

スギ穿孔性害虫被害材変色部の化学的特異性

島田謹爾⁽¹⁾・西田篤実⁽²⁾・高野 勲⁽³⁾・宇佐見国典⁽⁴⁾Kinji SHIMADA, Atsumi NISHIDA, Isao TAKANO and Kuninori
USAMI: Chemical Characteristics of Discoloured Wood
of Sugi (*Cryptomeria japonica*)
Damaged by the Wood Boring Insects

要旨: スギノアカネトラカミキリ (*Anaglyptus subfasciatus*), スギザイノタマバエ (*Resseliella odai*) およびヒノキカワモグリガ (*Epinotia granitalis*) により加害を受けた3種の被害材の変色部およびその他の辺心材部の抽出成分, 1% NaOH 抽出物, リグニンおよび炭水化物の化学的特性を調べた。その結果, 変色部の特徴として, 中性成分のテルペン類の量が著しく増加し, 分子量 (m/z) 204 のセツキテンベン類が多量に含まれていること, フェノール成分では主成分のノルリグナン類が増加し, Agatharesinol が顕著であること, および, 1% NaOH 抽出物が増大し, ポリフェノール類を含んでいることが認められた。変色部のクラソリグニン量および構成糖の組成比は, 辺心材部と比較して顕著な差異が認められなかった。溶媒抽出済み木粉の過マンガン酸カリ酸化分解生成物から, 変色部に p-Hydroxybenzoic acid および縮合構造の指標である Isohemipinic acid, Dehydrodivanillic acid が他の部位に比べて, 多くなる傾向が認められた。前者の要因として, ポリフェノール類の存在が示唆された。また, この分解物の GPC 分析から変色部は, Oligomer/Monomer 比が高く縮合度が高い構造を持つことが推定された。

1. 緒 言

近年スギ, ヒノキ造林木に対しカミキリムシ等の穿孔性害虫による被害が全国的に広がりつつあり大きな問題となっている¹⁾。これらの被害材は材部に変色や腐朽を生じ, 材質の著しい劣化とともに, 利用上の大きな欠点となっている。被害材はまた穿孔性害虫の種類により特徴的な被害形態をとることが明らかにされている²⁾。高橋ら³⁾⁻⁷⁾は穿孔性害虫被害材の異常な変色に関与している成分として各種ノルリグナン類の影響について報告している。

本報告は被害材の材質劣化と化学成分との関係を明らかにすることを主目的として, 代表的な被害材3種について, 加害による変色部および他の辺心材部に分別し, 主に抽出成分およびリグニンの化学構造上の特徴について比較検討を行った。

2. 実 験

2. 1. 試料

スギノアカネトラカミキリ (*Anaglyptus subfasciatus*), スギザイノタマバエ (*Resseliella odai*) およびヒノキカワモグリガ (*Epinotia granitalis*) の加害を受けた3種のスギ被害材を供試料とした。試料の産地, 樹齢, 特徴を Table 1 に示した。各被害材から胸高の位置で円盤をとり, 変色部および変色を受けていない辺心材部, 心材部に分別した後, ウイリーミルで粉碎し, 木粉 (40~60 mesh) を調製し

た。スギノアカネトラカミキリ被害材-1 の変色部は心材部を含むが、他は全て辺材より変色部を採取した。

2. 2. 有機溶媒抽出

ソックスレー抽出器を用い、n-ヘキサンおよびメタノールでそれぞれ8時間逐次抽出を行った。抽出物は減圧下で乾燥後、デシケーター中に保存し各種分析に供した。

2. 3. ガスクロマトグラフィー分析条件

ガスクロマトグラフィーは島津 GC-8 A (FID 検出器) で行った。n-ヘキサン、メタノール抽出物の分析は、ガラスカラム (100×0.2 cm) に充填剤として 3% OV-1 (on Gaschrom Q, 60/80 mesh) を使用した。前者は温度 100~250°C (昇温速度 4°C/min) で、後者は抽出物を Bis (trimethylsilyl)-acetamide および N (Trimethylsilyl)-imidazol で TMS 処理後、150~270°C (5°C/min) で分析を行った。キャリアーガス (N₂) 流量はいずれも 50 ml/min で行った。また、過マンガン酸カリ酸化分解物の分析条件は 3% SP-2100 を充填した 150×0.2 cm のガラスカラムにより、140~250°C (4°C/min) であった。内部標準物質としてピロメリット酸を使用した。

2. 4 過マンガン酸カリ酸化分解

各種被害材より調製した木粉を Fig. 1 に従って分析し、諸星らの方法²²⁾ で酸化分解を行った。

2. 5. その他

GC-MS は日本電子 DC-300 を用い、イオン化電圧 75 eV で分析した。GPC は東洋ソーダ製液体クロマトグラフィー (HLC-802 UR 型) により、カラムは G 2500 H 8/G 1000 H 8 を、溶媒は THF (1.0 ml/min) を使用した。分子量はポリスチレンによる検量線より求めた。¹³C-NMR の測定は日本電子 FT-100 により、また、溶媒に CDCl₃ を用いて行った。

3. 結果と考察

各種被害材の n-ヘキサン、メタノール抽出物量、1% NaOH 抽出物量、リグニン (酸、アルカリ可溶

Table 1. 試料の産地、樹齢および特徴
Properties of samples.

