

〈資 料〉

ヒバ精油およびヒノキチオールの木材防腐性能

酒井温子

ヒバ精油とヒノキチオールが持つ木材防腐性能とその持続性、鉄腐食性および吸湿性について、表面処理用薬剤としての評価を行った。その結果、トロポロン化合物が1.5%以上含まれたエタノール溶液で表面処理を行い、次いで薬剤処理後の放置期間を7日間とした場合、JIS K 1571に定める表面処理用防腐剤としての合格基準（腐朽による質量減少率3%以下）を満たした。しかし、処理試験体を約半年間室温で放置すると、オオウズラタケに対する防腐効力の低下が認められた。合格基準を満たすためにトロポロン化合物が高濃度に必要であること、また薬剤処理後の放置期間が長くなると防腐効力が低下することは、ヒバ精油およびヒノキチオールの高い揮散性と光分解性が一因であると考えられた。

1. はじめに

住宅の床下や水回り、外壁など、人が日常生活をする空間で使用する木材保存剤として、天然系薬剤を望む声が少ない。

ヒノキアスナロ材を水蒸気蒸留して得られる水不溶成分、すなわちヒバ精油は、ヒノキチオールなどのトロポロン化合物のほか、カルバクロールやシトロネル酸などのフェノール類やテルペン類を含み、木材腐朽菌に対して強い抗菌活性を示すことが知られている¹⁻⁴⁾。

また、ヒノキアスナロ材やその近縁種のアスナロ材は一般にヒバ材とも呼ばれ、耐朽性や耐蟻性が高いという特長を生かして、日本では古くから住宅の土台や水回りなどに使用されてきた。したがって、そこに含まれるヒバ精油は日本人にとって馴染みのある物質であり、住宅空間における使用に際しても安心感が得やすいと考えられる。しかし、ヒバ精油の主要な抗菌性成分の1つであるヒノキチオールには昇華性や光分解性があることから⁵⁻⁸⁾、ヒバ精油やヒノキチオールを溶媒で希釈してそのまま使用する場合には、抗菌力が長期間保持されるかどうか疑問である。また、ヒノキチオールは金属に対して強い腐食性も有している。

そこで、本報では、ヒバ精油とヒノキチオールが持つ木材防腐性能とその持続性、鉄腐食性および吸湿性について評価を行った。ヒバ精油やヒノキチオールが高価格であることから、価格面から見て実用化の可能性がある表面処理用薬剤としての使用に焦点を絞って報告する。

2. 材料と方法

2.1 材料

2.1.1 供試薬剤

ヒノキアスナロ材のおが粉から水蒸気蒸留法によって抽出された水不溶成分（以降ヒバ精油とよぶ）と、和光純薬工業（株）製合成ヒノキチオールを用いた。

一般にヒバ精油を分画すると、ツヨブセン（セスキテルペンの1種）やセドロール（セスキテルペンアルコールの1種）等の中性成分と、トロポロン化合物、カルバクロール、シトロネル酸等の酸性成分が約9:1で得られる。トロポロン化合物には、ヒノキチオール（ β -ツヤプリシン）、 α -ツヤプリシンおよび β -ドラブリンが含まれ、高い抗菌性を有することが知られている。

なお、提供元である大阪有機化学工業（株）によると、今回のヒバ精油には、ツヨブセンが54.3%、セドロールが8.1%、トロポロン化合物が3.12%含まれていた。

2.1.2 供試菌

供試菌は、木材腐朽菌であるオオウズラタケ (*Fomitopsis palustris* (Berk. et Curt.) Gilbn. & Ryv. FFPRI 0507) およびカワラタケ (*Trametes versicolor* (L.:Fr.) Pilat FFPRI 1030) の2種を使用した。

2.1.3 供試木材

厚さ（接線方向）5mm、幅（放射方向）20mm、長さ（繊維方向）40mmにまさ目取りしたスギ辺材を使用した。木口面を常温硬化型のエポキシ樹脂でシールした後、薬剤処理に供した。試験体数は、1条件あたり12個とした。

