

氏 名 (本 籍)	河 村 文 郎 (山口県)
学 位 の 種 類	博士 (農学)
学 位 記 番 号	農博甲第65号
学 位 授 与 年 月 日	平成8年3月14日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当
研 究 科 及 び 専 攻	連合農学研究科 生物資源科学専攻
研究指導を受けた大学	岐阜大学
学 位 論 文 題 目	ベイツガ材の光変色に関する化学的研究
審 査 委 員	主査 岐阜大学教授 大橋 英 雄 副査 静岡大学教授 滝 欽 二 副査 信州大学教授 徳 本 守 彦 副査 岐阜大学教授 篠 田 善 彦 副査 岐阜大学助教授 河 合 真 吾 副査 信州大学教授 柴 田 久 夫

論 文 の 内 容 の 要 旨

わが国の木材利用では、物理的性質だけでなく、色に係わる化学的性質の善し悪しにも関心が払われる傾向が強く、材木や木製品の急激な変・退色は嫌われている。一般に、木材の変・退色にはフェノール性二次代謝成分が関係し、樹種ごとに特異的であると認識されている。北米原産のベイツガ (*Tsuga heterophylla* Sarg. は同地を代表する樹木であり、わが国も大量に輸入している。しかし、この木材は光によって著しく変色（濃色化）するので、木材加工上の用途は限られたものになっている。この膨大な蓄積を持っている資源を広範かつ有効に利用するために、変色現象の実態を解明し、変色防止法を確立することが期待されている。本研究はこの問題について検討、考究した。

最初に、ベイツガ材の光照射による変色の実態と原因成分の存在様相に関して検討した。前者に関する13個の試料を用いた色彩学的実験から、光変色の発現は辺材において顕著であり、しかも個体差のあることが確められた。後者に関する化学的実験では、原因成分はメタノールで抽出でき、分画操作によって酢酸エチル可溶部に集中できることが明らかになった。また、原因成分のHPLCによる定量分析法を確立し、分析結果を先の色彩学的結果と対比、検討したが、それぞれの成分量の多少と変色の強弱とが相関していないことが判明した。さらに、以前の研究においてベイツガ材の光変色原因成分と指摘されていたcate

chinは全試料中で含有量が少ないことも解り、本材の光変色の主要原因成分ではないと予想するにいたった。

ベイツガ辺材のメタノール抽出物の酢酸エチル可溶部から光変色原因成分を単離し、構造を検討した。14種の原因成分(+)-cedrusin(1), (+)-allohydroxymatairesinol(2), (-)-hydroxymatairesinol(3), (+)-oxomatairesinol(4), (-)- α -conidendrin(5), (+)-pinoresinol(6), vanillic acid(7), catechin(8), vanillin(9), (-)-matairesinol(10), (-)-8-hydroxy- α -conidendrin(11), (+)-2,6-dihydroxy-3-hydroxymethyl-4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-2-carboxylic acid methyl ester(12), (-)-7'-hydroxylappaol(13) 及び(+)-epi-7'-hydroxylappaol(14) の構造を決定または同定した。そして、成分11-14 は植物界, 1,2 はベイツガから初めての単離であること, 13試料中で成分1-5 は量的に主要, 6-9 は微量, 10-14 は極く微量であること, 成分8以外は光変色に係わると考えられる共通構造, グワイヤシル核を, さらに, これらの多くでは芳香環に直結した炭素が酸素化されていること等を明らかにした。

次に, グワイヤシル核や芳香環に隣接した炭素の酸素化構造の光変色現象における係わりや寄与度について, モデル化合物を用いて *in vitro* で検討した。vanillin(9) とその関連化合物による実験によってグワイヤシル核や α -カルボニル基は光変色に係わっていることを確認した。また, 各単離成分の光変色度とそのベイツガ材中での含有量によって算出した光変色寄与度から, 成分1-6 が主に係わっていることを明らかにした。なお, catechin(8) やvanillin(9) は比較的大きな変色度を示したが, 寄与度は小さいことを確認した。さらに, 芳香族性水酸基を保護すると変色度を小さくできることを示し, 本材の光変色防止法の確立に関しても話題を提起した。

