



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	リグニン分析法の再検証 : 蛍光測定法とderivatization followed by reductive cleavage (DFRC) 法
Author(s)	竹内, 啓一郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(農学)
Dissertation Number	甲第16777号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16777
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99622
Type	doctoral thesis
File Information	TAKEUCHI_Keiichiro_review.pdf, 審査の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



蛍光スペクトルに影響を与えたリグニンの構造をサイズ排除クロマトグラフィーと赤外分光法

から解析し、光分解反応の他に、光重合が起きることを初めて見出すとともに、酸素雰囲気下でカルボニル基が生成していることも明らかにした。

Derivatization followed by reductive cleavage (DFRC) 法の再検証

リグニンの構造研究に広く用いられてきた多くのリグニン分解法は、 β -O-4'結合に代表されるアリールエーテル結合を開裂し、単量体サイズの反応生成物を与えるので、その生成物の収量および組成から、リグニンを構成するモノマー比や単位間結合を見積もることができる。代表的な分解法であるチオアシドリシス法において、 β -O-4'結合のみからリグニンモデル高分子が、完全に分解されないという過去の論文を元に、採用を予定していた DFRC 法にも、同様の分解率低下という疑義が生じたため、検証することとした。

DFRC 法に供したモデル化合物は、 β -O-4'結合で繋がった *erythro* 体と *threo* 体の二量体、および重合度が異なる ($DP = 2.6, 10.3, 21.9$ と 35.8) β -O-4'型モデル化合物である。二量体のジアステレオマーは合成し、その構造を誘導体化を経て決定している。これら二量体の DFRC 収率に有意差はなく、二量体が定量的に分解されることを示すと同時に、主分解生成物を明らかにした。

三量体と推定されるモデル化合物の分解効率は 92%に低下し、十量体では 79.9%となり、二十量体以上では、約 25%まで低下した。以上の結果から、DFRC 法の反応効率も、チオアシドリシス法と同様に、分子量に依存することが明らかとなった。さらに、これらの分解における主生成物の占有比を二量体の占有比と比較することで、DFRC 法の詳細な反応機構を推測するとともに、DFRC 法の分解率低下が、主分解生成物の低い占有比と同じ理由で生じるとの結論に至った。

本研究では、リグニンの定量分析に用いられる蛍光測定法の問題点を指摘し、より高精度な測定手順を提示している。また、リグニン分解法の限界を示すと同時に、収量の補正に対する知見を与え、リグニン分析法の改善に寄与する研究と位置付けできる。

よって、審査員一同は、竹内啓一郎氏が博士（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。