

# 木材の pH に関する研究 (第1報)

## 木材の pH 測定について<sup>※</sup>

後藤輝男<sup>※※</sup>・往西弘次<sup>※※</sup>

Teruo GOTO<sup>※※</sup> and Hirotsugu ONISHI<sup>※※</sup>  
Studies on the pH Value of Wood. I.  
On the pH Measurement of Wood.<sup>※</sup>

### 1 はじめに

木材は一般に微酸性であることが知られている。木材固有の pH は金属腐蝕、変色、接着性、塗装性あるいは腐朽性等、木質材料に関する基礎的な諸問題と密接な関係があり、また木材の化学処理においても重要な意義がある。

これまで、木材の pH については<sup>(1)(2)(3)</sup>2, 3の知見がある。しかし、pH と材質改良上の諸性質との関係については系統的な研究がおこなわれていない。また、日本産ならびに熱帯産木材について、それらの pH リストを作成することは大きな意義があると考えられる。

本報ではまず木材の pH の測定法について検討した。すなわち、木粉けん濁ろ過液についてガラス電極 pH メーターによって pH を測定し、この値と電位差滴定によって測定した全遊離酸量と比較検討した。また、ろ過の影響を検討するため、木粉けん濁液そのものについて pH を測定し、ろ過液の pH と比較した。

なお、木材の緩衝作用の大きさを pH 調製した8種の非緩衝液を用いて検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 供試材

pH 測定および電位差滴定の供試材として、下記11種の木材の心材を用いた。

日本産木材7種

ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* SIEB. et ZUCC.)

スギ (*Cryptomeria japonica* D. DON)

アカマツ (*Pinus densiflora* SIEB. et ZUCC.)

カバ (*Betula Maximowicziana* REGEL)

カツラ (*Cercidiphyllum japonicum* SIEB. et ZUCC.)

オオナラ (*Quercus crispula* BLUME)

クス (*Cinnamomum Camphora* SIEB.)

熱帯産木材4種

アカラワン (*Shorea negrosensis* FOXW.)

シロラワン (*Pentacme contorta* M. et R.)

レッドガム (*Eucalyptus calophylla* R. BR.)

ホワイトガム (*Eucalyptus gomphocephala* DC)

また、木材の緩衝作用測定として下記10種の木材の心材を用いた。

日本産木材5種

ヒノキ (前出)

スギ (〃)

アカマツ (〃)

クス (〃)

コナラ (*Quercus serrata* THUNB.)

熱帯産木材5種

シロラワン (前出)

アカラワン (〃)

レッドガム (〃)

ホワイトガム (〃)

チーク (*Tectona grandis* LINN.)

#### 2.2 ガラス電極 pH メーターによる pH 測定<sup>(4)</sup>

試材を最初薄く鉋削し、ついで20~40メッシュに粉砕した。この気乾状態の木粉3gに蒸留水50mlを加えて攪拌した後、アスピレーターで1時間排気し、そのまま24時間放置した。その後ろ紙を用いてけん濁液をろ過し、ろ液について pH を測定した。この時、ろ過後から室温(16~20°C)で15分間放置した後 pH 測定をおこなった。

また、木粉けん濁液についての pH 測定は上述と同法を用いたが、ただろ過操作のみを除いた。

#### 2.3 電位差滴定による全遊離酸量の定量<sup>(5)</sup>

60~80メッシュの木粉試料(2mmHg, 50°C, 5時間減圧乾燥)10gに100mlの蒸留水を加え、室温で1時

※ 第16回日本木材学会大会において口頭発表(1966年4月)

※※ 改良木材学研究室

間マグネチックスターラーを用いて攪拌した。この水けん濁液をガラスフィルター (17G3) で吸引ろ過し、ろ液を0.01N-水酸化ナトリウム溶液で電位差滴定した。アルカリ当量より全遊離酸量を酢酸量として求め、試料1gあたりの酢酸量として計算した。なお電位差滴定において電極として白金電極およびカロメル電極を用いた。また水酸化ナトリウム溶液は使用することに力価を測定した。

