

オオバボダイジュ材とシナノキ材の抽出成分の比較*

阿部善作**・南 享 二**

Comparison Extracts from *Tilia maximowicziana* SIRASAWA
and from *Tilia japonica* SIMONKAI*

Zensaku ABE** and Kyoji MINAMI**

1. 緒 言

シナノキ材は我が国において多く使用される材の一つであるが、製材後カビが生え易く、合板製作時に接着不良、コンクリート型枠としてコンクリート面に硬化不良を生じ易いなどの欠点がある。邦産シナノキ材抽出成分については報告が少なく¹⁾、使用上の経験からは油脂性の材とされている。更にシナノキ材はアカシナ(シナノキ, *Tilia japonica* SIMONKAI)とアオシナ(オオバボダイジュ, *Tilia maximowicziana* SIRASAWA)に区別され、後者において上記の欠点が著しいという。今回オオバボダイジュ材をシナノキ材との比較においてとりあげ、5種の溶剤抽出物について、その量の比較および薄層クロマトグラフィー(TLC)による定性的比較を行った。特に油脂成分については個々の成分の量の割合を追究した。なお、n-ヘキサン抽出物の中性部に関しては別途報告する。

2. 結果および考察

この両者の抽出成分は

1) 溶媒別の抽出量において大差ない。(Table 1)

2) ヘキサン抽出物の TLC

展開において、シナノキ材抽出物のみ Rf. 0.08 の強い黄緑色蛍光物質(FeCl₃により赤色呈色, ジアゾ試薬により黄色呈色)の存在することが大きい差である。(Fig. 1)

Table 1. Comparison of amount of extracts.

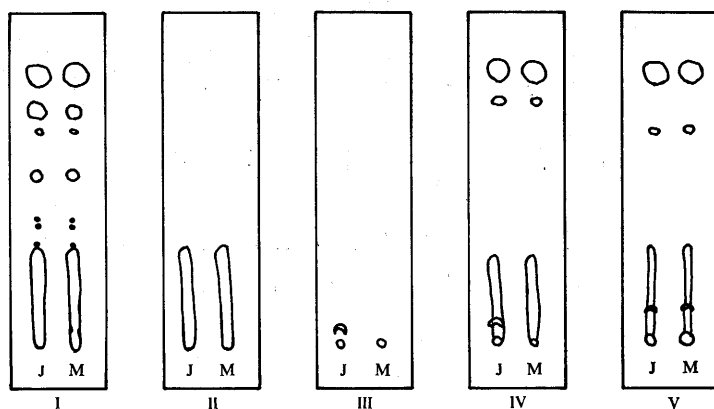
Solvents	<i>Tilia maximowicziana</i>	<i>Tilia japonica</i>
n-hexane	1.35%	2.05%
Ether	0.86	1.27
Acetone	0.68	0.88
Methanol	3.16	2.24
Hot water	3.65	3.57

%, yield: based on the oven-dried wood

* 広葉樹材抽出成分 III, Extractives of Hardwood III, 第2報, 木材学会誌, 12, 183 (1966)

** 東京大学農学部林産学科

Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, University of Tokyo.

Fig. 1. TLC of *n*-hexane extract.J= *Tilia japonica* SIMONKAI.M= *Tilia maximowicziana* SIRASAWA.

Layer: silica gel (0.25 mm).

Solvent: petroleum ether: ether=9:1 v/v.

Detection: I. Phosphomolybdic acid, II. Bromocresol green,

III. Ferric chloride, IV. UV-light (365 nm), V. Antimony (III) chloride.

3) エーテル、アセトン、メタノール、熱水抽出物の TLC 展開において著しい差は見出されないが、エーテル抽出物においてシナノキ材はジアゾ試薬により Rf. 0.35 (赤色), 0.38 (黄色) の物質を与え、三塩化アンチモンにより Rf. 0.60, 0.65 に薄桃色の斑点を与えること、アセトン抽出物においてシナノキ材が、リンモリブデン酸呈色により Rf. 0.25, 0.75 により多く呈色物質を示すことが、異なる点である。(Fig. 2, 3, 4, 5)

