

## 1. はじめに（著者まえがき）

リグニンは、セルロース、ヘミセルロースとともに植物細胞壁を構成する主要成分の一つであり、芳香環をもつ不定形な高分子化合物である。粗く見積もると、地域農林業が持続的に産み出す植物性資源の 2~3 割はリグニンであり、その高度利用のためのブレイクスルー開発効果は大きい。森林資源に富む我が国のリグニン研究は、主として林業・パルプ製造業に関係する研究領域として発展し、リグニン討論会の活動に代表されるような研究者の熱意に支えられつつ、基礎・応用ともに強みを維持してきた。それに対して、米国、ブラジルなどでは、第二世代のバイオエタノール製造技術開発、それを発展させたバイオリファイナリープロセス開発等に対して多大な予算を投入し、パルプ産業とは異なる新たな変換プラットフォーム上での植物リグニン改変・高付加価値化に向けて戦略的な研究開発に取り組んでいる。本稿では、地域バイオプロセス構築のための研究開発を考える上で必要な情報を整理するため、リグニンの高付加価値化技術の開発を巡る取組の概要を紹介する。

## 2. リグニンとは

リグニンの基本骨格は、フェニルプロパン型モノマーとしてのコニフェリルアルコール（G 型モノマー）、シナピルアルコール（S 型モノマー）及び *p*-クマリルアルコール（H 型モノマー）が、アポプラスト内で酵素的にラジカル化し、それらが非酵素的に重合することによって形成されると考えられている（近年、これらに加えて、イネ科植物のリグニンでは、*p*-クマル酸が G 型/S 型モノマーとエステル結合した化合物も主たる構成モノマー単位として寄与することが明らかとされている。）。リグニンは、多様な結合様式をもつ光学不活性な高分子となることで、その生分解が極めて困難となる。維管束植物の茎葉部を中心に、主要な炭酸固定産物として生成するリグニンは、地球上で最も豊富な天然高分子資源の一つであり、その一部は、腐植物質や石炭と化し、地球規模での炭素貯留と循環に重要な役割を果たす。

リグニンは、工業的にはパルプ製造時の排液中に変性した構造として得られる。国内外のパルプ産業で広く採用されたサルファイトパルプ（SP）製造工程では、副生する親水性のリグニンが単離可能である。この、SP 製造工程由来のリグニン（リグノスルホン酸塩）はスルホン酸や亜硫酸エステル等が結合しており、結合剤や分散剤としての活性を持ち、これまでに、コンクリートへの添加剤、動物飼料（ペレット結着剤）、パーティクルボードの強化剤、バニリンの原料としての用途などが実用化した。しかしながら、SP 製造工程は、徐々に現在の主流工程であるクラフトパルプ（KP）製造工程に置き換わることとなった。KP 製造工程において黒液として得られるクラフトリグニンは、システム内で燃料利用されるため、その用途開発は限定的となる。このような中で、2008 年に、LignoBoost technology と呼ばれる技術が提案され、黒

液からのクラフトリグニン回収の効率化が図られている。クラフトリグニンもチオエーテル結合などの形で硫黄を有する。

サトウキビバガスやアマなどの非木材原料を用いたソーダ法でのパルプ製造では、硫黄を持たないリグニンが副生する。ハリマ化成（株）では、生成するリグニンが硫黄を含まない点、そして反応性に富む *p*-ヒドロキシフェニル型のリグニン骨格を含む点に注目し、その樹脂成形品への応用を検討した（扇剛士、Harima quarterly No.106 2011 WINTER、pp.1-3）。

近年、エタノール、アセトン、メタノールや酢酸を用いて効率的にヘミセルロース、セルロースとリグニンを分離できる、オルガノソルブ法によるパルプ製造が注目されている。各成分が比較的高純度で得られる点に加えて、硫黄を含まない点、高温高压条件を用いない点などが強みとなるが、コスト競争力を有するためには、溶媒回収などに改良の余地があるとされている。

