

## 家具用材の変色と接着性 (Ⅱ)

キリ材の変色について

大賀雅司\*・作野友康\*・古川郁夫\*・岸本 潤\*

昭和57年7月31日受付

## Color Changes and Gluability of Woods Used for Furniture (Ⅱ)

On the Color Changes of Kiri Wood

Masashi OHGA\*, Tomoyasu SAKUNO\*, Ikuo FURUKAWA\*  
and Jun KISHIMOTO\*

Color changes of Kiri (*Paulownia tomentosa* Steud.) sliced wood was investigated when exposed to light, heat and moist conditions at 40 °C. The color of exposed woods was measured by using the color differential meter and evaluated by the CIE ( $L^* a^* b^*$ ) color system. In particular, the relationship between color changes and extractives, and methods for preventing color changes when exposed to moist conditions are discussed. The results of this study are as follows:

(1) In the case of the exposure to light,  $\Delta b^*$  increased markedly with time, and the color of wood changed to a fresh yellowish. With exposure to heat,  $L^*$  decreased and  $\Delta b^*$  increased with time, and then the color changed to a darkened yellowish. On the other hand, with exposure to moist conditions,  $\Delta a^*$  increased with time, and  $L^*$  decreased, and the color changed to a darkened reddish.

(2) As the methods for preventing color changes under moist conditions, extractions with hot water or ethyl alcohol were effective treatments. It was found that the water-soluble extractives were related to color change under with moist conditions, because the color change of filter paper spread with hot water extractives showed the same tendency to that of the untreated wood. Filter paper spread with a solution of hot water extractives plus urea also showed hardly any color change, thus for preventing color change, it is also effective to add a solution of urea to the solution of hot water extractives.

### 緒 言

キリ材は古来より、その淡白な材色と、触感の柔らか

さのため、家具用材として多く使用されて来た。しかし、国内産キリ材の不足のために今日では、貴重材といわれるようになりつつある。そのため近年、中国、台湾、韓

\* 鳥取大学農学部林学科木材工学及び林産化学研究室

Department of Forestry, Faculty of Agriculture, Tottori University

国、ブラジル等から板材として輸入されるものが多くなっている。それにともないこれらの材が加工時又は製品化した後に赤褐色に変色することが多く、加工上の重大な問題となっている。

木材の変色には、変色前駆物質あるいは変色機構の異なる光による変色、熱による変色、その他の条件による変色がある。キリ材の場合、光や熱による変色の他、高温多湿条件の下に置かれている材が変色することがわかっているが、その変色機構や防止方法などについては、ほとんど検討されていない。光変色の場合は、リグニンモデル物質の光変色に、その変色状態が類似していることから、リグニンが大きく関与していると言われており、また熱による変色も光による変色と同様にリグニンが関与していると考えられており、このような光、熱による変色についての報告は多い。<sup>2,7-9,11,12</sup> これに対して、高温多湿条件における変色は、材の抽出成分が関与しているものと考えられているが、<sup>1,3-6</sup> 十分な検討は行なわれていない。そのため、早急にその変色機構を解明し、防止方法を確立することが、各方面から要望されている。

そこで本研究では、キリ材の高温多湿条件下における変色状態を、光および熱による変色状態と比較検討し、さらに高温多湿による変色機構の解明と、防止方法確立のため、2、3の基礎的な検討を行った。

## 実験方法

### 1. 供試材および抽出物量の測定

中国産、日本産およびブラジル産のキリ (*Paulownia tomentosa* Steud.) のスライス単板 (厚さ0.5mm) より、50×50mmの小片を採取し試験片とした。なおスライス単板は、家具工場で使用しているものを、鳥取県工業試験場を通して提供していただいた。

各材の40~60メッシュの木粉を常法<sup>10)</sup>により冷水抽出、温水抽出およびアルカリ抽出を行い各抽出物量を求めた。さらに温水抽出液のpHおよび10%尿素溶液を加えた後の温水抽出液のpHを測定した。

### 2. 変色促進処理

各試験片を次のような条件下に暴露し、それぞれの変色状態を調べた。

#### (1) 光照射

試験片をキセノンフェードメーター (スガ試験機製 FAL-25-AX-HC型) に装着して光照射した。暴露条件は、ブラックパネル温度 $63 \pm 3^\circ\text{C}$ 、器内温度 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 、器内湿度55~65%、放電電圧170~180V、放電電流38~40Aとした。光照射した試験片は、 $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100

