

論文

キトサン処理木材の防かび性\*

—キトサン処理及び硫酸銅との併用処理した木材の防かび効力の評価—

熊谷 元\*\*  
古川 郁夫\*\*\*  
作野 友康\*\*\*\*  
岸本 潤\*\*\*

Anti-mold Activity of Chitosan-Treated Wood

—Evaluation of Anti-Mold Activity of Chitosan and  
Chitosan-Copper Sulfate Jointly-Treated Wood—

Hajime KUMAGAI\*\*  
Ikuo FURUKAWA\*\*\*  
Tomoyasu SAKUNO\*\*\*\*  
Jun KISHIMOTO\*\*\*

Summary

To make good use of chitosan as a wood preservative for wood and wood-based materials, wood treated with chitosan only and with chitosan and copper sulfate jointly was tested against sapstain and lumber mold in a laboratory evaluation. The following results were obtained :

(1) Treatment of wood and wood-based materials with a 1 % chitosan solution inhibited the growth of wood-staining fungi of *Aureobasidium pullulans*(AUP) and isolated fungus(T-1)

\* 本報告の一部は、第39回日本木材学会大会(1989年4月、沖縄)で発表した。

\*\*鳥取大学大学院農学研究科 木材工学及び林産化学研究室  
Laboratory of Wood Technology and Forest Products Chemistry, Graduate Program in Forestry,  
Tottori University

\*\*\*鳥取大学農学部 農林総合科学科 生存環境科学講座  
Department of Environmental Science, Faculty of Agriculture, Tottori University

\*\*\*\*鳥取大学農学部 農林総合科学科 森林生産学講座  
Department of Forestry Science, Faculty of Agriculture, Tottori University

from blue-stained Akamatsu.

- (2) Chitosan has a more limited anti-mold range than commercial wood preservative. Thus, using chitosan only seemed to be not so effective as wood preservative.
- (3) Upon treatment with chitosan and copper sulfate jointly, the growth of AUP was perfectly inhibited. By this method, it was possible to obtain high anti-mold activity in a short time. This may serve as a new method of anti-mold treatment.

## I 緒 言

キトサンは、その化学構造がセルロースと類似した天然の多糖であり、エビやカニの甲羅に含まれるキチンを脱アセチル化したものである。

有機酸に溶解したキトサンを木材表面に処理すると、キトサン分子は木材表面に強く固着し、均一な膜を形成する<sup>1)</sup>。また、キトサンは多糖でありながらも、大腸菌やある種の植物病原菌、さらには木材腐朽菌であるカワラタケ (*Coriolus versicolor*) の生育を抑制する性質がある<sup>2-5)</sup>。その他に、キトサンは金属イオンと結合して錯体を形成することが知られている<sup>6-7)</sup>。

本研究では、キトサンのもつこれらの性質を木質系材料の防かび剤に利用することを目的として、キトサン処理した木材及び木質材料の防かび性ならびにキトサンと硫酸銅を併用した新しい防かび処理法による防かび効力について検討した。

## II 材料及び方法

### 1. キトサン処理した木材及び木質材料の防かび効力試験

キトサン処理した木材及び木質材料の防かび効力試験を、(社)日本木材保存協会規格第2号<sup>8)</sup>(以下 JWPAS-No. 2 と略す)に準拠して行った。供試材はアカマツとブナ(断面20×3mm, 長さ50mmの板目試験片)、中比重ファイバーボード(以下 MDF と略す, 上面20×50mm, 厚さ6mmの試験片)、濾紙(上面20×50mm, 厚さ0.18mmの試験片)を用いた。キトサンは、大伸水産社製のものを使用した。アカマツ、ブナ、MDFは、1%乳酸水溶液に溶解したキトサン溶液(1% w/v)中に5秒間浸漬した後乾燥する処理を2回あるいは6回繰り返した。また、1%酢酸水溶液に溶解したキトサン溶液(1% W/V)を用いて、ブナには2回あるいは6回、濾紙には2回あるいは4回それぞれ繰り返し浸漬処理した。さらに、キトサンを過酸化水素水(30%)で酸化分解したキトサン分解物水溶液(1% W/V)<sup>9)</sup>を用いて、アカマツ、ブナにそれぞれ2回あるいは6回繰り返し浸漬処理した。供試菌は、アカマツ、ブナ、MDFに対しては、*Aureobasidium pullulans* (AUP), *Trichoderma viride* (TRV), *Trichoderma sp.*の分離菌(K-1)、鳥取大学内の別棟倉庫に放置していたアカマツ辺材部の青変部より採取した分離菌(T-1)の4種の菌を用い、濾紙に対してはJWPAS-No. 2に指定された5菌種、すなわちAUPの他に *Aspergillus niger* (ASN), *Penicillium funiculosum* (PEF), *Rhizopus javanicus* (RHJ), *Gliocladium virens* (GLV)を用いて試験した。

