

クラリネットリード用葦 (*Arundo donax* L.) 材の物性

小幡谷 英 一*

Physical Properties of Cane (*Arundo donax* L.) Used for Clarinet Reed

Eiichi OBATAYA *

(平成 8 年 8 月 31 日受理)

1. はじめに

クラリネットのリードには、*Arundo donax* L. という種類の葦が用いられる。*Arundo donax* L. は地中海沿岸に自生する大形のイネ科多年草で、2～3 年生で高さが 2～4 m、径は 2～4 cm に達する¹⁾。この葦材は、伐採後数ヶ月間天然乾燥され、1～2 m の長さに切断された後、再び天日乾燥され、木管楽器用のリードに加工される²⁾。リードの形状や材質は、楽器の音色や奏者の吹奏感に大きく影響するため²⁻⁶⁾、リードの良し悪しは奏者の大きな関心事である。しかし、葦材については、化学的な性質に関する若干の報告^{7,8)}があるものの、その物理的性質についてはほとんど知られていない。今後、葦材の材質改善や効率的な良材選別を検討するためには、まず葦材の物理的な性質を明らかにすることが重要である。

リードという特殊な用途を考えた場合、水分が葦材の物理的性質に及ぼす影響を無視することはできない。響板に用いられる木材の場合、材の吸湿に伴う音響変換効率の低下⁹⁾は、品質の低下を招くと考えられる。それに対して、多くのクラリネット奏者は、「やや湿った状態」をリードの最適な使用条件であると指摘している³⁾。このことから、葦材の振動特性に与える水分の影響が、木材の場合と異なることが考えられる。一方、リードを長時間水に浸すと音色が悪くなり、その後すぐに使えなくなってしまう、あるいは長時間の演奏や水中への浸せきによって、リードの弾力性が永久的に失われてしまうという意見^{4,5)}もある。これは、葦材に含まれる何らかの水溶性成分が、葦材の材質に大きく影響していることを示唆している。

木材よりも竹材に近い葦材は、含水率変化に対する寸法安定性が高いと思われるが、実際のリードには、波打つ、反るといった大きな変形が生じ、演奏に支障をきたす場合がある⁴⁾。これは、長時間の演奏でリードが部分的に飽水状態となり、それが乾燥する際に落ち込みを生じるためと考えられる。

本報では、以上のような実用面での問題点に注目し、葦材の物理的性質、特にその落ち込み、吸湿性、振動特性について得られた結果を報告する。なお、奏者の言い習わしに従い、*Arundo donax* L. を葦材と称

* 物性制御分野 (Laboratory of Property Enhancement)

Key words: Clarinet reed, *Arundo donax*, Water extractives, Collapse, Adsorption isotherms, Vibrational properties, Rheological model

する。

2. 葦材の構造と組成

2. 1 目的

葦材の物理的性質を考えるために、葦材の構造および組成を明らかにすることは重要である。ここでは、葦材のうち、リードの振動する部分に当たる内層部の構造とその特徴について述べる。また、葦材内層部の組成をマダケ、木材のそれらと比較する。さらに、葦材に特徴的な多量の水抽出成分の主成分を明らかにする。

2. 2 実験方法

2.2.1 葦材の構造観察

クラリネットリード用に選別された、肉厚が4～8 mm、桿の外径が25 mm以上の葦材の内層部横断面を、電子顕微鏡および実体顕微鏡を用いて観察した。

2.2.2 葦材の組成分析

葦材 (*Arundo donax* L.)、マダケ材 (*Phyllostachys bambusoides* Sieb.) の内層部、およびシトカスプルー材 (*Picea Sitchensis* Carr.) の組成を、定法¹⁰⁾を用いて定量した。無処理葦材粉末を用いて、熱水抽出物、冷水抽出物、アルコール・ベンゼン抽出物、灰分を定量した。また、脱脂した葦材粉末を用い、硫酸法によってリグニンを、ワイズ法によってホロセルロース、 α -セルロースを定量した。

2.2.3 水抽出成分の分析

葦材に多量に含まれる水抽出成分を、 ^{13}C -NMR、アルジトールアセテート法¹⁰⁾、GPCによって分析した。120 gの葦材内層部を粉砕し、20℃で水抽出し、抽出液を凍結乾燥して水抽出成分の粉末を得た(収量10 g, 収率8.3%)。これを用いて、水抽出成分およびアセチル化した水抽出成分の ^{13}C -NMR測定を行った。また、30 mgの水抽出成分を用い、アルジトールアセテート法により、構成単糖の分析を行った。さらに、アセチル化した水抽出成分を用い、GPCクロマトグラフによる分子量の測定を行った。

2. 3 結果と考察

2.3.1 葦材内層部の構造

本研究で取り扱う葦材は、日本における一般的な葦のイメージよりもかなり大径で、むしろ小径の竹材に近く、顕微鏡的な構造も、外表皮付近から内層部へと維管束が徐々に疎になる不斉中心柱で、竹材のそれ¹¹⁾に類似していた。ただ、リードの振動部分には内層部が用いられることから、本報では内層部についてのみ検討することとし、表皮から外層部にかけての構造、物性については取り上げない。葦材内層部の構造を図1に示す。葦材内層部は主として柔細胞からなっており、その中に維管束がほぼ均等に散在している。維管束は、細胞壁の厚い維管束鞘に取り巻かれているが、葦材の維管束鞘は、マダケやモウソウチクのそれに比べて未発達である。

維管束鞘が他の部分と明確に区別できたことから、異なる60節間の葦材の内層部について、図2に示すように、一横断面の実体顕微鏡写真から、維管束鞘の面積率を求めた。そして、維管束鞘が葦材の繊維方向に連続していると見なし、面積率をもって維管束鞘の体積率 Φ とした。葦材の気乾比重 γ と Φ の関係を図3に示す。維管束鞘の割合が多いほど比重が高かった。図3中の回帰直線から、維管束鞘と、柔細胞を主とする維管束鞘以外の部分の比重は、それぞれ1.19, 0.26と推定された。これらの値は、竹材¹²⁾について同様の方法で求められた推定値(モウソウチクでは1.47, 0.39, マダケでは1.66, 0.43)よりは小さかったが、成熟した竹材に比べ、葦材の細胞壁が薄いことから考えて妥当な値と考えられる。このように、葦材の構造は、高比重の維管束鞘と、低比重の柔細胞という、明確に異なる2つの要素から成り立っている。

2.3.2 葦材の組成

葦材、マダケ、シトカスプルーの主成分を表1に挙げる。シトカスプルーに比べ、葦材には α -セル

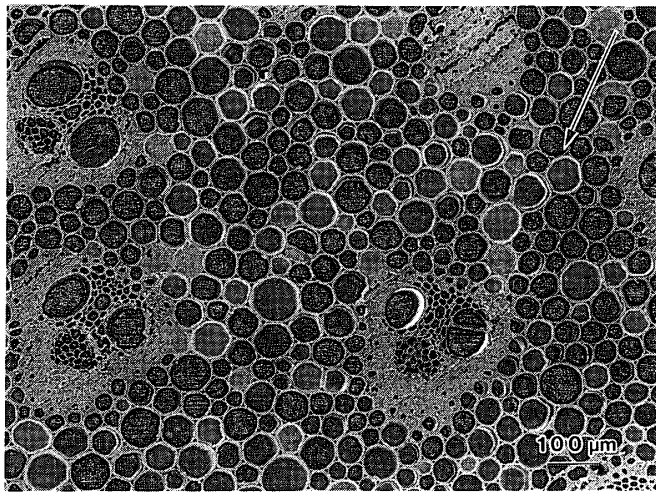


図1 葦材内層部の横断面 (SEM)
矢印は外層部の方向を示す.

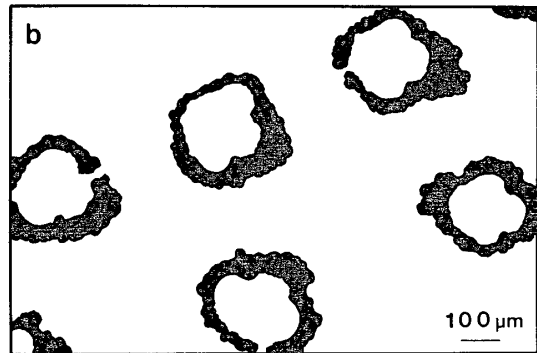
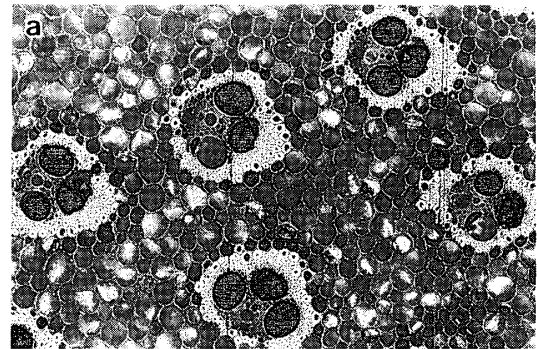


図2 葦材内層部の横断面
a ; 実体顕微鏡写真,
b ; 模式図, 黒塗り部分 ; 維管束鞘.

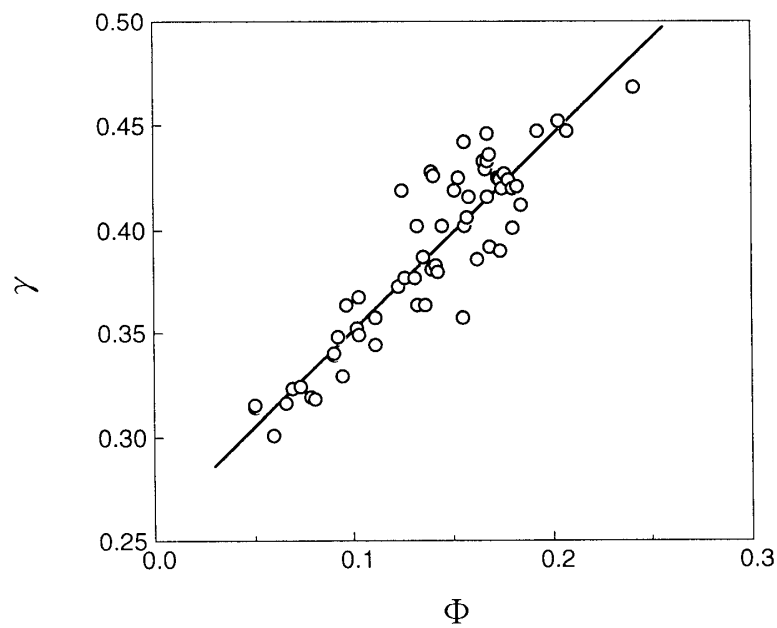


図3 相対湿度 60 % における葦材の比重 (γ) と維管束鞘の体積率 (Φ) の関係

ロース、リグニンがやや少なく、ヘミセルロースがやや多く含まれていたが、その差異はわずかで、葦材に特徴的な傾向は認められなかった。一方、葦材には多量の抽出成分、灰分が含まれており、特に水抽出成分の量が多かった。この特徴は、マダケ材と類似していたが、その量はマダケ材に比べて明らかに多かった。また、熱水抽出物と冷水抽出物の量がほとんど等しかったことから、葦材に含まれる水抽出成分は、比較的容易に溶出すると言ってよい。一般に、木材に含まれる冷水抽出成分はきわめて少ない¹³⁾。葦材に特徴的な水抽出成分は、葦材のどの部位に多く含まれているであろうか。図4に、抽出処理後の質量を基準にした水抽出成分量と、維管束鞘の体積率 (Φ) の関係を示す。維管束鞘の割合が少ない葦材には、水抽出成分が多く含まれていた。このことから、葦材の水抽出成分は、維管束鞘以外の部分、主として柔細胞に含まれていると推察された。次に、この水抽出成分の詳しい組成について述べる。

表1 葦 (*Arundo donax* L.) 内層部, マダケ (*Phyllostachys bambusoides* Sieb.) 内層部, およびシトカスプルス (*Picea Sitchensis* Carr.) の組成

	α -セル ^{a)} ロース	ヘミセル ^{a)} ロース	リグニン ^{a)}	抽出成分			
				熱水	冷水	アルコール ・ベンゼン	灰分
葦	47.0	31.0	25.7	13.4	12.3	6.6	3.4
マダケ	42.9	35.2	22.4	9.2	7.8	3.0	1.6
シトカスプルス	51.4	28.1	29.1	5.0	2.7	2.2	0.2

a) : 脱脂粉末による。

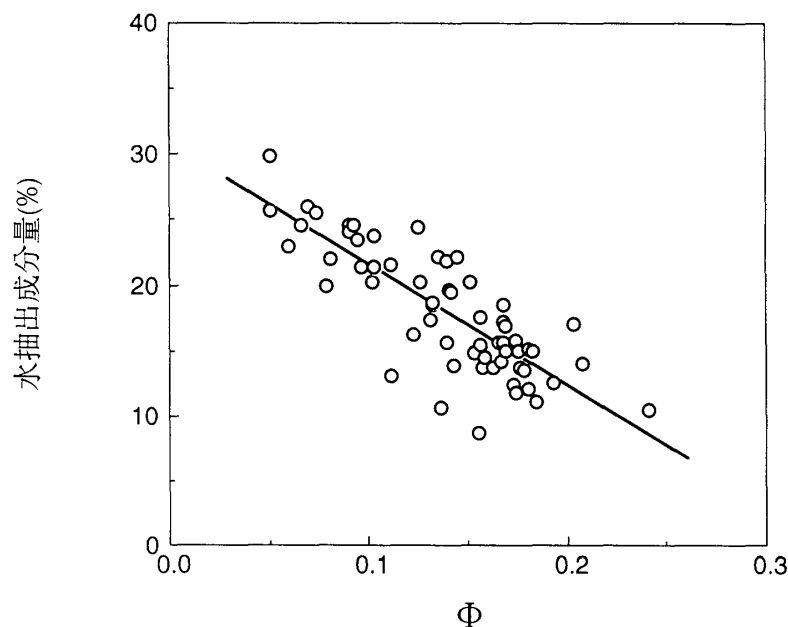


図4 水抽出成分量と維管束鞘の体積率 (Φ) の関係

2.3.3 水抽出成分

アセチル化した水抽出成分の ^{13}C -NMR スペクトルを、図5、図6に示す。これらは既知の糖類^{14,15)}のそれと類似した。また、アルジトールアセテート法により、水抽出成分中の糖のほとんどがグルコースからなることが明らかとなった。図7に、アセチル化した水抽出成分の GPC 分析結果を示す。単分散に近い

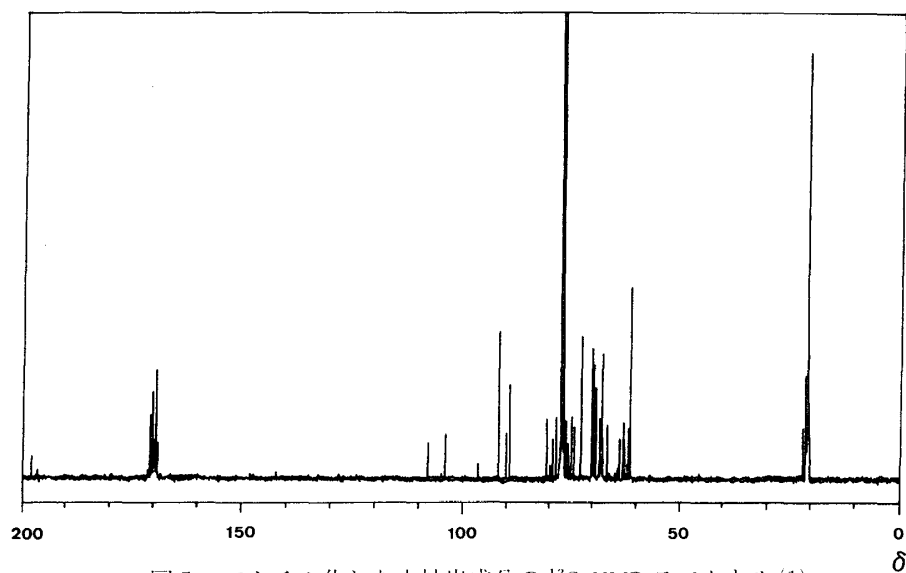


図5 アセチル化した水抽出成分の ^{13}C -NMR スペクトル (1)

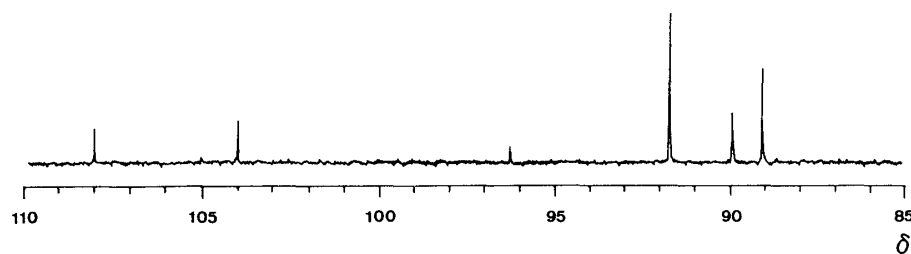


図6 アセチル化した水抽出成分の ^{13}C -NMR スペクトル (2)

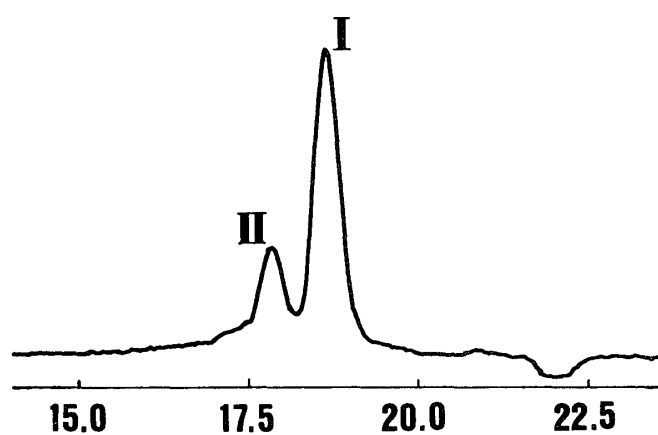


図7 アセチル化した水抽出成分の GPC 分析

I ; $M_w = 333$, $M_w/M_n = 1.034$, II ; $M_w = 606$, $M_w/M_n = 1.009$,
平均分子量はポリスチレンスタンダードを基準とした。

