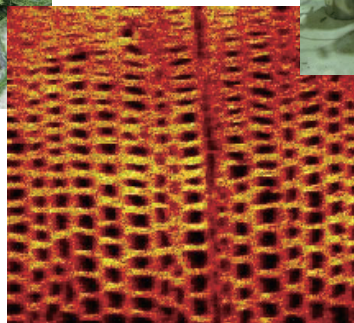


森林総合研究所

第2期中期計画成果集

重点課題イアb
木質系資源の機能及び特性の解明



独立行政法人 森林総合研究所
Forestry and Forest Products Research Institute

第2期中期計画成果集 イア b

目 次

イオン液体中で加熱することでリグニンに二重結合を導入する	2
リグニンをイオン液体中で加熱処理することで、共役二重結合の導入が可能であることを見いだしました。	
リグニンの高度利用が可能な同時糖化湿式粉碎法を開発	4
木材中の 20 ～ 30% を占めるリグニンをほとんど変性させないまま高効率に取り出すことが出来るようになりました。これにより新しいリグニン利用研究が可能になりました。	
樹皮タンニンとアミン類の反応を明らかにする	6
樹皮タンニンはアミン類と反応して、酸化を経由したアミノ化と高分子化が起こることを明らかにしました。	
樹木精油成分を利用した環境汚染物質の除去剤の開発	8
減圧式マイクロ波水蒸気蒸留法によって採取したスギやトドマツの葉油が環境汚染物質である二酸化窒素除去作用を示すことを明らかにしました。	
市販木竹酢液中に含まれるホルムアルデヒド含有量の実態解明	10
現行の規格で認証された木竹酢液中のホルムアルデヒド含有量は 107 ～ 602ppm と高くないことを明らかにしました。	
2 対のひずみ計による、スギ乾燥スケジュールの自動作成 —スギ心持ち材の乾燥割れをより確実に防ぐために—	12
スギ心持ち材（用語解説）を割れなく乾燥するために行う熱処理の処理時間を自動的に決定する方法を考案しました。	
木材乾燥廃液中の粘着性物質は木材の倍の発熱量と高い抗菌性を示す	14
合板工場の乾燥廃液に含まれる粘着性物質は燃料としてすぐれた発熱量を有し、また高い抗菌活性をもつことが明らかとなりました。	
品種や樹幹内部位によって異なるスギの収縮特性	16
スギ材の収縮率は、品種や樹幹内部位で異なり、セルロースマイクロフィブリルの方向に影響されることを明らかにしました。	
心材中の水分分布と心材成分フェルギノールの蓄積との関係を明らかにする	18
スギ心材形成時の水分分布と心材成分の蓄積部位を細胞レベルで可視化し比較する手法を開発しました。	
木材の中の DNA はどこに多く残っているのか？	20
長期間保存された木材中にも DNA が残存していることが分かり、木材製品の樹種や産地の識別に DNA 分析が適用できることが分かりました。	

イオン液体中で加熱することでリグニンに二重結合を導入する

バイオマス化学研究領域 久保智史、橋田 光、山田竜彦、菱山正二郎、細谷修二

化石資源を代替できる再生可能なバイオマスの利用が注目されています。森林総合研究所では、木材のエネルギー利用と共に、木材成分のマテリアル利用に関する研究を行っています。その中で我々は、木材成分の中でも特にマテリアルとしての利用開発が遅れているリグニンの化学修飾による用途開発に取り組んでいます。本研究では、環境、生態系への負荷が低いグリーンケミストリー媒体として注目されているイオン液体中でリグニンを熱処理することで、リグニンの化学反応性あるいは紫外線吸収能が改善できることを明らかにしました。本研究の結果は、リグニンを機能性の成形原料等として利用するための一助になると期待しています。

イオン液体による木材の成分分離

木材は、多糖類であるセルロース、ヘミセルロースという成分と、リグニンと呼ばれる芳香核を有するポリフェノール成分から構成されています。これら高分子成分が樹木の細胞壁内で複雑に絡み合うことで“軽くて強い”という木材の優れた強度特性を導いていると考えられています。しかし木材を各成分に分離し利用するためには、複雑に絡み合った各成分を化学的に解きほぐす必要があり、これまでの技術では成分分離に多くのエネルギーを投入する必要がありました。近年、それに変わる比較的穏和な成分分離法として、イオン液体を用いた方法が提案されています。イオン液体とはプラスイオンとマイナスイオンからなる常温で液体である有機塩です。イオン液体の中には植物資源に対する強力な溶解力を持つものがあり、その中で木材分野では、木材の可溶性溶媒あるいは分解溶媒として図1に示す構造を持つイオン液体を中心とした利用研究が進められています。

イオン液体中でのリグニンモデル化合物の分解

木材成分はイオン液体に溶解あるいはイオン液体中で分解を受けます。セルロース成分の溶解機構に関する研究に関しては幾つかの報告がありますが、リグニンの溶解機構および分解機構に関する研究例はほとんど報告されていません。イオン液体による木材の効率的な成分分離を確立するためには、分離過程で起こる各成分の化学変化を明らかにする必要があります。そこで我々は、図

2に示したリグニン代表的な部分構造を持つモデル化合物の分解実験を行いました。研究の結果、広葉樹型のリグニンモデルが針葉樹型のリグニンモデルに比べて分解されやすいことを明らかにしました。このことからイオン液体処理は、針葉樹に比べて、広葉樹のバイオマス変換により優れていると考えています。

イオン液体中でのリグニンの構造変化

低分子であるモデル化合物のイオン液体中での化学変化が、高分子の木材リグニンで実際に起こるかを検討するために、木材からリグニンを取り出し、イオン液体中で加熱したときの構造変化を調べました。その結果、イオン液体による処理で、図3に示した共役二重結合と呼ばれる部分構造がリグニンに導入されることが明らかになりました。リグニンは紫外線吸収を有する化合物で、紫外線吸収剤としての研究も行われてきましたが、共役二重結合をリグニンに導入することでその性能を向上できると考えられます。また二重結合は、リグニンのプラスチック化のための化学修飾反応の基点となります。このことから今研究の結果は、リグニンプラスチック材料の開発にも利用できると期待しています。

本研究は科研費（21380111）の助成を受け行われたものであり、詳しい情報は、科研費データベース（<http://kaken.nii.ac.jp/>）をご参照下さい。