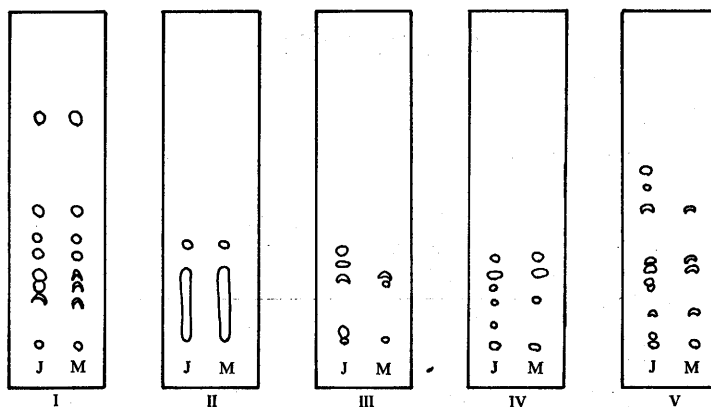


Fig. 2. TLC of ether extract.

J= *Tilia japonica* SIMONKAI.M= *Tilia maximowicziana* SIRASAWA.

Layer: silica gel (0.25 mm).

Solvent: benzene: acetone=4:1 v/v.

Detection: I. Phosphomolybdic acid, II. Bromocresol green, III. Diazo-tized *p*-nitroaniline, IV. UV-light (365 nm), V. Antimony (III) chloride.

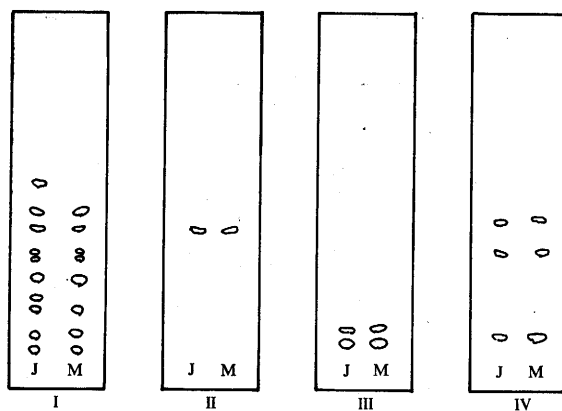


Fig. 3. TLC of acetone extract.

J = *Tilia japonica* SIMONKAI.M = *Tilia maximowicziana* SIRASAWA.

Layer: silica gel (0.25 mm).

Solvent: Benzene: methanol: acetic acid = 45:8:4 v/v/v.

Detection: I. Phosphomolybdic acid, II. Bromocresol green,

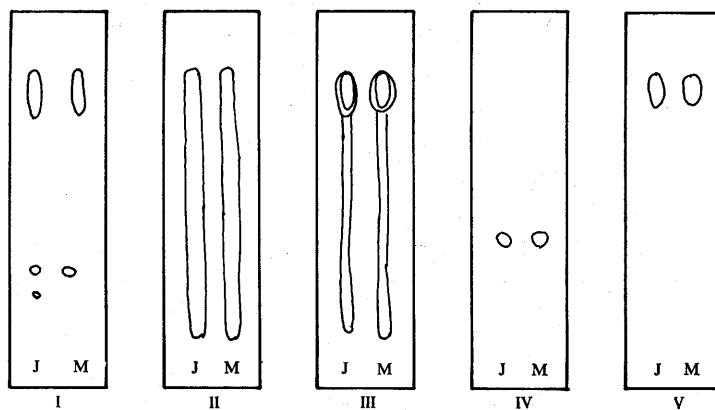
III. Diazotized *p*-nitroaniline, IV. UV-light (365 nm).

Fig. 4. TLC of methanol extract.

J = *Tilia japonica* SIMONKAI.M = *Tilia maximowicziana* SIRASAWA.

Layer: Cellulose (0.25 mm).

