

木材の化学的識別に関する研究 (I)

ヘミセルロース及びタンニン類のIR吸収について^{※1}岸本潤^{※2}・福田高史^{※2}・三原宏^{※3}
作野友康^{※2}・古川郁夫^{※2}**Studies on the Chemical Identification of wood (I)
On the IR Absorption Spectra of Hemicellulose and Tannins**Jun KISHIMOTO, Takashi FUKUTA, Hiroshi MIHARA,
Tomoyasu SAKUNO and Ikuo FURUKAWA

Summary

In this paper, IR spectra of hemicellulose of wood and of tannin materials of bark were investigated from a taxonomic point of view.

IR spectra of hemicellulose were divided into two patterns, namely gymnosperms and angiosperms. The reason is that both constituents of hemicellulose are different from each other. But it was difficult to divide more in detail the IR spectra of hemicellulose.

On one hand, IR spectra of hot-water-extracts of gymnosperms were divided into the following three groups, that is (1) Icho-Sotetsu, (2) Chabogaya, (3) other species. On the other hand, those of angiosperms could roughly be divided into each family. But characteristic bands of each species were not recognized in IR spectra of hot-water-extracts. The reason is that IR spectra of hot-water-extracts showed broad and simple patterns for samples of various materials.

Ethyl-acetate-extracts are mainly constituted of tannin materials. These IR spectra of gymnosperms were divided into three groups like those of hot-water-extracts, and those of angiosperms showed difference among each species and could not be classified.

Tannin materials are divided into condensed tannins and hydrolyzable tannins according to their chemical nature. All gymnosperms belonging to group (3) contain condensed tannins and angiosperms contain various tannins from condensed tannins to hydrolyzable tannins.

In morphology, the specialization of gymnosperms is little developed and that of angiosperms well developed. The above fact indicated that this tendency is applicable to tannin materials of bark.

※1: 第29回日本木材学会にて発表(1979, 札幌)

※2: 鳥取大学農学部林産化学研究室: Laboratory of Forest Products Chemistry of Tottori Univ.,
Tottori 680

※3: 広島市役所: Municipal office of Hiroshima

I 緒 言

木材を識別するには、その外部形態の特徴に基づく場合と、その組織構造的特徴に基づく場合があるが、これらとは別にその材の含む化学成分から識別を行おうとする立場がある。そして、木材を実際に利用していく上では、単に形態的・組織的な識別に頼るだけでなく、こうした化学成分に基づき各材の適性を明らかにするほうがより実用的な場合がある。植物が含む化学成分によって、その植物の分類学的な検索を行う方法を、chemotaxonomyと呼ぶが、その論拠は、木材が含む最終的代謝産物は、その木材が持つ酵素系により左右され、そして酵素系を左右するものは遺伝子型である。つまり、同一の物質を産する種間では同一の酵素系、すなわち同一の遺伝子型が活動していることになるのでお互いに近縁の種であると判断できるというものである。¹⁾ この考えに基づいて長谷川¹⁾は、フラボノイドによって*Prunus*属を分類している。さらに、こうした化学的識別の直接的な方法として、木材の化学成分の赤外線吸収スペクトル(以下IRと略す)を測定し、これを相互に比較して材中成分の相異を明らかにしようとする研究がなされてきている。岸本²⁾³⁾は、タンニン類のIRにより*Quercus*属の分類を行っている。このように木材の抽出成分は、一つの属内での類縁関係を見きわめるのに利用されるが、一方川村・樋口⁴⁾⁵⁾は、細胞壁の骨格成分であるリグニンのIRにより、またMichellら⁶⁾⁷⁾は、材の薄片から得られるIRによって裸子植物と被子植物の相異、さらには分類的に両者の中間に位置する種(*Winterceae*や*Gnetales*の樹種)の系統を明らかにしようとしている。

本実験では、木材を利用する場合の基本的識別法に対する化学的な補助的手段として、骨格成分であるヘミセルロースと、抽出成分である樹皮のタンニン類をとり、各々のIRを測定し相互に比較検討することで識別拠点の検索を行った。

II 供試材料と実験方法

1. 供試材料

実験に供した材料はTable 1のとおりである。ヘミセルロース抽出には6種を用い、幹の材部を使用した。タンニン類の抽出は、温水抽出物については75種、酢酸エチル抽出物については28種、酢酸エチル抽出・エーテル沈殿物については12種を用い、いずれも枝部の樹皮を使用した。

2. 実験方法

(I) ヘミセルロースの抽出

常法により木粉を脱脂し、さらにWiseの亜塩素酸塩法によりホロセルロース化した。このホロセルロースを17.5%水酸化ナトリウムで処理して、ヘミセルロースを抽出した。抽出液は、塩酸でpH5~7に調整した後、アセトンを加えてヘミセルロースを沈殿させた。沈殿は、一日暗所に静置した後遠心分離し、さらに水:アセトン(60:40)、エタノール、エーテルの順に遠心洗浄し真空乾燥した。

