

スギ材の黒変現象について

基太村 洋子⁽¹⁾

I 緒 言

スギ *Cryptomeria japonica* D. Don は北海道を除く日本全国にみられる最も主要な樹種の1つであつて、その材は建築、土木、木工その他あらゆる用途にもちいられている。

心材は普通、淡赤色であるが、ときに紫褐色あるいは灰黒色を示すものがあり、一般に前者を赤心、後者を黒心と称し、この相違が、品種、立地、あるいは後天的因子によるものであるかどうかは明らかでない。黒心は以前その抽出液が絹の染料として用いられたが¹⁾、用材としての市場価値は、外観上から非常に低い。また、赤心が銘木として張疋その他に用いられる場合、往々にして板材の両端から5~20 cm 垂直方向に黒変を起こしたり、条状に黒線が侵入して、その市場価値を低下させることがある。この現象は老齢木から製材した大径板に多くみられ、業者間ではハナズミ（端墨、端染）と称している。

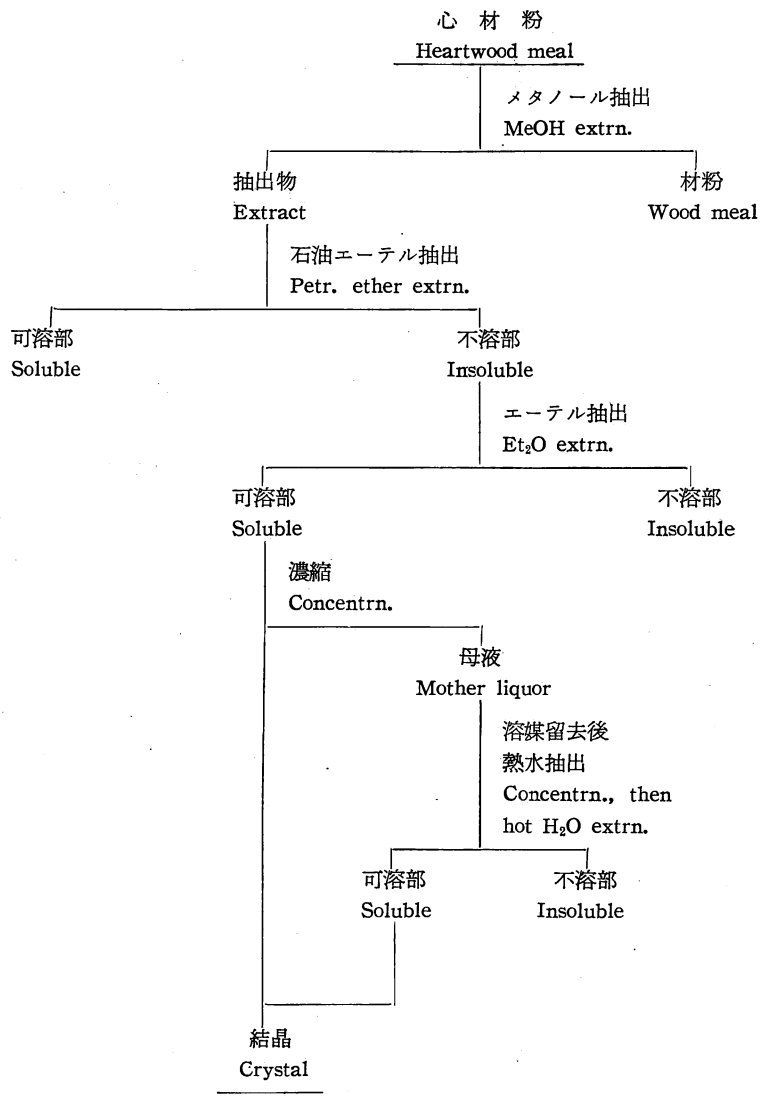
一般に木材の変色、汚染等の現象は、抽出成分に起因することが多く²⁾³⁾、スギ黒心材については藤岡・高橋らの詳細な観察ならびに研究があり⁴⁾、それによるとアルカリによつて顕著な呈色反応を示す特殊成分が心材中に存在し、本物質が、立地あるいは傷のために材中の蛋白質の分解で生成したアンモニアによつて呈色し、心材黒変を誘致するものと推定している。また、アルカリによつて着色する成分については、川上⁵⁾、東⁶⁾らの研究があつて、東は本物質を hydroxyhydroquinone の一種と推定しているが、現在までに分離、確認されたスギ材の抽出成分は、テルペノイドならびに β -sitosterol であつて^{7)~10)}、藤岡らのいわゆる特殊成分に相当するものは見られない。しかし、木材化学研究室においてスギ心材の抽出成分を検討中、エーテル可溶部からフェノール性物質が結晶性に得られ、なお、その分離、精製および構造等については、引きつづき九州大学の近藤らによつて検討されている。著者はハナズミ現象をペーパー・クロマトグラフィーを用いて追究し、上記のフェノール性物質が、その chromogen であることを明らかにした。また、pH および金属イオンの影響を観察した結果、pH の増大によつて顕著な変色を示し、金属イオンは関与しないことが判明した。さらに、2, 3 の薬剤による脱色を試みたのでその結果を報告する。

