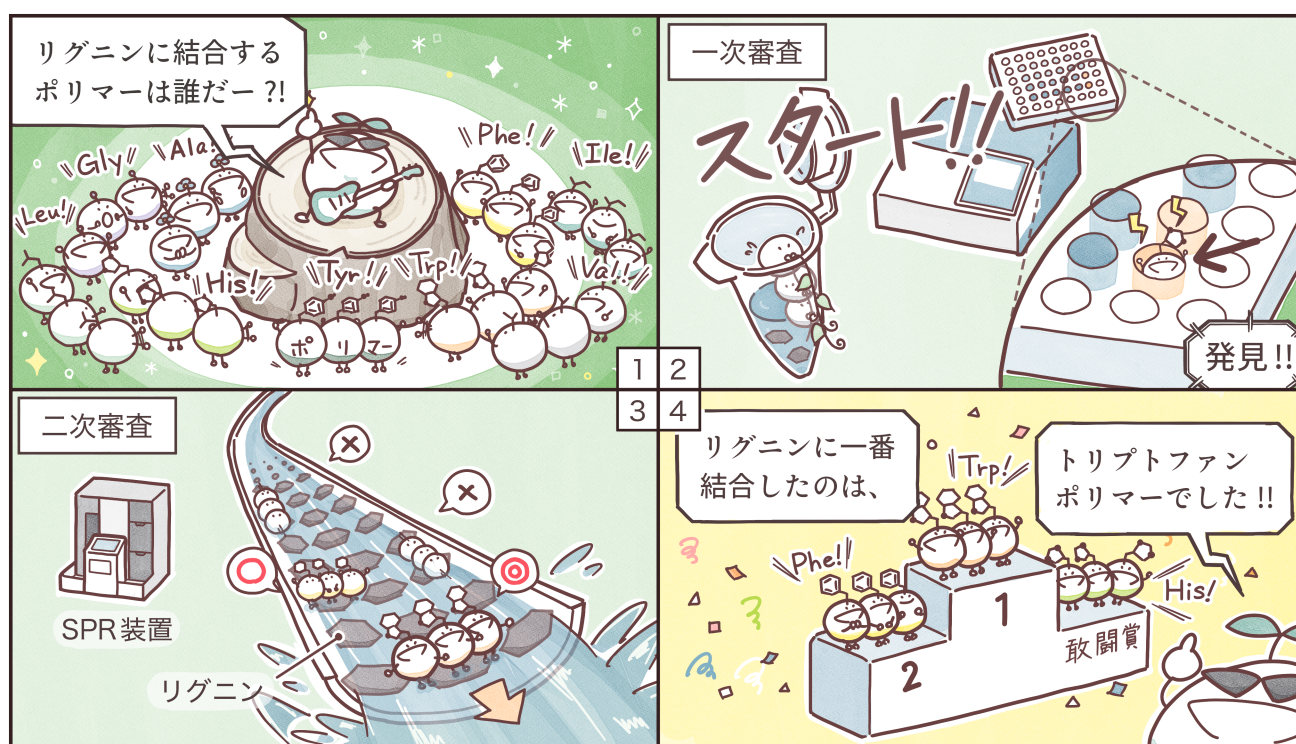


植物の主成分“リグニン” に結合する合成ポリマーを開発 - 植物バイオマスの分解や分離への応用で、サステイナブルな社会に貢献 -

1. 発表のポイント：

- ◆ 植物の主成分であるリグニン^{※用語¹} に結合する合成ポリマー^{※用語²}を開発しました。
- ◆ リグニンに結合する合成ポリマーを探索するにあたり、短時間で簡単に多数のサンプルを分析できるスクリーニング方法を開発しました。本法は、リグニン以外の化合物に結合するポリマーの探索にも適用可能です。
- ◆ 本発明で開発したリグニンに結合する合成ポリマーは、リグニンの分解や分離への応用が図られることによって、バイオマス資源を有効利用するサステイナブルな循環型社会の構築に貢献することが期待されます。



本研究の概要 ～リグニンに結合する合成ポリマーの探索～

2. 発表概要：

京都工芸繊維大学繊維学系の田中知成教授、同大学大学院バイオベースマテリアル学専攻の日野原利香大学院生(研究当時)、京都大学成長戦略本部(兼 生存圏研究所)の渡辺隆司特定教授らのグループは、木材から分離した天然のリグニンに結合する合成ポリマーを開発しました。リグニンに結合する合成ポリマーを探索するにあたり、短時間(96 サンプルを 6 秒)で簡単に試験が可能なスクリーニング方法を開発しました。本法によって選別されたリグニンに結合するポリマーを詳細に解析した結果、リグニンに対する高い結合性能を有することを確認しました。本研究成果は John Wiley & Sons 社が出版する Macromolecular Rapid Communications 誌とイギリス化学会が出版する RSC Sustainability 誌に掲載され、両論文共にそれぞれ 2025 年 2 月 20 日と 2025 年 2 月 5 日付けで発行された掲載号の表紙絵(カバーピクチャー)に採用されました(図3)。