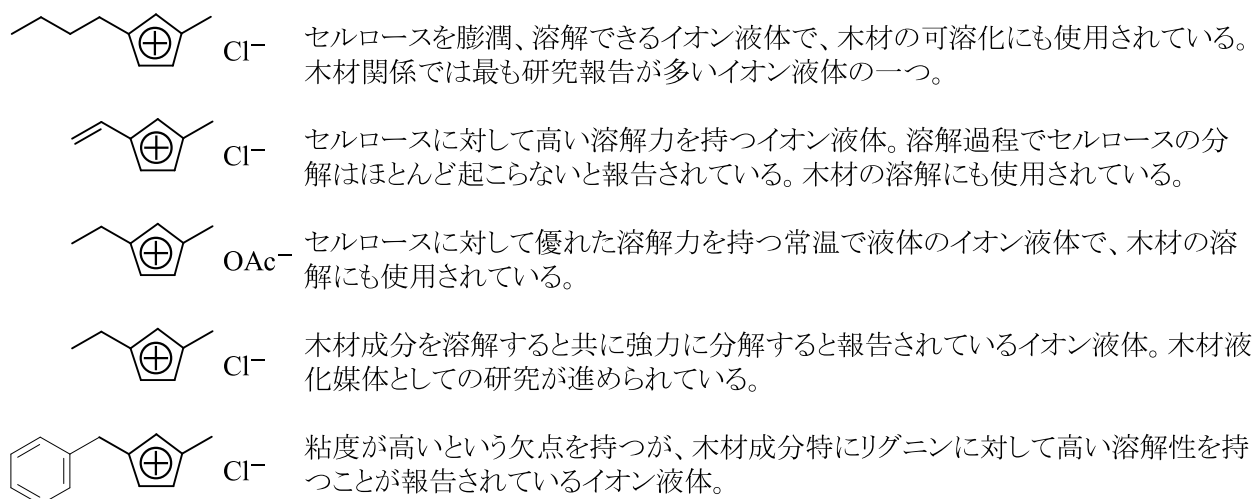


図1. 木材分野で使用されている代表的なイオン液体

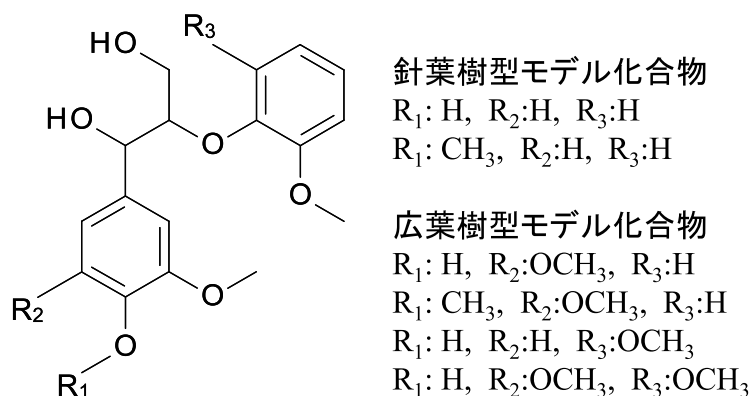


図2. イオン液体中で分解したリグニンモデル化合物

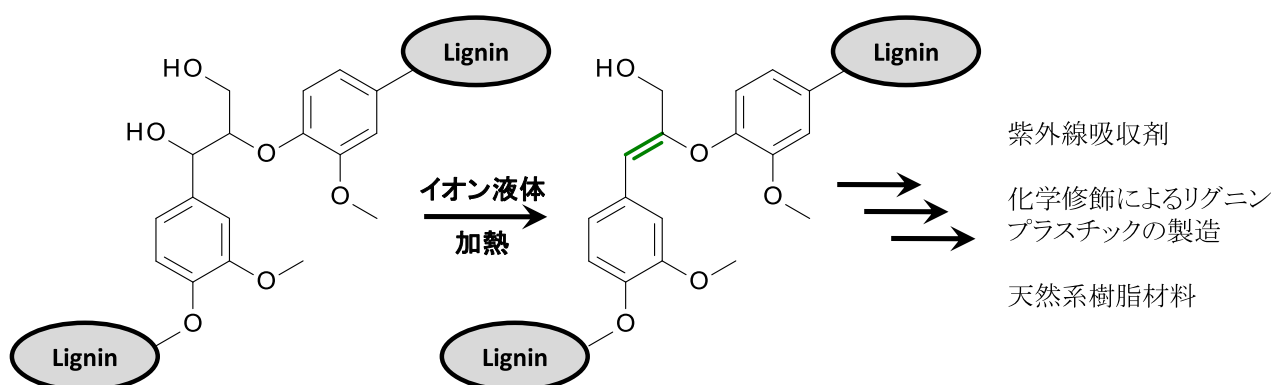


図3. イオン液体処理によるリグニンへの二重結合の導入

リグニンの高度利用が可能な同時糖化湿式粉碎法を開発

バイオマス化学研究領域
きのこ・微生物研究領域
研究コーディネータ

大塚祐一郎
中村雅哉
大原誠資

木材の主要成分であるリグニンは、これまでマテリアルとして利用することが非常に困難でした。それは木材からリグニンを取り出す方法が、これまでは酸やアルカリを加えて高温で処理する方法であったため、木材中のリグニンが縮合という反応によって、より複雑で分解しにくい物質に変性してしまったからです。そこで本研究では、同時糖化湿式粉碎法という酸やアルカリを使わない新たなリグニンを取り出す方法を開発しました。この方法により、リグニンを縮合しないまま高効率に取り出すことが出来るようになり、新しいリグニン利用研究への応用が期待されます。

リグニンとは

木材は主にセルロース（約 50%）、ヘミセルロース（約 20%）、リグニン（約 20 ～ 30%）の 3 成分で構成されています。このうちセルロースやヘミセルロースは紙やパルプの原料、甘味料等の食品添加物など高度に利用されているだけでなく、近年ではセルロースからバイオエタノールの発酵生産など燃料への利用も盛んに研究されています。一方リグニンは、現状ではその構造の複雑さから取り扱いが難しく、有効な利用方法が研究されているところです。

同時糖化湿式粉碎法の開発

リグニンを利用する為には、まず木材からリグニンを取り出す必要があります。これまでに開発されてきた方法は木材に酸やアルカリを加え、高温で処理する方法です。この方法では木材中のリグニンは縮合という反応によって、より複雑で分解しにくい物質に変性してしまうという問題点がありました。そこで本研究では、同時糖化湿式粉碎法という新たなリグニンを取り出す方法を開発しました。この方法では、セルラーゼ、ヘミセルラーゼといった木材中のセルロース、ヘミセルロースを分解する酵素とビーズミルという粉碎機を使います。木材中でセルロース、ヘミセルロース、リグニンは互いに強固に結合しているため、セルラーゼ、ヘミセルラーゼを効率よく働かせる為には木材を細かく砕いて微粉末にすることが必要です。それは、微粉末化することによってセルロース、ヘミセルロースがむき出しになり酵素が作用できるようになるからです。しかし、むき出しになったセルロース、ヘミセルロースは繊維なので互いに絡み合うため、これまでは約半分のセルロース、ヘミセルロースしか分解することが出来ませんでした。そこで、木材

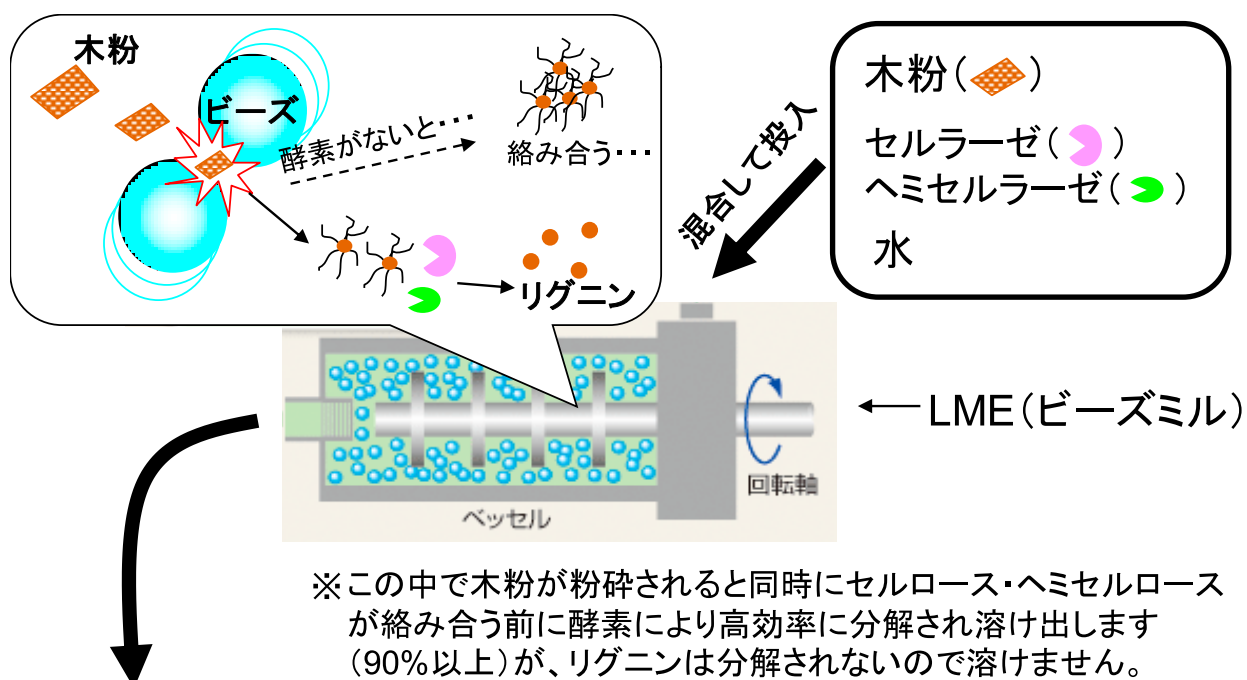
の粉碎と同時に酵素処理を行うことによりセルロース、ヘミセルロースが絡み合う前に分解することを可能にし、効率を上げることを考えました。酵素処理と粉碎を同時に行う為には酵素が働く水の中で粉碎できることと、酵素が壊れるような高温（60℃以上）や強い衝撃が無いという条件が必要です。これらの条件を満たす粉碎機として、アシザワ・ファインテック社製の LME というビーズミル粉碎機を選定しました。このビーズミルに木材、水、セルラーゼ、ヘミセルラーゼを投入し、粉碎しながら酵素処理を行ったところ、セルロース、ヘミセルロースが絡み合うことなく高効率に分解され、最終的に 90% 以上のセルロース、ヘミセルロースが分解除去されて粉末としてリグニンが残ることが分かりました。これが今回開発した同時糖化湿式粉碎法です（図 1 参照）。

同時糖化湿式粉碎法で得られたリグニンの性状

同時糖化湿式粉碎法によって得られるリグニンを酸化分解すると、従来の酸やアルカリを使って得たリグニンと比べて 2 倍以上の低分子酸化分解物が得られ（図 2 参照）、縮合という反応がほとんど起こっていない未変性のリグニンであることが明らかとなりました。

今回開発した同時糖化湿式粉碎法によってこれまで得ることが難しかった未変性のリグニンを効率よく得ることが出来るようになりました。これにより新しいリグニン利用研究が促進され、例えばグリーンプラスチックへの変換などリグニンの高度利用に繋がると期待されます。

詳しくは森林総合研究所研究成果選集 2010「リグニンの高度利用が可能な同時糖化湿式粉碎法を開発」をご覧ください。



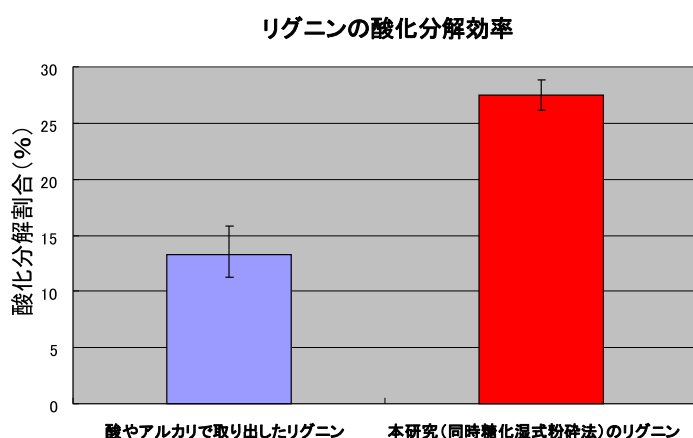
得られた懸濁液の残渣がリグニンです。

水で洗って乾燥



これが未変性のリグニンです。

図1 同時糖化湿式粉碎法



同時糖化湿式粉碎法によって得られるリグニンは、従来のリグニンと比較して2倍以上の分解効率を示しました。

図2 同時糖化湿式粉碎法で得られるリグニンの酸化分解効率

樹皮タンニンとアミン類の反応を明らかにする

バイオマス化学研究領域
研究コーディネータ

橋田 光、牧野 礼
大原誠資

樹皮に多く含まれるタンニンの化学反応特性を明らかにすることで、樹皮の特性を活かした利用法の開発に繋げることを目的としました。樹皮タンニンはアンモニアと容易に反応して、アミノ化及び高分子化反応が起こることを見出し、反応には酸素による酸化が関与していることを明らかにしました。また、樹皮タンニンは、アンモニアと同様に一級アルキルアミン類とも反応を起こすことを明らかにしました。樹皮タンニンのアンモニアやアミン類との反応により、例えばホルムアルデヒド捕捉剤や接着剤などの樹脂材料など、アミノ基やアミン類の特性を活かした機能性材料や高分子材料への変換・利用につながることが期待できます。

