

# スギ黒心材のSO<sub>2</sub>ガスによるしみの研究

小沢 一郎・深谷 勝彦

(農学部林産学研究室)

## Study on SO<sub>2</sub> Gas Stains on "Black Heart Wood" of *Cryptomeria japonica* D. Don

Ichirô OZAWA and Katsuhiko FUKAYA

(Lab. of Chemistry of woods and Forest Products)

A number of experiments to bleach "black heart wood" (i. e. dark brown Japanese Cedar) were carried out.

It was found that hydrogen peroxide H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> gas were the most effective bleaching agents, as shown in Table 1. In the case of SO<sub>2</sub> gas bleaching on pieces of "black heart wood" for 1 or 2 hours, moisture content of 13~45 percent was found to be most suitable. Less than 4% or more than 50% was not suitable, and 85% or more sometimes produced black stains, as given in Table 2 and 3. When SO<sub>2</sub> bleached samples were put into a desiccator for 2 days, in which the relative humidity was maintained at 100%, most samples developed black stains.

The stained samples were boiled in water and chemical tests showed SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> to be present in the water. The same black stains were produced on samples dipped into dilute sulphuric acid. These stains may be prevented by treating only dry wood. These stains are removable by application of 10~30% hydrogen peroxide solution. (as by painting, brushing, wiping or dipping.)

### 緒 言

魚梁瀬スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) は本邦において貴重な木材である。その心材は淡紅がかった褐色を示すもの (写真1. に示されている) と黒みがかった褐色を示すもの (写真2. に示されている) とがある。一般に前者を赤心 (アカシン), 後者を (黒心) と称されている。黒心材は板材・柱材として使用される場合、赤心材に比較して甚しく安価である。例えば黒心材の天井板は坪当たり昭和45年9月の時価で6,000円であるが、脱色して赤心材の天井板として市場に出すと8,000円~9,000円になるという。従って昔から種々の黒心材の脱色方法が行なわれて来た。その一つの方法として亜硫酸ガス法がある。この方法は有用な方法であるが、製材工場に於いてしみを生ずる場合がある。

本報告は主として亜硫酸ガスによるしみぬきの問題を取りあつかった。

### 実 験 方 法

#### I. 試 料

試料は高知県安芸郡奈半利産および魚梁瀬産の赤心材および黒心材であり、高知県安芸郡田野町丸三木材株式会社において製材された試料と亜硫酸ガスによる脱色処理後、水分のために変色した材である。

#### II. 操作法

漂白剤による黒心材脱色試験は木粉を試験管に1gどり、これに試薬溶液を加えて処理してその脱色度をみた。木材の変色部の試験は変色材を適当な大きさにとり、これに漂白剤溶液を脱脂綿に

含ませ、ピンセットで塗布した。自然乾燥後、肉眼によりその色調を未処理の変色部と比較した。

1) 過酸化水素による脱色

30%, 20%, 10%の3種類の濃度の試薬によって実験した。温度は50°C, 70°C, 95°C について pH は 1・4・2・6・8・8 について実験を行なった。

2) 亜硫酸ナトリウム溶液による脱色

30%・20%・5%・2%・1%の濃度の試薬を使用した。

3) シュウ酸溶液による脱色

3%・10%のシュウ酸溶液を使用した。

4) 亜硫酸ガスによる脱色

約 1 cm×0.5 cm×5 cm の黒心材試験片 (黒褐色) を底に水をいれたデシケーターは直接水にふれないように挿入し、ふたをして数日間放置した。放置日数の違いによって異なった含水率の試料を数種つくり、また電気乾燥器に試料を入れて含水率の低い数種の試料をつくり、試料ビンに密閉した。次に亜硫酸ガス処理をするにあたって、それぞれの試料の一部分をとってその水分を定量した。他の部分はデシケーターの内部に重なり合わないように入れた。デシケーターの上で枝つき