## 2. 市販防かび剤の防かび効力試験

この実験は、キトサンの防かび効力と一般に市販されている防かび剤の効力(山陽木材防腐社製、プレザリンエース)とを比較するために行った。方法は、JWPAS-No. 2 に従って行い、供試薬剤の希釈倍率は、指定通り、原液の25倍、50倍の2段階とした。

## 3. キトサン溶液と硫酸銅水溶液とを併用処理した木材の防かび効力試験

キトサンが金属イオンを吸着して錯体を形成する性質を利用して、キトサンで前処理した木材表面に硫酸銅水溶液を処理する方法(キトサンと硫酸銅の併用処理法)で処理した木材の防かび効力試験を行った。試験方法は1)と同様、JWPAS-No. 2 に準拠して行い、供試材にはブナを用いた。供試菌は前述の指定菌5菌種を用いた。キトサン溶液は1%キトサン酢酸溶液を用いた。試験片は、次の3通りの方法で処理した。

処理1:キトサン溶液に浸漬し、30°C、湿度70%中に2時間放置して試験片表面を乾燥した後、5%硫酸銅水溶液中に5秒間浸漬した。これを2回繰り返した。

処理2:キトサン溶液に浸漬し、30°C、湿度70%中に1時間放置した後、5%硫酸銅水溶液中に5秒間浸漬した。これを2回繰り返した。

処理3:キトサン溶液に浸漬した後、直ちに5%硫酸銅水溶液中に5秒間浸漬し、その後30°C、湿度70%中で2時間放置して乾燥した。これを2回繰り返した。

これらの処理法に対する対照試験として、5%硫酸銅水溶液中に3分間浸漬しただけのもの(JWPAS-No. 2法)、キトサン溶液を2回処理しただけのものについても効力試験を行った。

## 4. 効力評価方法

試験片のかびによる被害の評価はJWPAS-No. 2 に従って行った。まず、試験片上における菌の発育状況を、目視判定によって次の4段階に区別し、それぞれに対して0~3の評価値を与えた。

- 0:試験片にかびの生育が認められない。
- 1:試験片の側面のみにかびの生育が認められる。
- 2:試験片の上面の面積の1/3以下にかびの生育が認められる。
- 3:試験片の上面の面積の1/3以上にかびの生育が認められる。

次に、各菌種ごとに平均評価値を求め、試験した全菌種の平均評価値を算出した。無処理試験片の全菌種に対する平均評価値の合計値に対して、処理試験片の全菌種に対する平均評価値の合計値の比率を被害値とした。

## III 結果及び考察

### 1. キトサン処理した木材及び木質材料の防かび効力

1%キトサン乳酸溶液をアカマツに処理した場合にはほとんど抑制効果が見られなかったが、表

表1 プナ処理した1%キトサン乳酸溶液及びキトサン分解物水溶液の防かび効力試験結果

	平均評価値				平均評価値 の合計	被害値	キトサンの 付着量 (mg/cm <sup>2</sup> )
	AUP	TRV	K-1	T-1			
無処理	3.0	3.0	3.0	3.0	12.0	100	/
高分子キトサン2回処理	3.0	3.0	3.0	3.0	12.0	100	7.02
高分子キトサン6回処理	1.3	3.0	3.0	3.0	10.3	86	9.09
キトサン分解物2回処理	3.0	3.0	2.5	3.0	11.5	96	1.24
キトサン分解物6回処理	3.0	1.5	1.5	3.0	9.0	75	2.07

表2 プナ処理した1%キトサン酢酸溶液の防かび効力試験結果

	平均評価値				平均評価値 の合計	被害値	キトサンの 付着量 (mg/cm <sup>2</sup> )
	AUP	TRV	K-1	T-1			
無処理	3.0	3.0	3.0	3.0	12.0	100	/
高分子キトサン2回処理	1.2	1.0	1.0	1.3	4.5	38	0.99
高分子キトサン6回処理	0.5	1.5	1.5	0.8	4.3	36	3.06

表3 MDFに処理した1%キトサン乳酸溶液の防かび効力試験結果

	平均評価値				平均評価値 の合計	被害値	キトサンの 付着量 (mg/cm <sup>2</sup> )
	AUP	TRV	K-1	T-1			
無処理	0.0	0.5	3.0	3.0	6.5	100	/
高分子キトサン2回処理	1.2	1.0	3.0	3.0	8.2	100	1.06
高分子キトサン6回処理	0.0	0.5	1.5	1.3	3.3	51	4.93

