

# 木材並びに樹木の分光化学的研究

(第三報) 発光スペクトルによる、木材並びに樹木中の化学元素の定性分析について。

畔 柳 鎮

Spectrochemical studies of woods and trees.

(III.) On the qualitative analysis of the chemical elements in woods and trees by the emission spectroscopy.

Shigeru KUROYANAGI

## 1. は し が き

物質を構成する元素を確認する方法としては、種々の薬品を使用する、所謂化学的方法によつて、①ガス発生の有無並びにその色彩と臭気による法、②添加薬剤による試料の溶解並びにそれによつて得られる溶液に第二の試薬を作用させて、沈澱生成物を検する方法、③更には過剰の試薬に対する、沈澱再溶解の状況を実験する等、色々の種類がある。そして、それ等の各々は実験に際して、精密を要し、且つ相当の熟練を必要とするけれども、試料が相当量ある場合にはさほど困難ではない。然しながら、試料が少量の場合とか、目的の元素が微量の場合には、この様な化学的方法では、長時間を要する上に、秤量は益々困難となる。

特に林学部門に於ける、木材とか、樹木の化学分析では、試料から得られる灰分は極めて少く、稀に乾物量の10%以上もある場合もないわけではないが、普通2~4%以下の少量であり、更にその中の目的元素は二三のものを除いては、痕跡程度のもが多く、特に近年問題となつてゐる微量元素(Microchemical elements)の分析には、上記の様な化学的操作では著しく困難か、或は殆んど不可能な場合が多い。

著者はこの様な微量元素の分析を、物理的方法によつて達成する爲に、分光分析による方法を試み、既に二三の結果を發表<sup>(1)(2)</sup>して夫々の専門家の批判を仰いで来たのであるが、如上の木材並びに樹木中の諸元素の分析に、又樹木生理に及ぼす微量元素の研究に、更には林地土壤並びに肥料に関する研究分野に、幾分とも参考になるならば、著者の最も喜びとする処である。

近年分光学界の長足の進歩によつて、発光分光分析による無機元素の追跡、特に定性定量両方法の精度の向上による微量分析、ベックマン分光々度計の發明により、吸収スペクトルによる、有機化合物への研究領域の拡充、更には赤外スペクトルによる分析対象物質の拡大等、我々農学林学方面への応用も、今後更に有望となりつゝある。

本報に於いては、その内の生材試料を用いた、木材並びに樹木の構成及び吸収元素の発光スペクトルに依る、定性分析に関する研究結果を報告し、定量分析その他については、後報に続けて發表するつもりである。

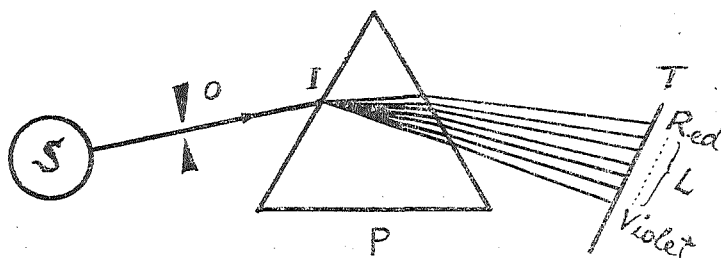
本研究の実施に當つては、株式会社島津製作所研究部科学工作課兼物理課長 橋芳実氏、同研究部科学工作課員 滝下嘉憲氏、の技術面に於ける援助と、東京都立大学長 理学博士 柴田雄

次氏、東京工業大学教授 理学博士 植村琢氏、並びに横浜医科大学教授医学博士 丹野楠彦氏を始め、分光学会々員諸賢から数々の、御指導と御鞭撻を受けた事を附記し、厚く感謝の意を表す次第である。尙実験その他取纏に際しては、本研究室助手 石川達芳君、雇員 塩津栄嬢の勞に負う処が多い。併せて深甚の謝意を表す。

## 2. 原理並びに装置

### (i) スペクトル (Spectrum)

第一図に於いて太陽光線 (S) を、細隙 (O) を通じて暗室に導き、プリズム (P) を通過させ、障壁 (T) に受けると、白色光は分散されて七色の虹 (red ←→ violet) を生ずる。この色の配列が物理学上、スペクトル (L) と呼ばれるものである。太陽光線以外でも物質を灼熱する時は夫々特有の色を発する



が、これを上記の様にして、プリズムにより分散させると、その物質固有のスペクトルが得られる、これを分類すると一般に次の三種となる。

- (a) 連続スペクトル：赤外部より紫外部に亘り連続的な形成をなすもので、主に固体を灼熱する時得られる。
- (b) 帯スペクトル：スペクトルの或部分が、帯状をなして表われるもので、主として分子によるものである。
- (c) 輝線スペクトル：細かい繊細な線からなるもので、主として灼熱した金属元素によつて得られる。

分光分析に用いられるものは、最後の輝線スペクトルであつて、その線の出る位置は、含まれる元素によつて一定であるから、定性的には線の位置によつて、元素の種類を判別出来、又定量的には線の強さによつてその濃度が決定される。

又発光スペクトルに対して、吸収スペクトルと称されるものは、光を或る有色物質の溶液又は気体を通じてスペクトルを見る時、その中間物質の色に相当する部分が吸収されているものであつて、この吸収機構によつて、中間物質の種類や性質が判別出来る。これは主として、有機化合物の分析に用いられる。

### (ii) 発光スペクトルによる定性分析の原理

前述の輝線スペクトルを得る爲の発光手段には、煙光、孤光、火花、真空放電、等があつて、元素によつて刺激の度合も異なるが、元素は、単体で存在しても、化合物の状態にあつても、その発輝するスペクトルは同一であるから、或る物質を適当な方法で発光させて、スペクトル中に、その元素の輝線を見出せば、検体中にその元素の存在を確認する事が出来る。これが発光定性分析の原理である。

一般に或る一つの元素は多くのスペクトル線を出し、又それ等の線の強さも種々であるから、分析には最も適した線を選ばねばならぬが、これには各元素に夫々永存線 (Persistent line) というものがある。これはその元素の濃度を順次減少させていくと、弱い線から順次消失していく

が、こうして最後まで残る線をいうものであつて、この永存線を各元素について知つて置くと、未知の試料について、或る元素の永存線が現われるか否かによつて、その元素の存否を知る事が出来るのである。

### (iii) 実験装置

本実験に使用せる装置は、岡山大学農学部林学教室内分光分析実験室備付の、

- a) 大型火花発生装置 (写真2)
- b) 電極支持台 (写真4)
- c) QF-60型中型水晶分光写真器 (写真1)
- d) 水晶集光レンズ三個 (写真1)

$f: 80, 160, 220\text{mm}$   $\phi: 40, 15, 15\text{mm}$

- e) 分光写真投影器 (写真3)
- f) SR-2型座標測定器 (写真5)

を用い、至べて株式会社島津製作所製のものである。

### 3. 試料及び実験方法

第一報<sup>(1)</sup>及び第二報<sup>(2)</sup>に於いて、生材、灰分及びその抽出液、樹液、土壌及びその抽出液等についての二三の結果を報告したが、本報に於いては、生材のみの結果を纏めたものであつて、木材並びに樹木の各部分を小刀にて細分したまゝのものを第二図の如く、純炭素電極棒の一端に凹孔をあけ試料をこれにつめて電極支持台に取り付け、火花発生装置(電源交流100V)によつて両極間に火花を生ぜしめた。スリットの間隙は、0.005mm 露出時間は2分間、使用乾板は富士プロセス Hard 分光写真乾板(10×4 in)、現像は、FD-31現像液により、20°Cにて7分間、得られた乾板は、分光写真投影器により20倍に拡大して、含有元素のスペクトル線を検出した。

