

論文の内容の要旨

論文題目 アルカリ及びアンモニア処理による樹木タンニン類のホルムアルデヒド捕捉能の向上と変性挙動に関する研究

氏名 橋田 光

第1章 序論

近年深刻化しているCO₂問題、化石資源の枯渇問題から、循環利用可能であるバイオマス系資源の利用促進が非常に重要な課題となっている。バイオマス系資源を利用する際には無駄の無い利用を行うことが重要であり、現在未利用な資源を利用することが必要とされている。樹皮は木材の製材工程において多量に生じているが、他の残廃材と比較して利用率が低いことが知られており、利用促進、用途開発が望まれている。また東南アジア諸国においては、アカシア、ユーカリ等の早生樹が多量に植林されており、パルプ用材、建材、薪炭材等としての利用が進められているが、ここで多量に発生する樹皮についても用途開発が重要な課題となっている。

多くの樹種の樹皮には、タンニンと呼ばれるポリフェノール成分が多量に含まれており、樹木の外敵に対する防御物質であることが報告されている。タンニンは様々な特性を有することから、皮鞣し剤、染料、生薬等として古くから利用されている。また、タンニンのタンパク質吸着能、金属吸着能、抗酸化能、生理活性等に関する研究報告がされており、タンニンの有する様々な有用機能に関心が集まっている。

近年、住環境において揮発性有機化合物によるシックハウス症候群が問題となっており、木材接着剤等から放散されるホルムアルデヒドが主原因物質の一つであることが報告されている。一方、樹木タンニンはホルムアルデヒドとの反応性が高いことが知られており、木材接着剤へ応用されて

いる。

本研究では、気中ホルムアルデヒドの捕捉剤として樹皮を利用することを目的とし、樹木タンニンのホルムアルデヒド捕捉能について検討した。さらに、樹木タンニンの簡便な化学処理によるホルムアルデヒド捕捉能の向上について検討した。樹木タンニンは、アルカリ反応によって分子中に存在するピラン環の開裂を起こすことが報告されており、この反応によりタンニン分子のフレキシビリティが増大し、反応性が向上することが期待される。また、アンモニアはアルデヒド類と反応性が高いことが知られており、木質材料のアンモニア処理はホルムアルデヒド放散抑制に有効なことが報告されている。本研究では、樹木タンニンの化学処理法としてアルカリ及びアンモニア水溶液処理に着目し、それぞれの処理によるタンニンのホルムアルデヒド捕捉能への影響及びタンニンの変性挙動について検討を行った。

第2章 樹木タンニン類のホルムアルデヒド捕捉能とアルカリ及びアンモニア処理による捕捉能の向上

いくつかの樹種の樹皮由来のタンニンについてホルムアルデヒド捕捉能を検討した結果、樹木タンニン類はホルムアルデヒド捕捉能を有することが示された。樹木タンニンのアルカリ処理、アンモニア処理を試みたところ、何れの処理でも捕捉能向上が認められ、特にアンモニア処理により非常に高いホルムアルデヒド捕捉能を付与できることが明らかとなった。アンモニア処理による捕捉能向上について樹種による比較を行った結果、アカシア属及びエゾヤナギ樹皮由来のタンニンが処理による効果が高いことが明らかになった。タンニンの化学構造を解析した結果、フラバノール骨格B環にピロガロール核を多く有するタンニンでアンモニア処理による効果が高いことが示唆された。

第3章 アルカリ処理による樹木タンニン類の変性挙動

アルカリ処理によるホルムアルデヒド捕捉能向上の要因を明らかにするため、タンニンを構成する単量体・二量体及び樹木タンニンのアルカリ変性挙動の検討を行った。

1. カテキンのアルカリ反応挙動

タンニン単量体であるカテキンのアルカリ反応を検討した結果、既に報告されているカテキン酸、ピラン環の開環した化合物であるジアリルプロパノールカテキン酸二量体の他に、新規化合物としてカテキン酸異性体を単離、同定した。カテキンはアルカリ反応により、ピラン環開裂によるキノンメチド中間体を経てカテキン酸へ変換されることが報告されているが、カテキン酸異性体の発見により、この反応は立体特異的ではなく立体選択的反応であることが証明された。

2. エピカテキンのアルカリ反応挙動

タンニン単量体であり、カテキンの異性体であるエピカテキンのアルカリ反応を検討した結果、カテキンのアルカリ反応で得られる化合物の鏡像異性体が生成することを明らかにした。カテキンのアルカリ反応は「ピラン環開裂によるキノンメチド中間体を経る」反応機構がこれまでに考えら

れてきたが、本結果はこの反応機構を強く支持するものであった。

3．プロシアニジン B3 のアルカリ反応挙動

カテキン二量体であるプロシアニジン B3 のアルカリ反応を検討した結果、カテキン酸、カテキン酸異性体と共に、新規化合物としてカテキン酸-カテキン二量体を単離、同定した。カテキン酸とカテキン酸異性体は単量体であるカテキン由来であり、カテキン酸-カテキン二量体は、フラバノール間結合が開裂した後に再縮合して生成したと考えられる構造を有していた。これらの結果から、フラバノール間結合はアルカリ反応により開裂し、ピラン環開裂よりも優先的に起こることが示唆された。

