

第6回(2026年度)リグニン学会賞

河合 真吾 (静岡大学農学部)

「リグニンモデル化合物を用いたリグニン微生物分解機構の解明とその応用」

The Lignin Society Prize for 2026

Shingo Kawai

Faculty of Agriculture, Shizuoka University

“Elucidation of the mechanism for microbial lignin degradation using lignin model compounds and its applications”

1984年3月香川大学農学部農芸化学科卒業、1986年3月京都大学大学院農学研究科林産工学専攻修士課程修了、1988年3月同博士課程中途退学、1988年4月帯広畜産大学畜産学部助手、1990年6月岐阜大学農学部講師(1995年2月同助教授)、1993年4月ウィスコンシン大学ならびに米国農務省林産物研究所在外研究員(18ヶ月)、2004年3月静岡大学農学部助教授(2007年4月同准教授)を経て、2010年6月静岡大学農学部教授、2016年-2019年静岡大学農学部長、2019年-2021年静岡大学副学長、2023年-2025年静岡大学附属図書館長



研究の概要

リグニン微生物分解の解明は、木質バイオマスの炭素循環解明の基盤の一つとなる。複雑な構造を有する高分子であるリグニンの分解機構解明に、その部分構造を模した二量体モデルなどを基質とすることは極めて有力な手法である。リグニンの微生物分解に関する研究では、カワラタケによる非フェノール性リグニンモデル化合物の新規分解生成物の構造から反応機構を詳細に解明し、それら反応がリグニンペルオキシダーゼによる反応によることを明らかにした。一方、リグニン分解酵素ラッカーゼによるリグニンモデル化合物の分解に関する研究では、不明な点が多かったラッカーゼによる精密なリグニン分解機構と、ラッカーゼ-メディエーター系によるリグニン分解の可能性を提案した。また、ラッカーゼ-メディエーター系による芳香族系環境汚染物の無毒化について報告するとともに、カワラタケが天然型ラッカーゼメディエーターを分泌しリグニン分解に関与することを提案した。

1. リグニンの微生物分解に関する研究

非フェノール性 β -O-4型二量体モデルを用いた白色腐朽菌カワラタケによる分解を行った。その結果、既知の分解物以外に新たな芳香環開裂生成物¹⁾や *p*-ベンゾキノンモノケタール生成物を単離・構造決定²⁾した。さらに安定同位体を用いた検討により、その生成がカワラタケの分泌するリグニンペルオキシダーゼによることを突き止め、反応機構を提案した²⁾。

また、二量体モデルが菌体内に取り込まれる可能性を回避するために、ポリエチレングリコールならびにポリスチレンに二量体モデルを化学結合させたポリマーモデルを設計・合成し、これらがリグニン分解機構解明に有用性であること明らかにした³⁾。

2. ラッカーゼによるリグニン分解機構に関する研究

古くからリグニン分解能の指標として知られるバーベンダム反応を触媒する酵素がラッカーゼである。しかしながら、その詳細な反応機構は未解明であったため、フェノール性 β -1型二量体

モデル等のラッカーゼによる分解を検討した⁴⁾。分解物の化学構造や、安定同位体の取り込み実験を通じて、従来知られている C α 位酸化、アルキル-アリアル開裂以外に、C α -C β 開裂⁴⁾や芳香環開裂⁵⁾が進行することを明らかにした。

3. ラッカーゼ-メディエーター系によるリグニンおよび関連物質の分解に関する研究

ラッカーゼ反応系にシリンガアルデヒドを共存させると、ベラトリルアルコール等の酸化が触媒されることを明らかにし、リグニンの非フェノール性構造の分解に、フェノール性化合物が仲介できる可能性を提案した⁶⁾。さらに、合成メディエーターである 1-ヒドロキシベンゾトリアゾール (HBT) 共存下での非フェノール性 β -O-4 型リグニン二量体の分解を検討し、その分解機構がリグニンペルオキシダーゼや腐朽木材の分析で提案されている様式と類似であること、¹⁴C 標識高分子リグニンモデル (DHP) の低分子化を触媒することを報告した^{7,8)}。さらに、安定同位体を用いた検討から、ベンジルラジカルを経由する新しい反応機構も提案した⁸⁾。また、このラッカーゼ-HBT 系は、環境に負荷を与える芳香族系合成化合物類の分解と無毒化を触媒することも明らかにしている⁹⁾。

