

木材の色素成分と調色技術に関する研究

森田慎一 山角達也 中村俊一

イタジイ、クスノキを対象に色素成分の分析を行った結果、イタジイ黄色色素についてはメタノールによく溶解し、単板程度であれば水/メタノールの混合溶剤である程度脱色できることがわかった。また色ムラ部分の調色を目的として薬品並びに高圧蒸気による着色を試みた。薬品による着色試験の結果、イタジイは酢酸銅、水酸化カルシウムが、クスノキは木酢酸鉄、過マンガン酸カリウムが比較的良好な結果であった。イタジイの酢酸銅処理は耐光性も良好であった。高圧蒸気による着色では、イタジイは2~3 kgf/cm²、クスノキは4~5 kgf/cm²程度の処理で良好な発色を示した。

1. はじめに

木材の中には、特異な色ムラのために材の利用が限られたり、利用歩留りや材価が著しく低下したりするものがある。しかしこのような樹種に固有の色を現わす成分は、特殊なものを除いては明らかにされていない。そこでこのような樹種の中から、蓄積量が比較的豊富なイタジイとクスノキを選び、材に固有の色ムラを現わしている色素成分の性質を明らかにするとともに、色ムラ緩和の技術を確認することを目的とした調色処理法の研究を実施した。

なお本研究は昭和60年度技術開発研究費補助事業により実施し、詳細は成果普及講習会用テキストとして公表する予定である。

2. 実験の概要

2.1. 色ムラの原因となる色素成分の分析

樹種ごとの抽出成分の量を把握し、それらの成分が樹種に特有な色ムラとどの程度の関連を持つかを調べた。

2.2. 化学薬品等による着色・脱色試験

材本来の色がイタジイ、クスノキともに淡色であることから、各種の薬品を用いた化学着色の試験を実施して、樹種ごとに着色性を調べ色ムラ緩和の効果を検討した。

またイタジイの黄色部分について、溶剤で色素成分を抽出除去して脱色する方法を検討し、溶剤の浸透性を向上させるために超音波による振動を単板に与えることを試みた。

2.3. 高圧蒸気を用いた着色試験

高圧(1~5 kgf/cm²)の飽和水蒸気中に木材を投入することによる着色方法について、処理条件を変化させながら着色性を測定した。

広葉樹を処理した場合、通常の方法では材にさまざまな損傷を生じることがあるので、処理条件と損傷の発生との関連を明らかにし、損傷防止策として蒸気遮断の処理方法を試験した。

3. 結果及び考察

3.1. 色素成分の分析

3.1.1. 抽出成分と色ムラとの関連

イタジイ・クスノキそれぞれについて、一般的な材色を示す部分と色ムラのある部分とから抽出用試料を調製した。(表1参照、以下略号を用いる。)

表1 抽出用試料木粉

樹種	区分	略号
イタジイ	辺材 黄色部分	I-Y
	辺材 褐色部分	I-B
	心材 地色部分	I-H
クスノキ	心材 緑色部分	K-G
	心材 赤褐色部分	K-R
	心材 地色部分	K-C

それぞれの試料について、n-ヘキサン、酢酸エチル、メタノール、熱水の順に逐次抽出した。抽出物を定量した結果を表2に示す。ここに示された値は未抽出試料の乾燥重量1gあたりに含まれるmg数である。各溶剤による木材からの抽出物の量は、樹種によってかなり異なる。イタジイはメタノール抽出物の割合が高く、特に心材部分にその傾向が顕著である。辺材には熱水抽出物も多く含まれている。過去の研究¹⁾から、イタジイのメタノール抽出物(特に心材部)中にはタンニン性を示す物質が多く含まれていることがわかっている。クスノキの場合もメタノール抽出物の量が最も多いが、n-ヘキサンや熱水による抽出物の量とそれほど大きな差はみられない。n-ヘキサンによる抽出物中にはショウノウが含まれる。

