

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

氏 名 劉 強

論 文 題 目

Structure of water solubilized sulfuric acid lignin  
by hydrothermal reaction and its functional development

( 水 熱 反 応 に よ り 水 溶 化 し た 硫 酸 リ グ ニ  
ン の 構 造 と 機 能 発 現 )

論 文 審 査 担 当 者

主 査	名古屋大学准教授	松 下 泰 幸
委 員	名古屋大学教授	福 島 和 彦
委 員	名古屋大学教授	犬 飼 義 明
委 員	名古屋大学准教授	今 井 貴 規
委 員	名古屋大学助教	青 木 弾

大気中の二酸化炭素増加が明らかとなり、化石資源依存の脱却および再生可能資源への転換が早急の課題となっている。再生可能資源の中でも特に木質バイオマスは豊富な賦存量を誇り、かつ、食料と競合しないことから、その有効活用技術の開発は最優先課題だといえる。木質バイオマスのうち7割程度がセルロースなどの多糖類であり、これらは繊維、フィルム、エタノールなどに変換可能である。しかしながら、約3割程度含まれているリグニンは、これらに変換できないため、副産物として廃棄または燃焼されることになる。この副産物リグニンを高度機能性物質へと変換し、製品化することができれば、多糖由来製品の販売コストも低減させることができ、木質バイオマスの利用価値が向上することになる。

本研究では、木質バイオマスからのエタノール製造に着目した。エタノールは燃料のみならず、化成品原料のキーマテリアルでもあり、木質バイオマスからも酸加水分解法により高収率で得ることができる。この過程で副産物として排出されるのが、酸加水分解リグニンであるが、化学構造が非常に複雑であり、水にも有機溶媒にも不溶であることから、これまで有効活用された例はほとんどない。このシステムを成功裏に導くためにも、酸加水分解リグニンの有効な利用方法を見出すことが急務な課題であろう。

これまでの研究で、硫酸を用いた酸加水分解リグニン (SAL) をアルカリ水熱処理に供することにより、水溶化することが見いだされている。この変換システムは非常に簡便であることから、実用化に向けた大きなブレイクスルーとなり得る。しかしながら、この水溶化 SAL (HSAL) からの化学構造が未だ未解明であった。本研究では、はじめに HSAL の化学構造分析を行った。その後、イオン化処理を施し、凝集剤および分散剤を開発した。また、植物に対する生理活性評価も行った。

#### (1) HSAL の化学構造解析

HSAL のメトキシ基含量を測定したところ、水熱処理により多くのメトキシ基が脱離していることが分かった。HSAL をそのまま液体 NMR で測定しても、明確なシグナルが現れなかったため、芳香環すべてを  $^{13}\text{C}$  標識したリグニンモデル化合物を合成し、続いて水熱反応とアセチル化を行い、液体 NMR 測定に供した。その結果、水熱処理によりフェノール性水酸基が増加していることが分かった。また、固体 NMR 分析に供したところ、芳香環の一部が開裂していることが判明した。以上のことから水熱処理により親水性が増加し、水溶化したものと考えられた。

#### (2) 凝集剤および分散剤の開発

化学構造解析の結果より、HSAL は多くのフェノール性水酸基を有していることがわかったので、この官能基をグリシジルトリメチルアンモニウムクロライド (GTA) およびブロモ酢酸と反応させ、カチオン性 (GTA-HSAL) およびアニオン性高分子

(C-HSAL)へと変換した。GTA-HSALは染料廃液の凝集処理剤への適用を試みた。三種類の染料 (Remazol Brilliant Blue R (RBB)、Direct Red 23 (DR)、Acid Black 1 (AB)) の水溶液に GTA-SAL を添加したところ、どの染料に対しても 90%以上の効率で凝集沈殿させることができた。また、C-HSAL は石こうの分散液としての利用を試みた。流動性テストを行ったところ、市販のリグニン系分散剤 (リグノスルホン酸) とほぼ同等の性能を示すことが分かった。

### (3) 植物成長促進剤の開発

HSAL を植物成長促進剤として利用できるかを、イネの水耕栽培にて検討した。イネは 4 種類 (*Oryza sativa* L. var. 日本晴 (NB)、Taichung 65 (TC)、Kasalath (Kas)、およびオーキシン低感受性変異体 (iaa)) を使用し、組織学的分析、成長曲線分析などを行った。さらに、共焦点レーザー走査顕微鏡観察や EdU 染色による根先端の細胞分裂活性の測定も行った。その結果、どのイネに対しても、HSAL は根の成長を著しく増大させる効果を有していることが分かった。4 種類の中では NB が最も効果が高かった (2 倍以上)。また、iaa に対しても根の伸長促進が見られたことから、この伸長メカニズムはいろいろな要因が絡んでいることが分かった。光学顕微鏡観察から、HSAL は主根、側根および太い側根の成長に対して正の効果を有するが、L 型側根への効果は少ないことが分かった。さらに共焦点レーザー顕微鏡観察により細胞の長さを分析したところ、HSAL を添加することにより若干短くなることも分かった。EdU 染色の結果、HSAL 添加により根の先端部の細胞分裂活性が著しく上昇していることも判明した。地上部のシュートに関する観察したところ、HSAL 添加により成長が促進されていることも確認された。これらの結果から、HSAL は植物に対して強い生理活性を示すことが分かった。今後の検討により、成長促進メカニズムが解明できれば、さらなる高機能化が図れるものと期待される。

以上のように、本研究では HSAL の化学構造を解明し、また、それを機能性物質に変化させたことは高く評価でき、木質化学の分野においての大きな成果といえる。よって、本審査委員会は本論文の内容が博士 (農学) の学位論文として十分価値があるものと認め、論文審査に合格と判定した。