

## 蒸留による木酢液の品質規格作成に向けての 基礎研究 (第 1 報)†

### 蒸留木酢液における構成成分の規則性と再現性の研究\*1

東野孝明\*2, 柴田 晃\*2, 谷田貝光克\*3

## Basic Study for Establishing Specifications for Wood Vinegar by distillation I. †

### Study of regulations and reproducibility of compounds contained in distilled wood vinegar\*1

Takaaki HIGASHINO\*2, Akira SHIBATA\*2, and Mitsuyoshi YATAGAI\*3

In the consumer market, a specification for wood vinegar has not yet been established due to many different methods of production and kinds of raw material. As wood vinegar becomes more accepted in the consumer market, a standard specification is needed to guarantee safety and effectiveness. Currently there is no specification for quantifying the constituents of wood vinegar. This study was conducted to determine standard proportions and reproducibility of the constituents of distilled wood vinegar produced by a controlled distilling method. We examined a method of distillation which offered the possibility of establishing a stable specification for the proportions of the constituents. Based on this study we discussed the possibility of establishing an official quality specification for distilled wood vinegars. Five hundred and fifty-one samples of distilled wood vinegar were used in this study. Fifteen constituents were selected from all of the constituents of distilled wood vinegar. The proportion of constituents was investigated in order to determine the existence of a standard proportion and its reproducibility.

The following results were obtained.

- 1) The deviations of the constituent proportions of 13 compounds out of 15 showed a normal distribution.
- 2) A regular rule was found for the relationship between the change of concentration of acetic acid and that of the constituent proportion.
- 3) The deviation of the constituent proportion of each compound was investigated as to whether it was within the range of three standard deviations, which is generally recognized as a control limit. In 93.6% of the samples, all 15 compounds satisfied this range.

Furthermore, 15 compounds contained in wood vinegar before distillation were assayed, and their deviation was compared with that of distilled wood vinegar. As a result, the deviation of the compounds contained in distilled wood vinegar was about 1/4 of that in the undistilled wood vinegar. These results suggest the possibility of establishing an official specification for distilled wood vinegar, which is produced by a standard controlled distilling method, through the assay of each compound and its quality control in accordance with a quality specification.

*Keywords*: pyroligneous acid, wood pyrolysis water, wood vinegar.

一般市場に流通している各種木酢液はその製造方法・原材料の種類により品質には大きなばらつきがある。一方、市場においては安全性および有効性が保証された木酢液が求められており、それらを保証する公的製品規格が必要とされている。この品質規格における構成成分の定量規格

\*1 Received November 12, 2003; accepted October 27, 2004.

\*2 大幸 TEC 株式会社 Taiko TEC Co., Ltd., Osaka 564-0062

\*3 東京大学大学院農学生命科学研究科 Graduate School of Agriculture and Life Science, The University of Tokyo, Tokyo 113-8657

がない現状をふまえて、本研究では、蒸留によって製造管理された木酢液の構成成分の規則性と再現性を調べた。そして蒸留による製造方法が木酢液構成成分の安定規格化の可能性を持ち、それにしたがって公的品質規格策定の可能性について検討した。研究対象は551検体の蒸留木酢液とした。蒸留木酢液を構成している成分の中から15成分を選び出し、含有率を定量分析し規則性と再現性を調べた。その結果、次のことが明らかとなった。1)15成分中、13成分の含有率の偏差は正規分布をしていた。2)酢酸濃度の変化と成分含有率の変化には規則性がみられる。3)酢酸濃度が高くなれば構成成分の含有率の偏差が小さくなる。4)各成分の含有率の偏差が、一般的に管理値の目安とされる $\pm 3\sigma$ の範囲に、15成分全てが収まっている検体が93.6%であった。又、原料木酢液中の15成分についても分析をおこない、蒸留木酢液と偏差を比較した。その結果、蒸留木酢液の偏差は、原料木酢液の約1/4になっていた。よって、蒸留によって製造管理された蒸留木酢液は、各構成成分の定量により公的品質規格が策定されることが示唆された。

## 1. 緒 言

近年、バイオマス有効利用に対する社会の関心が高まる中で、木質成分の炭化による利用が注目され、木炭の消費量が漸増しつつある。消費量の半数以上は輸入炭で賄われているのが現状であるが、国内生産もおが屑、製材端材などの林産廃棄物、間伐材、枯損木、ダム流木、建築解体材、タケなどを原料として活発におこなわれるようになってきた<sup>1)</sup>。木炭の利用が活発になるにつれ、製炭時に排出される煙を凝縮した木酢液の生産量も増加の傾向を示し、約10年前の平成2年度には4,000キロリットルであったものが、現在では6,000~8,000キロリットルを推移している<sup>2)</sup>。

木酢液は植物の成長促進作用<sup>3-5)</sup>、殺蟻作用<sup>6)</sup>など多様な生物活性を持つが、最大の用途は農業用であり、他には害虫防除用、消臭用、入浴用などその用途が拡大しつつあるのが現状である<sup>7)</sup>。木酢液は数十種から二百種ほどの化合物の混合物であり<sup>8-9)</sup>、炭材、炭化炉、炭化温度などの製造条件によってその成分の組成や酸度などの品質に大きな差が現れる。しかしながら、一般消費者市場において販売されているにもかかわらず木酢液にはJIS、JAS、JP等公定書で定められた構成成分の定量における国内統一規格が無いのが現状である。そのため市中で見られる木酢液は、酢酸濃度、pH、酸度、比重などの物理的・化学的特性に大きな差が見られる。

