

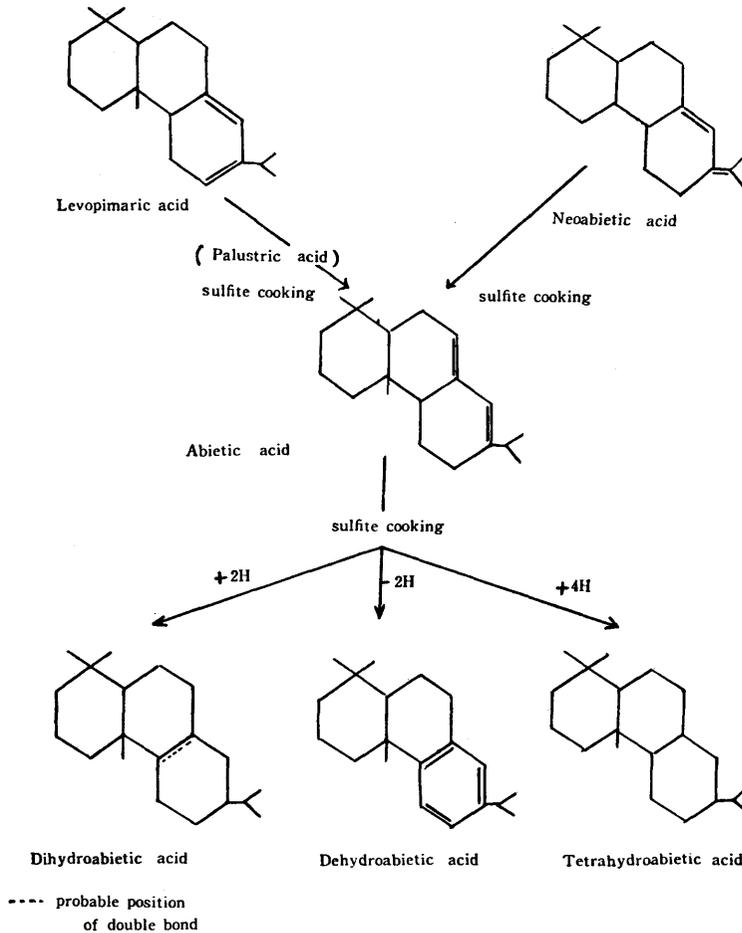
樹脂障害の主因物質であるピッチアビエチン酸の化学的研究

黒木, 薫

<https://doi.org/10.15017/14980>

出版情報：九州大学農学部演習林報告. 30, pp.1-102, 1958-03-31. 九州大学農学部附属演習林
バージョン：
権利関係：

Scheme 3-4 Disproportionation of oleoresin acids in sulfite cooking



第 4 章 辺材樹脂の樹脂酸

著者等¹⁾は樹脂障害と関連してアカマツ辺材樹脂の化学的組成について、乾枯及び樹令による差異を報告した。

オレオレジンの樹脂酸の研究は先に緒論に述べた如く数多いが、材幹に含有する樹脂酸特に同一材での辺材及び、心材を区別して、それに含有する樹脂酸についての研究は現在殆んど見受けられない。

ここにおいて著者は本章で辺材及び心材樹脂中の樹脂酸の亜硫酸蒸解による成分の変化を究明する手初めとして、辺材樹脂酸の組成を前述の方法によつて分離し更に定量を行い、乾枯による動向並びにオレオレジンの樹脂酸と比較した。

第1節 供試料

実験に供した辺材樹脂は、九州大学粕屋演習林に生育していた樹令30年生のアカマツを伐採直後と12ヶ月間土場積みして乾枯を行つた材の辺材部における樹脂を、窒素気流中でエーテル抽出を行つた淡黄褐色の樹脂を用いた。

第2節 辺材樹脂酸の分離

辺材樹脂から樹脂酸の分離は、前章まで記述したチクロヘキシルアミン塩法を用いた結果、伐採直後の樹脂に対して19.7%、12ヶ月間乾枯した樹脂に対しては53.2%の得量で分離した。

第3節 辺材樹脂酸の化学的性質

辺材樹脂酸より分離したものは結晶性酸で、樹脂酸の諸化学的性状を呈し、分子量302、元素分析によつて $C_{20}H_{30}O_2$ の化学組成を満足し、次表の如き特性を有するものである。

Table 4-1. Character of sapwood-resin acids

Sample	Seasoning	m.p.	$[\alpha]_D^{21}$	Yield
Sapwood-resin acid	Months	°C	°	%
1	0	146—149	-64.1	19.7
2	12	149—151	-42.5	53.2

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{30}O_2$: C, 79.39; H, 10.00.

Sample 1. Found: C, 79.45; H, 9.87.

M. w.: (Rast method) 304; Calcd., 302.

Sample 2. Found: C, 79.50; H, 9.94.

