

カラマツアラビノガラクトンの製造 (第2報)

シベリア産カラマツにおけるアラビノガラクトンの樹幹内変動

水本克夫*¹, 高橋理平*², 田近克司*¹, 高野了一*¹

Production of Larch Arabinogalactan II.

Variation of Arabinogalactan in Stems of Siberian Larch

MIZUMOTO Katsuo*¹, TAKAHASHI Rihei*²,
TAJIKI Katsushi*¹ and TAKANO Ryoichi*¹

On the wood of *Larix* species collected in Siberia and imported from Port Vanino, Primorskiy, Russia, variations of the content of the cold water extracts (named as crude arabinogalactan), the content of its composed polysaccharides, the neutral sugar composition, the amount of uronic acid and a total amount of phenol in stems were examined.

Following subjects were clearly clarified by those results.

- 1) Contents of the crude arabinogalactan (arabinogalactan was abbreviated as AG hereafter) in heart woods was 10.5% and this value was extremely high as compared with 1.8% in sap woods. In addition, the sugar content in the crude AG showed almost two times of that in sap woods. Furthermore, because the neutral sugar composition and the distribution of the molecular weight were monodispersal, it was presumed that other polysaccharides were very few in crude AG.
- 2) Content rates of the crude AG showed a tendency of increasing from the pith towards the intermediate wood, but the content rate was suddenly decreased in sap woods. Total sugar contents in the crude AG also showed the same variations with the crude AG. On the contrary, almost no differences in the total phenol were found in heart woods, but a total phenol clearly increased in sap woods.
- 3) The crude AG of high quality was accumulated densely in the periphery of heart woods on the inner part of intermediate woods and this part was possible to be the most useful supplying part for AG raw materials.

ロシアの沿海州ワニノ港から入荷したシベリア産カラマツ (*Larix* sp.) について、樹幹内における冷水抽出物 (これを粗アラビノガラクトンと呼ぶ) の含有率と、それを構成する糖の含

1994年8月5日受理

本報告の一部は第42回日本木材学会大会 (名古屋) で発表した。

* 1 木材試験場

* 2 企画管理部

量、中性糖組成、ウロン酸量、およびフェノール量の変動を調べた。

その結果、次のことが明らかになった。

- 1) 心材における粗アラビガラクトン（以下 AG と略記する）含有率は平均10.5%で、辺材の1.8%に比べて顕著に高く、かつ、粗 AG 中の糖含量は辺材のそののほぼ 2 倍の値を示す。また、中性糖組成、分子量分布は単分散性であることから、アラビノガラクトン以外の糖質の混在は少ないものと考えられる。
- 2) 粗 AG の含有率は、樹心から心材移行部に向かって増加傾向を示すが、辺材では急減する。粗 AG 中の全糖量も粗 AG と同様の変動を示す。これに対して、フェノール量は心材でほとんど変わらないが、辺材では顕著に増加する。
- 3) 移行部内側の心材外層部は、良質な粗 AG が高濃度に蓄積しており、AG 原料の最も有利な供給部位となる可能性をもつ。

1. はじめに

筆者らは、シベリア産のカラマツ材に著量含有し、他の木材系多糖にはない特異な性質を持つ水溶性のアラビノガラクトン（以下、AG と略記）に着目し、これを当該鋸屑から抽出、精製して、食品、医薬品添加物等の用途に利用する実用化研究を行ってきた¹⁾²⁾。

この AG はまた、製材時の鋸屑へのヤニ状物の固着³⁾、木質セメントボードや型枠合板の硬化阻害⁴⁾⁵⁾、加圧注入用 CCA 薬液の沈殿物の生成⁶⁾など様々な問題を引き起こす原因成分ともなっている。

このように、用途によって有用、あるいは有害の成分である AG の樹幹内における分布をあらかじめ把握しておくことは、その工業的利用を図る上でも、あるいは加工のトラブルを防ぐ上でも極めて重要と考えられる。

