

# Quercus 材の化学的識別に関する研究 (第1報)

## 抽出物の吸収曲線について\*

岸本 潤・加藤悠治・牧野耕三

(鳥取大学農学部林産化学研究室)

Studies on the Chemical Identification of *Quercus* Wood. I.

On the Absorption Curves of the Extracts

By

Jun KISHIMOTO, Yūzi KATŌ and Kōzou MAKINO

(Laboratory of Forest Chemistry, Faculty of Agriculture, Tottori University)

### 1. ま え が き

樹木の分類識別は、これに種実花葉等のあるときは形態学的拠点により比較的容易に分類識別できる。しかしこれらと切り離された状態の木材のみの識別は困難な場合が多い。

木材の識別は、従来肉眼的ならびに材の示す組織構造の顕微鏡的観察によっている。前者は木材の色、木理、年輪の構成等の外観に重点をおき、なお香気、重量、硬度等の要素を参照し判別するのを普通とするが経験的な勘に頼らざるを得ない。後者は現在の木材識別の正統的手段として重要なものであり、その識別拠点の検討整理も逐次進められて来ている。*Quercus* に関しては島地<sup>1)2)</sup>のすぐれた研究があり、その他藤岡・兼次<sup>3)</sup>須藤<sup>4)</sup>小林<sup>5)</sup>小林・須川<sup>6)</sup>等の業績がみられる。しかし多くの木材の中には識別困難な種類が存在し、顕微鏡的観察による方法の限界を感じる場合がある。とくに針葉樹では *Pinus*, *Picea*, *Abies* などが難かしく、広葉樹では *Salix*, *Prunus*, *Acer*, *Ilex*, *Quercus*, *Fraxinus* などが困難属とされている。また最近急増して来た南方材の識別は更に困難で厄介な問題を含んでいる。木材の識別手段としては、上述の方法の他に呈色反応によるもの、電顕的観察によるもの、含有成分の検索によるものなどがある。含有成分の検索による方法は chemotaxonomy と呼ばれ最近多くの業績が発表されている。

本報では、上述の基本的識別法に対する補助的手段の検索を目的として、*Quercus* を材料とし、各抽出物の UV, IR 吸収を測定し、その吸収曲線の傾向を比較検討することによる木材識別の可能性を考察した。

### 2. 供試材料および実験方法

#### 2.1 供試材料

供試 *Quercus* としては、コナラ *Q. serrata* THUNB., コガシワ *Q. takatorensis* MAKINO, カシワ *Q. dentata* THUNB., ミズナラ *Q. crispula* BLUME, シラカシ *Q. myrsinaefolia* BLUME, アベマキ *Q. variabilis* BLUME, クヌギ *Q. acutissima* CARRUTH の7種を使用した。また比較のため広葉樹4種、クワ *Castanea crenata* SIEB. et ZUCC., シイ *Castanopsis cuspidata* SCHOTTKY, ブナ *Fagus crenata* BLUME, レッドラワン *Shorea negrosensis* FOXW. および針葉樹4種、アカマツ *Pinus densiflora* SIEB. et ZUCC., クロマツ *Pinus thunbergii* PARL., スギ *Cryptomeria japonica* D. DON, ヒノキ *Chamaecyparis obtusa* SIEB. et ZUCC. を用いた。*Quercus* は鳥大農学部蒜山演習林および鳥取市周辺より採

\*第18回日本木材学会大会において発表 (1968)

取した。レッドラワンは産地不明であるがその他の樹種は鳥取県産である。

試料は気乾材よりそれぞれ辺心材別に60~80メッシュの木粉をとって供試材料とした。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 基礎的検討<sup>7)8)9)</sup>

木材識別の基礎としてその樹種の種名同定が重要であるが、本実験では供試材料につき可及的に多く種実花葉をとり、これにより同定を行なった。さらに材の各断面の観察結果を木材識別カードと照合して検討した。また酸、アルカリ、塩化鉄、フォルマリンその他の試薬で材断面および木粉の呈色試験を行なった。抽出物の定量は東大林産化学実験書により、材中タンニン含有量は Loewenthal 法を用いて定量した。

### 2.2.2 紫外線吸収スペクトル<sup>10)11)</sup>

各辺心材より、温水、アルベン抽出物を取り、温水抽出物は pH 2.0 の緩衝液で稀釈し、アルベン抽出物はエタノールで稀釈し、全固形物量を約 0.001% になるように調整して測定した。使用した光電分光光度計は島津 MPS-50L 型である。操作は常法により、波長域 220~320m $\mu$  における吸収曲線を得た。曲線の傾向を正確に把握するために、次にかかげる諸項目につきそれぞれ数値を算出し傾向を調べた。すなわち、極大点、極小点、吸収波長中、 $\Delta \log K_A$ 、 $\Delta \log K_B$ 、 $\Delta \log K_C$  の 6 項目である。これを Fig. 1 に示す。

### 2.2.3 赤外線吸収スペクトル<sup>12)</sup>

試料は各辺心材について、それぞれ木粉 (230メッシュ)、温水抽出後の木粉、温水抽出物、アルベン抽出物を取り (木材分析法に拠る)、KBr 法により 2mg/250mg の錠剤として測定した。使用した赤外分光光度計は日立 EPI-S<sub>2</sub> 型である。各吸収曲線は本実験に供試した抽出物のような試料では各吸収強度の絶対値はあまり意味がないと考えられるので、各曲線内における吸収の波数および相対的強さのみを比較した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 基礎的検討

