

熱分解ガスクロマトグラフィーによる熱帯産木材の樹種の識別

平元 秀和*, 新井 健司*, 倉嶋 直樹*, 武藤 辰雄*

Discrimination of Tropical Woods by Pyrolysis Gas Chromatography

Hidekazu HIRAMOTO*, Kenji ARAI*, Naoki KURASHIMA* and Tatsuo MUTO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

Outer plies of plywood were analyzed by pyrolysis gas chromatography for the identification of wood species. Out of the constituents of wood cells, lignin, was chosen to be fed to pyrolysis gas chromatography. The degree of analogy was computed from the peak areas of lignin pyrolysates by the method of cluster analysis. The results indicated low degrees of analogy in pyrograms even among woods belonging to the same family. Nevertheless, red meranti groups formed some clusters.

1. 緒 言

現在、日本には建築資材等の用途に用いるため、多くの合板が輸入されている。合板は、外面に使用されている木材が、関税率表第 44 類、号注 1 で規定する「熱帯産木材」であるかどうかと、「熱帯産木材」の種類によって、関税率表上の税番及び税率が異なる。そのため、税関では合板の外面に使用されている木材の樹種の識別が必要である。現在、合板の樹種の識別は、顕微鏡観察による組織学的な観点から行われているが、木材組織を構成する成分の化学分析を併用することにより、より正確な樹種の識別を行うことができるものと考えられる。

木材組織は、主にリグニン、セルロース、ヘミセルロース等により構成される。このうちリグニンは、フェニル基上にメトキシ基及びプロピル基の側鎖が結合したフェニルプロパンを基本骨格とし、これらがランダムに縮重合した複雑な三次元構造を有する網目状高分子である。その含有量、基本骨格の種類及び組成は、樹種によって異なることが知られており^{1) 2)}、樹種を特定するための有効な成分であると考えられる。

これまでに、リグニンに着目した樹種の識別法として、熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) による針葉樹の識別³⁾や産地の異なる種子から生育したユーカリの識別⁴⁾が報告されており、「熱帯産木材」の樹種の識別にも Py-GC が有効な分析方法の一つと考えられる。

そこで今回、Py-GC に供するための検体試料として、輸入合板の外面材として使用される頻度が高いと考えられるフタバ

ガキ科のレッドメランチを中心に樹種を選択し、これら試料を用いて、Py-GC によりリグニン由来の熱分解生成物を解析することで、「熱帯産木材」の樹種の識別が可能かどうか検討した。

2. 実 験

2. 1 分析試料

Table 1 に、日本国際協力事業団より提供され、木材標準品として使用した「熱帯産木材」20 種を示す。なお、各樹種につき 1 検体、ライトレッドメランチについては学名の異なる 2 検体を用い、合計 21 検体とした。

また、標準試料のほかに、関税中央分析所において、顕微鏡による組織学的な観察結果から、フタバガキ科のライトレッドメランチと識別した輸入木材 9 検体を使用した。

2. 2 分析装置及び分析条件

ガスクロマトグラフ 6890 (Agilent USA 製) の注入口に、熱分解装置 PY-2020 (FRONTIER LAB JAPAN 製) を直結したシステムを使用した。

以下に、分析条件を示す。

熱分解温度: 450℃

分離カラム: Ultra Alloy+1 (30m×0.25mm×0.25μm)

注入口温度: 300℃

検出器温度: 320℃

キャリアガス: ヘリウム (スプリット比 50:1)

*財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

Table 1 Standard tropical wood samples obtained from Japan International Cooperation Agency

LIGHT RED MERANTI (Dipterocarpaceae)	DARK RED MERANTI (Dipterocarpaceae)	WHITE MERANTI (Dipterocarpaceae)	YELLOW MERANTI (Dipterocarpaceae)
BALAU (Dipterocarpaceae)	KERUING (Dipterocarpaceae)	MERAWAN (Dipterocarpaceae)	MERSAWA (Dipterocarpaceae)
TERENTANG (Anacardiaceae)	RENGAS (Anacardiaceae)	MACHANG (Anacardiaceae)	KEMPAS (Leguminosae)
MERBAU (Leguminosae)	BINTANGOR (Guttiferae)	DURIAN (Bombacaceae)	GERONGGANG (Hypericaceae)
MEDANG (Lauraceae)	NYATOH (Sapotaceae)	PERUPOK (Celastraceae)	RAMIN (Thymelaeaceae)