2.4 各種木材の緩衝作用<sup>(6)</sup>

約4g (気乾重量) の繊維方向厚さ約0.3mmの木口試片を各木材について8個づつ作成した。pHの異なる非緩衝液8種をビーカーにおのおの50ml入れ、これに試片を浸漬させ、時間経過による溶液のpH変化をpHメーターで測定した。

用いた非緩衝液はつぎのように調製した。

- (1) 水酸化ナトリウム1gを蒸留水1000mlに溶解した溶液
  - (2) (1)液：蒸留水=1：25
  - (3) (2)液：蒸留水=1：25
  - (4) 蒸留水
  - (5) (6)液：蒸留水=1：2
  - (6) (7)液：蒸留水=1：10
  - (7) (8)液：蒸留水=1：10
  - (8) 35%塩酸1mlを蒸留水で1000mlに希釈した溶液
- なお、原液のpHは使用することに測定した。

3 実験結果および考察

3.1 pHメーターによる木粉けん濁ろ過液のpHと電位差滴定による全遊離酸量の比較

ガラス電極pHメーターでは木材から抽出した酸の電離水素イオン濃度が測定でき、また電位差滴定では木材から抽出した全遊離酸量が定量できる。pHと全遊離酸量との関係をFig.1に示した。これによると、両者は直線関係であって、pHが低くなるにしたがって全遊離酸量は増大し、中性に近づくにしたがって減少している。

木材の水抽出物は1種の弱酸物質のみでなく、2種以上の弱酸物質の混合物である。したがって、滴定曲線にはそれぞれの弱酸の電離定数に相当する電位差で当量点ができる。しかし、それぞれの電離定数が十分に離れていないと、分離定量できない。一般に多くの木材(クス、ヒノキ、スギ、カバおよびカツラ)の滴定曲線をFig.2に示した。これらの曲線にはヒノキを除いて各弱酸の当量点が観察されない。これから、これらの木材に含有している弱酸物質の電離定数はほぼ同じ程度である

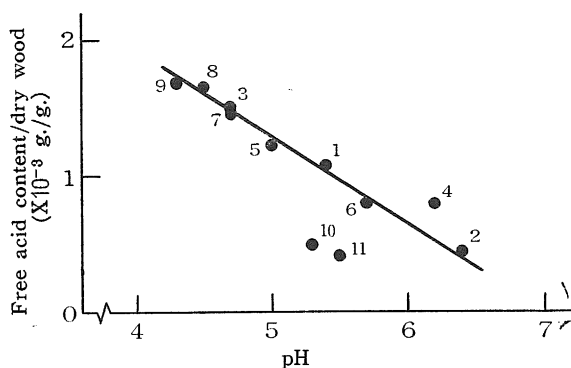


Fig. 1. Relation between the pH value of wood and total free acid content calculated as acetic acid.

- 1. HINOKI 2. SUGI 3. AKAMATSU
- 4. KABA 5. KATSURA 6. KUSU
- 7. OHNARA 8. RED GUM 9. WHITE GUM
- 10. RED LAUAN 11. WHITE LAUAN

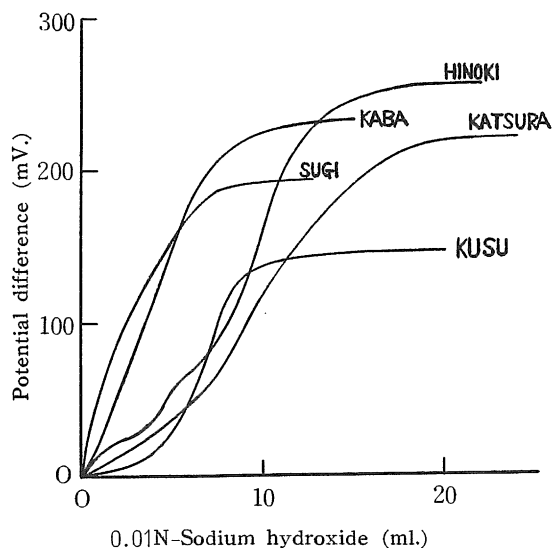


Fig. 2 The titration curves of HINOKI, SUGI, KABA, KATSURA and KUSU.