リグニンが大量に得られるようなバイオマス変換工程は、上記の4プロセスに代表されるパルプ製造工程を除いて殆ど存在しなかった。その一方で、今世紀に入ってから、コーンストーバー、サトウキビバガスなどの原料から燃料用エタノールの製造技術やバイオリファイナリープロセスの開発が世界的に活発化しており、米国では大規模商用実証事業が行われている。この中では、セルロース・ヘミセルロースからの糖液製造のみならず、リグニンも回収することで、原料の総合利用システムを構築し、事業成立性を向上させようとする機運が高まっている。特に、リグノスルホン酸塩の用途に代表されるような従来型の用途ではなく、化石資源由来の化成品原料と置き換えるための環境負荷低減型の高付加価値化技術が注目されている。また、上記のバイオマス変換工程は、全てセルロースまたはその加水分解物の回収が主工程であり、リグニンは副生物として変質した状態で生成するため、リグニンの化学特性や構造特性を必ずしも十分に活かしていない。それに対して、リグニンを主産物として捉えて高付加価値化を図る国産技術として、リグノフェノール製造工程及び改質リグニン製造工程が提案されており、技術実証が進められている。

### 3. リグニン討論会

当時の重要課題であった SP 製造時の蒸解排液活用技術へのニーズを背景として、主として東大の右田信彦先生、九大の西田屹二先生、阪大の八浜義和先生及び京大の舘 勇先生による協議の末、1956年に第1回目のリグニン討論会（発足当時は「リグニン化学討論会」。）が開催された。その後、途切れることなく、2016年には京大の梅澤俊明教授が実行委員長となり第61回目の討論会が開催された。「リグニン討論会 第1回-第61回 発表題名、著者、キーワード、要約（資料集、2016.12.01改訂版：[https://www.agr.nagoya-u.ac.jp/~lignin/Lignin\\_Symposium.pdf](https://www.agr.nagoya-u.ac.jp/~lignin/Lignin_Symposium.pdf)）」では、研究トピックの変遷のみならず、リグニンの構造機能解明と高度利用に挑む研究者の変わらぬ情熱が読み取れる。

リグニン化学研究に関する発表としては、第1回目から数年は、SP法により得られる「リグノスルホン酸塩」の利用研究の発表が多く、その後、「アルカリ分解」、「リグニン水添分解」、「ハイドロトロピック塩による分解」、「放射線利用」、「リグニン樹脂」、「チオリグニン」、「ゲル化」、「水溶性化」、「過酢酸分解」、「酸素／オゾン漂白」、「モデル化合物」、「爆砕処理」などのキーワードが散見する。第34回討論会（89年）には、船岡正光・阿部勲（三重大）両氏により「膨潤－溶媒和のコンビネーションによる木材成分の迅速分離」とのタイトルで、クレゾール処理による木材リファイニングに関する発表が行われた。その頃から、高度機器分析結果の発表が増加し、「マイクロオートラジオグラフ法」、「リグニンの不均一性」、「糖とリグニンとの反応」、「無塩素漂白」、「ポリウレタン」、「超・亜臨界」、「ダイオキシシン」、「ToF-SIMS」、「リグニンフェノール化」、「β-O-4結合開裂」などのキーワードが見られる。第51回目（2007年）には、「イオン液体」の発表が行われた（久保智史氏ら（森総研等））。その後は、「両親媒性リグニン」、「レーザーマイクロダイセクション」、「DFRC法」、「コンクリート用化学混和剤」、「蛍光生体標識」、「改質リグニン」、「スピロジエノン」などのキーワードが見られる。

リグニン生合成研究に関しては、第1回目から、植物リグニン形成機構に関する二件の発表（石川久雄氏ら（愛媛大）及び樋口隆昌・川村一次両氏（岐阜大））が行われ、その後、生合成酵素の解析、トレーサー実験結果などが報告された。第27回目には、高部圭司氏ら（京大）による組織学的観察に関する報告が行われた。大きい転機は、第33回目（88年）の諸星紀幸氏ら及び片山義博氏ら（いずれも東京農工大）によるポプラ分子育種に関する2件の報告であり、その後、木質構造の改変をめざした分子育種研究成果が継続的に発表されるようになった。植物遺伝子工学技術が充実し、代謝経路や生分解酵素に関する情報が深化する中で、各研究者が連携を図り多様かつ大胆な研究を行うことが可能となったものと推察する。その一方で、リグニンと糖との複合体形成が初回に発表されているが、この議論は第61回目にも行われており、ずっとホットな領域と考えられる。

