

有害揮発性有機化合物除去技術の開発

－木酢液中のホルムアルデヒドの除去－

Removing of toxic volatile organic compound

－Removing of formaldehyde in wood vinegar－

宮木博、石田一則、菊地徹、山口信哉

青森県の面積の67%は山林であり、林業従事者も多い。山林は木材や山菜の供給のみならず、地球温暖化、海の維持、洪水対策など多様な役割を果たしている。山林を維持・管理するために、木の伐採などが行われている。伐採木の利用の一つとして木炭があり、燃料や浄化材料として利用されている。木炭製造の際、酢酸やタールを含む木酢液が副生産物として得られ、農作物の病気対策や正露丸の原料として利用されている。しかし、木酢液は、シックハウスのアレルギー原因物質であるホルムアルデヒドが300～1,000ppm含まれており、使用者や周囲の人の健康を害するおそれがある。従来のホルムアルデヒドの除去方法として、蒸留やアルカリ性にて尿素と反応（重合）させるなどあるが、それぞれ欠点があり、効率的な方法が求められていた。

本研究において上記課題について取組み、以下のことを明らかにした。

- ①ホルムアルデヒドの低減は、アミノ酸であるトリプトファンが有効であり、木酢液のような酢酸含有溶液が水溶液より効果が高い。
- ②酢酸含有溶液において、モル濃度でホルムアルデヒドの2倍量添加すると、ホルムアルデヒドをほぼ除去できる。
- ③ホルムアルデヒドが除去された木酢液の抗菌性は、元の木酢液と同等であり、菌の種類によっては、元の木酢液以上の効力を示した。

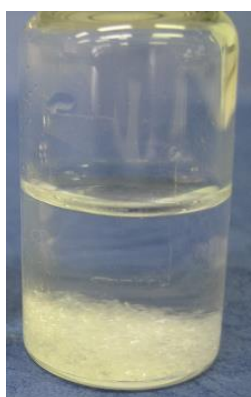


写真 トリプトファンにより沈殿除去されたホルムアルデヒド

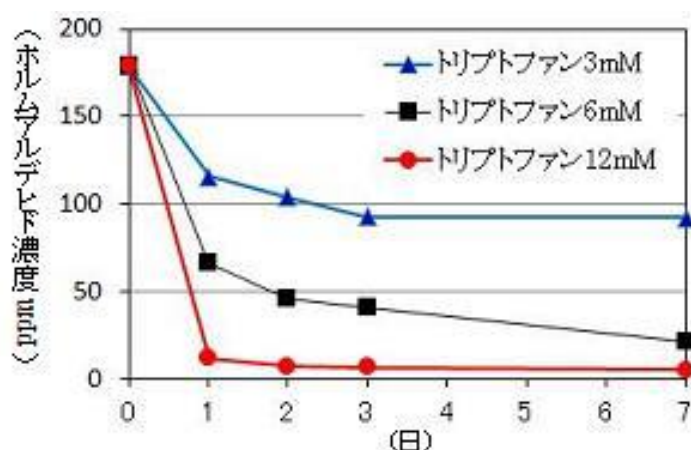


図 市販木酢液中のホルムアルデヒド濃度の経日変化

水溶液中のホルムアルデヒド低減化に関する研究

宮木 博、菊地 徹、山口 信哉

1. はじめに

木材を製炭するときに得られる留液（木酢液、木酢油、タール分）は、様々な有用な成分が含まれており、木質バイオマスを木炭としてエネルギーや水田の水質浄化に利用し、かつ留液も種々の用途に利用することは優れた循環システムといえる。一方で、木酢液には毒性のある揮発性有機物質（ホルムアルデヒド）を高濃度で含有しており、利用・普及の障害となっている。農薬的な使用や日用品用の原料として注目されているが利用・普及に制限があり、県内の製造企業から安価かつ歩留まりの良いホルムアルデヒド低減技術の開発が要望されている。

本研究では、ホルムアルデヒド水溶液を用いて従来からある蒸留法、各種吸着材による吸着、還元剤を始めとする化学的手法により低減化することを試み、比較した。

2. 実験方法

2. 1 蒸留によるホルムアルデヒド低減効果の確認

木酢液を蒸留することによるホルムアルデヒド低減が従来試みられていることから、ホルムアルデヒド水溶液を用いて、蒸留による低減効果を確認した。

ホルムアルデヒド 100ppm に調製した水溶液 500mL をロータリーエバポレータで 40℃または 60℃で加温しながら減圧蒸留を行った。経時的に留液と残液をサンプリングし、それぞれのホルムアルデヒド量をアセチルアセトン法により測定した¹⁾。以下の 2. 2～2. 3 の実験でも同じ方法でホルムアルデヒド量を測定した。

2. 2 吸着材、光触媒との接触によるホルムアルデヒドの変化

ホルムアルデヒド水溶液を調製し、各種吸着材及び光触媒と接触させ、ホルムアルデヒドの変化を追跡した。吸着材として表 1 に示す各種材料を選択し、光触媒として酸化チタン (TiO₂)（製造専用、和光純薬工業（株）製）を選択した。

ホルムアルデヒド 100ppm に調製した水溶液 10～30mL に吸着材各 0.3～2g を混合した。室温で 100rpm で振とうし、60、180 分後にサンプリングした。また、ホルムアルデヒド 100ppm に調製した水溶液 30mL に光触媒を混合したものを窓辺の日光下あるいはアルミホイルで包んだ遮光下で静置し、1 週間後、3 週間後にサンプリングした。光触媒を混合せずに窓辺の日光下に静置したものについても同様にサンプリングした。サンプリングした試料について 0.2 μm のフィルターでろ過してホルムアルデヒド量を測定した。

2. 3 還元剤およびアミノ酸添加によるホルムアルデヒドの変化

100ppm のホルムアルデヒド水溶液に還元剤等の化学物質を添加し、ホルムアルデヒドの変化を追跡した。還元剤としてチオグリコール酸、その他の物質としてアミノ酸を選択した。アミノ酸については、含硫アミノ酸のシスチン、メチオニン、芳香族アミノ酸のフェニルアラニン、トリプトファン、チロシン、アミノ基およびイミノ基を複数持つアルギニンを選択した。チオグリコール酸の場合は、ホルムアルデヒド水溶液 1mL にチオグリコール酸を 20、50、100 μL 添加し 60 分反応させた。アミノ酸の場合はホルムアルデヒド水溶液 30mL に各アミノ酸を 0.5g 添加し 60～90 分反応させた。反応後の水溶液を 0.2 μm のフィルターでろ過してホルムアルデヒド量を測定した。

