



Title	樹幹内における抽出成分の分布と堆積(第 報) : トドマツ材のリグナン
Author(s)	笹谷, 宜志; 小澤, 修二
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 48(1), 247-257
Issue Date	1991-03
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/21339">http://hdl.handle.net/2115/21339</a>
Type	bulletin (article)
File Information	48(1)_P247-257.pdf



[Instructions for use](#)

## 樹幹内における抽出成分の分布と堆積 (第III報)\*

— トドマツ材のリグナン\*\* —

笹谷 宜志\*\*\* 小澤 修二\*\*\*

## Distribution and Accumulation of Extractives in Tree Trunk. III\*

— Lignans in the wood of *Abies sachalinensis* Masters\*\* —

By

Takashi SASAYA\*\*\* and Shuji OZAWA\*\*\*

## 要 旨

トドマツ材抽出成分中、リグナンの樹幹内における分布および堆積を検索した。トドマツ抽出成分の樹幹内半径方向での分布は、形成層隣接辺材部より辺・心材境界へ徐々に増加し、境界の心材部で最高に達し、以後髓に向かい減少する傾向を示した。トドマツ材フェノール類の特徴はリグナンに代表される。この中、todolactol Aは、他の抽出成分の分布が心材側に最大値を示すのに対し、辺・心材境界の辺材部に最高値を示し、この部位で盛んに生合成が行われたことを示唆する。さらに、todolactol Aのtodolactol Bへの変換が容易に行われ、その結果、todolactol Bの境界心材部での堆積に寄与するものと考えられる。この事は、心材化に伴いリグナンもまた化学変換を受けたことを示唆する。

キーワード： トドマツ, リグナン, todolactol A, todolactol B, 心材化

---

1990年9月30日受理 Received September 30, 1990.

\* 第II報は文献 2)である。Report II is reference 2).

\*\* 本報告は“トドマツの抽出成分”の第VIII報として取り扱う。第VII報は木材学会誌に投稿中である。This report is regarded as Report VIII in the series “Extractives of *Abies sachalinensis* Masters”, and Report VII submitted for publication to Mokuzaï Gakkaishi.

\*\*\* 北海道大学農学部林産学科木材化学講座

Laboratory of Wood Chemistry, Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University.

## 1. 結 言

木材は細胞壁を構成するセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンの主要成分の他、少量の抽出成分を含有している。抽出成分は樹種毎に化合物の種類および含有量を異にし、際立った特徴を示すことが多い。主要三成分は樹木の辺材、心材において、その分布および含有量に特異的な差異を見ることはないが、しかし、抽出成分は明らかに特徴的な分布および堆積を示す<sup>1,2)</sup>。

通常、着色心材を有し、可視的に辺・心材の識別が明瞭な樹種において、樹幹の半径方向での抽出成分は辺材で少量に、一方心材で著量に存在する。またその分布の挙動は辺・心材境界部位の心材側に含有量の極大値を示すことが多い。さらに、含有量の差異だけでなく、質的変換が観察され、心材化との密接な関連が示唆されている。これらの事は前報までに報告したカツラ *Cercidiphyllum japonicum* Sieb. et Zucc. 材<sup>1)</sup>およびカラマツ *Larix kaempferi* Carr. 材<sup>2)</sup>の樹幹内フラボノイドの挙動に見られ、これら2樹種は明瞭に辺・心材を識別し得る樹種である。

一方、トドマツ *Abies sachalinensis* Masters.材は上記2樹種と異なり、辺・心材の区別は不鮮明で、肉眼的に両者の識別が困難な樹種の1つである。トドマツ材の抽出成分中フェノール類はリグナン類によって代表され、これまでに19種の化合物が単離同定されている<sup>3,4,5,6,7,8)</sup>。トドマツ材のような辺・心材の不鮮明な樹種において、含有抽出成分がどのような分布を示しているかは未だ知見がない。

本研究はトドマツ材のリグナンが半径方向でどのように分布し、堆積をしているかを知るため、前報同様、ガスクロマトグラフィー (GC) の手段を用いて行われたものである。