M. w.: (Rast method) 297; Calcd., 302.

第4節 辺材樹脂酸の脱水素化

前章に記載した方法と同じように乾溜を行つた結果、レテンを伐採直後の樹脂酸で54%、12ヶ月乾枯の樹脂酸、58%の収量で得た。

更に各種の誘導体を作製し、脱水素生成物がレテンであることを確認した。

第5節 辺材樹脂酸の紫外線吸収スペクトル

辺材樹脂酸の紫外線吸収スペクトルは右図の如くである。

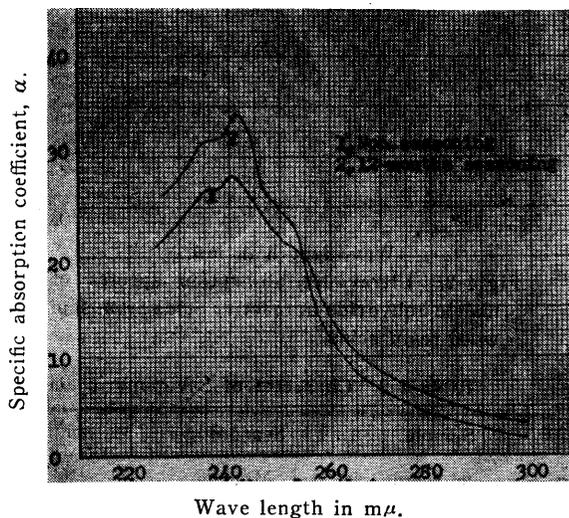


Fig 4-1. Ultraviolet absorption spectra of resin acid from sapwood in seasoning.

前図により伐採直後の樹脂酸及び乾枯 12 ヶ月の樹脂酸は共に $241 \text{ m}\mu$ にのみ吸収帯を認め、その比吸光係数, α は 28.5 と 34.8 を示し、 $241 \text{ m}\mu$ の吸収の特性を示すアビエチン酸が、乾枯によつて増成されることが認められる。

第 6 節 辺材樹脂酸の組成

乾枯の期間を異にする辺材樹脂酸についてその組成を前章までに述べた分析法により、分離して確認と同時に定量を行つた。

第 1 項 辺材樹脂酸の Maleic anhydride-reactive acids 及び Maleic anhydride-unreactive acids の分離と定量

前章までの方法により次の結果を得た。

Sample	Seasoning	Maleic anhydride-unreactive acids %	Maleic anhydride-reactive acids %
Sapwood-resin acid	Months		
1	0	22.2	77.8
2	12	22.3	77.7

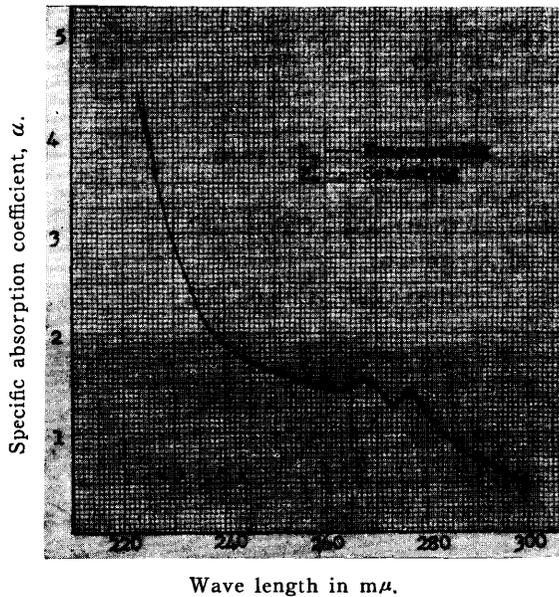


Fig 4-2. Ultraviolet absorption spectra of maleic anhydride-unreactive acids from sapwood-resin acids.

上表から乾枯によつて材幹内の樹脂酸は、Two double-bond abietic-type acids の量は大きな差がないが前節の紫外線吸収スペクトルから組成に変化を生じて Disproportionation は行われないと推定され、更に不反応酸における紫外部の吸収スペクトルも左図の如く、全く同一の結果であることから、このことを確認し得るのである。

第 2 項 辺材樹脂酸中のレボピマル酸について

第 2 章、第 2 項のオレオレジン樹脂酸中のレボピマル酸の単離確認法に基づいて分析を行つた結果、レボピマル酸を単離確認することが出来た。

Table 4-2. Character of Levopimaric acid acid from sapwood-resin acids.

Sample	Seasoning	m.p.	$[\alpha]_D^{21}$	Yield
Sapwood-resin acid	Months	°C	°	%
1	0	152—154	-274.8	1.2
2	12	151—154	-275.0	0.05

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{30}O_2$: C, 79.39 ; H, 10.00.

Sample 1. Found : C, 79.35 ; H, 10.08.

M. w. : (Rast method) 289 ; Calcd., 302.

Sample 2. Found : C, 79.45 ; H, 9.93.

