

木材腐朽菌に対する銅塩類の影響 (第2報)

銅塩に依る防腐処理材の腐朽について

Kin-ichi KEINO: Effects of copper salts upon the mycelial growth of wood-destroying fungi. (II). The destruction of the wood impregnated with copper salts by *Poria vaporaria* and *Trametes sanguinea*.

農林技官 慶 野 金 市

目 次

緒 言.....	1
実 験.....	1
結 果 及 論 議.....	15
摘 要.....	29
参 考 文 献.....	30
Résumé	33

緒 言

第1報に於て著者は、培地に銅塩類を加えて、ワタグサレタケ及び他の蓂酸生産菌の生育状態を観察し、之等の菌の生産する蓂酸のために、加えた銅塩が速かに蓂酸銅に転換され、その効力を著しく低下するか、若しくは全く喪失するに至るものであることを報告した¹⁵⁾。

その後著者は、銅塩の注入材に於ける行動を、「硫酸銅のアンモニア溶液」及び「赤松辺材」を用いて、木材成分並に木材腐朽菌の代謝産物、特に蓂酸との関係について追及して同一結論に達し、更に若干の新事実を明らかにすることが出来たので、ここに第2報として報告する。

本実験の遂行に当り、始終御指導をいただいた田窪技官、分析に協力された綿木技官、実験用赤松材を御恵与下された好摩分場長宮崎技官、強度試験機の使用を快諾された東大・林学・木材材料学第一教室、紫外線吸収スペクトル写真撮影の 労を煩わした 當場 古川技官に深謝する。

実 験

I $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ の乾燥に依る組成の変化及び乾燥後の水に依る分解

硫酸銅のアンモニア溶液が、木材に注入され、乾燥操作後如何に組成が変化し、之が再び水

分を吸収してから如何に変化するかを追及した。

A 純粋な試料について

a) 試料の作製

i) 結 晶 A.

硫酸銅 40 瓦を蒸溜水 60 瓦に溶解し、25% アンモニア水を加えて濃紫色の溶液となし、之を数回濾過して水酸化鉄を除き、之に 96% エタノール 100 cc を加えて群青色の結晶を析出せしめ、グラスフィルター上に集めてから、最初はエタノールとアンモニア水の等容混合液で、次に 96% エタノールでそれぞれ数回洗滌し、濾紙間に挟んで風乾したもので、濃群青色稜柱状の結晶であつた。

ii) 結晶 B, C, D, E.

結晶 A を秤量瓶に入れ、105°C の恒温乾燥器中でそれぞれ 24 時間 (B), 48 時間 (C), 72 時間 (D) 及び 168 時間 (E) 放置したもので、何れもコバルト色の粉末であつた。

以上の結晶は、硫酸根の定量にはそのまま、アンモニア及び銅の定量には次の如くにして試料溶液を作製して用いた。

iii) アンモニア定量用溶液

結晶 A, B, C, D 及び E を各 0.1~0.2 瓦を採り、10% 硫酸溶液 20cc に溶解し、蒸溜水を加えて全量を 100cc とした。

iv) 銅定量用溶液

結晶 A, B, C, D 及び E を各 0.5~1.5 瓦採り、稀塩酸 (1:4) 15 cc に溶解し、蒸溜水で全量を 100cc とした。

b) 定量の方法

i) アンモニアの定量

前述の溶液 10cc を採り、マイクロキルダール蒸溜装置を用いて、常法に依り NH_3 を定量し、検体中の含有百分率を算出した。

ii) 銅の定量

前述の溶液 10 cc を採り、沃度加里法 (50% 沃度加里溶液を、検体中にあると予想される銅量の約 20 倍の沃度加里量となる様に加える) に依り銅を定量し、検体中の含有百分率を算出した。

iii) 硫酸根の定量

結晶 A, B, C, D 及び E を各約 0.5 瓦採り、1 cc の濃塩酸に溶解し、蒸溜水を加えて 100cc とし、常法に依り SO_4 を定量し、検体中の含有百分率を算出した。

以上に依り、結晶 A は第 1 表を、結晶 B, C, D は第 2~4 表を、結晶 E は第 5 表を得た。

Table 1. The composition of crystal A.

		Cu	NH ₃	SO ₄	Remark
Sample	g.	0.1392	0.0241	0.5146	In Cu(NH ₃) ₄ SO ₄ H ₂ O
Containing	g.	0.0369	0.0066	0.1991	
"	%	26.51	27.36	38.69	
Theoretical	%	25.86	27.72	39.06	
Mol-Ratio		1	4	1	

Table 2. The composition of crystal B.

		Cu	NH ₃	SO ₄	Remark
Sample	g.	0.1047	0.0153	0.7259	In Cu(NH ₃) ₂ SO ₄
Containing	g.	0.0342	0.0026	0.3592	
"	%	32.66	16.97	49.48	
Theoretical	%	32.81	17.59	49.60	
Mol-Ratio		1	2	1	

Table 3. The composition of crystal C.

		Cu	NH ₃	SO ₄	Remark
Sample	g.	0.1244	0.0126	0.5945	In Cu(NH ₃) ₂ SO ₄
Containing	g.	0.0403	0.0021	0.2933	
"	%	32.40	16.98	49.34	
Theoretical	%	32.81	17.51	49.60	
Mol-Ratio		1	2	1	

Table 4. The composition of crystal D.

		Cu	NH ₃	SO ₄	Remark
Sample	g.	0.1284	0.0198	0.5239	In Cu(NH ₃) ₂ SO ₄
Containing	g.	0.0416	0.0033	0.2570	
"	%	32.40	16.67	49.06	
Theoretical	%	32.81	17.59	49.60	
Mol-Ratio		1	2	1	

Table 5. The composition of crystal E.

		Cu	NH ₃	SO ₄	Remark
Sample	g.	0.0698	0.0131	0.5960	In Cu(NH ₃) ₂ SO ₄ (A) In Cu(NH ₃)SO ₄ (B) In mixture of Cu(NH ₃) ₂ SO ₄ (80%), Cu(NH)SO ₄ (20%). (C)
Containing	g.	0.0234	0.0021	0.3011	
"	%	33.48	16.03	50.52	
Theoretical (A)	%	32.81	17.59	49.60	
" (B)	%	35.97	9.64	54.38	
" (C)	%	33.44	16.00	50.56	

B 木材に注入したものについて

赤松辺材の試験片に5%溶液を注入し、絶乾後粉碎して銅、アンモニア及び硫酸を定量したもので、実験Vに述べる。

C $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ の水及熱水に依る分解

i) 試料 A.

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ (A 項 a), ii) の結晶 B) の5瓦を、2lの水と沸騰点附近で約1時間加熱し、全く黒褐色に変化した処で濾別し、残渣を濾紙上に集め、水で洗滌後 105°C で乾燥した。この塩酸溶液はアンモニアの反応がなかつた。

ii) 試料 B.

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ の5瓦を、水2lと室温で5日間放置し、完全に黒褐色に変化した時濾別し、水洗後 105°C で乾燥した。この塩酸溶液はアンモニアの反応がなかつた。

iii) 試料 C.

赤松辺材試験片に5%溶液を注入乾燥し、人工腐朽試験の対照標準区として、単に培養基上に無菌状態に置き、200日後に取り出し、水分含量約51% (絶乾重量に対して) のものにつき次の如くにして作製した。

(1) 前処理。試験片を粉碎して50メッシュ以下の粉末となし、その2瓦ををガラスフィルターに採り、蒸留水で洗液が着色しなくなる迄洗滌した。之は $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ から生じた $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{CuO}$ 及び $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、材質の分解産物から生じた $\text{Cu}(\text{COO})_2$ 及び残余の $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ 等の混合物から、可溶性のものを可及的除去する目的で行われた。前処理の終つた試料は、最初はシュルツェ氏液で、次いで硝酸で分解して硫酸を定量し、一方キールダール法で分解してアンモニアを定量した。

(2) 抽出。前処理を終つたものは、そのまま5%塩酸溶液を、試料1瓦につき30ccの割に加え、10分間煮沸してガラスフィルターで濾別し、熱湯で洗滌し、洗液は抽出液と合して銅の定量に供した。

又別に、無処理材を無菌的に培養基上に同一期間置いたものにつき、同一操作に依つてアンモニアを定量し、補正した。

iv) 試料 D.

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ の2瓦を採り、之に500ccの蒸留水を加えて静かに2時間煮沸し、一旦黒褐色に変化したものが再び緑色に変わり、全体が一様に変化した処で濾過洗滌乾燥した。この塩酸溶液はアンモニアの反応がなかつた。

以上の如くにして、試料 A 及び B は銅及び硫酸につき第6及び7表を、試料 C は銅、硫酸及びアンモニアにつき第8表を、試料 D は銅及び硫酸につき第9表を得た。

Table 6. The composition of sample A.

		Cu	SO ₄	Remark
Sample	g.	0.0222	0.1945	In CuSO ₄ •6CuO•4H ₂ O
Containing	g.	0.0140	0.0264	
"	%	63.25	13.58	
Theoretical	%	62.75	13.54	

Table 7. The composition of sample B.

		Cu	SO ₄	Remark
Sample	g.	0.0210	0.2228	In CuSO ₄ •10CuO•4H ₂ O
Containing	g.	0.0143	0.0199	
"	%	68.10	8.93	
Theoretical	%	68.06	9.35	

Table 8. The composition of sample C.

		Cu	NH ₃		SO ₄	Remark
		5%, cont.	5%, cont.	Not treated	5%, cont.	
Sample	g.	2.0033	2.0033	2.0017	2.0022	Not rotted
Containing	g.	0.0146	0.0045	0.0030	0.0056	
"	%	0.73	0.22	0.15	0.28	
" , corr.	%	0.73	0.07		0.28	

Table 9. The composition of sample D.

		Cu	NH ₃	Remark
Sample	g.	0.0237	0.1515	In CuSO ₄ •3CuO•3H ₂ O
Containing	g.	0.0133	0.0333	
"	%	56.12	21.98	
Theoretical	%	56.21	21.23	

Ⅱ 硫酸銅のアンモニア溶液処理材のワタグサレタケ及びヒイロタケに依る腐朽後に於ける 硫酸銅の集積状況並に硫酸及び熱水に依る銅の溶脱

硫酸銅のアンモニア溶液を、2.5 及び 5.0 % の濃度に於て、2×2×4 cm の試験片に注入し、ワタグサレタケ及びヒイロタケを以て、200 日間 26°C で人工腐朽せしめ、試験片中に残留している銅の形態を追及した。

i) 熱湯浸出

腐朽材を粉砕して 50 メッシュ以下とし、その 1 瓦を採り、蒸留水 2 l と 1 時間沸騰点附近で加熱し、浸出液を除き熱湯で洗滌し、残渣を炭化後硫酸で分解して常法に依り銅を定量した。ここに得られた残渣中の銅量は、結合銅即ち後に述べるリグニン—銅—尿酸結合体として

の銅、水と反応して $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ から生成集積した $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{CuO}$ 、及び残余の $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ から浸出の操作中に生成した $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{CuO}$ の合計である。この数字は、次の硫酸処理と共に、 $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{CuO}$ の x を決定する試料とした。

ii) 硫酸処理

試料1瓦を採り、60cc の1規定硫酸溶液を5回に分けて浸出し、水で SO_4^{2-} の反応がなくなる迄洗滌し、濾液及び洗液を合して銅の分析に供した²⁰⁾。残渣は i) と同様にして銅を定量し、両者の合計を総銅量とした。

iii) 蓚酸の定量

アルコール・ベンゾール混合溶剤で抽出を終つた試料約2瓦を採り、之に5% 塩酸溶液60ccを加えて10分間煮沸する。濾過後熱水で充分洗滌し、濾液及び洗液の合計を約200ccとする。之に活性炭1瓦を加えて10分間煮沸して脱色後直ちに濾過し、濾液に25% アンモニア水を加えてアルカリ性とし、濾過して水酸化鉄を除く。之に濃塩酸を加えて酸性とし、硫化水素を通ずる。生成する硫化銅は、硫化水素を追出してから濾別し、その濾液につき常法に依り蓚酸カルシウムの結晶を析出せしめた。結晶は濾紙上に集め、水で洗滌し、洗液に過マンガニン酸加里に依る被酸化性物質が出なくなつてから、20% 硫酸の熱溶液100ccで濾紙上より溶き落とし、常法に依り蓚酸を定量した。之より蓚酸銅としての相当銅を算出し、別に硫化銅より銅を定量して比較した。

この方法に依つて得た蓚酸の量は、活性炭の使用に依り吸着残量として現われ、実存量より少くなるので、別に各種濃度の既知資料を、同一方法に依つて得た5% 塩酸に依る木材浸出液に加えて、本法に依つて蓚酸を定量して収量百分率を算出し、その収量曲線により補正し、木材中の蓚酸の量とした。

本法に於て活性炭を使用した理由は、木材抽出液は着色著しく、硫化水素に依る硫化銅の沈

Table 10. The remaining copper by boiling water treatment in the wood rotted by wood-destroying fungi.

Specimen	Sample g.	Total Cu g.	" %	The remaining Cu g.	" %	The remaining percentage
5.0%, cont. {	1.0103 0.8382	0.0166	1.64	0.0056	0.88	53.66
2.5%, P. v.* {	1.0255 0.8480	0.0084	0.82	0.0018	0.22	26.83
5.0%, P. v. {	0.9725 0.8569	0.0157	1.62	0.0028	0.33	20.37
2.5%, T. s.** {	0.8727 0.8702	0.0066	0.76	0.0029	0.33	43.42
5.0%, T. s. {	1.1146 0.8102	0.0178	1.60	0.0065	0.80	50.00

* P. v. is *Poria vaporaria*.

