

## 生物劣化を抑制する加圧蒸気処理技術の開発 (第2報)

### ー 各加圧蒸気処理ボードの食害抵抗性試験結果と成分変化ー

小谷公人\*・古曳博也\*\*・山本幸雄\*・阿部 優\*\*\*・大内成司\*・玉造公男\*\*  
西村 健\*\*\*\*

\*日田産業工芸試験所・\*\*地域資源担当・\*\*\*竹工芸・訓練支援センター 研究指導課  
\*\*\*\*独立行政法人 森林総合研究所

## Development of Pressurized Steaming Technology for Control of Bio-deterioration on Bamboo Materials (II)

Kimito KOTANI\*・Hiroya KOHIKI\*\*・Yukio YAMAMOTO\*・Masaru ABE\*\*\*・Jouji OUCHI\*  
Kimio TAMATUKURI\*\*・Takeshi NISHIMURA\*\*\*\*  
\*Hita Industrial Art Research Division (OIRI)  
\*\*Regional Resource R&D Section (OIRI)  
\*\*\*Oita Bamboo Craft and Training Support Center  
\*\*\*\*Forestry and Forest Products Research Institute (FFPRI)

### 要旨

各種加圧蒸気処理条件で製造した竹ボードの食害抑制効果を把握するとともに、加圧蒸気処理による成分変化について検討した。その結果、積層ボードでは、処理圧力(温度)が高く処理時間が長くなるほど、食害抑制効果が高い傾向を示した。パーティクルボードでは、無処理及び加圧蒸気処理ともに食害が認められなかった。また、加圧蒸気処理による成分変化は、有機酸の生成及び遊離糖の脱水によるアルデヒド類の生成が認められた。

### 1. はじめに

農林水産省の「先端技術を活用した農林水産研究高度化事業」に森林総合研究所が中核機関となって提案した「地域の竹資源を活用した環境調節機能を持つ複合建築ボードの開発」が平成18年に採択されたことを受けて、その研究課題として本研究に取り組むものである。

前報<sup>1)</sup>では、割竹状の竹材において、加圧蒸気処理条件とシンクイの食害抑制効果の関係を把握することを目的に、加圧蒸気処理した竹材の成虫食害試験及び食害の主要因とされるデンプン量の影響を調べた。その結果、常圧(100℃)の蒸気処理では、処理時間や食害試験法に関係なく、成虫の食害穿孔数及び重量減少率とも無処理材と同等であり、食害抑制効果は認められなかったが、加圧蒸気処理では、処理圧力(温度)が高く処理時間が長くなるほど、無処理に比べ食害穿孔数及び重量減少率とも明らかに減少し、成虫食害の抑制効果が高くなる傾向を示したことを報告した。特に、0.7MPa(165℃)では、処理時間30分で約50%、60分で約70%の重量減少抑制率を示し、チビタケナガシンクイ成虫の食害抑制効果が認められた。また、デンプン含有量(w%)は、加圧蒸気処理を行っても無処理と同程度であり、処理圧力(温度)、時間による含有量の変化も認められなかった。

今回、各種加圧蒸気処理条件で製造した竹ボードの食害抑制効果を把握するとともに、加圧蒸気処理による成分変化を糖、有機酸、アルデヒド類について検討したので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材及び試験片

供試竹材は、3月伐採の大分県産モウソウチクと5月伐採の大分県産マダケ (*Phyllostachys bambusoides*) の中からヨードで呈色したデンプン含有量の比較的高いものを選択して用いた。試験片は、各供試竹材の同一部位からの2枚を作製することとし、すなわち無処理(control)用1枚と処理用1枚を取り、割竹状(W 40×H 8-12×L 120mm)に試験片を作製した。

無処理試験片は、に両端木口部をとともに繊維方向(L)に約3mm削った後、さらに両端部約7mm分を各々切り取って、その一部を含水率測定および成分分析用とした。よって、食害試験用の無処理試験片の寸法は、W 40×H 8-12×L 100mmとした。

