

---

**論文**

---

**甲殻類キチン質を用いた木材の改質 (II)**

— キトサン処理木材の防腐効力の評価 —

古川 郁夫\*

山本 進\*\*

**Improvement of Wood Quality with Chitin and Chitosan (II)**— Assessment of the Fungicidal Effect of Chitosan-Treated  
Wood on Wood Decaying Fungi and Microorganisms in the Soil —

Ikuo FURUKAWA\*

Susumu YAMAMOTO\*\*

**Summary**

Chitosan,  $\beta$ -1,4-glucosamine polymer, is the deacetylated derivative of chitin, chitin is a common constituent of the crusts of crabs and shrimps as well as of fungal cell walls, and it inhibits the growth of many fungi, including plant and animal pathogens. This paper assesses the fungicidal effect of chitosan-treated woods on the wood decaying fungi *Cotliolus versicolor* (COV), *Tyromyces palustris* (TYP) and *Serpula lacrymans* (SEL), and on microorganisms in the soil. Wood specimen surfaces were coated with a chitosan polymer or a water soluble, low-molecular-weight (LMW) chitosan. Chitosan-treated woods had high antifungal activity against COV, TYP and SEL. In particular, the growth of COV was remarkably regulated. Chitosan polymer adhered on the wood surface was considerably stable, but the LMW chitosan was easily removed under seasoning conditions. The LMW chitosan, however, had high antifungal activity. Furthermore, chitosan-treated woods had fairly high resistance against bacteria and fungi inhabiting the soil. They also had some effect on regulating color change of the wood under outside exposure conditions.

\* 鳥取大学農学部 生存環境科学講座

Department of Environmental Science, Faculty of Agriculture, Tottori University

\*\*鳥取県庁

Tottori Prefectural Office

## I 緒 言

キチンはカニやエビの殻、昆虫類の甲殻や菌糸壁などに含まれる天然の多糖類の一種(N-アセチル-D-グルコサミンの $\beta$ -1, 4重合体)であり、これを脱アセチル化することによってキトサンが得られる。キトサンは、*in vitro*において豆科植物の病原かびである *Fusarium solani* や二十世紀ナン黒斑病菌 *Alternaria alternata* などの植物病原菌類や大腸菌 *Escherichia coli* の生育を抑制する作用があり、この性質を利用することによって、人畜に無害な農薬や食品保存剤の開発が期待される<sup>1-4)</sup>。

著者らは、木材を含むセルロース系材料の防腐・防かび処理にキチン・キトサンを利用することを考え、これまで、木材腐朽菌及び木材汚染かび類の生育に及ぼすキトサンの影響について予備的に調べてきた<sup>5,6)</sup>。その結果、キトサンを添加した寒天培地上では、典型的な白色腐朽菌であるカワラタケ *Coriolus versicolor* (以下 COV と略記) の生育が抑制されることや、キトサンを塗布した木材は褐色腐朽菌であるナミダタケ *Serpula lacrymans* (SEL) によって腐朽されにくいこと、さらに、木材汚染かびの *Aureobasidium pullulans* (AUP), *Aspergillus niger* (ASN), *Gliocladium virens* (GLV) などの付着と侵入を抑制する効果のあることが分かった。しかしながら、これまでの試験では、COV や SEL, さらに褐色腐朽菌のオオウズラタケ *Tyromyces palustris* (TYP) に対する防腐効果を評価する際、木材へのキトサン処理方法や強制腐朽試験方法に統一性を欠いていたため、キトサン処理効果を正確に評価することができなかった。

そこで、本研究ではキトサン処理木材の防腐効力を統一した処理方法と試験方法によって評価するとともに、高分子キトサン溶解溶媒の影響、キトサン軽度分解物(低分子化キトサン)の防腐効力についても検討した。さらに、キトサン処理木材の野外における耐朽性についても検討した。

## II 実験方法

### 1. キトサン処理木材の *in vitro* 防腐効力試験

キトサン処理木材の *in vitro* における防腐効力試験は、日本木材保存協会(JWPAS)規格第1号「塗布・吹き付け・浸漬用木材防腐剤の防腐効力試験方法」に準拠して行った<sup>7)</sup>。

