

## 和紙製造時に使用される粘性物質及びその保存に関する研究

上嶋 晃智<sup>\*1</sup>、後反 克典<sup>1</sup>、大堂 充<sup>2</sup>、小泉 貞之<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 福井工業高等専門学校 (〒916-8507 鯖江市下司町)

<sup>2</sup> KB セーレン株式会社 (〒530-0001 大阪市北区梅田 3-3-10 梅田ダイビル)

\*uejima@fukui-nct.ac.jp

### Study on viscous material used for Japanese paper production and preservation

Akinori UEJIMA<sup>\*1</sup>, Katsunori GOTAN<sup>1</sup>, Mitsuru ODO<sup>2</sup> and Sadayuki KOIZUMI<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>: National Institute of Technology, Fukui College, Geshi-cho, Sabae-shi, Fukui 916-8507

<sup>2</sup>: KB Seiren Co. LTD, 3-3-10, Dai Umeda Building, Umeda, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-0001

(Received November 2, 2015; Accepted December 1, 2015)

Since early times, Japanese paper has been made by using the rind of plants such as paper mulberry and mitsumata and by uniformly scattering these fibrous raw materials over hibiscus extract. The hibiscus extract is sticky and has been used as a dispersant of the paper fiber material. Unfortunately, in the process of manufacturing Japanese paper, the viscosity of this hibiscus extract decreases. In addition, because cresol used for the preservation of this hibiscus is industrial waste, discarding cresol into the natural environment was considered to cause environmental degradation.

In this study, we investigated causative factors of the viscosity drop of hibiscus extract used in Japanese paper production. Using a viscosimeter on the hibiscus extract that filled the acrylic pipe with glass beads, the viscosimetry of the hibiscus extract was determined, and the deterioration of the extracting solution was examined for heat and metal ions.

Key words: Japanese paper, Hibiscus extract, Cresol, Viscosimeter, Preservation

### 1 緒言

和紙は、楮(コウゾ)・三桠(ミツマタ)・雁皮(ガンピ)などの植物の靱皮(ジンピ)繊維を主原料とし、漉舟(スキブネ: 和紙を漉く時に使う水槽)に、水・紙繊維原料・トロロアオイ抽出液(天然の分散剤)を入れてよく掻き回すことにより繊維を均一分散させる。次に漉簀(スキズ)ですくい上げ、前後左右に揺ると、水が漉簀から落ちるにつれて繊維が絡み合い、簀(ス)の上に薄い膜を形成する。これを何層か重ねて紙を製造する。ここで用いる分散剤のトロロアオイに関する問題点を解決するため、いろいろと検討を行った。

トロロアオイは中国原産のアオイ科植物で、根に強い粘り気があり、紙繊維材料の分散剤として古くから使用されてきた。しかし、和紙の製造途中にこのトロロアオイ抽出液の粘性が低下してしまう欠点がある。この分散剤を適当な化学物質に置き換えることも幾度か試みられたが、和紙の品質保持のためのトロロアオイの代用品を見つけることができなかった。

また、このトロロアオイは収穫時期が10月頃と限られているため、通常はクレゾール石鹼を希釈した溶液に浸漬しておき、必要に応じて取り出し使用している。しかしこの保存溶液は半年程度で原因不明の劣化現象を呈する。

本研究では、和紙製造時に使用される粘性物質（トロロアオイ抽出液）の粘度低下に及ぼす要因の追求、並びに廃液となる保存溶液についてガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）によるクレゾールの分析を行った。

## 2 粘性物質（トロロアオイ抽出液）

トロロアオイはアオイ科植物でオクラと同じ仲間であり、その根からは水を用いて非常に粘性の高い液体を抽出することができる。このトロロアオイ抽出液は紙漉きの際、繊維の分散性を高めるために漉舟に加えられる。また、トロロアオイ抽出液を漉舟中に加えておくことは、湿った和紙の積み重なりからお互いの和紙のスムーズな分離を導くことがよく知られている。日本と韓国の伝統的手すき紙製造においてトロロアオイから抽出される粘液は 19 世紀の半ばから使われてきた[1]。

トロロアオイ抽出液の化学構造とそれらの機能との関係に関して基本的な研究はすでに報告されている[1]。このトロロアオイ抽出液の主な成分はラムノース、ガラクトツロン酸、グルクロン酸などの糖成分から構成された多糖類である。また、立体構造としては、ランダムコイル構造を持ち、ガラクトツロン酸やグルクロン酸のカルボキシル基の会合により、その構造を維持している。