背景と目的

樹皮は日本の木材工業において残廃材として発生し、利用率が低いことから有効利用法の開発が必要とされています。樹皮にはタンニンと呼ばれる化学成分が多く含まれており、様々な特性や有用機能があることが知られています。樹皮タンニンの特性を活かした新しい利用法を開発することで、樹皮の利用促進が期待できることから、私達は樹皮タンニンの様々な有用特性について研究しています。これまでの研究で、樹皮タンニンにはアンモニアと容易に反応する特性があり、アンモニア消臭剤などに応用可能なことを明らかにしましたが、反応の詳細は不明でした。特性を活かした利用を考える上で、性能の向上や問題が起きたときの対処、さらには新しい用途開発の可能性を探るためには、反応を明らかにすることが必要不可欠です。本研究では、樹皮タンニンとアンモニア及び類似の性質を持つ一級アルキルアミン類との反応を明らかにし、樹皮タンニンの利用技術の開発に繋げることを目的としました。

研究成果

樹皮タンニンとアンモニアとの反応を研究した結果、樹皮タンニンに含まれるピロガロール核構造がアミノ化すること、反応には酸素の存在が不可欠であることを明らかにしました（図1）。この反応は酸化・還元反応をともなった独特なメカニズムで進行し、これまでほとんど報告がない、樹皮タンニンの酸化が関与した反応特性により反応が起こることを見出しました。また、樹皮タ

ニンとアンモニアとの反応で、アミノ化と同時にタンニンの高分子化が起こることを発見しました。空気や酸素気流下の反応で、時間の経過とともにタンニンの分子量が大きくなることを明らかにしました（表1）。さらに、樹皮タンニンは一級アルキルアミン類とも容易に反応を起こすことを明らかにしました。タンニンは水に溶けやすい性質を持っていますが、長鎖アルキルアミンと反応させることで、水に溶けない材料へと変換できることが分かりました（図2）。

成果の利活用・波及効果

本研究成果から、樹皮タンニンのアンモニアやアミン類との反応で容易にアミノ化・高分子化ができることが分かりました。樹皮タンニンのアミノ化により、アルデヒド類との反応性が高まることから気中ホルムアルデヒド捕捉剤として利用することが可能であり、反応による高分子化を利用することで接着剤や塗料などの樹脂材料へ応用することも期待できます。反応によって導入されるアミノ基やアミン類の特性を活かすことで、樹皮タンニンを機能性材料や高分子材料へ変換し、利用に繋げて行くことが期待されます。

参考文献

Hashida, K., Ohara, S., Makino, R., Amination of pyrogallol nucleus of condensed tannins and related polyphenols by ammonia water treatment. *Holzforschung*, 63(3):319-326 (2009)

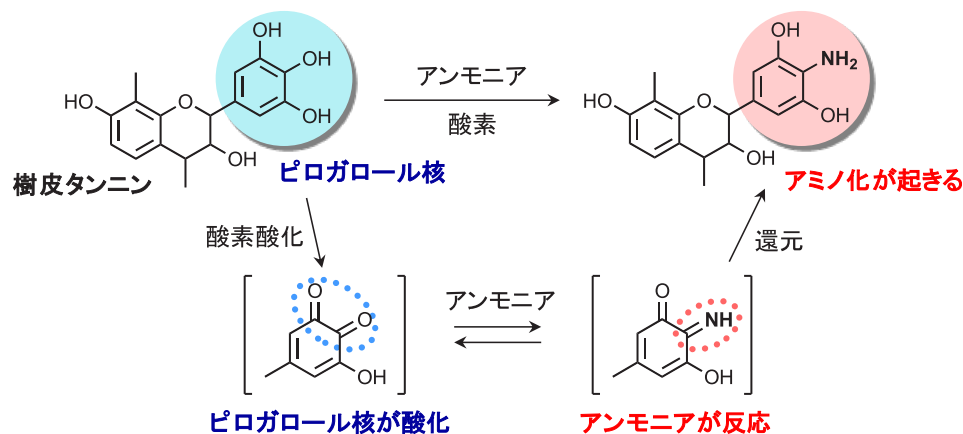


図1 樹皮タンニンとアンモニアとのアミノ化反応

表1 アンモニア反応タンニンの平均分子量

	平均分子量		
	Mn	Mw	Mw/Mn
未反応のタンニン	2,000	2,300	1.2
アンモニア反応タンニン			
空気気流下 1時間反応	2,900	4,700	1.6
2時間反応	3,200	6,600	2.1
3時間反応	3,500	9,600	2.7
酸素気流下 1時間反応	3,600	13,200	3.7
2時間反応*	3,100	13,800	4.5
3時間反応*	2,700	11,200	4.1

アセチル化物のGPC分析により測定

Mn: 数平均分子量, Mw: 重量平均分子量

* 溶媒不溶部あり



樹皮タンニンは水溶性

長鎖アルキルアミン
(ステアリルアミン)

水に不溶になる

図2 樹皮タンニンのアルキルアミン反応による水不溶化

樹木精油成分を利用した環境汚染物質の除去剤の開発

バイオマス化学研究領域

大平辰朗、松井直之

我々の生活環境には多種類の環境汚染物質が存在しており、それらが原因で引き起こされる疾病が問題になっています。我々は樹木の葉や材に含まれている精油成分から二酸化窒素などの環境汚染物質に対して強力な除去活性を示す精油成分としてトドマツ葉油、ヒノキ葉油などを見出すとともに、除去活性の高いテルペン類を見出しました。これらの機能を有する精油成分の利用は、林地に放置されることの多い未利用の枝葉の有効な利用法として期待できます。しかし、現状の精油成分採取法である水蒸気蒸留法では、熱的な変質、大量の廃液などの問題点がありました。そこで、減圧条件下にて熱源にマイクロ波を利用した省エネルギー型の新規な水蒸気蒸留法を開発しました。本研究の成果は、枝葉等の林地残材の高付加価値利用法の一つとして活用することが期待されます。

代表的な環境汚染物質である二酸化窒素を除去する樹木精油成分

二酸化窒素は大気汚染防止法にも定められている環境汚染物質であり、我々の健康にも影響がある有害物質です。揮発した精油成分による二酸化窒素 (7ppm) の除去効果を図1に示しました。30分経過後ではトドマツ葉油による除去率が86%と最も高い値を示し、次いでヒノキ葉油、ユーカリ葉油、スギ葉油の順に高い活性を示しました。さらに精油成分の中から、活性の高い物質として γ -テルピネン、 β -フェランドレン、ミルセン、オシメンなどが見出されました。それらの120分経過後の除去率は100%に達しており、強力な二酸化窒素除去機能を有する有効成分と考えられます。

省エネルギー型精油採取法 - 減圧式マイクロ波水蒸気蒸留法 -

・マイクロ波を熱源として利用

一般的な水蒸気蒸留法では植物体に大量の水を加えます。そのため、採取後に大量の廃液が残り、それらの処理の問題が生じます。本装置ではマイクロ波により植物体に含まれる水分を均一かつ効率的に加熱し、蒸留することを可能としました。そのため短時間 (約1時間) で蒸留を行うことができ、消費エネルギーも低減することができます。また水分を添加する必要がないので、採取後の廃液が大幅に少なくなります。さらに残渣は採取前よりも乾燥した状態になっており、利用する上でも取り

扱いが容易になります。

・減圧下での蒸留

一般的な精油成分の採取法は、水蒸気を用いた水蒸気蒸留法が用いられます。この方法ですと100℃前後に加熱されるため、熱に弱い精油成分は変質してしまいます。ここで開発した装置は減圧下で操作を行うため、蒸留が起こる温度を大幅に低下させることができ、変質が抑えられます。さらに本装置では、減圧条件の調整により精油成分の組成を変化させることができます (図2)。

本法 (減圧条件: 0.2 気圧、温度: 67℃) にてトドマツ葉 (約 100kg) から 0.8L の精油成分がわずか1時間で採取できました。その組成を一般的な水蒸気蒸留法と比較すると、モノテルペン (揮発しやすく、フレッシュ感のある香り) の割合が極めて高いものでした。

これらの成果は、未利用の葉などの林地残材の有効利用の一助として活用されることが期待できます。

本研究は、(独) 科学技術振興機構の革新的ベンチャー活用開発事業の一環として、日本かおり研究所 (株) と共同で推進したものです。詳細は、下記の資料を参照して下さい。