時間経過後に、それぞれの材色を測定した。

#### (2) 加熱処理 (乾熱暴露)

試験片を $105^\circ\text{C}$ に調整した恒温器中に暴露し、1, 2, 5, 10, 25, 50, 100時間後の材色を測定した。

#### (3) 高温多湿処理

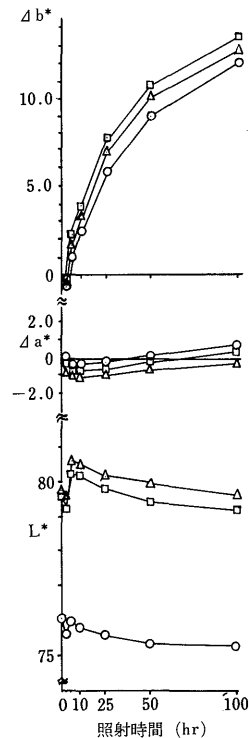
試験片を関係湿度 (RH) 75%に調整したデシケータ内に静置し、光を遮断した $40^\circ\text{C}$ の恒温器中に放置して、24, 48, 72, 96時間経過後の材色を測定した。

### 3. 変色防止処理

高温多湿条件における変色を防止するため、次のような処理を行い、一定含水率になるまで風乾した試験片を $40^\circ\text{C}$ 、75% RHの暗所に放置し、24時間ごとに96時間まで変色状態を調べ、それぞれの防止効果を検討した。

(1) 温水抽出処理: 蒸留水中で4時間静かに煮沸した。

(2) エタノール抽出処理: エタノール中に浸漬し、45時間放置した。



第1図 各材の光による変色  
○中国産材 □日本産材  
△ブラジル産材

## 4. 温水抽出物塗布ろ紙

各材の木粉 (20-60メッシュ) 40gに蒸留水400ccを加え、70℃で3時間温水抽出を行い、抽出液をろ紙 (TOYO FILTER PAPER 直径15cm, No.2) に噴霧し、風乾後40℃、75% RHの暗所に放置して、24時間ごとに96時間までの変色状態を調べた。

また、上記抽出液に10%尿素水溶液およびpH5.8に調整した緩衝溶液 (0.1M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 9.21ml + 0.05M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  0.79ml) をそれぞれ容積比で3:1になるように加えた溶液をろ紙に噴霧し、同様の条件で変色状態を調べた。

## 5. 測 色

各試験片の材色の測定には、測色色差計 (スガ試験機

製 SM-2 型カラーコンピューター) を使用し、 $L^*a^*b^*$  表色系で測定した。変色度  $\Delta E^*$  ( $L^*a^*b^*$ ) は、試験開始前の値を基準として、次式で計算した。

$$\Delta E^* (L^*a^*b^*) = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

## 結果と考察

## 1. 光および熱による変色

各材の光照射による材色の経時変化は、第1図に示すように、いずれの材もほぼ同様な傾向を示した。 $\Delta b^*$  は最初わずかに減少した後、時間とともに急激に増加し、 $\Delta a^*$  はほとんど変化せず材は黄色化した。第1表に xyY 表色系による主波長と純度の変化を示す。日本産材では特に純度が18.87%から光照射後には、35.85%へと増加

第1表 各種暴露処理前後の主波長と純度

				中 国 産 材				
				0 時 間		100 時 間*		
	x	y	主波長	純 度	x	y	主波長	純 度
光 照 射	0.358	0.358	579	22.64	0.386	0.384	579	37.74
加 熱 処 理	0.357	0.359	579	24.53	0.366	0.367	581	26.42
高 温 多 湿 処 理	0.357	0.359	578	23.08	0.357	0.357	580	22.64
				日 本 産 材				
				0 時 間		100 時 間*		
	x	y	主波長	純 度	x	y	主波長	純 度
光 照 射	0.346	0.353	575	18.87	0.376	0.381	577	35.85
加 熱 処 理	0.343	0.351	575	18.87	0.350	0.358	576	23.08
高 温 多 湿 処 理	0.343	0.350	576	18.87	0.344	0.350	577	19.23
				ブ ラ ジ ル 産 材				
				0 時 間		100 時 間*		
	x	y	主波長	純 度	x	y	主波長	純 度
光 照 射	0.350	0.347	578	18.87	0.377	0.374	579	33.96
加 熱 処 理	0.349	0.347	577	18.87	0.360	0.358	579	24.53
高 温 多 湿 処 理	0.350	0.348	577	18.87	0.348	0.348	582	16.98

