

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14501

研究課題名（和文）樹皮における乾燥・湿潤をトリガーとした分子制御機構の解明

研究課題名（英文）Mechanism of property changes in barks controlled by humidity

研究代表者

小林 加代子（Kobayashi, Kayoko）

京都大学・農学研究科・助教

研究者番号：00806416

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）：樹皮は高い靱性を示すが、乾燥によってその物性が失われてしまう。このメカニズムを解明するため、水が樹皮中のどのような構造や成分に作用しているのかを解析した。一般に木材やセルロースを主原料とする材料は硬いが脆いという特徴を持っており、樹皮はこの常識を覆す材料である。樹皮は一般的な木材とは異なり、スベリンと呼ばれる成分が全体の約半分を占めている。そのため、このスベリンの存在が鍵となると予想されたが、スベリンの構造は疎水的であり、水が吸着しにくい。しかしながら解析の結果、僅かな水がスベリンの構造の一部に作用し、物性の変化に寄与していることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

木質バイオマスやセルロースを原料とした新規材料の開発は、カーボンニュートラルの観点から重要である。しかしながら、合成高分子のような高靱性を示す材料を作ることは難しく、セルロース材料開発における課題のひとつとなっている。本研究で示された樹皮が高い靱性を示すメカニズムは、この課題解決に貢献するものであり、これまでとは全く異なるセルロース材料の設計を可能にすることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Barks show great toughness, which is quite different from wood and other cellulosic materials, but they lose this unique property when they are dried. We investigated the mechanism of this property changed induced by humidity. Suberin, which is a major component in barks, is hydrophobic, but our analysis indicates that small amount of water interact with the part of suberin component. This interaction would change the mechanical property of the barks.

研究分野：木材科学

キーワード：木材 樹皮 物性 乾燥

### 1. 研究開始当初の背景

樹皮の示す外観は実に多種多様である。このような樹皮特有の模様（パターン）が生み出されるのは、樹皮は動物の皮膚のように古くなったものから落屑し、新しいものに更新されていくためである。樹皮はコルク形成層と呼ばれる最外層の少し内側の領域で細胞が分裂することによって形成され、外側に押し出される。樹木は肥大成長するため、樹皮は押し出されると同時に接線方向に引き伸ばされる力を受ける。その結果、樹皮の構造や物性を反映した落屑パターンが生じる。生きている樹木において樹皮の主な役割は樹木を外的なストレスから保護することである。従って落屑パターンが多様であることは、樹木が各々に有利な生存戦略を選択し、その機能を樹皮に託していることを示しているといえる。

一方、樹皮は古くから多様な用途に利用されてきた歴史がある。寺社仏閣の屋根に見られる桧皮葺や、和紙の原料である靱皮繊維などが現代まで残るその一例である。なかでもサクラ属の樹皮が紐として多用されていたことが最近明らかにされたことを受け、申請者らはサクラ樹皮の物性試験を行った [1] (図 1)。するとサクラ樹皮は非常に高い靱性を示した。これは硬くて脆いというセルロースを含んだ材料（木材、紙など）の一般的な性質の概念を覆すものであった。しかしながら、この特異的な性質は乾燥によって完全に失われてしまった。このことは、樹皮が落屑するプロセスにおいて湿度の変化（乾燥）が一種のトリガーとして働いていることを示唆していた。

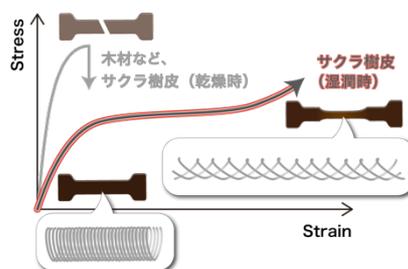


図 1 サクラ樹皮が示す特異的な引張物性

### 2. 研究の目的

そこで本研究課題では、樹皮が外的ストレスから身を守り、かつ自然に更新するために設計された構造と制御機構とは何か、ということに着目する。樹皮の構造、成長に伴って発生する応力、外部環境変化（乾燥）などの要因から多様な落屑パターンを生じさせるメカニズムを解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