Table 1 Materials

	Gymnosperms		Angiosperms	
	Family	Species	Family	Species
Hemi-cellulose	<i>Pinaceae</i> <i>Taxodiaceae</i> <i>Cupressaceae</i>	Akamatsu, Karamatsu Sugi Hinoki	<i>Fagaceae</i>	Konara, Kunugi
Hot-water-extracts	<i>Cycadaceae</i> <i>Ginkgoaceae</i> <i>Taxaceae</i> <i>Cephalotaxaceae</i> <i>Pinaceae</i> <i>Taxodiaceae</i> <i>Cupressaceae</i>	Sotetsu Ichō Chabogaya, Kyaraboku Haiinugaya Momi, Kuromatsu, Akamatsu Kōyamaki, Sugi Hinoki	<i>Salicaceae</i> <i>Juglandaceae</i> <i>Betulaceae</i> <i>Fagaceae</i> <i>Ulmaceae</i> <i>Trochodendraceae</i> <i>Magnoliaceae</i> <i>Lauraceae</i> <i>Rosaceae</i> <i>Leguminosae</i> <i>Rutaceae</i> <i>Euphorbiaceae</i> <i>Anacardiaceae</i> <i>Aceraceae</i> <i>Staphyleaceae</i> <i>Hippocastanaceae</i> <i>Sabiaceae</i> <i>Aquifoliaceae</i> <i>Celastraceae</i> <i>Theaceae</i> <i>Alangiaceae</i> <i>Araliaceae</i> <i>Cornaceae</i> <i>Clethraceae</i> <i>Ericaceae</i> <i>Styracaceae</i> <i>Oleaceae</i> <i>Apocynaceae</i> <i>Caprifoliaceae</i>	Itariayamanarashi, Yamanarashi Sawagurumi Yamahannoki, Himeyashabushi, Shirakaba, Kumashide, Inushide Sudajii, Buna, Mizunara, Urajirogashi Enoki, Keyaki Yamaguruma Yurinoki Kuromoji, Yabunikkei, Tabunoki, Shirodamo Kamatsuka, Yamazakura, Sharinbai, Azukinashi, Urajironoki, Nanakamado Nemunoki, Harienju Sanshō Himeyuzuriha, Akamegashiwa Nurude Kohauchiwakaede, Urihadakaede Gonzui Tochinoki Awabuki Mochinoki, Tarayō, Soyogo Komayumi, Tsuribana Yabutsubaki, Sakaki, Hisakaki Urinoki Koshiabura, Takanotsume, Kakuremino Aoki, Yamabōshi, Hanaikada Ryōbu Nejiki Egonoki Nezumimochi, Kinmokusei, Hiiragimokusei Kyōchikutō Sangoju, Gamazumi, Ōkamenoki
Ethylacetate-extracts	<i>Ginkgoaceae</i> <i>Taxaceae</i> <i>Podocarpaceae</i> <i>Cephalotaxaceae</i> <i>Pinaceae</i> <i>Taxodiaceae</i> <i>Cupressaceae</i>	Ichō Chabogaya, Kyaraboku Rakanmaki Haiinugaya Momi, Karamatsu, Kuromatsu, Akamatsu, Tsuga Kōyamaki, Sugi Hinoki	<i>Salicaceae</i> <i>Betulaceae</i> <i>Fagaceae</i> <i>Lauraceae</i> <i>Anacardiaceae</i> <i>Aceraceae</i> <i>Aquifoliaceae</i> <i>Staphyraceae</i> <i>Styracaceae</i> <i>Caprifoliaceae</i>	Shidareyanagi Himeyashabushi Konara Tabunoki Nurude, Hazenoki, Yamaurushi Irohakaede, Urikaede, Tetsukaede, Itayakaede, Chidorinoki Mochinoki Kibushi Obasagara Ōkamenoki
Ethylether-precipitates	<i>Taxaceae</i> <i>Cephalotaxaceae</i> <i>Pinaceae</i> <i>Taxodiaceae</i> <i>Cupressaceae</i>	Chabogaya Haiinugaya Akamatsu, Karamatsu Kōyamaki, Sugi Hinoki	<i>Fagaceae</i> <i>Leguminosae</i> <i>Aceraceae</i>	Kashiwa Harienju, Morishimaakashiya Urikaede, Irohakaede

(2) タンニン類の抽出

① 温水抽出物

樹皮粉10gを水400ccで4時間抽出した。抽出後熱時経過した抽出液は、エバポレーターにより減圧濃縮して固形物を得た。

② 酢酸エチル抽出物

①で濃縮した温水抽出液を酢酸エチルで振盪し、酢酸エチル層のみを集め、これをエバポレーターにより減圧濃縮して固形物を得た。

③ 酢酸エチル抽出・エーテル沈殿物

②で濃縮した酢酸エチル抽出液にエーテルを加え沈殿を生じさせ、これを遠心分離して固形物を得た。

以上のようにして得た固形物は、いずれもKBr錠剤法によってIRを測定した。使用した測定機器は、日立赤外線分光光度計295型である。

III 結果と考察

1. ヘミセルロースのIRについて

ヘミセルロースのIRは、Fig.1に示す。これよりIRは $1000\sim 800\text{cm}^{-1}$ の波形で針葉樹型と広葉樹型に明確に分かれる。すなわち、前者が $890\sim 870\text{cm}^{-1}$ の二重の吸収帯と 810cm^{-1} の吸収帯を生じるのに対し、後者は 990cm^{-1} と 890cm^{-1}