リグニン生分解研究に関しては、第7回目（1962年）に、腐朽材のリグニンに関する発表（川瀬清氏（北大））が、そして第8回目（1963年）には、パーオキシダーゼによる酵素的分解に関する発表（石川久雄・沖妙両氏（愛媛大））が行われた。第12回目（67年）に、東京農工大の原口隆英氏が担子菌によるリグニン分解について、そして東大の福住俊郎・南亨二両氏が木材腐朽菌由来の酵素によるリグニン分解挙動について発表した後、翌年には、石原達夫・宮崎信両氏（林試）が木材腐朽菌による生分解の報告を行い、この頃から、放線菌、細菌に関する報告も含めて、生分解に係る研究発表が活性化した。第22回目（77年）には、岩原章二郎・桑原正章・樋口隆昌諸氏（香川大・京大）、安部修一・鮫島正浩・佐分義正・善本知孝諸氏（東大）、近藤隆一郎・今村博之両氏（九大）、川上日出国・近藤規子両氏（名大）、西田友昭氏ら（神戸製鋼）などの発表が見られる。第31回目（86年）には、片山義博氏ら（東京

農工大) が細菌のリグニンモデル分解酵素遺伝子のクローニングに関する発表を二件行った。次の年には、カワラタケの酵素遺伝子クローニングも発表されており、遺伝子工学的アプローチによるリグニン分解酵素・微生物研究の時代に本格的に突入した。生化学研究や生物工学研究の内容が深化し、リグニン討論会での生分解研究成果の発表数も大きく増加し現在に至る。第 61 回目討論会では、リグニン系基質の分解微生物として *Phanerochaete sordida* YK-624, *Sphingobium* sp. SYK-6 及び *Novosphingobium* sp. MBES04 の特性等が報告されている。このうち、YK-624 株及び SYK-6 株については、それぞれ 1992 年及び 1986 年に最初の発表があり、約 30 年にわたり解析されてきたことに気づく。

本討論会の第 62 回大会は、2017 年 10 月 26・27 日に名古屋大学で、同大学大学院生命農学研究科の福島和彦教授を実行委員長として開催される予定である。  
<https://www.agr.nagoya-u.ac.jp/~lignin/lignin62/>

#### 4. リグノフェノール関連動向

2011 年に設立した、「技術研究組合 Lignophenol & Systems (代表理事：船岡正光 (三重大学名誉教授・地域イノベーション推進機構特任教授))」では、1988 年に発明した相分離系変換技術によるリグノセルロース素材の完全分離回収技術の確立と、リグノフェノールを効果的に活かした新素材に関する研究開発及び実用化検討に取り組む。組合員は、関西化学機械製作(株)、出光ライオンコンポジット(株)、五洋紙工(株)、台湾プラスチック(株)、徳島県那賀町及び三重県名張市。本組合における実用化の方向性として、木材を「全利用」した化学原料としての新素材開発が強調されている (<https://www.lips.or.jp/>)。

島根県隠岐のスギ間伐材：「森林資源活用型ニュービジネス創造対策事業 (小規模分散型製造システム、平成 20～24 年度、農林水産省林野庁)」では、林地残材等未利用森林資源を、有限な化石資源の代替としてエネルギーやマテリアルに利用するため、実証プラントや移動式小型プラントを製造し、技術実証と技術改良のキャッチボールを繰り返しながら高効率化・低コスト化を図り、全国に普及可能な製造システムの構築をめざした。島根県の隠岐の島では、植物資源変換プラント (旭有機材工業株式会社建設) を建設し、木粉からリグノフェノールの製造技術実証を行った (報告書概要 <http://www.rinya.maff.go.jp/j/kaihatsu/newb/pdf/24asahi.pdf>)。

その後、隠岐の島町商工会が中心となり、小規模事業者地域力活用新事業∞全国展開支援事業 (平成 25 年度、中小企業庁) の予算を活用し、島内の間伐材・林地残材をチップ化してリグニンをリグノフェノールとして回収し、それご積層板用接着剤として用いて試作品を製造し、販路構築・拡大に向けた取組を実施した。本事業により、将来的には 40 億円の投資と 10 億円の利益、そして 30 人の雇用創出をめざす (報告書 <http://oki.shoko-shimane.or.jp/files/f20140510112648.pdf>)。

