



Title	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
Author(s)	笹谷, 宜志; SASAYA, Takashi
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 44(4), 1417-1434
Issue Date	1987-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/21253
Type	departmental bulletin paper
File Information	44(4)_P1417-1434.pdf



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** —

笹谷 宜志***

Distribution and Accumulation of Extractives in Tree Trunk. II*

— Phenolics in the stem of *Larix leptolepis* GORD ** —

By

Takashi SASAYA ***

要 旨

カラマツ抽出成分中、フェノール類の樹幹内における分布および堆積の状態について検索した。材形成とくに心材形成に伴う抽出成分の化学変換が指摘されており、カラマツのフェノール成分も又、その心材化との関連の有無について検討した。この樹種の特徴的な成分はフラボノイドであり、広く材、樹皮に分布する。材におけるフラボノイドの分布の様子はタキシホリンの挙動に代表される。この化合物の半径方向の分布の様子は形成層隣接の辺材より辺、心材境界へとほぼ一様に分布し、境界内側の心材で急激に増加する。心材で最高1.8%にまで堆積される。以後、髄に向い減少する傾向を示した。このような半径方向での堆積経過は樹高を問わず観察された。さらにカラマツのフェノール成分としてリグナン類が挙げられるがその分布は、フラボノイド程の特徴的挙動を伴わないが、同じ傾向が推察される。このように移行材

キーワード：カラマツ・タキシホリン・リグナン類、心材。

1987年2月28日受理 Received February 28, 1987.

* 第I報は文献6である。Report I is reference 6.

** 本報告は“カラマツの抽出成分に関する研究”の第XIV報として取扱う。第XIII報は文献7である。This report is regarded as Report XIV in the series “Studies on the Extractives of Larch”, and Report XIII is reference 7.

*** 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.

部を含む辺・心材境界領域でのフラボノイドの活発な生合成は心材化と深く関連している事を示すものである。

目 次

1. 緒 言	1418
2. 実 験	1419
3. 結果および考察	1420
3.1 抽出物の分布	1420
3.2 flavonoids の分布と堆積	1424
3.3 lignans の分布と堆積	1426
3.4 樹高方向での抽出物の分布	1431
4. 結 言	1431
謝 辞	1432
文 献	1432
Summary	1433

1 結 言

樹木の抽出成分は広範囲の化合物群に属しているが、1樹種に全てが含有されている訳ではない。一方、マツ属の pinosylvin¹⁾、サクラ属の flavonoids²⁾のように樹種、属に特有の成分、化合物群が見出されている。その為、抽出成分は木材の基礎、応用研究の対象となることが多い。抽出成分はパルプ工業における蒸解工程、漂白工程にも関わり³⁾、また、木材工業における種々の木質系製品の製造工程での阻害要因⁴⁾としての関わりをも見逃せない。

一方、木材の形成過程とくに心材形成に際し、抽出成分はどのように関与しているかについて、未だ充分納得し得る定説が無い。樹幹横断面での抽出成分の分布は辺・心材において定性的にはかなりの変化が認められている⁵⁾。しかし、心材化に伴う抽出成分の化学変換の定量的知見は充分とはいえず、心材化の解明の1つに定量的結果をも考慮する必要がある。

前報⁶⁾において、カツラ *Cercidiphyllum japonicum* SIEB. et ZUCC. 材の代表的抽出成分は flavonoids であり、これらは材中に広く分布し、辺・心材境界で質的、量的に著しい変化をしていることを指摘した。カツラ心材の特徴的な成分は flavanonol の ampeloptin であり、これは心材のみに確認された。同じ化合物群の katsuranin は半径方向で一様に分布しており、この成分は心材中の ampeloptin 生合成の前駆体としての意義が大きい。katsuranin から ampeloptin への生合成が達成されるためには、著しい化学変化即ち水酸基置換が行なわれなければならない。ampeloptin の材中の出現は辺・心材境界の辺材隣接の心材に新たに生じ、量的にもかなりの値を示した。このことは心材化に伴い辺・心材境界で含有成分の著しい化学変換が生じたことを支持するものである。

カラマツ *Larix leptolepis* GORD. はカツラと同様、明瞭な着色心材を有する樹種の1つであり、比較的著量の flavonoids を含有する。これまでに、カラマツのアルコール抽出物中、エーテル可溶部を精査し、42種のフェノール類を単離またはガスクロマトグラフィー質量スペクトル (GC-MS) で確認した⁷⁾。これらの化合物の中、10種が flavonoids であり、これらは5種の flavanones およびその glucoside、2種の flavonols、3種の flavans から成っている。他の32種の化合物は phenylpropane を基本単位とする monomers, dimers (β - β type lignans を含む)、trimers および tetramer である。

上記のフェノール類が心材化に伴い、カツラ材に見られたように、明瞭な変化を示すかどうか、またどのような堆積状態にあるかの知見を得るため、ガスクロマトグラフ (GC) およびガスクロマトグラフィー質量スペクトル (GC-MS) の手段を用いて抽出成分の樹幹内での挙動を検討した。

2 実 験

2.1. 抽出および分別

本研究に供した試料は前報⁸⁾で用いた試料と同じものであり、苫小牧地方演習林で採取したカラマツ (*Larix leptolepis* GORD.) (樹齢47年、胸高径23cm、樹高20.8m) である。この供試木の1.3m、5.3m、9.3mの各部位より5cm幅の円板各2枚を採取し、Fig. 1に示すように樹皮から髓に至る半径方向にそれぞれ試料を調製した。1.3mの円板で外側より外樹皮、内樹皮の2ヶ所、木部は髓に向い年輪毎に内樹皮隣接の辺材から2ヶ所 S_1 、 S_2 、さらに連続して心材5ヶ所 H_1 、 H_2 、 H_3 、 H_4 および H_5 に分別した。同様に5.3mの内板からは樹皮2ヶ所、辺材2ヶ所、心材4ヶ所に分割し、また、9.3mの円板から樹皮2ヶ所、辺材2ヶ所、心材3ヶ所に分割し各々を試料とした。いずれの試料も Willey mill で粉碎し、40 mesh 通過のものを抽出試料とした。樹皮および木部の各試料は50% EtOH で72時間抽出した。抽出液を濾別した後、試料は再び新しい溶媒で抽出した。計3回の抽出操作で終了した後、更に95% EtOH で72時間、1回抽出した。全ての抽出液を合し、溶媒を留去し、得られた抽出物を減圧乾燥後、秤量した。各試料の抽出量は Table 1 に示した。

EtOH 抽出物の *n*-hexane, chloroform および diethyl ether による分別は Fig. 2 の通りである。定量終了後の各試料は少量の dioxane/H₂O (V/V) に溶解し、50 ml の水を加えた後、Fig. 2 のように順次分別を行った。各溶媒分別および不溶部 (residue) を測定した (Table 1)。

