

スギ樹幹に含まれる微量元素の各種抽出操作による移動性

湊 和也・小島 永裕^{*1}・

石丸 優^{*2}・片山 幸士

Mobility of Trace Elements in Stem of
Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) by
Some Simple Extraction Methods.

Kazuya MINATO, Nagahiro KOJIMA^{*1},
Yutaka ISHIMARU^{*2} and Yukio KATAYAMA

要 旨

スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) の樹幹に含まれる微量元素のうち、含有率が高く、分析精度の高いK, MgおよびCaについて、数種の簡単な抽出操作によって抽出される元素量を定量し、その抽出の難易から存在状態について考察した。試験片を圧搾して樹液を採取した後、ミクロトームにより100 μ mの木口切片とし、冷水 (30 $^{\circ}$ C)、冷メタノール (30 $^{\circ}$ C)、熱水 (沸点)、アルコール・ベンゼン混合溶液 (沸点) などによる抽出を行った。得られた樹液、抽出液、抽出後の切片に含まれる元素を原子吸光法あるいはフレイム分光法により分析した。樹幹全体に含まれる元素量のうち樹液中に存在する各元素の割合はK>Mg>Caの順であり、またいずれの元素も辺材の方が心材よりも樹液中の存在割合が小さかった。樹液圧搾後に樹幹中に残存するKは冷水抽出によってほとんどすべて取り出された。また冷メタノールによる抽出速度は冷水抽出に比べるとかなり遅かった。MgとCaは冷水での抽出量は少なかったが、引き続いて行った熱水抽出によりほとんどすべてが抽出された。冷メタノールによる抽出量は冷水抽出に比べると少ないが、初期段階で抽出されるMg, Caの割合は水抽出のそれよりも大きいことから、メタノールによって容易に抽出される部分があることが示唆された。またこれらの元素は心材の方が、辺材よりもいずれの抽出法によっても抽出されにくかった。この一因として、心材成分による固定あるいはブロックが予想されたが、アルコール・ベンゼン抽出を行った場合も、その後の水抽出による抽出量が増大することはなく、心材成分によるこれらの元素の抽出阻害の可能性は低い。これらの元素はナトリウムを含む各種水溶液でイオン交換により容易に抽出されることが判明した。

1. 序

木材中には主要な構成元素である炭素、水素、酸素のほかに、微量ではあるが窒素、リン、カ

^{*1} 現在の所属：滋賀県大津林業事務所

^{*2} “：京都府立大学農学部

リウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、マンガン、銅、亜鉛など、多種類の元素が含まれている。岡田らは樹幹中の微量元素の分析を行い、主として半径方向の分布に関して以下の点を明らかにした。すなわち、

- 1) スギの樹幹に含まれるいくつかの微量元素の半径方向の分布が、とくに辺心材境界付近および形成層付近で特徴的な変化のパターンを示す¹⁻⁴⁾。
- 2) アルカリ金属、ハロゲンなどは同族元素間でその分布に類似性を示す¹⁻⁴⁾。
- 3) 針葉樹のスギとヒノキの間で、また広葉樹ではブナ科の数樹種の間で、いくつかの元素についてそれぞれ類似の分布パターンが認められたが、針葉樹と広葉樹とは分布パターンは大きく異なる⁵⁻⁷⁾。
- 4) ヒ素鉱山付近で採取したスギの樹幹中に、操業年次とほぼ対応してヒ素が検出された⁸⁾。

これらの結果のうち、1)~3)は心材化などの樹木生理を微量元素の働きと関連づけて考えるうえでの1つの手がかりとなる情報であり、また種を特徴づける分類学的に興味深い知見でもある。また4)は樹幹内での移動性の小さい元素については樹木が環境指標として利用できることを示す一例である。

ところで、これまでに得られた樹幹に含まれる微量元素に関する情報の多くは分布に関するものであり、その移動性や存在状態を推測する情報は少ない。しかしながら、たとえばスギの樹幹中のカリウムの分布とメタノール抽出物の分布とが高い相関を示すことから、カリウムとメタノール抽出成分との結びつきが示唆されている⁹⁾。一方、半径方向の移動性については、スギの樹幹中の放射性核種の分布の研究により、アルカリ金属が半径方向に移動していること²⁾、またヒ素は半径方向の移動性が小さいことが明らかになっている⁸⁾。

樹幹中の微量元素は抽出成分や主要構成成分と強固に結びついた状態で、あるいは水の存在下で比較的フリーなイオンや錯イオンなどとして存在していると推察されるが、このように異なった存在状態にある微量元素は種々の物理的、化学的な手法により段階的な分離抽出が可能であると考えられる。本研究ではそのような手法の一つとして簡単な数種の抽出方法を適用し、樹幹中の存在量が比較的多く、その分析精度が高いカリウム、マグネシウム、およびカルシウムの3元素について、元素の抽出量から移動性、さらにはその存在状態を考察することを目的として実験を行った。元素の移動性と存在状態とは深い関係をもち、移動性に関する情報は、間接的ではあるが、その存在状態を考察するうえで有効な手がかりを提供するものと期待される。

2. 実 験

2.1 試料

微量元素の分布について多くの情報が得られているスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) を試料として用いた。このスギは京都大学芦生演習林で伐採したもので、樹高16 m、胸高直径43.6 cm、地上1.5 mでの年輪数は153年である。試料木の地上高約1.5 mの位置より厚さ約15 cmの円盤を切り取り、直ちに実験に用いるものを除いては、実験に供するまで水分の蒸発を防ぐためビニール袋中で密閉状態とし、約-20℃で冷凍保存した。