#### 2.2 加圧蒸気処理

竹工芸・訓練支援センター 研究指導課に設置の加圧蒸気処理装置を用いて、処理圧力0.3, 0.5, 0.7MPaで

処理を行い、到達雰囲気温度は各々約130, 150, 165℃であった。処理時間を10, 30, 60分の3条件で処理を実施した。処理途中のドレン排気は行なわなかった。

各処理条件で処理された試験片は、無処理試験片と同様に両端部を切り取って作製し、8日間風乾後、無処理試験片とともに7日間 25℃, 70%RHの恒温恒湿器内で食害試験雰囲気と同一環境下で調湿した。

## 2.3 各種ボードの製造

### 2.3.1 積層ボード

2.2の処理を行なったモウソウチク材を厚さ約5mmの単板ラミナとして、そのラミナをイソシアネート系接着剤で縦張りし積層ボードとした。

### 2.3.2 パーティクル・ボード

2.2の処理を行なったマダケ材を□10mmスリットのカッターミルで破碎し、そのエレメントを105℃で乾燥後、フェノール系接着剤を用いて、含脂率10%、目標密度0.8g/cm<sup>3</sup>としパーティクル・ボードとした。(Fig. 1)



Fig. 1 カッターミル(左)と製造したボード試験材(右)

## 2.4 食害抵抗性試験

既報で実施した「個別強制試験」方法に準じた。つまり、供試虫は、竹材の乾材害虫として代表的なチビタケナガシンクイ (*Dinoderus minutus Fabricius* : 以下シンクイと記す)であり、各試験片を単独として、この供試虫数を1試験片あたり20頭として投入後、恒温恒湿器内に28℃75%RHで設置し試験を開始した。

成虫食害試験は、28日間(4週間)を成虫食害期間とし、この期間が経過した時点で食害穿孔数(個)及び試験片重量(g)を測定し、平均食害穿孔数(個)及び重量減少率(%)で評価した。

内部食害試験は、この成虫食害試験の測定後、各試験片に穿孔せず容器内に残存している供試虫を除き、さらに恒温恒湿環境下で幼虫となって内部食害する過程を観察測定することとした。食害を評価する測定項目は、幼虫による内部食害の過程で発生する食害粉重量(g)及び第二世代成虫数(頭)とし、毎週測定した食害粉及び発生成虫はそのつど取り除きながら継続し、その第二世代成

虫総数(頭)及び食害粉総重量(g)で評価することとした。

## 2.5 成分分析

成分分析は、各種加圧蒸気処理条件及び製造ボード等から約2~3gを高速粉砕機で微粉化した試料を用いた。

糖、有機酸、pH分析は、1gの試料に10mlの蒸留水を加えた後24h静沈してpHを測定した。その後、80℃浴中で30分間加温抽出した後冷却し、遠心ろ過したものを液体クロマトグラフにより、糖及び有機酸の定性及び定量分析を行なった。

アルデヒド類等の抽出成分の分析は、4gの試料に50%エタノール40mlを加えて超音波振動攪拌し24h静沈した後、その上澄液をろ過しGC-MSにより、定性分析を行なった。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 各種ボードの食害抑制効果

#### 3.1.1 積層ボード

Fig. 1に無処理及び0.7MPa30分で加圧蒸気処理した積層ボード食害抵抗性試験材の小口面における食害穿孔痕の画像を示す。無処理材においては、特定のラミナに食害穿孔痕が集中していることがわかる。これは、積層ラミナのうち、シンクイが澱粉などの含有量が高いラミナに食害を集中する傾向を示すもので、積層フローリングが施工された現場で発生した食害事例と酷似していた。0.7MPa30分処理のものは、分散した食害痕となり、その穿孔被害の深さも比較的浅いものであったことから、成虫が穿孔途中で他の部位に移動し食害していることを示すと考えられた。