II 実 験

1. Chromogen の分離

秋田スギ（赤心）の心材粉を第1図に示す方法で処理した。すなわち、心材粉をガラス製パーコレーターを用いて、熱メタノールでそれぞれ6時間ずつ3回抽出し、得られた赤褐色抽出液を合わせて減圧下に濃縮した。残留した樹脂状物を抽出液がもはや着色しなくなるまで、石油エーテルでくり返し処理して可

(1) 林産化学部木材化学科木材化学研究室員



第 1 図 Chromogen の分離
Fig. 1. Isolation of the chromogen.

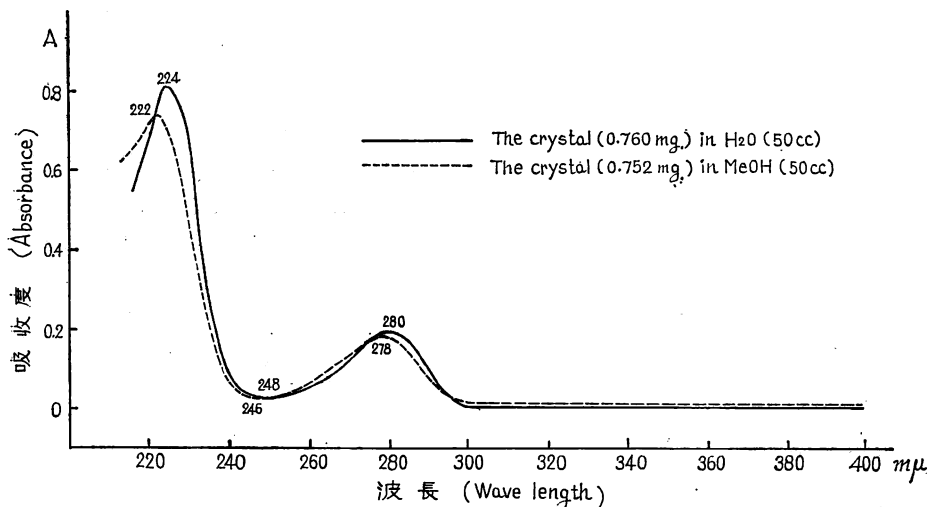
溶部を除いた。不溶部に適量の水を加え、朝比奈式抽出器で 60 時間エーテル抽出を行なうと、操作中、濃縮ホルベン中に灰白色の物質が析出してきた。抽出液をデカンテーションにより析出物と分けて、その上澄み液を 1/5 容に濃縮し、氷室中に数日放置すると、少量の沈殿が析出するので濾取した。母液は溶媒留去後、残査を少量の熱水で処理し、可溶部を氷室中に放置すると、灰白色物質を析出した。これらを合して、熱水、ついでテトラヒドロフラン-ベンゼン混液で数回再結晶して、無色柱状晶を得た。収率は 0.1~0.4% であった。