2つのピークは、分子量が333, 606のものであり、水抽出成分にはグルコース単位の単糖および2糖が多く含まれていると推察された。したがって、図6において89.1, 91.7 ppmに認められるシグナルは、単糖および2糖の末端の1位の炭素 (C-1 α , C-1 β) によると考えられる。一方、89.9, 96.3, 104.0, 108.0 ppmに認められるシグナルは、2糖由来のものと考えられるが、それらの帰属は未定である。

2. 4 結論

リードに用いられる葦材の内層部は、主として柔細胞からなり、維管束はその中に散在していた。維管束の周囲は、細胞壁の厚い維管束鞘に取り巻かれており、維管束鞘とそれ以外の部分は、明確に区別された。維管束鞘の体積分率と葦材の比重の間には良好な正の相関関係があり、維管束鞘および主として柔細胞からなる維管束鞘以外の部分の比重はそれぞれ1.19, 0.26と推定された。

葦材内層部の α -セルロース、ヘミセルロース、リグニンの質量分率は、シトカスブルース材と大差なかったが、水抽出成分、灰分の含有量は明らかに多かった。この傾向は竹材と類似した。葦材に特徴的な水抽出成分には、グルコース単位の単糖および2糖が多く含まれており、その多くが柔細胞層に存在すると推察された。

3. 葦材に生じる落ち込み

3. 1 目的

前に示したように、リードの振動部分に用いられる葦材の内層部は、細胞壁の薄い柔細胞で占められている。葦製のリードは、その先端が波打ったり、リードの幅方向に反ったりして演奏に支障をきたすことがあるが⁴⁾、これは、演奏中に高い含水率となった柔細胞が乾燥する際に落ち込むためと考えられ、落ち込みの発生と残留は、実用的にも大きな問題である。

竹材の落ち込みに関しては多くの報告¹⁶⁾があるが、葦材の落ち込みに関する報告はない。本章では、落ち込みを生じにくい乾燥条件を明らかにするとともに、蒸煮処理による効果的な落ち込みの回復方法について検討した。

3. 2 実験方法

3.2.1 水抽出成分の溶出速度

粉末およびブロック試料について、水抽出成分の溶出速度を測定した。葦材を42～100メッシュに粉碎し、1gずつ6試料、計6gの粉末試料を作製し、105℃で1昼夜乾燥した後、それらの全乾質量を測定した。5試料は、それぞれ0.5, 1, 2, 8, 24時間、常温水中に浸せきした。1試料は24時間水中に浸せきした後、3時間煮沸した。水中浸せきおよび煮沸後の残さを、ガラスフィルターで回収し、105℃で1昼夜乾燥し、全乾質量を測定した。

一方、上記の試料と同一の節間から、2mm(放射方向)×10mm(接線方向)×15mm(繊維方向)のブロック試料を40個作製し、これを5個ずつ8グループに分け、全乾質量を測定した。これらを、それぞれ0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 96時間、常温水中に浸せきした後、105℃で1昼夜乾燥し、それらの全乾質量を測定した。次に、全ての試料を96時間常温で水中に浸せきして飽水状態とし、さらに3時間煮沸した後乾燥し、全乾質量を測定した。

なお、以下に述べる実験に用いた試料寸法は、いずれも上記のブロック試料と等しく、また、試料を96時間減圧下で常温水中に浸せきした状態を飽水状態とする。

3.2.2 膨潤と収縮の測定

異なる10節間から、それぞれ2個ずつ、計20個の試料を作製した。これらの全乾比重は、0.42から0.54の間にあり、平均は0.45であった。これらを飽水状態とし、さらに3時間煮沸した後に、寸法と質量を測定した。次に、試料を相対湿度60%の雰囲気中で乾燥した。乾燥開始から0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 24, 48時間後に寸法と質量を測定した。その後、徐々に相対湿度を下げ、105℃で1昼夜乾

燥して全乾状態とし、寸法と質量を測定した。

次に、試料を相対湿度 30, 60, 80, 90, 100 % の雰囲気中で順次調湿し、さらに常温水中に浸せきし、飽水状態に至る過程で寸法と質量の変化を測定した。飽水状態の 20 試料のうち 10 試料は、煮沸して寸法と質量を測定した。他の 10 試料は、再び相対湿度 60 % の雰囲気中に放置し、乾燥に伴う収縮過程を測定した。

3.2.3 煮沸の影響

同一節間から、20 個の試料を作製し、10 個ずつ 2 グループとした。試料の全乾比重が 0.39 から 0.41 の間でばらついていたので、その偏差や平均値が 2 つのグループでほぼ等しくなるように試料を振り分けた。全ての試料を飽水状態とした後、1 グループの試料はさらに 3 時間煮沸した。それらを相対湿度 60 % の雰囲気中で 2 昼夜放置し、徐々に相対湿度を下げ、105℃ で 1 昼夜乾燥して全乾状態とし、寸法と質量を測定した。その後、試料を飽水状態とし、それらの寸法と質量を測定した。

3.2.4 エタノール置換の効果

同一節間から 20 個の試料（全乾比重 0.42 ~ 0.48）を作製し、比重の偏差や平均値がほぼ等しくなるように、10 個ずつ 2 グループに振り分けた。飽水状態とした試料の寸法と質量を測定後、1 グループを十分な量のエタノール中に入れ、緩やかに攪拌しながら 1 昼夜浸せきした。全ての試料を相対湿度 60 % の雰囲気中に 2 昼夜放置し、徐々に相対湿度を下げ、105℃ で 1 昼夜乾燥して全乾状態とし、それらの寸法と質量を測定した。その後、試料を飽水状態とし、それらの寸法と質量を測定した。

3.2.5 実質率の影響

全乾比重が異なる 4 個体からそれぞれ 5 試料（全乾比重 0.37 ~ 0.47）を作製し、飽水状態の寸法と質量を測定した後、相対湿度 60 % の雰囲気中に 2 昼夜放置した。徐々に相対湿度を下げ、105℃ で 1 昼夜乾燥して全乾状態とし、それらの寸法と質量を測定した後、試料を飽水状態とし、それらの寸法と質量を測定した。

3.2.6 乾燥時の湿度の影響

同一節間から 30 個の試料（全乾比重 0.42 ~ 0.49）を作製し、比重の偏差や平均値がほぼ等しくなるように、10 個ずつ 3 グループに振り分けた。まず、飽水状態の試料の寸法と質量を測定した後、2 グループは、それぞれ相対湿度 90, 60 % に調湿した室内にいずれも 4 昼夜放置し、さらに徐々に相対湿度を下げて乾燥した。一方、1 グループは、シリカゲル在中のデシケータ内で 2 昼夜乾燥した。全ての試料を 105℃ で 1 昼夜乾燥して全乾状態とし、それらの寸法と質量を測定した後、試料を飽水状態とし、それらの寸法と質量を測定した。

3.2.7 乾燥温度の影響および減圧の効果

同一節間から 40 個の試料（全乾比重 0.42 ~ 0.46）を作製し、比重の偏差や平均値がほぼ等しくなるように、10 個ずつ 4 グループに振り分けた。全ての試料の飽水状態の寸法と質量を測定した後、3 グループは、105℃ で 1 昼夜、60℃ で 1 昼夜、20℃ で 4 昼夜それぞれ乾燥した。105℃ および 60℃ での乾燥は恒温乾燥機中で行い、20℃ での乾燥はシリカゲル在中のデシケータ内で行った。他の 1 グループは、減圧したシリカゲル在中のデシケータ内で、20℃ で 4 昼夜乾燥した。全ての試料を 105℃ で 1 昼夜乾燥して全乾状態とし、それらの寸法と質量を測定した後、試料を飽水状態とし、それらの寸法と質量を測定した。

3.2.8 蒸煮処理の効果

煮沸した後に乾燥し、顕著に落ち込みを生じた葦材の細胞壁を、蒸煮処理によって元に戻すことを検討した。一般に蒸煮は、高い含水率の木材を乾燥する際に、乾燥速度の増加や割れの防止などの目的で高温水蒸気を噴射する処理（初期蒸煮）や、曲げ加工を行う際の処理など、様々な意味を持つ¹⁷⁾。本実験では、高湿度下で加熱することにより落ち込みを回復させる方法を蒸煮処理と呼ぶことにする。

異なる 5 節間からそれぞれ 25 個ずつ試料を作製し（全乾比重 0.32 ~ 0.38）、比重の偏差や平均値が等し

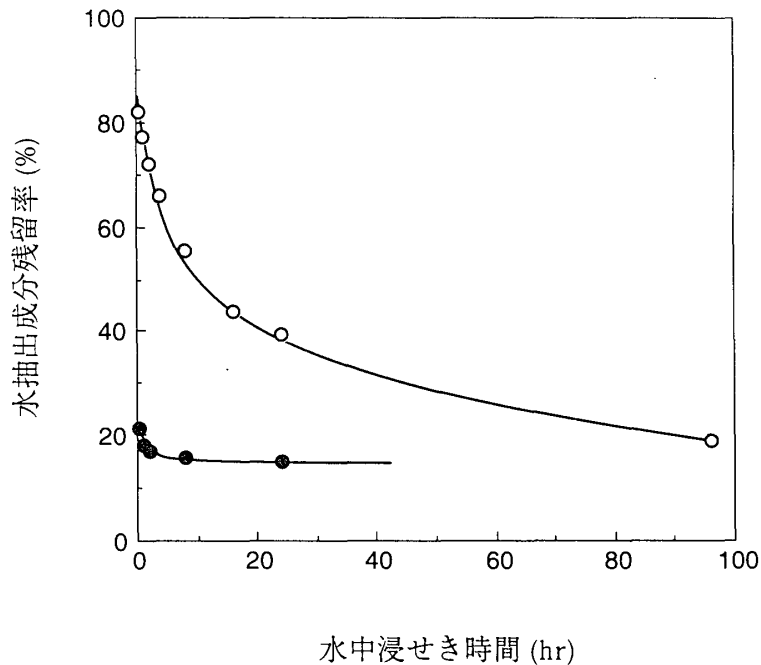


図8 水抽出成分残留率と水中浸せき時間の関係

○；ブロック試料，●；粉末試料．

くなるように25個ずつ5グループに振り分けた。試料を飽水状態とし、さらに3時間煮沸した後、寸法と質量を測定し、相対湿度60%の雰囲気中に2昼夜放置した。さらに徐々に相対湿度を下げ、105℃で1昼夜乾燥して全乾状態の寸法と質量を測定した。次に、各グループごとに水を入れたデシケータ内に入れ、20℃で1週間放置した後、1グループは速やかに試料の寸法と質量を測定した。他の4グループは、デシケータから出すことなく、それぞれデシケータごと40、60、80、95℃の恒温乾燥機中に入れ、12時間加熱した。この後、試料を飽水状態とし、それらの寸法と質量を測定した。

3. 3 結果と考察

3.3.1 水抽出成分の溶出速度

熱水抽出成分、すなわち水抽出成分の総含有量は、粉末試料で約17%、ブロック試料で約16%であった。水抽出成分残留率(%) = $\frac{|(総含有量 - 溶出量)|}{総含有量} \times 100$ として、浸せき後の葦材内に残留する水抽出成分の割合(水抽出成分残留率)を求めた。水抽出成分残留率と浸せき時間の関係を図8に示す。粉末試料の場合には2時間、ブロック試料の場合には96時間、それぞれ水中に浸せきすることによって、いずれも水抽出成分の80%が溶出した。冷水によって抽出可能な成分は、およそ4昼夜水中に浸せきすることによってほぼ溶出する。したがって、飽水状態にするために長時間水中に浸せきした葦材は、既に水抽出成分の多くが失われた状態になっていると考えられる。水抽出成分を含んだ状態で乾燥過程を測定するには、生材が必要であるが、日本で栽培されていない *Arundo donax* の生材を入手することは困難であった。また、実用上問題となるのは、既に乾燥を経て加工された葦製リードが、演奏時に吸水し、演奏後に乾燥する際の落ち込みである。したがって、ここでは葦材を水中に浸せきして飽水状態にし、再び乾燥させる過程で生じる落ち込みについて検討する。

3.3.2 葦材の膨潤および収縮過程

膨潤、収縮、水抽出処理による繊維方向の寸法変化は極めて小さく、誤差の範囲内であったため、以下

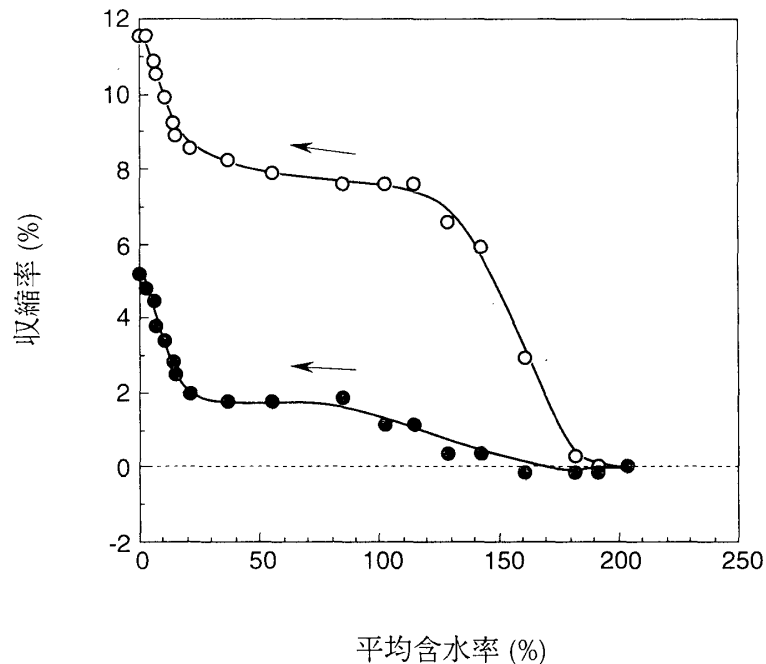


図9 飽水状態からの乾燥と収縮

○; t 方向 (放射方向), ●; w 方向 (接線方向).

では、放射方向および接線方向の寸法変化について述べる。また、後述するが、葦材内層部の放射方向および接線方向の収縮率は、繊維飽和点以下ではほぼ等しいのに対して、飽水状態からの乾燥過程では大きく異なる。これは試料形状の効果¹⁶⁾によるものと考えられる。そこで、便宜上、試料の厚さ (2 mm) 方向を t 方向 (放射方向)、幅 (10 mm) 方向を w 方向 (接線方向) と呼ぶことにする。

飽水状態の葦材の乾燥に伴う収縮過程を図9に示す。乾燥開始から1時間後に、t方向の収縮が始まり、2時間後にはw方向の収縮が始まった。t方向の収縮は急激に進行し、乾燥開始後6時間で、その収縮率は8%に達した。これらの収縮は、主として細胞の落ち込みによる。落ち込みがt方向に大きく生じた原因は、試料表面が先に乾燥して硬化し、w方向の収縮を拘束し、細胞壁の内腔側への座屈が、t方向に集中したため¹⁶⁾である。

乾燥開始後6時間から16時間の間に、含水率が約100%から約50%まで低下したにも関わらず、寸法はあまり変化しなかった。これは、落ち込みが進行すると同時に、落ち込んだ一部の細胞が、元の形状に回復したためと推察された。材内での水の移動に伴って、壁孔部の水のメニスカスによる引張力が細胞壁を内側に吸引座屈させるが、細胞内腔の自由水の消滅により落ち込みは回復する¹⁸⁾。含水率30%以下になると、t, w方向への収縮が再び始まったが、これは主として細胞壁の収縮による。無処理葦材および煮沸後乾燥した葦材の横断面を図10に示す。維管束鞘および維管束鞘に囲まれた維管束の部分には落ち込みは生じていなかったが、柔細胞には顕著な落ち込みが生じていた。図10に見られる落ち込みは、細胞が最も大きく変形した状態ではなく、それがある程度回復した後の状態を示している。したがって、ここで扱う「落ち込み」は、厳密には「乾燥後になお残留する落ち込み」であることを付け加えておく。

落ち込みが残留した葦材の膨潤過程を、図11に示している。含水率約30%まで、t, w方向ともに直線的に膨潤した。水中浸せきにより含水率が200%近くになると、w方向の寸法は、乾燥前の飽水状態のそれとほぼ等しくなった。これは、吸湿に伴って細胞壁が軟化し、細胞壁に蓄積されていた復元力によって、



図10 落ち込みが残留した葦材の横断面

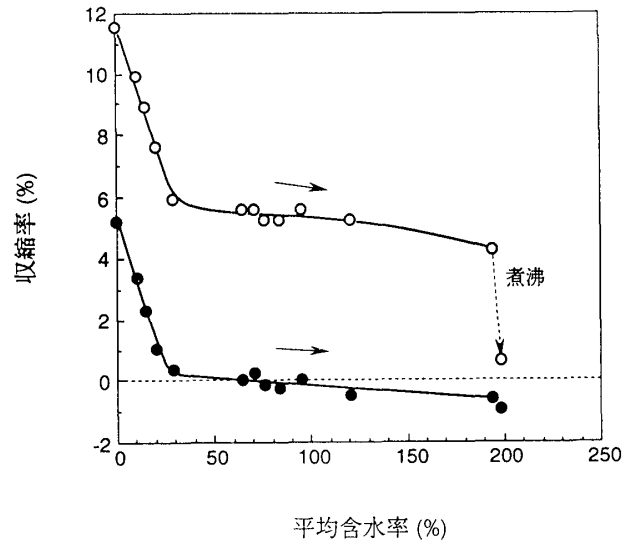


図11 落ち込みが残留した葦材の膨潤過程

○；t方向（放射方向），●；w方向（接線方向）。

落ち込みが回復したためであろう。それに対してt方向は、含水率が200%近くになってもなお4%程度収縮していた。これは、落ち込みが吸湿しただけでは回復しなかったことを示している。このような顕著な落ち込みの残留が、リードの波打ちや反りを生じ、実用上の問題となる。