Table. 1に各種処理した積層ボードの食害抵抗性試験の結果を示す。成虫食害試験では、無処理の最大重量減少率が2.9wt%を示したのに対し、0.3MPaで1.9, 0.5MPaで0.8, 0.7MPaで1.0wt%であったこと、内部食害試験においては試験途中ではあるが、幼虫食害によるものと思われる平均重量減少率が無処理において増加傾向にあることなどから、積層ボードにおいても、加圧蒸気処理によるシンクイの食害抑制効果が高いことがわかる。幼虫が羽化し次世代成虫として発生する期間まで試験を継続している。

#### 3.1.2 パーティクルボード

Fig. 3に無処理及び0.7MPa30分で加圧蒸気処理したパーティクルボード食害抵抗性試験材の小口面における食害穿孔痕の画像を示す。無処理及び加圧蒸気処理した試験材ともに、穿孔痕として確認できる孔よりもかじった程度の痕跡が多く、分散した食害痕となり、その穿孔被害の深さも比較的浅いものであったことから、成虫が穿孔途中で他の部位に移動し食害していることを示すと考えられた。

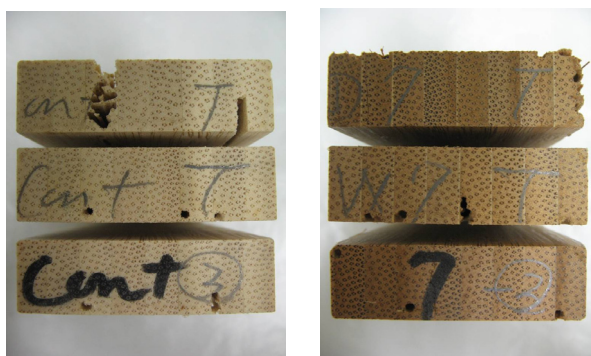


Fig. 2 積層ボードの食害穿孔痕

左：無処理 右：0.7MPa30分処理

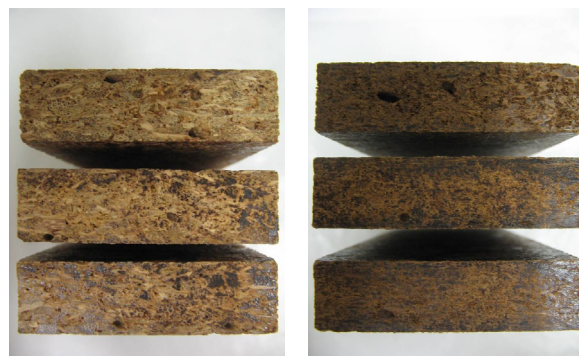


Fig. 3 パーティクルボードの食害穿孔痕

左：無処理 右：0.7MPa30分処理

Table. 1 各種処理した積層ボードの食害抵抗性試験の結果

処理条件		積層ボード													
処理雰囲気	圧力 (MPa)	到達温度 (°C)	時間 (分)	成虫食害試験						内部食害試験 (14~20週目継続中)					
				穿孔痕数 (個)			重量減少率 (wt%)			発生成虫数 (頭)			重量減少率 (wt%)		
				max	平均	min	max	平均	min	max	平均	min	max	平均	min
無処理				8	4.7	0	2.9	0.9	-(0.1)	0			2.9	1.6	-0.3
蒸気処理	0.3	130	30	18	9.3	-5	1.9	0.8	-(0.1)	0			1.6	1.3	-0.9
	0.5	150	30	8	4.7	-2	0.8	0.4	-(0.0)	0			1.0	0.6	-0.1
水熱処理	0.7	165	30	15	11.7	-6	1.0	0.5	-0.0	0			1.0	0.8	-0.5
	0.5	150	30	12	4.7	-3	0.7	0.3	-(0.2)	0			0.5	0.3	-0.0
	0.7	165	30	9	7.0	-4	1.2	0.3	-(0.1)	0			1.2	0.5	-0.0

