

ナラ材の赤色汚染

峯村伸哉

はじめに

最近、二、三の会社からナラ材の赤色汚染材が持ち込まれました。担当者のお話では、中国から輸入するナラ材にこのような汚染がよく見られるとのことでした。ナラ材は、鉄の付着による黒色汚染の出やすい材としてよく知られていますが、赤色の汚染は初めてでした。そこで、これについて原因や対策などを検討してみました。

木材の変色

まず、木材の変色に関するものを系統的に整理して、表1に載せました。

変色は、立木の時にすでに入っているものと、伐採後に入るものの二つに大別されます。伐採後のものは、さらにその原因が物理的なものか、化学的なものか、生物学的なものかに分けることができます。表には変色の例も載せておきました。

ナラ材の赤色汚染の状況

持ち込まれたナラ材の汚染状況は次のようでした。汚染は道管に沿って見られました。一本の道管全体に出現しているところでは筋状に見え、飛び飛びに出

ているところでは斑点状に見えました。道管の内部まではっきりと赤くなっていました。材面に盛り上がるという状態は認められませんでした。ルーペを使って拡大してみると、道管の壁面全体が赤く着色しており、管壁を赤く染色した感じでした。

汚染部分を顕微鏡でさらに拡大してみると、15倍程度の倍率で、絡み合った赤色の糸のようなものが道管内部に認められました(写真1)。そして糸の一部には小さな袋もついていました。このことから、この赤色の糸は微生物の繁殖で生じた菌糸であり、袋には胞子が詰まっていたと思われました。

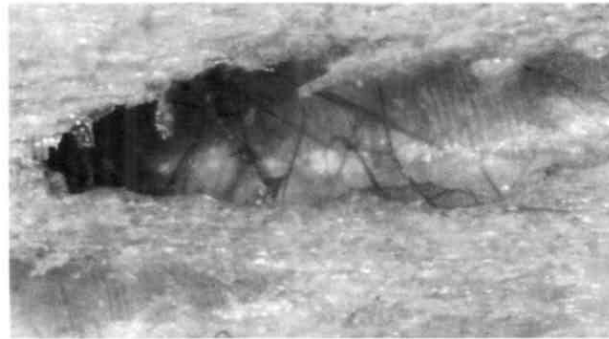


写真1 ミスナラ道管内部に認められた赤色菌糸

表1 木材の変色の分類

発生源		具体的な要因		発生例
伐木後	外部からの付与	生物的	微生物の繁殖	ブルーステイン
		化学的	金属イオンの付着 酸の付着 アルカリの付着	鉄汚染 アミノ樹脂塗装材の赤変 セメント付着の褐変
		物理的	加熱 光照射	ステッカーマーク 日焼け
	内在	酸素 無機イオン 樹脂	ハンノキの赤変 スギの黒心 ヤニの ^{しんじゅう} 滲出	
立木時		不完全な枝打ち 物質の沈着	褐色の ^{しみ} 縺 ^{はんでん} 白い斑点	

除去法の検討

次に赤色汚染を取り除くことを試みました。

取り除く方法は、(a)抽出、(b)分解、(c)変性に大別できます。

(a)は、材の中から汚染物質を取り出すことであり、有機溶剤や水で抽出するもののほか、加熱して昇華させるものも含めることとします。

(b)は、汚染物質を漂白剤のような化学物質で分解して、無色の低分子物質にしてしまうものです。

(c)は、汚染物質の色にかかわっている構造の一部を化学反応で変えて、無色にするものです。分解して低分子にするほどの大きな変化ではありません。

これらについて実際に、次のようなことを行ってみました。

(a) 抽出

【有機溶剤の塗布】

溶解パターン異なる、エタノール、アセトン、ヘキサン、クロロホルムをそれぞれ塗布して、溶解を試みました。しかしいずれも全く効果がありませんでした。このことから赤色物質は、少なくとも低分子の有機化合物ではないと推定しました。

【1%界面活性剤水溶液での煮沸】

ポリオキシエチレンアルキルエーテルの1%水溶液を調製し、赤色汚染部分を切り取ってこれに入れ、100で煮沸してみました。赤色物質の溶出を期待したのですが、何の変化もありませんでした。