## 5. 植物中のリグニンとその改変

もしも、植物中のリグニンの構造が個性的で産業利用価値が高ければ、小規模でも新産業が創出できるものと期待される。リグニンは、樹種、部位、生育条件などによって量的・質的に変化することが知られているが、その変動範囲は、直ちに固有用途がイメージできる程には大きくないように見受けられる。その一方で、ある特別な部位や植物種に注目することで、新規な構造のリグニンを発見する可能性も残されている。イネ科植物のリグニンは、先述したとおり *p*-ヒドロキシフェニル型の構造に比較的富むことや *p*-クマル酸エステル構造を持つことが以前から指摘されていたが、それに加えて、フラボノイドの一種であるトリシン残基を含むことが最近明らかにされている (Lan, et al., *Plant J.*, 88, 1046-1057 (2016))。トリシンには、抗酸化性や潜在的薬効が報告されており、トリシンを含むイネ科リグニンの差別化に向けた今後の検討に期待が高まる (Li, et al. *Green Chem.*, 18, 1439-1454 (2016))。本年になり、京大と香港大では、稲のフラボンシンターゼ II 遺伝子を破壊することで、トリシンを含まず、フラボノイドとしてナリングニンを含む細胞壁リグニン得るとともに、植物体におけるリグニン含有量の減少、S/G 比低下、糖化効率向上等を確認した (Lam ら、DOI:10.1104/pp.16.01973)。また、Chen らは、バニラ種子表層や数種類のサボテン科植物種子について、そのリグニンがカフェイルアルコールの重合体 (C-lignin : カテキルリグニン) であり、カフェイルアルコールをペルオキシダーゼで試験管内重合させた生成物と構造的に類似し、一種類の結合様式のみから成るユニークな構造物であることを報告した (Chen, F., et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 109, 1772-1777 (2012))。その後、カテキルリグニンは、トウダイグサ科やクレオメ科など様々な被子植物の種子においても合成されることが確認されている (Tobimatsu et al., *Plant Cell*, 25, 2587-2600 (2013))。

ソルガム、トウモロコシなどのイネ科植物のうち、葉の中肋が赤褐色を呈する brown midrib (または *bmr*) 変異体の多くは、リグニン量が低下し、消化性や繊維質多糖の酵素糖化性が優れるなどの特性を有する。この表現型には、シンナミルアルコール脱水素酵素 (CAD) 遺伝子やカフェ酸 *O*-メチルトランスフェラーゼ (COMT) 遺伝子などの変異が関係することが知られている。類似した現象として、イネでは、CAD 遺伝子発現量が低くリグニン量が低下した golden hull and internode 2 (*gh2*) 変異体が知られているが、近年、CAD 遺伝子変異をもつ稲 (日本晴) が *gh2* 変異体と *bmr* 変異体の両方の性質を示し、セルロース糖化性が高いことが示された (Koshiba, T., et al., *Plant Biotech.* 30, 365-373 (2013))。

リグニンの分解・除去を効率化するためのリグニン量低減とは逆に、リグニン量を増す植物を創出するための検討も行われている。京大では、リグニン生合成に関わる転写因子を過剰発現することで、イネのリグニン量を 50%増強することに成功している (Koshiba, T., et al., *Plant Biotech.* 34, 7-15 (2017))。発熱量向上による燃料価値の向上に加えて、材料の力学的強度、炭化時の細孔径改変などのような材料物性、そし

て材料耐久性の向上が期待される。

植物体で生合成されるリグニンの構造を改変し、パルプ製造工程におけるリグニン除去効率向上、回収したリグニンの化学反応性増強などに繋げるべく、分子育種研究が国内外で活発に行われている。最近では、東京農工大の梶田真也氏らが、シロイヌナズナで細菌由来の C $\alpha$ -デヒドロゲナーゼ遺伝子を発現させることで、 $\beta$ -O-4 結合のベンジル位へのケト構造導入に成功した。リグニン生合成系を改変した植物体が生育阻害を示す例が知られているが、今回の成果では、植物がもつリグニン生合成系の改変ではなく、分解菌がもつリグニン化学構造の修飾酵素を利用して質的改変に成功した例として注目される (<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20150109/index.html>)。非可食性の木質資源を対象として工業原料を製造することで、遺伝子組換え技術による社会実装が加速する可能性も含めて期待したい。

