

三、絹絲精練論

上田蠶絲專門學校教授 農學士 古 谷 榮 藏

茲に絹絲精練論と掲げましたが、少し題が大き過ぎるのであります、其の内容に就きましては既に御案内状に示しましたと同じ様で、次の各項に就て其の概略を述べようと思ふのであります。

一、セリシンの解膠に就いて

一、單にアルカリによる除膠

一、油氣及び其の除去

一、酵素練(酸酵法)

一、各論

案内状には精練に關する二三の注意と云ふ項目も掲げておきましたが、これは適當な場所に挿入して述べることにしまして、特に項目は設けない事に致しました、又た話の次第によりまして自然多少附帶事項にも論及することがありますから御承知おきを願ひます。

御承知の通り私は絹の精練と云ふことは少しやつて居りますが、まだ研究の途中でありまして生絲とか絹織物とかいふ方面の精練はあまり手を掛けて居りませんから、其の方面まで踏込んでお話致すと云ふことは出来ません、そこで今日は不充分ながら、絹紡原料に對して上の見出しの様な下に少し述べることに致したいと思ふのであります、併し勿論絹紡原料も同じく絹でありますから、此の精練論が自ら生絲や絹織物の精練にも共通の點があると思ひます。

精練と云ふ語は *Boiling off* とか *Degumming* とかいふ言葉に當てゝあります、寧ろ *Refining* と譯した方が適當であらうといふ説がありますが、洵に謂ありと思ふのであります、なぜといふに一體精練といふことは材料絹よりセリシンのみならず、油質物其他汚着物を適當に除去しこれを適當にして優良なる成品となすといふ意でありますから *Degumming*, *Boiling off* 等では物足りなくて *Refining* の方が適當と思はれるからであります。

精練と云ふことがすでに斯の如き意味であるとすれば、其の主なる攻究問題はセリシンを適當絹本來の性質を損傷せず)に除去するといふことゝ、油と稱せらるゝものを如何にして取り去るべきかと云ふ絹紡原料に於ては特に油の問題が重大である(二問題に歸すると思ひます、其他の汚着物等はセリシン油質物が取れさへすれば、自然同時に落剝するものであります、特別の場合以外あまり意とするに足らないことでもあります、特に絹紡原料の精練においては油質物の問題が重大なのであります、これの解決がつかますれば、他は自然と解決がつくといふ場合が

多いのであります。今日の講演に於て他の事項に比し幾分油の問題を廣く深く述べます所以も茲にあるのであります。

I セリシン(絲膠)の解膠に就て

元來セリシンはフィブロイン(絲質)の周邊に粒狀組織をなして附着して存し此の状態は度外顯微鏡にて見れば明である。之を溫水にて處理すれば、容易に水を吸入して膨化し Swell 終には解膠 *Peptize, Solate* し水中に散亂して絹纖維より離脱するものである。然しながらかゝる操作を以てしては、フィブロインは何等の變化を受くることはない。これセリシンが可逆性膠質 *Reversible Colloid* であつてフィブロインが非可逆性膠質 *Irreversible Colloid* たるがためである。

即ち上述の如くセリシンが絹纖維から離脱するのは、先づ其の膨化現象を第一行程とし、次で溶解即ち解膠現象が起る結果である。此の膨化が充分に行はるれば、これに洗滌と云ふ機械的操作を加ふれば、それで幾分のセリシンを去ることを得るが、短時間でその大部分を去るにはセリシンを膨化せしむるが上に解膠促進法を講ぜねばならぬ。此の方法奈何と云ふに、

先づ第一に高溫水に作用せしむると云ふことであつて、低溫を以てしては甚だしく時間を要し實際問題としては不可である。凡そ攝氏九〇度以下溫度は全部攝氏位から解膠作用がやゝ著しくなり、一〇〇度に於てはかなり著しい併し一〇〇度で一時間位處理しても約 $\frac{1}{3}$ のセリシン

ンを溶出せしむるに過ぎない。三時間位處理すれば約 $\frac{1}{2}$ 溶出する。去りながら一層長時間作用さしてもセリシンの溶出量は其の割に増加しない。

加壓罐 Autoclave を用ゐて一三〇度約三〇封度壓にて三〇分間處理すれば殆ど大部分のセリシンを除くことが出来る併したとへ出来てもかゝる高壓法は絹纖維の弾性色澤等を損するを以て即ち黒上り腰弱となるから實際には應用出来ぬ故により低壓で行はねばならぬ。

元來絹纖維處理には如何なる場合にも、一三〇度以上の高温を用ゐては絶対不可と云ふことになつて居る。併し一〇封度以内即ち一〇七—八度位なれば左程の被害なく簡單に精練の目的を達することが出来る。此の方法による精練法を特に水練法と唱へて居る併し此の水練法は少くとも生絲等上等物には賞用はされて居ぬ様である。蓋し前述の如く底黒味腰弱等の結果を招く虞あるからである。

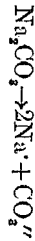
茲に注意すべきは絹絲精練槽の加熱法は過熱蒸汽三〇—五〇封度(一三〇—一四〇度)を用ゐて居るものがあるが、蒸汽を少し激しく噴出せしむれば假令虚底ありと雖も此の高温蒸汽に絹纖維は觸れ、ために損傷せらるゝことなしとせずと云ふことである。即ちために絹の色澤を害しラウジネス Louisines の現象を表はし強力を損する等諸多の害を招く其の結果は成品が不良なるばかりでなく、紡績原料にありては屑や短纖維多く歩留りを害することになる。かゝる絹を Blown Silk と云ふ。尙激しき煮沸は纖維をして互に纏れしめ所謂 Pat's nest を形成せしめ製綿に

際し長毛少く短毛を多からしむる原因となる。故に加熱法は直接蒸気を以てするよりも間接蒸気を以てするを可とし、激しき煮沸は何れの場合にも之れを避くべきである。

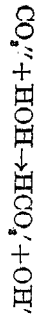
次にセリシンの膨化及び解膠を容易ならしむるものは水素イオン及び水酸イオンである。換言すれば酸及びアルカリの作用である。故にアルカリ精練法の如く酸精練法も亦成り立つのである。此等のイオンは極めて少量むしろ痕跡と云ふ程にても非常にセリシンの膨化并に解膠を助けるものである。余等の實驗に據れば鹽酸又は苛性ソーダの如きを用ゐれば其の $\frac{1}{300}$ 規定液を以て一〇〇度にて一時間處理すれば殆んど全くセリシンを除くことが出来る(單に水の作用も加算しての結果なり)

然らば解離して水素イオン又は水酸イオンを出すもの皆斯くの如く、よくセリシンを除去するかと云ふに實は然らずして此等のイオンと相對して解離する反對の電荷を有する酸根イオン及び金屬イオンによりては全く反對の作用をなして、セリシンの解膠を妨げる特にそれが多價のイオンに於て著しいのである。例へば苛性石灰 Ca(OH)_2 の如きは相當強いアルカリなるにも係らず、セリシンに對して割合に膨化并に解膠作用が少ない。これ水酸イオンのセリシンの膨化并に解膠に對して二價のカルシウムイオンの強き反作用あるによるものと考へらる。即ちセリシンに對して水酸イオンと反對の記號を有する、即ち陽性の多價イオンの強き凝固作用に基づくのである。

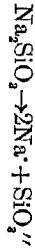
故に反作用をなすべきイオンの一價である苛性加里苛性曹達、アンモニヤ水等に於てセリンの解膠作用強きを見るのである。勿論以上の如き一酸鹽基中にも其の解離度の大なるものに於て解膠作用はより多く強いのである。又た炭酸ソーダ等も此の作用は相當強く凡そ苛性ソーダの $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ である。同一規定液にて而して此等が解離するときは次の様になるのである。



併し CO_3^{2-} は不安定なるもので次の様に變る。



此の水酸イオンが炭酸曹達の水溶液をしてアルカリ性反應を呈せしめ、且つセリンに對して強き解膠作用を有するのである。珪酸ソーダに就ても同様である。



斯くの如く水酸イオンがセリンに對して其の膨化作用を有し、次で之れを解膠せしむるを以てアルカリ類が精練劑となる所以となるのである。併しそのアルカリの陽イオンによりては或は水酸イオンの作用を妨げ、或はフィブロインに對して、特殊の悪い作用を有するものがあるから、種類多きアルカリ中精練に用ゐらるゝものは、自ら少數に制限せらるる通常用ゐらるゝものに於ても、其の精練品に各々特徴を與へる。これは主として陽イオン又は水酸イ

ン以外の共存物の相違から来るものと考ふべきものである（用ゐたアルカリの濃度に相違せる場合は自ら別である）次に述ぶる酸を用ゐて精練する場合にも同様である。水素イオン及び水酸イオンはセリシンを甚だよく解膠せしむると同時に、フィブリンにも多少の影響を與ふるもので、フィブリンの方がセリシンより抵抗が強いと云ふだけのものであるから、何れも過剰に用ゐることは特に注意せねばならぬ。尤もこれは作用時間并に温度によりて大いに影響せられるから一概には云へぬが、一〇〇度で一時間を標準にして云へば、苛性曹達鹽酸等の如きものなれば精練液が $\frac{1}{200}$ 規定を越ゆると悪影響あると思ふ。炭酸曹達や珪酸曹達なれば $\frac{1}{100}$ 規定でも別に大なる支障はない様である。

