

北海道産針葉樹樹葉の水溶性成分

本 間 千 晶 青 山 政 和*¹
葛 西 章*²

Aqueous Extracts from Coniferous Leaves

Sensho HONMA Masakazu AOYAMA
Akira KASAI

To develop new uses for foliage biomass, studies were made on extraneous constituents of 19 species in the 11 genera of conifer leaves.

The leaves were extracted successively with n-hexane acetone and hot water. As a result, most of the species were found to contain large amounts of extracts with the percentage of over 40% based on oven-dried material. The yield of cold-water extracts was 18 to 40%, while that of hot water extracts was 24 to 48%.

針葉の用途開発の一環として、主要道産樹種を含む11属19種の針葉の水溶性成分、逐次抽出物の化学組成を調べた。n-ヘキサン、アセトン、熱水による逐次抽出の結果、全抽出量は絶乾重量に対し40%を超えるものがほとんどであった。冷水および熱水抽出率は、それぞれ18~40%、24~48%であった。

1. はじめに

針葉樹は現在北海道だけでも2.4億³の蓄積があり、また針葉は精油、色素など独特な化合物を含むことから、質・量双方の面で有望なバイオマスの一つである。しかし、現状では伐採時に林地残材として放棄されており、ほとんど利用されていない。

針葉の利用についてはこれまでに様々な用途が提案されている。たとえば、Agodinは、ソビエトにおける針葉利用研究結果を引用しながら、針葉をベンゼン抽出によってまず抽出物、残渣に分画し、抽出物からは精油、ワックス、クロロフィリンナトリウムなどを得、残渣はその含有セルロース、たんぱくを利用して家畜飼料とすることを提案している¹⁾。我々はこれま

でトドマツ針葉について色素、フェノール、たんぱく質、精油などの成分量と、その季節的変動を調べてきた。そして、針葉がフェノール、たんぱく、消化可能な繊維分に富み、さらに精油や色素成分なども含まれていることから種々の化成品や家畜飼料添加物として有望な潜在資源であることを報告した²⁾。この結果をもとに、含有フェノールおよびたんぱくがその能力に関与するといわれる、重金属吸着性能についても報告した³⁾。

針葉の成分は溶媒に対する親和性を利用して大まかに脂溶性成分(精油、色素、ワックス)、水溶性成分(フェノール、糖)、残渣繊維(セルロース、リグニン)などとして分画できる。現在提案されている用途は主に脂

溶成分、残渣繊維の利用であり、このようなことから、水溶性成分の除去に伴う処理水の着色、BODの上昇といった二次汚染も考慮しなければならない。そこでそのような問題の解決に資するため、針葉に対しさまざまな抽出処理を行い、抽出物の性状を調べた。

2. 実験

分析に用いた樹種を第1表に示す。これらの針葉は、道立林業試験場、旭川林務署および松前林務署管内の道有林にて採集した。そして風乾後、ウィレーミルで粉碎し、80メッシュ通過部を分析試料とした。次いで試料4gをn-ヘキサンで8時間、引き続きアセトンで8時間、さらに熱水で3時間、逐次抽出した。熱水抽出は木材分析法にしたがい、また冷水抽出は重金属捕集実験での水洗処理条件³⁾にしたがって行った。

全フェノールはFolin-Denis法⁴⁾、フラバノールはバニリン-塩酸法⁵⁾で定量した。Stiasny-polyphenolsはWissing⁶⁾の方法で定量した。粗たんぱく量はケルダール法によって定量した。

3. 結果と考察

逐次抽出の結果を第2表に示した。n-ヘキサン、アセトン、熱水による抽出量は、それぞれ3~13%、6~32%、15~32%であった。ウラジロモミ、トドマツ、ニオイヒバは、n-ヘキサン抽出率が高いことから脂溶性成分に富み、アカエゾマツ、カラマツは、アセトン抽出物が多いことから低分子フェノール性成分などに富んでいると考えられる。一方、ハイヌガヤ、メタセコイア、コウヤマキなどのように有機溶媒抽出率が低い樹種は、熱水抽出物を多く含んでいることがわかる。特にスギ科、ヒノキ科の樹種では熱水抽出率が高い傾向が見られた。

各樹種の逐次抽出物中の全フェノール量は、アセトン抽出、熱水抽出でそれぞれ1~7%、1~5%と、それほど大きな開きはなかった(第3表)。しかしF/P値(全フェノール量Pに対するフラバノール量Fの割合)は大きく異なっており、大部分の樹種で熱水抽出物の方がアセトン抽出物よりも数値が高かった。このことは、ほとんどの樹種において熱水抽出物のポ

第1表 供試試料

Table 1. List of conifers analyzed.

