

七、総説、図書など

- 7-01) 酵素モデル序論 國武豊喜、「高分子触媒」(竹本喜一、國武豊喜、今西幸男、清水剛夫、共著)、講談社サイエンティフィック、1-69 (1976).
- 7-02) 生物有機化学(福井三郎、田伏岩夫、國武豊喜、共著)、講談社サイエンティフィック(1976).
- 7-03) 多官能性触媒 國武豊喜、化学の領域 増刊「酵素類似機能を持つ有機反応I」, 110, 13-26 (1976).
- 7-04) 人工膜は生体膜の機能を越えることができるか—合成化学と生物学の接点 國武豊喜、「生体膜複合体と合成膜の機能デザイン」、学会出版センター、九章、179-196 (1988).
- 7-05) Organization and Functional Design of Synthetic Bilayer membranes T. Kunitake, "Supramolecular Assemblies", in New Development in Biofunctional Chemistry, Y. Murakami Ed., Mita Press Pub., 17-24 (1990).

その他、一〇〇編

農学博士樋口隆昌氏の「木質成分の生化学的研究——リグニンの生合成と微生物分解機構の解明」に対する授賞審査要旨

樹木のなかには、北アメリカのセコイアなどのように、樹高が一〇〇mを越え、一〇〇〇年以上も生き続けるものがある。これらの樹木が風雨に耐えて成長できるのは、樹幹や枝の細胞壁の主成分であるセルロース繊維の間にリグニンが存在しているためである。すなわち、リグニンは、細胞壁内および細胞壁間を接着して木部を強化するほか、導管、仮導管による根から樹幹上部への水分の上昇を助け、さらに病害や腐朽に対する抵抗性を与えているためである。リグニンは、セルロースに次いで地球上に多量に存在する天然の芳香族高分子化合物であるが、それがどのような生化学的反應を経て合成され、また微生物によって分解されていくのか、長年の間、全く不明であった。それらの問題の解明は、樋口氏の研究に負うところがきわめて大きく、以下に同氏の研究業績の概要を略述する。

一、リグニンの生合成

リグニンは、三種類に大別されるが、それらの存在は、植物の進化和密接に結びついている。すなわち、シダおよび針葉樹（裸子植物）のリグニンは、グアイアシル（四ヒドロキシ三メトキシフェニール）リグニン、広葉樹（被子植物）のリグニンは、グアイアシル基とシリリングル基（四ヒドロキシ三、五ジメトキシフェニール）を一・一〜三の割合で含むところのグアイアシル・シリリングルニン、タケ（イネ科植物）のリグニンは、グアイアシル・シリリングル・カーヒドロキシフェニールリグニンからなっている。

針葉樹リグニンと広葉樹リグニンの化学構造の差が、どのような生化学的機構に基因するかは大きな関心事であったが、樋口氏は一九五八年以降、リグニンの前駆物質（モノリグノール）であるカークマリアルコール、コニフェリアルコール、シナピルアルコールの生合成経路と、その反応に関わる酵素およびモノリグノールの重合機構について研究を進め、針葉樹、広葉樹およびイネ科植物による生合成経路、ならびにそれらの反応に関わる酵素の生化学的相違点と類似点の解明に成功した。

特に樋口氏は、針葉樹の芽生え、広葉樹の若枝およびイネ科植物としてのタケノコなどからオーメチル基転移酵素（OMT）を分離・精製し、針葉樹のOMTが、主としてグアイアシル基の生成を触媒

する一機能酵素であるのに対し、広葉樹とタケノコのOMTは、グアイアシル基およびシリリングル基の生成を触媒する二機能酵素であることを明らかにした。さらに同氏は、モノリグノール生合成経路に介入するところの、その他の酵素についても検討を行い、針葉樹酵素は、グアイアシル基に、広葉樹酵素は、グアイアシル・シリリングル両基に対する基質特異性が高く、それぞれのリグニン合成に適合していることも実証した。樋口氏によるこれら一連の研究成果を基盤として、現在、これらの生合成経路に関与する酵素を対象として、分子生物学および遺伝子工学的研究が、国内外で活発に行われている。

