

環動昆

報 文

- 駒形 修・本山直樹：各種市販および自家製木酢液・竹酢液
の主要成分と抗菌活性…………… 83
- 駒形 修・本山直樹：各種市販および自家製木酢液・竹酢液
の殺虫活性と水生生物に対する影響…………… 95
- 西村果倫・森 直樹・岡部貴美子・桑原保正：無気門亜目ダ
ニの化学生態学第LXXVI報. α -アカリジアル
を*Schwiebea similis*の雌性フェロモンとして同定
(英文) …………… 107
- 竹中 健・野津晃司・吉田宗弘：チョウ類群集を指標に用い
た神戸市内保養地の里山環境の評価…………… 119

短 報

- 内海与三郎・西川 勝・亀井正治・林 晃史：ヒドラメチル
ノン含有ベイト剤を摂食したチャバネゴキブリの
嘔吐行動と嘔吐物による二次殺虫効果の発現…………… 131

解 説

- 五箇公一・小島啓史：外来昆虫の引き起こす問題—外国産ク
ワガタムシの輸入をめぐる…………… 137

会 報 …………… 147

投稿規定 …………… 150

Vol. 15

2

日本環境動物昆虫学会

2004

各種市販および自家製木酢液・竹酢液の 主要成分と抗菌活性

駒形 修・本山直樹

千葉大学園芸学部

(受領: 2004年3月18日; 受理: 2004年3月29日)

Major Components and Fungicidal Activity of Various Commercial and Home-made Pyroligneous Acid Products. Osamu Komagata and Naoki Motoyama (Faculty of Horticulture, Chiba University, 648 Matsudo, Matsudo, Chiba 271-8510, Japan). *Jpn. J. Environ. Entomol. Zool.* **15** : 83-94 (2004).

The major components and fungicidal activities of commercial pyroligneous acids, bamboo vinegar, and home-made crude pyroligneous acids collected from a charcoal production facility were determined. Large variations in concentrations of the major components were found among the commercial products. In case of home-made crude pyroligneous acids, the quality changed depending upon temperatures at which the acids were collected, being especially remarkable at high temperatures. Toxic substances such as methanol, formaldehyde, and phenols were also detected along with acetic acid. Variations in concentrations of toxic components made it difficult to do risk assessment of pyroligneous acids as a whole. Although some anti-microbial activity was observed against Downy mildew on a culturing medium, little effect was demonstrated on actual plants in controlling against three plant pathogens; downy mildew, botrytis rot, and mildew.

Key words: Pyroligneous acid, Downy mildew, Botrytis rot, Mildew, Major components, Fungicidal activity

市販されている木酢液、竹酢液および木炭生産現場より採取した自家製粗木酢液について、主要成分の分析と植物病原菌に対する抗菌活性の検定を行った。含有成分とそれらの濃度は、市販品では製品によって大きな違いが見られた。また自家製粗木酢液の品質は採取温度によって異なり、特に煙の採取温度が高いものについては大きな違いが見られた。供試した木酢液からは、酢酸の他に、メタノールやホル

ムアルデヒド、およびフェノール類等の毒性物質も検出された。木酢液一般としての安全性の評価は、資材によって品質に差があるために困難であると判断された。培地上の灰色かび病については室内試験で抗菌活性を示すものも見られたが、いずれの資材についても実際の植物体上では、灰色かび病、べと病、うどんこ病に対する防除活性はほとんど認められなかった。

はじめに

生産性を重視する近代農業において病害虫・雑草の発生は不可避であり、農薬はそれらの防除を通して、食料の安定生産に大きく貢献している。特に化学農薬については、元々自然界には存在しない合成化学物質であるということから、農薬取締法によって薬効だけでなく安全性を確保するために多くの試験が要求されている（梅津，2003）。

それにもかかわらず、一部マスコミとそれに影響された消費者の化学農薬に対する不信感は根強く、無農薬・減農薬栽培農産物の差別化（高価格商品化）をもたらしてきた。そのような背景から、化学合成農薬の代替資材として、いわゆる天然植物抽出液と称する資材が登場した。しかし、実際には、これらの資材には化学農薬が混入されていたことが明らかにされ、登録外資材についても何らかの規制が必要であることが提唱された。（本山ら，1996；駒形・本山，1998；駒形・本山，1999）。2003年に農薬取締法が改正され、農薬取締法の「農薬」の定義に当てはまる全ての資材について登録が必要となった。ただし例外として、安全性が認められ、その資材が「特定農薬」に指定されれば登録の必要なく自由に使用することができるということになった。

多くの資材が「特定農薬」の候補として挙げられたが、2003年の第6回農業資材審議会農薬分科会において、食酢、重曹、使用場所の付近で採取された天敵の3種類のみが指定され、他の資材は情報不足であるとして判定が保留された。

判定が保留された資材の中で、特に注目を集めたものに木酢液がある。木酢液は木炭生産時の副

産物で年間6～7000klが生産されており、殺虫、消臭、抗菌作用、植物成長促進作用等多様な用途をもつと言われている（農山漁村文化協会，2003）。木酢液は林業用の苗木に対する土壌殺菌剤として1973年に登録された（農薬登録番号第12850号）が、1979年に失効している。現在では、無農薬・減農薬栽培や有機栽培において化学農薬の代替資材、あるいは化学農薬の共力資材として用いられている。

木酢液を「特定農薬」に指定することに関しては、(1)木酢液には原料・製法が多く存在するが一括して効力や安全性を評価できるのか、(2)どのように使用すれば何に対してどの程度の効果があるのか、(3)長期的曝露あるいは摂取を考えた場合その使用は安全といえるか、といったことを明らかにしなければならないと思われる。

木酢液の効力に関しては、これまでも試験が行われてきているが、使用した木酢液の品質（含有成分とその濃度）が不明である場合がほとんどである。木酢液の含有成分とその濃度について調査した報告はいくつかあるが（木材工業ハンドブック編集委員会，1982；農山漁村文化協会，1991；大幸TEC，未発表）、品質と効力の関係を明らかにした研究は十分とは云えない。

本報は、木酢液市販品12種類、および炭焼き窯から直接採取した粗木酢液7種類に含まれる主要成分を分析し品質を比較すると共に、数種植物病原菌に対する抗菌活性を室内試験で検定し、木酢液の防除資材としての可能性について検討した。

材料および方法

1. 供試木酢液

実験に供した市販品12種類、自家製7種類の木酢液、竹酢液は表1にまとめて示した。市販品はホームセンター、農業資材店などで購入したものであり、自家製は千葉県大多喜町の林業者に依頼して採取したものである。炭窯は黒炭土窯で炭化室の容積は約7m³であった。木酢液採取の際の炭の原料は、カシ(50%)、タケ(10%)、シイ・サクラ等(40%)であった(体積比)。炭焼き開始5日目から11日目までの7日間、連日1Lずつ粗木酢液を採取した。また採取時には煙の温度を水銀温度計で測定した。

