

# 木材の化学薬剤による汚染・着色試験

山 科 創 川 上 英 夫\*  
中 野 隆 人

## Contamination and Colouring of Wood with Chemical Agents

Hajime YAMASHINA    Hideo KAWAKAMI  
Takato NAKANO

Studies were made of some chemical agents which caused wood surface to be contaminated or coloured, and an attempt was made to apply the results to chemical colouring of wood. In the experiments, five hardwood species growing in Hokkaido (such as oak heartwood and sapwood, birch, ash, kalopanax and elm), and larch heartwood and sapwood were treated with 1% aqueous solutions of 25 chemical agents such as acids, alkali, metallic salt, etc., in a soaking method. Then examinations were of how the surface and the photo-induced discoloration behaviour of the wood were affected by the chemicals.

木材の化学薬剤に対する汚染、着色状況を知り、化学着色の基礎資料とすべく、道産広葉樹5種(ナラ心辺材、カバ、タモ、セン、ニレ)とカラマツ(心・辺材)を用いて、酸、アルカリ、金属塩等25種の薬剤の1%水溶液を用いて浸せき処理を行い、汚染、着色状況と処理の光変色性について検討した。

### 1. はじめに

最近、木材の漂白、着色技術に関して、多くの検討がなされ、新しい技術を含めた総論<sup>1-4)</sup>も散見される。これら調色技術進展の動向が大いに関心をもたれている主な理由は、供給原木の品質低下と価格の高騰から、例えば偽心材、フケ(貯木中の微生物による変色)、カビ等による汚染部の除去及び鉄汚染の除去による健全材色化、辺心混合部を心材色化させるといった手法を用いて、歩留まりを向上させようとする意向が強くなってきているためであろう。

当场においても漂白、着色、汚染材の健全材色化等について多くの手法が検討され、報告<sup>5-7)</sup>されている。本試験はその一部として、化学薬剤の木材に対する汚染性を知り、これを利用した人工的な化学着色の基礎

資料を得ることを目的とした。

試料としては道産広葉樹を主対象に、酸、アルカリ、金属塩等の水溶液25種について、その汚染、着色状況を比較、検討した。また処理材の一部を用いて、高圧水銀灯光を照射し、光変色性についても若干の検討を行った。

なお、本報告は第30回日本木材学会(1980年4月、京都市)において発表したものの大要である。

### 2. 実 験

#### 2.1 供試材

汚染、着色を目的とした試験であるため、供試材には、内装用化粧合板の表面材や家具材に利用されている道産広葉樹に主眼をおき、ミズナラ(ナラ)、セン

第1表 処理による汚染着色性と処理材の光変色性

	汚 染 着 色 性								光 変 色 性											
	ナ		ラ		カバ	タモ	セン	ニレ	カラマツ		ナ		ラ		カバ	タモ	セン	ニレ	カラマツ	
	辺	心	辺	心					辺	心	辺	心	辺	心					辺	心
硫 酸	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	△	○	△	○	×	△			
シュウ酸	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	△	○	△	○	×~△	△			
ギ 酸	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	△	○	△	○	×~△	△			
カ性ソーダ	○	△	○	△~○	△	△	○	◎	○	○	○	○	○	○	◎	△	◎			
エチレン ジアミン	○	△	△	×	△	×	○	○	△	○	○	○	△	○	△	○				
ホルマリン	×	×	×	×	×	×	×	×	△	△	△	○	△	○	×	△				
過マンガン 酸カリウム	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎				
重クロム酸 ソーダ	◎	○	○	△	○	△	○	◎	○	○	○	○	○	○	◎	○				
塩化第二鉄	◎	◎	○~◎	○	○	○	◎	◎	×	△	○	△	×	×~△	×	◎				
クエン酸 第二鉄	—	◎	×	×	—	×	—	—	—	△	×	×	—	×	—	—				
塩化ニッケル	○	△	×	×	×	×	×	×	△	○	○	○	○	○	△	△				
酢酸ニッケル	—	○	△	×	—	×	—	—	—	○	○	○	—	○	—	—				
酢酸コバルト	—	○	△	△	—	×	—	—	—	○	○	○	—	○	—	—				
塩化第二銅	○	○	○	△	△	△	△	△	△	○	◎	○	△	○	△	△				
酢酸第二銅	—	○	△	△	—	△	—	—	—	○	△	○	—	○	—	—				
硫酸銅	—	○	×	×	—	×	—	—	—	△~○	△	○	—	○	—	—				
塩化 アルミニウム	—	×	×	×	—	×	—	—	—	△	△	○	—	○	—	—				
硫酸 アルミニウム	—	×	×	×	—	×	—	—	—	△	△	○	—	○	—	—				
塩化亜鉛	—	×	×	×	—	×	—	—	—	△~○	△	○	—	○	—	—				
硫酸亜鉛	—	×	×	×	—	×	—	—	—	△	△	○	—	○	—	—				
酢酸亜鉛	—	△	×	×	—	×	—	—	—	○	△	○	—	○	—	—				
酢酸鉛	△	△	○	×~△	×	×	×	○	△	○	○	○	○	○	×	△				
フェロシアン 化カリウム	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	×	×				
フェノール	△	×	×	×	×	×	×	×	△	△~○	○	○	△	○	△	△				
アニリン	△	△	×	△	○	△	◎	○	△	△	△	△	△	△~○	×	×				
無 処 理	—	—	—	—	—	—	—	—	×	△	△	○	×	○	×	△				

