熱処理によるロジポール・パイン青変材の 色値変化と物性の関係^{*1}

黄 榮鳳^{*2}, 呂 建雄^{*2}, 趙 有科^{*2}

Relationship between CIE $L^*a^*b^*$ and Wood Properties of Heat-treated Blue-stained Lodgepole Pine (*Pinus contorta*) Timber^{*1}

Rongfeng HUANG^{*2}, Jianxiong LU^{*2} and Youke ZHAO^{*2}

Two groups of Canadian lodgepole pine samples, one blue-stained and the other normal, were heat treated. The color change of CIE $L^*a^*b^*$ values and wood properties after heat treatment were researched. Result showed that after 3 hours of treatment at 200°C, the a^* and b^* values of the blue-stained group increased sharply, and hardly any differences were found between the two groups by a macrography method, although the a^* and b^* values of samples from group one before treatment are quite low because of blue-stain. The dimensional stability values of the blue-stained normal groups were not significantly different. Blue-stain had no obvious influence on either MOR or MOE. There were significant correlations between L^* values, a^* values and all wood properties both in the normal and the blue-stained groups after heat treatment, especially with the EMC ($p < 0.0001$). It is possible to calculate the wood property indexes of equilibrium moisture content, wet swelling rate, shrinkage rate and MOR, by their L^* values and a^* values after heat treatment both for normal and blue-stained lodgepole timber.

Keywords : lodgepole pine, blue stain, heat treatment, color, wood property.

青変した木材の高付加価値利用を目的として、カナダ産ロジポール・パインの青変材と健全材を用いて熱処理による色値変化、物性変化および色値変化と物性の関係を検討した。青変によって a^* 値と b^* 値が著しく低下した。200°C 3時間以上の熱処理では青変材の a^* 値と b^* 値が著しく向上したため、目視で青変材と健全材との区別がつかなくなった。青変材の寸法安定性は健全材と比較して有意差が認められなかった。青変は曲げ強度と曲げ弾性率に対して顕著な影響が見られなかった。熱処理した青変材も健全材も、その色値 L^* 及び色値 a^* と木材の各物性指標との間に顕著な相関関係があり、特に平衡含水率との間に0.1%レベルで高い相関が認められた。熱処理した木材の色値 L^* と a^* を用いて熱処理材の平衡含水率、膨張率、収縮率とMORなどの物性値を推定することが可能である。

1. 緒 言

熱処理による木材物性変化については既に多くの報告がある¹⁻³⁾。熱処理は吸湿性の高いヘミセルロースの減少と変質あるいはセルロースの再結晶化により木材の吸湿性を著しく低下させる⁴⁻⁷⁾。そのため、熱処理は木材の寸法安定性を改善する方法として利用される。一方、高温領域において木材の主要成分であるセルロースとヘミセルロースの熱分解な

^{*1} Received November 8 2010; accepted March 16, 2011. 本報の一部は、第60回日本木材学会大会(2010年3月、宮崎)で発表した。

^{*2} 中国林業科学研究院木材工業研究所 Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, P. R. China

らびにリグニンの酸化などにより、木材の色も大きく変化する。この色の変化は処理温度及び処理時間と密接な関係があるものの、直線的関係ではない^{1, 8-10)}。木材の色値の中で最も熱処理条件の影響を受けやすいのは明度値 (L^*) である。明るい色をもつ木材は、熱処理温度と処理時間の増加に伴い、褐色或いは暗褐色に変化するので、熱処理は木材の変色処理法としても利用される。

伐採後のマツ材は青変菌によって、青色ないし黒色に変色することがある。青変菌は低分子の炭水化物を栄養源として材中に繁殖し、木材の骨格であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンをエサとして分解しないため、木材の強度を低下させることはない^{11, 12)}。しかし、変色が不均一のため、青変材は合板の内層やコンクリート型枠用製材品などの表面に出ない用材としてしか利用できず、その商品価値が著しく低下する。青変材を利用するために、漂白処理方法が開発されたが^{13, 14)}、この方法では木材内部における青変菌汚染の拡大を防ぐことが困難であり、また漂白処理した木材が灰白色を呈し、着色処理をしなければ家具や工芸製品、住宅用材として利用できないなどの問題がある。