試料 Sample	採取地 Growing district	樹 齢 Wood age (years)	胸高直径 D. B. H (cm)	材 の 特 徴 Comments
スギノアカネトラ カミキリ被害材 Suginoakanetora kamikiri Damaged wood	1 静岡 Shizuoka 2 小田原 Odawara	52 16	18 9	腐朽部 (大) を含む Decayed (large)
スギザイノタマバエ 被害材 Sugizainotamabae Damaged wood	熊本 (向原) Kumamoto	25	15	腐朽部 (小)、ヒノキカワモグリガ 加害部あり Decayed (small) attacked partialy by Hinokika wamoguriga
ヒノキカワモグリガ 被害材 Hinokikawa moguriga Damaged wood	同 上 Kumamoto	23	13	腐朽なし Not decayed

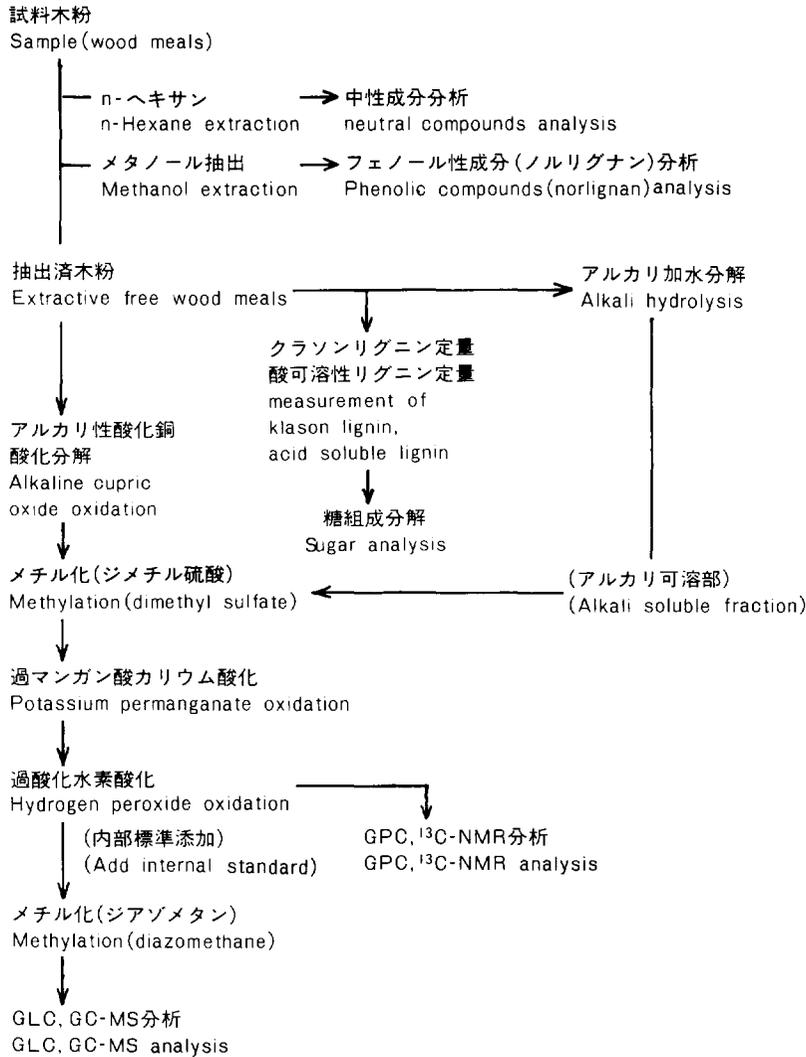


Fig. 1. 分析方法
Flow of analysis.

性を含む)量および糖組成を Table 2 に示した。変色部の抽出物量は他部位に比較していずれも非常に多く、n-ヘキサン抽出量は8~12%に達し、心材部に対し2.4~4.6倍、メタノール抽出量は5~8%で、心材部の1.3~3.9倍およびアルカリ可溶物は22~26%で、心材部の1.5倍を示した。変色部脱脂および1% NaOH抽出済木粉のクラソンリグニン量は心材部のそれと変わらなかったが、変色部の酸可溶性リグニンおよびアルカリ可溶性リグニン量は前者で0.1~0.2%、後方で3~4%増加し、後方で顕著に認められた。一方、構成糖の組成比では、部位間で顕著な差異が認められなかった。

アカネトラカミキリ加害材-1の変色部、および心材部のn-ヘキサン抽出物のガスクロマトグラムの一例を Fig. 2 に示した。また、Table 3 に各成分の質量数(m/z)および標品との比較から同定もしくは推定された成分名を示した。変色部に認められる成分の大部分は心材部のそれとはほぼ類似していた。しか

Table 2. 各種スギ穿孔性害虫被害材の変色部および辺心材部の化学組成
Chemical composition of discoloured wood. (Sugi-damaged woods)

試料 Sample	材部位 Location	抽出物 Extractives (%)		クラソンリグニン Klason lignin (%)		(C) 1% NaOH 抽出物	(D) アルカリ可 溶性リグニン	酸可溶性 リグニン	糖組成 Sugar composition				
		n-ヘキサン n-Hexane	メタノール MeOH	(A) アルカリ 抽出前 A: Before NaOH extract.	(B) アルカリ 抽出後 A: After NaOH extract.	C: 1%-NaOH Extractive (%)	D: Alkali soluble lignin (%)	Acid soluble lignin (%)	Man.	Ara.	Gal.	Xyl.	Glu.
スギノアカネト ラカミキリ 被害材 Suginoakane- torakamikiri (A)	変色部 Discolored	11.75	7.20	31.28	29.35	26.01	9.65	0.6	14.7	2.5	4.9	11.8	66.1
	辺材部 Sapwood	0.30	1.48	33.21	31.43	10.75	5.14	0.3	15.2	2.0	4.5	10.7	67.6
	心材部 Heartwood	4.98	4.60	31.21	29.76	16.72	6.42	0.4	17.0	1.7	3.0	12.1	66.3
スギザイノタマ バエ 被害材 Sugizainota- mabae (T)	変色部 Discolored	8.22	8.26	34.00	36.08	25.13	6.98	0.4	14.1	2.9	4.4	10.0	68.6
	辺材部 Sapwood	0.83	3.18	32.16	35.93	12.90	0.86	0.2	15.1	2.6	3.2	9.3	69.8
	心材部 Heartwood	1.77	2.07	34.42	36.15	13.42	3.12	0.3	13.6	2.3	6.3	11.6	66.2
ヒノキカワモグ リガ 被害材 Hinokikawa- moguriga (H)	変色部 Discolored	11.27	5.48	31.69	31.26	22.11	7.34	0.4	14.1	2.3	4.6	11.6	67.5
	辺材部 Sapwood	0.46	0.52	33.27	33.03	10.24	3.62	0.2	14.3	1.6	3.3	10.8	69.9
	心材部 Heartwood	8.20	4.30	31.11	32.87	16.13	3.54	—	13.1	2.6	5.5	13.3	65.5