注) 記号説明 ◎: ΔE ≥ 20, ○: 20 > ΔE ≥ 10,  
△: 10 > ΔE ≥ 5, ×: ΔE < 5

◎: ΔE ≤ 2, ○: 2 < ΔE ≤ 5,  
△: 5 < ΔE ≤ 10, ×: ΔE > 10

ノキ(セン), マカンバ(カバ), ヤチダモ(タモ), ハルニレ(ニレ)の5樹種と針葉樹としてカラマツを用いた。各樹種とも5mm厚単板より3.5×8cmの小片を採取し試片とした。またナラとカラマツについては, 心材部と辺材部に分けて試片を用意し, その他の樹種は心材部を用いて, それぞれの汚染, 着色状況を検討することとした。

## 2.2 汚染, 着色処理

使用した薬剤は以下のとおりであるが, 今回は基礎的なデータを得ることを主目的としたため, 酸, アルカリ, 金属塩等のうちから, 比較的入手しやすい試薬を25種選択した。

酸: 硫酸, シュウ酸, ギ酸

アルカリ: 酸性ソーダ, ホルマリン, エチレンジアミン

酸化剤: 過マンガン酸カリ, 重クロム酸ソーダ

金属塩: 塩化第二鉄, クエン酸第二鉄, 塩化ニッケル, 酢酸ニッケル, 酢酸コバルト, 塩化第二銅, 酢酸第二銅, 硫酸銅, 塩化アルミニウム, 硫酸アルミニウム, 塩化亜鉛, 硫酸亜鉛, 酢酸亜鉛, 酢酸鉛, フェロシアン化カリウム

その他: フェノール, アニリン

以上の薬剤について全条件とも1%水溶液とし, 3時間常温浸せき処理を行った。なお処理後の水洗は行わず風乾した。

## 2.3 汚染, 着色状況の判定

汚染, 着色状況の判定は, Lab 表色系による処理前後の色差 ( $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ ) で評価した。さらに処理前後の可視部(400~700nm)反射率を測定し, 処理による反射率の変化についても比較, 検討を行った。

## 2.4 光変色試験

汚染, 着色処理後, 測定した試片の一部を用いて光変色試験を行った。自作した高圧水銀灯(三菱HF400, 出力400W)照射装置内で24時間照射し, 照射前後の色差から光変色性について比較, 検討した。

## 3. 結果と考察

汚染, 着色処理材の処理前後の色差, および処理材の高圧水銀灯照射前後の色差の一覧を一括して第1表に示す。なお, 樹種ごとの汚染, 着色性と光変色性については, 後述するが, 特徴的な変化を示した処理3~5条件についてのみ図示する。

