

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 :

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、樹脂障害に關与する材幹樹脂は、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400gを脱脂綿200g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300g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。

Table 5-1. Character of sulfite cooking sapwood-resin acids

Sample Sulfite cooking sapwood-resin acids	Seasoning	m.p.	$[\alpha]_D^{24}$
	Months	°C	°
1	0	158-160	-28.1
2	12	158-160	-28.3

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{32}O_2$; C, 79.37; H, 10.00.

Sample 1. Found: C, 79.29; H, 9.96.

M. w.: (Rast method) 301; Calcd., 302.

Sample 2. Found: C, 79.31; H, 9.94.

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

第4節 蒸解により得た辺材樹脂酸の脱水素化

前章と同じ方法でゼレン乾溜を行った結果純粋なレテンを伐採直後と12ヶ月乾枯の樹脂酸の蒸解生成物に対して、50%, 51%の得量で得た。

第5節 蒸解により得た辺材樹脂酸の紫外線吸収スペクトル

伐採直後と12ヶ月乾枯の辺材樹脂酸は亜硫酸蒸解によつて全く同一の紫外線吸収スペクトルをあたえたがその結果は次図の如くである。

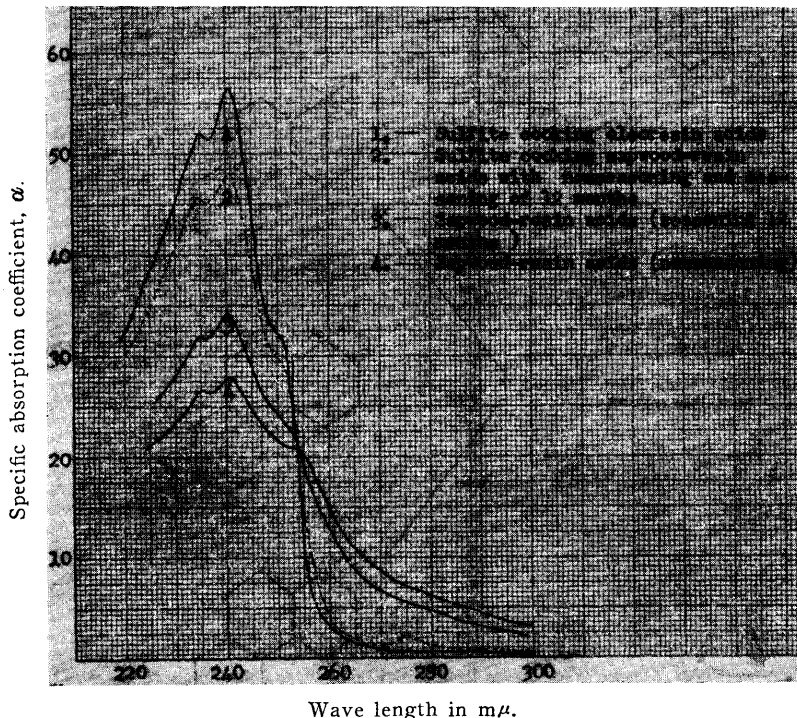
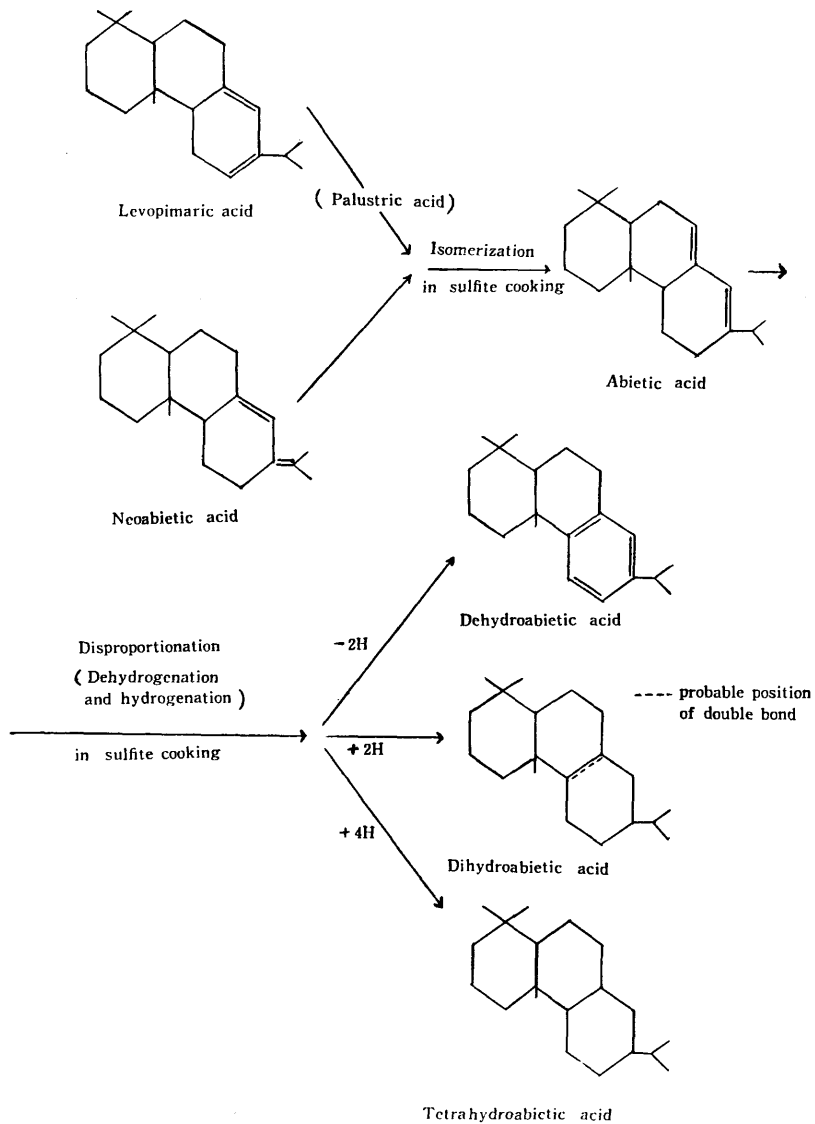


