

地球上の炭素循環過程におけるリグニンの役割

1. はじめに

近年、地球温暖化の問題から、大気中の二酸化炭素濃度の増加が注目されている。二酸化炭素は、地球上に存在する炭素の一形態であり、その他として、有機物と無機炭酸塩等がある。したがって、地球上の二酸化炭素の動態を知るには、これらの間の炭素循環過程を検討することが必要である。

筆者の所属する研究室では、樹木細胞壁構成成分の一つであるリグニンの化学構造や反応性を、主要な研究対象としている。筆者のこの立場から、地球上の炭素循環におけるリグニンの役割について、少し考えてみたい^{1)~4)}。

2. 大気組成の変遷と陸上への炭素固定におけるリグニンの意義

図1に、地球が誕生した約46億年前から現在までの、二酸化炭素、窒素、および、アルゴンの大気中の分圧を示す⁵⁾。地球の大気組成は、この46億年間に大きく変化している。地球誕生後の大気中の二酸化炭素濃度はかなり高かったが、その後の長い期間では、一貫して減少している。約30億年前にはかなり低くなっており、図1によれば、初期の約1%程度になっていたようである。この減少は、二酸化炭素が海洋へ溶解し、カルシウムイオン等と反応して石灰等が生成した後、これらが沈降したことで説明されている。すなわち、この過程は、海洋への炭素固定である。窒素はあまり変化せず、現在では大気の主成分となっている。アルゴンはカリウム40の崩壊で生成し、その量は一貫して増加しているが、20億年前頃からあまり変化していない

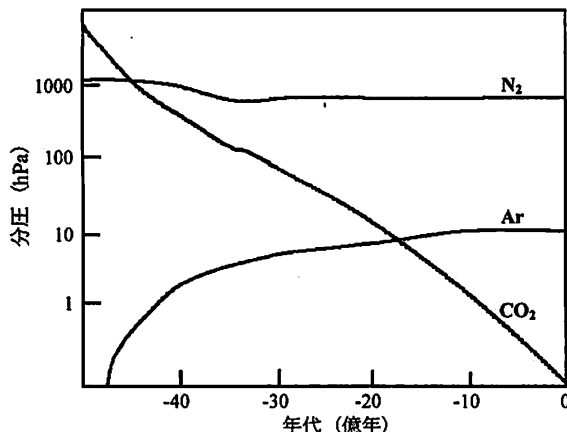


図1 大気中の二酸化炭素、窒素、および、アルゴン分圧の変遷

分類：Y₃ リグニン化学, X₃ 大気

ようである。

図2に、約46億年前から現在までの、大気中の酸素濃度変化を示す⁶⁾。酸素は、水の紫外線による分解で生じる酸素原子同士が結合することによっても生成するが、ほとんどが光合成によって放出されたと考えられている。光合成生物は約30億年前に誕生したが、図2に示すように、確かにこの時代から酸素濃度が増加し始めている。しかし、4億数千年程度前からの約1億数千年の短期間に、酸素濃度は現在の10%程度から現在のレベル以上にまで急激に増加している。約4億数千年前に起きた注目すべき現象は、陸上に維管束植物が誕生したことである。したがって、この期間における酸素の大量放出は、陸上への炭素固定の結果であることが予測され、維管束植物の出現が、これらに大きく貢献したことが強く示唆される。

維管束を持つ植物と持たない植物の相違から、何が陸上への炭素固定に大きく寄与したのかを考えてみる。維管束植物には二次木部があり、その細胞壁は複雑化して二次壁各層が発達している。そして、細胞壁、特に、二次壁には多くのリグニンが堆積して木化しており、その結果として、壁は非常に高い強度を持っている。木化した細胞は死細胞になるので、維管束植物は死細胞を樹幹として利用する仕組みを発達させたとも言える。これらによって、維管束植物は地上から縦方向に大きく成長することが可能となり、このことが単位面積当たりの炭素固定量を格段に増加させたと予測させる。リグニンに注目して見てみると、その重要性が際立ってくる。維管束を持たない植物の細胞壁には、リグニンは多くは存在せず、そして、壁の強度も低い。維管束植物では、多くのリグニンが細胞壁に堆積しているからこそ樹幹が非常に強固で、縦方向への大きな成長が可能

