

木質廃材堆肥の化学成分 (第1報)

野 外 堆 積 し た 米 ツ ガ 樹 皮

山 口 彰⁽¹⁾・桜井孝一⁽²⁾・須藤賢一⁽³⁾Akira YAMAGUCHI, Kôichi SAKURAI and Ken-ichi SUDO :
Chemical Component of Woody Waste Composts (I)
Hemlock bark heaped in open yard

要 旨：この研究は木質土じょう改良剤製造のために野外堆積中の米ツガ樹皮の有機成分について、堆積期間および堆積部位別に試料を採って木材分析法によって分析し、樹皮堆肥製造時における有機成分変化についての基礎資料を得るために行った。

アルコール-ベンゼン抽出物は野外堆積によって減少し、5年堆積物では原試料の1/3以下となった。水抽出物も同様の傾向を示したが、水溶性無機物、有機物共に堆積の上部から雨水に溶出して順次下方に移動し、下部に蓄積される状態が認められた。1% NaOH抽出物は大きな変化が見られなかった。主要成分のうち、セルロースは堆積によって若干相対量が減少したが、堆積物ではホロセルロース中の α -セルロースが減少し、 β -セルロースが増加する傾向が認められた。ヘミセルロースは堆積によって大幅に減少した。これは微生物活動によってヘミセルロースが優先的に分解されること、セルロースはある程度分解、低分子化されるが、分解は著しくは進行しないことを示している。リグニンは堆積物ではいずれも相対量が増加した。今回の試験方法では各成分の絶対量の変化を求めることはできないが、リグニンの絶対量減少の度合は大きいものではないと推定され、難分解性であると思われた。

1. は じ め に

木材工業廃棄物である製材端材、樹皮、おがくず等は、戦前から戦後のある時期までは燃料その他に広く利用されていたが、その後安価で取扱便利な石油系燃料の普及、プラスチック製品の進出などによって用途がなくなり、廃棄物としてその処分に関るようになった。一方農業の面では、以前の家畜少数飼育による畜力と厩肥を利用した自然循環型の農業から、機械化、化学肥料と農薬の使用、施設の使用等の省力、エネルギー多消費型の農業へと変化し、耕種農家と畜産農家の専門化が進んだ。そのため農地に対する有機質補給の不足とか、家畜排泄物の処理が問題とされるようになった。

これらの諸事情を背景として、木材工業廃棄物と畜産廃棄物を組合わせた木質土じょう改良剤が開発、実用化され、多方面で利用されるようになってきた。木質材料は従来の堆肥原料である草木類や落葉に比べ、窒素含量が極めて低いこと、骨格成分であるセルロースが結晶構造を形成し、かつリグニンおよび他の多糖類と共に複雑な結合体を形成するため物理的、化学的に強固な構造となっていること、さらにテルペンやフェノール類など、微生物に対して有害な成分を含む等の理由から、はるかに難分解性であることが指摘できる。

木質土じょう改良剤に関する従来の研究は、製造法と使用法^{1)~3)}、使用時の障害⁴⁾に関するものが多く、化学成分変化についての報告⁵⁾は少ない。今回米ツガ(western hemlock)樹皮を試料とし、野外堆

Table 1. 供試試料
Samples

試料番号 Sample No.	堆積期間 Heaping period (year)	採取部位 (堆積表面から の深さ) Sampling depth from the top of the heap	含水率 (湿物基準,%) Water content (based on wet material,%)
1	当日剥皮 Fresh bark	—	54.7
2	1年	1 m	67.3
3	1年	3 m	65.9
4	3年	1 m	65.2
5	3年	3 m	62.3
6	3年	5 m	54.1
7	5年	3 m	64.9
8	5年	5 m	64.3
9	製品堆肥 Compost of commercial product		63.9

積期間と堆積部位の差異による木材有機成分の変化を主として木材分析法によって求めた結果を報告する。同一場所で採取した試料の、主として無機成分の分析結果については河田の報告⁶⁾がある。本研究を行うに当たり、種々と有益な助言、ご便宜をいただいた林業試験場土じょう部、藤田桂治土じょう肥料研究室長、糖分析をしていただいた同、林産化学部微生物化学研究室、志水一允博士、GPCの測定をしていただいた同、林産化学部、黒須博司化学加工研究室ならびに試料採取に際し種々ご便宜を図っていただいた清水港木材産業協同組合の各位に対し厚くお礼を申し上げます。

2. 試料

本試験に使用した試料は、静岡県清水市の清水港木材産業協同組合土じょう改良剤製造工場で採取した。樹皮の堆積状態は文献⁶⁾に述べられている通りである。堆積樹皮より、Table 1に示した8試料を採取した。試料番号1の当日剥皮樹皮でも米国で伐倒後、陸上および海上輸送の後、海中貯木されたものであるため極めて新鮮ではなく、また海水中の塩分の浸透および水溶性成分の一部溶出を受けていると考えられる。堆積期間は概略の数字であって、数か月程度の誤差を含むものと思われる。試料7、8の5年堆積物では、元の高さ7m程度の堆積物の大半が製品化のために取り除かれており、元の堆積物表面からそれぞれ3m、5mの深さに相当する部位を採取点としており、採取時は表面から若干掘り下げた程度であった。試料9は同工場で製品として出荷しているもので、参考試料として加えた。

当日剥皮樹皮は褐色をしており硬いが、1年以上経過した樹皮は黒褐色となり、年を経るに従って柔らかく、破碎しやすくなる。各試料は80°Cの温風で乾燥後、木部を分別し、ウイリーミルを用いて粉碎後篩別し、40メッシュの篩を通過し、60メッシュの篩に留まる部分を分析用試料とした。

3. 実験方法

樹皮は木材に比べ組織的にも複雑な構成となっており、化学成分についてもタンニン、樹皮フェノール酸、スベリン等が含まれ、その他の抽出成分量も多く複雑である。現在、公定の分析法はないが、一般に木材分析法を基準とし、多少の改良を加えて行うのが普通⁷⁾である。今回の試験でも、主として木材分析法によって分析を行った。

3.1 灰分

JIS法⁸⁾により測定した。

3.2 抽出物

n-ヘキサン抽出物、アルコール・ベンゼン混液抽出物、冷水抽出物、熱水抽出物、1%水酸化ナトリウム（以下NaOHと略記）溶液抽出物の各項目について、それぞれJIS法⁹⁾によって測定した。

3.3 元素分析

柳本製 MP-500 W 型 C, N コーダーを用いて測定した。

3.4 ホロセルロース

前処理としてアルコール・ベンゼン混液（1対2）およびエタノールでそれぞれ24時間抽出後、熱水で抽出した試料について過酢酸法¹⁰⁾で測定した。試料 2 g, 過酢酸 100 ml, 反応時間1時間の条件では脱リグニンが不十分で着色が残ったため、これを一たん吸引る過後、さらに過酢酸 50 ml を加え、反応時間30分の処理を行った後吸引る過、洗浄、乾燥した。

3.5 セルロースの GPC 測定

3.4で得たホロセルロースをニトロ化¹¹⁾し、THF 溶液としたものを、東洋曹達製 HLC-802 UR 型高速液体クロマトグラフを用いて測定した。カラム：GMH 6-GMH 6-G 2000 H 8（3本）、溶媒：THF、流速：1.2 ml/min。

3.6 リグニン

3.4で述べた逐次抽出試料を JIS 法¹²⁾により直接測定したものをリグニン-1、同試料をさらに1% NaOH 抽出した残渣について測定したものをリグニン-2とした。酸可溶性リグニンは、上記 Klason リグニン定量母液の 205 nm の吸光度より算出¹³⁾した。

3.7 構成糖の測定¹⁴⁾

3.6で得られたリグニン定量の母液を試料とし、テクニコン製シュガーアナライザーを用いイオン交換クロマトグラフィーによって測定した。

3.8 紫外・可視吸収スペクトル

日立製 EPS-3 T 型分光光度計を用い、水を溶媒として測定した。

4. 結果と考察

4.1 灰分量と元素分析値

灰分量および元素分析値を Table 2 に示す。今回取り扱った試料はいずれも海中貯木、土砂の混入、長期間堆積中の雨の影響等を受けており、表の数値を見る場合その点を考慮する必要がある。試料1の灰分量はやや高いが、これは海水の浸透による塩分の影響が考えられる。試料4, 5, 6では、試料部位による雨水の影響が出ていると思われ、樹皮中の水溶性塩類が雨水に溶けて下方に移動し、堆積の下部にたまって行く状態を表わしていると解釈できる。試料7, 8では2の項で述べた事情により、雨水によって水溶性成分がかなり流亡したため、灰分量が比較的小さい数値となったものと思われる。試料9は醗酵材料として加えた鶏糞や、その他の添加物等の影響により灰分量が増えたものであろう。

次に元素分析値について見ると、試料1から8

Table 2. 灰分量と元素分析値
Ash content and elementary analysis

試料番号 Sample No.	灰分量 Ash content (%)	C (%)	N (%)
1	3.80	50.95	0.18
2	3.16	56.46	0.18
3	2.16	54.64	0.18
4	1.73	55.12	0.28
5	2.63	59.77	0.17
6	7.19	50.43	0.26
7	1.60	57.28	0.19
8	2.97	56.47	0.30
9	6.14	50.20	0.73

Table 3. 各抽出物の量
Yield of extractives

試料番号 Sample No.	<i>n</i> -ヘキサン抽出物 <i>n</i> -Hexane extracts (%)	アルコール・ベンゼン抽出物 Alcohol-benzene extracts (%)	冷水抽出物 Cold water extracts (%)	冷水抽出液の pH pH value of cold water extracts	熱水抽出物 Hot water extracts (%)	1% NaOH 抽出物 1% NaOH extracts (%)
1	1.62	11.02	9.72	5.15	15.04	43.19
2	1.87	4.89	3.66	3.72	4.09	36.82
3	1.97	5.25	3.90	5.96	4.84	32.04
4	2.80	5.77	3.01	3.79	3.43	38.70
5	2.37	5.45	5.01	3.45	5.59	36.33
6	0.93	6.37	16.26	3.24	16.89	39.90
7	1.54	3.18	2.33	4.90	2.85	43.96
8	1.75	3.41	2.89	5.91	3.68	41.36
9	0.87	2.00	3.94	7.30	4.09	29.66

までは特に目立つような変化は認められない。これらの試料で N の量が極めて少量であることは、米ツガ樹皮の場合、堆積期間が長期となっても、中に生育する微生物の菌体としての量はあまり増加しないものと判断される。試料 9 では加えられた醗酵材料のため N の値が大になったものと思われる。