各樹高別試料の S_2 、 H_1 ~ H_5 部位より得られた diethyl ether 可溶部の薄層クロマトグラフ (TLC: toluene/formic acid/ethyl formate=5/1/4 (V/V); 発色剤; diazotized sulfanilic acid: DSA) の検索の結果、このフラクションは殆どが taxifolin I により構成されていた。このフラクションは Sephadex LH-20 (溶媒: acetone) のカラムクロマトグラフィにより taxifolin と他成分に分別した。taxifolin の各部位における測定値を Table 2 に示した。

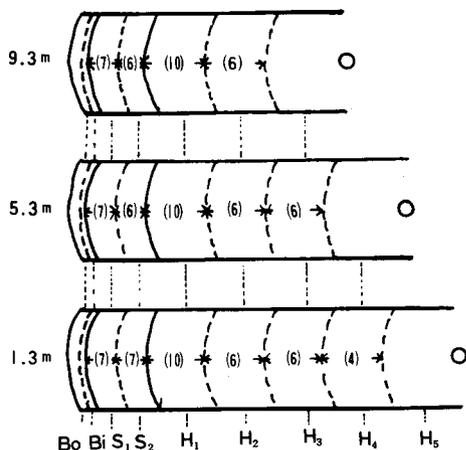


Fig. 1. Sampling mode of *Larix leptolepis* GORD.
 B₀: outer bark, B₁: inner bark, S: sapwood, H: heartwood
 (): annual rings

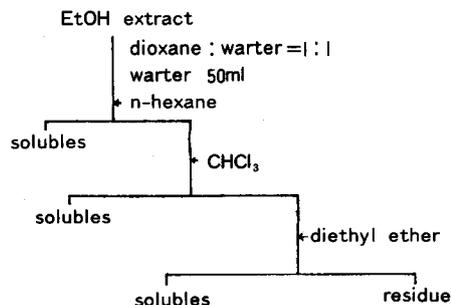


Fig. 2. Fractionation scheme of EtOH extracts

2.2. ガスクロストグラ (GC) およびガスクロストグラフィー質量スペクトル (GC-MS)

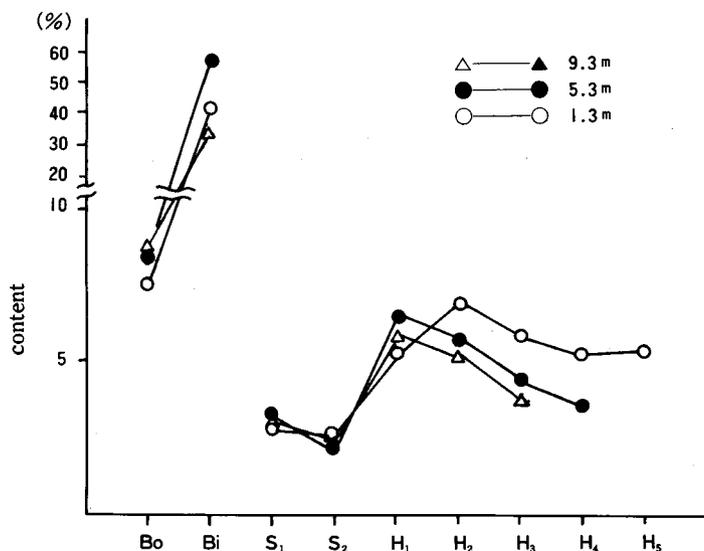
各抽出物中の分別物の定性、定量に GC および GC-MS を用いた。分析を行う前に各試料および標品は trimethylsilyl trifluoroacetamid (BSTFA) で trimethylsily 化 (TMS 化) して用いた。供試試料 1 ~ 2 mg をアンプル中、シリル化剤の 0.5 ml と共に 110°C, 5 min 加熱反応させて TMS 化試料を調製した。

GC は 3% silicone XE-60 を充填した 2 m のガラスカラムにより行った (160°C ~ 250°C, 2°C/min, N₂ 40 ml/min, FID)。測定器は Hitachi 163 Gas chromatograph によった。また、GC-MS は上記で調製したシリル化試料を用い、JEOLJMS-D 300 (5% QF-1, glass column 1 m) により行った。

3 結果および考察

3.1. 抽出物の分布

各樹高別により採取した円板の半径方向各部位の EtOH 抽出量は Table 1 に示す通りである。明らかに木部と樹皮部の間に、抽出量の著しい差が認められる。とくにいずれの樹高の試料においても、内樹皮は著量の抽出物を含有する。木部においては、形成層隣接の S₁ より辺、心材境界の辺材 S₂ へとほぼ同じか僅かに減少する傾向を示した。しかし、同境界内側の心材 H₁ では、これらの急激な増加を示した。この傾向はカツラ材の場合にも観察された⁶⁾。さらに、1.3 m, 5.3 m からの試料では H₁ の内側 H₂ で極大に達し、以後髄へ向い減少する経緯を示す。この辺、心材境界での抽出物の著しい量的変化は樹高を問わず、ほぼ同じ傾向を示した (Fig. 3)。このことはこの境界近傍で活発な生合成が行われたことを示唆するものである。半



Bo: outer bark; Bi: inner bark; S: sapwood; H: heartwood
 Fig. 3. Distribution of EtOH extracts in cross-sections.

