

Quercus 材の化学的識別に関する研究 (第2報)

コナラ亜属とアカガシ亜属について

岸 本 潤 ・ 北 村 良 一

(鳥取大学農学部林産化学研究室)

Studies on the Chemical Identification of *Quercus* Wood (II)

On Subgenera *Lepidobalanus* and *Cyclobalanopsis* *1

by

JUN KISHIMOTO *2 and RYOICHI KITAMURA*2

Summary

In the first paper of this series we indicated that it is possible to distinguish wood species by investigation of ultraviolet and infrared absorption spectra of their extracts.

In this paper we reported an investigation on the chemical identification of the two subgenera of Japanese *Quercus*.

We used the following thirteen species.

Konara	<i>Quercus serrata</i> THUNB.
Mizunara	<i>Q. crispula</i> BLUME
Naragashiwa	<i>Q. aliena</i> BLUME
Kashiwa	<i>Q. dentata</i> THUNB.
Ubamegashi	<i>Q. phylliraeoides</i> GRAY
Kunugi	<i>Q. acutissima</i> CARRUTH.
Abemaki	<i>Q. bariabilis</i> BLUME
Akagashi	<i>Q. acuta</i> THUNB.
Ichiigashi	<i>Q. gilva</i> BLUME
Shirakashi	<i>Q. myrsinaefolia</i> BLUME
Tsukubanegashi	<i>Q. paucidentata</i> FRANCHET
Urajirogashi	<i>Q. stenophylla</i> MAKINO
Arakashi	<i>Q. glauca</i> THUNB.

The present investigation was undertaken to confirm the tendency that was considered in the previous paper. The data on IR spectra and paper chromatography reported herein (in Table 2 and Fig. 5) indicate that these thirteen species are divided into four main groups.

In this division, particularly the group B (Kunugi and Abemaki) obtained a very characteristic pattern in many points.

From a consideration of this pattern, it seems most reasonable to conclude that the B group was separated from subgenus *Lepidobalanus*.

The characteristics of the wood of section ILEX (Ubamegashi) are not common

*1 第22回 日本木材学会大会にて発表

*2 鳥大農学部林産化学研究室 (Laboratory of Forest Products Chemistry, Faculty of Agriculture, Tottori University)

with all the other *Lepidobalanus* species, but rather with subgenus *Cyclobalanopsis* species.

The results of the studies on the pattern of IR spectra and paper chromatogram lend some support to Shimaji's conclusion on the wood-anatomical study of *Quercus*.

1. ま え が き

前報¹⁾では *Quercus* のうち、*Lepidobalanus* 6種と *Cyclobalanopsis* 1種の計7種の材の、心辺材各種抽出物について、一般分析、呈色反応、紫外、赤外吸収の特性などを検討し、その結果、木材の化学的識別のための検索材料には、心材が適当であること、また手段として赤外吸収曲線の傾向が検索に有効であることなどを認めた。

本実験では、この結果にもとづき、*Quercus* の日本産2亜属 (*Lepidobalanus* 7種、*Cyclobalanopsis* 6種) にわたり、新たに可及的広域 (北海道・青森・和歌山・岡山・島根・高知) に材料を求め、心材抽出物のIR吸収挙動を中心として、識別拠点の検討を行なった。また今回はそれぞれの抽出物のペーパークロマトグラフィー (円形展開法) を行ない、併せて検討した。*Quercus* の樹木分類学的分類に対して心材成分のIR的分類はかなり大きなずれを示すことが明らかとなったが、このずれはあたかも木材の解剖的所見とよく符合する傾向を示した。

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料²⁾³⁾⁴⁾

供試 *Quercus* としては、コナラ亜属 *Lepidobalanus* が、コナラ *Q. serrata* THUNB., ミズナラ *Q. crispula* BLUME, ナラガシワ *Q. aliena* BLUME, カシワ *Q. dentata* THUNB., ウバメガシ *Q. phylliraeoides* GRAY, クヌギ *Q. acutissima* CARRUTH, アベマキ *Q. variabilis* BLUME, アカガシ亜属 *Cyclobalanopsis* として、イチイガシ *Q. gilva* BLUME, アカガシ *Q. acuta* THUNB., ツクバネガシ *Q. sessilifolia* BLUME, アラカシ *Q. glauca* THUNB., シラカシ *Q. myrsinaefolia* BLUME, ウラジロガシ *Q. salicina* BLUME, の合計13種を使用し、30個体、57試料をもって実験した。

