腐朽木材の化學的研究 (第一報)

涙菌に因る腐朽木材に於ける成分の變化に就て

K. Nishida und S. Naka ; Chemische Untersuchungen des durch Pilze abgeba-
uten Holzes. I. Mitteilung. Ueber die chemische Umwandlung des Bestandtheiles
des Koniferenholzes durch Pilze (Merlius lacrymans).

(昭和四年八月十四日受理)

農學博士 西 田 屹 二
仲 冥

木材は空氣、濕氣及光線の存在に於て變化し、又動植物に因り機械的に破壊され、或は化學的に壤敗せらるゝものであるが、植物に因る壤敗を腐敗と稱し、腐敗に植物以外の風化作用が伴ひたるを腐朽と唱ふ。何れも木材を組成する物質が、漸次簡單なる物質に分解さるゝ現象で、この現象に伴ふ化學的變化即ち木材が、如何に腐敗され或は腐朽さるゝかに就ては、木材化學の進歩に隨ひ、健全木材の成分を研究して對比せねばならぬ。

腐敗又は腐朽せる木材の、化學的研究の發表せられたるものは頗る多く、最近發表せられたるものは Rose & Lisse⁽¹⁾ が研究せし木材腐敗化學以來の報告で、其例が多い。(文獻⁽¹⁾---⁽²³⁾参照) 本邦で研究されたものは、片山徹吉氏及著者⁽²²⁾ (西田) が、嘗て行ひたる實驗結果がある。亦腐敗と異なるも、埋木の化學成分に就て、小松茂氏⁽²³⁾の研究報告がある。

白蟻、フナクヒムシ等の動物は、木材を機械的に蝕害するものとされるも、是等の蝕害動物が同時に菌類を培養せるものも存在せるが如く、これ等蝕害動物に依り、壤敗されたる木材の化學的成分に就ての研究は、極めて稀にして Bryant⁽²⁵⁾ & Miller⁽²⁶⁾, Page⁽²⁷⁾, Falck 等二三の例に止つて居る。

是等木材腐敗化學の研究は、菌類學的の立場より研究されしものと、木材防腐保存或は製紙用材の對策として研究されしものとがある。

我國の家屋は、往時より悉く木造なりしに拘らず、害菌に因り壤敗の爲、俄に大損害を被りたる實例に乏しい。従つて長年風雨に曝露され、荒廢に委ねたるものゝ外は、千年以上の壽命を有せるものも尠くない。之に反し現時の洋風家屋には防腐保存に留意せるに拘らず、短日月にて木材の腐朽を招き、慘害を蒙るものが多い。

九州帝國大學農學部農藝化學教室は、大正十二年六月の竣成にかゝるものなるが、昭和三年及四年即ち建築後五六年にして、その一部の構造物が腐朽し、修繕を行ふの止むを得ざる慘害を現したので、余等は是等木材を試料として、その化學的成分を探究したので、茲に従

來の木材防腐化學及最近著しく進展しつつある木材化學より諸説を引用説述し、防腐保存上の一考察ならしめたいと思ひ、茲に實驗結果と、從來の研究結果と對比したいと思ふのである。

菌類が木材を腐敗するには、適度の溫度を要するが、更に十分なる空氣の供給を必要とする。好氣菌と共に寄生物質中の酸素源より、酸素の供給を受くる嫌氣菌も存在せりとせらる。溫度、空氣以外濕度の存在を要するもので、之に因り木材腐敗に乾腐及濕腐の稱があり。又腐敗後の着色に依り、赤腐、白腐等の別がある。その何れを問はず、腐敗を惹起する菌類は極めて多數にして、研究されしもの少きも Falek⁽¹⁰⁾ は之等を別ちて Korrosion-type, Destruction-type とし、前者はメルリウス屬、コニイオフオラ屬、ボリア屬、レンチテス屬等の菌類にして、家菌はその好例なりとされ乾腐をその代表的のものとしてゐる。即ちこのタイプの菌類によりて短日月に腐敗が進行するもので木材組織は細粉化し、著しきものは指にて粉狀に破碎せらるゝものである。此タイプに依る腐敗にては纖維素及ペントーザン、ヘギゾーザン等は分解消失するも、リグニンは變化する事少なく、其儘殘留するものなりと唱へらる。

Korrosion-type に依り木材が腐敗するときは、リグニンををも分解消失するが、故に最初顯微鏡にて漸く檢し得る如き空隙を生じ、段々分解増大するもので、白腐がその好例なりと説いて居る。