試料採取場所は、木材の樹種別比較用には、主として本研究室所有の材鑑標本を用い、樹木の部分別比較には、立地条件、土壌的因子との関係も併せて見る爲に次の四ヶ所から得られたものを用いた。

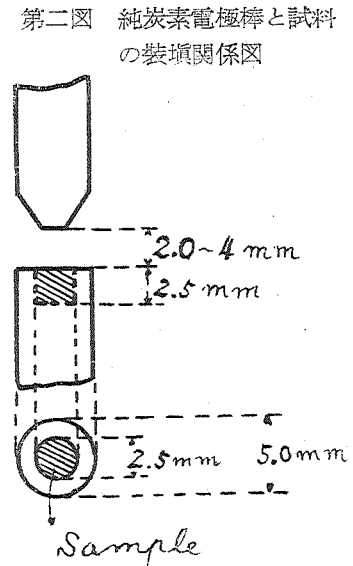
- a) 岡山大学農学部構内
- b) 岡山市内半田山国有林
- c) 岡山縣苫田郡富村内民有林
- d) 玉野直營砂防地

尚別に比較用の標準試料として、本実験に使用した全すべての試料の一部を混合灰化したもの、即ち各種の木材と樹木の各部分並びにその生育地土壌を集めて灰化した試料一茲では便宜上、木灰と名付けた一を用いた。

### 4. 実験結果並びに考察

#### (1) 標準試料(木灰)のスペクトル中に見られる元素とその波長

茲に使用した標準試料とは、前述の如く、本実験に用いた全試料の一部づつをとつて混合灰化したものであつて、木材並びに樹木の各部及びその生育地土壌中に含まれる元素のすべてを含有



第一表 標準試料（木灰）のスペクトル中に見られる元素とその波長表

| 波 長     | 元素 | 強度    | 波 長     | 元素 | 強度  | 波 長    | 元素 | 強度    | 波 長     | 元素 | 強度    |
|---------|----|-------|---------|----|-----|--------|----|-------|---------|----|-------|
| 2296.8  | C  | 3.0   | 2489.75 | Fe | Sp  | 2566.9 | Fe | 0.1   | 2749.3  | Fe | 0.5   |
| 2327.4  | Fe | Sp    | 2490.64 | Fe | Sp  | 2570.5 | Fe | Sp    | 2750.1  | Fe | Sp    |
| 2331.3  | Fe | Sp    | 2491.15 | Fe | Sp  | 2675.7 | Fe | 1.0   | 2753.7  | Fe | 0.1   |
| 2332.8  | Fe | 0.5   | 2496.5  | Fe | Sp  | 2576.1 | Mn | Sp    | 2755.7  | Fe | 0.5   |
| 2338.0  | Fe | 0.3   | 2496.8  | B  | Sp  | 2576.7 | Fe | 1.0   | 2767.5  | Fe | 0.1   |
| 2343.5  | Fe | 1.0   | 2497.6  | B  | 0.1 | 2577.9 | Fe | Sp    | 2776.7  | Mg | 0.1   |
| 2344.3  | Fe | Sp    | 2498.9  | Fe | 0.1 | 2582.3 | Fe | 0.1   | 2778.3  | Mg | 0.1   |
| 2348.1  | Fe | 0.8   | 2501.0  | Fe | Sp  | 2582.6 | Fe | 0.1   | 2779.9  | Mg | 0.2   |
| 2348.3  | Fe | 0.8   | 2502.0  | Zn | Sp  | 2584.5 | Fe | Sp    | 2781.4  | Mg | 0.2   |
| 2359.1  | Fe | 0.5   | 2506.9  | Si | 0.5 | 2585.9 | Fe | 0.5   | 2783.0  | Mg | 0.2   |
| 2359.99 | Fe | 0.8   | 2509.4  | C  | 0.1 | 2591.5 | Fe | 0.1   | 2790.8  | Mg | 1.5   |
| 2360.3  | Fe | 0.8   | 2510.9  | Fe | Sp  | 2593.7 | Mn | 1.0   | 2794.8  | Mn | } 4.0 |
| 2362.0  | Fe | Sp    | 2512.03 | C  | 2.0 | 2594.2 | Fe | Sp    | 2795.5  | Mg |       |
| 2364.8  | Fe | 0.8   | 2514.3  | Si | 0.5 | 2598.4 | Fe | 0.5   | 2798.2  | Mg | } 2.0 |
| 2368.6  | Fe | Sp    | 2516.1  | Si | 0.8 | 2599.4 | Fe | 0.5   | 2798.3  | Mn |       |
| 2370.5  | Fe | Sp    | 2519.2  | Si | Sp  | 2605.7 | Mn | 0.5   | 2801.1  | Mn | 0.5   |
| 2373.6  | Fe | } Sp  | 2519.6  | Fe | 0.2 | 2606.8 | Fe | 0.3   | 2802.7  | Mg | 3.0   |
| 2373.7  | Fe |       | 2522.8  | Fe | 0.8 | 2607.1 | Fe | } 0.3 | 2836.7  | C  | 5.0   |
| 2379.3  | Fe | Sp    | 2524.1  | Si | 0.8 | 2611.9 | Fe |       | 2837.7  | C  | 5.0   |
| 2380.7  | Fe | Sp    | 2524.3  | Fe | 0.8 | 2613.8 | Fe | 0.2   | 2852.1  | Mg | } 0.5 |
| 2382.0  | Fe | 1.0   | 2525.0  | Fe | 0.8 | 2618.0 | Fe | 0.2   | 2852.8  | Na |       |
| 2383.05 | Fe | Sp    | 2527.4  | Fe | Sp  | 2621.7 | Fe | Sp    | 2881.6  | Si | 0.5   |
| 2384.4  | Fe | Sp    | 2528.5  | Si | 1.0 | 2625.7 | Fe | 0.5   | 2928.7  | Mg | 0.8   |
| 2388.6  | Fe | 0.3   | 2529.1  | Fe | 0.8 | 2628.3 | Fe | 0.2   | 2933.1  | Mn | 0.5   |
| 2395.6  | Fe | 1.0   | 2533.8  | Fe | 0.5 | 2631.0 | Fe | 0.5   | 2936.5  | Mg | 0.8   |
| 2399.2  | Fe | 0.5   | 2534.0  | P  | 0.5 | 2632.6 | Fe | 0.1   | 2939.1  | Mn | 0.2   |
| 2404.4  | Fe | } 0.5 | 2535.6  | P  | 0.5 | 2657.8 | Fe | Sp    | 2949.2  | Mn | 0.2   |
| 2404.9  | Fe |       | 2537.2  | Fe | 0.5 | 2666.8 | Fe | 0.3   | 2965.2  | Fe | Sp    |
| 2406.7  | Fe | 0.5   | 2540.9  | Fe | Sp  | 2714.4 | Fe | 0.3   | 2969.4  | Fe | Sp    |
| 2410.5  | Fe | 0.8   | 2542.1  | Fe | Sp  | 2719.0 | Fe | Sp    | 2973.2  | Fe | Sp    |
| 2411.1  | Fe | 0.5   | 2543.9  | Fe | 0.1 | 2720.9 | Fe | Sp    | 2976.1  | Fe | Sp    |
| 2413.3  | Fe | 0.5   | 2544.7  | Fe | Sp  | 2723.6 | Fe | Sp    | 2981.4  | Fe | Sp    |
| 2423.1  | Fe | 0.2   | 2545.9  | Fe | Sp  | 2727.5 | Fe | 0.5   | 2983.6  | Fe | Sp    |
| 2439.7  | Fe | 0.2   | 2546.9  | Fe | Sp  | 2730.9 | Fe | Sp    | 2984.6  | Fe | Sp    |
| 2478.6  | C  | 4.0   | 2549.6  | Fe | 0.1 | 2734.0 | Fe | Sp    | 2994.4  | Fe | Sp    |
| 2479.8  | Fe | Sp    | 2553.3  | P  | Sp  | 2735.5 | Fe | Sp    | 2999.5  | Fe | Sp    |
| 2483.3  | Fe | Sp    | 2554.9  | P  | Sp  | 2739.6 | Fe | 0.5   | 3000.95 | Fe | Sp    |
| 2484.2  | Fe | Sp    | 2558.0  | Zn | Sp  | 2742.4 | Fe | Sp    | 3006.7  | Ca | 5.0   |
| 2487.06 | Fe | Sp    | 2562.5  | Fe | 0.5 | 2743.2 | Fe | 0.5   | 3007.3  | Fe | Sp    |
| 2488.14 | Fe | Sp    | 2563.4  | Fe | 0.8 | 2746.5 | Fe | 0.5   | 3009.6  | Fe | Sp    |