2.2 試片の調製

上記の円盤から、髄を含むような角材 [40 cm(R) × 10 cm(T) × 15 cm(L)] を切りとり、樹軸方向の両端約2 cmを切り落として、残りの部分をTable 1のように分割した。それぞれの部位の試片はさらに接線方向に数個に分割して1 cm(R) × 2 cm(T) × 10 cm(L)程度とし樹液の採取に

供した。

樹液を採取した後の試片から、ミクロトームを用いて厚さ100 μ mの木口切片を作製し、各種抽出実験に供した。

2.3 抽出実験

2.3.1 樹液の採取

樹液は試片を万力にはさんで圧搾し採取した。樹液採取前後の試片の重量の差から採取した樹液量を求めた。

2.3.2 水およびメタノール抽出

辺材部からは形成層より1-5年, 6-10年, 25-29年の部位の3点を, また心材部からは形成層より35-39年, 45-49年の部位を混合したものと45-49年, 65-69年, 75-79年の部位を混合したものの2点, 辺心材合わせて5点を用いた (Table 1参照)。

ミクロトームで作成した試片約4 gをポリ塩化ビニリデン製ネットで作った円筒状の容器に詰めてソックスレー抽出器のサイホンの部分に挿入し, 30°Cの雰囲気中で水あるいはメタノールをマイクロチューブポンプにより流速約40 ml/hで滴下し抽出を行った。冷水および冷メタノール抽出は14日間行った。この間抽出液は毎日取り替えてその中に含まれる元素を定量し, 積算値をその日までの全抽出量とした。冷水抽出の終わったものについては, ソックスレー抽出器を用いて熱水抽出を7日間行った。受器中の水については冷水抽出の場合と同様毎日取り替えて定量を行った。熱水抽出または冷メタノール抽出の終わった試料は乾燥後秤量した。

2.3.3 アルコール・ベンゼン抽出

試料として辺材部 (形成層より6-10年) および心材部 (形成層より45-49, 65-69, 75-79年を混合) おのおの1点を用いた。試片4 gをソックスレー抽出器を用いて, アルコール・ベンゼン混合溶媒 (体積比1:2) で24時間抽出した。アルコール・ベンゼン抽出 (以後アルベン抽出と略記) に引き続いて4日間冷水抽出を行った。

2.3.4 酵素処理

ペクチン分解酵素には, ペクチナーゼ (Fluka製, 商品名ペクチナーゼ) およびペクチンリアー

ゼ (盛進製薬製, 商品名ペクトリナーゼ) を用いた。

ペクチナーゼはペクチンエステラーゼとポリガラクトンナーゼの複合酵素で, まず前者がガラクトン酸メチルエステルのメチルエステル結合を加水分解し, その後ポリガラクトンナーゼが主鎖のポリガラクトン酸の α -1,4結合を加水分解する。一方, ペクチンリナーゼはガラクトン酸のカルボキシル基がメチル

Table. 1 Separation of sample wood and moisture content at each portion.

Number of annual rings from cambium (years)	Moisture content (%)	Remarks
1 - 5	199.4	Sapwood
6 - 10	216.1	
11 - 16	204.2	
17 - 24	173.0	Intermediate wood
25 - 29	57.4	
30 - 34	127.9	
35 - 39	127.3	Heartwood
45 - 49	89.7	
55 - 59	157.8	
65 - 69	91.5	
75 - 79	79.9	
85 - 89	112.4	

エステル化したものを基質とし、直接 α -1,4結合を切断する。エステル化度の高いペクチンを分解する際にはペクチナーゼよりペクチンリアーゼの方が有利であるとされている¹⁰⁾。本実験では森下の実験結果¹¹⁾をもとに、0.2%ペクチンリアーゼ溶液、および0.1%ペクチナーゼと0.1%ペクチンリアーゼの混合溶液の2種類の溶液を調製した。緩衝液にはpH 4.0の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を用いた。

2.3.3と同様、辺心材各1点の試料それぞれ4 gを2種類の酵素溶液および緩衝液のみの溶液各200 ml中に入れ、37℃で24時間振とうした。所定時間経過後、抽出液をろ過し、試片は300 mlの水で洗浄して洗浄液も抽出液に加えた。洗浄した試片は2.3.2と同様の方法で冷水抽出を4日行った。また、アルベン抽出を24時間行った試料についても酵素処理、冷水抽出を行った。

さらに、酵素処理に関連して、心材試片2 gを用い、塩酸(pH 4.0)、酢酸(pH 4.0)、塩化ナトリウム水溶液、塩化ナトリウムの塩酸溶液(pH 4.0)の4種類の溶液による抽出を行った。このうち2種類の塩化ナトリウム溶液中のナトリウム濃度は酵素処理に用いた酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液中の濃度(0.036 mol/l)と等しくした。抽出は37℃で24時間行い、その後の冷水抽出は行わなかった。

2.4 元素分析

樹液、抽出液および抽出の済んだ試片に含まれるKの定量はフレイム分光分析で、またMg、Caの定量は原子吸光分析で行った。

樹液、および各種抽出済の試片は、それぞれ1 gおよび0.1 gを試験管にとり、硝酸を2~3 ml加え、緩慢な沸騰が持続する温度で約7時間加熱して有機物を分解し、冷却後、0.1 N塩酸を加えて20 mlにして分析に供した。

