

日 本 木 材 学 会

北 海 道 支 部 講 演 集

第 4 3 号

平成 2 3 年 1 1 月

日 本 木 材 学 会 北 海 道 支 部

旭 川

日本木材学会北海道支部講演集

第43号

目次

口頭発表(13:00~14:30)

- 0-1) 両親媒性リグニン誘導体とセルラーゼ間の相互作用の解明
(北大院農) ○及川千皓、イナ ウィナルニ、幸田圭一、(森林総研) 山田 竜彦、(北大院農) 浦木康光…………… 1
- 0-2) 異なる強陽イオン交換体を用いた固相抽出におけるシプロコナゾールおよびテブコナゾールの挙動
(北林産試) ○宮内輝久、森 満範…………… 3
- 0-3) カツラ木部組織由来の過冷却促進物質とその関連物質における過冷却活性
(北大院農) ○森若元太、宇梶慎子、藤川清三、荒川圭太…………… 5
- 0-4) 滞在強度を用いた都市緑化木の風倒被害危険度評価
(北大院農) ○細谷信二、平井卓郎、庄子 康、(道工大) 千葉隆弘、(北大院農) 小泉章夫…………… 9
- 0-5) 札幌市のカトリック北1条教会耐震補強計画
(北大院農) ○富高亮介、(北大農) 片山知実、(北大院農) 平井卓郎、澤田 圭…………… 12

展示発表(14:30~15:30)

- P-1) 両親媒性リグニンを用いたAE型セメント分散剤の開発
(北大院農) ○麻生知裕、幸田圭一、(森林総研) 山田竜彦、久保智史、
(農研機構) 中嶋 勇、(北大院農) 浦木康光…………… 16
- P-2) 食用担子菌栽培・加工残渣からの有用糖類の抽出利用
(北大院農) ○千鹿野紀、玉井 裕、矢島 崇、宮本敏澄(北林産試) 原田 陽…………… 18
- P-3) カラマツ大径材による建築用材生産技術の検討—人工乾燥技術の差異と比較—
(北林産試) ○伊藤洋一…………… 20
- P-4) 道産トドマツ材の曲げ加工技術の検討
(北林産試) ○伊藤洋一…………… 23
- P-5) 北海道産人工林材を活用した単板集成材の開発(2)
接着剤混入型木材保存剤を混合したフェノール樹脂の硬化挙動
(北林産試) ○宮崎淳子、古田直之、宮内輝久、大橋義徳…………… 26
- P-6) 北海道産人工林材を活用した単板集成材の開発(3)
—接着剤混入処理法を用いて製造したLVLラミナの防錆性能—
(北林産試) ○宮内輝久、古田直之、宮崎淳子、(森林総研) 大村和香子、(北林産試) 大橋義徳…………… 29
- P-7) 薬剤処理木材の防火性能(その3)
(北林産試) 河原崎政行、○平林 靖、菊地伸一…………… 31
- P-8) 木質バイオマスのニッケル、鉄触媒炭化による流体燃料の製造
(北見工大) ○川上大輔、中川健太郎、服部和幸、鈴木京子、鈴木勉…………… 34
- P-9) 檜山地方研究林内におけるステーク試験による道産材の耐朽性評価
(北大農) ○高梨隆也、(北大院農) 石原亘、澤田圭、小泉章夫、平井卓郎、佐々木義久
(北大FSC) 故・夏目俊二…………… 38

P-10) 北海道産人工林材を活用した単板集成材の開発 (1) 接着剤混入処理法を用いて製造したLVL ラミナの接着性能 (北林産試) ○古田直之、宮崎淳子、宮内輝久、大橋義徳……………	42
P-11) カラマツにおける横圧縮特性の樹幹放射方向の変動 (北林産試) ○石倉由紀子、松本和茂……………	45
P-12) インドネシアで植栽された Shorea balangeran の力学的性質 (北大院農) ○小出 智也、小泉章夫、斉藤秀之、(パランカラヤ大) Sampang Gaman、Yuda Praiwa ……	47
P-13) 住宅部材として用いられる高温乾燥材およびMDFの耐朽性・耐蟻性 (北林産試) ○森 満範、伊藤洋一、大崎久司、戸田正彦、東 智則、(京大生存研) 吉村 剛、中山友栄 ……	50
P-14) グイマツの樹皮組織における主要ジテルペノイドの集積 (北林産試) ○関 一人、折橋 健、佐藤真由美、岸野正典、斉藤直人……………	52

0-1 両親媒性リグニン誘導体とセルラーゼ間の相互作用の解明

北大院農 〇及川千皓、イナウィナルニ、幸田圭一、浦木康光、
森林総研 山田竜彦、野尻昌信、東大院農生科 五十嵐圭日子

1. 緒言

木質バイオマスを原料とするバイオエタノール製造において、その第一段階として、セルラーゼを用いた酵素糖化が、現行法の酸糖化に代わる方法として注目されている。当研究室では、両親媒性リグニン誘導体 (PEGDE-AL) をセルラーゼに加えるだけで、繰り返し使用してもセルラーゼの活性を高いレベルで維持することを見出した¹⁾。本研究では、より酵素活性を維持させるリグニン誘導体の開発とその作用機作の解明を目的に、まず、2種の新たなリグニン誘導体を開発した。これらの誘導体を用いて、リグノセルロースの酵素加水分解に及ぼす効果と、その機能発現に関わるセルラーゼとの相互作用について検討した。

2. 方法

リグニン誘導体の調製 : Fig. 1 に示すエポキシ基を有するポリエチレングリコール (PEG) 誘導体と酢酸リグニン (AL) とを反応させて、PEGDE-AL、EPEG-AL 及び DAEO-AL の3種の両親媒性リグニン誘導体を調製した。パルプの酵素加水分解 : 酵素は GC220 (ジェネンコア株式会社製) 及びメイセラゼ (明治製菓株式会社製) を使用し、残存リグニン 6.75 % 及び 10.4% のスギ未漂白ソーダパルプを基質とした。上記の3種のリグニン誘導体をそれぞれ基質に対し 1/10 量加え、50°C、pH 4.8 の条件で酵素加水分解実験を行った。リグニン誘導体-セルラーゼ間の相互作用解析 : 両親媒性リグニン誘導体と、セルラーゼから単離した CBH II との吸着-脱着現象を、表面プラズモン共鳴に基づく生体分子間相互作用解析システム (商品名 : Biacore X-100) を用いて追跡した。

3. 結果および考察

スギ未漂白パルプの酵素加水分解に及ぼす両親媒性リグニン誘導体の効果

3種の両親媒性リグニン誘導体を用いて未漂白パルプの酵素分解を行った。Fig. 2 にメイセラゼおよび GC220 によるスギ未漂白パルプの酵素加水分解の結果を示す。GC220 はメイセラゼよりも加水分解率、残存活性率ともに高く、未漂白パルプの酵素糖化に対して、好適な酵素であることが示された。また、リグニン誘導体を添加することで、いずれの酵素も加水分解効率が向上し、加水分解反応後も高い活性が維持されていた。特にメイセラゼでは DAEO-AL が、ジェネンコア GC220 では EPEG-AL が最もセルラーゼ活性を向上させると共に、その活性を維持させることが明らかとなった。

2007年に、セルラーゼの活性を向上させる助剤として PEG4000 が報告された²⁾。そこで、この化合物の有効性をリグニン誘導体と比較した。その結果、PEG4000 は最も高い加水分解率の向上をもたらしたが、残存活性はリグニン誘導体より低く、両親媒性リグニン誘導体が酵素の繰り返し利用に有効であることが確認できた。

リグニン誘導体とセルラーゼの相互作用

分子量分画した PEGDE-AL と CBHI 及び II の複合体形成を Native-PAGE で評価した。その結果、このリグニン誘導体は、CBH I, II とともに強固な複合体は形成しないことが示唆された。したがって、リグニン誘導体がセルラーゼ活性に及ぼす効果は、セルラーゼとの弱い相互作用に起因すると推測された。この弱い相互作用を観測する目的で、Biacore のセンサーチップ上に CBH II を固定化し、3種のリグニン誘導体の吸-脱着現象を追跡した。Fig. 4 に、吸-脱着過程を示すセンサーグラムを示す。セルラーゼへの吸着量は EPEG-AL、PEGDE-AL、DAEO-AL の順に増大した。また、脱着に注目すると、セルラーゼの活性向上に効果があった DAEO-AL と EPEG-AL は、その量、速度とも小さく、酵素に安定的に吸着していることが示唆された。一方、PEG4000 は、リグニン誘導体に比べ CBHII との相互作用がほとんど観測されなかった。これらの結果から、リグニン誘導体は、物理的な相互作用によってセルラーゼに吸着し、その活性の維持に寄与することが示唆された。

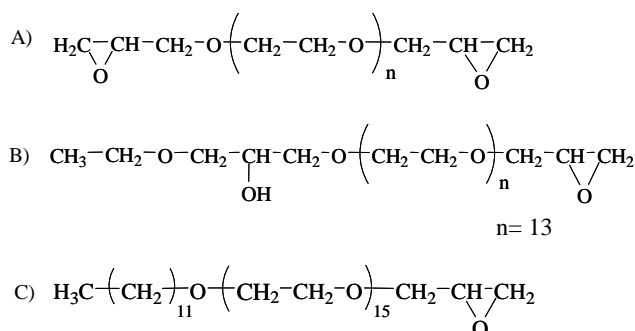


Figure 1. Chemical structure of polyethylene glycol diglycidylether (PEGDE, A), ethoxy (2-hydroxy)propoxy polyethylene glycol glycidylether (EPEG, B) and dodecyloxy-polyethylene glycol glycidyl ether (DAEO, C).

1) Y. Uraki, N. Ishikawa, M. Nishida, Y. Sano, J. Wood Sci. 47, 301-307 (2001)

2) J. Borjesson, R. Peterson, F. Tjerneld, Enzyme Microb. Technol. 40, 754-762 (2007).

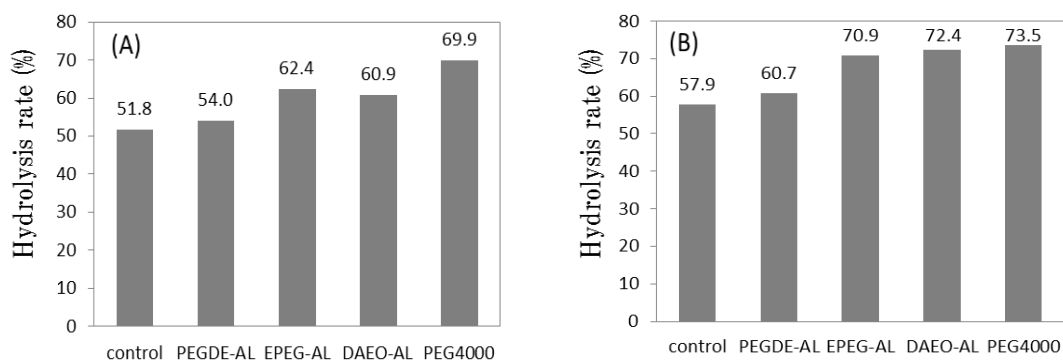


Figure 2. Hydrolysis rate of unbleached cedar pulp with Meicelase (A) and Genencor GC220 (B) (10 FPU/g of substrate) for 48 h at pH4.8 and 50 °C.

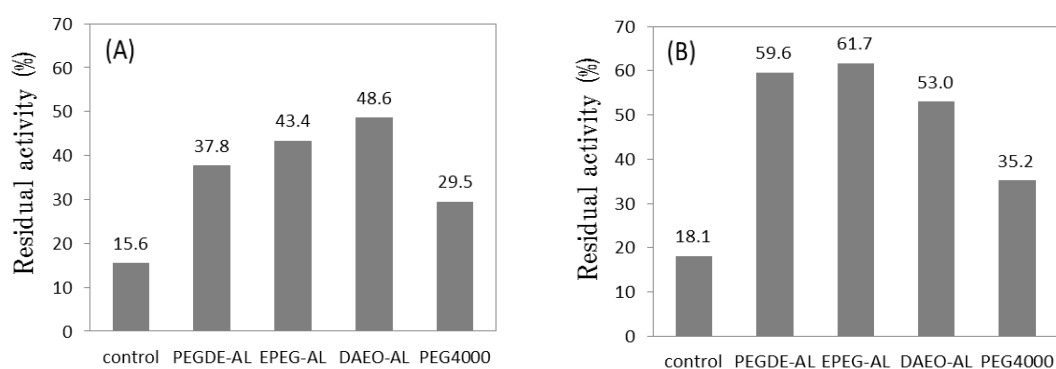


Figure 3. Residual cellulase activity of Meicelase (A) and Genencor GC220 (B) after enzymatic hydrolysis of unbleached cedar pulp at pH4.8 and 50 °C for 48 h.

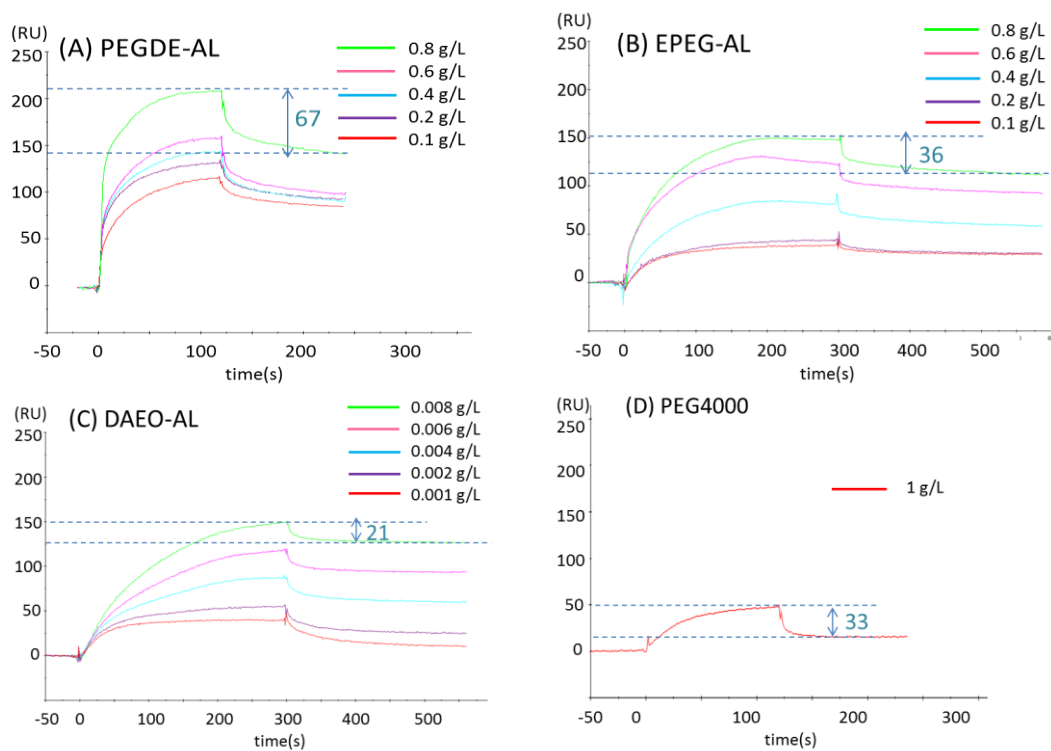


Figure 4. Sensorgrams of lignin derivatives adsorption onto the CBHIII immobilized on the sensor chip CM5. (A), PEGDE-AL; (B), EPEG-AL; (C), DAEO-AL; (D), PEG4000.

0-2 異なる強陽イオン交換体を用いた固相抽出における シプロコナゾールおよびテブコナゾールの挙動

(道総研 林産試験場) ○宮内 輝久、森 満範

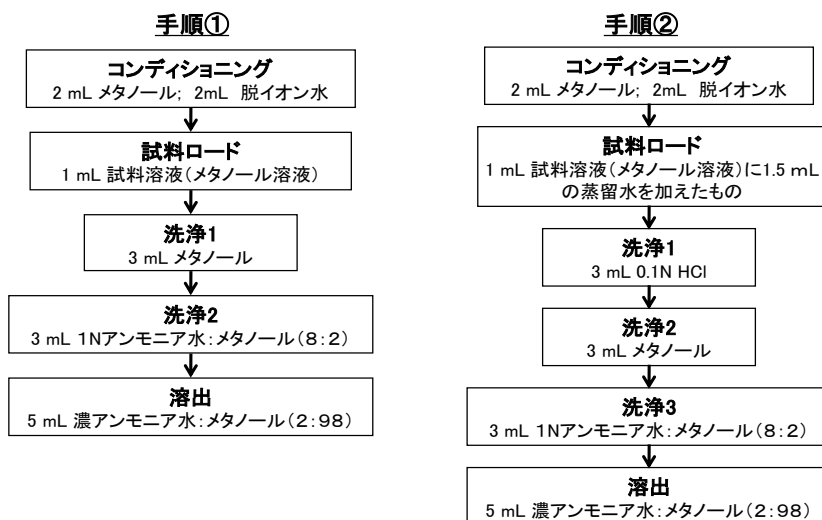
【緒言】

現在、主に用いられている加圧注入用木材保存剤は、銅と有機系抗菌剤、有機系抗菌剤単独あるいは複数の有機系抗菌剤を有効成分とするものである。これら木材保存剤で処理された木材あるいは木質材料は製材の日本農林規格（JAS）などにより吸収量などの基準値が設けられている¹⁾。したがって、JAS などの認証・認定にかかる試験あるいは保存処理木材の品質管理では、処理木材中の有効成分を定量分析する必要がある。

JAS などにおいて規定されている有機系抗菌剤の定量分析法のほとんどが、UV 検出を用いた液体クロマトグラフィーによるものである。UV による検出は選択性が高くないため、目的成分とマトリクス成分の分離が不十分であれば正確な定量分析ができない場合がある。トリアゾール化合物である、シプロコナゾール（CYP）およびテブコナゾール（TEB）は木材保存剤の有効成分として用いられている有機系抗菌剤の代表的なものである。演者らは、CYP、TEB の LC-UV による定量分析において、分析の妨害となる木材成分を固相抽出（SPE）により分離除去する方法を確立している^{2,3)}。この方法では、ポリマーベースの強陽イオン交換体である Oasis MCX（Waters）を充てんしたカートリッジを用いることで、分析の妨害となる木材成分と CYP および TEB とを分離している。

現在市販されている強陽イオン交換体には、ベースポリマーやポリマーに導入された官能基が Oasis MCX と異なるものがある。そこで、本発表では、これまでに検討していない強陽イオン交換体を用いたカートリッジで固相抽出を行った場合の CYP および TEB の挙動等について報告する。

【実験】 [固相抽出カートリッジ] 固相抽出カートリッジは Oasis MCX のほかに 2 社の製品（以降 X 社、Y 社と称する）のものを使用した。Oasis MCX はジビニルベンゼン・N-ビニルピロリドン共重合体をベースポリマーとし、イオン交換基としてスルホン基が導入されており、1.0meq/g のイオン交換能を有している。X 社製のものは、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体をベースポリマーとし、MCX と同じくスルホン基が導入されており、1.0meq/g イオン交換能を有する。一方、Y 社製のものはスチレン・ジビニルベンゼン共重合体をベースポリマーとし、スルホン基のほかにオクタデシル基（C18）が導入されている。このイオン交換能は 0.6meq/g である。[固相抽出] 固相抽出は全自動固相抽出装置（GX-274ASPEC、Gilson）を用い、図 1 に示す手順で行った。固相抽出の溶出フラクションは、1mL の移動相に再溶解し、フィルタでろ過後 LC-UV 分析した。[HPLC 分析] HPLC 分析はカラム：ODS3（2.1 (ID) × 150 mm、GLサイエンス）、移動相：アセトニトリル：水：リン酸緩衝液（pH2.1、100mM）= 6：3：1 を用いて行った。なお、固相



抽出を経ていない試料を分析する場合も移動相に（再）溶解し、フィルタでろ過した後分析した。

【結果と考察】すでに Oasis MCX で確立している手順①^{2,3)}を X 社製および Y 社製のカートリッジに適用した。0.004mg/mL の CYP および TEB を含むメタノール溶液を試料として行った固相抽出における溶出フラクションを LC-UV 分析したところ、X 社製のカートリッジではピークが確認された（図 2）。しかし、Y 社製のカートリッジを用いた場合、CYP および TEB のいずれのピークもクロマトグラム上で確認することができなかった（図 2）。

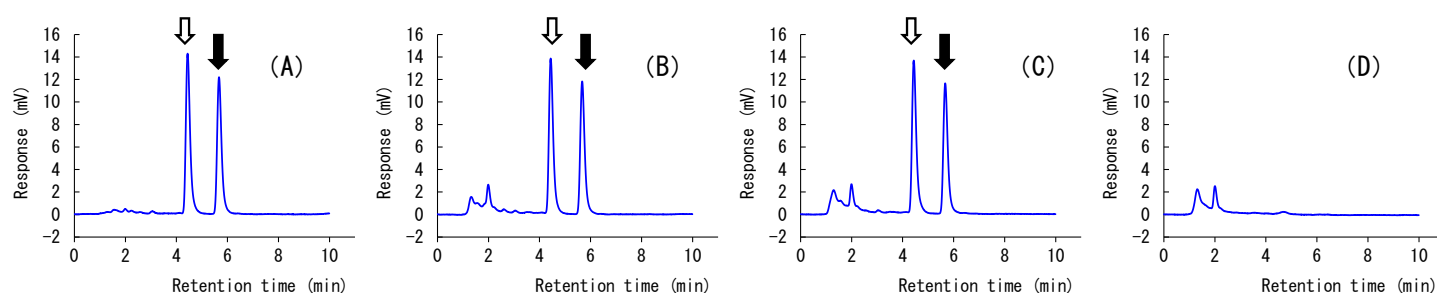


図 2 CYP(白矢印)および TEB(黒矢印)の LC-UV クロマトグラム

(A) CYP および TEB の標準品、(B) Oasis MCX による固相抽出後、(C) X 社製のカートリッジによる固相抽出後、(D) Y 社製のカートリッジによる固相抽出後

0.004mg/mL の CYP および TEB を含むメタノール溶液について、MCX と X 社製のカートリッジを用いて固相抽出を行った場合の回収率はほぼ同じ値を示していた（表 1）。一方、Y 社製のカートリッジを用いた場合、CYP、TEB は回収されなかった。手順①の各工程においてカートリッジから排出される溶液を LC-UV 分析したところ、Y 社製のカートリッジでは「洗浄 1」において CYP および TEB が溶出していたことが確認された。

今回用いたカートリッジはいずれもイオン交換基による陽イオン交換とベースポリマーによる逆相系の相互作用により溶質を保持する。手順①の「試料ロード」および「洗浄 1」では逆相系の保持を分断するメタノールを溶媒に用いている。したがって、これらの工程での保持は陽イオン交換によるものと考えられ、Y 社製のカートリッジで回収率が低かったことは、イオン交換による保持が阻害されていたとよると推測された。

そこで、逆相系の相互作用による保持を期待し、メタノール溶液を水で希釈したものをロードする手順②を適用した。その結果、Y 社製のカートリッジを用いた場合もある程度の回収率を得られることを確認した（表 2）。

表 1 手順①で行った固相抽出による回収率

カートリッジ	回収率 (%)			
	CYP		TEB	
Oasis MCX	95	(0.9)	97	(1.0)
X 社	97	(1.6)	96	(0.6)
Y 社	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)

表 2 手順②で行った固相抽出による回収率

カートリッジ	回収率 (%)			
	CYP		TEB	
Oasis MCX	92	(3.9)	94	(1.0)
X 社	94	(1.2)	94	(1.1)
Y 社	81	(4.7)	92	(3.1)

【謝辞】本研究は科学研究費補助金（若手研究(B) 22780165）の助成を受けたものである。

【引用文献】

- 1) 「製材の日本農林規格」 農林水産省告示第 1083 号（平成 19 年 8 月 29 日）
- 2) T. Miyauchi, M. Mori, K. Ito: Journal of Chromatography A, 1063, 137-141 (2005)
- 3) 宮内輝久, 桃原郁夫, 森 満範: 木材保存 33 (5), 218-225 (2007)

【緒言】

冬季に気温が氷点下になる寒冷な地域に生育する多年生植物の多くは、細胞外凍結により細胞内凍結を回避して氷点下温度に適応している¹⁾。樹木の皮層柔細胞や形成層も細胞外凍結による適応を示す²⁾。また、いくつかの樹種の冬芽は、器官外凍結という器官ぐるみで内部の水を器官外へ脱水することで、氷点下温度に適応する。一方、寒冷地に生息する樹木の木部柔細胞は、これらの細胞とは異なり、深過冷却により氷点下温度に適応している。深過冷却では、細胞で温度低下に平衡した脱水が起こらず、氷点下温度下でも細胞内水分の過冷却状態が保たれる³⁾。特に寒冷地に生息する樹木の木部柔細胞では厳冬期には、細胞内部の水を数週間、場合によっては1ヶ月以上の長期間、過冷却状態を維持する。

カラマツの木部柔細胞では深過冷却能は季節的に大きく変動し、夏季には -20°C 前後であるが、冬季には -60°C にまで達することが報告されている⁴⁾。木部柔細胞内の水分が深過冷却を続けるためには、①細胞外氷晶によって植氷を受けないこと、②細胞内水分が自発的に凍結しないことが重要な要因である。①については、細胞壁が外からの氷の侵入を防ぐバリアとして機能する細胞壁の構造特性によるところが大きいと考えられてきた。②については、細胞内に氷の核と成りうる物質が極めて少なく、かつ細胞内部の容量が小さいことによって、細胞内部の水分が純水の均質核形成温度(約 -40°C)まで過冷却を続けられると考えられてきた。しかし、空気中のちりや微細な核成分、氷核細菌などの異物が水が凍る際の氷の核に成りうることはよく知られている。また、細胞内にはさまざまな細胞内小器官が生体高分子として存在し、これらの構成成分やその表面構造が氷の核になる可能性も否定できないため、細胞内に氷の核となる物質が皆無であるという確証はない。しかも、振動などの外部からの刺激が過冷却水中での氷核形成のきっかけと成りうるために、純水でも均質核生成まで過冷却させる環境を整えるのは難しい。また、寒冷地に生息する樹木の中には、部分脱水をすることで水の均質核形成温度を超える -60°C でも過冷却状態を維持することができる樹種も存在する。このような高い過冷却を細胞壁の構造のみで説明するのは難しい。

これまでの研究によって、麦類を始めとする様々な植物種から不凍タンパク質が発見されている⁵⁾。さらに、タイワンヒノキ(*Chamaecyparis taiwanensis*)の葉に含まれるフェノール系の物質であるヒノキチオールや、チョウジ(*Eriwinia uredovora*)に存在するオイゲノールには、氷核細菌による氷核形成を阻害する効果が知られている。ただ、これらについては、細胞内で過冷却能の上昇にどのように関与し作用しているのかは未知な部分が多い。

実際に、樹木ではどのような機構により過冷却を可能にしているのかを明らかにするために、深過冷却の増加と並行して発現する遺伝子の同定をすすめた。その結果、カラマツ木部内には過冷却増加に伴い、特異的に発現する遺伝子が存在することが明らかにされた⁶⁾。

これに加え、冬期には可溶性糖の蓄積量が増加すること⁷⁾や可溶性タンパク質の組成に大きな変化が生じることが知られている⁸⁾。高濃度の可溶性糖の蓄積は、細胞内の浸透濃度を上昇させ、わずかではあるが凝固点降下による過冷却限度温度を低下させることに関与していると考えられている。

当研究グループでは、細胞壁の構造にできるだけ変化を与えないよう液体窒素による凍結融解することで、細胞膜などの生体膜構造を壊して木部柔細胞の内容物を流出させ、木部柔細胞の過冷却温度の変化を測定した⁹⁾。その結果、本来約 -40°C までの過冷却能力を示した木部柔細胞は、内容物を流出させると過冷却限度温度は約 -20°C まで上昇した。このことから、木部柔細胞の細胞壁によって -20°C の過冷却能力を獲得し、残りの -20°C の過冷却能力は木部柔細胞に含まれる何らかの物質に因る可能性が推察された。次に、木部柔細胞内からの抽

出物が過冷却に及ぼす影響についての検討をするため、過冷却能が高い広葉樹の複数樹種について木部組織からの抽出成分を用い、ドロップレットフリージングアッセイにより溶液の過冷却能を測定したところ、水の凍結を阻害して過冷却を維持・促進する活性、すなわち氷核形成阻害活性をいずれの樹種でも検出した¹⁰⁾。その中でも低濃度でも活性が高かったカツラ (*Cercidiphyllum japonicum*) の木部組織から過冷却促進物質を単離・同定するため、この抽出成分を酢酸エチルで液々分配し、酢酸エチル層をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分画した後ドロップレットフリージングアッセイにより過冷却活性を調べたところ、大きな2つの活性ピークが得られた。これらの画分から過冷却物質を単離し、その化学構造を調べたところ、最も高い活性のあった画分からは4種類のフラボノール配糖体が見つかり¹¹⁾、次に高い活性のあった画分からは加水分解性タンニンが見つかった¹²⁾。これまでの研究では過冷却活性の測定にドロップレットフリージングアッセイが用いられてきて過冷却活性が調べられてきた。この実験系では2 μl という少量かつ静置した条件で行われてきたが、より少量でかつ静置した状態にすることで過冷却は破れにくくなるものである。そこで本研究は、過冷却促進物質の有効活用を見据えて、これまでに同定した過冷却促進物質やその構造類似物質の過冷却活性をより応用に即した設定条件で評価するため、強振動下で氷点下温度に冷却させた場合にどの程度まで過冷却を維持できるかという評価方法（攪拌振動法）で活性測定することを目的として研究を行った。