## 6. リグニンの生分解

木材腐朽菌は、木材等の組織を構成する高分子リグニンの分解時における初発反応を担うとされており、リグニンペルオキシダーゼ、マンガンペルオキシダーゼ及びラッカーゼを分泌する。これらの酵素は、反応の選択性が低いことから、特定の化学構造をもつ低分子化物の直接的な製造・回収よりも、生物学的パルピング、バイオマス糖化における前処理時等のリグニン分解除去に向くと考えられる。それに対して、酵素によるリグニン低分子化ではなく、木材腐朽菌またはその代謝経路を改変した遺伝子組換え株を用いた有価物の発酵生産が注目されている。静岡大の平井浩文氏は、*P. sordida* YK-624 の遺伝子組換え株を用いてブナ材からの直接乳酸製造を報告している (Mori, et al., J. Biotechnol., 239, 83-89 (2016))。それに加えて、2016 年には、担子菌でのゲノム編集技術の適用成功例が報告され、今後、生分解機構や産業利用研究が加速するものと、多くの糸状菌研究者が目を輝かせる (千葉洋史氏ら (徳島大、京大)、第 16 回糸状菌分子生物学コンファレンス要旨集 P40 (2016))。

細菌によるリグニン分解については、主に低分子リグニンの資化経路の活用が注目されてきた。例えば、高分子リグニンからの部分分解物を基質として、特定の化学構造をもつ代謝経路上の化合物に収束させ、PDC (2-ピロン-4,6-ジカルボン酸) 等の有価物として回収する工程が報告された。近年では、Austin らが、*Rhodopseudomonas palustris* によりコーンストーバーのアンモニア加水分解物の発酵時における阻害反応の原因となる多様な芳香族化合物を代謝分解させるとともに、遺伝子組換え技術により単一の環構造を示す芳香環化合物を集積させることに成功している (Environ. Sci. Technol, 49, 8914-8922 (2015))。

細菌では、高分子リグニンに対する分解性が殆ど確認されないことから、その機能を活用するためには、最初にリグニンを化学的または生物学的に低分子化する必要があると考えられてきた。それに対して、近年、*Sphingobacterium* sp. T2 株の遺伝子中に、マンガン要求型スーパーオキシド・ディスムターゼ遺伝子が発見されて、そ

の産物となる酵素が高分子リグニンの分解活性を示すことが確認された (Goran, et al., ACS Chem. Biol., 10, 2286-2294 (2015))。また、Tarmadi 氏ら (京大、インドネシア科学研究所) は、イエシロアリにスギ、ブナまたは稲わらを給餌し、その糞からリグニンを回収して特徴的な構造変化を見出した (第 61 回リグニン討論会講演集、pp.1548-159 (2016))。細菌をはじめとする微生物によるリグニン関連化合物の代謝経路については未解明の部分が多く、個性的な新産業創出に向けた触媒を開発できる可能性に期待したい。

リグニンの生分解系では、多数の酸化還元酵素やコファクターの関与が注目されており、酵素を工業的リグニン分解プロセスに活用するには、今後、機構解明や反応制御のための課題を丁寧に解決していく必要があるものと考えられる。その一方で、近年、セルロース、キシランなどの多糖の生分解にも、LPMO (Lytic polysaccharide monooxygenases)、セロビオース脱水素酵素等の酸化還元酵素が関係することが証明されつつある。細胞壁の生分解研究は、セルロースまたはリグニンという個々の基質に対する酸化・分解だけの問題ではなく、木質細胞壁全体を対象としたエネルギー獲得手段の問題として、電子伝達の全体像、空間的・時間的視点、微生物側の意図、共生生物との相互作用等も考慮するような、総合的解析に強く期待したい。現段階で、リグニン分解酵素、LPMO 等の酸化還元酵素を工業的大量製造のために使いこなす方法は限定的であるが、このような総合的研究の中に、効率的リグニン構造の改変、新規プラスチックの生分解性制御、炭素資源循環の高度化等に繋がるブレイクスルーが数多く隠れているものと思える。

## 7. 近年のリグニン関連研究・技術開発動向

(1) 住友ベークライト(株)、三菱レイヨン(株)及び京大は、グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発/化学品原料の転換・多様化を可能とする核心グリーン技術の開発「バイオマスの化成品転換のための熱化学反応技術基盤の構築とそれに基づく脂肪族、芳香族ポリマー製造プロセスの開発(2010~2012年度、NEDO)」を推進した。この中では、水熱処理とアセトン水処理の併用により、バイオマスをリグニン溶解液とセルロースへ分離する技術を開発するとともに、連続リグニン水溶液製造プロセス(連続式の亜臨界水分解反応装置)を用い低分子リグニンの製造に適したプロセスを構築した。それに加えて、得られた低分子リグニンを樹脂材料へ変換し、石油由来フェノール樹脂代替品とした材料化プロセス及び適用部材の開発を実施した。報告書は NEDO ホームページより入手可能(要登録)。  
<http://www.nedo.go.jp/index.html>