Note) % : 対木材値, アルカリ可溶性リグニン $D = A - (100 - C) \times B / 100$, based on wood, Alkali soluble lignin $D = A - (100 - C) \times B / 100$, Man : マンノース Mannose, Ara : アラビノース Arabinose, Gal : ガラクトース Galactose, Xyl : キシロース Xylose, Glu : グルコース Glucose

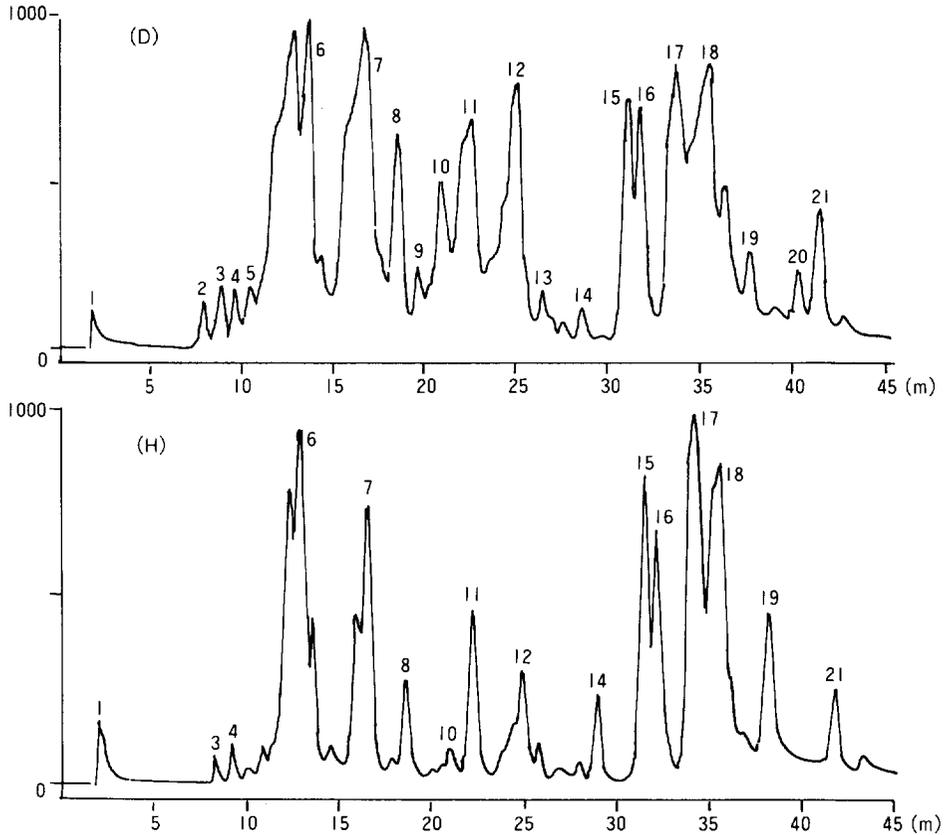


Fig. 2. スギノアカネトラカミキリ被害材-1の変色部 (D) および心材部 (H) の n-ヘキサン抽出物のガスクロマトグラム

Gas chromatograms of n-hexane extracts of discolored-(D) and heart wood (H) separated from Sugi damaged wood (Suginoakanetorakamikiri-1).

Note) 図中の数は Table 3 参照

See Table 3 for the numbers in Fig. 2.

し、量的には前者に非常に多く、特に、質量数 (m/z) 204 の分子イオンを有するセスキテルペン類が多量に含まれていることが特徴的に認められた。ジテルペン類に対するセスキテルペン類の比率は心材部で 1.1 であるのに対し、変色部では 1.9 と約倍に増加した。主成分としては、Cryptomerion, γ -Cadinol, Phyllocladene, Sandaracopimarinal, Sandaracopimarinol, Ferruginol, Sugiol 等の存在が標品との比較から確認された。材組織の顕微鏡観察によると、変色部では仮導管中に多くのヤニ状物質が詰まっている状態が認められ、変色部の色の一部はこれらのヤニ状物質に由来するものと考えられる。スギ材のテルペン類に関しては古くから広範な研究が行われ、多種の成分の存在が報告されている⁹⁾⁻¹⁴⁾ が、モノおよびセスキテルペン類に関する系統的な報告は余り多くない。

スギ材のフェノール成分は心材の色に関与する成分として、多くの成分の化学構造が明らかにされている¹⁵⁾⁻²¹⁾。また、高橋らはスギ被害材のフェノール成分を詳細に分析し、Hinokiresinol, 1, 4-bis-(p-hydroxyphenyl)-butadiene, Yateresinol および Agatharesinol 等のノルリグナン類が被害材の変

Table 3. スギ被害材 (スギノアカネトラカミキリ) の n-ヘキサン抽出物の成分
Chemical components of n-hexane extractives from Sugi-damaged wood (Suginoakanetorakamikiri).