表4 濾紙に処理した1%キトサン酢酸溶液の防かび効力試験結果

	平均評価値					平均評価値 の合計	被害値	キトサンの 付着量 (mg/cm <sup>2</sup> )
	PEF	GLV	AUP	ASN	RHJ			
無処理	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	15.0	100	/
高分子キトサン2回処理	2.5	3.0	2.5	3.0	1.7	12.7	85	0.49
高分子キトサン4回処理	2.7	3.0	1.8	2.1	2.0	11.6	77	1.48

1に示したようにプナに処理した場合は6回処理でAUPに対して抑制効果が見られた。またキトサン分解物水溶液を処理した場合でも、6回処理でTRVとK-1に対して抑制効果が見られた。表2は、1%キトサン酢酸溶液をプナに処理した場合を示しており、キトサン乳酸溶液処理と比較して全ての菌種に対して抑制効果が向上していた。また、1%キトサン乳酸溶液をMDFに処理した場合(表3)、AUP、TRVに対しては無処理でもあまり生育が見られなかったため、MDF自体に僅か

ながら抗菌性のあることが推測された。しかし、キトサン2回処理では菌糸の生育が認められ、6回処理で抑制効果が認められた。この原因については不明であり、今後検討する必要がある。その他、分離菌であるT-1とK-1は無処理でも菌糸の生育が認められ、キトサン6回処理で抑制効果が見られた。表4に、1%キトサン酢酸溶液を濾紙に処理した場合の結果を示した。AUP, RHJ, ASNに対して僅かな抑制効果が見られた。なかでも、AUPに対しては視覚的に大きな差が認められた(写真1)。

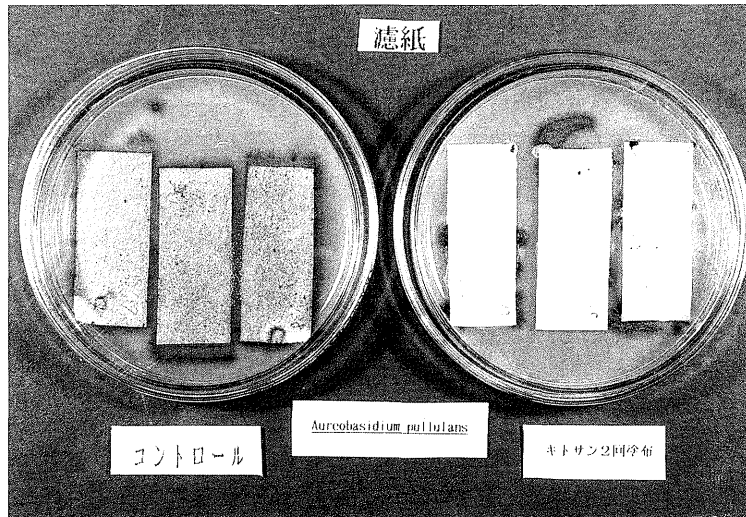


写真1 AUPの1ヶ月培養後におけるキトサン処理した濾紙(右)と無処理の濾紙(左)

表1と表2に示したように、溶媒に乳酸と酢酸を用いた場合で防かび効力に若干の差が認められた。この原因として、キトサン酢酸溶液を木材に処理して乾燥させると、余分な酢酸は揮散して木材表面に均一な膜を形成するのに対し、キトサン乳酸溶液を木材に処理すると、余分な乳酸は揮散せずそのまま残り、逆に菌類の栄養源となったためと考えられた。

## 2. 市販防かび剤の防かび効力

表5 ブナに処理した市販防かび剤(プレザリンエース)の防かび効力試験結果

	平均評価値				RHJ、の合計	被害値	成分付着量 (mg/cm <sup>2</sup> )	
	PEF	GLV	AUP	ASN				
無処理	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	15.0	100	/
プレザリンエース25倍希釈処理	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0.62
プレザリンエース50倍希釈処理	2.5	1.5	0.0	0.0	1.3	5.3	35	0.41

結果は表5に示したように、25倍希釈液では供試菌全ての生育を阻止し、50倍希釈液でも被害値が35と低い値を示した。しかも、供試菌5種全てに効力が認められることから、抗かびスペクトルも広いことが推測された。よって、キトサン自体の防かび効力と比較すると、キトサン単独による

