

## 木材の老化に関する研究 第XVI報

### 古材及び熱処理材における組成の変化の比較 (そのI)

小原二郎\*・岡本 一\*\*・重松頼生\*

JIRO KOHARA, HAJIME OKAMOTO and YORIO SHIGEMATSU : Studies on the permanence of wood (XVI) Analysis of heat treated wood compared with old timbers (Part 1)

#### I 緒 言

木材の材質が、年代の経過につれて漸次変化して行く過程が、熱処理の場合の変化と、現象的に頗るよく類似したものであることについては、前報までに報告したところである。

熱処理による木材組成成分の変化については、既に多くの研究が発表せられているが、その多くは処理温度の高い木材乾溜工業の立場から行われたものであつて、比較的低温度で処理した場合の変化に関する研究は少いようである。それゆゑ筆者等は、比較的低い温度で、長時間に亘つて処理した場合の諸成分の変化と、古材の変化とを比較考察すると共に、併せて熱分解に関する一資料を得る目的でこの試験を行つた。この場合、水分が変化の速度に大きな影響を及ぼすことが予想され、しかもこれを古材の場合と正確に一致させることは困難であるから、熱処理における水分の条件としては、古材における水分の条件をはさむような両極端をとると考えられるものをえらんだ。その一つの極端は、気乾試料を封管中に密閉して加熱する方法によつて得られ、他の極端は、絶乾試料を開放のまま加熱する方法によつて得られる。今回の試験は、後者の場合についてのみの行い、密閉した場合の変化については、後の研究にゆずることとした。

#### II 試験材料及び試験方法

##### (1) 試験材料

試験材料としては針葉樹のうちよりヒノキを、また闊葉樹のうちからはケヤキを選んだ。ヒノキは木曾三殿営林署管内より産した材であり、ケヤキは京都産のものである。これらの詳細については、既に記載<sup>1) 2)</sup>したところであるから省略する。分析用試料はいづれも心材部より採取した。

##### (2) 試験方法

試料木粉 (48~65 mesh) を予め100°Cで4時間加熱して、いわゆる絶乾状態としたものを無処理試料とした。つぎにこれを各処理ごとに、約12grづ、直径15cmのシャーレに納れ、乾燥器中で加熱処理した。加熱温度は130°Cで、処理日数は、無処理、4日、8日、12日の4段階とした。このようにして得られた試料について、溜水抽出物、アルコール・ベンゾール(1:1)抽出物、1%苛性ソーダ抽出物、ホロセルローズ、 $\alpha$ セルローズ、ペントーザン、およびリグニンの7項目を分析し、その結果を処理された試料に対する百分率であらわした。分析法は主として林業試験場法に準じて行つた。たゞセルローズについては、Wiseの亜塩素酸法によつた。その方法については、第7報<sup>1)</sup>に述べたところであるから省略する。重量減少率は、無処理試料約1.8grを容積60ccの秤量瓶におさめ、4日毎にその重量を測定した結果から算出して、無処理試料に対する百分率であらわした。

