

酵素添加による漆の硬化性向上に関する研究

Research on improving hardenability of lacquer by adding enzymes

会津若松技術支援センター 産業工芸科 佐藤佑香 原朋弥 吾子可苗

漆は、硬化時間が長いことに加え、硬化条件によってそのばらつきは大きくなり、また、古くなると硬化しなくなるものもある。そのため硬化時間の調整が難しい。漆は内在するラッカーゼの酵素反応により硬化すると言われている。本研究では硬化時間の短縮を目的として漆に酵素を添加し、その塗膜の評価を行った。その結果、ペルオキシダーゼの添加による硬化時間の短縮を確認した。併せて、塗膜の表面状態、色や光沢に対して異常が出ないことを確認した。

Key words: 漆、酵素添加、硬化時間、ラッカーゼ、ペルオキシダーゼ

1. 緒言

漆は、内在する酵素が主成分であるウルシオールを酸化することで硬化すると言われている¹⁾。酵素は pH や温度の影響により活性が低下するという特徴を持ち、漆中のラッカーゼ活性が低下すると硬化時間の遅延を引き起こす。一度失活してしまったラッカーゼの働きを復活させることは困難である。職人は硬化時間の遅い漆と速い漆を混ぜて硬化時間を調整しているが、その調整時間を短縮したいという要望がある。

そこで本研究では、漆への酵素添加に着目した。漆に新たに酵素を添加することで、硬化時間の短縮が期待される。また、酵素は自然由来で一般的に安全性も高く、漆の自然塗料ならではの特徴を損なわないと考えた。

本研究では、先行研究^{1)、2)}や聞き取り調査をもとにラッカーゼカワラタケ由来（以下、LCC とする）、カタラーゼウシ肝臓由来（以下、BLC とする）、ペルオキシダーゼ西洋わさび由来（以下、HRP とする）の3つの酵素を選択した。これら酵素添加による硬化時間と塗膜に及ぼす影響を定量的に評価した。

2. 実験

2. 1. 漆への酵素添加

各酵素を添加した漆の硬化条件（温度、及び湿度）と硬化時間の関係を明らかにするため、表1の条件1～4に示す混合条件、及び表2に示すサンプル作成条件で硬化時間を測定した。硬化時間の測定には塗膜乾燥時間測定器を使用した。

また、上記試験の結果、硬化時間短縮が見込めた HRP については、表1の条件5、6に示すように添加量を増やして硬化時間を測定した。

表1 混合条件

条件	成分
条件1	漆 1[g]のみ
条件2	漆 1[g] + 水 100[mg]
条件3	漆 1[g] + 水 100[mg] + 酵素 1[mg]
条件4	漆 1[g] + 水 100[mg] + 酵素 5[mg]
条件5	漆 1[g] + 水 100[mg] + 酵素 10[mg]
条件6	漆 1[g] + 水 100[mg] + 酵素 20[mg]

表2 サンプル作成条件

攪拌方法	ペンシルホモジナイザー
攪拌時間	1[min]
塗布板	アクリル板 幅 50[mm]×長さ 100[mm]×厚さ 3[mm]
塗布膜厚	フィルムアプリーケーター 75[μm]
硬化温度	15[°C]、25[°C]、35[°C]
硬化湿度	50[%]、60[%]、70[%]

2. 2. 不乾漆への酵素添加

内在のラッカーゼ活性が低下した漆に対して、酵素添加は硬化時間短縮に有効であるかを確認した。

80[°C]、5分の熱処理により、内在するラッカーゼ活性を低下させた漆（以下、不乾漆とする）に HRP を添加し、塗膜乾燥時間測定器にて温度 25[°C]、湿度 70[%]で硬化時間を測定した。このとき不乾漆 1[g]に対して水 100[mg]を溶媒とし、HRP10[mg]を添加した。

