第 16 回リグニン化学討論会に参加して —リグニン化学における今後の課題—

東京大学農学部 中野 準 三, 飯塚 堯 介

A Report on the 16th Lignin Symposium, Japan

—Future Research Problems in Lignin Chemistry—

Junzō Nakano and Gyōsuke Meshitsuka

Faculty of Agriculture, Univ. of Tokyo

今回のリグニン化学討論会は香川大学農学部・幡克美教授の御骨折りにより、昭和 46 年 11 月 4～5 日の 2 日間、高松市において開催された。研究報告件数が例年になく多数にのぼったため、討論時間が少ない憾みもあったが、約 150 名の参加者を得て極めて盛況であった。報告内容を大別すると、生化学 6 篇、化学構造 4 篇、反応性および性状 10 篇、蒸解および漂白 8 篇、利用 4 篇および排水処理 2 篇の合計 34 篇になるが、これらの概要は講演集に記載されているので、ここでは研究発表の終了後に開催されたリグニン化学における今後の課題と題する総合討論の経過について述べる。

この討論会は中野の司会によって進められた。

中野：この 2 日間を通じて、私共は 34 篇の研究報告に接したが、これらが日本のリグニン研究の現状であり、また今後、何年かは続く研究課題とも考えられる。一方、過去 2 年間の Chemical Abstracts を通覧して、海外のリグニン研究の動向をみると、研究分野と報告数の関係は日本の場合と大同小異であり、リグニン研究者の志向するところは、国の内外を問わず同じようなものと言えよう。特に興味深く感ずることはソ連の研究報告が多いことで、Chemical Abstracts に集録されている報告総数の約 35 % にも達する。ソ連の最近の研究動向を知る良い手引きとしては、ウィーン大学の Kratzl 教授による「USSR の木材化学研究、とくにリグニン研究に関するノート」が *Holzfor-schung und Holzverwertung*, 23, 16 (1971) にあるので参照されたい。これは同教授が 1970 年 6 月にソ連を訪問したさいの報告書である。

この辺で前置を止め討論に入るが、討論は (I) 生化学、(II) 化学構造および性状、(III) 利用および (IV) 公害とリグニンの 4 部に分けて進めることにする。皆様方の活潑な討論を期待する。それでは生化学部門として樋口氏に御発言を願いたい。

(I) 生 化 学

樋口隆昌（京大木研）：生化学分野における今後の

研究上の問題点を述べる。(1) リグニン生合成における脱水素重合に関与する酵素の役割、特にその存在状態が重合反応に及ぼす影響を明らかにすることは、フェニルプロパンの結合様式に何らかの規則性が期待できるか否かの問題とも関連して—私はフェニルプロパンの不規則な結合を考えるが—、リグニンの化学構造を解明するうえで重要である。(2) ケイ皮酸から P-クマリルアルコール、コニフェリルアルコール、シナピルアルコールが生合成される過程において、酸の直接の還元生成物は何か？ (3) Freudenberg 教授（ハイデルベルグ大学、西ドイツ）による DHP の UV, IR および種々の分解生成物が針葉樹リグニンのそれと良く一致するところから、これまで DHP が針葉樹リグニンのモデルとして研究に用いられてきた。しかし、Sarkanen 教授（ワシントン大学、米国）が著書「リグニン」(John Wiley & Sons, 1971) で指摘しているように、私共は DHP とプロトリグニンの相違点をことさら無視して来た感じがする。今後の研究では、この点を十分に注意する必要がある、また両者の相違を明らかにすることは、リグニン生合成の真の経路を解明するうえで有用であろう。(4) ケイ皮酸からグアヤシル核およびシリンギル核が生合成されるさいのメチル化またはメトキシ化の経路は、針葉樹および広葉樹リグニンの差異を生じる重要な反応であるが、これは現在私共が進めている研究課題でもある。

