

針葉樹の春材と夏材における 仮道管膜構造についての一考察

原 田 浩・谷 口 麟

Cell Wall Organization of Tracheids of Springwood and Summerwood

Hiroshi HARADA and Takashi TANIGUCHI

目 次

要 旨.....	205	引用文献.....	209
1. まえがき.....	205	Résumé	209
2. 実験および考察.....	205		

要 旨

針葉樹における春材と夏材のように、容積密度の著しく異なる試料に対するX線回折強度値を比較するための一方法を提案する。この方法は、試料を透過したX線強度を一定になるように工夫してX線回折強度曲線を得るものである。この方法を応用して、アカマツおよびトガサワラの春材および夏材からX線回折強度曲線を得、これからそれぞれの結晶化度およびミセル傾角を求めた。その結果、春材のミセル傾角は夏材のそれより明らかに大であるが、夏材の結晶化度は春材のそれとくらべてそのちがいは著しくないことがわかった。

1. ま え が き

針葉樹における春材と夏材の構造のちがいは木材の異質性をもたらす原因の一つであるが、春材と夏材の区別や両者の構造のちがいについては多くの研究がなされている。針葉樹材はその容積の95%以上が仮道管をもって占められているから、春材と夏材の微細な構造の差異はそれぞれの仮道管膜の構造のちがいに帰結してよい。ここでは、1生長輪内での春材と夏材の別を定義することが目的ではなく、一般に肉眼や光学顕微鏡で見分けられる1生長輪内で初期に形成された春材と終期にできた夏材とについて、その構成の主体をなす仮道管膜の構造について知見を得るために行なったX線回折法による研究の一つのころみである。

この研究の実施およびとりまとめにあたって、助言をいただいた本農学部佐伯浩博士にお礼を申しあげる。なおこの研究の内容の概要は、第15回日本木材学会大会において口頭発表した。

2. 実験および考察

1) 予備実験と問題点

まずいままでになされた仮道管膜の構造を、春材と夏材のちがいという観点から簡単にふりかえっ

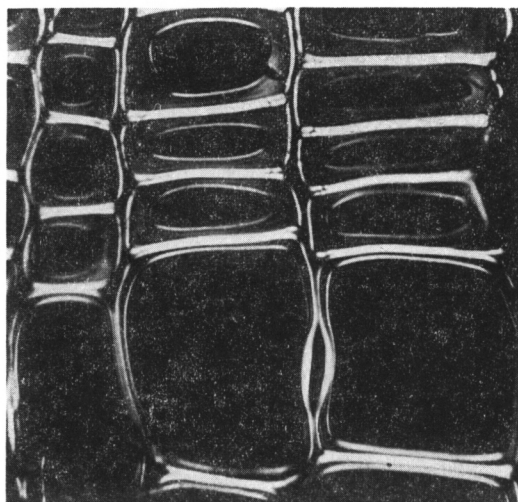


Fig. 1. *Pinus resinosa*. A transverse section photographed between crossed nicols showing the optical heterogeneity of the secondary wall of tracheids in springwood (lower) and summerwood (upper). X 900

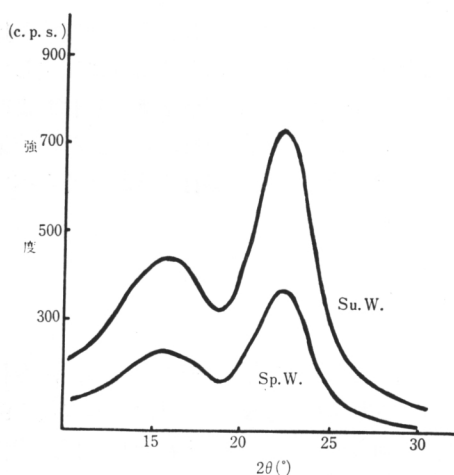


Fig. 2. *Pinus densiflora*. X-ray diffraction curves of spring and summerwood of the 40th annual ring disk (sapwood) from the specimens of the same thickness (0.5 mm). Cu K α radiation. Note: Sp. W. springwood, Su. W. summerwood.