酸のセリシン解膠作用に於ては多少趣きを異にする、勿論鹽酸の如きは上のアルカリの場合と同様に作用強きも實驗の結果によれば、同じく一鹽基酸なるも醋酸の如きは殆んど解膠作用は微弱である。之に反して二鹽基酸なる硫酸蓚酸の如きが反つて強いのである、何故に然るかを考ふるに鹽酸の解膠作用強きは論なき處なるも、硫酸蓚酸の如きが強く醋酸の弱いのは前者が解離度大なる爲か、又はそれ等の酸根の水素イオンの作用に對する反作用弱きか、或は此の兩性質の共に與ふる結果なるべく、反之醋酸の解膠作用弱きは醋酸が弱酸、即ち解離度小なる爲か、又は醋酸イオンの反作用特に強きに由るか、或は此の兩性質の共に與ふる結果なるべしと考へらる。

茲に考ふべきは、即ち同じくセリシンに對して、全く性質の反對なる水素イオン及び水酸イオンが何故に斯くの如く同じくセリシンの解膠作用をなすかと云ふに、元來セリシンは陰性コロイドにして、これに水酸イオンが吸着すればセリシン粒子は、強く陰性に荷電せらるゝ結果、互の反撥力旺盛となり、さなきだに膨化のために、各粒子の膠着力弛緩して互に脱離せんとする際であるから、容易に脱離解膠するのである。

斯くの如くセリシンは陰性のものであるから、酸のためには益々凝固こそすれ解膠するが如きは、一見奇なるが如きも、元來セリシン本來に有する陰性は極めて弱きものであるから、極微量の水素イオンの陽性電荷のために、忽ち等電點に達し過剰の水素イオンのために、直ちに陽性に強く荷電せらるゝが故に、アルカリの場合と同じく各粒子は互に強き反撥力を有することゝなり、結局容易に解膠せらるゝことゝなるのである。かゝる二つの場合に於て夫々反對の電荷を有するイオン共存する時は、一方は他の作用を妨ぐべきは明なるべし、之れ前述の酸及びアルカリのセリシン解膠に對して、或は酸根イオンにより、或は金屬イオンにより、強弱何れかの反作用あることの説明に便せられる。

斯くの如く論ずるときは普通のアルカリ精練を行ふに際し、水質の良否硬軟が單に石鹼に及ぼす影響の外セリシンの解膠其のものにも大に影響あることを推知することが出来る。又カルシウムイオン、マグネシウムイオンは、フィブロインを著しく粗硬となし、色澤を害するものな

ることは周知の事實である。若し夫れ水中に鐵アルミニウム等のイオン(此等のもの存すること稀ならず若しくは鐵化合物並に礬土化合物の陽性コロイド等存するときは假令其の量は微なりと雖も、セリシン又はフィブロインと強く吸着して、セリシンの解膠を妨ぐるのみならず、著しく絹質を惡變せしむるものであるから特に注意せねばならぬ、これは製絲に於ても然りである。

石鹼のセリシンに對する除膠作用は其の膨化作用あると同時に石鹼の保護作用によりて、セリシン粒を被包し其の膠着力を特に弛緩せしめ、これを解膠し易からしむること、並に又セリシン塊をも之れを被包し、フィブロインとの膠着力を弛め剝落し易からしむることによるのである。後者はセリシンの解膠とは少し異なつた現象として考へる必要がある、又た石鹼練の成品は特に絹味に於て他のアルカリ練等のものに比して優つて居る、此の理由に就ては一、二説があるが石鹼が表面作用によつて、フィブロインを包被保護すること其の最も大なる原因なるべしと云ふ説がよいと思ふ。

II 單にアルカリによる除膠

アルカリのセリシンに對する作用は前述の如くで、先づ其の水酸イオンがセリシンを膨化せしめ、次でゾル化(解膠)せしむるにあるアルカリ強く熱高く時間長しと云ふ様な條件が附け

ば解膠の外に化學的の分解作用が伴ふことは、一般に承認せられて居る所である。蓋しアルカリのセリシン及びフィブロインに對する作用は、其の一般蛋白質に對すると同様であるがためである。又アルカリによりてフィブロインの性質に、大に影響あることは前に述べた通りである。故に絹練にアルカリを用ふるときは、其の強度及び解離して生ずる陽イオン等に嚴密なる注意をせねばならぬ。

今各種アルカリの絹に對するセリシン溶解作用並にフィブロインに對する影響を調べて見るに次の様である。

其の實驗法は白色上繭(生糸)の蛹及び汚物を際き各風乾態にて五瓦宛をとり三角堀に入れ之れに二五〇c.c.の各種濃度のアルカリ溶液を加へ加熱中水分の逸散を防がため逆流冷却器を附して煮沸水中に浸し、數回靜に攪拌して六〇分間處理して次に微溫蒸溜水にてよく洗滌し乾燥し、實驗前後の無水物を以て練減量を算出し、一方精練廢液中の窒素を定量した其成績並にセリシンを殆んど大部分溶出したる即ち練減二二%前後のものに就き絹絲鑑定をなすに次の様である。(別表太線の位置にあるものの鑑定)又別に生絲を以てなした實驗も同様の結果を示して居る、此の實驗は上の第一項に於て述べた諸多の事項を立證して居る。

次表の成績より見て次の二、三項が考へられる。

即ち

一、アルカリは共通にセリシンを溶解する作用あり、之れ共通イオンなる水酸イオンの作用である。

二、同じ精練作用をなすには精練力アルカリによりて異なる、之れは解離度の相異なること、水酸イオンの作用に對する共存イオン(又は未分解分子)の反作用の結果と考へらる。

三、同様の精練度むしろ失膠度と云ふを適當とすべし(のもの)と雖も用ゐられたるアルカリによりて成品の性質に相違がある、之れ相異なるイオン及び未解離分子のフィブロインに對する作用の異なる結果と考ふべきである。(フィブロインを溶解すると云ふことではない)

四、セリシンは太線の位置にて示したる程度の試薬の濃度にて(一〇〇度一時間處理)既に殆んど大部溶失せらると雖も、フィブロインは其の二倍の濃度のものにもあまり溶出せられず、かなりよく耐える、即ち兩濃度間に於ては練減特に大とならず、亦溶出窒素量も特に増すと云ふことは認められない。但しフィブロインは後者の濃度に於ては既に腰無くなり、絹味を失つて居る。しかし苛性曹達120規定(即ち〇二%溶液に相當す)に至りては著しくフィブロインが溶出することを示して居る。次に石鹼練に於て數字にあらはれたる事實より結論すれば、

石鹼は材料繭層の二〇%濃度にては〇四%以上使用するも精練度には大差がない、故に此の割合以上に用ふることは無益に近い。

反之凡そ三%以下の使用は用ゐざると(即ち水のみのも)と大差がない。元來石鹼の作用は〇二—〇五%溶液なるとき最も可なりと云はれて居るが、上の實驗も亦之れと一致して居る。

又各試薬を精練劑として比較して見るに、到底石鹼に及ぶものはないが、石鹼以外にては炭酸曹達と水硝子が稍良き成績を示して居る他のものは、單獨では到底使用の見込はない。炭酸曹達及び水硝子は廉價で且つ精練後の洗滌努力の少なくて済むこと又は石鹼練の如くに後日に油斑、斑等の缺點の生ずることがないから場合によりては單獨使用も可能である。(但し絹紡原料では上等熨斗、上等生皮苧等の外は、單獨アルカリ練は不可である。何となれば他のものにはアルカリ一だけでは除去出来ない所謂油氣があるからである) 酵素のセリシンに對する作用に就ては別項に於て述べる。

III 油氣及び其の除去

絹絲紡績原料中には其の材料の上下を問はず、油と稱せらるゝものを含有して居る。併しながら、茲に云ふ油とは脂肪酸のグリセリンエステル Glycerides of fatty acids 以外に此等の分解に由來する脂肪酸類、其の他のものをも之れを指すのである。尙ほ絹絲紡績材料中には不蝕化蠶や蛹等をも含有して居るを以て、此等の中の油質も之れを纖維に附着して居るものと合せて考へねばならぬ。尤も纖維に附着して居るものは、殆んど全部蛹などより浸潤したものと考へて差支へ

ない特に比須上り繭玉繭等に至りては其の油質の含量は中々多い。蓋し此等は蛹又は不蛹化蠶を多量に含有して居るからである。(干蛹中粗脂肪含量は二五—三〇%なり其の多きものはエーテル浸出法により粗脂肪として二〇%に達するものがある。生皮芋の如きでも下等のものでは一〇%に達するものがある。井上教授に據れば纖維だけで試験せられたのであるが油燒品にありては四—一〇%あつたと云ふ。

概して此の油質は下等材料に多く、上等材料に少ないのである。此の油質は甚だしく材料を汚染するもので、而かも精練操作によりて除去せられ難く、製綿及び紡績等の作業に不都合を誘引するものである。且つ此の油質は著しく絹質を脆化するものなることはこれを忘れてはならない。

今順序として蛹油の組成を述べんに、川瀬教授の蛹油に關する研究よりこゝに必要な數項を摘録すれば材料は小諸産、郡山産、本校産、郡是産並に本校産未化蛹蠶油にして、何れも酸性白土及び硫酸法にて精製して試験に供せられたのである。