表 1 選択した吸着材等

吸着材	メーカー	試料液量 (mL)	添加量 (g)
モレキュラーシーブ 3A	和光純薬工業 (株)	10	2
モレキュラーシーブ 4A	和光純薬工業 (株)	10	2
モレキュラーシーブ 5A	和光純薬工業 (株)	10	2
活性炭 (粉末)	和光純薬工業 (株)	30	2
活性炭 (粒状)	関東化学(株)	10	2
活性アルミナ	和光純薬工業 (株)	10	2
ポリビニルピロリドン	和光純薬工業 (株)	10	2
フロリジル	和光純薬工業 (株)	10	2
セルロース (microcrystalline)	メルク	10	2
メチルセルロース	和光純薬工業 (株)	10	0.3
キトサン 7B	フナコシ(株)	30	0.9
キトサン 10B	フナコシ(株)	30	0.9
カゼイン (乳製)	関東化学(株)	30	0.3
牛血清アルブミン	シグマ	30	0.3

3. 結果と考察

3. 1 蒸留によるホルムアルデヒド低減効果の確認

40℃加温減圧蒸留におけるホルムアルデヒドの変化は図-1 のとおりであった。40℃加温では 70 分で全量が蒸留された。ホルムアルデヒドの変化をみると留液は約 5～14ppm で推移し、蒸留完了時には 54ppm に上昇した。残液はホルムアルデヒドの濃縮が起こり、ホルムアルデヒドは経時的に上昇し、蒸留完了直前には 950ppm に達した。50～60 分で蒸留を停止することによりホルムアルデヒドがおおよそ 1/10 に低減した留液が回収率 70～80%で得られることが確認された。同様に 60℃の場合は、図-2 のとおりで、40 分で全量が蒸留され、留液のホルムアルデヒド量は 7～15ppm で推移し、蒸留完了時には 324ppm まで上昇した。60℃の場合は 20～30 分で蒸留を停止することによりホルムアルデヒド量がおおよそ 1/10 に低減した留液が回収率 60～80%で得られることが確認された。

これらのことから、減圧蒸留によってある程度のホルムアルデヒド低減効果は確認されたが、一方で、蒸留の終期にホルムアルデヒドが留液へ移行しないよう注意が必要であり、また、歩留まりが低下するという課題も明らかとなった。

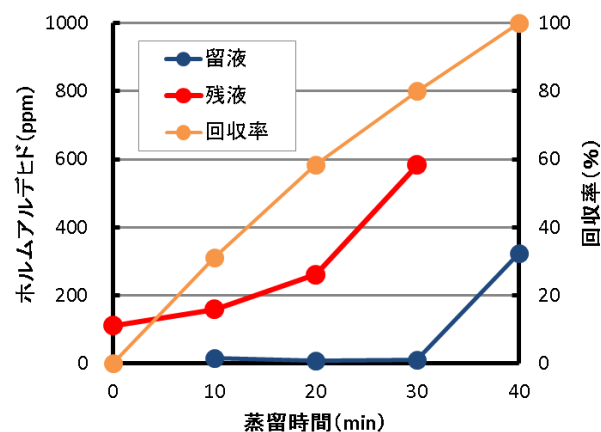
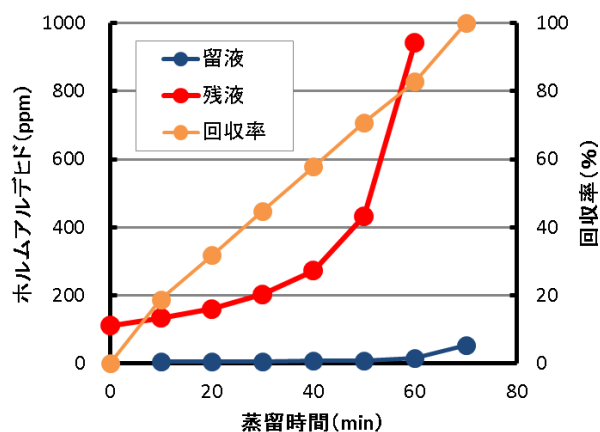


図 1 減圧蒸留によるホルムアルデヒドの変化 (40℃加温)

図 2 減圧蒸留によるホルムアルデヒドの変化 (60℃加温)

3. 2 吸着材、光触媒との接触によるホルムアルデヒドの変化

吸着材と接触させた場合のホルムアルデヒドの変化を表 2 に示す。活性炭、キトサン等で低減効果はみられたもののホルムアルデヒドの残存率は最も効果的なキトサン 7B で 57%に留まった。光触媒と接触させた場合の結果を図 3 に示す。日光下では1週後に76ppmまで低下し、3週後には15ppmまで低下した。遮光下および光触媒を混合せず日光下に置いたもののホルムアルデヒドに変化はみられなかった。

今回選択した吸着材では効率的なホルムアルデヒドの低減は期待できないが、光触媒では減圧蒸留と同等の低減効果がみられた。しかし、光触媒を用いる場合には、対象物に光を当てる工夫が必要となり、また、低減には長期間を要することが明らかとなった。

表 2 吸着材等との接触によるホルムアルデヒドの変化

吸着材	試料液量 (mL)	添加量 (g)	ホルムアルデヒド (ppm)			残存率 (%)
			0min	60min	180min	
モレキュラーシーブ 3A	10	2	115.4	111.3	111.3	96.5
モレキュラーシーブ 4A	10	2	115.4	114.9	114.2	99.0
モレキュラーシーブ 5A	10	2	115.4	114.3	114.2	99.0
活性炭 (粉末)	30	2	104.8	93.8	92.2	88.0
活性炭 (粒状)	10	2	115.4	86.5	73.8	64.0
活性アルミナ	10	2	115.4	112.7	112.4	97.4
ポリビニルピロリドン	10	2	115.4	109.1	108.4	94.0
フロリジル	10	2	115.4	112.8	111.9	97.0
セルロース (microcrystalline)	10	2	115.4	111.5	110.3	95.6
メチルセルロース	10	0.3	115.4	111.1	109.2	94.6
キトサン 7B	30	0.9	95.0	69.9	54.2	57.0
キトサン 10B	30	0.9	95.0	70.7	55.7	58.6
カゼイン (乳製)	30	0.3	95.0	98.8	96.0	101.1
牛血清アルブミン	30	0.3	95.0	80.5	80.8	85.1

