

伸長成長過程における竹の細胞壁構造解析と 竹独自の高性能セルロースナノ複合材料の創製

The production of high-performance cellulose nanofiber from developing and maturing bamboo culms

京都工芸繊維大学大学戦略推進機構系グローバルエクセレンス 助教 岡久 陽子

Institute for the Promotion of University Strategy, Kyoto Institute of Technology, **Yoko Okahisa**

要旨

竹材の新規利用システムの構築を目指し、竹の急激なリグニン堆積(伸長成長)過程における細胞壁構造の変化を利用した高性能セルロースナノファイバー製造および竹の独自性を持たせたセルロースナノファイバー製造のため筍皮抽出成分の抗菌性・抗酸化性についての活性測定を行った。その結果、伸長成長初期の竹材を原料として用いることにより、軽微な物理的処理によりセルロースナノファイバーが製造可能であることが明らかになった。また、筍皮抽出物の抗菌活性試験において、ノルマルヘキサソおよびジクロロメタンによる抽出物が有効である可能性が示された。

1. はじめに

竹は無性繁殖による成長の速さが高く評価され、木材科学をはじめ建築学、工学関連など多方面から新規利用法の開発や研究が進められている。しかし、その用途は装飾材など極めて限定的であるうえ、大部分が海外からの安価な輸入竹原料で賄われているため、国内の竹使用量は年々減少している。その結果、国内の竹林放置による里山や植林地の侵食、森林生態系の破壊が危惧されており、このような状況の改善のためにも竹材の新たな用途展開が求められている。

一方で近年、植物材料由来のセルロースナノファイバーおよびそれを補強材料としたナノコンポジットの研究が、次世代の低環境負荷・持続型資源材料として注目を浴びており、ナノファイバー利用の可能性は急速に広がっている。これまで未知であった竹材本来の機能や特性を解明し、竹独自のナノファイバー利用技術を開発することができれば、竹材の新たな用途展開に大きく貢献することにとどまらず、その他の植物系バイオマス原料の新たな利用の先駆けになると確信する。

筆者はこれまでに竹材からのセルロースナノファイバーおよびナノコンポジットの製造に取り組んできた。竹の生物学的な最大の特徴は、発筍から木化するまでのダイナミックな伸長成長である。このダイナミックな成長プロセスの期間に、セルロースナノファイバーを取り出す際に障害となるマトリクス成分であるリグニンの堆積が急激に生じる点に着目し、堆積前の竹材(タケノコ)を用いることで、植物細胞壁からのナノファイバー製造に常に必要とされてきた前処理(脱リグニン処理)を行わずにより均一な高性能セルロースナノファイバーを製造する方法を見出した[1]。このような申請者による研究結果も含め、これまでに、植物細胞壁からセルロースナノファイバーを製造するには、機械的なせん断力だけでなく、細胞壁中のリグニン・ヘミセルロース等のマトリクス成分の効果的な除去技術が重要であることが明らかにされている。

竹を含む植物細胞壁は、細胞が伸長や拡大中に堆積する薄い一次壁と細胞の伸長や拡大停止後に一次壁の内側に堆積する厚い二次壁とで構成されている。これら細胞壁の骨格が

ナノファイバーの原料であるセルロースであり、その周りをリグニンおよびヘミセルロースが取り巻いている。植物細胞壁からセルロースナノファイバーを製造するには、これらリグニン等のマトリクス成分の効果的な除去技術が重要である。

竹の成長の早さは驚異的で、発筍後 40-60 日で 10-15m にまで成長する。リグニン堆積はこの成長にほぼ連動しており、その後の量は一定であること、維管束鞘の周辺から徐々に堆積していく様子が報告されている [2-4]。