M. w. : (Rast method) 296 ; Calcd., 302.

紫外線吸収スペクトルは純粋なレボピマル酸と全く同一で次図の如くであつた。

辺材樹脂酸中のレボピマル酸の含有量⁵⁷⁾を第2章, 第6節, 第2項の如く, 無水マレイン酸との Diels-Alder 反応 附加物から重量法で定量した結果は, 伐採直後の樹脂酸に対して 3.0%, 乾枯 12 ヶ月後の樹脂酸に対しては 0.2% 含有していた。

以上の如く材幹樹脂酸中には, 極めて少量のレボピマル酸が含まれているにすぎず, 乾枯を 12 ヶ月行えば殆んどレボピマル酸は異性化されて消失するといつている。

第3項 辺材樹脂酸中のアビエチン酸について

第2章, 第6節, 第3項に述べた,

オレオレジン樹脂酸中のアビエチン酸の単離確認法に準拠して, 辺材樹脂酸中のアビエチン酸をデアミルアミン塩として単離確認を行つた結果は次表の如くである。

Table 4-3. Character of abietic acid from sapwood-resin acids

Sample	Seasoning	m.p.	$[\alpha]_D^{24}$	Yield
Sapwood-resin acid	Months	°C	°	%
1	0	172—174	-104.0	31
2	12	173—175	-103.2	35

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{30}O_2$: C, 79.39 ; H, 10.00.

Sample 1. Found : C, 79.47 ; H, 9.94.

M. w. : (Rast method) 298 ; Calcd., 302.

Sample 2. Found : C, 79.41 ; H, 9.98.

M. w. : (Rast method) 300 ; Calcd., 302.

紫外線吸収スペクトルは純粋なアビエチン酸の吸収スペクトルと次図の如く全く同一である。

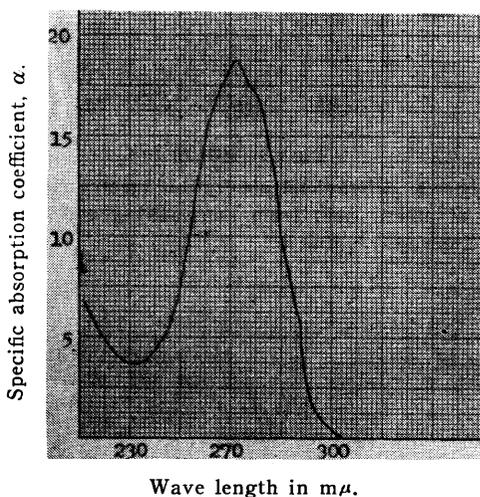


Fig 4-3. Ultraviolet absorption spectra identical of levopimaric acid from nonseasoning, and seasoned sapwood-resin acids.

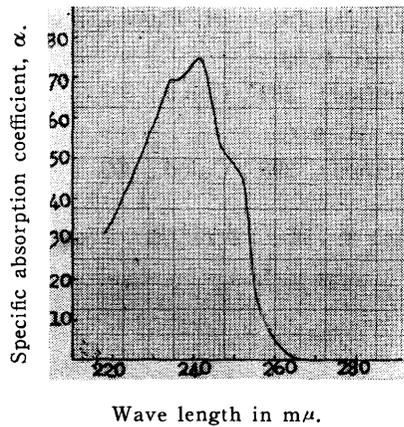


Fig 4-4. Ultraviolet absorption spectra (identical) of abietic acid from nonseasoning and seasoned sapwood-resin acid.

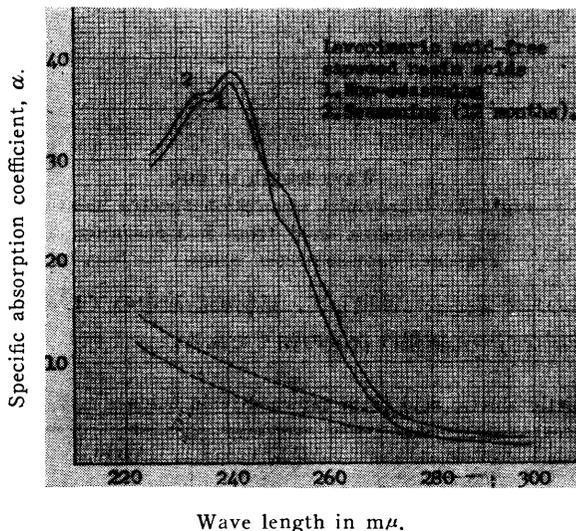


Fig 4-5. Ultraviolet absorption spectra of levopimaric acid free acid from sapwood in seasoning.

