



|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | 腐朽木材から水和活性炭の製造  |
| Author(s)        | 川瀬, 清; KAWASE, Kiyoshi  |
| Citation         | 北海道大學農學部 演習林研究報告, 17(2), 627-645  |
| Issue Date       | 1955-12   |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/20727">https://hdl.handle.net/2115/20727</a> |
| Type             | departmental bulletin paper   |
| File Information | 17(2)_P627-645.pdf  |



# 腐朽木材から水和活性炭の製造

川 瀬 清

## PRODUCTION OF HYDRATED ACTIVE CARBON FROM DECAYED WOOD

By

Kiyoshi KAWASE

### 目 次

|                     |     |
|---------------------|-----|
| 序 言 .....           | 627 |
| I 試 料 .....         | 628 |
| II 実験の方法および結果 ..... | 629 |
| i 水和活性炭の製造方法 .....  | 629 |
| ii 吸着試験の方法 .....    | 629 |
| iii 結 果 .....       | 640 |
| III 結 論 .....       | 643 |
| 参考文献 .....          | 644 |
| Summary .....       | 644 |

### 序 言

北海道の森林は天然林が多く、したがって人工林にくらべて枯損木の割合が多い。これらの枯損木は木材生産の対象とならないで林内に遺棄されるために、林木の腐朽を蔓延し、林業上好ましくない影響を与えている。しかしこれらの枯損木も適当な利用の方法があれば健全材と同じように木材生産の対象となり、伐採搬出されるから森林保護の上からは非常に望ましいことである。木材が腐朽するとその強度が失われ、化学的にも菌の種類によつてそれぞれ特徴のある組成の変化を生じ、また化学的組成には影響の少ない変色程度の腐朽であつても木材のもつ固有の美しさは失われて、工芸的価値はいちじるしくそこなわれる。筆者は北海道産針葉樹を主とする数種の腐朽木材の組成<sup>1)</sup>およびその他の性質<sup>2)</sup>についてすでに報告したが、これらの木材はそれぞれの腐朽の種類とその程度によ

つてそれぞれ利用が考えられるべきものであつて、たとえばリグニンを消費して炭水化物を多く残存するいわゆる白腐れ材ではその利用は炭水化物に主眼をおくべきものであり、またリグニンを多く残すいわゆる赤腐れ材の利用に当つては利用の主眼はリグニンにあると考えなければならない。植物を硫酸によつて脱水炭化し、これから吸着性の強い炭化物が得られるが、水野等は濾紙、マツ材、およびマツ材からの塩酸リグニンを低温で常圧下に処理していわゆる水和活性炭の研究<sup>10)</sup>を行つている。また当教室においてもこの方法にならない、木材を原料として水和活性炭の製造が試みられ、樹種による吸着性の相違が明らかにされた<sup>10)</sup>。筆者はこの方法を腐朽木材に応用し、水和活性炭の製造を行つてその一部はすでに報告<sup>9)</sup>したが、これらの結果をとりまとめて報告する。なお研究に当り御指導を賜つた福山伍郎元教授、半沢道郎助教授、直接援助された里中聖一助手に感謝する。

## I 試 料

試料はすでに報告した性質のものであるが、その要点をまとめて示すと次のようである。

A エゾノコシカケ (*Fomes jezoensis* TOCHINAI et KAMEI) によつて腐朽したエゾマツ材 (*Picea jezoensis* CARR.).

北大天塩第一演習林産のもので、腐朽の段階を4つに分けて分析したものの中から初期、中期、末期の3段階をえらび、これについて実験を行つた。それぞれの段階における化学的組成とアルカリ消費量は第1表のようである。

B エゾタケ (*Polyporus borealis* FR.) によつて腐朽したアカエゾマツ材 (*Picea Glehnii* MAST.).

北大雨竜演習林産の材であるが、この種の腐朽木材は比較的すくないものと考えられその菌学的研究もわが国においては今関<sup>7)</sup>が最初であり、さらに亀井<sup>8)</sup>によつてくわしい報告がなされているにすぎない。したがつてこの種の腐朽木材が量的には化学的利用を目的とする研究の重要部分とは考えられないが、白褐中間型に当る性質をもつているので興味ある腐朽木材である。試料としては健全、変色、末期の各段階をとり、その化学的性質は第3表のようである。

C トドマツオオウズラタケ (*Polyporus balsameus* PK.) によつて腐朽したアカエゾマツ材

北大雨竜演習林産の材である。腐朽菌は最初亀井<sup>7)</sup>によつて報告されトドマツオオウズラタケと称された。この菌による被害木は各所において見られ、北部北海道では、決してまれのものでなく、利用の対象として当然とりあげるべきものである。試料とした4段階の化学的性質は第5表のようである。これによつても明らかなようにこの種赤腐れ材は

腐朽が進むにつれて炭素含有率が増加するため、活性炭など炭素を利用の対象とするものには好適の材料と考えられる。

D カイメンタケ (*Polyporus Schweinitzii* Fr.) によつて腐朽したアカエゾマツ材、カラマツ材 (*Larix Kaempferi* SARG.) およびヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* S. et Z.), サワラ (*Chamaecyparis pisifera* S. et Z.) の赤腐れ材

アカエゾマツは北大雨竜演習林産，カラマツは北大構内演習林実験苗圃の被害木，またヒノキ，サワラは上松営林署貯木場で採取した赤腐れ材である。カイメンタケは北海道における木材腐朽菌の中では，もつとも普通にみられる赤腐れの原因菌である。したがつてこれによる腐朽木材の利用の研究は重要視されるべきものの1つである。これら4種の材はすべて腐朽の末期的段階のもので，第7表に示した化学的性質からも知ることができる。