一 酸價 Acid Value 小諸産蛹油 七一・七六

郡山産蛹油 二〇・六七

本校産蛹油 二六・六七

郡是産蛹油 七九・七

未化蛹蠶産蛹油一・二・六二一

二混合脂肪酸

固體脂肪酸	二五%
液體脂肪酸	七五%

これはバルミチン酸及インバルミチン酸にしてステアリン酸なし。

内八〇%はオレイン酸、二〇%はリノレン酸及インリノレン酸にして少量のリノリン酸を混在し炭素數一八以上のものなし。

三、蛹油中の遊離脂肪酸は、中性グリセリンエステルを組成する酸と同様にして、第二次の分解はなされしことを示す。

四、酸化脂肪酸は何れも少量にして、一%を超ゆるものは本校産蛹油以外之れなし。

五、アセチル價 Acetyl Value は何れも零に近く酸化脂肪酸の少なきを證す。但し本校産蛹油のものは一〇・三八なり。

六、ライヘル、マイスル價 Reichert-Meis Value は何れも〇・五内外にして小なり、之れ脂肪酸中揮發性のもの少なきを示す。

七、不飽和物は何れの試料も大差なく、平均二・四八%なり。

八、液體脂肪酸を酸化すればニオキシステアリン酸 $C_{18}H_{33}O_2(OH)_2COOH$ 、リヌメン酸 $C_{17}H_{31}(OH)_2COOH$ 、インリヌメン酸アゼライン酸 $C_{17}H_{31}(COOH)_2$ 、及び少量のサチヴィン酸 $C_{17}H_{31}(OH)_2COOH$ を生ず。

工學博士辻本満丸氏の蛹油に關する研究結果も略々同様で、固體脂肪酸二五%液體脂肪酸七五%にして、液體脂肪酸は主としてオレイン酸、リノレン酸、イソリノレン酸より成り、炭素一八以上の脂肪酸なきことを示された。之れ川瀬教授の研究とよく一致して居る。但し辻本博士は固體脂肪酸中分子量二七〇内外融解點五九度なる $C_{27}H_{54}O_2$ なる分子式に相當する酸の存在を認め、パルミチン酸とステアリン酸との共融結晶體なるべしと唱へられた、反之川瀬教授はかゝる酸を認めざりしも、其の代りにリノリン酸の存在を認めた、これによつて蛹油の主要成分はパルミチン、オレイン、リノレン、イソリノレンであることが分る。

油の變敗 Rancidity

油の變質とも稱すべき Rancidity に就き一言するに、これは油脂を自然に放置する時起る現象であつて、かの特に加熱する時の變質並に乾劑 Drier と稱せらるゝ觸媒を加ふる時に起る變質とは全く別の問題である。

油を自然に放置しおくときは、不快臭を發し味悪くなり粘性を増し暗色となる、かゝる現象を Rancidity となし、油は Rancid となりたりと云ふのである。鱈サンマ等の目刺干物等が時日の経過するに従て味悪くなるのは、實に此の結果に外ならなし。

油がランシッドとなるときは、酸化とか分解とか云ふ化學變化が既に起つて居るのである、換言すれば、此等の化學變化の結果、不快臭を發し味悪くなり、色は濃厚となり粘性増すと云ふ結果

を呈するのである。脂油の中にては固體脂肪よりも液狀油がランシッドとなり易く、液狀油中にては不飽和の度の高いものゝ方が、其の低いものより一層ランシッドとなり易いのである。同じ液狀油でも動物性のものは、植物性のものよりもランシッドとなり易い。特に鱈油、鯊油等はランシッドとなり易い油としてよく知られて居る。又た油は不純物を夾雜するとき、特にランシッドとなり易いものである。

油のランシデチーを惹起する要因奈何と云ふに、實に光線、空氣、酸素、濕氣、熱及び可溶酵素 (soluble ferments) の五者であつて、油は此等によつてランシッドたらしめらるゝのである。併し此の外礦物質を加へて六者とする者もある。

光線それ自身にては、油に何等の變化を與へぬのであるが、若し酸素、水分等の共存するときは、大に此等の作用を促進する作用があるのである。(併し一方に光線が漂白作用を有することは注意することを要する)

他の要因に於ても然りであつて、單獨にては其の作用弱きも、他のものと共存に於て力を逞しくするものである。即ち例へばリパーゼの如き酵素存すれば、水と共力して、忽ち油を脂肪酸とグリセリンとに分解し、こゝに適當の熱あれば、其の作用促進せらるゝが如く、又斯くして生じた脂肪酸は酸素によりて、容易に酸化脂肪酸に變ずるが如くである。又た此の酸化作用に就て云へば、オキシダーゼの如き酵素、又は光線等の共存に於て促進せられ、或は又熱高ければ盛なる

べきである。リウコウイツツ Lewkowitzch 氏に據れば、此等の作用中可溶酵素が最も有力なる作用を有するもので、これが濕氣、酸素等を利用して油脂をランシツドとなすのである。

茲に云ふ酵素類の出所に就ては議論ありて、或は油脂製造の際材料より滲出し來ると云ひ、或は細菌微等微生物に由來すとなして居る。併し實際は何れからも來るであらう。即ち非常に粗製油で蛋白質炭水化物等多量に存するが如きものにありては、製油の際材料中の酵素類は充分破壊せられ居るとするも、其の後に於て微生物の繁殖が可能であるから後説の如くなり、又微生物繁殖せずとも製油の際材料中の酵素類が全く破壊せられずして存すれば、前説に一致するのである。即ち製油法、性状管理等によりて異なつてくるのであらうと考へられる。故に油を精製し密封して置けば、非常にランシツドになり難いと云ふことが出来る。これに就ては余等は數多の實驗によつて、其の然るを経験して居る。

蛹の粗油中には其の製法及び不純物多き點より見て、蛹體中並に微生物に由來する兩方面よりの酵素存すると信ずる。又た絹紡原料中にはかゝる酵素類を含み、従て原料中の油は其の影響を受くること非常に大なることあるべしと思ふのである。何となれば、蛹體中の酵素は全く破壊さるゝ様な取扱ひも受けて居らぬし、又た材料中には各種の微生物多數に棲存するを以てである。これは材料の一部を殺菌水と磨り碎き、その水を以て扁平培養を行ふて見れば、多數の微生物の聚絡生するに由て容易に實驗することが出来る。

以上の如く水、酸素酵素等の作用を受けたる所謂ランシツド油中に存する油の分解生成物には蟻酸、醋酸、酪酸、エナンチール酸(或はヘプトン酸) $C_7H_{14}COOH$ 等の如き簡單なる酸類及び中性油を組成する脂肪酸類及其の酸化酸類、重合油脂類、グリセリン、精油氣物質、ケトン物質、アルデヒド物質等検出せらる。此等の油脂分解物中酸類は、アルカリによりて處理すれば石鹼となり、容易に之を除くことが出来る。又アルデヒド、ケトン等は重亜硫酸鹽にて處理すれば除くことが出来る。

スカラ *Scala* 氏に據れば、ランシツド油の特に不快臭を有し味悪しきは、エナントアルデヒド $C_9H_{18}CHO$ の存するがためなりと。

尙ナイゲル *Nigel* 氏はランシツド油より飽和と不飽和の脂肪酸類、酸化脂肪酸類、ラクトン類、無水脂肪酸類、ブチルアルコール、高級アルコール並に多鹽基性アルコールの脂肪酸エステル、飽和並に不飽和のアルデヒド、アセチール及びテルペン類等を分離したと云ふ。

此等の諸多の實驗結果によりて、油は自然に如何に徹底的に分解せらるゝかを知ることが出来る。

而して油の Rancidity の場合に先づ第一に起る化學變化は、油が脂肪酸とグリセリンとに分解し、次で不飽和酸が酸化酸に變るのであるから、油の Rancidity の度は夫等の酸の量を測り、其の結果を以て示されて居る。即ち油一〇〇瓦を中和するに要する一規定苛性加里の c.c 數を以て示す

ことにしてある。Rancidity 本來の意義から考へれば此の表示法は充分なものではないが、今日ではそれ位で我慢しておくのである。

先きに川瀬教授の研究材料に酸價の著しく異なるもの(八—一〇)があつたのは、蓋し Rancidity の相違を示すものである。併し同教授の研究蛹油中酸化脂肪、其の他各種のランシツド油中に存する、油脂分解生成物の割合に少なかつたのは、該材料が精製品にして各種分解生成物が精製操作中除かれて居たが爲である。余等は蛹油硬化油研究中に原料油の良否を判別する一法として、酸價の定量を行つたのであるが普通のものでは其の酸價は二〇—三〇であつた。併し甚だしきに至つては一〇〇と云ふものがあつた。此の如きは實に全量の $\frac{1}{2}$ が遊離脂肪酸より成るのである。恰かも上の Rancidity の度で示せば一七八度に相當し、ひどくランシツドとなりたるものである。勿論かゝるものは激しき不快臭を發して居る。(酸價とは油一瓦中の遊離酸を中和するに要する苛性加里の噸數を以て示す)

翻て絹紡材料の性状及び取扱方を考ふるに、何れも油の變質を誘引促進する好條件を備へて居る。即ち、

- 一 光線には相當常に親んで居て、時折は特に天日に曝露することがある。
- 二 濕氣は材料其のものゝ内に、一〇%内外含有せられて居るのみならず、材料は濕つて居る空氣中に曝されて居る。