2. 3. 酵素添加した漆塗膜の評価

酵素添加による漆塗膜の表面状態、色や光沢への影響を確認するため、表3に示す評価方法にて酵素添加無しの漆と比較した。

色彩色差計での評価には L*a*b* 表色系を使用し、 ΔE の値にて色差を評価した。

光沢度は JIS 規格³⁾に基づき、屈折率 1.567 であるガラス表面における入射角 60[°]の場合での 10[%]反

射率を光沢度 100 とした。

表3 評価方法

塗膜の表面状態	マイクロスコープ (HiROX, KH-7700)
塗膜の色	色彩色差計 (コニカミノルタ, CR-200)
塗膜の光沢	光沢計 (日本電飾, PG-1)

3. 結果と考察

3. 1. 漆への酵素添加

表1で作成した漆を温度 15、25、35[°C]、湿度 50、60、70[%]で硬化させたときの硬化時間を測定した。湿度 50[%]の結果を図1に、湿度 60[%]の結果を図2に、湿度 70[%]の結果を図3に示す。

グラフのデータ項目に示す文字は添加物の種類を、文字の後に続く数字はその添加量[mg]を示す。

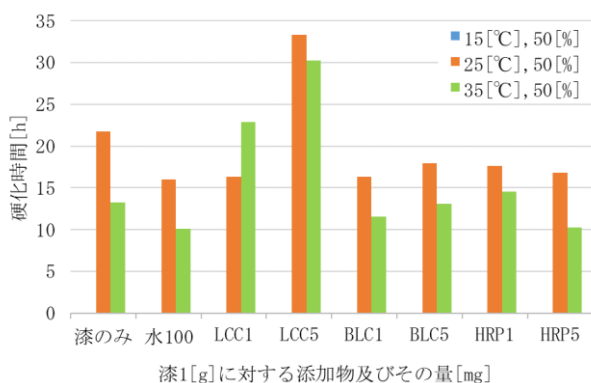


図1 各酵素添加における硬化時間 (湿度 50[%])

温度 15[°C]、湿度 50[%]ではいずれの漆も 4 8 時間以内に硬化しなかったが、25、35[°C]で硬化時間の差が確認できた。加えて、酵素添加による硬化時間の短縮を確認できた。

LCC を添加した漆は、添加量の増加に伴い硬化時間が延びる傾向があり、温度 35[°C]、湿度 50[%]での添加量が 5[mg]のとき、漆のみに比べ 17 時間延びた。それに対し HRP を添加した漆は、添加量の増加に伴い硬化時間が短縮する傾向があった。

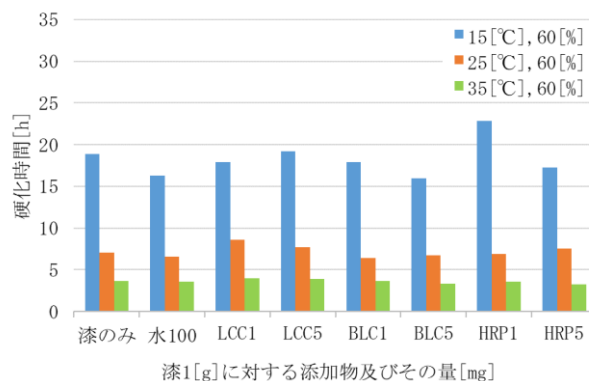


図2 各酵素添加における硬化時間 (湿度 60[%])

湿度 60[%]では各硬化時間に大きな差は見られず、酵素添加の影響は受けづらいと考える。

HRP を添加した漆は、図1同様添加量の増加に伴い硬化時間が短縮する傾向があった。

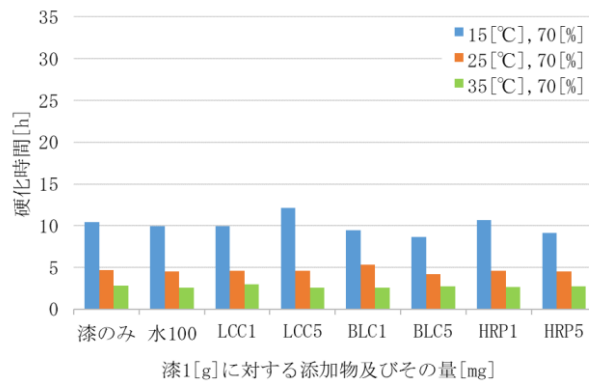


図3 各酵素添加における硬化時間 (湿度 70[%])