材料採取の量および地域は Table 1 に示す。

2.2 実験方法

各種の心材より下記の順序にて抽出物を取り、IR吸収の測定およびペーパークロマトグラフィーを行なった。

2.2.1 心材抽出物：それぞれの樹種より心材木粉各

Table 1. Materials

<i>Lepidobalanus</i>	Specimens		<i>Cyclobalanopsis</i>	Specimens	
	Localities	Number		Localities	Number
Ubamegashi	Kouchi	2	Ichiigashi	Kouchi	2
Kunugi	{Okayama Shimane}	8	Akagashi	{Wakayama Kouchi}	3
Abemaki	Okayama	2	Tsukubanegashi	Wakayama	1
Kashiwa	{Aomori Okayama Shimane}	10	Arakashi	Kouchi	2
Mizunara	{Hokkaido Aomori Okayama Shimane}	18	Shirakashi	{Wakayama Okayama}	2
Konara	Okayama	2	Urajirogashi	Kouchi	2
Naragashiwa	Okayama	3			

25gをとり、まず温水抽出(1000mlで85~90°C)を行ない熱時滷過した。これらは40°C以下で減圧濃縮し、真空乾燥後デシケター中に保存した。これらの各温水抽出物について、エーテルを用い25mlで3回抽出してエーテル可溶部をとり、さらにその残渣につき酢酸エチルを用いて同様にして酢酸エチル可溶部を得た。

2.2.2 IR測定: 温水抽出物, エーテル可溶部, 酢酸エチル可溶部を十分に乾燥し, KBr法(2/300mg)により錠剤として測定した。測定機器は日立製・赤外分光光度計 MODEL 215 である。

2.2.3 ペーパークロマトグラフィー⁵⁾: 温水抽出物の円形展開を行なった。使用滷紙は No. 50, 展開溶媒は n-ブタノール:酢酸:1% NaHSO₃ 水溶液の4:2:5 (v/v/v)をよく混和したのち, 4~5日間室温に放置したものを用いた。発色剤は0.5%アルコール性 FeCl₃ である。

3. 実験結果および考察

3.1 IR吸収スペクトル⁶⁾⁷⁾

3.1.1 温水抽出物のIR: 測定結果を一括して示したものがFig. 1である。これによると各樹種共通に3400 cm⁻¹ 付近(CH伸縮)において, コナラ亜属のコナラ, カシワがほとんど吸収がなく, ナラガシワ, ミズナラ, ウバメガシの順で徐々に吸収が強くなり, クヌギ, アベマキになると特異的に強い吸収を示すに至る。アカガシ亜属では, 2940 cm⁻¹ の吸収について, さほど強い傾向は認めたいが, イチイガシ, アカガシ, ツクバネガシの吸収は他の3樹種, アラカシ, シラカシ, ウラジロガシより多少強い吸収をもっている。したがって2940 cm⁻¹ の吸収で, 両亜属を通じての傾向としては, コナラ, カシワの微弱な吸収と, クヌギ, アベマキの強い吸収の存在がみられるということである。

つぎに1720 cm⁻¹ 付近(CO伸縮: 前報において1710 cm⁻¹ として総括した1710~1720 cm⁻¹ の波数域に現われる吸収について, 今回使用した試料の測定結果では吸収位置が, 1720 cm⁻¹ の波数寄りと認められるものが多かったので, 本報では1720 cm⁻¹ の波数における吸収としてまとめた)についてみると, コナラ亜属には, この波数域に吸収のあるものとなないもの(きわめて弱いもの)がある。これは前報の試料によって得られたIRデータと一致する。一方アカガシ亜属についても, 1720 cm⁻¹ の吸収ではコナラ亜属と同様に, 吸収のあるものとなない