と考えられる。また、これらの木材のpHは約pH5よりも高い。しかし、それよりもpHの低い木材(ホワイトガム、レッドガム、アカマツおよびオオナラ)の滴定曲線ではFig.3に示したように、木材に含有している各種酸の当量点が観察される。したがって、これらの各種弱酸の電離定数は分離される程十分に離れていると考えられる。また、直線関係から背異する木材(アカラワンおよびシロラワン)ではFig.4に示したように、滴定曲線に電位差の減少が観察された。この原因として、

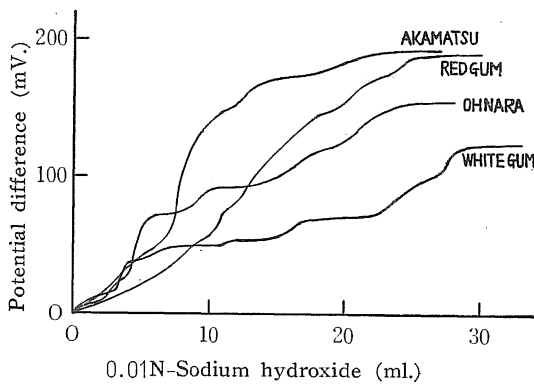


Fig. 3. The titration curves of AKAMATSU, OHNARA, RED GUM and WHITE GUM.

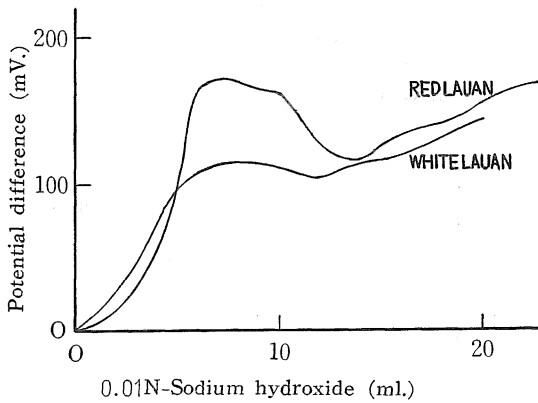


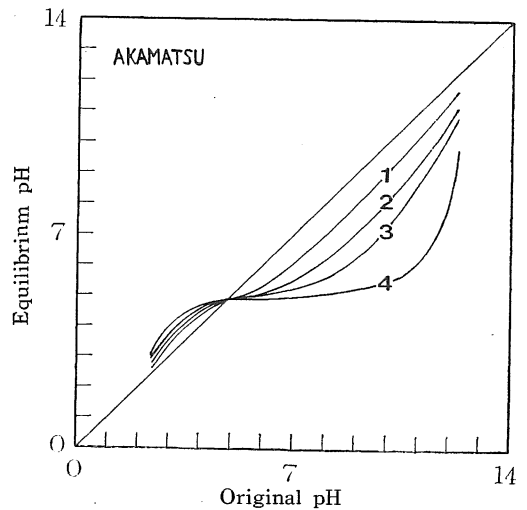
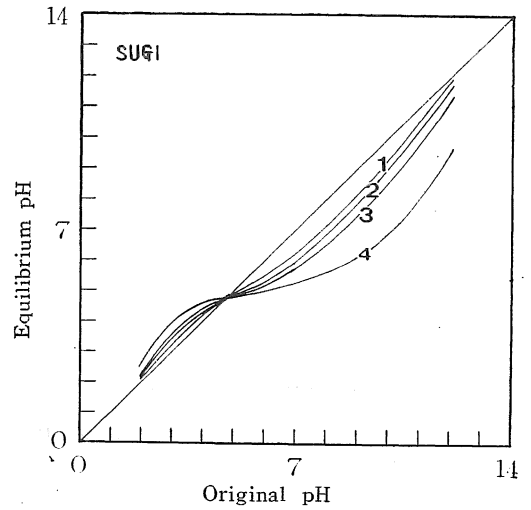
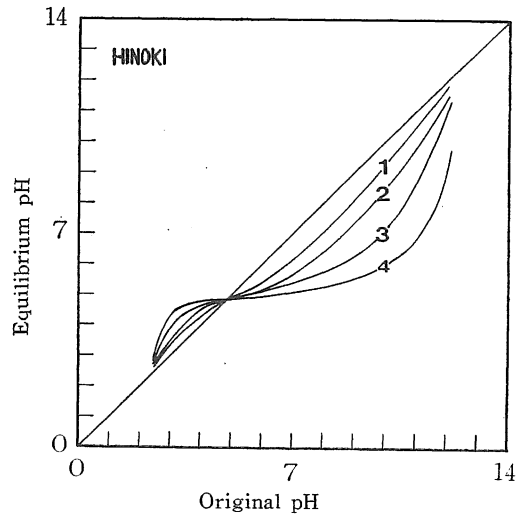
Fig. 4. The titration curves of RED LAUAN and WHITE LAUAN.