一方、木酢液の効果・安全性を検証し、消費者に有効性・安全性を担保した上で木酢液を普及させるためには、再現性のある一定の品質の木酢液を製造できることが前提である。現状の市中で販売されている木酢液の製造現場では、内容構成成分に関する品質規格がないために、製造管理と品質管理がおこなわれていないのが実状である。このような品質偏差の大きい木酢液は再現性が確保できず、適正な安全性試験および有効性試験を行うことが出来ない。

本研究では木酢液が農業用の土壌改良材、害虫防除、消臭、入浴剤等、幅広い用途に使用されることを想定し、また、木酢液の公的品質規格、特に内容構成成分の定量規格が無い現状をふまえ、今後、木酢液全般の安全性および有効性が保証された公的品質規格を策定するために、蒸留による内容構成成分の均一化(標準化)の可能性を検討・考察した。

蒸留による製造管理方法でつくられた551ロットの木酢液を対象として、次の分析および調査をおこなった。1)蒸留木酢液の構成成分の含有率を定量分析し、その規則性と再現性を調査した。2)蒸留木酢液と原料木酢液の構成成分の偏差を比較し調査した。そしてこれらの結果より、木酢液の各構成成分の定量による品質規格策定の可能性と、その品質規格による品質管理の可能性を示し、市中一般の木酢液をも含む一般的な木酢液の公的品質規格策定の一助とすることを目的とした。

## 2. 実 験

### 2.1 研究対象の蒸留木酢液

研究対象としたのは、平成12年6月19日から平成14年11月29日の間に大幸TEC株式会社で製造された551ロットの木酢液である。1ロットを1検体とした。1ロットの量は1,000kgであった。

原料木酢液の供給元は国内では五社、海外では二社の、計七社である。国内、海外原料とも製炭工場で採取された木酢液である。国内製炭工場での炭材の樹種は、輸入材ではベイマツ・ラワン・マツなど、国内材では中国、四国及び九州地方のスギ・ヒノキなどである。そしてこれらを製材するときに発生するおが屑が原料である。製炭工場では、それらのおが屑を圧縮成型したオガライトを炭化しオガライト炭を製造している。製炭方法としてはオガライトをトロッコに乗せ横型の釜に入れ、炭化温度800℃~900℃で行われている。次に海外からの原料については二地域がある。一つはドイツ、フランスを中心

とするヨーロッパ地域で、樹種はブナ・オークなどで、樹皮を含む丸太状態の原料および製材端材（幹部）を用いている。炭化方法としてはLAMBLOTTE型の連続炭化炉を用い炭化温度は400℃～500℃である。もう一つは中国で樹種はマツを中心とした針葉樹で樹皮を含む丸太状態の原料を用いている。炭化方法としては黒炭釜で炭化温度は400℃～600℃である。使用割合については国内外7社の原料木酢液の供給量が一定しておらず、ゆえに使用量も一定していなかった。

蒸留木酢液の製造方法は以下の方法であった。

工程1：原料木酢液を減圧蒸留し、木タール分を除去し、水溶性の留分を採取する。これを粗木酢液とする。

工程2：粗木酢液を常圧蒸留し、液温度約100℃以下の低沸点物を除去する。

工程3：低沸点物を除去した粗木酢液を更に常圧蒸留し、液温度約100℃～120℃の留分を採取する。これを蒸留木酢液とする。

## 2.2 比較成分

蒸留木酢液の原料である原料木酢液の使用割合は一定しておらず、炭材についても針葉樹、広葉樹の使用割合が不明であった。又、炭化も様々な方法によりおこなわれていた。よって比較する成分は樹種や炭化方法の違いは考慮せず、酸類・アルコール類・ケトン類・フェノール類・中性物質の中から、原料木酢液と蒸留木酢液の双方のガスクロマトグラムにおけるピークの判読が容易なものを選び出した。具体的な成分名を次に示す。

### 酸類

酢酸 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ )

*n*-酪酸 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ )

プロピオン酸 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ )

### アルコール類

アセトール ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$ )

シクロテン ( $\text{CH}_2\text{CHCOC}(\text{OH})\text{:CCH}_3$ )

2-ブタノン, 1-ヒドロキシ ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ )

### ケトン類

アセトキシ-2-プロパノン ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{COCH}_3$ )

### フェノール類

フェノール ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )

*o*-クレゾール ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ )

*p*-クレゾール ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ )

グアヤコール ( $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$ )

クレオゾール ( $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OH}$ )

4-エチルグアヤコール ( $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$ )

### 中性物質

2-シクロペンテン-1-オン ( $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ ) + フルフラール ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ )

$\gamma$ -ブチロラクトン ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ )

## 2.3 調査項目および方法

原料木酢液、および蒸留木酢液551検体について以下の調査をおこなった。

### (1) 原料木酢液の構成成分比率

七種の原料木酢液について成分構成比率を調べた。方法としてはクロマトグラムの15成分の面積値を用いて、15成分の面積値合計を100%として15成分の面積割合を計算し構成成分比率とした。

