

水蒸気乾燥により生成するスギ材水蒸気乾燥凝縮液の成分分析

松井 隆尚¹⁾・松下 洋一²⁾・菅本 和寛³⁾・宮窪 建児⁴⁾ 藤本 英人⁵⁾・落合 克紀⁵⁾**Analysis of Steam-Condensed Solution Obtained by the
Steam-Dried Treatment of Sugi (*Cryptomeria japonica*) Wood**Takanao MATSUI, Yoh-ichi MATSUSHITA, Kazuhiro SUGAMOTO, Kenji MIYAKUBO,
Hideto FUJIMOTO, Katsunori OCHIAI**Abstract**

From the quantitative analysis of steam-condensed solution which was obtained by the steam-dried treatment of Sugi wood at 90-120 °C (dry-bulb temperature) for 54-93 hours, the amounts of phenolics were found to be very small. The total extracts of organic solvent extractions (hexane and ethyl acetate) of steam-condensed solution were 0.16 w/v %. The adsorbate amount from steam-condensed solution using HP-20 adsorbent were the same as that of the solvent extract. The analysis of solvent extract and HP-20 adsorbate by capillary gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) revealed eight sesquiterpene compounds in the steam-condensed solution from Sugi wood.

Key words:

Sugi wood, Steam-dried treatment, Steam-condensed solution, Solvent-extract, Adsorbate, Phenolics, Sesquiterpenes, GC-MS.

1. 結 言

宮崎県のスギ素材生産量は全国一であり、建築材・内装材や木工材用等に使われている。木材の再生産可能な特徴を生かし、スギ材を化学資源やエネルギー資源として利用用途の拡大を目指すことが重要である。著者らはスギ成分の分離・変換による化学物質的利用について研究を行っている。

樹木は水蒸気処理によりその成分が化学・物理学的に変化することに着目し、前報でスギ材の蒸煮処理に

より得られる蒸煮水溶液中の有機成分分析について報告した¹⁾。近年、「住宅の品質確保の促進等に関する法律」²⁾の施行により、表面のひび割れが少ないなど、品質の安定した建築材が求められている。このような建築材の製造方法として水蒸気による乾燥方法が注目され、水蒸気乾燥材の需要が増加している。この水蒸気乾燥工程において多量の蒸気・留出液が流出し、その中にスギ材成分とスギ材成分が変化した物質が含まれていると考えられる。実際、木材を水蒸気で処理すると、木材中に含まれる精油成分が水蒸気と共に溶出し、流出した水蒸気を冷却し、精油が得られている³⁻⁵⁾。本研究では、スギ材の水蒸気乾燥から得られる蒸気・排出液（水蒸気乾燥凝縮液）の有効利用を検討するため、水蒸気乾燥凝縮液に含まれる有機成分の分離と化合物の同定を行ったので報告する。

- 1) 宮崎大学工学部物質環境化学科教授
- 2) 宮崎大学工学部物質環境化学科助教授
- 3) 宮崎大学工学部物質環境化学科助手
- 4) 宮崎大学大学院工学研究科物質工学専攻院生
- 5) 宮崎県木材利用技術センター

2. 実験

2.1 試料

宮崎県産スギ(*Cryptomeria Japonica* D.Don)心持ち柱材(130×130×3000 mm)60本(約2.1 t)を熱気加熱式IF型乾燥機(約4.5 m³ 収容)を用いて、乾球温度90~120 °C、湿球温度80~95 °Cの条件で水蒸気乾燥させた。水蒸気乾燥開始後54-93時間の間に排気ダクト(φ150 mm、長さ17 m)を通過中に冷却水を流して冷却し、得られる排出液を採取したものを水蒸気乾燥凝縮液とした(宮崎県木材利用技術センターで調製されたもの)。

2.2 スギ材水蒸気乾燥凝縮液のフェノール性化合物の分析

水蒸気乾燥凝縮液をFolin-Denis法⁹⁾によって分析した。試験溶液7.0 cm³を10 cm³のメスフラスコに入れ、Folin-Denis試薬0.5 cm³を加えてよく混合した。3分後、飽和炭酸ナトリウム水溶液を加えてよく混合し、蒸留水で10 cm³に希釈した。室温で1時間放置後、紫外可視吸光度計V-530(日本分光)で725 nmにおける吸光度を測定し、カテキン標品に基づき作成した検量線からフェノール性化合物濃度を求めた。

