

燻煙香料に関する研究

(第1報) 木酢液の溶剤抽出物

城 代 進*

Studies on Smoke Perfume

Part I Organic solvent extracts of pyrolignous acid

SUSUMU JODAI

Suitability for extracting smoke perfume from pyrolignous acids prepared from various wood materials was examined on six solvents, chemical constituents of these extracts were identified by gas-chromatography. Acceptable perfume constituents were extracted from cherry- and oak-tree pyrolignous acids in higher yield with benzene and butyl acetate than with *n*-hexane, petroleum ether, ethyl ether, and trichloroethylene. Extract of good quality was obtained from pyrolignous acid collected as a by-product of charcoal manufacture from hard wood such as oak-tree, however its yield was very low. The extract from pyrolignous acid of pine roots was less acceptable as smoke perfume. Main constituents which contributed to the acceptability of the perfume were creosole, 2, 6-dimethoxyphenol, methylethylketone, and 3-methyl-2-butanone.

(Received October 7, 1967)

燻液の原料である木酢液についてその採取法¹⁾, 利用試験²⁾, 一般性状³⁾などの研究はあるが, 燻液の原料として特質を考慮した木酢液の研究は少ない。燻液は木酢液から木タール分を除去して蒸留した程度であり, そのほとんどは水である。木酢液に含まれている有機化合物は木材の熱分解によって生成した有機酸類, フェノール類, カルボニル化合物, 塩基性化合物および中性化合物からなっており, 水の存在によって均一に溶解し, 総合的に木酢液を特徴づけている。

栗山⁴⁾も報告しているように, これらの成分のうち燻香に関係のあるものは有機酸類, フェノール類およびカルボニル化合物であると考えられるが, その特定成分については明らかでない。

HAMID ら⁵⁾はヒッコリー材から発生した煙の凝縮液から有機酸成分として酢酸, プロピオン酸, 酪酸, 吉草酸, カプロン酸などを確認している。PORTER⁶⁾は楓から調整した煙の成分として C₁~C₁₀ のすべての有機酸を確認し, また 2-ペンタノン, バレルアルデヒド, 2-ブタノン, アセトン, クロトンアルデヒドなどのモノカルボニルの存在を確認しているが, 著者は各種木酢液の溶剤抽出物の燻香とその成分の関係について検討を行なった。

燻液は水が多くて運搬にかなりの費用がかかるのでこの点を打開し, また木酢液から品質の一定した燻香の強い燻煙香料を精製する目的で本研究を行なった。

実験および結果

1. 試料

燻煙香料の抽出試料として, なら, さくらおよび松根の乾留木酢液と, なら炭がま木酢液を用いた。

(1) 乾留木酢液

乾留材は各々第1図に示したガス加熱の乾留装置で乾留し, 木酢液を生成した。乾留用材は常法⁷⁾にしたがって組成分析を行なった。この結果を第1表に示した。

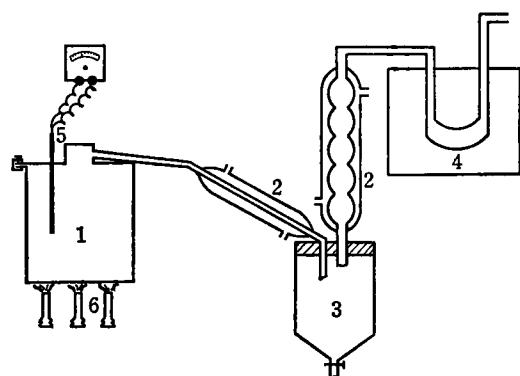
第1表において, なら, さくらは松根に比較して有機溶剤抽出物, アルカリ抽出物およびリグニンが少なく, 全セルロースが多い。粗蛋白質, 灰分はほとんど変わらない。

乾留は木材 (約 1.5×4.5×0.5 cm) 1.0 kg を乾留釜につめ, 乾留温度を 100°C まで約 1 時間, 100~200°C に約 1 時間, 200~350°C に約 2 時間, 350~500°C に約 2 時間要して上昇させ, 全乾留時間約 6 時間, 最高温度 500°C とした。総留出液は合して木酢液と木タールとに

* 島根県工業試験場 (島根県松江市古志原町)
Shimane Industrial Research Institute. Matsue, Shimane.