3. 発表内容：

研究の背景

サステイナブルな循環型社会の構築において植物バイオマス利用は極めて有効な手段のひとつであり、2030年を目標とする温室効果ガス排出削減目標の達成、2050年のカーボンニュートラルの達成に向けて、地球全体でその対策に取り組んでいます。植物の細胞壁は主にセルロース、ヘミセルロース、リグニンから構成されており、それぞれの特徴に応じた有効利用法の開発が進められています。セルロースなど多糖類の有効利用が急速に進む一方、リグニンにおいては有効利用が開発途上である上に、リグニンの効率的な分解にも課題が山積しています。化成品やバイオ燃料を石油などの化石資源に替わって再生可能な植物バイオマス資源からつくるためには、植物細胞壁を固めるリグニンを高効率で分解することが鍵となります。難分解性のリグニンの分解においては、酵素^{※用語3}や人工触媒^{※用語4}のリグニンへの結合がリグニンを効率的に分解するための重要な要素となりますが、酵素や人工触媒に導入可能なリグニンに結合する分子の報告は多くありません。リグニンに結合する分子を新たに開発し、その分子をリグニン分解酵素や人工触媒に組み込むことができれば、効率よくリグニンを分解できるようになると予測でき、植物バイオマス資源の有用物質への変換の大きな武器となります。また、リグニンに結合する分子は、植物バイオマスからリグニンを分離・精製することにも応用が期待できます。

研究内容

本研究では、側鎖にアミノ酸^{※用語5}を持つ多種類のポリマーを合成し、迅速にリグニン結合試験を行うことによってリグニンに結合するポリマーを見つけ出しました。ポリマーの主鎖の末端に蛍光基を導入することにより、迅速にリグニン結合試験を行うことができるようになりました(図1)。この蛍光基を導入したポリマーとリグニンを水中で混合した後、限外ろ過膜を用いて遠心分離し、得られたろ液の紫外線吸光度または蛍光強度を測定することでリグニン結合性を評価することができるようになりました。マイクロプレートリーダー^{※用語6}を使用して分析することで、96サンプルを6秒で分析することが可能です。さまざまなアミノ酸のメチルエステルを用いて合成したポリマーのリグニン結合試験を行ったところ、トリプトファンを用いたポリマーが最も強くリグニンに結合し、次にフェニルアラニ

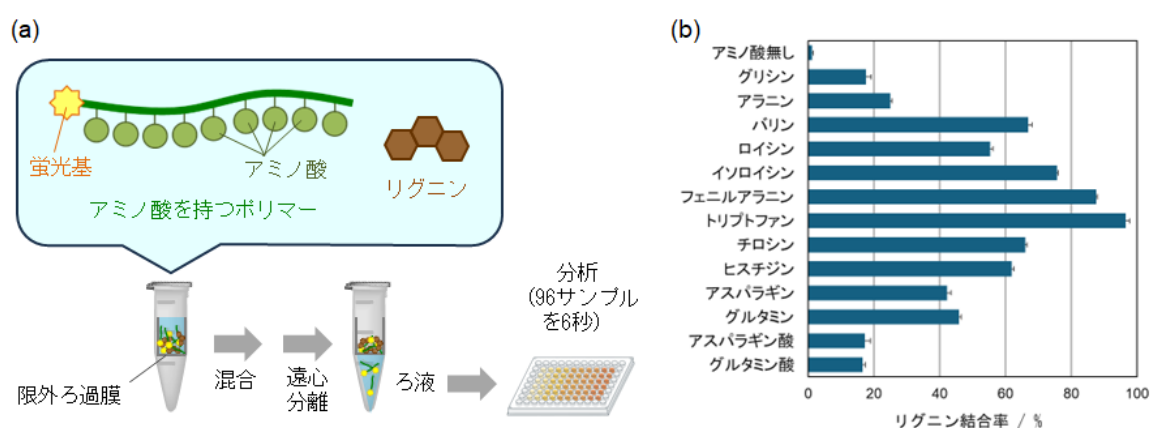


図1. リグニンに結合するポリマーの(a)探索方法と(b)結果

ンを用いたポリマーがリグニンに強く結合することが明らかになりました。また、水溶性のアミノ酸の中ではヒスチジンを用いたポリマーがリグニンに比較的強く結合することが明らかとなりました。

ポリマー末端の蛍光基を利用したスクリーニング試験によってリグニンに結合することが明らかとなったポリマーについて、表面プラズモン共鳴(SPR)装置を用いてリグニン結合性を詳細に解析したところ(図2)、解離定数(K_D)が 10^{-6} M オーダーの強い結合を示す値が得られ、合成したポリマーのリグニンに対する強い結合が証明されました。一方、ポリマー化していないアミノ酸では、リグニンとの結合は確認されませんでした。リグニンに強い結合を示したポリマーに用いたアミノ酸はベンゼン環^{用語7}を持つアミノ酸であることから、リグニンに含まれるベンゼン環とポリマー側鎖に導入されたベンゼン環同士による相互作用が結合に関与していることが示唆されました。ポリマー側鎖へのアミノ酸導入率が高い場合にリグニンへの結合が強くなることも明らかとなり、ポリマー上に多数のアミノ酸が高密度に存在することによるクラスター効果^{用語8}が働いていることが示唆されました。