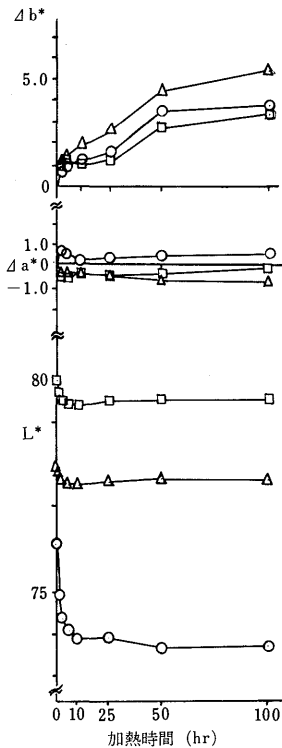
\*高温多湿処理は96時間

し、主波長も黄色領域でほとんど変化せず、材は鮮やかな黄色になった。また明度 ( $L^*$ ) は、各材ともほとんど変化しなかったが、中国産材は他の産地材に比べて明度が低かった。

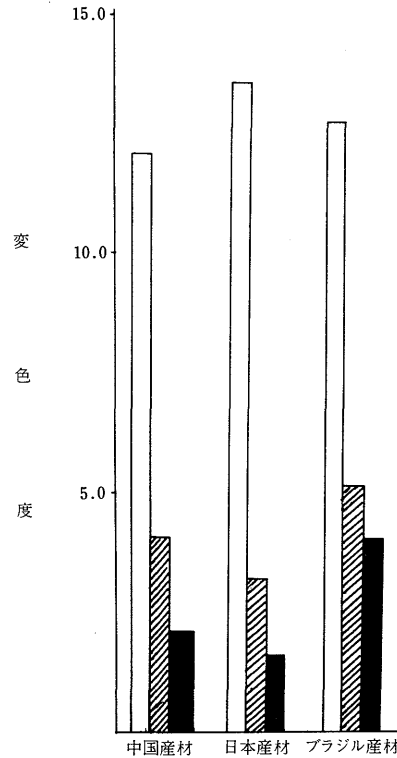
光変色には、リグニンが関与していると考えられており、リグニンモデル物質の光変色が、キリ材の変色状態と同じ傾向であるという報告<sup>7)</sup> があることから、キリ材の光変色が、リグニンの光分解によっておこると考えられる。荻野らの報告<sup>9)</sup> によれば、ダグラスファーの場合、光を照射することにより、リグニンの IR 吸収にお

いて、 $2,830\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  基) の吸収が強くなり、 $1,710\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  基) の吸収が現れてくることから、リグニンは光によって分解して新しい物質が生じ、この物質が変色に関与していることを示唆しており、キリ材についても同様に考えることができる。

次に各材の加熱処理による材色の経時変化は第2図に示すように、 $\Delta b^*$  は50時間まで急激に、その後はゆるやかに増加し、 $\Delta a^*$  は中国産材がわずかに増加し、日本産材およびブラジル産材はわずかに減少した。しかし、 $\Delta b^*$  の変化に比べて  $\Delta a^*$  の変化は、非常に少なく、材は黄色



第2図 各地試験片の熱による変色  
○中国産材 □日本産材  
△ブラジル産材



第3図 各地試験片の各種暴露処理後の変色度  
□光射照 ▨加熱処理  
■高温多湿処理

化した。また第1表に示すように、ブラジル産材では特に、純度が18.87%から暴露後には、24.53%へと増加し、主波長は黄色領域でほとんど変化しなかった。

$L^*$  は各材とも同様な傾向を示し、10時間まで減少し、その後はほぼ一定となり、材は暗色化した。 $L^*$  の値は、日本産材が最も高く、ブラジル産材がこれに続き、中国産材はこれらに比べてかなり低い値となった。しかしながら第3図に示すように、変色度  $\Delta E^*$  は光照射の場合に比べて小さな値で、肉眼では観察できない程度の変色状態であった。このようにキリ材の熱による変色は比較的少なく、アカマツの心材について、100℃で100時間加熱した場合 ( $\Delta E^* = 8.0$ )<sup>2)</sup> より低い値であった。