## 2. 実 験

### 2.1 抽出および分別

本研究の供試木は、1984年12月、定山溪営林署管内で伐採したトドマツ(樹齢54年、樹高25.6m、胸高直径36cm)である。この供試木の地上高1.3m、5.3m、9.3mの各部位から厚さ5cmの円板をその上・下部より各1枚ずつ採取した。トドマツは辺・心材の不鮮明な樹種であり、辺・心材の識別はpH試薬であるブロムクレゾールグリーンによる呈色反応により行った<sup>7)</sup>。即ち、この試薬を各地上高の上部より採取した円板の材面に噴霧し、呈色の変化の位置を辺・心材の境界とした。研究に用いた試料は各地上高の下部のものであり、辺・心材の境界は上部の着色状態により判別した。地上高1.3mの円板では、形成層部より髓に向い年輪毎に辺材を2箇所(S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>)、心材を5箇所(H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>)に分割し、髓の部分は実験対象より除外した。同様に、5.3mの円板からは、辺材2箇所(S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>)、心材4箇所(H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>)、また、9.3mの円板は、辺材2箇所(S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>)、心材3箇所(H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>,

H<sub>5</sub>)に分割した(Fig. 1)。各試料は、小片にした後、Willey millで粉碎し、2 mm スクリーン通過の木粉を抽出試料とした。

抽出および分別の操作を Fig. 2 に示す。各試料は、気乾重量で約 10 g を精秤し、500 ml 容三角フラスコに入れ、300 ml のメタノールを加え、75°C のウォーターバス中で 3 時間還流した。この操作を 4 回繰り返し、得られた抽出液を合し、溶媒を留去し、減圧乾燥後、抽出量を求めた。その後、さらにメタノール抽出物を石油エーテルで可溶部と不溶部に分別し、各収量を測定した。

## 2.2 ガスクロマトグラフィー (GC)

石油エーテル不溶部をガスクロマトグラフで分析し、構成成分とくにリグナン類の定性・定量を行った。分析は以下の通りである。

石油エーテル不溶部約 10 mg を精秤し、40  $\mu$ l のピリジンに溶解する。この溶液に 50  $\mu$ l の bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide を加え封管し、70°C で 15 分間加熱する。開封後、定量用内部標準として *n*-オクタコサン (C<sub>28</sub>) のイソオクタン溶液 (5 mg/ml) 10  $\mu$ l を加えて GLC 試料とした。分析条件は下記の通りである。

使用機種：HITACHI 163

カラム：2% Silicone OV-17, glass column (2m)

キャリアーガス：N<sub>2</sub> (30ml/min)

カラム温度：180 → 270°C (2°C/min)

インジェクション温度：300°C

検出器：FID

## 3. 結果と考察

### 3.1 抽出物の分布

トドマツ樹幹の各樹高別に採取した円板の半径方向各部位のメタノール抽出物量を Table 1 に示す。メタノール抽出物量は辺材部で 1.52~1.89%，心材部で 4.33~11.43% を示し、辺材よりも心材で顕著に高い傾向を示した。半径方向でのメタノール抽出物の分布の挙動を Fig. 3 に示す。いずれの樹高においても、形成層隣接の S<sub>1</sub> より辺・心材境界へと増加し、境

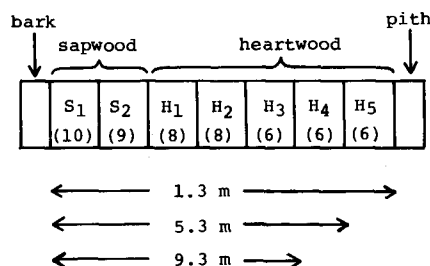


Fig. 1. Sampling mode of *Abies sachalinensis*.

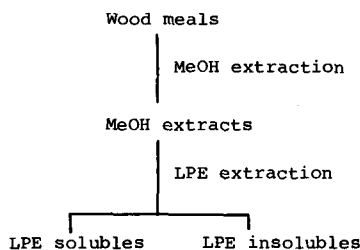


Fig. 2. Fractionation scheme of MeOH extracts.