木材は熱処理によって材色が著しく変化する⁸⁻¹⁰⁾。この現象を利用して青変材を処理すれば、青変部分と健全部分の色差を小さくすることは可能性であり、青変材は健全材と同様に利用できるようになる。これまでに熱処理温度及び処理時間による木材の材質変化については多くの研究がなされてきたが^{9, 15-17)}、青変した木材の熱処理効果に関する研究報告は殆ど見当たらない。そこで本研究では、青変材の高付加価値利用を目的とし、カナダ産ロジポール・パインの青変材と健全材を用いて、180~220℃の温度範囲で1時間と3時間の熱処理を行い、熱処理温度と処理時間がCIE $L^*a^*b^*$ 色値、寸法安定性に関連する性質および強度に与える影響について知見を得たので報告する。また、熱処理した木材の色値と木材の物性値との相関関係を分析することにより、色値変化と物性との関連性を検討した。

2. 材料と方法

カナダ産の長さ4000 mm、厚さ40 mm、幅200 mmの青変のあるロジポール・パイン (*Pinus contorta*) 板材を30本選び、1本につき寸法が500 (繊維方向) × 90 (幅) × 40 (厚さ) mmの試験体7体を切り出し、温度60℃で含水率10%以下に乾燥して熱処理実験に用いた。このとき、7グループにわけ、1グループは無処理とし、残りの6グループは180℃、

200℃、220℃のオープンの中で1時間と3時間の熱処理をした。加熱過程では高温水蒸気によってオープンの中の酸素濃度を2%以下にコントロールした。

色の測定は熱処理前と熱処理後の試験体に鉋をかけて表面を平滑にして Minolta CR-300測色装置で行った。測定結果はCIE $L^*a^*b^*$ 表色系で表した。明度 L^* は0 (黒) から100 (白) まで変化する灰色値を表し、 a^* の正の値は赤色を、その負の値は緑色を、 b^* の正の値は黄色を、その負の値は青色を示す。

物性測定用試験体の作製にあたっては、まず熱処理した試料から20 mm × 20 mm × 500 mmの二方桎木取りを作製し、そして二方桎木取りから密度、収縮率、膨張率、曲げ強度、曲げ弾性率を測定するための試験体を切り出した。密度、収縮率及び膨張率を測定する試験体の寸法は20 mm × 20 mm × 20 mmとし、曲げ強度と曲げ弾性率を測定する試験体の寸法は20 mm × 20 mm × 300 mmとした。1処理条件毎に15個の試験体を作製し、温度20℃、相対湿度65%の恒温恒湿箱の中で平衡状態まで調節し、中国の国家基準 GB/T1931~1936-2009に従って実験を行った。熱処理した木材は温度20℃、相対湿度65%の条件下で平衡含水率が9%以上にならないので、密度、曲げ強度及び曲げ弾性率は上記の条件下で木材の含水率が平衡状態になってから測定した。

3. 結果および考察

3.1 色値の変化

熱処理によるロジポール・パイン青変材と健全材のCIE $L^*a^*b^*$ 値の変化をFig. 1に示す。無処理の青変材の明度値 L^* は健全材よりやや低かったが、統計的に顕著な差はなかった。処理温度が高くなり、処理時間が長くなるに伴って、青変材と健全材の明度値 L^* は共に著しく低下し、両者の差も徐々に小さくなる傾向を呈し、220℃ 3時間の処理ではほぼ一致した。

青変材は青変菌の侵入により青く変色したので、健全材に比べて a^* 値と b^* 値がともに明らかに低くなった。処理温度が高くなればなるほど、また時間が長くなればなるほど、青変材の a^* 値及び b^* 値は、健全材との差が小さくなる傾向が見られた。 a^* 値は処理温度が高くなるに伴って増加していた。 b^* 値は健全材の1時間と3時間処理及び青変材の3時間処理したものは一定の値になってから低下する傾向がみられたが、青変材の1時間処理したものが220℃まで増加していた。

無処理と180℃での熱処理、及び200℃ 1時間の熱

Fig. 1. Changes of CIE $L^*a^*b^*$ values with heat treatment temperature and time.

