

### III.1.3.1 カラマツ材成分の化学処理による有効利用 Utilization of Japanese Larch Extractives by Chemical Modification

カラマツは北海道の人工林 152 万 ha の 31% (平成 8 年度統計) を占め、本道の林業にとって重要な位置を占めている。しかしながら、カラマツ材は十分な強度性能を有するものの、現状では用途が広がらず、市場価格は低迷している。すでに林産試験場ではカラマツ材の高付加価値化の研究に取り組み、蒸煮処理、蒸煮処理後の WPC 化、アンモニア着色などでその成果を報告している。

これらはカラマツ材の総合的な利用についての検討であるが、これらの検討と並行して成分の分別的な利用についても考慮することは重要と考える。すなわち、カラマツの材中に含有される有用な成分の利用である。

カラマツ材のアンモニア着色の過程で、着色の原因物質はタキシホリンであることを明らかにした。他の植物と異なり、カラマツ材について特に注目すべき点はタキシホリンが抽出成分としては異例なほど、それも単に濃縮するだけで結晶化するほど純品に近い形で含まれていることである。さらに、カラマツ中にはヘミセルロースの一種であるアラビノガラクトンが数% (日本産カラマツ) ~十数% (北洋カラマツ) 含まれていることも知られている。これらのカラマツ成分を分別的に有効利用することもカラマツ材の需要拡大には重要であると考えられる。

7 年度は、まず製材工場から出るオガコのタキシホリン抽出用原料としての適否について検討した。幸いなことに北海道にはカラマツだけを専門に製材している工場がいくつかある。これらの工場の中には一社で年間数千トン (絶乾木粉換算) 程度のオガコが出るところもある。これらのオガコからタキシホリンが効率的に抽出できるならば経済効果は大きいものと期待される。そこで、A 社の協力を得て、そのオガコ中のタキシホリンの定量を行った。その結果、絶乾オガコ重量あたり約 1.6% のタキシホリンを含有していることが明らかになった。我々が別の実験で得た結果によるとカラマツ心材中には 3~4%、多いものでは 5% 程度のタキシホリンが含まれていることが明らかになっている。それに比べると製材工場のオガコにはその半分程度しか含まれていないことになるが、これはこの工場で使われている原木が比較的小径木であり、タキシホリンをほとんど含まない辺材の割合が多い

ためである。このようにカラマツ製材工場から出るオガコのタキシホリン含有率はやや低いものの、心材と同様に挟雑成分が少なく単離が簡単なことから十分実用になるものと考えられる。

タキシホリンの抽出が経済的に成り立つためにはある程度の量が必要である。そこで得られる量について考察を加える。単純に計算すると 1000 トンの絶乾カラマツオガコからは比較的簡単に 16 トンのタキシホリンが抽出される計算になる。ただし、抽出効率を考慮すると実生産ではその 2/3、すなわち 10 トン強が抽出されるものと考えるのが妥当である。このほかに 20~30 トンのアラビノガラクトンも、同様の計算で、得られることになる。十勝地区のように比較的狭い範囲にいくつかのカラマツ専門工場がある場合は集荷が容易なため、10,000 トンのオガコを集めるのもそう難しくないとと思われる。すなわち、100 トンのタキシホリンと 200~300 トンのアラビノガラクトンが得られる計算となり、企業としても成り立つ可能性が高い。とくに、カラマツオガコを原料とする場合は通年での操業が可能となるが、このことは季節変動の大きな他の植物由来のフラボノイド類の抽出に比べて大きなメリットとなる。さらにメリットとして、抽出残渣は外見上は全く元のオガコと変わらないため、用途によっては一般的なオガコとして販売できるものと考えられる。

ついで、タキシホリンの消臭効果について検討した。タキシホリンはカラマツ材のアンモニア着色の原因物質であることからわかるように、アンモニアなどの塩基性ガスに対する親和性が高い。この性質を生かした消臭剤への利用の可能性について検討した。その結果、カルボン酸などの酸性物質に対してはほとんど効果が無いものの、アンモニアについては活性炭と同程度に吸収することが明らかになった。これらの結果から、他の酸性物質用吸収材と併用することでかなり優れた消臭剤が開発できる可能性が示唆された。特にペット用の消臭剤ではアンモニアに対する親和性が重要なので、このような用途にはタキシホリンが適しているものと考えられる。

8 年度はタキシホリンの有効利用をめざして、フラボノイド類の特長・特性を生かした用途を、すでに公開されている特許を中心に検索した。ただし、タキシホリンについてはほとんど特許が見あたらないので、タキシホリンから容易に転化できるケルセチンも含めて検索を行った。その結果、フラボノイドとしての

抗酸化能・薬理作用・消臭作用などを利用した例が数多く特許出願されていた。たとえば次のようなものである。抗酸化能を利用したものとして、油脂の酸化抑制剤、飲食品の酸化防止剤などがいくつかの会社から出願されていた。また、薬理作用を利用したものとして、<sup>したい</sup>歯苔形成抑制剤、緑内障治療用医薬組成物、5 $\alpha$ -レダクターゼ阻害剤、抗アンドロゲン剤、アミラーゼ阻害物質などが出願されていた。さらに、消臭作用を利用したものとして、固形消臭・脱臭剤、体液吸収・消臭シート、脱臭・放香用フィルター、ディスプレイ、積層消臭ペーパーなどが出願されていた。タキシホリンが、安価に、大量に抽出されるようになれば、これらの用途への利用が期待される。ただし、考慮しなければならない点がある。食品用途に利用する場合は煩雑で費用のかかる毒性試験を行わなければならないこと、医薬品への利用はタキシホリンの薬理作用がそれほど強くなく、他に競合する物資が多いことなどである。

9年度はタキシホリンとアラビノガラクトンの更なる高付加価値化をめざして、それらの誘導体を合成し、その性質を検討した。まず、タキシホリンであるが、酸性条件下で空気を吹き込むことにより容易にケルセチンに転化することが可能であった。

したがって、用途によってはタキシホリンそのままではなく、ケルセチンとして商品化することもあり得ると思われる。次いで、発ガン抑制作用が報告されているタキシホリンとケルセチンのメチルエーテル化を試みた。その結果、一般的に用いられているヨウ化メチルを用いる方法、あるいはジメチル硫酸を用いる方法では、ペンタメチルエーテルの合成は難しく、トリ～テトラメチルエーテルの混合物となり、医薬品としての純度を維持するのが困難であると判断した。アラビノガラクトンについてもペンジル化を試みた。得られたペンジルアラビノガラクトンはガラス転移点が低いことから、リグノセルロース系の生分解プラスチックと混練した場合に、その熱流動性を高めることが期待された。しかしながら、セルロースのペンジル化物などと異なり、生成物と原料の分離が難しく、かなり高コストになるものと考えられる。

以上のことから、抽出されたタキシホリンはその消臭作用を生かした何らかの用途、アラビノガラクトンはすでに実績のある食品の保湿剤等に利用するのが最もよいと判断した。

(平成7～9年度)