

[ 別紙 2 ]

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 藤本 文

論文題目

Effect of milling on the structure of lignin  
(機械的摩砕によるリグニン構造の変化に関する研究)

### 1 緒言

木粉を摩砕した後、含水ジオキサソで抽出することによって単離される摩砕リグニン (Milled wood lignin, MWL) は、プロトリグニンに近い性状を示すと考えられ、リグニン研究用試料として広く用いられている。一方、広葉樹リグニンの芳香核構造は木材組織細胞の種類や部位によってシリリングル核 (S 核) とグアイアシル核 (G 核) の比率が異なり、道管壁と木繊維の細胞間層では G 核、木繊維の二次壁では S 核 (温帯産広葉樹) あるいは G 核 (熱帯産広葉樹) が豊富である等、化学構造的に不均一であることが報告されている。また、リグニンの主要な構造であるアリールグリセロール- $\beta$ -アリールエーテル ( $\beta$ -O-4) 構造の側鎖に存在する二つの立体異性体 (エリスロ型、スレオ型) の生成に S 核、G 核の相違が影響を与えることが見出されている。このような細胞種間および細胞壁内におけるリグニン構造の不均一性が、MWL 等の単離リグニンの化学構造にも反映されることが、これまでの検討によって明らかにされている。

本論文は、このような材中のリグニンにもともと存在する化学構造の不均一性 - native difference - に加えて、単離過程での変質 - artificial change - が MWL の化学構造に及ぼす影響の定量的な評価を試みたものである。

第 1 章で関連する既往の知見を概観するとともに、第 2 章においてはブナ (beech;

*Fagus crenata* Blume) 木粉をトルエン中および空気中で振動式および遊星式ボールミルによって摩砕し、摩砕木粉中のリグニン構造の経時的な変化をオゾン分解法、アルカリ性ニトロベンゼン酸化分解法により検討している。前者においては $\beta$ -0-4 構造の2つの立体側鎖構造(エリスロ型、スレオ型)から得られるエリスロン酸(E)およびスレオン酸(T)の生成量および量比、また後者については芳香核構造から得られるシンリンガルデヒド(S)およびバニリン(V)の生成量および量比をもとに検討した結果、トルエン中および空気中のいずれにおいても、摩砕時間の増大と共にE/(E+T)比の低下、(E+T)量の減少が見られた。このことから摩砕によってリグニン中の側鎖 $\beta$ -0-4構造の分解が進行していること、およびその変化がエリスロ型構造に立体優先的に起きていることを見出している。一方、摩砕にともなう芳香核構造の変化が非常に軽微であることをニトロベンゼン酸化生成物量(S+V)およびS/(S+V)比から確認している。

第3章においては木粉に対する摩砕の効果を評価する指標として従来から用いられてきた摩砕時間は、摩砕時の条件によって同一時間での摩砕の進行の程度が異なるために適切ではなく、一定条件で摩砕木粉から抽出可能なリグニンの割合を指標とすることが適切であると結論している。第4章においては、MWLの性状と摩砕条件との関連について、前章までの知見をもとに詳細に検討し、摩砕の進行とともにG核に富み、スレオ型 $\beta$ -0-4構造に富むリグニン部分から順に含水ジオキサンによる抽出が可能となること、摩砕時間の増大とともに摩砕自身による構造変化が無視しえなくなることを明らかにし、MWLを使用したリグニン研究においては、リグニン構造の不均一性に起因するnative differenceに加えて、単離過程における構造変化、すなわちartificial changeにも留意することが必要であるとしている。また、第5章においては、MWL抽出残渣中に存在するリグニンの化学構造にも摩砕による影響が認められることを明らかにしている。

以上、本研究は代表的な単離リグニンであるMWLの性状に影響を及ぼす要因について定量的な評価を行ったもので、リグニン化学における極めて貴重な基礎的知見を得ている。よって審査委員一同は、本申請者が博士(農学)に相応しいと認めた。