

# スギ・ヒノキの心・辺・移行材の化学組成

## Chemical Composition of Heartwood, Sapwood and Intermediate Wood of *Cryptomeria japonica* and *Chamaecyparis obtusa*

教 授 南 享 二  
文部教官 佐 分 義 正

Kyoji MINAMI and Yoshimasa SABURI

### 1. 緒 言

心材そのものについては多くの研究報告があるが、移行材についての報告は少なく、研究グループ（代表者 故矢沢亀吉教授）が結成され、その一員として、移行材が心・辺材に比してその化学組成が特別に差違があるか、小実験を行なった。すなわち各部材につき木材分析を行ない、エーテル抽出物ことに脂肪酸構成、さらには冷 1% NaOH 抽出物について分析を行なった。

### 2. 実 験 方 法

#### 2.1 試料の調製

試料木は Table 1 に示す記載をもつ。

Table 1. Some characteristics of wood sample investigated.

Species	Locality	Date of fell	Age of tree	Diameter at breast height	Intermediate wood	
					Breadth mm	Number of annual ring
Sugi ( <i>Cryptomeria japonica</i> )	Kyushu	Feb., 1963	30	—	7~10	3
"	Chiba	July, 1963	60	31	7~ 9	4~6
Hinoki ( <i>Chamaecyparis obtusa</i> )	Chiba	July, 1963	40	28	3~10	3

試料丸太から胸高位附近において厚さ約 3 cm の円板を採取する。各円板につき、移行材部の淡色をたよりに割裂して辺・移行・心材にわけける。さらに各部分は細割し、それを粉碎機にかけ、20~60 mesh の木粉を得て試料とした。

木材分析において、スギはおもに九州産のもの（伐採後 2 カ月）を使用し、千葉産のもの（伐採後 1 カ月）は抽出物分析に使用した。

## 2.2 木材分析

実験操作は東大林産化学教室編「林産化学実験書」<sup>1)</sup>による

### 2.3 エーテル抽出物の分割

**2.3.1 分割** エーテル抽出は SOXHLET 抽出器により 24 時間行なった。エーテル抽出液は、5%  $\text{NaHCO}_3$ , 5%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 5%  $\text{KOH}$  で順次抽出し、最後に残るエーテル層を乾燥濃縮し、残渣を中性部  $\text{E}_\text{N}$  とした。

5%  $\text{NaHCO}_3$ , 5%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 5%  $\text{KOH}$  の各抽出液は酸性化後、エーテルで抽出し、各エーテル抽出液を乾燥濃縮し、残渣をそれぞれ酸性部,  $\text{E}_{\text{A}_1}$ ,  $\text{E}_{\text{A}_2}$ , フェノール部  $\text{E}_\text{P}$  とした。ヒノキ材の場合、最後の 5%  $\text{KOH}$  抽出の際、エーテル層と水層との間に中間層が判然と分かれたので、この層を分け、酸性化後エーテルで抽出し、エーテル溶液を乾燥濃縮し、残渣を  $\text{E}_\text{X}$  とした。

**2.3.2 中性部の加水分解** 中性部  $\text{E}_\text{N}$  に 2 N- $\text{KOH}$  80% エタノール溶液を加え、 $\text{N}_2$  気流中で 2.5 時間還流加熱し、冷後水を加え、減圧下に濃縮してエタノールを除き、残渣液をエーテルで抽出して不鹼化物  $\text{E}_{\text{NN}}$  を分け、残りの水溶液を酸性化後再びエーテル抽出を行ない、加水分解酸  $\text{E}_{\text{NA}}$  を得た。