Table 1. Extractives in larch stem

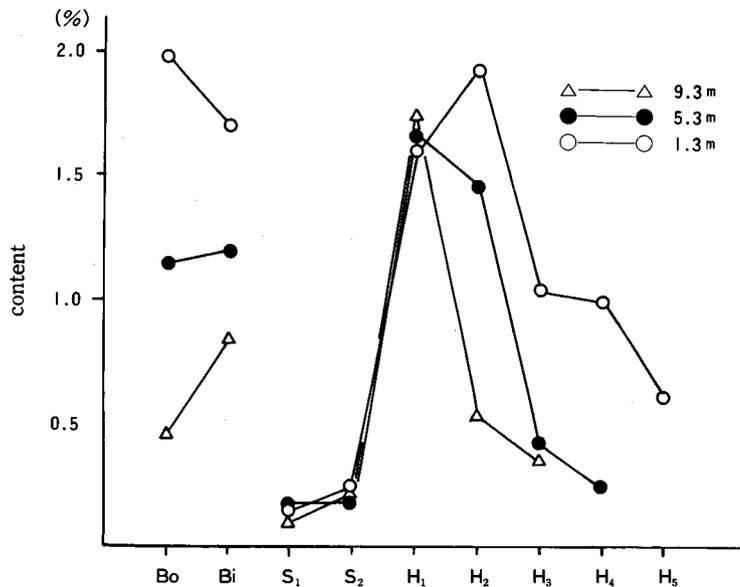
Height in Trunk (m)	Ethanol Extract % ^{*1}			n-Hexane Solubles % ^{*1}			Chloroform Solubles % ^{*1}			Diethyl Ether Solubles % ^{*1}			Residue % ^{*1}		
	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3
Outer Bark B ₀	7.40	8.40	8.73	0.37 (5.0) ^{*2}	0.51 (6.1)	0.64 (7.3)	1.06 (14.4)	1.53 (18.2)	0.70 (8.0)	2.22 (30.0)	1.47 (17.5)	1.45 (16.6)	3.54 (47.8)	4.89 (58.2)	5.94 (68.0)
Inner Bark B _i	41.50	56.90	34.40	0.95 (2.3)	3.18 (5.6)	2.51 (7.4)	2.61 (6.3)	5.97 (10.4)	0.86 (2.5)	3.07 (7.4)	4.15 (7.3)	2.54 (7.4)	34.86 (84.0)	43.59 (76.6)	28.50 (82.8)
Sapwood															
S ₁	2.93	3.30	2.74	0.68 (23.3)	0.75 (20.3)	0.92 (33.9)	0.59 (20.3)	0.47 (14.3)	0.30 (10.9)	0.15 (5.2)	0.33 (10.0)	0.12 (4.5)	1.50 (51.2)	1.75 (52.7)	1.39 (50.7)
S ₂	2.57	2.10	2.53	0.41 (15.9)	0.51 (24.3)	0.98 (38.7)	0.62 (24.1)	0.27 (12.8)	0.25 (9.9)	0.31 (12.1)	0.24 (11.4)	0.21 (8.3)	1.23 (47.9)	1.08 (51.4)	1.08 (42.7)
Heartwood															
H ₁	5.25	6.41	5.64	0.42 (8.0)	0.87 (13.6)	0.59 (10.4)	0.33 (6.2)	0.40 (6.2)	0.19 (3.4)	1.96 (37.3)	2.23 (34.8)	1.74 (30.9)	2.54 (48.4)	2.90 (45.2)	3.12 (55.3)
H ₂	6.89	5.69	5.19	0.98 (14.2)	0.69 (12.1)	0.60 (11.6)	0.80 (11.6)	0.47 (8.3)	0.22 (4.2)	2.70 (39.2)	2.13 (37.4)	0.69 (13.3)	2.41 (35.0)	2.40 (42.2)	3.68 (70.9)
H ₃	5.74	4.35	3.70	0.80 (14.0)	0.63 (14.4)	0.66 (17.8)	0.44 (7.6)	0.48 (11.0)	0.57 (15.4)	1.48 (25.8)	0.88 (20.3)	0.62 (16.8)	3.02 (52.6)	2.36 (54.3)	1.85 (50.0)
H ₄	5.14	3.56		0.60 (11.7)	0.46 (13.0)		0.32 (6.2)	0.46 (13.0)		1.20 (23.3)	0.30 (8.3)		3.02 (58.8)	2.34 (65.7)	
H ₅	4.91			0.54 (11.0)			0.45 (9.2)			0.61 (12.4)			3.31 (67.4)		

*1: percentage on a wood basis.

*2: percentage in parenthesis on an ethanol extract.

径方向でのこの傾向とは対称的に、同一時期に形成された各木部のフラクションの抽出物量の間には著しい量的差異は認められない。しかし、樹幹の比較的早い時期に形成された部位、例えば1.3 m 円板での H₃, 5.3 m での H₃, 9.3 m での H₃ フラクションは各々5.74%, 4.35%, 3.70%の抽出物を含有し、樹幹の下部より上部へ向い僅かに減少していることが観察される。これは同様に1.3 m および5.3 m の円板の各 H₄ フラクションにおいても認められる (Table 1)。1.3 m H₁部における EtOH 抽出物は5.3 m H₁部における抽出物より若干少ない。これは5.3 m H₁部中の *n*-hexane および chloroform 可溶部が1.3 m 同部位のそれらより僅かに高い値を示し、これらの影響によるものかも知れないが、この点に関し精査の必要がある。

EtOH 抽出物を *n*-hexane, chloroform, diethyl ether を用いて溶出した各分別物の樹高別、各部位の収率を Table 2 に示す。*n*-hexane, chloroform 可溶部は EtOH 抽出部に見られるように、樹皮の方が木部より含有量が高い傾向を示した。一方、diethyl ether 可溶部については、樹皮および木部との間で際立つ差はなく、樹皮の diethyl ether 可溶部は辺、心材境界内側の心材 H₁, H₂のそれらに匹敵する。また、*n*-hexane および chloroform 可溶部はその分布状態においてかなり近似しており特徴的な差異が認められない。これに反し、diethyl ether 可溶部の半径方向での分布状態はエタノール抽出物のそれとよく一致する (Fig. 4)。これは EtOH 抽出物の半径方向での分布の傾向は diethyl ether 可溶部の分布により強く依存していることを示唆する。



Bo: outer bark; Bi: inner bark; S: sapwood; H: heartwood

Fig. 4. Distribution of diethyl ether solubles in cross-sections.

Fig. 5 に EtOH 抽出物中含有される各溶媒溶出部および溶出残渣の構成割合を示す。溶媒に不溶な部分はいずれも高い値を示し、1.3 m の内樹皮 EtOH 抽出物 41.5 % 中、84.0 % の不溶部を含有する。内樹皮は抽出物を極めて微量に含有するが、上記の結果は、比較的極性の低い溶媒に溶出されない成分により構成されている事を示すものである。1.3 m での S₂部では抽出物 (2.57 %) 中、47.9 % の不溶部を含有する。木部での半径方向に見られる不溶部の挙動はかなり不規則であるが、心材では樹幹の上部へ僅かに増加する傾向が観察される。

n-hexane 可溶部は樹皮および木部当り 3.2 % ~ 1.0 % 以内である。EtOH 抽出物当り辺材では略々 16 % ~ 39 % を占めるが、一方、心材では 8.0 % ~ 18 % と低くなり、樹幹では上部程高い値を示す傾向を有する。chloroform 可溶部の木部における変化は *n*-hexane 可溶部のそれとよく一致し、辺材に比べ心材では少い傾向である。また、各樹高の髄領域 (1.3 m : H₅; 5.3 m H₄; 9.3 m : H₃) は比較的高い値を示す。この部位は樹木の木部形成の初期に位置し、その後安定した生長時期の木部に生成される機構と異なる為と推察される。このような現象は *n*-hexane 可溶部の場合にも観察される。

樹幹半径方向における diethyl ether 可溶部は上記 2 種溶媒可溶部に比べ高い値を示し、約 2 % にも達する。木部における分布の様相は前述したように EtOH 抽出物の分布の傾向とよく