レボヒマル酸の大半がアビエチン酸に異性化されるが、レボヒマル酸はその含有量が少いで僅か増加するにちがいない。

第4項 辺材樹脂酸のネオアビエチン酸について

第2章, 第6節, 第4項に基づいてネオアビエチン酸の単離と, 確認とを辺材樹脂酸のアビエチン酸を除いた樹脂酸に, ブタノールマミンを用いて, ネオアビエチン酸塩として単離して確認を試みた結果は次表の如くである。

これ等の結果から単離した樹脂酸は明らかに純粋なアビエチン酸である。

アビエチン酸の含有量を第2章, 第6節, 第3項に記述した如くし, レボピマル酸を除いた辺材樹脂酸の吸収スペクトルは次図の如くである。

伐採直後と12ヶ月乾枯した辺材樹脂酸からレボピマル酸を除いた紫外線吸収スペクトルからアビエチン酸の含有量を測定するため, General absorptionを補正した点線までの241 mμの α' と純粋なアビエチン酸の α の比よりアビエチン酸の含有量を求めた。

試料 1)

$$\begin{aligned} \text{アビエチン酸} &= \frac{\alpha'}{\alpha} \times 100 \\ &= \frac{37.5 - 9.16}{76.6} \times 100 = 37.0 \end{aligned}$$

試料 2)

$$\begin{aligned} \text{アビエチン酸}\% &= \frac{\alpha'}{\alpha} \times 100 \\ &= \frac{38.30 - 7.43}{76.6} \times 100 = 40.3 \end{aligned}$$

アビエチン酸は辺材樹脂酸中には37%と40.3%含まれ, 12ヶ月の乾枯によつて含有し,

Table 4-4. Character of neoabietic acid from sapwood-resin acids.

Sample	Seasoning	m.p.	$[\alpha]_D^{21}$	Yield
Sapwood-resin acid	Months	°C	o	%
1	0	165—168	+154	6
2	12	166—169	+153	8

Anal. Calcd. for $C_{21}H_{30}O_2$: C, 79.39 ; H, 10.00.

Sample 1. Found : C, 79.50 ; H, 9.92.

M. w. : (Rast method) 298 ; Calcd., 302.

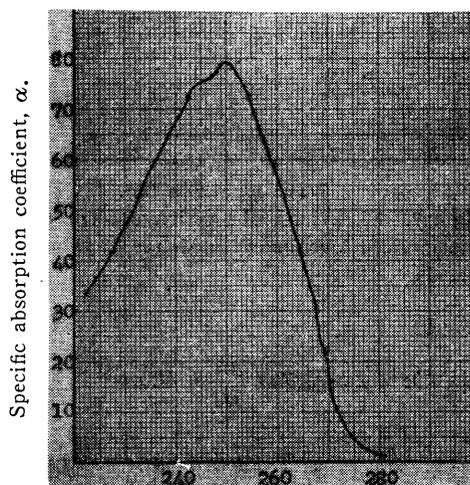
Sample 2. Found : C, 79.45 ; H, 9.96.

M. w. : (Rast method) 306 ; Calcd., 302.

単離した酸の紫外線吸収スペクトルは純粋なネオアビエチン酸と右図の如く全く同一である。

以上の結果から単離した樹脂酸は明らかに純粋なネオアビエチン酸であることを確認した。

このネオアビエチン酸の含有量を、前項のアビエチン酸の量を求めたと同じ方法で、レボピマル酸を除いた酸の紫外線吸収スペクトルにおける $250 m\mu$ の比吸収係数の差、 $\Delta\alpha'$ から次式により求めた。



Wave length in $m\mu$.

Fig. 4-6. Ultraviolet absorption spectra (identical) of neoabietic acid from nonseasoning and seasoned sapwood-resin acids.

試料 1)

$$\text{ネオアビエチン酸 \%} = \frac{\Delta\alpha'}{\alpha} \times 100 = \frac{26.71 - 8.31}{80} \times 100 = 23.0$$

試料 2)

$$\text{ネオアビエチン酸 \%} = \frac{\Delta\alpha'}{\alpha} \times 100 = \frac{23.51 - 4.95}{80} \times 100 = 23.2$$

辺材樹脂酸はネオアビエチン酸を約 23% 含有し、12ヶ月乾枯によつてアビエチン酸におけると同じく、僅かながら増加するが、余り変化は認められなかつた。

第5項 辺材樹脂酸中のパルストリン酸について

伐採直後と12ヶ月乾枯した辺材の樹脂酸は共に明確な $265 m\mu$ の吸収ピークが認められず、第2章、第6節第5項に記述の方法に準じて、ジエチルアミンを作用させ施光度に