*Quercus* 材の 7 種について、肉眼的、顕微鏡的観察をして、これらと識別カードを照合してみると、

多数の識別拠点がいずれも近似していて画然とした区別を見出しにくい場合が多い。比較的明確な識別拠点は、材色について、シラカシが白色、アバマキ、クスギが赤褐色であるのに対し、他の 4 種は褐色ということ。道管の大きさについて、シラカシが中庸 (<200 $\mu$ )、カシワが大きい (>300 $\mu$ )、他の 5 種が甚だ大きい (>300 $\mu$ ) ということ。道管の配列の仕方について、シラカシが放射状であるに対し、他の 6 種は環孔状であるということ等である。しかし、これらの拠点といえども実際の識別にあたっては判断に苦しむ場合が多い。

材および木粉の各種試薬による呈色反応はそれぞれ微妙な色調の相異はあらわれたが *Quercus* については

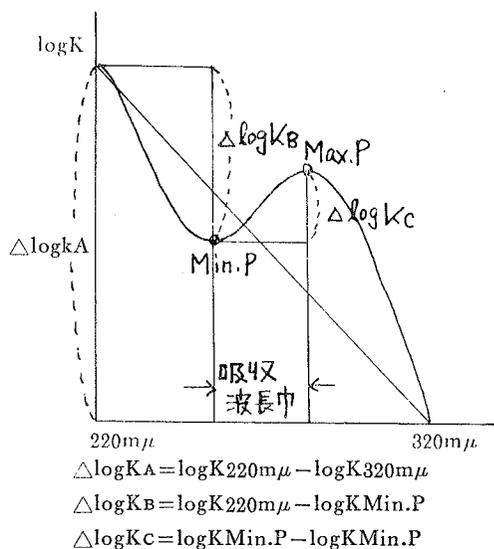


Fig. 1 Method indicated the tendency of absorption curve.

識別拠点として不十分な結果しか得られなかった。比較的明確なのは塩化鉄、硫酸鉄によりアベマキ、クヌギが他の5種より淡色(青色)であることである。

辺心材別の抽出量はTable 1に示すとおりであるが、冷水、温水、アルカリ、アルペン抽出において、アベマキとクヌギはいずれも辺材抽出量>心材抽出量なる関係がみられ、他の5種の *Quercus* と異なる傾向を示したが、その他の識別拠点となるような傾向はみられなかった。

また材中タンニンの定性定量試験結果はTable 2に示すとおりで、アベマキ、クヌギ、シラカシが他の4種と比較して、量的にも少なく、分類反応でもカテコール系タンニンの傾向を示した。

Table 1 Percentage of extractives from *Quercus* wood.

| Species    | Solvent | Cold Water | Hot Water | 1% NaOH | Ether   | Alcohol |
|------------|---------|------------|-----------|---------|---------|---------|
|            |         | soluble    | soluble   | soluble | soluble | soluble |
|            |         | %          | %         | %       | %       | %       |
| MIZUNARA   | H       | 5.71       | 10.04     | 22.43   | 1.46    | 2.18    |
|            | S       | 2.92       | 5.13      | 19.16   | 0.74    | 1.31    |
| KASHIWA    | H       | 12.93      | 17.49     | 28.43   | 0.63    | 1.71    |
|            | S       | 4.80       | 8.16      | 21.27   | 0.92    | 2.11    |
| KOGASHIWA  | H       | 3.80       | 7.31      | 19.67   | 0.52    | 1.84    |
|            | S       | 3.08       | 5.34      | 19.25   | 0.72    | 1.32    |
| KONARA     | H       | 3.76       | 8.16      | 21.27   | 0.51    | 1.41    |
|            | S       | 2.82       | 6.64      | 19.47   | 0.50    | 1.45    |
| ABEMAKI    | H       | 2.44       | 3.39      | 18.62   | 1.37    | 2.01    |
|            | S       | 3.72       | 6.03      | 21.05   | 0.65    | 2.86    |
| KUNUGI     | H       | 1.88       | 4.04      | 19.69   | 1.64    | 1.49    |
|            | S       | 2.47       | 5.08      | 20.07   | 0.51    | 1.65    |
| SHIRAKASHI | H       | 7.60       | 5.59      | 24.91   | 0.60    | 5.07    |
|            | S       | 6.20       | 8.42      | 22.63   | 0.38    | 3.50    |

Note H : Heartwood S : Sapwood

Table 2 Qualitative test and separative reaction of *Quercus* wood tannin.

| Species    | Qualitative test    |                               | Percentage of Wood Tannin % | Separative reaction  |           |                        |           |                             |                        |
|------------|---------------------|-------------------------------|-----------------------------|--|-----------|------------------------|-----------|-----------------------------|------------------------|
|            | Reaction of Gelatin | Reaction of FeCl <sub>3</sub> |                             | Reaction of CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H + (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pb |           | Reaction of HCHO + HCl |           | Reaction of Br <sub>2</sub> | Judge of each reaction |
|            |                     |                               |                             | Precipitation  | Iron alum | Precipitation          | Iron alum |                             |                        |
| MIZUNARA   | Pale-brown          | Blue-black                    | 2.55                        | + Pale-blue  | +         | -                      | -         | PCP                         |                        |
| KASHIWA    | "                   | "                             | 8.80                        | + Pale-gray  | +         | -                      | -         | PCP                         |                        |
| KOGASHIWA  | Pale-yellow         | "                             | 2.39                        | + "  | +         | -                      | -         | PCP                         |                        |
| KONARA     | Pale-brown          | "                             | 0.99                        | + "  | +         | -                      | -         | PCP                         |                        |
| ABEMAKI    | Pale-gray           | Green-black                   | 0.44                        | - "  | +         | -                      | -         | CCP                         |                        |
| KUNUGI     | "                   | "                             | 0.18                        | - Pale-red   | +         | -                      | -         | CCP                         |                        |
| SHIRAKASHI | "                   | Pale-brown                    | 0.38                        | - Pale-gray  | +         | -                      | -         | CCP                         |                        |

