



Title	アカエゾマツ樹皮の化学成分：1. 化学成分の分布
Author(s)	佐野, 嘉拓; SAN0, Yoshihiro; 田中, 憲次 他
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 33(1), 223-233
Issue Date	1976-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20962
Type	departmental bulletin paper
File Information	33(1)_P223-233.pdf



アカエゾマツ樹皮の化学成分*

1. 化学成分の分布

佐野嘉拓** 田中憲次***

Studies on Chemical Components of Akaezomatsu (*Picea glehnii*) Bark*

1. Distribution of Chemical Components

By

Yoshihiro SANO** and Kenji TANAKA***

目 次

1. 緒 言	223
2. 実験方法	224
2.1 供試木と試料の調製	224
2.2 アルコール—ベンゼン抽出物	225
2.3 熱水, アルコール抽出物	226
2.4 フェノール酸, リグニン	226
2.5 ホロセルロース	226
3. 結果と考察	226
3.1 試料の調製	226
3.2 アルコール—ベンゼン抽出物	227
3.3 熱水, アルコール抽出物	229
3.4 骨格成分	230
4. 結 論	231
5. 謝 辞	232
参考文献	232
Summary	233

1. 緒 言

パルプ工場等から多量に放出される樹皮の利用は多年の念願であり, その意味からも樹皮の化学成分に関する研究は興味ある課題である。樹皮は樹木の生活に密着した位置を占めるこ

* 1975年6月22日受理

** 北海道大学農学部林産学科 木材化学教室

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

*** 現京都大学木材研究所

Wood Research Institute, Kyoto University.

とから、その化学成分は生態的、季節的変動で異なり、樹齢、生育条件、部位などによって含有量のみならず、成分組成にも大きな変化を生じる。樹皮を風乾、粉碎し、有機溶媒又は水で抽出される、高級脂肪酸、アルコール、樹脂酸、ワックス、炭化水素、テルペン、アルカロイド、ステロイド、蛋白質、色素、タンニン、フロバフェン、配糖体などの抽出成分は化学的組成において木材の抽出成分のものとはかなり類似している場合が知られているが、その抽出量(20~40%)は材部の抽出量(2~5%)に比べてかなり大きい。しかしながら個々の異なる物質は経済的な単離が可能なほどに多量には存在しない。樹皮は各種の組織上の構成要素を持ち、篩部繊維では化学成分が木材とほとんど変らない¹⁾。しかし、コルク細胞は抽出成分に富み、その大部分は木材には存在しない、コルク細胞壁に特徴的なスベリンから構成されている²⁾。スベリンが生成、沈着されるメカニズムや他の成分との結合状態などは不明である。樹皮粉末は大部分がアルカリ可溶部に属し、redwoodでは樹皮粉末の88%にも達する³⁾。樹皮の骨格成分である樹皮リグニンに関する研究も幾多行われている^{3,4,5)}。樹皮リグニンを72%硫酸法で定量する時に、調製されたリグニンはメトキシル基が木材のリグニンに比べて著しく低い。この低いメトキシル基含量は材のリグニンと性質の異なるフェノール酸の混在するためと考えられている。フェノール酸は樹皮に特徴的成分で、リグニンよりもフェノール性水酸基、カルボキシル基が多く、塩酸-フロログルシン反応が陰性で、1%水酸化ナトリウムにより加熱抽出される⁶⁾。フェノール酸の化学構造は明らかでない。純粋なリグニンを樹皮から単離する最も適当な方法はジオキササン-塩酸でリグニンを抽出するか⁷⁾、BJÖRKMAN法により抽出する方法である^{8,9)}。前者は鉍酸によるリグニンの変質が避けられないし、後者は収量が低く、混在するフェノール酸の除去が困難である。樹皮リグニンのより適当な単離法がないために、構造研究は進展していない。樹皮リグニンの呈色反応は材リグニンの呈色反応には見られない興味ある結果を与える。呈色反応は形成層から外樹皮に向かって漸次増加し、異なる組織の細胞要素や同一細胞中にも呈色反応の相違が示される¹⁰⁾。これらの結果などから、リグニンの生合成過程を従来の形成層に存在するリグニン前駆物から合成されるのではなく、分化した細胞内に生じた前駆物から合成されると推定されている¹¹⁾が、なお議論の余地がある。