| 波長      | 元素 | 強度    | 波長      | 元素 | 強度  | 波長      | 元素 | 強度  | 波長      | 元素 | 強度    |
|---------|----|-------|---------|----|-----|---------|----|-----|---------|----|-------|
| ○3020.6 | Fe | Sp    | ○3236.6 | Ti | 0.2 | ○3440.4 | K  | Sp  | 3981.8  | Ti | Sp    |
| 2026.4  | Fe | Sp    | ○3239.0 | Ti | 0.2 | 3440.6  | Fe | Sp  | 4031.97 | Fe | Sp    |
| 3037.4  | Fe | Sp    | ○3247.5 | Cu | 0.2 | 3452.3  | Fe | Sp  | ○4044.2 | K  | } Sp  |
| 3047.6  | Fe | Sp    | ○3274.0 | Cu | 0.1 | 3465.9  | Fe | Sp  | ○4047.2 | K  |       |
| 3057.4  | Fe | Sp    | ○3282.3 | Zn | Sp  | 3476.7  | Fe | Sp  | 4062.4  | Fe | Sp    |
| 3059.1  | Fe | Sp    | ○3302.3 | Na | Sp  | ○3706.0 | Ca | 1.5 | ○4225.4 | Ca | } 5.0 |
| 3082.2  | Al | 0.2   | ○3302.6 | Zn | Sp  | 3719.9  | Fe | Sp  | ○4226.7 | Ca |       |
| ○3092.7 | Al | } 0.2 | ○3345.0 | Zn | Sp  | ○3736.9 | Ca | 2.0 | ○4680.1 | Zn | Sp    |
| ○3092.9 | Al |       | 3345.5  | Zn | Sp  | 3883.4  | C  | 5.0 | ○4722.2 | Zn | Sp    |
| ○3158.9 | Ca | 5.0   | ○3349.4 | Ti | 0.2 | ○3933.7 | Ca | 5.0 | ○4810.5 | Zn | Sp    |
| 3168.5  | Ti | Sp    | ○3361.2 | Ti | 0.2 | ○3944.0 | Al | 1.0 |         |    |       |
| ○3179.3 | Ca | 5.0   | 3370.8  | Fe | 0.2 | ○3961.5 | Al | 0.8 |         |    |       |
| ○3234.5 | Ti | 0.2   | 3432.0  | Mn | Sp  | ○3968.5 | Ca | 5.0 |         |    |       |

備考 ○：永存線                      ◎：分析代表線                      Sp：痕跡                      }印は重っているもの  
 数字は目測による輝線強度の比較値                      表中の元素の中 Zn のみは存在が疑しい。

するものと思はれるものである。写真(7)はこの試料と純鉄並びに純炭素電極棒のみの場合に於いて得られたスペクトル写真の一部を拡大して示したものである。この標準試料のスペクトル中に認められた輝線の数は381本であつて波長 2200Å~4600Å の範囲内に認められた。その中現在迄に元素の判明した輝線は永存線でないものも含めて209本であつて、他は勿論永存線以外の線であつて、この際余り重要でないと考えられる線である。

第一表は、元素の判明した輝線を波長の順に示したものであつて、強度とは、乾板上の線の濃さを、投影器下で目測により5階級に分けて、その度合を数字によつて表したものである。

この第一表によつて明らかのように、標準試料中のスペクトル中に認められた元素は、C, Fe, B, Si, P, Mn, Mg, Al, Ca, Cu, Na, Ti, K, Zn. の14元素であつて、この中、Zn, の存在は不明確であり、又Cは補助電極に純炭素棒を使つているので、分析の対象とはなり得ないから、結局この二つを除いた後の12元素が確認出来たわけである。

今この各元素の永存線(第一表中○印を附した線)を元素毎に一括表示すると第二表の如き波長の各線であつて、この中から特に見易い線を選んで分析線とし◎印を附した。即ち得られたスペクトル写真中で、この線の有無を調べる事によつて、その試料中の夫々の元素の有無が定性的に判別出来るものである。しかし旺盛にして、この線のみ頼る事は間違いの起り得る事もあるので、これ等の線を認めた場合には更に第二表中の他の永存線についても、その存否を確かめた後、元素の存在を確定する必要がある。

(2) 木材中の無機元素のスペクトル分析結果

本実験によつて得られたスペクトル中の各元素の永存線の乾板上の強度は附表に一括して表示したが、この中木材々料について、検出元素とその分析線を波長順に並べその強度を一括すると第三表の如きものである。この結果から樹種、心辺材、春秋材等の二三項目別に、上記の含有無機元素の状態を比較検討して見よう。

(a) 樹種と発光スペクトルとの関係

第二表 樹木並びに土壤中に見られる元素の永存線と分析代表線

| 元 素 | 波 長 (Å)           |                   |                  |         |         |
|-----|-------------------|-------------------|------------------|---------|---------|
| Al  | 3082.2            | ●3092.7           | 3944.0           | 3961.5  |         |
| B   | 2496.8            | ●2497.6           |                  |         |         |
| C   | 2296.8<br>2837.6  | ●2478.6<br>3683.4 | 2509.4           | 2512.0  | 2836.7  |
| Ca  | ●3158.9<br>3968.5 | 3179.3<br>4225.4  | 3706.0<br>4226.7 | 3736.9  | 3933.7  |
| Cu  | ●3247.2           | 3274.0            |                  |         |         |
| Fe  | 2332.8            | 2343.5            | 2348.1           | 2382.0  | ●2395.6 |
|     | 2404.8            | 2406.7            | 2410.5           | 2483.3  | 2585.9  |
|     | 2598.4            | 2599.4            | 2607.1           | 2611.9  | 2625.7  |
|     | 2628.3            | 2631.0            | 2739.5           | 2743.2  | 2746.5  |
|     | 2749.3            | 2755.7            | 3020.6           |         |         |
| K   | ●3440.4           | 4044.2            | 4047.2           |         |         |
| Mg  | 2776.7            | 2778.3            | 2779.9           | 2781.4  | 2783.0  |
|     | 2790.8            | 2795.5            | 2798.2           | 2802.7  | 2852.1  |
|     | 2928.7            | ●2936.5           |                  |         |         |
| Mn  | 2576.2            | 2593.7            | 2605.7           | 2794.8  | 2798.3  |
|     | 2801.1            | 2933.1            | 2939.1           | ●2949.2 |         |
| Na  | 2852.8            | ●3302.3           |                  |         |         |
| P   | 2534.0            | ●2535.6           | 2553.3           | 2554.9  |         |
| Si  | 2506.9            | 2514.3            | ●2516.1          | 2519.2  | 2524.1  |
|     | 2528.5            | 2881.6            |                  |         |         |
| Ti  | 3234.5            | 3236.6            | 3239.0           | ●3349.4 | 3361.2  |
| Zn  | 2558.0            | 3282.3            | 3302.6           | 3345.0  | 3345.5  |
|     | 4680.1            | ●4722.2           | 4810.5           |         |         |

