



HOKKAIDO UNIVERSITY

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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(農学)
Dissertation Number	甲第14211号
Issue Date	2020-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79580
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Linping_Wang_review.pdf, 審査の要旨



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 とともに、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、 $^1\text{H-NMR}$ 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。