また、竹は高木状に成長することから、その材が木材と同様の用途に供されてきたが、本来、イネ科に属し、二次木部を形成して肥大生長をおこなうことはなく、木材とは全く性格を異にするものである。竹の属するイネ科植物のリグニンは広葉樹や針葉樹のものとは比べて分子量が小さく、フェルラ酸や p-クマル酸との結合から多くの分枝構造を持つ[5]。そのため、アルカリ処理により溶脱しやすいという特徴を有し[6]、竹においても軽微な化学処理で脱リグニン処理が完了する可能性を示している。さらに近年、リグニンのみならずヘミセルロースの存在がセルロースのナノファイバー化や性能に大きく影響することが報告されている[7-10]。以上のように、植物細胞壁を把握することなく機械的な細胞壁破壊プロセスだけでは、高性能セルロースナノファイバーを製造することは不可能である。

また、竹に特化したセルロースナノファイバーの製造には成長ステージに応じたセルロースナノファイバー製造手法の確立に加え、他のバイオマス由来のものにはない竹独自の新規機能性の付与が求められる。竹には筍皮や表皮細胞に抗菌性や抗酸化性を持つ抽出成分が含まれている [11]。

そこで本研究では、まず、イネ科に属しな

がら木材同様に高木状に成長するという点と、急激な木化過程ゆえに可能となる「様々な成熟度を持った細胞壁構造」を用いて、それぞれの成長ステージでの竹材からセルロースナノファイバー製造手法の検討を行った。また、竹の独自性を持たせたセルロースナノファイバー製造のため抽出成分の抗菌性・抗酸化性についての活性測定を行い、ナノ複合材料への応用の可能性を探ることとした。

2. 実験方法

2.1 伸長過程の竹からのセルロースナノファイバー製造

試料として、京都府内の管理竹林にて伐採された伸長成長中のモウソウチクを用いた。細胞壁中のリグニン沈着は全長の成長とほぼ連動していることから、本試験には全長 0.3m、0.5m、3m、5m、10m、および伸長成長終了後の成竹 1 年生の竹を用いた。

それぞれの試料から wise 法によりリグニンを、アルカリ処理によりヘミセルロースを除去し、セルロースの精製を行った。得られた精製物を水懸濁液中で超音波ホモジナイザーにより攪拌した。超音波処理後の懸濁液を吸引ろ過および乾燥によりシート成型を行い、セルロースの解繊の程度および物性評価に用いた。

2.2 抗菌活性試験

2.1. で使用した伸長成長前期の竹（筍）の皮を粉碎し、ノルマルヘキサン、ジクロロメタン、メタノールを用いて段階的に抽出を行い、それぞれで得られた抽出物について抗菌活性試験を行った。使用した菌は黄色ブドウ球菌、木材腐朽菌であるオオウズラタケおよびカワラタケを用いた。

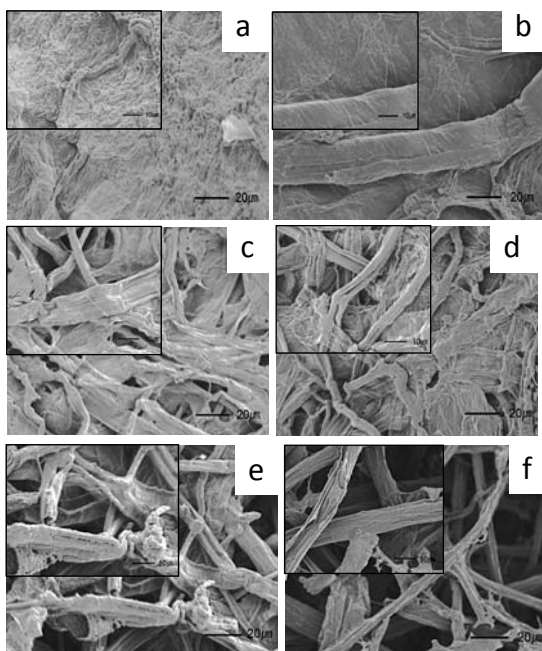
3. 実験結果

3.1 伸長過程の竹由来セルロースナノファイバー性能評価

本試験に用いた試料の酸不溶性リグニン量を測定したところ、成長するにつれて増加しており、成長ステージの異なる竹材であることが確認された。また、精製後（超音波処理前）のセルロースのSEM観察（図1）および広角X線回折(WAXD)により算出した結晶化度、粘度法により算出した重合度を比較すると、伸長過程前期の竹はセルロース繊維が細く、結晶化度が低く、そして重合度が低いことがわかり、成長するにつれてセルロース繊維が太く、結晶化度が高く、そして重合度が高くなることが明らかになった。

