

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 橋田 光

循環利用可能なバイオマスの利用に対する世の中の意識高揚の中で、未利用バイオマス資源の利用開発も注目されている。木材の製材工程において多量に生じる樹皮は、他の残廃材と比較して利用率が低く、利用促進、用途開発が望まれている。

多くの樹種の樹皮には、ポリフェノール成分タンニンが多量に含まれているが、本研究では、住環境におけるシックハウス症候群の元凶として問題視されている木材接着剤等から放散される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を明らかにした。さらに、樹木タンニンの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。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明らかにした。

本論文は5章で構成されている。第1章では研究の背景と本論文の研究目的が述べられている。

第2章では、いくつかの樹種の樹皮由来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を明らかにした。さらに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による効果が高いことを明らかにした。

第3章では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い、反応機構を考察した。その結果、新規化合物としてカテキン酸異性体を単離、同定し、カテキンのピラン環開裂が従来考えられていた立体特異的反応ではなく、立体選択的反応であることを明らかにした。また、エピカテキンのアルカリ反応では、カテキンのアルカリ反応で得られる化合物の解析の結果、この反応が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であることを確証した。カテキン二量体プロシアニジンB3のアルカリ反応では、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、その生成機構からアルカリ反応ではフラバノール間結合の開裂がピラン環開裂よりも優先的に起こることを明らかにした。

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を観察し、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を示唆した。以上の結果が

ら、樹木タンニンが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を向上することを明らかにした。

第4章では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。その結果、B環ピロガロール核の4'位水酸基のアミノ基置換反応を確認した。また、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、B環ピロガロール核4'位へのアミノ基置換反応を確認し、アミノ基の導入がホルムアルデヒド捕捉能の向上につながることを明らかにした。

第5章総括では、以上の結果を踏まえて樹皮タンニンのアルカリ処理、アンモニア処理におけるホルムアルデヒド捕捉能の向上について考察し、特にアンモニア処理による効果が非常に高いことから樹皮がホルムアルデヒド捕捉剤としての十分な応用可能性を有していると結論づけている。

以上、本論文では樹木タンニンの化学処理により樹皮のホルムアルデヒド捕捉能の向上技術を開発するとともに、反応生成物を精査することによって新規化合物を分離、複雑な構造とその生成機構を明らかにし、ホルムアルデヒド捕捉能向上の原因を明確にした。これらの結果は、資源的に多いもののその確固たる利用法が未だ見いだされていない樹皮の利用技術の開発に資するものであり、アミノ基置換体等新規化合物の発見は、その反応機構研究の面から有意義な知見を与えるとともに、生物活性等の新規機能の開発等の可能性を提起したものである。

以上のことより、審査委員一同は、本論文が学術上、応用上貢献するところが大きく、博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。