

## ノート

**針葉樹の材種の鑑別**

平木利一\*, 甲田正人\*, 川口利宗\*,  
池原裕可里\*\*, 有銘政昭\*\*, 佐藤宗衛\*\*

**Identification of wood species in conifer wood**

Toshikazu HIRAKI\*, Masahito KOTA\*, Toshimune KAWAGUCH\*

Yukari IKEHARA\*\*, Masaaki ARIME\*\*, Souei SATOU\*\*

\*Osaka Customs Laboratory

4 - 10 - 3, Chikkou, Minato - ku, Osaka - shi, 552 Japan

\*\*Central Custom Laboratory Ministry of Finance

531, Iwase Mastudo - shi, chiba - ken, 271 Japan

For the identification of the species in conifer wood, their extracts from woods with n-hexane were analyzed by gas - chromatography and mass - spectrometry method (GC - MS method). In addition, the observation of wood tissue by microscopy was also examined.

The total ion chromatogram patterns from their extracts were exhibited characteristic pattern depend on the species of these woods. Specific component were detected from some wood species for use the identification of the species of conifer wood ; todomatuic acid methyl ester from Todo - Matsu, nootkatone from Yellow Cedar and nezukone from Western Red Cedar.

Characteristic structures of wood tissue were observed by microscopy for the discrimination of these wood species.

It was found that this GC - MS method and microscopic method were very useful for the identification of the species in conifer wood.

**1 緒 言**

針葉樹木材は、材種により関税率上の取扱いが異なる。実行関税率表第4407.10号では厚さが160mm以下のものについて特恵税率適用の場合すべてが無税であるが、針葉樹木材の原産地は殆ど北米、シベリアであるため、マツ属、モミ属（カルフォルニアレッドファー、グランドファー、ノープルファー及びパシフィックシルバーファーを除く）、トウヒ属（シトカスプルースを除く）、カラマツ属のものには高率の関税が課せられるのに対し、その他の針葉樹では無税となり、大きな税率格差が生じる。

ところで、針葉樹材は、約650種から成り、これらは、普通ナンヨウスギ科、ヒノキ科、マツ科、マキ科の4つに分類される。しかし、有税となるマツ属、モミ属、トウヒ属、カラマツ属はすべてがマツ科である。また基本税率が無税となる実行関

税率表第4407.10号 - 3の統計細分も、ヒノキ属を除いてほとんどマツ科であり、外観ではかなり判別が困難であると思われる。

このため今回、材種の鑑別方法として、木材のヘキサン抽出物のGC - MS法による分析及び顕微鏡を用いた木材組織の観察を行ったので報告する。

**2 実 験****2.1 試 料****針葉樹材**

*Larix Kaempferi*, Todo - Matsu (農林水産省森林総合研究所より入手)

Yellow Cedar, Western Hemlock, Douglas Fir, Western White Spruce, Western Red Cedar, 吉野檜（財団法人 日本

\*大阪税関業務部分析部門 〒552 大阪市港区築港4 - 10 - 3

\*\*大蔵省関税中央分析所 〒531 千葉県松戸市岩瀬531

木材検量所より入手)

Lodgepole Pine, Ponderosa Pine( 大阪税関南港出張所輸入通関部門より入手)

## 2.2 装 置

GC - MS : HP 製 5890 / 5971 A

カラム : DB - WAX 30M × 0.25 mm

カラム温度 : 100 (0min) ~ 4 / min ~ 200 (45min)

注入口温度 : 220

イオン化電圧 : 1635eV

イオン源温度 : 220

ミクロトーム

YAMATOKOHKI 製 上下運動式ミクロトーム

光学顕微鏡

OLYMPUS 製 万能顕微鏡生物タイプ VANOX MODEL AHB - LB

## 2.3 方 法

### 2.3.1 木材のヘキサン抽出物の GC - MS 法による分析

屑状にした針葉樹材 5g をヘキサン 200ml で 3 時間振とう抽出した後 , 無水硫酸ナトリウム脱水 , エバボレーター (50 ) で濃縮したものについて GC - MS 法により分析を行った。

### 2.3.2 顕微鏡による木材組織の観察

50%エタノール溶液に十分に濱け込んだ針葉樹の小片をミクロトームでできるだけ薄く切り , サフラニンとゲンチャンバイオレットで染色 , エタノール , キシレンで脱水したものについてプレパラートを作成し , 顕微鏡観察を行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 木材のヘキサン抽出物の GC - MS 法による分析

#### 3.1.1 GC - MS 法による分析

トータルイオンクロマトグラム (Fig. 1 ~ Fig. 10) は針葉樹材 10 種とも異なるパターンを示した。

各材種について MS 解析を行った結果 Table 1 に示す。主にモノテルペン , アルキル化ヒドロフェナントレン環を有する物質 , アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質 脂肪酸又は脂肪酸エステルが検出された。

また , Todo - Matsu においてトドマツ酸メチルエステル , Yellow Cedar においてヌートカトン , Western Red Cedar においてネズソンが特異成分として検出された (Fig. 11 ~ Fig. 13) 。これらを用いて材種の鑑別を試みたフローチャートを Scheme 1 に示す。

### 3.2 顕微鏡による木材組織の観察

#### 3.2.1 樹脂道 (木口面の軸方向細胞間道) の観察

マツ属 , トウヒ属の木口面 (木材横断面) からは樹脂道が観察される。樹脂道はカラマツ属にもみられるが , 2 , 3 個接続してみられることが多い。また , ツガ属 , モミ属には存在しない (Photo. 1 ~ Photo. 4) 。

#### 3.2.2 その他の組織の観察

##### 樹脂細胞

吉野檜の木口面を観察すると , 濃色の物質を含む細胞すなわち樹脂細胞が認められた (Photo. 5) 。

##### 放射組織

年輪の板目面 (接線断面) について観察すると , すべての材種においてリボン状の細胞群が認められた。これを放射組織という。

また , 放射組織には , 真ん中に広い組織をもつ紡錘放射組織と , 狹い組織だけの単列放射組織とがある。Larix kaempferi , Western White Spruce, Douglas Fir は紡錘と単列の両方を持ち , Western Hemlock は単列放射線組織のみであった (Photo. 6 ~ Photo. 9) 。

##### らせん肥厚

Douglas Fir の板目面において , 全体にうすい線が多数認められた。これをらせん肥厚といい , 文献においてらせん肥厚を有するのは今回のサンプルでは , Douglas Fir のみであった (Photo. 8) 。

## 4 要 約

本研究では , ヘキサン抽出物の GC - MS 法による分析により , 材種により , トータルイオンクロマトグラムのパターンは異なることを知り得た。また , Todo - Matsu , Yellow Cedar , Western Red Cedar から特異成分が検出され , またアルキル化フェナントレン環を有する物質 , アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質などが主要成分として検出された。これらの成分により , 材種の鑑別は可能と考えられる。

また , 顕微鏡観察によって知り得る樹脂道 , その他の組織の特徴によっても , 材種の鑑別は可能であると考えられる。

このように , 抽出物のクロマトパターン , 検出成分 , 組織の顕微鏡観察の何れの方法を用いてもある程度の材種の鑑別は可能であるが , すべての方法を行うことにより , さらに信頼ある鑑別を行うことが出来る。