表2 逐次抽出による抽出成分の量

(単位: mg/g)

樹種 溶剤	イタジイ			クスノキ		
	I-Y	I-B	I-H	K-G	K-R	K-C
n-ヘキサン	10.2	1.8	3.5	15.3	14.8	18.4
酢酸エチル	15.8	4.6	8.1	5.4	9.1	6.9
メタノール	59.6	31.8	138.1	19.0	27.0	19.6
熱水	34.7	41.6	9.4	17.8	10.4	12.6
合計	120.3	79.8	159.1	57.5	61.3	57.5

抽出成分と材の色とがどのような関連を示すかを明らかにするために、各溶剤による抽出が終了するごとに、試料木粉の色の変化をカラーコンピュータ(スガ試験機SM-3)により測定した。色の表示はJIS-Z8729に規定されている $L^* a^* b^*$ 表色法による。表3に各溶剤抽出段階ごとの、もとの材色からの変化 ΔE^* を示す。

表3 溶剤抽出による試料木粉の色の変化(ΔE^*)

区分	n-ヘキサン	酢酸エチル	メタノール	熱水
	I-Y	0.65	2.21	10.57
I-B	0.53	0.34	1.34	7.32
I-H	1.99	1.12	10.48	7.69
K-G	2.53	0.98	2.29	7.30
K-R	1.46	0.37	3.47	8.72
K-C	0.93	0.77	2.79	8.14

抽出に伴う材色の変化を見ると、イタジイは辺材の褐色部分を除いて、メタノール抽出の段階で色が大きく変化する。これに対してクスノキは、熱水抽出の段階にならないと大きな変化はみられない。変化の方向は樹種や部位によって異なる。イタジイ心材では主に L^* (明度)の上昇(明色化)であった。辺材の場合も L^* はやや上昇するが、黄色部分では b^* (黄味)の低下による脱色化の傾向が顕著であった。これは色素成分が抽出除去されることによると考えられる。クスノキの色の変化はいずれの部位においても主に L^* の低下による暗色化であった。

同一樹種内での異なる部位間の色差すなわち色ムラの程度の変化については、イタジイの場合心材色を基準とすると、黄色・褐色部分ともに溶剤による抽出が進んでもほとんど色差の変化はみられなかった。クスノキの色ムラについても溶剤抽出による変化はみられない。

3.1.2. イタジイ色素成分の分離・分析

イタジイの黄色成分については、メタノールに溶解することがわかったので、色素の種類を推定するためにメタノール抽出物を薄層クロマトグラフ(TLC)を用いて分離した。その結果、黄色部分からは R_f 値0.49の位置に黄色スポットAが、原点の位置にスポットB(褐色)が得られた。また褐色部分からは原点付近のスポットB'(褐色)のみが得られた。これらのスポットについて各種試薬を用いて呈色反応を調べた。その結果を表4に示す。

黄色スポットAが特有の色の原因となっている物質であると考えられるが、呈色反応の結果からスポットAはフラボノイド系色素である可能性が強いと考えられる。しかし同定にはより詳細な分析を必要とする。また原点付近のスポットB及びB'はいずれも加水分解型のタンニンと推定される。これは塩化第二鉄による青色呈色及び酢酸鉛による沈殿の生成が、加水分解型タンニンに特有の反応であることによる。

3.2. 化学薬品等による着色・脱色試験

3.2.1. 薬品着色

化学薬品による着色は、木材中の特殊な成分と薬品との化学反応によって樹種に特有の発色を起こさせるもので、樹種によっては古くから行われている。²⁾ 今回の試験では計18種類の薬品を用いた。心材試験片の表面に各薬品をハケで塗布した後、40°Cの電気定温乾燥機中で一晚反応させ、カラーコンピュータにより着色性(ΔE^*)を調べた。結果を表5に示す。この中から、イタジイについては水酸化カルシウムと酢酸銅の2種類、クスノキについては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、過マンガン酸カリウム、木酢酸鉄、塩化第一スズ、エチレンジアミンの6種類の薬品が着色性に優れていると判断された。そこでこれらについて着色による色ムラ緩和の効果を見るために、色ムラの部分にも同様に着色処理し、色差の変化率Pを求めた。表6にその結果を示す。 ΔE^*

