

ブナ褐変色防止に関する研究 (第 1 報)

主として各種薬剤処理による影響

中 村 章⁽¹⁾
阿 部 寛⁽²⁾

I 緒 言

ブナ材の辺材は伐採直後およびその製材後において材の鉋断面は白色であるが放置すると変色菌、腐朽菌、空気等の影響で表面から内面にむかつて速やかに紫色または褐色に変色してゆく。このことはよく知られているし、またそれがブナ材利用上の欠点とみなされている。その防止のために伐採直後の丸太の林内予備防腐防虫処理法として幾多の試験が発表されていて、菌による変色に対してはその処理法の改善が逐次行われてきている。しかるに、ブナ生材が製材直後逐次褐色を増し 1 日も経つとすつかり褐変色する問題については、その報告をみしていない。

この褐変色は表面的で鉋削すると、また白色の木肌が現われるが、すぐまた褐変する。特に製材後数日たつた材を人工乾燥すると材表面の褐変がはなはだしくなる。この褐変は表面的であるとはいえ材の利用上からはみぐるしいのでこれを防止するには製材直後何らかの処理をしなければならない。

この変色の原因として一応考えられることは、ブナ材を P.C.P. または P.C.P.-Na で処理した場合赤褐色に変化すること、および塩化第二鉄溶液によつて濃緑色に変色することから、ブナ材辺材中にフェノール性物質が存在し、このフェノール性物質が菌によつては、その菌のもつている酸化酵素によつて起る変色のにない手となり、菌害を受けない場合でも生材中の酵素の関与とともに空気による酸化および薬剤による変色のおもな原因となつていると考えられるので、この見地により変色防止の実験を主として化学的処理について行い、それに物理的処理の関係も一部あわせ行つたので報告する。

本試験の実施にあつては木材部加工科乾燥研究室長寺沢真技官ならびに化学部木材成分研究室長近藤民夫技官より有益なる助言を賜わり、また試験材の調整には接着研究室菅野義作技官ならびに製材研究室各位の御協力を受け、かつまた材質改良研究室の吉川康夫技官ならびに川村二郎技官には多大の御助力を得たことを深く感謝する。

II 試 験 材

供試材は秋田県生保内営林署管内のブナ材で昭和 31 年 2 月中旬に伐採し、3 月中旬林業試験場において製材した辺材を使用した。製材後直ちに鉋がけし、変色しないうちに各種の試験に供した。形状は厚さ約 1.5cm、巾約 5cm、長さ約 10cm のもので、含水率は 60~80% のものである。ただし、冷蔵乾燥の試験に用いたものは群馬県利根郡片品村産のブナ材で昭和 28 年 5 月伐採し直ちに林業試験場で製材した生材を使用した。

(1) 木材部材質改良科材質改良研究室長 (2) 木材部材質改良科材質改良研究室員

なお、本試験は製材より処理までの時間を短くしなければならない関係上同じ処理ごとにそれぞれ2枚の試験片しか用いられなかつたが、結果には大した偏異はみられなかつた。

Ⅲ 試験法ならびに結果

1. 物理的処理法

1. 1 冷蔵乾燥

生材を $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ の冷蔵庫に気乾になるまで放置した。3~6 カ月放置してから試片を取りだしてみるとほとんど変色しなかつたが乾燥までにはとうぜん長期間を要した。

1. 2 真空乾燥

生材を真空デシケーター中に入れ、シリカゲルを乾燥剤として用い、 40mmHg で室温にて気乾材まで乾燥した。材色は大気乾燥材に比して淡くその効果が認められた。乾燥までに約1週間を要した。

1. 3 熱気乾燥

生材を 60°C 恒温器に入れて3日後取りだしたが表面の褐変はなく材全体が桜色になる程度である。

2. 化学的処理

2. 1 溶媒による抽出処理

生材をアセトン中に浸漬すると赤褐色の物質が抽出されてくる。3日間浸漬した材を室内に放置して乾燥したところ、材面は淡橙色となり無処理材のような褐変色はなかつた。この方法は溶媒乾燥法として今後の研究にまつところである。