最後に本研究にあたり , 標準品の入手 , 試料調整等の御教授 , 御協力を頂いた森林総合研究所木材組織研究室藤井室長に感謝いたします。

## 文 献

1 ) Torbjorn Norin, Phytochemistry, 1972, Vol. 11, pp. 1231 to 1242

2 ) 島地 謙 , 須藤彰司 , 原田 浩 : 木材の組織 , 森北出版

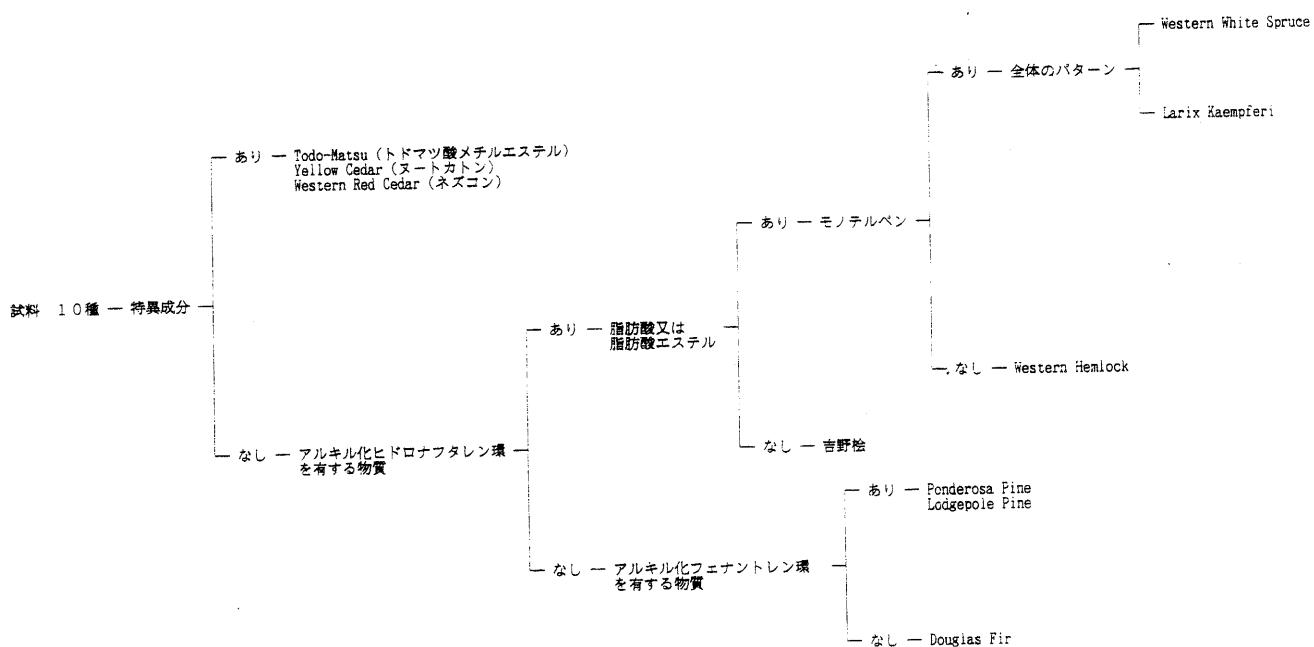
3 ) 有銘政昭 , 勅使川原尚行 , 佐藤宗衛 : 税関分析月報 . P51 ( 1993 / 9月 )

Table 1 specific components and main components detected by GC - MS

| sample name          | specific components          | main components |                        |                        |                                   |
|----------------------|------------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|
|                      |                              | monoterpene     | alkylhydro-naphthalene | alkylhydro-phenantrene | fatty acid or ester of fatty acid |
| Ponderosa Pine       | —                            | ○               | ×                      | ○                      | ○                                 |
| Lodgepole Pine       | —                            | ○               | ×                      | ○                      | ○                                 |
| Todo-Matsu           | todomatuic acid methyl ester | △               | ○                      | ×                      | ×                                 |
| Western White Spruce | —                            | ○               | ○                      | ×                      | ○                                 |
| Larix Kaempferi      | —                            | ○               | ○                      | ×                      | ○                                 |
| Yellow Cedar         | nootkatone                   | ×               | ○                      | ×                      | ×                                 |
| 吉野桧                  | —                            | △               | ○                      | ×                      | ×                                 |
| Western Hemlock      | —                            | ×               | ○                      | ×                      | ○                                 |
| Douglas Fir          | —                            | ○               | ×                      | ×                      | ○                                 |
| Western Red Cedar    | nezukone                     | ×               | ○                      | ×                      | △                                 |

○ : detected  
 △ : trace  
 × : not detected

Scheme.1 GC - MS によって検出された成分を用いて材種の鑑別を試みたフローチャート



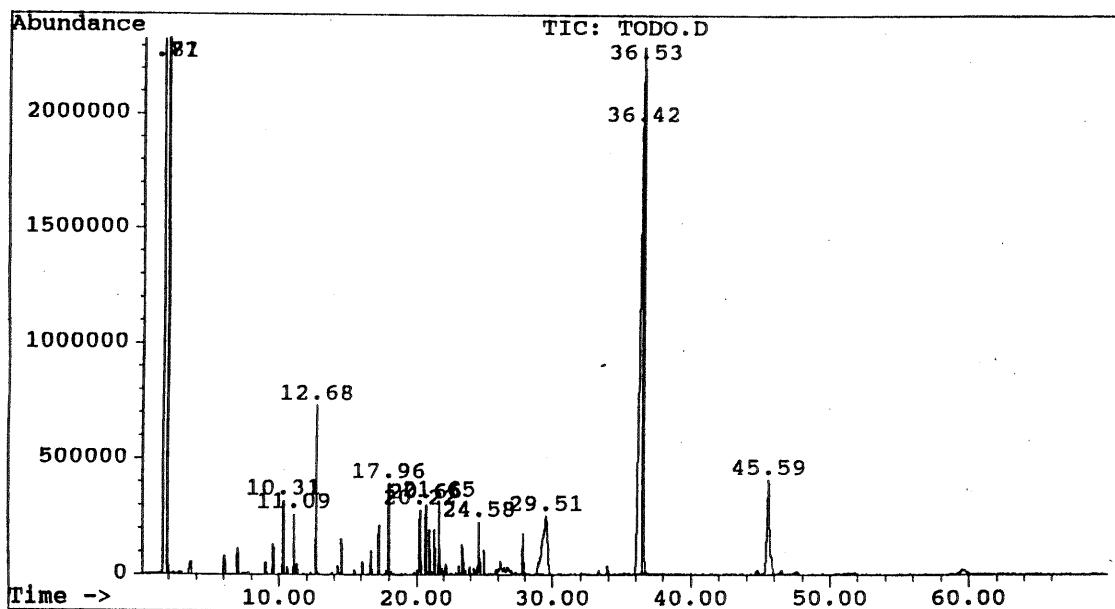


Fig.1 Total ion chromatogram of Ponderosa pine

- 2~3分付近 モノテルペン
- 23.35分 アルキル化ヒドロフェナントレン環を有する物質
- 26分付近 脂肪酸又は脂肪酸エステル
- 34.03分 フタル酸エステル(セプタムの可塑剤)
- 36.60分 アルキル化ヒドロフェナントレン環を有する物質
- 47.69分 脂肪酸又は脂肪酸エステル

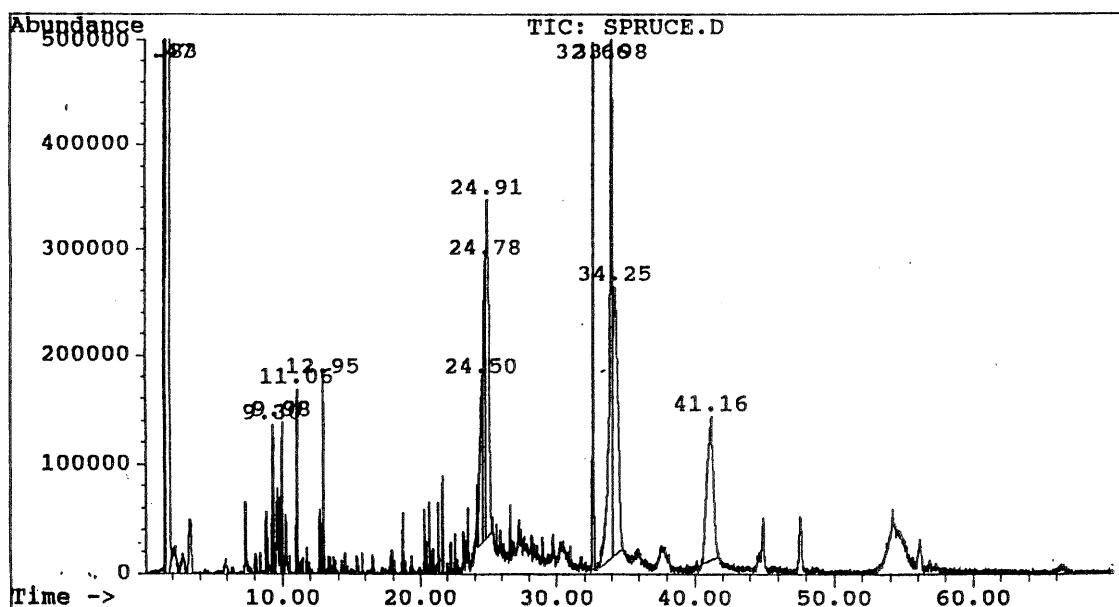


Fig.2 Total ion chromatogram of Lodgepole pine

- 2~3分付近 モノテルペン
- 26分付近 脂肪酸又は脂肪酸エステル
- 34.00分 フタル酸エステル(セプタムの可塑剤)
- 35.57分 アルキル化ヒドロフェナントレン環を有する物質
- 47.66分 脂肪酸又は脂肪酸エステル
- 57.42分 アルキル化ヒドロフェナントレン環を有する物質