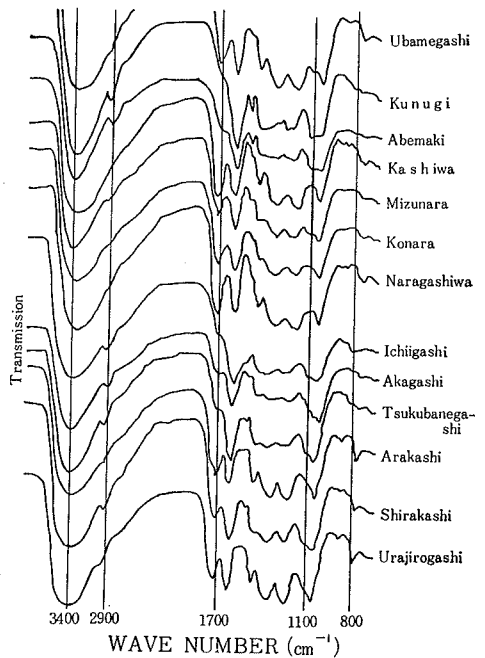


Fig. 1 Infrared absorption spectra of hotwater extracts of *Quercus heartwood*

もの(弱いもの)の2つの傾向が認められる。

1720 cm⁻¹ の吸収が shoulder の傾向は, 前報の試料の範囲においては, コナラ亜属のクヌギ, アベマキのみに認められ, コナラ亜属の他の4種にも, アカガシ亜属のシラカシにも認められなかったため, *Quercus* 中, クヌギ, アベマキの特性的な吸収であるかと考えられた。しかし6種のアカガシ亜属を含む本実験では, 両者のほかにアカガシ亜属のイチイガシ, ツクバネガシ, アカガシに1720 cm⁻¹ の吸収 shoulder の傾向が認められた。

したがって, *Quercus* の日本産2亜属, *Lepidobalanus* と *Cyclobalanopsis* は1720 cm⁻¹ の吸収の有無によって, 亜属に対応しない区分ではあるが, 明瞭に2区分することができる。

この1720 cm⁻¹ につよく現われる吸収は, 温水抽出物の諸性質から, これに含まれるタンニン類によると考えることができる。

岡村¹⁰⁾は加水分解型タンニンは赤外線吸収スペクトルに強いケト吸収が認められることをクリソ¹¹⁾その他で証明しており, これに対し縮合型タンニンには強いケト吸収は認められないと述べた。また十河¹¹⁾はカルボニル基(

1720 cm^{-1})の吸収は、クリ、コナラに強く現われるとして、コナラのタンニンに加水分解型の含まれることを推定している。

筆者らは、コナラの試料(温水抽出物)を硫酸で加水分解¹²⁾し、これをTLC¹³⁾によって調べた結果 gallic acid を生成することを認めた。これに対しクヌギ試料を同様にして調べたものでは gallic acid は認められなかった。

すなわち、1720 cm^{-1} に吸収のある(つよい)コナラその他のグループには、加水分解型タンニンの存在ないしここに吸収を示すCO基を保有する物質を含むことが考えられ、1720 cm^{-1} に吸収のない(弱い)クヌギその他のグループは加水分解型タンニンその他CO基を含む物質が少ないものと考えられる。

前報においてシラカシのIR吸収挙動は一応コナラグループ(1720 cm^{-1} 吸収あり)に入りながら、なお特異の吸収をもつことが注目されたが、本報でもその中間的性格が認められた。

3.1.2 酢酸エチル可溶部のIR:測定結果を一括して示したものがFig. 2である。

この場合もやはり3400 cm^{-1} 付近に共通的に幅広い大きい吸収があり、2940 cm^{-1} 、および1720 cm^{-1} 付近の吸収の強弱など、温水抽出物と同じような傾向がみられ

