

- 研究 -

カラマツ樹皮の熱水および水酸化ナトリウム可溶分の量的変動

窪田 実 高橋 弘行*

The Quantitative Variation in the Hot - Water and Alkaline Extractives of Japanese - Larch Bark

Minoru KUBOTA Hiroyuki TAKAHASHI

To obtain information on the possibility of the industrial utilization of the hot-water and alkaline extractives of Japanese - larch bark, the quantitative variation of the extractives was examined with respect to the locality, the age, the season, the cross face and the height. As a result, it was found that the yield of alkaline soluble polyphenols was relatively high, the average content being $30.9 \pm 4.9\%$ of the oven-dried bark weight, and that their quantitative variation was smaller than that of hot-water soluble polyphenols. This suggests that the alkaline soluble polyphenols are superior to the hot-water soluble polyphenols as industrial raw materials.

カラマツ樹皮の熱水および水酸化ナトリウム可溶分の産地、樹齡、伐採時期、部位などに伴う変動量について調べた結果、量的な面から見れば、収量も多く、相対的なバラツキ（変動係数）も小さいアルカリ可溶ポリフェノールが熱水可溶ポリフェノールより利用の対象としてすぐれることが認められた。

1. はじめに

カラマツの樹皮は、水やアルカリ水溶液で容易に溶出されるタンニンやフェノール酸などのフェノール性の抽出成分が比較的多く含まれ、木材用接着剤の原料として利用し得る有望な樹皮であることは先に報告した¹⁾。しかし、抽出成分量は、同一樹種でも個体差が大きく、生育条件、樹齡、部位、伐採時期、伐採後の履歴などさまざまな要因に伴って変動するのが普通である。したがって、工業的な利用に当たっては、有効成分含有量の変動幅や変動の要因を明確にしておくことが必要である。そこで、道内各地の製材工場から

排出されるカラマツ樹皮を1年間（1980年12月～1981年9月）定期的にサンプリングし、熱水および1%NaOH可溶分の平均的な含有量や産地、樹齡、伐採時期などに伴う変動量を調査した。また、工業原料としては、はく皮された樹皮の含水率、木部混入率なども重要なファクターとなるのでこれらの分析も行った。更に、水平（内樹皮と外樹皮）、垂直方向の各部位での熱水および1%NaOH可溶分の分布について調べたので合わせて報告する。

なお、本試験の実施に当たり、試料の採取等多大な御協力をいただいた各工場の方々には、この誌上を借

りて厚く御礼申し上げます。

2. 供試樹皮および分析方法

試料樹皮は、カラマツ生産量の多い十勝、網走、上川地方を中心に14工場を選定し採取した。これらの工場はいずれもカラマツを専門に扱っている製材工場（13カ所）およびチップ工場（1カ所）である。第1表に所在地と使用したパーカーのタイプを示した。

試料の採取は1980年12月に開始し、1981年9月まで3カ月ごとに4回行った。試料は履歴の明らかな原木からパーカーによってはく皮されたものであり、長さ3.6m、径級20cm以上の原木の場合は1本分、径級20cm以下の原木は2本分程度（約6～7kg）を目安に採取した。供試樹皮の履歴を第2表に示す。

採取した試料は、まず含水率と木部混入率を測定し、

第1表 試料を採取した工場の所在地と使用したパーカーのタイプ

No.	工場名	所在地	パーカー
1	平沢木工場	上川郡鷹栖町	VK
2	士別市森林組合	士別市多寄	VK
3	三津橋農産	上川郡下川町	VK
4	滝田製材	上川郡美瑛町	VK
5	北海カラマツ加工組合	上川郡上富良野町	エノ式カットパーカー
6	国木林業女満別チップ工場	網走郡女満別	ドラムパーカー
7	横内林業	紋別市渚滑	VK
8	株式会社サトウ	帯広市	VK
9	音更町森林組合	河東郡音更町	リングパーカー
10	西十勝森林組合	上川郡新得町	VK
11	池田町森林組合	中川郡池田町	VK
12	音別町森林組合	白糠郡音別町	VK
13	釧路銘木加工センター	釧路市大楽毛	リングパーカー
14	京極町森林組合	虻田郡京極町	VK