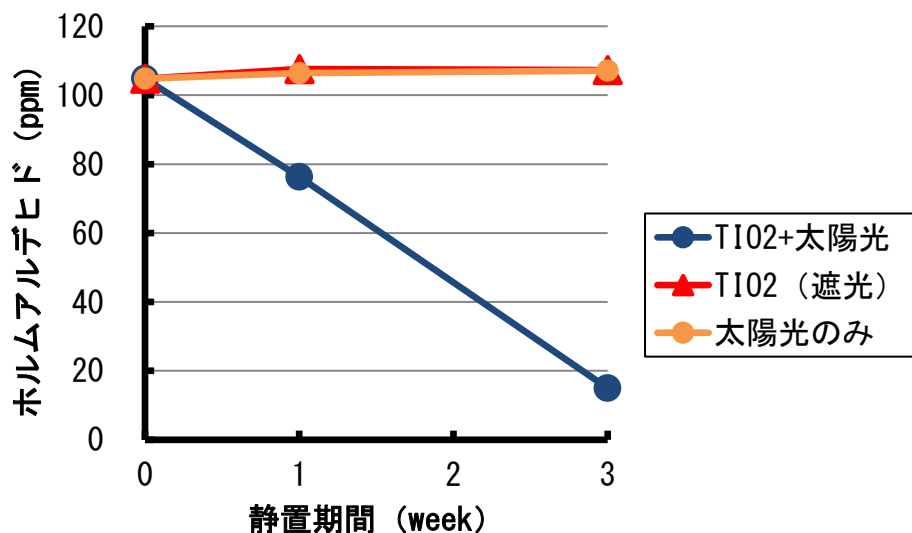


図 3 光触媒との接触によるホルムアルデヒドの変化

3. 3 還元剤およびアミノ酸の添加によるホルムアルデヒドの変化

還元剤と反応させた場合のホルムアルデヒド量の変化を図 4 に示す。チオグリコール酸 $20\mu\text{L}$ 添加で 16ppm と減圧蒸留と同等の低減効果がみられた。また、 $50\mu\text{L}$ 、 $100\mu\text{L}$ では検出限界以下にまで低下した。各種アミノ酸と反応させた場合のホルムアルデヒド量の変化を図 5 に示す。アミノ酸ではシスチン、トリプトファンでホルムアルデヒド量の低下がみられ、特にトリプトファンではその効果が顕著であった。

チオグリコール酸はその還元作用により高いホルムアルデヒド低減効果を示したが、特有の臭気と刺激性があり、木酢液を日用品等に利用する場合においては適当な処理剤とはいえない。一方、トリプトファンおよびシスチンは無臭で、仮に食しても安全なものであり、木酢液中のホルムアルデヒドを低減する目的に適した材料と考えられた。

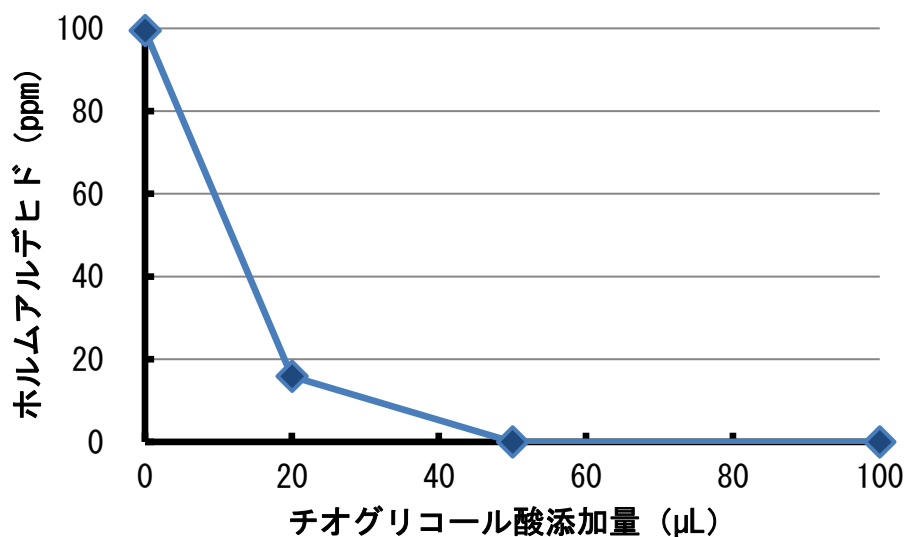


図 4 チオグリコール酸添加によるホルムアルデヒドの変化

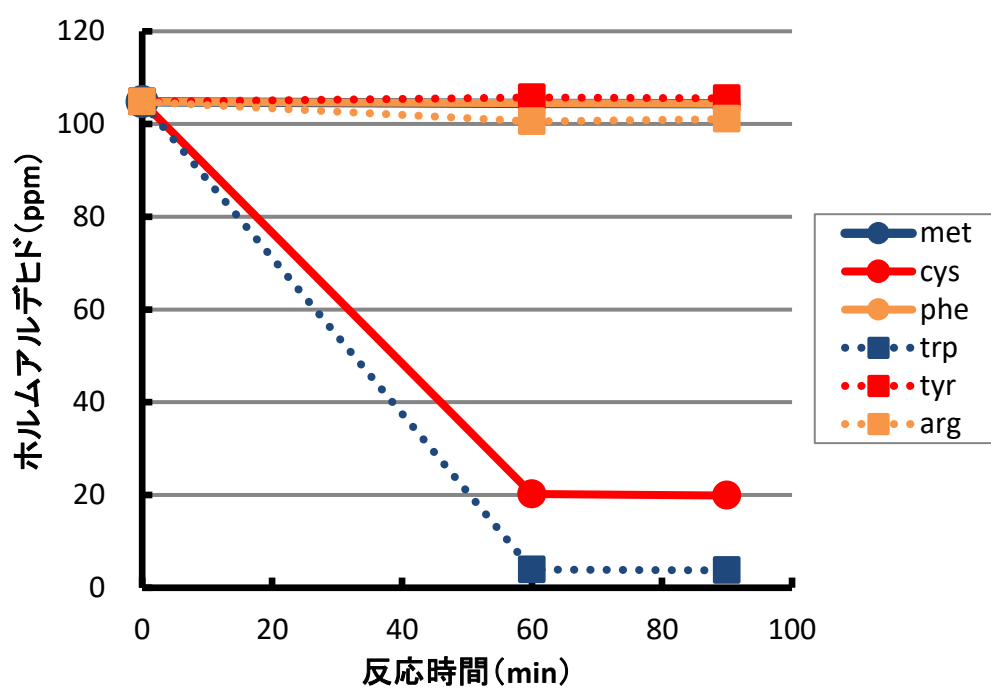


図 5 アミノ酸添加によるホルムアルデヒドの変化

5. 参考文献

- 1) 日本薬学会編. 衛生試験法・注解 2010. 金原出版株式会社, 2010, p634

木酢液中のホルムアルデヒドの除去とその利用

山口 信哉、菊地 徹、石田 一則

1. はじめに

前章で明らかにされたように、ホルムアルデヒド低減には、アミノ酸であるトリプトファンが有望であることが明らかになった。従来は、尿素とホルムアルデヒドの重合が着目されていたが、トリプトファンによる低減の報告はない。本章ではトリプトファンによるホルムアルデヒド低減の詳細な条件検討を行い、市販の木酢液にも適用した。また、ホルムアルデヒド低減木酢液の抗菌効果について調べ、元の木酢液と比較を行い、抗菌剤としての効果の性能について試験を行った。

2. 実験方法

2. 1 各種水溶液下でのホルムアルデヒドのトリプトファンの低減について

水、10%、1%、 $10^{-1}\%$ 、 $10^{-2}\%$ 、 $10^{-3}\%$ 酢酸溶液、1M、 10^{-1} M、 10^{-2} M、 10^{-3} M、 10^{-4} M、 10^{-5} M の HCL 溶液、1M、 10^{-1} M、 10^{-2} M、 10^{-3} M の NaOH 溶液それぞれ 20mL に 300ppm(=10mM)ホルムアルデヒド(関東化学)と L-トリプトファン(関東化学) 10mM 加え、20℃の暗所に放置した。24 時間後に、ホルムアルデヒドの濃度を前章と同様アセチルアセトン法¹⁾にて測定した。

