

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 黄 昱 (Huang Yu)

セルロース、リグニン、ヘミセルロースの三者は、細胞壁中で物理的・化学的に密接に関連しあって存在し、物理的にも化学的にも強固で安定な木質細胞壁を形成している。リグニンおよびヘミセルロースについては、裸子植物および被子植物では化学構造が異なっていることが古くより知られている。一方、東京大学木材化学研究室における一連の研究は、広範な多様性を示す被子植物リグニンの化学構造上の特徴は、シリングル比（芳香核に占めるシリングル核の割合）を指標として統一的に示すことができることを明らかにした。

細胞壁におけるリグニンと多糖類の密接な関係を考えるならば、リグニン構造の多様性と、多糖類、特にヘミセルロースの化学構造の多様性は対応していると考えるのが自然である。本研究は、ヘミセルロースの化学構造上の多様性がリグニンのシリングル比との対応において記述できるかどうかを検討した。

まず、広範な樹種（広葉樹 48 種、針葉樹 14 種）について、多糖類の構造解析と各種のリグニン構造解析を行った。細胞壁中のグルカンの含有量はほぼ 40~50%の範囲に見出されるがシリングル比には影響されなかった。一方、キシラン含有量はシリングル比の増大とともに上昇する傾向が見られた。シリングル比が高くなるとともにリグニン量は減少するが、その際にリグニン量の減少を補って上昇するのはセルロースでは無くヘミセルロースであることが示唆された。ヘミセルロース内の変動を見ると、シリングル比の増大とともにキシラン/マンナンの比が上昇する傾向が見られた。

この結果は、シリングル比の高いリグニンは、キシラン/マンナン比の高いヘミセルロースとより密接な関係にあることを示唆するが、この点を検証するために、一つの樹種（ブナ）について細胞壁成分を分画し各フラクションに含まれるリグニンとヘミセルロースの構造の関係を調べた。細胞壁成分の分画には、含水ジオキサン抽出について、塩化リチウム(LiCl)濃度を段階的に高めたジメチルスルホキシド(DMSO)を用いて順次細胞壁を抽出する方法を用いた。各段階における可溶部と不溶部のリグニン構造を比較すると、シリングル比の高いリグニンの方が溶解しにくいことがわかった。多糖類では、最初の二段階、すなわち、含水ジオキサン抽出区分と LiCl を含まない DMSO で抽出されるリグニン含有量が極めて高い区分を除けば、それ以降の各抽出段階では、不溶部の方が可溶部よりも高いキシラン/マンナン比を示した。これらの結果は、高いシリングル比を持つリグニンと高いキシラン/マンナン比を持つヘミセルロースがより強い相互作用を有することによって抽出に対して抵抗性を示していることを意味する。

以上で見られた、高シリングル比と高キシラン/マンナン比の相関は、リグニンとヘミセルロースという互いに独立したポリマー間の相互作用として発現していると考えられた。一方、リグニンとヘミセルロースの間には、独立したポリマー間の相互作用のみではなく、

化学結合を含む非常に強固な結合あるいは会合も存在していると考えられている。そのような結合あるいは会合に関与するヘミセルロースの性状を知る上では、単離リグニンフラクションに含まれる多糖の解析が有効である。単離リグニン試料として広く用いられる摩砕リグニン (MSL) はリグニン収率が低い等の理由により、細胞壁中のリグニン試料を代表するものとは言えない。そこで、新しく、摩砕を必要とせず高収率で単離リグニンを得ることのできる方法を開発し、MWLなどの低収率で得られる単離リグニンと比較したところ、キシラン/マンナン比が、単離リグニンの性状の違いを非常によく反映する事が分かった。

このようにリグニンのシリングル比は、リグニン構造や含有量と相関するのみならず、ヘミセルロースの構造とも相関しており、細胞壁全体の化学的特徴を特徴付ける重要な指標であることが示された。もしシリングル比が赤外分光スペクトルによって簡便にそして正確に表現できるとすれば、その意義は高い。針葉樹 17 種、広葉樹 48 種について、リグニンに関連する赤外スペクトル上のさまざまな波数を検討した結果、シリングル比は、二つのピーク (1595cm^{-1} と 1509cm^{-1}) の面積比の指数、すなわち、 $\log(1595/1509)$ の一次関数として、0.98 とする高い相関係数で表されることがわかった。アカシア属 17 樹種、あるいは、ユーカリ属 14 樹種というシリングル比の分布範囲が狭いグループ内に限っても、0.90 以上の相関係数が保たれた。また、これにより広葉樹と針葉樹は完全に分離された。

このように本研究では、リグニン化学構造の指標としてシリングル比をとることによって、リグニン化学構造とヘミセルロースの化学構造の間に一定の相関があることを示すことができた。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。