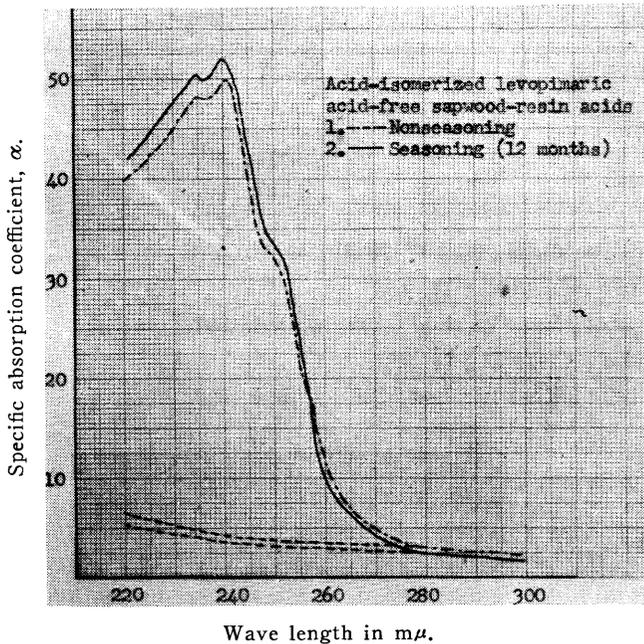


Fig 4-7. Ultraviolet absorption spectra of acid-isomerized levopimaric acid-free sapwood-resin acids

よる分別法を行つたが、パルストリン酸に該当する純粋な酸を分離することは出来なかつた。このことは辺材樹脂酸には、極めてその含有量が少ないためと考えられる。

レボピマル酸を除いた酸を酸異性に附して得た酸の紫外線吸収スペクトルは左図の如くである。

左図のスペクトルの241 mμの比吸収係数から、アビエチン酸の総含有量を次式の如く求めたのである。

試料 1)

$$\text{総アビエチン酸}\% = \frac{\Delta\alpha'}{\alpha} \times 100 = \frac{50.14 - 3.41}{76.6} \times 100 = \frac{46.73}{76.6} \times 100 = 61$$

$$\text{総アビエチン酸}\% = \frac{\Delta\alpha'(250\text{m}\mu - 241\text{m}\mu)}{\Delta\alpha(250\text{m}\mu - 241\text{m}\mu)} \frac{\text{試料}}{\text{アビエチン酸}} \times 100 = \frac{17.35}{28.5} \times 100 = 60.9$$

試料 2)

$$\text{総アビエチン酸}\% = \frac{\Delta\alpha'}{\alpha} \times 100 = \frac{52.15 - 2.90}{76.6} \times 100 = \frac{49.25}{76.6} \times 100 = 64.3$$

$$\text{総アビエチン酸}\% = \frac{\Delta\alpha'(250\text{m}\mu - 241\text{m}\mu)}{\Delta\alpha(250\text{m}\mu - 241\text{m}\mu)} \frac{\text{試料}}{\text{アビエチン酸}} \times 100 = \frac{18.33}{28.5} \times 100 = 64.3$$

上表のアビエチン酸、ネオアビエチン酸の差から、パルストリン酸の量を求めると次の如くである。

試料 1)

$$\text{パルストリン酸}\% = \text{総アビエチン酸}, 61.0\% - (\text{アビエチン酸}, 37.0\% + \text{ネオアビエチン酸}, 23.0\%) = 1.0\%$$

試料 2)

$$\text{パルストリン酸}\% = \text{総アビエチン酸}, 64.3\% - (\text{アビエチン酸}, 40.3\% + \text{ネオアビエチン酸}, 23.2\%) = 0.8\%$$

この結果パルストリン酸は辺材樹脂酸中に僅かながら含有していることを認めた。

第 6 項 辺材樹脂酸のイソデキストロピマル酸について

前章に述べたイソデキストロピマル酸の分離法に準じて、辺材樹脂酸から分離した結果は次表の如くである。

Table 4-5. Character of isodextropimaric acid from sapwood-resin acids

Sample	Seasoning	m.p.	$[\alpha]_D^{24}$	Yield
Sapwood-resin acid	Months	°C	o	%
1	0	164—166	0	7.5
2	12	164—165	0	7.5

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{30}O_2$: C, 79.39 ; H, 10.00.

Sample 1. Found : C, 79.52 ; H, 9.91.

M. w. : (Rast method) 306 ; Calcd., 302.

Sample 2. Found : C, 79.46 ; H, 9.98.

M. w. : (Rast method) 297 ; Calcd., 302.

この酸の紫外線吸収スペクトル, その分解生成物, 及びその誘導体を比較した結果は, イソデキストロピマル酸であることを確認した。

第 7 項 辺材樹脂酸のデキストロピマル酸について

前章に記述したデキストロピマル酸の分離法を適用して辺材樹脂酸から分離した結果は次表の如き性状と収率を示した。

Table 4-6. Character of dextropimaric acid from sapwood-resin acids.

Sample	Seasoning	m.p.	$[\alpha]_D^{24}$	Yield
Sapwood-resin acid	Months	°C	o	%
1	0	217—218	-77	6.5
2	12	216—218	-78	6.5

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{30}O_2$: C, 79.39 ; H, 10.00.