る。どちらかといえば、酢酸エチル可溶部の吸収は温水抽出物の吸収よりも強調される。ただし、ミズナラの吸収について、2940 cm^{-1} において、他と比べて強くなることと、1720 cm^{-1} では他と比べて弱くなることの2点でコナラ、ナラガシワ、カシワと少し異った傾向をもっている。

酢酸エチル可溶部のIR吸収の中で注目すべき波数は1120 cm^{-1} (1110~1130 cm^{-1} にまたがる)である。この波数の吸収はメトキシル基に関係があると考えられているが、コナラ亜属の7樹種において強い吸収を示している。これに対し、アカガシ亜属の6樹種においては吸収がほとんど認められないか、弱い吸収にとどまっている。すなわち、1720 cm^{-1} の場合と異なり亜属に対応する吸収挙動の存在が認められる。ただこの対応の中で、コナラ亜属中のウバメガシはFig. 2に示すように、1120 cm^{-1} の吸収は他の6樹種に比べて明らかに小さく特異的である。このことは、ウバメガシがコナラ亜属に属しながら唯一の常緑種であることと考えあわせて、興味深いところである。

3.1.3 *Quercus* の4大別:以上の両抽出物のIR吸収の中で、比較的明瞭な吸収特性を示す1720 cm^{-1} (温水抽出物)と1120 cm^{-1} (酢酸エチル可溶部)の2拠点にもとづいて、Table 2のように4大別することができる。

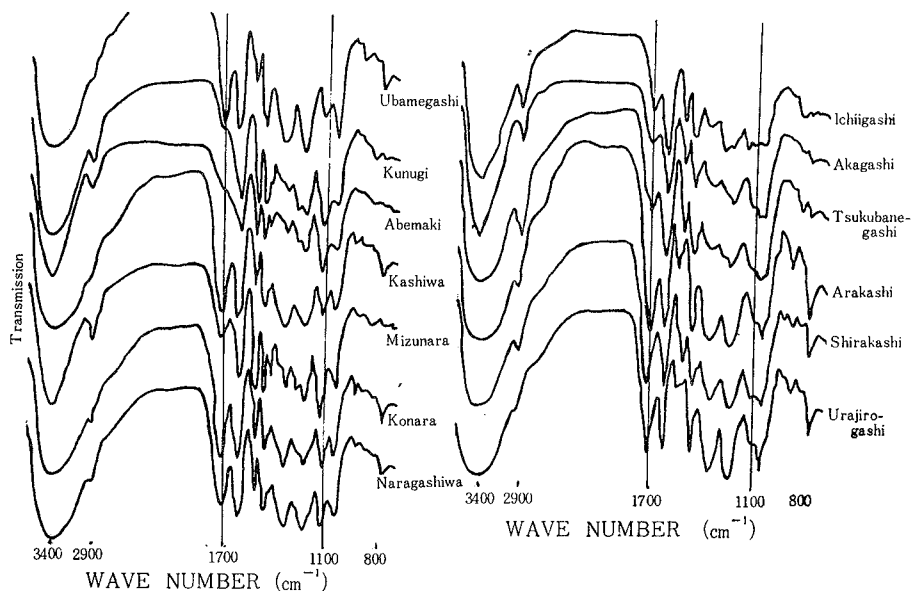
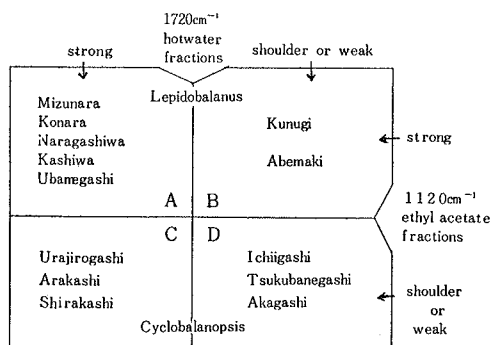


Fig. 2 Infrared absorption spectra of ethyl acetate extracts of *Quercus* heartwood.

