

## 抽出処理した竹材のカビ抵抗性試験

二宮 信治\*, 中原 恵\*, 小谷 公人\*\*, 古曳 博也\*\*

\*材料開発部, \*\*別府産業工芸試験所

### Fungal Resistance Tests of Bamboo Treated by Extraction

Shinji NINOMIYA\*, Megumi NAKAHARA\*, Kimito KOTANI\*\*, Hiroya KOHIKI\*\*

\*Material Development Division, \*\*Beppu Industrial Art Research Division

#### 要旨

竹材生物劣化防止を目的に、その大きな原因と言われている竹材中の養分分析及びその抽出除去を試み、抽出処理した竹材に対してカビ抵抗性試験を行った。マダケ (*Phyllostachys bambusoides* Siebold et Zuccarini) の熱水抽出液からは遊離糖3種類が確認され、この糖分とでんぷんの量にはモウソウチクと同様季節変動が認められた。抽出処理によって糖やでんぷんの量は減少し、それによるカビ抑制効果が認められたが、供試菌全ての発生を完全に抑制することはできなかった。またアルカリ処理により、軟腐朽菌 *Chaetomium* は成長が促進されることが確認された。

#### 1. 緒言

竹は数々の長所を持ったすばらしい天然素材であり、その特性を生かして幅広い分野に用いられている。さらに近年その生長の速さが注目され、枯渇が心配される木材資源の代替材料として、建材などへの応用研究が盛んに行われている。しかし、大規模な工業的利用には未だ解決すべき問題点も多い。

竹を工業的に利用する場合まず問題となるのが、中空で形状・大きさの一定しない竹材の規格化である。それに対する一つの回答が、竹質系ランバー<sup>1)</sup>である。これは竹を縦割りにして薄いヒゴ状のストランドを作製し、それを集成接着して柱状にしたもので、建築構造材料への応用を目指すものである。また竹チップをボード状に成形した竹質系ボードの開発も試みられている<sup>2), 3), 4)</sup>。

これらの手法は端材やおがくずなどの廃棄物がほとんど発生しないため、いわゆる「ゼロ・エミッション」資源として注目されている竹材<sup>5)</sup>にとって非常に適した加工法であるといえる。

次に問題となるのが菌類や害虫による生物劣化である。竹材は木材に比べ生物劣化を受けやすく、接着剤を添加して加熱加圧成形した竹質系ボードでも木質系ボードに比べて腐朽菌の害を受けやすい事が報告されている<sup>3)</sup> 加えて、伐採してから成形加工するまでの保管・輸送の段階で被害を受ける可能性はさらに高い。

竹材の生物劣化防止対策としては防虫・防かび剤の使

用が一部行われているが、竹材は木材よりも薬剤の内部への浸透性が悪く<sup>6)</sup>、また薬剤処理した竹材はその用途がある程度限られてしまう。

竹材が木材に比べ生物劣化を受けやすいのは、内部に大量の糖などの養分を蓄えているためであると言われて<sup>7), 8)</sup>。そのため虫害については、養分蓄積の少ない時期の竹は被害を受けにくく、蓄積の多いものでも煮沸処理などにより被害の程度が軽減されることなども報告されている<sup>9)</sup>。

そこで本研究では、防虫・防かび剤などを使用せずに、どのような用途にも安心して使用できる環境に優しい竹材の生物劣化防止技術の開発を目指して、本年度は竹質系ランバー、ボードへの適用を念頭に、ヒゴ状・粉状に加工した竹材を用いて養分の抽出除去によるカビ発生の抑制を試みたので報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 供試竹材

供試竹材は、平成7年3、6、9、12月にそれぞれ伐採した竹齢4年生の大分県別府市産のマダケで、その中間部位の節間部を以下の3種類の形状に加工し65℃で乾燥、デシケータ中で保管して実験に供した。別に水分を測定し、試料重量を補正した。

竹粉：供試竹材をチップパーで破碎し、1mmの網目を通過した粉末。

竹ヒゴ(表皮)：供試竹材の表皮部分を接線方向に薄くスライスしたもの。サイズは50×5×0.5mm.