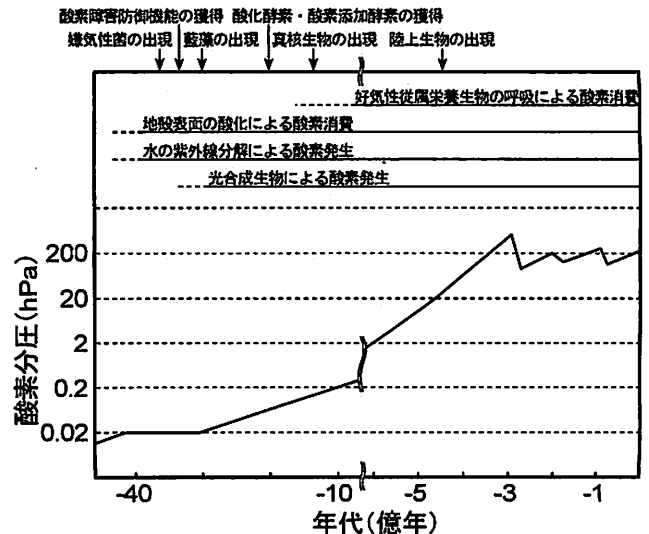


図2 大気中の酸素分圧の変遷

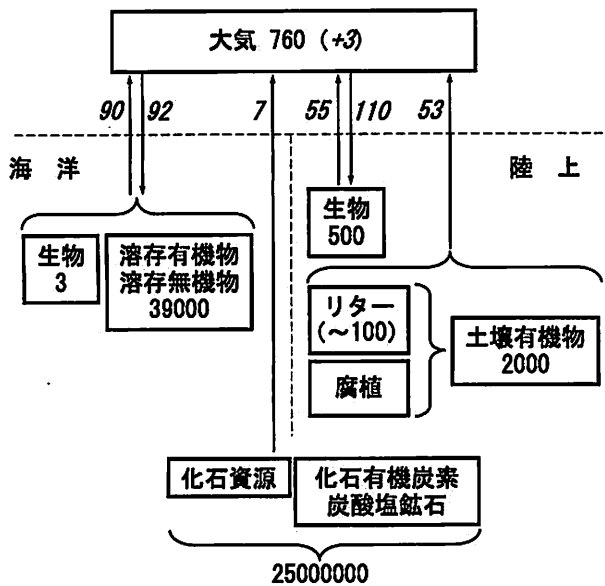


図3 現在の地球上における炭素循環の模式図
(単位: 1ギガトン=1×10¹⁵g, 斜体数字は年間移動量)

となった。その結果として、陸上への大量の炭素固定が実現されたと考えられる。

3. 現在の地球上における炭素循環過程とリグニンの役割

図3に、現在の地球上における大気、陸上、そして、海洋中の炭素存在量（様々な炭素化合物の炭素換算重量）と、これら間における炭素の年間移動量を示す^{2),6)}。現在、炭素は大気中に約760ギガトン(=760×10¹⁵g)、陸上の生物および土壌有機物としてそれぞれ約500および2,000ギガトン存在し、大気中の約3倍程度が陸上に固定されている。海洋中には生物として約3ギガトン、溶存有機および無機物として約3万9,000ギガトンであり、大気中の約50倍が存在している。さらに、化石有機炭素および炭酸塩鉱石等の堆積物として、2,500万ギガトン程度が存在すると見積もられているようである。もちろん、この莫大な量の堆積物のわずかな部分が、利用できる化石資源としての形態をなすのであろう。移動量を見ると、大気から海洋および海洋から大気に、それぞれ約92および90ギガトン/年であり、正味で大気から海洋に約2ギガトン/年である。大気から陸上、すなわち、光合成によって約110ギガトン/年が陸上に固定され、逆に、陸上から大気には、生物の呼吸として約55ギガトン/年、そして、土壌有機物の酸化分解によって約53ギガトン/年が戻されているようである。このように、いくらか(2ギガトン/年程度)は、正味で大気から陸上に移動していると考えられているようである。さらに、近年の特徴である化石資源の利用による大気への放出が、7ギガトン/年程度と見積もられている。全体として、正味で大気中に約3ギガトン/年で蓄積されている。これらが、近年の大気中の二酸化炭素濃度増加の詳細であろう。

