

木酢液の論点整理

＜これまでの合同会合の審議における論点＞

- ・木酢液には、高濃度のホルムアルデヒドが含まれる可能性がある。(実際に、3,000ppm のホルムアルデヒドが検出されたサンプルがあった。)ホルムアルデヒドを含む物質の安全性については慎重に審議すべきであり、ホルムアルデヒド低減化のための木酢液の製造方法等を検討する必要がある
- 今回関係団体からホルムアルデヒドを低減化するための木酢液の製造方法が提案されているが、仮にこの方法が了承された場合に、これまでの合同会合で提出した木酢液の薬効、安全性に係るデータ(今回関係団体から提案された製造方法が確立される以前の製品であるため、殺虫消毒や防腐処理がされた木質原料を使用している可能性がありうる)が評価に活用できるかどうか確認が必要。

＜論点の検討に資する試験結果＞

ホルムアルデヒド低減化のための木酢液の製造方法等

今回、関係団体から提案があったホルムアルデヒド低減化のための製造方法は以下のとおり。

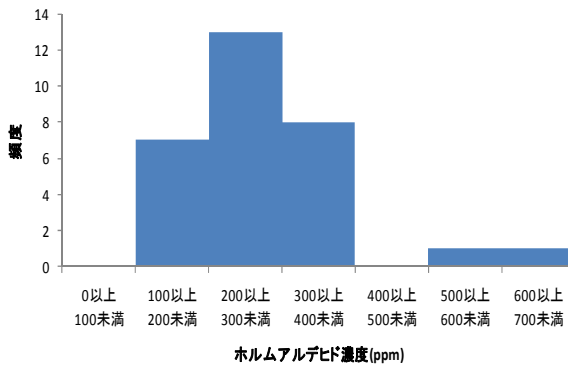
「特定防除資材として指定される木酢液、竹酢液とは、住宅・家具等の廃材でなく、殺虫消毒や防腐処理されていない木質原料を炭化し、排煙口の温度が80℃以上150℃未満で排出される排煙を冷却し、得られた液体を90日以上静置した後、上層の軽質油と下層の沈降タールを除去した中層部分の精製した液体とする。」

(第6回合同会合提出資料から新たにアンダーライン部分を追加)

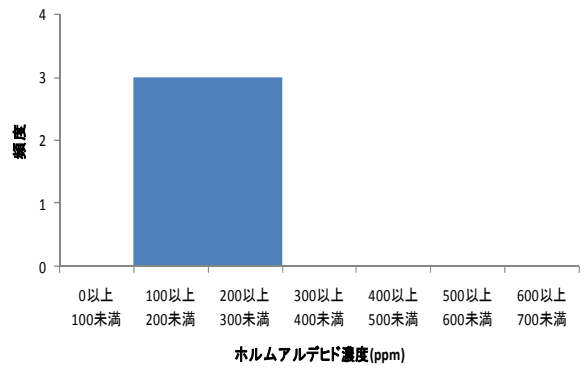
上記製造方法に基づき製造された木酢液 61 サンプル(木竹酢液認証協議会の認証を受けた業者が製造した市販品)のホルムアルデヒド含有量(詳細は別紙1 Table2、別紙2)

種類	木酢液	蒸留木酢液	竹酢液	蒸留竹酢液	全データ
データ数	30	6	15	10	61
平均	274.5ppm	213.3ppm	260.4ppm	219.1ppm	255.9ppm
標準偏差	112.4	66.5	135.2	123.3	116.7
変動係数	41%	31%	52%	56%	46%
最大値	602.4ppm	278.0ppm	501.5ppm	476.0ppm	602.4ppm
最小値	107.4ppm	116.8ppm	79.6ppm	89.1ppm	79.6ppm