とくに、AG の工業的利用では、収率を支配する水抽出物（通常、これには約90%の AG が含まれるので、以下これを粗アラビノガラクトンと呼び、粗 AG と略記する）の量的な樹幹内変動とともに粗 AG の質的把握、すなわち糖含量や糖組成、不純物として除去対象となるフェノール成分の変動を知ること必要である。

過去、カラマツ属樹幹内における AG の分布に関する報告は、すでに1950年頃から行われ、W. A. Côté⁷⁾は1967年に、AG の工業利用の観点からヨーロッパカラマツ (*Larix decidua*)、北米産の西部カラマツ (*L. occidentalis*)、および同東部カラマツ (*L. laricina*) について詳細に報告している。

しかし、筆者らが今回対象とするカラマツは極東シベリアを産地とするが、種の特定が困難であり、かつ、その詳細な AG 分布は不明である。

そこで、入荷量の半数以上を占めるワニノ港積出しのカラマツ原木の半径方向、および樹幹方向における粗 AG 含有率とその糖含量、糖組成、およびフェノール成分量の変動を求めた。その結果、いくつかの知見が得られたので以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 供試木

供試木には、ロシア沿海州、ワニノ港から1992年9月に入荷したシベリア産カラマツ (*Larix* sp.) 原木の元玉3本（材長8.2m、末口径16cm上）を使用した。供試木の形状は、表—1の通りであり、同径級の北海道産の日本カラマツ (*L. leptopipis*) の造林木⁸⁾に比べて、樹齡、心材率が高く、年齢幅が著しく狭い特徴があった。

2.2 分析用試料の調製

供試木からの試料円板の採材位置および円板の分割は図—1のように行った。すなわち、円板の採材

表—1 供試木の形状

供試木	樹齡 (年)	元口径 (cm)	末口径 (cm)	心材率 ¹⁾ (%)	年齢幅 (mm)
A	161	23.0	18.6	93.9	0.71
B	95	21.7	17.4	85.7	1.14
C	129	22.0	16.5	94.1	0.85

1) 心材面積/全面積

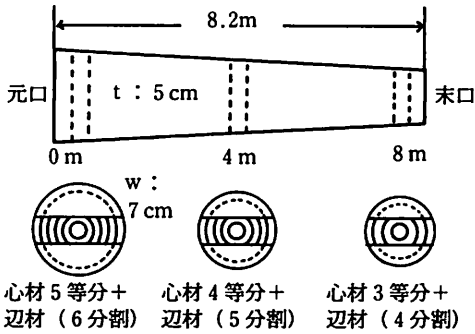


図-1 供試円板の採材位置および円板の分割法

位置は元口部から10cm入った0, 4, および8mとし、各位置から厚さ5cmの円板を採取した。各円板は、心材部については半径方向に5~3等分(0m位置の円板は樹心から半径方向に5等分、4m位置は4等分、末口の8m位置は3等分)し、辺材の1試片とともに風乾後、全量を0.5mm以下に微粉碎し、分析用試料とした。

2.3 粗AGの定量および組成成分分析法

各試料から前報⁹⁾と同様に粗AGを調整し、その含有率を測定するとともに、粗AG中の全糖量、ウロン酸量(グルクロン酸基準)、全フェノール量(タキシフォリン基準)、および分子量分布(プルラン基準)を測定した。なお、分子量分布測定用の溶離液には、50mMのNaCl水溶液を、高分子量の標準物質にはプルラン(昭和電工KK製、 \bar{M}_w : 850000, 380000, 186000, 100000, 48000, 23700, 12200, 5800)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 粗AGの樹幹内変動

AG含有率の目安となる粗AG樹幹内における変動を3供試木の樹高毎に図-2に示す。

図において、半径方向の粗AGの分布は、供試木Cの4m、および8m位置の樹心部で粗AG含有率がやや高いが、それ以外はいずれも樹心部から辺材移行部に近づくに従い含有率は高くなり、心材外層部で最高値を示した。しかし、辺材部の含有率は、1~3%に急減した。