Table. 2 各種処理したパーティクルボードの食害抵抗性試験の結果

処理条件		パーティクルボード													
処理雰囲気	圧力 (MPa)	到達温度 (°C)	時間 (分)	成虫食害試験						内部食害試験 (6~9週目継続中)					
				穿孔痕数 (個)			重量減少率 (wt%)			発生成虫数 (頭)			重量減少率 (wt%)		
				max	平均	min	max	平均	min	max	平均	min	max	平均	min
無処理				45	35.5	-27	0.2	0.1	-0.0	0			0.2	0.0	-(0.1)
	0.3	130	30	52	38.7	-26	0.3	0.1	-(0.0)	0			0.3	0.0	-(0.2)
	0.5	150	30	38	30.3	-23	0.4	0.2	-(0.1)	0			0.5	0.1	-(0.3)
蒸気処理	0.7	165	15	35	33.3	-32	0.2	0.1	-0.0	0			0.1	0.0	-(0.1)
		0.7	165	30	32	29.3	-23	0.7	0.3	-(0.2)	0			0.8	0.3
60					30	26.0	-24	1.2	0.7	-0.4	0			1.1	0.9

Table. 2に各種処理したパーティクルボードの食害抵抗性試験の結果を示す。無処理及び加圧蒸気処理とも、食害が進行することを示す重量減少が発生せず、食害が認められなかった。これは、パーティクルボードの製造条件とした目標密度0.8g/cm<sup>3</sup>が、シンクイにとっては比較的硬いと考えられることや、エレメント化することによってボード組織が、従来の竹材組織とは異なったことなどが考えられるが、これらについては、更に検討する必要がある。

### 3.2 加圧蒸気処理による成分の変化

#### 3.2.1 糖成分

無処理と0.7MPa(165°C)60分で加圧蒸気処理を行った竹材中の成分変化の関係について、ボード用エレ

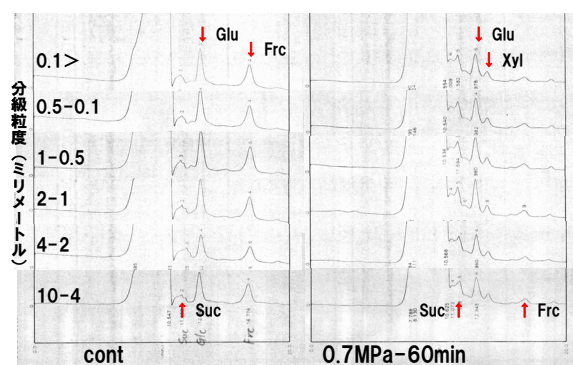


Fig. 4 6分級した竹材エレメントにおける遊離糖の液体クロマトグラフ・スペクトル

左：無処理 右：0.7MPa60分処理

メントに粉碎加工後、篩で6分級した糖成分を液体クロマトグラフで分析したスペクトルをFig. 4に示す。

無処理では、分級粒度に関係なく竹材中の遊離糖と思われるスクロース(Suc)、グルコース(Glu)、フラクトース(Frc)が検出された。加圧蒸気処理では、虫害やカビの発生要因の一つと考えられているグルコース及びフラクトースのスペクトル強度が低下し、ヘミセルロースの加水分解に由来すると思われるキシロース(Xyl)が生成していた。

それらの分級粒度別糖含有量をFig. 5に示す。機械的なエレメント化によって粉末化しやすい柔細胞部分に含有すると思われる糖が、分級粒度0.5mm以下に集中し高い含有量となることを期待したが、その傾向は見出せなかった。

### 3.2.2 有機酸

無処理及び各種加圧蒸気処理条件における有機酸の液体クロマトグラフ・スペクトルをFig. 6に示す。無処理ではリンゴ酸が主体であったが、加圧処理下で高压(高温)となるほど酢酸、ギ酸等の生成及び増加傾向が確認された。これら生成した有機酸等によってpHは、無処理の4.7に対し、高压(高温)となるほど酸性化する傾向を示し、加圧蒸気処理0.7MPa(165℃)30分では3.9を示した。

