



北海道林業試験場時報

第 3 1 號

潤葉樹を原料とする稀硝酸パルプ
製造に就いて（第一報）硝酸處理
に際しての硝酸消費に就いて

同（第二報）無處理硝酸廢液の繰返し
使用に於ける硝酸消費に就いて

單寧採集經濟試験に就いて（第一報）

トドマツ稚苗の苗床としての腐朽
倒木特に褐色腐朽倒木に就いて

北海道林業試験場

北海道江別町野幌

昭和16年3月

序

本場に於ける試験成績は北海道林業試験場報告として之を發表し居るも右試験中比較的簡易なるもの或は急速に其の成績を發表する必要あるもの其の他試験經過の一部なるも應用性ありと認むるもの等を本時報に掲ぐるこゝす。

昭和 16 年 3 月 10 日

北海道林業試験場長

技 師 服 部 正 相

潤葉樹を原料とする稀硝酸バルブ製造に就いて(第一報)硝酸處理に際しての硝酸消費に就いて

技 師 内 田 丈 夫
技 手 渡 邊 賢 彌

本邦バルブ工業の將來に於て從來の主原料である針葉樹、殊にエゾマツ並にトドマツ以外の他の資源に其の原料を求むる事が急務とされ、種々の資源に就いて研究論議されつゝある處である。又延いては從來主として使用されつゝある亞硫酸法以外の蒸解法に就いても研究が進められて居る處である。

吾人は從來バルブ原料として利用されたことの少い潤葉樹を使用しバルブの製造試験を企圖した。而して潤葉樹の纖維は周知の如く一般に針葉樹の纖維に比べて短かく、爲めに製紙用としては局限された範圍のみに使用さるゝことが考へられる。故に吾人は製紙用としての潤葉樹バルブ製造を目的とする以外に純度の高いことを要求される化學用バルブの製造を目的とした。

潤葉樹は針葉樹に比べてリグニン物質は少ないが、ペントーザン等の含有量多いことが知られて居る。⁽¹⁾ 而して化學用バルブは其の使用目的の爲めに純高度くペントーザン等の含有量の少ないことが要求されて居る。

Schaarschmidt 氏並に Novak 氏等は木材に硝酸を作用させるとリグニンとの間にのみ反應を生じ、他成分は酸化又は加水分解を受け

ることを認めて居る。而して又纖維素は之と共存するリグニン等の共存物に比して酸化剤に耐ゆるものとされ、Korsheniosky 氏は粗木棉纖維を稀硝酸にて処理し條件の適当な場合には α -纖維素の増加することを認めて居る。

以上の種々の試験結果から、條件の適当な場合には稀硝酸に依つて潤葉樹から品質の良好なパルプの製造が考へられる。茲に於て吾々は稀硝酸を使用し潤葉樹の蒸解試験を進めた。

硝酸法は Muldel 氏の研究に初まり、幾多試験され又多數の特許あり且つ工業的に行はれたが、本法の從來多く利用されなかつた點は耐酸性金屬の不備、硝酸處理後のアルカリ處理等の煩雜性、削片製造の不圓滑、硝酸の高價等にあるとされて居る。然しながら一方硝酸蒸解法に依ると常壓に於て處理され得ること、溫度の低い事、其他反應時間の短かいこと等の利點が考へられる。且つ此の爲めに連續蒸解の可能性も考慮に入れられるであらう。

本法の工業化に困難視された耐酸性資材は近年金屬研究の進歩と共に完成され、Feltmann 氏は石材、珪酸鐵等に依り此の困難を除くとし、本邦に於ても種々の耐硝酸性金屬の完成が遂げられて居る。削片製造工程もチツバーの機構攻究に依り將來その缺點も取り除かれ得ることも可能であらう。

茲に於て硝酸の高價なことの難點に對しては出來得る限り硝酸消費の節減を計り、所期の目的のパルプを製造すべき處理條件を選ぶの必要が本法の完成に對して認められるであらう。依つて本試験に於ては先づ硝酸處理に際して各種處理條件の硝酸消費に及ぼす影響の概略を知るに努めた。

原料として(厚さ 0.5~1.0mm 長さ並に幅共に 10mm の削片を用ひた)伐採後數年間野外に放置された“うだいかんば”(Betula Maximowiczii)を用ひた。

今本試験に使用した原料の有機組成分に就いて見るに;

水	分	8.44%
灰	分	0.67%
アルコール・ベンゾール抽出物		1.69%
冷水抽出物		4.92%
温水抽出物		0.51%
1%苛性曹達抽出物		11.91%
ペントーザン		29.37%
セルローズ		55.49%
リグニン		20.78%

ペントーザンはフロログルシン良法に依り、セルローズはクロスバパン氏法に依つた。リグニンは 80% 硫酸を使用する方法に順じた。此の表から明かな如く“だけかんば”は有機組成分の大部分はペントーザン、セルローズ並にリグニンに依つて占められ、セルローズ、ペントーザン並にリグニンの順に減少し針葉樹とは其の趣を異しペントーザンに富み、リグニンに劣ることが認められる。

試験方法として前記削片 10g を取り 300cc の三角瓶に入れ、豫め定量した硝酸溶液を必要量添加し、後液量を 70cc とした。添加後直ちに逆流冷却器を附し、重湯煎で所要溫度に加温持續處理を行つた。處理後三角瓶の内容物を減壓濾過器上に移し、黄色となつた削片と處理廢液とを分離し、處理廢液に就いて其の中の硝酸量を定量し、70cc 中の硝酸量に換算した。

削片は必要な場合には十分熱水を以て洗滌し、原料に對して 10% の苛性曹達量を有する 400cc の溶液中に入れ、30分間加温し、ボールミルにて解舒後、鹽素に依つて鹽素化を行ひ、更に稀苛性曹達溶液中にて加温し、溶液と分離後洗滌し、原料に對して 0.077% の有効鹽素を有す晒粉にて漂白精製を行ひ、十分に洗滌し乾燥 (60°C)

し秤量して精製バルブ量を求めた。

Payne 氏は處理に使用すべき硝酸濃度は甘蔗搾槽を原料としての試験に於て 3% 硝酸 10 倍量を以て適當であるとし、八濱氏等⁽⁹⁾は同原料の場合リグニン及ペントーザンの除去率大にして、纖維素に與ふる副作用の可及的少しと考へらるゝ條件は 3~5% 硝酸を用ひ 100°C で 1.0 時間處理するにありとした。而して下田氏等は稻藁に對する硝酸蒸解試験に於て 1%, 2% 並に 4% の硝酸の硝酸消費量は 4% 硝酸處理に於て最も多いが化學用バルブとしては 4% 内外の硝酸を適當とすることを認めて居る。

吾々は前記處理法に従つて原料に對し 58% の硝酸量を最高濃度とし、16.5% を最低濃度とし、種々の濃度の硝酸を使用し酸濃度の硝酸消費の上に及ぼす影響を検した。處理時間を 1.5 時間とし處理溫度を 100°C 並に 90°C にして行つた試験結果は次表の通りである。

番 號	原料ニ對ス ル硝酸濃度	原料ニ對 スル殘留 硝酸量	原硝酸ニ對 スル殘留率	原料ニ對 スル消費 硝酸量	原硝酸ニ對 スル消費率	處理溫度
1	58.0	23.076	39.8	34.924	60.2	100°C
2	41.3	13.969	33.8	27.331	66.2	
3	24.8	7.032	28.3	17.768	71.7	
4	16.5	4.527	27.4	11.973	72.6	
5	58.0	20.379	52.5	28.621	47.5	90°C
6	41.3	21.674	50.6	19.626	49.4	
7	24.8	10.499	42.3	14.301	57.7	
8	16.5	6.261	37.9	10.239	62.1	

以上の結果から明かなやうに原硝酸濃度の高い場合には低いものに比べて消費される硝酸量多く 100°C 處理に於て 58% の硝酸濃度の場合原料に對して 34.9% を消費し原硝酸量に對して 60.2% の消費率を示した。90°C に於ては各々 28.6 並に 47.5% を示した。16.5% の場合には 100°C 處理に於て原料に對し 11.9% の硝酸消費量を

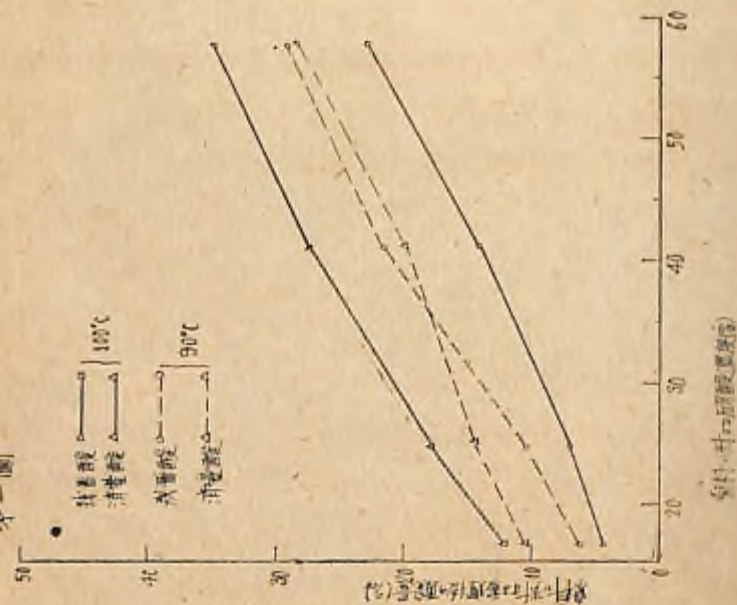
示し、原硝酸量に對しては 72.6% の消費を示し、90°C の場合には各々 10.2 並に 62.1% を示した。

斯の如く原硝酸濃度が高い場合、原酸量に對する消費率は低いが、原料に對する酸の消費量は高いことが知られる。以上の試験に於て 100°C で處理した際原料に對して 16.5% の硝酸を以てする時、削片の解舒は不十分であつた爲、本試験結果に於て原料に對して 24.8% の硝酸を以つての場合が最低濃度と考へられた。