2. 2 薬剤処理

2. 2. 1 Table 1 に記載の薬剤を5%水溶液として調整しそれぞれ 300cc のビーカーに一定量 (100cc) ずつとつてこのビーカーの中に迅速に鉤かけ処理をした試験片を2枚ずつ同時に立てかけ試験片の下端部を30分間薬剤溶液中に浸漬した後とりだし、室内の直射日光のあたらない実験台の上に枕木をおいて南面してならべた。約1カ月放置して処理部分を上半部の未処理部分および無処理材と比較して変色状況を調べた。その結果は Table 1 に示すとおりである。なお、バット中に流水を通し、その中に試験片をおいたが外面は変色した。

2. 2. 2 前項の処理で有効とみられた薬剤について濃度別に調べ、さらに数種の薬剤を追加して Table 2 の結果を得た。方法は前項の処理と同様であるが放置期間は約2カ月とした。これは酸処理が時間の経過によつて特別の呈色をすることがわかつたからである。

Ⅳ 考 察

1. 物理的処理法はいずれも製材後変色しないうちに迅速に処理すれば効果があり、また溶媒処理についても有望であるが実際的には経営上の困難が伴うであろう。したがつて、薬剤処理法の検討が必要であると考えられる。

2. Table 1 と Table 2 の間には著しく差のあるものは特に酸処理のものである。これは放置期間の差によるもので酸処理材は時間の経過によつて特別な呈色をしてくることを示している。また、ほかの薬剤処理でもいわゆる日やけの現象を起してきて両表の間に差がついたものであろう。

3. フェノール性物質に特有の呈色を示す薬剤およびアルカリは材色を著しく変色させた。

Table 1. 薬剤別処理材の変色防止効果
Effectiveness on preventing stain by chemicals.

薬 剤 名 Chemicals	防止効果 Effectiveness	備 考 Remarks	薬 剤 名 Chemicals	防止効果 Effectiveness	備 考 Remarks
硫 酸 H_2SO_4	A		重クロム酸加里 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	D	灰 緑 色 (greyish green)
塩 酸 HCl	A		塩 化 加 里 KCl	B	
硼 酸 H_3BO_3	A		塩 化 亜 鉛 ZnCl_2	B	
磷 酸 H_3PO_3	A		塩化カルシウム CaCl_2	D	淡 黄 色 (light yellow)
醋 酸 CH_3COOH	A		塩 化 第 一 錫 SnCl_2	D	淡 紫 紅 色 (light purplish pink)
蔞 酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	A		硫 酸 亜 鉛 ZnSO_4	B	
サルチル酸 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$	A		硫 酸 加 里 K_2SO_4	C	
苛性ソーダ NaOH	D	濃 褐 色 (dark blue)	硫 酸 銅 CuSO_4	D	緑 青 色 (greenish blue)
塩化第二鉄 FeCl_3	D	濃 緑 色 (dark green)	硫酸マンガン MnSO_4	C	
塩化アルミ AlCl_3	D	薄 緑 色 (light green)	次亜硫酸ソーダ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	C	
塩化バリウム BaCl_2	C		酸性硫酸ソーダ NaHSO_4	C	
硼 砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	B		亜硝酸ソーダ NaNO_2	D	灰 褐 色 (greyish brown)
亜砒酸ソーダ Na_3AsO_3	B		漂 白 粉 $\text{CaCl}(\text{OCl})$	D	淡 灰 緑 色 (light greyish green)
弗化ソーダ NaF	D	微 紫 紅 色 (light purplish pink)	T. F. I. — A organic mercuric comp.	D	濃 褐 色 (dark brown)
硅弗化ソーダ Na_2SiF_6	A		Na — P. C. P.	D	濃 褐 色 (dark brown)
食 塩 NaCl	A		過マンガン酸加里→ 蔞酸 $\text{KMnO}_4 \quad \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	C	