300ppm(=10mM)ホルムアルデヒド(関東化学)を含む水溶液と 3%酢酸溶液各 20mL に L-トリプトファンを 5mM、10mM、20mM 添加し、20℃の暗所に放置し、3 日間ホルムアルデヒドの濃度をアセチルアセトン法(検量線下限値 1ppm)にて測定した。

2. 2 市販木酢液中のホルムアルデヒドのトリプトファンによる低減について

市販の木酢液((合)ツリーワーク製、pH3.4、酸度 2.30%)のホルムアルデヒド濃度を測定したところ、179ppm(≒6mM)であった。この木酢液 20mL に L-トリプトファンを 3mM、6mM、12mM 添加し、20℃の暗所に放置し、7 日間ホルムアルデヒドの濃度を測定した。試料木酢液を 1mL 取り、不溶性ポリクラール AT(和光純薬工業(株))を 200mg 加え攪拌後、放置し、上清の木酢液のホルムアルデヒド濃度を、試薬無添加の木酢液を対照として、アセチルアセトン法(検量線下限値 5ppm)にて測定した。

2. 3 市販木酢液ホルムアルデヒド低減溶液の抗菌試験

上記 2. 2 の市販の木酢液((合)ツリーワーク製)に L-トリプトファンを 12mM 添加し、20℃の暗所に 20 日間放置した。ろ過により沈殿を除去し、上清について、抗菌性試験を行った。

大腸菌(IF0 3301)、クロカビ *Cladosporium cladosporioides*(NBRC 05947)、赤色酵母 *Rhodotorula minuta*(NBRC 0387)、植物病原菌(カビ) *Fusarium oxysporum* fsp. *lycopersici* (NBRC 31213)は独立行政法人製品評価技術基盤機構より購入し、植物病原菌(細菌)である六戸春腐と八戸青枯は、青森県産業技術センター野菜研究所より分与された。大腸菌、六戸春腐と八戸青枯は LB 培地を用い、*Cladosporium cladosporioides*、*Rhodotorula minuta*、*Fusarium oxysporum* fsp. *Lycopersici* は、ポテトデキストロース培地を用いた。大腸菌は 30℃、六戸春腐と八戸青枯は 25℃、*Cladosporium cladosporioides* と *Fusarium oxysporum* fsp. *Lycopersici* は 25℃、*Rhodotorula minuta* は 24℃、で予め振とう培養した。

試験液は、1) 生理食塩水、2) 3%、 $3 \times 10^{-1}\%$ 、 $3 \times 10^{-2}\%$ 、 $3 \times 10^{-3}\%$ 酢酸溶液、3) 処理前木酢液原液、 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} の濃度の木酢液、4) トリプトファン処理低ホルムアルデヒド木酢液原液、 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} の濃度処理木酢液である。これらの試験液を孔径 $0.22 \mu\text{m}$ でろ過し、滅菌した試験管に 3mL 入れた²⁾。次に、予め振とう培養した菌や孢子懸濁液をそれぞれに $30 \mu\text{L}$ 接種し、滅菌したアルミキャップを栓に用い、所定の温度で振とう培養した。生菌数は、各試験管から $100 \mu\text{L}$ 取り、寒天培地に接種し、所定の温度で培養し、接種後に平板上のコロニー数 (CFU) を数え、結果を CFU/mL で示した。

クロカビは家庭内の壁などでよく見られる黒色の菌であり、気温の低い冬でも湿度の高いところに繁殖する。赤色酵母も家庭内の水周りなどでよく見られる赤色の菌である。*Fusarium* は萎凋性病害を引き起こす菌であり、トマトやマメ科作物、ウリ科作物、アブラナ科作物などに感染する。六戸春腐はニンニク、タマネギ、ネギ、ワケギ、レタス、ハクサイなどに感染し、特にニンニクの体内で増殖しやすく、枯死させたり、鱗茎（球）の軟化腐敗、変色や裂球を招く。八戸青枯はナス科植物やショウガなど、200 種以上の植物に感染する。何年も安定して生残する性質があり、薬剤による土壤消毒を行っても地下深くに生残し、適当な作物が植えられると地上部に上って再び発生し、防除は非常に困難な菌である。

3. 実験結果

3. 1 各種水溶液下でのホルムアルデヒドのトリプトファンの低減について

水、酸、アルカリ条件下でのホルムアルデヒドの低減効果を測定した結果、図 1 のとおりであった。水条件下では、24 時間後のホルムアルデヒドの濃度は 169ppm だった。酢酸溶液では、 $10 \sim 10^{-3}\%$ の濃度では、ホルムアルデヒドの濃度は 90ppm 以下であり、0.1%濃度で最もホルムアルデヒド濃度が低く、73.9ppm であった。 $10^{-3}\%$ 濃度でもホルムアルデヒド濃度は 142ppm であり、元のホルムアルデヒドの半分以下の濃度であり、水条件下と同程度であった。

HCL 溶液では、1M のときでも 185ppm で、 10^{-2}M のとき 74.5ppm で最もホルムアルデヒドの濃度が低く、0.1%濃度酢酸と同程度であった。HCL 濃度が 10^{-2}M から低くなるに従ってホルムアルデヒドの濃度も高くなり、 10^{-5}M のとき 161ppm で水と同程度であった。

NaOH 溶液では、全般的に酢酸や HCL のときと比べてホルムアルデヒドの濃度が高く、最も低いときでも 10^{-3}M のときで、167ppm であった。

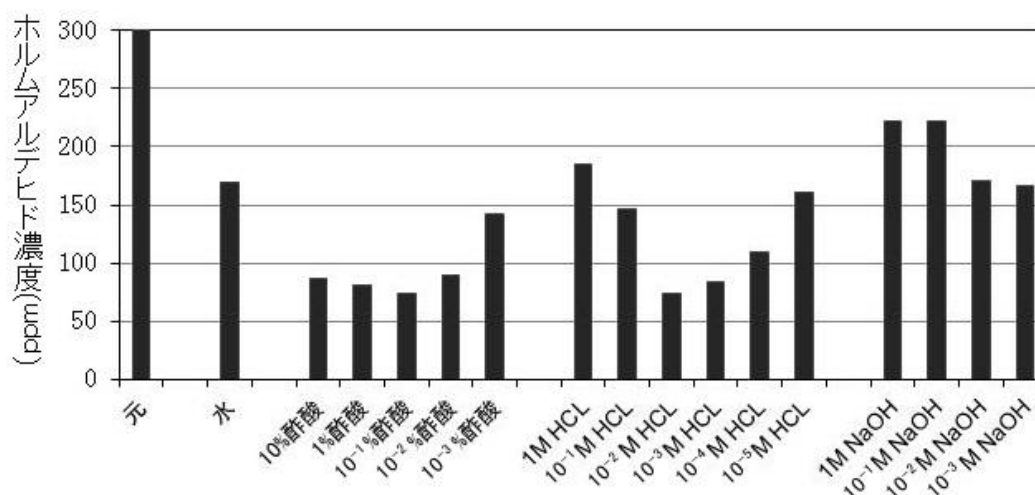


図 1. 各種水溶液条件でのトリプトファンによるホルムアルデヒドの低減効果

以上より木酢液は数%の酢酸溶液を含むことから、木酢液でトリプトファンの添加によるホルムアルデヒドの除去は効果があることが示唆された。

全てのトリプトファンの濃度において、ホルムアルデヒドの濃度は低くなり、トリプトファンの濃度が同じときでは、3%酢酸溶液条件が水よりホルムアルデヒドの濃度は低かった（図2）。ホルムアルデヒドの減少量とトリプトファンの量は概ね比例関係にあり、酢酸溶液条件下、ホルムアルデヒド300ppm(10mM)で、モル比で2倍量の20mMのトリプトファンを添加したとき、1日目は16ppm、2日目は3ppm、3日目は検量線下限値1ppm以下であり、ホルムアルデヒドがほぼゼロになった。