糖のランダムコイル構造を持つ分子は、構成単糖間の結合には回転の自由度があるので、水に溶けた状態の多糖分子は特定の形にとどまらない。多糖の水溶液は大きな糸毬が水中に分散しているような状態で糸毬同士のぶつかり合いや、絡まりあいも起こりうるので、低分子量の物質と比較すると同じ濃度でも高い粘性を示す。

大成工業製のトロロアオイ保存溶液の成分は、クレゾール、植物油性脂肪酸カリウム、グリセリンが主成分である。クレゾールは比較的水溶解性が低いため、通常界面活性剤を含有させることにより水への溶解性を高め、和紙製造に使用されている。

クレゾール石鹸液はクレゾール 50 vol% を含む黄褐色～赤褐色の粘稠性のあるアルカリ性液体であり、通常、植物油 300 mL に水酸化カリウムを加えてけん化させたものに、クレゾール 500 mL を加え、蒸留水で全量 1000 mL としたものである。殺菌、消毒効果をもつ反面、劇物

であり、黄無色、又は黄褐色の透明な液体、又は固体でフェノールのような匂いがある。クレゾールは生体組織に対して浸透性が強くタンパク質凝固壊死を起こす。皮膚から吸収されるだけでも吸入した場合と同様の中毒症状を起こす。水質汚濁防止法、下水道法によりフェノール類として 5 ppm の排水規制が定められている[2]。

植物油性脂肪酸カリウムは界面活性剤であり、クレゾールの水溶解度が低いため含有されている。グリセリンは非常に粘性の高い物質であり、クレゾールの揮発による濃度低下を防ぐ効果が考えられる。また、界面活性剤効果の作用もある。

## 3 実験

### 3.1 トロロアオイ抽出液粘度測定装置

トロロアオイ抽出液の粘度測定には 図 1 に示すような装置を作製し用いた。

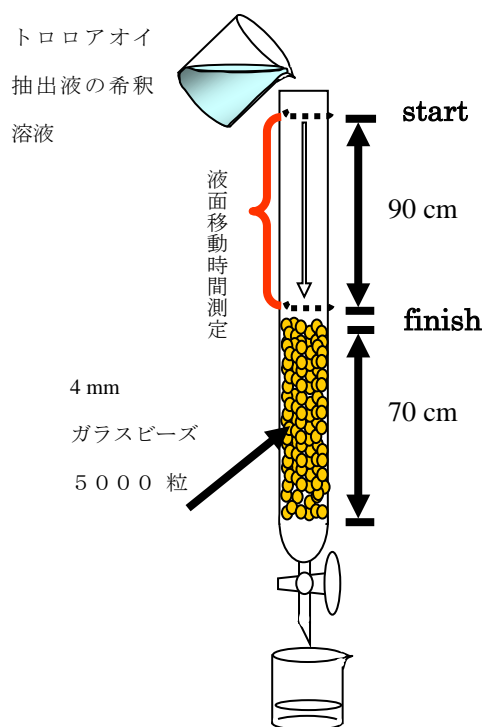


図 1 トロロアオイ抽出液粘度測定装置

2 m のアクリル管（内径 25 mm）に直径 4 mm のガラスビーズ 5000 粒を充填した。アクリル管の下部には、ガラスビーズの落下防止のためテフロン製の網（メッシュ 3 mm）を取り付け、最下部に流れを制御するためのコッ

クを取り付けた。図 1 のように、アクリル管の上部の部分に目盛りをつけ、スタート位置とゴール位置を決めた。この間を液面が移動する時間を測定することによって粘度測定をすることとした。

### 3.2 使用機器

試料の凍結乾燥には IWAKI 製の FREEZE DRYER FDR 82M を使用した。トロロアオイ抽出液の粘度測定に

は § 3.1 以外に、東京計器製の B 型粘度計 B8H を使用した。吸収スペクトル及び吸光度の測定には OPTIMA 製の分光光度計 301-D+ を使用した。保存溶液の定性分析には島津製作所製の GC-17A Ver.3 に MS 検出器が接続された GCMS-Q5050A を使用した。恒温槽にはタイテック製の THERMO MINDER EX を使用した。電気炉にはいすず製の ISUZU MUFFLE FURNACE NMR 27 を使用した。