4.2 抽出物

4.2.1 有機溶剤抽出物

各抽出物量を Table 3 に示す。*n*-ヘキサン抽出物は試料 6 以外は大きな変化は見られなかった。この成分は水に不溶のテルペン類、油脂、ワックス等から成るので雨水の影響は少なく、また量的にも少量成分である。

アルコール・ベンゼン混液抽出物は、当日剥皮の試料 1 とその他の試料では大差があり、1 年経過の試料 2, 3 および 3 年経過の 4, 5, 6 は試料 1 のおよそ半量程度であり、5 年経過の 7, 8 では約 1/3 に減じている。この成分には水溶性物質もかなり含まれるため、雨水による直接の流亡もあろう。堆積中に微生物の作用によって水溶性の低分子物質、例えば有機酸等に分解される場合と、ポリフェノール類等が重合により溶媒に難溶な高分子物質へ変化する場合が考えられる。*n*-ヘキサン抽出物およびアルコール・ベンゼン混液抽出物共に醗酵処理を受けた試料 9 では著しく減少しており、これらの抽出成分は醗酵処理によってかなりの部分が分解されるか、または高分子化されるものであろう。

4.2.2 水抽出物

冷水抽出物と熱水抽出物について見ると、後者が量的に多く、特に試料 1 では前者の約 1.5 倍であるが、試料による変化の傾向は両者共類似している。この成分には水溶性無機塩類も含まれ、他の水溶性有機成分と共に雨水によって溶出されて下方に移動し、堆積物の下部に蓄積される状態が明瞭に示されている。これは灰分で見られた傾向と同様である。

冷水抽出液の水素イオン濃度を見ると、試料 1 では pH 5 付近、試料 2~6 では試料 3 がやや高い値を示す他は 3~4 程度、試料 7, 8 では 5~6 程度とやや高くなり、堆積醗酵処理を施してある試料 9 では中性の 7 となっている。原料樹皮では水に溶出するフェノール類などの影響により、pH 5 付近になると考えられる。これを堆積すると、樹皮成分の分解によって有機酸を生じ、これが pH をさらに下げるが、

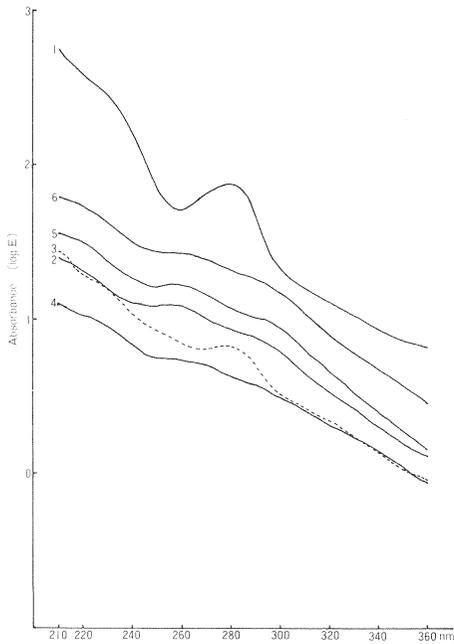


Fig. 1 冷水抽出液の紫外吸収スペクトル
UV absorption spectra of cold water extracts.

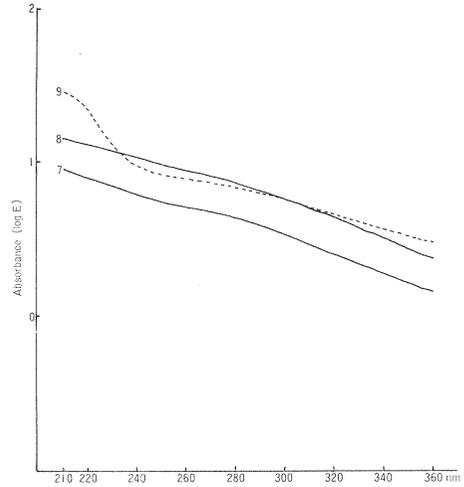


Fig. 2 冷水抽出液の紫外吸収スペクトル
UV absorption spectra of cold water extracts.

堆積が長期間になると一度生じた有機酸自体の分解も進むため、pH が少し高くなるものと考えられる。

両抽出液の性質をさらに詳しく調べるために吸収スペクトルを測定した。各抽出液には多くの物質が溶出して混在すると考えられるので、吸収スペクトルはそれぞれの物質による吸収の積算値として測定される。従って吸収強度は必ずしも含まれる有機物質質量には比例せず、強い吸収を示す物質の含量が多いほど大となる。Fig. 1, 2 に冷水抽出液の紫外吸収スペクトルを、Fig. 3, 4, 5 に熱水抽出液の紫外・可視部吸収スペクトルを示す。いずれも乾燥試料 1 g より抽出液を 1 l の水に希釈したものとして示した。Table 4 に試料 1 のそれぞれ 210 nm および 280 nm における吸光度を 100 とした場合、各試料のそれぞれの波長における吸光度の相対値を示す。

試料 1 と他の試料では吸光度に大きな差が認められるが、Table 3 および Table 4 を比較すると、抽出物重量の相対差より吸光度の相対差の方が数倍大きいことが示される。試料 1 は冷水およ

Table 4. 吸光度の相対値*
Relative value of absorbance*

試料番号 Sample No.	冷水抽出物 Cold water extracts		熱水抽出物 Hot water extracts	
	210 nm	280 nm	210 nm	280 nm
1	100	100	100	100
2	5	11	5	12
3	5	9	8	14
4	2	6	4	10
5	7	16	6	15
6	11	28	10	24
7	2	6	3	12
8	3	10	4	13
9	5	9	7	16

* 試料 1 の冷水および熱水抽出液のそれぞれ 210 nm および 280 nm における吸光度を 100 とした場合の各試料の吸光度の相対値

* Relative value of absorbance of each sample was calculated by placing the respective absorbance of sample 1 at 210 and 280 nm as 100.

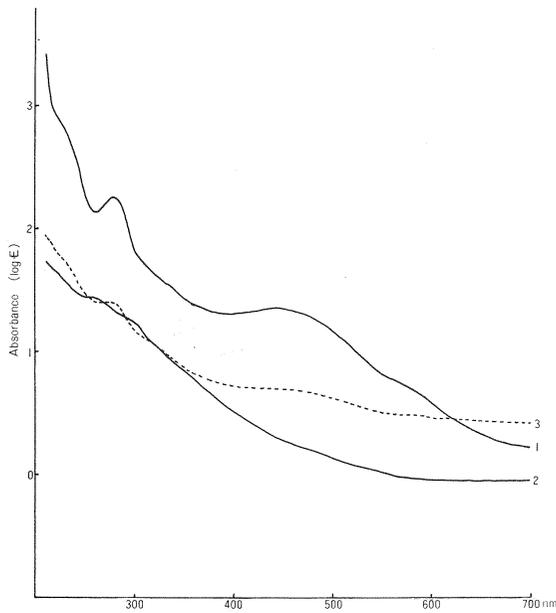


Fig. 3 熱水抽出液の紫外・可視吸収
スペクトル
UV and VIS absorption spectra
of hot water extracts.

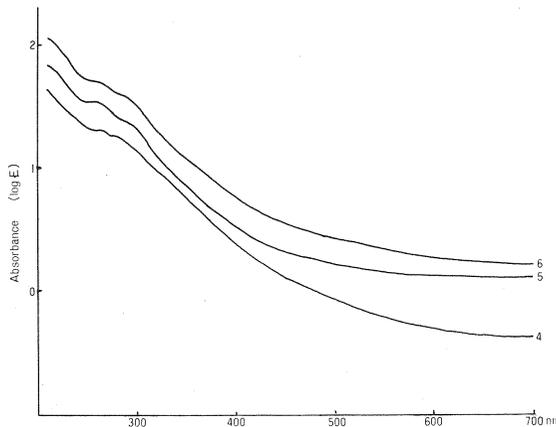


Fig. 4 熱水抽出液の紫外・可視吸収
スペクトル
UV and VIS absorption spectra
of hot water extracts.

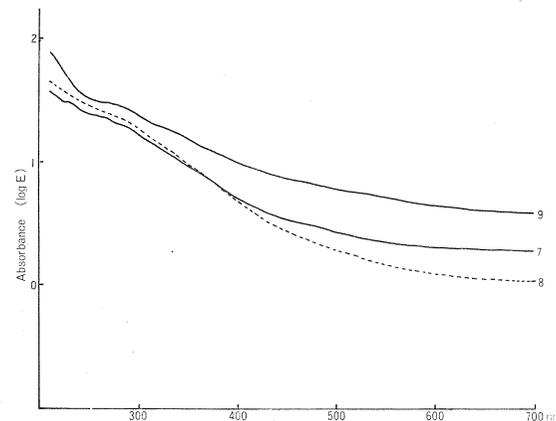


Fig. 5 熱水抽出液の紫外・可視吸収
スペクトル
UV and VIS absorption spectra
of hot water extracts.

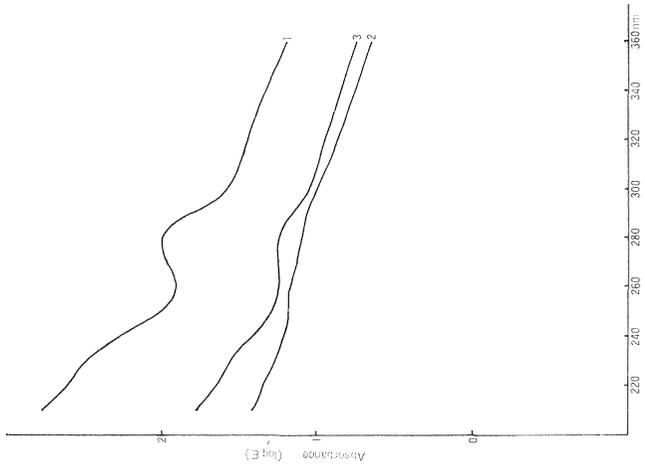


Fig. 6 熱水抽出液と冷水抽出液の紫外
吸収差スペクトル

Differential UV absorption spectra obtained by subtracting the spectrum of cold water extracts from that of hot water extracts.