それらの分級粒度別有機酸含有量をFig. 7に示す。無処理のリンゴ酸は、比較的粒度が粗いエレメントに多く含有する傾向を示したが、加圧蒸気処理後エレメント化したものでは、リンゴ酸含有量の分級粒度に依存する傾向は見受けられなかった。これは、無処理では表皮側組織ほど高密度である竹材の組織構造の影響を受け、機械的な粉碎加工において、表皮側組織に近い高密度部分が粗くエレメント化され、比較的密度である内部の柔細胞部分が細かくエレメント化していると考えれば、リンゴ酸の含有量は柔細胞部分に少ないと推察できる。加圧蒸気処理後は、その表皮側組織に近い高密度部分も脆弱化し機械的な破碎加工で靱繊維と柔細胞が比較的均一に破碎されていると考えることができる。

よって、加圧蒸気処理によるヘミセルロースのペンダントの構造が離脱して生成したと考えられる酢酸やギ酸についても、分級粒度間での異差はほとんど見受けられず、加圧蒸気処理0.7MPa(165℃)60分では、酢酸含有量0.6%、ギ酸含有量0.1%であった。

### 3.2.3 抽出成分

無処理及び各種加圧蒸気処理を行なった試料から50%エタノールで抽出した成分のGC-MSスペクトルをFig. 8に示す。スペクトル解析を行なったところ、加圧蒸気処理によって酢酸、ベンゾフラン、ヒドロキシメチルフルフ

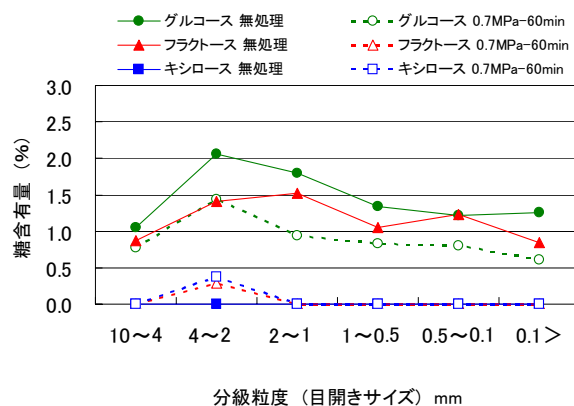


Fig. 5 分級粒度別糖含有量の変化

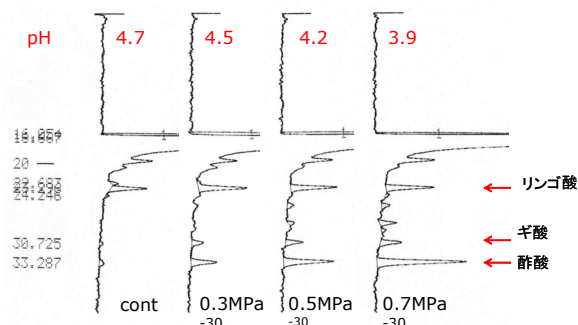


Fig. 6 無処理及び各種加圧蒸気処理条件における有機酸の液体クロマトグラフ・スペクトル

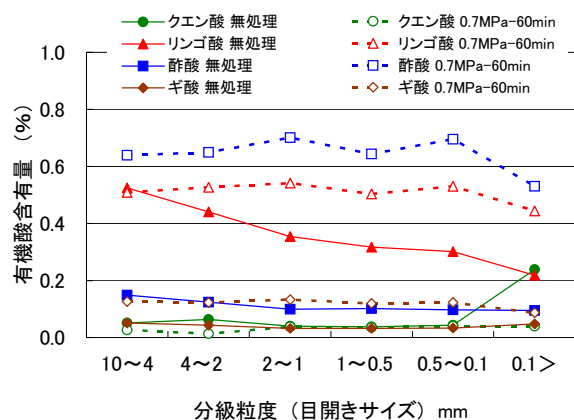


Fig. 7 分級粒度別有機酸含有量の変化

ラル(HMF)、4-メトキシベンズアルデヒド、バニリンなどのアルデヒド類や2-メトキシ-4-ビニルフェノールが検出され、高压(高温)になるほど生成量が増加する傾向を示した。