### 3.1 汚染, 着色処理

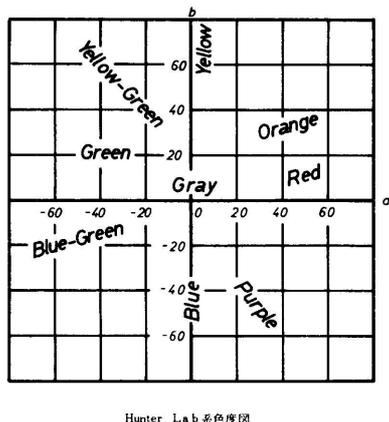
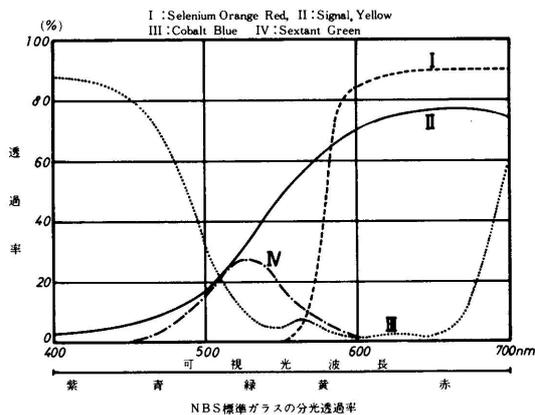
各樹種とも, 酸処理による汚染は比較的小さく, 全般に赤色味が強くなる傾向がみられた。一方, アルカリによる処理は全体に濃(暗)色化が進行し, 暗褐色系となる材が多く, 酸性ソーダによる処理では濃色化が顕著であった。金属塩処理では, 鉄塩による処理が灰黒色(埋もれ木色), 銅塩によるものが赤褐色化したのが目立ち, それぞれの金属特有の発色と思われるが酸基の相違により呈色状態が変化することがわかった。酸化剤による処理は, アルカリ処理のものより濃色化し, 全樹種とも過マンガン酸カリでは黒色に, 重クロム酸ソーダでは暗黒褐色化し, 用途によっては着色剤として利用できると思われる。

### 3.2 光変色性

高圧水銀灯光24時間照射(以下光照射と略)による光変色性については第1表に示してあるが, 全般的な傾向としては各樹種とも薬剤処理による着色が強いものは光変色が小さく, 着色の程度が弱いものについては素材の光変色性の影響が大きいように思われる。しかし塩化ニッケルおよびフェノール処理では, 着色の程度が少ないにもかかわらず, 光変色性は無処理材に比べ低くなる傾向がみられる。これは前者では塩化ニッケル特有の消光効果, 後者ではフェノールによる紫外線吸収が光変色を抑制していることも考えられるが, さらに詳細な検討を必要とする。

### 3.3 各樹種ごとの特徴

樹種ごとの変化については特徴的なもの3~5条件に限定して以下に述べるが, Lab 表色系におけるa(赤色味), b(黄色味)値と色の関係, 可視領域内における各波長と色の関係<sup>8)</sup>について第1図に示す。これにより, a, b座標内の各色の位置および可視領域内の各色の透過スペクトルパターンが理解できる。