#### (1) 供試菌

供試菌は、白色腐朽菌の COV, 褐色腐朽菌の TYP, SEL の3種を用いた。

#### (2) キトサン処理木材試験片の調製

供試材は、各菌種に対して最も腐朽され易い木材を選んだ。すなわち、COV に対してはブナ(*Fagus crenata* Blume)の辺材を、TYP に対してはスギ(*Cryptomeria japonica* D. Don)辺材を、SEL に対してはアカマツ(*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.)辺材をそれぞれ用いた。これらの供試材から、まず5(T)×20(R)×40(L)mmの試験片を作製し、木口面を常温硬化型のエポキシ樹脂でシールした後、試験片の全乾重量を測定し、続いてキトサン処理を行った。

処理に用いたキトサン溶液は、1%酢酸水溶液に溶解した高分子キトサン溶液及び1%乳酸水溶

液に溶解した高分子キトサン溶液, さらに30%過酸化水素水によって酸化分解したキトサン軽度分解物の水溶液であり, いずれもキトサン濃度は1.5(w/v)%に調製した。なお, キトサンの酸化分解法は佐藤の方法に依った<sup>8)</sup>。

キトサン処理の方法は, 試験片をキトサン溶液に30秒間浸漬した後風乾する操作を2回もしくは4回繰り返すことによって, 試験片へのキトサンの付着量を調節した。なお, 風乾直後のキトサン被膜は無色透明であり, 外観はキトサン処理をしていないものとほとんど同じであった。また, 対照用の試験片として, 無処理試験片の他に, 1%酢酸溶液だけで処理したものと1%乳酸溶液だけで処理したものを調製した。これらの各試験条件につき9個の試験片で試験した。なお, キトサン処理した試験片の半数については, 浸水と乾燥を交互に10回繰り返す耐候操作を行った。浸水操作は, 同一処理条件のものをまとめて室温下で静水中に30秒間浸漬した後, 室温中に2時間放置した。乾燥操作は, 浸水操作の終わった試験片を40°Cの恒温器中に22時間放置した。各処理条件下におけ

表1 処理条件毎の試験片へのキトサンの付着量 (mg/cm<sup>2</sup>)

処理回数	耐候操作の有無	ブ	ナ	ス	ギ	アカマツ
①高分子キトサン酢酸溶液処理						
2	無	5.04	3.17	4.11		
2	有	4.18	2.83	3.95		
4	無	7.35	5.17	6.21		
4	有	6.36	5.05	5.72		
②高分子キトサン乳酸溶液処理						
2	無	4.64	3.82	4.07		
2	有	3.86	3.19	3.30		
4	無	9.33	6.82	7.35		
4	有	8.15	6.50	6.29		
③キトサン分解物水溶液処理						
2	無	2.46	1.67	2.00		
2	有	2.11	1.54	1.61		
4	無	2.75	2.18	2.22		
4	有	2.49	1.70	1.79		

る試験片へのキトサンの付着量は表1のとおりであった。

### (3) 培養方法

蒸留水1ℓ中にマルトエキス20gとペプトン10gを溶解した培養液70mlを, 容量900mlの培養瓶に入れた海砂200g中に添加したものを培地とした。培地にCOV, TYP, SELの各菌を接種し, 菌糸が十分に蔓延した菌そうの上に, 写真1に示したようにテフロン板で3個を1組として固定した試験片を無菌的にのせ, 8週間静置培養した。培養温度はCOV, TYPでは25°C, SELは20°Cとした。

### (4) 防腐効力の評価

3種の木材腐朽菌に対する防腐効力は, 試験片の重量減少率でもって評価した。なお, 重量減少率とは, 試験片の培養前の全乾重量に対する所定の培養期間中における重量減少分を百分率で表したものである。

## 2. キトサン処理木材の野外防腐効力試験

キトサン処理木材の野外における防腐効力試験は、農林水産省（旧）林業試験場木材部防腐研究室の基準試験方法である野外杭試験法に準拠して行った<sup>9)</sup>。

### (1) キトサン処理杭の調製

供試材にはスギ辺材を用いた。杭の形状は、3 (T)×3 (R)×60 (L)cmとし、先端約5 cmを角錐にし、杭状に仕上げたものをキトサンで処理した。1.5%高分子キトサン酢酸溶液に試験杭全体を30秒間浸漬した後、風乾する操作を3回及び6回繰り返した。