Legend: Normal: normal timber, Blue stain: blue stained timber.

処理をした青変材の a^* 値が負の値を示し、目視では青色となっていた。200℃ 3時間の熱処理になると、青変材の a^* 値が大きく増加し、健全材の a^* 値との差も著しく小さくなり、目視では健全材の色との区別が付かなくなった。

3.2 寸法安定性の変化

熱処理前後においてロジポール・パイン青変材と健全材の物理的性質及び力学的性質の測定結果を Table 1 に示す。青変材の平衡含水率、膨張率及び収縮率を健全材のものと比較して F 検定を行った結果、Table 2 に示すとおり有意差は認められなかった。

無処理材と熱処理材との有意差検定の結果を

Table 3 に示す。青変材と健全材のいずれにおいても、熱処理材の平衡含水率と膨張率は無処理材と比較して有意に低下した。収縮率については、200℃ 3時間と220℃ 1時間の場合、青変材と健全材のいずれにおいても5%の有意レベルで、また、220℃ 3時間の場合、0.1%の有意レベルで低下している結果となった。

3.3 強度の変化

無処理の青変材の曲げ強度と曲げ弾性率は健全材と比べて、Table 1 と Table 2 に示すように5%レベルで有意差は認められなかった。今回の熱処理条件の中では、曲げ強度は180℃ 1時間処理において最大となり、曲げ弾性率は180℃ 3時間処理において最大となった。曲げ強度は220℃の処理により、無処理のものより低い値となり、220℃ 3時間処理とその差は5%の有意水準で有意であった (Table 3)。曲げ弾性率については、220℃ 3時間処理の場合、無処理のものより低い値となっているが、Table 3 に示すように5%レベルで有意差は認められなかった。ただし、200℃以下の処理では、青変材と健全材のいずれにおいても、曲げ強度と曲げ弾性率とともに無処理より高い値を示した。これは梶田ら⁶⁾が報告したブナ熱処理材の曲げ弾性率変化と似た結果である。

曲げ強度と曲げ弾性率は含水率に依存しており、含水率が1%低くなると曲げ強度は4%、曲げ弾性率は2%高くなるといわれている¹⁸⁾。本研究では、処理によりロジポール・パイン木材の平衡含水率変化は最大で13.14%から6.59%まで、6.55ポイント低下した。即ち、平衡含水率の低下は熱処理材の曲げ強度と曲げ弾性率を増大させた重要な要因であるといえる。一方、高温領域において木材成分の熱分解と重合度の低下及び結晶化が同時に発生し、しかも熱処理の初期において結晶化効果が木材成分の熱分解と重合度の低下より優勢である⁶⁾。これは180℃と200℃の熱処理によって曲げ強度と曲げ弾性率を増大させた原因であると考えられる。

3.4 色値と物性値との関連性

木材は100℃以上の温度下で処理することで変色し、熱処理温度が高くなり、加熱時間が長くなればなるほど明度値 L^* が低下するが、180~240℃の温度範囲では熱処理温度とともに直線的に低下することが報告されている^{1, 8-10)}。本研究では温度180℃以下の熱処理実験をしなかったため、無処理のデータを外してから単相関分析を行った。Table 4 に色値 $L^*a^*b^*$ と各物性指標間の単相関係数を示す。

健全材と青変材のいずれにおいても平衡含水率、

Table 1. Properties of heat treated normal timber and blue-stained timber.