竹ヒゴ(柾割)：供試竹材を半径方向に薄くスライスしたもの。サイズは50×4×1mm.

## 2.2 分析方法

### 2.2.1 熱水抽出物・遊離糖分

正確に秤量した竹粉5gに蒸留水250mlを加え、ホモジナイザーで3分間ホモジナイズし、沸騰水中で3時間加熱した後、ガラス繊維ろ紙でろ過した。

熱水抽出物は、残さを乾燥した後秤量し、抽出前後の重量差より求めた。

遊離糖分は、ろ液を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で測定して求めた。

HPLC装置は日本分光製 LCSS-905, 検出器は日本分光製示差屈折計 830-RI, カラムとプレカラムはそれぞれ昭和電工製 KS-801, KS-800Pを用いた。

測定条件は、カラム温度：60℃, 流量：1ml/min., 分離液：水, サンプル注入量：10μlとした。

### 2.2.2 でんぷん

でんぷんの定量は、過塩素酸抽出法<sup>10)</sup>により行った。

正確に秤量した竹粉1gに80%エタノール50mlを加え、ホモジナイザーで3分間ホモジナイズし、冷却管付き三角フラスコで熱水中で20分間煮沸した。冷却後、遠心分離して上澄み液を取り除き遊離糖分を除去した。

エタノールを蒸発させ、残さに過塩素酸(5+3)4mlを加えてガラス乳鉢で15分間すりつぶしてでんぷんを抽出した後、水を加えて遠心分離して上澄み液を回収した。この操作を3回繰り返す。回収した液を合わせ水を加えて約125mlとした後、沸騰水中で2時間加熱してでんぷんを加水分解した。

中和後、遊離したグルコースをHPLCで測定し、グルコース量に0.9を乗じてでんぷん量とした。HPLCの測定条件は2.2.1と同じ。

## 2.3 抽出処理

試料(竹粉は1g, ヒゴは6-7本：約1g)に蒸留水あるいは0.05%水酸化ナトリウム水溶液を100ml加え、30分間煮沸し静置して上澄み液を除去した。水で3回洗浄した後乾燥し、分析およびカビ抵抗性試験に供した。

以後水による煮沸抽出を熱水抽出、0.05%水酸化ナトリウム水溶液によるそれをアルカリ抽出と表記する。

## 2.4 カビ抵抗性試験

JIS Z 2911に準拠して行った。

供試菌として以下の5種類を用いた。

- ・ *Aspergillus niger* IF06341
- ・ *Penicillium citrinum* IF06352
- ・ *Rhizopus oryzae* IF031005

・ *Cladosporium cladosporioides* IF06348

・ *Chaetomium globosum* IF06347

これらの供試菌をPDA斜面培地で10-20日間培養し、5種類別々にクリーンベンチ内で胞子を5白金耳採取、0.005%エロゾルOT水溶液10mlに懸濁して胞子懸濁液とした。

竹粉は直径3cmの円盤状にプレス成形し、竹ヒゴは並べて、ろ紙を敷いたシャーレの中央に置き、菌5種類別々に胞子懸濁液を0.5ml滴下した。

シャーレにふたをして28℃, 湿度95%以上で4週間培養し、菌の生長を目視で評価した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 分析結果

#### 3.1.1 熱水抽出液中の遊離糖

マダケ熱水抽出液のHPLCクロマトグラムをFig. 1に示す。

今回の分析条件では、三糖以下の遊離糖のピークはラフィノースの保持時間(RT)である6.3min.以降に現れる。RT6.3min.以降の3つのピークは、それぞれスクロース、グルコース、フルクトースの標準品のRTと一致した。