【供試物質】

冬期に採取したカツラ (*C. japonicum*) の4~6年生の枝全体を生材のままバンドソーで木粉化し、生材1gに対して0.6 mlの割合で100%メタノールに浸漬したものを室温暗黒下で2週間静置することで抽出を行った。これを濾過して木部片を取り除いて得られた抽出液を濃縮乾固した後、Milli-Q水で溶解したものを11,000 \times gで遠心分離して得られた上清を凍結乾燥したものを粗抽出画分（カツラ（冬））として、実験に供試した。また、カツラの木部組織から単離・同定された過冷却促進活性をもつフラボノール配糖体、加水分解性タンニンとその構造類似物質も用いた。フラボノール配糖体として Quercetin 3-*O*-glucopyranoside (Q3Glc) とその構造類似物質の α -*G*-ルチン、加水分解性タンニン penta-*O*-galloyl-D-glucopyranose と加水分解性タンニンの構造類似物質として加水分解性タンニンを多く含む Chinese gallotannin（和光）と縮合性タンニンを多く含む茶カテキン（株式会社 原料屋ドットコム）も実験に供試した。

【実験方法】

サンプルを終濃度0.01および0.1% (w/v) で1mlずつ1.5mlのマイクロチューブ（ワトソン株式会社）に分注したものを18本ずつ用意した。これらを-5、-7、-10 $^{\circ}\text{C}$ にそれぞれ設定した気相式フリーザー内（ツインバード工業株式会社, SC-DF25）に設置した攪拌装置（TOMY, MT-360）にチューブをセットして2500回転/minで攪拌しながら冷却し、24時間後に凍結した試料の個数を調べた。この試行を3回繰り返した。コントロールとして過冷却促進活性を持たない低分子化合物である0.1% (w/v)のグルコース溶液ならびにMilli-Q水のみのもを用いた。

【結果および考察】

コントロールと冬期カツラの粗抽出物においては、Milli-Q水は-5、-7、-10 $^{\circ}\text{C}$ のすべての温度において24時間以内に100%が凍っていた（図1）。0.1%グルコース溶液でも-5、-7、-10 $^{\circ}\text{C}$ の各処理温度において96.2、100、96.2%と100%近くが凍っていた。一方、冬期カツラの粗抽出物では-5、-7、-10 $^{\circ}\text{C}$ の各処理温度において0.01%溶液では44.4、66.6、94.4%が凍結し、0.1%溶液では3.7、11.1、72.2%が凍結した。次にカツラ木部由来のフラボノール配糖体とその構造類似物質について調べることにした。フラボノール配糖体の一つで

ある Q3Glc は-5、-7、-10°Cの各処理温度において 0.01%溶液では 96.2、94.4、100%が凍結し、0.1%溶液では 48.1、90.7、100%が凍結した。 α -G-ルチンでは-5、-7、-10°Cの各処理温度において 0.01%溶液では 25.9、70.3、61.1%が凍結し、0.1%溶液では 40.7、79.6、68.5%が凍結した (図 1)。また、カツラ木部由来の加水分解性タンニンの構造類似物質においては、Chinese gallotannin は-5、-7、-10°Cの各処理温度において 0.01%溶液では 9.2、98.1、100%が凍結し、0.1%溶液では 3.7、96.2、96.2%が凍結した。茶カテキンでは-5、-7、-10°Cの各処理温度において 0.01%溶液では 11.1、83.3、83.3%が凍結し、0.1%溶液では 5.5、3.7、88.8%が凍結した。penta-O-galloyl-D-glucopyranose は-5、-7、-10°Cの各処理温度において 0.01%溶液では 29.6、72.2、100%が凍結し、0.1%溶液では 18.5、51.8、83.3%が凍結した (図 2)。

研究では過冷却促進物質の応用を考慮し、これまでとは異なりより厳しい条件 (大容量、攪拌) で過冷却活性を測定し、より安定的に過冷却を維持できる過冷却促進物質を見出すことを目的とした。ドロップレットフリージングアッセイ法を用いて過冷却活性のあった化合物 (Q3Glc、 α -G-ルチン、Chinese gallotannin、penta-O-galloyl-D-glucopyranose) は、より大容量で振動をさせた条件でも活性がみられたが、活性の程度は両者で異なっていた。例えば、冬期カツラの粗抽出物や茶カテキンはドロップレットフリージングアッセイでは全く活性が見られなかったが、攪拌振動法 (本実験) においては高い活性を示していた。この違いはどこからきているのだろうか。

ドロップレットフリージングアッセイと本実験が大きく違うところは、①大容量の水 (1 ml) を用いていること、②振動を加えているということ、③氷核形成物質を加えないこと、④反応時間が 24 時間であること、の 4 点である。①、②により、ドロップレットフリージングアッセイにおいては氷核物質を加えなければ安定しなかった水 (MilliQ-水) の凍結温度が本実験では氷核物質を加えることなく安定した凍結温度を示した。衝撃付与により発生したキャビテーション気泡の崩壊が過冷却解消をする効果があることが示唆されており¹³⁾、氷核物質を添加しなくてもキャビテーション気泡の崩壊が過冷却の解消に関与している可能性が十分に考えられる。正確なことはまだ分からないが、異なる実験方法で得られた過冷却促進活性の違いは、*E.ananas* や AgI のような既知の氷核物質とは異なり、実験中に混入したちりや微量な土壌成分のような未同定な氷核物質に対する活性かキャビテーション気泡の崩壊に対する活性かの違いに起因する可能性が考えられる。

本実験において、冬期カツラの粗抽出物と茶カテキンは今回用いた物質の中では比較的高い過冷却活性を示した。冬期カツラの粗抽出物と茶カテキンはどちらも複数の物質を含む混合物であり、過冷却活性の高い物質がいくつも含まれているのか、それとも物質同士の相乗効果によって過冷却活性が高くなったのかは分からない。今後はその点についても調べる必要がある。

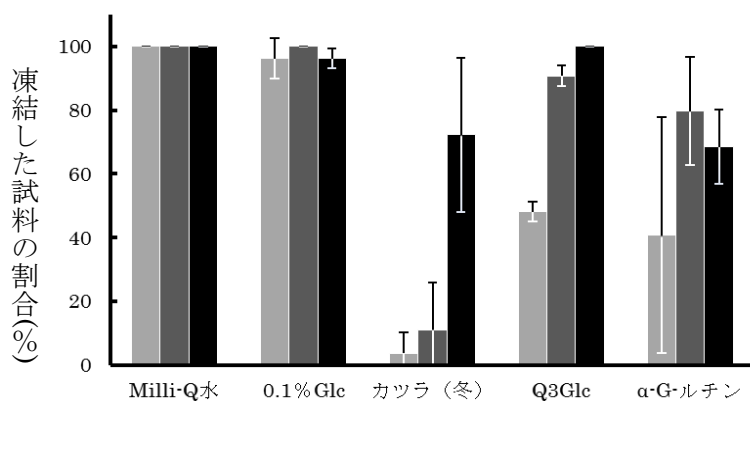


図 1. カツラ木部由来のフラボノール配糖体 (Q3Glc) とその構造類似物質 (α -G-ルチン) の過冷却活性の比較。

0.1%のサンプルを 1 ml 入れたマイクロチューブを-5、-7、-10°Cの各温度に設定した気相式フリーザー内の攪拌装置にセットし 2500rpm で攪拌した。24 時間後、凍結したサンプルの本数を数え過冷却促進活性として評価した。

■ -5°C ■ -7°C ■ -10°C

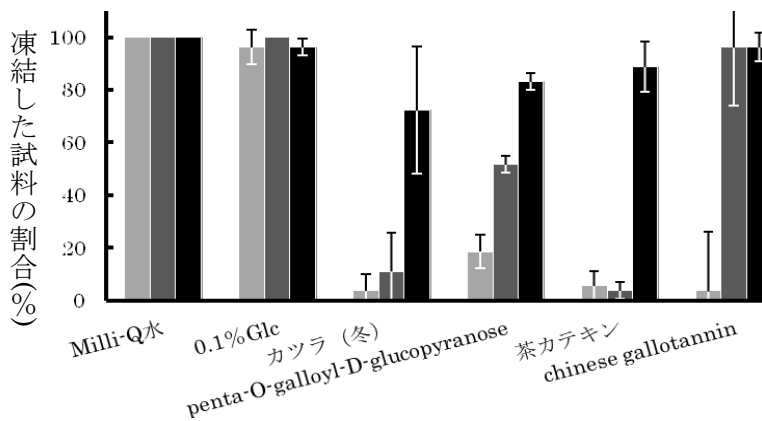


図 2. カツラ木部由来の加水分解型タンニンの構造類似物質の過冷却活性の比較 .

0.1%のサンプルを 1 ml 入れたマイクロチューブを-5、-7、-10℃の各温度に設定した気相式フリーザー内の攪拌装置にセットし 2500rpm で攪拌した。24 時間後、凍結したサンプルの本数を数え過冷却促進活性として評価した。

■ -5℃ ■ -7℃ ■ -10℃

【参考文献】

- (1) 酒井昭 植物の耐寒性と寒冷適応(1982) 学会出版センター
- (2) Burke, M.J, Gusta L.V., Quamme H.A., Weiser C.J., P.H.Li (1976) Annual Review of Plant Physiology 68: 111-114
- (3) Fujikawa S., Kuroda K.(2000) Micron 31: 669-686
- (4) Fujikawa S., Kuroda K., Jitsuyama Y., Sano Y., Otani J. (1999) Protoplasma 206: 31-40
- (5) Marilyn Griffith, Mahmoud W.F. Yaish (2004) Trends in Plant Science 9: 399-405
- (6) Takata N., Kasuga J, Takezawa D., Arakawa K, Fujikawa S. (2007) Journal of Experimental Botany 58 : 3731-3742
- (7) Kasuga J., Arakawa K., Fujikawa S. (2007) New Phytologist: 174, 569-579.
- (8) Takahashi.H, Arakawa K., Fujikawa S. (2005) 低温生物工学会誌 51: 105-109
- (9) Kasuga J, Mizuno K, Miyaji N, Arakawa K, Fujikawa S. (2006) Cryoletters 27: 305-310.
- (10) Kasuga J., Mizuno K., Arakawa K. & Fujikawa S. (2007) Cryobiology 55: 305-314.
- (11) Kasuga J, Fukushi Y, Kuwabara C, Wang D, Nishioka A, Fujikawa E, Arakawa K, Fujikawa S (2010) Cryobiology 60: 240-243
- (12) Wang et al. Planta 印刷中
- (13) 鈴木 淳, 宝積 勉, 大河 誠司, 斎藤 彬夫 (2001) 日本機械学会 2001 年度年次大会講演論文集 5: 201-202

0-4 滞在強度を用いた都市緑化木の風倒被害危険度評価

(北大院農) ○細谷信二,平井卓郎,庄子康,小泉章夫(北海道工業大学) 千葉隆弘

【背景】都市緑化木は景観形成、気象緩和、公害対策など都市環境整備に役立てられている。これに加え近年では樹木の CO₂ 固定能が地球温暖化問題に関連して注目され、新たな都市緑化木の整備が盛んに行われている。一方で、都市緑化木が強風により倒木し、人身事故に至るケース¹⁾も多く報告されている。

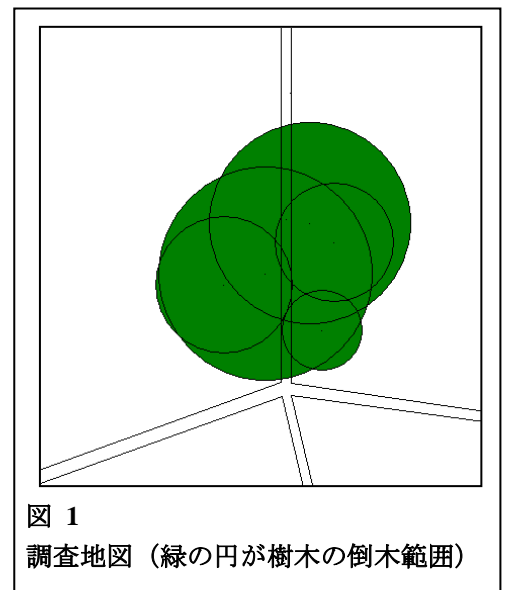
倒木事故を未然に防ぐ為の対策としては、以前から幹や根周りの腐朽度調査に基づく生物的な危険度診断が行われてきた。また、近年では樹木力学的な耐風抵抗評価²⁾も行われるようになってきている。しかし、風倒木による被害危険度は樹木自体の耐風抵抗だけではなく、その周辺の状況によっても大きく異なる。

そこで本研究では、人が対象域内に居る密度や頻度を表す滞在強度を用いた、新たな風倒害の危険度評価法を検討した。

【調査地・方法】北海道大学札幌キャンパスの理学部ローンに設置されている歩道を調査道に設定した。

調査地周辺の樹木の位置と樹高を調べ、地図上にプロットして樹木が倒れた場合の被害範囲を決めた(図1)。対象プロットの通行人数を計測する為、赤外線式カウンターを設置し、この歩道を一日に通る人数を計測した。計測期間は平成22年11月16日～24日の9日間とした。また対象の歩道にビデオカメラを設置し、この歩道の通行者の歩測をビデオ映像から測定した。

滞在強度は、24時間を通して被害範囲内に人がいる時間の割合として、(1)式で定義した。



$$\text{滞在強度(\%)} = \frac{\text{通行人数} \times \text{被害範囲を通り抜ける為にかかる時間}(s)}{24\text{時間}(s)} \times 100 \quad \text{---(1)}$$

倒木により、直撃事故が起こる確率(以下事故確率)は、以下の式で表される。

$$\text{事故確率} = \text{倒木確率} \times \text{滞在強度}$$

倒木確率は、倒木を起こす要因の内、風速について、以下のランダム抽出試行法を用い評価した。尚、本研究では根返りと幹折れを対象としている。

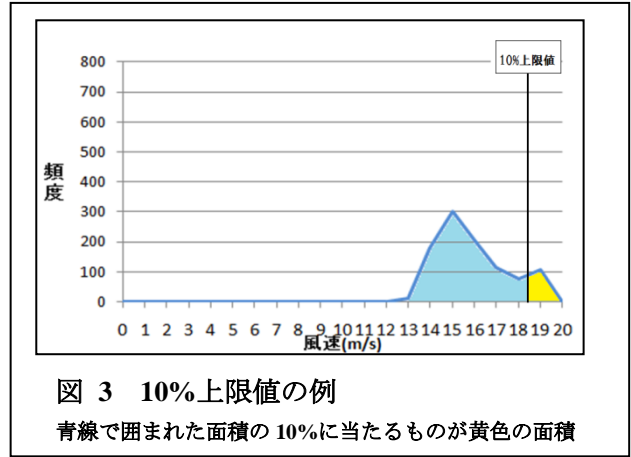
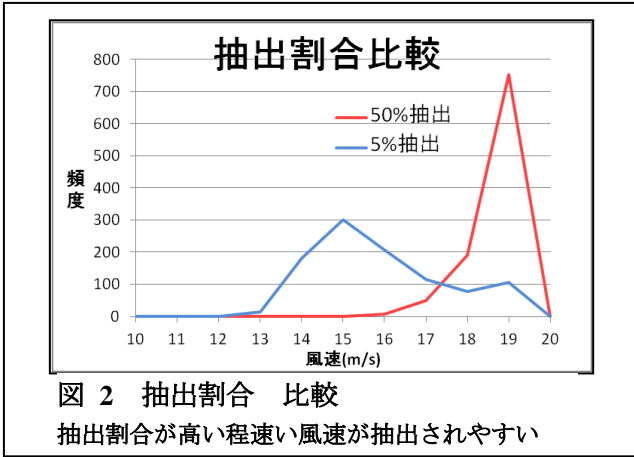
石狩気象台が測定した過去10年間分の10分間平均風速(m/s)を母集団とし、そこから一定の数の標本をランダムに抽出し、抽出されたデータ群中の最大値を記録した。この試行に関して標本の抽出数を、割合で表し(以下、抽出割合)、その式は

$$\text{抽出割合(\%)} = \frac{\text{抽出する標本数}}{\text{母集団のデータ数}} \times 100$$

とした。抽出割合は0.1%～0.9%までは0.1%刻みで、1%～9%までは1%刻みで、10%～90%までは10%刻みとした。

ランダム抽出試行は、それぞれの抽出割合毎に 1000 回行った(図 2)。抽出割合別に行われた 1000 回の抽出試行によって、得られた風速を降順に並べた時、1000 回の試行結果中 X%目に当たる風速上にひいた線を X%上限値とした(図 3)。またこの時の線上の風速を X%上限値時の要求最大風速とした。この要求最大風速が、管理上想定すべき 10 分間最大平均風速を表している。

上限値によって事故確率を設定する。すなわち、X の値を小さく設定すれば、それだけ要求最大風速は速いものを選択され、それにより強度の管理が必要と言える。



【結果と考察】

通行人数に関しては表 1 の結果となった。22 日と 23 日に関しては、機器の設置不良と思われる、計測不備があった為、精確な値が出なかった。対象プロットが大学構内と言う事から、往来する学生が減少し、休日の通行量は平日に比べ少なくなった。

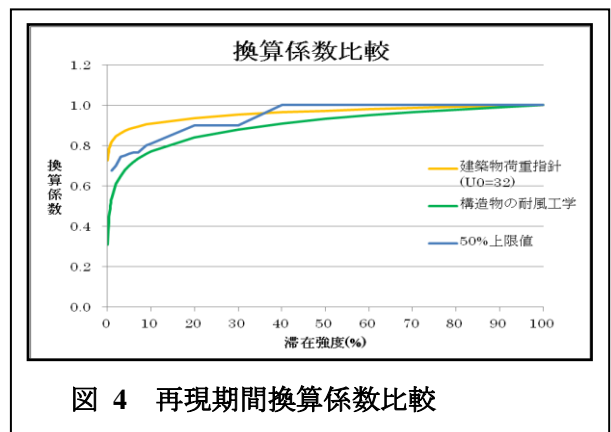
滞在強度を算出するに当たり、今回は平日の通行量の平均値を使うことにした。11 月 16 日～19 日、24 日の 5 日間の通行量の平均値は 1520.6 人であった。

表 1 通行人数

日付け	通行人数(人)
11月16日(火)	1499
11月17日(水)	1562
11月18日(木)	1495
11月19日(金)	1565
11月20日(土)	708
11月21日(日)	566
11月24日(水)	1482

集めた平均風速データ 576381 個中、最大の 10 分間平均風速は 2000 年 12 月 24 日に観測した 20m/s であった。抽出割合により、抽出された最大風速は 8m/s~20m/s の範囲で大きくばらついた。

ランダム抽出試行法によって得られた 50%上限値は建築荷重指針・同解説³⁾に示されている再現期間換算係数の値(2)式と、構造物の耐風工学⁴⁾に示されている式(3)式の間値を示した(図 4)。



建築荷重指針・同解説 (2004)(日本建築学会)

$$k_{rw} = 0.63\left(\frac{U_{500}}{U_0} - 1\right)\ln(r \cdot S) - 2.9\frac{U_{500}}{U_0} + 3.9 \quad \text{---(2)}$$

k_{rw} :再現期間換算係数

U_{500} :再現期間 500 年に対する 10 分間平均風速(m/s)

U_0 :再現期間 100 年に対する基本風速(m/s)

S:滞在強度(%)

r:再現期間(year)

構造物の耐風工学

$$R = 0.54 + 0.1\ln(r \cdot S) \quad \text{---(3)}$$

R:再現期間換算係数

S:滞在強度(%)

r:再現期間(year)

この研究では、24 時間中の滞在強度に基づく危険度評価を行っており、1 年あたりの極値分布に基づいた再現期間換算係数による評価とは、本来確率統計的な意味合いが異なっている。しかし、図 4 の結果を見ると、樹木の風倒危険度評価に対しても、実用レベルでは再現期間換算係数を適用することが可能だと考えられる。ランダム抽出試行の結果は滞在強度が約 40%以下では(2)式と(3)式の間にあるが、以後の検討では、安全側評価として(2)式の再現期間換算係数を採用することにする。

滞在強度は調査道にかかる 5 本の樹木それぞれについて単木毎に算出した(表 1)。

表 1 より、No.1 の樹木については基本風速の 85%まで要求風速を落としても、今回設定した 50%上限値での事故確率は一定であるという結果となった。

札幌市の基本風速は 32m/s なので、再現期間換算係数 0.85 は、この樹木の要求最大風速を 27m/s まで低減してよいことを意味している。

本研究では試みとして、被害範囲を機械的に位置と樹高から割り出したが、地面の状況や風向き、樹木の個体毎の性質の違いなどで倒木する方向は変わってくる。被害範囲の取り方によって滞在強度が大きく変わってくる為、より詳細に倒木の状況を考え、被害範囲を定義する必要がある。

また被害範囲を単木毎に評価した為、被害範囲の重なり部分の事故確率が過小評価されている。この点に関しても、実際の事故発生過程に則した形に改善すべきである。

さらに通行人数に関しても平日の一時期の値から算出したが、年間を通して通行人数は増減すると思われる。今後滞在強度を算出するに当たり、何かしら通行人数に関する基準を設ける必要がある。

今回は根返りと幹折れを想定としているが、現実には広葉樹の落枝¹⁾による事故も起こっており、今後より想定範囲を広げた研究が必要となるであろう。

No.	被害範囲(m)	滞在強度	再現期間
			換算係数(m/s)
			建築物荷重指針
1	8.4	9.2	0.85
2	32.6	35.8	0.94
3	13.2	14.5	0.88
4	31.5	34.6	0.94
5	11.6	12.7	0.87

表 2 再現期間換算係数結果

【引用文献】

- 1) 細野哲央(2009):東京都道における街路樹による落下直撃事故の実態:ランドスケープ研究 72(5),897-900
- 2) 小泉章夫・平井卓郎・笠康三郎・中原亮・新谷克教・清水英征(2007):ニセアカシア街路樹の耐風性:北海道大学演習林研究報告 64(2),105-112
- 3) 社団法人日本鋼構造協会 構造物の耐風工学(1997),524pp
- 4) 日本建築学会:建築物荷重指針・同解説(2004),27pp

O-5 札幌市のカトリック北一条教会耐震補強計画

（北大院農）○富高亮介（北大農）片山知美（北大院農）平井卓郎，澤田圭

1. 概要

カトリック北一条教会（札幌市中央区北一条東 6 丁目）（木造一部石造）の耐震補強計画を検討した。

張間方向の軸組一連あたりの地震力を基に改修設計用目標せん断耐力（軸組一連あたり）を設定し、各水平方向の耐震性能を評価した。桁行方向は耐力壁方式による耐震計画が可能であると判断した。一方、張間方向においては耐力壁方式による耐震計画を考えると、何らかの空間変更が必要となり、歴史的・意匠的価値を損なう恐れがある。これより、小屋裏部分のみで施工可能な、柱-横架材接合部の補強、及び内部柱と横架材とをつなぐ鋼製方杖部材のとりつけによる補強を施すこととした。



図-1 カトリック北一条教会聖堂

2. 基本方針

カトリック北一条教会は 1916 年（大正 5 年）建造の木造建築で、2008 年（平成 20 年）に札幌景観資産（旧都市景観重要建築物）にも指定された、札幌で最も古い教会のひとつである（図-1）。

この建物は布基礎が無いことなど、いくつかの点で現行建築法規の想定する標準的な仕様から外れている¹⁾。このため、基礎に緊結された耐力壁配置を基本とする、一般木造の標準的な考え方で耐震性能を確保しようとする、屋内空間の機能や内外装意匠の大幅な変更が必要になる（図-2）。そのような耐震改修は、上記のような歴史的・意匠的価値、この



図-2 聖堂内部

表 1 軸組一連あたりの必要せん断耐力

	単位荷重 N/m ²	負担面積 m ²	負担荷重 kN	せん断 力係数	必要せん断耐力 (荷重計算) kN	必要せん断耐力 (壁量計算) kN	改修用目標 せん断耐力 kN
外壁	300	13.25	3.98				
内部柱等 ^{注1)}	210	48.30	10.14				
屋根	600	48.30	28.98				
積雪(中央部)	576	25.66	14.79				
積雪(周辺部)	1152	22.63	26.09				
積雪無			43.09	0.2	8.62	10.41	10.41
積雪有			83.97	0.2	16.79	21.77	21.77

注 1) 内部柱等は柱材，天井材等の概算値。

注 2) 壁量計算による必要壁長は積雪無 11cm/m²，積雪有 23cm/m²。

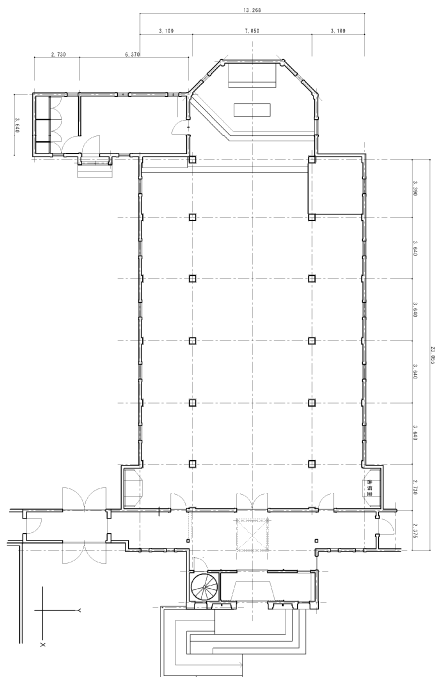


図-3 聖堂平面図

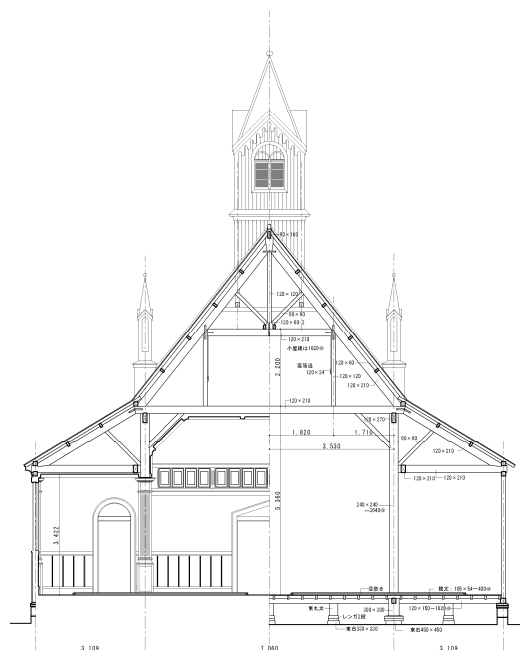


図-4 聖堂断面図

建物に親しんできた関係者の心情、改修に要する所要経費などから総合的に判断すると、必ずしも現実的ではないと判断した。そこで、今回の耐震改修では、現行法規に従って建築された木造建築と同等の耐震性能確保を必須要件とはせず、内部空間や内外装に影響を与えない範囲で可能な耐震補強案を考えることにした。したがって、この耐震改修は現行建築法規の想定する耐震性能を満たすものではなく、あくまでも大地震時の倒壊危険性を低減することを目標としたものである。

3. 地震力の想定

当該建物は図-2 に示されるように耐力壁線区画（張間方向約 13m、桁行方向約 20m、面積約 270m²）が木造としてはかなり広く、かつ天井部分に剛性の高い水平構面が存在しない。このため、仮に建物全体としては必要な耐震要素が配置されていても、実際にはその耐震要素まで地震力が有効に伝わらない可能性が高い²⁾。そこで、建物を全体的に捉える一般的な基本仮定ではなく、張間方向の軸組一連あたりの地震力と耐震補強案を考えることにした。この考えに従い、軸組一連あたりの荷重概算値³⁾及び壁量計算規定に基づく必要せん断耐力⁴⁾を計算した結果を表 1 に示す。

計算上の必要耐力は積雪の有無により大きく異なっているが、今回対象としている教会においては、実際には自然落雪や雪下ろしにより、屋根上に留まっている積雪は僅かであると聞き及んでいる。この実態を考慮した結果、積雪荷重は無視し、改修設計

用の目標せん断耐力（軸組 1 連あたり）を 10.41kN（荷重計算による数値と壁量計算による数値の大きい方）とした。ただし、この設定は自然落雪と雪下ろしを前提としている。