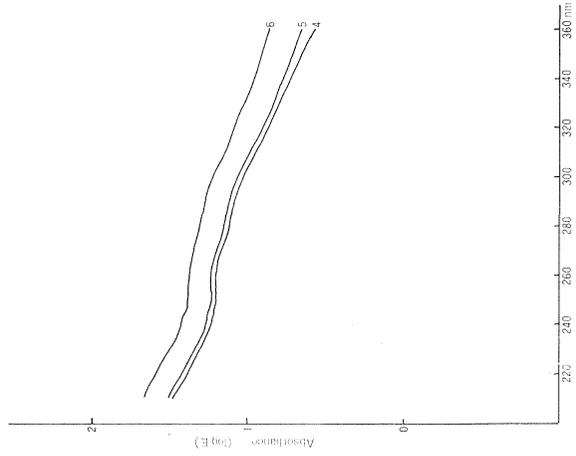


Fig. 7 Fig. 6 と同じ
The same as Fig. 6.

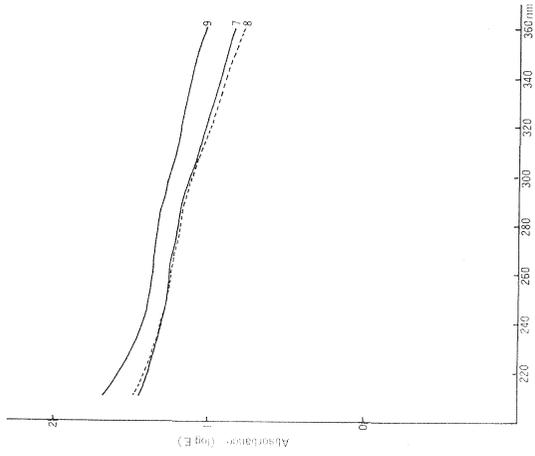


Fig. 8 Fig. 6 と同じ
The same as Fig. 6.

び熱水抽出物共に 259 nm に極小値, 278~9 nm に極大値を示す典型的なフェノール性物質の吸収曲線を与え, 可視部では 445 nm に極大吸収がある。冷水抽出物について見ると, 試料3では 276 nm に極大吸収が見られるがその他の試料ではいずれも 280 nm 付近には極大吸収が見られず, 試料2, 4, 5, 6では 260 nm 付近および 290 nm 付近に曲線の膨らみが見られる。試料7, 8, 9では上記の曲線の膨らみもほとんど認められず, 曲線の勾配も他の試料より緩やかである。試料9は 210~250 nm の間で試料7, 8とは異なった曲線を示すが, これは添加物による影響もあると考えられる。

熱水抽出物についても, 吸収曲線は冷水抽出物と同様の傾向を示している。すなわち試料3のみは試料1とやや類似し, 280 nm に極大吸収, 450 nm 付近にショルダーを示すが, その他の試料では明らかな極大吸収は見られない。試料7, 8, 9では曲線の勾配も緩やかである。

吸収曲線, 吸光度の相互の比較をして見ると, 1年堆積の試料2, 3では明確ではないが, 3年堆積の試料4, 5, 6および5年堆積の7, 8ではいずれも採取部位が上から下に移るにつれて吸光度が大となり, 抽出物量と類似した傾向が認められる。ただし無機塩類は吸収スペクトルに対する寄与は少ないため, 抽出物量の特によく試料6が他より著しく大きな値を取る訳ではない。試料6は冷水抽出液で試料4のおよそ5倍, 熱水抽出液でおよそ2.5倍の値を示しており, 試料5は中間的値をとっている。これは無機塩類のみならず, 水溶性有機物も雨水に溶解して順次下方に移動し, 堆積の下部に蓄積されることを示すものと言えよう。

Fig. 6, 7, 8 に紫外部における熱水抽出液の吸収スペクトルから冷水抽出液の吸収スペクトルを差し引いて得られる差スペクトル曲線を示す。これは冷水抽出後, 熱水抽出をした場合の純増分に相当するとみなせるものであるが, 冷水抽出液の吸収スペクトルと極めて類似した曲線を与える。この結果は, 冷水と熱水で抽出される化学成分は本質的差異は少なく, 熱水抽出の方が量的により効率よく抽出することを示すものと言えよう。

以上の結果から考察すると, 当初樹皮中に含まれていた水溶性フェノール類は, 1年の堆積処理の間に急激に減少し, その後は緩やかに減少を続けるものと思われる。試料7, 8で特定部位の極大吸収が見られないのは, タンニン等のフェノール類やフェノール酸が極めて僅かになっていることを示すものと言えよう。減少の理由は雨水による溶脱, 微生物による分解, 酸化重合による水に難溶な物質への高分子化等が考えられるが, どの反応がどの程度作用するかについては明らかでない。吸光度測定の結果からは, 試料3の堆積経過期間は短いのではないかと疑問が持たれる。

タンニン等のポリフェノール類やフェノール酸が, 木質土じょう改良剤に含まれる植物生育阻害物質として指摘⁴⁾されている。これについては, 発芽試験や培養試験を含めた慎重な検討が必要であろうが, フェノール類含量の簡易な評価法として, 冷水抽出液の紫外部吸収スペクトルの測定は, 操作が容易で時間も取られない利点もあり検討に価すると思われ, 今後データの集積が望ましいと考えられる。

4.2.3 1% NaOH 抽出物

1% NaOH 溶液抽出物は, 前述の冷水および熱水抽出物とはかなり異なった傾向を示している。Table 3 より, 試料1に比べ他試料も収量に大差がなく, また, 試料6のみ特に多いこともない。1年経過では原試料より幾分減少しているが, 3年経過ではやや増え, 5年経過では原試料と同量程度になっている。試料9ではかなり少ない。

紫外および可視部吸収スペクトルは, 抽出物そのままと, これを塩酸で酸性とし, 沈殿物をろ過した液

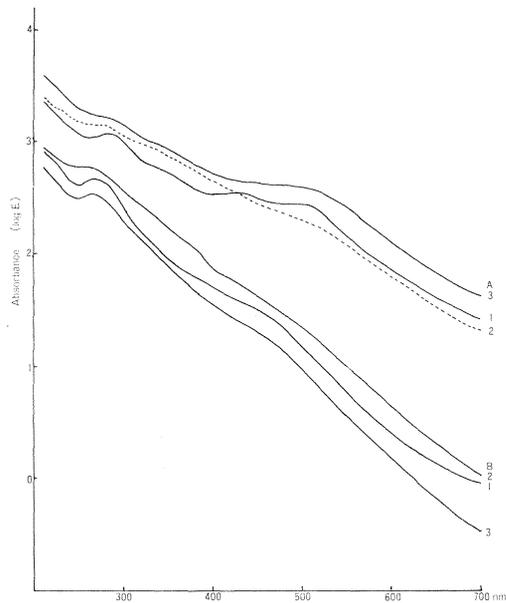


Fig. 9 1% NaOH 抽出液の紫外および可視吸収スペクトル

A : 原液, B : HCl 酸性としろ過した液
UV and VIS absorption spectra of extracts with 1% NaOH.

A : Extracted liquid,
B : Liquid acidified with HCl.

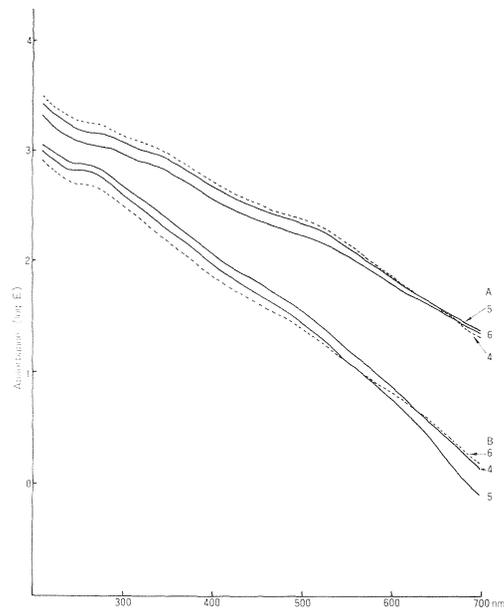


Fig. 10 Fig. 9 と同じ
The same as Fig. 9.

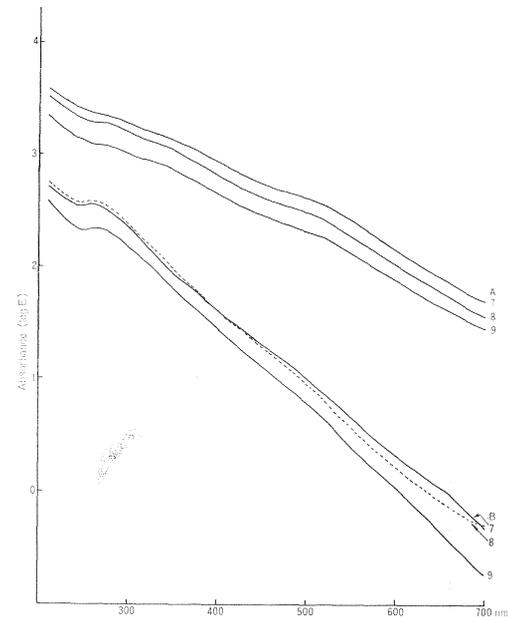


Fig. 11 Fig. 9 と同じ
The same as Fig. 9.

Table 5. 吸光度の相対値*
Relative value of absorbance*

試料番号 Sample No.	1% NaOH 抽出液 1% NaOH extracts		同, HCl 酸性液 1% NaOH extracts acidified with HCl and filtered	
	210 nm	280 nm	210 nm	280 nm
1	100	100	100	100
2	112	115	100	119
3	171	142	66	70
4	138	134	128	150
5	119	115	114	129
6	94	89	95	99
7	173	182	60	71
8	148	154	66	78
9	98	98	44	46

* 試料 1 の 1% NaOH 抽出液 およびそれに HCl を加えて酸性とした液それぞれの 210 nm および 280 nm における吸光度を 100 とした場合の各試料の吸光度の相対値

* Relative value of absorbance of each sample was calculated by placing the respective absorbance of sample 1 at 210 and 280 nm as 100.