### 2.4 Thin layer chromatography (T. L. C.)

**2.4.1 酸性部の T. L. C.** KAUFMANN, MAKUS<sup>2)</sup> の記述に基づき CAMAG の Kieselgel D-5 0.25 mm 厚さの plate を作製し、使用前において Undecane 15% 石油エーテル溶液に浸漬し、取出して空気中に 1 時間放置後、その plate に試料をスポットした。展開溶媒は  $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{CH}_3\text{CN}=1:1$  vol/vol, 展開時間約 2 時間。呈色は U. V. 照射、および燐モリブデン酸 5% メタノール溶液を噴霧後 120°C, 5 分間加熱により顕色せしめた。

各スポットの定量は 100 g の木粉からの抽出物を数枚の plate につけ、同じ  $R_f$  のスポット部分をかきとり、集め、アセトンで抽出し秤量した。

**2.4.2 中性部の T. L. C.** 上記と同様に KAUFMANN・MAKUS<sup>2)</sup> の記載に従う。CAMAG Kieselgel D-5 0.25 mm 厚さの plate を作成。展開溶媒 イソプロピルエーテル。展開時間約 60 分。検出は U. V. 照射および燐モリブデン酸噴霧加熱。

### 2.5 酸性部の Gas chromatography (G. C.)

$\text{E}_{\text{A}_1}$  ( $\text{NaHCO}_3$  抽出分),  $\text{E}_{\text{A}_2}$  ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  抽出分),  $\text{E}_\text{X}$  (エーテル・ $\text{KOH}$  層中間部) および  $\text{E}_{\text{NA}}$  (中性部加水分解酸) はいずれも Diazomethane でメチル化し、エーテルまたはクロロホルム溶液として G. C. にかけた。

Column, polyethyleneglycol succinate 15%, 2 m 長。Carrier gas  $\text{N}_2$ . Detector, F. I. D. 脂肪酸の同定は市販品をメチル化して標品として使用した。不飽和酸は純度が低く不確実の嫌いがある。定量を行なう場合はチャートのピーク面積を、トレイシングペーパーに型取り、重量法により測定した。

## 2.6 冷 1% NaOH 抽出物の分劃

エーテル抽出残渣木粉 100 g に 1% NaOH 水溶液 2 l を加え、室温で 5 時間振盪し、さらに 12 時間放置し、吸滷し、残渣を水で洗滌し、洗液および滷液をあわせて、Fig. 1 の順に従い分劃した。

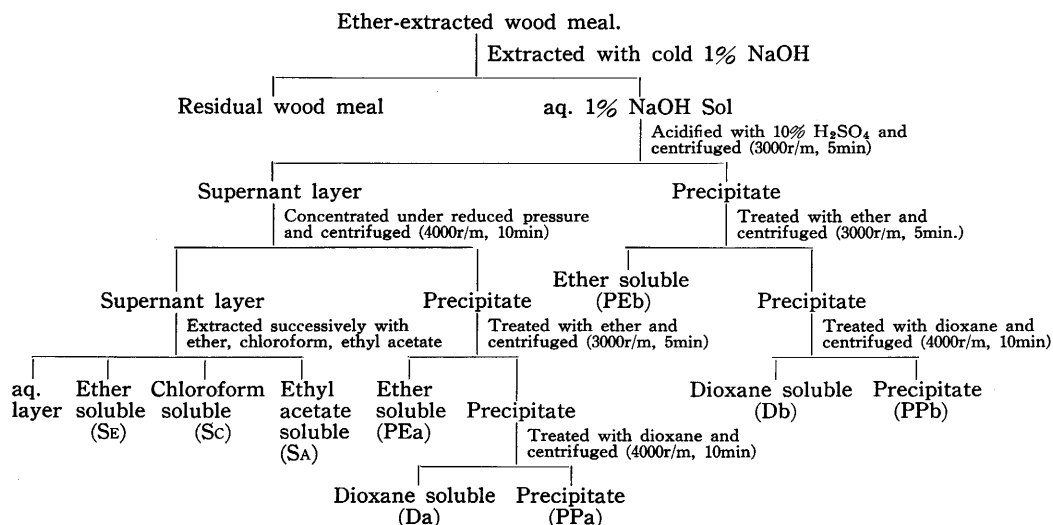


Fig. 1. Fractionation scheme of 1% NaOH extract.