4. 耐震改修計画

4.1. 桁行方向の計画

当該建物は桁行方向には長い外壁があり、耐力壁方式による耐震計画が可能である（図-3）。この部分を両面木ずり壁（片面 0.98kN/m、両面 1.96kN/m）と仮定して概算すると軸組一連あたりのせん断耐力が 9.41kN となり、現状でも目標せん断耐力 10.41kN の 90%程度は満たしているとみなせる。外壁の下には一体化された布基礎が無いと脚部の固定が困難であり、これ以上の外壁部分の強化による耐震性能の向上は期待しにくい。以上より、柱脚・柱頭部、筋かい端部の接合補強と、外壁下見板（新規部材）の接合仕様の指定のみを行うことにした。

4.2. 張間方向の計画

一方、張間方向には壁面がわずかしかなく、また壁線間隔が極めて長い（図-4）。このため、聖堂内部に面材耐力壁や筋かい軸組を取り付けるなど、何らかの空間変更を行わない限り、耐力壁方式による耐震計画は成り立たない。しかし、聖堂としての使用性や内装・空間の意匠価値への影響を考えると、このような改修は行いにくい。そこで、聖堂内部の改修は避け、人目に触れない小屋裏部分のみで施工可能な柱・横架材接合部の補強と、内部柱と横架材とをつなぐ鋼製方杖部材の取り付けによる補強を施し、

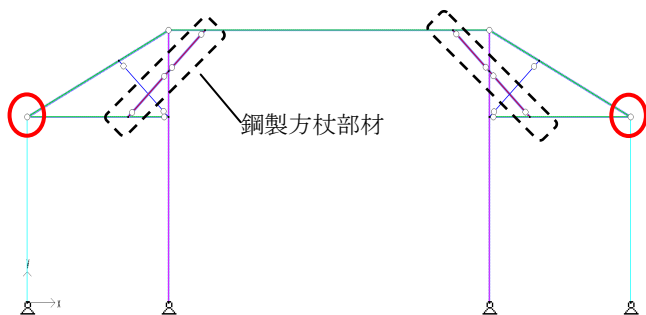


図-5 軸組の基本構造モデル
(外壁柱頭部で圧縮力、引き抜き力ともに伝達可能)



図-6 小屋裏から見た鋼製方杖部材
(図-5の破線で囲まれた部材)

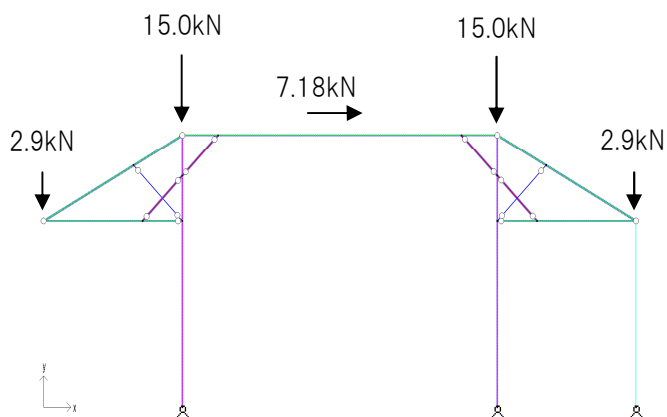


図-7 軸組の基本構造モデル
(外壁柱頭部で圧縮力のみ伝達可能)

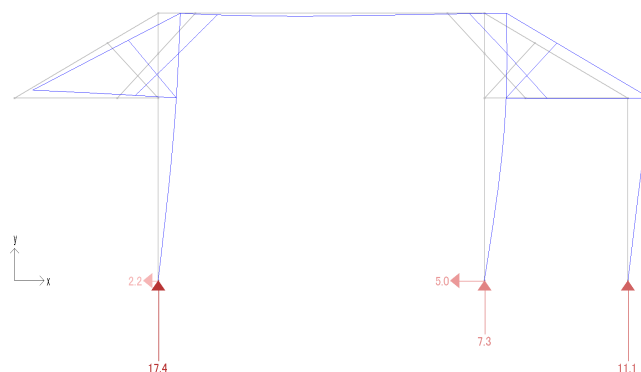


図-8 変位図

地震時の倒壊危険性を低減することにした。対象としている軸組の構造モデルを図-5に示す。ただし、接合部は全てピン接合と仮定し、補強材として図-6に示すような鋼製アングルの方杖材を取り付けてある。

外壁柱頭部(図-5内○囲み部分)は小屋裏の空間が狭く、接合補強が困難であるため、地震力が大きくなるとこの部分の柱に引き抜き力が伝達されず、図-5の構造モデルとは適合しない。そこでこれを考慮し、外壁柱は圧縮力のみを伝達し、引き抜き力に対しては抵抗できないと仮定すると、軸組を図-7のように再モデル化することができる。

図-7の内部柱柱頭部と負担幅3.64mの範囲にある外壁柱頭部に加わる鉛直荷重を概算し、この鉛直荷重が加わった状態で、梁に加わる水平力を変えながら、汎用FEMフレーム解析ソフト「Multiframe 3D」(開発元: Formation Design Systems, 日本語版: フォーラムエイト)を用いて試行錯誤計算を行った。

現行の許容応力度設計レベルにおける木造建築(在来構法)の許容層間変形角は $1/120\text{rad}$ であるが、図-4の軸組は耐力壁構造に比べて水平剛性が低く、この変形角を確保することは難しい。また、聖堂内部では一般住宅などに比べ、家具転倒などの危険性が少ないこと、倒壊防止を主目的とした耐震改修であることを考慮し、許容変形角を $1/60\text{rad}$ と設定した⁵⁾。

接合部をピンと仮定して変形角 $1/60\text{rad}$ に対する水平力を計算すると、目標せん断耐力の69%(7.18kN: 図-7参照)に相当するという結果が得られた。ただし、この計算ではピン接合を仮定しているが、木造軸組では実際には接合部変位が生じるため、軸組み全体の水平変位が増大する。この変位増大を正確に計算するには、個々の接合仕様に対する荷重-すべり曲線を実験的に把握する必要がある。そのため、ここでは経験的概算値として、実際の水平変位を図-8の変位図に見られる数値の2倍と見積も

り、この概算値が 1/60rad.となるときの水平力を採用した。この軸組は脚部が布基礎に固定されていないこと、外壁柱頭部と上部小屋組とが引き抜き力に対して有効に接合されていないことなどから、空間の限られた小屋裏部分での耐震補強はこれが限界であると考えられる。

以上により、現状の内外装を変更しない範囲でも、桁行方向には目標せん断耐力の 90%程度、張間方向には目標せん断耐力の 69%程度の耐力確保が可能であるという結果となった。

4.3. 接合部・水平構面補強計画

上記の性能を担保するための各部補強を行うことにした。接合部補強に際しては、使用接合耐力を次のように定めた。

- (1) 市販接合金物を使用する接合部については、その短期許容耐力を基準とした。
- (2) 鋼製方杖部材の接合部耐力については既存の設計資料が無いため、使用する接合具（東日本パワーファスニング製パネリド P6×110Ⅱ⁺）と密度の低いスギ材を用いた実験を行い、安全を見込んだ接合具 1 本あたりの短期許容耐力を 1.93kN とした。

汎用 FEM フレーム解析ソフト「Multiframe 3D」を用いて求めた軸力から得られた各接合部の必要耐力より、上記の性能を確保するための耐震補強仕様を決定した。

この耐震改修では軸組一連を単位として必要耐力の計算を行っているため、建物全体で水平耐力を考える場合と比べると、水平構面剛性の重要性は相対的には低い⁶⁾。しかし、実際に水平力が加わったときの軸組の面外曲げや横倒れに対する抵抗は、このままでは不十分であると考えられるため、鋼製ブレースを用いて図-9 のように水平構面補強を行った。

文献

- 1) 平成 12 年建設省告示第 1347 号
- 2) (財) 日本建築防災協会編：” 木造住宅の耐震

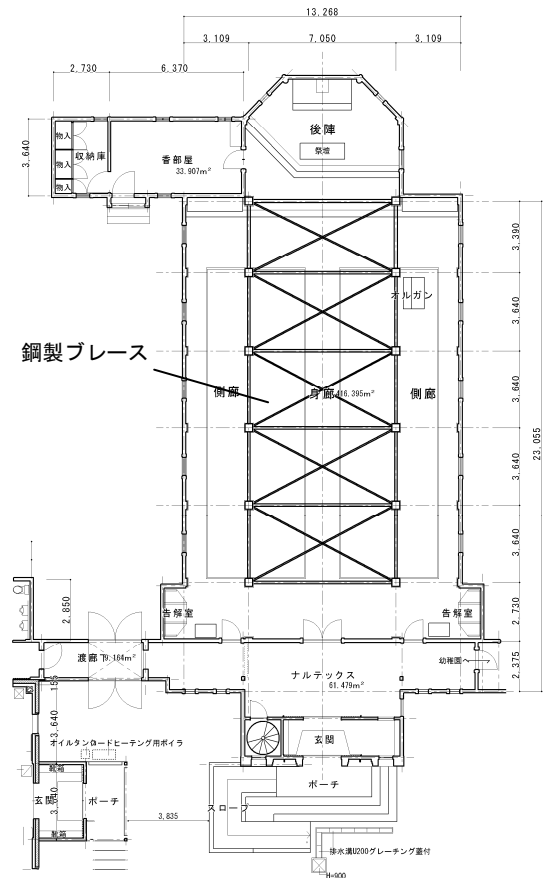


図-9 水平構面の補強

診断と補強方法 木造住宅の耐震精密診断と補強方法（改訂版）”，日本建築防災協会，東京，p124，2005.

- 3) 建築基準法施行令第 84 条
- 4) 建築基準法施行令第 46 条
- 5) 日本建築学会編：” 木質系耐力壁形式構造に関する Q&A”，日本建築学会，東京，p4-5，2011.
- 6) 平井卓郎，宮澤健二，小松幸平：” 木質構造[第 3 版]”，東洋書店，東京，p194-215，2009.

(北大院農) ○麻生知裕、幸田圭一、浦木康光
 (森林総研) 久保智史、山田竜彦
 (農研機構) 中嶋 勇

<諸言>

木材のパルプ化や酵素糖化の前処理時に大量に排出されるリグニンは、主に熱源としての利用に留まっている。リグニンの有効利用を目指す開発研究の一環として、当研究グループでは、単離リグニンに水溶性のポリエチレングリコールを導入した両親媒性リグニン誘導体を開発した¹⁾。この誘導体は明確な界面活性能を示し、非イオン性の界面活性剤としての機能を有することが示されている。

さらに、セメントの成分である焼石灰に対して、セメント減水剤として利用されているリグノスルホン酸 (LS) より高い分散能を与え、AE 型セメント減水剤としての実用性が示唆された²⁾。

そこで、本研究では、実際のセメントを用いて、種々の工業的に入手できる単離リグニンやパルプ化黒液から調製した両親媒性誘導体のセメント分散性を評価した。特に、北海道という寒冷地での使用も考慮して、JIS 規格には定義されていないが、低温における分散性も評価した。

<実験>

スギのソーダ蒸解黒液の噴霧乾燥物 (SL)、針葉樹のクラフトパルプ化黒液 (KLLiq) および KLLiq から酸沈殿によって単離したクラフトリグニン (KL) を原料とし、これらとエポキシ基を持つ 3 種の PEG 誘導体 (PEGDE, EPEG と DAEO) とを反応させて、両親媒性リグニン誘導体を調製した。また、広葉樹のクラフトパルプ化黒液 (HKLLiq) およびこの単離リグニン (HKL) からも同様に誘導体を調製した。

セメントに対し 0~0.8% (w/w) の両親媒性リグニン誘導体の水溶液を加え攪拌後、フロー試験を行い、次式からフロー値 (Γ_p) を求めた。この測定は、室温 (20°C) および 6°C の条件下で行った。(JIS R 5201)

$$\Gamma_p = \frac{\pi(F_p/2)^2 - \pi(F_0/2)^2}{\pi(F_0/2)^2} \quad F_0: \text{Diameter of bottom of flow corn (mm)},$$

$$F_p: \text{Diameter of cement paste (mm)}$$

また、セメントに対し 0~0.8% (w/w) の両親媒性誘導体の水溶液を混合し、室温または 6°C で 24 時間養生して得られた試験体の曲げ試験を行い、曲げ強さを求めた。

<結果・考察>

本研究では、セメント分散剤である LS を対照試料として用い、そのセメント分散能の比較により両親媒性リグニン誘導体の有用性を評価した。室温では、EPEG を用いて調製した種々の両親媒性リグニン誘導体が、LS よりも高い分散性能を示した (Fig.1)。特に、EPEG-KL は LS の 1/4 の添加量でも同等の分散能を示した。一方、EPEG シリーズよりも高い界面活性能を有する DAEO シリーズは、セメント分散能が全く無いことが、本研究で明らかとなった。

また、PEG4000 や EPEG のみでも分散試験を行ったが、セメント分散能は観測されなかった。これらの結果より、セメント分散能発現には、1 分子中に EPEG 領域とリグニン領域が共存することが重要であり、他の黒液成分に含まれる糖類あるいはその分解物は、分散性を低減することが

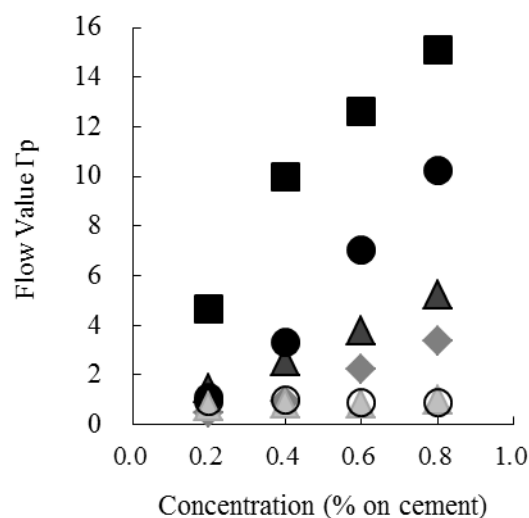


Figure 1. Dispersion of cement with LS(◆), EPEG-SL(▲), EPEG-KLLiq(●), DAEO-SL(△), DAEO-KLLiq(○) and EPEG-KL(■) at 20°C.

明らかとなった。

Fig.2 は、低温での分散能を示している。この図より、EPEG シリーズは、低温でも高い分散能が発現することを確認し、寒冷地の使用できる優れたセメント分散剤であることが分かった。

一方、広葉樹由来の HKLliq や HKL から調製した誘導体についても分散能を評価したが (Fig.3)、針葉樹材の KL や KLiqli と比べて分散能は低く、グアイアシルリグニンがセメント分散剤の有用な原料であることが示唆された。

セメントの力学物性に及ぼす両親媒性リグニン誘導体の影響を調べるために、セメント形成時に種々の量のリグニン誘導体を加えて、その曲げ強度を測定した。ここでは、EPEG-KLiqli を試料とした結果を示す。

EPEG-KLiqli を添加し、室温で養生により固体化したセメント成形体は、いずれの濃度においても、水のみで成形したものと同等、あるいはそれ以上の曲げ強度を示した (Fig.4)。また、6°Cで養生したセメント成形体でも、EPEG-KLiqli 添加物が無添加物より高い曲げ強度を示したが、室温で養生したものと比較すると、全てに試験片の強度が低温で低下した (Fig.5)。

以上のことより、EPEG と工業リグニンから調製した両親媒性リグニン誘導体が、LS より少ない量で高い分散能を発揮し、且つ、曲げ強度の低下も引き起こさなかったことより、この誘導体は寒冷地においても使用可能なセメント分散剤であることが、本研究によって示された。

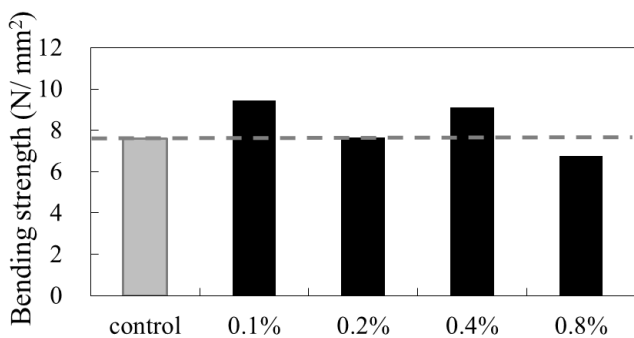


Figure 4. Bending strength of cement with EPEG-KLiqli cured at 20°C

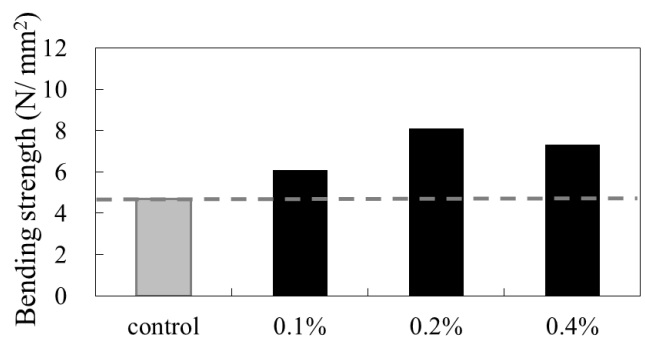


Figure 5. Bending strength of cement with EPEG-KLiqli cured at 6°C

【参考文献】

- 1) H. Homma, et al. Journal of Wood Chemistry and Technology 28(4), 270-282(2008).
- 2) H. Homma, et al. Journal of Wood Chemistry and Technology 30(2), 164-174(2010).

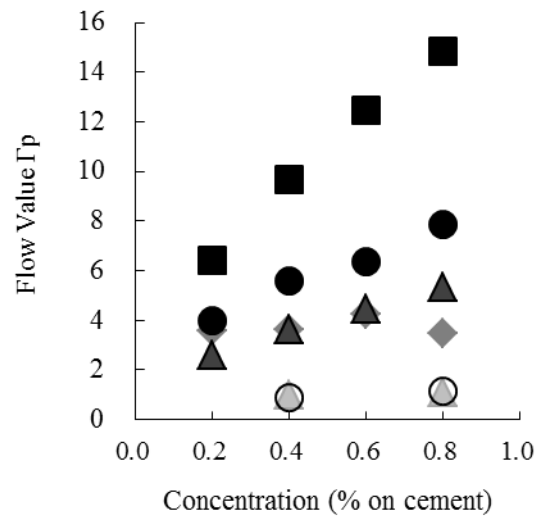


Figure 2. Dispersion of cement with LS(◆), EPEG-SL(▲), EPEG-KLiqli(●), DAEO-SL(▲), DAEO-KLiqli(○) and EPEG-KL(■) at 6°C.

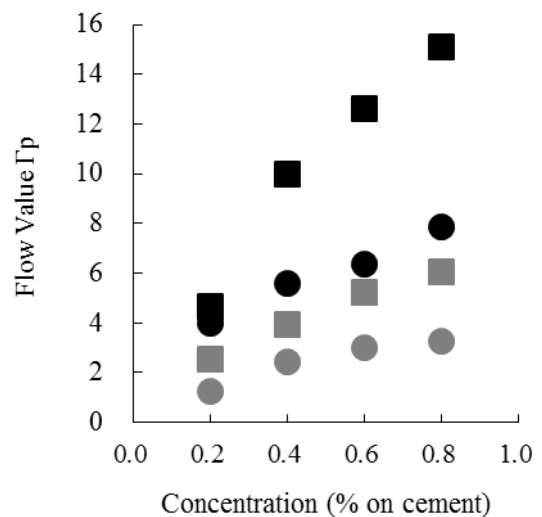


Figure 3. Dispersion of cement with EPEG-KLiqli(●), EPEG-KL(■), EPEG-HKLiqli(●), and EPEG-HKL(■) at 20°C.

P-2 食用担子菌栽培・加工残渣からの有用糖類の抽出利用

(北大院農) ○千鹿野紀, 玉井裕, 矢島崇, 宮本敏澄
(北海道立林産試験場) 原田陽

【はじめに】

現在、食用担子菌は国内で年間約 45 万トンも生産されており、それに伴って規格外品や廃菌床などの栽培・加工残渣も廃棄物として大量に排出されている。これらの一部は堆肥や飼料などで再利用されているものの、多くは未利用資源となっており、有効利用が求められている。

そこで本研究では、食用担子菌の栽培・加工残渣中に残存する糖類に着目し、規格外品から食用担子菌の細胞壁構成多糖類であるキチン、キトサンといったキチン質の製造を試みた。また、廃菌床においても菌体由来のキトサンの抽出を試みた。さらに、廃菌床を酵素糖化基質として利用することを目指して、糖化効率向上における、熱水やアルカリ、酸での処理の有効性を検討した。

【材料と方法】

材料：規格外品に相当するものとして、市販の食用担子菌 6 種（シイタケ、マッシュルーム、マイタケ、ブナシメジ、タモギタケ、エノキタケ）を用いた。廃菌床試料にはシイタケの廃菌床を用いた。上記を凍結乾燥し、粉末化したものを実験用試料とした。

1. 規格外品・廃菌床からのキチン質の製造、特性評価

規格外品試料 6 種を 1M 水酸化ナトリウム水溶液 (w : v/1 : 40) で 95 °C、30 分処理し、アルカリ可溶部を除去した。さらにアルカリ不溶残渣を 2 %酢酸 (w : v/1 : 100) で 95 °C、6 時間処理することで、酸に不溶の粗キチン (キチン-β-グルカン複合体) である沈殿と、酸可溶のキトサンやグルコサミンオリゴ糖を含む上澄みに分画した。その後、上澄みを再びアルカリ性にすることでキトサンを沈殿させた。また、シイタケ廃菌床においても、同様に分画し、キトサンの製造を試みた。粗キチンの特性評価は、構成単位である N-アセチルグルコサミン、及びグルコサミンを合わせたグルコサミン回収率を測定することで、粗キチン中のキチンの割合を評価した。

2. 廃菌床の酵素糖化試験

廃菌床の化学的前処理：廃培地試料を熱水 (w : v/1 : 10)、または 1M 水酸化ナトリウム水溶液 (w : v/1 : 10) を用いて、100°C、30 分処理した。その後、遠心分離して上澄みを除去した残渣を酵素糖化用の基質として供した。また、実験 1 でシイタケ廃菌床から分画した、アルカリ、酸不溶画分も同様に酵素糖化用基質として供した。

基質の酵素糖化：未処理の廃菌床、及び処理した各基質に 0.1M 酢酸緩衝液 (pH 4.8) に溶かしたメイセラゼ (20FPU/乾燥基質 1 g) を加え、48 時間振とう (50 °C、80 回/分) した。その後、5 分間煮沸し、酵素を失活させた。上澄みを遠心分離 (12000 rpm, 15 分) により回収し、HPLC を用いてグルコース濃度を測定した。糖化率は、各基質当たりのグルコース収量に重量変化を考慮した、グルコース収率で評価した。

【結果と考察】

1. キチン質の製造、及び特性評価

各規格外品試料、シイタケ廃菌床からの粗キチン、キトサンの収率、及び各粗キチンからのグルコサミン回収率を表 1 に示す。表 1 より、規格外品試料からは、粗キチンの収率やそのグルコサミン回収率は菌種により大きく異なるものの、粗キチンの製造が可能であることがわかった。今回製造した粗キチンはキチンと β -グルカンから成る複合体であることを考えると、グルコサミン回収率が比較的高い、マッシュルームやエノキタケは、キチン源として利用できる可能性が示唆された。また、キトサンに関しては、規格外品試料、廃菌床試料から少量ながら製造できる可能性が示唆された。

表1. キチン質の収率、及び特性評価

試料	アルカリ可溶部(%)	粗キチン(%)	キトサン(%)	グルコサミン回収率(%)
シイタケ	70.0	25.5	1.0	19.3
マッシュルーム	85.8	11.2	1.1	51.2
マイタケ	62.6	26.9	1.6	13.7
ブナシメジ	86.7	9.5	1.8	26.0
タモギタケ	81.7	14.3	0.70	27.8
エノキタケ	76.9	18.2	1.7	31.9
シイタケ廃菌床	59.6	—	3.2	—

2. 廃菌床、化学的前処理廃菌床の酵素糖化

各処理基質のグルコース収量を図 1 に示す。図 1 より、熱水、アルカリ、アルカリと酸の各処理によってグルコース収量は増加することがわかった。特にアルカリ処理、アルカリと酸の処理を行った基質は、未処理のものに比べてそれぞれ 1.7 倍、2.9 倍とグルコース収量の大きな増加が見られた。しかし、基質重量もそれぞれ 0.42 倍、0.35 倍と減少が見られた。そこで、処理による基質の重量変化を考慮し、処理前の廃菌床重量当たりのグルコース収量からグルコース収率を計算した (図 2)。図 2 より、熱水やアルカリで処理した基質ではグルコース収率に有意差は見られなかった。一方、アルカリと酸で処理した基質では有意な増加が見られ、処理の有効性が示唆された。このアルカリと酸の処理では、基質からのヘミセルロースやリグニンの除去により、セルロースの糖化効率が向上したと示唆される。

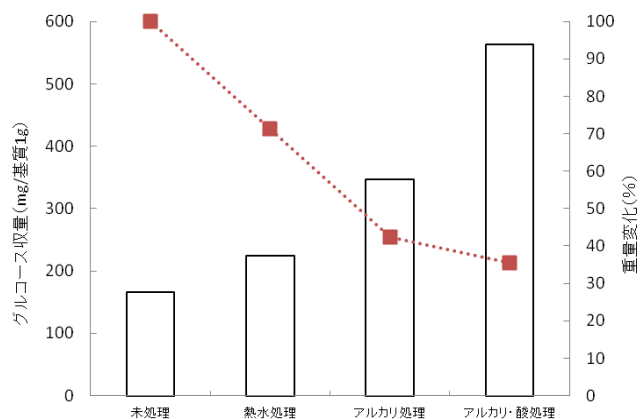


図1. 各処理がグルコース収量、基質重量に与える影響

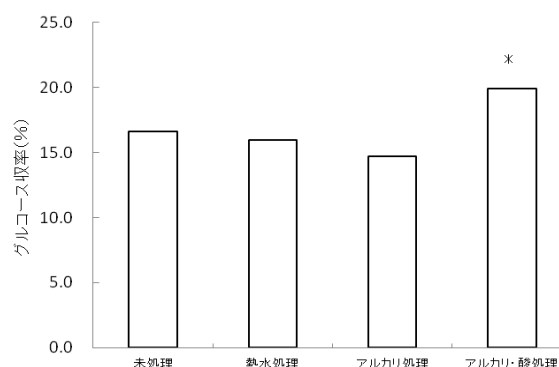


図2. 各処理がグルコース収率に与える影響

* $\rho < 0.05$ (Tukey test)

P-3 カラマツ大径材による建築用材生産技術の検討

－人工乾燥技術の差異と比較－

(北林産試) ○伊藤洋一

1. はじめに

林産試験場では、今後生産量の増大が予想されるカラマツ大径材について、品質と性能の確かな建築用材として安定供給するための要素技術として、用途ごとの原木選別基準、住宅用構造材の製材・乾燥技術開発を行うことにより付加価値を高め、需要拡大を図るとともに、道内木材産業等の競争力強化に寄与することを目指している。重要なポイントは、乾燥後の製品間の品質むら、特に含水率むらを小さくすることや表面と内部の含水率差(水分傾斜)を最小限に抑えることである。これらのことは、乾燥技術上では、

- 1) 乾燥後の養生時間を短縮させる
- 2) 乾燥後の狂い(ねじれ, そり, 曲がり)を抑制させる

方法を検討することとなる。

製品間の含水率むらや表面と内部の含水率差(水分傾斜)を抑制する方法としては、高周波蒸気複合乾燥方法があり、道外では導入している工場もある一方で、その特徴が正確に理解されずにいることもある。そこで本研究では、カラマツ大径材から製材した乾燥材の品質と二つの乾燥方法

- ①蒸気式人工乾燥方法
- ②高周波蒸気複合乾燥方法

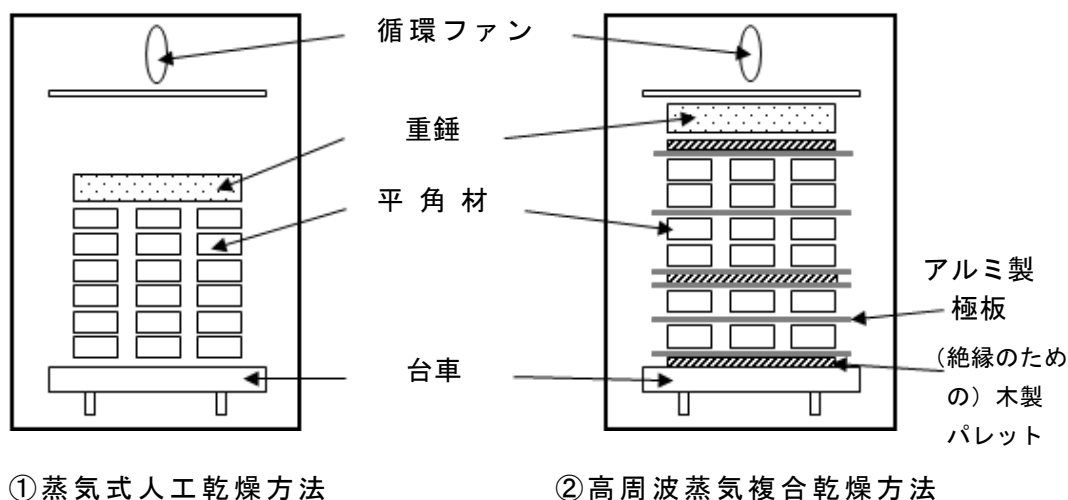
の比較検討結果について報告する。

2. 実験

2. 1 製材および棧積方法

カラマツ大径材(十勝管内産, 径級46~54cm)から、厚120×幅295×長4000mmの心去り平角材を採材した。採材の際には、原木の心からの距離を2cm以上あける³⁾よう配慮した。平角材を棧積(3列×6段, 第1図)し、乾燥試験を行った。使用した人工乾燥装置は、新柴設備製蒸気式人工乾燥装置SKD-20LPT(平成21年設置, 標準収容材積5.6m³(約20石))である。棧積時には、下記の点に留意した。

