

カラマツ材の光照射に伴う変色

梅原 勝雄 峯村 伸哉

1. はじめに

カラマツは北海道の造林面積の半数近くを占め、将来の本道森林資源の中心をなすものとして大きな期待が寄せられている。ところが、カラマツ材には光による変色が目立つという問題がある。たとえば、内装材として用いられた場合に、光の当り方にむらがあると、そのまま材色に違いとなって現れる。このような現象は、カラマツに限った事ではないが、その利用を拡大するためには、解決されなければならない問題である。

カラマツ材の変色に関しては、2, 3¹⁾²⁾の研究があるものの、まだ解明されるべき事が多い。本報告では光照射に伴う変色の挙動をより明確にするため、特定波長照射下での変色、及び変色に伴う物理化学的性状の変化について検討した結果について述べる。

なお、本報告の一部は昭和50年度北海道林業技術研

究発表大会で発表した。

2. 実験方法

2.1 供試材

樹令60年生の道産カラマツを使用した。心材のみ、又は辺材を含んで柁目挽きし、室内に放置して含水率を約15%としたのち、プレーナーで3mm厚に鉋削し、68×110mmに鋸断した。試験前には、サンドペーパー#240を用いて新しい面を削り出して供試した。

2.2 使用したカットフィルター

特定波長の影響を調べるため、下記のカットフィルター（東芝化成工業K.K.製）を使用した。（ ）内の数値は、カットする波長域、50%カットする波長をそれぞれ示すが、最後のフィルターについては、透過する波長域と主透過波長を示す。

UV - 35 (320nm以下, 350nm)
 UV - 39 (360nm以下, 390nm)
 V - Y42 (370nm以下, 420nm)
 V - Y45 (430nm以下, 450nm)
 V - Y50 (480nm以下, 500nm)
 V - O55 (530nm以下, 550nm)
 V - R60 (580nm以下, 600nm)
 V - R65 (630nm以下, 650nm)
 V - R69 (660nm以下, 690nm)

UV - D 2 $\left\{ \begin{array}{l} 300 \sim 415 \text{nm}, 360 \text{nm} \\ 690 \sim 1,000 \text{nm}, 730 \text{nm} \end{array} \right.$

なお、UV - 35からV - R69までの最大透過率は87~90%、UV - D2は77%である。

2.3 光照射の方法

キセノンランプ(300nm以上の波長光を放射しその分光分布は赤外部を除けば、かなり太陽光に近い)を光源とするフェードメーター(東洋理化学工業K.K.製FA-25XC型)を使用し、200時間照射した。運転条件は、ブラックパネル温度50~60℃、室内温度45℃とした。

2.4 色差の測定

測色色差計(東洋理化学工業K.K.製AU-CH-1型)を使用し、三刺激値X、Y、Zを測定して、アダムの色差式より色差を算出した。

2.5 反射率の測定

分光光度計(日立製作所K.K.製124型)に専用の積分球装置を付属し、酸化マグネシウムを対照として試験片の波長別の反射率を測定した。

2.6 ESRスペクトルの測定

電子スピン共鳴装置(日本電子K.K.製JES-ME型)を使用し、石英管に充填したカラマツ心材木粉(16メッシュ通過)に超高圧水銀灯光(254nm以上)を照射するときのESRスペクトルを経時的に記録した。4mWのマイクロ波を用い、 $3329 \pm 50\text{G}$ の磁場で測定した。

2.7 削片のメタノール抽出

試験片をスーパーサーフェーサーにかけて約120 μ 厚の削片を調製し、これをソックスレー型抽出器に入れ

て抽出筒を黒紙で覆い、熱メタノール抽出(64.5℃)と冷メタノール抽出(室温)を行った。抽出液の280nmの吸収の消失をもって抽出の終点とした。

2.8 木粉のメタノール抽出

カラマツ心材木粉(16メッシュ通過)に、20倍量のメタノールを加えて、3日間浸漬した。

2.9 メタノール抽出物のTLC

吸着剤にシリカゲル(ヤマトトリプレット)、展開溶媒にシクロヘキサン:アセトン=2:1(v/v)、検出に50%硫酸、ジアゾ化スルファニル酸、UVランプ光を用いた。また、必要に応じて、G(キシレン:メチルエチルケトン:ホルムアミド=25:25:1)を展開溶媒とするPPCを用いた。

