



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

ヒノキのフェノール性心材成分と心材色

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2022-06-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 大橋, 英雄, 林, 秀行, 山田, 美津子, 安江, 保民 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12099/5611

ヒノキのフェノール性心材成分と心材色*

大橋英雄・林 秀行・山田美津子・安江保民

樹木生理化学研究室
(1987年7月31日受理)

Phenolic Heartwood Constituents and Heartwood Color of Japanese Cypress*

Hideo OHASHI, Hideyuki HAYASHI, Mitsuko YAMADA
and Moritami YASUE

Laboratory of Tree Biochemistry
(Received July 31, 1987)

SUMMARY

In the Japanese wood industry, Japanese cypress (*Chamaecyparis obtusa*, Cupressaceae) is highly valued in all respects. For example, the heartwood color is one of commercial values. Especially, the pale pink color is rated highly.

Phenolic constituents were searched for in the heartwood of Japanese cypress. In addition to five known constituents, ferruginol, hinokiol, hinokione, hinokiresinol and hinokinin, four phenolic constituents were newly isolated from the methanolic extract, and they were identified or estimated to be sawaranin, cryptoresinol, 3-methoxyhinokiresinol (estimated) and isocryptoresinol (estimated) respectively. Among them, four norlignans were colored : pale pink of hinokiresinol, 3-methoxyhinokiresinol, cryptoresinol, and pale yellow of isocryptoresinol. Then, it was shown that they directly contributed to the coloration of heartwoods. Also, it was revealed that five known constituents proved to be main ones and the others to be minor by quantitative analyses of GLC and HPLC.

In order to reveal further the relation between heartwood color and phenolic constituents, the quantitative analyses of five main constituents were carried out on heartwoods of Japanese cypresses collected at nine habitats in Japan. Their contents were compared to the findings of heartwood colors with the naked eye and colorimeter and considered from the viewpoint of biosynthesis of phenolic constituents. The pink heartwood color became deeper in proportion to the content of hinokiresinol. The content of hinokinin remained approximately constant among samples. The other constituent contents varied widely at random. Then, the results suggested that the content of hinokiresinol was reflected in the pink color of heartwood and was placed under the control of a genetic factor.

Res. Bull. Fac. Agr. Gifu Univ. (52) : 131—139, 1987.

* 本報告の一部は第35回日本木材学会大会(1985年, 4月, 東京)および第37回同大会(1987年, 4月, 京都)において発表した。

要 約

ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*, Cupresaceae) の心材色, 特に紅色に注目し, それと心材成分の關係について実験考察した。ヒノキ心材のメタノール抽出物についてフェノール成分を検索し, 既知の ferruginol, hinokiol, hinokione, hinokiresinol, hinokinin に加え, 新たに sawaranin, cryptoresinol, 3-methoxyhinokiresinol (推定) および isocryptoresinol (推定) を単離し, それぞれ同定または推定した。このうち, 4 種のノルリグナン, hinokiresinol, 3-methoxyhinokiresinol, cryptoresinol および isocryptoresinol は有色物質で, ヒノキ心材色発現に直接關係している成分と推定された。また, 他のフェノール類は間接的に心材色に關係する成分であると思われた。上記 9 成分のうち, 5 種の既知成分が心材フェノール成分の主要部分をなし, 4 種の新成分は微量成分であることが判明した。

量的に多い 5 成分について, 全国 9 産地から集めたヒノキ心材を分析し, その含有量と肉眼および色彩的判定基準とを対比させ, また 5 成分生成に関する生合成上の知見を加味して心材色を考察した。その結果, hinokiresinol 含有量はヒノキ心材の紅色と關係があった。hinokinin 含有量は試料間でほぼ一定であった。また, 他の成分は無作為であった。ヒノキ心材の紅色発現は hinokiresinol 生合成系に関する遺伝的要因によると推定した。

緒 言

ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*, Cupresaceae) 材は古来より神社仏閣を始め, 一般住宅建築の用材として重要視されてきた。その他, 内装, 建具, 家具, 工芸用材としても広く用いられてきた。これはヒノキ材が, その強度, 耐久性, 加工性, 色, 香りなどの諸性質において他の木材に比べて優れているからである。

ヒノキの心材色は一般に淡紅色を帯びた黄白色であるが, 産地によって黄色の強いもの, 紅色の強いものがある。とりわけ, 紅色系のものは珍重される傾向にある。岐阜県東濃地方から産するものはこの紅色が美しく, 近年, 「東濃ヒノキ」として高価に取引され, 銘柄化に成功した例である。この材色差の発現については系統や生育環境の違いによるとの指摘はあるが, 定説とされるものはない。また, 材色原因成分についても広瀬ら¹⁾によって, 心材成分の一つである hinokiresinol によるところが大であると指摘されているのみで, 詳細な検討がなされていない。