供試した資材の中には木酢液以外に竹酢液等も含まれているが、本論文では便宜上、木酢液と総称することにする。

2. 試薬類

ホルムアルデヒドの定量キットであるホルムアルデヒド-テストワコー、およびフェノール類の

定量キットであるフェノール-テストワコーは和光純薬工業株式会社から購入した。

また生物検定の対照農薬としてダコニール1000フロアブル製剤(有効成分:TPN40.0%,武田薬品工業株式会社)およびロブラール水和剤(有効成分:イプロジオン50.0%,日産化学工業株式会社)を用いた。

その他の試薬は市販の特級品を使用した。

3. 供試菌類

検定に供した3種の植物病原菌は圃場から採集され単離された系統を三井化学株式会社ライフサイエンス研究所より譲渡されたものである。インゲン灰色カビ病の病原菌(*Botrytis cinerea* Pers.: Fr.)は、直径9cmのシャーレのジャガイモ・ショ糖煎汁寒天(PSA)培地(pH7.0)上において23℃で培養し、10℃で保存したものをを用いた。キュウリうどんこ病菌(*Sphaerotheca fuliginea* (Schltldl.) Pollacci)は、20℃に保たれた室内でキュウリ *Cucumis sativus* (Linn.) (品種 相模半白)本葉上において継代培養しているものをを用いた。

表1 供試木酢液

分類	名称	記号	製造/販売元又は採取温度
市販木酢液	蒸留木酢液	A	株式会社ケイヨー(マレーシア産)
	蒸留・精製備長炭木酢液	B	株式会社アプロット
	蒸留竹酢原液	C	KAMIMURA SEITOHJO CO,LTD(中国産)
	特撰竹酢液	D	株式会社アプロット
	木酢原液	E	ヨーキ産業株式会社
	四国こんびら様麓産竹酢液	F	有限会社 四国テクノ
	純生木酢液	G	和光木材株式会社
	木竹酢液	H	昭平庵(千葉県大多喜町)
市販木酢液 (希釈液)	よもぎ酢液	I	アイリスオーヤマ株式会社
	300倍液木酢液	J	タクトCO.,LTD.
	植物木酢いきいきスプレー	K	シマダ商事株式会社
	植物竹酢いきいきスプレー	L	シマダ商事株式会社
自家製粗木酢液 (大多喜)	M1	採取温度	84℃
	M2		82℃
	M3		86℃
	M4		97℃
	M5		122℃
	M6		186℃
	M7		200℃

べと病菌 (*Pseudoperonospora cubensis* (Berk. et Curtis)) は、うどんこ病と同様にキュウリの本葉上だが、高湿度を保つため苗をビニール袋内に入れた状態で、継代培養しているものを用いた。

4. 成分分析

pHはガラス電極法で測定を行った。溶解性タール量は松永ら (1999) の方法に準じて、20mlの試料を蒸発皿に採り、120℃の電気炉で恒量になるまで乾燥後、重量を測定し、残分を溶解性タールと見なした。酢酸およびメタノール量はFID付ガスクロマトグラフ (GC14A, 株式会社島津製作所) を用いた。カラムは信和化学工業株式会社HR-20M (内径0.53mm x 30m, 膜厚3.0 μ m), カラム設定温度は50℃ \rightarrow 昇温10℃/min \rightarrow 250℃(hold)である。キャリアガスはHe (線速度40cm/s), 注入口 (スプリットレス, ベント時間1min) および検出器温度250℃で測定した。この条件下でのメタノールの保持時間 (RT) は3.2min, 検出限界は0.01% (w/v) であり, 酢酸のRTは9.6min, 検出限界は50ng/1であった (図1)。

ホルムアルデヒドの定量は、ホルムアルデヒド-テストワコーを用いて行った。木酢液の蒸留水希釈液2.0mlにアルカリ試薬2.0ml, 発色試薬2.0mlを順に加え21℃で15min発色させた後、酸化試薬2.0mlを加え発泡が止むまで振り混ぜた後、同様

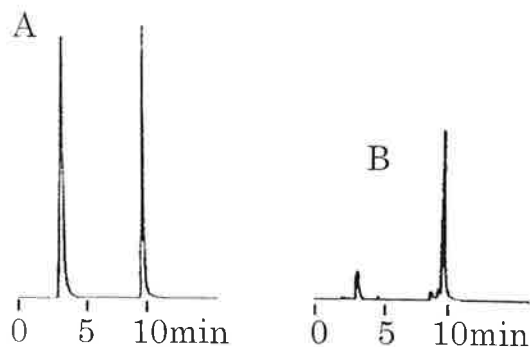


図1 酢酸及びメタノールのGC-FIDクロマトグラム。A: 酢酸5% (RT:9.6min) 及びメタノール5% (RT:3.2min) 含有標準水溶液 (1 μ l注入)。B: 木酢液C (原液を1 μ l注入)。

に処理した蒸留水を対照として分光光度計 (UV-160A, 島津製作所) で波長550nmの吸光度を測定した。ホルムアルデヒドの蒸留水希釈液を同様の方法で処理して発色させて作成した検量線を用いて、吸光度をホルムアルデヒド量に換算した。

フェノール類の定量には、フェノール-テストワコーを用いた。木酢液の蒸留水希釈液10mlにフェノール発色試薬1錠を加えて攪拌し溶解させて発色させた。同様に処理した蒸留水を対照として、分光光度計で波長460nmの吸光度を測定した。フェノールの蒸留水希釈液を同様の方法で処理して作成した検量線を用いて、フェノール濃度に換算したものをフェノール類濃度とした。

各木酢液について、ガスクロマトグラフ質量分析計 (島津GCMS-QP2000GF) を用いて分析し、フルフラール、フルフリルアルコール、フェノール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、グアヤコール、*o*-メチルフェノール、*p*-メチルフェノール、メトキシフェノールについては定量を行った。測定条件は、オンカラム注入口温度250℃, カラム (Agilent DB-1) 温度50℃ (5min) \rightarrow 250℃ (Hold) (10℃/min昇温), イオン化方式: EI, インターフェイスおよびイオン源温度250℃である。木酢液は原液を、標準物質はアセトン希釈液を1 μ l注入した。

5. 抗菌活性の検定

1) インゲン灰色カビ病菌に対する活性

インゲン灰色カビ病の病原菌は、継代培養している菌を直径9cmのシャーレのPSA培地に移植してBLB (NIPPO, FL20SBLB, 20W) 照射下で、20℃で5日間培養した後、PS培地を20ml加え、筆で十分にこすすることで孢子を懸濁させた液を2重のガーゼでろ過し、孢子懸濁液とした。孢子懸濁液には $1 \times 10^6 \sim 10^7$ /mlの孢子が含まれるように調整した。

人工培地上での抗菌検定は、バイオートグラフ (株式会社いわしや, 320mm x 240mm x 20mm) 上で行った。5mmの厚さのPSA培地上に、孢子懸濁液を5ml塗布した。各木酢液と、対照として蒸留水および殺菌剤ロブラール水和剤を蒸留水で