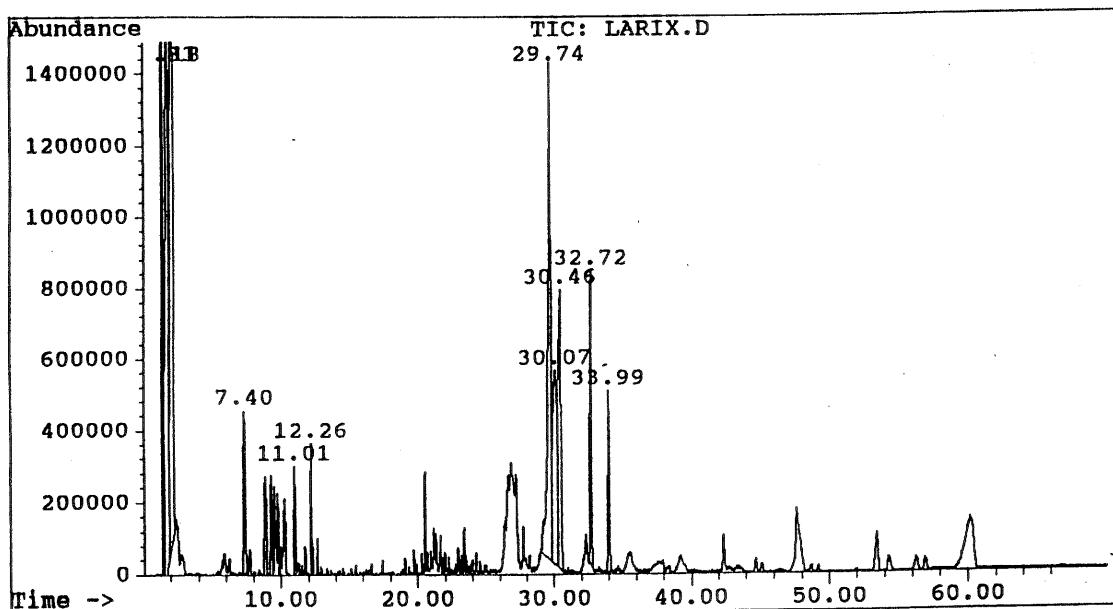


Fig.3 Total ion chromatogram of Todo - matsu

- 10.31分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 11.09分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 12.68分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 21.30分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 36.53分 トドマツ酸メチルエステル

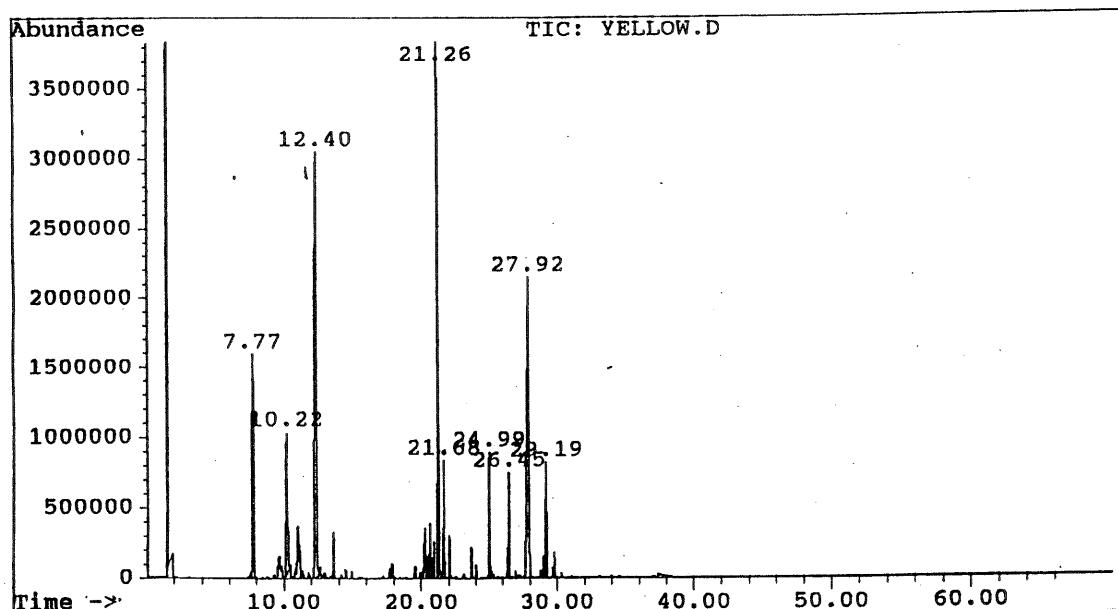


Fig.4 Total ion chromatogram of Western White Spruce

- 2~3分付近 モノテルペン
- 25分付近 脂肪酸又は脂肪酸エステル
- 32.66分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 33.98分 フタル酸エステル(セブタムの可塑剤)
- 34.25分 脂肪酸又は脂肪酸エステル

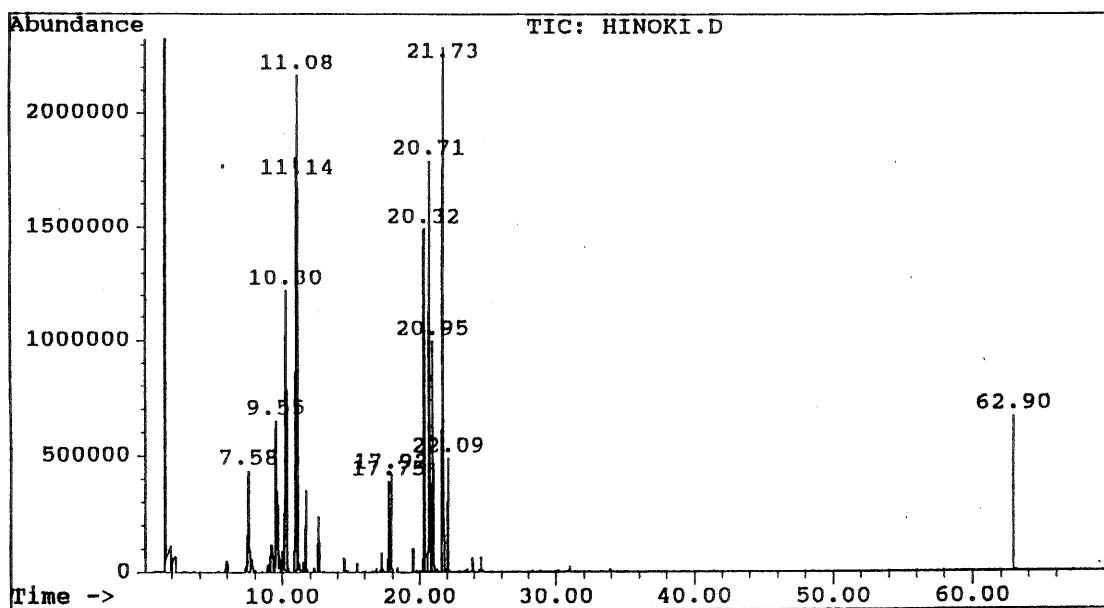


Fig.5 Total ion chromatogram of Larix Kaempferi

- 2~3分付近 モノテルペン
- 7.40分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 11.01分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 26分付近 脂肪酸又は脂肪酸エステル
- 29.74分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 32.72分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 34.00分 フタル酸エステル(セプタムの可塑剤)
- 47.67分 脂肪酸又は脂肪酸エステル