2. Chromogen の性状

前記 II-1 において得た結晶は、mp. 322~324°C (dec.) を示し、炭化水素系溶剤に不溶、エーテル、

冷水に難溶，メタノール，エタノール，テトラヒドロフラン，熱水等に可溶である。紫外線がかすかに暗紫色の螢光を発する。その水溶液は塩化第二鉄で緑色を経て黄褐色を呈する。アンモニア水，炭酸ソーダ，苛性ソーダ等のアルカリを添加し，沓紙上にスポットすると，最初ピンクを呈するが，しばらくして紫色となり，長時間放置すると黄褐色となる。ジアゾ試薬 (diazotised sulfanilic-acid の炭酸ソーダ溶液) によつても同様である。また，塩酸とともに加熱しても呈色せず，いわゆるロイコアントシアン反応を示さない。紫外線吸収スペクトルは第2図に示すように 280 $m\mu$ 付近にフェノールの吸収を示す。各種展開溶媒による Rf 値を第1表に示した。

(v) および (vi) に示した FREUDENBERG の Gemisch I および II¹¹⁾ で展開すると，2個のスポットに分かれる。したがつて，単一物質でなく2成分の混晶と考えられるが，いろいろな溶媒による再結晶法で



第2図 Chromogen の紫外線吸収スペクトル
Fig. 2 U. V. spectra of the chromogen.

第1表 Chromogen の Rf 値

Table 1. Rf values of the chromogen.

展開溶媒 Solvent		Rf
i	H ₂ O	0.69
ii	15% AcOH	0.78
iii	MeOH : BuOH (5 : 1)	0.80
iv	sat. NaCl solution	0.37
v	dimethylformamide : xylene (2 : 9)*	0.17 0.35
vi	xylene : MeCOEt : formamide (25 : 25 : 1)**	0.06 0.17

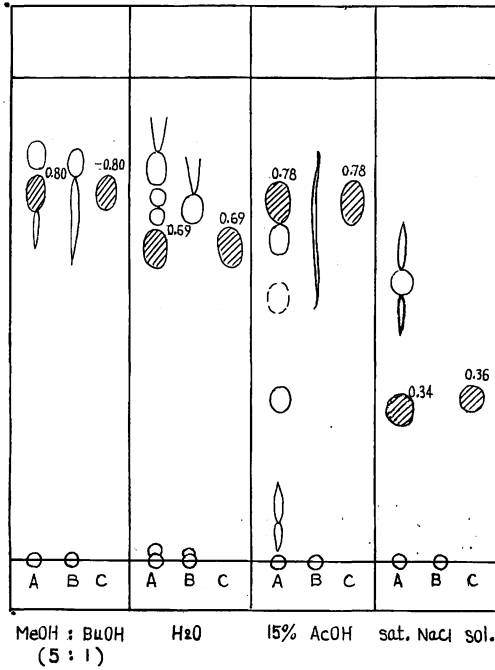
Paper : Toyo filter paper No. 51 Temp. : 20~22°C

* 前処理溶媒 dimethylformamide : Me₂CO (1 : 4)

** 前処理溶媒 formamide : AcOME (1 : 4)

* On paper pretreated with dimethylformamide : Me₂CO (1 : 4).

** On paper pretreated with formamide : AcOME (1 : 4).



A…………健全部 The unstained wood extract.
 B…………変色部 The stained wood extract.
 C…………結晶 The crystal (chromogen).
 Paper: Toyo filter paper No. 51
 Temp.: 20~22°C
 顕色剤: 2% NaOH または diazotised sulfanilic acid.
 Col. reagent: 2% NaOH or diazotised sulfanilic acid.

第 3 図 メタノール抽出物のペーパークロマトグラム
 Fig. 3 Paper chromatogram of MeOH extract.