Note: (1) A: 変色しないもの(effective)

B: 効果の認められるもの(slightly effective)

C: 薬剤効果のないもの(ineffective)

D: 特殊の着色をするもの(special coloring)

(2) 薬剤濃度はすべて5% (The concentration of the chemicals were 5%)

(3) この成績は処理後1ヵ月放置のもの (These results were observed after one month)

Table 2. 濃度別処理材の変色防止効果
Effectiveness on preventing stain by various concentrations of chemicals.

薬 剤 名 Chemicals	濃 度 Concentration (%)	変 色 防 止 効 果 Effectiveness on preventing stain				備 考 Remarks
		処理後水洗しない場合 Not washed after treatment		処理後水洗した場合 Washed after treatment		
		材 表 面 Surface	材 裏 面 Backface	材 表 面 Surface	材 裏 面 Backface	
硫 酸 H ₂ SO ₄	10.0	D	D			dark pink 濃桃色
	5.0	D	D	D	D	pink 桃 色
	2.5	D	D	D	D	light pink 淡桃色
	1.0	D	D	D	A	"
	0.5	D	A	A	A	"
	0.1	C	E	C	B	
塩 酸 HCl	10.0	D	D			dark pink 濃桃色
	5.0	D	D	D	D	pink 桃 色
	2.5	D	A	D	A	light pink 淡桃色
	1.0	C	A	E	A	
	0.5	C	A or B	B	A	
	0.1	C	B or C	C	B	
磷 酸 H ₃ PO ₃	5.0	B	B	B	A	
	1.0	B	B	B	B	
	0.5	B	B	B	B	
硼 酸 H ₃ BO ₃	飽和(saturated sol.)	B	B			
	5.0	C	A	B	B	
	1.0	C	C	B	B	
醋 酸 CH ₃ COOH	5.0	B	A	B	A	
	1.0	B	B	E	A or B	
	0.5	C	B	C	B	
蔞 酸 H ₂ C ₂ O ₄	5.0	D	C	D	A	light pink 淡桃色
	1.0	E	A	B	A	
	0.5	B	A	B	A	
サルチル酸 C ₆ H ₄ OH・COOH	飽和(saturated sol.)	B	A	B	A	
	飽 和 2 倍 液 (saturated sol.×1/2)	E	A			
硅弗化ソーダ Na ₂ SiF ₆	飽和(saturated sol.)	B	A	C	B	
	飽 和 5 倍 液 (saturated sol.×1/5)	C	B	C	C	
亜硫酸ソーダ Na ₂ SO ₃	5.0	B	A			
	1.0	B	B			
	0.1	B	B			
塩 化 水 銀 HgCl ₂	0.5	B	A	B	A	
	0.1	B	B			
食 塩 NaCl	10.0	A	A			
	5.0	A	A	C	B	
	1.0	B	B	C	B	
	0.5	B	B	C	C	
漂 白 粉 CaCl(OCI)	5.0	D	D			light greyish green 淡灰緑色
	1.0	D	D			light greyish green 淡灰緑色
	0.5	D	D			"
フェニル醋酸水銀 C ₆ H ₅ ・Hg・O ₂ C ₂ H ₂	飽和(saturated sol.)	B	A			
オロナイト (Oronite)	1.0	B	B			

Note: 1) A, B, C, D は第1表と同じ (A, B, C and D are the same in the Table 1)

2) 表中の材表面は台におかれた試片の上向の面をいい、材裏面はその下向の面をいう。
(The surface in this table was a face of the test piece faced upper and the back face was aopposit face of it when it was laid on the table)

3) この成績は処理後2ヵ月放置のもの (These results were observed after two months)