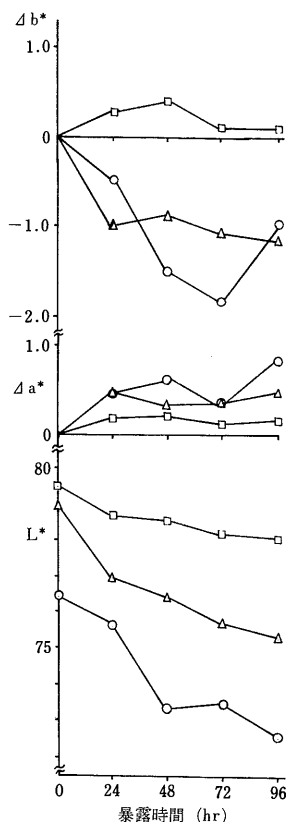
熱による変色は光による変色と同様に、カルボニル基、炭素-炭素二重結合および水酸基を変性する効果を持つセミカルバジドで防止できることから、光による変色と同様にリグニンが主体となった変色であることが峯村らの報告<sup>7)</sup> によって明らかにされている。

## 2. 高温多湿条件における変色

高温多湿条件下に放置した場合の材色の経時変化は第4図に示すようになり、中国産材およびブラジル産材の  $\Delta a^*$  は暴露時間とともに増加し、 $\Delta b^*$  は時間とともに減少して、赤紫色に変色した。一方、日本産材の  $\Delta a^*$  は24時間まで若干増加し、その後はほぼ平衡になり、 $\Delta b^*$  は48時間まで増加して赤とう色を帯びた。また第1表に示すように、主波長は増加し、純度は減少した。このことから材は赤味を帯びたくすんだ色になった。

$L^*$  は時間とともに減少し、その低下割合は日本産材、ブラジル産材、中国産材の順に大きかった。

光および熱による変色が木材の主成分であるリグニンに起因し、黄色化するのに対して、高温多湿条件下での変色は  $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$  の変化状態が光および熱による変色の場合と異なり、赤紫色ないし赤とう色になった。このような変色はこれまでの研究報告などから主に材中の水溶性抽出成分に起因しているものと考えられる。第3図に



第4図 各地試験片の高温多湿による変色

○中国産材 □日本産材  
△ブラジル産材

示すように、高温多湿条件下での変色度  $\Delta E^*$  は、光および熱による変色度に比べて値は小さかったが、肉眼では比較的良好に観察できる色に変色した。

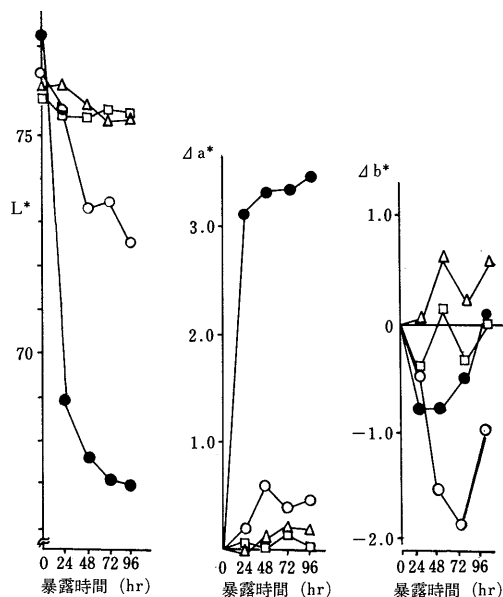
ただし、短期間にこのような変色状態を再現することは困難であったが、本実験では予備実験を度々繰り返して再現できるような温湿度条件を設定した。しかしながら、抽出成分の含有率は樹木の生育地の気象条件、立地条件などによって異なるものと考えられるので、材の産地あるいは試料の採取部位によっても差があるものと考えられる。

### 3. 変色防止処理の効果

各材とも、ほぼ同様な傾向を示したので、中国産材の場合について、各処理材の材色の経時変化を第5図に示す。温水抽出処理試片は、無処理材に比べて  $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$ 、 $L^*$ とも変化が少なくなった。これは温水抽出によって水溶性抽出成分が溶出したために変色が抑制されたことを