### 3.2.4 加圧蒸気処理による成分変化

これら糖、有機酸、抽出成分の生成過程については、加圧による飽和水蒸気下の高圧状態でヘミセルロースの



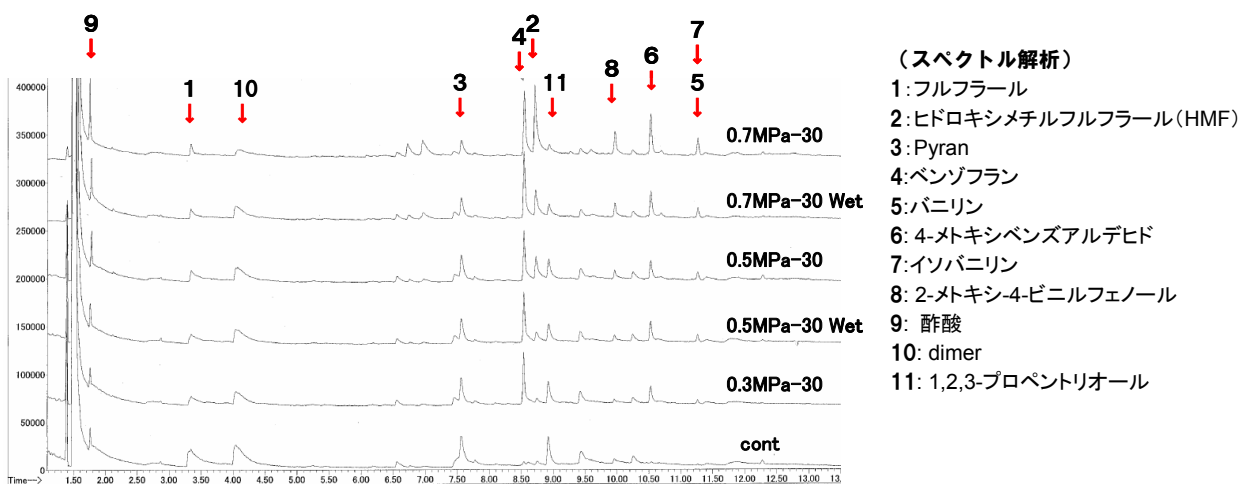


Fig. 8 無処理及び各種加圧蒸気処理条件におけるGC-MSスペクトル

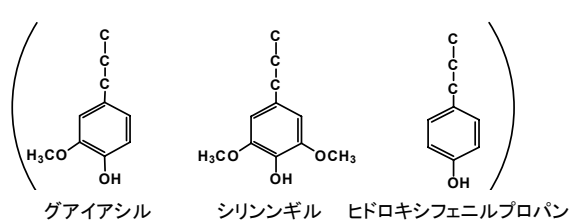


Fig. 9 イネ科リグニンの基本構成単位

ペンダント部分が脱離して酢酸が生成される。また、ヘミセルロースが加水分解する過程で主にキシロースなどの五炭糖(ペントース)類を生成し、キシロースなどの糖はさらに同条件下で脱水してフルフラール(1)となると考えられる。同様に、グルコースやフラクトースなどの六炭糖(ヘキソース)類でも、脱水反応が進みヒドロキシメチルフルフラール(2)が生成する<sup>2)</sup>と考えられる。

