

TLC/FIDアナライザーによる ハルニレ変色部の成分検索

山 科 創

Analysis of Discolored Elm. Heartwood Extractives with a TLC/FID Analyser

Hajime YAMASHINA

Using elm heartwood lumber whose inner part was discolored to white and whose outer part was darkened during air drying after having been sawed into lumber, quantitative analysis of its extractives, microscopic observation and qualitative analysis of its n-hexane soluble part were performed with a TLC/FID analyser.

The results are summarized as follows:

(1) In the whitened and the darkened areas, there was no recognizable difference in the quantity of extractives among these three different ways of extraction i. e., cold water, hot water, and alcohol-benzene.

(2) Photomicroscopic observation of the tissues did not reveal that there was any decayed portion in the whitened area. Scanning electron microscopic observation, however, showed that the vessels of the darkened area were filled with material which was not seen in other test lumber.

(3) Extractives of an n-hexane in the ethanol soluble part were analyzed with the TLC/FID analyser. The results of the analysis suggest that Mansonone C, the coloring composition of the elm heartwood, is reduced in the discolored elm and that the other compositions are also changed.

製材後の天然乾燥中に材内が白色化し、その周囲が濃色化したハルニレ材について、各抽出成分量、組織観察、TLC/FIDアナライザーによる分析を行った。その結果、1) 冷水、熱水、アル・ベン抽出率は変色材白色部、濃色部では差異がなかった。2) 光学顕微鏡による組織観察では腐朽部は確認されなかった。また走査型電顕による観察では濃色部道管中に他試料にはみられない充填物が存在した。3) 各試料のエタノール可溶部中n-ヘキサン可溶部についてTLC/FID分析を行い、心材着色成分であるマンソノンCが変色材では減少し、他成分も変化していることが示唆された。

はじめに

木材資源の減少傾向に伴い、未利用材、低質材等の積極的利用へ向けた各種の技術開発がなされている

が、材色・に関するものについても、調色、漂白等の材色改善手法について検討されている。当场への技術相談の中にも材色に関するものがかかり見受けられる。

一般に、外的要因による変色を除くと、材色を決定するのは主として抽出成分の組成と量によると考えられている。

今回対象としたハルニレは、製材後、天然乾燥中に材内部が著しく白色化し、その周辺部が濃色化した特異な状況を示している材である。この変色材について、各抽出成分量と組織観察、更にTLC/FIDアナライザーを用いた分析結果について報告する。

なお、本報は第14回日本木材学会北海道支部研究発表会（昭和57年11月、旭川市）で発表したものの要旨である。

実験

試験に供したハルニレ材は前述の通りであり、変色状況を肉眼観察した限りでは、製材後に変色したと考えられる。変色状況を第1図、第2図に示す。この材料について、肉眼による識別で健全材色部、白色部、濃色部の3部位と、比較のための健全なハルニレ材の4つの試料について分析を行うこととした。

最初に、試料の一部を用いて冷水、熱水、アルコール・ベンゼン抽出を木材分析法に従って行い、各々の抽出率を算出した。

組織観察は光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡により行った。

TLC/FIDアナライザーによる分析は、各試料とも50g（風乾）を95%エタノールで96時間冷抽出し、得られたエタノール可溶部はn-ヘキサンでさらに抽出した。分別した各部を一定量とした後、ヘキサ

ン可溶部については、トルエン：ギ酸：ギ酸エチル（5：1：4）、n-ヘキサン：ベンゼン（1：3）、シクロヘキサン：酢酸エチル（4：1）の3種の展開溶媒で展開した。またヘキサン不溶部の展開はトルエン：ギ酸：ギ酸エチル(同)を用いた。更に、これまでニレ属より単離、同定されている標品4種（7-ハイドロキシカグレン、マンソノンC、スコボレチン、リグノセリルフェルレート）についても、ヘキサン可溶部と同様の分析を行った。このうち、マンソノンCがハルニレ心材成分として確認されている¹⁾

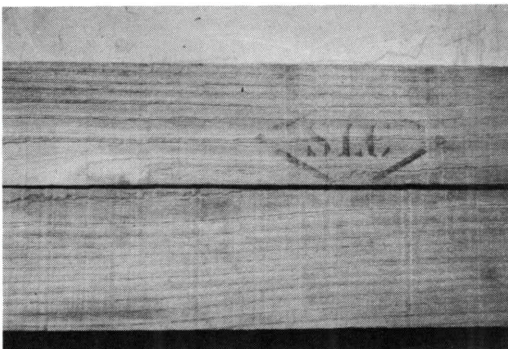
結果と考察

冷水、熱水、アル・ベン抽出の結果を第1表に示す。白色部、濃色部の抽出率は、いずれの抽出においても大差ないが、健全材色部では冷水、アルペン抽出率が低く、肉眼的には健全色であっても、既に質的变化をしていることが示唆された。