三 空氣即ち酸素には勿論よく接觸して居る。特に油は絹纖維其の他混在する汚物の表面に浸潤して居るを以て、油と酸素との接觸面は實に極端に廣いと云ふことが出来る。

四 酵素に關して先きに一言した様に、蛹體其のものゝ中にも存すべく、又た材料は細菌黴等の繁殖に適して居るから従て微生物は多數に棲息して居る。而して此等の微生物中に加水分解酵素酸化酵素等のあることは疑ふ餘地がない。即ち此の蛹體中にチロシナーゼの如き酵素の存し酸化作用を掌することは、井上教授により證明せられ、又た微生物の存在に關しては、風乾繭層中に多數の細菌黴等存し纖維を汚損すと云ふ 遠藤教授の精細なる研究に照して明かである。

五 比須生皮孛等は生産後乾燥に際し、特に加熱して乾すことがある。此の方法によりたるものは、天日乾燥を施したるものよりも、一層油が纖維の表面に滲出浮き上るのみならず、多少粘性を帶ぶるに至る。此の粘氣は前に一言したる如く、熱のために酸化並に重合作用 Polymerization 等が促進せられた結果である。油がかく酸化並に重合作用等をするときは、著しく石鹼、アルカリ一等の精練剤の作用を受け難くなる。しかし熱氣乾燥不可論を唱道するものではない。もし七〇度以上の熱を以て乾燥し保存をよくしておけば、油が一步進んで分解すると云ふことが少ない。之れに反して天日乾燥のものにありては、酵素の破壊微生物の殺滅、表面は直射日光のため殺菌せらるゝもと云ふことが、熱氣乾燥の様に行き届かないから、保存中に變質し易い缺點

がある。故に此の點から考へれば熱氣乾燥法の方が良し。

斯くの如くして諸多の自然作用を受けたる絹紡材料中の油質物は材料の品位取扱方新古等によりて異なるが本來の油脂ばかりでなく非常に變質して居て、前に Rancidity の項で述べた様な物質の混合物と考ふべきである。此の變化の一つのインデケーター Indicator は褐變と云ふことで、主に不飽和脂肪酸遊離並にグリセリンエステル(の酸化に由來するもので酸化の進む程濃色となる。これが油燒 Oil stain の一表象とされて居る。殊にリノレン酸並に其のグリセリンエステルなるリノレンは此等は前掲の如く蛹油中に多量に存して居る)激しく空氣中より酸素を吸收して、速かに暗褐色となる性質を持つて居る。

若しも油の分解が進み揮發すべきものが逸散し充分に酸化せられ、又は重合作用と云ふ様なことが起ると粘性は減じ乾燥味を帶ぶるに至る。斯くの如き状態に達すると、其の成績物は精練によりて除去され難いのみならず、著しく纖維の強力を減少せしむる。即ち纖維はために脆化する。

諸て此等の油又は其の分解生成物が精練の場合如何に精練劑によりて作用せらるゝかを考へて見るに、畢竟絹紡材料中の油は其の程度には相違はあるが、ランシツド油たることに間違ひはないから、次の様に考へることが出来る。

一 本來の油脂 これはアルカリ、石鹼等によりて乳濁液 Emulsion となり、比較的容易に除

去せられる。併しアルカリのみを用ゐたる場合に、若しも油が酸類を少しも含まず、純粹の中性のグリセリンエステルのみである場合ならば、普通の精練に用ふるが如き稀薄のアルカリにては乳化せられない(石鹼は然らず)。併し絹紡材料中の所謂油は極めて不純で、澤山脂肪酸類を混有して居るから上の心配はなく、そこに脂肪酸類はアルカリと忽ち石鹼を作るからために、油は乳化せられて除去せらるゝ様になる。

二 脂肪酸並に其の水酸化酸類(酸化脂肪酸) これ等は石鹼によく乳化せられ、又たアルカリと出會ふときには、忽ち石鹼となつて水に溶解するのみならず、他のものゝ除去に役立つ。

しかし、水酸化酸類は融解點が非常に高いから、試薬に作用せられ難いと云ふことは注意すべきである。又た一方高級の水酸化酸になると、却て徐々に水に溶ける性質になるものあると云ふことも注意すべきである。

今不飽和酸と其の水酸化酸との融解點を比較して見ると、

脂 脂 酸	融解點	水 酸 化 脂 肪 酸	融解點攝氏
オレイン酸	一四〇度	二ハイドロオキシステアリン酸	一三六・五度
エライデン酸	四四—四五	イソ二ハイドロオキシステアリン酸	九九—一〇〇
イソオレイン酸	四四五	同	七七—七八
リチノレン酸($C_{18}H_{33}O_2$)	—五	三ハイドロオキシステアリン酸	一四〇—一四二

リノリン酸

(液體)

サチボン酸 $C_{17}H_{35}(OH)_2COOH$

一七三一—一七四

リノレニン酸

(液體)

リニニン酸 $C_{17}H_{33}(OH)_2COOH$

一一〇三—一一〇五

油の Rancidity が進むと粘性を増し、終には乾燥性となるは融解點の低いものが上の如き融解點の高いものに變成することが一つの原因となるのである。

三 水酸化酸の分子内無水物 Inner anhydride たるラクトーン例へば $ROHCOOH \cdot H_2O = \begin{matrix} ROH \\ | \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$ の如き形態のもの及び奪水によりて重合せられたるが如きもの。

此等は稀薄のアルカリに無作用である併し石鹼によりては其の保護作用 Protective action によりて徐々に作用せられる。

乍併、此等のもものは激しき奪水作用(強熱又は濃硫酸の作用の如し)なくんば出來難いものであるから絹紡材料中には存するも少量なるべきである。

四 アルデハイド及びケトン物質 此等は前述の如く亜硫酸鹽によりて溶解せられる。

五 一般に酸化生成物は、石鹼アルカリ等によつて除去すること困難なるも、之れを還元すれば容易に去り得るものとなる。

此の如く論ずれば絹紡材料の新古によりて、精練に難易のある理由を知ることが出來ると同時に、夫等に對する精練法を推知することが出來るであらう。

所謂油燒なる現象は、上に述べた様に油のみに原因せず、井上、遠藤兩教授の研究に明かなるが

如く、チロシン又はチロシン化合物(セリシン及びフィプロインは、共にチロシン化合物なり)の變質による暗褐色物の生成にもよるが油に由来するものゝ方が、精練劑に對しては抵抗力が強い。要之所謂油燒材料は、之れを石鹼又はアルカリにて處理すれば、概略の油燒は之れを去ることを得と雖も、油脂分解物の強く酸化せられたるものは容易に去り難い。故に油燒材料より完全に其の汚斑 (stain) を去るには、還元精練法を講ずるが良し。本法を巧みに行へば、(後節参照)如何なる油燒品も、短時間に完全に處理することが出来る。又た適當な細菌による醱酵法によつても亦きれいに精練することが出来る。其の他の方法では一寸六ヶ敷い。無論ベンジン浸出法などでは油燒はとれないのみならず、後で一層始末がし難くなる。

IV 酵素練(醱酵法)

A 現今絹の精練に用ゐられ、又はそれに有望視せられて居る酵素は、ムターゼ (Mucase) (おそろく蠶蛾の唾液中のセリシン溶解酵素)、豆類の蛋白分解酵素 (Proteases) 並にトローゴマのリパーゼ (lipase) 豚等のパンクレアチン (Pancreatin) 及び細菌性トリプシン (Bacterio-trypsin) 並に細菌性リパーゼの類である。

ムターゼ並に豆類のプロテアーゼは、絹絲精練用に於て、鐘ヶ淵紡績會社の特許に係るもので、同社の推奨するものであるが、其の實用的成績に就てはあまり知られて居ない。

ンクレアチンに就ては絹業試験所技師角替利策氏の研究に據れば絹精練に非常に良成績を上げると云ふ。即ち、同氏は豚の臍臓より得たるパンクレアチンを試料絹の五％に相當する量を取り、これを絹の五〇倍量に相當する〇・一％炭酸曹達液に溶解し、此の中に絹を投入し、攝氏四〇度にて五乃至二四時間作用せしめ、次で温湯にて數回洗滌し乾燥して其の成績を調査せられた。其の結果によると、本法による成品は、石鹼法によるもの、加壓法によるもの、又は〇・一％苛性曹達液によるもの等に比して、光澤色相最も勝り、強力、伸度、彈性何れも格段の良成績を示すと、尙ほ同氏は、精練後の洗滌容易なること、成品に精練劑の殘存する處少なきこと、精練に熱の經濟なること等の利點を指摘せられた。しかし、此の如くして得るパンクレアチンは、高價であつて實用價値少なきことを遺憾なりと附言せられて居る。

ファーマントール——これは絹紡材料精練劑として、紡績會社などに賣込まれて居るものであるが、其の如何なるもので、果してどれだけの精練作用あるものか明かでないが、此のものは驚くべき悪臭を放つもので殆んど使用に堪えない。一説には此のものは、蛹の酵素を利用したものだと云ふことである。

リパーゼに就ては、これはセリンと關係あるものでなく、生絲又は絹紡原料中の油脂を、加水分解せしむるために利用せらるゝものである。つまり、油脂を脂肪酸とグリセリンとに分解するものであるから、アルカリと共用すれば、多くのリパーゼは、アルカリ性に於て作用強し、アル

