

## 木材の化学的識別に関する研究 (II)

### タンニン類のIR吸収について

岸本 潤\*・福田高史\*・作野友康\*・古川郁夫\*

昭和55年7月31日受付

## Studies on the Chemical Identification of Wood (II)

### On the IR Absorption Spectra of Tannins

Jun KISHIMOTO\*, Takashi FUKUTA\*, Tomoyasu SAKUNO\*  
and Ikuo FURUKAWA\*

Tannins within wood were extracted by ordinary chemical procedures as well as measuring their IR spectra. The IR spectra obtained were classified on a base of the presence of characteristic bands and the difference of relative intensities of bands. Consequently, 33 sapwood materials were divided into 10 groups, and 22 heartwood materials were divided into 13 groups.

4 species of gymnosperms did not contain hydrolyzable tannins, but some of the angiosperms contained such tannins. This tendency agreed with the bark tannins.

In case the chemical identification of trees is investigated by the use of tannins, it seems that the presence and quantity of hydrolyzable tannins makes a tracer of identification.

### 緒 言

木材を化学的に識別する簡便法として、前報では、材のヘミセルロースと樹皮タンニン類の赤外線吸収スペクトル(以下IRと略す)を利用した<sup>3)</sup>。その結果、ヘミセルロースのIRは、針葉樹と広葉樹に2大別できること、またタンニン類のIRは、針葉樹ではイチョウ・チャボガヤ以外は、樹種に関係なくほぼ同様な波形を呈するのに対して、広葉樹では、樹種毎に波形が異なり樹種識別に利用できる可能性がうかがわれた。しかしながら樹皮タンニン類の場合は、抽出物中に糖類やタンニン以外の抽出成分が混入するため、波形がブロードになり明確な識別拠点を得難い。そこで、材中の抽出成分、とくにタンニン類についてそのIRを予備的に調べたところ、樹

皮の場合よりもシャープな波形が得られ、樹種識別に利用しやすいことがわかった。

本実験では、辺材・心材からおのおのタンニン類を抽出し、そのIRの波形を詳細に検討し、波形の特徴を系統的に類別し、これをもとに検索表を作製することによって、より簡便な化学的樹種識別方法を提案することが目的である。

### 材料と方法

材料は、広葉樹29種と針葉樹4種の33種を用いた。このうち心材の存在した樹種は22種であった。これをTable 1に示す。材料の採取場所は、ニセアカシアは鳥取砂丘、キリは鳥取大学構内、残りの樹種はすべて鳥取大学蒜山演習林内である。