Temperature (°C)	Time (h)	EMC (%)		Density (g/cm ³)		VSW (%)		VSH (%)		MOR (MPa)		MOE (GPa)	
		Normal	Blue stain	Normal	Blue stain	Normal	Blue stain	Normal	Blue stain	Normal	Blue stain	Normal	Blue stain
Untreated		13.14 (3.14)	13.13 (4.00)	0.515 (7.24)	0.510 (7.08)	14.84 (15.16)	15.57 (8.21)	12.11 (14.62)	12.80 (9.38)	99.72 (14.15)	99.50 (12.05)	11.70 (13.84)	12.10 (12.18)
180	1	9.47 (6.99)	10.18 (7.89)	0.516 (8.17)	0.507 (5.34)	13.07 (11.73)	13.69 (14.04)	12.04 (11.93)	12.64 (12.88)	107.32 (16.89)	113.46 (5.18)	13.27 (14.23)	13.55 (9.68)
	3	8.76 (6.55)	8.76 (8.58)	0.498 (7.34)	0.517 (9.12)	12.49 (13.29)	12.87 (19.11)	11.62 (13.04)	12.17 (14.49)	102.39 (22.50)	123.96 (16.13)	13.33 (18.77)	14.64 (10.34)
200	1	9.03 (6.75)	9.23 (8.87)	0.508 (5.81)	0.509 (6.21)	12.33 (12.70)	13.18 (10.16)	11.69 (11.78)	12.56 (7.34)	105.50 (13.10)	105.59 (17.93)	13.05 (14.68)	14.37 (9.06)
	3	8.60 (5.78)	8.69 (2.32)	0.504 (6.24)	0.500 (8.15)	11.61 (13.48)	12.10 (13.50)	11.00 (11.51)	11.50 (9.68)	104.47 (19.51)	106.99 (32.31)	13.18 (15.01)	14.43 (15.08)
220	1	8.62 (5.91)	9.14 (6.20)	0.496 (7.48)	0.497 (7.03)	12.14 (11.09)	13.13 (9.01)	11.33 (13.01)	12.10 (8.05)	97.26 (22.31)	82.98 (24.08)	13.27 (15.12)	13.53 (18.16)
	3	6.73 (7.84)	6.59 (6.44)	0.491 (8.44)	0.473 (8.23)	10.09 (17.61)	10.29 (14.51)	9.85 (14.33)	9.80 (14.76)	79.55 (30.74)	69.26 (19.24)	12.91 (20.19)	11.32 (12.40)
Avg. of heat treated		8.54	8.77	0.502	0.501	11.95	12.54	11.26	11.79	99.42	100.37	13.17	13.64
Overall avg.		9.19	9.39	0.504	0.502	12.37	12.98	11.38	11.94	99.46	100.25	12.96	13.42

Legend: EMC: equilibrium moisture content, Density: density at equilibrium moisture content, VSW: volumetric swelling, VSH: volumetric shrinking, MOR: modulus of rupture in bending, MOE: modulus of elasticity in bending, Avg.: Average.

Notes: Each value in parenthesis is the coefficient of variation.

Table 2. Results of analyses of variance for properties of normal wood and blue stain wood.

Temperature (°C)	Time (h)	Normal and Blue stain					
		EMC	Density	VSW	VSH	MOR	MOE
Untreated		NS	NS	NS	NS	NS	NS
180	1	NS	NS	NS	NS	NS	NS
	3	NS	NS	NS	NS	*	*
200	1	NS	NS	NS	NS	NS	*
	3	NS	NS	NS	NS	NS	*
220	1	NS	NS	NS	NS	*	NS
	3	NS	NS	NS	NS	*	*
Avg. of heat treated		NS	NS	NS	NS	NS	NS
Overall avg.		NS	NS	NS	NS	NS	NS

Legend: EMC, Density, VSW, VSH, MOR and MOE are the same as in Table 1.

Notes: NS: $P \geq 0.05$, *: $P < 0.05$.

Table 3. Results of analyses of variance for properties of untreated wood and heat treated wood.

Temperature (°C)	Time (h)	Untreated and heat treated											
		EMC		Density		VSW		VSH		MOR		MOE	
		Normal	Blue stain	Normal	Blue stain	Normal	Blue stain	Normal	Blue stain	Normal	Blue stain	Normal	Blue stain
180	1	***	***	NS	NS	*	*	NS	NS	NS	*	*	*
	3	***	***	NS	NS	**	**	NS	NS	NS	**	*	**
200	1	***	***	NS	NS	**	**	NS	NS	NS	NS	*	**
	3	***	***	NS	NS	***	***	*	*	NS	NS	*	**
220	1	***	***	NS	NS	**	**	*	*	NS	*	*	*
	3	***	***	NS	NS	***	***	***	***	*	**	NS	NS

Legend: EMC, Density, VSW, VSH, MOR and MOE are the same as in Table 1.

