

Hailwood & Horrobin 理論に基づく竹材の 水分吸着挙動の解析*1

山本慎二*2, 中野隆人*2, 則元 京*3, 宮崎淳子*4

Analysis of Water Adsorption of Bamboos on the Basis of Hailwood & Horrobin Theory*1

Shinji YAMAMOTO*2, Takato NAKANO*2,
Misato NORIMOTO*3 and Junko MIYAZAKI*4

Moisture adsorption properties of three typical bamboo species in Japan, namely madake (*Phyllostachys reticulata*), mousouchiku (*Phyllostachys pubescens*), and hachiku (*Phyllostachys nigra* MUNRO var. Henosis), were examined and analyzed on the basis of the Hailwood & Horrobin theory. The hygroscopicity of the three bamboos differ, and its ranking was madake < mousouchiku and hachiku, madake having been extracted with dilute alkaline solution. The hygroscopicity was greater in the inner than the outer portion of the cross section for all bamboo species. These differences were due to the extractives content in the bamboo substance, because they disappeared after extraction with 2% NaOH aqueous solution. It was presumed from the results of analysis based on Hailwood & Horrobin theory that the change in hygroscopicity following extraction with alkaline solution depended not only on the removal of extractives but also on the properties of regions newly created by the extraction which can swell with water adsorption.

Keywords: water adsorption, Japanese bamboo, Hailwood & Horrobin theory.

代表的な国産竹材であるマダケ、モウソウチク、ハチクについて、吸湿性を測定し Hailwood & Horrobin 理論に基づいてその吸着挙動を解析した。

水分吸着特性は用いた 3 種の竹材で異なり、その吸湿性はマダケ < モウソウチク、ハチクであり、油抜きしたマダケの吸湿性が低かった。部位別でみるといずれの竹種も内側 > 外側の吸湿性を有した。しかし、アルカリ抽出処理を施すことで、これらの竹種間および部位間の差異はなくなった。このことから、竹種および部位間の差異が含まれる抽出物の含量に依存するものであることが明らかになった。Hailwood & Horrobin 解析に基づいた抽出処理前後および抽出処理過程における吸着サイト数 $1/W$ の変化と、抽出過程における $1/W$ と乾燥吸着媒への水蒸気吸着反応の平衡定数 K_1, K_2 との関係から、吸湿性の変化が抽出物の溶脱だけでなく溶脱に伴う実質内のクラスタ形成可能領域の生成が関与していると推察された。

1. 緒 言

竹は様々な森林資源の中で成長量の大きな資源のひとつである。森林資源の大半を占める木材が数十年の植林・成長・伐採のサイクルであるのに対して、

竹は 5 ないし 6 年ほどで伐期を迎える。生命力は強く、放置すればその生育範囲を短期間に広げる。こうした特性を考えると、中山間地域での有用資源の可能性を有する。

温暖多湿の環境を好む竹は世界的に分布し、緯度

*1 Received April 20, 2005; accepted June 10, 2005.

*2 島根大学総合理工学部 Faculty of Science and Engineering, Shimane University, Matsue 690-8504

*3 同志社大学工学部 Faculty of Engineering, Doshisha University, Kyotanabe 610-0321

*4 北海道立林産試験場 Hokkaido Forest Products Research Institute Asahikawa 071-0198

が35度あたりを北限とする。とりわけアジアでは一般的な植物で、中国、インド、タイ、そしてベトナムなど多くの国に生育している。日本では竹林面積は約15万 ha ほどであるが、アジアの諸国ではさらに広い竹林面積を有しており、中国やインドではさらに広大な竹林面積を有する。竹は森林資源の中で「竹材」として、生漆や木炭などと共に非食用の「特用林産物」として取り扱われ、食用としてタケノコとして利用されるだけでなく、様々な工芸品や用具として利用され、竹産物としてひとつの産業を形成していたが、年々減少傾向にある。

竹は、古くから我々の生活に密接な材料として用いられ、食材・建材等に利用されてきた。しかし近年、材料としてほとんど用いられることはなくその需要が低下し、竹林が放置されているのが現状である。しかし、生育が早く再生能力に優れた循環型バイオマス資源のひとつである竹は、その活用が期待できる森林資源である。竹の基礎的物性や化学的性質についての研究は以前から詳細に行われてきた¹⁻⁵⁾が、こうした基礎的研究にとどまらず、実用的利用の試みもなされてきた⁶⁻¹¹⁾。

本研究目的は、竹の有効活用を目的としたその基礎特性の解明にある。竹の水分が関与した特性に関しての系統的研究はすでに多くあり、国内では例えば鈴木¹²⁾や太田¹³⁾による報告がある。しかし、吸着挙動に関して、二元吸着理論のひとつである Hailwood & Horrobin 理論^{14,15)}に基づいた竹の吸着特性の解析は、小幡谷¹⁶⁾による葦材との比較で試みられた以外見当たらない。本報告では、Hailwood & Horrobin 理論による解析を行い国産竹材 3 種の水分吸着特性について比較検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試験片