\* 鳥取大学農学部林学科木材工学及林産化学研究室

Department of Forestry, Faculty of Agriculture, Tottori University

Table 1 Tree species sampled

Family	Species	Part ※
Pinaceae	<i>Larix leptolepis</i> Murray (Karamatsu)	S・H
	<i>Pinus densiflora</i> Sieb. et Zucc. (Akamatsu)	S
Taxodiaceae	<i>Cryptomeria japonica</i> D. Don (Sugi)	S・H
Cupressaceae	<i>Chamaecyparis obtusa</i> Endl. (Hinoki)	S・H
Salicaceae	<i>Populus Sieboldi</i> Miq. (Yamanarashi)	S
Juglandaceae	<i>Platycarya strobilacea</i> Sieb. et Zucc. (Nogurumi)	S・H
	<i>Juglans mandshurica</i> Maxim. var. <i>Sieboldiana</i> Makino (Onigurumi)	S・H
Betulaceae	<i>Carpinus laxiflora</i> Blume (Akashide)	S・H
	<i>Alnus japonica</i> Steud. (Hannoki)	S・H
Fagaceae	<i>Fagus crenata</i> Blume (Buna)	S
	<i>Castanea crenata</i> Sieb. et Zucc. (Kuri)	S・H
	<i>Quercus serrata</i> Thunb. (Konara)	S・H
	<i>Q. crispula</i> Blume (Mizunara)	S・H
Ulmaceae	<i>Q. acutissima</i> Carruth. (Kunugi)	S・H
	<i>Q. dentata</i> Thunb. (Kashiwa)	S・H
	<i>Zelkova serrata</i> Makino (Keyaki)	S・H
Moraceae	<i>Morus bombycis</i> Koidz. forma <i>spontanea</i> Makino (Yamaguwa)	S・H
Magnoliaceae	<i>Magnolia kobus</i> DC. (Kobushi)	S・H
	<i>M. salicifolia</i> Maxim. (Tamushiba)	S
	<i>M. obovata</i> Thunb. (Honoki)	S・H
Rosaceae	<i>Prunus donarium</i> Sieb. var. <i>spontanea</i> Makino (Yamazakura)	S・H
Euphorbiaceae	<i>Albizia Julibrissin</i> Durazz. (Nemunoki)	S・H
	<i>Robinia pseudoacacia</i> L. (Niseakashia)	S・H
Rutaceae	<i>Phellodendron amurense</i> Rupr. (Kihada)	S・H
Anacardiaceae	<i>Rhus javanica</i> L. (Nurude)	S・H
Aquifoliaceae	<i>Ilex pedunculosa</i> Miq. (Soyogo)	S
	<i>I. macrospora</i> Miq. (Aohada)	S
Aceraceae	<i>Acer mono</i> Maxim. (Itayakaede)	S
Araliaceae	<i>Acanthopanax sciadophylloides</i> Franch. et Sav. (Koshiabura)	S・H
	<i>Cornus controversa</i> Hemsl. (Mizuki)	S
Clethraceae	<i>Clethra barbinervis</i> Sieb. et Zucc. (Ryōbu)	S
Styracaceae	<i>Styrax japonica</i> Sieb. et Zucc. (Egonoki)	S
Scrophulariaceae	<i>Paulownia tomentosa</i> Steudel (Kiri)	S

※ S=sapwood H=heartwood

タンニン類は、木粉60～100gに対して蒸留水900～1500mlを加えて、70°C前後で5時間抽出した。抽出後熱時濾過した抽出液を、減圧濃縮した後、酢酸エチルで抽出した。続いてこの酢酸エチル抽出液を減圧濃縮した後、過剰のエーテル中に加えた。この時生じた沈殿物を遠心分離し、真空乾燥して試料(粗タンニン類)とした。試料のIRは、KBr法により測定した。測定した機器は、日立赤外線分光光度計295型である。

### 結果と考察

33樹種の辺材タンニン類のIRについては、10グループに分けることができた。その中で、Fig. 1に示した3種は、いずれもその波形が他の樹種と顕著に異なりはっ

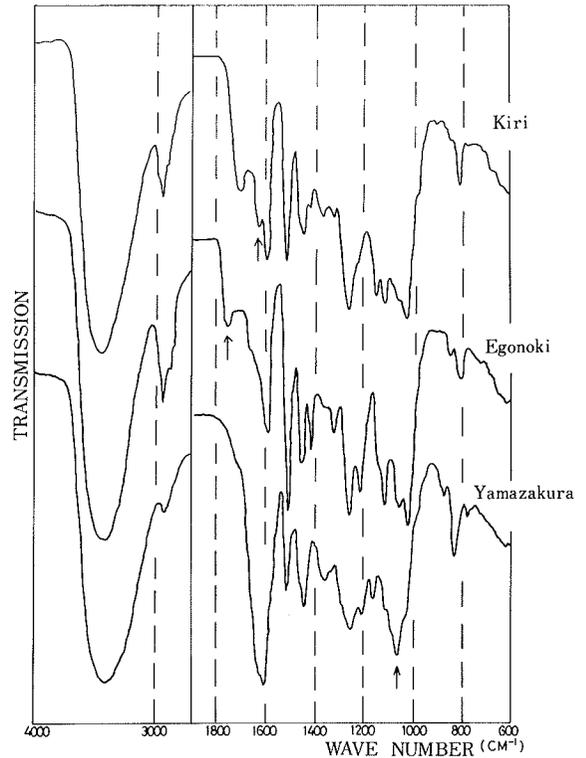


Fig. 1 IR spectra of sapwood tannins-1

きり識別できるものである。例えば、キリは1640 $\text{cm}^{-1}$ に、エゴノキは1760 $\text{cm}^{-1}$ に、またヤマザクラは1070 $\text{cm}^{-1}$ にそれぞれ他の樹種では見られない特徴的な吸収帯が存在する。