## II 実験の方法および結果

### i 水和活性炭の製造方法

試料は40 meshのふるいを通過した木粉を105°Cで乾燥したものである。すなわち絶乾試料木粉5gを100cc容のビーカーにとり，これに70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25gを加え，80°Cの湯浴中でガラス棒を用いてときどき攪拌しながら1時間処理すると，木粉は黒変し泥のような状態に変化する。こうして得られた試料をビーカーに入れたまま時計皿で蓋をして150°Cの恒温器中で8時間加熱処理する。加熱処理によつて泥状の試料は固化するから，冷却後これを乳鉢を用いて充分すりつぶし，濾過板を用いて濾紙上にとり，1ℓの熱水を用いて洗滌すると黒色の水和活性炭が得られる。洗滌を終えた活性炭は数ccの熱水を用いてさらに洗滌し，濾液をとつて島津式簡易pH試験器を用いてpHを測定した。こうして得られた水和活性炭は湿つたままで重量を測定し，さらにその一部をとつて水分を測定して絶乾収量を算出した。なお活性炭は試験管などによつて密栓し乾燥しないように注意しながら吸着試験に用いた。

### ii 吸着試験の方法

メチレンブルーとカラメル吸着試験は昭和22年6月19日付官報に記載の方法を参考にして次のように行つた。

#### 1) メチレンブルー試験

湿つた活性炭の絶乾0.1g相当量を50cc容共栓三角フラスコに秤取し，これに0.15%メチレンブルー溶液15ccを加えて，5分間振盪してから濾過し，濾液の濃度を標準液と比較して脱色の性能を表わした。これに用いる標準液とは，0.15%メチレンブルー水溶液を

第 1 表 エゾノコシカケによつて腐朽したエゾマツ材の成分とアルカリ消費量

Table 1. Chemical composition of Yezomatsu spruce (*Picea jezoensis* CARR.) decayed by *Fomes jezoensis* TOCHINAI et KAMAEI and volume of dilute alkaline solution consumed by the decayed wood

| 試料<br>Sample   | 容積重<br>Volume weight | 成 分<br>Chemical composition (%) |                |                    |  |  |                                    |   |   |  | 0.1N NaOH*<br>の消費量<br>Volume of<br>0.1N NaOH<br>consumed<br>(cc/0.1g) |
|----------------|----------------------|---------------------------------|----------------|--------------------|--|--|------------------------------------|---|---|--|---|
|                |                      | 炭素<br>Carbon                    | リグニン<br>Lignin | セルロース<br>Cellulose | $\alpha$ -セルロース<br>$\alpha$ -Cellulose | $\beta$ + $\gamma$ -セルロース<br>$\beta$ + $\gamma$ -Cellulose | ペン<br>ト<br>ー<br>ザ<br>ン<br>Pentosan | アル<br>コ<br>ー<br>ル<br>・<br>ベ<br>ン<br>ゼ<br>ン<br>抽<br>出<br>物<br>Alcohol-<br>benzene<br>soluble | 1%NaOH<br>抽<br>出<br>物<br>1% NaOH<br>soluble | 温<br>水<br>抽<br>出<br>物<br>Hot<br>water<br>soluble |   |
| A <sub>0</sub> | 0.42                 | 48.45                           | 27.66          | 51.24              | 32.47                                  | 18.77  | 12.80                              | 2.08  | 13.73                                       | 3.47   | 0.72  |
| A <sub>1</sub> | 0.42                 | 48.80                           | 27.76          | 55.78              | 35.49                                  | 20.29  | 13.63                              | 1.73  | 13.77                                       | 11.57  | 1.00  |
| A <sub>2</sub> | 0.37                 | 49.29                           | 29.84          | 50.00              | 32.07                                  | 17.93  | 11.24                              | 2.44  | 18.98                                       | 6.80   | 1.61  |
| A <sub>3</sub> | 0.22                 | 48.60                           | 22.62          | 62.07              | 31.84                                  | 30.23  | 10.81                              | 3.34  | 21.02                                       | 8.38   | 1.49  |

\* 30分加熱 Heated for 30 mins.

第2表 エゾノコシカケによつて腐朽したエゾマツ材から造つた水和活性炭の性能

Table 2. Adsorptive power of the hydrated active carbon from Yezomatsu spruce (*P. jezoensis* CARR.) decayed by *Fomes jezoensis* T. et K.

| 試料<br>Sample   | 収量<br>Yield<br>(%) | 最終濾液<br>のpH<br>pH of last<br>filtrate | 水分<br>Moisture<br>(%) | 灰分<br>Ash<br>(%) | 吸着力<br>Adsorptive power                    |    |                                |     |                                |     |
|----------------|--------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------|--|----|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|
|                |                    |                                       |                       |                  | カラメル<br>caramel                            |    | メチレンブルー Methylene-blue         |     |                                |     |
|                |                    |                                       |                       |                  | 脱色率<br>percentage<br>of de-<br>colouration | pH | 15 cc                          |     | 13 cc                          |     |
|                |                    |                                       |                       |                  |  |    | 吸着度<br>Degree of<br>adsorption | pH  | 吸着度<br>Degree of<br>adsorption | pH  |
| A <sub>1</sub> | 61.1               | 3.7                                   | 80.05                 | 0.17             | 81.1                                       | —  | 3.5                            | 2.3 | 2                              | 2.6 |
| A <sub>2</sub> | 59.5               | 3.6                                   | 81.04                 | 0.13             | 73.3                                       | —  | 3                              | 2.5 | 1)                             | 2.4 |
| A <sub>3</sub> | 59.5               | 3.4                                   | 78.90                 | 0.29             | 65.6                                       | —  | 3                              | 2.5 | 1)                             | 2.5 |