ホルムアルデヒドを含む溶液の下部に白色の沈殿が見られることから（写真1）、ホルムアルデヒドとトリプトファンが反応し白色状の固形物が生成したものと思われる³⁾。

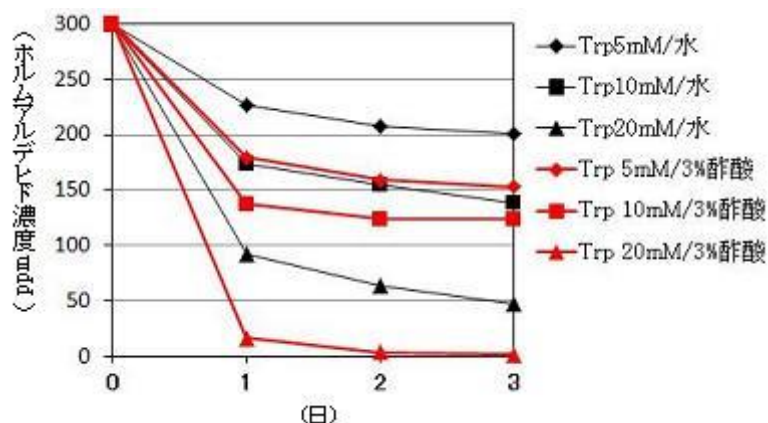


図2．水と酢酸溶液中のホルムアルデヒド低減のトリプトファン濃度との相関

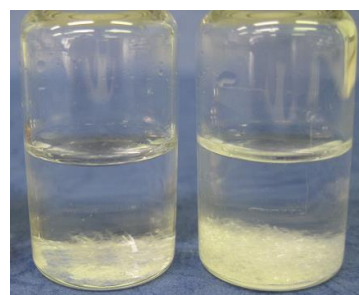


写真1．ホルムアルデヒドの低減に際して生じた白色状固形物
(左：Trp5mM/水、
右：Trp20mM/3%酢酸)

3. 2 市販木酢液中のホルムアルデヒドのトリプトファンによる低減について

市販木酢液のホルムアルデヒド濃度も添加したトリプトファンの濃度に比例し減少した（図3）。木酢液のホルムアルデヒドの2倍の12mMのトリプトファンを添加したとき、1日目は11.7ppm、2日目は7.4ppm、3日目は6.5ppm、7日目は検量線下限値の5ppm以下であり、ホルムアルデヒド濃度がほぼゼロになった。溶液の下部に黒色の沈殿物が見られた（写真1）。以上、実際の木酢液でもトリプトファンによりホルムアルデヒドが低減できることが明らかになった。

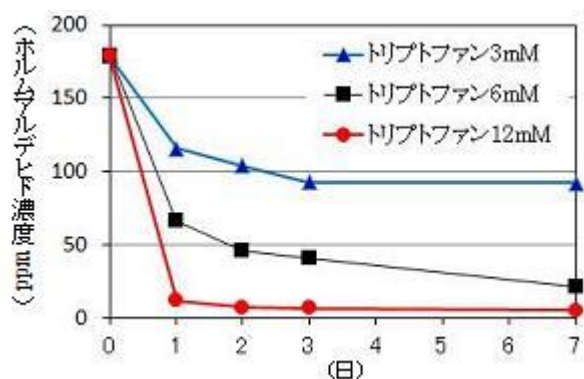


図3．市販木酢液ホルムアルデヒドの低減



写真2．木酢液のホルムアルデヒドの低減に際して生じた沈殿物
(トリプトファン 12mM)

3. 3 市販木酢液ホルムアルデヒド低減溶液の各種抗菌試験

試験した全ての菌で、3%酢酸、処理前木酢液原液、トリプトファン処理低ホルムアルデヒド木酢液原液では、1日目で生菌数はゼロであった。

大腸菌では、 $3 \times 10^{-1}\%$ 酢酸、 10^{-1} 処理前木酢液、 10^{-1} トリプトファン処理低ホルムアルデヒド木酢液（低 FA 木酢液）とも、1日目で菌数はゼロになった（図4）。 10^{-2} の低 FA 木酢液では、1日目で菌数はゼロであったが、 $3 \times 10^{-2}\%$ 酢酸では 10^5 CFU/mL であり、徐々に菌数は減少していき、7日目で菌はゼロになった。木酢液は酢酸より抗菌力が強いことが示された（図5）。 $3 \times 10^{-3}\%$ 酢酸でも木酢液や低 FA 木酢液の方が抗菌力は強く、7日目を比較すると、 10^{-3} 処理前木酢液の方が 10^{-3} 低 FA 木酢液より抗菌力は少し強かった（図6）。