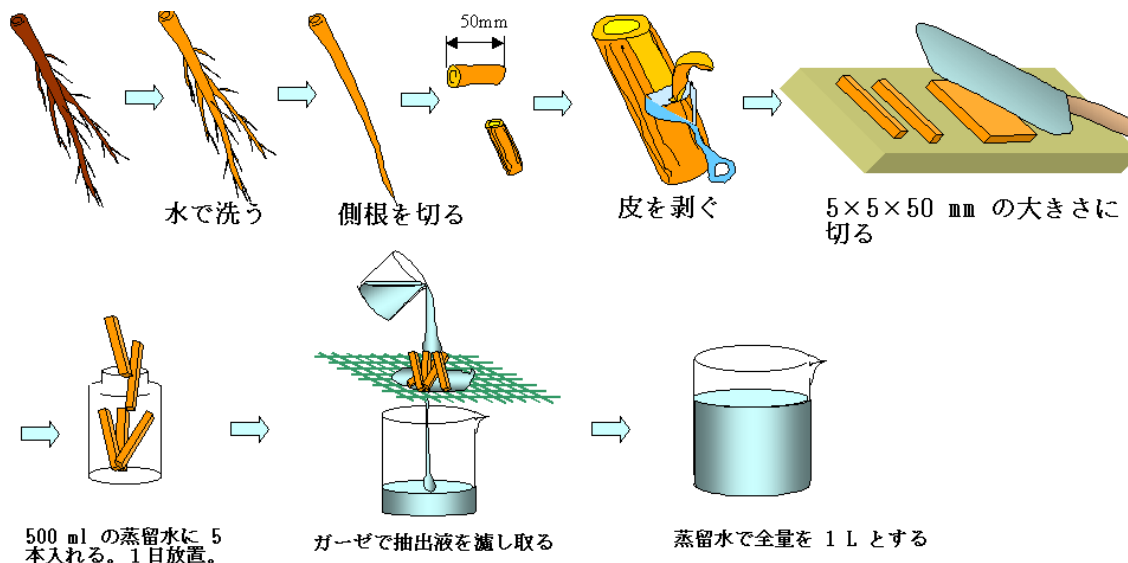


図 2 トロロアオイ抽出液の抽出手順

### 3.3 トロロアオイ及び抽出液中の無機物試料の作成法

トロロアオイの根を主根、側根それぞれ 100 g 蒸発皿上に採取し、電気炉を用いて 600 °C で強熱減量した。蒸発皿上に残った無機物を秤量し、トロロアオイ中の無機物測定に供した。

トロロアオイ抽出液に関しては、650 g のトロロアオイの根から限界付近まで抽出した粘性成分を蒸発乾固し、トロロアオイの根と同様、強熱減量及び秤量した。

### 3.4 トロロアオイ抽出液標準溶液

トロロアオイ抽出液抽出法の手順を図 2 に示す。トロロアオイを洗浄し、側根を切り取る。主根の皮を全て剥ぎ、それを 50 × 5 × 5 mm の形状に切り短冊状とした。個体差はあるものの、1 本の重さは 11 ~ 12 g であった。500 mL の水にこの短冊を 5 本入れ、1 昼夜放置しておくことによりトロロアオイ抽出液成分の抽出を行った。抽出さ

れたトロロアオイ抽出液をガーゼでこし取り、蒸留水で全量を 1 L にして使用した。

また、一部をフリーズドライ法により抽出成分を乾燥させると、固形物の重量は 0.088 g/L であった。

### 3.5 アセトン沈殿法によるトロロアオイ抽出液成分の固体試料調製法

トロロアオイの根 100 g を金槌で碎き、1000 mL の蒸留水に 1 昼夜浸漬し、トロロアオイ抽出液を取り出した。このトロロアオイ抽出液をガーゼで濾し取ったのち、等量のアセトンを加え、トロロアオイ抽出液成分を沈殿させた。この沈殿を 100 mL エタノールで洗浄し、フリーズドライ法により凍結乾燥することによって、約 1.00 g の固形粉末状のトロロアオイ抽出液成分を得ることができた[3]。

その他、本実験で使用した試薬は、分析試薬級または特級試薬を用いた。

### 3.6 トロロアオイ及び抽出液中の硬度成分測定

トロロアオイの無機物試料は EDTA 測定法により測定した。§ 3.3 で作成したトロロアオイ無機物試料を 0.100 g 採取し、少量の硝酸を加え加熱溶解し濾過した。ろ液をコニカルビーカーにすべて採取し、pH 10 の NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>4</sub>OH 緩衝溶液を 1 mL を加え、マスク剤として 1 mol/L リン酸を 1 滴加えた。指示薬として EBT (エリオクロムブラック) 溶液を 1 滴加え、0.01 mol/L EDTA 標準溶液で滴定した。

