

柿果実由来のタンニン水溶液の木材防腐防蟻効力

酒井 温子

高速抽出法により得られた柿果実由来のタンニン水溶液の木材防腐防蟻効力を評価した。

JIS K 1571に準じた室内防腐性能試験の結果、このタンニン水溶液を木材試験体に加圧注入した場合も、塗布処理をした場合も、腐朽による質量減少率は高く、このタンニン水溶液の持つ防腐効力は低いと判定された。

また、野外防蟻性能試験の結果、このタンニン水溶液で処理された木材は、イエシロアリによって著しく食害された。無処理試験体よりも食害が大きかったことから、タンニン水溶液中のなんらかの物質がイエシロア리를誘引した可能性がある。

一方、このタンニン水溶液に銅や亜鉛を添加すると、防腐効力が向上した。タンニンが金属とキレートを形成し高分子化することで、水に溶脱しにくくなったことや、添加した金属がもともと抗菌力をもつことが、防腐効力の向上に寄与したと考えられた。

しかし、防腐効力の向上は見られたものの、銅や亜鉛を添加した場合も、JIS K 1571に定める防腐防蟻剤としての性能基準を満たさなかった。

1. はじめに

タンニンとは、植物体に広く含有されるポリフェノールの1種である。柿果実由来のタンニンは、日本では古くから、柿渋として使用されてきた。柿渋とは、渋柿を熟する前に収穫し、搾器で搾って得た浸出液を樽に入れて貯蔵し、1年から数年間発酵熟成させた褐色透明な液体である。昭和の中頃までは、日本全国各地で農家の庭先などでも生産され、木材、竹、紙、布、漁網等の保護塗料として、また漆器の下塗りとして広く使用されていた。木材防腐防蟻効力についても、現在の試験規格による評価が行われている¹⁻⁴⁾。

一方、今回用いた柿果実由来のタンニン水溶液は、高速抽出法により製造されたものである。この技術は、奈良県農業総合センターにおいて開発された⁵⁾。2週間程度と、従来の柿渋よりもはるかに短期間で製造が可能である。

そこで、柿渋が木材保護塗料としてかつて使用されていた実績を鑑み、高速抽出法で得られた柿果実由来のタンニン水溶液を、木材用の防腐防蟻剤として利用できるかどうかを検証した。

なお、本研究は、独立行政法人科学技術振興機構 (JST) 平成20~21年度 (地域ニーズ即応型) 助成により実施した。

2. 材料と方法

2.1 材料

2.1.1 高速抽出法で得られた柿果実由来のタンニン水溶液

奈良県農業総合センターでは、柿果実から2週間程度で高純度のタンニンを回収する技術を開発し、柿タンニンの高速抽出法と命名した⁵⁾。この技術では、柿果実のタンニン細胞中に存在する水溶性のタンニンを、いったん不溶化して封じ込めてから、タンニン細胞を分離収集し、熱水で再度溶解させてタンニンを回収している。タンニン細胞を有する果実なら、品種や収穫時期を問わず原料として利用できるが、今回は、干し柿生産時に発生する果実皮や成熟した柿果実の規格外品 (汚損果や軟化等) を原料として、奈良県農業総合センターの技術指導の下、石井物産 (株) にて製造されたタンニン水溶液を試験に供することとした。この水溶液中のタンニン濃度は、(+)-カテキンを標準としてフォリン・チオカルト法にて測定された結果、約5%であった。

2.1.2 添加薬剤

従来の柿渋に含まれるタンニンは、柿渋にもともと微量に含まれるアセトアルデヒドにより徐々に重合し、水に不溶な被膜を形成する⁶⁾。しかし、それには数か月以上を要することが経験的に知られており、それまでの間に柿渋を塗布した木材が水に濡れるとタンニンは溶出する¹⁻⁴⁾。

また、木材腐朽菌の中の白色腐朽菌、たとえばJIS K 1571等による木材防腐性能試験で検定菌と定められているカワラタケは、タンニンを分解できるため、柿渋を木材用の防腐剤として使用するには、カワラタケに対する効力を向上させるための何らかの工夫が必要であった¹⁻⁴⁾。