煮沸することによって、t方向の落ち込みもほぼ回復した。細胞壁の非晶領域は、吸湿すると100℃以下で軟化する¹⁹⁾。吸湿しただけでは回復しなかった落ち込みが、熱による細胞壁の軟化で初めて回復したと考えられる。しかし、煮沸によって落ち込みを回復させても、それを乾燥する際に再び落ち込みを生じるため、リードの異常な変形を煮沸によって回復させるのは、実用的ではない。

乾燥によって落ち込みを生じた葦材の膨潤過程および煮沸せずに乾燥させたときの収縮過程を図12に示す。含水率210%において、t方向で4%、w方向で1%の落ち込みが残留していたが、含水率約50%まで収縮率はほとんど変化せず、しかも、全乾状態での収縮率は、1回目の乾燥後のそれに比べて、t、w方向ともに小さかった。これは、乾燥時に新たな落ち込みがあまり生じなかっただけでなく、残留していた落ち込みが、吸湿時にやや回復したためである。図13に、顕著に落ち込みが生じた葦材について、繊維飽和点以下の含水率で乾湿繰り返しを行った場合の収縮率の変化を示す。繊維飽和点以下で乾湿を繰り返すだけでも、落ち込みは徐々に回復する。ただ、乾湿繰り返しによる落ち込みの回復量はわずかであり、効果的な方法ではない。

以上の結果から、乾燥によって特にt方向に顕著な落ち込みが生じること、飽水状態にしても落ち込みの一部が回復せずに残留することが明らかとなった。実用的に問題となるのは、水で湿らせても回復しない顕著な落ち込みである。そこで無処理葦材を飽水状態にしたときのt方向の寸法を t_0 、それを乾燥後、再び飽水状態にしたときの寸法を t_1 とし、落ち込み残留に関する量 S_c (%) = $\frac{|t_0 - t_1|}{t_0} \times 100$ を定義し、 S_c によって残留した落ち込みの程度を評価する。

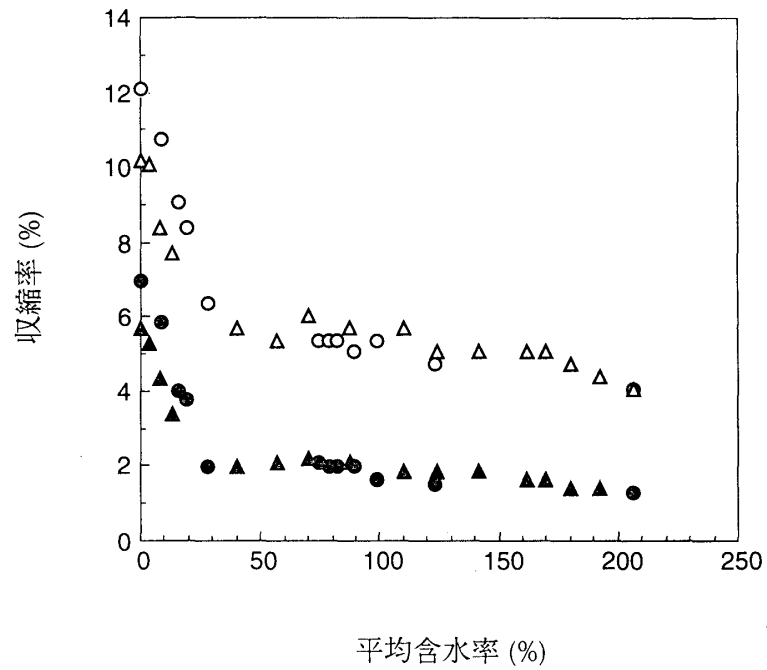


図12 落ち込みが残留した葦材の膨潤過程と、煮沸せずに乾燥した場合の収縮過程
○；t方向（放射方向）の膨潤過程，●；w方向（接線方向）の膨潤過程，
△；t方向（放射方向）の収縮過程，▲；w方向（接線方向）の収縮過程。

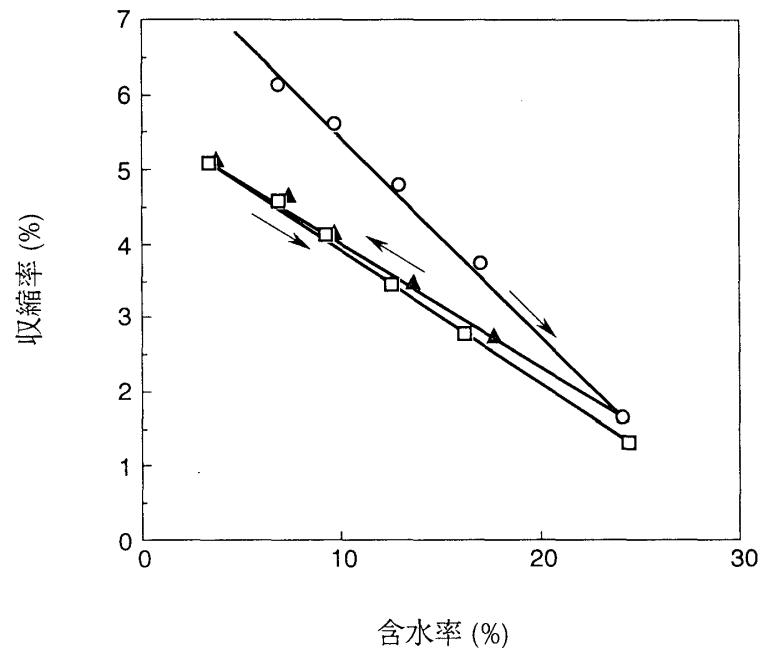


図13 繊維飽和点以下での乾湿繰り返しによるt方向（放射方向）の落ち込みの回復
○；吸湿1回目，▲；乾燥1回目，□；吸湿2回目。

3.3.3 煮沸の影響

煮沸したものとしなかったものについて、無処理時の全乾比重、水抽出成分の溶出に伴う重量減少率、 S_c のそれぞれの平均値と95%信頼区間を表2に示す。 S_c は、煮沸した方が大きかった。煮沸することにより、細胞内腔の水中にあった小気泡が水の膨張に伴って消失する²⁰⁾、水と細胞壁の接触角が小さくなる、水と壁面との間に気泡ができにくくなる、細胞壁の膨潤によって壁孔径が小さくなる²¹⁾といった原因により、 S_c が増大したと考えられる。ただ、実用的に問題となるのは、常温あるいは体温程度の水を吸って飽水状態となった葦材の落ち込みである。したがって以下では、常温水中に減圧下で浸せきして飽水状態にし、煮沸せずに乾燥したときに生じる落ち込みについて検討する。

3.3.4 エタノール置換の効果

エタノール置換を行ったものを行わなかったものの、無処理時の全乾比重、重量減少率、 S_c を表2に示す。重量減少率にほとんど差はなく、エタノール中の浸せきによって新たに多量の葦材成分が溶出することはなかった。

エタノール置換を行った場合の S_c は、置換を行わなかった場合のそれに比べて小さかった。これは、乾燥速度が速くなり、細胞内腔に満たされた液体の引張力が、細胞壁に加わる時間が短くなること、エタノールの表面張力が水よりも小さく、細胞壁を座屈させる力が小さいことに起因すると考えられる。

3.3.5 実質率の影響

飽水状態からの全収縮率と飽水含水率の関係を図14に示す。飽水含水率は材の実質率と負の関係にある。もし落ち込みが生じなければ、飽水含水率の高い、すなわち実質率の小さいものほど全収縮率は小さくなるはずであるが、実際には逆の結果であった。これは、実質率が低い、すなわち柔細胞の割合が多い材ほど落ち込みが顕著に生じたためである。

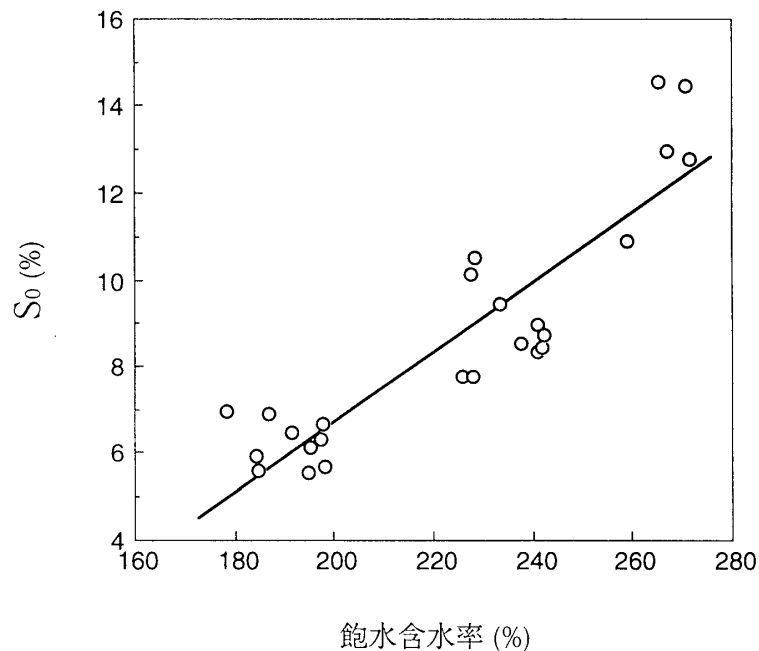
3.3.6 乾燥時の湿度の影響

表2に、乾燥時の湿度を変えた場合の S_c を示す。乾燥時の湿度が低いほど S_c が小さく、シリカゲル上

表2 煮沸、エタノール置換および乾燥湿度の影響 (20℃)

条 件	無処理全乾状態 における比重	注水による 重量減少率(%)	S_c (%)
4 昼夜減圧注水	0.402	11.6	2.5
相対湿度60%下で乾燥	0.392~0.412	9.3~12.4	2.1~2.8
4 昼夜減圧注水後、3 時間煮沸	0.405	12.2	4.3
相対湿度60%下で乾燥	0.395~0.414	11.7~13.9	3.6~5.0
4 昼夜減圧注水	0.443	11.8	1.5
相対湿度60%下で乾燥	0.432~0.455	11.1~12.4	1.3~1.7
4 昼夜減圧注水、 1 昼夜エタノール中に浸せき	0.442	12.2	0.5
相対湿度60%下で乾燥	0.433~0.450	11.7~12.7	0.4~0.7
4 昼夜減圧注水	0.446	19.5	1.3
相対湿度90%下で乾燥	0.436~0.455	19.0~20.0	1.2~1.4
4 昼夜減圧注水	0.449	19.3	1.2
相対湿度60%下で乾燥	0.438~0.460	18.6~20.1	0.9~1.4
4 昼夜減圧注水 デシケータ中で	0.449	20.0	0.5
シリカゲルにより乾燥	0.440~0.459	19.4~20.7	0.3~0.6

上段；平均値，下段；95%信頼区間。

図14 全収縮率 (S_0) と飽水含水率の関係

で速やかに乾燥させた場合には、 S_c が特に小さかった。相対湿度 60 % と 90 % であまり差がなかったのは、試料周辺の雰囲気は室内の湿度に関わらず高湿度になっていたためと思われた。竹材、木材でも、乾燥速度が遅いほど落ち込みが著しいことが知られている^{16, 22, 23)}。

もし、細胞壁が弾性体であり、壁層の剝離等が起こらないならば、自由水の消滅あるいは水中の気泡の発生などによって、細胞壁に加わる水の引張力が消失した瞬間に変形は完全に回復し、落ち込みは残留しないはずである。実際には細胞壁は粘弾性体であり、水による引張力が加わっている間にクリープを生じ、さらにそれがドラインゲットされる。この場合、水による引張力の加わった時間が長いほど、変形の生じる細胞の数が多くなり、セットされる変形量も大きくなると考えられる。乾燥速度が遅いほど、 S_c が増加したのは、水の引張力が細胞壁に加わる時間が長くなったためと考えられる。

3.3.7 乾燥温度の影響および減圧の効果

S_c と乾燥温度の関係を図 15 に示す。乾燥温度が高いほど S_c は大きかった。この傾向は、木材のそれ²³⁾ と類似した。乾燥温度が高い場合、乾燥速度が速くなり、引張力が細胞壁に加わる時間が短くなるはずである。それにも関わらず S_c が増加したのは、煮沸の効果および細胞壁の軟化の影響であろう。高温乾燥開始直後の飽水材は、煮沸された状態に等しく、また、加熱されて細胞壁が軟化し、水の引張力に対して容易に変形するために、 S_c が増大したと考えられる。

図 15 には、減圧乾燥した場合の S_c も示してある。減圧した場合には、常圧での乾燥に比べて S_c が小さかった。これは、減圧によって乾燥速度が速くなるだけでなく、自由水中の空気が気泡となり、水の引張力が細胞壁に伝達されなくなったためと推察される。

3.3.8 蒸煮処理の効果

S_c と蒸煮温度の関係を図 16 に示す。20 ~ 40 °C で高湿度下に保っても、残留した落ち込みはほとんど回復しなかった。しかし、高湿度下に保ったまま 60 °C 以上に加熱することで、落ち込みはほとんど回復した。 S_c の値が負になったのは、無処理試料片に残留していたわずかな落ち込みが、蒸煮処理によって回復したためであろう。図 17 に、蒸煮処理によって落ち込みを回復させた葦材の柔細胞の横断面を示す。蒸

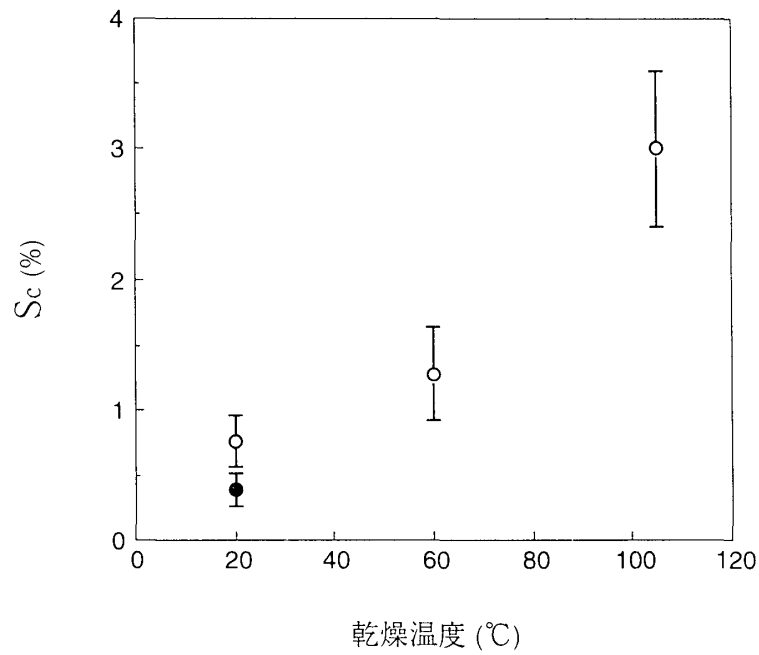


図15 落ち込み残留量 (S_c) と乾燥温度の関係

○；常圧乾燥，●；減圧乾燥，エラーバー；95 % 信頼区間。

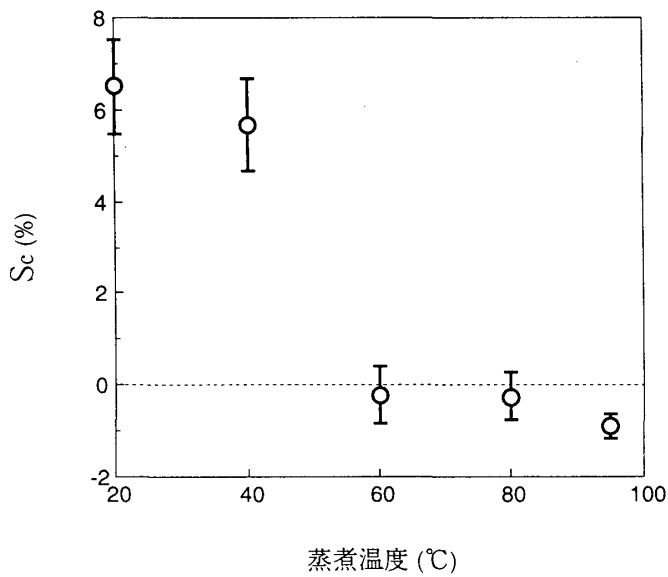


図16 落ち込み残留量 (S_c) と蒸煮温度の関係
エラーバー；95 % 信頼区間。

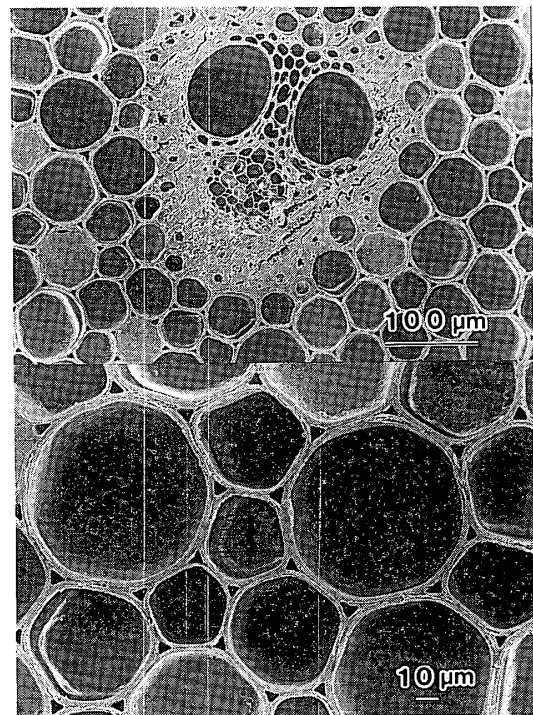


図17 蒸煮処理により落ち込みを回復させた葦材の横断面

煮処理により、柔細胞に残留していた顕著な落ち込みはほとんど回復していることがわかる。

60℃という温度は、飽湿状態の木材細胞壁が軟化する温度¹⁹⁾に近い。蒸煮温度が高いほど落ち込みが大きく回復したのは、加熱により、細胞壁が軟化し、細胞壁に蓄積されていた復元力による落ち込みの回復が容易になったためであろう。

