学 位 論 文 題 名

マングローブ樹木リグニンの化学的性質に関する研究

学位論文内容の要旨

マングローブは、熱帯・亜熱帯の海岸や河口の汽水域という特殊な立地に生育する植物群落の呼称である。代表的な純マングローブ種であるヒルギ科の樹木は高木をなし、森林資源としても重要である。また、その根の形状と大型の胎生種子に特徴がある。胎生種子とは、母植物体に付いた状態で胚軸が発達・伸長したものをさし、母樹より落下後、発根し本葉を発し幼樹を形成する。現在、マングローブ林の造林体系はまだ確立されていない。一方、マングローブ樹木の化学的性質に関する知見も十分に得られていない。特に、胎生種子の化学的性質は解明されていない。

本論文は、マングローブ樹木の化学的性質を明らかにし、大本植物を木たらしめるに重要な木質化を考察し、これに欠くことの出来ない成分であるリグニンに焦点を合せ、その化学的性質を解明することを目的とした。

1. マングローブ樹木の材部と胎生種子の化学成分組成

タイ国産12種、本邦産4種のマングローブ樹木の材部及び本邦産3種の胎生種子について、化学成分組成を検討した。材部の成分組成は樹種間で相違があることを示した。本邦産主要広葉樹と比較し、アルコール・ベンゼン抽出成分とホロセルロース量はほぼ同程度であり、リグニンはやや低い値を、灰分は高い値を示した。胎生種子の成分組成においては、抽出成分はそれぞれの材部より高く、ホロセルロースと α -セルロースは非常に低い値を示し、ヘミセルロースの糖組成も材部と差異を示した。

材部と胎生種子の成分組成の特徴的な差異は、胎生種子はホロセルロースが少なく、20～43%と多量のデンプン含有していたこと及び縮合型タンニンを比較的少量に含有していたことであつた。

材リグニンに対する呈色反応は広葉樹リグニンの特徴を示した。しかし、胎生種子リグニンに対する呈色反応は極めて弱いか観察し難い結果を与えたが、胎生種子のリグニン量は母樹とほぼ同一か、それより高い含有値を示した。胎生種子リグニンがどのような性状であるか、また、胎生種子の木質化過程がどのようなものであるかを精査する必要性を示唆していた。

2. ヒルギ科マングローブ樹木ジオキサリグニンの化学性状

・ 3 樹種の材 DL は、フェノール性水酸基とメトキシル基含有量が、比較試料ブナ材 DL に比較的類似していた。また、赤外線吸収スペクトル分析、アルカリニトロベンゼン酸化分解、 ^{13}C -NMR 分析の結果も同様であった。これに対し、本邦産 3 樹種の胎生種子 DL は、母樹 DL に比べて、窒素含有量とフェノール性水酸含有量が高く、メトキシル基量が低い結果を示した。また、グアイヤシル核に対する p-ヒドロキシフェニル核の割合が高い結果を示した。母樹リグニンと極めて異なった性状であることが示唆された。

3. オヒルギ材部と胎生種子 MWL の化学性状

オヒルギ材 MWL のフェノール性水酸基量及びメトキシル基量は 0.85%、20.84% を示した。これに対し、胎生種子 MWL では、フェノール性水酸基量は 5.06% と材の約 6 倍と高く、メトキシル基量は 1.38% と材の $1/15$ と大変低い値を示した。材 MWL の S/V 値と H/V 値は、オヒルギでは 3.62、0.01 を、ブナでは 2.81、0.02 を示した。胎生種子 MWL では、S/V 値は 0.44 と材より $1/7$ と低く、H/V 値は 0.12 と S/V 値と対象的に材の約 8 倍の値を示した。胎生種子 MWL は 0.51% と材 MWL の 5 倍以上窒素を含有していた。ブナ材 MWL の重量平均分子量は約 6,200、オヒルギ材 MWL は約 5,700 を示し、胎生種子 MWL の平均分子量は約 2,300 と材の約半分であった。