1000倍に希釈した液に、直径8mm厚さ1.5mmの抗生物質検定用紙（アドバンテック東洋株式会社）をそれぞれ浸し、上記のバイオオートグラフ上に載せた。BLB照射下で、20℃で5日間培養した後、形成された阻止円の直径を測定した。

植物体上での抗菌活性は、1株毎に直径8cmのポットを用いて、培養土（有限会社 桑谷商店）で栽培し子葉が完全に展開したインゲン *Dolichos lablab*（品種 トップクロープ菜豆）苗上で検定した。希釈品を除く各木酢液を井水で10倍希釈し、ハンドスプレーを用いて子葉1枚当たり表裏に1mlずつ計2ml散布した。対照として井水およびロブラール水和剤1000倍希釈液を同様に処理した。3h風乾の後、上記と同様の抗生物質検定用紙を孢子懸濁液に浸したものをインゲン子葉上に載せた。20℃に保たれた実験室内の窓辺に4日間保持後、形成された病斑の直径を測定した。

2) キュウリべと病およびうどんこ病に対する活性

キュウリはインゲンの場合と同様の容器、培養土で栽培し、検定は本葉2葉目が展開を始めた植物体上で行った。木酢液および対照である蒸留水および殺菌剤ダコニール1000フロアブル製剤の1000倍希釈液はインゲンへの処理と同様の方法で処理し風乾した。べと病の接種は、継代培養している植物体の検定用本葉（接種後約10日）を蒸留水で懸濁し2重のガーゼでろ過した分生子懸濁液（分生子を約 1×10^7 /ml含む）を本葉1枚あたり1ml葉裏に散布することで行った。接種後の苗はビニール袋に入れ加湿状態を保ち20℃で7日間栽培後、発病指数を用いて感染の程度を数値化した。うどんこ病の接種は、継代培養している植物体の本葉（接種後約7日）から振り払い法で接種し、20℃で7日間栽培後、発病指数を用いて感染の程度を数値化した。発病指数は、べと病、うどんこ病ともに、0:発病なし、1:発病面積5%以下、2:発病面積6~25%、3:発病面積26~50%、4:発病面積50%以上、という基準である。

結果と考察

1. 主要成分濃度の比較

各種木酢液のpHと主要成分濃度を調べた結果は表2に示した。市販木酢液（A~H）のpHは2.6~3.6、希釈品（I~L）は4.4~7.6の範囲であった。希釈品のpHの上昇は基本的に希釈によるものと考えられる。市販品の木酢液10種類を林野庁が過去に調査した結果、pHは1.97~3.62であった（農山漁村文化協会、1991）。林野庁の支援のもとに日本木酢液協会によって作成された規格では、木酢液のpHは1.5~3.7であることとされている（谷田貝、2001）。一方、自家製粗木酢液（M1~M7）のpHは2.5~4.9の範囲であり採取した排煙温度が高くなると、pHが高くなる傾向が見られた。ただし、粗木酢液は炭化の過程で発生する煙全部から採取されるのではなく、特に有毒であるベンゾピレン等の混入を防ぐためには、採取口の温度が80~120℃の時のみを採取するのが望ましいとされる（農山漁村文化協会、2003）。これは表1のM1~M4に相当し、その場合のpH範囲は2.5~2.7である。従って、今回供試した粗木酢液は、pHについてはM6とM7以外は規格の範囲に収まっていると考えられる。

一方、溶解性タール量は、市販木酢液（A~H）では、ほとんどが0.1~0.5%の範囲であったがFは0.82%と若干高く、Gは1.95%と特に高かった。Gのタール濃度がまったく精製を行っていない自家製粗木酢液（M1~M7）と比べても異常に高いことの理由は不明である。希釈品（I~L）の溶解性タール量は0.02~0.11%と低く。自家製粗木酢液（M1~M7）については0.19~0.50%の範囲であったが、排煙温度が186℃のM6と200℃以上のM7ではタール量は各々0.46および0.50と比較的高かった。上記で引用した林野庁の調査では、市販10種類の木酢液の溶解タール量は、0.02~2.6%と100倍以上の濃度差を示している。ただし、タール量の高いものは実際には再精製して販売されているとのことである。

表2 各種木酢液のpHと主要成分濃度

種類	記号	pH	溶解性タール (%)	酢酸 (%)	メタノール (%)	フェノール類 (g/l)	ホルムアルデヒド (g/l)
市販木酢液	A	2.7	0.12	4.2	0.45	1.2	0.09
	B	2.8	0.14	1.1	0.01	0.1	ND ³⁾
	C	2.7	0.48	3.1	0.42	1.1	0.05
	D	3.0	0.21	0.8	0.06	0.2	ND ³⁾
	E	3.6	0.37	0.6	0.07	0.1	ND ³⁾
	F	2.7	0.82	2.1	0.05	1.1	0.67
	G	2.6	1.95	6.2	0.51	1.6	ND ³⁾
	H	2.6	0.15	3.9	0.14	1.9	ND ³⁾
市販木酢液 (希积液)	I	7.6	0.16	0.008	ND ¹⁾	ND ²⁾	ND ³⁾
	J	7.5	0.02	0.004	ND ¹⁾	ND ²⁾	ND ³⁾
	K	4.4	0.11	0.05	ND ¹⁾	ND ²⁾	ND ³⁾
	L	4.4	0.11	0.04	ND ¹⁾	ND ²⁾	ND ³⁾
自家製粗木酢液 (大多喜)	M1	2.5	0.25	6.2	0.27	0.5	0.32
	M2	2.5	0.25	5.6	0.20	1.6	0.34
	M3	2.6	0.24	4.5	0.15	1.9	0.33
	M4	2.7	0.19	4.5	0.15	1.3	0.31
	M5	3.0	0.25	4.0	0.13	0.9	0.39
	M6	4.0	0.46	5.7	0.13	0.7	0.39
	M7	4.9	0.50	5.6	ND ²⁾	1.5	0.52

1) 0.01%>.

2) 0.1g/l>.

3) 0.05g/l>.