大平辰朗、松井直之、金子俊彦、田中雄一 (2010)、AROMA RESEARCH、11(2): 148-155

大平辰朗 (2010)、生物資源、4(2): 2-11

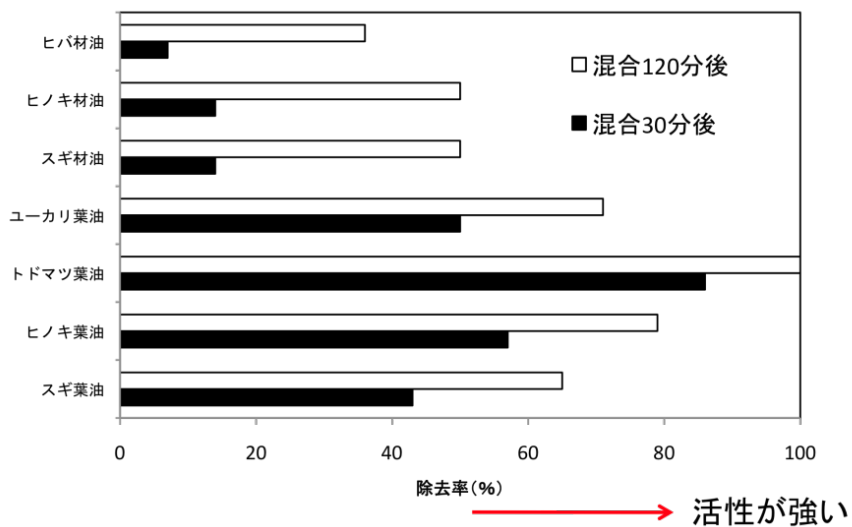


図1 揮発状態の精油成分による二酸化窒素(7ppm)の除去活性
 除去率 (%) = [(混合前の NO₂ 濃度) - (混合後の NO₂ 濃度)] / (混合前の NO₂ 濃度) × 100

トドマツ、ヒノキなどの葉油の活性が高い。

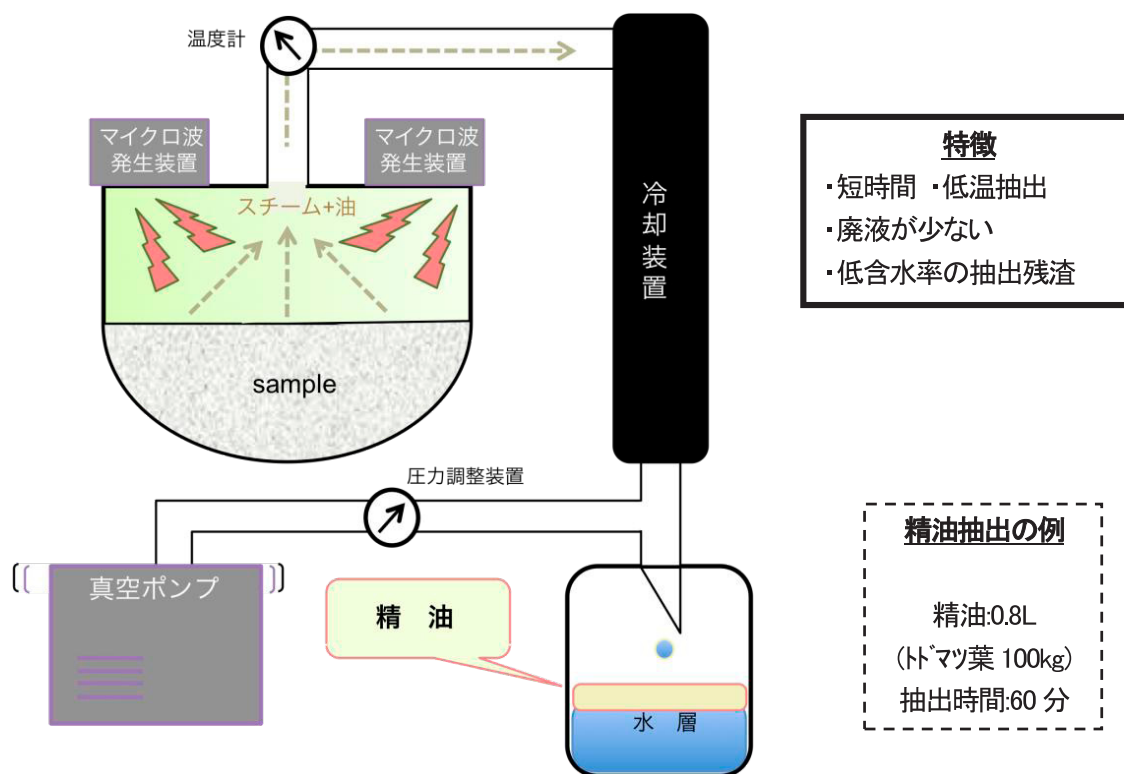


図2 減圧式マイクロ波水蒸気蒸留装置

市販木竹酢液中に含まれるホルムアルデヒド含有量の実態解明

バイオマス化学研究領域

大平辰朗、松井直之

平成15年に農薬取締法の改正が行われ、農薬効果を有する薬剤で安全性が明らかなものは「特定防除資材」として扱われることになりました。木竹酢液はJAS規格で有機農産物生産用の土壌改良材として認められていますが、ホルムアルデヒドの含有量が問題となり特定防除資材への指定が保留されています。木竹酢液の特定防除資材への指定を早急に実現するためには、ホルムアルデヒド含有量の実態を把握することが不可欠です。そこで現行の木竹酢液の規格に合致している市販木竹酢液60種に含まれるホルムアルデヒド含有量の実態を調べたところ、木酢液では平均で274.5ppm、竹酢液の場合260.4ppmであり、最も多いものでも602ppmであることがわかりました。これらの成果は、木竹酢液の特定防除資材への認定のための基礎資料として役立てられます。

木竹酢液中のアルデヒド類

写真1にあるように木竹酢液は原料や作り方が異なると様々な色の液になり、含まれる成分も大きく変動します。木竹酢液中にはいろいろな種類のアルデヒド類が含まれています。図1は木竹酢液中で検出された主なアルデヒド類の代表的な割合を示しています。ホルムアルデヒドが最も多く、次いでトルアルデヒド、フルフラールなどが多く含まれています。これらの割合は木竹酢液の種類により変動しますが、ホルムアルデヒドが最も多いことは共通していました。

木竹酢液中のホルムアルデヒド含有量の実態

61種の市販木竹酢液中に含まれるホルムアルデヒド含有量の測定結果を表1に示します。木酢液中のホルムアルデヒドの含有量の平均値は274.5ppm、竹酢液の場合260.4ppmであり、木酢液の方がわずかですが多いという結果でした。蒸留したものは木竹酢液ともに未蒸留のものに比べて、少ない結果でした。木竹酢液の特定防除資材への指定が保留されている理由は、製品の規格化が行われる前の木酢液の中にホルムアルデヒド含有量が極めて多い例(3000ppm)があったためです。また現行の規格に合致した木竹酢液中のホルムアルデヒド含有量

の実態が不明であったことも理由の1つです。規格化された市販品を調べてみると、多くても602ppmであり、60種の平均値は267ppmであることがわかりました。問題視されているような極端に多い含有量は、むしろ特殊な例であったのではないかと考えられます。

木竹酢液から揮発するアルデヒド類

木竹酢液から揮発するアルデヒド類の代表的な割合を図1に示します。ホルムアルデヒドの揮発物中の割合は、それほど多くなく、むしろ含有量の少ないアセトアルデヒドが多く揮発していることがわかります。この結果はホルムアルデヒドが木竹酢液から揮発する量は少ないことを意味しています。このことは実際のハウス栽培などで木竹酢液を使用した時に、ホルムアルデヒドの揮発する割合が多くないことを示唆しています。

これらの成果は木竹酢液の特定防除資材への認定のための基礎資料として役立てられます。詳細は、下記の資料を参照して下さい。

大平辰朗、松井直之、谷田貝光克(2006)、第4回木質炭化学会研究発表会講演要旨集、29-32



木竹酢液

蒸留木竹酢液

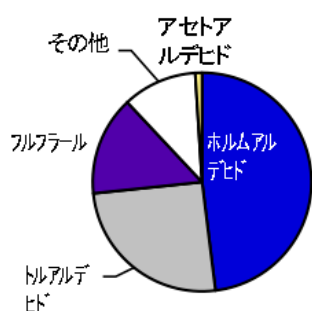
写真1 市販されている木竹酢液

表1 市販木竹酢液に含まれるホルムアルデヒド

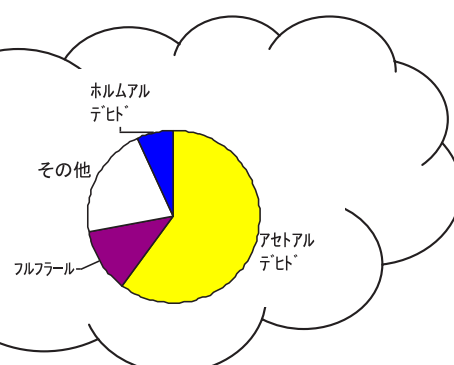
	木酢液 (n=30)	蒸留木酢液 (n=6)	竹酢液 (n=15)	蒸留竹酢液 (n=10)
最大値	602.4	278	501.5	476
最小値	107.4	116.8	245.2	203.4
平均値	274.5	213.3	260.4	219.1

市販木竹酢液のホルムアルデヒド含有量

- ・木酢液: 275ppm(30 種類の平均値)
- ・竹酢液: 260ppm(15 種類の平均値)