Fig 5-1. Ultraviolet absorption spectra of of sulfite cooking sapwood resin acids and sulfite cooking oleoresin acids.

上図の吸収スペクトルは前章の辺材樹脂酸と同じ $241\text{ m}\mu$ に最大吸収帯を有するが、比吸収係数、 $\alpha 48$ で高く、蒸解による異性化によつてアビエチン酸が増成されたことが明らかである。更に $275\text{ m}\mu$ に比吸収係数、 $\alpha 2.4$ の吸収帯が表われ、これらの吸収曲線は第1章のピッチアビエチン酸のスペクトルと殆んど同一である。亜硫酸蒸解を行ったオレオレジンの樹脂酸は、第2章、第5節にのべた如く $241\text{ m}\mu$ にのみ吸収ピークを有し、その比吸収係数、 $\alpha 56.2$ で極めて高く、 $257\text{ m}\mu$ の吸収帯は認められず、明らかに辺材樹脂酸

Scheme 5-1 Isomerization and disproportionation of sapwood resin acid in sulfite cooking process.



の蒸解による異性化生成物と異なつた結果である。このことはオレオレジンに蒸解によつて Two double-bond abietic-type acids の主成分であるレボピマル酸, ネオアビエチン酸, 及びパルストリン酸がアビエチン酸に異性化する反応が主体で, Disproportionation は余り行なわれず, これに反し辺材樹脂酸は Two double-bond abietic-type acids がアビエチン酸に異性化されると同時に Disproportionation も行われたためであり, 次節の分析の結果ともよく一致するものである。

これ故に辺材樹脂酸は亜硫酸蒸解により異性化反応と, Disproportionation が同時に行われて, ピッチアビエチン酸となり, ピッチの主体となると見做された。その反応機構は前図の如し。