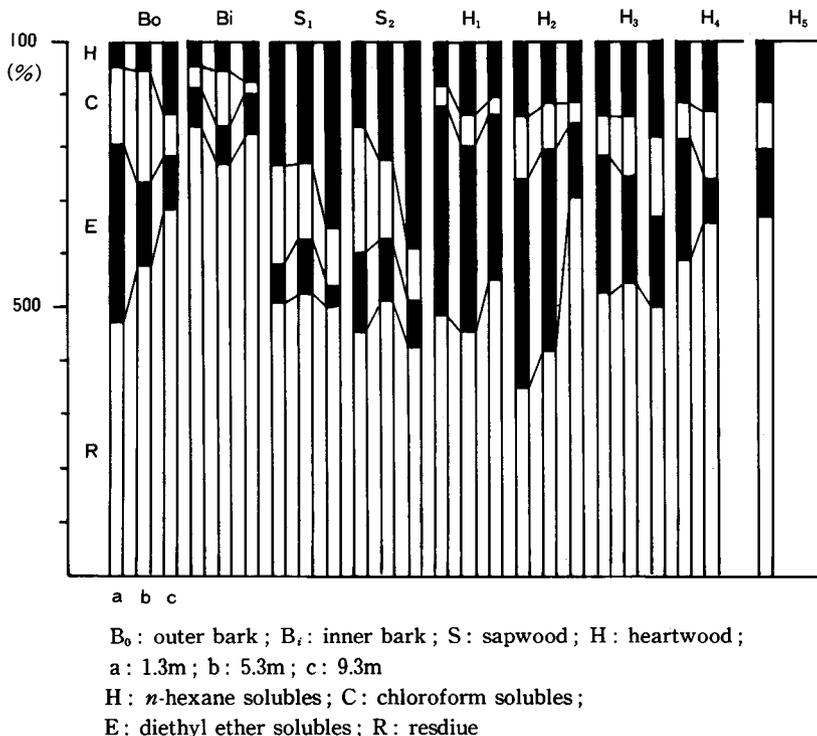
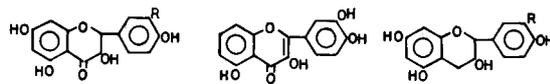


Fig. 5. Fractions of each ethanol extract.

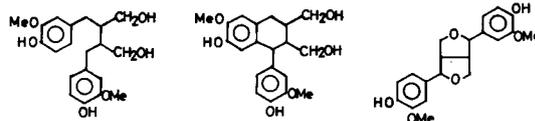
一致する。しかし、辺材内におけるこの可溶部は *n*-hexane, chloroform 可溶部に比べ極めて低い値である。一方、心材内ではむしろ急激に増加し、他の可溶部とは対称的な挙動を示す。1.3 m の円板における S₂ の diethyl ether 可溶部は 0.22 % であるが、H₁ ではそれは 1.61 % と約 7 倍にも増加する。後者は EtOH 抽出中、37.3 % に達する値である。1.3 m 円板の辺、心材境界における溶出物の変化は、*n*-hexane および chloroform 溶出物の EtOH 抽出物当りの構成比の減量分 (25.8 %) が、同部位 (S₂ → H₁) での diethyl ether 可溶部の構成比増量分に略々一致する (25.2 %) ことを示した (Table 1)。しかし、*n*-hexane, chloroform 可溶部構成成分が心材化に伴い心材 diethyl ether 可溶部構成成分に化学変換した証左は本研究の結果から得られていない。



I. R=OH Taxifolin
II. R=H Katsuranin

III. Quercetin

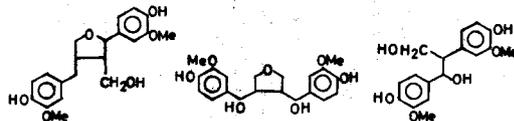
IV. R=OH Catechin
V. R=H Afzelechin



VI. Seco-isolariciresinol

VII. Isolariciresinol

X. Pinoresinol



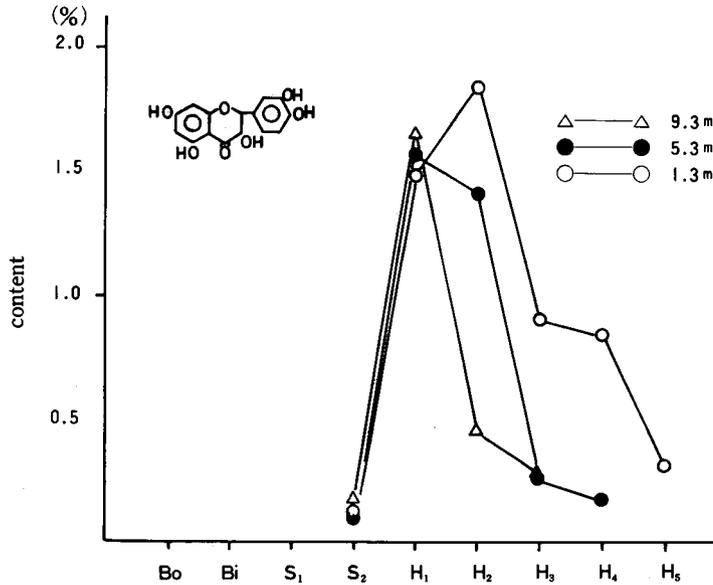
VIII. Lariciresinol

IX. Liovil

XI. 1, 2-Bis (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propane-1,3-diol

3.2. flavonoids の分布と堆積

木部各部位 EtOH 抽出物の TLC 分析は殆どの抽出物に flavonoids が含有されており、これが主要成分である結果を得た。GC-MS 分析の結果、樹皮含有成分中にも flavonoids が確認され、さらに、木部と樹皮の構成 flavonoids に相違のあることを示した。各溶媒溶出物の検索では、この flavonoids は主として diethyl ether 可溶部に集中していた。木部の flavonoids は辺・心材を問わず、flavanonol の taxifolin I が確認され、とくに taxifolin I は主要成分である。1.3 m 円板の心材 H₂ 部位での taxifolin は 1.85 % (対木材) である。これは同部位 EtOH 抽出物中約 27 % を占め、同部位 diethyl ether 可溶部の 96 % に達する。とくに心材内においては、樹高を問わず diethyl ether 可溶部は殆ど taxifolin により構成されている (Table 2, Fig. 6)。



Bo: outer bark; Bi: inner bark; S: sapwood; H: heartwood

Fig. 6. Distribution of taxifolin in cross-sections.

Table 2. Flavonoids in diethyl ether solubles

(%)*

Height (m)	Taxifolin (I)			Katsuranin (II)			Quercetin (III)			Catechin (IV)			Afzelechin (V)		
	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3
Outer bark B ₀										0.065	0.030	0.022	0.069	0.030	0.033
Inner bark B ₁										0.240	0.350	0.590	0.022	0.013	0.013
Sapwood S ₁						0.001									
S ₂	0.09	0.07	0.13			0.003									
Heartwood H ₁	1.49	1.57	1.66	0.003	0.004	0.001	0.005		0.001						
H ₂	1.85	1.40	0.49	0.001	0.002	0.002			0.001						
H ₃	0.90	0.25	0.26	0.004	0.002		0.008	0.016	0.002						
H ₄	0.85	0.18		0.003	0.004		0.008	0.002							
H ₅	0.31		0.005			0.016									

*: percentage on a wood basis.