Solvent: propanol : ethyl acetate : water = 7:1:2 v/v/v.

Detection: I. *p*-anisidine. HCl, II. KMnO_4 , III. UV-light (365 nm),IV. Diazotized *p*-nitroaniline, V. 2,4-Dinitrophenylhydrazine.

4) ヘキサン抽出物中の酸性成分, 中性成分, フェノール性成分およびグリセロール等については, 両者の間に著しい量的な差はない。(Table 2, 3)

5) ヘキサン抽出物中の遊離脂肪酸も両者の間に於て著しい差はなく, その量は $\text{C}_{18} \gg \text{C}_{16} > \text{C}_{12}$ の順序であった。(Fig. 6, 7)

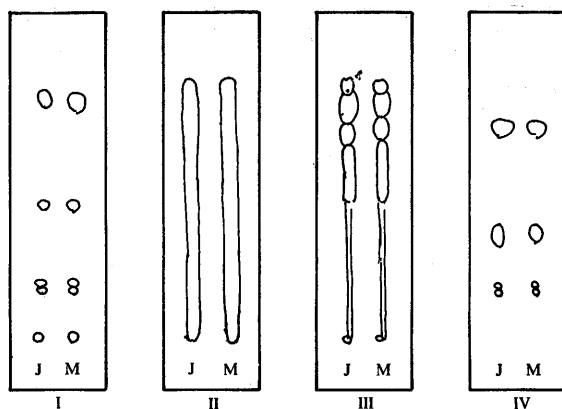


Fig. 5. TLC of hot water extract.

J= *Tilia japonica* SIMONKAI.M= *Tilia maximowicziana* SIRASAWA.

Layer: Cellulose (0.25 mm).

Solvent: propanol : ethyl acetate : water = 7:1:2 v/v/v.

Detection: I. *p*-anisidine. HCl, II. KMnO_4 ,III. Diazotized *p*-nitroaniline, IV. UV-light (365 nm).Table 2. Fractionation of *n*-hexane extract.

Material	Acid	Phenol	Neutral substance
<i>Tilia maximowicziana</i>	76.0%	1.0%	23.0%
<i>Tilia japonica</i>	63.4	1.6	35.0

%, yield: based on the *n*-hexane extractTable 3. Fractionation of hydrolyzed products of *n*-hexane extract.

Material	Acid	Phenol	Glycerol	Glycerol
<i>Tilia maximowicziana</i>	84.1%	1.0%	5.0%	1.1%
<i>Tilia japonica</i>	83.4	1.6	8.7	2.3

6) ヘキサン抽出物の加水分解後、脂肪酸の比較においては、シナノキにおいて C_{20} の酸が最も多く、オオバボダイジュにおいては C_{18} が最も多い。(Fig. 7, 8)

結論としてシナノキ材、オオバボダイジュ材は含有成分が驚く程に近似していることが判明した。また Table 2, 3 に示す様に共に脂肪酸量が著しく多く、フェノール分の極めて少ない材であることが認められた。

3. 実験の部

3.1. 試験材料

オオバボダイジュ: 東京大学北海道演習林産, 胸高直径 31×33 cm (樹高 18.6 m, 試料採取

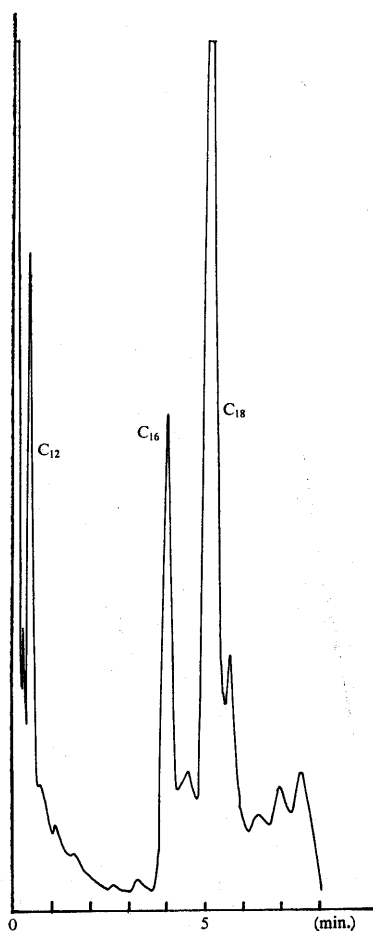


Fig. 6. Gas chromatogram of methyl esters of fatty acids in *n*-hexane extract from *Tilia maximowicziana* SIRASAWA.