二、リグニンの微生物分解機構

木材中のリグニンが木材腐朽菌（担子菌類）によって分解されることは従前から知られていたが、その分解機構については全く不明であった。樋口氏は、微生物によるリグニンの分解機構を解明するため、先ずリグニンの主要な部分構造を含むオリゴリグノールおよびコニフェリアルコールにベルオキシダーゼを作用させて脱水素重合体（合成リグニン）を合成した。そして、これらの重合体にリグニン分解菌 *Phanerochaete chrysosporium* およびカワラタケ培養菌を働かせて、分解生成物を同定することにより、これら合成リグニンの分解経路を明らかにした。特筆すべき知見として、同氏は、

これらの菌糸が分泌するリグニンペルオキシダーゼによって、リグニン芳香環の一電子酸化が起こり、生成したカチオンラジカルを経て、従来の芳香環解裂反応とは全く異なる様式で、ベンゼン環と側鎖の解裂が起こることを発見した。そして ^{18}O 、 ^2H 、 ^{13}C などで標識した各種化合物を駆使して、この特異な分解反応の機構を解明した。

以上のように樋口氏は、リグニンの生成ならびに微生物による分解反応の機構を解析することを通じて、木質成分の形成と分解の関係を総合的に解明し、木質生化学の体系化に多大な貢献を果たした。

これらの研究は、国際的にも高く評価されている。同氏は、これら一連の研究業績によって数多くの賞を受賞しているが、主なものとして、日本林学賞（一九五九）、日本農学賞（一九八五）、米国化学会アンセルムペイエン賞（一九八七）、国際木材科学アカデミー賞（一九八八）、紫綬褒章（一九九〇）、藤原賞（一九九二）などが挙げられる。

また、樋口氏は、国際木材科学アカデミー会長（一九九〇—一九九三）、ならびに一九九一年には米国科学アカデミー外国人会員に選出されている。

主要な論文・著書目録

A. リグニンの生成に関する研究

1. T. Higuchi: Further studies on phenol oxidase related to the lignin

2. biosynthesis. *J. Biochemistry (Japan)* 45, 515-528 (1958)
2. T. Higuchi: Studies on the biosynthesis of lignin. In: *Biochemistry of Wood*. K. Kratzl and G. Billek (eds.), Pergamon Press 161-188 (1959)
3. T. Higuchi: Studies of lignin biosynthesis using isotopic carbon X. Formation of lignin from phenylpropanoids in tissue culture of white pine. *Can. J. Biochem. Physiol.* 40, 31-34 (1962)
4. T. Higuchi and S. A. Brown: Studies of lignin biosynthesis using isotopic carbon XII. The biosynthesis and metabolism of sinapic acid. *Can. J. Biochem. Physiol.* 41, 613-620 (1963)
5. T. Higuchi and S. A. Brown: Studies of lignin biosynthesis using isotopic carbon XIII. The phenylpropanoid system in lignification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 41, 621-628 (1963)
6. T. Higuchi: Role of phenylalanine deaminase and tyrase in the lignification of bamboo. *Agric. Biol. Chem.* 30, 667-673 (1966)
7. T. Higuchi, Y. Ito and I. Kawamura: *p*-Hydroxyphenylpropane component of grass lignin and role of tyrosine ammonia-lyase in its formation. *Phytochem.* 6, 875-881 (1967)
8. T. Higuchi, M. Shimada and H. Ohashi: Role of *O*-methyltransferase in the lignification of bamboo. *Agric. Biol. Chem.* 31, 1459-1465 (1967)
9. M. Shimada, H. Ohashi and T. Higuchi: *O*-methyltransferases involved in the biosynthesis of lignins. *phytochem.* 9, 2463-2470 (1970)
10. M. Shimada, H. Kuroda and T. Higuchi: Evidence for the formation of methoxyl groups of ferulic and sinapic acids in *Bambusa* by the same *O*-methyltransferase. *Phytochem.* 12, 2873-2875 (1973)
11. Y. Nakamura, H. Fushiki and T. Higuchi: Metabolic differences between gymnosperms and angiosperms in the formation of syringyl lignin. *Phytochem.* 13, 1777-1784 (1974)
12. H. Kuroda, M. Shimada and T. Higuchi: Purification and properties of