ピーク Peak No.	親イオン Parention (m/z)	化合物 Compounds
2 5 7	} 204	Unknown (Sesquiterpene)
8	218	Cryptomerion
9	220	Unknown
10	204	Unknown
11	234	Unknown
12	222	γ -Cadinol
13	230	Unknown
14	272	Phyllocladene
15	286	Sandaracopimarinal
16	290	Unknown
17	288	Sandaracopimarinal
18	286	Ferruginol
19	300	Sugiol
20	330	Unknown
21	300	Unknown

Note) ピーク No. : 図 2 参照
Peak No. : See Fig. 2

色部に相対的に多くなることを報告している⁴⁷⁻⁵⁰。著者らも、TMS 誘導体としたメタノール抽出物の GLC 分析結果から、一部に類似した傾向が観察された。Fig. 3 に各被害材の変色部と心材部を比較したガスクロマトグラムの成分名を示した。各成分の同定は標品との比較から行った。Hinokiresinol, Yateresinol, 1, 4-bis-(p-hydroxyphenyl) butadiene はスギノアカネトラカミキリ加害材-1 の変色部では少量成分であったが、ヒノキカワモグリガでは Yateresinol と Sugiresinol が、スギザイノタマバエでは Hinokiresinol, Yateresinol および Buthadiene がそれぞれ増加していることが認められた。また、Table 4 に示したように、Squirin-C: Agatharesinol の比率がどの被害材の変色部にも低い値を示した。これらは Agatharesinol が変色部で増量する特徴的な成分であるためと考えられる。

次に、リグニンの構造の変化を調べるため、各種被害材の脱脂木粉について、常法²²⁾により過マンガン酸カリ酸化分解を行い、分解生成物の比較をおこなった。アカネトラカミキリ被害材 (変色部) の酸化分解物メチルエステルの GLC の一例を Fig. 4 に示した。また、分解生成物とそれらの生成量を Table 5 に示した。主成分の Vanillic acid のメチル化物の回収量は 32~60 mg/g 木粉で、諸星らの値²²⁾と比較して特に低収率とは認められなかった。また、表に Vanillic acid を 100 としたときの各成分の値を示した。主成分の Vanillic acid の生成量は被害材の種類によってバラツキが見られ、ヒノキカワモグリガ、スギザイノタマバエ被害材の変色部は他の部位より低収率であった。p-Hydroxybenzoic acid はスギザイノタマバエ被害材を除き、変色部に多く認められた。さらに、Syringic acid および縮合構造の指標である Isohemipinic acid, Dehydrodivanillic acid も変色部に比較的多く存在していた。一方、p-Hydroxyl 核に由来する縮合構造を持った成分は分解物中に認められなかった。これらの結果

Table 4. 被害材フェノール成分中のセクイリン-Cとアガサレジノールの比率

Ratio of Sequirin-C to Agatharesinol in the phenolic compounds.

試料 Sample	部位 Location	メタノール抽出物 MeOH Extractive (%)	S-C/A ⁽³⁾
スギノアカネトラカミキリ被害材 Suginoakanetorakamikiri Damaged wood	D ⁽¹⁾	7.20	1.2
	H ⁽²⁾	4.60	4.6
ヒノキカワモグリガ被害材 Hinokikawamoguriga Damaged wood	D ⁽¹⁾	5.48	0.4
	H ⁽²⁾	4.30	2.5
スギザイノタマバエ被害材 Sugizainotamabae Damaged wood	D ⁽¹⁾	8.26	0.5
	H ⁽²⁾	3.18	2.1

Note) (1)変色部 Discoloured wood, (2)心材部 Heartwood, (3)S-C: セクイリン-C, S-C: Sequirin-C, A: アガサレジノール Agatharesinol

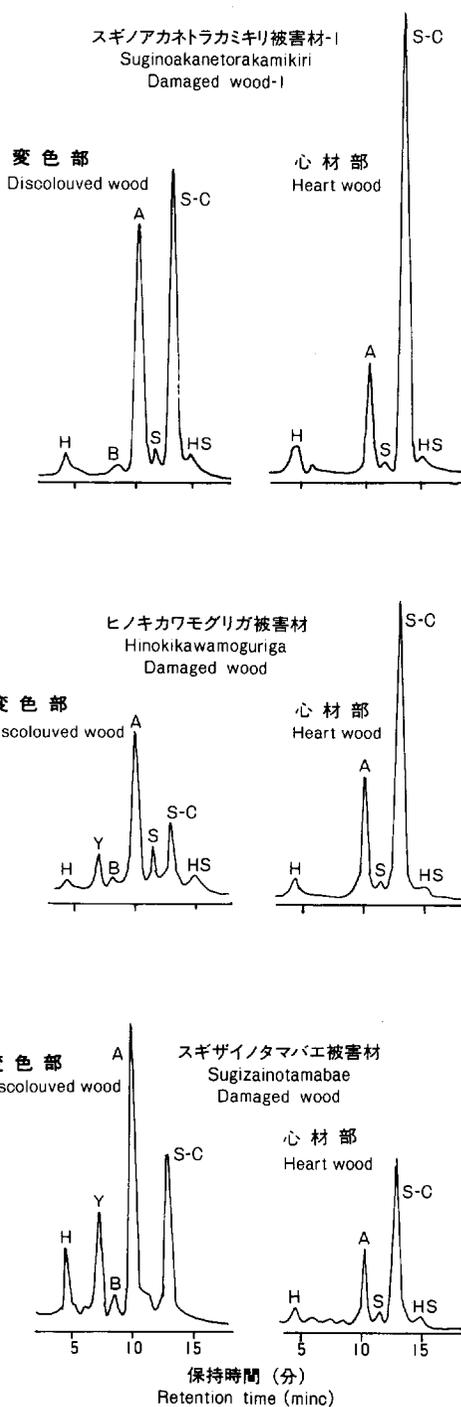


Fig. 3. 各種スギ穿孔性害虫被害材変色部および心材部のメタノール抽出物TMS化物のガスクロマトグラム

Gas chromatograms of methanol extracts (TMS derivatives) of the discoloured and heartwood separated from Sugi damaged woods.

