

平成 21 年 6 月 12 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18580171  
 研究課題名（和文）木材とエタノールの反応によるアセトアルデヒド発生機構の解明  
 研究課題名（英文）Mechanisms of acetaldehyde production by the reaction between wood and ethanol  
 研究代表者  
 塔村 真一郎（TOHMURA SHIN-ICHIRO）  
 独立行政法人森林総合研究所・複合材料研究領域・チーム長  
 研究者番号：70353779

研究成果の概要：木材とエタノールの反応によりアセトアルデヒドが発生する機構を解明するため、木材の樹種、部位、養生条件および滅菌処理の影響を調べた。その結果、樹種によってアセトアルデヒド発生量は異なり、スギ材やヒノキ材では辺材よりも心材の方が多いたことがわかった。また、木材を加熱処理や滅菌処理するとアセトアルデヒドの発生が抑制されたことから、木材中に存在するエタノール脱水素酵素が関与している可能性が高いことがわかった。

## 交付額

(金額単位：円)

|         | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2006 年度 | 1,700,000 | 0       | 1,700,000 |
| 2007 年度 | 900,000   | 270,000 | 1,170,000 |
| 2008 年度 | 900,000   | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度      |           |         |           |
| 年度      |           |         |           |
| 総計      | 3,500,000 | 540,000 | 4,040,000 |

研究分野：農学

科研費の分科・細目：林学・林産科学・木質工学

キーワード：接着・木質材料

## 1. 研究開始当初の背景

厚生労働省の室内気中濃度指針値が策定されている化学物質の一つであるアセトアルデヒドの発生源については諸説があるが、いまだに気中濃度との因果関係が明確になっておらず、対策が遅れている。申請者らはある種の集成材からのアセトアルデヒド放散量が異常に高いことに注目し、発生源の特定を行ってきた。

その結果、アセトアルデヒドは木材、接着剤いづれからも発生しないが、接着剤中にエタノールが含まれる場合にのみ、比較的短時間で接着製品からアセトアルデヒドが

生成することを初めて見いだした。しかし、エタノールと木材を接触させれば必ずアセトアルデヒドが発生するわけではなく、木材側に何らかの条件があると思われる。この木材を媒体としたエタノールからのアセトアルデヒド発生作用機構を明らかにすることにより、アセトアルデヒド放散を抑制する方策に寄与することができる。

## 2. 研究の目的

本研究はこの研究期間内に木材とエタノールの相互作用によるアセトアルデヒド発生機構について、微生物や酵素の働きによる生物的

作用なのか、触媒的反応による化学的作用なのかを明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 樹種、エタノール濃度の影響

木材とエタノールとの反応によりアセトアルデヒドが発生する条件を絞り込むため、いろいろな樹種の木材を用いてエタノール塗布後のアセトアルデヒドの発生状況を調べた。集成材用の代表的な6種類の樹種（ベイマツ、スプルス、ダフリカカラマツ、欧州アカマツ、スギ、カラマツ）を用いて2×2×1cmの試験片を作製し、水、70%エタノール、100%エタノールをそれぞれ0.02mL表面に滴下し、図1のように50mL容のディスポシリンジ中に設置した。30℃の恒温器で6時間置いた。その後シリンジ内の空気を10mL採取した。



図1 シリンジを利用したアセトアルデヒドの測定法

#### (2) 部位、養生条件の影響

供試材として伐採時期等の履歴が明らかなスギ材とヒノキ材を使用し、心材と辺材（スギは白線帯も）から試料木片（2×2×1cm）を採取した。試験片は1条件当たり3個とし、ステンレス製小形チャンバー内、屋内、屋外の3ヶ所に分けて2週間養生した後、表面にエタノール0.02mLを滴下し、50mLシリンジ中に封入した。30℃恒温器中で24時間静置後にシリンジ内の空気を10mL採取した。ブランクおよびろ紙を用いた系を対照とした。

#### (3) 乾燥処理

前述と同様にスギの心材と辺材の試験片を作製し、28℃と90℃で乾燥した。その後各試験片を先端に滅菌フィルターを取り付けたシリンジに入れて30℃、24時間養生した。養生後、シリンジ内の空気20mLを採取した。

