

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：82105

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K15299

研究課題名（和文）光照射による木材細胞壁の劣化機構に関する組織化学的研究

研究課題名（英文）Topochemical study on the mechanism of photodegradation of wood surfaces

研究代表者

神林 徹 (Kanbayashi, Toru)

国立研究開発法人森林研究・整備機構・森林総合研究所・研究員

研究者番号：30772024

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：木材を外装材として使用する場合、紫外線から保護するために耐光化処理を施す必要がある。しかし、耐光化処理の効率化を図る上で重要となる光劣化機構は未解明な点が多い。本課題では、木材の光劣化機構を細胞レベルで解明することを目的とし、共焦点ラマン顕微鏡を用いて局所化学分析を行った。その結果、木材細胞壁が光の影響により劣化し崩壊に至るまでの化学的変化を可視化することができた。また、塗装により耐光化した木材における塗料および細胞壁成分の光劣化挙動が明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

細胞壁構成成分の光劣化反応を1細胞レベルで解析することは分析技術的に困難であったが、顕微ラマン分光法を新たに適用したことで細胞壁の微小領域における光劣化挙動が明らかとなり、光劣化機構の全容解明に資する点で学術的に意義がある。また、光劣化機構に関する基礎的な知見は、耐光化処理の設計を効率よく行うために重要な情報であり、耐候性能付与技術のさらなる向上に寄与し得るため、社会的にも意義のある研究成果である。

研究成果の概要（英文）：Wood products in outdoor conditions need to be protected from the effects of ultraviolet rays by light resistance treatment. However, the mechanism of photodegradation of wood has not been completely clarified yet. This study conducted topochemical analysis of photodegraded wood surfaces using confocal Raman microscopy. As a result, changes in the chemical composition of wood during light exposure could be visualized at the cellular level. The photodegradation behavior of the coated wood surfaces was also revealed.

研究分野：改質木材の組織化学分析

キーワード：光劣化 劣化機構 耐光性 木材細胞壁 木質材料 木材保存 顕微ラマン分光法 塗装

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

木材を屋外において非接地で使用する場合、比較的短期間のうちに気象劣化が問題となりやすい。特に太陽光は木材の主要な気象劣化因子であり、木材の変色や表層強度の低下に伴う割れや落ち込み、侵食などの原因となる。こうした理由から、木材をエクステリア資材として利用するには、木材表層に塗装などの耐光化処理を施し、光劣化を抑制させる必要がある。これまで耐光化処理技術の向上を図るため、木材の基礎的な光劣化機構に関して研究がなされてきた。それにより、劣化の原因となる反応を阻止する手法の探索や、劣化深さを予測し事前に耐光化処理すべき深さを決定することなど、耐光化性向上に向けた具体的な対策が可能となってきた。しかし、光照射により細胞壁のどの部分でどのような反応が生じ、表面から深さ方向にかけてどのように劣化が進むのかという細胞レベルでの劣化機構に関してはほとんど検討されていない。また、実際に塗装により耐光化処理を施した木材において、塗料成分が木材中にどのように分布し、光照射により塗料成分および細胞壁構成成分がどのように劣化するのかが不明確であった。

2. 研究の目的

本研究では、光照射による木材の光劣化機構について細胞レベルで解明することを目的とした。その中で、顕微ラマン分光法により細胞壁の微細領域において局所化学分析を行うことで、光照射により細胞壁のどの部分でどのような成分変化が生じ劣化し崩壊に至るのかを明らかにする。また、耐光化処理として塗装を施した木材の分析を行い、塗装木材中における塗料分布および光劣化挙動を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 無塗装木材の分析

試験片の作製

試験体としてスギおよびアラカシ辺材を用いた。スギは 140mm(L) × 25mm(R) × 9mm(T) に切り出し、まさ目面をプレーナーで仕上げた。アラカシは 5mm(L) × 5mm(R) × 5mm(T) に切り出し、ミクロトームで厚さ 15 μ m の木口薄切片を作製した。