3.3.9 リードの変形を抑止するための実用的な方法

リード先端はしばしば波打ち、演奏の支障となる。これは、0.1 mm 程度ときわめて薄いリード先端部において、乾燥にともなう柔細胞の落ち込みが生じるためである。ただ、この変形は長期間使用する間に生じにくくなる。これは、長期間使用することにより、口中の汚れなどによってリード表面の細胞の開口部がふさがれ、すぐには飽水状態にならないためであろう。なお、葦材に比べて落ち込みにくい木材製のリード先端部には、波打ちは生じない。

一方、リードの使用初期あるいは長時間の演奏後には、リード全体に幅反りが生じ、マウスピースの平面部との密着性が悪くなり、音色が悪くなるだけでなく、場合によっては演奏が不可能になることがある。このような変形は、湿らせただけでは回復しない場合が多い。この反りの原因として、次の3通りが考えられる。

- a) リードの裏面、すなわち材の内層部の柔細胞層が、使用後の乾燥過程で顕著に落ち込み、それが乾燥後も残留し、湿らせただけでは回復しないため、リード裏面が凹状になる。
- b) リードの裏面、すなわち材の内層部から多量の水抽出成分が溶出して柔細胞が収縮し、リード裏面が凹状になる。
- c) 原材が未成熟であったか、あるいはリード製造行程で乾燥が不適切であったため、購入した時点で既にリード裏面に顕著な落ち込みが生じており、それが使用にともなう乾湿繰り返しによって回復し、リード裏面が徐々に凸状になる。

このうち、aの変形については、長時間の使用を避け、使用後のリードをシリカゲルを用いるなどして速やかに乾燥させれば最小限に抑えることができる。また、リードの大部分が飽水状態となるダブルリード楽器などでは、使用後のリードをしばらくエタノールに漬けることにより、変形を抑制するといった方法が考えられる。変形が残留した場合でも、リードを湿布に包んで加熱するといった方法で、リードを飽水状態にすることなく、変形を回復させることができる。一方、b, cのような場合には、蒸煮処理を行っても、変形の回復は困難であると思われる。bの場合には失われた水抽出成分に代えて、低分子量の糖を含浸させ、リード裏面、すなわち内層部を膨潤させる方法が考えられる。糖含浸によってバルキング効果を得るという方法は、既にStamm²⁴⁾によって提案されているが、実用的にはグルコースやマルトースあるいはシュクロースを含浸させるという方法が考えられる。cの場合には、変形を回復させることは不可能である。したがって、使用にともなうリード裏面が凸面になるリードは、使用できないと考えてよい。

使用後のリードは、一般にリード裏面をガラス面に密着させる形でリードケースに保存される。しかし、この場合、乾燥速度は遅くなり、変形が生じやすくなる。長時間の演奏によって部分的に飽水状態となったリードは、リードケースに納めるのではなく、できるだけ速やかに乾燥させた方が、変形が小さいはずである。

3. 4 結論

葦材は飽水状態からの乾燥過程で顕著な落ち込みを生じた。板状の場合、落ち込みは厚さ方向で特に顕著で、再び飽水状態にしても回復しなかった。煮沸した場合、落ち込み残留量は増加した。また、乾燥速度が遅く、細胞壁が自由水から受ける引張力が長時間加わるほど、落ち込み残留量は増加した。さらに、乾燥温度が高いほど、内腔内の自由水の変化や細胞壁の軟化などにより、落ち込み残留量は増加した。一方、エタノールに浸せきする、あるいは減圧下で乾燥することにより、落ち込みの残留が抑制された。

高湿度で、60℃以上に加熱することにより、落ち込みがほとんど回復した。これは、水分と熱により細

胞壁が軟化し、蓄積されていた復元力によりセットされていた変形が回復したためと推察された。

4. 葦材の吸湿性

4. 1 目的

竹材に含まれている糖類は、高湿度の雰囲気下で多量に吸湿し¹⁶⁾、カビの発生を促進したりする²⁵⁾。葦材に含まれる多量の水抽出成分もまた、葦材の吸湿性に大きく関与していると考えられる。また、水抽出成分による葦材の吸湿性の変化は、振動特性の含水率依存性にも大きく関わるはずである。

ここでは、葦材の吸湿等温線に、Hailwood-Horrobinの吸着式²⁶⁾を適用して吸着水の内訳を解析し、細胞壁中の水抽出成分が、単離したそれと同様、吸湿に伴って溶解することを明らかにする。また、葦材およびマダケ材から単離した α -セルロース、ホロセルロースの吸湿等温線を、木材のそれらと比較し、葦材、竹材の吸湿性が木材のそれより低い理由について考察する。

4. 2 実験方法

4.2.1 試料

水抽出処理前後の葦材、マダケ材、および無処理のスプルス材を試料に用いた。2 mm (葦材、マダケ材は放射方向：R、スプルス材は接線方向：T) $\times$ 10 mm (葦材、マダケ材はT方向、スプルス材はR方向) $\times$ 60 mm (繊維方向) のブロックを各材について5個作製し、ブロック試料とした。また、同じ材をそれぞれ42 ~ 100 メッシュに粉碎し、粉末試料とした。また、葦材粉末を6時間水抽出し、抽出液を凍結乾燥して得た粉末を水抽出成分試料とした。

4.2.2 平衡含水率の測定

ブロック試料と粉末試料を、60 $^{\circ}$ Cにおいて P_2O_5 上で減圧乾燥し、105 $^{\circ}$ Cで一昼夜乾燥した後、それらの全乾質量を測定した。単離した150 mgの水抽出成分については、60 $^{\circ}$ Cにおいて P_2O_5 上で1昼夜減圧乾燥した後、その全乾質量を測定した。次に、それらを塩の飽和水溶液²⁷⁾を用いて30 $^{\circ}$ Cで調湿した雰囲気中に放置し、所定時間後に質量を測定し、平衡含水率を求めた。用いた塩は8種類で、調湿に要した期間は、2週間 ~ 1カ月であった。相対湿度70 %以上では、カビの発生を防ぐため、デシケータ中に少量のパラフォームアルデヒドを入れた。

4.3 結果と考察

4.3.1 葦材の平衡含水率

異なる相対湿度H (%)における水抽出処理前後の葦材、スプルス材および水抽出成分それぞれの平衡含水率M (%)を表3に示す。また、水抽出処理前後の葦材およびスプルス材のブロック試料の吸湿等温線を図18に示す。水抽出処理後の葦材のMは、全てのHで、スプルス材のそれより低かった。水抽出処理前後の葦材を比較すると、 $H \leq 32.3\%$ では、無処理葦材のMがやや低かった。これは、多量に含まれる水抽出成分の吸湿性が低いためと考えられる。 $H \geq 55.9\%$ では、水抽出処理による差が明確に現れ、無処理葦材のMが、 $H \geq 90\%$ で急激に増加したのに対して、水抽出処理後の葦材のMは、 $H = 96.6\%$ のとき、試料形状に関わらず21%であった。鈴木¹⁶⁾は、無処理竹材の高湿度における高い平衡含水率を、水溶性抽出成分によると報告している。無処理葦材のMが高湿度域で非常に大きくなったのは、竹材と同様に、水抽出成分が大量に吸湿するためであると考えられる。

4.3.2 Hailwood-Horrobinの吸着式を適用した解析

得られた吸湿等温線に、Hailwood-Horrobinの吸着式²⁶⁾を適用し、吸着水を、理論で仮定されている2種類の形態の吸着水に分離して、葦材の吸湿性の特徴を検討した。溶液論に基づくこの吸着理論は、吸着水が、固体に水和した水と固溶体中に溶解した水からなると仮定している。そして、これら2種類の吸着水、すなわち水和水および溶解水は、B.E.T.の理論を用いた場合の単分子層および多分子層の吸着水に相当

表3 種々の相対湿度における葦材、マダケ材、シトカスプルス材の平衡含水率 (30℃)

		相対湿度 H (%)							
		11.2	21.6	32.3	43.2	55.9	72.8	90.7	96.6
ブロック 試料	葦 (無処理)	1.61	2.81	3.96	5.34	7.37	11.10	18.98	33.60
	葦 (水抽出処理後)	1.68	3.00	4.10	5.39	7.21	10.25	17.02	20.58
	マダケ (無処理)	1.50	2.71	3.76	5.02	6.79	9.82	14.86	21.12
	マダケ (水抽出処理後)	1.79	3.10	4.19	5.43	7.17	10.01	15.82	18.86
	スプルス (無処理)	2.43	4.19	5.38	6.78	8.78	11.89	18.88	24.51
粉末試料	葦 (無処理)	1.54	2.70	4.03	5.41	7.40	11.16	25.67	50.59
	葦 (水抽出処理後)	1.69	2.88	4.18	5.36	7.24	10.17	16.63	20.64
	マダケ (無処理)	1.48	2.58	3.85	5.12	7.02	10.28	18.98	34.03
	マダケ (水抽出処理後)	1.75	2.96	4.24	5.47	7.31	10.15	16.22	19.60
	スプルス (無処理)	2.23	3.58	5.02	6.36	8.38	11.52	18.40	23.10
ホロセル ローズ	葦	2.09	3.55	4.98	6.26	8.18	11.31	19.80	31.55
	マダケ	2.06	3.50	4.94	6.22	8.13	11.35	20.06	31.05
	スプルス	2.41	4.02	5.60	6.94	8.96	12.24	21.21	31.39
α -セル ローズ	葦	2.46	4.04	5.23	6.63	8.47	11.19	17.33	24.19
	マダケ	2.52	4.14	5.33	6.72	8.62	11.36	17.54	24.45
	スプルス	2.67	4.34	5.65	7.10	9.06	11.97	18.82	27.52
葦の水抽出成分		0.80	2.64	5.71	9.73	18.05	42.89	165.00	340.86

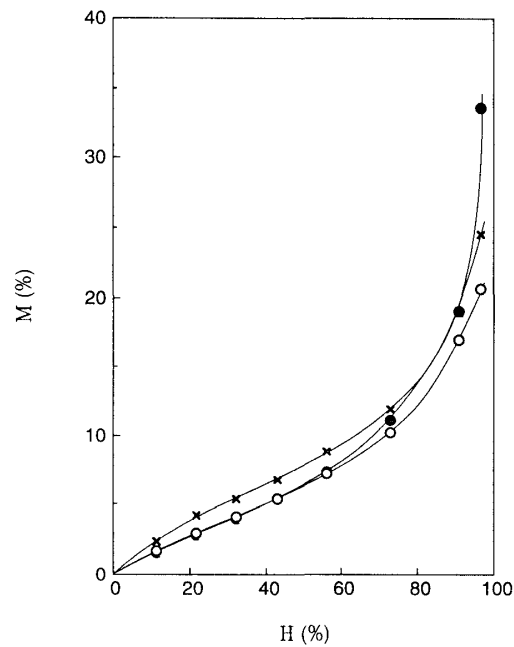


図18 無処理葦材、水抽出処理後の葦材、シトカスプルス材の吸湿等温線
●；無処理葦材，○；水抽出処理後の葦材，×；シトカスプルス材。

する。相対湿度 H における平衡含水率を M とすると、 H/M は次式に示す H の 2 次関数で表される。

$$\frac{H}{M} = A + BH - CH^2 \quad (4.1)$$

ここに、水和水に関係する平衡定数を K_1 、溶解水に関係する平衡定数を K_2 、有効な吸着点 1 mol あたりの試料質量を W (g) とすると、式 (4.1) の係数 A , B , C は、それぞれ次式で表される。

$$A = \frac{W}{18K_2 (K_1 + 1)}, \quad B = \frac{(K_1 - 1) W}{1800 (K_1 + 1)}, \quad C = \frac{K_1 K_2 W}{180000 (K_1 + 1)} \quad (4.2)$$

定数 K_1 , K_2 , W は、定数 A , B , C から次式でそれぞれ求められる。

$$K_1 = 1 + \frac{B^2 + B\sqrt{B^2 + 4AC}}{2AC}, \quad K_2 = \frac{50 (\sqrt{B^2 + 4AC} - B)}{A} \quad (4.3)$$

$$W = 1800\sqrt{B^2 + 4AC}.$$

測定値に上式を適用して求めた各定数を、表 4 に示す。なお、表中の r は、 H/M と H の関係を 2 次回

表 4 吸湿等温線に Hailwood-Horrobin 式を適用して求めた回帰係数および定数

		A	B	$C \times 10^3$	r	K_1	K_2	W	M_h	M_s	$M_h + M_s$
ブロック 試料	葦 (無処理)	5.82	0.118	1.50	0.989	3.31	0.881	398	3.37	33.60	36.97
	葦 (水抽出処理後)	5.55	0.109	1.23	0.997	3.47	0.798	356	3.71	19.93	23.65
	マダケ (無処理)	6.40	0.104	1.24	0.987	3.04	0.798	372	3.43	19.10	22.53
	マダケ (水抽出処理後)	5.05	0.120	1.23	0.998	4.06	0.776	357	3.83	17.50	21.33
	スプルス (無処理)	3.21	0.125	1.20	0.988	5.88	0.796	317	4.69	22.14	26.82
粉末試料	葦 (無処理)	6.02	0.123	1.68	0.995	3.18	0.936	424	3.18	62.43	65.61
	葦 (水抽出処理後)	5.61	0.108	1.21	0.996	3.42	0.795	355	3.71	19.63	23.34
	マダケ (無処理)	6.41	0.117	1.54	0.989	3.05	0.887	415	3.17	34.04	37.21
	マダケ (水抽出処理後)	5.40	0.107	1.16	0.997	3.56	0.777	344	3.84	18.20	22.04
	スプルス (無処理)	3.92	0.117	1.18	0.995	4.77	0.794	323	4.41	21.45	25.85
ホロセル ローズ	葦	2.70	0.136	1.28	0.973	7.22	0.812	324	4.74	23.98	28.73
	マダケ	3.95	0.134	1.44	0.984	4.96	0.857	363	4.01	29.81	33.82
	スプルス	3.21	0.129	1.31	0.981	5.76	0.843	329	4.54	29.46	33.99
α -セル ローズ	葦	3.05	0.139	1.30	0.977	6.71	0.797	337	4.50	20.98	25.48
	マダケ	2.94	0.138	1.29	0.977	6.89	0.797	333	4.58	21.18	25.75
	スプルス	2.70	0.136	1.28	0.973	7.22	0.812	324	4.74	23.98	28.73

帰したときの相関係数である。葦材の W の値は、スプルス材のそれより大きく、葦材の単位質量あたりの活性な吸着点が、スプルス材のそれに比べて少なかった。これは、試料の組成、セルローズの結晶化度などの差異によると考えられる。また、無処理葦材の W は、水抽出処理後のそれより大きかった。これは、水抽出成分の単位質量あたりの活性な吸着点数が少ないことを示している。

水和水量 (M_h) と溶解水量 (M_s) は、次式によって求められる。

$$M_h = \frac{1800K_1K_2H}{W(100 + K_1K_2H)}, \quad M_s = \frac{1800K_2H}{W(100 - K_2H)}. \quad (4.4)$$

式 (4.4) を用いて求めた、 $H = 100\%$ における M_h , M_s , $M_h + M_s$ の値を表 4 に示す。また、水抽出処理前後の葦材のブロック試料について、 M_h , M_s と H の関係を図 19 に示す。表 4 に示したように、試料形状に関わらず、葦材の M_h は、スプルス材のそれに比べて少なかった。また、水抽出処理後の葦材では、

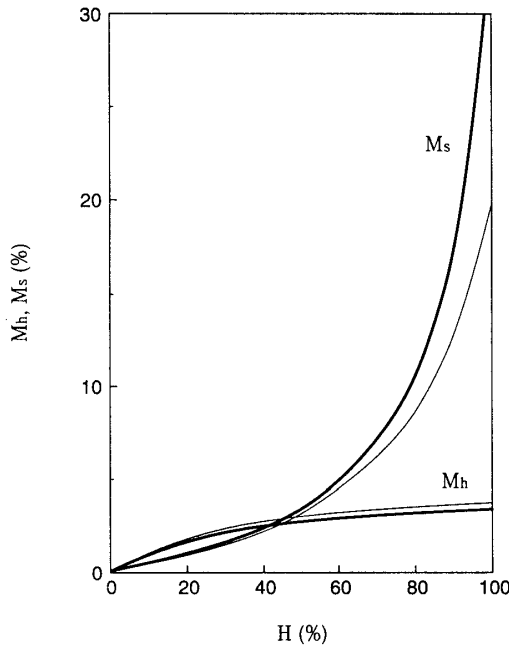


図19 葦材の吸着水の内訳

太線；無処理葦材，細線；水抽出処理後の葦材，
M_h；水和水，M_s；溶解水。

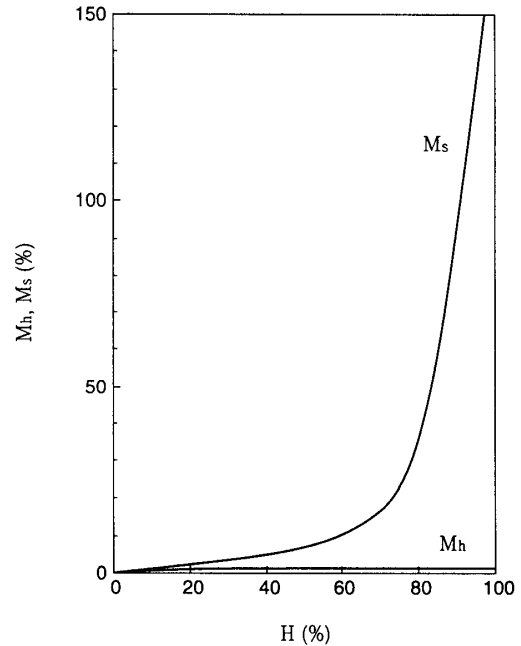


図20 水抽出成分の吸着水の内訳

M_h；水和水，M_s；溶解水。

M_s も、スプリース材のそれより少なかった。したがって、葦材実質の吸湿性は、スプリース材のそれに比べて明らかに低いと言える。水抽出処理前後を比較すると、無処理の方が M_h がわずかに少なく、M_s は多かった。無処理試料には、質量にして 13 % の水抽出成分が含まれていたもので、水抽出処理前後の M をそれぞれ M_u、M_e、材内抽出成分の吸湿量を M_{ext} とすると、 $M_{ext} = (M_u / 0.87 - M_e) / 0.13$ の関係が得られる。この式を用いて求めた材内の水抽出成分の M_h、M_s と H の関係を図 20 に示す。材内抽出成分に吸着した水のほとんどが、溶解水の形であった。粉末試料中に含まれる抽出成分についても、同様の傾向が認められた。