第3表 エゾタケによつて腐朽したアカエゾマツ材の成分とアルカリ消費量

Table 3. Chemical composition of Akayezomatsu spruce (*Picea Glehnii* MAST.) decayed by *Polyporus borealis* FR. and volume of dilute alkaline solution consumed by the decayed wood

| 試料<br>Sample   | 容積重<br>Volume weight | 成 分<br>Chemical composition (%) |                |                    |  |                                      |                        |   |                                      |                                  | 0.1N NaOH*<br>の消費量<br>Volume of<br>0.1N NaOH<br>consumed<br>(cc/0.1g) |
|----------------|----------------------|---------------------------------|----------------|--------------------|--|--------------------------------------|------------------------|---|--------------------------------------|----------------------------------|---|
|                |                      | 炭 素<br>Carbon                   | リグニン<br>Lignin | セルローズ<br>Cellulose | $\alpha$ -セルローズ<br>$\alpha$ -Cellulose | $\beta$ -セルローズ<br>$\beta$ -Cellulose | ペント<br>ーザン<br>Pentosan | アルコール<br>・ベンゼン<br>抽出物<br>Alcohol-<br>benzene<br>soluble | 1% NaOH<br>抽出物<br>1% NaOH<br>soluble | 温水抽出物<br>Hot<br>water<br>soluble |   |
| B <sub>0</sub> | 0.42                 | 50.37                           | 28.20          | 53.70              | 40.73                                  | 3.98                                 | 12.23                  | 4.90  | 16.13                                | 7.07                             | 0.89  |
| B <sub>1</sub> | 0.39                 | 49.77                           | 27.63          | 58.94              | 35.51                                  | 11.32                                | 13.31                  | 1.95  | 12.34                                | 3.36                             | 0.75  |
| B <sub>2</sub> | 0.40                 | 51.59                           | 28.99          | 55.96              | 2.26                                   | 40.19                                | 11.71                  | 1.54  | 14.86                                | 2.40                             | 0.98  |
| B <sub>3</sub> | 0.34                 | 49.17                           | 27.40          | 54.67              | 29.93                                  | 13.56                                | 9.53                   | 0.85  | 21.75                                | 8.56                             | 1.37  |

\* 30分加熱 Heated for 30 mins.

第4表 エゾタケによつて腐朽したアカエゾマツ材から造つた水和活性炭の性能

Table 4. Adsorptive power of the hydrated active carbon from Akayezomatsu spruce (*Picea Glehnii* MAST.) decayed by *Polyporus borealis* FR.

| 試料<br>Sample   | 製造番號<br>Production number | 收量<br>Yield<br>(%) | 最終濾液<br>の pH<br>pH of last<br>filtrate | 水分<br>Moisture<br>(%) | 吸着力<br>Adsorptive power                  |     |                                |     |
|----------------|---------------------------|--------------------|--|-----------------------|--|-----|--------------------------------|-----|
|                |                           |                    |  |                       | カラメル<br>Caramel                          |     | メチレンブルー<br>Methylene-blue      |     |
|                |                           |                    |  |                       | 脱色率<br>Percentage<br>of<br>decolouration | pH  | 吸着度<br>Degree of<br>adsorption | pH  |
| B <sub>0</sub> | i                         | 79.0               | 2.8                                    | 73.65                 | 37.8                                     | 5.3 | 10<                            | 2.4 |
|                | ii                        | 62.2               | 2.5                                    | 75.51                 | 20.0                                     | 5.3 | 8                              | 2.3 |
| B <sub>1</sub> | i                         | 52.9               | 3.3                                    | 81.73                 | 45.6                                     | 5.3 | 6                              | 2.5 |
|                | ii                        | 62.2               | 2.7                                    | 76.81                 | 41.3                                     | 5.2 | 2                              | 2.5 |
| B <sub>2</sub> | i                         | 64.5               | 3.0                                    | 69.26                 | 41.8                                     | 5.0 | 1>                             | 2.5 |
|                | ii                        | 63.5               | 2.9                                    | 79.75                 | 43.1                                     | 5.0 | 1>                             | 2.1 |
| B <sub>3</sub> | i                         | 67.9               | 3.1                                    | 60.05                 | 32.0                                     | 5.0 | 8                              | 2.6 |
|                | ii                        | 63.5               | 2.0                                    | 76.45                 | 30.7                                     | 4.7 | 10<                            | 1.8 |

第5表 トドマツオオウズラタケによつて腐朽したアカエゾマツ材の成分とアルカリ消費量

Table 5. Chemical composition of Akayezomatsu spruce (*Picea Glehnii* MAST.) decayed by *Polyporus balsameus* PK. and volume of dilute alkaline solution consumed by the decayed wood

| 試料<br>Sample   | 容積重<br>Volume weight | 成 分<br>Chemical composition (%) |                |                    |  |                                      |                        |   |                                      |                                  | 0.1N NaOH*<br>の消費量<br>Volume of<br>0.1N NaOH<br>consumed<br>(cc/0.1g) |
|----------------|----------------------|---------------------------------|----------------|--------------------|--|--------------------------------------|------------------------|---|--------------------------------------|----------------------------------|---|
|                |                      | 炭 素<br>Carbon                   | リグニン<br>Lignin | セルロース<br>Cellulose | $\alpha$ -セルロース<br>$\alpha$ -Cellulose | $\beta$ -セルロース<br>$\beta$ -Cellulose | ペント<br>ーザン<br>Pentosan | アルコール<br>・ベンゼン<br>抽出物<br>Alcohol-<br>benzene<br>soluble | 1% NaOH<br>抽出物<br>1% NaOH<br>soluble | 温水抽出物<br>Hot<br>water<br>soluble |   |
| C <sub>0</sub> | 0.44                 | 48.92                           | 27.21          | 54.03              | 32.02                                  | 11.78                                | 12.46                  | 2.32  | 13.79                                | 9.74                             | 1.01  |
| C <sub>1</sub> | 0.46                 | 49.39                           | 25.97          | 50.80              | 35.05                                  | 7.09                                 | 12.34                  | 4.29  | 20.58                                | 10.21                            | 0.80  |
| C <sub>2</sub> | 0.37                 | 50.62                           | 31.14          | 42.49              | 6.32                                   | 24.80                                | 10.89                  | 6.79  | 40.49                                | 12.44                            | 2.27  |
| C <sub>3</sub> | 0.31                 | 52.92                           | 48.28          | 24.40              | 9.33                                   | 9.63                                 | 10.18                  | 3.05  | 50.56                                | 9.32                             | 2.71  |

\* 30分加熱 Heated for 30 mins.