** T. s. is *Trametes sanguinea*.

澱の生成が不完全であり、且修酸カルシウムの生成が不良不純となるためであつた。以上の如くにして第 10~12 表を得た。

Table 11. The remaining copper by 1N-H₂SO₄ solution treatment in the wood rotted by wood-destroying fungi.

Specimen	Sample g.	The remaining Cu g.	" %	Remark
2.5%, P. v. {	1.0000	0.0020	0.20	P. v. is <i>Poria vaporaria</i> .
	1.0010	0.0022	0.22	
5.0%, P. v. {	1.0040	0.0010	0.10	
	1.0025	0.0012	0.12	
2.5%, T. s. {	1.0012	0	0	T. s. is <i>Trametes sanguinea</i> .
	1.0002	0	0	
5.0%, T. s. {	1.0011	0.0003	0.03	
	1.0022	0.0002	0.02	

Table 12. The quantity of oxalic acid in the wood rotted by wood-destroying fungi.

Specimen	Sample g.	Oxalic acid g.	" %	Cu as copper oxalate g.	" %
Not treat., cont.,	2.0315	0.0000	—	—	—
Not treat., T. s.	2.0710	0.0020	0.10	—	—
2.5 %, cont.	2.2750	0.0048	0.21	0.0034	0.15
5.0 %, cont.	2.2075	0.0125	0.57	0.0088	0.40
2.5 %, P. v.	2.1015	0.0319	1.52	0.0225	1.07
5.0 %, P. v.	2.2295	0.0370	1.66	0.0261	1.17
2.5 %, T. s.	2.1370	0.0084	0.39	0.0059	0.28
5.5 %, T. s.	2.0165	0.0162	0.80	0.0114	0.57

Ⅲ セルローズに依る硫酸銅のアンモニア溶液の吸着と、吸着されたものの修酸に依る修酸銅への転換又は溶脱

実験Ⅳ及びⅤと共に、木材腐朽菌の対照となり、腐朽型の分類上常に重要視されるリグニン及びセルローズに依つて、硫酸銅のアンモニア溶液がどの程度吸着され、且菌の生産する修酸に依つて如何に変化するかを追及した。

実験は、"先ず単離したセルローズを 26°C の定温器中で 5% の硫酸銅のアンモニア溶液に浸漬し、之を湿潤と乾燥の 2 つの状態に於て硫酸及び修酸処理を施し、全吸着銅と修酸銅に転換した銅とを決定する"と云う順序を採つた。

i) セルローズの分離

細片化した赤松辺材を、シュルツエ氏液に依り、70°C 以下の温度で数時間かかつて徐々に分解し、後 1% 苛性ソーダ溶液で 2~3 回煮沸水洗し、塩酸溶液でアルカリを除いてから漂白粉で処理し、最後に 1% 塩酸溶液と煮沸水洗して灰分を除去したもので、灰分含量は定量用

濾紙と略同程度のものであつた。

ii) 浸 漬

上述のセルローズ約0.5 瓦を採り、26°C の定温器中に於て、5% の硫酸銅のアンモニア溶液 80cc に3時間浸漬した。

iii) 洗 滌

浸漬の終つたセルローズは、0.5% の硫酸銅のアンモニア溶液 100cc で、次いで水 500cc で洗つた¹³⁾。この場合は吸着量が稍過大となる（之は溶液を水で稀釈すると絮状の沈澱を生じ、之が吸着量として定量される）虞れがあるので、結晶 A の溶液に対して沈澱を生ぜしめない炭酸ソーダの 1% 溶液 100cc に依る洗滌を、水に依る洗滌と入れ替えたものを併用し、前者を“洗滌法 A”とし、後者を“B”とした。

iv) 硫酸処理

洗滌を終つたものは、湿潤状態、即ち $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ と見做されるものと、乾燥状態、即ち $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ と見做されるものとの両者に対して、1 規定硫酸溶液 60 cc で浸出水洗し¹³⁾、常法に依り銅の定量をした。この場合残渣を灰化して銅の存否を見たが、現われなかつたのでこの操作を省略した。

v) 醋酸処理

硫酸処理と同様に、湿潤と乾燥の2つの状態のものを作り、1 規定醋酸溶液 40cc を数回に分けて浸出し、水及び熱湯で洗滌し、之を銅分析に供し（A）とした。

残渣は、更に 10% 醋酸 40cc を以つて未反応銅を浸出¹⁴⁾水洗し、銅の分析に供し、（B）とした。

醋酸浸出残渣は、1 規定硫酸 60cc で浸出し、水洗後銅の分析に供し、（C）とした。（A）+（C）を醋酸銅とし、（A）+（B）+（C）を総銅とした。

Table 13. The quantity of copper absorbed by cellulose and its elusion by 1N-H SO_4 solution.

Washing method	Condition	Sample g.	Cu g.	" %	The remaining Cu g.	Total Cu %	The elusion percentage
A	Wet	0.5125	0.0092	1.79	0	1.79	100
		0.5240	0.0096	1.83	0	1.83	100
		0.5142	0.0093	1.82	0	1.82	100
		0.4891	0.0093	1.90	0	1.90	100
		0.5096	0.0095	1.86	0	1.86	100
		0.4975	0.0055	1.10	0	1.10	100
		0.5006	0.0051	1.02	0	1.02	100
		0.5002	0.0052	1.04	0	1.04	100
		0.4978	0.0054	1.09	0	1.09	100
		0.5080	0.0048	0.94	0	0.94	100

尙最後の残渣は灰化して銅を見たが、現われなかつたので省略した。

vi) 銅の定量

各浸出液は、蒸発乾固して後硫酸で分解し、20% 塩酸 5cc に溶解して常法に依り沃度加里法で定量した。

以上の結果は、第 13 及び 14 表に示す通りである。

Table 14. The quantity of copper absorbed by cellulose and its elution by 1N-(COOH)₂ solution.

Washing method	Condition	Sample g.	1N-(COOH) ₂ sol. treatment (A)		10% CH ₃ COOH sol. treatment (B)		1N-H ₂ SO ₄ sol. treatment (C)		Total Cu %	Cu as Cu(COO) ₂ %	The remaining Cu %
			Cu g.	%	Cu g.	%	C7 g.	%			
A	Dry	0.5083	0.0049	0.96	0.0015	0.29	0.0019	0.38	1.63	82.21	0
		0.5068	0.0050	0.98	0.0013	0.25	0.0019	0.38	1.61	84.47	0
	Wet	0.5040	0.0067	1.32	0.0010	0.19	0.0008	0.15	1.66	88.55	0
		0.5000	0.0047	0.94	0.0018	0.36	0.0013	0.21	1.57	73.25	0
B	Dry	0.5200	0.0037	0.71	0.0003	0.06	0.0001	0.02	0.79	92.41	0
		0.5012	0.0036	0.71	0.0003	0.05	0.0002	0.04	0.80	93.75	0
	Wet	0.5049	0.0037	0.73	0.0009	0.18	0.0004	0.08	0.99	81.82	0
		0.5000	0.0034	0.69	0.0011	0.23	0.0004	0.07	0.99	76.77	0

Ⅳ リグニンに依る硫酸銅のアンモニア溶液の吸着と、吸着されたものの蓚酸に依る蓚酸銅への転換又は溶脱

実験Ⅲと同一の目的で行つたもので、実験の順序及処理法等は同一である。

i) リグニンの分離

(1) 硫酸リグニン

硫酸法に依るリグニン定量法³¹⁾に従つて得たものを、1% 塩酸溶液と数時間宛数回繰り返し煮沸し³²⁾、硫酸の反応が極めて微弱となるまで行つたもので、灰分はなかつた。

(2) アルカリリグニン

赤松辺材の 50~100 メツシユの粉末を、エーテルで延 500 時間抽出を行い、之をオートクレーブ、10% 苛性ソーダ溶液に依り、140°C で 4 時間又は 160°C で 1 時間抽出を行つたものから、塩酸酸性としてリグニンを分離し、水とアセトンの混合溶媒で数回精製を行つたもので³³⁾、淡黄褐色の微細粉末であつた。之は硫酸法に依るリグニンの定量の結果 93.66% を示し、灰分はなかつた。

ii) 硫酸処理 実験Ⅱに同じ。

iii) 蓚酸処理

硫酸及びアルカリリグニンとも銅の残留量が多いので、後に相当量の蓚酸銅が残るものと考

え、修酸銅の溶解度 23.6 mg/L. を利用し、修酸処理後残留すると思われる銅が完全に溶出される程の水 2l を3回に分けて、1時間宛3回煮沸浸出し、之を修酸処理液と合して蒸発乾固分解し、銅の定量を行つて修酸銅への転換及び溶脱銅とした。

以上の如くにして第 15~18 表を得た。

Table 15. The quantity of copper absorbed by sulphuric acid lignin and its elution by 1N₂SO₄ solution.

Washing method	Condition	Sample g.	Cu g.	" %	The remaining Cu %	Total Cu %	The elution percentage
A B	Wet	0.3034	0.0195	6.43	0	6.43	100
		0.3032	0.0196	6.48	0	6.48	100
		0.3114	0.0180	5.79	0	5.79	100
		0.3049	0.0179	5.88	0	5.88	100

Table 16. The quantity of copper absorbed by sulphuric acid lignin and its elution by 1N-(COOH)₂ solution.

Washing method	Condition	Sample g.	1N-(COOH) ₂ sol. treatment		1N-H ₂ SO ₄ sol. treatment		The remaining Cu in residue		Total Cu %	The elution percentage
			Cu g.	" %	Cu g.	" %	Cu g.	" %		
A B	Wet	0.5015	0.0197	3.93	0.0008	0.15	0.0090	1.80	5.88	69.39
		0.5010	0.0208	4.41	0.0008	0.16	0.0101	2.05	6.35	67.72
		0.5037	0.0162	3.22	0.0010	0.19	0.0070	1.40	4.81	70.89
		0.5035	0.0184	3.66	0.0010	0.20	0.0083	1.68	5.54	69.68
A B	Dry	0.5038	0.0177	3.55	0.0011	0.23	0.0119	2.40	6.15	60.98
		0.5005	0.0191	3.81	0.0010	0.20	0.0100	2.01	6.02	66.61
		0.5025	0.0171	3.40	0.0010	0.19	0.0062	1.24	4.83	74.33
		0.5050	0.0179	3.55	0.0010	0.19	0.0069	1.42	5.16	72.48

Table 17. The quantity of copper absorbed by alkali-lignin and its elution by 1N-H₂SO₄ solution.

Washing method	Condition	Sample g.	Cu g.	" %	The remaining Cu g.	" %	Total Cu %	The elution percentage
A B	Wet	0.5015	0.0330	6.70	0.0160	3.25	9.95	67.34
		0.2972	0.0189	6.36	0.0121	4.00	10.36	61.39
		0.4935	0.0223	4.78	0.0195	4.18	8.96	53.35
		0.5026	0.0218	4.35	0.0218	4.40	8.75	49.71

Table 18. The quantity of copper absorbed by alkali-lignin and its elusion by 1N-(COOH)₂ solution.

Washing method	Condi- tion	Sample g.	1N-(COOH) ₂ sol. treatment		1N-H ₂ SO ₄ sol. treatment		The remaining Cu in residue		Total Cu %	The elusion per- centage
			Cu g.	" %	Cu g.	" %	Cu g.	" %		
A {	Wet {	0.4915	0.0048	0.97	0.0010	0.19	0.0370	6.96	8.12	13.05
		0.5015	0.0110	2.14	0.0010	0.19	0.0278	5.45	7.78	29.95
B {		0.5027	0.0101	2.01	0.0001	0.02	0.0233	4.66	6.68	30.39
		0.5034	0.0106	2.11	0.0004	0.07	0.0217	4.41	6.59	33.08
A {	Dry {	0.4985	0.0108	2.16	0.0002	0.04	0.0286	5.73	7.93	27.74
		0.5000	0.0100	2.00	0.0001	0.02	0.0311	6.17	8.19	24.66
B {		0.5000	0.0134	2.69	0.0001	0.02	0.0247	5.05	7.76	34.82
		0.5053	0.0108	2.13	0.0001	0.02	0.0244	4.90	7.05	30.50

V 木材に依る硫酸銅のアンモニア溶液の吸着と乾燥に依る組成の変化及び蓚酸に依る蓚酸銅への転換又は溶脱

硫酸銅のアンモニア溶液を木材に注入し、105°C で乾燥後如何なる組成を持つか、更に其後の蓚酸処理に依つて如何に変化するかを追及した。

実験は、先ず 2×2×4cm の赤松辺材の試験片に 5% 溶液を充細胞法で注入し、105°C で絶乾とし、後粉碎して 50 メツシユ以下を集め、銅、アンモニア及び硫酸の定量を行い、同時に硫酸及び蓚酸処理を行つて、浸出銅と残留銅とを定量した。

- i) 硫酸及び蓚酸処理 前法通り。
- ii) 銅、アンモニア及び硫酸の定量 常法に依つた。

Table 19. The quantity of copper eluded by 1N-(COOH)₂ solution from the wood impregnated with 5.0% Cu(NH₃)₄SO₄ solution.

Condition	Sample g.	1N-(COOH) ₂ sol. treatment		1N-H ₂ SO ₄ sol. treatment. Cu %	The remaining Cu %	Total Cu %	The elusion percentage
		Cu g.	" %				
Dry	1.0017	0.0195	1.95	0	0	1.95	100
	1.0017	0.0197	1.97	0	0	1.97	100

Table 20. The composition of cupric amino-sulphate at dry stage in the wood impregnated with 5.0% Cu(NH₃)₄SO₄ solution.