Table 1. Effect of becolorizer on "black heart wood"

| Decolorizer         | Concentration (%) | Effect |
|---------------------|-------------------|--------|
| Oxalic acid         | 3                 | ++     |
|                     | 10                | ++     |
|                     | 20                | ++     |
|                     | 10 (70°C)         | ++     |
| Acetic acid         | 96                | +      |
| Hydrogen peroxide   | 10                | +++    |
|                     | 20                | +++    |
|                     | 30                | ++++   |
|                     | 10 (50°C)         | ++++   |
|                     | 20 (50°C)         | ++++   |
|                     | 30 (50°C)         | ++++   |
|                     | 10 (70°C)         | ++++   |
|                     | 20 (70°C)         | ++++   |
| 30 (70°C)           | +++++             |        |
| Sodium sulfite      | 3                 | +      |
|                     | 10                | ++     |
|                     | 20                | ++     |
| Sodium chlorite     | 1                 | +      |
|                     | 2                 | ++     |
|                     | 5                 | ++     |
|                     | 10                | ++++   |
|                     | 20                | ++++   |
| Sodium hypochlorite | 10                | +++    |
|                     | 5                 | +      |
| Sulfurous acid      | 1                 | +      |
|                     | 1.73              | +++    |
|                     | 2.59              | +++++  |

Table 2. Relationship between moisture content and grade of effect of SO<sub>2</sub> on "black heart wood"

| Bleaching agent | Moisture content of wood pieces (%) | Period of treatment (hour) | Effect |
|-----------------|-------------------------------------|----------------------------|--------|
| Sulfur dioxide  | 1.46                                | 1                          | +      |
|                 | 4.02                                | "                          | +      |
|                 | 7.18                                | "                          | ++     |
|                 | 13.59                               | "                          | +++    |
|                 | 15.57                               | "                          | +++++  |
|                 | 20.75                               | "                          | +++++  |
|                 | 23.75                               | "                          | +++++  |
|                 | 36.84                               | "                          | +++++  |
|                 | 46.83                               | "                          | ++++   |
|                 | 52.53                               | "                          | ++     |
|                 | 59.40                               | "                          | ++     |
|                 | 65.54                               | "                          | ++     |
|                 | 119.29                              | "                          | +      |

Table 3. Relationship between moisture content and grade of effect SO<sub>2</sub> on "black heart wood"

| Bleaching agent | Moisture content of wood pieces (%) | Period of treatment (hour) | Effect |
|-----------------|-------------------------------------|----------------------------|--------|
| Sulfur dioxide  | 2.56                                | 2                          | +      |
|                 | 12.56                               | "                          | ++     |
|                 | 13.31                               | "                          | +++++  |
|                 | 16.09                               | "                          | +++++  |
|                 | 20.75                               | "                          | +++++  |
|                 | 23.97                               | "                          | +++++  |
|                 | 28.65                               | "                          | +++++  |
|                 | 39.57                               | "                          | +++++  |
|                 | 41.62                               | "                          | +++++  |
|                 | 54.04                               | "                          | ++     |
|                 | 67.41                               | "                          | ++     |
|                 | 71.84                               | "                          | +      |
|                 | 84.35                               | "                          | +      |
|                 | 150.93                              | "                          | +      |
|                 | 165.61                              | "                          | +      |

フラスコとサッカーと連結した。枝つきフラスコには 16cc の水と 16cc の濃硫酸に亜硫酸ソーダ 34g を加えてガスを生じるとサッカーで吸引した。

発生した SO<sub>2</sub> は枝つきフラスコよりデシケーターをへてサッカーにぬけた。SO<sub>2</sub> の発生がとまれば枝つきフラスコに試薬を補給した。15分間・30分間・1時間・2時間処理をそれぞれについて行なった。そして試験片の含水率と SO<sub>2</sub> 処理時間と脱色効果の関係をみた。