供試材として、国内産の代表的竹材であるマダケ (*Phyllostachys reticulata*)、モウソウチク (*Phyllostachys pubescens*)、ハチク (*Phyllostachys nigra* MUNRO var. *Henosis*) の 3 種を用いた。入手した 3 種のうちマダケに関しては、油抜き処理が施されたものであった。油抜きは、0.02~0.05% NaOH 水溶液による 15 分ほどの煮沸処理である。これら竹種を約 20(L)×5(R)×2(T)(mm) に裁断し、ワックス状の表皮は取り除いて実験に供した。吸着挙動の部位による違いを調べるために、試片を R 方向に二分し内側と外側のそれぞれ 20(L)×5(R)×2(T)(mm) の試験片に裁断した。

2.2 調湿

調湿は以下の手順で行った。裁断した試片を 105℃ で一昼夜乾燥し全乾状態とした。次いで、飽和水溶液を入れた密閉容器内に試片を入れた秤量ビンで静置した。飽和水溶液は異なる 16 種類の無機塩を用いて調製した。これを 20℃ の温度に保持した恒温室内に静置した。調湿に用いた塩は、LiCl (RH 11%)、CH₃COOK (RH 22%)、MgCl₂ (RH 33%)、K₂CO₃ (RH 43%)、LiNO₃ (RH 47%)、Mg(NO₃)₂ (RH 53%)、NaBr (RH 57%)、NH₄NO₃ (RH 62%)、SrCl₂ (RH 71%)、NaCl (RH 75%)、(NH₄)₂SO₄ (RH 80%)、KCl (RH 84%)、BaCl₂ (RH 88%)、KNO₃ (RH 92%)、Pb(NO₃)₂ (RH 95%)、K₂SO₄ (RH 97%) である。3 週間以上静置後の試片を平衡含水率試片とみなし、その重量を測定した。

2.3 アルカリ抽出処理

抽出物の影響を検討するために、アルカリ抽出処理を行った。処理試片は約 20(L)×2(R)×2(T)(mm) に裁断したものをを用いた。アルカリ抽出処理は以下のように行った。全乾試片 0.2~0.5 g を 2% の NaOH 水溶液に所定の時間浸漬させた後、試片内に浸透したアルカリを除くために処理試片数グラムを蒸留水 500 ml に浸漬し洗浄した。蒸留水浸漬は 1 日 2 回の液交換を行い、これを 2 週間実施した。水洗後一昼夜風乾し、次いで加熱による影響を避け乾燥するために、P₂O₅ を入れたデシケータ内に試片を静置し室温下で 72 時間、アスピレータにより減圧乾燥した。72 時間で重量減少がレベルオフすることを確認した。NaOH 水溶液中への浸漬時間は、1, 2, 6, 24, 48, 96 時間とした。96 時間浸漬については、48 時間浸漬後、液交換を行った後さらに 48 時間浸漬させた。

アルカリ処理は油抜き処理に比較して 100 倍濃度の NaOH 水溶液での処理である。アルカリ抽出処理試片は、無処理と同じ条件下で調湿を行った。

2.4 IR 解析

竹の吸着サイトの定量を行うために IR 測定を行った。測定には日本分光社製 FT/IR-8900 を用いた。測定法は KBr 錠剤法と DRIFT 法を用いて実施した。なお、内部標準として KSCN (2040 cm⁻¹ 付近) を用い、この内部標準の吸収強度と OH 基 (3400 cm⁻¹ 付近) の吸収強度の比、吸光度比を用いて OH 基の量を比較した。

3. 結果および考察

3.1 吸着挙動に及ぼす竹種と部位の影響

無処理のマダケ、ハチク、モウソウチクの吸着等

温線を Fig. 1 に示す。調湿によって得られた吸着等温線はいずれも典型的なシグモイド型であった。ハチク, モウソウチクは類似した吸着等温線を描いたが, これに比較して, マダケはすべての相対湿度領域で低い含水率であった。化学組成が竹種の違いで大きく異なるとは考えにくいので, Fig. 1 の結果は油抜き前処理によるものであろう。Fig. 2 は, マダケの部位別 (以下において内表皮側を内側, 表皮側

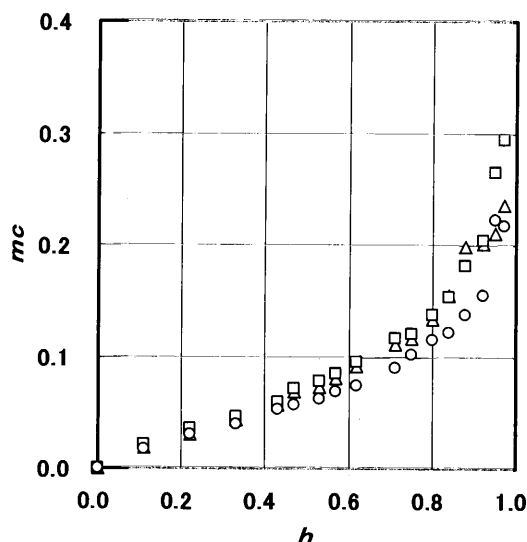


Fig. 1. Isotherm curves for Madake (○), Mousouchiku (△), and Hachiku (□) as typical Japanese bamboo species.