Table 1 Yields of MeOH extracts

(%)\*

	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>
1.3 m	1.89	5.21	11.48	9.01	6.92	6.53	4.75
5.3 m	1.81	5.36	8.14	8.15	5.76	5.14	
9.3 m	1.52	4.86	6.04	5.08	4.33		

\*: Percentage on a wood basis

Table 2 Yields of LPE solubles

(%)\*

	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>
1.3 m	0.56	2.59	7.68	5.84	4.11	3.54	2.21
5.3 m	0.85	3.02	4.54	5.09	3.33	2.87	
9.3 m	0.61	2.17	3.06	2.84	2.38		

\*: Percentage on a wood basis

界内側 H<sub>1</sub> または H<sub>2</sub> で最高値に達した後、髄に向かい減少する傾向を示した。このような変動は、カツラ<sup>1)</sup>やカラマツ<sup>2)</sup>の樹幹内における抽出物の挙動と良く一致する。同一時期に形成された各木部の抽出量の比較では、心材部では量的な差異が認められる。例えば、1.3 m H<sub>2</sub> 部位、5.3 m H<sub>2</sub> 部位、9.3 m H<sub>2</sub> 部位でそれぞれ 9.01%、8.15%、5.08% を示し、樹幹の上部へ減少する傾向が観察される。一方、辺材部では、著しい差異は認められない。

メタノール抽出物を石油エーテルで分別し、石油エーテル可溶部の収率を Table 2 に示す。また、その分布状態を Fig. 4 に示す。石油エーテル可溶部は、辺材部で 0.56~3.02%、心材部で 2.21~7.68% 以内である。メタノール抽出物に占める石油エーテル可溶部の割合は、辺材では 29~56%、一方、心材では 46~67% と増加する。樹幹半径方向での石油エーテル可溶部の分布の挙動は、メタノール抽出物と同様、辺材部 S<sub>1</sub> より辺・心材境界へと急激に増加し、心材部 H<sub>1</sub> あるいは H<sub>2</sub> で最大値を示した後、髄に向かい減少する傾向を示した。これらの結果は、メタノール抽出物の半径方向での分布の傾向は、主に石油エーテル可溶部の分布に強く依存していることを示唆している。

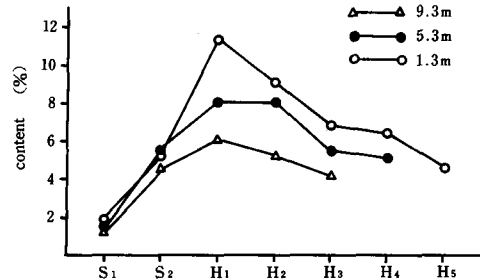


Fig. 3. Distribution of MeOH extracts in cross-section.

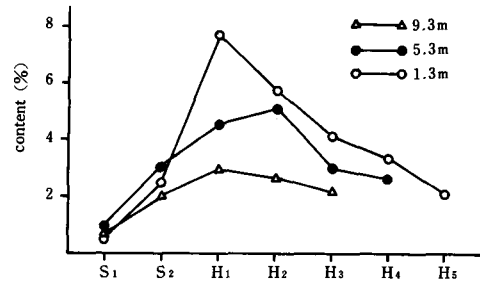


Fig. 4. Distribution of LPE solubles in cross-section.

Table 3 Yields of LPE insolubles (%)<sup>\*</sup>

	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>
1.3 m	1.29	2.49	3.69	3.10	2.82	2.78	2.35
5.3 m	0.95	2.34	3.60	3.05	2.44	2.27	
9.3 m	0.91	2.69	2.99	2.23	1.95		

\*: Percentage on a wood basis

石油エーテル不溶部の収率を Table 3 に示し、その分布の傾向を Fig. 5 に示す。辺材各部位の石油エーテル不溶部は、0.91~2.69%を占めた。一方、心材部では1.95~3.69%と辺材部より高い値を示した。各樹高別の H<sub>1</sub> における石油エーテル不溶部は、それぞれ 3.69%, 3.60%, 2.99%を示し、メタノール抽出物の傾向と同様、半径方向での分布は心材部 H<sub>1</sub> で極大値を示した。

また、辺材部での石油エーテル不溶部の挙動は、メタノール抽出物のそれとよく一致した。しかし、心材部での挙動は、メタノール抽出物とは異なり、例えば、1.3 m H<sub>1</sub>(3.69%)を除き、H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> 部位でそれぞれ、3.10%, 2.82%, 2.78%, 2.35%を占め、ほぼ一様に分布する傾向を示した。

以上のように、抽出物の辺・心材境界での著しい量的な変化は、樹高を問わずほぼ同じ傾向を示した。この事は、この境界付近で活発な生合成が行われたことを示唆するものである。

### 3.2 リグナン類の分布

トドマツ木部エタノール抽出物の主要なフェノール成分はリグナン類であり、これまでの検索ではリグナン類以外のフェノール成分、例えばフラボノイド類等は単離されていない。TLC による検索で抽出物中のフェノール成分は、ほとんどが石油エーテル不溶部に集中した。従って、各樹高より得られた円板木部各部位の石油エーテル不溶部を対象に検討した。