### (2) 試験杭の設置

試験地は大学構内の苗畑と鳥取大学農学部附属蒜山演習林内に設定した。学内苗畑は日当たりがよく、やや乾燥した砂地を、演習林内は日陰で通気性の悪い、黒ボク土壌地を選んだ。試験杭は、杭の長さの半分 (30cm) を地中に埋め、半分以上を地上部に出して地面に垂直に打ち込んだ。杭間の間隔は前後左右それぞれ60cmとし、格子状に配置した (写真2)。

### (3) 防腐効力の評価

試験杭の防腐効力は、杭の平均腐朽度と強度残存率でもって評価した。

平均腐朽度は、試験した杭の全数 (各試験地につき25本) について地上部、地際部、地中部に分けて観察し、全く腐朽していないものを0に、杭の形が崩れるほどに腐朽していたものを5として、劣化の程度を目視によって5段階に評価し、各評価値にそれに該当する試験本数を掛け、これらの総和値を全試験本数で除した値である。

強度残存率は、杭の野外試験前後における縦圧縮強度値から計算した。すなわち、野外試験前後の試験杭から3 (T)×3 (R)×6 (L)cmの試験体を地上部、地際部、地中部から採取し、これらの縦圧縮強度をJIS Z2111の方法で求めた。野外試験前の杭の圧縮強度に対して、野外試験後の杭の各部位の圧縮強度の比でもって圧縮強度残存率とした。

## III 結果及び考察

### 1. キトサン処理木材の *in vitro* での防腐効力

高分子キトサン酢酸溶液で処理した試験片のCOV, TYP, SELの腐朽による重量減少率を図1に示した。COVによる重量減少率は無処理試験片では23%であったが、キトサン溶液で4回処理すること (キトサン付着量は6~7 mg/cm<sup>2</sup>) によって、無処理のときの約半分に抑えることができた。TYPの場合、無処理試験片の重量減少率は約30%であったのに対し、キトサンで4回処理したもの (キトサン付着量は約5 mg/cm<sup>2</sup>) では約2%と著しく減少した。TYPに対しては、キトサンを多く付着させることによって高い防腐効力が認められたが、少ない場合 (付着量2~3 mg/cm<sup>2</sup>) <sup>6)</sup>には、効果はほとんどなかった。SELでは、無処理試験片の重量減少率が8週間腐朽では1.5%と極端に低く、むしろキトサン処理したものの方が若干高い重量減少率を示した。また、高分子キトサン酢酸溶液で処理したものは、耐候操作によってキトサンが溶脱することは少なく、防腐効力にも影響を

与えることはなかった。

高分子キトサン乳酸溶液で処理した試験片の COV, TYP, SEL の腐朽による重量減少率を図 2 に示した。全体的な傾向は、キトサン酢酸溶液で処理した場合と同様であったが、防腐効力はキトサン酢酸溶液で処理したものに比べて、COV に対してはやや大きく、逆に TYP に対してはやや小さかった(写真 3, 4)。キトサン乳酸溶液で処理したものは、余分の乳酸塩が試験片の表面に残り、これが吸湿して、湿ったような状態になり易い。TYP 腐朽において耐候操作をしたものの方が防腐効力が高かったのは、このことと関係があるのかもしれないが、その原因については明らかでない。

キトサン軽度分解物の水溶液で処理した試験片の COV, TYP, SEL に対する重量減少率を図 3 に示した。COV, TYP に対して防腐効果の認められたものは、耐候操作をせずに 4 回処理したものだけであった。このように低分子化したキトサンにも防腐効力は認められたが、水溶液のため流脱による効力の低下をどのようにして防ぐかが、今後の問題であろう。

ところで SEL は、COV や TYP に比べて生育速度が遅く、8 週間の腐朽期間では防腐効力の判定ができなかったため、SEL だけ腐朽期間を 20 週間(約 5 ヶ月)に延長して試験したところ、図 4 に示したように、キトサン酢酸溶液で処理したものの重量減少率は著しく小さく、顕著な防腐効果が認められた。

以上に示したように、木材表面にキトサンを付着させ、キトサン被膜を形成させることによって、COV, TYP, SEL に対する腐朽を抑制できることが分かった。前報<sup>9)</sup>では、キトサン付着量が 0.17 mg/cm<sup>2</sup> とか 0.23 mg/cm<sup>2</sup> と少なかったため、COV, TYP に対しても防腐効果が認められなかったが、本実験では前回の 20~40 倍に相当する量のキトサンを付着させることによって、高い防腐効力を得ることが出来た。また、木材表面に付着したキトサンの耐候性については、乳酸塩及び水溶性のものは今後改善の余地があるが、酢酸塩のものは安定した防腐効力を発揮した。耐候操作によるキトサンの流脱量は、表 1 に示したように、約 0.5 mg/cm<sup>2</sup> と僅かであったが、実用的な防腐効力を得るためには、6~8 mg/cm<sup>2</sup> 程度のキトサン付着量が必要であろう。今後は、低分子化したキトサンによる注入処理法についても検討する必要がある。