また, taxifolin の木部半径方向での分布は EtOH 抽出物および diethyl ether 可溶部の分布の挙動とよく一致し, カラマツ抽出物の分布の傾向に強く影響していることを示した。一方, katsuranin II は 0.001%~0.005%, quercetin II は 0.001%~0.016% の範囲で堆積し, 辺心材での分布の特徴を認められない (Table 2)。これら 2 種の化合物は極めて微量であり, diethyl ether 可溶部は taxifolin によって代表されるといって過言でない。

taxifolin の構造は katsuranin の B 環に 1 つの隣接水酸基が導入された構造である。フラボノイド B 環における水酸基の導入は酵素が関与する水酸基置換反応が提案されている⁹⁾。

quercetin は taxifolin の酸化成績体である。辺・心材境界での著しい化学変換が生ずることは推定されるが、カツラ材に観察されたように、境界領域での flavanonol → hydroxylated flavanonol → flavonol の一連の酸化変換が一部行われた⁶⁾と仮定しても、カラマツ材木部における主要な生合成経路とは推定し難い。

一方、樹皮部の flavonoids は flavans より構成され、GC-MS 分析の結果からも flavanols および flavonols は確認されない。樹皮に含有されている flavans は catechin IV および afzelechin V である。カラマツ樹皮のフェノール類についての以前の結果⁷⁾から、樹皮 flavans は上記2種の他に(-)epicatechin の存在も知られているが、本研究では catechin および(-)epicatechin はクロマトグラムで重複し定量されている。flavonoids 生合成の観点から chalcone ⇌ flavanone を出発点とし、酸化、水酸基置換、転移、還元等の化学変化を経て殆どどの flavonoids の生起について説明が為されている。しかし、flavans 中 catechin 類即ち flavan-3-ol 類の生起には十分な説明が為されていない。flavans を樹皮より得たことは木部の flavonoids と生合成的にもかなり異なる合成経路を有していることを示唆する。樹皮 flavans の定量結果は Table 2 に示した。化合物 IV は樹皮 flavans の主要成分であり、とくに内樹皮に顕著に生ずる。しかし木部の taxifolin に比べると著しく低い値である。

これらの結果、カラマツの心材形成に伴う flavonoids の変化の特徴は taxifolin の著しい生成といえる。

3.3. Lignans の分布と堆積

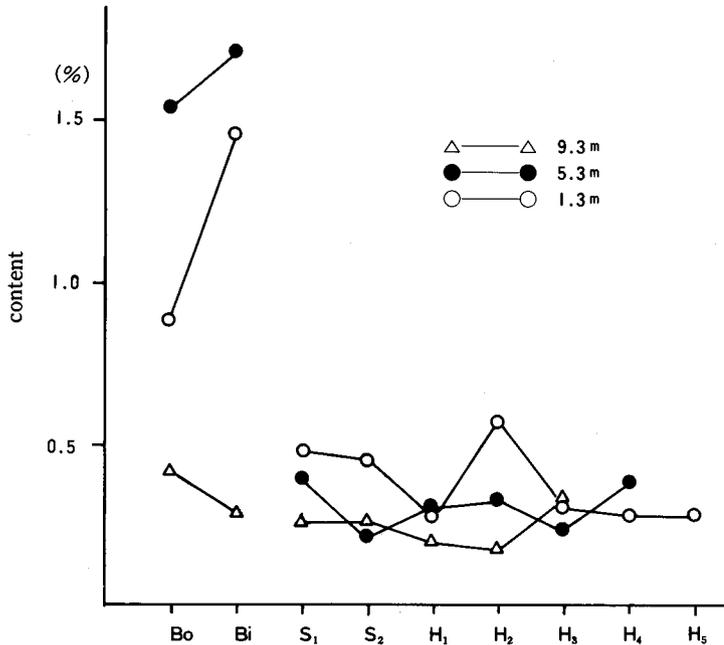
これまでのカラマツ抽出成分の検索に際し、lignans は diethyl ether で溶出し得ることが認められている⁷⁾。しかし、diethyl ether ではカラマツのフェール類、とくに taxifolin が溶出し、精製、分離の過程で lignans は微量成分として取扱われる場合が多い。この理由により本研

Table 3. Lignans and related compounds in chloroform solubles $\times 10^{-2}$ (%)^{*}

Height (m)	Seco-isolariciresinol (VI)			Lariciresinol (VII)			Iso lariciresinol (VIII)			Liovil (IX)			Pinoresinol (X)			1,2-Diarylpropane-1,3-diol (XI)		
	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3	1.3	5.3	9.3
Outer bark B ₀	2.2	3.5	1.7	1.5	9.2	2.0	3.0	4.4	2.6	4.9	5.0	1.4	5.1	8.6	4.3	—	—	—
Inner bark B ₁	2.6	25.3	3.4	1.5	—	0.6	—	8.0	1.7	15.8	31.6	2.2	9.3	—	—	—	—	—
Sapwood																		
S ₁	3.0	0.8	1.1	—	—	1.2	1.4	0.5	—	—	—	—	—	—	—	1.2	4.7	1.7
S ₂	1.4	0.9	1.2	—	—	2.1	0.5	0.8	1.9	1.0	0.7	1.0	—	—	—	2.5	0.7	1.0
Heartwood																		
H ₁	1.4	1.0	2.0	—	1.0	0.3	1.6	1.8	3.3	1.6	1.7	2.3	—	—	—	0.5	0.7	0.3
H ₂	6.3	2.4	0.6	2.0	0.7	0.5	8.7	2.7	2.1	2.5	1.4	0.5	—	—	—	2.3	1.0	1.0
H ₃	2.1	0.8	1.1	2.8	0.4	1.2	3.4	1.0	5.5	1.8	1.7	1.5	—	—	—	1.1	0.5	1.1
H ₄	1.7	1.4	—	0.4	—	—	4.2	1.4	—	1.6	2.7	—	—	—	—	1.0	0.7	—
H ₅	1.1	—	—	—	—	—	1.5	—	—	0.8	—	—	—	—	—	—	—	—

*: percentage on a wood basis

究では lignans を溶解するのに適した chloroform を diethyl ether での溶出の前段に設けた溶出操作を行った (Fig. 2)。得られた結果は Table 3 に示した。また、半径方向での分布は Fig. 7 に示される。



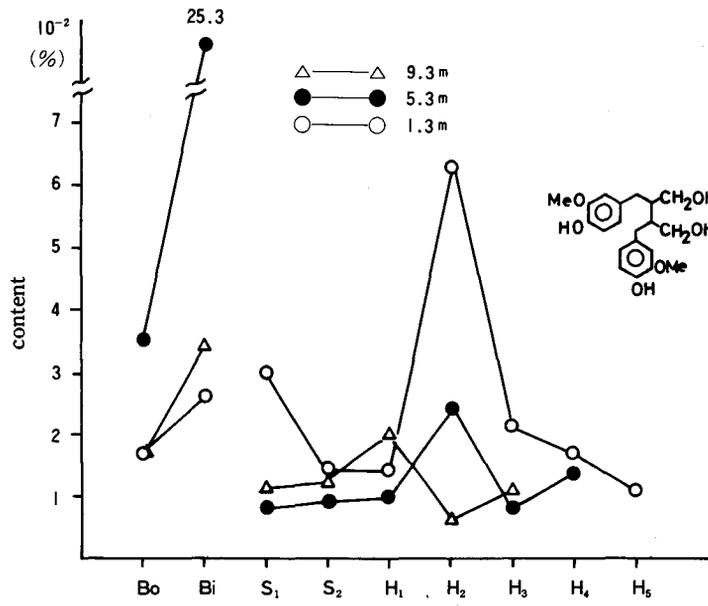
Bo: outer bark; Bi: inner bark; S: sapwood; H: heartwood

Fig. 7. Distribution of CHCl₃ solubles in cross-sections.

