

木材から放散される香り成分の分析

斉藤勝美 小林貴司 草井明彦*¹ 小沼純貴*¹ 栗本康司*² 畠山利勝*³

木材から放散される香り成分（揮発性有機化合物）の分析を、ニュータイプの分析装置である DARTTM-TOFMS を用いて行った。検出された香り成分は、樹木の精油成分として確認されているものがほとんどであった。天然秋田スギ心材から検出されたのは Cadinene, Muurolene, Thujopsene, Ferruginol, Sugiol と推定される物質であるが、天然秋田スギ辺材では心材とは異なり Oleamide, Carpesterol と推定される物質であった。天然ヒバ材では、天然秋田スギ心材から検出されている物質に加えて、Hinokitiol, Nezucone と推定される物質が検出された。ブナ材、ミズナラ材、タモ材、ホワイウッド材およびアルダー材は、天然秋田スギ辺材から検出された物質と同じであった。チーク材は、天然秋田スギ辺材から検出された物質の他、Cadinal, Eudesmol, Widdrol, Cedrol, Androsren, Serratene, Taraxerene と推定される物質も検出された。

1. はじめに

木材から放出される香り成分は、植物が傷つけられた際に放出する殺菌力を持つ揮発性有機化合物である“フィトンチッド”で、これはヒトのストレスを解消し、気分を安らげる森林浴効果のあることが広く知られている。また、最近ではアロマセラピー、森林浴などの言葉が流行し、室内芳香剤としてヒノキ、スギの香りを楽しむようになってきている。フィトンチッドの本体は、モノテルペン、セスキテルペン、ジテルペン、セスタテルペン、トリテルペンおよびテトラテルペンの総称であるテルペノイドである。

香りの成分を分析するには、分析する試料の状態、つまり試料が気体、液体、固体なのかによって大きく異なる。気体であれば、吸引ポンプを用いて気体成分を吸着剤に吸着させた後、溶媒抽出又は加熱脱着によりガスクロマトグラフ（GC）、ガスクロマトグラフー質量分析計（GC-MS）で分析される。液体であれば、液体中の香り成分を溶媒抽出して GC、GC-MS で分析するか、ヘッドスペース GC-MS で液体を直接分析することも可能である。しかしながら、木材のような固体から放散する香り成分を分析するには、気体や液体のようにはいかない。まずは放散する香りのみを集めなくてはならない。一般的には、内容積 20ℓ 程度のステンレス製キ

ャニスターに木片を入れて香りを放散させ、キャニスター内の気体成分をキャニスター内に清浄空気を通気しながら吸着剤に吸着させる方法しかみあたらない。このように、木材から放散する香り成分の分析は、分析技術もさることながら捕集技術も高い技術レベルが要求される。

そこで、最近開発された前処理不要のリアルタイム直接質量分析を可能とするイオン源の DARTTM（Direct Analysis in Real Time）¹⁾と飛行時間質量分析計（TOFMS: Time-of-Flight Mass Spectrometer）を組み合わせた DARTTM-TOFMS を用いて、木材から放散される香り成分の直接分析を試みた。なお、木材から放散される香り成分の分析は、秋田スギの空気浄化能力に関する調査研究（平成 17 年度～20 年度）の一環として行われたものである。

2. DARTTM-TOFMS の特徴 ²⁾

MS のイオン源である DARTTM は、これまで MS のイオン化法に用いられてきた電子イオン化法、化学イオン化法などとは異なり、試料を高真空中に導入することなく、大気圧・開放の状態で様々な形態の試料を前処理せずに直接イオン化することができる。また、DARTTM のイオン化は瞬時で行われるため、高速のデータ取得が可能で、高い質量 (m/z) スペクトル感度を持つ TOFMS と組み合わせることにより、広