#### III 試験結果

ヒノキおよびケヤキについて試験した結果は第1表のごとくである。また、これを図示すれば、第1図AおよびBとなる。

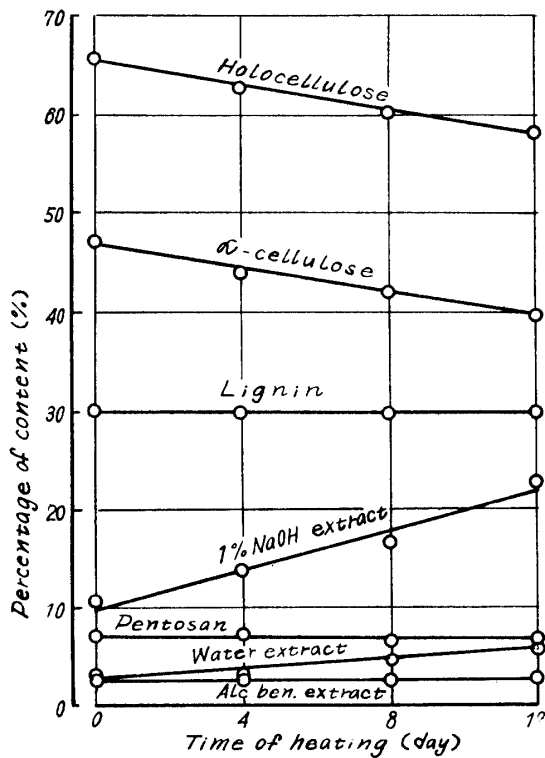
これらの測定結果から、ヒノキおよびケヤキの各成分ごとに、含有率が時間と共に増加、または減少するとして、その速度を算出した結果を第2表に示す。

第2表において、それぞれの速度についての95%信頼限界の値は、含有率の測定値が回帰曲線のまわりにもつ残差から算出した。増減速度のうち、その95%信頼区間内に0を含まぬものをゴヂックで示した。残差の分散の値の中には、各処理毎の平均値を得るためのDuplicate内の分散に比べて、大きすぎるものも若干見出される。検定の結果、危険率5%の有意水準を越

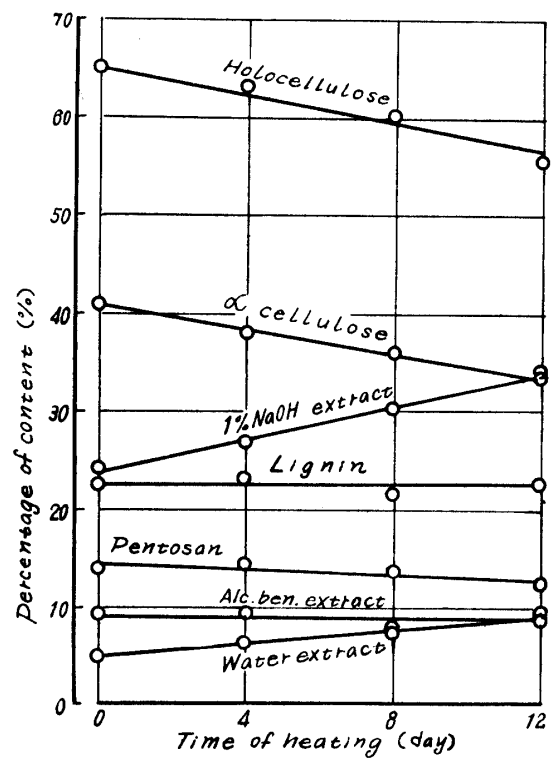
\* 西京大學農學部森林利用學研究室, \*\* 西京大學化學第一講座

第1表 130°C の燻乾処理における木材諸成分含有率の増減

樹種 處理時間	ヒ				キ			
	無處理	4日	8日	12日	無處理	4日	8日	12日
温水抽出物%	3.25	3.35	4.96	6.01	5.66	6.36	7.41	8.99
アルコール抽出物%	2.86	2.62	2.58	2.87	9.32	9.45	7.29	8.76
1%NaOH抽出物%	10.87	13.70	16.51	22.78	24.11	26.92	30.12	34.23
ホロセルローズ%	65.43	62.24	60.23	58.25	65.07	63.25	60.15	55.47
$\alpha$ セルローズ%	47.08	43.95	42.08	39.82	40.98	37.89	35.91	33.61
ペントーザン%	7.13	7.21	6.55	6.62	13.66	14.52	13.41	12.13
リグニン%	30.12	29.90	29.62	29.95	22.46	23.02	21.49	22.46
重量減少率%	0	2.15	3.22	3.54	0	2.75	4.90	6.33



A Soft wood (HINOKI)



B Hard wood (KEYAKI)

