

本邦各地産のヒバ材精油について

藤 田 信 夫⁽¹⁾

緒 言

ヒバ (*Thujopsis dolabrata* S. et Z.) はわが国の特産で、耐朽性の大きいことと蓄積の多いことで重要な樹種の一つに数えられ、建築用材、土木用材などとして利用されていることは、すでに周知のことであるが、その材の耐朽性に関係があると考えられる精油成分については、大正のはじめごろから矢野¹⁾、内田²⁾、川村³⁾氏等によつてかなり詳細に研究が行われている。

ことに川村氏の研究以後、同精油利用の途が開かれているが、一般にヒバと称されているものには現在2種類があることが知られている。すなわち、その一つはヒノキアスナロという和名のある *Thujopsis dolabrata* var. *Hondai Makino* であり、他は単にアスナロと称せられる *T. dolabrata* S. et Z. である。

上記の精油成分研究文献中、矢野氏のは産地が明記されていないのでしばらくおくとして、他の両氏のは青森県産であつて、ヒノキアスナロと考えられる。したがつて、精油の採取ならびにその利用を考える上において、はたしてヒノキアスナロ、アスナロ両種とも同一に使用しうるか否か、換言すれば両種の精油含有量あるいは精油成分が近似のものかを明らかにしておく必要があると考え、またひとしくヒバと称されるものの中に俗に檜(あて)といわれるものも二、三の区別があること、さらにまた精油の主成分の一つである *Sesquiterpene* の化学構造について、内田、川村両氏においては三環性と報告されているのに対し、最近小幡、福土両氏⁴⁾によつて二環性と報告されているので、はたして材精油にこれら両種の *Sesquiterpene* が採油原料を異にするためにえられるものであるか、などのことも明かにしたいと思ひヒバの生育する地方の営林局、署および県庁などに原料材の寄贈を乞ひ、できるかぎり資料をあつめ、上記の点について実験を行つているが、今までにえられた結果の概略をとりまとめてここに報告することとした。

実 験 の 部

A. 試 料

この試験に使用したヒバ材の生産地寄贈者および種類は次のようである。

アスナロ *T. dolabrata* S. et Z.

長野県西筑摩郡上松町小川入国有林 221 (長野営林局上松営林署)

ヒノキアスナロ *T. dolabrata* var. *Hondai Makino*

石川県鳳至郡三井村 (石川県庁林務課)

- (1) マアテ (三井村仲)
- (2) カナアテ (三井村納屋)
- (3) クサアテ (三井村納屋)

(1) 総務部庶務課長、元林産化学部特殊林産第一研究室長

新潟県佐渡郡高千村大字入川字小又県有林 (新潟県庁佐渡支庁)

宮城県宮城郡広瀬村大字作並字作並岳山国有林 (青森営林局仙台営林署)

岩手県上閉伊郡栗橋村片葉山国有林 (青森営林局大槌営林署)

(1) 青森県下北郡田名部町大字中ノ沢字川台国有林 127 (青森営林局横浜営林署)

(2) 青森県中津軽郡湯口村字湯口山国有林 (青森営林局弘前営林署)

(3) 青森県下北郡大畑村字二階滝山国有林 141 の 3 (青森営林局大畑営林署)

B. 実験方法およびその結果

前記各地より伐採して後直ちに送付を受け、到着とともに材をチップとし、硝子器具を用いて水蒸気蒸溜を行い精油をえた。特に硝子容器を使用したのは金属製品を使用すると、本精油中に存在する酸およびフェノール性成分が一部これと反応して、酸価の測定などの正確を期しえないためである。生材に対する精油の収量および比重、屈折率、酸価の諸恒数は Table 1 に示すごとくである。

Table 1.

産地	収量 %	d_4^{20}	n_D^{20}	酸価	原油の色調	備考
長野	0.1	0.9797	1.5111	6.8	褐色	
石川 (1)	1.0	0.9747	1.5169	29.4	褐赤色	(マアテ)
〃 (2)	1.0	0.9683	1.5079	22.1	淡黄褐色	(カナアテ)
〃 (3)	1.0	0.9703	1.5168	22.6	淡褐色	(クサアテ)
新潟	0.8	0.9785	1.5111	24.4	淡黄褐色	
宮城	0.7	0.9682	1.5128	27.4	淡黄色	
岩手	0.8	0.9720	1.5129	31.2	淡褐色	
青森 (1)	0.7	0.9537	1.5209	23.0	褐色	(横 浜)
〃 (2)	0.7	0.9679	1.5168	22.6	淡黄色	(弘 前)
〃 (3)	1.0	0.9734	1.5116	31.6	淡黄褐色	(大 畑)

Table 2.