Note - : no precipitate + : precipitate P : pyrogallol tannin C : catechol tannin

以上総括してみると、供試 *Quercus* はかなりの識別性をもってアベマキとクヌギを他の5種から区別することができ、さらにシラカシも分けることができそうである。しかしこれらは大別的な域を出ず不明確な識別であって、以上のような方法ではさらに各樹種を細別することは困難のように思われる。

### 3.2 紫外線吸収スペクトル

前項に述べたように *Quercus* 7種については、おぼろげながら識別拠点とみなしうるものがあった。しかしこれらは大別的な区分しか表現しなかった。このような関係が紫外線吸収スペクトルではどう表現されてくるものか。本実験では各樹種毎に辺材、心材から各抽出物を取り、これらについて吸収曲線の傾向を調べたの

であるが、一般に辺材を試料としたものは、樹種の個性の表現が不明確となり、この目的のためには心材試料が適当であった。心材温水抽出物の吸収曲線は Fig. 2 および Table 3 に示すとおりである。

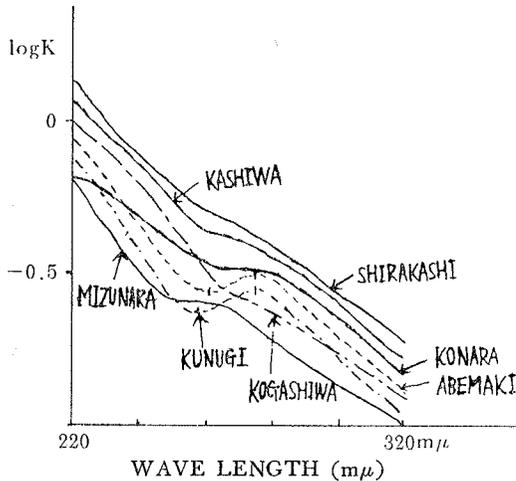


Fig. 2 Ultraviolet absorption spectra of hotwater extracts of *Quercus* heartwood.

Table 3 Ultraviolet absorption spectra of hotwater extracts of *Quercus* heartwood.

| Spectrum<br>Species | PH  | Min.<br>Point<br>(mμ) | Max.<br>Point<br>(mμ) | Interval<br>from<br>Max.<br>to Min | $\Delta \log K_A$ | $\Delta \log K_B$ | $\Delta \log K_C$ |
|---------------------|-----|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| MIZUNARA            | 2.0 | —                     | —                     | —                                  | 0.785             | —                 | —                 |
| KONARA              | 2.0 | —                     | —                     | —                                  | 0.651             | —                 | —                 |
| KOGASHIWA           | 2.0 | —                     | —                     | —                                  | 0.796             | —                 | —                 |
| KASHIWA             | 2.0 | —                     | —                     | —                                  | 0.896             | —                 | —                 |
| SHIRAKASHI          | 2.0 | —                     | —                     | —                                  | 0.830             | —                 | —                 |
| ABEMAKI             | 2.0 | 265                   | 275                   | 10                                 | 0.849             | 0.458             | 0.003             |
| KUNUGI              | 2.0 | 265                   | 275                   | 10                                 | 0.844             | 0.489             | 0.016             |

ここでは温水抽出物のそれとはまったく異なる吸収曲線の傾向がみられる。すなわち、*Quercus* 7 種中カシワのみ極大、極小が認められず、他の 6 種は極大点を 256~278mμ の範囲にもち、極小点を 228~260mμ の範囲にもっている。従ってアルベン抽出物の吸収曲線によればカシワは容易に識別できる。しかしこのことは前述のシラカシの場合と同様に、その植物分類的位置から想定していた吸収曲線の傾向ではなく特異な傾向として表われている。次に極大、極小のある 6 種についてみると、アベマキは極大点 275mμ、極小点 260mμ、クヌギは極大点 278mμ、極小点 260mμ となり両者類似の吸収曲線を示しており、他の 4 種より約 20mμ 長波長域に吸収をもっている。このことは温水抽出物における場合と同様に、アベマキ、クヌギの強い類縁性を意味すると同時に、他の *Quercus* からの識別拠点とすることができる。シラカシについては  $\Delta \log K_B$  の値がかなり大きい植物分類的位置と考え合わせると識別性は低く、カシワ、アベマキおよびクヌギを除く 4 種の *Quercus*

すなわち、アベマキ、クヌギの極大点は、275mμ、極小点が 265mμ にあり、また吸収波長巾（極大点から極小点までの波長巾）、 $\Delta \log K_A$ 、 $\Delta \log K_B$ 、 $\Delta \log K_C$  についても両樹種はほとんど同じ傾向の吸収曲線を示している。