そこで、今回用いる柿タンニン水溶液も従来の柿渋と同様に、この2つの欠点をもつ可能性が高いため、柿タンニン水溶液に金属塩を添加した水溶液についても供試することにした。これは、タンニンが金属とキレートを形成する性質があることを利用している。添加する金属塩は、硫酸銅、硫酸亜鉛および硫酸鉄としたが、予備試験の結果、硫酸鉄を添加した場合には急速に高分子化が進行して固化し、木材への処理に適さなかったため、残りの2薬剤を使用することにした。

2.1.3 木材

木材試験体はスギ辺材から作製した。試験ごとに、試験体の大きさや試験体数が異なるため、詳細は2.2で説明する。

2.2 実験方法

2.2.1 防腐性能

(1) 加圧注入用薬剤としての評価

JIS K 1571 : 2004「木材保存剤の性能試験方法及び性能基準」4.2防腐性能試験4.2.1室内試験4.2.1.1注入処理用に準拠して、防腐性能を評価した。具体的な手順を以下に述べる。

試験体は、大きさを20×20×10mmとし、20×20mmの面を木口面となるように作製した。注入用薬剤は、柿タンニン水溶液単独、および硫酸銅あるいは硫酸亜鉛を0.1mol/リットル添加した柿タンニン水溶液とした。金属塩の添加は注入作業の直前とした。各薬剤に対して、上記試験体は72個ずつ使用した。

注入スケジュールは、試験体を水溶液中に沈めて、減圧65hPaで1時間、引き続き加圧1.3MPaで2時間とした。柿タンニン水溶液を単独で注入した場合の平均注入量は822kg/m³で、試験体は完全に水溶液で満たされた状態になった。硫酸銅および硫酸亜鉛を添加した水溶液は、注入作業中に固化が始まり、注入後の試験体表面には固化した薬剤が付着したため、その付着物をぬぐい取った。

注入後、20日間自然乾燥を行った。この間に、柿タンニン水溶液を単独で使用した木材試験体には、表面にカビが発生した。金属塩を添加した場合にはカビの発生はなかった。

引き続き、1薬剤当たり72個の試験体を24個ずつの3グループに分け、2グループに対して次に説明する2方法で耐候操作を実施した。

1つ目の耐候操作は、JIS K 1571に準拠し、処理試験体を流水中に8時間浸せきし、その後60℃乾燥を16時間行う操作で、これを1サイクルとして10サイクル繰り返した。もう一つの耐候操作は、JIS K 1571の附属書に記載された方法で、処理試験体に7日間の60℃乾燥を行った。また、薬剤が持つもとの抗菌力を確認するために、残る1グループには耐候操作を実施しなかった。

その後、60℃恒量を測定してから、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) による12週間の抗菌操作を実施した。各菌に対して、各処理条件ごとに試験体は12個とした。また、抗菌操作の後にも60℃恒量を測定し、抗菌操作による木材試験体の質量減少率を算出した。

処理試験体と同時に抗菌操作に供した無処理試験体の質量減少率は、オオウズラタケで59%、カワラタケで40%であった。本試験規格では、無処理試験体の質量減少率がオオウズラタケで30%以上、カワラタケで15%以上である場合に試験が有効とされる。したがって、本試験は有効である。また、このとき、耐候操作を実施した処理試験体のオオウ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%以下であった場合に、使用した薬剤は防腐性能基準を満たすと判定される。

(2) 表面処理用薬剤としての評価

JIS K 1571 : 2004「木材保存剤の性能試験方法及び性能基準」4.2防腐性能試験4.2.1室内試験4.2.1.2表面処理用に準拠して、防腐性能を評価した。試験体は、大きさを20×40×5mmとし、20×40mmの面をまさ目面となるように作製した。木口面はエポキシ樹脂で封じてから実験に供した。試験体数は、1処理条件で1供試菌あたり12個とした。