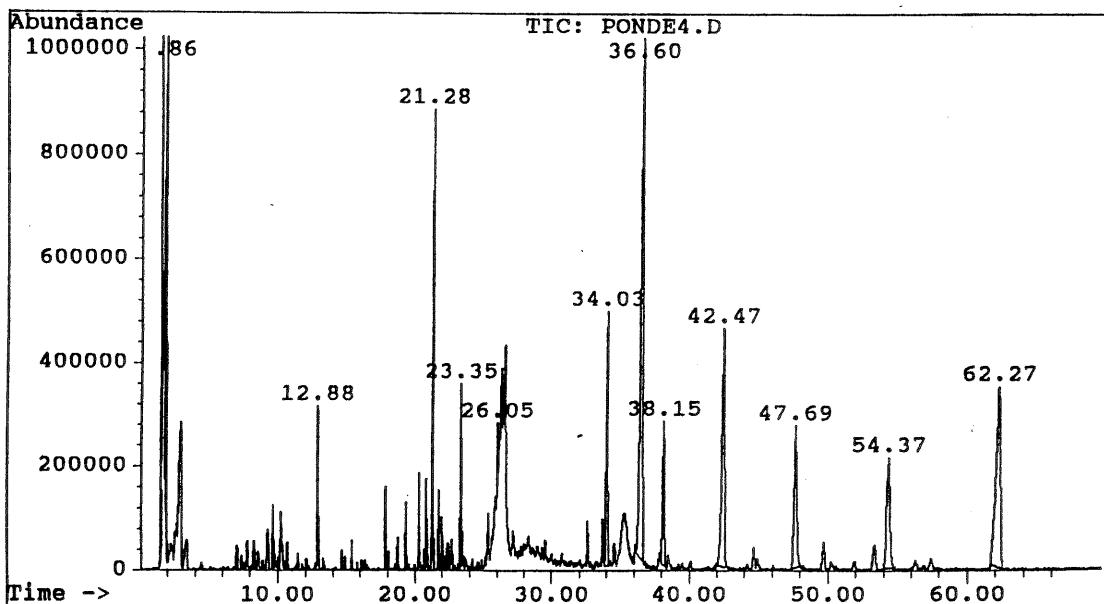


Fig.6 Total ion chromatogram of Yellow Cedar

- 10.22分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 12.39分 ヌートカテン
- 21.26分 カルバクロール
- 27.92分 ヌートカテン

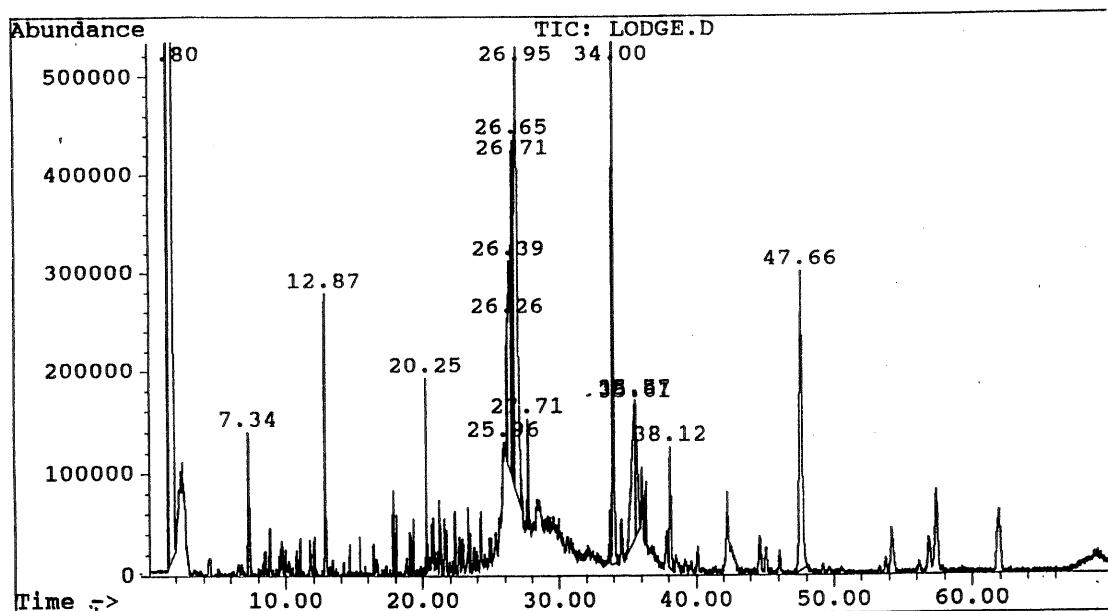


Fig.7 Total ion chromatogram of 吉野檜

- 9.55分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 10.30分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 11.08分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 11.14分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 20.95分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 21.73分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質

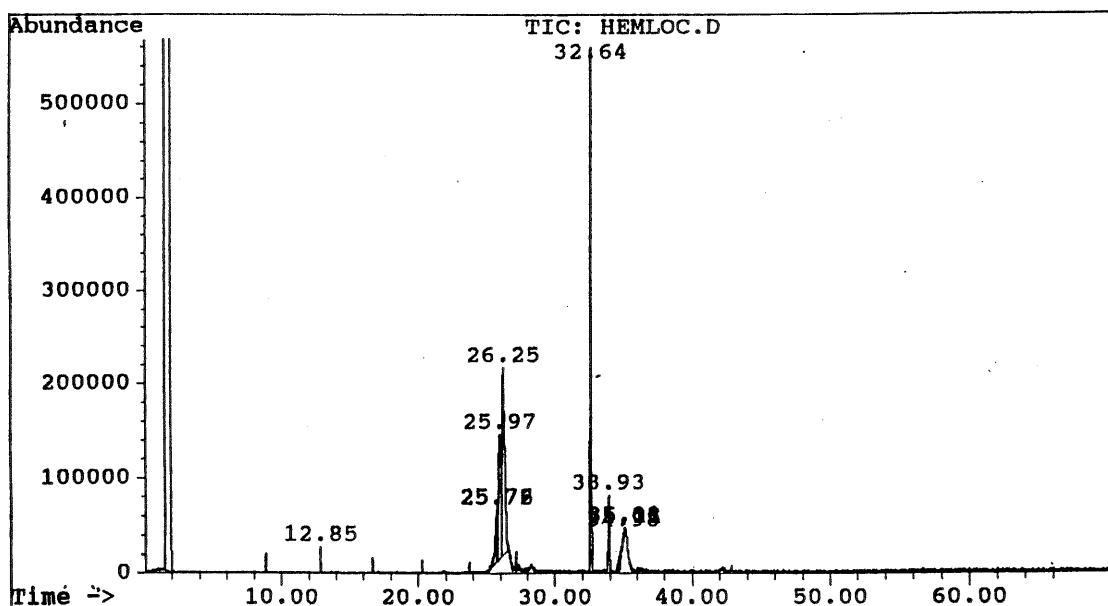


Fig.8 Total ion chromatogram of Western Hemlock

- 26分付近 脂肪酸又は脂肪酸エステル
- 32.64分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 35.14分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質