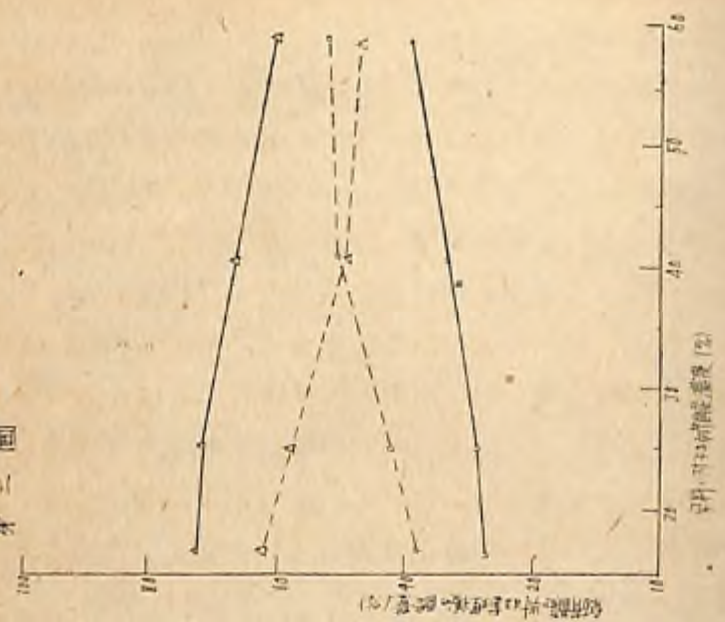
而して同一原濃度に於て溫度低いもの、例へば本試験に於て 58% の原酸濃度處理の時 90°C の場合原料に對する消費硝酸量は 28.6% であるが、100°C に於ては 34.9% を示す如く處理溫度の低いものは溫度の高いものに比べて原料に對する消費硝酸量少ないことが知られ、處理溫度の高低も亦消費率の上に影響を有することが窺ひ知られる。

Routala 氏等の研究に依ると 5% 以下の稀硝酸とリグニンとの反應は 70°C 附近より生ずることが知られて居る。茲に於て 70°C 以上の溫度を變化し、前記の試験結果から適當なりと考へられる條件、即ち原料に對する硝酸濃度を 25% とし原料に對し 7 倍の液量を添加し各溫度毎に處理時間を變へ試験を行つた。

第一圖



第二圖

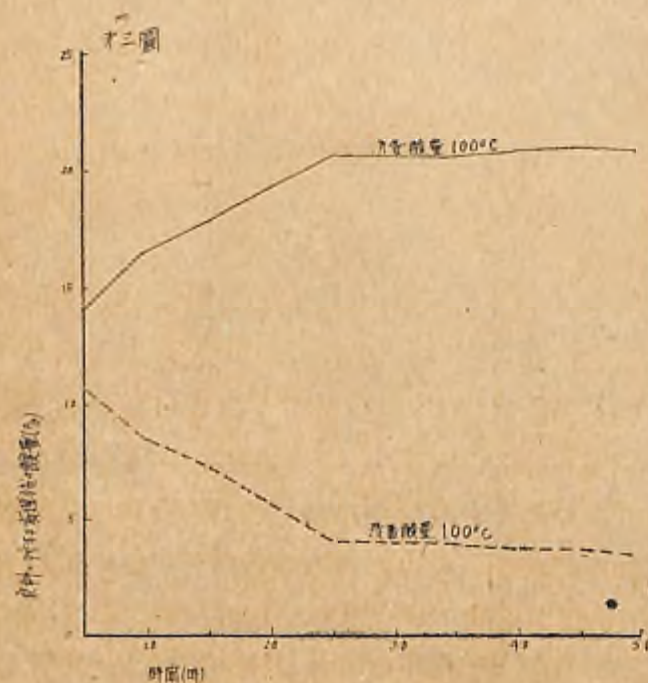


次表に其の結果を示す。

番 號	原 料 = 對 スル 殘 留 率	原 料 = 對 スル 殘 留 率	原 料 = 對 スル 消 費 量	原 料 = 對 スル 消 費 率	處 理 時 間	處 理 溫 度
1	—	—	—	—	1.0	70°C
2	—	—	—	—	2.0	
3	12.26	49.0	12.74	51.0	3.0	
4	8.76	34.8	16.24	65.2	4.0	
5	8.17	32.6	16.83	67.3	5.0	
6	13.99	56.0	11.01	44.0	1.0	80°C
7	13.14	52.5	11.86	47.5	2.0	
8	11.94	47.7	13.06	52.3	3.0	
9	8.53	34.1	16.47	65.9	4.0	
10	8.02	32.1	16.98	67.9	5.0	
11	12.81	51.2	12.19	48.8	1.0	90°C
12	10.92	42.7	14.08	57.3	2.0	
13	10.07	40.3	14.93	59.7	3.0	
14	8.09	32.3	16.91	67.7	4.0	
15	7.05	28.2	18.95	71.8	5.0	
16	10.88	43.5	14.12	56.5	0.5	100°C
17	8.53	34.1	16.47	65.9	1.0	
18	7.23	28.9	17.77	71.1	1.5	
19	5.62	22.5	19.38	77.5	2.0	
20	4.21	16.8	20.79	83.2	2.5	
21	4.20	16.7	20.80	83.3	3.0	
22	4.10	16.4	20.90	83.6	3.5	
23	3.80	15.2	21.20	84.8	4.0	
24	3.63	14.5	21.37	85.5	4.5	
25	3.60	14.4	21.40	85.6	5.0	

1 時間並に 2 時間の硝酸處理に於て 70°C の場合は反應不十分で硝酸量の測定は行はなかつた。硝酸の消費量は處理溫度の増加と共に増加し、例へば 1 時間の場合 80°C, 90°C 並に 100°C の場合に於ての原料に對する硝酸消費量は各々 11.0, 12.2 並に 16.5% であつた。次いで同一處理溫度に於て處理時間を変化した際の硝酸消費量

は處理時間が長くなると共に漸次増大して來ることが認められた。即ち例へば 90°C の場合 1 時間の處理に於て原料に對する消費酸量は 12.2% なるに比し、5 時間の場合には 18.95% に増加して來る。本試験結果に依る時 70°C の處理温度に於て原料に對し 25% の硝酸を使用した場合 5 時間の處理を持続するも十分な結果を認めることは出来なかつた。80°C の處理に於ても尙十分の結果を認めることが出来なかつた。90°C の場合短時間に於ては満足すべき十分の結果は得られなかつたがバルブの解舒は可能であつた。100°C の温度で處理を行つた場合前記と同様に時間の長短は原料に對する酸消費量の上に其の影響が認められる處で 2.5 時間迄は消費量急激に増大しそれよりも長い處理時間では僅少の差を示すに到ることが認められた。(第三圖)



今此の 100°C にて處理して得た精製バルブ收量並にその α -, β -並に γ -纖維素含量は次表の通りである。

處理時間	收量	バルブ中		
		α -纖維素	β -纖維素	γ -纖維素
0.5	40	93.03	1.25	5.72
1.0	40	93.38	1.27	5.35
1.5	39	93.21	1.34	5.25
2.0	39	93.22	1.29	5.49
2.5	37	93.46	1.22	5.32
3.0	37	93.37	1.34	5.29
3.5	37	93.31	1.86	5.83
4.0	37	93.42	1.25	5.33
4.5	37	93.35	1.35	5.30
5.0	37	93.34	1.31	5.35

本表から明かなやうに精製バルブの收量は處理時間の増加と共に漸次減少し、2.5 時間以上の處理時間に於ては其の收量の上に大差ない結果が示された。

而してバルブ中の α -纖維素含有量は其の差僅少であるが、2.5 時間迄の處理に於ては漸次増加し此の時間以上の處理を行ふも α -纖維素含量の間には大差の無いことが推測される。

依つて本原料を使用した場合 100°C の温度にて 2.5 時間迄の處理に依り硝酸にて作用され得べき共存物の大部分は作用されるに到るものと思はれる處である。下田氏等⁽²⁾は 100°C 處理に於ては 4% 硝酸使用の際 1.0 時間で反應は殆ど終了することを認めた。本試験に於ても 100°C にて處理した場合 0.5~1.0 時間で略必要な反應は完了せしめ得るであらうと考へられる。此の場合の硝酸消費量は原料に對して 14.12~16.47 平均 15.3% を示し Whittermore 氏の反應のみに於ての消費量(原料に對して) 15.5% に略々相等しいことが知られた。

以上の各試験結果から潤葉樹を原料とし稀硝酸に依つて処理しバルブを製する時、其の硝酸消費の趨勢に就いて次の事が認められた。

1) 原料に対する硝酸消費量は添加する硝酸濃度、処理時間の長短並に処理温度等に関係を有する。

i) 同消費量は本試験範囲内の濃度に於ては使用した硝酸濃度と略々直線的に増減する。

ii) 本試験範囲内にては処理時間の長いもの程、同一温度に於て同一濃度を使用した際酸消費量は増加する。100°C の場合に於て原料に對し 25% の硝酸を使用した際、2.5 時間以内は同酸消費量は急激に増加し、其の後の増加は僅少である。

iii) 處理温度の上昇と共に本試験範囲内に於ては同一温度、同一酸濃度の場合酸消費量は増加する。

2) 100°C の處理温度にて本原料使用の時原料に對して 25% の硝酸濃度を安全なる最低濃度と考へられるもので、此の濃度を以て本原料使用の場合収量、バルブの品質等の點から 0.5~1.0 時間内外に於て略々必要な反應は完了するものやうに推測される。

3) 本原料を使用し 100°C の處理温度で 0.5~1.0 時間の處理の場合前記酸濃度を使用する時、消費量は原料に對して 14.12~16.47 % 平均 15.3% にあることが認められた。

他の潤葉樹に對する酸消費量並に本方法に依る中間工業試験の結果に就きては他の報告に譲る。

本試験に關して御援助ありたる前場長石原供三氏並に直接試験に參與ありたる化學部各位に深謝す。

1) 三浦伊八郎、西田乾二著：木材化學

2) 下田 功：昭和十一年 纖維素工業 第十二卷

3) 八濱義和、大西 恵、竹村和助：昭和十年 工業化學雜誌 第三十八卷

同(第二報)無處理硝酸廢液の繰返し使用に於ける硝酸消費に就いて

第一報に於て“だけかんば”を原料として硝酸並に苛性曹達に依る化學用バルブ製造に於いて硝酸處理の際の種々の處理條件と、硝酸の消費の關係に就いて述べた。其の結果“だけかんば”に於ては 100°C、0.5~1.0 時間の處理で原料に對し 25% の硝酸量を使用した場合、バルブの収量並に品質等に對して適當な結果を得、其の際の硝酸消費量は原料に對して 14~16% 内外であることが知られた。

以上の試験結果から知られるように本酸使用に依るバルブ製造に於ては短時間處理で十分な効果を上げ得ると共に廢液中には原料に對して 15% 内外原硝酸に對し約 40% の酸が殘留する。依つて此の等の點を考慮し且つ本酸使用の性質から廢液中の硝酸を簡單に回收し、再使用に供することが本酸使用に依るバルブ製造の主要な點の一つとして考へられる處である。然しながら硝酸の回收に就いては本酸使用バルブ製造に對する缺點として從來取り上げられて居る處である。