#### (4) 滅菌処理

スギ材を2×2×1cmの試験片に調製し、一部をエチレンオキサイドガスにより24時間、常温で滅菌処理した。その後各試験片表面に0.02mLのエタノールを滴下、またはシャーレに入れて木材と直接触れないようにし、直ちに換気量0.012m<sup>3</sup>/h、流量200mL/minで制御された300mL容のガラス製マイクロ

チャンバー内（GLサイエンス製MSTD258M-A装置）に入れ、30℃で所定時間養生した。導入ガスには空気とヘリウムガスの2種類を用いた。養生後チャンバー内の空気を30分間（6L）採取した。

#### (5) アセトアルデヒドの分析

シリンジ（50mL容）またはマイクロチャンバー（300mL容）内の空気は、所定時間経過後、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）カートリッジを通してそれぞれ、手またはポンプによる吸引によって所定量採取された。DNPHカートリッジ中に捕捉されたアセトアルデヒド誘導体は、アセトニトリルで5mLまで溶脱された。その溶液を高速液体クロマトグラフィー（HPLC）で分析した。

### 4. 研究成果

#### (1) 樹種、エタノール濃度の影響

6種類の試験片に対して何も塗布しない場合および水を塗布した場合はいずれもアセトアルデヒドは発生しなかったが、スギ、スプルス、欧州アカマツ材で70%および100%エタノール塗布後にアセトアルデヒドが発生した。他の樹種でも試してみたが、同じ樹種でも個体によってアセトアルデヒドが発生するものと発生しないものがあり、試料の養生履歴、さらには伐採後の期間、保管状況、試験直前の養生条件等が影響しているものと考えられる。

また、アセトアルデヒドを発生しやすい木材を用いて一定間隔をおいて連続的にエタノールを塗布した場合、発生量はやや減少するものの引き続きアセトアルデヒド発生能を有していることがわかった。

#### (2) 部位、養生条件の影響

木材の樹種、養生条件および部位（心材部、白線帯、辺材部）の影響について調べた結果、スギ材およびヒノキ材にエタノールを滴下するとアセトアルデヒドの放散が認められたが、滴下しない場合には認められないことがわかった。

また、ろ紙にエタノールを滴下してもアセトアルデヒドは発生しなかったことから、木材とエタノールの組み合わせのみアセトアルデヒドが発生することが確認できた。スギ材からのアセトアルデヒド発生量はヒノキ材のそれより高いこと、アセトアルデヒドの気中濃度はおおむね心材で高く、次いで白線帯、辺材の順に低くなることがわかった。さらに、養生条件の影響については、屋外が最も高く、次いで屋内、チャンバー内の順となるケースが4割の系で見られたが、全体的に明確な傾向は認められなかった（図2）。

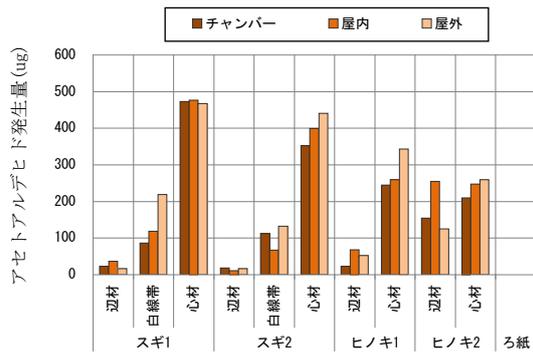


図2 アセトアルデヒド発生量に及ぼす部位および養生条件の影響  
(木材片にエタノールを滴下、50mL 容シリンジに封入し 30℃、24 時間後に測定)

### (3) 加熱乾燥処理の影響

28℃で乾燥した心材と辺材および 90℃で 50 分間処理した心材と辺材にエタノールを滴下するとアセトアルデヒドの発生が認められた。しかし、90℃、90 分間処理した辺材では発生は認められなかった。また、アセトアルデヒド濃度は、90℃で乾燥することにより 28℃で乾燥した場合よりも著しく低い値になることがわかった。これらのことから、スギ材を熱処理することにより、エタノール添加によるアセトアルデヒドの発生が抑制されることが示唆された。(表 1)

