

# 植物細胞壁中のリグニン・多糖間結合を初めて解明

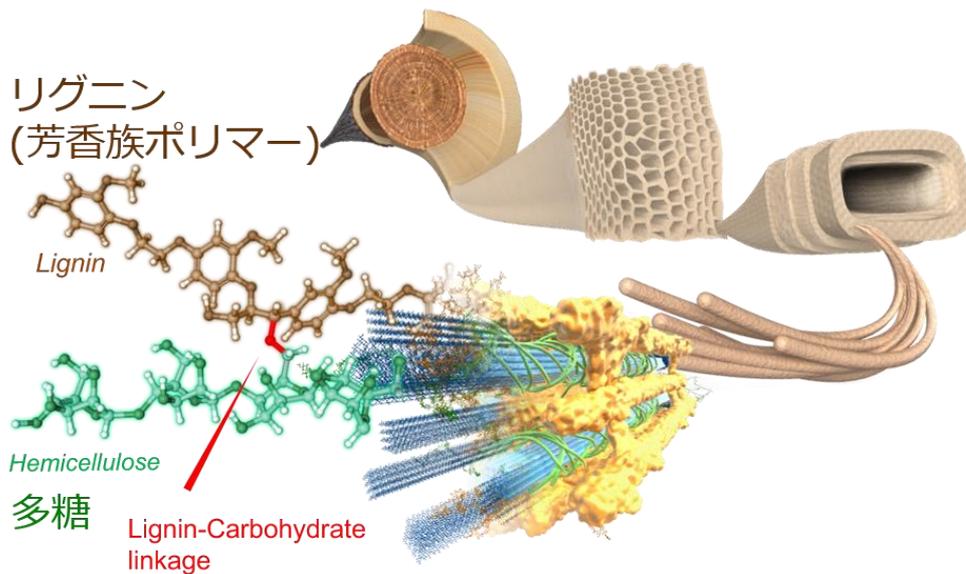
## —バイオマス変換法の開発や持続可能な社会の実現に貢献—

### 概要

植物バイオマスは光合成によって再生産可能な環境調和型資源として注目されています。樹木を含めた全ての維管束植物の細胞壁にはリグニンという芳香族高分子が存在し、セルロース、ヘミセルロースという多糖と一緒に存在しています。多糖とリグニンの分離は紙パルプの生産をはじめ、植物バイオマスから化成品やバイオ燃料を生産する上で重要な課題です。しかし、リグニンと多糖間の結合について、これまでは化学分析法などの間接的な分析による研究に留まっていた。

今回、京大生存圏研究所 西村裕志 助教、渡辺隆司 同教授は、エネルギー理工学研究所 片平正人 教授らと共同で、木材中からリグニンと多糖間の結合部を多く含む試料を抽出し、2次元、3次元 NMR 法を用いて、リグニンと多糖間の共有結合のつながりと周辺構造を連続的に解析することに初めて成功しました。この成果は、150年以上にわたる植物科学の問題を解明し、植物科学に重要な基礎知見を提供するとともに、脱石油社会にとって重要な植物バイオマス変換法の開発にも貢献すると期待されます。

本研究成果は、2018年4月25日に国際学術誌「Scientific Reports」誌にオンライン掲載されました。



## リグニン・多糖間結合の解明



### 1. 背景

リグニンはセルロースに次いで豊富に存在する有機資源であり、植物細胞壁を構成する主要成分です。植物

細胞壁内部の多糖とリグニン間の結合については 1866 年に Erdmann らが提唱して以来、多くの研究が行われてきましたが、化学分解法やモデル物質との比較分析などの間接的な分析に留まっていました。リグニンと多糖という性質の異なる高分子の結合体は、植物細胞壁の強靱さやしなやかさといった優れた物性を賦与する重要な役割を担っていると考えられます。しかし、高分子内部のリグニン多糖結合部は、試料濃度と純度の制約からピンポイントで直接観測することは困難でした。

## 2. 研究手法・成果

本研究は、アカマツを材料としてリグニンと多糖を含む原料を抽出し、多糖分解酵素処理と各種クロマトグラフィーによる分離を組み合わせることで、高純度にリグニンと多糖の結合部を含む試料の調製法を確立しました。この試料を用いて、2次元・3次元 NMR 法によって、共有結合のつながりとして、リグニンと多糖間の結合と周辺構造を決定することに初めて成功しました。この研究成果は、150 年以上にわたる植物科学の問題を解明した画期的なものです。また、複雑なバイオマス高分子の混合試料から特定構造部を濃縮し、周辺構造を含めて連続的に構造決定する方法論としても重要です。

## 3. 波及効果、今後の予定

今回、アカマツを材料として、リグニンと多糖が酸素原子を介して共有結合(エーテル結合)していることを周辺構造を含めて構造決定しました。現在、その他のリグニン多糖間結合、および他の植物種におけるリグニン多糖間結合の解析を進めています。このように、長年証明されていなかったリグニン多糖間の共有結合を解析することは、植物細胞壁構造の理解といった植物基礎科学の進展、脱石油社会にとって重要な環境調和型のバイオマス変換法の開発、そして植物資源を利用した環境負荷の低いサステナブル社会の実現への貢献が期待されます。

## 4. 研究プロジェクトについて

本研究は、京大生存圏研究所とエネルギー理工学研究所の共同研究であり、科学研究費補助金「結び目構造に着目した生物模倣型バイオマス分離法の開発(若手研究 A, 16H06210)」、木質バイオマスの精密定量解析と生分解過程の可視化(研究活動スタート支援, 24880022)、CREST(科学技術振興機構)「電磁波応答性触媒反応を介した植物からのリグニン系機能性ポリマーの創成(JPMJCR11B4)」、生存圏科学の共同利用・共同研究拠点、**ゼロエミッションエネルギー研究拠点のサポートを受けて実施されました。**

### <用語解説>

**リグニン**：セルロースに次いで豊富に存在する有機資源。芳香族ポリマーであり植物細胞壁全般に存在する。

バイオマス変換においてリグニンの成分分離が重要な課題となっている。

**多糖分解酵素処理**：多糖類を加水分解する酵素。本研究ではヘミセルロースを分解する微生物由来のヘミセルラーゼという酵素を用いて多糖を切断し、切り出された多糖を除きリグニン・多糖結合部を濃縮する実験操作を行っている。

**クロマトグラフィー**：混合物を物質の性質の違いに基づいて分離する手法。さまざまな分離モードがあるが、

本研究では多糖の種類、試料の疎水性、分子サイズの違いをイオン交換、疎水性相互作用、サイズ排除(分子ふるい)モードのクロマトグラフィーを利用して分離した。

**NMR 法** : 核磁気共鳴分光法 (Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy)。小さい磁石の性質を持つ原子核は、磁場のなかでコマのように周期的に首振り回転する。この回転周期と同じラジオ波を外部から加えることによって原子核が共鳴することを利用した測定法。共鳴周波数は原子の種類のほか、原子の置かれた環境によって異なるため、物質を構成する分子内における原子の位置を特定することができる。また、原子同士(小さな磁石同士)の相互作用から原子と原子のつながり(共有結合)や空間的な近さ、相互作用などの情報も得られる。

### <論文タイトルと著者>

タイトル : Direct evidence for  $\alpha$  ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls

著者 : Hiroshi Nishimura, Akihiro Kamiya, Takashi Nagata, Masato Katahira, Takashi Watanabe

掲載誌 : Scientific Reports Doi : 10.1038/s41598-018-24328-9