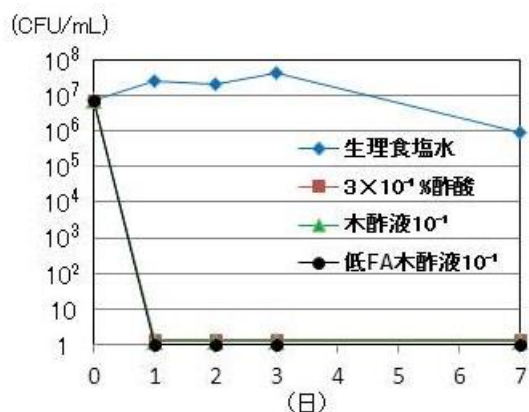


図4. 大腸菌の死滅曲線 1

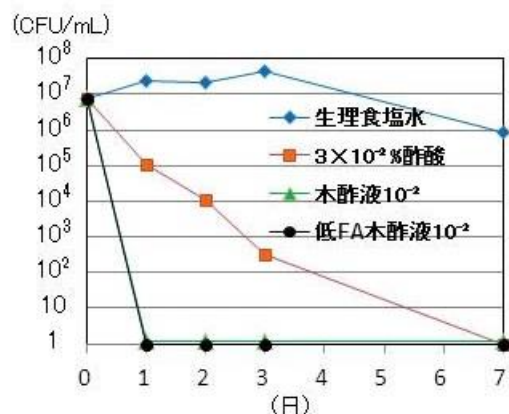


図5. 大腸菌の死滅曲線 2

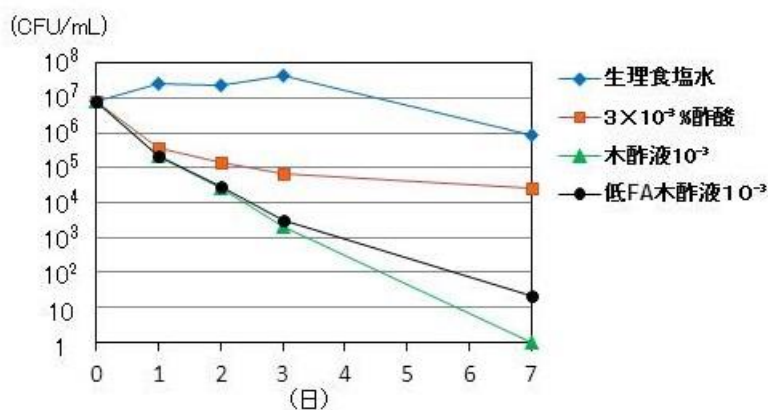


図6. 大腸菌の死滅曲線 3

クロカビも、 $3 \times 10^{-1}\%$ 酢酸、 10^{-1} 処理前木酢液、 10^{-1} トリプトファン処理低ホルムアルデヒド木酢液（低 FA 木酢液）とも、1日目で菌数はゼロになった（図7）。 10^{-2} の処理前木酢液と低 FA 木酢液は、 $3 \times 10^{-2}\%$ 酢酸よりも抗菌力が強く、さらに、3日目では後者が菌数がゼロであったのに対し、前者では7日でゼロになり、低 FA 木酢液の方が抗菌力が強いことが示された。 $3 \times 10^{-2}\%$ 酢酸は7日目でも菌は相当数生存していた（図8）。 $3 \times 10^{-3}\%$ 酢酸、 10^{-3} 処理前木酢液、 10^{-3} 低 FA 木酢液は、菌数が初日と変化せず、抗菌力は認められなかった（図9）。

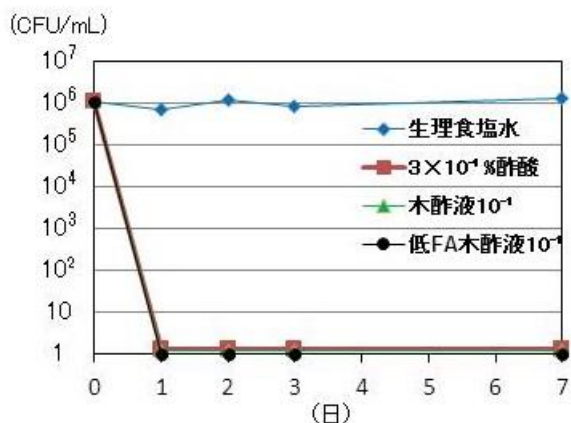


図 7. クロカビの死滅曲線 1

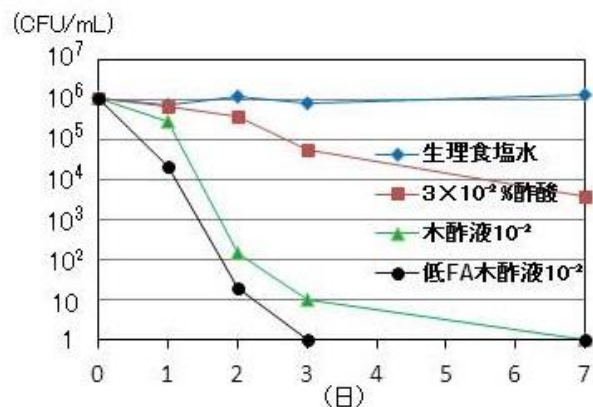


図 8. クロカビの死滅曲線 2

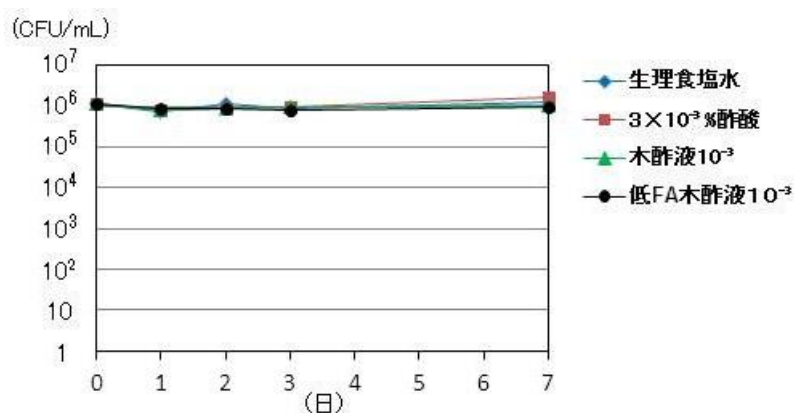


図 9. クロカビの死滅曲線 3

赤色酵母も大腸菌と同様、 $3 \times 10^{-1}\%$ 酢酸、 10^{-1} 処理前木酢液、 10^{-1} トリプトファン処理低ホルムアルデヒド木酢液（低 FA 木酢液）とも、1 日目で菌数はゼロになった（図 10）。 $3 \times 10^{-2}\%$ 酢酸では、ほとんど抗菌力はなかったが、 10^{-2} の処理前木酢液と低 FA 木酢液は強い抗菌力を示し、3 日目で菌数はゼロであった。特に 1 日目では後者の方がより抗菌力が強かった（図 11）。 $3 \times 10^{-3}\%$ 酢酸、 10^{-3} 処理前木酢液、 10^{-3} 低 FA 木酢液は、抗菌力は認められなかった（図 12）。