表4 呈色反応の種類とその結果

呈色試薬	呈色反応		
	スポットA	B	B'
苛性ソーダ水溶液	暗黄～淡褐	赤紫～褐色	赤紫～褐色
濃硫酸	黄	黄褐	黄褐
マグネシウム塩酸	変化なし	—	—
亜鉛塩酸	〃	—	—
塩化第二鉄エタノール溶液	黄	青	青
塩化アルミニウムエタノール溶液	黄	変化なし	変化なし
酢酸鉛飽和水溶液	赤紫	沈澱	沈澱
炭酸ナトリウム水溶液	赤紫	赤紫	赤紫
水素化ホウ素ナトリウム	赤紫	淡赤紫	淡赤紫

表5 化学薬品による発色（心材試験片による）

薬品名	濃度（%）	イタジイ		クスノキ	
		発色度（ ΔE^* ）	発色系統	発色度（ ΔE^* ）	発色系統
水酸化カリウム	2	20.53	黄褐	6.70	○赤橙
水酸化ナトリウム	2	26.82	〃	10.12	○〃
水酸化カルシウム	5%懸濁	26.55	○〃	6.51	〃
硝酸	2	4.60	淡黄	1.87	—
酢酸	2	10.48	淡黄褐	0.54	—
過マンガン酸カリウム	2	18.50	黄褐	20.20	○茶
カリミョウバン	2	3.33	淡黄	1.91	—
亜硝酸ナトリウム	2	23.63	ベージュ	4.34	暗色化
塩化第一鉄	飽和	46.75	濃灰	11.39	緑灰
塩化第二鉄	2	47.86	黒	10.75	灰
硫酸第一鉄	2	44.88	青灰	19.07	緑灰
木酢酸鉄	原液	54.38	濃青	25.71	○緑灰神代
塩化第一スズ	2	18.46	黄色	4.33	○淡黄
硫酸銅	2	8.63	ベージュ	3.17	淡黄緑
酢酸銅	2	18.63	○銅色	7.52	〃
フェノール	10	11.04	黄色	1.64	—
アニリン	原液	15.80	淡黄褐	2.04	—
エチレンジアミン	原液	30.15	暗黄橙	11.63	○黄褐

○：心材部の着色には利用できそうと思われる発色

はイタジイではI-Y,クスノキではK-Cを基準として測定し、Pは次式により計算した。

$$P = \{ (E_0 - E_T) / E_0 \} \times 100 (\%)$$

ここにP：色ムラ緩和の度合（ ΔE^* の変化率）

E_0 ：処理前の ΔE^* E_T ：処理後の ΔE^*

Pは色ムラが完全に消えた状態を100として、色ムラ

緩和の程度を%で表わしたものである。表6の結果から判断して色ムラ緩和に有効であったのは、イタジイの酢酸銅処理である。またイタジイの水酸化カルシウム処理と、クスノキの木酢酸鉄及び過マンガン酸カリウム処理も比較的良好な結果と言える。