産地	d_4^{20}	n_D^{20}	MR
長野	0.9337	1.5062	64.74
石川 (1)	0.9311	1.5064	64.90
〃 (2)	0.9263	1.5012	65.19
〃 (3)	0.9308	1.5077	65.04
新潟	0.9338	1.5012	64.49
宮城	0.9326	1.5035	64.44
岩手	0.9375	1.5033	64.46
青森 (1)	0.9347	1.5053	64.52
〃 (2)	0.9271	1.4960	64.34
〃 (3)	0.9281	1.5028	65.04

備考

理論値 $C_{15}H_{24}F_1$ MR 64.40
 $C_{15}H_{24}F_2$ MR 66.13

ヒバ材は辺材に相当する部分には精油の含有量きわめて低く、0.05% 以下の収量をあぐるにすぎない。また、精油の色調は採油の時、溜出時すでに着色しているものと、しばらく放置することによつて着色度を増加するものがある。表中の色調は試料調製後約 1 週間を経たものを示している。

上記精油をそれぞれ 2% の苛性曹達溶液で抽出して酸性成分を完全に除き、温水中性となるまで洗滌した後脱水硫酸曹達で乾燥し、20 mm 減圧下に 145°C までを溜出せしめ、この溜分をさらに金属ナトリウム上に 3 回蒸溜し、12 mm 下に 124~126°C で溜出する部分が主溜分であるのでこれを分取し、おのおの比重、屈折率を測定し、分子屈折を計算し

て Table 2 をえた。

なお比較のため前述諸氏の結果をかかげる。

Bp.	261~262 °C	d_{15}^{25}	0.9458	n_D^{25}	1.5055	MR 64.09	内田氏
Bp.	12 mm 125	d_4^{26}	0.9315	n_D^{26}	1.50259	MR 64.76	川村氏
Bp.	5 mm 114	d_4^{16}	0.9372	n_D	1.5124	MR 65.36	小幡 福士 } 両氏

また、青森県北津軽郡中里町(中里営林署)国有林内にあつた、伐採後長年月地中に放置してあつて外部の辺材部が腐朽してほとんど失われた伐根を堀出し腐朽部分を除いた古根株から採油し、この精油を約5カ年間硝子瓶中に密封保存したもの、および前記中里営林署において戦時中同種の古伐根を堀出して乾溜したヒバ根乾溜油中の精油部分からえた *Sesquiterpene* 溜分はそれぞれ次のような結果を与えた。

Bp. °C	d_4^{26}	n_D^{26}	MR	備 考
2 mm 92~93	0.9325	1.5083	65.26	古根株水蒸気蒸溜
5 mm 100~103	0.9315	1.5103	65.75	古根株乾溜

以上の結果から今回各地からえた新鮮な材料から直ちに採油した精油中の *Sesquiterpene* の主成分は、内田、川村両氏の研究のごとく三環性 *Sesquiterpene* が主であつて、古根株の乾溜油中にあるものは二環性に近いと推定される。

ついで上記のおのおの *Sesquiterpene* を常法に従い、試料の約半量に相当する硫黄を加えて加熱し、200°C に約2時間、200~250°C に30分間保持した後、減圧蒸溜し、金属ナトリウム上に再溜し、溜出物に少量のアルコールおよびピクリン酸を加えてピクレートを造つたところ、上記中でこのピクレートを与えたものは収量はきわめて少なかつたが、僅かに古根株の乾溜油からえたもののみであつて、他はことごとくピクレートの生成をみない。このことは川村氏の報告と一致する。乾溜油からの *Sesquiterpene* 溜分の硫黄による脱水素生成物がカダリンであることは上記ピクレートをアルコールから再結晶したところ融点 114~115°C を示し、カダリンピクレートと混融しても融点の降下なく、カダリンであることが証明された。

すなわち、乾溜油中の *Sesquiterpene* 溜分が二環性 *Sesquiterpene* に変化していることを示している。ヒバ材精油中の *Sesquiterpene* 溜分が酸化力を示すことは、すでに報告されているが、上記各種の試料の中で、この性質の欠如しているのは前記乾溜油からえたものだけであつて、他はことごとく酸化力を示している。しかし、古根株から水蒸気蒸溜でえたものの *Sesquiterpene* 溜分は酸化力が微弱であつた。

