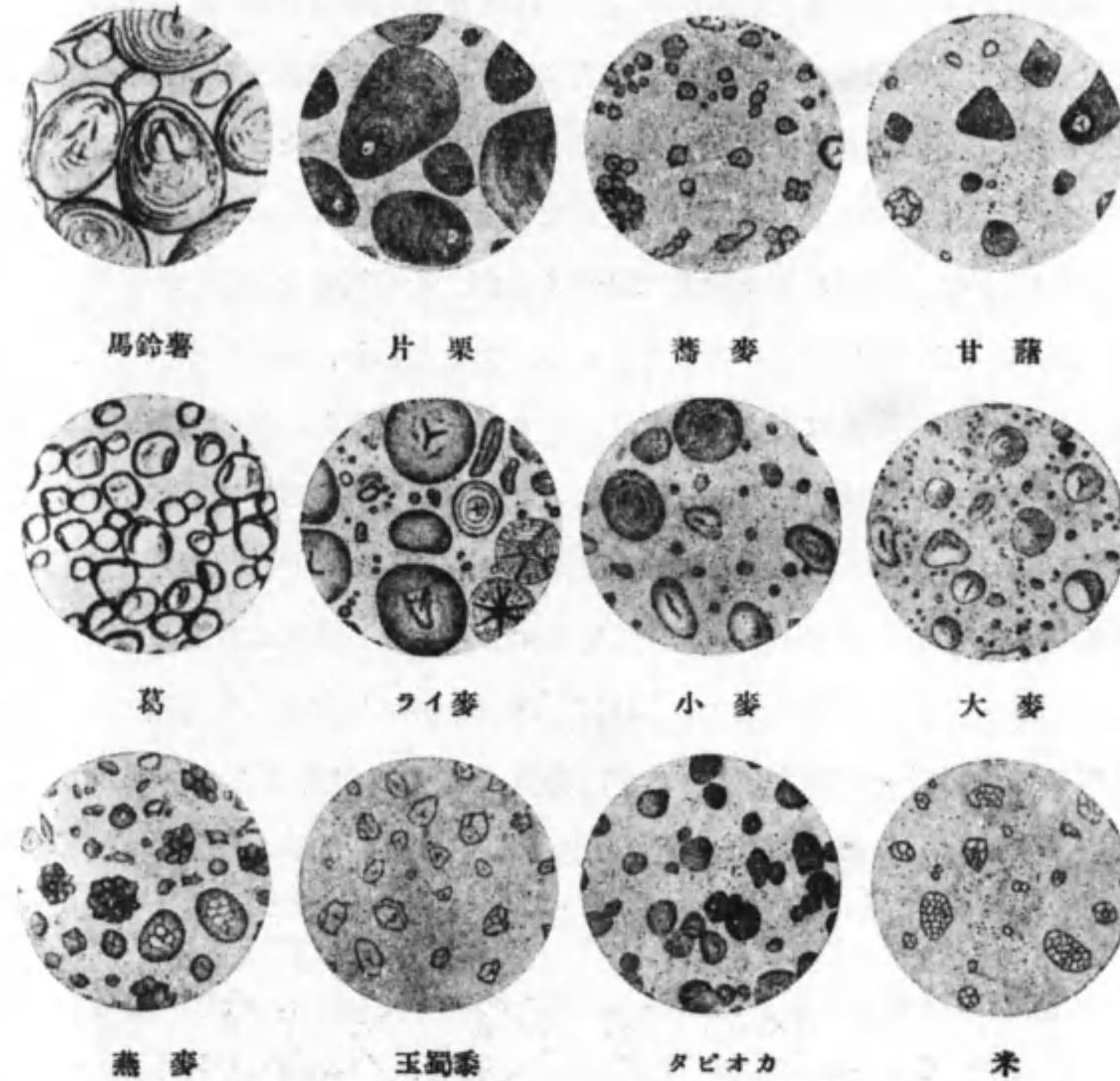


圖 39 の 1



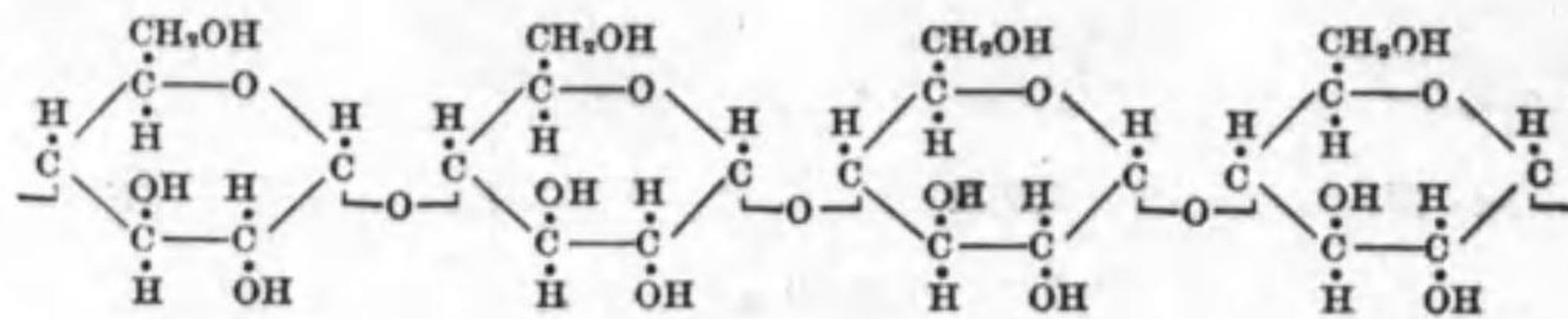
が食料とし、又採取して食品製造に供し、更に工業原料に用ふるものは、この種の澱粉である。

澱粉は植物の種類により、大小形状を異にする。重要なものゝ形状を示すと圖 39 の 1 の如くである。

澱粉粒の大きさは 0.002~0.185 mm で、一般にその中心に小黑点をなす粒 Hilum を有し、之を中心として同心圓様の層を有する。形は卵形、圓形、多角形等種々ある。

澱粉は 100~105°C で完全に乾燥するが、風乾状態では約 18% の水分を有し、湿氣で飽和された空気中では約 35% の水分を吸収する。澱粉は吸水性大であるが、冷水には溶解せぬ。併し水と共に熱すると、粒は破れ、糊状液を作る。その糊化温度は澱粉の種類で異なるが、大體 55~70°C である。

澱粉粒子は、稀アルカリ溶液に溶解するが、その溶液を醋酸で中和すると、その一部が沈澱する。之をアミロペクテンと稱し、粒皮に相當する部分である。残部は溶液に止まるが、之をアミロースと稱し、粒の内質に相當する。澱粉糊の粘度は、完全に分散しないで凝膠状を呈するアミロペクテンに原因する。兩者の異同に關しては諸論がある。一説によれば、兩者は等しく葡萄糖の縮合から成るが、結合様式を異にする。又一説によれば、前者は磷酸を結合する。併し更に一説によれば、兩者は何れも完全に葡萄糖に加水分解するので、同一の構造を有するが、各々の重合度が異ると考へられてゐる。ハウォース Haworth 氏の澱粉構造式は下の如くである。



澱粉に於ては、葡萄糖 2 分子がグリコシード化合をなし、麦芽糖を作つてゐるが、之を葡萄糖 2 ヲ子がセロビオースを作つてゐる纖維素と比較して見ると、頗る興味がある。粉澱分子は非鎖状體と考へられる。

澱粉は沃素で特有の青色反應を呈し、苛性アルカリ液で糊化し、進んで可溶性澱粉を作り、又處理条件によつてはアルカリ澱粉 ( $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ ) を作る。又澱粉  $C_6H_{10}O_5$  中の 3 個の OH 基はエステル化、エーテル化を起し、又澱粉は酸及びアミラーゼ (ヂアスターゼ) により加水分解され、アミロ、エリスロ、アクロ等の各種デキストリン (糊精) を經て、麦芽糖を作り、更にマルターゼにより葡萄糖を作る。

### 第 3 節 製 造

澱粉粒子は原料の種子、莖根の細胞中に、集團をなして存在する。依て澱粉を採取するには、先づ原料を破碎又は磨碎し、細胞を破壊し、水を以て澱粉を洗ひ出し、次で混入せる不純分を除去する。各種澱粉の製造法を盡く述べる必要はないと考へられるので、次に代表的のものに就て、その製造法を概説する。併し之によつて、芋類と穀類とで、自から製造法が異なる事が分るであらう。

(1) 馬鈴薯澱粉 馬鈴薯 *Solanum tuberosum* はドイツを初め各國で澱粉原料として使用される。塊莖であつて、外部には纖維質に富む表皮があり、その内側には蛋白質に富む内皮があり、更にその内部に澱粉を含む細胞がある。

馬鈴薯の組成 % はドイツ産の優良なものでは一例を示すと

水分	澱粉	糖分	纖維質	蛋白質	油脂	灰分
76.0	18.5	1.5	0.8	2.0	0.2	1.0

であるが、本邦産の澱粉含量は概して12%内外である。畑1反歩から平均700貫の収穫がある。

馬鈴薯は先づ粗い圓筒篩に入れ、泥土を落し、次で必要に應じ、水洗し、残存する泥土を軟化し、然る後洗滌する。洗滌機には諸式があるが、その主旨は、槽中に薯を入れ、多量の水を注ぎつゝ攪拌機にて攪拌するにある。

洗滌せる馬鈴薯は次で磨碎する。磨碎機には、古くは鑿様の磨り潰し装置が用ひられたが、現今では、専ら圖39の3の如き鋸齒式のものを用ひられ

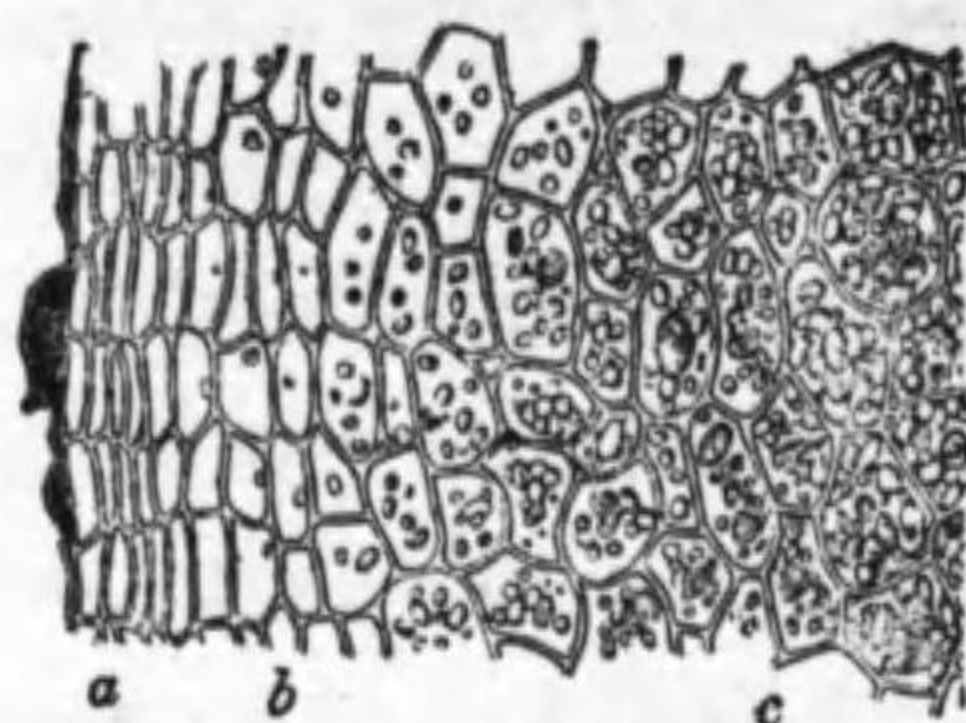


圖 39 の 2 馬鈴薯断面  
(a=皮部, b=蛋白質を含む細胞, c=澱粉粒を含む細胞)

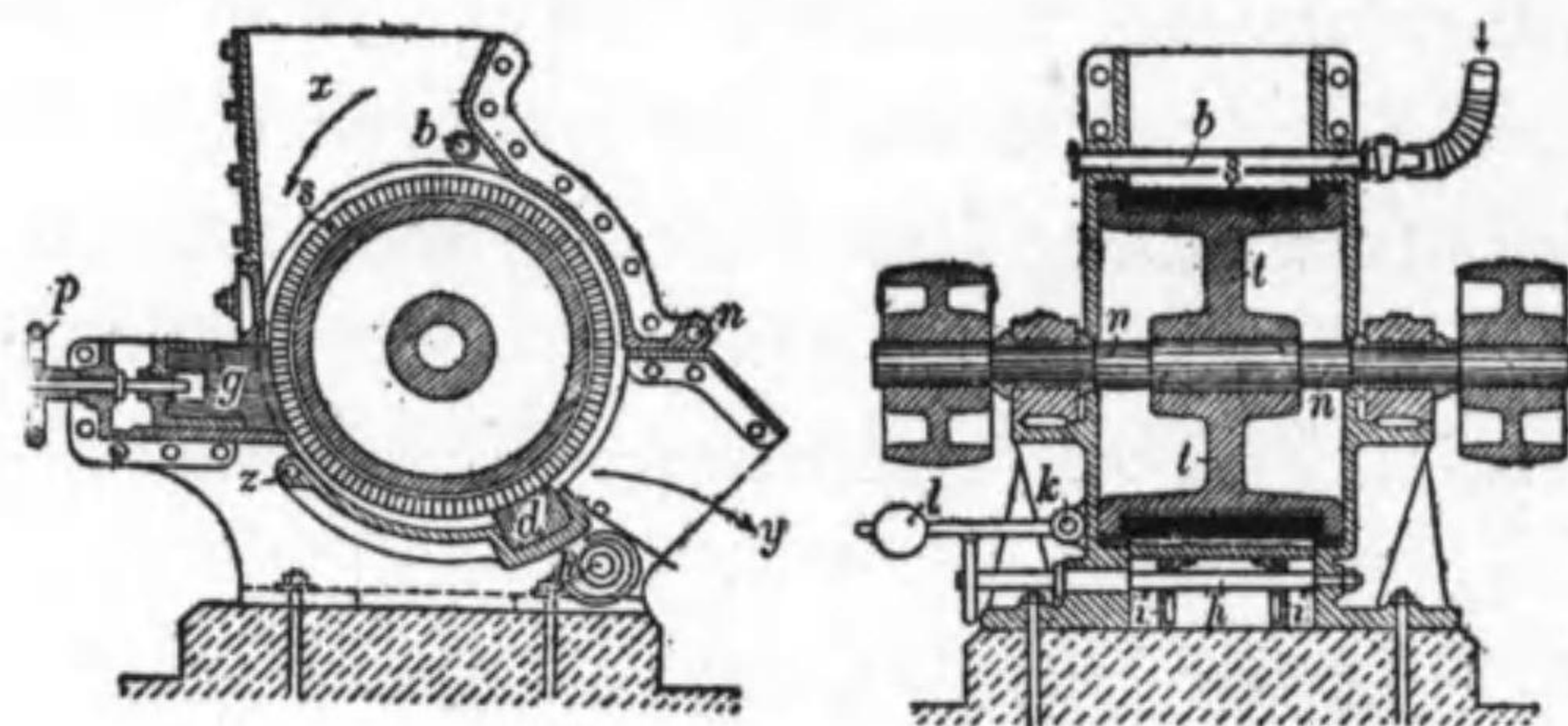


圖 39 の 3 馬鈴薯磨碎機

る。原料はxから圓筒内に入り、回轉齒zで碎かれ、bから送られる水と共に、泥状となつてyから出る。

磨碎生成物は、澱粉粒の外に細胞、皮、その他の不純分を含む故、之を篩に送り、水を注加しつゝ、澱粉粒を不純分から分別する。篩には、水平な面

動搖式、圓筒回轉式等種々ある。

分離した澱粉は、更に夾雜不純分を除去する爲めに、精製處理に附する。それには澱粉乳を沈澱槽に入れ、一夜间放置し、澱粉を沈澱せしめ、上部に浮遊する夾雜物を抜き去るか、又は澱粉乳を全長30mに達する細長い傾斜桶に靜かに流し、大粒の澱粉を前部に、小粒の澱粉を後部に沈澱せしめ、夾雜物を水と共に流し去る。併し最近には最も進歩せる方法として遠心分離機が用ひられる。無孔の回轉圓筒中に澱粉乳を流し入れると、澱粉はその内壁に附着し、夾雜物は水と共に回轉軸のある中央部に來り、そこにある排出管から流出する。連續作業のものもある。

以上の如く精製せる澱粉は、尙夾雜物を含む故に、再び水で乳状となし、沈澱槽に入れ精製する。純澱粉は下層に沈み、夾雜物を含む澱粉は上層に來る故、兩層を分け取り、上層の分は更に水で乳化し、沈澱を繰り返へし精製する。

斯くして得る澱粉は水分約50%を含む。澱粉糖の原料となすには、50%水分のみを使用するが、其他の場合には、乾燥して水分を20%となす。

乾燥には乾燥室、トンネル乾燥器、ベルト式乾燥器、眞空乾燥器等が用ひられる。

(2) 甘藷 甘藷 *Ipomoea batatas* Lam には四十日藷、川越藷、白藷、眞藷等種々ある。澱粉製造には、甘味に乏しいが、澱粉多く、成熟の早い四十日藷が最も良い。千葉縣其他に多く産する。勿論他種の藷も用ひられる。

甘藷の澱粉含量は15~25%で馬鈴薯よりやや多く、尙糖分(蔗糖、果糖)を3~5%含有する。

水分	炭水化物 (主に澱粉)	繊維質	油脂	蛋白質	灰分
69.80	27.70	0.70	1.10	0.23	0.74

千葉縣の四十日蒔は 1 反歩當 500 貫の収量である。

甘藷澱粉の製法は一般に馬鈴薯と同様に行ひ得るが、千葉縣では獨特の方法が用ひられてゐる。

甘藷澱粉は 9 月下旬から 12 月下旬にかけて製造されるが、先づ甘藷をや、傾斜した籠状六角筒に入れ、水を注ぎつゝ筒を回轉して洗滌し、次で磨碎する。その装置には數種あるが次は丸網式製造機の一例である。

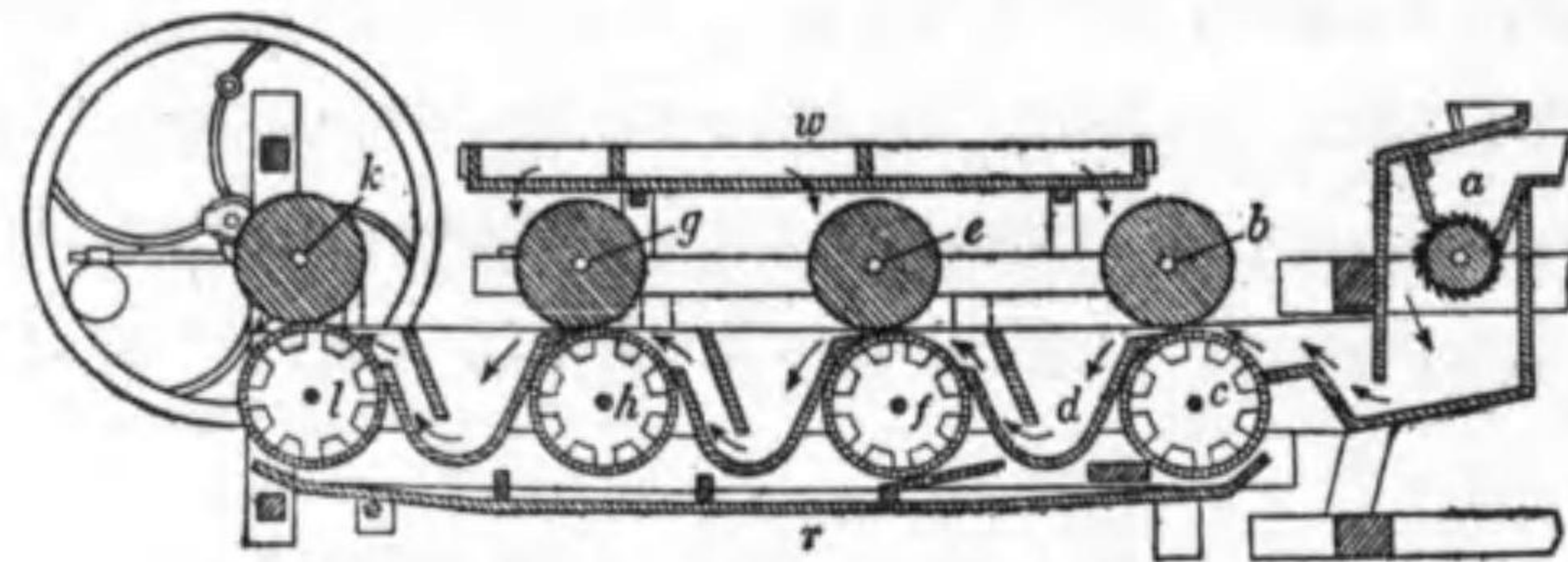


圖 29 の 4 丸網式澱粉分離機

甘藷を磨碎機 *a* で磨碎し、水と共に流して回轉丸網 *c* と回轉木製ロール *b* との間で壓搾し、澱粉乳を丸網内に濾入せしめ、之を丸網の一端から受函 *r* に集める。粕は *d* に入り、上部から注加される水と共に次々にロールと丸網との間を通過し最後から排出する。水は配水函 *w* から第 3 ロールの粕に注加され、之から得る稀薄澱粉乳は第 2 ロールの粕に、又之から得る澱粉乳は第 1 ロールの粕に注加され、此處で得る濃厚澱粉乳は之を最初の澱粉に混合する。

尙長網式製造機もある。移動する無端長網の上に、磨碎甘藷を流し、後部から生ずる稀薄澱粉乳を注加しながら、長い木片で叩き、澱粉乳をして網を

通過せしめる。

分離した澱粉乳は沈澱槽に移して静置し、上澄液を抜き去り、沈積した澱粉の中層を攪拌機附木槽又はコンクリート槽に移し、清水を加へて洗滌する。尙晒粉漂白を行ふ事もある。沈澱槽中の澱粉の上層及び下層は不純であるが、之は更に水簸精製する。精製した濕潤澱粉は澱粉糖の製造に供し、又天日其他の方法で乾燥し、粉碎、篩別して製品とする。天日乾燥では日光漂白も自然に行はれる。

(3) 玉蜀黍澱粉 玉蜀黍 *Zea mais* は米國にて盛に使用され、之から澱粉(コーンスターチ *Corn starch*) を製すると共に、副産物として玉蜀黍油を作る。

玉蜀黍の成分%は一例に於て次の如くである。

水分	澱粉	糖分	繊維質	蛋白質	油脂	灰分
13.0	63.0	5.7	2.4	9.8	4.6	1.5

玉蜀黍は之を送風精選又は篩別して夾雜物を除き、防腐劑として約 0.3% の亜硫酸を入れた水に、45~50°C で 30~40 時間浸漬して軟化せしめ、次で碎解機にかけ胚芽を除去する。碎解機は多數の鋸を植へた 2 枚の圓板が垂直に向ひ合ひ、互に反對の方向に回轉する。碎解物は攪拌機附半圓筒形の桶に水と共に流し入れる。胚芽は含油量 33~40 % で、浮び上る故にすくい取り、乾燥した上で壓搾して搾油する。脱芽玉蜀黍は、之を水と共に石臼で磨碎し、篩別機で粕を分別し、澱粉と麩素(グルテン)との混合物となし、更に桶流器で兩者を分別する。グルテンは家畜餌料に用ひられる。

