

氏 名	堀 律 子
学 位 の 種 類	博 士 (農 学)
学 位 記 番 号	農 博 第 1363 号
学位授与の日付	平 成 15 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	農 学 研 究 科 森 林 科 学 専 攻
学位論文題目	Structural analysis of wood cell walls by using microdiffraction and FT-IR spectroscopic methods (微小部回折法及びFT-IR分光法を用いた木材細胞壁の構造分析)
論文調査委員	(主 査) 教 授 伊 東 隆 夫 教 授 東 順 一 教 授 藤 田 稔

論 文 内 容 の 要 旨

木材細胞壁は主にセルロース、ヘミセルロース、リグニンからなる複雑な構造体であり、その細胞構造は木材の物理的性質を左右する。本論文では回折法、分光法を用いた微小部での分析により木材細胞壁中のセルロースマイクロフィブリルの構造的性質やその他の化学的性質を明らかにすることを目的とした。

第1章では、形成層帯を含む発達段階の針葉樹木部細胞から放射光X線を用いた微小部X線回折により発達段階の異なる細胞壁のセルロースの高次構造の変化を明らかにした。一次壁の領域では、X線回折においては解析に足る十分な強度の回折像を得ることができなかった。しかし電子回折では非常に弱いセルロースの子午線(004)面由来の回折のみが得られた。これらのことより、木材の一次壁のセルロースは低結晶性であり、そのマイクロフィブリルは横断面では乱れているが縦方向では比較的規則的に配列していることが示されバラの培養細胞やコットンの一次壁での回折法による結果と矛盾しないと推論した。二次壁堆積過程ではセルロースの結晶幅が $P < S_1 < S_2$ 層の順に増加することを示唆した。第2章では、微小部X線回折法を楽器用材として非常に高い評価を受けているシトカスブルースを含む12種の針葉樹細胞壁に適用して得た早材、晩材それぞれのセルロースの結晶学的情報を音響特性の指標となるヤング率、内部摩擦の測定結果と比較した。ヤング率が高く内部摩擦が小さい(それぞれ音響特性が優れていることを示している)材では晩材ばかりでなく早材のマイクロフィブリル傾角が小さい値をとることを示した。また、早材・晩材間でのマイクロフィブリル傾角の差が小さいことも優れた音響特性を与える要因であることと考察した。結晶学的情報及び解剖学的特徴を加え、多変量解析を行った結果もこの考察を支持した。晩材率も音響特性に影響を与え、シトカスブルースに特徴的に認められた晩材率が小さく早材のマイクロフィブリル傾角が小さいことが優れた音響特性を引き出す要因であると考えた。第3章では、同一樹種を含む19個の針葉樹から顕微赤外分光法を用い早材、晩材、放射柔組織の化学成分を測定した。ヘミセルロースの定性を行うのに有効であると報告のある $1200-800\text{cm}^{-1}$ の領域について解析を行った。スペクトルの差は非常に小さく、有効な違いを見つけることが困難であった。そこで、非常に小さなスペクトルの差を基にグルーピングを行うことが可能である主成分分析を行った。この結果、樹種が異なるにもかかわらず細胞壁の種類ごとの分類が可能であることを明らかにした。このことから細胞壁成分の違いが樹種よりも細胞種間でより大きいことを示していると推定した。さらに、それぞれの細胞壁に特徴的な化学成分も推定した。その結果、晩材ではセルロースの量が早材より多く、放射柔組織では仮道管よりペクチンの量が多いことを示した。第4章では、小角X線散乱と全反射赤外分光法を用いスギとユリノキの枝におけるマイクロフィブリル傾角と細胞壁成分の変化の相関を分析した。スギの枝の各部位ではマイクロフィブリル傾角と細胞壁のレオロジー的特性に影響を与えるとされる非共役カルボキシル基に帰属されるリグニンの量も変化していることを示した。一方、ユリノキのあて材では、セルロース量が多いゼラチン層が形成されていないにもかかわらず、上側でセルロース含量が多く、マイクロフィブリル傾角が小さかった。これは上側で引張応力が発生していることを示唆している。スギ、ユリノキいずれの場合でもマイクロフィブリル傾角ばかりでなく細胞壁の成分がその部位で要求される機能的特性に対応して変化していると推論した。マイクロフィブリル傾角と細胞壁成分との

相関も考察し、スギではリグニンとセルロースがマイクロフィブリル傾角にそれぞれ正と負の相関関係があり、ユリノキではキシランとマイクロフィブリル傾角に正の相関関係があると推定できた。

論文審査の結果の要旨

木材細胞壁の微細構造は古くから研究されてきたが、従来のX線回折法では微小部位での精査が困難であった。本論文は、木材細胞壁の微細構造を最新のX線回折法を用い、また分光法も併用して分析を試みたものであり、評価すべき主な点は以下のとおりである。

1. 放射光X線を用いた回折法により木部形成過程の細胞壁のセルロースの高次構造の変化を初めて明らかにした。一次壁のセルロースは放射光X線を用いても十分な回折像が得られず、低結晶性であることが示唆された。さらに電子回折において(004)面の反射のみが観察されたことにより、一次壁のセルロースマイクロフィブリルは横断面では乱れているが縦方向では比較的規則的に配列していることが考えられ、バラの培養細胞やコットンの一次壁でのセルロースマイクロフィブリルで提唱されていたことを木材の一次壁において実証した。また、二次壁においてはセルロースマイクロフィブリルの結晶幅が壁の発達に伴い $P < S_1 < S_2$ 層の順に増加する傾向にあることを初めて報告した
2. 優良な音響材であるシトカスブルースと他の針葉樹材を用い、物性と細胞壁のセルロースの結晶学的構造および組織構造的情報を加え、細胞壁の微細構造と物性がどのように相関関係があるかを考察した。従来からマイクロフィブリル傾角が音響特性に影響を及ぼしていることが知られているが、本論文では微小部X線回折を早材・晩材に適用することにより早材のマイクロフィブリル傾角が音響特性に大きな影響を与えている可能性を示した。
3. 12種の針葉樹細胞壁中の多糖類の分析に顕微赤外分光法と統計手法を組み合わせたケモメトリクス法を試みた。成分比の違いは樹種よりも細胞種間で大きいことが明らかになった。これは完全に木化した細胞壁への応用例の1つである。
4. 枝材を用いて小角X線散乱によりマイクロフィブリル傾角を測定するとともに、赤外分光法により細胞壁中の化学成分を分析した。枝でマイクロフィブリル傾角と化学成分が変化している様子を示し、そこで発生している応力など物性にかかわる要因を考察した。またマイクロフィブリル傾角と細胞壁成分との相関関係を考察した結果、マイクロフィブリル傾角とセルロースが負の相関関係がある可能性を示唆した。

以上のように、本論文は細胞壁の主成分であるセルロースマイクロフィブリルを中心に細胞壁の微細構造を精査し、成長に伴う変化や物性との相関を考察したものであり、木質細胞構造機能学、セルロース化学、森林生化学などに寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成15年4月10日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。