ここではヒノキ心材, 特に評価の高い紅色系ヒノキ心材に注目し, そのフェノール性成分と材色発現との關係について実験し, 考察した。

材料および方法

材料

東濃ヒノキ試料は岐阜県加茂郡東白川村の製材業者から入手した。また, 産地別ヒノキは, 上記東濃ヒノキ以外は次の地方産のものであった。清島, 清崎 (愛知), 尾鷲 (三重), 吉野 (奈良), 雲仙 (長崎), 人吉 (熊本), 都城 (宮崎) 及び四国。

方法

1 フェノール性心材成分の単離

ヒノキ心材から鋸屑を得, 直ちにメタノールで室温抽出した。抽出液をロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮物を *n*-ヘキサンおよびジエチルエーテルで処理し, それぞれの可溶部を分取した。さらに, エーテル可溶部は常法に従って酸およびフェノール性フラクションと中性フラクションとに二分した。おのおのについて, シリカゲル(ワコーゲル, C-200)カラムでクロマトグラフィーした。両カラムとも *n*-ヘキサン, アセトン (3 : 1, V/V) で展開溶出して分別した。TLC および GLC (後述) でモニターして溶出液をまとめながら, 酸およびフェノール性フラクションの溶出液から化合物 A (ferruginol), B (hinokione), C (hinokiol), D (hinokiresinol) を単離した。同様に, 中性フラクションの溶出液から化合物 E (hinokinin) を単離した。上記化合物を単離した後の溶液をまとめ, 再びシリカゲルカラムに付

し、塩化メチレンあるいは塩化メチレン、ジエチルエーテル（3 : 1, V/V）で溶出し、得られた溶出液を先と同様にモニターしながら化合物 F（3-methoxyhinokiresinol）、G（sawaranin）、H（isocryptoresinol）、I（cryptoresinol）、その他を単離した。

2 フェノール性心材成分の同定または推定

Ferruginol (A)

colorless needles (methanol), mp 58–9°. TLC [*n*-hexane, acetone (2 : 1, V/V)] Rf : 0.82. Pauly's reagent : +(yellow orange). NMR (CDCl₃) δ : 0.92, 0.94, 1.16 (9H, s, CH₃), 1.22, 1.20 (6H, d, J=7 Hz, –HC(CH₃)₂), 3.10 (1H, m, –HC(CH₃)₂), 4.54 (1H, s, Ar.–OH), 6.58, 6.78 (2H, s, Ar.–H), 0.65–2.84 (11H, m, alip.–H). co-GLC (2% OV-1, 2m, 130–250°, 4°/min), retention time (min) : 19.6.

Hinokione (B)

colorless needles (*n*-hexane & benzene), mp 188–9°. TLC [*n*-hexane, acetone (2 : 1, V/V)] Rf : 0.61, Pauly's reagent : +(yellow), 2,4-dinitrophenylhydrazine reagent : +(yellow). UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 282. NMR (CDCl₃) δ : 1.12, 1.15, 1.17, 1.18, 1.19 (15H, s, –CH₃), 3.20(1H, m, H \gt), 6.70, 6.90 (2H, s, Aro. \gt H), 1.60–2.70 (10H, m, alip.–H). MS m/z (%) : 300(M⁺) (C₂₀H₂₈O₂) (100), 286 (69), 243 (56), 187 (17), 159 (14), 147 (16), 145 (17), 125 (15).

Hinokiol (C)

colorless needles (*n*-hexane & acetone), mp 239–240°. TLC [*n*-hexane, acetone (2 : 1, V/V)] Rf : 0.42. Pauly's reagent : +(yellow), 2,4-dinitrophenylhydrazine reagent : –. NMR (CDCl₃) δ : 0.80, 1.06, 1.18, 1.20, 1.38 (15H, s, CH₃), 3.20 (1H, m, H \gt), 6.72, 6.90 (2H, s, Aro.–H), 1.40–3.00 (12H, m, alip.–H). MS m/z (%) : 302 (M⁺) (C₂₀H₃₀O₂) (90), 287 (28), 269 (100), 227 (34), 215 (21), 201 (28), 199 (32), 187 (21), 175 (27), 159 (23), 157 (20), 149 (19), 147 (31).