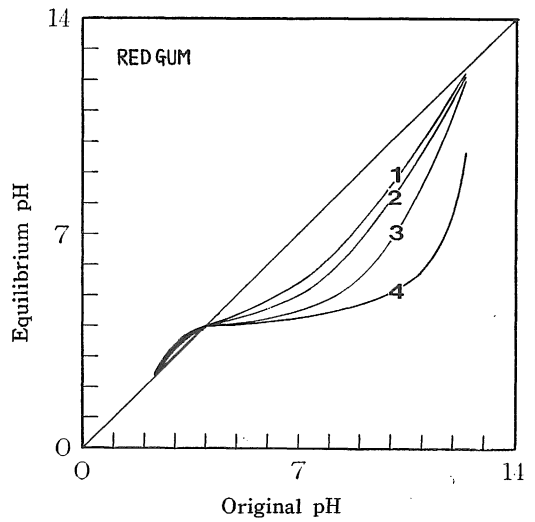
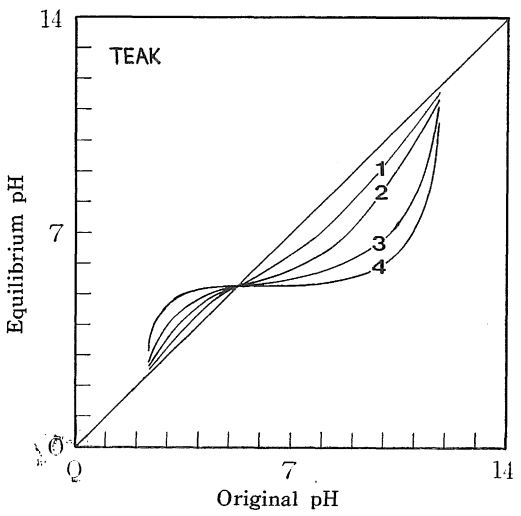
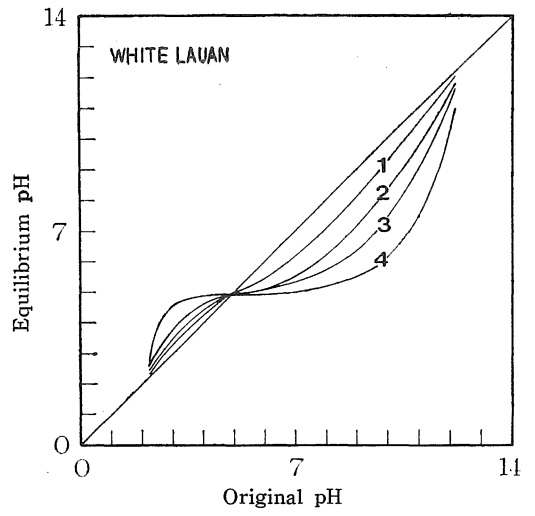
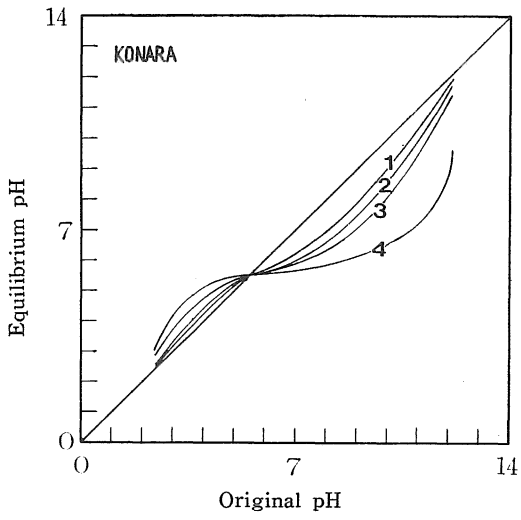
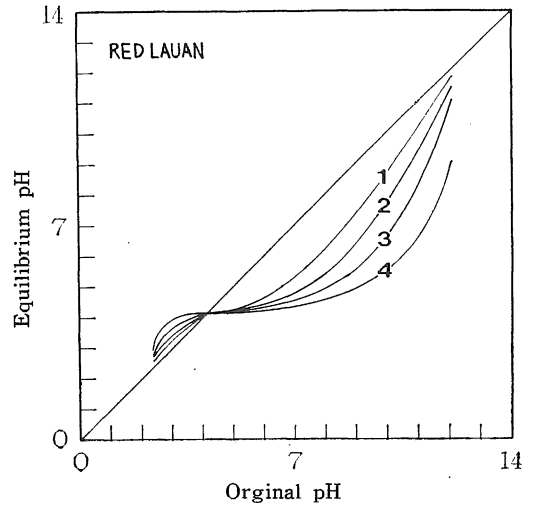
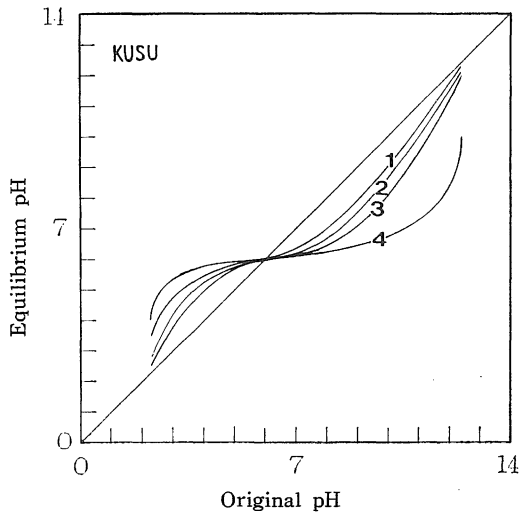
加水分解による酸の生成あるいは空気中の炭酸ガスの溶解による炭酸の影響等が考えられるが、明らかでない。なお、これからは含有酸の分離定量をおこなう必要があると考える。