寺沢実（帯広畜産大）：樋口氏が指摘された(2)に関連して、以下の二点を述べたい。(a) コニフェリンはリグニン生合成の重要な前駆体と考えられるが、ケイ皮酸類—(還元)—コニフェリルアルコール—(脱水素重合)—リグニンというように、リグニンの生成経路を一般化して考えるとき、必ずしもコニフェリンなどを經由してリグニンが生合成されなければならない必然性はないように思われる。この点に関して、今回私共が検討した結果では、確かに針葉樹液中にコニフェリンは主成分として存在しているが、広葉樹の多くの樹種では、樹液中にコニフェリンやシリンギンを検出し得なかった。また禾本科植物からコニフェリンなどを検

出した報告はないようである。このようにリグニン前駆体がコニフェリンなどとしてプールされるのは、植物一般の現象ではなく、むしろ、針葉樹および二、三の広葉樹の特性と見なされるべきもののようである。したがって、広葉樹の場合も樹種によってはコニフェリンなどを経ることなく、コニフェリルアルコールなどが直接重合し、広葉樹リグニンを生成することがあってもよいであろう。コニフェリンなどが検出されない樹種においては、これらに代るリグニン前駆体のプールの一形態として、禾本科植物にいわれているようなケイ皮酸類のデプシドといった形が存在する可能性も考えられるが、この点に関しては今後の検討にまたなければならない。このように広葉樹におけるリグニン前駆体の存在形態や存在部位を検討することは、広葉樹リグニンがその存在する部位によって、芳香核構造に相違があることの理由の究明と関連して興味ある課題である。(b)針葉樹液中にコニフェリンなどのコニフェリルアルコールのフェノール配糖体が存在することが知られているが、その生成に関する結論的研究は今のところなされていない。たとえば、①生合成経路のどの段階で糖が結合するのか、——ケイ皮酸類あるいはそれらのデプシドのときに結合するのか、アルコール類に還元されたのちに結合するのか——、②樹木のどの部位で生合成されているのか、③生合成の季節的変動はどのようなのかなどのリグニン生合成に関連する重要な点については全く不明の状態である。②については、私共がカラマツについて検討した結果、形成層部位にはコニフェリンは多量に存在しているが、隣接する内皮や辺材部には存在が認められないことから、形成層付近で生合成されているものと思われる。これに関連して、寺島典二氏(名大農)の報告にあるフェニルアラニン・アンモニアデアミナーゼ(PAL)活性のピーク位置が形成層に隣接する木部組織にある(ポプラ、スギ)などの事実を考慮に入れ、コニフェリンの生合成について更にくわしく検討を加える必要がある。

樋口：放射性同位元素でラベルしたケイ皮酸をイネ科植物に与えた場合、リグニンは生成するがコニフェリンの生成は認められなかった。

石川久雄(愛媛大農)：私はリグニンとメトキシル基を含む他のフェノール性化合物、たとえば化学構造からみてリグニンの一つの構成骨格と近似しているリグニン、またはフラボノイド化合物などのメトキシル化の間には、酵素的にどのような相違があるのか、また関係する酵素系が異なっているのか否かに興味をもっている。

樋口：この点に関しては、私共の研究室の島田氏に発言して頂きたい。

島田幹夫(京大木研)：リグニン中のメトキシル基のメチルが、メチオンのメチル基に由来することは既に証明されている。ピノシルビンモノメチルエーテルやフラボノイド系色素にはメトキシル基をもつものがあるが、タケノコから単離抽出されたメチル化酵素は基質特異性が高く、コーヒー酸や5-ヒドロキシフェルラ酸などのリグニン前駆物質に対してのみ作用し、“つくばねあさかお”の花びらから抽出されたメチル化酵素の特異性はやや低い。メチル化酵素はタケノコの木化に伴って活性度が増大し、竹のリグニン生成と深い関係がある。また、最近イチョウ萌芽とクロマツ発芽根から無細胞抽出されたメチル化酵素が、5-ヒドロキシフェルラ酸(シリンゲル)前駆体よりもコーヒー酸(グアヤシル前駆体)を優先的にメチル化することが明らかにされた。このことは針葉樹を含む裸子植物リグニンの構成単位組成と密接な関連を持つことを示唆する。