Hinokiresinol (D)

pale pink needles (CHCl₃), mp 102–3°. TLC [*n*-hexane, acetone (2 : 1, V/V)] Rf : 0.28. Pauly's reagent : +(brown). UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 264. NMR (CDCl₃) δ : 4.14 (1H, m, >CH–Ph.), 5.90, 5.13, 4.90 (3H, m, H₂=C=CH–), 6.14, 5.72 (2H, m, Ph.–HC=CH–), 6.90 (4H, d.d (A₂B₂ system), J=8 Hz, Ar.–H), 6.98 (4H, d.d (A₂B₂ system), J=8 Hz, Ar.–H). MS m/z (%) : 252 (M⁺) (C₁₇H₁₆O₂) (79), 237 (11), 225 (trace), 165 (13), 161 (10), 159 (16), 158 (76), 157 (77), 145 (60), 133 (12), 131 (58), 118 (33), 114 (40), 107 (100), 105 (40).

Hinokinin (E)

colorless needles (benzene), mp 64–5°. TLC [*n*-hexane, acetone (2 : 1, V/V)] Rf : 0.46. UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 236, 287. NMR (DMSO-d₆) δ : 2.42–2.62 (4H, m, –CH₂–), 2.82–3.00 (2H, m, \gt CH), 3.60–4.40 (2H, m, –CH₂–O), 5.94 (4H, s, –OCH₂O–), 6.40–6.90 (6H, m, Ar.–H). MS m/z (%) : 354 (M⁺) (C₂₀–H₁₈O₆) (32), 219 (7), 218 (10), 192 (8), 173 (7), 162 (17), 161 (11), 136 (35), 135 (100).

3-Methoxyhinokiresinol (F)

pale pink oils. TLC [*n*-hexane, acetone (2 : 1, v/v)] Rf : 0.27, [CHCl₃, acetone (9 : 1, V/V)] Rf : 0.80. UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 265. MS m/z (%) : 282 (M⁺) (C₁₈H₁₈O₃) (100), 267 (11), 251 (11), 235 (7), 223 (6), 207 (6), 188 (12), 175 (30), 158 (23), 151 (27). *Alkaline nitrobenzene oxidation*²⁾ GLC [column : 2% SE-30, 2m ; column temp. : 150° ; injection temp. : 180° ; detector : F. I. D. ; product (retention time, min) : *p*-hydroxybenzaldehyde (main) (3.6), vaniline (main) (6.8), *p*-hydroxybenzoic acid (trace) (10.9) & vanilic acid (trace) (19.9). *Diacetate* 常法に従って無水酢酸とピリジンより調整した。colorless oils. NMR (CDCl₃) δ : 2.28 (6H, s, OAc), 3.80 (3H, s, OCH₃), 4.18 (1H, m, >CH–Ph.), 5.02, 5.24, 6.08 (3H, m, H₂=C=CH–), 5.86, 6.34 (2H, m, Ph.–HC=CH–), 6.96 (3H, m, Ar.–H), 7.18 (4H, d.d (A₂B₂ system), J=8 Hz, Ar.–H). Ms m/z (%) : 366 (M⁺) (C₁₈H₁₆O₃(COCH₃)₂) (13), 324 (100), 282 (59), 268 (15), 251 (14), 175 (25), 152 (63), 151 (42), 122 (62).

Sawaranin (G)

colorless needles (H₂O), mp 216–8° (decomp.). TLC [benzene, ethyl acetate, acetic acid (40 : 20 : 1,

V/V)] Rf : 0.10. Pauly's reagent : +(brown). UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 278. co-GLC [column : 2% SE-30, 2m ; column temp. : 250° ; injection temp. : 270° ; detector : F. I. D. ; sample (retention time, min) : a mixture of compound G+authentic sawaranin (9.9).

Isocryptoresinol (H)

pale yellow amorphous (diethyl ether), mp 195-8°. TLC [benzene, ethyl acetate, acetic acid (40 : 20 : 1, V/V) Rf : 0.23. Pauly's reagent : +(yellow). UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 266. NMR (pyridine-d₆) δ : 4.25 (2H, m, -CH₂O-), 5.72 (1H, m, >CH-CH₂O-), 6.06 (1H, d.d, J=6&2.5 Hz, =CH-), 6.20 (1H, d, J=2.5 Hz, >CH), 7.36 (4H, d.d (A₂B₂ system), J=8 Hz, Ar-H), 7.44 (4H, d.d (A₂B₂ system), J=8 Hz, Ar-H). MS m/z (%) : 284 (M⁺) (C₁₇H₁₆O₄) (9), 266 (59), 254 (17), 253 (19), 252 (23), 146 (13), 136 (34), 131 (53), 121 (100), 119 (26), 107 (62).

