

## 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 :

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<sup>1,25)</sup> 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<sup>1)</sup> をも報告したと共に、人為的にピッチを作成すること<sup>1)</sup> 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

Anal. Calcd. for  $C_{20}H_{30}O_2$ ; C, 79.37; H, 10.00.

Sample 1. Found: C, 79.48; H, 9.92.

M. w.: (Rast method) 293; Calcd., 302.

Sample 2. Found: C, 79.32; H, 10.03.

M. w.: (Rast method) 305; Calcd., 302.

#### 第4節 心材樹脂酸の脱水素化

前章にのべた方法と同じく、ゼレン乾溜を行つた結果、レテンを伐採直後、及び12ヶ月乾枯した心材樹脂酸に対して共に50%の収率で得た。

#### 第5節 心材樹脂酸の紫外線吸収スペクトル

伐採直後及び12ヶ月乾枯した、心材樹脂酸の紫外線吸収スペクトルは共に、241 m $\mu$ の波長部に比吸光係数、 $\alpha$  48.0-48.1と275 m $\mu$ に $\alpha$  2.4の吸収帯を有する同一吸収曲線で右図の通りである。

図において心材樹脂酸は乾枯による吸収曲線の変化は認められず、安定した樹脂酸の組成である。更に241, 275 m $\mu$ の比吸光係数 $\alpha$ の値は前章の亜硫酸蒸解の辺材樹脂酸及び、第1章のピッチアビエチン酸のそれと殆んど同一値を示し、241 m $\mu$ の吸収帯はアビエチン酸、275 m $\mu$ の吸収帯は、デヒドロアビエチン酸の含有に由来するものである。このことは心材樹脂酸が細胞機能を

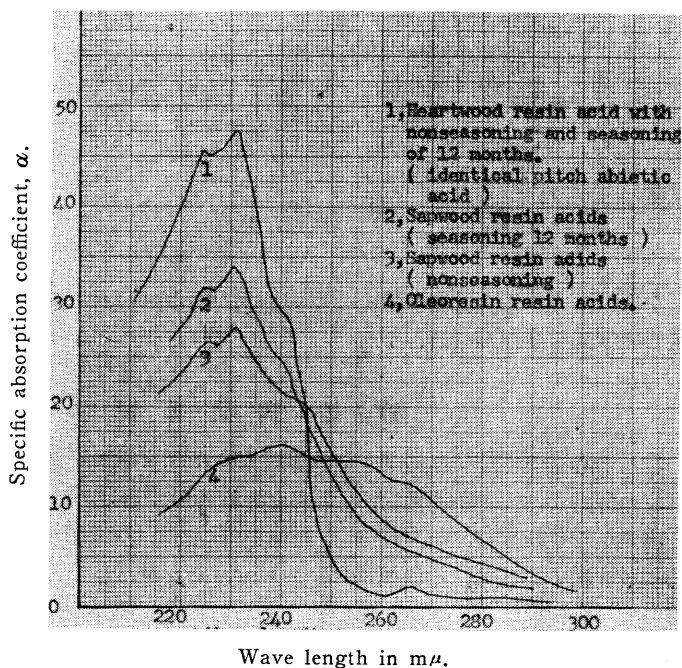


Fig 6-1. Ultraviolet absorption spectra of heartwood, sapwood and oleoresin acids.

停止した組織中に含まれ、長月日を経ているため、材幹中で辺材樹脂に相当する樹脂酸の異性化と同時に一部 Disproportionation が行われて、心材特定の樹脂酸の割合になっているものと推定される。

#### 第6節 心材樹脂酸の組成

心材樹脂酸は乾枯の期間の差異によつても化学的性状や紫外線吸収スペクトルには変化を認めず、又亜硫酸蒸解後の辺材樹脂酸及びピッチアビエチン酸とも殆んど同一であつた。

更にその組成を第1章第6節のピッチアビエチン酸の分析法に準拠して、個々の樹脂酸に亘つて、分離確認と同時に定量を行つた結果は、ピッチアビエチン酸の組成に極めて近似した次表の如き値を得た。

Table 6—1. Composition of heartwood resin acids.

Sample		Heartwood resin acid	
Seasoning (months)		0	12
Maleic anhydride-reactive acids		56.5 %	56.7 %
	Levopimaric acid	Trace	Trace
	Abietic acid	55.8	55.4
	Neoabietic acid	Trace	Trace
	Palustric acid	//	//
	Loss	0.7	1.3
Maleic anhydride-unreactive acids		43.5	43.3
	Pimaric-type acids	14.2	14.3
	Isodextropimaric acid	7.7	7.6
	Dextropimaric acid	6.5	6.7
	Abietic-type acids	29.3	29.0
	Dehydroabietic acid	6.0	6.1
	Dihydroabietic acid	10.4	10.1
	Tetrahydroabietic acid	12.5	12.3
	Loss	0.4	0.5