てみる。

Fig. 1 は, *Pinus resinosa* 材の木口の偏光顕微鏡写真で, 十字ニコル下で撮影したものである。典型的な春材と夏材の仮道管の横断面が見られる。結晶配列のちがいから2次膜中で S_1 , S_2 , S_3 を区別できるが, 春材, 夏材両仮道管ともに S_2 が最厚層であることがわかる。また S_2 の厚さは夏材の方が春材より大である。佐伯¹⁾によると, 厚さは S_1 では夏材において春材の 1.2~3.8倍となり, S_2 では夏材で春材の 1.6~6.2倍となるが, S_3 では春・夏材による差がほとんどない。

S_2 は仮道管膜中の最厚層であるから, S_2 におけるミセル (micell) またはマイクロフィブリル (microfibril) の傾角 (仮道管軸に対する) がいろいろな方法^{1,2,3)}で測定されているが, いずれも春材の方が夏材よりも大である。

電子顕微鏡を用いた観察結果⁴⁾によると, S_1 と S_3 のマイクロフィブリル傾角およびその平行度は春材と夏材とで大したちがいはない。しかしながら, S_2 のマイクロフィブリル傾角は一般に春材で夏材より大きく, またマイクロフィブリルの平行度は夏材のほうが春材よりも良好である。マイクロフィブリル中ではセルロース分子はその長軸方向にはほぼ平行にならんでいるとみられるので, マイクロフィブリルの平行度が夏材において春材よりも良好であることはセルロースの結晶化度が夏材では春材よりも大であることを示唆するものと考ええる。

X線回折法を用いて春材と夏材の仮道管膜の構造を研究すると, まず平均ミセル傾角は赤道線上の (002) 面の弧のひろがりから, またミセルの平行度やミセル幅は同じく赤道線上の (002) 面の line broadening の半価幅から, さらに結晶化度は同じく赤道線上の (002), (10 $\bar{1}$), (101) 面の回折強度曲線から, それぞれ求めることができる³⁾。

Fig. 2 は, アカマツの春材と夏材とからの厚さ一定 (0.5 mm) の試片 (試片の大きさは 22 [長さ] $\times$ 10 [幅] $\times$ 0.5 [厚さ] mm) について, 赤道線上の回折強度曲線を自記記録させたものである (曲線はなめらかに描きなおしてある)。Fig. 2 において春材と夏材の回折強度曲線をそのまま比較すると, ミセルの平行度やミセル幅および結晶化度は, 夏材のほうが春材より大であることが推定できる。しかしながら, Fig. 2 の回折強度曲線は,

Bragg 式 $n\lambda = 2d \sin \theta$ を満足させる春材、夏材それぞれの結晶格子面の量に比例するものと考えられる。したがって、あきらかに容積密度のことなる春材と夏材の比較は両供試片の密度を一定にして測定すべきであろうと考え、両者の試料の重さを一定にして同じくX線回折曲線を得たのが Fig. 3 である。これによると、赤道線上の回折強度曲線は春材と夏材でそんなにかわらないことがわかる。すなわち、Fig. 2 で得られた結果は供試片の厚さが一定であるために、X線回折強度としてかかってくる結晶格子面の量が春材と夏材とでことなることに起因すると考えられる。

以上の予備実験から問題点となることは、密度のことなる試料からのX線回折強度値を比較するには、X線が干渉する物質の量を規制する必要があるということである。この見地から、次に一つの提案をこころみる。

2) 春材と夏材のX線回折強度値を比較するための一提案

木材の細胞膜は、セルロース・リグニン・ヘミセルロースの共重合体とみられるからその取扱いは複雑であるが、一つの考え方として木材をこのような共重合体の物質であるとする。するとX線が試料を透過して出てきたときのX線の試料による吸収を(1)式を用いて補正するとよいと考えられる。

$$I = I_0 e^{-\mu t} \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 I_0, I : 透過前後のX線の強度、 μ : 吸収係数、 t : 試料の厚さ、 μt : 透過係数

(1) を変形すると

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu t} \quad \therefore \mu t = \log \frac{I_0}{I} \dots\dots\dots (2)$$

となる。(2) 式より、用いた試料の μt を算出し、それぞれの(002)面の回折強度値(I_{002})に対して

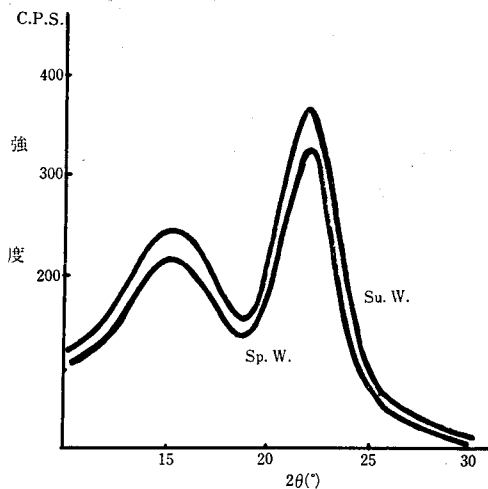


Fig. 3. As in Fig. 2 but from the specimens of the same weight (87 mgr.)