木材腐敗菌が、木材の如何なる部分を腐敗せしめ、又は腐朽せしむるかに就いては、腐敗菌の種類によりて好嫌を異にす可きが故に、容易に決定し難いが、キカヒガラタケの腐朽と木材の性質との關係(北島氏の抄録なれど、著者及原報の雜誌名不明なるを遺憾とす)についての研究結果がある。⁽²⁰⁾

樹種別に依る耐朽性につきて、北島君三氏は北米産及本邦産に涙菌を接種し、一年七ヶ月後の重量減少比率を測定し、日本産ヒバ、カラマツ、アメリカヒバが耐朽性大なるが如く報告し、田中勝吉氏は、本邦産針葉樹、北米産針葉樹及南洋産闊葉樹計三〇種につき、土壤中に埋没滿一ヶ年後の腐朽度を重量減少率として算定し、針葉樹は本邦及北米産同様にして、一般に腐朽し難く、闊葉樹は針葉樹より遙に腐朽するものなるが、本邦産就中シホヂの如きは、南洋産より著しく腐朽せりと報告がある。⁽³¹⁾

余等が實驗に供したるは、本邦産杉及米松にして、前述せしが如く大正十二年六月竣成の建築物の腐朽木材なるが故に、樹齡及產地不明なるも、何れも柱材として、洋風建、玄関に使用し、外部は漆喰を塗り立て、コンクリートにて包被せるもので、杉材は心材を中心として製材せるものなるが、中心部は肉眼的に何等の腐朽を認められないので、之を健全部とし之を中心として腐朽度を増し、外部雨露の方位へ面せる部分最も腐朽し、腐朽の状態が心材を中心とした扁心形となつてゐる。是等の腐朽部の着色並に破碎に對する程度より、腐朽部、

過半腐朽部、微腐朽部、健全部とに別ち、腐朽部は指にて容易に粉狀に破碎さるべく褐色化し、過半腐朽部も破碎し得るか稍困難で、健全部に至るに従ひ着色淡褐となり、心材は杉材固有の着色を呈せしものである。

米松は、心邊の正別なき巨材を柱とせしものゝ如く、雨露に近接し易き方位に向ひし部分最もよく腐朽して居るが、スギの全腐朽部と同様の壊敗を呈したる部分を全腐朽部とし、健全部との中間にして、指にて破碎し得られざるも着色、強度より腐朽を區別し得らるゝ部分を半腐朽部として三別し、實驗に供したのである。

何れも横に切斷して、前述の試料を採取せるが、試料は比重用としては四、五分大の角片、纖維素定量用としては鉋屑の細片、其他の定量用としては細粉の三つとし、各別に水分、灰分を測定して絶乾物に換算せしものである。

寄生せる菌類は、植物病理學教室中田博士の培養鑑定に依り、大部分涙菌なること明らかなるも、二三の雜菌の種類につきては明らかにせず、そのまゝとしてある。

木材の組成分につきては、Schorger, Dore の二つの分析法がある。前法は木材を各種の試薬にて浸出反應せしめ浸出物、抵抗して殘留せる物質或は反應により、生成せる物質を以て纖維素、リグニン、ペントーザン及各種の浸出物等の組成分に分ちたるもので、後法は是等の組成分中互に重複せるものを除去換算して、木材の全組成分を一〇〇として算出する法であるが、余等は前者の方法により實驗を行つた。

次に實驗結果を記し、各種成分毎に従來の諸説と對比することゝする。

實 驗 結 果

スギ(絶乾重量に對する含有率)

	健全部	微腐朽部	過半腐朽部	全腐朽部
容 積 比 重	0.45	0.40	0.34	0.31
	0.59	0.37	0.34	0.33
	0.42	0.42	—	—
平 均	0.49	0.40	0.34	0.32
灰 分	1.38	1.58	1.50	1.83
	1.20	1.51	1.48	1.73
平 均	1.16	1.55	1.49	1.78
冷 水 浸 出 物	14.01	14.67	16.82	17.29
	14.00	15.18	16.79	17.31
平 均	14.001	14.93	16.81	17.30
溫 水 浸 出 物	15.28	19.75	26.28	43.26
	16.12	19.78	25.90	42.56
平 均	15.70	19.74	26.09	42.91
アルカリ浸出物	25.98	69.07	76.90	90.68

	26.49	68.86	77.19	90.99
平 均	26.24	68.97	77.04	90.84
エーテル浸出物	2.55	0.41	0.38	0.11
	2.37	0.39	0.44	0.09
平 均	2.46	0.40	0.42	0.10
ペントーザン	10.33	10.14	6.84	4.95
	11.02	10.16	6.82	4.08
平 均	10.67	10.15	6.83	4.52
メチールペントーザン	1.47	1.81	3.71	3.10
	2.10	1.95	4.09	3.46
平 均	1.79	1.89	3.90	3.28
纖 維 素	48.26	22.33	2.49	1.10
	49.57	22.74	3.11	0.99
平 均	48.92	22.54	2.80	1.05
リグニン	32.30	34.81	53.49	70.52
	32.95	34.03	53.38	71.23
平 均	32.58	34.42	53.44	70.88