備考：◎分析代表線

第三表に於いて、木材は生材を用いた結果では、灰分試料と比較すると、輝線の強度は非常に劣り、定性可能な元素も試料により数が少くなるものもある。即ち生材試料では、無機元素の絶対量が非常に少ない事と、2分間の露出では、その間に全部が燃え切れず、一部分が生材のまゝ残る結果、当然であろう。

しかしそれでも Fe, B, Si, P, Mg, Mn, Al, Ca, Cu, Na, Ti, K. の12元素は、定性出来る。これによると、定性的には種類は樹種間に大きな差異はない。唯茲に挙げた輝線強度の数字は大

第三表 木材の生材試料を用いた場合の

(数字は輝線強)

| 元素 | スペクトル番   | IV 2 | IV 3         | IV 9 | IV 19 | IV 20 | IV 26 | IV 5 | IV 6 | IV 7 | IV 8 |
|----|----------|------|--------------|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
|    | 種類       | キリ   | リグナム<br>バイダー | ケヤキ  | マカバ   | チーク   | アカガシ  | スギ   | スギ   | アカマツ | アカマツ |
|    | 部分<br>波長 | 材    | 材            | 材    | 材     | 材     | 材     | 春材   | 秋材   | 春材   | 秋材   |
| Fe | 2395.6   | 1.0  | 1.0          | 1.0  | 1.0   | 0.5   | 0.3   | 1.3  | 1.5  | 1.5  | 1.5  |
| B  | 2497.7   | 0.3  | 0.3          | Sp   | 0.1   | 0.1   | 0     | Sp   | 0.2  | 0.2  | 0.1  |
| Si | 2516.1   | 0.3  | 0.3          | 0.1  | Sp    | 0.2   | 0.1   | 0.4  | 0.5  | 0.1  | 0.1  |
| P  | 2535.6   | 0.1  | 0.1          | Sp   | Sp    | Sp    | Sp    | 0.3  | 0.5  | 0.2  | 0.1  |
| Mg | 2938.5   | 0.5  | 0.5          | Sp   | 0     | 0     | 0     | 0.5  | 0.5  | Sp   | Sp   |
| Nn | 2949.2   | 0    | 0            | 0    | 0     | 0     | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    |
| Al | 3092.9   | 0    | 0            | 0    | Sp    | Sp    | 0     | 0.2  | 0    | 0    | 0    |
| Ca | 3158.9   | 1.5  | 1.5          | 2.0  | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  |
| Cu | 3247.5   | Sp   | Sp           | Sp   | 0.2   | 0.3   | 0.1   | 0.1  | Sp   | Sp   | Sp   |
| Na | 3302.3   | Sp   | 0            | Sp   | Sp    | Sp    | 0.1   | 0.3  | Sp   | Sp   | Sp   |
| Ti | 3349.4   | 1.0  | 1.0          | 1.2  | 1.5   | 1.5   | 1.0   | 1.0  | 1.0  | 1.5  | 1.5  |
| K  | 3440.4   | 0    | 0            | 0    | 0     | 0     | 0     | 0    | Sp   | 0    | 0    |

体元素含有量の差を現すものではあるが、目測による値である上に厳密に見ると各スペクトルは夫々感光状態に差があり、且つ乾板の違いによつて、現像条件にも差がある爲に、この数字がそのまゝ試料中の濃度を表わすかは疑問である。従つて定量的には更に厳密な補正を要するものであるが、一応長時間内の露出であるのでこの数字が元素の含有量の多少を或程度表すものと仮定するとき、これ又各樹種間には、大きな差はないようである。

## (b) 比重による差

第三表に於いて、日本で一番軽いキリと、世界で一番重いリグナムバイタとの発光スペクトルを比較するに、何等茲に本質的な差は認められなかつた。(写真8) その他前項の樹種間に於ける差も少ない事からも、木材の比重の大小には、無機元素は余り関係はないと思われる。

## (c) 春材と秋材との差

この両者の間に於ける差は余り認められないようである。(写真9)

## (d) 心材と辺材及びアテ材との差

これらの間にも前同様に大きな差は認められなかつた。(写真10)

以上木材の生材試料の発光スペクトルによる分光定性試験の結果では、無機元素の種類及び濃度は、樹種、比重、春秋材、心辺材、並びにアテ材等によつて、余り変化がないようである。

## (3) 発光スペクトルによる樹木各部の定性分析結果の比較

二三の樹種について、材、皮、葉の生材の発光スペクトル線の比較を第四表に一括して示した。これによると元素の種類は部分によつて大きな変化はないが、含量は相当異なる。しかし詳しい量的な考察は次報の定量分析結果の報告の際述べる予定であるが、目測による輝線強度の比較から一応推定出来る事は Fe, B, Al, Cu, Na, Ti, の6元素は部分的には余り差が無く、又多少変化が認められても、それが常に一定の傾向を示さないが、Si, P, Mg, Mn, Ca の5つは部分的に含有量の変化が認められ、その傾向は材に最も少く、皮、葉の順に増加する傾向がある。(写真11)

発光スペクトルによる定性分析結果

度の比較値 Sp: 痕跡

| IV 10 | VI 12 | VI 13 | IV 15 | IV 16 | IV 17 | IV 18 | IV 22 | IV 23 | IV 24 | IV 25 | III 3 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ブナ    | ブナ    | イス    | イス    | ヒノキ   | ヒノキ   | ヒノキ   | ネズコ   | ネズコ   | オオナラ  | オオナラ  | 木灰    |
| 心材    | 辺材    | 心材    | 辺材    | アテ材   | 辺材    | 心材    | 心材    | 辺材    | 心材    | 辺材    | 標準    |
| 1.5   | 0.8   | 0.8   | 1.0   | 1.5   | 1.5   | 1.0   | 0.2   | 0.3   | 0.5   | 0.5   | 1.0   |
| Sp    | 0.1   | Sp    | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | Sp    | 0.1   | 0.1   | 0.2   | 0.1   |
| 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | Sp    | Sp    | Sp    | 0.2   | 0.2   | 0.3   | 0.3   | 0.8   |
| Sp    | 0.1   | 0.1   | 0.5   | 0.1   | 0.1   | Sp    | Sp    | Sp    | Sp    | Sp    | 0.5   |
| Sp    | Sp    | Sp    | Sp    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.8   |
| 0     | Sp    | Sp    | Sp    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.2   |
| 0     | Sp    | Sp    | Sp    | Sp    | Sp    | Sp    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.2   |
| 1.5   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 5.0   |
| 0.2   | Sp    | 0.2   | 0.2   | Sp    | 0.2   | 0.2   | 0.1   | 0.1   | 0.2   | 0.2   | 0.2   |
| Sp    | 0.2   | 0.3   | 0.3   | Sp    | Sp    | Sp    | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | Sp    |
| 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.2   | 0.2   |
| 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | Sp    |