トドマツ材のリグナン類の定量のために用いた標品は、todolactol A (I)<sup>6)</sup>, todolactol B (II)<sup>5)</sup>, todolactol C (III)<sup>5)</sup>, todolactol D (IV)<sup>5)</sup>, pinoresinol (V)<sup>6)</sup>, lariciresinol (VI)<sup>6)</sup>, conidendrin (VII)<sup>7)</sup>, isolariciresinol (VIII)<sup>7)</sup>, tetrahydro- $\alpha^4$ , 2-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3,4-furandimethanol (IX)<sup>7)</sup>, secoisolariciresinol (X)<sup>4)</sup> の 10 種であり、いずれも側鎖  $\beta$  位で結合した  $\beta$ - $\beta$  型リグナン類に属する。secoisolariciresinol を除く他の 9 種の化合物は、トドマツ材の抽出物の検索で単離確認されている成分である。GC でのリテンションタイム (Rt) は、I : 42.7 min., II : 45.7 min., III : 48.2 min., IV : 48.2 min., V : 63.0 min., VI : 51.6 min., VII : 59.0 min., VIII : 40.7 min., IX : 45.6 min., X : 41.7 min. であ

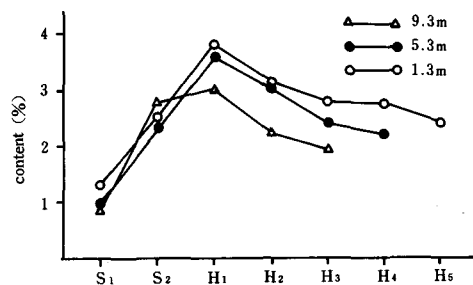
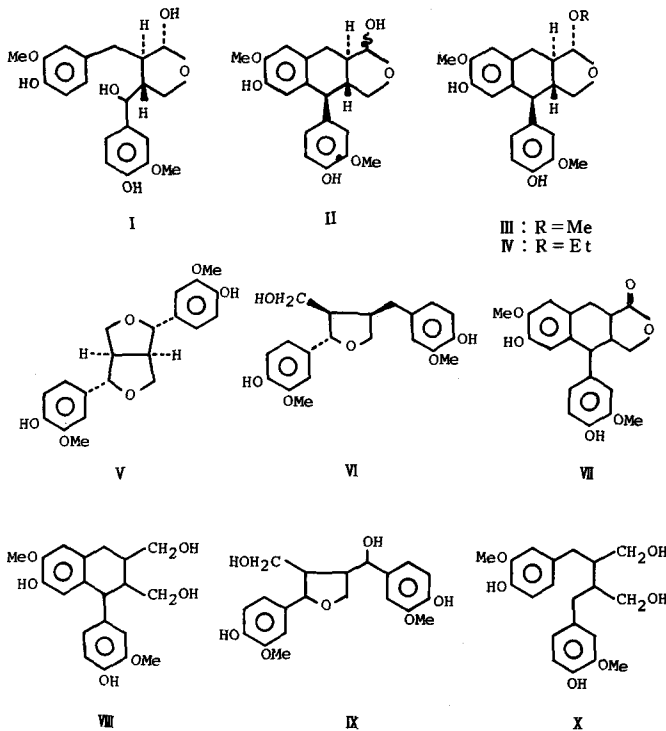


Fig. 5. Distribution of LPE insolubles in cross-section.



る。これらの標品の中、todolactol B と tetrahydro- $\alpha^4$ , 2-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3,4-furandimethanol は、Rt (それぞれ 45.7 min. と 45.6 min.) がかなり接近しているため個々の定量は困難であった。また、todolactol C と todolactol D も Rt (48.2 min.) がほぼ一致しているため同様であった。従って、これらの成分は、それぞれを合した定量値を算