2.3 スギ材水蒸気乾燥凝縮液の有機溶媒抽出分画による有機成分の分離

水蒸気乾燥凝縮液1000 cm³をヘキサン200 cm³を加えて、室温で1時間攪拌抽出を行った。その後ヘキサン抽出液とヘキサン抽出残液に分け、ヘキサン抽出残液は同様の操作によりヘキサンでさらに2回抽出を行った。ヘキサン抽出液からヘキサンを留去してヘキサン抽出物を得た。ヘキサン抽出残液に酢酸エチル200 cm³を加えて、室温で1時間攪拌抽出を行った。その後酢酸エチル抽出液と酢酸エチル抽出残液に分け、酢酸エチル抽出残液は同様の操作により酢酸エチルでさらに2回抽出を行った。酢酸エチル抽出液から酢酸エチルを留去して酢酸エチル抽出物を得た。酢酸エチル不溶部はトラップ温度-40 °Cで凍結乾燥を行い、凍結乾燥物(黒褐色粉末)を得た。

2.4 スギ材水蒸気乾燥凝縮液の吸着剤HP-20による有機成分の分離

合成吸着剤HP-20(三菱化学)10.00 gをカラム管(2.0 cm I.D.×30 cm)に詰め、メタノール50 cm³、メタノール:蒸留水=1:1の混合溶媒100 cm³、蒸留水500 cm³を順次流して洗浄した。そのカラム管に水蒸気乾燥凝縮液1000 cm³を入れ、約13 cm³/minで流出させた。流出した水溶液を未吸着残液とした。カラム管から流出が終了した後、窒素ガスを流してカラム管内の液を流出させた。次にカラム管にメタノール50 cm³、酢酸エチル200 cm³を順次流して吸着物を溶出させた。溶出液はロータリーエバポレーターで減圧下溶媒を留去し、吸着物を得た。未吸着残液はトラップ温度-40 °Cで凍結乾燥を行い、未吸着物(黒褐色凍結乾燥粉末)を得た。

2.5 スギ材水蒸気乾燥凝縮液のヘキサン抽出物、酢酸エチル抽出物および吸着剤HP-20による吸着物のガスクロマトグラフィー質量分析

スギ材水蒸気乾燥凝縮液のヘキサン抽出物、酢酸エチル抽出物および吸着剤HP-20による吸着物をガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS分析)を行った。ガスクロマトグラフ質量分析計GCMS-QP2010(島津製作所)を使用し、ポリエチレングリコール修飾キャピラリーカラムDB-WAX(0.25 mm I.D.×25 m, J & W Scientific)により分析した。得られたクロマトグラムの各ピークについてライブラリ(NIST147, NIST27, SHIM1607)と照合して化合物を推定した。分析条件を以下に示す。

キャピラリーカラム:DB-WAX。カラム昇温条件:40 °C(0-1 min),40→245 °C(10 °C/min,1-21.5 min),245 °C(21.5-50 min)。インジェクター温度:250 °C。キャリアーガス:He。カラム流量1.00 ml/min。スプリット比:1/30。インターフェース温度:250 °C。イオン源温度:200 °C。

3. 結果および考察

3.1 スギ材水蒸気乾燥凝縮液のフェノール性化合物

前報¹⁾において、スギ材の蒸煮処理によって得られる蒸煮水溶液には、リグニンの低分子化によるフェノール性化合物や縮合型タンニンの単量体化・低分子化によるフラバノール化合物・タンニン化合物等の水溶性化合物が多く含まれることを報告した。これと比較

するために、スギ材の水蒸気乾燥工程で得られる水蒸気乾燥凝縮液のフェノール性化合物の分析を行った (Table 1)。その結果、水蒸気乾燥凝縮液にはフェノール性化合物はほとんど存在しなかった。したがって水蒸気処理においては、蒸煮処理時のようなリグニン等の低分子化によるフェノール性化合物の生成がほとんど起こっていないと考えられる。

Table 1. Analytical data of steam-condensed solution and steaming solution obtained by the steam treatment of Sugi wood

Sample	Concentration/ $\mu\text{g cm}^{-3}$		
	Phenolics	Flavanols	Tannins
Steam-condensed solution	4.6	-a)	-a)
Steaming solution	776.6	52.0	80.0

a) Not determined.

3.2 スギ材水蒸気乾燥凝縮液の有機溶媒による抽出分画による有機成分の分離分析

水蒸気乾燥凝縮液の成分分離をヘキサンと酢酸エチルを用いる溶媒抽出分画により行った (Fig. 1)。水蒸気乾燥凝縮液 1000 cm^3 からヘキサン抽出物は 1399 mg (0.14 w/v %)、酢酸エチル抽出物は 187 mg (0.019 w/v%) と非常に多かった。一方、抽出残液の凍結乾燥物量は 56 mg (0.006 w/v %) と少なかったことから、水蒸気乾燥凝縮液中には難水溶性・低極性の化合物が多く含まれていることがわかった。各抽出物の GC-MS 分析の結果