第1図 色彩感覚と色度図の関係と可視部各波長と色彩の関係

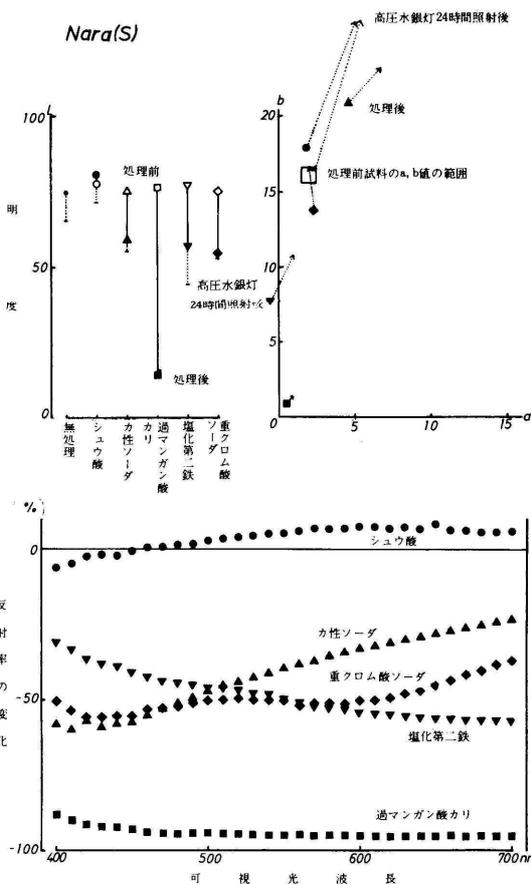
3.3.1 ナラ辺材

第2図に着色処理による変化および水銀灯照射による a b 値の変動と、着色処理前後における可視部反射スペクトルの変化を減少率として表したものを示す。ここに示した処理の中では、シュウ酸処理のものが若干明色化するが他は暗色化傾向を示す。a, b 値の変化ではシュウ酸、重クロム酸の変化が小さく、カ性ソーダでは濃色化、過マンガン酸、塩化第二鉄では無彩色に近くなる。特に過マンガン酸は黒色に近い変化を示す。この現象は可視部反射スペクトルの変化からも理解されよう。すなわち、シュウ酸における 500nm 近辺からの反射率の増加は、黄色味が強くなっていることを意味する。カ性ソーダ、重クロム酸ソーダ処理によるスペクトルの変化が短波長になるに伴い増大してゆくのは赤褐色化していることを示す。一方、塩化第二鉄、過マンガン酸カリ処理では短波長側の変化が比較的少なく、灰黒色化していることを意味している。

照射による光変色性は、L 値の変化は小さいものの、過マンガン酸処理のものを除くと、全般に b 値が増加し、黄変する傾向がみられる。

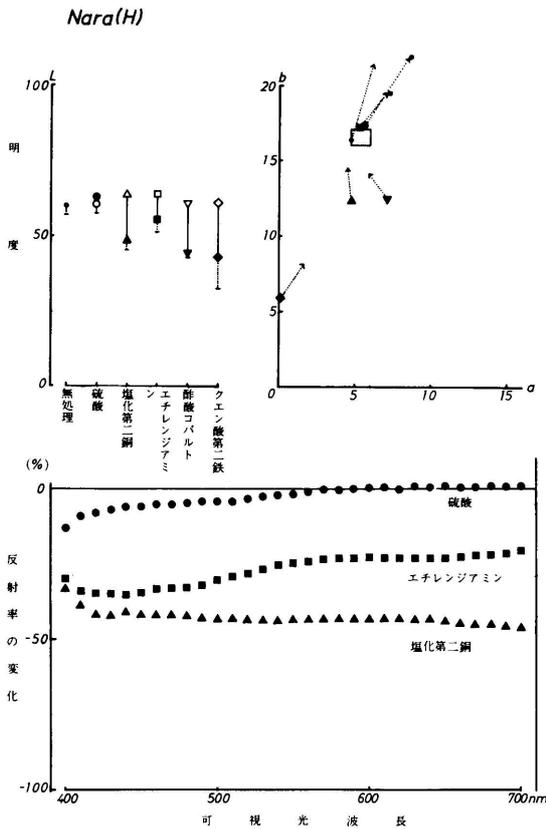
3.3.2 ナラ心材 (第3図)

硫酸処理によるもの以外は L 値が低下する。硫酸、エチレンジアミンを除き a, b 値の変化も大きく、塩化第二銅、酢酸コバルトでは暗赤色化する傾向がある。クエン酸第二鉄処理では鉄塩特有の灰黒色への変化がみられる。可視部反射スペクトルの変化は塩化第二銅

