

ヒノキ材の高温熱処理時の異臭成分の生成量について

松田 洋樹

The amount of strange odor components produced during high-temperature heat treatment of Japanese Cypress board

Hiroki MATSUDA

要 旨

松田洋樹：ヒノキ材の高温熱処理時の異臭成分の生成量について 岡山県農林水産総合センタ一森林研究所研報38：7-10（2023） 構造材を中心に近年多用されている高温乾燥処理においては、乾燥中に材から異臭が発生し、材本来の香りが失われることが指摘されている。この異臭は、材中のヘミセルロースが熱分解し低分子化することにより発生するとされているが、その発生条件については不明な点が多い。そこで、ヒノキ材を熱処理した時の処理温度や処理時間による異臭成分の生成量の違いを求め、異臭成分が生成する条件について検討した。その結果、100℃までの処理では処理時間を長くしても異臭成分の生成はわずかであった。次に、120℃処理においては処理時間が増加するのに伴い生成量も増加することが明らかになった。また処理時の含水率が高い材の方が異臭成分の生成量は大きくなる傾向にあった。今後、実際の高温乾燥工程における異臭成分の生成過程を詳細に明らかにするとともに、異臭の生成を抑制する乾燥方法について検討する必要がある。

キーワード：ジアセチル，フルフラール，ヒノキ，高温乾燥，酢酸

I はじめに

岡山県の2021年度のヒノキ素材生産量は278千 m^3 で全国1位であり（農林水産省 2022），国内でも有数のヒノキ生産県として知られている。ヒノキ材は、その心材の耐久性の高さから、製材のJASにおける心材耐久性区分はD1樹種に区分され、薬剤による保存処理なしに土台などに使用することができる。また、ヒノキは構造材として有用だけでなく、他の材にはない、美しい材色や心地よい芳香を有している（有岡 2011）。特に、過去に行ったアンケート調査（野上 2014）によると、多くの県民がヒノキの良さを香りに見出していることが明らかとなっており、香りを付加価値とした製品づくり可能となれば、本県の林業・木材産業の活性化に寄与できると考えられる。

一般的に、ヒノキを含む針葉樹材の香り成分は、数十種類のテルペン類からなっており、樹種により特徴的な組成を持ち、その材の香りを特徴づけている（谷田貝 1997）。テルペン類は、イソブレン単位の骨格を持ち、その付加量によってモノテルペン類、セスキテルペン類、ジテルペン類と分類される。この中でも分子量が比較的小さく揮発性の高い成分が材の香りに寄与するため、香りの主体はモノテルペン類やセスキテルペン類が形成していると考えられる（谷田貝 2008）。しかし、これらの香り成分は、その揮発性の高さから、乾燥工程において失われやすく、乾燥処理においてテルペン類が揮発減少

することや、熱により消失、変質することなどが指摘されている（Ohira *et al.* 2009）。そのため、香りによりヒノキ材の付加価値をあげるためには、乾燥工程においてこれらの香り成分の損失を抑制することが重要であると考えられる。

一方で、木材を高温で処理すると、木材主成分の一つであるヘミセルロースが熱分解により低分子化し、生成する低分子は異臭の原因成分であることが知られている（Manninen *et al.* 2002）。近年、心持ち柱材等の構造用製材品を乾燥する際に多用されている高温乾燥処理では、この異臭成分が発生し香りが変質することが確認されている（松田ら 2021）。しかし、ヒノキ材において、異臭が発生する温度や時間などの詳細な条件については不明な点が多い。

そこで本研究では、高温乾燥において香りの変質の要因となる異臭成分の生成に着目し、これについて基礎的な知見を得るため、以下の実験を行った。処理時含水率（生材、気乾材）の異なる試験片に、処理温度（80℃～120℃）、処理時間（0～18時間）を変えて熱処理を行い、各試験片から揮発する異臭成分の濃度をGC/MSにより定量した。これにより、熱処理条件と異臭成分の生成量の関係を明らかにすることを目的とした。

II 材料と方法

(1) 材料

材料は、岡山県北部で伐採されたヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*) の1番玉から製材された板材 (130mm[W]×35mm[T]×4000mm[L]) を使用した。ヒノキ板材は異なる個体から得たもので、心材部分のみとし、県内の製材所から製材直後の生材の状態 で3枚購入した。熱処理時の含水率が与える影響をみるために、これらの板材をそれぞれ図-1のように分割し、気乾材及び生材の試験板を作製した。気乾材試験板は、恒温恒湿機ARL-1100 (エスペック) により、温度20℃、湿度65%で乾燥し、重量測定から求められた推定の含水率が15%以下になるまで乾燥した。生材試験板及び乾燥後の気乾材試験板は、温度5℃以下に設定した木材保管庫内で、ラップで密封した状態で保管し、試験直前まで含水率の変動を抑制した。各試験板は、試験直前に図-2のように、切断及び表面切削し、120mm (W) ×30mm (T) ×50mm (L) の寸法の熱処理用の試験片を採取した。その際に得られた端材から、試験直前の試験板の含水率を全乾法にて求めた (表-1)。