【100での加熱】

赤色物質の昇華または溶融を期待してオープンで100に加熱しました。しかし何の変化もありませんでした。

(b) 分解

【シュウ酸の塗布】

シュウ酸飽和水溶液を塗布してみましたが、全く変化がありませんでした。このことから、鉄イオンのかわりはないと推定しました。

【塩酸の塗布】

濃塩酸を塗布してみましたが全く変化ありませんでした。このことからカルシウムイオンはかかわっていないと推定しました。

【酸化漂白剤の塗布】

過酸化水素

過酸化水素試薬（濃度約30%）とアルカリ性助剤（セレクトブリーチB液）を等量混合し、これを適宜、水で希釈し、以下のような濃度の過酸化水素液を調製しました。そして材面に塗布してその効果を調べました。

15%液の塗布

赤色汚染はなくなり、材面全体は黄味を帯びた白色になりました。

7.5%液と4%液の塗布

赤色汚染はなくなり、材面全体が少し白色になりました。ナラ材の特徴である放射組織の斑のネズミ色（以下、放射組織の色）はそのままでした。

2%液の塗布

赤色汚染は取れませんでした。材面全体はやや白色になりました。放射組織の色はそのままでした。

亜塩素酸ナトリウム

亜塩素酸ナトリウム粉末を水に溶かして、以下のような濃度の液を調製し、材面に塗布して効果を調べました。

25%水溶液の塗布

赤色汚染は除去されましたが、材面全体は真っ白になりました。放射組織の色はそのままでした。

10%水溶液の塗布

赤色汚染は除去されましたが、材面全体は薄茶色を帯びた白色となりました。放射組織の色はそのままでした。

5%水溶液の塗布

赤色汚染は除去され、材面全体は薄茶色になりました。放射組織の色はそのままでした。

2.5%水溶液の塗布

赤色汚染は除去されませんでした。材面全体は薄茶色になりました。放射組織の色はそのままでした。

次亜塩素酸ナトリウム

5%水溶液の試薬を塗布しました。材面全体が薄黒色となり、赤色汚染は除去されませんでした。

(c) 変性

【水素化ホウ素ナトリウム】

10, 5, 2.5%の各水溶液の塗布

赤色汚染は除去されましたが、材面全体が白色になりました。

1.2%水溶液

赤色汚染は少し残りました。材面全体がやや白色になりました。

【亜硫酸水素ナトリウム】

10, 5, 2.5%の各水溶液の塗布

赤色汚染のみがほとんど除去され、材面全体は本来の色のままでした。

1.2%水溶液の塗布

赤色汚染は少し残りました。材面全体は本来の色のままでした。

【亜硫酸ナトリウム】

10%水溶液の塗布で、材全面が赤くなり、汚染部分は目立たなくなりました。

【炭酸ナトリウム】

10%水溶液の塗布で、材全面が黒ずみましたが、汚染部分は認識できました。

【ヒドロキシルアミン】

10%水溶液の塗布では変化はありませんでした。

【セミカルバジド塩酸塩】

10%水溶液の塗布では変化はありませんでした。

【塩化第一スズ】

1%水溶液の塗布で汚染部分のみが黒ずみました。

【光暴露】

汚染部を夏の直射日光に暴露しました。10時間くらい経つと退色しはじめました。光に弱い物質であることが推定できました。

考えられる除去法

上記のことから、亜硫酸水素ナトリウムを使うのが、本来の材の色をほとんど変えずに汚染部分のみを除去できるという点で、最も良いと思われました。

亜硫酸水素ナトリウムは水溶液とし、塗布または浸漬して使います。薬液濃度は汚染の程度によって加減します。溶液にアルコールを混ぜると、材内への浸透がよくなります。つき板が対象の場合には、乾燥後の単板よりも、乾燥前の単板を処理するほうが、薬液の浸透性もよく、乾燥も一度で済みます。

亜硫酸水素ナトリウムは食品添加物であり、価格は約250円/kgです。ただ処理の過程で毒性のある二酸化イオウ（亜硫酸ガス）が生成します。このガスは火山の噴火口でも発生している刺激臭のあるガスです。したがって、操作は換気の良いところで行なうことが必要です。