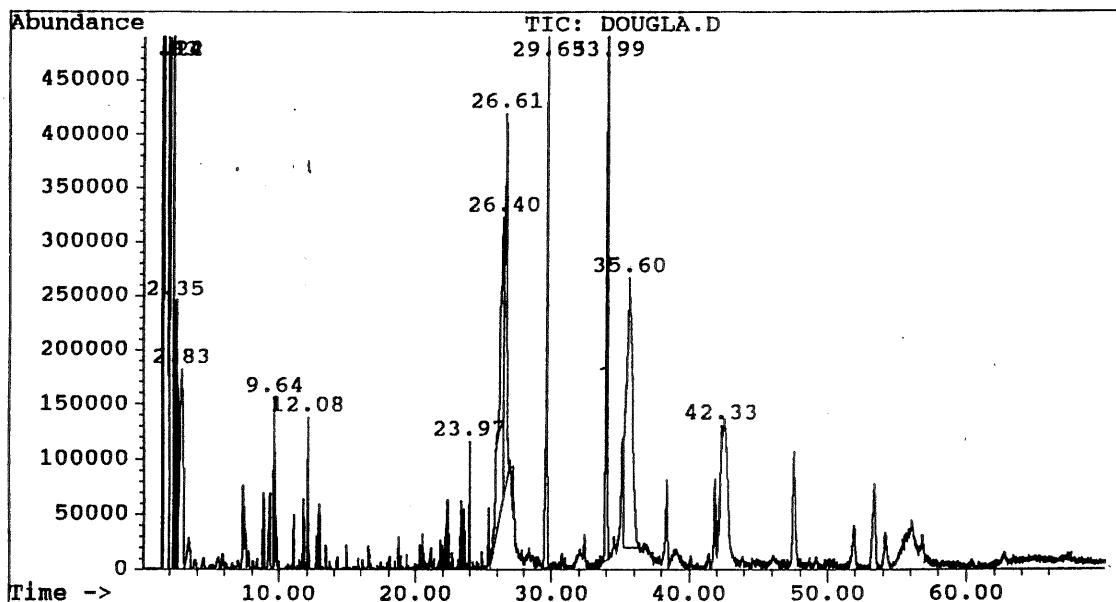


Fig.9 Total ion chromatogram of Douglas Fir

- 2~3分付近 モノテルペン
- 26分付近 脂肪酸又は脂肪酸エステル
- 34.00分 フタル酸エステル(セプタムの可塑剤)
- 35.60分 脂肪酸又は脂肪酸エステル
- 47.59分 脂肪酸又は脂肪酸エステル

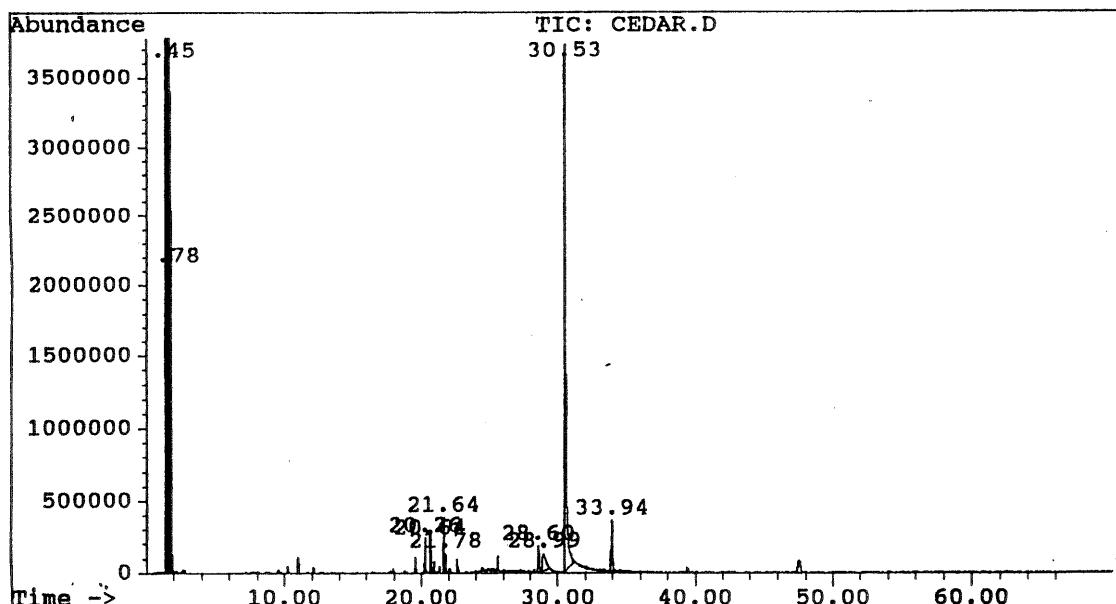


Fig.10 Total ion chromatogram of Western Red Cedar

- 10.99分 アルキル化ヒドロナフタレン環を有する物質
- 19.53分 ツヤアリシン
- 21.78分 ネズコン
- 30.53分 ツヤ酸
- 33.94分 フタル酸エステル(セプタムの可塑剤)

Library Searched : C:\DATABASE\NBS54K.L  
 Quality : 32  
 ID : 1-Cyclohexene-1-carboxylic acid, 4-(1,5-dimethyl-3-oxohe

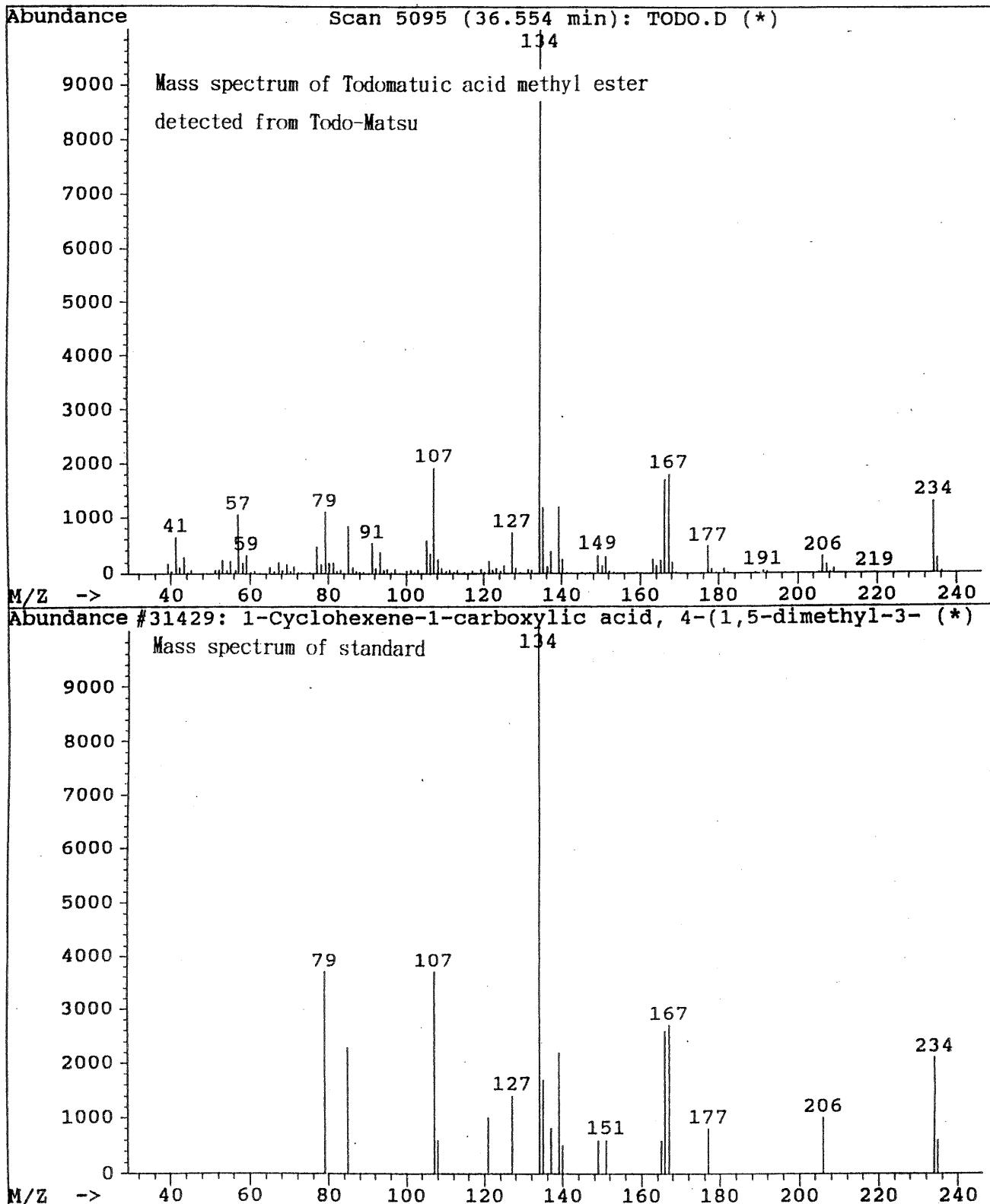


Fig.11 Mass spectrum of Todomatuic acid methyl ester

File: C:\CHEMPC\DATA\YELLOW.D  
 Operator: hiraki  
 Date Acquired: 21 Dec 93 1:34 pm  
 Method File: HIRAKI.M  
 Sample Name: yellow cedar  
 Misc Info:  
 ALS vial: 1