**2.6.1** フロログルシノール呈色反応 フロログルシノール 1 g をエタノール 50 ml にとかし、使用時にこの液の 1/2 容の濃塩酸を加えて用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 木材分析

Table 2. Wood analysis.

	Cryptomeria japonica			Chamaecyparis obtusa		
	Sapwood %	Inter-mediate wood %	Heart-wood %	Sapwood %	Inter-mediate wood %	Heart-wood %
Moisture content (air-dried)	10.4	10.0	10.2	16.0	11.1	12.8
Holocellulose*	71.3	71.0	74.8	73.3	73.6	73.0
Pentosan*	16.2	18.0	16.2	23.3	22.2	23.3
Lignin*	33.1	32.6	34.0	27.4	28.2	29.3
Extractives with cold water	(—)	1.0	2.1	(—)	0.4	1.0
Extractives with hot water	0.6	2.3	5.3	0.5	1.8	3.3
Extractives with cold 1% NaOH	2.0	3.3	5.9	2.2	3.2	5.4
Extractives with hot 1% NaOH	7.1	9.5	11.7	8.1	9.3	7.7
Extractives with ethanol-benzene (1:2)	1.4	3.0	7.1	0.7	1.5	7.7
Extractives with ether	1.2	1.9	6.3	0.4	0.5	5.1
Extractives with acetone	3.2	1.6	5.7	—	—	—

Note: Values with mark\* are calculated on oven-dried wood meal free from ethanol-benzene extract. Others are calculated on oven-dried wood meal.

分析の精度を考えると三主要成分については心・辺・移行材の3部分において言及すべき程の差は見出されない。

どの部材も抽出物の項をみれば、辺<移行<心材の順に量が増加し、ことに心材において量が他部に比して著しく多く、移行材はむしろ辺材に近い値を示す。ただし熱 1% NaOH 抽出物はやや異り三者間にそれほどの差がない。

### 3.2 エーテル抽出物

Table 3. Composition of ether extractives from Sugi-wood (100g).

Fraction	Sapwood		Intermediate wood		Heartwood	
	Amount mg	Ratio %	Amount mg	Ratio %	Amount mg	Ratio %
EA <sub>1</sub> (NaHCO <sub>3</sub> soluble)	16	11.4	18	1.0	875	16.7
EA <sub>2</sub> (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> soluble)	22	15.7	96	15.8	456	8.5
EP (KOH soluble)	27	19.3	29	4.8	426	7.9
EN (Neutral)	75	53.6	456	76.5	3583	66.8
Total	140	100.0	608	100.0	5360	100.0

Table 4. Composition of ether extractives from Hinoki-wood (100g)

	Sapwood		Intermediate wood		Heartwood	
	Amount mg	Ratio %	Amount mg	Ratio %	Amount mg	Ratio %
EA <sub>1</sub>	4	5.0	9	3.4	73	2.1
EA <sub>2</sub>	5	6.2	17	6.5	173	4.9
Ex	9	8.8	34	13.0	14	0.4
EP	6	7.5	7	2.7	167	4.7
EN	58	72.5	195	74.4	3131	88.0
Total	80	100.0	262	100.0	3558	100.0

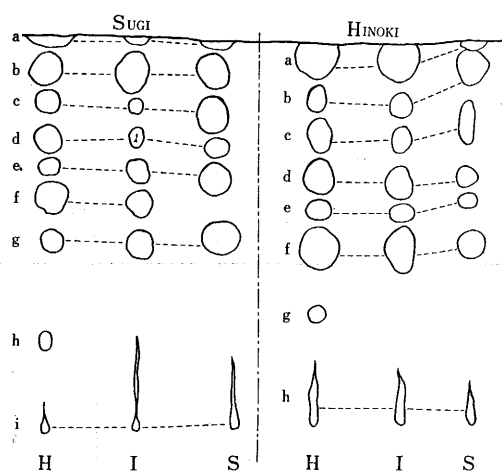
Table 5. Weight ratio of each spot on T.L.C. (Fig. 2) of neutral fraction