本硝酸廢液中には多量の有機物質が溶存して居り此の除去を必要とする處であるが廢液を無處理のままその中に消費酸量を追加し、再び此の液を硝酸處理に使用し、此の際の酸消費量の消長並にバルブの品質の上に及ぼす結果に就いて求めた。

本試験に於ける試験方法としては第一報にて硝酸處理に對し適當なりと認められた 100°C、0.5~1.0 時間及び 1.5 時間の處理時間を選び、酸濃度も同様に原料に對して 25% の硝酸を使用した。後の處理に就いては第一報のそれに順じた。原料としても前同様“だけかんば”を選び之を削片として使用した。本試験に於ては廢液を繰

返し使用する爲硝酸廢液を温き内に、壓濾瓶を用ひ速かに黄色物質から分離し、残留する残渣物を更に壓縮して、その中に含まれた液を出來得る限り分離し、濾液の冷却後其の濾液の量を測定し、且つ其の内一定量を取つて含まる硝酸量を測定し、残留液中の硝酸量を算出し、原料に對して 25% となる様再び硝酸を追加した。液量は原料に對して 7 倍となるやうに蒸留水を加へた。斯くして得た液を新しい削片に加へ、前記の處理條件にて處理し再び同様の方法を繰返し 5 回迄續行した。

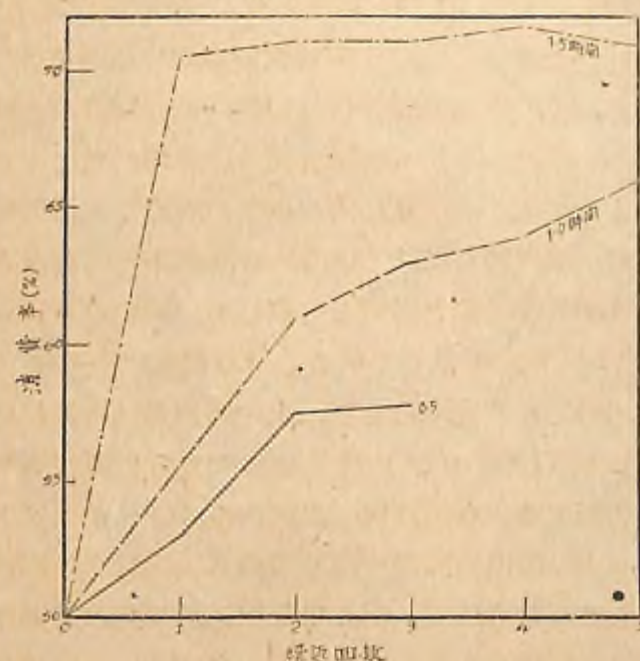
本試験に於て廢液は初め淡黄色を呈し、冷却後廢液中に溶出した有機物質中の一部は沈澱し、他は溶存し液は透明であつたが、繰返し使用をすると共に漸次黄色は褐色を呈するに到り更に液は漸次混濁して來ることが認められた。

今以上の試験方法を以て行つた試験結果を示すと次の通りである。

處理時間	原料ニ對スル		原硝酸ニ對スル消費率
	殘留硝酸量	消費硝酸量	
第一回			
0.5	11.76	13.24	52.96
1.0	11.10	13.90	55.60
1.5	7.34	17.66	70.64
第二回			
0.5	10.59	14.41	57.64
1.0	9.73	15.27	61.08
1.5	7.22	17.78	71.12
第三回			
0.5	10.43	14.57	58.28
1.0	9.15	15.85	63.49
1.5	7.21	17.79	71.16
第四回			
1.0	9.08	15.92	63.68
1.5	8.09	17.91	71.84
第五回			
1.0	8.48	16.52	66.08
1.5	7.22	17.78	71.12

本表から明かな様に第一回目處理に於ての硝酸消費率は 0.5 時間の場合 53.0%, 1.0 時間の場合に於ては 55.6%, 1.5 時間の處理を行つた場合 70.6% を示した。第二回目處理には消費率は 0.5 時間に於ては 57.6%, 1.0 時間の場合には 61.1% に達して居る。1.5 時間處理を繼續した時は 71.1% に達した。第三回目處理の場合 0.5 時間操作を行つた時 58.3%, 1.0 時間の處理の場合には 63.4% の消費率を示し、1.5 時間處理を行つた時は第二回目のそれと略々同じく 71.2% に達した。而して第三回目の處理に於て 0.5 時間の場合蒸解は不十分であつた。茲に於て以下の處理は 0.5 時間のものは除いて進めた。第四回目には於ては 1.0 時間處理の場合消費率は 63.7% に達し、1.5 時間處理を繼續した際は第二並に第三回目の消費率と略々等しく 71.8% を示して居る。第五回目には於ては 1.0 時間の處理に依り 66% の消費率を示し、1.5 時間處理の際は第四回目其他と略々同じく 71.1% に達した。依つて見るに處理回数を重ねる毎に原酸量に對する消費率は同一處理條件の下に於ては増加することが知られ、1.5 時間の處理に際しては第一回目より略々同一の消費率を示すことが知られる。而して各回に於て處理時間の増加と共に消費率の増加が認められる處である。之に就いては第一報に得た第一回目のみの結果と規を一つにすることが知られる。以上の趨勢は原料に對する硝酸消費量に就いても同様の事であらう。(第一圖)

第一圖



以上の結果に就いては他の樹種、例へば“しなのき”(Tilia japonica)に就いて行つた試験に於ても略々同様の結果が得られた處で、その結果を示すと次表の通りである。(處理條件は“だけかんば”に於ける場合と同様のものを採用した。)

處 理 時 間	原 料 = 對 ス ル		原 硝 酸 = 對 ス ル 消 費 率
	殘 留 硝 酸 量	消 費 硝 酸 量	
第 一 回			
0.5	14.53	10.47	41.88
1.0	12.84	12.16	48.64
1.5	9.71	15.29	61.16
第 二 回			
0.5	13.12	11.88	47.52
1.0	10.33	14.68	58.72
1.5	8.77	16.23	64.92
第 三 回			
0.5	13.24	11.76	47.04
1.0	10.52	14.48	57.92
1.5	9.42	15.58	62.32
第 四 回			
0.5	11.17	13.83	55.32
1.0	10.10	14.90	59.42
1.5	9.42	15.58	62.32
第 五 回			
0.5	10.61	14.39	57.56
1.0	9.92	15.08	62.32
1.5	9.28	15.72	62.96

本表に依れば殘液中殘留する硝酸量等に就いては“だけかんば”と其の數値を異にすること大であるが、之は兩樹種の有機組成成分其他の相異なる處に原因するものであらうと推察される。而して消費率の趨勢は兩樹種の間量的相違は有るに拘はらず、處理回數の増加と共に處理條件の同一の場合漸次増加することが知られる。又同一回目には處理時間の増加と共に消費率も増加して来る。且つ1.5時間の處理時間の際前記の“だけかんば”のそれと同じく第一回目處理より殆ど同一の消費率を示す結果を認め得た處である。

次に以上の様に繰返し硝酸廢液を使用して削片を處理した場合に得たバルブの收量に就いて見ると次表の如く、第一回目處理の場合0.5並に1.0時間處理に於て原料に對して40%を示し、第二回目に於ては42~41%を、第三回目に於ては1.0時間處理に依り42%を、第四回目も亦同様に42%を、第五回目に到れば1.0時間處理に於

て 42% を示した。1.5 時間処理の場合も前と同様に繰返し回数
の増加と共に収量の増加が認められた處である。此の傾向は“しなの
き”を原料として同様の処理を行つた場合に於ても認められる處で、
処理回数の増加と共に同一処理條件の下に於て其の収量は増加して
来る。然しながら化學用バルブは其の品質の純良であると共に品質
の均一性であることが必要で、収量のみを以て處理條件に對する考
察を行ふことは出来ない處である。次ぎに以上の處理を行つて製し
たバルブの α -, β - 並に γ - 纖維素含量に就いて其の品質の一端を調
べた結果次表の通りである。

處理 時間	收 量	バ ル ブ 中		
		α - 纖 維 素	β - 纖 維 素	γ - 纖 維 素
第 一 回				
0.5	43	92.53	2.00	5.47
1.0	43	92.77	1.81	5.42
1.0	39	93.21	1.34	5.25
第 二 回				
0.5	42	89.99	3.01	7.71
1.0	41	93.19	2.72	7.09
1.5	41	91.06	2.60	6.34
第 三 回				
1.0	42	89.47	3.39	7.14
1.5	42	89.71	3.21	7.08
第 四 回				
1.0	42	89.43	3.45	7.12
1.5	42	89.63	3.15	7.22
第 五 回				
1.0	42	89.14	3.27	7.59
1.5	42	89.99	3.03	6.98

即ち第一回目の處理に於ては 0.5 並に 1.0 時間處理のものは 92.5
~92.8% の α - 纖維素を、1.8~2.0% の β - 纖維素、5.4~5.5% の γ -
纖維素を含有して居る。第二回目のものは 90.0~90.2% の α - 纖
維素、 β - 纖維素 2.7~3.0% を、7.1~7.7% の γ - 纖維素を含有して
居る。第三回目には 1.0 時間の處理に依り α - 纖維素含量は 89.5

% に下り、第四回目には 89.4% を、第五回目には 89.1%
を示した。 β - 纖維素は第三回目の 1.0 時間の處理に於て 3.4%、第
四回目には 3.5、第五回目には 3.3% を示した。 γ - 纖維素は第三回
目より第五回目に 7.1~7.6% を示した。1.5 時間の處理を行つたも
のは第一回目に 93.2%、第二回目に於ては 91.1%、第三回目には
89.7%、第四回目には 89.6%、第五回目には 90.0% 内外の α -
纖維素含量を示した。依つて見るに α - 纖維素含量は處理回数を重
ねると共に漸次バルブ中に減少し、 β - 並に γ - 纖維素含量の増加が
窺ひ知られる。

而して第二回目の處理に依つて製せられたバルブ中の α - 纖維
素含量は第一回目のものに比べて稍々急激に減少を示して居る。此
の際一方に於て硝酸消費率の明瞭な増加が認められるものであると
同時に、1.5 時間處理以外の處理時間に於て第二回目以降の各回の硝
酸消費率と製せられたバルブの α - 纖維素含量とを比較する時、此
の間に何等かの關係の存在が窺ひ知られる。

次ぎに前述の消費量の状態を示した“しなのき”のバルブ中の α -
纖維素含量の消息を第一回と第五回とに就いて見ると次表の通りで
ある。

處 理 時 間	收 量	バ ル ブ 中		
		α - 纖 維 素	β - 纖 維 素	γ - 纖 維 素
第 一 回				
0.5	41	89.97	3.27	6.76
1.0	40	92.63	1.32	6.05
1.5	40	91.26	2.07	6.67
第 五 回				
0.5	44	85.05	5.51	9.44
1.0	42	89.33	3.21	7.46
1.5	42	88.20	4.51	7.29