第2表 供試樹皮の履歴

No.	I (55年12月採取)				II (56年3月採取)				III (56年6月採取)				IV (56年9月採取)			
	伐年	採月	樹齢	径級	伐年	採月	樹齢	径級	伐年	採月	樹齢	径級	伐年	採月	樹齢	径級
	(産地)	(年生)	(cm)	(産地)	(年生)	(cm)	(産地)	(年生)	(産地)	(年生)	(cm)	(産地)	(年生)	(産地)	(年生)	(cm)
1	55, 9	10	12	56, 2	11	12	56, 2	14	14	56, 8	14	12	(愛別町)			
2	55, 12	18	9	56, 3	18	19	56, 5	17	12	56, 8	20	21	(士別市上士別)			
3	55, 12	20	12	56, 2	29	18	55, 11	25	15	56, 4	20	18	(下川町)			
4	55, 12	34	24	56, 3	19	20	56, 3	20	16	56, 5	34	28	(東川町)			
5	55, 12	29	20	56, 2	26	20				56, 8	20	20	(上富良野町)			
6	55, 9	17	9	55, 9	13	7	55, 5	15	8	56, 7	20	10	(東藻琴村)			
7	55, 11	23	10	56, 2	26	12	56, 5	27	12	56, 7	25	12	(紋別市)			
8	55, 9	22	18	55, 10	29	20	56, 4	23	16	56, 5	19	20	(芽室町)			
9				56, 1	23	20	56, 6	25	22	56, 9	32	20	(士幌町中士幌)			
10	55, 11	25	16				56, 3	25	16	56, 7	28	16	(清水町)			
11	55, 10	35	21	55, 12	28	22	55, 12	25	18	56, 1	21	14	(池田町)			
12	55, 9	22	16	56, 2	12	12	56, 6	15	10	56, 7	16	15	(音別町)			
13	55, 10	27	20	56, 1	26	16	56, 3	16	16	56, 8	25	16	(中標津町)			
14	55, 11	28	22	56, 2	32	22	56, 4	30	20	56, 9	35	20	(蘭越町昆布)			

風乾後粉碎して16~60メッシュ粒分を分析用試料とした。

分析は木材分析法にしたがい熱水抽出および1% NaOH抽出を行った。また、各抽出液を検液として、これに濃塩酸と37%ホルマリンを加え加熱し、生じた沈殿を秤量して熱水可溶ポリフェノールおよび1% NaOH可溶ポリフェノール量を算出した。なお、木部混入率が5%以上の試料については木部を除いた試料についても同様の分析を行った。

木部混入率は、肉眼的に樹皮と木部を分け、元の試料に対する木部の絶乾重量比で示した。

垂直方向の分布の分析に供した原木は、当场構内に植栽されていたカラマツ（樹齢30年、胸高直径27cm、樹高14.9m、11月伐採）で、この原木の根元から1.5m間隔で幅30cmの円盤を採取し、これからはく皮（第2図参照）した樹皮を風乾後粉碎して上記と同様の分析に供した。

また、内外皮別の分析に供した樹皮は、美瑛産の原木（樹齢25年、長さ3.8m、元口径14.5cm、5月伐採）から肉眼で外樹皮と内樹皮に分けてはく皮したものおよびNo. 1 - , No. 2 - , No. 8 - の各試料の一部から風乾後肉眼で内樹皮と外樹皮に分けたものを用いた。

3. 結果および考察

3.1 含水率

供試樹皮について測定した含水率（湿量基準）は、最大63.8%、最小40.0%、平均52.8%であり、危険率5%における平均値の信頼区間は±12.5%であった。また、測定値を相対度数分布で示すと第3表のとおりとなり、試料の採取時期や伐採後の経過日数などの相関性は認められなかった。

第3表 含水率測定値の相対度数分布

含水率 ^{a)} (%)	40.0~ 44.9	45.0~ 49.9	50.0~ 54.9	55.0~ 59.9	60.0~ 65.0
出現率 (%)	9.4	24.5	34.0	22.6	9.4

a) 湿量基準

3.2 木部混入率

木部混入率の測定結果を第4表に示す。今回集めた樹皮はチップ工場から排出された試料を除きすべてリングバーカーによってはく皮されたものである。

リングバーカーではく皮された製材工場の樹皮は、比較的木部混入率が低く、最大26.7%、最小0.3%、平均5.4%であり、年間を通じて1%以下の工場もあった。

一方、チップ工場のドラムバーカーによってはく皮された樹皮は年間を通じて25~30%と木部混入率が高かった。

木部混入率については、試料の採取時期に有意差が

第4表 木部混入率測定結果

(乾物重量：%)

