

## 論文の内容の要旨

農学国際専攻

平成14年度博士課程 入学

成田 廣枝

指導教官 谷田貝 光克

### 論文題目 埋木心材の化学的成分変化の特徴に関する研究

埋木は生育中の樹木が短時間で地層中に埋没し、腐朽せずに長期間保持されたものである。埋木は古くから全国各地で発見されており、埋没の原因は主に火山の噴火による火山灰や河川の氾濫による土砂が堆積したことが多い。単独で発見される埋木もあるが、大規模な埋没林の形態で発見される場合もある。埋木の化学的な研究は1920年代から行われているが、埋木は発掘後の乾燥により、組織が萎縮し堅くなったり、もろくなって分解したりする傾向が強いため、木質化学的な報告が大部分であった。精油についての研究は、わずかにクスノキとヒノキの埋木について行われているに過ぎず、クスノキは主成分の  $\alpha$ -camphor の含有率が増加し、ヒノキは主成分の  $l$ - $\alpha$ -cadinol が抗菌性を示すことが報告されているのみで、埋木の成分変化の詳細はいまだ解明されていない。

山口県阿武郡阿武町宇生賀で発掘されるスギの埋木の根株は強い芳香を有しているが、その香りは生木とはかなり異なるさわやかなウッディなものである。したがって、揮発成分に変化が生じていることが考えられたので、精油を中心とする成分分析を行い、生木と詳細に比較することにより成分の変化を検討することを目的とした。また、樹種間での成分変化の傾向の違いを検討するために、他の数種の埋木についても生木との成分比較を行うことを他の目的とした。さらに、主として宇生賀のスギ埋木について、埋木の化学的成分変化の特徴を

多面的に検討するために、精油および木粉を用いて生物活性を検討するとともに、炭化による炭化物の物性と留出物の組成変化についても検討した。

試料の埋木としては、上記宇生賀の少なくとも 180 年生以上のスギ根株の他に、島根県大田市三瓶町のスギ、北海道のヤチダモ、長野県のブナ科コナラ属コナラ亜属コナラ節の 1 種（以下コナラ節と略記する。）を用い、できる限り発掘地点に近い地域から比較の対象となる生木を入手した。特にスギについては品種が多くまた、現地は植林が進み天然杉が残っていないために、生木は一番近い天然杉分布地である山口、島根、広島 3 県県境一帯の中から、宇生賀より約 40 km 離れた島根県鹿足郡六日市町で 223 年生の根株を採取した。さらに樹種は特定できなかったが亜炭化した宮城県仙台埋木についても実験を行った。さらに一般の埋木とは異なり菌が関与して変質し芳香を有するようになるアキラリア（沈香樹）についても、埋没を経た沈香木と生木の成分を比較した。精油は辺材より心材に多いため、各試料の心材およびスギについては樹皮も木粉とした後、抽出成分の採取、GC/MS による成分分析、木質系化学分析、灰分の元素分析、炭化等を行い、また、生物活性試験としては木粉および精油について抗菌活性、抗ダニ活性、殺蟻性を検討した。

それぞれの埋没年代を表 1 に示す。

スギ埋木の心材は、精油収量は生木とほぼ同程度の約 3% であり、生木の心材同様セスキテルペンとジテルペンを含有していたが、個々の成分は図 1 に示すように大幅に異なっていた。この成分の差異の大半は図 2 に示すような二重結合の異性化反応、脱水反応、脱水素反応によるものと考えられる。

表 1 埋木の年代 (BP:1950 年基準)

| 樹種   | 産地  | 測定年代         |
|------|-----|--------------|
| スギ   | 山口県 | 2,950 ± 70BP |
| スギ   | 島根県 | 約 3,600 年    |
| ヤチダモ | 北海道 | 280 ± 60BP   |
| コナラ節 | 長野県 | 3,730 ± 60BP |
| 針葉樹  | 宮城県 | 300 万年       |