第 6 表 トドマツオオウズラタケによつて腐朽したアカエゾマツ材から造つた水和活性炭の性能

Table 6. Adsorptive power of the hydrated active carbon from Akayezomatsu spruce (*Picea Glehnii* MAST.) Decayed by *Polyporus balsameus* Pk.

| 試料<br>Sample   | 製造番號<br>Production number | 收量<br>Yield<br>(%) | 最終濾液<br>の pH<br>pH of last<br>filtrate | 水分<br>Moiture<br>(%) | 吸着力<br>Adsorption powere                 |     |                                |     |
|----------------|---------------------------|--------------------|--|----------------------|--|-----|--------------------------------|-----|
|                |                           |                    |  |                      | カラメル<br>Caramel                          |     | メチレンブルー<br>Methylene-blue      |     |
|                |                           |                    |  |                      | 脱色率<br>Percentage<br>of<br>decolouration | pH  | 吸着度<br>Degree of<br>adsorption | pH  |
| C <sub>0</sub> | i                         | 58.0               | 2.9                                    | 72.38                | 39.3                                     | 5.1 | 2                              | 2.4 |
|                | ii                        | 59.5               | 2.6                                    | 77.45                | 38.9                                     | 5.1 | 2                              | 2.7 |
| C <sub>1</sub> | i                         | 62.8               | 3.1                                    | 76.13                | 55.3                                     | 5.3 | 8                              | 2.4 |
|                | ii                        | 63.9               | 2.0                                    | 75.02                | 18.7                                     | 5.2 | 10                             | 2.3 |
| C <sub>2</sub> | i                         | 62.6               | 2.7                                    | 73.91                | 52.0                                     | 5.2 | 2                              | 2.4 |
|                | ii                        | 65.3               | 2.7                                    | 74.66                | 22.7                                     | 5.0 | 10                             | 2.4 |
| C <sub>3</sub> | i                         | 71.5               | 3.3                                    | 67.47                | 43.1                                     | 5.1 | 5                              | 2.4 |
|                | ii                        | 69.3               | 2.5                                    | 72.03                | 21.1                                     | 5.2 | 10                             | 2.3 |

第7表 カイメンタケによつて腐朽したアカエゾマツ、カラマツ材および  
ヒノキ、サワラの赤腐れ材の成分とアルカリ消費量

Table 7. Chemical composition of Akayezomatsu spruce (*Picea Glehnii* MAST.) and Karamatsu larch (*Larix Kaempferi* SARG.) decayed by *Polyporus Schweinitzii* FR. and Hinoki cypress (*Chamaecyparis obtusa* S. et Z.) and Sawara cypress (*Chamaecyparis pisifera* S. et Z.) decayed by brown rot fungi, and volume of dilute alkaline solution consumed by the decayed wood

| 試料<br>Sample                      | 容積重<br>Volume weight | 成分<br>Chemical composition (%) |              |                |                        |                                 |                                     |                       |   |                                      |                                      | 0.1N NaOH*<br>の消費量<br>Volume of<br>0.1N NaOH<br>consumed<br>(cc/0.1g) |
|-----------------------------------|----------------------|--------------------------------|--------------|----------------|------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
|                                   |                      | 灰分<br>Ash                      | 炭素<br>Carbon | リグニン<br>Lignin | セル<br>ローズ<br>Cellulose | α-セル<br>ローズ<br>α-Cel-<br>lulose | β+γ-セル<br>ローズ<br>β+γ-Cel-<br>lulose | ペン<br>トース<br>Pentosan | アルコール<br>・ベンゼン<br>抽出物<br>Alcohol-<br>benzene<br>soluble | 1% NaOH<br>抽出物<br>1% NaOH<br>soluble | 温水抽<br>出物<br>Hot<br>water<br>soluble |   |
| アカエゾマツ<br>E<br>(Akayezomatsu)     | 0.34                 | 0.59                           | 54.58        | 45.15          | 14.06                  | 0.46                            | 13.60                               | 17.67                 | 9.76  | 48.48                                | 11.89                                | 3.32  |
| カラマツ<br>F<br>(Karamatsu)          | 0.30                 | 1.27                           | —            | 63.04          | 2.15                   | —                               | —                                   | 13.60                 | 7.55  | 66.34                                | 21.63                                | —   |
| ヒノキ<br>G <sub>1</sub><br>(Hinoki) | —                    | 0.39                           | 58.16        | 54.15          | 7.47                   | 2.79                            | 4.50                                | 10.11                 | 12.71   | 57.49                                | 8.56                                 | 3.19  |
| サワラ<br>G <sub>2</sub><br>(Sawara) | 0.10                 | 0.81                           | 64.53        | 73.73          | 10.20                  | 0.79                            | 9.41                                | 10.32                 | 3.33  | 53.40                                | 7.00                                 | 2.81  |

\* 30分加熱 Heated for 30 mins.

第 8 表 数種の赤腐れ材から造つた水和活性炭の性能

Table 8. Adsorptive power of the hydrated active carbon from some brown rotted wood