		Cu		NH ₃		SO ₄	
		A	B	A	B	A	B
Sample	g.	1.0000	1.0040	0.9837	1.0098	1.0000	1.0017
Containing	g.	0.0199	0.0197	0.0118	0.0120	0.0291	0.0292
"	%	1.99	1.96	1.20	1.19	2.91	2.92
Average	%	1.98		1.20 (corr. 1.05)		2.92	
Mol-Ratio		1		2		1	

以上の結果は、第 19 及び 20 表に示した。

Ⅶ 腐朽材の銅に対する吸着性

硫酸銅のアンモニア溶液処理材を、ワタグサレタケに依つて腐朽すると、硫酸処理に依る残留銅が増加して来る。この場合セルローズの減少量が増加して来るので、リグニンと銅との結合が腐朽促進の大きい原因となり得るとの考えから、各種の腐朽材と銅との結合性を追及した。

試料は、実験 Ⅶ に於て得た各種の腐朽材中から、素材をワタグサレタケ及びヒイロタケに依つて腐朽したものと、全く無菌状態で培養基上に置いたものとを採り、100、200 及び 300 日の各について、実験 Ⅲ 及び Ⅳ に於けると同様に 5% 溶液に浸漬し、後硫酸及蓚酸処理を施して銅の定量を行つた。

- i) 硫酸及蓚酸処理 前法通り。
- ii) 洗滌法 前述の A のみに依つた。
- iii) 銅の定量 常法に依つた。

以上の結果は、第 21 及び 22 表に示す如くである。

Table 21. The absorption of copper by the wood rotted by wood-destroying fungi and its elution by 1N-H₂SO₄ solution.

Specimen	Decay days	Sample g.	1N-H ₂ SO ₄ sol. treatment		Cu in residue		Total Cu %	The remaining percentage
			Cu g.	" %	Cu g.	" %		
Not treat. control	100	1.0046	0.0215	2.14	0.0008	0.08	2.26	3.54
		1.0037	0.0211	2.10	0.0010	0.10	2.25	4.44
	200	1.0031	0.0232	2.31	0.0002	0.02	2.33	0.86
		1.0030	0.0226	2.25	0.0002	0.02	2.27	0.88
	300	1.0000	0.0232	2.32	0.0005	0.06	2.38	2.52
		1.0000	0.0214	2.14	0.0005	0.06	2.20	2.73
Not treat. P. v.	100	1.0013	0.0417	4.17	0.0006	0.07	4.27	1.64
		1.0009	0.0416	4.15	0.0010	0.10	4.25	2.35
	200	1.0017	0.0442	4.41	0.0.07	0.08	4.49	1.78
		1.1172	0.0478	4.30	0.0009	0.10	4.40	2.27
	300	1.0005	0.0484	4.84	0.0002	0.03	4.84	0.62
		1.0048	0.0498	4.96	0.0005	0.05	5.04	0.99
Not treat. T. s.	100	1.0020	0.0271	2.71	0.0003	0.09	2.80	3.21
		0.9997	0.0250	2.50	0.0006	0.07	2.57	2.72
	200	1.0000	0.0253	2.53	0	0	2.53	0
		1.0018	0.0268	2.67	0	0	2.67	0
	300	1.0020	0.0306	3.06	0.0008	0.09	3.15	2.86
		1.0040	0.0299	2.98	0.0007	0.07	3.04	2.30

Table 22. The absorption of copper by the wood rotted by wood-destroying fungi and its elusion by 1N-(COOH)₂ solution.

Specimen	Decay days	Sample g.	1N-(COOH) ₂ sol. treat. → 1N-H ₂ SO ₄ sol. treat. Sum up		Cu in residue		Total Cu %	The remaining percentage
			Cu g.	" %	Cu g.	" %		
Not treat. control	100	{ 1.0030	0.0148	1.48	0.0086	0.88	2.36	37.29
		{ 1.0032	0.0112	1.12	0.0096	1.09	2.21	49.32
	200	{ 1.0000	0.0147	1.47	0.0072	0.83	2.60	31.92
		{ 1.0004	0.0164	1.64	0.0071	0.83	2.76	30.07
	300	{ 1.0012	0.0146	1.46	0.0073	0.85	2.31	36.80
		{ 1.0000	0.0148	1.48	0.0071	0.84	2.32	36.21
Not treat. P. v.	100	{ 1.0000	0.0349	3.49	0.0062	0.69	4.18	16.51
		{ 1.0004	0.0369	3.67	0.0073	0.79	4.46	17.71
	200	{ 1.0011	0.0307	3.07	0.0165	1.94	5.01	38.72
		{ 1.0017	0.0266	2.66	0.0210	2.42	5.08	47.64
	300	{ 1.0020	0.0146	1.46	0.0311	3.27	4.74	68.99
		{ 1.0030	0.0189	1.89	0.0312	3.36	5.25	64.00
Not treat. T. s.	100	{ 1.0007	0.0207	2.07	0.0073	0.81	2.88	28.13
		{ 1.0008	0.0189	1.89	0.0071	0.79	2.68	29.48
	200	{ 1.0000	0.0253	2.53	0	0	2.53	0
		{ 1.0018	0.0268	2.67	0	0	2.67	0
	300	{ 1.0010	0.0197	1.97	0.0117	1.30	3.27	39.76
		{ 1.0033	0.0206	2.05	0.0102	1.13	3.18	35.53

Ⅶ ワタグサレタケ及びヒイロタケに依る硫酸銅のアンモニア溶液処理材の腐朽

硫酸銅のアンモニア溶液を注入した試験片を、ワタグサレタケ (*Poria vaporaria*) 及びヒイロタケ (*Trametes sanguinea*¹⁾) を以て人工的に腐朽せしめ、その腐朽材につき重量の減少、圧縮強度の減少、リグニン及びセルロースの減少及びアルカリ抽出物を測定して、蓚酸生産菌と然らざるものとの腐朽の進行状況を比較した。

i) 人工腐朽試験

2×2×4 cm の繊維に平行の圧縮強度試験用赤松辺材試験片を用い、之に 0.6, 1.2, 2.5, 5.0 及び 10% の硫酸銅のアンモニア溶液を充細胞法で注入し、第 23 表に示す如くにして、菌を予め培養して置き、附図第 I に示如く、之を 5 個 1 組として入れ、26°C の孵卵器中に、100, 200, 300 日間放置して取り出し、絶乾重量を測定し、直ちに圧縮強度を見て粉碎し、木材分析を行つた。

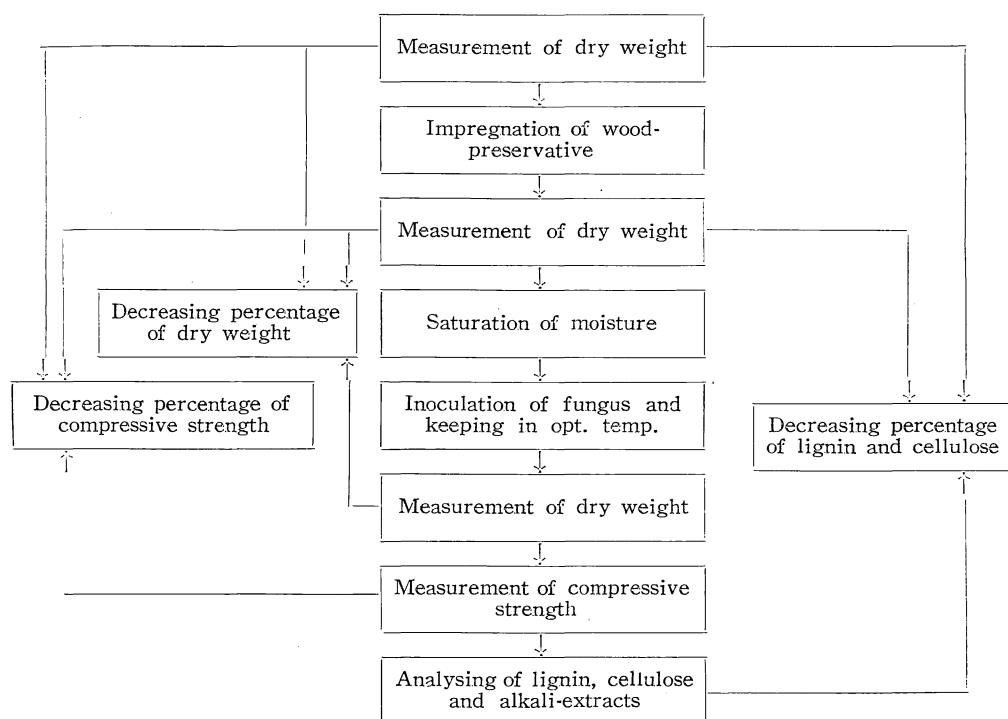
ii) 硫酸銅のアンモニア溶液

10% 溶液の処方次の如くである。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100 g
アンモニア水 (25 %)	150 cc
水	750 cc

5.0% 以下は之に準じて，硫酸銅を各 1/2, 1/4, 1/8, 1/16 とし，之に相当量のアンモニア水及び水を加えて，5.0, 2.5, 1.2 及び 0.6% 溶液を造つた。

Table 23. The laboratory test process of the durability of the wood impregnated with wood-preservative.



iii) 重量減少率

腐朽開始前の絶乾重量から，各腐朽期間満了後に於ける絶乾重量を差引き，之を最初の重量で除して算出した^{13) 16)}。

iv) 圧縮強度減少率

30 噸のアムスラー試験機に依り，最高荷重 3 噸として用い，別の健全材 (対照標準区) の強度の平均値と比較した^{20) 35) 38)}。

v) リグニンの減少率

72% 硫酸法に依つて定量し³¹⁾，腐朽開始前の素材の重量に対する百分率を求め，別に求めた健全材の数値と比較した。

vi) セルロースの減少率

塩素法⁹⁾ 及び 72% 硫酸に依る加水分解法^{3) 17)} とを併用して定量し，リグニンの場合と同様

にして比較した。

vii) アルカリ抽出物 常法に依つた。

以上の結果は「結果及び論議」の部で詳述する。

Ⅷ 硫酸アンモニア注入材の腐朽及び修酸に依る生育の阻害

実験Ⅶの結果に依れば、ヒイロタケに於ては 0.6% 溶液処理材、ワタグサレタケに於ては 0.6, 1.2, 2.5 及び 5.0% 溶液処理材の場合、各その腐朽が促進されている。この一つの原因として考えられることは、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ から生ずる硫酸アンモニアである³⁴⁾。故に硫酸アンモニア注入に依る、腐朽の促進的効果を見、第 12 表に示す如きワタグサレタケの修酸の集積状況よりして、その生育阻害状況をも併せて観察した。

i) 硫酸アンモニアの注入

2×2×4 cm の赤松辺材試験片に、0.4, 0.7, 1.5, 3.0 及び 6.0% の濃度で、充細胞法に依り注入した。

ii) 腐朽試験 実験Ⅶに同じ。

iii) 修酸に依る阻害試験

馬鈴薯寒天培地に修酸溶液を加え、0.5, 1.0, 2.0, 3.0 及び 5.0% の濃度とし、之にワタグサレタケを植えて 10 日間 26°C に培養し、菌叢の直径を測定した。

その結果は第 12 図及び第 24 表に示す通りである。

Table 24. The influence of oxalic acid upon the mycelial growth of *Poria vaporaria* in petri dish.*

Conc. %	5.0	3.0	2.0	1.0	0.5	0
Date						
13 / II	Inoculation	Inoculation	Inoculation	Inoculation	Inoculation	Inoculation
16 / II	—	—	+	15 mm	18 mm.	22 mm
17 / II	—	—	+	20 "	24 "	33 "
19 / II	—	—	15 mm	37 "	43 "	60 "
20 / II	—	—	18 "	46 "	52 "	72 "
21 / II	—	—	20 "	55 "	60 "	83 "
22 / II	—	—	22 "	64 "	70 "	
23 / II	—	—	22 "	73 "	77 "	

* The figures are diameter of colonies.

結 果 及 び 論 議

I アンモニア銅塩の組成と変化

之に就いては、既に多数の報告があるが、著者は「原液 → 木材注入・乾燥 → 水分浸潤 → 腐朽」の各段階に於ける変化を、系統的に追及した。

即ち、実験 I (A) 及び第 1 表に示す如く、先ず硫酸銅のアンモニア溶液にアルコールを加

えて得た、濃紫色の斜方晶系結晶を分析して、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Monohydrated cupric tetraamino-sulphate) を確認し、之を更に 105°C 、24~72 時間の乾燥に依つて、実験 I (A) 及び第 2~4 表に示す如く、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ (Cupric diamino-sulphate) となることを確認した。之等は、J. A. Stisser (1693)²¹⁾、J. J. Berzelius (1812)²¹⁾、D. W. Horn 及び E. E. Taylor (1904)¹¹⁾ 等に依つて報告されたものと一致する。

之を、5% の硫酸銅のアンモニア溶液を注入し、 105°C で 24 時間乾燥した赤松辺材試験片について見ると、実験 V に依る第 20 表の如く “ $\text{Cu} : \text{NH}_3 : \text{SO}_4 = 1 : 2 : 1$ ” のモル比を示し、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ の組成で表わされ、純粋な試料から得たものと同一であることが確認された。

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は水に溶け、結晶表面が若干分解しているので絮状の沈澱を生ずるが、アンモニア水には完全に溶け、極めて安定で永く沈澱を生じない。之はまた鉍酸にもよく溶け、有機酸中醋酸にもよく溶ける。

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ は水には難溶性であるが、鉍酸及び醋酸によく溶け、沈澱を生じない。之を多量の蒸留水と煮沸すると、銅として約 54% が溶解し、残余は黒褐色の沈澱となる。之は注入材についても第 25 表に示す如く、ほぼ同一の結果を生ずる。

Table 25. The quantity of copper remained by boiling water treatment in the wood impregnated with 5.0% $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ solution and in the crystal $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$.

