

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

主論文の要旨

Distribution of wood extractives in *Gmelina arborea* and their reactivity during alkali cooking.

論文題目 (*Gmelina arborea* 材抽出成分の分布とアルカリ蒸解におけるその反応性)

氏名 Mangindaan Bill James Theodoor

論文内容の要旨

Gmelina arborea (*G. arborea*)は、東南アジアに生息する早生樹のひとつであり、家具や合板などに多く使われるほか、その抽出成分については、化学構造や抗酸化性、抗菌性などがこれまで研究されてきている。しかしながら、これら抽出成分の木材中における分布についてはこれまで詳細な知見がない。また、この樹種をパルプ用材として利用した場合、これら抽出成分がパルプ化に大きな影響を与える可能性がある。

本論文では、はじめに *G. arborea* に含まれる代表的な4種の抽出成分 (paulownin、gmelinol、7'-*O*-ethyl arboreol、 β -sitosterol) を単離し、それらの分布をガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) および飛行時間型二次イオン質量分析計 (TOF-SIMS) にて分析した。また、抽出成分のうちそのままでは TOF-SIMS による検出が困難であった triglycerides について、銀コーティング法を用いることにより二次イオン量を増加させ、組成分析および分布測定を可能にした。*G. arborea* の代表的なリグナン類 paulownin、gmelinol のアルカリパルプ化工程における挙動について解析し、同様なリグニン類である eudesmin、sesamin と比較した。

(1) GC-MS および TOF-SIMS を用いた抽出成分の分布解析

GC-MS にてリグナンである paulownin の分布状態を解析したところ、材中のどの部分においても存在していることが分かった。通常、リグナンは移行材から心材にかけて堆積しており、辺材には存在しないことから、paulownin は非常に珍しい分布形態を示していることが判明した。TOF-SIMS にて paulownin の分布状態を顕微レベルで分析したところ、辺材では放射柔細胞に局在していることが分かった。移行材や心材では、paulownin は木繊維にも分布していた。この結果から、paulownin は辺材の放射柔細胞で生合成された後、心材化が進行するとともに、材全体に拡散されるものと考えられる。

gmelinol もリグナン類に分類され、paulownin と構造的に類似している。GC-MS にて分布状態を解析したところ、gmelinol は移行材から心材にかけて分布し、辺材には

存在していないことが判明した。通常、リグナン類は移行材から心材形成初期段階に多く堆積し、その後、心材化が進むにつれて減少する。しかしながら、**gmelinol** は心材化が進行しても、堆積量に変化は見られなかった。リグナン類の堆積量が心材化によって減少する原因の一つとして、リグナン類が重合してオリゴマーやポリマーに変質することが考えられているが、**gmelinol** はフェノール性水酸基を有していないため、この重合反応が起こりにくく、心材化が進んでも変化せずに残存し続けていると考えられる。TOF-SIMSにて顕微分布分析を試みたところ、移行材では放射柔細胞に、心材では道管に多く存在していた。このことから、**gmelinol** は移行材の放射柔細胞にて生合成された後、道管を通じて輸送・貯蔵が行なわれているものと考えられる。

7'-*O*-ethyl arboreol はリグナン類であり、髄付近に存在していることが判明したが、存在量が少なく、正確な顕微分布解析には至らなかった。GC-MS および TOF-SIMS の解析結果から、 β -sitosterol は辺材から心材にかけて、細胞壁に一様に分布していた。

(2) 銀コーティング法による triglycerides の TOF-SIMS 分析

木材中の脂質の多くは triglycerides の形で貯蔵されている。triglycerides は非極性でイオン化され難くいため、これまで TOF-SIMS での測定が困難であるとされてきた。本研究では銀イオンによる triglycerides のイオン化促進を試みた。標準試料である tripalmitin、tristearin、triolein の試料表面に銀コーティングを施し、TOF-SIMS 分析を行ったところ、これまで測定できなかった親イオンを検出することができた。

G. arborea についてこの方法を適用したところ、triglycerides と思われる親イオンを1つ検出することができ、stearin-olein- stearin glyceride であると考えられた。これらの親イオンを用いて *G. arborea* の材中における顕微分布を試みたところ、辺材、移行材、心材に関わらず、細胞壁全体に分布していた。

(3) アルカリパルプ化工程における抽出成分の挙動

一般的に木材のパルプ化において、抽出成分は蒸解薬品の過剰消費や漂白性の悪化を及ぼす場合が多い。*G. arborea* はリグナン類である **gmelinol** と **paulownin** を含有しており、*G. arborea* をパルプ用材として利用する場合、これらの挙動を把握する必要がある。過去の研究例では **gmelinol** と **paulownin** のような非フェノール性のリグナンはアルカリ蒸解には安定であるとされてきた。本検討で、**gmelinol** と **paulownin** の他に類似化合物 **eudesmin** と **sesamin** も用いて検討したところ、これまでの研究報告と異なり、これらの非フェノール性リグナン類はアルカリ蒸解で分解反応や重合反応が引き起こされることが判明した。**gmelinol** と **paulownin** は側鎖にアルコール性水酸基を有していることから、アルコール性水酸基のない類似化合物 **eudesmin** と **sesamin** よりも反応性が高いと予測されたが、実験の結果、これら水酸基は反応に影響を与えないことが判明した。**gmelinol** と **eudesmin** からは分解反応によってバニリンとアセトバニロンが生成され、これらの生成機構について仮説を提案した。蒸解中で引き起こした重合物が、蒸解性や漂白性に悪影響を及ぼすことは十分に考えられることから、今後、重合物の更なる解析も必要になると考えられる。