また、現在市販されている防腐剤は、銅、クロム、ヒ素など人畜にきわめて有害な物質を使用しており、これらの使用による環境汚染も懸念されている。ところが、キトサンは天然の生体高分子であるため、環境汚染や人畜への影響の心配は全くなく、人間の身近に使用する木質系の住環境材料用の防腐剤として利用できれば理想的なものであろう。今後更にキトサンの化学修飾や分子設計によって防腐効力を高めるとともに、キトサンを利用した新しい防腐処理法の開発が期待される。

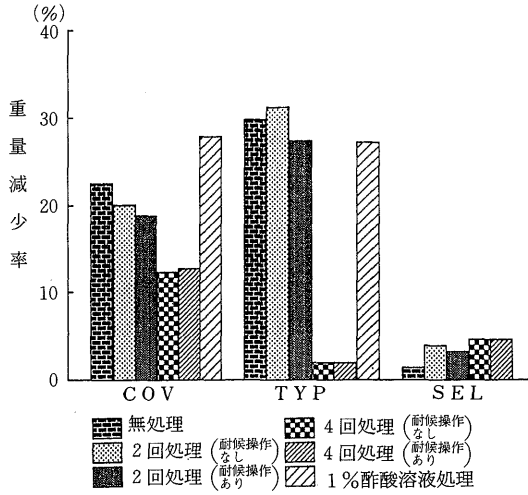


図1 高分子キトサン酢酸溶液で処理した木材試験片の腐朽菌による重量減少率 (2ヶ月腐朽)

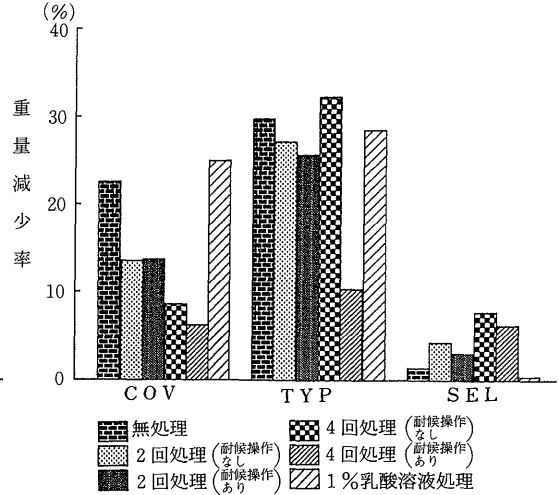


図2 高分子キトサン乳酸溶液で処理した木材試験片の腐朽菌による重量減少率 (2ヶ月腐朽)

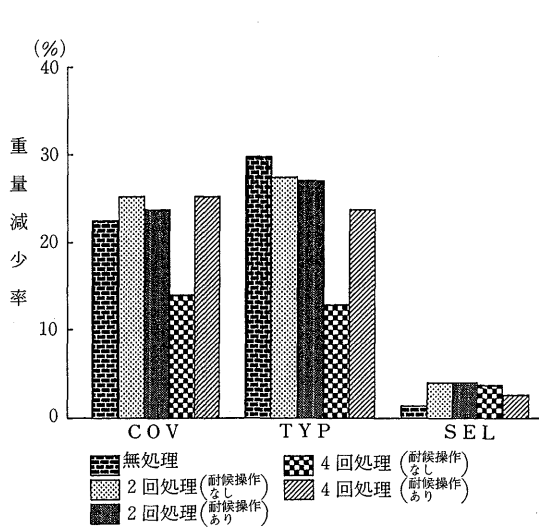


図3 低分子キトサン水溶液で処理した木材試験片の腐朽菌による重量減少率 (2ヶ月腐朽)