Specimen	Total Cu %	Cu remained by boiling water treatment %	The remaining percentage
Wood impregnated with 5.0% sol.	1.99	0.90	45.23
Crystal of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$	32.81	15.06	45.71

黒褐色の残渣は、アンモニアの反応がなく、第 6 表の如く “ $\text{Cu} : \text{SO}_4 = 7 : 1$ ” のモル比を示し、 105°C で乾燥したものの分子或は $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で示されることが確認された。

この $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ は、蒸留水と常温で放置しても、比較的速かに同様の黒褐色の沈澱に変化して行くもので、このものは第 7 表の如く “ $\text{Cu} : \text{SO}_4 = 11 : 1$ ” のモル比を示し、 105°C で乾燥したものは $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で示されることが確認された。

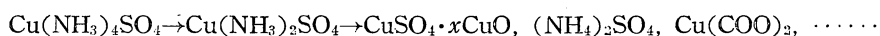
以上の 2 者については、従来塩基性硫酸銅として多数の類似化合物が報告されて居り、就中 S. U. Pickering (1883)²¹⁾ (1907)³²⁾ に依つて、 $10\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ 即ち $\text{CuSO}_4 \cdot 9\text{CuO}$ 及び $5\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ 即ち $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{CuO}$ が報告されているが、著者の場合は、組成に於ては勿論、製法、結晶の色相其他に顕著な差異が認められる。

之を、実験 I, (C), iii) に於ける如く、5% 溶液注入材で見ると第 8 表に示す通りで、アンモニアは全部 “ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ ” の形で存在し、修酸銅及び硫酸アンモニアは、前処理で完全に除去されているとして銅と硫酸の補正を施すと

Cu	0.60 % (corr.)
SO ₄	0.08 % (corr.)

となつて, “Cu : SO₄ = 11 : 1” のモル比を示し, 之も CuSO₄·10CuO の分子式で表わされることになる。

元来, 硫酸銅のアンモニア溶液を木材に注入した場合, 乾燥, 水浸, 酢酸生成菌に依る腐朽等の結果,



等となつて, 銅, 硫酸, アンモニアが種々の形を取つて共存することが考えられる。然し, 之を熱湯で充分浸出すれば, 残渣の中には, 最初から存在した CuSO₄·xCuO と, 浸出中に Cu(NH₃)₂SO₄ から生じた CuSO₄·6CuO と, 形は未定であるが, 冷稀硫酸に依つても浸出されない, 木材成分との結合銅 (後述する) だけが残留することになる。

Table 26. The quantity of copper oxalate in the wood rotted by wood-destroying fungi and The quantity of copper remained by various treatments in that decay wood.

Specimen	Total Cu %	Cu as copper oxalate %	Cu remained by 1N-H ₂ SO ₄ sol. treatment	Cu remained by boiling water treatment %
5.0%, control	1.64	0.40	0	①** 0.88
2.5%, P. v.	0.82	1.07*	0.22	② 0.22
5.0%, P. v.	1.61	1.17	0.12	③ 0.33
2.5%, T. s.	0.76	0.28	0	④ 0.33
5.0%, T. s.	1.60	0.57	0.03	⑤ 0.80

* The figures were calculated by the equivalency from oxalic acid.

** The marks ①, ②, ③, ④ and ⑤ tallies with same marks in the text.

そこで, 木材中に最初から存在する塩基性硫酸銅として, 上述の CuSO₄·xCuO の x を 10 として果して妥当なりや否やを, 第 26 表を用い, 熱湯浸出後の理論残留銅を計算して, 比較して見ると, 次の如くよく一致した数字が得られた。

即ち, 計算式は

$$R = \{T - (O + Ri + Rc)\} \times 0.4571 + Ri + Rc \dots\dots\dots (1)$$

R = 煮沸水に依る抽出後に於ける理論残留銅の百分率

T = 総銅百分率

O = 酢酸銅としての銅の百分率

Ri = 最初から存在する塩基性硫酸銅としての銅の百分率

Rc = 1 規定硫酸溶液処理後に於ける銅の残留百分率 (結合銅)

0.4571 = Cu(NH₃)₂SO₄ → CuSO₄·6CuO の時の銅の残留率

但し, Ri は 0.60 で, 5%溶液処理材の数字であるから, 2.5% 溶液処理材の時は, 対照と

P. v., T. s. 毎の総銅比と、各の間の総銅比 $T_{2.5}/T_{5.0}$ との積 r より rR_i を用いた。

上式はまた

$$R = 0.4571(T-O) + 0.5429(R_i + R_c) \dots\dots\dots (2)$$

$T-O=M$, $R_i+R_c=N$ と置けば

$$R = 0.4571M + 0.5429N \dots\dots\dots (3)$$

となる。

扱て、前述の5%溶液処理材中の銅、硫酸、アンモニアの分析数値より、考えられる次の4つの場合、即ち

- i) アンモニアはすべて $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ の形で存在し、蓚酸銅はすべて溶脱されて居り、従つて $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{CuO}$ として 0.6% の銅が存在する
- ii) アンモニアはすべて $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ として存在するが、蓚酸銅は全部残留して居り、従つて $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{CuO}$ として 0.2% の銅が存在する
- iii) アンモニアはすべて $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として存在し、蓚酸銅は全部溶脱されて居り、従つて $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{CuO}$ として 0.73% の銅が存在する
- iv) アンモニアはすべて $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として存在するが、蓚酸銅はすべて残留して居り、従つて $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{CuO}$ として 0.33% の銅が存在する

について、第26表の数値より各 M 及び N を算出し、 R の理論値を計算して見ると

i) の場合は、

①……0.89, ②……—0.25 (この場合は、0.25%相当銅だけ、蓚酸が過剰に存在する), ③……0.34 (この場合は、総銅から蓚酸銅を差引いた残りに対して $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{CuO}$ の生成割合を見て、後公式に従つて計算した), ④……0.33, ⑤……0.81

ii) の場合は、

①……0.68, ④……0.27, ⑤……0.60

iii) の場合は、

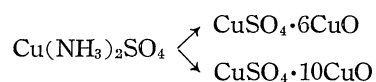
①……0.96, ④……0.41, ⑤……0.92

iv) の場合は、

①……0.75, ④……0.31, ⑤……0.67

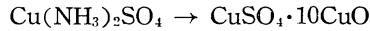
となり、i) の場合がよく実測値と一致する。この場合 $\text{Cu} : \text{SO}_4 = 11 : 1$ のモル比となり、従つて $\text{CuS}_4 \cdot x\text{CuO}$ の x は 10 に相当する。

尙この

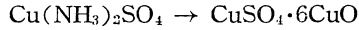


の反応は、硫酸アンモニアの添加に依つて、阻害されるか又は更に前進する。即ち、常温で

放置する場合



の反応は、硫酸アンモニアの添加に依つて阻害される。このために永く元の状態を保持している。之に反して、水と煮沸する場合、即ち



の反応は、このまま永く煮沸し続けると、反応は更に前進して、褐色の沈澱は緑色に変わり、この段階に於ける反応は終結する。然るに、一旦生じた褐色の沈澱を濾し取り、之を水と煮沸するも変化せず、硫酸アンモニアを添加して煮沸すると初めて前述の緑色の沈澱に変化する。このものは銅及び硫酸の定量の結果、第9表の如く、乾燥状態で“ $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ”であることが確認された。之は S. U. Pickering (1883)³²⁾ に依つて報告されたものと一致する。

硫酸アンモニアを共存せしめると以上の如くであるが、反応の結果生ずる硫酸アンモニアを反応系から除去すると、反応は中断され、生成した $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{CuO}$ 又は $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{CuO}$ はそのまま残留する。

ここで、注入乾燥材の場合を考えて見ると、水分が充分浸潤すると、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 10\text{CuO}$ の反応が開始され、副生する硫酸アンモニアが漸次拡散流亡し、この反応系から除去される可能性が大であつて、 $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{CuO}$ が集積されて行くことになる。故に、仮令これが $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CuO}$ の中間生成物であつても、一応安定な化合物である以上、注入材中に発見される可能性は極めて大きい。

Ⅱ 銅塩防腐処理材に対する腐朽菌に依る修酸銅の集積並に塩基性銅塩に依る薬害

著者は、人工腐朽試験の場合、必ず同数の処理材を無菌状態で培養基上に置き、之を相当区の対照標準としているのであるが、実験Ⅱに於ける第12表の示す処に依れば、この標準材中2.5%以上の溶液処理材に、全然雑菌の侵入を認めなかつたにも拘らず、明らかに修酸の集積が認められる。之は第1~3図に示す如く、アルカリ抽出物の増加となつて現われ、その曲線はまた、圧縮強度減少率の曲線と相似である。故にこの集積された修酸は、木材成分の分解産物であることは確かである。従つて、ここに「薬害」なる事実を認めざるを得ない。

然し之は、如何なる濃度、如何なる状態に於ても起ると言うものではなく、高濃度・湿潤状態にあつて特に顕著に現われるもので、低濃度で比較的乾燥状態に保持されたものの場合は、第4図の如く、反つて著しくその強度が高められる。之は、M. Troschel (1916)³⁶⁾ に依つてもその著書の中に、“酸化銅アンモニア溶液の注入に依つて強度は増加するが脆くなる”と記されている如くである。

この薬害、特に修酸の生成は、如何なる機構に依つて行われるものであるか、その全貌は急速に解決する可くもないが、前項に記した塩基性硫酸銅もその一翼を担うものとして、一応検討する必要がある。即ち $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{CuO}$ に依る、炭水化物及びリグニンの分解が考えられ

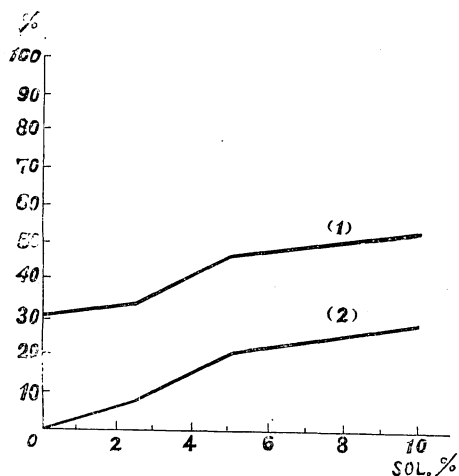


Figure 1. The compressive strength and alkaliextracts of control test piece after 200 days.

- (1) The percentage of alkaliextracts.
- (2) The decreasing percentage of compressive strength.

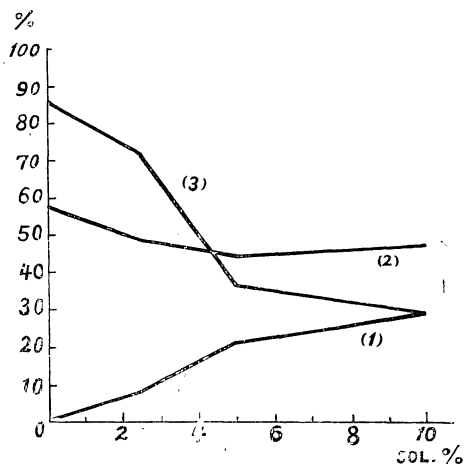


Figure 2. The compressive strength and alkaliextracts of the wood rotted by wood-destroying fungi for 200 days.

- (1) The decreasing percentage of compressive strength of control test pieces.
- (2) The percentage of alkaliextracts of the wood rotted by *Poria vaporaria*.
- (3) The decreasing percentage of compressive strength of the wood rotted by *P. vaporaria*.

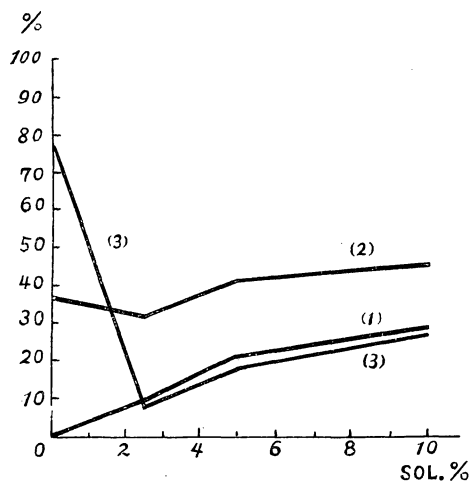


Figure 3. The compressive strength and alkaliextracts of the wood rotted by wood-destroying fungi for 200 days.

- (1) The decreasing percentage of compressive strength of control test pieces.
- (2) The percentage of alkaliextracts of the wood rotted by *Trametes sanguinea*.
- (3) The decreasing percentage of compressive strength of the wood rotted by *T. sanguinea*.

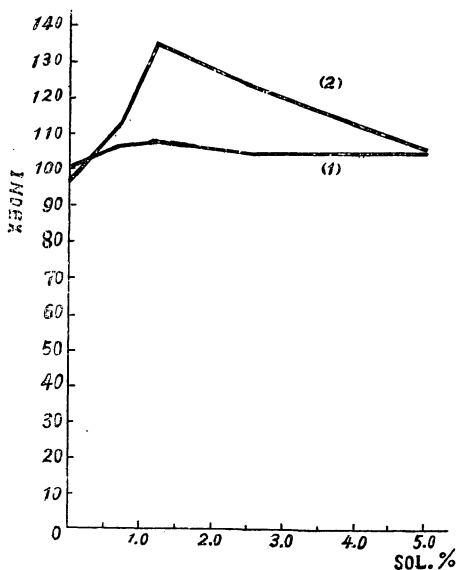


Figure 4. The index of the compressive strength of the wood impregnated with cupric amino-sulphate solution.