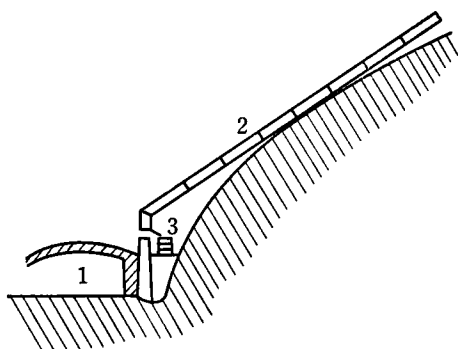
第1表 乾留材の組成

樹 種	抽 出 物 (%)							
	水 分	灰 分	アルコール ベンゼン	アルカリ	温 水	全セ ロース	リグニン	粗蛋白質
な ら	12.6	0.45	2.7	20.1	7.1	60.0	22.8	0.8
さ く ら	11.5	0.50	3.9	19.6	6.0	60.1	21.8	1.1
松 根	11.0	0.31	22.5	26.9	3.9	48.0	26.1	0.9



第1図 乾留装置

- 1: 乾留釜 (20×17 cm) 2: 冷却管
3: 受 器 (50 cc) 4: 冷却トラップ
5: 熱電対 6: ガスパワー



第2図 炭がま木酢の採取装置

- 1: 炭 が ま 2: 土管 (10 m×0.2 m)
3: 木酢液受器

分離した。この乾留生成物の収率を第2表に示した。

第2表において木タールは松根がとくに多く、木酢液はなら、さくらが多い。

(2) 炭がま木酢液

第2図に示す装置でなら炭がま木酢液を採取した。炭がまは木炭 15 kg 俵で 40 俵生産の黒炭がまで、なら炭製造の際排出される煙の排煙温度 50~350°C で、これを土管で空冷によって凝縮生成して、液化し、1 かまあ

第2表 乾留結果 (%)

	木 炭	木タール	木 酢 液
な ら	20.0	5.1	62.4
さ く ら	21.6	7.6	53.2
松 根	19.1	21.7	42.3

第3表 木酢液の性状

	d_4^{25}	n_D^{25}	η_{rel}	pH	酸 度 (%) [*]
な ら木酢液	1.0241	1.3525	1.41	2.4	6.6
さくら "	1.0300	1.3589	1.58	2.3	8.1
松 根 "	1.0479	1.3608	1.68	2.0	17.6
炭がま "	1.0142	1.3380	1.22	3.0	4.6

* 酸価から全酸を酢酸として計算した値で、酢酸としての含有量を示す

たり約 1.5 ドラム採取した。第3表に木酢液の性状を示した。

第3表において松根の木酢液はなら、さくらの木酢液に比較して比重、比粘度が高く、屈折率はほとんど同じ数値であった。pH は松根木酢液が、なかでもとくに低く、酸の含有量も著しく多い。炭がま木酢液は乾留木酢液に比して物理定数は低く、酸度も低い。

2. 溶剤抽出

木酢液から収率よく、また燻香のよい抽出物を得るために、最適の溶剤を選択した。すなわち自動式抽出振とう器を用いて、なら木酢液、炭がま木酢液各 300 g についてベンゼン、酢酸ブチル、トリクレン、*n*-ヘキサン、石油エーテルおよびエチルエーテルなどの各種の溶剤をそれぞれ 100 g を使用し、1 時間抽出した。抽出後無水ボウ硝で脱水し、溶剤を除去して抽出物を得てその収率、燻香を比較した。この結果を第4表に示した。

