

## ベイマツ材の水蒸気乾燥により生成するドレーンの成分分析

松井 隆尚<sup>1)</sup>・松下 洋一<sup>2)</sup>・菅本 和寛<sup>3)</sup>・寺尾 匡史<sup>4)</sup>**Analysis of Drain Obtained by the Steam-Dried Treatment of  
Beimatsu (*Pseudotsuga menziesii*) Wood**

Takanao MATSUI, Yoh-ichi MATSUSHITA, Kazuhiro SUGAMOTO, Masashi TERAO

**Abstract**

From the analysis of drain which was obtained by the steam-dried treatment of Beimatsu (*Pseudotsuga menziesii*) wood at 80 °C for 15 days, the amounts of phenols, flavanols and sugars were found to be large. The extracts of organic solvent extractions (hexane and ethyl acetate) of the drain were very small. The adsorbate amount from the drain using HP-20 adsorbent were larger than that of solvent extract. The analysis of solvent extract and HP-20 adsorbate by capillary gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) revealed nine compounds in the drain from Beimatsu wood.

Key words:Beimatsu (*Pseudotsuga menziesii*), Steam-dried treatment, Drain, Phenols, Flavanols, Sugars**1. 緒言**

樹木を水蒸気で処理すると、その成分が化学・物理学的に変化および留出することが知られている。

ベイマツは北アメリカ原産のマツ科トガサワラ属に属する針葉樹で、日本には、主に住宅等の建築材として利用することを目的に輸入されている。近年、住宅の品質確保の促進等に関する法律（品確法）の施行により表面のひび割れが少ないなど、品質の高い建築材の需要が高くなっている。このような建築材の製造方法として蒸気式乾燥機を用いた人工乾燥が行われている。

この乾燥法では、乾燥初期に行われる初期蒸煮とその後の乾燥工程での湿度調整の際に蒸気を乾燥炉内に

噴射するため、これに伴い排液が排出され、利用されることなく環境中に放出されている。当研究室では、木質バイオマスの化学的利用の研究を行っており、<sup>1)</sup>これまで、スギ材の蒸煮処理や水蒸気乾燥の際に排出される排液の分析についてすでに報告している。<sup>2, 3)</sup>本研究ではベイマツ材の水蒸気処理過程で多量に排出される排液（ドレーン）の有効な利用用途を検討することを目的とし、ドレーンを有機溶媒による抽出および架橋ポリスチレン樹脂吸着剤HP-20による吸着分離を行い、分離物および残渣の分析をしたので報告する。

**2. 実験****2.1 試料**

ベイマツ(*Pseudotsuga menziesii*)材を蒸気式乾燥機(蒸気を熱源とした加熱ヒーターと湿度調整用の蒸気噴射管)を用いて最高温度80°Cで約15日間乾燥する間に乾燥機内に排出された液体(ドレーン)を試料とした(中

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准教授  
3) 宮崎大学工学部物質環境化学科助教  
4) 宮崎大学大学院工学研究科物質環境化学専攻院生

国木材株式会社から提供されたもの)。

## 2.2 ドレーンの有機溶媒抽出

ドレーン 1000 cm<sup>3</sup>にヘキサン 200 cm<sup>3</sup>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1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 cm<sup>3</sup>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1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℃で凍結乾燥を行い、抽出残渣(褐色粉末)を得た。

## 2.3 ドレーンの吸着剤 HP-20 による有機成分の分離

架橋ポリスチレン樹脂吸着剤HP-20(三菱化学)10.00 gをカラム管(1.5 cm I.D.×45 cm)に詰め、メタノール 150 cm<sup>3</sup>、酢酸エチル 150 cm<sup>3</sup>、メタノール 150 cm<sup>3</sup>、蒸留水 150 cm<sup>3</sup>を順次流して洗浄した。そのカラム管にドレーン 1000 cm<sup>3</sup>を入れ、約 20 cm<sup>3</sup>/minで流出させた。流出した水溶液を未吸着残液とした。カラム管からの流出が終了した後、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 150 cm<sup>3</sup>、酢酸エチル 150 cm<sup>3</sup>を順次流して吸着物を溶出させた。溶出液は溶媒を留去し、HP-20 吸着分離物を得た。未吸着残液はトラップ温度-40℃で凍結乾燥を行い、吸着残渣(褐色粉末)を得た。