は分離できず、その分別にはカラム・クロマトグラフィー等の操作を必要とするが、本実験においては混晶のまま Chromogen として用いた。

3. ハナズミのペーパー・クロマトグラフィー

試料は秋田県能代市の銘木工場において採集した柎目板材で、両端からそれぞれ約 20cm の長さ、黒変をおこしたものである。その健全部および黒変部を分別し、細粉とした後、熱メタノールで抽出してペーパー・クロマトグラフィーにかけた。展開後、沓紙を紫外線下に観察した後、2% 苛性ソーダ水溶液をスプレーして顕色させた。得られたクロマトグラムを第 3 図に示す。いずれの場合も健全部のメタノールエキス A は、アルカリならびにジアゾ試薬によつて顕著に桃色→紫色を呈するスポットが出現し、II-2 において述べた結晶 C と Rf 値、色調が全く一致するが、変色部のメタノールエキス B からは検出されない。

4. 変色におけるアルカリの影響

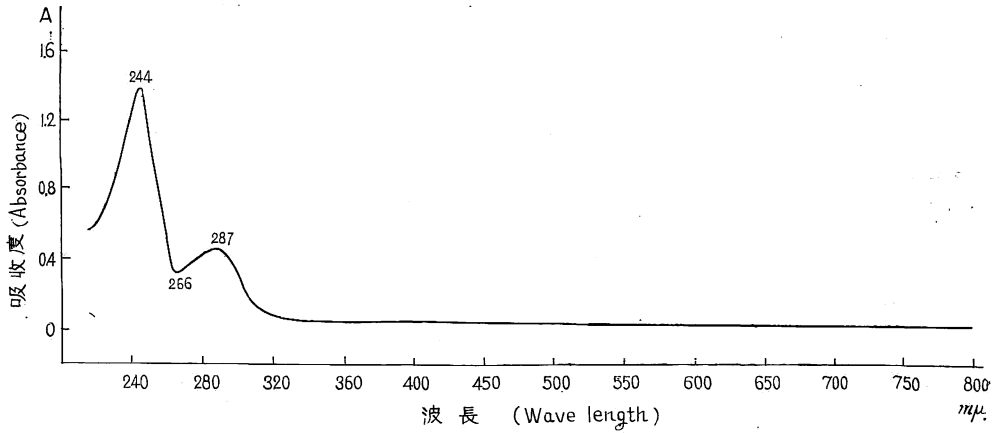
ハナズミ材の健全部を希アルカリで処理すると、ほとんど変色部と変わらない色調を呈する。この変色状況を chromogen と考えられる結晶について、pH をかえて観察した結果は第

第 2 表 アルカリによる Chromogen の呈色
 Table 2. Coloration of the chromogen with alkali.

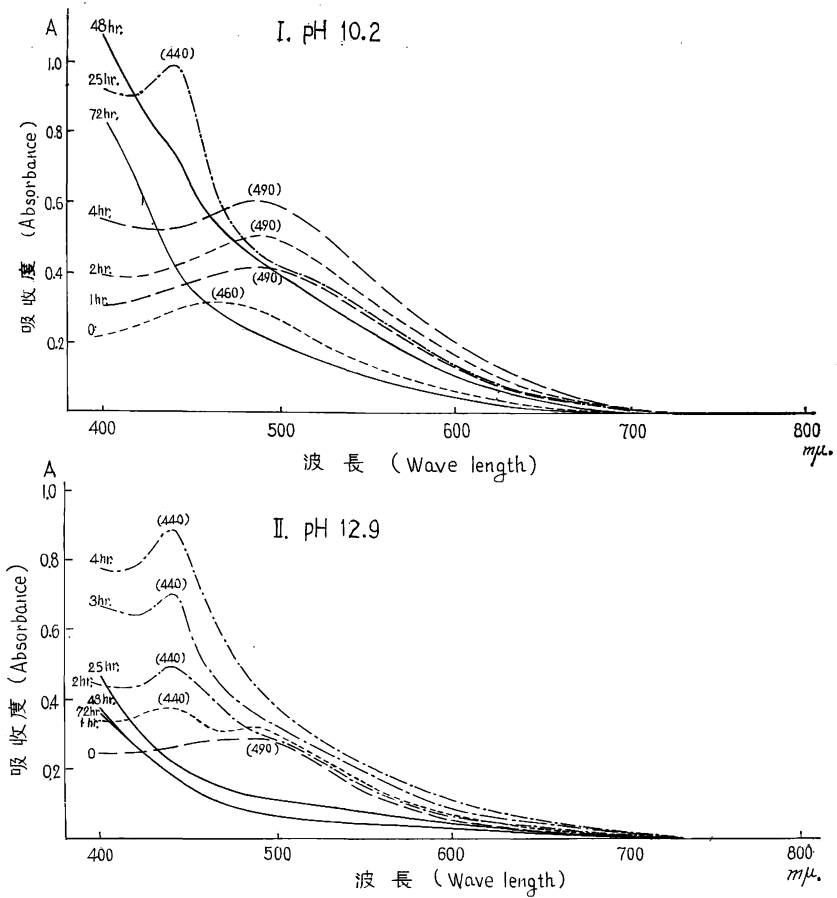
Time	pH 7.15	8.25	9.12	10.2	12.5	12.7	12.9	13.3
1/3 hr	vpp	vpp	pp	pp	pp	p	p→lpu	p→lpu
1	vpp	vpp	pp	pp	pp	p→lpu	p→lpu	p→lpu
24	vpp	pp	pp	pp	p	p→lpu	p→lpu	p→pu
48	vpp	pp	pp	p	b	b	b	b
72	pp	pp	pp	b	b	b	b	b