これに対して、他の 5 種は変曲点は認められるが極大点、極小点を示さない。従って、アベマキ、クヌギ相互の識別はこれではできないが、両者を他の 5 種と識別することは明確に可能である。このことは基礎的検討の場合にみられた材色のちがいが、呈色反応における挙動などと考え合わせて興味深く、アベマキとクヌギが、*Quercus* の中でかなり特異な化学組成の抽出物

をもつことをうかがわせる。ただしシラカシについては、その植物分類的位置からしてアベマキ、クヌギよりさらに異型の吸収曲線を与えるかと思われたが、他の *Quercus* と同様の傾向を示すに止って識別できなかった。

次に心材アルベン抽出物の吸収曲線を Fig. 3 および Table 4 に示す。

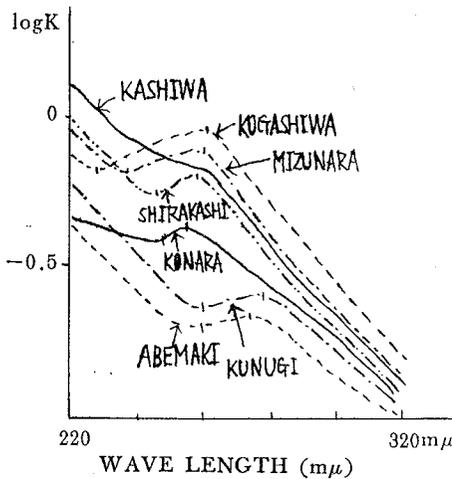


Fig. 3 Ultraviolet absorption spectra of alcohol-benzene extracts of *Quercus* heartwood.

Table 4 Ultraviolet absorption spectra of alcohol-benzene extracts of *Quercus* heartwood.

| Spectrum<br>Species | Min.<br>Point<br>(mμ) | Max.<br>Point<br>(mμ) | Interval<br>from<br>Max.<br>to Min. | $\Delta\log K_A$ | $\Delta\log K_B$ | $\Delta\log K_C$ |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| MIZUNARA            | 237                   | 257                   | 20                                  | 0.802            | 0.184            | 0.056            |
| KONARA              | 250                   | 256                   | 6                                   | 0.686            | 0.099            | 0.016            |
| KOGASHIWA           | 228                   | 256                   | 18                                  | 0.636            | 0.037            | 0.119            |
| KASHIWA             | —                     | —                     | —                                   | 0.856            | —                | —                |
| SHIRAKASHI          | 242                   | 257                   | 15                                  | 0.859            | 0.272            | 0.045            |
| ABEMAKI             | 260                   | 275                   | 15                                  | 0.722            | 0.435            | 0.026            |
| KUNUGI              | 260                   | 278                   | 18                                  | 0.776            | 0.487            | 0.045            |

アベマキ、クヌギにより近い吸収を示し、クリ、シイがアベマキ、クヌギ以外の *Quercus* の吸収により近い傾向を示すことなどは、それぞれの植物分類的位置の近縁性と考え合わせて興味深いところである。

### 3.3 赤外線吸収スペクトル

木材は微粉にすれば、これを吸収スペクトル測定試料に用いることができる。本実験ではまず、*Quercus* 7種を230メッシュの木粉として吸収曲線を測定したが、これではいずれもきわめて良く類似した曲線が得られ、樹種相互の識別はできなかった。

次に木粉を温水により抽出し、その残渣の木粉を同様に測定したが、曲線の変異は微弱であった。両者の吸収曲線の傾向は、広葉樹材の特徴と考えられる  $1370 > 1320 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1250 \text{ cm}^{-1}$  をピークとする一つの吸収などをもっている。ここでは、吸収曲線のもっている各樹種の固有性を拠点にして、木材の識別を試みようとするものであるから、なるべく樹種別の変異の大きい試料でなければ明確な識別ができない。この目的に適するものと

の吸収曲線は同傾向とみなされる。

以上 *Quercus* 7種の2種類の抽出物について、比較的明確な識別拠点を与える心材の場合について述べたが、いずれにしても大別的な識別の域を出ず、各樹種毎の吸収特性を明らかにすることはできなかった。

その他、識別拠点の検索のため、同様にしてメタノール抽出物、エタノール抽出物についても辺心材ともに吸収曲線をとって検討したが、植物分類的位置と符合する傾向としてはあまり明確なものを得られなかった。ただカシワについて特記すべきことは、辺心材とも各種抽出物につき極大、極小を示さなかったことで、この点は、供試7種以外の *Quercus* の調査をしなければそのままカシワ固有の傾向と云えないとしても、かなり特異な傾向を示すものといえることができる。

なお、関連して参考のためにとった8種類の針葉樹および広葉樹の吸収スペクトル測定結果をあげればTable 5のとおりである。これらの数値については詳細な検討をしていないので確実なことは言えないが、大観して、アカマツとクロマツがアルベン抽出物で極大点、極小点が一致すること、また両抽出物で、*Quercus* の近接属であるブナ、クリ、シイのうち、ブナが *Quercus* 中で特異な吸収をもつ

して、本実験では紫外線吸収スペクトルの場合と同様に、温水抽出物およびアルベン抽出物を供試した。

先ず辺材の温水抽出物について測定した結果を示せばFig. 4のとおりである。吸収曲線の傾向は全体としておおむね酷似しており、主な吸収は、波数 $3400\text{ cm}^{-1}$ 附近(O-H伸縮)、 $2950\text{ cm}^{-1}$ 附近(C-H伸縮)、 $1720\text{ cm}^{-1}$ 附近(C=O伸縮)、 $1615\text{ cm}^{-1}$ 附近(C=Cベンゼン核骨格振動)、 $1350\sim 900\text{ cm}^{-1}$ (複雑に変化する吸収：指紋領域)などにあら