- H Hinokiresinol
- Y Yateresinol
- B 1,4-bis-(hydroxyphenyl)-butadiene
- A Agatharesinol
- S Sugiresinol
- S-C Sequirin-C
- HS Hydroxysugiresinol

Table 5. 各種スギ穿孔性害虫被害材の変色部および辺心材部の過マンガン酸カリ酸化分解生成物
Potassiumpermanganate (KMnO₄) oxidation products from discolored, sap and heartwood of Sugi-damaged woods

試料 Sample	スギノアカネトラカミキリ 被害材-1 Akanetorakamikiri Damaged wood-1			ヒノキカワモグリガ 被害材 Hinokikawamoguriga Damaged wood			スギザイノタマバエ 被害材 Sugizainotamabae Damaged wood		
	変色部 Discolored-wood	心材部 Heartwood	辺材部 sapwood	変色部 Discolored-wood	心材部 Heartwood	辺材部 sapwood	変色部 Discolored-wood	心材部 Heartwood	辺材部 sapwood
I p-Hydroxy- benzoic acid	4.03 (6.67)	2.48 (5.09)	1.32 (2.73)	3.23 (10.17)	3.10 (6.30)	1.28 (3.01)	2.35 (6.67)	3.13 (6.84)	— —
II Vanillic acid	59.95 (100)	46.94 (100)	48.28 (100)	31.88 (100)	49.25 (100)	42.59 (100)	35.47 (100)	45.76 (100)	— —
III Syringic acid	0.67 (1.11)	0.38 (0.81)	0.47 (0.97)	0.38 (1.19)	0.40 (0.80)	0.44 (1.03)	0.41 (1.14)	0.39 (0.85)	— —
IV Isohemipinic acid	5.72 (9.42)	4.03 (8.55)	4.84 (9.28)	3.38 (10.58)	4.32 (8.80)	3.70 (8.69)	2.73 (7.70)	3.35 (7.34)	— —
V Biphenylether	2.87 (4.81)	2.54 (5.38)	3.03 (6.28)	1.81 (5.71)	2.52 (5.10)	2.38 (5.59)	1.75 (4.94)	2.18 (4.75)	— —
VI Dehydrodiva- nillic acid	10.97 (18.28)	6.96 (14.83)	7.92 (16.40)	5.88 (18.40)	7.41 (15.0)	4.51 (10.59)	4.48 (12.67)	3.04 (6.67)	— —

Note) 数値は mg/g 木粉を示す。() 内数値は Vanillic acid を 100 とした時の割合を示した。生成物 I ~ VI は図 4 参照

Figures show mg/g wood meals. Figures in parentheses show the ratio to vanillic acid (as 100). Products I ~ VI : see Fig. 4

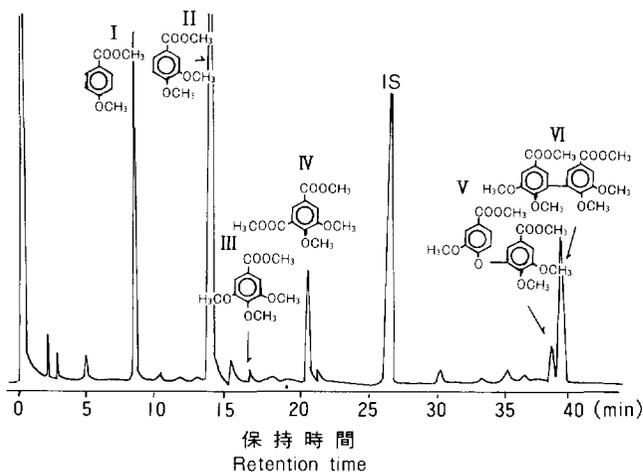


Fig. 4. スギノアカネトラカミキリ被害材-1 変色部の過マンガン酸カリ酸化分解物のエチルエーテル可溶物 (メチル化物) のガスクロマトグラム

Gas chromatogram of ethyl ether soluble fraction (methylated) obtained from potassium permanganate (KMnO_4) oxidation products of the discolored wood (Suginoakanetorakamikiri Damaged wood-1).

から、変色部に p-Hydroxybenzoic acid が多い原因として、これがリグニンから派生した成分ではなく、ノルリグナン等の高分子量体であるポリフェノール類が変色部内に沈積してできたものであること、および変色部リグニンは幾分縮合度が高いことが推定された。ポリフェノールの存在は変色部にアルカリ抽出物が多いことから支持された。

過マンガン酸カリ酸化分解生成物の GPC 測定を行った結果を Fig. 5 に示した。これらはピーク 1~3 からなり、ポリスチレンによる検量線との比較から、分解物中には 1~8 量体の分子量を持つ成分が存在していた。ピーク 1 は主にモノマーで前述の GLC で分析される成分である。2 量体以上の GLC で現れない生成量が、全体の 50% 以上に達していた。分解物のモノマー収量および oligomer: monomer 比率を Table 6 に示した。モノマー生成物の歩留りは約 20~34% で、変色部と心材部で大きな差異は認められなかったが、oligomer/monomer 比は変色部が幾分高い値を示した。これらの結果は前述の変色部に縮合度が高いことと関連するものと考えられる。また、過マンガン酸カリ酸化分解物構成炭素の定性、定量を行うため、 ^{13}C -NMR を NNE モードで測定した。ヒノキカワグリガ加害材の例を Fig. 6 に示した。図中に示した各ピークの炭素の定性は標品との比較から求めた。芳香核炭素量に占めるメトキシ基炭素量は変色部では心材部と比較して、7~14% 低い値を示したのに対し、カルボキシル基量では差が認められなかった (Table 7)。前者の結果は変色部に p-Hydroxyphenyl 核が多いこととよく一致している。

