

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 王 志国

本研究は、通常用いられる溶媒を用いて、リグノセルロース系試料を溶解できる溶媒システムを開発すること、そして、この溶媒形を用いた植物細胞壁の構成成分の化学分析法を確立することを目的とした。

塩化リチウムを含むジメチルスルホキシド (LiCl/DMSO) がリグノセルロース試料の新しい溶液として用いられることを見出し、その際必要となるリグノセルロース系試料の前処理として、ボールミル粉碎前処理、そして、エチレンジアミン前処理、の二つの方法を行った。これらの処理法は、リグノセルロース系試料を構成する化学成分の変質が最小になるように、との観点から確立された。次いで、この溶媒システムを用いたリグノセルロース系試料溶液から、リグニン、リグニン-糖結合体 (LCC)、多糖類を分画する方法を確立した。この分画法を用いた分析の主要な目的は、植物細胞壁におけるリグニン、ヘミセルロース、セルロースの相互の関係と可能な相互作用を明らかにすることであった。

1. ボールミル粉碎前処理による木粉の LiCl/DMSO システムへの溶解

LiCl/DMSO 溶媒システムは、遊星式ボールミルによってある条件下で 2 時間磨砕した木粉を完全に溶解することができた。ニトロベンゼン酸化、オゾン酸化法による分析によって、この条件下での 2 時間の磨砕では、リグニンの構造変化は小さいことが明らかになった。一方、セルロース結晶領域は 1 時間の磨砕でもほぼ完全に消失した。すでに報告されている他の溶媒システムと比較した場合、LiCl/DMSO 溶媒システムの利点は、溶解性が高いこと、リグニンの構造変化が遥かに小さいこと、および、単純な溶媒を採用していること、などである。溶媒として単純なことの利点は大変大きく、この溶液はそのまま、紫外線吸収、核磁気共鳴などのスペクトル分析に用いることができる。例えば、この溶媒を用いて、全木粉の核磁気共鳴スペクトルが誘導体化せずに、初めて測定された。また、細胞壁に存在する全リグニンを対象とした紫外吸収スペクトルや 280nm におけるグラム吸光係数も初めてこの溶媒システムによって測定された。このようにこの溶媒システムは、今後、木質細胞壁のスペクトル分析法の発展に大きく寄与すると期待される。

2. エチレンジアミン前処理によるリグノセルロース系試料の LiCl/DMSO システムへの溶解

ボールミル粉碎前処理はセルロースの低分子化ならびに結晶領域の消失をもたらす。したがって、セルロース重合度を高く保ったままでリグノセルロース系試料を溶解するには別の前処理が必要となる。この観点からエチレンジアミン前処理法が開発された。リグノセルロース系試料をエチレンジアミンに漬けた後、ある一定程度までエチレンジアミンを取り除くと、試料は LiCl/DMSO 溶媒システムに溶解する。この前処理法によっては木粉

のように高いリグニン含有量の試料は溶解できないが、化学パルプを含めてリグニン含有量が 11%ほどまでの試料や様々なセルロースを溶解することができる。この前処理によってセルロースの結晶型は変化するが、結晶化度や分子量は低下しないと考えられ、高リグニン含量セルロースの溶解法として様々な応用が期待される。

3. LiCl/DMSO 溶媒システムを用いた木質細胞壁構成成分の分画と分析

LiCl/DMSO 溶媒システムを用いた分画法は、リグノセルロース溶液を出発としてそれを貧溶媒に順じ滴下する分画法、前処理した固体試料を溶解力の低い溶媒から高い溶媒へと順じ溶解させ最終的に全てを溶解させる分画法、と言う基本的に異なった 2 つのものを試みた。溶媒の溶解力は、DMSO 中における LiCl 濃度を変えることによりコントロールした。従来の方法では、木質細胞壁の高々30%ほどが分画されるに過ぎず、残りの 70%は分画されずに残された。本手法では、全木質細胞壁分画し溶液として分析することができる。その結果、溶媒の特性ならびに磨砕の程度が重要な因子となる区分（従来法で分画された区分）、それに加えてセルロースの溶解が因子となる区分、さらに木材成分間の相互作用も因子となる区分、の 3 区分が存在することを明らかにした。この最後の区分は、真の意味での LCC (Lignin-Carbohydrate Comolex) であると考えられた。この区分の化学分析結果を他の区分のものと比較することにより、細胞壁を構成する成分間の結びつきにおけるヘミセルロースの重要性を明らかにした。

このように本研究では、リグノセルロース系試料の溶解法を確立することによって、従来では不可能であった木質細胞壁分析を可能にした。この成果は植物細胞壁化学構造のより良い理解を可能にする貴重な示唆に富んだものである。従って、審査委員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。