Table 2 Four main groups by I R spectra



なお、同一樹種の I R 吸収の試料による安定性については、識別拠点としてかかげた上述の両波数における吸収挙動は、多少の変化はみられるものの、傾向として種について固有的であることが認められた。Fig. 3 にその一端を例示する。ミズナラは 5 地方別の比較であり、アベマキ、ウラジログシは地上高別の比較である。

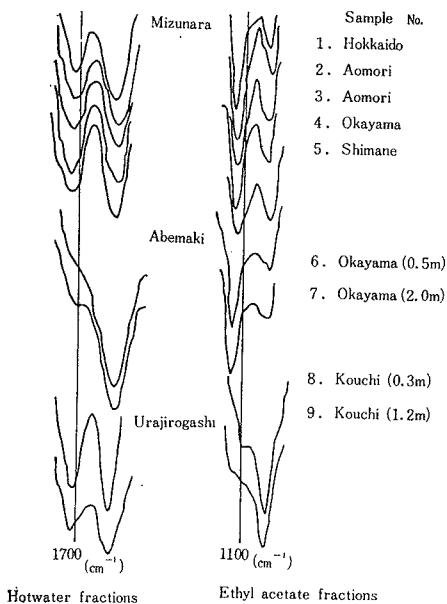


Fig. 3 Stability of the IR spectra of various samples

3.1.4 エーテル可溶部の I R : 測定結果を一括して

Fig. 4 に示す。これは前述の 4 大別区分 (Table 2) にならって各樹種をあてはめたものである。これを概観すると、多少の混乱は認められるが、エーテル可溶部の I R 吸収にも、前述 4 大別区分の存在があることがうかがわれる。

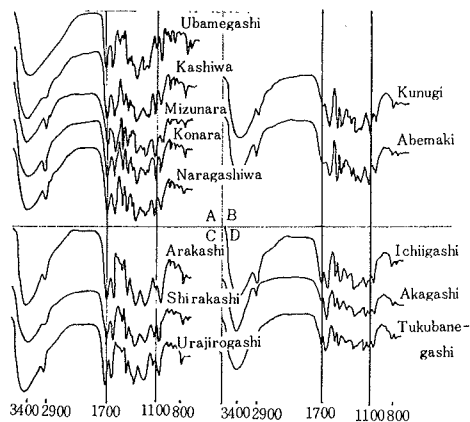


Fig. 4 Four main groups by I. R spectra (ethyl ether fractions)

傾向のずれることで目立つものは、 1720cm^{-1} の吸収が Strong のグループの中で、ミズナラが少し弱くなること、shoulder のグループの中でイチイガシがかなり強い吸収になることなどである。また、 1120cm^{-1} の吸収が strong のグループの中で、ウバメガシが著しく弱くなっていること、weak のグループの中で、シラカシが多少強まる傾向があることなどをあげることができる。

3.2 ペーパークロマトグラフィー：温水抽出物ととり、上述展開溶媒、発色剤を用いて円形展開を行なった。得られたクロマトグラムを前記 4 大別区分によって Fig. 5 に示す。これによると、両亜属にわたり、クロマトグラムは青色系に発色するもの (8 樹種) と、帯緑黄褐色系に発色するもの (5 樹種) に分かれた。このことは、温水抽出物の I R、 1720cm^{-1} における 2 大別性と対応し、青色を呈するものは 1720cm^{-1} に吸収の強いものである。このグループ (A, C 区) について遊離状態の gallic acid の量を比較した結果、 $C > A$ の傾向が認められた。