樋口：今回の討論会で、寺島氏がポプラ材リグニンのエステルグループの生合成について発表された。このようなエステルグループの生成においては、何らかのエステル化酵素が働いていると考えられる。

中野：リグニンの生合成だけでなくかなりの時間が経過したが、この部門の締めくくりとして酵素分解に関連した発言を樋口氏に御願いたい。

樋口：リグニンを酵素分解するには、炭素-炭素結合の切断が不可欠である。しかし、炭素-炭素結合にはフリーラジカルのカップリングから生じるラセミ体が存在するため、今後の研究においては、それらの構造に対する酵素的な特異性を明らかにしなければならない。

(II) 化学構造および性状

中野：榊原氏に御発言を願いたい。

榊原彰(北大農)：リグニンの化学構造の解明には、その過程においてできるだけ二次的变化を伴わない分解法の採用が肝要なことは言うまでもない。この意味で私共は早くからジオキサン-水による加水分解、温和な水素化分解を採用し、その分解物の同定に勉めてきた。これと軌を一にするのは H. Nimz (ハイデルベルグ大学、西ドイツ)らの温和な加水分解法であり、ともに2量体、3量体を含めてリグニン化学構造に重要な知見をもたらす分解物を単離している。また一方では主として芳香環における置換状態(とくに炭素-炭素結合)についての知見は、過マンガン酸カリ酸化

によって広汎に得られている。最近, G. E. Miksche (シャルマース工科大学, スウェーデン) らはその改良法によって分解物の収量増大をはかると共に, ガスクロマトグラフィー-マススペクトルによって分解物の単離, 同定を詳細に行ない, 各構成単位間結合の量的関係を推定している。しかし, これらの分解法はすべて分解しやすいリグニン部分に限られており, 種々の分解挙動からしてリグニン中にはかなり炭素-炭素結合の連続による高分子量部分の存在(針葉樹リグニンではその約半量)が予想され, この部分を解明することなしにはリグニン分子全般を論じるわけにはいかない。それに対して如何にアプローチして行くか, その方法論が今後の課題であろう。

このようなリグニン化学構造そのものの追求に関連して, おのずからリグニンと他の木材成分, たとえば炭水化物との関連(リグニン-炭水化物複合体), 心材部においては抽出成分との結合の存否が解明されなければならない。とくにリグニン-炭水化物複合体については, 共有結合の存在が状況の証拠から予想されているが, 決定的な証明に欠けている。それは効果的な攻究手段がないからであり, ここでも新しい攻究法の開発が望まれる。さらに木材中の部位によるリグニン化学構造の相違, 異常組織(たとえばアテ材)におけるリグニン化学構造の特異性を明らかにすることも重要であり, また, この分野の研究は木材形成, リグニン生合成に対して寄与するところが大きいと思う。

中野: 現在, 水素化分解法は榊原氏の研究室で採用されているが, これを担当された松倉氏に御発言を願いたい。

松倉紀男(十條製紙研究所): 私共が用いたような比較的温和な水素化分解法では, リグニン中のアルキル-アルルエテル結合が主に開裂するので, リグニン構成単位間の結合様式, 特に炭素-炭素結合部分を明らかにするうえで好適と思う。水素化分解ではリグニンの50%がエーテル可溶部として得られ, そのうち20%がモノマー, 6%がダイマーであり, 現在までにエーテル可溶部の半量が明らかにされている。同定された分解生成物はトリマーも含め, すべてFreudenberg教授の生合成理論(コニフェリルアルコールの脱水素によって生じたラジカルが無酵的に重合してリグニンになる)と一致する。リグニン化学構造をさらに解明するには, 残り半量の未知分解物についても単離・同定する必要がある。