Table 4 Distribution and

Height in trunk (m)	Isolariciresionol			Todolactol A			Todolactol B Tetrahydro- $\alpha^4$ , 2-bis- (4-hydroxy-3-methoxy- phenyl)-3,4-furandi- methanol		
	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3
<b>Sapwood</b>									
S <sub>1</sub>	0.26	0.08	0.06	0.37	0.47	0.71	0.34	0.10	0.07
S <sub>2</sub>	0.79	0.50	0.47	7.87	12.19	8.27	4.63	5.14	4.87
<b>Heartwood</b>									
H <sub>1</sub>	1.26	1.14	0.57	5.16	13.82	6.46	13.44	9.98	5.79
H <sub>2</sub>	2.71	0.84	0.65	4.77	4.61	2.91	10.07	7.73	3.03
H <sub>3</sub>	0.99	0.49	1.02	1.69	1.76	1.79	4.55	3.41	2.42
H <sub>4</sub>	0.98	0.90		1.17	1.45		5.62	2.82	
H <sub>5</sub>	2.18			1.01			4.56		

\* : Percentage on a wood basis

出した。secoisolariciresinolはGCのクロマトグラム上での識別が困難であり、その存在量はほとんど無視し得るものと判断した。

GCによるリグナンの定量の結果をTable 4に、さらに各成分の半径方向での分布状態をFig. 6~12に示す。これらの各成分は、材に広く分布しており、とくに心辺材での定性的な差異は認め難い。

todolactol Aは、他のリグナンに比べ特徴的に高い値を示し、特に5.3 m円板S<sub>2</sub>およびH<sub>1</sub>部位でそれぞれ0.122%、0.138%に達し、トドマツ材のリグナンの主要な成分の一つと考えられる。todolactol Aは、温和な酸性条件下、容易に脱水閉環しtodolactol Bを生成する<sup>6)</sup>。todolactol Bは、GCでtetrahydro- $\alpha^4$ , 2-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3, 4-furandimethanolとピークが重複するため定量できず、両者を合した定量値を算出した。todolactol Aの半径方向における分布 (Fig. 7) は、1.3 mおよび9.3 m部位でほぼ同様の傾向を示し、S<sub>1</sub>部位でいずれも0.01%以下、S<sub>2</sub>部位でそれぞれ0.787、0.827%の極

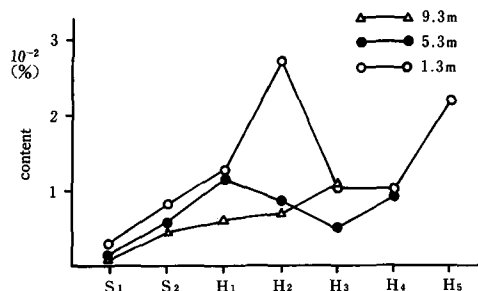


Fig. 6. Distribution of isolariciresinol in cross-section.

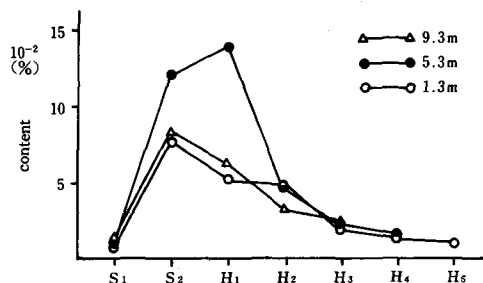


Fig. 7. Distribution of todolactol A in cross-section.

accumulation of lignans

×10<sup>-2</sup> (%)\*

Todolactol C Todolactol D			Lariciresinol			Conidendrin			Pinoresinol		
1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3
0.34	0.69	0.32	0.14	0.84	0.43	0.26	0.02	0.07	0.26	0.16	0.13
2.81	4.59	2.52	2.12	3.86	1.65	0.38	1.50	0.33	0.34	0.58	0.43
2.39	4.87	2.03	2.84	4.72	1.32	2.64	2.87	0.88	0.82	0.90	0.43
2.74	1.98	0.70	2.29	2.65	1.05	2.16	1.81	0.68	0.82	0.58	0.45
1.11	0.79	0.86	1.86	0.93	0.96	1.73	0.66	0.54	1.63	0.52	0.33
1.39	0.51		2.22	0.74		3.43	0.76		1.05	0.54	
1.20			2.69			2.32			0.70		



大値を示した後、髄に向かい減少する。このように todolactol A の半径方向での分布型はカラマツ材の分布型には見られなかったものであり、このような傾向は todolactol C, D の場合にも一部観察される。前述のように todolactol A の todolactol B への化学変換が容易に進行するので、 $H_1$  部位の todolactol B の堆積に寄与しているものと推測される。