次にFig. 2に示した5種の中で、ノグルミ・ミズナラ・アカシデ・コブシのIRでは、上から順に次のような波形の変化が認められた。すなわち、①2950 $\text{cm}^{-1}$ ・1720 $\text{cm}^{-1}$ ・1425 $\text{cm}^{-1}$ ・1270 $\text{cm}^{-1}$ の吸収強度が増加し、②1330 $\text{cm}^{-1}$ の吸収波形がシャープになり、③1120 $\text{cm}^{-1}$ と1030 $\text{cm}^{-1}$ の吸収の相対強度が右下がりから右上がりに変化する。1720 $\text{cm}^{-1}$ の吸収帯の強度の変化から判断して、<sup>8,9)</sup>ノグルミにおいては、加水分解型タンニンが主体となっているのに対して、ミズナラ・アカシデの順に、加水分解型タンニンの占める割合が少なくなり、コブシでは加水分解型タンニンが含まれていないものと推定される。スギについても1720 $\text{cm}^{-1}$ に吸収が存在しないことから加水分解型タンニンは含まれていないと思われる。

これら5種の粗タンニン類をメタノールに溶解し、塩化第二鉄で発色させたところ、ノグルミでは濃青色に、そしてミズナラ・アカシデの順に青色の呈色が薄くなり、

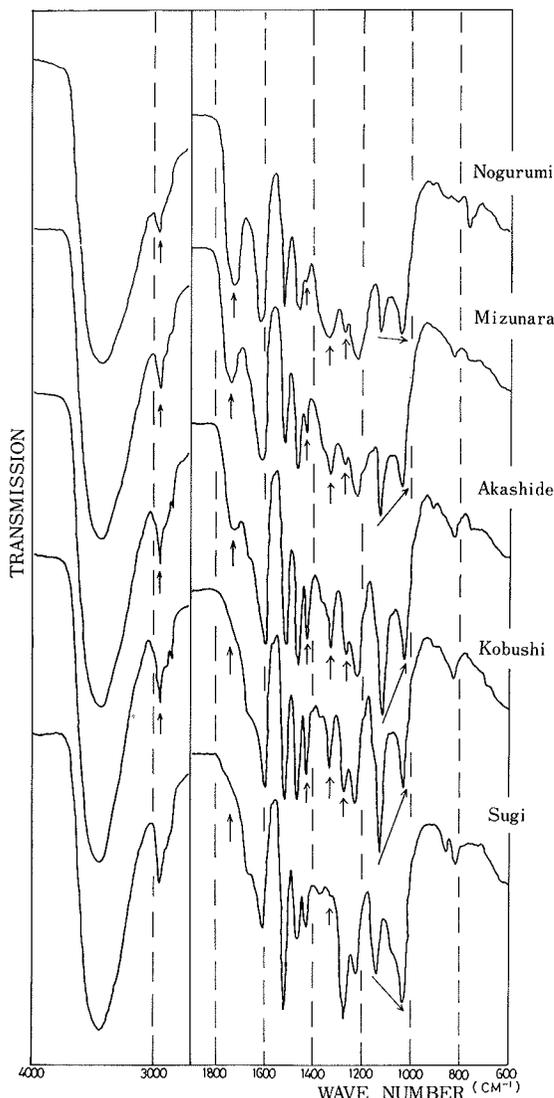


Fig. 2 IR spectra of sapwood tannins-2

コブシ・スギでは青色を示さなかった。これは、この5種間の波形の変化と一致しており、とりわけ加水分解型タンニンの量の変化と一致しているものと思われる。

また、コブシとスギのIRを比較すると、両者は1330 cm<sup>-1</sup>の吸収強度、および1120 cm<sup>-1</sup>と1030 cm<sup>-1</sup>の吸収の相対強度において相違が認められる。この両者のIRの全体的な波形は、それぞれ広葉樹と針葉樹のMWLのIRとよく一致しており<sup>2,10)</sup>この傾向は両者のIRの相違についてもあてはまる。しかしながら、ここではこれらの物質が、材中でリグニンとどのような関係にあるのかは