カリイはそこに生じたる脂肪酸と、忽ち石鹼を副産する。従てリパーゼの作用は促進せらるゝのみならず、何となれば、これは可逆反應なる故、茲に生じたる石鹼と兩者相俟つて脱脂作用強かるべきである。嘗て井上教授は、トイゴマのリパーゼに就て研究せられ、醋酸々性に於て其の作用顯著なることを證明せられた。之れも絹の脱油に應用して面白いことと思ふ。併し、此のものは醋酸酸性に於て働くのであるから、後に醋酸及び脂肪酸を除くために、アルカリイで處理する必要がある。

B 微生物主に細菌による自然腐化精練に就て

これは現今廣く行はれて居るもので、適當量の材料(絹紡の)と水とを桶又は甕中に入れ、四〇度内外に保ち、時々攪拌して一定時間處理する方法である。此の液中の微生物を調査するに、カビ類は少ないが、細菌は之れが分離を試みて見ると、實に多種多様で非常に多く存在して居ることを知る。要するに此の精練法は、細菌による一種の酵素練と考ふべきものである。

細菌類のプロテアーゼは、之れを分泌する細菌によりて多少性質を異にし、又た同一プロテアーゼと雖も、之れが作用する蛋白質によりて、其の成績は異なるものである。即ちある蛋白質に對しては、其の作用強きも、他の蛋白質に對しては弱いが如くである。例へば膠に對しては非常に作用強きも、ゼリシンに對しては容易に作用しないが如くである。即ち蛋白質の分子構成如何によりて、著しく異なる結果を示すのである。

故に細菌類の分泌するプロテアーゼが、皆セリシンによく作用すると云ふことは云へぬ。又たプロテアーゼによりては、セリシンのみならず、フィブロインに迄作用するものと云ふことは推理し得られる。絹層が肥料に用ゐられて、良き肥效を顯はすと云ふ事實は、このことを實證する材料となる。近頃駒場に於て吉村農學士が、此の方面の研究をして居られるから、近く明となるであらう。余等も先年下水より分離した細菌中、フィブロインの各部分に多數の瘤狀物を生ぜしめ、且つフィブロインに細纖維 *Fibrilla* を生ぜしむるものを發見したことがある。

又た細菌中には蛋白質に作用して、時に惡臭物を生成し、又は有色物を生成する作用あるものが少くない。普通の腐敗細菌類が膠培養基から、惡臭物を生産すること、パチルスプロデギオズス、パチルスピオチアネンス等が、有色物を生成することは、人のよく知る所である。

自然腐化に於ては、各種微生物の混入に制限がないから、無論優良なる細菌も存するであらうが、しかし不良菌も少くなく、不都合なる結果を生ずることは免かれ難い。特にフィブロインが侵さるゝに至つては、云ふまでもないが、洗滌によりて洗去し得ざるが如き惡臭、又は色を與ふるが如き場合も全く不可である。又た中には酸性醱酵、硫化水素醱酵等起すものありて、之れ亦不可である。

此の有色物を生ずる一例を述ぶるに、各工場に於て屢々見る現象で、自然腐化中著しく黒色を呈し、恰かもインキを流したるが如き外觀を呈することがある。これは明に細菌に由來するも

ので、余の實驗によると、該菌は腐敗糞尿中に常に存するが如く容易にそれから分離することが出来る。従つて蠅などの媒介によつて、易く醗酵甕中に来るべきものである。未だその詳細なる細菌學的性質は明にして居ないが、寒天培養に於て扁平にして銀杏葉狀に裂溝を有し、水色透明にしてやゝ乾燥性の聚絡を作るを特徴として居る。これを以て絹屑を醗酵せしむれば、恰かもインキを流したるが如く黒變する。而し此の黒色物は、石鹼曹達等を以て處理すれば概ね除去せられる。併しかゝる有害菌が工場に侵入するときは、工場に於ては其の精練は大量操作であるから、充分フイブロインに附着する黒色素をとり切つことは困難で多少残る憾がある。従つて成品絲は暗色を呈するに至るのである。此の黒色物は細菌によりて生ずるもので、而かもアルカリ可溶と云ふ點から考へて、メラニン Melanin 様物質であらうと思ふ。

かく論ずるときは、自然腐化法は種々なる點に於て、不都合があるばかりでなく、フイブロイン其のものにも危険がある。由來自然腐化法による精練絹は腰なく、又た梳綿 Dressing する際に長毛の歩合少ないと云はれて居る。謂ありと云ふべきである。

尙ほ現今の腐化甕の如き設備になつて居ては、特殊の不良菌の混入することを發見するも、如何にして之を驅除絶滅せしむべきか、殆んど方法がないのである。即ち甕の装置は、單にコンクリート槽中に框を作り、此の内に甕を挿入し、併列せしめたのであるから、全部作業を中止して附屬品までも全部徹底的殺菌法を講ずる外、有害菌の巢窟を覆すことは出来ぬ。若し又た一旦は

其の目的を達しても、雑菌混入に對して無制限の自然腐化法であるから、再び將來有害菌の禍を免かるゝことは出来なう。

併し一方に於ては、連続式腐化法に於て、素焼の甕を用ゐて居ると云ふことは洵に推奨すべきことゝ思ふ。何となれば素焼は半透壁 Semipermable wall なるを以て細菌の物質代謝によりて生ずる細菌に無用又は有害なる排泄物(これ多くは晶質物 Crystalloid である)を概ね通過せしめ、外部の保温水中に滲出せしめ、内容を以て常に細菌の繁殖に適するが如き状態となし、細菌をして絶えずセリシン又は油等に活潑に作用せしむる様になつて居るからである。

尤もセリシンの分解によつて、アミノ酸類が生ずれば此等は晶質物なるを以て壁外に滲出すべきである而して無論此等の物質は細菌の繁殖を助くる栄養物であるから、其の甕外に滲出することは、一見不利なるが如きも、酵素作用は可逆反應なるを以て、此等が其の反應系外に逸出すると云ふことが、やがてセリシンの分解を促進すると云ふことになるので、むしろ良い方面の現象であると思ふ。しかし甕外の保温水は順次汚濁し、やがては甕中よりの滲出物によつて飽滿されるに至るから、清水と取替へる必要がある然らざれば以上述べた効果は無くなることにならう。又た素焼甕は破損し易い一大缺點を持つて居る。

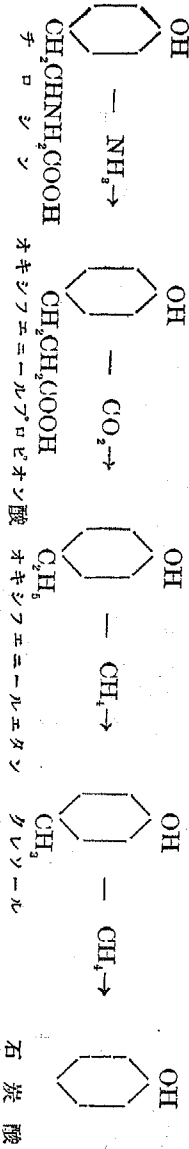
反之、粕糞を施せる甕、又は木槽は丈夫なりと雖も、不透壁なるを以て細菌の物質代謝による各種物質は蓄積して出づるに由がない従つて此の場合に廢液を其のまゝ連續使用するときには、細

菌の生活を脅威して、終には細菌は活力鈍くなり、又は死を招くに至るであらう。今細菌が蛋白質の分解物に、徹底的に作用するとき、如何なるものが出来るかを例説するに、尤も蛋白質には種類多く中には磷を含むもの炭水化物を含むもの等もありて各種蛋白質の個々に就いては其の分解の状況必ずしも一致しないが普通のものにありては其の分解の順序は

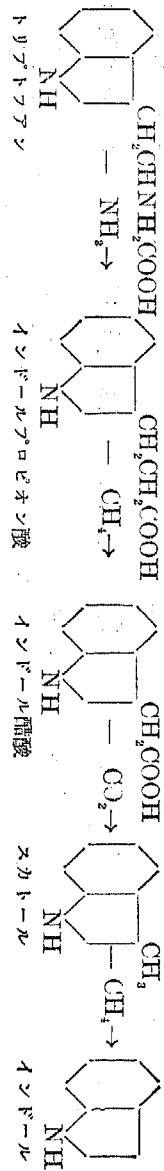
蛋白質↓アルブモース↓ペプトン↓ポリペプチド↓アミノ酸類

の如きものである。

次にアミノ酸類は—NH₂を有し、細菌類の好養養物であるから、此等が分解すると、細分して各種の物質を生ずるに至るものである。今チロシンの分解を例示すれば、即ち、チロシンよりアンモニアが出づれば、オキシフェニルプロピオン酸となり、之れが分解して炭酸を發すれば、オキシフェニルエタンとなり、次で沼氣瓦斯を發してクレソール、石炭酸となる。即ち



此の如くクレソール、石炭酸等生ずれば、細菌は死滅する外はない。又たトリプトファンを例示すれば、次の様に分解してスカトール、インドール等を生ずるに至る。即ち



此のインドール、スカトール等は、甚しく悪臭あるもので、吾人の消化管中に於て蛋白質が腐敗分解するとき、常に生ずるものである。腐化糞の悪臭物の何たるかは未だ不明であるが、上の如き變化に由來するものと考へて差支ない。