後述するように、注入処理した試験体を用いた防腐性能試験の結果、添加した金属の中で亜鉛よりも銅が高い防腐効果を示したので、表面処理の試験では、柿タンニン水溶液単独、および硫酸銅を0.1mol/リットル添加した水溶液を供試薬剤とした。

表面処理は塗布により行い、塗布回数は1回および2回とした。塗布量は1回当たり60~80g/m²であった。2回目の塗布作業は翌日に行い、その後7日間自然乾燥させた。

耐候操作は、JIS K 1571に準じて、試験体を水中に6時間浸せきし、引き続き40℃乾燥を18時間行う操作を1サイクルとして10サイクル実施した。また、薬剤が持つもとの抗菌力を確認するために、耐候操作をしない条件も設定した。

引き続き、JIS K 1571:2004「木材保存剤の性能試験方法及び性能基準」4.2防腐性能試験4.2.1室内試験4.2.1.2表面処理用に準拠して、オオウズラタケおよびカワラタケによる12週間の抗菌操作を実施した。抗菌操作の前後に60℃恒量を測定し、抗菌操作による木材試験体の質量減少率を算出した。

処理試験体と同時に抗菌操作に供した無処理試験体の質量減少率は、オオウズラタケに対しては35%、カワラタケに対しては37%であった。本試験規格では、注入処理と同様に、無処理試験体の質量減少率がオオウズラタケに対して30%以上、カワラタケに対して15%以上である時に、試験が有効とされる。したがって、本試験は成立している。このとき、耐候操作を実施した処理試験体の質量減少率が、オオウズラタケおよびカワラタケとともに3%以下であった場合に、使用した薬剤は防腐性能基準を満たすと判定される。

2.2.2 防蟻性能

JIS K 1571:2004「木材保存剤の性能試験方法及び性能基準」4.3防蟻性能試験4.3.2野外試験4.3.2.2表面処理用に準拠して、防蟻性能を評価した。

試験体は、大きさを30×30×150mmとし、30×30mmの面を木口面となるように作製した。試験体数は、1処理条件で5個とした。

注入処理した試験体を用いた防腐性能試験の結果、添加した金属の中で亜鉛よりも銅が高い防腐効力を示したので、柿タンニン水溶液単独、および硫酸銅を0.1mol/リットル添加した水溶液を供試薬剤とした。

薬剤処理は、JIS K 1571に準拠して塗布1回とし、塗布量は $110 \pm 10 \text{g/m}^2$ とした。処理後、7日間自然乾燥させた。

鹿児島県日置市吹上浜において、イエシロアリの生息が確認されている場所にJIS K 1571に準じて試験体を設置した。地面にレンガを置き、その上に試験体をのせ、レンガの左右にスプールの誘蟻杭を打ち込んだ後、雨水に直接濡れないように、全体を素焼きの植木鉢で覆った。1年後および2年後に、イエシロアリによる食害度調査を実施した。評価基準は、目視により0（食害なし）、10、30、50および100（食害により崩壊）の5段階評価とし、各試験体の評価値から、薬剤ごとに平均食害度を算出した。さらに、平均食害度に食害発生率を乗じて、食害指数を求めた。試験開始後2年経過時の食害指数が10未満の場合に、その薬剤は防蟻性能を満たすと判定される。

3. 結果と考察

3.1 薬剤の耐水性

防腐性能試験において実施した耐候操作で、処理試験体の水中浸せき時の様子から耐水性を評価したところ、以下の通りであった。

すなわち、柿タンニン水溶液およびそれに金属塩を添加した溶液を加圧注入し、20日間自然乾燥させた試験体を水中に浸せきしたところ、柿タンニン水溶液を単独で注入した試験体からはタンニンと思われる茶色の物質が溶脱した。また、この操作で試験体の色は濃い褐色から薄い茶色へと変化した。硫酸銅や硫酸亜鉛を添加した場合には、着色物の溶脱は目視する限りではほとんどなく、試験体の色変化もなかった。