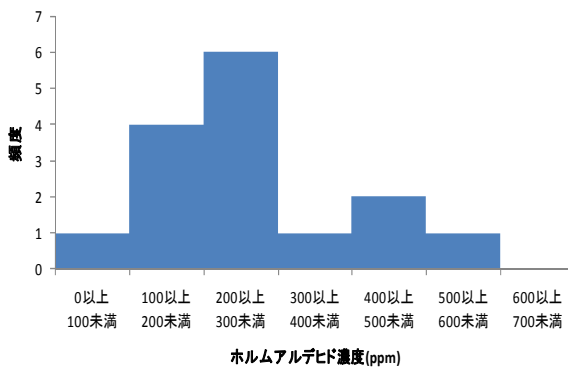
木酢液の分布



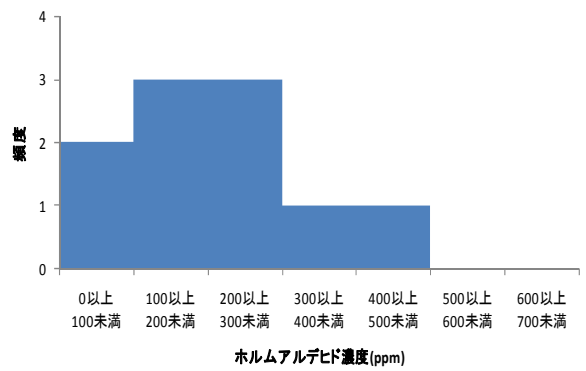
蒸留木酢液の分布



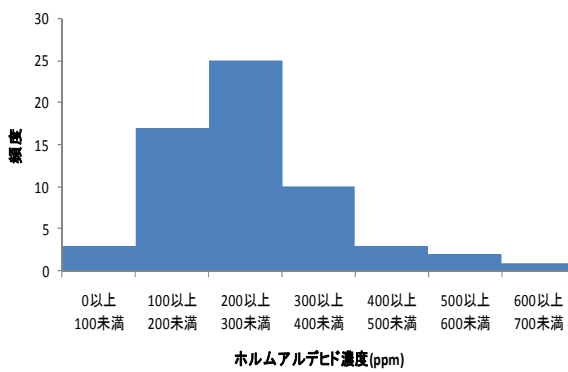
竹酢液の分布



蒸留竹酢液の分布



全データの分布



＜木酢液サンプルから 3,000ppm のホルムアルデヒドが検出された（第 6 回合同会合提出資料）理由の考察＞

（木竹酢液認証協議会からのメモ：平成 22 年 3 月報告）

「木酢液及び竹酢液に含まれるホルムアルデヒドにつきましては、色々分析がなされておりますが、第 4 回木質炭化学会における森林総合研究所の大平先生の市販品の分析データ（講演要旨集 P29～32、別紙 1）によりますと、最高値が 602ppm となっております。通常の製品の場合、どんなに高くとも 1,000ppm は超えないと考えられます。今回の 3,000ppm 含まれる製品（樹種：ベイツガ（国内では生産されていない）・スギ・ヒノキ）は明らかに異常であり、その原因は用いた原料にあると思われ、恐らく接着剤を含有する建築廃材か、ホルムアルデヒド等により燻蒸処理された木材を使用したものと思われれます。」

※ 建築・土木関係や家具・建具等の幅広い用途に利用されている合板には合板用接着剤が使用されている。合板用接着剤にはユリア、メラミン、フェノール樹脂などの合成樹脂が用いられているが、それらの接着剤にはホルムアルデヒドが含まれる（別紙 3）。そのため、建築廃材を原料に用いて木酢液を製造した場合、高濃度のホルムアルデヒドが検出される可能性がある。

参考

＜食品中のホルムアルデヒドについて＞

ホルムアルデヒドは一部の食品等には、天然成分として含まれることが知られている（別紙 4、5、6）。

木酢液の過去の検討内容について

1 3,000ppmのホルムアルデヒドが検出されたサンプルについて

(論点)

3,000ppmのホルムアルデヒドが検出された木酢液サンプルを用いた変異原性試験で、陽性反応が確認された。ホルムアルデヒドについては、IARC (国際ガン研究機関The International Agency for Research on Cancer) の評価で「グループ1*」に位置づけられており、ホルムアルデヒドを含む物質の安全性については慎重に審議すべき (第6回合同会合) との指摘を受けたため、マウスを用いた小核試験を実施したが (結果：陰性)、被検物質である木酢液が上述の変異原性試験で用いられたものと品質が異なる (ホルムアルデヒド濃度 650ppm) ことから、変異原性試験が陽性である資材の安全性を確認するには不十分である。そのため、ホルムアルデヒド低減化のための木酢液の製造方法等を検討する必要がある (第10回合同会合)。

* IARC では、ヒトに対する発がん性を以下の5つのグループに分類している

グループ1：ヒトに対して発がん性がある (コールドール、アルコール飲料など)

グループ2A：ヒトに対して恐らく発がん性がある (クレオソートなど)

グループ2B：ヒトに対して発がん性がある可能性がある (わらび、クロロホルムなど)

グループ3：ヒトに対する発がん性については分類できない (カフェイン、お茶など)

グループ4：ヒトに対して恐らく発がん性がない (カプロラクタム (ナイロンの原料))

(対応)

本合同会合で検討。

2 薬効について (次回以降検討)

(論点)

薬効については、実際に農家が現場で使用している状況に応じたより多くのデータを示すべき。

(対応)

木酢液の原材料、製造方法等の条件を明確化した上で、実態を確認することとする。

木酢液等の安全性試験の実施状況

サンプルの種類		試験の種類			
樹種	ホルムアルデヒド濃度	急性経口毒性試験	変異原性試験	90日反復経口投与毒性試験	水産動植物に対する安全性試験
クヌギ木酢液 (排煙口温度指定)	68ppm	平成15年実施	(Ames試験) 平成15年実施	平成16年度実施	平成16年度実施
スギ木酢液 (排煙口温度指定)	900ppm	平成15年実施	(Ames試験) 平成15年実施	平成16年度実施	平成16年度実施
ヘイツガ・スキ・ヒノキ木酢液 (排煙口温度指定)	3000ppm	—	(Ames試験) 平成15年実施	—	—
ヘイツガ・スキ・ヒノキ木酢液 (排煙口温度指定)	650ppm	—	(小核試験) 平成18年実施	—	—
竹酢液 (排煙口温度指定)	68ppm	—	—	—	平成16年度実施

