

トドマツおよびカラマツ樹皮成分の組成と段階的抽出

折橋 健, 檜山 亮*¹

Composition and sequential extraction of *Abies sachalinensis* and *Larix kaempferi* bark components

Ken ORIHASHI, Ryo HIYAMA

Keywords: 段階的抽出, 樹皮, カラマツ, 成分組成, トドマツ

トドマツおよびカラマツ樹皮の成分組成を調査した。いずれも抽出成分が全体の半分ほどを占める点が特徴的であった。樹皮成分の段階的抽出方法を検討し、トドマツ樹皮ではジエチルエーテル抽出(粗樹脂)ー熱水抽出(粗ペクチン)ーアルカリ抽出(樹皮フェノール酸)ー多糖類の単糖化抽出について、カラマツ樹皮では含水エタノール抽出(総フェノール, 可溶性糖類)ーアルカリ抽出(樹皮フェノール酸)ー多糖類の単糖化抽出について、それぞれ収率の良い条件を明らかにした。

1. はじめに

北海道は、農林水産業に付随するバイオマス資源が豊富であり、木質バイオマスについてはエネルギー利用が拡大している。一方、北海道バイオマス活用推進計画(H25)¹⁾では、エネルギー利用のみの単一用途に止めず、有用成分は抽出利用し、最終残さをエネルギー利用するなど多段階的利用(カスケード利用)の方向性が示されており、成分利用も含めた研究開発が必要となっている。

H24年度の北海道での丸太供給量は400万m³であり、その8割近く(313万m³)が道産針葉樹丸太であった²⁾。またその主体は、トドマツ(*Abies sachalinensis*)およびカラマツ(*Larix kaempferi*)である。これら針葉樹の樹皮は、乾物として年間15~20万t発生していると推測されるが、製材工場等で発生するため収集が容易という利点を持つバイオマスであり、その利用が期待される。

そこで本研究では、トドマツおよびカラマツ樹皮に焦点を当て、成分利用を考える上での基礎的知見を整備するために、成分組成を調査するとともに、カスケード利用を念頭においた成分の段階的抽出方法について検討を行った。なお、林産試験場では、1980年代に接着剤の開発³⁾など樹皮抽出物に関する研究が行われている^{4,5)}。こうした経緯も踏まえて

本研究では、成分組成分析に糖分析を加えた他、段階的な成分利用を意図した抽出方法を検討することにより、新規な知見を得ることとした。

2. 実験方法

2.1 試料調製

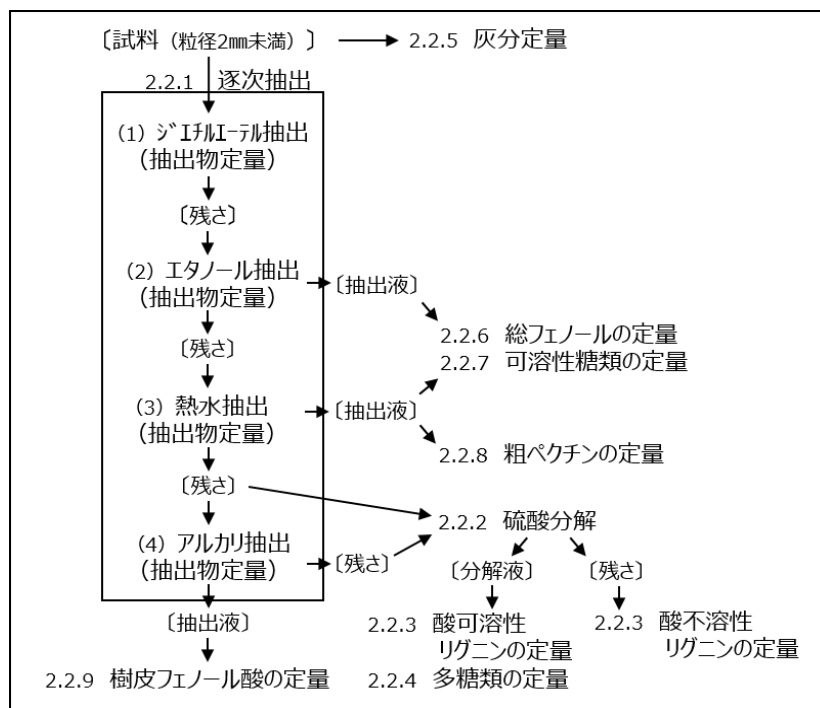
樹皮は、形成層に由来し生きた組織である内樹皮と、コルク形成層に由来し樹体を保護する役割を持つ外樹皮とに組織学的には分類されるが、本研究では製材工場等での発生実態を踏まえ、内外樹皮の区別をせずに採取した。トドマツの樹皮は、北海道上川管内当麻町の町有林内にて丸太5本(初夏伐採, 年輪数約25)より採取した。またカラマツの樹皮は、北海道上川管内の美瑛町森林組合より購入した丸太3本(冬伐採, 年輪数約35)より採取した。採取した樹皮は、40℃のオープン内で24時間乾燥した後、カッターミル(ホーライ製)で粉碎し、粒径2mm未満の試料とした。

2.2 成分組成分析

試料は、第1図に示す流れで処理し、試料に対する各成分の含有量(%)を絶乾ベースで算出した。反復は3回とした。以下に、各分析の詳細を示す。

2.2.1 逐次抽出

ジエチルエーテル, エタノール, 熱水, アルカリ



第1図 成分組成分析の流れ

にて試料を逐次的に抽出した。

(1) ジエチルエーテル抽出

絶乾相当で8~10gの試料とジエチルエーテル170mLを用いて、ソックスレー抽出装置により24時間の抽出を行った。終了後、抽出液量を測定した。また、液の一部を秤取し、ロータリーエバポレーターにて濃縮乾固した。これを105℃のオーブンで乾燥して絶乾重量を求め、抽出物量を算出した。抽出残さは円筒ろ紙に入ったままの状態を風乾し、エタノール抽出(2)に用いた。