表6 薬品着色による色ムラの緩和効果

樹種	部 位	薬 品 名 (濃度)	△E*		色ムラ緩和の 度 合 P
			処理前	処理後	
イタジイ	I-Y	水酸化カルシウム (5%懸濁)	14.51	3.62	75.1
		酢酸銅 (2%)	15.97	2.48	84.5
	I-B	水酸化カルシウム (5%懸濁)	10.93	2.50	77.1
		酢酸銅 (2%)	8.96	2.21	75.3
クスノキ	K-G	水酸化カリウム (2%)	11.63	8.41	27.7
		水酸化ナトリウム (2%)	14.18	10.05	29.1
		過マンガン酸カリウム (2%)	14.32	8.56	40.2
		木酢酸鉄 (原液)	15.60	8.79	43.7
		塩化第一スズ (2%)	17.51	22.67	-29.5
		エチレンジアミン (原液)	11.89	16.16	-35.9
	K-R	水酸化カリウム (2%)	24.51	21.65	11.7
		水酸化ナトリウム (2%)	19.02	10.07	47.1
		過マンガン酸カリウム (2%)	18.84	9.68	48.6
		木酢酸鉄 (原液)	24.60	6.41	73.9
		塩化第一スズ (2%)	23.59	24.61	-4.3
		エチレンジアミン (原液)	25.70	22.33	13.1

3.2.2. 脱 色

色素成分の分析の中で明らかになったように、クスノキの場合は溶剤抽出による脱色は困難であるが、イタジイ黄色色素についてはメタノール等による抽出が有効と考えられる。溶剤によって成分を抽出除去する方法は、溶剤の木材組織への浸透性が問題となるので、化粧単板等の薄い材料に用いるのが現実的であろう。ここでは溶剤の浸透性を向上させるために、超音波振動を単板に与える方法を検討した。イタジイ黄色部分の2mm厚ロータリー単板を、超音波洗浄器（海上電機100a）を用いて、メタノール100、メタノール/水=50/50、水100の3種類の溶媒で抽出した。抽出処理は1回1時間とした。取り出した単板は風乾後カラーコンピュータで測色し、同じ組成の溶媒中に静置した単板と比較した。この操作を繰り返して脱色の経過を追った結果を図1に示す。

溶媒が水のみの場合には1時間の処理ではほとんど脱色されないが、メタノールのみやメタノール/水の等量混合溶媒では、1時間でもかなりの脱色が見られる。いずれも超音波処理のほうが脱色の程度がやや大きい。しかし処理回数が増していくと超音波処理しなかったものとの差は小さくなる。すなわち超音波処理は、脱色の程度を高めるよりは、脱色に要する時間を短縮する効果が

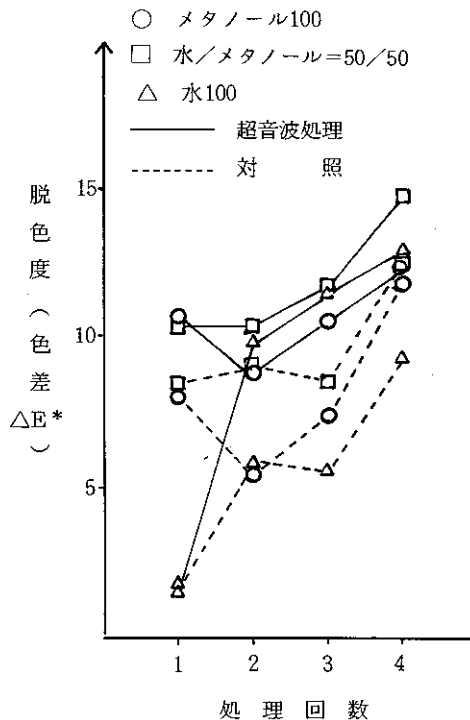


図1 溶剤抽出による脱色経過

あるということになる。混合溶剤の抽出効率が低いのは、材との親和性が良いためと考えられる。今回用いた単板は2mm厚のものであったが、化粧用のごく薄いものであれば、1回の処理でじゅうぶん脱色できると思われる。