Brunauer²⁸⁾ による吸着等温線の分類に従えば、葦材実質の吸湿等温線は、木材と同様Ⅱ型である。それに対して、水抽出成分の吸湿等温線は、シリカゲルへの臭素、ヨウ素の吸着²⁸⁾や、黒鉛 (Graphon) への水の吸着^{29,30)}と同様Ⅲ型である。しかし、高い水親和性および膨潤性を持った水抽出成分の吸着が、シリカゲルや黒鉛のように、固相を保った均一な表面の吸着と同一であるとは言えない。単離した水抽出成分は、H = 30 % では粘液状になり、H ≥ 80 % では溶液状になった。このことから、水抽出成分は、固相を保持したままで水を吸着するのではなく、吸着水に徐々に溶解して均一な水溶液となる、いわゆる潮解を示すと考えられる。水親和性が高く、潮解性を持つ物質として、ポリエチレングリコール (PEG) があるが、水抽出成分単体の吸湿等温線は、平均分子量 400 程度の PEG のそれ³¹⁾に近かった。一方、グルコースを主成分とする水抽出成分は、水酸基などの吸着点を多く持つと考えられるが、水抽出成分の単位質量当たりの活性な吸着点数は木材や葦材実質に比べて少なく、その吸湿等温線は、低湿度域で M の立ち上がりを生じない。セルロースでは、低湿度域における水の吸着は、吸着点の中でも吸着エネルギーの大きい 1 級水酸基に生じるとされている³²⁾。佐道^{33,34)}は、単離したブナヘミセルロースの M が、低湿度域で小さい原因として、ヘミセルロースに 1 級水酸基がなくカルボニル基も少ないこと、乾燥過程で分子鎖間に 2 次結合が生成され、活性基が減少することを挙げている。また、高湿度域で M が大きい原因として、多層に

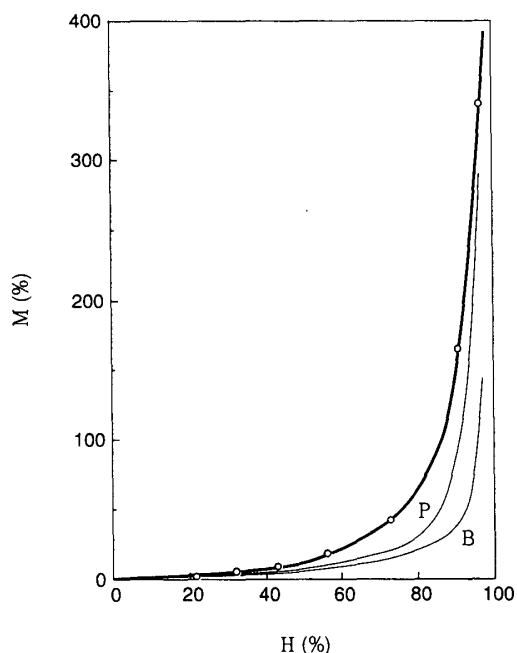


図21 水抽出成分の吸湿等温線

○；単離したもの，P；粉末試料中，
B；ブロック試料中。

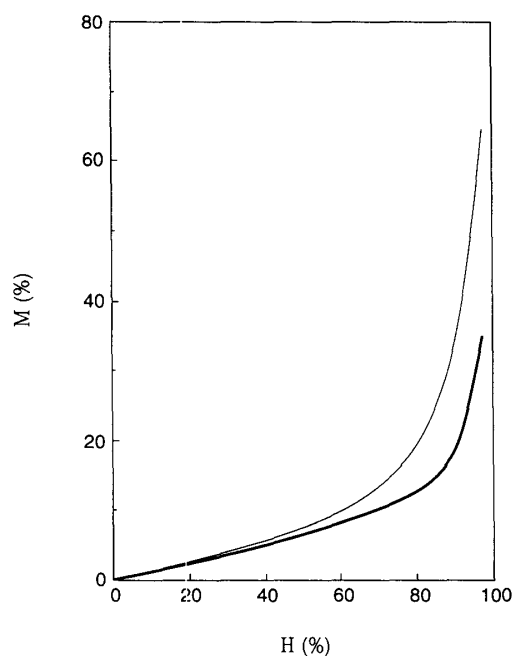


図22 無処理葦材の吸湿等温線

太線；実測値，細線；計算値。

わたる吸着，吸湿に伴う新たな吸着表面の創生および水の凝縮を指摘している。水抽出成分の吸湿等温線は，吸湿量が極端に多い点を除けば，単離したヘミセルロースのそれ³³⁻³⁶⁾とも類似しており，吸着機構の上では，ヘミセルロースに近いと考えられる。

4.3.3 水抽出成分の吸湿性

吸着式を適用して得られた水抽出処理前後の M の差から，各 H における葦材内抽出成分の M を推定した。得られた結果と，単離した水抽出成分の測定結果を図 21 に示す。材内抽出成分の吸湿等温線と，単離した水抽出成分のそれは，同様の傾向を示したが，材内抽出成分の M は，単離したもののそれに比べて低かった。水抽出成分の大半が内腔に付着する形で存在しているならば，その吸湿性がこれほど抑制されることはないと考えられるため，水抽出成分の一部が細胞壁内にあって，その吸湿性が抑制されていると推察された。材内に存在するヘミセルロースは，セルロースやリグニンとの化学結合によって，その吸湿性が単体のそれより低くなる³⁷⁻³⁹⁾。しかし，冷水で容易に溶出する葦材の水抽出成分が，リグニン等と強固な結合をしているとは考えられない。細胞壁内に吸湿性の高い物質が存在するという意味で，無処理葦材は，いくつかの含浸処理木材と類似している。Stamm²⁴⁾ は，糖を含浸させた木材の吸湿性について調べ，糖含浸により，平衡含水率がわずかしき増加しないことを示し，含浸された糖は自由に吸湿し得ないと述べている。鈴木¹⁶⁾ は，竹材の吸湿性について調べ，単離した水抽出成分に比べて，材内抽出成分の吸湿量が低いことから，その一部が細胞壁の微細間隙に拡散して結合水の吸着を阻み，それ自体も自由な吸湿をし得ないと述べている。ただし，水抽出成分が細胞壁の成分と化学的な結合をしているかどうかについては言及していない。Stamm⁴⁰⁾ は，PEG 単体の吸湿量と無処理木材のそれとを単純に重畳して求めた吸湿量に比べて，PEG 処理木材の吸湿量が全ての H で低いことを明らかにした。この原因について石丸⁴¹⁾ は，木材と PEG の吸着点が相互にブロックし合い，それらの吸湿性が低下したためと述べている。また，PEG が内腔に存在するか否かに関わらず，木材に吸着することによって吸着点が減少した PEG の吸湿性は，吸着によ

らずに木材内に存在する PEG のそれよりも低い⁴²⁾。これらの報告は、含浸剤と木材との化学的な作用によって、材内の含浸剤の吸湿性が単体のそれに比べて低くなるという考え方をとっている。

細胞壁内にある水抽出成分の吸湿性が抑制される機構を、Stamm⁴⁰⁾ が PEG 含浸処理材について用いた方法を適用して検討した。すなわち、水抽出成分単体および抽出後の葦材の M の値から、それらの質量分率を考慮して無処理葦材の M を計算し、計算で得られた M と実際に測定した無処理葦材の M を比較した。ブロック試料について、無処理葦材の M の実測値と計算値を図 22 に示す。 $H \geq 50\%$ で、実測値が計算値より小さくなり、 $H \geq 80\%$ では、その差が顕著であった。実測値と計算値の比は、水抽出成分の吸湿性が抑制された程度を示している。水抽出成分が顕著に吸湿、膨潤する高湿度域で、その吸湿性が大きく抑制されていたことから、細胞壁内に存在する一部の水抽出成分の膨潤が、細胞壁によって拘束されていたと考えられる。また、低湿度域で、抽出成分の吸湿性がそれほど抑制されていなかったことは、水抽出成分がリグニン等と化学的結合を生じていないか、あるいはその結合が非常に弱いことを示している。

ブロック試料の場合、 H の増加とともに抑制の程度が増加したのに対し、粉末試料の場合には、それが徐々に減少した。これは、試料調製時の粉碎で生じた細胞壁破断面などから、一部の水抽出成分が細胞壁外へ滲出し、拘束から解放され、より高い吸湿性を示したためであろう。竹の生材中の水抽出成分は、 60°C 以上の温度にしない限り容易には溶出せず、6 日間の水中浸せきによっても水抽出成分溶出量はわずか 0.8% であるが、 60°C 以上の熱または乾燥により抽出成分を保持する半透膜が破壊されると容易に溶出する¹⁶⁾。葦材においても、生材からの乾燥過程で半透膜が破壊され、水抽出成分が溶出しやすくなっていたために、叩解を経た粉末状の葦材細胞壁内にある水抽出成分の一部が、高湿度域で潮解し、壁外へ滲出したと考えられる。

4.3.4 葦材および竹材の吸湿性

表 3 に示したように、水抽出処理後の葦材、マダケ材の M は、スプルス材のそれに比べて、全ての H で低かった。この吸湿性の低さが、葦材、竹材のどのような成分や構造に起因するかについて、単離した α -セルロース、ホロセルロース、水抽出処理後の葦材、マダケ材の吸湿等温線から考察する。

葦材、マダケ材、スプルス材から精製した α -セルロースの各 H における M と、Hailwood-Horrobin の吸着式を適用して求めた、 $H = 100\%$ における M_h 、 M_s 、 $M_h + M_s$ を、それぞれ表 3、4 に示す。表 4 において、 M_h 、 M_s いずれも、多い方から、スプルス材、マダケ材、葦材の順であった。また、マダケ材と葦材のそれらの値はほぼ一致した。葦材、マダケ材の α -セルロースの吸湿性がスプルス材のそれに比べて低かったのは、葦材、マダケ材のセルロースの結晶化度が高いためと推察された。 α -セルロースの $M_h + M_s$ の値は、スプルス材の 29% に対し、葦材、マダケ材のそれは $25 \sim 26\%$ であり、葦材、マダケ材の値が、スプルス材のそれより $3 \sim 4\%$ 低かった。また、スプルス材の $M_h + M_s$ の値が 26% であったのに対し、水抽出処理後の葦材、マダケ材のそれが $22 \sim 23\%$ で、その差は $3 \sim 4\%$ であった。 α -セルロースの質量分率が、いずれの材でも $40 \sim 50\%$ であったことから、水抽出処理後の葦材、マダケ材と、スプルス材の吸湿性の差の半量が、セルロースの吸湿性の差異に起因すると推察された。

ホロセルロースの各 H における M と、Hailwood-Horrobin の吸着式を適用して求めた M_h 、 M_s 、 $M_h + M_s$ を、それぞれ表 3、4 に示す。ホロセルロースは、 α -セルロースに比べて、概ね M_h が少なく、 M_s は多かった。ここで、ホロセルロースの吸湿量が、その中の α -セルロースおよびヘミセルロースの吸湿量の和であると見なし、ホロセルロース中の α -セルロースの質量分率を用いて、ヘミセルロースの M_h 、 M_s を求めたところ、ヘミセルロースの M_h は、 α -セルロースのそれに比べてやや少なく、逆に M_s は多かった。これは、ヘミセルロースが α -セルロースに比べて、水和水の形での吸着が少なく、溶解水の形での吸着が多いためである。 $H = 100\%$ におけるヘミセルロースの $M_h + M_s$ の値は、約 45% であった。この値は、材自体の $M_h + M_s$ のおよそ 2 倍程度であり、単離した種々のヘミセルロースについての値^{35, 36, 43)} よりもやや低かった。これは、セルロースと結合することによって、ヘミセルロースの吸湿性が、単体のそれに

比べて低下したため³⁸⁾であろう。

一方、マダケ材のヘミセルロースの M_h は、スプルス材のそれよりも少なかった。多くの針葉樹のヘミセルロース⁴⁴⁾と異なり、竹材のヘミセルロースはキシランが主成分であることが知られており⁴⁵⁻⁴⁸⁾、単位質量あたりの有効吸着点数の差異によって、水和水の形で吸着量が減少したとも考えられる。しかし、竹材と同様、ヘミセルロースの主成分がキシランである葦材⁷⁾に、そのような傾向が認められなかったことから、竹材や葦材の吸湿性の低さにヘミセルロースの成分の差異が大きく関与しているとは思われない。

ホロセルロースとリグニンの質量分率を用いて、水抽出処理後の葦材、マダケ材、スプルス材およびそれらのホロセルロースの M_h 、 M_s の値から、リグニンの M_h 、 M_s を計算で求めたところ、葦材、マダケ材のリグニンの M_h は、スプルス材のそれよりも少なかった。この原因の一つは、マダケ材のリグニンと針葉樹リグニンの構造の違い⁴⁴⁾であろう。一方、 M_s は高い H において負の値となった。これは、リグニンの存在により、ホロセルロース、リグニンそれぞれの吸湿性が抑制されたことを示している。この抑制の程度は、葦材やマダケ材が、スプルス材に比べて顕著であった。木材中の成分単体の吸湿性が、単離したものに比べて抑制されるのは、成分相互の間に化学結合が存在するためとされている³⁷⁻³⁹⁾。しかし、分子鎖間の水素結合が吸着水により切断され、高度に膨潤している高湿度域で、吸湿抑制の効果が特に大きかったことから、化学結合によって吸着点が減少するだけでなく、リグニンのネットワークや細胞壁外層のミクロフィブリルなどによる膨潤の拘束が、単体の吸湿性を顕著に抑制すると推察された。竹材の細胞壁層の数が木材よりも多いという説もあり⁴⁸⁾、多層の壁による膨潤の拘束が、葦材、マダケ材の吸湿性の低さに寄与している可能性が考えられる。葦材、竹材の吸湿性および繊維飽和点が低いことは、膨潤率や収縮率が低いこと、含水率変化に対する振動特性の変化が小さいことなどとも関連するため、今後さらに詳しく検討する必要がある。

4. 4 結論

葦材の平衡含水率は、水抽出処理前後で大きく異なった。処理前の平衡含水率は、抽出後のそれに比べて、相対湿度 40 % 以下でわずかに低く、50 % 以上では高かった。これは、材内の水抽出成分が、低湿度域でほとんど吸湿せず、高湿度域で多量に吸湿する潮解性を持つためである。水抽出成分の吸湿による潮解は、単離したもののでも、材内に存在するもののでも生じたが、後者の場合の吸湿量は、前者のそれに比べて低かった。これは、細胞壁内に存在する水抽出成分の吸湿性が抑制されたためと思われた。また、高湿度域での粉末試料の平衡含水率が、ブロック試料のそれに比べて高かったのは、一部の水抽出成分が壁外へ滲出したためと推察された。吸湿等温線から推定された水抽出処理後の葦材の繊維飽和点は 21 % で、木材のそれよりも明らかに低かった。この原因として、葦材のセルロースの結晶化度が高いこと、高湿度域において細胞壁による膨潤の拘束が顕著であることが挙げられた。

5. 葦材の振動特性の含水率依存性

5. 1 目的

リードの品質に最も大きく関わるのは、葦材の振動特性である。響板用の木材については、これまで多くの研究がなされており、比重が小さい割に弾性率が高く、低周波域の損失が小さく、高周波域の損失が高い木材が、楽器響板材に適していると言われている⁴⁹⁻⁵¹⁾。一方、楽器用木材の吸湿は、膨潤に伴う変形を招くだけでなく、材の音響効率を低下させるため好ましくないとされている。それに対して、リードの場合は、湿らせた方が良いとされており²⁻⁶⁾、水分に対する振動特性の変化が、木材のそれとは異なるようである。また、奏者が、新しいリードを長時間連続して使用するのが嫌うことなどから、リードが過度に水を含むことにより、一次的に音色が悪化するだけでなく、水溶性抽出成分が溶出し、不可逆的に材質が劣化することも考えられる。これらのことから、ここでは、水分および水抽出成分が葦材繊維方向の振動

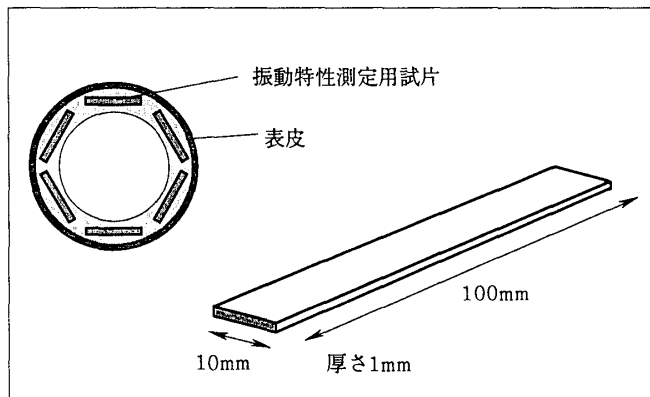


図23 振動特性測定用試片

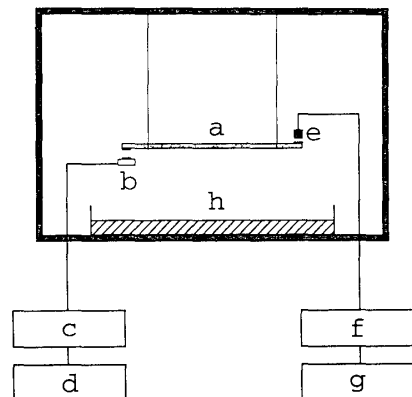


図24 振動特性の測定装置

a ; 試片, b ; 加振用電磁石, c ; アンプ, d ; 発振器, e ; 変位計, f ; バンドパスフィルタ, g ; FFTアナライザ, h ; 調湿用の塩飽和水溶液.