また、A, B, C, D の 4 大別区分の各クロマトグラムには、さらによく似たクロマトグラムを与えるものが

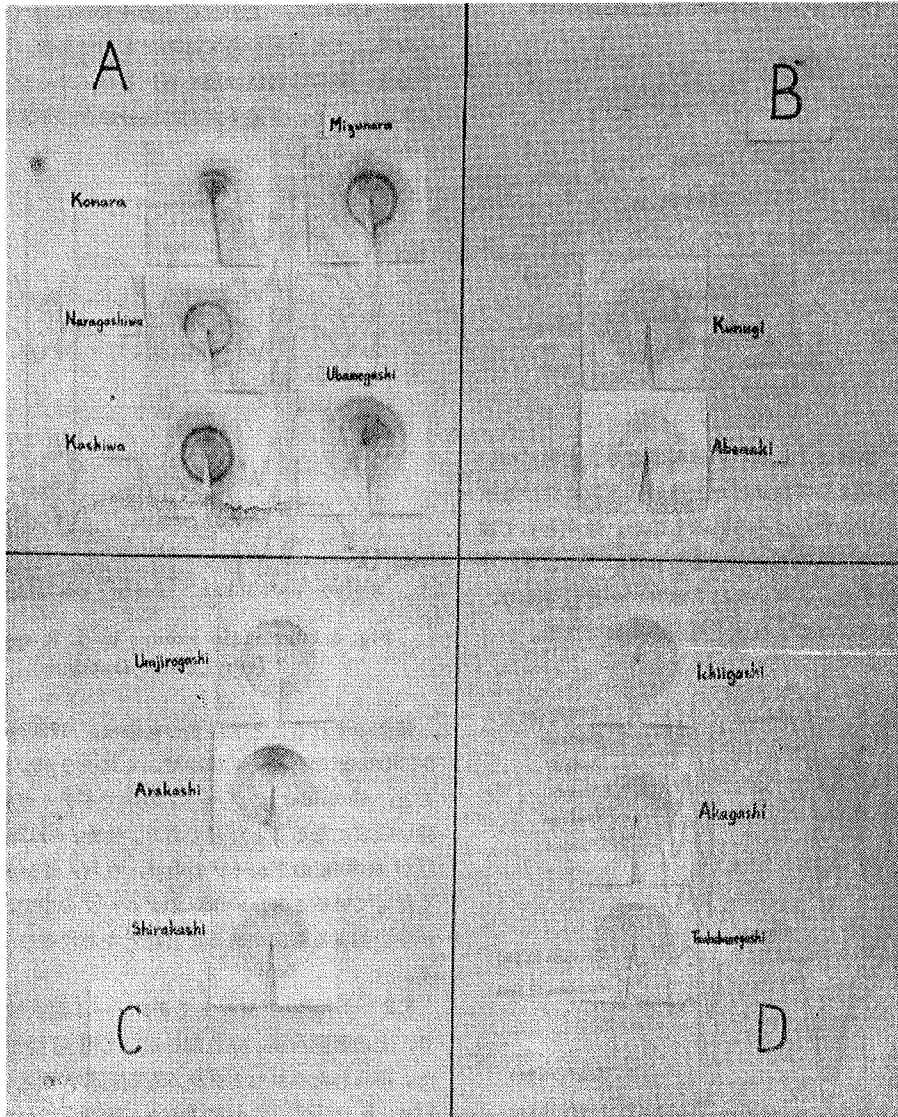


Fig. 5 Chromatogram of the hotwater extracts

いくつかある。これを区別して列挙すれば、A区—①ミズナラ、②コナラ、ナラガシワ、カシワ、③ウバメガシ、B区—④クスギ、アベマキ、C区—⑤ウラジログシ、アラカシ、⑥シラカシ、D区—⑦イチイガシ、⑧アカガシ、ツクバネガシである。この8区分のうち、とくに注目に値するのは、A区—③ウバメガシとC区—⑤ウラジログシがきわめて近似のクロマトグラムを示すことである。これはIR吸収において認められた傾向とよく

符合する。

4. む す び

木材の識別は、研究、応用両面において重要な仕事であるが、種類、材料によりこれは往々困難な仕事であり、専門の研究者でなければ決しかねる場合も多い。このような場合木材の組織学的検索を中心とすべきは当然であるが、なお簡易で再現性の保証できる別の識別法に

よりポイントを補なうことができれば、木材識別の信頼性をより高めることができる。

とくに木材利用の立場からすれば、樹木分類学的位置の検索も重要であるが、同等以上に木材の組織学的性質および木材の化学組成的性質が重要であり、この見地からの分類が必要である。