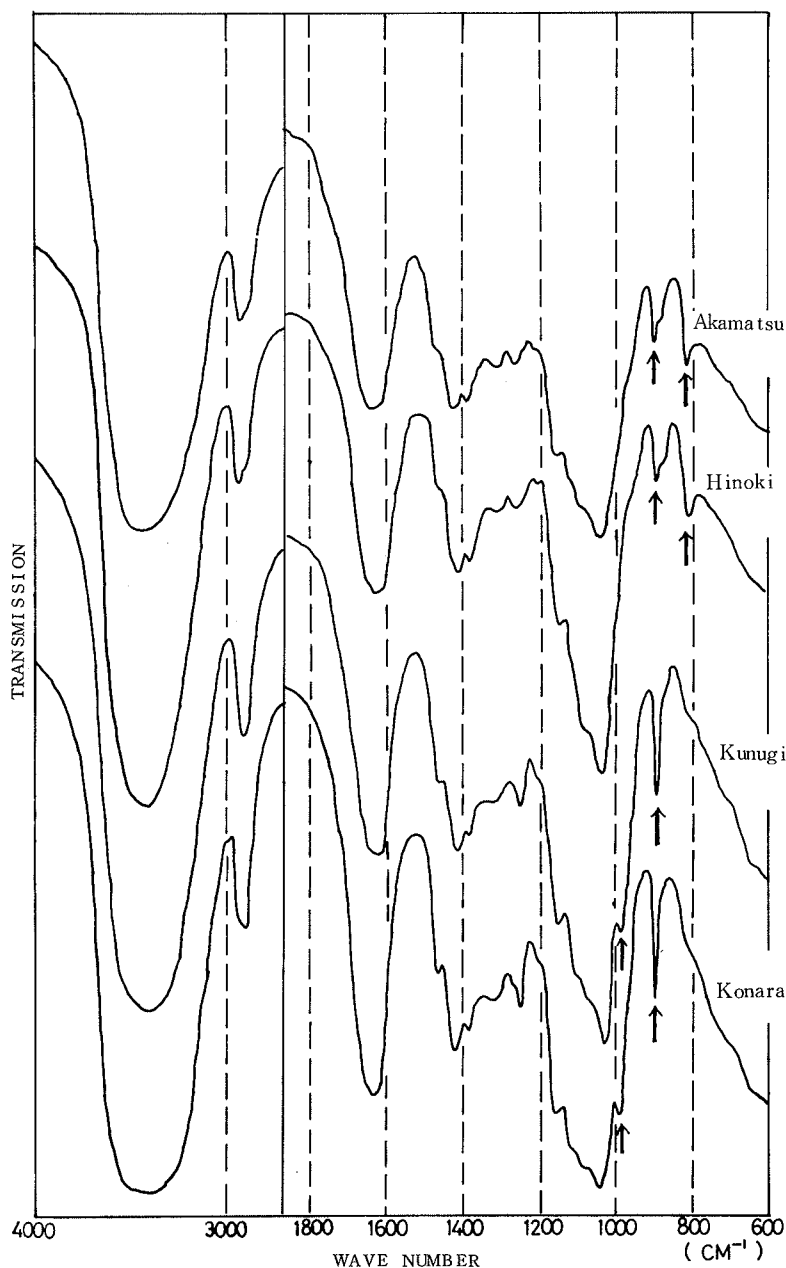


Fig.1 IR spectra of hemicellulose

の単一な吸収帯を生じている。

この相異は、両者のヘミセルロース組成の相異、つまり針葉樹はガラクトグルコマンナンを、広葉樹はグルクロノキシランを各々ヘミセルロースの主体としている⁸⁾ことに起因する。このため、針葉樹ヘミセルロースの IR はマンナン的な、また広葉樹の場合はキシラン的な波形を描くことになる⁹⁾。

このように細胞壁構成成分であるヘミセルロースでは、針葉樹と広葉樹は明確に分けられるが、それ以上の識別は期待できない。

2. タンニン類の IR について

(1) 温水抽出物

温水処理によって抽出されてくる成分は有機塩類・ガム質・ペクチン物質・炭水化物・アルカロイド・色素・タンニンなど様々な物質があり、温水抽出物は、これらが混在した状態のものである。このためその IR は、様々な成分に基づく吸収が重なり合って、吸収帯は数が少なく、また幅の広い単純な形になりがちである。この波形の単純さのために、温水抽出物では識別という見地から個々の樹種に固有な IR というものは得られなかった。

そこで、分類学的に近縁のものどおしの IR を比較してみると、針葉樹13種では、①ソテツ・イチョウ、②チャボガヤ、③その他の10種の針葉樹という3つのグループ分けができた。