促進耐候性試験

スギ試験片は、キセノンウェザーメーターを用いて JIS K5600-7-7 に基づく条件 (放射照度: 0.51 W/m² at 340 nm、ブラックスタンダード温度: 65、槽内温度: 38、各サイクル 120 分のうち水噴霧 18 分) で 500 時間 (南向き傾斜 45 度による屋外暴露の約 5 ヶ月分に相当) まで促進耐候性試験を行った。また、光照射のみ (水噴霧なし) の条件での試験も行った。アラカシ薄切片は、光照射のみの条件で 100 時間まで試験を行った。

顕微ラマン分析

促進耐候性試験後、スギ試験片から小片 (5mm(L) × 5mm(R) × 5mm(T)) を切り出し、ミクロトームにより表層部を含む厚さ 15 μ m の木口薄切片を作製した。得られた薄切片はスライドガラス上に置き、蒸留水を滴下しカバーガラスで挟んだ後、水分の揮発および切片のずれを防ぐためカバーガラスをシーリング剤で固定した。作製したプレパラートは、共焦点ラマン顕微鏡により点分析およびマッピングを行った。アラカシ薄切片のプレパラートも同様に作製し、ラマン分析に供した。

(2) 塗装木材の分析

試験片の作製

試験体としてスギ辺材を用いた。試験片の寸法は 140mm(L) × 25mm(R) × 9mm(T) とし、まさ目面 (塗装面) をプレーナーで仕上げた。クリア系の水性木材保護塗料を用意し、メーカー推奨の塗布量および塗り付け回数に従って刷毛塗りを行った。その後、塗装試験片を 2 週間以上静置し、塗料を十分に乾燥させた。

促進耐候性試験

塗装試験片は、無塗装試験体と同様にキセノンウェザーメーターを用いて JIS K5600-7-7 に基づく条件で促進耐候性試験を行った。

顕微ラマン分析

促進耐候性試験前後の塗装試験片から小片 (5mm(L) × 5mm(R) × 5mm(T)) を切り出し、ミクロトームにより塗装面を含む厚さ 15 μ m の木口薄切片を作製した。その後、蒸留水で封入したプレパラートを作製し、共焦点ラマン顕微鏡により点分析およびマッピングを行った。

4. 研究成果

(1) 細胞壁成分の劣化深さ

スギ辺材晩材部における細胞壁成分の劣化深さを測定した (図 1)。リグニンのベンゼン環およびカルボニル基に由来するラマンバンドの強度をもとに深さ分析を行ったところ、ベンゼン環は深さ 100 ~ 145 μ m まで減少し、カルボニル基は深さ 249 ~ 285 μ m まで増加していた。カルボニル基の増加が確認された深さは、顕微赤外分光分析による既存の報告よりもやや深い結果となった。さらに、リグニンのコニフェリルアルデヒドに由来するラマンバンドを用いたところ、コニフェリルアルデヒド構造は深さ 426 ~ 496 μ m まで減少が確認され、細胞壁はこれまで考えられていたよりも深くまで劣化していることが明らかとなった。

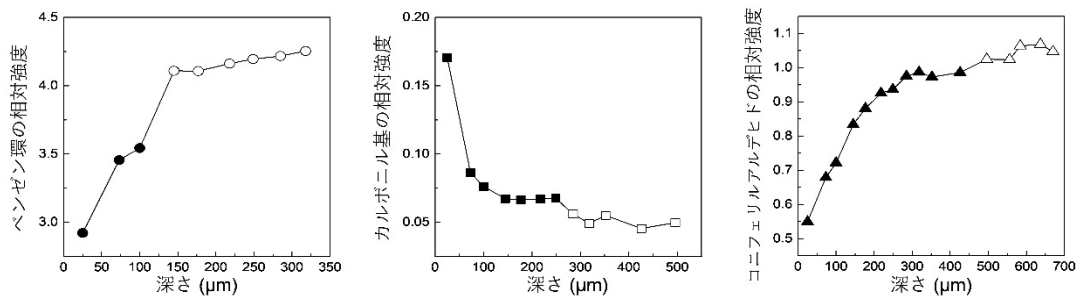


図1．促進耐候性試験後のスギ晩材部における深さ分析
(黒塗りは劣化した部分、白抜きは劣化していない部分を示す)