各時間ごとに試料を沓紙上にスポットした時の色調
 The color of spots on filter paper at each time.

vpp……微桃色 Very pale pink, pp……淡桃色 Pale pink, p……紫桃色 Purplish pink,
 lpu……淡紫色 Light purple, pu……紫色 Purple, b……黄褐色 Yellowish brown.



第4図 Chromogen のアルカリ溶液中の吸収スペクトル (pH 9.4)
 Fig. 4 Absorption spectrum of the chromogen in alkaline solution (pH 9.4).



第5図 pH と時間による吸収スペクトルの変化
 Fig. 5 Transfiguration of visible absorption spectra of the chromogen
 in pH-change and time-lapse.

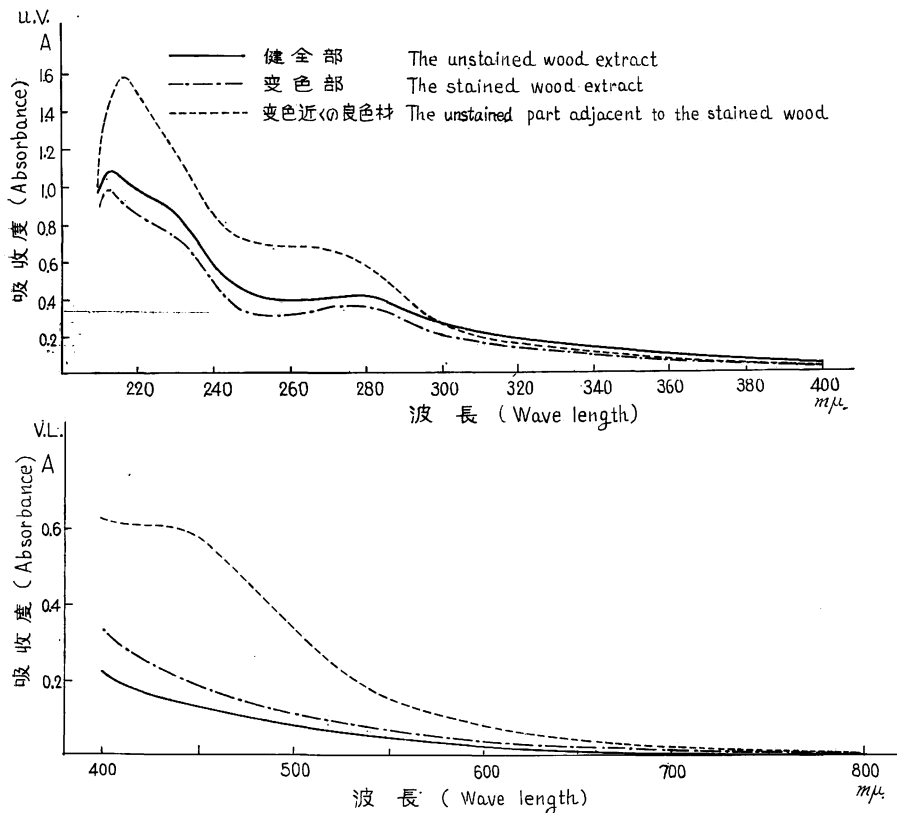
2 表のとおりである。さらに紫外部および可視部の吸収スペクトルを測定して検討した。

