

ヒノキの腐朽材、変色材中にみられる フェノール類について

鹿児島県林業試験場 村本 正博

1. はじめに

木材ではフェノール化合物が材中に沈積して、腐朽に対する自然抵抗性をつくるといわれている。¹⁾ 南九州においてはヒノキの生立木が心材の異常変色を呈しているものが間伐時に見出されることが多い。これが腐朽とどのような関係にあるのかわかっていないが、フェノール化合物の存在は容易に想像される。又フェノール化合物のうち酵素の作用により赤色色素に変化するものもあるといわれている。将来、材の成分分析により・腐朽、変色の被害度を診断できるようにすることを目的とし、ヒノキ材中のフェノール化合物の分析を試み・分析方法などについて考察したので報告する。

なお本実験における抽出溶媒の選定・抽出方法については鹿児島大学理学部有機化学教室、岩川哲夫氏の指導をいただいた。

2. 材料と方法

(1) 供試材料

- A : 蒲生町青敷ヒノキ17年生, 心材の赤変したもの
B : 蒲生町青敷ヒノキ17年生, キゾメタケ被害材
C : 蒲生町青敷ヒノキ17年生, 心材の褐変したもの

(2) 分析方法

前処理により試料検液を作成したあと、フェノール化合物14種の標準溶液を作成した。標準溶液を一つずつガスクロマトグラフに注入し、保持時間Rtを測定した。注入直後にチャート紙に注入点を記入する方法では測定した保持時間がくり返し注入した場合一致しなかったため、溶媒(メタノール)ピークの立上がり線からピーク頂点までの長さを測定してこれを保持時間Rtとした。試料溶液A, B, Cをそれぞれ注入してピークの位置を検討した結果、フェノール、オルトクレゾールの保持時間Rtと一致するピークがみられたので、この2つを同定の対象としてとりあげ、添加実験を行なった。

ア. 前処理

- 1) 材の円板から心材(5 cm × 5 cm × 5 cm)部分を取りナタと剪定バサミで細断した。

- 2) コーヒーミルで試料を粉碎した。
3) 計量して6~11 gを準備した。
4) 500 ml丸底フラスコに試料を入れ、抽出溶媒メタノール200 mlを加えた。
5) ウォーターバスに水を入れ、これにフラスコがひたるようにし、フラスコの上部に冷却器をつなぎ、溶媒の沸点温度で6時間連続抽出した。
6) 減圧ろ過してナス型フラスコに移したあと、減圧濃縮して約5 mlにした。
7) 内径1.5 cm, 長さ30 cmのガラスカラムにSiO₂を5 gつめ、クロロホルム95 ml, メタノール5 mlで展開し、クリーンアップを行なった。
8) 溶出液を減圧濃縮し、残渣にメタノール5 mlを加えた。

イ. ガスクロマトグラフ分析条件

固定相 Fuluoxylate - K 1 %
カラム 3 m × 2 m (ガラス)
温度 カラム 135 °C, 検出器 150 °C
キャリアーガス N₂, 50 ml/min
H₂ 0.65 kg/cm²
Air 1.1 kg/cm²
検出器 FID
機種 島津GC-6A(PFFP)

ウ. 添加実験の手順

- 1) 試料検液1 μlをガスクロマトグラフに注入して同定対象ピークのピーク高さを測定した。
2) 標準溶液1 μlをガスクロマトグラフに注入して標準物質(フェノールとオルトクレゾール)のピーク高さを測定した。
3) 試料検液と標準溶液をそれぞれ1 μlずつ混合したあと、2 μlをガスクロマトグラフに注入して同定対象ピークのピーク高さを測定した。又ピークの形も検討した。
4) 試料検液におけるピーク高さ(2)のピーク高さの和が(3)のピーク高さに一致するかどうか検討した。

3. 試験結果と考察

フェノール化合物14種の保持時間 Rt を表-1に、添加実験結果を表-2に、添加実験におけるクロマトグラムの一部を図-1に示す。褐変材におけるピーク位置は標準物質14種のピークに合致しなかった。赤変材からはフェノールとオルトクレゾールが、キゾメタケ被害材からはオルトクレゾールが検出された。1試料におけるピーク数は4~15で大部分のピークが未同定として残された。今後、健全材との比較実験を行なうことが重要であろう。

表-1 標準物質の保持時間 Rt

化合物	Rt	化合物	Rt
2.6キシレノール	2.2分	2.5キシレノール	4.5分
フェノール	2.7	2.3キシレノール	5.9
オルトクレゾール	3.0	3.5キシレノール	6.5
パラクレゾール	4.0	パラエチルフェノール	6.6
メタクレゾール	4.1	3.4キシレノール	7.7
オルトエチルフェノール	4.3	メタエチルフェノール	8.4
2.4キシレノール		2.3.5トリメチルフェノール	8.9

表-2 添加実験結果

試料名	同定対象物質	標準液中の対象物質のピーク高さ	試料中に対象物質のピーク高さ	混液中に対象物質のピーク高さ	試料中に対象物質の判定
青敷赤変材	フェノール	8.8 cm	3.6 cm	1 2.5 cm	フェノール
〃	オルトクレゾール	5.3	1 1.1	1 4.2	オルトクレゾール
青敷キゾメタケ	オルトクレゾール	6.7	1 0.4	1 5.6	オルトクレゾール

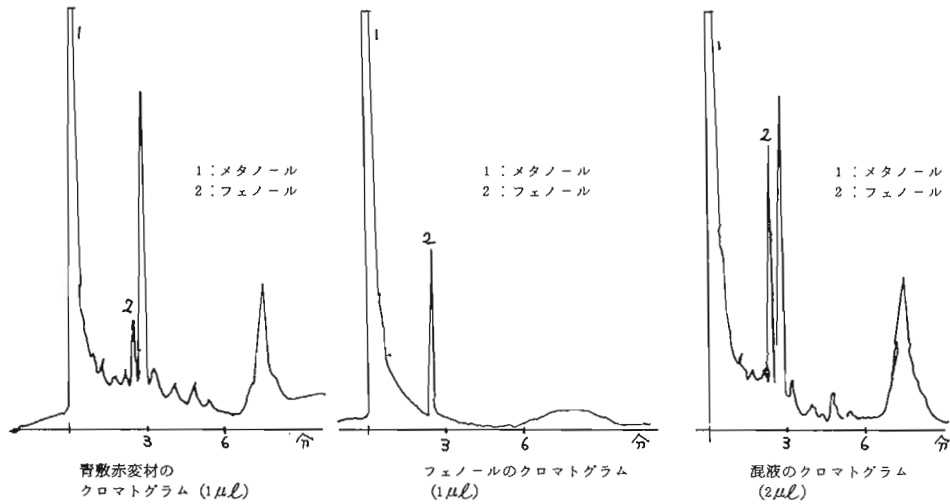


図-1 青敷赤変材のフェノール添加実験クロマトグラム

引用文献

(1) 渡辺治人：木材理学総論，PP. 201，1979