オヒルギ材 MWL は、元素組成、フェノール性水酸基量、メトキシル基量、紫外線吸収スペクトル分析、赤外線吸収スペクトル分析、アルカリニトロベンゼン酸化分解、 ^{13}C -NMR スペクトル分析及び GPC 分析の結果がブナ材 MWL に近似していた。一方、胎生種子 MWL は、リグニンの特徴であるメトキシル基が極めて少なく、窒素含有量とフェノール性水酸基量が多く、構成フェノール単位としてグアイシル核に対する p-ヒドロキシフェニル核の比が高い、重量平均分子量が低い等の特徴が認められた。

マングローブ材リグニンは比較試料温帯酸広葉樹ブナ辺材リグニンに近い化学構造と化学的性質である。これに対し、胎生種子リグニンは母樹リグニンと極めて異なった化学構造と化学的性質であることが示唆された。

樹上で成熟した胎生種子中のリグニンは、これらの特徴から樹木の新生組織リグニンや培養カールのリグニンに比較的近い化学構造と性質であり、木質化の初期に生成するリグニンと推定された。また、構成フェノール単位として p-ヒドロキシフェニル核を含むことから、草本類のリグニンに似ていることが考察された。

4. オヒルギ胎生種子の組織化学的観察

樹上で胚軸が伸長し、母樹より落下直前の成熟した胎生種子においては、その胚軸に維管束が観察され、1 次木部が確認できた。しかし、分裂組織はまだ輪をなしておらず、束内形成層と束

間形成層の段階であり、2次木部はまだ分化していなかった。1次木部細胞壁は、二重染色、フロログルシン塩酸反応による呈色及び紫外線吸収から、この段階で木質化が始まっていることが確認された。

母樹から離れた胎生種子は、発根、発芽後、直ちに、急激な細胞分化を始めた。若い幼樹の元来胚軸であった部位では、1次木部の外側に2次木部及び束内形成層と束間形成層とが結合した形成層が観察された。2次木部は木質化が進行し、肥大生長が観察されたが、この元来胚軸であった部位の伸長生長は観察されなかった。

芽生え部では、広葉樹の細胞分化と木質化の過程が観察された。

樹上においては成熟した胎生種子の木質化過程が未熟な段階であることは、胎生種子は母樹に付いており、2次木部を形成し木質化して胚軸の物理的強度を増す必要がなく、マングローブ胎生種子の異常に伸長した胚軸の機能は、胚が海水に浸からないようにする働き及び発根や発芽に必要なデンプンの貯蔵組織としての働きと推察された。しかし、発根、発芽後は、幼樹の元来胚軸であった部位においても物理的強度が必要となる。2次木部が形成され木質化が進む。更に、生長に必要な養分等の輸送のため細胞がより分化すると推察された。

以上、本研究はマングローブ樹木、胎生種子の化学的性質を明らかにした。特に、木質化に強く関与するリグニンの化学的性質を検討し、材リグニンと胎生種子リグニンとに著しい差異がある。材リグニンは広葉樹シリンジルリグニンであるが、樹上においては成熟した胎生種子リグニンはp-ハイドロキシフェニル核に富み、窒素を含有するリグニンであり、木質化初期に相当するリグニンであることを明らかにした。更に胎生種子の成熟、落下、発芽から幼芽から幼樹形成に至る木質化と細胞分化を考察した。

これらの成果は、今後、マングローブ資源の育成及び利用拡大の基礎となる。

学位論文審査の要旨

主査	教授	笹谷	宜志
副査	教授	寺澤	實
副査	教授	深澤	和三
副査	助教授	佐野	嘉拓

本論文は7章からなり、図20、表22、写真48、文献103を含む頁数150の和文論文であり、別に、

参考論文15篇が付されている。

マングローブは、熱帯・亜熱帯の海岸や汽水域に生育する植物群の呼称で、代表的な純マングローブ種であるヒルギ科の樹木は高木になる。マングローブは大型の胎生種子を生じ、根の形状に特徴があり、また森林資源としても重要である。胎生種子とは母樹についた状態で胚軸が発達・伸長したものを指し、母樹より落下後、発根し本葉を発し、幼樹を形成する。

本論文はマングローブ樹木木部および胎生種子の化学的性質を知るとともに、これらのリグニンの化学的性質を明らかにし、さらに胎生種子から幼樹にいたる過程での木質化を組織化学的に考察したものである。