Fraction	Sugi-wood			Hinoki-wood		
	Sapwood %	Intermediate wood %	Heartwood %	Sapwood %	Intermediate wood %	Heartwood %
a	58.2	31.0	41.0	58.9	34.7	34.9
b	10.0	16.7	9.5	11.0	5.2	1.9
c	5.3	13.4	21.1	6.2	3.1	3.8
d	4.5	5.2	5.8	4.8	5.3	15.7
e	5.3	13.5	5.2	2.1	3.2	5.9
f	—	7.5	7.5	8.2	37.8	35.0
g	14.8	9.4	4.3	—	—	1.2
h	—	—	5.1	8.8	11.1	2.0
i	2.2	3.5	1.6	—	—	—
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Table 3, 4 の結果は 3・1 にも述べたように、スギ・ヒノキともに抽出物量は辺く移行く心材の順に多く、このことは HILLIS の集めた文献<sup>3)</sup>に示されるように辺く心材の順と一致し、ここに新しく移行材における含量の位置付けが与えられた。そしてその内訳を調べると、各部材とも中性部が大半を占め、同じく HILLIS の記載に傾向を等しくし、また中性部量も心材において最大で移行材>辺材と減ずる。

中性部の T.L.C. の結果は Fig. 2, Table 5 に示す通りである。KAUFMANN, MAKUS<sup>2)</sup> によれば, triglyceride は  $R_f$  が高く、したがって得られた結果はスギ・ヒノキとも各部材ともその含有中性部は triglyceride 量の比率が大いと考えられ、ことに辺材においてその割合が著しく高い。また BUCHMANN らの報告<sup>4)</sup>による材中の Fat は主として triglyceride として存在するという観察と矛盾しない。

酸性部の T. L. C. は Fig. 3 標品飽和脂肪酸, Fig. 4  $EA_1$  ( $NaHCO_3$  抽出分), Fig. 5  $EA_2$  ( $K_2CO_3$  抽出分) に示した。また酸性部の G. C. の結果は Table 6, 7, 8 に示す。



H: Heartwood I: Intermediate wood S: Sapwood  
Fig. 2. T. L. C. of neutral fractions of ether extractives.

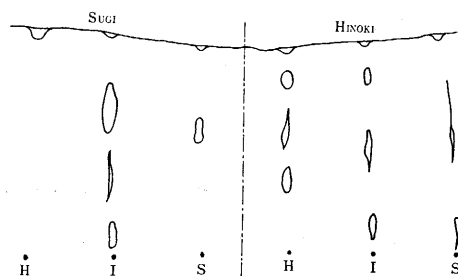


Fig. 4. T. L. C. of  $KHCO_3$ -soluble fractions.

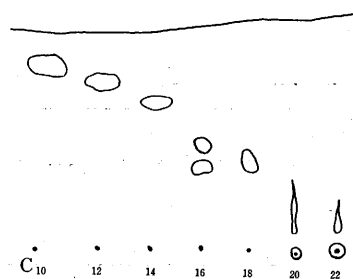


Fig. 3. T. L. C. of saturated aliphatic acid methyl ester.

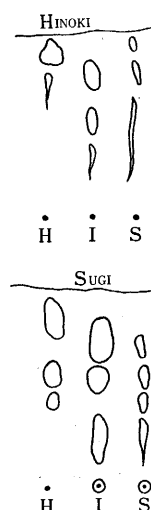


Fig. 5. T. L. C. of  $K_2CO_3$ -soluble fractions.