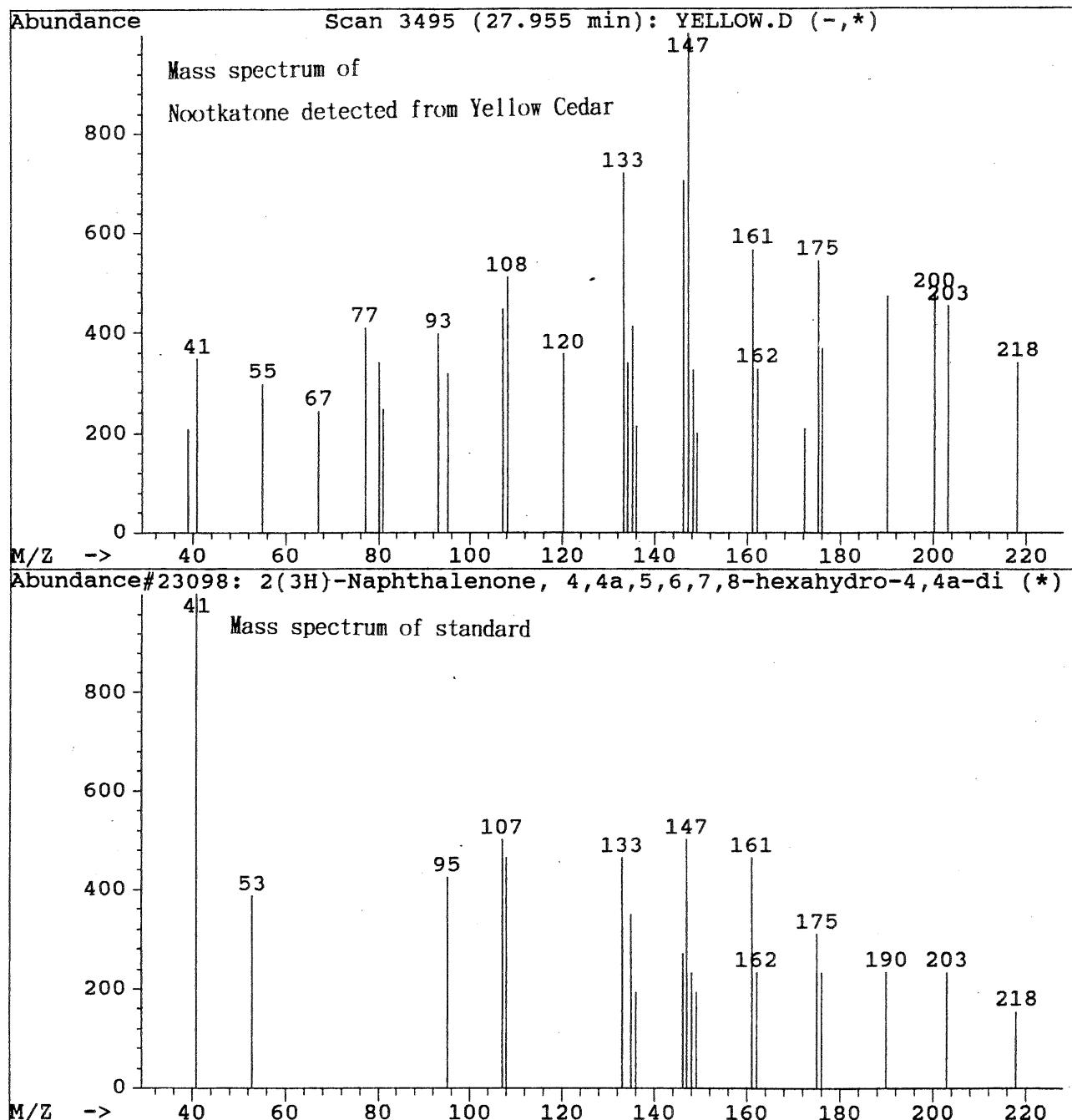


Fig.12 Mass spectrum of Nootkatone

File: C:\CHEMPC\DATA\CEDAR.D  
 Operator: hiraki  
 Date Acquired: 7 Jan 94 12:53 pm  
 Method File: HIRAKI.M  
 Sample Name: western red cedar  
 Misc Info:  
 ALS vial: 1