### (2) 蒸留木酢液551検体の構成成分のヒストグラムと正規分布曲線

クロマトグラムの15成分の面積値を用いて、15成分の面積値合計を100%とした。そして15成分の面積割合を計算して構成成分比率とした。次に個々の成分について構成成分比率を11の階級に分割して、JIS-Z9041-1<sup>10)</sup>を用い、ヒストグラムの示す分布が正規分布しているか調べた。正規分布をしているかの具体的な判断については、まずヒストグラムは中心付近が最も高く、左右に離れるほど低くなる左右対称の形をしているか、そしてヒストグラムの形が、正規分布曲線と重なっているかを判断基準とした。

### (3) 蒸留木酢液551検体の酢酸濃度別の構成成分比率

蒸留木酢液中の酢酸濃度を定量した。次に、酢酸濃度を、40.0～49.9 mg/mL・50.0～59.9 mg/mL・60.0～69.9 mg/mL・70.0～79.9 mg/mL・80.0～89.9 mg/mL・90.0～100.0 mg/mL、の6グループに分けて、各成分の構成比率を計算した。そして、そこに規則性があるかを調べた。

### (4) 蒸留木酢液551検体の酢酸濃度と変動係数

酢酸濃度の違いによる、各構成成分の変動係数を計算した。そして、酢酸濃度の変化と、それに伴う各構成成分の変動係数の関係をグラフ化し規則性を調べた。

### (5) 蒸留木酢液551検体の構成成分の平均値・標準偏差・変動係数

551検体の構成成分の平均値・標準偏差・変動係数を計算し、偏差の大きさを調べた。

### (6) 原料木酢液との偏差の比較

原料木酢液と蒸留木酢液の偏差を比較するために、原料7種と蒸留木酢液551検体の構成成分の平均値・標準偏差・変動係数をもとめた。

## 2.4 構成成分の分析方法

### 2.4.1 木酢液の分析

木酢液の分析にはガスクロマトグラフ—質量分析

計 (GC-MS) およびガスクロマトグラフ (GC) を用いて分析した。化合物の同定は GC-MS を用いてライブラリー検索 (NIST) および標準品で確認した。又、化合物の定量は GC でおこなった。GC-MS 及び GC の分析条件は以下のとおりである。

GC-MS: 島津 GCMS-QP5050A, カラム: DB-1 60 m × 0.32 mm 膜厚 1 μm (J&W Scientific 社製), カラム昇温プログラム: 60°C (5 min 保持), 60~260°C (8°C/min), キャリアーガス: He (2.4 ml/min), イオン化電圧: 70 eV, インターフェース温度: 260°C, 注入量: 1 μL。

GC: 島津 GC-17 A, カラム: DB-1 60 m × 0.32 mm 膜厚 1 μm (J&W Scientific 社製), カラム昇温プログラム: 60°C (5 min 保持), 60~260°C (8°C/min), キャリアーガス: He (2.4 ml/min), 検出器: FID, 気化室温度: 180°C, 検出器温度: 250°C カラム入り口圧力: 130 kPa, スプリット比 1:25, 注入量: 1 μL

#### 2.4.2 酢酸濃度の定量方法

酢酸標準液を 2, 6, 10% (w/v) 含むアセトニトリル水溶液を 50 mL 調整した。それぞれのアセトニトリル水溶液には内部標準液の 4 mL を加えた。これを検量線作成用溶媒とした。酢酸と内部標準の面積比 (酢酸/内部標準) を求め Y 値とし、さらに、酢酸と内部標準の濃度比を求め X 値として最小自乗法により検量線を求めた。

なお、酢酸標準液はアセトニトリル水溶液 (アセトニトリル:蒸留水=1:1 (v/v)) 1 mL あたり酢酸 100 mg を含む溶液、内部標準液は 2,6-ジメトキシフェノール標準品をアセトニトリル水溶液 1 mL あたり 5 mg を含む溶液である。

酢酸標準液はナカライテスク、特級、2,6-ジメトキシフェノール標準品は東京化成、一級、アセトニトリルは片山化学、特級を使用した。

試料溶液の調整は木酢液 10%, 内部標準液 8% を含むアセトニトリル水溶液とした。試料溶液のクロマトグラムの面積比を検量線に代入して、酢酸含有量を求めた。さらに、木酢液 1 mL 中に含まれる重量 (mg) で結果とした。

#### 2.4.3 構成成分の面積比の計算

構成成分の面積比の計算はクロマトグラムより、15成分の面積値の合計値を100%として、各成分の面積比率を計算し、比率 (%) で結果とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 原料木酢液の構成成分比率

Fig. 1 に国内原料五社を A~E, 海外原料 (フランス) を F, 海外原料 (中国) を G として, Y 軸に含有率, X 軸に成分を示した。この図からは 7 社の構成成分比率には, 共通点や規則性を読み取ることとはできない。

