

## 水溶性木材成分による水質変化について

誌名	木材と技術
ISSN	02862611
著者	唐沢, 了
巻/号	44号
掲載ページ	p. 10-14
発行年月	1981年1月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## 水溶性木材成分による水質変化について(第1報)

### 1. はじめに

唐沢 了

木材は、その生産、加工利用におけるさまざまな過程において、水に浸漬される機会があり、この場合浸漬される条件に応じた種類と量の木材成分が水中に溶出する。これらの溶出有機物は、当然浸漬水の性質になんらかの影響を与えるが、これらの現象、例えば水面貯木のように、多くの因子が錯綜する自然環境の中で、原木の形状で浸漬された場合に生じる緩やかな変化の推移はとらえにくく、検討された例は少ない。

本研究では、このような現象から生じるであろう種々の問題に対応するための基礎的資料を得るため、原木からの水溶性成分の溶出に関与する多くの因子の中から、剥皮の有無、浸漬水温、浸漬水に溶存する塩分の影響をとりあげてそれぞれの影響の程度を求めるとともに、溶出有機物の除去についても若干の検討を加えてみた。

本報では、原木が直接水に接する面となる、外樹皮および辺材からの成分の溶出性を粉末試料により求め、また小径原木を水中に浸漬したモデルについて、浸漬水性質の変化を二、三の指標を用いて検討した結果を報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 樹皮、辺材成分の溶出と過マンガン酸カリによる被酸化性

##### 2.1.1. 実験方法

供試材料として、流送、水面貯木の経歴がなく、新鮮と思われるシベリア産カラマツ小径木(径級10~13cm, 樹令40~50年)から外樹皮および辺材部分を採取し、風乾後ウィレーミルで粉碎して40~80メッシュ部分を用いた。

1ℓの浸漬水に樹皮1g, 辺材では5gの試料を加え、ときどき振とうしながら所定時間ごとに適量の試水を取り、溶出有機物を測定した。溶出有機物の指標として $\text{KMnO}_4$ によるアルカリ性酸化法(100℃, 20分)を用い、有機物の酸化に消費された $\text{KMnO}_4$ (ミリ当量)を求めて試料1g(乾物)当りとして表示した。設定浸漬温度は0℃および25℃, 浸漬水は純水および3% NaCl水溶液, 浸漬時間は約100時間とした。

またそれぞれの成分の $\text{KMnO}_4$ による被酸化性をみるため、樹皮および辺材の冷水抽出物およびこれを以下の方法で分画した物質の単位量当りの $\text{KMnO}_4$ 消費量を求めた。

試料約200gを液比1:10で常温48時間の抽出を2回くり返し、滲液を減圧濃縮後既往の方法<sup>1)</sup>を参考に20倍量のメタノールを加え、遠心後上澄は減圧濃縮して20倍量の15%食塩水で塩析、遠心後沈殿をメタノールに再溶解、エチルエーテルで沈殿を2回くり返し、ベンゼンで洗って試料 $F_1$ を得る。メタノール不溶分は熱水に再溶解し、メタノールで再沈殿、アセトンで洗って試料 $F_2$ を得る。なお試料 $F_1$ 中の残存NaClはイオン交換法により $\text{Na}^+$ を $\text{H}^+$ に置換し、中和滴定により定量して補正した。

これらの試料を純水に溶解し、重量当りの $\text{KMnO}_4$ 消費量を求めた。

##### 2.1.2 結果と考察

###### 1) 浸漬時間と温度

第1, 2図に外樹皮および辺材成分の溶出経過を示した。これから各条件の値を比較すると、約100時間後の値を基準として、常温では24時間以内に樹皮、辺材ともにそのほとんどが溶出

本報告の一部は第24回日本木材学会大会(1974, 東京)において発表した。

するが、0℃ではいずれも溶出量は減少し、100時間後における減少率は樹皮で20~30%、辺材で10~20%程度であった。

溶出量に温度依存性のあることは、木材分析における冷水、熱水抽出物の差からも当然のことであろう。

## 2) 塩分の影響

3%のNaClの存在により有機物溶出は抑制される傾向にあり、特に樹皮では100時間後において常温で10%あまり、低温で20%弱の減少がみられた。このことは別に行われた実験でも認められており、高濃度で2価イオンが存在する場合リグニン様物質が沈殿するためであろうとしている<sup>2)</sup>。ここでは2価イオンはないが、同様の理由で生じた現象であろう。

辺材の場合この影響は考慮するほど大ではなかった。なお辺材において常温24時間以上では食塩水条件が大となっているが、これは微生物による影響も考えられ、長時間を要するこの種の実験では試水に適当な防腐措置を講じた方がよいと思われる。

