

平成 21 年 6 月 12 日現在

研究種目：基盤研究(A)  
 研究期間：2005 年～2008 年  
 課題番号：17208015  
 研究課題名(和文)リグニンはその生成時の力学的環境にどのように化学構造を対応させるか  
 研究課題名(英文) How does the structure of lignin correspond to mechanical circumstances

## 研究代表者

氏名(アルファベット)松本雄二 (MATSUMOTO YUJI)  
 所属機関・所属部局名・職名 東京大学・大学院農学生命科学研究科・教授  
 研究者番号 30193619

## 研究成果の概要：

多くの樹種のアテ材のリグニン構造精査した結果、アテ材のタイプに関わらず、圧縮環境ではリグニン含有量が高く、芳香核構造 S/V 比が低く、 $\beta$ -O-4 構造が少なく同構造の立体異性対比(エリトロ/トレオ比)が低いこと、引張環境ではその全てが逆になることを、統一的な法則性として見出した。さらに多くの樹種についての分析の結果、S/V 比を中心に記述しえるこれらの特徴は、植物進化がもたらしたリグニン構造の変化であることが強く示唆された。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	21,000,000	6,300,000	27,300,000
2006 年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2007 年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2008 年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
年度			
総計	37,100,000	11,130,000	48,230,000

## 研究分野：農学

科研費の分科・細目：林学・「林産科学・木質工学」

キーワード：リグニン、アテ材、木化、木本、草本、ボールミル、進化、細胞壁

## 1. 研究開始当初の背景

1990 年代はリグニン構造の多様性が強調された時代であった。しかし多様性を貫く法則性を見出す努力はほとんどされていなかった。多様性を生み出した必然性(進化の圧力)を明らかにすることによって、木質化細胞壁におけるリグニン存在の意義を明らかにできると考えた。

## 2. 研究の目的

(1)樹木細胞壁のもっとも大きな特徴は重力に抗して成長する点にある。重力環境に対応してリグニンの化学構造がどのように変化するかを明らかにする。  
 (2)また力学的破壊によってリグニン化学構

造がどのように変化するかを明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1)重力の影響によって細胞壁が異常な成長をするアテ材において、圧縮側から引張側へと移り変わるにつれてリグニン構造と量がどのように変化するかを、多くの樹種について調べた。

(2)重力に抗して成長する必要の無い草本のリグニンが木本のリグニンとどのように違うかを精査した。

(3)力学的破壊にともなうリグニン構造の分解挙動を明らかにするために木粉を様々な条件で磨砕し、リグニン構造との関係を調べた。

#### 4. 研究成果

(1) アテ材のタイプに関わらず、圧縮環境ではリグニン含有量が高く、芳香核構造 S/V 比が低く、 $\beta$ -O-4 構造が少なく同構造の立体異性対比エリトロ/トレオ比が低いこと、引張環境ではその全てが逆になることを、統一的な法則性として見出した。

(2) 芳香核構造を軸に記述される上記の法則性は、植物進化に対応したリグニン分子構造の進化として理解できることが、多くの樹種のリグニン構造の分析の結果強く示唆された。

(3) 引張環境下で優先的に生成するリグニン構造は、力学的破壊時にも優先的に分解することが示唆された。

(4) 草本類のリグニン定量値は過大な値が与えられることを、IR 分析や特定リグニン分解物の定量によって明らかにすることができた。これらに基づき、草本と木本の細胞壁構造の違いは、リグニン量の違いとして合理的に理解することが可能になった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 17 件)

Byung Yeoup Chung, Jae Young Cho, Seung Sik Lee, Yoshiharu Nishiyama, Yuji Matsumoto, Kenji Iiyama. The Relationship between Lignin and Morphological Characteristics of the Tracheary Elements from Cacao (*Theobroma cacao* L.) Hulls. *Journal of Plant Biology*, 51(2), 139-144 (2008)

Tomoya Yokoyama, Yuji Matsumoto. Reexamination of the mechanism of  $\beta$ -O-4 bond cleavage during acidolysis of lignin part 1: Kinetic of the exclusive formation of enol ether from non-phenolic C6-C2 type model compounds. *Holzforschung*, 62 (2), 164 (2008)

Aiko Imai, Tomoya Yokoyama, Yuji Matsumoto, and Gyosuke Meshitsuka. Significant Lability of Guaiacylglycerol - Phenacyl Ether under Alkaline Conditions. *J. Agric. Food Chem.*, 55 (22), 9043-9046 (2007)

Zhenfu Jin, Yuji Matsumoto, Takeshi Tange, Kenji Iiyama. Structural characteristics of lignin in primitive pteridophytes: *Selaginella* species. *J. Wood Science*, 53 (5), 412 (2007)

Le Xuan Phuong, Masato Takayama, Satoshi Shida, Yuji Matsumoto, Tetsuo

Aoyagi. Determination of the accessible hydroxyl groups in heat-treated *Styrax tonkinensis* (Pierre) Craib ex Hartwich wood by hydrogen-deuterium exchange and 2H NMR spectroscopy. *Holzforschung*, 61, 488-491, 2007

Zhenfu Jin, Yuji Matsumoto, Shunliu Shao, Takuya Akiyama, Kenji Iiyama. Structural difference between leaf blade and petiole of original and mulched leaf litter of *Ginkgo biloba*. *Bull. Tokyo Univ. For.*, 115, 51-64, 2006

Zhenfu Jin, Yuji Matsumoto, Shunliu Shao, Takuya Akiyama, Kenji Iiyama. Leaf litter decomposition of selected urban tree species during mulching. *Bull. Tokyo Univ. For.*, 115, 37-50, 2006