一方、todolactol A は、5.3 m の  $S_2$  部位で約 0.122%、 $H_1$  部位で 0.138% 堆積し、1.3 m および 9.3 m のこれらの部位の結果とは異なる。この化合物の  $H_2$  部位での含有量は  $H_1 \rightarrow H_2$  推移で樹高を問わず急激に減少し、以後髄に向い漸減する傾向を示す。従って、5.3 m の  $H_1$  部位での todolactol A の値は、本質的には略々  $S_2$  部位と同程度のものと推測されるが、精査する必要がある。todolactol B と tetraydro- $\alpha^4$ , 2-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3, 4-furandimethanol の両者を合したものの分布型は、いずれの樹高においても  $H_1$  部位で 0.06~0.13% の極大値を有する堆積を示した (Fig. 8)。これらの事から todolactol A の脱水閉環による todolactol B の生成は、心材化に伴いかなり活発に行われるものと推察される。さらに、todolactol C と D の分布型 (Fig. 9) は、todolactol A および B の場合程明瞭ではないが 5.3 m 円板  $S_1$  部位から辺心材境界へと急激に増加して  $H_1$  部位で極大値 0.0487% を示し、その後髄に向かい激減する。また、9.3 m 円板では、 $S_2$  部位で 2.52% の極大値に達した後、髄に向かい漸減する (Fig. 9)。しかし、辺・心材を通してその境界部位の堆積が高い結果を示した。todolactol A や B のような lactol 構造を有するリグナンの辺・心材境界付近での急激な増加は、この部位で生合成が活発に行われたことを示唆し、心材化との関連を指摘し得るものである。

一方、secoisolariciresinol は、トドマツ木部中では、GC で明確な定量値を与えるほどの

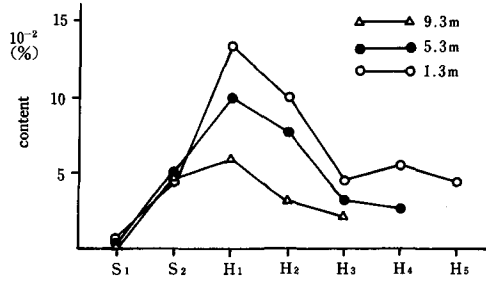


Fig. 8. Distribution of todolactol B and tetraydro- $\alpha^4$ , 2-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3, 4-furandimethanol in cross-section.

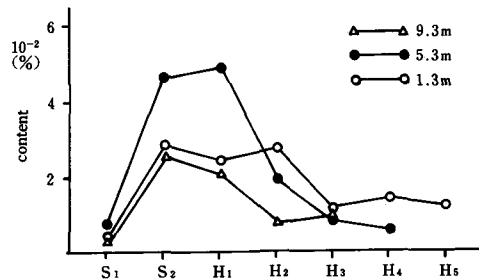


Fig. 9. Distribution of todolactol C and D in cross-section.

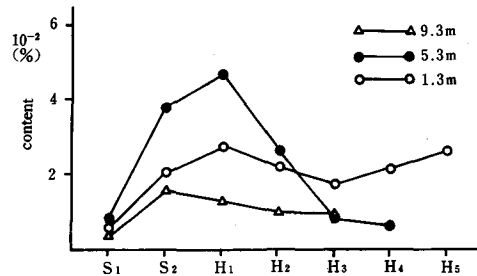


Fig. 10. Distribution of lariciresinol in cross-section.

存在は認められなかった。カラマツ樹幹のリグナンでは, secoisolariciresinol と isolariciresinol の著量の堆積が認められている<sup>2)</sup>。とくに前者は, カラマツ木部中に広く分布し, その側鎖の酸化・閉環による他のリグナンへの化学変換が心材化と強く関連することが指摘されている<sup>2)</sup>。しかし, トドマツ樹幹では, secoisolarisiresinol と isolarisiresinol の存在量は少なく, これらの成分と心材化との関連性について特徴づける事は認められなかった。

他のリグナンの中では, pinoresinol は, 辺材で 0.0013~0.0053%, 心材で 0.0033~0.0163% を占め, 一方, conidendrin は辺材で 0.0002~0.0150%, 心材で 0.0054~0.0343% の堆積を示した。これら二種のリグナンは, 辺・心材境界での増加が他のリグナンに比べ顕著でなく, さらに心材部では一様に分布する傾向を示した (Fig. 11, 12)。