## 3) 樹皮、辺材の差

第1, 2図の縦軸のスケールを比較すると、樹皮は辺材にくらべて極めて多くの物質を溶出することを示している。これは著量の抽出成分を含む樹皮の特徴からも当然であるが、別に行った同様の条件による重量分析結果からは溶出成分の絶対量にはこれほどの差は認められず、次のように樹皮成分の被酸化性の高いことも寄与しているのであろう。

第3図に樹皮、辺材冷水抽出成分および溶剤により分画した成分、比較対照としたグルコースの重量とKMnO<sub>4</sub>消費量の関係を示した。ここにみられるように、樹皮成分は辺材のそれと比較して明らかにKMnO<sub>4</sub>による被酸化性が高く、グルコースと同程度であった。

また濃赤褐色粉末として得られ、ポリフェノール性成分を主体にすると考えられる画分F<sub>1</sub>は極めて被酸化性が高いが、帯微褐色白色粉末として得られ、炭水化物系物質を主体にすると考えられる画分F<sub>2</sub>のそれは低い。

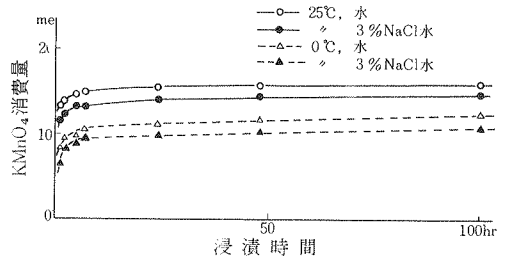
このことから水可溶分を多く含み、かつポリフェノール性成分比率の高い樹皮は、辺材に比較して高いCOD成分を保有するといえよう。

なお辺材のF<sub>1</sub>担当画分は水不溶となり、試料から除外した。また第3図の直線の傾きと切片は構成成分の質、量のありかたが同一樹種間でも個体差があるため変動するので、相対的な傾向として評価すべきものである。

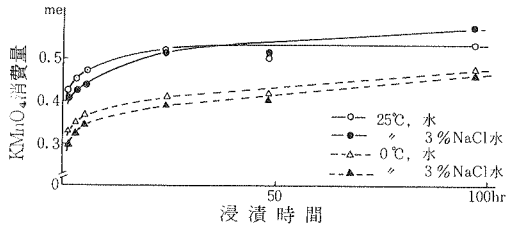
## 2.2 水浸原木による浸漬水水質の変化

### 2.2.1 実験方法

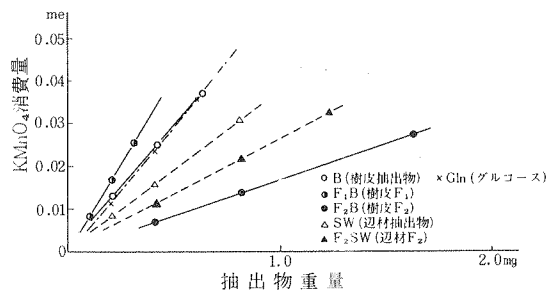
供試材料として2.1と同様のシベリア産カラマツ小径木の樹皮損傷の少ないものをえらび、約30cm長に切断したものを2本を1組として8組の試験体を作り、その半数を内皮も含めて完全に



第1図 樹皮成分の溶出性



第2図 辺材成分の溶出性



第3図 冷水抽出成分の被酸化性

剥皮した。さらに末口，元口径から平均径を求め，木口を除く表面積が1組当たり約1800cm<sup>2</sup>になるよう長さを調節し，木口からの成分溶出がないようパラフィンで厚く被覆して用いた。

これをあらかじめ所定温度に調節した，25ℓの浸漬水を入れた水槽（40ℓ容）に沈め，液面からの蒸発を抑えるためポリエチレンフィルムで軽く覆いをした。

以後所定時間ごとに外観変化を記録したのち200mlの試水を取り，分析用試料とした。またこのとき試料採取，蒸発による減量は，同一組成の水を補充して一定の原木表面積-水比を保つようにした。

設定条件は浸漬水については水道水および塩分の影響をみるため，海水の代表的なイオンを考慮して，水1ℓに対しNaCl 32g，MgSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O 7gの割合で溶解したものをを用いた。この溶液のイオン濃度は標準的の海水とくらべて，Na<sup>+</sup>やや過剰，Mg<sup>2+</sup>約1/2，Cl<sup>-</sup>，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は等しいが，これを以後便宜的に海水と称することにする。

浸漬水温は低温（冬季室外温）と常温（30℃）とし，原木は前述のとおり剥皮の有無とした。また殺菌剤添加その他の微生物的拘束は加えず，自然的な条件下での変化を観察することとした。

