

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

氏 名 Mangindaan Bill James Theodoor

論 文 題 目

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

( *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 )

論文審査担当者

主 査	名古屋大学准教授	松 下 泰 幸
委 員	名古屋大学教授	福 島 和 彦
委 員	名古屋大学教授	山 本 浩 之
委 員	名古屋大学准教授	今 井 貴 規
委 員	名古屋大学助教	青 木 弾

*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。

本研究では、はじめに *G. arborea* に含まれる抽出成分 (*paulownin*、*gmelinol*、*7'-O-ethyl arboreol*、 $\beta$ -sitosterol、triglycerides) 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) にて解析した。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推察される。*paulownin* と構造的に類似している *gmelinol* の分布を GC-MS にて解析したところ、*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示唆された。

*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、 $\beta$ -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。Triglycerides は TOF-SIMS による検出が困難であったため、銀コーティング法を適用することにより、二次イオン量を増加させることができ、組成分析および分布測定が可能となった。*G. arborea* から 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ることが分かった。

*G. arborea* の利用のひとつとして、化学パルプ化が考えられる。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類はアルカリ蒸解には安定であるとされてきたが、本研究で検討したところ、*gmelinol* と *paulownin* 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分かった。これら化合物の他に、非フェノール性のリグナン類である *eudesmin* と *sesamin* も用いて検討したところ、*gmelinol* や *paulownin* と同様に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。分解反応によって *gmelinol* と *eudesmin* からバニリンとアセトバニロンが生成された。<sup>13</sup>C 標識化合物を用いることにより、これらの生成機構を提案した。

以上のように、本研究は早生樹である *G. arborea* の抽出成分について、その樹体内分布を顕微レベルで解析し、それぞれに特徴的な分布が存在することを明らかにした研究結果は高く評価できる。特に、これまで TOF-SIMS にて検出が困難であった Triglycerides を銀コーティング法により解析可能としたことは、当該分野において大きな進歩をもたらすであろうと考える。また、パルプ化におけるこれら抽出成分の挙動についても詳しく検討し、アルカリ蒸解における非フェノール性リグナン類の新規分解・重合反応機構を見出した。よって、本審査委員会は本論文の内容が博士（農学）の学位論文として十分価値があるものと認め、論文審査に合格と判定した。

## 試験の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 第	号	氏名	Mangindaan Bill James Theodoor
試験担当者	主査 松下泰幸、福島和彦、山本浩之、今井貴規、青木弾			
<p>(試験の結果の要旨)</p> <p>平成29年7月27日学位審査委員会において、主論文の内容を中心としてこれに関連する科目の学識および研究能力について試問し審査した結果、合格と判定した。</p>				