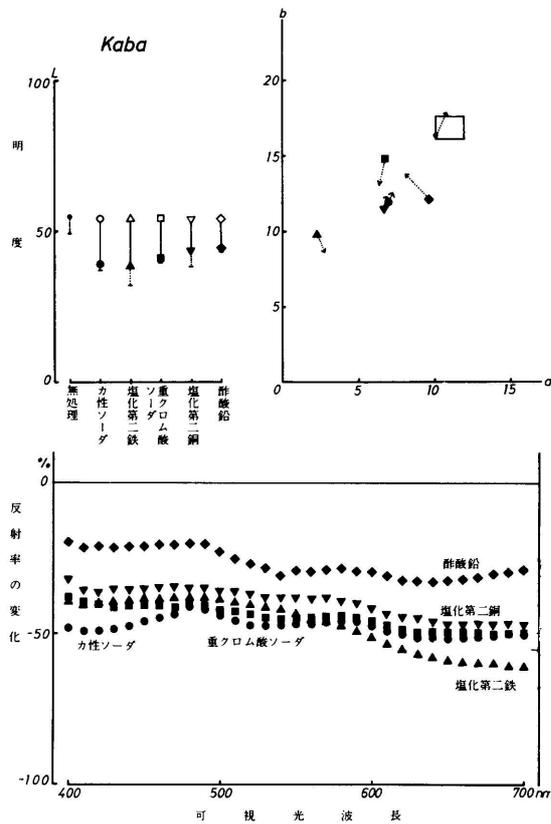


第2図 ナラ辺材の処理前後および水銀灯 24時間照射後の各値の変化

の全領域にわたるほぼ均一な低下が暗色化したことを示している。エチレンジアミンの 500nm 以上の変化が小さいのは黄褐色化したことを示す。照射では辺



第3図 ナラ心材の処理前後および水銀灯24時間照射後の各値の変化 (記号意味は第2図に同じ)



第4図 カバの処理前後および水銀灯照射24時間後の各値の変化 (記号は第2図に同じ)

材の光変色性と同様に、b 値が増加し、黄色化の傾向を示した。クエン酸第二鉄では L 値の低下も顕著で、光変色性の大きいことがわかる。

### 3.3.3 カバ (第4図)

着色処理は L 値の変化より、a, b 値の変化が目立つ。カ性ソーダ、塩化第二銅処理では、ほぼ同じような変化を示す。塩化第二鉄処理は鉄塩処理特有の a 値の減少により無彩色に近くなる変化がここでもみられる。可視部反射スペクトルの変化は、480, 590nm 近辺にカバ特有と思われるくびれがみられる。全般に長波長側の反射率低下が目立ち、酢酸鉛処理では赤紫褐色化し、カ性ソーダ、重クロム酸ソーダ、塩化第二銅処理は暗褐色、塩化第二鉄では灰黒化の傾向が示された。

光照射による変化は小さく、処理材の光変色性は小さいといえる。

### 3.3.4 タモ (第5図)

フェノールによる変化はほとんどない。その他は各薬剤特有の色調変化がみられた。すなわち過マンガン酸処理による黒色化、鉄塩処理における a 値の減少による灰黒化、銅塩処理による赤褐色化等である。これらの色調変化は可視部反射スペクトルの変化にも示されている。光照射による光変色性は、鉄塩以外の処理では b 値の増加により黄変するが、鉄塩では b 値が減少しさらに無彩色化が進行した。

### 3.3.5 セン (第6図)

アニリン処理における b 値の極端な増加以外は L, a, b 表色系、可視部反射スペクトルとも各薬剤処理とも他樹種の色調変化とはほぼ同様の挙動を示す。アニリン処理での可視反射スペクトルの変化は 460nm 近辺 (青~紫) の低下が顕著であり、補色関係にある黄色が相対的に強調された結果であろう。光照射による

変化はアニリン処理の  $b$  値が大きく減少し、黄色味があせる。その他では鉄塩に若干の  $b$  値の減少がみられる外は、他樹種の挙動とほぼ同様に黄変化の傾向を示す。

### 3.3.6 ニレ (第7図)

各処理における変化は全般に小さく、耐薬品性の高い材といえる。各薬剤処理による色調の変化は他樹種とほぼ同様の傾向を示す。また光照射による光変色性については、鉄塩処理の条件を除くと黄変の傾向を示した。