(4) 小麦澱粉 小麦 *Triticum sativum* Lam は粉碎して麩を除き、小麦粉としてパン、ウドンの原料に用ひられる。小麦粉からグルテンを分け、之から麩を作る場合、又は味の素の如き調味料を作る場合等には、澱粉が副産

物として得られる。併し特に澱粉を目的として之が製造の行はれる場合も多い。

小麦は一例に於て次の成分%を有する。

水分	炭水化物 (主に澱粉)	繊維質	蛋白質	油脂	灰分
13.37	68.67	2.31	12.03	1.85	1.77

而して小麦粒は次の如き構造を有する。

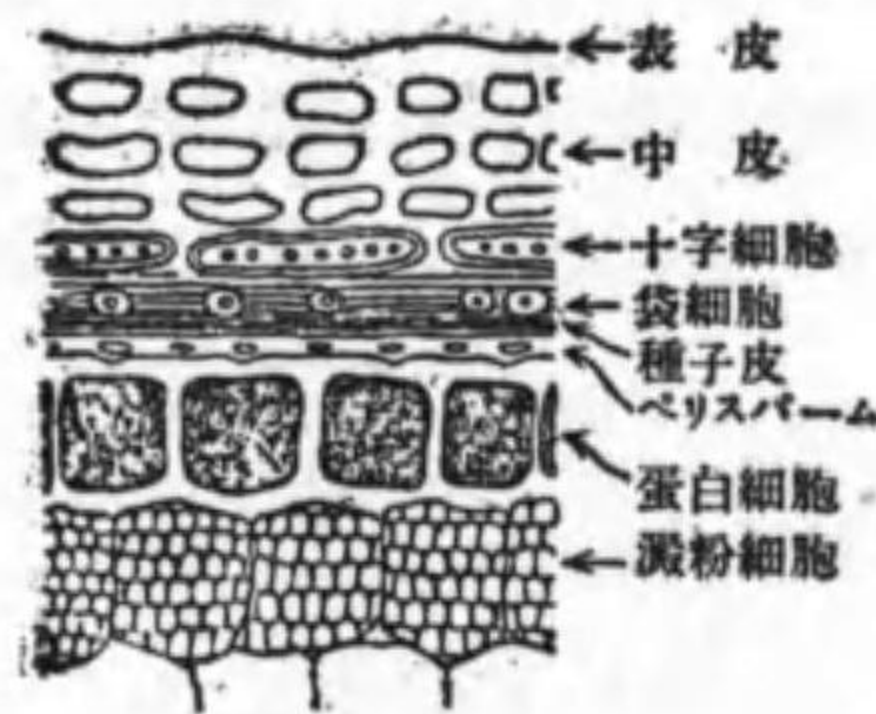


圖 39 の 5 小麦断面

小麦澱粉は粒小さく且つグルテンとの結合が強いので、グルテンの分別がやゝ困難で、その製造は諸類よりも面倒である。澱粉の採取には、小麦粉を原料にしてもよいが、小麦をそのまま原料とするもよい。

小麦から澱粉を採取するには、酸

酵法と機械法とある。酸酵法では小麦を水漬軟化し、溝付ロールで粉碎し、酸酵槽に入れ、適量の水を加へ、前回の酸酵液の少量を添加し、酸酵を起さしめる。アルコール酸酵及び酸酵が起り、グルテンは一部分解し、澱粉は分離し易くなる。酸酵終らば回転篩式洗滌機で水流を與へつゝ洗滌し、篩目から流出する澱粉乳を沈澱槽に入れ、澱粉を沈澱せしめる。下層に澱粉、中層にグルテン含有の澱粉、上層にグルテンが沈降する故、夫々分別する。澱粉は更に水洗沈澱を繰り返へし精製する。尙グルテン含有の澱粉は糊にする粘着力が強いので、皮革、織物の糊着剤に用ひられる。

酸酵法はグルテンの損失多く、これを副産物として得る場合には不利であり、且つ又衛生的でない。従て近來は酸酵法よりも、機械的方法が多く用ひられる。これにも諸法がある。マルチン Martin 法では小麦粉を原料とし、

これに約 40% の水を加へ、捏加機又はロールで捏合し、短冊形に切り、遊動篩に載せ、水を注ぎつゝ澱粉を洗ひ落す。グルテンは粘質の塊状となつて残る。アルサチアン Alsatian 法では、小麦粒全體を原料とし、之を水漬軟化し、溝付ロールで粉碎し、袋に入れ、水の中で袋付ロールに掛け、澱粉を揉み出すか、又は捏加しつゝ水を注いで澱粉を洗ひ出す。澱粉乳は酸酵法と同主旨で精製する。

澱粉を取り去つた残りはグルテン即ち麩素であつて、鳥もちの如き粘り強い塊をなしてゐる。多くは之に適量の小麥粉を混合してよく捏り上げた上、種々の形とし、蒸し焼にして焼麩とする。

(5) 米澱粉 米 *Oryza sativa* L 澱粉の原料としては粳米の小米、即ち碎米を用ふる。その成分%は大體次の如くである。

水分	澱粉	糖分	繊維質	蛋白質	油脂	灰分
12.10	76.25	0.85	0.32	8.95	0.42	1.10

米澱粉は粒が微細で且つ蛋白質と密着してゐて、分離が困難なので、普通に 0.3~0.5% KOH 溶液に浸漬し、十數時間處理し、之を更に繰り返へし、粒を柔化した上で、石臼又はロールで磨碎する。

磨碎した澱粉乳は、篩で粕を除き、次で沈澱槽又は遠心沈澱機で洗滌精製した後、有孔底の上に濾布を敷いた長方形の箱に入れ、水を滴下させるか、又は鐵製の型箱に入れ、壓搾空氣で驅水し、適當に切つて、天日又は乾燥室で乾燥する。

米澱粉は粒が非常に小さく、冷液でも能く織物繊維に浸透し、それにアイロンをかけて糊化さす時、ムラを生じないので珍重される。化粧品にも優良である。

#### 第 4 節 澱粉の用途

澱粉は食品及びその原料として使用されるが、最近には、糊として、紡織工業、製紙工業等に多量に使用される。

糊としては、一般に澱粉粒子の小さいもの程よいが、併し、澱粉溶液の粘度も亦用途によつては重要である。粘度は澱粉の種類によつて異なるが、更にその処理法によつて、變化せしめ得られる。即ち加熱、酸又はアルカリ處理等で粘度は低下する。これ等の關係は、實際使用の見地から考究するを要する。

#### 第 5 節 可溶性澱粉、糊精及葡萄糖

可溶性澱粉、糊精及葡萄糖の製造は、澱粉の糖化を夫々の生成物の最大量と與ふる時期に於て中絶すれば良いのであるが、之を實際に行ふ事は相當困難である。併し一般に次の如き方法が用ひられる。

(1) 可溶性澱粉 多數の製法があるが、最も簡単なのは、粉末狀澱粉を 8~15% HCl に常溫で浸漬し、約 1 週間の後酸を除き、水洗し、低溫で乾燥する。浸漬溫度を 40°C とすると、時間を 18 時間内外に短縮し得る。又澱粉に鹽素ガスを吸収せしめ 100°C に熱しても得られ、或は加水分解劑、酸化劑等で軽く處理しても得られる。可溶性澱粉は澱粉粒狀を失はず、沃素で青色を呈し、還元性なく、右旋性を示し、而も冷水に溶解し、粘度の低い糊を作る。織物の仕上糊、貼付糊等に用ひられる。

(2) 糊精(デキストリン) 粉末澱粉を 200~270°C にて焙燒する方法、澱粉の 0.15~0.3% の硝酸又は 0.4~0.5% の鹽酸を水で 100~150 倍に稀釋し、澱粉に混合し、乾燥し、100~120°C に熱する方法、ヂアスターゼ

で糖化する方法等がある。處理中試料の一部を取り、沃素液を加へ、赤紫色を呈するに至らば反應を停止する。糊精にはアミロ、エリスロ、アクロ・デキストリン等の種類があるが、その差別は重合度の差にあつて、前記の順で分子は小さくなつて行く。一般にエリスロデキストリンを主成分とするものが最も良い。糊精は貼着劑、捺染糊、仕上糊等として用ひられる。

(3) 澱粉糖 澱粉を酸で糖化すると葡萄糖が得られるが、商品としては、普通に澱粉糖と稱してゐる。

原料としては、馬鈴薯、甘藷、玉蜀黍、米、其他の澱粉を用ふる。その種類によつて、糖化及び精製に多少の難易がある。

糖化器としては、普通に鐵又は銅製で、高さ 4 m、直徑 1.3 m 内外の圓筒形又はその下半部が圓錐形をなす加壓罐を用ふる。澱粉の量に對し、シロップを作る場合には 1~2%、固形糖を作る場合には 3~4% の酸を用意し、之を水で 50 倍量に稀釋して加壓罐に注入し、そして罐の下部又は中部の蒸氣送入管から蒸氣を吹き入れて蒸煮し、次で 20% 濃度とした澱粉乳を注加する。その間、沸騰状態に保つため、澱粉乳を徐々に注加する。次で罐を密閉し、壓力を上げ、約 3 氣壓とし、20~25 分間煮沸する。糖化の經過は罐側の試料採集口から試料を採り、液の透明度、沃素反應、酒精による糊精の沈澱、旋光度等によつて試験する。シロップの製造には、糊精を約 40% 殘し、固形糖の製造には、糖分を 92~97% とする。

酸としては、硫酸又は鹽酸を用ふる。硫酸を用ひた場合には、糖化液を攪拌槽に移し、炭酸石灰で中和し、沈澱する硫酸石灰を加壓濾過にて濾別し去る。鹽酸を用ひた場合には、多く炭酸ソーダで中和する。この場合には、食鹽が残る。中和した液は、一般に、骨炭塔を通し、不純分や色、臭を除去する。ドイツでは固形糖には硫酸を用ひ、シロップには鹽酸を用ふると云はれてゐ

る。

精製した糖化液は、減圧又は真空蒸發し、シロップとなすか、又は糖分の結晶を行はしめる。結晶は 30~40°C の温度で行はしめる。

シロップは、大體、水分 15%、糊精 40%、葡萄糖 35%、酸 0.2% 以下で、淡黄色を呈する。固形糖はその成分區々であるが、無水糖と稱するものは、水分 4%、葡萄糖 95%、糊精 0.5%、灰分 0.5% である。

澱粉糖は、甘味は蔗糖よりも劣るが、吾人の体内で、迅速に吸収されるので、優秀な食料である。近年、玉蜀黍から作った純良な澱粉糖がデキストロブアの商標で販賣されてゐるが、病人の甘味料として良好である。尙化學的純粹の澱粉糖は、注射劑として用ひられる。

本邦の水飴は、昔は澱粉をチアスターゼで糖化して作られ、麥芽糖から出來てゐたが、近年では酸糖化のシロップが大部分を占めてゐる。

## 第 40 章 酵素及 醱酵微生物

### 第 1 節 總 說

微生物の作用によつて、分子量の大きいエネルギー含量の高い化合物が、分子量の小さいエネルギー含量の低い化合物に分解する現象を醱酵と云ふ。その際一般に、熱が発生し、生産物の一部としてガス體が生ずる。この醱酵現象を利用して行はれる生産工業を醱酵工業と云ふ。併し微生物の作用と云つても、實は微生物そのものゝ直接作用ではなく、微生物の生産する酵素の作用に外ならない。

醱酵には多數の種類がある。(1) 醱酵される化合物により、糖醱酵、纖維素醱酵、ペクチン醱酵、アミノ酸醱酵等に分類され、(2) 醱酵生産物により、酒精醱酵、醋酸醱酵、乳酸醱酵、酪酸醱酵、ブチルアルコール醱酵、アセトン醱酵等に區別され、又 (3) 微生物の種類により、酵母醱酵、絲狀菌醱酵、バクテリア醱酵等に分けられる。

醱酵には、かく多數の種類があるが、何れも古くから工業的に利用され就中、糖を原料とする酵母による酒精醱酵は、酒類、工業用酒精の生産に利用され、最も重要である。

醱酵は複雑な機械装置を要せず、特種な藥品類を必要とせず、一般に常温常壓で、容易に行はれるので、工業的立場から見れば、極めて有利である。併し微生物を取り扱ふ關係上、工場の大部分を殺菌状態に保つ必要がある點と、反應に長時間を要する點とが弱點と云へる。

醱酵及びその工業を了解するには、醱酵に關與する酵素と、酵素を生産する生物體、就中醱酵微生物とに就て理解を持つ必要があるので、醱酵工業を

述べる前に、酵素及び醱酵微生物に就て概説する。

## 第2節 酵 素

酵素は、その種類が極めて多いが、何れも生物体内に生産され、存在し、生物の生活、生存、生長、繁殖に必要な化学変化、即ち化合物の分解と合成とに觸媒として働くものである。

(1) 酵素の性質 酵素は大體炭素、水素、酸素、窒素から成り、その化学構造は、未だ不明だが、蛋白質に屬するか、或は蛋白質に類似した複雑な有機化合物であると考へられてゐる。而してその分子は、非常に大きく、常にコロイドとして行動する。この性質が觸媒としての作用に重大な意義を持つのである。

酵素は觸媒である。その觸媒作用は、チアスターゼの作用を見るとよく分る。澱粉の水溶液はそのまゝでは變化しないが、之に少量のチアスターゼを加へると、澱粉は加水分解して麦芽糖になる。而もチアスターゼの量は反應の前後に於て變化しない。従てチアスターゼは澱粉の加水分解を促進する觸媒と認められる。

然るに酵素の觸媒としての作用は、非常に特定のである。ニッケル、白金等の無機の觸媒は、種々の化学反應を接觸するが、酵素は、それと異つて、一つの酵素は一つの反應に對してのみ觸媒として働く。チアスターゼを例にとると、澱粉にのみ働き、糖、蛋白、油等には働かない。而も澱粉の加水分解にのみ働きかける。従て酵素は觸媒ではあるが、普通の觸媒とは大分異つてゐる。そこで酵素は有機性でコロイド性で特定の觸媒と定義されてゐる。

(2) 酵素の反應 酵素の反應は前述の如く接觸反應である。澱粉が加水分解して麦芽糖を作る反應は、澱粉分子が麦芽糖分子の結合點で分裂する

と共に、水分子の  $H^+$  と  $OH^-$  とを結合するにある。この反應は澱粉を水に入れただけでは起らないが、之にチアスターゼを加へると起るのである。この場合のチアスターゼの作用は、完全には分らないが、大體に於て、チアスターゼは澱粉との間に吸着を起し、水の解離によつて生ずる  $H^+$  イオンを澱粉分子の表面に濃縮せしめ、之によつて加水分解を促進するものと考へられる。併し凡ての酵素が必ずしも斯くの如く作用するとは斷言出来ない。

酵素反應は一分子反應で

$$V = \frac{dx}{dt} = K(a-x),$$

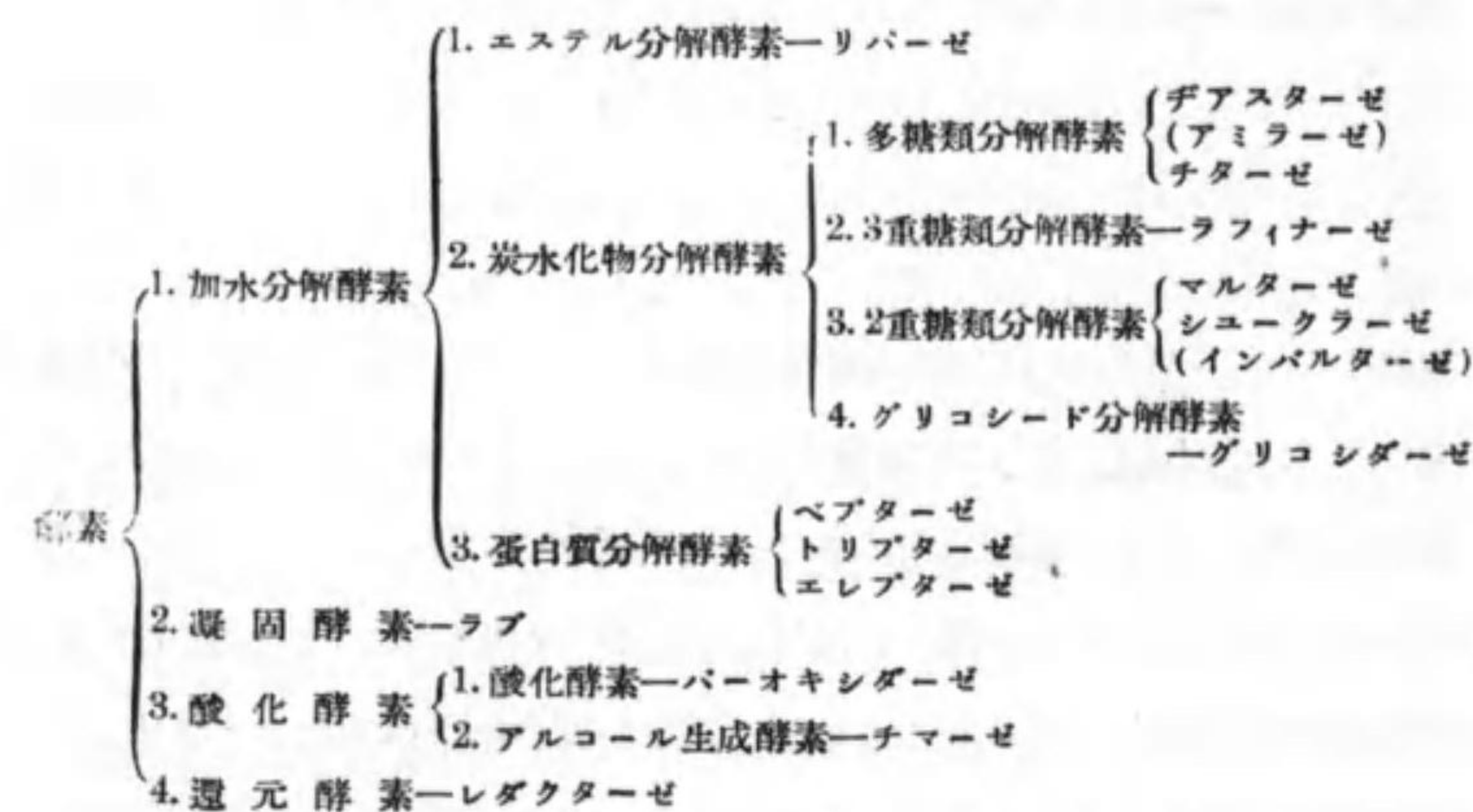
$$K = \frac{1}{t} \log_e \frac{a}{a-x}$$

で表はし得る。但し  $a$  は物質の最初の濃度、 $x$  は  $t$  時間内に變化した物質の量、 $V$  は反應速度、 $K$  は反應速度恒數である。併し多くの酵素反應は、或る條件の下で、或る一定時間内、この一分子反應式に従ひ、其他の時間では従はない。依てその理由が種々と研究されたが、反應中に酵素が分解したり、反應生成物と酵素との結合が起つたり、酸等の副生物が出來たりすると、一分子反應式に従はなくなると考へられてゐる。之等に関しては、諸説があるが、それは省略し、茲では唯酵素反應は、根本に於ては接觸反應で、一分子反應であると考へて置く。

酵素は觸媒であるが、その性質は頗る鋭敏である。熱に弱く  $80^\circ C$  で接觸作用が衰へ、 $100^\circ C$  以上となると分解をさへ起す。その好適温度は種類によつて異なるが、大體  $30 \sim 60^\circ C$  である。又酵素はメチウムの水素イオン濃度によつてその作用に著しい影響を受ける。その好適濃度は、これも種類で異なるが、大體  $pH=4 \sim 9$  の間にある。併し多くは  $pH=4 \sim 6$  の弱酸性で最も良く作用する。尙酵素は種々の藥品によつて、その作用を増強又は減弱される。

斯くの如く、酵素反応は外界の事情により鋭敏に影響されるので、その反応条件の調節には細心の注意を要する。併しその反応が常温附近で、特別な薬品を要せずに行はれる事は、非常に有利と云へるのである。

(3) 酵素の種類 酵素の種類は多く、生物体内の一物質に対し一酵素が存在すると考へてよい程である。併し之等多数の酵素は大體次の如く分類出来る。但し掲示した酵素はほんの一例に過ぎない。



醸酵工業に於ては、非常に多数の酵素が参加する。併しその間に自から軽重がある。次に醸酵工業に特に重要な酵素を説明する。

(a) チアスターゼ チアスターゼ Diastase 又はアミラーゼ Amylase は、殆ど凡ての動植物體に生産される。併しその性質は動植物の異なるにより、又その生産場處の異なるによつて異なる。併し醸酵工業に重要なのは、麦芽の麦芽チアスターゼと、糸状菌の糸状菌チアスターゼで、前者は麥酒及び酒精の製造で、又後者は日本酒及びアミロ法酒精製造で澱粉糖化に利用される。

チアスターゼを得るには、之を生産する原料を、水又は稀薄酒精水で浸出

し、その溶液に無水酒精を加へ、溶出せるチアスターゼを沈澱せしめ、更に溶解沈澱をくり返へし、或は透析を應用して精製する。又浸出液を低温で真空濃縮するもよい。斯くして得るチアスターゼは、タカチアスターゼに見る如く、白色粉末をなし、消化薬として用ひられるが、工業上にも、織物の澱粉を除く場合等に應用される。

チアスターゼの好適反應温度は約 55°C である。又好適水素イオン濃度は  $\text{pH}=5.0\sim 5.4$  である。

(b) チターゼ チターゼ Cytase は穀類等に生産され、ヘミ纖維素を分解する。穀類の發芽に際し、ヘミ纖維素から成る細胞壁を溶解し、細胞内容物と酵素との接觸を容易ならしめる。

(c) マルターゼ マルターゼ Maltase は麦芽、糸状菌、バクテリア、酵母を初め一般動植物體内に存在し、チアスターゼによつて澱粉から生成される麦芽糖を加水分解し、葡萄糖となし、細胞に吸収し易からしめる。

(d) シュークララーゼ シュークララーゼ Sucrase 又はインバルターゼ Invertase は糸状菌、バクテリア、酵母を初め一般生物體内に存在し、蔗糖を加水分解して葡萄糖及び果糖とする。マルターゼ、シュークララーゼは醸酵工業に於て、酒精の直接原料である葡萄糖を作る上に極めて重要である。