図1 超音波処理前の精製セルロース繊維

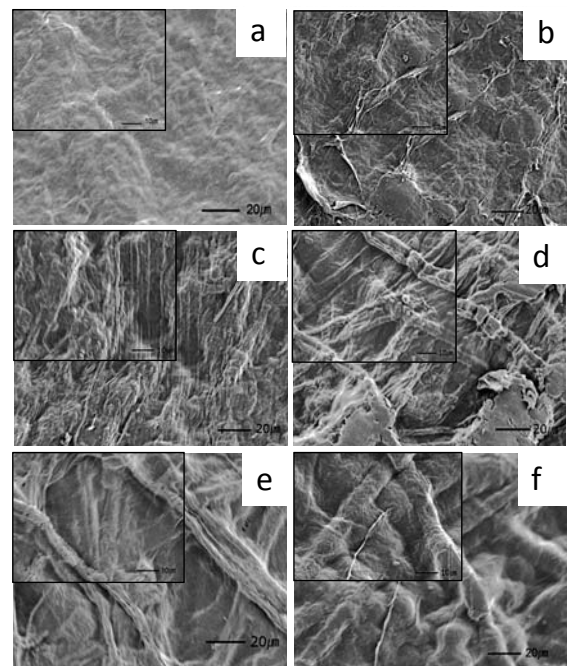
超音波ホモジナイザー処理については、より



軽微な処理でのナノファイバー化を目指し本試験では最大高周波出力が 85W と低出力なものを用いた。図2に示すSEM画像の結果から、成竹および伸長成長後期の材（5m, 10m）から製造したシート表面には太いパルプ繊維が確

認されたのに対し、伸長成長初期の材（0.3m, 0.5m, 3m）においては未解繊のパルプ繊維は消滅しており、ナノ解繊に成功していることが確認された。太い繊維を解繊するには高いエネルギーが必要となり、軽微な解繊方法ではナノメートルサイズまで解繊できなかったと考えられる。また、TGAを用いた熱重量測定においても伸長成長初期のものが最も分解温度が高く、性能が高いことが明らかになった。図2 超音波処理後の精製セルロース繊維

超音波処理後に成形したシートの引張試験より、弾性率、破断応力において最も伸長成長



過程が初期である 0.3m 由来のものが最も高く、成長するにつれて低下する傾向が見られた。一方で、広角X線回折測定において、0.3m 由来のセルロースナノファイバーにはセルロースⅡに由来するピークが表れた。これはマーセル化により、セルロースⅠが一部セルロースⅡに変性したと考えられる。マーセル化を行う際、高濃度のアルカリ処理で行うが、マーセル化を促進するために綿などの場合、重合度や結晶化度を下げる処理を行う。0.3m 由

来は他と比較すると結晶化度と重合度が低いことから、化学処理および超音波解繊で一部がセルロースⅡに変性した可能性が示唆される。

3.2 筍皮抽出物の抗菌活性試験

筍皮は、イネ科タケ亜科タケの若芽である筍から得られるものであり、古くから食品保存用途として用いられてきた。これは、食物を筍皮で包むことで通常よりも腐りにくくなるという経験則から使用されている。これは、筍皮の適度な通気性もあるが、筍皮に含まれる成分に抗菌作用があることも挙げられる[1]。本研究では筍皮に含まれる抗菌成分を、極性の異なる溶媒を用いて段階的抽出し、それぞれの抗菌活性を測定した。

表1に黄色ブドウ球菌試験の結果を示す。今回得られた抽出物の全てに抗菌活性が確認された。最も強い抗菌活性を示したものは、ノルマルヘキサン抽出物とジクロロメタン抽出物であった。これまでにジクロロメタン抽出物は抗菌活性を有するという報告がなされている [11]。本研究結果はノルマルヘキサン抽出物にも抗菌活性が得られたことから、それぞれの成分に関しての同定を検討する予定である。

