

竹材の気相アセチル化とその防カビ効果

二宮 信治・小谷 公人・古曳 博也

別府産業工芸試験所

Vapor Phase Acetylation of Bamboo and it's Effects on Fungal Resistance

Shinji NINOMIYA・Kimito KOTANI・Hiroya KOHIKI

Beppu Industrial Art Research Division

要旨

竹材の生物劣化防止を目的に、竹材の気相アセチル化処理を試み、処理した竹材に対してカビ抵抗性試験を行った。ヒゴ状に加工したマダケ (*Phyllostachys bambusoides* Siebold et Zuccarini) を用いて、無水酢酸気流中、無触媒、140℃でアセチル化した。処理時間の増加に伴い重量増加率(WPG)、アセチル基含量が増加し材中の熱水抽出物、遊離糖が減少した。2時間の処理でWPG約26%が得られ、かび発生の主原因である遊離糖は検出されなくなったが、カビ抵抗性試験では3時間処理材でもわずかなカビの発生が見られた。またアセチル化処理により竹材は褐色に着色された。前処理として材を水で煮沸し水溶性成分の一部を除去した後にアセチル化すると、着色及びカビ抵抗性試験におけるカビの発生ともほとんど認められなくなった。

1. 緒言

竹材の生物劣化防止対策としては、従来より特定の分野では防虫・防かび剤が有効な方法として用いられている。しかし防虫・防かび剤などは、利用分野によっては法律などで利用が制限されており、またイメージ的に使用の難しい場合もある。さらに近年環境問題の高まりにより、廃棄する際の環境への負荷も問題とされるようになりつつある。

竹は本来「土から生まれて土に戻る」環境に優しい材料である。著者らは、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おり、前報¹⁾では竹材中の遊離糖の量がカビの発生・成長に大きく関与しており、糖分などカビの養分となるものを抽出除去することで、いわば「兵糧攻め」によりカビの発生・成長をある程度抑制できることを報告している。

今回この考え方をさらに進めて、化学修飾処理の一手法、アセチル化処理 (Fig. 1) により養分の利用を困難にすることで竹材のカビ防止を試みた。

アセチル化処理は木材では過去に多くの研究がなされている。木材においてはアセチル化処理は、他の化学修飾処理に比べ比較的簡便、低コストで、処理材に毒性がなく環境汚染の心配が少ないなど多くの利点をもっている

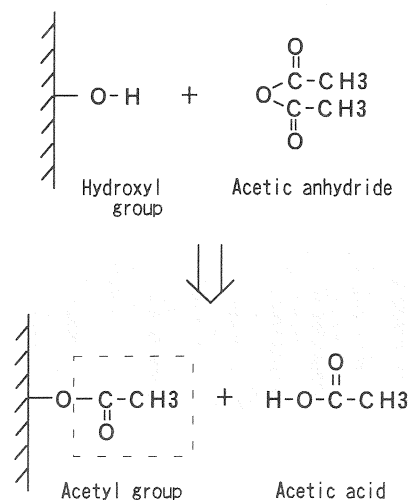


Fig.1 Reaction Formula of Acetylation.

るため²⁾、一部実用化もされている。

竹については、ディッピング法によるマダケ繊維のアセチル化が報告³⁾されている。これによると、マダケ繊維はパインやアスペンチップとほぼ同程度にアセチル化され、平衡含水率が著しく低下している。さらに木材と同等にアセチル化されたことから、寸法安定性や生物劣化耐性の向上も予想される、としている。

アセチル化処理は液相法、気相法のいずれも研究されているが、現在木材に対して用いられているのは主として液相法である。これは処理材の性能面での優位性によるものであるが、一方試薬の利用効率が低く未反応試薬を含んだ廃液が大量に発生する。また処理材中に残留した試薬などの洗浄にもきわめて手間がかかるなど、改善の待たれる点も多い。