本研究の結果は次のように要約される。

- 1) タイ国産12種、本邦西表島4種のマングローブ木部の化学組成は樹種間で相違が見られたが、本邦産広葉樹46種の化学組成と比較し、木材多糖は同程度、リグニンはやや低く、抽出成分は高い値を与えた。この結果は、これらの樹種が化学的に有用な資源であることを示唆した。西表島産ヤエヤマヒルギ *Rhizophora stylosa* Griff., オヒルギ *Bruguiera gymnorhiza* (L.) Lamk., メヒルギ *Kandelia candel* (L.) Druce 材ジオキサシリグニン (DL) の官能基分析, UV, IR, ^{13}C -NMR スペクトルの分析, アルカリニトロベンゼン酸化分解等の結果, 分解生成物のバニリンに対する *p*-ヒドロキシフェニルベンズアルデヒドの割合がブナ材 DL より若干高い結果を示したが、シリングアルデヒドの割合はブナ材 DL とほぼ同程度であった。即ち、マングローブ材リグニンはシリング核を主要な構成単位とするリグニンであることが明らかとなった。
- 2) 西表島3種マングローブ胎生種子の化学組成は木部の化学組成に比べ、高いデンプンおよびタンニン量を示し、バイオマス資源としての利用の可能性を示唆した。しかし、木材多糖は極めて低かった。一方、リグニン量は木部リグニン量と同程度であるにも拘らずそのリグニン呈色反応に顕著な差異が認められた。これは両者のリグニン構造の相違によるものと考えられ、その内容を検討した。3種マングローブ胎生種子 DL の分析結果はそれらの母樹 DL に比べ、フェノール性水酸基、窒素含有量が高く、メトキシル基は著しく低く、またアルカリニトロベンゼン酸化分解物生成量も低かった。バニリンに対する *p*-ヒドロキシフェニル核の割合は非常に高く、シリング核単位はバニリン (グアヤシル核) と同程度であることを示した。これはメトキシル基の少ない単位に富むリグニンであることを示唆した。オヒルギ胎生種子磨砕リグニン (MWL) の重量平均分子量 $\overline{M}_w$ は母樹材 MWL の $\overline{M}_w$ の約 $1/2$ であった。従って、胎生種子リグニンは母樹材リグニンに比べ、 $\overline{M}_w$ が小さく、メトキシル基置換の少ない即ち *p*-ヒドロキシフェニル核に富むリグニンであり、材リグニンと著しく異なるリグニンである

ことを示した。シリングル単位が材リグニンより少ない構造はリグニンの呈色反応が材リグニンとは異なり不鮮明にしている結果を良く説明するものである。

3) 母樹上の成熟した胎生種子を組織的・化学的に観察すると、維管束、木質化した1次木部が認められるが、2次木部は未だ観察されない。1次木部の紫外線(UV)吸収スペクトルの $\lambda_{\max}$ は285 nmにあり、リグニン以外のフェノール類の沈着をも示唆した。母樹から離れた種子は発根・発芽後、直ちに急激な細胞分化を始め、若い幼樹の元来胚軸である部位の1次木部の外側に2次木部や形成層が認められた。2次木部の $\lambda_{\max}$ は280 nmにあり、これはグアヤシル核に富むリグニンの存在を示した。芽生え部の1次・2次木部・髄はいずれもUV吸収が認められ、その $\lambda_{\max}$ は各々282 nm, 277 nm, 280 nmであり2次木部の吸収はシリングル核由来の吸収であり、材リグニンの結果と一致した。

以上、本研究はマングローブ木部リグニンが広葉樹を特徴づけるシリングル骨格に富むリグニンであり、一方、胎生種子リグニンはメトキシル基置換単位の少ない全体としてp-ヒドロキシフェニル単位に富んだ構造のリグニンであり、木部と胎生種子間に顕著な差のあることを初めて明らかにした。p-ヒドロキシフェニル単位の存在は樹木の新生組織のリグニン構造に特有のものであり、木質化初期に生成するリグニンであることを示した。またこれまで全く知られていない胎生種子の落下後、幼樹形成に至る木質化を組織化学的に明らかにしたものであり、これらの成果は関連分野で高い評価を受けている。本研究は今後のマングローブの研究に重要な知見と指針を与えるものである。

よって審査員一同は、別に行った学力確認試験の結果と合わせて、本論文の提出者、飯島倫明は博士(農学)の学位を受けるのに十分な資格があるものと認定した。