(2) エタノール抽出

ジエチルエーテル抽出後の残さとエタノール(99%, v/v) 170mLを用いて、ソックスレー抽出装置により24時間の抽出を行った。終了後、(1)と同様にして抽出物量を算出した。また、抽出液の一部は2.2.6の総フェノールや2.2.7の可溶性糖類の定量に用いた。抽出残さは風乾の後、熱水抽出(3)に用いた。

(3) 熱水抽出

エタノール抽出後の残さを絶乾相当で2g秤取し、水100mLとともに200mL容平底フラスコに入れた。フラスコは、上部に還流冷却器を取り付けてから電

気加熱器にセットし、3時間煮沸した。終了後、固液分離を行い、抽出液は2.2.6の総フェノール、2.2.7の可溶性糖類、2.2.8の粗ペクチンの分析に用いた。一方、残さは洗浄、風乾してから絶乾重量を測定した。抽出物量は抽出前後の試料の重量変化から算出した。また残さの一部は、アルカリ抽出(4)や2.2.2の硫酸分解に用いた。

(4) アルカリ抽出

熱水抽出後の残さを絶乾相当で1g秤取し、1% (w/v) NaOH水溶液50mLとともに200mL容平底フラスコに入れた。(3)と同様に電気加熱器にセットし、1時間煮沸した。終了後、固液分離を行い、抽出液は2.2.9の樹皮フェノール酸に定量に用いた。残さは(3)と同様に処理し、抽出物量の算出も(3)と同様に行った。また残さの一部は、2.2.2の硫酸分解に用いた。

2.2.2 硫酸分解

2.2.1における熱水抽出後の残さもしくはアルカリ抽出後の残さを絶乾相当で0.3g秤取し、φ18mmの試験管に入れた。ここへ72% (w/w) 硫酸3mLを加え、ガラス棒で混練してから30℃のウォーターバスに浸し、1時間加温処理した。加温中、10分おきにサン

プルを混練した。次に、水84mLにより試験管から100mL容ねじ口瓶にサンプルを移し（これにより硫酸濃度は4% (w/w) となる）、さらにふたをしてオートクレーブに入れ、121°Cで1時間の加圧加熱処理（硫酸分解）を行った。処理後のサンプルは、ガラスろ過器（1GP16）を用いて固液分離を行い、硫酸分解残さを2.2.3の酸不溶性リグニンの定量に、硫酸分解液を2.2.3の酸可溶性リグニンおよび2.2.4の多糖類の定量分析に用いた。

2.2.3 リグニンの定量

2.2.2で得た硫酸分解残さを水で洗浄し、105°Cのオーブンで乾燥して絶乾重量を求め、酸不溶性リグニン量とした。また、2.2.2で得た硫酸分解液の一部を4% (w/w) 硫酸で10倍希釈し、希釈液の205～210nm付近における最大吸光度を測定した。吸光度の測定にはダブルビーム分光光度計（日立製作所製、228A形）を使用し、ブランクには4%硫酸を使用した。測定した最大吸光度から、文献6の式に従って酸可溶性リグニン量を算出した。リグニン吸光係数は110 (L/g·cm) とした。なお、以下では、酸不溶性リグニン量および酸可溶性リグニン量を合算したものをリグニン量とする。

2.2.4 多糖類の定量

2.2.2で得た硫酸分解液10mL、内部標準（50mg/mL meso-エリトリール水溶液）0.2mL、水酸化バリウム八水和物1.3gを50mL容遠沈管に入れた。スターラー上で液を攪拌し、液中の硫酸を硫酸バリウムとして沈殿させた。さらに、3% (w/v) 水酸化バリウム水溶液を加えながらpHを6～7に調整した後、遠沈管を遠心分離機（3,000rpm, 20分）にかけて固液分離し、上澄み液を得た。上澄み液に含まれるグルコース、キシロース、ガラクトース、アラビノース、マンノースを示差屈折率検出器を有する高速液体クロマトグラフ（以下、HPLC）（La Chrom Elite L2000 series, 日立ハイテクノロジーズ製）にて分析した。カラムにはAminex HPX-87P（φ7.8mm×300mm, 2本連結, Bio-Rad製）を、溶離液には水を使用し、カラムオープンの温度は80°C、流速は1.0mL/minとした。ピークの同定は保持時間を標準物質と比較して行い、内部標準法にて定量した。試料注入量は10μLとした。単糖量から多糖類量への変換は次の通り行った。すなわち、グルコース、ガラクトース、マンノースについては0.9をかけてグルカン、ガラクトン、マンナンの量とし、キ

シロース、アラビノースについては0.88をかけてキシラン、アラビナンの量とした。

2.2.5 灰分の定量

試料を絶乾相当で1g秤取してつぼに入れ、マッフル炉にセットした。1.5時間かけて600°Cに昇温した後、600°Cで3時間保持して灰化した。終了後、残さ重量を測定し、灰分量とした。

2.2.6 総フェノールの定量

10mL容テストチューブに2.2.1の（2）もしくは（3）で得た抽出液20～40μLを入れ、水を加えて2.75mLとした。ここにフォーリン・チオカルト試薬（シグマアルドリッチ製）0.25mLを加えてよく混ぜ、さらに3分以内に7.5% (w/v) 炭酸ナトリウム水溶液2mLを加え再びよく混ぜた。これを室温で2時間放置した後、先述のダブルビーム分光光度計にて765nmの吸光度を測定した。検量線は (+)-カテキン水和物（シグマアルドリッチ製）の1mg/mL水溶液を10～40μL使用して作成し、総フェノール量（カテキン水和物当量, %）を算出した。