そこで本研究では、生物劣化耐性の向上を目的に、竹材に対して気相法によりアセチル化処理を試み、その処理材に対してカビ抵抗性試験を行った。

2. 実験方法

2.1 供試竹材

供試竹材は、大分県日出町産のマダケで、その中間部位の節間部を柵割ヒゴ状(供試竹材を半径方向に薄くスライスしたもの、 $50 \times 4 \times 1$ mm)とし、一部は前処理として水による煮沸(15min.)を5回行い水溶性抽出成分の一部を除去した。以下、前処理を行った試料を煮沸試料、行わなかった試料を未煮沸試料と記す。

65℃で24hr.乾燥させた後、湿度20%のデシケーター中に保管し、使用前に乾燥器中105℃で6hr.乾燥した後秤量して実験に供した。

2.2 アセチル化処理

実験に用いた装置の概略をFig.2に示す。オイルバスを143~145℃に保ってフラスコ内の無水酢酸を沸騰させ、発生した蒸気を送風乾燥器内に置いた反応管内に導入し、中におかれた試料に無触媒で反応させた。送風乾燥器内の温度は反応管内部の温度が140℃となるようコントロールした。未反応の無水酢酸と副生する酢酸は反応管から流れ出し、トラップされる。

所定の時間処理した試料は、恒温恒湿器中RH95%、80℃で72時間放置し残留試薬を除去した後、乾燥器中

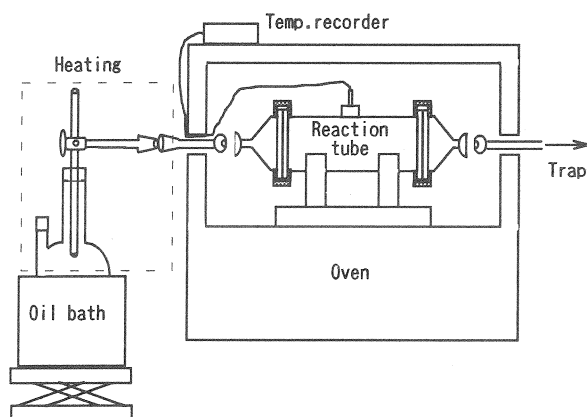


Fig.2 Sketch of Apparatus for Acetylation.

105℃で6時間乾燥して秤量し、アセチル化による重量増加率(WPG)を求めた。

2.3 アセチル化度の測定

処理前後の試料中のアセチル基含量を中和滴定法⁴⁾により定量し、付加されたアセチル基の量の処理前サンプル重量に対する割合をアセチル化度とした。

すなわち粉碎した試料約0.3gを精秤し、0.4NKOHエタノール溶液25mlを加え、24時間室温中に放置してケン化した。これに0.4NH₂SO₄水溶液25mlを加え、過剰の酸を力価既知の0.1NNaOH水溶液で逆滴定した。試料の0.1NNaOH水溶液滴定量とブランク滴定量の差、および試料重量からアセチル基含量を求め、アセチル化度を算出した。

2.4 熱水抽出物・遊離糖分

粉末にした試料約1gを精秤し、蒸留水40mlを加え、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。熱水抽出物は試料重量と残さ乾燥重量との差、遊離糖はろ液を高速液体クロマトグラフィーで測定し¹⁾、処理前の試料重量に換算して求めた。

2.5 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孢子を5白金耳採取、0.005%エーロゾルO T水溶液10mlに懸濁した。この5種類の懸濁液を等容量ずつ取り混合して孢子懸濁液とした。

試料は、ろ紙を敷いたシャーレの中央に並べて置き、孢子懸濁液を1ml滴下した。

シャーレにふたをして28℃、湿度92~95%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 アセチル化処理による着色