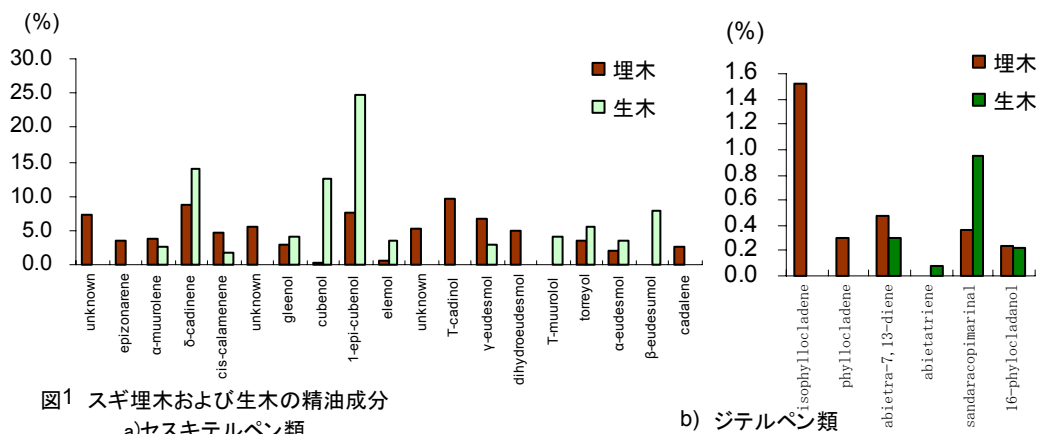


図1 スギ埋木および生木の精油成分  
a) セスキテルペン類

b) ジテルペン類

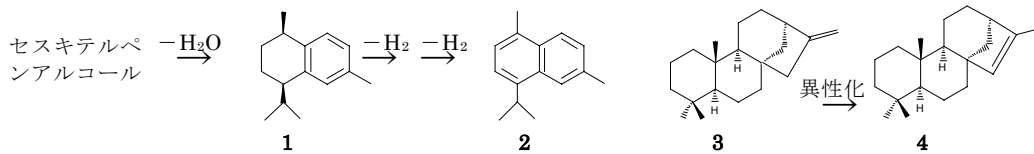


図2 生木から埋木への特徴的な成分変化

スギ樹皮の精油成分も図3に示すように、埋木と生木では大きく異なっており、埋木ではセスキテルペンの脱水素がさらに進んだものと推察される。一方で、生木樹皮には心材では含有率の低かった *cis*-calamenene **1** や全く検出できなかった *cadalene* **2** 等の含有率

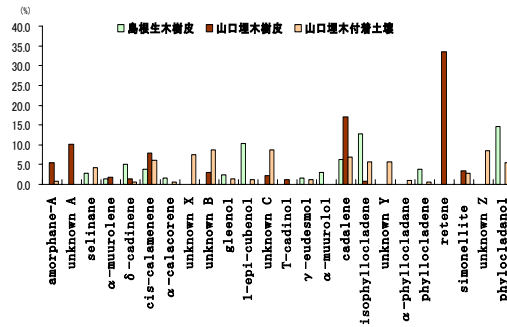


図3 スギ埋木樹皮、生木樹皮および埋木付着土壌の精油成分

が増大していることがわかった。また、埋木心材にのみ含有されている *phylloladene* **3** および *isophyllocladene* **4** は生木の樹皮には含有されることを確認した。さらに樹皮成分と土壌との関わりを検討するために、埋木の側根周辺に付着していた土壌の精油を検討したところ、図3に示すように樹皮成分の一部が含有されていることが明らかになり、それらは主に親水性により樹皮から土壌へ溶出したものと考えられる。仙台埋木の精油収量は微量であったが、主成分は *naphtalene* および分子量 206 と推定される2つの化合物で約45%であり、*cis*-calamenene **1**、および *cadalene* **2** も含有されていた。

ヤチダモおよびコナラ節においては埋木および生木共に精油収量は非常に少なく、0.1%未満であった。ヤチダモは成分的には図4に示すように、脂肪族アルコールおよび脂肪酸等の鎖状脂肪族化合物が、埋木で約80%、生木で約40%を占め、針葉樹に比較してテルペン類の比率が低くなっていた。また、スギ埋木に特徴的な *cadalene* **2** はヤチダモ埋木には含まれていなかった。コナラ節でも同様の結果であった。