抽出液は高濃度の場合にはそのまま、また低濃度の場合には濃縮して分析に供した。冷水抽出液、酵素処理液など水系の抽出液を濃縮する場合には、硝酸を数ml加えてpHを1.0に調節し、2-3 mlまで濃縮した後、試験管中で加熱し灰化した。冷却後0.1 N塩酸を加えて20 mlとして分析に供した。メタノール抽出液およびアルベン抽出液の場合は約20 mlまで濃縮したのち蒸発皿上で完全に蒸発乾固させた。これを2-3 mlの硝酸に溶かして試験管に回収し、水抽出液と同様に加熱して有機物を分解した。抽出液を濃縮した場合には、干渉抑制剤としてストロンチウム濃度が1000 ppmとなるように塩化ストロンチウムを加えた。分析装置には島津原子吸光/フレイム分光光度計、AA-640-12(島津製作所製)を用いた。定量はあらかじめ調製しておいた標準試料との比較により行った。

3. 結果と考察

3.1 K, Mg, Caの半径方向の分布および樹液中の存在割合

樹幹(木部実質と樹液)および樹液中に含まれるK, Mg, Caの半径方向の分布をFig. 1に示す。図の横軸は辺心材境界からの年輪数を示しており、破線より右側が辺材、左側が心材である。縦軸は全乾木材1 gまたは樹液1 g中の元素量である。樹幹中でのKの濃度は心材域ではほぼ一定であるが、辺心材境界から辺材にかけて急激に低下し、形成層付近で再び上昇する。Mgも形成層付近を除くとKとほぼ同様の分布パターンを示す。しかし、辺心材境界付近の濃度低下の度合はKのそれよりも小さい。Caは形成層の近くで高濃度となる以外は全体に濃度変化が小さく、辺心材境界付近の急激な変化もみられない。分布の型だけから見ると、Mgは同族元素のCaの分布パターンよりもアルカリ金属であるKのそれに似ており、岡田らが得た結果³⁾とよく一致してい

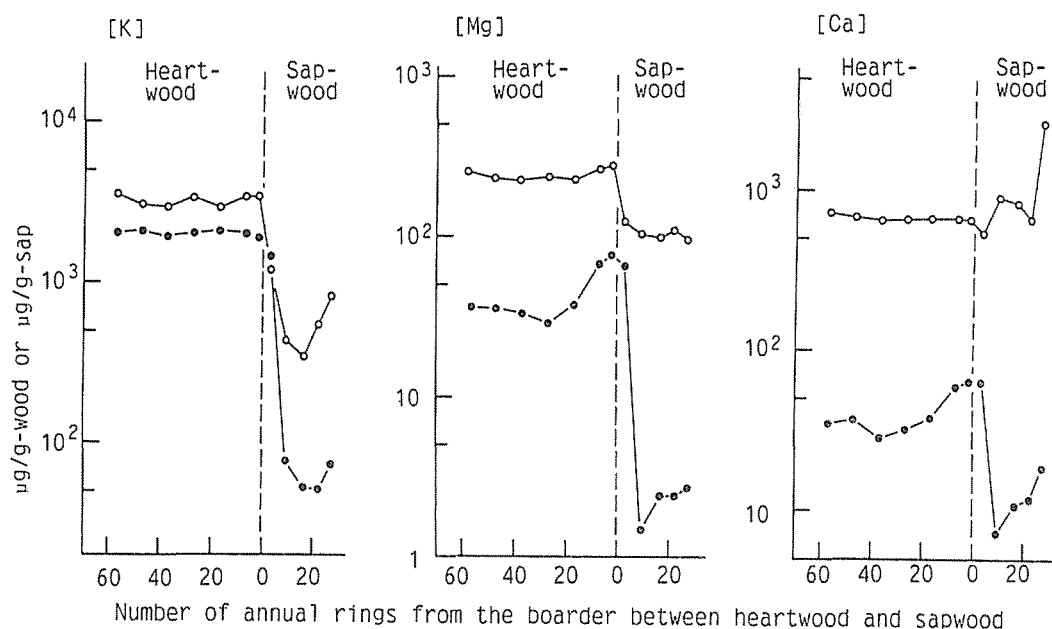


Fig. 1 Transverse distribution of elements in stem and sap of sugi.

Note : ○ : Concentration in the stem, ● : Concentration in the sap,
--- : Boundary between heartwood and sapwood.

る。一方、樹液中ではK, Mg, Caとも辺心材境界付近で急激に濃度が低下し、形成層に向かって上昇する。Kは心材域で濃度がほぼ一定であるのに対して、Mg, Caは辺心材境界に向かって高くなる特徴がみられる。

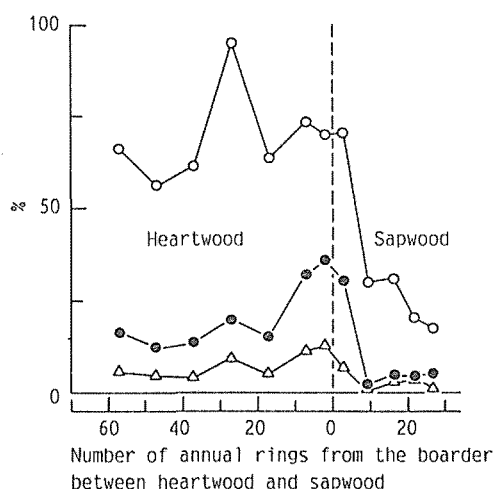


Fig. 2 Proportion of elements occurred in sap to whole stem.