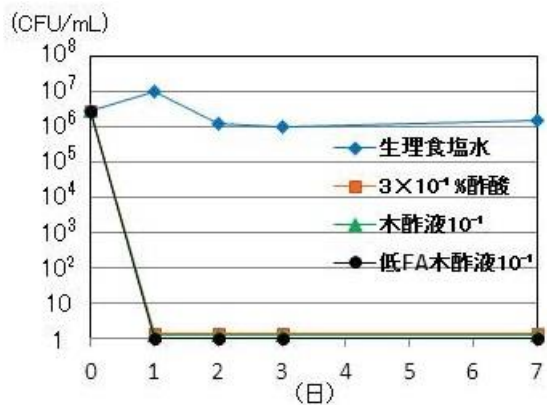


図 10. 赤色酵母の死滅曲線 1

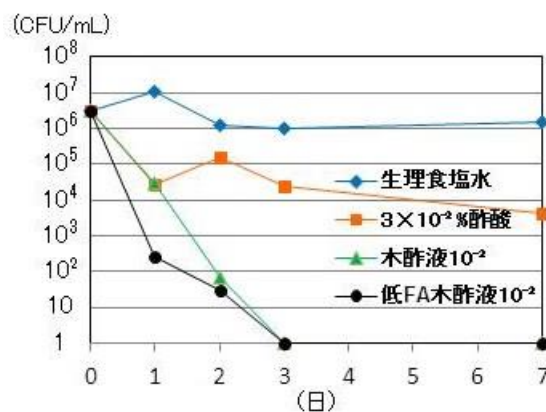


図 11. 赤色酵母の死滅曲線 2

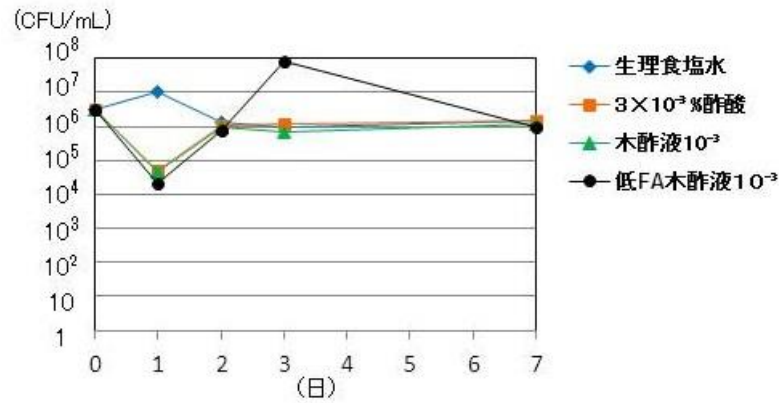


図 1 2. 赤色酵母の死滅曲線 3

Fusarium も $3 \times 10^{-1}\%$ 酢酸、 10^{-1} 処理前木酢液、 10^{-1} トリプトファン処理低ホルムアルデヒド木酢液（低 FA 木酢液）とも、1 日目で菌数はゼロであった（図 1 3）。 $3 \times 10^{-2}\%$ 酢酸では、ほとんど抗菌力はなかったが、 10^{-2} の処理前木酢液と低 FA 木酢液は強い抗菌力を示し、2 日目で菌数はゼロになった。両者で抗菌力にほとんど差がなかった（図 1 4）。 $3 \times 10^{-3}\%$ 酢酸、 10^{-3} 処理前木酢液、 10^{-3} 低 FA 木酢液は、菌数が初日と変化せず、抗菌力は認められなかった（図 1 5）。

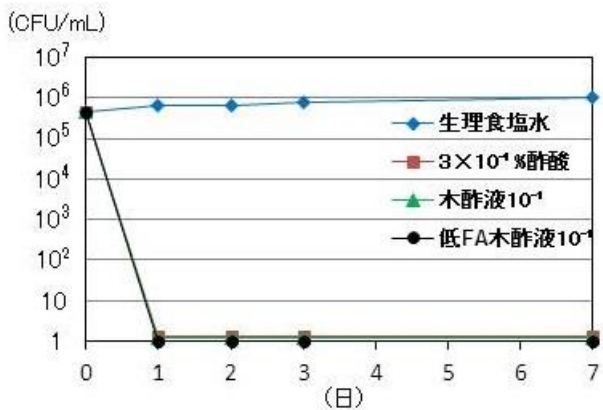


図 1 3. *Fusarium* の死滅曲線 1

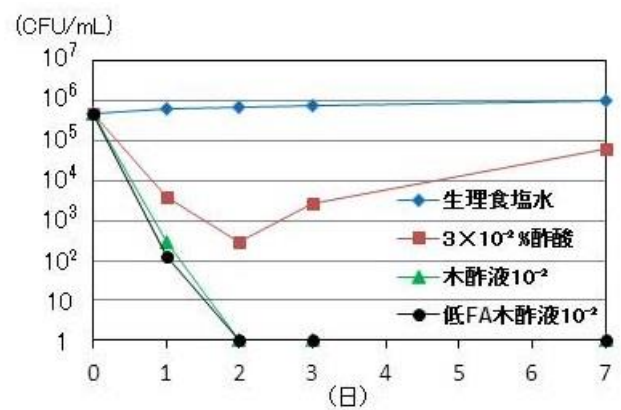


図 1 4. *Fusarium* の死滅曲線 2

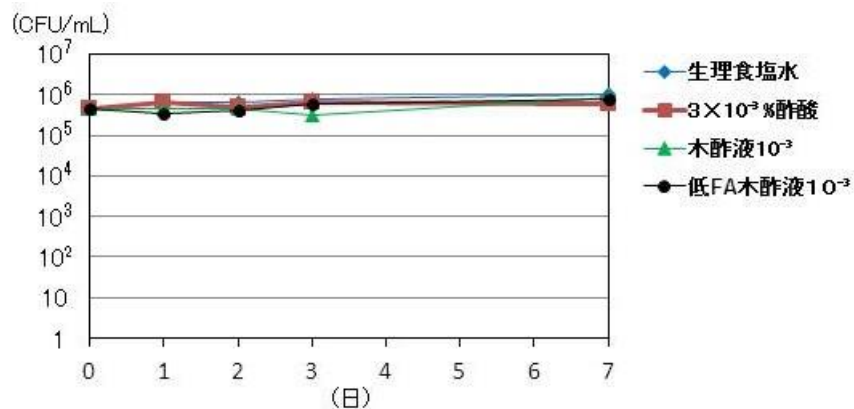


図 1 5. *Fusarium* の死滅曲線 3

六戸春腐も 3×10^{-1} 、 $3 \times 10^{-2}\%$ 酢酸、 10^{-1} 、 10^{-2} 処理前木酢液、 10^{-1} 、 10^{-2} トリプトファン処理低ホルムアルデヒド木酢液（低 FA 木酢液）とも、1 日目で菌数はゼロになった（図 1 6、図 1 7）。3

$\times 10^{-3}\%$ 酢酸では抗菌力はなかったが、 10^{-3} 処理前木酢液、 10^{-3} 低 FA 木酢液いずれも、日数とともに菌数は減少していき、7 日目には菌数はゼロになった(図 1 8)。