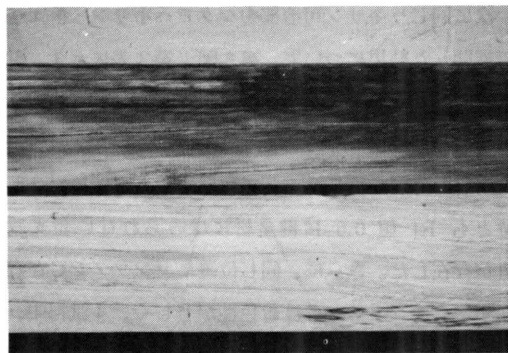
次に、光学顕微鏡による組織観察で白色部位は腐朽ではないことが確認された。走査型電顕による観察では、変色材中健全材色部、白色部では健全材と同様の状態がみられたが、濃色部では道管壁を充填物がおおっている部分が観察された。

TLC/FIDアナライザーによる分析結果について以下に述べる。

第3図はヘキサン不溶部をトルエン：ギ酸：ギ酸エチルで展開したものである。Rf値0.8~1.0間のピーク（エタノール中不純物）を除くと、Rf値0.2~0.8間のピーク群は全試料とも小さく、この近辺の成分は



第1図 ハルニレ変色材表面の性状



第2図 ハルニレ変色材内部（上段 表面直下、下段 さらに深部）の性状

第1表 部位毎の抽出率

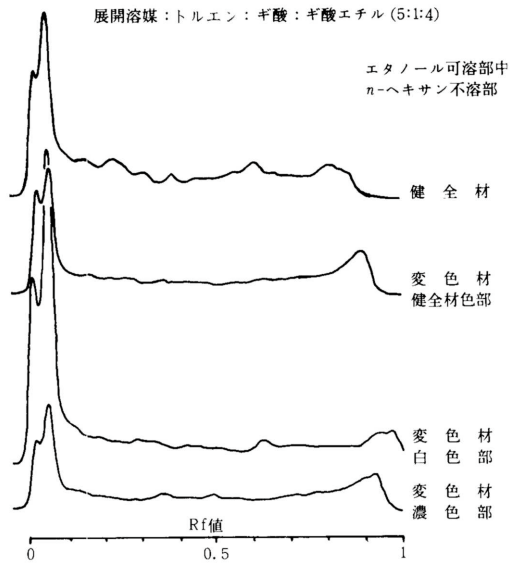
		冷水	熱水	アルコール・ベンゼン
健全材		0.1%	2.0%	0.6%
変色材	健全材色部	0.6	2.9	0.3
	白色部	2.1	3.1	0.6
	濃色部	1.6	2.8	0.7
文献値*		2.0	2.8	0.7

*里中聖一：木材誌 9, 26 (1963) による。

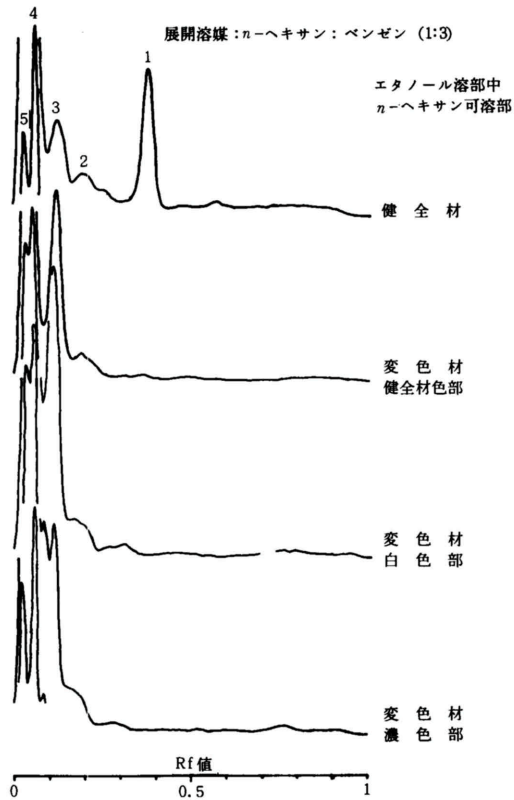
おおむねヘキサン可溶部へ移行したと考えてよい。原点付近の2つのピークは健全材に比べ、健全材色部、濃色部で減少し、白色部で著しく増加していることが分かる。

ヘキサン可溶部の分析結果を第4, 5図, 第2, 3表に示す。第4図はn-ヘキサン：ベンゼンによる展開で得られた結果である。健全材では5つの大きなピークが存在する。変色材中健全材色部では Rf値0.8にハルニレ材成分であるマンソノンCと一致するピークが存在するが、他のピークと重複し、確認まで至らなかった。しかし、健全材にみられる No. 1ピークは、変色材各部位では完全に消失し、一方、No. 3ピークの増大が確認された。これら5つのピークについて第2表に健全材の各ピーク面積を100とした時の各部位のピークを面積比で示した。第4図, 第2表から、変色材各部位ともNo. 1ピークの消失, No. 2ピークの減少, No. 3ピークの増加などが確認され、変色材中の部位の違いによる成分の量的な差が示された。