中野: 次に林氏に御発言を願いたい。

林暁(立命館大理工): リグニンを考えるとき, 化学構造模式図(Freudeberg), 高分子化学的モデル

(Goring, マツギル大学, カナダ), 木材組織中での形態の三つの見方が思い浮ぶ。リグニンの性状はこの三つの見方の何れからも納得できるものであるべきである。繊維細胞内でのリグニンと炭水化物との関係はSnake Cage Polymer のようになっていると考えられる。木材が酵素反応に強いのも, 木材からリグニン, 炭水化物を溶剤抽出できないのも, 主としてこの絡み合いの故であり, リグニン-炭水化物複合体と言われるものも溶剤中に分散して来た両者の絡み合いの切端である可能性がある。この意味でゲルろ過法による実験結果を解析するには注意を要する。化学パルプの製造において, リグニンが解重合され水溶性誘導体になっても, これがSnake Cageの網目から拡散できる大きさまで低分子化しなければ脱リグニンは起らない。アルカリ蒸解ではこの直径が25Å程度といわれるが, アルカリ・リグニンの分子サイズは M_n 2000~4000(10~20量体)程度である。このようなアルカリ・リグニンも, ミクロゲル構造をもつリグノスルホネートも, 共にコンパクトな球形分子であることは興味がある。アルカリ・リグニンについてMarton(Westvaco, 米国)の模式図があるが, もしこれが正しければ, リグニンを分別しても本質的に違ったフラクションが得られないことから考えて, この模式図でアルカリ・リグニンのすべての性状が示されねばならない。たとえばアルカリ・リグニンの着色構造について考える場合, 10~20個のリグニン構成単位中に1~2個の着色構造が含まれてもよいはずであり, 他の性質についても同様のことを考えねばならない。このように考えると, Martonの模式図についても, また一般的に言ってリグニンに対する私共の認識もまだ個別的であり, 十分にまとめ上げられていないように思う。

飯山賢治(東大農): リグニンの色に関する林氏の考え方には異論がある。Freudenberg教授が提案したリグニンの生合成理論に基づけば, チオリグニンの $\overline{M}_n$ が約2000(約10量体)といっても, フェニルプロパンの結合様式は千差万別であろう。したがって, チオリグニンの化学構造は従来のように統計的には把握されるが, 一義的にきめられるものではない。このように考えると, チオリグニンの $\overline{M}_n$ が10量体といっても各分子はA, B, C, D, E, ……のようにナンバリングでき, たとえば分子Aではフェニルプロパン当り0.1個の着色構造が存在したとしても, 他の分子B, C, D, E, ……といった9分子が無色であるならば, 全体としてはフェニルプロパン当り0.01個の着色構造が存在することになる。私共の研究結果ではキノイド構造にしても, 重金属の関与する着色構造でもフェ

ニルプロパン当り 0.1 個以上の着色構造は見い出されていない。

榊原：リグニン-炭水化物複合体の研究について、もう少し討論して戴きたい。

中野：リグニン-炭水化物複合体の研究については、日本においても先駆的研究が行なわれてきた。まず、川村、樋口氏らは約 20 年前にリグニン側鎖 α 位でのベンジル・グリコシド結合を提唱しているし、その後になって館、林氏らはリグニンのフェノール性水酸基でのフェニル・グリコシド結合の存在を結論している。さらに海外では、Bolker (パルプ・紙研究所、カナダ) はリグニンの側鎖カルボニル基を通じてのアセタールまたはヘミアセタール結合を推定し、また Freudenberg 教授はモデル実験からエーテル結合を提案している。とくに最近の研究ではエーテル結合を支持する幾つかの研究がみられる。樋口氏に御意見を伺いたいが、Freudenberg 教授のエーテル結合に関する考え方は、生化学的にみて妥当と考えられるか？