木竹酢液中のアルデヒド類
→ホルムアルデヒドの割合が多い



木竹酢液から揮発するアルデヒド類
→ホルムアルデヒドは揮発しにくい

図1 木竹酢液の代表的なアルデヒド類の割合

2対のひずみ計による、スギ乾燥スケジュールの自動作成 —スギ心持ち材の乾燥割れをより確実に防ぐために—

加工技術研究領域

小林 功

スギ心持ち材が乾くと材の表面が割れやすいので、これを防止するため乾燥前に100℃以上の熱処理を行うことがあります。熱処理の処理時間は品種や樹種に合わせて決める必要がありますが、製材乾燥の現場では試行錯誤を伴う乾燥試験はできません。そこで、適切な処理時間を自動的に決定する方法を考案しました。これによって、製材工場が経済的負担を最小限に抑えながら、適切な熱処理時間を決定することができるようになり、乾燥の失敗による損失リスクの低減、およびより高品質な製材品の生産が可能になります。

スギ心持ち材の乾燥割れをより確実に防ぐために

本来、心持ち材は写真1のように割れやすいものです。そのため、乾燥の前処理として温度120℃くらいの熱処理を行う方法が普及しています。この熱処理は短すぎると木材の表面に、長すぎると内部に割れが生じるので、品種や樹種に合わせて適切な処理時間を決める必要があります。しかし、「適切な処理時間」の決定には、実際に熱処理と乾燥試験を行い、乾燥後の割れの発生状況を調べるなど、試行錯誤によるほかありません。これでは乾燥試験に失敗すると、製材工場は大きな損失を被ります。そこで、適切な処理時間、少なくとも割れの発生が少ない処理条件を自動的に判定する方法を開発しました。

熱処理によって心持ち材の割れを防ぐスケジュールの例を図1に示します。本来、木材は水分が取り除かれると収縮しますが、木材の表面が高温によって柔らかくなり、急激に水分を取り除くことで、木材の表面があまり縮まないまま、水分が取り除かれます。この状態をドラインゲットと呼びます。熱処理の時間が短すぎるとドラインゲットの形成が不十分で表面が割れてしまい、長すぎると表面があまりにも縮まないため、乾燥の後半で内部割れが生じます。そこで、木材表面に2つのひずみ計をつけて、表面のひずみからゲットが形成された時期を乾燥中に判定する手法を開発しました。その原理を図2に示します。熱処理の初期には木材の角の部分が先に乾燥して、そこにドラインゲットができるの

で、それ以降、角の部分（端部）はあまり縮みません。その後、表面の中央付近の乾燥が進んでゲットができ、その次に、内部が乾燥して縮みます。内部の収縮が始まると、すでにゲットが形成されてあまり縮まなくなった表面の中央部分は、内部の収縮に影響されて収縮します。しかし、角（端部）にはこの影響があまりありません。このため、表面中央部のひずみが、端部よりも大きくなる時期が来ます。この時点になれば、表面には確実にドラインゲットが形成されており、また、表面と内部が同時に縮むので、表面が割れる危険性がきわめて低くなっているはずです。この時点をも、「適切な熱処理が施された時点」と判定します。

この手法によって、乾燥試験など行えない小規模な製材工場でも、地元材に適した熱処理時間を、失敗のリスクをできるだけ小さくしつつ決定できるようになります。このため、心持ち材の内部割れや表面割れの低減に効果があり、より品質のよい乾燥材の供給につながると期待できます。

なお、この発明は特許出願中（特願2010-195394）です。本研究の詳細は第61回日本木材学会大会（2011年3月、京都）で発表予定ですので、大会要旨集をご覧ください。

○用語解説：「心持ち材」

断面の中に髄と呼ばれる樹木の中心、すなわち年輪の中心を含む製材



写真1 心持ち材（スギ）の天然乾燥における表面割れ

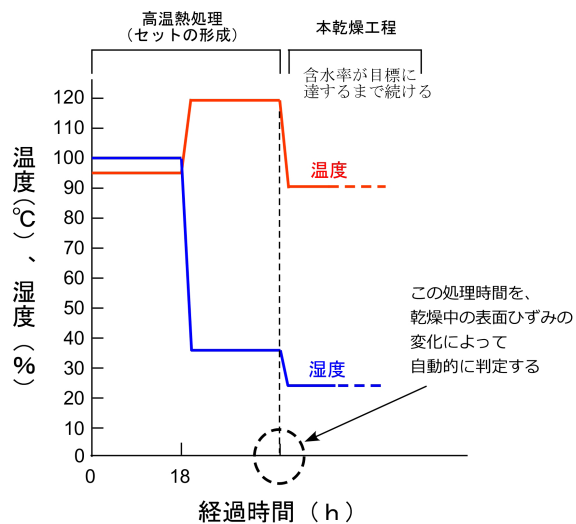


図1 心持ち材（スギ）の割れを防ぐ乾燥スケジュールの例
熱処理（セットの形成）→本乾燥

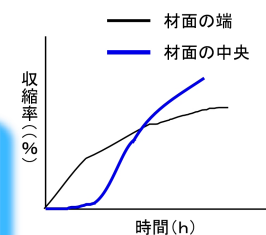
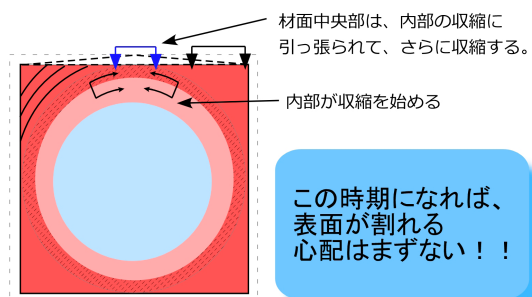
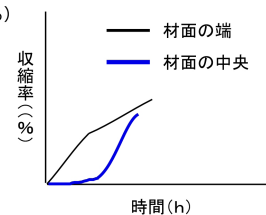
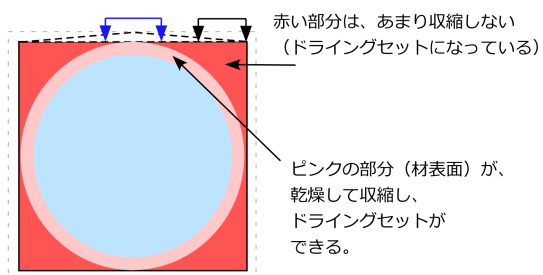
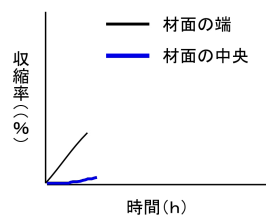
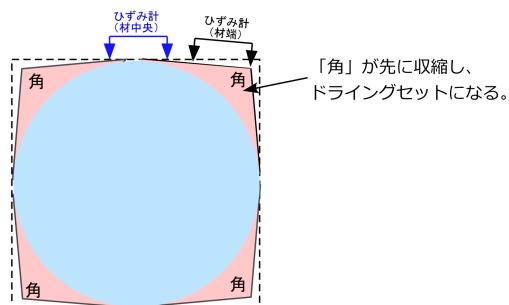


図2 二つのひずみ計で材表面におけるドライグセットの形成時期を判定する考え方

木材乾燥廃液中の粘着性物質は 木材の倍の発熱量と高い抗菌性を示す

バイオマス化学研究領域

松井直之、大平辰朗

合板工場において、針葉樹単板の乾燥工程では多量の粘着性の有機物が排出され、廃棄物となります。この粘着性物質を何かに活用できれば資源の有効利用になるばかりでなく、結果的に乾燥コストの低減につながると考えられます。

粘着性物質の発熱量は同量の木材のほぼ倍の値を示し、単純に燃料として考えただけでもすぐれた特性を持っていると言えます。また、その中にはフェルギノールをはじめとする有用な成分が多く含まれており、枯草菌、腸球菌に対して高い抗菌活性を示すことがわかりました。これらの基礎的成果は、今後応用研究を行うことにより合板工場における総合的な乾燥コスト低減に寄与することが期待されます。

木材を加工する上で、含水率の高い材を乾燥させる工程は不可欠です。特に大量生産される合板の製造においては、構成する一枚一枚の単板に対して高温、短時間（170℃、1時間程度）で乾燥処理を行います（写真1）。一般に木材を加熱すると、水分とともに木材中の抽出成分の一部が遊離します。これをそのまま大気中に排出すると大気汚染の原因になる可能性がありますので、通常は冷却して凝縮させると水蒸気の冷やされた水とともに、油状の有機物が得られます。最近生産量が増加している針葉樹材の合板単板の高温乾燥では特に多量の粘着性物質が廃液として回収され、その処理が一部で問題となっています（写真2）。しかしこの粘着性の物質は木材由来であり、材特有の香りも有していることから、利用価値の高い特性をもっているのではないかと考えられます。

まず、熱源として利用するために総発熱量を調べたところ、スギ材の粘着性物質で9400kcal/kg、カラマツ材で8900kcal/kgでした。木材ではこの数値が4000～5000kcal/kg、重油で11000kcal/kgであるのと比較すると、この粘着性物質の発熱量は充分に高いものであると評価することができます。

次に粘着性物質の化学的な性質を調べるために成分分析を行いました。全体の90%以上を炭素数20個の骨格から成るジテルペンという物質群が占めており、残りの

ほとんどは炭素数15のセスキテルペン類でした。ジテルペンの中ではスギとカラマツの両方に共通してフェルギノールという物質が多く含まれており、スギでは全体の36%、カラマツで16%を占めていました（図1）。

フェルギノールは高い抗菌活性を有することが知られていますので、これを多く含む粘着性物質にも同様の活性が期待されます。抗菌活性試験を行ったところ枯草菌、腸球菌に対して高い活性が見出されました（表1）。スギとカラマツの比較ではスギの方が活性がわずかに高く、この活性の差はフェルギノールの含有率の違いによるのではないかと考えられます。