- (1) After 2 days from impregnating treatment with preservative.
- (2) After 100 days from impregnating treatment with preservative.

る。炭水化物では、酸化銅を以て酸化することに依り、有機酸の生成が報ぜられて居り²²⁾、リグニンでは、加里溶解 或いは アルカリ溶液との加熱に依り、蓚酸の生成が報ぜられているので^{7) 13)}、之等は必ずしも不可能ではない。

Table 27. The percentage of various copper compounds in the wood rotted by *Trametes sanguinea*.

Specimen	Total Cu %	Cu as copper oxalate %	Cu as $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{CuO}$ %	Cu as $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ %	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ to former %
2.5%, T. s.	0.76	0.28	0.28	0.20	0.61*
5.0%, T. s.	1.60	0.57	0.59	0.44	1.34
2.5%, cont.	0.74	0.15	0.27	0.32	0.97
5.0%, cont.	1.64	0.40	0.60	0.64	1.95

* The inhibiting concentration of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ to growth of *Trametes sanguinea* was 0.5~0.7 per cent in petri dish.

そこで、この分解が果して起るか否かについて、第 12 表中蓚酸の陰性だった木粉(素材, cont.)に、 $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{CuO}$ を混合し、湿潤状態に保つて 100°C に永く加熱して見ると、明らかに蓚酸の生成が認められた。

斯くして見ると、長期に亘る木材と塩基性硫酸銅との反応に基く蓚酸の生成、従つて材質の分解劣化は極めて可能なことになる。

第 10 及び 12 表に依ると、2.5% 溶液処理材の場合、ワタグサレタケに依る蓚酸の集積量は、之に対する相当銅が総銅を凌駕し、遊離の蓚酸の存在を示している。之に対してヒイロタケの場合は、極微量の蓚酸の生成を示してはいるが、大部分の蓚酸銅は、上記の事実に依つて、薬害の結果生成されたものと断定することが出来る。而して、後者の場合に於ける試験片中に存在する銅の形態は、蓚酸銅、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ 及び $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{CuO}$ の 3 種と考えられるので、総銅を分配して見ると、第 27 表に示す如くなり、尙多量の $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ が残留し、之のみに依りて生育阻止濃度を維持していることになる。之は、実験 VII に依る第 10 図が示す如く、亦よくこれを証明している。然し乍ら、

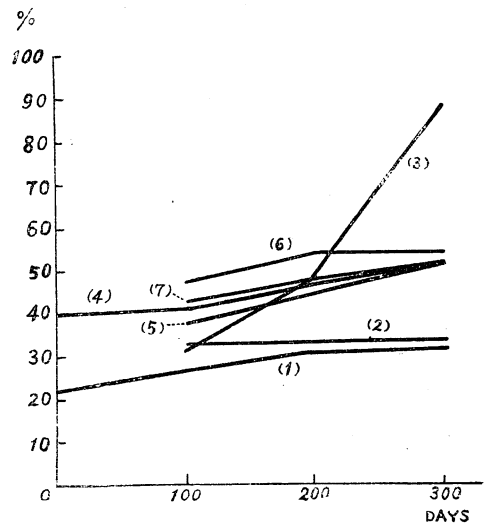


Figure 5. The alkaliextracts of the wood rotted by wood-destroying fungi.

(1) The untreated test piece. (2) The control test piece impregnated with 2.5% cupric amino-sulphate sol. (not rotted) (3) The wood impregnated with 2.5% cupric amino-sulphate sol. was rotted by *Poria vaporaria*. (4) The control test piece impregnated with 5.0% cupric amino-sulphate sol. (5) The wood impregnated with 5.0% cupric amino-sulphate sol. was rotted by *P. vaporaria*. (6) The control test piece impregnated with 10% cupric amino-sulphate sol. (7) The wood impregnated with 10% cupric amino-sulphate sol. was rotted by *P. vaporaria*.

之は 200 日間の結果であるので、葉害の進行速度が、この効力保持の期間を決定する因子として、取り上げられねばならない。その簡単な一つの指標は、アルカリ抽出物であるが、100, 200, 300日の各期に於ける増加の状況は、第5図に示す如く、注入濃度の高低に依つて、特に素材より大き速度勾配を示していない。

以上の結果より、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ の場合特に重要なことは、ワタグサレタケの如き蓚酸生成菌に依つて、容易にその効力が減殺されて仕舞うと同様に、ヒイロタケの如く殆ど蓚酸を生成しない菌に対しても、薬剤自体の作用に依つて生成する蓚酸のために、自らまたその効力を喪失して行く⁷⁾ と言うことである。

Ⅲ セルローズ、リグニン、健全材及び腐朽材に依るアンモニア銅塩の吸着と蓚酸に依る溶脱

セルローズ及びリグニンは、各単離したものを用いたため、健全材中に含まれているものとは、相当の距りのあることを当然考えねばならない。然し腐朽材に於ては、或程度その性質の近接することが認められた。

実験Ⅲの如くにして単離したセルローズを、硫酸銅のアンモニア溶液で処理すると、第13及び14表の如く、洗滌法(A)及び(B)を通じ1.90~1.79%の銅吸着量を示し^{10) 20)}、蓚酸を生産しない菌に対しては、この量で充分保護し得ることが認められる。然し蓚酸処理を施すと、吸着銅の73.3~92.6%が蓚酸銅として溶脱され、遙かに有効濃度以下に低下して、防禦力を完全に喪失して仕舞う。然も、最後の硫酸処理に依り、吸着銅は完全に溶脱され、残渣に全く銅を含まなくなる。

リグニンの場合は、実験Ⅳに依る第15~18表の示す如く、硫酸リグニンでは、洗滌法(A)(B)を通じ、6.48~4.81%、アルカリリグニンでは10.36~6.68%の銅吸着量を示し、前者は硫酸処理に依り完全に溶脱され、後者は30~40%の銅を残留せしめる。しかも蓚酸処理を施したものは、最後の硫酸処理に依つても溶脱しない銅が両者とも多量に存在し、殊に後者に於ては、之が全吸着銅の70~90%に達する。

リグニンの銅化合物は、Th. Lieser 及び V. Schwind (1930)¹⁹⁾ に依り、リグニンの水酸基定量に用いられたものであるが、蓚酸処理に依つて銅が溶脱されない状態になることについては報告がない。そこで、この様なリグニンは、構造上特徴あるものかどうかを、アルカリリグニンにつき、(A)―無処理、(B)―硫酸銅のアンモニア溶液処理、(C)―前者を更に蓚酸処理し、最後に硫酸処理し(銅含量―5.52%)たものの3種の試料を作り、スペツカーに依る紫外線の吸光係数を測定した結果、第6図に示す如く、(A)、(B)、(C)とも、特に構造上の相違を示していない。しかも之等は、O. R. Herzog 及び A. Hillmer (1931)²¹⁾ の報告に於ける、アルカリリグニンの分子吸光係数と近似である。然し、(C)に於ける銅が、特に(B)を蓚酸処理することに依つて、急激に化学的性質を転換することは、単なる吸着ではなく、紫外線の吸収に関与することの少い位置又は基に、蓚酸を伴つて銅が化学的に結合していることを

推定せしめる。著者は、仮に之を“リグニン—銅—蓚酸結合体”(The compound, “lignin-copper-oxalic acid”)と呼ぶことにする。

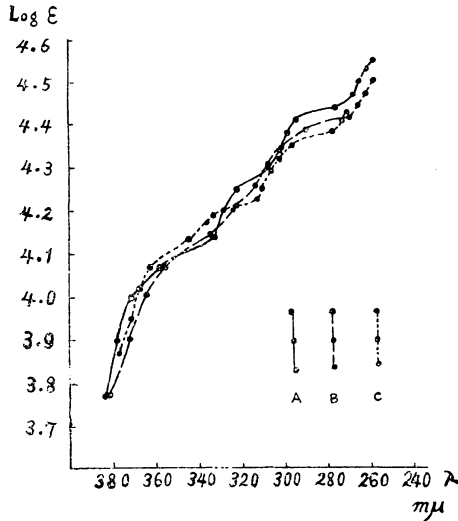


Figure 6. The absorption of ultraviolet rays by copper compound of alkali-lignin. A. Alkali-lignin of “Akamatsu” (*Pinus densiflora*). Solv., 0.02% NaOH sol. Conc., 1/20000-Mol/L. B. Alkali-lignin of which treated with 5.0% sol. of cupric amino-sulphate. Solv., 0.02% NaOH sol. Conc., 1/20000-Mol/L. C. Alkali-lignin of which treated with 5.0% sol. of cupric amino-sulphate, and then 1N-(COOH)₂ sol. and last with 1N-H₂SO₄ sol. (The containing copper component was 5.52%) Solv., 0.02% NaOH sol. Conc., 1/15000-Mol/L.

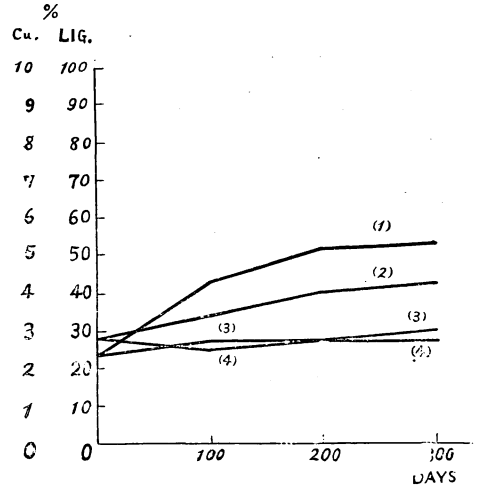


Figure 7. The relation between absorption of copper and lignin-content of the wood rotted by wood-destroying fungi.

- (1) The absorption percentage of copper of the wood rotted by *Poria vaporaria*.
- (2) The containing percentage of lignin of the wood rotted by *P. vaporaria*.
- (3) The absorption percentage of copper of the wood rotted by *Trametes sanguinea*.
- (4) The containing percentage of lignin of the wood rotted by *T. sanguinea*.

木粉については、実験Ⅳに依る第21及び22表の如く、健全材ではセルローズより稍多い目の銅吸着量を示している。之を更に(A)—健全材、(B)—ヒイロタケに依る腐朽材、(C)—ワタダサレタケに依る腐朽材の三者について比較して見ると、

$$(A) < (B) < (C)$$

の順となり、特に(B)と(C)との差は大きい。後二者についての腐朽期間との関係は、略

$$100 < 200 < 300$$

となり、蓚酸処理に依る残留銅(結合銅)は

$$(A) \leq (B) < (C)$$

となつて、特に(C)は(B)の2倍量となつた。之等は第7図に示す如く、リグニン含量の増加に略比例して増加している。

之を注入材について見ると、実験Ⅴに依る第19表が示す如く、注入乾燥後の硫酸又は蓚酸処理に依つて、完全に溶脱され、後に全然銅を残さない。之等は、健全なる組織を有する木

材に対して、単なる注入操作に依つたのみでは、溶液が、リグニンと充分接触する処までとどかぬか、又は反対に、リグニンの活性基が遊離されていないか、の何れかに原因するものであらう。

Ⅳ 木材腐朽菌に依る銅塩防腐処理材の腐朽の促進

殺菌剤は、常に濃度との関係に於て成立するもので、或濃度以上では殺菌的に作用する薬物でも、濃度が低い場合には、反つて生理的に菌を刺戟する例が多い。E. Björkman (1941)⁵⁾ は亜砒酸ソーダについて、低濃度に於ける変色菌の生育促進を報じ、坂口謹一郎及び馬場眞一郎 (1942)³³⁾ は、亜砒酸ソーダが乳酸醗酵を刺戟して、之を増加せしめることを報じている。然しこの例の如く、薬剤が直接菌の生育に刺戟的に作用するのみでなく、間接に作用することもあると考えられる。

実験Ⅶに依る第8～11図竝に附図Ⅱ～Ⅳの示す処に依れば、ヒイロタケ及びワタグサレタケとも腐朽の促進が行われている。しかも、両者の促進濃度は、何れも刺戟的に作用すると思われる処のものより遙かに高いものである。

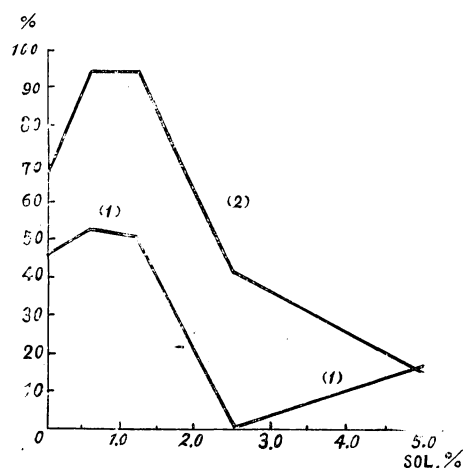


Figure 8. The decreasing percentage of compressive strength of the wood rotted by wood-destroying fungi.

(1) The wood rotted by *Trametes sanguinea* for 100 days. (2) The wood rotted by *Poria vaporaria* for 100 days.