第 4 図に示すように、 $280m\mu$ 付近の吸収は pH 9.4 にしてただちに測定すると、フェノールの性質として約 $10m\mu$ 長波長に移動し吸光度が増大する。これをそのまま放置するか、あるいは pH 10 以上に行くと（第 5 図）、可視部の 460, 490 ついで $440m\mu$ 付近に吸収が現われ、時間の経過とともにその吸光度を増し、その後しだいに全般的に増大し、48 ~ 72 時間後には、いわゆる general absorption curve に帰着する。pH 値の高いほど、この速度は増加するが、それ以外の相違はない。

したがって、添加するアルカリの種類は変色速度のみに関係し、同一濃度では NH_4OH , $NaCO_3$, $NaOH$ の順、すなわち、解離度の大きいほど速い。

このアルカリによる変色は、初期の段階においては酸による復元が可能であるけれども、時間の経過とともに脱色度は低下し general absorption を示す段階においてはほとんど脱色されない。

また、健全部と変色部のメタノール抽出液の吸収曲線は、第 6 図のとおりで両者ほぼ同一である。これはもちろん、native lignin その他の抽出物が多量に存在するため、chromogen の変質による差はカバーされて現われない。しかしながら、材の変色部付近で肉眼では全く変色を認めない部分を取り、抽出液の吸収スペクトルを測定すると、第 6 図のように $440m\mu$ 付近に小さな肩があらわれた。これは前記アルカリによる影響において、 $440m\mu$ に max. を示す程度の状態にあるものの混在によるためと考えられなくもない。



第 6 図 健全部および変色部のメタノール抽出液の吸収スペクトル

Fig. 6 Absorption spectra of MeOH extracts of the unstained and the stained wood.

5. 変色における金属イオンの影響

ある種の有機化合物は、金属イオンと錯化合物を形成して、有色の物質を与えることは周知のとおりであり、分析に広く応用されている。したがって、スギ材の変色においても、金属イオンの影響を無視することはできない。II-1 で分離した chromogen 結晶の水溶液およびハナズミ材の健全部に、 Fe^{++} 、 Fe^{+++} 、 Cu^{++} 、 Mg^{++} 、 Mn^{++} 、 Ca^{++} 、 Sn^{++} 、 Zn^{++} 、 Al^{+++} 等を、塩化物または硫酸塩の1%水溶液として添加し、その影響を検討した。その結果は第3表に示すように、 Fe^{+++} によるフェノールの呈色以外は全く変化なく、また Fe^{+++} による呈色も、chromogen の *ortho*-diphenol 基によるものと推定される緑→黄褐色系統であつて、材の黒変に直接影響するものとは考えられない。また、第3表に掲げた塩を2種以上組み合わせて試験したが、金属イオンの共存による影響も認められなかつた。

第3表 金属イオンの影響
Table 3. The influences of metallic ions.

塩 Salt	塩水溶液の色 Color of salt solution	添加後の色 Color after addition	
		直後 Immediately	数分後 After a few min.
FeSO_4	淡緑色 Pale green	淡緑色 Pale green	淡緑色 Pale green
FeCl_3	黄褐色 Brownish yellow	緑色 Green	黄褐色 (沈殿) Brownish yellow (p. p. t.)
CuSO_4	青色 Blue	青色 Blue	青色 Blue
AlCl_3	無色 Colorless	無色 Colorless	無色 Colorless
CaCl_2	無色 Colorless	無色 Colorless	無色 Colorless
KCl	無色 Colorless	無色 Colorless	無色 Colorless
SnCl_2	無色 Colorless	乳白色 Milky white	乳白色 (沈殿) Milky white (p. p. t.)
MnCl_2	無色 Colorless	無色 Colorless	無色 Colorless