(e) リパーゼ リパーゼ Lipase は種子其他一般動植物體に存在し、油脂を分解し、脂肪酸とグリセリンとにする。

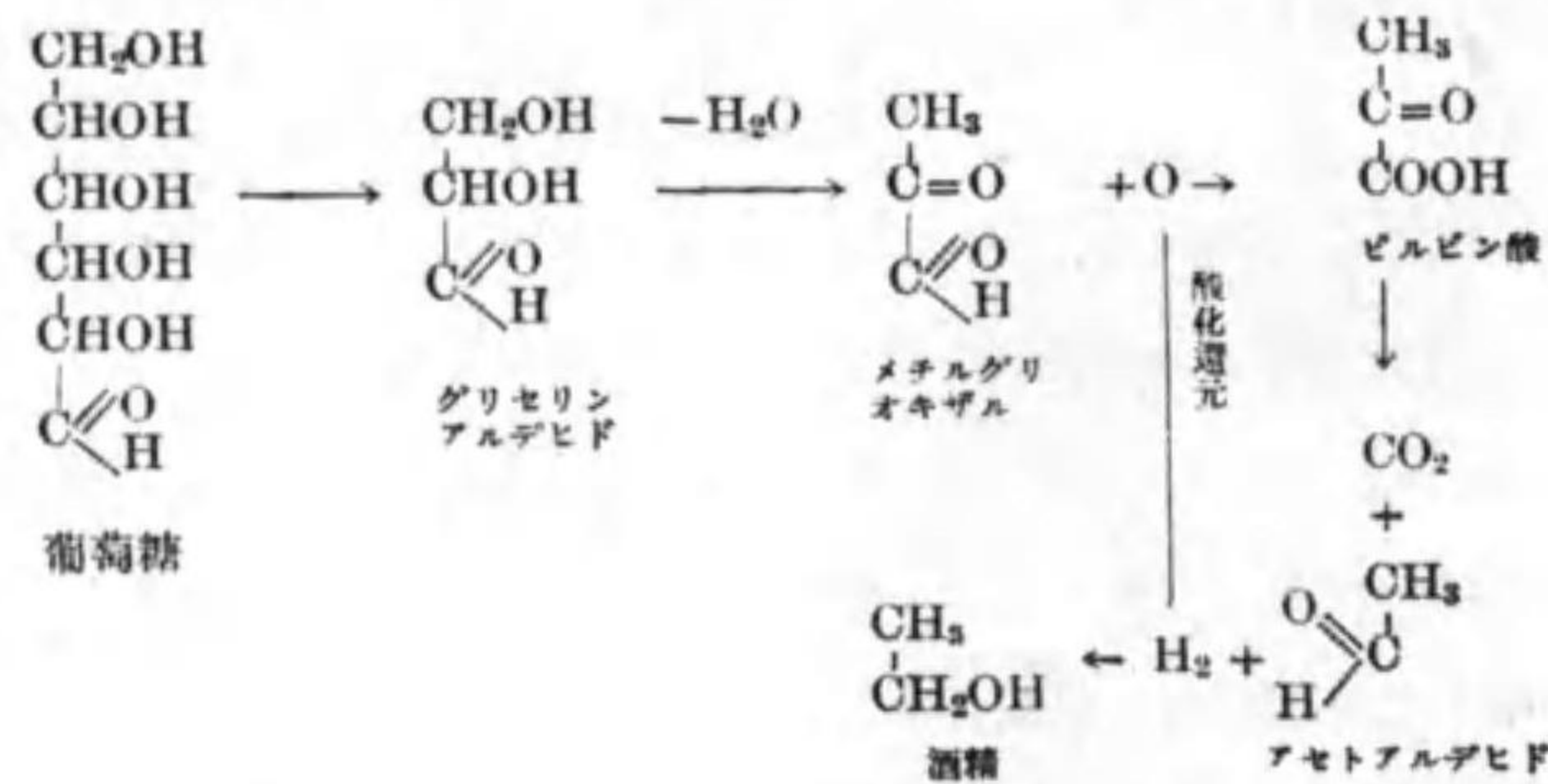
(f) プロテアーゼ プロテアーゼ Protease は蛋白質分解酵素で、廣く動植物體に存在するが、之に多数の種類がある。その主なるものはトリプターゼ、ペプターゼ、エレプターゼである。トリプターゼは蛋白質を分解して、プロテオース、ペプトン、ポリペプチド、アミノ酸とし、ペプターゼはプロテオース、ペプトン、ポリペプチド等を分解してアミノ酸とし、エレプ



ターゼはペプトンを分解してアミノ酸とし、更にアンモニアをも作る。醸酵工業に於ては、原料中の蛋白質を分解し、酵母の栄養に供せしめると共に、酒類に香味を與ふる上に必要である。

(g) チマーゼ チマーゼ Zymase は酵母、糸状菌に存在するが、酵母に存在するものが最も重要である。葡萄糖、果糖、マンノースを醸酵してエチルアルコールを作り、醸酵工業の根底をなすものである。

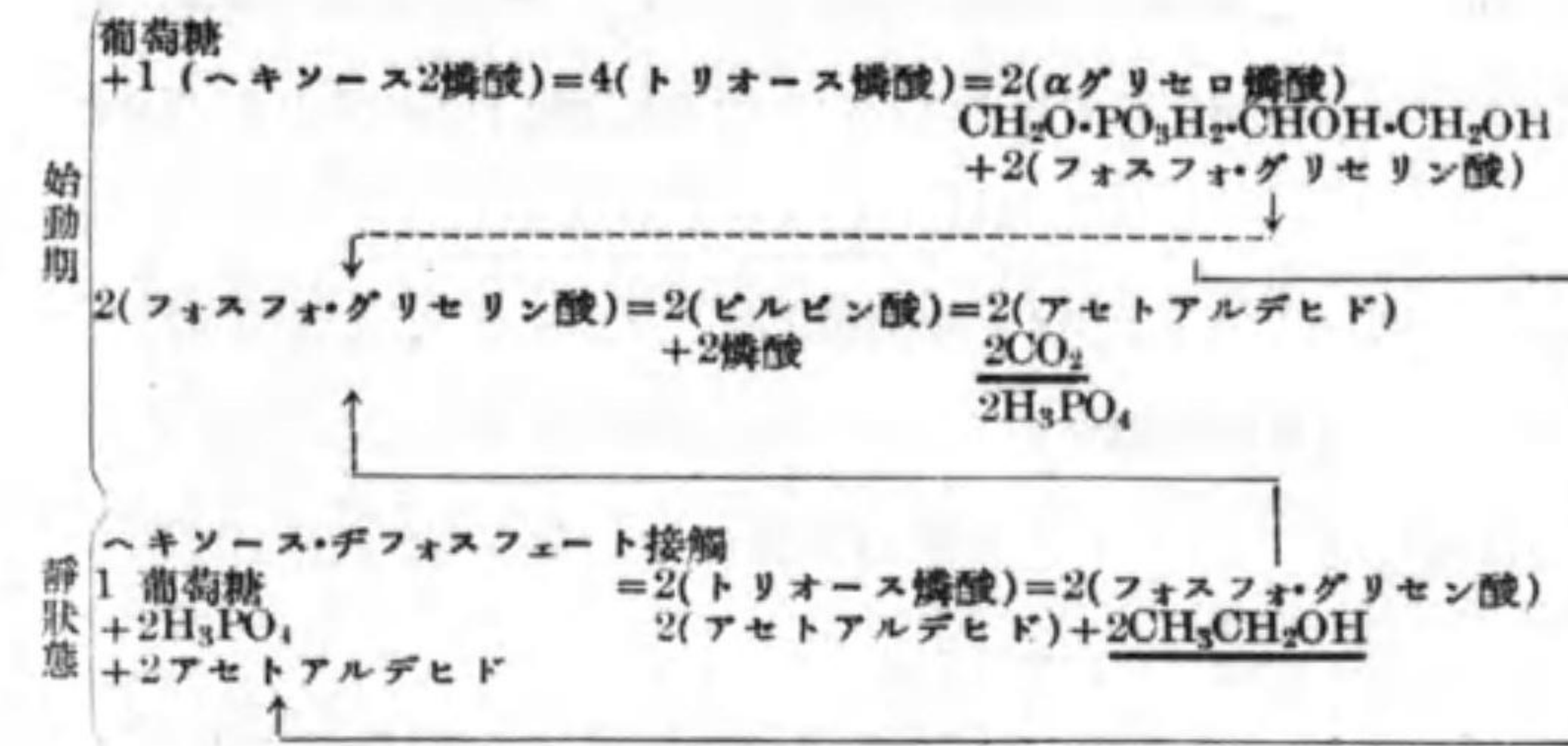
チマーゼによるアルコール生成の反応は、従来多数の研究があるが、極めて複雑したものであつて、その真相は容易に捕捉し難い。併し 1920 年にノイベルヒ Neuberger 氏の提出した説が、その後の諸説の基礎をなしてゐる。



之等の反応は唯 1 個の酵素チマーゼによつて接觸されるものではなく、メチルグリオキザルとアセトアルデヒドとが夫々酸化還元し、ピルビン酸と酒精とを作る反応は オキシドレダクターゼによつて接觸されると考へられる。但し酸素と水素とは水の分解で生ずる。又ピルビン酸からアセトアルデヒドが生ずるのはカーボオキシラーゼにより、更に葡萄糖の分解及びグリセリンアルデヒドの脱水は別個のチマーゼにより接觸される。

併し其後磷酸が重要な役目をなすとして、1935年にマイヤーホフ Meyerhof

氏は次の反応を示した。



(4) 酵素の用途 酵素は多方面の用途を有するが、その重なるものを列記すると、(1)チアスターゼは工業上澱粉を糖化して糊精、葡萄糖を作るに應用され、織物の澱粉糊を除くに利用され、又澱粉消化剤として醫藥に用ひられる。(2)チマーゼは糖のアルコール醸酵に用ひられ、(3)蛋白凝固酵素は牛乳カゼインを凝固してチーズを製造するに利用され、(4)ペクチナーゼはペクチン分解に應用され、(5)リパーゼは油脂の分解に使用される。

### 第 3 節 醸酵微生物

醸酵微生物は醸酵工業に關係を有する微生物で、葉綠素を缺く下等植物の菌類に屬する。普通之を分類して發芽菌、糸状菌、分裂菌の三種とする。

#### 1. 發芽菌

發芽菌は酵母とも稱へられ、單細胞から成り、芽を生じ、之が生長分離し、獨立した細胞となつて繁殖するを特徴とする。

(1) 細胞の構成と組成 細胞の形狀は、菌種により異り、ソーサーチ

形 レモン形等のものもあるが、大多数は球形乃至卵形をなし、大きさは直径平均  $5\mu$  である。細胞が一個の生物であつて、その中に生活、生命、生殖等に関する凡ての機能を有する事は、その簡単な構造と考へ合はせて驚嘆に値する。

細胞は圖40の1に示す如く、細胞膜に包まれ、その内面には細胞質があり、更に其の内部には空腔があり、そこには細胞液が満され、又空腔外には、仁

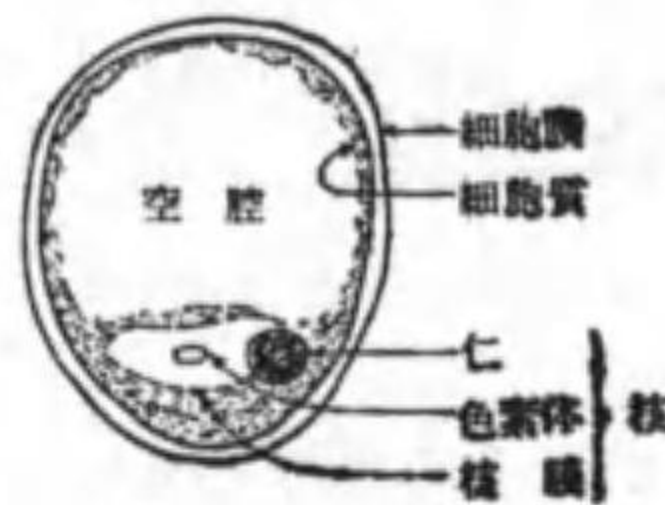


圖40の1 酵母細胞

色素體、核膜がある。後三者は總稱して核と稱せられる。

細胞質と核とを構成する物質は、原形質と稱せられるが、主として含磷蛋白質及び蛋白質から成り、細胞の生活及び生殖を司る。

尙細胞内には、グリコーゲン、油脂、酵素、ビタミン、ゼンチン、レシチン、コレステリン、糖類、醋酸石灰、蔞酸石灰、カリ、磷酸其他多數の化合物が存在する。グリコーゲン( $C_6H_{10}O_5$ ) $_n$ は動物性澱粉と稱へられ、酸又は酵素グリコナーゼで加水分解されると葡萄糖を作る。油脂はパルミチン、オレイン、リノリン、ステアリン等から成る。両者は菌を栄養不足の環境に置くと多量に生産される。一種の貯蔵食料と考へられる。曾てドイツで油脂の生産を盛んならしめ、之を採取して油脂原料に利用した事がある。

酵素の種類は、多數に上るが、マルターゼ、シュクラーゼ、リパーゼ、グリコナーゼ、エンドトリブターゼ、チマーゼ等は、その重要なものである。併し菌種によつては、之等の酵素の或物を缺くものもある。酵素は細胞内に起る化学變化を接觸促進する役目をする。例へば、マルターゼは細胞膜を通じて細胞内に滲入して來る麥芽糖を加水分解して、葡萄糖となし、酵母に吸収

せしめる。又エンドトリブターゼは細胞外に出て、蛋白質を分解し、吸収し得られるものとする。他の酵素も同様の作用をなす。併しチアスターゼは含まれてゐない。最も酵母に澱粉を與へても、澱粉はコロイドで細胞膜を通じて中へ入り得ぬ故、チアスターゼがあつても役に立たない。チマーゼは醱酵工業上最も重要な酵素である。酵母がチマーゼを含有する意義に就ては後述する。ビタミンは主としてBである。

(2) 酵母の増殖と栄養 酵母は普通の状態では發芽によつて増殖する。即ち細胞壁から外部へ向つて、微小な突起様の芽を生じ、之が漸次に生長し、12時間内外で一定の大きさとなり、母細胞から分離し、更に生長して母細胞と同一の大きさとなる。發芽の好適温度は  $30^{\circ}C$  内外で、最高最低温度は菌種により多少異なるが大體  $38\sim 40^{\circ}C$  及び  $0.5\sim 1^{\circ}C$  である。

酵母は、之を栄養物が不足又は缺如してゐる環境に置き、飢餓の状態に陥らすと、發芽を行はなで、細胞内に胞子を形成する。胞子の数は2~4個であるが、抵抗力極めて強く、容易に死滅しないので、種屬保存に適する。而して酵母が、栄養分のあるメヂウムに入ると、母細胞は破れ、胞子は外部に出て生長して行く。

尙此の外に細胞の分裂による繁殖も行はれ、又2個の細胞の接合により胞子を形成し、或は2個の胞子が接合して一體となり、新細胞を作るが如き有性増殖も行はれるが、之等は僅少の種類に限られ一般的でない。

酵母は、水素イオン濃度、温度、栄養等が好適条件にあると、圖40の2の如く大體對數曲線を取つて繁殖する。併し種子となる酵母が、老弱だと、最初はa~bに示す如く不活動である。又繁殖に伴つて炭酸、アルコール等が出来るが、その量が多くなると、c~dに示す如く繁殖はやはり不活動とな

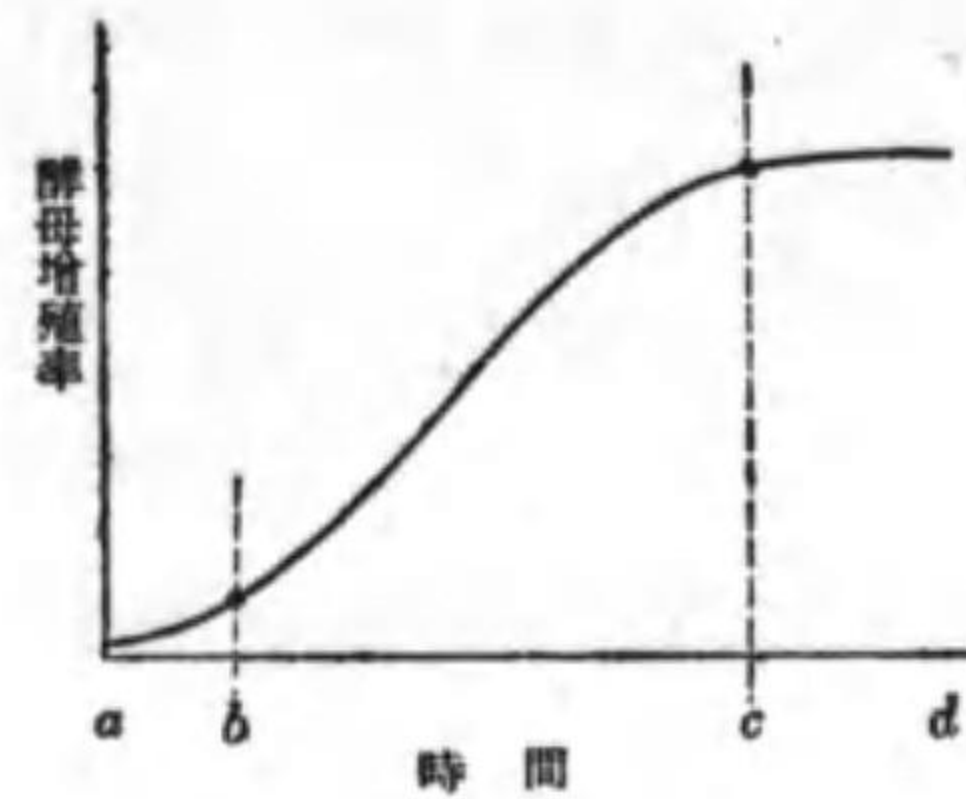


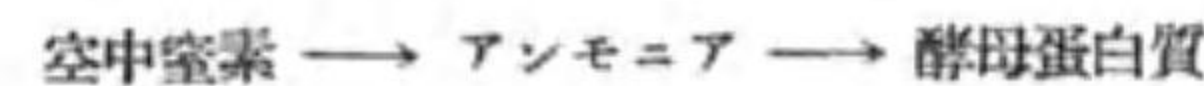
図 40 の 2

る。

酵母の栄養物としては、炭素、窒素、カリ、石灰、燐を必要とする。炭素としては炭水化物が用ひられるが、澱粉、デキストリンの如きコロイドは細胞膜を通り得ないので吸収されない。蔗糖、麦芽糖、葡萄糖、果糖等の結晶質は吸

収される。但し前二者は、細胞内で夫々シ、-クラゼ、マルターゼで分解された後吸収される。炭素は主としなエネルギーを出すのに消費される。

窒素としては、高級分子の蛋白は、細胞内に入り得ないので、直接攝取されない。最も酵母によつてはエンドトリアターゼを細胞外へ出し、カゼイン、ゼラチンの如き高級分子を分解して吸収する。併しその作用は弱い。蛋白の加水分解物であるペプトン又はアミノ酸は吸収される。アスパラギン、グルタミン等は最も良く吸収される。併し硫酸アンモニウム、燐酸アンモニウム等の無機窒素化合物も吸収される。この際、無機窒素は細胞内で有機窒素に合成されるので、之を利用して、



の如く、酵母を借りて空中窒素から蛋白を合成する事が出来る。

カリと燐とは燐酸カリ  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  として與へると吸収され、石灰は鹽化石灰  $\text{CaCl}_2$  で吸収される。尙マグネシウム、硫黄を必要とする説もあるが、硫酸マグネシウム  $\text{MgSO}_4$  を用ふれば、両者は與へ得られる。

實際の培養液は、種々に作る事が出来るが、古くから有名なものゝ中から二、三の例を取つて示して置く。

## ハンセン氏

ペプトン	1.0 g
麦芽糖	5.0 "
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0.3 "
$\text{MgSO}_4$	0.5 "
水	100.0 "

## ハイダタ氏

アスパラギン	2.5 g
蔗糖	100.0 "
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	50.0 "
$\text{MgSO}_4$	17.0 "
水	2000.0 "

## 友田宣孝氏

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1.66 g
蔗糖	10.00 "
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0.39 "
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0.20 "
$\text{CaCl}_2$	0.50 "
水	100.00 "

(3) 酵母の純粹培養 酵母には多數の種類があるが、それ等の種類は極めて近似の性質を有し、混在する場合が多く、又酵母以外の菌類が混在する場合も多い。従て有用な一種の酵母を純粹に培養繁殖せしめるには特別の方法を講ぜねばならぬが、それには普通に次の如き純粹培養法を行ふ。

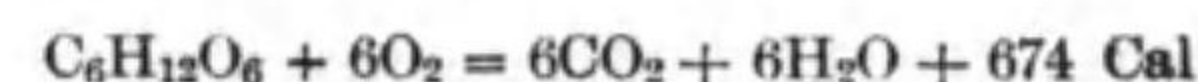
(a) コッホ Koch 氏扁平培養法 麹汁又は麦芽汁にゼラチン等を溶かした固體培養基を加温溶解し、之に殺菌水で稀釋した微量の酵母を加へ、よく振盪し、速に、殺菌したペトリ皿に入れ、固化せしめた後に適温に放置し、發生した聚落を探つて他の溶體培養に移殖し繁殖せしめる。この方法は必ずしも單一細胞から増殖するものではないが便利である。

(b) リンドナー Lidner 氏点滴培養法 酵母を麴汁又は麦芽汁で十分に稀釋し、之を白金線端でデッキグラスの上に點下し、顯微鏡で檢し、1細胞のみを有する點滴を取り、之を適温に靜置し、細胞の繁殖を行はしめ、之を更に他の麴汁又は麦芽汁等の液體培養基に移殖して増殖せしめる。

斯くして純粹に分離した酵母は、之を初めに試験管に、次でバストール壺に、更にカールスベルヒ罐に移し、次第に多量培養を行ふ。

(4) 酵母の生活と酒精生産 酵母は榮養物を有する水中で二様の生活を営む。第一は液面に浮び、空氣と接觸して生活する好氣的生活で、此の場合には、一般植物同様に、糖類の一部を呼吸作用によつて分解し、水と炭酸とになり、その際發生するエネルギーを吸収して生活する。殘餘の糖類は、酵母體の物質構成に用ひられる。従て好氣的生活では原則として酒精は生産されない。第二は液面下に沈降し、空氣から遮斷されて生活する嫌氣的生活で、此の場合には、空氣酸素の缺乏の爲めに、糖の酸化は起り得ない。従て他の方法によつてエネルギーを得なければならないが、その爲めに酸酵が營まれるのである。即ち酸酵は酵母の嫌氣的生活に取つて、生存上必要な作用なのである。

好氣生活に於ける糖の酸化分解では



で、糖 1 分子に付 674 カロリーの熱が得られる。

然るに嫌氣的生活の糖の分解、即ち酸酵では、



で、糖 1 分子に付き僅かに 27 カロリーしか得られない。併し之で生命は維持される。

酵母の増殖は好氣的生活では、旺盛であるが、嫌氣的生活では少ない。故

に壓搾酵母の製造などには、好氣的生活を營ますを有利とし、液に空氣を送入する。併し酒精生産には、嫌氣的生活を有利とする。

(5) 酵母の種類 酵母の分類はハンセン Hansen 氏以下多數の人々によつて行はれ、その種類も夥しき數に上るが、茲には著名の酵母を摘記するに止める。

酵母菌にはサッカロミセス *Saccharomyces* 屬と、シゾサッカロミセス *Schizosaccharomyces* 屬と不完全菌 *Imperfect fungi* とあるが、第一は原則として出芽によつて繁殖し、第二は分裂繁殖をなす。第三はその所屬未だ明らかでないものである。

酸酵工業に重要なのはサッカロミセス屬であるが、之に第一區と第二區とある。第一區に屬するものは含糖液中で沈渣酵母を作り、時を経て液面に上り粘膜を作る。一般に酒精酸酵を行ひ、工業上重要である。第二區のものは、多くは酒精酸酵を行はないでエステルを作る。

サッカロミセス第一區に屬する酵母にも多數の種類がある。最も重要なのは、サッカロミセス・セレビシアエ *Saccharomyces cereviceae* である。蔗糖、麦芽糖、葡萄糖、果糖を酸酵し、4~6% の酒精を生産する。併しセレビシアエにも亦多數の種類がある。例へばカールスベルヒ下面酵母、麥酒酵母のザーツ Saaz、フローベルヒ Froberg、ロゴス Logos、酒精酵母のラッセ Rasse I, XII, M等がある。