- O-methyltransferase involved in the biosynthesis of gymnosperm lignin. *Phytochem.* 14, 1759-1763 (1975)
13. Y. Nakamura and T. Higuchi: Ester linkage of *p*-coumaric acid in bamboo lignin. *Holzforschung* 30, 187-191 (1976)
 14. T. Higuchi, M. Shinada, F. Nakatsubo and M. Tanahashi: Differences in biosynthesis of guaiacyl and syringyl lignins in woods. *Wood Sci. Technol.* 11: 153-167 (1977)
 15. H. Kutsuki, M. Shimada and T. Higuchi: Distribution and role of *p*-hydroxycinnamate: CoA ligase in lignin biosynthesis. *Phytochem.* 21, 267-271 (1982)
 16. H. Kutsuki, M. Shimada and T. Higuchi: Regulatory role of cinnamyl alcohol dehydrogenase in the formation of guaiacyl and syringyl lignins. *Phytochem.* 21, 19-23 (1982)
 17. T. Hibino, D. Shibata, T. Umezawa and T. Higuchi: Purification and partial sequences of *Aralia cordata* cinnamyl alcohol dehydrogenase. *Phytochem.* 32, 565-567 (1993)
 18. T. Hibino, J.-Q. Chen, D. Shibata and T. Higuchi: Nucleotide sequence of a *Eucalyptus botryoides* gene encoding cinnamyl alcohol dehydrogenase. *Plant Physiol.* 104, 305-306 (1994)
- B) ニンニクの微生物分解に関する研究
1. T. Higuchi and F. Nakatsubo: Synthesis and biodegradation of oligolignols. *Kemia-Kemi.* 9, 481-488 (1980)
 2. T. Umezawa, F. Nakatsubo and T. Higuchi: Degradation pathway of arylglycerol- β -aryl ether by *Phanerochaete chrysosporium*. *Agric. Biol. Chem.* 47, 2677-2681 (1983)
 3. T. Umezawa and T. Higuchi: Role of guaiacol in the degradation of arylglycerol- β -guaiacyl ether by *Phanerochaete chrysosporium*. *FEMS Lett.* 26, 123-126 (1985)
 4. S. Kawai, T. Umezawa and T. Higuchi: Arylglycerol- γ -formyl ester as an aromatic ring cleavage product of nonphenolic β -O-4 lignin substructure model compounds degraded by *Coriolus versicolor*. *Appl. Environ. Microbiol.* 50, 1505-1508 (1985)
 5. T. Umezawa and T. Higuchi: A novel *Ca-C β* cleavage of a β -O-4 lignin model dimer with rearrangement of the β -aryl group by *Phanerochaete chrysosporium*. *FEBS Lett.* 192, 147-150 (1985)
 6. T. Umezawa and T. Higuchi: Aromatic ring cleavage in degradation of β -O-4 lignin substructure by *Phanerochaete chrysosporium*. *FEBS Lett.* 182, 257-259 (1985)
 7. T. Umezawa, M. Shimada, T. Higuchi and K. Kusai: Aromatic ring cleavage of β -O-4 lignin substructure model dimers by lignin peroxidase of *Phanerochaete chrysosporium*. *FEBS Lett.* 205, 287-292 (1986)
 8. T. Umezawa and T. Higuchi: Aromatic ring cleavage of β -O-4 lignin model dimers without prior demeth(ox)ylation by lignin peroxidase. *FEBS Lett.* 205, 293-298 (1986)
 9. T. Umezawa and T. Higuchi: Formation of a muconate in aromatic ring cleavage of a β -O-4 lignin substructure model by lignin peroxidase. *Agric. Biol. Chem.* 51, 2281-2284 (1987)
 10. T. Umezawa and T. Higuchi: Mechanism of aromatic ring cleavage of β -O-4 lignin substructure models by lignin peroxidase. *FEBS Lett.* 218, 255-260 (1987)
 11. S. Kawai, T. Umezawa and T. Higuchi: Degradation mechanism of phenolic β -1 lignin substructure model compounds by laccase of *Coriolus versicolor*. *Arch. Biochem. Biophys.* 262, 99-110 (1988)
 12. S. Kawai, T. Umezawa, T. Shimada and T. Higuchi: Aromatic ring cleavage of 4,6-di(tert-butyl)guaiacol, a phenolic lignin model compound, by laccase of *Coriolus versicolor*. *FEBS Lett.* 236, 309-311 (1988)