また、タールは混合物であるが、安全性評価等を行うためには、個々の木酢液の各含有成分についての情報が必要となる。木酢液および木タールに含有される成分は200種類以上とも言われている(木材工業ハンドブック編集委員会, 1982)。

本研究では、酢酸とメタノールはGC-FIDで分析した。

一例として、蒸留竹酢原液(C)で得られたクロマトグラムを図1に示した。主要成分である酢酸は、供試した市販品(A-H)および自家製粗木酢液(M1~M7)において、0.6~6.2%と10倍以上の濃度差がある。過去に大幸TEC株式会社が19種類の市販木酢液について分析を行った結果でも2製品(ただし1製品は700倍希积液)では酢酸濃度は検出限界以下であり、最高濃度は約15%と大きな濃度差が見られた(未発表データ)。日本木酢液協会の規格では、酢酸以外の酸も含めた濃度

指標である酸度を基準としており、1~18%を適正值としている。

メタノールは、希积液4製品を除いて、全ての市販品および自家製木酢液から0.01%以上の濃度で検出された。特に純正木酢液Gは0.51%と高く、蒸留木酢液Aと蒸留木酢液Cは各々0.45%、0.42%と比較的高かった。上記の大幸TECの分析でもメタノールは19製品全てから検出されたが、濃度は0.5%以下であった。メタノールは、労働安全衛生法により濃度1%を超える場合は、第2種有機溶剤として規制される。木酢液が1%を超えるメタノールを含むこともある(木材工業ハンドブック編集委員会, 1982)ので、法的には抵触する可能性がある。フェノール類は、一般に酢酸濃度の高い木酢液では比較的高い濃度(1,000mg/l以上)を示す傾向が認められた。フェノール類には、水質について臭味発生防止の観点から

0.005 mg/l という基準値が設定されている。水質基準値であるため単純な比較はできないが、市販品の中でも1,000 mg/l を越えるものが存在し、最も濃度の高かったHとM3では1,900 mg/l であり、これは水質基準値の約400,000倍と高濃度である。また水質基準設定に関しては、フェノール類は、本来天然水中には存在しないとされており、木酢液が水系近くで大量に使われる場合には特に注意が必要であろう。

ホルムアルデヒド濃度は市販木酢液Fでは669 mg/l と高濃度であったが、他には2つの木酢液から検出されたのみであった。一方、粗木酢液についてはM1～M7の全てから300 mg/l 以上で検出され、特に排煙温度200℃で採取されたM7では520 mg/l と最も高かった。ただし、自家製木酢液の市販品に相当する木酢液Hではホルムアルデヒドが検出されなかったことから、タールを除去する過程でホルムアルデヒドも除去されたものと考えられる。ホルムアルデヒドは水質の監視項目基準値として0.08 mg/l という濃度が設定されていることから、ホルムアルデヒドの濃度に関しても水系近くでの大量の使用には注意が必要であろう。

またメタノールやホルムアルデヒドを始めとして木酢液には多くの揮発性有機化合物が含まれており（木材工業ハンドブック編集委員会, 1982）、施設栽培などの密閉性が高い空間での使用については、作業者に対する安全性上の問題があると思われる。

木酢液の有機成分をGC-MSで分析して得られたクロマトグラム (TIC) を図2および図3に示した。市販木酢液ではピークの数および大きさが製品毎に異なり、Eのようにほとんどピークのないものも、GやHのように多くの有機成分が含まれているものもあった。自家製粗木酢液では、一般的な木酢採取温度で採取したM1～M5についてはピークのサイズは異なるが概ね同形状のTICを示した。しかしそれより高温のM6、M7ではTICの形状が異なり、含有する有機成分がM1～M5とは異なっていた。このことは採取温度を制限することである程度の品質の確保ができる可能性を示していると思われる。

しかし200種類に及ぶといわれる木酢液成分の中には毒性の憂慮されるべきものも多く（梅津憲治, 2003）、安全性の検証には微量有害成分の検出

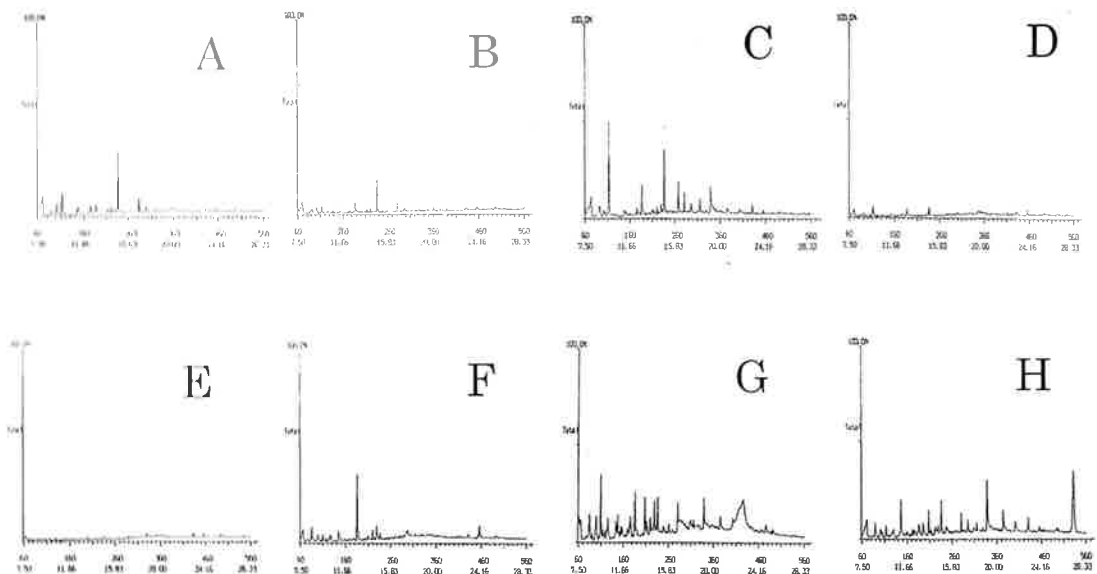


図2 市販木酢液のTIC (原液を1 μ l 注入). X軸: scan number (60-560) & min (7.5~28.33 min).

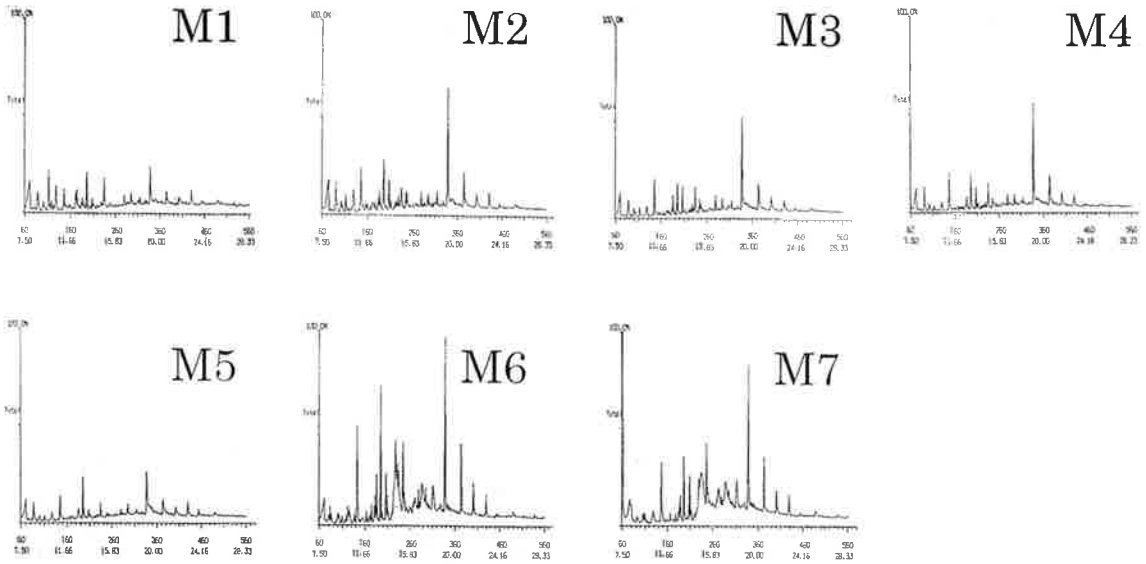


図3 自家製粗木酢液のTIC (原液を1 μ l注入). X軸: scan number (60-560) & min (7.5~28.33 min).