このように合板工場で厄介者扱いされている廃液の粘着性物質の中には、有用な物質が多量に含まれていることが明らかとなりました。問題はこれらの成分をいかに効率よく取り出すかです。手法の一つとして超臨界二酸化炭素を用いた抽出・分離法が効果的であることが示されています。今後、それらの問題を解決していけば排出された成分の有効利用が可能となり、結果的に環境への負荷を低減し、さらに工場全体のコスト削減に寄与することが期待できます。

詳しくは、大平辰朗（2009）におい・かおり環境学会誌40(6)：400-411をご覧ください。



写真1 合板工場の乾燥工程

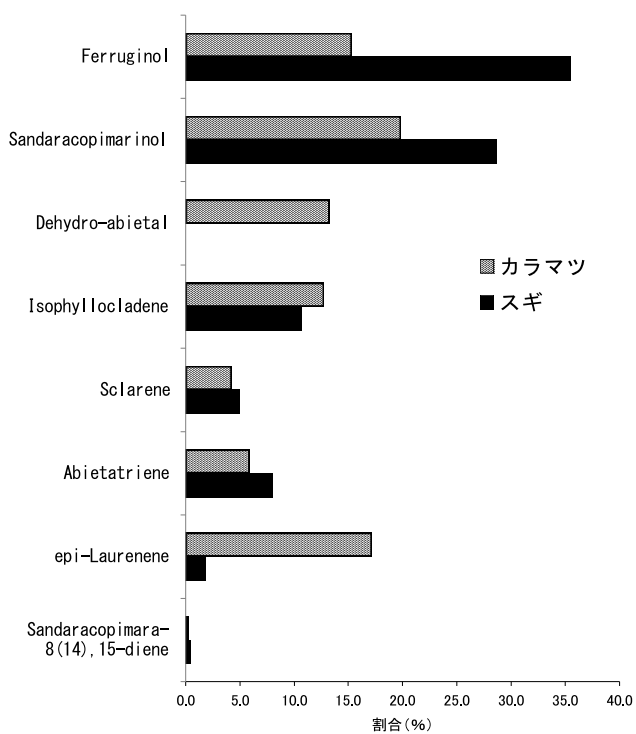


図1 粘着性物質に含まれているジテルペン類



写真2 針葉樹材の乾燥で得られた粘着性物質

表1 粘着性物質の抗菌活性（最小発育阻止濃度、 $\mu\text{g/mL}$ ）

試験菌	スギ	カラマツ
枯草菌 (<i>Bacillus subtilis</i>)	< 31.25	125
腸球菌 (<i>Enterococcus faecalis</i>)	250	1000

(<31.25 : 31.25 $\mu\text{g/mL}$ の濃度で試験菌の発育が阻止されたことを意味する)

品種や樹幹内部位によって異なるスギの収縮特性

木材特性研究領域
企画部
富山県森林水産総合技術センター
熊本県林業研究指導所

山下香菜
平川泰彦
中谷 浩
池田元吉

木材の乾燥前に、割れや狂いが生じやすい材料を選別するためには、その原因となる木材の縮み方を予測する必要があります。本研究では、スギの樹幹内位置や品種によって収縮率が異なること、また、収縮率には、セルロースマイクロフィブリルの並ぶ向きが大きく影響を及ぼすことを明らかにしました。さらに、ヤング係数と収縮率が相互に関係していることから、生材丸太や乾燥前の製材品のヤング係数を壊さずに測定することによって、収縮率が大きい、つまり割れやすいあるいは狂いやすい材料を選別できる可能性を示しました。

背景と目的

近年、スギなどの造林木が使われる時、寸法や強度が安定した乾燥材が求められています。しかし、スギの中でも材質にバラツキがあるために、同じように乾燥しても、乾燥割れや狂いが生じやすい材料と生じにくい材料があります。どのような材料が割れやすく、狂いやすいかが明らかになり、材質に適した方法で乾燥することができれば、乾燥で生じる欠点や乾燥コストを少なくすることができます。そこで、本研究では、割れや狂いを生じさせる収縮特性が、スギの品種や樹幹内の部位によってどのように異なるか、なぜ異なるかを調べました。

品種や樹幹内部位による収縮率の違い

全収縮率（生材から完全に乾いた材までの収縮率）は、樹幹の内側と外側、あるいは地上からの高さによって異なりました（図1）。また、品種によって部位による違いが大きい品種と小さい品種があり、収縮率の大きさも異なりました。これは、同じスギ材であっても、縮み、割れや狂いが、製材品を切り出す位置や品種によって異なることを示します。また、品種による違いがあったことから、高い品質の木材を提供できるよう、育種への応用が期待されます。

セルロースマイクロフィブリル傾角が収縮率に及ぼす影響

木材の収縮率の異方性（接線方向＞半径方向＞軸方向）

は、主に細胞壁の骨格にあたるセルロースマイクロフィブリルの並ぶ向き（マイクロフィブリル傾角）によります。同じスギでも、樹幹内部位や品種によってマイクロフィブリル傾角が大きく異なり、これが収縮率に大きく影響することが明らかになりました（図2）。例えば、細胞分裂して木材になる形成層が若い時につくられた未成熟材という部分でマイクロフィブリル傾角が特に大きい材料では、軸方向の収縮率が大きく、長さ方向の曲がりが生じやすくなります。

ヤング係数と収縮率との関係

構造用材の強さの指標であるヤング係数（変形しにくさ）は、タッピング法（叩いて音の周波数を測る）で壊さずに調べることができます。ヤング係数もまた、マイクロフィブリル傾角と関係しています。本研究で、ヤング係数と収縮率は相互に関係していることが明らかになりました（図3）。生材丸太や乾燥前の製材品のヤング係数から、収縮率が大きい、つまり割れやすいあるいは狂いやすい材料を選別できる可能性が示されました。今後は、乾燥前の非破壊的な材質選別への応用が期待されます。

文献：K Yamashita et al. (2009) J wood science 55(1):1-7; K Yamashita et al. (2009) J wood science 55(3):161-168

