

第25回日本木材学会地域学術振興賞（2016年度）

「森林バイオマス化学の研究による四国地域の学術振興への貢献」

片山健至（香川大学農学部）

この度は、日本木材学会地域学術振興賞という名誉ある賞を頂き、大変光栄に存じます。推薦していただきました本学会中国・四国支部・河崎弥生支部長、選考にあたられました本学会の地域学術振興賞選考委員会・岸本崇生委員長および選考委員の代議員の皆様方、並びに本学会役員の皆様方に深く感謝いたします。

私は、1982（昭和57）年1月から現在まで、香川大学農学部勤務して、森林バイオマスおよび樹木の化学、生化学および利用について教育研究をしてきました。1991年3月～1992年8月には、アメリカ合衆国ワシントン州立大学生物化学研究所Norman G. Lewis教授の下で訪問研究員（文部省在外研究員長期乙）として研究しました。

この間、主として①リグニンサブストラクチャーモデルの微生物分解機構、②微生物変換によるジリグノール・デオキシネオリグナンの鏡像異性体の調製と絶対配置の決定、③リグナン・ネオリグナンの生合成と立体化学、④外樹皮スベリン芳香族部分の化学構造、⑤熱帯産森林バイオマスの生物活性成分の探索等に取り組みましたので、それらの一端を紹介いたします。

リグニンの生分解研究を、単一炭素源のDHPを資化する糸状菌*Fusarium solani* M-13-1といくつかのリグニンサブストラクチャーモデル化合物を用いて行っているときに香川大学に赴任し、新たに非環状ベンジルアリアルエーテル型構造を有するグアイアシルグリセロール(GG)- α , β -ジアリアルエーテル3量体の分解を検討しました。その α -アリアルエーテルは、自動的に加水分解してGG- β -アリアルエーテルを与えると共に、グアイアシル基のフェノール酸化によって開裂してGG- β -アリアルエーテルの α -ケトン体を与えました。後者の α -ケトン体は予想に反して直接分解されず、 α -ケトンが α -アルコールに還元されてエリトロ-およびトレオ-GG- β -アリアルエーテルとなることがわかりました。

リグニンの生分解は一般に酸化的であること、そして、リグニンは光学不活性なラセミック高分子であることから、この還元生成物の立体化学に興味を持って検討したところ、エリトロ体は左旋性で、トレオ体は右旋性であり、共に光学的に純粋でありました。さらにそれらの α 位の絶対配置を調べ、両方とも*S*配置でありました。類似のデオキシネオリグナンの α -ケトンについても同様な還元が起こることがわかりました。

在外研究の機会では、生物活性な抽出成分であるリグナンの生合成を研究しようと思いましたが。特に、リグナン・ネオリグナンはリグニンと化学構造は似ていますが、光学活性である点が異なり、その生合成の立体化学に強い興味を持っていたからでした。レンギョウの若い茎を用いてコニフェリルアルコール(CA)が立体選択的に2量化して(8*R*, 8'*R*)-(+)-ピノレジノールとなり、次いで、この7位と7'位のベンジルエーテルが2段階で還元されて(8*R*, 8'*R*)-(+)-ラリシレジノール、さらに(8*R*, 8'*R*)-(-)-セコイソラリシレジノールとなる3

段階の経路を初めて見出しました。以後、これが典型的なリグナンの生合成の初発反応となり、種々の構造をしたリグナン類がこのいずれかの段階から派生して生合成されることがわかりました。

帰国してから、リグナン・ネオリグナン生合成研究を独自に行い、シナピルアルコール (SA) 由来の典型的なシリングル型リグナンである (+)-シリングレジノール (ユリノキ) と (+)-リオネレジノール (ネジキ) の生合成を明らかにしました。さらに、トチュウ粗酵素によってCAとSAのそれぞれが、光学活性なグアイアシル型とシリングル型の8-*O*-4'-ネオリグナンが生成することを初めて明らかにしました。また、デオキシ型の8-*O*-4'-ネオリグナンの生合成も検討しています。以上の知見は、リグナン・ネオリグナンの生合成と立体化学が、リグニンのそれらと相違することを示すものです。

外樹皮スベリン芳香族部分の構造については、当初はリグニン様の高分子と見なされていましたが、BernardsとLewisは、ジャガイモ癒傷組織のスベリンがフェルラ酸エステルの高分子であることを生合成的に示しました。しかし、樹皮についての化学的証拠はありませんでした。そこで、アベマキ及びコルクガシの両方の外樹皮をメタノリシスすると、フェルラ酸メチルの $\alpha = \beta$ -*O*-4'エノールエーテル2量体が初めて得られ、外樹皮スベリン芳香族部分もフェルラ酸エステルからなることを初めて示唆しました。