樹皮は有機化合物の宝庫であるが、樹皮の化学の十分な解明はなされていない。本研究は樹皮中のフェノール配糖体と高分子量フェノール(タンニン、フロバフェン、フェノール酸、リグニン)との相互関係を解明し、高分子量フェノールの生合成過程に光明を見出すために計画され、今回は樹皮中の化学成分の分布を検討した。

2. 実験方法

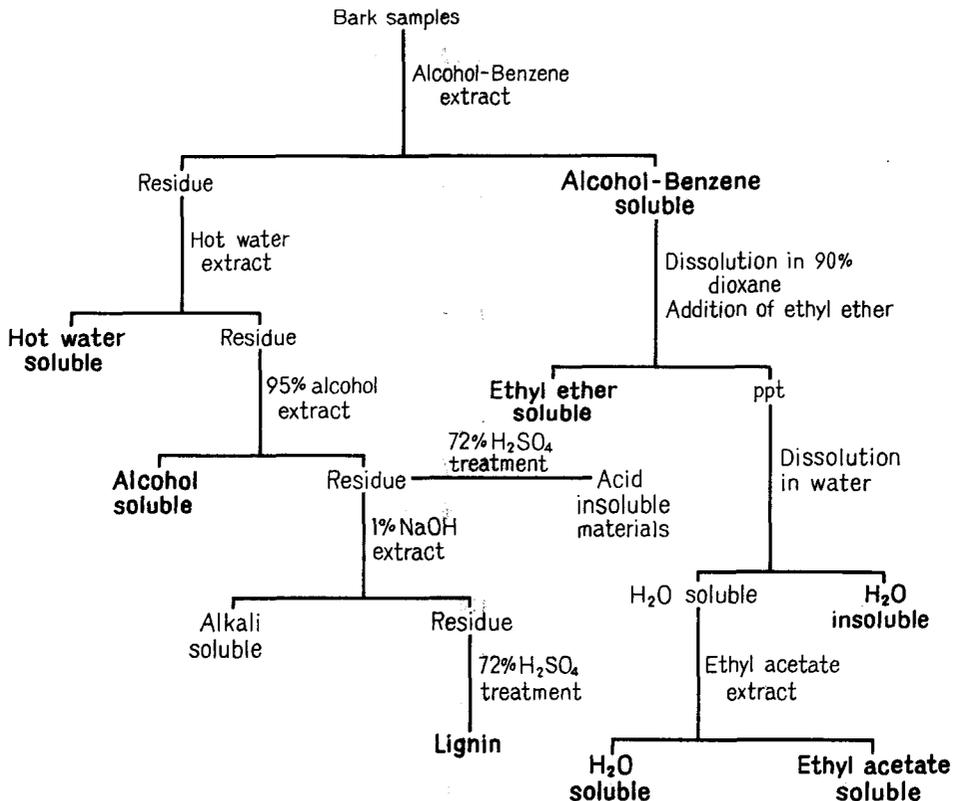
2.1 供試木と試料の調製

1974年5月上旬に北海道大学雨竜地方演習林から樹齢120年、樹高24.9m、胸高直径38.5cmのアカエゾマツ(*Picea glehnii* MAST.)を供試木としてえた。供試木より2.8m間隔で8枚

の円盤を採取し、円盤より樹皮を剝離した。内樹皮の表面にアルコールを噴霧し、樹皮をポリ袋に入れて密閉し、数日後に形成層側より内樹皮-1、内樹皮-2をナイフで剝離した。最外部の空気と接する褐色又は黒褐色のリン片状の外樹皮-2を手で取り、残りの内樹皮-1、2よりも硬い白っぽい部分を外樹皮-1とした。分画された4つの樹皮試料は一週間風乾し、ワイレーミルで粉碎し、ふるいに掛けて40メッシュにとどまるコルク部 (Cork particles), 40~100メッシュの篩部繊維部 (Fibers), 100メッシュを通過する樹皮粉末部 (Fines) に分別した。

2.2 アルコール-ベンゼン抽出物

樹皮の化学成分は Flow sheet にもとづき分別した。樹皮試料 10g をアルコール-ベンゼン (アルベン) (1:2) の混液で6時間ソックスレー抽出器を使い抽出した。抽出液は減圧濃縮し、残存する水をアルコールとの共沸混合物として減圧除去し、105°C で1時間乾燥してアルベン抽出物とした。アルベン抽出物は更に90% ジオキサンに溶かし、10倍量のエーテルに攪拌下そそいだ。エーテル可溶物を口別し、沈殿は水を加えて水可溶物と不溶物に分別した。水可溶物は酢酸エチルで3回抽出し、酢酸エチル可溶物と水可溶物に細分した。樹皮試料 10g は別個に抽出溶媒をヘキサン、ベンゼン、エーテル、アルベン、95% エタノールに順次変えて、各6



Phenolic acid = Acid insoluble materials - Lignin

Flow sheet Separation of components of *Picea glehnii*.

