

論文の内容の要旨

農学国際専攻

平成 13 年 4 月博士課程 進学

氏名 逆瀬川 三有生

指導教官名 谷田貝 光克

論文題目 Plant Carbonization Mechanism and Characteristics of The Products

(和訳：植物の炭化機構と炭化生産物の特性)

第 1 章 緒言

植物の炭化時に得られる燻煙とその凝縮物である液体生成物は、様々な生理作用を有することが報告されてきた。具体例として、植物種子への休眠打破及び発芽促進作用、植物体に対する生長促進や抑制等の作用、昆虫への忌避、殺虫作用、微生物に対する増殖促進、抑制作用、殺菌作用等が挙げられる。また、植物炭化時の生成物の有用性は、古くから経験的に知られており、農業分野での農薬としての木酢液の使用、燻製技術による食品の保存、植物燻煙の殺虫、忌避剤への代用等、人の生活とも密接に関っている。

加えて、近年では、ゼロエミッションへの指向から、資源の高効率利用、廃棄物の有効利用の取り組みが行われているが、達成は至難で、その最終段階においても多少の残さが排出される。これらの残さは棄却、焼却されるが、焼却時に発生する熱分解生成物の有効利用法を開発、実用化することで、資源のさらなる高効率の利用が可能となる。

このように植物の炭化時に得られる燻煙、液体生成物においては、有用性が古くから知られ、かつゼロエミッション指向による有効用途開発が必要とされているものの、実際の炭化機構に関する研究は、木材等を中心に行われているほかは、まだ端緒についたばかりである。また、液体生成物に関しては、その構成成分について比較的詳細に研究されているものの、凝縮する以前の燻煙や液体生成物のヘッドスペース成分に関してはほとんど研究されていない。そこで、本研究では、植物の葉、種子、抽出成分、精油と精油を元に作られた合成香料等の非木材材料の炭化を行い、生成物の検討を行うとともに、炭化機構の解明と生成物の特性評価を行った。

第 2 章 植物の炭化機構

本章では、植物の炭化機構を解明することを目的として実験装置を考案し、それらを用いて、チャ、ニー

ム、クスノキの葉、ニームの種子、カユプテ精油、ラベンダー合成香料等を材料として炭化を行い、生成物の含有化合物から、植物の炭化機構について考察を行った。

結果として、まず、175℃以下で、試料の乾燥により水の放出される。熱分解も開始され、アミノ酸の熱分解を示唆する carbonyl 化合物、pyrazine 類、ヘミセルロースの熱分解を示唆する酢酸、furan 類が検出された。また、葉では、pyrrole 類が生成した。pyrrole 類を熱分解で生成する化合物としてはクロロフィル、アミノ酸等があるが、クロロフィルを含まない種子では、この温度帯で pyrrole 類が検出されないため、クロロフィルの分解を示唆するものと思われる。気相では 275℃程度まで、含硫化合物が検出された。disulfide 類については加熱前の neem に含まれ、かつ、他の植物を用いた実験で加熱時、非加熱時を通じて香気成分として検出されたため、加熱前からの含有香気成分の放出を示唆するものと考えられる。225℃からは phenol 類の生成が盛んになるが、この温度帯での phenol 類の基質として知られるリグニンの熱分解の報告例はなく、チャでは熱水抽出されていない葉のみで多量の phenol 類が生じているため、親水性のタンパク質や茶カテキン類が由来と考えられる。また、amide 類の生成が液相で検出され、アミノ酸、タンパク質等の分解が示唆された。225℃から 325℃で、種子から高級脂肪酸が生成された。また、気相で直鎖アルカン類等が高い含有率を示し、炭化終了時まで続いた。また、325℃以上で furan 類はほぼ検出されず、ヘミセルロースの熱分解の終了が示唆された。325℃から 375℃で、種子から液相へ直鎖アルカン類等の生成が盛んとなり、芳香族化合物も、同時に液相で多く生成し、気相でも徐々に含有率が増加した。425℃以上で、酸類はほぼ検出されなくなり、酸類の供給源であるセルロース等の分解が終了し、芳香族化が起こっていることが示唆される。さらに nitrile 類の放出が盛んとなり、タンパク質の顕著な分解が示唆された。375℃から 475℃で、葉からの高級脂肪酸、直鎖アルカン類等の生成が盛んになり、葉表面のクチクラの崩壊が示唆された。475℃から 525℃にかけ、液相はほとんど回収されないが、気相では carbonyl 化合物、nitrile 類、芳香族化合物、直鎖アルカン類等が検出された。