われている。

各樹種について吸収のあらわれる波数は、相互に対応し正確に一致した波数を示す場合もあるが、多くは樹種により多少の変移がみられる。したがってここでは、比較検討に際してとくに著しい変移を示す場合を除き、相対応すると思われる波数は同一数値として示した。また吸収強度の表現は各曲線内の相対的強さの比較のため、s: strong, m: medium w: weak, sh: shoulder, -: nil の5段階とした。すなわちこれをTable 6に示す。

辺材温水抽出物の吸収曲線は、一般に次に示す心材のそれより単調な傾向のようであるが、 $1720\text{ cm}^{-1}$ でアベマキ、クヌギの吸収が他と異なり sh となることは顕著な傾向であり、紫外の場合に照らしても注目できる識別拠点と考えられる。また $1510\text{ cm}^{-1}$ でシラカシのみ sh となること、他の4種がよく似た吸収曲線に推移することなど興味深いところである。

次に心材温水抽出物の吸収曲線測定結果をFig. 5およびTable 7に示す。

辺材の場合より、この心材の場合は傾向がさらに明確にあらわれてくる。すなわち主なものをあげると、アベマキ、クヌギの $2350\text{ cm}^{-1}$ : -,  $1710\sim 1510\text{ cm}^{-1}$ ,  $1615\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ ,  $1265\text{ cm}^{-1}$ : w,  $1120\text{ cm}^{-1}$ : wなどは両者共通の吸収である。またアベマキ、クヌギとシラカシが同傾向の吸収を示す波数として、 $2950\text{ cm}^{-1}$ : s,  $2950\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ ,  $1200\text{ cm}^{-1}$ : -,  $1200\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ ,  $1150\text{ cm}^{-1}$ : shなどがあげられる。

7種の曲線の概形の観察と、これらの数値により考察すると、前述の基礎的検討の項でみられた各樹種の性

Table 5 Ultraviolet absorption spectra of 8 species heartwood.

| Species   | hot water extracts       |                          | alcohol-benzen extracts  |                          |
|-----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|           | Min.p. ( $\text{m}\mu$ ) | Max.p. ( $\text{m}\mu$ ) | Min.p. ( $\text{m}\mu$ ) | Max.p. ( $\text{m}\mu$ ) |
| AKAMATSU  | 260                      | 285                      | 260                      | 300                      |
| KUROMATSU | 255                      | 298                      | 260                      | 300                      |
| SUGI      | 260                      | 278                      | 245                      | 267                      |
| HINOKI    | 273                      | 278                      | 260                      | 285                      |
| BUNA      | 259                      | 278                      | 260                      | 280                      |
| KURI      | —                        | —                        | 237                      | 242                      |
| SHII      | —                        | —                        | 233                      | 252                      |
| RAWAN     | 253                      | 277                      | 255                      | 278                      |

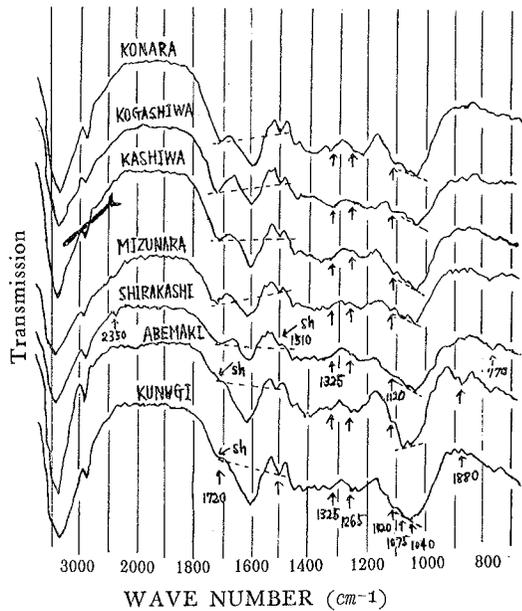


Fig. 4 Infrared absorption spectra of hotwater extracts of *Quercus* sapwood.

Table 6 Wavenumber and Intensities of IR absorption-band of hotwater extracts of *Quercus sapwood*.