時間ソックスレー抽出器を使って抽出し、各抽出量を求めた。

2.3 熱水、アルコール抽出物

アルベン抽出残渣樹皮試料 1 g を 300 ml 容三角フラスコに取り、水 100 ml を加えて 3 時間還流した。放冷し、熱水抽出残渣を遠心分離した。分離液を予め秤量した 1 G 3 のガラスフィルターで口別し、更に遠心分離残渣を少量の水で定量的にガラスフィルターに移した。熱水抽出残渣を 105°C で一昼夜乾燥し、抽出量を算出した。アルコール、1% カ性ソーダ抽出のための熱水抽出残渣試料は別個に調製した。すなわちアルベン抽出残渣 5 g を水 300 ml で 48 時間室温で抽出した。抽出液を口過し、残渣を水 300 ml で 3 時間還流した。放冷し、熱水抽出液を吸引口過し、抽出残渣を熱水でよく洗浄し、風乾して以下の試料とした。熱水抽出残渣 4 g は 95% アルコールで 6 時間ソックスレー抽出器を使い抽出した。抽出液を減圧乾固し、105°C で 1 時間乾燥し、アルコール抽出量を求めた。

2.4 フェノール酸、リグニン

アルコール抽出残渣 1.5 g を 1% カ性ソーダ 150 ml で 90°C、1 時間加熱した。放冷し、水、5% 酢酸水溶液、水、アセトン、エーテルによりアルカリ抽出残渣を十分に洗浄し、105°C で 2 時間乾燥した。アルカリ抽出残渣を 72% 硫酸法で処理してクラークソンリグニン量とした。アルコール抽出残渣は別個に 72% 硫酸法で処理し、酸不溶性残渣を求めた。酸不溶性残渣からクラークソンリグニン量を差し引いたものをフェノール酸とした。

2.5 ホロセルロース

アルベン抽出残渣試料 2.5 g を時々攪拌しながら、亜塩素酸塩法で 4 回反復処理した。ホロセルロースは残存リグニンを補正して求めた。

3. 結果と考察

3.1 試料の調製

アカエゾマツから 8 個の円盤を採り、樹皮を剥離した。Table 1 に円盤の樹高、年輪数等を示した。No. 1 の円盤の樹皮は雪による凍結のために剥離出来なかった。剥離した樹皮は内樹皮-1、2 と柔らかい内樹皮を除いたのちに現れる硬質の白色の外樹皮-1 および褐色のリン片状外樹皮-2 に分画された。KURTH¹²⁾ は樹皮を粉碎、ふるい分けし、40 メッシュより大きな粒子のコルク部、40~100 メッシュの師部繊維部（繊維部）と 100 メッシュよりも細かい微粉末部に分別した。繊維部は更に水による浮沈法で精製し、水に浮遊するコルク部を除去した。アカエゾマツの 4 分画した樹皮を十分に風乾し、粉碎し、KURTH¹²⁾ らの方法に準じてコルク部、繊維部、微粉末部に各々ふるい分けした。各分画からのコルク部は 3 回以上の粉碎の繰り返しで、95% 以上がコルク部として回収された。1 回の粉碎で得られた内樹皮-1、2 のコルク部は水に完全に沈降したのに対して、外樹皮-1、2 のコルク部は各々約 10%、50% が水に浮遊した。繊維は水に沈降し、コルク質は水に浮遊するという従来の知見¹²⁾ から、内樹皮-1、2 のコルク部

Table 1. Data on Bark Samples of *Picea glehnii*

No.	Age, yr.	Cutting section of tree (m)	Percentage of fractions (%)			
			I ₁	I ₂	O ₁	O ₂
1	120	0.9- 1.0	—	—	—	—
2	99	3.8- 4.0	30.6	35.5	14.6	19.3
3	88	6.8- 7.0	34.9	31.7	12.6	20.8
4	81	9.8-10.0	32.5	32.3	14.7	20.5
5	76	12.8-13.0	37.3	27.4	14.9	20.4
6	66	15.8-16.0	23.6	26.4	31.9	18.1
7	56	18.9-19.2	28.9	34.3	15.7	21.1
8	24	24.6-24.9	11.2	47.8	14.5	26.5