なお、2.2.3で説明する鉄腐食性試験の際には、スギ辺材試験体は、1条件あたり2個を1組として5組を使用した。また、吸湿性試験では1条件あたり5個を使用した。

2.2 方法

2.2.1 ヒバ精油およびヒノキチオールの熱および光安定性

ヒノキチオールには昇華性や光分解性があり、またそ

の融点は52~53°Cであることから、温度および光条件を変えて薬剤の安定性を確認した。

まず、ヒバ精油0.8 gを滴下したろ紙（東洋濾紙製 No.4）およびヒノキチオール0.5 gを、それぞれガラス製のシャーレに入れ、ふたをせずに表1に示す3条件下で、経時的にそれぞれの重量を測定した。ここでは、ヒバ精油およびヒノキチオールは希釈せずに使用した。また、紫外線照射は、東芝褪色試験用水銀ランプ（ハリソン東芝ライティング株式会社製、H400-F）を使用し、ランプと試験体間の距離を300mmとして実施した。

表1 ヒバ精油およびヒノキチオールの安定性確認のための試験条件

条件	温度	光条件	備考
A	40°C	暗所	耐候操作の揮散工程と同一条件
B	60°C	暗所	抗菌操作前後の60°C恒量測定操作と同一条件
C	40°C	紫外線照射下	光分解性の確認のために実施

2.2.2 ヒバ精油およびヒノキチオールの防腐性能

JIS K 1571²⁰⁰¹「木材保存剤の性能試験方法及び性能基準」4.2.1.2表面処理用にほぼ準拠して、以下の方法で防腐性能を評価した。

まず、ヒバ精油およびヒノキチオールは、エタノールで希釈して所定濃度とした。濃度は、ヒバ精油については50%以下、ヒノキチオールについては2.5%以下とした。

次に、木材試験体を、所定濃度に調整した処理溶液に3分間浸せきした。JIS K 1571では、薬剤の吸収量を110±10g/m²にするよう定められているが、今回使用した薬剤はエタノールに溶解させた揮発性成分であり、薬剤処理後の正確な重量測定が困難であったため、3分間の浸せきをもって表面処理とした。

処理後、試験体は、お互いに重ならない状態で室温で放置した。この際、JIS K 1571に準じて放置期間を最短の7日間とした場合と、防腐性能の持続性を確認するために放置期間を約半年間（2005年1月28日から同年7月21日）とした場合を設定した。

所定期間放置した処理試験体に対して、約25°Cの静水中に5時間浸せきする溶脱工程と、40°Cの循環式乾燥器に19時間置く揮散工程を1サイクルとして、10サイクル繰り返す耐候操作を行った。

耐候操作後、オオウズラタケまたはカワラタケを培養

した瓶に試験体を入れ、温度27°C、相対湿度75%の恒温恒湿器内において12週間の抗菌操作を行った。

抗菌操作後、培養瓶から試験体を取り出し、表面に付着した菌糸を取り除いた。抗菌操作前後の60°C恒量から質量減少率を求め、防腐性能を評価した。

2.2.3 ヒバ精油およびヒノキチオールの鉄腐食性と吸湿性

金属腐食性については、JIS K 1571²⁰⁰¹「木材保存剤の性能試験方法及び性能基準」4.4鉄腐食性試験4.4.2表面処理用に準拠して、鉄に対する腐食について評価した。すなわち、2.2.2と同様の方法で薬剤処理を行い7日間室温で放置した処理試験体と無処理試験体を用いた。あらかじめ質量を測定した鉄くぎ（長さ38mmの丸くぎ）2本を、頂点が試験体から露出する様に2体の試験体間に挟み込んだ。この際、鉄くぎが試験体にめり込むように強く圧縮した。この状態で、40°C、相対湿度約97%に調整したデシケータ内で10日間放置した後、鉄くぎを10%のくえん酸水素二アンモニウム水溶液で20分間煮沸し、水洗、乾燥後、質量を測定し、鉄くぎの質量減少率を算出した。