Fig. 9にイネ科リグニンの基本構成単位を示す。Fig. 8のGC-MSにより確認された加圧蒸気処理による分解成分のうち、このグアアイアシル核の基本骨格を反映した分解成分と考えられるのは、バニリン(5)、イソバニリン(7)、2-メトキシ-4-ビニルフェノール(8)であり、4-メトキシベンズアルデヒド(6)は、ヒドロキシフェニル核に由来すると考えられる。

これらの分解生成成分をまとめFig. 10に示す。ヘミセルロースの加水分解による酢酸やキシロースの生成、そのキシロース及び遊離糖の脱水反応によるフルフラールやヒドロキシメチルフルフラールの生成、リグニンの分解によるバニリン等アルデヒド類の生成などであり、これらの成分変化は、食害抵抗性に影響する可能性が否定できず、これら成分と食害抑制効果との関係についても今後さらに検討を重ねる必要がある。

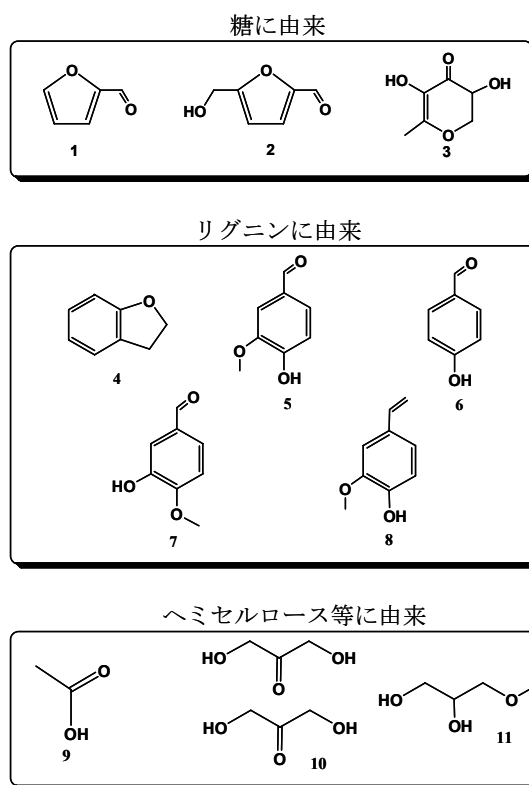


Fig. 10 加圧蒸気処理により分解生成した成分

注) 成分下の番号は、Fig. 8 のスペクトル解析に対応

#### 4. まとめ

各種加圧蒸気処理条件で製造した竹ボードの食害抑制効果を把握するとともに、加圧蒸気処理による成分変化について次のような結果を得た。

- (1) 積層ボードの食害抵抗性試験の結果、成虫食害試験及び内部食害試験ともに、無処理の平均重量減少率は加圧蒸気処理0.7MPa30分の約2倍であった。

- (2) パーティクルボードの食害抵抗性試験の結果、無処理及び加圧蒸気処理とも、食害が進行することを示す重量減少が発生せず、食害が認められなかった。パーティクルボードにおいては、その密度の影響も検討する必要が示唆された。
- (3) 加圧蒸気処理による成分の変化は、遊離糖、ヘミセルロース、リグニンなどの加水分解や脱水反応などによるアルデヒド類の生成などであった。これらの成分が食害抑制効果に影響しているものと考えられた。

### 謝辞

本研究の成分分析にあたっては、(財)日本食品分析センターほかの協力を得た。ここに、感謝します。

### 参考文献

- 1) 小谷公人, 古曳博也, 中原恵, 阿部優, 大内成司, 玉造公男, 西村健, 鈴木憲太郎: 大分県産業科学技術センター 平成18年度 研究報告, (2007)  
[http://www.oita-ri.go.jp/report/2006/2006\\_12.pdf](http://www.oita-ri.go.jp/report/2006/2006_12.pdf)
- 2) Transformation of Biomass into Chemicals: Chemical Reviews, Vol107, Not 6, p2424-2425, (2007)