I₁: inner bark-1, I₂: inner bark-2, O₁: outer bark-1, O₂: outer bark-2

Table 2. Alcohol-Benzene Extractives of Fractions Percentages Based on Oven-Dry Weight of Unextracted Materials

No.		Cork particles* (%)	Fibers** (%)	Fines*** (%)
3 (Bottom)	I ₁	22.1	25.4	24.8
	I ₂	31.4	34.0	32.7
	O ₁	16.4	22.8	36.0
	O ₂	7.9	15.3	20.3
4 (Middle)	I ₁	30.0	34.0	26.1
	I ₂	34.3	38.4	34.6
	O ₁	18.1	33.8	38.7
	O ₂	7.4	13.9	20.3

I₁: inner bark-1, I₂: inner bark-2, O₁: outer bark-1, O₂: outer bark-2

*: Cork particles remained on a 40-mesh screen. **: Fibers passed through a 40-mesh screen and remained on a 100-mesh screen. ***: Fines passed through a 100-mesh screen.

は繊維の塊であり、外樹皮-1, 2にもかなりの繊維が混入していると考えられる。本研究の分析試料として、1回の粉碎で得られた繊維部を主に使用した。水による浮沈法にもとづく繊維部の精製は水による分析結果への影響を考慮し、行わなかった。

3.2 アルコール-ベンゼン抽出物

アルコールとベンゼンの混液 (アルベン) による抽出で低分子量の化学成分が溶出する。Table 2 に No. 3 (樹高 7 m, Bottom), No. 5 (樹高 13 m, Middle), No. 7 (樹高 19 m, Top) の各部位の円盤より剥離した樹皮のアルベン抽出量を示した。内樹皮-1, 2 のコルク部は水による沈降から、繊維の塊と考えたが、アルベン抽出量はその判断を支持する結果を与えた。外樹皮-1, 2 から調製したコルク部、繊維部、微粉末部間のアルベン抽出量に明白な違いが認めら

れた。アルベン抽出量はコルク部、繊維部、微粉末部の順に増加し、微粉末部ではコルク部のおよそ2倍の抽出量を示した。この抽出量の相違は各試料の粒子の大きさによる抽出の難易さに基因するとも考えられるが、内樹皮-1, 2のアルベン抽出量の結果は各試料とも近似する抽出量を示したから、その推定は否定された。内樹皮と外樹皮のアルベン抽出量を比較検討した。アルベン抽出量はコルク部と繊維部では成熟した内樹皮-2で最高値を示し、空気と接する褐色の外樹皮-2では前者のおよそ半分以下に減少した。微粉末部では外樹皮-1のアルベン抽出量が最高で、以下内樹皮-2, 内樹皮-1, 外樹皮-2の順で減少した。これらの傾向は各部位に共通であった。KURTH¹³⁾は Cedar Bark の Bottom, Middle, Top の各部位から調製した繊維部のアルベン抽出量が Bottom から Top に向かって増加すると報告している。アカエゾマツの Bottom, Middle, Top の各部位から得た繊維部のアルベン抽出量は内樹皮と外樹皮により量的相対関係が異なった。内樹皮-2と外樹皮-1の繊維部のアルベン抽出量は Bottom から Top に向かって漸次増加したのに対して、外樹皮-2の繊維部ではその傾向が逆転した。Middle と Top の内樹皮-1 から得たコルク部と繊維部のアルベン抽出量は各々29.0, 28.1%と34.0, 32.4%と近似したが Bottom の内樹皮-1からのコルク部と繊維部では各々22.2%, 25.4%に減少した。内樹皮-1, 2, 外樹皮-1, 2の4分別間で観察されたアルベン抽出量の増減に及ぼす化学成分を詳細に検討するために、樹高16mの円盤(No. 6)から剝離した樹皮の繊維部をヘキサン、ベンゼン、エーテル、アルベン、95%アルコール、熱水の順に連続抽出した。Table 3の結果はエーテル、アルベンによる抽出量に前記のアルベンによる抽出量と類似した傾向が認められた。連続抽出において、アルベンに可溶性化学成分の量が他の有機溶媒による抽出量よりも圧倒的に多かった。外気と接し、風雨にさらされている外樹皮-2の繊維部はヘキサンとエーテル抽出物が他の樹皮よりも少なく、水溶性成分(熱水抽出物とアルベン抽出物の一部)が急激に減少し、ベンゼンとアルコール抽出物が増加した。Table 2に示したアルベン抽出物の内容を抽出物の溶解度特性の面から検討した。アルベン抽出物をエーテル可溶部、酢酸エチル可溶部、水可溶部、水不溶部に分別した。抽出量が比較的類似する内樹皮-1, 2および外樹皮-1の繊維部のアルベン抽出物を一緒にし、外樹皮-2の繊維部のアルベン抽出物と比較した。前者の