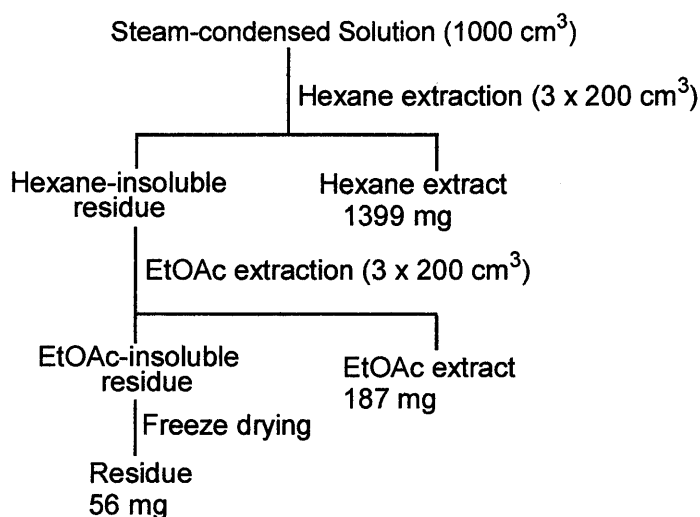


Fig.1. Solvent-extraction of steam-condensed solution obtained from Sugi wood.

(Fig. 2) から、ヘキサン抽出物には α -ムーロレン (3)、カジナ-1(6),4-ジエン (4)、 δ -カジネン (5)、カラメネン (6)、エピクベノール (7)など、主にスギ材樹脂成分である極性官能基を持たないセスキテルペンが含まれ、酢酸エチル抽出物には酢酸 (1)やフルフラール (2)、など、木材の構成成分であるセルロース・ヘミセルロースやリグニンの熱分解による生成物の他、 β -ユーデスマール (8)、クリプトメリジオール (9)、クリプトメロン (10)などのスギ材樹脂成分である水酸基を持つセスキテルペンが含まれていることが分かった(Fig. 5)。

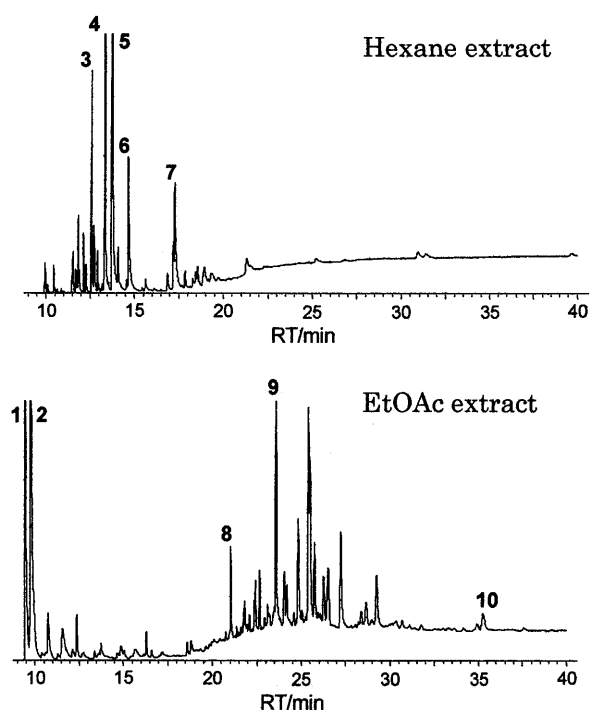


Fig. 2. Gas chromatograms of hexane extract and ethyl acetate extract of steam-condensed solution obtained from Sugi wood.

3.3 スギ材水蒸気乾燥凝縮液の吸着剤 HP-20 による有機成分の分離分析

水蒸気乾燥凝縮液中の有機成分を分離する方法として、有機溶媒による抽出に代えて吸着剤による分離を行った(Fig. 3)。吸着分離法は溶媒抽出に比べ、使用する溶媒量を減らし、分離成分を得るまでに要する時間の短縮が期待できる。吸着剤はスチレンとジビニルベンゼンが重合した構造を持つ合成吸着剤 HP-20 を使用した。水蒸気乾燥凝縮液 1000 cm^3 からの吸着物は 1169 mg だった。これは 3.2 に示したヘキサン抽出物量と酢酸エチル抽出物量の合計量(1586 mg)と比較し

て少し少なかった(約 73%)。また未吸着残液の凍結乾

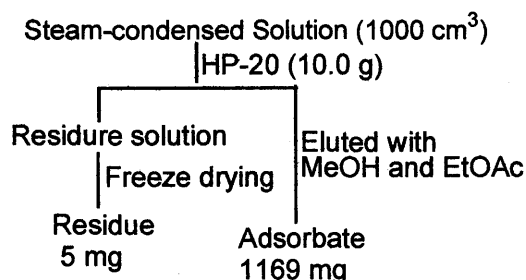


Fig. 3. Solvent-extraction of steam-condensed solution obtained from Sugi wood.