G. C. の結果によればスギ・ヒノキの  $EA_1$ ,  $EA_2$  の各フラクションを通じて長鎖脂肪酸の重みが心く移行く辺材の順序を示し, T. L. C. においても同様の傾向がみられる。このことは換言すれば, 生活力の高い辺材に長鎖脂肪酸の割合が高く, その反対の心材に低いことであり, 生合成の過程と運搬物質の大いさから考えて, また心材の方が pH が低く酸加水分解が起きているという STEWART らの観察<sup>5)</sup>と関連しても興味が深い。

Table 6. Gas chromatography analysis of  $EA_1$  fraction

Chain length of acid	Sugi-wood			Hinoki-wood		
	Sapwood	Intermediate wood	Heartwood	Sapwood	Intermediate wood	Heartwood
C <sub>10</sub>			+ + +			+ + +
C <sub>12</sub>			+		+ + +	+ +
?			+			
C <sub>14</sub>		+	+ +	+ + +	+ + +	+ +
?			+			
C <sub>16</sub>	+	+ +	+ +	+		
C <sub>18</sub>	+	+	+ +			
?	+ + +					
C <sub>20</sub>			+ +			

Column: Polyethylene glycol succinate 15%, 2m

Column Temp: 210°C

Detection: F. I. D. Carrier gas: N<sub>2</sub>, 60 ml/min, H<sub>2</sub>, 70 ml/min

Table 7. Gas chromatography analysis of  $EA_2$  fraction (Figures indicate ratios calculated on the amount of C<sub>16</sub> acid (Sugi) or C<sub>14</sub> acid (Hinoki) as standard (1.0))

Chain length of acid	Sugi-wood			Hinoki-wood		
	Sapwood	Intermediate wood	Heartwood	Sapwood	Intermediate wood	Heartwood
C <sub>10</sub>		0.2	7.0		6.5	7.9
C <sub>12</sub>	0.5				0.4	
C <sub>14</sub>	0.8	0.1	0.5	1.0	1.0	1.0
?	3.1		1.5	0.8	5.9	0.9
C <sub>16</sub>	1.0	1.0	1.0	4.1	0.9	
?				0.8	2.9	1.0
C <sub>18</sub>	15.3					3.5
?			1.7	4.7		
C <sub>20</sub>	1.4	1.1	5.6			

Column: Polyethylene glycol succinate 15%, 2m

Column temp.: 210°C Detector: F. I. D.

Carrier gas: N<sub>2</sub>, 60 ml/min, H<sub>2</sub>, 70 ml/min

中性部の加水分解酸については Table 8 に示すように, オレイン酸に相当する部分が, 心・移行・辺材のいずれにおいても最も多く, BUCHMANN ら<sup>4)</sup>の松材の場合に似ており, さらには広葉樹との違いはあっても CLERMONT の観察<sup>6)</sup>と軌を同じうしている。なお樹脂酸は G. C. において保留時間が長く, 議論に関係がない。

Table 8. Gas chromatography analysis of ENA fraction.  
(Figures indicate ratios calculated on the amount of C<sub>12</sub> acid as standard (1.0))

Chain length of acid	Sugi-wood			Hinoki-wood		
	Sapwood	Intermediate wood	Heartwood	Sapwood	Intermediate wood	Heartwood
C <sub>12</sub>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
C <sub>14</sub>	2.0	1.9	1.6	2.4	1.7	0.4
C <sub>16</sub>	10.5	6.2	7.6	6.8	4.7	9.8
C <sub>16</sub> = ?	5.5	7.2	2.1	2.2	2.2	2.1
C <sub>18</sub>				18.5	4.7	
C <sub>18</sub> = ?	15.9	19.1	35.0	25.1	58.8	69.9
C <sub>20</sub>	5.5	3.2				2.0
C <sub>20</sub> = ?	15.9	9.2	10.7	17.4	18.1	26.2
C <sub>22</sub>	3.3	4.4	5.7	4.7	7.3	16.3

Column: Polyethylene glycol succinate 15%, 2m

Column temp.: 215°C. Detector: F. I. D.