Table 3. Successive Extractives of the Fibers from Bark
Sample of No. 6

Percentages Based on the Oven-Dry weight of Unextracted Fibers

	Hexane (%)	Benzene (%)	Ethyl ether (%)	Alcohol- Benzene (%)	95% alcohol (%)	Hot water (%)
I ₁	3.6	0.1	2.3	27.9	2.8	24.9
I ₂	3.3	0.1	3.9	31.5	4.3	21.2
O ₁	2.8	0.2	3.8	27.4	3.8	14.1
O ₂	2.2	0.6	0.5	8.4	7.3	9.5

I₁: inner bark-1 I₂: inner bark-2, O₁: outer bark-1, O₂: outer bark-2

アルベン抽出物には水溶性成分(酢酸エチル可溶物と水可溶物)が87%含まれ、外樹皮-2の繊維部のアルベン抽出物では水溶性成分が23%含まれるに過ぎない。このように両者のアルベン抽出物の化学組成には顕著な相違が認められた(Table 4)。

アルベン抽出量とその分別フラクションの各収量から、外樹皮-2の繊維部は水溶性成分を痕跡程度しか含まない。これは外樹皮-2の水溶性成分が風雨により流失したとも考えられるが、後述するようにフェノール酸、リグニンなどの高分子量フェノールが外樹皮-2において急激に増加する結果を加味すると興味深い。

3.3 熱水とアルコール抽出物

熱水抽出によりタンニンと水溶性炭水化物が溶出し、95%アルコール抽出により縮合タンニンの重合体と推定されるフロバフェンが溶出する。熱水抽出ではアルベン抽出量に匹敵する量の化学成分が溶出した。熱水抽出物は内樹皮から外樹皮に向かってほぼ直線的に減少した(Table 5, Fig. 1)。Bottom, Middle, Topの各部位の間では同様な傾向が認められた。アルコ

Table 4. Fractionation of Alcohol-Benzene Extractives
Percentages Based on the Oven-Dry Weight of Alcohol-Benzene Extractives

	Ethyl ether soluble (%)	Ethyl acetate soluble (%)	Water soluble (%)	Water insoluble (%)
Combined extracts from I ₁ , I ₂ and O ₁ - fibers	13.0	62.3	24.7	0.0
Extract from O ₂ fibers	62.2	9.1	13.9	14.8

I₁: inner bark-1, I₂: inner bark-2, O₁: outer bark-1, O₂: outer bark-2

Table 5. Percentage Analysis of the Fibers
Values Based on Oven-Dry Unextracted Materials

	No. 3 (Bottom) (%)				No. 5 (Middle) (%)				No. 7 (Top) (%)			
	I ₁	I ₂	O ₁	O ₂	I ₁	I ₂	O ₁	O ₂	I ₁	I ₂	O ₁	O ₂
Alcohol-Benzene soluble	25.4	34.0	22.8	15.3	34.0	38.4	33.8	13.9	32.4	39.2	34.0	10.1
Hot water soluble	30.7	25.3	20.3	15.0	29.2	24.3	17.7	14.5	30.6	25.3	18.5	11.4
Alcohol soluble	0.7	0.7	1.5	1.3	0.5	1.1	2.6	2.7	2.2	1.5	1.7	1.6
Sum of three extractives	56.8	60.0	44.6	31.6	63.7	63.8	54.1	31.1	65.2	66.0	53.2	23.1
Lignin	1.0	1.2	8.5	15.1	0.8	1.1	6.6	15.5	0.7	0.8	6.4	18.5
Phenolic acid	2.0	1.5	4.6	7.7	1.6	1.6	3.5	9.2	1.2	1.0	3.8	10.4
Sum of two components	3.0	2.7	13.1	22.8	2.4	2.7	10.1	24.7	1.9	1.8	10.2	28.9
Holocellulose	41.5	42.3	43.9	48.8	32.8	33.9	38.0	49.1	34.1	30.9	36.5	50.3
Total yields	101.3	105.0	101.6	103.2	98.9	100.4	102.2	104.9	101.2	98.7	99.9	102.3