また、柿タンニン水溶液およびそれに硫酸銅を添加した溶液を木材試験体に塗布し、7日間自然乾燥させてから水中に浸せきしたところ、柿タンニン水溶液で処理を行った試験体からは、タンニンと思われる茶色物質の溶脱が見られ、試験体の色は濃い褐色から薄い茶色に変化した。硫酸銅添加の場合には、この工程で着色物の溶脱は確認されず、試験体の色も変化しなかった。

以上の結果から、柿タンニンは耐水性に乏しいが、銅や亜鉛を添加することで、水に溶脱しにくくなることが確認された。これは、タンニンと金属がキレートを形成し、水に不溶な形に変化するためと考えられる。

3.2 防腐性能

3.2.1 加圧注入を行った場合

防腐性能試験の様子を、図1に供試菌としてオオウズラタケを使用した場合について、また図2にカワラタケを使用した場合について示した。

図1に示したように、処理の有無や薬剤の種類にかかわらず、いずれの木材試験体もオオウズラタケの菌糸によって全面を厚く覆われた。一方、図2のカワラタケの場合には、無処理試験体は菌糸によって厚く、また柿タンニン水溶液による処理試験体はやや薄く全面を覆われた。銅および亜鉛を添加した柿タンニン水溶液による処理試験体は、菌糸によってほとんど覆われなかった。図1および図2では、溶脱と揮散を組み合わせた耐候操作を実施した試験体について示したが、耐候操作をしなかった場合や揮散操作のみを実施した場合についても、菌糸による試験体の被覆程度はほとんど変わらなかった。

図3および図4では、オオウズラタケおよびカワラタケによって生じた質量減少率を、耐候操作の条件ごとに分けて示した。



図1 無処理試験体と加圧注入処理した試験体に対する菌糸の被覆状況
(供試菌：オオウズラタケ、耐候操作：溶脱操作と揮散操作)



図2 無処理試験体と加圧注入処理した試験体に対する菌糸の被覆状況
(供試菌：カワラタケ、耐候操作：溶脱操作と揮散操作)

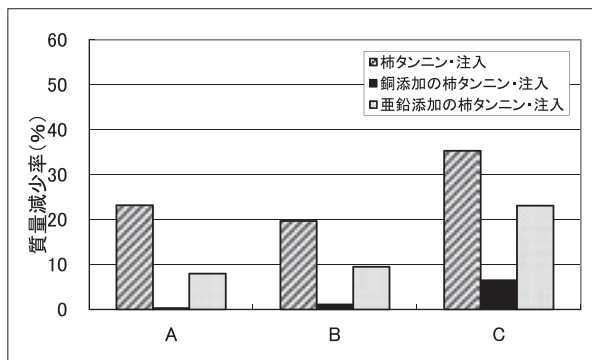


図3 加圧注入処理した木材試験体のオオウズラタケによる質量減少
A：耐候操作なし、B：耐候操作（揮散操作のみ）、
C：耐候操作（溶脱操作と揮散操作）
無処理試験体の質量減少率は59%。

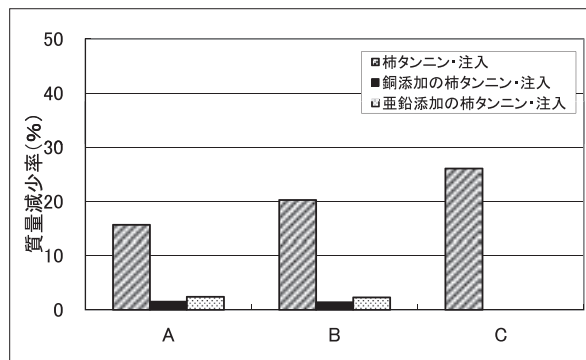


図4 加圧注入処理した木材試験体のカワラタケによる質量減少
A～Cは図3に同じ
無処理試験体の質量減少率は40%。

まず、柿タンニン水溶液単独で処理をした場合については、耐候操作の有無およびその方法を問わず質量減少率は高く、オオウズラタケの場合20~35%、カワラタケの場合16~26%であった。無処理試験体の質量減少率、すなわちオオウズラタケで59%、カワラタケで40%よりは小さい値であるが、防腐性能基準となる3%以下には及ばないことから、柿タンニン水溶液の持つ木材腐朽菌に対する抵抗力は弱いと言わざるを得ない。