2.2.7 可溶性糖類の定量

（1）エタノール抽出液中の可溶性糖類

（1.1）単糖～三糖

2.2.1の（2）で得た抽出液5mL、内部標準（20mg/mL meso-エリトリール水溶液）0.1mLを50mL容ナス型フラスコに入れ、ロータリーエバポレーターにて溶媒を除去した。ここに含水アセトニトリルを加えて抽出物を再溶解させ、液量を1.5～2.5mLとした。この液に含まれるフルクトース、グルコース、スクロース、ラフィノースをHPLCにて分析した。カラムにはAsahipak NH2P-50 4E（φ4.6mm×250mm, 昭和電工製）を、溶離液にはアセトニトリル：水＝80：20（体積ベース）を使用し、カラムオープンの温度は30°C、流速は1.0mL/minとした。ピークの同定は保持時間を標準物質と比較して行い、内部標準法にて定量した。試料注入量は10μLとした。

（1.2）四糖以上

2.2.1の（2）で得た抽出液85mLを200mL容ナス型フラスコに入れ、ロータリーエバポレーターにて溶媒を除去した。ここに水を加えて抽出物を再溶解させ、100mL容ねじ口瓶に移し、さらに72% (w/w) 硫酸3mLと水を加えて液量を87mLとした（これにより硫酸濃度は4% (w/w) となる）。ふたをしてオートクレーブに入れ、2.2.2と同様の硫酸分解を行

い、硫酸分解液を得た。この液を2.2.4の同様の方法で処理し、グルコース、キシロース、ガラクトース、アラビノース、マンノースを定量した。なお、グルコース、ガラクトースについては、単糖～三糖（グルコース、スクロース、ラフィノース）由来分も含めて定量されるため、(1.1)の定量値に基づき補正した。四糖以上の糖については、抽出液中での分子形態が不明なため、便宜的にグルカン、キシラン、ガラクトタン、アラビナン、マンナンとして標記することとし、2.2.4と同様の方法で量を算出した。

(2) 熱水抽出物中の可溶性糖類

熱水抽出物中の可溶性糖類については、(1.1)の方法による単糖～三糖の分析を試みたが、HPLCのカラム圧が許容範囲を超えて上昇したため、定量を行うことができなかった。そこで、単糖～三糖と四糖以上を分けずに可溶性糖類として定量した。2.2.1の(3)で得た抽出液60～80mLを100mL容ねじ口瓶に移し、さらに72% (w/w) 硫酸3mLと水を加えて液量を87mLとした（これにより硫酸濃度は4% (w/w) となる）。これを(1.2)と同様の方法で処理した。なお、可溶性糖類の抽出液中での分子形態が不明なため、便宜的にグルカン、キシラン、ガラクトタン、アラビナン、マンナンとして標記することとし、(1.2)と同様の方法で量を算出した。

2.2.8 粗ペクチンの分析

(1) 定量

2.2.1の(3)で得た抽出液100mLを1L容ナス型フラスコに入れ、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、液量を10～20mLとした。ここに10～20倍量のエタノールを加えて攪拌し、不溶物を生じさせた。固液分離を行って不溶物を回収し、凍結乾燥してから秤量し、粗ペクチン量とした。

(2) 組成分析

粗ペクチンを絶乾相当で0.2g秤取し、100mL容ねじ口瓶に入れた。ここに72% (w/w) 硫酸3mLと水を加えて液量を87mLとした（これにより硫酸濃度は4% (w/w) となる）。ふたをしてオートクレーブに入れ、2.2.2と同様の硫酸分解を行い、硫酸分解液を得た。この液を2.2.4の同様の方法で処理し、グルコース、キシロース、ガラクトース、アラビノース、マンノースを定量した。また、これとは別に、(一財)日本食品分析センターに依頼して、硫酸分解法によるラムノースとガラクトツロン酸の定量を行った。

2.2.9 樹皮フェノール酸の定量

2.2.1の(4)で得た抽出液80mLと濃硫酸10mLを100mL容ねじ口瓶に入れ、ふたをしてオートクレーブにかけて121°Cで1時間の加圧加熱処理を行った。終了後、ガラスろ過器(1GP16)を用いて固液分離を行い、ろ過器上の固形分を105°Cのオーブンで乾燥して絶乾重量を求め、樹皮フェノール酸量とした。

2.3 樹皮成分の段階的抽出方法の検討

成分組成分析の結果に基づき、含有量や抽出の容易さの面から利用可能性があると思われる成分について、段階的抽出方法の検討を行った。

2.3.1 トドマツ樹皮

ジエチルエーテル抽出(粗樹脂)、熱水抽出(粗ペクチン)、アルカリ抽出(樹皮フェノール酸)、多糖類の単糖化抽出について第1表に示す検討を行った。

(1) ジエチルエーテル抽出

試料を絶乾相当で10g使用した。抽出は、500mL容高圧マイクロリアクター(MMJ-500-HC、オーエムラボテック製)にて行い、2.2.1の(1)と同様にして抽出物量を算出した。

(2) 熱水抽出

ジエチルエーテル抽出残さを絶乾相当で2g使用し、2.2.1の(3)と同様にして熱水抽出を行った。得られた抽出液を用いて、2.2.8の(1)の方法で粗ペクチンを定量した。

(3) アルカリ抽出

熱水抽出残さを絶乾相当で1g秤取し、200mL容三角フラスコに入れた。1% (w/v) NaOH水溶液を所定量加え、フラスコの口にアルミホイルをした上で、フラスコをウォーターバスにセットして抽出した。抽出中、10分おきに攪拌を行った。得られた抽出液を用いて、2.2.9の方法で樹皮フェノール酸を定量した。