I₁: inner bark-1, I₂: inner bark-2, O₁: outer bark-1, O₂: outer bark-2

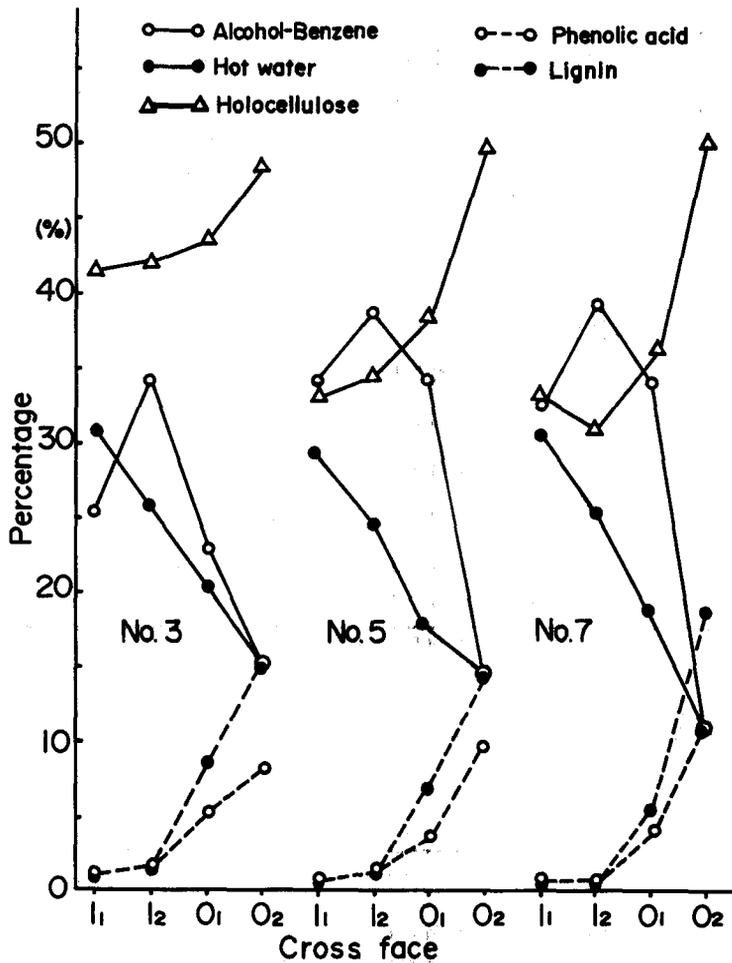


Fig. 1. Cross face and height variations of components in the fibers
 I₁: inner bark-1, I₂: inner bark-2, O₁: outer bark-1,
 O₂: outer bark-2.

ール抽出は操作の簡便さを計るために熱水抽出の残渣試料について行った。連続抽出の際に認められたアルコール抽出物の明白な傾向はこのアルコール抽出物には存在しなかった。内樹皮-1, 内樹皮-2から得た繊維部のアルベン, 熱水, アルコールの各抽出物の合計量はほぼ同じ数値を示し, これは Bottom から Top に向かって増加する傾向を示した。この合計量は外樹皮-1と2になるにつれて減少し, 減少量は Top になるに従って著しかった。

3.4 骨格成分

アルベン, 熱水, アルコールで順次抽出した樹皮の繊維部を1% アルカリで煮沸し, フェノール酸, 可溶性炭水化物, リグニンのアルカリ分解低分子量物質を抽出した。フェノール酸は化学構造がタンニンと類似しているが, 熱水に不溶性の高分子量フェノールである。酸処理により不溶性沈殿を生成し, 生活機能を持った細胞には存在しない点ではリグニンと似ている