## 2.4 ドレーン、有機溶媒抽出残渣および吸着剤分離残渣のフェノール性化合物、フラバノール化合物および糖類の分析

### 1) フェノール性化合物の分析

ドレーン、有機溶媒抽出残渣およびHP-20 吸着残渣をFolin-Denis法<sup>4)</sup>によって分析した。試験溶液 7.0 cm<sup>3</sup>を試験管に採取し、Folin-Denis試薬 0.5 cm<sup>3</sup>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、蒸留水を 1.5 cm<sup>3</sup>加えて 10 cm<sup>3</sup>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の濃度を求めた。

### 2) フラバノール化合物の分析

ドレーン、有機溶媒抽出残渣およびHP-20 吸着残渣をバニリン-硫酸法<sup>4)</sup>によって分析した。試験溶液 2.0 cm<sup>3</sup>を試験管に採取し、バニリン試薬 4.0 cm<sup>3</sup>を加えた。室温で15分間放置後、紫外可視吸光度計V-530(日本分光)で 500 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ラバノール化合物の濃度を求めた。

### 3) 糖の分析

ドレーン、有機溶媒抽出残渣およびHP-20 吸着残渣をフェノール-硫酸法<sup>5)</sup>によって分析した。試験溶液 0.5 cm<sup>3</sup>を試験管に採取し、5%フェノール水溶液 0.5 cm<sup>3</sup>を加えた。その後、濃硫酸 2.5 cm<sup>3</sup>を液面に直接加え、試験管ミキサーで激しく攪拌した。室温で10分間放置後、30℃の恒温槽で20分間放置した。反応液を紫外可視吸光度計V-530(日本分光)で 490 nmにおける吸光度を測定し、グルコース標品に基づき作成した検量線から糖の濃度を求めた。

## 2.5 ヘキサン抽出物、酢酸エチル抽出物および HP-20 吸着分離物のガスクロマトグラフィー質量分析

ドレーンのヘキサン抽出物、酢酸エチル抽出物および HP-20 吸着分離物の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、5%フェニルメチルポリシオキサン修飾キャピラリーカラム DB-5(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-5。カラム昇温条件: 60-315℃ (3℃/min, 0-85 min)。インジェクター: スプリット。インジェクター温度: 220℃。スプリット比: 1/50。キャリアーガス: He。検出器: EI-MS。インターフェイス温度: 250℃。イオン源温度: 200℃。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 ドレーンの有機溶媒抽出

ドレーンの成分分離をヘキサンと酢酸エチルによる溶媒抽出により行った(Fig. 1)。ドレーン 1000 cm<sup>3</sup>からヘキサン抽出物は 32.9 mg と少なく、酢酸エチル抽出物は 301.3 mg と多かった。また、抽出残渣は 983.8 mg と非常に多かった。

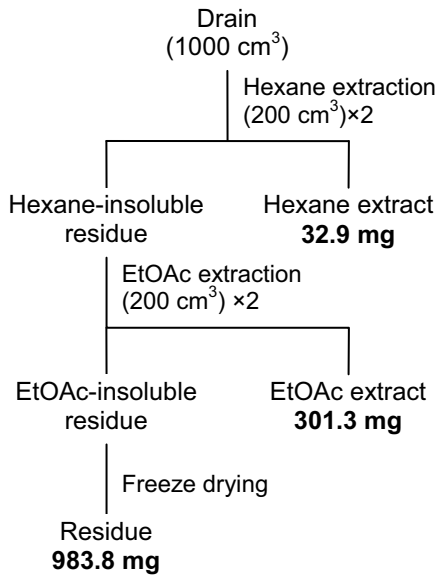


Fig.1 Solvent-extraction of drain obtained from Beimatsu (*Pseudotsuga menziesii*) wood.