2.10 メタノール抽出物の分別

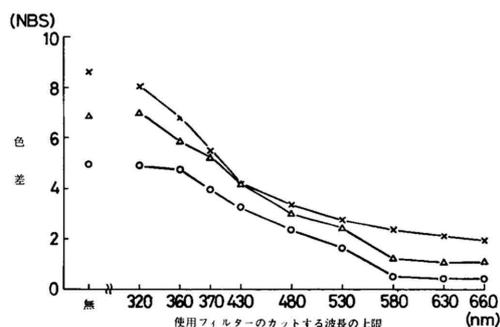
木粉のメタノール抽出液をセファデックスLH-2のカラム(2.5 \times 60cm)で、2ml/1minの流速のメタノールで展開して分別した。そのときの280nmの透過率を、フローセルを付属した分光光度計で連続的に測定した。また、シリカゲルカラムで、メタノール抽出物約300mgを、ベンゼン:メタノール=10:1の溶媒系で展開して、TLC上で標品と一致するフラボノイドを分取秤量した。

3. 実験結果及び考察

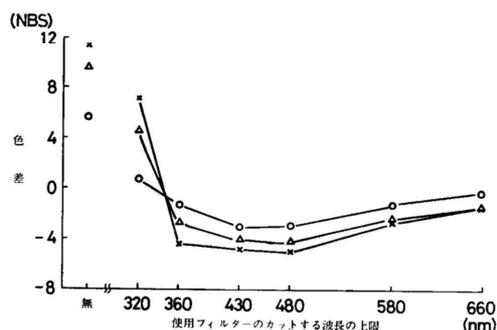
3.1 各波長光の変色に及ぼす影響

各光カットフィルターを通したキセノン光を、カラマツ心材及び辺材に、25、100、200時間照射したときの測定結果を第1図、第2図、第1表に示す。

第1図から、心材の変色には、580nm以上の光はほとんど寄与しないことがわかる。また、第1図と第1表から、変色への寄与は、短い波長光の方が大きいことがわかる。色差は本来プラスで示されるが、第2図では、暗色化した場合はプラス、明色化した場合はマイナスで表示した。第2図より、辺材の変色では、約340nm以上の光では明色化が進行し、340nm以下の光を含むと暗色化が起ることがわかる。また、折線の形から、最大の明色化を起す波長は450nm付近にあることがわかる。



照射時間 ○：25hr △：100hr ×：200hr
無：フィルターなし
第1図 各種カットフィルターとカラマツ心材の色差の関係



記号は第1図と同じ
第2図 各種カットフィルターとカラマツ辺材の色差の関係

第1表 UV-D2透過光照射に伴う色差
(単位：NBS)

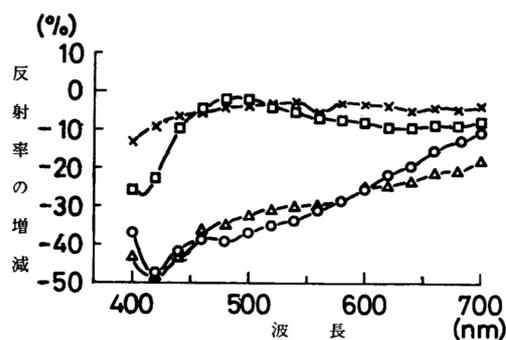
	照射時間 (hr)			
		25	100	200
心材		9.1	12.9	13.7
辺材		6.6	11.6	12.2

3.2 波長別の反射率の変化

光照射で生ずる色の变化を詳しく調べるため、未照射と200時間照射後のカラマツ心材及び辺材について波長別の反射率を測定した。第3図と第4図に、200時間照射後の反射率の、未照射の反射率に対する増減(%)を算出して示す。

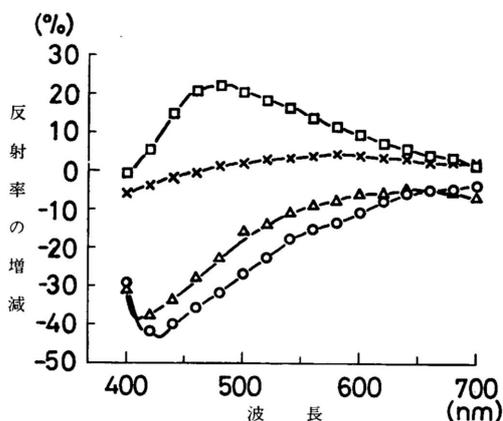
まずフィルターを用いずにキセノン光をそのまま照射した場合、心材も辺材も黄変する。このとき、反射率の減少はいずれも410nm付近で極大となる。