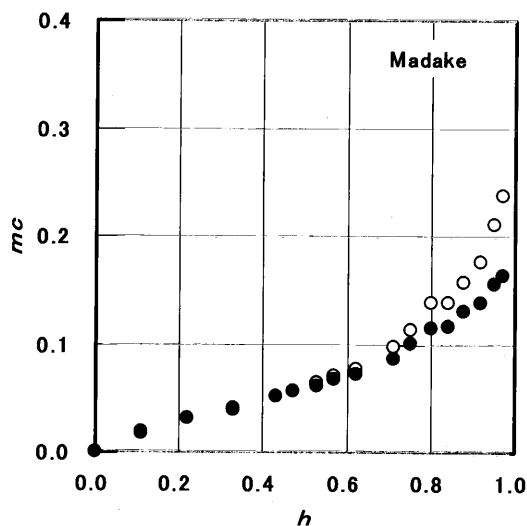


Fig. 2. Isotherm curves of inner (○) and outer (●) portions of the cross section for Madake.

を外側と呼称する)の吸着等温線である。内側が外側に比べて高い含水率を示した。同様の部位別の違いはハチク, モウソウチクにおいても認められた。Fig. 1 と Fig. 2 の結果は, 油抜き処理の有無や部位の違いで水分吸着特性が異なることを示している。

Fig. 1 と 2 に示した吸着挙動をより定量的に比較するために, Hailwood & Horrobin 理論を適用し, その諸パラメータの比較を行った。それらパラメータは, 吸着媒に存在する吸着サイト 1 個あたりの分子量 W , 乾燥吸着媒に溶解水が溶解し水和物を形成する反応の平衡定数 K_1 , 水蒸気が溶解水に変化する反応の平衡定数 K_2 である^{12,13}。したがって, 吸着媒 1g 当たりの吸着サイト数は $1/W$, 乾燥吸着媒へ水蒸気が吸着する反応の平衡定数は K_1K_2 で表わすことができる。一般には W , K_1 , そして K_2 で議論されるが, 吸着媒の吸着特性を, 吸着サイトの量的寄与を $1/W$, その質的寄与を K_1K_2 で議論する方が吸着媒の特性をとらえ易い。

Hailwood & Horrobin 理論による解析は, 種々の木質系材料において適用されている^{17,18}。理論では相対湿度 h を含水率 m で除した h/m が上に凸の h の二次関数で記述されることを適用条件とする。木質系材料では厳密には一致しないがほぼ一致し, 多くの場合近似的には適用可能である。水分の吸着特性の概略は, 前述の 2 つのパラメータ $1/W$ と K_1K_2 で議論することができる。本実験に用いた竹材もまた近似的な適用が可能と判断された。

竹種間の比較を Table 1 に示した。Table 1 において, $1/W$ はマダケ < ハチク, モウソウチクの順である。すなわち, ハチクとモウソウチクの 1g 当たりの吸着サイト数 $1/W$ はほぼ同じであり, これに比較してマダケの $1/W$ は低かった。これは, Fig. 1 の吸着等温線の結果に対応する。 $1/W$ がほぼ同じハチクとモウソウチクは吸着等温線が一致し, それらに比べて小さな $1/W$ のマダケのそれはより低位に吸着等温線が位置する。Fig. 1 と Table. 1 の比較から, 吸着挙動の違いの要因のひとつは竹実質の吸着サイト数であると推察される。これは, 油抜き処理によって生じた糖類の溶脱に伴うものであると推察される^{12,16}。

吸着サイトを確認するために, OH 基の量を IR 測定によって定量し比較検討した。定量を行うために内部標準物質として 2040 cm^{-1} に特性吸収バンドをもつチオシアン化カリウム (KSCN) を用いた。これに対する 3400 cm^{-1} の OH 基の吸収強度の比を比較することで竹種間の OH 量の比較を行った。内部標準 KSCN を用いたマダケに関する KBr への種々

のマダケ仕込量とその実測値との関係を検討したところ良好な直線関係があり、本実験の竹試料の内部標準として適正であることが確認できた。この内部標準を用いて得られた吸光度比と吸着サイト数 $1/W$ との関係を表 1 下段に示す。 $1/W$ の増大に伴い、僅かであるが OH 基が増大し、吸着サイトが主として竹実質に存在する OH 基であることがわかる。