### 3.2 各種木材の緩衝作用

木材の pH を検討するためには木材固有の緩衝作用を知る必要がある。

測定した各種木材の緩衝作用を Fig. 5 に、またろ過に使用したろ紙の緩衝作用を Fig. 6 に示した。一定時間経過後に測定した平衡溶液の pH の 8 点から逆 S 字型曲線が得られる。ここで木材の緩衝作用は原液の pH と平衡溶液の pH の差をもって表わすことができる。緩衝作用の程度は木材がほとんど微酸性であるため、原液 pH 10 のアルカリ性側で評価し、原液 pH 10 において、24 時間後のその時の平衡 pH との pH 差を 3 段階 (H: pH 差 4.0 以上, M: pH 差 3.0~4.0, L: pH 差 3.0 以下)





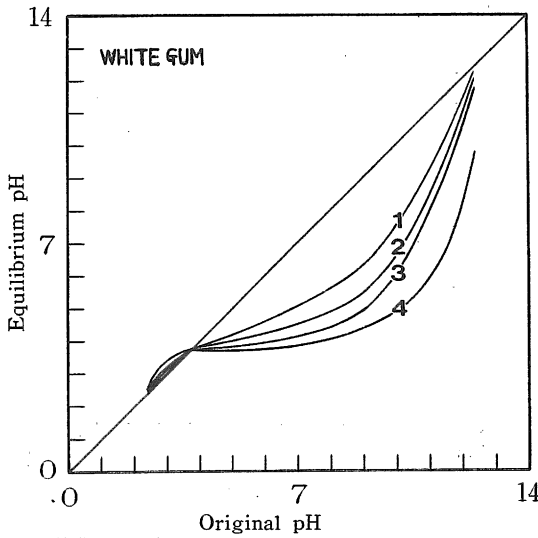


Fig. 5. The buffering action of various woods.  
Soaked time : 1. 15 mins. 2. 1hr.  
3. 2hrs. 4. 24 hrs.