### 3.7 トロロアオイ抽出液の粘度測定

§ 3.4 で作成したトロロアオイ抽出液標準溶液を適宜希釈し、各溶液を B 型粘度計と図 1 のトロロアオイ抽出液粘度測定装置で粘度、及び液面移動時間を測定した。トロロアオイ抽出液の各希釈溶液 300 mL をビーカーに入れ、B 型粘度計のローター部分を溶液中に漬け込み回転させ、指針が安定してから値を読み取った。

一方、今回作製したトロロアオイ抽出液粘度測定装置での測定は、下部のコックを取り外し、アクリル管の上部からトロロアオイ抽出液の希釈溶液を注ぎ、ガラスビーズの間の空気がなくなるまでトロロアオイ抽出液の希釈溶液を流した。空気が抜けきったらコックを取り付け、再びアクリル管の上部からトロロアオイ抽出液の希釈溶液を流し込み、コックを取り外し、アクリル管の下部から 170 cm 部から 80 cm 部までの 90 cm 間の液面移動時間を計測した。

### 3.8 トロロアオイ抽出液の温度効果、及びカルシウム添加効果

トロロアオイ抽出液標準溶液の希釈溶液を 40 °C と 60 °C の条件下で放置し、図 1 のトロロアオイ抽出液粘度測定装置で測定した。また、トロロアオイ抽出液 1000 mL に塩化カルシウムの固体試料を添加し十分にかき混ぜ、1 分放置した後 図 1 のトロロアオイ抽出液粘度測定装置で測定した。

### 3.9 トロロアオイ抽出液の熱変性

§ 3.5 で作成したトロロアオイ抽出液固体試料 0.1 g 採取し、100 mL の水に溶かした。ガーゼで溶けなかった粘性成分を除去し、試験管に 4 mL 採取した。恒温層を使用して 30 分間、30、40、50、60、70、80 °C の各温度で加熱した後、室温まで冷却した。この試験管に 0.1 g/L ヨ

ウ素ヨウ化カリウム溶液を 1 mL 添加し、分光光度計を用いてそれぞれの試料の吸収スペクトル、及び 580 nm における吸光度を測定した。また、この溶液の吸収スペクトルの比較対象として、0.1 g/L デンプン溶液 4 mL に 0.1 g/L ヨウ素ヨウ化カリウム溶液を 1 mL 添加した溶液の吸収スペクトルも同様に測定した。

### 3.10 トロロアオイ保存溶液の GC /MS 測定

市販のトロロアオイ保存溶液を蒸留水で 10,000 倍に希釈し、GC/MS で測定した。また、クロマトグラム及び、マススペクトルの比較として、o-, m-, p-クレゾールをそれぞれ 100 ppm に調製し、保存溶液を測定したときと同条件で GC/MS にて測定した。

m-クレゾールに関しては、0 ~100 ppm の範囲で検量線を作成した。定量法は内部標準法を用い、内部標準物質にはフェノールを使用した[4]。

## 4 結果と考察

### 4.1 トロロアオイ抽出液の粘度測定

トロロアオイ抽出液の品質低下、トロロアオイの保存溶液の効果を調べるには、トロロアオイ抽出液の品質を客観的に評価する必要がある。従って、トロロアオイ抽出液の粘度で品質の追跡を行うこととした。B 形粘度計を用いてトロロアオイ抽出液の粘度を測定した結果を図 3 に示す。

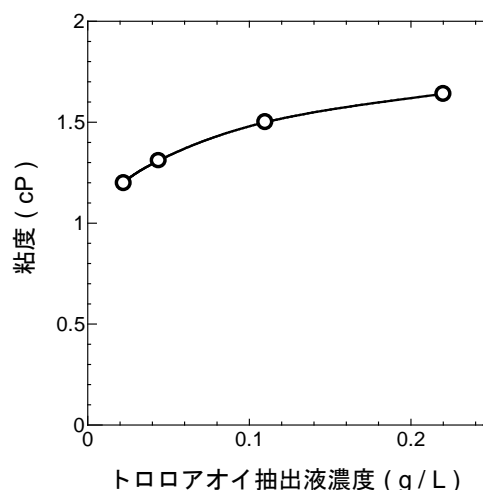


図 3 トロロアオイ抽出液濃度と B 型粘度計が示した粘度の関係

和紙を漉く際のトロロアオイ抽出液の濃度は 0.02~0.2 g/L 程度であり、和紙製造技術者であれば容易にトロロアオイ抽出液濃度の差を評価できる。しかし、B型粘度計では、このトロロアオイ抽出液の濃度範囲内、特に高濃度領域で測定値に大きな差を得ることができず、粘度の評価、すなわち、トロロアオイ抽出液の品質評価が困難であった。これはトロロアオイ抽出液の独特の性質にあると考えられる。B型粘度計のような回転式粘度計は、回転させた部分にかかる抵抗にて粘度を測定するものであるが、天然物であるトロロアオイ抽出液は非常に濃度が不均一で、粘度を測定する際、回転させる部分とトロロアオイ抽出液の間にすべりが起こってしまうため、高濃度領域では測定が不可能であったと考えられる。