*¹日本電子(株)分析機器本部応用研究グループ *²秋田県立大学木材高度加工研究所 *³秋田県能代市役所環境部

範囲な質量の有機化合物を瞬時に検出できる。

DARTTM の原理は、励起状態の原子・分子が試料（試料から揮発した有機化合物）および大気ガス（水・酸素など）と相互作用することに基づいている。DARTTM による有機化合物のイオン化にヘリウムガスを使用した場合、励起状態にあるヘリウムと大気中の水分子が相互作用することによって生成する水クラスターイオンと、試料から揮発した有機化合物の分子とのプロトン移動反応が支配的に生ずる。したがって、ポジティブモードにおいて検出されるイオンは主に $[M+H]^+$ である。また、DARTTM では原理的に 1 価イオンとして検出され、フラグメントイオンの生成も少ない。

3. 方法

DARTTM-TOFMS (JMS-T100LP, JEOL Ltd.) に

より分析した木材は、北東北地域で一般的に家屋の建材および内装材と家具材に使用されている天然秋田スギの辺材（白身）と心材（赤身）、造林秋田スギの心材、天然青森ヒバ、ブナ、ミズナラ、ケヤキ、タモ、ホワイトウッド、アルダーおよびチークの 11 種類である。これらの木材は厚さ 4.8mm に調整した。なお、分析に用いた木材の含水率は、7.1～8.6%であった。

木材から放散される香り成分の DARTTM-TOFMS による分析の様子を図 1 に示した。DARTTM に使用したガスはヘリウム、イオン化モードはポジティブモードである。また、ヘリウムガス温度（ヒータ温度）は 200℃に設定し、測定質量数の範囲は m/z 50～800 とした。 m/z のキャリブレーションは、分子量が 100～600 の範囲のポリエチレングリコース混合物を用いて行った。



図 1 木材から放散される香り成分の DARTTM-TOFMS (JMS-T100LP, JEOL Ltd.) 分析

4. 結果と考察

天然秋田スギ心材（図 2）からは m/z 205 と m/z 287 の顕著なピークが検出され、精密質量測定結果により m/z 205 ($C_{15}H_{24}+H^+$) は Cadinene, Muurolene, Thujopsene, m/z 287 ($C_{20}H_{30}O+H^+$) は Ferruginol であると推定された。また、 m/z 301 ($C_{20}H_{28}O_2+H^+$) は Sugiol と推定された。天然秋田スギ辺材（図 3）の場合は、心材と異なり m/z 282 と m/z 563 のピークが顕著で、 m/z 282 ($C_{18}H_{35}NO+H^+$) は Oleamide, m/z 563 ($C_{37}H_{54}O_4+H^+$) は Carpesterol と推定された。

天然ヒバ材（図 4）からは m/z 165, 205, 446, 563 の顕著なピークが検出され、 m/z 165

($C_{10}H_{12}O_2+H^+$) は Hinokitiol, m/z 205 は天然秋田スギ心材と同じく Cadinene, Muurolene, Thujopsene, m/z 563 も Carpesterol と推定された。また、 m/z 149 ($C_{10}H_{12}O+H^+$) は Nezucone であると推定された。ブナ材（図 5）、ミズナラ材、タモ材、ホワイトウッド材およびアルダー材は天然秋田スギ辺材と同じく、 m/z 282 ($C_{18}H_{35}NO+H^+$) と m/z 563 ($C_{37}H_{54}O_4+H^+$) のピークが顕著である。チーク材（図 6）はこれらピークに加えて、 m/z 223, 303, 411 のピークも検出された。 m/z 223 ($C_{15}H_{26}O+H^+$) は Cadinal, Eudesmol, Widdrol, Cedrol, m/z 303 ($C_{20}H_{30}O_2+H^+$) は Androsren, m/z 411 ($C_{30}H_{50}+H^+$) は Serratene, Taraxerene と推定