アセチル化処理により未煮沸試料は茶褐色に着色し、その色は処理時間が長くなるほど濃くなったが、煮沸試料は着色がきわめて少なかった(Fig.6参照)。

木材繊維の気相アセチル化においては、繊維塊の内部に炭化が認められたことが報告されており⁵⁾、アセチル化反応熱によるものと考えられている。

また、従来より工芸品に用いる竹材の一部には、いわゆる炭化処理(高圧蒸気処理)とよばれる着色処理が行われている⁶⁾。これは竹材を入れたステンレス製の耐圧

容器に、ボイラーで発生させた高温高圧水蒸気を噴入し、約150℃で処理するもので、今回確認されたアセチル化処理による着色と同様濃い茶褐色に着色する。

以上のことにより、この竹材の着色は水溶性成分の反応熱による変質によるものであると考えられる。木材のアセチル化においてあまり問題とはされていない着色²⁾が竹材では顕著に現れたが、これは竹材は木材に比べ抽出成分が多いことに加え、木材では液相法が主流であるため処理温度が低く(無触媒で120-130℃)、反応熱による温度上昇も小さく、また処理中に抽出成分が溶脱されるためであると考えられる。

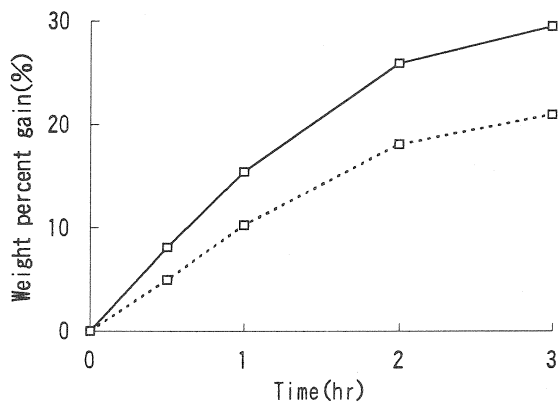


Fig. 3 Weight percent gain of acetylated bamboo as a function of reaction time.

—□— : untreated
 ...□... : pretreated by boiling

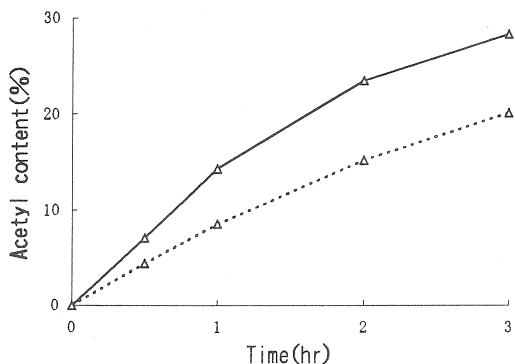


Fig. 4 Degree of acetylation of bamboo as a function of reaction time.

—△— : untreated
 ...△... : pretreated by boiling

3.2 重量増加率(WPG)とアセチル化度

アセチル化処理による、反応時間と重量増加率(WPG)およびアセチル化度との関係をFig. 3, Fig. 4に示す。

アセチル化度は処理時間とともに増加し、3時間の処理で未煮沸試料は28.3%、煮沸試料では20.1%となった。WPGも3時間で未煮沸試料29.5%、煮沸試料で20.9%とほぼ同様の増加を示しており、竹材においてもWPGがアセチル化進行の指標となることが確認された。

Rowellらはマダケ繊維をディッピング法により120℃でアセチル化しており、2時間処理でWPG15%、4時間処理で17%であった。今回、繊維状よりも表面積の小さいヒゴ状の試料でこれを上回る反応速度が得られたのは、処理温度が140℃と20℃高かったことと、蒸気をフローさせることにより常に濃厚で純度の高い無水酢酸と接触させ続けたためであると考えられる。

未煮沸試料と煮沸試料のWPGとアセチル化度の差は、煮沸により抽出除去された成分の中に、よりアセチル化を受け易いものが多量に含まれていたことを意味している。

著者等は前報で竹材中に遊離糖やデンプンが多量に含まれており、それらは煮沸処理によりかなりの部分抽出除去されること、またそれによりカビの発生・生長が大きく抑制されることを報告している。遊離糖やデンプンは、アセチル化を受ける水酸基を持っている。未煮沸試料と煮沸試料とのWPGの差は、竹材中の糖質がアセチル化を受けていること、ゆえにそれによりカビを「兵糧攻め」できる可能性があることを示唆している。