Note : ○ : K, ● : Mg, △ : Ca,
--- : Boundary between heartwood and sapwood.

樹幹中に含まれる元素全量に対する樹液中の元素量の割合を、別に測定した含水率を用いて計算し、結果をFig. 2に示す。ただしこの計算の際、各元素は自由水にも結合水にも同じ濃度で含まれていると仮定した。K, Mg, Caはいずれも心材域に比べ、辺心材域で樹液中の存在割合が小さい。また、K, Mg, Caの順に樹液中の存在割合が小さくなっている。どの元素についても心材域で1点だけ樹液中の存在割合が他に比べ高いが、これは、この部位の含水率が他の部位に比べて高いこと (Table. 1) が影響していると考えられる。

3.2 水およびメタノールによる抽出

Fig. 3には、K, MgおよびCaが冷水、ついで熱水によって抽出される経過を部位ごとに示した。図中の100%は樹液圧搾後に試片に含

まれていた全元素量を意味する。Kはほとんどの部位で2週間の冷水抽出により90%以上が抽出される。なお、形成層より6-10年の試料では、冷水抽出で約70%が、さらに熱水抽出で残りの30%が抽出されているように見えるが、この場合熱水抽出過程で汚染を受けた可能性が非常に高く、そのため割付操作により冷水抽出での抽出割合が見かけ上低く現れたようである。しかしながら汚染の原因については不明である。図の抽出曲線に注目すると、辺材の外側2点では初期の立ち上がりが急峻で、比較的短期間に飽和に達しているのに対して、白線帯(25-29年)と心材では辺材よりも初期の立ち上がりは緩やかで、飽和に至るのに長時間を要していることから、Kの抽出は心材の方が困難と考えられる。

Mgの抽出率はKの抽出率に比べると小さく、冷水による抽出率は辺材外側で約45%であった。また、Kの場合と同様、辺材の外側の2点より辺材心材境界を含めた心材側の方が抽出されにくく、Mgの一部は部位によって存在状態が異なると考えられる。その後の熱水抽出により辺材、心材ともに7日間の抽出でほぼ全量が抽出されたが、その抽出曲線は冷水抽出の時と同じ傾向を示さない。辺材域では抽出速度の遅いものがあり、心材の2点間でも抽出のされ方が異なる。

Caの冷水による抽出率はMgよりもさらに小さい。抽出曲線は辺材の外側2点、および心材2点でそれぞれ抽出の傾向が似ているが、白線帯から辺材心材境界にかけての試片(□)では、抽出開始1週間程度で20%近くが抽出されており、これは他の部位の試片の抽出傾向と異なる。Caの存在状態が心材への移行に伴って変化し、辺材部あるいは心材化の終了した心材部と異なった状態をとるとも考えられる。熱水抽出に伴うCaの抽出率の変化は冷水抽出の場合とは異なる。

冷水抽出後の試片に含まれる元素量を100として、熱水により抽出されるMg、Ca量の経時変化をFig. 4に示す。熱水抽出の場合には冷水抽出(Fig. 3)よりも抽出効率は著しく向上しているのは明らかである。しかし、部位による抽出のしやすさが冷水抽出と熱水抽出で大きく異なることから、Mg、Caが熱水抽出によりほとんどすべて抽出されたのは、温度が高くなった結果としての単なる抽出速度の増大とは考えられない。Fig. 4でMgとCaの部位間での抽出の難易が似ていることがわかる。これはMgとCaが同じような位置に存在することを示唆する。ところで草本植物の研究によりMgとCaは細胞間層に多く存在するペクチン質の主成分であるポリガラクトロン酸のカルボキシル基間の架橋として存在していると報告されている^{10,12)}。一方、ペクチン質は熱水により抽出されることが知られている¹³⁾。このことから、樹幹中でもMgやCaがペクチン質

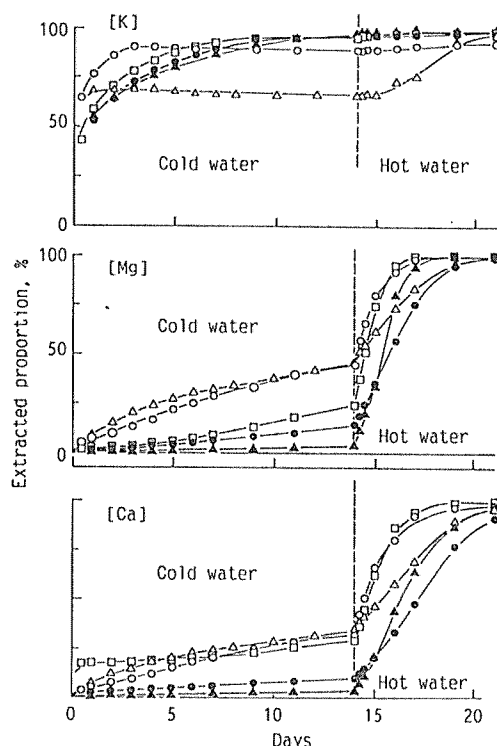


Fig. 3 Change on standing of the proportion of elements extracted with cold water and hot water.

Note: Number of annual rings from cambium (years)

- : 1-5, △ : 6-10, □ : 25-29,
- : Mixture of 35-39 and 45-49,
- ▲ : Mixture of 45-49, 65-69 and 75-79.