即ち第一回目の處理の結果は 0.5 並に 1.0 時間に於て 90~92.6%

を示したが、第五回目の處理の結果は 85.1~89.3% に達した。1.5 時間の處理のものは第一回目には 91.3 第五回目には 88.2% を示し、回数が増えると共にパルプ中の α -纖維素含量の減少、 β -並に γ - γ -纖維素含量の増加が知られた。

以上本試験に於て硝酸廢液を全く處理することなく、直ちに其の廢液に消費された硝酸量を追加し、適當な處理條件の下に繰返しこれを使用し、其の廢液中の硝酸消費の狀態並に製したパルプの品質の一端を試験した。

繰返し廢液の使用に依り同一處理條件の下に於て其の硝酸消費率は處理回数を重ねると共に増加の傾向を示すことが知られた。斯様に回数を重ねると共に硝酸消費率の増加するは、要するに廢液中には處理と共に原料中から種々の有機成分が溶出し來り、之が次の處理の間に更に硝化其他の化學反應を受け、こゝに複雑な狀態を硝酸消費の上に及ぼすに依るものであらう。同時にパルプの品質は之等の種々の條件の下に於て回数が増加と共に漸次惡化し來ることは α -纖維素含量のみより見ても之を認め得る處である。このことは硝酸消費率が最も大きい第一回目より第二回目に来る際に大きい。而して無處理の儘廢液を使用する際、同一の品質のパルプを同一處理條件の下に於て望むことは困難であらう。

斯様に硝酸廢液を無處理の儘直ちに消費酸量を追加し、同一處理條件の下に使用することは作業上便利な點は少ないが硝酸の消費量を増加し、又假へパルプの收量の増加はあるとするも、その品質の低下並に品質の不均一性が生ずる。

爲めに此等の缺點を避けるには硝酸處理其他に就いて尙考慮の餘地あると考へらる。

單寧採集經濟試験に就て (第一報)

技 手 鷺 見 四 郎

緒 論

(イ) タンニンに就て

タンニンとはタンニン酸、鞣酸、又は鞣素とも稱せられて居る物質で、「諸種の植物中に含有せられて居る或る共通な性質を有する物質の總稱である」と廣く定義されて居り、又狹義には特にタンニン酸の語を以つて五倍子のタンニンを指す場合もある。

タンニンの有する共通な性質としては色々な性質が挙げられて居るが、其の内で重要なものを列挙するに次の通りである。

1. 皮を革に變ず。
2. 味は收斂性を有す。
3. 鹽化第二鐵によつて青黑色又は綠黑色を呈する。
4. 蛋白質、アルカロイド、膠、重金屬鹽、鹽基性有機色素等の各溶液によつて沈澱を作る。
5. 赤血鹽及アムモニアの各溶液によつて濃赤色を示す。
6. 溶解度は水、アルコール、アセトン、グリセリン、醋酸エーテル等に可溶性で、純エーテル及稀硫酸には難溶性で、ベンゼン、クロロフォルム、石油エーテル等には不溶性であるとされて居る。
7. 結晶性を有せず。

以上タンニンの有する共通な重要な性質の内で7の結晶性を有せずとの事實が純粹なタンニンの製出を困難にさせ、結局タンニンの研究が甚だ困難である原因とされて居る。

現在の處各種の植物資源から得られたタンニンの研究は大變に遅れて居て、二、三の例を除いてはタンニンの構造は勿論分子式さへ確定して居らぬものが多く、只其タンニンの分解生成物及反應等からピロガロール系タンニン、カテコール系タンニン、兩種混合系タンニンの三ツに大別されて居る。

(ロ) タンニンの用途

タンニンの本態に關しては今尚不明とされて居るが、タンニンとして定義されて居る性質からして多種多様な用途が生じて居る。

i 皮を革に變ずる性質は鞣製剤として使用せられて居る。

鞣製剤としては現今クロム、明礬等の無機物、油、其他類多な原料から合成されて居る合成タンニン等の有機及無機物質があるが、天然産のタンニンは最も古くから使用された鞣製剤の一つであつて、今尚最も多量に使用されて居る。

革の需要は戦時には特に増加するが、平時でも年々増加する傾向があり、毎年莫大な數量の革が使用せられて居る。此の莫大な數量に達する革を鞣す爲に使用されるタンニンも亦莫大な數量を要する事は容易に推察し得られるのである。

鞣製剤として使用される天然産タンニンの資源は主として樹皮、材質及果實であつて、現今國產資源としてはカシハ及ミヅナラの樹皮が極少量使用されて居る外は殆んど輸入原料が使用されて居る状態である。輸入材料としては南米、南洋等から輸入されるワツトルバーク、同エキス、ケブラチヨエキス、ミロバラン等が主なるものである。

ii 防腐性あり且褐色々素と共存する事が多い爲漁網の染色に用ひらる。

之も古くから應用されて居る用途の一つであつて、世界の三大漁場の一つを近くを持ち水産日本を誇る吾邦の水産業に缺く事の出来

ない漁網に就て、其の年々の使用量並損失量を見るに、實に巨大なる數量に達するものであつて、此の漁網の腐朽損失を防ぐ爲にタンニンで漁網を染色して使用するのである。此の場合もタンニンは仲々重要な役割を演じて居るのであるが、漁網の染色に用ひられるタンニンの國產資源は、カシハ及ミヅナラの樹皮並にハマナスの根皮であつて、其の使用量は極僅少であつて、需要の大部分には熱帶地方から輸入されるカツチが使用されて居る。

iii 收斂性は各種の醫藥用收斂劑として、鹽化第二鐵により青黑色又は綠黑色を呈する事はインク其他の染料の原料として又吾邦では過去に御齒黒劑として、鹽基性有機色素を沈澱せしむる爲媒染劑として、其他タンニンの分解生成物であるピロガロールは還元性が強い爲寫眞の現像に使用されるのである。

之等の醫藥用、染料、媒染劑等に使用されるタンニンは、其資源を主として五倍子に求めて居るのであつて、五倍子は吾邦に於ても岡山、山口、鳥取、愛媛、和歌山等の各縣に産するが、之亦吾邦の需要に對しては稍々不足の状態、小亞細亞に産するアレツボ五倍子、北米に産するメツカ五倍子等の輸入を見て居る。

(ハ) 吾邦に於けるタンニン資源

前述の通り吾邦の鞣製用及漁網染色用タンニンは甚だ不足を來たして居るのであつて、年々數千萬圓の輸入を見て居る状態であるが故に、鞣製剤としての合成タンニンの研究が盛になり、或はフェノール、クレゾール類からの合成、パルプ廢液の利用等色々研究されて居るが、未だ天然産タンニンの本態が確定せられて居らぬ今日ではタンニン類似物は出來て居るが、全くタンニンの代用をなし得る物質は未だ完成されて居らぬ状態である。

一方天然産タンニンの新資源の開発も亦多くの人々によつて叫ばれて居る處であつて、臺灣、南洋群島の相思樹に關する研究、朝鮮

及滿洲に於けるカラマツ樹皮に關する研究が其一端である。

北海道に於ても北海道林業試験場林業試験報告第9號にロイド・バルダーストン (Lloyd Balderston) 氏が北海道産樹皮のタンニン含有量について樹種 24 種を使用して試験した結果を發表して居るが、其結果からタンニン含有量 7% 以上の樹種と其タンニン含有量を抄録すれば次の通りである。

樹 種	タンニン含有量
カシハ樹皮	11.28
ミヅナラ樹皮	9.21
バツコヤナギ樹皮	8.23
コリナヤギ樹皮	7.49
オンコ樹皮	9.59
カラマツ樹皮	8.47
エゾマツ樹皮	9.03
エゾマツ中皮	10.40
アカエゾマツ樹皮	19.21
アカエゾマツ中皮	24.33
アカエゾマツ外皮	15.17
ハマナス根皮	23.52

以上の結果から見るに、樹皮中にタンニンを 7% 以上含有する樹種は、同氏の行つた樹種 24 種中 8 種に及んで居る。今同氏の研究結果からタンニンの採集に關して検討して見るに、カシハの樹皮に關しては數十年前北海道十勝地方に於て二、三の會社がタンニンエキスの製造を企業化し、有利に事業を遂行し得た事實があるが、其後海外より割安の品輸入増加せると一面原料蒐集困難となりたる爲中止して居る。依てカシハの樹皮が容易に且多量に永年の間採取出来るならば、カシハの樹皮からタンニンエキスを製造する事業は再

び有利に企業化出来ると思はれる。従つて又カシハ樹皮のタンニン含有量と同等のタンニン含有量を示す樹皮が多量に永年の間容易に採取出来るならば、此の樹皮も亦タンニンエキスの製造原料として使用出来る事が推察されるのである。

三浦博士はタンニンの含有量が 7~8% 以上の資源はタンニン採集の利用價值があると、又澤山博士はタンニン原料として經濟的價值のあるものは材積が豊富で少くとも 5~6% 以上の澁 (同氏はタンニンとは五倍子のタンニンのみを示し他は澁と稱するを適當なりと見做して居る) を含有しなくてはならないと各々述べて居る。

十勝地方に於けるカシハ樹皮の利用實績並に三浦、澤山兩博士の提唱からして、タンニンの含有量が 7% 以上あつて材積の豊富な資源は、タンニン採集原料としての利用價值があると推定されるのである。

依て前記のバルダーストン氏の試験結果による樹皮のタンニン含有量 7% 以上を有する樹種 8 種につき、本道に於ける其蓄積量並年伐量を視るに、エゾマツ及アカエゾマツは其の蓄積量甚だ多く、且其材はバルブ資材其他の用材に利用される爲、其の年伐量も非常に多いのである。ミヅナラ及カシハの蓄積量も亦現在の處では多くなつて居り、其の材は用材及薪炭材として利用せられる爲其の年伐量も多いのであつて以上の種類はタンニン採取資源として充分に利用價值があると思惟せられるのである。

カラマツは上記の種類に比較すれば、其の蓄積量も年伐量も共に劣るのであるが、位置が便利な箇所に集團的に群生して居るものが多く、全道的に散在して居るものに比較して、其の樹皮の採集は容易であらうと推察されるのであつて、カラマツ樹皮も亦タンニン採集資源の一つに加へる事が出来ると思はれる。

オンコ及ヤナギ類は其蓄積及年伐量も尠く、且つ散在する樹種であるから、其の樹皮の蒐集には多くの困難が伴ひ、樹皮のタンニン含有量は多いのであるが、タンニン採集資源としての利用価値は甚だしく低減されるのである。