部位別の解析結果を表 2 に示した。なお、Table 2 のハチクの内側の結果において K_1 および K_1/K_2 の値が異常に高い値を示したが、これについては本報告では触れない。Table 2 において、いずれの竹種も $1/W$ は内側<外側であった。マダケとモウソウチクの $1/W$ はほぼ同じであるが、ハチクでは内側が外側に比べて明らかに小であった。Fig. 2 と Table 2 の $1/W$ の結果を比較すると、 $1/W$ が大きいほど吸湿性が低い傾向にある。すなわち、部位別の吸着挙動の違いは、竹種間の吸着挙動の比較とは異なり、吸着サイト数 $1/W$ で説明できない。

竹種間の吸湿性の比較と部位別の吸湿性の比較における上記の結果は、吸湿性の比較においては、以下に述べるように微細構造の影響を考慮すべきことを示唆している。上記の一見矛盾した結果は、試片の採取部位の違いから説明できる。

竹種間比較の試片は、半径方向にそって裁断した試片を用いた。この試片は、内側から外側への全ての微細構造を含む。したがって、この試片を用いた

竹種間比較は全ての微細構造を反映する。本実験に用いた竹種間では極端な微細構造の相違はないから、その微細構造の影響は互いにキャンセルされ、結果として化学的組成の影響(後述)が反映される。言い換えれば、組成の違いに基づく吸着サイト数の違いのみが吸着挙動に反映される。これに対して、部位別の比較では試片を内側と外側の部位それぞれから採取した。竹稈の内側と外側の部位では微細構造は大きく異なる。したがって、部位別の比較では、化学組成の違いとともに微細構造の影響が反映される。このことが、吸着サイト数が竹種間の吸着挙動の違いに対して関与し、部位別の吸着挙動に対しては関与しなかった要因であると思われる。

吸着挙動は、細胞壁の微細構造の影響を受ける。Nakano¹⁹⁾ はブロック木材と木粉との吸湿性の違いを定量的に検討し、吸湿性がブロック木材<木粉であり、その要因が細胞壁の構造にあることをケミカルポテンシャルに基づいて熱力学的に明らかにした。すなわち、二次壁の S_1 と S_2 層に存在し細胞壁の円周方向に配向したマイクロフィブリルが吸湿に伴う細胞壁膨潤を拘束し、その結果、細胞形態が残るブロック木材の吸湿性はそれが残存しない木粉に比べて低下する。この微細構造による影響は膨潤として発現するから、水和水に比べ膨潤に顕著に影響する溶解水において顕著である。

竹稈の断面の組織構造は、島状に孤立した維管束

Table 1. Parameters of the Hailwood & Horrobin theory and OH content for various bamboo species.

	Madake	Mousouchiku	Hachiku
Hailwood & Horrobin theory			
Parameters			
$W(g)$	427	328	350
$1/W(g^{-1})$	0.0023	0.0031	0.0029
K_1	5.24	3.30	4.73
K_2	0.828	0.810	0.841
K_1/K_2	4.34	2.67	3.97
OH content*	0.353	0.388	0.394

* Relative intensity of D_{3300}/D_{2945} with IR spectrometer; D_{3300} and D_{2945} are adsorption intensity of OH and internal reference, respectively.

Table 2. Parameters of the Hailwood & Horrobin theory of the inner and the outer portions of the cross section for various bamboo species.

Hailwood & Horrobin theor Parameters	Madake		Mousouchiku		Hachiku	
	Inside	Outside	Inside	Outside	Inside	Outside
$W(g)$	416	394	369	348	386	334
$1/W(g^{-1})$	0.00240	0.00254	0.00271	0.00288	0.00259	0.00299
K_1	4.73	5.66	9.91	8.23	68.56	10.51
K_2	0.848	0.763	0.895	0.822	0.919	0.804
K_1/K_2	4.01	4.32	8.88	6.77	63.03	8.45

とそれを取りまく柔組織からなる²⁰⁾。維管束や維管束鞘の分布は内表面から表皮へ向かって密になっていく。維管束内の維管束鞘は厚壁細胞からなり、それはポリラメラ構造を成しており、繊維方向と円周方向に配向したマイクロフィブリルが交互に存在する²⁰⁾。Nakano¹⁹⁾に従えば、円周方向に配向したマイクロフィブリルは細胞壁の膨潤を拘束する。他方、柔組織は養分を保存する組織であり膨潤に対するフレキシビリティが大きく、維管束に比べて膨潤拘束が低いと考えられる。上記の膨潤拘束、維管束と柔組織の断面内分布を考慮するとき、内側の吸湿性は外側のそれに比べて顕著であることが期待できるから、維管束の膨潤拘束の機構は明らかではないものの、内外部位の吸湿性の違いは上記の高次構造が寄与していると推察される。膨潤拘束が要因であれば、吸湿性の差異は溶解水の関与する相対湿度領域で顕著に発現する¹⁹⁾。Fig. 2を見るとこの相対湿度領域で顕著な差が認められ、溶解水の関与は確かである。Fig. 2の結果は、膨潤拘束に基づいた議論を支持する。