また、吸湿性については、（社）日本木材保存協会規格 第6号「塗布・吹き付け・浸せき処理用木材防腐剤の吸湿性試験方法」に準じて評価した。すなわち、2.2.2と同様の方法で薬剤処理を行い7日間室温で放置した処理試験体および無処理試験体を、60°Cで48時間乾燥させ質量を測定した後、40°C、相対湿度約97%に調整したデシケータ内で48時間放置し、再度質量を測定し吸湿による質量増加率を算出した。

なお、両試験とも、処理溶液の濃度は、防腐性能試験結果を鑑み、ヒバ精油中のトロポロン化合物の濃度が0.38、0.95および1.90%となるように調整した。また、ヒノキチオールも同じ3濃度に調整した。溶媒はエタノールを使用した。

3. 結果と考察

3.1 ヒバ精油およびヒノキチオールの熱および光安定性

ヒバ精油およびヒノキチオールを40°C暗所、40°C紫外線照射下および60°C暗所にそれぞれ放置した場合の重量減少率を、図1および2に示した。

両薬剤はいずれの条件下においても顕著に重量が減少したが、測定を行った60時間までの範囲で、最も重量減少率が大きかったのは60°C暗所であった。60°C暗所は、防腐性能試験における抗菌操作前の恒量測定操作と同一条件である。木材表面の薬剤と、ろ紙に染みこんだヒバ精油およびシャーレ中のヒノキチオールが、同様の揮散

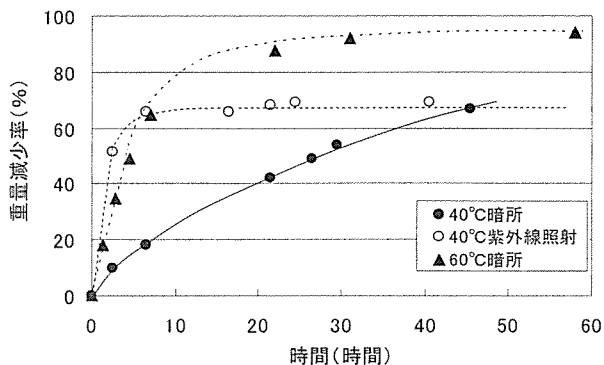


図1 ヒバ精油の安定性

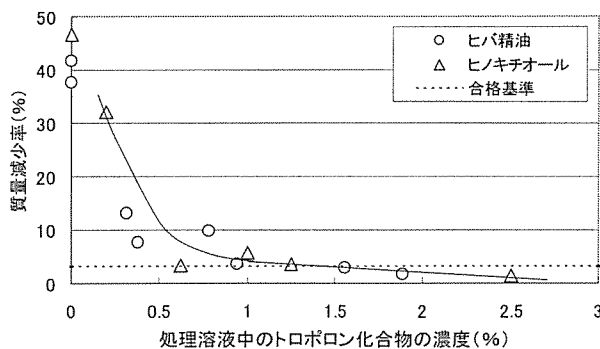


図3 オオズラタケに対する防腐効力 (薬剤処理後7日間放置)