3.3. 高圧蒸気を用いた着色試験

3.3.1. 高圧蒸気処理による着色度

木材等を圧力容器中で蒸気加熱（圧力5～6気圧程度以下）すると、材中の成分が化学変化を起して着色する。この手法は“炭化着色”と称して、竹材の着色処理法として用いられている。³⁾ 高圧蒸気処理法では全体に暗い落ち着いた色調となるので、色ムラの緩和に適していると考えられる。またこの着色法は色が材内部まで浸透するので、単なる表面処理よりも有利であろう。そこで高圧蒸気処理法を木材（広葉樹材）の着色に応用した場合の着色度の関係について、今回導入した高圧オートクレーブ（内容積240ℓ、使用最大圧力5kgf/cm²）を用いて樹種別及び処理条件（圧力・時間）別に検討した。なお本処理方法の一部を木材の変色法として用いる特許が公告されている。⁴⁾

材 料：供試材はすべて気乾状態（含水率11～14%）のものを用いた。試験片の寸法は、イタジイは 200(L)

×80(B)×20(T)mm、クスノキは200(L)×80(B)×25～30(T)mmを原則とした。試験片の表面は自動一面かんな仕上げとした。

処理方法：処理圧を1～5kgf/cm²、処理時間を1, 3, 5時間に变化させて試験した。試験片の木口面をアルミ箔でコーティングした後、そのままオートクレーブ内に投入したものを処理Aとし、生蒸気の影響を避ける目的でアルミ箔とラップで密封してから投入したものを処理Bとした。さらに常圧乾熱との比較を行うために別の試験材をオートクレーブ内雰囲気（実測温度）と同じ温度の電気定温乾燥機内で処理したものを処理Cとした。1～5kgf/cm²の各蒸気圧に対応する温度はそれぞれ、121, 132, 143, 151, 158℃であった。

着色度の測定：処理前後の材色をカラーコンピュータで測定し、着色度を比較した。測色はあらかじめ測定場所を定め、処理後は室内に24時間以上放置して表面のヌレが乾いた状態で行った。また着色の浸透性を調べるために、クスノキ（厚さ32～33mm）を用いて着色処理した後、表面から内部までの色差を測定した。樹種別の着色度及び着色の浸透性に関する試験は、処理Aの方法で行った。図2に処理Aの方法での着色度の例を示す。