樋口：私は Freudenberg 教授の考え方が必ずしも妥当とも思わない。少なくともフェルラ酸のグリコシドやグルコース・エステルが酵素的に生成することは、キノンメチドを通じての α 位の結合以外に、酵素作用によってリグニン-炭水化物複合体が生成する可能性を示唆していると言えよう。

榊原：リグニン-炭水化物複合体の結合様式に関する従来の知見を総合すれば、多種類の結合パターンが浮び上がってくる。側鎖 (α 位以外の) 水酸基におけるグリコシドあるいはエーテル結合、さらには C-配糖体のような炭素-炭素結合の存在すら考えられないことはない。

樋口：最終的結論には遠いが、榊原氏の意見に異議はない。

中野：以上で化学構造および性状に関する討論を終りたい。

(Ⅲ) 利 用

中野：近年、リグニンの利用は世界的に見ても著しく進捗したとは考えられない。この問題の現状について岡部氏に御発言を願いたい。

岡部次郎 (山陽パルプ研究所)：パルプ・紙産業においてリグニンの利用は、木材資源の高度利用という目的もさることながら、現在では産業公害防止の観点からも、早急に進める必要にせまられている問題の一つである。すなわち、リグニン利用を考える場合、従来は商品的意義が少ないとして顧みられなかった利用方法が、現在の時点で再びクローズアップされることもあり得ることに注意する必要がある。つぎに大学および国公立研究機関にあるリグニン研究者に御願したいことは、リグニンの研究がややもすると純粋のリグニンを試料とした研究に限られる傾向があることで、もしリグニンの利用を前提とした研究を進めて戴ける場合、産業界において期待しているのは、リグニンを主体としたパルプ排液の利用であることを御考慮願えれば幸いである。

パルプ排液の利用状況を示した表からも判るように、現在かなりの量の未処理排液が残っており、晒排液中のリグニンの利用も含めて、今後とも一層リグニンの利用開発を進める必要があると考える。皆様方の御援助を御願したい。

中野：岡部氏に伺いたいが、リグノスルホネートまたはサルファイト排液の利用は現在どの分野に進出しており、また、どのような分野が今後期待されるだろうか

岡部：利用の状況については利用分野が広範にわた

化学パルプ排液の処理と利用対象量

パルプ生産量 (万t/年)	排液の種類	固形分 発生量 (万t/年)	固 形 分 処 理 (万t/年)					備 考
			薬 回	品 収	燃 焼	リグニン 製 品	微 生 物 処 理	
未晒 SP 30	SP蒸解排液	110	25 ↓ (40)	4 7 ↓ (40) ↓ (60)		3	71 ↓ (30) ↓ (10)	… 1970
								… 1972
								… 1976
晒 SP 60	SP晒 排 液	20	—	—	—	—	20	1976 (25)
未晒 KP 200	KP蒸解排液	780	760	—	0.2	10*	50	
晒 KP 280	KP晒 排 液	40	—	—	—			

()：目標値，*：凝集処理を含む

るので、私がまとめた総説「紙パルプ、240号、20～23、241号、16～21（1971）：パルプ排水利用の現況」を参照されたい。今後期待される分野としては、土木、農業、製鉄などの大型産業が考えられる。

（Ⅳ）公害とリグニン

中野：予定時間が大分少なくなったので、この問題については猪狩氏一人の御発言に止めたい。

猪狩徹将（東京工試）：パルプ・紙産業は公害対策基本法によって、大幅な改善を迫られている。この観点から排水処理の問題点を述べる。

（1）公害の定義

公害対策基本法の条文から、事業活動に伴って生ずる(a)大気汚染、(b)水質汚染、(c)土壌汚染、(d)騒音、(e)振動、(f)地盤沈下、(g)悪臭によって人の健康または生活環境に係る被害が生ずることとあり、パルプ・紙産業において、そこから生ずるリグニン類に附随して生ずる現象に限定して考えれば、主として(b)がその対象となろう。