亜硫酸水素ナトリウムは還元剤として知られているので、今回の場合は、赤色物質を還元したと推定されます。

脱色後は水洗して余分の薬剤を除きます。水洗後、直射日光に数日間暴露しましたが、色戻りで再び赤くなるような変化は認められませんでした。

赤色汚染物質の推定

上述のことから、赤色汚染物質は亜硫酸水素ナトリウムや水素化ホウ素ナトリウムで還元され、汎用の漂白剤で酸化分解されること、また有機溶剤では溶けないことなどがわかります。この汚染は、赤色物質を生成する微生物の繁殖で生成したことは明らかですが、微生物の代謝物質そのものなのか、代謝物質と木材成分とが反応してできたものなのかなどについては、さらに詳細な検討が必要です。

微生物による木材変色のうち、赤色の汚染について、次のような研究論文が最近明らかにされています。すなわち、「アルスログラフィス・クボイディアという微生物は、ナラ、カバ、マツなどの木材に繁殖して、材を赤く汚染する。生成する赤色汚染物質は、図1のようなナフトキノン(5,8-Dihydroxy-2,7-Dimethoxy-1,4-Naphthalenedione)である。¹⁾」

この論文では、この赤色汚染物質を材から取り出すのに、汚染材を細かく砕き、クロロホルムで抽出しています。そこで、持ち込まれたナラの赤色汚染材をクロロホルムに数日間漬けてみましたが、赤色は全く取れませんでした。

ところでキノン化合物は、二酸化イオウで簡単に還元され、ジオキシ化合物になることが知られています。ジオキシ化合物になれば、吸光波長は短波長側に移動して可視光の波長域(400~700nm)の光を吸収しなくなると考えられます。つまり、無色になると予想されます。

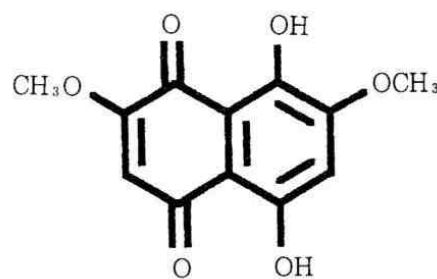


図1 赤色物質として単離されている化合物

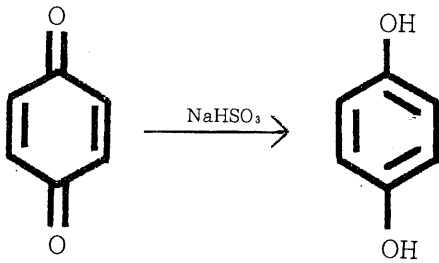


図2 還元によるキノンの無色化

持ち込まれたナラ材の赤色物質が、上記論文の物質と関連あるかどうかについては、赤色汚染物質を単離して調べなければわかりません。しかし、もしキノン化合物であるとすれば、上記の実験で亜硫酸水素ナトリウムを使用して無色になった理由の裏づけになります。つまり図2のような反応が起こったと思われる。

予防

病気は治療と同時に予防が大切ですが、汚染についても同じことが言えます。発生させない工夫が求められます。

汚染を引き起こした微生物は、伐採後に付着し繁殖したと考えられます。したがって、伐採後すぐに製材

し乾燥したり、つき板としたりすることを行えばよいことになります。しかし原木が海外から輸入される場合には、残念ながら到着時点ですでに汚染されている可能性が高く、予防は困難です。

おわりに

ナラ材の赤色汚染を目にしたのははじめてでした。汚染の部分が材面に綿状に盛り上がるという現象は見られませんでしたので、微生物による汚染とは初めは考えませんでした。林産試験場の耐久性能科（平成10年当時）の協力をいただき、顕微鏡をのぞいて菌糸が見えたときは、大変驚きました。

試行錯誤の結果、還元剤による処理が有望であることがわかり、ほっとしています。除去法を見つけるためにここで行なった一連の方法は、他の種類の汚染除去の方法を探すときにも役立つと考えています。

参考資料

- 1) P.Golinskiら：Holzforshchung, 49, 407-410 (1995).

(元：林産試験場 特別研究員，

現：株式会社 旭川産業高度化センター)