グルコース、フルクトースは全ての試料で確認され、スクロースは8割以上の試料で確認された。スクロースが確認されなかった試料はグルコースやフルクトースも

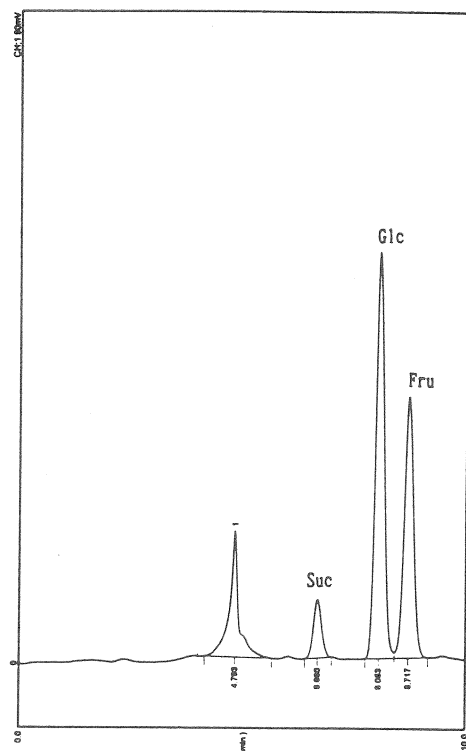


Fig.1 HPLC chromatogram of hot-water extracts.

極めて少ないもののみであった。これら以外の、三糖以下の遊離糖に由来すると思われる明確なピークは確認されなかった。

そこでマダケの熱水抽出液にはグルコース、フルクトース、スクロースの3種類以外の遊離糖は通常含まれないものと判断した。これはモウソウチクを用いた善本ら<sup>11)</sup>の報告とほぼ一致するものである。

以後特に明記しない限り糖、糖分あるいはSugarと表記した場合は、この3種類の糖を指すものとする。

### 3.1.2 でんぷん

マダケの過塩素酸抽出-加水分解液のHPLCクロマトグラムをFig. 2に示す。

スクロース、フルクトースのピークは消滅しており、エタノール洗浄により遊離糖がほぼ完全に除去されていることが確認される。そのため、ここで現れているグルコースのピークはでんぷんの加水分解により遊離したグルコースであると考えられる。

また、グルコース以外の単糖のピークが見あたらないため、過塩素酸による抽出ではでんぷんのみが抽出され、グルコース以外の糖を含むヘミセルロースは抽出されていないことが確認された。

### 3.1.3 採取季節別の成分変動

季節ごとに採取した竹材中の成分の定量結果をFig. 3に示す。

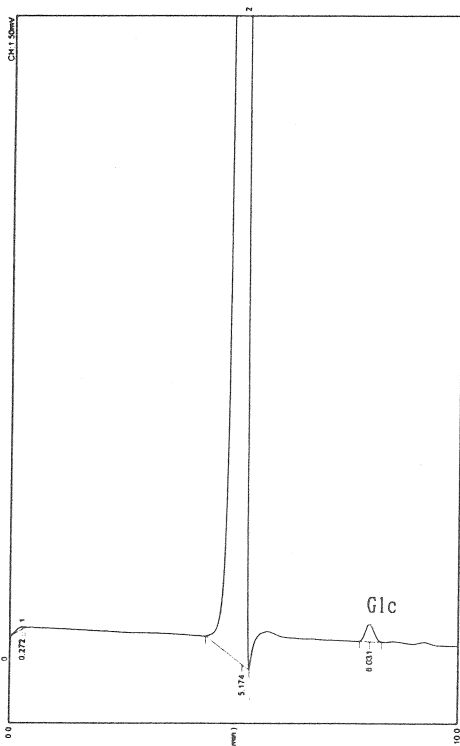


Fig. 2 HPLC chromatogram of hydrolysates of perchloric acid extracts.