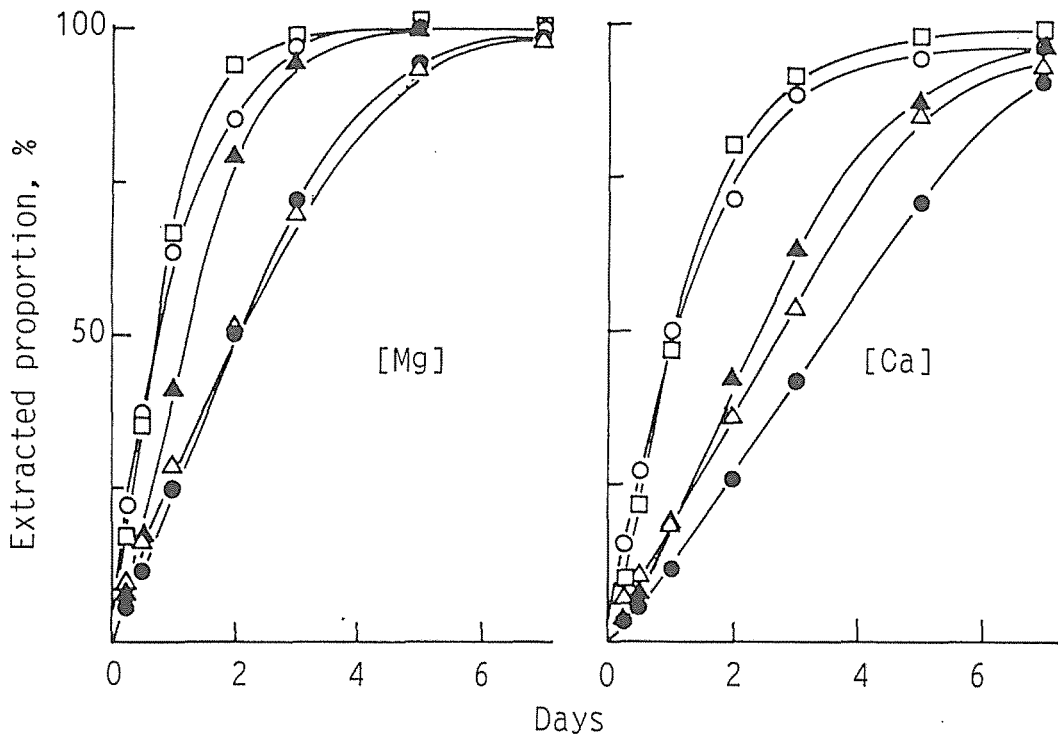


Fig. 4 Change on standing of the proportion of magnesium and calcium extracted with hot water to those contained in the sample extracted with cold water.
Notes are same as in Fig. 3.

と結合して存在している可能性が高い。

樹液を採取した後の試片について、水による抽出を経ずに冷メタノール抽出を行った場合のK, Mg, Caの抽出率の時間経過をFig. 5に示す。Kは2週間のメタノール抽出によって辺材試片（形成層より6-10年）で90%以上、形成層に近い試片で70%近く、白線帯から心材にかけての試片では55~60%が抽出された。しかし冷水抽出（Fig. 3）と比べると抽出率は低く、メタノールでは抽出されにくいことがわかる。岡田⁹⁾によれば、樹幹のK濃度とメタノール抽出物濃度の間に高い正の相関が認められ、Kとメタノール抽出物の結び付きが示唆されたが、本実験の結果は両者の結び付きを積極的に肯定するものとはいえない。メタノールにより抽出されにくいことの原因は、メタノールよりも水の方がKイオンの溶媒和力が強いことによるものと考えられる。また、白線帯および心材部からのKの抽出の様子は非常によく似ている。このことは冷水抽出の場合にもあてはまり、これらの部位でKは似かよった存在状態をしており、辺材の外部よりも抽出されにくい状態にあると考えられる。

MgとCaのメタノールによる抽出の様子は互によく似ており、抽出のごく初期段階でいくらか抽出され、その後約1週間はほとんど抽出されないが、それを過ぎる頃から徐々に抽出量が増加するという興味ある傾向がみられる。また抽出速度はK, Mg, Caの順に低下し、さらに部位による抽出の容易さの順が元素によって異なる。

MgとCaについて水抽出の場合 (Fig. 3) と比較すると、メタノール抽出によって最初の1日に抽出されるMg, Caの割合は水抽出のそれよりも大きく、メタノールによって簡単に抽出される部分があることがわかる。メタノールが水に比べて極性の低いことから、MgとCaの一部は量的には少ないが極性の低いものと結び付いていると考えられる。また、1週間目ぐらいから抽出される分については初期に抽出されるものとは異なった状態にあるものが抽出されてくる可能性がある。

3.3 アルベン抽出の影響

K, Mg, Caの抽出の容易さは心材と辺材では異なり、心材の方が抽出されにくいことを前節で述べた。この原因として心材成分によってこれらの元素が固定あるいはブロックされていることが考えられ、心材成分を除去することによって抽出が容易になるか、あるいは心材成分とともに抽出されることが予想される。そのための操作として、極性ならびに非極性までの抽出成分が有効に抽出できるアルベン抽出を試みた。