が、フェノール酸は塩酸-フロログルシン反応が陰性である。KURTH¹⁾と幡^{8,9)}らはタンニン、フロバフェン、フェノール酸、リグニンに代表される樹皮の高分子量フェノールをそれらの溶解度特性を利用して分別定量した。アカエゾマツ樹皮の繊維部を KURTH¹⁾らの方法で分別定量し、その結果を Table 5 に示した。生活機能を有する内樹皮-1, 2の繊維部に微量のフェノール酸とリグニンが定量された。この定量値の一部は内樹皮に含有する蛋白質に由来する。外樹皮-1の繊維部になるとフェノール酸とリグニンは急激に増加し始め、空気と接する外樹皮-2の繊維部では更に増加した。Bottom, Middle, Top の各部位間では明白な定量値の傾向は認められなかった。アルベン抽出残渣から亜塩素酸塩法により、ホロセルロースを調製した。内樹皮-1, 2の繊維部から得たホロセルロースは純白であったのに対して、外樹皮-1, 2の繊維部より得たホロセルロースは特有の強い黄味を帯びていた。この黄味はリグニンを含む木材からえたホロセルロースでも認められなかった。樹皮のホロセルロースの残存リグニン量を測定すると黄味のより強い外樹皮-2のホロセルロースはおおよそ4.0%の残存リグニンを含み、内樹皮の純白なホロセルロースは1%以下のリグニンを含む。残存リグニンを5%以下にすると、脱リグニンよりも炭水化物の崩壊、溶出が起ると報告されているから、亜塩素酸塩で4回処理して得られた、これらホロセルロースは一部炭水化物の崩壊が起きていると考えられる。繊維部のホロセルロースは内樹皮から外樹皮に向かって増加し、内樹皮のホロセルロースは Top よりも Bottom に多く見られた。樹皮の骨格成分を総括すると、フェノール酸、リグニン、ホロセルロースはすべて外樹皮-2に向かって漸次増加する。この傾向はアルベンや熱水で抽出される低分子量化合物の傾向と相反する。内樹皮-1, 2と外樹皮-1のアルベン抽出物は87%の水溶性成分を含むのに対して、外樹皮-2のアルベン抽出物は23%の水溶性成分を含むに過ぎない。全体のアルベン抽出量も又外樹皮-2で急激に減少し、熱水抽出量も減少するから、内樹皮-1, 2外樹皮-1に含まれる水溶性成分は外樹皮-2に移行する段階で水に不溶性の高分子量成分に変化したと考えられる。Bottom (樹高7m), Middle (樹高13m), Top (樹高19m)の各部位から得た繊維部のアルベン抽出物と熱水抽出物は成熟した内樹皮-2から外樹皮-1と外樹皮-2に移行する段階で両抽出量が外樹皮-1で16.2, 11.2, 12.0%, 外樹皮-2で29.0, 34.3, 43.0%だけ減少した。フェノール酸、リグニン、ホロセルロースの骨格成分は内樹皮-2から外樹皮-1に移行する段階で Bottom, Middle, Top において各々12.0, 11.5, 14.0%, 内樹皮-2から外樹皮-2に移行することにより各々26.6, 37.2, 46.5%ほど増加した。アルベンと熱水抽出量の減少量と骨格成分の増加量の絶対値は比較的よく一致した。

4. 結 論

アカエゾマツの Bottom (樹高7m), Middle (樹高13m), Top (樹高19m)の各部位から剝離した樹皮を内樹皮-1, 2と外樹皮-1, 2の4つの部分に分離し、各々をコルク部、繊維部、微粉末部の3フラクションに粉碎分別した。これらの樹皮の化学成分の分布を繊維部を中心に

検討した。

1) 繊維部のアルベン抽出量は成熟した内樹皮-2に最も多く、空気と接する褐色のりん片状外樹皮-2の繊維部では内樹皮-2の抽出量の半分以下に減少した。アルベン抽出量の比較的近似する内樹皮-1, 2と外樹皮-1のアルベン抽出物を一緒にし、分別沈殿すると、アルベン抽出物の87%が水溶性成分であった。外樹皮-2のアルベン抽出物では23.0%が水溶性成分であった。熱水抽出物は形成層と接する内樹皮-1から外樹皮-2に向かってほぼ直線的に減少した。

2) 繊維部の骨格成分(フェノール酸, リグニン, ホロセルロース)の分布はBottom, Middle, Topの各部位に共通し、内樹皮-1から外樹皮-2に向かって漸次増加した。フェノール酸とリグニンは内樹皮-1と2に痕跡程度定量された。外樹皮-2の骨格成分はBottomからTopの部位に向かって増加し、内樹皮-1, 2と外樹皮-1のホロセルロースはTopの部位に向かって減少した。