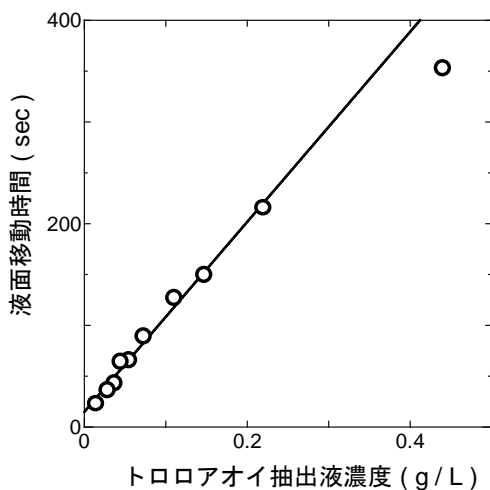


図 4 トロロアオイ抽出液粘度測定装置で測定されたトロロアオイ抽出液濃度と液面移動時間の関係

今回作成したトロロアオイ抽出液粘度測定装置を用いた粘度測定の結果を図 4 に示す。トロロアオイ抽出液濃度と液面移動時間の間に、比例に近い線形関係を示した。特に 0.02 ~ 0.2 g/L 間はいよ直線性を示した。この装置は下部に多量のガラスビーズが充填されているため、トロロアオイ抽出液がこのガラスビーズ相を通過する際に様々な方向へと分散され、トロロアオイ抽出液との接触面

積が広がる。B型粘度計を使用した場合の欠点であった濃度の不均一性を克服した測定法であるといえる。このトロロアオイ抽出液粘度測定装置を用いることにより、B型粘度計での測定よりも広範囲での粘度の評価が可能となった。また、明らかに粘度が異なる二つのトロロアオイ抽出液の間に数値の差をつけることが可能となり、これまで和紙製造技術者のみが評価してきたトロロアオイ抽出液の粘度を数値化することができた。

#### 4.2 カルシウムが及ぼすトロロアオイ抽出液粘度の変化

表 1 にトロロアオイの主根、側根、及びトロロアオイ抽出液中の pH 10 における EDTA 測定結果を示す。トロロアオイの根、トロロアオイ抽出液中に多くのカルシウム及びマグネシウムが存在することがわかった。

表 1 トロロアオイ及びその抽出液中に存在するカルシウム量

	無機物量(g/トロロアオイ 100g)	Ca <sup>2+</sup> (%)
主根	1.81	0.49
側根	1.29	0.42
抽出液	0.36	0.08

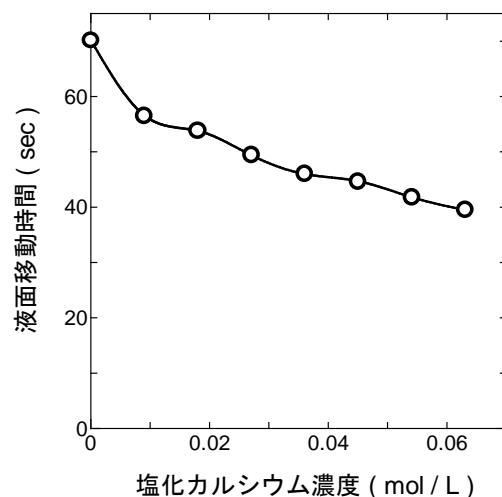


図 5 カルシウムイオンが及ぼすトロロアオイ抽出液粘度の影響

図 5 にトロロアオイ抽出液にカルシウムイオンを混入

させた場合の粘度変化を示す。トロロアオイ抽出液中にカルシウムイオンが多く存在すると粘度が低下してしまうことがわかる。トロロアオイ抽出液の高い水溶性は、トロロアオイ抽出液分子に多く存在するガラクトロン酸やグルクロン酸などが持つカルボキシル基によるものであるといえる。トロロアオイ抽出液中にカルシウムやマグネシウムなどの2価の陽イオンが存在することにより、トロロアオイ抽出液分子のカルボキシル基と錯体を形成し、水溶性が低下するためトロロアオイ抽出液の粘度が低下したと考えられる。