防かび剤としての利用よりもむしろ、キトサンと何か別の防かび剤（金属イオン系）との併用の方が良いように思われた。

### 3. キトサンと硫酸銅を併用処理した木材の防かび効力

表6に試験結果を示した。変色菌 AUP について見ると、硫酸銅単独処理、キトサン単独処理したもの、ともに平均評価値が1.2であったが、キトサン・硫酸銅併用処理したものでは平均評価値が0.3以下にまで低下し、とくに処理2では菌糸の生育を完全に阻止した。したがって、併用処理することによって AUP に対しては抑制効果を顕著に向上した。しかし、GLV, RHJ に対しては硫酸銅単独処理のみで抑制効果が見られ、併用処理による抑制効果の向上については見ることができなかった。この一因として、GLV, RHJ の2菌種に対する硫酸銅水溶液の濃度が高すぎたことがあげられ、今後は低濃度硫酸銅水溶液とキトサンの併用処理について検討する必要がある。PEF, ASN に対しては、併用処理を行っても抑制効果が見られなかった。

表6 キトサン・硫酸銅併用処理したブナの防かび効力試験結果

	平均評価値					平均評価値 の合計	被害値	キトサン及び 硫酸銅の付着量 (mg/cm <sup>2</sup> )
	PEF	GLV	AUP	ASN	RHJ			
無処理	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	15.0	100	/
硫酸銅処理	3.0	0.0	1.2	1.7	0.5	6.4	43	0.61
キトサン処理	1.5	3.0	1.2	3.0	3.0	11.7	78	1.40
併用処理1	3.0	0.7	0.3	3.0	0.8	7.8	52	2.15
併用処理2	3.0	0.2	0.0	3.0	1.2	7.4	49	2.03
併用処理3	1.7	0.0	0.2	1.7	0.0	4.6	31	2.30

キトサンを一般防かび剤の前処理に用いる利点は、キトサンを木材表面に処理することで防かび剤中の有効成分（抗菌性金属イオン）を均一かつ表面にのみ吸着させ、しかも短時間に処理ができることである。今回の実験で変色菌 AUP に対しては、併用処理したときの平均評価値は市販防かび剤に匹敵する防かび効力を示しており、処理時間も短く、防かび処理方法として効果的だと思われた。しかし、抗かびスペクトルがまだまだ狭く、今後は併用処理薬剤の種類や最適濃度、さらには金属イオンとキトサンとの吸着性の強弱についても検討する必要がある。

## IV 結 論

キトサンを木材や木質材料の防かび剤として利用するため、キトサン単独及びキトサンと硫酸銅との併用法で処理した木材の防かび効力試験を行った結果、次のような結論を得た。

- (1) 木材及び木質材料に1%キトサン溶液を処理することによって、変色菌 AUP やアカマツ青変部からの分離菌 T-1 の生育を抑制することができた。
- (2) 市販防かび剤と比べてキトサンの抗かびスペクトルは狭く、キトサン単独では木材用防かび剤として使用することは困難であると思われた。

- (3) キトサン溶液と硫酸銅水溶液とを併用処理することによって、変色菌 AUP の生育を完全に抑制することができた。この処理法は、短い時間で高い防かび効力を得られる可能性があり、新しい防かび処理法として期待される。

## 謝 辞

本研究の実施にあたり、キトサンを提供して頂いた大伸水産株式会社、並びに防かび剤を提供して頂いた山陽木材防腐株式会社に厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 平林靖彦：第12回木材の化学加工研究会シンポジウム要旨，p.5 (1982)
- 2) Kendra, F., Hadwiger, A. : Characterization of the smallest chitosan oligomer that is maximally antifungal to *Fusarium solani* and elicits pisatin in *Pisum sativum*, *Exp. Mycology*, 8 p. 276-281 (1984)
- 3) Leuda, J, L., Strosser, P. : Chitosan and other polyamines-Antifungal activity and interaction with biological membranes, Chitin in Nature and technology, Plenum Press, New York and London, p. 215-222 (1986)
- 4) 林正彦，土田久弥，平野茂博：昭和60年度文部省科学研究費総合研究（B）「キチン・キトサン及び関連酵素の基礎・応用研究の進展開」公開研究発表会要旨，p. 54-57 (1985)
- 5) 山本 進，古川郁夫，作野友康，岸本 潤：広葉樹研究，第5号，p. 207-214 (1989)
- 6) Muzzarelli, R. A. A. : "Chitin" , Pergamon Press, Oxford (1977)
- 7) Muzzarelli, R. A. A. Ed. : Chelating Ability of Chitin and Chitosan. "Chitin" , Pergamon Press, p. 139-152 (1978)
- 8) (社)日本木材保存協会 規格 第2号 p. 218-221 (1979)
- 9) 佐藤公彦 私信