このように、半径方向におけるAGの分布が、樹心部から心辺境界部に向かって漸増傾向を示すことはW.A.Côtéら⁷⁾がヨーロッパカラマツ(*L.*

decidua)、北米西部カラマツ(*L. occidentalis*)、および同東部カラマツ(*L. laricina*)についてすでに報告しており、本実験の結果はそれと同様であった。W.A.Côtéら¹⁰⁾は、このような傾向を示す理由として、酢酸濃度の半径方向の変動がAGの変動との間に負の相関を示すことから、その一因としてアセチル基から生じた酢酸が長年の間にAGを加水分解し、その結果、樹心に近いほどAG含有率が低下するためではないかと推定している。

一方、橋爪らは、長野産の日本カラマツ(*L. leptolipis* Goldon)の報告¹¹⁾で、AGが漸増傾向を示すのは樹幹最下部に限られ、上部はほとんど変化しない部位や逆に漸減傾向を示す部位があると述べている。今回の実験結果でも前述したように供試木Cの4m、8m位置において粗AGの変動が不規則な例がみられたことから、樹幹全体が半径方向において一様な変動傾向を示すとは限らないと考えられる。

樹幹方向における粗AGの分布は、図-2から分かるように、従来報告⁷⁾されているような樹高の上昇にともなう含有率の増加傾向は心材、辺材ともに認められなかった。

むしろ、3供試木の固体間に著しい含有率の違いがみられ、粗AG含有率が最も高い心材外層部の比較では、供試木Aが約17.7%、Bが12.3%、Cが11.0%を示した。

以上のことから、シベリア産カラマツの粗AGの分布は、そのほとんどが心材に限られること、心材では、樹心部から心辺材移行部に向かって漸増傾向

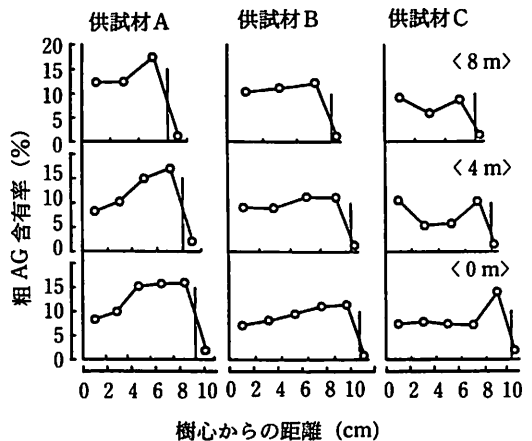


図-2 粗AGの樹幹内分布

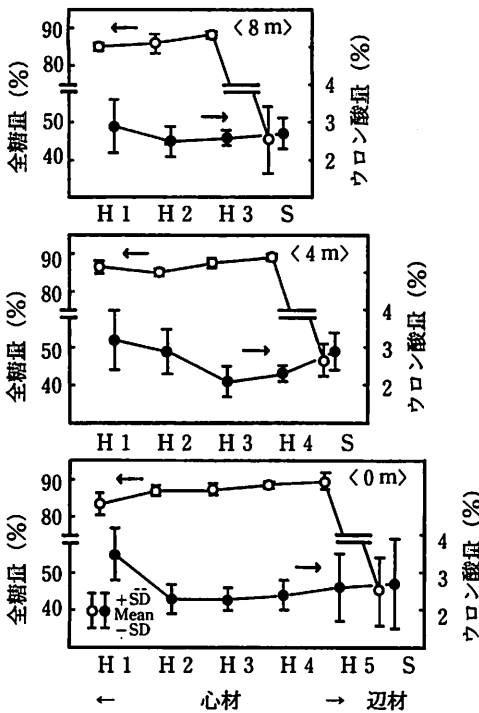


図-3 各部位における粗 AG の全糖量およびウロン酸量の半径方向内変動

を示し、心材外層部において最も含有率が高いことが確認された。また、樹高による粗 AG の変動には、一定の傾向は認められず、むしろ固体差による変動の大きいことが分かった。

3.2 粗 AG の構成成分の樹幹内変動

AG は鋸屑やチップなどの粉砕物を水抽出することにより得られるが、水抽出物、すなわち粗 AG に占める AG の含有量が多くて、不純物としてフェノール成分含有量が少ないほど、高収率で純度の高い AG が精製でき、かつ精製に要する脱色負荷も軽減できる。