| 試 料<br>Sample  |   | 製造番號<br>Production number | 收 量<br>Yield<br>(%) | 最終濾液<br>の pH<br>pH of last filtrate | 水 分<br>Moisture<br>(%) | 灰 分<br>Ash<br>(%) | 吸 着 力<br>Adsorptive power           |     |                             |     |
|--|---|---------------------------|---------------------|-------------------------------------|------------------------|-------------------|-------------------------------------|-----|-----------------------------|-----|
| 材 種<br>Wood species  | 菌 種<br>Fungi species                                  |                           |                     |                                     |                        |                   | カラメル<br>Caramel                     |     | メチルレンブルー<br>Methylene-blue  |     |
|  |   |                           |                     |                                     |                        |                   | 脱色率<br>Percentage of de-colouration | pH  | 吸着率<br>Degree of adsorption | pH  |
| アカエゾマツ<br><i>Picea Glehnii</i><br>MAST.<br>(E)                               | カイメンタケ<br><i>Polyporus</i><br><i>Schweinitzii</i> FR. | i                         | 74.6                | 2.9                                 | 68.91                  | —                 | 37.1                                | 5.3 | 10                          | 2.4 |
|  |   | ii                        | 68.8                | 4.4                                 | 76.27                  | —                 | 32.2                                | 5.1 | 9                           | 2.4 |
| カラマツ<br><i>Larix</i><br><i>Kaempferi</i> SARG.<br>(F)                        | カイメンタケ<br><i>Polyporus</i><br><i>Schweinitzii</i> FR. | i                         | 75.8                | 3.9                                 | 70.17                  | 0.17              | 33.3                                | 5.2 | 7                           | 2.8 |
| ヒノキ<br><i>Chamaecyparis</i><br><i>obtusa</i> S. et Z.<br>(G <sub>1</sub> )   | —   | i                         | 78.1                | 3.8                                 | 72.49                  | 1.74              | 46.7                                | —   | 1)                          | 2.4 |
| サワラ<br><i>Chamaecyparis</i><br><i>pisifera</i> S. et Z.<br>(G <sub>2</sub> ) | —   | i                         | 86.4                | 2.9                                 | 63.98                  | —                 | 35.1                                | 5.2 | 2                           | 2.6 |
|  |   | ii                        | 80.4                | 2.7                                 | 66.76                  | —                 | 11.6                                | 5.3 | 10<                         | 2.8 |

第 9 表 健全材から造つた水和活性炭と市販活性炭の性能

Table 9. Adsorptive power of the hydrated active carbon from some sound wood and commercial active carbon

| 試料<br>Sample                                 | 収量<br>Yield<br>(%) | 吸着力<br>Adsorptive power                                       |   |
|--|--------------------|---|---|
|  |                    | メチレンブルー<br>吸着度<br>Degree of<br>adsorption<br>(Methylene-blue) | カラメル脱色率%<br>Percentage of<br>decolouration<br>(Caramel) |
| エゾマツ [I]-1<br><i>Picea jezoensis</i> CARR.   | 60.1               | 6   | 73.3  |
| トドマツ [I]-2<br><i>Abies Mayriana</i> M. et K. | 62.2               | 7.5   | 73.3  |
| シナ [I]-3<br><i>Tilia japonica</i> SIMK.      | 55.4               | 7   | 75.6  |
| ナラ [I]-4<br><i>Quercus crispula</i> BLUME.   | 59.5               | 1)  | 78.9  |
| ナラ [V]-5<br><i>Quercus crispula</i> BLUME.   | 53.0               | 1)  | 88.9  |
| 市販活性炭<br>Commercial active carbon            |                    |   |   |
| A  | —                  | 10<   | 33.3  |
| B  | —                  | 10  | 81.1  |
| C  | —                  | 10<   | 22.2  |
| D  | —                  | 10<   | 40.0  |

第 10 表 水和活性炭によるペニシリン吸着ならびに溶出試験

Table 10. Test of adsorption of penicillin with the hydrated active carbon and elution of adsorbed one from the carbon with acetone

| 活性炭の種類<br>Kind of active carbon                 | 原液の力價<br>Potency of original penicillin solution<br>U | 活性炭によつて吸着處理された濾過原液の力價<br>Potency of filtrate of original penicillin solution treated with active carbon | 吸着されたペニシリン<br>Adsorped penicillin |      | アセトンによつて溶出されたペニシリン溶液の力價<br>Potency of acetone solution of penicillin |  |  |
|---|---|---|-----------------------------------|------|--|--|--|
|   |   |   | U                                 | %    | 力價<br>Potency<br>U   | 原液の力價に對する割合<br>On basis of potency of original penicillin<br>% | 吸着ペニシリンの力價に對する割合<br>On basis of adsorbed penicillin<br>% |
|   |   |   |                                   |      |  |  |  |
| a { 市販活性炭<br>Commercial active carbon D         | 380   | 5.9   | 374.1                             | 98.4 | 113.0  | 29.7   | 30.0   |
| a { トドマツ (健全) [I]-1<br>Todomatsu fir (sound)    | 380   | 7.6   | 372.4                             | 98.0 | 150.0  | 39.4   | 40.2   |
| a { エゾマツ (健全) [I]-2<br>Yezomatsu spruce (sound) | 380   | 16.5  | 363.5                             | 95.6 | 157.5  | 41.4   | 43.3   |
| a { ナラ (健全) [I]-4<br>Nara oak (sound)           | 380   | 7.8   | 372.2                             | 97.9 | 193.8  | 51.0   | 52.0   |
| a { シナ (健全) [I]-3<br>Shina basswood (sound)     | 380   | 7.1   | 372.9                             | 98.1 | 261.8  | 68.8   | 70.2   |
| a { ヒノキ (G <sub>1</sub> )<br>Hinoki cypress     | 380   | 5.6   | 374.4                             | 98.5 | 147.5  | 38.8   | 39.3   |
| b { ナラ (V)-5<br>Nara oak (sound) [V]-5          | 362.5   | 54.3  | 308.2                             | 85.0 | 93.3   | 25.7   | 30.2   |
| b { シナ (I)-3<br>Shina basswood (sound) [I]-3    | 362.5   | 117.5   | 245.0                             | 67.5 | 179.2  | 49.4   | 73.1   |
| b { カラマツ (F)<br>Karamatsu larch (F)             | 362.5   | 113.8   | 248.7                             | 68.6 | 240.8  | 66.4   | 96.8   |

Note; a) 0.2 g of active carbon / 10 cc of fluid b) 0.1 g of active carbon / 10 cc of fluid