GC オープン温度：50℃（1分）→5℃/分→300℃（20分）
 検出器：水素炎イオン化検出器（FID）

2. 3 実験方法

2. 3. 1 前処理

木材中には、リグニンやセルロースの他に、「抽出成分」と呼ばれるものが存在する。この「抽出成分」は、木材中に存在する脂質やフェノール類などの比較的分子量の化合物群であり、なかでもリグニンと同様の三次元構造をもつフェノール性のものは、Py-GC に際し、リグニンと同一の熱分解生成物を与える恐れがある。従って、「抽出成分」をあらかじめ可能な限り取り除くため、以下のように前処理を行った。

まず、エタノール/トルエン（1/2,v/v）混合溶媒を抽出溶媒として用い、30分毎に溶媒を交換しながら室温で3時間木材試料の薄片を振とうさせた。更にエタノール、水を用いてそれぞれ3時間づつ抽出を行った。その後、室温で12時間減圧乾燥したのち、やすりを用いて微粉末にしたものを、測定に供した。

2. 3. 2 熱分解ガスクロマトグラフィー（Py-GC）

Py-GC の測定手順は、まず白金製試料カップに100mgの試料を秤取し、熱分解装置に設置する。次に、試料カップを450℃に保った熱分解炉に自由落下させ、瞬間的な熱分解を行い、生じた熱分解生成物を分離カラムで分離したものを、水素炎イオン化検出器で検出し、パイログラムを得た。また、ピークの同定には、質量分析計を用いた。

3. 結果及び考察

Fig.1 にライトレッドメランチを熱分解して得られたパイログラムを示す。図中の21個のピークは、リグニンの熱分解生成物に由来するものの中から、他のピークと十分に分離したピークを選択したものである。各ピークの成分は、シリンゴール（ピーク番号4）、バニリン（ピーク番号6）等であり、それぞれリグニンの特徴であるメトキシフェノール骨格を有する。Table 2 に、これらリグニン由来の熱分解生成物の化合物名を示す。

Fig. 2 に異なる樹種のパイログラムの比較を示す。観測されるピークは同じであるが、それらのピーク強度は樹種によりわ

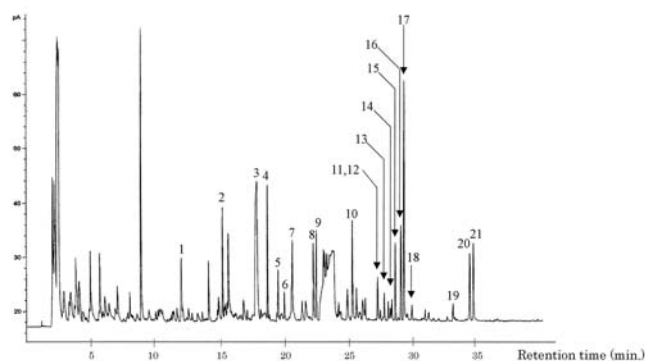


Fig. 1 Pyrogram of light red meranti

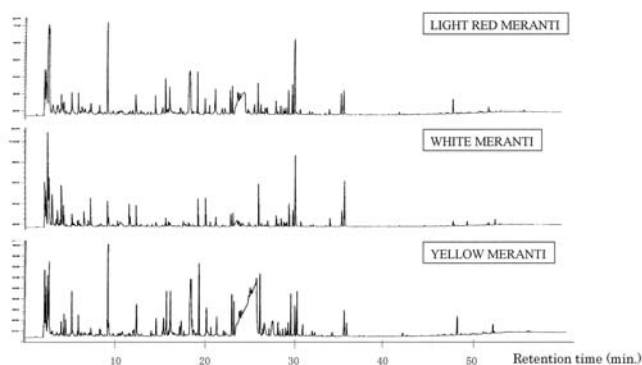


Fig. 2 Comparison of pyrograms of light red meranti, white meranti and yellow meranti

ずかに異なっている。この違いを数値化するため、リグニン由来の各ピーク面積値を用いてクラスター分析を行い、各試料の類似度を算出した。クラスター分析にあたっては、市販の多変量解析ソフトを使用し、リンク方法はインクリメンタル法を採用した。また、データとして入力する際、各ピーク面積値は、