以上のように、非木材材料は各温度帯において木材と著しく異なる炭化時の挙動を示すことが解明され、温度帯による燻煙成分の違いが示されたことは、非木材材料の炭化の基礎研究に重要な知見である。

また、炭化生成物の含有化合物の種類、生成量は、炭化法に依存し、チャ炭化時の酢酸、ニームの phenol 類等で炭化法による顕著な生成量の違いが観察された。これらの違いは、炭化装置内に留まる時間により起こる生成物の二次分解、生成物同士の相互作用によるもので、炭化装置の構造に起因したものであった。

これらの知見は、同じ材料から炭化方法を変えることで、異なる pH や含有化合物をもつ生成物を作りわけることが可能になることを示唆しており、廃棄物の有効利用法の開発に際し、有利となると考えられる。

Caffeine、camphor などの昇華性化合物は、経験的に液体生成物中に含まれることが知られていたが、熱分解をほとんど受けずに昇華し、炭化過程の低・中温期に液体画分に回収されることが明らかになった。

カユプテ精油では、主成分の 1,8-cineole は加熱によりほとんど変化しないが、 α -/ β -pinene で、C15 化合物への重合、他のモノテルペン類への変換、低分子化合物への分解等が観察された。ラベンダー香料では、加熱前の主成分の linalyl acetate は加熱により含有率が著しく減少し、アルケンの生成、アセチル基の転位、水素移動、エステルの加水分解等により生成したと思われる化合物の含有率が上昇した。これらのことから、香気成分を含む資材の炭化過程における挙動が明らかになり、香気成分を加熱して用いる際の貴重な知見を

提供した。

第3章 炭化生成物の特性

植物の液体炭化生成物の特性評価として、シロアリ *Reticulitermes speratus* を用いて殺蟻試験を行った。また、植物精油および合成香料の熱分解生成物については、加熱前後での香気成分の比較を行った。

チャの熱水抽出残さの熱分解液体生成物は葉のそれより強い活性を示した。試料をしみ込ませたろ紙上にシロアリを置く接触条件に比べ、ろ紙とシロアリを離す非接触条件では、殺蟻活性は弱まり、葉由来の試料は100倍希釈時に殺蟻活性をほぼ失った。これらの結果より、葉は非接触条件で殺蟻性を失う試料が観察されたため接触経路で作用する化合物が、熱水抽出残さでは非接触条件でも高い殺蟻性を発揮していたため非接触経路で作用する化合物が、主として活性に関っていると考えられる。チャ葉 470°C炭化生成物、チャ葉メタノール逐次抽出物 470°C炭化生成物は高い殺蟻活性を示し、これらは、殺蟻活性の報告例のある phenol 類の含有率が他試料に比べ高いため、強い活性を示したものと考えられる。このようにチャの液体炭化生成物は殺蟻活性を有することが示され、廃棄物の炭化処理に有用な成分を生み出すことが示唆された。

ニームの葉と種子では、470°Cで炭化した際に、供試試料の全ての葉由来の試料および一部の種子で強い殺蟻活性を示した。これらの強い殺蟻活性は共通して多く含まれるフェノール類に起因するものと思われる。

カユプテ精油の熱分解生成物を用いた殺蟻試験では、殺蟻活性は加熱前の精油に比べ上昇し、反応器内雰囲気温度 370°Cで処理した精油は2日間でシロアリを全滅させた。加熱処理温度を 370°Cから 470°Cへと上昇させると殺蟻活性は弱まった。これらの殺蟻活性成分として α -terpineol が挙げることができる。

カユプテ精油のダイナミックヘッドスペース法による香気性成分で、モノテルペン類が90%以上の含有率を示した。加熱により、モノテルペン類の含有率は上昇し、470°Cでは98%以上がモノテルペン類となった。主成分の 1,8-cineole の含有率はほぼ一定だが、加熱により検出されなくなった化合物や新たに検出されるようになった化合物の存在が確認され、化合物の構造変化が起こっていることが観察された。ラベンダー合成香料の香気性成分では、モノテルペン類は加熱前には50%程度の含有率を示したが、加熱により30%程度へと減少した。香りの主成分である linalyl acetate、linalool や加熱前、低い含有率で検出されていた芳香族化合物も含有率が減少した。一方、炭化水素、carbonyl 化合物等では含有率が上昇したが、含有率が上昇した化合物は、主として非環状モノテルペンの分子内水素移動、酸化、メチル基転位等により生じたと考えることができる化合物であった。加熱時の熱分解生成物の香気成分変化を追うことで、実用時に有用な基礎的知見を得ることが出来た。