さらに, ベイツガ材の光変色主要原因成分2,3 及び5 を用いて光変色初期段階の反応機構を分子レベルで検討した。原因成分(+)-allohydroxymatairesinol(2)による実験系では分解生成物hydroxymatairesinol(3), oxomatairesinol(4), α -conidendrin(5), 7'-allomethoxymatairesinol(a), 7'-methoxymatairesinol(b) 及びvanillin(7) を, 原因成分2のエピマーである(-)-hydroxymatairesinol(3)では分解生成物2,4,5,a,b,7 及び4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1,6-dihydroxy-1,7-dimethoxy-1,3,3a,4,9,9a-hexahydronaphto[2,3-c]furan(c) を, また, 原因成分(-)- α -conidendrin(5)では分解生成物4 及びc (推定) の生成をそれぞれ確認した。以上の生成物を実際に確認したことによって, ベイツガ材の光変色は, 各原因成分が材本来の代謝物であり, 他の原因成分でもある化合物を経由して分解するという, これまでに知られていなかった事例であることを具体的に説明した。また, これらの分解反応は励起一重項酸素や光励起されたカルボニル基が芳香族性水酸基から水素を引き抜くことによって開始され, キノンメチド中間体を経由してラジカル反動的に進行していると考えた。

審 査 結 果 の 要 旨

平成8年2月1日、岐阜大学大学院連合農・獣医学研究科棟合同ゼミナール室において約30分にわたる口頭による論文発表の後、上記6名の審査委員によって本論文を審査した。なお、審査委員は予め各自に配布された論文を発表会に先だって閲覧した。

本論文は、北米原産で、膨大な蓄積があり、貴重な樹木資源であるベイツガ (*Tsuga heterophylla* Sarg.) の欠点の一つ、光変色障害に注目し、その変色現象の実態を化学的に解明し、変色防止法を確立することを目的に検討、考究したものである。

研究はまず、ベイツガ材の光照射による変色の実態と原因成分の存在様相に関して検討し、色彩学的な実験から、変色の発現は辺材において顕著であり、しかも個体差のあることを確めた。化学的な実験では、原因成分はメタノールで抽出でき、分画操作によって酢酸エチル可溶部に集中することを明らかにした。また、原因成分を特定して定量分析法を確立し、その分析結果を色彩学的結果と対比したところ、それぞれの成分量の多少と変色の強弱とが直接関係していないこと、以前の研究においてベイツガ材の光変色原因成分と指摘されていたcatechinは全試料中で含有量が少ないことを示した。

次いで、ベイツガ辺材から光変色原因成分のうち14種を単離して構造を決定または同定した。そして、この原因成分はこれまで注目されていなかったリグナンが主体をなしていること、4成分は植物界から、2成分はベイツガから初めて単離されたこと、供試13試料中で、14種の変色原因成分のうち、5成分は量的に主要、3成分は微量、残り6成分は極く微量であること、カテキンを除く他の13成分には光変色に係わっていると考えられる共通構造、グワイヤシル核を、さらに、これらの多くは芳香環に直結する炭素が酸素化されていること等を指摘した。

光変色現象における原因成分の構造の係わりや原因成分の寄与度について、まず、モデル化合物を用いて *in vitro* で検討した。vanillinとその関連化合物による実験によってグワイヤシル核や α -カルボニル基が光変色に係わっていること、単離成分それぞれの光変色度とそのベイツガ材中での含有量によって算出した光変色寄与度から、6成分が主に係わっていること、catechinやvanillinは比較的大きな光変色度を示したが、光変色寄与度を考慮すると小さいこと、また、原因成分の芳香族性水酸基を保護すると光変色度を小さくできること等も示し、本材の光変色防止法の確立に向けて話題を提起した。

さらに、光変色寄与度の大きい3リグナン原因成分を用いて光変色初期段階の反応機構を分子レベルで検討した。ベイツガ材の光変色は、各原因成分が材本来の代謝産物であり、他の原因成分でもある化合物を相互に経由して分解するという、これまでに知られていなかった事例であることを多数の分解物を確認して説明した。また、これらの分解反応は励起一重項酸素や光励起されたカルボニル基が芳香族性水酸基から水素を引き抜くことで開始され、キノンメチド中間体を經由してラジカル反応的に進行すると考察した。

以上、本課題は、光変色原因成分の反応機構の解明に関して、反応経路の強弱を示していないことや具体的な着色生成物をまだ確認できていないこと、本木材の光変色防止法の確立に関して木材を用いて系統的な検討が行われていないこと等、さらに検討すべき問題点もいくつか指摘できるが、提出された論文は学位論文（博士論文）として十分に価値のあるものと審査委員全員一致で認めるものである。