スギ(絶乾容積に對する含有率)

	健全部	微腐朽部	過半腐朽部	全腐朽部
灰 分	0.57	0.62	0.51	0.57
冷水浸出物	6.88	5.97	5.72	5.54
温水浸出物	7.69	7.90	8.87	13.72
アルカリ浸出物	12.86	27.55	26.19	29.07
エーテル浸出物	1.20	0.16	0.14	0.03
ペントーザン	5.23	4.06	2.32	1.45
メチールペントーザン	0.88	0.76	1.33	1.05
纖 維 素	23.97	9.01	0.95	0.33
リグニン	15.96	13.77	18.17	22.68

米松(絶乾重量に對する含有率)

	健 全 部	半腐朽部	全腐朽部
容 積 比 重	0.61	0.56	0.32
	0.59	0.54	0.34
平 均	0.60	0.55	0.33
灰 分	0.24	0.18	0.53
	0.24	0.18	0.52
平 均	0.24	0.18	0.53
冷水浸出物	13.67	16.89	17.90
	13.02	16.50	17.36
平 均	13.35	16.70	17.63
温水浸出物	16.09	24.43	35.51
	16.32	24.19	34.97
平 均	16.41	24.31	35.24

アルカリ浸出物	29.46	64.39	77.31
	29.92	65.12	77.69
平 均	29.69	64.76	77.50
エーテル浸出物	1.72	1.09	0.71
	1.72	0.75	0.66
平 均	1.72	0.92	0.69
ベントーザン	7.90	6.22	4.50
	8.70	6.47	4.26
平 均	8.30	6.35	4.38
メチールベント ーザン	1.54	2.31	3.34
	1.51	1.97	3.10
平 均	1.53	2.14	3.22
纖 維 素	42.89	16.11	1.74
	43.34	16.03	1.91
平 均	43.12	16.07	1.83
グ ニ ン	37.71	41.14	64.64
	36.45	40.41	65.55
平 均	37.08	40.78	65.10
米松(絶乾容積に對する含有率)			
	健 全 部	半腐朽部	全腐朽部
灰 分	0.14	0.10	0.17
冷 水 浸 出 物	8.01	9.18	5.82
溫 水 浸 出 物	9.85	13.37	11.62
アルカリ浸出物	17.81	35.62	25.57
エーテル浸出物	1.03	0.51	0.23
ベントーザン	4.98	3.49	1.45
メチールベント ーザン	0.92	1.18	1.06
纖 維 素	25.88	8.84	0.60
リ グ ニ ン	22.25	22.43	21.48

(一)水 分

水分は右表に列舉せざりしも、角片、鉋屑片、細粉各別に測定せるが、杉は健全部多く微腐朽部に於ては却て減じ、以後再び増加して居る。蓋し杉の健全部は心材なるが故に、試料採取までの間に他部の乾燥に反して、水分の蒸發することを得ざりしが故にして、實際腐朽の自然状態に於ては、健全部最も少く、漸次全腐朽部に遞増し、水分の保給により腐敗の起りたるを想像し得らる。米松は心邊又は中心部、外部の區別なく雨露に曝さるゝ方位が最も腐朽し、之に反せる部分健全に残留せるもので、腐朽部に水分最も多く健全部に少い。この事實は Falck & Haag⁽¹⁶⁾、片山徹吉等⁽²²⁾の實驗結果と一致する。

(二)容積比重

容積比重は攝氏一〇五度に於て二晝夜以上電氣乾燥して、恒量に達したる角片を瑞西國シ

ヤフハウゼンなる A. J. Ansler 製の水銀容量計にて、精密に容積を測定して算出せるものである。その結果は杉及米松共に健全部最も重く腐朽に伴ふて、重量を減ずるもので、朽健全部の容積比重〇・四九なりしもの殆ど腐朽するときは〇・三二に減じ、約三五%の減少となるも、健全部は心材で全腐朽部は最も外側の邊材なるが故に、三五%の減少は眞の減少と見做し得ない。少くとも三五%以下と考ふべきである。以下述ぶる各種組成分も同様の關係あれど繁雜に涉るが故に、心材、邊材に於ける成分は、略同一と見做して論ずることとするが、米松の場合は杉の心材、邊材の關係はない。健全部の容積比重〇・六〇、全腐朽部〇・三三で約四五%の減少となつて居る。されば同一條件にて使用されし杉と米松とが、比重に依る腐朽度は三五%以下(三〇%位か)と四五%なるが故に、杉が米松より腐朽し難く、肉眼的にも同一場所に使用せられし兩材中米松は、全材の三分の二以上腐朽せるに拘らず、杉は全材の三分の一以下腐朽せる結果と一致するもので、北島⁽²⁹⁾、田中氏⁽³⁰⁾の實驗結果と相違して居るが、巷間傳へらるゝ説と同一である。