Cryptoresinol (I)

pale pink needles (ether), mp 230-2°, TLC [benzene, ethyl acetate, acetic acid (40 : 20 : 1, V/V)] Rf : 0.16. Pauly's reagent : +(brown). UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 266. NMR (pyridine-d₆) δ : 4.25 (2H, m, -CH₂O-), 5.92 (1H, m, >CH-CH₂O-), 6.16 (1H, d.d J=6 & 2.5Hz, =CH-), 6.30 (1H, d, J=2.5 Hz, -CH), 7.34 (4H, d.d (A₂B₂ system), J=8 Hz, Ar-H), 7.48 (4H, d.d, (A₂B₂ system), J=8 Hz, Ar-H). MS m/z (%) : 284(M⁺) (C₁₇H₁₆O₄) (12), 266 (35), 253 (26), 240 (28), 225 (33), 223 (35), 149 (10), 146 (14), 136 (48), 131 (52), 121 (100), 107 (67).

3 機器分析

[GLC] 装置：日立製作所製163および263型ガスクロマトグラフィー； カラム：2% SE-30, 2m, ステンレスカラム； カラム温度：130-250°, 4°/min, または250°； 注入孔温度：270°； キャリヤーガス：N₂, 40 ml/min； 検出器：F.I.D.； 試料：TMS誘導体。

[HPLC] 装置：日立製作所製665型高速液体クロマトグラフィー； カラム：Unisil Q 60-5, 4.6×150 mm； 溶出液：クロロホルム； 流速：1 ml/min； 検出器：UV, 290 nm。

[NMR] 装置：日立製作所製R-22 (90MHz) およびR-24 (60MHz) 核磁気共鳴装置。

[MS] 装置：日立製作所製RMU-6 M型質量分析計； イオン化法：EI； イオン化電圧：70 eV。

[GC-MS] 装置：日立製作所製M-52型ガスクロマトグラフィー付質量分析計； カラム：3% OV-1, 1m, ガラスカラム； カラム温度：120-250°, 5°/min； 注入孔温度：260°； セパレーター温度：260°；イオン化電圧：20 eV。

[UV] 装置：日立製作所製124型ダブルビーム自記分光光度計。

4 フェノール性心材成分の定量

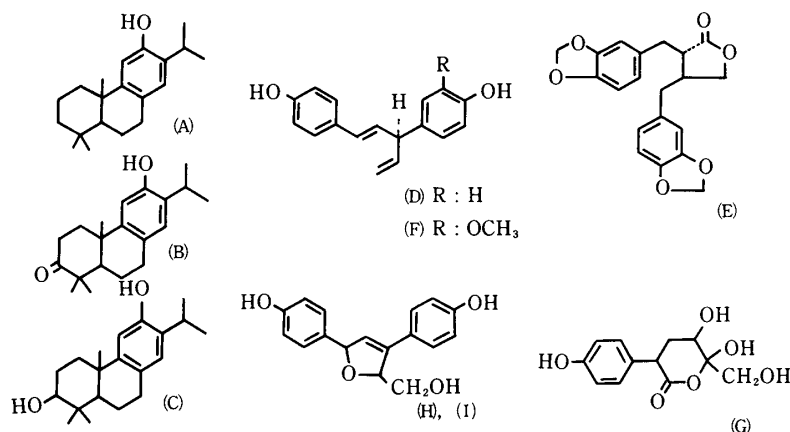
新しくウィリーミルで粉碎，調製したヒノキ心材粉（5 g）をソックスレー抽出器でメタノール抽出して抽出液を得た。この抽出液の一定量を HPLC によって直接定量した (Fig. 2 および Table 3 参照)。また，抽出液の一定量を N, O-bis (trimethylsilyl) acetamide および TMSI-H (いずれもガスクロ工業株式会社製) で TMS 誘導体を調製し，これを GLC によって定量した (Fig. 3, 4 および Table 1, 3 参照)。