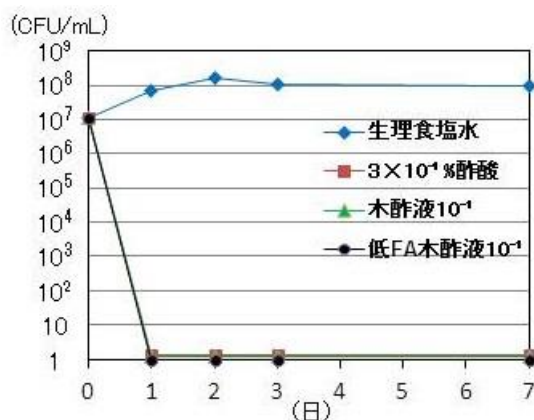


図 1 6．六戸春腐の死滅曲線 1

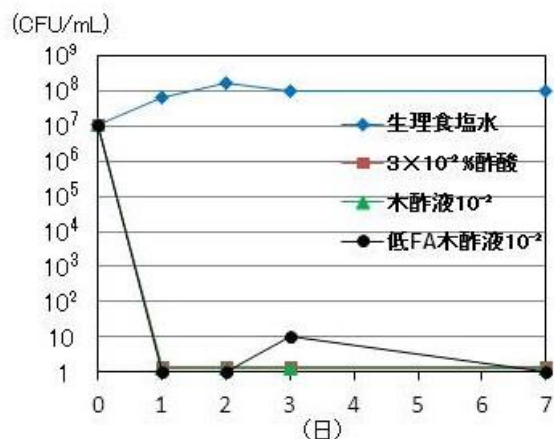


図 1 7．六戸春腐の死滅曲線 2

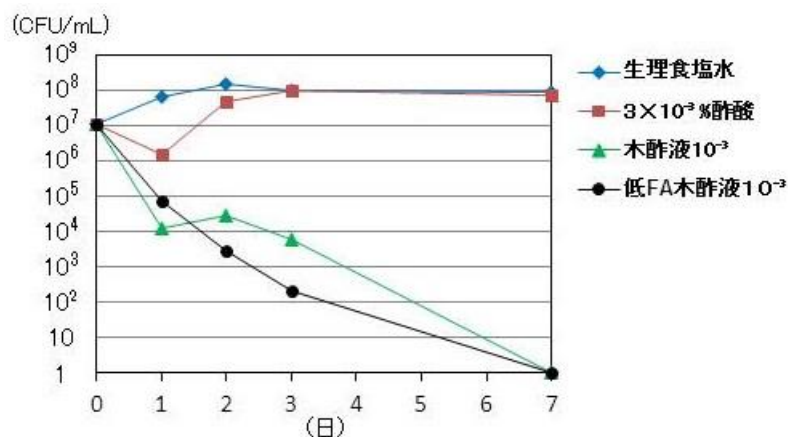


図 1 8．六戸春腐の死滅曲線 3

八戸青枯は、 $3 \times 10^{-1}\%$ 酢酸、 10^{-1} 処理前木酢液、 10^{-1} トリプトファン処理低ホルムアルデヒド木酢液 (低 FA 木酢液) では、1 日目では低 FA 木酢液が最も抗菌力は強かったが、7 日目でもいずれの試験液でも菌数がゼロになることはなかった(図 1 9)。 3×10^{-2} 酢酸、 10^{-2} の処理前木酢液と低 FA 木酢液は、抗菌力に差はなく、比較的弱かった(図 2 0)。 $3 \times 10^{-3}\%$ 酢酸、 10^{-3} 処理前木酢液、 10^{-3} 低 FA 木酢液は、いずれも 3×10^{-2} 酢酸、 10^{-2} と同等の抗菌力であり、濃度による差はほとんどなかった(図 2 1)。

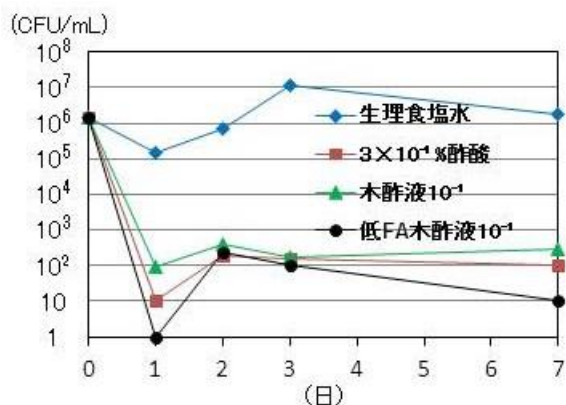


図 1 9．八戸青枯の死滅曲線 1

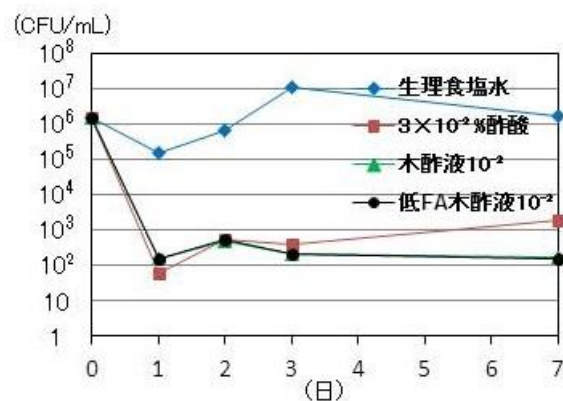


図 2 0．八戸青枯の死滅曲線 2

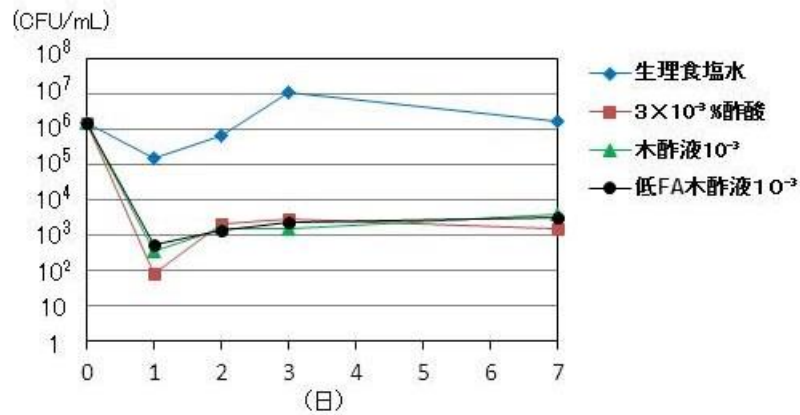


図 2 1．八戸青枯の死滅曲線 3

4. まとめ

トリプトファンによりホルムアルデヒドが沈殿除去できることが明らかになった。トリプトファンの量はホルムアルデヒドのモル濃度の 2 倍量必要である。木酢液のように酢酸を含む酸性溶液のとき、尿素のようにアルカリ条件にしなくてもホルムアルデヒドを除去できるので、木酢液の特長である酸性条件をそのまま活かすことができる。なお、実験 2. 2 で異なる濃度の L-トリプトファンによる水と酢酸溶液中に試薬ホルムアルデヒドの底辺効果を測定したが、D-トリプトファンについても同様の結果が得られた。

通常、抗菌を目的とし木酢液を使用するときは、100～150 倍程度で希釈する。今回、元の木酢液とホルムアルデヒドを除去した木酢液の 100 倍希釈液で比較したとき、ホルムアルデヒドを除去した木酢液の抗菌力は元の木酢液より劣ることはなかった。逆に、クロカビや赤色酵母では、ホルムアルデヒドを除去した木酢液の方が抗菌力は高かった。本実験結果より、木酢液は酢酸より抗菌力が高かった。これは、木酢液やホルムアルデヒド木酢液中の酢酸以外の成分が関与しているものと思われる。木酢液は展着性もよいことから、抗菌剤としては有用である。今まで、木酢液はその中に含まれるホルムアルデヒドが普及の阻害要因となっていたが、本研究により使用者にとって安全な木酢液が開発されたことより、今後の普及が期待される。

5. 参考文献

- 1) 日本薬学会編. 衛生試験法・注解 2010, 金原出版株式会社, 2010, p634
- 2) 厚生労働省日本薬局方（第十四改正日本薬局方 第一追補、厚生労働省告示第 395 号）の保存効力試験法頁
- 3) 山口ら：紫外線防御樹脂（特開 2017-137450 号）