Column: SE-30,
Column temp.: 150°C–250°C,
20°C/min.

Detect: T.C.D.

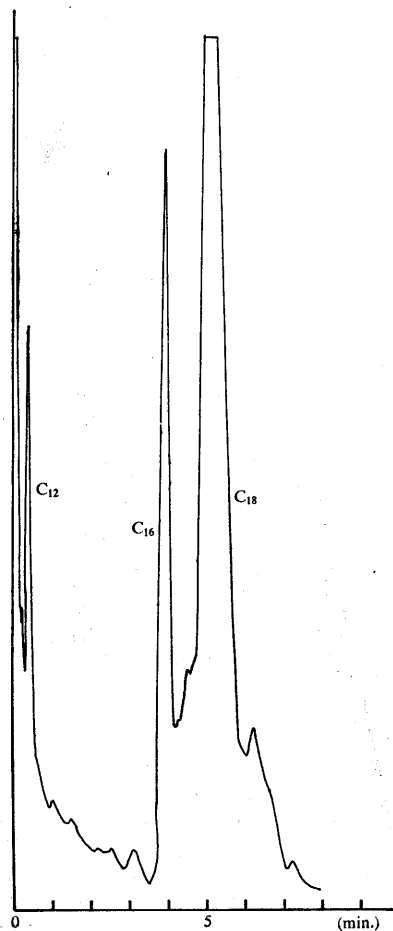


Fig. 7. Gas chromatogram of methyl esters of fatty acids in *n*-hexane extract from *Tilia japonica* SIMONKAI.

Column: SE-30,
Column temp.: 150°C–250°C,
20°C/min.

Detect: T.C.D.

位置、地上高 30 cm より 1 m 宛、4 本) 伐採期 6 月、木粉調製は伐採後 1 ヶ月以内。剥皮後、鉋削し、鉋削後 Wiley 粉碎機で 20 mesh 以下の木粉にした。

シナノキ：東京大学北海道演習林産、胸高直径約 30 cm、伐採後約 5 年経過、オオバボダイジュと同じ方法で木粉にした。

3.2. 抽出物量の比較

オオバボダイジュとシナノキの木粉をソックスレー抽出器により *n*-ヘキサン、エーテル、アセトン、メタノールの順序で順次抽出した。なお、熱水抽出は、三角フラスコにて別の新試料に

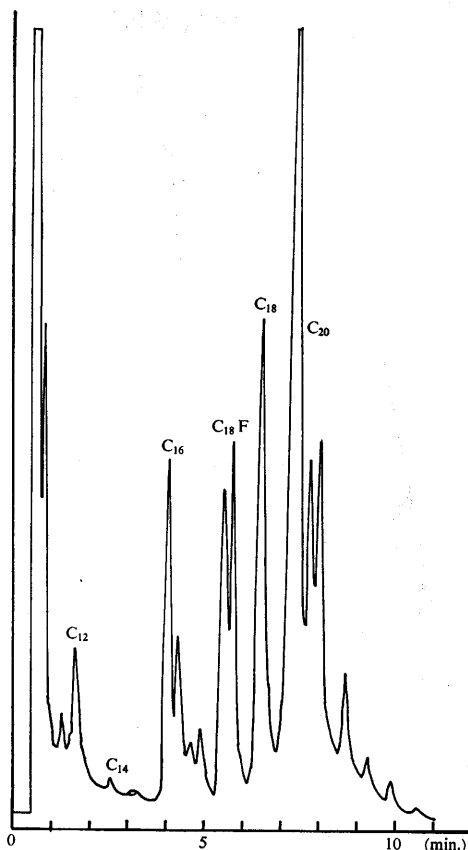


Fig. 8. Gas chromatogram of methyl esters of fatty acids from hydrolyzed products of *n*-hexane extract from *Tilia maximowicziana* SIRASAWA.