このような観点から、粗 AG 中の全糖量、ウロン酸量、中性還元糖組成、および全フェノール量が樹幹内においてどのように変動しているかを調べた。

3.2.1 糖成分の変動

図-3 に各樹高における粗 AG 中の全糖量およびウロン酸量を、図-4 に中性還元糖組成のうち AG を構成するカラクトースとアラビノースの割合をモル比として表し (以下、Ara/Gal 比と略記する)、その半径方向内変動を示す。なお、各特性値は

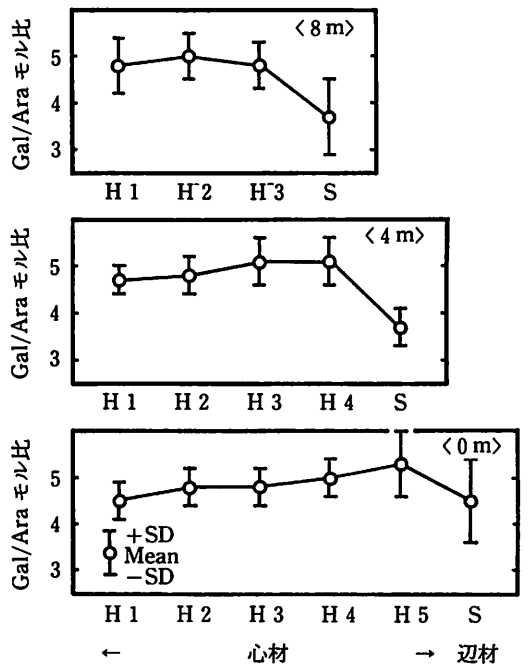


図-4 各部位における粗 AG の Gal/Ara モル比の半径方向内変動

3 供試木の平均値で表した。

図において、粗 AG の全糖量は樹心部から心辺材移行部に向かって漸増し、心材外層部において最高値を示した。すなわち、0 m 位置の H 5 では 89.5%、8 m 位置の H 3 では 83.3% にそれぞれ達した。また、辺材の全糖量は各樹高とも約 45% であり、その含有率は心材に比べて 1/2 の値を示した。