Fig.1 Analysis of heat treated wood

えて大きいものには \*印を附した。但し含有率の時間変化の直線性の検定は、別の機会にゆずることとする。重量減少率についても同様に取扱い、その結果は単位の相異を無視して、便宜上同じ表の中に加えた。

また第2図Aは、各成分含有率のヒノキにおける増加速度とケヤキにおける増加速度とを座標軸にとつて、ヒノキとケヤキとの比較に便ならしめた。同図中速度は十字で示されているが、各線分の長さは、古典統計の蓋然誤差に相当する50%信頼区間を示している。一方、古材について同様の方法によつて得られた

図<sup>2)</sup>を第2図Bに示す。第2図Aおよび第2図Bに一覧されるように、木材の各成分の含有率の増減速度とそれを支配する要因である湿度、樹種および成分の種類との関係は、つぎのようにまとめることができる。

まづ2つの湿度、2つの樹種を通じて、含有率の増加、あるいは減少する成分はほぼ共通している。すなわち、ホロセルローズ、 $\alpha$ セルローズの含有率はほぼ同じ速度で減少し、抽出物類の含有率は増加し、ペントーザンおよびリグニンの含有率はほぼ一定である

つぎにヒノキとケヤキの分解速度の差を、2つの温

第2表 130°Cの燻乾処理における木材諸成分含有率の増減速度

樹種	ヒ	ノ	キ	ケ	ヤ	キ
組成分						
温水抽出物	<b>+0.99±0.90</b>			<b>+1.11±0.60</b>		
	22.0 0.12			9.80 1.53		
	* ×10 <sup>-2</sup>			* ×10 <sup>-2</sup>		
アルコール抽出物 ベンゼン抽出物	-0.00±1.15			-0.38±2.02		
	3.56 7.84			110.0 14.1		
	*			*		
1%NaOH抽出物	<b>+4.05±3.78</b>			<b>+3.36±0.90</b>		
	385.8 2.50			21.8 9.43		
	*			*		
ホロセルローズ	-2.40±0.52			-3.19±1.95		
	7.50 40.6			102.5 230.1		
αセルローズ	-2.36±0.79			-2.41±0.68		
	16.9 40.1			12.9 38.8		
ペントザン	-0.22±0.46			-0.57±1.56		
	5.63 16.9			75.4 36.1		
リグニン	-0.08±0.43			-0.15±1.43		
	4.90 10.6			54.8 36.4		
重量減少率	<b>1.37±0.89</b>			<b>2.25±0.63</b>		
	38.8			19.5		

- (備考) 1. 上欄は含有率の4日についての増加  
 2. 中欄は含有率の測定値の回帰直線のまわりの分散  
 3. 下欄は含有率の測定値の duplicate 内の分散

度および各種成分を通じて比較すると、ケヤキの各成分含有率の増減の速度は、ヒノキにおけるより著しい。常温においては、ケヤキにおける速度はヒノキの約3倍であるのに対し、130°Cの燻乾状態では1.12倍となる。但しこの比率の95%信頼区間の巾は±0.19となり、ケヤキとヒノキとで有意の差を示すには至らない。このように樹種による分解速度の差は、高温にいたるほど消失するようである。この温度の影響を、両樹種を通じての各成分ごとに見てゆくと、第3表のようになる。この表の数値は第2図 A, B の回帰直線上に各成分ごとの調整値を求め、ホロセルローズ及びαセルローズの含有率についての減少速度の調整値の平均を単位として、他の諸成分含有率の増加速度の調整値をあらわしたものである。第3表によれば、