比重の變化に就きては、Bray & Andrews⁽⁷⁾, Falck⁽²⁷⁾ の研究結果がある。

Bray & Andrews の實驗結果		Falck の實驗結果	
損 失 量		損 失 量	
一〇・三~二七・一二%	六ヶ月後	三三・四%	一ヶ月後
四九・五%	十二ヶ月後	三四・三九%	一ヶ月半後
六二・四%	三年後	四七・四八%	三〇ヶ月後

(三)灰 分

灰分は常法に依り定量せるが、その結果によれば、一定量に對する含有率は腐朽するに随ひ増加するも、之は比重が遞減するが故にして、同一容積についての含有率は大差ない。この結果は Rose & Lisse⁽¹⁾, Bray & Staidl⁽³⁾, Falck & Haag⁽¹⁶⁾ 片山徹吉氏⁽²²⁾の研究結果と一致するもので、一定容積に就ても Falck⁽¹⁷⁾ の報告に一致する。然れども菌類の培養に際しては無機物は營養分として給與するを普通とするが故に、灰分中諸成分の増減については、目下研究中なるを以て後報することとする。

(四)冷水及温水浸出物

冷水浸出は試料二グラムに、蒸溜水三〇〇立方糎を加へ室温にて攪拌して四八時間後濾過洗滌、秤量したる量と試料との差額で、温水浸出物は二グラムの試料を一〇〇立方糎の蒸溜水にて、三時間逆流冷却器を附し煮沸せる後、濾過、洗滌、秤量せるものである。

冷水浸出物は同一重量の場合に於ては、スギ健全部一四・一%にして腐朽の進むに随ひ増加して、全腐朽部は一七・三〇%となり、米松も略同じく健全部一三・三五%より全腐朽部一七・六三%を示して居る。

一定の容積に就いて見るに、冷水浸出物はスギ、米松は何れも腐朽と共に減少し、温水浸出物については、スギが腐朽と共に増加し、米松は半腐朽部最も多く、全腐朽部にては却つて減少して居る。

一定重量に對する余等の實驗結果は、Bray & Andrews,⁽⁷⁾ Bray & Staidl,⁽¹³⁾ Falek,⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ 片山氏の⁽²⁾實驗結果と一致して居るが、冷水浸出物について Rose & Lisse⁽¹⁾は腐朽に隨ひ減少すると述べて居る。然れども温水浸出物は、余等と同一の結果となつて居る。

健全木材の冷水又は温水に溶解さるゝは、樹種に依り其量及種類を異にすると雖、色素、タンニン、無機物質、ペクチン質、糖原質、苦味質、蛋白質、アルカロイド等の一部分なれど、是等は木材に含有せらるゝ量が極めて少い。この他腐敗に最も關係深くして、多量木材に含有せらるゝペントーザンたるキシラン、アラバン、ヘキゾーザンたるマンナン、ガラクトン、グルカン等の一部も溶解せらるゝものである。腐敗が進行する時は、是等の多糖類は菌類の酵素に依り、分子量の低下せる多糖類に分解さるゝものなるが故に、更に溶解し易くなり、又冷水、温水に溶解し難き纖維素も分子量の低い第二次、第三次等の分解物となりて溶解し來るものである。

同一容積中の米松の浸出物について半腐朽部が健全部より含有多量なるは是が原因である。全腐朽部に於ては之に反し減少せるは、已に多糖類が養分となりて分解さるゝ量が消費さるゝ量より少きが故にして、米松の全腐朽部は著しく腐朽せるものなりと斷じて差支へない。(この事實は纖維素其他の含有量とよく一致する)

スギの一定容積につきては、冷水浸出物は腐朽と共に減少し、温水浸出物は増加して居る。冷水浸出物は温水浸出物より養分として消費し盡され易いもので、温水浸出物は冷水浸出物を補給するが如きものなればスギの全腐朽部は腐朽が尙益々進行して加速的に増加せる時期で、松の全腐朽部は加速力の最高より減少せし時期である。この關係はスギの腐朽が米松に比し激甚ならざりし肉眼的事實に徴しても一致するのである。