5 材色の測定

ヒノキ心材色はデジタル測色色差計(スガ試験機, AUD-SCH-3)によって測定した(Table 2 参照)。

結果および考察

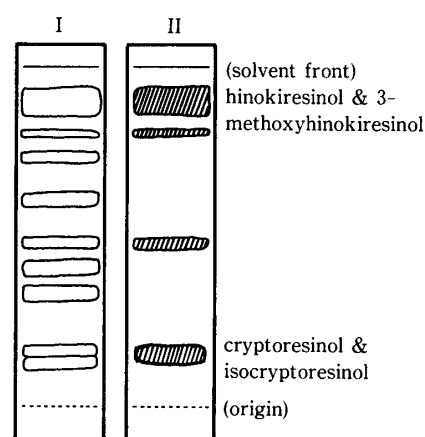
樹木の心材色発現に関係する成分として，リグニンに代表されるポリフェノール類が想起されるが，これらのなす色は一般に淡黄色から淡褐色であり，樹木全般について普遍的である。樹種ごとに異なる心材色は分子量の小さい成分によることが知られている。例えば，コクタン (*Diospyros spp.*, カキノキ科)，シタン (*Dalbergia spp.*, マメ科)，カリン (*Pterocarpus spp.*, マメ科)，マホガニー (*Swietenia spp.*, センダン科)など，多くの樹木の心材成分について研究が行なわれ，主要な材色関与成分が明らかにされている^{3,4)}。これらの成分はフェノールおよびキノン系抽出成分である。本研究のヒノキ心材色に関する研究においても，この事実注目し，まず，成分の検索と検索した成分の定量法の確立から始めた。



ヒノキ心材粉をメタノール抽出し、抽出物を常法に従って分別し、エーテル可溶部の酸およびフェノール性フラクションと中性フラクションを得た。両者についてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ない、A～Iと符号をつけた9種の芳香族化合物を単離した。このうち、ferruginol (A), hinokione (B), hinokiol (C), hinokiresinol (D), hinokinin (E), sawaranin (G), cryptoresinol (I)は機器分析結果や物理常数の検討によって同定した。なお化合物A, B, C, D, Eはヒノキ心材における既知成分であった^{1,5-7)}。sawaranin (G)と cryptoresinol (I)はヒノキ心材から始めて単離された。前者はヒノキとサワラ、後者はヒノキとスギの近縁関係を論ずる際に興味をもたれるものである^{8,9)}。化合物Fは機器分析結果とそのニトロベンゼン酸化による生成物から3-methoxyhinokiresinolと推定した。この化合物は藤田らがアガチス材から単離したmethoxyhinokiresinolと同一物であると思われる¹⁰⁾。化合物Hはその機器分析結果を検討したところ、化合物I (cryptoresinol)と非常によく似ており、その異性体の一種であると推定されたので isocryptoresinolと呼ぶことにした(“材料および方法”の部参照)。なお、これら9成分の他にも4種の微量フェノール成分を単離したが、これらの構造については別に報告する予定である。

上記9成分のうち、hinokiresinol (淡桃色), 3-methoxyhinokiresinol (淡桃色), cryptoresinol (淡桃色) および isocryptoresinol (淡黄色)は結晶自体が着色しており、ヒノキの材色発現に直接関係する成分であり、他のフェノール類は間接的に関係する成分であると考えられた。また、これら着色成分は単離後急速に変化する不安定な化合物であることも判明した。例えば、hinokiresinolは単離直後は美しい淡桃色であるが、日光下に放置すると次第にその色を深め、赤褐色に変色した。しかし、これを冷暗所に保存した場合には本来の結晶色は長く保持された。このことはFig. 1に示すようにヒノキ心材のメタノール抽出物をTLCプレートにスポットして展開し、その後、プレートを日光下に放置すると、上記4成分を含むいくつかのスポットが変色する事実からも確かめられた。従って、ヒノキ心材は不安定(特に光に対して)な成分を含有しており、ヒノキ心材の変色原因物質となることを予想させた。しかし、興味深いことに、現実のヒノキの材色は安定に維持されており、本材利用上、この問題が提起されることなく、我国を代表する最優良木の地位を獲得していることである。これは、ヒノキ材が光不安定成分の急速な変質分解を防止する成分を共存しているか、あるいは、細胞内に存在する光不安定成分まで、光を侵入させないような特殊な構造を有していることなどが考えられ、注目すべき現象である。

ヒノキ心材フェノール成分の定量分析はGLCとHPLCを併用することで可能であった(Fig. 2, 3, 4)。心材中の上記9成



I TLC plate immediately after developing;
II TLC plate after developing and exposure to sun light

Fig. 1. Light change of phenolic constituents in the methanolic extract of heartwood of *Chamaecyparis obtusa*