第四表 発光スペクトルによる樹木各部の定性分析結果

| 元素 | スペクトル番号<br>種類<br>部分<br>波長 | VI 20 | III 21 | III 22 | VI 4        | VI 3 | VI 2 | VI 17 | VI 15 | VI 13 | VI 18 | VI 16 | VI 14 | V 15 | V 16 | V 19 | V 10 | V 11 |
|----|---------------------------|-------|--------|--------|-------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
|    |                           | スギ    |        |        | ヒメヤシヤ<br>アシ |      |      | ヒノキ   |       |       | スギ    |       |       | ヒノキ  |      |      | アカマツ |      |
|    |                           | 材     | 皮      | 葉      | 材           | 皮    | 葉    | 材     | 皮     | 葉     | 材     | 皮     | 葉     | 根材   | 形成層  | 葉    | 葉    | 生長点  |
| Fe | 2395.6                    | 1.5   | 1.5    | 2.0    | 1.0         | 1.0  | 1.0  | 1.0   | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 1.0  | 0.5  | 0.1  | 0.1  | 0.5  |
| B  | 2497.7                    | 0.5   | 0.5    | 1.0    | 0.1         | 0.1  | 0.2  | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1  | Sp   | Sp   | Sp   | Sp   |
| Si | 2519.1                    | 0.2   | 0.2    | 0.5    | 0.3         | 0.2  | 0.5  | 0.4   | 0.8   | 0.5   | 0.3   | 0.5   | 0.8   | 1.0  | 0.2  | Sp   | Sp   | 0.5  |
| P  | 2535.6                    | Sp    | 0.2    | 0.5    | 0.3         | 0.3  | 0.3  | 0.5   | 0.5   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.5   | 0.5  | 0.1  | Sp   | 0    | Sp   |
| Mg | 2936.5                    | Sp    | 1.5    | 0.2    | 0.2         | 0.5  | 2.5  | Sp    | 0.3   | 2.5   | Sp    | Sp    | 2.5   | 1.5  | 1.5  | 1.5  | Sp   | 1.0  |
| Mn | 2949.2                    | Sp    | 0      | 0.5    | Sp          | Sp   | 1.0  | 0     | 0     | 1.0   | 0     | 0     | Sp    | 0.2  | 0.5  | 0.5  | 0.2  | 1.0  |
| Al | 3092.9                    | 0.3   | Sp     | Sp     | 0           | 0    | 0.3  | 0.1   | 0.2   | 0.2   | Sp    | 0.2   | 0.3   | 1.0  | 0.2  | 0    | 0    | 0.5  |
| Ca | 3158.9                    | 2.0   | 2.0    | 2.0    | 1.0         | 1.0  | 2.5  | 1.5   | 2.0   | 2.5   | 2.0   | 1.8   | 2.5   | 2.5  | 2.5  | 1.5  | 0.2  | 2.0  |
| Cu | 3247.5                    | 0.1   | 0.2    | 0.2    | Sp          | 0.2  | 0.3  | 0.2   | Sp    | 0.2   | 2.1   | 2.2   | 0.1   | 0.5  | 0.3  | 0.1  | 0    | Sp   |
| Na | 3302.3                    | 0     | 0.1    | 0.1    | 0.2         | 0.2  | 0.2  | 0.2   | 0.3   | 0.1   | 0.4   | 0.2   | 0.2   | Sp   | Sp   | Sp   | 0    | 0    |
| Ti | 3349.4                    | 2.0   | 2.0    | 2.0    | 1.5         | 1.5  | 1.5  | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5  | 0.5  | 0.1  | 0.5  | 1.0  |
| K  | 3440.4                    | 0     | 0      | 0      | 0           | 0    | 0.1  | 0     | 0     | 0.5   | 0     | 0     | 0     | 0.1  | 0.1  | 0.2  | Sp   | 1.0  |

Kは生材試料では不明瞭であった。又根、形成層、生長点等の部分も一二表に示したが、例が少ない為今回の実験のみでは、はつきり言えないが、何れも材よりは無機元素の含有量は多い様である。

(4) 樹葉中の無機元素と生育地土壌との関係

先づ立地条件を異にする土壌のスペクトルの比較であるが、その二三の例を第五表に掲げる。



これによると、P, K, の二元素を除いて他の元素は、立地並びに場所の異なるに従つてかなりの相違が見られる。第六表はこれ等の土地に生育する樹木の葉の生試料のスペクトル分析結果であるが、定性的には葉中の化学元素は、その生育地土壌と密接な関係にある事がわかるが、その詳細は定量分析の結果の上で論ぜられるべきで、次報に於いてこの問題を考察する予定である。

又樹葉中の化学成分は、樹種の異なるに従つて相当差が認められ、この点材の場合とは違う様であるが、これも定量分析の結果を見なくては何とも言えない。

第五表 発光スペクトルによる土壌の定性分析結果

| 元素 | スペクトル番<br>種 類 | III 13 | V 4        | V 14       | VI 8      | VI 9      | VI 12        | VI 16 | V 11 |
|----|---------------|--------|------------|------------|-----------|-----------|--------------|-------|------|
|    |               | 圃 場    | 禿 地        | ヒノキ造林地     | 禿 地       | 四十生ヒノキ造林地 | 十年生スギ、ヒノキ造林地 | 焼 山   | 焼カヌ山 |
| 波長 | 場所            | 岡大農学部  | 半田山<br>国有林 | 半田山<br>国有林 | 玉野<br>砂防地 | 富 村       | 富 村          | 富 村   | 富 村  |
| Fe | 2395.6        | 2.0    | 0.2        | Sp         | 1.0       | 0.8       | 1.0          | 1.0   | 1.0  |
| B  | 2497.6        | 0.2    | Sp         | 0          | 0.2       | Sp        | 0.1          | 0.2   | 0.1  |
| Si | 2516.1        | 2.0    | 1.0        | 0.1        | 1.5       | 1.0       | 1.0          | 1.0   | 1.0  |
| P  | 2535.6        | 0      | 0          | 0          | 0         | 0         | 0            | 0     | 0    |
| Mn | 2605.7        | 0      | 0.1        | 0.1        | 0         | 0         | Sp           | 0.5   | Sp   |
| Mg | 2936.5        | 0.2    | 0          | Sp         | 0         | Sp        | 0            | Sp    | 0    |
| Al | 3092.7        | 1.0    | 0.5        | 0.1        | 1.0       | 0.5       | 0.3          | 0.5   | 0.3  |
| Ca | 3158.9        | 1.0    | 0.3        | 1.5        | 0.8       | 0.5       | 0.3          | 0.8   | 0.3  |
| Cu | 3247.5        | 0.1    | 0.2        | Sp         | 0.2       | 0.1       | 0.3          | 0.1   | 0.2  |
| Na | 3302.3        | Sp     | 0          | 0          | 0.5       | 0.1       | Sp           | 0.1   | Sp   |
| Ti | 3349.4        | 2.0    | 1.5        | 0.5        | 1.5       | 1.5       | 1.5          | 1.5   | 1.5  |
| K  | 3440.4        | 0      | 0          | 0          | 0         | 0         | 0            | 0     | 0    |