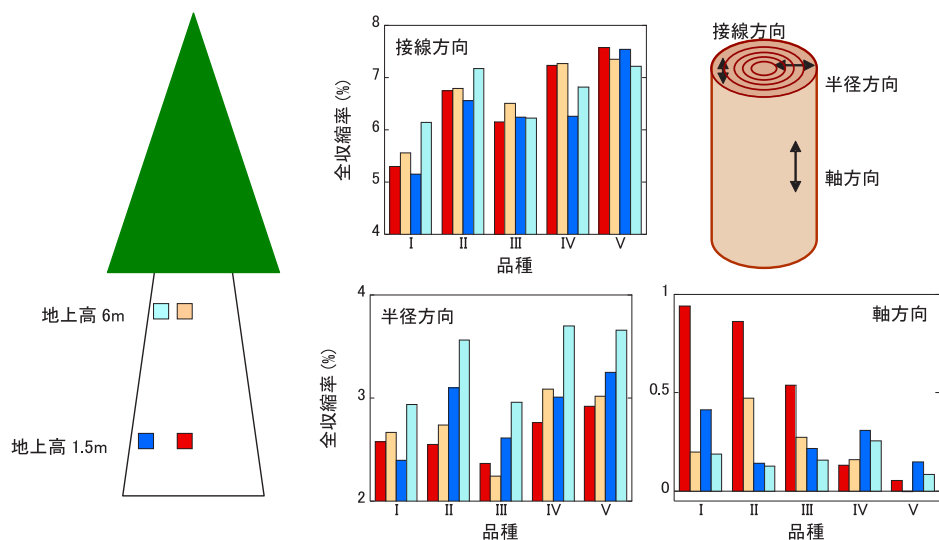


図1 スギ品種と樹幹中の部位による収縮率の違い

スギの収縮率は、樹幹の内側と外側、地上からの高さで異なりました。また、品種によって異なりました。

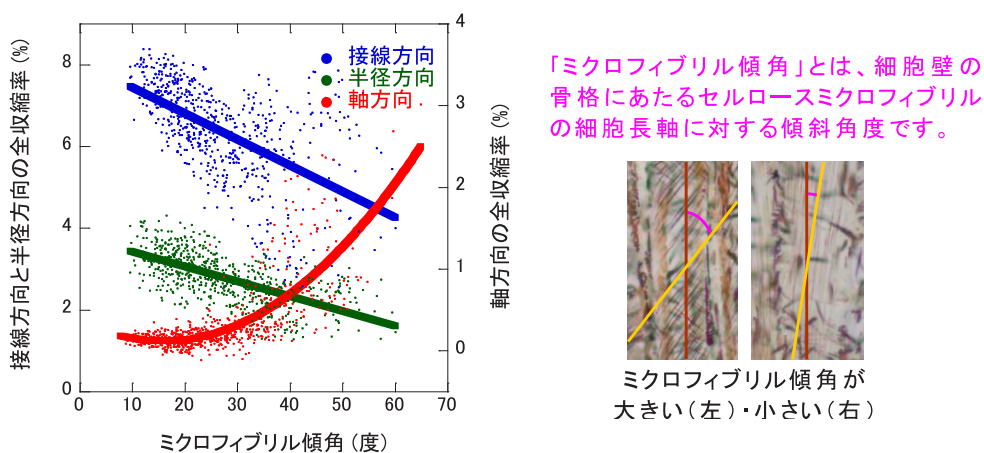


図2 ミクロフィブリル傾角と収縮率との関係

スギの収縮率は、細胞壁中のセルロースマイクロフィブリルが並ぶ向きに影響を受けていました。

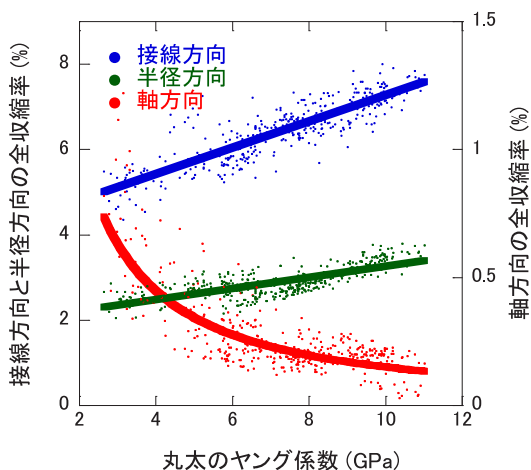


図3 丸太の動的ヤング係数と丸太両端の収縮率との関係

ヤング係数と収縮率は相互に関係していました。

心材中の水分分布と心材成分フェルギノールの蓄積との関係を明らかにする

木材特性研究領域

黒田克史、藤原 健

心材形成は樹木が長寿命を保つために必要な特有の生理現象で、その耐久性や色などは木材利用においても重要な性質です。スギでは、赤色の心材は水分量が少なく、黒色の心材は水分量が多いというように心材色と水分量に関係があります。心材色は、心材に特徴的に蓄積する化学成分（心材成分）の種類や量に影響されると考えられていますが、その蓄積機構は分かっていません。この課題では、心材が形成されるときのスギ樹木内の水分分布と心材成分の蓄積との関係を明らかにすることを目的に研究を行いました。まず、水分分布と主要な心材成分であるフェルギノールの蓄積場所を、同一試料を用いて細胞レベルで可視化する手法を開発しました。この手法を用いて研究を進めた結果、フェルギノールは水が多い部分に蓄積しにくい傾向が明らかになりました。この成果は樹木特有の現象である心材形成の機構を解明する糸口になります。

樹木の中の水と心材成分の分布を可視化する

樹木の幹の中の水を観察することは、簡単そうで実は難しいのです。木を切ってしまうと液体の水は元々あった位置から移動してしまうからです。また、樹木の中の成分も空気に触れる、あるいは時間が経つと変化してしまいます。これらの変化を防ぎ樹体中の水と成分の分布を明らかにするために、木が立っている状態で凍らせた後に伐採して試料を採取する立木凍結法が有効です（図1）。心材が形成されるときの水と心材成分の分布との関係を明らかにするために、この研究では立木凍結法で採取した試料の水分分布を低温走査電子顕微鏡（クライオSEM）で観察し、続いて同じ試料の心材成分の分布を飛行時間型二次イオン質量分析（ToF-SIMS）で解析しました。

スギの心材形成過程における心材成分フェルギノールと水の分布

辺材から心材に変化する部分は移行材と呼ばれ、スギの移行材では一様に含水率が低くなります（図2）。しかしながら、クライオSEMで観察すると、水がないのは早材の仮道管だけで、晩材の仮道管では内腔に水が残っていることが分かりました（図3左）。一方、含水率が移行材より高い心材を観察すると、この一度空洞化した早材の仮道管内腔に水が再集積していることが分かりました。

心材成分は移行材付近で合成されと考えられています。そこでスギの主要な心材成分であるフェルギノールの分布をToF-SIMSで調べると、移行材と心材の境界付近の年輪で多いことが分かりました。さらにその年輪内で詳しく調べてみると、早材部には多く、晩材部には少ないという特徴があることが分かりました（図3右）。また、同じ年輪の早材でも、仮道管内腔に水がない部位ではフェルギノールが多く、仮道管内腔に水がある部位ではフェルギノールが少ないということが分かりました。これらの結果から、フェルギノールは水が多い部分に蓄積しにくいのではないかと考えています。

今回得られた結果から、フェルギノールは移行材の心材に近い部分で合成され、水の比較的少ない部位から蓄積すると考えられます。今後はこの研究を発展させ、水分分布と他の心材成分の蓄積との関係を明らかにし、樹木特有の現象である心材形成の機構の解明につなげていきたいと考えています。

本研究は名古屋大学生命農学研究科福島和彦教授、今井貴規准教授、齋藤香織研究員との共同研究として推進しました。

詳しい情報源は、黒田ら（2009）日本木材学会大会研究発表要旨集 59:A15-1645。

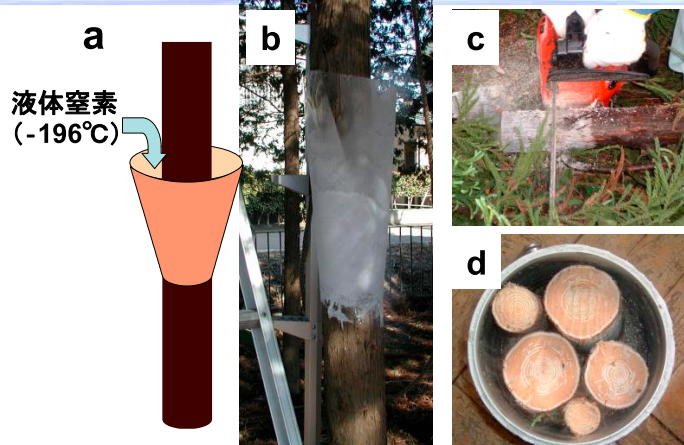


図1 立木凍結法による試料の採取

(a) 立木に容器を付け、(b) 液体窒素を注ぎ、(c) 幹が凍ったら伐採する。(d) 凍結部分を直ちに冷凍庫で保存する。

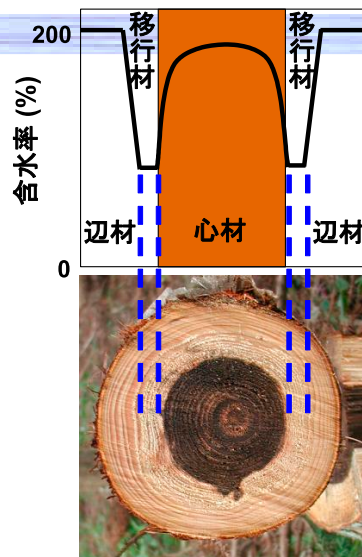


図2 スギ丸太の切り口と含水率
含水率は辺材では高く、移行材では低い。心材では個体によって様々であるが、含水率が高い心材の色は黒褐色になる傾向がある。

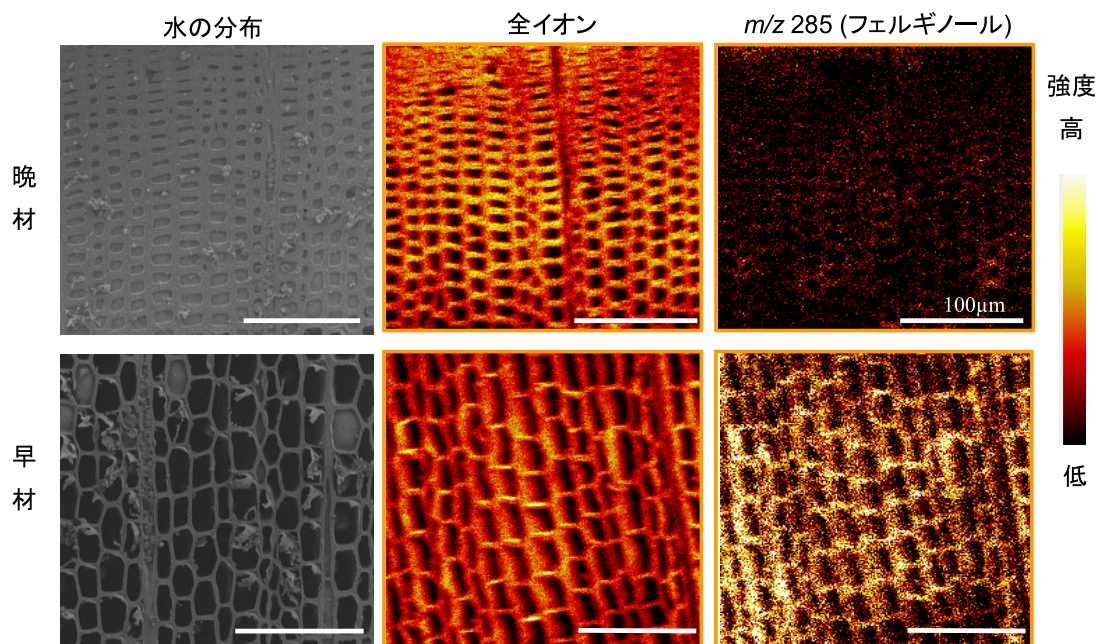


図3 スギ移行材のクライオ SEM 写真と ToF-SIMS イメージ

晩材（上段左）の仮道管は水で満たされているが、早材（下段左）の仮道管は空洞である。フェルギノールを示すイオン（ m/z 285）量は晩材部（上段右）では少ないが、早材部（下段右）では多い。

木材の中の DNA はどこに多く残っているのか？

木材特性研究領域
生物工学研究領域
千葉工業大学

安部 久、黒田克史、張 春花
吉田和正
渡辺宇外

木材の違法伐採が国際的に問題となっています。木材の樹種や産地を表示することは、違法伐採を抑制するための、消費国側の有効な取り組みの一つであり、その表示の正確性を確認するには、DNA 分析手法の適用が有効です。しかし、木材中の DNA の量は他の植物と比べて少なく、さらに、伐採後、木材が利用される過程で乾燥などの影響を受けて DNA の分解・変質が進み、分析に必要な質と量の DNA が得られるかは不明でした。そこで、スギを材料として伐採後の年数経過に伴う DNA の変化を調べたところ、伐採後 23 年経過した木材にはまだ多くの DNA が残っており、それらの多くは年輪の晩材部（一年輪のうちで夏に形成される部分）に多く存在していることを明らかにしました。この成果は、木材の樹種や産地を調べるのに DNA 分析が有効であることを示しています。