4．樹木タンニン類のアルカリ変性挙動

樹木タンニンのアルカリ変性挙動を検討した結果、針葉樹樹皮由来のタンニンで顕著な平均分子量の減少が観察された。これらタンニンはフラバノール骨格 A 環がフロログルシノール核型であることから、A 環フロログルシノール核型のタンニンはアルカリ処理によって分子量が低下することが示された。プロシアニジン B3 のアルカリ反応挙動において、フラバノール間結合が優先的に開裂するという結論が得られていることから、A 環フロログルシノール核型タンニンのアルカリ処理による低分子化は、フラバノール間結合の開裂に起因することが示唆された。

第4章 アンモニア処理による樹木タンニン類の変性挙動

アンモニア処理によるホルムアルデヒド捕捉能向上の要因を明らかにするため、タンニン単量体及び樹木タンニンのアンモニア変性挙動の検討を行った。

1．タンニン単量体のアンモニア反応挙動

タンニン単量体であり、B 環がカテコール核であるエピカテキンのアンモニア反応を検討した結果、主生成物はアルカリ反応による生成物と同じであることが示唆された。一方、B 環がピロガロール核であるエピガロカテキンでは、B 環に 4'-アミノ-3',5'-ジヒドロキシベンゼン核を有する 4'-*o*-アミノ-エピガロカテキンが主生成物として得られ、B 環ピロガロール核の 4' 位水酸基のアミノ基置換反応が確認された。

2．樹木タンニン類のアンモニア変性挙動

B 環にピロガロール核を多く有するモリシマアカシアタンニンのアンモニア処理について検討した結果、4'-アミノ-3',5'-ジヒドロキシベンゼン核の存在が示され、B 環ピロガロール核 4' 位へのアミノ基置換反応が確認された(図)。処理による分子量変化について検討した結果、アカシア類樹皮タンニン等の B 環にピロガロール核を多く有するタンニンで分子量が増大することが明らかとなった。一方、カラマツタンニン、即ち B 環がカテコール核型であり、A 環がフロログルシノール核型のタンニンでは、平均分子量は減少することが明らかになった。アンモニア水溶液はアルカリ性であることから、A 環がフロログルシノール核型のタンニンはアルカリ反応によって分子量が減少することが示唆された。

第5章 総括

樹木タンニン類は気中ホルムアルデヒド捕捉能を有しており、この捕捉能はタンニンのアルカリ及びアンモニア処理により向上することが可能であり、特にアンモニア処理による効果が非常に高いことを明らかにした。以上の結果から、樹皮由来のタンニン類をホルムアルデヒド捕捉剤として利用可能であることが示された。

樹木タンニンはアルカリ処理によって、分子内のピラン環が開環することが示唆された。また、A環がフロログルシノール核型のタンニンではフラバノール間結合が優先的に開裂し、低分子化を起こすことが明らかとなった。以上の結果から、樹木タンニンはアルカリ処理により、上述の反応によってホルムアルデヒドに対する反応性が向上し、ホルムアルデヒド捕捉能が向上したと考察された。

樹木タンニンのアンモニア処理による変性挙動を検討した結果、B環ピロガロール核の4'位水酸基がアミノ基に置換される反応が確認された。B環にピロガロール核を多く有するタンニンで、アンモニア水処理によるホルムアルデヒド捕捉能向上効果が大きかったことから、この反応で生成した4'-アミノ-3',5'-ジヒドロキシベンゼン核がホルムアルデヒド捕捉能向上に大きく寄与していることが示された。また、B環にピロガロール核を多く有するタンニンで処理による分子量の増大が確認されたことから、アミノ基置換反応が関与した重合反応が生ずることが示唆された。

本研究では、アルカリ及びアンモニア処理による樹木タンニン類の機能の向上に関してホルムアルデヒド捕捉能という機能に絞って検討を行ったが、これ以外のタンニンの特性・機能に関しても向上している可能性がある。また、アンモニア処理による樹木タンニン類の変性挙動に関して、ピロガロール核4'位水酸基のアミノ基置換反応が生じていることを明らかにしたが、本反応は有機化学的に非常に独特な反応であった。この反応特性の解明は学術的意義が大きく、今後更に研究を進めることで樹木タンニンの隠された機能の解明や全く新しい機能の付与・新たな用途の開発が期待されることから、樹皮の利用促進に大きく貢献できると考えられる。

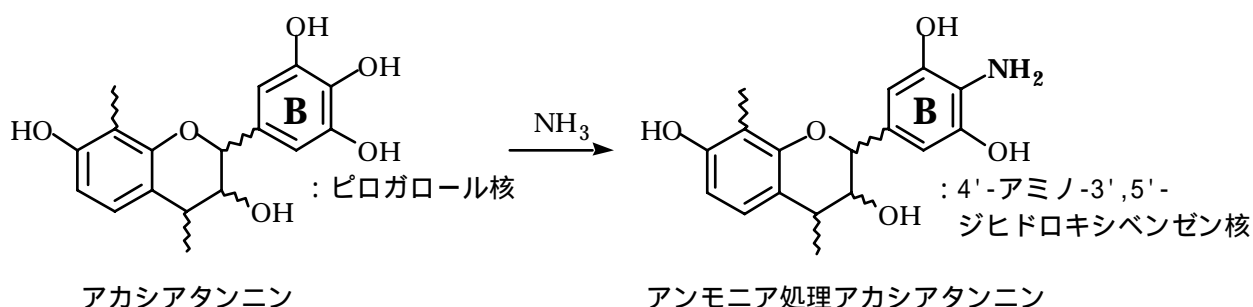


図 アカシアタンニンのアンモニア反応挙動