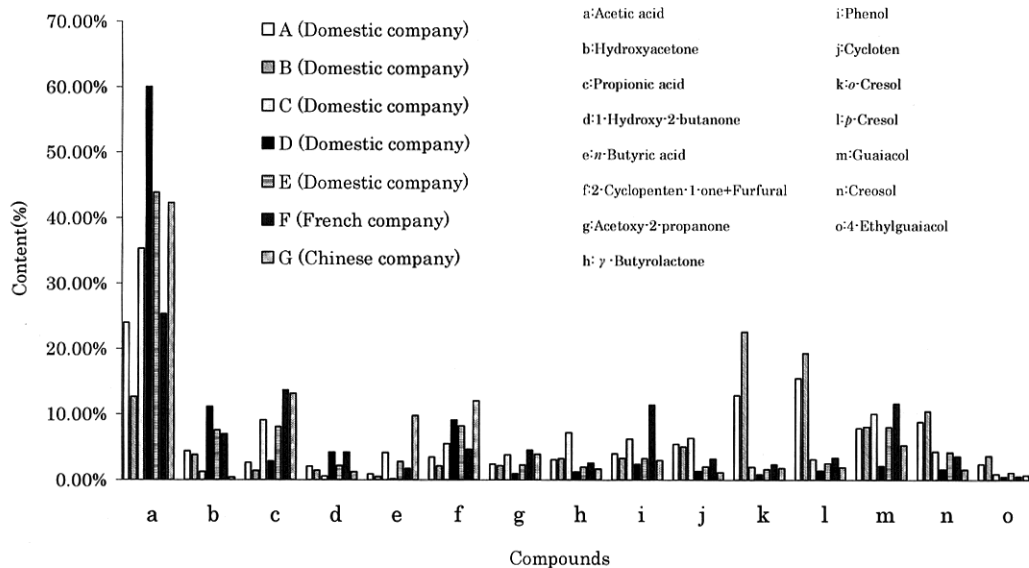


Fig. 1. Proportion of components of each crude wood vinegar.

Note: The figure shows the content of 15 components in each crude wood vinegar.

Total content of 15 components in each crude wood vinegar is 100%.

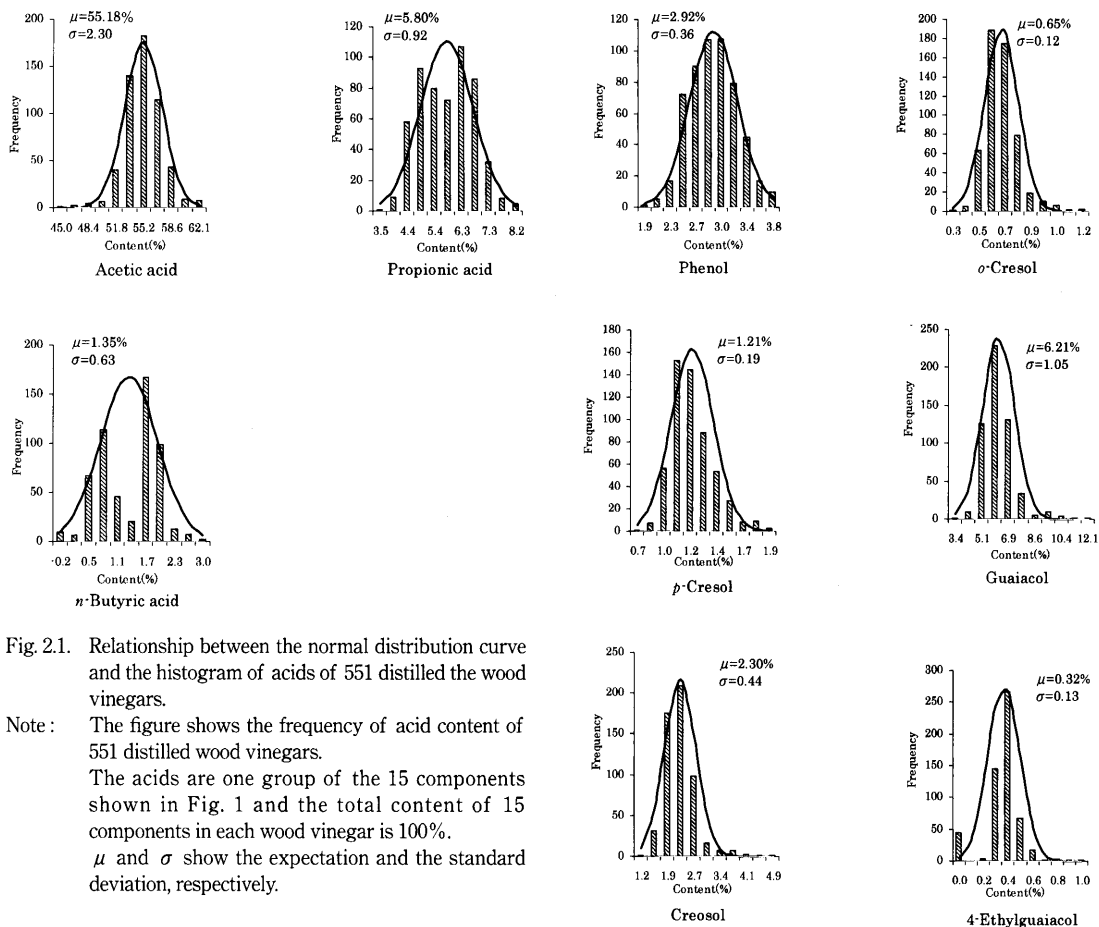


Fig. 2.1. Relationship between the normal distribution curve and the histogram of acids of 551 distilled the wood vinegars.