Fig. 6には辺材 (形成層より6-10年) および心材 (同45-49年, 65-69年, 75-79年を混合したもの) について、アルベン抽出、引き続いて冷水抽出を行ったときの各元素の抽出割合を示した。図中、1はアルベン抽出後冷水抽出を行ったもの、2、3はFig. 3からの転載で、冷水抽出をそれぞれ4日および5日間行ったときに抽出される割合を表した。Aはアルベン抽出で抽出された割合、Bは冷水中で抽出された部分、Cはこの期間では抽出されなかった部分を示している。この図より辺材、心材ともにアルベン抽出ではこれらの元素がほとんど抽出されないことが明らかである。アルベン抽出後の冷水抽出では、辺材のKを除いては、これらの元素がアルベン抽出を行わなかったものに比べて有意に増加したとはいえ

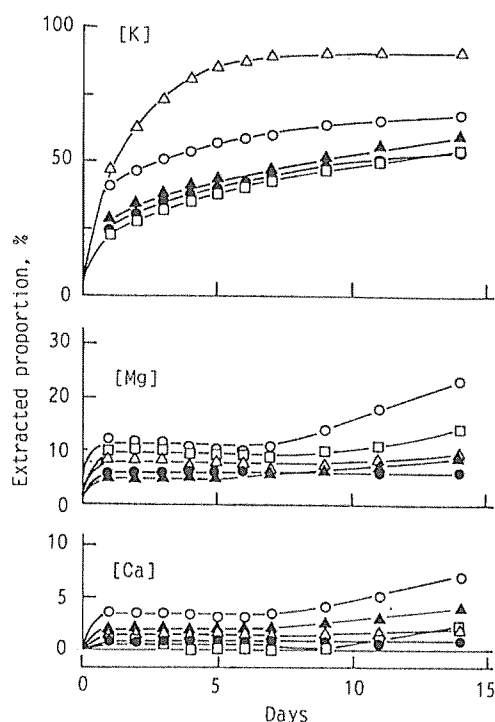


Fig. 5 Change on standing of the proportion of elements extracted with methanol to those contained in the sample squeezed out the sap. Notes are same as in Fig. 3.

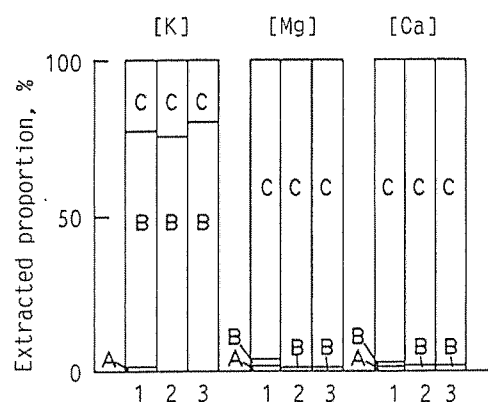


Fig. 6 Proportion of elements extracted with alcohol-benzene mixture and cold water (heartwood).

Note: 1 : Alcohol-benzene (1 day) → Cold water (4 days),
2 : Cold water (4 days),
3 : Cold water (5 days),
A : Extracted with alcohol-benzene mixture,
B : Extracted with cold water,
C : Contained in the remainder.

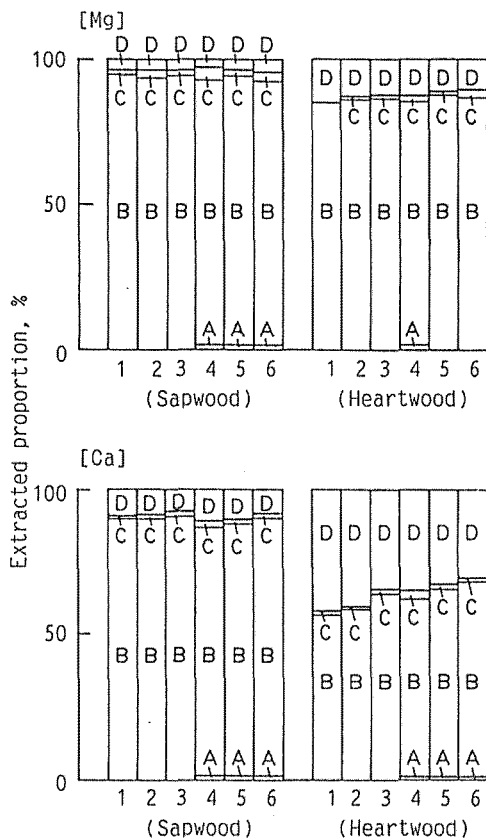


Fig. 7 Dependence of extractability of elements on some enzymic treatments.

Note: 1 : Acetic acid - sodium acetate buffer solution,
 2 : 0.2% - pectin lyase + buffer solution,
 3 : 0.1% - pectinase + 0.1% - pectin lyase + buffer solution,
 4-6 are same as 1-3, except that the specimens were extracted with alcohol-benzene mixture before enzymic treatments.
 A : Extracted with alcohol - benzene mixture,
 B : Extracted with buffer and enzymic solutions,
 C : Extracted with cold water after enzymic treatments,
 D : Remained after extractions.