是等は Bray & Andrews,⁽⁷⁾ Falek⁽¹⁷⁾ が已に發表せし結果と一致せる數字を表すものである。
(五)アルカリ浸出物

アルカリ浸出物とは二グラムの試料に一%の苛性ソーダー〇〇立方糎を和し、水溶液中に一時間攪拌しつゝ煮沸して溶解し去れる部分である。スギのアルカリ浸出物は冷水、温水、浸出物と同様の傾向がある。即ち健全部は二六・二四%なるが全腐朽部は九〇・八四%を示して三倍以上になり、殆ど大部分アルカリに浸出さるゝものである。米松はスギの如く甚だしからざれど、健全部二九・六九%が全腐朽部に於ては七七・五〇%となつて居る。

一定容積に就ては温水浸出物と同一の傾向を示して居る。

アルカリ浸出物は冷水、温水に難溶解のペントーザン、ヘキゾーザンを全部溶解し去る。

従つて分子量の高い是等物質の第一次の分解生成物は勿論分子量の低い第二次、第三次の生成物を容易に溶解し去る。

又冷水、温水に溶解しない纖維素中の β 、 γ の纖維素や、分子量の高低に論なく α 、 β 、 γ 纖維素の分解生成物を溶解し去るのである。然も温水、冷水に溶解しないリグニン、樹脂、脂油をも溶解し去るのである。

アルカリ浸出物が健全部に割合少いのはリグニンの多少に依るのであるが、腐朽が進むとリグニン基體の側鎖に分解を起してアルカリに溶解し易からしむるが故である。腐朽の進展に伴ひアルカリ浸出物が斯く増加するは Rose & Lisse⁽¹⁾, Bray & Staidl⁽³⁾, Bray & Andrews⁽⁷⁾, Thaysen & Bakers⁽¹⁵⁾, Falck⁽¹⁷⁾ 等の研究結果とよく一致して居る。

(六) エーテル浸出物

エーテル浸出物はソックスレット法に依り浸出せしものなるがその結果は腐朽の増加と共に、重量、容積に對し何れも減少して居る。然も健全部と、僅かに腐朽せる部分と對比するに半減又は五分の一になつて居る。

Rose & Lisse⁽¹⁾, Bray & Staidl⁽³⁾ の實驗結果に依ればエーテル浸出物の含有量は變化することなきが故に、腐朽に何等關係なく Schwalbe & Eckenstam⁽¹²⁾ の實驗は余等と同様の結果となつて居る。

エーテル浸出物に類似せるベンゼン浸出物について Smith⁽⁶⁾ は重量に就ては腐朽木が却つて増加し、容積について見れば稍々増加すとせるが故に余等の結果と全然相反して居る。

エーテルに浸出さるゝは樹脂、精油及蠟なるが、樹脂は腐朽菌に對し有毒ならざるも腐朽菌の發育に必要な水分の滲透を防止すると説くものがある。Schwalbe & Eckenstam⁽¹²⁾ は余等と同一の結果を得、これ等の一部が菌類の養分に供せらるゝに依るものなるべしと説き、北島氏は樹脂が耐朽性に大なる影響を及ぼす從來の文献を説明し、ヒバ材の耐朽性はその含有樹脂中の成分たる 遊離酸及 フェノールに因るものとせるも、ヒバ以外の木材中の是等樹脂、精油、脂油及蠟の成分は樹種に依り部分に依り季節に依り或は立地に依り著しく異なるが故に、各木材に對する通有性としての有毒なるや不明である。

(七) ペントーザン及メチールペントーザン

ペントーザンはトーレンスの方法に依り定量せるものである。即ち試料を鹽酸比重一・〇六中に蒸溜して生ずるフルフロールを捕集しフロ、グルシンにてフロ、グルシットとして秤量し、アルコールを以て浸出せられる残渣をペントーザンとせるものである。スギ、米松何れも重量容量に對する含有率は腐朽の増加に依り減少するものなれども、約三分の一前後は腐朽材中に尙殘留するものである。Rose & Lisse⁽¹⁾, Bray & Staidl⁽³⁾, Smith⁽⁶⁾, Bray & Andrews⁽⁷⁾, Rege⁽¹¹⁾, Schwalbe & Eckenstam⁽¹²⁾, Thaysen & Bakes⁽¹⁵⁾, Falck & Haag⁽¹⁶⁾, Falck⁽¹⁷⁾, Hawley, Fleck

& Richards⁽¹⁹⁾, Barton-Wright & Boswell⁽²¹⁾ 等の實驗結果と一致して居る。Hawley, Fleck & Richards⁽¹⁹⁾ はペントーザン中纖維素中に存せるものが最も犯され易く、從つて消失するものとなし、Rege⁽¹¹⁾ は全然反對の説を唱へて居る。