(2) 農林水産省委託プロジェクト研究「地域資源を活用した再生可能エネルギー等の利活用技術の開発—木質リグニンからの材料製造技術の開発—(2012~2015年度; 森総研、ハリマ化成(株)、ユニチカ(株)、(株)日本触媒、北大、岐阜県森林研究所及び(株)ドーコン)」では、変換用の原料調達システムの開発・シミュレー

ション評価に加えて、活性炭素繊維、コンクリート化学混和剤及び高性能電子デバイスの開発を行った（農林水産省農林水産技術会議事務局 研究成果第 574 集（2017・3））。

（3）NEDO プロジェクト「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発／木質バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発（2013～2019 年度）」では、リグニンに関係する委託事業として「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発（京大他）」及び「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発（日本製紙（株）他）」の二課題が進められている。後者の課題では、2016 年度にソーダリグニンを原料としたフェノール系熱硬化性樹脂合成法及びエポキシ樹脂化法の開発に加えて、重水素化物の抽出工程の検討、ポリウレタンフォームの開発及びリグニン品質管理方法の開発を行っている。  
<http://www.nedo.go.jp/content/100862759.pdf>

（4）SIP 戦略的イノベーション創造プログラム（次世代農林水産業創造技術）「地域のリグニン資源が先導するバイオマス利用システムの技術革新（SIP リグニン；2014～2018 年度、代表機関：森総研）」は、(1)林地残材からの改質リグニンの製造と安定供給技術の開発、(2)リグニン-粘土ハイブリッドマテリアルの開発、(3)高効率リグニン分解・基盤化合物製造とエンジニアリングポリマーの開発及び(4)副産多糖類の高度利用技術の開発から構成される。<http://lignin.ffpri.affrc.go.jp/>

2016 年度には、国産スギ材の利用を想定し、安全に配慮した改質リグニンの製造・回収、そして未反応ポリエチレングリコールの回収再利用が可能な、「地域産業を創出する現場設置型のリグニン製造システム」を提案している。  
<http://www.ffpri.affrc.go.jp/pubs/seikasenshu/2016/documents/p28-29.pdf>

（5）科学技術振興機構（JST）の戦略的創造研究推進事業の 1 つ、先端的低酸素化技術開発（ALCA）の特定重点技術領域「ホワイトバイオテクノロジー（2015～2019 年度）」では、リグニンに関係する実施課題として、「海洋微生物酵素群によるリグニン分解高度化と人口漆材料への展開（海洋研究開発機構）」、「環境適応型プロセスによるリグニン抽出および高機能素材への展開（東京農工大）」及び「糖質に依存しないムコン酸のバイオ生産（弘前大）」が進められている。

（6）海外学会動向。Lignobiotech IV（2年に1回開催。）が2016年6月19-22日にスペインのマドリードで開催された。座長は、Angel T. Martinez & Susana Camarero 両氏。<http://lignobiotech.es/>

また、Gordon Research Conference: Lignin が2018年8月5-10日に初開催予定。座長は Gregg T. Beckham & Lindsay D. Eltis（詳細情報は2017年9月までに明らかとなる予定。）。<https://www.grc.org/programs.aspx?id=17719>

（7）（参考）最近のリグニン関連特許公開情報とその要約（「課題」または「解決手段」）抜粋。

・特開 2017-52717 「(解決手段) 芳香族化合物の製造方法は、パラジウム、白金、ル

テニウム、およびニッケルから選ばれる少なくとも一種を含む触媒の存在下、リグニン含有物中のリグニンを、温度 374°C~500°C、圧力 22MPa~60MPa の超臨界水中で分解する工程を有する（後略）。」

・特開 2017-52895 「(解決手段) (前略) フェノール樹脂と、リグノフェノールとを含む接着剤であって、フェノール樹脂とリグノフェノールの質量比が、7.0/3.0~2.7/7.3 である、接着剤によって解決される。」

・特開 2017-8234 「(課題) 変性リグニンの製造方法、新規変性リグニン及び新規エポキシ樹脂を提供する。」

・特開 2016-210709 「(解決手段) 松かさリグニン配糖体を有効成分として含有する血管内皮細胞増殖因子 (VEGF) 阻害剤とする。」

・特開 2016-204277 「(解決手段) (前略) 木質系バイオマスを水とともに摩砕して、平均繊維径が 10~800nm のセルロース、ヘミセルロース及びリグニンを含む組成物を得る工程 A と、組成物をイオン液体に浸漬して、当該組成物に含まれるセルロース及びヘミセルロースをイオン液体に溶解させる工程 B と、工程 B の後に、イオン液体からリグニンを含む固形分を分離する工程 C とを備えるリグニンの抽出方法。」