Note: The figure shows the frequency of acid content of 551 distilled wood vinegars.

The acids are one group of the 15 components shown in Fig. 1 and the total content of 15 components in each wood vinegar is 100%.

$\mu$  and  $\sigma$  show the expectation and the standard deviation, respectively.

### 3.2 蒸留木酢液551検体の構成成分のヒストグラムと正規分布曲線

Fig. 2.1 に酸類, Fig. 2.2 にフェノール類, Fig. 2.3 にカルボニル類の各成分についてヒストグラムに正規分布曲線を重ねたものを示した。Y軸に度数, X軸に有機成分の含有率(%)とした。Fig. 2.1 の酢酸, Fig. 2.2 のフェノール, *o*-クレゾール, *p*-クレゾール, グアヤコール, クレオゾール, 4-エチルグアヤコール, 及び Fig. 2.3 アセトール, 2-ブタノン-1-ヒドロキシ, 2-シクロペンテン-1-オン+フルフラール, アセトキシ-2-プロパノン,  $\gamma$ -ブチロラクトン, シクロテンはヒストグラムと正規分布曲線がほぼ重なり合っていることが分かる。Fig. 2.1 のプロピオン酸と *n*-酪酸はヒストグラムが二つに分かれている。Fig. 2.2 の4-エチルグアヤコールのヒストグラムで, 0.0%の度数が大きくなっている。この原因としては, クロマトグラムのデータ処理計算条件に最小面積値を設定しているために, 含有量が少ない4-エチルグアヤコールの面積値が, この設定値以下とな

Fig. 2.2. Relationship between the normal distribution curve and the histogram of phenols of 551 distilled wood vinegars.

Note: The figure shows the frequency of phenol content of 551 distilled wood vinegars.

The phenols are one group of the 15 components shown in Fig. 1 and the total content of 15 components in each wood vinegar is 100%.

$\mu$  and  $\sigma$  show the expectation and the standard deviation, respectively.

り, 面積値が計算されなかったためである。よってプロピオン酸と *n*-酪酸以外の13成分については, ヒストグラムと正規分布曲線がほぼ重なり合っていることから, 有機成分の含有率の偏差が正規分布していると考えられる。

### 3.3 蒸留木酢液551検体の酢酸濃度別の構成成分含有率

551検体を酢酸濃度が40.0~49.9 mg/mL・50.0~59.9 mg/mL・60.0~69.9 mg/mL・70.0~79.9 mg/mL・80.0~89.9 mg/mL・90.0~100.0 mg/mL, の6グループに分

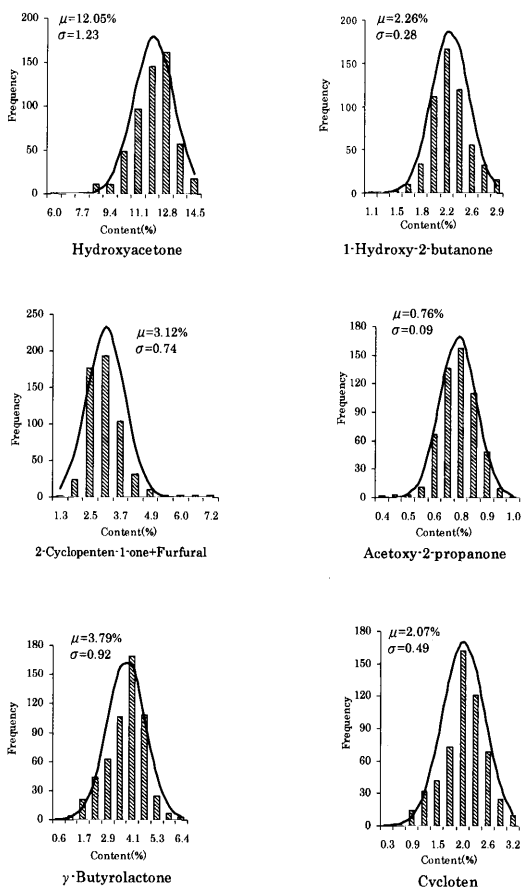


Fig. 2.3. Relationship between the normal distribution curve and the histogram of carbonyls of 551 distilled wood vinegars.

Note: The figure shows the frequency of carbonyl content of 551 distilled wood vinegars.

The carbonyls are one group of the 15 components shown in Fig. 1 and the total content of 15 components in each wood vinegar is 100%.

$\mu$  and  $\sigma$  show the expectation and the standard deviation, respectively.