また、トロロアオイ抽出液にカルシウムを添加すると白濁し、時間が経過すると白色沈殿がみられた。和紙製造所に長期に保存されているトロロアオイ保存溶液の底にも同様の白色沈殿が見られることから、トロロアオイ保存溶液の保存効果が薄れるのは、クレゾール自体が劣化するのではなく、保存溶液に加えられている界面活性剤が溶出されてくるカルシウムと反応して沈降し、クレゾールと水成分が分離し、トロロアオイからはなれ、殺菌効果が少なくなると思われる。

### 4.3 加熱によるトロロアオイ抽出液の分子構造の転移

トロロアオイ抽出液を 40 °C 雰囲気で放置した場合と 60 °C 雰囲気で放置した場合の比較を図 6 に示す。両者を比較すると、60 °C 雰囲気で放置した場合の方が粘度低下が激しい。つまり、トロロアオイ抽出液は熱により敏感に粘度が低下してしまうことがわかる。

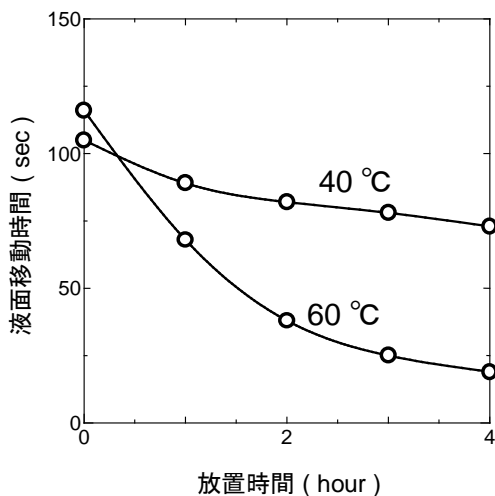


図 6 熱によるトロロアオイ抽出液の粘度低下

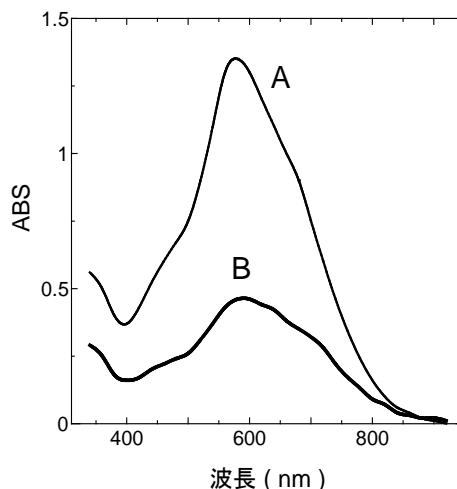


図 7 A : デンプン-ヨウ素複合体の吸収スペクトル  
B : 加熱されたトロロアオイ抽出液-ヨウ素複合体の吸収スペクトル

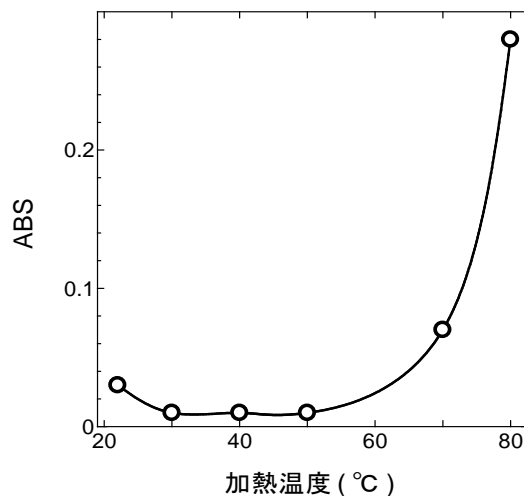


図 8 加熱によるトロロアオイ抽出液分子の構造の変化

デンプン溶液にヨウ素ヨウ化カリウム溶液を添加した溶液と、加熱されたトロロアオイ抽出液にヨウ素ヨウ化カリウム溶液を添加した溶液の吸収スペクトルの比較を図 7 に示す。加熱されたトロロアオイ抽出液にヨウ素ヨウ化カリウム溶液を加えると、青紫色を呈色した。この吸収スペクトルとデンプン-ヨウ素複合体の吸収スペクトルと比較すると、似た吸収スペクトルを示し、両者とも 580