特性に与える影響とその理由について考察する。

5. 2 実験方法

クラリネットリード用に選別されたアンテープ（フランス）産，2年生の葦材の一節間内層部から，1 mm（肉厚方向：R）× 10 mm（接線方向：T）× 100 mm（繊維方向：L）の寸法の6試片を作製した。材取りと試片の形状を図23に示す。測定は，4昼夜水抽出処理する前後の試片について行った。水抽出処理後を基準とした水抽出成分の含有率は18%であり，処理前後の気乾比重はそれぞれ0.52および0.42であった。なお，いずれの試片も蒸煮処理を施し，乾燥時に残留した落ち込みを回復させた。また，比較材として，シトカスブルース材（*Picea sitchensis* Carr.）の隣接部位から同一寸法の6試片を作製し，測定に供した。

振動特性の測定には両端自由たわみ振動法を用い，1次モードの共振周波数から Euler-Bernoulli 式を用いて比動的ヤング率 (E'/γ) を，停振時の減衰曲線から，損失正接 ($\tan \delta$) を求めた。また， E'/γ および比重 (γ) から，動的ヤング率 (E') を求めた。測定は25℃で所定の湿度に調湿した測定箱中で行い，調湿に要した時間は，10～20日間であった。測定装置の概観を図24に示す。高湿度状態で葦材試片にかびが発生するのを防ぐため，測定箱中に少量のパラフォルムアルデヒドを入れた。

5. 3 結果と考察

葦材とスプルース材について，25℃における繊維方向の E' と含水率の関係を図25に示す。スプルース材の E' は，含水率約5%で最大値を示し，それ以上の含水率では，含水率とともに低下した。含水率25～30%における測定値は得ていないが，この含水率域で， E' の低下は緩やかになり，繊維飽和点以上で一定になると考えられる^{52,53)}。無処理葦材の E' は，含水率約2%で最大となり，それ以上の含水率で低下した。含水率12%付近で E' の変化は緩やかになり，含水率18%以上ではほぼ一定となった。したがって，葦の繊維飽和点は木材のそれよりも低く，約20%であると推察され，吸湿性から推定した水抽出処理後

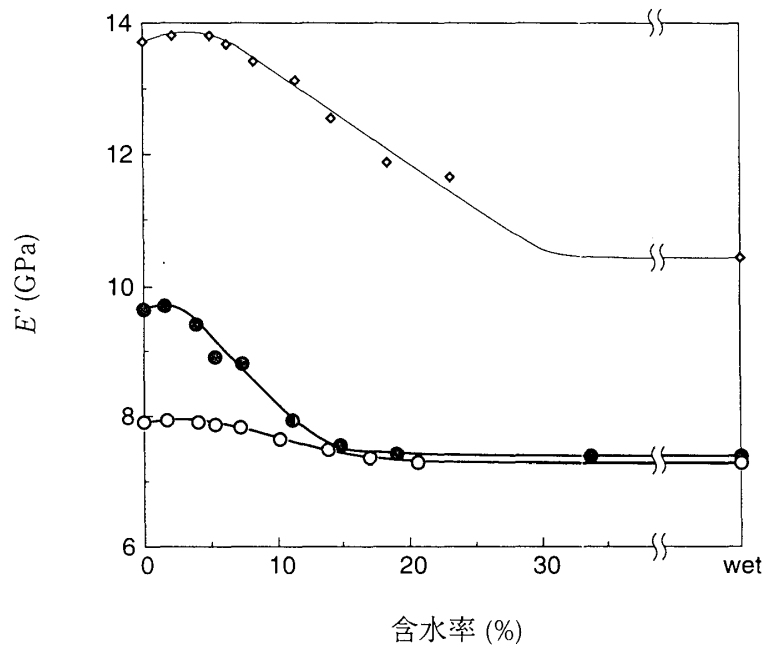


図25 葦材，シトカスプルス材の動的ヤング率 (E') の含水率依存性
 ●；無処理葦材，○；水抽出処理後の葦材，◇；シトカスプルス材。

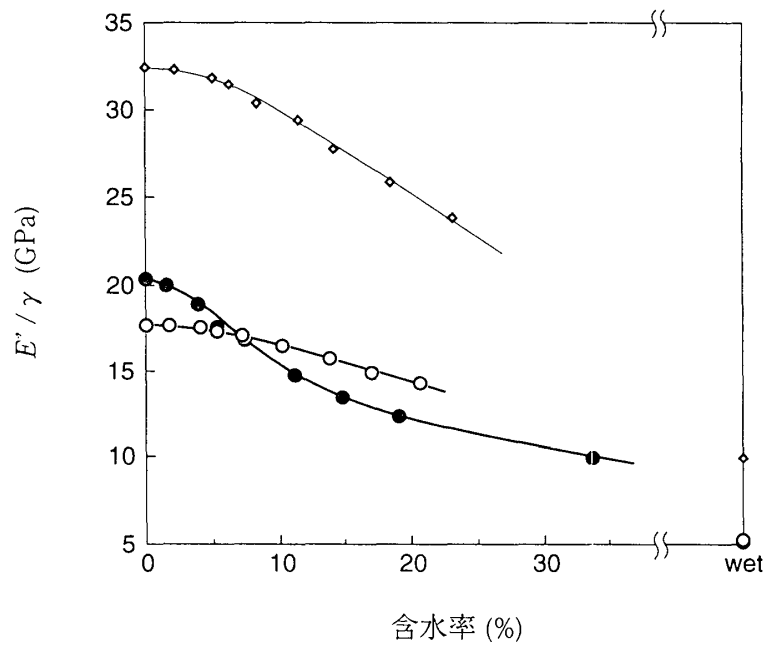


図26 葦材，シトカスプルス材の比動的ヤング率 (E'/γ) の含水率依存性
 ●；無処理葦材，○；水抽出処理後の葦材，◇；シトカスプルス材。

の葦材の繊維飽和点とよく一致した。この値はまた、竹材の繊維飽和点⁵⁴⁻⁵⁶⁾に近かった。

次に、水抽出前後の葦材の E' を比較する。全ての含水率で、水抽出処理により E' が低下した。この変化量は、10 % 以下の含水率域で大きかった。しかし、吸湿に伴ってこの効果は急激に低下し、含水率 15 % 以上では、水抽出処理前後の E' にはほとんど差がなかった。水抽出成分は、柔細胞壁の非晶質マトリックス内に存在し、マトリックス成分とともにマイクロフィブリル間を充填して、低含水率域ではマトリックス物質を補強しているが、高含水率域では、その効果が減少するものと考えられる。

葦材とスプリース材の E'/γ と含水率の関係を図 26 に示す。含水率の変化に伴う E'/γ の変化の傾向は、 E' のそれに近かった。しかし、 E' とは異なり、含水率 8 % 付近から無処理葦材の E'/γ の方が低くなった。これは、水抽出成分による補強効果が小さくなることに加え、内腔に存在する水抽出成分が吸湿して γ を高めることによると考えられる。

葦材とスプリース材の $\tan \delta$ と含水率の関係を図 27 に示す。無処理葦材とスプリース材の傾向は、著しく異なった。まず、スプリース材の $\tan \delta$ は、全乾状態から含水率約 7 % まで含水率とともに減少し、それ以上の含水率で増加し、繊維飽和点以上で一定となった。これは既往の結果^{9,52)}と一致した。それに対して、無処理葦材の $\tan \delta$ は、全乾状態から含水率とともに急激に増大し、含水率 8 % 前後で最大となり、20 % 以上ではほぼ一定であった。水抽出処理後の葦材の $\tan \delta$ の変化は、スプリース材のそれと類似した。無処理葦材における特徴的な $\tan \delta$ の含水率依存性は、明らかに水抽出成分に起因する。

抽出成分が材の振動特性に影響する現象については、いわゆる心材成分に関する報告^{57,58)}、ヴァイオリン弓用ペルナンブコ材の水抽出成分に関する報告^{59,60)}がある。しかし、これらの場合、抽出成分はいずれも材の $\tan \delta$ を低下させている。水抽出成分が気乾状態の $\tan \delta$ を顕著に高めるだけでなく、その効果が含水率によって大きく異なるという現象は、葦材特有のものと思われる。なお、葦材の $\tan \delta$ に見られる特異な現象は、マダケ、モウソウチクでも認められたことを付け加えておく。

次に、葦材のリード用材としての特性を、その振動特性から考察する。響板用木材においては、 E'/γ

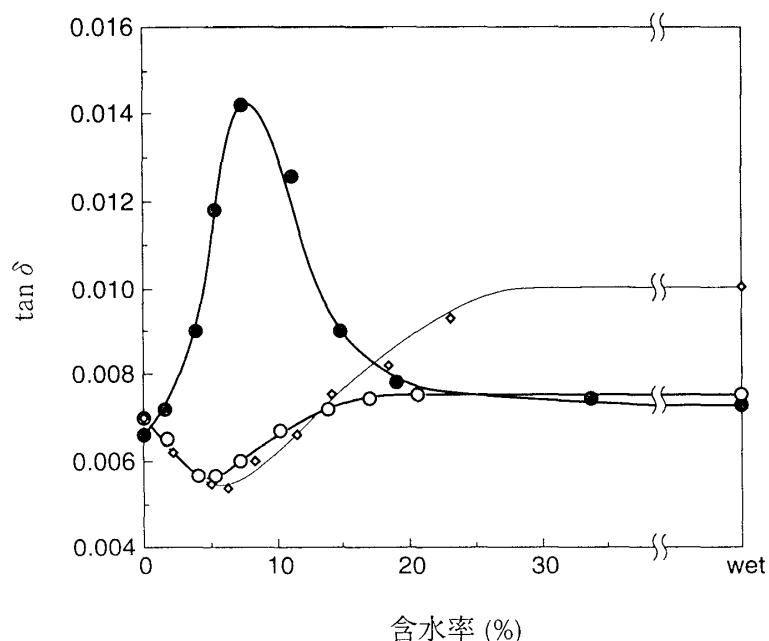


図27 葦材、シトカスプリース材の損失正接 ($\tan \delta$) の含水率依存性

●；無処理葦材，○；水抽出処理後の葦材，◇；シトカスプリース材。

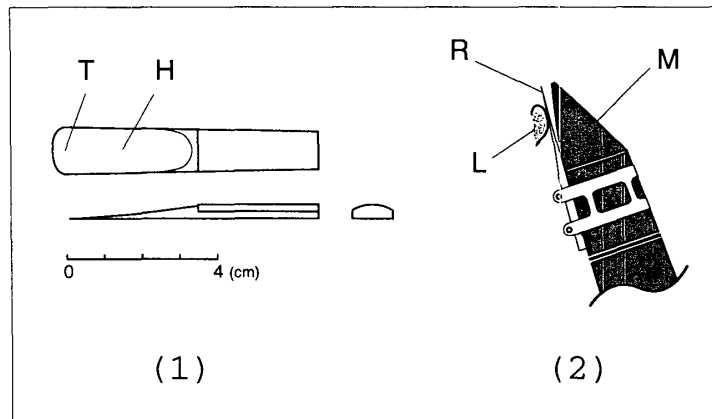


図28 リードの外観とクラリネットの吹き口付近

(1); リードの外観, (2); クラリネットの吹き口付近, T; ティップ, H; ハート, R; リード, L; 奏者の下唇, M; 吹き口 (マウスピース).

が大きく, $\tan \delta$ が小さく, 音響変換効率の高い材が良材とされており⁴⁹⁾, ピアノ製作者の立場から, 音響インピーダンス $\gamma E'$ が音の伸びに関係するという提案もなされている⁵⁰⁾。また, 「一定の加振力」に対する変位は, $\gamma E'$ の平方根および $\tan \delta$ と負の関係にある⁵¹⁾。無処理葦材の場合, 気乾状態から飽湿状態にかけて, E' および $\tan \delta$ の顕著な低下により, 音響変換効率は増加し, 一定の加振力に対する変位は大きくなる。これは, 無処理葦材に特徴的な性質である。一方, 繊維飽和点を超えると, E' , $\tan \delta$ はほぼ一定で, γ だけが増加していくため, 音響変換効率は低下し, 変位は小さくなる。したがって, 「リードはやや湿った状態が最適である」という奏者の経験則は, 音響変換効率あるいは一定加振力に対する変位の大きさから説明できると思われる。

さて, リードの品質を音響変換効率や一定加振力に対する変位だけで考えると, E'/γ が高く, $\tan \delta$ が低い気乾状態の水抽出処理材が最も良いということになる。また, 水抽出処理材は, 気乾状態から飽湿状態にかけての E' や $\tan \delta$ の変化が無処理葦材や木材に比べて明らかに小さく, 水分状態の変化に対する振動特性の安定性が高い。それでもなお, 新しいリードを長時間使用したり, 水に漬けたりするのは好ましくないとする意見²⁻⁶⁾ に関しては, 音響変換効率などでは説明できない。

奏者が水抽出処理 (長時間の演奏や水中への浸せき) を忌避する理由として以下の3点が考えられる。第1に, 前述した落ち込みによる変形である。高い含水率を経て乾燥させると, リード先端は波打ち, リード裏面には凹凸が生じ, 演奏に大きな支障が生じる。第2に, ハート部分のヤング率低下である。図28に, クラリネットの吹き口付近と, リードの外観を示す。ハート部分とは, リード先端から1~2 cm 付近の部分で, 奏者の下唇の圧力に抗してリードの開きを維持しており, この部分が音色や音量を大きく左右すると言われている⁶⁾。また, 良いリードとは, ハート部分と先端部分の中間 (抵抗点と呼ばれる点) で明確にしなるものとされている^{4, 6)}。したがって, ハート部分の厚さが十分でないか, ヤング率が低い場合には, いわゆる「腰のない」リードになる。ハート部分は3~5 mm の厚さであり, 演奏中に口の中に含まれるわけではないので, 短時間の演奏では気乾状態が保たれている。この場合, 水抽出成分はハート部分のヤング率を高めており, 水抽出処理によるハート部分のヤング率低下は, リードの腰を弱くすると推察される。リードを長時間水に漬けると腰がなくなる, あるいはリードが薄くなると感じる奏者が多いが, これは水抽出処理による落ち込みや細胞壁の収縮だけでなく, ヤング率の低下が関与しているものと思われる。第3に, 水抽出成分の音色への関与である。クラリネットの音域は100~2000 Hz と広く, さらに各音には

10 以上にわたる多くの倍音成分が含まれている。本研究では 1 次モードのみの測定であったため、得られた振動特性値は、200 ～ 400 Hz の狭い周波数範囲における値であった。図 27 を見る限り、含水率 20 % 以上（相対湿度 80 % 以上）では、水抽出成分が葦材の $\tan \delta$ に対してほとんど影響していないように見えるが、より高い周波数では、水抽出成分が $\tan \delta$ になお大きく影響している可能性がある。特に、水抽出処理によって音色が硬くなると感じる奏者が多いことから、水抽出成分が、音響変換効率などの音量に関わる物性値だけでなく、 $\tan \delta$ の周波数依存性などの音色に関わる物性値にも大きく関与していると考えられる。この点については、今後、広範な周波数における振動特性に対する水抽出成分の効果を明らかにする必要がある。

これまで、葦材に特徴的な水抽出成分の影響について述べてきたが、水抽出処理後の葦材にも、木材とは異なる特性が見られる。針葉樹材については、 S_2 層のミクロフィブリル傾角を介し、 E'/γ (GPa) と $\tan \delta$ の間に以下のような関係がある⁶¹⁾。

$$\log \tan \delta = -0.66 \log E'/\gamma - 1.21 . \quad (5.1)$$

気乾状態の水抽出処理葦材の E'/γ と $\tan \delta$ をこれと比較すると、 E'/γ が低い割に $\tan \delta$ が低かった。これは、葦材細胞壁の構造に起因すると思われる。また、含水率変化に対する振動特性の変化は木材に比べて小さく、気乾状態から繊維飽和点にかけて、シトカスプルス材の $\tan \delta$ が 100 % 近く増加したのに対して、水抽出処理葦材のそれは 40 % しか増加しなかった。これは、葦材の繊維飽和点の低さ、膨潤率の低さとも関係し、吸着水による非晶領域の可塑化の程度が木材のそれに比べて小さいことを示している。吸湿した状態でもなお $\tan \delta$ が低く、水分に対する安定性が高いという意味で、葦材がリードに適していると言えるかもしれない。ただ、乾燥時に異常な変形を生じやすいこと、水抽出成分の溶出に起因する材質の変化が生じること、材質の均一な多数のリードを得ることが困難なことから、材質の安定した代替材が求められているのは事実である。

5. 4 結論

葦材の水抽出成分は、含水率 10 % 以下では繊維方向の動的ヤング率を高めていたが、その効果は含水率とともに減少し、15 % 以上では動的ヤング率にほとんど影響しなかった。一方、葦材の水抽出成分は、全乾状態では損失正接を低下させていたが、気乾状態でそれを顕著に増大させ、含水率 20 % 以上では損失正接にあまり影響しなかった。この現象は、水抽出成分の溶解にともなうものと推察された。水抽出処理後では、損失正接の含水率依存性が木材のそれと類似したが、気乾状態から飽湿状態に至る過程での損失正接の増加が木材に比べて小さく、含水率の変化に対して、振動特性が安定していた。

6. 葦材の振動特性の力学モデル化と抽出成分の効果

6. 1 目的

先に、葦材に多量に含まれる水抽出成分が、含水率 10 % 以下で、葦材の振動特性に大きく関与していることを示した。これは、柔細胞層に含まれる水抽出成分が、柔細胞層の粘弾性を変化させていることを示している。ここではまず、水抽出成分を含まない葦材の繊維方向の力学的性質を粘弾性モデルで表し、さらに、そのモデルを用いて水抽出成分が柔細胞層の粘弾性におよぼす影響を解析する。