- 1) 循環ファンが上部にある乾燥装置は棧積下部の乾燥が早くなるので、採材後の重量が重い平角材をできるだけ下部に配置する。
- 2) 重錘直下の棧木厚さを厚くすることや棧積み側面から乾燥室壁面までの距離を十分に取ることにより、乾燥装置内の温湿度むらを抑制するよう配慮する。
- 3) 使用棧木は、蒸気式人工乾燥の場合、改良棧木(アルミ角パイプ)を使うが、高周波蒸気複合乾燥の場合は高周波印加中に発熱してしまうため、木製棧木を使用する。



①蒸気式人工乾燥方法

②高周波蒸気複合乾燥方法

第1図 試験材の棧積方法

2. 2 乾燥方法

前述の二つの乾燥方法（①蒸気式人工乾燥方法，②高周波蒸気複合乾燥方法）により，比較した。

高周波蒸気複合乾燥の特徴としては，次のような点があげられる⁴⁾。

- 1) 従来の蒸気式人工乾燥に比べて，短時間で乾燥ができる
- 2) 蒸気による外部加熱と高周波による内部加熱の組み合わせにより，含水率むらの少ない乾燥材が生産できる
- 3) 高周波印加の条件によっては乾燥コストが増大することがある。

今回の試験で採用した乾燥スケジュールは，既報³⁾や予備試験の結果を参考にした（**第1表**）。

第1表 カラマツ平角材の乾燥スケジュール

段階	工程	①蒸気式人工乾燥方法				②高周波蒸気複合乾燥方法				
		乾球 温度 (°C)	湿球 温度 (°C)	設定 時間 (h)	循環ファン の回転 周波数 (Hz)	工程	乾球 温度 (°C)	湿球 温度 (°C)	設定 時間 (h)	循環ファン の回転 周波数 (Hz)
1	蒸煮	95	95	14	58	蒸煮	95	95	14	58
2	昇温・乾燥	120	90	10	58	昇温・乾燥	120	90	10	58
3	乾燥	110	80	18	58	乾燥	110	80	18	58
4	—	—	—	—	—	高周波 蒸気複合 乾燥	90	60	48	58
5	乾燥	90	60	146	50	乾燥	90	60	70	50
6	冷却	—	—	24	—	冷却	—	—	24	—

注1) 平角材寸法：厚120×幅295×長4000mm

注2) 乾燥所要日数：①蒸気式人工乾燥 約8日，②高周波蒸気複合乾燥 約7日

注3) 最大高周波出力15kW，発振周波数13.56MHz

注4) 積み込みブロック数2（上段・下段）

高周波蒸気複合乾燥の段階4の設定時間中は，過度の材温上昇を避けるため，棧積下段を高周波印加（10分）→棧積上段を高周波印加（10分）→休止（20分）を一つのサイクルとし，これを繰り返すことにより，計48時間かけて乾燥を行っている。この間は材温を概ね95～100℃に制御するよう事前に試験材重量や寸法，目標仕上がり含水率等を制御盤上に打ち込み，試算することにより，印加のための高周波出力を連続的にコントロールしている。

また，乾燥材が住宅用構造材に使用されることから，目標仕上がり含水率を15～17%に設定した。

3. 結果

乾燥試験時には，第1図のように試験材18本を棧積したが，最上段である6段目には心掛かりの試験材や乾燥前に大きな心割れが生じている試験材もあったため，これらの試験材は評価の対象から除外した。**第2表**に乾燥試験結果を示す。乾燥所要日数では，ほぼ同様の初期含水率から，高周波蒸気複合乾燥の方が約1日短い乾燥時間で仕上げる事ができた。表面割れについては，両者とも実用上差し支えない程度の大きさであった。

第2図に乾燥後の水分傾斜を示す。今回の乾燥試験では，高周波蒸気複合乾燥は従来の蒸気式乾燥に比べて，乾燥所要日数の短縮に加え，乾燥後の水分傾斜を抑制することが可能と想定していたが，今回の乾燥スケジュールではその差はわずかであった。第1表の高周波蒸気複合乾燥の時間を延長することで水分傾斜はさらに縮まると予想されるが，高周波印加時間が長くなることによる乾燥コスト増との兼ね合いを考え，バランスのとれた乾燥スケジュールを検討していく必要がある。また，高周波印加に必要なアルミ製極板の棧積やリード線の接続など，蒸気式乾燥に比べて乾燥前後の手間がかかることや収容材積が

少なくなることも考え合わせる必要がある。

第2表 カラマツ平角材の乾燥試験結果

	試験 材数 (本)	乾燥 所要 日数 (日)	平均 初期 含水率 (%)	平均 仕上 含水率 (%)	表面 割れ 面積 (cm ² /本)
①蒸気式 人工乾燥	15	7.8	43.9	17.4	9.9
②高周波 蒸気 複合乾燥	15	6.7	46.9	16.6	16.0

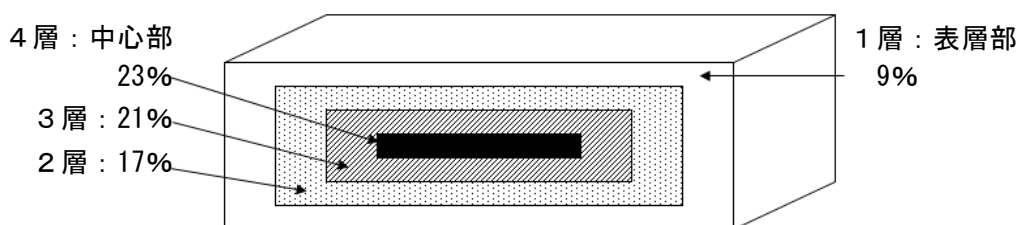
注1) 平角材寸法：厚120×幅295×長4000mm

注2) 最大高周波出力15kW，発振周波数13.56MHz

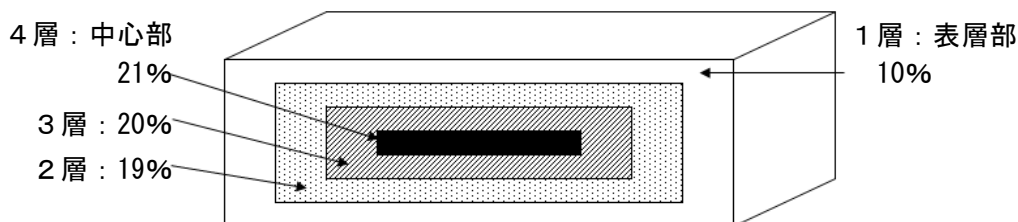
注3) 積み込みブロック数2（上段・下段）

注4) 内部割れは，全ての試験材で認められなかった。

①蒸気式人工乾燥（平均含水率17.4%）



②高周波蒸気複合乾燥（平均含水率16.6%）



第2図 乾燥材の水分傾斜

4. おわりに

カラマツ大径材による建築用材生産技術で重要となる乾燥方法の検討を，蒸気式人工乾燥と高周波蒸気複合乾燥の二つの方法で行った。その結果，高周波蒸気複合乾燥方法では，乾燥材の品質と乾燥コストとのバランスを考え，条件設定を行っていくことが重要と思われた。

文献

- 1) 北海道：平成22年度北海道森林づくり白書，66-69（2011）
- 2) 北海道水産林務部林務局林業木材課：平成21年度カラマツ素材・製材流通調査 平成23年2月（2011）
- 3) 伊藤洋一：平成23年北海道森づくり研究成果発表会（木材利用部門），もっとたくさんカラマツの柱を使えるようにするために～製材・乾燥技術について～（2011）
- 4) 小野広治：高周波・蒸気複合乾燥の特長について，センターだより（奈良県森林技術センター），4-5（2002）

P-4 道産トドマツ材の曲げ加工技術の検討

(北林産試) ○伊藤洋一

1. はじめに

曲げ加工は、昔からあった木材の加工法のひとつである。北海道では、明治11年(1878年)に札幌にあった開拓使工業局の木工所で馬そり部材としての曲木が始められている。当時の木材を軟らかくするための方法は、長い時間お湯に浸漬しておくか、または釜の中で蒸すことであった¹⁾。これに対し、電子レンジを使ったマイクロ波加熱では、加熱させる木材の寸法的制約はあるが、比較的短時間に曲げ加工が可能となる。マイクロ波加熱による曲げ加工方法の特徴は、次のとおり。

- 1) エネルギー効率がが高く、材全体を短時間に比較的均一に加熱することが可能で、変形時の応力集中を防ぐことができる。
- 2) 加熱させる木材にあらかじめラップを巻いておくことにより、材温の上昇とともに材内部の圧力が上昇し、100℃以上の高温域まで加熱することができる。
- 3) 加熱を効率的に行うためには、曲げ加工しようとする木材をあらかじめ飽水状態近くまで含水率を上昇させておく必要がある。

また、水蒸気処理による曲げ加工では、蒸気加熱に用いるオートクレーブの大きさに応じて、比較的大きな寸法の木材を加熱し、曲げ加工することができる。同時に、より高い温度の水蒸気を利用することで、短時間で比較的簡単に曲げ加工することもできるようになった。水蒸気処理による曲げ加工方法の特徴は、次のとおり。

- 1) あらかじめ飽水状態近くまで木材の含水率を上昇させておく必要がない。
- 2) 従来の熱湯浸漬やマイクロ波加熱方法に比べて、短時間(数分～数十分)で曲げ加工できるようになる。
- 3) マイクロ波加熱方法に比べて、加熱させる木材の寸法的制約が小さい。
- 4) イニシャルコストがマイクロ波加熱(電子レンジ)に比べて高い。

本研究では、最近普及してきたウォーターオープンを使い、その蒸気加熱機能を利用し、木材の曲げ加工方法の改善を試みた。ウォーターオープンを使った蒸気加熱方法の特徴は、次のとおり。

- 1) 数種の加熱機能のうち、水を与えながら蒸す機能(蒸し物加熱)を選択することにより、事前に木材の含水率を上昇させておく必要がない。
- 2) 従来の熱湯浸漬やマイクロ波加熱方法に比べて、短時間(数分～数十分)で曲げ加工できるようになる。
- 3) マイクロ波加熱方法と同様に、曲げようとする木材の寸法的制約を受ける。
- 4) イニシャルコストは、
電子レンジ(マイクロ波加熱) < ウォーターオープン < オートクレーブ(水蒸気処理)

なお、当該研究の曲げ加工時には、可能な限り安価な市販の治具・工具(クランプ、シャコ万力、曲げ加工時に木材に圧縮応力を与えるように密着させて添える金属板、合板等を重ね合わせて製作する曲げ型枠など)を使用した。

2. 実験

トドマツ乾燥材(含水率約15%、厚10×幅10×長350mm)をウォーターオープン(シャープ製ヘルシオ AX-2000、定格消費電力1410W)にて過熱水蒸気加熱²⁻⁴⁾した(第1図)。その条件は、次のとおり。

- 1) 加熱の種類：蒸し物加熱(蒸し物(強)モード、加熱時の材温140～160℃)
(温度測定には赤外放射温度計を使用)
- 2) 加熱時間：10～30分
(加熱時間の目安は、初期含水率15%程度の乾燥材であれば10分、
含水率50%程度の生材であれば30分)

ウォーターオーブンでの加熱後、トドマツ材にラップを巻き、材温の低下を防ぎつつ、曲げ加工を行う(第2図)。繰り返しウォーターオーブンによる加熱と曲げ加工を行うことで、木材表面に「しわ」(細胞が破壊せず、滑らかに屈曲変形している圧縮ひずみ)ができ、少しずつ曲がりやすくなる。

加熱後、曲げ加工→「しわ」(圧縮ひずみ)を作る
 を一つのサイクルとし、これを繰り返すことによって、徐々に目的の形状に変形させる。これを計3回繰り返した後、

- 1) 多角形に成形される
 - 2) 材が折れる、もしくは割れ・裂けが生じる
- などの大きな欠点が認められなかった場合の曲率を最小曲率半径とした。



第1図 ウォーターオーブんとトドマツ材



第2図 曲げ加工(曲げ型枠使用)

3. 結果と考察

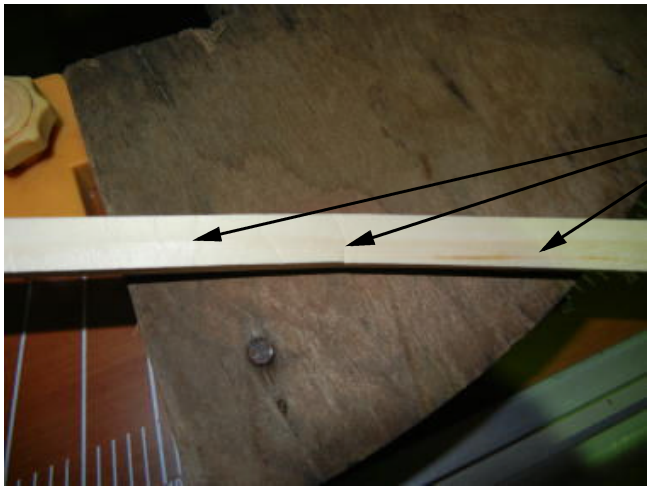
曲げやすさにおいて、トドマツは曲げにくい部類に入る樹種である(第1表)。

第1表 材厚10mmでの最小曲率半径⁵⁾

最小曲率半径(mm)				
33~41	37~45	41~49	49~57	57~65
ミズナラ ヤチダモ	ブナ ハリギリ イタヤカエデ ハルニレ	ベイヒバ シラカンバ	シトカスプルス	ウダイカンバ カラマツ トドマツ

しかし、一度の曲げ加工では難しくても、ウォーターオーブンによる加熱の場合は前述のとおり、必ずしも曲げようとする材を吸水させておく必要がない。つまり、曲げる材の内側に曲げグセを付けておき(第3図)、ウォーターオーブンによる加熱と曲げ加工を反復することで、少しずつ曲がりやすくなる。概ね2~3回の反復で曲げやすさは改善された(第2表)。

反復時の加熱を行うときには、2回目、3回目に要する加熱時間を短縮することができた。概ね1回目の加熱時間の3/4の時間で「しわ」(圧縮ひずみ)を作りだしていくことが可能であった。



曲げと加熱の反復によって
生ずる「しわ」(細胞が破壊せず、
滑らかに屈曲変形している圧縮ひずみ)

第3図 トドマツ材表面に生じた「しわ」

第2表 材厚10mmでの最小曲率半径(改善後)

曲げやすい←		→曲げにくい		
最小曲率半径(mm)				
33~41	37~45	41~49	49~57	57~65
ミズナラ ヤチダモ	ブナ ハリギリ イタヤカエデ ハルニレ	ベイヒバ シラカンバ	シトカスプルー ス	ウダイカンバ カラマツ
			3回の反復工程による	
			トドマツ	トドマツ

注1) 反復は、加熱後、曲げ加工→「しわ」(圧縮ひずみ)を作る工程を一つのサイクルとする。
注2) 反復時の加熱時間は、最初の加熱時間の3/4の時間に減じることができる

4. おわりに

本研究では、ウォーターオープンを使用したトドマツ材の曲げ加工方法の改善を試みた。そして、市販の加工治具等を使用することで、容易に曲げ加工することができた。なお、同様の方法でカラマツ材についても検討したが、曲げ加工時に多角形に成形されることが多く、今回は改善が見られなかった。樹種による材質の影響が認められ、今後さらに検討する必要がある。例えば、曲げ加工時に金属板に添わせると共に、何らかの方法で側面から強く押さえるか、締め付ける等の工夫ができれば、成功例が増える可能性はあると思われる。

以上の結果から、ウォーターオープンの機能を適切に利用することで、少額の設備投資で曲げ加工を取り入れた木製品の開発が期待された。

文献

- 1) 伊藤洋一：林産試だより1997年6月号，7-9（1997）
- 2) (独) 科学技術振興機構：産学官連携ジャーナル Vol. 2, No. 2, 10-13（2006）
- 3) 門間哲也，岸本卓士，田中源基，高見星司：シャープ技報，第91号，40-44（2005）
- 4) 門間哲也，安藤有司：電機，6月号，63-65（2005）
- 5) 伊藤洋一：林産試だより1999年7月号，11-12（1999）

P-5 北海道産人工林材を活用した単板集成材の開発 (2)

接着剤混入型木材保存剤を混合したフェノール樹脂の硬化挙動

(北林産試) ○宮崎淳子、古田直之、宮内輝久、大橋義徳

1. はじめに

演者らは、北海道産人工林材であるカラマツ、トドマツを土台など高い耐久性が求められる箇所に利用することを目的として、新しい構造材「単板集成材 (LVG)」の開発を行っている。防腐・防蟻性能を付与するための保存処理としては、接着剤混入法を採用している。接着剤混入法は、一般的な加圧注入処理に比べると簡便で、特別な処理装置を導入する必要がないことから、従来の工場設備でも保存処理材の製造できるという利点があるが、接着剤に保存剤を混合するため、接着剤の硬化に影響する可能性があることがわかっており、製造条件を確立する際にはこのことを十分に考慮する必要がある。そこで本研究では、接着剤混入法を利用して保存処理 LVL を製造する際の最適な接着条件を確立するために、木材保存剤を添加したフェノール樹脂接着剤の加熱硬化過程の動的粘弾性の変化を調べ、木材保存剤がフェノール樹脂の力学的な硬化の進展にどのような影響を及ぼしているのかを検討した。

2. 実験方法

2-1. 試料

接着剤は市販のフェノール樹脂 D (DIC 北日本ポリマ (株))、M (北海道三井化学 (株)) を用い、触媒は炭酸水素ナトリウム (関東化学 特級) を用いた。木材保存剤は、市販品 A、B を用いた。また、これらの保存剤に含まれる有効成分であるイミダクロプリド (関東化学 残留農薬試験用)、シプロコナゾール、テブコナゾール、トリアジメホン (いずれも Dr Ehrenstorfer GmbH 残留農薬試験用)、溶剤として使用されているベンジルアルコール (関東化学 鹿特級) を用いた。

フェノール樹脂 100 部に対して炭酸水素ナトリウム 3 部を加え、十分に混合した後、保存剤、または保存剤に含まれる成分または溶剤を加え、十分に混合した。この混合液にガラス繊維の組みひもを浸し、減圧下で脱気した後、常圧で 1 時間浸漬した。ひもを取り出し、余分な混合液を除いた後、まっすぐに張り、3 時間風乾した後、室温、酸化リン(V) 上で 20 時間真空乾燥した。サンプルの直径は 1mm、長さは 55mm であった。

2-2 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定は DMS6100 (SII ナノテクノロジー(株)) を用い、フィルムずりモードで測定した。スパンは 20mm であった。窒素気流下で室温から昇温速度 20°C/min で加熱し、任意の温度 (90~120°C) で保持した。2 時間加熱後、20°C/min で 180°C まで昇温して、20 分間保持し、樹脂を完全に硬化させた。測定は昇温と同時に開始し、周波数は 1Hz で、30 秒ごとに測定し、 G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ を得た。また、180°C で 20 分間加熱した硬化物の G' (G'_{∞}) を基準として G'/G'_{∞} を算出した。測定は 1 条件あたり 3 回繰り返した。

3. 結果と考察

図 1 は、保存剤を添加していないフェノール樹脂について、種々の温度で加熱したときの加熱硬化過程の G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ の変化および測定中の温度履歴を示す。なお、ここではフェノール樹脂 D の結果のみを示すが、フェノール樹脂 M についても同様の傾向が示された。

温度の上昇に伴い G' 、 G'' は減少し、 $\tan \delta$ は増大した。これは加熱によって未硬化のフェノール樹脂が軟化していることを示唆する。次に、 G' 、 G'' は増大に転じ、硬化が進んでいることが示された。 G' が増大し

はじめた時間を力学的な観点からの硬化が開始された時間とする。 G' 、 G'' ははじめ緩やかに増大し、その後急激に増大した。 G' 、 G'' の傾きの変化に対応して $\tan \delta$ にはショルダーピークが現れた。フェノール樹脂の加熱硬化過程では、はじめに熱による軟化と硬化が同時に進行することが知られている。 G' の傾きが大きくなったのは、樹脂の硬化がより顕著になったことを示唆する。その後、 G' は一定値に達し、 G'' は極大を示した。 G'' は、分子鎖の熱運動によって生じる摩擦によるエネルギーの損失の程度をあらわす。 G'' が増大した領域では、フェノール樹脂の分子量が増大し、網目状高分子が形成されているものの、その架橋密度は分子鎖がフレキシビリティを有する程度であることを示唆する。 G'' が減少した領域では、分子運動によるエネルギー損失が減少したことが示されており、架橋結合がさらに形成されて分子鎖の拘束が進んだことが示唆された。フェノール樹脂の硬化過程における動的粘弾性について、同様の変化が報告されている³⁾。

加熱温度が低くなると、 G' の増大は緩やかになり、 G' 、 $\tan \delta$ が一定値に達するまでの時間は長くなった。また、 G'' の極大ピークは長時間側にシフトした。これらのことから、温度が低いほど十分な硬化には長い時間を要することが示された。

図2は保存剤AあるいはBを加えたフェノール樹脂をそれぞれ110°Cで加熱したときの G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ の経時変化を示す。 G' の増大の傾きに注目すると、保存剤を添加したフェノール樹脂では、保存剤を添加していないものよりも緩やかに増大し、保存剤を添加した場合の方が一定値に到達するまで長時間を要した。また、保存剤を添加することによって G'' のピークは長時間側にシフトした。このことから、保存剤を添加することによってフェノール樹脂の硬化は遅延されることが示された。 $\tan \delta$ 曲線に現れる1番目、2番目のピークの時間は保存剤の添加の有無にかかわらず、ほぼ同じであったが、3番目に現れるピークあるいはショルダーピークは長時間側にシフトした。このことから、保存剤を添加することによって、フェノール樹脂の分子の三次元網目構造が緻密になる過程が遅延されたと考えられる。

保存剤AおよびBに含まれる有効成分をそれぞれフェノール樹脂に加え、等温硬化過程の動的粘弾性を調べた結果、有効成分を添加したフェノール樹脂の加熱硬化過程の G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ の変化は、添加していないフェノール樹脂のそれらとほとんど同じであった。このことから、保存剤に含まれる有効成分はフェノール樹脂の硬化を遅延しないことが示された。

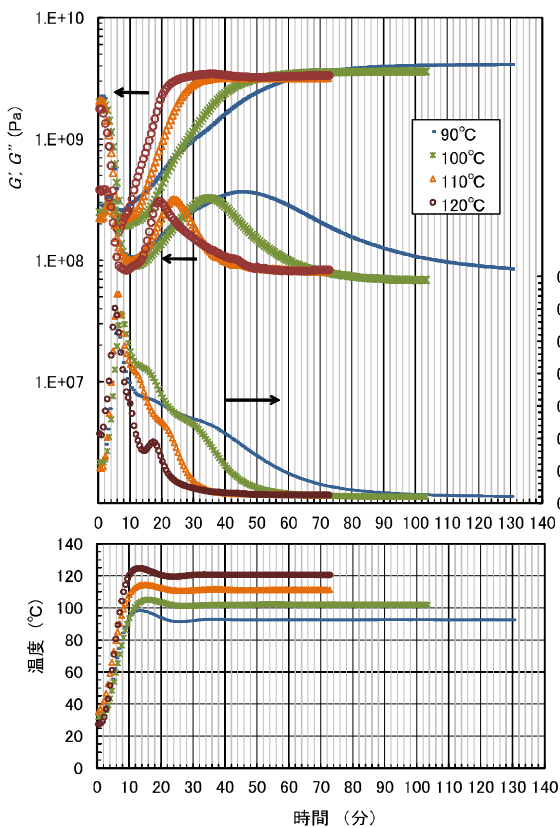


図1 種々の温度で加熱したフェノール樹脂における硬化過程の G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ の経時変化および測定中の温度

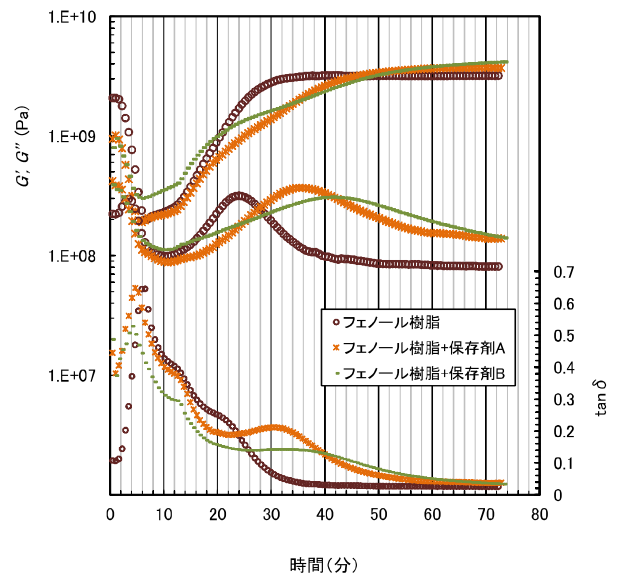


図2 木材保存剤を添加したフェノール樹脂を110°Cで加熱したときの G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ の経時変化

図3は保存剤の溶剤として用いられているベンジルアルコールを添加したフェノール樹脂を110℃で加熱したときの G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ の変化を示す。ベンジルアルコールを加えることによって G' が一定値に到達するまでの時間は遅延され、 G'' の極大は長時間側にシフトした。これらの変化は図2に示した保存剤を加えた場合の変化と類似していた。また、ベンジルアルコールを加えたときの $\tan \delta$ 曲線の変化についても、保存剤を加えた場合と類似していた。これらの結果から、ベンジルアルコールがフェノール樹脂の硬化遅延の一因であると考えられる。

図4は、ベンジルアルコールの添加量を変えたときの G'/G'_∞ が0.5に到達する時間の変化を示す。なお、力学的硬化開始時間を0分としている。ベンジルアルコールの添加量が増加すると、 G'/G'_∞ が0.5に到達する時間はより長くなったことから、ベンジルアルコールの添加量は硬化遅延と関係することが示唆された。また、ベンジルアルコールの添加による硬化遅延は、硬化温度が低いほど顕著に表れることが示された。ベンジルアルコールの沸点は205℃でフェノール樹脂を硬化させるための加熱温度よりも高い。加熱温度が低いとベンジルアルコールは揮発しにくく、フェノール樹脂中により多く残存すると考えられる。このことがフェノール樹脂の力学的な硬化の進展を遅延させたものと考えられる。

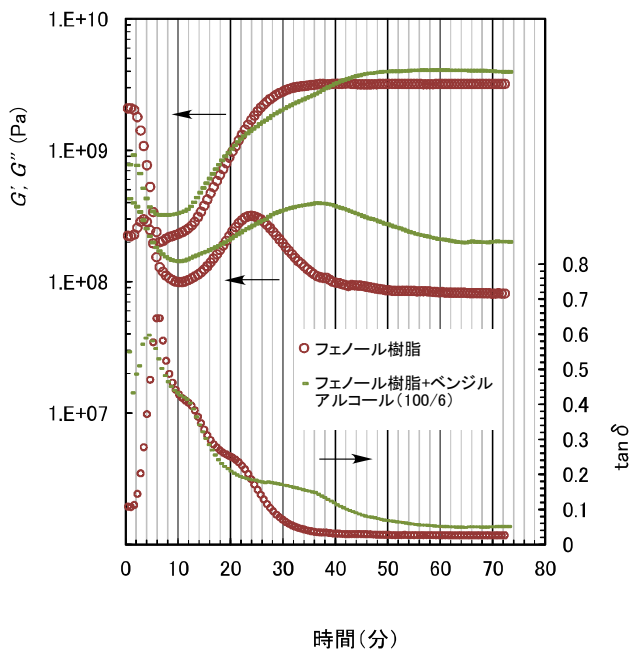


図3 ベンジルアルコールを添加したフェノール樹脂を110℃で加熱したときの G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ の経時変化

