

**(資 料)****炭窯における窯内部, 排煙口, 煙突内及び外気の温度が粗木酢液の比重, pH値に及ぼす影響**

鹿野 厚子

The influence of temperature of charcoal kiln, smoke vent, chimney and outside  
on density and pH of rough pyroligneous acid

Kouko KANO

**要 旨**

岩手大量窯における木酢液の製造条件と性質との関係を明らかにするため、ナラ黒炭を製炭した際に得られる粗木酢液について、製造条件として窯内部、排煙口、煙突内及び外気の温度を挙げ、これらの条件と粗木酢液の生成速度、比重及びpH値との関係について調査した。また、比重、pH値の変動要因を明らかにするため、粗木酢液の成分分析を行い、成分の変化が比重、pH値に与える影響について解析した。その結果、粗木酢液の比重は窯内中心部温度約180℃から増加し、pH値は中心部温度約280℃で極小値を示したのち上昇した。また、粗木酢液中の成分の量及び種類は、窯内中心部温度約180℃以上で増加したが、有機酸類の構成比率は、中心部温度約260℃から急減した。以上の結果から、粗木酢液の比重及びpH値は窯内中心部温度によって大きく変化し、比重の挙動には熱分解生成物の量及びその種類の増加が、pH値には有機酸類の構成比率が影響していることが示唆された。これにより、木酢液製造にあたっての指標のひとつに窯内中心部温度を利用できる可能性がある。

キーワード：黒炭, 木酢液, 比重, pH値, 構成成分

**目 次**

1 はじめに .....	40	3 結果と考察 .....	41
2 実験 .....	40	3.1 製造条件が粗木酢液生成速度に与える影響 .....	41
2.1 炭窯, 煙突, 炭材 .....	40	3.2 排煙口温度及び窯内温度の推移 .....	41
2.2 温度測定 .....	40	3.3 製造条件と粗木酢液の比重及びpH値との関係 .....	41
2.3 粗木酢液の収集 .....	40	3.4 粗木酢液中の成分変化が比重に与える影響 .....	42
2.4 粗木酢液生成速度の算出 .....	40	3.5 粗木酢液中の成分変化がpH値に与える影響 .....	43
2.5 比重, pH値の測定 .....	40	4 おわりに .....	43
2.6 粗木酢液の成分分析 .....	40	謝辞 .....	44
		引用文献 .....	44

## 1 はじめに

木酢液は、製炭時の排煙を冷却して得られた液体（粗木酢液）を静置したもので、植物に対する作用に関していくつかの報告がなされており<sup>11,13-14,16-17,19-20</sup>、主として農業用に利用される。

木酢液の全国生産量は、2002年には5,890キロリットルであったのが、2004年には3,680キロリットルまで激減した<sup>9,10</sup>。その理由のひとつとして、木酢液の濃度や含有成分が、原材料、炭窯の種類、炭化温度、季節などの製造条件により大きく異なるといわれているため、木酢液の使用効果を担保できないことが挙げられる。この問題を解決するには、木酢液の製造条件がその性質に与える影響を解析し、性質がばらつく原因を明らかにする必要がある。

製造条件が木酢液の性質に与える影響については、これまで多くの研究が行われてきた<sup>1-5,7,8,12,18</sup>が、炭窯で製造された木酢液の性質が、どのような原因によりどの程度異なるのかについては不明な点が多い。谷内<sup>15</sup>は、気温の変化が粗木酢液の収量、性質に与える影響について調査し、煙突内の排煙温度と外気温の差が、粗木酢液の収量、比重及びpH値に影響することを示唆した。しかし、木酢液は窯内の木材の熱分解により生じるものであることから、窯内の炭化温度も併せて検討する必要があると考える。さらに、比重、pH値等の変化の要因についても解析が必要である。

そこで今回は、県内で一般的に用いられている岩手大量窯において、木酢液の製造条件とその性質との関係を明らかにするため、ナラ黒炭を製炭した際に得られる粗木酢液について、製造条件として窯内部、排煙口、煙突内及び外気の温度を挙げ、これらの条件が粗木酢液の生成速度、比重及びpH値へ与える影響について検討した。また、比重、pH値の変動要因を明らかにするため、粗木酢液の成分分析を行い、窯内温度と比重、pH値及び成分の関係について解析した。

## 2 実験

### 2.1 炭窯、煙突、炭材

実験は洋野町町内の岩手大量窯（窯内長径5.5m、短径4.6m、中央部高1.2m）で、2006年8月下旬に行った。木酢液採取用の煙突はステンレス製で、直径210mm、長さは25mである。