※上記のサンプルは、今回関係団体から提案された製造方法が確立される以前の製品であるため、殺虫消毒や防腐処理がされた木質原料を使用している可能性がありうる

※今回関係団体から提案された方法に基づき製造された木酢液サンプルの安全性試験は実施していない

11 木・竹酢液に含まれるアルデヒド類

(森林総合研究所)○大平辰朗、松井直之、(秋田県立大学木研)谷田貝光克

1. 緒言

木・竹酢液には代表的な物質として酢酸などの有機酸類、フェノール類、フラン類などの多種多様な物質が含まれている。これらの物質は多様な機能性の要因の一部をつかさどっていると考えられるが、これら以外にも微量ではあるが重要な物質が存在する。それらの中には安全性が危惧されるような物質も存在し、問題視されているものもある¹⁾。本研究はこのような物質の木竹酢液中における存在の実態を明らかにすることを目的としている。本報では、その研究の一環としてアルデヒド類を取り上げ、それらの分析法の検討、試料溶液中及び溶液から放散しているアルデヒド類の種類、存在量の実態について報告する。

2. 実験方法

2-1 試料：分析に用いた試料はいずれも市販品であり、以下の条件を満たすものを用いた。

原材料：木材、竹等（薬剤処理等の施された材料、建築解体材を除く）。

製造法：炭化炉、乾留炉を用い、排煙口の温度 80℃以上 150℃未満で得られた排煙を冷却したもので製造後、3ヶ月以上経過したもの。種類は以下の通りである。

木酢液：30種、蒸留木酢液：6種、竹酢液：15種、蒸留竹酢液：10種

2-2 分析法

2-2-1 試料中のアルデヒド類の分析

試料中のアルデヒド類の分析法は、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(2,4-DNPH)溶液と試料溶液を反応させてヒドラゾン誘導体を生成し、HPLCにて分析する手法²⁾を改良して用いた。反応式を Fig 1 に、HPLC 分析条件を Table 1 に示した。また木竹酢液への本反応の最適化を図るために、反応時に添加する酸の種類(リン酸(H₃PO₄)、過塩素酸(HClO₄)、反応温度等も検討した。なお検出されたピークの同定は標準物質との保持時間、UV 吸収スペクトルの比較等で行った。

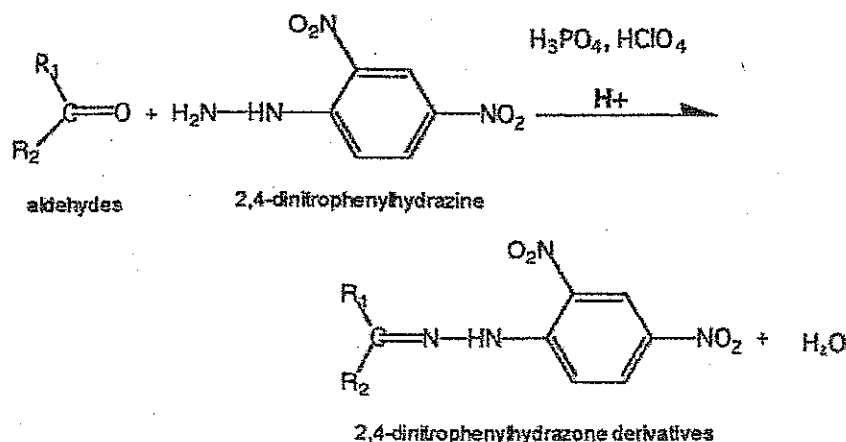


Fig. 1 アルデヒド類の DNPH 誘導体化反応

Table 1 アルデヒド類のDNPH誘導体のHPLC分析条件

カラム	Discovery Amide C16 (25cm×4.6mm, SUPELCO)
移動相	A:CH ₃ CN/H ₂ O=60/40 (v/v)、B:CH ₃ CN/H ₂ O=40/60 (v/v) 100% A for 5min, then linear gradient from 100% A to 100% B in 20 min, hold for 15min
カラム温度	40°C
流速	1.2mL/min
検出	UV at 360nm

2-2-2 試料から放散するアルデヒド類の分析

試料溶液から放散するアルデヒド類を測定するために、動的なヘッドスペース捕集装置を用いた。捕集条件は以下の通りである。捕集温度：40°C、パージガス：高純度ヘリウム、流速：100mL/min、捕集時間：30分、捕集カートリッジ：DNPHカートリッジ(SUPELCO, LpDNPH)。捕集終了後、アセトニトリルにて溶出させ、HPLCで分析した(Table1)。

3.結果と考察

3-1 試料中で検出されたアルデヒド類

Fig 2 に代表的な測定例として木酢液 A の結果を示した。検出された物質は、formaldehyde, acetaldehyde, acetone, acrolein, propionaldehyde, furfural, butyraldehyde, isovaleraldehyde, hexanal, o, m, p-tolualdehyde 等が主な物質であり、特に formaldehyde (ホルムアルデヒド) の割合が高かった。