モウソウチクによる報告<sup>11)</sup>では、糖・でんぷんともに冬から春先(1-3月)に最も多く、夏から秋口に最も少なくなり、糖を除く熱水抽出物は年間とおしてほぼ一定であった。

今回の結果でもほぼこれと同様の季節変動が見られるが、糖・でんぷん量が最大となるのが6月で、モウソウチクより3カ月ほど遅くなっている。

竹類が糖・でんぷんを蓄積するのは、最もエネルギーを必要とするタケノコ発生の時季に備えるためである、と言われている。モウソウチクのタケノコの時季は3月、マダケのそれは6月と言われているので、糖・でんぷんの最大蓄積時期の違いはタケノコ発生時期の違いに由来しているものと考えられる。

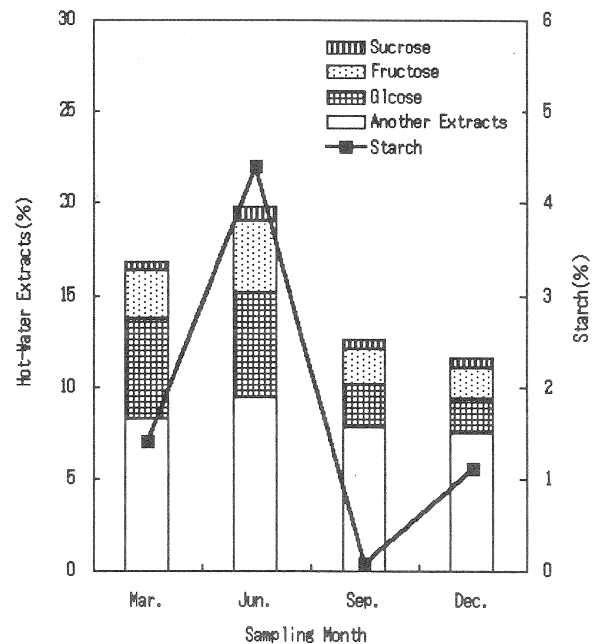


Fig. 3 Relationship between extracts content and sampling season of bamboo.

### 3.2 抽出試験

これまでの分析結果より、糖・でんぷん含有量の最も多かった平成7年6月採取の竹材を用いて、糖・でんぷんの抽出試験を行った。

サンプルは竹粉、ヒゴ(証割)、ヒゴ(表皮)の3種類で、それぞれの熱水抽出処理材、アルカリ抽出処理材、未処理材の9種類について糖・でんぷんを分析した。その結果をFig. 4に示す。

竹粉では糖分は99%以上、でんぷんは80%程度が抽出された。またヒゴ(証割)では糖分は約88%、でんぷんは40-50%が抽出されたが、竹粉・ヒゴ(証割)とも熱水抽出とアルカリ抽出との間には大きな違いはなかった。

ヒゴ(表皮)は、ヒゴ(柾割)と同一の個体の隣り合う節間部から取ったものであるが、未処理の段階ではでんぷんはほとんど含まれておらず、糖分はヒゴ(柾割)の40%

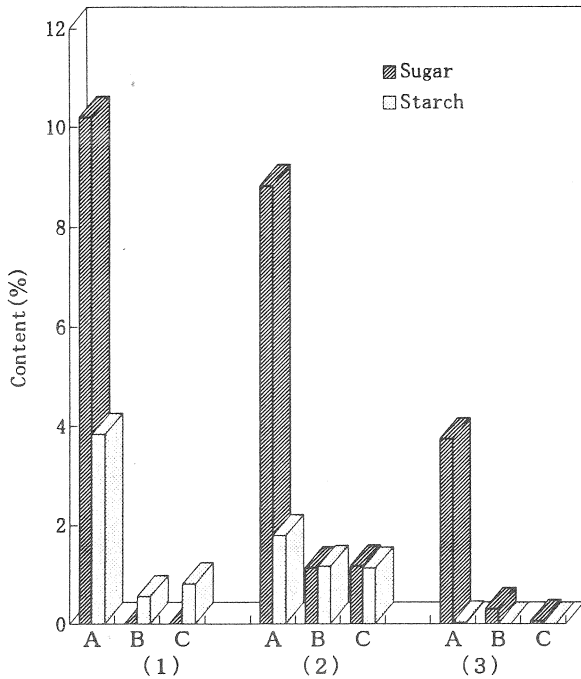


Fig. 4 Sugar and starch content of bamboo treated or untreated by extraction.