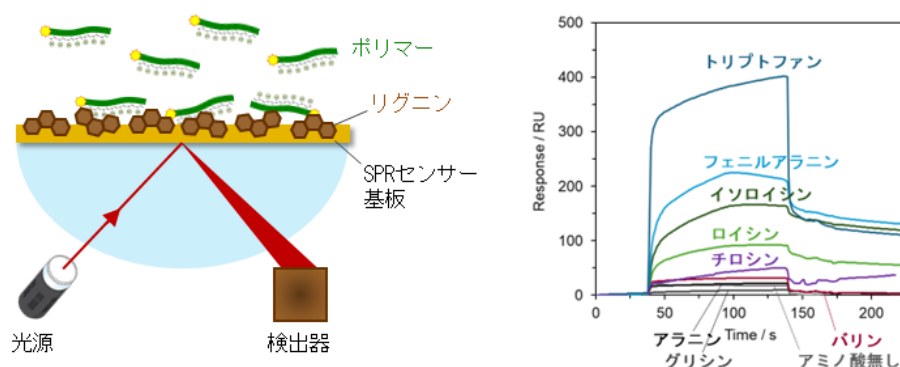


図2. 表面プラズモン共鳴(SPR)装置によるポリマーのリグニン結合性解析

今後の展開

リグニンに結合する合成ポリマーを見出したことにより、そのポリマーをリグニン分解酵素や人工触媒と複合化することでリグニン分解酵素や人工触媒の活性を高め、リグニン分解性に優れた酵素や触媒の開発が期待されます。これらは、植物バイオマス資源の有用物質への変換の大きな武器となり、植物から化学品やバイオ燃料を生産する産業の構築に寄与します。また、開発したポリマーを植物バイオマス資源の分離・精製へと応用展開することで、植物を構成するセルロース、ヘミセルロース、リグニンのさらなる有効利用が期待できます。

4. 発表者：

田中 知成（京都工芸繊維大学繊維学系 教授）

日野原 利香（京都工芸繊維大学大学院バイオベースマテリアル学専攻 博士前期課程(研究当時)）

Oscar Abraham Carias Duron（京都工芸繊維大学大学院バイオベースマテリアル学専攻 博士前期課程）

麻生 祐司（京都工芸繊維大学繊維学系 教授）

小林 直子（京都大学生存圏研究所 特定研究員）

齋藤 香織（京都大学生存圏研究所 特任准教授）

渡辺 隆司（京都大学成長戦略本部 特定教授、生存圏研究所 特任教授、名誉教授）

5. 発表雑誌：

(1)

雑誌名: Macromolecular Rapid Communications

論文タイトル: Synthesis and Binding Properties of High-affinity Histidine-bearing Polymers for Wood Lignin

著者: Rika Hinohara, Yuji Aso, Naoko Kobayashi, Kaori Saito, Takashi Watanabe, Tomonari Tanaka*

書誌情報: Volume 46, Issue 4, Page 2400487

DOI 番号: 10.1002/marc.202400487

URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/marc.202400487>

(2)

雑誌名: RSC Sustainability

論文タイトル: Exploration of lignin-binding synthetic polymers with pendant hydrophobic amino acids

著者: Tomonari Tanaka*, Rika Hinohara, Oscar Abraham Carias Duron, Yuji Aso, Naoko Kobayashi, Kaori Saito, Takashi Watanabe

書誌情報: Volume 3, Issue 2, Page 875–880

DOI 番号: 10.1039/d4su00433g

URL: <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2024/SU/D4SU00433G>



図3 カバーピクチャーに採用された論文の掲載号表紙

6. 研究費:

本研究は、日立財団倉田奨励金、池谷科学技術振興財団研究助成、京都大学生存圏研究所の支援を受けて行われました。

7. 用語解説:

用語 1) リグニン

植物の細胞壁を構成する三大成分のひとつ。難分解性のポリマー。

用語 2) ポリマー

分子量が大きく、規則的な繰り返しの構造単位からなる高分子化合物。

用語 3) 酵素

化学反応を促進する働きを持つタンパク質。

用語 4) 触媒

化学反応を促進させる物質。

用語 5) アミノ酸

タンパク質の構成成分である有機化合物。

用語 6) マイクロプレートリーダー

核酸やタンパク質の濃度の測定などに使用され、多検体を迅速に測定できる装置。

用語 7) ベンゼン環

6 個の炭素原子が亀の甲のように並ぶ正六角形の構造。

用語 8) クラスター効果

多数の分子が集まることで一分子とは異なる性質が生まれる働き。