故に不透性の醗酵器を用ふるときは、半透性の素焼甕を用ふる場合に比し醗酵に支障を來す場合あるのみならず、其の他各種の不都合を生じ易い。此の如くなるを以て、以上の不利に加ふるに、醗酵數回毎に液を更新することを要するにもなる而して、これは單に其の勞力を損するのみならず、槽中に一時細菌がなくなるから、充分再び繁殖する迄餘計の時間をも費さねばならぬ。これ余の素焼甕と、然らざるものとの優劣論の主眼である。

C 優良菌による純粹醗酵に就て

上述の如く自然腐化法は、種々の缺陷があるから余は絹紡材料の精練に恰適する細菌のみによる醗酵法を推奨するものである。かくすれば成品が良くなるのみならず種々の點に利益があらうと思ふ。又た余等の實驗結果より其の勝ることを信するのである。

本法に據れば即ち本法は優良なる恰適菌を以ての精練であるから次の様な利益がある。

a 利用細菌が特定であるから油でもセリシンでも自由に之れを除去することが出来る。

b 純粹醱酵であるから、醱酵中變異現象を呈することがない故に、成品の一定を期することが出来る。

c フィブロインを損傷したり、成品に悪臭を止めたり、又は汚色を残したりすることは無い従て色澤良く強度損することなく、成品は優良である。

d 精練作用が旺であるから、石鹼曹達等の藥品時間熱等は少なくて足りる。

強いて缺點を云へば、本法を行ふには、多少細菌學上の技術を要すると云ふことである。尙ほ菌種を作る上に少し許りの費用を要するも、之れは方法の奈何によりて、極めて少額にて足るので、殆んど論ずるに足らない。

本法に關しては先づ順序として、第一に恰適菌の分離を行ふことを必要とする。今余の行ひし概要を述べれば次の様である。無論これは至盡の法ではないから研究者は適宜考案せらるべきである。

一 自然腐化液、下水、堆肥、土壌等より細菌の分離を行ふ。何れに優良菌存するや不明なるを以て探す範圍は廣きを可とする。

二 分離菌中プロテアーゼを分泌するものを摘出して純粹培養する。

三 此の培養菌は水弁水と無窒素礦物性養分とセリシンとより作れる培養基に移植し適當なる溫度例へば二二度に保ち繁殖せしめ、セリシンを同化してよく繁殖するものを候補菌とする。此の培養基は液状のものでも良いが寒天培養基を用ゐても可い。

四 候補菌の繁殖適温及び酵素適温を見出す。

五 小装置にて生絲概して絹紡原料は不純物多くして不適當なりを醗酵せしむ。

これには材料絹を約其の三〇倍量の極めて稀薄なる培養液と共に無菌状となし數日放置し別に純粹に培養せる候補菌を移植し、適温に於て繁殖せしめ、充分繁殖すれば、之れを時々振盪しつゝ、酵素適温に保つこと一〇時間内外、又はそれ以上にして、温水洗滌を施して乾燥す。

此の場合には、對照區を設くることを忘れてはならない。

本法を行ふに適温の異なるものを同時に行ふは非常に複雑なれば別々に行ふも試験を嚴重に行ひさへすれば差支ない。

成績を比較するに先づ無水物として收量及び損耗量の檢定をなし、臭氣色澤強伸力觸感等の觀察を行ふのである。又た一方鏡檢試験を行ふ。若し鏡檢の際絹纖維に多數の瘤狀物又は細纖維の裂片等を認むるものはフィブロインの侵されたるもので不可であるのである。

六 右の内良成績を示すものを取り再び長時間の醗酵試験を行ひ成品の品位檢査を行ふ。尙進んでチロシナーゼ及び酸化酵素類及びリパーゼ等の有無も是非調査する必要がある。

チロシナーゼが絹に有害なることは既に述べた。又た酸化酵素の存在も前項に述べた様に油質物に作用して不都合の結果を生ずるから之れ亦不可である。併し酸化酵素を有せない細菌はあまり多くないから少し位の(或は作用の弱し)酸化酵素を分泌するものなれば他の條件が可良であれば忍ばねばならぬかも知れぬ。

斯の如くして分離し得た細菌に就ては、尙一般細菌學的研究をせねば、其の研究は完成しない譯であるが、今日茲では述べられない。

勿論、右の良菌の選別試験は、一回や二回行へばとて、必ずしも其の目的を達することは期待せられない。故に種々なる材料から、幾回も選別試験を繰返す必要があるかも知れない。此の忍耐を缺いては良い成績は擧げられない。

併て此の如くして選別して絹絲精練菌として優良なるものを得れば、之れが實用化は最早簡單である。要するに最良菌の發見が最も大切であり、又た最も困難である。併し一度發見分離すれば、それで良いので最早大なる勞も苦もないのである。

余等は上法で分離して、やゝ良好の成績を示すもの三種を持つて居る。何れも稗菌であつて D, S1, Fluo. と假りに名づけて居る D 及び s.l. は適温三〇度内外フルオは二〇—二五度であつて此等のもの、セリシン溶解酵素は微アルカリ性で其の作用最も強く、其の適温は何れも三五—四〇度である。(酵素存せなければ此の位の温度の微アルカリ溶液は、セリシンを膨化せ

しむるも溶解する力は殆んどなく。且つ此の中₁及びフルオは、油脂を分解する作用も兼有して居る。序にリパーゼの有無検出法を述べれば、先づベトリシヤレーに極めて薄く、牛脂を敷き其の上に寒天培養基を薄く流し、其の上に細菌を移植して、發育する聚絡の周囲の白色不透明になるや否やを検するのである。若しリパーゼ存すれば、牛脂は分解せられて、脂肪酸多くステアリン酸を生ずるから、白色不透明となる。此の方法がリパーゼの検出には最も簡單で、而かも相當正確である。

此等の細菌は其の培養に於ては絶対純粹を標準として居るが、實際絹紡原料を大量に醱酵せしむるときは絶対純粹は保てない。些少の不純醱酵となることは已むを得ないのである。この事は麥酒醱酵などに於ても同様である。これ實に容器及び大量材料の絶対殺菌、並に空氣中より多少雜菌の混入することの絶対防禦は出來難いがためである。併しどこまでも、純粹醱酵たる趣旨は忘れてはならぬことで、これを怠れば自然醱酵と選ぶ所はなくなるであらう。乍併少し細菌學の心得あるものなれば別に意を加へずとも、自然に大なる間違はないものである。

次に余等の行ひし選別菌による、醱酵精練の方法を述べれば、

一 用器の大きさは、材料一貫に對し、三立方尺位を適當とする。(故に方六尺深さ三尺の槽なれば、三〇貫を仕込むことが出来る)。

二 用器は保温裝置を有する甕又は木槽を用ゐる熱水又は蒸氣を以て一〇—一五分間殺菌す

るこれだけの殺菌にては完全ではないが、残るものは枯草菌類である。此の種の細菌は弱いながらセリシン溶解作用を有し、別に大なる悪影響としては與へぬものであるから、大なる不利はな
 5。

これに一旦煮沸し、三〇度位に冷却したる水を、炭酸曹達を以て極微アルカリ性となして適量注入して蓋をなしておく。此の場合煮沸水を冷却するは、蛇管により冷水を以てするのが、採算上一番良からうと思ふ。熱水を冷却して用ふるは、一見甚だ不經濟の様に見えるが、冷却用の水は、此の際相當熱せらるゝを以て練槽の給水にするなり、洗滌水にするなりする様に装置しておけば、さまで熱の不經濟とはなるまいと思ふ。

三 材料は一五分内外水と共に煮沸し、軟化せしむると同時に殺菌し、之れを引上げなるべく熱水を切り、殺菌水を湛へたる前記醱酵槽中に投入攪拌する。

四 かくして三〇度内外に到れば、別に培養せる細菌の液體培養を材料一貫に對し二〇〇 c.c. 内外を注加してよく攪拌する。次に該菌の繁殖適温に保ちつゝ、一日數回攪拌する。此の攪拌は細菌が嫌氣性でない限り、甚だ大切のことである。斯くの如くすれば、一―二日にして充分繁殖し、液は溷濁を呈する。

次に徐々に加熱し三五―四〇度とし、時々攪拌し數時間作用せしめ精練度を檢して適時引上げ醱酵を終るのである。

五 右の第一回醱酵を終つた槽中の醱酵菌は、あまり不純になつて居らぬから、材料引上げのため不足せる液を、前記殺菌水で補ひ、反應を檢し極微アルカリ性となして、これに水煮して、酸化殺菌したる材料を投入し、再び細菌の繁殖適温に暫時保ち、次で三五—四〇度となして醱酵せしむるのである。實驗に據れば、反覆五回迄は、特別に惡結果を示すことなしに使用することが出来る。

而して第二回以後は、第一回の如く細菌の繁殖のために、時間を要せざるのみならず、既に相當多量の酵素も溶存するから、時間は大に短縮せられる。余等が生皮芋を材料として、*s.l.*菌を以てした結果に據れば、二回以後は何れも一晝夜で半練以上に達した。其他の材料でも、凡そ此の位の醱酵度に達する。

六 回数を重ねね細菌不純となり、結果不良となるを知つたならば、醱酵槽は洗滌し、蒸汽又は沸騰水で殺菌し、新液を仕込み、右の順序を繰返すのである。故に約七一—一〇日間に一回更新を要する譯となる。