の両者について測定した (Fig. 9, 10, 11)。前と同様、乾燥試料 1g から得られた抽出液を 1l に希釈したものと示してある。水抽出物との大きな違いは、試料 1 の吸収が必ずしも他の試料より大きくない点であろう。水抽出物で行ったと同様の方法で吸光度の相対比較をしたものを Table 5 に示す。これによると、試料 3, 7, 8 がやや大きな数値を示すが、一般に試料 1 と比べ著しい差は認められない。原試料と比べ、堆積期間の長い方が大となり、また同堆積期間の試料 4, 5, 6 および 7, 8 を見ると、採取部位の高い方が大で下になるほど小となる傾向が見られ、水抽出物の場合とは逆の結果となっている。一方、塩酸酸性とした液の方は、原液とは異なった変化を示している。すなわち原液において大きな値を示した試料 3, 7, 8 はかなり小さな値を示し、採取部位による変化も、試料 4, 5, 6 では原液の場合と同様で

あるが、試料 7, 8 では逆になっており、一定の傾向は認められない。

溶剤抽出および水抽出においては、主として溶解が起きるのみで化学反応は極めて僅かと考えられるが、1% NaOH 抽出では化学反応と溶解の両者が起きる点が大きな差異となる。従ってこの抽出物には、単に有機酸やフェノール類等の酸性物質のみならず、Na のフェノレートやアルコレートを作る物質、すなわち低分子の糖類、グルコシド結合やエステル結合が加水分解して生じる物質、ある程度高分子のフェノール性物質など、水に難溶か不溶の物質まで含まれるため、成分的にも量的にも溶剤抽出や水抽出物よりはるかに多くなる。

抽出量は原試量が最も多く、1年後にある程度減少しその後堆積期間が増すにつれて増加する傾向が見られるが、これは初期には水に易溶性成分の溶脱と比較的低分子の易分解性物質が微生物の作用による分解および雨水による溶脱を受けて減少するが、その後微生物の作用等によって、より高分子の難分解性の成分が徐々に分解されて低分子化される結果、堆積期間の延長と共に抽出物量も漸増するものと考えられる。吸光度の値について考察すると、タンニン等のフェノール類は酸化重合を起こして水に難溶性高分子物質になったとしても、アルカリには加水分解の作用も含めて溶解するものと思われ、また、物理的にも化学的にも強固であった原試料の木材主要成分も、堆積期間を経るにつれて微生物によって徐々に分解されてアルカリ可溶の部分が増加すると考えれば、原試料より吸光度の値の大きな試料が多い現象も理解されよう。試料 3 が大きな値を示す理由は分らないが、一般的に堆積期間が長い程値が大きくなる傾向がある。堆積の下部より上部の試料が大きな値を示すのは、上部の方が下部より空気の供給が良いため、好気性微生物の活動が活発になるとの理由が考えられる。

アルカリ抽出物を酸性にした場合、アルカリには可溶でも水には不溶の程度の分子量を有する物質は沈殿する。従ってこのような高分子区分の多い試料では酸性にした場合の吸光度の低下が著しく、酸性液の

吸光度の値がばらつくのはこのような理由によると思われる。この酸性液にはアルカリによる加水分解によって生じた水溶性のフェノール類等が含まれるため、270~280 nm 付近に強弱の差はあってもいずれも極大吸収を与えている。

試料 9 では醗酵助剤を加えて醗酵処理を施してあるため、処理時点で易分解性の物質の相当量が分解されて低分子有機酸とか CO₂ となるものであろう。

4.3 多糖類

4.3.1 ホロセルロース

ホロセルロースとリグニンは、各試料をアルコール・ベンゼン混液、アルコール、熱水の順で逐次抽出したものについて測定した。ホロセルロースは、逐次抽出物とその残渣中の灰分を除いた有機固形物に対する収率で示した。逐次抽出物と残渣の灰分を Table 6 に、ホロセルロース収量とホロセルロース中の α 、 β -セルロースの測定値を Table 7 に示す。有機固形物に対する収率で示したのは、雨水による水溶性成分の溶脱や蓄積ならびに添加無機物等に起因するデータのばらつきを補正するためである。

木材中の多糖類は、光合成によって生成した単糖が酵素反応により結合し、規則的に配列した長鎖状の化合物を生成したもので、本来酵素分解を容易に受け得る性質のものである。しかしリグニ

Table 6. 逐次抽出物量
Data about successive extraction

試料番号 Sample No.	逐次抽出物量*1 Amount of successive extractives*1 (%)	抽出残渣中の灰分量 Ash content in the residue of successive extraction (%)	有機固形物量*2 (対原試料) Organic solid*2
1	19.40	2.44	78.63
2	7.76	3.51	89.00
3	7.60	1.66	90.87
4	7.47	1.86	90.81
5	7.86	3.16	89.23
6	16.58	4.39	79.76
7	4.55	1.93	93.61
8	5.08	3.02	92.05
9	5.16	12.46	83.02

*1 アルコールベンゼン混液 (1:2)、アルコール、熱水の順で逐次抽出。

Being extracted with a mixture of benzene-alcohol (2:1), alcohol and hot water successively.

*2 Being calculated by excluding successive extractives and ash in the residue from original sample.

Table 7. セルロース収量
Yield of cellulose

試料番号 Sample No.	ホロセルロース収量*1 Yield of holocellulose*1 (%)	α -セルロース*2 α -Cellulose*2 (%)	β -セルロース*2 β -Cellulose*2 (%)	α -セルロース収量*1 Yield of α -cellulose*1 (%)	糖分析値から算出したセルロース量*1 Cellulose amount calcd. from the data of sugar analyses*1 (%)
1	39.68	70.57	7.80	28.00	27.16
2	36.08	55.05	31.45	19.86	29.63
3	37.23	76.30	6.28	28.41	24.05
4	38.27	65.33	21.36	25.00	33.27
5	38.41	56.96	26.66	21.88	31.10
6	38.65	57.73	25.13	22.31	32.83
7	36.23	65.27	21.00	23.65	29.20
8	35.67	59.62	23.75	21.27	29.45
9	37.94	68.55	5.70	26.01	26.87

*1 有機固形物に対する収量 Yield to organic solid.

*2 ホロセルロースに対する収量 Yield to holocellulose.

ンは α -ヒドロキシけい皮アルコール類 から パーオキシダーゼの作用によって生じたフェノキシラジカル共鳴体が、酵素の作用によらず自由に結合して生じた重合体で、種々の複雑な化学結合を有し三次元網状構造をとっているため、生化学的分解に対し強い抵抗力を持っている。従って一般的に言えば木材中の多糖類はリグニンより分解されやすく、木材を野外に放置して腐朽するに任せた場合、その含量低下が著しいものと推定できよう。しかし木材中のセルロースは結晶構造のミセルを形成し、さらに共存するヘミセルロースやリグニンと物理的、化学的に結合した強固な構造をとっているため、微生物による分解は必ずしも容易ではない。

有機固形物に対するホロセルロース量は、試料 1 のおよそ 40% に対し、1 年と 3 年堆積の試料ではおよそ 2% 程度、5 年堆積のもので 3~4% 程度低下しており、醗酵処理を施した試料 9 では 5% 程度低くなっている。今回の試験は各試料の分析結果の検討をしているに過ぎず、各試料成分の相対的比較が難しい。絶対量の減少の割合を知るためには、野外堆積と近似した条件下での重量減少や炭酸ガス発生量の測定等の試験が必要となる。従って堆積期間の差によって原試料中のセルロースあるいはリグニンがどのように減少するかを論ずることはできないが、少なくともホロセルロースは堆積期間が長い程その相対量が減少すると言えよう。しかし 5 年堆積物においてもかなりの量を保持しており、先にも述べたように必ずしも容易に分解が進むものではないことが知られる。

次にホロセルロース中の α - および β -セルロースについて検討する。 α -セルロースは 20°C において 17.5% NaOH 溶液に溶解しないもので、主としてセルロースから成るとされ、 β -セルロースは同条件下で溶解し、溶液の中和により沈殿として再生するもので、主としてヘミセルロースから成るとされる。微生物の作用を受けるとセルロースの低分子化や官能基の変化が起きるため、アルカリに溶解する部分が多くなる。試料 1 の α -セルロース 70%、 β -セルロース 8% に対し、他試料では一般的に α -セルロースの相対量が減少し、 β -セルロースのそれが増加していると言えるが、試料 3 は例外である。原試料と近似した値を与えることは、この試料の変質の割合が少ないことを示すもので、抽出物の性質も考慮に入れると、試料 3 は他の堆積試料とはやや性質を異にすると言えよう。試料 3 を除いた 2~8 では、 α -セルロースは原試料より 5~15% 程度少なく、 β -セルロースは 13~23% 程度多くなっているが、その値はばらついており堆積期間や部位と関連付け得る明瞭な傾向は認められない。醗酵処理を受けた試料 9 では β -セルロースの値が小となっている。醗酵処理は α -セルロースに対しては影響が少なく、 β -セルロースを効率よく消費するものか、この試料がたまたま分解の進んでいない原料から作られたものであるのかは明らかでない。

ホロセルロースの収量に α -セルロースの値を乗じると有機固形物に対する α -セルロースの量比が得られるが、 α -セルロース収量として示したこの値を見ると原試料と試料 3 は同程度であり、その他の試料ではそれより少なくなっているが最低でも 20% 程度となっている。前述のように、この条件下ではセルロースは微生物分解に対しかなりの抵抗性を持つと言えよう。次に述べる糖分析値から算出したセルロースの量は、 β -セルロース含量の少ない試料 1, 3, 9 では α -セルロース収量と近似した値を示すのに対し、 β -セルロース量の多いその他の試料ではいずれもかなり高い値を示している。これらの場合、微生物の作用等によりセルロースがある程度分解、低分子化された部分が β -セルロースとして定量されるのであろう。

4.3.2 糖 分 析

糖分析値を Table 8-A, B に示す。試料を硫酸により完全加水分解した残渣は次項で述べる Klason

Table 8-A*1. 糖 分 析 値*2
Results of sugar analyses*2

試料番号 Sample No.	全糖収量 Total sugar yield	マンノース Mannose	アラビノース Arabinose	ガラクトース Galactose	キシロース Xylose	グルコース Glucose
1	426.1	102.7 (24.09)	19.4 (4.55)	12.9 (3.01)	35.8 (8.42)	255.3 (59.93)
2	314.5	48.6 (15.45)	2.6 (0.83)	0 (0)	16.7 (5.31)	246.6 (78.41)
3	342.2	82.0 (23.96)	2.9 (0.84)	9.1 (2.65)	29.7 (8.67)	218.5 (63.88)
4	374.2	48.3 (12.91)	1.4 (0.83)	0 (0)	14.2 (3.79)	310.3 (82.91)
5	357.4	52.4 (14.67)	1.3 (0.37)	2.7 (0.78)	16.9 (4.72)	284.1 (79.46)
6	355.9	51.3 (14.42)	1.3 (0.37)	0 (0)	19.7 (5.33)	283.6 (79.67)
7	346.3	48.2 (13.90)	1.2 (0.37)	0 (0)	15.2 (4.41)	281.7 (81.32)
8	378.5	58.1 (15.36)	1.4 (0.37)	0 (0)	20.9 (5.53)	298.1 (78.73)
9	473.3	103.0 (21.77)	11.3 (2.40)	10.3 (2.17)	36.8 (7.78)	311.9 (65.88)

*1 逐次抽出済試料を直接加水分解。

Sample submitted to the successive extraction is hydrolyzed directly with H₂SO₄.