ない。したがって、アルベン抽出がその後の水抽出に及ぼす効果は認められず、心材域で微量成分が抽出されにくい原因として、アルベン抽出によって抽出される成分が、これらの元素を固定あるいはブロックしているという考えは否定される。

3.4 ペクチン分解酵素処理の影響

3.2 で述べたようにMgおよびCaは熱水で多く抽出され、この原因としてこれらの一部が、熱水により抽出されるペクチン質と結合している可能性が示唆された。このことはペクチン分解酵素を用いてペクチン質を分解することによりMgおよびCaの抽出のされ方の変化として現れると考えられる。

Fig. 7はK, Mg, Caについて酵素処理の効果をみたものである。図中、1は酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液による抽出、2は0.2%のペクチンリアーゼ溶液、3は0.1%ペクチンリアーゼと0.1%ペクチナーゼの混合溶液による処理である。4, 5, 6はアルベン抽出後の試片について、1, 2, 3と同様の処理を行ったものである。また、試料に含まれている全元素のうち、Aはアルベン抽出によって抽出された割合、Bは緩衝液あるいは酵素処理溶液によって抽出された割合、Cはその後の冷水抽出によって抽出された割合、Dは抽出後の試片に残っている割合である。

Kは酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液のみにより辺材、心材のいずれにおいても1日でそのほとんどが抽出された。Mgについても辺材で95%、心材で85%、Caでも辺材で90%、心材でも60%近くが緩衝液で抽出された。心材におけるCaの場合を除くと、緩衝液を含む酵素処理による元素の抽出量と緩衝液のみによる抽出量との間に明確な差は認められなかった。

さらに、アルベン抽出をしたものとしなかったものとの差も認められなかった。したがって、抽出効率の向上が酵素処理によるものか緩衝液のみの効果によるものかを明らかですることはできなかった。Caは心材においてわずかな差が認められるが、有意といえるほどの差ではなく、この実験からはMgやCaの一部がペクチン質と結合しているという確証は得られなかった。

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液により抽出効率が増大した原因として、pHが酸性側に傾いていること、また酢酸ナトリウムのナトリウムイオンとの交換反応が起こっていること、さらに酢酸

の存在がなんらかの影響をもつことが考えられる。そこで、これらの影響を調べるために、心材試片についてpH 4の塩酸および酢酸、塩化ナトリウム水溶液、塩酸・塩化ナトリウム水溶液 (pH 4) による抽出を試みた。結果をFig. 8に示す。図中、1は酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH 4.0)による抽出で、Fig. 7からの転載である。2, 3, 4, 5はそれぞれ、塩酸(pH 4.0), 酢酸(pH 4.0), 塩化ナトリウム水溶液、塩酸・塩化ナトリウム水溶液による抽出である。またAは試料に含まれている全元素のうち、各種溶液で抽出された割合、Bは抽出されなかった割合を示している。

Kは酢酸、塩化ナトリウム水溶液、塩化ナトリウム塩酸溶液のいずれでもほとんど全量が抽出されたが、塩酸では約65%しか抽出されなかった。Mgは酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液による抽出よりも低いが、酢酸で40%近く、塩化ナトリウム溶液で55%が抽出された。しかし塩酸ではほとんど抽出されなかった。Ca

も塩化ナトリウム溶液および酢酸で多く抽出されたが、塩酸では抽出されにくかった。pHの等しい塩酸および酢酸の間で元素の抽出割合に大きな差がみられること、および塩化ナトリウム水溶液ならびに塩化ナトリウムの塩酸溶液(pH 4.0)による元素の抽出割合に差のないことからpHの影響はなく、むしろ塩化ナトリウム溶液での元素の抽出割合が大きいことから、NaイオンがK, Mg, Caイオンとの間で交換反応を起こしていることが考えられる。さらに、有機酸である酢酸の存在も元素の挙動に対して、無機酸である塩酸とは異なった影響を及ぼしていると考えられる。

4. 総 括

スギの樹幹に含まれるK, Mg, Caの移動性および存在状態に関する情報を得ることを目的として、樹液の搾取、冷水、熱水、メタノール、およびアルコール-ベンゼンによる抽出によりこれらの元素がどのような抽出挙動をとるかを調べた。

その結果、Kは樹液中の存在割合も大きく、樹液搾取と冷水抽出によって樹幹に含まれるKのほとんどが抽出された。このことからKは水の存在下でその多くが比較的フリーなイオンの状態で存在すると考えられる。

MgおよびCaはKに比べて樹液中の存在割合も小さく、冷水抽出によってもあまり抽出されなかったが、熱水によってほとんどすべてが抽出された。また、Naイオンを含む各種の水溶液により抽出効率が增大したことから、MgやCaのような冷水では抽出されにくい元素もイオン交換によって比較的容易に抽出されることが明らかとなった。

MgとCaは辺材よりも心材において、いずれの抽出法によっても抽出されにくかったことから、心材成分によるこれらの元素の固定あるいはブロックが予想されたが、アルペン抽出ならびにその後の水抽出によってもその抽出量が、水抽出単独の場合と比べて差のないことから、心材成分

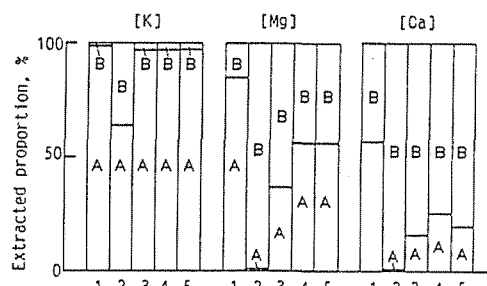


Fig. 8 Extraction of elements with hydrochloric acid, acetic acid and aqueous solutions of sodium chloride (heartwood).

Note: 1 : Acetic acid-sodium acetate buffer solution (pH 4),
 2 : Hydrochloric acid (pH 4),
 3 : Acetic acid (pH 4),
 4 : Aqueous solution of sodium chloride,
 5 : Hydrochloric acid solution of sodium chloride (pH 4)
 A : Extracted with various solutions,
 B : Remained after extractions.