Column: SE-30,
Column temp.: 150°C—250°C,
10°C/min.
Detect: T.C.D.

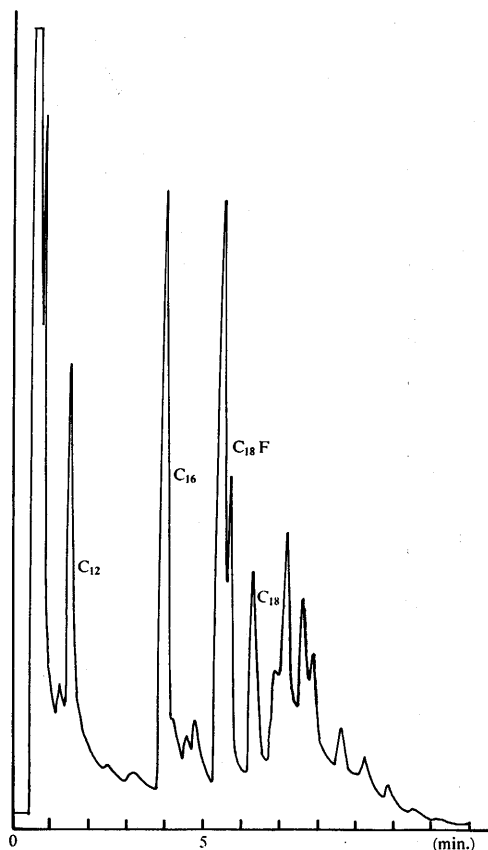


Fig. 9. Gas chromatogram of methyl esters of fatty acids from hydrolyzed products of *n*-hexane extract from *Tilia japonica* SIMONKAI.

Column: SE-30,
Column temp.: 150°C—250°C,
10°C/min.
Detect: T.C.D.

つき行った。試料量は約 5~6 g, 抽出時間 8 時間。熱水抽出は液をかえて, 無色になるまで行った。各抽出物は減圧下で濃縮し, 減圧デシケーター内で乾燥し秤量した。(Table 1)

3.3. 抽出物の薄層クロマトグラフィー

二種の木材のソックスレー抽出による逐次抽出物を TLC により比較した。(Fig. 1, 2, 3, 4, 5)

3.3.1. ヘキサン抽出物

吸着剤: シリカゲル D-5 (メルク社製), 0.25 mm 厚。

展開液: 石油エーテル: エーテル=9:1 (v/v)。

検出法: 呈色試薬 (10% リンモリブデン酸エタノール溶液, 96% ブロムクレゾールグリーン)

エタノール溶液, 0.1% 塩化第2鉄 エタノール溶液, 飽和三塩化アンチモン クロロホルム溶液), 紫外ランプ (365 nm)。

3.3.2. エーテル抽出物

吸着剤: シリカゲル D-5, 0.25 mm 厚。

展開液: 石油エーテル: エーテル=9:1, ベンゼン: アセトン=4:1 (v/v)。

検出法: 呈色試薬 (10% リンモリブデン酸 エタノール溶液, 96% ブロムクレゾールグリーン エタノール溶液, ジアゾ化パラニトロアニリン試薬, 飽和三塩化アンチモン クロロホルム溶液), 紫外ランプ (365 nm)。