Notes: NS: $P \geq 0.05$, *: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$, ***: $P < 0.001$.

Table 4. Relationships between CIE $L^*a^*b^*$ values and wood properties.

Color index	Samples	EMC	Density	RSW	TSW	VSW	RSH	TSH	VSH	MOR	MOE
L^*	Normal	0.83***	0.16	0.28**	0.57***	0.52***	0.25**	0.50***	0.43***	0.30**	0.06
	Blue stain	0.76***	0.33**	0.48***	0.53***	0.56***	0.58***	0.64***	0.65***	0.53***	0.46***
a^*	Normal	-0.61***	-0.17	-0.24**	-0.40***	-0.40***	-0.20*	-0.35***	-0.32***	-0.22*	-0.09
	Blue stain	-0.73***	-0.37**	-0.50***	-0.46***	-0.52***	-0.60***	-0.58***	-0.63***	-0.58***	-0.43***
b^*	Normal	0.66***	0.12	0.14	0.36***	0.31***	0.10	0.31***	0.24**	0.22*	0.05
	Blue stain	0.03	0.11	0.04	0.14	0.07	0.03	0.10	0.04	0.15	0.01

Legend: RSW: radial swelling, TSW: tangential swelling, RSH: radial shrinking, TSH: tangential shrinking, EMC, Density, VSW, VSH, MOR and MOE are the same as in Table 1.

Notes: ***: $P < 0.001$, **: $P < 0.01$, *: $P < 0.05$.

膨張率, 収縮率, MOR は, L^* 値との間に有意な正の相関関係が認められ ($P < 0.01$, $P < 0.001$), a^* 値との間に有意な負の相関関係が認められた ($P < 0.05$, $P < 0.01$, $P < 0.001$)。また, 健全材において平衡含水率, 接線方向の膨張率と収縮率, 体積の膨張率と収縮率及び MOR と b^* 値の間に有意な正の相関関係が認められたが, 青変材においては全ての物性指標と b^* 値の間に有意な相関関係がなかった。色値 $L^*a^*b^*$ と各物性指標との相関係数を比較してみると, 青変材の b^* の値を除き, 平衡含水率 > 膨張率 > 収縮率 > MOR > MOE > 密度との順になっている。色値と物性指標値との間に顕著な相関があるため, 色値 $L^*a^*b^*$ の変化に基づいて木材の平衡含水率, 膨張率, 収縮率, MOR などの物性指標値の変化を推定することができると考えられる。

更に, 処理材の L^* 値, a^* 値, b^* 値と平衡含水率について直線回帰分析と対数回帰分析を行った。その結果を Fig. 2 に示す。直線回帰及び対数回帰のいずれにおいても, 健全材の平衡含水率は L^* 値, a^* 値, b^* 値との間に 0.1% レベルで有意な相関関係があった。青変材の平衡含水率は L^* 値及び a^* 値との間に 0.1% レベルで有意な相関関係があったが, b^* 値との間には有意な相関関係が認められなかった。直線回帰の決定係数は対数回帰の決定係数よりやや低かった。したがって, 180~220℃ の温度範囲内で, 健全材に対しては色値 L^* , a^* , b^* , 青変材に対しては色値 L^* , a^* から直線回帰或いは対数回帰で平衡含水率を高精度に推定することができる。

4. 結 論

本研究では, 青変した木材の物性変化に及ぼす熱処理温度と熱処理時間の影響を調べるために, カナダ産のロジポール・パイン材を用いて, 熱処理前後における青変材と健全材の色値, 密度, 膨張率, 収縮率, 曲げ強度と曲げ弾性率を測定するとともに, 熱処理により色値変化, 物性変化, 色値変化と物性