セレビシアエに類似したものゝ一に日本酒酵母のサッカロミセス・サケがあり、泡盛酵母のサッカロミセス・アワモリがあり、醬油酵母のサッカロミセス・ソーヤがある。

セレビシアエの外に、サッカロミセス・バストリアナス、エリブソイダス、マーキアナス以下多數のサッカロミセス屬があるが、その多數は、酸酵力が弱

かつたり、エステル其他不快の風味の原因を作つたり 液を濁濁さしたりして、有害なものが多い。

サッカロミセスの亞屬にチゴサッカロミセス *Zygosaccharomyces* がある。胞子形成に際し細胞の接合が行はれるものであるが、その中のマヨール、ソーヤ、ヤボニカス、ザルサス等は醤油の醸造に關與し、有利有害両面の作用を呈する。

(6) 酵母製品 酵母を壓搾して一定の形としたものを壓搾酵母と稱する。75% 内外の水分を含み、黄味がかつた白色を呈し、恰もチーズの如き觀を呈し、爽快な葡萄酒様香氣と弱い酸味とを有する。

壓搾酵母を製造するには、穀類又は莖根等の澱粉質から得た糖化液又は糖蜜溶液の中で酵母を繁殖せしめ、之を採取壓搾する。穀類を用ふる場合には、之を酒精製造の時と同様に糖化する。原料 100kg からエキス含量 5~6 ポーリングの糖液約 2000 を得るやうにし、之を酸酵槽に入れ、30°C となし、壓搾上面酵母 1.5~2.0kg を加へ、空氣を送入しつつ酵母の増殖を行はしめる。溫度は、槽内の加温冷却管で調節し、空氣は濾過水洗して、清淨とした上、槽底の噴出管から、細泡として、1 時間 80 m<sup>3</sup> の割合で供給する。約 10~30 時間で酵母の量は 8~12 倍となる。酸酵は僅かに起るにすぎない。次で酵母は遠心分離機で分離し、壓搾して一定の形にする。

尙培養液の窒素及び礦物質含量は大切であるが、その不足の場合には、硫安、磷酸カリ、麥芽浸出液等を適宜加へる。かくすれば亞硫酸パルプ廢液等も原料として用ひ得られる。尙麥酒、酒精工業で過剰となる酵母も壓搾酵母として利用出来る。

壓搾酵母は、酒精酸酵、麵麩製造等に用ひられるが、尙ビタミン B 剤にも利用される。併し壓搾酵母は蛋白質、脂肪、ビタミン、酵素等に富む故

之を美味のものに加工し得れば、營養食品として適當したものであらう。

## 2. 絲 状 菌

絲状菌 Mould は所謂カビであつて、菌絲によつて他物に寄生する。多數の種類があるが、酸酵工業に重要なのは、麹菌族の中の麴カビ屬 *Aspergillus*、接合菌の中のケカビ屬 *Mucor*、クモノスカビ屬 *Rhizopus* である。

麴カビ屬にも亦種類があるが、最も重要なのは普通に麴と稱するアスパーギラス・オリザへ *Aspergillus oryzae* である。本菌は最初雪白で後に黄褐色となる菌絲で、培養體に寄生し、所々から長さ 3mm 内外の胞子柄條を出し、その先端に胞子を生じ、之によつて播殖する。麴は強力な麴チアスターゼを生産して澱粉を糖化する。本邦で酒、醤油、味噌を作るに用ひられる。

接合菌は胞子による單性播殖の外に、2 個の菌絲の接合によつて、胞子を形成し、有性生殖を行ふ特徴がある。ムコール・ルーキシー *Mucor rauxii* ( $\alpha$  アミロミセス  $\alpha$ -Amylomyces) リゾプス・ジ・ボニクス *Rhizopus japonicus* ( $\beta$  アミロミセス  $\beta$ -Amylomyces) リゾプス・デレマー・ウ・ーマー *Rhizopus delemer wehmer* 等は、強力な澱粉糖化力を有し、酒精製造に利用される。

## 3. バクテリア

バクテリア Bacteria は細胞の分裂によつて増殖するを特徴とする。細胞の形狀に種々あるが、その形により球菌 Coccus、長桿菌 Bacillus、短桿菌 Bacterium 等に區別される。何れも液體中で運動する。

バクテリア中にもアルコール酸酵を起すものがあるが重要でない。工業上に利用されるものは醋酸を作る醋酸菌、乳酸を作る乳酸菌等である。

## 第41章 麥 酒

### 第1節 總 說

麥酒は大麥を發芽せしめた麥芽を原料とし、之を水と混じて糖化し、ホップを加へ、酵母を以て酸酵せしめた酒精含有飲料である。

麥酒は、他の酒類と共にその歴史極めて古く、西曆紀元 7000 年前、既にバビロニア人によつて造られたと云はれてゐるが、併しその製法等は明らかでない。降つて埃及文明時代に入つて、その醸造は漸く盛となり、ローマ時代を経て、中世紀に入り、歐洲中部地方に傳はるや、一層盛大となり、殊に獨逸及び英國で盛に營まれるに至つた。獨逸と英國とでは、その方法も多少異り、夫々独自の醸造法を用ひたが、19 世紀の中頃に入つて、パストール氏等が酸酵學を樹立するや、その醸造法は、學理の上に機械化され、今日見るが如き一大工業に完成されるに至つたのである。

斯くして今日では、麥酒は世界的のアルコール飲料となり、その産額も次の如くである。

世界麥酒産額 (1934 年)

1000 h.l.

北アメリカ	50,248	スイス	2,465
ドイツ	36,838	スエーデン	2,429
イギリス	25,388	オースタリー	2,419
フランス	16,743	デンマーク	2,161
ベルギー	13,800	日本	1,747
チェコスロバキア	7,990	オランダ	1,513
ソ聯	3,700	アルゼンチン	1,345

アイルランド 2,924      イタリア 372

但し人口 1 人當りで見ると、ベルギーは 9 斗餘で最高だが、日本は 1 升 2 合餘である。

本邦の麥酒工業は、明治初年に米國から輸入された麥酒が、世人一部の嗜好に投じたのを見て、當時横濱に在住してゐた米人コーブランド Copeland ウーガンド Wiegand の兩氏がその醸造を初め、次で明治 5 年に、大阪の澁谷庄三郎氏が米人フルスト Furst 氏の援助を得て、醸造所を設立したのに始まり、爾來年毎に新會社が設立される程盛大となり、明治の末期には、麥酒の種類は 60 種以上に上るに至つた。

併し之等の會社は、多くは小資本で、技術上經營上、遺憾の點が多かつたので、或は解散し、或は合併し、現在では大日本麥酒と麒麟麥酒との二大會社に統一されて了つたのである。最も此の外に内地、朝鮮、臺灣を通じ尙數社があるが、一社を除いた他のものは、上記兩社の何れかに隸屬し、獨立の一社も、その醸造高は少ない。

麥酒工業は、本邦に取つては全く新しいものであり、殊に麥酒にその特有の傳統的風味を與へる事が、未経験の技術では非常に困難であつたので、最初は外國技術者指導の下に、外國の麥芽を用ひて營まれた。併しその間に、本邦技術者は外國の技術を習得したばかりでなく、自から新工夫新考案を施し、今日では本邦獨特の技術を完成するに至り、本邦麥酒は、獨逸式醸造法を踏襲してゐるものゝ、本邦獨特のものと云つてよいまでに發達したのである。

斯くして麥酒の需要は年々増加し、その産額は次の如く逐年増加して來た。参考の爲めに清酒、燒酎の産額を附記したが、比較して見ると興味が深い。

## 本邦酒類産額 (石)

	麥酒	清酒	燒酎
大正元年	196,404	4,198,419	234,212
" 5年	354,152	3,883,306	267,718
" 10年	656,174	5,877,162	419,540
昭和1年	767,533	5,147,535	523,338
" 2年	795,335	4,804,035	519,647
" 3年	904,377	4,520,711	517,065
" 4年	895,945	4,668,585	534,307
" 5年	846,014	4,238,349	466,969
" 6年	797,544	3,581,443	455,979
" 7年	779,283	3,284,504	445,946
" 8年	959,762	3,807,955	509,231

## 第2節 製造

麥酒は、大麥を發芽さしてチアスターゼを初め各種の酵素を生産させた麥芽を原料とし、之を適當に炒燥し、次で粉碎し、水と共に加温し、麥芽中の澱粉を糖化すると共に蛋白質を加水分解し、次で之を濾過して麥芽汁とし、之にホップを加へ、その苦味質を浸出せしめ、更に濾過して得た汁に酵母を加へ醗酵させたもので、水、酒精、糊精、糖、蛋白質、ペントザン、アミド、アミノ酸、炭酸、礦物質、ホップ苦味質等から成る。

麥酒の製造法には、下面酵母を用ひ、醗酵後、酵母が液底に沈降する方式と、上面酵母を用ひ、醗酵後、酵母が液面に浮動する方式とがある。前者は獨逸、日本等で行はれ、後者は英國で行はれる。本章では下面醗酵法に就て述べる。

## 1. 原料

麥酒の原料は大麥とホップと水とである。但し場合に依ては米、砂糖其他の炭水化物を大麥に混用する。

(1) 大麥 大麥は麥酒の諸成分を提供する母體であるから純良のものを用ひなければならない。本邦では二條種のゴールデンメロン、シユバレー等を用ふる。之等は北海道、神奈川、千葉、茨城、河内の諸地方で栽培されてゐる。



大麥は圖40の1の如く皮殼と胚乳と胎芽との三部から成る。併し麥酒醸造には、皮殼は直接關係なく、胚乳と胎芽とが重要である。胚乳の内部は澱粉細胞で充滿し、その外周は蛋白及び油脂を含む細胞で包まれてゐる。澱粉、蛋白及び油脂は、大麥の發芽に際し、夫々チアスターゼ、プロテアーゼ、リパーゼで加水分解され、水に溶解して胎芽部へ移動し、葉根の發育に使用される。胎芽部は新生命を包蔵する處である。大麥は以上三成分の外に尙、糖類、礦物質を含み、諸成分の量は次の如くである。

## 風乾大麥成分%

水分	12~20
固形分	80~88

## 固形分成分%

澱粉	58~65
糖	0.5~2
粗纖維	8~10
ペントザン	7~11

油	脂	1.5~3	
蛋	白	質	9~12
礦	物	質	2.5~3
タン	ニ	ン	其他
			若干

諸成分の中最も重要なのは澱粉と蛋白質とであつて、麥酒製造の立場から見ると、前者の多量は、麥酒の生産量を大にし、後者の多量はチアスターゼの生産を多くすると共に、麥酒の味を濃厚にする。併し兩者の量比には自から適度がある。蛋白質の量が過大だと、麥酒の清澄困難になり、保存性も悪くなる。併し過少だと、酵素の生産少なく、麥酒の保泡性、充味性が悪くなる。故に蛋白質は 9~12% を適量とし、之に應じて澱粉は 58~65% を適量とする。尙大麥蛋白質はオスボン Osborne 氏によると、リューコシン、エデステン、ホルディン等から成る。

礦物質の約 60% は  $K_2O$  と  $P_2O_5$  とで 兩者は  $KH_2PO_4$  を作つてゐるが、之が麥芽汁の水素イオン濃度を一定に保つ上に有効である。

大麥の良否は化学分析で決定する外に、その物理的性質によつても判定する。11 の重量が 63~75g で、外皮は淡黄色をして滑らかで 切断面は粉状を呈し、爽快なる風味を有し、粒の大きさに同少なく、發芽に遅速なきを可とする。

(2) ホップ ホップは蓼科植物のフムルス・ルブルス *Humulus lupulus* L. の雌性花で、黄色の花弁が松傘状に重なり、長さ 2~3 cm である。瓣の内側に子房と胎座とがあつて、その子房から黄緑色の粘性粉末が分泌される。之をホップ粉又はルブリン Lupulin と稱し、その中に ホップ油、ホップ苦味質等が含まれてゐる。麥酒にホップを加へる目的は、此の苦味質を麥酒中に浸出せしめて、爽快な一種の苦味を與へるにある。苦味質の



圖 40 の 2 ホップ

本體に就ては多くの研究があるが一般には苦味酸とその酸化で出來た樹脂とから成り、兩者には  $\alpha$ 、 $\beta$  及び  $\gamma$  の三種があるとされてゐる。

ホップはドイツ・バイエルン、ブレーメン等が有名な栽培地だが、本邦では北海道、信州等で栽培されてゐる。

(3) 酵母 酵母は原料と云ふのもおかしいが、麥酒工業には不可欠の要素である。麥酒醸造

に用ひられる酵母は、サッカロミセス・セレビシアエであるが、各醸造場の酵母はその環境によつて夫々多少變性し、性質を異にしてゐる。本邦で使用されるものは、下面醱酵酵母で、最初ドイツの醸造場から輸入されたものである。

酵母は醱酵後、液底に沈降するので、之を採集し、精製して再用する。併し場合によつては、單細胞より純粹培養する。

(4) 水 水は麥酒の一成分をなすもの故に純良たるを要する。硬度は大體 10~30 ( $CaO$  10~30 g/100 l) を適當とし、澄明にして、鐵分、窒素分等は痕跡以下たるを要する。水素イオン濃度は酵素反應に重要であるが、大體  $pH = 4.5$  を可とする。併し水の  $pH$  は麥芽から浸出される磷酸鹽其他により、都合よく調整されて、4.5 附近に来る。大體として飲料水として用ひ得るものは使用出来るし、又硬度などは修正が出来る。



## 2. 麦芽の製造

麥酒製造の第一工程は、麥芽の製造であるが、之は次の順序によつて行はれる。

(1) 除塵篩分 大麥を回轉圓筒型の鋼製篩に入れて、小粒や埃塵を除き、粒形の揃つたものとする。

(2) 浸漬 大麥は風乾状態で大體 10% の水分を有する。此の水分は組織水又は構造水と稱へられ、麥粒の生命を維持する上に必要であるが、發芽を行はしめる力を有しない。發芽させるには、45~50% の水を吸収せしめるを要する。此の水は發芽水と云はれ、澱粉、蛋白質等を膨潤又は膠化し、且つその加水分解に必要な酵素の生産を可能ならしめるものである。

浸漬には、バクテリア其他有害菌の發生を防ぐため、10~15°C の低温の水を用ふるか、或は石灰を加へて殺菌した 30°C 内外の水を用ふる。この水を槽に入れ、大麥を浸漬し、吸水量が平衡に達するまで、即ち 45~50% となるまで放置する。約 24 時間を要する。然るに大麥は吸水と共に呼吸作用を初め、炭酸及び水を生じ、發熱する。この際酸素の供給がないと、分子内の酸素が消費されるが、その酸素は不十分なので、呼吸作用で、炭酸及び水が出来ないで、中間生成物の酸やエステルが生ずる。その結果發芽は害される。故に浸漬中、水中に空気を吹き入れ、空氣流と攪拌装置とで、充分に攪拌を行ふ必要がある。

(3) 發芽 吸水した大麥は、之に適當な温度と濕氣と通風とを與へて發芽せしめる。この發芽した麥粒を麥芽と稱する。麥芽を作る目的はその中にヂアスターゼ、ペプターゼ、トリプターゼ、リパーゼその他の酵素を生産せしめ、兼ねて不溶解物質の一部を可溶性となすにある。

發芽に於て芽と根とは圖 40 の 3 の 2, 3, 4 の如く生長して行くが、一般に發芽程度の高い程、ヂアスターゼの生産量が多いが、澱粉その他の物質の損失も亦多くなる。麥酒用としては、3 の

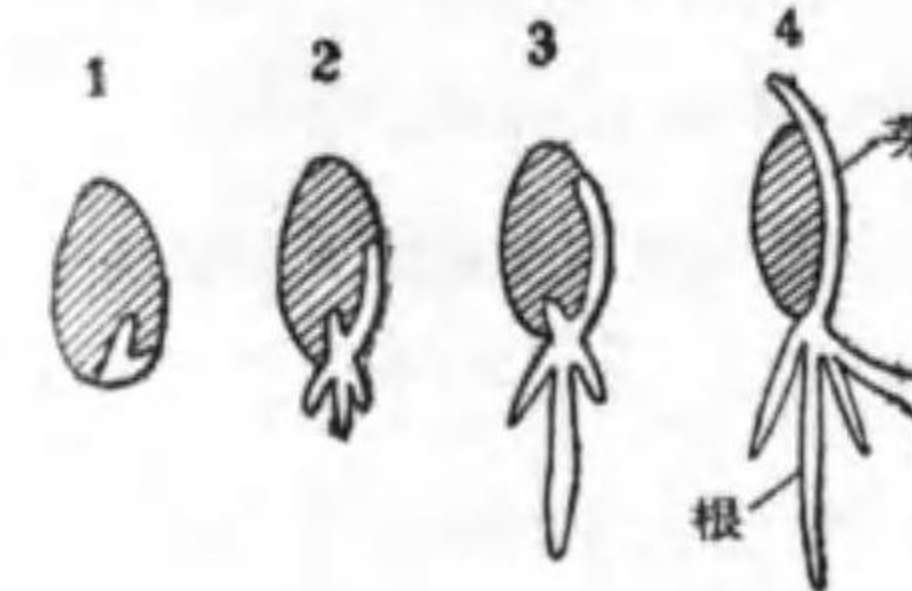


圖 40 の 3 大麥の發芽

如く芽の長さが粒内で粒の長さの 2/3 に達し、根の長さが粒の長さの 1.5 倍に達したものを可とし、之を短麥芽 Short malt と云ふ。更に 4 の如く發育させたものを長麥芽 Long malt と云ひ、酒精製造に用ひられる。

發芽を行はすには、古くは床式發芽法とて、特別に設計した發芽室の床上に、大麥を擴げ、時々攪拌し、一定の温度 (18~20°C) と通風とを與へる方法が用ひられたが、この法は漸次廢され、現在では、罐式發芽法が主として用ひられてゐる。之にも諸型があるが、圖 40 の 4 に示すガーランド Galland 式は著名である。

外筒 A の中に回轉圓筒 B がある。B は有孔二重壁から成り、壁間に大麥を入れる。而して一定の濕氣を有する約 20°C の空氣を q から送入し、p へ排出せしめ、その間、矢の方向に大麥中を通過せしめる。

麥芽中にはヂアスターゼ、ペプターゼ、トリプターゼ、リパーゼ等の酵素が生産されるが、

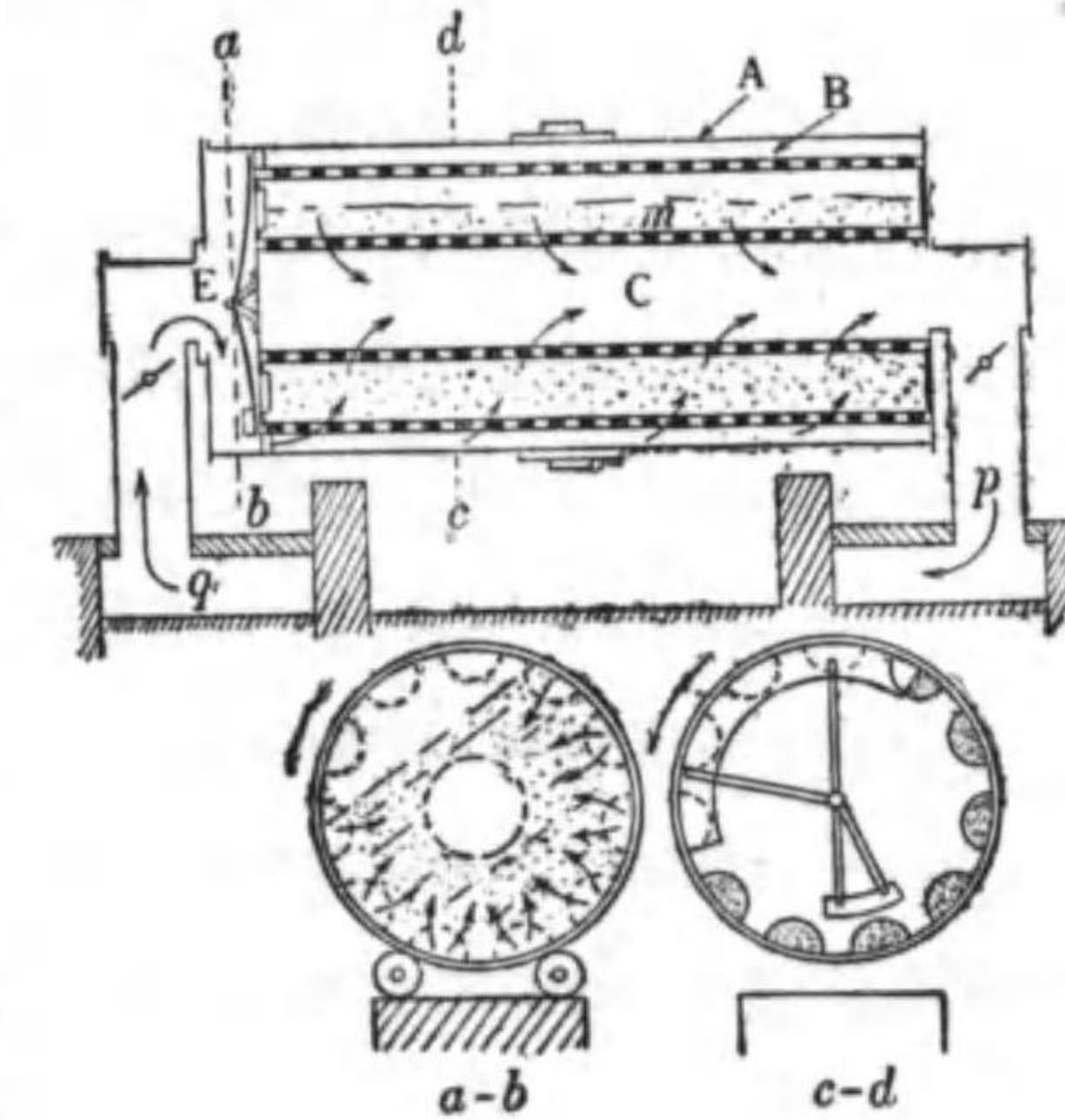


圖 40 の 4 ガーランド式大麥發芽機

之等酵素の作用によつて、澱粉、蛋白、油脂、有機磷酸鹽等の一部は分解されて可溶性となる。この状態の麦芽を生麦芽と云ふ。

(4) 麦芽の乾燥及炒燥 生麦芽は生臭い匂と味とを有し、且つ貯蔵に耐へない。依て之を加熱乾燥又は炒燥し、生臭い香味を除いて、麥酒に特有の香味を生ぜしめると共に貯蔵性を得さしめる。この操作を炒燥と云ひ、製品を炒燥麦芽と云ふ。

生麦芽は約 45% の水分を有するが、之を約 8% とする事は容易である。併し炒燥では水分を 1~3% となさねばならぬので、この爲めに特別の處理を行ふ。而もその處理は、麦芽に風味を與へると共に、酵素を破壊せぬやうな方法でなければならないので、相當に面倒である。

炒燥には空氣炒燥塔を用ふるものと、罐式炒燥機を用ふるものとある。前者は圖 40 の 5 の如く、高い塔で、上半部が炒燥室となり、下半部が熱氣發生室となつてゐる。最下段の爐室で、燃燒發生せしめた高温ガスを、熱氣室に送り、其處に配置された管中の空氣を熱し、その熱空氣を床の通風口から、炒燥室へ送入する。炒燥室は上下二室、又は上中下三室に分れ、上室では、溫度約 20°C で、麦芽の水分を 8% 内外にし、下室で本格の炒燥を行ひ、水分 1~3% まで乾燥する。