No.	樹種 Japanese name	学名 Scientific name
1	ハイヌガヤ	Cephalotaxaceae <i>Cephalotaxus harringtonia</i> var. <i>nana</i> Rehd.
2	モミ	Pinaceae <i>Abies firma</i> Sieb. et Zucc.
3	ウラジロモミ	<i>A. homolepis</i> Sieb. et Zucc.
4	トドマツ	<i>A. sachalinensis</i> Mast.
5	シラベ	<i>A. veitchii</i> Lindl.
6	エゾマツ	<i>Picea jezoensis</i> Carr.
7	アカエゾマツ	<i>P. glehnii</i> Mast.
8	カラマツ	<i>Larix leptolepis</i> Gord.
9	グイマツ	<i>L. gmelinii</i> var. <i>japonica</i> Maxim.
10	アカマツ	<i>Pinus densiflora</i> Sieb. et Zucc.
11	クロマツ	<i>P. thunbergii</i> Parlat.
12	チョウセンゴヨウ	<i>P. koraiensis</i> Sieb. et Zucc.
13	スギ	Taxodiaceae <i>Cryptomeria japonica</i> D. Don
14	メタセコイア	<i>Metasequoia glyptostroboides</i> Hu et Cheng
15	コウヤマキ	Sciadopitys <i>Sciadopitys verticillata</i> Sieb. et Zucc.
16	ニオイヒバ	Cupressaceae <i>Thuja occidentalis</i> Linn.
17	ヒノキアスナロ	<i>Thujopsis dolabrata</i> var. <i>hondae</i> Makino
18	ヒノキ	<i>Chamaecyparis obtusa</i> Sieb. et Zucc.
19	サワラ	<i>C. pisifera</i> Sieb. et Zucc.

第2表 各種針葉の逐次抽出率*

Table 2. Percentage of successive extractives from coniferous leaves. (%)

No.	樹種 Species	n-ヘキサン n-Hexane	アトセン Acetone	熱水 Hot-water	合計 Total
1	ハイイヌガヤ	3.21	8.85	28.12	40.18
2	モミ	8.40	7.97	24.14	40.51
3	ウラジロモミ	12.96	13.51	15.82	42.29
4	トドマツ	11.70	14.78	15.15	41.63
5	シラベ	9.20	14.57	19.36	43.13
6	エゾマツ	9.27	10.01	17.94	37.22
7	アカエゾマツ	8.10	32.05	14.52	54.67
8	カラマツ	5.09	18.24	21.42	44.75
9	グイマツ	4.38	9.72	24.62	38.72
10	アカマツ	10.80	12.74	17.96	41.50
11	クロマツ	7.28	7.57	25.24	40.09
12	チョウセンゴヨウ	7.86	6.47	16.72	31.05
13	スギ	9.87	13.66	25.03	48.56
14	メタセコイア	5.34	6.11	31.80	43.25
15	コウヤマキ	7.11	6.03	31.06	44.20
16	ニオイヒバ	11.35	12.42	26.34	50.11
17	ヒノキアスナロ	8.13	9.67	30.17	47.97
18	ヒノキ	8.70	8.32	25.58	42.60
19	サワラ	8.00	12.22	29.37	49.59

* 対絶対試料

Based on oven dry material.

第3表 各種針葉の逐次抽出物中のポリフェノール含有量

Table 3. Percentage of polyphenols contents of successive extractives in coniferous leaves.

No.	樹種 Species	アセトン抽出物 Acetone ext.			熱水抽出物 Hot-water ext.		
		フラバノール(F)*全フェノール(P)*F/P			フラバノール(F)*全フェノール(P)*F/P		
		Flavanols	Phenolics		Flavanols	Phenolics	
1	ハイイヌガヤ	0.23%	2.89%	0.08	2.11%	2.87%	0.73
2	モミ	0.22	1.07	0.21	3.75	3.91	0.96
3	ウラジロモミ	0.15	1.97	0.08	0.32	1.36	0.24
4	トドマツ	0.18	1.36	0.13	1.43	2.21	0.64
5	シラベ	0.18	2.45	0.07	4.03	4.48	0.90
6	エゾマツ	0.16	1.56	0.10	1.49	2.79	0.53
7	アカエゾマツ	0.24	7.39	0.03	1.26	2.35	0.54
8	カラマツ	0.45	5.57	0.08	3.35	3.75	0.89
9	グイマツ	0.10	1.04	0.10	3.98	3.48	1.14
10	アカマツ	0.21	1.01	0.21	2.24	2.58	0.87
11	クロマツ	0.07	0.75	0.09	4.11	3.53	1.16
12	チョウセンゴヨウ	0.11	0.92	0.12	1.18	2.21	0.53
13	スギ	0.14	1.74	0.08	1.31	3.06	0.43
14	メタセコイア	0.15	1.50	0.10	5.32	5.02	1.06
15	コウヤマキ	0.18	1.28	0.14	2.15	2.08	1.03
16	ニオイヒバ	0.14	0.76	0.18	0.70	1.43	0.49
17	ヒノキアスナロ	0.31	4.79	0.06	1.50	2.24	0.67
18	ヒノキ	0.15	2.89	0.05	1.16	1.86	0.62
19	サワラ	0.26	4.73	0.06	1.22	2.16	0.56