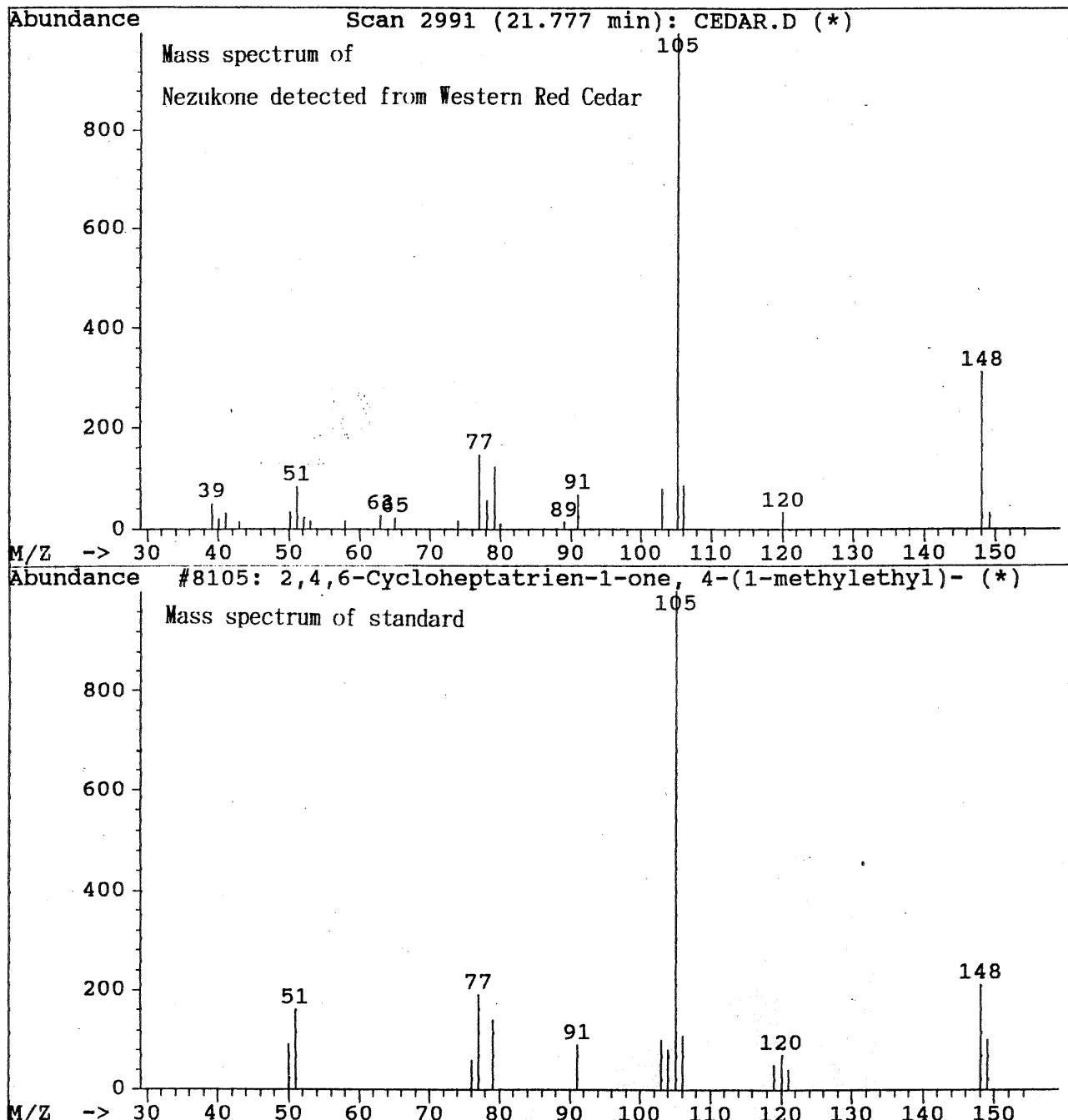
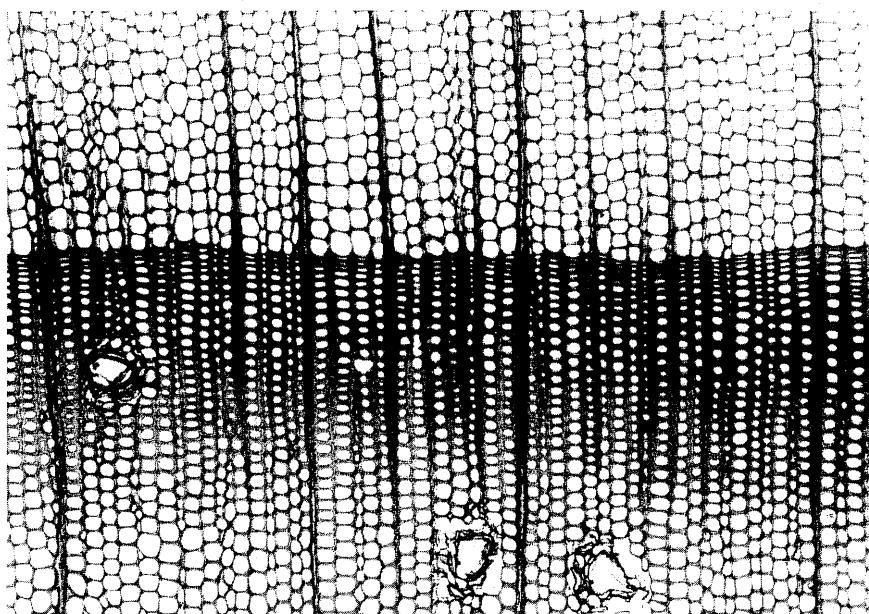
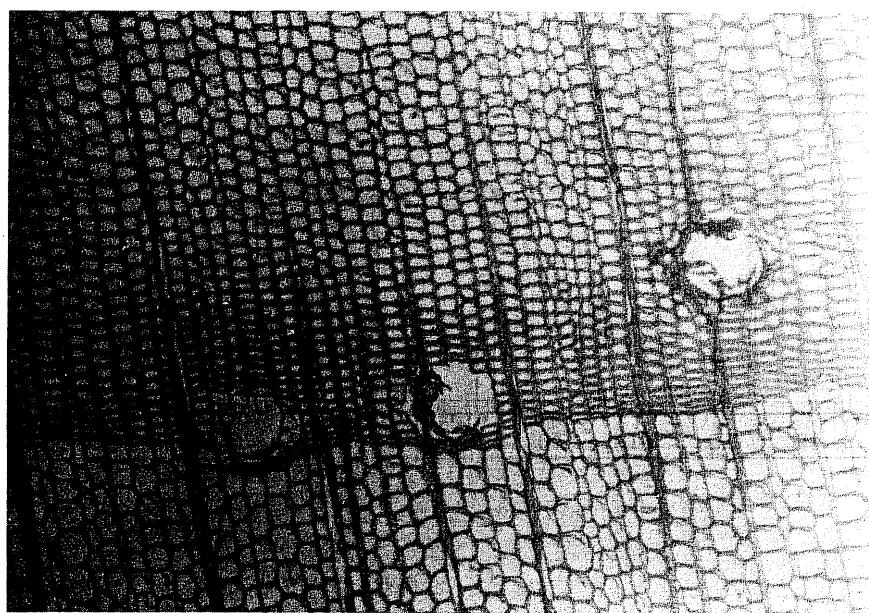
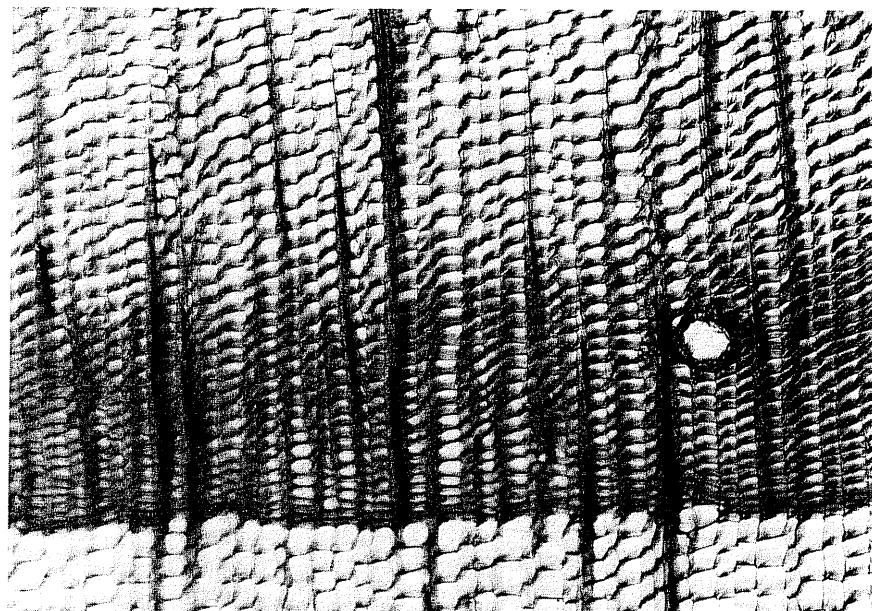
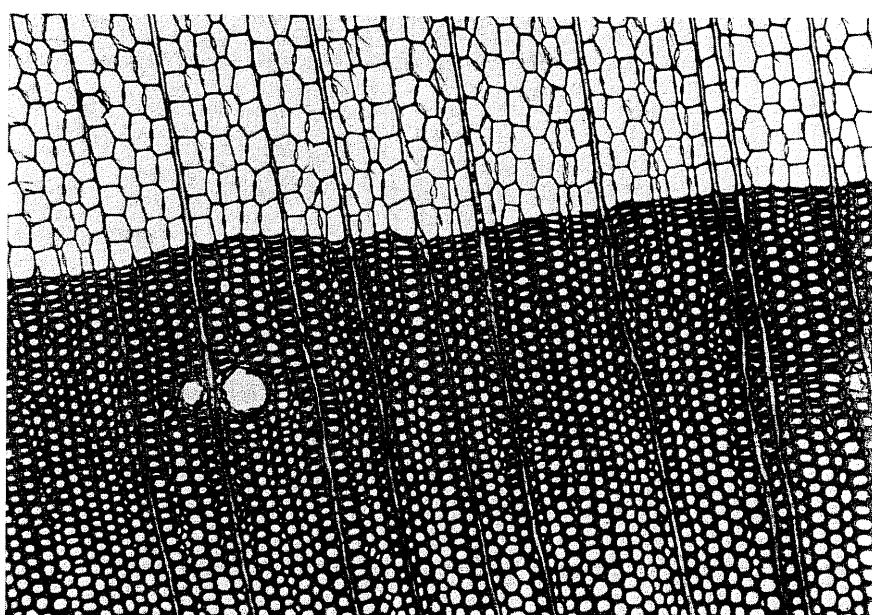
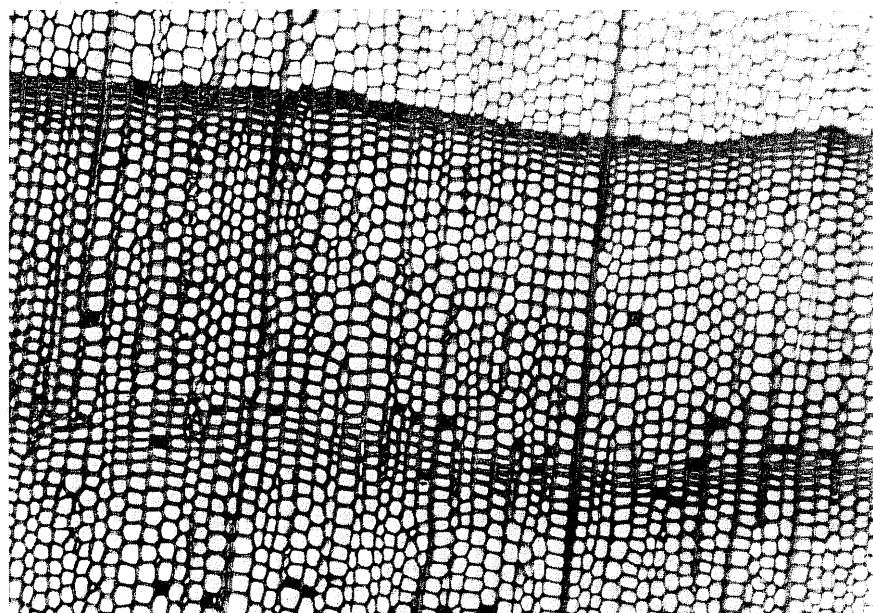
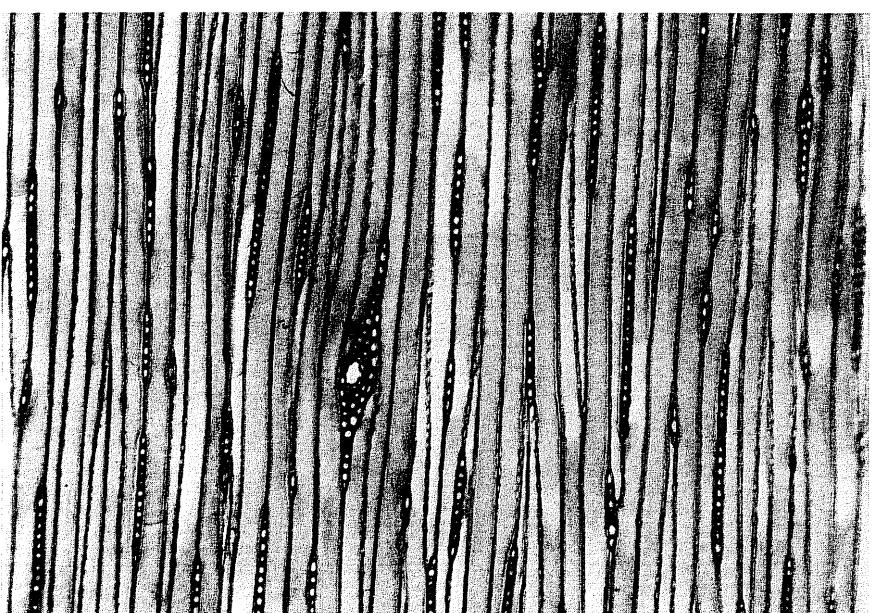
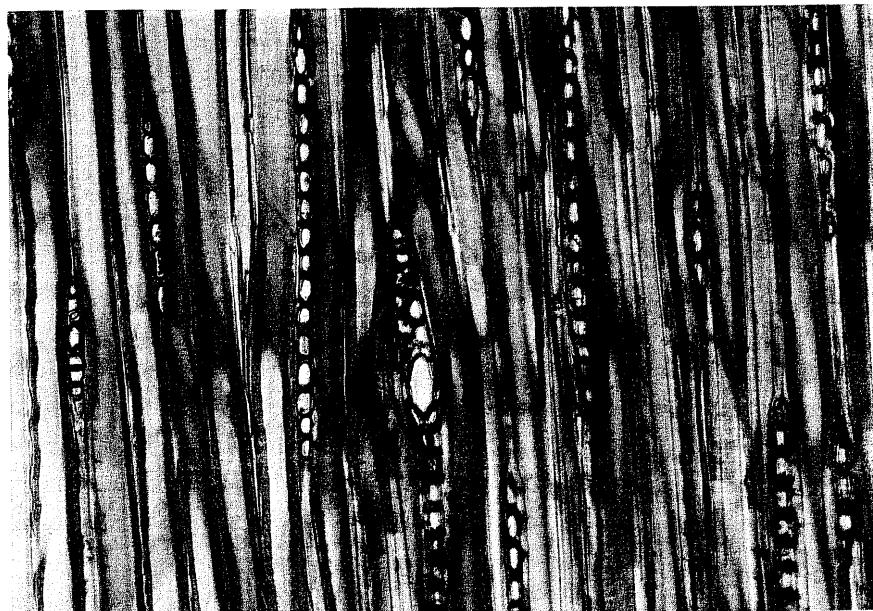
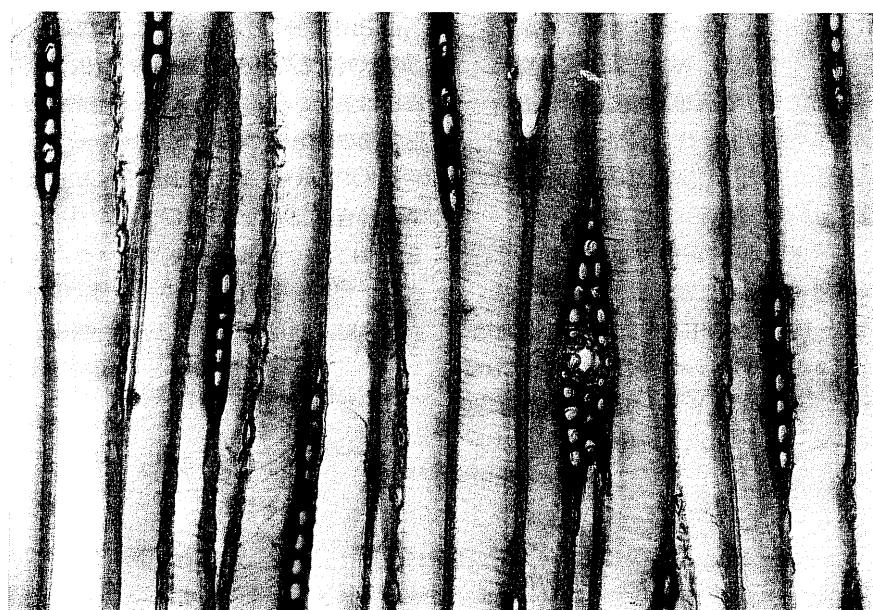