*2 有機固形物 1g よりの糖収量を mg で表示, () 内は全糖に対する各糖の存在比 (%)。

Yield of sugar from 1g of organic solid is shown by mg. Figures in parentheses exhibit percentage of each sugar to total sugar.

Table 8-B*1. 糖 分 析 値*2
Results of sugar analyses*2

試料番号 Sample No.	全糖収量 Total sugar yield	Aの全糖を1とした 場合の比 Ratio of total sugar yield to that of A	マンノース Mannose	アラ ビ ノ ース Arabinose	ガ ラ ク ト ース Galactose	キシロース Xylose	グルコース Glucose
1	351.6	0.83	67.9 (19.30)	10.5 (3.00)	5.6 (1.59)	33.8 (9.62)	233.8 (66.49)
2	234.8	0.75	14.4 (6.13)	0 (0)	0 (0)	9.6 (4.11)	210.8 (89.76)
3	320.3	0.94	57.1 (17.82)	0.8 (0.26)	1.8 (0.56)	26.0 (8.11)	234.6 (73.25)
4	248.0	0.66	20.2 (8.16)	0 (0)	0 (0)	11.6 (4.67)	216.2 (87.18)
5	270.9	0.76	21.1 (7.81)	0 (0)	0 (0)	9.7 (3.58)	240.1 (88.61)
6	284.7	0.80	31.9 (11.21)	0 (0)	0 (0)	13.1 (4.60)	239.7 (84.19)
7	232.7	0.67	16.0 (6.87)	0 (0)	0 (0)	9.1 (3.89)	207.6 (89.24)
8	238.1	0.63	21.5 (9.03)	0 (0)	0 (0)	10.7 (4.52)	205.9 (86.45)
9	341.6	0.72	62.0 (18.17)	7.0 (2.05)	3.7 (1.08)	29.4 (8.59)	239.5 (70.11)

*1 逐次抽出済試料をさらに 1% NaOH 抽出した後加水分解。

Sample submitted to the successive extraction is further extracted with 1% NaOH, then hydrolyzed with H₂SO₄.

*2 The same as Table 8-A.

リグニンとして定量されるが、母液は加水分解された単糖を含んでいるのでこれを糖分析の試料とし液体クロマトグラフィーにより各構成糖の量を求めた。A は逐次抽出をした試料を直接加水分解したもので、B は逐次抽出済試料からフェノール酸等を除くため 1% NaOH 溶液で抽出した後加水分解したものである。1% NaOH 抽出の際、フェノール類の他、一部のヘミセルロースや低分子化されたセルロースの一部も除かれるため、全糖収量は A の場合より B の場合がいずれの試料でも減少しているが、減少の率は試料によって異なり、5 年堆積の試料は特に大きくなっている。一般的に分解が進むほど NaOH 溶液で抽出される物質の量は増加すると考えてよかろうが、試料 3 は A、B の糖収量の差が特に少なく、この場合も特別な例となっている。3 年堆積の試料 4、5、6 では上部ほど抽出される量が多く、これは上部ほど分解が進んでいることを示すものと思われる。

Table 8-A の全糖収量を見ると、9 を除けばいずれも試料 1 より少なく、堆積中に糖がリグニンより多く消費されることを示している。各構成糖について見ると試料 1 ではグルコースの相対量が他試料より少なく約 60% で、グルコマンナン由来のグルコースを除けば、セルロース由来のそれはおよそ 52% 程度となる。しかし 3 と 9 を除いた他試料ではグルコースの相対量が多く、セルロース由来のグルコースは 73~78% に達する。このように堆積によって全糖収量が減少しグルコースの相対量が増加する、すなわちグルコース以外の糖成分が減少することは、堆積中にヘミセルロースが優先的に消費されることを示すものであろう。試料 3 と 9 を除けばマンノースとキシロースは相対量として $2/3 \sim 1/2$ に減少し、少量成分のアラビノースとガラクトースでは、極めて微量になるか検出されない程度に減少している。試料 3 の糖成分の相対量はアラビノースを除いて試料 1 に近似した値を示しており、糖分析値からもあまり分解が進んでいないと言えよう。試料 9 の製品は全糖収量が多く、グルコース以外の糖成分の量も試料 1 よりやや少ない程度である。この試料の堆積履歴および添加物の種類と量が不明であるため単純な結論は出せないが、セルロースならびに糖分析関係の分析値からは、木材の主要成分はあまり分解が進んでいないと言えよう。

Table 8-B の糖成分の相対量を見ると、グルコースはいずれの試料でも A のそれより増加しており、試料 1 と 9 以外の場合その増加の割合が大きくなっている。グルコース以外の成分は絶対値、相対値ともに減少する傾向にあるが、特にマンノースの減少量が大きく、また少量成分のアラビノース、ガラクトースは試料 1、3、9 以外では検出されなかった。試料 1、3、9 以外における絶対値の比較ではグルコースは 20~30% 減であるが、マンノースはおよそ 60~70% 減、キシロースは 30~50% 減となっている。1% NaOH 溶液でも、相当多量のヘミセルロースが抽出されることを示している。

以上の糖分析の結果から、樹皮中の多糖類は野外堆積中に微生物による分解を受けて減少することが知られる。減少の度合はヘミセルロースにおいて著しく、セルロースも部分的に低分子化、分解を起こす。しかし 5 年堆積の試料にも相当量のセルロースと一部のヘミセルロースが残留しており、野外堆積条件下では必ずしも多糖類が容易に分解される訳ではないことが明らかとなった。

4.3.3 分子量分布

ホロセルロースの試料別による分子量分布の変化を知る目的で GPC の測定を行った。GPC 測定の場合、分子篩効果により高分子の物質が先に溶出し、分子量が低くなるほど溶出が後になる。試料を有機溶媒可溶とするため TIMELL の方法¹¹⁾ によってホロセルロースをニトロ化した。標準ポリスチレンによる検量線を Table 9, Fig. 12 に、各試料の測定結果を Fig. 13-A, B, C に示す。標準ポリスチレンとニト

ロセルロースでは分子の構造, 形状, 構成単位の大きさと分子量等が異なるため, 測定値から直接分子量の推定はできないが, 試料別による分子量分布の差異は, 図から読み取ることが可能である。しかしホロセルロースの単離の際, 化学反応によってセルロース自体の分子量が低下すると考えられること, また, ニトロ化反応においても分子量の低下が起こる可能性があること等から, 分子量の絶対値はたとえ測定できたとしても原試料中におけるセルロースの分子量を表すものとはならない。分子量分布の状態も, 単離物においては必ずしも原試料中のそれを忠実に反映しない可能性もあり, これらの理由から, GPC の測定データは試料単離に随伴するいろいろな問題を含んでいると言えよう。

上記した制約の範囲内での検討となるが, Fig. 13-A より, 試料1は3,430カウントに最大値を持つが, 高分子領域から低分子領域まで比較的均一な分布をしており, 最終カウントは他のどの試料より小さい4,480である。試料2では試料1より高分子領域の成分が減少し, 最大値も3,920カウントと低分子側に移行し, 最終カウントは4,710となり, 低分子物質の増加を示している。試料3は堆積試料の中では高分子領域の成分減少が最も少なく, 低分子側にピークを示している。試料4と5は類

Table 9. 検量線データ
Calibration data

Polystyrene sample No.	Peak Å	Peak Mw (Mw)	Peak counts (100 drops/count)
1	108,000	4,480,000	30.55
2	20,200	830,000	33.05
3	9,800	402,000	34.00
4	4,000	171,000	35.50
5	1,220	50,000	37.30
6	244	10,000	40.15
7	117	4,800	42.35
8	51	2,100	43.55

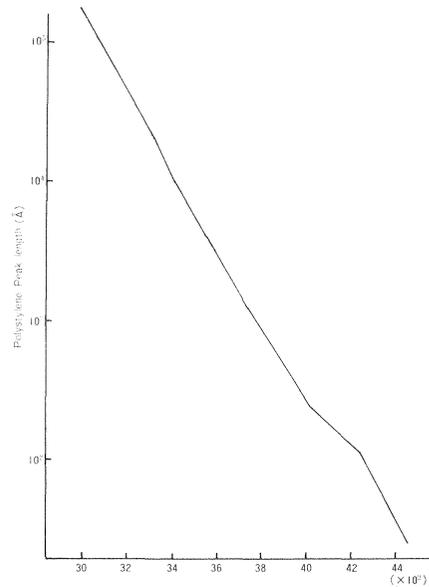


Fig. 12 標準ポリスチレンによる検量線
Calibration curve obtained by using standard polystyrene samples.

Table 10. GPC 測定データ
GPC data

Sample No.	Start count	Top count	End count	Mn	Mw	Mw/Mn
1	2740	3430	4480	653.4	42,410	64.91
2	2730	3920	4710	223.6	25,130	112.3
3	2740	3970	4550	426.4	38,920	91.26
4	2730	3710	4770	222.8	33,120	148.5
5	2730	3630	4700	344.7	36,990	107.3
6	2750	3580	4660	269.9	18,480	68.49
7	2740	3710	4620	414.6	20,670	49.85
8	2740	3670	4700	337.9	24,400	72.22
9	2730	3550	4740	176.0	26,310	149.4

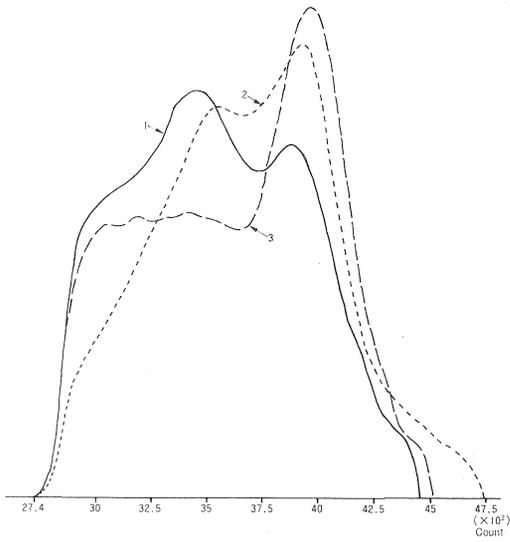


Fig. 13-A 試料 1, 2, 3 の分子量分布曲線
Molecular weight distribution curve
of sample 1, 2 and 3.