上記議論は、細胞壁内孔に存在する成分の寄与を考慮していない。その成分の吸湿性への寄与が大きく、あるいはその分布が実質内において不均一であったり、あるいは柔細胞と維管束を構成する細胞とで著しく異なる場合には、必ずしも妥当ではない。その意味で、上記議論はこれら成分を除去した試料で確認すべきである。しかし、油抜き処理を施したマダケの結果を考慮すると、いずれの竹種においても上記の議論が可能であろう。

以上の議論から、Fig. 1とTable 1, Fig. 2とTable 2の比較における結果は、全体としての吸湿性の違いが吸着サイト数に依存し、部位別では微細構造が関与したことによると考えられる。

3.2 アルカリ抽出処理の影響

吸着サイトであるOH基の量の違いが竹種や部位によって吸着挙動が異なる要因のひとつであるならば、抽出処理によって吸着挙動の変化が期待できる。竹に多く含まれる単糖類、デンプン、そして各種のヘミセルロースは吸湿性が大きい成分であり、吸湿性に影響を与える。そこで、アルカリ抽出処理を施

した試片について吸着等温線を検討した。Table 3は、2%のNaOH水溶液で4日間浸漬処理した後2週間水洗処理した3種の竹の抽出処理の結果である。入手したマダケに施されていた0.02~0.05% NaOH水溶液による煮沸15分間の油抜き処理が主として糖類の溶脱を伴うであろうと考えられるのに対して、この濃度での処理は糖類に加えてヘミセルロースなどより高分子の溶脱が生じる。本実験では、抽出処理をブロック状の試片で実施したので抽出物が全て抽出されていないと考えられるが、抽出成分溶脱による竹種間の違いは把握できる。Table 3の結果は、試片全体としての抽出率はマダケ<モウソウチク、ハチクであり、部位別でみるといずれの竹種も内側>外側であった。

Fig. 3は、抽出処理試片の吸着等温線である。Fig. 1で認められていた違い、とりわけ高相対湿度領域で顕著であったマダケと他2種との違いは消失し、明らかに竹種間の差異が失われた。同様の結果は、部位別の吸着等温線の違いにおいても認められた。さらに、アルカリ抽出処理によって、吸着等温線は全ての相対湿度領域において処理前に比べて高い含水率を示した。Fig. 4にモウソウチクの抽出前後の吸着等温線を示す。抽出処理によって吸湿性の増大が付与されることがわかる。これらは、他の2種、内側と外側の部位から採取した試片においても同様であった。

抽出処理による試片の吸着挙動を検討するため

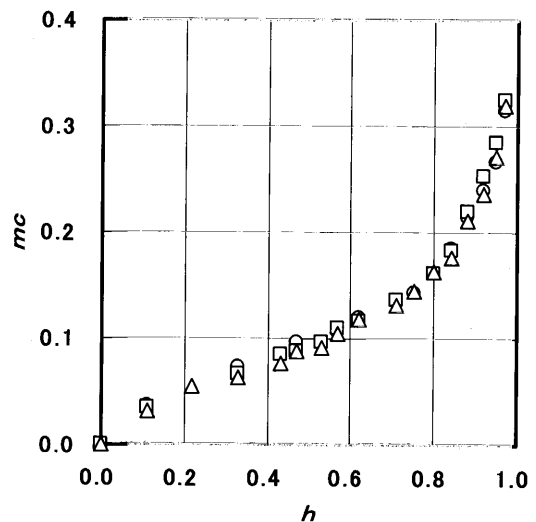


Fig. 3. Isotherm curves for Madake (○), Mousouchiku (△), and Hachiku (□) after extraction with 2% NaOH aqueous solution.

Table 3. Extraction yield (fraction) of the inner and the outer portions for various bamboo species.

Extraction portion	Madake	Mousouchiku	Hachiku
Whole	-0.142	-0.159	-0.156
Inside	-0.242	-0.217	-0.212
Outside	-0.139	-0.159	-0.122

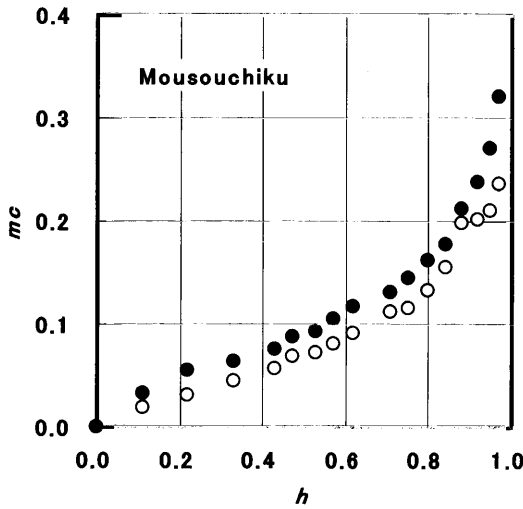


Fig. 4. Isotherm curves of Mousouchiku before (○) and after (●) extraction with 2% NaOH aqueous solution.