熱帯産森林バイオマスの生物活性成分の探索については、JSPS拠点大学交流事業 インドネシアとの交流 (木質科学) 「熱帯森林資源の持続的な活用のための技術開発」[京都大学木質科学研究所～インドネシア科学院 (LIPI)] に参加したことがきっかけになりました。また、それは、香川大学において国際交流の職務に携わったこともあって、東南アジアの大学等と交流に基づく共同研究または受入留学生の研究として発展し、現在、香川大学の重点研究にも採択されています。例えば、インドネシアのボゴール農業大学からの留学生は、早生樹グメリナの樹皮から新規成分の (-)-*p*-Hydroxyphenylethyl[5'''-*O*-(3,4-dimethoxycinnamoyl)- β -D-apiofuranosyl-(1''' \rightarrow 6'')]- β -D-glucopyranosideを単離同定し、また、早生樹オオバマホガニーの樹皮からは、カテキンとカフェー酸メチルが縮合環を形成した新規化合物swietemacrophyllaninを単離同定し、その高い抗酸化性を確認しました。また、タイ国チェンマイ大学との共同研究では、バイオディーゼル燃料用植物ジャトロファの種子搾油カスから抗酸化性のカテコール核からなるリグナン・ネオリグナン・セスキリグナン類を単離し、その一つのイソアメリカノールAが抗がん性を有することを本学医学部との共同研究で明らかにしました。

以上の研究を行うにあたって、香川大学赴任時から1988年までの7年間は、故 十河村男名誉教授に大変お世話になりました。そして、2002年から現在まで鈴木利貞准教授に大変お世話になっています。両先生に深く感謝いたします。そして、所属学科・研究室の名称は、赴任時の農芸化学科林産化学(研) から、学部改組等で、生物資源科学科林産資源化学(研)、生物資源食糧化学科森林資源化学(研) ～バイオマス化学(研)、応用生物科学科バイオマス化学(研) と変遷しましたが、これまでに所属した農学部卒業生、大学院農学

研究科修士課程修了生，本研究室配属の愛媛大学大学院連合農学研究科博士課程修了生の皆様，そして現在所属している皆様の努力に感謝いたします。博士課程を修了したタイのDr. Nattaya Lourith，バングラデシュのDr. Atiar RahmanとDr. Shameul Alam，インドネシアのDr. Syamsul Falah，Dr. Dimas AndriantoおよびDr. Syahidahの皆様方には，学位取得に多忙である中，香川・四国地域の国際交流活動に貢献していただき，さらに帰国後，母国で教育研究に励むと同時に香川大学との国際交流の架け橋となっていていただきます。

熱帯産早生樹の利用や木質バイオマス利用に関する共同研究活動のきっかけを与えてくださり，また，ご支援を頂いた香川地域の企業様そして香川県の関係者の皆様にも深く感謝いたします。

1991年3月～1992年8月にアメリカ合衆国ワシントン州立大学生物化学研究所にて研究の機会を与えていただいたNorman G. Lewis 教授，そして同研究室のLaurence B. Davin 博士と同僚の皆様には，公私共に大変お世話になり深く感謝いたします。

さらに，今日私があるのは，私が学部の4年生のときに京都大学農学部林産工学科木材加工材料学（研）において，白石信夫先生と横田徳郎先生のご指導を受け，また，同大学大学院農学研究科（修士～博士後期課程）林産工学専攻に進学してからは，木材研究所リグニン化学（研）において，故樋口隆昌先生と中坪文明先生のご指導を受けた賜物であります。恩師の皆様方に心から感謝いたします。残念ながら，樋口先生は2月23日にお亡くなりになりました。先生のご冥福をお祈り申し上げます。

本学会における運営活動について，これまで抽出成分と木材利用研究会幹事，バイオマス変換研究会幹事，編集委員，評議員，理事，代議員（～現在）等を務めさせていただきました。また，中国・四国支部におきましては，理事（～現在），副支部長，支部長を務めさせていただきました。さらに，香川地区では，同支部研究発表会を3回，本学会と共催のリグニン討論会も2回，その他に本学会関連分野の種々の事業をお世話させていただきました。大変多くの関係者の皆様方にお世話になり，感謝いたします。さらに，ご支援・ご協力を頂いた皆様方に感謝いたします。

今後も，森林バイオマス化学の分野を中心に研究・教育・地域貢献・国際交流を続け，本学会活動の発展，並びに四国地域の学術振興と研究成果の普及等に微力ながら貢献したいと思っています。特に本学会の皆様には，今後とも一層のご指導，ご鞭撻のほどよろしくお願い申し上げます。