* 対絶対試料

Based on oven-dry material

リフェノールが主にフラバノール類で構成されているのに対し、アセトン抽出物中のポリフェノールはそれ以外のフェノール成分で占められていることを示している。

針葉樹樹皮では全フェノール値が高く、それが抽出物の主要部分を占めており⁷⁾、たとえばカラマツなどでは50%以上を占めているが、針葉では、抽出物の10~20%を占めるに過ぎない。しかし樹皮では溶媒抽出物量自体は余り多くなく、カラマツ、トドマツ、エゾマツ、スギ、ヒノキの5樹種についてのn-ヘキサン、エーテル、アセトン、メタノール、熱水による逐次抽出結果は、トータルでも12~30%という数値であったことが報告されている⁸⁾。一方針葉は、特にアカエゾマツ、ニオイヒバなどのように含有成分の半量が溶媒によって抽出可能なものもあり、シルビケミカルス原料として有望であると思われる。

熱水抽出率および冷水抽出率を第4, 5表に示した。スギ科、ヒノキ科およびハイイヌガヤなどの逐次抽出

において熱水可溶部が多かった樹種で、熱水抽出率が同様に高いことが示された。さらにアカエゾマツ、カラマツなどのように逐次抽出で熱水可溶部が少なくてもアセトン可溶部の多いものは高い抽出率を示している。冷水抽出率はほとんどの樹種で熱水抽出率の65~80%である。また、冷水抽出物のうちフェノール性成分が10~20%を占めているが、これは熱水抽出物の傾向とほぼ一致している。

粗たんばく値を第6表に示した。針葉中のたんばく量は5~16%であり、今回用いた樹種のなかでは特にカラマツ、グイマツ、メタセコイアなどの落葉性の樹種で含有量が高い傾向が見られた。また表から明らかのように冷水抽出残渣中の粗たんばく値がすべての樹種でほとんど変化がなく、冷水ではほとんど溶出されないことがわかる。

マツ属の樹種について、冷水抽出物および熱水抽出物中の Stiasny-polyphenols を定量した。これは本来水溶液中のポリフェノール量を定量するための方法で

第4表 各種針葉の熱水抽出率および熱水可溶ポリフェノール

Table 4. Analytical data of phenolic component in the hot-water extracts from coniferous leaves. (%)

No.	樹種 Species	熱水抽出率* Hot-water ext.	フラバノール* Flavanols	全フェノール* Phenolics
1	ハイイヌガヤ	38.6	5.2	5.9
2	モミ	33.6	5.3	6.0
3	ウラジロモミ	30.8	0.7	3.8
4	トドマツ	34.2	2.3	4.2
5	シラベ	36.7	5.1	9.1
6	エゾマツ	29.7	2.2	4.4
7	アカエゾマツ	48.5	2.9	10.3
8	カラマツ	37.7	3.9	7.8
9	グイマツ	35.4	5.3	5.3
10	アカマツ	32.0	3.0	3.9
11	クロマツ	36.9	5.6	5.2
12	チョウセンゴヨウ	24.2	1.7	3.2
13	スギ	40.0	2.8	5.2
14	メタセコイア	38.7	6.2	6.9
15	コウヤマキ	39.9	3.1	3.3
16	ニオイヒバ	39.4	1.1	2.4
17	ヒノキアスナロ	38.2	5.7	6.5
18	ヒノキ	37.2	3.8	5.1
19	サワラ	42.2	4.9	6.4

*対絶乾試料

Based on oven-dry material

第5表 各種針葉の冷水抽出率および冷水可溶ポリフェノール

Table 5. Analytical data of phenolic component in the cold-water extracts from coniferous leaves. (%)

No.	樹種 Species	熱水抽出率*	フラバノール*	全フェノール*
		Hot-water ext.	Flavanols	Phenolics
1	ハイイヌガヤ	27.9	4.0	5.8
2	モミ	22.3	3.4	4.2
3	ウラジロモミ	21.5	0.4	2.7
4	トドマツ	20.7	1.0	2.4
5	シラベ	27.4	2.1	5.2
6	エゾマツ	24.6	1.8	3.9
7	アカエゾマツ	40.1	2.4	9.1
8	カラマツ	34.3	7.8	8.9
9	グイマツ	30.9	4.9	4.6
10	アカマツ	23.9	1.7	2.8
11	クロマツ	26.4	4.2	3.8
12	チョウセンゴヨウ	20.8	0.7	1.8
13	スギ	28.5	2.0	3.5
14	メタセコイア	29.5	5.8	4.5
15	コウヤマキ	18.0	2.1	3.2
16	ニオイヒバ	27.5	0.6	1.3
17	ヒノキアスナロ	25.9	4.4	5.8
18	ヒノキ	20.5	1.9	3.9
19	サワラ	23.2	3.4	2.8

*対絶乾試料

Based on oven-dry material.