がMgやCaの抽出を阻害している可能性は低い。

謝辞 本研究を進めるにあたり、原子吸光法およびフレイム分光法による元素分析の御指導を賜りました京都大学農学部農芸化学教室助手、西村和雄博士に、また貴重な助言を頂きました岡田直紀博士（現在日本国際協力事業団長期専門家）に厚くお礼申し上げます。

引用文献

- 1) 片山幸士・岡田直紀・石丸 優・野渕 正・山下 洋・青木 敦：屋久島産スギ中の微量元素の熱中性子放射化分析。Radioisotopes. **35**(11). 577-582, 1986
- 2) 片山幸士・岡田直紀・石丸 優・野渕 正・山下 洋・青木 敦：スギ樹幹中での放射性核種の挙動。Radioisotopes. **35**(12). 636-638, 1986
- 3) Okada, N., Katayama, Y., Nobuchi, T., Ishimaru, Y., Yamashita, H. and Aoki, A.: Trace Elements in the Stem of Trees I. Radial distribution in Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don). Mokuzai Gakkaishi. **33**(12). 913-920, 1987
- 4) Okada, N., Sato, M., Katayama, Y., Nobuchi, T., Ishimaru, Y., Yamashita, H. and Aoki, A.: Trace Elements in the Stem of Trees II. Influence of age and vertical position on radial distribution in sugi (*Cryptomeria japonica*). Mokuzai Gakkaishi. **34**(11). 874-880, 1988
- 5) Okada, N., Katayama, Y., Nobuchi, T., Ishimaru, Y. and Aoki A.: Trace Elements in the Stem of Trees IV. Radial distribution in mizunara (*Quercus mongolica* var. *grosseserrata*). Mokuzai Gakkaishi. **36**(2). 93-97, 1990
- 6) 片山幸士・野渕 正・石丸 優・岡田直紀・青木 敦：針葉樹樹幹中の微量元素の分布。第35回日本木材学会大会要旨集。東京。pp 315, 1985
- 7) 岡田直紀・片山幸士・野渕 正・石丸 優・湊 和也・小島永裕・青木 敦：広葉樹樹幹中の微量元素の分布(II)。第36回日本木材学会大会要旨集。静岡。pp 341, 1986
- 8) Kojima, N., Katayama, Y., Ishimaru, Y., Minato, K., Okada, N. and Aoki A.: Determination of Trace Elements in Wood by PIXE Method. Proceedings of the 5th Symposium on Ion Beam Technology. Hosei University. pp 109-112, 1986
- 9) 片山幸士・野渕 正・石丸 優・岡田直紀・青木 敦・若月利之：環境指標生物としての樹木の有効性。京都大学原子炉実験所共同利用報告書。pp 23, 1985
- 10) 松下 雪郎：食品生化学。共立出版。東京。pp 101-112, 1970
- 11) 森下 滋：ペクチン分解酵素を用いた針葉樹材流動通路の障壁破壊 - その可能性と限界 -。昭和59年度京都大学大学院農学研究科林産工学専攻修士論文, 1985
- 12) McGuire, R. and Kelman A.: Calcium in Potato Tuber Cell Walls in Relation to Tissue Maceration by *Erwinia carotovora* pv. *atroseptica*. Phytopathology. **76**(4). 401-406, 1986
- 13) 中野準三・樋口隆昌・住本昌之・石津 敦：木材化学。ユニ出版。東京。pp 117-351, 1983

Résumé

Among many trace elements are found in stem of sugi (*Cryptomeria Japonica* D. Don), potassium (K), magnesium (Mg) and calcium (Ca), which present in a rather high quantity, can be quantitatively determined with accuracy. Therefore, these elements were extracted by some simple procedures and analyzed. From easiness of the extraction their existing state in the stem was discussed. After the wood specimen was squeezed out by a vise to collect the sap, wood blocks were sliced to cross sections of 100 μ m in thickness. Subsequently, the sections were extracted with water and methanol both at 30°C, boiling water and boiling alcohol-benzene mixture and so on. The squeezed

sap, the extracts and the extracted wood sections were then analyzed by atomic absorption spectrophotometry or flame emission spectrophotometry. As a result, proportion of their quantity present in the sap to that in whole stem decreased in the order of $K > Mg > Ca$. Additionally, all three elements were found to be lower in the heartwood than sapwood for their proportion in the sap. Because the sum of K element squeezed out and extracted with cold water was comparable to its content for the whole stem, it can be concluded that most of the K element was extracted before the hot water extraction. The extraction rate of K element with cold methanol was rather smaller than with cold water. Though only small amounts of Mg and Ca were extracted with subsequent hot water treatment. In methanol extraction, smaller amounts of these elements were extracted compared with cold water. However, in the initial extraction stage, larger amounts of Mg and Ca were extracted with methanol than with cold water. This suggests that a part of these elements is more accessible to methanol than water. From the fact that these two elements resisted against extraction in greater extent in the heartwood than the sapwood, we first speculated that a blocking or a fixing of these took place by some nonpolar heartwood extractive components. However, since alcohol-benzene extraction did not show any difference in the extraction amount of Mg and Ca with cold water, this is not the case. Since the extraction rate of Mg and Ca was accelerated by hot water, a chemical bonding of these elements with pectic substances is conceivable. However, since the effect of the buffer solution which attacks the pectic substances was far predominant to the enzyme, the effect of the enzyme treatment could not be clarified. It is apparent that K, Mg and Ca could be easily extracted by an ion exchange in any solution which contains sodium ion.