Notes: (1): Powder (2): Fine radial splits (3): Fine tangential outer splits A: control B: Hot-water extracted C: Alkali extracted

程度含まれていた。

竹は外側(表皮側)と内側(内皮側)は構造、強度、成分に大きな違いがあることが知られており、この結果は、養分が竹材の内皮側により多く蓄積されていることを示している。

このヒゴ(表皮)中の糖分は、熱水抽出よりアルカリ抽出のほうが抽出率が高かった。

竹の表皮部分には油脂やワックスなどの油性成分が多く含まれている。表皮から油性成分を取り除くことにより乾燥が早まり表皮の美観も向上することから、製竹材の工程では「油抜き」と称する希アルカリ中での煮沸による油性成分溶脱処理が行われている。

ヒゴ(表皮)でのみアルカリ抽出の方が抽出率が高かったのは、水溶性成分の溶出を妨げている表皮の油性成分が、アルカリ処理により取り除かれたためであると考えられる。

### 3.3 カビ抵抗性試験

抽出試験で用いた9種類のサンプルに対して、カビ抵抗性試験を行った。その結果をTable 1およびFig. 6に示す。JIS Z 2911では結果の表示は三段階であるが、今回は五段階で表示した。

その結果 *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus*, *Cladospodium* の4種類の菌では、抽出処理により生長が抑制されることが分かった。特に抽出処理した竹粉では、糖分がほぼ完全に除去されているため、*Penicillium* と *Rhizopus* は発生が全く確認されず、*Aspergillus* (Fig. 6-①) と *Cladospodium* もかなりの生長の抑制がみられた。

Table 1 Results of fungal resistance tests of bamboo treated or untreated by extraction after 28days incubation.

Treatment	Species	Powder	Fine radial splits	Fine tangential outer splits
Control	<i>Asp. niger</i>	4	4	4
	<i>Pen. citrinum</i>	4	4	4
	<i>Rhi. oryzae</i>	4	4	2
	<i>Cla. cladosporioides</i>	4	4	3
	<i>Cha. globosum</i>	4	3	1
Hot-water extraction	<i>Asp. niger</i>	3	3	3
	<i>Pen. citrinum</i>	0	3	2
	<i>Rhi. oryzae</i>	0	2	1
	<i>Cla. cladosporioides</i>	2	4	3
	<i>Cha. globosum</i>	2	3	2
Alkali extraction	<i>Asp. niger</i>	1	3	2
	<i>Pen. citrinum</i>	0	2	1
	<i>Rhi. oryzae</i>	0	1	1
	<i>Cla. cladosporioides</i>	2	3	2
	<i>Cha. globosum</i>	3	4	4

Growth level of fungi : 0 negative, 1 low, 2 medium, 3 high, 4 very high

しかしヒゴでは、抽出処理後でも糖・でんぷんともかなり残留しているため、生長は抑制されてはいるものの養分の残留量に応じた発生がみられた。特に *Aspergillus* と *Cladosporium* (Fig. 6-②) による汚染は、依然としてかなり激しいものであった。

また竹粉とヒゴ(柾割)は、熱水抽出とアルカリ抽出で糖・でんぷんの抽出率に大きな差はなかったにもかかわらず、アルカリ抽出の方が若干生長抑制効果の高い傾向がみられた (Fig. 6-①, ②)。これは糖、でんぷん以外で菌の生長に必要な成分が、熱水よりアルカリでより抽出されやすい形で竹材中に存在していることを示唆しており、おそらくそれは含窒素化合物であろうと推定されるが、現段階では未確認である。

一方 *Chaetomium* は他の4種類の菌とは全く逆で、熱水抽出よりもアルカリ抽出の方でよく生長しており、特にヒゴでは柾割、表皮ともに未処理材と比較してもアルカリ処理によって生長が非常に促進されている (Fig. 6-③)。