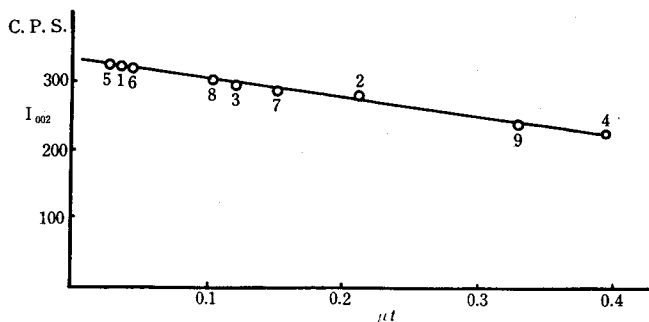


Fig. 4. The relation between the intensity of X-ray diffraction of (002) plane (I_{002}) and the transmitted coefficient of X-ray to specimens (μt).

Note 1: springwood (0.25 mm thick)

2: summerwood (0.25 mm)

3: springwood (0.5 mm)

4: summerwood (0.5 mm)

5: springwood (0.2 mm)

6: springwood (delignified) (0.2 mm)

7: summerwood (delignified) (0.25 mm)

8: springwood (delignified) (0.5 mm)

9: summerwood (delignified) (0.5 mm)

プロットすると Fig. 4 のとおりである。これから μt と I_{002} との間に比例関係のあることがわかる。またこの μt は密度 (ρ) と試料の厚さ (t) に依存すると考えられる。これに関して Krimm⁵⁾ は、ポリエチレンの密度と厚さの関係について 2θ が適当な数個の回折点における強度を測定し、 ρt と回折強度との間に直線関係を認めている。また Kratky⁶⁾ は試料の厚さがきわめて大なところでは ρt が増すにしたがって極大を示し、それから減少する曲線を描くことを報告している。それゆえ、 ρt すなわち μt のある範囲の値までは μt と回折強度との間には比例関係が成立すると考えられる。したがって、ここに取り上げるような春材と夏材のように密度がことなる試料の測定にあたっては、個々の試料の μt 値を測定しそして実験的な係数を求め得られたX線回折曲線の強度を補正するか、または測定時に試料の μt 値が同一になるように試料を調整しX線回折を行なう必要がある。

具体的な実験法としては、透過係数 (μt) の測定はゴニオメーター中に基準となる木材試料をお

き、その (002) 面の反射強度 ($2\theta = 22.6^\circ$) が 500 c. p. s. とするように発散スリット、X線電圧、電流を調整し照射X線強度 (I_0) を選んだ。つぎに $2\theta = 22.6^\circ$ に検出器 (ガイガーカウンター) を固定し、発散スリット・散乱スリットを一定値に固定し、発散スリットのすぐ後方に μt 試料台をセットし試料をとりつけ、透過X線強度 (I) を測定した。透過係数 (μt) の算出は (2) 式によった。

この方法を用いて、トガサワラ (第40年輪) の春材と夏材とから得た赤道線上および (002) 面の弧に沿う回折強度曲線を自記記録すると Fig. 5 のとおりである。この曲線および同様に別アカマツ材について得た曲線から、結晶化度は Hermans 法⁷⁾、ミセル傾角は Preston 法⁸⁾ を用いて計算したがその値を Table に示す。Table からわかるように、ミセル傾角は春材が夏材より大であるが、結晶化度は両者であまりかわらない。佐伯¹⁾ は酸加水分解法を用いて、スギ材の非晶化度をしらべ、春材と夏材のちがいは 0 ~ 2% としており、この結果とよく対応している。しかしなが