第4表において各木酢液のベンゼン、酢酸ブチルによる抽出物は収率も高く、燻香もよいが、トリクレン、*n*-ヘキサン、石油エーテルによる抽出物は収率はきわめて

第4表 なら木酢液, 炭がま木酢液の抽出物

	収 率		燻 香
	なら木酢液 (%)	炭がま木酢 液 (%)	
ベンゼン	1.53	0.30	良好
酢酸ブチル	1.64	0.31	〃
トリクレン	0.56	0.22	やや良好
α-ヘキサノ	0.20	0.06	不良
石油エーテル	0.28	0.10	〃
エチルエーテル	2.12	0.67	やや良好

第5表 樹種別の抽出物

	収 率		燻 香
	ベンゼン (%)	酢酸ブチ ル (%)	
なら木酢液	1.53	1.64	良好
さくら 〃	1.65	1.70	〃
松 根 〃	1.22	1.27	不良
炭がま 〃	0.30	0.31	良好

低く, 燻香もよくない。

つぎに種々の木酢液の溶剤抽出物の収率および燻香について調べるため, 第4表の結果からもっとも適当な溶剤である酢酸ブチル, ベンゼンをそれぞれ100g用い, 木酢液300gを1時間自動式抽出振とう器で抽出し, 抽出液を無水ボウ硝で脱水後溶剤を除去して抽出物を得た。この結果を第5表に示した。

第5表において抽出物の収率は酢酸ブチルによるものがベンゼンよりもわずかに高く, 燻香は松根木酢液の抽出物にはよくないが, 他の木酢液の抽出物はかなり良好であった。また炭がま木酢液の抽出物は収率は他に比較してきわめて悪いが, 燻香は各木酢液の抽出物中もっともよいものであった。

3. 成分分析

木酢液の溶剤抽出物の化学的成分を調べ, その結果より燻煙香料としての適正な利用と品質をさめる目的の研

究は栗山⁴⁾によって行なわれているが, 本研究でも同様な分析を行なって成分と燻香との関係を調べた。

抽出物中の燻煙香料の主要成分と推定されるカルボニル化合物, 有機酸類, フェノール類などを第3図の方法に従って分離した。この結果について樹種別の酢酸ブチル抽出物の各成分を第6表に示した。

第6表において各木酢液の抽出物の有機酸類, 塩基性化合物の含有量は差ない。フェノール類の含有量は松根のそれがとくに多い。カルボニル化合物の含有量はさくら, なら, 炭がまの各木酢液の抽出物はほとんど同じで, 松根のそれが著しく少ない。中性化合物は松根の木酢液抽出物のそれが他に比較してとくに少なかった。またなら木酢液の酢酸ブチル抽出物の中性化合物は次のとおりであった。 d_4^{25} : 0.9046, n_D^{25} : 1.4386, 水に対する溶解度: 37.0, 粘度 (5倍量のベンゼンに溶解したものを水が25°Cで25秒要するオストワルド粘度計で測定した秒数): 22.0秒

4. ガスクロマトグラフィーによる分析

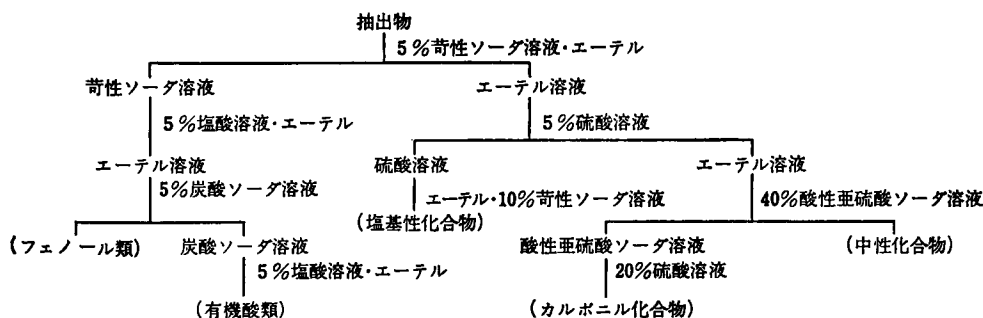
さくら, なら, 松根, 炭がま各木酢液の酢酸ブチル抽出物の第3図の方法で分離したフェノール類, 有機酸類, カルボニル化合物についてさらに精製して, 島津製ガスクロマトグラフ GC-2C型 (水素イオン化デテクター) を用いて, 内部標準法による相対保持時間と, 既知物質の混入による増量法で各成分について同定を行なった。