これに対し、広葉樹62種については、針葉樹のような簡単なグループ分けは難しかったので、各科ごとに IR の形を比較してみることにした。その結果同一科内ではほぼ同じ IR を示したのは、ヤナギ科(2種)、カバノキ科(5種)、ブナ科(ブナを除く3種)、ニレ科(2種)、クスノキ科(4種)、バラ科(6種)、マメ科(2種)、トウダイグサ科(2種)、モチノキ科(3種)、ニシキギ科(2種)、ツバキ科(3種)、ミズキ科(3種)、モクセイ科(3種)、スイカズラ科(3種)の14科43種であった。逆に同一科内で、IR の形が一致しなかったのは、ブナ科のブナ、カエデ科のウリハダカエデとコハウチワカエデ、ウコギ科のコシアブラ・タカノツメ・カクレミノである。残りの13種については、同一科内で1種しか試料がなかったため、こうした比較はできなかった。

この結果から、分類学的に近縁のものは、その化学成分(ここでは樹皮の温水抽出物)においても似かよった組成を持つことが想像できる。

温水抽出物の IR で 1720cm^{-1} の C—O 伸縮や 1600cm^{-1} ・ 1520cm^{-1} のベンゼン環振動に基づく吸収は、いずれも樹皮中に最も広く分布しているタンニン類¹⁰⁾に帰因すると考えられる。温水抽出物は前述したような種々の物質が混在したものであるため、その IR からタンニン類の性質を確認することは難しい場合がある。これは温水抽出物では各化学成分の定量的相異が IR の形に反映してくるためにおこる。

そこで、温水抽出物からタンニン類を精製し、その IR によって識別に有効となるような個々の樹種に固有な波形をもとめ、同時に各樹種の含むタンニン類の性質について調べてみた。

(2) 酢酸エチル抽出物

酢酸エチル抽出物と酢酸エチル抽出・エーテル沈殿物は、いずれも温水抽出液からタンニンの精製を進めたものである。両者の IR には、ほとんど差は見られなかったので、ここでは酢酸エチル抽出物として一括する。

Fig. 2 に示すように、酢酸エチル抽出物の IR は、温水抽出物の IR と比べ鋭い波形が現れており、抽出物の精製が進んでいることを示している。

針葉樹13種について見ると温水抽出物の場合と同様に、①イチョウ、②チャボガヤ、③その他の樹種(ただしこの中で、ハイヌガヤは $1300 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ の形と 1140 cm^{-1} の大きさから、またコウヤマキ・ツガは、 1780 cm^{-1} の出現で他と区別できる)という3つのグループ分けができた。(Fig. 3 参照)

広葉樹19種についてみると、やはり複雑であり、簡単なグループ分けはできなかった。その中でウルシ科3樹種とカエデ科のイロハカエデ・ウリカエデは、いずれも市販タンニン酸 (*Rhus semialata* ヌルデ