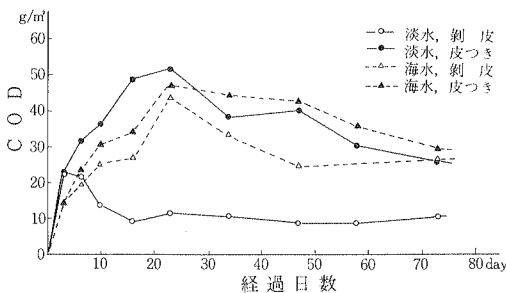
測定項目は外観のほかpH（電極法），COD（アルカリ性法，100℃，30分），BOD<sub>5</sub>（JIS K 0102）とし，COD，BODはg/原木側面積（m<sup>2</sup>）に換算して表示した。

## 2.2.2 結果と考察

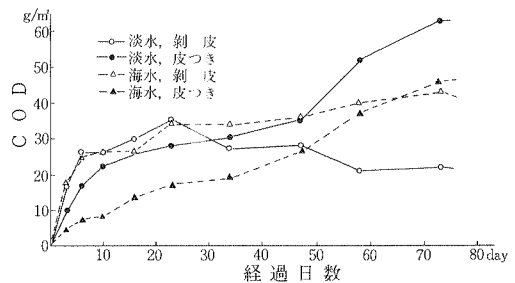
### 1) 浸漬水温の影響

期間中の水温は常温条件で25~30℃，低温条件は実験を開始した2月中旬からの約60日間で10℃以下で経過した。この間の結果は第4~7図のようであったが，COD，BODをみると水温の高い条件があるピークを示している。

この過程は原木からの成分溶出と微生物による分解のバランスの上に成立っているから，水温の高い方が2.1の結果と同様に溶出量も多いが，反面微生物活動も活発になるから分解量も多く，同一条件では低温の場合にくらべてBOD，COD成分の蓄積は少ないといえる。第8図はこれをみやすくするため，BODを用いて低温と常温を対比してみたものであるが，溶出が分解に優先する前半は低温条件が低いのに対し，溶出が一定水準に近づき，分解も活発になる後半



第4図 COD経過(常温)



第5図 COD経過(低温)

では残存BOD成分は常温条件が低くなっていくことを示している。浸漬水pHは第7図のように，分解の進行とともに酸性からアルカリ側に移行した。

なお微生物分解の開始とともに溶存酸素は減少し，開始後16日目では常温でその条件での飽和量の4~8%，低温条件でも6~20%程度の残存率であった。従ってこれらの結果は嫌気的環境下のものであり，もし十分な酸素が供給されれば成分残存量はこれよりかなり低くなるこ

とが予想される。

## 2) 溶存塩分の影響

第4, 5図において, 海水条件が前半はやや低めに経過しており, 2.1に述べたように塩分の存在により有機物溶出が抑制されているようである。第8図に各時点における淡水と海水のCOD比を示したが, ある期間後は淡水条件が低くなり, 海水ではCOD成分の除去が遅れてくることが認められる。

なおBOD成分については海水における測定値の正常さに疑問が残ったため考察できなかったが, 常温条件では淡水/海水は2.5~3をピークとする曲線を示し, 110日あまりではほぼ1に収束する傾向であった。

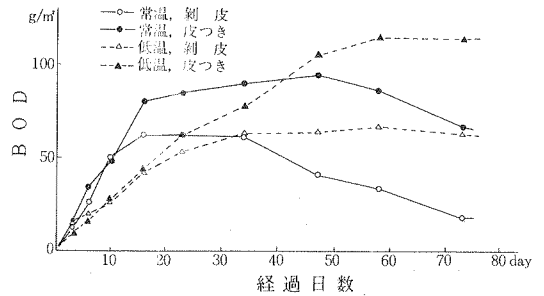
## 3) 樹皮の影響

第4~6図から樹皮のCOD, BOD成分は辺材にくらべて分解されにくいようにみえる。皮つき材では水温の高い場合でも減少傾向に転じる時期はかなり遅れ, 水温の低い場合はこの試験期間内でピークは生じなかった。

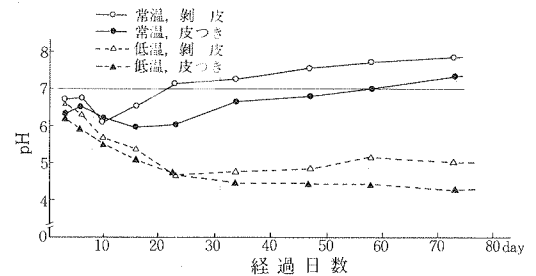
このことは樹液を通導し, 植物栄養を貯蔵する生活組織である辺材からの溶出物は, 微生物にとって利用されやすい形態のものと考えられるにの対し, すでに死滅し, 長期間にわたり自然環境にさらされた外樹皮からの溶出物は利用されにくく, 難分解性部分の残存量が多くなるためと考えられる。第8図にBODを指標とした皮つき材と剥皮材の比を示したが, 樹皮BOD成分の分解が辺材のそれにくらべて遅いため, 残存量の差が開いてくる傾向が認められる。