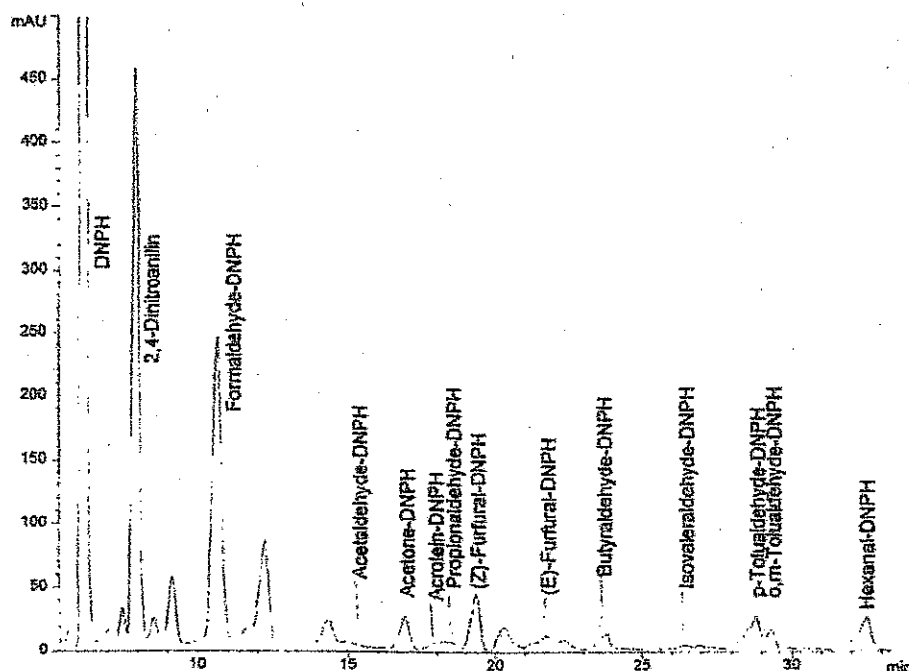


Fig. 2 木酢液 A の DNPH 反応溶液の HPLC クロマトグラム
(20%リン酸添加、80°C、2分処理)

3-2 反応条件について

3-2-1 酸の添加効果

反応時に添加する酸の検討結果を Fig 3 に示した。Fig 3 は竹酢液を用いた時のホルムアルデヒドの検出結果であるが、酸の添加効果が明確に現れており、特に 20%リン酸を添加した場合、最も検出濃度が高い結果となった。

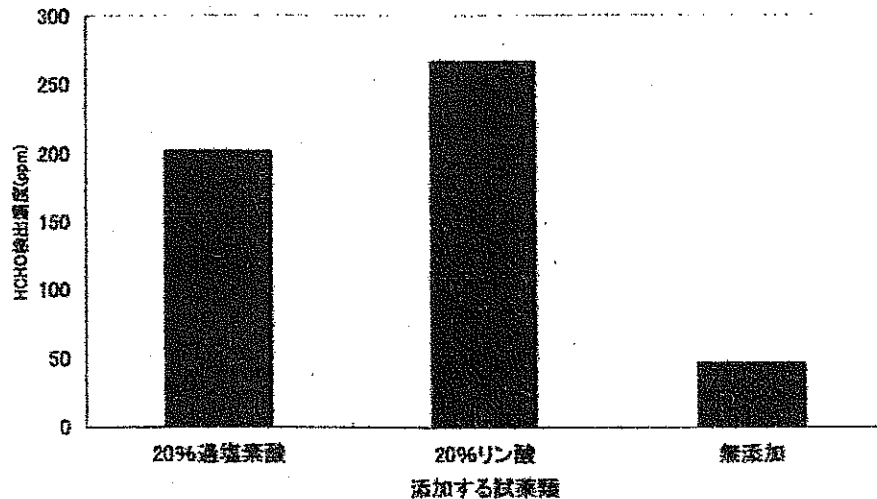


Fig. 3 酸の添加効果
(試料：竹酢液 A、80°C、2分処理)

3-2-2 反応温度

リン酸を添加して反応させる時の温度の検討結果を Fig4 に示した。Fig4 はリン酸を添加後、反応させる温度を変化させた時のホルムアルデヒドの検出濃度を示したものであるが、室温下での反応よりも温度を上昇させた時の方が検出濃度が高く、特に 80°C の時が最も高い結果となった。しかし 100°C 加熱時の結果をみると室温下での検出濃度よりも低い結果となっていた。内山らは DNP が 100°C 加熱時に著しく分解するが、80°C 以下の加熱時では安定していることを報告していることから³⁾、本結果は 100°C 加熱時に DNP の分解が生じたため結果的に検出濃度が低くなったと考えることができ、以上のことより最適な反応温度は 80°C であると考えられた。

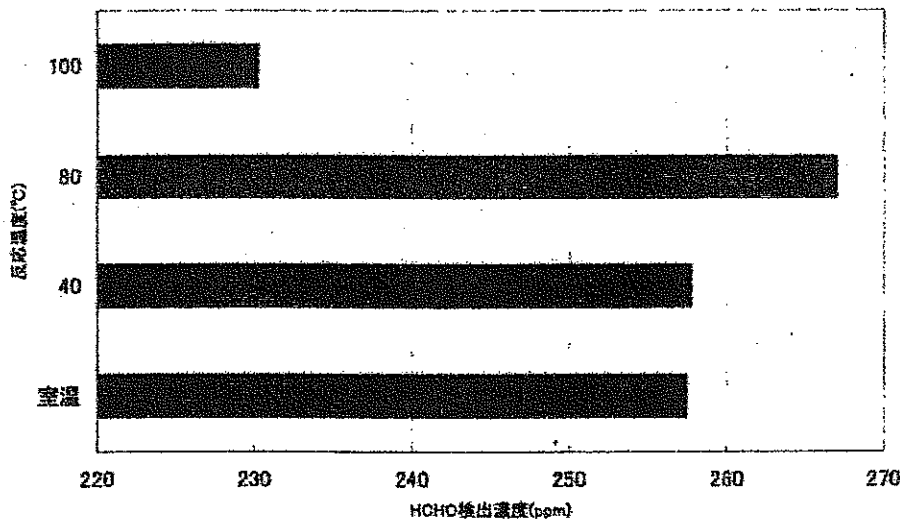


Fig. 4 DNP 誘導体化反応温度
(試料：竹酢液 A、20%リン酸添加)