5) 亜硫酸水溶液による脱色

2.59%・1.73%・1%の H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> を使用した。

6) 次亜塩素酸ナトリウムによる脱色

1%・2%・5%・10%・20%のものを使用した。

7) 亜塩素酸ナトリウム

1%・2%・5%・10%・20%。

8) その他の薬品による色の变化

10%塩酸、氷酢酸。1%・5%・10%・15%・20%の硫酸には試料をつけた。

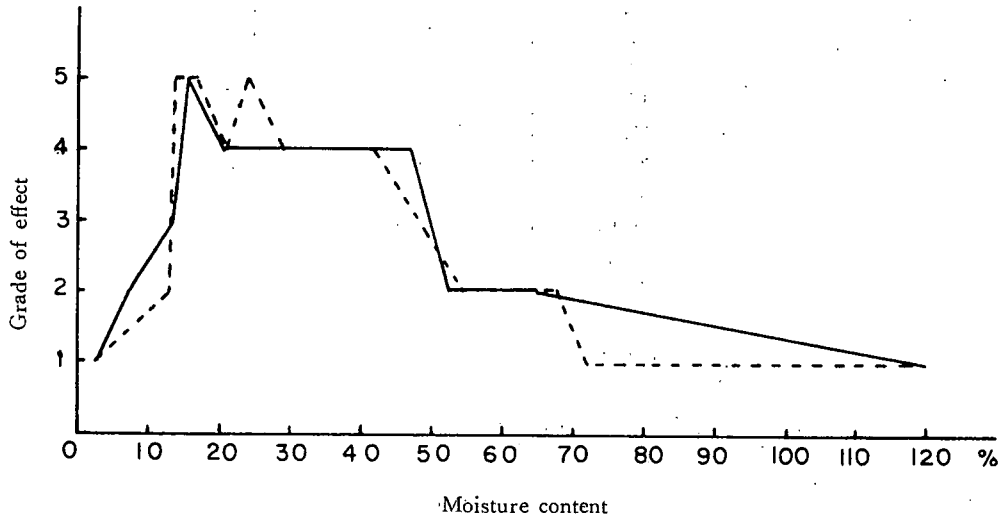


Fig. 1. Relation between moisture content and grade of effect of  $\text{SO}_2$  on "black heart weed"

— for one hour    --- for two hours

### 試験ならびに考察

漂白剤による黒心材と変色材の脱色効果は非常に良く似ている。即ち黒心材の脱色効果のあったものは変色材に於ても有効であった。表1に示されたように<sup>\*1</sup>シュウ酸の効果は強くなく色戻りをし、20%になると塗布面に結晶が折出した。氷酢酸もわずかに明るくなるが色戻りを起した。亜塩素酸ナトリウムと次亜塩素酸ナトリウムで処理した場合は材としての色彩を失なった。亜硫酸ソーダも良い結果は得られなかった。従って本実験に於ては天然材に近い色調を得て最も脱色効果のあった過酸化水素と亜硫酸ガスを中心に行なわれた。

写真5.に示されたように関係湿度100%のデシケータ中に亜硫酸ガス漂白された試料を数日放置すると黒いしみを生じた。従って試料中の水分含有量と黒いしみと関係が深いので前述の操作法(4)の実験を行なって、表2.と3.および図1.を得た。これ等の結果は木材は異質的なものであるから再現性が強いとはいえない。しかし図1.をみれば脱色効果と含水率の大体の傾向を把握出来る。図1.と表が最も脱色効果2.・3.より次の結果が得られた。試料の含水率13~45%のものが4%以下および50%以上の含水率のものは脱色効果が少なかった。その上85%以上の含水率のものは時々黒いしみを生じた。処理時間15分・30分の実験結果は効果が少なかったのでこの報告にはのせない。水分を与えない木粉に塩素ガスを通じた場合、作用しにくいように亜硫酸ガスも4%以下の木片には脱色効果は少なかった。50%以上の含水率の試料は効果が幾分弱まり、ことに85%以上の含水率の試料は黒いしみを生じたものも出来たのは  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>\*2</sup> のように硫酸による作用と思われる。これ等のしみの部分の熱水抽物に塩化バリウム溶液を加えると沈澱を生じて硫酸根が認められた。また表1.に示されたように亜硫酸水の2.59%で処理した木片は脱色効

果は強いが黒いしみを生ずることがあった。この場合は亜硫酸水に硫酸根を認めた。また 1%・5%・10%・15%・20%硫酸で試料を処理すると15%以上の硫酸では短時間で黒いしみが出来るものもある。長時間であれば1%でも変色する。

また表1に示されたように黒いしみぬきには過酸化水素が最も効果的酸化漂白剤であった。過酸化水素は濃度30%・20%・10%で試験したが濃度は高いほど濃度も高いほうが反応速度が速かだった。<sup>\*</sup>漂白の機構は  $H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$  に示されるように  $HO_2^-$  が働く。故に pH が低くなれば反応は右に進行しない。従ってアルカリ側で反応速度は増す。また<sup>\*</sup>漂白の機構は色素物質を酸化無色の構造にかえることが認められている。