に、抽出処理試片について Hailwood & Horrobin 解析を行った。Fig. 5 は、抽出処理前後の $1/W$ の変化を比較したものである。横軸と縦軸はそれぞれ抽出処理前後の $1/W$ である。処理前後に変化がなければ、プロットは傾き 1 の直線状に存在することになる。試片全体の変化を見ると、マダケの変化が顕著であり (Fig. 5a)、部位別では全ての竹種において内側の変化が外側に比べて大きい (Fig. 5b)。さらに、抽出処理後の吸着サイト数 $1/W$ が竹種に関係なくほぼ同じになり、部位ごとの比較においてもほぼ同じになることを示している。抽出処理によって異なる竹種、異なる部位が、同じ $1/W$ 、類似した等温線に移行することは興味深い。

上記の Fig. 4 と 5 の結果は、単に高い吸湿性を有する抽出成分の溶脱に伴う吸着サイト数 $1/W$ の変化からは説明できない。アルカリ抽出処理は、吸着サイトとしての OH 基を多く有するヘミセルロースをはじめとした糖やデンプンなどの成分を除去する。これらは単体としては高い吸湿性を有するから、これら吸湿性抽出成分の溶脱と溶脱に伴う吸湿性の増大あるいは $1/W$ の増大とは矛盾する。

3.3 アルカリ抽出処理と微細構造変化

本研究と同様の結果は、すでに鈴木¹²⁾ がモウソウチクの吸湿性で、小幡谷ら¹⁶⁾ が葦の吸湿性に関する報告で指摘している。彼らの抽出処理は熱水あるいは冷水であるが、吸湿性の吸着サイトを多く有する親水性成分を溶脱する点では本研究と本質的には同じである。小幡谷らは、葦材の熱水抽出前後の

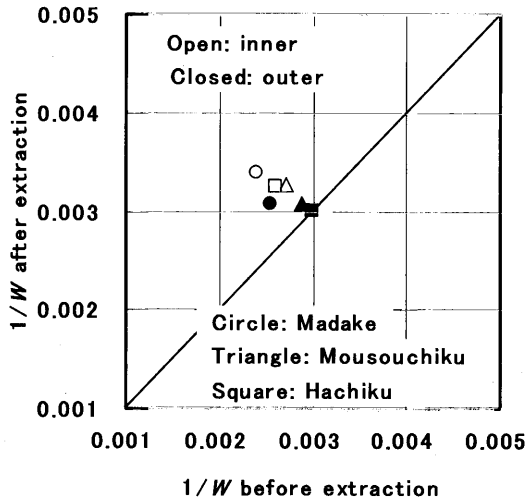
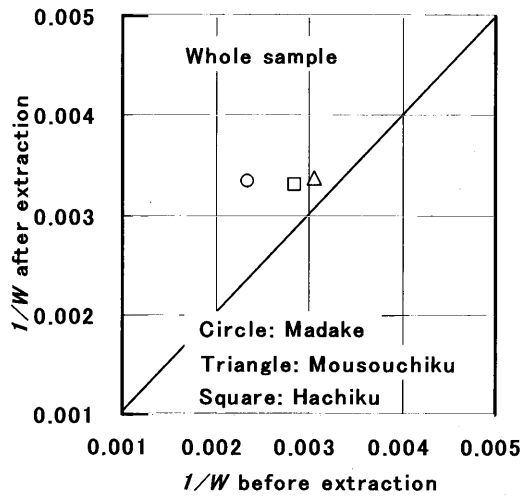


Fig. 5. Relationships between before and after extraction with 2% NaOH aqueous solution for $1/W$.

吸着挙動を Hailwood & Horrobin 解析し、抽出処理後の W が小さくなること (すなわち $1/W$ が大きくなる) を報告している。鈴木¹²⁾ は、モウソウチクの吸湿性の報告の中で、水可溶分の除去によって高相対湿度領域での吸湿性が増大することを報告した。その機構として、Stamm²¹⁾ が木材における糖の除去に伴う吸湿性の増大に関して提案した機構を考えた。すなわち、木材中の糖は木材との結合によってその吸湿性を低下しており、したがって、水可溶分の除去によって吸湿性が増大するとした。小幡谷はそれに加えて膨潤拘束の影響を指摘している¹⁶⁾。