も含む精密な分析が必要となるであろう。

含まれている有機成分の種類のうち幾つかの成分について定量を行った際の標準物質のクロマトグラムを図4に、定量結果を表3、表4に示した。どの木酢液にも、フェノール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、グアヤコールが共通して含まれていた。フェノール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾールは環境省により要調査項目に指定されており、木酢液が

大量に使用されるような場合にはリスクアセスメントが必要となるだろう。その他の成分の含有量は製品により異なっていた。また自家製粗木酢液についてはM1, M2にM3~M7に見られないフルフリルアルコールが検出され、また他の成分も温度変化に伴い緩やかな変化を見せているが、M6, M7ではM1~M5と比較してフェノールや*p*-クレゾールの濃度が高いなどの特徴があり成分の

表3 市販木酢液に含まれる有機成分濃度

分析対象成分	原液中濃度 (ppm)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
フルフラール	77.1	7.8	2117.2	34.3		8.3		25.9
フルフリルアルコール	9.4		37.5			14.9	28.6	51.7
フェノール	15.2	15.1	46.6	8.4	2.6	86.8		17.3
<i>o</i> -クレゾール	6.0	4.0	5.2	1.5	0.8	12.9	20.2	4.7
<i>p</i> -クレゾール	8.0	2.6	12.2	2.4	1.2	28.7	1.8	8.9
グアヤコール	64.1	36.4	71.0	1.6	4.9	5.0	31.3	42.3
<i>o</i> -メチルフェノール				2.4				
<i>p</i> -メチルフェノール	3.1		40.0			6.0		3.3
メトキシフェノール						22.8	143.1	

注: 空欄は検出限界以下 (1ppm>).

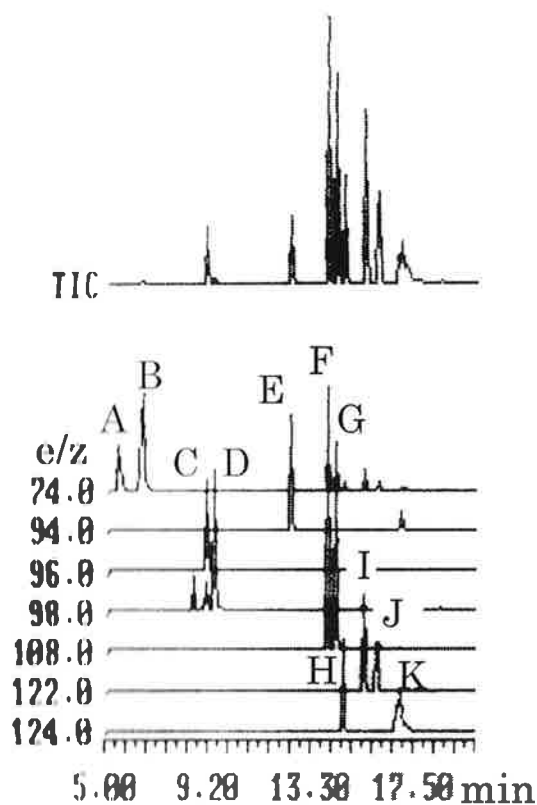


図4 標準物質 (各10ng) のGC-MSクロマトグラム, A:プロピオン酸, B:アセトール, C:フルフラール, D:フルフリルアルコール, E:フェノール, F:*o*-クレゾール, G:*p*-クレゾール, H:グアヤコール, I:*o*-メチルフェノール, J:*p*-メチルフェノール, K:メトキシフェノール.

表4 自家製粗木酢液に含まれる有機成分濃度

分析対象成分	原液中濃度 (ppm)						
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
フルフラール	103.3	50.1	28.0	19.3	16.2	8.1	2.4
フルフリルアルコール	15.6	4.1					
フェノール	15.5	30.0	23.9	20.1	19.4	44.8	37.5
<i>o</i> -クレゾール	4.4	4.4	3.6	3.2	2.0	8.9	6.6
<i>p</i> -クレゾール	9.6	11.6	11.9	8.4	6.7	30.1	27.0
グアヤコール	50.0	47.6	38.6	29.3	18.5	27.7	15.8
<i>o</i> -メチルフェノール							
<i>p</i> -メチルフェノール	2.6	3.8	3.5	3.2	2.1		
メトキシフェノール							4.2

注: 空欄は検出限界以下 (1 ppm>).

パターンが異なるというTICの結果と一致した。しかし、フェノール等については、比色法で測定したフェノール類の傾向と一致していないものもある(表2, 表3)。これは、GC-MS法では全てのフェノール類を定量していないということも一因と考えられるが、本報では比色法, GC-MS法共に簡易法であり、前処理を行っていないため測定が夾雑物の影響を受けた可能性もある。厳密な定量を行うには適切な前処理が必要であろう。木酢液を含めた天然物起源の資材は多数の成分を含み、全ての成分を分析することは困難である。それをどこまで明らかにする必要があるかは今後の検討課題である。

2. 抗菌活性

木酢液の抗菌活性の検定結果は表5～表7に示した。インゲン灰色カビ病に対してはPSA培地上の阻止円形成による抗菌活性が認められたが、実際のインゲン子葉上の病斑形成阻害で見ると無処理と同程度であり、全く活性は認められなかった(表5)。一方、対照薬剤のイプロジオン50%製剤の1,000倍希釈液は、PSA培地上でも植物体上でも本病原菌に対して明確な殺菌活性を示した。

キュウリべと病(表6)とキュウリうどんこ病(表7)に対しては発病指数で判断したが、無処理と同程度であり、実用防除効果としては抗菌活性は無いと思われた。しかし、過去には木酢液であ

表5 各種木酢液の灰色カビ病に対する抗菌活性

供試資材	PSA培地上の病斑			インゲン子葉上の病斑			
	直径 (mm)	±	SD	直径 (mm)	±	SD	
無処理 対照薬剤 ¹⁾		- ²⁾		19.3	±	1.3	
	19.0	±	2.1	8.5	±	1.0	
市販木酢液	A	8.7	±	0.7	22.8	±	1.1
	B		- ²⁾		24.7	±	2.5
	C	11.7	±	1.5	26.0	±	1.9
	D		- ²⁾		26.7	±	1.5
	E	8.7	±	0.7	36.0	±	3.8
	F	22.4	±	2.2	25.8	±	2.4
	G	15.3	±	2.6	26.3	±	1.7
	H	14.9	±	3.4	33.0	±	2.6
市販木酢液 (希釈品)	I		- ²⁾		25.5	±	2.7
	J	8.3	±	0.5	27.4	±	2.5
	K	8.1	±	0.1	31.5	±	3.2
	L	10.6	±	2.3	25.3	±	2.8
自家製粗木酢液 (大多喜)	M1	15.5	±	1.5	23.8	±	1.8
	M2	15.2	±	1.5	25.7	±	3.5
	M3	14.1	±	1.4	27.7	±	0.8
	M4	12.8	±	0.5	26.0	±	1.0
	M5	12.7	±	0.8	27.2	±	3.9
	M6	13.8	±	0.8	24.1	±	1.1
	M7	12.1	±	1.7	27.8	±	5.6

1) イプロジオン50%製剤1000倍希釈液.