（2）現状での課題

汚染発生源の状態とその処理目標が重要である。前者は蒸解、洗滌排水、晒排水、スクリーン排水であり、後者は水質汚濁防止法に規定される排水規準になる。水に溶存する有機物が汚染源であれば、その処理としては系から水をとるか、系から汚染源をとるかになる。前者としては蒸発濃縮法が主流であり、後者としては水不溶化して固液分離するか、吸着して除去するかになるが、そのさいに最も重要なことは、いかに排水濃度を高く得るかということである。処理量を少なくすることが最も重要な処置となる。(a)濃厚液：10%以上の濃度で得られれば、経済的に濃縮し得る。濃縮液中の有機物は燃焼の熱源として利用するのみならず、より広い利用分野を期待したい。またクラフトパルプ製造に見られる薬液の回収再利用が総てのパルプ生産方式において完成されることが要求される。(b)希薄液：低濃度排水の一般的な処理法としては、ライム多量添加、鉄、アルミ、高分子凝集剤などの単独または併用によるいわゆる凝集沈殿分離法か、活性汚泥法、活性炭などの表面への吸着処理法などがある。ここには解決すべき問題が山積している。すなわち、凝集、吸着の反応機構、それらの促進法の解明とか、分離スラッジの処理に伴う濾過、脱水、最終処理の問題などである。ここにも分離スラッジの資源化有効利用を考慮したい。(c)その他の課題：リグニンは負荷が少ないから問題が小さいと言われるが、これはおかしい。有機物が天然の腐化システムの中でそのまま残るとすれば、

それこそ問題である。BOD 負荷が少ないのは単に反応速度の問題に過ぎない。近い将来 TOC、TOD がとり上げられようとしている。むしろ積極的にリグニンの生物化学的処理を考える必要がある。また、色の問題、漂白工程で生成する塩素化リグニンやリグニン分解生成物の生体への影響など、解明を要する多くの問題がある。

（3）将来の課題

全国一律排水基準が、今後は上のせや横のせなどでより厳しくなる可能性こそあれ、5年間の裕余が認められている現在の暫定基準がそれ以上延期されるとは考え難い。(a)クローズドシステム：前述の状況の中で生産を維持するならば、事業活動方法の変更、すなわち無害閉鎖系生産方式への転向しかない。天然資源の有効利用、収益率の増加を目指す経済性、公害対策、すなわち環境保全を含めて、木材中のリグニン類の物理的、化学的状態からみて最も有効な方式を生み出すことが急務である。(b)目的知識の集約化：これまでに積み重ねられてきたリグニン化学における個々の知識、情報を集約し、人材、資本を目的的に一点に集合し、考え動かねばならない時期であろう。それがなければ日本にパルプ産業はなくなる。

（4）結 論

原料の $\frac{1}{2}$ ～ $\frac{1}{4}$ を捨てるために苦勞して公害を出している現状から脱皮し、これを有用な資源として活用し、人間生活を豊かにすることが自然の輪廻であり、リグニン化学を研究することの最終目的であろう。その原点こそ公害とリグニンの課題の中に存在している。

中野：パルプ・紙産業における公害とリグニンとの関係は、排水中のリグニンや硫黄化合物に基づく臭気など極めて深いといえよう。なお、これらの問題から発展して、リグニン化学に立脚したいいわゆる無公害パルプの製造について討論を進めることが出来れば申し分なかったが、何分にも時間がたりなかったことを残念に思う。また、司会が充分でなかったことも御詫びしたい。しかし、今後の研究課題としてリグニンの生合成、リグニンの化学構造、リグニン-炭水化物複合体に関する問題点をクローズアップできたことに一応の成果を認めたいと思う。会場の皆様には活潑に討論に参加されたことを感謝する。

（後記）ここに掲げた討論内容は中野・飯塚の記録に基づいてまとめたものである。記述中に各発言者の意をつくせない点があれば、その責任は私共にあることを記す。

（原稿受付 昭47.2.2）