No.	I	II	III	IV
1	3.0	7.7	5.2	3.8
2	18.0	21.3	1.2	3.4
3	2.0	6.6	0.5	2.2
4	1.8	6.2	5.4	3.6
5	0.4	0.7	—	8.5
6	33.7	31.1	33.4	25.0
7	0.5	2.1	0.8	1.7
8	2.1	15.9	1.3	1.7
9	1.5	3.1	1.5	5.6
10	2.1	10.3	11.9	3.9
11	1.0	26.7	1.1	1.4
12	19.2	17.1	8.5	10.5
13	0.7	0.6	0.3	0.5
14	1.6	1.4	8.2	8.6
平均 ^{a)}	4.5	9.2	4.5	4.2

a) No. 6のドラムバーカーによってはく皮された試料を除いた平均値である。

認められ、原木が凍結する冬期間に混入量が多くなる傾向が認められた。

3.3 熱水可溶分

第5表・第6表に熱水可溶分および熱水可溶ポリフェノール含有量の測定結果を示す。なお表には、木部混入率が5%以上の試料については木部を除いた試料の分析値を示した。

熱水可溶分量は、最大30.5%、最小8.3%、平均(x)

第5表 熱水可溶分の分析結果
(絶乾試料当たりの%)

No.	I	II	III	IV	平均
1	18.7	24.6	30.5	25.0	24.7
2	10.4	22.0	21.7	21.3	18.9
3	23.9	21.9	13.3	11.2	17.6
4	19.2	26.8	21.5	12.2	19.9
5	20.5	16.0	—	21.4	19.3
6	17.9	21.1	10.9	15.6	16.4
7	22.0	27.3	18.0	23.5	22.7
8	18.2	27.5	19.2	11.1	19.0
9	18.0	23.0	20.4	24.2	21.4
10	21.9	8.3	17.7	19.1	16.7
11	18.1	26.7	20.5	10.3	18.9
12	23.5	21.1	23.4	16.9	21.2
13	20.9	17.1	22.5	27.5	22.0
14	23.5	18.2	22.5	23.9	22.1
平均	19.8	22.0	20.2	18.6	20.1

第6表 熱水可溶ポリフェノール量の分析結果
(絶乾試料当たりの%)

No.	I	II	III	IV	平均
1	10.2	11.0	17.5	13.9	13.1
2	6.0	12.5	15.4	13.1	11.7
3	10.9	10.5	10.0	8.0	9.9
4	9.8	14.8	14.3	8.7	11.9
5	9.8	9.8	—	14.4	11.3
6	8.1	9.2	6.1	10.0	8.3
7	9.8	13.7	13.4	16.2	13.3
8	8.6	16.9	12.0	7.9	11.4
9	10.4	11.4	14.0	15.6	12.9
10	11.3	4.7	12.4	12.5	10.2
11	9.2	13.5	14.4	8.1	11.3
12	12.3	8.7	16.0	11.5	12.1
13	10.1	8.6	14.4	16.3	12.3
14	12.5	9.5	15.1	15.4	13.1
平均	9.9	11.1	13.4	12.1	11.6

20.1%, 危険率5%における平均値の信頼区間は±9.8%, 標準偏差()4.92, 変動係数(/x)0.245である。今回の調査では工場間(産地), 樹齢, 伐採時期などに有意差が認められなかったが, 抽出率が13.3%以下である8サンプルのうち6サンプルが伐採後5カ月以上経過した樹皮であり(1サンプルは履歴不明), また8サンプルとも内樹皮が茶褐色に変色し, かなり

変質していることが観察された。保存の状態にもよるが伐採後林地や土場に長期間放置すると熱水可溶分量は低下するものと考えられる。

熱水可溶ポリフェノール量は, 最大17.5%, 最小4.7%, 平均11.7%であり, 危険率5%における平均値の信頼区間は±6.1%, 変動係数は0.260である。熱水可溶ポリフェノールについては試料の採取時期に有意差が認められ, 12月に採取した試料の含有量が最も低く平均9.9%, 6月に採取した試料が最も高く平均13.4%であり, 春から夏にかけて含有量が増加し, 秋から冬にかけて低下する傾向が認められた。