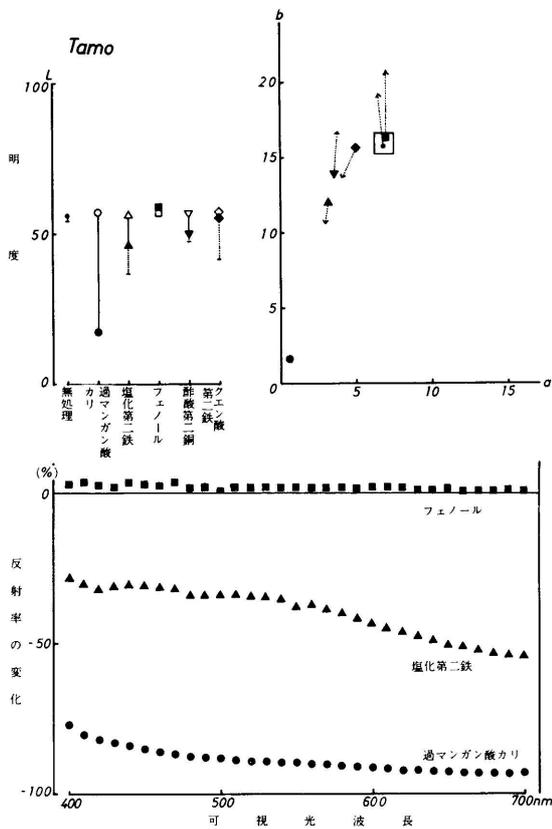
### 3.3.7 カラマツ辺材 (第8図)

処理前試料の  $a, b$  値の範囲も広く、硫酸処理以外の変化は大きく、特にアニリン処理による顕著な黄色化が観察される。これは材中リグニンの芳香族アミンとの呈色反応によるものと考えられる<sup>9)</sup>。可視部反射スペクトルの変化はアニリンとエチレンジアミンはほ

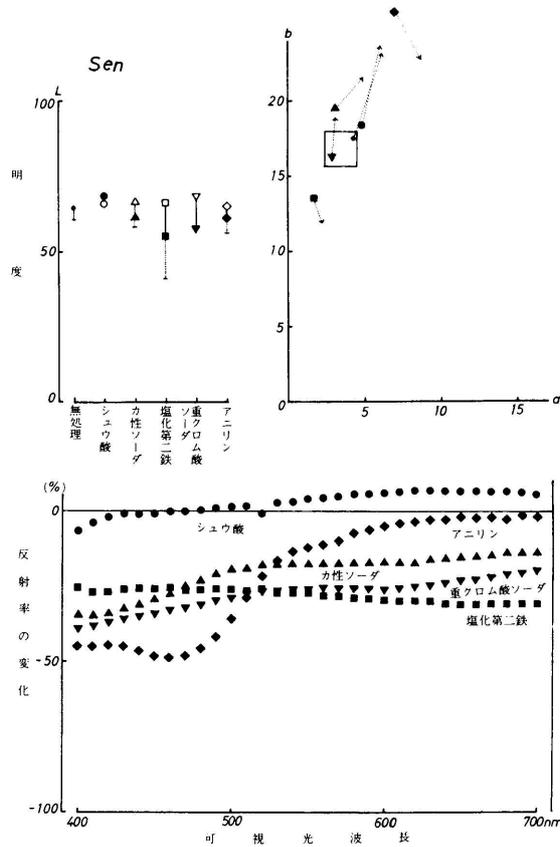
ぼ同様の傾向を示すが、光照射によりアニリン処理による黄色はきれいに消失してしまうことが観察された。アニリン以外の各処理では  $a, b$  値ともかなり増加し、光変色性は今回用いた広葉樹よりはるかに大きいことが示された。しかし過マンガン酸カリ処理では処理による変化(黒色化)が大きく、光による変色はほとんどない。