木材の違法伐採が国際的に問題となっています。その対策として、米国や欧州では木材や木材製品の樹種や産地を表示する取り組みが始まっています。その表示の正確性を科学的に確認するためには、DNA 分析手法の適用が有効です。本研究では、伐採後長年にわたって利用され続ける木材の中に含まれる DNA の量と分布の変化について明らかにすることを目的としました。

木材中の DNA 量の変化

試料として、伐採後すぐの新鮮なスギの木材と、森林総合研究所の木材標本庫に、1、11、23、40 および 75 年間保管されたスギ木材の標本を用いました。各木材試料を粉碎した後、市販のキットを用いて DNA を抽出し、その量を調べました。伐採後すぐの新鮮な試料から得られた DNA は辺材* で最も多く、移行材*、心材* 順に少なくなり、心材では部位による抽出量の違いはありませんでした（図1）。一方、保存された木材から抽出された DNA の量はどの保存年数のものについても検出限界以下でしたが、保存年数 23 年までの辺材と 11 年までの心材の抽出液からはポリメラーゼ連鎖反応（PCR）法* によって葉緑体の遺伝子を増幅でき、木材中に DNA が残存していることが確認できました（図2）。辺材では、保存期間が長くなると DNA 量が減少すること、心材においては同じ期間保存された木材の辺材よりも DNA が少ないことがわかりました。これらのことから、木材からの DNA 抽出効率は木材が心材になることで低下しますが、保存中にも木材の乾燥等に伴う柔細胞* の死によって低下することが明らかになりました。

木材中の DNA の分布

DNA と結合して蛍光を発する試薬を使い、DNA が木材中のどこに存在しているかを調べました。新鮮な試料の辺材では、柔細胞の核と、葉緑体と同じ起源のデンプンを貯めるための細胞内の小器官であるアミロプラストに DNA が存在していました（図3辺材）。心材では、褐色の物質が沈着し、どの細胞についても核の DNA は見られませんでした（図3心材）。一方、保存された木材の辺材では、特に早材（一年輪のうちで春に形成される部分）において核に DNA が認められる柔細胞の数は減少し、かわって、褐色の物質の沈着が多く見られました（図4）。心材においては褐色の物質が多く、核の DNA は観察されませんでした。これらのことから、長期間保存された木材では細胞中に着色物質が沈着するものの、細胞レベルで見ると柔細胞に DNA が残存している核や細胞小器官が残っていることがわかり、木材の DNA による分析が可能であると考えられました。

これらの成果は、木材の DNA を調べることにつながり、長年利用された木材の樹種や産地が正確に分かるようになります。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金「マイクロマニピュレーション・直接 PCR 法を用いた DNA 分析による木材の樹種識別」による成果です。詳しくは、安部久ら（2010）、TX テクノロジー・ショーケース in つくば 2010、27 頁をご覧ください。

本研究所は、文部科学省科学研究費補助金「マイクロマニピュレーション・直接 PCR 法を用いた DNA 分析による木材の樹種識別」による成果です。詳しくは、安部久ら（2010）、TX テクノロジー・ショーケース in つくば 2010、27 頁をご覧ください。

ポリメラーゼ連鎖反応（PCR）法

DNA の特定部位の両端に結合する 1 組の DNA 断片と DNA 合成酵素を用いて特定部位の DNA を人工的に増幅する方法。PCR は Polymerase Chain Reaction の略。

辺材・心材・移行材

木材の断面における、外側の部分（辺材）と内側の濃い色の部分（心材）、およびその間に存在する部分（移行材）（図1参照）。

柔細胞

木材中で養分の貯蔵や運搬・代謝等の生命活動を行っている細胞。一般に木材の数から十数%の体積を占め、辺材では生存しており、心材では生存していない。

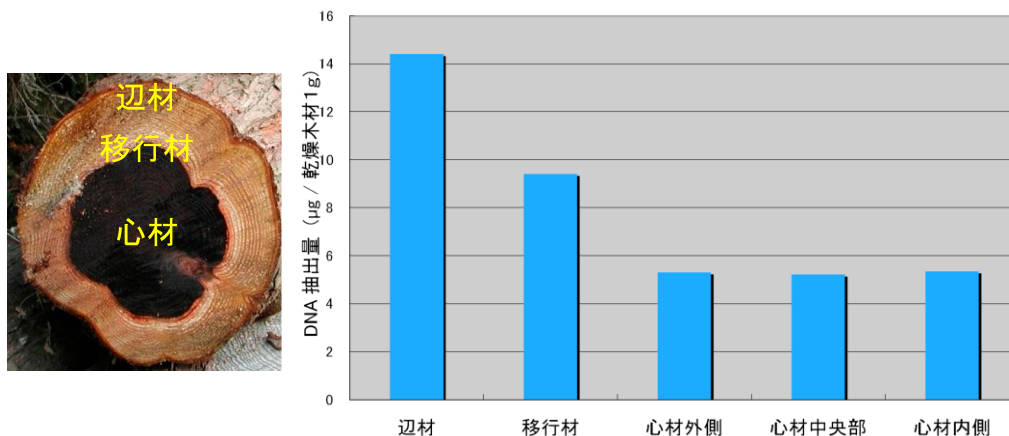


図1 新鮮なスギ材中の部位における DNA 抽出量の違い

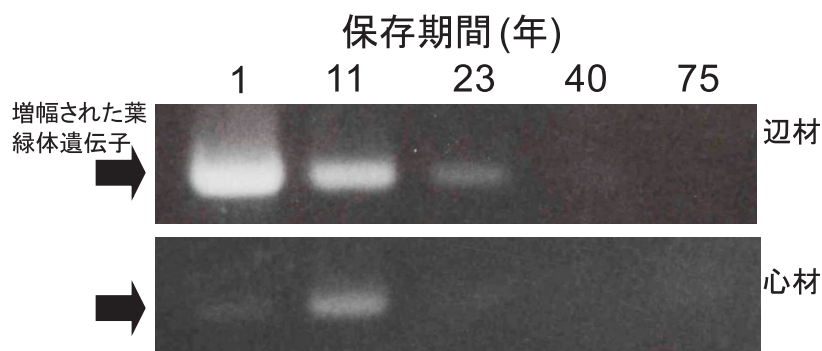


図2 年数の経過によるスギ木材の抽出液から検出される葉緑体遺伝子量の変化

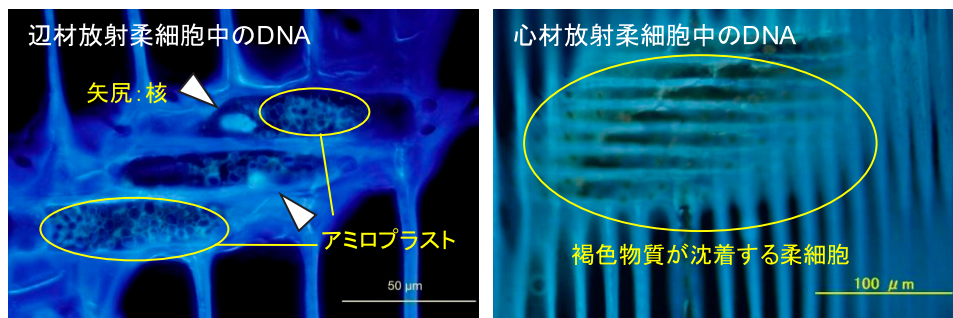


図3 新鮮なスギ木材中の DNA の分布
辺材では DNA は柔細胞中の核やアミロプラストに存在します。心材では褐色物質が沈着しています。

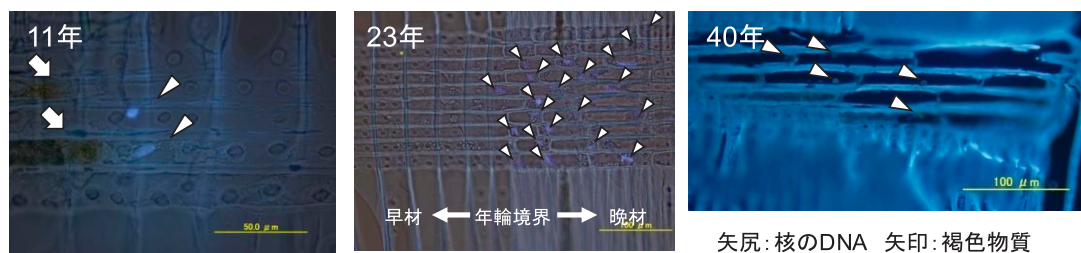


図4 保存期間の延長に伴う辺材中の DNA が残存する細胞小器官の変化
放射柔細胞において DNA が消失し始め、褐色の物質が沈着します（保存期間 11 年）。早材では DNA が消失します（保存期間 23 年）。しかし、保存期間 40 年の木材でも晩材では核の DNA が見られました。

Memo.

森林総合研究所

第2期中期計画成果集

発行日	平成23年3月
編集・発行	独立行政法人 森林総合研究所 茨城県つくば市松の里1 電話 029(873)3211 (代表)
お問い合わせ	企画部研究情報科
メールアドレス	kanko@ffpri.affrc.go.jp
ホームページ	http://www.ffpri.affrc.go.jp
印刷所	筑波印刷情報サービスセンター協同組合

森林総合研究所

第2期中期計画成果集

独立行政法人 森林総合研究所

茨城県つくば市松の里1 URL <http://www.ffpri.affrc.go.jp/>

リサイクル適性の表示:紙へリサイクル可