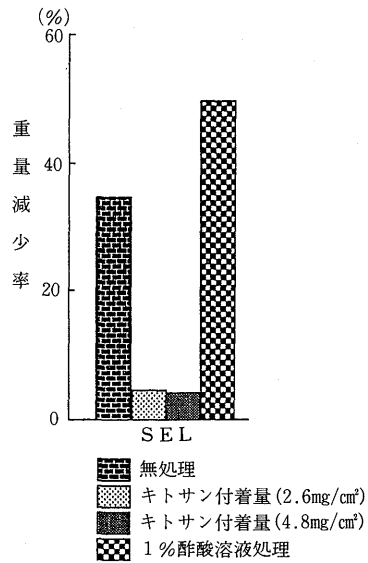


図4 高分子キトサン酢酸溶液で処理したアカマツ辺材試験片の5ヶ月腐朽による重量減少率

## 2. キトサン処理杭材の野外での防腐効力

演習林内に15ヶ月間設置した杭の地際部の外観を写真5に示した。無処理の杭では腐朽による損傷が著しかったが、キトサン処理したものは、設置前と同様の外観を保っていた。図5に林内に設置した杭の地際部における平均腐朽度を示した。キトサン処理した杭は無処理の杭に比べて平均腐朽度は著しく低く、特に地際部において防腐効果が顕著に現れた。

また、林内に設置した杭の9ヶ月目、15ヶ月目の圧縮強度残存率を図6に示した。杭の地際部と地中部においてキトサン処理による劣化抑制効果が認められた。特に6回処理したものでその効果が顕著だった。このことから、木材表面に付着したキトサンは、*in vitro* の試験の場合と同様に、地中もしくは地表面に存在する種々の微生物に対してもかなりの生育抑制効果のあることが推定された。

一方、学内苗畑に設置した杭は、設置場所が比較的乾燥していたため、無処理の杭ですらほとんど腐朽されなかった。しかしながら、無処理の杭は太陽光線や降雨によって材色が灰白色に変色したのに対して、キトサン処理したものでは、材色の退色が抑えられ、キトサンで6回処理されたものはむしろ茶褐色に材色が濃色化した(写真6)。木材の光による変色には主に紫外線によるリグニンの化学的変化が関与しているといわれているが、キトサンには紫外線を吸収するような構造はないので、この場合の材色の変化は、キトサン被膜による材表面の被覆効果(酸素や水分による酸化抑制効果)、もしくはキトサン膜自体の黄色化によるものと考えられる。

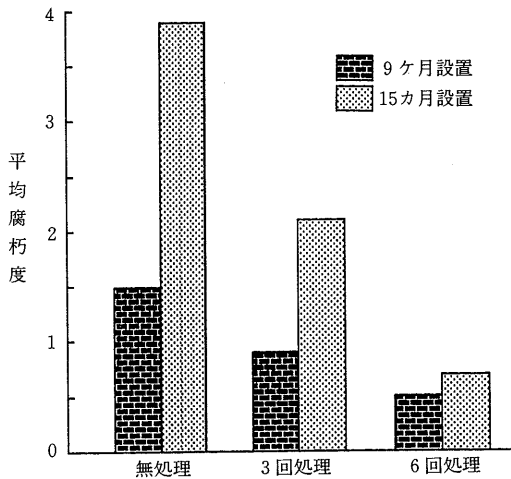


図5 蒜山演習林内に設置した無処理杭およびキトサン処理杭の地際部における平均腐朽度

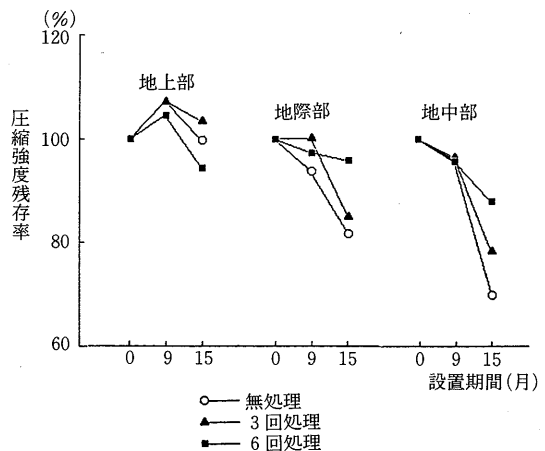


図6 蒜山演習林内に設置した無処理杭およびキトサン処理杭の地上部、地際部、地中部の圧縮強度残存率の経時変化

## IV 結 論

天然高分子多糖類であるキトサンで木材表面を処理し、3種の木材腐朽菌による *in vitro* の強制腐朽試験及び野外杭試験によって、その防腐効力を検討した結果、以下の結論を得た。