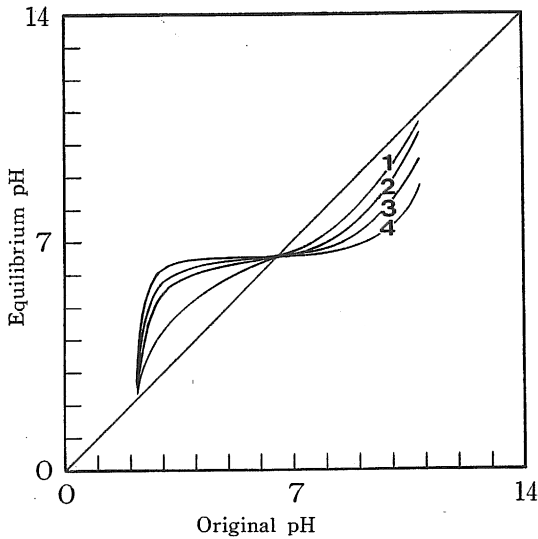


Fig. 6. The buffering action of the filter paper.  
Soaked time : 1. 15mins.  
2. 1hr.  
3. 2hrs.  
4. 24hrs.

に分けて緩衝作用を決めた。すなわち、スギでは pH 差 (約3.0) が小さいから、スギの緩衝作用は小さい。またホワイトガムおよびレッドガムでは pH 差 (約5.0) が大きいから、緩衝作用は大きい。これらの緩衝作用はアルカリ性側で大きく、酸性側で小さい。しかし、木材の pH が高くなると酸性側の緩衝作用は大きくなる。

Table 1. Relation between the buffering action and pH value of wood:

Species	Buffering action	pH value
SUGI	L	6.4
KUSU	M	5.7
WHITE LAUAN	M	5.3
KONARA	M	4.8
RED LAUAN	H	5.5
HINOKI	H	5.4
TEAK	H	5.0
AKAMATSU	H	4.7
RED GUM	H	4.5
WHITE GUM	H	4.3
FILTER PAPER	L	6.3

H : High buffering action  
M : Medium buffering action  
L : Low buffering action

Table 1 に示したように、一般に木材の pH が低いほど緩衝作用は大きい。Fig. 1 に示したように、pH が高くなるにしたがって全遊離酸量が減少するため、緩衝液の濃度が減少する。したがって、緩衝作用は木材の pH が高くなるにしたがって小さくなると考えられる。さらに、Fig. 5 から時間経過とともに木材の緩衝作用はより増大していることがわかる。

### 3.3 ろ過による pH の変化

ろ過に使用したろ紙が木材の pH にどのような影響を与えるかを検討した。Table 2 に木粉けん濁ろ過液および木粉けん濁液の pH を示した。なお、用いたろ紙の pH は 6.3 で、その緩衝作用は小さいが、酸性側の緩衝作用は大きい。

ろ紙の pH よりも木粉けん濁液について低い pH を有する木材ではろ過過程でろ紙の緩衝作用の影響を受けて一般に pH は高くなった。一方スギにおいては、その木

Table 2. Effect of the filtration on the pH value of wood.

Species	pH value	
	Before filtration	After filtration
HINOKI	5.0	5.4
SUGI	6.5	6.4
AKAMATSU	4.5	4.7
KUSU	5.7	5.7
KONARA	4.3	4.8
RED LAUAN	4.6	5.3
RED GUM	4.0	4.5
WHITE GUM	3.9	4.3

粉けん濁液の pH はろ紙の pH よりも高い。したがって、他の木材と異なって、スギでは pH がわずか 0.1 程度であるが低下し、ろ過によって pH 6.4 になった。これからわかるように、ろ紙の緩衝作用がいくらか木材の pH に影響していることが明らかである。