等しくヒバ材よりえた精油の *Sesquiterpene* でも二環性と推定されるものにこの性質のないことも小幡、福士両氏の報告されたところである。

C. 結果の考察

試料僅かに一例しかえられなかつたので、もちろん断定はなしえないが、アスナロ材がヒノキアスナロに比較して精油の収量に格段の差のあることと、その精油の酸価の低いことが注目に値し、この事實は、アスロ材の耐朽性と密接な関係があるものと推定され、材の色もヒノキアスナロに比較して黄色が少なく、むしろヒノキに近い。石川県においてアテと称せられているヒバ材は、その系統はヒノキアスナロ系であると従来から称せられていたので興味をもつていたが、精油の収量酸価その他からもこの説が妥当のように考えられる。

ヒノキアスナロ材の精油は産地によつて収油量、酸価、精油の色調等に多少の差は認められるが大差はなく、製油原料としてはもちろん同様に使用しうることを知つた。採油にあつて注意すべきは酸価であつて、新鮮材より直ちに水蒸気蒸溜によつて採油したものは20~30の間にあるが、鋤屑等としてから、時日つを経過して蒸溜したものは相当低下するのである。この点文献²⁾はともに鋤屑を使用しており、今回のものよりかなり低い値となつてゐる。したがつて、採油はなるべく新鮮材を直ちに使用すべきである。

Table 2 に明らかなように、新鮮材からえたものの *Sesquiterpene* は、ほとんど三環性 *Sesquiterpene* を主成分とし、すくなくとも上記産地のものの中には二環性 *Sesquiterpene* の存在は認めがたいが、伐根の久しく地中にあつたものからえた精油もしくはその根株の乾溜油中には、三環性 *Sesquiterpene* の変化によつて生成しつつあると推定されるものが存在することを示している。この三環性 *Sesquiterpene* (*thujopsin*) がいかなる機構のもとに二環性 *Sesquiterpene* に移行するかは、ただに学問的に興味があるばかりでなく、この *thujopsin* の酸化性のある点とともに本精油利用の上に重要な問題であるが、これは今後の研究にまつものである。

要 約

アスナロはヒノキアスナロおよびその系統に比較して精油の含有量がきわめて少なく、ほぼ後者の1/10にすぎない。

ヒノキアスナロは産地を異にしても、大体同様に精油の原料として使用できる。その収油量は大よそ生材に対して0.7~1%である。

アスナロの精油の酸価は6.8、ヒノキアスナロの精油の酸価は20~30である。

アテはヒノキアスナロ系と称せられているが、精油の含有量からもこの見解は妥当のようである。

ここに使用したアスナロ、ヒノキアスナロは、ともにその *Sesquiterpene* は *Thujopsin* を主成分としており、新鮮材の精油中には二環性 *Sesquiterpene* は認められなかつた。

本実験にあたり、試料について有益な御助言を賜つた當場青森支場農林技官村井三郎氏、本場造林部植生研究室長農林技官林彌榮氏、貴重な試料を多量に寄贈せられた前記各営林局、営林署、各県庁、研究に援助をいただいた小川香料株式会社東京支店の方々の各位に厚く御礼申し上げる。また原料蒸溜にあたり終始助力された助手須田金之助氏の勞を特記して感謝の意を表する。

附 記

本実験終了後、著者の質問について、文献³⁾に使用された精油は青森産で高砂香料株式会社より脱酸した精油を入手せられ、若干変化してたと考えられる趣きの御回答をよせられた、北海道大学農芸化学科農産製造学室の福士俊一氏に御礼申上げる。

文 献

- 1) 矢野道也：セスキテルペン類のリノキシニンに対する溶解作用，工業化学雑誌 16, 450, 大正2年, (1913)
- 2) 内田 壯：ヒバ材の芳香油とヒバ材の難腐性との関係，工業化学雑誌, 21, 501, 大正7年, (1918)
- 3) 川村実平：ヒバ材揮発油成分の化学的研究，林業試験報告 30, 59, 昭5, (1930)
- 4) 小幡弥太郎，福士俊一：セスキテルペンの脱水素，農芸化学会誌 26, 113, 昭27, (1952)

Nobuo FUJITA: On the Essential Oil of *Thujopsis* Species Grown
on Several Prefectural Districts Japan.

Résumé

The author has investigated the essential oil content of *Thujopsis* species (*Thujopsis dolabrata* S. et Z. and *Thujopsis dolabrata* var. *Hondai Makino*) and the sesquiterpene in these essential oils produced in several prefectural districts in Japan.

Thujopsis dolabrata S. et Z. gave very small quantity of essential oil (Ca 0.1%), while about 0.7~1.0 per cent was obtained from *Thujopsis dolabrata* var. *Hondai Makino*. The sesquiterpene in these essential oils consisted of tricyclic sesquiterpene (thujopsen) and sesquiterpene of bicyclic type was not detected.