3-3 市販品のホルムアルデヒド

Table 2 に最適化された DNP 反応(20%リン酸添加、80°C、2分処理)により測定した市販の木竹酢液 61 種のホルムアルデヒド検出濃度の概要を示した。木酢液と竹酢液間での割合の差は明確ではなかった。また蒸留品は未蒸留品に比べてホルムアルデヒドの割合が低い傾向に

あるといえるが、蒸留品と同一試料の未蒸留品だけを比較したところ、蒸留品の方がホルムアルデヒドの割合が高い試料が複数認められた。この原因は不明であるが、ホルムアルデヒドの濃度が問題になった場合、何らかの対策が必要であり、その方法の一つとして蒸留法を考慮する時、蒸留条件等も検討する必要があると考えられた。

Table 2 市販木・竹酢液中から検出されたホルムアルデヒド濃度 (ppm)

	木酢液 (n=30)	蒸留木酢液 (n=6)	竹酢液 (n=15)	蒸留竹酢液 (n=10)
MAX	602.4	278.0	501.5	476.0
MIN	107.4	116.8	79.6	89.1
MEDIAN	262.0	221.3	245.2	203.4
AVERAGE	274.5	213.3	260.4	219.1

3-4 木竹酢液から気中に放散するアルデヒド類

Fig 5 に木酢液 A から放散するアルデヒド類の測定結果を示した。同定された物質は、formaldehyde, acetaldehyde, acetone, propionaldehyde, furfural, butylaldehyde, isovaleraldehyde, o, m, p-tolualdehyde 等が主な物質であり、特に acetaldehyde の割合が高かった。試料中で検出された各物質の検出割合のパターン (Fig 2) と異なっているが、これはアルデヒド類の水溶液中での存在形態や揮発性の違い等が要因であると考えている。