| Species<br>Wave<br>number $cm^{-1}$ | KONARA | KOGASHIWA | KASHIWA        | MIZUNARA | SHIRAKASHI     | ABEMAKI | KUNUGI |
|-------------------------------------|--------|-----------|----------------|----------|----------------|---------|--------|
| 3400(3450)                          | s      | (s)       | (s)            | (s)      | (s)            | (s)     | s      |
| 2950                                | s      | m         | s              | m        | s              | s       | s      |
| 2950—1720                           | =      | <         | =              | >        | >              | >       | >      |
| 2350                                | —      | —         | w              | —        | m              | w       | w      |
| 1720                                | s      | s         | s              | s        | m              | sh      | sh     |
| 1720—1610                           | <      | <         | <              | <        | <              | <       | <      |
| 1720—1510                           | >      | >         | $\overline{=}$ | >        | $\overline{=}$ | <       | <      |
| 1610(1615)                          | s      | s         | s              | s        | (s)            | (s)     | (s)    |
| 1560                                | s      | sh        | sh             | sh       | w              | sh      | sh     |
| 1510                                | s      | s         | s              | s        | sh             | s       | s      |
| 1455                                | m      | m         | m              | m        | m              | m       | m      |
| 1400                                | w      | —         | —              | —        | —              | —       | w      |
| 1325                                | m      | w         | sh             | w        | —              | m       | m      |
| 1265                                | sh     | sh        | —              | —        | —              | w       | w      |
| 1220                                | w      | w         | m              | m        | w              | m       | m      |
| 1150                                | sh     | —         | sh             | sh       | sh             | sh      | sh     |
| 1120                                | w      | sh        | sh             | sh       | —              | sh      | sh     |
| 1075                                | sh     | sh        | w              | sh       | sh             | s       | sh     |
| 1075—1040                           | <      | <         | <              | <        | <              | >       | <      |
| 1040                                | s      | s         | s              | s        | s              | s       | s      |
| 940                                 | s      | —         | —              | sh       | sh             | sh      | w      |
| 915                                 | —      | —         | w              | w        | w              | —       | sh     |
| 880                                 | sh     | w         | —              | —        | —              | s       | w      |
| 860                                 | w      | w         | w              | w        | w              | sh      | sh     |
| 810                                 | —      | sh        | sh             | —        | sh             | sh      | sh     |
| 770                                 | m      | m         | m              | m        | s              | w       | m      |
| 710                                 | —      | w         | sh             | —        | sh             | sh      | sh     |

Note. s : strong, m : medium, w : weak, sh : shoulder, — : nil.

( ) : the wavenumber shifts to ( ).

Table 7 Wavenumber and Intensities of IR absorption-band hotwater extracts of *Quercus heartwood*.

| Species<br>Wave<br>number $cm^{-1}$ | KONARA | KOGASHIWA | KASHIWA | MIZUNARA | SHIRAKASHI | ABEMAKI | KUNUGI |
|-------------------------------------|--------|-----------|---------|----------|------------|---------|--------|
| 3400                                | s      | s         | s       | s        | s          | s       | s      |
| 2950                                | sh     | w         | w       | w        | s          | s       | s      |
| 2950—1710                           | ≦      | ≦         | <       | <        | >          | >       | >      |
| 2350                                | sh     | sh        | w       | sh       | m          | —       | —      |
| 1710                                | s      | s         | s       | s        | s          | w       | sh     |
| 1710—1615                           | <      | <         | <       | <        | <          | <       | <      |
| 1710—1510                           | >      | >         | >       | >        | =          | <       | <      |
| 1615                                | s      | s         | s       | s        | s          | s       | s      |
| 1615—1450                           | >      | >         | >       | >        | =          | >       | >      |
| 1615—1040                           | <      | <         | <       | <        | <          | >       | >      |
| 1555                                | sh     | sh        | sh      | sh       | sh         | —       | sh     |
| 1510                                | sh     | w         | s       | w        | w          | s       | s      |
| 1450                                | w      | s         | s       | s        | w          | w       | w      |
| 1265                                | —      | —         | —       | —        | —          | w       | w      |
| 1220                                | w      | w         | —       | —        | s          | m       | m      |
| 1200                                | w      | w         | s       | s        | sh         | sh      | sh     |
| 1200—1040                           | =      | =         | =       | =        | <          | <       | <      |
| 1150                                | —      | —         | —       | —        | sh         | sh      | sh     |
| 1120                                | —      | —         | —       | —        | —          | w       | w      |
| 1100                                | sh     | sh        | sh      | w        | sh         | —       | —      |
| 1070                                | sh     | —         | w       | sh       | sh         | s       | sh     |
| 1040                                | s      | s         | s       | s        | s          | sh      | s      |
| 920                                 | —      | —         | —       | —        | sh         | —       | —      |
| 900                                 | sh     | w         | —       | w        | —          | w       | m      |
| 815                                 | —      | —         | —       | —        | w          | —       | —      |

質や、紫外線吸収曲線の傾向などと、ひとつの脈絡をもつところの吸収曲線であることが読みとれる。

すなわち、7種の *Quercus* 中、アベマキとクスギはきわめて近似した樹種であり、他の5種とは明確に区別できる。シラカシはアベマキ、クスギにやや近いが、他の4種とも近似な性質をもっており、いわば両者の中間的なものとみることができる。

アベマキ、クスギの識別拠点としては、あまり明確ではないが、 $1710cm^{-1}$ 、 $1555cm^{-1}$ 、 $1070cm^{-1}$ 、 $1040cm^{-1}$ 、 $900cm^{-1}$ などがある。コナラ、コガシワ、カシワ、ミズナラの4種は非常に近似な曲線を与えるため識別しに



Table 9 Wavenumber and Intensities of IR absorption-band of alcohol-benzene extracts of *Quercus* heartwood.

