

学位論文の要約

氏名 池永 誠

1. 論文題目

漆に含まれる成分の機能と新規な漆硬化法の研究

2. 本文

伝統的な塗料である漆は、植物由来であり、通常の塗料で用いられる硬化時の有機溶剤を必要としない環境負荷の低い材料である。近年、環境問題の観点から、化石資源の代替や環境負荷の低減が望まれていることから、漆の普及の促進や模倣材料の開発が期待される。これまで、漆の改善、および関連材料の開発を目指して、漆の成分と機能について、様々な研究が行われてきた。しかしながら、長い歴史にも関わらず、未知の部分も多く、発展の可能性が残されている。今回、その可能性の開拓を目指して、漆の成分およびその機能について研究を行った。加えて、得られた知見を利用した漆の新規硬化法について検討を行った。以下に、本論である第2章から第4章についての要約を記す。

共同研究者である京都工芸繊維大学の北島らの先行研究により、これまで、ほとんど調査が行われてこなかった漆のアセトンおよび水不溶成分にフェリチン 2 ドメインを含む TvFe2D というタンパク質を見出した。そこで、TvFe2D の組換えタンパク質の機能解析について第2章にて報告を行った。漆の硬化は、主成分であるフェノール性化合物のウルシオールが内在のラッカーゼにより酸化されることで起こる。モデルのフェノール性化合物における実験により、TvFe2D がラッカーゼおよびペルオキシダーゼの酸化により生成する着色酸化物の蓄積を抑制すること、およびラッカーゼによる酸化反応自体に対する抑制効果がないことを見出した。TvFe2D の酸化物蓄積の抑制効果は、競合的阻害、もしくは酸化されたフェノール性化合物との反応によって発現していることが推察された。一方、TvFe2D の抑制効果が永続的でなかったことから、TvFe2D と協働する成分の存在が期待される。これらの結果より、漆中の TvFe2D は、ラッカーゼの酸化により生成するウルシオールの酸化物の蓄積を抑制し、ウルシオールの重合および漆の硬化の制御に関与していることが示唆された。今回得られた成果から、漆の保存性の向上、漆の硬化メカニズムの解明、および酸化防止剤の開発などへの発展が期待できる。

これまで、漆におけるウルシオールの酸化反応は、ラッカーゼによるフェノール部位における酸化と、側鎖のアルケニル部位における非酵素的酸化が報告されている。今回、新たに見出したウルシオールのフェノール部位における非酵素的酸化と、それに伴って

生成する過酸化水素について第3章にて報告を行った。水に難溶性であるウルシオール
のフェノール部位における非酵素的酸化の速度は、水溶性のフェノール性化合物である
カテコールと比較して、およそ 1/10-1/20 であり、溶解度による差が明確に見られた。
また、pH の影響も大きく、塩基性条件では、酸性条件の約 1000 倍の非酵素的酸化の
増加が確認された。

第4章では、前章にてウルシオールから生成が確認された過酸化水素が漆に与える影
響、および塩基性下での漆の硬化法について検討を行った。さらに漆に含まれるペルオ
キシダーゼの機能について考察を行った。過酸化水素が漆に与える影響について検討し
たところ、漆ラッカーゼの阻害、および漆の硬化時間の遅延を引き起こすことが確認さ
れた。その結果を受けて、塩基性下で起こる漆の硬化不良の原因が、これまで予想され
ていた漆ラッカーゼの至適 pH ではなく、ウルシオールから生成する過酸化水素である
と仮説を立てた。そこで、過酸化水素を消費しつつ、フェノール性化合物を酸化する西
洋ワサビ由来ペルオキシダーゼを添加したところ、通常硬化しない塩基性下にて漆を硬
化することに成功した。この硬化において、漆ラッカーゼの活性が不可欠であったため、
添加したペルオキシダーゼの役割は、ウルシオールの酸化ではなく、過酸化水素の消費
によるラッカーゼの保護であることが推察された。また、塩基性下における漆の硬化不
良の原因が過酸化水素であるという仮説が正しいことが示唆された。漆中にも極微量の
ペルオキシダーゼが含まれており、これまで漆中での機能は明確にされていない。本実
験での塩基性下の漆においては、ウルシオールから生成する過酸化水素が、漆中のペル
オキシダーゼに対して過多であるため、ラッカーゼを保護することができずに硬化不良
となった。しかしながら、通常の漆の pH は酸性であり、ウルシオールから生成する過
酸化水素が少ないため、漆中のペルオキシダーゼが、ラッカーゼを保護するために過酸
化水素の蓄積を抑制する機能を有していることが推察された。今回の結果に基づいて、
将来的に漆における塩基性物質の添加や、塩基性の下地への使用が可能になることで、
利用範囲が拡大すること、および漆を模したフェノール性化合物を用いた酵素反応型塗
料の開発の促進が期待される。

それぞれの章における研究によって、成分とその機能、酸化反応、および硬化法にお
ける漆の新たな知見を得ることが出来た。今回得られた知見が、漆および関連材料のさ
らなる発展に貢献することを期待したい。