Sample 1. Found : C, 79.64 ; H, 9.87.

M. w. : (Rast method) 296 ; Calcd., 302.

Sample 2. Found : C, 79.46 ; H, 9.93.

M. w. : (Rast method) 300 ; Calcd., 302.

更にこの分離酸について紫外線吸収スペクトル, 分解生成物, 及びその誘導体は明らかにデキストロピマル酸と全く同一であることを証明することが出来た。

第 8 項 辺材樹脂酸中のデヒドロアビエチン酸について

Maleic anhydride-reactive の酸を除いた辺材樹脂酸の紫外線吸収スペクトルは次の

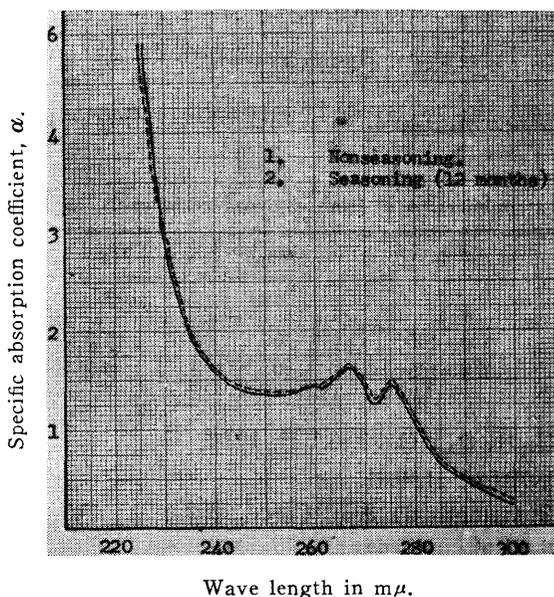


Fig 4-8. Ultraviolet absorption spectra of maleic anhydride-reactive and pimarinic-type acids free sapwood-resin acids

如くで、デヒドロアビエチン酸が、Primary acid として含まれていることが明らかに認められた。

前章までに記述したデヒドロアビエチン酸の単離確認法を適用した結果は、伐採直後と12ヶ月乾枯した辺材樹脂酸からは、共に6-スルフォデヒドロアビエチン酸の諸性状を満足する酸を単離し得た。

またこのスルフォン化酸を、脱スルフォン化すれば次表の如き結果が得られる。

Table 4-7. Character of dehydroabietic acid from sapwood-resin acids

Sample	Seasoning	m p.	$[\alpha]_D^{24}$	Yield
Sapwood-resin acid	Months	°C	o	%
1	0	173—175	-62	2.0
2	12	174—176	-63	2.1

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{28}O_2$: C, 79.94 ; H, 9.40.

Sample 1. Found : C, 79.81 ; H, 9.30.
M. w. : (Rast method) 291 ; Calcd., 300.

Sample 2. Found : C, 79.80 ; H, 9.34.
M. w. : (Rast method) 295 ; Calcd., 300.

紫外線吸収スペクトルは次図の如く全く同じである。

これ等の性状から本酸は明らかにデヒドロアビエチン酸であることを確認し得た。

辺材樹脂に対するデヒドロアビエチン酸の含有量は 275.7 mμ と 280 mμ における純粋な酸と Maleic anhydride-unreactive acids と、此の酸から更に Pimarinic-type acids を除いた酸の比吸光係数の差を求め、此の差から次式により算出した。

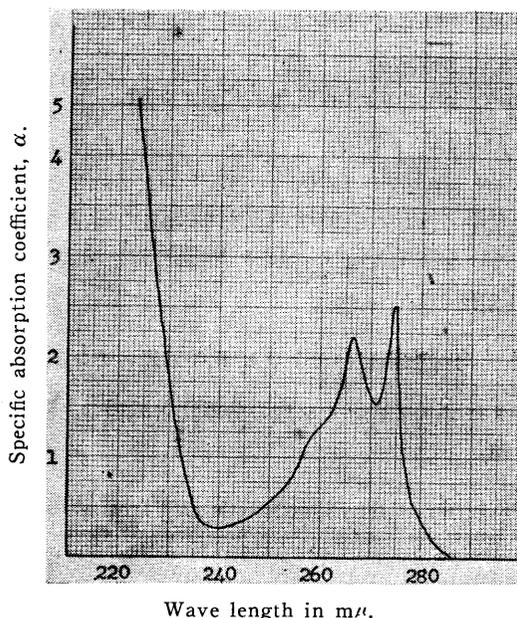


Fig 4-9. Ultraviolet absorption spectra (identical) of dehydroabietic acid from nonseasoning and seasoned sapwood-resin acids.