炭材は直径10cm前後に調製されたコナラ生材が主である。

### 2.2 温度測定

温度は窯内部、排煙口、煙突内及び外気について測定した。

窯内部には、窯中心の天井より10cm下の位置（以下「窯内上部」という。）及び60cm下の位置（以下「窯内中心部」という。）に温度センサーを設置し、排煙口中心部（以下「排煙口」という。）へ設置したセンサーとあわせて30分ごとに温度を測定した。

また、排煙口から2.5mの位置の煙突内中心部（以下「煙突内」という。）と、排煙口から15mの位置の煙突から1m下方の箇所（以下「外気」という。）にも温度センサーを設置した。

### 2.3 粗木酢液の収集

木竹酢液認証協議会が定めた木竹酢液の規格では、粗木酢液は排煙口温度が80～150℃のときに得られた排煙を冷却することとされている。そこで、排煙口温度が83～180℃の間、排煙口上部に集煙器を取り付け、煙突へ排煙を導き、冷却されて滴下する粗木酢液を、排煙口、窯内部及び外気の温度が変化するのに合わせて1日に2～7回、ガラス容器（PYREX製Reagent Bottle, 100mL）に約100mLずつ収集した。このとき収集に要する時間を計測するとともに、集煙器取付開始からの経過時間と、収集時の窯内部、排煙口、煙突内及び外気の温度を記録した。また、収集した粗木酢液は実験室に持ち帰り分析に供した。

### 2.4 粗木酢液生成速度の算出

収集した粗木酢液の容積と収集に要した時間から粗木酢液生成速度（L/hrs）を算出した。

### 2.5 比重、pH値の測定

比重、pH値の測定は粗木酢液収集後5日以内に行った。比重はメスフラスコを用いて収集した粗木酢液50mLの重量から算出した。pH値はガラス電極式水素イオン濃度計（東亜電波工業株式会社、東京、日本）で測定した。

### 2.6 粗木酢液の成分分析

採取した粗木酢液の成分分析を、ガスクロマトグラフ（以下「GC」という。）及びガスクロマトグラフ質量分析計（以下「GC-MS」という。）で行った。粗木酢液、塩酸（2N）及びエチルエーテルを5：5：2の割合で混合しよく振り混ぜた後、エチルエーテル画分を分析に供した。成分の定量はGCで行い、成分の同定はGC-MSを用いてライブラリー検索で確認することにより行った。また、GC及びGC-MSの分析条件は以下のとおりである。（GC分析条件）機種：GC-14B（島津製作所、京都、日本）、カラム：TC-1（30m×内径0.25mm、膜厚0.25μ

m, GLサイエンス, 東京, 日本), カラム初期温度: 40°C, カラム初期時間: 5 min, カラム最終温度: 240°C, カラム昇温速度4°C/min, カラム最終時間: 5 min, キャリアーガス: He, 検出器: FID, 気化室温度: 230°C, 検出器温度: 260°C, 注入量: 1 μL。

(GC-MS分析条件)機種: GCMS-QP5000 (島津製作所, 京都, 日本), 気化室温度: 230°C, カラム: DB-1 (30m×内径0.25mm, 膜厚0.25 μm, J&W Scientific co. CA, USA), カラム初期温度: 40°C, カラム初期時間: 5 min, 昇温速度: 4°C/min, カラム最終温度: 240°C, カラム最終時間: 5 min, キャリアーガス: He, 流速: 1.2ml/min, 検出器電圧: 1.2 kV, インターフェース温度: 260°C, 注入量: 1 μL。

### 3 結果と考察

#### 3.1 製造条件が粗木酢液生成速度に与える影響

図1に煙突内と外気との温度差 (以降, Δtとする) が粗木酢液生成速度に与える影響について示す。Δtは27~54°Cに, 粗木酢液生成速度は3.5~7.5L/hrsに分布し, 既報<sup>15)</sup>と同様, 両者の間に正の相関 (R<sup>2</sup> = 0.54) がみられた。一方, 窯内部及び排煙口の温度が生成速度に与える影響は認められなかった。