第六表 生育地を異にせる二三の樹葉のスペクトル分析結果

| 元素 | スペクトル番<br>樹 種 | III 16        | III 22   | III 24   | III 25     | V 10       | V 19      | VI 7      | VI 2      | VI 5     | VI 13 | VI 14    | VI 19    | VI 20 |
|----|---------------|---------------|----------|----------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|----------|-------|----------|----------|-------|
|    |               | アラカシ          | スギ       | クス       | クリ         | アカマツ       | ヒノキ       | アカマツ      | ヒメヤシヤブシ   | オホバヤシヤブシ | ヒノキ   | スギ       | スギ       | スギ    |
| 波長 | 場所            | 岡大農学部<br>農学部内 | 農学部<br>内 | 農学部<br>内 | 半田山<br>国有林 | 半田山<br>国有林 | 玉野<br>砂防地 | 玉野<br>砂防地 | 玉野<br>砂防地 | 富村       | 富村    | 富村<br>焼山 | 富村<br>焼山 |       |
| Fe | 2395.6        | 2.5           | 2.0      | 1.0      | 1.0        | 0.1        | 0.1       | 0.3       | 1.0       | 1.0      | 0.8   | 0.8      | 0.8      | 0.4   |
| B  | 2497.6        | 1.0           | 1.0      | 0.5      | 0.5        | Sp         | Sp        | 0.1       | 0.2       | 0.1      | 0.1   | 0.1      | 0.1      | Sp    |
| Si | 2516.1        | 2.0           | 0.5      | 0.5      | 0.5        | Sp         | Sp        | 0.2       | 0.5       | 0.2      | 0.5   | 0.8      | 0.8      | 0.3   |
| P  | 2535.6        | 1.0           | 0.5      | 0        | 0          | 0          | Sp        | 0.1       | 0.3       | 0.2      | 0.3   | 0.5      | 0.3      | Sp    |
| Mn | 2605.7        | 2.0           | 1.0      | 1.0      | 1.0        | 0.5        | 0.5       | 0         | 1.0       | 0.5      | 2.0   | 1.0      | 0.5      | Sp    |
| Mg | 2936.5        | 2.0           | 0.2      | 1.0      | 1.0        | Sp         | 1.5       | 0.1       | 2.5       | 1.5      | 2.5   | 2.5      | 1.5      | 1.0   |
| Al | 3092.7        | 1.0           | 1.0      | 1.0      | 1.0        | 0          | 0         | Sp        | 0.5       | 0.1      | 0.3   | 0.3      | 0.2      | 0.1   |
| Ca | 3158.9        | 2.5           | 2.0      | 2.0      | 2.0        | 0.2        | 1.5       | 1.0       | 2.5       | 1.5      | 2.5   | 2.5      | 3.0      | 2.0   |
| Cu | 3247.5        | 0             | 0.2      | 0.2      | Sp         | 0          | 0.1       | 0.2       | 0.3       | Sp       | 0.2   | 0.1      | 0.1      | Sp    |
| Na | 3302.3        | 0             | 0.1      | Sp       | Sp         | 0          | Sp        | 0.3       | 0.2       | 0        | 0.1   | 0.2      | 0.2      | Sp    |
| Ti | 3349.4        | 2.0           | 2.0      | 2.0      | 2.0        | 0.5        | 0.1       | 1.5       | 1.5       | 1.5      | 1.5   | 1.5      | 1.3      | 1.3   |
| K  | 3440.4        | 0.5           | 0        | 0        | 0          | Sp         | 0.2       | 0         | 0.1       | 0        | 0.5   | 0        | 0        | 0     |

又以上の実験結果の詳細は附表に一括して表示した。

### 5. 発光スペクトルによる、生材試料の定性分析法の長所、短所

本実験を通じて、この方法の長所と思はれる諸点は

- (a) 試料が少くて良い事：材、皮、葉等は細分して、炭素電極の一端に開けた容積 1cc の凹孔につめるだけの分量で充分である。
- (b) 多くの試料が迅速に定性出来る事：1/2 乾板で 20~35 個の試料のスペクトルを撮影したが、現像を終り、定性出来るまでに半日も要さなかつた程である。
- (c) 同時に多くの元素が、定性出来る事：これは今迄の化学薬品による分析に比較して、非常に勝れた点で、元素を前もつて推定して置く必要もなく、又従来不純物として捨て去られたもの迄、一目にして判明出来る。
- (d) 分析感度が非常によい事、従つて、微量元素の分析に適する。
- (e) 結果は乾板として永久に保存出来るので何時でも再調査出来る事。

一方に於いて、この方法の短所と思われる点は

- (a) 装置が高価であるので一般的ではない事
- (b) 元素によつて分析困難なものがある事：即ち C, O, H, N の有機物の合成に必須な元素は、これを空気中にて灼熱するが爲に分析の対象とする事は出来ない。又写真撮影を要する爲、波長範囲に制限があつて元素によつて、その範囲内に良い輝線が現われないものがある。
- (c) 生材試料中の無機元素の量が微量のため分析感度以下の事が起り得る事：結果としては、微量元素を研究対象とする場合は、やはり灼熱灰化した試料を用いる事が望ましい。
- (d) 元素により輝線の数が多い爲に、目的元素の波長を確認するのに相当熟練を要する事。

等の短所が挙げられるが、前に述べた長所は良くその短所を補つて余りあるもので、将来、農学林学部門の研究分野に於いて非常に有益な方法となるであろう。

### 6. 総 括

本報は、交流火花発生装置を用い木材並びに樹木の生材試料及びその生育地土壤中の微量元素の定性分光分析について述べたものである。

(1) 木材並びに樹木各部の生材のまゝのスペクトルは、灰分の場合より淡かつた。然し乍ら、Fe, B, Si, P, Mg, Mn, Al, Ca, Cu, Na, Ti, K, の12元素は定性的に判別出来た。

(2) 木材の生材試料に於ける定性分光分析の結果によると、木材中の無機化学元素の種類及び含有量は、樹種、比重、春秋材、心辺材及びアテ材等の因子による差は余り無かつた。

(3) 樹木の生材試料による結果でも、同様に定性的には樹木各部に於ける差は余り無かつた。しかし量的には、Si, Mn, Mg, Ca, P, の五元素の部分的差は認められ、葉と樹皮は他の部分より、これ等の元素に富む。

(4) 森林土壤の無機元素含有量は、試料の採集場所の状態によつて差があり、樹木の葉の中の無機元素の含量は森林土壤中のそれと、密接な関係があると考えられる。

## 文 献

- (1) 畔柳鎮 (1952) : (第一報) 発光スペクトルに依る樹木の生育に及ぼす微量元素の影響に関する研究. 分光研究. 第四号. 印刷中. (昭和27年10月分光分析学会生物部会. 横浜医大にて講演)
- (2) 畔柳鎮 (1952) : (第二報) 木材並びに樹木の発光分光分析の感度について. 第二回日本林学会関西支部大会講演集. 印刷中 (昭和27年11月, 松山農科大学にて講演)
- (3) W. R. BRODE (1943) : "Chemical Spectroscopy"
- (4) 柴田雄次, (1935) : 分光化学前編
- (5) 太秦康光 (1939) : 発光吸収分光化学分析法
- (6) 植村琢 (1950) : 分光化学実験法
- (7) 岩村新 (1931) : 定性定量分光化学分析
- (8) 小田伸彬 (1951) : 分光分析の金属部門に於ける應用. 分光研究 I. (2) P. 3.
- (9) 島津製作所 (1952) : 元素永存線波長表 (別刷)
- (10) 橋芳実 (1952) : 分光分析実験法. 第四回分光分析講習会テキスト. P. 139.
- (11) 丹野楯彦 (1951) : 分光分析の生物学への應用. 第四回分光分析講習会テキスト. P. 113.
- (12) HARRISON, G. R. (1939) : M. I. T. Wavelength Table of 100,000 Spectrum Lines.

## R é s u m é

In the present paper the results of the qualitative spectroscopic studies on the microchemical elements in raw woods, green trees and the forest soils using alternating current spark are reported.

1.) Spectrums of raw wood samples and various parts of a green tree were lighter than those of their ash.

But the qualitative determination of 12 elements (Fe, B, Si, P, Mg, Mn, Al, Ca, Cu, Na, Ti, and K,) was possible.

2.) According to the results of the qualitative spectroscopic analysis of raw woods, there were rather little difference in the kinds and contents of inorganic chemical elements, which is due to the following factors :

- a.) species.
- b.) specific gravity.
- c.) spring and summer woods.
- d.) heart and sap woods.
- e.) normal and compression woods.

3.) In the samples of green trees, the results of the qualitative spectroscopic analysis showed little difference among the several parts of a tree. But the quantitative difference of following five elements was found, Si, Mn, Mg, Ca, and P : the leaf and bark were richer in these elements than in the other parts of a tree.

4.) The contents of inorganic elements of forest soils were found different according to the conditions of the collecting spots.

It seems that the contents of inorganic elements in leaves of trees are intimately connected with those of the forest soils.