木材中のペントーザンは如何なるものなるかについては不明の點多きもキシラン大部分にしてアラバンもその一部の様であるが、著者⁽³³⁾(西田)も之に關し研究中である。木材中のペントーザン含有量は針葉樹材が闊葉樹材の半量に相當し、闊葉樹の多い丈の部分はアルカリペントーザンとなつてフェーリング液に沈澱し、他の半分及針葉樹のペントーザンは沈澱しない。

されば木材のペントーザン中針、闊葉樹材各共通のペントーザンを含有し著者は之をペントーザンと命名し、闊葉樹はこの共通のペントーザン以外に之と當量の他種のペントーザンを含有せりと思はる。これを β ペントーザンと命名し β ペントーザンの化學的性質について著者は研究中であるが、是等の α 及 β ペントーザンは木材中に於て二つの異りたる場所に存在して居るものゝ如くである。

木材纖維は纖維素よりなり、纖維素は小纖維素(Fibril)より形成され、小纖維素は纖維素針狀體(Fusiform body)より形成されるものであるが、この纖維素針狀體が更にミセル(Micell)より成つて居る様である。このミセルの間にペントーザン、及ヘキゾーザン、リグニン等が介在して居るので恰も纖維素ミセルたる白煉瓦の間にペントーザン、ヘキゾーザン、リグニン等の色煉瓦を所々に配した様に出來上つて居るものである。

この色煉瓦に相當するペントーザンが著者の所謂 α ペントーザンで、腐朽に際しては纖維素と共に腐朽するので、纖維素の分解と同時に分解するものと考へらる。

β ペントーザンは斯の如くして生じたる纖維或は纖維以外の諸細胞との間に介在して居るので容易に腐朽し易く、闊葉樹が針葉樹に比し腐朽するの一因をなすものと考へらる。

メチールペントーザンは Rose & Lisse⁽¹⁾, Bray & Staidl⁽²⁾ と同一の結果を得て居る。即ち健全木に少く腐朽木に多い。蓋しメチールペントーザンは試料を鹽酸にて蒸溜して生ぜるメチールフルフロールのフロ、グルシツドが溫酒精に溶解性なるを利用して定量せるものなるが、オキシメチールフルフロールも同一の性質を有するものである。オキシメチールフルフロールは糖類の鹽酸にて生ずるが故に、腐朽木にメチールペントーザンの多量なるは、メチールフルフロールを生ずる如き物質が、菌類に依り分解合成されたるにあらず。腐朽の増加と共に纖維素等炭水化物の分解旺盛となり、隨つて多くの糖類を生じ糖よりオキシメチールフルフロールの生成せしが爲である。

(八) 纖維素

纖維素の定量法は種々あれど纖維素が酸化劑、加水分解劑等に比較的抵抗大なる原理に依

り、是等の酸化剤を用ひ他の夾雜物を除去するにあれど比較的の抵抗なる故に相對的にして、木材の如き組織不均齊なる試料に對しては抵抗も區々となる理である。従つて理想的の定量法はないけれど廣く用ひらるゝクロスビパンの方法を模し、酸化剤たるクロリンガスを通ずる時間をドール法に依り注意して定量せしも、全腐朽部の如きは纖維素がコロイド性に化し易く酸化不充分となり正確を期し得ない。

纖維素は菌類の養分として最も利用さるゝものなるが故に、木材腐敗化學の他の研究結果⁽¹¹⁾⁻⁽²³⁾と同様腐朽と共に激減し、全腐朽部には殆ど痕跡に近きまで分解消費さるゝものである。但し Wehmer⁽⁸⁾ は大部分分解消費さるゝも、一部は腐蝕質と化し石炭生成の一因をなすものと述べて居る。

纖維素中 α, γ 纖維素が最も消費さるゝものにして β 纖維は却つて増加するものなりとの⁽³⁾説あれど、余等は是等に関して實驗を行はず。

(九) リグニン

リグニンの定量法には四種あるも余等は Willstätter & Zechmeister 法による鹽酸リグニンとして定量せるが、その結果はスギ材健全部三二・五八%が全腐朽部に於ては七〇・八八%となり、米松にては三七・〇八%が六五・一〇%となり約二倍量の増加となつて居る。一定の容積について見れば杉は重量と同様遞増するも、米松は略恒量を示して居る。

前者一定重量に於けるリグニンが腐朽と共に増加する結果を示すは、リグニンの菌類に對する抵抗力の大なるを示すもので、他の木材組織が分解消費されリグニンのみが殘留するが故に増加するが如く見ゆるも恒量に止るもので、米松に於ける同容に對する含有率が略一定せるは之がためである。杉の同容の含有率が増加せるは解釋に苦しむ處である。