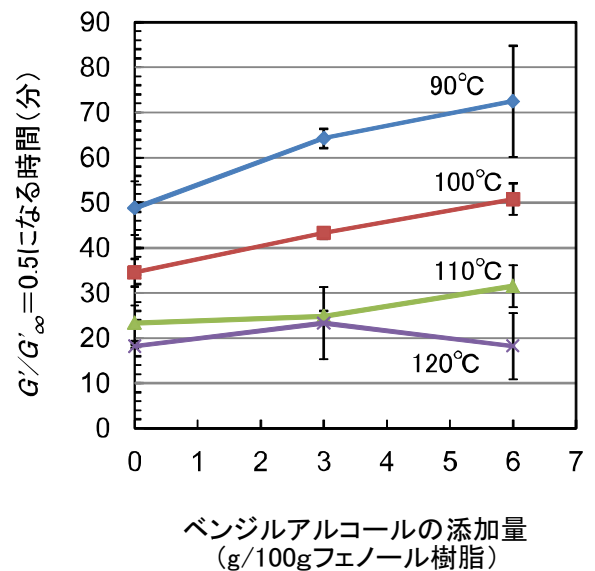


図4 ベンジルアルコールの添加量に対する $G'/G'_\infty=0.5$ に到達する時間

謝辞 本研究は農林水産省 新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業（課題名「北海道産人工林材を活用した低コストで高性能な単板集成材の開発と実用化」(H22-24)）により行った。本研究で使用した接着剤はDIC北日本ポリマ（株）、北海道三井化学（株）から提供していただいた。ここに深く謝意を表す。

文献

- 1) 宮崎淳子、平林靖、古田直之、井上明生、宮本康太、塔村真一郎：森林総合研究所交付金プロジェクト研究成果集 32, 11-25 (2011).
- 2) Markovic,S. Dunjic, B, Zlantanic, A. Djonlagic, J.: J.Appl.Poly.Sci. 81, 1902-1913 (2001)

P-6 北海道産人工林材を活用した単板集成材の開発 (3) — 接着剤混入処理法を用いて製造したLVL ラミナの防腐性能 —

(道総研 林産試験場) ○宮内 輝久、古田 直之、宮崎 淳子、(森林総研) 大村和香子、
(道総研 林産試験場) 大橋 義徳

【緒言】

現在、道総研林産試験場では、(独) 森林総合研究所および企業 3 社とともに、北海道産のカラマツ・トドマツを基材とした新しい構造材「単板集成材 (LVG)」の開発を実施している。LVG とは合板工場で積層した LVL ラミナを、集成材工場ですべて継ぎおよび積層接着して得られる軸材料であり、任意断面および長さの材料が製造可能であることから様々な構造材料に対応できると考えられる。

土台に用いる木材・木質材料には、腐朽や蟻害に対する対策として、製材の日本農林規格 (JAS)¹⁾における保存処理 K3 相当 (東北の一部及び北海道では K2) の保存処理基準を満たしていることが求められる場合がある。そこで、LVG を土台として使用することを想定し、保存処理方法として接着剤混入処理法を用いた LVL ラミナの試作を行った。本発表ではこの試作品の一部について行った防腐性能試験の結果について報告する。

【実験】

[LVL の製造] トドマツ、カラマツ (47×47×3.17 mm) 単板、フェノール樹脂接着剤 (DIC 北日本ポリマ (株)) および接着剤混入用の木材保存剤 2 種 (それぞれ A、B と称する) を用い LVL (10 ply、厚さ約 30mm) を製造した。各種 LVL より木口面が 20 × 20 mm、繊維方向が 10 mm の試験体を採材し試験に供した。なお、対照用として木材保存剤を用いていないものおよび同形状のスギおよびブナ辺材 (無垢材) も防腐効力試験に供した。

[防腐性能試験] 防腐性能試験は JIS K 1571 (2010)²⁾ 5.2.1.1 注入処理用に準じて行った。なお、試験体を実施する耐侯操作は付属書 A (規定) に従って行った。すなわち、試験体を 60℃ の循環式オープン内に 7 日間静置することで耐侯操作を行った。次に、60℃ の恒温槽で 48 時間乾燥した試験材料の質量 (M_1) を測定し、エチレンオキサイドガスにより滅菌した。供試菌として、カワラタケ (FFPRI 1030) およびオオウズラタケ (FFPRI 0507) を用いた。全容 500mL の円筒形広口ビンに 200g の石英砂を入れた後、培養液 50mL を加えた。これに、エゾマツ木粉 (0.5g) またはカバ木粉 (1.5g) を加えた後、オートクレーブにより滅菌した。滅菌後、ポテトデキストロース寒天培地で培養したオオウズラタケおよびカワラタケを、7mm のコルクボーラーで培地ごと打ち抜き、オオウズラタケはエゾマツ木粉を加えた培養瓶、カワラタケはカバ木粉を加えた培養瓶に接種した。接種後、26℃ の恒温槽内で菌体が十分に広がるまで培養した (20 日間)。これらに滅菌した試験材料を静置し (オオウズラタケの場合はプラスチック製の網を介して)、26℃ の恒温槽中に 12 週間静置した。その後、各試験材料を取り出し、室温で 24 時間 60℃ の恒温槽で 48 時間乾燥し、試験材料の質量 (M_2) を測定した。質量減少率は以下の式から算出した。

$$\text{質量減少率 (\%)} = \{(M_1 - M_2) / M_1\} \times 100$$

なお、繰り返し個数は各条件 9 個とした。

【結果と考察】

カワラタケを供試菌とした場合の結果を図 1(A) に示す。供試菌の活性を確認するために用いたブナ辺材の質量減少率は 30% 以上であり、十分な活性を有していることが確認された。木材保存剤を用いていない試験体の質量減少率はブナ辺材よりも低かったが、JIS で定められている性能基準である「質量減少率 3% 以下」を満たしていなかった。これに対し、A 社および B 社のいずれの木材保存剤も 3% 以下の質量減少率であり、性能基準を満たした。

オオウズラタケを供試菌とした場合の結果を図 1(B)に示す。試験に用いた供試菌の活性を確認するために用いたスギ辺材の質量減少率は 60%以上と高く、十分な活性を有していることが確認された。保存剤を用いていない LVL の場合、カラマツ、トドマツとも性能基準である 3%以下を満たしておらず、特にカラマツの方が高い質量減少を示していた。木材保存剤を用いた場合、トドマツでは A、B いずれの場合も質量減少率が 3%であり性能基準を満たしていた。一方、カラマツの場合、A は性能基準を満たさなかったものの 3%に近い質量率を示したが、B については性能基準を大幅に上回る高い質量減少率が認められた。

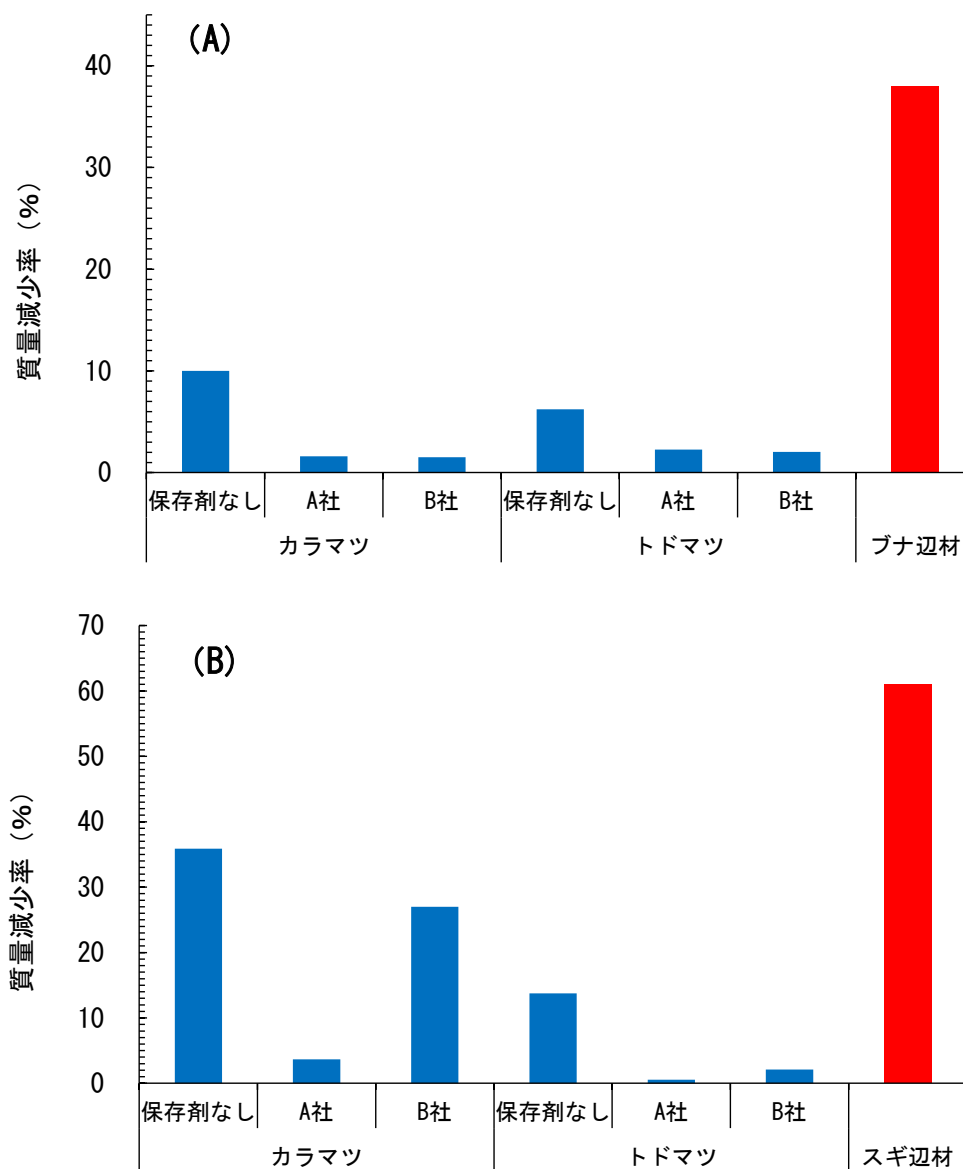


図 1 防腐性能試験の結果（質量減少率）
 (A)：カワラタケの結果、(B)：オオウズラタケの結果

【謝辞】

本研究は、「平成 22 年度新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業」（課題名：北海道産人工林材を活用した低コストで高性能な単板集成材の開発と実用化）により実施された。

【引用文献】

- 1) 「製材の日本農林規格」 農林水産省告示第 1083 号（平成 19 年 8 月 29 日）
- 2) 「日本工業規格 JIS K 1571(2010)」、日本規格協会、2010

P-7 薬剤処理木材の防火性能（その3） 促進耐候操作による塗膜および発熱性の検討

Fire Performance of Fire-Retardant-Treated Wood (3)

A Study of Long-Period Performance by Accelerated Weathering Test.

道総研林産試 河原崎政行 ○平林 靖 菊地伸一

薬剤処理木材 防火性能 促進耐候操作
燃焼発熱性試験 ISO5660

1. はじめに

北海道、そして全国的にも地場産木材の利用拡大が進められる中、公共施設等の大規模建築物の外装材や内装材への木材の需要が高まっている。中でも新たな用途として建築物の外装材が注目されている。しかし、可燃性材料である木材を耐火建築物等の外装に使用するためには、「表面に使用する木材は、地域の実情に応じて、不燃化の薬剤処理を行ったものを使用すること。また、不燃化の薬剤処理を行った木材を外壁に使用する場合は、塗装により保護すること」¹⁾と示されているように、一定の範囲内でのみ認められている。つまり、木材を使用するためには、一定水準の防火性能を付与し、火災時における安全性確保が必要となる。

木材への防火性能の付与は、一般的に燃焼を抑制する薬剤を注入処理する方法が用いられている。しかし、これまで薬剤処理木材は、もっぱら内装制限への対応を目的に開発されてきたことから、屋外環境での使用を想定していない製品が多い。薬剤処理木材を外装材として使用することについては、屋外における耐候性に関する知見が十分ではなく、経年変化による性能低下が危惧されている。また、木材は不均質な天然材料であるため、注入した薬剤が材内で均一に分布しにくく、更に節のような局部的に性質の異なる部分も存在する。このような不均質さを持つ薬剤処理木材の燃焼性状を把握するためには、小試験体を用いるコーンカロリメータ試験だけでなく、中規模試験体を用いた模型箱試験が望ましい。

本研究では、薬剤処理木材に関するこれらの課題を検討した^{2,3)}。本報ではその3として、薬剤処理木材の耐候性について促進耐候操作を用いて検討した結果を報告する。

2. 試験方法

2.1 試験体および使用薬剤

試験体に用いた木材は、スギの心材（全乾比重 0.30～0.34）とし、寸法は長さ 130×幅 105×厚さ 18mm とした。使用薬剤は一般的な無機薬剤であるリン酸・ホウ酸系（NB系）と、注入後加熱により薬剤を不溶化するリン酸アミノ樹脂系（FX系）の2種類を用いた。

試験体は、表1に示す無処理試験体と薬剤処理試験体を各3体作製した。薬剤処理試験体は、仕様（薬剤2種

類、薬剤量1または2水準、塗装の有無）により5種類とした。

スギ材への薬剤の注入は、減圧加圧注入処理装置を用い、処理条件は減圧を-0.1Mpaで30分間、加圧を0.6～0.7MPaで16～17時間とした（ともにゲージ圧）。スギ材に注入された薬剤量は、注入前後のスギ材の重量差と薬剤の濃度から計算した。薬剤処理試験体の塗装は、下塗りと中塗りにポリブタジエン樹脂系塗料を、上塗りにフッ素樹脂系塗料を用いた（表2）。また、試験体の木口は1液性エポキシ樹脂を用いてシールした。

2.2 促進耐候操作

促進耐候操作は、キセノンアークランプ式耐候性試験機を用いた。試験体の暴露時間は、0、500、1000、1500、2000時間とした。500～1500時間および2000時間の促進耐候操作の条件を、表3に示す。

2.3 接触角測定

促進耐候用試験体は、耐候処理前後に接触角の測定および目視による塗膜の状態の観察を行った。

接触角（撥水性）はERMA Inc.製接触角測定画像解析装置を用い、各塗装条件より1試験体を選択し、接触角（滴下10秒後および60秒後）の測定を行った。接触角の測定の方向は繊維方向に対し平行方向とした。

2.4 燃焼発熱性試験

促進耐候操作を終了した試験体の中央部分から、長さ100mm×幅100mmの小片を採取し、燃焼発熱性試験に供した。試験は、指定性能評価機関の業務方法書⁴⁾に準じて行い、加熱面は耐候操作の暴露面とした。また、加熱時間は、無処理試験体は20分間とし、薬剤処理試験体は想定する防火材料の区分に応じた。

3. 結果と考察

3.1 接触角

促進耐候処理前の試験体に滴下した液滴の状態を図1に示す。塗装処理を施した試験体は、処理薬剤の種類にかかわらずNB系不燃および準不燃、FX系準不燃とも平均接触角95度のきれいな半円形の液滴を形成した。また、無処理無塗装の試験体も平均接触角80度の液滴を形成したが、繊維方向に沿った楕円形の液滴となった。NB系不燃およびNB系準不燃の無塗装の試験体は、平均接触角25～30度の楕円の液滴を形成したが、FX系準不燃の

表1 試験体の処理条件

試験体の種類	薬剤	薬剤量 (kg/m ³)	想定する防火材料	塗装
1	無処理			無し
2	NB系 (リン酸・ホウ酸系)	250±15	不燃材料	無し
3		150±15	準不燃材料	無し
4	FX系 (リン酸アミノ樹脂系)	200±20	準不燃材料	有り
5				無し
6				有り

表2 薬剤処理試験体の塗装条件

工程	材料など	塗布量 ¹⁾ (g/m ²)
素地調整	#240研磨紙	
下塗り	ポリブタジエン樹脂系塗料	18.4~19.8
研磨	#320研磨紙	
中塗り1	ポリブタジエン樹脂系塗料	14.1~15.9
中塗り2	ポリブタジエン樹脂系塗料	12.3~14.1
研磨	#400研磨紙	
上塗り	フッ素樹脂系塗料	29.3~31.5

1) 固形分として

表3 促進耐候操作の条件

	暴露時間	
無処理試験体	500	
不燃試験体	500, 1000	
準不燃試験体	500, 1000, 1500	2000
規格	JIS A1415 (WX-A)	JIS K5600
装置	スガ試験器(株) ウェザーメータ WEL-6XS-HC	東洋精機(株) ウエザオメータ ATLAS Ci4000
試料面放射照度	390W/m ² (波長300~700nm)	60W/m ² (波長300~400nm)
ブラックパネル温度	63±3°C	
湿度	50%RH	70%RH
水噴霧サイクル	1サイクル2時間の中で18分間	

無塗装の試験体は滴下直後に材面に吸収され液滴は形成されなかった。

各試験体の促進耐候処理の暴露時間と接触角の変化を図2示す。無処理およびNB系不燃処理、NB系準不燃処理の無塗装試験体は500時間の暴露で、液滴は滴下と同時に材表面に吸収され接触角は0となった。それに対し、塗装を施したNB系準不燃処理、FX系準不燃処理の試験体は、暴露経過時間とともに接触角は減少したものの、2000時間暴露後も撥水性は保っており、目視観察でも塗膜は健全であった。

3.2 燃焼発熱性

無処理試験体の暴露時間と総発熱量の関係を図3に示す。無処理試験体の総発熱量は、暴露0時間と500時間の間に差がなかった。このことから、無処理スギ材の総発熱量には、促進耐候操作の影響は無いと判断された。

NB系の不燃試験体の暴露時間と20分間総発熱量の関

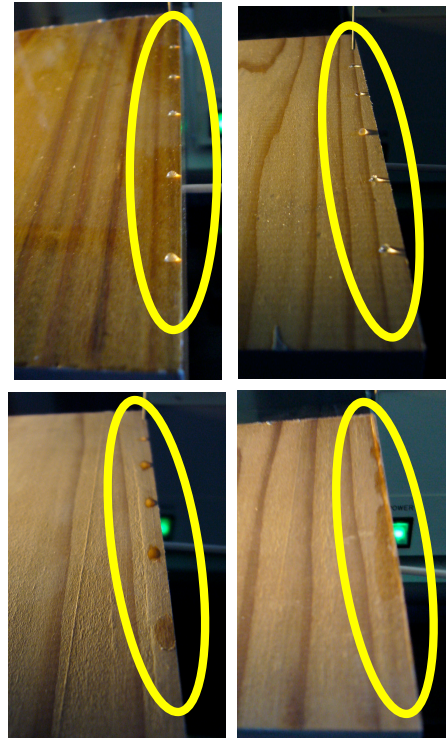


図1 接触角測定(液滴滴下後の状況)

左上: FX系準不燃 - 塗装 右上: 無処理 - 無塗装
 左下: NB系準不燃 - 無塗装 右下: FX系準不燃 - 無塗装

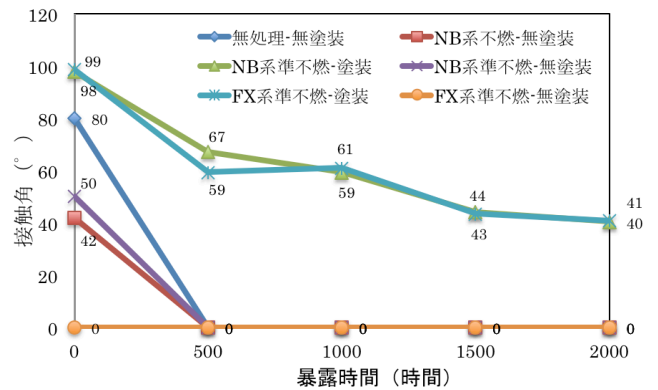


図2 促進耐候処理による接触角の変化

係を図4に示す。不燃試験体の総発熱量は、暴露500時間で大幅に大きくなり、暴露1000時間で更に上昇した。暴露0時間と500時間の間の総発熱量の差は、平均値で9.4 MJ/m²であった。また、暴露500時間、1000時間の試験体では、加熱初期に着火が生じた。これは促進耐候操作により暴露面の薬剤が溶脱したためと考えられた。

NB系の準不燃試験体の暴露時間と10分間総発熱量の関係を図5に示す。無塗装試験体の総発熱量は、暴露500

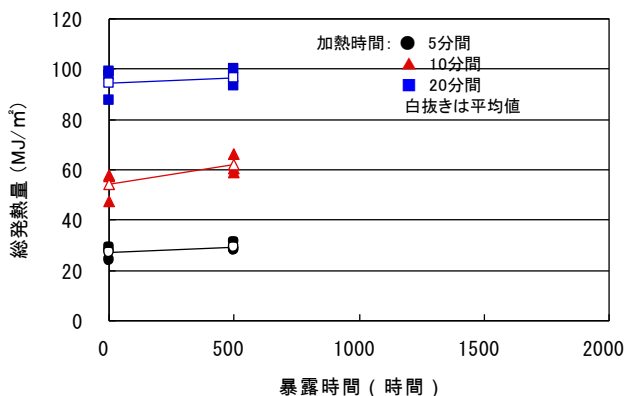


図3 暴露時間と総発熱量の関係（無処理試験体）

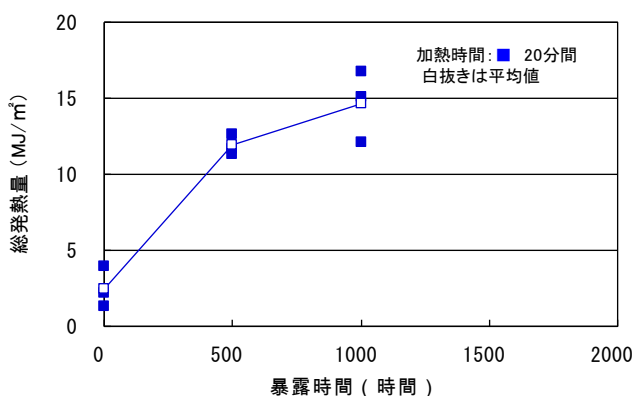


図4 暴露時間と20分間総発熱量の関係（NB系不燃試験体）

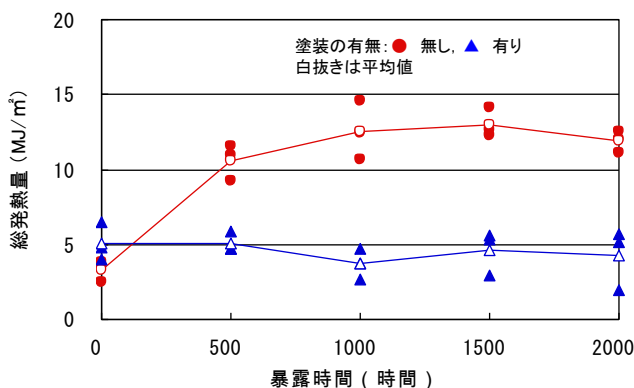


図5 暴露時間と10分間総発熱量の関係（NB系準不燃試験体）

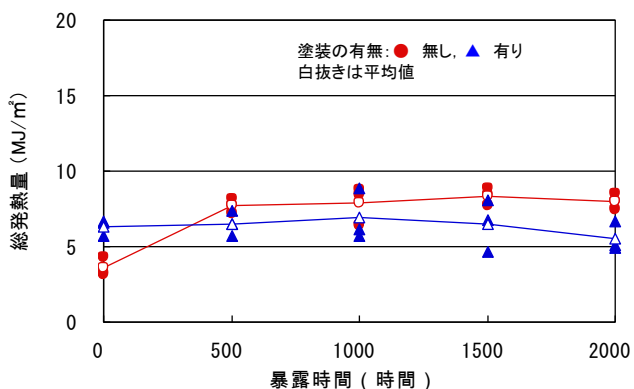


図6 暴露時間と10分間総発熱量の関係（FX系準不燃試験体）

時間で大幅に大きくなり、その差は平均値で 9.4 MJ/m^2 であった。暴露 500～2000 時間までの総発熱量は、平均値では僅かな上昇が見られたものの、その差は小さかった。暴露 500, 1000, 1500 および 2000 時間の試験体では、加熱初期に着火が生じ、不燃試験体と同様に薬剤の溶脱が示唆された。

一方、塗装試験体の総発熱量は、暴露 0～2000 時間まで同程度であり、促進耐候操作を経ても増加しなかった。また、暴露 0 時間の総発熱量は、無塗装の試験体よりも 2 MJ/m^2 程度高いが、これは加熱初期に燃焼した表面の塗料の発熱量が付加されたことが原因と考えられた。

FX 系の準不燃試験体の暴露時間と 10 分間総発熱量の関係を図 6 に示す。FX 系準不燃試験体の総発熱量の傾向は、無塗装、塗装試験体とも、ほぼ NB 系準不燃試験体と同様であるが、無塗装試験体の暴露 500 時間までの総発熱量の増加は平均値で 4.1 MJ/m^2 と、NB 系準不燃試験体を大きく下回った。FX 系薬剤は、屋外使用を想定して、薬剤の溶脱を防ぐ成分が含まれている。このことが NB 系よりも促進耐候操作による溶脱が少なく、そのために総発熱量の増加が少なかった原因と考えられた。

4. まとめ

薬剤処理試験体の屋外への使用を想定して、促進耐候試験による耐候操作前後の、薬剤処理試験体の防火性能について検討した。

(1) 防火性能は、試験体の仕様（塗装の有無、薬剤の種類）により、異なる挙動を示すことが分かった。

(2) 無塗装では耐候操作の初期 500 時間で、大幅に防火性能が低下することが分かった。

(3) 塗装処理を行うことにより、当初の性能を維持できることが分かった。

今後は、屋外暴露試験を行い、薬剤処理試験体の耐候性についてのデータを蓄積する予定である。

本研究は農林水産省「平成 22 年度地域材利用加速化支援事業」の一環として、日本木材防腐工業組合からの委託により実施した。

<参考文献>

- 国土交通省：木造計画・設計基準，国営整第 20 号（平成 23 年 5 月 10 日）
<http://www.mlit.go.jp/common/000160684.pdf>
- 河原崎政行，菊地伸一：薬剤処理木材の防火性能（その 1）促進耐候操作による耐候性の検討，日本建築学会大会（関東）学術講演梗概集，P133（2011）
- 鈴木秀和，土橋常登，菊地伸一，河原崎政行：薬剤処理木材の防火性能（その 2）模型箱試験による中規模での評価，日本建築学会大会（関東）学術講演梗概集，p135（2011）
- （財）日本建築総合試験所：「防耐火性能試験・評価業務方法書」

P-8 木質バイオマスのニッケル、鉄触媒炭化による流体燃料の製造

(北見工大) ○川上大輔、中川健太郎、服部和幸、鈴木京子、鈴木勉

1. 緒言

賦存量が最大で高品質のバイオマスである木材は、石油代替の流体燃料だけでなくケミカルス、マテリアル資源としての役割、使命を担っている。このような認識から、当研究室ではニッケル及び鉄を担持した木材の 850~900°C炭化による高機能（導電性+高分子液相吸着能）炭素の製造を主眼とした流体燃料品質改善プロセスを開発中である¹⁻³⁾。炭化物が高機能を発揮するのは、500°C炭中の超微粒金属（量子ドット生成）[図 1(a)、(b)]が例示するように、金属

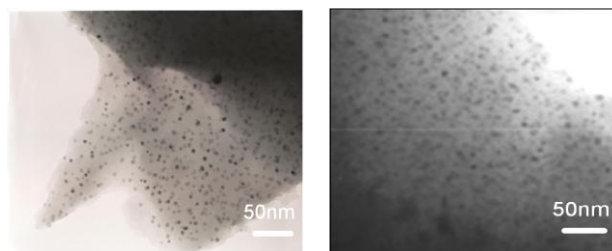


図1 Ni2wt%添加 500°C炭 (a)、Fe3wt%添加 500°C炭 (b) の TEM 像 (黒点に対応する金属粒子)

原料塩を水溶液含浸で添加すると木材細胞壁中に高分散するためである。このことが 500°C以下で留出する液体の品質向上やこの温度以上で発生する可燃気体成分（主に水素）の増加に有効であることは、先に酢酸塩 (Ace.)を Ni を 2wt%、Fe を 3wt%担持した針、広両樹木の 900°C炭化で明らかになった⁴⁻⁵⁾。今回は原料塩を硝酸塩(Nit.)に代えて液体、気体成分の留出、発生に及ぼす影響を調べた。

2. 実験操作

2.1 試料の調製

カラマツ（針葉樹、L）、ダケカンバ（広葉樹、B）の両木粉（粒径 0.50-1.40mm）に金属 Ni として 2wt% 含まれるように酢酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{Ni-Ace.}]$ 、硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Ni-Nit.}]$ を、金属 Fe として 3wt%含まれるように酢酸鉄 $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{Fe-Ace.}]$ 、硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, \text{Fe-Nit.}]$ をそれぞれ水溶液含浸で添加した。

2.2 炭化

減圧乾燥後、上記触媒添加試料 2g を平底のステンレス容器に採り、目皿付きの縦型石英反応管に移した後、キャリアの Ar を $23.2\text{mlSTPcm}^{-2}\text{min}^{-1}$ で上方送入しながら室温から $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 900°C まで昇温した。この温度を 1h 保持した後反応管を室温まで冷却し、残存炭化物を秤量した。この量は、含有金属割合を調べ、木材重量基準で表した。比較用に、両樹木の金属無添加木粉(None)も同様に炭化した。