### 3.3.8 カラマツ心材 (第9図)

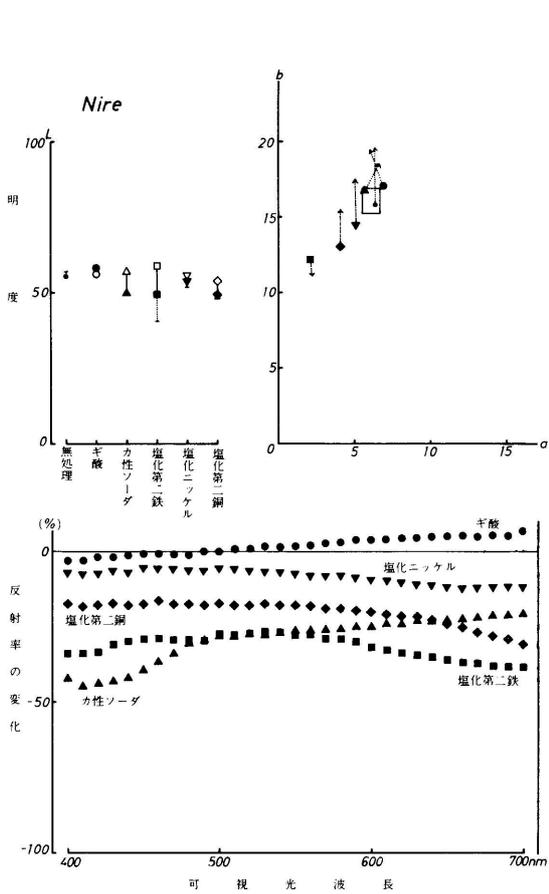
辺材と同じく、他の広葉樹に比べ色調変化が大きいことがわかる。酸処理によるものは変化が比較的小さいが、鉄塩、銅塩、重クロム酸処理では暗色化し、色調も灰褐色から灰黒色化した。アニリン処理は心材でも黄色化し、これは光照射によって消失した。光照射による光変色はかなりまちまちの変化を示し、広葉樹とはやや異なる挙動を示すが、これはリグニン骨格の相違、抽出成分の質的、量的な相違などが原因として



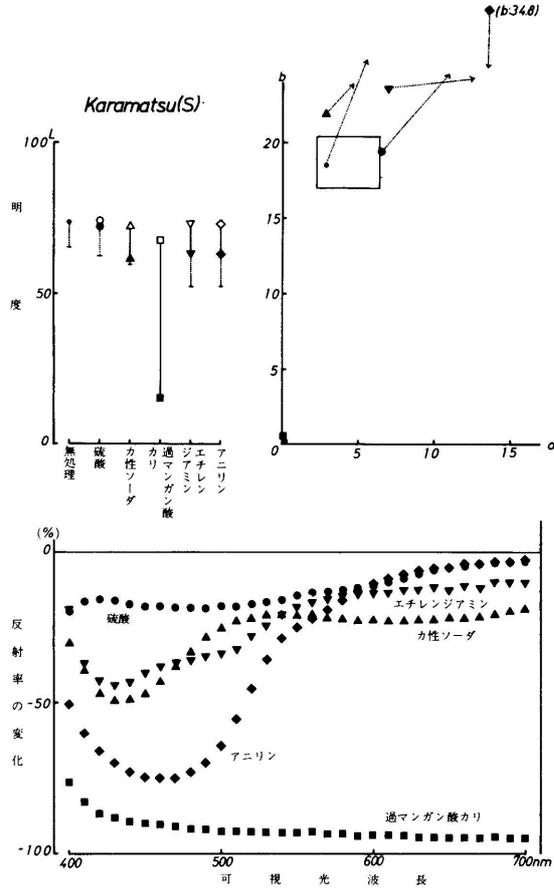
第5図 タモの処理前後および水銀灯照射24時間後の各値の変化 (記号は第2図と同じ)



第6図 センの処理前後および水銀灯照射24時間後の各値の変化 (記号は第2図と同じ)



第7図 ニレの処理前後および水銀灯24時間照射後の各値の変化 (記号は第2図と同じ)



第8図 カラマツ辺材の処理前後および水銀灯24時間照射後の各値の変化 (記号は第2図と同じ)

考えられるが、さらに検討を要する処である。

#### 4.まとめ

以上のように、各樹種ごとの汚染、着色処理による色調変化と、光変色性について特徴的な変化を示した処理について述べてきたが、汚染、着色処理の結果を以下のように要約する。