(1) フェノール類

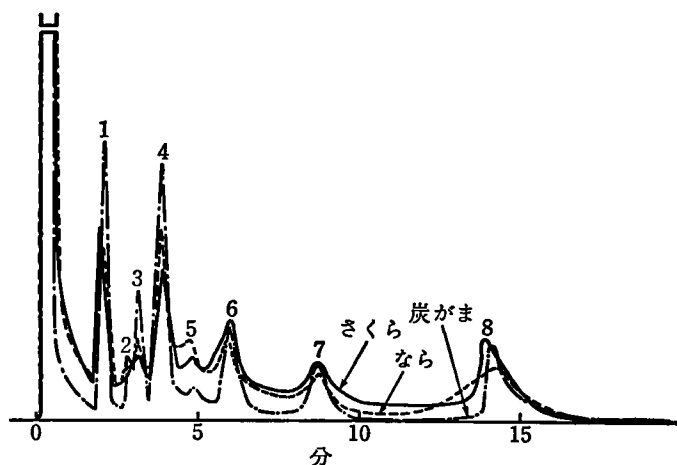
鉛塩にし, 次いで硫酸酸性にして, 再びフェノール類を遊離精製し, 0.5%エチルアルコール溶液にして, 1.0~2.0 μ lを用い, 分離カラムはシリコンDC550をシマライトに25%コーティングした1.5m $\times$ 3mmのものを使用した。この結果は第4図に示したように, さくら, なら, 炭がま木酢液のそれはほぼ同じで, 主成分はフェノール, グァヤコール, 3・5-キシレノール, クレオゾール, 2・6-ジメトキシフェノールなどであったが, 松根のそれは異なり, 第5図のとおりで主成分はフェノール, グァヤコール, 3・5-キシレノールなどであった。

第6表 樹種別酢酸ブチル抽出物の成分 (%)

	有機酸類	フェノール類	カルボニル化合物	中性化合物	塩基性化合物
なら木酢液抽出物	12.2	18.8	26.0	39.2	2.7
さくら 〃	15.1	24.3	28.6	28.6	2.0
松 根 〃	15.0	36.1	18.9	15.6	3.0
炭がま 〃	12.0	31.7	29.7	20.0	3.1



第3図 抽出物の成分分離



第4図 木酢液酢酸ブチル抽出物のフェノール類のガスクロマトグラム

1. フェノール 2. *o*-クレゾール 3. *m*-クレゾール 4. グアヤコール
5. 2,4-キシレノール 6. 3,5-キシレノール 7. クレオゾール 8. 2,6-ジメチルキシフェノール
190°C, シリコン DC 550, He 40 ml/min

(2) 有機酸類

鉛塩にし、次いで硫酸酸性にして再び遊離精製し、0.5% エチルアルコール溶液にして、2.0~3.0 μ l 用い、分離カラムはアビーソールLとセバチン酸を10%, 3% シマライトにコーティングした 1.5m $\times$ 3mm のものを使用した。この結果は第6図に示したようにさくら、なら炭がま木酢液のそれはほぼ同じで、*n*-吉草酸よりも炭素数の多い酸が2成分あったが、松根のそれは異なり、第7図のとおりであった。主成分は *iso*-酪酸、*n*-吉草酸であった。