湿度 70[%]では湿度 60[%]と同様、各硬化時間に大きな差は見られず、酵素添加の影響は受けづらいと考える。

HRP を添加した漆は、図1及び図2同様添加量の増加に伴い硬化時間が短縮する傾向があった。

以上の結果から、高湿度の環境では硬化時間に差が出にくく、酵素添加は低湿度の硬化しにくい環境で効果を発揮しやすいことが確認できた。HRP は3種類の酵素の中で最も硬化時間の短縮が期待できることが分かった。

漆への HRP 添加量を増やし、最も酵素添加の効果が見られた温度 35[°C]、湿度 50[%]で硬化させたときの硬化時間を図4に示す。

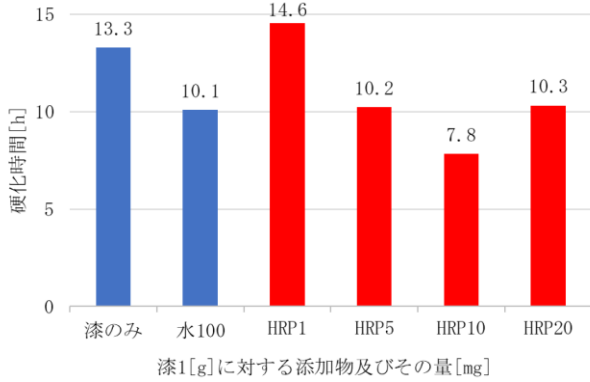


図4 HRP 添加量と硬化時間（温度 35[°C]、湿度 50[%]）

漆 1[g]に対する HRP の添加量が 10[mg]のとき、酵素添加無しの漆と比べて硬化時間が 5.5 時間短縮された。しかし、添加量を 20[mg]に増やすと硬化時間が 10.3 時間となり、その効果は減ってしまうことが分かった。水添加により硬化時間が短縮された漆と比較をしても、2.2 時間短縮されていることから、HRP 添加は漆の硬化時間短縮に有効であると分かった。

3. 2. 不乾漆への酵素添加

不乾漆に HRP を添加した結果、硬化時間の短縮は見られなかった。結果を図 5 に示す。

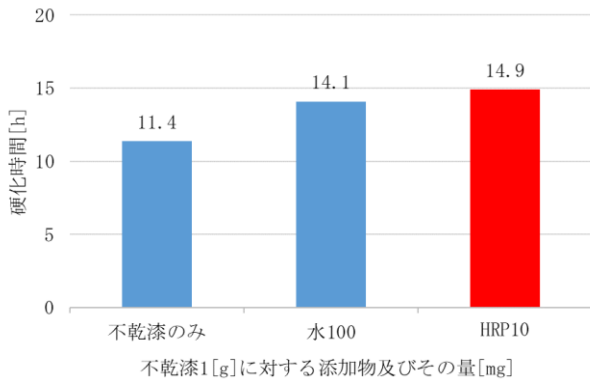


図5 不乾漆への HRP 添加による硬化時間

漆中のラッカーゼ活性が低下していると、新たに HRP を添加しても硬化時間は短縮されないことが確認された。この結果から、HRP はウルシオール酸化ではなくラッカーゼの働きに寄与すると考える。

3. 3. 酵素添加した漆塗膜の評価

最後に、酵素添加による漆塗膜の表面状態を確認した。

温度 35[°C]、湿度 50[%]での各酵素添加における漆塗膜の表面状態を図 6 に示す。

漆 1[g]に対する添加物及びその量	140倍観察	560倍観察
添加無しの漆		
水 100[mg]		
LCC 5[mg]		
BLC 5[mg]		
HRP 5[mg]		