七 醱酵所要の度に達したときは、温湯中に投入し攪拌し、汚汁を去り、次で微温水にて處理し、水洗して仕上ぐる。又た醱酵法により若練となし、石鹼類を以て短時間の仕上練を施して仕上ぐるも可である。又た材料其他の事情によりては、是非仕上練を行ふ必要のあることもある。例へば甚だしく油燒せる材料で、而かも生産後長き歲月を経過せるものゝ如きものは、醱酵のみ

にては物質の性質上除去せられ難い汚物が存して居るから、仕上練をせねば良成品は得られな
いが如くである。

此の醱酵法に據れば、絹紡原料のみならず、絹絲類又は羽二重縮緬等も亦精練することが出来
るであらうし、若し又た斯くの如き、細菌を適當の培養基に繁殖せしめ、これより酵素液を調製し
て行へば、かゝる上等ものには一層好都合と思ふ。

V 各 論

精練には精練の程度によりて、半練本練、又は其中間なる七分練八分練等云ふものがある。

精練劑による精練法を分つと、

- 一 水練法 之れは要するに加壓法である (Autoclave Process)
- 二 藥品法 之れは最も普通に行はるゝ、石鹼曹達等にて處理する方法の如きものである。
- 三 醱酵法 最も普通に行はるゝは、自然腐化法であるが、湯漬法酵素練等も此の内に含まるべきものである。

又た此等を組合せたものがある。現今行はれて居る絹紡原料の精練には(二)と(三)の組合せのものが最も多い。又た絹紡材料は其の品位等級等が非常に多いから、自然精練の手加減も千差萬別であつて、一々述ぶることは到底出来ないことであるが概して云へば、熨斗絲出殼機生の如

き上等材料は、上記の純粹醱酵法、又は石鹼曹達練を可とし、下等材料は藥品練に醱酵を加味するを一般として居る余の所謂純粹醱酵法を加味すれば特に宜しい併しどんな下等材料でも適當に取扱へば藥品練だけでも充分目的を達することが出来る(後節参照)

醱酵に就ては前に述べたから、茲に繭類並に油燒材料の處理法及び酸精練法を論じ序に二三の注意事項を述べることにする。

A 揚り繭玉繭等の精練法(藥品急練)

繭類の精練は、最も難事とされて居るものである。これが原因は他なし、繭類は三〇%近くの油脂を含有して居る所の、不化蛹蠶及び蛹等を、厚き繭層内に包有して居るためである。即ち此の油が除かれ難くして、どこまでも纖維に附纏ふて來るからである。

特に繭類の若練品を得んとする場合が困難である。即ち油を除かんとすれば本練となり、若練品を得んとすれば、油が残ると云ふ様に、兩々相立たぬと云ふ譯となり六ヶ敷いのである。

今此の蛹類に就て考へて見るに、

一 此等のものは普通の練方では、繭層外に逸出すること少なく、多くは繭層内に包まれた儘存する。

二 蛹體はキチン質で包まれて居るのみならず、其の形も小さいものでないから、其の中に存する油脂は、精練中容易に溶出せられなう。

三 精練中蛹體內に滲入したる汚汁此の中には蛹體中より溶出した汚物並に油を多量に含有して居るは通常の洗滌によりては洗去せられない。試にかゝる蛹を取出して指間に壓すれば、多量の汚汁と油との浸出するのを見る。

繭類は此の如き状態のものであるから、其の練上げたものを水洗し、除水機に掛くるときは其の強い遠心力のために、蛹體中の汚物は放出せられ、絹層は著しく汚染せられ且つ油氣多く使用にたえない様になる。蓋し繭類はかゝる結果を生ずるから精練困難なりとなさるゝのである。
〔出殻は蛹がないから此の心配はない〕従て繭類は己むを得ず、比較的長時間(二―七日間)の腐化法を併用して、其の精練を行ふて居る實狀である。而して長時間の腐化法を用ふれば、設備及能力上に悪影響あるばかりでなく、色澤強度等を著しく犠牲にすることになる。此の如きは折角よい材料を、手間をかけて悪くして使ふので、洵に感服の出来ないことである。

故にかゝる繭類には強力なるリパーゼを有する細菌を用ふる醗酵法を採用するが、一つの良法である。余のs.l.菌の如きは、やゝこれに適して居る。これを以て醗酵せしむれば、二日間位でよく脱油し、同時に精練の目的を達することが出来る。又た短時間仕上の藥品法で行はんには、蛹體中の油並に汚汁を、仕上練前適當の時期に排除するか、又は仕上前適當の時までに蛹體內より滲出逸失せしむることが必要條件となるのである。斯くの如く精練中途の適當の時に、油質を大部分除去して置けば、仕上練は極めて簡単に済むこととなる。これに就き余の試みて、先づ

成績良しと考へる方法を述べれば、

一 風乾材料を若し非常に汚れ居れば、大洗機にて口洗するを可とする。前の仕上練の廢液中に三―四時間八〇―九〇度にて浸漬する。かくすればセリシンは充分膨潤し、油は乳化して所謂浮き上つて来る。此の膨潤乳화가完全でないと、結果は必ず不可である。此の膨潤乳化作用に就き、注意すべき一つのことは、材料は容器に緩かに入れると云ふことである。若し攪拌出来る程度なれば最も宜しい。かくすれば膨潤乳化は容易で、而かも均等に行はれる。これは普通の湯漬法(押込むなりに)に比し漬込量は非常に少なくなるが、時間に於て大に短縮される。又た此の法によつたものは、押込漬のものに比し均等品を得る上に好都合である。

二 (一)の操作によりて、適當の度に膨潤すればこれを引上げ充分に除液する。

(二)の膨潤作用と、此の操作とが極めて大切なことで、本法に於ける主眼である。これに由て蛹體中の汚汁並に油は除去せられて、残る所は少ない。此の場合に一回除液したるものを、徵アルカリ―温湯中に投入し、再び飽水せしめて除液すれば、尙更完全である。又た(二)の操作後搗碎洗滌して、除液法を採るも良いが、搗碎と云ふことは品位を害する虞があるから成るべく避けた方が良い。これは繭類に限らず、凡ての材料に向つて然りである。併し支那の狗尾と云ふ様な、ひどく纏絡して居るものは、搗碎法を行はなければ、開綿に非常に困るのみならず、先づ精練も出来難いであらう。上の除液は普通の除水機なれば、一回に風乾材料として三―五貫を取扱ふこと

が出来るから、別に大なる費用はかゝらぬ。

幾分のセリッンを残して置いて、油だけを除かんとするのは例へば七分練品を得んとするが如き場合、これは難中の難とも謂ふべきものであるが、これには(一)の膨潤作業の場合に、温度を六〇度位に保ち、先づ二―三時間處理し、除液し、半日乃至一日醱酵せしめ、溫湯で洗滌し、軽く仕上練を行ふ法、又は以上の膨潤除液操作を二、三回繰返して行ひ、搗碎粗洗し、仕上練を行ふ法で目的が達せられる。又たリパーゼ利用の醱酵法により、先づ油脂を分解して行ふても可い。又た繭類の油は油燒品の油と異つて、ベンジンでよく除かれるから、ベンジン浸出法を應用するも可なりである。併し此法によれば絹味が幾分損ぜられるから、仕上練のときに其の恢復に注意せねばならぬと云ふ不便を伴ふ。

三 除液した材料を、別に新しく仕込みたる精練液にて仕上げる。此の練液は、通常の通り曹達石鹼にて可である。

曹達(結晶)は二―四%、石鹼は五―一〇%位を用ひ、軽く煮沸し、適當に精練程度を鑑定して上げるのである。結晶曹達は如何なる場合でも、五%以上は用ゐない方がよい。かく多量用ふれば石鹼のアルカリと相俟て、アルカリ度強くなり、繊維を損傷するおそれあるからである。もし曹達灰を用ゐんと欲すれば、相當に減量せねばならぬ。其の割合は分子量比 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{10H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{CO}_3$ 、即ち四掛弱を用ふるのである。但し藥劑が粗製品であれば、其の精粗の度を知

つて使用の割合を算出せねばならぬ。其他曹達には、七水炭酸曹達、一水炭酸曹達、セスキ炭酸曹達等があるから、それ等を用ふるときは、夫々適當に考慮せねばならぬ。曹達類の粗製品には、絹に悪影響ある鐵アルミナ等の不純物が澤山含有せられて居るから、特に良品を用ふる必要がある。ソルペー式で作つたものなれば、其の製法から考へて、先づ安心して使ふてよからう。ルブラン法によりたるもの、又は天然曹達よりのものは、特に吟味せねばなるまい。

尙序に仕上練に就て一言するに、仕上練は成るべく液を多くして（風乾材料の少くとも四〇倍量以上）且つ淺槽を用ゐて薄層となし、團塊を形成せしめぬ様に注意して取扱ふことを要する。

即ち精練槽は深く狭いと云ふものよりも、淺く廣いと云ふの方が均等練にもなるし、時間も速く仕上るから適當である。もし前者の様な型であると層が厚いから、攪拌に際し動もすれば、材料は團塊となる其の結果、内部の方は終りまで新しき液に觸ること少なく、反之外部は練過ぎとなり、結局斑練となつて不可である。此の意味に於て、現今多く行はれて居る精練槽は、改良の餘地がありはせぬかと思ふ。此の曹達に關すること、並に練槽に關することは、勿論繭類精練にのみに限つた事ではない。