・特開 2016-196416 「(課題) リグニンに対して 2 種以上の有機化合物を導入したリグニン誘導体を製造する際に、構造が制御されたリグニン誘導体の製造方法を提供する。」

・特開 2016-188366 「(解決手段) リグニン誘導体化合物は、リグニン又はリグノフェノールが有するヒドロキシ基の 2 個以上が、第 1 級アミノ基を有するアミノアルコキシ基に置換された化学構造を有する。分子中にエポキシ基を 2 個以上有する多価エポキシ化合物と、分子中にカルボキシル基を 2 個以上有する多価カルボン酸又は分子中に酸無水物基を 2 個以上有する多価カルボン酸無水物と、を反応させて得られるリグニン樹脂。」

・特開 2016-155940 「(課題) 水溶性樹脂に紫外線吸収剤として用いることができるリグニン組成物を得る。」

・特開 2016-135834 「(課題) 低スルホン化度リグニンスルホン酸塩を簡便に製造できる、リグニンスルホン酸塩の製造方法を提供（後略）。」

・特開 2016-108392 「(課題) セメント添加剤として用いた場合の減水性能に優れたリグニン誘導体の提供。」

・特開 2016-69513 「(課題) 環境負荷低減化の観点から、植物由来であるリグニンを原料とすると共に、ゴムと熔融混練でき、かつ、ゴム中で硬化反応が可能であり、加工性及び成形性に優れたゴム組成物と、この組成物を用いた成形体を提供する。」

・特開 2016-60985 「(課題) リグニン誘導体からなる前駆体繊維に安定化処理を施すことなく炭素繊維を製造する方法を提供する。」

・特開 2016-60813 「(課題) 省エネルギーで効率よくリグニン含有材料から精製リグニンを得て、この精製リグニンを用いて、加工性、強度及び耐熱性の良好な熱硬化性

樹脂組成物を提供すること。」

・特開 2016-60750 「(課題) 優れた弾性率および引張特性を付与することができるゴム補強用のリグニン誘導体、ゴム弾性率とヒステリシスロス性とのバランスが良好なゴム組成物、ならびに、前記ゴム組成物を製造可能なリグニン樹脂組成物を提供すること。」

・特開 2016-50200 「(解決手段) リグニンを含有するバイオマス又はバイオマスより分離したリグニンを、炭化水素及びアルコールの混合溶媒中において酸触媒存在下加熱する工程を含む、低分子リグニンの製造方法。」

・特開 2016-49019 「(課題) 真正担子菌において、リグニンの分解能を増加させる方法およびリグニン分解能が高められた真正担子菌を提供する。」

・特開 2016-30824 「(解決手段) リグノフェノールがアルカリ性水溶液に溶解し、リグノフェノール及びアルカリ性水溶液の合計 100 質量部に対してリグノフェノール 25 質量部以上を含み、pH が 10.3 以上である、接着剤。」

・特開 2015-229764 「(解決手段) リグニンと芳香族カルボン酸系化合物とが 2 価の連結基を介して結合した構造を有するリグニン誘導体。」

・特開 2015-224288 「(課題) 植物由来の樹脂として、バイオマスより抽出するリグニン誘導体より、成形性と樹脂特性が良好なリグニン樹脂組成物を得ることができる方法を提供する。」

・特開 2015-198360 「(課題) リグニンを利用して、機械的強度、耐熱性、電気絶縁性等の諸特性が改善された、バイオマス熱硬化性樹脂を提供する。」

・特開 2015-187087 「(課題) バイオマスエネルギー用のアルカリリグニンを別用途として処理産物、又はパルプ廃液(黒液)の活用したリグニン誘導体の製造方法、利用可能なリグニン誘導体の提供。」

・特開 2015-163571 「(課題) 従来のリグニン誘導体よりも、少量の添加量でも十分な減水性能を発揮したり、セメント分散性の保持性能を向上したりすることができるセメント添加剤を提供する。」

・特開 2015-157792 「(課題) 本発明は、リグノセルロースからなる木質系バイオマスおよび草本系バイオマス等を水熱・粉碎処理、固液分離を行い、その固形分を酵素糖化したときに発生する残渣から低分子リグニン分解物を回収する方法を提供する。」