図6 各酵素添加における表面状態

LCC を添加した漆の塗膜表面に凹凸が見られたが、BLCやHRPの添加による異常は見られなかった。LCCは、他2つの酵素に比べて漆と混ざりにくかった。それにより酵素の溶け残りが残り、凹凸の原因になったと考える。この結果から、酵素添加による塗膜表面への影響は漆との混ざり具合に起因すると考える。

温度 35[°C]、湿度 50[%]での各酵素添加における漆塗膜の色差を図 7 に示す。漆のみを基準 (0) とした。

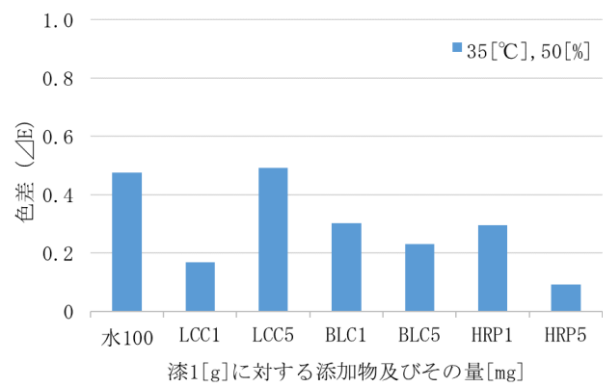


図7 各酵素添加における色差

色差 ΔE が 1.0 以下である場合、目視で同じ色として扱える程度の色差と言われており、どの条件でも色の差は見られなかった。酵素添加による色への影響は

ないと言える。

温度 35[°C]、湿度 50[%]での各酵素添加における漆塗膜の光沢度を図8に示す。

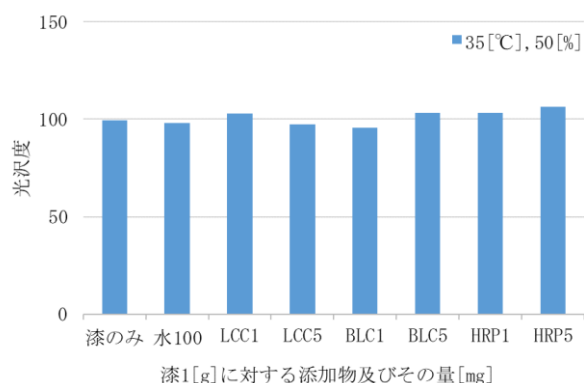


図8 各酵素添加における光沢度

酵素添加無しの漆と比較し、どの条件でも光沢度約100と大きな差は見られないことから、酵素添加による光沢への影響はないと言える。

4. 結言

これらの結果から、酵素添加により漆の硬化時間が短縮することが分かった。一方で、酵素の種類や添加量によっては硬化時間の遅延を引き起こすことが分かった。

酵素添加による漆塗膜への影響はほとんど見られなかったことから、酵素の種類や量を的確に選定すれば、硬化時間短縮のために酵素添加をしても外観上問題ないと言える。

不乾漆へHRPを添加しても硬化時間が短縮されなかったことから、酵素添加による硬化時間の短縮には漆内のラッカーゼ活性が重要であると分かった。添加により硬化時間の短縮が見られたHRPは、ウルシオールウルシの酸化ではなく、内在するラッカーゼの働きを保護する役割を担っていることが示唆される。

詳しいメカニズムについては今後の課題である。

参考文献

- 1) 大藪泰, 阿佐見徹, 寺田幹雄, 阿蘇雄, 小田圭昭. 遅乾漆に対するヒイロタケの培養液より生産した酵素の添加効果. 色材協会誌, 1992, Vol.65, No.8, p469-474.
- 2) 池永誠, 橘洋一, 北島佐紀人. 過酸化水素を消費する添加酵素を用いた漆の硬化条件の改善. 京都市産業技術研究所, 2020.
- 3) JIS Z8741, 鏡面光沢度—測定方法.