Zhoujian Hu, Ting-Feng Yeh, Hou-min Chang, Yuji Matsumoto, John F. Kadla. Elucidation of the structure of cellulolytic enzyme lignin. *Holzforschung*, 60, 389-397, 2006

Hitoshi Goto, Keiichi Koda, Goulin Tong, Yuji Matsumoto, Gyosuke Meshitsuka. Interference of Carbohydrates in the Determination of the Methoxyl Content of Lignin in Woody Samples. *J. Wood Chem and Technol.*, 26(1), 81-93, 2006

Zhenfu Jin, Yuji Matsumoto, Takeshi Tange, Takuya Akiyama, Masanobu Higuchi, Tadashi Ishii, Kenji Iiyama. Proof of the presence of guaiacyl-syringyl lignin in *Selaginella tamariscina*. *J. Wood Science*, 51 (4), 424-426, 2005

Takuya Akiyama, Hitoshi Goto, Deded S. Nawawi, Wasrin Syafii, Yuji Matsumoto, Gyosuke Meshitsuka. *Erythrol-threo* ratio of  $\beta$ -O-4 structures as an important structural characteristic of lignin. Part 4. Variation in the *erythrol-threo* ratio in soft- and hardwood lignins and its relation to syringyl and guaiacyl composition. *Holzforschung*, 59(3), 276-281, 2005

Tomoya Yokoyama, Yuji Matsumoto and Gyosuke Meshitsuka. Characterization of active oxygen species under oxygen-alkali bleaching conditions. *Holzforschung*, 59(3), 269-275, 2005

Hitoshi Goto, Keiichi Koda, Goulin Tong, Yuji Matsumoto, Gyosuke

Meshitsuka. Formation of methyl iodide from methoxyl group free compounds by hydriodic acid treatment. J. Wood Science, 51 (3), 312 - 315, 2005  
Hikaru Aimi, Yuji Matsumoto, Gyosuke Meshitsuka. Lignin fragments rich in detached side chain structures found in water soluble LCC. J. Wood Science, 51 (3), 252 - 255, 2005  
Hikaru Aimi, Yuji Matsumoto, Gyosuke Meshitsuka. Structure of small lignin fragments retained in water soluble polysaccharides extracted from Birch MWL isolation residue. J. Wood Science, 51 (3), 303 - 308, 2005  
Iori Tomoda, Yuji Matsumoto and Gyosuke Meshitsuka. Semi-quantitative Method to Evaluate the  $\alpha$ -Carbonyl Content in Lignin. J. Wood Science, 51 (2), 172-175, 2005  
Aya Fujimoto, Yuji Matsumoto, Hou-min Chang, Gyosuke Meshitsuka. Quantitative Evaluation of Milling Effect on Lignin Structure during the Isolation Process of Milled Wood Lignin, J Wood Science, 51(1), 89-91, 2005

[学会発表](計5件)

2009 ACS (American Chemical Society, Salt Lake City, March 2009)  
Quantitative relationships between structure of lignin and its reactivity. Yuji Matsumoto, Deded Sarip Nawawi, Wasrin Syafii, Iori Tomoda, Yosuke Uchida, Zhiguo Wang, Takuya Akiyama, Tomoya Yokoyama  
2008 ICPPB (International Conference on Pulping, Papermaking and Biotechnology, Nanjing, China, November 2008). Variation in the Chemical Structure of Lignin in Tropical Wood Species. Deded Sarip Nawawi, Wasrin Syafii, Iori Tomoda, Yosuke Uchida, Tomoya Yokoyama, Yuji Matsumoto  
2007 IUFRO (International Union of Forest Research Organization, All Division 5 meeting, Taipei, December 2007) Variety of Lignin Structure in Angiosperms and Their Reaction Woods. Yuji Matsumoto, Deded Sarip Nawawi, Wasrin Syafii, Hirotaka Nakamura, Takuya Akiyama, Tomoya Yokoyama, Gyosuke Meshitsuka  
2007 ISWFPC (International Symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry, Durban, South Africa, June 2007) How Lignin Changes Its Chemical Structure Depending on the Mechanical Circumstances?. Yuji Matsumoto, Deded Sarip Nawawi, Wasrin Syafii, Takuya Akiyama, Gyosuke Meshitsuka

2007 ISWFPC (International Symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry, Durban, South Africa, June 2007)  
Absolute Amount of  $\beta$ -O-4 Structure in Wood and Non-wood Cell Wall. Hirotaka Nakamura, Deded S. Nawawi, Kenya Kondo, Zhenfu Jin, Takuya Akiyama, Tomoya Yokoyama, Yuji Matsumoto

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 木粉を溶解するための溶媒  
発明者: 松本雄二、横山朝哉、王志国  
権利者: 同上  
種類: 特許権  
番号: 特願2008-211334  
出願年月日: 平成20年8月20日  
国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本雄二 (MATSUMOTO YUJI)

東京大学・大学院農学生命科学研究科・教授

研究者番号: 30193619

(2) 研究分担者

竹村彰夫 (TAKEMURA AKIO)

東京大学・大学院農学生命科学研究科・助教授

研究者番号: 50183455

飯塚堯介 (MESHITSUKA GYOSUKE)

東京大学・名誉教授

研究者番号: 30012074

横山朝哉 (YOKOYAMA TOMOYA)

東京大学・大学院農学生命科学研究科・講師

研究者番号: 10359573

吉田正人 (YOSHIDA MASATO)

名古屋大学・大学院生命農学研究科・准教授

研究者番号: 30242825

今井貴規 (IMAI TAKANORI)

名古屋大学・大学院生命農学研究科・准教授

研究者番号: 20252281

山本浩之 (YAMAMOTO HIROYUKI)

名古屋大学・大学院生命農学研究科・准教授

研究者番号: 50210555

(3) 連携研究者