依て本道に於けるタンニン採集資源として利用価値のある樹皮はバルダーストン氏の試験せる 24 種中では、エゾマツ、アカエゾマツ、ミヅナラ、カシハ及カラマツの 5 種であると推察されるのである。

前述の如くタンニン需要量の殆ど全部は之を海外より輸入に仰いて居るのであるが、豊富なる資源を有する本道に於て之が生産擴充を圖り、國內に於ける自給に資することは艱革用タンニンが軍需品として缺く可からざるものであることより見るも極めて緊要と考へらるゝのである。

以上 5 種の樹皮の内タンニン含有量の最も尠いカラマツ樹皮からタンニン採集事業を有利に行ふ事が出来るとすれば、他のタンニン含有量の多い樹種については尙一層有利に事業を行ひ得る事が推察出来るのである。

依て先づカラマツ樹皮からタンニンエキス製造試験の施行を期したのである。

本試験は着手後日尙淺く充分なる結果には到達して居らぬが、此處にはタンニンエキスの製造に關して最も重要であると思はれる試験結果を報告する事とした。

試 験 材 料

供試樹皮は野幌國有林第 16 林班内に生育して居たカラマツ (*Larix Kaempferi* Sarg) 3 本から採集したものである。

試験に供したカラマツは 5 月 25 日に伐採して直ちに剥皮した。

此の時期には材質と樹皮との間に樹液が充満して居て剥皮は容易に行はれ、人夫 1 名にて 5 時間で伐木並長さ 2m に切斷及剥皮を完了したのである。

カラマツ 3 本を A, B, C, とし各々の樹齡、樹高、胸高直徑、材積、樹皮量を示せば次の通りである。

		A	B	C
樹 齡	年	28.	27	27
樹 高	m	12.0	12.0	12.0
胸 高 直 徑	cm	23.0	20.0	20.0
材 積	m ³	0.3019	0.2296	0.2545
樹 皮 量 (生重量) kg		37.0	28.5	31.5

B と C は樹高及胸高直徑が等しいにも拘らず材積に差のあるのは本材積の査定には正確を期する爲幹部を長さ 2m 毎に切斷し其末口と元口との直徑を測り、之より材積を算出した爲である。A, B, C 3 本の總材積は 0.7860m³ となり、總樹皮量は 98.0kg となる。依てカラマツ 1m³ に對し樹皮は 124.7kg 得られる事となる。(樹皮は外皮をも含む)

A, B, C, 3 本から採集した樹皮から各々約 1kg の樹皮を採集して、其氣乾並乾燥重量を測定し水分量を算出した結果は次の通りである。

	生重量に對する 氣 乾 水 分 %	氣乾重量に對する 乾 燥 水 分 %
A	46.0	14.5
B	49.4	15.1
C	51.1	16.0
平均	48.5	14.1

上表により生重量に對する氣乾水分量は平均 48.5%, 氣乾重量に對する乾燥水分量は平均 14.1% である事を知る。

之を前記の樹皮採集量に使用すれば、カラマツ 1m³ より生重量 124.7kg, 氣乾重量 64.2kg, 乾燥重量 55.4kg の樹皮を採集し得られる事になる。

該樹皮の氣乾物を細斷粉碎して、其の一定量からプロクテル (Procter) 氏法により浸出液を採り出し、其の浸出液一定量を蒸發皿に容れ蒸發乾涸し、後 110—100°C の空氣浴で 3 時間乾燥して秤量し、其の後蒸發皿の底部が淡赤色になる迄加熱し灰化して秤量し、其差を以て全有機物量とした。次にタンニン定量にはレーウエンタール (Loewenthal) 氏の過マンガン酸加里滴定法を採用して定量した。其結果は次の通である。(乾燥樹皮に對して)

全 有 機 物	17.49%
タ ニ ン 量	8.15%

試 験 方 法 及 結 果

試料としては野幌國有林第 16 林班から採集したカラマツ樹皮を長さ 20—30mm, 巾 3—5mm に切斷したものの氣乾物を使用し、タンニンエキス製造に最も深い關係を有すると思推される次の事項について試験した。

1. 浸出時間と浸出液中のタンニン量

前記のカラマツ試料 50gr を秤り、500cc のエレンマイヤーフラスコに容れ、之に樹皮の丁度浸る程度の水を加へたるに、200cc の水を要したのである。依て 500cc のエレンマイヤーフラスコにカラマツ試料 50gr 及水 200cc を容れたものを 6 個用意し、各フラスコに I, II, III…VI の番號及逆流冷却器を付して、沸騰水浴中に於て I は 1 時間、II は 2 時間、III は 3 時間、IV は 4 時間、V は 5 時間、VI は 6 時間、各々浸出させたのである。各々所定時間の浸出を終つた後に、傾斜法によつて浸出液を採取し、其浸出液中に含有

されて居るタンニン量をレーウエンタール氏法によつて定量したのであるが、其結果は次の通りである。

フラスコ番號	浸出時間 時間	浸出液 100cc 中 の タ ニ ン 量 gr	浸出時間 1 時間延長による 浸出液中のタンニン増加量 gr
I	1	0.760	—
II	2	0.985	0.225
III	3	1.050	0.075
IV	4	0.985	(-) 0.075
V	5	1.210	0.225
VI	6	1.260	0.050

上表に據れば浸出時間 1 時間目から 2 時間目に至る浸出液中のタンニンの増加量は其 100cc に對して 0.225gr で大なるものがあり、浸出時間 2 時間目から 3 時間目に至る浸出液中のタンニンの増加量は其 100cc に對して 0.075gr であつて、3 時間目から 4 時間目に至る浸出液のタンニンの増加量は、-0.075gr を示して却つて減少を示して居る。次に 5 時間目に至ると 4 時間目のものより 0.225gr を増加して 1.210gr を示して居るが、之は又 2 時間目のものに比較しても 0.225gr の増加となり、結局 2 時間目より 3 時間を経て 0.225gr 即 1 時間當り平均 0.075gr の増加となるのであつて、大なる増加とは言ひ難いのである。6 時間目に至ると 5 時間目のものに比較し其増加量は 0.050gr であつて、増加量は減少を示して居る。即浸出時間を延長するも浸出されるタンニン量の増加程度は漸次低減する傾向がある事を知るのである。

依て樹皮を沸騰水浴中で浸出するのには、2 時間浸出するのが經濟上から見て最も適當であると思惟されるのである。

2. 浸出回数と浸出液中のタンニン量

カラマツ樹皮から濃厚な浸出液を得る爲に、浸出法を次の様に施行したのである。

前記の細断したカラマツ試料 50gr を 500cc のエレンマイヤーフラスコに容れたもの 12 個を用意し、各々に I, II, III, IV...XI, XII の番號を附したのである。

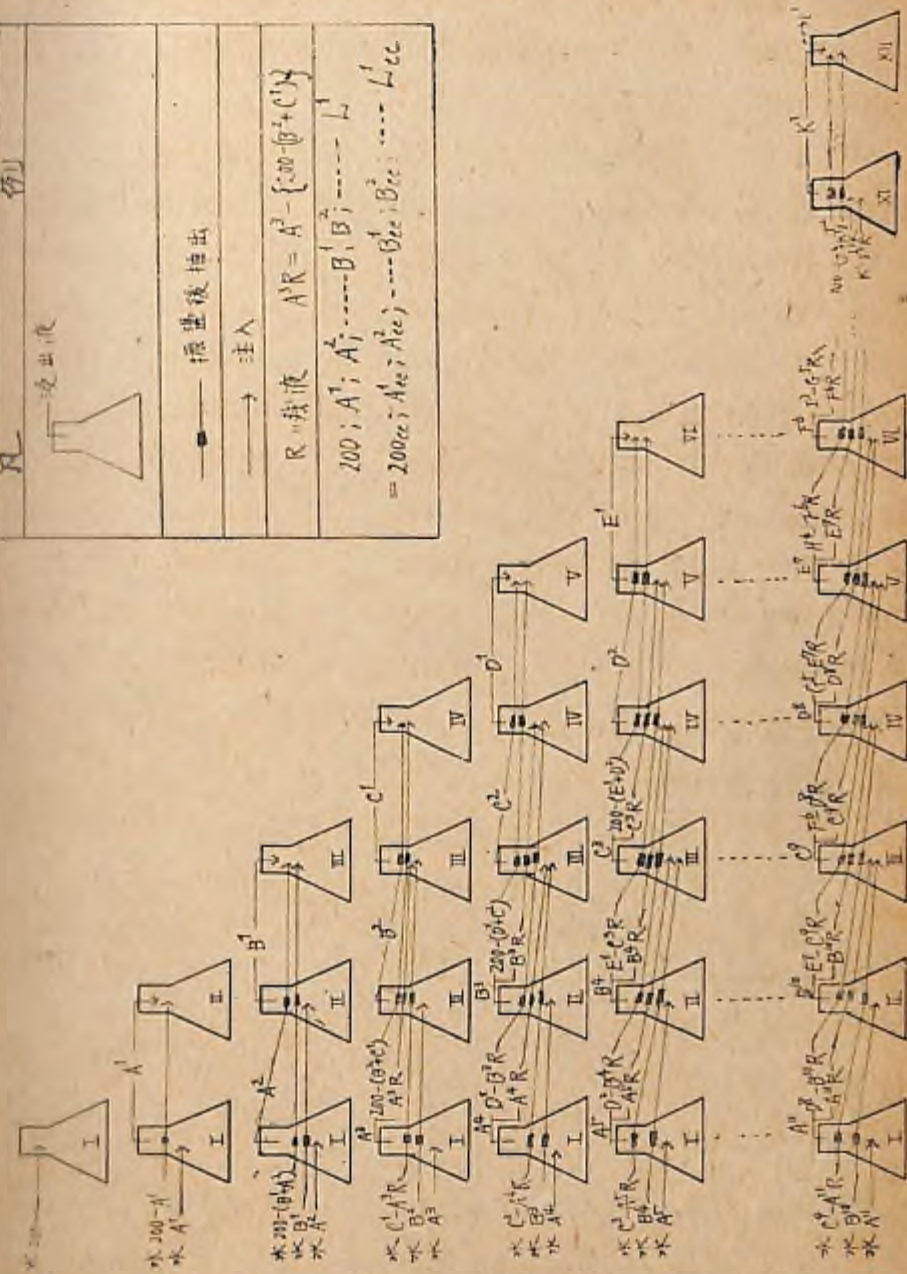
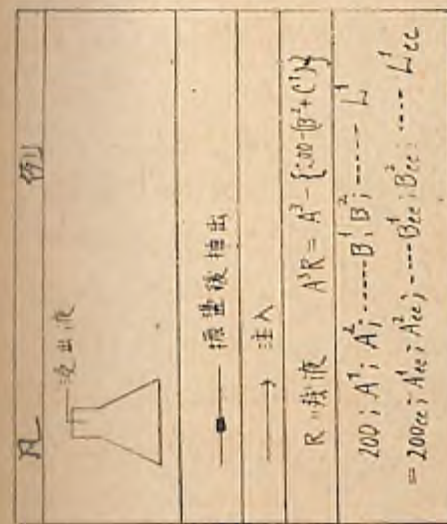
先づ I のフラスコに水 200cc を加へて逆流冷却器を附して 2 時間沸騰して居る水浴中に入れ浸出させた後浸出液を傾斜法に依り採り出す。其の液量を計り 200cc に達せぬ量の水を I のフラスコに容れ、振盪して又液を採り出し、前の浸出液と合して 200cc とす。之をカラマツ試料 50gr を入た II のフラスコに加へる。I には前に採り出した浸出液量丈の水を加へ、I, II 共逆流冷却器を附して 2 時間沸騰水浴中で浸出させる。2 時間後 II のフラスコから浸出液を採り出し、其量を計り 200cc に達せぬ量は I のフラスコの浸出液を II のフラスコに容れ振盪して液を採り出し、前の II の浸出液と合して 200cc と爲し、カラマツ 50gr のみを容れてある III のフラスコに容れる。II のフラスコには採り出した浸出液量を I のフラスコの浸出液及水を以て I のフラスコ内を通過させた液で補ふ。I のフラスコには浸出液量を水を以て補ふ。斯して I, II, III の各フラスコ共液量 200cc を保たしめ、逆流冷却器を附し 2 時間沸騰水浴中で浸出させる。