次に、上記とは異なる別のアカネトラカミキリ加害材-2 を用い、目視により選別した変色の程度の異なる試料について分析を行った結果を Table 8 にまとめた。変色初期と考えられる食痕付近の僅かに着色した場所の抽出物量は心材部とほぼ同程度であったのに対し、周囲に腐朽の入った古い変色部では n-

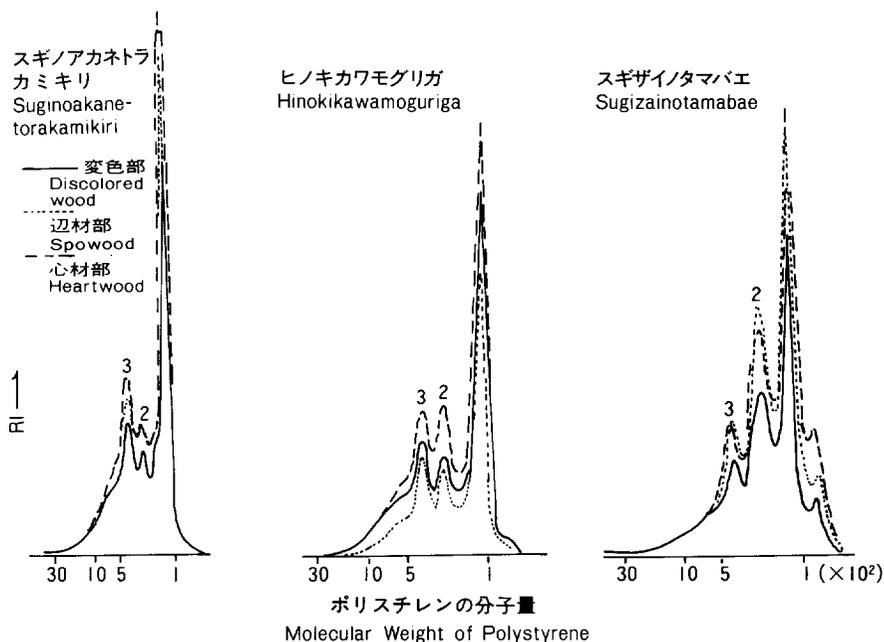


Fig. 5. 各種スギ穿孔性害虫被害材の過マンガン酸カリ酸分解生成物の GPC
Gel permeation chromatograms (GPC) of the products formed by potassium permanganate oxidation of the Sugi damaged woods.

Table 6. 過マンガン酸カリ酸分解生成物のモノマー収率およびオリゴマー：モノマー比率
Monomer yield and oligomer/monomer ratio of $KMnO_4$ oxidation products from Sugi damaged woods.

試料 Sample		スギノアカネトラカミキリ 被害材 Suginoakane torakamikiri Damaged wood	ヒノキカワモグリガ 被害材 Hinokikawa moguriga Damaged wood	スギザイノタマバエ 被害材 Sugizaino tamabae Damaged wood
モノマー収率 ⁽¹⁾ (%) Monomer Yield ⁽¹⁾	D ⁽²⁾	26.0	33.2	21.6
	H	25.6	33.6	19.2
	S	23.2	25.2	20.8
オリゴマー：モノ マー比率 Oligomer/ Monomer ratio	D ⁽²⁾	128	104	136
	H	96	95	130
	S	99	101	132

Note) (1)%; 対木粉 based on wood meals, (2)D; 変色部 Discolored wood, H; 心材部 Heartwood, S; 辺材部 Sapwood

ヘキサノール抽出量が約 100%, メタノール抽出物は約 50% 心材部と比較して増加した。前者は主にセスキテルペン類の増加によるものもあった。後者は Fig. 7 に見られるように、変色の進行にともない Agatharesinol の相対比率が高くなり、Yateresinol, Butadiene の増加も認められた。クラソニン量は溶媒抽出前の試料では変色が進むに従って高リグニンを示すが、抽出済試料ではほとんど差が認