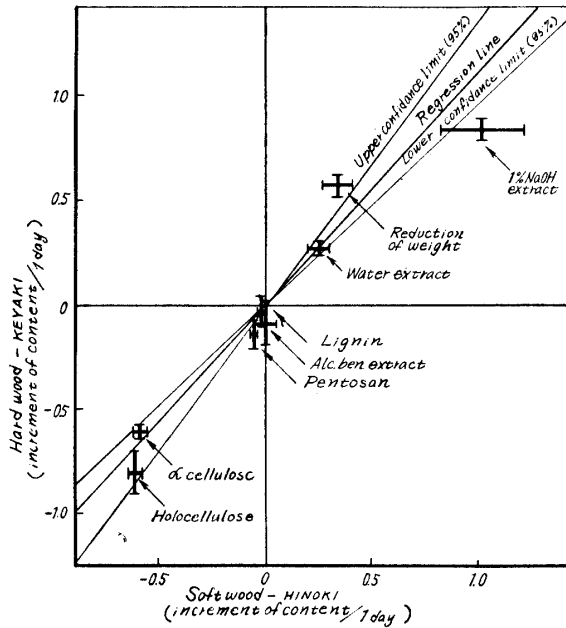
セルローズ含有率が同じだけ減少しても、高温の場合には抽出物類の増加がいくらか少いことが明らかで、特にアルコールベンゼン抽出物においてそれが著しい。これに反して、重量の減少は高温において顕著である。従つて、かりに古材、熱処理材を通じて、セルローズの一定量の分解に応じて、各抽出物が同じだけ増加するならば、高温において過大な重量減少が、抽出物類の増加の不足分に相当することになる。そして3種の抽出物間のかさなりを考慮するならば、重量減少および抽出物類増加とに関して、燻乾処理材の古材に対する超過と、不足とが、問題とすべきほどのくちがいをもたないことが第3表から云い得るであらう。

それゆえまた、木材中の化学変化の速度を2つの温

第3表 木材中の成分含有率の増減の速度

組成成分 処理条件	セルロース	NaOH 抽出物	温水抽出物	アルコール抽出物 ベンゼン抽出物	重量減少
古材	-1	+1.7	+0.7	+0.6	0.1
熱処理材 (130°C, 燻乾)	-1	+1.3	+0.4	-0.1	0.8

度で比較するためには、抽出物類よりもセルロース含有率の減少速度によることが、一般には適当であると

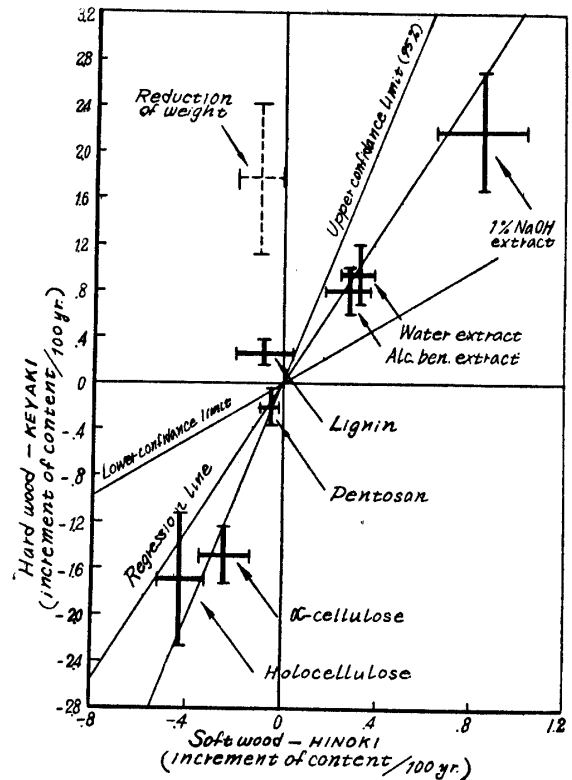


A Heat treated Wood (130°C, oven dry)

Fig. 2 Rate of increase in content of constituent

(A soft wood compared with a hard wood)

云い得る。いま、セルロース含有率の減少速度を、2つの温度および2つの樹種で比較すると第4表のようになる。すなわち、130°Cにおける1日間の燻乾処理は、常温におけるケヤキ材の40年間、ヒノキ材の170年間の変化に相当する。これから ARRHENIUS の速度式を用いて、セルロース崩壊の見かけの実験的活性化エネルギーを、水分の影響その他を無視して求めると、21~23 Kcal/mol 前後の値が得られ、100°Cの絶