2 時間後 III のフラスコから浸出液を採り出し其液量を計り 200cc に達せぬ量は II のフラスコの浸出液を III のフラスコに容れ、振盪後採り出した液で補ひ、IV のフラスコに容れる。

III のフラスコには採り出したる液量を II の浸出液及 I の浸出液を以て II のフラスコ内を通過せしめた液で補ふ。II のフラスコには採り出した浸出液量を I の浸出液及水を以て I のフラスコ内を通過せしめた液を以て補ふ。I のフラスコには浸出液量を水を以て補ふ。

斯して I, II, III, IV の各フラスコの用意を終り、各々逆流冷却器を附し 2 時間沸騰水浴中にて浸出せしむる。

以上述べた方法によつて順次フラスコを増し、XII のフラスコ迄浸出を行つたのである。上記の方法を圖示すれば次の通りである。



各フラスコから採り出した最初の浸出液中のタンニン量をローウエンタール氏法によつて測定した結果は次の通りである。

フラスコ 番 號	浸 出 液	浸出液 100 cc 中タンニン量	増 加 量
I	A ¹	0.986	—
II	B ¹	1.777	0.791
III	C ¹	1.978	0.201
IV	D ¹	3.524	1.546
V	E ¹	4.346	0.822
VI	F ¹	4.702	0.356
VII	G ¹	4.804	0.102
VIII	H ¹	4.874	0.070
IX	I ¹	4.902	0.036
X	J ¹	4.932	0.030
XI	K ¹	4.964	0.032
XII	L ¹	4.984	0.020

上表に據れば各フラスコから採り出した浸出液の濃度は、I から XII に至るに従つて漸次濃厚となるのであるが、其濃度の増加量は次第に減少する傾向があるのを知る。II から III に至る差は僅に 0.201 gr であるが、III から IV に至るに急に増加して 1.546gr を示して居る。即 II から IV に至るのに平均 1 フラスコ宛 0.8735gr の増加に相當するのである。

V から VI に至るのに 0.356gr の増加で増加量の減少を示し、以後 VI から VII に至るのに 0.102gr VII から VIII に至るのに 0.070gr の増加と、順次著しい増加量の減少を示して居る。即浸出液の濃度が濃厚となつて、樹皮の含有するタンニン量に接近するに従つて、タンニンの浸出量は順次僅少となる事を知るのである。

以上の結果に經濟的見地を加へて検討するに、浸出液の濃度の増加が減少し始めた V 又は VI のフラスコの浸出液を採るのが、最も有利と推定されるのである。

結 論

カラマツ樹皮の氣乾物を長 20—30mm、巾 3—5mm に細斷したものの 50gr を 500cc のエレンマイヤーフラスコに容れ、水分 200cc を保持せしめて沸騰水浴中にて浸出した結果、タンニンの浸出には次の條件が經濟上最も有利であると見做し得るのである。

浸 出 時 間 2 時 間

浸 出 回 數 5 ～ 6 回

トドマツ稚苗の苗床としての腐朽 倒木特に褐色腐朽倒木に就いて

技 師 内 田 丈 夫

北海道に於て針葉樹の天然更新の良好な林地に足を踏み入れて、此の更新しつつある針葉樹稚苗の生育状態を観察し、其の稚苗稚樹の存立する土壤を検する時、腐朽した木質部が地上に横はり、これを苗床として其の内部を貫いて根部は長く且つ廣く分布して居る事が容易に認められることが多い。斯様な針葉樹の稚苗稚樹の更新状態は各地に於て認められ、従来倒木更新と云ふ名稱の下に表示説明されて居る處である。

斯の如く此の腐朽倒木は針葉樹の稚苗の發生並に生育に對して最も良好な結果を與へる苗床として存在するものであるから、之の依つて來る所以を知ることは、針葉樹造林が天然更新に依存することの多い本道に於ては當然重要な意義を有するものであり、針葉樹の天然更新に對する見解に重要な一指針を齎すものであらうと考へられるのである。茲に於て吾人は先づ腐朽倒木の有する性状を調査し、針葉樹稚苗に對して良好な苗床としての原因を求めた。

次に其の試験結果の一端を述べて參考に供する次第である。

従来單に倒木と云ふ概括的な名稱を以て云はれて居るものも、針葉樹の稚苗並に稚樹の發芽並に生育の上に意義を有するものは、全ての倒木に適用され得るものであるかは、疑問とさるゝものである。即ち概して良好な苗床として認められるものは、其の材質、其他から推察して針葉樹に由來した褐色を呈した多孔質な構造を有し、潤性を示すものに多いことが認められるものである。又同時に其の上

に粗腐植層の被覆を有するものに於て認めらるゝやうである。

倒木の腐朽状態は作用する菌類等の爲め各種各様である事は勿論であるが、林地に於て針葉樹に其の因を發すると考へられる腐朽倒木は、Ⅰ)褐色を呈して多孔質脆弱な構造組織を有し、非常に破碎し易い、Falck 氏⁽²⁾のデストルクチオン腐朽、所謂赤腐と、Ⅱ)灰白色を呈して、纖維狀又は板狀即ち纖維の方向に大きく剝離され、破碎さるゝことの困難なもの Falck 氏のコロデオン、腐朽即ち白腐とに二大別することが出来る。

吾人は今、野幌國有林内に於て以上述べた二種類の腐朽状態を示す、トドマツに由來すると考へられる倒木を採取し、試験に供することとした。尙腐朽した木質部からトドマツに由來したものと、確實に認定するに役立つ標示法は認められないから、従来本國有林内の針葉樹は、殆ど全てがトドマツに依つて占められ、エゾマツ等の存在は僅少に止まると云ふ事より、其の木質部が針葉樹に由來すると認められたものはトドマツにその因を有するものとした。

今採取した供試倒木に就いて略記すれば、

1) 表面は約 1 種の粗腐植層に依つて被はれ其の下に約 16 種の厚さに褐色を呈し、多孔質にして、紡錘狀に容易に剝離され甚しく脆弱で指間でも破碎され得、各方面にトドマツ稚苗其他の植物根が分布して居るもの。

2) 表面は前者と同様に粗腐植層に依つて被はれ、褐色を呈し、甚だ破碎され易い多孔質の厚さ約 13 種に達するもので、トドマツの稚苗の根は他の植物根と共に間隙を縫つて長く各方向に分布して居るもの。

3) 殆ど周囲の地表面と其の表面は同一高で其の上に粗腐植層が被覆し、褐色を呈する多孔質なるもので、トドマツ稚苗其他の植物根が各方向に向つて分布したもの。

4) 1 種内外の粗腐植層に依つて被はれた褐色を呈し、粉狀又は棒狀に採取し得るものからなり、厚さ約 20 種にして、前同様トドマツ稚苗其他の植物根が各方向に貫通分布することが認められた。

5) 表面には粗腐植層を缺ぎ、1 纏内外の深さ迄白色を呈し、纖維狀に剝離することが出来た。其の下には前者に比して稍硬いが、色彩は略前者と等しく、白色を呈する部分が存在した。此は直径約 24 纏の略圓筒形を呈し、地表面上に横はつて居た。

6) 表面は 5) と同じく、粗腐植層に被はるゝことなく、白色を呈する約 1 纏の稍々硬く且つ短い纖維束狀に剝離することの出来る部分及其の下には稍々色彩を異にする濕潤な、然し尙幾分前者より硬く、板狀に剝離することの可能な部分から形成された。これは直径約 20 纏の略圓筒形を呈し、地表面上に横はつて居た。5 並に 6 は、共にトドマツの稚苗の存在を認めることが出来なかつた。

以上各種倒木は殆ど水平に横はり、多量の水分を保持するものゝ如く認められた且つ褐色腐朽倒木の表面を被覆する粗腐植層の落葉層は、その林地上に存立する植物の落葉から成り粗腐植層は特に周囲の礦質土壤上のそれと相違する點を見出すことは出来なかつた。

此の粗腐植層と倒木表面との間は黑色を呈したH層に依つて構成された爲兩層混合して居た。

供試品の採取に際しては、粗腐植層其他周囲の礦質土壤等の混入することを防ぎつゝ、各部分より採取し、植物根等を除去し良く混合し、其後一定量を取り、氣乾となし乾燥後全部が 0.5 耗目の篩を通過する迄破碎し、後密栓瓶に貯藏した。尙 5) 並に 6) は他と同様に各部分を全部採取し、混合する事は困難な爲、主要部分を切斷し、後これを破碎し、混合し、前同様の處理後密栓瓶に貯藏した。

各供試品に就いて有機物質は灼熱後硝酸アンモンニア液を加へて濃縮、乾固、灼熱し、炭素微粒を消失せしめ、その損失量から水分を除去したものを以てし、粗灰分は以上の灼熱處理後の殘渣から算出した。以下の結果は各々五回の平均數を以つてし、次の各無機成分は各回の灰分を鹽酸に溶解し、之を混合後、鹽酸不溶性物質を濾別後、洗滌、鹽素の反應の消失を機とし、一定量としたものに就い