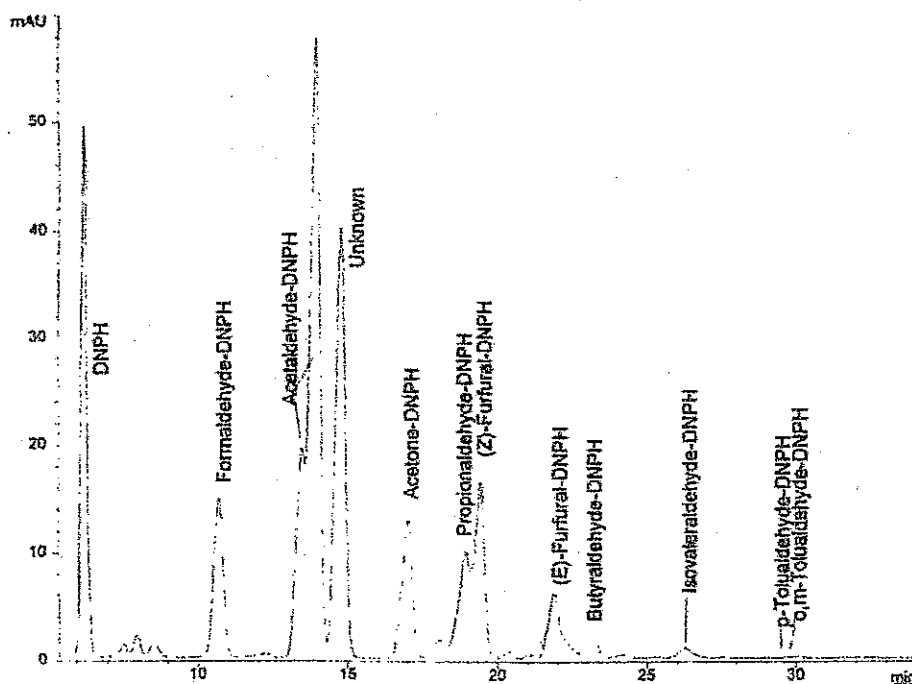


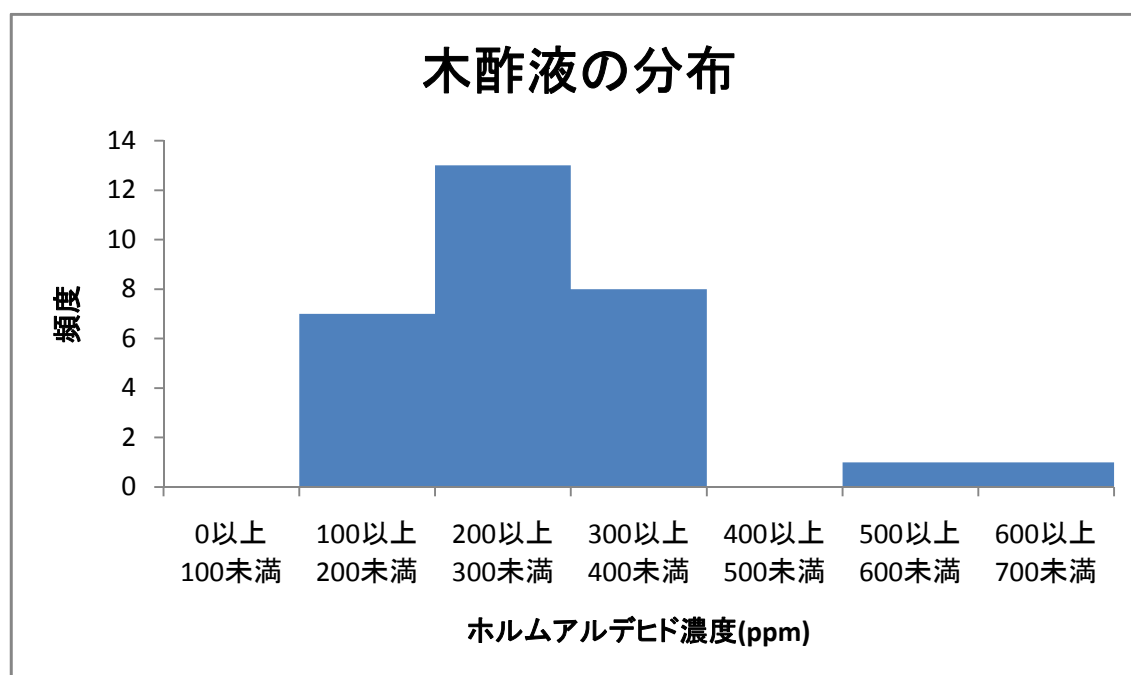
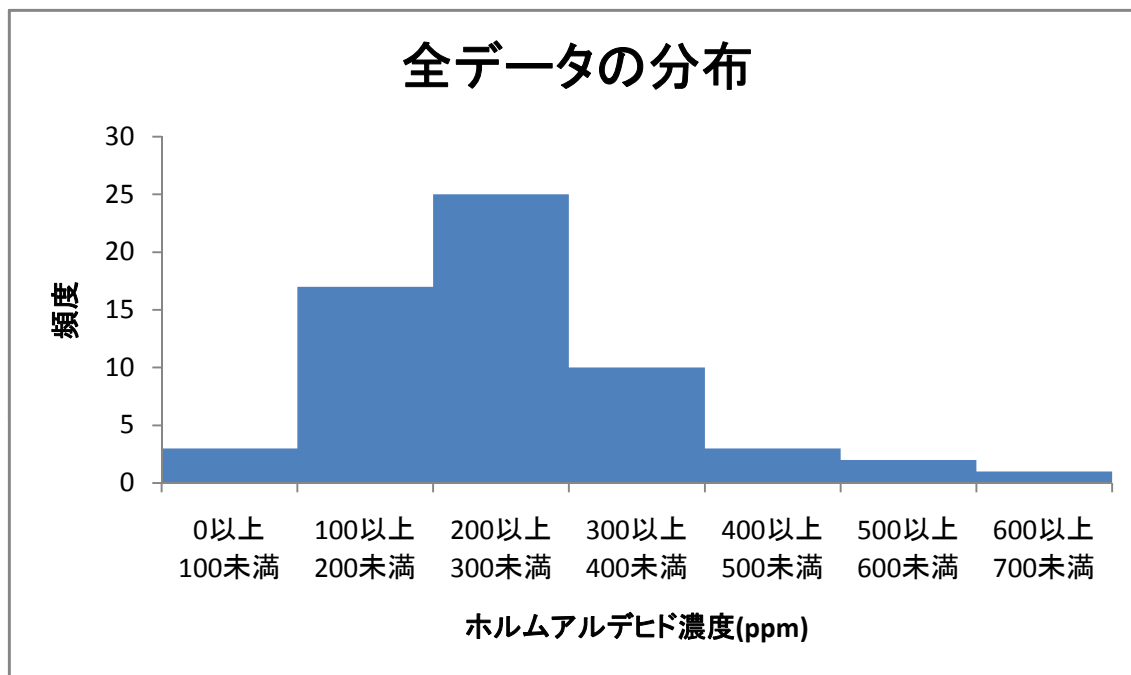
Fig. 5 木酢液 A から放散するアルデヒド類

参考文献

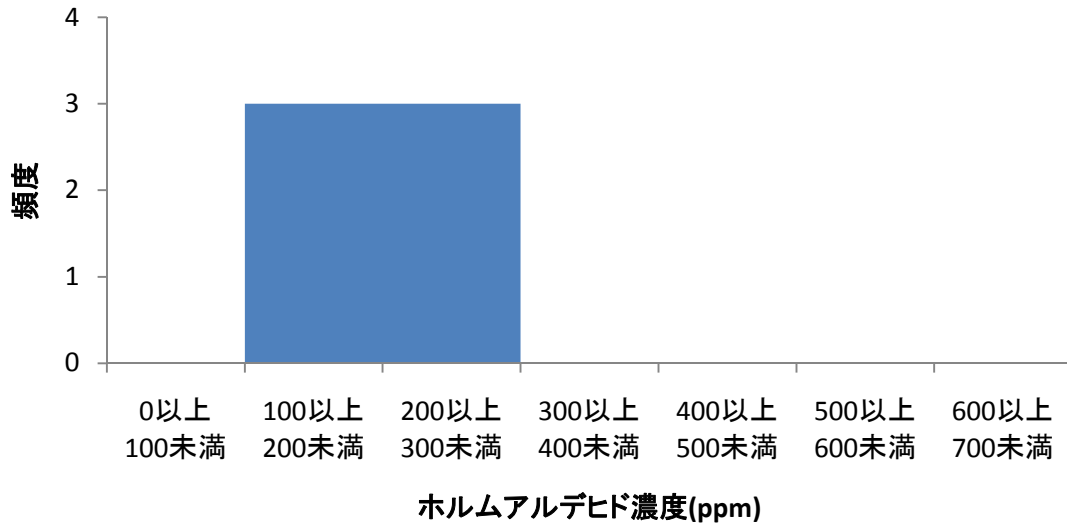
- 1) 農業資材審議会農薬分科会資料 <http://www.maff.go.jp/nouyaku/tokutei.htm>
- 2) EPA METHODS 8315A
- 3) Uchiyama, S., Matsushima, E., et al., (2004), *Anal. Chem.*, **76**, 5849-5854