#### 3.2 ドレーンの吸着剤 HP-20 による有機成分の分離

ドレーン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. 2)。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

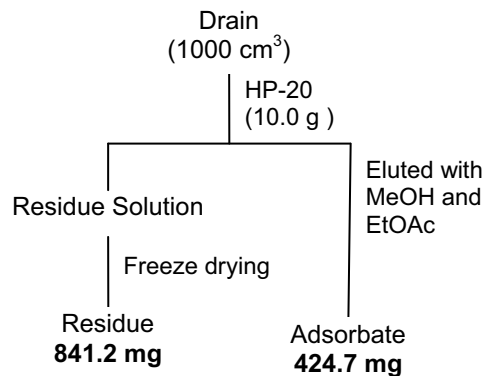


Fig.2 Adsorption-separation of drain obtained from Beimatsu (*Pseudotsuga menziesii*) wood.

ベンゼンが重合した構造を持つ架橋ポリスチレン吸着剤 HP-20 を使用した。ドレーンからの吸着分離物は 424.7 mg だった。これは 3.1 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(334.2 mg)と比較して少し多かった。また、吸着残渣は 841.2 mg となり、抽出残渣と比較して少し少なかった。

#### 3.3 ドレーン、有機溶媒抽出残渣および吸着剤分離残渣のフェノール性化合物、フラバノール化合物および糖類の分析

一般に木材を水蒸気で処理するとセルロース、ヘミセルロース、リグニンおよびタンニンといった高分子成分が加水分解によって低分子化され水溶性のフェノール性化合物や糖類が生成する。そこで、ドレーンのフェノール性化合物、フラバノール化合物および糖類の分析を行い、比較として溶媒抽出残渣および吸着剤分離残渣についても同様の分析を行った(Table 1)。フェノール性化合物、フラバノール化合物および糖類の濃度は残渣において全体的に減少していることが分かった。また、溶媒抽出残渣と HP-20 吸着残渣を比較すると HP-20 吸着残渣のほうが大きく減少していた。これらの結果から、残渣には有機溶媒および吸着剤で抽出分離されなかった水溶性の糖成分が多く含まれていることが分かった。

Table 1 Analytical data of drain obtained from Beimatsu (*Pseudotsuga menziesii*) wood

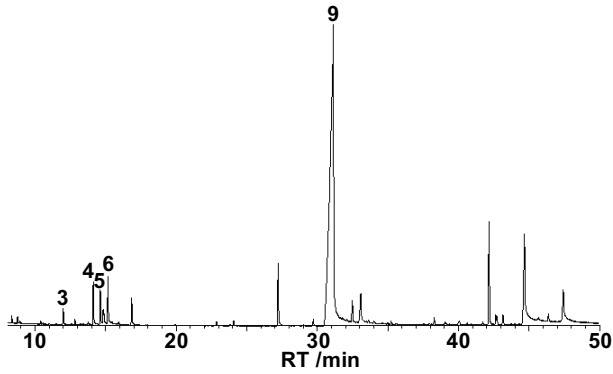
Sample	Concentration /mg dm <sup>-3</sup>		
	Phenols	Flavanols	Sugars
Drain	225.4	106.0	1062.5
Solvent-extraction residue	55.0	18.1	642.3
HP-20 adsorbate residue	22.5	8.6	491.9

#### 3.4 ヘキサン抽出物、酢酸エチル抽出物および HP-20 吸着分離物のガスクロマトグラフィー質量分析

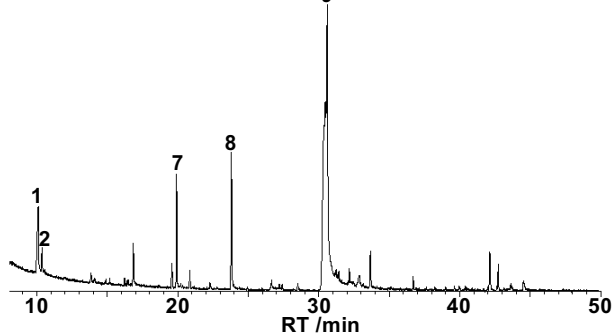
ヘキサン抽出物、酢酸エチル抽出物および HP20 吸着分離物のガスクロマトグラムを示す(Fig.3)。ヘキサン抽出物には樹脂成分のフェンコール(3)、ボルネオール(4)、テルピネン-4-オール(5)、 $\alpha$ -テルピネオール(6)、4-(4-メチルフェニル)ペンタン酸(9)、酢酸エチル可溶物には、フェノール性化合物や木材の熱分解生成物の 3-フルフリル酸(1)、*p*-クレゾール(2)、テルピン水和物(7)、