2) 阻止円の形成なし.

る程度の抗菌活性が見られた例が存在する. この違いが何によるものかを考察すると, 例えば, 科学技術庁研究調整局(1964)の研究では木酢液には抗菌活性があるが, 殺菌剂的な効力を得るためには原液に近い高濃度の木酢液を施用する必要がある, その場合は薬害の恐れがあることが指摘されている. 金磯・大植(1995), 金磯ら(2002)も圃場試験を行った結果, 竹酢液の10倍希釈液がイチゴうどんこ病に, 50倍希釈がキュウリうどんこ病に対して, ある程度の病害防除効果を認めているが, 10倍液希釈液ではイチゴの薬害を観察している. 木酢液が1973(昭和48年)に農薬登録がされた際は, 森林苗圃の土壌消毒剤として2.5倍希釈液を5~8L/m²で土壌に処理するという高濃度, 高薬量の処理が必要とされていた(井筒屋化学, 私信). その場合も, 処理直後に苗を移植する

と薬害が生じるので, 処理後しばらく放置して土壌を耕耘後, 移植をするという方法がとられていた. このように論文によって木酢液の抗菌活性に振れが見られる原因の一つは各々の研究で用いた木酢液の成分の違いによることが想像されるが, さらに処理方法の違いも結果の違いに影響している可能性がある. 本研究では植物体上の試験においては木酢液を処理し, 3h風乾後に菌の接種を行ったが, 風乾に伴って一部成分が揮発してしまい, そのために抗菌活性を失った可能性も推察される. すでに発病している植物体に木酢液を直接散布した場合の効果については不明である. いずれにしても今までの知見を総合して判断すると, 木酢液を用いて化学殺菌剂的な防除効果を得るためには高濃度の処理が必要であり, 成分の揮発による抗菌活性の消失, 薬害等が生じる可能性を考

表6 各種木酢液のキュウリペト病に対する抗菌活性

供試資材	発病指数 ²⁾					Σ	
	0	1	2	3	4		
無処理 対照薬剤 ¹⁾			+	++		8	
		+ ³⁾	++			2	
市販木酢液	A			++	+	8	
	B				++	+	10
	C	+			++		6
	D			+	+	+	9
	E				++	+	10
	F	+			++		6
	G					+++	12
	H				+	++	11
市販木酢液 (希釈品)	I		+		++		7
	J			+		++	10
	K			+		++	10
	L			+	++		8
自家製粗木酢液 (大多喜)	M1			+	+	+	9
	M2				+	++	11
	M3				+++		9
	M4			++	+		7
	M5			+	++		8
	M6			+	++		8
	M7			++	+		7

1) TPN40%製剤1000倍希釈液。

2) 発病指数(発病面積): 0(0%), 1(0~5%), 2(6~25%), 3(26~50%), 4(50%以上)。

3) +: 1株, ++: 2株, +++: 3株。

えれば、使用方法は土壌灌注や種子消毒等限られた用途に限定されると思われる。

一方で木酢液には化学農薬的な効力はなく、病害に対して天敵カビを増やす等の穏やかな効力があるとの指摘もあるが(農山漁村文化協会, 2003)、そうした穏やかな効果については公的試験における確認はされていない。今後、農薬取締法の改正に伴う「特定農薬」の指定等に際して木酢液をはじめとした有機農業用資材等で、こうした穏やかな防除効果を検証する機会は増加するものと考えられるが、そのための試験・評価方法の確立は今後の検討課題である。

また試験に供する木酢液の品質も問題となる。これは木酢液に限らず個人等、小規模でも生産できる資材については同様の問題が存在する。この

ように生産方法が一定でない資材は、含有成分を化学農薬のように0.1%以下の精度で規格化することは現実的ではない。しかし、例えば木酢液について言えば材料や製法、採取後のタール除去の処理方法等を規格化することにより、主要な成分を一定の範囲に収めることは可能かもしれない。その範囲を定めた上で、効力・安全性について試験を行えば、成分の異なる木酢液についてもある程度リスク評価は可能であろう。

引用文献

- 科学技術庁研究調整局(1964)木酢液利用に関する特別研究報告書。科学技術庁、東京。
金磯泰雄・菅愛・高石喜久(2002)竹酢液によるイチゴおよびキュウリの数種病害に対する

表7 各種木酢液のキュウリうどんこ病に対する抗菌活性

供試資材	発病指数 ²⁾					Σ
	0	1	2	3	4	
無処理					+++	12
対照薬剤 ¹⁾	+ ³⁾	++				2
市販木酢液	A			+	++	11
	B			+	++	11
	C			+	++	11
	D			+	++	11
	E			+	++	11
	F			+	++	11
	G			+	++	11
	H			++	+	10
市販木酢液 (希釈品)	I			+	++	11
	J			+	++	11
	K			+	++	11
	L			+	++	11
自家製粗木酢液 (大多喜)	M1				+++	12
	M2			+	++	11
	M3			+	++	11
	M4			+	++	11
	M5			++	+	10
	M6				+++	12
	M7			++	+	10

1) TPN40%製剤1000倍希釈液.

2) 発病指数(発病面積): 0(0%), 1(0~5%), 2(6~25%), 3(26~50%), 4(50%以上).

3) +: 1株, ++: 2株, +++: 3株.

防除効果. 37:37-42.

金磯泰雄・大植美香(1995) 農薬登録外資材による病害防除効果. 徳島農試研報 31:26-30.

駒形 修・本山直樹(1998) 有機農業用資材「ニュームシギエ」の殺虫活性と有効成分. 千葉大園学報 52:13-16.

駒形 修・本山直樹(1999) 有機農業用資材「健草原・地」の除草活性と有効成分. 千葉大園学報 52:15-18.

松永一彦・新村孝善・西 一枝・神野好孝・國生徹郎(1999) モウソウチクの炭化生成物と竹酢液の物性について. 鹿工技セ研報 13:23-30.

木材工業ハンドブック編集委員会(1982) 木材工業ハンドブック, 丸善株式会社, 東京, 904-

908.