炒燥の溫度及び時間は、麥酒の種類に応じて異なる。例へば淡色で味の淡白な麥酒に對しては、溫度を低くし、時間を短かくする。この場合、チアスターゼは分解される事が少ないので、糖化は充分に行はれ、醱酵後、糊精の残る量が少ない。之に反し濃色で味の濃厚な麥酒を作る



圖 40 の 5  
空氣炒燥塔

には、溫度を高くし、長時間熱する。この場合、チアスターゼは多分に分解され、糖化醱酵で多量の糊精が残り、麥酒の味は濃厚となり、又糖のカラメル化が起り、糖とアミノ酸とから着色反應物が出來、麥酒の色は濃くなる。實際の例を見ると、

	最高溫度 °C	時間 時
淡色麥酒用麥芽	65~75	5~12
濃色麥酒用麥芽	100~105	48

である。

尚罐式法では、麦芽を水平圓筒形の回轉罐に入れ、その中へ罐の一端から熱氣を送入する。

(5) 炒燥麦芽の處理 炒燥麦芽は篩に掛けて不潔物を去り稚根を除きジロ Silo と稱する麥芽函に入れて貯蔵し、水分の吸収を防ぐ。稚根は一種のアルカロイドを含み麥酒に不快の味を與へる。

### 3. 糖 化

麦芽は之を粉碎し、水と共に適温に熱し、チアスターゼにより澱粉を糖化し、糖化液を作る。勿論その際プロテアーゼによる蛋白の分解、リパーゼによる油脂の分解等も起る。この作業を糖化と稱し、糖化液を澄明としたものを麥芽汁(ウォルト)と稱する。糖化法には煎出法と浸出法とある。

煎出法は主として下面醱酵に用ひられ、獨逸、日本等で行はれるが、圖 40 の 6 に示すが如き装置を用ふる。

麦芽は之を送入口 A から送入し、自動秤量器 B で秤量し、粉碎機 C で細粉となし、受槽 D に入れ、そこから仕込槽 E に入れる。仕込槽は圖 40 の 7 の如く、銅又は鐵製の圓筒槽 A から成り、蒸氣二重壁 H、攪拌翼 P、排出

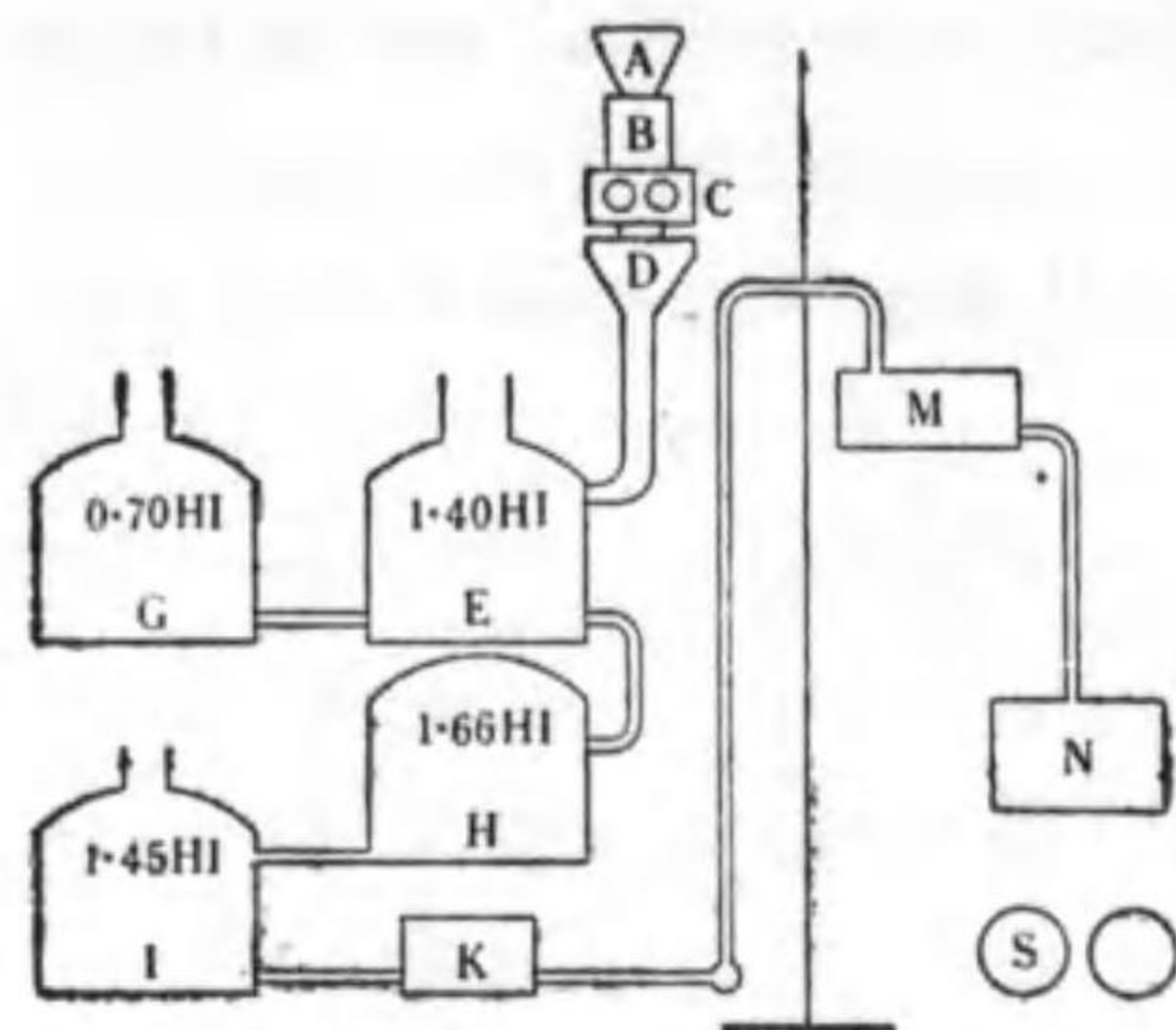


図 40 の 6 糖化設備

混合物を  $35\sim 38^{\circ}\text{C}$  とし、次でその  $1/3$  容を仕込釜 G に移す。仕込釜の構造は仕込槽と同様である。混合物は暗色麥酒を作る場合には  $20\sim 30$  分間、淡色麥酒を作る場合には  $10\sim 15$  分間煮沸する。煮沸混合物は次で仕込槽に戻す。温度は  $50\sim 54^{\circ}\text{C}$  となる。次で前回同様に第二回の煮沸を行ひ、之を仕込槽に戻し、温度を暗色麥酒では  $65^{\circ}\text{C}$ 、淡色麥酒では  $70^{\circ}\text{C}$  とする。次で前回同様に第三回の煮沸を行ひ。之を仕込槽に戻し、温度を暗色麥酒では  $75^{\circ}\text{C}$ 、淡色麥酒では  $78^{\circ}\text{C}$  にする。全體で 5 時間内外を要する。尙上記の方法では、三回煮沸を行ふが、二回煮沸に止める方法もある。

煮沸の目的は、麥芽中の澱粉を液化又は糊化して、溶解するにあるが、この際、チアスターゼの一部は分解し、その糖化力は弱まる。煮沸時間長ければ、糊精の含量は多くなるが、糖化は不完全となり、醱酵で糊精の残る量が多

辨 D、送入管 M、水蒸氣送入及び排出管  $S_1$  及び  $S_2$  を有する。

麥酒 1  $l$  を作るには、麥芽約 30 kg と水約 2  $l$  とを用ひ、之を仕込槽に入れる。勿論仕込槽の大きさによつて、送入量を加減する。この際温水を用ふるか、又は加熱して、

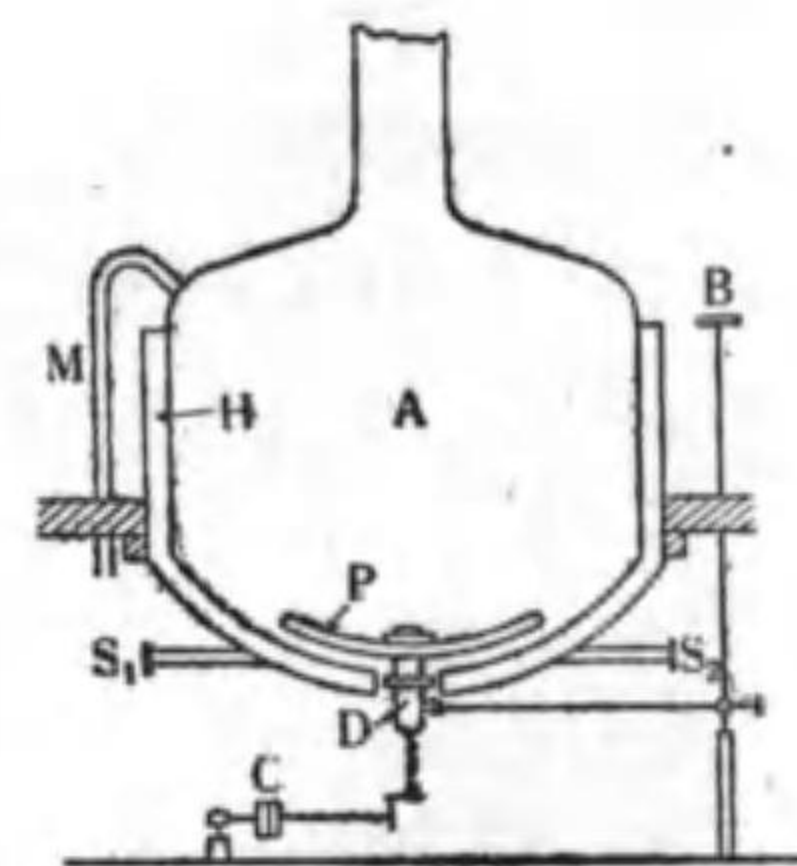


図 40 の 7 仕込槽

く、且つ麥酒の着色も著しくなる。煮沸時間短かければ、之と反對の結果となる。従て煮沸方法により麥酒の性質は異なる。仕込槽では、チアスターゼ、プロテアーゼ、リパーゼ其他麥芽中の各酵素が作用する。

糖化を終つた混合物は次で濾過器(圖 40 の 6 H)に移す。濾過器は  $0.6\sim 1.0$



図 40 の 8 糖化槽



図 40 の 9 麥芽汁の加壓濾過

mm の孔又は細隙を有する銅又は鐵板の上底を有し、之によつて麥芽汁は麥芽粕から分別される。

麥芽汁は、次で煮沸釜(圖 40 の 6 I)に移し、ホップを加へ、 $1.5\sim 2.5$  時間煮沸する。麥汁芽 1  $l$  に対し、ホップ約 0.5 kg を用ひ、ホップの有する苦味質その他の成分を浸出せしめる。次で麥芽汁は加壓濾過機(圖 40 の 6, K)にて濾過

し、冷却装置に送り、5~6°C に冷却し、酸酵に附する。圖 40 の 6 の M は冷却器、N は主酸酵槽、S は後酸酵樽である。

麦芽汁の成分は大體次の如くである。

麥 芽 汁 成 分 %			
麦芽糖	52~63	ペントザン	0.15~0.20
葡萄糖	6~9	糊 精	18~26
果 糖		粗蛋白質	3.1~5.6
蔗 糖	2~6	灰 分	1.8~3.2
		遊離酸(乳酸として)	0.6~0.9

浸出法は主として上面酸酵に用ひられ、英國、オランダ等で行はれてゐるが、破碎麦芽を 60°C の水と混合し、次で之に 90°C の水を入れ、60~65°C で糖化を行はしめる。煮沸しないのでチアスターゼの失はれる事はないが、糊精の浸出は少ない。

尙麦芽汁の製造に於て、米、馬鈴薯澱粉其他を混合する例が多い。本邦では麦芽に對し、その 15% の米を混合するが、酒精の含量を多くし、蛋白濁を除き、麥酒の色を淡くする上に効果がある。

#### 4. 酸 酵

麦芽汁は之を酸酵して麥酒となすのであるが、その酸酵には上面法と下面法とある。上面法は上面酵母を用ひ、溫度 10~25°C で酸酵せしめる方法で、酸酵は迅速に行はれるが、麥酒は保存性に乏しい。英國で行はれてゐる。下面法は、下面酵母を用ひ、溫度 5~10°C で酸酵せしめる方法で、酸酵は緩慢であるが、麥酒の保存性がよい。獨逸で行はれ、本邦でも之に據つてゐる。次に下面酸酵法に就て略述する。

酸酵は一般に主酸酵と後酸酵との二段に分けて行はれる。

(1) 主酸酵 主酸酵は上部が開放されて、四角形をなし、その内面にアスファルト、パラフィン等を塗つたセメント槽や、硝子エナメルを掛けた鐵槽で行ふ。その槽の大きさは 100~300 ㍓ である。斯る槽の多數を冷凍室へ設置する。



圖 40 の 10 醸 酵 室

麦芽汁を酸酵槽へ入れ、次でその 100 ㍓ に對し 0.5 ㍓ の比で泥狀酵母を加へる。すると 12~24 時間の後、液面は白泡で被はれるが、その白泡は漸次高まり、5 日目頃に最高層を作り、8 日目頃までそのまま持續するが、9 日目頃から減退し初め、10 日目頃には全く減退し、液面は蛋白、ホップ樹脂、酵母細胞等から成る褐色の皮膜で被はれる。而してその儘の状態を數日を経過し、16 日目頃に至つて酸酵は終り、酵母は槽底に沈降し、液はやゝ澄明となる。液の溫度は上昇するが、室溫を 1~3°C にして、液溫を 5°C 以下に保たしめる。主酸酵に於て、麦芽糖の大部分は酸酵し、液のエキス分は約半減し、最初 12~13% であつたものが 4~5% となる。

主酸酵を終つた麥酒を若麥酒 Young beer, Yung bier と稱するが、之を槽壁の流出孔から抜き出して後酸酵槽へ移す。而して槽底に沈降した酵母は洗

濾除水して再用する。但し繁殖の結果 5~10% の過剰の酵母を得られるが、之はパン製造用、ビタミン B 剤原料等に用ひられる。

(2) 後 醗 酵 主醗酵を終つた麥酒は、之を密閉槽に入れ、冷凍室にて 1.5~3.0°C で、數ヶ月に亘り、後醗酵せしめる。その間に、異性麥芽糖、糊精等の一部分は徐々に醗酵し、その際發生する炭酸は液中に溶解し、更に高級アルコール、エステル等が生成し、麥酒の香味は充實する。又液中に浮遊する固形分は沈降し、麥酒は澄明となる。

### 5. 麥 酒 の 處 理

麥酒は充分に熟成した後、炭酸ガスを失はぬ様に、冷所で壓搾濾過機等を用ひ、樽又は壺に詰める。之を生麥酒と稱する。

併し生麥酒は、保存性が無いので、壺詰にして 65~70°C の溫湯に 2 時間浸漬し、所謂火入れをする。殺菌されて、保存性は良くなる。壺詰、火入れは大規模な機械で行はれる。

### 第 3 節 性 質 及 種 類

麥酒は清澄で、光澤良く、芳香味豊かで、重厚味を有し、泡持性の良いものを可とする。その成分%は一例に於て次の如くである。

		本邦麥酒
比	重	1.0175
炭	酸	0.327 %
酒	精	4.469 ‰
エ	キ	5.850 ‰
含	窒	0.560 ‰
麥	芽	1.486 ‰
糖		

糊	精	3.143 %
酸		0.209 ‰

麥酒は、之を醗酵法によつて、底面醗酵麥酒と上面醗酵麥酒とに分類し、更に兩者を細分する。底面醗酵麥酒は、獨逸の麥酒を標準として、濃色濃味のミュンヘン麥酒、淡色淡味のピルゼン麥酒、兩者の中間のウィーン麥酒等に分ける。酒精含量は何れも 4% 内外である。本邦の麥酒は大體ピルゼン麥酒型である。上面醗酵麥酒は、英國のものを標準とし、酒精分約 5.2% 浸出分約 5% のペール・エール、酒精分約 7% 浸出分約 8.5% のポーター、酒精分 8% 以上で濃色のスタウトに分けられる。

尙麥酒は、醗造期間の差で、シュンク麥酒とラガー麥酒とに分けられる。前者は常用麥酒で冬季だけ醗造され、熟成短く、貯藏に耐へない。後者は一年を通じ醗造され、熟成期長く、貯藏に耐へる。

## 第 42 章 清 酒

### 第 1 節 總 說

清酒は米を麴チアスターゼで糖化し、その糖化汁を醸酵して得る本邦獨特のアルコール性飲料であつて、既に、神代から醸造されてゐたと傳へられるが、その當時の酒は濁酒であつて、今日の清酒は、文祿の頃池田伊丹で初めて作られたのである。併し造酒法は、古來の經驗によつて營まれ、科學的に研究される所がなかつた。米も水も酵母も、凡て自然が與ふるまゝに用ひてゐたのである。従て米が良く、水が良く、又酵母も良い地方では、自から優良な酒が出来たのである。酵母は所謂野生酵母であつて、その醸造場に生存するものが、年々繰り返して用ひられてゐた。勿論その間に、酵母は醸造場の環境や作業條件に馴らされて、一定の性質を有するものとなつたが、之を細菌學的に培養するやうな事はなかつた。斯くして造酒は一地方、又は一家族の傳統的な仕事となつたが、逐年盛大となり、支那事變前には造酒家の數 1 萬以上、造酒高約 400 萬石に達し、之が爲めに消費される米は約 270 萬石に達するに至つた。

清酒の製造は、之を仔細に検討すれば、麥酒の製造と同様に、大工場組織の下に、機械化し得ると考へられる。今日では、そうした組織に變りつゝあるが、併し尙改良の餘地は多くあるやうに考へられる。

### 第 2 節 製 造

清酒の製造は、先づ種麴を作り、之と蒸米とから麴を作り、次で麴と蒸米と水とから醗を作り、醗と麴と水とから釀を作り、之を搾つて清酒を得るに

ある。

### 1. 原 料

(1) 米 清酒原料には一般に大粒圓形で肥滿し、皮薄く光澤の良い精白粳米を用ふる。稻穂から抜き落した粳を粳摺機に掛け、粳殻を除いて玄米とする。玄米は圖 42 の 1 に示す如く、胚膜(a)、胚乳(b)、胎芽(c)の三部分から

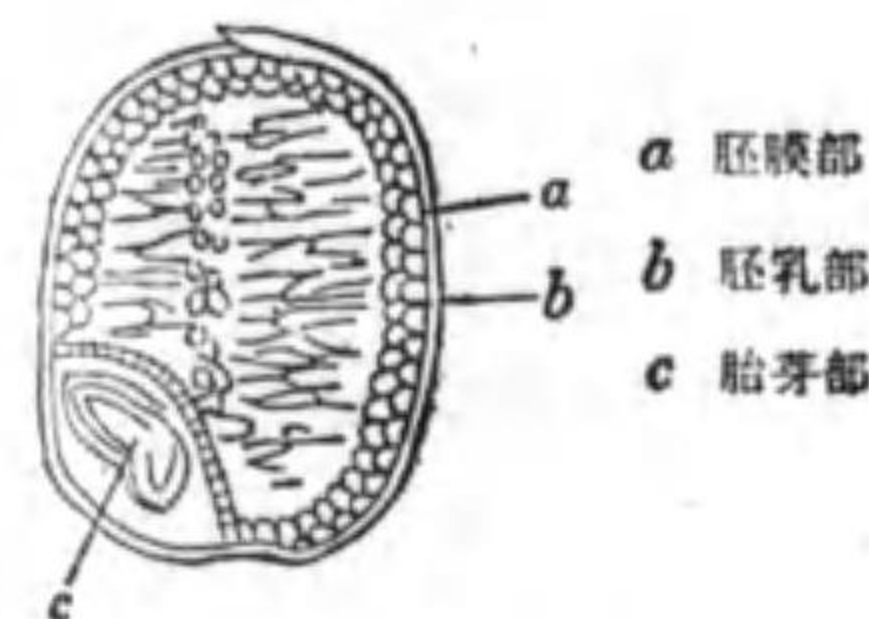


圖 42 の 1 米 粒

成る。併し胚膜は脂肪及蛋白に富み、又胎芽も蛋白に富み、之等の存在は蛋白の過剰を來さしめ、有害菌の繁殖を馴致し、且つ蛋白に原因する一種の味を與へ、好ましくないので、玄米を精米機で搗磨し、胚膜及び胎芽を除いて精白米とする。胚

膜胎芽の混合物は糠である。三者の成分は次の如くである。

玄米、白米及糠成分%

	玄 米	白 米	糠
水分	13.420	15.210	12.090
乾燥物中			
蛋 白 質	9.400	8.250	17.460
油 脂	3.100	1.460	21.480
纖 維	1.390	0.560	9.110
澱 粉	84.550	89.020	42.080
糊 精			
葡 萄 糖			
其 他 の 非 窒 素 物 質	1.520	0.710	9.870
全 窒 素	1.540	1.320	2.797
蛋 白 窒 素	1.451	1.290	3.609
非 蛋 白 窒 素	0.053	0.030	0.185

米の成分中、最も重要なのは澱粉及び糊精(0.5~5.0%)葡萄糖(0.2~2.0%)である。之等は酒精の原料で、その量が多い程有利であるが、併し多過ぎると、他方に蛋白質の量が減少し過ぎるので、むやみに多いのもよくない。蛋白質の主成分はアルブミン、グロブリン、プロタミン及びグルテンで、就中多量なのはグロブリン及びプロタミンである。之等の蛋白質は麴菌及び酵母の蛋白酵素によつて分解し、アミノ酸を作り、主としてアルギニン、リジン、ヒスチン、ヒスチジン、トリプトファン及びチロチンを與へるが、之等アミノ酸はそれ自身で清酒の香味の原因をなすのみならず、更にアミノ酸酸酵を起して高級アルコール及びアルデヒドを作り、清酒に香味を附與する。併し蛋白質の量が多すぎると清酒の品位は害される。油脂はステアリン、オレイン、パルミチン及びリノリンで、之等は加水分解して夫々の酸とグリセリンとを生成する。礦物質の主要成分はカリと磷酸とである。

白米は之を水洗して水に浸漬し、水分約 30% を吸収せしめ、甑と稱する小穴を有する桶に盛り、釜に入れ、布で被ひ、蒸氣で蒸籠して澱粉を糊化し、次の工程に於ける麴菌の發育とチアスターゼの作用とを容易ならしめる。

(2) 麴 麴は蒸米上に麴菌(アスパーギラス・オリザエ)を繁殖させたもので、その生産するチアスターゼ、プロテアーゼ、リパーゼ等の酵素により、蒸米中の澱粉、蛋白質、脂肪等を分解し、酸酵に適切な成分を作ると共に、麴の有する香味を酒に附與する役目をする。麴に就ては後述する。

(3) 水 水は清純なるを要し、一般に硬度 10° を理想とする。灘地方の水がそうである。併し水の硬度は加減出来る。酸性磷酸石灰や硫酸苦土を入れると軟水は硬水となる。

## 2. 製 麴

清酒製造に於ては麴の製造が先以て重要である。

麴は蒸米に麴菌を繁殖させたものであるが、之を作るに先立つて、種麴を作る。粗白米を蒸籠し、その 5% に相當する櫟、柘等の木灰を混加し、メチウムを弱アルカリ性とし、之に粉末状の種麴少量を撒布し、麴盥に盛り、27~30°C で約 4 日間放置し、菌の發育が完全するを待つて、38°C で約 2 日間乾燥し、粉末とし、種麴とする。大部分麴菌の孢子から成り、良質のものは有害菌を殆ど有せぬ。