$\frac{1}{10,000}$ ,  $\frac{2}{10,000}$ , …,  $\frac{10}{10,000}$  の濃度に希釈し, これを同じ太さの試験管に密閉して順に 1, 2, …, 10 と番号をつけたものである。たとえば 3.5 とあるのは濾液の濃度が 3 と 4 の中間にあることを意味し  $\frac{3.5}{10,000}$  を意味するほど厳密なものではなく  $\frac{3}{10,000} \sim \frac{4}{10,000}$  程度の意味である。また 1.5% 溶液 15 cc を加えて試験を行つた場合, よく脱色が行われて濾液の濃度が 1 よりも低くなつた場合には, 別に新たに 0.1 g 相当量に溶液 20 cc を加えて吸着試験を繰返し, また 15 cc 加えて行つた濾液が 10 以上の高濃度であつた場合は加える液量を逆に 13 cc に減らして試験を行つた。なお 0.15% メチレンブルー原液の pH は 1.5 であつた。

## 2) カラメル試験

試料絶乾 0.1 g 相当量を 100 cc 容の秤量瓶に秤取し, カラメル原液 40 cc を加え, 振幅 10 cm, 振動数 160 回/分で 15 分間振盪して濾過する。別に試料を加えないで同様処理して得た濾液を比較標準溶液として両濾液を Duboscq の比色計によつて比色し, 脱色率を算定した。この試験に用いるカラメル原液は次のようにして作られる。すなわち最純サツカロース 12 g を 8 cc の水に溶解し, これに比重 1.84 の濃硫酸 1 cc を水 4 cc でうすめて加え, 湯浴上で 30 分加熱後, さらに 2 g の苛性ソーダを加えて 5 分間煮沸してから冷却し, これに稀苛性ソーダ溶液を加えて中和 (リトマス試験紙中性) してから水を加えて 120 cc とし, この中から 40 cc をとつて水 500 cc を加えて調製した。

## 3) ペニシリンの吸着と溶出試験

一定の力価を有するペニシリン溶液 (又は培養原液) 10 cc に活性炭を絶乾 0.1~0.2 g 相当量加え, 振幅 10 cm で 120 回/分のはやさで 10 分間振盪して濾過する。この濾液の力価を葡萄状球菌 (*Staphylococcus aureus*) によつて検定し, これから活性炭に吸着されたペニシリンの量を算定する。次にこの活性炭に吸着されたペニシリンを 80% のアセトン水溶液 10 cc を用いて溶出し, アセトン溶液の力価を同様にして検定して溶出されたペニシリンの量を測定する。なおペニシリンの単位 (U) は Na 結晶 G (II) の 0.6 r の有する抗菌作用である<sup>4)</sup>。

## iii 結 果

1) エゾノコシカケによつて腐朽したエゾマツ材から造つた活性炭 (第 2 表) は, 腐朽の程度による収量の差はほとんどみられない。水分は濾紙上で吸引しながら充分水をきつて測定したものであるが 78.90~81.04% とほぼ 80% に近い値を示している。灰分は 0.13~0.29% で原料腐朽木材の 0.21~0.40% よりやや少なくなつてゐる。次に吸着力はメチレンブルーでは腐朽したものほどよく, カラメルではこれと反対に健全に近いものほどよくなつてゐる。これら諸性質の成分との関係をみると  $\alpha$ -セルロースの多いものからの活性炭

ほどメチレンブルーの吸着は悪く、反対にカラメルの吸着がよくなっている。またアルコール・ベンゼン抽出物や1%NaOH抽出物の多いものほどメチレンブルーの吸着はよく、カラメルは逆に悪くなっている。

2) エゾタケによつて腐朽したアカエゾマツ材から造つた活性炭(第4表)は、収量と腐朽の段階との間に一定の関係はみられず、また2回の値の間にかかなりのひらきのあるものもあるが52.9~79.0%を示している。この値は白腐れ材であるエゾノコシカケによる腐朽木材から造つた活性炭よりも一般に高い傾向がみられる。吸着力は前者とはことなり、メチレンブルーもカラメルも同一傾向を示し、成分との関係をみると温水抽出物の少ないものほど高い吸着力を示している。またB<sub>2</sub>からのものはメチレンブルーにおいてとくに高性能を示しているが、これは他の原料のβ-セルロースが3.98~13.56%であるのにB<sub>2</sub>は40.19%と高い値を示していることから考えて、これの影響であるとも思われる。

3) トドマツオウズラタケによつて腐朽したアカエゾマツ材から造つた活性炭(第6表)は、収量は腐朽の進んだものほど高く58.0~71.5%となつている。この傾向は炭素、リグニンおよび1%NaOH抽出物の含有率とはほぼ平行して高くなつており、セルロースの含有率とは相反している。水分は前2者と大差なく67.47~77.45%を示している。次に吸着力は2回の値が大きくひらいたものがあつて容易に順序をつけがたいが、第1回の製造(i)では健全辺材C<sub>0</sub>と完全腐朽C<sub>2</sub>がカラメルの吸着においては中期腐朽段階のものよりやや劣り、第2回では健全辺材がよく腐朽部はこれよりも劣り、腐朽木材3段階の間の差異はすくない。また各回ごとのメチレンブルーの吸着はすべて第1回のもものが第2回のものにまさり、全般的には健全辺材がよく、他は大差がないと考えられる。これらの結果と成分との間に規則的關係を見出すことは困難である。

4) その他の赤腐れ材から造つた活性炭(第8表)は収量が68.8~86.4%と前3者にくらべて高い値を示している。ことにサワラは80.4~86.4%の高収量を示しているが、これは原料材粉の炭素含有率が64.53%、リグニン73.73%と他のいずれの腐朽木材にくらべても、とくに高い値を示していることから容易に理解できる。水分は63.98~76.27%であつて他の活性炭と大差がない。つぎに吸着力をみるとカラメルはそれぞれの間に大差はみとめられないが、メチレンブルーはヒノキのみがとくに高い吸着力を示している。このヒノキの活性炭はカラメル、メチレンブルーとも4者の最高値を示しているが、これの原料材粉の成分をみてもこれだけがとくに異なつた組成を示しているわけではなく、組成と吸着力との間に一定の關係を見出すことは困難である。