された。

DART-TOFMS 分析により検出された各木材の香り成分は、樹木の精油成分³⁾として確認されているものがほとんどであった。また、木材から検

出された香り成分には、鎮静作用、抗炎症作用、消炎作用、抗菌作用、抗蟻作用を有しているが広く知られている。

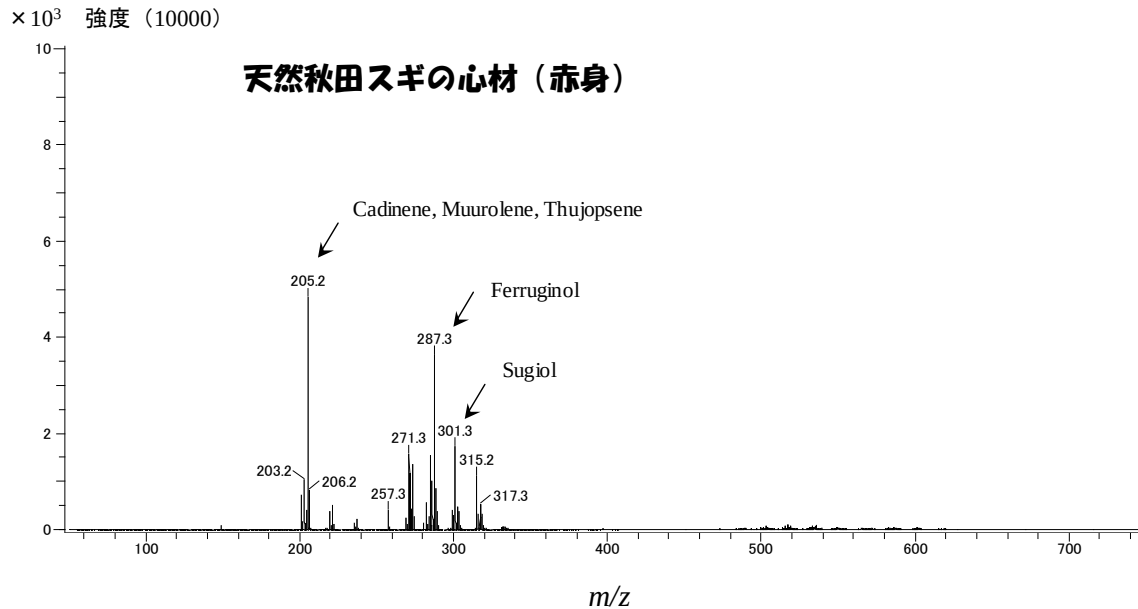


図2 天然秋田スギの心材から放散される香り成分

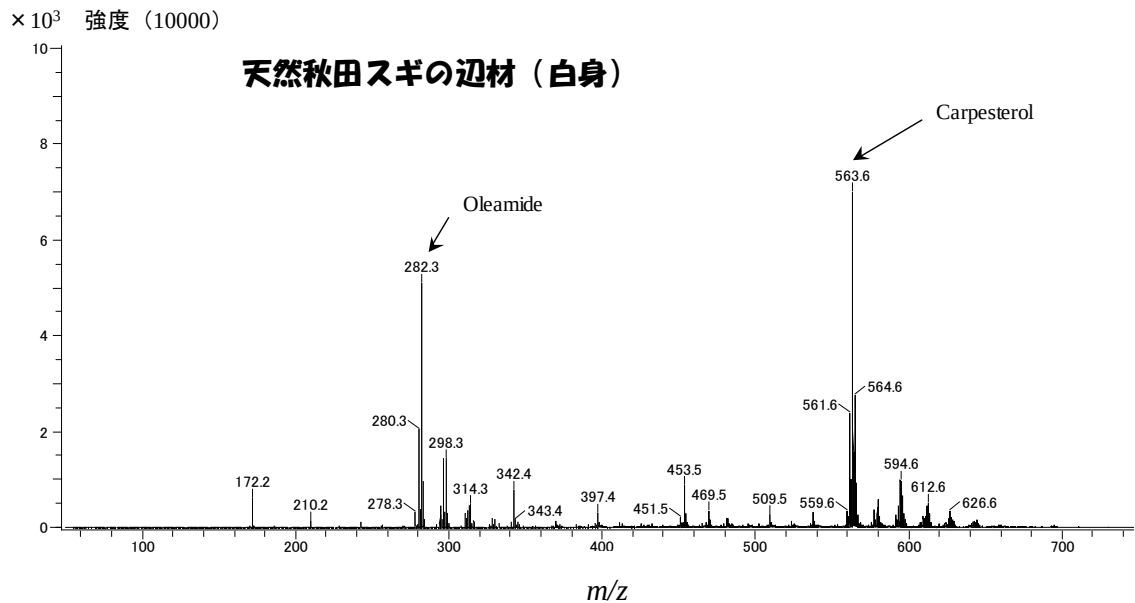