13. T. Higuchi: Mechanism of lignin degradation by lignin peroxidase and laccase of white-rot fungi. In: Biogenesis and Biodegradation of Plant Cell wall Polymers. G. Lewis and M. G. Paice (eds.), American Chemical Society 482-505 (1989)
 14. T. Umezawa and T. Higuchi: Cleavages of aromatic ring and β -O-4 bond of synthetic lignin (DHP) by lignin peroxidase. FEBS Lett. 242, 325-329 (1989)
- C) 雑誌
1. T. Higuchi: Lignin biochemistry: Biosynthesis and biodegradation. Wood Sci. Technol. 24, 23-63 (1990)
 2. 樋口隆昌: リグニンの生合成と微生物による分解の機構. 学術月報 44, 21-26 (1991)
 3. T. Higuchi: The Discovery of lignin. In: Discoveries in Plant Biology, S.D. Kung and S.-Fa Yang (eds.), Singapore, World Scientific II, 233-269 (1998)
 4. T. Higuchi: Recent progress and problems in lignin biosynthesis. Proc. Intern. Symp. Environm. Friendly and Emerging Technologies for a Sustainable Pulp and Paper Industry, Taipei, 315-324 (2000)
- D) 著書
1. 樹木生化学 pp. 190, 共立出版 (1969)
 2. Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components. T. Higuchi (ed.) pp. 679, Academic Press, Orlando (1985)
 3. 木質生化学 pp. 246, 文永堂出版 (1992)
 4. 木質分子生物学 (樋口隆昌編著) pp. 271, 文永堂出版 (1994)
 5. Biochemistry and Molecular Biology of Wood, pp. 362, Springer, Berlin, Heidelberg (1997)

医学博士青木延雄氏の「血栓溶解の制御機構に関する研究」に対する授賞審査

要旨

青木氏は血栓溶解を阻止する血漿蛋白 $\alpha 2$ Plasmin Inhibitor ($\alpha 2$ PI) を発見し、その血栓溶解の制御機構の解明から遺伝子の同定に至るまでのすべてにわたって多大の貢献をした。血管が破れると出血が起るが、これを止めるために止血機構が働く。出血部位における血栓の形成は止血に最も重要な機構である。しかし、血栓が血管内で形成されると血管を閉塞するようになり血栓症から梗塞を引き起こす。従って、血栓を溶解するメカニズムが必要である。ところが、出血部位にできた血栓(止血栓)の溶解は出血を招くからこれを阻止する必要があり、一方、血管内の血栓の溶解を完全に阻止することは血栓による血管閉塞を来たし具合が悪い。つまり、血栓溶解を阻止しつつ、血栓溶解の可能性を残すメカニズムが必要なのである。 $\alpha 2$ PI はこのように血栓溶解を制御する最も重要な因子である。青木氏は一九七六年に $\alpha 2$ PI を発見し、これに関する重要な事項を共同研究者とともに、ほとんど独力で解明した。青木氏の業績を年代