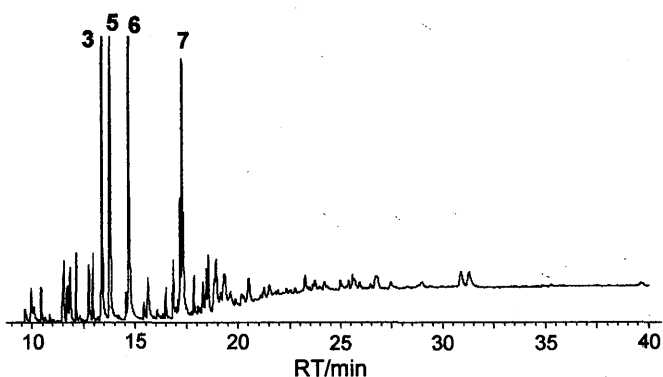


Fig. 4. Gas chromatogram of HP-20 adsorbate of steam-condensed solution obtained from Sugi wood.

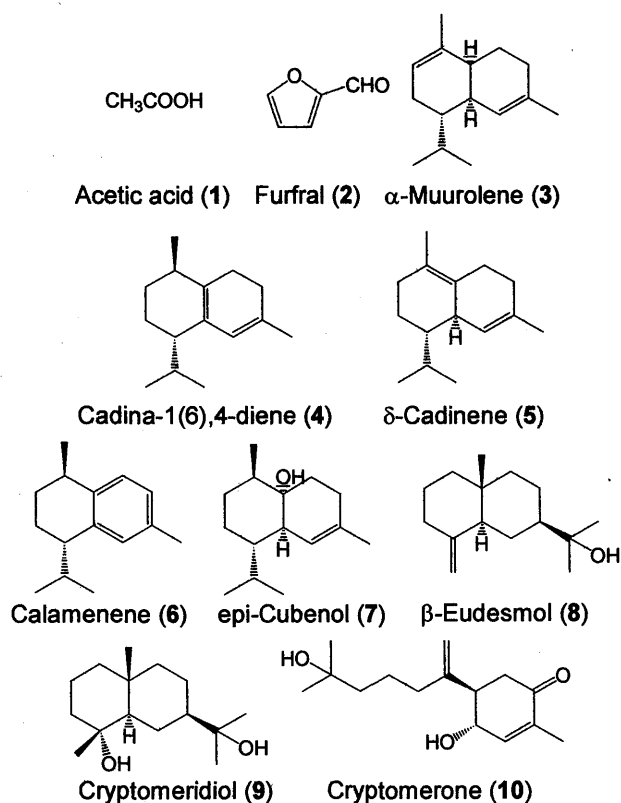


Fig. 5. Identified compounds in steam-condensed solution by GC-MS.

燥物はほとんど無く、5 mg であった。吸着物の GC-MS 分析の結果 (Fig. 4) から、吸着物にはヘキサン抽出物の場合と同様、 α -ムーロレン (3)、 δ -カジネン (5)、カラメネン (6)、エピクベノール (7)、など、主にスギ材樹脂成分であるセスキテルペンが含まれていたことが分かった(Fig. 5)。

4 まとめ

- (1) スギ材水蒸気乾燥凝縮液にはフェノール性化合物はほとんど含まれていなかった。
- (2) スギ材水蒸気乾燥凝縮液(1000 cm³)のヘキサン抽出物量(0.14 w/v %)と酢酸エチル抽出物量(0.019 w/v %)は多く、抽出残渣物量(0.006 w/v %)が少なかった。この結果は上記(1)の結果と合わせて考えると水蒸気乾燥凝縮液には難水溶性・非極性の樹脂成分が多く含まれていると考えられる。
- (3) スギ材水蒸気乾燥凝縮液中の有機成分の HP-20 吸着剤による分離法は使用する溶媒量が少なく、容易に有機成分を分離することができる。
- (4) スギ材水蒸気乾燥凝縮液のヘキサン抽出物と HP-20 吸着物の GC-MS 分析により、スギ材樹脂成分として 8 つのセスキテルペン化合物を確認した。

参考文献

- (1) この報文を樹木バイオマスの有機化学資源としての利用研究の第 32 報とする。第 31 報: 松井隆尚, 松下洋一, 菅本和寛, 宮窪建児, 宮崎大学工学部紀要, **33**, 75-79 (2004).
- (2) 2000 年 4 月 1 日施行。
- (3) 亀岡弘, “エッセンシャルオイルの化学”, 裳華房 (1990).
- (4) M. Yatagai, Y. Miyazaki, S. Morita, *Mokuzai Gakkaishi*, **37**(4), 345-351 (1991).
- (5) S.-S. Cheng, H.-T. Chang, S.-T. Chang, K.-H. Tsai, W.-J. Chen, *Bio. Technol.* **89**, 99-102 (2003).
- (6) T. Swain, W. E. Hillis, *J. Sci. Food Agric.* **10**, 63-68 (1959).