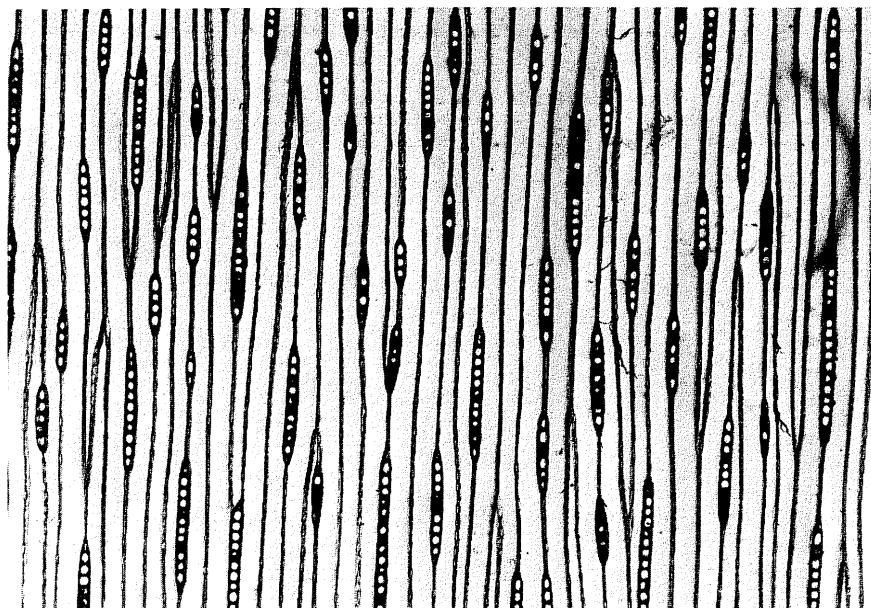
Fig.13 Mass spectrum of Nezukone

Photo. 1 Resin road of Ponderosa Pine ( $\times 40$ )Photo. 2 Resin road of Lodgepole Pine ( $\times 40$ )

Photo. 3 Resin road of Western White Spruce ( $\times 40$ )Photo. 4 Resin road of *Larix Kaempferi* ( $\times 40$ )

Photo. 5 Resin cell of Yoshino-Hinoki ( $\times 40$ )Photo. 6 Ray of Western White Spruce ( $\times 40$ )

Photo. 7 Ray of *Larix Kaempferi* ( $\times 100$ )Photo. 8 Ray and spiral thickening of Douglas Fir ( $\times 100$ )

Photo. 9 Ray of Western Hemlock ( $\times 40$ )