(2) 木材表層部における細胞壁成分の分布変化

劣化表層部においてラマンマッピングを行うことで、多糖（セルロース、ヘミセルロース）およびリグニンの分布を可視化した（図2）。その結果、光照射のみの場合は深さに応じてリグニンが均一に減少するのに対し、光照射とともに水噴霧を行うと表層細胞においては表層側からだけでなく細胞壁の内腔側からもリグニンの劣化が進行することが明らかとなった。なお、多糖については試験前後で顕著な変化は確認されなかった。

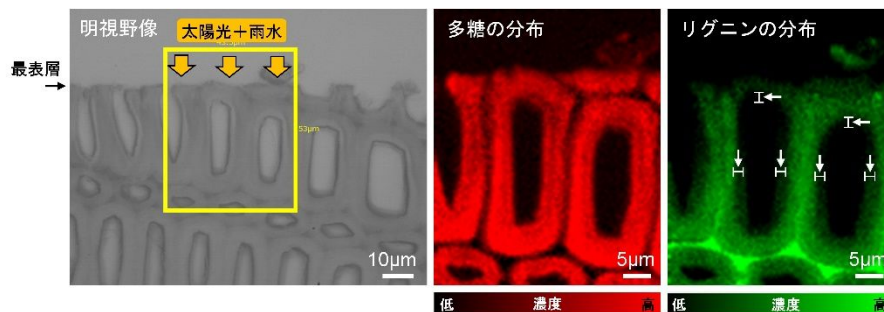


図2．促進耐候性試験後（水噴霧あり）の木材表層部における細胞壁成分のラマンマッピング
(矢印はリグニンが顕著に減少した部分を示す)

(3) 各種木材細胞間での光劣化挙動の差異

促進耐候性試験前後に取得したラマンスペクトルを、木繊維と軸方向柔細胞で比較した（図3）。その結果、軸方向柔細胞では木繊維に比べてリグニンに由来するラマン散乱強度の低下が顕著であり（例えば 1660、1600、1337 cm^{-1} ）木材中におけるリグニンの光劣化挙動には細胞種依存性があり、木材の光劣化は細胞レベルで不均一に進行することが明らかとなった。一方で、多糖（セルロース、ヘミセルロース）に由来するラマン散乱強度（例えば 1122、1096 cm^{-1} ）は、木繊維と軸方向柔細胞ともに大きな変化は見られなかった。

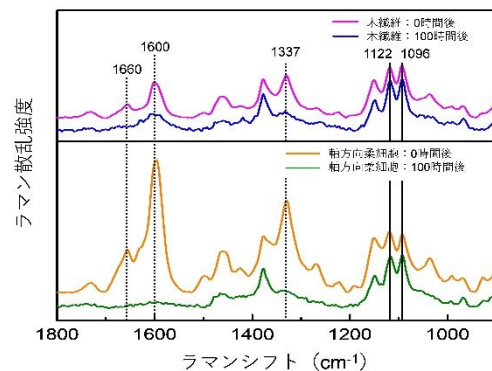


図3．促進耐候性試験前後の木繊維および軸方向柔細胞のラマンスペクトル

(4) 塗装木材における塗料分布と光照射の影響

塗装木材中での塗料成分の分布を顕微ラマン分光法により可視化できることを示した。そして、促進耐候性試験を行った塗装試験片にラマンマッピングを行い、表面付近に分布する塗料および細胞壁成分の劣化状態を評価した（図4）。その結果、南向き45度傾斜での屋外曝露で1~2ヵ月分に相当する167時間後においては、外観的な変化や塗料成分の劣化は起きないが、基材表面付近の細胞壁では紫外線の影響によりリグニンの劣化が進行し、塗膜と細胞壁の界面に微細な剥離が生じることが明らかとなった。