*Chaetomium* は軟腐朽菌と呼ばれる種類の菌で、材本体のセルロースを分解し養分とする能力を有している。そのため、糖やでんぷんが抽出除去された竹材でも、セルロースを炭素源として生長することができるが、さらにその成長が促進されたのは、竹材中に *Chaetomium* 生長阻害因子が存在し、それがアルカリ処理により除去されたことによるものと思われる。

竹材中の成分でこの阻害因子としては、いわゆる抗菌性成分に加えワックス分やリグニンが考えられる。竹材中の抗菌性成分についてはモウソウチクでキノン誘導体が報告されている<sup>12)</sup>が、これは表皮に存在しており、ヒゴ(柾割)の結果のように内皮側までに大きな影響が及ぶことは考えにくい。さらに、多量の抗菌性成分の存在は *Chaetomium* 以外の菌にも何らかの影響を与えることが考えられるが、今回の結果ではそのような傾向も確認されなかった。

以上のことから、仮にマダケ中に抗菌性成分が存在したとしても、それが *Chaetomium* の生長阻害(アルカリ処理材における成長促進)に与えた影響はそれほど大きくないものと思われる。

ワックス分やリグニンはいわゆる抗菌性成分ではなく、微生物により分解されにくいいため、菌糸がセルロースに接近するのを妨げることでその生長を阻害する。ただしワックス分はリグニンに比べ量的に極めて少なく<sup>13)</sup>表皮部分に偏って分布しているため、*Chaetomium* の生長阻害に大きく寄与しているとは考えにくい。

一方、リグニンはセルロース繊維の間を埋めるように存在しており、量的にも20%以上含まれている<sup>13)</sup>。軟腐朽菌のリグニン分解能は低いため、針葉樹では、脱リグ

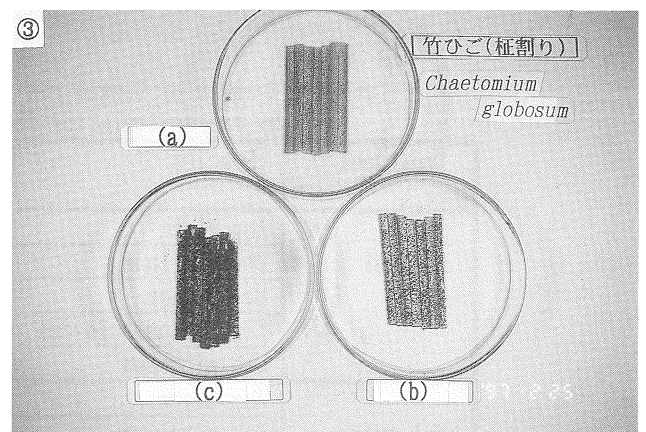
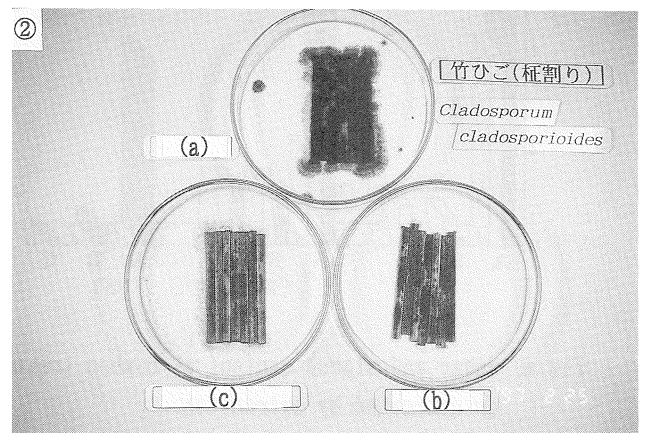
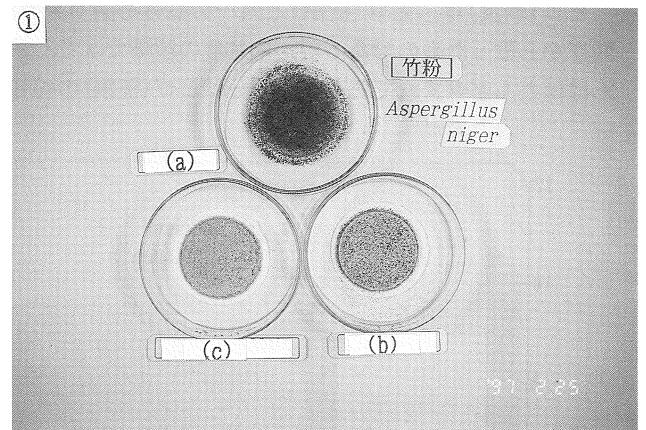