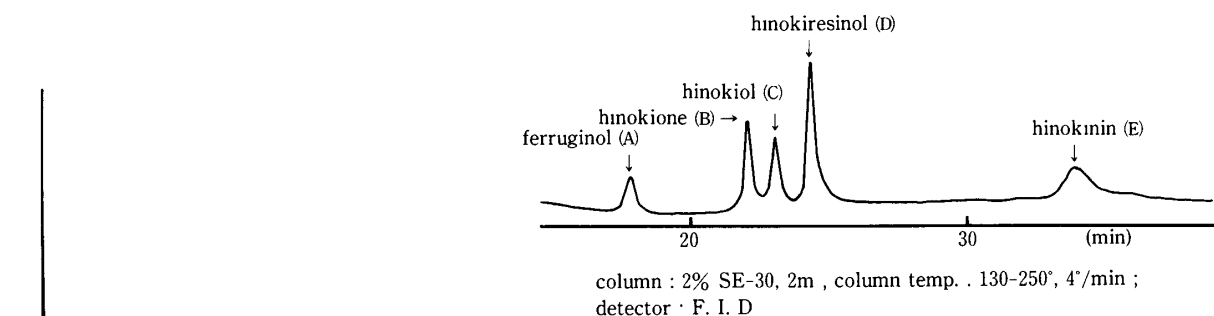


Fig. 3. GLC of phenolic heartwood constituents of *Chamaecyparis obtusa*

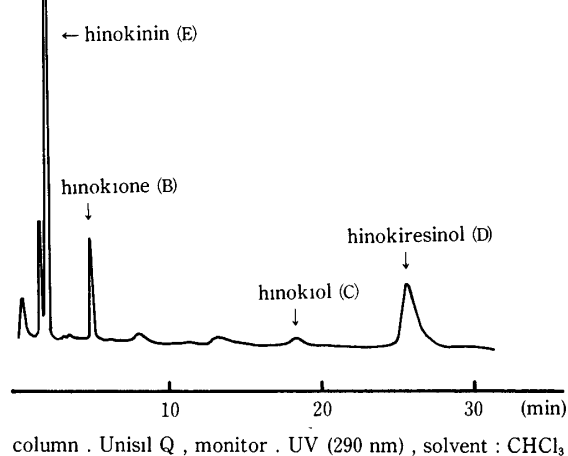


Fig. 2. HPLC of phenolic heartwood constituents of *Chamaecyparis obtusa*

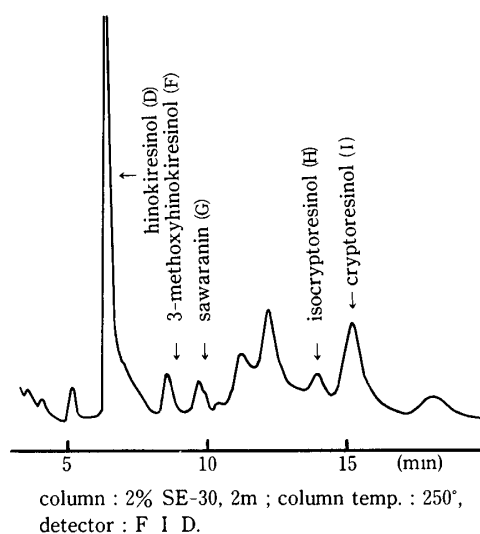


Fig. 4. GLC of minor phenolic heartwood constituents of *Chamaecyparis obtusa*

分の量的関係は概略、次のようであった。化合物A, B, C, D, Eは主要(多量)成分といえるものであり、化合物F, G, H, Iは主要成分に比べるとその含有量は1桁以上少なく、微量成分である。上記したように、材色発現に関係があるとした化合物G, H, I量は3者合わせても、hinokiresinol (D)の20%にも満たないと判断できた。従って、以下では、定量に際して測定誤差も少ない主要5成分について行ない、材色との関係を論ずることとした。

全国9ヶ所の産地から入手したヒノキについてその心材主要フェノール成分を定量比較した(Table 1)。供試個体数が少なく、また、入手した試料がその地方を代表するヒノキであるとは言えないが、試料によって主要成分量には差が認められた。各成分ごとに最大量と最小量のをみても、hinokioneで30倍、hinokiolで5倍余、ferruginolで64倍弱、hinokiresinolで27倍そしてhinokininで6倍となり、産地によってヒノキの心材成分が量的に多様であることをうかがわせた。また本研究で注目した紅色ヒノキ心材に直接関係しているhinokiresinolの含有量の差も大きく、以下の実験に対して期待をもたせた。

美しい紅色を売物としている岐阜県東濃産ヒノキ、10個体について、個々の成分量の比較に加え、成分間の相対的な量関係にも留意して実験し検討した。まず、10個体のヒノキについて色差計による材色測定を行なった。L*a*b*表色系による測定結果をTable 2に示した。この表中で試料番号に*印をつけた個体は、材色測定に先立ち、5名の鑑定者を設定し、その肉眼による判別によって紅色の度合いが強いとして選別されたものを示している。L*値は明度、すなわち明るさを表わす指数であり、測定値は試料間で大きな差はなく、全体的に明るい材色の試料群であることを示していた。a*値は赤色度を示し、この研究の主題に大きくか