次に、300~415nm光を照射した場合(UV-D2)、心材では赤変し、辺材では黄変する。このとき、反射



使用フィルター ○：UV-D2, □：V-Y45, ×：V-R60, △：なし

第3図 カラマツ心材の反射率の増減曲線



記号は第3図と同じ

第4図 カラマツ辺材の反射率の増減曲線

率の減少は、心材では420nm付近と490nm付近で極大となり、辺材では430nm付近で極大となる。

430nm以上の光を照射した場合(V-Y45)、心材は黄変し、辺材は明色となる。このとき、心材では反射率の減少が、410nm付近で極大、490nm付近で極小となる。一方、辺材では反射率の増加が、480nm付近で極大となる。この480nm付近で上に凸となる曲線の形から、心材、辺材いずれも青味を帯びていることがわかる。また、390nm以上、480nm以上の光を照射した場合にも類似の曲線を描く。

また、第3図の上に述べた3つの曲線の形から、390~580nmの光には、心材の460~580nmの反射率を増加させる作用(明色化)もあることがわかる。

580nm以上の光を照射した場合（V - R60），いずれもほとんど変色しない。これは反射率の増減がほとんどないことからわかる。また，630nm以上，660nm以上の光を照射した場合も類似の曲線を描く。

上記の結果から，照射光のカラマツ材の変色に対する作用は3つに大別できる。心材に対しては，300～390nmの赤変域，490～580nmの黄変域，580nm以上のほとんど変色に寄与しない領域に分けられ，辺材に対しては，300～390nmの黄変域，390～580nmの明色化域，580nm以上のほとんど変色に寄与しない領域に分けられる。

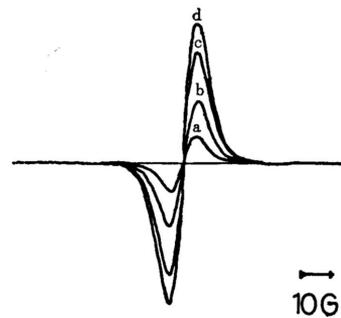
この光照射した心材及び辺材の420nm付近の反射率の減少の原因としては，キノイド構造の生成が考えられる³⁾。

近紫外部が変色に大きく寄与していることは，Lin⁴⁾らからリグニンのモデル実験から得たカルボニル基を光変色の主因とする考え方で，かなり説明できるであろう。しかし，580nm以上の光でもわずかながら変色するという事実に対しては，別な説明が必要であり，善本⁵⁾の述べている木材全体を一つの系とするエネルギー移動の解明が必要であろう。木材の変色は固相の光化学反応であり，木材構成物質の自由な移動は考え難い。従ってエネルギーを伝達する触媒のような物質の存在を考えなければならない。光変色が大気中で起ることを考えるなら，この目的に合うものとして酸素がある。酸素はピラジカルとして大気中に存在する活性な物質であり，木材の変色にも関与することが，ごく最近明らかになってきた⁶⁾。カラマツの変色に対しても酸素は大きく関与していると思われ，事実カラマツ材を窒素下で光照射してみると変色が極端に少なくなる。黄変にしる明色化にしる酸化重合あるいは酸化分解の反応が何らかの関与をなしていると思われる。

3.3 ESRスペクトルの吸収量と変色の関係

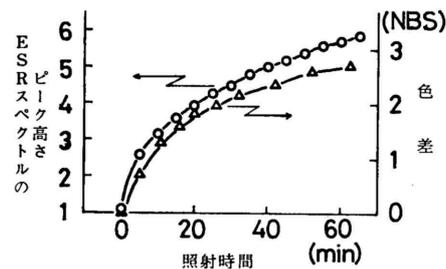
カラマツ木粉に超高压水銀灯光を照射しつつESRスペクトルをとってみると，照射時間とスペクトルの吸収量との間に正の相関が認められる。心材木粉の測定例を，第5図に微分曲線の形で示してある。

ESRスペクトルで測定されるのは常磁性物質であ



光源：超高压水銀灯
照射時間 a：0min . b：5min .
c；30min . d；60min .