一方、銅や亜鉛を添加することで、腐朽による質量減少率は顕著に低くなった。耐水性が向上し、耐候操作や抗菌操作中に薬剤がほとんど失われないことが一因と考えられる。また、亜鉛よりも銅を添加した場合の方が質

量減少率が低い、これは、金属が持つ抗菌力が銅の方が強いことに起因すると考えられる。

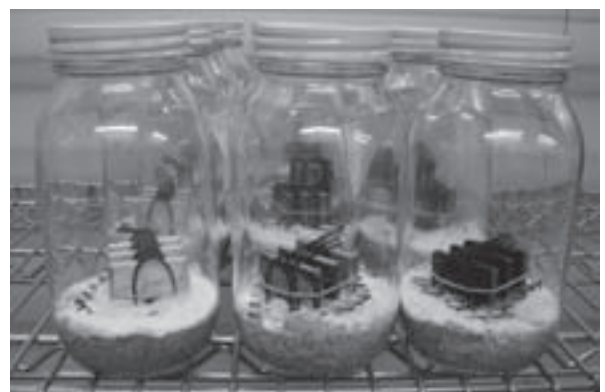
図3および図4からわかるように、銅を添加した柿タンニン水溶液を使用し、耐候操作を実施しなかった場合と揮散操作のみの耐候操作を実施した場合には、抗菌操作による質量減少率が3%以下となり試験規格に合格した。揮散のみの耐候操作を実施した場合であることから、雨や結露等による濡れの恐れのない場所での使用に限って適用される。しかし、乾燥状態の木材には、通常、腐朽そのものが生じないことから、「濡れない場所でしか使用できない防腐剤」の取り扱いについては、今後議論の余地がある。

一方、銅を添加した柿タンニン水溶液についても、耐



無処理 柿タンニン単独 銅添加の柿タンニン

図5 無処理試験体と塗布処理を2回した試験体に対する菌糸の被覆状況
(供試菌：オオウズラタケ、耐候操作：溶脱操作と揮散操作)



無処理 柿タンニン単独 銅添加の柿タンニン

図6 無処理試験体と塗布処理を2回した試験体に対する菌糸の被覆状況
(供試菌：カワラタケ、耐候操作：溶脱操作と揮散操作)