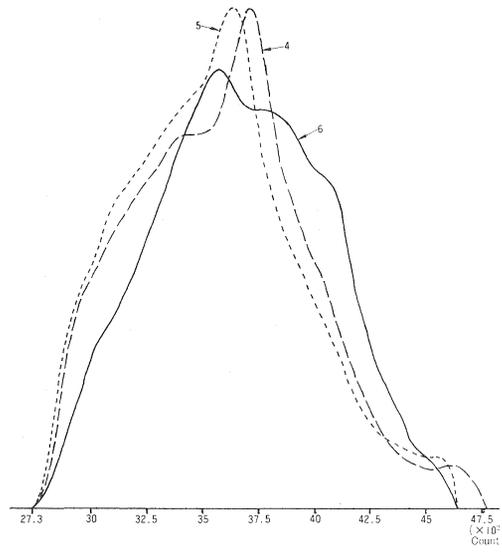


Fig. 13-B 試料 3, 4, 5 の分子量分布曲線
Molecular weight distribution curve
of sample 4, 5 and 6.

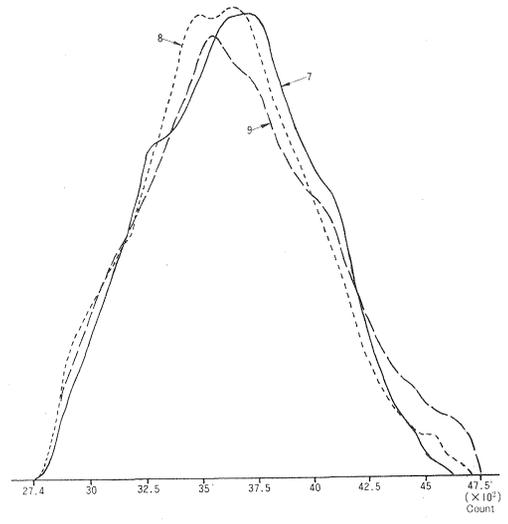


Fig. 13-C 試料 7, 8, 9 の分子量分布曲線
Molecular weight distribution curve
of sample 7, 8 and 9.

似した曲線を示し、高分子領域の成分がかなり減少し、最大値は試料1と試料3のそれとの中間にある。試料6は4, 5より低分子量の成分がやや多くなっている。試料7, 8, 9は6と類似した曲線を示す。

以上の結果から、他の分析項目において変質の割合が少ないとみられていた試料3は、低分子領域の3,920カウントに大きなピークを示す点が異なる他は、GPC測定においても試料1と近似した分子量分布曲線を与え、高分子状のセルロースがかなり残留しているものと認められた。その他の堆積試料ではいずれも高分子領域の成分が減少し、低分子領域の成分の相対量が増加しているが、一般に堆積年数が増すほどその傾向が進んでおり、特に5年堆積の試料7, 8と製品の試料9では分布曲線が左右対称に近い単純な形となり、セルロースとして定量される多糖類も、堆積年数の増加により質的に変化して行くことが知られる。Table 7において、試料によって β -セルロースの含量に大差が認められているが、 β -セルロースの量と分子量分布曲線の間には明瞭な関連は認められない。特に試料9は β -セルロース含量が少なく、糖分析においてもヘミセルロースに由来するとみられる糖成分の量が試料1のそれと近似しており、これらの分析値からは骨格成分の分解は進んでいないとの印象を受けるが、GPC曲線は最も分解が進んでいるとみられる試料7, 8と類似しており、高分子領域の成分が少なくなっている。この試料は添加物を加えた上、醗酵処理を施してあるため、他の試料とは当然性質が異なるとは言えようが、その詳細については不明な点が多い。

堆積および醗酵処理によってセルロースの高分子の成分の相対量が減少し、低分子成分の相対量が増加することが明らかとなったが、GPCのスタートカウントは試料による差がほとんどないので、セルロース中には微生物分解に対し抵抗性の強い部分がある程度存在するものと推定された。

4.4 リグニン

前項で述べたように、リグニンは

p-ヒドロキシシナミルアルコール類が脱水素重合して生じた無定形高分子物質で、微生物による分解に対し抵抗性が強い。このような性質は木材が建築材料として優れている理由の一つにもなっているが、木材を土じょう改良剤として用いる場合、この成分が他成分より難分解性で、長期間残留することを予想させる。

リグニンを単離する方法には、物理的、化学的処理を加えてリグニンを溶出させるものと、リグニン以外の物質、主として多糖類を化学処理によって溶出除去し、残渣としてリグニンを得る方法がある。木材中のリグニンの定量には通常後者が採られ、72%硫酸を用いて得られるKlasonリグニンの定量が一般的である。抽出物や灰分が少なく、かつ蛋白質をほとんど含まない木材の場合にはこれは好適な方法であるが、この方法を樹皮や木質土じょう改良剤にそのまま適用してリグニン量を求めるには問題がある。樹皮には通常の前抽出処理では除去できない樹皮フェノール酸やスベリンが含まれ、これがKlasonリグニンとして定量される。蛋白質を含む試料の場合、処理過程で蛋白質とリグニンが縮合する恐れがある。これらの点を考慮すると、十河¹⁵⁾が指摘したように前抽出した試料を2%アルコール性水酸化ナトリウムでけん化した後、アセチルブロマイド法で定量する方法が望ましいと言えよう。

今回の試験では、アルコール・ベンゼン混液(1対2)、アルコール、熱水の順に逐次抽出した試料を直接72%硫酸処理して得られたリグニン-1と、逐次抽出済み試料をさらに1% NaOH溶液で抽出後硫酸処理して得られたリグニン-2を測定した。リグニン-2では、樹皮フェノール酸類の大部分が除去されていると思われる。蛋白質の影響を考慮して窒素の定量も行ったが、窒素含量は試料9以外はいずれも微量で、問題にはならないものと思われた。試料から前抽出物と灰分を除いて得られる有機固形物に対する収

Table 11. リグニン
Data about

試料番号 Sample No.	リグニン-1 Lignin-1					1% NaOH 抽出物 (A) 1% NaOH extracts (A) (%)
	Klason リグニン Klason lignin (%)	酸可溶性 リグニン Acid soluble lignin (%)	リグニン計 Total lignin (%)	OCH ₃ * (%)	N* (%)	
1	47.07	0.59	47.66	8.06	0.28	30.30
2	59.09	0.45	59.54	6.84	0.31	31.26
3	56.52	0.45	56.97	6.19	0.15	28.59
4	57.32	0.36	57.68	6.70	0.23	31.82
5	57.85	0.45	58.30	7.10	0.13	30.74
6	55.45	0.70	56.15	7.58	0.23	27.99
7	61.54	0.38	61.92	6.18	0.17	36.84
8	59.37	0.62	59.99	6.53	0.31	34.29
9	52.99	1.66	54.15	7.59	1.37	27.64

量として示した値を Table 11 に示す。試料9など灰分の多い試料もあるので、灰分の補正も行った。酸可溶性リグニン量はいずれも少量であった。酸可溶性リグニン量は一般に針葉樹では少ない¹⁶⁾とされているが、樹皮も同様の傾向を示すものであろう。

リグニン-1には先に述べたように前抽出で除かれなかったポリフェノール類やフェノール酸類を含むと考えられるが、試料1と比べ他の試料ではいずれも収量が大きくなっている。しかし約60%におよぶその数値は過大なものと言えよう。リグニン-2においては、試料1の約27%に対し他試料では33~39%程度で、野外堆積によりいずれもその相対量が増加している。しかし、堆積年数と部位による明瞭な増減の傾向は認められない。1% NaOH 抽出物は試料1の30%に対し、その他の試料ではそれに近似した28~31%程度となっているが、5年堆積の試料7, 8ではやや増加している。Table 11のB/Aの値は1% NaOH 抽出物中のフェノール性物質の量比を示すものと考えてよかろうが、これより同抽出物中には20~40%程度の糖類の存在が推定され、糖分析の結果と類似した傾向を示している。野外堆積した試料中のリグニンの相対量が増加していることは、リグニン以外の成分、すなわち多糖類がリグニンより分解除去されやすく、減少の度合いが大きいことを示すものと言えよう。

リグニン自体の分解程度の推定については、木材中のプロトリグニンはそのまま溶出できないため分子量および分子量分布を求めることができず、また官能基の量的変化をみる有効な方法も少なく困難な点が多い。針葉樹材および広葉樹材リグニンには、それぞれの骨格形成に関与するグアヤシル基およびシリンギル基があり、それらに基づくメトキシル基が存在する。微生物の作用により脱メチル反応が起きるため、メトキシル基の定量は微生物分解の程度を知る1つの指標¹⁷⁾となる。脱メチルによって生じるカテコール基は、芳香核の開環を起してさらに分解が進む場合もあれば、酸化重合を起して高分子化する場合もあり、メトキシル基の定量のみで分解の全体評価を行うことは困難である。分解の程度を評価するその他の方法には、リグニンのアルカリ性ニトロベンゼン酸化¹⁸⁾によって生ずる芳香族アルデヒドの定量により非縮合型構成単位の量を検討するもの、ジオキサソ・水混液中でアンドリシス¹⁹⁾を行い、得られた単量体を定量する等の方法があり、腐朽により非縮合型構成単位が減少することが知られている。縮合型構

分 析 値
lignin

Klason リグニン Klason lignin (%)	リグニン-2 Lignin-2				リグニン-1とリ グニン-2の差 Difference of lignin-1 and lignin-2 (B) (%)	B/A
	酸可溶性 リグニン Acid soluble lignin (%)	リグニン計 Total lignin (%)	OCH ₃ * (%)	N* (%)		
26.32	0.28	26.60	11.29	0.11	21.26	0.70
39.11	0.36	39.47	8.56	0.25	20.07	0.64
33.85	0.30	34.15	9.24	0.16	22.82	0.80
35.60	0.28	35.88	9.62	0.15	21.80	0.69
38.97	0.42	39.39	9.50	0.20	18.91	0.62
38.70	0.61	39.31	9.12	0.19	16.84	0.60
34.41	0.33	34.74	9.11	0.10	27.18	0.74
36.53	0.41	36.94	7.82	0.15	23.05	0.67
32.89	0.49	33.38	9.51	0.97	20.77	0.75