nm に吸収極大を持っていた。また、加熱されたトロロアオイ抽出液を再び冷却してもそのスペクトルに変化はなく、青紫色を呈していた。

デンプン分子はらせん構造をしており、ヨウ素ヨウ化カリウム溶液を加えると、デンプンのらせんの隙間にヨウ素分子が入り込み、青紫色を呈色する。トロロアオイ抽出液分子はランダムコイル構造をしており粘性を示すが、加熱することによりランダムコイル構造かららせん構造へと不可逆的に変化したと考えられる。図 8 より、加熱温度が高いほどトロロアオイ抽出液分子のランダムコイル構造かららせん構造への転移が速いことがわかる。すなわち、トロロアオイ抽出液の構造は、熱によりランダムコイル構造かららせん構造に変化し、冷却しても戻らず、この不可逆的な構造変化は、熱による変性を示していると考えられる。

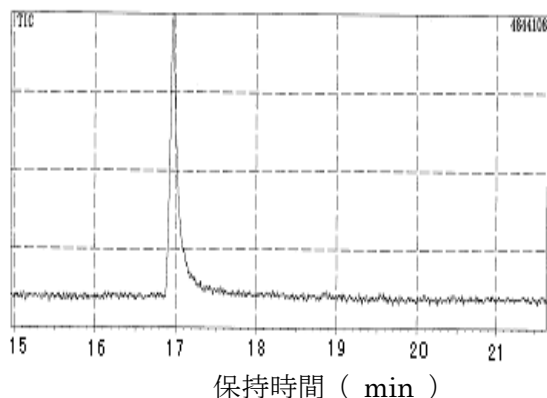


図 9 保存溶液のガスクロマトグラム

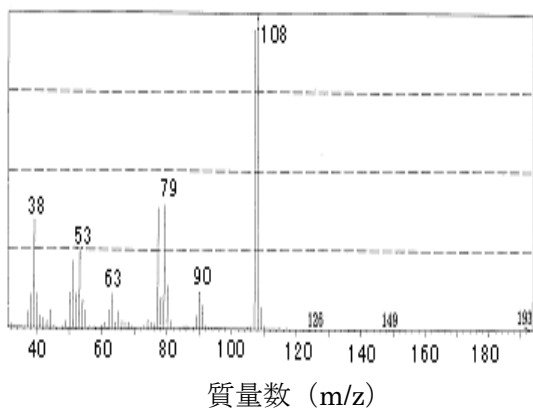


図 10 保存溶液の質量スペクトル

#### 4.4 GC/MS を用いた保存溶液の定性分析, m-クレゾールの定量分析

図 9 に保存溶液のクロマトグラムを示す。保持時間 17.0 分にピークが現れた。このときの MS スペクトルを図 10 に示す。

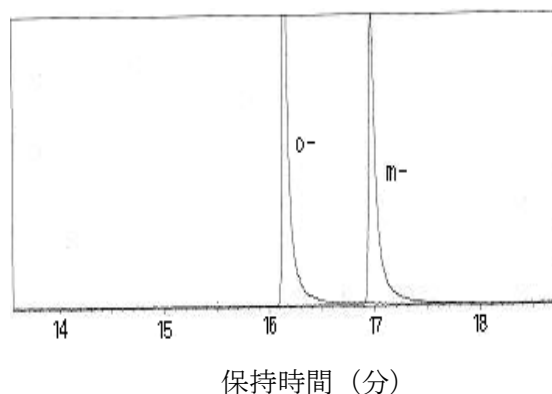


図 11 o-,m-クレゾールのガスクロマトグラム

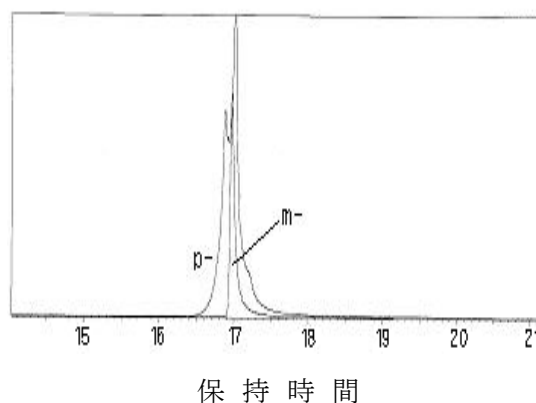


図 12 p-,m-クレゾールのガスクロマトグラム

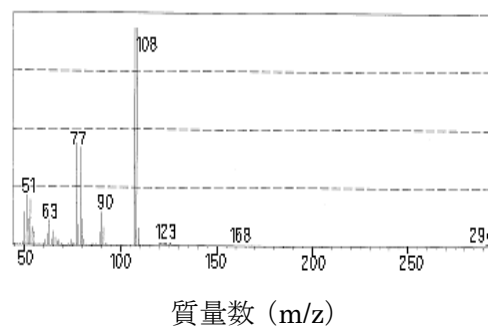


図 13 m-クレゾールの質量スペクトル

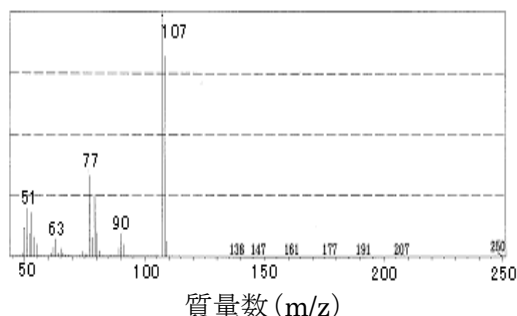


図 14 p-クレゾールの質量スペクトル

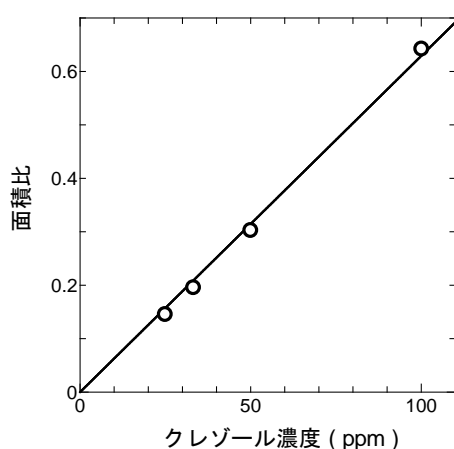


図 15 GC/MS による m-クレゾールの検量線の検量線

主成分であるクレゾールには o-, m-, p-体の 3 つの異性体があり、それらを GC/MS を用いて定量分析したところ、次のようなことがわかった。m-, p-体は保存溶液中のクレゾール同様保持時間 17.0 分のところにピークが現れたのに対し、o-体はそれより保持時間の早いところにピークが現れ、クロマトグラムに違いがあった (図 11)。よって、保存溶液中には o-クレゾールは含まれていないことがわかった。しかし、ガスクロマトグラフィーでは m-クレゾールと p-クレゾールのピークを分離することはできなかった (図 12)。しかし、m-クレゾールと p-クレゾールはマススペクトルに違いがあった (図 13、14)。m-体では、一番高いイオンピークが 108 であったのに対し、p-体では 107 であった。これらをもとに、保存溶液のクロマトグラムスペクトルやマス