て分離定量を行つた。

今先づ有機物質並に粗灰分を次表と示す。

第 一 表 (乾物中)

番 號	有 機 物 質	粗 灰 分
1	98.759	1.241
2	97.870	2.130
3	89.341	10.659
4	97.994	2.006
5	98.748	1.252
6	98.786	1.214

各供試品は其の由來するものに依り、當然殆ど全てが有機物質から構成されて居るものであるが、普通の健全な木質部に比べて粗灰分の増加して居ることが認められる。而して木質部中の粗灰分に就いては其の樹木の存立する立地、年齢其他被壓の有無又は樹木の各部分に依つて其の含有量を異にすることは勿論であるが、一例としてトドマツの粗灰分は 0.346—0.464% を示すも、腐朽倒木中の粗灰分の全ては 1.0% 以上を示して居る。唯だ 3) の 10% 以上にも達することは、此の倒木の扁平な結果周囲の礦質土壤の多量に混入し來つたことに原因するものであらう。

次に前述の方法で作つた鹽酸可溶性無機成分を一般土壤無機成分分析法に従つて測定した結果次の數字を得た。

第 二 表 (乾物中)

番號	鹽酸不溶性物質	純灰分	酸化鐵及礬土	石 灰	苦 土	磷 酸	硫 酸	加 里	曹 達
1	0.203	1.038	0.697	0.530	0.162	0.158	—	0.080	0.011
2	0.309	1.820	0.376	0.812	0.255	0.120	0.096	0.100	0.064
3	8.735	2.624	1.266	0.858	0.169	0.208	—	0.066	0.044
4	0.579	1.437	0.666	0.812	0.224	0.201	—	0.085	0.025
5	0.332	0.920	0.106	0.365	0.217	0.086	—	0.001	0.059
6	0.415	0.796	0.688	0.389	0.128	0.075	—	0.066	0.016

番號	鹽酸不溶性物質	純灰分	酸化鐵及礬土	石灰	苦土	磷酸	硫酸	加里	曹達
(純灰分中)									
1	—	—	9.34	51.05	15.41	15.22	—	7.70	1.05
2	—	—	20.64	44.04	14.00	6.58	5.27	5.49	3.51
3	—	—	48.24	32.69	6.44	7.92	—	2.51	1.67
4	—	—	4.62	56.90	15.69	14.08	—	5.95	1.75
5	—	—	11.52	39.67	23.58	9.34	—	9.98	6.41
6	—	—	11.44	50.58	16.64	9.75	—	8.58	2.08

各倒木を通じて鹽酸に不溶性物質は 0.203—8.035% を示した。唯だ 3) が多量に鹽酸不溶性物質を有することは、前述の様に礦質土壤の混在が原因すると推察される所から、之を除けば 0.203—0.579% を示し、内褐色腐朽倒木は 0.203—0.579%、白色腐朽倒木は 0.332 及び 0.445% を示して居る。

酸化鐵並に礬土含量に就いて見ると、3) を前述の理由から除けば褐色腐朽倒木は 0.066—0.376% を、白色腐朽倒木は 0.088 並に 0.106% を示して居る。

石灰は 3) を除けば褐色腐朽倒木に於て 0.580—0.880% 平均 0.706% 示し、白色腐朽倒木は 0.365 並に 0.389% 平均 0.377% を示して、褐色腐朽倒木のそれに比べて著しく少ない。苦土は褐色腐朽倒木に於て 0.162—0.255% 平均 0.204% を、白色腐朽倒木は 0.217 及び 0.128% 平均 0.173% を示し、之も亦前者のそれに比べて劣ることが認められる。

磷酸は 3) を除けば褐色腐朽倒木中に 0.158—0.201% 平均 0.159% を含有するに、白色腐朽倒木中には各々 0.086 並に 0.075% 平均 0.081% を示して、前者の約半量に達して居る。硫酸は 2) に存在するに止まる。

加里は褐色腐朽倒木に於ては 3) を除き 0.066—0.100% 平均 0.077% を示すも、白色腐朽倒木に於ては各 0.091 並に 0.061% 平均 0.079

% を示して居り、前者と略同量を示して居る。曹達は褐色腐朽倒木に於て前と同じく 3) を除き 0.011—0.064% 平均 0.033% を示し、白色腐朽倒木に於ては 0.059 並に 0.016% 平均 0.038% を示し、兩者の間には大差の無いことが認められる。

以上の結果から明かな様に、本試験に供した褐色腐朽倒木は白色腐朽倒木に比べて鹽酸に可溶性無機成分を多く含有して居る事が知られる。次いで鹽酸可溶性無機成分中の各成分の含有割合を見るに兩種色腐朽倒木間並に各倒木の間に幾分の相違はあるが、大部分石灰及苦土に依つて占められて居ることが認められる。

腐朽倒木中の灰分が健全な木質部のそれに比較して多い事は周囲の物質の混入と共に Falck 氏に依る如く有機物質の分解減少に依る相對的增加に依るものであらうと推察するものであり、更に健全な木質部の灰分の組成と比較する時、腐朽倒木のそれは相異なるものを示して居る。次ぎに健全な木質部中の主要な無機成分に就いて示すと次表の通りである。(本分析結果は當場技手鷺見四郎氏の得たものである。)

(乾物中)

粗灰分	純灰分	石灰	苦土	磷酸	加里
0.426	0.378	0.062	0.070	0.032	0.103
(純灰分中)					
—	—	16.40	18.59	9.47	27.33

此の數字は野幌國有林内のトドマツの木質部の上部、中部並に下部の平均數を示したものである。勿論周囲の條件其他樹齡等の各種條件に依つて之等のものは異なる爲め、直ちに本結果を以つてトドマツ全般のものとして考へることは出来ないにしても、その大略を知ることが出来ると思はれる。此の結果を見るに加里が最も多く、次ぎ

に苦土が位し、石灰は第三位にある。磷酸は 9.47% を示して第四位に横はる。

而してトドマツが加里に富むことは Czapek 氏⁽⁷⁾が *Abies Pectinata* に就いて之を加里に富む林木として居ることから考へ合せて推定することが出来る。之の結果と腐朽倒木の各無機成分を比較する時石灰は甚しく増加し、苦土は 5) を除けば減少し、磷酸は褐色腐朽倒木に於て増加するものゝ如く、白色腐朽倒木に於ては大差の無いことが認められる。加里を比較する時最も強い變化を認めることが出来る。

斯様に健全な木質部の無機成分と腐朽倒木のそれとの間には量的にも又純灰分中の含有割合に於ても明瞭な相違を認めることが出来る。

Kostytschew 氏⁽⁷⁾は植物體中の加里はイオンの形で存在し容易に浸出出来る事を述べ、Ramann 氏⁽¹⁰⁾は落葉中の無機成分は加里最も強く溶出し、苦土並に磷酸之に次ぎ、石灰は比較的少ないことを認め、Mommik 氏⁽⁸⁾も亦同様に落葉の分解に関する試験に於て石灰は増加し、加里並に苦土等の減少を認めて居る。腐朽の輕甚に依つて又表面に横はる粗腐植層其他周囲の條件の影響に依つて、各腐朽倒木中の無機成分間の相違が生ずることも推察さるゝのであるが、其の灰分中の大部分が石灰に依つて占有され、健全木質部中に最も多い加里の少量に止まることが知られる事から以上と同様の經路を取ることが考へられる所であらう。

更に Muller 氏⁽⁹⁾は植物體を構成する有機物質の二、三は鹽基置換性を有することを認め、特にリグニンは其の最大の能力を有することを推察して居る。又 Waksman 氏⁽¹¹⁾はリグノプロテネイトの鹽基置換性を認めて居る。

今試験に供試した倒木中の二、三に就いて 1 規定鹽化アンモニア

溶液で處理し、濾別し、濾液に就いて灰分中多量に存在する石灰に關して測定し、他方残渣は鹽素の反應の消失する迄温水を以て洗滌し、残渣を灼熱して、その中の石灰量を定量した結果、第三表の如く大部分の石灰は浸出液中に溶出して來ることが認められた。

第 三 表 (乾物中)

番 號	規定鹽化アン モニア液に溶出 した CaO (A)	残 渣 中 の CaO (B)	合 計	$\frac{(A)}{(A)+(B)} \cdot 100$
1	0.520	—	0.520	100.0
2	0.738	0.056	0.794	92.9
5	0.272	0.096	0.368	73.9
6	0.261	0.074	0.335	77.9

此の結果から倒木中の鹽基の大部分は吸着的に保有され、從來林地土壤の養料判定に用ひられた熱鹽酸可溶性無機成分に比べて容易に溶出し來り得るものであると推察さる。

次ぎに 1% 枸橼酸法に依つて植物に容易に攝取され得ると考へられる磷酸並に加里の量を測定した結果、第四表の如く全磷酸量中の大部分が同酸にて溶出し得る形で存することが知られた。加里に就いても同様の結果が知られた所である。

第 四 表 (乾物中)

番號	1% 枸橼酸 可溶性磷酸	全 磷 酸	全 枸 橼 酸 中 可溶性磷酸	1% 枸橼酸 可溶性加里	全 加 里	全 加 里 中 可溶性加里
1	0.139	0.158	87.9	0.076	0.083	95.0
2	0.085	0.120	70.8	0.093	0.100	93.0
4	0.184	0.201	87.6	0.080	0.085	94.1
5	0.071	0.086	82.5	0.089	0.091	97.8
6	0.073	0.075	97.3	0.060	0.066	93.9

以上の結果から腐朽倒木中の無機成分は健全な木質部中のそれに比べて多く、且つ大部分は石灰等から構成されて居り、更に容易に

溶出し得る形で存在することが推惟され得る。

赤腐と白腐とは其の文字の上に於ても明かなやうに色彩を異にして居るもので、Falck 氏⁽²⁾並に Waksman 氏⁽¹³⁾は兩種腐朽を受けた木質部は其の有機組成分に甚しい相違を示すこと認めて居る。即ち Falck 氏⁽²⁾はコロチオン腐朽を受けたものは初めリグニンが利用され後に纖維素が利用されるも、デストルクチオン腐朽を受けたものは逆の關係を示し、纖維素が先づ消失し、リグニンの含量は一般に減少しないことを認めて居る。

今 Waksman 氏の提唱した方法に順じて兩種腐朽倒木の有機成分を分割定量した結果、次の數字を得た。

第 五 表 (有機物質中)

番 號	エーテル 可溶 物質	ベンゾール ・アルコール 可溶性物質	冷水並温水 可溶性物質	ヘミセル ロース	セ ル ロース	リグニン 様物質	蛋白質	合 計
1	0.93	3.41	2.34	6.48	11.72	69.82	1.93	93.60
2	0.57	5.03	1.57	4.51	7.81	71.06	1.17	91.72
5	0.86	1.96	0.51	10.64	51.55	27.03	1.29	93.84
6	0.66	1.63	1.63	13.75	47.09	30.44	1.21	92.13