サクラ樹皮の物性が乾燥によって変化するメカニズムを解明するため、固体 NMR 法による緩和時間測定を用いることにした。固体 NMR 法で測定できる緩和時間にはいくつかの種類があるが、 $T_1\rho$  測定を行うことによって分子運動性の評価が可能である。すなわち、樹皮中の様々な構造に由来する複数のシグナルが示す運動性が、水の吸着によってどのように変化するかを観測することにより、水がどのような成分と作用しているのかを明らかにすることを試みた。

その準備段階として、まず樹皮の成分分析、吸着等温線、動的粘弾性 (DMA) 測定、固体 NMR 法による CP/MAS 測定および  $T_1\rho$  測定を行なった。オオヤマザクラ (*Cerasus sargentii*) の外樹皮を用い、動的粘弾性測定では短冊状に切り出した試料、それ以外の測定では 1 mm 以下の大きさに細かく切り刻んだ試料を準備した。試料の調湿は、調湿塩の飽和塩溶液を入れたデシケータ中に静置することによって行なった。相対湿度 0-95 %において約 10 %間隔になるような 10 種類の調湿塩を用いた。ただし、DMA 測定における調湿は、湿度発生装置 (SRH-1R135ADR, 神栄テクノロジー株式会社) を用いて行いた。測定は固体粘弾性測定装置 (DMA50, Metravid 社) を用いて引張りモードで行い、引張方向は樹皮の接線方向とした。固体 NMR 測定は、400 MHz 固体 NMR 装置 (VARIAN 社) を用い、CP 接触時間を 1 ms、待ち時間を 3 s とした。

調湿した樹皮試料の緩和時間測定については、予め調湿しておいたグローブボックス内で固体 NMR 用の試料管に詰める作業を行った。得られた異なる含水率の各試料について、材料研究機構の 500 MHz 固体高分解能 NMR システムを用いて測定を行なった。

### 4. 研究成果

成分分析の結果、樹皮の約 40%はスベリンが占めていることがわかった。一般的な木部と比較して抽出成分も多く、約 18%であった。すなわち、スベリンは抽出成分を除く細胞壁成分の約半分を占めていることになる。これは、サクラ樹皮における顕微鏡観察において [1]、スベリンが主成分と見られる層が多くを占めていることと矛盾しない。また残りの多糖とリグニンはその割合が約 4:6 となっており、一般的な木部と比較してリグニンが多い構造であることがわかった。すなわち、結晶性のセルロースは非常に疎に存在しており、このことは樹皮が伸びる特性を持つ理由のひとつであると考えられる。また、構成糖分析の結果、マンノースの割合が多く、これも広葉樹の木部の場合とは異なっていた。

続いて、固体 NMR による構造解析を行なった (図 2)。サクラ樹皮の CP/MAS スペクトルおよび、参照データとしてスギ木部の CP/MAS スペクトルを示した。成分分析の結果でも明らかのように、

樹皮にはスベリンが多く含まれるため、スベリンの構造に由来すると思われるピークが観測された。化学シフト 30 ppm 付近はスベリンの脂肪族、100~180 ppm ではスベリンの芳香族に由来するピークであった。しかしながら、芳香族に由来するピークはリグニン由来のものとの区別できないため、さらに  $T_1\rho$  測定を行うことでピークの帰属を試みた。その結果、116, 154 ppm のピークはスベリン由来のものが多くを占めている可能性が示唆された。それ以外のピークでは、木部のスペクトルと比較して強度が大きくなっている箇所でも必ずしもスベリン由来とは限らず、リグニンに由来する可能性が高い。成分分析の結果と合わせると、樹皮にはリグニンが多く含まれており、その構造は木部とは異なる構造を有していることがわかった。