Table 2 Peak assignments in pyrogram of light red meranti

1	guaiacol	8	methylsyringol	15	<i>trans</i> - propenylsyringol
2	methylguaiacol	9	<i>trans</i> - isoeugenol	16	acetosyringone
3	vinylguaiacol	10	vinylsyringol	17	<i>trans</i> - coniferylalcohol
4	syringol	11	syringaldehyde	18	syringylacetone
5	eugenol	12	<i>cis</i> - propenylsyringol	19	<i>cis</i> - sinapylalcohol
6	vanillin	13	<i>cis</i> - coniferylalcohol	20	<i>trans</i> - sinapaldehyde
7	<i>cis</i> - isoeugenol	14	homosyringaldehyde	21	<i>trans</i> - sinapylalcohol

解析に使用するすべてのピーク面積の和で除した、相対ピーク面積比に変換したものを示した。

以上のようにして得られた「熱帯産木材」30 検体のデンドログラムを Fig. 3 に示す。標準サンプル 21 検体については、それぞれ 3 回ずつ測定を行った。各 3 回の測定結果は、デンドログラムの類似度の高い所で、いずれも異なる樹種と混じり合うことなく結合し、それぞれが小さなグループを形成している。すなわち、樹種によってデンドログラムがそれぞれ異なることを示している。

Fig. 4 にフタバガキ科に属する樹種 18 検体を強調したデンドログラムを示す。組織学的な観点からは、フタバガキ科の各樹種に共通の特徴が存在する。しかしながら、Fig. 4 に示すよう

に、フタバガキ科の各樹種はデンドログラム全体に分布し、一つのグループを形成していない。これは、フタバガキ科の木材各種のパイログラムの相互の類似性が低いことを示している。従って、科による分類と各樹種のパイログラムの間に、相関関係はないものと考えられる。

Fig. 5 に 12 検体のレッドメランチを強調したデンドログラムを示す。Fig. 5 から、レッドメランチが一つのグループを形成しないことが分かるが、これは、レッドメランチと呼ばれる樹種が約 75 種類と多数に上ることから、レッドメランチと呼ばれる木材でも樹種により異なるパイログラムを与えるものと考えられる。しかしながら、レッドメランチの全ての樹種に相関関係がないのではなく、幾つかの検体で小さなグループを作り、