以上カラメルおよびメチレンブルーの吸着試験の結果から、吸着力と原料腐朽木材粉の組成との間には全腐朽木材に共通な一定の關係はみられない。ただここで考慮しなければならぬことは、製造条件の中で原料の粉碎度、80°Cでの加熱、活性炭の磨砕および洗

濾などの条件はほとんど一定に規整できたが、 $150^{\circ}\text{C}$ で8時間加熱はその規整が困難であつた。すなわち中型の電気乾燥器を用い輻射熱の影響をさけるためアスベストで熱源を被い、さらに温度の配分を等しくするために金網をしくなど装置を工夫したけれども約10箇のビーカーの加熱を均一にすることは困難であつた。それゆゑ $150^{\circ}\text{C}$ 処理後、洗滌前に炭化物+硫酸の重量を測定したところ、同時に造つた同一試料からのものの間に大きなひらきのみられたこともあつた。

吸着に影響あると考えられるpHは、吸着試験には同一原液を用い、さらに吸着させてから濾過したその濾液についてみるとカラメル4.7~5.3、メチレンブルー1.8~2.8と近い値であつた。したがつてこれらを総合すると水和活性炭の性能の相違は試験方法よりも主として製造条件によることがわかるが、これの製造に当つては検討すべき問題が残されており、解明が容易でない。しかし筆者はさらに腐朽木材は他の健全材にくらべ水和活性炭の製造原料としてどんな得失があるかを各種健全材から造つた水和活性炭の性能(第9表)<sup>10)</sup>を参考としてその概略をしらべたところ、およそ次のようにいうことができた。

a. カラメルの吸着力はエゾマツの白腐れ材をのぞけば腐朽木材からのものはすべて低い値を示している。しかしアカエゾマツの健全材が別に製造した第9表のエゾマツやトドマツの73.3%にくらべて38.9~39.3%と低い値を示しているので、吸着力の相違は原料に影響される以外に、ここにおいてもやはり製造条件の影響がかなり大きいことがうかがわれるので完全な比較は困難である。

b. メチレンブルーの吸着はナラ材にはおとるが他の健全材にくらべてかならずしも低くなく、ことにヒノキの赤腐れ材( $G_1$ )とエゾタケによつて腐朽したアカエゾマツ( $B_2$ )は高い吸着力を示している。

なお第9表には市販活性炭の性能も列記したが、これをみるとBがカラメル脱色率において高い値を示している外は一般に性能がよくない。しかしこれらを比較検討することは原料の得失でなく活性炭本来の得失であり、普通の乾燥状態の活性炭と水和活性炭の比較となるから、くわしく検討することはしないで、単に参考までに記載した。

5) ペニシリンの吸着試験結果は第10表のようである。まず粗培養液の10ccに絶乾0.2g相当量の活性炭を加えて試験した結果(a)をみると、吸着力はヒノキの98.5%が最高であつて最低のエゾマツ95.6%との間にわずかに2.9%の差があるのみであるが、吸着されたペニシリンをアセトンに溶出した結果は最高はシナの70.2%、最低は市販活性炭の30.0%であつて大差を示している。ペニシリンの精製に用いる活性炭の優劣はアセトンに溶出した部分の大小、すなわち精製ペニシリンの粗ペニシリンに対する割合となるわけであるが、これをみるとシナ68.8%、ナラ51.0%と比較的よく、エゾマツ、トドマツ、ヒノキ腐朽木材はそれぞれ41.4%、39.4%、38.8%と近い値であつて、最低は市販活性炭

の 29.7% となつている。また精製ペニシリン溶液を用いて行つた試験 (b) の結果をみるとカラマツ腐朽木材から造つた活性炭は吸着力においてはナラの 85.0% に及ばないが、吸着からアセトン溶出の結果までをみると原ペニシリンに対して 66.4% に相当する精製ペニシリンを得て、シナ 49.4%、ナラ 25.7% よりもよい結果がえられている。これら a, b の試験の結果を総合するとペニシリンの精製に用いる場合の活性炭の性能はカラマツの赤腐れ材が最良であつて、シナ、ナラ、エゾマツ、トドマツ、ヒノキの赤腐れ材、市販活性炭の順となつている。

### III 結 論

水和活性炭の製造条件はここに用いた条件、すなわち 5 g の試料に 70% の硫酸 25 g を加え、80°C で 1 時間処理後、さらに 150°C で 8 時間処理が最良の条件<sup>9)</sup> であるので、腐朽木材を用いた場合もまったくこれと同じ条件で製造し、原料としての優劣を考察した。したがつて薬品の使用量、必要熱量などの条件はほとんど差がないから、その優劣は製品の性能にある。原料の調製においても腐朽木材は粉碎しやすい利点はあるけれども、工場の廃材としての鋸屑と比較すれば調製においてかならずしもまさっていない。以上の観点から腐朽木材からの水和活性炭の性能を数種の健全木材のそれと比較すると、

1) 水和活性炭の収量は広葉樹よりも針葉樹が高い、したがつてシナ、ナラなどの広葉樹と比較して収量の高いのは当然であるが、さらに同樹種の針葉樹健全材とくらべてもいずれの腐朽木材も劣っていない。その中でも赤腐れ材のリグニン含有率の高いものはふつう健全材からのものが約 60% であるのに 70% をこえるものが多く、最高はサワラの 86.4% であつた。

2) カラメル<sup>10)</sup>の吸着力はエゾノコシカケによつて腐朽したエゾマツ材の A<sub>1</sub> 81.1%、A<sub>2</sub> 73.3% が比較的高い値を示しているのみで、他はほとんど高性能のものがみられない。これは第 9 表に示した健全材からの水和活性炭の吸着力がエゾマツ、トドマツとも同じ 73.3%、シナ 75.6%、ナラ 78.9~88.9% と比較しても明らかに劣つている。しかしこれら腐朽木材から造つた活性炭をそれぞれの同一樹幹内の健全部 (B<sub>0</sub>、C<sub>0</sub>) と比較すればかならずしも劣っていない。