6. 変色部の脱色

II-3 において述べた chromogen の酸による還元性から、当然考えられる酸処理のほか第3表に示した酸化剤2種、還元剤1種による脱色を試みた。用いた試料は、ハナズミ現象のみられる張征用薄板(厚さ0.2~0.3 mm)の変色部と健全部に、1% NaOH 水溶液を塗付して3日間放置し、人工的に変色させたものである。両者の色調は肉眼的にはほとんど相違が認められない。脱色の方法は、試薬の水溶液を綿棒で変色部の一部に塗付し、自然乾燥後、肉眼によりその色調を健全部と、未処理の変色部と比較した。その結果を第4表に示した。酸による方法はいずれも効果的であるが、健全部に比してやや暗色であつた。ハイドロサルファイトの場合は、逆にやや明色化するが、長時間放置すると幾分色もどりをおこした。過マンガン酸カリは、生成した二酸化マンガンのため、逆に汚染し、酸による後処理をくり返しても完全に

第 4 表 脱色剤の効果

Table 4. Effects of some decoloring agents on stained wood.

脱色剤 Decoloring agent		濃 度 Concentration %	効 力 Effect	備 考 Note
酸 Acid	COOH COOH	3	++	
	H ₃ BO ₄	5	++	
	CH ₃ COOH	96	++	暗紫色の部分が浸透前線に集まる。
	HCl	10	+	健全部に比し、やや暗色化。
	H ₂ SO ₄	5	+	同上
還元剤 Reducing agent	Na ₂ S ₂ O ₄	3	+++	健全部とほとんど同じだが、長時間放置すると若干色もどりする。
酸化剤 Oxidising agent	KMnO ₄ +H ₂ SO ₄	1	—	生成する MnO ₂ のためかえつて汚染する。
	H ₂ O ₂	1	+++	
	H ₂ O ₂	10	+++	長時間経過後も健全部と同じ。これだけはさらに 2% アルカリで処理しても着色せず。

除くのは困難であつた。過酸化水素水によるものは、検討した方法中、もつとも健全部に近い色調まで脱色された。

III 考 察

スギ材の黒変現象については、前述の藤岡らの研究以外に、黒田ら¹²⁾の火山灰による枯死木に関する研究があり、その原因を噴火によつて生成した硫酸鉄が材中のロイコアントシアンと反応して黒変するものと推定しているが、スギ材のハナズミと呼ばれる両端黒変現象は、第 2 図に示したクロマトグラムから、少なくとも著者が検討した試料においては、アルカリによつて変色する抽出成分がその主要色原体であることは明らかである。本物質は第 1 図に示した抽出操作によつて、未変色心材から結晶状に分離され、呈色反応、紫外線吸収スペクトル等の性状からフェノール性化合物と考えられるが、2 成分の混晶であつて、通常の再結晶法のみでは分離できない。その各種 pH における変色現象を、肉眼および吸収スペクトルを用いて検討し、さらに金属イオンの影響を調べた結果、金属イオンの影響は認められない。chromogen の化学構造が明らかでない段階においては推定の域を出ないが、変色現象は材中の pH が何らかの原因によつてアルカリ側に傾き、chromogen であるフェノール性物質が酸化を受けて重合し、吸収スペクトルにおいて general absorption を示す高分子色素に変化するためと推定される。著者は先にマツの青変材色素の研究中、*dopa* [β -(3,4-dihydroxyphenyl)-alanine] および *tyrosine* [β -(*p*-hydroxyphenyl)-alanine] よりメラニン色素を調製し、これが general absorption curve を与えることを報告したが¹³⁾、その重合因子は異なるけれども、chromogen であるフェノールが酸化重合して高分子色素を形成する点は同様であろう。