2.3 液体、気体成分の分析

上記炭化中に生成した液体成分は、氷水トラップで捕集して全重量を測定し、無水 MgSO_4 で脱水した後クロロホルム (CF) で抽出した。CF 抽出分を油分、全量と油分の差を水分とし、油分については GC-MS クロマトグラム、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、CHON 割合、粘度、密度を測定した。油分の低位発熱量は、Dulong の式で求めた。気体成分は、5つの温度域（ $100\text{-}300^\circ\text{C}$ 、 $300\text{-}500^\circ\text{C}$ 、 $500\text{-}700^\circ\text{C}$ 、 $700\text{-}900^\circ\text{C}$ 、 900°C 保持）に分けてガスバッグで捕集し、容積を測定した後 TCD-ガスクロ（活性炭カラム）により H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 の組成を調べ、各温度域と 500°C 以上における累積発生量と低位発熱量を計算した。

3. 結果と考察

3-1. 液体、気体成分の生成状況

表 1 に各木材試料の生成物分布を示した。ここでロスには主に反応管に付着した非低分子化液体の固化物に相当し、 $100 - (\text{炭化物} + \text{油分} + \text{水分} + \text{気体})$ として表した。Ace.、Nit.共に Fe、Ni 添加では None より炭化物と気体が増加し、油分と水分が減少した。また、Fe-Nit.では両樹木共に Fe-Ace.より炭化物と気体が増加して油分と水分が減少した。

表 1 900°C炭化における生成物分布

試料	炭化物(%)	油分(%)	気体(%)	水分(%)	ロス(%)
L-None ①	23.50	26.70	18.88	25.80	5.12
L-Fe-Ace. ②	23.85	24.35	26.85	22.11	2.84
L-Fe-Nit. ③	24.65	20.90	31.34	20.63	2.48
L-Ni-Ace ④	23.60	25.59	27.03	22.19	1.59
L-Ni-Nit ⑤	24.27	22.67	28.45	22.09	2.52
B-None ⑥	20.63	28.77	17.81	27.54	5.25
B-Fe-Ace. ⑦	21.03	27.57	24.48	23.64	3.28
B-Fe-Nit. ⑧	21.78	23.20	30.47	21.96	2.59
B-Ni-Ace ⑨	20.75	28.10	25.78	23.40	1.97
B-Ni-Nit ⑩	21.64	25.20	27.46	23.17	2.53

3-2. 液体成分(油分)の性状と燃料品質

表 2 に各木材試料由来油分の特性をまとめた。Fe-Nit.の粘度、密度、発熱量は Ni-Nit.と同等で、Nit.では Fe は Ni と同程度の改質効果を備えていることが確認された。また、Fe-Nit.では Fe-Ace.より発熱量が小さく、粘度が高く、密度はほぼ同等であり、燃料品質は Ace.に劣ることがわかった。これらの両油分は、GC-MS によれば、構成成分の種類や量に大きな違いはなかったが、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルによる芳香族水素やリグニンのメトキシル基の分解程度は Nit.<Ace.であり(図 2)、このことが上記した品質の違いの主因と考えられる。なお、脂肪族アセチル基水素はカラマツでは Fe-Nit.<Fe-Ace.であり、ダケカンバではほぼ同等となった。油分の色はダケカンバでは Fe-Nit.と Fe-Ace.は共に赤褐色であったが、カラマツでは Fe-Nit.は黄褐色、Fe-Ace.は赤褐色であり、ヘミセルロースの分解程度が異なることが示唆された。

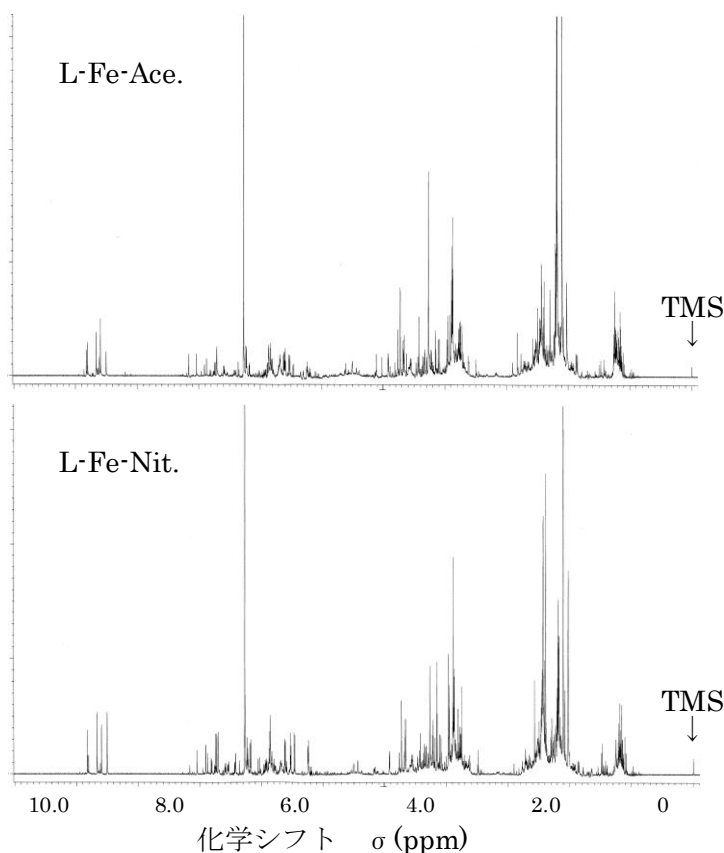


図 2 油分の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

表 2 各木材試料由来油分の特性

試料	密度 (g/cm ³ , 20°C)	粘度 (Pa·s, 20°C)	元素組成(%)				低位発熱量 (kJ/g-Oil)
			C	H	N	O ^{a)}	
L-None	1.260	0.921	59.5	6.28	0.76	33.5	20.42
L-Fe-Ace.	1.230	0.471	62.5	6.14	0.58	30.8	21.46
L-Fe-Nit.	1.232	0.797	60.8	6.08	0.84	32.3	20.86
L-Ni-Ace	1.225	0.347	62.3	6.15	0.77	30.8	21.40
L-Ni-Nit	1.230	0.605	60.7	6.09	0.84	32.4	20.82
B-None	1.226	0.431	59.3	6.30	0.67	33.7	20.35
B-Fe-Ace.	1.200	0.237	61.6	6.14	0.50	31.8	21.14
B-Fe-Nit.	1.209	0.341	60.5	6.07	0.78	32.7	20.75
B-Ni-Ace	1.193	0.180	61.2	6.17	0.59	32.0	21.01
B-Ni-Nit	1.203	0.223	60.4	6.10	0.79	32.7	20.72

^{a)}100-(C+H+N)

3-3. 気体成分の性状と燃料品質

図 3 に各温度域におけるガス発生量を示した。Fe-Nit. では両樹木共に Ni-Nit と同じく 500°C 以上で H₂ 発生量が顕著に増加し、発熱量でも遜色は無かった(表 3)。また、Fe-Nit. は Fe-Ace. に比べて 500°C 以下での CO、CO₂ 発生量が多く H₂ 発生量は少なかったが、700-900°C の H₂ 発生量は上回った。その結果 Fe-Nit. の総 H₂ 発生量、発熱量は Fe-Ace. と同等となった。同じ状況がダケカンバでも観測された。

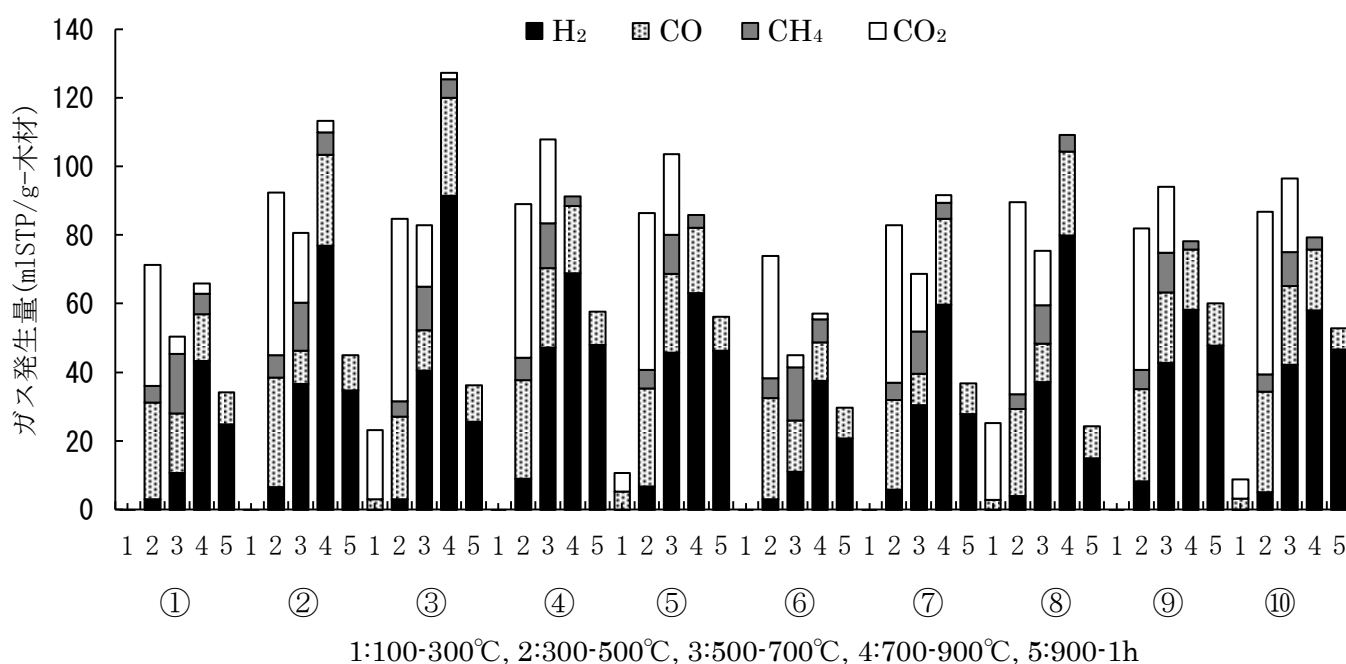


図 3 各温度域におけるガス発生量

表3 各木材試料由来気体の累積発生量と発熱量

試料	100-900°C(1h 保持)				500°C-900°C(1h 保持)				低位発熱量 (kJ/g-木材)
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	
L-None	82.0	68.8	28.1	43.1	79.0	40.6	23.3	7.8	2.45
L-Fe-Ace.	155.1	78.6	26.9	71.0	148.5	46.7	20.4	23.4	3.30
L-Fe-Nit.	160.9	79.0	23.7	93.2	152.7	51.0	19.2	19.8	3.31
L-Ni-Ace	173.4	81.4	22.4	69.3	164.2	52.7	17.9	24.4	3.40
L-Ni-Nit	166.2	85.6	20.4	74.7	159.3	51.9	15.0	23.6	3.29
B-None	72.6	64.7	27.9	40.9	69.5	35.2	22.2	5.3	2.22
B-Fe-Ace.	124.3	69.3	22.2	64.7	118.1	43.1	17.1	19.0	2.74
B-Fe-Nit.	136.5	72.9	20.3	94.4	132.3	44.8	16.1	16.0	2.90
B-Ni-Ace	154.4	77.1	19.1	60.4	149.1	50.2	14.2	19.1	3.11
B-Ni-Nit	152.4	79.0	18.9	74.3	147.1	46.7	13.6	21.3	3.01

4. 結言

原料塩を Ace. から Nit. に代えても Fe では油分及び気体の品質において Ni に特に大きく劣らなかったが、Fe、Ni 共に Nit. では Ace. より油分の品質がやや劣り、気体の品質は同等であった。陰イオン種の違いが主に油分に現れるのは、油分の留出温度域 500°C 以下で Nit. と Ace. の熱分解挙動が異なるためであるが、500°C 以上ではどちらの塩も金属として存在するので気体の発生状況には大きな差が現れなかったことになる。ただし、炭化物収率は Nit. が Ace. を上回り、油分のマイナス分をカバーした。従って、どちらの塩を選択するかは、得られる生成物からは決定されず、循環・再使用のための炭化物からの回収・再生行程に依存する。

参考文献

- 1) T. Suzuki et al., *J. Wood Sci.*, **53**, 54-60 (2007)
- 2) 鈴木勉, ケミカルエンジニアリング, **53**(2), 57-60 (2008)
- 3) 鈴木勉, 川上大輔, 鈴木京子, 服部和幸, 日本エネルギー学会誌, **90**(6), 541-546 (2011)
- 4) K. Suzuki et al., *J. Wood Sci.*, **55**, 60-68 (2009)
- 5) 川上大輔, 池田雄亮, 服部和幸, 鈴木京子, 鈴木勉, 第 20 回エネルギー学会大会講演要旨集, 64-65 (2011)

P-9 檜山地方研究林内におけるステーク試験による道産材の耐朽性評価

(北大農) ○高梨隆也、(北大院農) 石原亘、澤田圭、小泉章夫、平井卓郎、佐々木義久
(北大 FSC) 故・夏目俊二

【概要】

木材の耐朽性試験は、JIS Z 2101 に記載されている方法が一般的であるが、こうした室内試験は単一菌を用いて行うため再現性が高く短時間でできる一方で、野外での気象条件や多様な腐朽菌の影響などが反映されず、実際の劣化現象を正しく評価するには充分ではない。屋外における腐朽を検討する際には、ステーク試験などが有効であるが、試験期間が数年に及ぶこともあり、その報告例は数例^{1) 2)}があるのみである。

今回の試験では、ハルニレ、ネグンドカエデ、ニセアカシア、シンジュ、トドマツの5樹種より試験体(ステーク)を作製し、屋外(北大FSC檜山研究林内)において約4年間かけて腐朽させた。ステークの設置後、約1年おきに、目視による被害度の判定及び縦振動法による動的ヤング率の測定を行い、腐朽状態の経時的変化を把握することにした。

試験の結果、試験開始より4年目には、ニセアカシアを除く全樹種のステークのほとんどに白色腐朽が確認され、ネグンドカエデ及びシンジュの2樹種においては特に腐朽の進行が著しかった。一方で、ニセアカシアにおいては腐朽の進行はほとんど確認できず、極めて高い耐朽性が示された。

また、白色腐朽においては、目視による被害度判定と縦振動法によるヤング率測定がおおよそ対応しており、それぞれ腐朽状態の把握にある程度有効であることが推察された。

【材料及び方法】

〔ステークの作製〕

試験体(ステーク)に用いた材料はいずれも道産材であり、広葉樹は早生樹を中心とした4種で、いずれも北海道大学札幌キャンパスで生育し台風で倒木した樹種である。針葉樹はトドマツ心材部より作製した。このうちトドマツにおいては、天然乾燥材の他に、北海道立総合研究機構林産試験場内で製造された2つの異なる高温乾燥材(乾燥条件A, B)を用意し、乾燥条件が耐朽性へ与える影響を検討することにした。高温乾燥材の乾燥スケジュールは表1に示す。

表1 トドマツ高温乾燥材の乾燥スケジュール

トドマツ高温乾燥材						
A条件			B条件			
気温(°C)	湿球(°C)	時間(h)	気温(°C)	湿球(°C)	時間(h)	
0	95	16	0	95	16	
130	95	4	120	95	7	
120	95	12	105	90	23	
105	95	12	90	65	20.5	
90	65	6				

ステークは、以下の①～⑦についてそれぞれ15本ずつ、合計105本を作製した。

- ①ハルニレ (*Ulmus davidana* var. *japonica*)
- ②ネグンドカエデ (*Acer negundo*)
- ③ニセアカシア (*Robinia pseudoacacia*)
- ④シンジュ (*Ailanthus altissima*)
- ⑤トドマツ (*Abies sachalinensis*) : 天然乾燥材
- ⑥トドマツ : 高温乾燥材A条件
- ⑦トドマツ : 高温乾燥材B条件

ステークの寸法は450~500(L)×20(R)×20(T)mmで、木口からの劣化を防ぐために両端にエポキシ樹脂を塗布した。

〔試験地の設定〕

試験地は北海道大学檜山研究林内(北海道檜山郡上ノ国町)の列状間伐跡地に設けた。試験地の選定理由は、①当該地は間伐後の一時期にワサビ畑として利用されており、土壌が有機質に富みかつ比較的均質であると考えられること、②試験地近くに沢があり、日当たりも悪く高湿度であること、③檜山地方の気候は道内においては温暖で、また年間降水量も比較的多いこと、以上の3点より腐朽菌の活動期間が比較的に長いと考えられるためである。

試験地内にはプロットを3つ(A, B, C)設定し、各樹種5本ずつ(計35本)のステークを各プロット内にランダム配置した。プロット的位置関係を図1に、各プロットにおけるステークの配置概況を図2に示す。

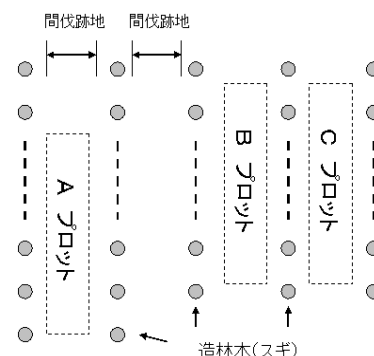


図1 プロットの設置概況

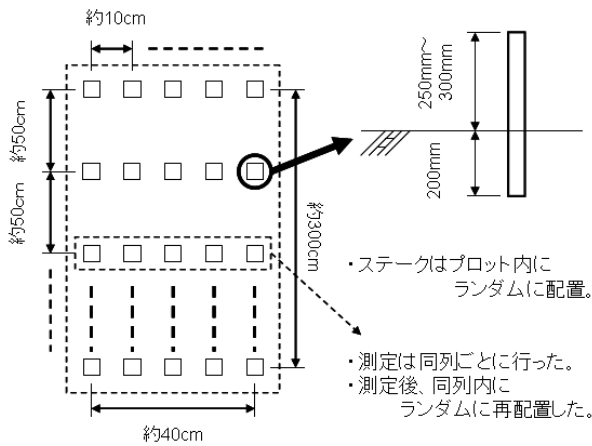


図2 プロット内のステーキの設置概況

表2 目視による腐朽の被害度の6段階評価法

被害度	腐朽状況
0	健全
1	部分的に軽度の虫害または腐朽
2	全面的に軽度の虫害または腐朽
3	2の状態のうえに、部分的に激しい虫害または腐朽
4	全面的に激しい虫害または腐朽
5	虫害または腐朽によって形がくずれる

【腐朽の評価法】

ステーキ試験は2008年7月21日より行い、以後2009年7月17日、2010年5月8日、2011年5月31日の計3回、現地にて腐朽状態の把握を行ない、2011年10月13日にステーキを回収、実験室内にて腐朽状態の最終的な確認を行った。各調査日は最も腐朽が進むと考えられる8~9月を跨いで設定した。

腐朽状態の評価方法は、①縦振動法による動的ヤング率の測定、②目視による被害度の判定によって行い、目視による腐朽被害度の判定は、表2に示す森林総合研究所の用いる6段階評価¹⁾に準じて行うことにした。なお、目視による判定はステーキの地表より下部を評価対象とした。

【結果及び考察】

全樹種とも腐朽部は白く変色していたことから、腐朽形態はいずれも白色腐朽であると考えられる。各樹種の平均動的ヤング率の経時変化を図3に、平均腐朽被害度の経時変化を図4に示す。腐朽被害度5で、菌害により破断したステーキについては、ヤング率を0として表現することにした。なお、トドマツ(各条件)のヤング率に関しては、初期値(2011年7月21日

測定)のデータが欠損している。図3及び図4より、全般的な傾向として以下の点が指摘できる。

- ① 今回の試験に用いた樹種のうち、耐朽性は高いものより順に、ニセアカシア>トドマツ(各乾燥条件)>ハルニレ>ネグンドカエデ=シンジュ、となった。なお、トドマツにおいては、今回の乾燥処理条件が耐朽性に与える影響はみられなかった。
- ② ニセアカシアを除く全樹種で、腐朽開始より2年を過ぎた頃から、急速に腐朽の進行が進む傾向がみられる。
- ③ 目視による被害度の判定と、ヤング率の減少傾向はおおよそ対応している。

今回の研究では、目視、あるいは縦振動法のような非破壊的方法で、白色腐朽の進行状態をある程度把握することができた。

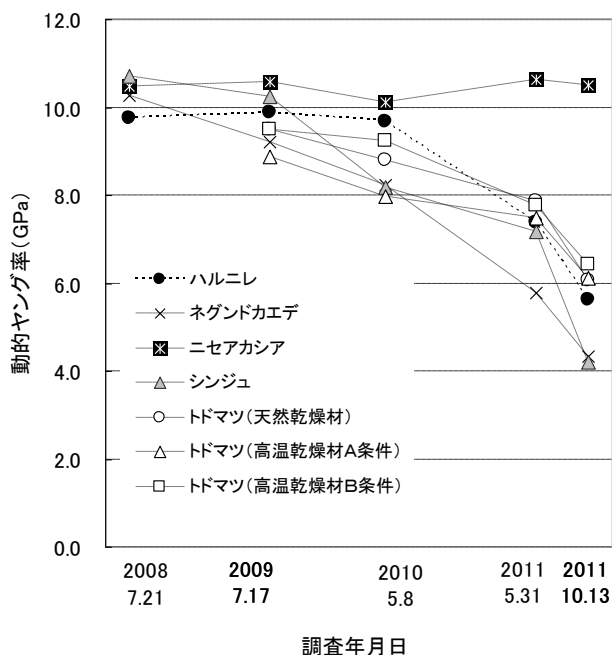


図3 腐朽に伴う各樹種の平均動的ヤング率の経時

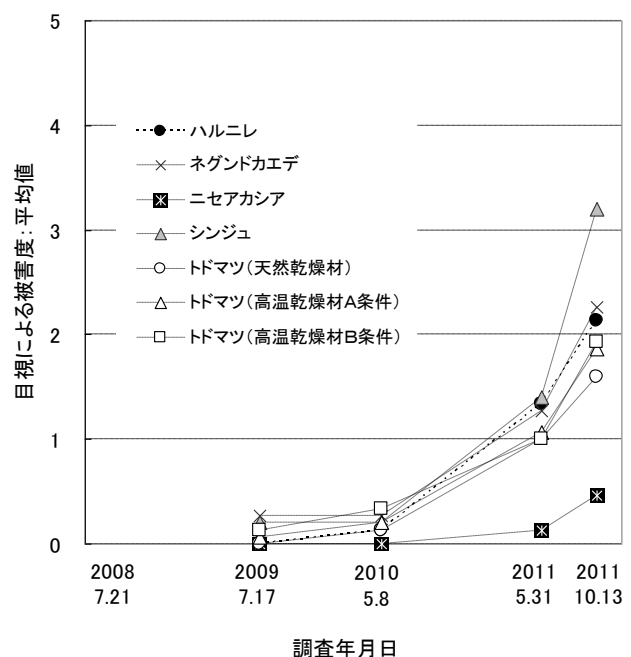


図4 腐朽に伴う各樹種の平均被害度の経時変化

次に、各樹種のステーキごとのヤング率の経時変化、及び被害度判定による樹種ごとの腐朽被害度の経時変化を図5～18に示す。なお、各ステーキのヤング率の経時変化をみた場合、一部に不自然なヤング率の大きな変動がみられるが、これは現地での測定の際、ステーキに土壌が付着していたことや、同一ステーキ内の含水率に偏りがあるために生じたものと考えられる。