ここで、吸着サイト数を定量的に考える。無処理の吸着サイト数を $(1/W)_{unt}$ 、抽出率 ΔW 、いま、粗

い近似ではあるが、抽出物を全てヘミセルロースと考え、ヘミセルロース 1g 当たりの OH 基の数を n_{OH} とする。 $1/W$ は吸着媒 (竹) 1g 当たりの吸着サイトの数であるから、 $1/W$ の変化がヘミセルロースの溶脱のみで引き起こされるとすると、抽出処理後の $(1/W)_{tr}$ は $(1/W)_{tr} = \{(1/W)_{unt} - \Delta W \cdot n_{OH}\} / (1 - \Delta W)$ で算出できる。竹のヘミセルロースの化学構造を樋口³⁾の報告に従い arabino(4-O-methylglucrono)xylan と仮定して n_{OH} を計算し、これを用いて抽出処理後の $(1/W)_{tr}$ を試算した。その結果、いずれの竹種も実測値に比べ著しく低い値であった。例えば、モウソウチクの実験値は $(1/W)_{tr} = 0.0031$ (g^{-1}) であったが、抽出率を用いた計算値は $(1/W)_{tr} = 0.0008$ (g^{-1}) であった。すなわち、実測値は予想される値より著しく高い値を与えていることになる。Fig. 1 と 3 との比較において、 $h < 0.6$ の領域で処理後の曲線が処理前に比べて上位に位置し、その解析結果も Langmuir 型吸着のレベルオフ値 (すなわち $1/W$) が処理によって増大し、この試算を傾向としては支持した。

$1/W$ が抽出処理によって増大する要因としては、Hailwood & Horrobin 理論の適用の妥当性、計算に用いた式におけるパラメータ n_{OH} の適正 (ヘミセルロース中の OH の数の算出方法の妥当性)、そして、アルカリ抽出による新たな表面の形成が考えられる。Hailwood & Horrobin 理論の適用性は、近似の程度に問題はあるもののこれまでの木質系材料への適用事例から見て概ね妥当であると考えられ、事実 h/m vs. h の関係は完全な対称性を示さなかったがほぼ上に凸の二次曲線で近似できた。 n_{OH} の適正についても竹ヘミセルロースの化学構造が妥当であるかぎり問題はなく、単糖など構造の異なる親水性成分の寄与を考慮すべきではあるが、構造の点で類似しており大きな違いを生じない。したがって、抽出処理によって $1/W$ の値が著しく増大した要因は、処理に伴う新たな表面の形成が関与していると推察され、この現象に関する Stamm の機構を支持する。

これまで提案された抽出物に関する議論^{12, 16, 21)}は、抽出処理に伴う $h < 0.6$ の領域についての変化を定性的に説明する。しかし、抽出処理に伴う $h > 0.6$ の顕著な含水率の増大 (Fig. 4) は、単に処理による新たな表面形成に伴う $1/W$ の増大だけでは説明できない。また、処理によって内外部位の差がなくなったことは $1/W$ の増大では説明できない。抽出処理は竹実質の変化を伴うであろうから、吸湿性に寄与する因子は吸湿性の抽出成分の除去の効果だけではない。 $h > 0.6$ の領域の吸湿性の増大は、例えば、

小幡谷ら¹⁶⁾が指摘し Nakano¹⁸⁾が熱力学的に明らかにしたように、膨潤拘束が考えられる。しかしそれ以上に、抽出物が抽出前に存在していた領域の寄与は無視できない。この領域は、溶脱後の乾燥試片は収縮し実質もまた収縮しているから、押し潰されほとんど存在しないと推察される。事実、目視であるが処理によって試片は顕著な収縮を示した。この領域は、吸湿によって再び抽出された成分の体積に対応する空間を形成可能であることが期待される。言い換えれば、抽出成分の体積に対応するクラスタ形成が可能であると考えられる。こうした機構が作用すれば、抽出前に比べてより多くの水分吸着が可能になることは十分期待できる。この吸着機構は、クラスタ生成に関わるものであり吸着サイト数とは直接には関係しない。Hailwood & Horrobin 理論に基づいて言うならば、溶解水の領域の問題である。

上記の議論は、吸着サイトの数に依存しないという点で、マイクロポア形成に伴う含水率の増大に類似している。木材の熱処理による水分吸着特性変化においては、250~300℃までは吸着サイト数の減少に伴い吸着量が減少するが、300℃以上では吸着サイトがほとんど存在しないにもかかわらず熱処理温度の上昇に伴って吸着量は増大する¹⁶⁾。これは、熱分解により実質の一部がガス化しマイクロポアが形成されることによるものであり、水分吸着が吸着サイトだけでなくマイクロポアの存在やその形態に関係することを示している。本実験において、アルカリ抽出処理による抽出物溶脱によって、実質内に上記のマイクロポアに対応した潜在的な空間形成可能な領域が創出されたことは十分予想される。この領域が抽出処理前を上回る吸着を可能にしたと考えられる。この領域に吸着可能な水分量は先に述べた拘束に伴う効果を大きく凌ぐために、内外部位の違いも失われたと思われる。こうした機構に関しては、今後の実験的検証と定量的解析が望まれる。