図3の炭素循環過程の中で注目すべき点は、土壌有機物

の酸化分解による二酸化炭素放出の中で、リターと呼ばれる部分からの放出が、その多くを占める(90%程度)ことであろう。生物(主に植物)中の炭素は、枯死して地表に落ちると微生物による腐朽を受け、二酸化炭素にまで分解されるか、あるいは、その形態を失いながらも有機物として土壌中に存在し続ける。土壌中に存在し植物の形態を失った有機物を、腐植と呼ぶ。また、枯死してはいるが、その形態が未だ植物として認識可能な部分を、リターと呼ぶ。したがって、植物が枯死すると、その多くの部分はリターとなった後、比較的短時間で二酸化炭素にまで酸化分解されることになる。土壌有機物に関する物質のうち、大部分は、木質植物の細胞壁であると考えられる。細胞壁構成成分のうち、リターとしては完全な酸化分解を受けず、腐植として存在し続けることになる化学成分は、おそらくリグニンであろう。リグニンが難分解性物質であることは、よく知られている。枯木がリグニンを分解できる白色腐朽菌によって腐朽を受けると、多糖類は比較的容易に単糖類に加水分解され、微生物のエネルギーとして二酸化炭素にまで代謝される。一方で、リグニンは酸化分解を受けるが、その全ては二酸化炭素にまで代謝されず⁷⁾、土壌中に腐植として存在し続けると考えられる。腐植は、非常に長い年月を経て、化石資源等に変換されるのではないかと考えられている⁸⁾。仮に、細胞壁にリグニンが少量しか存在しない場合、土壌中に存在し続ける有機物量が減少し、比較的短時間で細胞壁構成成分のほとんど全てが、二酸化炭素にまで代謝されてしまう。この場合、陸上に固定され得る炭素が、相当量少なくなると予測される。したがって、リグニンの存在は、陸上に固定可能な炭素量をかなり増大させていると考えられる。近年、パルプ化が容易なリグニン量の少ない樹木の生育を試みる研究が頻繁に展開されているが、上記の事実から考えると、リグニン量の多い樹木を創り出すことも、大変有意義であると思われる。

4. 炭素循環過程に及ぼすリグニン構造変化の影響

上記のように、地球上の炭素循環過程で最も重要な物質は、樹木細胞壁中のリグニンであると予測される。樹木は針葉樹と広葉樹に大別されるが、これらのリグニン構造には相違がある。前者のリグニンは、その芳香核にメトキシル基が一つ置換したグアイアシル構造だけから構成され、後者のそれには、グアイアシル構造に加えて、メトキシル基が二つ置換したシリングル構造も含まれる。両者のリグニンは、この相違に起因して性質が異なり、広葉樹リグニンの方が速く進行するいくつかの化学反応が知られている^{9),10)}。炭素循環過程で重要となる酸素酸化に関しても、広葉樹リグニンの方が速く進行する反応が示されている¹⁰⁾。したがって、広葉樹リグニンの方が、炭素循環過程を経て二酸化炭素として大気中に放出されるまでの時間が、針葉樹リグニンよりも短いことが予想される。地球史的には、広葉樹が針葉樹に遅れて地上に出現しているため、樹木は進化の過程で、比較的酸化され易いリグニンを持つに至ったことになる。この地球史的なリグニン構造変化は、地球上の炭素循環過程に大きく影響を及ぼし得る一要因として、

非常に重要であると考えられる。

5. おわりに

筆者の所属する研究室の主要研究テーマは、「リグニン化学構造の詳細な解析」および「リグニンの化学反応性の解析」である。前者によって、リグニン堆積による細胞壁の増強に関する知見が得られることが期待され、陸上への大量の炭素固定をもたらした要因を説明することが可能となろう。また後者によって、中でも特にリグニンの酸化反応性の解析によって、リグニンの酸化代謝過程に関する知見が得られることが期待され、その結果として、地球上の炭素循環の期間を長くすることに最も貢献している素反応等の解明が可能となろう。筆者は、微力ながらもこれらの解明を目指して、木材化学およびリグニン化学の研究を進めていきたいと考えている。

引用文献

- 1) B. Berg and C. McLaugherty, 大園享司訳, 森林生態系の落葉分解と腐植形成, シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社, 2004
- 2) 綿抜邦彦: 18. 地球環境における CO₂ の動態, 現代化学・増刊 25-二酸化炭素 (井上祥平, 泉井桂, 田中晃二編), 東京化学同人, 1994, p.177-185
- 3) 浅田浩二: 総論-A 活性酸素の生成・消去・作用, 活性酸素 (中野稔, 浅田浩二, 大柳善彦編), 第 33 巻第 16 号, 共立出版, 1988, p.2660-2661
- 4) 杉浦輝男: 酸素酸化反応, 丸善, 1977, p.10-14
- 5) 地球の進化 (岩波地球惑星科学 13), 図 5・16 または <http://www.s-yamaga.jp/nanimono/chikyu/taikitokaiyonorekishi.htm> # 二酸化炭素
- 6) <http://www-cger.nies.go.jp/ws/index.html>
- 7) 割石博之: 4. リグニンの生分解, 木質の化学 (日本木材学会編), 文永堂出版, 2010, p.310-312
- 8) 石渡良志: 5. 腐植物質およびケロジェン, 有機地球化学 (石渡良志, 山本正伸編), 培風館, 2004, p.121-158
- 9) G. E. Miksche, *Acta Chem. Scand.*, 27 (4), 1355-1368 (1973)
- 10) V. S. Sultanov and A. F. A. Wallis, *J. Wood Chem. Technol.*, 11 (3), 291-305 (1991)

(東京大学 横山 朝哉)