| Wave number $cm^{-1}$ | Species | KONARA | KOGASHIWA | KASHIWA | MIZUNARA | SHIRAKASHI | ABEMAKI | KUNUGI |
|-----------------------|---------|--------|-----------|---------|----------|------------|---------|--------|
| 3400                  |         | s      | s         | s       | s        | s          | s       | s      |
| 3400-2940             |         | >      | >         | >       | >        | >          | >       | <      |
| 2940                  |         | s      | s         | m       | m        | m          | s       | s      |
| 2940-1720             |         | >      | >         | <       | =        | ≅          | >       | >      |
| 2870                  |         | w      | w         | sh      | sh       | sh         | s       | s      |
| 2370                  |         | w      | w         | sh      | w        | sh         | w       | w      |
| 1735                  |         | -      | -         | -       | -        | -          | w       | s      |
| 1735-1720             |         | -      | -         | -       | -        | -          | <       | >      |
| 1720                  |         | s      | s         | s       | s        | s          | s       | w      |
| 1720-1610             |         | >      | >         | >       | >        | >          | <       | >      |
| 1630                  |         | -      | -         | -       | -        | -          | sh      | sh     |
| 1610                  |         | s      | s         | s       | s        | s          | s       | s      |
| 1610-1510             |         | >      | >         | >       | >        | >          | <       | <      |
| 1560                  |         | sh     | sh        | sh      | sh       | -          | w       | w      |
| 1510                  |         | s      | s         | m       | s        | sh         | s       | s      |
| 1455(1465)            |         | (s)    | s         | s       | m        | m          | (s)     | (s)    |
| 1430                  |         | m      | sh        | -       | -        | -          | m       | m      |
| 1430-1400             |         | >      | ≅         | -       | -        | -          | >       | >      |
| 1400                  |         | sh     | w         | sh      | sh       | -          | sh      | sh     |
| 1370                  |         | sh     | -         | -       | -        | -          | w       | w      |
| 1330(1345)            |         | s      | s         | s       | s        | (m)        | m       | m      |
| 1330-1270             |         | =      | >         | -       | -        | -          | <       | <      |
| 1270                  |         | m      | w         | -       | -        | -          | m       | m      |
| 1270-1220             |         | <      | <         | -       | -        | -          | =       | =      |
| 1220(1210)            |         | s      | m         | -       | (m)      | m          | m       | m      |
| 1190                  |         | w      | w         | s       | sh       | sh         | -       | -      |
| 1160                  |         | w      | w         | -       | -        | -          | m       | sh     |
| 1120(1110)            |         | m      | m         | (w)     | (w)      | (w)        | m       | m      |
| 1040                  |         | s      | s         | s       | s        | m          | m       | m      |
| 920                   |         | m      | s         | sh      | m        | w          | -       | -      |
| 900                   |         | m      | m         | w       | w        | sh         | s       | m      |
| 900-870               |         | ≅      | <         | <       | <        | >          | >       | >      |
| 870                   |         | m      | m         | m       | m        | m          | w       | w      |
| 870-850               |         | >      | >         | -       | -        | -          | <       | <      |
| 850                   |         | sh     | w         | -       | -        | -          | m       | m      |
| 835                   |         | sh     | sh        | w       | sh       | -          | -       | -      |
| 810                   |         | m      | m         | w       | w        | m          | m       | m      |
| 770                   |         | sh     | sh        | sh      | sh       | s          | s       | s      |
| 770-720               |         | =      | >         | >       | >        | -          | <       | <      |
| 750                   |         | m      | m         | m       | m        | sh         | -       | -      |
| 720                   |         | w      | sh        | w       | sh       | -          | s       | s      |

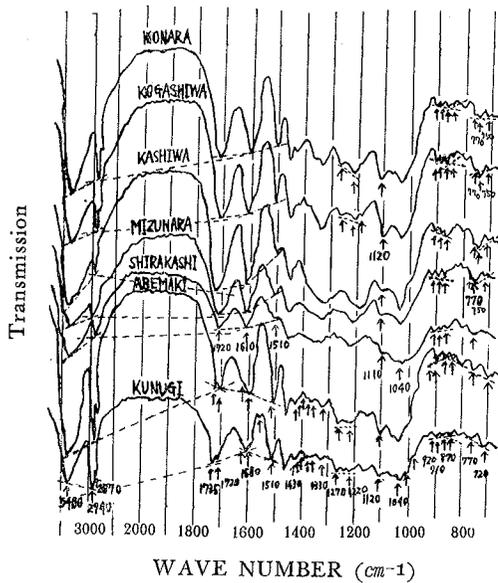


Fig. 6 Infrared absorption spectra of alcohol-benzene extracts of *Quercus* heartwood.

これらの曲線の傾向を大観して認められることは、アカマツ、クロマツがきわめて近似な吸収を示すことで、両者の識別はかなり微弱な吸収特性によらなければむづかしいようである。

スギおよびヒノキは図によって明白なように画面とした吸収の特徴をもっており、容易に識別しうる。

*Quercus* 近接属のブナ、クリ、シイについてみると、上述 *Quercus* 7種の吸収曲線 (Fig. 6 参照) のうち、特徴的であったアベマキ、クヌギの傾向とブナの吸収傾向が似ており、これに対してクリ、シイはミズナラその他のグループに近似する吸収曲線を与えていることがわかる。これらのことは紫外線吸収の場合と同様に、植物分類的位置と関連する抽出成分の近縁性表現として興味深いところである。

#### 4. む す び

以上主として *Quercus* 7種を材料として、それらの抽出物の紫外線ならびに赤外線吸収曲線の傾向を比較検討し、その木材識別に対する有用性、可能性を考察した。その結果、材料としては辺材よりは心材が樹種の個性表現においてすぐれていること、紫外線吸収曲線は大別的な識別のために有用であり、赤外線吸収曲線はよ

その他の4種を3区分することができる。ただし後の4種のうち、カシワはひとり  $2940 < 1720 \text{ cm}^{-1}$  となり、他の波数での吸収型もやや異なる傾向を示している。このことは紫外の場合、カシワのみ特異な吸収型をとった事実と関連があるものと思われる。