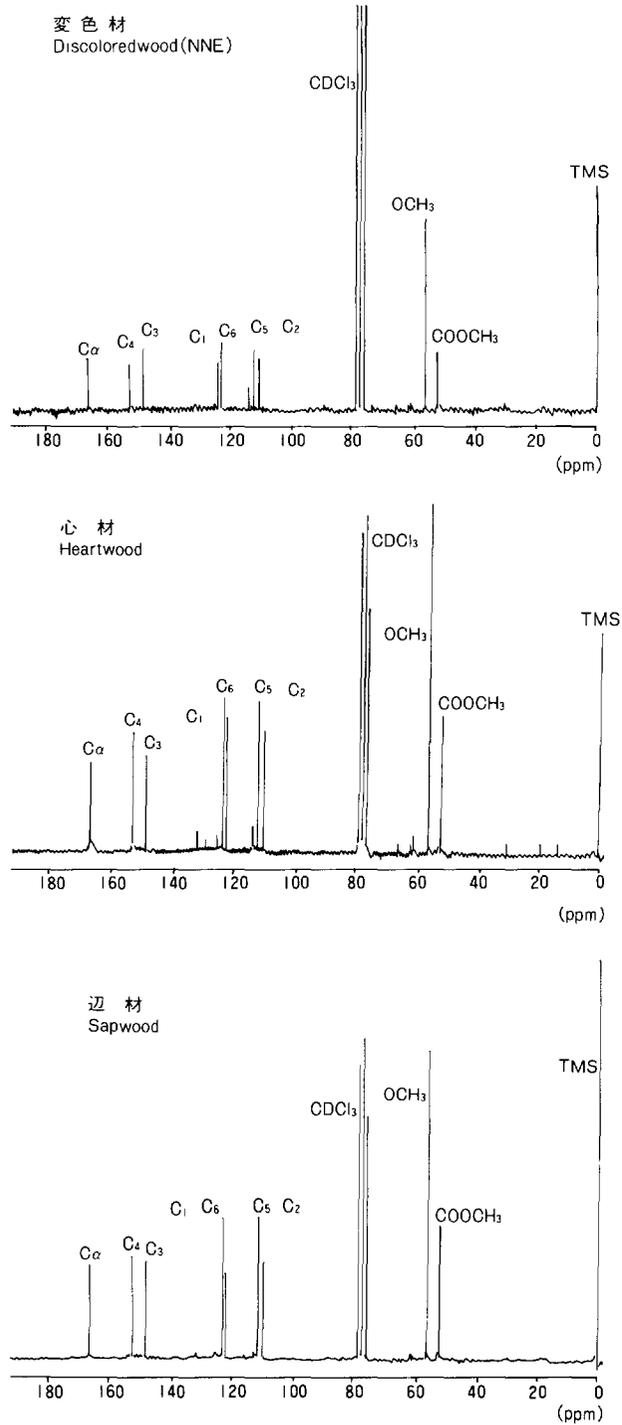


Fig. 6. ヒノキカワモグリガ被害材の過マンガン酸カリ酸化分解物の ^{13}C -NMR スペクトル
 ^{13}C -NMR spectra of potassium permanganate (KMnO_4) oxidation products of Hinokikawamoguriga damaged wood.

Table 7. 各種スギ穿孔性害虫被害材の過マンガン酸カリ酸化分解物中の芳香族炭素とメトキシ基およびカルボキシ基炭素の比率

Ratio of methoxyl group carbons, and carboxyl group carbones to aromatic carbons of $KMnO_4$ oxidation products prepared from the Sugi damaged wood.

試料 Sample	スギノアカネトラカミキリ 被害材 Suginoakanetorakamikiri Damaged wood		ヒノキカワモグリガ 被害材 Hinokikawamoguriga Damaged wood	
	D ⁽¹⁾	H ⁽²⁾	D ⁽¹⁾	H ⁽²⁾
部位 Sampling location				
メトキシ基炭素 ⁽³⁾ 芳香族炭素 (Methoxyl group carbon Aromatic carbon)	37.0	40.1	42.6	49.7
カルボキシ基炭素 ⁽³⁾ 芳香族炭素 (Carboxyl group carbon Aromatic carbon)	22.6	22.4	17.5	17.1

Note) (1)D; 変色材 Discolored wood, (2)H; 心材 Heart wood, (3)¹³C-NMR より測定 Measured by ¹³C-NMR

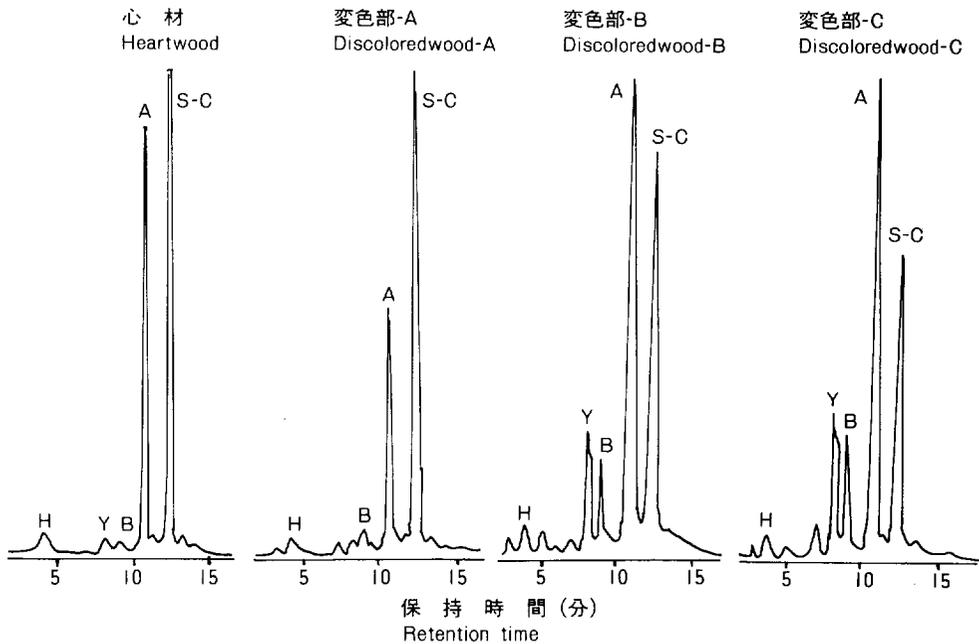


Fig. 7. スギノアカネトラカミキリ被害材-2 変色材のメタノール抽出物 (TMS 化物) のガスクロマトグラム

Gas chromatograms of methanol extracts (TMS derivatives) from the different discolored woods (Suginoakanetorakamikiri damaged wood-2).

- H Hinokiresinol
- Y Yateresinol
- B 1,4-bis-(phydroxyphenyl)-buta-diene
- A Agatharesinol
- S-C Sequirin-C

Table 8. スギノアカネトラカミキリ被害材-2の各種変色部の化学組成
Chemical composition of the different type of discoloured woods
attacked by Suginoakanetorakamikiri.