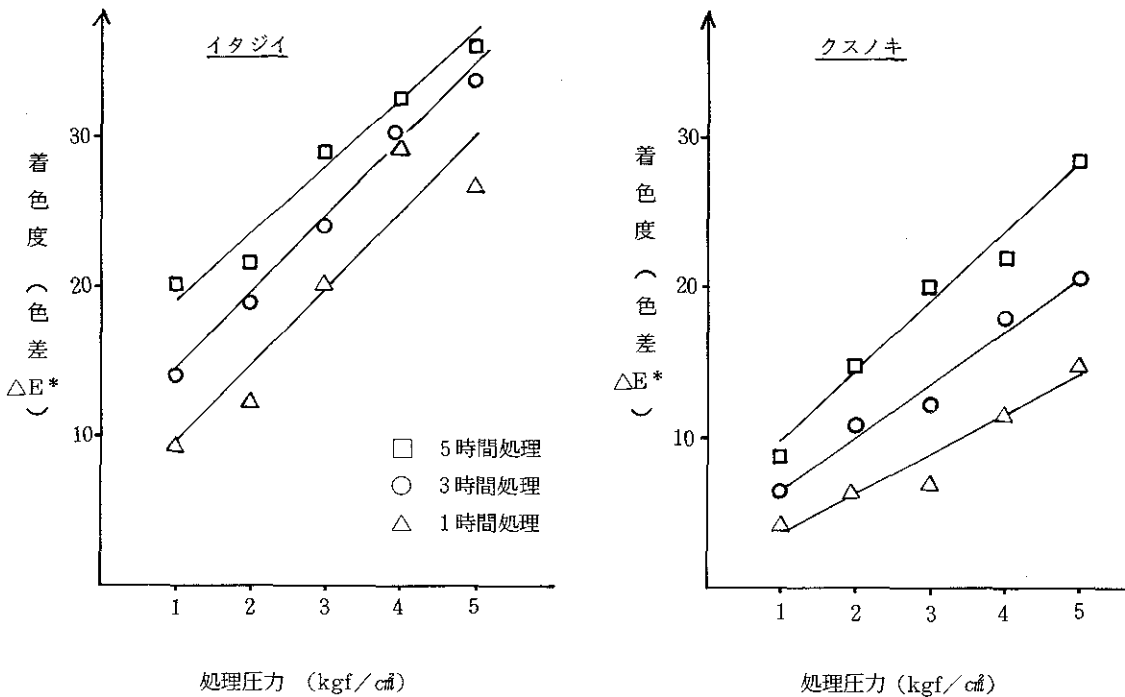


図2 処理条件別の着色度

処理条件の範囲においては、イタジイ、クスノキともなるほど着色度(ΔE*)は増大する。着色の度合は樹種によって異なっており、イタジイの方がクスノキよりも

大きい。イタジイの場合は比較的低い圧力（1～3 kgf/cm²）による処理でも相当の着色が得られた。

いずれの場合もL*a*b*のうちL*の値が大きく低下しており、総体に暗いくすんだ色調となっている。a*値はイタジイ、クスノキともに処理前後の差はあまりみられない。b*値はイタジイでは処理圧力、処理時間が大きくなるほど減少しており、黄色味が減退していることを示している。

処理A、処理B、処理Cの3者間で着色度の比較をすると、A、B、Cの順に低くなっており、特に処理C（常圧で乾熱）の材はほとんど着色していない。（図3）

これは着色をおこす化学反応が、水分、温度、圧力の相互作用によって進行することを示していると考えられる。L*a*b*値の変化の傾向については、処理方法による差異はみられなかった。

次に高圧蒸気処理による着色の浸透性試験についての結果を下図4に示す。これは表面の材色を基準として、表面からの距離と色差との関係を示したものである。

図からわかるように、この程度の厚さの材であれば表面と内部との色差は $\Delta E^* < 3$ 程度におさまっており、色の相違は肉眼ではほとんど認められない。

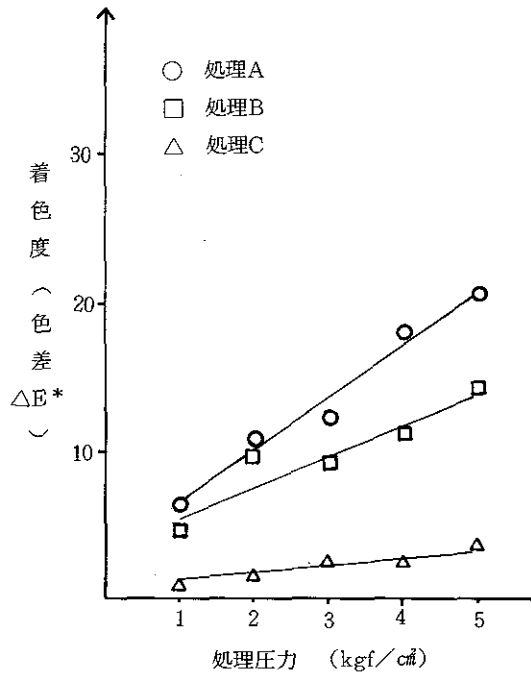


図3 処理法別着色度
(クスノキで3時間処理した例)