4. 強酸については高濃度において酸特有の呈色を与えたが、濃度が薄くなるとその呈色も減じ褐変色防止の効果を示し、弱酸と有機酸では高濃度の方が変色防止の役割を果たしている。このことは水洗が強酸において効果を示し、弱酸において効果のないことと関連し、変色防止に有効な酸濃度および pH の存在を暗示しており、また酸が材中の酵素の働きをおさえていると考えれば、変色原因の一つは材中の酵素の作用とも考えられる。しかしこの推論も尚早でありなお今後の研究にまたねばならない。

5. 塩においては薬剤によつて結果はさまざまであるが、アルカリ性塩および金属塩には特有な変色を示すものが多い。中性塩では高濃度で効果を示すものがある。

6. 以上の結果から食塩、稀塩酸および稀硫酸、酢酸、酢酸、サルチル酸のごとき有機酸、昇汞、硅弗化ソーダ、亜硫酸ソーダ、フェニル酢酸水銀に効果が認められるが、いずれも完全とはいいがたく、なお有効な薬剤の処理条件や新しい薬剤についても研究の余地がある。

7. 直射光線ではないが処理材の日に当る表側は、裏側よりも変色が著しい。このことは光線が変色に関係していることを示すものと思う。

8. しかしこれらの実験は小試験片で行われたものであり、また処理材を人工乾燥する場合薬剤による乾燥室への影響も考えねばならず、浸漬による薬剤の滲透程度も今後検討される必要もあつて、これが直ちに実際に使用しうるのはなお今後の研究にまつところが大きいと考えられる。

V 摘 要

ブナ辺材の生材された当時、材面は白色であるが1日も経過すると濃い褐色に変色するのを防止するため、主として薬剤による影響を調べあわせて物理的処理の影響をも調べた。

- (1) 物理的処理法として製材後すぐ冷蔵乾燥、真空乾燥ならびに熱乾燥を行つたところ、変色しないうちに処理すれば褐変色は防止しうることがわかつた。
- (2) 溶媒による抽出処理を3日間行つたものについて変色を調べた結果は効果がほぼ認められるが、なお今後の研究にまつところが多い。
- (3) 薬剤処理については食塩5%以上の処理に良い結果がえられ、弱酸処理にかなりの効果が認められ、昇汞、硅弗化ソーダ、フェニル酢酸水銀のごとき防腐性と殺菌性を有する薬剤にも効果が認められた。
- (4) 変色にはブナ材中の成分としてフェノール性物質が関与し、また酵素の作用があるのではないかと考えられるが、これについては今後の研究にまつ必要がある。

文 献

HÄGGLUND, E.: Chemistry of Wood (1951)

KOLLMANN, F., R. KEYLWERTH und H. KÜBLER: Verfärbung des Vollholzes und der Furniere bei der künstlichen Holz Trocknung.

Holz als Roh- und Werkstoff, Bd. 9 (1951), H. 10, S. 382.

SANDERMANN, V. W. und M. LÜTHGENS: Untersuchungen über Verfärbungen von Hölzern.

Holz als Roh- und Werkstoff, Bd. 11 (1953), H. 11, S. 435.

北島 君三：ブナ丸太材変色の原因と之が防止に関する研究

林試報告 36, (昭.9), 38, (昭.10)

農林省林試；昭和28年度施行「薬剤によるブナ丸太の林内予備防腐防虫試験の経過」

昭和29年10月パンフレット

Studies on the Prevention of Brown Stain of Beech Wood

(Report 1)

On the effect of chemical reagents on the brown stain of beech wood.