斯くリグニンの菌類に抵抗大にして重量%にて増加し容量%にて恒量なるは多くの結果⁽¹¹⁾⁻⁽²¹⁾と一致する處なるが、Falek & Haag⁽¹⁸⁾, Falek⁽¹⁷⁾ の唱ふるが如く菌類を Korosion, Destruktion の二つのタイプに分類するときはコロジオンの場合は却つてリグニンを分解消費するものなれど、多くの腐敗化學はデストラクションタイプの菌類につきて研究され、余等の研究も涙菌に依る分解なれば、デストラクションタイプの菌類にして従つてリグニンを分解しないのである。然し絶對的に分解しないのではない。リグニンの基體は勿論絶對的に分解しないけれど側鎖に分解が起るらしい。Rose & Lisse⁽¹⁾ によれば側鎖中アセチル基とフルフロールを生ずる部分が先づ犯され、メトオキシール基又はメチールフルフロールを生ずる側鎖は比較的抵抗強いと述べて居る。

Bray & Andrews⁽⁷⁾ はリグニンは腐朽に依り二四%より四一%に増加するも同容積の場合は一年にて漸く三%を失ひ、以後三年に至るも減少せざる旨報告し二・八%のメトオキシール基が加水分解されしことを證して居る。メトオキシール基の分解については Schwalbe &

⁽¹²⁾Eckenstam も同様に説く。即ち健全木のリグニンのメトオキシール基一四・七五%が腐朽に依り一〇・二——一〇・八%に減少せりとし、⁽⁹⁾Lieser は斯くして變じたるリグニンを Pilzlignin と唱へて居る。

余等もリグニンのメトオキシール基について研究せんとし鹽酸リグニンを減基の下に五酸化燐にてよく乾燥して無水とし、ミクロ、ツアイゼル法にてメトオキシール基を測定せるに次の結果を得たり。

杉	試料瓦	沃化銀瓦	百分比 %	平均 %
健全部	0.008076	0.007693	12.58	12.50
	0.008965	0.008426	12.42	
微腐朽部	0.007812	0.006043	10.22	10.29
	0.008273	0.006487	10.36	
過腐朽部	0.009533	0.007361	10.20	10.13
	0.007830	0.005965	10.06	
全腐朽部	0.008661	0.005494	8.38	8.29
	0.008690	0.005393	8.20	
米松				
健全部	0.006883	0.005611	10.77	10.84
	0.006989	0.005766	10.90	
微腐朽部	0.008984	0.006798	10.00	9.88
	0.008889	0.006564	9.75	
全腐朽部	0.008802	0.005385	8.08	8.07
	0.007792	0.004749	8.05	

リグニンのメトオキシール基含有量は約二〇%以上と説き或は約一六%とせらるゝが、鹽酸リグニンとして分離する際一部を離解するらしい。上表に依ると腐朽の進むに随ひメトオキシール基の分解される傾向を知り得るのである。この結果によれば健全部と稱せし部分のメトオキシール基も通常より少い。殊に米松に於て然りである。されば今迄健全部と稱して論じた部分が已に多少の腐朽を招いて居るかも知れぬ。米松健全部のベントーザンが比較的少量なるも、この事實を證するものかも知れない。

腐朽材のメトオキシール基の少いのは事實であるから、メチールアルコールを目的とする如き木材乾溜の際、木材の腐朽を防止せねばならない。

終に臨み本實驗中リグニンの部は助手高木徳一君の實驗にかゝる茲に特記して謝意を表す。(九大森林化學教室學術報告第十一號)

参考文献

- (1) Pose R. E. & Lisse M. W. The chemistry of wood decay. Paper Introductory. Journ.