表 1-筍皮抽出物の抗菌活性試験-黄色ブドウ球菌

試料名	黄色ブドウ球菌数 / cfu
ブランク(生理食塩水)	3.7×10^6
筍皮抽出物(n-Hexane)A	2.0×10
筍皮抽出物(n-Hexane)B	1.0×10
筍皮抽出物(Dichloromethane)A	< 10
筍皮抽出物(Dichloromethane)B	3.0×10
筍皮抽出物(Methanol)A	1.3×10^2
筍皮抽出物(Methanol)B	9.0×10

一方、木材腐朽菌に対する抗菌活性試験において、白色腐朽菌であるカワラタケに関しては活性が確認されなかったが、褐色腐朽菌であるオオウズラタケについて生育速度に違

いがみられた (図3)。また、ジクロロメタン抽出物が最も生育速度を抑制していた。

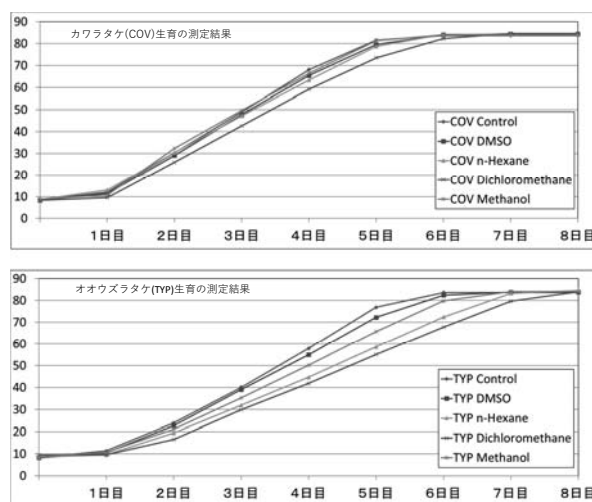


図3-筍皮抽出物の抗菌活性試験-木材腐朽菌の生育速度

4. まとめ

本研究により伸長成長初期の竹材を原料として用いることにより、軽微な物理的処理によりセルロースナノファイバーが製造可能であることが明らかになった。放置竹林問題が全国で深刻化する現在、食べられないサイズのタケノコである未成熟材の新たな利活用法としてナノファイバー化が有効である可能性が考えられる。また、筍皮抽出物の抗菌活性試験において、ノルマルヘキサンおよびジクロロメタンによる抽出物が有効である可能性が示された。これらの成分を用いることで竹独自のセルロースナノ複合材料の開発につながると考えられる。

謝辞

本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに感謝いたします。

参考文献

[1] Y. Okahisa et al., Comp Sci Technol 71, 1342

(2011)

- [2] T. Itoh, *Holzforschung* 44, 191 (1990).
- [3] 野村, *木材研究・資料* 15, 1 (1980).
- [4] K. Suzuki et al., *Trees* 15, 137 (2001).
- [5] C. Lapierre et al., *Photochemistry* 57, 765 (2001).
- [6] R.C. Sun et al., *J Agric Food Chem* 49(11), 5322 (2001)
- [7] T. Tanaka et al., *Biomacromolecules* 17, 2104 (2016).
- [8] H.Yagyu et al. *Appl. Mater. Interfaces* 7, 22012 (2015).
- [9] K. Nobuta et al., *Cellulose* 23, 403 (2016).
- [10] S. Iwamoto et al., *Biomacromolecules* 9, 1022 (2008)
- [11] A. Tanaka et al.: *J Wood Sci*, 57, 542 (2011)

研究成果発表

- 1) 岡久陽子、*繊維学会誌* 73(9)、352-354 (2017)
- 2) 矢野香織、岡久陽子、第 68 回日本木材学会大会 K15-P-12
- 3) 清田裕介、岡久陽子、吉村剛、第 68 回日本木材学会大会 N15-P-08