(1) COV, TYP, SEL の3種の木材腐朽菌に対して、いずれの場合も、キトサンには顕著な防腐効果が認められた。とくに、高分子キトサンの酢酸塩においては安定した防腐効果が認められたが、乳酸塩では付着量が多いときのみ効果が認められた。また、低分子化したキトサンは処理後溶脱を防止する工夫が必要である。

(2) キトサン処理した木材は、野外杭試験条件下において、杭の地際部で種々の微生物による劣化を抑制するとともに、地上部の材色の変化を抑える効果のあることが確認できた。

## 参 考 文 献

- 1) 内田 泰, 前田菜穂子, 大宝 明: 昭和60年度日本農芸化学会西日本支部大会要旨, p.33(1985)
- 2) C. R. Allan and L. A. Hadwiger: *Exp. Mycology*, **3**, p. 285-287 (1979)
- 3) Kendra, D. F., A. Hadwiger: *Exp. Mycology*, **8**, p.276-281 (1984)
- 4) Muzzarelli, R., C. Jeuniaux and G. W. Gooday (Eds): *Chitin in Nature and Technology*, p.215-222, Plenum Press, N. Y. (1986)
- 5) 山本 進, 古川郁夫, 作野友康, 岸本 潤: 第38回日本木材学会大会要旨, p.33 (1988)
- 6) 山本 進, 古川郁夫, 作野友康, 岸本 潤: 広葉樹研究, 第5号, p.207-214 (1989)
- 7) 榎日本木材保存協会: 規格第1号
- 8) 佐藤公彦: 未発表 (1989)
- 9) 日本木材防腐工業組合編: 木材防腐の手帳, p.270-272 (1977)