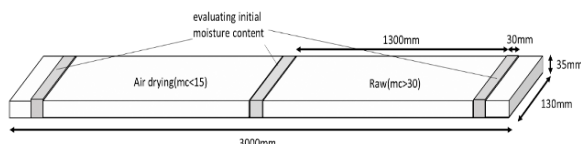


図-1 生材と気乾材の試験板の作成方法

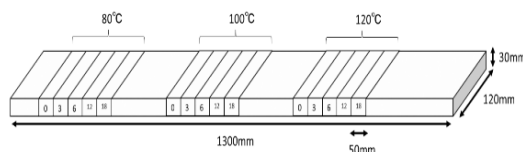


図-2 各試験板からの試験片の採取方法

表-1 各試験板の初期含水率

Sample	Moisture Content (%)	
	Raw	Airdrying
Sample1	37.6	13.6
Sample2	27.9	16.7
Sample3	31.7	16.1

(2) 熱処理

オートクレーブ (島津製作所製) により、処理温度 (80℃, 100℃, 120℃), 処理時間 (0時間, 3時間, 6時間, 12時間, 18時間) の条件で、3個体分の試験片にまとめて熱処理を加えた。処理中の含水率の変動を抑えるため、試験片は耐熱性ラップで密封した状態で熱処理に供した。処理前後の重量から推定含水率を求め、処理中に含水率が大きく変動しなかったことを確認した。

(3) 捕集

処理後の試験片は、表面に水分が付着しているものがあつたため、前処理として、20℃、65%RHの恒温恒湿機

内で24時間養生を行った。次に、1個体ずつ、2Lのテドラバッグ (近江オドエアサービス) に入れ、内部の空気を窒素バージ後、40℃の恒温槽に30分間静置し、揮発成分をバッグ内に充満させた。その後、揮発成分が充満した空気を、ダイヤフラム式ポンプにより流速100ml/minで2分間、TenaxTA管に捕集した。

(4) 加熱脱着GC/MSの分析条件

加熱脱着GC/MSの分析条件は以下のとおりである。

加熱脱着装置: TD-30(島津製作所)
 チューブデゾープ温度: 250℃
 GC/MS機種: GCMS-QP2020NX(島津製作所)
 カラム: SH-Rtx-Wax(膜厚0.25μm, 島津製作所)
 キャリヤーガス: 超高純度He
 注入方法: スプリット(スプリット比50)
 昇温条件: 50℃で5分保持, 10℃/minで220℃まで昇温, 220℃で5分保持
 検出器温度: 200℃, イオン化電圧: 70eV
 測定モード: SCAN/SIM (m/z 39, 43, 60, 86, 95, 96) 同時測定

(5) 成分の同定と定量

異臭成分については、ヘミセルロースの分解生成物として指摘されている酢酸、フルフラール及び、著者らが事前に行った調査 (松田ら 2021) により高温乾燥材で発生することを確認したジアセチルを対象とした。

成分の同定は、標準品 (酢酸: 富士フィルム和光純薬, フルフラール: 富士フィルム和光純薬, ジアセチル: 純正化学) の保持時間とマススペクトルを、サンプルから検出されたピークと比較して同定した。また、この標準品を用いたヘキサン希釈溶液による4点検量により検量線を作成し、測定されたピークの定量を行った。この検量線により得られる定量値は、ヘキサン溶液中の濃度からテドラバッグ内の気中濃度に換算して解析を行った。換算に用いた計算式は以下のとおりである。

気中濃度 (ppm) =

検量線から得られた濃度 (mg/L) × 1 × 10⁶ (L) ÷ 0.2 (L)

III 結果と考察

(1) 代表的なクロマトグラムと各成分の定性分析

代表的なクロマトグラムとして、気乾材の120℃18時間処理材の1個体のクロマトグラムを図-3に示す。このうち、対象とした3つの異臭成分及びピーク面積の大きかった10種類のテルペン類について表-2に示す。テル