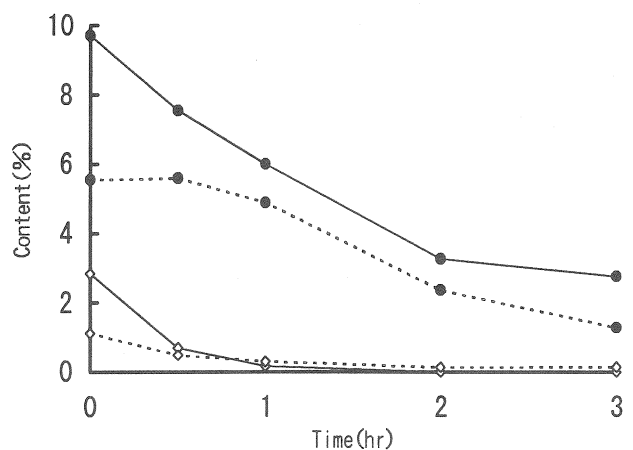


Fig. 5 Hot water extracts and free sugars content of acetylated bamboo as a function of reaction time.

Hot water extracts of : —●— untreated
 ; ...●... pretreated by boiling
 Free sugars of : —◇— untreated
 ; ...◇... pretreated by boiling

3.3 熱水抽出物・遊離糖分

そこで、アセチル化試料中の熱水抽出物及び遊離糖の定量を行った。その結果をFig. 5に示す。

熱水抽出物は煮沸試料、未煮沸試料とも処理時間とともに減少したが、3時間処理試料でも未処理試料の20～30%の量が存在した。

一方、遊離糖はアセチル化が急速に進行しており、煮沸試料、未煮沸試料とも処理1時間でほとんど検出されなくなった。

この事から、竹材のカビが炭素源を材中の遊離糖のみに依存しているのなら、1時間のアセチル化でその発生・成長を防止できるとも考えられる。

3.4 カビ抵抗性試験

カビ抵抗性試験結果をTable 1およびFig. 6に示す。

未煮沸試料では2時間処理でも明らかにカビの発生が認められた。3時間処理では柾目面での発生は認められなかったが、木口および木口付近のろ紙にカビの発生が認められた。さらに、どの処理時間の試料でもろ紙にわずかな着色が認められたが、これはカビ孢子接種の際に滴下した孢子懸濁水で水溶性成分が溶出したことを示している。

1時間以上処理した試料には遊離糖はほとんど含まれていないのに、水溶性成分が滲み出し易い木口とその付近にカビが発生したことは、糖以外の水溶性成分にもカビの養分となりうるものが存在することを示している。

一方、煮沸試料では0.5～1時間の処理でカビ発生は極めてわずかとなり、2時間以上処理するとカビは全く発生しなかった。

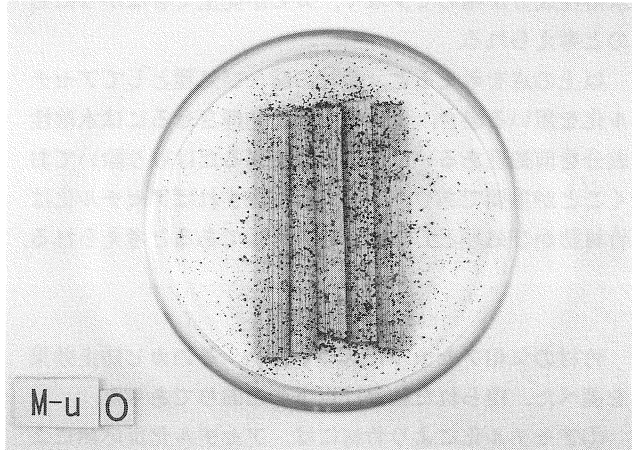
煮沸試料は前処理で溶出しやすい表層部の水溶性成分を抽出除去しており、さらにアセチル化によりその部分

Table 1 Results of Fungal Resistance Tests of Acetylation Bamboo after 28days incubation.