(4) 多糖類の単糖化抽出

アルカリ抽出残さを絶乾相当で0.5g秤取し、300mL容トールビーカーに入れ、ここに76% (w/w) 硫酸を1.5g加えた(結果として硫酸濃度は74% (w/w) となった)。これを40°Cのウォーターバスにセットして所定時間ガラス棒で混練し、主加水分解を行った。終了後、加水を行って硫酸濃度を30% (w/w) とし、ビーカーの口にラップをした。これを90°Cのウォーターバスにセットし、後加水分解を行った。所定時間後、加水を行って硫酸濃度を

第1表 トドマツ樹皮成分の段階的抽出実験の項目

抽出順序と内容	固定条件	検討条件	比較項目
① ジエチルエーテル抽出	溶媒（ジエチルエーテル），固液比（1:30, w:v），抽出温度（30℃）	抽出時間（1, 2, 3時間）	抽出物（粗樹脂）の収率
② 熱水抽出	溶媒（水），固液比（1:30, w:v），抽出温度（100℃）	抽出時間（1, 2, 3時間）	粗ペクチンの収率
③ アルカリ抽出	溶媒（1%（w/v）NaOH水溶液），抽出時間（1時間）	固液比（1:30, 1:50, w:v） 抽出温度（50, 80℃）	樹皮フェノール酸の収率
④ 多糖類の硫酸分解	主加水分解 硫酸濃度（74%, w/w），固液比（1:3, w:w）， 温度（40℃） 後加水分解 硫酸濃度（30%, w/w），固液比（1:10, w:w）， 温度（90℃）	主加水分解時間（15, 20分） 後加水分解時間（25, 30, 35分）	単糖収率

第2表 カラマツ樹皮成分の段階的抽出実験の項目

抽出順序と内容	固定条件	検討条件	比較項目
① 含水エタノール抽出	固液比（1:30, w:v），抽出時間（1時間）	溶媒（エタノールと水の混合比） 抽出温度（30, 40, 50℃）	総フェノールの収率 可溶性糖類の収率
② アルカリ抽出	溶媒（1%（w/v）NaOH水溶液），抽出時間（1時間）	固液比（1:30, 1:50, w:v） 抽出温度（50, 80℃）	樹皮フェノール酸の収率
③ 多糖類の硫酸分解	主加水分解 硫酸濃度（74%, w/w），固液比（1:3, w:w）， 温度（40℃） 後加水分解 硫酸濃度（30%, w/w），固液比（1:10, w:w）， 温度（90℃）	主加水分解時間（15, 20分） 後加水分解時間（25, 30, 35分）	単糖収率

4%（w/w）とし、分解を停止させた。ガラスろ過器（1GP16）を用いて固液分離を行い、得られた硫酸分解液に含まれる単糖量を2.2.4の方法で定量した。

2.3.2 カラマツ樹皮

含水エタノール抽出（総フェノール，可溶性糖類），アルカリ抽出（樹皮フェノール酸），多糖類の単糖化抽出について第2表に示す検討を行った。

(1) 含水エタノール抽出

抽出溶媒として、所定の割合（体積ベース）で混合調製した含水エタノールを用いた。これ以外は2.3.1の（1）と同様である。

(2) アルカリ抽出

含水エタノール抽出残さを絶乾相当で1g秤取りし供試した。これ以外は2.3.1の（3）と同様である。

(3) 多糖類の単糖化抽出

2.3.1の（4）と同様である。

3. 結果と考察

3.1 成分組成

トドマツおよびカラマツ樹皮の成分組成を第3表に示す。なお、第3表中の多糖類は、逐次抽出後の残さに残存する多糖類である。

トドマツおよびカラマツ樹皮の逐次抽出物は、試

料（原料）の半分ほどを占めていた。トドマツやカラマツの木部では、多糖類（ホロセルロース）が70%程度、リグニンが30%程度を占めているとされ⁷⁾、抽出成分の割合は小さい。このことから樹皮では、木部に比べて成分組成における抽出成分の割合が大きいと言える。

逐次抽出物のうち、熱水抽出物、アルカリ抽出物の含有割合は、トドマツおよびカラマツ樹皮で同程度であった。このうちアルカリ抽出物は、逐次抽出物の半分近くを占めていた。アルカリ抽出物の割合が高い傾向は、既往の研究においても認められているところである^{4,8)}。一方、ジエチルエーテル抽出物についてはトドマツ樹皮の方が多く、エタノール抽出物に関しては、逆にカラマツ樹皮の方が多く含有していた。ここでの樹種による組成の違いは、既往の研究と一致した傾向であった^{4,5)}。

リグニンの含有割合は、トドマツおよびカラマツ樹皮で同程度であった。また、多糖類の含有割合については、トドマツ樹皮の方がグルカンに関して4%ほど、マンナンに関して1%ほど高かったが、他は概ね両樹種で同程度であった。後でも述べるが、アルカリ抽出物に含まれる可溶性糖類は、ヘミセルロース（もしくはセルロース）の一部が分解、溶出

第3表 トドマツおよびカラマツ樹皮の成分組成(%、原料ベース)

	トドマツ		カラマツ	
	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差
逐次抽出物	50.9	1.7	55.9	0.1
(内訳) ジエチルエーテル抽出物	12.3	0.2	5.1	0.1
エタノール抽出物	5.8	0.0	17.7	0.2
熱水抽出物	8.5	0.4	8.0	0.1
アルカリ抽出物	24.3	1.6	25.1	0.3
リグニン	14.3	0.8	13.8	0.2
(内訳) 酸不溶性リグニン	13.9	0.8	13.5	0.2
酸可溶性リグニン	0.4	0.0	0.2	0.0
多糖類*	32.8	1.7	28.4	0.2
(内訳) グルカン	25.5	1.1	21.7	0.4
キシラン	2.6	0.2	2.8	0.1
ガラクトタン	0.7	0.2	0.9	0.1
アラビナン	0.8	0.1	1.1	0.0
マンナン	3.2	0.2	2.0	0.0
灰分	2.9	0.3	1.2	0.0
計	100.9	0.8	99.4	0.1