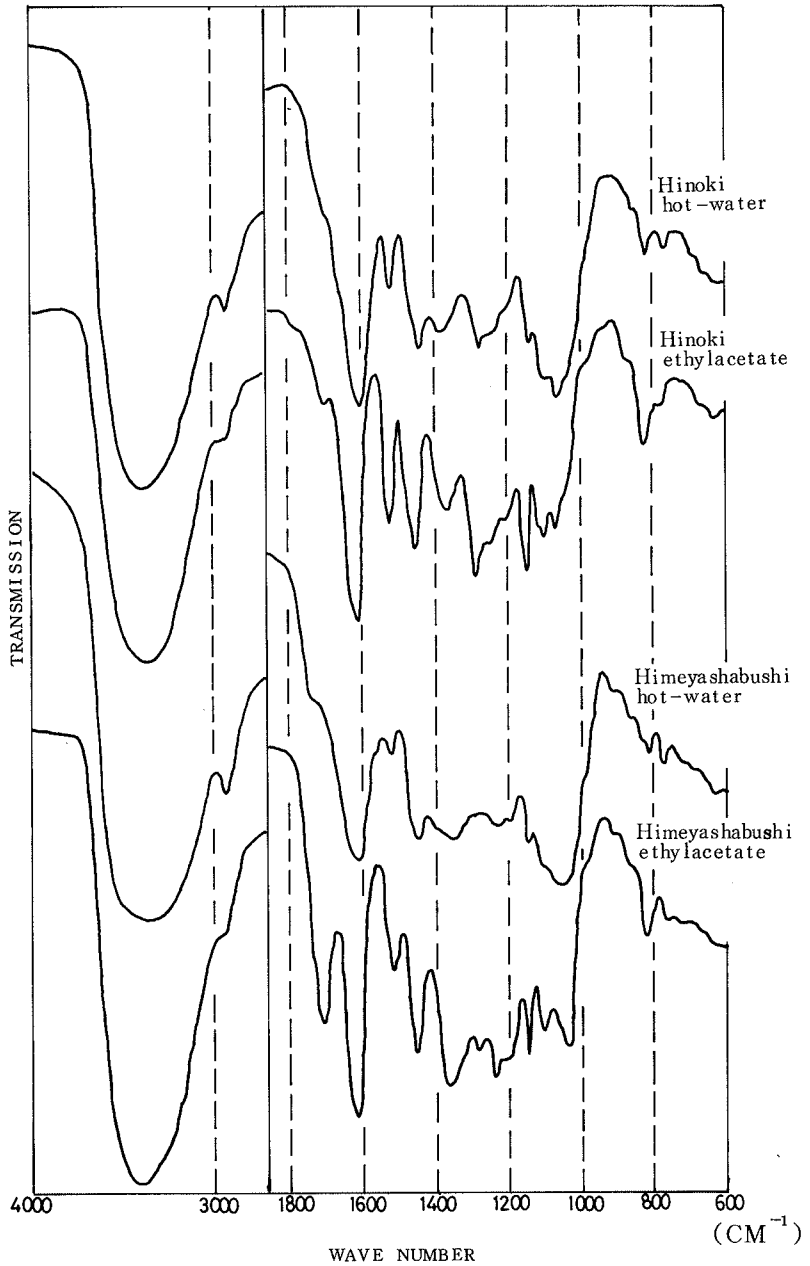


Fig.2 Comparison of IR spectra between hot-water-extracts and ethylacetate-extracts

の五倍子虫エイから得られるタンニン)とよく似た IR を示した (Fig. 4 参照)。だが同じカエデ科でも、テツカエデ・チドリノキ・イタヤカエデはいずれも前 2 種とは異なる IR を示した。また、タブノキとオオカメノキ、チドリノキとオオバアサガラは、互いによく似た IR を示したが、あとはいずれも樹種ごとに異なる IR を示した。

タンニン類とは、その水溶液が収れん性の味を持ち、ゼラチンやタンパク質と作用して不溶性の沈殿を生じ、皮をなめす働きを有するフェノール性物質の総称である。化学的には、酸による加水分解に強く抵抗しむしろ重合していく縮合型タンニンと、酸による加水分解により糖と没食子酸・エラグ酸に分解していく加水分解型タンニンに分けられる。^{10) 11)}

IR による縮合型タンニンと加水分解型タンニンの相異は、 1720cm^{-1} の C—O 伸縮に基づく吸収の有無にかかわっており、前者はここに吸収を生じないのに対し、後者はここに強い吸収を生じるのを特徴とする。¹²⁾

イチョウ・チャボガヤ以外の針葉樹の酢酸エチル抽出物は、 1720cm^{-1} に比較的小さな吸収を持つことから、そのタンニン類組成は縮合型を主体とし、加水分解型を若干含んでいるものと考えられる。