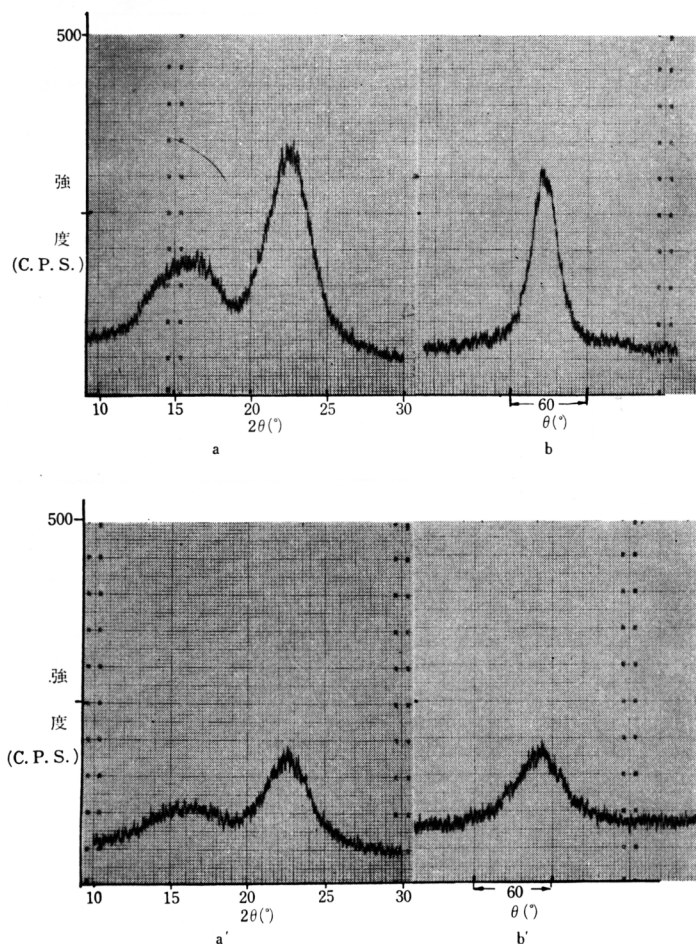


Fig. 5. X-ray diffraction curves of the 40th annual ring of *Pseudotsuga japonica* disk recorded with the constant transmitted coefficient of X-ray to specimens.

Note: a, a'; scans on the equatorial line of springwood (a') and summerwood (a). b, b'; scans of (002) plane ring of springwood (b') and summerwood (b).

Table Crystallinity and micell angle of the wood of *Pinus densiflora* and *Pseudotsuga japonica* measured by means of X-ray diffraction.

	<i>Pinus densiflora</i>		<i>Pseudotsuga japonica</i>	
	Springwood	Summerwood	Springwood	Summerwood
Crystallinity (%)	48	49	46	50
Micell angle (°)	25	19	25	14

ら、結晶化度に関する値は、前述の電子顕微鏡像での見かけのマイクロフィブリルの平行度からの推定と矛盾するが、このことについてはさらに検討を要する。

渡辺⁹⁾は、セルロースのX線による結晶化度の算出について報告し、その粉末の配向性・充填度を考慮して一つの提案を行なっているが、ここでも問題となるのはマクロな密度すなわち試料の充填度である。

以上は、密度の著しくことなる春材と夏材のX線回折強度値から結晶化度・ミセル幅などを求めて比較する場合の一つの提案と、これを用いて得た春材および夏材の仮道管膜に関する構造上の資料である。こんど、木材切片の赤外分析法研究によって上述の結果を追究するとともに、さらに木材の微細構造に関する知見を発展させたい。

引用文献

- 1) Saiki, H.: Influences of wood structure on radial variations in some physical properties within an annual ring of conifers. *Memories of College of Agriculture, Kyoto University*, **96**, 47~73 (1970)
- 2) Bailey, I. W. and Vestal, M. R.: The orientation of cellulose in the secondary wall of tracheary cells. *J. Arnold Arboretum*, **18**, 185~195 (1937)
- 3) Preston, R. D.: The molecular architecture of plant cell walls. (Chapman & Hall) (1952)
- 4) Harada, H.: Ultrastructure and organization of Gymnosperm Cell Walls. In "Cellular Ultrastructure of Woody Plants". (Syracuse University Press) 215~233 (1965)
- 5) Krimm, S. and Tobolsky, A. V.: Quantitative X-Ray Studies of Order in Amorphous and Crystalline Polymers. *J. Polymer Sci.*, **7**, 57~76 (1951)
- 6) Kratky, O. and Krausz, A.: Über die Herstellung von Faserpräparaten für die vergleichende röntgenographische Messung des Kristallinen Anteiles. *Kolloid Z.*, **151**, 14~18 (1957)
- 7) Hermans, P. H. and Weidinger: Quantitative X-Ray Investigations on the Crystallinity of Cellulose Fibers. A Background Analysis. *J. Appl. Phys.*, **19**, 491~506 (1948)
- 8) Preston, R. D.: Interdisciplinary approaches to wood structure. In "Cellular Ultrastructure of Woody Plants". (Syracuse University Press), 1~31 (1965)
- 9) 渡辺貞良・赤堀忠義: X線法によるセルロース繊維の結晶化度の測定, *工化誌*, **72**, 1565~1572 (1969)

Résumé

X-ray diffraction curves of the spring-and summerwood of a few softwoods have been obtained by making constant the transmitted coefficient of X-ray radiations through wood specimens.

It has been shown, from this examination, that the degree of crystallinity of the cellulose in summerwood is not as great as presumed (Fig. 5 and Table).