

氏名	かた やま たけ し 片 山 健 至
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	論 農 博 第 1487 号
学位授与の日付	平 成 元 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	DEGRADATION OF LIGNIN SUBSTRUCTURE MODEL COMPOUNDS BY <i>FUSARIUM SOLANI</i> M-13-1 (<i>Fusarium solani</i> M-13-1 によるリグニンサブストラクチャーモデル化合物の分解)
論文調査委員	(主 査) 教 授 樋 口 隆 昌 教 授 越 島 哲 夫 教 授 左 右 田 健 次

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は合成リグニン (DHP) を単一炭素源として土壌から分離された *Fusarium solani* M-13-1 菌による主要なリグニンサブストラクチャー 2 量体, アリールグリセロール- β -アリールエーテル, フェニルクマラン, 非環状ベンジルアリールエーテル等の分解機構を解明しようとした研究をまとめたもので, 4 章から成っている。

第 1 章ではこれまで一般的合成法のなかったアリールグリセロール- β -アリールエーテル類の高収率合成法と, 合成化合物を菌の基質及び分解生成物同定の基準化合物として用いた分解反応について述べている。グアイアシルグリセロール- β -コニフェリルエーテルはこの菌によってコニフェリルアルコール基がコニフェリルアルデヒド基を経てフェルラ酸エーテルに酸化され, フェルラ酸基から C2 単位が切断されてバリニンエーテルに変換されること, この分解過程ではエリトロ体とトレオ体の両異性体とも同様に分解されることを分解生成物の分離, NMR 及び GC-MS による同定によって明らかにしている。次にシリルギルあるいはグアイアシルグリセロール- β -バニリン酸エーテルはこの菌によってアルキル-アリール間で開裂されてグリセロール-2-バニリン酸エーテルと 2,6-ジメトキシ-*p*-ベンゾキノンあるいは 2-メトキシ-*p*-ベンゾキノンを生成し, これらの基質はフェノール酸化酵素の作用により 1-ヒドロキシシクロヘキサジエノン構造を経てアルキル-アリール間で開裂するものと推定している。さらにグリセロール-2-バニリン酸エーテルはアリールエーテル結合の開裂によりバニリン酸を経て代謝されることを明らかにしている。

第 2 章では 5-ホルミル-3-ヒドロキシメチル-2-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシフェニル)-7-メトキシクマラン (フェニルクマラン型 2 量体) がこの菌によって数種のフェニルクマロンあるいはプロピオシリンゴン誘導体に変換されることを分解物の分離と NMR, GC-MS による同定によって確かめ, これらの中間生成物は C α -C β 間及び C α -C アリール間結合の開裂によって 5-カルボキシバニリン酸, シリンガ酸, 2,6-ジメトキシベンゾキノンに変換されるものと推定している。

第3章ではグアイアシルグリセロール- α -(バニリルアルコール)- β -バニリンジエーテル(非環状ベンジルアリアルエーテル型3量体)を合成し、この化合物がこの菌によってグアイアシルグリセロール- β -バニリン酸エーテルの α -ケトン体に開裂されることを明らかにしている。またこの開裂がフェノール酸化酵素によって生じたキノンメチド中間体を経て生じるものと推定している。

第4章ではグアイアシルグリセロール- β -アリアルエーテル α -ケトン体のこの菌による分解について検討している。この化合物は α -ケト基が還元されてベンジルアルコールになり、次いでアルキル-アリアル間結合が開裂され、第1章で明らかにした経路を経て分解されること、またこの還元生成物はエリトロ/トレオ=4:1の混合物で、エリトロ体は左旋性、トレオ体は右旋性の光学活性を示すことを明らかにしている。

著者はこれらの研究結果に基づいて、リグニンの *Fusarium solani* M-13-1 による分解反応について考察を加え、リグニン中に10—20%存在する遊離のフェノール性水酸基を持つ芳香核が同菌のフェノール酸化酵素作用によって主としてアルキル-アリアル間で開裂され、リグニンが低分子化するものと結論している。

論文審査の結果の要旨

リグニンは種々のエーテル結合、炭素-炭素結合によって構成された複雑な芳香族高分子化合物であるため、これまで、その微生物分解機構は充分に明らかにされていない。本論文は合成リグニンを炭素源として土壌から分離された *Fusarium solani* M-13-1 による、主要なリグニンサブストラクチャー2量体、アリアルグリセロール- β -アリアルエーテル、フェニルクマラン、非環状ベンジルアリアルエーテル誘導体の分解経路の解明を通して同菌によるリグニンの分解機構を明らかにしようとしたものである。その評価すべき主な点は次のようである。

1. これまで一般的合成法のなかったアリアルグリセロール- β -アリアルエーテル類の高収率合成法を確立した。

2. グアイアシルグリセロール- β -コニフェリルエーテルは本菌によりコニフェリルアルコール側鎖が酸化されて、コニフェリルアルデヒドエーテル→フェルラ酸エーテル→バニリン酸エーテルとなり、次いでグアイアシルグリセロール基のアルキル-アリアル間で開裂される。生成したグリセロール-2-バニリン酸エーテルはアリアルエーテル結合の開裂によってバニリン酸を経て分解されることを、分解生成物の同定によって明らかにした。

3. フェニルクマラン型2量体は本菌によりクマロン、あるいはクマラン環の開裂によるプロピオフェノン誘導体を経て分解されることを明らかにした。

4. 非環状ベンジルアリアルエーテルは本菌により酸化開裂されて α -ケトン型 β -O-4化合物になるが、生成した α -ケトン型 β -O-4化合物はベンジルアルコールに還元されてエリトロ/トレオ=4:1の混合物を生じ、次いでアルキル-アリアル間の開裂を経て分解されることを明らかにした。

5. 上記の反応は *Fusarium solani* M-13-1 のフェノール酸化酵素による反応であることを明らかにし、その反応を通しての本菌によるリグニンの分解機構を推定している。

このように本論文はリグニン微生物分解機構に新知見を加え、リグニン生化学、微生物生化学、林産化学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成元年2月20日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、農学博士の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。