## スペクトル写真の説明

写真(6) (Plate VI) 樹木部分並びに生育地土壤に関するスペクトル写真の一例(原寸)

- |                      |                |
|----------------------|----------------|
| ① クレオソート注入アカマツ辺材     | ⑪ 10年生スギ葉(富村)  |
| ② ヒメヤシヤブシ葉(玉野)       | ⑫ " ヒノキ皮(")    |
| ③ " 皮(")             | ⑬ " スギ(")      |
| ④ " 木部(")            | ⑭ " ヒノキ木部(")   |
| ⑤ オオバヤシヤブシ葉(")       | ⑮ " スギ(")      |
| ⑥ " 皮(")             | ⑯ 焼山スギ葉(3年)(") |
| ⑦ アカマツ葉(")           | ⑰ 焼かぬ山"(")(")  |
| ⑧ 砂防地土壤(")           | ⑱ 焼山スギ木部(")(") |
| ⑨ ヒノキ(40年)造林地土壤(富村)  | ⑲ 焼かぬ山"(")(")  |
| ⑩ 焼山土壤(")            | ⑳ アベマキコルク(")   |
| ⑪ 焼かぬ山"(")           | ㉑ 椎 茸          |
| ⑫ スギ・ヒノキ造林地(10年生)(") | ㉒ 人 参          |
| ⑬ 同上ヒノキ葉(")(")       |                |

写真(7) (Plate III 1, 2, 3) 純鉄・純炭素棒並びに木灰標準試料のスペクトル写真とその波長との関係(5倍拡大, 部分)

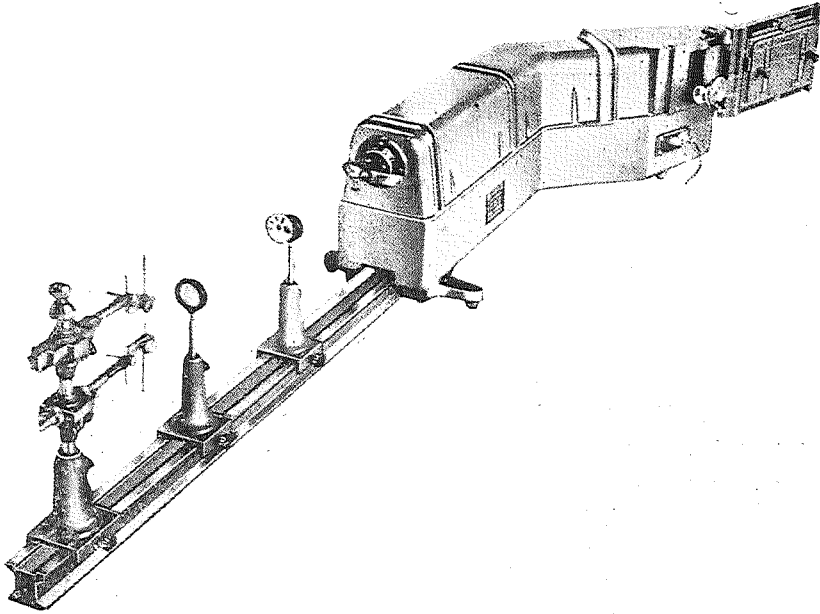
写真(8) (Plate IV 2, 3) キリ材とリグナムバイタ材(")

写真(9) (Plate IV 5, 6, 7, 8) スギ並びにアカマツ材の春材と秋材(")

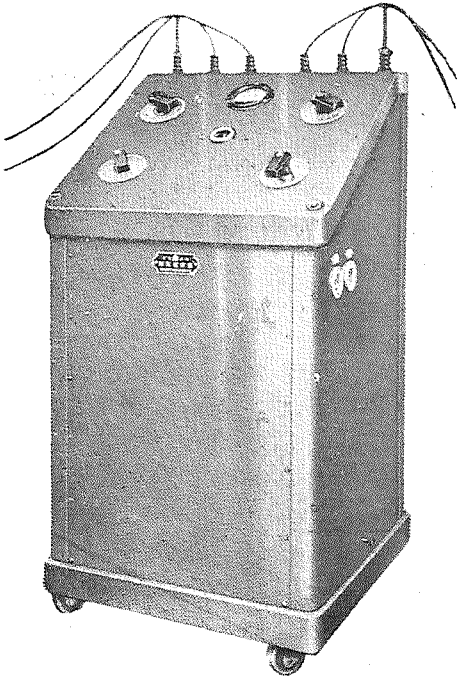
写真(10) (Plate IV 16, 17, 18) ヒノキのアテ材と心材, 辺材(")

写真(11) (Plate VI 12-18) スギ, ヒノキ造林地(10年生)土壤と葉, 皮, 木部のスペクトル写真(")