Table 1. Comparison of phenolic constituents of *Chamaecyparis obtusa* heartwoods collected from various habitats in Japan

Habitat	Methanol extract	Hinokione	Hinokiol	Ferrugiol	Hinoki-resinol	Hinokinin
	%	%	%	%	%	%
Tōnō (Gifu)	3.95	0.040	0.014	0.007	0.013	1.47
Kiyoshima (Aichi)	5.60	0.050	0.006	0.064	0.001	0.80
Kiyosaki (Aichi)	3.98	0.070	0.010	0.004	0.001	0.62
Owase (Mie)	5.99	0.150	0.016	0.040	0.008	0.61
Yoshino (Nara)	2.54	0.036	0.004	0.002	0.001	0.33
Shikoku	4.85	0.102	0.018	0.015	0.018	0.85
Unzen (Nagasaki)	3.69	0.138	0.006	0.070	0.014	1.15
Hitoyoshi (Kumamoto)	3.25	0.025	0.006	0.002	0.017	0.52
Miyakonojo (Miyazaki)	8.57	0.754	0.028	0.127	0.027	1.97
(Average)	4.71	0.152	0.012	0.036	0.019	0.76

Values were calculated in percentages for the dried heartwood power.

Table 2. Colorimetric data of *Chamaecyparis obtusa* heartwoods collected from Tōnō district in Gifu Prefecture

Sample	L*	a*	b*	ΔE*
1	79.78	5.61	22.80	4.32
2*	77.09	6.44	24.07	5.13
3*	78.24	6.97	23.33	5.17
4*	77.33	6.82	23.80	5.25
5	81.02	2.63	23.51	4.41
6	—	—	—	—
7	78.78	4.52	23.27	3.41
8*	79.13	7.51	22.91	5.66
9*	75.70	7.60	24.34	6.49
10	77.54	2.51	20.80	0

Starred samples : reddish heartwoods judged by naked eye.

ΔE* : calculated on the basis of formula,

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}.$$

Sample 6 could not be determined because of sample shortage.

かわるものである。この値は試料間で大きく異なっており、かつ、*印の紅色度の強いと判定した個体はすべて大きな値、すなわち赤色の度合いが強いことを示した。b*値は黄色度を表わすが、試料群で明瞭な傾向、例えば*印をつけなかったものが大きな値をとるといったような傾向は認められなかった。また、ΔE*は色差を示し、肉眼による判定で最も淡色である個体10の一面における値を基準にして算出した値であり、試料群の相対的な色の濃さを表わしている。この値も*印の個体が一般的に大きく、色の濃いことを意味した。以上のように、色差計による知見は肉眼の判定結果を裏づけるものとなった。

化学分析による5主要成分量はTable 3に示した。まず、成分ごとに、個体間で最大と最少を比べてみると、hinokioneでは4倍余、hinokiolでは5倍余、ferruginolでは10倍余、hinokiresinolでは30倍、hinokininでは2倍弱であり、hinokiresinolを除けば、他は先の産地間での比較における偏差より小さなものであった。一般に、同一試料木において、心材メタノール抽出物量は心材部で一様ではなく、サンプル

Table 3. Comparison of phenolic constituents of *Chamaecyparis obtusa* heartwoods collected from Tōnō district in Gifu Prefecture

Sample	Methanol extract	Hinokione	Hinokiol	Ferruginol	Hinokiresinol	Hinokinin
	%	%	%	%	%	%
1	4.14	0.065	0.022	0.021	0.002	1.29
2*	4.02	0.041	0.018	0.007	0.030	1.86
3*	4.09	0.044	0.019	0.007	0.027	1.77
4*	5.04	0.033	0.006	0.003	0.027	1.16
5	3.52	0.016	0.006	0.003	0.002	1.26
6	3.42	0.038	0.014	0.004	0.006	1.29
7	3.30	0.044	0.008	0.004	0.001	1.28
8*	3.95	0.034	0.010	0.004	0.009	1.87
9*	4.09	0.045	0.024	0.009	0.008	1.45
10	3.05	0.069	0.004	0.003	0.002	1.24

Values were calculated in percentages for the dried heartwood powder.

Starred samples : reddish heartwoods judged by naked eye.