## 要 約

黒心材の種々の薬品による脱色試験が行なわれた。本実験に於て最も有効に作用した薬品は過酸化水素と亜硫酸ガスであった。亜硫酸ガスを黒心木片に1~2時間通じた場合13%~45%含水率の試料が最も効果的であり、4%以下および50%以上の含水率の試料は良い結果は得られなかった。その上84%以上の含水率の試料には黒いしみを生じたものがある。このしみは亜硫酸ガスで処理した試料を関係湿度100%の所に2日間放置すると黒いしみを生ずる場合が多い。このしみの部分から硫酸根が検出された。また試料を稀硫酸液につけても同じようなしみを生ずる。予防法としては木片に水分を与えないことである。しかし出来たしみは過酸化水素液によって完全にとることが出来る。

## 引 用 文 献

- 1) Mitsunaga FUJIOKA and Kenzo TAKAHASHI: The Cause of the Heart Wood of Cryptomeria Japonica Don, The Journal of Forestry 19 (1921)
- 2) 森 元七: 高等化学深論 7: p. 307, 内田老鶴園 (1940)
- 3) Frederic W. O'NEIL・Kyosti SARKANEN and John SCHUBER: "Pulp and Paper Science and Technology" ed by C. EARL LLBBY, p. 358 McGraw-Hill Book Co. (1962)

(昭和45年9月30日受理)



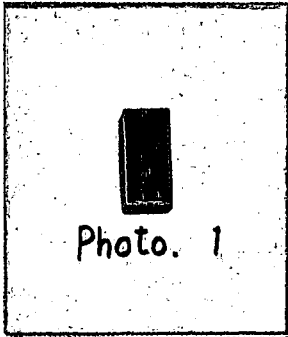


Photo. 1. "Red hear wood"

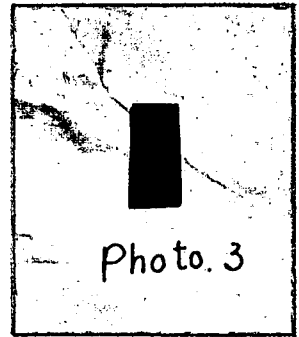
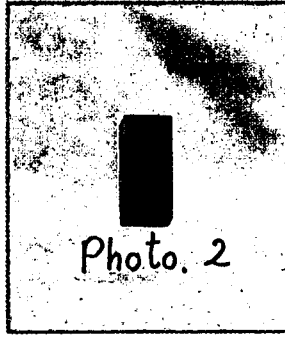


Photo. 2. and 3. "Black heart wood"

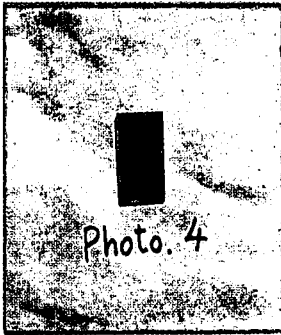


Photo. 4. SO<sub>2</sub> gas bleached sample

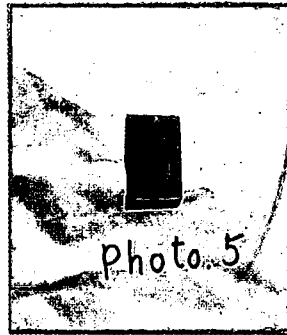


Photo. 5. Stained sample





正 誤 表

| 頁             | 行         | 誤           | 正           |
|---------------|-----------|-------------|-------------|
| 101           | 英文要約 6    | Somtime     | sometimes   |
| "             | " 10      | sanples     | samples     |
| "             | " "       | sulphric    | sulphuric   |
| 102           | Table 1.  | becolorizer | decolorizer |
| "             | "         | dlack       | black       |
| "             | "         | ncid        | acid        |
| 103           | Table 2.  | blaok       | black       |
| "             | "         | pevioid     | period      |
| "             | Table 3.  | effct       | effect      |
| "             | "         | snlfur      | sulfur      |
| 104           | Fig. 1.   | effeet      | effect      |
| "             | "         | weed        | wood        |
| 105と106<br>の間 | Photo. 1. | hear        | heart       |