第 6 節 蒸解により得た辺材樹脂酸の組成

乾枯の期間を異にする, 辺材樹脂を亜硫酸蒸解に付して分離した樹脂酸の性状及び紫外線吸収スペクトルは, 第 1 章第 5 節に述べた如くピッチアビエチン酸と全く同一であつたが, その組成を第 1 章第 6 節のピッチアビエチン酸の組成の分離, 確認, 及び定量法に準拠して, 分析した結果はこれ又明らかに殆んどピッチアビエチン酸の組成に近似した次表の如き値を得た。

Table 5-2. Composition of sulfite cooking sapwood-resin acids.

Sample (resin acid)	Sulfite cooking sapwood	
Seasoning (months)	0	12
Maleic anhydride-reactive acids	56.9 %	57.0 %
Levopimaric acid	Trace	Trace
Abietic acid	56.4	56.5
Neoabietic acid	Trace	Trace
Palustric acid	Trace	Trace
Loss	0.5	0.5
Maleic anhydride-unreactive acids	43.1	43.0
Pimaric-type acids	14.1	14.1
Isodextropimaric acid	7.6	7.5
Dextropimaric acid	6.5	6.6
Abietic-type acids	29.0	28.9
Dehydroabietic acid	5.8	5.9
Dihydroabietic acid	10.5	10.3
Tetrahydroabietic acid	12.3	12.4
Loss	0.4	0.3

上表の結果から辺材樹脂を亜硫酸蒸解して得た樹脂酸の化学的性状, 吸収スペクトル及び組成は乾枯の期間に関せず殆んど同一と見做し得る結果を得た。

第 7 節 摘要及び考察

本章の辺材樹脂を亜硫酸蒸解して得た樹脂酸の組成を, 第一章のピッチアビエチン酸, 第三章の蒸解されたオレオレジンの樹脂酸, 及び第四章の辺材樹脂酸を比較のために併記すると次表の如くである。

Table 5—3. Composition of resin acids.

Sample (resin acid)	Sulfite cooking sapwood		Sapwood		Sulfite cooking oleo-resin	Pitch abietic acid
	0	12	0	12		
Seasoning (months)	0	12	0	12		
Maleic anhydride-reactive acids	56.9%	57.0%	65.2%	65.0%	75.7%	56.8%
Levopimaric acid	Trace	Trace	3.8	0.2	Trace	Trace
Abietic acid	56.4	56.5	37.0	40.3	75.2	56.4
Neoabietic acid	Trace	Trace	23.0	23.2	Trace	Trace
Palustric acid	//	//	1.0	0.8	//	//
Loss	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.4
Maleic anhydride-unreactive acids	43.1	43.0	34.8	35.0	24.3	43.2
Pimaric-type acids	14.1	14.1	14.0	14.0	12.1	14.1
Isodextropimaric acid	7.6	7.5	7.5	7.5	6.6	7.5
Dextropimaric acid	6.5	6.6	6.5	6.5	5.5	6.6
Abietic-type acids	29.0	28.9	20.8	21.0	12.2	29.1
Dehydroabietic acid	5.8	5.9	3.5	3.6	3.6	6.0
Dihydroabietic acid	10.5	10.3	8.0	8.4	4.0	10.4
Tetrahydroabietic acid	12.3	12.4	9.0	8.6	4.2	12.4
Loss	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3

上表の結果から乾枯を異にした辺材樹脂酸は亜硫酸蒸解によつて全く類似した組成を与えて、その値もピッチアビエチン酸の分析値とよく一致している。

Two double-bond abietic-type acids は蒸解を行わない辺材樹脂及び蒸解したオレオレジンの樹脂酸の値より低く、これと相対的な値を示す Maleic anhydride-unreactive acids は高い。このことは亜硫酸蒸解によつて Two double-bond abietic-type acids 中のレポピマル酸、ネオアビエチン酸及びパルストリン酸が、アビエチン酸に異性化する反応が主として行なわれたもので、この結果、上記の三つの酸が消失し、アビエチン酸が増成されている。