造の検討にはメチル化, 過マンガン酸カリウム酸化によって生ずる芳香族酸類を定量する方法²⁰⁾がある。

今回の試験では, メトキシル基の定量のみを行った。リグニン-2では1% NaOH抽出により樹皮フェノール酸類が除かれるため, リグニン-1より2~3%程度メトキシル基の量が多くなっている。しかし材における値(15%程度)よりは低い。リグニン-1, 2共に当日剥皮の試料1の値に比べ, 他の試料では2~3%程度低くなっており, これは堆積中に微生物の作用により脱メチルを受けたためと言えよう。しかしその程度は堆積期間と部位との間に明瞭な関連は見いだされず, 醗酵処理によって特に反応が進む訳でもないようである。リグニン-2では試料8がやや大きい外は, 一般に15~20%減程度である。

放射性炭素を用いたリグニンの分解実験結果²¹⁾によると, 土じょうや堆肥の混合マイクロフローラにより相当量のリグニンが分解されて放射性炭酸ガスを生ずることが知られている。従って今回取扱った試料でもリグニンの分解はある程度進んでいるものと推定されるが, 元素分析におけるNの含量が微量であった点を考慮すると, 残留しているリグニンはある程度質的变化を受けているとしてもその量は多いものと思われる。易分解性の非縮合型部分の優先的分解も考えられるので, リグニンの分解の程度を検討するには縮合型, 非縮合型の量に関する試験が必要になるものと考えられる。

4.5 堆肥製造原料としての考察

今回用いた試料は, はじめに述べたように樹皮堆肥製造用に野外堆積してある樹皮で, 適当期間堆積後取り崩して粉碎し, 添加剤を加えて堆積醗酵と切返しを繰り返して製品としている。今回行った各試料の分析結果の範囲内で, この製造工程に供する原料としての考察をすると, 樹皮に含まれる各種化学成分のうち主要骨格成分であるセルロースとリグニンは, 高分子化合物であること, および試料別による質的差異がそれほど大きくないとの結果が得られることからその分解, 変質の進行が比較的ゆっくりしていると判断され, 堆肥製造原料として評価する場合その分解, 変質の程度は特に重要な問題とするには当たらないものと考えられた。ヘミセルロースは比較的分解されやすいと思われるので, 成分としては少い方が望ましい。試料別による差が大きく, かつ問題を含むと思われるのは抽出成分である。これは低分子化合物が大部分を占め, 水溶性成分も多く, 無機物の塩類も含めて植物に対しなんらかの悪影響を持つ物質が多く含

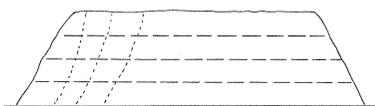


Fig. 14 原料採取方法
Sampling method for processing.

--- : Desirable,
..... : Undesirable.

まれている可能性があると思われる。アルコール・ベンゼン抽出物や水抽出物は、長期間の野外堆積や醗酵処理でかなり減少することが認められており、長い堆積期間や十分な醗酵処理は有機性抽出物の減少に役立つと言える。

一方、灰分、冷水、熱水抽出物および糖分析等の結果から、水溶性成分は無機物、有機物を問わず、樹皮を積上げて長期間放置する間に徐々に雨水に溶出して順次下方に移動し、その間微生物による分解や酸化重合等を受けるとしても、堆積下部に多量に蓄積されることが観察された。また、堆積の上部は空気の供給がよく好気性微生物の活動に好適であるが、下部になるほど空気の供給が悪くなり微生物活動の条件が悪化するものと推定された。発芽試験や生育試験等の生物検定を行って見ないと明確には言えないが、このような水溶性物質が高濃度に存在する部分は、樹皮堆肥に加工する原料として好ましくないと考えられる。

これらの点を考慮すると、樹皮の堆積高はあまり高くしない方がよく、堆積期間も長い方が望ましいことになる。現実の問題としては工場敷地の関係で高く積上げざるを得ず、原料サイクルの関係から堆積期間もある程度で打ち切らざるを得ないであろう。したがって加工のために堆積物を取り崩す際、Fig. 14に示した点線のように側面から崩し取るのではなく、破線のように先ず最上部分を取り、数か月風雨にさらしてから順次下の部分を取って行く方式が望ましいと考えられる。

5. ま と め

樹皮堆肥製造原料として野外堆積してある米ツガ樹皮を、堆積期間および堆積部位別に試料として採取し、その化学成分を主として木材分析法によって分析し結果を検討した。

剥皮前の丸太が海水中に貯木されたためか、灰分量が一般にやや多かったが、水溶性の塩類は雨水に溶けて下方に移動し、堆積の下部に蓄積する現象が見られた。

n-ヘキサン抽出物は量的に少なく、試料別の差異も少なかった。アルコール・ベンゼン混液抽出物は、当日剥皮試料に対し、1～3年堆積物では半減し、5年では1/3に、醗酵処理を施した製品では1/5以下の値を示した。

冷水抽出物および熱水抽出物も堆積処理によって大幅に減少し、堆積期間が長いほど大きく減少する傾向が認められたが、灰分と同様堆積の下部に蓄積する状態が認められた。紫外吸収スペクトルの測定により、当日剥皮試料に含まれる多量のフェノール性物質は堆積期間中に急速に減少すること、水溶性有機物も無機塩類と同様に堆積の下部に蓄積する傾向を示すこと等が認められた。吸光度および吸収曲線の検討から、冷水抽出物の紫外吸収スペクトルの測定は、水溶性フェノール類の簡易評価法として利用される可能性が示唆された。冷水抽出液のpHは、当日剥皮試料の5に対し、1～3年堆積物では3程度と一度低くなり、5年堆積物では5～6と再び高くなった。1% NaOH抽出物は試料による量的差異が少なく、1～3年堆積物ではやや減少したが、5年堆積物では元の試料と同程度となった。

主要成分であるセルロースとリグニンは、試料から逐次抽出物量と灰分量を差し引いて算出される有機固形物に対する収量として測定した。ホロセルロースは当日剥皮試料の約40%に対し、1～3年堆積物

では36~38%, 5年堆積物では36%といずれも野外堆積物の場合その相対量が減少した。ホロセルロース中に占める α -セルロースと β -セルロースの量は、当日剥皮試料のそれぞれ70%と8%に対し、堆積試料ではそれぞれ55~65%と20~30%を示し、相対的に α -セルロースが減少し β -セルロースが増加した。試料を硫酸加水分解して糖分析を行った結果、全糖収量は当日剥皮試料の43%に対し、堆積試料は31~38%と少ない値を示した。各構成糖の中に占めるグルコースの相対量は、当日剥皮試料の60%に対し、堆積試料ではおよそ80%であり多かった。一方ヘミセルロースの構成要素であるマンノース、キシロースは堆積試料では半減し、アラビノース、ガラクトースは著しく減少していた。1% NaOH 溶液で抽出した試料を加水分解すると、全糖収量はいずれも減少したが、堆積試料では減少の度合いが大きく、同じ堆積期間のものでは堆積部位が上部ほど減少率が大きく、下部になるほどそれが小さくなる傾向が認められた。グルコースの相対量は当日剥皮試料の66%に対し、堆積試料では84~90%であり、グルコース以外の糖成分の減少が著しかった。これらの結果から、野外堆積によりヘミセルロースが他の成分より優先的に分解され減少すること、セルロースはある程度分解、低分子化されてその量を減ずるがその程度は著しく大きくはなく、 β -セルロースが増加すること、堆積の上部では分解反応が活発であるが、下部になるほどそれが不活発になること等が知られる。

分子量分布の測定により、当日剥皮試料より得られたセルロースは高分子領域から低分子領域にわたり比較的均一な分子量分布を示すのに対し、堆積試料は一般に高分子の成分が減少し、分子量分布のピークも低分子側に移動した。5年堆積試料では分布曲線が左右対称に近く、単純な曲線となった。セルロース分析、糖分析の結果から、セルロースの分解があまり進んでいないと推定された製品堆肥は、最も分解が進んでいると考えられる5年堆積試料に近似したGPC曲線を与え、分子量分布の観点からは、かなり分解が進んでいると判断された。セルロースの分解の程度は、 α 、 β -セルロースの量比のみでは判断は困難と考えられる。

Klason リグニンとして定量されるリグニン量は当日剥皮物より堆積物の方が多く、リグニンは多糖類より微生物分解を受けにくいものと判断された。リグニンの微生物による分解の程度を知る指標の一つとしてメトキシル基を定量した。堆積試料では原試料より2%程度メトキシル基量が減少した。しかし、リグニン収量、メトキシル基量共に、堆積年数や堆積部位とその定量値の間に明瞭な関連は見いだされなかった。リグニン自体の変質を知るためには、酸化分解、アシドリシス等の分解反応を行い、その生成物の検討が必要であろう。

上記各分析項目の検討によっては、野外堆積した樹皮の有機成分変化の一端を知り得たに過ぎないが、樹皮堆肥に加工する原料として評価する場合、骨格成分であるセルロースとリグニンは原料が破碎しやすい程度にもろくなっていれば、その変質の程度は特に問題とすることはないと判断された。ヘミセルロースは比較的分解されやすい成分と思われ、この量は多くない方が望ましいと考えられた。最も問題を抱えていると思われるのは抽出成分で、無機塩や水溶性有機物も多く含まれ、これらが堆積の下部に多量に蓄積する現象が観察された。これら抽出物が濃厚に存在する部分は堆肥原料として好ましくないと思われるので、高く積上げた堆積物を加工のために取り崩す場合、側面から崩すのではなく、先ず上部を取り、適当期間風雨にさらしながら順次下部を取って行く方法が望ましいものと思われる。

引用文献

- 1) 植村誠次：木材工業, **28**, 237~240, (1973)
- 2) 北海道林産試験場：テクニカルノート No. 3, 廃材堆肥の作り方, (1977)
- 3) 黒島忠司：農業および園芸, **53**, 761~765, (1978)
- 4) 吉田重方：同上, **50**, 295~300, (1975)
- 5) ARALOVIC, R., E. DOSKOVA and E. VARADIOVA : Drevarsky Vyskum, **23**, 85~96, (1978)
- 6) 河田 弘：木質廃材堆肥に関する研究 第1報, ヘムロックパーク堆肥について, 林試研報, **301**, 47~78, (1978)
- 7) 右田伸彦・米沢保正・近藤民雄：木材化学 上, 共立出版, 499 pp., (1968)
- 8) ———・—————・————— : 木材化学 下, 共立出版, 3 pp., (1968)
- 9) ———・—————・————— : 同上, 4~5 pp., (1968)
- 10) ———・—————・————— : 同上, 8 pp., (1968)
- 11) BENNETT, C. F. and T. E. TIMELL : Svensk Papperstid., **58**, 281~286, (1955)
- 12) 右田伸彦・米沢保正・近藤民雄：木材化学 下, 共立出版, 11 pp., (1968)
- 13) 中野準三：リグニンの化学, ユニ広報, 303 pp., (1979)
- 14) 右田伸彦・米沢保正・近藤民雄：木材化学 下, 共立出版, 34 pp., (1968)
- 15) 十河村男：樹皮リグニンおよび樹皮フェノール類に関する研究, 香川大学農学部紀要, No. 25, 13~23, (1971)
- 16) 中野準三：リグニンの化学, ユニ広報, 52 pp., (1979)
- 17) SCHUBERT, W. J. : Lignin Biochemistry, Academic Press, 131 pp., (1965)
- 18) 樋口隆昌・川村一次・河村 弘：日林誌, **37**, 298~302, (1955)
- 19) ———・棚橋光彦・佐藤 惺：木材誌, **18**, 183~189, (1972)
- 20) ERIKSON, M., S. LARSSON and G. E. MIKSCH : Acta Chem. Scand., **27**, 127~140, (1973)
- 21) 中野準三：リグニンの化学, ユニ広報, 308 pp., (1979)

Chemical Component of Woody Waste Composts (I)
Hemlock bark heaped in open yard

Akira YAMAGUCHI⁽¹⁾, Kôichi SAKURAI⁽²⁾ and Ken-ichi SUDO⁽³⁾

Summary

Recently, wood waste compost produced from bark or sawdust has been developed and put to practical uses. Papers dealing with method of preparation, effects on the improvement of soil properties or troubles that are thought to be caused by the compost have been hitherto presented, however, papers which describe the chemical change of wood component were rather few.