B Old timbers

Fig. 2 Rate of increase in content of constituent

(A soft wood compared with a hard wood)

乾処理では、130°Cにおける約  $\frac{1}{10}$  の速度で変化が進行するであろうことが推定される。同じような実験を水分の多い条件のもとで行った時に得られるみかけの活性化エネルギーとしては、ここに求めたものより大きい値が得られるであろうから、実験的活性化エネルギーは、恐らく 21 Kcal/mol より大きいであろう。この値は、常温付近におけるセロビオースの加水分解

第4表 セルロース含有率の減少速度

樹種	温度	130°C 燻乾処理	常 温	(130°C/常温)
ヒノキ		-0.60%/day	-0.35%/100yr	$6.3 \times 10^4$
ケヤキ		-0.65%/day	-1.55%/100yr	$1.5 \times 10^4$

の値である 30.71 Kcal/mol<sup>4)</sup> にくらべてかなり小さいが、オートクレーブ中でのセルローズの稀酸による加水分解の、120~170 °C における反応速度<sup>3)</sup> にもとづいて、筆者等が算出した21~27 Kcal/mol とは、かなり近いものである。

最後に2つの温度を通じて、ヒノキおよびケヤキの各成分含有率の増減の速度を詳細に比較すると、セルローズ含有率の一定量の減少に対する抽出物量の増加は、ヒノキにおいてケヤキよりやや著しく、重量減少は逆にケヤキにおいて著しい。このにも、第3表に示した両樹種を通じての温度の影響を各成分の間で比較した場合と同様の関係がなりたつている。従つて、2つの樹種、2つの温度を通じて、セルローズ含有率の一定量の減少に応ずる各抽出物含有率の真の増量はそれぞれ一定の値をとり、抽出物の気相への散逸は、セルローズの崩壊速度に対して、さほど著しい影響を与えないことを作業仮説としてとつてよいと考えられる。

以上の考察において、各成分の含有率の増加、あるいは減少の速度を問題としたが、得られた結論は、各成分の絶対量の増減速度に適用してもほぼ妥当なものであらう。たゞし本報においては、含有率に重量減少の補正をほどこして、絶対量の増減速度を求める際、補正の誤差がかえつて結論を不明確にすることをさけて、含有率の増減に関する現象的な結論に重点をおいたことを附記する

### 引用文献

- (1) 小原二郎：西京大學學術報告，農學，No.6 (1954).
- (2) ————：木材學會誌，Vol.1, No. 1 (1955).
- (3) H. LÜERS-六所文三，鑛塚明：木材の糖化利用

p.69, (1937).

- (4) MOELWYN-HUGHES,-佐々木申二編：化學反應論，p. 224 (1947).

### Summary

Oven dried saw dust of HINOKI (*Chamaecyparis obtusa* ENDLICHER) and that of KEYAKI (*Zelkova serrata* MAKINO) are analysed at intervals of 4 days. The temperature of heating is 130°C, during 12 days. From the results of the analyses (Table 1 and Fig. 1), the rate of increase or decrease of content of each constituent is calculated (Table 2), and compared with the data on the corresponding old timbers (Fig. 2). The conclusions obtained from this comparison are as follows:

- 1) The difference between the rate of decomposition of cellulose in KEYAKI and the rate in HINOKI, which is evident in the old timbers, becomes less significant under this condition (Fig. 2).
- 2) In this heat treatment, the amount of generated soluble constituents, accompanied with the decomposition of the standard amount of cellulose, is less than that amount found in the old timbers (Table 3). And with KEYAKI the amount is less than with HINOKI (Fig. 2).
- 3) The rate of decomposition of cellulose under this condition is about  $10^4 \sim 10^5$  times as much as the rate in the old timbers (Table 4).