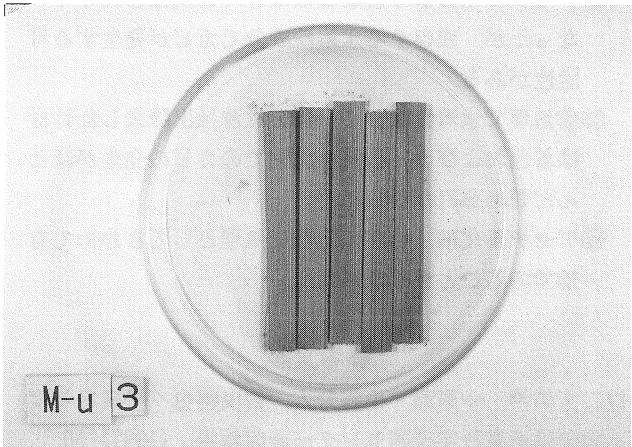
処理時間(hr)	0	0.5	1	2	3
煮沸試料	++	±	±	-	-
未煮沸試料	+++	+	+	+	±

Growth level of funji : (-) negative, (±) minimum (+) low, (++) medium, (+++) high

①



②



③

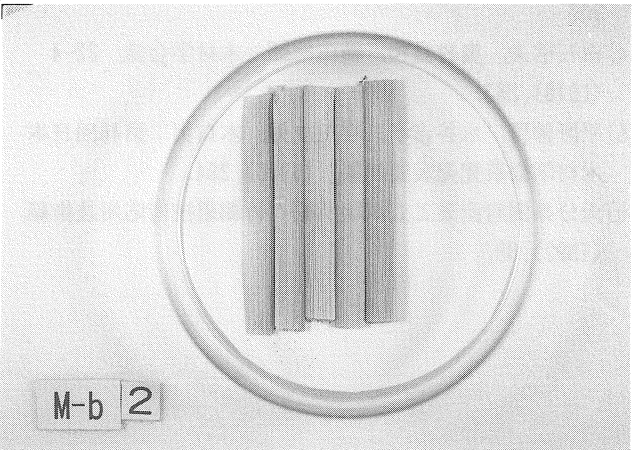


Fig.6 Photographs of results of fungal resistance tests of ①unboiled unacetylated, ② unboiled acetylated(3hr), ③boiled acetylated(2hr), bamboo after 28days incubation.

が疎水性になっている。そのため表層部にしみ出てくる水溶性成分が極めて少なく、カビが発生できなかったものと考えられる。

以上の点を考えると、竹材の防かび処理としてアセチル化を用いる場合、十分な効果を発揮させるには水溶性成分を前処理あるいは後処理で出来るだけ取り除いておくことが重要であり、この点に注意すればアセチル化は竹材防かび処理としてきわめて有効であると考えられる。

4. 結言

竹材の気相アセチル化処理を行い、そのカビ防止効果を調べた。得られた結果は以下のとおりであった。

- ①アセチル化により竹材には、アセチル化反応熱による水溶性成分の着色が原因と思われる、褐色の変色が発生した。
- ②アセチル化により遊離糖はほとんど検出されなくなったが、残存する水溶性成分でカビが発生する可能性がある。
- ③前処理で水溶性成分の一部を煮沸抽出除去した竹材は着色およびカビ抵抗性試験でのカビの発生がほとんど認められなかった。
- ④アセチル化は、竹材の防かび処理としてきわめて有効であることが確認された。

参考文献

- 1) 二宮信治, 中原恵, 小谷公人, 古曳博也: 平成8年度大分県産業科学技術センター研究報告, (1997), 50.
- 2) 日本木材学会編: 木材の科学と利用技術Ⅲ, (1993)
- 3) R. M. Rowell, M. Norimoto: 木材学会誌, 33-11(1987), 907
- 4) 白石信夫, 奥村昌和, 横田徳郎: 木材学会誌, 22-4 (1976), 232.
- 5) 平野善啓, 水谷吉孝, 岩田立男, 木口実: 第46回日本木材学会研究発表要旨集, (1996), 294.
- 6) 大分県別府産業工芸試験所編: 竹編組技術応用技術編, (1992), 69.