スペクトルと比較した結果、主成分は m-クレゾールであることが推測された。内標準にフェノールを用い、クレゾールを測定した検量線を図 15 に示す。相対係数 r は 100ppm から 25ppm 間で 0.9999 であった。

## 5 結論

和紙製造時に使用される粘性物質の粘度低下の追及に関して、本研究の成果を次にまとめる。

- 1) これまで粘度測定が困難であったトロロアオイ抽出液の粘度を簡易的に評価することが可能となった。
- 2) トロロアオイの根には多くのカルシウムやマグネシウムが存在し、トロロアオイ抽出液中にカルシウムが存在すると粘度が低下することがわかった。
- 3) トロロアオイ抽出液は加熱により不可逆的に粘度が低下し、その粘度低下の原因はトロロアオイ抽出液分子のランダムコイル構造かららせん構造への転移によるものであることがわかった。

また、このトロロアオイの根を保存している保存溶液の主成分は、GC/MS 法により m-クレゾールであることがわかり、廃液中のクレゾールの定量が可能となった。

## 6 謝辞

この研究を行うにあたり、支援していただいた福井県和紙工業協同組合の皆様へ深く御礼申し上げます。

## 7 参考文献

- 1) Yoon-Hee Han et al., "Analyses of Mucilaginous Compounds Used in Making Traditional Handmade Paper", 紙パ技協誌, p.1067 (2005).
- 2) 化学物質ファクトシート, 環境省, 2004 年版.
- 3) Hisao Ishikawa, Yoshiro Kinoshita, Katsumi Okubo and Tae Oki, "On the Characteristic Viscosity of Tororo-aoi Mucin as a Natural Polyelectrolyte", 木材学会誌, 16(4), p.173 (1970).
- 4) ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP5050A 取扱説明書, SHIMADZU 分析機器事業部.
- 5) 田中 誠之, 飯田 芳男, 「機器分析」, pp.16~45, pp.225~224, pp.293~323, 裳華房(2000).