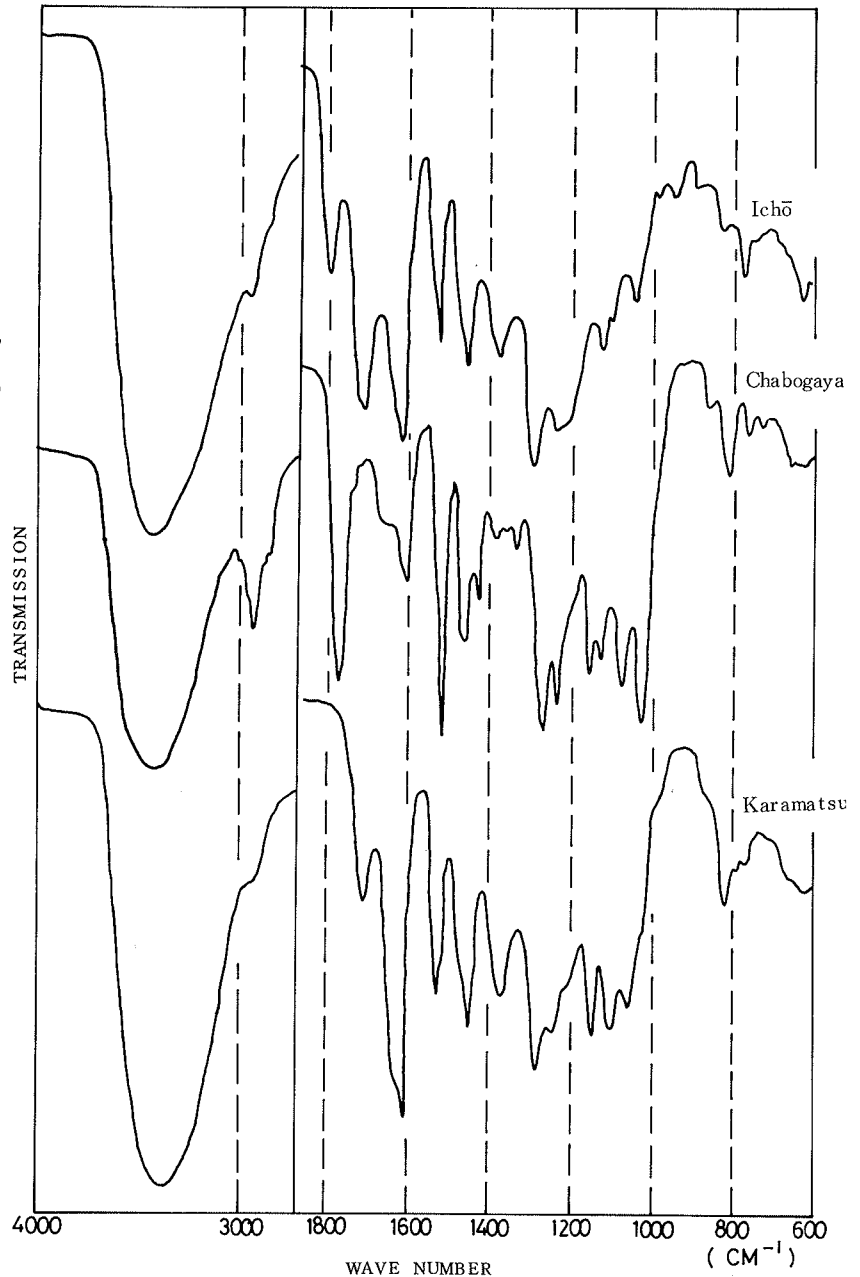


Fig. 3 IR spectra of ethylacetate-extracts of gymnosperms

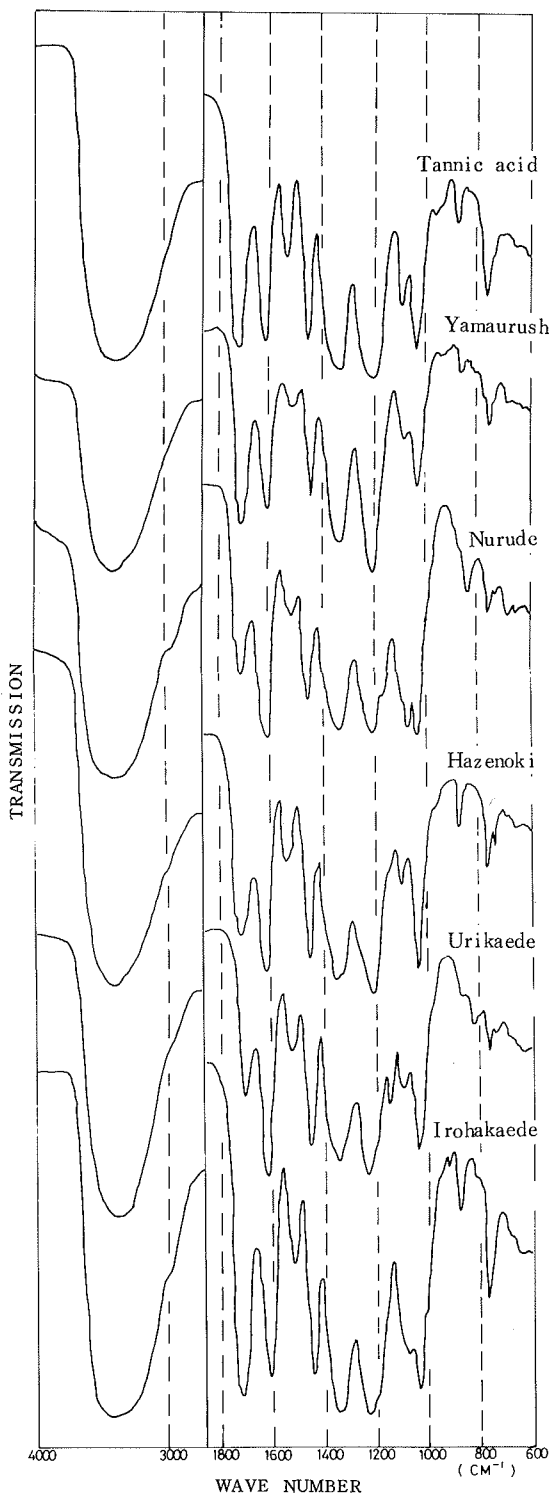


Fig. 4 IR spectra of ethylacetate-extracts of angiosperms like that of tannic acid