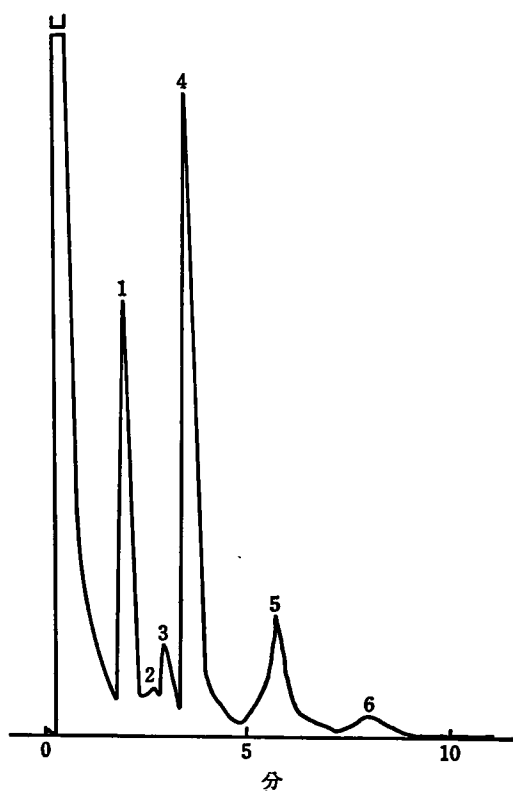
(3) カルボニル化合物

RALLS⁸⁾ の Flash-exchange 法によりガスクロマトグラフィを行なう。分離カラムはカーボワックス 1540 をシマライトに 25% コーティングした 3m $\times$ 3mm のものを使用した。この結果は第8図に示したように、さくらと炭がま木酢液のそれはほぼ同じで、主成分はアセトア

ルデヒド、プロピオンアルデヒド、メチル-エチルケトン、3-メチル-2-ブタノンなどであった。また第9図に示したように松根となら木酢液のそれがほぼ同じで、主成分はアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アセトンなどであった。

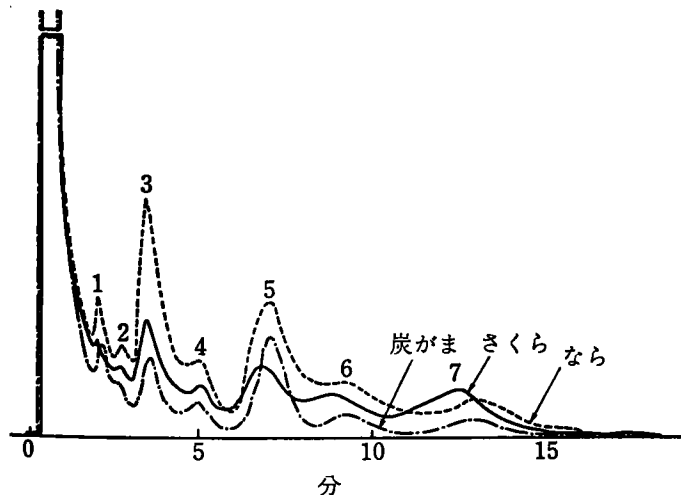
考 察

さくら、ならおよび松根の各乾留木酢液と炭がま木酢液について、種々の溶剤による抽出物を得て、この溶剤抽出物の良否を収率と官能試験による燻香から検討したが、抽出溶剤は酢酸エステル系の酢酸ブチルと芳香族炭化水素系のベンゼンがよかった。樹種はさくら、なら材がよく、松根は好ましくない。乾留木酢液は炭がま木酢液に比較して抽出物はかなり多いが、燻香は劣る。木酢液の全抽出物中にはタール分および燻香に不必要な成分もかなり含有されていると考えられる。