In this study, bark of western hemlock, heaped in an open heap yard on a large scale for the production of bark compost was chosen as a sample for analyzing the chemical properties of bark components (Table 1). Since more than half of the 5 year's heap had been taken away for processing, samples 7 and 8 were taken at the position corresponding respectively to 3 m and 5 m below the top of original heaping. Each sample was powdered with a Wiley-mill after drying at 80°C and sieved, separating a fraction which passed through a 40 mesh sieve and remained in a 60 mesh sieve. Powdered samples were analysed according to the method of wood analysis.

The ash content of sample 1 was rather high, probably because of the permiation of salt in seawater during the period of storage in a marine timber yard. Table 2 indicates that water soluble inorganic materials dissolve gradually in rain water and move downward, concentrating at the bottom of the heaped bark. The high ash content of sample 9 was caused partly by chicken excreta added for promoting fermentation.

Elementary analyses show nitrogen content is very small except for sample 9 which contains materials added for promoting fermentation. The results indicate that even if the heaping period is prolonged, the increase of nitrogen due to micro organisms is very small.

Yields of extractable materials are presented in Table 3. The *n*-hexane extracts exhibited no definite inclination. Extracts of alcohol-benzene mixture decreased after heaping, indicating this fraction is relatively sensitive to decomposition by micro-organisms.

The amount of hot water extracts was approximately 1.5 times more than that of cold water extracts in most cases, but the inclination of change of the yield was similar in both extracts, namely, the amount of extracts decreased remarkably after heaping, especially in the case of the 5-year heaping. Both extracts show a clear inclination that water soluble materials dissolve into the rain water, move downward gradually and concentrate at the bottom of the heap, just as seen in the case of the ash content. Especially, the amount of extracts of sample 6 was extraordinarily high. The pH value of sample 1 was about 5, and it became lower after heaping for 1~3 years and again the value moved to 5~6 after 5 years. Production and consumption of materials that have a carboxyl group by micro-organisms are considered to have some relationship with the variation of the pH value.

Received October 22, 1980

(1) (2) (3) Wood Utilization Division

Measurement of the ultra-violet absorption spectra afforded interesting results. Cold water extracts of sample 1 gave a typical UV spectrum of the phenolic material, namely, the absorption maximum due to phenolic substances was seen at 279 nm (Fig. 1 and 2). Absorbivity of the spectrum of sample 1 was much stronger than the other eight samples. Samples being heaped one year and three years gave the absorption maximum or shoulder at 256 nm and near 295 nm, respectively, but samples heaped for five years gave a flat absorption curve. Sample 9 which received fermentation treatment gave a similar absorption curve to sample 7 and 8 except in the wave length range shorter than 240 nm. Among eight heaping samples, sample 6 exhibited a particularly strong absorbivity. This also indicates that water soluble organic materials dissolve in rain water, move downward and concentrate at the bottom of the heap, as was seen in the case of ash content. The absorption curve of the hot water extract was essentially similar to the cold water extracts, but the absorbivity was stronger than that of the latter.

It is known from the UV absorption spectra that the amount of water soluble phenolic materials decreases during the period of heaping. The rate of decrease is large in the first year, and then proceeds slowly. Such a decrease is probably due to the dissolution of phenolic materials with rain water, decomposition by micro-organisms and oxidative condensation to high molecular materials. Anyway, the measurement of the UV spectra of cold water extracts is considered to be a convenient method for estimating the amount of phenolic materials and other organic substances.

Fluctuation of yield by extraction with a 1% NaOH solution was small. The difference between the UV absorption spectra of each sample was not conspicuous either. In the case of extraction with a 1% NaOH solution, not only the extraction of low molecular acidic materials, but also the extraction of non-acidic low molecular sugars and rather high molecular acidic materials and the hydration reaction of esters or glucosides take place. Due to such reasons, the quantitative fluctuation of 1% NaOH extracts was considered to be small.

Holocellulose and lignin yields were determined on the samples extracted previously with a mixture of ethanol-benzene (1:2), ethanol and hot water used successively. The yield of holocellulose is shown in Table 7 as a percentage to the organic soil which was calculated by excluding the ash contained in the residue of successive pre-extractions. The holocellulose yield of sample 1 was approximately 40%. Other samples gave lower yields than that of sample 1, but the decrease in the yields were rather small. Most of the heaped samples gave higher β -cellulose contents than that of sample 1. In addition to hemicellulose, partly degraded cellulose with a relatively low molecular weight is thought to be determined as β -cellulose. These results indicate that cellulose is degraded to some extent during the heaping period by the action of micro-organisms and the degradation proceeds rather slowly.

Results of the sugar analyses are presented in Table 8. The total sugar yield of the heaped samples was less than that of sample 1. The relative amount of glucose in sample 1 was less than that in the other samples. When glucose due to glucomannan was excluded, the glucose yield due to cellulose was approximately 52% in the case of sample 1. In the case of samples submitted to outdoor heaping, the glucose originated from cellulose amounted to 73~78%. These results indicate hemicellulose is degraded more preferentially than cellulose by the heaping treatment. The sugar yield decreased when the sample was previously extracted with a 1% NaOH solution. The decreasing rate of sugar yield was remarkable in the heaped samples. This indicates that low molecular poly- or oligosaccharides formed by the

partial decomposition of cellulose during the heaping treatment are extracted by the 1% NaOH solution along with phenolic material and other acidic substances.

Holocellulose was nitrated and submitted to gel permeation chromatography. The results are presented in Fig. 13. Since the isolation and the nitration reaction of holocellulose cause a reduction of molecular weight to some extent, the molecular weight of isolated cellulose does not always indicate that of the original cellulose in wood. A comparison of the molecular weight distribution of each sample is thought to be possible. All samples submitted to outdoor heaping showed a decrease of components in high molecular weight region and molecular weight distribution was more biased to the lower molecular weight region than in sample 1. Samples 7, 8 and 9 showed a relatively simple distribution curve. The end count differed in the heaped samples within the range of 4,710~4,770, but the difference of the start count was very small. These results indicate that cellulose is decomposed to some extent during the period of outdoor heaping from the viewpoint of molecular weight distribution too. Decomposition is observed to proceed along with the extension of the heaping period. But some part of the cellulose is resistant to decomposition after heaping for five years.

When the Klason lignin determination is applied directly to bark samples, the yield of Klason lignin is higher than in wood because polyphenolic materials and phenolic acid contained in bark tissues are determined as Klason lignin. When a sample contains protein, this may form a complex material with lignin and gives a high yield of Klason lignin. In the present experiment, the lignin determination was carried out on samples submitted previously to successive extractions as mentioned in the part of holocellulose (lignin-1) and, in addition, on samples extracted with 1% NaOH solution after successive extractions (lignin-2). The ash content was measured and excluded on each Klason lignin. Results are presented in Table 11. The amount of acid soluble lignin was small. Since the nitrogen content was very small except in sample 9, the effect of protein on the yield of Klason lignin of samples 1~8 was considered to be negligible.

The lignin content of samples submitted to outdoor heaping was higher than that of the original sample both in the case of lignin-1 and lignin-2. The increase of the relative amount of lignin in the heaped samples indicates that constituents of bark other than lignin, that is, chiefly polysaccharides, are more effectively decomposed. The estimation of the degree of decomposition of lignin itself is difficult because protolignin cannot be dissolved to an appropriate solvent and, hence, determination of the molecular weight and the molecular weight distribution are impossible. Determination of the methoxyl group due to guaiacyl or syringyl units in lignin is one of the useful methods for estimating the degree of biochemical degradation because demethylation reaction takes place by the action of micro-organisms.

Since extractable materials such as polyphenols, phenolic acids and low molecular polysaccharides are taken away by the extraction with a 1% NaOH solution, the methoxyl group content in lignin-2 is more than that of lignin-1, but it is still lower than that of the soft woods (approximately 15%). All samples submitted to outdoor heaping exhibited a lower methoxyl group content than that of sample-1 both in the case of lignin-1 and lignin-2, but a definite inclination by a change of the heaping period or sampling depth couldn't be recognized. It was difficult to estimate the degree of lignin decomposition by micro organisms only from the data of the methoxyl group content.

The determination of aromatic aldehydes obtained by the oxidation of the samples with nitrobenzene, aromatic carboxylic acids obtained by methylation and permanganate oxidation

and monomers obtained by mild acidolysis with dioxane and water will be necessary for further investigation for estimating the degradation of lignin by micro-organisms during the period of outdoor heaping.

Within the limits of the present experiments, the decomposition of cellulose and lignin in bark submitted to outdoor heaping for a few years was estimated to be rather inconspicuous. Hemicellulose was estimated to be a sensitive material to biochemical decomposition. Among the substances handled, the amount and quality of extractable materials exhibited a significant relationship with the length of the heaping period and the position of the heap, namely, they condensed at the bottom of the heap after a long heaping time.

When heaped bark is processed for producing bark compost, the following method is thought to be desirable. At first the top part of the heap is removed and a part of the next layer is taken after a lapse of a certain time during which an appreciable amount of rainfall is available. This pattern is repeated.