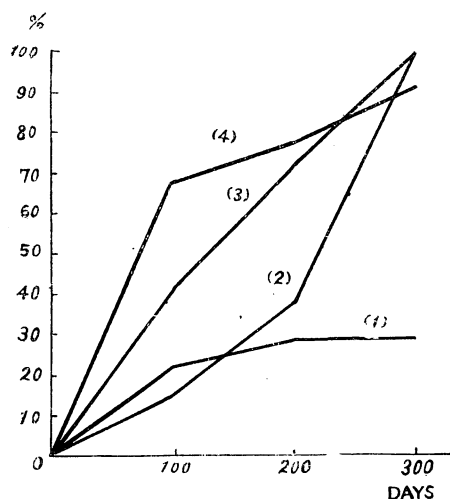


Figure 9. The decreasing percentage of compressive strength of the wood rotted by wood-destroying fungi.

(1) The wood impregnated with 10% cupric amino-sulphate sol. was rotted by *Poria vaporaria*. (2) " , 5.0% sol. (3) " , 2.5% sol. (4) The untreated wood rotted by *P. vaporaria*.

この原因として考えられることは、先ず

i) $\text{Cu}(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$ から分離する硫酸アンモニアに依る栄養源的効果が現われる場合である。

窒素源の添加に依る木材の腐朽促進については、H. Schmitz 及び F. Kaufert (1936)³⁴⁾

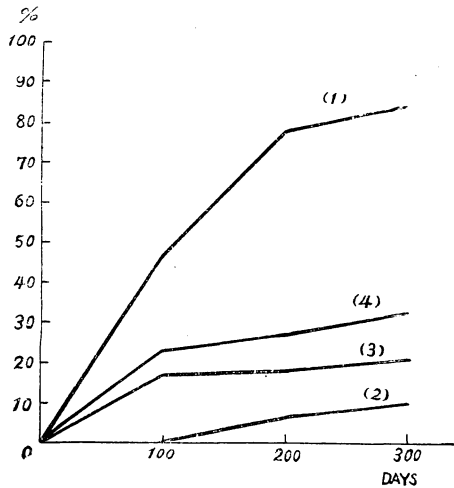


Figure 10. The decreasing percentage[™] of compressive strength of the wood rotted by wood-destroying fungi.

- (1) The untreated wood rotted by *Trametes sanguinea*. (2) The wood impregnated with 2.5% cupric amino-sulphate sol. was rotted by *T. sanguinea*. (3) " , 5.0% sol. (4) " , 10% sol.

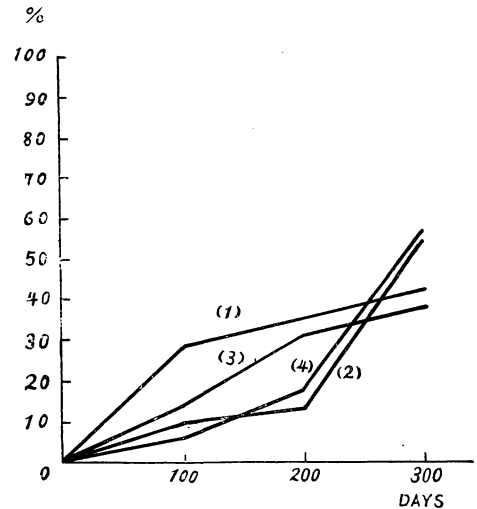
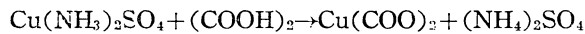


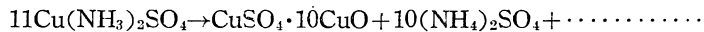
Figure 11. The decreasing percentage of weight of the wood rotted by wood-destroying fungi.

- (1) The untreated wood rotted by *Poria vaporaria*. (2) The wood impregnated with 5.0% cupric amino-sulphate sol. was rotted by *P. vaporaria*. (3) The untreated wood rotted by *Trametes sanguinea*. (4) The wood impregnated with 5.0% cupric amino-sulphate sol. was rotted by *T. sanguinea*.

の報告があるが、硫酸アンモニアは用いられていない。著者は、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ から生成する硫酸アンモニアの量を第 28 表に示す



の場合と、第 29 表に示す



の場合とを考慮して、実験 VIII の如く決定した 5 種の濃度の注入材につき、第 12 図を得た。之に依ると、ワタグサレタケは 0.7%、ヒイロタケは 0.4% が促進されて居り、之は何れも $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ の 1.2% 以下に相当する。故にかかる濃度に於ては、主たる促進の原因を硫酸

Table 28. The quantity of ammonium sulphate separated from $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ by the course of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 + (\text{COOH})_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{COO})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

The concentration of solution treated %	The quantity of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ separated from former %	Remark
10.0	6.82	Producing percentage...68.20
5.0	3.41	
2.5	1.71	
1.2	0.82	
0.6	0.41	

Table 29. The quantity of ammonium sulphate separated from $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ by the course of $11\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 10\text{CuO} + 10(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

The concentration of solution treated %	Cu as $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{CuO}$ produced from former %	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ to former %	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ produced from former %
10.0	1.20	3.65	2.26
5.0	0.60	1.83	1.13
2.5	0.30	0.91	0.57
1.2	0.15	0.46	0.29
0.6	0.08	0.23	0.15

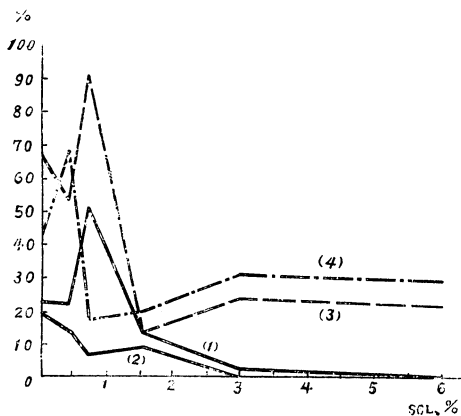


Figure 12. The acceleration of decay by wood-destroying fungi in the case of the wood impregnated with ammonium-sulphate solution.

(1) The decreasing percentage of weight of the wood rotted by *Poria vaporaria* for 100 days. (2) " by *Trametes sanguinea*. (3) The decreasing percentage of compressive strength of the wood rotted by *P. vaporaria* for 100 days. (4) " by *T. sanguinea*.

小なるもの程、セルローズの減少割合が大であり、且煮熟は、腐朽菌の侵入を容易にするが、リグニンの除去は、腐朽促進の絶対的条件ではないと報じているものもある。

故に、機械的粉碎、煮熟等と、薬害に依る材質の分解劣化とは、実質的には可成り近似のものであることを考えれば、之は充分腐朽促進の原因となることが出来る。

更に眼を転じて、ワタグサレタケに依る腐朽材を、2.5 及び 5.0% 溶液処理材と素材とに分けて、各の残留成分を比較して見ると、第 13~15 図の如く、前者は後者に比べてリグニンの減少の割合が少く、セルローズの減少割合が遙かに多い。このために、更に第三の原因として

iii) 前述の「リグニン—銅—蓚酸結合体」の生成が、菌との共同作用に於て、積極的に材

アンモニアに求めることが出来るけれども、ワタグサレタケに対する 2.5 及び 5.0% 溶液処理材の場合の促進については、解決されない。

そこで、第二の原因として

ii) 薬害に伴う材質の分解劣化が、菌の侵害を容易にする場合を考えて見る。

元来、木材中に於けるリグニンの存在は、F. R. Olson, H. W. Peterson 及び E. C. Scherrard (1937)²⁷⁾ が報告している如く、「菌に依るセルローズの分解を阻害する」というのが一般の常識のようである。処がまた反対に、A. I. Virtanen 及び O. A. Koistinen (1938, 1944)²³⁾ の如く、木材の機械的粉碎は、菌に依るセルローズの分解を考える場合の量要な条件であるとし、「木材粒子の

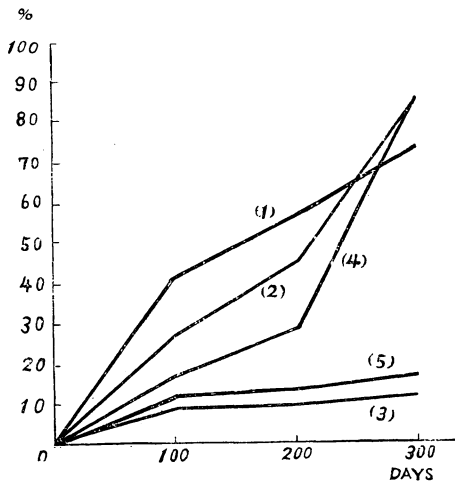


Figure 13. The decreasing percentage of cellulose of the wood rotted by wood-destroying fungi.

(1) The untreated wood rotted by *Poria vaporaria*. (2) The wood impregnated with 2.5% cupric amino-sulphate sol. was rotted by *P. vaporaria*. (3) The control test piece impregnated with 2.5% cupric amino-sulphate sol. (4) The wood impregnated with 5.0% cupric amino-sulphate sol. was rotted by *P. vaporaria*. (5) The control test piece impregnated with 5.0% cupric amino-sulphate sol.

質の分解に作用し、セルロース分解系の活動を旺盛にする場合が考えられる。

従来白色朽菌は、“炭素源としてリグニンを利用するものであろう”との推測がなされていたものであるが、最近之を証明する二三の実験があり、M. J. Pelczar, S. Gottlieb 及び W. C. Day (1950)³⁰⁾ は、*Polyporus versicolor* (カワラタケ) を用いて、“天然リグニンの単一炭素源が、同一濃度のグルコースと同一程度の發育を可能ならしめた”と報告している。一方に於てまた、従来殆ど失敗に終っている、菌類に依るリグニンの単離が³⁾ 29), E. C. Barton-Wright 及び J. G. Boswell (1931)²⁾ は *Merulius lacrymans*

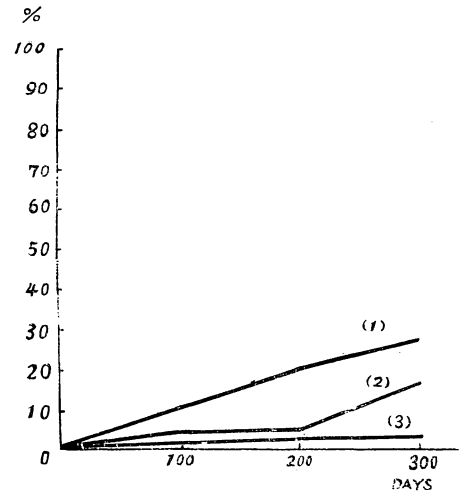


Figure 14. The decreasing percentage of lignin of the wood rotted by wood-destroying fungi.

(1) The untreated wood rotted by *Poria vaporaria*. (2) The wood impregnated with 2.5% cupric amino-sulphate sol. was rotted by *P. vaporaria*. (3) The control test piece impregnated with 2.5% cupric amino-sulphate sol.

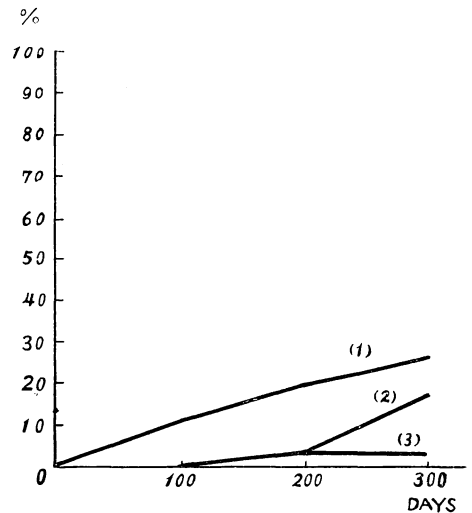


Figure 15. The decreasing percentage of lignin of the wood rotted by wood-destroying fungi.

(1) The untreated wood rotted by *Poria vaporaria*. (2) The wood impregnated with 5.0% cupric amino-sulphate sol. was rotted by *P. vaporaria*. (3) The control test piece impregnated with 5.0% cupric amino-sulphate sol.

(ナミダタケ)に依り、F. F. Nord 及び W. J. Schubert (1950)^{24) 25)} は *Lentinus lepideus* (マツオウヂ), *Poria vaillantii* (ワタグサレタケ) 及び *Lenzites sepiaria* (キカイガラタケ) 等に依つて腐朽せしめた材より、各天然リグニンを抽出することに成功し、“健全材より抽出が容易で、且健全材のものと全く同一のものが得られた”と報告している。

之等に依れば、白色朽菌は明らかに炭素源としてリグニンを利用するものであると言えるが、之を以て直ちに褐色朽菌を含めた腐朽菌全体の炭素源としてリグニンを考えるのは尙早である。寧ろリグニンは、褐色朽菌が、炭素源としてセルローズを分解する場合の邪魔物であり、且分解産物として多少有害であろうと思われるものもあるので²³⁾、若干の分解が行われることはあるけれども^{4) 37)}、多くの場合、必要以上にリグニンに対する積極的な作用を及ぼさないと解するのが至当であろう。S. A. Waksman 及び H. W. Smith (1934)³⁷⁾ も、“リグニンのウロン酸コンプレックスは、分解が困難なるために、腐植として土壤中に集積することが多い”と報じている如く、前述の“リグニン—銅—鞣酸結合体”の如き分解困難なるものとして、他の成分から分離され、且リグニンの活性基の大部分が抑えられて仕舞えば、之と極めて近似の条件が得られ、同様の経過を辿るものと考えられる。

故に“先ず若干の葉害が現われ、材質が劣化して菌の侵入を容易にし、次いで菌がセルローズを分解すると同時に生成する鞣酸が、銅とともに積極的にリグニンの活性基を抑え、この分解系の活動を増大せしめ、セルローズの分解が急速に進展する”と考えれば、之は腐朽促進の最大の原因であり得る。

之は、第 13~15 図に依つて明らかなる如く、2.5 及び 5.0% 溶液処理材、特に後者に於て、素材より遙かにおくれて菌の侵害が開始されているにもかかわらず、200 日以降に於ける腐朽が急速に進展し、300 日に於ては遂に素材を凌駕して仕舞つており、且第 30 表の如く、

Table 30. The remaining copper by 1N-H₂SO₄ solution treatment in the wood rotted by *Poria vaporaria*.