3.3.3. アセトン抽出物

吸着剤: シリカゲル D-5, 0.25 mm 厚。

展開液: ベンゼン: メタノール: 酢酸=45:8:4 (v/v)。

検出法: 呈色試薬 (ジアゾ化パラニトロアニリン試薬, 96% ブロムクレゾールグリーン エタノール試薬), 紫外ランプ (365 nm)。

3.3.4. メタノール抽出物

吸着剤: アビセル (旭化成社製), 0.25 mm 厚。

展開液: プロパノール: 酢酸エチル: 水=7:1:2 (v/v)。

検出法: 呈色試薬 (3% パラアニシジン塩酸塩 ブタノール溶液, 過マンガン酸カリウム 水溶液, ジアゾ化パラニトロアニリン試薬, 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン 塩酸メタノール溶液), 紫外ランプ (365 nm)。

3.3.5. 熱水抽出物

吸着剤: アビセル (旭化成社製) 0.25 mm 厚。

展開液: 3.3.4. の項と同じ。

検出法: 3.3.4. の項と同じ。

3.4. ヘキサン抽出物の比較

3.4.1. 遊離脂肪酸の比較

ヘキサン抽出物中の遊離脂肪酸を, 中性部と分離せずに, ヘキサン抽出物をジアゾメタンにより直接メチル化し, 生成した脂肪酸メチル化物をガスクロマトグラフィー (GLC) により比較した。(Fig. 6, 7)

カラム: SE-30, 検出: T.C.D., カラム温度 150-250°C (20°C/min.), キャリヤース: H₂ (1.8 kg/cm²), Detector temp.: 300°C, Injection temp.: 290°C。

3.4.2. ヘキサン抽出物の分画

大量抽出した抽出物を試料とした。分液ロートにより酸性部, フェノール部および中性部を分取した。なお, 乳化部分を分けるために, 液体抽出法を併用して, 分画した。(Table 2)

3.4.3. 加水分解後の分画

3.4.2. の成分分画において、この分画はかなり乳化などにより、正確を欠くおそれがあるので、この場合、ヘキサン抽出物全体を直接加水分解して、その生成物につき分画を行い 3.4.2. の結果と比較した。即ち、ヘキサン抽出物 3g を無水メタノール 25cc に溶解させ、 CH_3ONa 2g と KOH 1g を加え、室温で 10 時間攪拌後、10 時間放置した。次いで、水で希釈し、塩酸酸性後、エーテル抽出を行い、エーテル抽出液につき酸性部、フェノール部および中性部に分画した。更にこの中性部をメタノール 50cc にとかし、 KOH 5g を加え、 N_2 気流中で加温し、還流下再加水分解を 4 時間行った。反応液を塩酸酸性後、エーテル抽出を行い、エーテル抽出液につき、酸性部、フェノール部、中性部に分画した。最後の中性部は、上記操作で完全に加水分解されたことを IR スペクトルにより確認した。エーテル抽出残液中のグリセロールは D. J. Hanahan and J. N. Olley の記載²⁾ に従い比色定量した。(Table 3)

3.4.4. 加水分解後の酸性部のガスクロマトグラフィー

加水分解後抽出した酸性部をジアゾメタンでメチル化し GLC により比較した。(Fig. 8, 9)
カラム: SE-30, 検出: TCD, カラム温度: 150-250°C (10°C/min.), キャリヤーガス: H_2 。

謝 辞

試料を提供くださった東京大学北海道演習林の方々に深謝します。

文 献

- 1) 松下 力: 木材工業, **4**, 169 (1949).
原田一郎: *ibid*, **4**, 575 (1949).
里中聖一: 木材学会誌, **9**, 26 (1963).
- 2) D. J. HANAHAN and J. N. OLLEY: J. Biol. Chem., **228**, 813, (1957).

(1972年6月1日受理)

Summary

The extracts of the wood of *Tilia maximowicziana* SIRASAWA with *n*-hexane, ether, acetone, methanol and hot water were compared with those of the wood of *Tilia japonica* SIMONKAI by TLC and the acidic fraction of *n*-hexane extract particularly determined by GLC.

The components of both woods were surprisingly similar except in phenolic substance, and phenolic substances were remarkably poor in both case. The predominant fatty acid in the former was C_{18} -acid and in the latter C_{20} -acid.