以上のような観点から、簡単な木材の識別法のための基礎的な2, 3の検討を、日本産の *Quercus* について行なった結果、次のことが明らかになった。

(1) 心材抽出物のIR吸収のパターンにもとづく木材の識別性は高いことが認められた。少なくとも、日本産 *Quercus* 2亜属については安定した識別拠点を設定することができた。さらに個々の樹種の拠点設定は、いくつかの吸収特性のいずれを採用するかを検討しなければならないが、十分可能であることが認められた。

(2) 植物分類学上、*Quercus* 属のコナラ亜属 *Lepidobalanus* に属するクヌギ、アベマキについて、本実験では各種のデータでその特異性が示され、IR的にもきわめて明確な識別拠点を与えた。

これについては、島地氏¹⁴⁾ がさきに木材解剖学的に詳細な検討を行なった結果、*Lepidobalanus* 亜属のAEGILOPS節のクヌギ、アベマキ両種は *Erythrobalanus* 亜属 (日本産はない) のものと全く同型であり、*Lepidobalanus* 亜属には入れがたいとした見解を述べられているが、筆者らのIRによる検討でも同様な見解が得られた。この両樹種はとくに心材成分について、他のコナラ亜属とはかなりかけはなれた内容をもつことが推定される。

(3) コナラ亜属 *Lepidobalanus* の中にありながら、ただひとつ常緑であるウバメガシについて島地氏¹⁴⁾¹⁵⁾ は、*Lepidobalanus* 亜属のILE X節のウバメガシはアカガシ亜属 *Cyclobalanopsis* の木材と区別し難いとし、このような混乱は *Quercus* における分類学上の亜属および節の区分に対する再考慮の必要性を暗示しているように思われると述べた。本実験におけるIR的所見ならびにクロマトグラムでも、明らかに島地氏と同様な見解が得られた。

(4) *Quercus* 心材抽出物のIR吸収のパターンおよびクロマトグラムの近縁性は、植物分類学的位置よりも、木材の解剖学的性質の近縁性による分類に、より近い傾向を示すことが認められた。

謝 辞

本研究を行なうにあたり、材料蒐集の面において、札幌営林局 (浦河署)・鈴木導夫 (現北見局)、青森営林局 (佐井署)・窪田豊 (現林木育種場山陰支場)、同局 (川内署)・山田稔雄 (現大阪局)、大阪営林局 (新宮署)・八田正弘 (現松江署)、同局 (川本署)・藤沢秀夫 (現林野庁)、高知営林局・西村正 (現旭川局) の諸賢に多大の御援助を頂いた。ここに衷心より感謝の意を表します。また、鳥大農学部付属演習林職員の方々、とくに同定標本作成その他について終始御協力下さった福富章氏に深謝致します。

文 献

- 1) 岸本潤, 加藤悠治, 牧野耕三: 鳥取大学演習林報告 4, (1969)
- 2) 貴島恒夫, 岡本省吾, 林昭三: 原色木材大図鑑 (1962)
- 3) 岡本省吾: 原色日本樹木図鑑 (1960)
- 4) 大井次三郎: 日本植物誌 (1963)
- 5) 岸本潤: 日林学会講演集 65, (1956)
- 6) 中西香爾: 赤外線吸収スペクトル (1960)
- 7) 川村一次, 樋口隆昌: 木材誌 9, 5 (1963)
- 8) 川村一次, 樋口隆昌: 木材誌 10, 5 (1964)
- 9) 岡村浩, 飯塚義富: 日林誌 42, 8 (1960)
- 10) 岡村浩: 日林誌 43, 1 (1961)
- 11) 十河村男: 香川大学農学部紀要 25, (1971)
- 12) 植物化学研究会: 植物化学実験書 (1960)
- 13) 原 昭二, 渡部烈: 入門クロマトグラフィー (1971)
- 14) SHIMAJI Ken: Bull. Tokyo Univ. Forest 46, (1957)
- 15) SHIMAJI Ken: Bull. Tokyo Univ. Forest 47, (1957)