の関係を検討し, 以下の結論を得た。

1. 青変によってロジポール・パイン木材の明度値 L^* は大きく低下しなかったが, 赤色と緑色を表す a^* 値および黄色と青色を表す b^* 値は明らかに低下した。200℃ 3 時間及びそれ以上の熱処理では, 青変材の a^* 値と b^* 値が顕著に向上し, 目視では青変材と健全材との区別がつかなくなった。
2. 青変材の平衡含水率, 膨張率, 収縮率は健全材のものとの間に有意差は認められなかった。青変材と健全材のいずれにおいても, 熱処理材の平衡含水率及び膨張率は全ての処理で無処理材と比較して有意に低下したが, 収縮率は 200℃ 3 時間, 220℃ 1 時間, 220℃ 3 時間の処理で有意に低下した。
3. 青変はロジポール・パイン木材の曲げ強度と曲げ弾性率を低下させなかった。曲げ強度は 180℃ 1 時間処理で最大となり, 曲げ弾性率は 180℃ 3 時間処理で最大となり, 且つ 200℃ 以下の処理では無処理に比べて曲げ強度と曲げ弾性率が共に向上した。
4. 熱処理した青変材も健全材も, その色値 L^* 及び色値 a^* と木材の各物性指標との間に顕著な相関関係があり, 特に平衡含水率との間に最も高い相関が認められた。熱処理した木材の色値 L^* と a^* を用いて熱処理材の平衡含水率, 膨張率, 収縮率と MOR などの物性値を推定することが可能である。

謝 辞

この研究は国家傑出青年科学基金プロジェクト“木材流体と乾燥基礎科学”(30825034), 国家林业局“948”プロジェクト“木材圧縮変形的高周波加熱固定新技術引進”(2009-4-52)と科学技術部国際科学技術合作プロジェクト“生物質材料環境友好型高効阻燃技術研究”(2009DFA32180)の補助を受

Fig. 2. Relationship between CIE $L^*a^*b^*$ value and equilibrium moisture content.

Legend: ○: untreated, ●: treated, ***: significant at 0.1% level.

けて行った。中国林業科学研究院木材工業研究所の顧問研究員中井 孝博士には、本論文に対する有益なご意見を頂き、また言葉の使い方についてご教示を頂いた。この場にてお礼を申し上げます。

文 献

- 1) Bekhta, P., Niemz, P.: *Holzforschung* **57**(5), 539-546 (2003).
- 2) Viitaniemi, P., Jämsä, S., Viitanen, H.: U. S. Patent 5678324 (1997).
- 3) Kamdem, D., Pizza, A., Jermannaud, A.: *Holz Roh Werkst.* **60**, 1-6 (2002).
- 4) Seborg, R. M., Tarkow, H., Stamm, A. J.: *J. Forest Prod. Res. Soc.* **3**(3), 59-67 (1953).
- 5) Mitchell, R. L., Seborg, R. M., Millett, M. A.: *J. Forest Prod. Res. Soc.* **3**(4), 38-42, 72-73 (1953).
- 6) 梶田 茂, 山田 正, 鈴木正治, 小松一雄: 木材学会誌 **7**, 34-38 (1961).
- 7) Hirai, N., Sobue, N., Asano, I.: *Mokuzai Gakkaishi* **18**, 535-524 (1972).
- 8) Mitsui, K., Takada, H., Sugiyama, M., Hasegawa, R.: *Holzforschung* **55**(6), 601-605 (2001).
- 9) Mayes, D., Oksanen, O.: "ThermoWood® Handbook, version 1.0", Finnish ThermoWood Association, Helsinki, Finland (2002).
- 10) Brischke, C., Welzbacher, C. R., Brandt, K., Rapp, A. O.: *Holzforschung* **61**(4), 19-22 (2007).
- 11) 升屋勇人: 木材工業 **62**(1), 39-41 (2007).
- 12) 桃原郁夫: 木材工業 **62**(8), 349-353 (2007).
- 13) 嘉手苺幸男: 沖縄県森林資源研究センター研究報告 No. 49, 9-13 (2006).
- 14) 曹 琳, 蔣 璇: 林業科学 **42**(3), 121-124

- (2006).
- 15) Seborg, R. M., Tarkwo, H., Stamm, A. J.: *For. Prod. Res. Soc.* **3**, 59-67 (1953).
- 16) Johansson D., Morén T.: *Holz Roh Werkst.* **64**, 104-110 (2006).
- 17) Kubojima Y., Okano T., Ohta M.: *J. Wood Sci.* **46**(1), 8-15 (2000).
- 18) “物理”, 高橋 徹, 中山義雄編, 海青社, 大津, 1995, pp.122-123.