第6表 各種針葉および冷水抽出残渣中の粗たんぱく量*1

Table 6. Percentage of crude protein contents of coniferous leaves and extract residue after cold-water extraction. (%)

No.	樹種 Species	針葉	冷水抽出残渣*2
		coniferous leaves	leaf residue
1	ハイイヌガヤ	8.1	8.1
2	モミ	7.4	7.6
3	ウラジロモミ	11.8	11.8
4	トドマツ	10.9	8.6
5	シラベ	8.0	7.9
6	エゾマツ	10.6	10.4
7	アカエゾマツ	6.3	5.9
8	カラマツ	14.6	14.0
9	グイマツ	16.4	15.7
10	アカマツ	10.6	9.6
11	クロマツ	7.9	7.9
12	チョウセンゴヨウ	12.6	8.7
13	スギ	8.3	8.2
14	メタセコイア	13.4	13.4
15	コウヤマキ	7.5	7.5
16	ニオイヒバ	9.3	9.2
17	ヒノキアスナロ	4.9	4.6
18	ヒノキ	7.8	7.9
19	サワラ	6.7	6.6

*1 対絶乾試料

Based on oven-dry material.

*2 残渣中の粗たんぱく含有率は、冷水抽出率を補正して算出した。

Crude protein contents of extract residue are corrected in consideration of percentage of water extract from coniferous leaves.

第7表 各種針葉の抽出物中のStiasny-polyphenols 量*

Table 7. Percentage of Stiasny-polyphenols in cold- and hot-water extracts from coniferous leaves. (%)

No.	樹種 Species	冷水抽出物 Cold-water ext.	熱水抽出物 Hot-water ext.
10	アカマツ	3.3	8.7
11	クロマツ	4.8	10.5
12	チョウセンゴヨウ	2.6	6.7

*対絶乾試料
Based on oven-dry material

あるが、今回は抽出物中にホルマリン-鉍酸と反応し沈殿物を生成する物質がどの程度含まれているかを目安とする目的もかねて行った。測定値を第7表に示したが、第4、5表と比較してわかるように熱水抽出を行ったものでは抽出物の25~28%が秤量された。また冷水抽出を行ったものでは、ほぼポリフェノールに相当する成分のみ、つまり抽出物の10~20%程度しか不溶化できないことがわかった。したがって、水溶性成分の不溶化を考える場合、樹皮やピーナツなどの水溶性成分固定化法として提案されたホルマリン処理^{9,10)}は、針葉には適していないといえる。

今回の実験結果などから、針葉の含有成分は樹種によってまったく異なった特徴をもっていることが明らかとなり、特に脂溶性成分を多く含む樹種は精油、色素などシルビケミカス原料として有望であると思われる。

一方、針葉からは冷水抽出によって18~40%もの成分が流出することも明らかとなった。したがって、針葉を利用する場合、水抽出物の事前の除去、抽出物の不溶化などといった対策を考慮する場合も必要となることがわかった。

文 献

1) Von Vladimir I. Agodin : Holztechnologie, **24**,

220-225 (1983).

- 2) 青山政和, 本間千晶: 林産試験報, **3**, 5-7(1989)
- 3) 本間千晶他6名: 第38回日本木材学会講演要旨集 P.256 (1988)
- 4) T. Swain, E. Hillis: J. Sci. Food Agric., **10**, 63-68 (1959)
- 5) R. B. Broadhust, W. T. Jones: *ibid.*, **29**, 788-794 (1978)
- 6) A. Wissing: Svensk Papperstidn., **58**, 745-750 (1955)
- 7) 鮫島正浩, 善本知孝: 木材誌, **27**, 491-497(1981)
- 8) M. Aoyama, M. Kubota, H. Takahashi: Mokuzaï Gakkaishi, **29**, 930-934(1983)
- 9) J. M. Randall, F. W. Reuter, A. C. Waiss: J. Appl. Polym. Sci., **19**, 1563-1571 (1975)
- 10) J. M. Randall, E. Hautala, A. C. Waiss, J. L. Tschernitz: Forest Prod. J., **26**(8), 46-50 (1976)

— 利用部 化学加工科—

—*¹利用部 成分利用科—

—*²企画指導部 普及課—

(原稿受理 平2. 8.30)