表 1 スギ材の乾燥条件とシリンジ内(50mL)でのアセトアルデヒド発生量 (μg)

| 乾燥温度(℃) | 乾燥時間 | スギ試料 | エタノール | アセトアルデヒド  |      |
|---------|------|------|-------|-----------|------|
|         |      |      |       | 平均(n=5,6) | 標準偏差 |
| 28      | 2週間  | 心材   | -     | 0         | 0    |
|         |      |      | ○     | 413       | 67   |
|         |      | 辺材   | -     | 0         | 0    |
|         |      |      | ○     | 21        | 13   |
| 90      | 50分  | 心材   | -     | 0         | 0    |
|         |      |      | ○     | 1         | 1    |
|         |      | 辺材   | -     | 0         | 0    |
|         |      |      | ○     | 1         | 1    |
|         | 90分  | 心材   | -     | 0         | 0    |
|         |      |      | ○     | 0         | 0    |
|         |      | 辺材   | -     | 0         | 0    |
|         |      |      | ○     | 0         | 0    |

### (4) 滅菌処理の影響

一方、加熱せずにエチレンオキサイドガス滅菌処理を行ったスギ材の場合、エタノールとの反応によるアセトアルデヒドの発生量は、滅菌処理しない場合に比べて激減した。(図 3)

これらのことから、木材中にもともと存在

するかあるいは外部から付着したエタノール脱水素酵素 (ADH) またはそれを保持する菌体が、エタノールに対して酵素反応を引き起こすことで、アセトアルデヒドを生成している可能性が高いと考えられる。

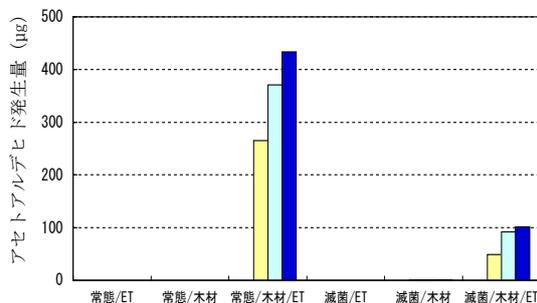


図 3 アセトアルデヒド発生量に及ぼす木材の滅菌処理の影響  
(シリンジ内に 30℃で保管)

### (5) 接触、非接触等の影響

エタノールが木材に接触する、しないに関わらず、未処理のスギ材の場合はエタノールの添加後 30 分の時点でアセトアルデヒドを放散し、その後徐々に放散速度が減少した。また導入ガスにヘリウムを用いた場合、空気をを用いた場合に比べて発生量がやや減少する傾向が見られた。このことから、エタノールは液体として木材に直接接触しなくてもアセトアルデヒドが発生しうること、また好気性の条件でより酵素反応が活性化されることが示唆された。

### (6) まとめ

木材とエタノールの接触によりアセトアルデヒドが発生する現象は、木材を加熱乾燥処理や滅菌処理することにより大幅に抑制されたことから、木材中に存在するエタノール脱水素酵素 (ADH) の働きによる酵素反応である可能性が高いと考えられる。しかし、この ADH が木材内部で自然に生成するのかが今のところ不明であり、さらなる追求が必要である。加熱乾燥処理や滅菌処理はエタノールが関与するアセトアルデヒド発生対策の一つとして有効である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 塔村真一郎、木材・木質材料からの揮発性有機化合物とその対策、グリーンスピリッツ 4(4)3-9(2009) 査読無し

- ② 塔村真一郎、木材・木質材料からのアセトアルデヒド放散、木材工業技術短 信 24(1)13-24(2007) 査読無し
- ③ 宮本康太、塔村真一郎、井上明生、単板積層板 (LVL) のアルデヒド類および揮発性有機化合物 (VOC) 放散特性、木材学会 52(2)113-118(2006) 査読有り

[学会発表] (計 10 件)