3) メチレンブルーの吸着力はエゾタケによつて腐朽したアカエゾマツ材のうち、β-セルロースの含有率の高い B<sub>2</sub> とヒノキの赤腐れ材がとくに高性能を示し、高性能のナラ健全材からのものに匹敵する。その他の腐朽木材は健全エゾマツ材 [I]-1 の 6、トドマツ [I]-2 の 7.5、アカエゾマツ B<sub>0</sub> の 10、8、C<sub>0</sub> の 2、2 をもとにして考えると優劣は論じがたい。

4) ペニシリンの精製に用いる活性炭の性能試験は、カラマツとヒノキの赤腐れ材の 2 種類だけについて行つたため、一般的に論ずることはできないが、ペニシリンの吸着性

はナラ、シナ、エゾマツ、トドマツの各健全材からのものと比較すると、ヒノキが最高でありカラマツは中位である。さらにアセトンに溶出するまでの性能を比較するとカラマツが最高を示し、ヒノキは最低であつた。

以上の結果を総合すると腐朽木材から製造した水和活性炭の吸着力と成分との間には一定の関係はみられないが、それぞれ用途に適應した性能を考えるとペニシリンの場合のように優良なものを造ることができる。また吸着性もアルカリについてみると、腐朽木材そのものも吸着性が健全材よりも高いことはすでに報告<sup>2)</sup>したところであり、単に化学的性質の相違ばかりでなく微細構造の上からも吸着性に及ぼす健全材との相違が考えられるから、水和活性炭にあらわれたような特性が他の製造方法によつて造られる活性炭にもあることが考えられ、化学的利用の1つとして活性炭への利用は今後研究する価値があるものと思われる。

### 参 考 文 献

- 1) 福山伍郎・半澤道郎・川瀬清：天然腐朽木材の化學的組成。北海道大學農學部演習林研究報告，第16卷，第2號，248頁，(昭和28年；1953)。
- 2) 福山伍郎・川瀬清：稀アルカリの消費量による木材の簡易腐朽度測定法。北海道大學農學部演習林研究報告，第17卷，第1號，151頁，(昭和29年；1954)。
- 3) 福福伍郎・川瀬清：釘保持力による木材腐朽度測定法。北海道大學農學部演習林研究報告，第17卷，第1號，179頁，(昭和29年；1954)。
- 4) 筆和會編：ペニシリン(昭和24年；1949)。
- 5) 今關六也：日本産サルノコシカケ科の諸屬。東京科學博物館研究報告，6，84(昭和23年；1948)。
- 6) 龜井專次：エゾタケに由る針葉樹心材腐朽に就て。北海道大學農學部演習林研究報告，第14卷，第2號，155頁，(昭和24年；1949)。
- 7) 龜井專次：トドマツオオウズラタケに由るトドマツ及びアカエゾマツの心材腐朽。北海道大學農學部演習林研究報告，第15卷，第1號，151頁，(昭和26年；1951)。
- 8) 川瀬清：腐朽材の化學的利用，北方林業，10，6(昭和25年；1950)。
- 9) 水野滋・加藤興五郎：活性炭に関する研究(第1報)，工業化學雜誌，46，961(昭和18年；1948)。
- 10) 里中聖一：Studies on the Carbonization of wood. 卒業論文(昭和23年；1948)。

### Summary

Production and test of hydrated active carbon from decayed wood was investigated.

### Sample

- a) *Picea jezoensis* CARR. decayed by *Fomes jezoensis* TOCHINAI et KAMEI (Table 1).
- b) *Picea Glehnii* MAST. decayed by *Polyporus borealis* FR. (Table 3).
- c) *Picea Glehnii* MAST. decayed by *Polyporus balsameus* PK. (Table 5).
- d) *Picea Glehnii* MAST. and *Larix Kaempferi* SARG. decayed by *Polyporus Schweinitzii* FR. and *Chamaecyparis obtusa* S. et Z. decayed by a brown

rot fungi (Table 7).

#### Method

Five grams of oven-dry ground wood passing a 40-mesh sieve are placed in a beaker into which 25 g of 70%  $H_2SO_4$  have been poured. The mixture is stirred with a glass rod and maintained at 80°C in a water bath for one hour and then heated at 150°C for eight hours in a drying oven. After those carbonizing treatments the beaker is cooled in a desiccator and the matter is ground as finely as possible before washing with one liter of boiling water. Adsorptive power of the moisten active carbon (hydrated active carbon) is tested with methylene-blue, caramel and penicillin solution.

#### Result

1. The yield of carbon from sound wood was usually about 60 per cent, white rotted wood was 59.5 to 61.1 per cent, intermediate rotted wood was 52.9 to 67.9 per cent and brown rotted wood was 62.6 to 84.6 per cent. The moisture contents were about 60 to 80 per cent.

2. The adsorptive power was sometimes different in every production of the carbon even from the same sample but could be stated in general as follows:

a. The power to adsorb caramel solution was comparatively high in the white rotted wood carbon (Table 2) but it was rather lower in other rotted wood carbons (Tables 4, 6 and 8) than in the sound wood carbon (Table 9).

b. The power to adsorb methylene-blue solution was high in intermediate rotted wood carbon ( $B_2$ ) and brown rotted wood carbon ( $G_1$ ).

c. The purification power of the hydrated active carbon was tested with penicillin solution. Samples were brown rotted wood of *Larix Kaempferi* SARG. and *Chamaecyparis obtusa* S. et Z. and sound wood of *Quercus crispula* BLUME, *Tilia japonica* SIMK., *Picea jezoensis* CARR. and *Abies Mayriana* M. et K. Among those six, *Larix Kaempferi* SARG. showed the highest power and *Chamaecyparis obtusa* S. et Z. was the lowest because of its lowest power in elution.

A regular relation was observed between the adsorptive power and the components entering into the composition of sample from the same trunk. The relation, however, did not hold in all cases.