*逐次抽出残さに含まれる多糖類である

第4表 エタノール抽出物の成分組成(%)

	トドマツ		カラマツ	
	原料ベース	抽出物ベース	原料ベース	抽出物ベース
総フェノール	1.23	21.1	8.28	46.8
可溶性糖類(単糖~三糖)	1.66	28.5	3.77	21.3
(内訳) フルクトース	0.90	15.5	1.58	8.9
グルコース	0.50	8.7	1.12	6.3
スクロース	0.26	4.4	0.62	3.5
ラフィノース	検出せず		0.46	2.6
可溶性糖類(四糖以上) *	0.97	16.7	1.65	9.3
(内訳) グルカン	0.30	5.1	0.88	5.0
キシラン	0.52	8.9	0.57	3.2
ガラクトタン	0.09	1.5	0.06	0.4
アラビナン	0.07	1.2	0.14	0.8
マンナン	検出せず		検出せず	
その他	1.95	33.6	4.01	22.6
計	5.80	100.0	17.71	100.0

*分子形態が不明のため、便宜的にグルカン、キシラン、ガラクトタン、アラビナン、マンナンとする

したものと考えられる。したがって、第3表の多糖類の割合と第8表の可溶性糖類の割合を合算したものが、セルロースやヘミセルロースに相当する多糖類の割合と考えられる。灰分に関しては、トドマツ樹皮の方が多かった。

第4表は、エタノール抽出物の組成に関するものであり、試料(原料)ベースおよび抽出物ベースでの含有割合を示している。トドマツ樹皮については、抽出物ベースの45%を可溶性糖類が占めていた。ただし、ラフィノースとマンナンは検出されなかった。一方カラマツ樹皮については、抽出物ベースで総

フェノールが47%を占め、また可溶性糖類も31%含まれていた。

第5表は、熱水抽出物の組成に関するものである。トドマツ樹皮では抽出物ベースで可溶性糖類が38%を占めていた。またカラマツ樹皮では、抽出物ベースで36%が総フェノール、23%が可溶性糖類であった。カラマツ樹皮を熱水抽出し、抽出液中の多糖類を単糖化して分析を行った事例⁹⁾では、アラビノースが他の糖に比べて多く、ガラクトースも比較的多いと報告されている。これに対して、今回のカラマツ樹皮に関する分析でも同様の傾向が認められ、ア

第5表 熱水抽出物の成分組成(%)

	トドマツ		カラマツ	
	原料ベース	抽出物ベース	原料ベース	抽出物ベース
総フェノール	1.13	13.3	2.91	36.3
可溶性糖類 *	3.24	38.2	1.85	23.0
(内訳)				
グルカン	1.56	18.4	0.55	6.8
キシラン	0.30	3.5	0.15	1.8
ガラクトタン	0.33	3.9	0.33	4.1
アラビナン	0.77	9.1	0.57	7.1
マンナン	0.27	3.2	0.25	3.2
その他	4.13	48.6	3.26	40.7
計	8.49	100.0	8.02	100.0

*分子形態が不明のため、便宜的にグルカン、キシラン、ガラクトタン、アラビナン、マンナンとする

第6表 粗ペクチンの構成糖*(トドマツ樹皮)

グルコース (%)	キシロース (%)	ガラクトース (%)	アラビノース (%)	マンノース (%)	ラムノース (%)	ガラクトツロン酸 (%)
34.2	4.5	5.1	10.1	1.4	1.4	12.2

*粗ペクチンベースの値

ラビナンは含有割合が最も高く、ガラクトタンもアラビナン、グルカンに次いで多く含まれていた。また、トドマツ樹皮に関しては、グルカンが最も多かったが、これに次いでアラビナンの含有割合が高かった。

第4, 5表に示される結果から、各樹種のエタノール抽出物と熱水抽出物の組成については類似傾向が認められた。すなわち、抽出物ベースにおいて、トドマツ樹皮では可溶性糖類の含有割合が40%前後(38~45%)を占め、またカラマツ樹皮に関しては、総フェノールが40%前後(36~47%)、可溶性糖類が25%前後(23~31%)含まれていた。

カラマツ樹皮の総フェノールは、エタノール、熱水の両抽出物を合わせて試料(原料)ベースで11%程度含まれていた(第4, 5表)。これに対してトドマツ樹皮では2%程度であった。両樹種で5倍近くの開きがあり、フェノール類はカラマツ樹皮に特徴的な成分と考えられる。こうした傾向は、既往の研究とも一致した^{4,5)}。

エタノール抽出では細胞質に含まれる単少糖類などが、また熱水抽出では、これらに加えて細胞質中のデンプン、細胞壁に含まれるペクチンなどの多糖類が溶出すると考えられる。カラマツ樹皮では、エタノール抽出における可溶性糖類(単糖~三糖)の割合が高い(第4表)のに対し、トドマツ樹皮では

熱水抽出における可溶性糖類の割合が高く(第5表)、両樹種間で差異があった。

また、この結果から、トドマツ樹皮では可溶性糖類の中でも多糖類が多いと推測されたが、トドマツ樹皮の熱水抽出物を濃縮した後、過剰量のエタノールを添加したところ、ゲル状の不溶物を生じた。これは、多糖類の一種であるペクチンが示す性状に類似していたことから、不溶物を回収し糖構成を分析した。その結果、糖の主体はグルコースであったが、一般的にペクチンの構成糖とされるラムノースやガラクトツロン酸も確認された(第6表)。ラムノースやガラクトツロン酸の割合が低いため、一部ペクチンを含む多糖類なのかもしれないが、本研究では粗ペクチンの呼称で扱うこととし定量を行った。その結果、トドマツ樹皮では試料(原料)ベースで5%程度の含有を確認した(第7表)。なお、カラマツ樹皮の熱水抽出物についても粗ペクチンの測定を試みたが、ゲル状の不溶物を得ることができず、測定できなかった。