- Ind. Eng. Chem. 284, 1917.
- (2) Mahood and Cable. Paper 25. 11, 1920; Kress and Humphrey, Paper Trande J. 71. 41, 1920. Johnsen and Hovey, Paper 21. 46, 1918.
- (3) Bray M. W. & Staidl J. A. The chemical changes involved during infection and decay of wood pulp. Journ. Ind. Eng. Chem. 35, 1922.
- (4) Johnsen & Lee, Pulp Paper Mag. Can. 21. 112, 1923. Johnsen, *ibid*, 21. 383, 1923.
- (5) Rue J. D. Miller R. N. & Humphrey C. J. Decayed wood for sulphite pulp. Pulp Paper Mag. Can. 1, 1924, *ibid*, 93, 1924.
- (6) Smith G. A chemical and pathological study of decay of the xylem of the apple caused by *Polystictus versicolor* Fr. Phytopathology, 114, 1924.
- (7) Bray M. W. & Andrews T. M. Chemical changes of groundwood during decay. Journ. Ind. Eng. Chem. 137, 1924.
- (8) Wehmer C. Versuche über Umwandlung von Lignin, Cellulose und Holzsubstanz in Huminstoffe durch Pilze. Brennstoff-Chemie. 6. 101, 1925. Cellulose-Chemie 96, 1925.
- (9) Lieser Th. Zur Kenntnis des Lignins. Cellulose-Chemie 156, 1926.
- (10) Falck R. Ueber korrosive und destruktive Holzzersetzung und ihre biologische Bedeutung. Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. 44. 652, 1926, Cellulose-Chemie 77, 1927.
- (11) Rege R. D. Biochemical decomposition of cellulosic materials, with special reference to action of fungi. Ann. Appl. Biol. 1, 1927. Chem. Ab. 4062, 1927.
- (12) Schwalbe C. G. & Ekenstam A. a. Zur Kenntnis des durch Hausschwamm auf Kiefernholz erzeugten Lignins. Cellulose-Chemie, 13, 1927.
- (13) Kurschner K. Ueber die humifizierende Einwirkung von *Merulius lacrymans* auf Hölzer. Angew. Chem 224, 1927.
- (14) Curtin L. P. Experimented in wood preservation. I. Production of acid by wood-rotting fungi. Journ. Ind. Eng. Chem. 878, 1927.
- (15) Thaysen A. C. & Bakes W. E. On the early stages of microbiological decay and humification of vegetable tissues. Biochem. Journ. 895, 1927.
- (16) Falck R. & Haag W. Der Lignin-und der Cellulose-Abbau des Holzes, zwei verschiedene Zersetzungsprozesse durch holz-bewohnende Fadenpilze. Ber. d. Deutsch. Chem-Ges. 625, 1927. Cellulose-Chemie 77, 1927.
- (17) Falck R. Zwei natürliche Prozesse des Cellulose-und des Ligninabbaues der verholzten Membran durch Bakterien Auf Grund eines grösseren Düngerverrottungsversuches Cellulose-Chemie 1, 1928.
- (18) Brandl A. Ueber die Untersuchung eines Eichenmoders. (Eine Beitrag zur Kohlen-theorie von Fischer und H. Schrader.) Brennstoff-Chemie 89, 1928.
- (19) Hawley L. F. Fleck L. C. & Richards C. A. Effect of decay on the chemical composition of wood. 504, 1923.
- (20) Nutman F. J. Studies of wood-destroying fungi. *Polyporus hispidus* Fries. Ann. Appl. Biol. 41, 1929.
- (21) Barton-Wright E. C. & Boswell d. G. Biochemie der Trockenfäule des Holzes. Biochem. Journ. 23, 110, 1929. Cellulose-Chemie 168, 1929.

- (22) 片山徹吉、木材の腐朽に際し起る化學變化 附白蟻の巢の化學的性質、(工業化學雜誌 611 大正三年)
- (23) 西田屹二、腐朽木材の纖維素の減少に就て 三浦伊八郎著 木材防腐保存法 上卷 188-189 昭和二年
- (24) 小松茂、上田英之助、埋木の組成分に就て 京都帝國大學理學部紀要 第七卷 7 大正十二年
- (25) Boyton L. C. & Miller R. C. Das Vorkommen einer Cellulose im Schiffswurm. Journ. Biol. Chem. 613, 1927. Cellulose-Chemie 35, 1928.
- (26) Page I. H. Further observations on the chemical composition of woods hole sea water. Marine Biol. Lab. Biol. Bull. Marine Biol. 449, 1928. Chem. Ab. 2194, 1929.
- (27) Falek R. Die Scheindestruktion des Koniferenholzes durch die Larven des Hausbockes (*Hylotrupes bajulus* L.) Cellulose-Chemie 89, 1930.
- (28) 北島君三、建築土木用腐朽菌の形態並に之が發育に及ぼす温度の影響、林業試験報告 第 28 號 1 昭和 3 年
- (29) Physical properties of wood in relation to decay induces by *Lenzites saepiaria* Fries. 林學會雜誌に抄録 第 35 號 56 大正十五年
- (30) 北島君三、北米産木材の耐朽性、林學會雜誌、第 26 號 27 大正十三年
- (31) 田中勝吉、木材腐朽度比較試験、復興局技術試験所報告、第二部 第九編、145, 昭和二年
- (32) 北島君三、ヒバ揮發油の殺菌性に就て 林業試験所報告、第 30 號、91, 昭和五年
- (33) 西田屹二、高木徳一、木材ペンソーザンに就て 纖維素工業 頁 昭和五年