これらのことから, 窯内の炭化状態によらず, Δtが大きいほど粗木酢液の収量が増えることが確認された。

#### 3.2 排煙口温度及び窯内温度の推移

図2に粗木酢液収集期間中の窯内上部, 窯内中心部及び排煙口の温度の推移を示す。木酢液収集期間は148時間であった。窯内上部温度は, 収集開始後15~113時間までは300~330°Cの間で推移し, その後緩やかに上昇し380°Cまで達した。窯内中心部温度は, 時間の経過とともに94°Cから361°Cまでほぼ直線的に上昇した。排煙口温度は, 収集開始後120時間までは83~100°Cで推移し, その後急激に上昇して182°Cに達した。この結果は, 栗山<sup>6)</sup>による角型ブロック窯での温度経過の報告と同様の傾向となった。

#### 3.3 製造条件と粗木酢液の比重及びpH値との関係

3.2の結果から, 窯内の温度変化を最も表しているのは窯内中心部温度であると考え, これが粗木酢液のpH値及び比重に与える影響について検討した。

図3に窯内中心部温度と比重及びpH値との関係を示す。比重は, 中心部温度が94°Cから97°Cになるとき1.004から1.009まで増加し, その後183°Cまで一定の値を示した後, 直線的に増加した。比重の最大値は1.017で, そのときの中心部温度は327°Cであった。pH値は,