次で更に蒸米に種麴を撒布して麴を作る。麴には配を作る配麴と、醪を作る掛麴とあるが、前者は糖化力強大なるを要し、後者はその上に香味良好なるを要する。その製法は多少異なる。清酒に用ふる米の 25% は麴として用ひられるので麴の品質は重大である。

麴の製造は主意に於ては簡單で、蒸米に種麴を撒布し、30~40°C で時々混合しつゝ放置すればよいのであるが、従來、之を次の如く、甚だ煩雜な方法で行つてゐる。

最初の工程は引込と稱し、蒸米を揉みほごしつゝ約 35°C に冷却し、豫め 25°C とした麴室に入れ、床に積み上げ、藁で被ふて温度を平均せしめる。次で床揉と稱し、引込後約 5 時間の後に、蒸米を床上に擴げ、その 1 石に對し、種麴約 30 匁を撒布し、混合し、再び堆積し、品温を約 30°C にして放置する。床揉後約 12 時間で麴菌の發育が初まり、品温度は上り、炭酸ガスが発生する故混和を行ふ。この操作を切返と稱する。更に約 4 時間を經過すると、麴菌の發育は旺盛となり、米粒は白斑を生じ、炭酸ガスの發生並に温度の上昇盛んとなる故、麴を約 1 升宛に分割し、浅い木箱即麴盥に盛

り、炭酸の發散を計ると共に、温度の上昇を抑制し、品温度を約 32°C に保つ。これを盛りと云ふ。次で仲仕事とて盛り返へしを行ひ、仕舞仕事とて壺中の麴層を薄くし、放冷とガスの發散とを行ひ、更に積替をなして、最後に出麴とて室から麴を出す。全體にて 4 日間を要する。

麴は蒸米上に麴菌を發育せしめたものであるが、麴菌ばかりではなく、其他に多數の菌類がある。即ち清酒酵母、枯草菌、青カビ、皮膜酵母、乳酸菌、酪酸菌、オイヂウム、ムコール、トルフ等が存在してゐる。之等麴菌以外の菌類は、麴菌の發育が旺盛な時は、生存競争に堪へないで死滅するが、併しその絶滅は期し得ない。そして清酒酵母以外のものは多くは麴の品質、殊に香味を害する。之等有害菌は主として麴室及び製麴器具等から入るので、製麴は常に清潔に保つて行はねばならない。尙酵母の量は、場合によつて著しく異なるが、その爲めに醗製造の際の湧付きに遅速が起る。酵母は新しい麴室を使用した場合等には殊に少ない。

製麴中に蒸米の成分は麴菌の酵素によつて加水分解され、水溶成分が増加する。重要成分の變化の一例は次の如くである。

	蒸米に種麴を 混合せるもの	麴
水分	39.16 %	31.77 %
乾燥物中		
粗蛋白質	7.81 %	8.97 %
纖維質	0.105 "	0.160 "
澱粉	89.97 "	70.97 "
麥芽糖	—	6.05 "
葡萄糖	痕跡 "	4.07 "
有機酸	—	0.43 "
灰分	0.94 "	1.13 "
水溶成分	3.62 "	38.52 "

### 3. 醗 (酒母)

醗は醗の製造に必要な酵母を得るのを目的とし、蒸米と水とに麴を混合し之を培養基として清酒酵母を繁殖せしめたものである。

醗製造の實際操作は、長年の經驗に基いて次の如く行はれる。普通に行はれる 5 斗醗に於ては、蒸米 5 斗に對し、麴米 2 斗、水 6 斗を用ふる。室温 5°C の醗室に、内容約 2 石 3 斗の醗桶を必要數用意し、之に蒸米、麴、水を順次に入れて混合する。この作業を醗立と稱する。次で數時間の後、米粒が軟化するに及んで板で攪拌する。之を手醗と稱する。更に數時間の後、山卸と稱し、搦で米粒を磨碎し、次で折込と稱し、數個の原料を一つに合はせ、醗搔とて醗を充分に攪拌し、醗寄とて原料の合併を行ひ、次で 2~3 時間毎に攪拌しつゝ 1~3 日間放置する。之を打瀨と稱するが、この時期に米質は溶解糖化し、酵母は發育し、又乳酸菌の繁殖で有害菌は抑制される。

次で暖氣入れと稱し、熱湯を入れた樽を醗の中に入れ、約 6°C の品温を 10°C に上し、最後に 30°C に上す。數日の後、酵母の發育は顯著となり、酒精及炭酸ガスが出来るが糖化も進む。全體で 15~20 日で醗は出来上る。その醗の成分%は次の如くである。

酒 精	13~15	不揮發酸	0.58~0.71
浸出分	7~8	糖 分	2.2~2.4
全 酸	0.6~0.7	1 cc 中の酵母數	約 3 億
揮發酸	0.04~0.05		

醗中に繁殖した酵母はサッカロミセス・サケである。本酵母は、元來、水田の土壤とか稲藁とかの中に生存してゐるが、原料 器物等に附着して醗造場に入して來たものである。併し連年の醗酒で、反覆使用される間に、自然淘汰を受け、野生酵母の本質を失ひ、培養酵母となつたもので、上面酵母に



属する。併し等しくサッカロミセス・サケと云つても、各醸造場の酵母は、その環境の相異によつて性質に多少の差異を來してゐる。醸造試験所の研究によると、灘酒系統の酵母は、細胞大きく、短楕圓形で、多種の酵素を有し、糊精、ガラクトース、乳糖をも酸酵するが、酸酵力はあまり強く無く、香氣の生産も少ない。併し酸酵を平滑順調に行ふ。伏見酒系統の酵母は、細胞小さく正圓形をなし、酵素の種類少なく、一般に糊精、マンノース、ガラクトースを酸酵しない。併し酸酵力強く、多量の香氣を生産する。廣島酒系統の酵母は前二者の中間に位する。併し何れの酵母も、葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖、トレハロース、ラフィノース等を酸酵する。

尙醗の中には、酵母以外に多種の菌があるが、乳酸菌の如きは有用菌である。之にも種類があるが、揮發酸及びガスを發生する事少なく、7~10%の酒精で發育が止まるやうなものがよい。

### 醗

醗は醗に麴、蒸米及び水を加へて酸酵を行はしめたもので、清酒の直接原料であつて、醗を濾過して得る液分が即ち清酒である。

醗を仕込むには、醗に對して麴、蒸米、水を三回に分ちて加へ、之を初添、中添、留添と稱し、その配合は、一例に於て次の如くする。

醗 配 合 (石)

	醗	初 添	中 添	留 添	計
蒸 米	780	1,800	2,895	5,310	10,785
麴 米	315	540	810	1,440	3,105
水	960	2,020	4,350	9,000	16,330
計	2,055	4,360	8,055	15,750	30,220

先づ初添を行ふ。醗に水と麴とを入れ、醗中の酵母の繁殖を促し、これを

冷却して蒸米を加へ、溫度を 10~15°C とし、攪にて攪拌する。次で 3 日目に中添を行ひ、4 日目に留添を行ふ。溫度は夫々 9~12°C 及び 7~10°C とする。留添後に於て本酸酵が起る。而して蒸米の糖化と糖の酸酵とは並行して進行し、液は泡起し、尙アミノ酸酸酵其他が起る。

### 5. 清酒の採取とその火入及貯藏

醗は之を濾過して澄明とし、火入れをなし、貯藏し、清酒に仕上げる。

濾過には、從來、澁を引いた麻袋に醗を入れ、その數十個を搾槽の上に置き、桿杆を用ひて壓搾する方法が行はれたが、最近には水壓式壓搾濾過機なども用ひられる。併しこれだけでは、微細な固形分や微生物が十分に除かれないので、濾液を更に浅い桶に入れて静置するか、或はフランネル、木炭等の層を通して清澄する。之を滓引と稱する。

斯くして清澄となつた酒は、尙種々の微生物、例へば火落菌、乳酸菌、醋酸菌、皮膜酵母の繁殖により、濁濁を起すと共に酸味等不快の臭味を生じ、變敗を起すので、火入れと稱し、55~60°C の溫度で 15 分間以上熱し、殺菌を行ふ。加温装置としては、蒸氣二重壁の銅製釜を用ひたり、又は熱湯中に浸した蛇管中に酒を通す方法を用ふる。

火入れを行つた清酒は、從來の方法では、吉野杉、熊野杉等の赤味で作つた桶に入れ、貯藏庫に入れて熟成せしめる。杉材を使用すると材質中のポリフェノール、セスキテルペン、バニリン、セドレーン等の芳香性化合物が、酒中に溶解し、現在清酒に見るが如き芳醇な香味を與へると考へられてゐる。併し昨今杉材が高價となつたので、鍍錫銅製又は琺瑯引鐵製の容器を用ひ、之に特に杉材鉋屑を入れたりする。尙清酒には防腐劑を添加する事もあるが、それには清酒一石に對しサルチル酸 100 匁内外を加へる。

尙醒から分けた粕は酒粕と稱し、著量の蛋白質、炭水化物を含有するので、そのまま食用とし、或は漬物用、酢製造用にする。

### 第3節 性質

清酒の成分は千差萬別であるが、諸氏の發表に成る分析表を見ると大體次の範囲に入るやうである。

清酒成分%			
酒 精	15~20	グリセリン	0.08~1.2
エ キ ス	3~6	フューゼル油	0.02~0.05
糖 分	2~3	エステル	0.02~0.05
糊 精	0.5~1.0	アルデヒド	0.005~0.01
全 酸	0.1~0.2	全窒素	0.10~0.15
揮 發 酸	0.02~0.05	アミノ酸	0.15~0.30
不揮發酸	0.05~0.2	灰 分	0.04~0.06

併し尙各種成分の内容を見ると、メチルアルコール、エチルアルコール、イソブチルアルコール、イソアミルアルコール、活性アミルアルコール、フェニルエチルアルコール、2・3・ブチレングリコール、グリセリン、チロソール、トリプトファン、アセトアルデヒド、フルフラール、オキシメチルフルフラール、ジアセチル、アセトン、パルミチン酸エチルエステル、ステアリン酸エチルエステル、蟻酸、醋酸、乳酸、琥珀酸、麦芽糖、葡萄糖、アラニン、ロイシン、チロシン、シスチン、アスパラギン、プロリン、ヒスチン、アルギニン、リジン、トリプトファン、コリン、カダベリン、ヒスタミン、蛋白質分解物、糊精、チエチルアセタール、杉油、テルペン等の存在が検出される。但しその大部分は微量成分である。

清酒の主要成分は勿論酒精であつて、この酒精による酔氣が清酒の生命で

あるが、併しその外に辛甘酸苦澁の五味と醇味又はゴク味が重要で、之等六味が渾然として調和してゐるものを最も優良とする。辛味は酒精により、甘味は糖、グリセリン、アミノ酸により、酸味は酸類により、苦味はアミノ酸により、澁味は琥珀酸により夫々發現され、醇味はデキストリン等に原因すると云はれてゐる。

### 第4節 合成酒

合成酒は、米以外の安價な原料から作つた酒精に、清酒の諸成分を混合して作つたものである。

合成酒の最も徹底した作り方は、清酒中に含有せられる全成分を混合するにある。勿論分析によつて検出し得ない微量成分までをも混合する事は不可能であるが、検出し得る限りの諸成分は混合し得られる。併し單に混合したのみでは、各成分は渾然融合せずして、香味は不熟なるを免かれぬ。依て高橋貞造博士の方法では、清酒の主要成分の混合溶液を一度火入れし、30°C前後にて清酒の後熟酵母を加へ約一ヶ月間熟せしめる。

鈴木梅太郎博士の方法では、琥珀酸、若くはフマル酸又は兩者とグルタミン酸若くはロイシン又は兩者との混合物を水に溶解し、これに酒精を加へ、更に普通の清酒中に含有せられる香料例へばアセトアルデヒドの如きものを加へたものに、清酒醗若くは麴又は醗を混和し、適當期間放置して熟成せしめ、これに他の調味料、香料及び無機成分を加へて濾過する。その製品は理化学研究所から販賣されてゐる。

### 第 43 章 葡萄酒及果實酒

果實酒は、酒類の中で歴史の古いものであるが、葡萄酒は、その中でも最も古いものであつて、ギリシヤの神バッカス Bacchus によつて創められたと傳へられてゐる。佛國が古來の名産地であるが、本邦でも最近年 1 萬石の醸造がある。

葡萄酒用の葡萄としては、フランスでは、白色葡萄酒には、ピノー、ブラン・フリヤタン等が、赤色葡萄酒には、ブルガンディー、グマイ・アチ等が用ひられ、本邦では白色葡萄酒には、マルパシア、リウレンダー等が、赤色葡萄酒にはアチロンダック、コンコード等が用ひられる。葡萄果の成分は、種類で異なるが、大體次の如くである。

葡萄果の成分%

	果汁	皮	種子		果汁	皮	種子
水分	80	70	35	灰分	0.4	0.7	1.5
窒素化合物	0.3	2.0	6	糖分	20	少量	少量
油脂	微量	0.1	12	林檎酸	0.8	少量	—
可溶性無窒素物	20	20	19	酒石酸	0.7	少量	—
粗纖維	微量	4	28	タンニン	極少量	2.2	5.0

葡萄果は充分に成熟した上で採集し、その房状のものを金網の上に置き、しごいて果のみを網目から掻き落し果梗を除く。果梗はタンニン質、林檎酸に富むが、之等が果汁に混入すると、色澤、風味を害し、醸酵を不順調に陥らしめる。次で果は鐵又はアルミニウムの水平ロールで破碎し、槓杆式、螺旋式又は水壓式の壓搾機で壓搾し、果汁を搾出する。

果汁は糖分 20% 内外、酸分 0.7% 内外を含むが、糖分が不足する場合には果汁を加熱又は減壓蒸發するか、又は果汁に糖又はアルコールを添加する。酸分多過の場合には、冷却してその主成分の酒石酸を析出せしめる。

果汁は次で醸酵槽に移し醸酵せしめる。酵母はサッカロミセス屬のエリブソイダス、コングロメラタス、バストリアナス等であるが、これ等は果實に附着して果汁に入る。併し純粹培養菌を用ふる工場も少くない。主醸酵が終つたものは葡萄酒であるが、そのまゝでは香味が充實してゐないので、更に貯蔵庫に入れ、10°C 内外で後醸酵に附し、次で樽に詰めて熟成を行はしめる。その間に蛋白質其他の沈澱物の滓を抜き取り、次で濾過し、55~60°C で殺菌し、最後に壘詰する。

赤葡萄酒を作るには赤色種の葡萄果を用ひ、壓碎して得る果汁を果皮と共に醸酵せしめ、アントシアン色素に屬する赤色素エニンを浸出せしめる。白葡萄酒を作るにはなるべく白色種の葡萄果を用ひ、壓搾破碎した後、果汁を直に果皮より分ち、果汁の着色を防ぐ。

尚シャンパン Champagne はフランス古代の州名であるが、現在では炭酸を含有する白葡萄酒を云ふ。酒精約 10%、酸約 0.5% の葡萄酒に蔗糖を入れ、酵母を加へ、壘に入れて密栓を施し、横置して 10~15°C で 1~2 年間貯蔵して醸酵せしめ、最後に栓上に集つた酵母をぬき去つて作られる。

葡萄酒の外に林檎酒、苺酒、櫻桃酒等種々の果實酒があるが、大體葡萄酒と同様に作られる。併し一般に果實酒は、糖分少く、従て酒精分少く、保存性に乏しいが、その場合には、果汁に砂糖を加へて醸酵せしめるを普通とする。又酸分多過ぎる場合には炭酸石灰で中和する。

## 第 44 章 蒸溜酒及混成酒

### 第 1 節 蒸 溜 酒

蒸溜酒は、火酒とも云はれ、醱酵によつて得る酒類を蒸溜して得るものであつて、原料、醱酵法、蒸溜法の如何により、多数の種類があるが、概して酒精分多く、エステル、エーテル其他に原因する特有の香味を有する。

蒸 溜 酒 名	原 料	産 地
ブ ラ ン デ ー	葡萄酒其他果實酒	佛國獨國其他各國
ウ イ ス キ ー	麥類及び一般穀類	英國及び其他各國
ラ ム	糖蜜	爪哇、西印度、臺灣
ア ラ ク	椰子汁	東印度
ウ オ カ	穀類	露國
ジ ン	杜松子汁	英國、獨國
燒 酎	清酒粕、醪等	日本
泡 盛	米又は粟	琉球
高 梁 酒	高粱	滿洲
米 酒	米	臺灣

ブランデーは葡萄酒を原料とし、これを不連続式の釜式蒸溜器で蒸溜して作る。溜出分の中、中間の溜分を採り、之を木樽に入れ、5~20年間貯藏し、酸の一部分のエステル化、酒精の酸化、樽材芳香成分の溶解等を行はしめ、風味を充實馴化せしめる。尙前記の中間溜分は、更に蒸溜に附する場合もあり、又その際、炭酸カリを加へ、酸度を調節する事もある。酒精含量 38% 以上である。コニヤック、アルマナック等はブランデーの別名である。

ラムは元來甘蔗糖汁を野生酵母で醱酵し、之を蒸溜して作るのであるが、近年では、甘蔗糖汁の代りに糖蜜が用ひられる。西印度地方の原産地では、

糖液をボーメ 8~10 度となし、放置して自然醱酵を行はしめる。ラムの風味は、甘蔗糖液に原因するところもあるが、野生酵母及び之に伴つて入るバクテリアが生産する酸類に原因するところが多い。酸類は蒸溜によつて一部エステル類を生じ、ラム特有の風味を作る。正銘のラムは酒精含量 65~70% で、醋酸、酪酸、蟻酸及び之等のエステルを含有してゐる。

アラックは南洋地方の特産であるが、セイロンでは椰子汁を原料とし、ジャバでは米と糖蜜と椰子汁とを原料とする。後者の方法では、米粉、甘蔗碎片を水で捏つて捏粉になし、日光に曝らし、ラクドムコール・オリザへ、リソプス・オリザへ、ムコール・ジャバニカス等の絲狀菌及びサッカロミセス・ヴェルデルマンニ、モニリア・ジャバニカ等の酵母を發生せしめ、次で捏粉を蒸米に撤布し、絲狀菌による澱粉の液化と糖化とを行はしむると共に、酵母を繁殖せしめる。而して之に糖蜜溶液と椰子汁とを加へ、醱酵せしめ、醱酵液を蒸溜する。酒精分約 60% であるが、組成、風味等ラムに酷似してゐる。

ウイスキーは穀類を原料とした蒸溜酒で、之を樽材の樽に入れ、長年貯藏し、馴化せしめる。穀類としては、英國は大麥、小麥、燕麥を、米國は玉蜀黍、裸麥、大麥を、露國は小麥を用ふる。併し獨逸は馬鈴薯を用ふると云はれてゐる。又スコッチ・ウイスキーの名で有名なスコットランドでは、泥炭の火焔で乾燥した大麥々芽を用ひ、一種の炭臭味を帯びたウイスキーを作つてゐる。但し昨今では、クレオソートで同一の臭味を與へてゐると云はれてゐる。ウイスキーは酒精分 30~60% で、フェーゼル油の酸化で出來たエーテル類及び樽材の浸出物を含み特有の風味を有する。

燒酎は本邦獨特の蒸溜酒であつて、腐敗酒（酒精分約 10%）酒粕（酒精分約 6%）等を蒸溜して作られる。舊來の方法では、所謂セイロ式蒸溜器を用ひたが、極て不完全で、損失が多い上に、フェーゼル油の存在も著しいので、

近來では蒸氣蒸溜器或は精溜器を用ふる。酒精分は 20~40% である。

## 第 2 節 混 成 酒

混成酒は釀成酒又は蒸溜酒に砂糖、香料、藥物等を加へたもので、歐洲でリキール Liquor と稱してゐる。アブサン、キュラソー、ペッパミント、ヴェルモット、カクテル、味醂、白酒、屠蘇、保命酒等はこれに屬する。

アブサンは苦艾の酒精浸出液に白糖及び橙皮浸漬汁を加へて作り、キュラソーはキュラソーの果實の酒精浸出液に、肉桂、丁香、薑根、カルムス根等の酒精浸出液を加へ、尙砂糖、コニヤックを配合したものである。ペッパミントは薄荷油と酒精と砂糖とを混じて作り、ベルモットは茴香、桂皮、胡椒、ベルモット草等のエッセンスを添加した葡萄酒に外ならぬ。カクテルは主として種々のリキール、葡萄酒及び香料を調合したものである。

味醂は燒酎に米麴及蒸麴米を加へて、一定期間糖化を行つて作つたリキールであり、白酒は濾過せぬ味淋と考へてよく、屠蘇は味醂で山椒、肉桂、防風、乾姜、細辛、桔梗、白朮等の芳香成分を浸出したものであり、保命酒は同じく味醂を基體とし、これに桑根、桂皮、茴香等の成分を浸出せしめたものである。

混成酒の製法は一種の技術で、カクテルの調合等は特技と云はれてゐる。

## 第 45 章 酒 精

### 第 1 節 總 說

酒精の製造は、澱粉、糖、纖維素等を原料とし、之を醱酵せしめて含酒精液とし、更に之を蒸溜して濃度 95~97容 % の酒精となし、或は更に脱水して無水酒精となすにある。醱酵法の外に合成法もあるが、未だ生産費が高いため一般化されるに至つてゐない。

酒精  $C_2H_5OH$  はエチル・アルコール、エタノール又は單にアルコールと稱せられ、そのエーテルとの混合液は硝酸纖維素の溶劑として、發射藥の製造に用ひられ、その樟腦との混合液は、セルロイドの製造に利用される。又酒精は各種の樹脂其他有機物を溶解するので、ワニスを始め各種塗料の製造に應用される。更に酒精はエーテル、食酢の原料であり、又合成化學の原料及び助劑として用ひられる。尙最近には燃料として多量に消費される。但しこの場合にはガソリンと混合する必要上、無水物たるを要する。含水酒精はガソリンと混合せぬ。

酒精は、之を酒類の一成分として考へれば、太古から釀造によつて製造され、飲用されてゐた譯であるが、之が化學藥品として製造されるに至つたのは、案外近代の事に屬する。併し、その需要従て製造量は化學工業の發達と共に、近年激増するに至つた。

### 第 2 節 酒 精 製 造

酒精製造には、原料の點から云ふと、ドイツでの馬鈴薯、アメリカの玉蜀

黍の如く、澱粉を用ふる法と、フランスの甜菜糖蜜、本邦の甘蔗糖蜜の如く糖を用ふる法と、同じ糖ではあるが木材糖化液又はパルプ廢液を用ふる法とがあり、又澱粉を用ふる法には麦芽法と絲狀菌法とがある。

### 1. 澱粉を原料とする酒精製造

#### A 麦芽法

(1) 原料 原料は各國の事情で異なるけれども、大體、馬鈴薯、甘藷等の芋類と、麥、玉蜀黍等の穀類とが用ひられ、兩者によつて、その製造法に多少の相異がある。

(2) 澱粉糊化 澱粉原料は、之を蒸煮して澱粉を糊化し、チアスターゼに作用され易いものとする。その装置には一般に圖45の1に示すが如きヘンツエ Henze 加壓罐を用ふる。A は鐵製の加