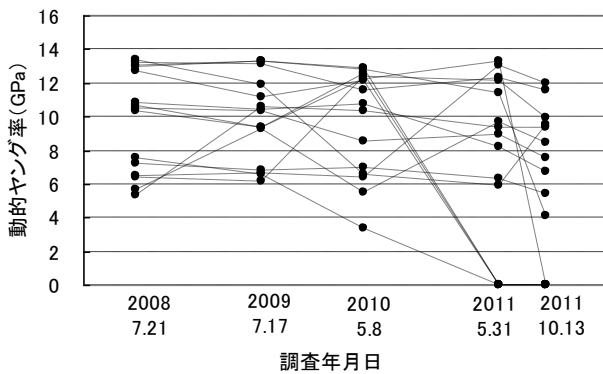


図5 ハルニレにおける各ステーキのヤング率の経時変化

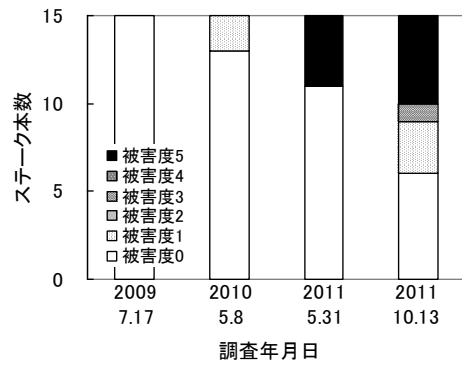


図6 ハルニレにおける腐朽被害の経時変化

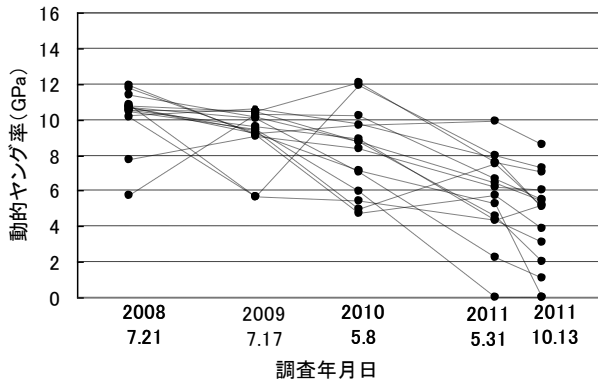


図7 ネグンドカエデにおける各ステーキのヤング率の経時変化

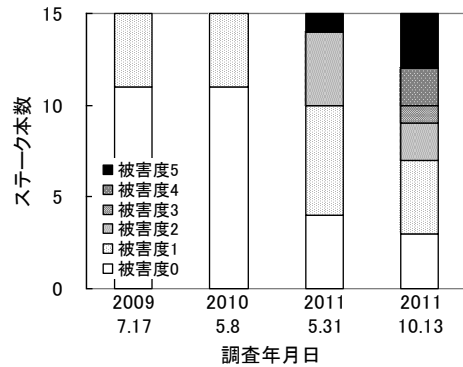


図8 ネグンドカエデにおける腐朽被害の経時変化

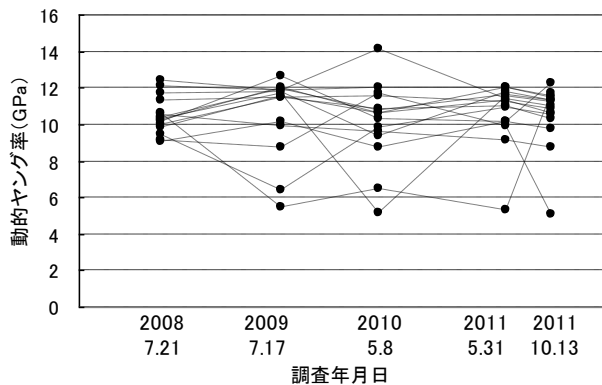


図9 ニセアカシアにおける各ステーキのヤング率の経時変化

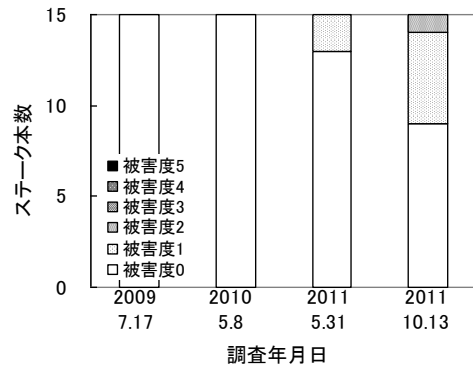


図10 ニセアカシアにおける腐朽被害の経時変化

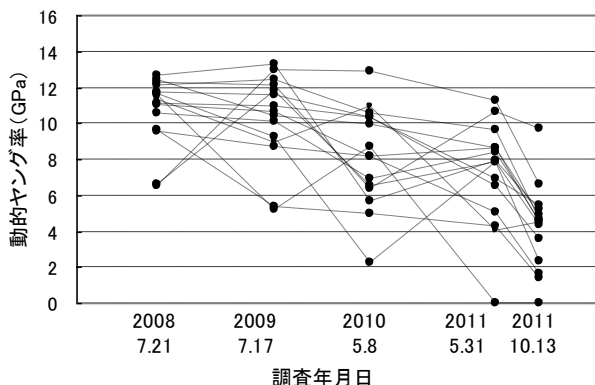


図11 シンジュにおける各ステーキのヤング率の経時変化

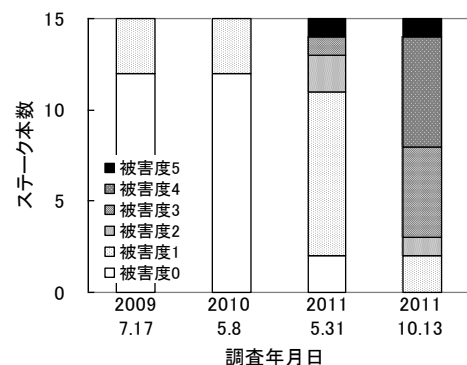


図12 シンジュにおける腐朽被害の経時変化

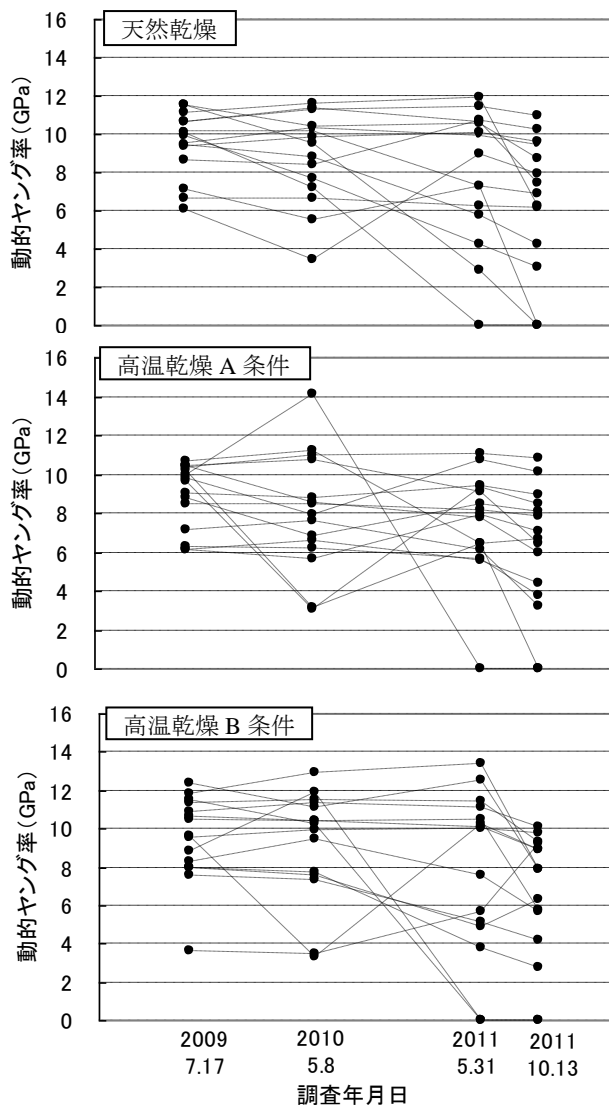


図 13 トドマツにおける各ステーキのヤング率の経時変化

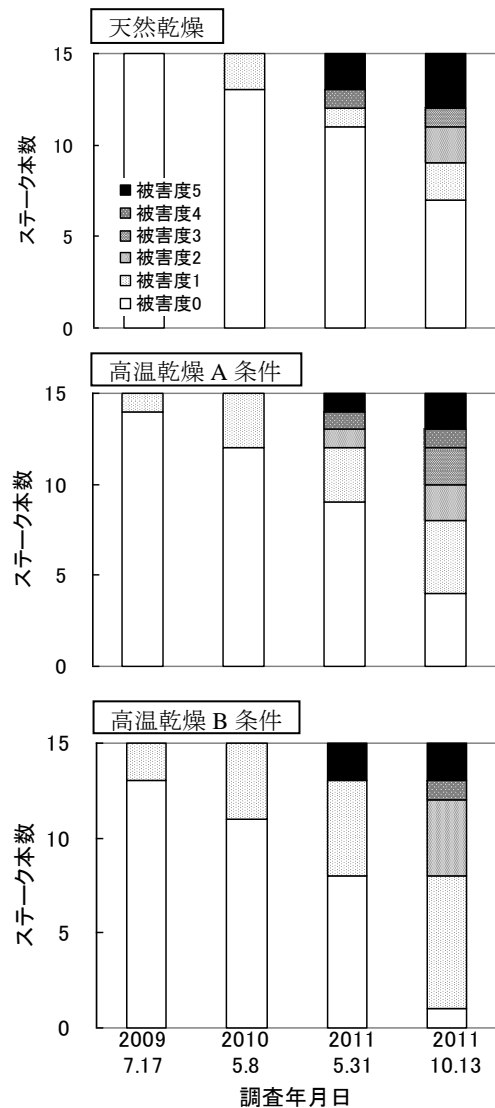


図 14 トドマツにおける腐朽被害の経時変化

図 5~14 の結果より、各樹種の腐朽の進行特性について以下の指摘ができる。

- ① ハルニレにおいては、健全と判定されるステーキが多い一方で、試験開始 3 年目以降、急激な腐朽（被害度 5）をみせるステーキも約 3 割を占め、特徴的な腐朽の進行状態が観察された。
- ② ネグンドカエデにおいては、試験開始 2 年目以降、全般的にヤング率の著しい低下傾向が観察され、また目視による被害度の判定結果とおおよそ対応する傾向がみられた。
- ③ ニセアカシアにおいては、ヤング率には経時変化がみられず、極めて強い耐朽性が示された。
- ④ シンジュにおいては、ネグンドカエデと同様の傾向がみられた。
- ⑤ トドマツにおいては、ステーキ毎で腐朽の進行状況が大きく異なるものの、全体的には緩慢な腐朽の進行が観察された。

特筆できるのは、白色腐朽であってもハルニレのように急激に腐朽が進む例があるという点である。

今回の試験で、縦振動法による動的ヤング率の測定及び目視による被害度判定により、白色腐朽の進行状況を経時的にモニタリングすることができ、これら手法が腐朽状況の把握にある程度有効であることが示唆された。一方で、進行が比較的緩慢とされる白色腐朽であっても、条件によっては急速に腐朽する場合がある。こうした樹種と腐朽の関係を推測するためには、腐朽現象についてのより多方面からのアプローチが必要であると考察される。

【謝辞】 本試験のトドマツ高温乾燥材は北海道立総合研究機構林産試験場、伊藤洋一氏より提供いただいた。衷心より謝意を表する。

【参考文献】

- 1) 雨宮昭二：林業試験場報告，150，144-156（1963）
- 2) 田中裕美，榎章郎，布施五郎：木材学会誌 Vol. 35，4，372-381（1989）

P-10 北海道産人工林材を活用した単板集成材の開発（1）

接着剤混入処理法を用いて製造したLVLラミナの接着性能

（道総研 林産試験場） ○古田 直之、宮崎 淳子、宮内 輝久、大橋 義徳

1. はじめに

「長期優良住宅普及促進法」の施行により、木造住宅の土台や大引等の腐朽や蟻害の恐れのある部分には保存処理木材や耐久性の高い部材の使用が求められている。また、同法や林野庁の「森林林業再生プラン」等において地域材の利用促進が明記されたことなどから、国産製品へのニーズが高まっている。北海道の主要樹種であるカラマツ、トドマツは難浸透性であるため、一般的な加圧注入処理では土台に要求される保存処理基準の達成が難しい。本研究では、比較的簡便に材料の内部まで薬剤を浸透させる手段として、接着剤混入処理法を用いたLVLに着目し、既存の合板工場で製造したLVLラミナを集成材工場で積層する新しい構造材「単板集成材（LVG）」の生産システムの確立を目指している。

単板集成材の開発にあたっては、十分な接着耐久性を有し、かつ土台に要求される保存処理基準を満たす必要がある。本報では、接着剤混入処理法を用いて製造したLVLラミナについて、接着剤および薬剤の配合や熱圧条件が接着性能に及ぼす影響について報告する。

2. 試験方法

2. 1 LVLの製造

厚さ3.17mmのカラマツ、トドマツ単板（470×470mm）を用い、10ply構成のLVLを製造した。単板は合板工場で切削し、絶乾近くまで乾燥したものを使用した。接着剤の配合は表1に示す3条件とし、製造枚数は各条件3枚ずつとした。薬剤量はメーカーの仕様に従い、A社は2.5kg/m³、B社は3.5kg/m³となるようにした。冷圧は1MPaで60分とし、熱圧は130℃で0.8MPa、時間は30、40、50秒/mmとした。接着剤塗布量は、標準配合（DC）においては片面あたり20g/900cm²とし、薬剤を混入したものは主剤量が標準配合と同じになるように調整した。LVL製造時には各接着層端部に熱電対を挿入し、データロガー（グラフテック製GL220）により熱圧時の接着層の温度を測定した。LVLの製造にあたっては、単板密度が各配合条件間ではほぼ等しくなるように単板を振り分けた。

2. 2 接着性能試験

製造したLVLについて、単板積層材の日本農林規格に従い、以下に示す冷水浸せきはく離試験、煮沸はく離試験および水平せん断試験を行った。

【冷水浸せきはく離試験】

各LVL原板から75×75mmの試験片を3片ずつ採取した。試験片を室温の水中に24時間浸せきした後、70℃の恒温乾燥機で、試験片質量が試験前の100～110%の範囲になるように乾燥した。

【煮沸はく離試験】

各LVL原板から75×75mmの試験片を3片ずつ採取した。試験片を沸騰水中に4時間浸せきし、さらに室温の水中に1時間浸せきした後、70℃の恒温乾燥機で、試験片質量が試験前の100～110%の範囲になるように乾燥した。

冷水浸せきはく離試験、煮沸はく離試験とも、上記処理を2回繰り返した後、4側面におけるはく離長さを測定し、同一接着層におけるはく離長さの合計および以下の式からはく離率を算出した。

$$\text{はく離率 (\%)} = (4 \text{ 側面のはく離長さの合計}) / (4 \text{ 側面の接着層長さの合計}) \times 100$$

表1. 接着剤と薬剤の配合

メーカーと記号 配合(部)	DIC北日本ポリマ(株)		
	DC	DA	DB
フェノール樹脂接着剤	100	100	100
小麦粉	10	10	10
炭酸カルシウム	16.6	16.6	16.6
重曹	3	3	3
水	8	8	8
薬剤(A社)		5.2	
薬剤(B社)			7.3
合計	137.6	142.8	144.9

【水平せん断試験】

各 LVL 原板から平使い方向用として 40×180mm、縦使い方向用として 30×180mm の試験片をそれぞれ 4 片ずつ採取した。試験片を 20℃-65%R.H.の恒温恒湿室で重量が恒量に達するまで調湿した後、スパン 120mm の中央集中荷重方式のせん断試験を行い、次式によりせん断強さを算出した。

$$\text{せん断強さ (MPa)} = (3P) / (4bh)$$

ここで、P は最大荷重(N)、b は試験片の幅(mm)、h は試験片の厚さ(mm) である。

3. 試験結果

3. 1 冷水浸せきはく離試験および煮沸はく離試験

冷水浸せきはく離試験および煮沸はく離試験における、はく離率および最大はく離長さを図 1 に示す。最大はく離長さとは、1 片の試験片における各接着層のはく離長さの最大値を示している。また、図中の接着剤配合の記号の後に付した数字は、熱圧時間を示している。いずれの接着剤配合においても、熱圧時間が長くなるほど、はく離率および最大はく離長さは減少した。はく離率はいずれも JAS 基準の「5%以下」を満たしているのに対し、最大はく離長さは JAS 基準である「接着層長さの 1/4」を超えるものが多く見られた。最大はく離長さについて、標準配合 (DC) では、カラマツにおいては熱圧時間 40 秒/mm で基準を満たしていたが、トドマツでは基準を満たすには 50 秒/mm の熱圧時間が必要であった。薬剤を添加した場合 (DA、DB) は、両樹種とも 40 秒/mm では基準を満たすことができなかったが、50 秒/mm で基準を満たしており、標準配合よりも熱圧時間を延長することで十分な接着性能が得られることが確認された。

全体として、冷水浸せきはく離試験よりも煮沸はく離試験の方がはく離が小さい傾向が認められた。これは、煮沸処理の熱によって未硬化部分の樹脂の硬化が促進されたこと¹⁾によるものと考えられた。図 2 は、冷水浸せきはく離試験でののはく離率が比較的大きかった DC40、DB40 について、各接着層のはく離率を示したものである。表層部の 1、9 層目でははく離していないが、内層部の 3~7 層目ではく離が大きい傾向が認められた。

熱圧時の接着層の温度の一例を図 3 に示す。内層部に向かうほど接着層の温度は低下し、5 層目の解圧時の温度は 30 秒/mm で 80℃、40 秒/mm で 90℃、50 秒/mm で 100℃程度であった。熱圧時間が短い場合、内部の接着剤の硬化が不十分となり、内層部のはく離が大きくなったものと考えられる。なお、多段プレスを用

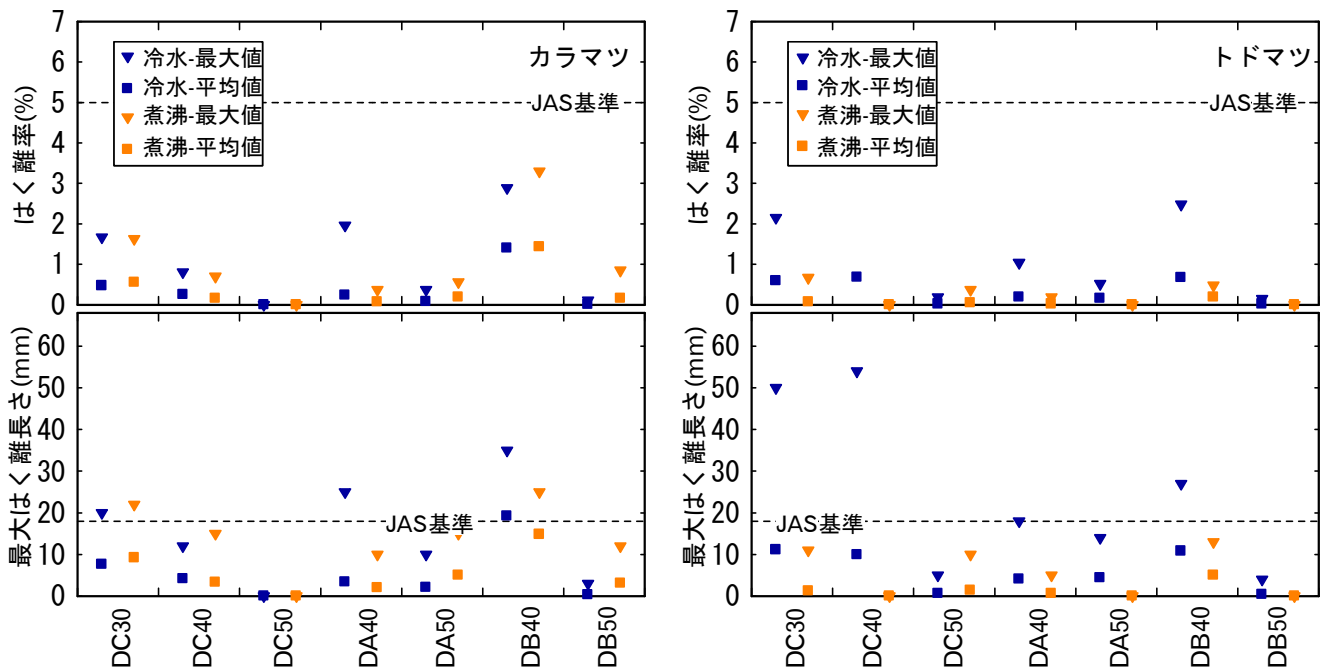


図 1. 冷水浸せきはく離および煮沸はく離試験におけるはく離率と最大はく離長さ

いて複数枚を同時に熱圧した場合、解压後に LVL を堆積するため、接着層温度は比較的高温が維持されるが、本試験では、単段プレスにより 1 枚ずつ熱圧したことで解压後の温度低下が速くなり、はく離が比較的大きくなったものと推察される。

3. 2 水平せん断試験

接着剤の配合とせん断強さの関係を図 4 に示す。接着剤の配合や熱圧時間が異なっても、水平せん断強さには大きな差は見られなかった。試験時の破壊形態については、平使い方向ではカラマツは全体の 26%、トドマツは全体の 87% がせん断破壊した。縦使い方向ではトドマツは全体の 24% がせん断破壊し、カラマツはすべて曲げ破壊であった。

せん断性能は、カラマツ、トドマツとも JAS の最低基準である 35V-30H を大きく上回り、カラマツの DB50 の縦使い方向を除き、最高基準の 65V-55H を満たす性能を有していた。今回の製造条件においては、水平せん断強さは単板密度や節の有無等の単板自体の品質に依存しており、接着剤配合や熱圧時間の影響は少ないものと考えられた。

4. まとめ

接着剤混入処理法を用いて製造した LVL ラミナについて、接着剤および薬剤の配合や熱圧条件が接着性能に及ぼす影響について検討し、以下の結論が得られた。

- ・ 全体的に煮沸はく離試験よりも、冷水浸せきはく離試験ではく離が大きい傾向が認められた。
- ・ 薬剤を添加した場合は、標準配合よりも熱圧時間を延長する必要がある、JAS 基準を満たすには 50 秒/mm 以上の熱圧時間が必要であった。
- ・ 水平せん断強さは、接着剤配合や熱圧時間の影響は少なく、カラマツ、トドマツとも JAS 基準を大きく上回る性能を有していた。

謝辞

本研究は農林水産省 新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業（課題名：「北海道産人工林材を活用した低コストで高性能な単板集成材の開発と実用化」（H22-24））により実施された。

参考文献

1) 井上明生：木材学会誌，38(10)，923-930（1992）

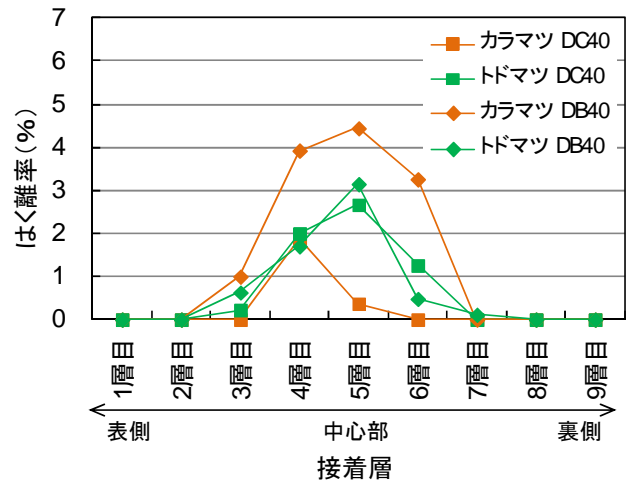


図 2. 各接着層のはく離率

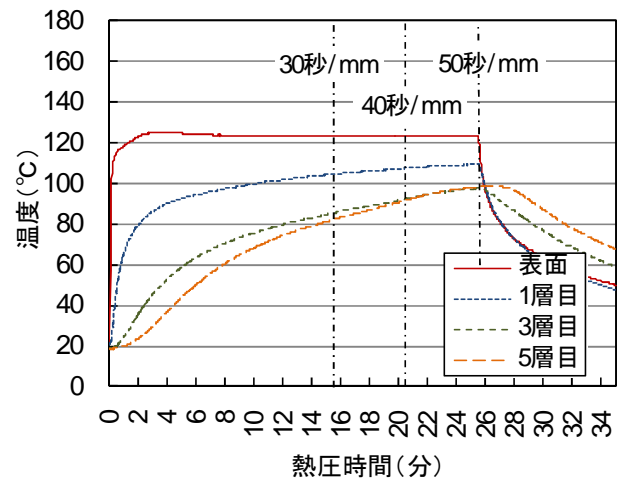


図 3. 熱圧時の接着層の温度

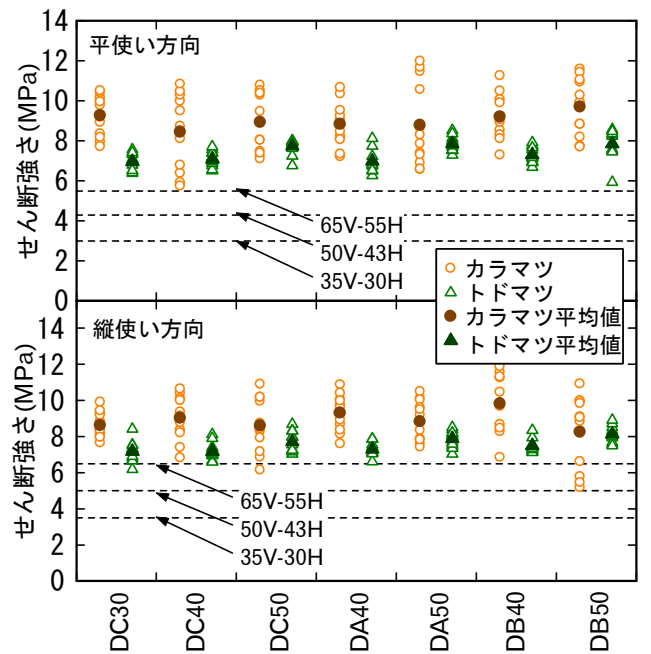


図 4. 各接着剤配合と水平せん断強さ

P-11 カラマツにおける横圧縮特性の樹幹放射方向の変動

(北林産試) ○石倉 由紀子、松本 和茂

1. 緒言

木材の繊維方向の力学的性質は、髓付近の未成熟材と外側の成熟材で異なり、未成熟材は成熟材に比べ、繊維方向のヤング率等の値が低いことが報告されている。これは、未成熟材と成熟材で、木材の密度や、マイクロファイブリル傾角等の細胞壁構造が異なることに起因する。他方、木材繊維直交方向の力学的性質は、繊維方向の力学的性質と異なる木材の組織構造の影響を受ける。しかし、未成熟材と成熟材の木材繊維直交方向の力学的性質は、繊維方向の力学的性質に比べ、検討されている例が少ない。そこで、本研究では、北海道において重要な人工林材であり、国産造林樹種の中では比較的繊維方向の力学的性質に優れるとされるカラマツ(*Larix kaempferi*)の横圧縮特性の放射方向の変動を調べるため、樹幹放射方向に連続した試験片を用いて、密度、年輪幅の測定と横圧縮試験を行った。

2. 実験方法

2.1 試験片の作製

試験木は、2010年10月、北海道虻田郡京極町の51年生のカラマツ林分より採取した。長さ約385cmのカラマツ原木(1番玉)の元口から約120-370cmの部分より、厚さ約6cm、長さ約250cmの心通しの挽き板を製材し乾燥した。乾燥後の挽き板は、20℃、65%RHの恒温恒湿室に1ヶ月以上静置した。調湿後、挽き板の元口側端部から約105cmまでの部分より、放射方向に連続した半径(R)方向加力用試験片(20(T)×40(R)×20(L)mm)を、約105-160cmの部分より、放射方向に連続した接線(T)方向加力用試験片(40(T)×20(R)×20(L)mm)を作製した(図1)。R方向加力用試験片は、髓を含む試験片のある放射方向に連続した試験片(a)、髓を含む試験片のない放射方向に連続した試験片(b)の2種類とした。試験片はさらに20℃、65%RHの恒温恒湿室で1ヶ月以上調湿し、試験に使用した。試験には、放射方向に連続し、節等の少ない試験片をT方向加力用3セット、R方向加力用(a, b)それぞれ3セット使用した。

2.2 横圧縮試験

調湿後の試験片は、重量、寸法、年輪幅の測定を行った後、横圧縮試験に使用した。試験は、万能材料試験機(オリエンテック製、テンシロンRTD-2410)を用いて、荷重方向を半径(R)、接線(T)方向として行った(図2)。クロスヘッド速度は、0.1mm/minとした。変形の測定は、荷重プレートの両端に設置した変位計を用いて行い、2つの測定値の平均値を変形量とした。応力は、荷重を試験片の断面積で除した値とし、ひずみは、R方向加力では試験片のR方向寸法、T方向加力では試験片のT方向寸法に対する変形量の比とした。応力-ひずみ曲線より比例限度とヤング率を算出した。測定後の試験片は、105℃で恒量になるまで乾燥した後、重量の測定を行った。試験前の重量、寸法の測定値から試験片の気乾密度を、年輪幅の測定値から試験片の平均年輪幅を算出した。また、試験前の重量と乾燥後の重量から含水率を算出した。

3. 結果と考察

試験片の気乾密度は、髓からの距離が増加するに従い増加した。他方、試験片の平均年輪幅は、髓からの距離が増加するに従い狭くなる傾向が認められた。また、試験片の平均年輪幅は、髓を含む試験片よりも髓付近

の試験片で広い傾向が認められた。試験片の含水率は、ほぼ等しかった。

ヤング率と比例限度の放射方向変動は、荷重方向によって異なる傾向を示した。すなわち、T方向のヤング率は、髄からの距離が増加するに伴い増加する一方で、R方向のヤング率は、髄付近と髄を含む試験片で低く、樹皮側の試験片において低下する傾向が認められた。T方向の比例限度は、髄からの距離が増加するに従い増加する傾向が認められた。他方、R方向の比例限度は、髄からの距離の増加に伴う明確な変化が認められず、樹皮側の試験片では低い場合が認められた。

T方向のヤング率と比例限度は、試験片の気乾密度の増加に伴い高くなる傾向が認められた。R方向のヤング率、比例限度と試験片の気乾密度の関係は、明確な傾向が認められなかった。このことは、横圧縮特性の放射方向変動の要因が荷重方向により異なる可能性を示唆した。当日は、SEM観察の結果を報告するとともに、放射方向変動の要因について、考察した結果を報告する予定である。

謝辞

本研究の一部は、「平成 22, 23 年度新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業」（農林水産省, 2010～2012 年度, 課題番号 22070）の助成により行われた。

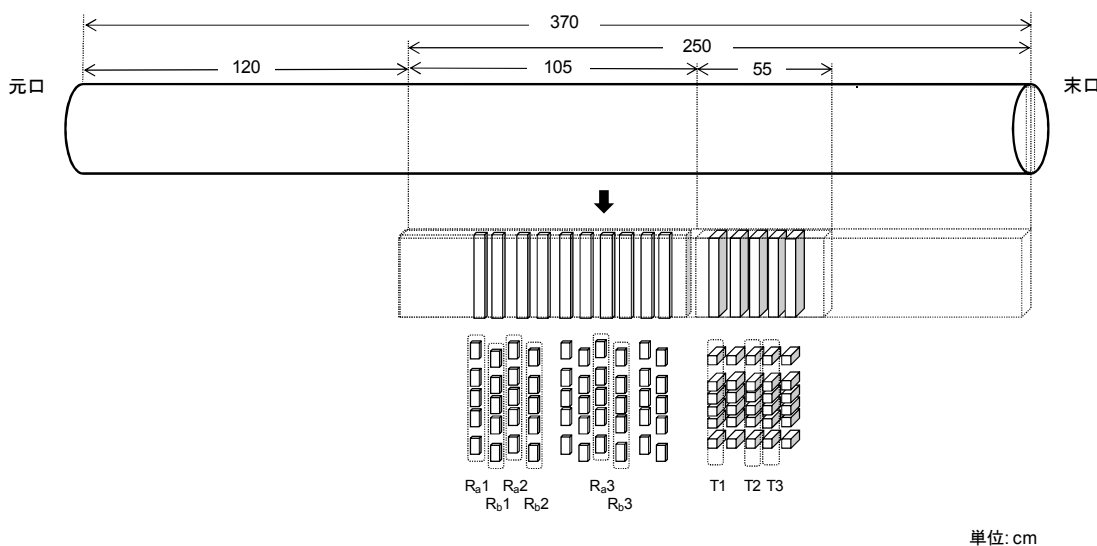


図 1 試験片の作製方法

R_a1, 2, 3: R 方向加力用試験片(a), R_b1, 2, 3: R 方向加力用試験片(b), T1, 2, 3: T 方向加力用試験片

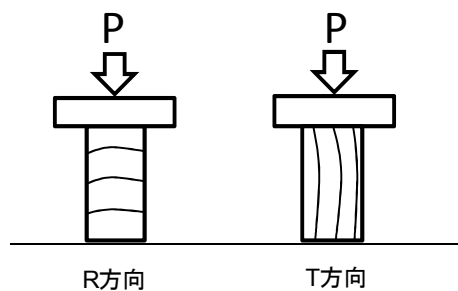


図 2 横圧縮試験の荷重方向

P: 荷重

P-12 インドネシアで植栽された *Shorea balangeran* の力学的性質

(北大院農) ○小出 智也、小泉 章夫、斎藤秀之
(パランカラヤ大学) Gaman Sampang、Praiwa Yuda

1. はじめに

東南アジアの熱帯泥炭湿地林では、森林伐採と土地開発によって荒廃地化が拡大している。熱帯泥炭湿地には二酸化炭素の貯留源、生物多様性の維持、また木質資源の供給など様々な役割があり、一刻も早い森林修復が求められている。森林修復における植林木として注目されているのが *Shorea balangeran* である。*S. balangeran* はインドネシアのカリマンタン島に自生するフタバガキ科の高木種であり、冠水や強光といった熱帯特有のストレスに対して高い抵抗力を持っている(丸上 2009, 稲田 2009)。またその材はレッドメランチの1種であり、建築材に利用されるなど経済価値も高いため、中部カリマンタンでは環境造林と経済造林の両面で有望視されている。しかし *S. balangeran* の造林木としての力学的性質は不明であり、その性質は未成熟材の影響を受けると考えられる。未成熟材は10~15年目まで形成される髄付近の材でありその強度は不安定で成熟材に比べて劣るものである。造林木は成長が早くこの未成熟材の割合が増加するため、一般的に天然木に比べて力学的性質は低下するといわれている。以上のことより、未成熟材の材質を踏まえて造林木の力学的性質を評価する必要がある。