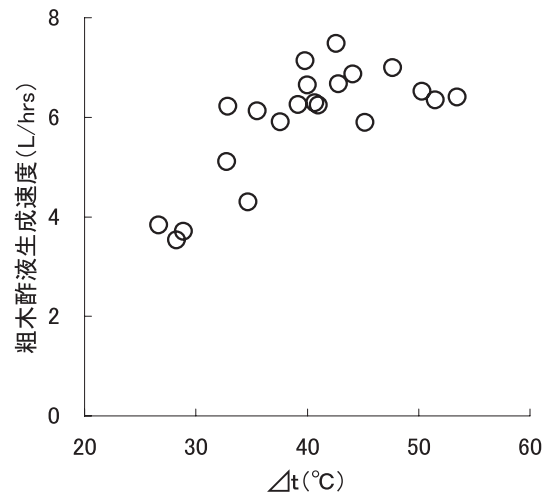


図1 煙突内と外気との温度差が粗木酢液生成速度に与える影響

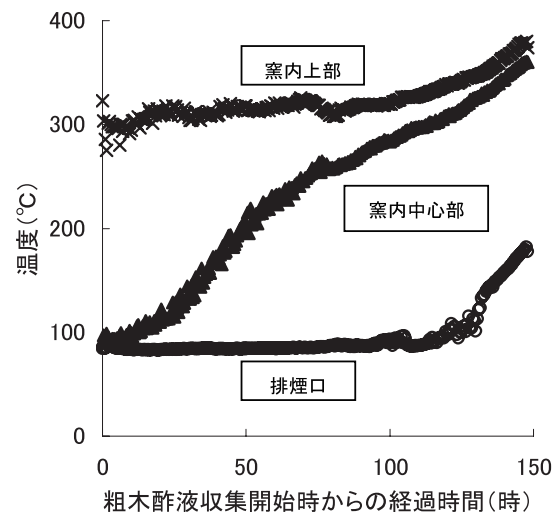


図2 粗木酢液収集期間中の窯内上部, 窯内中心部及び排煙口の温度の推移

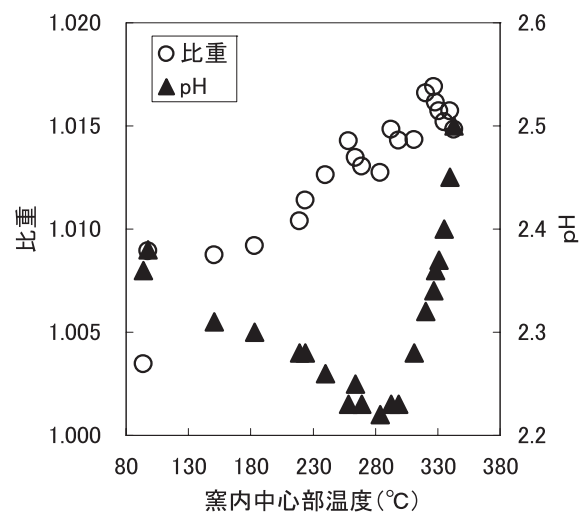


図3 窯内中心部温度と粗木酢液の比重及びpH値との関係

中心部温度の上昇に伴い2.38から2.22まで低下し、中心部温度284°Cで極小値を示した後、2.50まで急激に上昇した。

以上の結果から、粗木酢液の比重及びpH値は窯内中心部温度により大きく変化することが明らかとなった。

ここで、窯内中心部温度が粗木酢液の比重及びpH値に与える影響について考察する。木材の主要3成分の熱分解温度は、セルロースが240~400°C、ヘミセルロースが180~300°C、リグニンが280~550°Cであると言われている<sup>2)</sup>。これより、比重が約180°Cから増加し始めたのは、窯内温度の上昇とともにヘミセルロース、セルロース、リグニンの順に熱分解が起こり、それぞれの熱分解生成物が増加したことによるものと考えられる。また、pH値の挙動が窯内中心部温度約280°Cを境に変化したのは、リグニンの分解生成物が影響している可能性がある。しかし、窯内の温度は不均一であることから、中心部温度を窯内温度の代表値として扱うためには、窯内温度分布の詳細な解析が必要である。

なお、煙突内及び外気の温度が粗木酢液の比重またはpH値に与える影響は、今回の試験では認められなかった。しかし、谷内<sup>15)</sup>は、Δtが大きい季節、すなわち冬季には、煙突内と外気の飽和水蒸気圧の差が駆動力となり、粗木酢液中の水分量が増加することにより比重及びpH値が変動するとしており、今後更なる検討が必要である。

3.4 粗木酢液中の成分変化が比重に与える影響

3.3の結果から、粗木酢液の比重及びpH値と窯内中心部温度との間に相関があることが示された。そこで、比重及びpH値の変動要因を明らかにするため、採取した粗木酢液の成分分析を行った。

図4に窯内中心部温度とガスクロマトグラムでのピーク数及び面積値合計との関係を示す。ピーク数及び面積値合計は、粗木酢液のガスクロマトグラムにおけるピークのうち面積値が1000以上となった成分の数及びその面積値の合計で、それぞれ成分の数及び量の指標とした。

ピーク数及び面積値合計は、どちらも窯内中心部温度の変化に伴い同様の挙動を示した。すなわち、中心部温度が94°Cから183°Cになるとき一旦減少し、その後343°Cまで上昇するのに伴い急増した。

これより、比重が中心部温度約180°Cから増加した理由は、木材の熱分解生成物の種類及びその量の増加によるものであることが示唆された。しかし、180°C以下での比重の挙動は、この結果では説明できず、他の要因の関与が考えられる。

ここで、ガスクロマトグラムで得られたピークのうち、面積値が大きくピーク判別が容易な21成分をGC-MSに

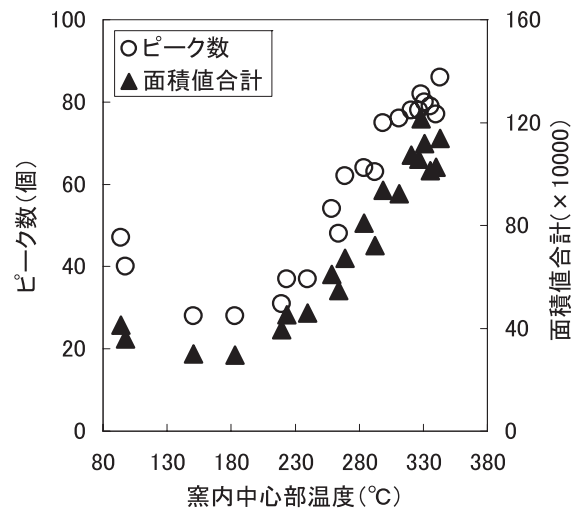


図4 窯内中心部温度とガスクロマトグラムのピーク数及び面積値合計との関係

表1 GC-MSで同定した成分

種類	成分名
有機酸類	酢酸 プロピオン酸 酪酸 ペンタノン酸
フェノール類	フェノール o-クレゾール グアイアコール p-クレゾール m-クレゾール p-エチルグアイアコール 2,6-ジメトキシフェノール 1,2,3-トリメトキシフェノール
その他成分	ジメチルジシクロペンテン ジアセチルフラン 5-メチル-2-フルフラール テトラヒドロフルフリルアルコール 2-ヒドロキシ-3-メチル-2-シクロペンテン-1-オン 4,5-ジメチル-4-ヘキセン-3-オン 1,4-ジメトキシベンゼン 2,6-ジヒドロキシ-4-メトキシアセトフェノン ジエチルムコン酸ジメチルエステル