エーテル可溶性物質は兩種腐朽倒木に於て大差は認められない。ベンゾール並にアルコール可溶性物質は褐色腐朽倒木に稍々多い事が知られる。冷水並に温水可溶性物質も亦褐色腐朽倒木に多い事が認められる。ヘミセルロースは白色腐朽倒木に稍々優り、セルロースは白色腐朽倒木に甚しく多量に含有されて居る事が認められる。之に反してリグニン様物質は褐色腐朽倒木に著しく優つてゐることが認められる。定量法の相違から直ちに比較することは困難であると考へられるが、ドトマツの健全木質部のリグニン含量 22.6—29.6%⁽⁴⁾と比較して甚しく多量であることから褐色腐朽倒木のリグニン様物質の健全木質部のそれに優つてゐることが推測される。

依つて本試験に供した褐色腐朽倒木は Falck 氏のデストルクチオン腐朽を受けたものと同様の結果を示すことが知られる。次ぎに蛋白質に就いて見る時、兩者共に大差無いことが認められ、此の蛋白質量は健全なドトマツ木質部中のそれに比べて増加して居ることが知られる。別に鹽化加里法並にダイズルフォフェノール酸法に依つて各種倒木中のアンモニア態窒素並に硝酸態窒素を測定した結果兩種倒木共に之等形態の窒素を認めることが出来なかつた。

Waksman 氏⁽¹⁶⁾は土壤に加へられた有機物質中の蛋白質は容易に分解されるが、未分解炭素化合物の多量に存在する時は再び菌體蛋白質として構成されるに到ることを認め、又リグノプロテノイトに誘導されるリグニン並に蛋白質間の反應を認めて居る⁽¹⁴⁾。依つて見るに兩種倒木中の蛋白質量の健全な木質部中のそれに比べて多いことは、此等の結果に依ると考へられる。而して兩種倒木中の可溶性窒素の存在の有無を本試験結果から直ちに決定することは出来ないが、白色腐朽倒木の様に多量の纖維素を有するものに於ては、其の存在は疑しい。本試験に供試した白色腐朽倒木の稚苗の發芽並に生育に好しからざる結果を示すはその上に發芽するも可溶性窒素の缺除の爲め、その存續は許されぬことに依ると推察される。而してドトマツの稚苗の發芽並に生育に良好な結果を示す褐色腐朽倒木は其の表面に粗腐植層を有することから植物への窒素給源の一つとして之に依存することも考へられる。

林木の生育に對して土壤の化學的性質は勿論其の理學的性質も亦重要な役割を有することは明かである。此の理學的性質に對しては土壤腐植が重要な意義を有することも知られて居る。而して腐朽倒木は前述の如く大部分有機物質に依り構成され、褐色腐朽倒木は多量のリグニン様物質から成り立つて居る。

土壤腐植は主としてリグニン様物質に占められ、腐植酸はリグニ

ンに由來するものと考られるもので Grosskopf 氏⁽¹²⁾は腐植質の増加はリグニンの分解と平行すると述べて居る。今同一系物質に由來すると考へられる土壤腐植並に褐色腐朽倒木中のリグニン様物質に就いて、Simon 氏⁽¹¹⁾の提唱した蓚酸曹達法に依つて處理し、其の結果を比較すると、一例として 12.97% の腐植を含み、遊離腐植酸 11.80% を有する土壤からは黒褐色を呈する浸出液を得ることが出来たに對し、倒木生は僅かに液を着色するに止まつた。此等の結果から兩種物質間には其の原物質は同一系のものに由來するとするもの、其の組成並に性質の上には著しい相違があると思考さるゝもので Simon 氏⁽¹²⁾はデストルクチオン腐朽木中のリグニン様物質にフーモリグニン酸と云ふ名稱を與へ、其の溶解性は腐植酸と異なり、性質も亦全く相違するものであることを認めて居る。

以上林地に倒伏し、腐朽したトドマツに由來すると考へられる木質部の二、三に就いての試験結果から、供試腐朽倒木は大部分有機物質から成り且つその無機成分は容易に溶出し來り得ると考へられる形態のものから大部分構成されて居ることが知られた。而して其の有機成分は腐朽菌の種類に依つて甚しく相違せるものを示し、褐色腐朽倒木はリグニン様物質に富み、纖維素を著しく缺除して居ることが認められた。即ち Falck 氏の所謂デストルクチオン腐朽に屬するものと推察さるゝものである。此の褐色腐朽倒木中のリグニン様物質はリグニンに由來すると考へられる土壤腐植酸並に健全な木質部中のリグニンは其の組成並に性質の上に相異なるものがあると想像される。

北島氏⁽⁹⁾は腐朽木に就いて菌糸に依つて形成された孔は、菌の種類に依つて異なるは勿論、腐朽の程度の輕甚に依つても同一でないが、一般に褐色腐朽菌は白色腐朽菌よりも大きく、更に褐色腐朽材は菌糸に依つて分泌された酵素の作用に依つて纖維素が溶解され、

リグニンのみが殘留する結果、細胞膜は脆弱となり且つ細胞膜は螺旋狀の亀裂を生ずると述べて居る。

且つ腐朽倒木は枯死した木質部組織の殘體を有するところが考へられる。以上の様に腐朽倒木は大きな間隙を有すると共に又小さな空胞の多數が集積して居ることが想像出来る。その結果多量の水分の保持が可能であることが考へられる。今當野幌國有林内に於て褐色腐朽倒木に就いて現地の水分を各期に於て測定した平均數値を示すと次表の様である。

第 六 表 (百五中)

番 號	倒 木 中 水 分	土 壤 中 水 分
1	348.91	47.19
2	380.45	39.45
3	302.38	43.45
平 均	343.90	43.36

即ち 3 個の褐色腐朽倒木は其の 100g は平均 348.91, 380.45 並に 302.38g の水分を保持し、三者の平均 343.90g の水分量を示して居る。其の周邊の埴壤土 (0~10cm) の水分を比較對稱する時、これは 100g に對して各 47.19, 39.45 並に 43.45g 平均 43.36g の水分量を示して居る。此の結果から腐朽倒木は多量の水分を保持し得ることが窺ひ知られる。以上の様に褐色腐朽倒木は多量の水分を保有すると同時に多數の大きな間隙を有する爲、空氣の配分は良好であることが考へられる。

本試験に於て腐朽倒木殊に褐色腐朽倒木に就いて種々調査した結果、褐色腐朽倒木は Falck 氏の所謂デストルクチオン腐朽に屬する腐朽經路を取り、多量のリグニン様物質即ち Simon 氏のフーモリグニン酸に類する有機物質から成り且つ熱鹽酸可溶性無機成分に比し

て容易に溶出し得ると考へられる無機成分から其の大部分は占められ、磷酸並に加里に就いては全磷酸並に全加里の大部分が植物に有効として考へられる形で存在して居る。König 氏⁽⁶⁾は農作物に對して兩無機成分の十分量即ち 1kg (20cm深度) の土壤中磷酸 240—250 庭並に加里 150—160 庭を示して居る。今此の數値と對稱すると倒木中には、兩無機成分の甚だ多量に存在することが知られる。如斯其の無機養料の豊富なると同時に水分並に空氣の配分の宜しきを想像し得可き構造を有することが知られた處である。結果他の周邊の條件が適當な場合、褐色腐朽倒木の表面に落下した種子は適當な濕度を有する苗床を得、茲に發芽するに到る。

而して斯くして發芽した幼苗が生育を續け其の根系を此等褐色腐朽倒木の中に下した時、これは理學的並に化學的に良好な苗床を提供し、茲に倒木更新と云ふ状態を表現するに到るものであらう。

文 献

1. Czapek, F.: 1925 Biochemie der Pflanzen. II. Bd.
2. Falck, R und W. Haag.: 1927 Der Lignin und Cellulose Abbau des Holzes, zwei verschiedene Zersetzungsprozesse durch holzbewohnende Fadenpilze. Ber. d. D. Chem. Gesell. LX. I. 225.
3. Grosskopf, W.: 1928 Wie verändern sich stofflich und morphologisch die Fichtennadeln bei der Bildung von Auflagehumus in geschlossenen Fichtenreinbeständen? Tharan. Forstl. Jahrb. 79. 343.
4. 石原供三・鷺見四郎: 昭和十一年北海道重要樹種の化學的組成に就いて(第一報)日本林學會誌 第十八卷 537頁.
5. König, J.: 1929 Die Ermittlung des Düngerbedarfs des Bodens.
6. 北島君三: 樹病學及木材腐朽論
7. Kostytschew, S.: 1926 Lehrbuch der Pflanzenphysiologie. I. Chemische Physiologie.
8. Mommik, A.: 1938 Ueber die Zersetzungsgeschwindigkeit des gefallenen Laub und Koniferen-nadeln und über dem Schwund einiger in ihnen enthaltenden Elemente. Bodenk. u. Pflanzenernähr. 8. 77.
9. Muller, J. F.: 1933 Some observation on base exchange in organic materials. Soil Sci. 35. 229.
10. Ramann, R.: 1888 Die Einwirkung von Wasser auf Buchen-und Eichenstreu. Zeitschr. f. Forst-und Jagdw. 20. 2.
11. Simon, K.: 1929 Ueber die Herstellung von Humusextrakten mit neutralen Mitteln. Zeitschr. f. Pflanz. Düng. u. Bodenk. 14. A. 252.
12. : 1933 Beiträge zur unterscheidenen Charakterisierung von Huminsäuren und alkalilöslichen Ligninen. Zeitschr. f. Pflanz. Düng. u. Bodenk. 27. A. 129.
13. Waksman, S. A. and K. R. Stevens: 1929 Prozesses involved in the decomposition of wood with reference to the chemical composition of fossilized wood. Jour. Amer. Chem. Soc. 51. 1187.
14. Waksman, S. A. and K. R. N. Iyer.: 1932 Contribution to our knowledge of the chemical nature and origin of humus. I onthe synthesis of the humus nucleus. Soil Sci. 34. 43.
15. Waksman, S. A. and K. R. N. Iyer.: 1933 Contribution to our knowledge of the chemical nature and origin of humus. III. The Base-exchange capacity of synthesized humus. Soil Sci. 36. 57.
16. Waksman, S. A. and K. R. Stevens.: 1936 Humus.

昭和十六年三月十日印刷

昭和十六年三月二十日發行

北海道林業試驗場

(北海道江別町野幌)

印刷人 金井恒喜

札幌市南二條西五丁目

印刷所 其水堂 金井印刷所

札幌市南二條西五丁目