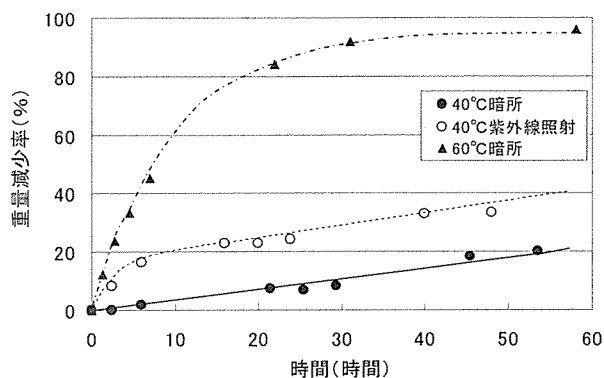


図2 ヒノキチオールの安定性

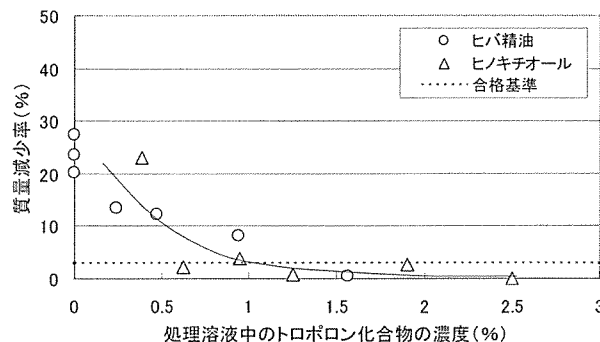


図4 カワラタケに対する防腐効力 (薬剤処理後7日間放置)

性を示すと仮定すると、JIS K 1571に記載の通り60°Cで48時間の乾燥を行うと、薬剤の90%以上が揮散することになる。

また、40°C暗所においても徐々に重量減少が生じることから、特に夏期においては、ヒバ精油あるいはヒノキチオールで処理された木材の表面からは、成分が徐々に揮散することも予想される。

一方、40°C暗所と40°C紫外線照射の比較から、紫外線を照射した場合には両薬剤とも数時間で急激な重量減少が生じ、その後変化が緩やかになることが明らかになった。紫外線により、光分解が生じるとともに縮合や重合も生じた可能性がある。ヒバ精油あるいはヒノキチオールで処理された木材を紫外線の当たる所に放置すると、同様の化学変化が予想される。

3.2 防腐性能

図3および4では、表面処理後、試験体を7日間室温で放置した場合について、防腐性能試験の結果を示した。両図において、縦軸はオオズラタケあるいはカワラタケによるスギ辺材の強制腐朽による平均質量減少率、横軸は処理溶液中のトロポロン化合物の濃度である。両図では、同様の試験を3回実施した結果を区別せずに記載している。3回の試験における無処理試験体の質量減少

率は、オオズラタケで37.7%、41.7%、46.8%、カワラタケで20.3%、23.6%、27.5%であり、いずれも菌の活性は高い状態であった。

図3および4より、いずれの供試菌の場合でも、処理溶液中のトロポロン化合物の濃度が高くなると、腐朽による質量減少率は低下した。また、ヒバ精油、ヒノキチオールを問わず、トロポロン化合物の濃度と質量減少率の関係は、ほぼ同一曲線上に位置した。このことから、ヒバ精油のもつ木材防腐効力の少なくとも一部は、トロポロン化合物の寄与であるといえる。

また、木材の表面処理用防腐剤としての合格基準は、オオズラタケおよびカワラタケによる質量減少率がともに3%以下である。この基準を満たすためには、処理溶液中のトロポロン化合物の濃度が約1.5%以上必要であることが図3および4から読み取れる。今回使用したヒバ精油にはトロポロン化合物が3.12%含まれていたため、約1/2希釈以上の濃度が必要ということになる。

JIS K 1571に準じて、処理試験体は抗菌操作前に60°Cで48時間の乾燥を経ており、図1および2から推定して、この工程でかなりの量の精油が木材表面から揮散したと考えられる。したがって、抗菌性を維持しつつ精油

の揮散性を低下させることができれば、より低濃度で高い防腐効力を発揮させることができる可能性も残されている。

3.3 薬剤処理後の約半年間の放置による影響

図5および6では、表面処理後、試験体の放置期間を約半年間とした場合について、防腐性能試験の結果を示した。両図の縦軸と横軸は、図3および4と同様である。

図5では供試菌としてオオウズラタケを使用した場合を示した。約半年間放置後の試験では、無処理試験体の質量減少率は22.0%であった。この試験規格では、無処理試験体の質量減少率がオオウズラタケの場合は30%以上の時に、試験が有効と定められている。したがって、図5については、菌の活性が低い状態での試験結果であることに注意が必要である。