オレオレジンを蒸解して得た樹脂酸のアビエチン酸の含有量が極めて多いのはアビエチン酸に異性化されるレポピマル酸等が多く含まれ、これが蒸解異性化されたためであり、同時に行われるべきアビエチン酸の Disproportionation がオレオレジンの蒸解の時は余り進行しないからであると考えられ、その結果、Disproportionation による生成物の増加が余り認められない。

しかし 辺材樹脂酸は蒸解によつてアビエチン酸への異性化反応とアビエチン酸の Disproportionation が同時に行われ、それ故に Maleic anhydride-unreactive acids 中にデヒドロ及び、ヒドロアビエチン酸が増成されている。この結果は辺材樹脂及びオレオレジンを蒸解した際に得られる樹脂酸について第5節に述べた。紫外線吸収スペクトルでも明らかな如く、241 m μ の吸収ピークの比吸光係数、 α がオレオレジンの蒸解した樹脂酸に高く、275 m μ に吸収ピークが出現しないこととよく一致するものである。ピマル酸型の酸は加熱及び酸に対して安定であるので亜硫酸蒸解によつて殆んど変らない。

ここにおいて辺材樹脂酸の亜硫酸蒸解による Isomerization と Disproportionation の機構を詳細に検討するために、辺材樹脂に含有している、個々の純粋な樹脂酸を蒸解し、

その組成の変動を光学的な特性より究明し次表の如き結果を得たことを報告⁵⁸⁾した。

Table 5—4. Datas on sulfite cooking isomerization of resin acids.

Resin acid Sulfite cooking (hrs)	Abietic acid		Levopimaric acid		Neoabietic acid		Dehydroabietic acid		Tetrahydroabietic acid	
	$[\alpha]_D^{24}$	241m μ α	$[\alpha]_D^{24}$	241m μ α	$[\alpha]_D^{24}$	241m μ α	$[\alpha]_D^{24}$	241m μ α	$[\alpha]_D^{24}$	241m μ α
0	-104.1°	76.8	-275.0°	0	+159.0°	—	+62.0°	—	+6	—
1/2	-103.0	76.6	-220.1	15	+151.3	—	+61.8	—	—	—
3/4	-102.1	76.2	-205.2	21	—	—	—	—	—	—
1	-101.6	75.8	-180.6	23	+135.2	—	+62.0	—	+6	—
2	- 95.2	75.4	-105.4	28	+ 90.3	68	—	—	—	—
3	- 95.4	74.8	- 43.3	45	0	36	+61.8	—	—	—
4	- 95.1	74.4	- 21.5	50	- 35.2	44	—	—	+6	—
5	- 94.3	74.1	- 20.6	51	- 55.0	48	—	—	—	—
6	- 93.8	73.9	- 19.8	54	- 68.4	58	+61.5	—	—	—
7	- 93.5	74.0	- 15.2	57	- 82.8	59	—	—	—	—
8	- 94.2	74.0	- 15.5	57	- 85.4	59	+61.6	—	+6	—

上表から共扼二重結合を、フェナンスレン骨核内に有するか、核に直結している側鎖に有するアビエチン酸、レボヒマル酸及びネオアビエチン酸のみが亜硫酸蒸解により異性化され、比旋光度及び紫外線吸収曲線が変化するが、蒸解末期になるといずれも一定の特性を示し、比吸光係数、 α は57~74°の高い値であることから、主としてアビエチン酸に異性化されていると共に、此の酸の一部は Disproportionation され、割合に一定した平衡混合物となつていと推定される。

これ等の酸の Disproportionation によつて生ずるデヒドロアビエチン酸の如き、芳香族の6員環をフェナンスレン核内に有するデヒドロアビエチン酸及び、完全に脱水素されたテトラヒドロアビエチン酸も又安定で殆んど光学的性状に変化は認められなかつた。更にデキストロ-及びイソデキストロピマル酸の如き、ピマル酸型の酸は加熱及び酸に極めて安定なため蒸解によつても全く変化は認められなかつた。