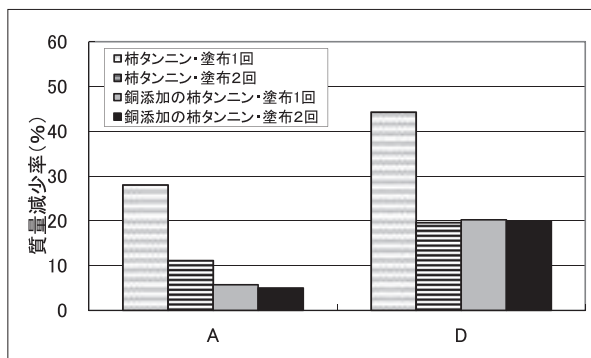


図7 塗布処理した木材試験体のオオウズラタケによる質量減少
A：耐候操作なし、D：耐候操作（溶脱操作と揮散操作）
無処理試験体の質量減少率は35%。

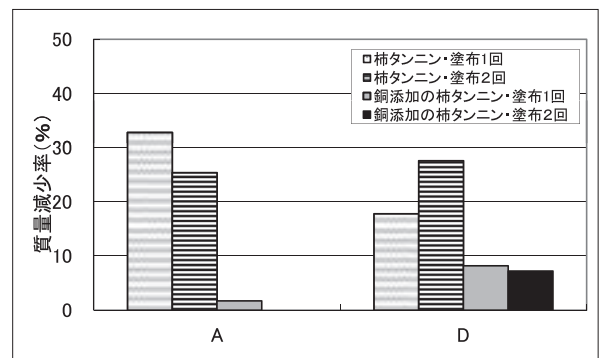


図8 塗布処理した木材試験体のカワラタケによる質量減少
AとDは図7と同じ
無処理試験体の質量減少率は37%。

候操作として溶脱操作と揮散操作の両方を行うと、オオウズラタケによる質量減少率は3%を越えた。一般に、木材の腐朽は、雨水による濡れや住宅壁内の結露など水の存在下で進行するため、防腐処理の効果を長期間維持させるためには、薬剤は、水による溶脱と乾燥による揮散に耐えることが原則である。このことから、銅を添加すると、柿タンニンの耐水性と抗菌力は向上するものの、木材用防腐剤として利用するには、なお不十分といえる。

3.2.2 表面処理を行った場合

防腐性能試験の様子を、図5に供試菌としてオオウズラタケを使用した場合について、また図6にカワラタケを使用した場合について示した。

試験体への菌糸の被覆状態は、加圧注入した場合と類似しており、オオウズラタケの菌糸は全試験体に対して、またカワラタケの菌糸は、銅添加の柿タンニンを塗布した場合を除いて試験体を覆った。この様子は、塗布処理の回数や耐候操作の有無を問わず、ほぼ同じであった。

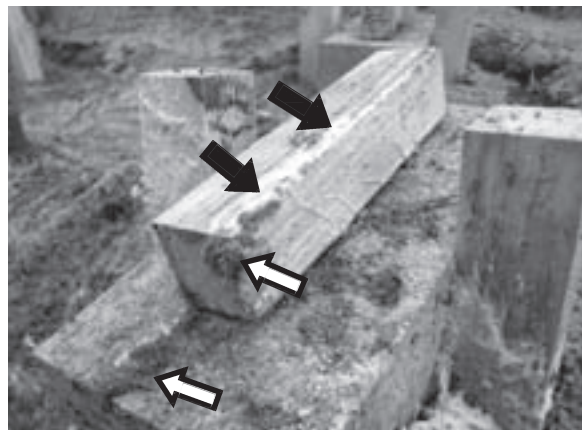
図7および図8では、オオウズラタケおよびカワラタケによって生じた質量減少を、耐候操作の有無に分けて示した。柿タンニンによる塗布では、無処理試験体値は低くなるものの、性能基準の3%に満たなかった。

また、銅を添加すると質量減少率はさらに低くなったものの、性能基準には到達しなかった。以上の結果は、従来の柿渋に対して実施した防腐性能試験の場合と類似している⁴⁾。

3.3 防蟻性能

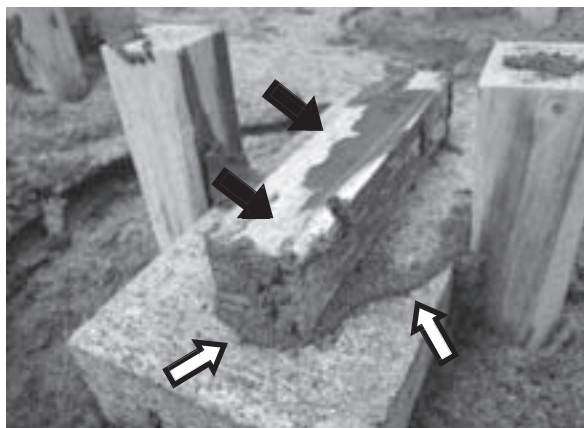
図9に、試験開始後2年経過時の野外防蟻性能試験の様子を示した。1条件に5体の試験体を使用した。この図では、各条件の中で、もっとも著しくイエシロアリの食害を受けた試験体について示している。無処理試験体と柿タンニン塗布試験体については、イエシロアリの蟻道は試験体に向かって最短距離で形成され、試験体は著しい食害を受けた。一方、銅添加の柿タンニン塗布試験体では、蟻道は試験体を遠巻きに囲うように形成された。この試験体にも食害痕が見つかったものの、銅添加の柿タンニンはイエシロアリに対して弱いながらも抵抗力を持っていると考えられた。モリシマアカシアより抽出されたタンニンと銅の錯体をしみ込ませたペーパーディスクは、イエシロアリによる摂食量が低かったという報告もある⁷⁾。