Table 2 Index by IR spectra of sapwood tannins

1	1 a 1720 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ 2
	1 b 1720 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ 7
2	2 a 760 cm <sup>-1</sup> に強い吸収を持つもの	→ <b>Nogurumi, Kuri</b> Nurude, Mizuki
	2 b 760 cm <sup>-1</sup> に強い吸収を持たないもの	→ 3
3	3 a 1640 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ <b>Kiri</b>
	3 b 1640 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ 4
4	4 a 1160 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ <b>Aohada, Soyogo</b>
	4 b 1160 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ 5
5	5 a 1030 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ 6
	5 b 1030 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ <b>Ryōbu</b>
6	6 a 1720 cm <sup>-1</sup> の吸収が比較的強いもの	→ <b>Mizunara, Konara</b>
	6 b 1720 cm <sup>-1</sup> の吸収が弱いもの	→ <b>Onigurumi, Hannoki</b> Akashide, Kashiwa Kunugi
7	7 a 1760 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ <b>Egonoki</b>
	7 b 1760 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ 8
8	8 a 1070 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ <b>Yamazakura</b>
	8 b 1070 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ 9
9	9 a 1330 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ <b>Yamanarashi, Buna</b> Keyaki, Yamaguwa Kobushi, Tamushiba Hōnoki, Nemunoki Niseakashia, Kihada Itayakaede Koshiabura
	9 b 1330 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ <b>Akamatsu</b> Karamatsu, Sugi Hinoki

Table 3 Index by IR spectra of heartwood tannins

1	1 a 1720 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ 2
	1 b 1720 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ 6
2	2 a 760 cm <sup>-1</sup> に強い吸収を持つもの	→ 3
	2 b 760 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ 4
3	3 a 1160 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ <b>Nurude</b>
	3 b 1160 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ <b>Nogurumi</b> Onigurumi, Kashiwa Kuri
4	4 a 1425 cm <sup>-1</sup> と1030 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ 5
	4 b 1425 cm <sup>-1</sup> と1030 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ <b>Hannoki</b>
5	5 a 1720 cm <sup>-1</sup> の吸収が比較的強いもの	→ <b>Mizunara, Konara</b>
	5 b 1720 cm <sup>-1</sup> の吸収が弱いもの	→ <b>Akashide, Kunugi</b>
6	6 a 1640 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ 7
	6 b 1640 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ 8
7	7 a 900 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ <b>Keyaki</b>
	7 b 780 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ <b>Karamatsu</b>
8	8 a 1070 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ <b>Yamazakura</b>
	8 b 1070 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ 9
9	9 a 770 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ <b>Niseakashia</b>
	9 b 770 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ 10
10	10 a 1150 cm <sup>-1</sup> と1120 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ <b>Yamaguwa</b>
	10 b 1150 cm <sup>-1</sup> と1120 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ 11
11	11 a 1130 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ <b>Kobushi, Hōnoki</b> Kihada, Nemunoki Koshiabura
	11 b 1130 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ 12
12	12 a 970 cm <sup>-1</sup> に吸収を持つもの	→ <b>Sugi</b>
	12 b 970 cm <sup>-1</sup> に吸収を持たないもの	→ <b>Hinoki</b>