メタノール抽出物の樹高方向での分布は, 上部へ減少する傾向が認められる。例えば, S<sub>1</sub> のメタノール抽出物の分布は, 1.3 m, 5.3 m, 9.3 m でそれぞれ 1.89%, 1.81%, 1.52% であり, S<sub>2</sub> では 5.21%, 5.36%, 4.86% を示す。この分布の傾向は心材部においても認められ, 概して抽出量は心材部のほうが辺材部よりも多い。メタノール抽出物の石油エーテル可溶部および石油エーテル不溶部についても同様の傾向が認められ, 上部へ減少傾向を示す。

一方, 定量した各リグナンの樹高方向の分布は不規則であり, 一定の傾向は認め難い。この事は半径方向での分布とは著しく様相を異にする。従って, 樹高方向での各リグナンの堆積の状態から, 心材形成との関連性を指摘することは困難である。

#### 4. 結 言

トドマツ樹幹内におけるメタノール抽出物の分布の挙動は, 形成層隣接の S<sub>1</sub> より辺・心材境界へと増加し, 境界内側 H<sub>1</sub> で最高値に達した後, 髄に向い減少する傾向を示した。この様な挙動は, カツラヤカラマツ樹幹内においても認められている。

トドマツ木部における主要なフェノール成分はリグナン類であり, とくに todolactol A (I) の含有量が高い。また, todolactol A の半径方向での分布には, 辺材部の最内側に極大値を有する傾向が認められた。この事は, この部位で todolactol A の生成成が活発に行われ

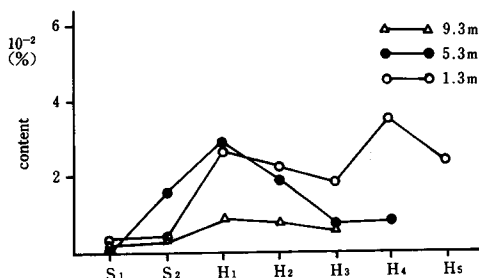


Fig. 11. Distribution of conidendrin in cross-section.

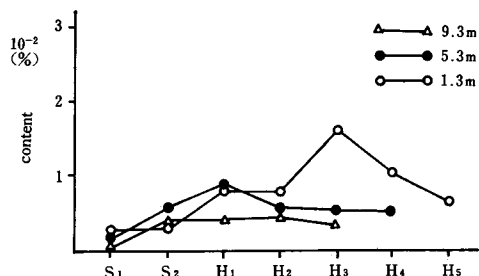


Fig. 12. Distribution of pinoresinol in cross-section.

たことを示唆する。一方, todolactol B(II)のそれは心材部に極大値を有する傾向を示す。これらの事から todolactol Aの脱水閉環による todolactol Bへの化学変換は, 心材化との関連を推測し得る。todolactol A, B, およびそのアルキル化の反応により生成すると推察される todolactol C(III), D(IV)は, 辺・心材境界で顕著な増加が認められ, これらの化学変化が心材化に伴いかなり活発に行われることを示唆する。

辺・心材不鮮明なトドマツ材の抽出成分, 特にリグナンもまた, カツラ材のフラボノイド, あるいはカラマツ材のフラボノイドやリグナンの心材化に伴う化学変換と同様, 量的・質的に心材化に強く関連していることが示唆された。

しかしながら, トドマツ材の抽出成分中, 石油エーテル可溶部は1.3mのH<sub>1</sub>部でメタノール抽出物中, 約67%にも達し, 心材では著量に存在する。従って心材形成の観点からもこれら石油エーテル可溶部の成分の精査が必要である。

## 謝 辞

本研究を行うに当たり, 熱心に協力された久保健俊氏(現, 大日本インキ化学工業)に心より謝意を表する次第である。また, 試料の採取に際し, 北海道営林局の各位に御便宜を賜り併せて謝意を表する次第である。さらに本研究の一部は文部省科学研究費補助金(60304032)によって行われたものである。