1) Maleic anhydride-unreactive acids と純粹なデヒドロアビエチン酸との場合

i) 伐採直後の辺材樹脂酸中のデヒドロアビエチン酸の含有量%

$$\frac{\Delta\alpha'(275.7 \text{ m}\mu - 280 \text{ m}\mu)}{\Delta\alpha(275.7 \text{ m}\mu - 280 \text{ m}\mu)} \text{ 試料} \times 100 = \frac{1.358 - 1.136}{2.53 - 0.32} \times 100$$

$$= \frac{0.222}{2.21} \times 100 = 10.04$$

ii) 乾枯 12 ヶ月の辺材樹脂酸中のデヒドロアビエチン酸の含有量%

$$\frac{\Delta\alpha'(275.7 \text{ m}\mu - 280 \text{ m}\mu)}{\Delta\alpha(275.7 \text{ m}\mu - 280 \text{ m}\mu)} \text{ 試料} \times 100 = \frac{1.358 - 1.116}{2.53 - 0.32} \times 100$$

$$= \frac{0.227}{2.21} \times 100 = 10.29$$

2) Maleic anhydride-reactive acids 及び Pimaric-type acids を除いた酸と純粹なデヒドロアビエチン酸との場合

i) 伐採直後の辺材樹脂酸中のデヒドロアビエチン酸の含有量%

$$\frac{\Delta\alpha'(275.7 \text{ m}\mu - 280 \text{ m}\mu)}{\Delta\alpha(275.7 \text{ m}\mu - 280 \text{ m}\mu)} \text{ 試料} \times 100 = \frac{1.462 - 1.111}{2.53 - 0.32} \times 100$$

$$= \frac{0.371}{2.21} \times 100 = 16.83$$

ii) 乾枯 12 ヶ月の辺材樹脂酸中のデヒドロアビエチン酸の含有量 %

$$\frac{\Delta\alpha'(275.7\text{ m}\mu-280\text{ m}\mu)}{\Delta\alpha(275.7\text{ m}\mu-280\text{ m}\mu)\text{デヒドロアビエチン酸}} \times 100 = \frac{1.493-1.114}{2.53-0.32} \times 100$$

$$= \frac{0.379}{2.21} \times 100 = 17.14$$

以上の結果から伐採直後と 12 ヶ月 乾枯の 辺材樹脂酸 に対する デヒドロアビエチン 酸 は, 3.5~3.6 % 含まれている結果となり, 12 ヶ月 間の乾枯によつても デヒドロアビエチン 酸の増加は認められなかつた。

第 9 項 辺材樹脂酸のテトラヒドロアビエチン酸について

前章に記載したテトラヒドロアビエチン酸の分離法と同様の方法で分離した酸は次表の如き性状と収率を示した。

Table 4-8. Character of tetrahydroabietic acid from sapwood-resin acids.

Sample	Seasoning	m.p.	$[\alpha]_D^{24}$	Yield
Sapwood-resin acid	Months	°C	°	%
1	0	180—183	- 6.0	9.0
2	12	181—184	- 6.2	8.6

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{34}O_2$: C, 78.36 ; H, 11.19.

Sample 1. Found : C, 78.40 ; H, 11.10.

M. w. : (Rast method) 300 ; Calcd., 306.

Sample 2. Found : C, 78.31 ; H, 11.31.

M. w. : (Rast method) 299 ; Calcd., 306.

この酸について紫外線吸収スペクトル及び誘導体を検討した結果, テトラヒドロアビエチン酸であることを確認し得た。

12 ヶ月 間の乾枯によつても 余りその含有量に 変化は認められない。

第 10 項 辺材樹脂酸のデヒドロアビエチン酸について

前章に行つたデヒドロアビエチン酸の分離法を適用して次表の如き 白色長方形板状結晶の酸を分離した。

Table 4-9. Character of dihydroabietic acid from sapwood-resin acids

Sample	Seasoning	m p.	$[\alpha]_D^{24}$	Yield
Sapwood-resin acid	Months	°C	°	%
1	0	131—132	- 4.5	8.0
2	12	130—132	- 4.3	8.4

Anal Calcd. for $C_{20}H_{32}O_2$: C, 78.88 ; H, 10.60.

Sample 1. Found : C, 78.78 ; H, 10.68.
M. w. : (Rast method) 298 ; Calcd., 304.

Sample 2. Found : C, 78.90 ; H, 10.55.
M. w. : (Rast method) 301 ; Calcd., 304.

本酸の紫外線吸収スペクトルと、加水分解生成物は、前章と同じであつた結果から、ジヒドロアビエチン酸のラクトンであることを確認し得た。

第 7 節 摘 要 及 び 考 察

伐採直後と 12 ヶ月 乾枯したアカマツ材の辺材部の樹脂酸の組成を究明した結果と、第 2 章のオレオレジンの樹脂酸の組成とを比較するために併記すると次表の如くである。

Table 4-10. Composition of sapwood and oleoresin acids.