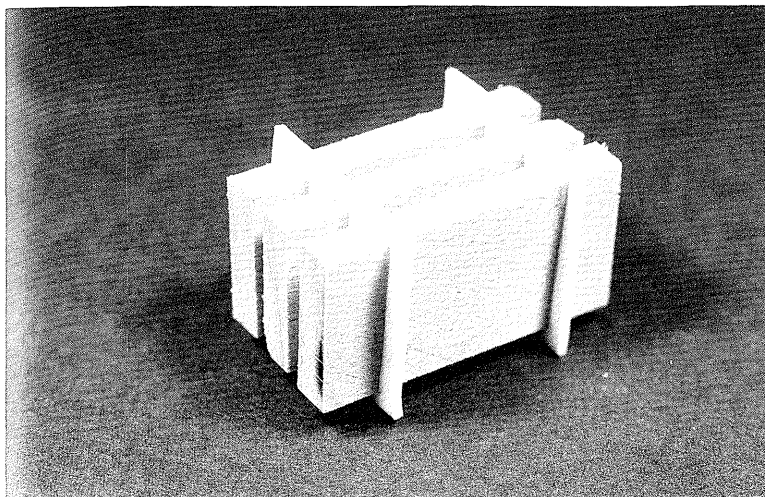


写真 1  
強制腐朽試験用の木材試験片

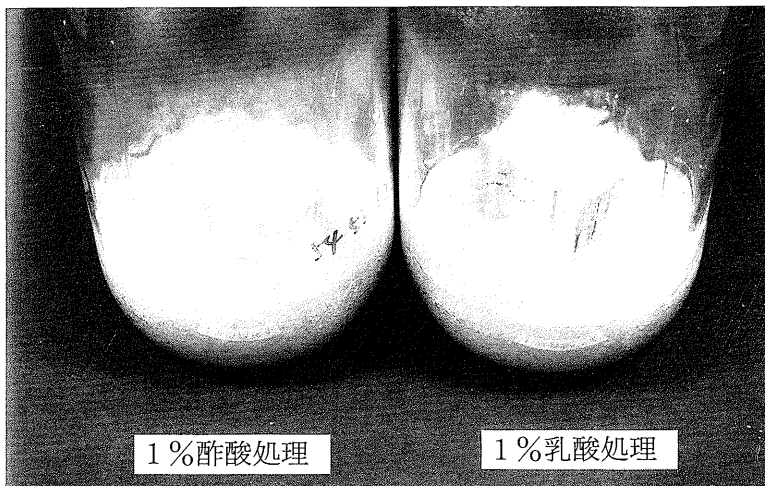


写真 3  
1%酢酸水溶液 (左),  
1%乳酸水溶液 (右)  
だけで処理した木材 (ブナ)  
のCOVによる 4 週間強制腐朽  
の状況

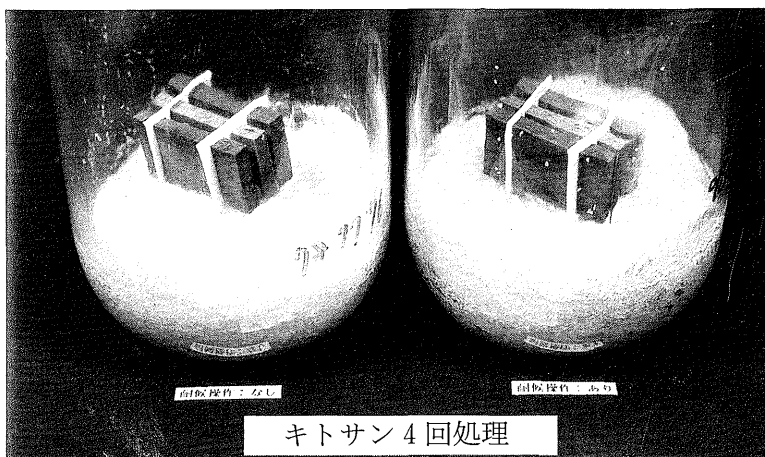


写真 4  
高分子キトサン乳酸溶液で処  
理した木材 (ブナ) のCOVに  
よる 6 週間強制腐朽の状況  
(左) 耐候操作なし,  
(右) 耐候操作あり



写真2 学内苗畑での野外杭試験

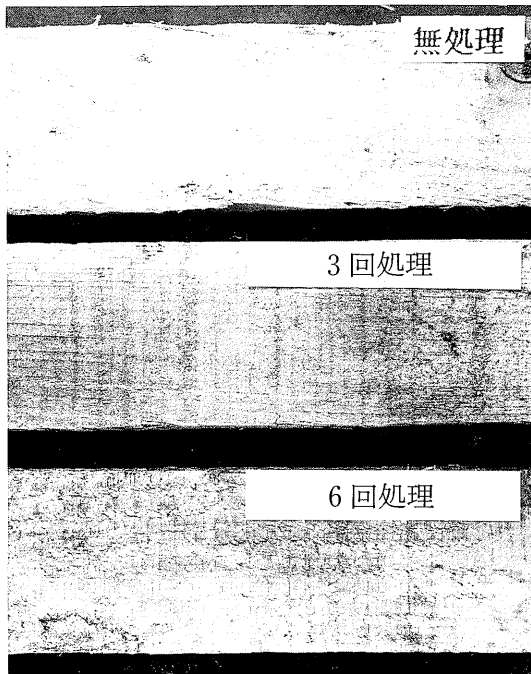


写真5 蒜山演習林内に15ヶ月間設置した無処理杭およびキトサン処理杭の地際部の劣化状況

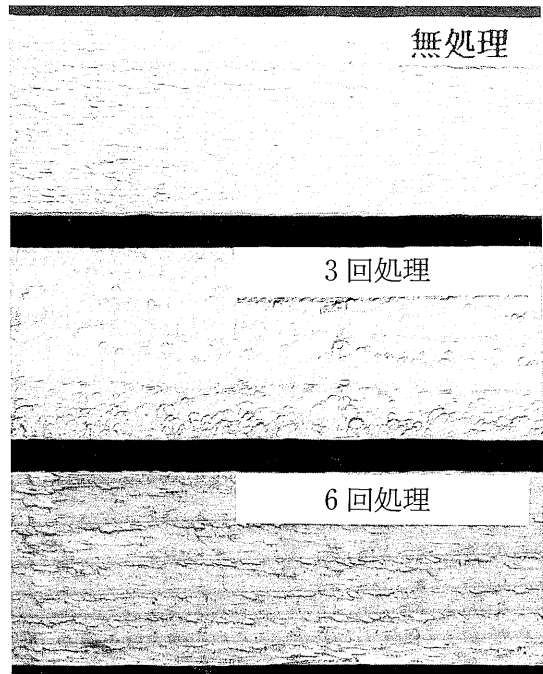


写真6 学内苗畑に9ヶ月間設置した無処理杭およびキトサン処理杭の地上部の材色変化状況