## 文 献

- 1) 笹谷宣志: “樹幹内における抽出成分の分布と堆積(第I報), -カツラ材のフラボノイドの分布-”; 北大演研報, 44, 381-394 (1987).
- 2) 笹谷宣志: “樹幹内における抽出成分の分布と堆積(第II報), -カラマツ樹幹のフェノール成分-”; 北大演研報, 44, 1417-1434 (1987).
- 3) TAKEHARA, T., T. SASAYA, T. KOBAYASHI: Extractives of Todomatsu *Abies sachalinensis* Masters I. Lignan esters in the compression and opposite woods from leaning stem; *Mokuzai Gakkaishi*, 26, 274-279 (1980).
- 4) SASAYA, T., T. TAKEHARA, T. KOBAYASHI: Extractives of Todomatsu *Abies sachalinensis* Masters II. Lignans in the compression and opposite woods from leaning stem; *ibid.*, 26, 759-764 (1980).
- 5) OZAWA, S., T. SASAYA: Extractives of Todomatsu *Abies sachalinensis* Masters IV. New cyclolignans containing a lactol ring from the wood of *Abies sachalinensis*; *ibid.*, 34, 169-175 (1988).
- 6) OZAWA, S., T. SASAYA: Extractives of Todomatsu *Abies sachalinensis* Masters V. A norvel dibenzylbutyrolactol lignan from the wood of *Abies sachalinensis*; *ibid.*, 34, 851-857 (1988).
- 7) OZAWA, S., T. SASAYA, Y. Tabei: Extractives of Todomatsu *Abies sachalinensis* Masters VI. Dihydrobenzofurans and tetrahydrofurans from the wood of *Abies sachalinensis*; *ibid.*, 34, 942-946 (1988).
- 8) OZAWA, S., T. SASAYA: Extractives of Todomatsu *Abies sachalinensis* Masters VII. New phenyl-

propane trimers from the wood of *Abies sachalinensis*; *ibid.*, **37**, 69-75 (1991).

9) 笹谷宜志: “木材利用の化学 —木材の化学識別—”; 今村他編, 共立出版, p.105-119 (1983).

### Summary

This paper has investigated the distribution and accumulation of the extractives in the wood of todomatsu *Abies sachalinensis* Masters. Several samples from the sapwood neighbouring cambium to pith in a cross-section of wood disks taken from three heights (1.3 m, 5.3 m and 9.3 m) were extracted with methanol (MeOH) (Fig. 1). The MeOH extract then was fractionated with light petroleum ether (LPE) and divided into LPE solubles and insolubles (Fig. 2). LPE insolubles was analysed by the use of gas chromatography (GC) with todolactol A (I), B (II), C (III) and D (IV), pinoresinol (V), lariciresinol (VI), conidendrin (VII), isolariciresinol (VIII), tetrahydro- $\alpha^*$ , 2-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3,4-furandimethanol (IX) and secoisolariciresinol (X), as standard.

The MeOH extract and the LPE solubles in the cross-section gradually increased from  $S_1$  to  $S_2$  in the sapwood, and then reached the maximum value at the heartwood near the sap- and heartwood boundary for each height (Table 1 and 2, Fig. 3 and 4). The distribution pattern of the LPE insolubles was similar to those of the MeOH extract and the LPE solubles (Table 3 and Fig. 5).

Lignans were the major phenolic compounds in wood constituents of todomatsu. By GC analysis, nine of ten compounds as standards, except compound X, were observed in the chromatograms of the LPE insolubles. However, compound II and IX did not show a distinct separation by this GC each other. Their retention times were 45.7 min and 45.6 min, respectively. Therefore, in this paper the overlapping peak of compound II and IX was calculated as the content of compound II, todolactol B. Since compound III and IV have the same retention time (48.4 min), the peak originating from compound III and IV was used to determine the mixture content of both compounds. The contents of the lignans are listed in Table 4. Distribution patterns of most of the lignans were similar to those of the MeOH extract, the LPE solubles and the LPE insolubles (Table 4, and Fig. 6, 8, 9, 10, 11 and 12). The distribution of todolactol A (I) at tree heights of 1.3 m and 9.3 m, however, had a different manner than that of the other compounds (Table 4 and Fig. 7). The content of compound I at  $S_2$  neighbouring sap- and heartwood boundary in the sapwood reached a maximum value of 0.079% at 1.3 m and 0.083% at 9.3 m, and then decreased as it neared the pith in the heartwood. This suggests that todolactol A chemically converted to an other compound such as todolactol B at the sap- and heartwood boundary. On the other hand, the content of compound I at 5.3 m was 0.12% at  $S_2$  and 0.138% at  $H_1$ . The distribution pattern differed from this compound I in same the sections at tree heights of 1.3 m and 9.3 m. However, the content of todolactol A (I) at  $S_2$  and  $H_1$  appeared to be essentially equivalent to each other.

These findings for the distribution and accumulation of lignans suggests that the chemical changes of wood extractives at the sap- and heartwood boundary could be closely associated with the heartwood formation.