木部各部位の chloroform 可溶部は 0.21%~0.47% を占め、diethyl ether 可溶部にみられる特徴的な分布型を認め難い。この溶媒には樹脂の一部も溶出し、また、*n*-hexane で充分に溶出し得ない部分が溶出しているものと推測される。しかし、各樹高より得られた円板木部の chloroform 可溶部は辺材で比較的高い値を示し、心材では減少する傾向を示した (Fig. 5)。また、髄領域は若干増加した値を示すが、3.1. に述べたようにこの部位は木部初期形成時期に相当し、安定した木部形成時期とは異なるものと推察される。

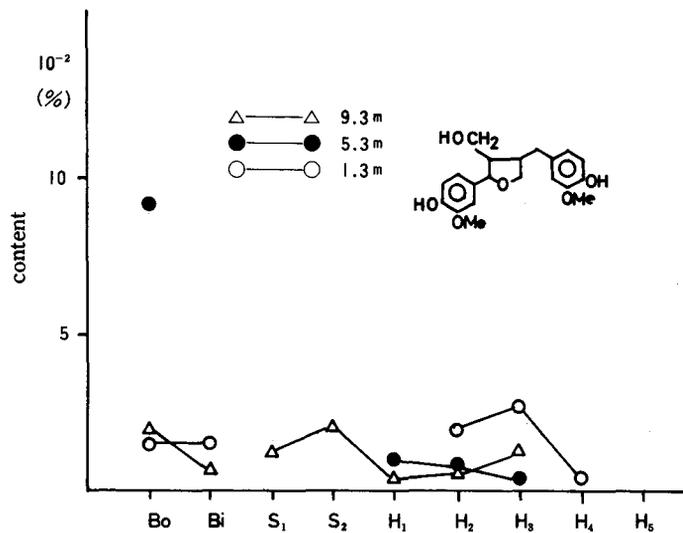
クロマトグラフ (TLC, GC-MS) の結果、この可溶部は lignans により構成され、その主要成分は *seco*-isolaricresinol VI, laricresinol VII, isolaricresinol VIII, liovil IX, pinoresinol X および 1,2-bis (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1,3-diol XI である。これら化合物の樹幹内半径方向の分布は、各々 Figs. 8~12 に示めた。前 5 種の化合物は一般に側鎖 β 位で結合した β-β 型 lignans に属し、後者 IX は広義の lignan として取扱われている。後者の由来は 2 種の phenylpropane radical の coupling に際し、1 つの phenylpropane 単位の側鎖の脱離によるものである¹⁰⁾。木部では化合物 VIII を除き、他の成分が確認され、とくに化合物 IX は木部のみに存

在した (Table 3)。一方、樹皮 chloroform 可溶部は 0.28 % から 1.71 % と木部に比べ高い値を示した。樹皮ではこの可溶部の分布の傾向は明確ではない。しかし樹幹の上部で低い値を示した。構成成分も木部と同様、lignans が主要成分であり、化合物 VIII を除き他の成分が確認された。



Bo: outer bark; Bi: inner bark; S: sapwood; H: heartwood

Fig. 8. Distribution of *seco-isolarisiresinol* in cross-sections.



Bo: outer bark; Bi: inner bark; S: sapwood; H: heartwood

Fig. 9. Distribution of *larisiresinol* in cross-sections.

この中、化合物 pinoresinol は樹皮のみに確認され木部では確認し得ず、また、化合物 IX は樹皮には認められなかった。

木部 lignans 中、1.3 m 円板 H₂ 部位における *seco*-isolariciresinol と isolariciresinol は他の成分に比べ際立って高い値を示し (0.063 % および 0.087 %), しかし同部分の taxifolin との比較では約 1/20~1/30 程である。これら 2 種の lignans は木部の他の flavonoids (II, III) よりかなり高い値を示す。化合物 VII は 1.3 m 部位の辺材で 0.044 %, 心材で 0.126 % 計 0.17 % を占め、一方、化合物 VIII は各々 0.019 %, 0.194 %, 0.213 % に達し、後者は木部 lignans を代表する成分を言える (Table 3)。 *seco*-isolariciresinol が木部中に広く分布することは lignan 形成における他の成分の出発物質であると考えられることができる。 diarylpropane 誘導体 XI を除き、他の lignans は各々の側鎖構造の差異により生じ、化合物 VII の化合物 VIII への異性化は酸性条件下では急速に進行する。酸性条件下、lariciresinol-*p*-coumarate の加水分解は lariciresinol 生成よりはむしろ、cyclo lignan の isolaricirenenol および *p*-coumaric acid を生ずる¹¹⁾。

この結果、 *seco*-isolariciresinol の木部内での他の化合物への化学変換はかなり活発に行われると推察される。従って側鎖および側鎖-芳香核による閉環は tetrahydrofuran 環構造 (化合物 VIII, IX) および tetrahydronaphthalene 環構造 (化合物 VIII) を生成するものと考えられる。

樹皮の場合、特徴的に高い値を示した成分は *seco*-isolariciresinol VI であり、5.3 m 円板の内樹皮部位で 0.253 % を占め、特に顕著な成分は liovil IX であり、1.3 m, 5.3 m 試料の内樹皮で各々 0.158 % および 0.316 % に達した。また、化合物 VI は 1.3 m 円板の内樹皮において 0.08 %, pinoresinol X は同部位で 0.093 % を示した。化合物 X は tetrahydrofurofuran 環構造を有し、化合物 VI より誘導されると推察できる。これらの結果、内樹皮の特徴的なフェノール