- ① Atsuko Ishikawa, Kohta Miyamoto, Shin-ichiro Tohmura, Akio Inoue, Acetaldehyde emission from solid wood through reaction with ethanol -Effect of heating-, 3rd Asian Conference on Adhesion, PE30, 2009. 6. 9, Hamamatsu, Japan
- ② 塔村真一郎、宮本康太、石川敦子、井上明生、木材とエタノールの反応によるアセトアルデヒド発生機構の解明、日本木材学会大会、2009. 3. 15、松本大学
- ③ 石川敦子、宮本康太、塔村真一郎、井上明生、無垢材とエタノールの接触によるアセトアルデヒドの放散－乾燥材からの放散－、日本木材学会大会、2009. 3. 16、松本大学
- ④ Atsuko Ishikawa-Honda, Kohta Miyamoto, Shin-ichiro Tohmura, Akio Inoue, Tatsuro Ohira, Factors of Acetaldehyde Emission from Solid Wood, 9th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium, 2008. 11. 6, Rotorua NZ
- ⑤ Kohta Miyamoto, Shin-ichiro Tohmura, Akio Inoue, VOC Emission from Overlaid Wood-based Materials Using Toluene-added EVA Adhesive, 2008. 11. 7, Rotorua NZ
- ⑥ 塔村真一郎、宮本康太、本田 (石川) 敦子、井上明生、木材とエタノールとの反応によるアセトアルデヒド放散について－木材部位の影響－、日本木材学会大会、2008. 3. 17、つくば国際会議場
- ⑦ 宮本康太、塔村真一郎、井上明生、木質材料の接着工程における揮発性有機化合物 (VOC) の測定と評価、日本接着学会第 45 回年次大会 2007. 6. 29、東京大学弥生講堂
- ⑧ 本田 (石川) 敦子、大平辰朗、宮本康太、塔村真一郎、井上明生、大越誠、スギ単板の乾燥工程で発生する VOC とアルデヒド類について、日本木材加工技術協会第 24 回年次大会、2006. 10. 17、東京大学弥生講堂
- ⑨ 宮本康太、塔村真一郎、井上明生、各種木質材料のエレメントからの揮発性

- 有機化合物 (VOC) の放散、第 56 回日本木材学会大会、2006. 8. 9、秋田大学
- ⑩ 宮本康太、塔村真一郎、井上明生、瓦田研介、藤井一郎、松本重幸、田中博史、合板の熱圧工程における揮発性有機化合物 (VOC) 放散量の測定、第 56 回日本木材学会大会、2006. 8. 9、秋田大学

[図書] (計 4 件)

- ① 塔村真一郎 (共著) 日本木材学会、木材の科学と利用技術 IX 第 4 分冊「木材接着のこれから」pp14-18 (2007)
- ② 塔村真一郎 (共著)、産調出版、森林と木材を活かす事典、pp326-327 (2007)
- ③ 井上明生 (共著) 日本木材学会、木材の科学と利用技術 IX 第 3 分冊「木質材料と空気質」pp40-47 (2007)
- ④ Shin-ichiro Tohmura, Kohta Miyamoto, Akio Inoue (共著)、Forest Product Society, Wood Adhesives 2005、pp411-414、(2006)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

塔村 真一郎 (TOHMURA SHIN-ICHIRO)  
独立行政法人森林総合研究所・複合材料  
研究領域・チーム長  
研究者番号：70353779

### (2) 研究分担者

宮本 康太 (MIYAMOTO KOHTA)  
独立行政法人森林総合研究所・複合材料  
研究領域・主任研究員  
研究者番号：70353878  
(2006-2007 年度)

井上 明生 (INOUE AKIO)  
独立行政法人森林総合研究所・複合材料  
研究領域・室長  
研究者番号：10353591  
(2006-2007 年度)

本田 敦子 (HONDA ATSUKO)  
独立行政法人森林総合研究所・加工技術  
研究領域・主任研究員  
研究者番号：00353574  
(2007 年度)

### (3) 連携研究者

宮本 康太 (MIYAMOTO KOHTA)  
独立行政法人森林総合研究所・複合材料  
研究領域・主任研究員  
研究者番号：70353878  
(2008 年度)

井上 明生 (INOUE AKIO)  
独立行政法人森林総合研究所・複合材料  
研究領域・室長  
研究者番号：10353591  
(2008 年度)

本田 敦子 (HONDA ATSUKO)  
独立行政法人森林総合研究所・加工技術  
研究領域・主任研究員  
研究者番号：00353574  
(2008 年度)