	抽出物 Extractives (%)		クラソンリグニン Klason lignin (%)		糖組成 Sugar Composition					
	n-ヘキサン n-Hexane	メタノール Methanol	抽出前 before extract.	抽出後 after extract.	Man	Ara	Gal	Xyl	Glu	Hemi./ Glu ⁽⁴⁾
辺材部 Sapwood	0.29	1.20	34.0	34.2	15.2	2.5	3.5	13.0	65.4	52.3
心材部 Hartwood	4.20	3.91	40.2	35.8	13.3	2.2	3.8	15.5	65.3	53.3
変色部A ⁽¹⁾ Discolored	4.20	3.97	40.8	34.6	14.4	1.9	2.9	13.8	67.1	49.2
変色部B ⁽²⁾ Discolored	6.35	4.31	41.4	35.6	15.2	1.9	3.0	13.5	66.5	50.5
変色部C ⁽³⁾ Discolored	8.65	5.86	42.8	35.4	14.7	2.0	3.2	13.6	66.7	50.2

Note) (1)A; 新生変色部 Original discoloured wood, (2)B; 一般的変色部 Common discoloured wood, (3)C; 周囲に腐朽の入った古い変色部 Discoloured wood surrounded by decayed wood, (4)マンノース Man; Mannose, Ara; アラビノース Arabinose, Gal; ガラクトース Galactose, Xyl; キシロース Xylose, Glu; グルコース Glucose, Hemi; ヘミセルロース, Hemicellulose

められなくなった。このことは抽出成分の一部がクラソンリグニンとして定量されることによるものと考えられる。リグニン定量の際の分解液を用いて行った糖分析の結果は変色部での全ヘミセルロース：グルコース比率が他の部位と比べて2~3%低い特徴が認められたが、これらの要因については検討中である。

以上の結果から、各種スギカミキリ被害材の変色部の一般的特徴として、抗腐朽作用として生成するヤニ成分であるセスキテルペン類、フェノール成分のノルリグナン類および1% NaOH可溶物（主にポリフェノール類）が著しく増加することが認められた。これらの成分の相乗作用が材の劣化に伴って発生する変色として現れているものと推定された。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、標品の供与および貴重なご教示を賜った岐阜大農学部安江保民教授、山形大農学部高橋孝悦助教授、ならびに、試料採取にご協力いただいた林業試験場保護部昆虫研究室、および九州支場の皆様に深く謝意を表す。

引用文献

- 1) 小林富士雄：林業技術，463，15~18，(1980)
- 2) 小林富士雄：スギ・ヒノキの穿孔性害虫，創文，(1984)
- 3) 高橋孝悦：木材誌，27，654，(1981)
- 4) 高橋孝悦・安江保民・荻山紘一：木材誌，29，806，(1983)
- 5) 高橋孝悦・荻山紘一：同上，31，28，(1985)
- 6) 同上：同上，31，677，(1985)
- 7) 同上：同上，32，457，(1986)
- 8) 近藤民雄ほか：薬学雑誌，79，1298，(1959)
- 9) 十河村男・幡 克美：農化誌，35(8)，724，(1961)

- 10) ITO, S., et al : Tetrahedron. Let, 3185, (1969)
- 11) NAGAHAMA, S. : Bull. Chem. Soc. Jpan ; 886, (1964)
- 12) NAGAHAMA, S. : ibid ; 1029, (1964)
- 13) SHIEH, B. et al : Agric. Biol, Chem., **45**(6) 1493, (1981)
- 14) 安江保民ほか : 第 30 回木材学会講要 206, (1980)
- 15) 船岡浩二ほか : 木材誌, **9**, 139, (1963)
- 16) 柴田洋一ほか : 同 上, **9**, 143, (1963)
- 17) 甲斐勇二 : 同 上, **11**, 23, (1965)
- 18) 甲斐勇二・清水基弘 : 同 上, **14**, 425, (1968)
- 19) 同 上 : 同 上, **14**, 430, (1968)
- 20) 甲斐勇二・寺谷文之 : 同 上, **23**, 499, (1977)
- 21) 大谷慶人・住本昌之 : 紙パ技誌, **37**, 57, (1984)
- 22) 諸星紀幸 : 東京農工大演習林報告 17 号 p. 35, (1981)

**Chemical Characteristics of Discoloured Wood of Sugi
(*Cryptomeria japonica*) Damaged by the Wood Boring Insects**

Kinji SHIMADA⁽¹⁾, Atsumi NISHIDA⁽²⁾, Isao TAKANO⁽³⁾ and Kuninori USAMI⁽⁴⁾

Summary

To study the chemical characteristics of discolored woods of Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) attacked by the wood boring insects (*Anaglyptus sabfasciatus*, *Resseliella odai*, *Epinotia granitalis*), woods extractives, lignin and carbohydrate of the damaged woods were examined.

Characteristic phenomena observed in the discolored woods were the high contents of neutral compounds such as terpenoid ones (mainly sesquiterpenes) and phenolic compounds consisting of norlignans such as Agatharesinol. 1% NaOH extracts including polyphenols also increased in discolored woods. Klason lignin contents and sugar composition of discolored woods, however, were similar to the other woods.

From the KMnO_4 oxidation products, the discolored wood showed rather higher contents of p-hydroxybenzoic acid, isohemipinic acid and dehydrodivanillic acid, which support that discolored woods have polyphenolic compounds and a condensed chemical structure.

The results suggest that the sesquiterpenes, norlignans in addition to polyphenols may be responsible for the discoloration in the damaged woods.