本山直樹, 呉 鴻圭, 駒形 修, Tariq MAHMOOD(1996) 有機農業用資材として用いられるいわゆる天然・植物抽出液「夢草」に含まれる殺虫活性成分. 農薬誌 21(1):73-79.

農山漁村文化協会(1991) 木酢・炭で減農薬. 農山漁村文化協会, 東京.

農山漁村文化協会(2003) 木酢はやっぱりスゴイ. 現代農業 82(4):54-107.

梅津憲治(2003) 農薬と食. ソフトサイエンス社, 東京, 99-116.

谷田貝光克(2001) 木酢液規格作成と木酢液による農業害虫等の防除. New Food Industry 43(6):4-8.

各種市販および自家製木酢液・竹酢液の 殺虫活性と水生生物に対する影響

駒形 修・本山直樹

千葉大学園芸学部

(受領 : 2003年12月26日 ; 受理 : 2004年3月29日)

Insecticidal Activity and the Effects of Various Commercial and Home-made Pyroligneous Acid Products on Aquatic Organisms. Osamu Komagata and Naoki Motoyama (Faculty of Horticulture, Chiba University, 648 Matsudo, Matsudo, Chiba 271-8510, Japan). *Jpn. J. Environ. Entomol. Zool.* **15** : 95–105 (2004)

Pyroligneous acid products did not show an insecticidal activity even at a high concentration against housefly (*Musca Domestica* (Linn.)), green peach aphid (*Myzus persicae* (Sulzer)), and bean bug (*Riptortus clavatus* (Thunberg)), suggesting little if any potential for insect control by the products as compared to chemical insecticides. Laboratory testing of the repellent effect against the housefly demonstrated one of the products effective right after application; although the effect was lost in a short period of time after standing at room temperature. A pyroligneous acid formulation introduced to an experimental pond did not result in a significant change in the relative population of water fleas and midges. The LC_{50} s of the formulation were determined in the laboratory as 0.27% and 0.25%, respectively, against medaka fish and bullfrog tadpoles. A comparison of the LC_{50} value converted to acetic acid concentration with that of pure acetic acid indicated that most of the toxicity was due to the acetic acid with a little additional contribution by other components in the formulation.

Key words : Pyroligneous acid, Insecticidal activity, Repellent effect, Fish toxicity

木酢液は高濃度でもイエバエ、モモアカアブラムシに対しては殺虫活性を示さなかった。ホソヘリカメムシに対しても殺虫活性は見られず木酢液には化学殺虫剤のような効力はないものと推察された。イエバエに対する忌避効果を室内試験で検定したが、忌避効果は木酢液の種類によっては処理直後には観察されたが、短時間の風乾処理によってその効果は消失した。木酢液の1つを実験池に投与し、水生生物に及ぼす影響を調査したが、ミジンコ、ユスリカ幼虫ともに相対密度に影響はなかった。室内検定で求めた当該木酢液のヒメダカ、ウシガエルの幼生に対する LC_{50} は各々0.27%と0.25%であり、これを酢酸濃度に換算し、純粋酢酸の LC_{50} 値と比較すると、木酢液の方が若干毒性が高い傾向が見られたので、酢酸以外の成分も少しは毒性に関与している可能性が推察された。

はじめに

著者らは前報(駒形・本山, 2004)において、木酢液(竹酢液を含む)市販品および炭焼き窯から直接採取した木酢原液のそれぞれについて主要成分の分析を行った。その結果、市販の木酢液の品質にはばらつきがあり、成分によっては10倍以上の濃度差が見られた。また数種植物病原菌に対する抗菌活性については、培地上では阻止円を形成し抗菌活性を示す場合も見られたが、実際の植物体上では実用防除効果を示すほどの抗菌活性を示すものはなかったということを報告した。

木酢液・竹酢液は抗菌活性の他にも、害虫に対する忌避効果や殺虫活性があることが指摘されている(谷田貝, 2001)。しかし、その他には、イエバエやナメクジ(竹井・林, 1968)、ヤマビル(千葉県衛生研究所, 1997)を除き、木酢液の殺虫活性や忌避効果を科学的なデータで証明した報告は、ほとんど見当たらない。

また、現行の農薬のように安全性に関する厳しい審査を経っていないために、防除対象外の生物への影響に関しても過去の研究は乏しい。

本報では、木酢液市販品、および炭焼き窯から直接採取した木酢原液について、数種昆虫に対する殺虫活性と忌避効果、および環境影響評価の1環として水生生物への影響について調べた結果について報告する。

材料および方法

1. 供試木酢液

供試した木酢液の一覧を表1に示した。これらの資材に含まれる主要成分とその濃度については、前報(駒形・本山, 2004)に述べた通りである。供試した資材の中には木酢液以外に竹酢液等も含まれているが、本論文では便宜上、木酢液と総称することにする。

2. 試薬類

生物検定の対照農薬としてアディオン乳剤(有効成分ペルメトリン20%, 住友化学工業株式会社)およびアグロスリン乳剤(有効成分シベルメトリン6%, 住友化学工業株式会社)を農業資材店から購入して用いた。

その他の試薬は市販の特級品を使用した。

3. 供試生物

イエバエ *Musca domestica* (Linn.) は、当研究室で薬剤感受性の標準系統として累代飼育しているCSMA系を用いた(本山ら, 1996)。飼育は25°Cの恒温室で行い、幼虫はラット・マウス・ハムスタ用粉末試料CE-2(日本クレア株式会社)を与え、成虫にはザラメ砂糖、粉末ミルクを与えた。試験には羽化後1週間の成虫を供した。モモアカアブラムシ *Myzus persicae* (Sulzer) は、日本曹達株式会社小田原研究所から入手し、当研究室でカイワレダイコンの芽出しを餌として累代飼育してい

表1 供試木酢液

分類	名称	記号	製造/販売元又は採取温度	酢酸濃度 (%) ¹⁾
市販木酢液	蒸留木酢液	A	株式会社ケイヨー (マレーシア産)	4.2
	蒸留・精製備長炭木酢液	B	株式会社アプロット	1.1
	蒸留竹酢原液	C	KAMIMURA SEITOHJO CO,LTD (中国産)	3.1
	特撰竹酢液	D	株式会社アプロット	0.8
	木酢原液	E	ヨーキ産業株式会社	0.6
	四国こんびら様麓産竹酢液	F	有限会社 四国テクノ	2.1
	純生木酢液	G	和光木材株式会社	6.2
	木竹酢液	H	昭平庵 (千葉県大多喜町)	3.9
市販木酢液 (希釈液)	よもぎ酢液	I	アイリスオーヤマ株式会社	0.008
	300倍液木酢液	J	タクトCO.,LTD.	0.004
	植物木酢いきいきスプレー	K	シマダ商事株式会社	0.05
	植物竹酢いきいきスプレー	L	シマダ商事株式会社	0.04
自家製粗木酢液 (大多喜)		M1	採取温度 84℃	6.2
		M2	82℃	5.6
		M3	86℃	4.5
		M4	97℃	4.5
		M5	122℃	4.0
		M6	186℃	5.7
		M7	200℃	5.6

1) 勲形・本山 (2004).