3.4 平衡定数 K_1K_2

K_1K_2 は、乾燥吸着媒 (竹) に水蒸気が吸着する反応の平衡定数としての意味を有する。この値が大きいほど水和物形成が容易な吸着媒である。

抽出処理前と浸漬時間 96 hr までの過程における $1/W$ と K_1K_2 との関係が、どのような過程を経るかを検討するために、所定時間浸漬後水洗した試片について得られた $1/W$ と K_1K_2 との関係調べた。この過程は複雑な経路を示し、竹種に依存した特徴的経過をたどった。これは、ひとつには試片がブロックであり不均一な溶脱であったことが関与しているかもしれない。しかし、 $1/W$ は 2 ないし 6 hr まで増

大し、その後48 hrまで減少するという傾向がいずれの竹種にも認められた。次いで、48と96 hrとの間の経路の詳細は不明であるが再び96 hrまで増大した。 K_1K_2 は、いずれの竹種も浸漬時間とともに概ね増大傾向が認められた。処理前と96時間後との比較では、 $1/W$ の増大とともに K_1K_2 が増大し、 K_1K_2 の増大の程度は $1/W$ の値が小さいほど大であった。

上記の要因を考察することは、本実験結果からのみでは困難であるが、アルカリ抽出処理過程でのヘミセルロースの溶脱で形成される内部表面変化の性状が反映された結果であろうと推察される。

4. 結 論

代表的な国産竹材であるマダケ、モウソウチク、ハチクについて、吸湿性を測定しHailwood & Horrobin 理論に基づいてその吸着挙動を解析した。その結果、下記のことになった。

水分吸着特性は用いた3種の竹材で異なり、その吸湿性はマダケ<モウソウチク、ハチクであった。また、部位別でみるといずれの竹種も内側>外側の吸湿性を有した。しかし、アルカリ抽出処理を施すことで、これらの竹種間および部位間の差異はなくなった。このことから、竹種および部位間の差異は含まれる糖類やヘミセルロース等の吸湿性の諸成分の含量に依存するものであると考えられた。さらに、Hailwood & Horrobin 解析から、単なる吸着サイト数の変化にとどまらず、抽出処理による実質の微細構造変化が影響していることが推察された。変化の詳細についての議論は推察の域をでないが、処理後の $1/W$ が無処理に比べて大きいこと、さらに、溶脱過程の $1/W$ と K_1K_2 との関係から、溶脱に伴う実質内のクラスタ形成可能領域の生成が抽出処理後の竹の吸着特性に影響していることが推察された。

文 献

- 1) 松崎 啓, 守屋正夫, 祖父江寛: 工業化学雑誌 **63**, 94-95 (1960).
- 2) 松崎 啓, 守屋正夫, 石田 彰, 祖父江寛: 工業

- 化学雑誌 **65**, 153-155 (1962).
- 3) Higuchi, T.: *Bamboo J.* No. 4, 132-145 (1987).
- 4) Itoh, T.: *Holzforchung* **44**, 191-200 (1990).
- 5) Fujii, Y., Azuma, J., Marchessault, R. H., Morin, F. G., Aibara, S., Okamura, K.: *Holzforchung* **47**, 109-115 (1993).
- 6) 細川健次, 山口 克: *Bamboo J.* No. 6, 67-72 (1988).
- 7) 阪田祐作, 井上吉明, 林 茂也, 難波竹己, 笠岡成光: *Bamboo J.* No. 11, 63-70 (1993).
- 8) 阪田祐作, 難波竹己, 井上吉明, 笠岡成光: *Bamboo J.* No. 11, 71-77 (1993).
- 9) 小幡 透, 笠作欣一, 笠作欣一, 松永一彦, 前村記代, 西 和枝, 神野好孝: 鹿児島県工業技術センター研究報告 No. 15, 35-37 (2001).
- 10) 細川健次, 中野達明, 高野忠男, 増田 斎: *Bamboo J.* No. 18, 70-73 (2001).
- 11) 藤原 敏, 嶋 一徹, 千葉喬三: *Bamboo J.* No. 20, 68-76 (2003).
- 12) 鈴木 寧: 東大演習林報告 Vol. 44, 159-186 (1953).
- 13) 太田 基: 九大演習林報告 Vol. 36, 158-185 (1948).
- 14) Hailwood, J., Horrobin, S.: *Trans. Faraday Soc.* **42B**, 84-92 (1946).
- 15) Skaar, C.: "Water in wood", Syracuse University Press, New York, 1972, pp. 181-189.
- 16) 小幡谷英一: 木材研究・資料 No. 22, 30-65 (1996).
- 17) Spalt, H. A.: *Forest Products Journal* **8**(10), 288-295 (1958).
- 18) Simpson, W. T.: *Forest Products Journal* **21**(5), 48-49 (1958).
- 19) Nakano, T.: *Holzforchung* **57**, 289-294 (2003).
- 20) Parameswaran, N. and Liese, W.: *Wood Sci. & Technol.* **10**, 231-246 (1976).
- 21) Stamm, A. J.: *Ind. Eng. Chem.* **29**, 833-835 (1937).