Fig. 6 Photographs of fungal resistance tests of bamboo (①: powder, ②・③: fine radial splits) attacked by ①: *Aspergillus niger*, ②: *Cladosporium cladosporioides*, ③: *Chaetomium globosum* for 28 days.

Note: (a) Control, (b) Hot-water Extracted, (c) Alkali Extracted.

ニン処理により軟腐朽菌の腐朽が急速に促進されると言われている<sup>14)</sup>。

今回行ったアルカリ処理条件ではリグニンの大量の溶脱は考えられないが、*Chaetomium*菌系がセルロースの存在する細胞壁内部に侵入する際に、リグニンが一部でも除去されていればその侵入、生長が極めて容易になることが想像される。

以上のことから、竹材における*Chaetomium*の生長阻害はリグニンによるところが大きく、アルカリ処理によるリグニンの部分的溶脱により、*Chaetomium*の生長が促進されたものと推定される。

#### 4. 結言

マダケ中の養分を分析し、その抽出除去によりカビ発生の抑制を試みた。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- ①マダケからはでんぷんおよび遊離糖としてスクロース、グルコース、フルクトースが確認され、その量は季節的に変動した。
- ②熱水、希アルカリによる煮沸抽出処理で竹粉中の糖分はほぼ完全に除去されたが、竹粉中のでんぷん及びヒゴ中の糖・でんぷんは完全には抽出除去されなかった。
- ③*Chaetomium*以外の4種類の菌は、抽出処理によりその生長が抑制されたが、*Chaetomium*ではアルカリ処理により逆に生長が促進された。
- ④この*Chaetomium*の生長促進の主な原因は、アルカリ処理による部分的なリグニン溶脱であると推定される。

#### 参考文献

- 1)大内成司, 中原恵, 二宮信治: 第47回日本木材学会大会研究発表要旨集, (1997), 622.
- 2)馬霊飛, 黒木康雄, トウワト・IIヒビオ, 永富辨, 川井秀一, 佐々木光: 木材学会誌, 42-1(1996), 34.
- 3)張敏, 井川秀一, スライソ・IIS7, 今村祐嗣, 佐々木光: 木材学会誌, 43-4(1997), 318.
- 4)藤元嘉安, 中島靖博, 又木義博, 久門重富: 第47回日本木材学会大会研究発表要旨集, (1997), 544.
- 5)中野善浩: Bamboo Voice, 1(1997), 7.
- 6)小谷公人, 古曳博也, 二宮信治: 平成7年度大分県産業科学技術センター研究報告, (1996), 106.
- 7)衛藤武一, 片山信夫, 安藤準之助, 中原恵: 大分県別府産業工芸試験所昭和54年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会用テキスト, (1980), 22.
- 8)森田慎一: BAMBOO JOURNAL, 3(1985), 77.

- 9)古曳博也, 阿部優, 二宮信治, 小谷公人, 寒竹慎一: 平成7年度大分県産業科学技術センター研究報告, (1996), 78.
- 10)作物分析法委員会編: 栄養診断のための栽培植物分析測定法, (1983), 333. 養賢堂.
- 11)善本知孝, 森田慎一: 東京大学農学部付属演習林報告, 74(1985), 9.
- 12)仁科淳良: Foods & Food Ingredients Journal of Japan, 170(1996), 53.
- 13)内田伸彦: 木材化学基礎編, (1959), 13, 産業図書社.
- 14)木材工業ハンドブック編集委員会編: 改訂3版木材工業ハンドブック, (1982), 745, 丸善(株)