アルカリ抽出物の組成について、試料(原料)ベースおよび抽出物ベースの含有割合を第8表に示す。このうち可溶性糖類については、ヘミセルロース(もしくはセルロース)の一部が分解、溶出したものと考えられる。抽出物ベースでみると、トドマ

第7表 粗ペクチンの含有割合(%)

	トドマツ		カラマツ	
	原料ベース	抽出物ベース*	原料ベース	抽出物ベース*
粗ペクチン	5.36	63.0	測定せず	

* 熱水抽出物ベースのこと

第8表 アルカリ抽出物の成分組成(%)

	トドマツ		カラマツ	
	原料ベース	抽出物ベース	原料ベース	抽出物ベース
樹皮フェノール酸	6.0	24.6	8.6	34.4
可溶性糖類*	5.7	23.4	6.6	26.2
(内訳)				
グルカン	1.0	4.0	1.6	6.2
キシラン	0.8	3.1	1.0	4.0
ガラクトン	0.9	3.7	0.8	3.0
アラビナン	1.9	7.6	1.5	6.2
マンナン	1.2	4.9	1.7	6.8
その他	12.7	52.1	9.9	39.4
計	24.3	100.0	25.1	100.0

* 逐次抽出における熱水抽出残さ中の多糖類量からアルカリ抽出残さ中の多糖類量を差し引いて求めた

第9表 ジエチルエーテル抽出における条件ごとの収率(トドマツ樹皮)

固液比 (g : ml)	抽出温度 (°C)	抽出時間 (hr)	抽出物収率 (%)	
			原料ベース	対照ベース
1 : 30	30	1	10.6	86
1 : 30	30	2	10.5	86
1 : 30	30	3	11.0	90
対照*			12.3	100

* 組成分析 (第3表) におけるジエチルエーテル抽出物の値

第10表 熱水抽出における条件ごとの粗ペクチン収率(トドマツ樹皮)

固液比 (g : ml)	抽出温度 (°C)	抽出時間 (hr)	粗ペクチン収率 (%)	
			原料ベース	対照ベース
1 : 30	100	1	2.9	54
1 : 30	100	2	3.9	73
1 : 30	100	3	5.8	109
対照*			5.4	100

* 組成分析 (第7表) における粗ペクチンの値

ツ樹皮では樹皮フェノール酸が25%、可溶性糖類が23%を占め、カラマツ樹皮では、樹皮フェノール酸が34%、可溶性糖類が26%を占めていた。なお、アルカリ抽出においては、樹皮フェノール酸や糖類の他、ヒドロキシ脂肪酸のエステル化重合体であるスベリンが溶出してくるとされる⁹⁾。

3.2 樹皮成分の段階的抽出

3.2.1 トドマツ樹皮

第1表に示す条件で、トドマツ樹皮成分の段階的抽出を行い、試料(原料)ベースの収率を求めた。また、組成分析における定量値を対照とし、これを100とした場合の収率も算出した。

第9表にジエチルエーテル抽出物（粗樹脂）の抽出条件ごとの収率を示す。対照ベースの収率は86～90%であり、抽出時間と収率の間に明瞭な関係は見られなかった。

第10表に熱水抽出における粗ペクチンの収率を示す。抽出時間とともに収率は上昇し、3時間の抽出で全量の粗ペクチンが回収された。

第11表にアルカリ抽出における樹皮フェノール酸の収率を示す。固液比、抽出温度のうち、後者によ

る収率の違いが認められた。抽出温度が50℃の場合、対照ベースの収率は30%程度であったが、80℃の場合、樹皮フェノール酸は全量が回収された。

第12表に逐次抽出残さに含まれる多糖類を硫酸分解により単糖として回収した場合の収率を示す。対照ベースの収率は77～83%であった。条件1, 4に比べ、条件2, 3, 5, 6の収率が2～6%良かった。すなわち、主加水分解の時間は15分でも20分でもよく、後加水分解の時間は30もしくは35分の条件がよいと

第11表 アルカリ抽出における条件ごとの樹皮フェノール酸収率(トドマツ樹皮)

固液比 (g : ml)	抽出温度 (℃)	抽出時間 (hr)	樹皮フェノール酸収率 (%)	
			原料ベース	対照ベース
1 : 30	50	1	1.9	32
1 : 50	50	1	1.6	27
1 : 30	80	1	7.1	118
1 : 50	80	1	6.6	111
対照 *			6.0	100

*組成分析（第8表）における樹皮フェノール酸の値

第12表 逐次抽出残さに含まれる多糖類を単糖として回収した場合の収率(トドマツ樹皮)

条件	主加水分解（硫酸濃度72%）			後加水分解（硫酸濃度30%）			単糖収率 (%)	
	固液比 (g : g)	温度 (℃)	時間 (hr)	固液比 (g : g)	温度 (℃)	時間 (hr)	原料ベース	対照ベース
1	1 : 3	40	15	1 : 10	90	25	28.2	77
2	1 : 3	40	15	1 : 10	90	30	28.9	79
3	1 : 3	40	15	1 : 10	90	35	30.3	83
4	1 : 3	40	20	1 : 10	90	25	28.3	77
5	1 : 3	40	20	1 : 10	90	30	30.1	82
6	1 : 3	40	20	1 : 10	90	35	29.0	79
理論値*							36.5	100