Decay days	Specimen	Total Cu %	The remaining Cu %	The remaining percentage
200	2.5%, P. v.	0.82	0.22	26.83
	5.0%, P. v.	1.61	0.12	7.45
300	2.5%, P. v.	1.80	1.18	65.56
	5.0%, P. v.	2.52	1.68	66.67

硫酸処理に依る残留銅、即ち“リグニン—銅—鞣酸結合体”が、200 日では極僅少であつたものが、300 日には極端に増加して、アルカリリグニンと略同等量の存在を示すに至つていることに依つて、明らかに証明されている。

尙以上の外に、第四の原因として

iv) 鞣酸銅の生成に依る鞣酸濃度の低下が、菌の生育環境を改善する場合

も考えられるのであるが、之は、酢酸の生育阻害試験をして、2.0% 迄は生育が可能であることを認めただけで、‘生成する酢酸の除去が、菌の生育並に木材の腐朽に如何に影響するか’の試験を行っていないので、之が腐朽促進に幾何の寄与をしているかについては言及し得ない。

摘 要

著者は、第一報につづいて、硫酸銅のアンモニア溶液に依る防腐処理材を、ワタグサレタケ及びヒイロタケに依つて人工的に腐朽せしめ、酸生産菌と然らざるものとの腐朽状況を追及し、他方、硫酸銅のアンモニア錯塩について、各種状態に於ける変化を追及した。

I 方 法

赤松辺材から截り採つた試験片 ($2 \times 2 \times 4 \text{ cm}$) に、硫酸銅のアンモニア溶液を、0.6, 1.2, 2.5, 5.0 及び 10% の濃度に於て注入乾燥し、之をワタグサレタケ及びヒイロタケの菌叢上に置いて、100, 200 及び 300 日間 26°C の定温器中で、人工的に腐朽せしめ、各期の終りに於て、腐朽材は、圧縮強度の減少、重量の減少、リグニン及びセルロースの減少及びアルカリ抽出物等について測定された。硫酸銅のアンモニア錯塩については、注入乾燥、水浸、腐朽の各の段階に於ける元素組成の変化が、分析に依つて定量的に追及された。

II 結 果

1. 硫酸銅のアンモニア溶液から、アルコールに依つて析出せしめた結晶は、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の組成を持ち、 105°C で 24~72 時間乾燥することに依つて、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \text{SO}_4$ となつた。

2. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \text{SO}_4$ は、多量の水と煮沸すると $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{CuO}$ となり、同様に室温では、5 日間放置すると $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{CuO}$ となつた。後者は、5% 溶液注入材を、無菌状態で、200 日間培養基上に放置した、対照標準材中に多量に発見された。即ちその量は、銅成分として総銅の 36.7% に達した。

3. 無菌状態で、200 日間培養基上に置いた対照標準材中、2.5, 5.0 及び 10% 溶液処理材の場合、多量の酢酸の集積されていることが発見された。その量は、圧縮強度の減少及びアルカリ抽出物の増加と比例的関係があり、薬害の結果であると推定された。その主たる原因の一つとして、塩基性硫酸銅即ち $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{CuO}$ に依る材質の分解劣化が考えられ、実験的に確認された。

4. ヒイロタケに依る腐朽素材の銅吸着性は、健全材と大差がないが、ワタグサレタケに依る腐朽素材は、健全材に比べて約 2 倍の吸着量を示した。之は、腐朽材中のリグニンの量と比例的関係があり、吸着銅に酢酸を作用させると、硫酸で処理しても溶脱しない銅成分が、60% 以上も定量される様になる。同様のことが、単離したリグニンの場合にも現われ、アルカリリ

グエンの場合に特に顕著であつた。著者は、仮に之に“リグニン—銅—尿酸結合体”(The compound, “lignin-copper-oxalic acid”)と命名した。

5. 硫酸銅のアンモニア溶液処理材を、ワタグサレタケで腐朽した場合は、0.6, 1.2, 2.5 及び 5.0% に於て、ヒイロタケでは 0.6% に於て、各腐朽が促進され、素材よりも高い腐朽度を示していた。

6. ヒロイタケ及びワタグサレタケに依る、1.2% 以下の溶液処理に於ける腐朽の促進は、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ の分解に伴つて生成する硫酸アンモニアの栄養源的効果に、その主たる原因を求めることが出来る。

7. ワタグサレタケの、2.5 及び 5.0% 溶液処理材に於ける腐朽の促進は；

- i) 塩基性硫酸銅に依る材質の分解劣化即ち葉害が、菌の侵害を容易にする。
- ii) 腐朽が進むに伴つて分離されて来るリグニンに銅が吸着され、之に菌の代謝産物である尿酸が作用すると、前述の“リグニン—銅—尿酸結合体”が出来、之が分解され難いため、セルロースの分解が進捗する。
- iii) “リグニン—銅—尿酸結合体の生成する”と言うことが、菌との共同に於て、積極的に材質の分解に作用し、セルロース分解系の活動を円滑に進行せしめる。

等々の理由に依ることが考えられ、之等は

- (1) 腐朽末期に於て、腐朽度及びセルロースの消耗が、加速度的に増大している。
 - (2) 腐朽終期に於て、腐朽残渣中に、多量のリグニンが集積されている。
 - (3) 腐朽終期に於て、腐朽残渣中に、硫酸処理に依つても溶脱しない銅成分即ち“リグニン—銅—尿酸結合体としての銅”が現われ、その量は、残渣中の総銅量に対して 66~67%、含有リグニンに対して略 78~80% に達し、アルカリリグニンと略同等の数値を示している。
- 等々の事実によつて証明されている。

参 考 文 献

- 1) 今関六也：東亜菌類考(1)，林業試験場研究報告，42，1。(昭．24，1949)。
- 2) Barton-Wright, E. C. and J. G. Boswell: Biochemistry of dry rot in wood. II. An investigation of the products of decay of spruce wood rotted by *Merulius lachrymans*, Biochem. J., 25, 494. (1931).
- 3) Berl, E. and W. Koerber: Fermentation of cellulose and cellulose humic acid and lignin and lignin humic acid, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1596 (1938).
- 4) Baruff, C. S. and A. M. Buswell: The anaerobic fermentation of lignin, J. Amer. Chem. Soc., 56, 886. (1934).
- 5) Björkman, E.: Zuwachsversuche mit Bläupilzen beim Zusatz von Natrium arsenit, Jahr. Ber. über Holzschutz, 11. (1942).
- 6) Dore, W. H.: The determination of cellulose in wood, Ind. Eng. Chem., 12, 264. (1920).

- 7) Fischer, F. and H. Tropsch: Effect of heating under pressure and fusion with alkali on lignin, Ges. Abhand. Kennt. Kohle, 6, 271. (1921) (C. A., 1922).
- 8) Fuchs, W.: Über Fichtenholz ohne Lignin-Reaktion, Ber., 60, 1327. (1927).
- 9) Herzog, R. O. und A. Hillmer: Zur Kenntnis des Lignins (III), Ber., 64, 1288. (1931).
- 10) Hesz, K. und E. Meszmer: Zur Kenntnis der Cellulose-Kupfer-Verbindungen, Ber., 55, 2441. (1922).
- 11) Horn, D. W. and E. E. Taylor: On some cuprammonium sulphate, Amer. Chem. J., 32, 253. (1904).
- 12) Heuser, E. and A. Winsvold: Fermentation of oxalic acid from lignin, Cellulosechem., 2, 113. (1921).
- 13) Humphrey, C. J.: Laboratory tests on the durability of american woods—I. Flask tests on conifers, Mycologia, 8, 80. (1916).
- 14) 川垣泰三: 修酸塩法に依る金属の定量分析について, 東京工大. 学術研究発表会講演. (昭. 25, 1950).
- 15) 慶野金市: 木材腐朽菌に対する銅塩類の影響 (I) 修酸銅集積帯の形成について, 林業試験場研究報告, 44, 71. (昭. 25, 1950).
- 16) 北島君三: 建築用針葉樹の耐久性に関する研究, 林業試験場報告, 33, 49. (昭. 3, 1933).
- 17) Kiessel, A. und N. Semiganowsky: Cellulose-Bestimmung durch quantitative Verzuckerung, Ber., 60, 333. (1927).
- 18) Klason, P.: Lignin content of spruce wood, Cellulosechem., 4, 81. (1923); 12, 37. (1931).
- 19) Lieser, Th. und V. Schwind: Zur Kenntnis des Lignins. I., Ann. Chem., 532, 104. (1937).
- 20) Liese, J. und J. Stamer: Vergleichende Versuche über die Zerstörungsintensität einiger wichtiger holzerstörender Pilze und die hierdurch verursachte Festigkeitsverminderung der Holzes, Angew. Bot., 16, . (1934).
- 21) Mellor, J. W.: Inorganic and theoretical chemistry, Vol III, (1922).
- 22) Nef, J. U.: Dissociation reaction in the sugar group. First paper. The behavior of the sugar toward Fehling's solution as well as toward other oxidizing agents, Ann. Chem., 357, 214. (1907).
- 23) Nord, F. F.: The mechanism of enzyme action. XXX., Arch. Biochem., 14, 243. (1937) (C. A., 1938); Advances in enzymology and related subjects of biochemistry, Vol VIII. (1948).
- 24) ———— and W. J. Schubert: Investigation on lignin and lignification. I. Studies on softwood lignin, J. Amer. Chem. Soc., 72, 977. (1950).
- 25) ———— and ————: Investigation on lignin and lignification. II. The characterization of enzymatically liberated lignin, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3835. (1950).
- 26) Normann, W.: Kupperalkalicellulose, Chemiker Zeitung, 584. (1906).
- 27) Olson, F. R., W. H. Peterson and E. C. Sherrard: Effect of lignin on fermentation of cellulosic materials, Ind. Eng. Chem., 29, 1029. (1937).
- 28) Powell, W. J. and H. Whittaker: The chemistry of lignin. I. Flax lignin and some derivatives, J. Chem. Soc., 125, 357. (1924).
- 29) Ploetz, T.: Enzymatischer Abbau einiger nativer ligninhaltiger Materialien. V.

- Mitteil. über den Enzymatischen Abbau polymerer Kohlenhydrate, Ber., 73, 61. (1940).
- 30) Pelczar, M. J., S. Gottlieb and W. C. Day: Growth of *Polyporus versicolor* in a medium with lignin as the sole carbon source, Arch. Biochem., 25, 449. (1950).
- 31) Ritter, G. J., R. M. Seborg and R. L. Mitchell: Factors affecting quantitative determination of lignin by 72 per cent sulfuric acid method, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 4, 202. (1932).
- 32) Pickering, S. U.: The chemistry of Bordeaux mixture, J. Chem. Soc., 91, 1988. (1907); Basic sulphate of copper, 44, 853. (1883).
- 33) 坂口謹一郎, 馬場眞一郎: 黒黴の酸酵について (第2報), 日本農芸化学会誌, 18, 619. (昭. 17, 1942).
- 34) Schmitz, H. and F. Kaufert: The effect of certain nitrogenous compounds on the rate of decay of wood, Amer. Jour. Bot., 23, 635. (1936).
- 55) Soshiroda, S.: Study of wood rot by artificial culture, 木材保存会雑誌, 4, 1. (昭. 11, 1936).
- 36) Troschel, M.: Handbuch der Holzkonservierung, (1916).
- 37) Waksman, S. A. and H. W. Smith: Transformation of the methoxyl group in lignin in the process of decomposition of organic residue by microorganisms, J. Amer. Chem. Soc., 56, 1225. (1934).
- 38) 矢沢亀吉: エゾマツ腐朽材の機械的性質について, 日本林学会誌, 23, 333. (昭. 16, 1941).

Résumé

A. Methods:

The test pieces of "Akamatsu" (*Pinus densiflora*) 2×2×4 cm large, each piece had been impregnated with an ammoniacal $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ solution by full-cell process, were prepared. The concentrations of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ solution used were 0.6, 1.2, 2.5, 5.0 and 10 per cent. For the destructor, two wood-destroying fungi, *Trametes sanguinea* and *Poria vaporaria*, were used, and test pieces were set on the fungal colonies and were laid together in incubator at 26°C for 100, 200 and 300 days. And the change of elementary composition of cupric amino-complex in wood were investigated by analyzing the test pieces at various stages: namely, immediately after the impregnation of the chemicals, drying stage after impregnation, saturation stage of moisture after drying, decay stage by wood-destroying fungi.

At the end of decay-test period, the destruction degree was examined by means of the loss of weight and the compressive strength. After each test piece was ground to 60 mesh in a mill, the cellulose- and lignin-components were analyzed by standard method, and the decreasing percentages were calculated. The alkali-extracts were also weighed.

B. Results:

The results obtained are as follows.

1. When the compound, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, was dried for 24 hrs. at 105°C, it was transformed to the composition of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ with the loss of ammonia and water.

2. When the compound, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$, was kept with water for 5 days at room temperature, it was transformed into the composition of $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{CuO}$ by separating $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. And the basic copper sulphate, $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{CuO}$, was much found in the control test pieces impregnated with 5.0 per cent solution of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ (36.7 per cent to the total copper content).