スギ材の両端が特に変色する点は、おそらく伐採後、材中水分の蒸散にともない、水分移動が主として木口方向におこり、chromogen が水溶性であるため、水とともに移動し木口付近において蓄積されて、その濃度が増加し、藤岡ら⁴⁾の推定した材中蛋白質の分解によるアンモニア、あるいは侵入した菌類によるかは明らかでないが、pH 値が増大して黒変がおこるためと考えられる。老齢木より製材した大径板に多くみられる点は、抽出成分の量が、一般に幼齢木に比べて組織の緻密な大径木に多く含まれる傾向があり、したがって、スギ材においても、chromogen 含有量が大きいと思われる。生成した高分子色素の一部はリグニンその他の木材質とも結合し、その発色団は、おそらくフェノール性水酸基およびそれが酸化されて生成したキノン基が主体をなすものであろう。したがって、単に有機溶剤その他で抽出しても完全な分離は不可能であり、酸による処理においては、II-4 で述べた還元性から推して、高分子化合物にまで酸化重合が進んでいない部分には作用して脱色するが、酸化重合の進んだ部分に対してはある程度の浅色の効果はあつても、ほとんど影響がないため、完全に脱色されず、やや暗色程度にとどまるものと考えられる。

ハイドロサルファイトによる処理は還元作用であつて、分子中の発色団と考えられるキノン基や活性な2重結合等に作用して、これを水酸基および飽和結合にかえるなどの浅色の効果を示すため脱色されるが、長時間放置すると再び空気中の酸素その他により酸化されて、若干色もどりするものと思われる。これに反して過酸化水素水処理では、キノンその他発色団の箇所が酸化をうけて、無色の低分子化合物に開裂されるため、色もどりをおこさず効果的であつたと推定される。しかしながら、この場合、試薬の濃度が高すぎると、木材質自体も侵されるおそれがある。

スギ材の黒変現象については、なお多数の試料に対する検討が必要であり、pH 変動の原因、変色機構その他究明すべき点が少なくない。

本実験を行なうにあたり、終始ご懇切なご指導をたまわつた九州大学教授近藤民雄博士、また直接のご指導と本報文作成に際し適切なお助言をいただいた当時林産化学部特殊林産研究室今村博之博士、試料入手に多大のご便宜をあたえられた秋田銘木組合、藤田成治氏に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 柴田桂太：資源植物事典，北隆館，(1949) p. 366
- 2) KING, F. E., T. J. KING and J. M. ROSS: J. Chem. Soc., 1955, 1333; KING, F. E.: Chem. & Ind., 1953 1325.
- 3) 近藤民雄・伊藤博之・須田元茂：木材誌，2，(1956) p. 221
- 4) 藤岡光長・高橋憲三：林試研究報告，No. 16，(1918) p. 1
- 5) 川上親文：日林誌，13，(1931) p. 12
- 6) 東 恒人：理化学研究所彙報，7，(1928) p. 763
- 7) 慶松勝左衛門：葉誌，26，(1907) p. 315
- 8) 木村彦右衛門：ibid., 33，(1913) p. 2
- 9) KONDO, T., H. IMAMURA and M. SUDA: Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, 23，(1959) p. 233
- 10) KONDO, T., H. IMAMURA and M. SUDA: ibid., 24，(1960) p. 65
- 11) FREUDENBERG, K. and B. LEHMANN: Ber., 93，(1960) p. 1354；榊原 彰・中山信子：木材誌，7，(1961) p. 13
- 12) 黒田義正・船岡浩二・近藤民雄：日林誌，43，(1961) p. 251.
- 13) 基太村洋子・近藤民雄：木材誌，4，(1958) p. 51

On the Black-stained Heartwood of *Cryptomeria japonica* D. DON

YÔKO KITAMURA

(Résumé)

The Sugi (*Cryptomeria japonica*) boards have often developed black-stains at the edges of cross section. Judging from results of paper chromatography of stained and unstained part extractives, the crystalline phenolic compounds isolated from the unstained heartwood would seem to be a chromogen in this discoloration. This substance gives color-change: colorless→pink→purple→dark brown, and shows a general absorption in spectrum with alkali.

Decoloration of stain has been attempted by means of some bleaching agents, in which hydrogen peroxide solution was the most effective.