*組成分析（第3表）における多糖類の値より算出される単糖量の理論値

第13表 トドマツ樹皮成分の段階的抽出実験において成分収率が良好であった条件と収率

抽出順序と内容	抽出条件	収率*
① ジエチルエーテル抽出	溶媒（ジエチルエーテル），固液比（1:30, w:v），温度（30℃），時間（1～3時間）	抽出物（粗樹脂） （86～90%）
② 熱水抽出	溶媒（水），固液比（1:30, w:v），温度（100℃），時間（3時間）	粗ペクチン（109%）
③ アルカリ抽出	溶媒（1%（w/v）NaOH水溶液），固液比（1:30もしくは1:50, w:v），温度（80℃），時間（1時間）	樹皮フェノール酸 （111～118%）
④ 多糖類の硫酸分解	主加水分解 硫酸濃度（74%, w/w），固液比（1:3, w:w），温度（40℃）， 時間（15もしくは20分） 後加水分解 硫酸濃度（30%, w/w），固液比（1:10, w:w），温度（90℃）， 時間（30もしくは35分）	単糖（79～83%）

*組成分析における各成分値ベースの収率。単糖については組成分析での多糖類の値より算出される理論値ベースの収率

第14表 含水エタノール抽出における条件ごとの収率(カラマツ樹皮)

溶媒混合比 (EtOH:水)	固液比 (g:ml)	抽出温度 (°C)	抽出時間 (hr)	抽出物収率 (%)		総フェノール収率 (%)		可溶性糖類収率 (%)	
				原料ベース	対照ベース	原料ベース	対照ベース	原料ベース	対照ベース
0:100	1:30	50	1	16.5	64	-	-	-	-
25:75	1:30	50	1	19.7	76	-	-	-	-
40:60	1:30	50	1	22.6	88	-	-	-	-
50:50	1:30	50	1	23.1	90	11.1	99	7.4	102
60:40	1:30	50	1	22.9	89	-	-	-	-
75:25	1:30	50	1	22.4	87	-	-	-	-
90:10	1:30	50	1	18.1	71	-	-	-	-
100:0	1:30	50	1	12.3	48	-	-	-	-
50:50	1:30	40	1	22.5	88	-	-	-	-
50:50	1:30	30	1	22.1	86	9.8	88	7.1	97
対照*				25.7	100	11.2	100	7.3	100

*組成分析(第4,5表)におけるエタノール抽出物および熱水抽出物に関する合算値

第15表 アルカリ抽出における条件ごとの樹皮フェノール酸収率(カラマツ樹皮)

固液比 (g:ml)	抽出温度 (°C)	抽出時間 (hr)	樹皮フェノール酸収率 (%)	
			原料ベース	対照ベース
1:30	50	1	5.8	67
1:50	50	1	5.5	63
1:30	80	1	9.0	104
1:50	80	1	9.3	107
対照*			8.6	100

*組成分析(第8表)における樹皮フェノール酸の値

第16表 逐次抽出残さに含まれる多糖類を単糖として回収した場合の収率(カラマツ樹皮)

条件	主加水分解(硫酸濃度72%)			後加水分解(硫酸濃度30%)			単糖収率 (%)	
	固液比 (g:g)	温度 (°C)	時間 (hr)	固液比 (g:g)	温度 (°C)	時間 (hr)	原料ベース	対照ベース
1	1:3	40	15	1:10	90	25	27.3	86
2	1:3	40	15	1:10	90	30	28.4	90
3	1:3	40	15	1:10	90	35	26.8	84
4	1:3	40	20	1:10	90	25	24.7	78
5	1:3	40	20	1:10	90	30	26.4	83
6	1:3	40	20	1:10	90	35	28.1	89
理論値*							31.7	100

*組成分析(第3表)における多糖類の値より算出される単糖量の理論値

考えられた。

以上の結果をまとめて、第13表にトドマツ樹皮成分の段階的抽出実験において収率が良好であった条件とその際の収率を示す。

3.2.2 カラマツ樹皮

第2表に示す条件で、カラマツ樹皮成分の段階的抽出を行い、トドマツ樹皮の場合と同様に試料(原料)ベースおよび対照ベースの収率を算出した。

第14表に含水エタノール抽出物の抽出条件ごとの収率を示す。ここでの対照は、組成分析でのエタノール抽出物および熱水抽出物に関する定量結果

(第4,5表)の合算値である。抽出物の収率は、溶媒混合比(エタノールと水の体積ベースの混合比)が40:60~75:25の間で高く、対照ベースの収率は87~90%であった。このうち収率が最良であった溶媒混合比50:50の条件において、抽出温度を50°Cから40°Cもしくは30°Cに下げたところ、収率は88, 86%と若干下がった。溶媒混合比50:50, 抽出温度50°Cにおける総フェノール、可溶性糖類の対照ベースの収率はほぼ100%であった。本条件では、エタノール抽出物という括りでは90%の収率だが、フェノール類や可溶性糖類に関してはほぼ全量回収され

第17表 カラマツ樹皮成分の段階的抽出実験において成分収率が良好であった条件と収率

抽出順序と内容	抽出条件	収率*
① 含水エタノール抽出	溶媒（エタノール：水＝50:50, v:v）, 固液比（1:30, w:v）, 温度（50℃）, 時間（1時間）	総フェノール（99%） 可溶性糖類（102%）
② アルカリ抽出	溶媒（1%（w/v）NaOH水溶液）, 固液比（1:30もしくは1:50, w:v）, 温度（80℃）, 時間（1時間）	樹皮フェノール酸 （104～107%）
③ 多糖類の硫酸分解	主加水分解 硫酸濃度（74%, w/w）, 固液比（1:3, w:w）, 温度（40℃）, 時間（15もしくは20分） 後加水分解 硫酸濃度（30%, w/w）, 固液比（1:10, w:w）, 温度（90℃）, 時間（30もしくは35分）	単糖（83～90%）