Akira NAKAMURA and Hiroshi ABE

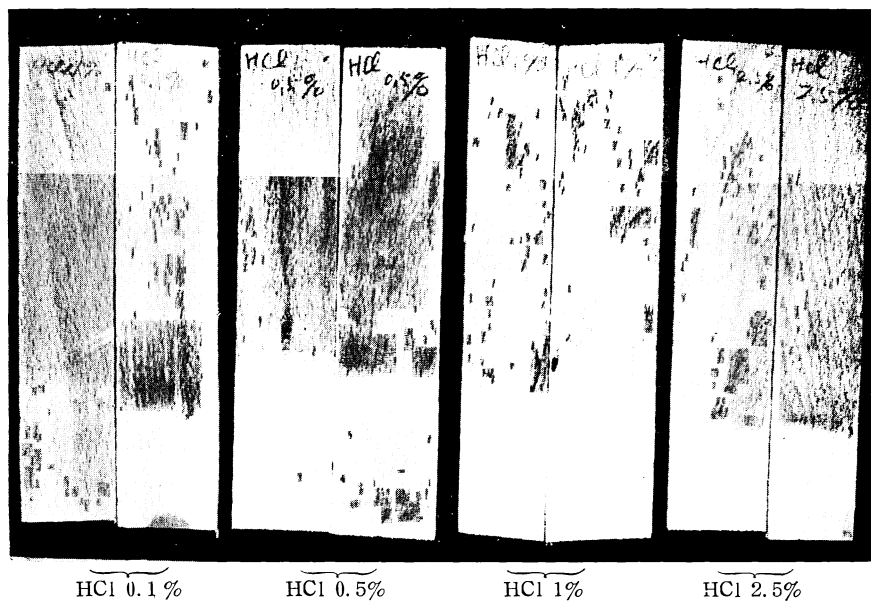
(Résumé)

The color of fresh sapwood of beech is white when it is cut by a saw, but in a day this color will become brown. That is one of the defects of beech. So we examined the effect of chemical treatment and physical treatment on fresh beech wood with a view to preventing this stain. The results of the experiment were as follows:

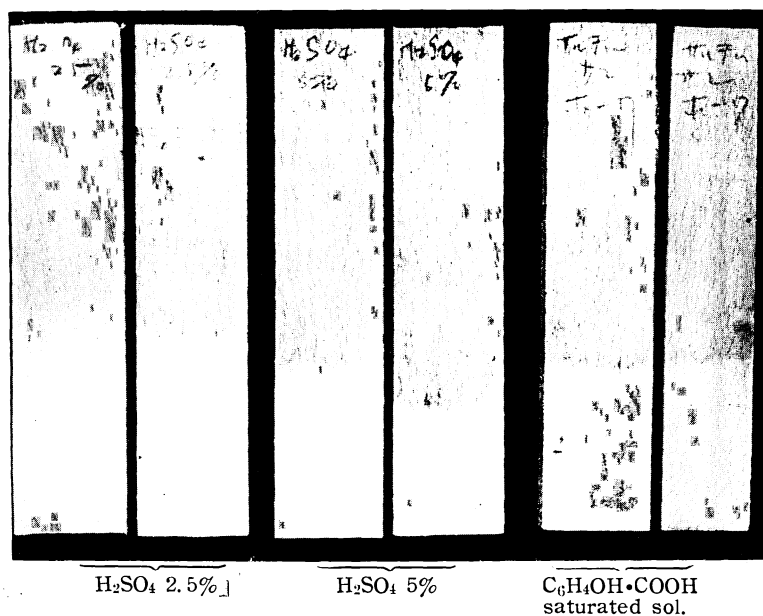
1. In the treated wood which was seasoned by kiln drying, vacuum drying, or air seasoning in a low temperature room ($0\sim 5^{\circ}\text{C}$) before the stain occurred, the sapwood color remained almost white or pink.
2. The treated wood soaked in acetone for 3 days showed a rather good result in maintaining its white color, but even so, this result requires further examination.
3. Various weak acids were effective in preventing the stain. Other good results were observed in the treatments with acid mercuric chloride, sodium silicofluoride, phenyl mercuric acetate and sodium chloride.
4. The beech sapwood showed the characteristic color by the treatments of ferric chloride, alkali, etc.
5. From these results we suppose that some phenolic substances in beech wood and some enzymes are concerned in this discoloration, but still more data are needed on this point.