木材繊維方向の振動特性については、秋津ら⁶²⁾が、化学処理による非晶マトリックス物質の粘弾性変化をミクロフィブリルとマトリックス物質の 1 軸 2 相モデルを用いて解析している。最近では、ミクロフィブリルの傾角を考慮した近似的な 2 軸モデルが提案され、化学処理および水分がマトリックス物質の粘弾性に与える影響を解析するのに用いられている^{63, 64)}。しかしながら、木材細胞壁の力学モデルを、そのまま葦材に適用するには困難がある。2. で示したように、葦材は、高比重の維管束鞘と低比重の柔細胞層

という明瞭な2層に分かれており、これらの力学的性質が大きく異なると考えられる。したがって、葦材の力学モデルとして、まず維管束鞘と柔細胞層の2相モデルを考える必要がある。

6.2 実験方法

100 mm (繊維方向) × 10 mm (接線方向) × 1 mm (半径方向) の葦材試片を60本作製し、水抽出処理前後の比重 (γ)、比動的ヤング率 (E'/γ)、損失正接 ($\tan \delta$) を、20℃、相対湿度60%の雰囲気中で測定した。 E'/γ 、 $\tan \delta$ の測定方法は、既に5.2に示したとおりである。なお、水抽出処理前後とも、試片に生じた落ち込みを除去するため、60℃、相対湿度100%の雰囲気中で12時間蒸煮処理を施した。

6.3 結果と考察

6.3.1 水抽出処理による振動特性の変化

20℃、相対湿度60%における葦材の平衡含水率 (M)、動的ヤング率 (E')、損失正接 ($\tan \delta$) を表5に示す。水抽出処理によって M はやや低下した。無処理葦材の高い M は、水抽出成分の高い吸湿性に起因する。水抽出処理によって E' はやや低下した。前述したように、この湿度範囲では、 M の増加とともに E' が低下するはずである。したがって、水抽出処理による E' の低下は M の変化によるものではなく、水抽出成分の溶出によるものである。一方、水抽出処理によって $\tan \delta$ は大きく低下した。水抽出成分は、気乾状態の葦材の M をわずかに増加させ、 E' を増加させ、 $\tan \delta$ を顕著に増加させると言える。以下では、水抽出処理後を基準として考察する。

水抽出成分による質量増加率 (WG)、動的ヤング率変化 ($\Delta E'$)、損失正接変化 ($\Delta \tan \delta$) を表6に、 $\Delta E'$ 、 $\Delta \tan \delta$ と WG の関係を図29に示す。 $\Delta \tan \delta$ と WG の間には良好な相関関係が認められた。このように、水抽出成分は気乾状態の葦材の $\tan \delta$ を顕著に高め、その程度は水抽出成分の量に大きく依存する。

6.3.2 葦材の振動特性の力学モデル化

水抽出成分を含まない葦材の繊維方向の力学的性質を、維管束鞘と柔細胞層から成り立つ2相構造のモデルで表現する。これを図30に示す。維管束鞘、柔細胞層がいずれも粘弾性体であるとする、それぞれの複素弾性率は次のように表される。

$$\begin{aligned} E_b^* &= E_b' + iE_b'' = E_b' + iE_b' \tan \delta_b, \\ E_p^* &= E_p' + iE_p'' = E_p' + iE_p' \tan \delta_p, \end{aligned} \quad (6.1)$$

表5 20℃、相対湿度60%における葦材の平衡含水率 (m.c.)、比重 (γ)、動的ヤング率 (E') および損失正接 ($\tan \delta$)

		m.c.(%)	γ	E' (GPa)	$\tan \delta$
無処理葦材	X	8.2	0.461	6.77	0.0181
	SD	0.37	0.038	1.12	0.0031
水抽出処理後の葦材	X	7.8	0.388	6.21	0.0077
	SD	0.28	0.043	1.10	0.0005

X；平均値，SD；標準偏差。

表6 20℃、相対湿度60%における水抽出成分の効果

	WG(%)	ΔV (%)	$\Delta V/\gamma_0$ (%)	$\Delta E'$ (%)	$\Delta \tan \delta$ (%)
X	18.0	2.18	5.58	9.21	134.4
SD	4.74	0.82	2.07	3.23	36.4

WG；重量増加率， ΔV ；全乾状態における体積膨潤率， $\Delta V/\gamma_0$ ；比膨潤率， $\Delta E'$ ；動的ヤング率変化率， $\Delta \tan \delta$ ；損失正接変化率，X；平均値，SD；標準偏差。

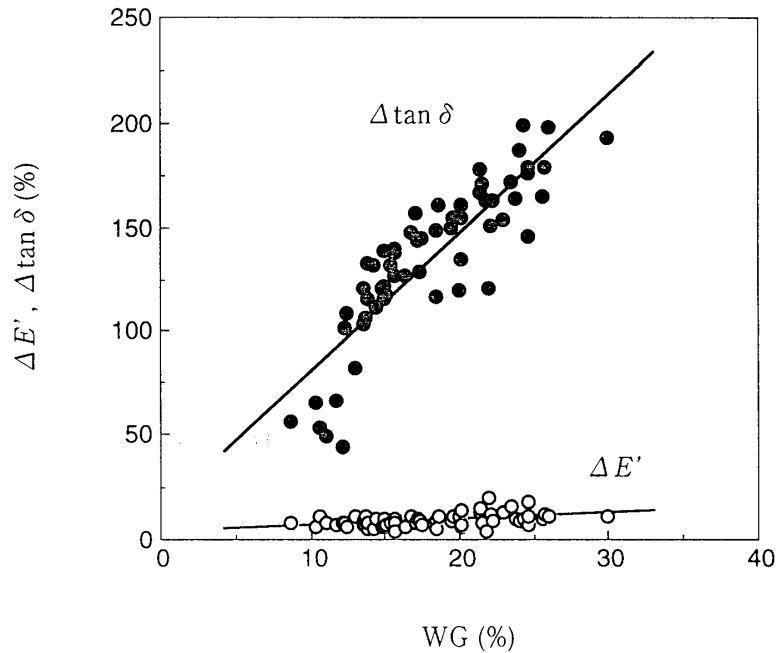


図29 水抽出成分による動的ヤング率の変化 ($\Delta E'$), 損失正接の変化 ($\Delta \tan \delta$) と質量増加率 (WG) の関係

ここで, E'_b , E'_p は維管束鞘, 柔細胞層の動的ヤング率, E''_b , E''_p はそれぞれの損失ヤング率, $\tan \delta_b$, $\tan \delta_p$ はそれぞれの損失正接である。モデルを用いると, 葦材の繊維方向の E' は, 維管束鞘部分の体積分率 Φ を用いて, 次式で表される。

$$E' = \Phi E'_b + (1 - \Phi) E'_p \quad (6.2)$$

図 31 に, 水抽出処理後の葦材の E' と Φ との関係を示す。両者の間には良好な正の相関関係が認められた。 E' と Φ の回帰直線から, E'_b , E'_p はそれぞれ, 26.8 GPa, 2.89 GPa と推定された。ここで, 2. で示した維管束鞘, 柔細胞層の比重 ($\gamma_b = 1.19$, $\gamma_p = 0.26$) を用いると, 維管束鞘, 柔細胞層の比動的ヤング率 (E'_b/γ_b , E'_p/γ_p) はそれぞれ 22.5 GPa, 11.1 GPa となり, 柔細胞層の E'_p/γ_p は, 木材の半分程度であった。

モデルを用いると, 葦材の $\tan \delta$ は次式で表される。

$$\tan \delta = \frac{\Phi E''_b + (1 - \Phi) E''_p}{\Phi E'_b + (1 - \Phi) E'_p} = \frac{\Phi E'_b \tan \delta_b + (1 - \Phi) E'_p \tan \delta_p}{\Phi E'_b + (1 - \Phi) E'_p} \quad (6.3)$$

図 32 に抽出後の葦材の $\tan \delta$ と Φ の関係を示す。 E'_b , E'_p の値として 26.8 GPa, 2.89 GPa を用い, $\tan \delta$ を $\tan \delta_b$ および $\tan \delta_p$ の 1 次関数と見なして重回帰することにより, $\tan \delta_b$ および $\tan \delta_p$ はそれぞれ 0.0066, 0.0092 と推定された。 $\tan \delta_p$ の値は, E'/γ が同程度の針葉樹材の $\tan \delta^{(61)}$ に比べて明らかに小さかった。

次に, 柔細胞層を簡単な力学モデルで表現することを考える。針葉樹材細胞壁の構造は, 力学的には, 繊維方向に配向した弾性的なマイクロフィブリルと, ミクロフィブリル間に充填された粘弾性体であるマトリックス物質の 2 相構造と見なすことができる。このモデルを図 33(1) に示す。マイクロフィブリルの体積分率を 0.5 とし, ミクロフィブリル, マトリックス物質のヤング率をそれぞれ 134 GPa, 2 GPa⁽⁶⁵⁾ とすると, 図 33(1) のモデルのヤング率は 68 GPa となる。現実の細胞壁中では, ミクロフィブリルが繊維方向に対し

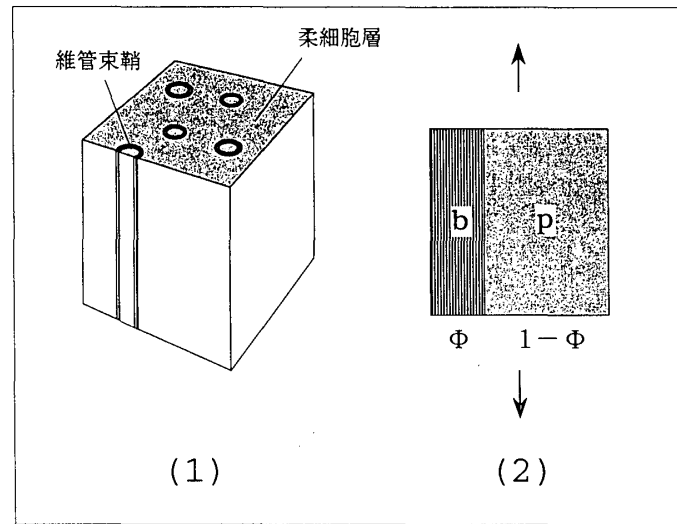


図30 葦材繊維方向の力学モデル

(1); 葦材の構造モデル, (2); 繊維方向の力学モデル, b ; 維管束鞘, p ; 柔細胞層, Φ ; 維管束鞘の体積分率.

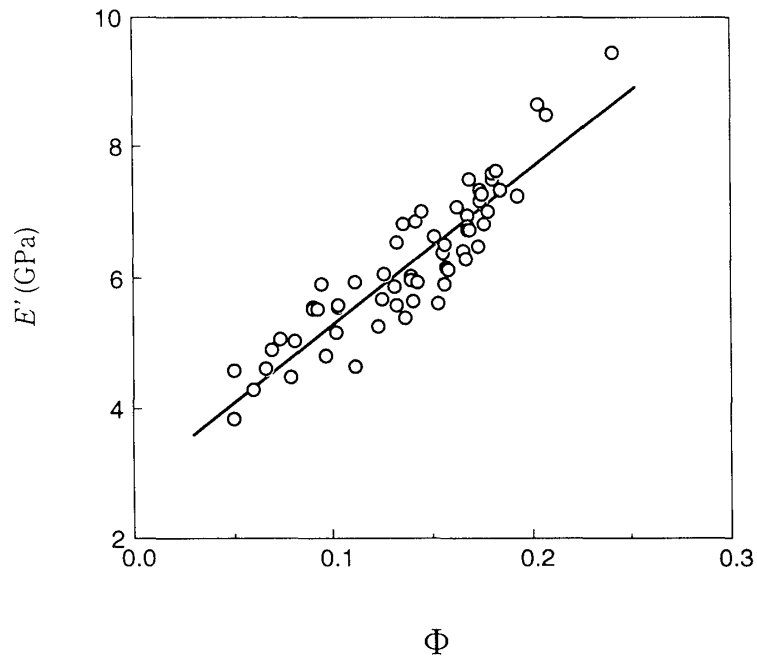


図31 水抽出処理後の葦材の動的ヤング率 (E') と維管束鞘の体積分率 (Φ) の関係

て傾いており、傾角とともにマイクロフィブリルの寄与は減少し、マトリックス物質の寄与が増加するため、細胞壁のヤング率が低下し、 $\tan \delta$ が増加する⁶⁶⁾。葦材は、スプルー材に比べてセルロースの含有率がわずかに低く、結晶化度がやや高いと考えられ、結果的にマイクロフィブリルの体積分率が針葉樹材とほぼ等しくなると思われる。この場合、 E'_p/γ_p の値が11.1 GPaと低いことは、柔細胞層の平均マイクロフィブリ

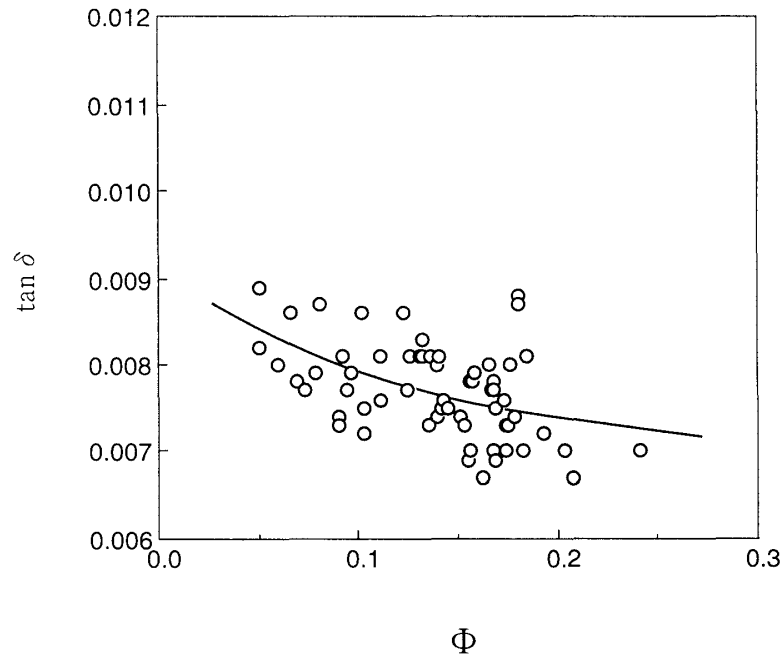


図32 水抽出処理後の葦材の損失正接 ($\tan \delta$) と維管束鞘の体積分率 (Φ) の関係

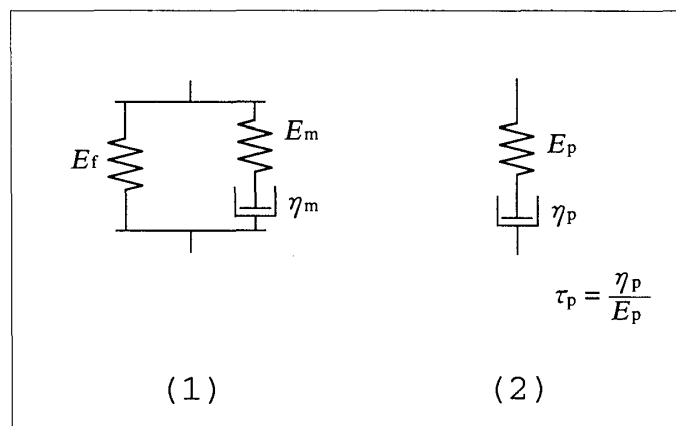


図33 葦材柔細胞層のモデル化

(1); ミクロフィブリルとマトリックスの並列モデル, (2); ミクロフィブリル傾角が大きく, 細胞壁のヤング率が小さい場合のモデル, E_f ; ミクロフィブリルのヤング率, E_m ; マトリックス物質のヤング率, η_m ; マトリックス物質の粘性係数, E_p ; 柔細胞層のヤング率, η_p ; 柔細胞層の粘性係数, τ_p ; 柔細胞層の緩和時間.