バニリン(8)が確認された(Fig.4)。HP20 吸着分離物には、ヘキサン抽出物と酢酸エチル抽出物で確認された化合物のうち 2 と 3 を除いてすべて存在した。よって、HP20 吸着剤による分離は、多くの成分を分離でき、効率的な方法であることが分かった。

#### Hexane extract



#### EtOAc extract



#### HP-20 adsorbate

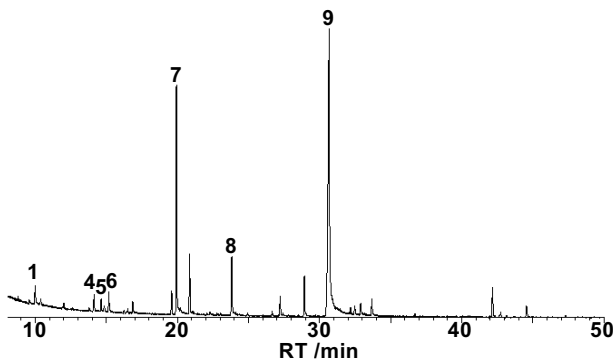


Fig.3 Gas chromatograms of solvent extract and HP-20 adsorbate of drain obtained from Beimatsu (*Pseudotsuga menziesii*) wood.

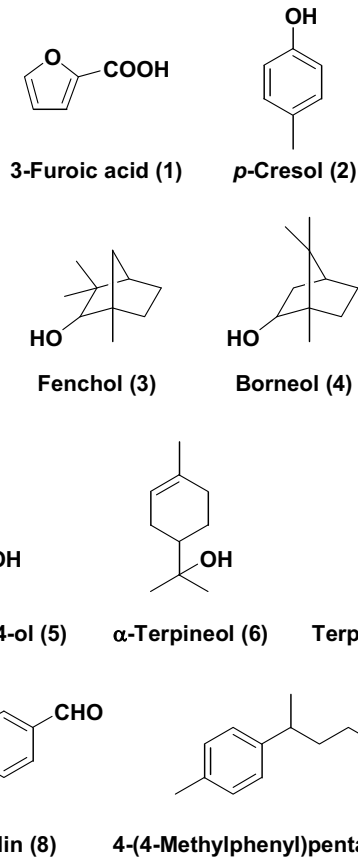


Fig.4 Identified compounds in drain by GC-MS.

#### まとめ

- 1) ベイマツ材の水蒸気乾燥によって得られるドレーンの有機溶媒抽出量は少なく、残渣量が多かった。この結果、ドレーンには精油や樹脂化合物は少なく、水溶性のフェノール性化合物、フラバノール化合物および糖類が多く含まれていると考えられる。
- 2) ドレーン中の有機成分の HP-20 吸着剤による分離法は、有機溶媒抽出法と比較して多くの有機成分を得ることができる。
- 3) ドレーンの有機溶媒抽出物と HP-20 吸着分離物の GC-MS 分析により、9つの成分(1-9)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 36 報とする。第 35 報: Y. Matsushita, Y. Hwang, K. Sugamoto, T. Matsui, *J. Wood Sci.*, **52**, 552-556 (2006).
- 2) 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).

- 3) 松井隆尚, 松下洋一, 菅本和寛, 宮窪建児, 藤本英人, 落合克紀, 宮崎大学工学部紀要, **34**, 23-26 (2005).
- 4) T. Swain, W. E. Hillis, *J. Sci. Food Agric.* **10**, 63-68 (1959).
- 5) 日本生物工学会編, 生物工学実験書, pp. 20-21, 培風館 (1992).