2. 材料と方法

材料はインドネシアの中部カリマンタン、パランカラヤ大学の構内に2003年に植栽された9年生の *S. balangeran* の造林木である。樹高8.3 m、DBH 14.5 cm であり、高さ10 cm で伐採した。その後50 cm ほどの丸太を順に5つ切り出して、各丸太の末口と元口から厚さ3 cm の円板を収縮率測定用と軟X線デンストメトリー測定用にそれぞれ切断した。残りの丸太は厚さ3 cm の板にひき、含水率12%前後まで恒温恒湿室で乾燥した後、2 cm × 2 cm × 30 cm の無欠点小試験体を全部で56本製作した。また現地で購入した *S. balangeran* の天然木の製材2枚も乾燥後に10本の無欠点小試験体にして実験を行った。

初めに髄からの距離を記録し、気乾密度(WD)、動的ヤング率(E_d)、せん断弾性係数(G)、静的ヤング率(E_b)、曲げ強さ(MOR)、縦圧縮強さ(CS)、せん断強さ(SS)、ブリネル硬さ(H_B)をそれぞれ測定した。また髄からの距離と他の測定値の相関性を調べ、測定値を天然由来の市販製材や既往のデータと比較した(Forest Prod Res Ins... 1963)。その際に G はねじり試験(小泉ら 1997)、 E_b 、MOR、CS、SS、 H_B は JIS Z2101 に従って測定した。

3. 結果

造林木の各測定値の平均値は以下の通りであった(表1)。これは天然由来の市販製材や既往のデータと比べても同等もしくはそれ以上であった。

表1 測定値の平均値

	WD(Kg/m ³)	E_d (GPa)	G (MPa)	E_b (GPa)	SS(MPa)	CS(MPa)	MOR(MPa)	H_B (MPa)
造林木 (2011)	773	19.8	679	15.0	11.6	62.6	117	21
市販製材1 (2011)	903	25.4	1063	20.3	11.2	67.3	135	24
市販製材2 (2011)	804	18.9	899	16.2	9.68	55.7	109	17
Forest Prod Res Ins... (1963)	890			16.0	5.70	52.6	94.2	

次に丸太別の強度の比較を行った。その結果、1番玉(地上高10~60 cm)の強度が弱く、他の丸太は同様な

値を示していた(図 1、2)。よって髄からの距離と測定値の相関を見る際には 1 番玉を除外した。各測定値において髄からの距離との相関は特に見られなかったが、密度が 25 mm 以内において顕著に小さくなっていた(図 3)。また髄からの距離に影響されやすいと言われているマイクロフィブリル傾角や繊維傾斜について E_a/WD を指標とし、髄からの距離との相関を見たみたところ、距離が大きくなるにつれて E_a/WD が小さく、つまりマイクロフィブリル傾角あるいは繊維傾斜が大きくなっていった(図 4)。全収縮率は接線方向で 10.2%、半径方向に 5.4%であった。

4. 考察

初めに 1 番玉における材質の低下に関してだが、これは熱帯の樹種特有の交錯木理によるものと思われる。地際には板根が含まれるため、それによって交錯木理がより激しくなり他の丸太に比べて低い値をとったと考えられる。

髄からの距離と測定値との間には密度以外は目立った点が見られなかった。密度が髄に近づく程減少していくのはチークなどの樹種で見られる現象であり、道管の割合が増えるためであると考えられている。*S.balangeran* においても同様であるのか、もしくは 25 mm 付近において未成熟材の境が存在するのか、今後軟 X 線デンストメトリーによって調べてみる必要がある。いずれにしても髄からの距離と強度面においては相関はなく、造林木の測定値は天然木や過去の文献と比べて同等かそれ以上であったため、今回の造林木において未成熟材の影響は確認出来なかった。またマイクロフィブリル傾角あるいは繊維傾斜を示す指標が一般的な傾向と異なり、髄から離れる程小さくなっていった。これについての原因は不明であり、今後試験木を増やして検討していく必要がある。

以上のことより *S.balangeran* の造林木の力学的性質は未成熟材に影響されず、9 年生の段階でも用材として十分に利用することができると言える。しかしながら 25 mm 以下で密度が小さく未成熟材の存在の可能性も否定することは出来ない。今回は 1 つの樹木でのデータであったため、今後は造林木、天然木ともにデータを増やしていく必要があるだろう。

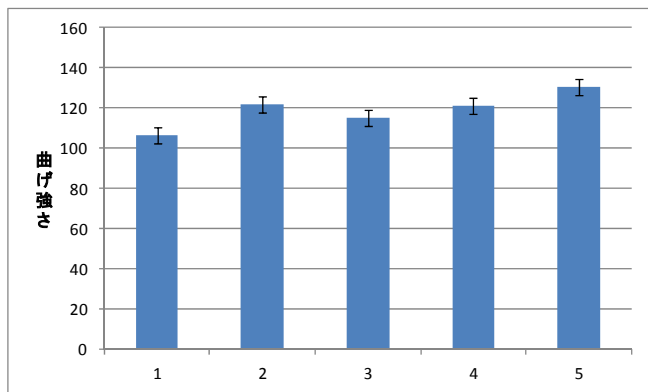


図 1 曲げ強さの丸太別の平均値

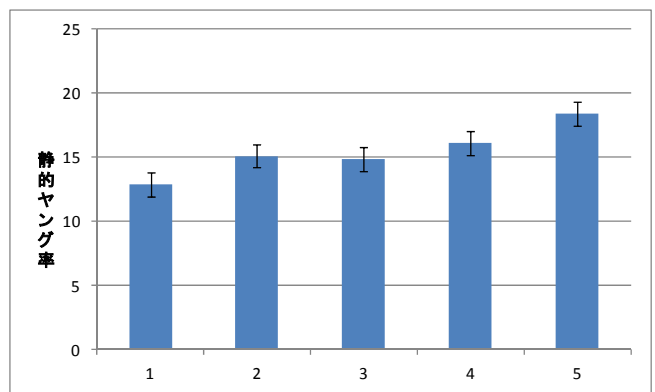


図 2 静的ヤング率の丸太別の平均値

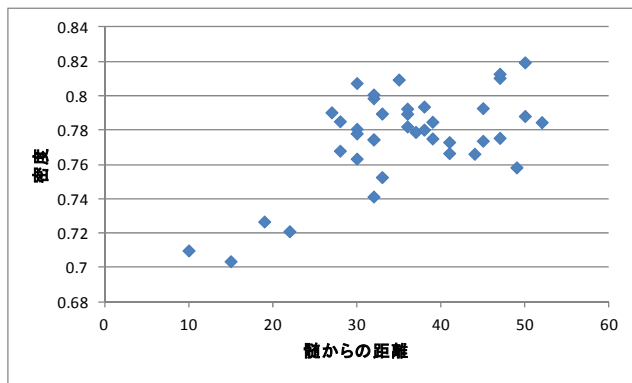


図3 密度と髓からの距離の相関

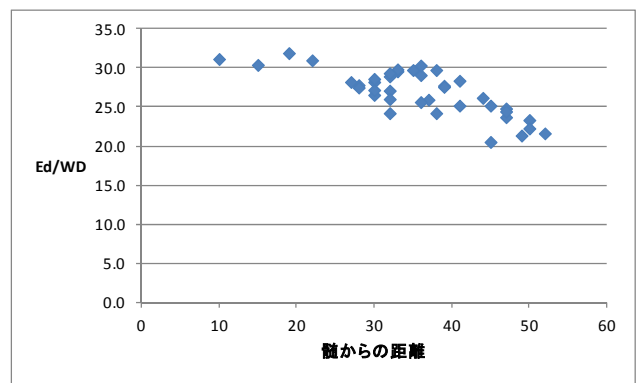


図4 E_d/WD と髓からの距離の相関

5. 参考文献

Forest Products Research Institute 1963: Indonesian commercial wood, Bogor, Indonesia

稲田友弥 2009: 荒廃した熱帯泥炭地の造林樹種 *Shorea balangeran* の育苗に適した被陰と灌水条件. 北海道大学農学部 卒業論文

小泉章夫・飯島泰男・佐々木貴信・岡崎泰男 1997: 秋田県産スギ材の強度特性(第2報) 挽材の強度. 木材学会誌 Vol.43, No.2, p.210-214

丸上裕史 2009: インドネシアの泥炭湿地に自生する造林樹種 5 種の湛水抵抗性と植栽適地への提言. 北海道大学農学部 修士論文

P-13 住宅部材として用いられる高温乾燥材および MDF の耐朽性・耐蟻性

(道総研 林産試) ○森 満範, 伊藤洋一, 大崎久司, 戸田正彦, 東 智則
(京大生存研) 吉村 剛, 中山友栄

1. はじめに

従来, 建築材料として汎用されているカラマツ, トドマツの心去り材に対しては, 中高温の乾燥条件が用いられている。しかし, 心持ち材に対しては割れ等を防止するために, より高温の乾燥条件が必要となる。一方, 「長期優良住宅の普及の促進に関する法律」が施行され, 構造躯体の劣化対策が益々重要となった。今後は, 軸材料のみならず, 面材料等の床上部分の多様な部材についても耐久性の把握あるいは耐久性向上策を考慮する必要がある。

本研究では, 道産カラマツおよびトドマツを住宅部材として利用することを目的とし, 想定される高温乾燥条件における耐朽性および耐蟻性について検討した。また, 今後, 構造用面材料として利用の増加が見込まれる MDF についても同様の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 高温乾燥を実施したカラマツおよびトドマツの耐朽性・耐蟻性試験

道産のカラマツ (120(T)×120(R)×900(L) mm) およびトドマツ (118(T)×118(R)×3,650(L) mm) の正角材に対し, 表 1 に示したような 3 種の乾燥条件により人工乾燥を行った。乾燥後, これらの表面近傍から 20(T)×20(R)×20(L) mm の試験片を採取し, 耐朽性試験および室内防蟻試験に供した。耐朽性試験は JIS Z 2101-1994 に準じて行った。PDA (200ml) を入れたポリカーボネート製の容器 (100×110×100mm, 口径 75mm) にオオウズラタケあるいはカワラタケを接種し, 菌叢が PDA 表面に蔓延したものを培養基として用いた。室内防蟻試験については, 強制摂食試験および選択摂食試験を行った。強制摂食試験は JIS K 1571-2004 に準じて行い, 選択摂食試験は試験体をシロアリ飼育槽に 1 ヶ月あるいは 2 ヶ月間設置することにより行った。

表 1 乾燥スケジュールにおける最高温度と時間

記号	条件	カラマツ			トドマツ		
		乾球温度 (最高) °C	時間 h	備考	乾球温度 (最高) °C	時間 h	備考
A	高温 (厳しい)	120	18	心持ち	120	24	心持ち
B	高温 (標準)	120	6	心持ち	120	4	心持ち
C	中高温	90	65	心去り, 心持ち	80	4	心去り

※いずれも仕上がり含水率は17%

2.2 MDF の耐朽性・耐蟻性試験

表 2 に示したように, 密度や原料比率等を変えた MDF (厚さ 9mm) から 30×30×9mm の試験片を採取し, 耐朽性試験および室内防蟻試験に供した。耐朽性試験は (社) 日本木材保存協会規格 第 3 号 1992 に準じて行い, 2.1 と同様の培養基を用いた。室内防蟻試験については 2.1 と同様の方法で実施した。

3. 結果と考察

3.1 カラマツおよびトドマツの乾燥条件と耐朽性・耐蟻性

カラマツ試験体を用いた強制摂食試験の結果を図 1 に示した。心持ち材および心去り材の質量減少率については, 心持ち材を対象とした乾燥条件である「高温 (厳しい) (A) および「高

表 2 MDF 試験体

番号	材料	密度 (g/cm ³)	チップ比率		硬化剤	寸法等
			ラワン	古材		
A1	MDF	0.69	60%	40%	○	30×30×厚さ9 mm
A2	MDF	0.78	60%	40%	○	
A3	MDF	0.69	60%	40%	×	
A4	針葉樹合板	0.62	—	—	—	
ブナ	ブナ	—	—	—	—	
スギ	スギ	—	—	—	—	20((T)×20(R)×10(L) mm

番号	材料	密度 (g/cm ³)	チップ比率		硬化剤	特殊レジン	防腐防蟻剤	寸法等
			ラワン	スギ				
B1	MDF	0.69	100%	—	×	×	×	30×30×厚さ9 mm
B2	MDF	0.69	—	100%	×	×	×	
B3	MDF	0.69	—	100%	×	×	○	
B4	MDF	0.69	—	100%	×	○	×	
B5	MDF	0.78	—	100%	×	×	×	
ブナ	ブナ	—	—	—	—	—	—	30(T)×30(L)×10(R) mm
スギ	スギ	—	—	—	—	—	—	20((T)×20(R)×10(L) mm

温（標準）」(B) と、心去り材の人工乾燥で一般的な「中高温」(C) でほぼ同等の値を示した。カラマツの選択摂食試験および耐朽性試験についても、乾燥条件に起因する質量減少率の変動は認められなかった。これらのことから、心持ち材を A および B の条件で乾燥しても耐朽性・耐蟻性に影響を与えないことがわかった。一方、トドマツについてもカラマツと同様の結果が得られた。

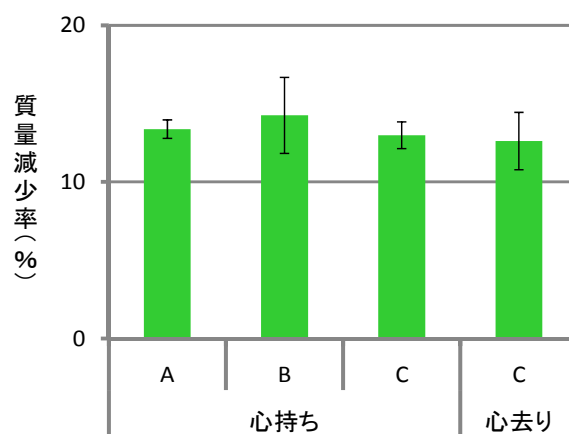


図 1 強制摂食試験におけるカラマツ乾燥材の質量減少率

3.2 密度や原料等が異なる MDF の耐朽性・耐蟻性

MDF の耐朽性試験および室内防蟻試験では各種 MDF の質量減少率が対照材より低く、腐朽菌やシロアリに対して抵抗性を有すると考えられた (図 2)。また、MDF の各条件間において顕著な差異は認められなかったが、質量減少率については以下の傾向が認められた。

密度：高い<低い

樹種：ラワン>スギ

硬化剤・防腐防蟻剤：添加<無添加

特殊レジン：添加≒無添加

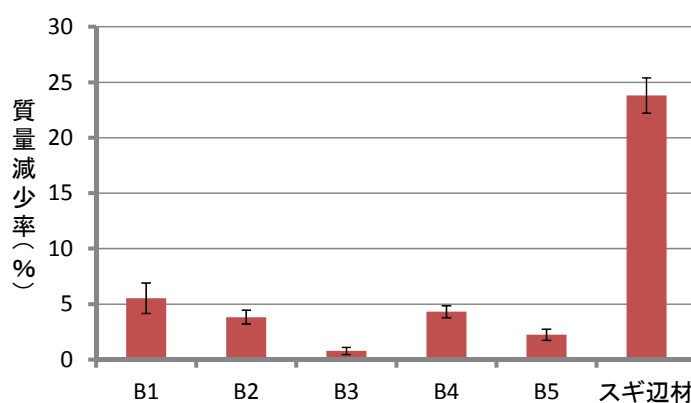


図 2 強制摂食試験における各種 MDF の質量減少率

【謝辞】

本研究は、平成 22 年度京大生存圏研究所 居住圏劣化生物飼育棟 (DOL) / 生活・森林圏シミュレーションフィールド (LSF) 共同利用研究 (課題番号: 22DOL/LSF-06) により実施した。本研究を遂行するにあたり、多大なご協力をいただいたホクシン株式会社に感謝の意を表します。

P-14 グイマツの枝樹皮組織における主要ジテルペノイドの集積

(北林産試) ○関 一人、折橋 健、佐藤真由美、岸野正典、斎藤直人

1. 緒言

樹木における樹皮の基本的な機能のひとつとして、病原菌、植食性昆虫および哺乳類などの天敵に対して、樹木自身を物理的および化学的に防御することが知られている。一般的に成熟した樹皮組織は、外側に死滅組織であるリチドーム、内側に生組織である二次師部からなる。マツ科の針葉樹は、樹皮の二次師部において、テルペノイドを主要成分とするオレオレジンを生産して、天敵に対して自らを恒常的に化学的防御する¹⁾。これに対して、コルク層に被覆されているリチドームは専ら物理的防御を担当すると考えられており²⁾、化学的防御に関する知見は乏しい。

サハリンやクリル諸島南部から北海道へ林木樹種として導入されたグイマツ (*Larix gmelinii* var. *japonica*) は、本州中央部から導入されたニホンカラマツ (*L. kaempferi*) と比較して、北海道在来の野ネズミであるエゾヤチネズミ (*Myodes rufocanus bedfordiae*) の樹皮食害に対して高い抵抗性が認められるとともに、樹皮の化学的防御との関連性が多数の先行研究で示唆されてきた^{3,4)}。一方、林木育種により両樹種から高鼠害抵抗性や高初期成長性などの優良形質を備えたグイマツ雑種 F₁ が創出されており、1990年代から実用化されている。また、両樹種の樹皮化学組成の違いを利用した当該雑種苗の高精度判別に関する技術⁵⁾も開発されている。

そこで本研究では、樹木の化学的性質を利用した新たな林木育種開発に関する基礎的情報の取得に向けて、グイマツの枝樹皮組織における主要ジテルペノイドの組成および集積分布について検討するとともに、その分布と樹皮形成過程との関係について考察した。

2. 実験方法

2.1 樹皮ジエチルエーテル抽出物からの主要ジテルペノイドの単離同定

北海道立総合研究機構 林業試験場 道東支場 (新得町) において、30年生グイマツよりリチドームの発達した生枝 (地上高約 8m、枝齢 10~15年、直径 3~4cm) を採取し、実験に供するまで直ちに -20°C の冷凍庫に保存した。枝樹皮を液体窒素存在下で粉碎したのち凍結乾燥し、乾燥粉碎物 300g をジエチルエーテルに浸せきして室温で抽出した (3L×2、各 1 日間)。得られた抽出物をアルカリ水溶液への可溶性に基づいて、中性画分と酸性画分に分けた。中性画分と酸性画分をシリカゲルカラム、分取高速液体クロマトグラフィー (HPLC) などに供することにより化合物 **1-8** が得られた。単離精製した化合物 **1-8** は、核磁気共鳴 (NMR) スペクトル、質量スペクトル (MS)、赤外線 (IR) スペクトル分析などにより同定した。

2.2 リチドームおよび二次師部における主要ジテルペノイドの定量

12 個体のグイマツから 2.1 と同様に枝を採取し、最新に形成された周皮を境にしてリチドームと二次師部を正確に分離した。得られたリチドームと二次師部をそれぞれ液体窒素存在下で粉碎したのち凍結乾燥した。200mg の乾燥粉碎物を 10mL 容遠沈管に入れ、内部標準物質として 800μg の heptadecanoic acid を含む 4mL の石油エーテル-ジエチルエーテル (1:1, v/v) で超音波洗浄機を用いて 10°C 以下で 1 時間抽出したのち、遠心分離した。得られた上清のうち、1mL は乾燥機に入れて乾燥試料に対する抽出物含有量を測定し、他の 1mL は窒素気流下で乾燥させたのちジアゾメタン含有

ジエチルエーテルを添加してメチル化を図った。メチル化試料はガスクロマトグラフィー (GC) 分析に供し、グイマツ樹皮から単離同定した化合物 **1-8** を標準物質として検量線を作成して、化合物 **1-8** の乾燥試料中における含有量を算出した。

2.3 枝樹皮組織の顕微鏡観察

樹皮を含む枝の横断面を実体顕微鏡で観察した。

3. 結果と考察

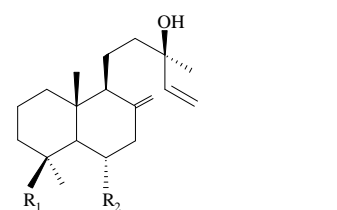
グイマツ樹皮のジエチルエーテル抽出物の中性画分よりラブダン型ジテルペノイド **1-4**、同酸性画分よりアビエチン型ジテルペノイド **5-7**、ピマラン型ジテルペノイド **8** が得られた。それらは、13-epimanol (**1**)、larixol (**2**)、larixyl acetate (**3**)、13-epitorulosyl acetate (**4**)、abietic acid (**5**)、neoabietic acid (**6**)、dehydroabietic acid (**7**)、isopimaric acid (**8**)と同定された (Figure 1)。これらのジテルペノイドは、グイマツの近縁変種で、シベリア東部、モンゴル北東部、中国北東部に広く分布するダフリアカラマツ (*L. gmelinii* var. *gmelinii*) の樹皮の石油エーテル抽出物中にも認められており⁵⁾、グイマツとダフリアカラマツとは、ジテルペノイド生合成に関してほぼ近似したプロセスを有することが示唆された。

グイマツ枝のリチドームにおける石油エーテル-ジエチルエーテル抽出物量は、二次師部のそれよりも有意に高かった (Table 1)。ジテルペノイド **1-8** はリチドームおよび二次師部ともに含有していたが、リチドームにおける各ジテルペノイドの含有量は、二次師部のそれよりも有意に高かった

(Table 1)。また、グイマツ枝の断面を実体顕微鏡で観察したところ、オレオレジンを含む樹脂孔と見られる組織構造がリチドーム内に点在していることが認められた (Figure 2)。

一般にマツ科の針葉樹は、テルペノイドを主要成分とするオレオレジンを含む樹脂孔を二次師部における樹脂嚢や樹脂道などの内分泌構造において生産するとともに貯蔵する¹⁾。二次師部外側部では、木部の肥大成長に伴う接線応力により、柔細胞や樹脂道などは肥大化することが知られている⁷⁾。このことより、二次師部外側部において、オレオレジンの含有量が高いことが推定された。また、生組織である二次師部は形成層から分化する一方、リチドームは非透水性コルク層の周皮が二次師部外側部を取り込みながら形成され、取り込まれた二次師部は死滅する⁸⁾。したがって、グイマツの主要ジテルペノイドのリチドームへの偏在性 (Table 1) は、オレオレジンの二次師部外側部への偏在性およびリチドームの形成機構に起因することが示唆された。

これまでにテルペノイドによる化学的防御において、その集積に関するコスト-ベネフィットが議論されている⁹⁾。今回の結果では、グイマツの枝樹皮組織



- 1 R₁ = CH₃, R₂ = H
- 2 R₁ = CH₃, R₂ = OH
- 3 R₁ = CH₃, R₂ = OCOCH₃
- 4 R₁ = CH₂OCOCH₃, R₂ = H

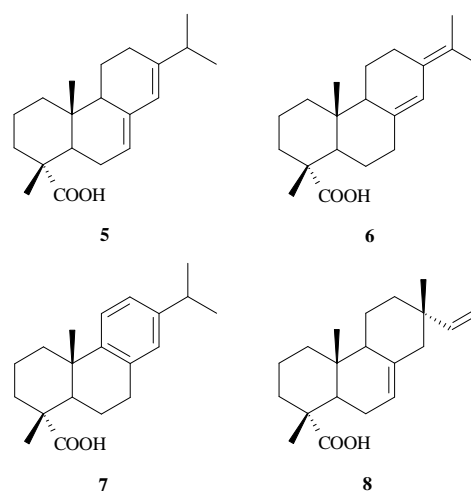


Figure 1. Labdane (**1-4**)-, abietane (**5-7**)-, and pimarane (**8**)-type diterpenoids isolated from the diethyl ether extract of *Larix gmelinii* var. *japonica* branch bark.

において、主要ジテルペノイドの樹体最外側部の死滅組織であるリチドームへの偏在性は、天敵に対して有効な化学的防御を配置可能であることが考えられた。また、スベリン化したコルク層で被覆された組織内に防御物質を集積することにより、潜在的細胞毒性を有する防御物質を自身に対して安全に、さらに光や空気による防御物質の酸化防止を図れるなど安定的に貯蔵可能であることが示唆された。

Table 1. Contents of the petroleum ether-diethyl ether extract and composition of the constitutive diterpenoids in the rhytidome and the secondary phloem in branch bark of *Larix gmelinii* var. *japonica*.

	Rhytidome			Secondary phloem			<i>P</i> ^c
	(mg/g) ^a			(mg/g) ^b			
	Mean	Range	SD	Mean	Range	SD	
Petroleum ether-diethyl ether extract	62.31	45.56 – 84.52	14.03	48.70	31.62 – 74.63	13.69	< 0.001
Diterpenoids							
13-Epimanool (1)	1.97	0.71 – 3.47	0.96	1.52	0.34 – 3.09	0.90	< 0.001
Larixol (2)	3.84	2.09 – 6.25	1.27	2.47	1.26 – 3.47	0.75	< 0.001
Larixyl acetate (3)	2.28	0.40 – 4.00	1.09	1.51	0.34 – 3.22	0.76	< 0.001
13-Epitorulosyl acetate (4)	1.87	0.96 – 3.24	0.66	1.20	0.49 – 2.25	0.57	< 0.001
Abietic acid (5)	1.86	0.91 – 3.09	0.67	1.07	0.40 – 1.95	0.43	< 0.001
Neoabietic acid (6)	0.27	0.12 – 0.44	0.11	0.24	0.11 – 0.41	0.11	0.001
Dehydroabietic acid (7)	0.60	0.32 – 1.03	0.26	0.39	0.20 – 0.64	0.13	0.001
Isopimaric acid (8)	2.17	1.44 – 3.31	0.59	1.37	0.62 – 2.84	0.65	< 0.001
Total of the diterpenoids	14.60	8.24 – 19.78	3.59	9.53	6.00 – 11.88	1.99	< 0.001

n = 12

^a based on the dry weight of the rhytidome

^b based on the dry weight of the secondary phloem

^c *P* values are resulted by analysis of the differences in the ether extract and diterpenoid contents between the secondary phloem and the rhytidome in the branch bark of each individual tree using Wilcoxon's signed-ranks test

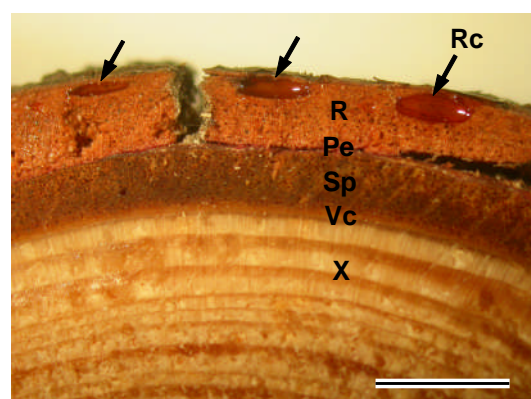


Figure 2. Transverse section of a partly circumference of *Larix gmelinii* var. *japonica* branch, which is including rhytidome (*R*), periderm (*Pe*), secondary phloem (*Sp*), vascular cambium (*Vc*), and secondary xylem (*X*). There are frequently some resin cavities (*Rc*) (arrows) filled with oleoresin in the rhytidome. *Bar* = 5 mm.

参考文献

1. Langenheim JH (2003) Plant resins: chemistry, evolution, ecology, and ethnobotany. Timber Press, Portland.
2. Kučera LJ, Bergamin L (2003) The structure, function and physical properties of bark. In: Vaucher E, Eckenwalder JE (eds) Tree bark: a color guide. Timber Press, Portland, pp 23-37.
3. Hayashi E, Iizuka K, Sukeno S, Kohno K (1998) Relationship between resistance to vole browsing and content of ether extract in bark of larch species and hybrids. J For Res 3: 119-122.
4. Sato M, Seki K, Kita K, Moriguchi Y, Hashimoto M, Yunoki K, Kofujita H, Onishi M (2009) Comparative analysis of diterpene composition in the bark of the hybrid larch F₁, *Larix gmelinii* var. *japonica* × *L. kaempferi* and their parent trees. J Wood Sci 55: 32-40.
5. 関 一人, 佐藤真由美, 岸野正典, 来田和人, 内山和子, 大西正男 (2010) 雑種識別方法. 特開 2010-216993.
6. Chernenko GF, Ivanova EE, Demenkova LI, Shmidt ÉN (1991) Extractive substances in the bark of *Larix dahurica*. Khim Prir Soedin no 4: 580-582.
7. Srivastava LM (1964) Anatomy, chemistry, and physiology of bark. In: Romberger JA, Mikola P (eds) International review of forestry research, I. Academic Press, San Diego, pp 203-277.
8. Evert RF (2006) Esau's plant anatomy: meristems, cells, and tissues of the plant body: their structure, function, and development, 3rd ed. John Wiley & Son, Hoboken.
9. Gershenzon J (1994) Metabolic costs of terpenoid accumulation in higher plants. J Chem Ecol 20: 1281-1328.

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金（課題番号 20580166）の助成を受けて実施された。

日本木材学会 北海道支部講演集 第43号

平成23年11月11日 発行

編集人 玉井 裕

発行人 菊地 伸一

発行所 日本木材学会 北海道支部

〒060-8589 札幌市北区北9条西9丁目

北海道大学農学部内