第5図 カラマツ心材のESRスペクトル



光源：超高压水銀灯
第6図 カラマツ心材のESRスペクトルの
ピーク高さ及び色差の経時変化

り，木材の光変色の場合には，フリーラジカルと励起三重項のスピンの量が該当する。今，一時的に光照射をとめてみると，吸収量は時間の経過と共に減少するものの翌日まで放置しても出発点にもどることはなく，50%程度の減少でとどまる。励起三重項の寿命は長くても10秒といわれており，また，木粉のラジカルは安定なものが多いとされているので，第5図のスペクトルはこの両者を含んでいることは確かであろう。

第5図の微分曲線は実際の吸収曲線の勾配を示すわけであるが，簡便のために微分曲線のピーク高さをもって吸収量とし，この光源で照射するときのカラマツ試験片の色差との関係を調べた。すなわち，両者の経時的な測定値を同一グラフ上にプロットすると第6図のようになる。二つの曲線の形は非常に近似しており，フリーラジカルないし起三重項の生成量と変色

との間に相関関係があることがわかる。しかしながら、ラジカル同志の衝突や励起三重項の無輻射失活なども当然予想されるので生成したもののすべてが変色に寄与するものではないであろう。

なお、辺材についても心材と同様の事実が認められた。

3.4 メタノール抽出物の分析

光照射に伴う成分変化を知るため、未照射及びキセノン光200時間照射心材木粉について、メタノール抽出を行い、まずフラボノイドを定量した。結果を第2表に示す。抽出条件が液比1：20の一回抽出なので完全な抽出ではないが、大約の傾向は把握できよう。表から照射に伴ってタキシホリン、アロマデンドリンが減少し、ケルセチン、ケンフェロールが増加することがわかる。タキシホリンとケルセチン、アロマデンドリンとケンフェロールは酸化還元の関係にあり、この事実から光照射に伴う酸化反応の進行が推測される。実際にタキシホリンの純品を光照射すると、ケルセチンが生成し、一方、黒紙で覆って光照射した木粉にはケルセチンが認められないことから、光酸化反応が充分考えられる。

表中のフラボノイドを合計すると照射試料の方が若干少なくなっている。なお、他に、TLC上で数個のスポットが認められたが量的にはわずかであった。

照射木粉のメタノール抽出液は強いワニリン臭を有する。照射木粉のメタノール抽出物をTLCで検索すると、わずかながらワニリン、ワニリン酸、アセトバニロン、コニフェリルアルデヒドに一致するスポットが認められた。ワニリンの生成についてはSander-mannの報告⁷⁾があり、後二者については佐分らの報告⁸⁾がある。

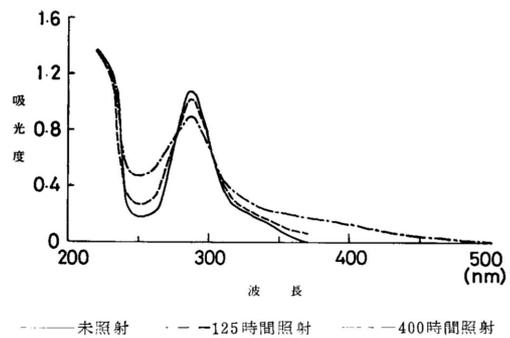
第2表 木粉メタノール抽出物の分別
(mg/絶乾木粉 1g)

		未照射	照射
心	ケンフェロール	微量	0.4
	アロマデンドリン	2.5	2.1
	ケルセチン	2.3	7.6
	タキシホリン	37.8	24.2
材	メタノール抽出物	59.1	60.0
	辺材メタノール抽出物	8.1	17.5

ワニリンの生成は光照射に伴うリグニン構成単位側鎖の - 炭素間の切断を意味するであろう。光化学反応は光を吸収しなければ生じないが、 - 炭素間の結合解離エネルギーはほぼ83Kcal / molと考えられ、このエネルギーを有する波長光は約340nmなので、光反応の起った可能性は充分ある。

メタノール抽出率についてみると未照射、照射とも大差はない。しかし試験片の光沢を測定してみると、200時間の照射で15%の低下を示す。光沢の低下は材表面の分解劣化を示すものであり、また、Kalnis⁹⁾は木材の光照射で炭酸ガス、水、メタノールなど揮発成分の生成することを確めている。これらのことを考慮すると、カラマツ材においても、光照射に伴い低分子化反応が進行していることは確かであろう。

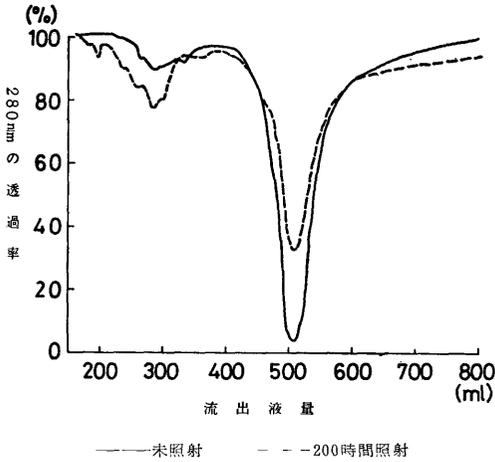
辺材木粉についても、メタノール抽出を行った結果、照射に伴うワニリン臭物質の生成、メタノール抽出率の増加が明らかとなった。