上表の結果から心材樹脂酸は化学的性状、吸収スペクトル及び組成は乾枯によつて何等差異は認められなかつた。

### 第7節 摘要及び考察

前章の心材の樹脂酸の組成を第1章のピッチアビエチン酸、第2章のオレオレジンの樹脂酸及び、第4章の辺材樹脂酸の組成と比較対照するために併記すると次表の如くである。

次表から伐採直後、及び12ヶ月乾枯を行つた心材の樹脂酸は全く近似した組成であり、特に興味深いことは、その値がピッチアビエチン酸、ひいては辺材樹脂酸を蒸解して得た樹脂酸の分析値とよく類似していることである。この事実は辺材部の細胞が枯死するか、又は生活機能を極度に衰微し、心材化した後年月を経過することにより含有樹脂酸が最も安定した樹脂酸の組成を示すまで異性化と、Disproportionationが進行し、辺材を蒸解した際に得らるるが如き安定な平衡混合酸となつている。かくの如く樹幹内部で上記の反応が進んでいる現象は、単に樹脂含有の細胞の新旧の差によるのみでなく植物生化学的に何等かの生理機構が関与しているものと考えられる。

心材樹脂酸をオレオレジン及び辺材の樹脂酸と比較すると、Two double-bond abietic-type acidsは最も少ないが、これ等の酸に属するレボピマル酸は、オレオレジンの樹脂酸には極めて多量に含まれ、辺材樹脂酸は僅少で心材の樹脂酸は全然含有されていない、レボピマル酸がアビエチン酸に異性化する中間体と考えられる。パルストリン酸も、レボピマル酸と同様な傾向はあるが、その含有ははるかに少い。ネオアビエチン酸は辺材の樹脂

Table 6—2. Composition of resin acids.

Sample (resin acid)	Heartwood		Sapwood		Oleo-resin	Pitch abietic acid
	0	12	0	12		
Seasoning (months)	0	12	0	12		
Maleic anhydride-reactive acids	56.5%	56.7%	65.2%	65.0%	80.9%	56.8%
Levopimaric acid	Trace	Trace	3.8	0.2	42.6	Trace
Abietic acid	55.8	55.9	37.0	40.3	17.0	56.4
Neoabietic acid	Trace	Trace	23.0	23.2	15.9	Trace
Palustric acid	Trace	Trace	1.0	0.8	5.0	Trace
Loss	0.7	0.8	0.4	0.5	0.4	0.4
Maleic anhydride-unreactive acids	43.5	43.3	34.8	35.0	19.1	43.2
Pimaric-type acids	14.2	14.3	14.0	14.0	12.0	14.1
Isodextropimaric acid	7.7	7.6	7.5	7.5	6.5	7.5
Dextropimaric acid	6.5	6.7	6.5	6.5	5.5	6.6
Abietic-type acids	29.3	29.0	20.8	21.0	7.1	29.1
Dehydroabietic acid	6.0	6.1	3.5	3.6	2.0	6.0
Dihydroabietic acid	10.4	10.1	8.0	8.4	2.3	10.4
Tetrahydroabietic acid	12.5	12.3	9.0	8.6	2.5	12.4
Loss	0.4	0.5	0.3	0.4	0.3	0.3

酸に最も多く含まれ、次にオレオレジンの樹脂酸であるが、心材の樹脂酸には全然認められず、完全にアビエチン酸に異性化されている。それ故にアビエチン酸の含有量は、心材の樹脂酸に甚しく多く含まれ、上記二者の酸が異性化され、アビエチン酸の量を増生したものである。その異性化の程度は辺材、オレオレジンの樹脂酸の順である。

Maleic anhydride-unreactive acids は Two double-bond abietic-type acids と全く対称的に心材樹脂酸に多く、次いで辺材樹脂酸となり、オレオレジンの樹脂酸は最少である。此の酸に含まれているピマル酸型の酸は、各樹脂酸に大差はないが、オレオレジン樹脂酸のイソデキストロピマル及びデキストロピマル酸が夫々1%少いのみであり、材幹の差によつて変動は認め難い。このことは、これ等の酸が極度に安定な樹脂酸であることから当然である。

Two double-bond abietic acids が Disproportionation されて生成したと考えられるデヒドロ-及び、ヒドロアビエチン酸は、心材、辺材及びオレオレジンの樹脂酸の順に減少し特に、心材及び辺材の樹脂酸に多い。このことは材幹樹脂酸が材幹中で既に Disproportionation され、その程度は辺材樹脂酸より心材樹脂酸が進んでいる。

これらの分析結果は第5節の紫外線吸収スペクトルでもよく察知されるところである。

以上の結果から心材樹脂酸は、材幹中で長年月の期間に、辺材樹脂酸が亜硫酸蒸解された場合と同程度の異性化及び Disproportionation が行われ、極度に安定な組成割合になつているものと考えられ、その反応機構は植物化学見地からも意義深いものであるが全く未知の分野である。

## 第7章 亜硫酸蒸解による心材樹脂酸とノットの樹脂酸について

著者等は心材樹脂<sup>29)</sup>とこれを亜硫酸蒸解を行つて得た樹脂の組成の変化<sup>1)</sup>を究明し、併