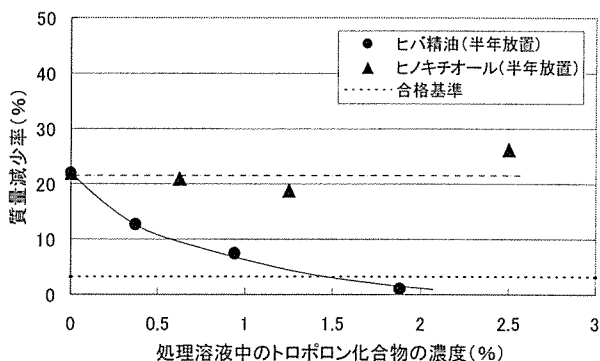


図5 オオウズラタケに対する防腐効力
(薬剤処理後約半年間放置)

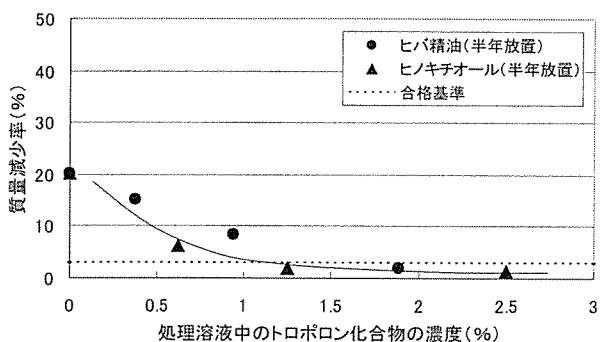


図6 カワラタケに対する防腐効力
(薬剤処理後約半年間放置)

ヒノキチオールについては、図3に示したように、放置期間が7日の場合は、処理溶液中のトロポロン化合物の濃度が高くなると、質量減少率は低下し防腐効力が認められたが、図5に示すように、放置期間が約半年間の場合、処理溶液中のトロポロン化合物の濃度が高くなっても、質量減少率は無処理と差がなかった。このことか

ら、長期間の放置中に、ヒノキチオールが木材表面から揮散したり変質したりしたことで、オオウズラタケに対する防腐効力が失われたと考えられる。

一方、ヒバ精油については、図3と同様、図5でも、処理溶液中のトロポロン化合物の濃度が高くなると、質量減少率が低下する傾向が見られた。しかし、菌の活性が高ければ、図5で示したよりも処理試験体の質量減少率はより高くなった可能性もあり、ヒバ精油による処理でも、長期間の放置で防腐効力が低下している可能性がある。

したがって、ヒバ精油およびヒノキチオールを溶媒で希釈して、そのまま木材の表面処理に使用しても、長期間使用するうちに、防腐効力は徐々に低下する危険性が高いと考えられる。

一方、カワラタケによる腐朽の場合、放置期間の差による防腐効力への影響は顕著ではなく、図4と図6の曲線はほぼ一致していた。

3.4 鉄腐食性と吸湿性

鉄腐食性試験の結果を表2に示した。処理溶液中のトロポロン化合物の濃度を問わず、処理試験体では、腐食による鉄くぎの質量減少率は、無処理試験体よりも小さかった。この試験規格の合格基準は、鉄腐食比(=処理試験体の鉄くぎ質量減少率/無処理試験体の鉄くぎ質量減少率)が2.0以下と定められているので、いずれの処理条件も合格基準を満たすという結果になった。

表2 ヒバ精油およびヒノキチオールの鉄腐食性

薬剤	処理溶液中の		鉄腐食比
	トロポロン化合物の濃度(%)	鉄くぎの質量減少率(%)	
ヒバ精油	0.38	0.23	0.79
	0.95	0.17	0.59
	1.90	0.15	0.52
ヒノキチオール	0.38	0.24	0.83
	0.95	0.19	0.66
	1.90	0.21	0.72
無処理		0.29	

ヒノキチオールは金属腐食性を有するが、今回使用した濃度では、鉄の表面を浅く腐食させただけであった。含有のヒノキチオールのすべてが鉄とキレートを形成した時点で、それ以上の腐食は進行しなかったと推定される。したがって、処理溶液中のトロポロン化合物の濃度が1.90%を大きく超えない限り、鉄腐食性に関しては実際上の問題はないと考えられる。