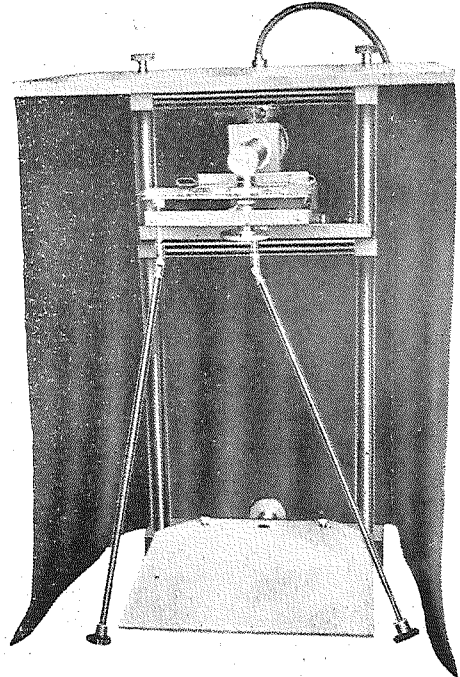
写真(1) QF-60型水晶分光写真器



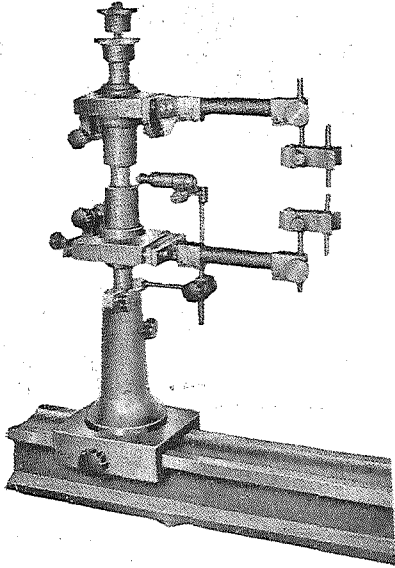
写真(2) 大型火花發生装置



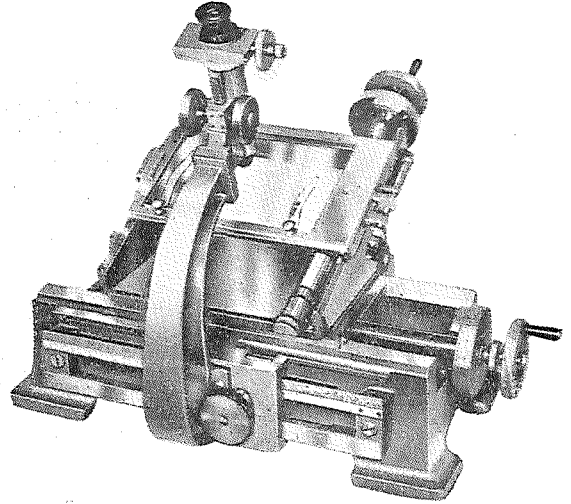
写真(3) 分光写真投影器



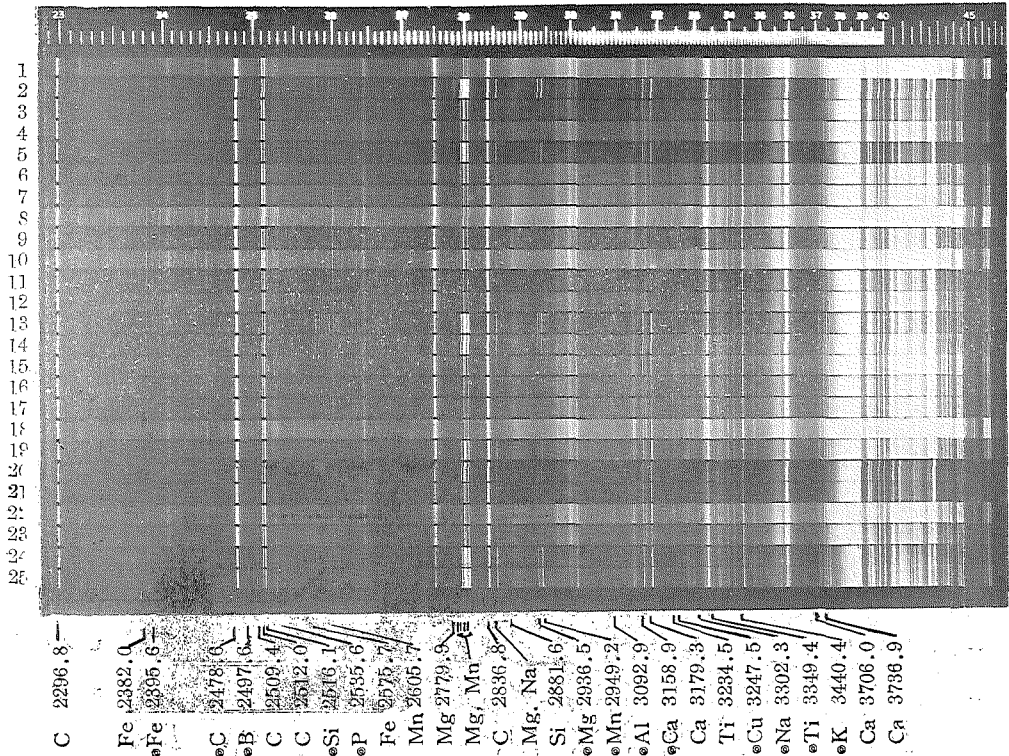
写真(4) 電極支持台



写真(5) SR-2型座標測定器



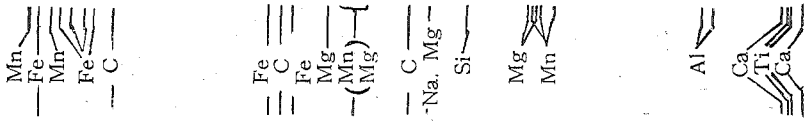
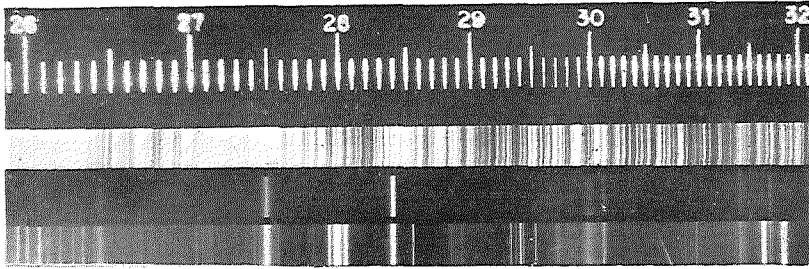
写真(6) スペクトル写真の一例(原寸)



◎印は検出された元素の分析代表線

写真

(7)



波長

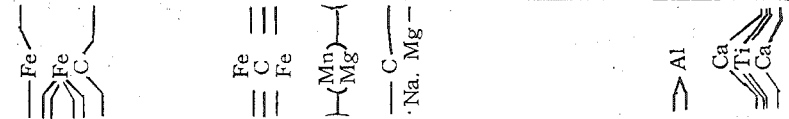
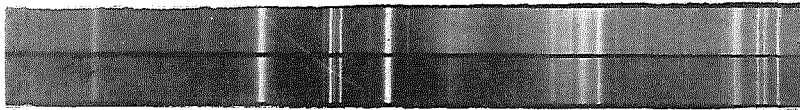
純鉄

純炭素棒

木灰標準試料

写真

(8)



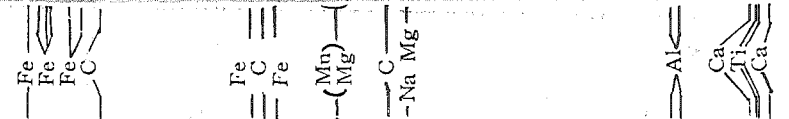
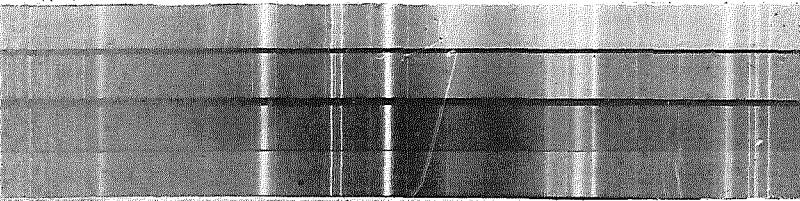
キリ材

リグナム材

パイタ材

写真

(9)



スギ春材

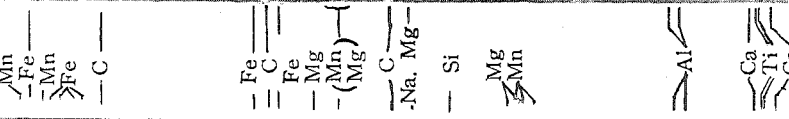
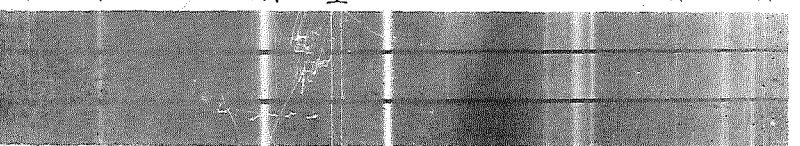
スギ秋材

アカマツ春材

アカマツ秋材

写真

(10)



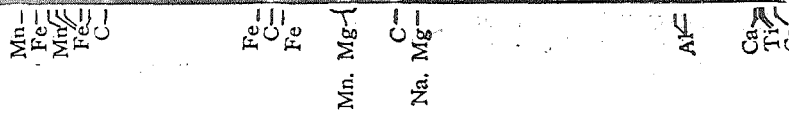
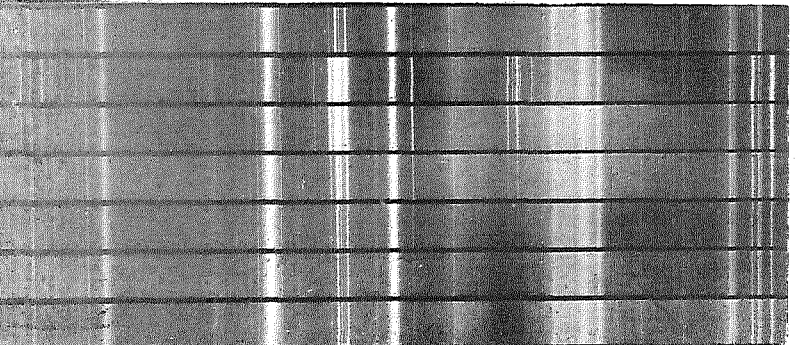
ヒノキ皮材

〃 辺材

〃 心材

写真

(11)



土

ヒノキ葉

スギ葉

ヒノキ皮

スギ皮

ヒノキ木部

スギ木部



附表 木材の生材試料による発光スペクトル中に現われる元素の永存線とその強度表

Main data table with columns for '試料番号' (Sample No.), 'スペクトル番号' (Spectrum No.), '種類' (Type), '部分' (Part), '場所' (Location), and 64 columns for '元素' (Elements) including Fe, Cu, Ca, K, Mg, Mn, etc. Each cell contains a numerical value representing the intensity of the spectral line.