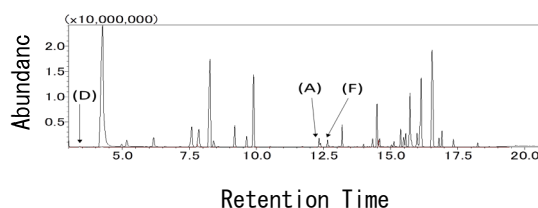


図-3 120℃18時間処理材の揮発成分から得られたクロマトグラム

(D): ジアセチル, (A): 酢酸, (F): フルフラール

ペン類はすべて推定であり、ライブラリとの一致率が高かったものを記載した。

表-2 120℃18時間処理材の分析で得られた主な成分

Component	RT	TIC Area	MW
Diacetyl	3.418	44051	86
α -Pinene	4.265	159024459	136
β -Pinene	7.582	12218761	136
D-Limonene	8.267	70052459	136
γ -Terpinene	9.187	11386484	136
2-Carene	9.891	42224070	136
Acetic acid	12.38	1359572	60
Furfural	12.646	3222547	96
Copaene	13.19	9160435	204
β -Elemene	14.485	19433321	204
γ -Muurolene	15.719	28075959	204
α -Muurolene	16.136	42137569	204
δ -Cadinene	16.542	71348947	204

RT : Retention Time MW : Molecular Weight

(2) 定量値の比較

生材及び気乾材についての、処理温度及び処理時間別のフルフラールの気中濃度の平均値を図-4に示す。ディスタンスバーは3個体の最大値及び最小値を示した。120℃処理においては、処理時の含水率によらず、処理時間が增加するにつれて、気中濃度は増加する傾向がみられた。また処理時の含水率で比較すると、生材の方がいずれの処理時間でも気中濃度は高かった。100℃処理においては、生材では処理時間が増加すると気中濃度が増加する傾向がみられたが、その量は120℃処理に比べ小さかった。気乾材では、処理時間が増加しても気中濃度は増加しなかった。80℃処理は、処理時の含水率によらず、処理時間が増加しても気中濃度が増加する傾向はなかった。人がにおいを感じるようになる濃度とされる臭覚閾値は、フルフラールについては過去の報告事例がなかったため不明である。

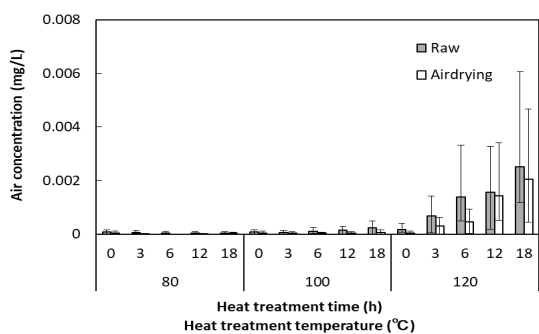


図-4 各熱処理条件におけるフルフラールの気中濃度

次に、生材及び気乾材の処理温度及び処理時間別の酢酸の気中濃度の平均値を図-5に示す。ディスタンスバーは、3個体の最大値、及び最小値を示した。120℃処理においては、処理時の含水率によらず、処理時間が增加するにつれて、気中濃度は増加する傾向がみられた。処理時の含水率で比較すると、18時間処理では気乾材の方が気中濃度は高くなったが、その他の処理時間では生材の方が高かった。100℃処理、80℃処理では、処理時の含水率によらず、処理時間が増加しても気中濃度が増加する傾向はみられなかった。また、いずれの処理温度、処理時間も生材の方が、気中濃度は高くなった。この原因は、酢酸が無処理材にも含まれており、気乾材では処理前の乾燥に伴い、本来含まれていた酢酸が揮発減少したためと考えられた。また、既報の文献(永田ら 1990)によると、酢酸の臭覚閾値は、0.006ppm 付近にあるとされている。その値を図-5中に点線で示した。生材でも酢酸の揮発はあるが、処理温度 80℃~100℃では閾値を超えておらず、120℃の熱処理によりその揮発量が増え、120℃、6時間の処理から臭覚閾値を超えることが明らかとなった。

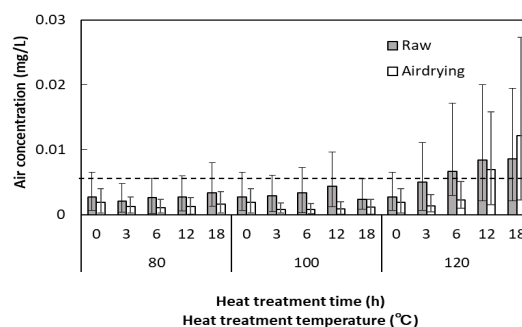


図-5 各熱処理材における酢酸の気中濃度

最後に、生材及び気乾材の、処理温度及び処理時間別のジアセチルの気中濃度の平均値を図-6に示す。ディスタンスバーは、3個体の最大値、最小値を示した。120℃処理においては、生材では処理時間が增加するにつれて気中濃度は増加する傾向がみられた。気乾材では、12時間処理で特異的に生材より高くなったが、この原因は不明である。100℃処理、80℃処理では、処理時の含水率