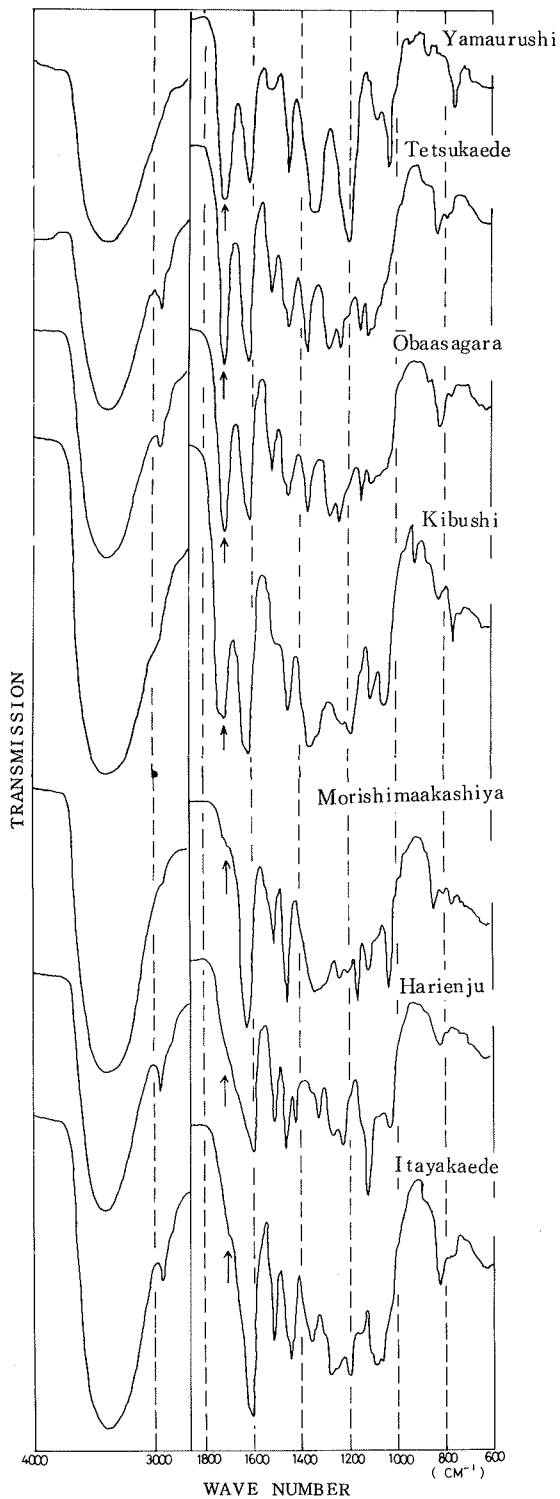


Fig. 5 IR spectra of hydrolyzable and condensed tannin of angiosperms

タンニン類は、単一の化学構造を持つ純粋な物質ではなく、一定の性質を持つ物質の総称であるため、同一樹種内で縮合型と加水分解型の組成の割合が変化することはあるだろう。しかしながら、定性的に IR でみた場合これらの針葉樹は、組成の似かよったタンニン類を含んでいると考えられる。¹⁴⁾

広葉樹の場合は、前述のようにウルシ科とカエデ科の一部の樹種は、加水分解型のタンニン酸とよく似た IR を描いている。またオオバサガラ・テツカエデそれにキブシは、 1720cm^{-1} に大きな吸収をもつことから加水分解型タンニンであるが、タンニン酸の IR とは異なっている。逆にイタヤカエデ・ハリエンジュ・モリシマアカシアは、 1720cm^{-1} に吸収を生ぜず、そのタンニン類組成が縮合型からなることをあらわしている (Fig.5 参照)。さらに、タブノキ・オオカメノキの IR は、むしろ針葉樹の③のグループによく似た形を示した (Fig.6 参照)。

