

氏名(本籍)	なか がわ あき こ 中 川 明 子 (愛知県)
学位の種類	博 士 (農 学)
学位記番号	博 甲 第 1,810 号
学位授与年月日	平成10年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	農 学 研 究 科
学位論文題目	分析的熱分解法の広葉樹リグニン解析への応用
主査	筑波大学教授 農学博士 黒田 健一
副査	筑波大学教授 農学博士 富田 文一郎
副査	筑波大学教授 農学博士 前川 孝昭
副査	筑波大学助教授 農学博士 小澤 哲夫

論 文 の 内 容 の 要 旨

本研究は、分析的熱分解法を広葉樹リグニンの構造解析に応用することを目的とし、熱分解ガスクロマトグラフィー (PYGC) および熱分解マススペクトロメトリー (PYMS) を用いてリグニン分析法としての検討を行ったものである。

まず、PYGC を用いて広葉樹リグニン中のシリリングル (S) 型リグニン単位とグァイアシル (G) 型リグニン単位を検討し、リグニン常用分析法のニトロベンゼン酸化の結果と比較した。S/G 比が0.2-5の5種類の広葉樹型リグニンモデル (DHP) を調製し、約100-200 μ gを熱分解した。リグニンのPYGCカラムとして再現性、定量性などの点から無極性の金属キャピラリーカラムを用い、S型及びG型単量体熱分解物をそれぞれ13種類分析した。単量体熱分解物の収率は10-20%でニトロベンゼン酸化の収率の約半分であったが、熱分解物のS/G比はニトロベンゼン酸化により求めたS/Gとよく一致した。DHPで得られた知見を基に、S/G比が1-3に亘る13種の広葉樹をPYGCにより分析した。DHPと同様の熱分解物が得られ、分解物のS/G比もニトロベンゼン酸化によって得られたS/G比とよく一致した。以上のモデルおよび木粉の結果から、PYGCがリグニン分析法として有効であることを明らかにした。

S/G比がさらに微量な試料からも得られるか否か検討した。DHP約1 μ gをPYMSにより分析した。主要なイオンは、PYGCで定量された単量体熱分解物の分子イオン及びフラグメントイオンと一致した。主要熱分解物の分子イオン強度の変化はPYGCで得られた熱分解物収率の変化に対応した。またPYMSによるS/G比もニトロベンゼン酸化によるS/G比とよく対応し、PYMSもS/G比を調べる方法として有効であった。また、PYGCにおいて観察されなかった二量体熱分解物がPYMSで検出された。とくに、レジノール型構造およびフェニルクマラン型構造に由来する分子イオン (m/z 358, 418) および m/z 272のイオンが顕著にみられた。トチノキ (*Aesculus turbinata* Blume) の磨砕リグニン (MWL) も同様であった。

オンラインメチル化とPYGCを併用し通常のPYGCにおいて分析が困難であった二量体熱分解物を精査した。熱分解メチル化によりDHPの主要構成単位の β - β 型構造単位のレジノール由来の熱分解物 (MW 386, 446), β -5型構造単位のフェニルクマランに由来する熱分解物 (MW 370) および β -1型構造由来の熱分解物 (MW 300) を得た。モデル化合物を用いた熱分解メチル化の実験からレジノール型のピノレジノール、シリングレジンノールはそれぞれがメチル化されたもの (MW 386, 446) が、フェニルクマランではメチル化と同時にC α -O-4結合

の開裂, それに伴って遊離したB環フェノール性水酸基のメチル化, C α -C β 間の二重結合の生成および側鎖の脱離などの反応が起きて生成したスチルベンが主要生成物であった。 β -1型構造由来の熱分解物はPYMSで観察されたm/z 272を与える4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethoxystilbeneがメチル化された3,3',4,4'-tetramethoxystilbeneと帰属した。二重体メチル化物は針葉樹型DHP, トチノキのMWLおよびスギ(*Cryptomeria japonica* D. Don)材においても確認されたが, その生成量は試料により異なり, リグニン中の構造単位の存在頻度の差異を示唆するものと思われた。

以上の結果から, 分析的熱分解法は従来のリグニン分析法に比べ操作が簡便でかつ微量の試料で短時間の分析が可能であった。さらに, S/G比の知見, 二量体結合様式に関する知見が得られることから, 分析的熱分解法はリグニン, 特に広葉樹リグニン分析法として極めて有用であることが明らかとなった。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は熱分解と分析機器を組み合わせた分析的熱分解法を植物の主要な成分であるリグニン, とくに広葉樹リグニンの構造解析に応用することを目的としたものである。分析的熱分解としては熱分解ガスクロマトグラフィー(PYGC)および熱分解マスマスペクトロメトリー(PYMS)を用いた。

その結果, 著者はPYGCをリグニン分析法として評価するために, 広葉樹型リグニンモデルおよび広葉樹の熱分解物を定量的に検討し, そのシリングル(S)型リグニン単位とグァイアシル(G)型リグニン単位の組成が従来よりリグニン分析に汎用されてきたニトロベンゼン酸化法の結果とよく一致することを明らかにした。また, 数 μ gの試料からもS/G比が求まることをPYMSを用いて示し, 分析的熱分解法が迅速, 簡便な微量分析法としてリグニンに有効であることを明らかにした。これらの成果を得る過程で, 生体高分子に本法を適用する上で問題とされてきた再現性や定量性などの課題を解決してきた。また, PYGCとオンラインメチル化を併用することによりリグニンの主要構成単位の β - β 型, β -5型および β -1型構造単位由来の熱分解物を明らかにした。これら二量熱分解物の定量や β -0-4型構造由来の分解物を見いだせなかったことなどに課題を残したが, 通常のPYGCでは分析困難であった二量体熱分解物を検出できたことは評価に値するものである。

これら一連の成果は分析的熱分解法がリグニン, とくに広葉樹リグニンの分析に有効であることを明らかにしたものとして高く評価できるものである。さらに, 本法によりリグニン構造に対する新たな知見が得られる可能性が提示され, 木材化学の進展に寄与するものと思われる。

よって, 著者は博士(農学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと思える。