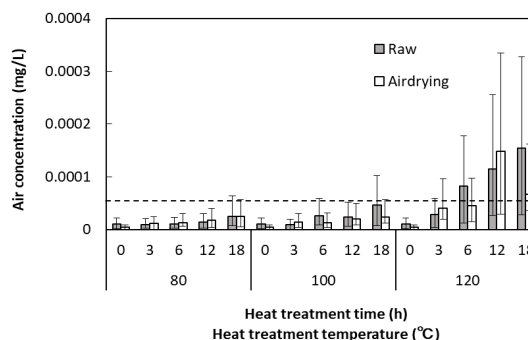


図-6 各熱処理材におけるジアセチルの気中濃度

によらず、処理時間が増加するにつれて気中濃度は増加する傾向がみられたが、その量は120℃処理に比べ極端に小さかった。永田らによると、ジアセチルの臭覚閾値は、0.00005ppm付近にあるとされ、その値を図-6中に点線で示した。酢酸と同様に、ジアセチルも120℃、6時間の処理で、臭覚閾値を超えることが明らかとなった。

(3) 考察

熱処理により新規に生成、あるいは増加する成分としてフルフラール、酢酸、ジアセチルがそれぞれ確認された。フルフラール、酢酸については、いずれもヘミセルロースの熱分解生成物として知られている物質であり、120℃以下の処理でもヘミセルロースの分解が起こり、これらの成分が生成したと考えられた。またジアセチルについては、生成経路についてはわからなかったが、酢酸やフルフラールと同様に熱処理を加えることにより生成することが確認された。これらは、焦げ臭（フルフラール）、刺激臭（酢酸）、不快臭（ジアセチル）といわれるのもので、これらの生成量を抑えることが、香りの変質を抑えるために有効であると考えられた。

定量値の測定結果から、いずれの異臭成分も120℃処理において、処理時間とともに増加することが明らかになった。100℃処理においても、処理時間が長くなると増加する成分がみられたが、120℃処理に比べるとその増加量は小さかった。また、含水率の異なる2種類の材に、同様の熱処理を加えた結果、含水率の高い生材の方が、異臭成分の生成量はおおむね大きかった。これらの結果から、高含水率時における120℃程度の熱処理は、処理時間に応じて異臭成分の生成量が大きくなる可能性が示唆された。木材の高温乾燥処理では、一般に含水率の高い乾燥初期に100℃を超える高温を長時間使用する。そのため異臭の発生を抑制するためには、乾燥初期の温度を抑え、時間も短くするような方法を検討することが重要であると思われた。

IV まとめ

本研究では、ヒノキ材の高温乾燥時における香りの変質の要因として、異臭成分の生成に着目し、基礎的な知見を得るための実験を行い、以下の結果を得た。

- (1) ヒノキの心材部から得られた試験片に熱処理を加えると、処理温度、処理時間に応じてフルフラール、酢酸、ジアセチルといった異臭成分が生成することが確認された。
- (2) 異臭成分は、処理温度が120℃の時、100℃までの処理に比べ、生成量が大きくなることが明らかとなった。
- (3) 異臭成分は、100℃以上の処理温度の時、処理時間が増加するのに伴い、生成量が大きくなることが明らかとなった。

- (4) 熱処理時の含水率が高いほど、異臭成分の生成量が大きくなる可能性が示唆された。

今回行った実験では、熱処理中の含水率の変動を抑えるため、処理をオートクレーブにより行っており、実際の乾燥工程とは異なる。今後は実際の高温乾燥中における経時的な異臭成分の発生状況を明らかにする必要がある。それらの結果をもとに異臭の生成を抑制した乾燥方法について、具体的に検討したい。

引用文献

- 有岡利幸(2011) 檜(ひのき). pp.175-201. 法政大学出版局, 東京.
- Manninen, A. M., Pasanen, P. and Holopainen, J. K. (2002) Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated Scots pine wood. *Atmospheric Environment* 36: 1763-1768.
- 松田洋樹・北村啓・河崎弥生(2021) 日本木材学会中国・四国支部第32回研究発表要旨集. 15-16.
- 永田好男・竹内教文(1990) 三点比較臭袋法による臭気物質の閾値測定結果. 日本環境衛生センター所報 17: 77-89.
- 野上英孝(2014) 日本木材学会中国・四国支部第26回研究発表要旨集: 20-21.
- 農林水産省(2022) 令和3年木材統計: 21pp.
- Ohira, T., Park, B. J., Kurosumi, Y. and Miyazaki, Y. (2009) Evaluation of dried-wood odors: comparison between analytical and sensory data on odors from dried sugi wood. *J wood Sci* 55: 144-148.
- 谷田貝光克(1997) 木材と感性4. におい感覚と木材. *J. Soc. Mat. Sci., Japan* 46: 1222-1227.
- 谷田貝光克(2008) 森の香り・木の香り その正体と働き. におい・かおり環境学会誌38巻6号: 428-434.