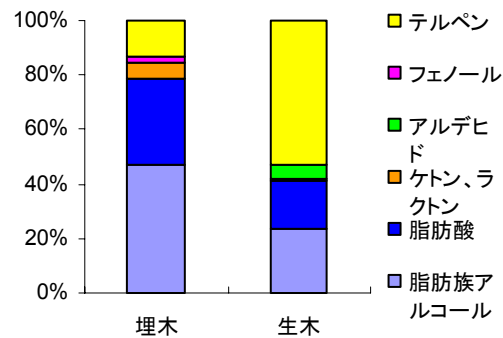


図4 ヤチダモの精油成分

アキラリア属においては生木の精油収量は非常に少なく 0.1%未満であったが、沈香木からは芳香を有する精油が大量に得られた。他の埋木と生木では精油収量の差はあまりなかったことから、沈香木の大量の精油は生木中の成分の単純な変化ではなく、菌による代謝が加わった結果生じた新たな成分と考えら

れる。

ヤチダモの埋木と生木、コナラ節埋木とコナラ生木に共通して、また、アキリアでは生木に **hexadecanoic acid** が含まれていた。

生物活性試験はスギ埋木と生木について、真菌類、ダニ、イエシロアリを用いて行った。その結果、図5に示すようにスギ埋木は生木とほぼ同程度の抗菌性を示した。

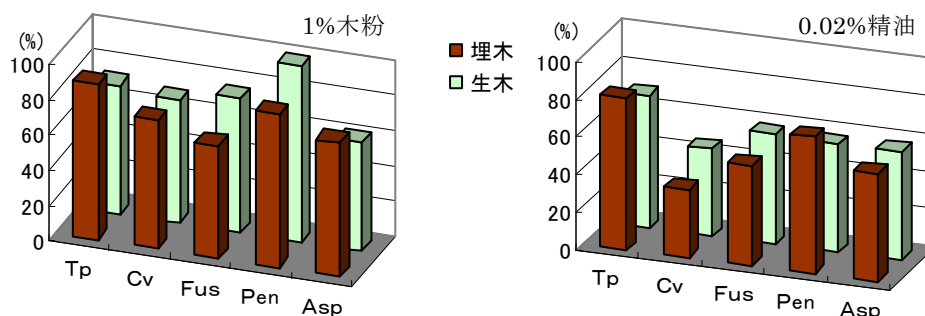


図5 スギの木粉と精油の抗菌試験結果

Tp:オオスズラケ Cv:カラタケ Fus:フザリウム Pen:アオカビ Asp:クロコウジカビ

スギ埋木と生木の炭化を管状炭化炉において行ったところ、炭化物の比表面積は埋木が  $365.14 \text{ m}^2/\text{g}$  で黒炭に近く、生木では  $254.68 \text{ m}^2/\text{g}$  で白炭に近い値であった。また、炭化温度が約  $230^\circ\text{C}$  までの留出物は、酢酸、フルフラール等の熱分解物を殆ど含有せず、精油とほぼ同じ成分を有していた。

本研究により、スギ埋木ではさまざまな成分変化が生じたことが明らかになった。また、生木樹皮中に埋木心材特有の成分が確認されたことは、樹皮が心材に比較して酸化を受けやすい環境下にあることから、埋木心材中で埋没中に起きた成分変化も菌の関与しない酸化反応による可能性が高いと考えられる。

ヤチダモ、コナラ等に含まれていた **hexadecanoic acid** は草本類や南洋材の広葉樹では精油成分としての報告があるが、針葉樹の生木では従来報告のないものであり、今回、スギおよび他の針葉樹の埋木にも検出されなかった。したがって、**hexadecanoic acid** は樹木においては広葉樹特有の成分、すなわち **biomarker** の1つということができ、広葉樹と針葉樹とでは2次代謝の観点から経路が著しく異なることを示唆している。

生物活性試験の結果から、スギ埋木は、抗菌機能を発揮する用途にも積極的に使用できることがわかった。特に精油はカラタケに強い抗菌活性を示した。

スギ埋木の炭化物が比表面積が大きい特性を有し、炭化時に精油の併産も可能なことから、炭化による端材やおが屑の有効利用が期待される。