しかしCODを用いて同じ比較をすると, 常温条件ではブロードなピークをもつ曲線となり, 樹皮COD成分は分解の進行とともに化学的な安定性を増しているようにみえる。pHについても傾向が転じる時期は皮つき材がかなり遅延し, 作用を受けにくい傾向を示している。

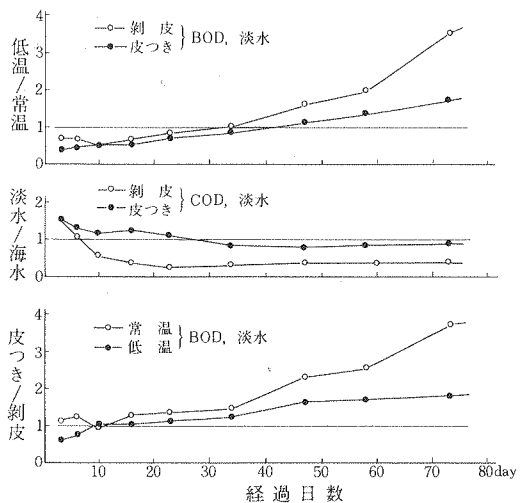
なお原木の状態から生じる成分溶出は, 2.1における粉末試料の場合とは全く異なり, 溶出は長期にわたって継続するほか, COD, BOD成分溶出量は皮つき, 剥皮材間に大差なく, 辺材外層部からの溶出成分は予想外に多いことが認められた。



第6図 BOD経過(淡水)



第7図 pH経過(淡水)



第8図 浸漬水温度, 溶存塩分, 樹皮の影響

#### 4) BOD と COD の関係

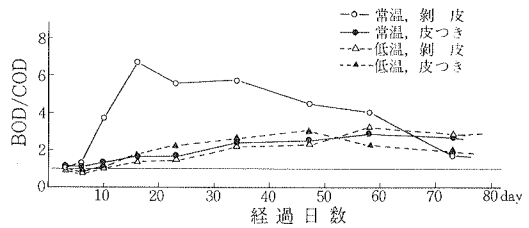
この試験で設定された浸漬水の系内では与えられた条件に従った有機物負荷が生じ、また、それに対応する生物、化学的反応によって、溶出有機物には質的にも量的にも活発な変化が生じている。この過程をうかがう一つの方法として各段階のBODとCODを比較してみると、第9図のように浸漬開始直後はBOD/CODはほぼ1を示すが、次第にBODが大となり、あるピークを示しながら再び収束していく傾向が認められる。

BOD, CODの関係はその内容の複雑さから、さらに深く検討しなければ考察はできないが、このように水質の変化は極めて動的であり、有機物の急速な質的变化を伴いながら進行する閉鎖系内の現象を適切に表現する指標の選択は難しい。しかし自然環境の中で生じる水質変化とは結局有機物負荷と、微生物分解にはじまる系外除去の過程であり、これに深く関与する酸素の消長は重要な意味があるので、簡易指標としてのCODの意義は十分認めるにしてもBODがより適切のように思われる。しかし本法は複雑な操作を要し、また海水に対する一般的な適用性がまだ明確でないことが欠点であろう。

#### 3. まとめ

水浸された木材からの溶出成分が浸漬水の水質に及ぼす影響を求めるため、粉碎した外樹皮、辺材と、樹皮つきおよび剥皮原木を水に浸漬して変化を追跡した結果は次のようであった。

- 1) 粉末試料の場合、樹皮は辺材に対し極めて多くの有機物を溶出するが、原木の場合表面から溶出する分量は樹皮、辺材間に大差を認めなかった。
- 2) 浸漬水温が高ければ成分溶出量は増加するが、一方では微生物活動も促進される結果、分解除去される量も多い。
- 3) 浸漬水に塩分が存在する場合、特に樹皮においては成分溶出が抑制される傾向がある。
- 4) 樹皮の水溶性成分は $\text{KMnO}_4$ による酸化において、辺材成分より多くの $\text{KMnO}_4$ を必要とするが、これは樹皮成分に含まれる被酸化性の高いポリフェノール性成分が寄与していると思われる。また樹皮成分はこの試験条件内で、より高い分解抵抗をもつことが認められた。
- 5) この試験で設定した系内ではBOD/CODは変動し、両者に一定の関係は認められなかった。



第9図 BOD/COD (淡水)

#### 文 献

- 1) H.L.Hergert: Chemical Composition of Tannins and Polyphenols, F.P.J., Vol.10, 11 (1960)
- 2) F.D.Schaumburg, et al.: The Influence of Log Handling on Water Quality (1973)