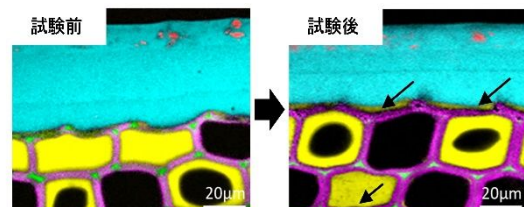


図4．促進耐候性試験前後の塗装木材表層部における塗料および細胞壁成分のラマンマッピング
(矢印は塗料の剥離部分を示す)

(5)まとめ

本研究では、促進耐候性試験機を用いて木材を光劣化させ、顕微ラマン分光法により木材の光劣化機構を解析した。深さ分析により細胞壁成分の劣化深さを精密に計測した他、劣化表層部においてラマンマッピングを行い、成分変化を細胞レベルで可視化したことで、細胞壁が光の影響により劣化し崩壊に至るまでの挙動を明らかにした。また、細胞の種類により光劣化挙動が異なること、そして塗装木材中における塗料成分の微視的分布および塗料・細胞壁成分の光劣化挙動を明らかにした。これらの成果は、木材の耐光化処理の設計を行うための基礎的な知見であり、耐光性能付与技術の発展に資すると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kanbayashi Toru, Ishikawa Atsuko, Matsunaga Masahiro, Kobayashi Masahiko, Kataoka Yutaka	4. 巻 9
2. 論文標題 Application of Confocal Raman Microscopy for the Analysis of the Distribution of Wood Preservative Coatings	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Coatings	6. 最初と最後の頁 621 ~ 621
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/coatings9100621	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kanbayashi Toru, Kataoka Yutaka, Ishikawa Atsuko, Matsunaga Masahiro, Kobayashi Masahiko, Kiguchi Makoto	4. 巻 187
2. 論文標題 Confocal Raman microscopy reveals changes in chemical composition of wood surfaces exposed to artificial weathering	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology	6. 最初と最後の頁 136 ~ 140
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jphotobiol.2018.08.016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kanbayashi Toru, Kataoka Yutaka, Ishikawa Atsuko, Matsunaga Masahiro, Kobayashi Masahiko, Kiguchi Makoto	4. 巻 64
2. 論文標題 Depth profiling of photodegraded wood surfaces by confocal Raman microscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Wood Science	6. 最初と最後の頁 169 ~ 172
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10086-018-1698-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 神林徹、石川敦子、松永正弘、小林正彦、片岡厚
2. 発表標題 共焦点ラマン顕微鏡を用いた塗装木材中における塗料成分の分布分析
3. 学会等名 日本木材保存協会第35回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神林徹
2. 発表標題 木材細胞壁の気象劣化挙動の解析
3. 学会等名 分子・物質合成プラットフォーム 令和元年ユーザーズミーティング（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神林徹、石川敦子、松永正弘、小林正彦、片岡厚
2. 発表標題 顕微レーザーラマン分光分析法を用いた塗装木材中における塗料成分の分布評価
3. 学会等名 日本木材加工技術協会第37回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神林徹
2. 発表標題 共焦点ラマン顕微鏡を用いた木材表層における気象劣化挙動の解析
3. 学会等名 京都バイオ計測センター研究交流発表会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神林徹、石川敦子、松永正弘、小林正彦、片岡厚
2. 発表標題 屋外暴露に伴う木材細胞壁の気象劣化挙動の解析
3. 学会等名 第70回日本木材学会大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神林徹、石川敦子、松永正弘、小林正彦、片岡厚、木口実
2. 発表標題 顕微ラマン分光法による気象劣化木材の表層の分析
3. 学会等名 日本木材保存協会第34回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 神林徹、石川敦子、松永正弘、小林正彦、片岡厚
2. 発表標題 光照射による広葉樹材細胞壁の劣化挙動
3. 学会等名 第69回日本木材学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神林徹、石川敦子、松永正弘、小林正彦、片岡厚、木口実
2. 発表標題 光照射による各種木材細胞壁の劣化挙動
3. 学会等名 第68回日本木材学会大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 神林徹
2. 発表標題 顕微ラマン分光法による木材分析 イオン液体処理木材と気象劣化木材のトポ化学
3. 学会等名 京都バイオ計測センター研究交流発表会2017～バイオ計測とその活用～（招待講演）
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----