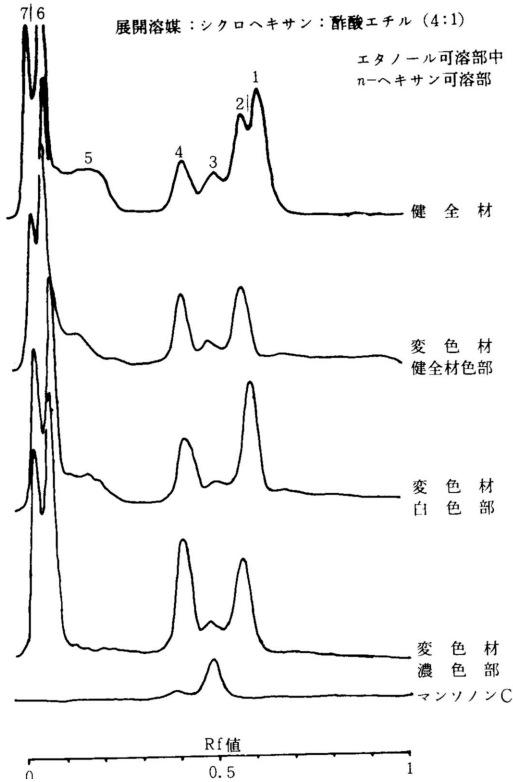
次に同じヘキサン可溶部をシクロヘキサン：酢エチで展開した結果について、第5図, 第3表に示す。健全材では7つのピークが確認できるが、No. 1ピークは変色材各部位とも確認できなかった。また、FID検出前の薄層をUVランプで照射すると、変色材3部位ともRf値0.5に健全材にはみられない蛍光物質が存在した。さらに、同じ位置にマンソノンCが存在する。マンソノンCは着色性が著しく、4試料中、健全材で肉眼で確認されたが、変色材では明らかではなかった。



第3図 n-ヘキサン不溶部のTLC/FID分析



第4図 n-ヘキサン可溶部のTLC/FID分析(1)



第5図 n - ヘキサン可溶部のTLC/FID分析 (2)

第2表 エタノール可溶部中n - ヘキサン可溶部 (n - ヘキサン: ベンゼン1:3) 各ピーク面積比

ピークNo.	1	2	3	4	5	トータル面積	
健全材	100	100	100	100	100	100	
変色材	健全材色部	—	75.5	170.4	100.5	109.4	95.1
	白色部	—	82.5	252.3	131.9	118.0	121.3
	濃色部	—	69.7	156.6	110.4	95.5	93.0

第3表 エタノール可溶部中n - ヘキサン可溶部 (シクロヘキサン: 酢酸エチル 4:1) 各ピーク面積比

ピークNo.	1	2	3	4	5	6	7	トータル面積	
健全材	100	100	100	100	100	100	100	100	
変色材	健全材色部	—	104.5	49.1	87.8	—	122.9	81.4	63.5
	白色部	—	167.5	70.8	146.3	58.5	102.2	98.9	88.0
	濃色部	—	126.0	57.5	147.8	—	115.4	121.9	76.0

[林産誌月報 No. 384 1984年1月号]

なお、マンソノンC以外の標品については、4試料ともその存在は確認できなかった。

以上の結果から、変色材ではハルニレ心材着色成分であるマンソノンCが他成分に変化した可能性が高い。また健全材に存在するピーク (第4, 5図ともNo. 1) が消失していること、健全材にはみられない蛍光物質が存在することなどから、変色材は明らかに成分変化し、その変化は健全材色部にも及んでいるといえる。

まとめ

ハルニレ材の変色原因究明について、抽出成分を中心に行った分析結果を以下にまとめる。

1, 冷水, 熱水, アル・ベン抽出率は、変色材白色部, 濃色部では差異がなかった。

2, 走査型電顕による観察の結果、濃色部導管中に他試料にみられない充填物が存在した。

3, 4 試料のエタノール可溶物部中 n - ヘキサン可溶部のTLC/FID分析の結果、心材着色成分であるマンソノンCが変色材では減少し、他成分とも変化していることが示唆された。

変色の原因については、分析結果等から原木 (立木) の段階で変色していたのではなく、製材後の天然乾燥中に何らかの要因、例えば水分等の移動により、成分の移動, 変質が起こったものと推察される。

なお、本試験を行うにあたり、北海道大学農学部林産学科林産製造学教室三浦清教官, 当時指導部陸調査科滝沢忠昭調査科長, 木材部材質判川口信隆研究員各位のご指導, ご協力を得ました。記して感謝いたします。

文献

1) 三浦清, 宮城正道, 岡地弘一, 半澤道郎: 日本木材学会北海道支部講演集 No. 3, 52 (1971)

- 林産化学部 木材化学科 -
(原稿受理 昭58.10.13)