けた。Table 1 に各グループの検体数を示した。酢酸濃度が50.0~89.9 mg/mL の間に、検体数が集中していることが分かった。

Fig. 3 に各グループを Y 軸に含有率、X 軸に成分を示した。酢酸濃度が高くなると、アセトール、プロピオン酸、 $\gamma$ -ブチロラクトンも高くなった。し

かし、2-シクロペンテン-1-オン+フルフラール、フェノール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、グアヤコール、クレオゾールは逆に低くなる傾向が分かった。Table 2 にこの傾向について相関関係を調べた相関係数を示す。Table 2 からは Fig. 3 では読み取れなかった、2-ブタノン-1-ヒドロキシ、*n*-酪酸、アセトキシ-2-プロパノンも酢酸濃度が高くなると含有率が高くなるのが分かる。又、4-エチルグアヤコールは逆に低くなる傾向が分かる。シクロテンを除く14成分については相関係数が約0.8以上あり、強い相関関係をしめしていると思われる。

シクロテンを除く14成分の傾向の理由として考えられるのは、酢酸濃度が高い場合は蒸留木酢液の水分が少なくなり、その水分に溶けている2-シクロペンテン-1-オン+フルフラール、フェノール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、グアヤコール、クレオゾール、4-エチルグアヤコールが少なくなる。80%以上が水分である木酢液を蒸留する場合、各成分の沸点差に関係なく、水に溶け込んでいる成分が水と共沸し留出される為であると思われる。逆にアセトール、プロピオン酸、2-ブタノン-1-ヒドロキシ、*n*-酪酸、アセトキシ-2-プロパノン  $\gamma$ -ブチロラクトンは酢酸溶液に一定量溶け込むために、酢酸の増加と共に高くなると思われる。このように、酢酸濃度の変化と、構成成分の構成比率の変化に規則性があると思われる。

3.4 蒸留木酢液551検体の酢酸濃度と変動係数

3.3 と同様に酢酸濃度を、40.0~49.9 mg/mL・50.0~59.9 mg/mL・60.0~69.9 mg/mL・70.0~79.9 mg/mL・80.0~89.9 mg/mL・90.0~100.0 mg/mL、の6グループに分け、各グループの15成分の変動係数を計算し、合計したものを合計変動係数とした。Fig. 4 に Y 軸に合計変動係数、X 軸に酢酸濃度とした図を示した。

酢酸濃度が高くなれば合計変動係数が低くなり、各成分の含有率が安定していることが分かる。相関係数は、 $r = -0.8998$ でこの傾向には強い相関関係があると思われる。この理由の一つとして、酢酸濃度が高いと液体としての極性が低くなる為に、比較的極性の低い木酢成分が安定的に、ある一定の割合で溶解しているためと思われる。逆に酢酸濃度が低い場合には液体としての極性が高くなるために、極性の低い物質の溶解具合が不安定になり、その結果

Table 1. Number of wood vinegar samples classified by acetic acid concentration.

Concentration of acetic acid (mg/mL)	40.0~49.9	50.0~59.9	60.0~69.9	70.0~79.9	80.0~89.9	90.0~100.0
Number of wood vinegar samples	12	125	192	167	41	14

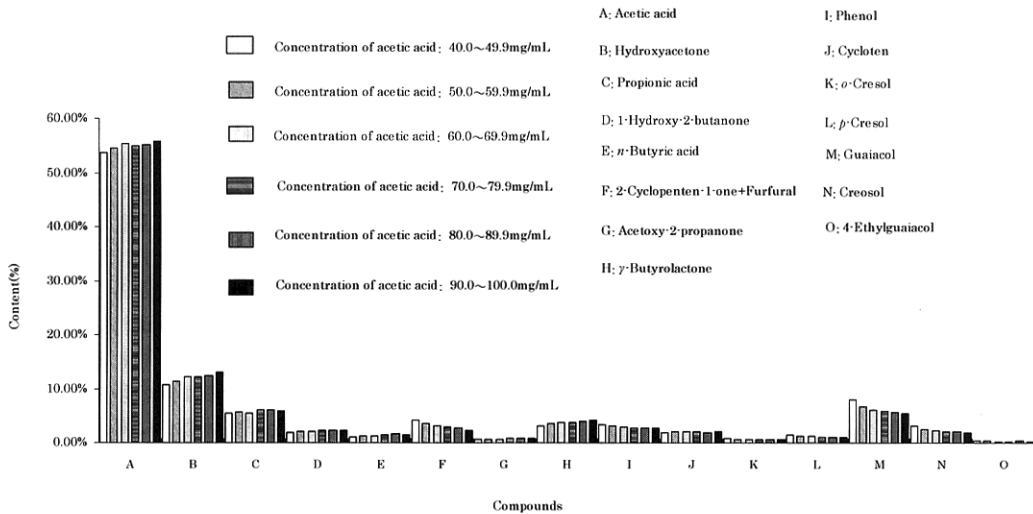


Fig. 3. Proportion of 15 components in 551 distilled wood vinegars for each acetic acid concentration.  
Note: Total content of 15 components in each acetic acid concentration is 100%.

Table 2. Correlation of wood vinegar components for each acetic acid concentration.

Compounds	Concentration of Acetic acid (mg/mL)						Correlation coefficient
	40.0~49.9	50.0~59.9	60.0~69.9	70.0~79.9	80.0~89.9	90.0~100.0	
Acetic acid	53.70	54.48	55.47	55.03	55.25	55.80	0.87
Hydroxyacetone	10.66	11.40	12.15	12.25	12.50	13.02	0.97
Propionic acid	5.45	5.58	5.57	6.11	6.18	5.88	0.78
1-Hydroxy-2-butanone	1.92	2.15	2.18	2.39	2.39	2.40	0.93
n-Butyric acid	1.02	1.19	1.22	1.56	1.66	1.45	0.85
2-Cyclopenten-1-one+Furfural	4.21	3.52	3.12	2.87	2.71	2.34	-0.97
Acetoxy-2-propanone	0.68	0.70	0.73	0.80	0.85	0.87	0.99
γ-Butyrolactone	3.23	3.60	3.82	3.86	3.92	4.20	0.95
Phenol	3.37	3.14	2.88	2.84	2.70	2.64	-0.97
Cycloten	1.94	2.07	2.10	2.06	1.98	2.05	0.23
o-Cresol	0.86	0.71	0.64	0.62	0.61	0.57	-0.91
p-Cresol	1.53	1.37	1.22	1.12	1.06	1.02	-0.97
Guaiacol	7.98	6.81	6.09	5.91	5.76	5.42	-0.93
Creosol	3.08	2.56	2.29	2.12	2.05	1.93	-0.94
4-Ethylguaiacol	0.37	0.34	0.31	0.31	0.33	0.30	-0.78