市販木酢液、竹酢液中から検出されたホルムアルデヒド濃度の分布

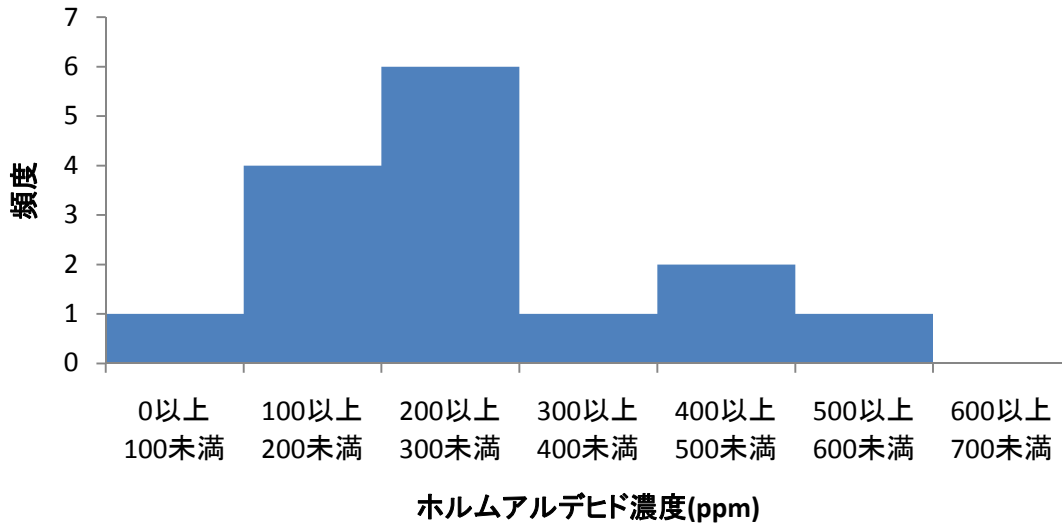
種類	木酢液	蒸留木酢液	竹酢液	蒸留竹酢液	全データ
データ数	30	6	15	10	61
平均	274.5ppm	213.3ppm	260.4ppm	219.1ppm	255.9ppm
標準偏差	112.4	66.5	135.2	123.3	116.7
変動係数	41%	31%	52%	56%	46%
最大値	602.4ppm	278.0ppm	501.5ppm	476.0ppm	602.4ppm
最小値	107.4ppm	116.8ppm	79.6ppm	89.1ppm	79.6ppm



