

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 相見 光

論文題目 **Structural characteristics of small lignin fragments retained in water soluble polysaccharides extracted from MWL isolation residue**

(MWL 抽出残渣から得た水溶性多糖類に含まれる小断片リグニンの構造)

リグニン-多糖間の結合（以下 L-C 結合）の存在やその性質等に関しては、これまでも多くの検討がなされており、この結合の存在が木材からのリグニンの分離を妨げている大きな要因の 1 つであり、木材から高収率かつ未変質でリグニンを単離することが困難であることの原因でもあると考えられている。これらのことより、L-C 結合の性状を理解することは非常に重要である。

L-C 結合の結合様式および結合の近傍に存在すると考えられる多糖類の構造については、未だ確定的なものではないものの多数の知見が得られている。しかし、L-C 結合の近傍に存在するリグニンが、どのような構造的特性を有しているかについては、ほとんど知見が得られていない。多糖類側の知見が多く得られていることには、多糖類分解酵素処理により L-C 結合近傍に存在する糖残基を試料中に濃縮することが可能であることが大きく貢献しているといえる。

本論文では L-C 結合近傍に存在するリグニン部分の性状を明らかにする目的で、磨砕木粉から多糖に伴って抽出される小断片リグニンに焦点を当て、その性状について検討を行った。このような小断片リグニンを可能な限り未変化の状態で抽出・単離するために、Björkman LCC 抽出溶媒を中心に各種溶媒系について検討を行った結果、リグニンに対する

多糖量比が最も高く、特徴的な画分が得られる 60°Cでの水抽出によることとした。

スギおよびマカンバの磨砕リグニン (MWL) 抽出残渣から、水抽出画分としてリグニンをそれぞれ 5.3%および 8.5%含有する画分が得られた。これらの画分を多糖類分解酵素処理した後、ゲルろ過法を用いて処理前後の多糖とリグニンの分子量分布変化を調べた。その結果、多糖類分解酵素処理の前および後のいずれにおいても、大部分のリグニンが多糖とともに挙動したことから、両者の間には化学結合あるいは何らかの安定な相互作用が存在すること、および抽出画分中のリグニンが小断片であると考えられることが明らかとなった。

このようなリグニン小断片の化学構造的特性を、アルカリ性ニトロベンゼン酸およびオゾン酸化分解によって検討した。アルカリ性ニトロベンゼン酸化の結果、スギの場合には他のリグニン画分との間で特に大きな相違は見られなかった。しかし、マカンバの場合には、他の画分に比べ極めて高いシリングアルデヒド/バニリン比 (S/V 比) が得られたことから、マカンバ水抽出画分中の非縮合型リグニンは、シリング核に富むことが明らかとなった。また、オゾン酸化分解の結果、両樹種の水抽出画分ともに、リグニン側鎖β位に C-アリアル結合を有する構造(β-5、β-1構造)由来の生成物が他の画分よりも多く、その立体構造比 (*threo/erythro* 比) が極めて高いことがわかった。これらの結果は両樹種より得られた水抽出画分に含まれる小断片リグニン中の C-アリアル結合が *threo* 型のものが多いこと、さらに C-アリアル結合のうちβ-5構造は *trans(erythro)* 型のみ存在することが知られていることを考えるならば、他の画分に含まれるリグニンとは異なって、β-1構造に富むことを示している。

次いで、リグニン生合成過程において、β-1構造とともに生成すると考えられるグリセルアルデヒド-2-アリアルエーテル型構造の存在量についてオゾン分解法を用いて検討した。その結果、グリセルアルデヒド-2-アリアルエーテル型構造についても、他の画分に比べ両樹種の水抽出画分に多量に含まれていることが確認された。β-1構造とグリセルアルデヒド-2-アリアルエーテル型構造は、ともにβ-O-4構造に富むエンドワイズ・リグニンに特徴的であると考えられており、以上の結果は L-C 結合近傍のリグニンがエンドワイズ・リグニンの特徴を有していることを示している。

以上、本研究はリグニン-多糖間結合近傍のリグニンの化学構造上の特徴について明らかにしたもので、木材化学の基礎および応用上極めて有用であり、審査委員一同は申請者が博士(農学) に相当すると判断した。