3.4 1%水酸化ナトリウム可溶分

第7表・第8表に1%NaOH可溶分および1%NaOH可溶ポリフェノール量の測定結果を示す。第5表, 第6表と同様に, 木部混入率が5%以上の試料については木部を除いて分析した値を示す。

1%NaOH可溶分および1%NaOH可溶ポリフェノール量は, いずれも工場間や採取時期, 樹齢等との相関関係は認められず, それぞれ最大値58.7%, 35.1%, 最小値4.2%, 25.3%, 平均1.8%, 30.9%, 危険率5%における平均値の信頼区間は±6.8%, ±4.9%であった。また, 相対的なバラツキの大きさを表す変動係

第7表 1%水酸化ナトリウム可溶分の分析結果
(絶乾試料当たりの%)

No.	I	II	III	IV	平均
1	50.6	56.0	58.7	54.0	54.8
2	50.7	54.5	51.6	53.4	52.6
3	53.1	56.5	52.0	47.7	52.3
4	52.7	56.3	50.1	47.8	51.7
5	52.0	45.7	—	52.5	50.1
6	53.2	57.1	50.8	55.8	54.2
7	51.4	56.2	51.7	50.3	52.4
8	47.2	53.0	45.6	46.0	48.0
9	51.1	47.5	47.4	49.5	48.9
10	51.9	44.2	50.9	49.8	49.2
11	52.7	55.3	54.0	48.1	52.6
12	55.6	55.1	55.5	53.9	55.0
13	50.2	46.6	53.4	54.7	51.2
14	54.7	47.3	48.7	49.2	50.0
平均	51.9	52.2	51.6	50.9	51.8

第8表 1%水酸化ナトリウム可溶ポリフェノール量の分析結果 (絶乾試料当たりの%)

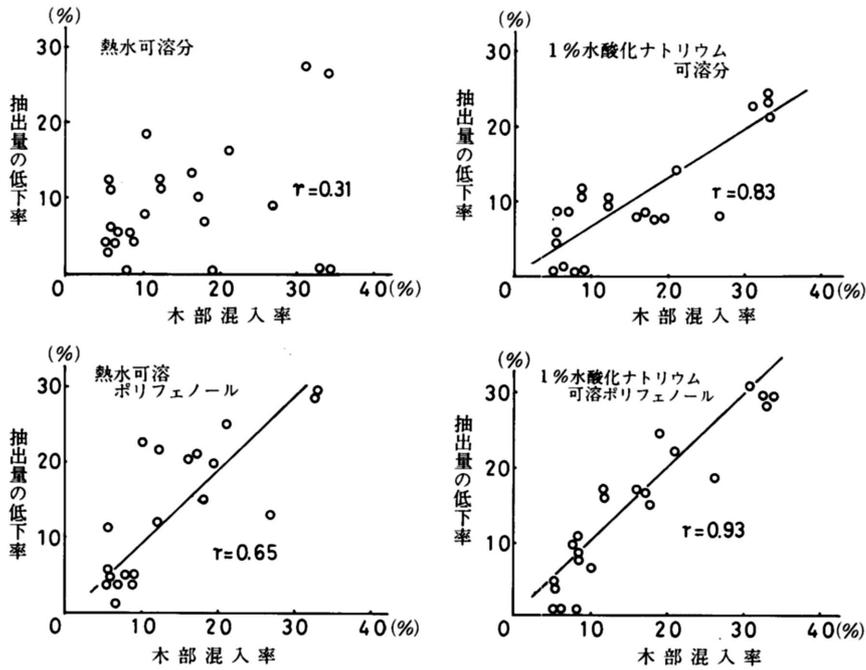
No.	I	II	III	IV	平均
1	28.6	30.2	29.5	28.2	29.1
2	35.1	33.7	32.6	32.8	33.5
3	29.1	33.0	34.9	32.8	32.4
4	31.7	31.1	30.2	33.3	31.6
5	29.5	28.4	—	31.3	29.7
6	31.7	34.2	33.0	34.9	33.5
7	29.6	29.3	34.8	30.3	31.0
8	26.3	31.9	28.7	30.2	29.3
9	29.8	25.3	29.9	27.8	28.2
10	29.4	31.3	32.3	30.5	30.9
11	31.9	31.9	33.7	33.5	32.7
12	33.5	30.2	32.7	34.5	32.7
13	27.6	25.3	30.7	27.7	28.8
14	32.7	28.4	30.5	28.0	29.9
平均	30.5	30.3	31.8	31.1	30.9