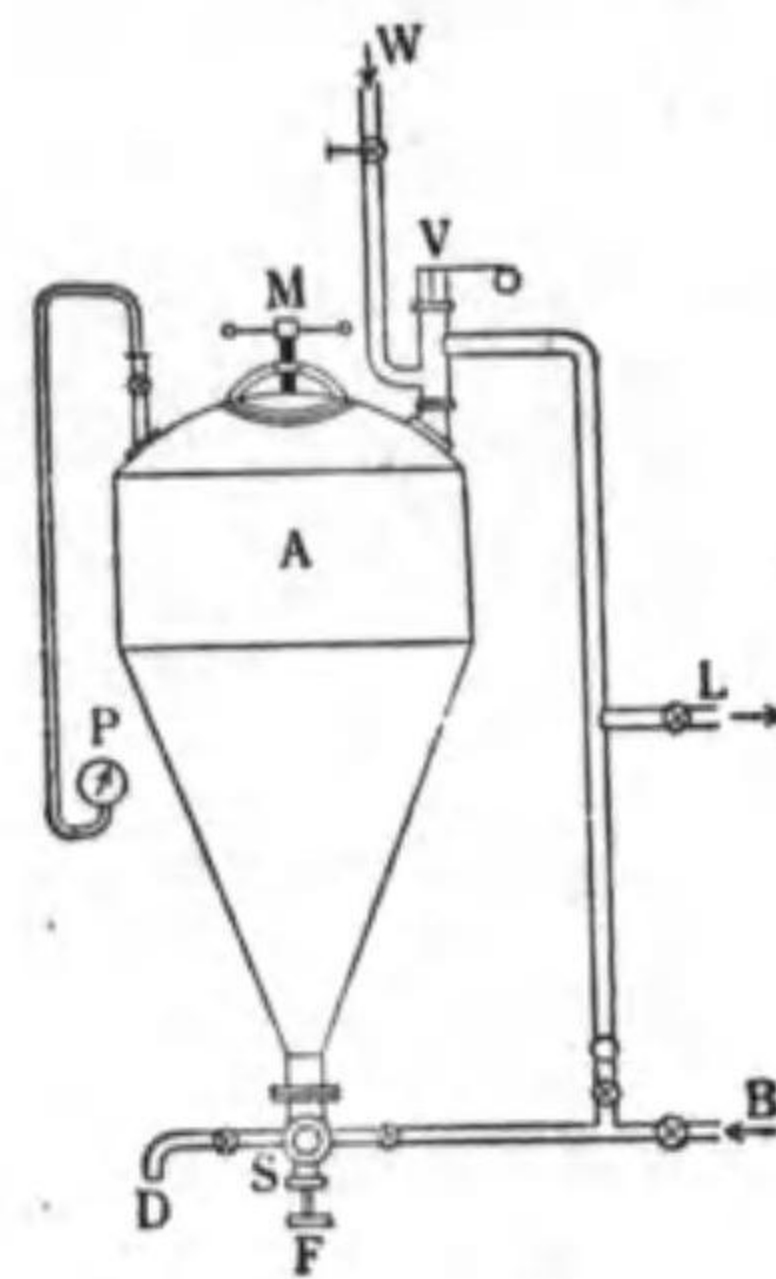


圖 45 の 1  
ヘンツエ加壓器

壓罐で、その容量は一例に於て、圓筒部直径 1.75m、高さ 4.1m、内容 5100l である。原料を入れる際には、罐内に多少の空席を残すが、馬鈴薯は 380kg、穀類は 1275kg 入れ得る。

蒸煮法は芋と穀類とで多少異なる。馬鈴薯の場合、之を洗滌した上で、罐に入れ、水を加へず、芋の中の水分で澱粉の糊化を行はしめる。穀類の場合には之を浸水吸水せしめ、破碎し、罐に入れ、穀類 100kg に対し、熱水 200l 内外を加へる。原料を M から入れ、水を W から入れ、次で M、W を閉鎖し、蒸氣を B から S を通して送入する。罐内の空氣は L から除かれる。V は安全弁、P は壓力計である。

蒸煮は 3~4 氣壓 (135~145°C) で 2~3 時間行ふ。この際、溫度と時間とに注意し、澱粉の褐色化が起らぬやうにする。蒸煮終ると共に、瓣 F を開き、D から一定壓の下で内容物を排出する。罐外に出て壓力が無くなると、蒸煮物中の高溫の水が、急激に水蒸氣となり、蒸煮物は細分される。

蒸煮によつて、細胞は破れ、澱粉粒は遊離するのみならず、更に進んで糊化し、可溶性となり、糊精をさへ作るに至る。又ヘミ纖維素や蛋白質も一部溶解する。

(3) 糖化 蒸解物は固形物を 15~20% (ボーリング 15~20 度) 含有するが、これに麦芽を加へて糖化する。麦芽としては、チアスターゼ力の最も大なる長麦芽を用ふる。理想としては、その生のものが良いが、併し麦芽を保存する必要がある時は、乾燥麦芽を用ひねばならぬ。この場合なるべく低温、例へば 50°C で乾燥したものがよい。この程度の溫度だと、生麦芽のチアスターゼ力の 80% は保存される。

麦芽の用量は、澱粉の蒸煮が完全で、糖化器の構造が理想的な場合には、生長麦芽として、馬鈴薯に対しては、その含有澱粉の約 10% とし、玉蜀黍其他穀類に対しては、馬鈴薯よりも糖化が困難な上に、可溶性窒素化合物及び磷酸鹽の含量が少ないのでやゝ多量にする。

糖化の溫度は、チアスターゼの糖化作用から云へば、55°C を最適とするが、麦芽に附着して來る有害菌を殺し、麦芽中の澱粉を糊化する目的で、60~61°C を用ふる。時間は種々の條件で異なるが、一例で 6 時間を要する。

糖化器は一例に於て圖45の2の如く銅製又は鐵製の圓筒形の槽から成りその中に粉碎麦芽の少量を水と共に入れ、乳狀となし、次で加壓罐の排出管 B から、壓力の下で、蒸煮物を送入する。蒸煮物は彎曲の蓋 C に當つて粉碎される。その間、攪拌器 G を回轉する。蒸煮物が冷却蛇管 V を

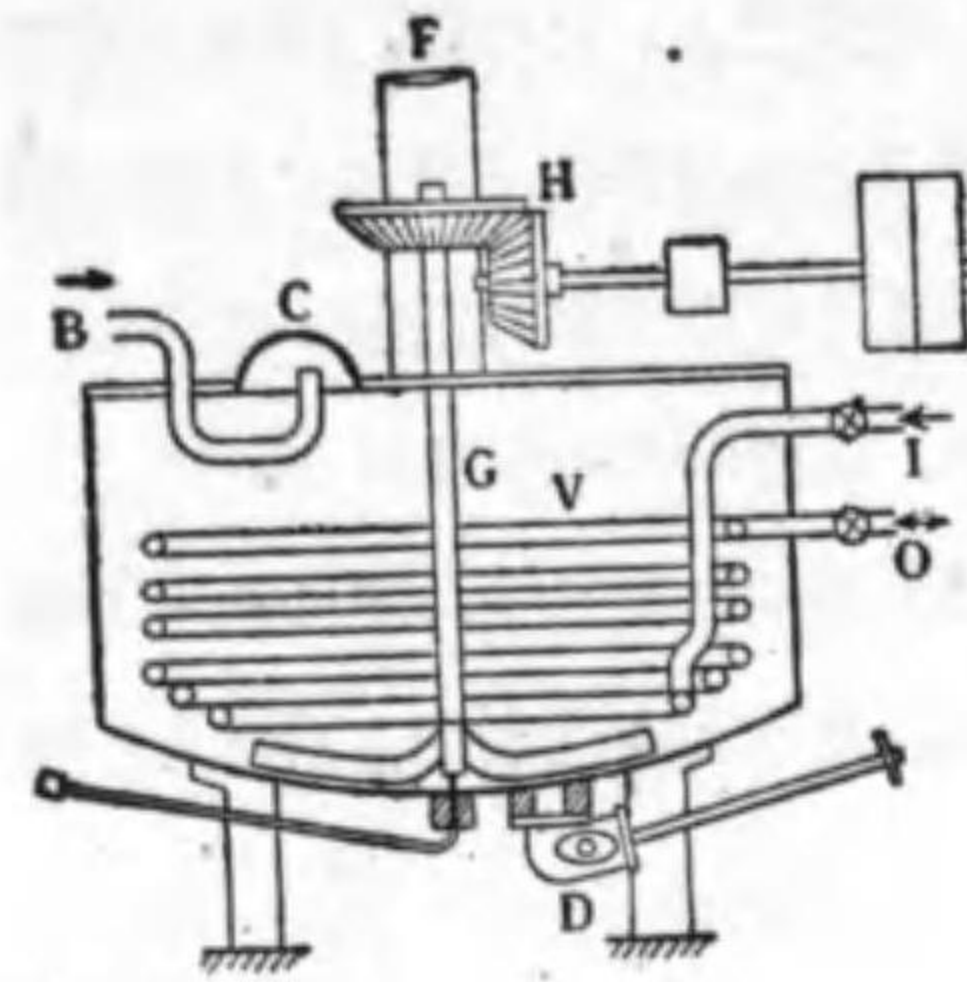


圖 45 の 2 糖化器

被ふに至らば、麦芽の 1/3 量を加へ、更に蒸煮物が槽の半ばを満すに至らば、再び麦芽の 1/3 量を入れる。この間蒸煮物の噴出を調節し、温度を 50~51°C に保つ。蒸煮物の全部が噴出し終らば、温度を 60~61°C とし、麦芽の残部を加へる。而して冷却管には 0 から冷水又は温水を入れ、温度を 60~61°C に持続しつつ糖化を進める。而して澱粉の沃素呈色がなくなつた時に糖化を終り、糖化物を D から排出する。大體、澱粉の 75~80% が麦芽糖となり、残部の 20~25% は糊精として残る。

糖化液は次で螺旋式壓搾機で濾過した上、管式冷却器で冷却し、醱酵に附する。

(4) 醱酵 醱酵には一般に培養酵母を使用する。酒精製造用としては多量のチマーゼ及び酵母ヂアスターゼを生産し、高濃度の酒精に耐へ、バクテリアを抑壓する爲めに加へる酸に抵抗し、高温に耐へ、醱酵中でもよく繁殖し、成るべく泡起の少ないものを可とするが、伯林醸造試験所では、古くから著名な酒精工場の酵母を純粹培養し、之等の性質を有するものを選択し、之に種族 II, XII, M 等と命名し、汎く販賣してゐる。曾ては各國多くの酒精工場は、之等の酵母を購入使用してゐたが、勿論一度購入すれば、その後は自己の工場で精製の上、反復使用し得られる。

酵母は糖化液の 1000 l に對し、1.0~1.5 kg を添加するが、その酵母は豫め麦芽と澱粉原料とで調製した糖化液約 50 l に入れ、旺盛な繁殖を行はした上で加へる。但しその酵母液は乳酸菌を繁殖さして乳酸を生産さすか、又は

直接乳酸、鹽酸、硫酸等の無機酸を加へて酸性となし、有害菌の繁殖を抑壓し置くを可とする。酵母の添加法又は酵母液の調製法には種々ある。要は活力旺盛で、純粹な酵母を、分散状態として加ふるにある。

醱酵は、前醱酵、主醱酵及び後醱酵の三階段を経て進行する。前醱酵では主として酵母の繁殖が行はれる。その好適温度は 28°C であるが、この温度では醱酵が盛んとなり繁殖が衰へるので、17~19°C を用ふる。前醱酵は約 24 時間で、その間に酵母は最好條件で 13~14 倍となる。

前醱酵中にも酒精は出来る。そしてその量が 5% 内外に達すると、酵母の繁殖は停止し、醱酵が主となる。依て温度を 27.5°C 内外に上せる。醱酵の好適温度は 35°C だが、これだと酒精の損失が大となる。主醱酵の間は、液は一面に泡起し、動搖し、目ざましい活況を呈する。而して糖化液中の麦芽糖は殆ど完全に醱酵されるが、それと共に醱酵は静寂となる。

次で後醱酵に移る。糖化液中には澱粉の 15~25% が糊精となつて残つてゐるが、之が液中の麦芽ヂアスターゼで徐々に麦芽糖となり、次で醱酵される。温度は 27.5°C を用ふる。醱酵期間は大體 48~92 時間である。

醱酵装置としては上面開放の槽も用ひられるが、酒精の損失もあり、菌害も受け易いので、新式では密閉式の醱酵槽を用ふる。

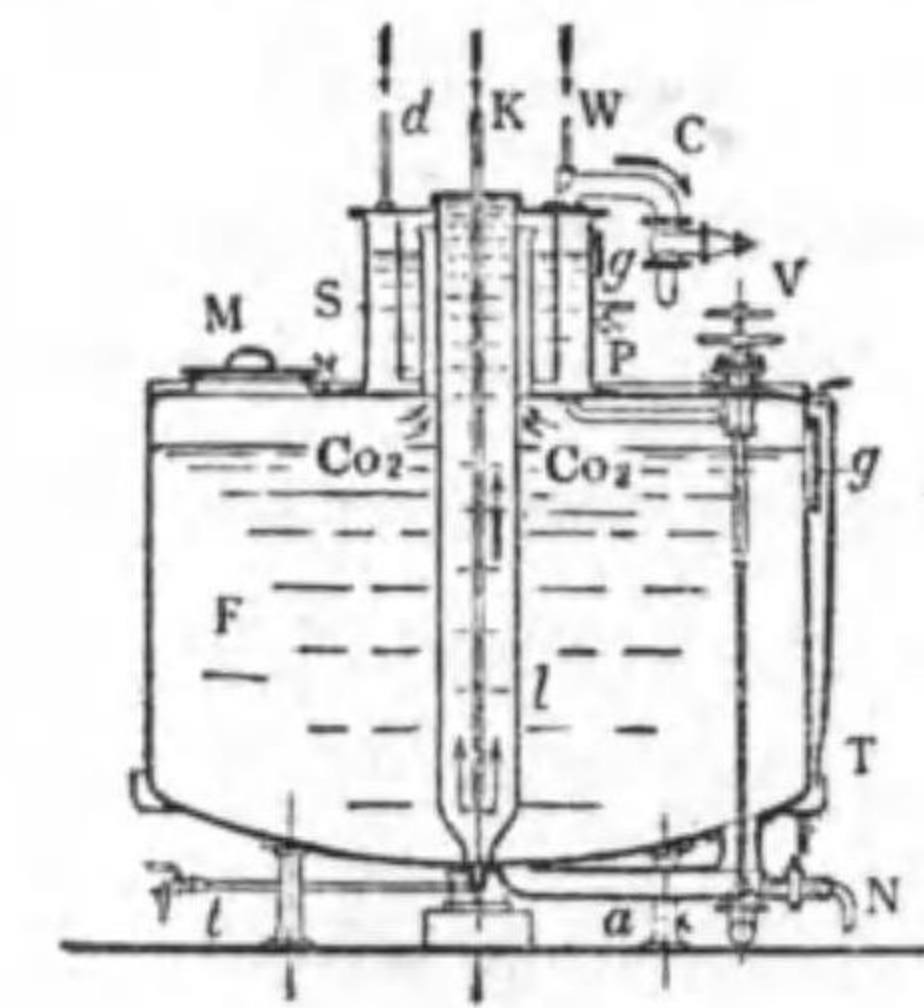


圖 45 の 3 密閉式醱酵槽

シュレップ・シュファールト Schleppe-Schffahrt 會社の装置は圖 45 の 3 の如くである。

F は醱酵槽であつて密閉され、その中央には冷却管 l があつて、その中に K から冷却水を入れ矢の方向に流動せし

める。槽の頂部には炭酸洗滌槽 S があつて、發生する炭酸は、矢の方向に、その中に入り、區劃板によつて水中を上下し C に去る。W は洗滌水を入れる管である。又 M は仕事口、g は視察窓、d は蒸氣送込管、T は捕集器、N は凝縮水排出弁、P は試料採集コック、V は醱酵液の排出管 u の排出弁を開閉する把手である。

酒精の生産は、理論上澱粉 100 kg から 71.54 l (100% 酒精) であるが、実際には 62~66 l である。尙炭酸は回収し、液化又は固化して利用する事が出来る。又酵母は醱酵後分別精製して再用するが、その量は増加する故に一部をビタミン B 劑其他の原料として利用する。

### B アミロ法

上述の如く、麦芽を用ひて糖化する方法は、現在歐米に於て、廣く用ひられてゐるが、よく考へて見ると、その糖化液は、實は完全に殺菌されてゐない。澱粉原料は高温處理で殺菌されてゐるが、併し麦芽は、殺菌されてゐないので、絲狀菌、バクテリア等の有害菌を持つてゐる場合もある。さりとて麦芽を殺菌すると、肝心のヂアスターゼの活力が滅殺する。それに麦芽は事情によつては高價につく。そこで種々と考へた結果、絲狀菌ヂアスターゼを使用する方法が考案されたが、これをアミロ法 Amyloprocess と稱する。

アミロ法の歴史は實は相當に古く、1882 年、リープシュル Liebscher 氏は、麴菌を使用する案を出し、高峰讓吉氏は、麴菌を麴に繁殖させて麴麴を作り、その浸出液を用ふる方法を發明し、北米、カナダ等で、之が工業化を試みたのであつた。尤も高峰氏の計畫は、政略的の妨害に會つて、實現されなかつたと傳へられてゐる。

然るに 1895 年に、コレト Collette 及びボアジン Boidin 兩氏は、以前にカルメット Calmette 氏が支那麴から分離したムコール・アミロミセス・ルー

キシー *Mucor amylomyces rauxii* を使用して、好結果を収め、アミロ法を實際化するに至つた。併しその後、菌種に関する研究が盛に行はれ、現在では、アミロミセス・デレマー *Amylomyces delemar* (リゾプス・ヤボニクス *Rhizopus japonicus*)、ムコール・ブーラード *Mucor boulard* 等が最も良いとされてゐる。

アミロ法は、近年、フランス、イタリー、アメリカ等で實際に行はれ、澱粉原料としては、馬鈴薯は、蒸煮で菌の發育に有害な酸性物質を作るので好ましくないとし、一般に、玉蜀黍、米、マニオカ等が用ひられてゐる。併し本邦では、馬鈴薯よりも尙扱ひ難い甘藷を使用し成功してゐる。蒸煮を工夫すれば大抵の澱粉原料は使用出来るのである。

併し茲には、玉蜀黍を原料とする場合の製造法を紹介する。玉蜀黍を粉碎し、3 倍量の水と混合し、玉蜀黍 1000 kg に對し、ボーメ 18~19 度の鹽酸 4~8 l を加へ之に蒸氣を吹き込みつゝ攪拌し、60°C で 1/2~1 時間處理し、次でヘンツェ加壓罐に入れ、3~4 氣壓で 30~60 分間熱し、次で排出して澱

粉細胞を破り、再び 2 氣壓で 1/2 時間熱し、澱粉を溶解する。而して之を醱酵槽に入れ、糖化及び醱酵に附する。

醱酵槽としては、圖45の4に示すが如き鐵製で圓筒形をなす槽 V を用ふる。澱粉原料を D から送込し、攪拌器 A、B を動かし、蒸氣を N から噴き入れる。蒸氣が L、E 等の口から噴出するに至らば、各部は完全に殺菌されたものと見て良く、依て槽を密閉する。槽内には減壓

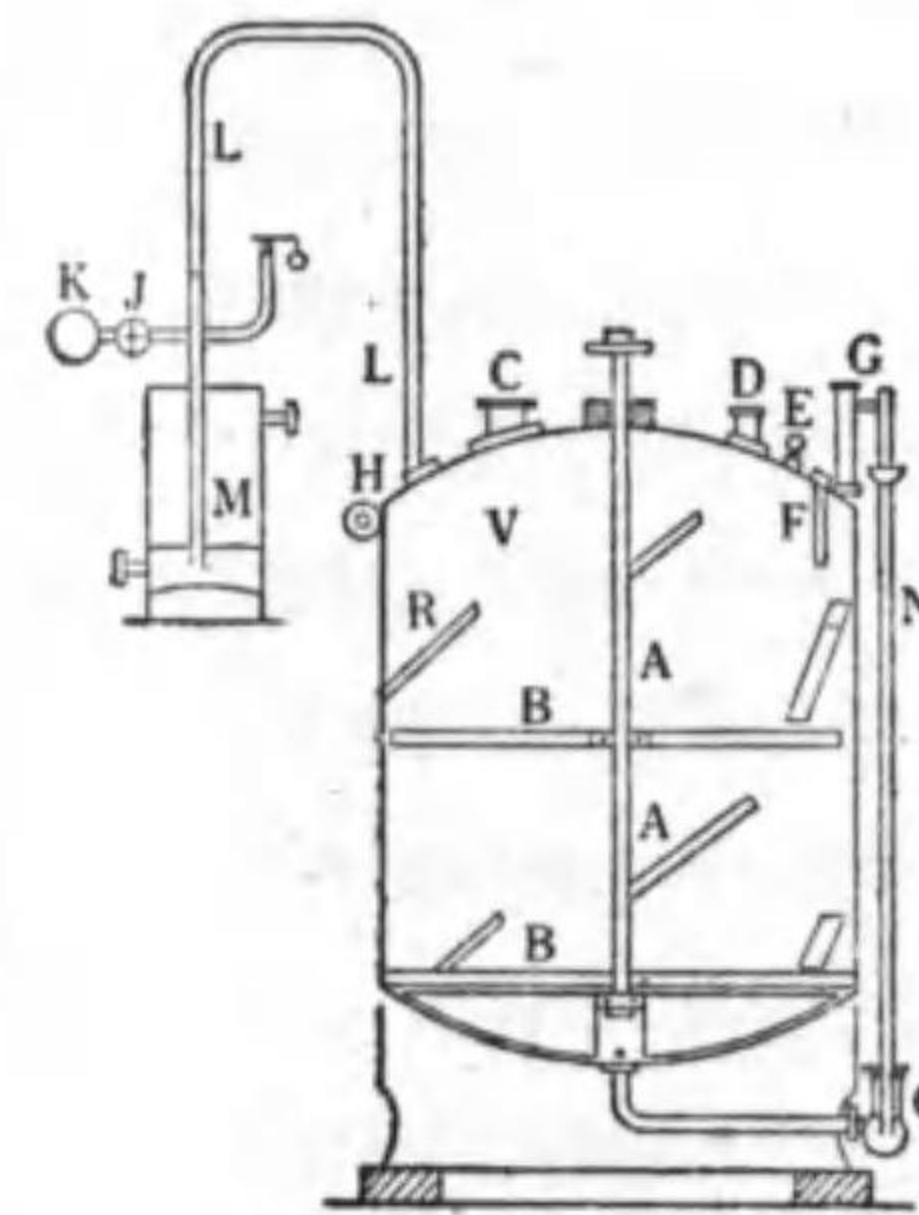


圖 45 の 4 アミロ法醱酵槽



を生ずるが、空気を管 N から、濾過器 G を通して送入し、槽内を常壓として放冷せしめる。而して温度計 F が 38°C を示すに至らば、純粹培養した絲狀菌胞子を E から入れ、更に空気を吹き入れる。胞子は發芽繁殖して、24 時間後には、液全體に擴がるが、澱粉は菌のヂアスターゼによつて糖化される。この間醱酵も起るが、極めて僅少である。糖化が充分に進んだら、酒精酵母を E から添加し、28~30°C で醱酵を進める。醱酵は極めて猛烈に起り、約 72 時間で終るが、その間發生する炭酸ガスは、L から出て、洗滌器 M に入り、輸送管から他へ搬ばれる。尚 R は緩衝板、H は冷水撒布管、O は排出弁である。一般に 100 l 中に玉蜀黍 18~22 kg の糖化液を醱酵し、7.0~8.5% 酒精液を得られる。