B 油燒材料の精練法

油燒材料の特徴は、既に前に述べた如く、

一 其の色相は黃褐乃至暗褐等で、時として褐暗を呈するものである。

二 メラニン様暗色物質、油脂及び其の酸化物、脂肪酸並に酸化脂肪酸、其の他油脂の分解物等を含むして居る。

三 絲質が變質し、脱化し居る。

等である。

斯かる材料を如何に處理すべきかと云ふ問題に就ては、矢張り三つの點に歸すると思ふ。即ち有色物を除くこと、油及び其の分解物を去ること、並に絲質を改良することの三つである。勿論製綿材料として、不適當の状態にしてはならぬと云ふ條件の下に於てあることは云ふ迄もない。尙進んでよりよき状態となすと云ふのでなければ良法とは云はれない。

現今實際工場に於て、油燒材料の處理に就て、其の眼目とされて居るのは所謂油を去ると云ふことである。之れがやゝ難問なる上に、此の種の材料が中々多いため、某工場長の如きは、此の油を容易にとると云ふことが絹紡界の焦眉の急務の一つだと云ふて居る。全く其の通りで、所謂油さへ取れれば、セリシン着色物等は自ら除去せられ、多くは具合よく精練せらるゝものであるから尤ものことである。

絲質の改良に就ては、現今少し手は下して居るが、未だ確信の域に達して居ないので遺憾ながら發表は出来ないが、除油脱色に就ては次の方法で概ね目的を達し得らるゝ。

第一法 無蓋槽式還元精練法

油燒は前述の通り、多く油の變質に原因するものであるから、其の變質によりて生ずる物質を探索して、相當の策を講ずれば良いのである。それは前項に述べた通り、還元精練法を行へば良いのである。此の法を以てすれば、酸化のために除去され難くなつたものはとれ易い形態になり、又た酸化によりて、着色したものは漂白せられて、之れ亦概ね除去され易い形になる。そこで其の施工法奈何と云ふに、それは極めて簡單であつて、石鹼及び曹達に共用するに、還元劑 Reducing agent を以てすれば可なるのである。此の還元劑としては、次亜硫酸鹽 *Hyposulfites (Hydrosulfites)* 又は亞硫酸鹽 *Sulfites* 等が絹質を損傷すること少なくして適當である、又た曹達の代りに、水硝子を用ゐても差支ない。即ち以上三劑を併用して、軽く煮沸して練るのである。併し本法を行ふには、豫め材料を適當に膨潤せしめておくことと云ふことが肝要である、もしこの準備なくんば、充分なる効果を擧ぐることは期せられない。膨潤處理は前回仕上練の廢液を以てするを適當とすと雖も、之れに加ふるに極少量のアンモニアを混用して行へば、一層好都合である、蓋しアンモニアは、酸化脂肪質を可溶たらしむる特質を有するからである。此の如き前處理をなすと云ふことは、此の場合に限らず、凡ての絹紡材料精練の要諦である、即ち此の前處理は必要であると同時に、其の適否が成品の品位を左右するのみならず、著しく製綿歩留りに影響を與ふるからである。由來支那材料は甚だしく汚穢で精練し難いものであるが、前處理に關して適當な注意を以て行へば、容易に良成品を得ることが出来る、支那材料が適當に處理出来れば、内地ものは

實に容易で先づ一舉手の問題であらう。普通の漂白に於て上の如き還元劑を用いた成品は、再び空氣中に於て原色に復し易いものであるが、此の精練の場合には還元せられたものが、其の場合に洗ひ去らるべきであるから復色の虞はない。余等の實驗に據るに、本法を用ゐて綺麗に精練したものは、空氣中に長く放置するも、復色した例は記憶にない併し精練洗滌が不充分で、脂肪酸の如きが残留するときは再び褐色となるこれは當然のことですら別の問題である。

序に石鹼に關することであるが、一言を費したい。

石鹼を以て綉を精練した後、洗滌不充分で些少の石鹼が残る場合にも、し石鹼が不飽和脂肪酸の鹽類であると、後日褐變するおそれがあるたとへ硬水を用ゐたがために、石灰又は苦土石鹼の形で残て居ても、脂肪酸が不飽和のものなれば同様である蓋し此の褐變は不飽和脂肪酸の酸化に由るものである又た褐變の結果、絲の強力が減小するのも事實である油燒品の強力小なるは、主にこれがためと考へられる。

故に精練用石鹼として不飽和の度の高い油を用ゐたものは適當でないと云へる。此の意味に於ける石鹼の鑑定は綉業試験所技師三平文氏に據れば、試料石鹼の濃き液を作り、綉に吸収せしめ、後上より一%硫酸を注ぎて其のまゝ乾燥する之れを翌日檢するに褐變し、之れを洗ふに錆色を呈するものは、これを精練用に用ふれば、成品を褐變せしむる虞あるもので、褐變し難く汚れる程度に止まるものは、褐變の虞少なきものであると云ふ。

第二法 加壓式還元精練法 Autoclave Process

本法も其の趣旨に於て、第一法と變ることはない。其の方法は材料を豫め水煮し之れを五又はそれ以上の石鹼と、二%内外の結晶曹達を溶存する液と共に加壓罐中に入れ液を加壓罐八分目以上位となして、數分間煮沸し液中の溶存酸素を驅逐し、加熱を止め還元劑一%内外對風乾原料を投入し攪拌し、直に密閉し五—一〇封度の恒壓にて處理し、次に之れを取出し、溫水洗して仕上ぐるのである。此の法によれば、短時間で目的を達することが出来る。材料及び練の程度にもよるが、余等の實驗に據れば、一〇封度壓なれば強度の油燒品でも、三〇分間で本練近き色澤よきものを得られる。本法によるものは材料の開線、即ち膨らみ良く歩留りに好果を與ふる様と思ふ。

此の油燒處理に關しては、近來ベンジン浸出法を應用して、油燒を處理する法があつて、フランス邊りから、其の機械を賣込みに來て居ると聞き及んで居る。此の機械に就ては、殆ど知る所がないのであるから、批評ケ間敷事は云へないのであるが、ベンジン浸出では、油燒の主因とも云ふべき酸化脂肪並に酸化脂肪酸類は全くとれまいからどうかと思ふて居る。其の上絹をベンジンで處理すると、セリシンの膠質組織が特に凝結して所謂 Congealed State となり、後で仕上練の場合に、セリシンが非常に取扱ひ難い状態に變つてると云ふ不便も生ずる併し、又た一面に於てべ

ンジン處理はフィブロインを硬勁の用となすから此の處理を施したものを石鹼で仕上ても尙幾分は硬勁たり得るものである故に之を應用すれば、腰なく脆弱なる下等材料に幾分の腰と強さを與へ、品位を向上せしむることは出来るであらう併し單にこれだけの目的なれば、ベンジン處理以外別に良法なきに非ずであらうと思ふ。

併し油燒材料處理に關し、ベンジン浸出法の唱道せられて居る所から見れば、此の法には所謂除油上何か必ず秘策があつて良果を示すのであらう。併し不敏にして未だ知ることを得ない教を享くことを得ば幸甚である。

C 酸法

此の方法を特に酸法とは唱へたが實は酸を以て前處理を施し、アルカリ石鹼等で仕上げる方法なのである。此の方法は熨斗絲生皮芋等の油氣少なき、上等材料に應用するに適し、この法によれば、色澤よく特に精乾綿がフツクリとなり、即ち開線が宜しい。従て製綿歩留りに好き結果を與ふる様である。使用する酸は鹽酸が多く、の點に於て優る様である。有機酸類はフィブロインを粗硬とする性質があつて不可である併し、就中蓆酸が最も副作用少なく、適當して居る。無機酸では鹽酸が硫酸であるが硫酸はフィブロインを多少粗硬たらしむる傾きありて鹽酸には劣る。

本法を行ふ材料は前述の通り、上等の熨斗絲生皮芋等が適當で油氣多き下等材料は適當とは

云へないこれ油氣多きものにおいて、油氣のために酸の作用が妨げらるゝからである。油氣
 少なきものにおいて、酸即ち水素イオンは第一項に述べた様に容易にセリシンを膨潤せしめ
 解膠せしむるのである。

使用する酸の濃度と處理の溫度及び時間は、特に注意すべきもので、濃度は $\frac{1}{200}$ 規定を超えな
 いを可とするあまり濃厚に失する時は、成品は黄褐色となり且つ絹味を損する。又た處理時間
 及び溫度も同様で、極く軽く煮沸し、一五分間内外處理するを可とするのである。何れも過ぎた
 るは及ばざるに如かずである。

今鹽酸による方法を述べれば、

材料の五〇倍量に相當する $\frac{1}{250}$ 規定鹽酸溶液を溫め、微溫に於て材料を投入し、靜かに攪拌し
 乍ら加熱し、極く軽く煮沸せしめ、一五分間處理し之れを引上げ粗洗し脱水する。

次に別に調製したる、炭酸曹達の溫浴中に投入し、攪拌し、殘留する酸を中和せしめ、適量の石鹼
 液を加へ常法に従て仕上ぐるのである。

本法に據りたる成品は、種々の點で良い成績を示すが、精練操作が二段操作になるから、通常
 アルカリ―石鹼法より複雑となる缺點は免かれない。

洵に不充分ながら、之れを以て終りと致します。終に本講演の根幹となつた諸多の實驗に關
 しては、林太郎君、紡第三回卒業の勞を煩はしたること尠からず、茲に感謝致します。