

氏名（本籍）	YULIA ANITA		
学位の種類	博 士（ 生物資源工学 ）		
学位記番号	博 甲 第 9840 号		
学位授与年月日	令和 3 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審査研究科	生命環境科学研究科		
学位論文題目	Mutagenicity of Teakwood 2-Methylanthraquinone and Its Catalytic Effects on Pulping for Food Packaging Paper (チーク材2-メチルアントラキノンの変異原性と食品包装紙のためのパルプ化における触媒効果)		
主査	筑波大学准教授	博士（農学）	中川明子
副査	筑波大学教授	博士（農学）	江前敏晴
副査	筑波大学教授	農学博士	宮崎 均
副査	筑波大学准教授	工学博士	梶山幹夫
副査	筑波大学教授	農学博士	大井 洋

論 文 の 要 旨

第1章において著者は、木材からパルプを製造するアルカリ蒸解の優れた蒸解助剤であるアントラキノ (AQ) についての問題点およびAQ誘導体でありかつ木材に含まれる2-メチルアントラキノ (2-MAQ) について概説している。AQは1972年から広葉樹材などのアルカリ蒸解で添加剤として使用されてきた。効果的かつ触媒的に脱リグニンを促進し炭水化物の分解を抑制するため、パルプ収率が上がり、蒸解時間・薬品添加およびエネルギー使用量を削減する。AQは工業的にアントラセンの酸化、フリーデル・クラフツ反応、あるいはディールス・アルダー反応経路の三つの方法で製造され、最終物の純度が異なっている。アントラセンの酸化では9-ニトロアントラセン、2-ニトロアントラセン、フェナントレンのような不純物が含まれる。国際がん研究機関 (IARC) は2011年に米国国家毒性プログラム (NTP) の2005年の報告に基づいてAQを「グループ2B、ヒトに対して発がん性の可能性がある。」に分類した。2012年にこれら不純物のためにAQは変異原性あるいは発がん性の可能性があるとして報告した。一方、ドイツ連邦リスク評価研究所 (BfR) は2013年に食品と接触する紙および板紙の製造に使用できる化学物質のリストからAQを除外した。このような状況への懸念から、製紙産業におけるAQの使用は減少している。2-MAQはテクトキノンとしても知られる天然アントラキノ誘導体であり、チーク (*Tectona grandis*) 材に約0.3-0.9%含まれる。2-MAQを含むチーク材抽出物は木材のアルカリ蒸解中で効果的な蒸解触媒であることは既に報告されている。また工業的にはフリーデル・クラフツ反応あるいはディールス・アルダー反応で製造されるため、AQで問題となった不純物は含まれない。しかしMAQの変異原性やパルプへの残留量は未知数であり、未漂白パルプ、酸素漂白パルプおよび完全漂白パルプの2-MAQ残留量を定量することは食品安全性を保証するために重要であると、著者は述べている。

第2章において著者は、上述のAQ添加蒸解の問題を念頭に、主要なアルカリ蒸解法であるクラフト蒸解においてチーク材抽出物および化学的に合成された2-MAQを用い、これらがパルプ特性へ与える影響を評価した。さらに食品安全性を保証するために、パルプの2-MAQ残留量を定量するとともに、エームズ試験によりチーク材抽出物および2-MAQの変異原性について検討した。ミャンマー産チーク材のアセトン抽出物を添加したクラフト蒸解では2-MAQを用いる場合と比較して、パルプ収率が1.6%向上し、カップ一価が2ポイント下がることを著者は示した。さらに著者は2-MAQの添加量について検討を行い、0.03%の添加によって同一カップ一価 (17-20) でのパルプ収率は0.7-1.2%向上し、森林資源と化石エ

エネルギーを節約する効果があることを示した。フリーデル・クラフツ反応によって製造された2-MAQおよびディールス・アルダー反応によって調製した2-MAQは、ネズミチフス菌TA100およびTA98株のラット肝S9試薬10%添加の条件で、濃度10000 µg/plateまで共に陰性であったエームズ試験の結果から、2-MAQは変異原性を示さないことを著者は示した。ミャンマー産チーク材のアセトン抽出物(5000 µg/plate)は、TA100株を用いるラット肝S9試薬10%添加の条件で、変異原性(陽性)が認められたが、TA98株を用いるラット肝S9試薬10%添加の条件(78.1-10000 µg/plate)では陰性であった。これらの結果から、チーク材抽出物中の2-MAQは変異原性を示さないが、他の化合物がエームズ試験で変異原性を示すことを著者は示唆した。2-MAQ添加により製造された未漂白および酸素漂白パルプでは2-MAQの残留量はそれぞれ0.40-2.90および0.21-0.39 ppmであったことを著者は確認し、2-MAQをAQの代替品として用いて製造されたパルプは食品包装用原料パルプとしての利用の点で安全であることを示した。

第3章において、著者は第2章で用いたミャンマー産チーク材抽出物から2-MAQ以外の成分がほとんど確認されなかったことから、インドネシア産チーク材を用いて2-MAQ以外の成分のAQ代替品の可能性を検討した。ガスクロマトグラフによる分析の結果、インドネシア産抽出物はミャンマー産と異なり、2-MAQ以外にcompound AおよびBが含まれることを著者は示した。クラフト蒸解において、インドネシア産チーク材抽出物はミャンマー産チーク材抽出物と異なりカップー価の低減・パルプ収率の向上は確認されなかった。しかし抽出物をカラムクロマトグラフィーによって分画して得られたcompound Aおよび2-MAQはカップー価の低減・パルプ収率の向上の効果を示すことを著者は明らかにした。compound Aはガスクロマトグラフ質量分析および核磁気共鳴分析の結果から、チーク材抽出物として既に報告されているデオキシラパコールであると著者は推定した。エームズ試験において、インドネシア産チーク材抽出物(1250 µg/plate)は、ラット肝S9試薬10%添加の条件でTA100株およびTA98株に対して変異原性(陽性)が認められた。第2章の結果により2-MAQは変異原性を示さないことから、インドネシア産チーク材抽出物の他の化合物が変異原性を示すことを示唆した。

第4章において、チーク材抽出物および含有成分である天然アントラキノン誘導体2-MAQの蒸解助剤としての性能および食品包装用パルプの安全性の検討結果について著者は総括した。チーク材抽出物そのものは変異原性を示したが、2-MAQは変異原性を有しない優れた蒸解助剤であり、更にチーク材抽出物の1つであるデオキシラパコールと示唆される化合物も蒸解助剤として効果を示すことを述べた。

審 査 の 要 旨

本論文は、優れた蒸解助剤であるが変異原性が疑われるAQの代替品として、チーク材抽出物および含有成分である天然アントラキノン誘導体2-MAQの蒸解助剤としての性能および食品包装用パルプの安全性を検討したものである。2-MAQおよびチーク材抽出物が蒸解助剤として効果があることを示すとともに、AQと同様の化学反応によって合成された2-MAQは変異原性を有しないことを明らかとしたことは、食品包装用パルプのみならず製紙用パルプ生産における安全性について価値ある成果である。

令和3年1月26日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士(生物資源工学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。