3. Some wood components were chemically decomposed by the basic copper sulphate and oxalic acid was found perceptibly. In consequence of this fact, the compressive strength of control test piece which apparently seemed to be sound was decreased, and the alkali-extracts were increased. And as will be seen in Figure 1, the both curves which show the relation between the treating concentration of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ solution and the compressive strength, and the percentage of alkali-extracts were nearly in similar figure.

4. The destruction of test pieces by *P. vaporaria* was accelerated with the all solutions other

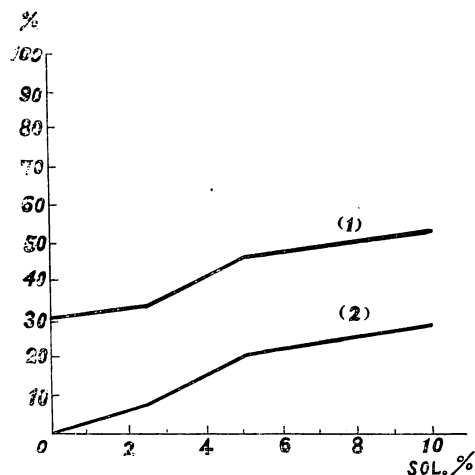
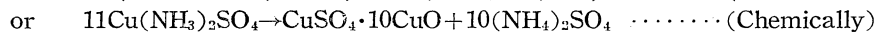
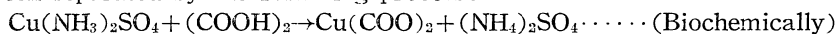


Figure 1. The compressive strength and alkali-extracts of control test piece after 200 days.

(1) The percentage of alkali-extracts. (2) The decreasing percentage of compressive strength.

than 10 per cent, while by *T. sanguinea*, it was accelerated only by 0.6 per cent and not occurred with the concentrations over the 2.5 per cent.

5. The acceleration of the destruction by *T. sanguinea* and *P. vaporaria* in below 1.2 per cent appeared to be caused by the action of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ which had been separated by the following process:



6. The acceleration of the destruction by *P. vaporaria* in 2.5 and 5.0 per cent solution treatment may be caused by the following three reasons:

(a) The decomposition of wood constituents by the compound, $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{CuO}$, gave some favorable conditions to the fungus for attacking the cellulose.

(b) The copper-component absorbed by the lignin which had been liberated with the progress of destruction by fungus, and then it reacted with oxalic acid which had also been produced by fungus, thus there formed the compound, "lignin-copper-oxalic acid" (which was temporarily named by the author). This compound is hardly decomposed by cold 1N- H_2SO_4 solution, so that the decomposition of cellulose by fungus so speedily progressed.

(c) In cooperation with the action of fungus, the formation of the compound, lignin-copper-oxalic acid positively acted to the destruction of wood constituents, thus the increase in the activity of cellulosic decomposition system may occur.

As are shown in Figure 2~4 and Table 1, these arguments have also been

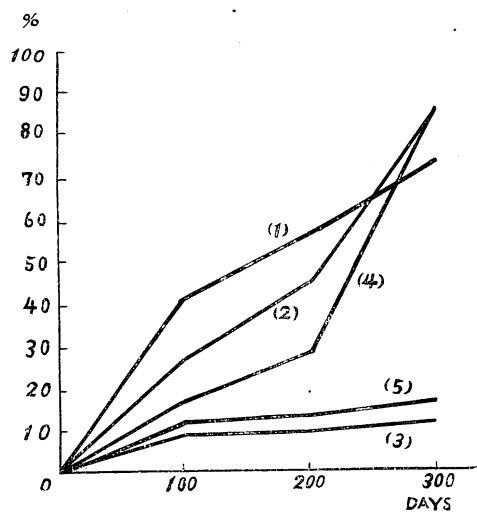


Figure 2. The decreasing percentage of cellulose of the wood rotted by wood-destroying fungi.

(1) The untreated wood rotted by *Poria vaporaria*. (2) The wood impregnated with 2.5% cupric amino-sulphate sol. was rotted by *P. vaporaria*. (3) The control test piece impregnated with 2.5% cupric amino-sulphate sol. (4) The wood impregnated with 5.0% cupric amino-sulphate sol. was rotted by *P. vaporaria*. (5) The control test piece impregnated with 5.0% cupric amino-sulphate sol.

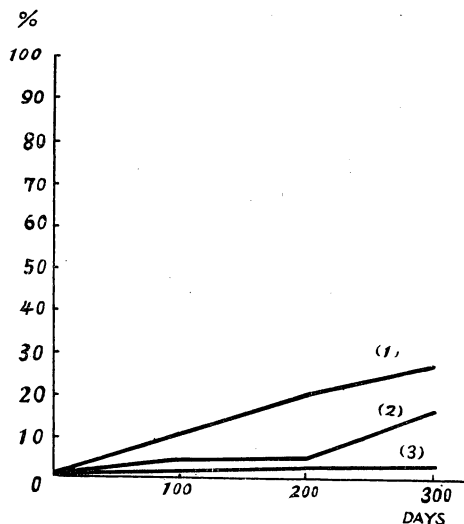


Figure 3. The decreasing percentage of lignin of the rotted by wood-destroying fungi.

(1) The untreated wood rotted by *Poria vaporaria*. (2) The wood impregnated with 2.5% cupric amino-sulphate sol. was rotted by *P. vaporaria*. (3) The control test piece impregnated with 2.5% cupric amino-sulphate sol.

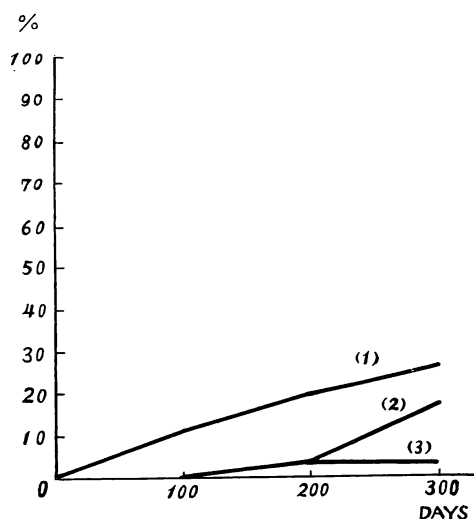


Figure 4. The decreasing percentage of lignin of the wood rotted by wood-destroying fungi. (1) The untreated wood rotted by *Poria vaporaria*. (2) The wood impregnated with 5.0% cupric amino-sulphate sol. was rotted by *P. vaporaria*. (3) The control test piece impregnated with 5.0% cupric amino-sulphate sol.

Table 1. The remaining copper by 1N-H₂SO₄ solution treatment in the wood rotted by *Poria vaporaria*.

Decay days	Specimen	Total Cu %	The remaining Cu %	The remaining percentage
200	2.5%, P. v.	0.82	0.22	26.83
	5.0%, P. v.	1.61	0.12	7.45
300	2.5%, P. v.	1.80	1.18	65.56
	5.0%, P. v.	2.52	1.68	66.67

distinctly certificated from the following facts:

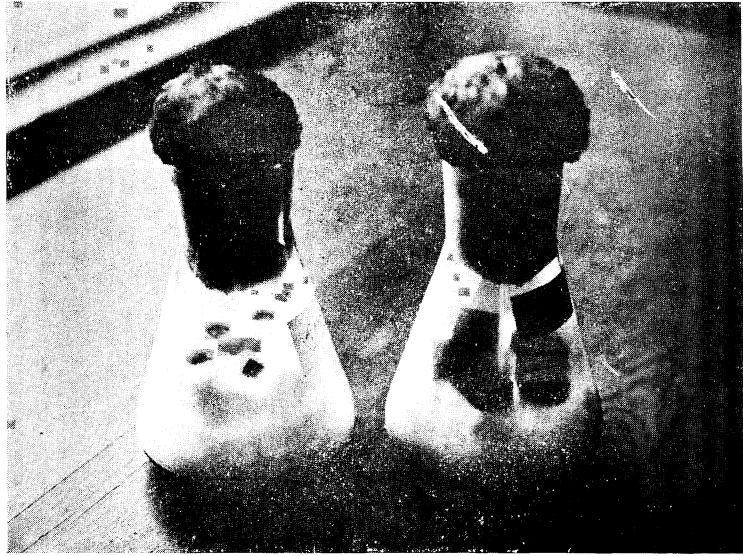
i) The consumption of cellulose had speedily progressed especially in the last decay-period of 300 days.

ii) At the end of this period, lignin-component was accumulated abundantly in the residue.

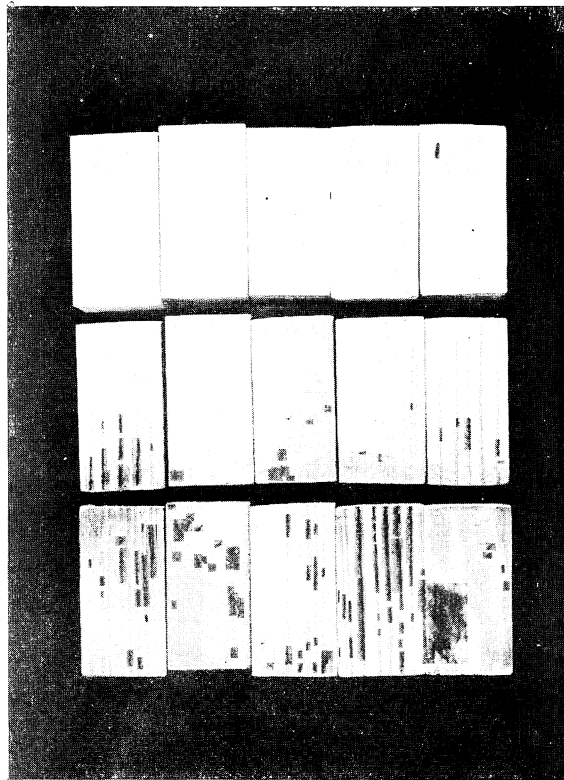
iii) At the same time, the copper-component which was not eluded by cold 1N-H₂SO₄ solution, so-called the lignin-copper-oxalic acid, had much appeared in the residue.

(May I, 1951)

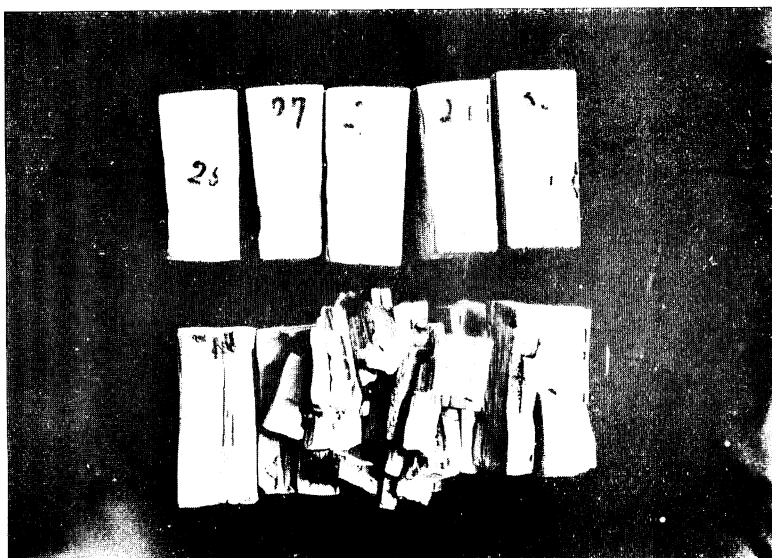
木材腐朽菌に対する銅塩類の影響 (慶野)



I. Laboratory test method of the durability of wood.
left. The untreated wood. right. The wood impregnated with
2.5% cupric amino-sulphate sol. (*Preria vaporaria*)

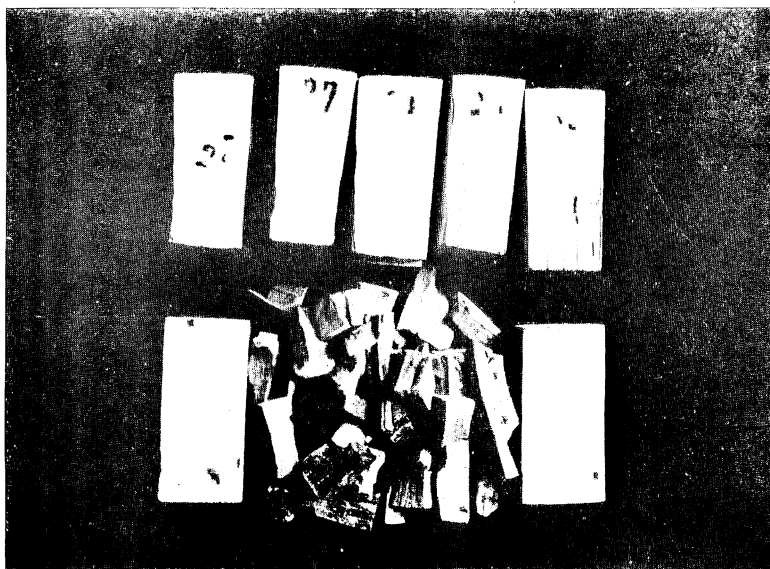


II. The wood rotted by *Trametes sanguinea*.
From above: first. The untreated wood. second. The wood impregnated
with 2.5% cupric amino-sulphate sol. third. ", 5.0% sol.



III. The wood rotted by *Poria vaporaria*.

From above: first. The unteating wood. second. The wood impregnated with 2.5% cupric amino-sulphate sol.



IV. The wood rotted by *Poria vaporaria*.

From above: first. The unteating wood. second. The wood impregnated with 5.0% cupric amino-sulphate sol.