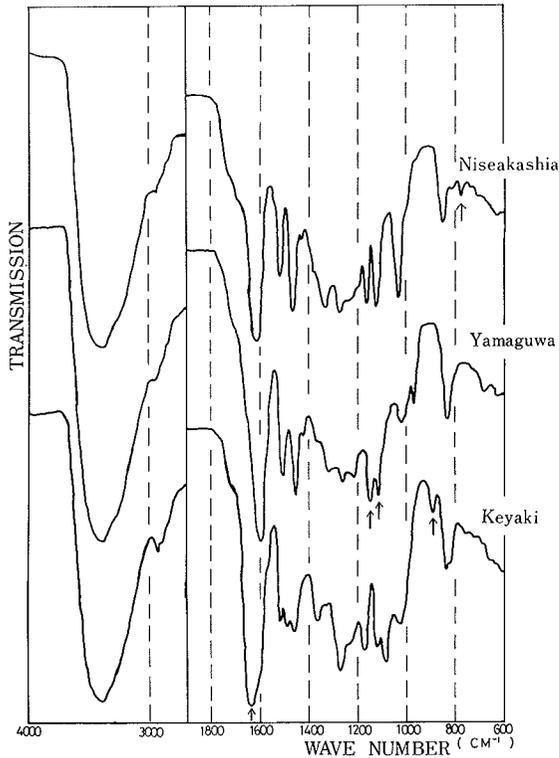


Fig. 3 IR spectra of heartwood tannins

不明である。

辺材33樹種の IR を、このような特徴的吸収帯の有無や吸収強度の相違に基づいて類別したものを1つの検索表としてまとめると、Table 2 のようになる。

次に心材タンニン類の IR については、22樹種を13グループに分けることができた。辺材の場合と同様に、心材タンニン類の IR を類別して検索表にまとめたものが、Table 3 である。

Fig. 3 に示したニセアカシア・ヤマグワ・ケヤキの3種は、辺材部ではコブシと同様な波形を示したが、心材部ではそれぞれ図に示したように、特徴的な吸収帯が存在することから、互いに識別することが可能である。このように心材タンニン類の IR が、辺材タンニン類の IR と異なった波形を示した樹種は、ヌルデ・オニグルミ・カシワ・ハンノキ・ケヤキ・ニセアカシア・ヤマグワ・カラマツ・スギの9種であった。このような辺材部と心材部の波形の相違を利用することによって、辺材タンニン類による検索表では同じグループに含まれていた樹種を、心材タンニン類の検索表ではさらに細かく類別することが可能となった。こうして、心材タンニン類の検索

表では、ヌルデ・ハンノキ・ケヤキ・ヤマザクラ・ニセアカシア・ヤマグワ・カラマツ・スギ・ヒノキの9種が、互いに他の樹種から識別することができた。これは、一般に抽出成分が辺材より心材に多く、また心材だけに含まれる心材成分と呼ばれる抽出成分が存在するなど<sup>1)</sup>、心材部は量的にも質的にも抽出成分が増加し複雑化するという傾向に一致している。

辺材と心材タンニン類の IR をさらに比較すれば、1720  $\text{cm}^{-1}$  の吸収帯の有無については、辺材と心材の IR に相違はない。すなわち、1720  $\text{cm}^{-1}$  に吸収を持つ樹種と、持たない樹種という分け方ができる。このことは、樹木において加水分解型タンニンを生成する樹種と、生成しない樹種という分け方が可能なことを示唆している。本実験に用いた針葉樹4種には、加水分解型タンニンは含まれていない。これは岸本が、針葉樹の樹皮について調べた結果とも一致している<sup>4)</sup>。

これに対して広葉樹では、加水分解型タンニンを含む樹種と含まない樹種がある。コナラ属の樹種、およびクリ・ヌルデが加水分解型タンニンを含むことは、従来の研究においても指摘されていることである<sup>5,7,8)</sup>。このように加水分解型タンニンは、広葉樹、すなわち被子植物の段階ではじめて生成される物質と推定される。しかも、広葉樹間でもこれを含む樹種と含まない樹種があることから、加水分解型タンニンの有無およびその量の多少が、識別における1つの指標になると思われる。