Sample (rasin acid)	Sapwood		Oleoresin
	0	12	0
Seasoning (months)			
Maleic anhydride-reactive acids	65.2%	65.0%	80.9%
Levopimaric acid	3.8	0.2	42.6
Abietic acid	37.0	40.3	17.0
Neoabietic acid	23.0	23.2	15.9
Palustric acid	1.0	0.8	5.0
Loss	0.4	0.5	0.4
Maleic anhydride-unreactive acids	34.8	35.0	19.1
Pimaric-type acids	14.0	14.0	12.0
Isodextropimaric acid	7.5	7.5	6.5
Dextropimaric acid	6.5	6.5	5.5
Abietic-type acids	20.8	21.0	7.1
Dehydroabietic acid	3.5	3.6	2.0
Dihydroabietic acid	8.0	8.4	2.3
Tetrahydroabietic acid	9.0	8.6	2.5
Loss	0.3	0.4	0.3

辺材樹脂酸は乾枯を行うと行わないに限らず、その組成には大差が認められないが、Two double-bond abietic type acids のレボピマル酸のみが殆んど異性化され消失して、アビエチン酸が増加されている。Maleic anhydride-unreactive acids 中のピマル酸型の酸及びジヒドロ、ヒドロアビエチン酸は変化が認められず乾枯により Disproportionation は明らかに進んでいないと推定される。

第 2 章のオレオレジン樹脂酸の組成と比較すると極度にレボピマル酸の含有量が少く、それに相反してアビエチン酸、ネオアビエチン酸の量が多い。更にレボピマル酸がアビエチン酸へ異性化する中間体と考えられるパルストリン酸も少い。この様に辺材樹脂酸中の不安定なレボピマル酸、パルストリン酸が、アビエチン酸に異性化していると推察される。

結果は、材幹中での期間の相違によるのみでなく、樹液の pH か、何かの生理作用の差と考えられる。

ピマル酸型の酸、即ちイソデキストロ-、デキストロピマル酸は、夫々約 1% づつ含有率が高いが、デヒドロ-及びヒドロアビエチン酸型の酸は、その含有量は、1.5%、6% 増加している。このことは最も新しいオレオレジン樹脂酸と辺材樹脂酸のピマル酸型の酸は、余り大差なく、デヒドロ-及びヒドロアビエチン酸の含有量は材幹中で Two double-bond abietic-type acids が Disproportionation しているが如き結果である。

これを要するに、オレオレジンの樹脂酸と辺材樹脂酸とは組成が極めて異り、単なる材幹中での新旧の差による異性化又は変質のみとは考えられず、植物生体内での生理的機構の相違に起因するものと推考される。

第 5 章 亜硫酸蒸解による辺材樹脂酸の変化について

著者等は樹脂障害に関しての一連の研究において、アカマツ辺材樹脂の亜硫酸蒸解による化学組成の変化¹⁾及び溶出の理論⁵⁷⁾を明らかにし、樹脂障害に関与する材幹樹脂は、主として辺材樹脂であり、その他に心材樹脂の一部の脂肪酸が溶出はするが余りに問題とならないことを実証した。

更に、各種のピッチ形成の成分を配合して人為的にはピッチの作製を行つた報告でも、辺材樹脂は、亜硫酸蒸解されると初めて極度の障害を惹起することも確認した。斯くの如くその真相の根本的な研究を行うには、辺材樹脂中の樹脂酸の蒸解による組成の変化を追究することにより、窺知することが可能である。

ここにおいて著者は、第 1 章で著者等が仮称した、ピッチアビエチン酸^{2,3)}と前章において明らかにした伐採直後と、12 ヶ月 乾枯した辺材樹脂を亜硫酸蒸解に附し、それに含まれる各種の樹脂酸の組成の変化を、前述の分離定量法により究明し、前章の蒸解前の辺材樹脂酸と、第 3 章の蒸解して得た、オレオレジンの樹脂酸及び第 1 章のピッチアビエチン酸との関係と比較検討して樹脂障害の真相を究明することが出来た。

第 1 節 試料の調製

前章にのべた伐採直後と 12 ヶ月 乾枯した 30 年生アカマツの辺材樹脂 400 g を脱脂綿 200 g に均等に附着せしめオートクレーブを用いて、第 3 章第 1 節に記述した蒸解条件で蒸解を行い取得した 300 g の赤褐色樹脂を試料に供した。

第 2 節 蒸解した辺材樹脂の樹脂酸の分離

前章と同じくテクロヘキシルアミン塩法で分離したが、その樹脂酸は伐採直後の樹脂に対して 25%、12 ヶ月 乾枯した樹脂酸に対して 60.5% の収率で分離し得た。

第 3 節 辺材樹脂酸の蒸解による化学的性質

亜硫酸蒸解を行つた辺材樹脂から分離した結晶性酸は樹脂酸の性状を呈し、分子量 302 及び元素分析値 $C_{20}H_{30}O_2$ を満足し、次表の如き特性を示し、ピッチアビエチン酸と略一致した。