ブナ褐変色の防止効果

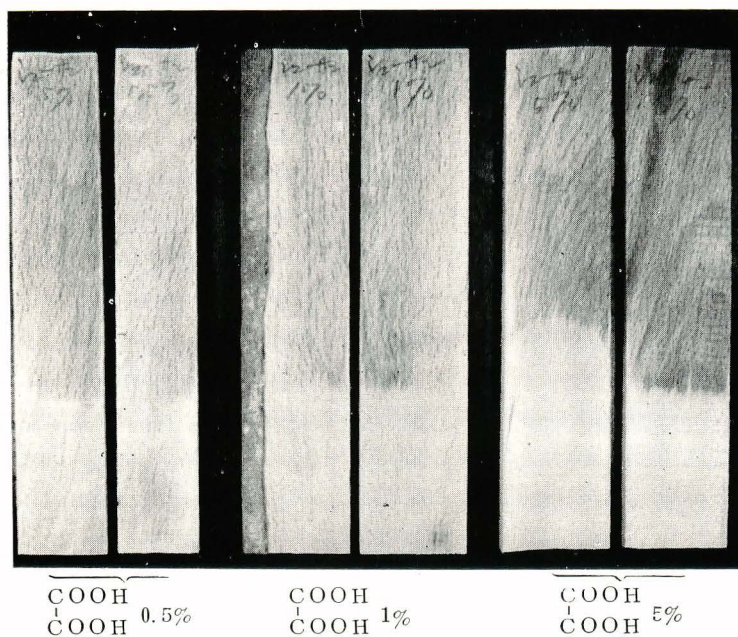
Effectiveness of preventing brown stain of Beech wood by the chemical treatment.
(The upper part of the test pieces are untreated and The lower part of them are treated with chemicals.)



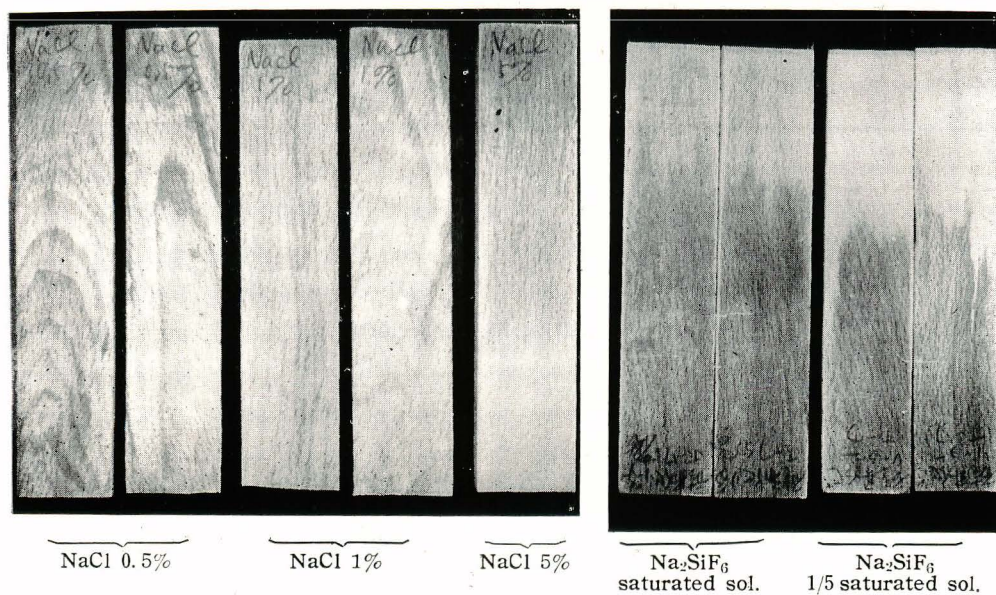
Phot 1.



Phot 2.



Phot 3.



Phot 4.