タンニン類の組成およびその IR の波形を従来の植物分類と対応してみると、モクレン属の3種 (*Magnolia spp.*) は、加水分解型タンニンを含まず、いずれもよく似た波形を示し、モチノキ属の2種 (*Ilex spp.*) もやはりよく似た波形を示した。また、コナラ属の4種 (*Quercus spp.*) は、その IR 波形に相違が認められ、岸本らが発表している亜属間におけるタンニン類組成に相違がうかがわれた<sup>8)</sup>。しかし、コナラ属の4種には量の多少はあるが、いずれも加水分解型タンニンの存在が認められた。このように同一属内の樹種では、比較的好く似たタンニン組成を持つことがわかった。しかしながら、科の段階になると、例えばクルミ科 (*Juglandaceae*) の2種のように、加水分解型タンニンを含み組成の類似している場合もあるが、ブナ科 (*Fagaceae*) の樹種のように、ブナでは加水分解型タンニンを含まないのに対して、コナラ属の樹種やクリではこれを含んでいるというような場合もある。また、マメ科 (*Euphorbiaceae*) の2種では、心材の IR に明確な相違がみられた。このように、同一属内の樹種の段階では、そのタンニン組成に類似性が認

められたが、同一科内の樹種にまで範囲を広げると、そのタンニン組成には相違がみられた。

樹皮タンニン類と辺材・心材タンニン類とを比較すると、針葉樹および広葉樹のイタヤカエデ・ニセアカシアでは、樹皮でも材でも加水分解型タンニンの存在はほとんど認められない<sup>3,4)</sup>のに対して、ヌルデ・コナラ・カシワでは樹皮にも材にも加水分解型タンニンの存在が認められた。<sup>3,4,9)</sup>これらの樹種では、樹皮と材中に含まれているタンニン類は、定性的に似ているといえよう。

本実験では識別という観点から考察を進めたが、またこうした方法により、実際に材を利用する上での化学的性質を知るということも可能であろう。例えば、加水分解型タンニンの没食子酸やエラグ酸を多く含むクルミやナラ類の材は、刃物の切削不良をひき起こす<sup>1)</sup>ことが知られ、またこうした材は、実際に輸入されている南洋材の中にも存在する。<sup>6)</sup>それゆえ、性質未知の南洋材を使用するような場合、前述してきたような方法により、あらかじめ材の化学的性質を知ることができれば、材を利用加工していく立場からは非常に有益なことと思われる。こうした面での考察は、今後の課題であろう。

### 結 論

33樹種の辺材および心材から各々粗タンニン類を抽出し、そのIRを測定した。その結果、各々の樹種における特徴的な吸収帯の存在や吸収帯の相対強度の相違に基づき、辺材33樹種は10グループに、心材22樹種は、13グループに分けることができた。

また、タンニン類の組成についてみれば、針葉樹は加水分解型タンニンを含まないのに対し、広葉樹は加水分解型タンニンを含む樹種と含まない樹種の両者が存在した。この傾向は、樹皮タンニンの場合とも一致した。樹木における加水分解型タンニンの有無およびその量の多少は、化学的植物分類学の立場より非常に興味深い問題であり、タンニン類による樹木の化学的識別を行う場合、これが識別の一つの指標になり得ると思われた。

以上のように、限られた樹種ではあるが、辺材・心材タンニン類のIRにより、樹木の類別化ができ、化学的な樹種識別の可能性がうかがわれた。

### 文 献

- 1) 今村博之：木材工業，18 (4) 11-16 (1963)
- 2) Kawamura, I., Bland, D.E. : *Holzforsch.*, 21 (3) 65-74 (1967)
- 3) 岸本 潤・福田高史・三原 宏・作野友康・古川郁夫：鳥大演報，No.11 129-139 (1979)
- 4) 岸本 潤：京都大学学位論文，91-161 (1961)
- 5) 岸本 潤・北村良一：鳥大演報，No.6 77-83 (1973)
- 6) 岸本 潤・高島幸司：未発表(1980)
- 7) 北尾弘一郎・荒木幹夫：木材研究，No.34 57-61 (1965)
- 8) 岡村 浩：日林誌，43 (1) 34-39 (1961)
- 9) 十河村男：香川大学農学部紀要，25 7-13 (1971)
- 10) 寺島典二：リグニンの化学，中野準三編，ユニ広報株式会社，東京(1979) pp. 175-181