数は0.07 (1%NaOH可溶分)と0.08 (1%NaOH可溶ポリフェノール)であり、熱水可溶分と比べかなり小さい。

3.5 木部混入率と抽出率

第4表に示したようにパーカーではく皮すると木部の混入が避けられない。第1図は木部の混入量が各成分の抽出量にどの程度影響するのかを示したものである。縦軸の低下率は、木部を除いた分析値(a)と木部が混入したままの試料の分析値(b)から $(a - b) / a$ によって算出した値である。

熱水可溶分については抽出量の低下率と木部混入率の間で明確な相関関係が認められず(相関係数 $r = 0.31$)木部が混入しても混入率が0~30%の範囲では必ずしも抽出量は低下しない。しかし、熱水可溶ポリフェノール、1%NaOH可溶分、1%NaOH可溶ポリフェノールについては明確な相関性が認められ、木部混入率に比例して抽出量が低下する。これら3成分についての相関係数は、それぞれ0.65、0.83、0.93であり、また回帰直線の勾配は0.8、0.6、0.9である。1%NaOH可溶分の勾配が0.6と低く、また熱水可溶分について明確な相関性が認められないのは、木部にもこれらの溶剤によって抽出される成分が比較的多く含まれているためであろう(材部の熱水抽出率7.2%、1%NaOH抽出率18.8%)²⁾。



第1図 木部混入率と各成分抽出量の低下率

第9表 内外樹皮別の抽出率

(絶乾試料に対する%)

	No. 1-III		No. 2-IV		No. 8-III		No. 15 ^{a)}	
	内皮	外皮	内皮	外皮	内皮	外皮	内皮	外皮
熱水可溶分	30.7	22.3	26.3	18.5	31.1	17.2	42.8	19.9
熱水可溶ポリフェノール	16.3	13.7	15.2	12.7	17.6	9.9	26.7	8.8
1%NaOH可溶分	54.4	55.7	51.5	50.9	54.6	49.5	62.9	51.3
1%NaOH可溶ポリフェノール	23.5	34.2	25.4	33.4	25.0	30.8	31.9	35.3

a) No.15は美瑛産、樹齢25年の原木よりはく皮

3.6 内樹皮と外樹皮

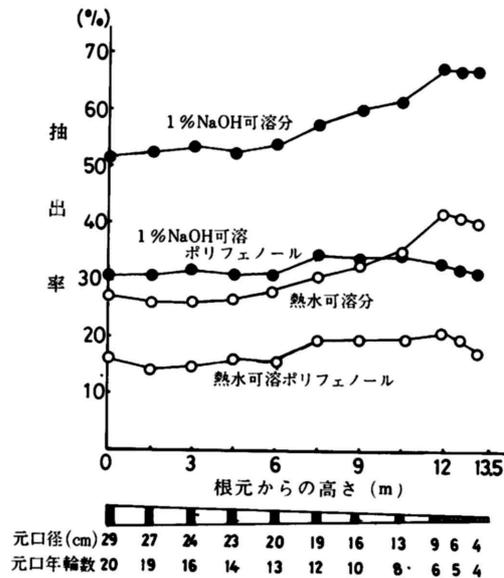
内・外樹皮別の分析結果を第9表に示す。新鮮な樹皮 (No. 15) の分析結果では、内樹皮の熱水可溶分および1%NaOH可溶分は外樹皮と比べ顕著に多い。このような傾向はカラマツ樹皮に関する幡らの結果³⁾ (内外樹皮でそれぞれ熱水可溶分37.3%, 14.2%, 1%NaOH可溶分64.2%, 56.4%) と一致する。熱水可溶ポリフェノールについても内、外樹皮の差は大きく、内樹皮に多く含まれる。しかし、1%NaOH可溶ポリフェノールでは内、外樹皮の差は小さく、含有率は32~35%であった。これは、熱水に不溶でアルカリ水溶液に可溶なポリフェノール含有量が内樹皮に少なく外樹皮に多い¹⁾ため、トータルとしてはほぼ同程度の含有量になるものと判断される。