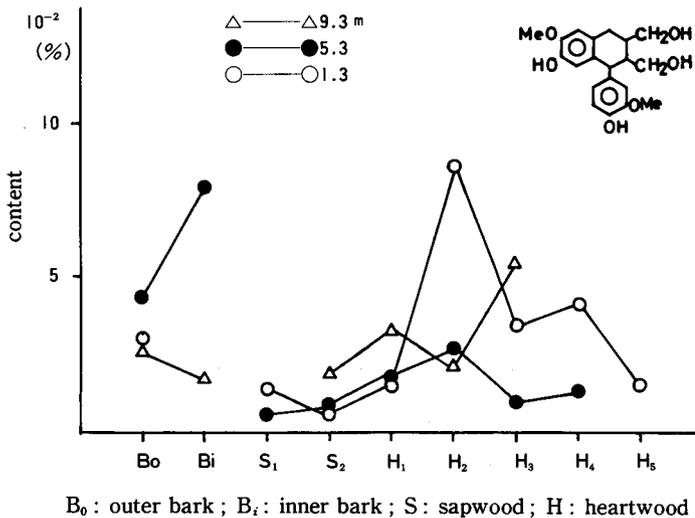
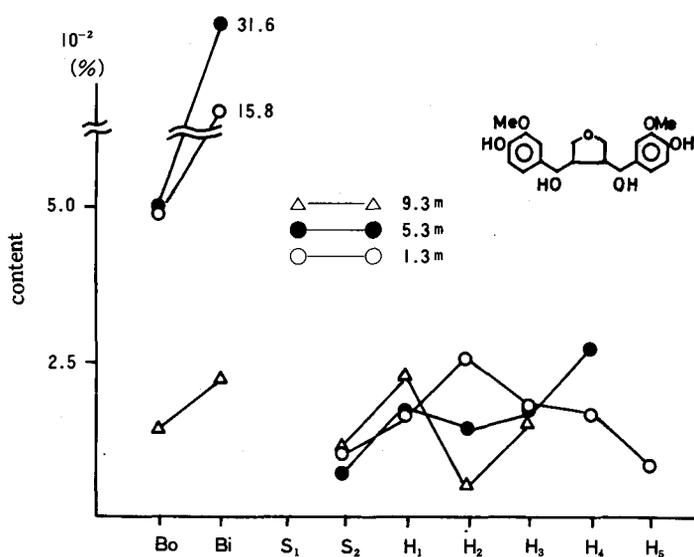


Fig. 10. Distribution of isolariciresinol in cross-section.

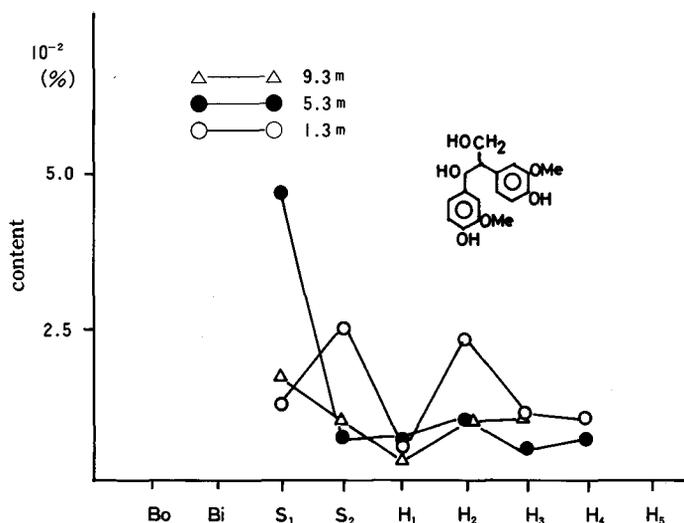


Bo: outer bark; Bi: inner bark; S: sapwood; H: heartwood

Fig. 11. Distribution of liovil in cross-sections.

類は lignans であり、本部の flavonoids と対比し得る。

カラマツ樹幹より得られた β - β 型 lignans は光的に活性である。木部より得られた diarylpropane 誘導体 **II** は他の lignans 同様、光的に活性であった ($[\alpha]_D^{20} -4.6^\circ$)。この化合物の由来は前述のように 2 つ phenylpropane monomers より 1 つの側鎖の脱離により生じ、リ



Bo: outer bark; Bi: inner bark; S: sapwood; H: heartwood

Fig. 12. Distribution of 1, 2-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propane-1, 3-diol.

グニン分解物中に認められる。しかし、この構造を有するリグニン分解物は光学的に不活性である。前者の天然物は光学活性の立体特異性を保持した状態で化学反応が材中で行われており、リグニン由来の成分と異なり、生合成の観点からも関心のある所である。化合物 XI の木部内での分布はかなり一様であり、特徴的な分布型を指摘するのは難しい。pinoresinol X を除き、他の 4 種の lignans は flavonoids の taxifolin のように明確ではないが、辺、心境界の心材 (H_1 , H_2) で増加する傾向が認められる。しかし、これらの推積の様相は特異的ではなく、むしろ化合物 XI のそれと類似していると言える。

3.4. 樹高方向での抽出物の分布

樹高毎の円板の各部分は 1.3 m の H_3 , H_4 および H_5 , 5.3 m の H_3 , H_4 を除き、同時期に形成された木部と考えられる。9.3 m の H_3 部位は髄を含み他の部位と異なり安定した木部形成時期でないと推測される。この点を考慮に入れても、EtOH 抽出物の樹高での分布は樹高別の差異を強調できる変化は認められない。例えば、樹高毎の S_1 の EtOH 抽出物は 1.3 m, 5.3 m, 9.3 m で、各々 2.90%, 3.30%, 2.74% であり、また S_2 部位では 2.57%, 2.10%, 2.53% を示し略々等しい抽出物量を示す。心材においても、 H_1 部は 5.25%, 6.41%, 5.64%, H_2 部に 6.89%, 5.69%, 4.84% と上部へ幾分減少の傾向を示す。この傾向は H_3 , H_4 部において類似の傾向が認められた。しかし、半径方向に見られるような分布型は認め難い。溶媒溶出により各可溶部はかなりの幅を示し特徴を把握し難いが、概して上部へ減少する傾向は認められる。

溶出成分中、taxifolin の樹高方向の変化は H_1 において若干増加の傾向を示すものの、溶出物部、EtOH 抽出物と類似の傾向を示し、特に強調すべき変化は認められない。lignans は更に分布が不規則で一定の傾向を示さない。

樹高方向での抽出物および構成成分の変化は特徴的な分布型を示さず、半径方向での分布と著しく様相を異にする。これは樹幹内でのこれら成分の生成は略々一定していることを示すものである。このことは木部においてのみではなく樹皮内において類似の結果を示す。

4 結 言

カラマツ樹幹内における EtOH 抽出物は半径方向に特徴的な分布型が確認された。形成層隣接の辺材 S_1 より心材に向い若干減少するか、略々一様に存在し、辺・心材境界の心材 ($S_2 \rightarrow H_1$) へと急激に増加し、以後髄に向って減少する分布傾向を示した。この傾向は diethyl ether 可溶部にも確認された。抽出成分の flavanone の taxifolin は diethyl ether 可溶部の主要な成分であり、これはカラマツのフェノール成分を代表する物質である。taxifolin は少量ながら辺材 (S_2) にも確認され (0.15% 以下)、辺・心材境界の心材 (H_1) で急激に増加し、約 1.6% に達する。この化合物の半径方向での分布型はエタノール抽出物、diethyl ether 可溶部のそれらと一致する。これは辺・心材境界で盛んに生合成が行われたことを示唆する。この化合物の生合成前駆体として同材に存在する katsuranin が期待されるが、辺材中の katsuranin はいず

れも0.01%以下であり、taxifolinの前駆体としての位置づけは認め難い。faxifolinの前駆体はどのような物質であるかは未だ不明である。辺材のEtOH抽出物中、高い値を示す*n*-hexane可溶部は心材で減少する結果を得たが、これがtaxifolinの前駆体となるか否かの証左は得られていない。しかし、辺・心材境界での化合変化はtaxifolinの増加を示し、このことが心材化に関連することを指摘し得るものである。

lignansの木部半径方向での分布型はtaxifolinのように明確でない。木部中のisolariciresinolおよびliovilは*seco*-isolariciresinolの側鎖の化学変化により生じ、とくに前者は強く酸化を受けた構造である。また、前2種の化合物は心材で辺材よりも高い値で堆積し、心材化との関連が示唆される。