標準偏差が大きくなると思われる。しかしこの要因に付いては更に研究が必要である。

### 3.5 蒸留木酢液551検体の構成成分の平均値・標準偏差・変動係数

Table 3に551検体における各成分の含有率の、平均値・標準偏差・変動係数・ $\pm 3\sigma$ を示した。 $\pm 3\sigma$ とはJIS-Z9021<sup>11)</sup>に定められている管理境界線である。15成分全てが $\pm 3\sigma$ の範囲内に収まっている検体が551検体中、516検体あり、その割合は93.6%であった。

Fig. 5に平均的な蒸留木酢液のGCにおけるクロマトグラムを示す。

### 3.6 原料木酢液と蒸留木酢液の偏差の比較

Table 4に原料木酢液と蒸留木酢液の平均値・標準偏差・変動係数を示した。蒸留木酢液の標準偏差及び変動係数はどの成分についても、原料木酢液より小さくなっていった。そして蒸留木酢液の合計変動係数は原料木酢液の約1/4になっており、蒸留による製造管理を行うことにより偏差が小さくなったと考えられる。

## 4. 結 論

551検体の蒸留木酢液の構成成分を調査する事により、次の結論を得た。

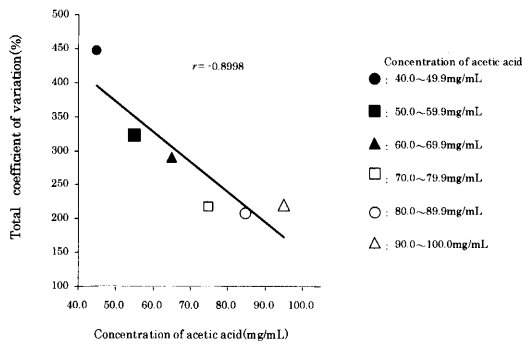


Fig. 4. Relationship between acetic acid concentration and total coefficient of variation.

Note: Total coefficient of variation shows the sum of the coefficients of variation of 15 components.  
 $r$ : Correlation coefficient.

- (1) 15成分中, 13成分については, ヒストグラムと正規分布曲線がほぼ重なり, 構成成分の含有率の偏差が正規分布をしていた。
- (2) 酢酸濃度の変化と, 構成成分の含有率の変化には, シクロテンを除く14成分については相関係数が約0.8以上あり, 強い相関関係をしめしていた。
- (3) 酢酸濃度が高くなれば合計変動係数が低くなり, 各成分の含有率が安定することが分かった。その相関係数は,  $r = -0.8998$ で強い相関関係をしめしていた。
- (4) 15成分全てが $\pm 3\sigma$ の範囲内に収まっている検体が93.6%であった。

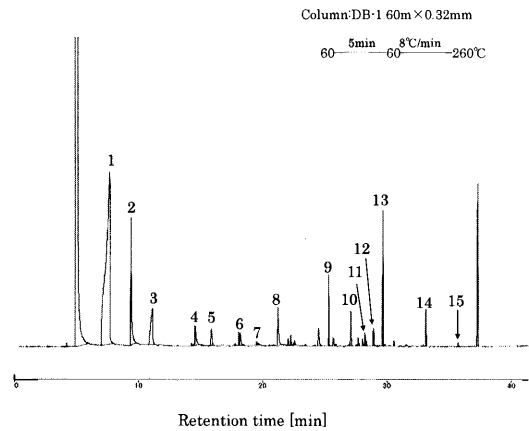


Fig. 5. Gas chromatogram of a typical distilled wood vinegar.

Notes: Peak 1: Acetic acid, 2: Hydroxyacetone, 3: Propionic acid, 4: 1-Hydroxy-2-butanone, 5: *n*-Butyric acid, 6: 2-Cyclopenten-1-one+Furfural, 7: Acetoxy-2-propanone, 8:  $\gamma$ -Butyrolactone, 9: Phenol, 10: Cycloten, 11: *o*-Cresol, 12: *p*-Cresol, 13: Guaiacol, 14: Creosol, 15: 4-Ethylguaiacol.

- (5) 蒸留を行うことにより偏差が小さくなり, 蒸留木酢液の合計変動係数が原料木酢液の約1/4になっていた。

管理された蒸留による製造方法で蒸留木酢液を製造することにより, 原料および炭化方法によって発生した木酢液の成分偏差の影響を小さくでき, ある一定の偏差をもつ蒸留木酢液を作ることができる。そして, その偏差は正規分布しており, その偏差の

Table 3. Mean, standard deviation, coefficient of variation and control limits of variation of components of 551 samples.