第7図 カラマツ心材木粉メタノール抽出液の吸収曲線

第7図に光照射心材木粉のメタノール抽出液の吸収曲線を示したが、照射時間の増加に伴う、250nm及び310nm以降の吸光度の増加と、288nmの吸光度の減少が認められる。この事実は、光照射に伴って、370nm及び260nm前後に吸収極大をもつケルセチンとケンフェロールの生成することとよく相関している。

第8図に抽出物のセファデックスによる分別結果を示した。分子量分布を期待したが、メタノールを展開剤としたので、吸着現象が起って逆転してしまった。流出量510ml付近の大きなピークはフラボノイドを示



第8図 カラマツ心材木粉メタノール抽出液のセファデックスLH-20による分別

し、250ml 付近の小さなピークはワニリンなどの低分子物質を示している。フラボノイドの吸収面積は照射木粉の方が少なくなっており、第2表の結果とよく一致している。

3.5 変色に及ぼす抽出成分の寄与

木材の変色にはフェノール性抽出成分の関与することが多い。メタノールで充分抽出したカラマツ材の削片を光照射し、その変色を未抽出削片のそれと比較した結果を第3表に示す。表から明らかなように、未抽出削片と抽出削片の色差には大きな差はない。メタノール抽出物の主成分であるタキシホリンの標品を光照射すると着色するものの、木材全体の変色としてとらえる場合は、その変色に及ぼす寄与はわずかであり、カラマツ材の変色では抽出成分は主役を演じないものと考えられる。

第3表 メタノール抽出削片の光照射に伴う色差 (単位: NBS)

	照射時間 (hr)				
	25	50	100	150	200
熱メタノール抽出削片	5.8	6.7	8.1	9.5	10.6
冷メタノール抽出削片	6.2	7.5	9.3	11.1	12.3
無処理削片	7.4	8.9	10.8	12.2	13.2

4. まとめ

分光特性が太陽光に類似するキセノン光を、カラマツ材に照射するときの、光照射に伴う物理化学的挙動

を解明した結果、以下のような事実が明らかとなった。

- 1) 近紫外光 (300~390nm) は変色に大きく寄与し、材を暗色化する。
- 2) 可視光のうち 390~580nm 光は心材を黄変し、辺材を明色化する。
- 3) 可視光のうち580nm以上の光は変色にはほとんど寄与しない。
- 4) ESRスペクトルの吸収量と変色に正の相関が認められる。
- 5) 光照射に伴い、ケルセチン、ケンフェロールが増加し、それぞれタキシホリン、アロマデンドリンから生成したことが推定される。
- 6) 光酸化、低分子化反応の進行が認められる。
- 7) メタノール抽出成分は変色の主因ではない。
- 8) 一連の光反応において酸素が重要な役割を演じるらしい。

なお、本実験を行うにあたり、フラボノイドの標品を提供いただきました北海道大学農学部笹谷宜志助教授並びに帯広畜産大学寺沢実氏、また、ESRの御指導をいただきました工業技術院北海道開発工業試験所第1部長谷川課長の各氏に深謝致します。

文献

- 1) W. Sandermann, et al: Holz Roh-Werkstoff, 20, 285 (1962)
- 2) 笹谷宜志ほか: 日本木材学会北海道支部講演集, 4, 61 (1972)
- 3) S. Y. Lin, et al: Norsk Skogindustri, 9, 252, (1971)
- 4) S. Y. Lin, et al: Tappi, 53, 658 (1970)
- 5) 善本知孝: 木材学会誌, 18, 49 (1972)
- 6) G. Brunow, et al: Papperi ja Puu, 4a, 215 (1975)
- 7) 松浦ほか: Tetrahedron 28, 4933 (1972)
- 8) W. Sandermann, et al: Holz Roh-Werkstoff, 20, 245 (1962)
- 9) 佐分義正ほか: 東京大学農学部演習林報告, 67, 9 (1975)
- 10) M. A. Kalnis: U. S. Forest Service Research paper, FPL57 (1966)

— 木材部接着科 —

(原稿受理 昭51.4.16)