#### 4 おわりに

木材の pH 測定において、測定法による木材の pH 差異について、ガラス電極 pH メーターおよび電位差滴定によって検討した。また、木粉けん濁液および木粉けん濁ろ過液について、木材の pH を測定し、ろ過の影響を調べた。さらに、木材固有の緩衝作用について検討した。

結果はつぎのようである。

- (1) 木材に含有する全遊離酸量は木材の pH の低下とともに増大した。(Fig. 1)
- (2) 木材の緩衝作用は木材の pH が低い程一般に大きくなり、また経過時間とともに緩衝作用は増大した。(Table 1 および Fig. 5)
- (3) ろ過に用いたろ紙の影響により、ろ紙よりも低い pH を有する木材ではろ過によって pH は一般に高く

なり、一方ろ紙よりも高い pH の木材では低くなった。(Table 2)

(4) 一般に、滴定曲線から pH 5 よりも高い木材に含まれている各弱酸物質の電離定数はほぼ同じ程度である。また、pH の低い木材に含有するそれらの定数は十分に離れていると考えられるが、さらに検討の必要があらう。

最後に、本研究は文部省科学研究費によりおこなった。ここに感謝の意を表する。

#### 参考文献

1. GRAY V. R. : Reserch Report C/RR/1, 1960, The Timber Development Ass. LTD., London
2. SANDERMANN W. and ROTHKAMM M. : *Holz als Roh-u. Werks.* 17 : 433—440, 1959
3. 武南勝美 : 木材誌 10 : 22—29, 1964
4. FREEMANN H. G. and WANGARD F. F. : *F. P. J.* 10 : 311—315, 1960
5. PACKMANN D. F. : *Holzforchung* 14 : 178—183, 1960
6. STAMM A. J. : *F. P. J.* 11 : 310—312, 1961

#### Summary

It has been known that woods are usually acidic materials. This acidity relates closely with some fundamental problems of the wood-based materials, for example corrosion of metals, and discoloration, adhesive property, coating property with paints and rot property of wood. Also this acidity has the important significance in the chemical treatment of wood.

In this paper, the measuremental methods of the pH value of wood were reported.

The wood flour (20—40 mesh) from heartwood of 3 species of softwood (HINOKI : *Chamaecyparis obtusa* SIEB. et ZUCC., SUGI : *Cryptomeria japonica* D. DON and AKAMATSU : *Pinus densiflora* SIEB. et ZUCC.) and 4 species of hardwood (KABA : *Betula Maximowicziana* REGEL, KATSURA : *Cercidiphyllum japonicum* SIEB. et ZUCC., OHNARA : *Quercus crispula* BLUME and KUSU : *Cinnamomum Camphora* SIEB.) in Japan and 4 species of tropical wood (RED LAUAN : *Shorea negrosensis* FOXW., WHITE LAUAN : *Pentacme contorta* M. et R., RED GUM : *Eucalyptus calophylla* R. BR. and WHITE GUM : *Eucalyptus gomphocephala* DC.) were used as the samples for the pH measurement and the potentiometric titration.

The pH measurement was made on the filtrate and the suspension in water. In the potentiometric titration, the filtrate was titrated with 0.01N-NaOH. The total free acid content was calculated as acetic acid per 1 g. of dry wood flour.

In addition to these experiments, the buffering action of wood was estimated. The sample was wood (about 4 grs.) of cross section of 0.3mm. thickness from heartwood of 3 species of softwood (HINOKI, SUGI and AKAMATSU) and 2 species of hardwood (KUSU and KONARA : *Quercus serrata* THUNB.) in Japan and 5 species of tropical wood (RED LAUAN, WHITE LAUAN, RED GUM, WHITE GUM and TEAK : *Tectona grandis* LINN.). The reversed S-shape curve indicates the buffering action of wood.

The experimental results are as follows :

- (1) There was linear relation between the pH value of wood and its total free acid content calculated as acetic acid. (Fig. 1)
- (2) The pH value of the filtrate gave generally higher value than that of the suspension in water. (Table 2)
- (3) The buffering action of wood was higher with increasing time. (Fig. 5) Also, the buffering action of wood tended to be higher as its pH value was lower. (Table 1)