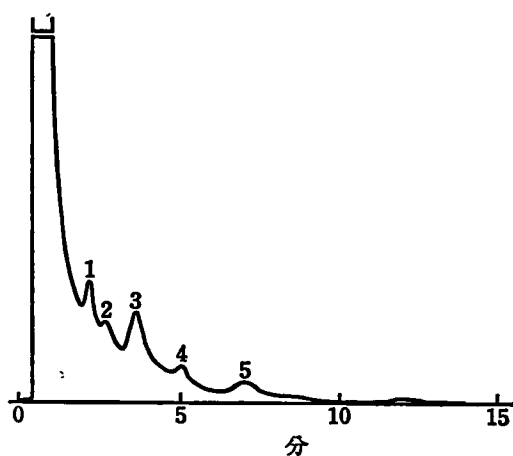
第5図 松根木酢液酢酸ブチル抽出物のフェノール類のガスクロマトグラム

- | | |
|--------------------------------|--------------------|
| 1. フェノール | 2. <i>o</i> -クレゾール |
| 3. <i>m</i> -, <i>p</i> -クレゾール | 4. グァヤコール |
| 5. 3-5-キシレンオール | 6. クレオゾール |
- 190°C, シリコン DC 550, He 40 ml/min



第6図 木酢液酢酸ブチル抽出物の有機酸類のガスクロマトグラム

- | | | |
|-----------------|------------------|-------------------|
| 1. 酢酸 | 2. プロピオン酸 | 3. <i>iso</i> -酪酸 |
| 4. <i>n</i> -酪酸 | 5. <i>n</i> -吉草酸 | 6. 7. ? |
- 110°C アビーゾン L, セパチン酸, He 42 ml/min



第7図 松根木酢液酢酸ブチル抽出物の有機酸類のガスクロマトグラム

- | | |
|-------------------|-----------------|
| 1. 酢酸 | 2. プロピオン酸 |
| 3. <i>iso</i> -酪酸 | 4. <i>n</i> -酪酸 |
| 5. <i>n</i> -吉草酸 | |
- 110°C アビーゾン L, セパチン酸, He 42 ml/min

燻香の主要成分のひとつとして、塩基性化合物、中性化合物を分離したが、塩基性化合物はアミンの悪臭を有するので、燻香には不必要な成分であろう。フェノール類全般の含有量は燻香の良否と直接関係がなく、その特定成分のみが燻香に関与するものと推定される。栗山⁴⁾はこの特定成分をグァヤコール類、ピロガロール類と推定しているが、著者は燻香の良好な木酢液の抽出物のフェノール類の主成分と、燻香の劣る松根のそれとの比較から、それ自体燻香を有するクレオゾール、2,6-ジメ

トキシフェノールの含有量がとくに多いことが燻香の良否と関係あると推定する。さくら、炭がま木酢液の抽出物はカルボニル化合物がとくに多く、松根木酢液のそれには少ない。栗山⁴⁾もカルボニル化合物は燻香のやわらかいにおいをもつ重要な成分であると報告している。とくに良好な燻香に関与するものはメチル-エチルケトン、3-メチル-2-ブタノンでそれらの含有量が多くて、かつアセトンの含有量が少ないことが、さくら、炭がま木酢液の抽出物中のカルボニル化合物の成分と、松根木酢液のそれとの比較から推定される。各木酢液の抽出物の有機酸の含有量は大差なく、その含有量の多少と燻香の良否の関係は明確でない。またさ

くら、なら、松根および炭がまの各木酢液の有機酸の主要成分はともに同じで、燻香の良否と特定有機酸成分との関係は見出されなかった。中性化合物については燻香はほとんどない。

炭がま木酢液の抽出物が、乾留木酢液のそれよりも燻香がよかったことは木材の熱分解法と木酢液の採取方法が木酢液中の可溶性物質とくにタール分の含有量を少なくしたこと、良好な燻香に關与する前記の特定成分の量的相異によるものと推定する。