3) コルク部, 繊維部, 微粉末部のアルベン抽出量は内樹皮-1と2においてほとんど一致したが、外樹皮-1と2では微粉末部, 繊維部, コルク部の順に減少した。内樹皮-1と2のコルク部は完全に水に沈降し、未粉碎の繊維の塊と思われる。

アカエゾマツ樹皮の化学成分の分布から、内樹皮-1と2の繊維部のアルベン抽出物と熱水抽出物とが外樹皮へ移行する段階でアルベンと熱水にもはや溶解しない高分子量化合物に一部分変化することが示唆された。種々雑多な化学成分より構成されている抽出物がいかなる条件下でリグニン, フェノール酸, コルク細胞に多量に存在するスベリンなどの高分子量化合物に選択的に変化するかは今後の興味ある課題であり、この課題の解明のために抽出物に含まれる化学成分の検討が望まれる。

5. 謝 辞

本研究にあたり、種々ご指導いただいた北海道大学農学部木材化学教室榊原彰教授、笹谷宜志助教授に感謝します。なお、本研究の費用の一部は北海道科学研究費補助金で支弁した。

参 考 文 献

- 1) KIETER, H. J. and KURTH, E. F.: "The chemical composition of the bast fibers of Douglas fir bark". Tappi, **36**, 14-19 (1953).
- 2) BROWNING, B. L.: Chem. of Wood. p. 635, Interscience (1963).
- 3) CHANG, Ying-pe and MITCHELL, R. L.: "Chemical composition of common North American pulpwood barks". Tappi, **38**, 315-320 (1955).
- 4) 幡 克美・十河村男: "樹皮の化学的研究(第3報)". 木材誌, **4**, 5-9 (1958).
- 5) ANDERSON, A., ERICKSON, M., ERIDH, H. and MIKSCH, G. E.: "Zur Struktur des Lignins der Rinde von Laub- und Nadelhölzern". Holztorschung, **27**, 189-192 (1973).
- 6) ERMAN, W. F. and LYNESS, W. I.: "The isolation, purification, and structure determination of a phenolic acid fraction from slash pine bark". Tappi, **48**, 249-256 (1965).
- 7) SWAN, E. P.: "A study of western red cedar bark lignin". Pulp Paper Mag. Can. **67**, T 456-460 (1966).

- 8) 十河村男・石原達夫・幡 克美: “樹皮の化学的研究 (第13報)”. 木材誌, **12**, 96-101 (1966).
- 9) 十河村男・幡 克美: “樹皮の化学的研究 (第15報)”. 木材誌, **13**, 300-305 (1967).
- 10) HOLMES, G. W. and KURTH, E. F.: “The chemical composition of the newly formed inner bark of Douglas fir”. Tappi, **44**, 893-898 (1961).
- 11) STRIVASTAVA, L. M.: “Histochemical studies on lignin”. Tappi, **49**, 173-183 (1966).
- 12) KURTH, E. F. and SMITH, J. E.: “The chemical nature of the lignin of Douglas fir”. Pulp Paper Mag. Can., **55**, 125-132 (1954).
- 13) SMITH, J. E. and KURTH, E. F.: “The chemical nature of cedar barks”. Tappi, **36**, 71-78 (1953)

Summary

The chemical properties of *Picea glehnii* bark in age of 120 years were studied with respect to the variations of cross face and height. The tree was divided into eight intervals. The bark was separated into the newly formed inner bark (I_1), the mature inner bark (I_2), the outer bark (O_1) and the outer bark (O_2) on exposure to air. These fractions were ground and sieved into the cork particles (remained on a 40-mesh screen), the fibers (40-100-mesh screens) and the fines (passed through a 100-mesh screen). The extractive yields of the fibers ranged from approximately 10 and 40% and increased progressively in order of O_2 , O_1 , I_1 and I_2 in all height groups. The combined extracts from I_1 , I_2 and O_1 fibers contained 87.0% water-soluble materials, and the extract from O_2 fibers only 23.0%. Hot water solubles decreased linearly from I_1 to O_2 fibers. Lignin and phenolic acids were obtained in trace amounts. The yields of lignin from O_1 and O_2 fibers were approximately 7.0 and 16.0%, respectively. Phenolic acids from O_1 and O_2 fibers were obtained in yields of 4.0 and 9.0% respectively. The holocellulose contents of the fibers were found to increase gradually towards the outer bark (O_2) in all height samples.