Carrier gas: N<sub>2</sub> 60 ml/min, H<sub>2</sub> 70 ml/min

### 3.3 冷 1% NaOH 抽出物

木材の冷 1% NaOH 抽出物中にはセメント硬化阻害物質を含み<sup>7)</sup>, スギ・ヒノキは阻害作用の少ない木材であるが, 該当抽出物の性質を知ることが興味があり, Fig. 1 により分割を行ない, 各劃分についてフロログシノール反応を調べ, その結果は Table 9, 10 に示す。

量的にみると, 本抽出物は 1% NaOH 抽出液を酸性にしたときの沈澱物 (Db, PPb) が大半を占め, その上澄液の濃縮時に生成する沈澱物 (Da, PPa) もついで多い。両者とも Dioxane 可溶物 (Da, Db) 分量が多い。三部材の比較において抽出物全量は辺材・移行材において匹敵し, 心材からの量がかげはなれて大きい。また本抽出物中の有機溶剤可溶物 (Se, Sc, Sa, PEa, PEb) が心材由来物に多いことも妥当であろう。

Table 9. Fraction of cold 1% NaOH extractive from wood meal (100g).

Fraction	Sugi-wood			Hinoki-wood		
	Sapwood mg	Intermediate wood mg	Heartwood mg	Sapwood mg	Intermediate wood mg	Heartwood mg
Se	91	147	595	149	99	223
Sc	29	39	51	12	21	29
Sa	47	162	1,361	36	65	118
PEa	6	47	105	—	—	—
PEb	21	91	1,140	—	—	—
Da	482	564	782	120	209	395
Db	829	902	2,996	777	989	2,478
PPa	233	56	14	650	140	380
PPb	510	600	1,610	590	560	1,210
Total	2,248	3,508	9,284	2,334	2,083	4,833

Table 10. Phloroglucinol colour reaction with fractions of 1% NaOH extractives.

Fraction	Sugi-wood			Hinoki-wood		
	Sapwood	Intermediate wood	Heartwood	Sapwood	Intermediate wood	Heartwood
Da	R V	R V	R O	R V	R V	O
Db	R V	B O	B	R V	R V	R B
PPa	P V	P V	P V	P V	P V	P V
PPb	V	R V	D B	R V	R V	R V

R V: Reddish Violet

R O: Reddish Orange

O: Orange

B O: Brownish Orange

B: Brown

R B: Reddish Brown

P V: Pale Violet

V: Violet

D B: Dark Brown

フロログルシノール呈色反応からみると、上澄液濃縮沈澱中 Dioxane 可溶物 Da がスギ・ヒノキ、各部材ともに最も顕著であり、これに比して Dioxane 不溶物 PPa は呈色が比較的弱い。これに反して本抽出液酸性化沈澱 (Db, PPb) においては呈色が判然としないものが見出された。即ちスギ・ヒノキともに辺材・移行材においては呈色は陽性であるが、スギ心材では Pb, PPb ともに不明瞭、ヒノキ心材においては Db が不明瞭である。

しかし 1% NaOH 抽出物の各フラクションが意外にフロログルシノール反応陽性物質の多いことが示され、リグニンの存在の可能性の重みが大きい。

結局本実験の示す限りにおいては、移行材の性質は白線帯といわれるほど色が淡色であるにかかわらず、とりわけて特異性はなく、心・辺材の中間的のものであり、心材よりむしろ辺材に近い。このことは機能的にも生きた細胞をもつ点<sup>8)</sup>など辺材に近いことから妥当かも知れない。