Compounds	Mean (%)	Standard deviation ( $\sigma$ )	Coefficient of variation	+3 $\sigma^a$ (%)	-3 $\sigma^b$ (%)
Acetic acid	55.18	2.30	4.17	62.08	48.28
Hydroxyacetone	12.05	1.23	10.22	15.74	8.36
Propionic acid	5.80	0.92	15.94	8.57	3.03
1-Hydroxy-2-butanone	2.26	0.28	12.31	3.09	1.43
<i>n</i> -Butyric acid	1.35	0.63	46.31	3.23	0.00
2-Cyclopenten-1-one+Furfural	3.12	0.74	23.61	5.33	0.91
Acetoxy-2-propanone	0.76	0.09	11.88	1.03	0.49
$\gamma$ -Butyrolactone	3.79	0.92	24.30	6.55	1.03
Phenol	2.92	0.36	12.45	4.01	1.83
Cycloten	2.07	0.49	23.86	3.55	0.59
<i>o</i> -Cresol	0.65	0.12	18.29	1.01	0.29
<i>p</i> -Cresol	1.21	0.19	15.99	1.79	0.63
Guaiacol	6.21	1.05	16.92	9.36	3.06
Creosol	2.30	0.44	18.95	3.61	1.00
4-Ethylguaiacol	0.32	0.13	39.97	0.70	0.00

<sup>a)</sup> : The value which added 3 times of standard deviation to average value. (Upper control limits)

<sup>b)</sup> : The value which subtracted 3 times of standard deviation from average value. (Lower control limits)



Table 4. Comparison of mean content, its standard deviation and coefficient of variation of crude wood vinegar and distilled wood vinegar.

Compounds	Mean (%)		Standard deviation ( $\sigma$ )		Coefficient of variation (%)	
	Crude wood vinegar	Distilled wood vinegar	Crude wood vinegar	Distilled wood vinegar	Crude wood vinegar	Distilled wood vinegar
Acetic acid	34.80	55.18	15.68	2.30	45.05	4.17
Hydroxyacetone	5.09	12.05	3.77	1.23	74.18	10.22
Propionic acid	7.29	5.80	5.08	0.92	69.78	15.94
1-Hydroxy-2-butanone	2.27	2.26	1.43	0.28	63.01	12.31
<i>n</i> -Butyric acid	2.87	1.35	3.35	0.63	116.32	46.31
2-Cyclopenten-1-one+Furfural	6.45	3.12	3.48	0.74	53.96	23.61
Acetoxy-2-propanone	2.89	0.76	1.25	0.09	43.47	11.88
$\gamma$ -Butyrolactone	3.00	3.79	1.99	0.92	66.18	24.30
Phenol	4.82	2.93	3.17	0.36	65.79	12.45
Cyclotol	3.51	2.07	2.13	0.49	60.55	23.86
<i>o</i> -Cresol	6.30	0.65	8.30	0.12	131.74	18.29
<i>p</i> -Cresol	6.74	1.22	7.40	0.19	109.72	15.99
Guaiacol	7.61	6.21	3.12	1.05	40.97	16.92
Creosol	4.96	2.30	3.44	0.44	69.31	18.95
4-Ethylguaiacol	1.42	0.32	1.19	0.13	84.24	39.97
Total	100.00	100.00	-	-	1094.75	295.18

範囲も他の工業製品と同様な品質管理が可能な値となっていると考えられる。また、成分含有率には規則性があると考えられる。よって、蒸留木酢液は各構成成分の定量による品質規格の策定が可能であると示唆され、その品質規格により他の工業製品と同等に品質管理が可能であると考えられる。このことによって、蒸留による製造方法は木酢液構成成分の安定規格化の可能性を持つと考えられる。同時に、蒸留木酢液の品質再現性の確保により、木酢液業界において統一した安全性および有効性の試験が可能になり、今後の蒸留木酢液の公的品質規格策定の可能性を開くものと期待できる。

#### 引用文献

- 1) 谷田貝光克：木材工業 52, 472-477 (1997).
- 2) 平成13年度新用途木炭・木酢液調査報告書, (社)全国燃料協会, 13 (2002.3).
- 3) 谷田貝光克, 雲林院源治：木材学会誌 33, 521-529 (1987).
- 4) 谷田貝光克, 雲林院源治：木材学会誌 35, 564-571 (1989).
- 5) 谷田貝光克, 雲林院源治：木材学会誌 35, 1021-1028 (1989).
- 6) Yatagai, M., Nishimoto, M., Hori, K., Ohira, T., Shibata, A.: *J.Wood Sci.* 48, 338-342 (2002).
- 7) 岸本定吉：“炭・木酢液の利用事典”, 創森社, 東京, 1997, pp. 275-309.
- 8) 谷田貝光克, 山家義人, 雲林院源治：“簡易炭化法と炭化生産物の新しい利用”, 林業科学技術振興所, 東京, 1993, pp. 43-54.
- 9) 谷田貝光克, 雲林 6 院源治, 大平辰郎：木材学会誌 34, 184-188 (1988).
- 10) JIS Z 9041-1 (データの統計的な解釈方法), 1999.
- 11) JIS Z 9021 (シューハート管理図), 1998.