なお、参考のためにとった8種類の針葉樹および広葉樹の、心材アルベン抽出物についての赤外線吸収曲線測定結果をあげれば Fig. 7 のとおりである。

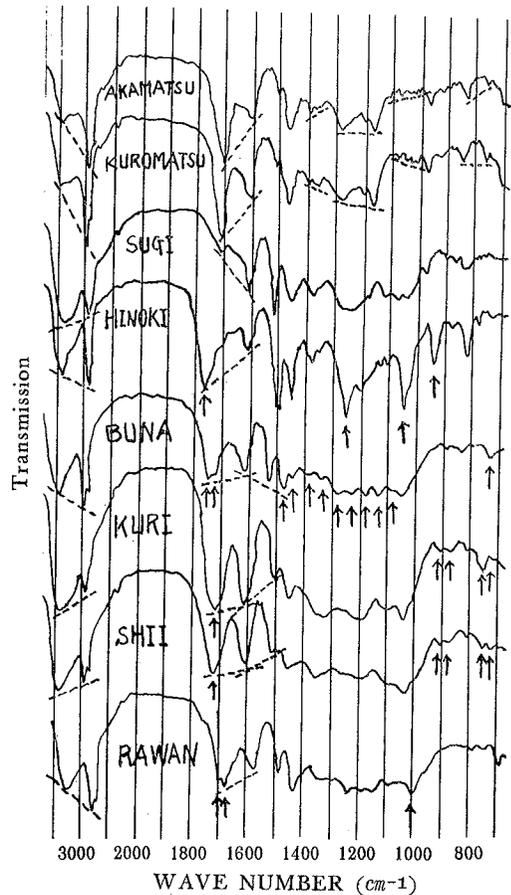


Fig. 7 Infrared absorption spectra of alcohol-benzene extracts of 8 species heartwood.

り細別的な手段として有効であることなどが認められた。勿論、試料数が限られた範囲のものであるので、部位別、立地別などによる吸収曲線の変異の程度を検討しなければ、安定した識別拠点とみなすことはできない。しかし木材の識別困難種属に対する識別補助手段として、ひとつの新しい手法として有用なものであると考えられる。少くとも本実験において、*Quercus* にみられた吸収曲線の類縁性と識別性は、植物分類の位置との関連性と考え合わせて木材識別の検索手段としての可能性をうかがわせるものである。さらに比較に供した 8 樹種の吸収曲線の傾向についての知見でも、以上の可能性を示唆するものであると考えられる。

#### 文 献

- 1) SHIMAJI Ken : Bull. Tokyo Univ. Forest 46, (1957)
- 2) SHIMAJI Ken : Bull. Tokyo Univ. Forest 47, (1957)
- 3) 藤岡光長, 兼次忠蔵 : 日林誌 9, 10, (1927)
- 4) 須藤彰司 : 木材誌 3, 3, (1957)
- 5) 小林弥一 : 林試報告 98, (1957)
- 6) 小林弥一, 須川豊伸 : 林試報告 118, (1959)
- 7) 貴島恒夫, 岡本省吾, 林昭三 : 原色木材大図鑑 (1962)
- 8) 岡本省吾 : 原色日本樹木図鑑 (1960)
- 9) 大井次三郎 : 日本植物誌 (1963)
- 10) 川村一次, 樋口隆昌 : 木材誌 9, 5, (1963)
- 11) 岸本潤 : 日林誌 43, 212 (1961)
- 12) 川村一次, 樋口隆昌 : 木材誌 10, 5 (1964)

#### Summary

In this paper we reported an investigation on the chemical identification of *Quercus* wood. In said investigation we used the following seven species of *Quercus*.

|            |       |                               |
|------------|-------|-------------------------------|
| KONARA     | ..... | <i>Quercus serrata</i> THUNB. |
| KOGASHIWA  | ..... | <i>Q. takatorensis</i> MAKINO |
| KASHIWA    | ..... | <i>Q. dentata</i> THUNB.      |
| MIZUNARA   | ..... | <i>Q. crispula</i> BLUME      |
| SHIRAKASHI | ..... | <i>Q. myrsinaefolia</i> BLUME |
| ABEMAKI    | ..... | <i>Q. variabilis</i> BLUME    |
| KUNUGI     | ..... | <i>Q. acutissima</i> CARR.    |

The extracts of these species were analysed by the ordinary method.

The results are shown in Table 1.

In our series of experiments, mainly we used hotwater and alcohol-benzene extracts of these species.

The UV absorption spectra of hotwater and alcohol-benzene extracts of *Quercus* heartwood are shown in Fig. 2, 3 and Table 3, 4.

From these results, two species (ABEMAKI and KUNUGI) showed that their characteristic absorption spectra differ from other *Quercus*. ABEMAKI and KUNUGI are very similar.

The IR absorption spectra of hotwater and alcohol-benzene extracts of *Quercus* heartwood

are shown in Fig. 5, 6 and Table 7, 9.

The main differences observed among these last spectra relative strength of the absorption-bands of wave numbers.

We reached the conclusion that there are two main types of the spectra, type A ( ABEMAKI and KUNUGI) and type B (KONARA, MIZUNARA, KASHIWA, KOGASHIWA and SHIRAKASHI).

For example, the spectrum of hotwater extracts of type B has a strong band at  $1710\text{ cm}^{-1}$ , whereas its band is very weak or shoulderlike in type A.

The above fact indicated that it is possible to distinguish wood species by investigation of ultraviolet and infrared absorption spectra of their extracts.

100

100

100