表3 ヒバ精油およびヒノキチオール吸湿性

薬剤	処理溶液中の	吸湿による質	
	トロポロン化合物の濃度(%)	量増加率(%)	吸湿比
ヒバ精油	0.38	13.8	0.98
	0.95	13.0	0.92
	1.90	12.3	0.87
ヒノキチオール	0.38	12.8	0.91
	0.95	14.1	1.00
	1.90	14.2	1.01
無処理		14.1	

また、吸湿性についても、表3のとおり、処理溶液中のトロポロン化合物の濃度を問わず、処理試験体の吸湿による質量増加率は、無処理試験体とほぼ同等かやや小さかった。この試験規格の合格基準は、吸湿比(=処理試験体の吸湿による質量増加率/無処理試験体の吸湿による質量増加率)が2.0以下と定められているので、いずれも合格基準を満たすという結果になった。

4. まとめ

ヒバ精油およびヒノキチオールの木材表面処理用防腐剤としての性能を評価した。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- ①トロポロン化合物が1.5%以上含まれたエタノール溶液で表面処理を行い、ついで薬剤処理後の放置期間を7日間とした場合、JIS K 1571に定める表面処理用防腐剤としての合格基準(腐朽による質量減少率3%以下)を満たした。
- ②処理試験体を約半年間室温で放置すると、オオウズラタケに対する防腐効力の低下が認められた。
- ③トロポロン化合物の濃度が1.90%以下のエタノール溶液で表面処理をした場合、鉄腐食性および吸湿性は、木材保存剤としての合格基準を満たした。
- ④①で合格基準を満たすためにトロポロン化合物が高濃度に必要であること、また②で薬剤処理後の放置期間が長くなると防腐効力が低下することの理由の1つとして、ヒバ精油およびヒノキチオールの高い揮散性と光分解性があげられる。

今後は、これらの揮散性および光分解性を改善させることで、低濃度で安定した防腐性能を発揮させることができるかどうか検討を行う予定である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、ヒバ精油の提供および成分分析をしていただきました大阪有機化学工業(株)に感謝します。

引用文献

- 1) 奥田晴啓：木材抽出成分の抗菌性.奈良県森林技術センター研究報告. 32, 21-28 (2003)
 - 2) 岡部敏広、斉藤幸司、大友良光：青森ヒバ(ヒノキアスナロ)油に関する研究. 青森工業試験場業務報告書. 199-218 (1988)
 - 3) 岡部敏広、斉藤幸司：木材抽出成分の薬理効果. 木材保存. 19 (2), 18-28 (1993)
 - 4) 稲森善彦、森田泰弘：青森ヒバ油の生理活性と将来. AROMA RESEARCH. No.6(Vol.2 /No.2 2001), 137-143 (2001)
 - 5) 大平辰朗：2.樹木抽出成分等の利用による抗菌性木質系内装材料の開発.「新機能性木質系内装材料の開発」研究成果373. 農林水産技術会議事務局. 17-22 (2001.3)
 - 6) 松本清一郎、福井徹、寺崎哲、吉中信二、長谷川綾美、岡部敏弘、斉藤幸司、飯沼和三：ヒノキチオール錯体の抗菌性. J.Antibact.Antifung.Agents. Vol.22, No.5, 265-269 (1994)
 - 7) 森田泰弘、奥田尚宏、岡部敏弘：ヒノキチオール錯体の抗菌性及び光安定性. 第40回天然有機化合物討論会講演要旨集. 福岡. 529-533 (1998)
 - 8) 野上正行、鈴木一弘、栗田大、春日敏宏：ヒノキチオールのシリカとのハイブリッド化による新しい抗菌性コーティング材の作製. J.Antibact.Antifung.Agents. Vol.28, No.11, 681-685 (2000)
- (2007年12月10日受理)