- 1) 酸 (硫酸, シュウ酸, ギ酸) 処理による 色調変化は小さいが、各樹種とも赤色味が増加する傾向を示した。
- 2) 過マンガン酸カリによる 処理では、全樹種とも均一な黒色化を呈する。
- 3) カ性ソーダ、重クロム酸ソーダ、エチレンジアミン処理では各樹種とも褐~暗褐色化する。

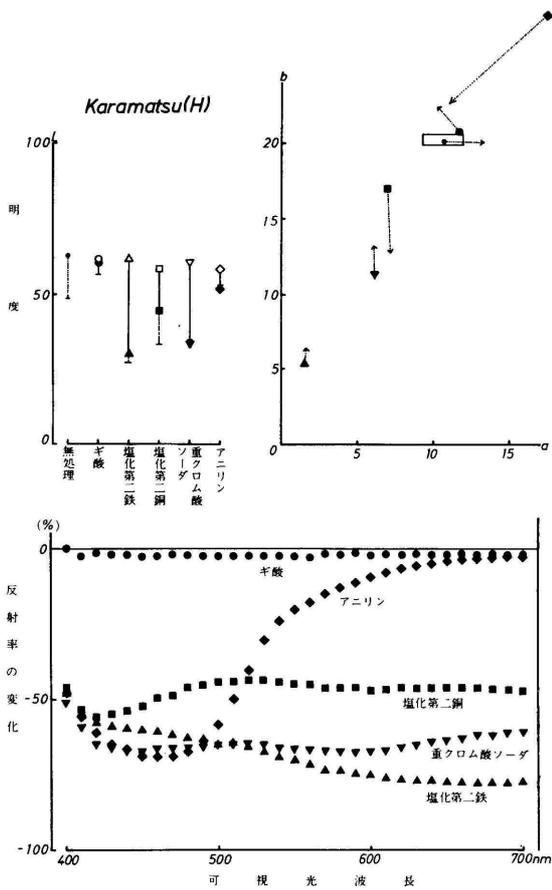
- 4) 鉄塩 (塩化第二鉄, クエン酸第二鉄) 処理 では灰黒色化 (埋もれ木色)、銅塩 (塩化第二銅, 酢酸第二銅, 硫酸銅) 処理では赤褐色化を示し、金属イオンの相違による特徴的な色調変化がみられた。また酸基の違いにより、着色の程度に差異がみられることがわかった。

- 5) カラマツ、センのアニリン 処理ではリグニンの呈色反応によるものと思われる鮮明な黄色化がみられた。

- 6) 可視部反射スペクトルの変化は、各薬剤処理による着色状況と相関する結果が与えられた。

次に、高圧水銀灯24時間照射による光変色性について検討した結果を以下に述べる。

- 1) 過マンガン酸カリ、重クロム酸ソーダ、カ性ソ



第9図 カラマツ心材の処理前後および水銀灯照射24時間後の各値の変化 (記号は第2図と同じ)

ーダ等の処理により、色調変化が大きいものは、光照射による光変色は小さい。

2) 鉄塩, アニリン 処理のものを除くと、全般に光照射により b 値が増加し、黄変の傾向を示す。

3) 薬剤処理による色調変化の小さい樹種では、光変色性は素材の変化に近い挙動を示す。

文 献

- 1) 川上英夫: 木材の研究と普及 1 A 321 (1980)
- 2) 同 上: 同 上 1 A 322 (1980)
- 3) 同 上: 同 上 1 A 323 (1980)
- 4) 同 上: 同 上 1 A 324 (1980)
- 5) 梅原勝雄ほか 2名 林産試月報 17 329 (1979)
- 6) 梅原, 峯村: 同 上 15 331 (1979)
- 7) 川上英夫: 未発表
- 8) 須賀長市: 耐候光と色彩 154, 222 (1977)
- 9) 中野準三編: リグニンの化学 410 (1979)

- 林産化学部 木材化学科 -  
 - \* 特別研究員 -  
 (原稿受理 昭57.8.2)