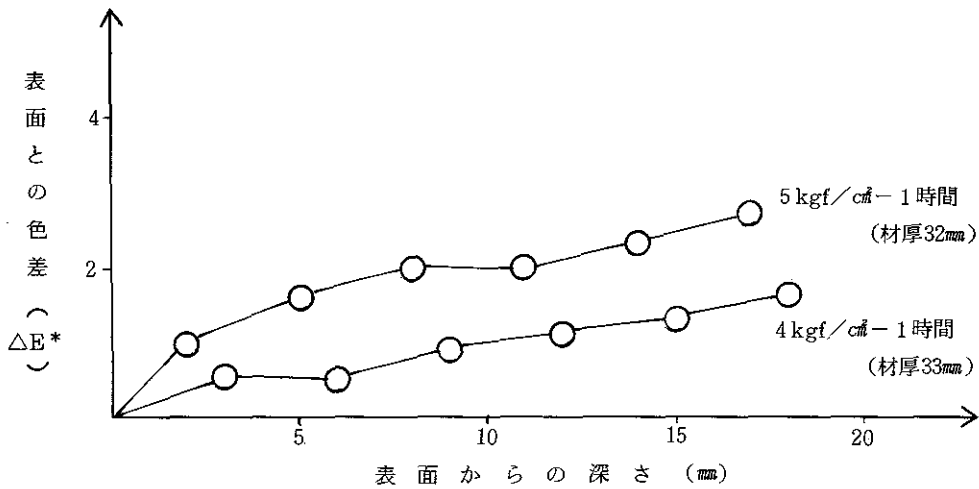


図4 高圧蒸気処理による着色の浸透性

両樹種に特有の色ムラは高圧蒸気処理によって緩和される。イタジイについては、辺材の黄色を目立たなくするには、着色度 ΔE^* が20程度以上になる必要がある。具体的な処理条件としては、処理Aの方法をとった場合で1 kgf/cm² - 5時間、2 kgf/cm² - 3時間または3 kgf/cm² - 1時間以上である。ただしイタジイは心材部と辺材部とでは着色の度合いが異なっており、心材部の方がかなり高い着色度を示すので処理の際考慮する

必要がある。クスノキでも ΔE^* が20前後で色ムラは緩和される。処理条件は同じく処理Aの方法で、3 kgf/cm² - 5時間、4 kgf/cm² - 3時間、5 kgf/cm² - 1時間以上に相当し、イタジイよりも高圧または長時間の処理となる。イタジイの処理材はブラックウォルナット、クスノキの処理材はチーク系の色を呈し、高級材としての利用が期待できる。

3.3.2 処理に伴う材の損傷とその防止策
 処理後の試験片を室内に放置し、1週間経過した時点

での表面割れ、内部割れ、落ち込み等の材の損傷発生
 状況について観察した結果を表7に示した。

表7 高圧蒸気処理に伴う材の損傷の発生状況

処理法	処理条件	イ タ ジ イ			ク ス ノ キ		
		表面割れ	内部割れ	落ち込み	表面割れ	内部割れ	落ち込み
A	1 kgf/cm ² - 1時間	-	-	-	-	-	-
	1 " - 3 "	±	-	-	-	-	-
	1 " - 5 "	-	-	-	-	-	-
	2 " - 1 "	±	-	-	-	-	-
	2 " - 3 "	-	-	-	-	-	-
	2 " - 5 "	±	-	-	-	-	-
	3 " - 1 "	-	-	-	-	-	-
	3 " - 3 "	±	+	+	-	-	-
	3 " - 5 "	-	-	±	-	-	-
	4 " - 1 "	±	±	±	-	-	-
	4 " - 3 "	+	+	+	-	-	-
	4 " - 5 "	+	+	+	-	-	-
	5 " - 1 "	±	+	+	-	-	-
	5 " - 3 "	+	+	+	-	-	-
	5 " - 5 "	+	+	+	±	-	±
B	1 kgf/cm ² - 1時間	-	-	-	-	-	-
	1 " - 3 "	-	-	-	-	-	-
	1 " - 5 "	-	-	-	-	-	-
	2 " - 1 "	-	-	-	-	-	-
	2 " - 3 "	-	-	-	-	-	-
	2 " - 5 "	+ *	-	-	-	-	-
	3 " - 1 "	-	-	-	-	-	-
	3 " - 3 "	-	-	-	-	-	-
	3 " - 5 "	-	-	-	-	-	-
	4 " - 1 "	-	-	-	-	-	-
	4 " - 3 "	-	-	-	-	-	-
	4 " - 5 "	-	-	-	-	-	-
	5 " - 1 "	-	-	-	-	-	-
	5 " - 3 "	-	-	-	-	-	-
	5 " - 5 "	-	-	-	-	-	-
C	121 °C - 3 時間	-	-	-	-	-	-
	132 " - 3 "	-	-	-	-	-	-
	143 " - 3 "	-	-	-	-	-	-
	151 " - 3 "	-	-	-	-	-	-
	158 " - 3 "	-	-	-	-	-	-