辺材樹脂を蒸解して得た樹脂酸はピッチアビエチン酸と同じく旋光度 -28° 、波長241m μ と275m μ に比吸光係数、 α 48, 2.4の吸収帯を有する安定な樹脂酸で、これ等の酸を再度亜硫酸蒸解を行つても、又は氷酢酸を溶媒として、これが沸点のもとで熱、及び酸による異性化を行つても比旋光度及び紫外線吸収スペクトルは殆んど変化しなかつた。

辺材樹脂酸の成分である共扼二重結合を有するアビエチン酸型の酸は亜硫酸蒸解により比旋光度及び紫外線吸収スペクトルの241m μ の比吸光係数、 α は割合に一定な値となり、他の共扼二重結合を有しないアビエチン酸型とピマル酸型の酸は蒸解により比旋光度及び吸収スペクトルに変化は認められなかつたので、これ等の樹脂酸が或る組成で混合、混在している辺材樹脂酸は、当然蒸解によつて安定な平衡混合酸となる。

比旋光度が -28° の値を示すのは Disproportionation によつて右旋性デヒドロアビエチン酸等が増成され、左旋性アビエチン酸等の値を相殺する結果と考えられる。

以上の結果から亜硫酸蒸解によつて辺材に含有する樹脂酸は異性化と同時に Disproportionation も平行して行われ、ピッチアビエチン酸となり、ピッチトラブルの主因物質となることを確認した。

第 6 章 心材の樹脂酸について

針葉樹、特にマツ属の心材部は材質的には着色材で含水率が低く、生活機能を停止しているか、又は枯死した細胞から形成されているが、化学的には樹脂量が極めて多く含まれ、オレオレジン及び辺材樹脂とは、その組成は明らかに異つてゐることを著者等^{1,25)} は明らかにした。

更にアカマツ心材樹脂の化学的組成について乾枯及び樹令による相違¹⁾ をも報告したと共に、人為的にピッチを作成すること¹⁾ により、心材樹脂が極度に樹脂障害を起すことも確認した。

しかし心材部は亜硫酸蒸解によつて、蒸解されず、ノリットとして除かれるのであるが、その含有樹脂酸は如何に変動し障害に関与するかは全く不明であり、残された興味深い問題である。

本章において著者は材幹樹脂酸の一つとして第 1, 第 4 章の辺材樹脂酸並に、第 2 章のオレオレジンの樹脂酸とを比較対照するため伐採直後、及び 12 ヶ月 乾枯した同一材の心材樹脂酸について、辺材樹脂酸と同様の実験を行い、其の組成を明らかにすると共に、辺材樹脂酸並びにピッチアビエチン酸との関係を明確にし、先に著者等が研究した樹脂障害に及ぼす効果を学術的に深く追究した。

第 1 節 供 試 料

試料は第 4 章、第 1 節の樹令 30 年生のアカマツ材の心材部を窒素気流中でエーテルで抽出した赤褐色の樹脂である。

第 2 節 心材樹脂酸の分離

前章まで行つたチクロヘキシルアミン塩法を用いて実験した結果、伐採直後及び 12 ヶ月 乾枯した心材樹脂に対して 68.9, 73.0% の収率で分離した。

第 3 節 心材樹脂酸の化学的性質

心材樹脂より分離した結晶性酸は樹脂酸の諸化学的性状を呈し、分子量 302, 元素分析値 $C_{20}H_{30}O_2$ を満足する次表の如き特性を有する樹脂酸である。

Table 6—1. Character of heartwood-resin acids.

Sample	Seasoning	m. p.	$[\alpha]_D^{24}$
Heartwood resin acid	(months)	°C	°
1	0	157—160	—29.2
2	12	157—160	—28.0