#### 4. 要 約

スギ・ヒノキ材について移行材の化学組成を心辺材のそれらと比較した。

三主要成分においては、言及するに値するほどの差は見出されない。

抽出物量は一般に辺<移行<心材の順に増加し、ことに心材において著しく、移行材はむしろ辺材に近い値を示す。

エーテル抽出物もこの傾向を示すが、各部材を通じてその構成は中性部が大半を占める。T. L. C. によればそれぞれの中性部はいずれも triglyceride 量が多く、ことに辺材においてその割合が著しく高い。酸性部については、長鎖脂肪酸量の重みが心<移行<辺材の順を示し興味が深い。また中性部の加水分解後の生成酸の構成をみると、各部材ともオレイン酸相当溜分が量が多い。

冷 1% NaOH 抽出物については、量的には上記の傾向を示し、心材がかけはなれて大きい。酸性化時に生成する沈澱が大半を占め、その母液の濃縮沈澱物がこれにつぎ、両者の Dioxane 可溶物 (Da, Db)、不溶物 (PPa, PPb) についてフロログルシノール反応を調べた。最初の沈澱 (Db, PPb) はスギ・ヒノキとも、辺・移行材において陽性であり、第2の沈澱 (Da, PPa)



はスギ・ヒノキとも、各部材とも陽性であり、ことに Dioxane 可溶物 (Da) において顕著である。

結局、通覧すると、移行材の化学組成は心・辺材のそれらの中間的のものであり、むしろ辺材に近い性質を示す。

試料丸太の供給の労を賜った東京大学演習林職員各位、および九州木材株式会社黒鳥氏に深謝し、本研究の費用の一部は文部省科学研究費（総合研究、心辺材境界領域に関する研究）によるものであることを記して謝意を表する。

## 文 献

- 1) 東大林産化学教室編：林産化学実験書 (1956).
- 2) H. P. KAUFMANN & Z. MAKUS: Fette, Seifen, Anstrichmittel, 62, 1014 (1960).
- 3) W. E. HILLIS: Wood Extractives, p. 335 (1962).
- 4) M. A. BUCHANAN, R. V. SINNETT & A. JAPPE: Tappi, 42, 578 (1959).
- 5) C. M. STEWART, J. F. KOTTECK, H. E. DADSWELL & A. J. WATSON: Tappi, 44, 798 (1961).
- 6) L. P. CLERMONT: Pulp Paper Mag. Can., 62, T. 511 (1961).
- 7) 南, 竹本, 近藤: 日本建築学会論文集, 66, 173 (1960).  
南, 近藤, 善本: 木材誌, 13, 91 (1967).
- 8) M. M. CHATTAWAY: Austr. Forestry, 16, 25 (1952).

### Résumé

The chemical composition of intermediate wood of *Cryptomeria japonica* and *Chamaecyparis obtusa* was compared with those of sapwood and heartwood of them. There was not found so remarkable difference as that worthy to be mentioned in three main components, cellulose, hemicellulose and lignin, among three parts of woods.

The amounts of extractives generally increased in a following order, sapwood < intermediate wood < heartwood; that of heartwood was far larger than others and that of intermediate wood rather close to that of sapwood.

The ether extractives showed a similar trend as for amount and were composed mainly (more than half) of neutral fraction throughout all the parts of woods. Thin layer chromatography of these neutral fractions revealed that triglycerides were predominant in every part of woods and especially remarkable in content proportion in the case of sapwoods. It is interesting that weight ratio of long fatty acids in acidic fraction increased in an order, heartwood < intermediate wood < sapwood. Oleic acid was the most predominant in acid composition after hydrolysis of the neutral fraction from every part of woods.

The amount of cold 1% NaOH extractives, too, showed a trend similar to the above. They were composed mainly of precipitate after acidification of the extract and secondly of precipitate after concentration of its supernant. Dioxane-soluble and -insoluble fractions of both precipitate were subjected to colour reaction test with phloroglucinol. The first precipitates were positive in sapwood and intermediate wood of both kinds of tree and the second precipitates positive in all parts of woods, especially remarkable in the case of dioxane-soluble fractions.

As a conclusion, in general, the composition of intermediate wood was intermediate between those of sapwood and heartwood, and rather close to that of sapwood.