・特開 2015-151339 「(課題) (前略) リグニンから誘導可能と考えられる、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤、ポリカーボネート、ポリエステル、ウレタン樹脂などの原料として有用な新規なビスフェノール類を提供する(後略)。」

・特開 2015-149909 「(課題) (前略) 従前の方法と比較して、酵素を作用させることにより、リグニンを含む天然バイオマスからフェニルプロパン構造を有する化合物を特異的かつ効率的に生産する方法を提供する(後略)。」

・特開 2015-149908 「(課題) (前略) 従前の方法と比較して、微生物を作用させることにより、リグニンを含む天然バイオマスからフェニルプロパン構造を有する化合物

を特異的かつ効率的に生産する方法を提供する（後略）。」

・特開 2015-140403「(課題) 木質バイオマスからより変性の少ないリグニンを抽出しつつ効率よくセルロースナノファイバーを生産する方法を提供する。」

・特開 2015-89884「(課題) 本発明の目的は、木材などのリグニン成分含有植物材料を、入手しやすく取扱い性に問題が無い反応剤を用いて分解し、リグニンモノマーを高収率で製造する方法を提供することである。」

・特開 2015-77103「(課題) リグニン誘導体及び/又はそのポリヒドロキシアルカン酸生合成中間代謝物に資化性を有する微生物を用いてリグニン関連物質からポリヒドロキシアルカン酸を生産する。」

## 8. おわりに（著者感想）

研究対象としてのリグニンは、登山家の心を突き動かすような、未踏峰の連なる山脈に例えられる。その一方で、天然資源の高度利用に取り組む研究者達からは、「最大の難敵」とも呼ばれてきた。本稿の執筆を通じて、多くの研究者が挑んできた足跡の一部を知ることができた。特に、設立から 60 年を超えたリグニン討論会の発表内容の変遷については、各大学、研究機関等（あるいは研究室単位）のアイデンティティとその継承の歴史的役割を強く感じ、分野に留まる若手の輩出による研究（対象に対する思い）の継続こそが極めて大切と再認識した。

多様なリグニン利用研究の立ち位置は、(1)木材・パルプ産業の高度化、(2)新たな資源変換プラットフォームの構築、(3)リグニン生合成・生分解の生物学的・地球科学的な役割解明、(4)天然高分子素材としてのリグニンの特性解明等に分類できる。そして、一つの領域からの成果が、他の領域にも影響し、粘り強く継続する中で相互に発展し続けた結果、「最大の難敵」の姿が臆気ながら捉えられつつあるようにも感じる。

本 WG の趣旨である地域バイオプロセス構築のためには、上記(2)の資源変換プラットフォームを意識した取組が重要となる。原料中のリグニンが良質かつ個性的であることが望ましい一方で、纏まった量のリグニンを工場内で回収できる現実的なチャンスの有無が鍵となる。例えば、植物素材を食品に加工する際に、副産物がリグニン抽出に適するような形で出される場合は、その回収利用が可能となる。そして、一つ新たなリグニン製造工程が動き出すことで、多様な用途開発が進むと期待される。コアにリグニンが豊富に含まれているように、可食性素材中のリグニンは食物繊維である。水不溶性の食物繊維あるいは抗酸化性などの機能性をもつ可食性物質としての用途が見出されれば、小規模リグニン製造への期待は一気に高まるだろう。また、トリシンを含む草本系リグニン、カテキルリグニンのような個性的素材に対して、生理機能や加工特性が確認できれば、固有用途への期待が増すものと考えられる。

地域農林業により生成するリグニンは、他の有機物質とともに分解・再構築を経て腐植物質に変換される。腐植物質は、地球規模での炭素貯留・循環に関わる重要物質であるとともに、土壌構成成分としての重要性も高い。もしも、地球自体が触媒とな

る腐植物質生成過程を、堆肥化時のように人為的に制御することで、腐植酸等の回収と高度利用、高付加価値土壌の製造、炭素貯留の社会的価値に対するクレジット制度の創出、泥炭様の燃料製造等が可能となれば、地域農林物を用いたバイオプロセスの創出加速に繋がるものと期待される。

なお、本稿作成にあたり、京都大学梅澤俊明先生及び飛松裕基先生そして東京大学横山朝哉先生に多々ご指導賜りました。ここに深謝致します。