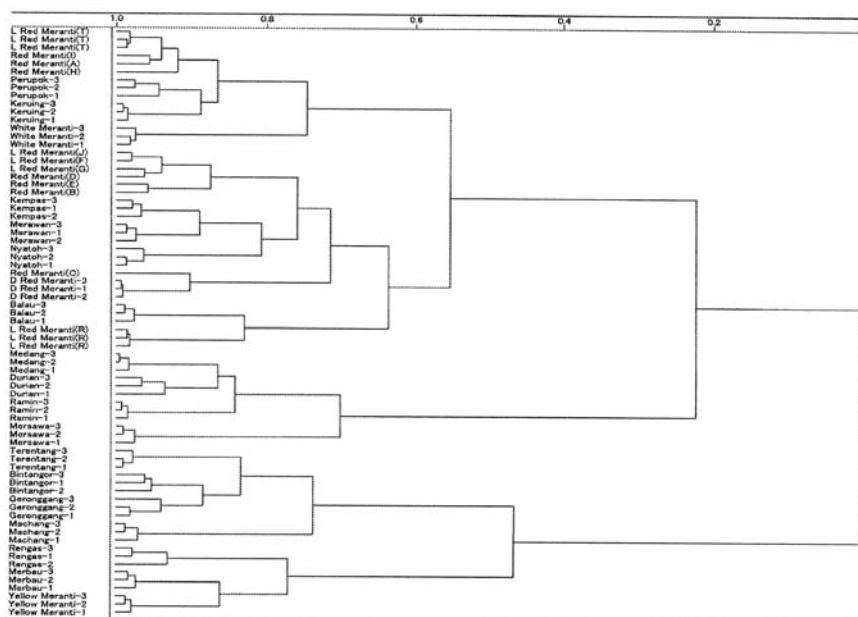


Fig. 3 Dendrogram of Cluster Analysis of 30 tropical wood samples

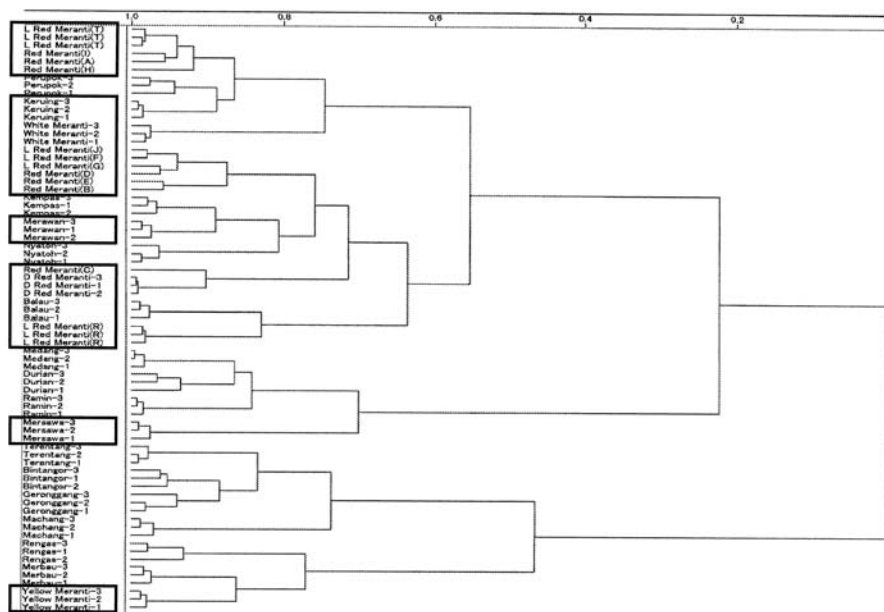


Fig. 4 Dendrogram of cluster analysis featuring Dipterocarpaceae

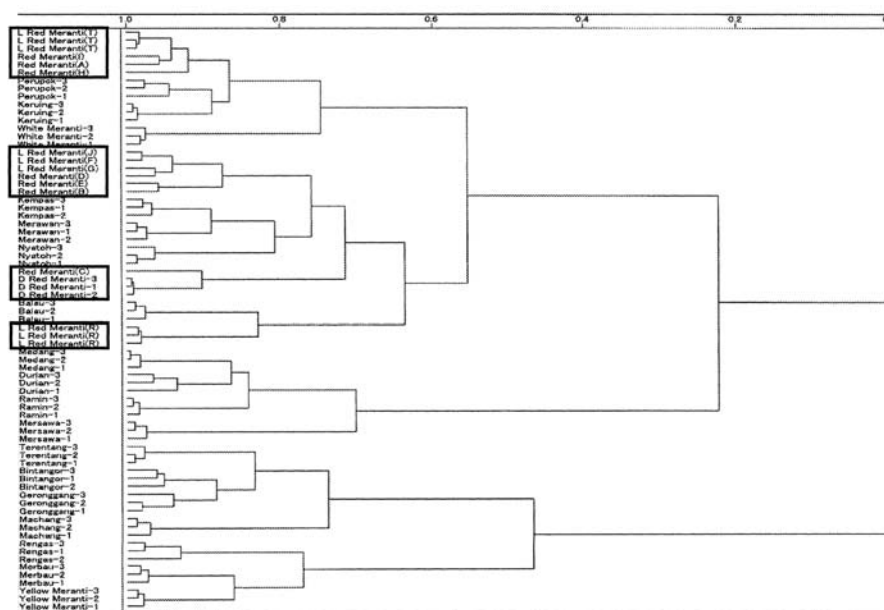


Fig. 5 Dendrogram of cluster analysis featuring red meranti

12 検体が4つのグループを形成している。これらのことから、レッドメランチのパイログラムは、一定の類似性を示すことが分かる。従って、レッドメランチについては、ある程度の樹種の識別は可能であると考えられる。

4. 要 約

木材の樹種を化学的に識別するための方法として、Py-GC を

用いた。木材に含まれる主要な成分の中からリグニンに注目し、合板の外面に多く使用されている種類の木材のパイログラムを得て、リグニン由来のピークについて多変量解析法を用いてグループ化した。その結果、科による分類とグループとの相関性は認められなかったものの、レッドメランチに関しては一定の類似性が認められた。レッドメランチ以外の同一樹種におけるパイログラムの差異については、今後検討が必要であり、更に

多くの標準試料についてデータを採取，蓄積させることで，より正確な樹種の識別が可能であると考えられる。

文 献

- 1) 化学大辞典編集委員会編：“化学大辞典”，第 9 卷，p558（1993），（共立出版）
- 2) 右田伸彦,米沢保正,近藤民雄編：“木材化学 上”，P317（1972），（共立出版）
- 3) Ken-ichi Kuroda , Akira Yamaguchi , J.Anal.Appl.Pyrol,33（1995） 51
- 4) 横井裕明：“熱分解分析法による木材構成成分の新しい定量法の開発とその応用”，博士論文（2002），（名古屋大学）