このように広葉樹の酢酸エチル抽出物は、非常に様々な IR を示した。だが、この多様性が個々の樹種ごとにあてはまるものなのか、あるいは形態的な科属とい

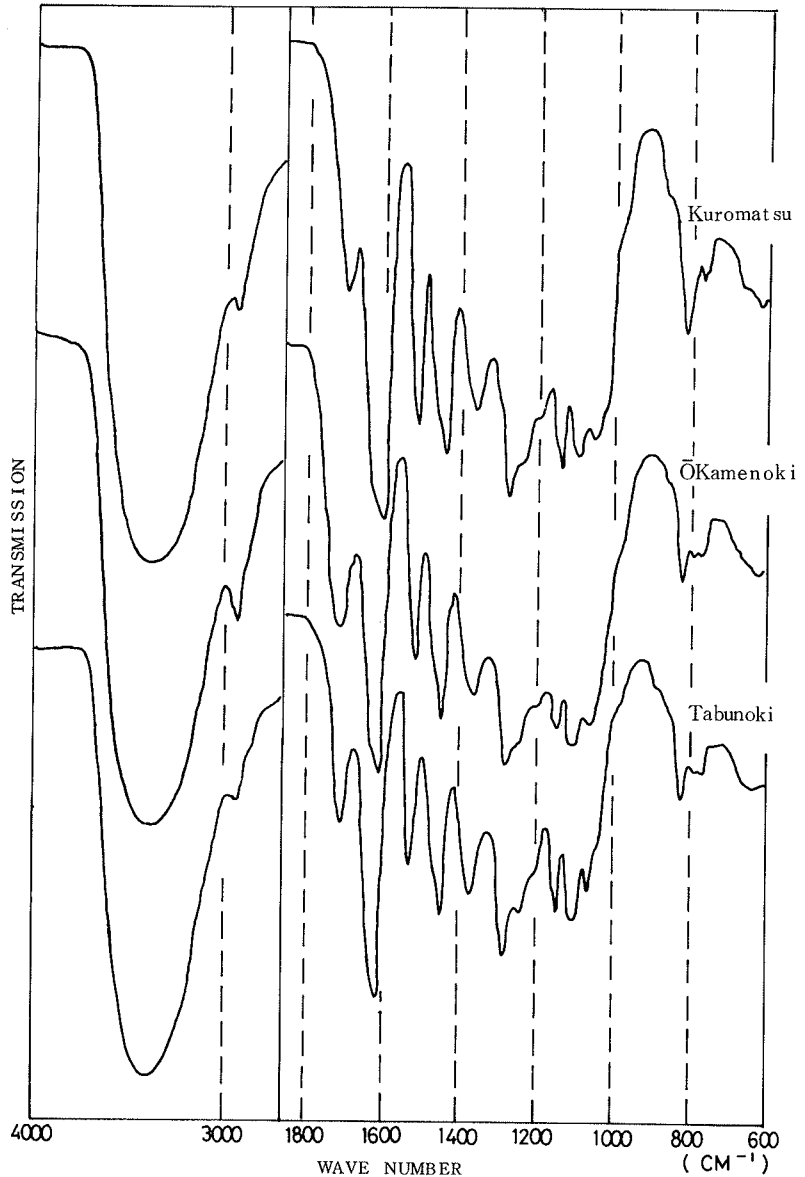


Fig. 6 IR spectra of ethylacetate-extracts of angiosperms like that of gymnosperms

った分類となんらかの関係を持つものかは、これだけの試料では判断できない。ただ針葉樹と広葉樹の酢酸エチル抽出物 (タンニン類) の IR を通してみると、分類的に未分化と考えられるイチョウが特異な IR を描き、また形態的に分化のあまり進んでいない針葉樹では、抽出成分の一つであるタンニン類についても、やはり変異の幅が小さく単純なのに対し、形態的に分化のよく進んだ広葉樹では、

変異の幅の広い複雑なタンニン類組成を持つと、樹皮中のタンニン類は、植物系統分類の大きな傾向に対応した組成を示していると言える。

以上の結果を簡単に表示したのが Table 2 である。

IV 結論

木材識別の補助的手段として、材中のヘミセルロースと樹皮のタンニン類を抽出し、この IR によって識別を試みた。

ヘミセルロースについては、細胞壁構成成分という物質の性格から、針葉樹と広葉樹の大別

というのが限界で、これ以上の細かい識別は不可能だった。

樹皮の温水抽出物の IR では、針葉樹は 3つのグループに分かれ、広葉樹では変異が大きい各科ごとには類似の IR を描き、形態的分类と樹皮成分による分类の近似性がうかがわれた。

さらに温水抽出物からタンニン類を精製した酢酸エチル抽出物では、針葉樹は温水抽出物同様 3つ

Table 2 Distribution of bark tannin

	Condensed tannin	Hydrolyzable tannin
Gymnosperms	<div style="border: 1px dashed black; padding: 5px;"> <i>Podocarpaceae</i> <i>Cephalotaxaceae</i> <i>Pinaceae</i> <i>Taxodiaceae</i> <i>Cupressaceae</i> </div>	
Angiosperms	<div style="border: 1px dashed black; padding: 5px;"> Tabunoki ŌKamenoki Itayakaede Harienju Morishimaakashiya </div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 5px;"> Type of tannic acid <i>Anacardiaceae</i> Irohakaede U Tetsukaede Ōbaasagara Kibushi </div>
	<p style="text-align: center;">1720 cm⁻¹ weak or shoulder</p>	<p style="text-align: center;">1720 cm⁻¹ strong</p>

に分かれ、③のグループのタンニン類組成は、縮合型を主体に加水分解型を少し含むものと考えられる。広葉樹では、加水分解型のタンニン酸を含むウルシ科やカエデ科の樹種から、縮合型を含むイタヤカエデ・ハリエンジュ・モリシマアカシアまで非常に様々なタンニン類組成がうかがわれた。

このタンニン類組成が、形態的分類とどの程度の相関を持つかは不明だが、針葉樹では単純、広葉樹では複雑というように植物系統分類の大きな傾向と一致することは確かである。

識別という見地からも、現在得た結果は定性的に判断したものだが、今後スペクトラムコンピューターの利用などによれば、個々の樹種に固有の IR 波形を得ることも可能と考えられる。

引用文献

- 1) 長谷川正男：日林誌 **40**(3), 111(1958)
- 2) 岸本 潤, 加藤悠治, 牧野耕三：鳥大演報 No. 4, 63(1969)
- 3) 岸本 潤, 北村良一：鳥大演報 No. 6, 77(1973)
- 4) 川村一次, 樋口隆昌：木材誌 **10**(5), 200(1964)
- 5) 川村一次, 篠田善彦, 野々村誠一：木材誌 **20**(1), 15(1974)
- 6) A. J. Michell, H. D. Ingle and C. M. Stewart: Wood Science and Technology **3**(2), 93(1969)
- 7) K. J. Harrington, H. G. Higgins and A. J. Michell: Holzforsch. **18**(4), 108(1964)
- 8) 松崎 啓, 石津 敦, 中野準三：紙パ技協誌 **31**(8), 135(1977)
- 9) 前川英一, 北尾弘一郎：木材研究 No. 43, 1(1968)
- 10) 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄：木材化学, 共立出版 458, 501(1968)
- 11) 山崎金五郎：植物タンニン材料およびその化学, 大阪工研協会(1942)
- 12) 岡村 浩：日林誌 **43**(1), 34(1961)
- 13) 十河村男：香川大学農学部紀要 **25**, 7(1971)
- 14) 網野英男：鳥大卒論(1978)