ラッカーゼ-メディエーター系がリグニン分解に関与していることは強く示唆されたが、天然化合物由来のメディエーターの研究は少なかった。そこで、アントラセン酸化を指標とし、天然メディエーター、4-ヒドロキシ安息香酸 (HBA) の存在を見出した。非フェノール性 β -O-4 型二量体モデルは、ラッカーゼ-HBA 系によって上述と類似の反応様式で分解されることを明らかにした¹⁰⁾。

- 1) Shingo Kawai, Toshiaki Umezawa and Takayoshi Higuchi: Arylglycerol- γ -formyl ester as an aromatic ring cleavage product of nonphenolic β -O-4 lignin substructure model compounds degraded by *Coriolus versicolor*. *Applied and Environmental Microbiology*, **50**, 1505-1508 (1985). <https://doi.org/10.1128/aem.50.6.1505-1508.1985>
- 2) Shingo Kawai, Toshiaki Umezawa and Takayoshi Higuchi: *p*-Benzoquinone monoketals, novel degradation products of β -O-4 lignin model compounds by *Coriolus versicolor* and lignin peroxidase of *Phanerochaete chrysosporium*. *FEBS Letters*, **210**, 61-65 (1987). [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(87\)81298-X](https://doi.org/10.1016/0014-5793(87)81298-X)
- 3) Shingo Kawai, Kenneth A. Jensen, Wuli Bao and Kenneth E. Hammel: New polymeric model substrates for the study of microbial ligninolysis. *Applied and Environmental Microbiology*, **61**, 3407-3414 (1995). <https://doi.org/10.1128/aem.61.9.3407-3414.1995>
- 4) Shingo Kawai, Toshiaki Umezawa and Takayoshi Higuchi: Degradation mechanisms of phenolic β -1 lignin substructure model compounds by laccase of *Coriolus versicolor*. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **262**, 99-110 (1988). [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(88\)90172-5](https://doi.org/10.1016/0003-9861(88)90172-5)
- 5) Shingo Kawai, Toshiaki Umezawa, Mikio Shimada and Takayoshi Higuchi: Aromatic ring cleavage of 4,6-di(*tert*-butyl)guaiacol, phenolic lignin model compound, by laccase of *Coriolus versicolor*. *FEBS Letters*, **236**, 309-311 (1988). [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(88\)80043-7](https://doi.org/10.1016/0014-5793(88)80043-7)
- 6) Shingo Kawai, Toshiaki Umezawa, and Takayoshi Higuchi: Oxidation of methoxylated benzyl alcohols by laccase of *Coriolus versicolor* in the presence of syringaldehyde. *Wood Research*, **76**, 10-16 (1989). <http://hdl.handle.net/2433/53282>
- 7) Shingo Kawai, Masanori Asukai, Noriko Ohya, Kyoko Okita, Takashi Ito and Hideo Ohashi: Degradation of a non-phenolic β -O-4 lignin substructure and of polymeric lignin model compounds by laccase of *Coriolus versicolor* in the presence of 1-hydroxybenzotriazole. *FEMS Microbiology Letters*, **170**, 51-57 (1999). <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1999.tb13354.x>
- 8) Shingo Kawai, Makoto Nakagawa and Hideo Ohashi: Degradation mechanisms of a non-phenolic β -O-4 lignin model dimer by *Trametes versicolor* laccase in the presence of 1-hydroxybenzotriazole. *Enzyme and Microbial Technology*, **30**, 482-489 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(01\)00523-3](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(01)00523-3)
- 9) Takayuki Hata, Hideaki Shintate, Shingo Kawai, Hideo Okamura and Tomoaki Nishida: Elimination of carbamazepine by repeated treatment with laccase in the presence of 1-hydroxybenzotriazole. *Journal of Hazardous Materials*, **181**, 1175-1178 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.103>
- 10) Shingo Kawai, Megumi Miyazaki, Yoshimi Hayashi, Miyuki Matsunaga, Haruka Hirashita, Tomoaki Nishida, Yuko Yoneda: 4-Hydroxybenzoic acid secreted from *Trametes versicolor* catalyzes the oxidation of a nonphenolic β -O-4 lignin model dimer as laccase mediator, *Lignin*, **3**, 1-8 (2022). https://doi.org/10.62840/lignin.3.0_1