表1に、平均食害度、食害発生率および食害指数を示した。柿タンニン塗布試験体の食害は1年目に発生し、2年目にはほとんど進行しなかったことがわかる。また、1年後の食害度は、無処理試験体よりもはるかに高く、柿タンニン水溶液中の何らかの成分が、イエシロアリを



(1) 無処理試験体

イエシロアリによる食害（黒矢印）とともに、カビも発生している。白矢印は、イエシロアリの蟻道。



(2) 柿タンニンを塗布した試験体

イエシロアリによる食害で、木材試験体の表面に塗布した柿タンニンが部分的に消失した（黒矢印）。白矢印は、イエシロアリの蟻道。



(3) 銅添加の柿タンニンを塗布した試験体

イエシロアリの蟻道（白矢印）は、試験体から距離を置きながら形成されたが、最終的に試験体は食害された。

図9 野外防蟻性能試験の様子

表1 野外防蟻性能試験の結果

試験体	塗布した薬剤	1年後			2年後		
		平均食害度	食害発生率	食害指数	平均食害度	食害発生率	食害指数
処理試験体	柿タンニン	22	0.6	13	22	0.6	13
	銅添加の柿タンニン	0	0	0	18	0.6	11
無処理試験体	—	4	0.4	2	12	0.8	10

誘引した可能性がある。一方、銅添加の柿タンニン塗布試験体については、1年目は食害がなく、2年目に食害を受けた。その結果、2年後の食害指数は、薬剤間で大差がなかった。JIS K 1571では、防蟻性能基準は2年後の食害指数が10未満と定められていることから、今回の供試薬剤はいずれも不合格という結果になった。

4. まとめ

高速抽出法により得られた柿果実由来のタンニン水溶液の木材防腐防蟻効力を、JIS K 1571に準拠した方法で評価した。

その結果、このタンニン水溶液は、単独では、防腐効力も防蟻効力も弱いことが明らかになった。タンニン水溶液に銅や亜鉛を添加することで、耐水性と防腐効力を向上させることができたが、抗菌操作前に、溶脱と揮散を組み合わせた耐候操作を実施すると、JIS K 1571の防腐性能基準を満たさなかったことから、木材用の防腐剤として利用するためには、耐水性をさらに高める工夫が必要である。

一方、防蟻性能については、銅を添加することで、野外試験の1年目はイエシロアリの食害を防ぐことができたが、2年目に食害を受けたため、JIS K 1571に定める防蟻性能基準を満たすことができなかった。

5. 謝辞

柿タンニン水溶液の開発者である奈良県農業総合センター 濱崎貞弘氏および製造者の石井物産株式会社 石井光洋氏に感謝いたします。

6. 引用文献

- 1) 福田清春, 上村卓史:木材保存における柿渋の利用. 東京農工大学演研報. **33**, 45-49 (1995)
- 2) 奥田晴啓: 柿渋による木材への金属固着性の向上と防腐効力. 奈良県森技セ研報. **33**, 71-77 (2004)
- 3) 栗崎宏, 立岩芳隆, 辻本芳郎: 柿渋処理木材の内・外装材としての耐久性評価. 日本木材学会中部支部大会講演要旨集. 第15号, 50-51 (2005年10月、福井)
- 4) 酒井温子: 柿渋とその改良品の木材防腐効力. 木材保存. **34** (6), 261-268 (2008)
- 5) 濱崎貞弘. 奈良県: 柿タンニンの抽出方法、及びこの方法で抽出された柿タンニン. 特開2005-270766. 2005-10-6.
- 6) 伊藤三郎: カキタンニンの化学的研究. 農林省園芸試験場研究報告. B第1号, 1-15 (1962)
- 7) 大村和香子, 大原誠資: タンニン-金属錯体の抗蟻性及び錯体形成状態の解析. 第46回日本木材学会大会研究発表要旨集. 415 (1996年4月、熊本)

(2012年2月29日受理)