も薬剤感受性のクローン小田原系を用いた。試験には無翅胎生雌成虫を供した。ホソヘリカメムシ *Riptortus clavatus* (Thunberg) は千葉大学園芸学部構内の大豆畑で2003年9月に採集した個体群(成虫)をそのまま用いた。

ヒメダカ *Oryzias latipes* (Temminck et Schlegel) (体長約3cm) は養殖業者から購入し、ウシガエル *Rana catesbeiana* (Shaw) の幼生(体長約5cm) は後述の実験池から採集した。両者とも飼育室で1週間順化させた後、毒性試験に供した。

4. 殺虫活性の検定

各種木酢液のイエバエに対する殺虫活性は浸漬法で検定した。すなわち木酢液を蒸留水で10倍に希釈(希釈品I~Lについては原液のまま)した液20mlにCO₂で麻酔したイエバエを10s間浸漬した後、底にろ紙(東洋アドバンテックNo.3)を敷いたプラスチックカップ(直径5cm, 高さ3cm)1個につき10頭ずつ入れ、通気孔を空けた蓋をした。また餌として脱脂綿に含まれた20%ショ

糖水を蓋の上から与えた。試験は10頭3反復で行い、25℃下で保持し24h後に死亡数を確認した。各種木酢液のモモアカアブラムシに対する殺虫活性は浸漬法で検定した。すなわち木酢液の10倍希釈液(希釈品I~Lについては原液のまま)20mlにアブラムシを接種し定着しているカイワレダイコンの芽出しを10s間浸漬し、イエバエの場合と同様のプラスチックカップ1個につき10頭分入れ、キムワイブ(株式会社クレシア)で蓋をした。実験は10頭3反復で行い、処理後は25℃で24hr保持後に死亡数を確認した。

イエバエとモモアカアブラムシの試験については、蒸留水を処理した区を無処理区、アグロスリン乳剤の1000倍希釈液を処理した区を対照区として設けた。

各種木酢液のホソヘリカメムシに対する殺虫活性は2つの方法で検定した。ろ紙接触法では、直径9cmのシャーレにろ紙(東洋アドバンテックNo.3)を敷き、3種類の木酢液C, G, Lの原液を

各々0.1 ml ずつ滴下し1 h 風乾した後、ホソヘリカメシ5頭を入れた。密閉の効果を見るために、シャーレに蓋をしてパラフィルムで密閉したものと、蓋のかわりにナイロンメッシュで覆った区を設定した。直接散布法では、直径9 cm高さ5 cmのプラスチックカップにろ紙接触法と同様のろ紙を敷いたものにCO₂で麻酔したホソヘリカメシ5頭を入れ、20cmの距離からハンドスプレーを用いて木酢液C、G、Lの原液1 mlを散布した。散布後は供試虫の逃亡を防ぐためにナイロンメッシュで覆った。実験はどちらも5頭3反復で行い、24h保持後に死亡数を観察した。また無処理区としては蒸留水を同様に処理した区を、対照薬剤区としてはアディオン乳剤700倍希釈液を処理した区を設けた。

5. 忌避効果の検定

木酢液CとGのイエバエ成虫に対する忌避効果は、**図1**に示す手製の装置を用いて検定した。すなわち500ml容量のPETボトル（一辺6.5cmの角型）の2本は上端を、1本は両端をカッターナイフで切断し、セロテープ接続した。装置は直径125mmのろ紙（東洋アドバンテック、No.2）を

漏斗状に丸めて接続部分2箇所固定し3区画に区切った。真中に位置する容器には供試虫を投入できるように、2 cm x 1 cmの窓を設けた。両端にイエバエの餌として、コンデンスミルク（森永乳業株式会社）を水に溶かし、直径3 cm、深さ1.3 cmの容器（バイアルの蓋）に詰めたキムワイブにしみ込ませたものをおいた。両端の容器の片方には、木酢液C又はGの原液2 mlを直径125mmのろ紙に染み込ませた後、ただちに、あるいは室温で3 h風乾させた後2つ折りにして置き。反対側の容器には対照として井水を同様に処理したろ紙を置いた。イエバエ成虫を約3 h絶食させた後、CO₂で弱く麻酔し、30頭（雌雄混合）ずつ投入した。小窓を塞ぎ、室温下で遮光状態に24 h保持し、1 h、3 h、6 h、12 h、24 h後にそれぞれの区画に分布しているイエバエの数を記録した。

6. 水生生物に及ぼす影響調査

木酢液Cを用いて水生生物に対する影響を野外と室内で検定した。野外実験は当研究室が2002年8月に農薬の生態リスク評価のために千葉県山武郡大網白里町瑞穂地区砂田の谷津田に造成した実験池（**図2**）を用いて行った。

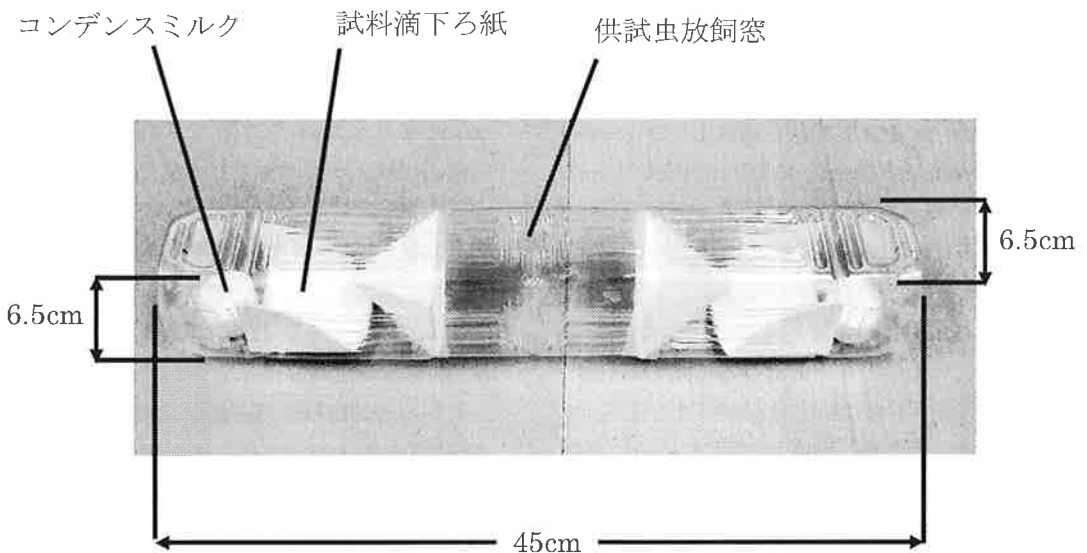


図1 イエバエに対する忌避効果の検定に用いた装置。