示しており、水溶性抽出成分が高温多湿条件下での変色前駆物質となっていることが明らかになった。このことにより、慣例的な「アク抜き」および流水中に浸漬することにより、キリ材の変色が防止できることを確認した。

エタノール抽出処理を行った場合は、 $\Delta b^*$ が若干増加したが、温水抽出処理とほぼ同様の変色防止効果が認め



第5図 中国産材の高温多湿による変色

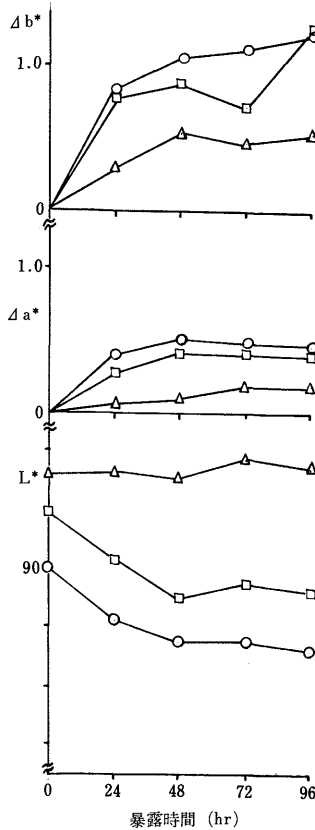
○無処理材 □温水抽出処理材  
△エタノール抽出処理材 ●希硝酸処理材

られた。メタノール抽出処理が高温多湿条件下における変色を防止する効果のあることは牧野の報告<sup>6)</sup>でも明らかにされている。

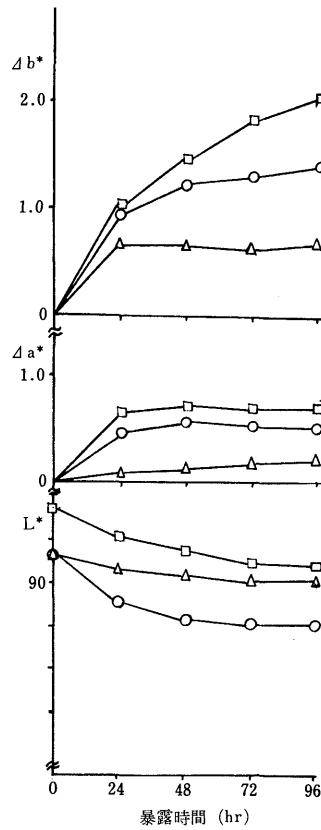
また高温多湿による変色機構を推定するために、試験片を3%希硝酸水溶液中に浸漬した後風乾し、高温多湿条件下に暴露し、材色を測定した。その結果、無処理の場合に比べ、 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$ は大きく増加して赤とう色を呈し、 $L^*$ は大きく減少し暗色化した。このように希硝酸処理することにより変色が促進されるため、高温多湿による変色は、変色前駆物質の酸化によるものと推定される。

### 4. 温水抽出物の影響

各材の抽出物を塗布したろ紙の高温多湿条件下での色の変化を第6図に示す。いずれの場合も  $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$ が時間とともに増加し、 $L^*$ は時間とともに減少した。変色度  $\Delta E^*$ は、中国産材：2.0、日本産材：2.0、ブラジル産材



第6図 各材の抽出物塗布ろ紙の高温多湿による変色  
○中国産 □日本産  
△ブラジル産



第7図 中国産材抽出物塗布ろ紙の高温多湿による変色  
○無処理 □緩衝溶液塗布  
△尿素溶液塗布

第2表 各材の抽出物量

	冷水抽出物	温水抽出物	アルカリ抽出物
中国産材	8.36(%)	9.06(%)	25.36(%)
ブラジル産材	4.82	5.90	23.73
日本産材	5.43	5.50	20.54

:0.7となり、ブラジル産材は非常に低い値であった。温水抽出物量は第2表に示すように中国産材は他の産地材の約2倍で最も多く、抽出物量の差が変色の程度に関係があることが明らかになった。