評価段階： - = 損傷がまったく認められない , ± = わずかに認められる
 + = はっきりと認められる

* : 蒸気遮断処理が不完全だったと思われる。

処理に伴う材の損傷の種類や程度は樹種によって異なっている。通気性の悪い材であるイタジイは比較的損傷が大きく、処理Aにおいては4～5 kgf/cm²の処理で、表面割れ、内部割れ、落ち込みのいずれもが観察された。クスノキはイタジイに比べると、反りなどの変形も小さく、処理圧力が高くなった場合においてのみ部分的に割れの発生が認められた程度であった。またオートクレーブから取り出した直後にも損傷は見られるが、それを室内に放置しておく間に、さらに損傷が大きくなってゆくの観察された。これらのことから処理中に高圧状態で材中に蓄えられていた水分が、処理後の圧力の低下に伴って拡散される過程で、材の組織に変形を与えるものと考えられた。従って通気性の悪い材料ほど損傷の発生は大きくなるものと思われる。

一方試験材をアルミ箔とラップで密封しボイラーから送られてくる蒸気を遮断した処理Bの方法では、いずれの樹種及び処理条件でも割れや落ち込み等は発生しなかった。このことから、処理Bのように直接蒸気があたるのを避けるような処理を行えば、やや着色度は小さくなるものの、損傷の抑制が期待できることがわかった。これは材中に蓄えられる高圧の水分の量が少なくなるためであると考えられる。

4. まとめ

木材中の色ムラの原因となっている色素成分を調べ、色ムラを緩和する技術を確認するために、イタジイとクスノキの2樹種を対象として、薬品着色及び高圧蒸気処理を中心とする本研究を実施した。その結果以下のような結論が得られた。

1) 各樹種に特有の色を与える色素成分のうち、イタジイ辺材部の黄色成分はその大部分がメタノールに溶出する。この色素成分はフラボノイドの一種である可能性が高い。

- 2) イタジイ辺部の褐色部分の色は熱水にある程度溶解する。この部分はタンニンを含むものと考えられる。
- 3) クスノキの色素成分の大部分は溶剤では抽出されなかった。
- 4) 化学薬品による着色性について試験した結果、イタジイは酢酸銅と水酸化カルシウムの2種が、クスノキは過マンガン酸カリウムと木酢酸鉄の2種が色ムラの緩和効果を含めた着色性に比較的優れていた。
- 5) イタジイ黄色色素については、薄い単板程度であれば水/メタノールの混合溶剤で脱色できるが、超音波を用いることにより処理時間を短縮できる。
- 6) 高圧蒸気処理による着色では、イタジイは2～3 kgf/cm²、クスノキは4～5 kgf/cm²程度の処理で良好な発色が得られた。またこの処理によって、内部まではほぼ均一な着色となった。
- 7) 高圧で蒸気処理を行う場合、材を直接オートクレーブに投入すると、割れなどの損傷が発生することがある。これは木材を直接蒸気と接触しないように密封することで避けることができる。

謝 辞

本研究を推進するにあたり御指導、御助言をいただいた、製品科学研究所熊谷八百三主任研究官に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 森田慎一：昭和57年度鹿木試業務報告書，48～50，1983
- 2) 相沢正：木材塗装の設計（理工出版社1969），99～102
- 3) 佐藤庄五郎：図説竹工芸（共立出版1974），127
- 4) 泉兵五：特許第46288号，1980