ル傾角がかなり大きく, 繊維方向の力学的性質に対するマトリックス物質の寄与が大きいことを示している。したがって, 柔細胞層を表すモデルとして, 図 33 (2) に示すマクスウェルモデルを用いる。柔細胞層のヤング率を E_p , 粘性係数を η_p , 緩和時間を τ_p , 角周波数を ω とすると, 柔細胞層の動的ヤング率, 損失ヤング率は次式で表される。

$$E_p' = \frac{\omega^2 \tau_p^2 E_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}, \quad E_p'' = \frac{\omega \tau_p E_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}. \quad (6.4)$$

測定温度が細胞壁の軟化温度¹⁹⁾に比べて十分低いことから、柔細胞層がガラス状態であり、 $\omega^2 \tau_p^2$ が1に対して十分小さいとすると、式 (6.4) は次のようになる。

$$E_p' \simeq E_p, \quad E_p'' \simeq \frac{E_p}{\omega \tau_p}. \quad (6.5)$$

したがって、式 (6.2), (6.3) は次のように書き換えることができる。

$$E' \simeq \Phi E_p' + (1 - \Phi) E_p, \quad (6.6)$$

$$\tan \delta \simeq \frac{1}{\Phi E_p' + (1 - \Phi) E_p} \cdot \left[\Phi E_p'' + \frac{(1 - \Phi) E_p}{\omega \tau_p} \right]. \quad (6.7)$$

$\omega = 2500$ とし、 E_p' , $\tan \delta_p$, それらから求めた E_p'' を式 (6.5) に代入すると、水抽出処理後の葦材の場合の柔細胞層の緩和時間は 0.0434 (sec) となった。

このように、水抽出処理後の葦材について、維管束鞘部分、柔細胞層の2相モデルで表現し、柔細胞層をマクスウェルモデルと見なすことにより、それらの粘弾性定数が得られた。そこで次に、柔細胞層の粘弾性定数が水抽出成分によってどう変化するかを解析する。

6.3.3 水抽出成分が葦材の振動特性に与える影響

前述したように、水抽出成分は主に柔細胞層に含まれている。また、図 34 に示すように、水抽出成分が明らかに葦材を膨潤させていたことから、その一部は柔細胞壁内に含まれていると考えられる。水抽出成分のうち、どれだけが細胞壁内にあって、どれだけが内腔内に付着しているかを評価するのはきわめて困難であるが、半ば溶解した状態で内腔内に付着した水抽出成分が、葦材のヤング率を高めているとは考えにくいことから、ここでは細胞壁内に存在し、細胞壁を膨潤させている水抽出成分のみが葦材の振動特性に影響するものとして考察する。

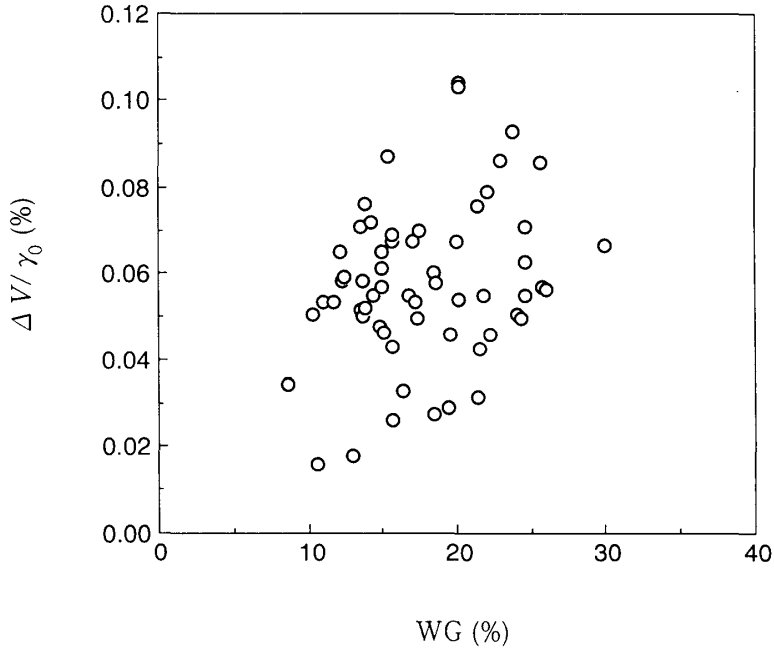


図34 水抽出成分による比膨潤率 ($\Delta V / \gamma_0$) と重量増加率 (WG) の関係

水抽出処理後の葦材の E' , $\tan \delta$ は式 (6.6), (6.7) を用いて表すことができる。水抽出成分が E_p , τ_p をそれぞれ k 倍, s 倍に変化させるとすると, 無処理葦材の E' , $\tan \delta$ は次式で表される。

$$E' \simeq \Phi E_b' + (1 - \Phi) k E_p, \quad (6.8)$$

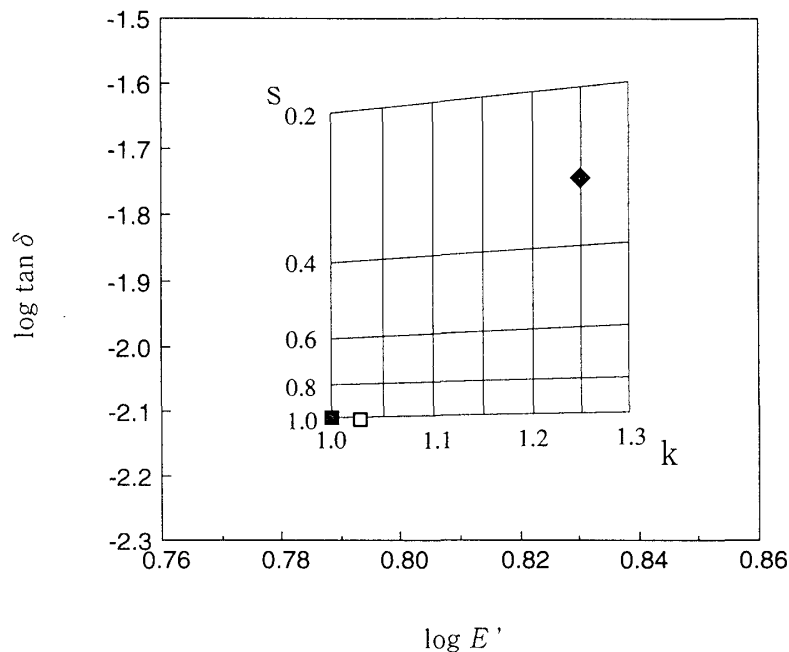
$$\tan \delta \simeq \frac{1}{\Phi E_b' + (1 - \Phi) k E_p} \cdot \left[\Phi E_b'' + \frac{(1 - \Phi) k E_p}{\omega s \tau_p} \right]. \quad (6.9)$$

解析に用いた値を表 7 に示す。水抽出処理後の葦材の Φ には実測値の平均値を用い, 無処理葦材の Φ は, 水抽出成分が全て柔細胞層に存在し, ΔV だけ体積を膨潤させていると見なし, 抽出後の Φ と水抽出成分による体積膨潤率 ΔV (表 6 参照) から計算で求めた。解析の結果を図 35 に示す。□で示された水抽出処理後の葦材のプロットは, 水抽出成分による柔細胞層の膨潤によって ■ に移動する。■ は膨潤の効果だけを考慮し, 水抽出成分が柔細胞層の粘弾性に全く影響を与えない場合, すなわち $k = s = 1$ の場合である。

表 7 解析に用いた値

	E_b' (GPa)	E_b'' (GPa)	E_p (GPa)	τ_p (sec)	Φ	ω
水抽出処理後	26.8	0.178	2.89	0.0434	0.139	2500
無処理			$2.89k$	$0.0434s$	0.136	

E_b' ; 維管束鞘の動的ヤング率, E_b'' ; 維管束鞘の損失ヤング率, E_p ; 柔細胞層の動的ヤング率, τ_p ; 柔細胞層の緩和時間, Φ ; 維管束鞘の体積分率, ω ; 角周波数。

図35 葦材の損失正接の対数 ($\log \tan \delta$) と動的ヤング率の対数 ($\log E'$) の関係

□; 水抽出処理後の葦材, ■; $k = s = 1$ のときの無処理葦材の計算値, ◆; 無処理葦材の実測値, k ; 水抽出成分が柔細胞層のヤング率に与える効果, s ; 水抽出成分が柔細胞層の緩和時間に与える効果。

現実の無処理葦材は◆のプロットで表され、■とは大きくずれている。このずれが、水抽出成分による柔細胞層の粘弾性に与える効果を表している。図 35 には、 k および s を変化させた場合の計算値を細線で示してある。無処理葦材についての計算値が実測値に近くなる k および s はそれぞれ 1.25, 0.3 であることから、水抽出成分は柔細胞層のヤング率を 25 % 増加させ、緩和時間を $1/3$ に低下させていると推定された。

水抽出成分による柔細胞層のヤング率増加については、次のように解釈できる。成育過程で葦材の柔細胞内に沈着した水抽出成分は、乾燥されてもお壁内のマトリックス物質を膨潤させている。ところが、水抽出処理により、マトリックス物質の一部である水抽出成分が失われ、マトリックス物質分子鎖には各所にひずみが生じ、ヤング率が低下する。今回は「水抽出成分が葦材の柔細胞層の粘弾性を変化させている」という見方を取り、水抽出処理後の葦材を基準として解析したが、ヤング率に関しては、「無処理葦材の柔細胞層のヤング率は水抽出処理によって低下する」と考えた方が自然である。一方、水抽出成分が柔細胞層の緩和時間を顕著に低下させていたのは、半ば溶解した水抽出成分によって、マトリックス分子鎖間の粘性係数が低下したためと考えられる。

6. 4 結論

水抽出成分は、気乾状態の葦材をわずかに膨潤させ、繊維方向の動的ヤング率を約 10 % 高め、損失正接を 50 ~ 200 % 増加させていた。

葦材繊維方向の振動特性を、維管束鞘と柔細胞層の 2 相モデルで表し、柔細胞層の粘弾性に与える水抽出成分の影響を解析した。水抽出成分は柔細胞層のヤング率を 25 % 増加させる一方で、緩和時間を $1/3$ に低下させていた。緩和時間の低下は、柔細胞壁内で半ば溶解した水抽出成分が、マトリックス物質の粘性係数を低下させたためと推察された。

7. まとめと今後の課題

本報では、木管楽器のリードに用いられる葦材の物理的性質、特に、リードの品質に大きく関わると思われる収縮特性、吸湿性、振動特性について述べた。

2. では、葦材内層部が維管束鞘と柔細胞層という大きく異なる 2 つの組織によって構成されていること、柔細胞層には多量の水抽出成分が含まれていること、それがグルコースを単位とする単糖および 2 糖を多く含むことを明らかにした。

3. では、葦材柔細胞が飽水状態からの乾燥過程で顕著に落ち込み、その変形が乾燥後も残留すること、落ち込みの残留は乾燥温度が高く、乾燥速度が遅いほど顕著に生じること、残留した落ち込みを回復させるには高湿度下で 60℃ 以上に加熱する蒸煮処理が効果的であることを明らかにした。使用中に高い含水率になったリードは、密閉されたリードケースに保存するのではなく、シリカゲルなどを用いて速やかに乾燥させた方がよい。また、落ち込みの残留によってリード先端が波打ったり、リード全体が反ったりした場合には、蒸煮処理によって回復するのが効果的である。

4. では、水抽出処理後の葦材の吸湿性が、竹材と同様、木材に比べて低いこと、葦材に含まれる水抽出成分が、高い湿度の下で葦材の含水率を顕著に高めていることを明らかにした。水抽出成分の吸湿性は、低湿度では低い、高湿度ではきわめて高い。これは、水抽出成分が高湿度の下で潮解するためである。

5. では、水抽出成分が葦材繊維方向の振動特性に与える影響について述べ、含水率 10 % 以下では水抽出成分が葦材の動的ヤング率を高めているが、それ以上の含水率では水抽出成分の影響がわずかなこと、水抽出成分が気乾状態の損失正接を顕著に高めていることを明らかにした。これらのことから、葦材の水抽出成分は、リードのハート部分のヤング率を高め、リードの腰を保っていると考えられ、多くの奏者がリードを湿らせて使用する理由の一つとして、葦材の損失正接が、木材とは逆に、気乾状態から飽湿状態にか

けて低下することが挙げられた。また、従来指摘されていた長期間の使用や長時間の水中浸せきによるリード材質の変化は、水抽出成分の溶出による振動特性の変化に起因すると推察した。

6. では、葦材繊維方向の振動特性を、維管束鞘と柔細胞層の2相モデルで表し、水抽出成分が柔細胞層の粘弾性に与える影響を解析した。気乾状態の葦材において、水抽出成分は柔細胞層のヤング率を25%高める一方で、その緩和時間を1/3に低下させていると推定された。

以上のように、葦材の物理的性質には、水抽出成分が大きく関与している。水抽出成分がリードの品質に対してどのような効果を与えているかは、奏者による官能検査を行うことによって明らかになると思われる。また、音色に関与する物性値、たとえば損失正接の周波数依存性に対して、水抽出成分がどのような影響を与えているかに興味を持たれる。一方、葦材がリードとして用いられた場合、水抽出成分の溶出を避けることはできない。しかし、長期間の使用によって材質が変化したリードに、水抽出成分に類似した糖を含浸させることにより、材質を復元することができれば、リードの耐用期間を延ばすことができるかもしれない。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導と激励を賜った京都大学木質科学研究所則元 京教授に心からの謝意を表します。また、葦材の組成および水抽出成分の分析に関して多大な助力と助言を頂いた、京都大学農学部湊和也助教授、同大学木質科学研究所梅澤俊明助教授、同大学農学部中坪文明教授ならびに大学院生堀 美智子氏、顕微鏡観察に関して協力を頂いた、京都大学農学部博士課程渡辺宇外氏、木村聡氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 大井次三郎：“新日本植物誌 顕花編”，志文堂，1983，p.189
- 2) ギィ・ダンガン：“野崎剛史訳，クラリネットの本”，佼成出版社，1987，p.14-15
- 3) 小幡谷英一：PIPERS, Vol.181, p.32-34 (1996)
- 4) 傳田文夫：“シングルリード調整法”，芸術現代社，1996，p.26-27, 44, 46-49, 92-93
- 5) フレデリック・サーストン：“西岡信雄訳，クラリネット演奏技法”，音楽之友社，1965，p.68-71
- 6) キース・スタイン：“小畑恵洋訳，クラリネット演奏技法”，サミーミュージック，1985，p.8-13
- 7) J. P. Joseleau, F. Barnoud: *Phytochem.*, 14, 71-75 (1975)
- 8) F. Barnoud, J. P. Joseleau: *Plant Science Letters*, 4, 169-174 (1975)
- 9) 佐々木隆行，他3名：木材学会誌，34(10)，794-803 (1988)
- 10) 日本木材学会・化学編集委員会：“木材科学実験書Ⅱ 化学編”，中外産業調査会，1985，p.145-161, p.187-190
- 11) 原田 浩他：“木材の構造”，文永堂，1985，p.218-221
- 12) 井口よう子，他4名：“竹材の振動特性”，第46回日本木材学会大会講演要旨集，熊本，1996，p.96
- 13) 城代 進，鮫島一彦：“木材科学講座4(化学)”，海青社，1993，p.66-68
- 14) A. Heyraud, et al: *Biopolymers*, 18, 167-185 (1979)
- 15) R. S. Tipson, D. Horton: “Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, Vol.42”, Academic Press, 1984, p.216-217
- 16) たとえば，鈴木 寧：東大演習林報告，No.44，159-186 (1953)
- 17) 寺澤 眞：“木材乾燥のすべて”，海青社，1994，p.204-205, p.554
- 18) 林 和夫，寺沢 眞：木材学会誌，21(5)，278-282 (1975)
- 19) H. Becker, D. Noack, H. Reinbek: *Wood Sci. Tech.*, 2, 213-230 (1968)
- 20) 林 和夫，寺沢 眞：木材学会誌，23(1)，25-29 (1977)
- 21) 寺沢 眞，林 和夫：木材工業，30(12)，536-540(1975)
- 22) 鈴木 寧，木方 二：東大演習林報告，No.50，117-125 (1955)
- 23) 金川 靖，服部芳明：木材学会誌，24(7)，441-446 (1978)
- 24) A. J. Stamm: *Ind. Eng. Chem.*, 29, 833-835 (1937)
- 25) 芝本武夫，井上嘉幸：木材工業，15，272-277 (1960)

- 26) A. J. Hailwood, S. Horrobin: *Trans. Farad. Soc.*, **42B**, 84-102 (1946)
- 27) 矢野 泰：“調湿法ハンドブック”，共立出版，1968，p.240-264
- 28) S. Brunauer, et al: *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723-1732 (1940)
- 29) L. H. Reyerson, A. E. Cameron: *J. Phys. Chem.*, **39**, 181-190 (1936)
- 30) B. Millard, et al: *ibid.*, **59**, 976-978 (1955)
- 31) A. Schneider: *Holz Roh Werkst.*, **27**, 209-224 (1969)
- 32) A. G. Assaf, R. H. Haas, C. B. Purves: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 66-73 (1944)
- 33) 佐道 健：木材学会誌，**3**(3)，100-102 (1957)
- 34) 佐道 健：同上，**5**(6)，218-222 (1959)
- 35) G. N. Christensen, K. E. Kelsey: *Holz Roh Werkst.*, **17**, 189-203 (1959)
- 36) R. O. H. Runkel, M. Luthgens: *ibid.*, **14**, 424-441 (1956)
- 37) 川村一次，樋口隆昌：繊維学会誌，**9**(4)，157-159 (1953)他
- 38) J. W. T. Merewether: *Holzforschung*, **11**, 65-80 (1957)
- 39) 佐道 健：京都府立大学報・農，**11**，114-119 (1959)
- 40) A. J. Stamm: *For. Prod. J.*, **6**, 201-204 (1956)
- 41) 石丸 優：木材保存，**19**，204-218 (1993)
- 42) 石丸 優，浅井幸夫：木材学会誌，**32**(12)，996-1002 (1986)
- 43) 佐道 健：同上，**12**，119-123 (1961)
- 44) 原口隆英ら：“木材の化学”文永堂，1985，p.67-68，p.111-112
- 45) 松崎 啓，守屋正夫，祖父江寛：工業化学誌，**63**(4)，638-639(1960)他
- 46) M. G. Karnik, A. J. Morak, Kyleward. Jr.: *Tappi*, **46**, 130-134(1963)
- 47) E. Maekawa: *Wood research*, No.59/60, 153-179 (1976)
- 48) 東野哲三，大野一月：木材学会誌，**8**，245-249 (1962)
- 49) 則元 京：同上，**289**(7)，407-413 (1982)
- 50) 野崎欣也，林田 甫，山田俊也：日本機械学会誌，**19**，653-658(1988)
- 51) 矢野浩之：木材工業，**48**(11)，542-547 (1993)
- 52) F. Kollmann, H. Krech: *Holz Roh Werkst.*, **18**, 41-54 (1960)
- 53) 梶田 茂，山田 正，鈴木正治：木材学会誌，**7**，29-33 (1961)
- 54) 太田 基：九州大学農学部演習林報告，No.22，87-108 (1953)
- 55) 太田 基：同上，No.23，155-164 (1954)
- 56) 太田 基：同上，No.24，61-72 (1955)
- 57) H. Yano: *Holzforschung*, **48**, 491-495 (1994)
- 58) 矢野浩之，他3名：木材学会誌，**41**(1)，17-24 (1995)
- 59) 杉山真樹，他3名：同上，**40**(9)，905-910 (1994)
- 60) M. Matsunaga, K. Minato: *Holzforschung*, in press
- 61) M. Norimoto, J. Gril, R. M. Rowell: *Wood and Fiber Sci.*, **24**(1), 25-35 (1992)
- 62) H. Akitsu, J. Gril, M. Norimoto: *Mokuzai Gakkaishi*, **39**, 258-264 (1993)
- 63) E. Obataya, M. Sugiyama, M. Norimoto: *Wood Research*, No.83, 40-42 (1996)
- 64) E. Obataya, J. Gril, M. Norimoto: unpublished
- 65) 則元 京，他3名：日本レオロジー学会誌，**9**(4)，169-175 (1981)
- 66) 則元 京，他3名：木材研究・資料，No.22，53-65 (1986)