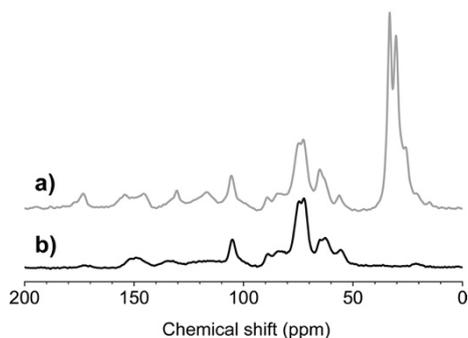


図 3 固体 CP/MAS NMR スペクトル  
(a) サクラ樹皮, (b) スギ木部

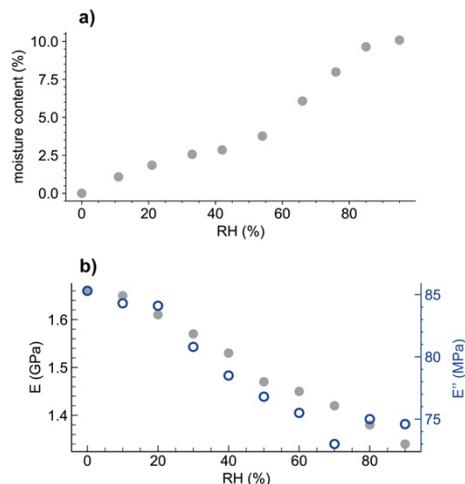


図 3 (a)サクラ樹皮の吸着等温線, (b) 動的粘弾性測定による貯蔵弾性率および損失弾性率の変化

図 3 に、サクラ樹皮の吸着等温線および DMA 測定で得られた含水率変化に伴う物性変化の結果を示した。スベリンを多く含む樹皮は木材と比較して含水率が低く、相対湿度 95%でも含水率は 10%にとどまった。物性変化のデータを見ていくと、貯蔵弾性率 ( $E'$ )、損失弾性率 ( $E''$ ) ともに相対湿度の増加に伴って減少した。ただし、相対湿度 20~30%でその減少率は急激になっており、その傾向は損失弾性率でより顕著であった。この DMA のデータとサクラ樹皮の靱性との対応については、今後引張試験を実施することにより詳細に調べる必要があるが、相対湿度 20~30%を境として物性に变化が起こるのではないかと考えられる。

さらに、異なる相対湿度条件下でサクラ樹皮を調湿し、 $T_1\rho$  測定を行なった。相対湿度によって変化しない、もしくは傾向が見られないピークもあったが、大部分のピークは相対湿度の上昇とともに緩和時間が短くなった。特に、いくつかのピークでは相対湿度 20~30%で緩和時間が急激に小さくなる傾向が見られた。興味深いことに、スベリンに由来するピークにおいても、特に芳香族に由来するピークや、芳香族に近接する脂肪族に由来するピークにおいても同様であった。以上の結果から、疎水的であるスベリンの層にも水分子は吸着・作用しており、これによって物性が大きく変化しているのではないかと考えられる。この点に関しては、現在引き続き引張試験や破断面の観察によって検証を行なっている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 小林 加代子	4. 巻 25
2. 論文標題 サクラ樹皮の物性と構造 - 高靱性セルロース複合材料の設計モデル -	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Cellulose Communications	6. 最初と最後の頁 57, 60
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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6件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小林加代子
2. 発表標題 サクラ樹皮の特異的性質 - "伸びる"天然のセルロース材料-
3. 学会等名 東京農工大学 セルロース研究ユニット セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林加代子
2. 発表標題 樹木の特性を生かしたセルロース材料とは
3. 学会等名 日本木材学会・日本森林学会合同大会企画「若手の会」（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林加代子
2. 発表標題 固体NMRによる木材の分子運動性解析
3. 学会等名 日本材料学会木質材料部門委員会定例研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木彩奈、久住亮介、和田昌久、小林加代子
2. 発表標題 含水率を変化させた木材の固体NMRによる分子運動性解析
3. 学会等名 木材学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林加代子
2. 発表標題 固体NMRによる木材の分子運動性解析
3. 学会等名 日本材料学会木質材料部門委員会定例研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木彩奈、長峰亮、小林加代子、久住亮介、和田昌久
2. 発表標題 ヒノキ正常材およびあて材の固体NMR解析
3. 学会等名 日本木材学会
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------