リング部位によって2~3倍の差がある。従って、個々の成分においては、さらにその数倍の差をもつことになろう。この認識にたつと、hinokiresinolを除く4成分量の偏差は試料の個体内での差、もしくはそれを少し越える程度であると考えられた⁴⁾。これに比べ、hinokiresinolのそれは明らかに試料の個体内での差を越えるもので、試料間の差に起因するものであると思われた。また、このような差は*印をつけたものとそれ以外のものとを比べた場合にも認められ、hinokiresinol含有量は紅色発現と関係の深いことを示した。以上のように、比較的狭い東濃地方から産出されるヒノキはhinokiresinol含有量による偏差だけがみられるまとまった系統のようである。しかし、同時に本系統は産地の特色である紅色心材形成能の高い個体選抜がまだ十分でなく、その必要があることを窺わせた。

最後に、hinokiresinol含有量の差(紅色ヒノキと淡色ヒノキ)が遺伝、あるいは環境要因による所産であるかの点について考察してみた。材色発現に直接あるいは間接的に関係していると考えられる5成分について、その生合成上の観点からみると、hinokiresinolとhinokininはシキミ酸経路、hinokione, hinokiol, ferruginolはメバロン酸経路によって生成される。これまで論じてきたようにメバロン酸系フェノールは東濃産ヒノキの個体間において、その含有量偏差が小さく、常にほぼ一定の量的水準にあることが窺われた。一方、シキミ酸系フェノールのうち、hinokiresinolはその含有量偏差が大きく、材色発現とのかわりも最大と考察した。そこで、hinokiresinolとhinokiolに注目し、Table 3において*印を付けた試料とそれ以外とに分け、それぞれの単位グラム心材粉当りの存在量をモル比で求めなおし、比べてみた(Table 4)。この試料群において、偏差に乏しいとしたhinokiol量を基準(100)とした場合のhinokiresinol量を示した。*印の紅色の強いものはその値が大きく、1桁違っていた。これは*印のものでは

Table 4. Relative content of hinokiresinol to hinokiol in *Chamaecyparis obtusa* heartwoods collected from Tōnō district in Gifu Prefecture

Sample	Hinokiol	Hinokiresinol
Reddish (starred)	100	214
Pale	100	34

Average values were calculated in millimolars for one gram of the dried heartwood powder depend on values of Table 3, and converted into index numbers to hinokiol respectively.

hinokiresinol 生成活性が他とは明らかに違っていることを示すものであろう。ここで、シキミ酸系フェノールのいま一種, hinokinin の含有量偏差がメバロン酸系フェノール類のそれよりも小さく, 揃っていることに注目したい (Table 3)。同じ生合成経路により生成される hinokiresinol と hinokinin におけるこの差は同経路上のフェニルプロパン体生成以降の細部にあると考えられる。すなわち, hinokinin に至る生合成系はヒノキに普遍的に存在し, 一定の生成活性を有するが, hinokiresinol への生合成系はヒノキの系統によって差があり, 活性の高いものと低いものがあると考えられる。従って, このような差が発現するのは, 環境要因というよりは遺伝的要因によると考えるのが妥当であると思われる。しかし, この点についての証明は困難であることが予想される。なぜならば, ヒノキ個体間での hinokiresinol 含有量の偏差は連続的であるようであり, 単なる優劣の遺伝法則に支配されている単純なものとは考えられないからである。

謝 辞

本研究を行なうに当り, ヒノキ材を分譲して頂きました岐阜大学農学部木材理化学研究室, 芳村了一講師に対し感謝の意を表します。また, ヒノキ心材の色測定をして頂きました農林水産省林業試験場, 基太村洋子博士に対し厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Hirose, Y., Oishi, N., Nagaki, H. and Nakatsuka, T. : Tetrahedron Lett. 1965 : 3665-3668.
- 2) 飯塚堯介 : “リグニンの化学”, 日本木材学会化学編編集委員会編 “木材科学実験書, II 化学編” 東京 : 中外産業調査会 196-199, 1985.
- 3) 今村博之 : “木材の色と着色”, 林孝三編 “植物色素, 実験への手引” 東京 : 養賢堂 315-328, 1980.
- 4) 善本知孝 : “木材の色と変化”, 今村博之他編 “木材利用の化学” 東京 : 共立出版 204-214, 1983.
- 5) Chow, Y. and Erdtman, H. : Proc. Chem. Soc. 1960 : 174-175.
- 6) Fujise, Y., Maruta, I., Itō, S. and Nozoe, T. : Chem. Pharm. Bull. 12 : 991-994, 1964.
- 7) 今村博之 : “木材の抽出成分”, 今村博之他編 “木材利用の化学” 東京 : 共立出版 375, 1983.
- 8) 今村博之 : 林試報 (138) : 1-71, 1962.
- 9) 高橋孝悦・荻山紘一 : 木材学会誌 32 : 457-461, 1986, および私信.
- 10) 藤田直克・善本知孝・鮫島正浩 : 木材学会誌 30 : 264-268, 1984.