*組成分析における各成分値ベースの収率。単糖については組成分析での多糖類の値より算出される理論値ベースの収率

ており、両成分を回収するという目的からすると十分な抽出条件と判断された。なお、溶媒混合比50:50、抽出温度30℃における総フェノール、可溶性糖類の収率は88、97%であり、温度を下げると総フェノールの収率が下がった。

第15表にアルカリ抽出における樹皮フェノール酸の収率を示す。トドマツ樹皮の場合と同じく、抽出温度による収率の違いが認められた。抽出温度が50℃の場合、対照ベースの収率は65%前後であった。十分に高いとは言えないが、トドマツ樹皮の場合よりも高収率であった。また、80℃の場合、樹皮フェノール酸は全量が回収された。

第16表に逐次抽出残さに含まれる多糖類を、トドマツ樹皮の場合と同様に単糖として回収した場合の収率を示す。対照ベースの収率は78～90%であり、条件4を除けば83～90%とトドマツ樹皮の場合よりも収率は良好であった。主加水分解の時間は15分でも20分でもよく、後加水分解の時間は30もしくは35分の条件がよいと考えられ、この点はトドマツ樹皮の場合と同じであった。

以上の結果をまとめて、第17表にカラマツ樹皮成分の段階的抽出実験において収率が良好であった条件とその際の収率を示す。

4. まとめ

トドマツおよびカラマツ樹皮の成分組成を調べた結果、次のことが明らかとなった。

- トドマツおよびカラマツ樹皮の逐次抽出物は、試料（原料）の半分ほどを占めていた。
- 逐次抽出物のうち、熱水抽出物、アルカリ抽出物の含有割合は、トドマツおよびカラマツ樹皮で同程度であった。このうちアルカリ抽出物は、逐次抽出物の半分近くを占めていた。ジエチル

エーテル抽出物についてはトドマツ樹皮の方が多く、エタノール抽出物に関しては、逆にカラマツ樹皮の方が多かった。

- リグニンの含有割合は、トドマツおよびカラマツ樹皮で同程度であった。
- 逐次抽出後に得られる多糖類の含有割合は、トドマツ樹皮の方がグルカンに関して4%ほど、マンナンに関して1%ほど高かったが、他は概ね両樹種で同程度であった。
- 灰分に関しては、トドマツ樹皮の方が多かった。
- 各樹種において、エタノール抽出物と熱抽出物の組成については類似傾向が認められた。すなわち、抽出物ベースにおいて、トドマツ樹皮では可溶性糖類の含有割合が40%前後（38～45%）を占め、またカラマツ樹皮に関しては、フェノールが40%前後（36～47%）、可溶性糖類が25%前後（23～31%）含まれていた。
- カラマツ樹皮の総フェノールは、エタノール熱水の両抽出物を合わせて試料（原料）ベースで11%程度含まれていた。これに対してトドマツ樹皮では2%程度であった。
- トドマツ樹皮の熱水抽出物を濃縮した後、過剰量のエタノールを添加したところ、ゲル状の不溶物を生じた。この不溶物を回収し糖構成を分析した結果、糖の主体はグルコースであったが、ラムノースやガラクトロン酸も確認された。この不溶物を粗ペクチンの呼称で扱い、定量を行った結果、トドマツ樹皮では試料（原料）ベースで5%程度の含有を確認した。一方、カラマツ樹皮の熱水抽出物については、ゲル状の不溶物を得ることができず、粗ペクチンを測定できなかった。
- アルカリ抽出物の組成について、トドマツ樹皮

では樹皮フェノール酸，可溶性糖類がともに抽出物の1/4程度を占め，カラマツ樹皮では，樹皮フェノール酸が1/3程度，可溶性糖類が1/4程度を占めていた。

成分組成分析の結果に基づき，含有量や抽出の容易さの面から利用可能性があると思われる成分について，段階的抽出方法の検討を行った。すなわち，トドマツ樹皮ではジエチルエーテル抽出（粗樹脂）－熱水抽出（粗ペクチン）－アルカリ抽出（樹皮フェノール酸）－多糖類の単糖化抽出について，カラマツ樹皮では含水エタノール抽出（総フェノール，可溶性糖類）－アルカリ抽出（樹皮フェノール酸）－多糖類の単糖化抽出について検討した。その結果，収率が良好であった条件とその際の収率は，第13表および第17表のとおりにまとめられた。

謝 辞

トドマツ樹皮の採取にあたり，当麻町森林組合にご協力いただいた。記してお礼申し上げる。

引用文献

1) 北海道農政生産振興局技術普及課：“北海道バ

イオマス活用推進計画”，北海道，札幌，2013.

2) 北海道水産林務部林務局林業木材課：“平成24年度北海道木材需給実績”，北海道水産林務部，札幌，2014.

3) 窪田實：林産試験場研究報告，79号，1-121 (1988).

4) 窪田実，高橋弘行，斉藤勝，平田三郎：日本木材学会北海道支部講演集9，27-30 (1977).

5) 青山政和，窪田実，高橋弘行：木材学会誌 29 (12)，930-934 (1983).

6) 日本木材学会：“木質科学実験マニュアル”，文永堂出版，東京，2000.

7) 森林総合研究所：“改訂4版木材工業ハンドブック”，丸善出版，東京，2007.

8) 笹谷宜志，関口新造：日本木材学会北海道支部講演集12，67-70 (1980).

9) 幡克美：材料16 (169)，777-783 (1967).

－利用部 バイオマスグループ－

－*1：利用部 微生物グループ－

(原稿受理：15.11.26)