要 約

木酢液から燻煙香料の抽出を目的として研究し、次の結果を得た。

(1) 木酢液から燻煙香料の抽出条件を検討し、抽出溶剤の選択と樹種別および製法別木酢液の抽出物について、各燻香、収率、成分組成を比較した。

(2) ガスクロマトグラフィーにより木酢液の溶剤抽出物中のフェノール類、有機酸類およびカルボニル化合物の各成分を同定した。

(3) 燻香に關与する成分を推定した。

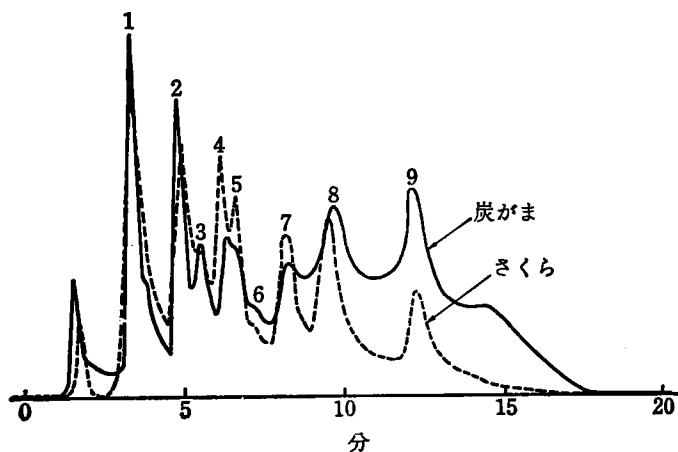
(4) 木酢液は燻煙香料の重要な原料であることを確認した。

終りに御懇切な御指導を賜った名古屋学院大学長 沢徹教授、同志社大学工学部橋本静信教授に謝意を表します。

(1966年8月第10回香料、テルペンおよび精油化学に関する討論会講演)

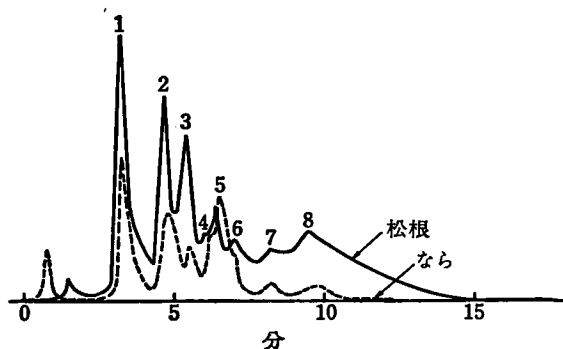
文 献

- 1) 芝本武夫・栗山 旭: 木材炭化, (朝倉書店), p. 111 (1956).
- 2) 小幡弥太郎: 日水産, **15**, 147, 229 (1949).
- 3) 栗山 旭: 山林, **941**, 1 (1962).
- 4) 栗山 旭: 食品と科学, **8**, (5), 50 (1966).



第8図 炭がま、さくら木酢液酢酸ブチル抽出物のカルボニル化合物のガスクロマトグラム

- | | | |
|-------------------------|-----------------|-----------------------|
| 1. アセトアルデヒド | 2. プロピオンアルデヒド | 3. アセトン |
| 4. <i>iso</i> -ブチルアルデヒド | 5. ? | 6. <i>n</i> -ブチルアルデヒド |
| 7. メチル-エチルケトン | 8. 3-メチル-2-ブタノン | 9. ? |
- 90°C, カーボワックス 1540, He 36 ml/min



第9図 松根、なら木酢液酢酸ブチル抽出物のカルボニル化合物のガスクロマトグラム

- | | | |
|-------------------------|-----------------|-----------------------|
| 1. アセトアルデヒド | 2. プロピオンアルデヒド | 3. アセトン |
| 4. <i>iso</i> -ブチルアルデヒド | 5. ? | 6. <i>n</i> -ブチルアルデヒド |
| 7. メチル-エチルケトン | 8. 3-メチル-2-ブタノン | 9. ? |
- 90°C, カーボワックス 1540, He 36 ml/min

- 5) HAMID, H.A. and SAFFLE, R.L.: *J. Food Sci.*, **30**, (4), 697 (1965).
 - 6) PORTER, R.W.: *J. Food Sci.*, **30**, (4), 615 (1965).
 - 7) 右田伸彦: パルプ製紙工業実験法, (共立出版) p. 169 (1950).
 - 8) RALLS, J.W.: *Anal. Chem.*, **30**, 332 (1960).
- (1967年10月7日受理)