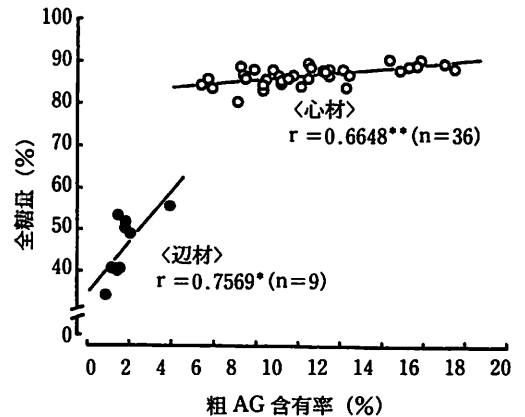


図-5 心材および辺材における粗 AG 含有率と全糖量の関係 * : $p < 0.05$, ** : $p < 0.01$

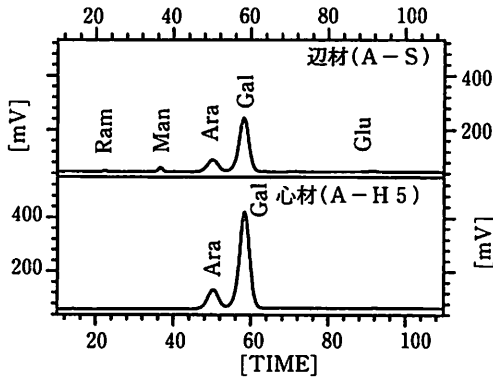


図-6 心材および辺材から抽出した粗 AG の構成還元糖分離例

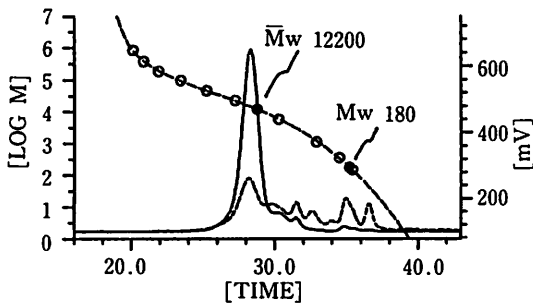


図-7 心材および辺材から抽出した粗 AG の分子量分布

— : 心材(A-H5) - - - : 辺材(A-S)
 ····· : 標品校正曲線

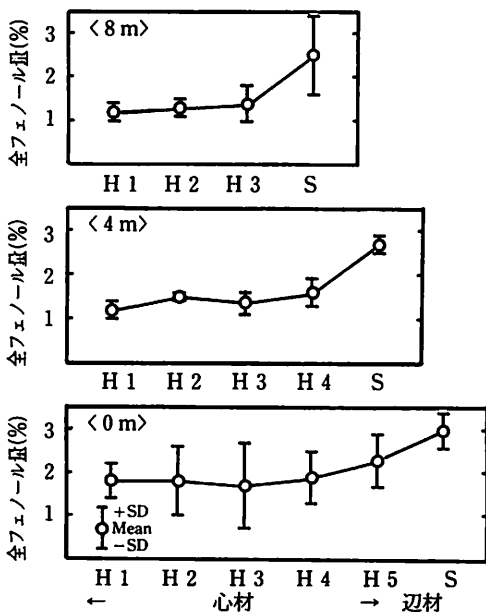


図-8 各部位における粗 AG の全フェノール量の半径方向内変動

このように、全糖量の変動は 3.1 で述べた粗 AG の傾向と類似している。両者の関係を示すと図-5 となり、辺材、および心材ともに高い正の相関を示す。

ウロン酸量は、樹心部においてやや高い傾向が見られ、以降、心材中間部、外層部、および辺材部ではほぼ一値を示した。

次に、Ara/Gal 比は、心材では 4.5~5.0 の範囲でほぼ一定であったが、辺材ではそれより低下した。

図-6 に心材と辺材の粗 AG を構成する中性還元糖の HPLC の検出例を示す。これからも明らかのように、心材からの粗 AG は、そのほとんどがガラクトースとアラビノースのみから構成されているのに対して、辺材からの粗 AG は、全試料からこれらの単糖の他に微量のラムノース、マンノースおよびグルコースが検出された。このことは、辺材の粗 AG には AG 以外の糖成分が混在している可能性を示唆している。その傍証として、図-7 の同粗 AG の分子量分布に示すように、心材からの粗 AG (A-H5) は \bar{M}_w 16000 に単ピークを持つのに対して、同辺材の粗 AG (A-S) は、同ピークよりも低分子側のオリゴマー域にいくつもピークが検出され、AG 以外の糖質の混入が推定された。このことは、辺材からの粗 AG の混入は、AG の諸性質を不安定にする原因になることを示唆している。

3.2.2 フェノール成分の変動

粗 AG に含まれるフェノール成分は着色、苦みを支配する要因物質である。したがって、同物質の樹幹内変動を知ることは、AG の利用上有益なことである。ここではその樹幹内における量的な変動を調べた。

図-8 に粗 AG 中の全フェノール量の半径方向の変動を示す。これによると、心材では移行部に向かってやや増加を示す。しかし、辺材の粗 AG 中の全フェノール量は、明らかに多く、心材のその 1.7 倍の 2.8% を示した。

一般に、辺材にはフェノール配糖体、心材にはそのアグリコン、および酸化重合したポリフェノールが存在し、量的にも多いといわれている¹²⁾。このことは、辺材のフェノール成分は水溶性のものが多いたことが考えられ、上記結果はそのことを反映したものと推察される。

表一 2 辺材, 心材, および心材外層部における粗 AG 含有率, 全糖量, および全フェノール量
Min.-Mean-Max.
(CV)