図3 天然秋田スギの辺材から放散される香り成分

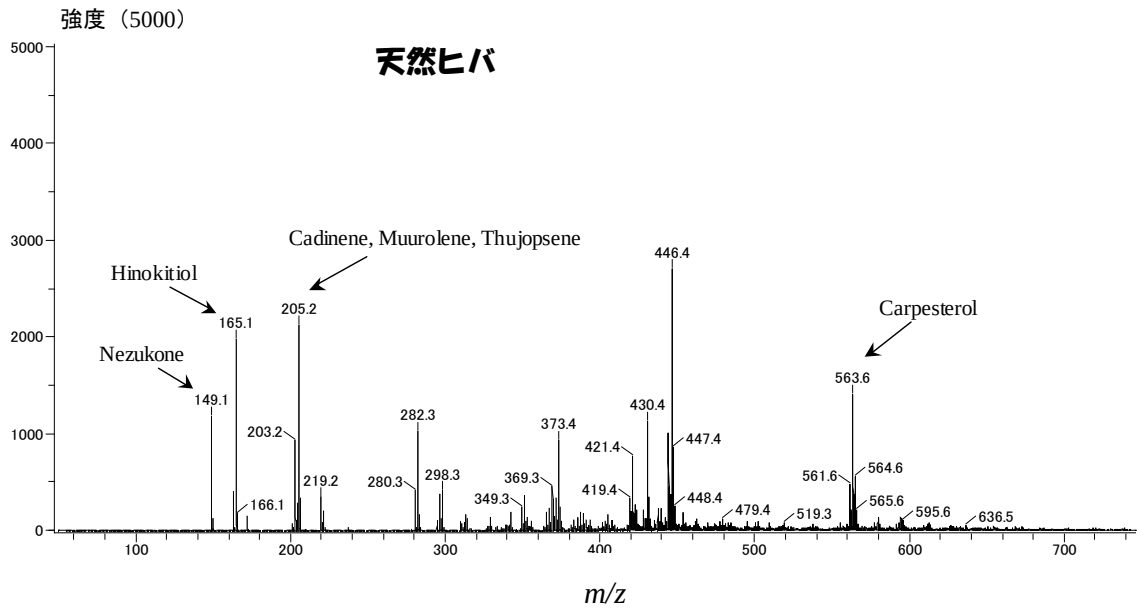


図4 天然ヒバ材から放散される香り成分

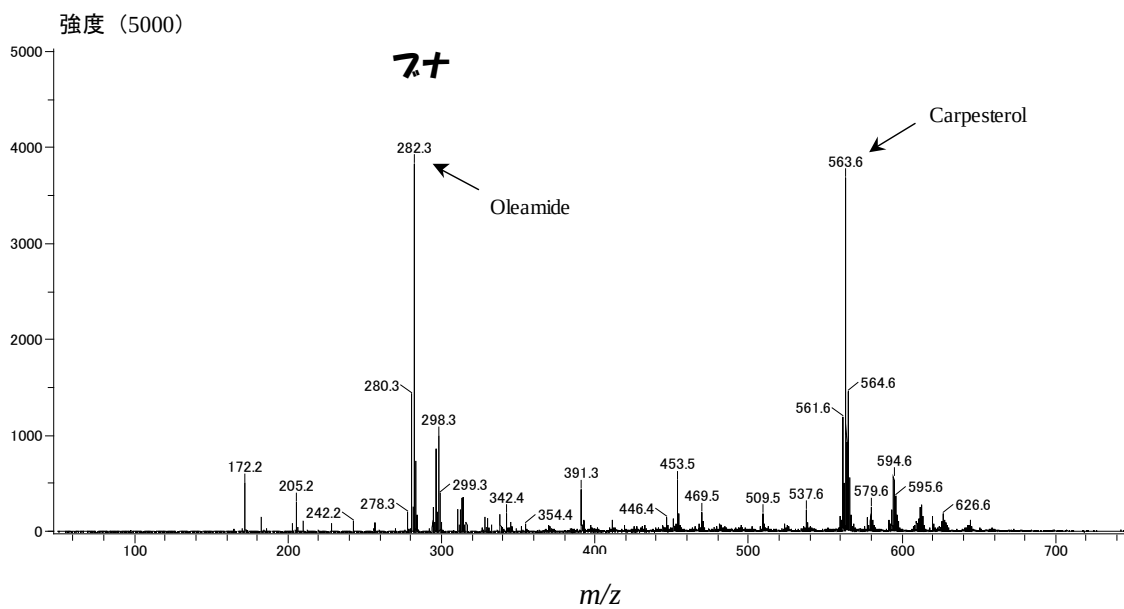


図5 ブナ材から放散される香り成分

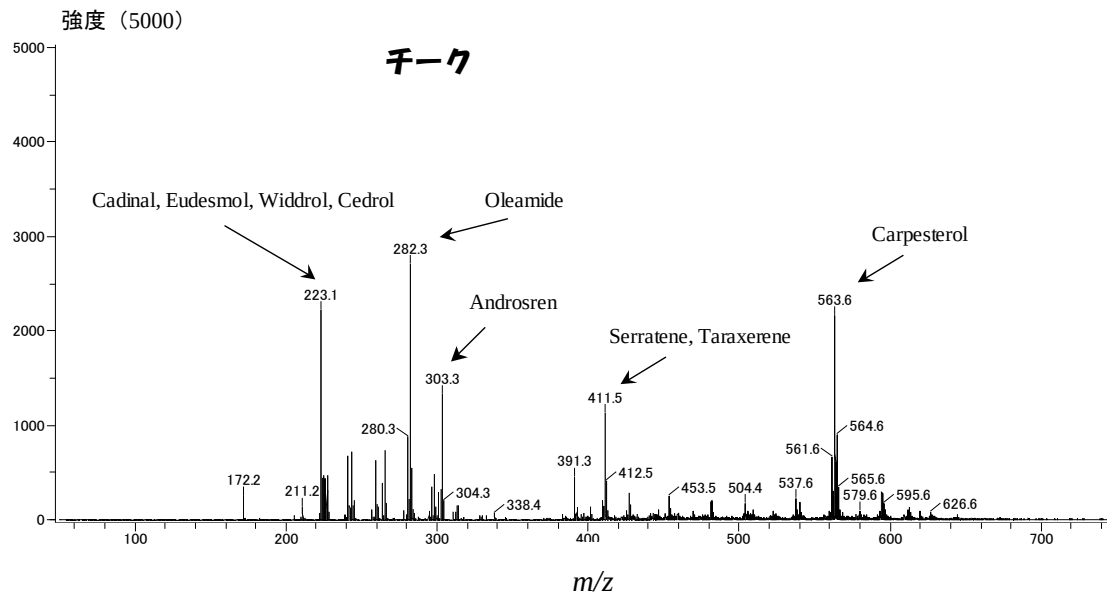


図6 チーク材から放散される香り成分

5. まとめ

木材から放散される香り成分の分析を、DARTTM-TOFMSを用いて行った。検出された香り成分は、樹木の精油成分として確認されているものがほとんどであった。

参考文献

- 1) Cody R. B., Laramée J. B., Drust H. D.: Anal. Chem., **77**, 2005, 2297-2302.
- 2) 草井明彦: ぶんせき, 2007 (3), 2007, 124-127.
- 3) 大平辰郎: 日本木材学会第6期研究分科会報告書 V, 日本木材学会, 1999, p69-73.