



Title	Analysis of solution structure of isolated lignins and their related compound with size-exclusion chromatography equipped with a multi-angle light scattering detector [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	王, 林萍
Citation	北海道大学. 博士(農学) 甲第14211号
Issue Date	2020-09-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/79580
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Linping_Wang_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（農学） 氏名 Linping Wang

審査担当者	主査	教授	松浦	英幸
	副査	教授	玉井	裕
	副査	准教授	幸田	圭一
	副査	講師	重富	顕吾

学位論文題名

Analysis of solution structure of isolated lignins and their related compounds with size-exclusion chromatography equipped with a multi-angle light scattering detector

(光散乱検出器を備えたサイズ排除クロマトグラフィーを用いた単離リグニン及び関連化合物の溶液構造の解析)

本学位論文は、英文 76 頁、図 25、表 8、5 章からなり、参考論文 2 編が付されている。

リグニンは、樹木を中心とする植物細胞壁の主要構成成分の一つで、製紙産業の副産物として大量生産が可能な芳香族高分子である。その賦存量から、工業原料として注目されてきたが、未だ有効な高付加価値利用法は見出されていない。その理由は、化学構造の不均一性にあると言われているが、確立されていない物性値の定量法にも一因があると思われる。その代表例が分子量で、1960-70 年代に、光散乱法や超遠心法などによって求められたリグニンの平均分子量として 10 万以上の値が報告されていた。しかし近年では、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を用いて、分子量マーカーであるポリスチレン (PS) に対する相対分子量に基づく平均分子量が報告され、その値は 1 万以下とするものが多い。また、1970 年代には、分子の膨潤度の尺度となる固有粘度も報告され、通常の合成高分子より、かなり小さな値が提示されている。これらのことを考慮すると、PS をマーカーとする SEC の測定法に問題があると推定される。そこで、Wang 氏は、光散乱検出器 (MALS) を備えた SEC を用いて、木材から単離したリグニン調製物、およびリグニンの主要単位間結合である β -O-4 (最近では、8-O-4) 結合のみから成る高分子リグニンモデル化合物 (M-8-O-4) の分子量測定を試みた。さらに、得られた結果から、リグニンの化学構造および溶液中の挙動と関連して、新旧の分子量報告値に無視できない差異が生じた原因を解明した。以下に、研究成果の概要を記す。

1. 異なる波長のレーザを用いた SEC-MALS によるクラフトリグニンの分子量測定

これまでの単離リグニンの SEC 測定では、テトラヒドロフラン (THF) を溶離液とし、アセチル化された試料が用いられてきた。本研究では、広葉樹クラフトリグニン

(HKL) のアセチル化物 (Ac-HKL) を用いて、SEC-MALS 測定を行った。この測定では、リグニンの自家蛍光が測定値に大きな影響を及ぼすことが指摘されている。そこで、658 nm と 785 nm のレーザ光源、さらに、受光部に光源波長の±10 nm の範囲にある光のみを通すバンドフィルターを備えた MALS を使用して、光源の波長が及ぼす影響について調べた。その結果、785 nm の長波長光源では、保持時間が長くなるについて分子量が低下するという、SEC の理論に合致するクロマトグラムが得られた。しかし、汎用される 658 nm の短波長光源では、保持時間と分子量の間の相関は観測されず、SEC の理論に合致しなかった。このことは、短波長の光源では、バンドフィルターを使用しても、自家蛍光の影響を完全には排除できなかったことを意味し、リグニンの SEC-MALS 測定には、長波長の光源が必要であることを示唆した。

2. リグニン調製物およびポリスチレンの SEC-MALS 測定

長波長光源を用いて、HKL に加え、針葉樹 KL (SKL) および M-8-O-4 のアセチル化物に対する SEC-MALS 測定を行った。各保持時間におけるリグニン調製物の分子量を PS と比較すると、Ac-M-8-O-4 は PS とほぼ同等の分子量を示した。しかし、Ac-HKL、Ac-SKL とも、PS の 5-7 倍程度大きな値を示した。これは、同じ流体力学半径であっても、クラフトリグニンのアセチル化物は、PS より分子が密に詰まった溶液構造を取るのに対し、線状高分子であるリグニンモデル化合物のアセチル化物は PS と類似の、分子が良く膨潤した溶液構造をとることを意味している。以上より、PS を分子量マーカーとする SEC 測定が、半世紀も前に行われた光散乱法などに比べて小さな分子量を与えた原因が、予想通り、リグニンと PS の溶液中の膨潤度に起因することを明示した。

さらに、Wang 氏は、SEC-MALS による分子量の測定結果を基に、HKL に対する Mark-Houwink-Sakurada の粘度式 ($[\eta]=KM^a$) の構築を試みた。その結果、分子の溶液構造の尺度となる指数“a”が 0.2-0.3 の範囲にあり、Einstein の剛体球に近い溶液構造を示すことも明らかにした。

同氏はさらに、この密に詰まった溶液構造がリグニンの分枝構造に起因すると推定し、分枝構造を与える単位間結合の一つである 5-5'結合の定量を試みた。測定には、リグニンのモノマー構成単位などの定量に使われるニトロベンゼン酸化と、¹H-NMR を組み合わせた方法を用い、リグニン調製物の酸化生成物中の 5,5'-ジバニリンの量を求めた。この結果、5-5'結合の存在量と分子量との間には相関関係があり、特に、高分子量領域では、正の一次相関があることを明らかにした。

これらの成果は、木材から単離したリグニンを特徴付ける上で、最も重要な物性値である分子量の適切な測定法を明示するとともに、溶液中におけるリグニンの膨潤挙動と化学構造との関係を明らかにするものである。この溶液構造に関する情報は、今後のリグニン利用にも重要な寄与を果たすと予想される。

よって、審査員一同は、Linping Wang 氏が博士 (農学) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。