製材工場から入手したNo. 1- , No. 2- , No. 8- は、今回採取した試料の中でも各成分の抽出率が平均あるいはそれ以上で、内樹皮の変質が比較的少なく、内外樹皮に分別可能であったものから選んで供試した。しかし、内樹皮の熱水可溶分は26.3~31.1%、熱水可溶ポリフェノールは15.2~17.6%であり、新鮮な樹皮 (No. 15) の内樹皮と比べかなり含有量が少ない。カラマツ樹皮の内、外比率は1:3程度¹⁾で内樹皮の割合が少なく、ホールパークとして見れば、内樹皮の抽出量のバラツキはある程度緩和されるものの、抽出物の利用に当たってはできるだけ新鮮なうちに処理することが望ましいものと考えられる。

3.7 垂直方向の分布

根元からの高さで各成分の抽出率との関係を第2図

に示す。熱水可溶分および1%NaOH可溶分は根元 (熱水可溶分26.9%、1%NaOH可溶分51.5%) から先端 (熱水可溶分41.5%、1%NaOH可溶分69.2%) に向って増加する傾向が認められる。特に中央部からの増加量が大きい。熱水可溶分の根元と先端部との差は14.6%であり、1%NaOH可溶分のそれ (17.7%) と類似している。また熱水可溶分は大部分がNaOH水溶液にも可溶なの



第2図 各成分の垂直方向の分布

で、この増加量は主として熱水可溶分に由来するものと考えられる。

熱水可溶ポリフェノールは、根元 (15.1%) から中央部 (21.2%) へ向けて増加し、最先端部 (17.1%) で若干低下する傾向が認められる。1%NaOH可溶ポリフェノールもほぼ同様の傾向を示し、最大値 (中央部) 34.4%、最小値 (根元部) 30.8%であった。

4. まとめ

道内14カ所の製材およびチップ工場から排出されたカラマツ樹皮を中心に、熱水および1%NaOH可溶分を分析し、産地、樹齢、伐採時期、部位などに伴う

変動量を調べた。結果をとりまとめると次のようになる。

1) 製材およびチップ工場から排出され、木部が0~5%の範囲で混入するカラマツ樹皮の熱水可溶分、熱水可溶ポリフェノール、1%NaOH可溶分、1%NaOH可溶ポリフェノールそれぞれの平均含有量およびその信頼区間(危険率5%)は $20.1 \pm 9.8\%$ 、 $11.7 \pm 6.1\%$ 、 $51.7 \pm 6.8\%$ 、 $30.9 \pm 4.9\%$ であった。

2) 熱水可溶ポリフェノールについては試料の採取時期に有意差が認められ、春から夏にかけて増加する傾向が認められたが、他の成分については産地、樹齢、伐採時期等と明確な相関性が認められなかった。

3) 熱水可溶分の少ない試料は伐採後長期間経過した試料に多く、このような試料では内樹皮の変質が観察された。このことは内、外樹皮別に分けて分析した結果からも認められ、抽出物を利用するにはできるだけ新鮮なうちに処理することが望ましいものと判断された。

4) 製材工場から排出された樹皮(リングバーカーによってはく皮)の木部混入率は平均5.4%であり、原木が凍結する冬期間は混入率が増加する傾向が認められた。また、熱水可溶ポリフェノール、1%NaOH可溶分、1%NaOH可溶ポリフェノールの収量は木部の混入率に比例して低下する傾向が認められた。

5) 1%NaOH可溶ポリフェノールは熱水可溶ポリ

フェノールより収量が多く、またバラツキの割合(変動係数)も小さいので、量的な面に注目すればアルカリを溶剤として抽出した方が利用の対象としてすぐれる。

6) 抽出量は水平あるいは垂直方向の部位によっても異なる。新鮮なカラマツの内樹皮は、熱水可溶分、熱水可溶ポリフェノール、1%NaOH可溶分の含有量が外樹皮と比べ顕著に多い。1%NaOH可溶ポリフェノール含有量は内、外樹皮で類似していた。また、熱水可溶分、1%NaOH可溶分は、根元から先端部へ向けて顕著に増加する傾向を示し、熱水および1%NaOH可溶ポリフェノールは中央部でやや高い含有量を示した。

文 献

- 1) 窪田実ほか3名; 木材学会道支部講演集, 第9号, 27 (1977)
- 2) 里中聖一; 北大農演習林研報, 22巻, 2号 (1963)
- 3) 幡克美; 材料, 16, 777 (1967)

- 林産化学部 化学利用科 -
- *指導部長 -
(原稿受理 昭58.7.28)