温水抽出物の変色を防止するために、温水抽出液に尿素溶液を混合した場合の変色状態を第7図に示す。Δa\*,

Δb\*, L\*とも無処理材より変化が少く、尿素には温水抽出物の変色を抑制する効果があることが認められた。

第3表 尿素添加による温水抽出液のpHの変化

	中国産材	ブラジル産材	日本産材
無処理	4.85	5.50	4.17
尿素添加	5.90	6.98	6.40

尿素溶液を加えることにより、温水抽出液のpHは第3表に示すように1.1~2.2上昇した。そこで、温水抽出物の変色は、尿素処理によって防止できたが、その原因が尿素自体の性質によるものか、あるいはpHの上昇による

ものかを判定するために、緩衝溶液処理を行った。その結果、無処理に比べて  $\Delta a^*$  は増加し、 $L^*$  は減少した。このことより尿素の変色防止作用は pH 上昇の影響ではなく、尿素自体の性質によるものであると考えられる。

このように変色前駆物質の活性を抑制するには、尿素処理が効果的であった。また、材に尿素溶液を塗布することにより変色が防止されるという報告<sup>6)</sup>もあるが、本研究においては、材に対する変色防止効果の顕著な尿素処理方法が見出せなかった。高温多湿による変色が、単に温水抽出物だけではなく、他の成分も複雑に関与しているものと考えられるので、今後さらに種々検討して、適切な変色防止処理方法を確立しなければならない。

### 結 論

キリ材の光、熱および高温多湿による変色の状態を  $L^* a^* b^*$  表色系で表示し、それらの変色特性を調べた。また、高温多湿による変色と抽出成分との関係を検討し、変色を防止するための処理方法も合わせて検討した。その結果を要約すれば次の通りである。

(1) 光による変色は、 $L^*$  および  $\Delta a^*$  はほとんど変化しなかったが、 $\Delta b^*$  は光照射初期わずかに減少し、その後時間とともに急激に増加し、材は鮮やかな黄色を呈した。熱による変色は、 $L^*$  が減少し、 $\Delta b^*$  が時間とともに増加し、材は暗い黄色を呈した。高温多湿による変色は、 $\Delta a^*$  が時間とともに増加し、 $L^*$  が急激に減少し、材は暗い赤味を帯びた色になった。

(2) 光および熱による変色では、産地による差はほとんど見られなかったが、高温多湿による変色では、中国産材の変色度  $\Delta E^*$  が他の産地材よりも大きかった。これは、中国産材の抽出成分が、他の材より非常に多いためであると考えられる。

(3) 高温多湿による変色の防止方法について検討したところ、温水抽出処理およびエタノール抽出処理した材は変色が少なく、変色防止効果が認められた。温水抽出物を塗布したろ紙が試験片と同様な変色傾向を示したこ

とより、このような変色には、水溶性抽出物が大きく関与していることが明らかになった。さらに、温水抽出液に、尿素溶液を添加したところ、その変色が抑制された。

### 謝 辞

本研究を遂行するために、種々御協力いただき、便宜を計っていただいた鳥取県工業試験場木材工業科に、また有益な御助言をいただいた岸研究員に深謝いたします。

### 文 献

- 1) 今村博之：木材工業, 27 390-392 (1972)
- 2) 岸 孝雄・佐藤公彦・浜野義昭・花田好正・中村昭二・西尾 茂：昭和55年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト, 14 77-105 (1981)
- 3) 牧野耕三・小林康義：広島県立工芸試験場研究報告, 5 36-39 (1976)
- 4) 牧野耕三・小林康義：広島県立工芸試験場研究報告, 6 22-25 (1977)
- 5) 牧野耕三・小林康義・松浦 力・大迫常盛：広島県立工芸試験場研究報告, 8 40-45 (1979)
- 6) 牧野耕三・小林康義・松浦 力・大迫常盛：広島県立工芸試験場研究報告, 9 17-28 (1980)
- 7) 峯村伸哉・梅原勝男：北海道林産試験場報告, 68 92-140 (1979)
- 8) Moslemi, A. A. : *Wood Science*, 2 61-64 (1969)
- 9) 荻野桂作・岸本 潤：鳥大演習林報告, 5 43-52 (1971)
- 10) Sullivan, J. D. : *Forest Products Journal*, 17 (7) 43-48 (1967)
- 11) 東大林産化学教室：林産化学実験書, 産業図書, 東京 (1956) pp. 95-96
- 12) Webb, D. A. · Sullivan, J. D. : *Forest Products Journal*, 14 531-534 (1964)