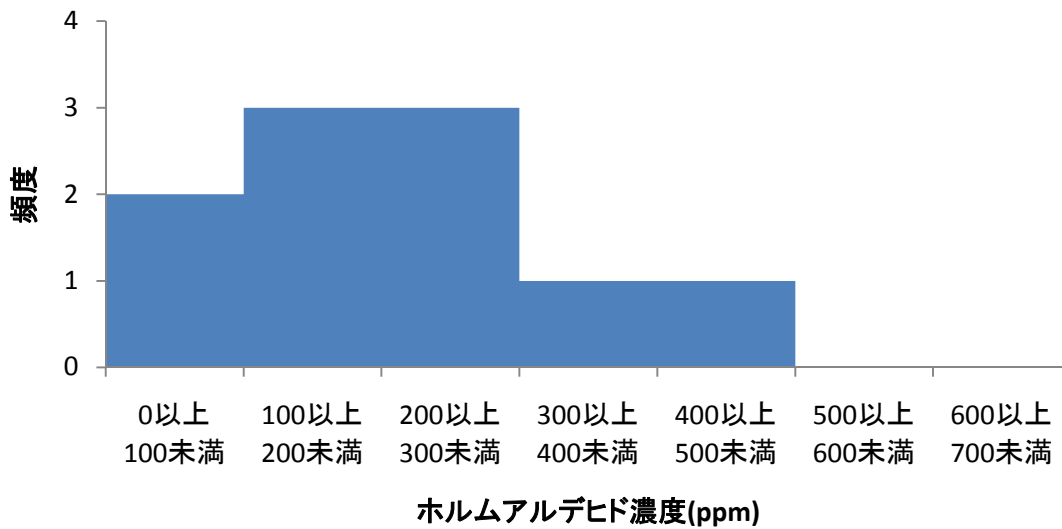
蒸留木酢液の分布



竹酢液の分布



蒸留竹酢液の分布



市販木酢液、竹酢液中から検出されたホルムアルデヒド濃度(ppm)
及び炭化した原料の樹種

No	木酢液(樹種)	No	蒸留木酢液(樹種)	No	竹酢液(樹種)
1	272.0 (コナラ、ミズナラ)	1	277.9 (アカガシ)	1	224.0 (孟宗竹)
2	372.2 (アカガシ)	2	164.4 (コナラ、ミズナラ)	2	494.4 (孟宗竹)
3	262.3 (コナラ、ミズナラ)	3	190.3 (コナラ、ミズナラ)	3	288.0 (孟宗竹)
4	259.6 (コナラ、ミズナラ)	4	278.0 (コナラ、ミズナラ)	4	111.0 (孟宗竹)
5	311.3 (コナラ、ミズナラ)	5	252.2 (コナラ、ミズナラ)	5	501.5 (孟宗竹)
6	221.9 (コナラ、ミズナラ)	6	116.8 (コナラ、クヌギ)	6	270.2 (孟宗竹)
7	240.9 (コナラ、ミズナラ)			7	462.3 (孟宗竹)
8	271.9 (コナラ、ミズナラ)			8	169.4 (孟宗竹)
9	133.2 (コナラ、ミズナラ)			9	245.2 (孟宗竹)
10	379.4 (アカガシ、コナラ)			10	79.6 (孟宗竹)
11	370.3 (コナラ、ミズナラ)			11	313.7 (孟宗竹)
12	232.3 (コナラ、クヌギ)			12	217.8 (孟宗竹)
13	348.3 (コナラ、クヌギ)			13	153.1 (孟宗竹)
14	388.6 (ウバメカシ)			14	259.1 (孟宗竹)
15	178.1 (コナラ、ヒバ)			15	117.0 (孟宗竹)
16	210.6 (コナラ、ミズナラ)				
17	360.9 (コナラ、ミズナラ)				
18	280.3 (コナラ、ミズナラ)			No	蒸留竹酢液(樹種)
19	110.9 (コナラ、クヌギ)			1	95.0 (孟宗竹)
20	123.1 (コナラ、クヌギ)			2	195.7 (孟宗竹)
21	107.4 (コナラ、ミズナラ)			3	145.6 (孟宗竹)
22	179.5 (コナラ、クヌギ)			4	476.0 (孟宗竹)
23	247.1 (コナラ、ミズナラ)			5	120.4 (孟宗竹)
24	225.9 (ウバメカシ)			6	364.1 (孟宗竹)
25	273.9 (アカガシ)			7	254.0 (孟宗竹)
26	172.3 (コナラ、クヌギ)			8	211.2 (孟宗竹)
27	261.7 (アカガシ)			9	240.0 (孟宗竹)
28	602.4(ヒノキ)			10	89.1 (孟宗竹)
29	520.6 (コナラ、ミズナラ)				
30	314.9(ヒノキ、コナラ)				

木竹酢液中のホルムアルデヒド濃度の分析について

1. 分析方法

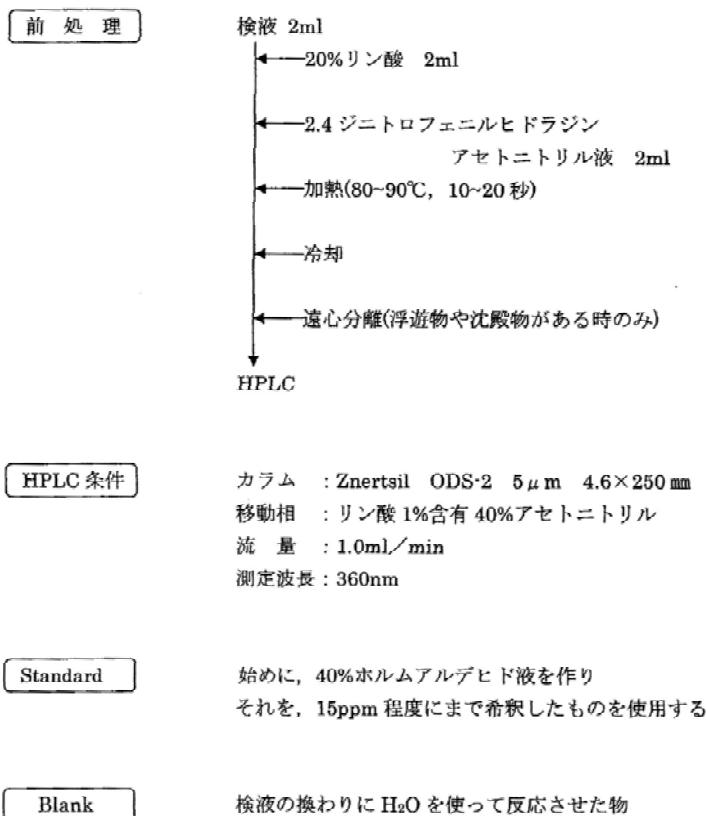
アルデヒド類の分析については、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン誘導体により発色させ、液体クロマトグラフィーとUV検出器で測定する方法が知られている。

木竹酢液中のホルムアルデヒドについても、その方法を用いて分析を行った。

検液に、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを添加し発色させ、液体クロマトグラフィーを用いて分析した。

検出器はUV検出器を用い、測定波長360nmで測定した。

ホルムアルデヒド測定方法



2. 添加回収試験

分析の妥当性を検討するため、添加回収試験を行った。

木酢液中のホルムアルデヒド濃度が450ppmになるよう調整した検液に、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを添加し発色させ、液体クロマトグラフィーを用いて分析した。

検出器は、UV検出器を用い、測定波長360nmで測定した。

	ホルムアルデヒド濃度(ppm)	添加回収率
1	413	92%
2	412	92%
3	401	89%
4	405	90%
5	405	90%
平均	407.2	90%
変動係数		0.01