	辺材 n=9	心材 n=36	心材外層部 n=9
粗AG量 ¹⁾ (%)	0.9-1.8-3.9 (49.9)	5.4-10.5-17.4 (30.3)	8.7-12.9-17.4 (21.9)
全糖量 ²⁾ (%)	34.3-45.8-55.6 (15.5)	84.1-86.9-90.9 (2.3)	87.0-89.0-90.9 (1.5)
全フェノール量 ²⁾ (%)	1.4-2.8-3.5 (21.5)	0.9-1.6-2.9 (34.4)	1.1-1.6-2.7 (30.0)

1) 試料木粉絶乾量当たり 2) 粗AG絶乾重量当たり

3.3 辺材, 心材, および心材外層部における粗AG, 糖含量, フェノール含量

今までの結果をもとに, 樹幹内における粗AG含有率と粗AGの主たる構成成分である糖, およびフェノールの量とそのバラツキ程度を辺材, 心材, および心材外層部別にまとめ, 表一2に示す。

この表より, 心材外層部の粗AG含有率は, 12.9%で, 辺材はもちろん心材全体の10.5%に比べても明らかに高く, かつ, そのバラツキは小さい。同様のことは, AG含量の目安となる全糖量についても示されており, 心材外層部の全糖量は, 89.0%を示す。これに対して, 心材, および心材外層部の全フェノール量は, とともに1.6%で, 辺材の2.8%に比べて明らかに少ない。

文 献

- 1) 水本克夫: 木材工業, 12, 607 (1991)
- 2) 水本克夫: APAST, 12, 3 (1994)
- 3) 水本克夫, 島崎鶴雄: 第44回日本木材学会大会要旨集, 294 (1994)
- 4) ㈱日本合板検査会: “針葉樹合板・複合合板試験を終わって”(1992)
- 5) 茅原正毅: “木質セメント複合材の強度の発現機構”, p.44 (1984)
- 6) 園部宝積, 白石徹治ら: 木材保存, 11, 2 (1985)
- 7) W. E. Côté, Jr., A. C. Day, B. W. Simson and T. E. Timell: *Holzforschung*, 20, 178 (1966)
- 8) 宮島 寛: 北海道大学農学部演習林研究報告, 42, 1089 (1985)
- 9) 水本克夫, 高橋理平: 富山県林業技術センター研究報告, 3, 17 (1990)
- 10) W. E. Côté, Jr., B.W.Simison and T. E. Timell: *Holzforschung*, 21, 86 (1967)
- 11) 橋爪丈夫, 高橋成直: 信州大学農学部演習林報告, 11, 20 (1974)
- 12) 甲斐勇二ら: “木材の化学”, 文永堂, 1985. p. 174
- 13) 森泉 周, 真田康弘ら: 林産試験場月報, 384, 1 (1984)

これらのことから, 心材率90%前後(表一1)と著しく心材率の高いシベリア産カラマツは, 心材率が約70%の日本カラマツ¹³⁾に比べ, AG給源として優れており, とくに, 心材外層部は良質な粗AGを最も高濃度に貯蔵する部位であるといえる。

4. まとめ

本研究では, 極東シベリアの沿海州ワニノ港から入荷したシベリア産カラマツ (*Larix sp.*) について, 樹幹内における粗アラビノガラクトン(冷水抽出物)の含有率と, それを構成する糖の含量, 中性糖組成, ウロン酸量, およびフェノール量の変動を調べた。

その結果, 次のことが明らかになった。

- 1) 心材における粗アラビノガラクトン含有率は, 平均10.5%と, 辺材の1.8%に比べて顕著に高く, かつ粗AG中の糖含量は, 辺材のそのほぼ2倍の値を示す。また, 中性糖組成, 分子量分布は, 単純であり, AG以外の糖質の混在は少ないものと考えられる。
- 2) 粗AGの含有率は, 樹心から心材移行部に向かって増加傾向を示すが, 辺材では急減する。粗AG中の全糖量も粗AGと同様の変動を示す。これに対して, フェノール量は心材ではほとんど変わらないが, 辺材では顕著に増加する。
- 3) 移行部内側の心材外層部は, 良質な粗AG高濃度に蓄積しており, AG原料として最も有利な供給部位となる可能性をもつ。