アミロ法は、前述の如く、終始、殺菌状態で操作される故に、有害菌の侵襲なく、酒精の生産率は澱粉 100 kg に對し 66~67 l で、麥芽法の最良の場合と同一である。そして麥芽の費用を要しない。併し本法と麥芽法との優劣は、他の條件をも考慮しなければならないので、俄かに判定し得ない。

## 2. 糖を原料とする酒精製造

蔗糖、麥芽糖、葡萄糖、果糖等は、酵母によつて容易に醱酵されるので、何れも酒精原料に適するが、之等糖類そのものは勿論、之を含有する果物、草根等は、高價であるか、或は産出量に乏しいので、實際には使用し得られない。尤も果物の如きは、酒類の原料に使用されてゐるが、之は別問題である。従つて現在、酒精原料として用ひられるのは、他に有利な用途のない糖蜜か、又は酒精用として特に栽培された甘蔗、甜菜に限られてゐる。

糖蜜には、粗糖々蜜、精製糖々蜜其他種々あるが、酒精原料に用ひられるのは、大部分甘蔗及び甜菜廢糖蜜である。

甘蔗廢糖蜜成分%

水		20.0	礦 物 質	全 量	7.0~10.0
有 機 物	蔗 糖	34.0		K <sub>2</sub> O	3.0~ 4.0
	還 元 糖	22.0		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.1~ 0.2
	非 糖 類	15.5		CaO	0.5~ 1.5
窒 素		0.1~ 0.5			

甘蔗糖蜜に就て見ると、その成分は、大體上記の如くである。併しそのままでは、濃度が大きすぎるので、熱水を加へ、水分約 40% とし、次で冷水を加へ、糖分約 16% とする。而して糖蜜は、多くはアルカリ性なので、前記の溶液に、硫酸を加へ、アルカリを中和し、中性又は弱酸性とする。更に溶液が、酵母の栄養物である窒素、磷に乏しい場合には、硫酸アンモニウム、磷酸ソーダ等を加へる。而して開放又は密閉式の醱酵槽に入れ、酵母を加へ醱酵を行はしめる。

## 3. 纖維素質を原料とする酒精製造

纖維素質原料としては、木材と亞硫酸パルプ廢液とがある。

(1) 亞硫酸パルプ廢液の醱酵 亞硫酸パルプ廢液は、葡萄糖、果糖、マンノース、ガラクトース等の醱酵性糖類 1.0~2.0% を含有するので、之を利用し、酒精を製造し得られる。

廢液を内容 100~150 m<sup>3</sup> のコンクリート造圓筒槽に入れ、炭酸石灰粉末又はボーメ 8 度内外の消石灰液を加へ亞硫酸其他の酸性成分を中和し、P<sub>H</sub>=4~5 となし、石灰鹽を沈澱せしめ、次で冷却し、濾過し、栄養物を加へる。一例に於て廢液 100 m<sup>3</sup> に對し、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 kg、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 17% 含有の過磷酸鹽 10 kg、酵母自己分解物 25 l を加へる。

酵母には普通の酒精酵母を用ふるが、麥酒酵母を用ひてもよい。著者及友田亘孝氏は清酒酵母を用ひて好成績を得た。温度 29~30°C で 70~80 時間を要する。廢液醱酵液は酒精分少なく、従て蒸溜に多量の熱を要し、又懸垂してゐる石灰鹽が蒸溜中沈降し、装置に障害を與へる等不利の點があるが、之等を除く爲めに特別の蒸溜器も出來てゐる。

(2) **木材より酒精の製造** 本法は木材を酸で加水分解し、纖維素を葡萄糖となし、之を醱酵するものである。本法の最も困難とするところは木材の酸糖化にある。

糖化に於て、硫酸、鹽酸、亞硫酸等の中の何れの酸を用ひたらよいか、又その酸の濃度を如何にし、加水分解の温度、壓力、時間を如何にし、糖化の装置方法を如何にしたらよいかに就て、種々の研究があるが、その結果、種々の方法が生れてゐる。

木材糖化の最初の工業的方法はエウェン・トムリンソン Ewen-Tomlinson 氏によつて實施されたが、その方法は、稀薄な硫酸溶液を用ひ、木材削片を 150~180°C で蒸煮するにあつた。然るに本法は、アルコールの收率極めて悪く、乾燥木材 100 kg から 6 l 内外を得られるに過ぎなかつたので、米國ジョージタウン、Georgetown 及び獨逸ステッテン Stettin に設けられた工場も、作業開始早々閉鎖せざるを得なかつたのである。

然るにヘーグルンド Hägglund 及びベルギウス Bergius 氏は、稀薄な酸で高温度で糖化する代りに、濃厚な酸を用ひて低温度で糖化すれば、アルコール收量を増大し得る事を認め、ベルギウス・レイナウ Bergius-Rheinau 法を編み出すに至つた。

本法は濃鹽酸で常温で糖化を行ふものであるが、その大要は次の如くである。木材細片又は粉末を乾燥して、水分約 8% となし、之を内面に耐酸内

張をした鐵製直立圓筒形の滲出槽に入れる。滲出槽は數個を並列し、之等に濃鹽酸を順次循環せしめる。新鮮な鹽酸は、滲出が終らうとする木材に送り入れ、順次に、滲出度の低い木材を滲出し、最後に新しい木材を滲出して系外に去る。鹽酸は木材の 2/3 量に相當する炭水化物を溶解するが、還元糖の濃度が約 32% となるやうに、鹽酸の送入量を調整する。木材の 1/3 はリグニンに相當するが、之は不溶解となつて槽中に残る。

含糖鹽酸は、約 86°C で、真空の下で蒸發し、蒸發した鹽酸は凝縮回収する。鹽酸の 80% は回収される。蒸發殘渣は、液状をなすが、之を霧狀として、熱空氣中に噴出せしめ、鹽酸と水とを蒸發せしめる。乾燥物は、固形分 90%、水分 8%、鹽酸 2% から成る。

乾燥物中の糖は、樹種で異なるが、針葉樹の場合には、葡萄糖を主とし、尙他にマンノース、ザイロース、ガラクトース、果糖等が含まれてゐる。糖の收量は木材の 60~70% に達する。糖化物は、その含有する微量の鹽酸を中和すれば、家畜の餌料として用ひ得られる。又糖化物から葡萄糖を結晶として分離し、吾人の食料に供し得られる。

併し酒精を得るには、糖化物を水で稀釋し、30 分間 120°C で熱し、糖化物に残つてゐる少量の鹽酸で、重糖の形となつてゐる糖類を加水分解し、單糖となし、栄養物を加へて醱酵する。水分 8% の木材 100 kg から 95% 酒精約 40 l が得られる。

尙リグニンは、之を壓搾して煉瓦状とし、燃料とするか、或は炭化して木炭とメタノールを作る。又滲出鹽酸中に出来る醋酸も回収出来る。

ベルギウス法は、酒精の收率はよいが、濃鹽酸を使用するので、装置の材料選擇に困難がある。蒸發器には特別の垢器を用ひてゐるが、熱傳導が甚だ悪い。さりとて鹽酸に耐へる特種合金には完全なものがない。従て本法は、

1927~1928年、ドイツのゲンフ Genf で工業的試験が行はれ、次で 1933~1934年、マンハイム Mannheim で更に大規模な試験が行はれ、好成績を得たと云はれてゐるが、未だ完全に工業化されるに至らないやうである。

然るに最近、獨逸のショーラー Scholler 氏は、曾てのエウエン・トムリンソン氏法の如く、稀薄酸を用ふる方法を研究し、その糖收率の少ない原因は生成した糖が反応圈内にあつて、高熱の爲め分解するにある事を確め、この點を改良して、ショーラー・トルネッシュ Scholler-Tornesh 法を考案した。即ち本法は、生成する糖を直に反応圏外に導き出して、その分解を防ぐのである。

1934年來、ドイツで工業的の試験に用ひられた装置は、直径 2.4 m、長さ 14 m の管状反応管であつて、之に木片を填充し、別の加壓罐で 180°C に熱した 0.4% 硫酸溶液を 10 気壓の下で送入し、糖化を行はしむると共に、酸液を管外に導き出し、炭酸石灰で中和し、醱酵に附する。糖化液は約 4% の糖を含有する。

本法の酒精收率は木材 100 kg に對し 24 l であつて、やゝ少ないが、装置も操作も容易なので、經濟的に有利だと云はれてゐる。

併し以上の方法及び其他の種々の方法を見ても、何れも缺陷があつて、未だ經濟的に、確實に成立し得るものが無いやうである。併し研究の餘地は多いので、將來、完全なものが生れるであらう。

### 第 3 節 酒精蒸溜

醱酵液は、蒸溜して、その中の酒精を分別採集する。醱酵液が、水と酒精とから成るものならば、蒸溜は極めて簡單であるが、實際は、酒精 5~10% の外に、少量ではあるが、有機酸、アルデヒド、エステル、エーテル、ケト

ン等を含有してゐるので、蒸溜は非常に複雑となつて来る。

#### 1. 酒精水混合物の蒸溜

最初に酒精と水との混合液の蒸溜を考へて見る。

(1) 蒸溜理論 常壓に於て、水の沸點は 100°C、酒精の沸點はゾーレ Sorel 氏によると 78.6°C、ヤング Young 氏によると 78.8°C である。而して水と酒精との混合物の沸點は、兩者の中間にあつて、酒精分の多い程酒精の沸點に、又酒精分の少い程水の沸點に近付く。蒸發で生ずる蒸氣中の酒精と水との比は、蒸發に附する溶液中の兩成分の比によつて異なるが、併し蒸氣及びその凝縮液中の酒精分は、常に元の酒精水の酒精分より大である。従て酒精水中の酒精は、蒸發によつて、蒸氣中に濃縮し、蒸發を繰り返へすと、酒精は濃縮される。

併しゾーレ氏によると、97.6 容% (96.2 重%) 酒精、又ヤング氏によると 97.2 容% (95.57 重%) 酒精の沸點は、酒精の沸點より低く、ヤング氏の數値では、78.15°C で、0.15°C 低い。従て、97.2 容% 酒精は、蒸發に於て共沸點混合物を作り、それ以上、酒精の濃縮を起さない。従て 97.2 容% 以上の濃い酒精、殊に無水酒精は單なる蒸溜によつては得られない。

酒精水混合液の沸點及びその蒸氣中の酒精含量に就ては、グレーニング

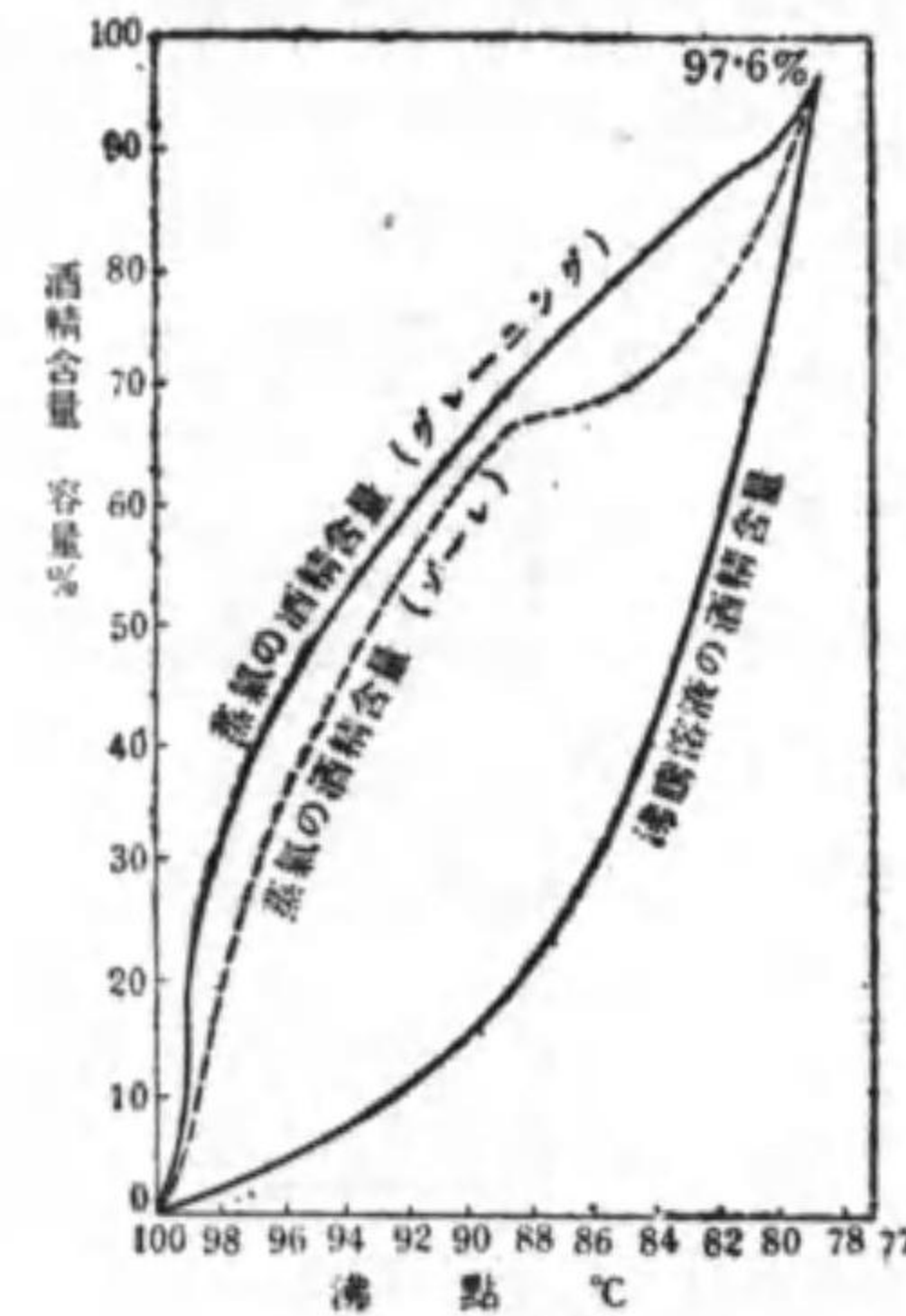


圖 45.5 酒精蒸發曲線

Gröning ゾーレ Sorel 等の研究があるが、その結果を圖45の5に示した。

蒸溜に附する酒精液の酒精含量を以て、溜出する蒸氣中の酒精含量を除いた値を酒精濃縮度又は蒸發係數と稱するが、その値は原液の酒精濃度が大となる程小となる。併し溜出蒸氣中の酒精含量は、原液中の酒精含量よりも常に大なので、溜出液を更に原液として蒸溜し、この方法を繰り返す時は、原液中の酒精は、全部濃縮されて採集される。

(2) 蒸溜装置 酒精溶液例へば酒精 10%、水 90% の酒精溶液から95% 酒精を得るには上述の理論を應用し、先づ第一回の蒸溜を行ひ、その溜出液を原液として第二回の蒸溜を行ひ、以下數十回に亘り、蒸溜を繰り返せばよいが、それでは、多大の時間と勞力とを要するので、連続蒸溜装置が考案され、それが一般に用ひられてゐる。

連続蒸溜装置には、種々の型があるが、圖45の6に示すものは、最も一般的である。塔 A は  $A_1, A_2, A_3, A_4$  …… の多數の室に分れ、各室には開口 P、倒鐘 C 及溢流管 f がある。 $A_3$  室に就て見ると、稀薄酒精液は上部の  $A_2$  室から、溢流管 f を經て  $A_3$  室に入り、蒸氣は下部の  $A_4$  室から、開口 P を吹き上り、倒鐘 C の周圍から、液中に噴出する。之が爲め  $A_3$  室中の酒精液は沸騰し、その液よりも酒精分の多い蒸氣が発生し、 $A_2$  室に入り、室中の液を沸騰せしめ、更に酒精分の多い蒸氣を作つて、 $A_1$  室へ入る。斯くして、酒精液は、 $A_1, A_2, A_3, A_4$  と下降するに従て、酒精分を失ひ、最後に水となつて塔外に出で、蒸氣は、 $A_4, A_3, A_2, A_1$  と上昇するに従て酒精蒸氣に富み、最後に酒精約 95% となつて

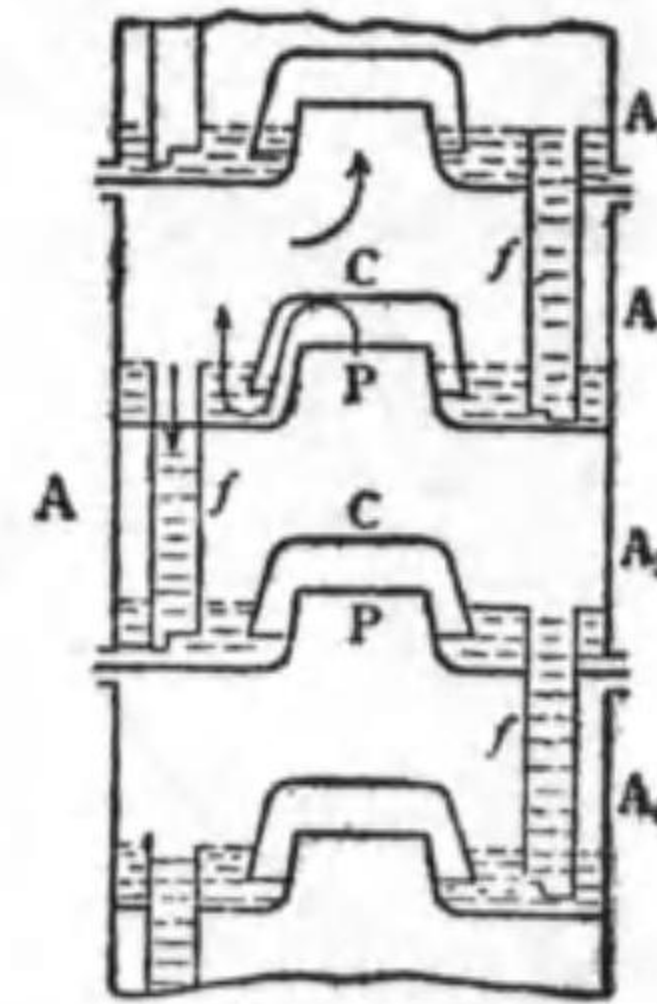


圖 45 の 6 連続蒸溜塔

塔上から外へ出る。即ち  $A_1 A_2$  …… の各室は一個の蒸溜器と見る事が出来るのである。

併し實際に蒸溜を行ふには、溜出蒸氣の凝縮を行はねばならぬので、全體

としての装置は圖45の7に示す如くする。

本装置はボーム Bohm 式と稱し、最簡單の一例である。

本器は蒸溜塔 A、濃縮器(又は精溜器) B、豫熱器 C 及び凝縮器 D の四部から成る。酒精水混合液、即ち酒精原液は、管 S から豫熱器 C に入り、その中にある蛇管中を流れ、管 P に出で、蒸溜塔の頂部に流入し、塔内の小室を下段へと流下する間に上昇し来る蒸氣に會し、その含有する酒精を失ひ、遂に廢液となつて、廢液調節器 E を經て Z に去る。蒸氣には生蒸氣 (l) 又は廢蒸氣 (m) を用ふ。他方に酒精分を含有する蒸氣は、A を出でて濃縮器 B に入り、その頂部から出で、管 K を經て豫熱器の環状圓筒に入り、蛇管を流れる冷温の酒精原液と豫熱器に送入される冷却水とによつて冷却され、一部分の凝縮を起し、酒精分に比較的乏しい液を分離する。この弱酒精液は管 F により蒸溜塔へ戻る。酒精蒸氣は更に管 G を經て、環状凝縮器 D に入り凝縮して濃度大なる酒精となり H へ去る。

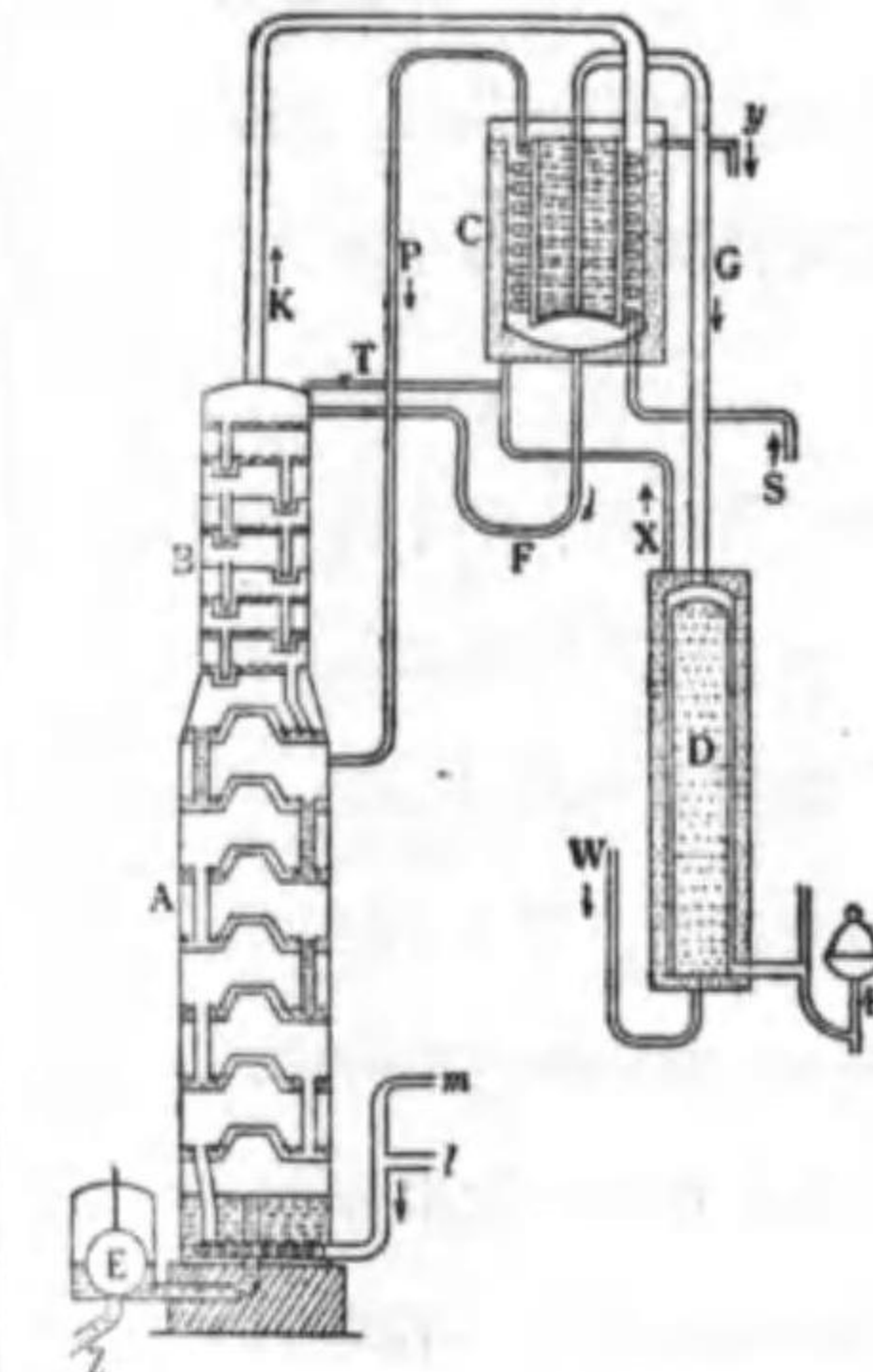


圖 45 の 7 ボーム蒸溜器

本器は古い型ではあるが、改良された諸種の蒸溜器の基本となつたものであり、又現に硝化綿工場の廢酒精の回收や、蒸溜酒の製造等に用ひられる。