一方、樹高方向での変化は本研究の結果からとくに特記すべき点は認められず、概して上部が若干低い値を示した。

以上の結果、心材化に伴う抽出成分の化学変換は、その堆積の状態から認めることができる。個々の成分、とくにtaxifolinの心材における著量の存在は心材化に伴う化学変化を示す。しかし、その前駆体の性状をも含め、taxifolinの生合成は更に精査する必要がある。lignansの堆積で1.3mの心材H₂での*seco*-isolariciresinol(0.063%)およびisolariciresinol(0.087%)は他のlginanに比べかなりの量の堆積が認められるが、心材化に伴う分布の変化はかなり一様に推移している。しかし、側鎖構造の変化は心材化に伴う酸化、閉環の反応と理解し得る。

カツラ材のflavonoidsの心材化に伴う化学変換と同様、カラマツ材のflavonoidsおよびlignansもまた、量的、質的に心材化に強く関連していることが示された。

謝 辞：本研究を行うに当たり、とくにGC-MSの測定に協力を賜った農学博士三木啓司氏（現、通産省工業技術院公害資源研究所）ならびに高田亘氏（現、朝日特殊合板株式会社）に心より謝意を表する次第である。また、試料の採取に際しては、北海道大学農学部附属演習林の各位に、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) ERDTMAN, H.: "Chemical plant Taxonomy", Ed. T. SWAIN, Academic Press, p. 89-125 (1963).
- 2) HASEGAWA, M.: "On the Flavonoids in *Prunus* Woods", *J. Jap. For. Soc.*, (1958).
- 3) HILLIS, W. E.: "Wood Extractives and Their Significance to the Pulp and Paper Industries", Ed. W. E. HILLIS, Academic Press, p. 367-403, p. 405-419 (1962).
- 4) SANDERMANN, V. W., M. LÜTHGENS: "Untersuchungen über Verfärbungen von Hölzern", *Holz als Roh- und Werkstoff*, 11, 435-440 (1953); SANDERMANN, V. W., H. H. DIETRICHES, M. PUTH: "Über die Trocknungsinhibierung von Lackanstrichen auf Handelshölzern", *ibid.*, 18, 63-75 (1960).
- 5) GARDNER, J. A. F., G. M. BARTON: "Dihydroquercetin in Douglas fir and Western Larch", *Forest*

- Products J.*, 10, 171-173 (1960).
- 6) 笹谷宜志: "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-, 北大演報, 44, 381-394 (1987).
 - 7) 笹谷宜志, 竹原太賀司, 三木啓司, 榎原彰: "カラマツ *Larix leptolepis* GORD. のフェノール成分", *ibid.*, 37, 837-860 (1980).
 - 8) 竹原太賀司, 笹谷宜志: "カラマツの抽出成分に関する研究. -辺材のフェノール成分-", *ibid.*, 36, 681-694 (1979).
 - 9) SUTTER, L., H. GRISEBACH: "Biosynthesis of Flavonoids XXXIV. Occurrence of the "NIN-SHIFT" in Flavonoid Biosynthesis", *Phytochemistry*, 8, 101-106 (1969).
 - 10) LUNDQUIST, K., G. E. MIKSCH, L. ERICSSON, L. BERNDTSON: "Über das Vorkommen von Glyceraldehyd-2-Arylätherstrukturen im Lignin". *Tetrahedron Letters*, 4587-4591 (1967).
 - 11) 笹谷宜志, 宮武進: "トドマツ材のフェノール性成分", 第24回日本木材学大会発表要旨集, p.711(1974).

Summary

Distribution and accumulation of the extractives in larch (*Larix leptolepis* GORD.: karamatsu) wood have been investigated. Several sections from the sapwood (S_1) neighbouring cambium to pith in the cross-section of the larch disk at every tree height (1.3 m, 5.3 m and 9.3 m) (Fig. 1) were extracted with an aqueous ethanol. The ethanol extract obtained were fractionated with *n*-hexane, chloroform and diethyl ether successively (Fig. 2). The ethanol extractives and the solvent solubles were analyzed by the use of chromatographies (GC and GC-MS). On the other hand, the bark of the larch were divided into the outer bark (Bo) and the inner bark (Bi). Two sections from the bark at every tree height were treated with the procedures similar to those applied for the wood samples, and the ethanol extractives and the solvent solubles were analyzed using chromatographies.

The extractives in the cross-section of wood distributed evenly S_1 to S_2 in the sapwood, and then reached the maximum value at the heartwood near the sap- and heartwood boundary (at H_2 in 1.3 m height, in H_1 in 5.3 m and 9.3 m heights Table 1 and Fig. 3).

Flavonoids were major phenolic component in the wood constituents of larch wood. The sapwood contained two flavanols taxifolin I and katsuranin II, and on the other hand, the heartwood yielded these flavanols I and II and a flavonol quercetin III. The content of taxifolin in the sapwood at 1.3 m height was only 0.01% on a wood basis, but that in H_2 at the same tree height was 1.85% (about 66% on a diethyl ether solubles). Then the content of compound I reduced toward the pith (Table 2 and Fig. 6). Distribution of this compound in the cross-section showed a similar pattern with that of the ethanol extractives, and such trends observed at every tree height (Fig. 6). Taxifolin at the sap- and heartwood boundary has been worthy of remark in regard to the heartwood formation because of the abrupt increment *in situ*.

Other appreciable groups as phenolics in the larch were lignans. The amount of them was markedly less than that of taxifolin (Table 3). The lignans in the wood consisted of *sec*-isolariciresinol VI, lariciresinol VII, isolariciresinol VIII, liovil IX and 1,2-bis (4-hydroxy-3-methoxyphenyl) propane-1,3-diol XI (diarylpropane-1,3-diol). On the other hand, the bark contained compounds VI, VII, VIII, IX and pinoresinol X which could not be found in the wood. Compounds VI and VIII were predominant constituents in the wood. The content of the former in H_2 at 1.3 m height was *ca.* 0.06% on a wood basis, and that of the latter *ca.* 0.09% at the same position (Table 3 and Figs. 8 and 10). Also, liovil X accumulated up to *ca.* 0.32% in the inner

bark at 5.3 m tree height (Table 3 and Fig. 11). Distribution patterns of *seco*-isolariciresinol and isolariciresinol in the cross-section of the wood were similar to that of taxifolin, whereas those of the other lignans VII, IX and XI were distributed evenly in the cross-section of wood (Figs. 9, 11 and 12).

These findings for distribution and accumulation of taxifolin, *seco*-isolariciresinol and isolariciresinol in the cross-section suggest that the chemical change of the wood extractives could be closely associated with the heartwood formation.