

Title	リグニンの生合成に関する研究 III ペルオキシダーゼによるコニフェリルアルコールの脱水素重合
Author(s)	野津, 祐三
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/28859">https://hdl.handle.net/11094/28859</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

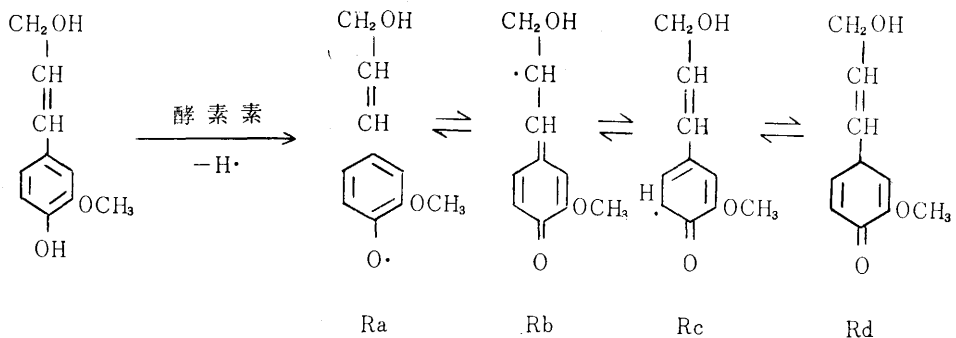
Osaka University

氏名・(本籍)	野 津 祐 三 の づ ゆう ぞう
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 8 6 6 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 28 日
学位授与の要件	理学研究科生物化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	リグニンの生合成に関する研究 Ⅲ ペルオキシダーゼによるコニフェリルアルコールの脱水素重合
論文審査委員	(主査) 教授 奥貫 一男 (副査) 教授 二国 二郎 教授 佐藤 了 教授 萩原 文二

論 文 内 容 の 要 旨

高等植物の細胞膜の主成分は、セルロース(約50%) ヘミセルロース(約25%) リグニン(約25%) から成っている。前二者については早くからその構造が明らかにされ、又その生合成についても、酵素学的に、又アイソトープ実験によって明らかにされてきている。一方リグニンの構造についても、古くから研究がなされているが、リグニンを無変化の形でとり出す事が非常に困難であり、またこれが複雑な結合様式の無定形高分子物質であるために、不明な点も多いが、酸化分解ならびに水素添加分解などにより、リグニンは、フェニルプロパン体が、側鎖間、あるいは、側鎖と核の間などに、エーテル結合などを通して、重縮合したと考えられてきている。このフェニルプロパン体として、針葉樹リグニンは、コニフェリルアルコールが、広葉樹リグニンは、コニフェリルアルコールとシナピルアルコールから成ると考えられている。

コニフェリルアルコールからリグニンが形成される機構について、Freudenberg は次の様に説明している。



コニフェリルアルコールから酵素作用によってラジカル Ra が生じ、これらラジカル共鳴体 Rb, Rc, Rd が相互に、自動的に結合して、二量体、三量体からリグニン状、すなわち、脱水素重合物 (DHP) を生じるものと考えられている。

この段階に作用する酵素として、これまでうるしラッカーゼ、マッシュルーム・フェノールオキシダーゼ、ペルオキシダーゼなどが考えられてきた。

我々は、これまで、これらの酵素を精製し DHP 形成を系統的に研究してきたが、精製ラッカーゼでは DHP が形成されない事を見出した。リグニンを含有する様な高等植物では、ラッカーゼの分布が限られていること、ペルオキシダーゼは広く分布することから、ペルオキシダーゼが主要な役割を演じていると推察した。我々はすでに、タケノコについて、先端のいまだ木化していない部分にペルオキシダーゼが認められ、根元のリグニンの存在する部分には、ペルオキシダーゼ活性が減じている事を確認し、ペルオキシダーゼを抽出精製した。又すでに我々の研究室では、小麦胚芽からペルオキシダーゼを抽出精製した。これらの精製ペルオキシダーゼを用いて、コニフェリルアルコールの脱水素重合反応を検討した。

その結果、ペルオキシダーゼ反応によって、コニフェリルアルコールから、DHP が形成され、それが、元素分析値、赤外スペクトルとも天然リグニンに類似している事が分った。DHP の生成反応について、これまで酵素学的な検討はなされていない。そこで、コニフェリルアルコールの酸化の過程、DHP の生成の過程を分光学的に追跡する方法を考えた。この結果、これらの過程は、ペルオキシダーゼ、過酸化水素、基質濃度に依存していること、コニフェリルアルコールが酸化されてから、DHP が形成されること、前者の過程は、シアン溶液で阻害されるが、後者の過程は、阻害されないことが見出された。

コニフェリルアルコール類似体が DHP を形成するかどうか調べた結果、DHP が形成されるには、フェノール性水酸基が遊離していること、側鎖の二重結合が必要である事が分り、これらの結果は、Freudenberg により提出された機構を支持した。

DHP の分子量は、約1000で、天然リグニンと考えられているものと比して低い。反応時間、空気酸化の影響を調べたが、有意な結果は、得られなかった。

以上の結果にもとづき、植物における、木質化の機構を論じた。

## 論文の審査結果の要旨

「ペルオキシダーゼによるコニフェリルアルコールの脱水素重合」と題する野津君の論文は、コニフェリルアルコールと脱水素重合生成物の定量法を確立し、ペルオキシダーゼ反応機構と非酵素的脱水素重合反応とを比較検討して、コニフェリルアルコール2分子が過酸化水素1分子を消費することにより重合物を生成することを明らかにした研究を主軸としたものである。

用いた反応条件下では、コニフェリルアルコールの 262m $\mu$  の吸収帯が脱水素重合生成物になると約半減する一方、脱水素重合物が生成すると濁りが生じ、その量比は 510m $\mu$  の吸光度に比例するこ

とを利用してコニフェリルアルコールのペルオキシダーゼ系による酸化消滅と脱水素重合物の生成を追求すると約1分のずれが見出された。ペルオキシダーゼ系を一定にしてコニフェリルアルコール量を変えても、このずれは変わらないが、青酸を予め添加してペルオキシダーゼ系を阻害したさいには、このずれは著しく長くなる。また、このずれの中間期や末期に青酸を添加した場合には、その添加時期の遅くなるほど脱水素重合物の生成量が大になることが判明したから、ペルオキシダーゼ系の活性によってコニフェリルアルコールの脱水素生成物はできるが、それが濁りを生ずるように重合する過程にはペルオキシダーゼ系は関与しないものであると推定される。また他方ペルオキシダーゼ系によって脱水素重合反応がおこるためにはコニフェリルアルコールのようにベンゼン核のパラ位にOH基と5位に水素のあること、ならびに側鎖に2重結合があることが必要であるというフロィデンベルグの仮説はラッカーゼの粗酵素標品を用いた実験を基礎としものであるが、いろいろな植物から得た純ペルオキシダーゼを用いた野津君の実験結果からも支持された。これはリグニン形成に関与する酵素がラッカーゼではなく夾雑するペルオキシダーゼであることを示すものである。

このようにして生成した重合物は分子量1000程度の Oligopolymer にすぎないが、細胞内リグニン形成のモデルとして有意義なものと考えられる。したがって、野津君の論文は参考論文の結果とあわせ考え、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。