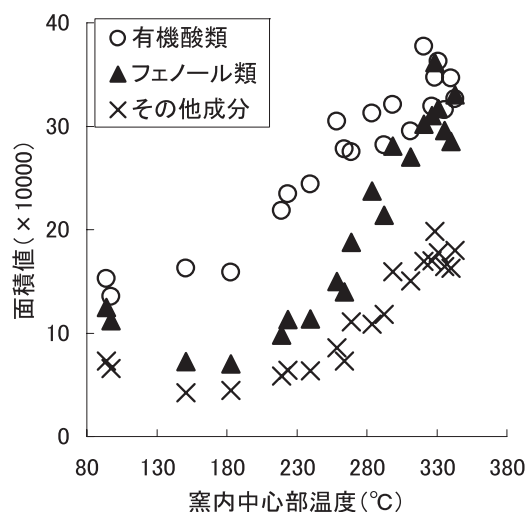


図5 窯内中心部温度と有機酸類、フェノール類及びその他成分の面積値との関係

より同定し、有機酸類、フェノール類及びその他成分に3分類した。同定した成分を表1に示す。また、図5に窯内中心部温度と有機酸類、フェノール類及びその他成分の面積値との関係を示す。面積値は、各分類に含まれる成分の面積値の合計である。

有機酸類、フェノール類及びその他成分の面積値はどれも、図4の面積値合計と同様、中心部温度が約180°Cから増加傾向を示したが、その傾きは、有機酸類及びその他成分に比べフェノール類で大きかった。

同定した21成分のうち特徴的な挙動を示した酢酸、フェノール、o-クレゾール及びグアイアコールについて、窯内中心部温度と各成分の面積値との関係を図6に示す。

4種の成分は、中心部温度の上昇に伴い、ある時点から面積値が増加する傾向を示した。増加し始める温度は、酢酸、フェノール及びグアイアコールが約220°C、o-クレゾールが約260°Cだった。また、増加の傾向は、酢酸が直線的であったのに対し、その他の3成分は指数関数的であった。

以上の結果から、窯内温度の上昇に伴い熱分解が起るとき、生成物の種類が増加するだけでなく、それぞれの成分の量も増加していることが明らかとなった。また、有機酸類は主にセルロース、ヘミセルロースの、フェノール類はリグニンの熱分解により生成される<sup>2)</sup>ことから、各成分の増加の傾向は、窯内におけるセルロース、ヘミセルロース及びリグニンの分解の挙動を示していると考えられる。

### 3.5 粗木酢液中の成分変化がpH値に与える影響

図7に窯内中心部温度と有機酸類、フェノール類及びその他成分の構成比率との関係を示す。構成比率は、各分類に含まれる成分の面積値の合計を、図3で示した面積値合計で割り、百分率で表したものである。

有機酸類の構成比率は、窯内中心部温度が94°Cから151°Cに上昇するとき37.0%から54.3%まで増加し、259°Cまで50.0~55.4%の間で推移した後急減し、343°Cで28.7%となった。フェノール類は23~31%の間で推移し、中心部温度が259°Cから284°Cに上昇するとき僅かに増加傾向を示した。その他の成分は中心部温度の影響をあまり受けず、13~19%の範囲で推移した。

各分類の構成比率の挙動とpH値の挙動(図3)とを併せて考えると、pH値が窯内中心部温度約280°Cから急激に上昇したのは、有機酸類の構成比率の減少が要因として推察できる。しかし、この結果では中心部温度約280°CまでのpH値の減少は説明できず、今後の検討が必要である。

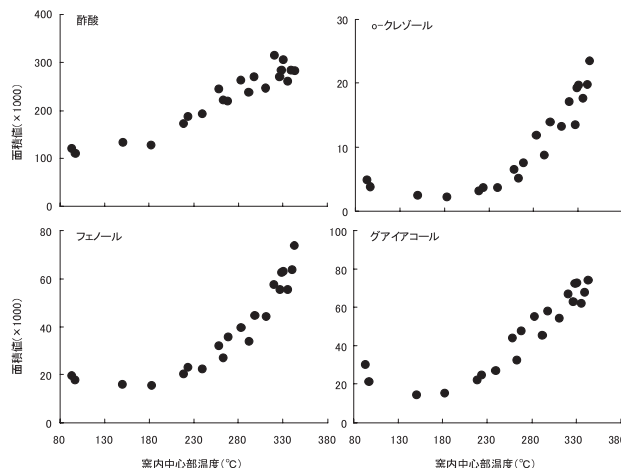


図6 窯内中心部温度と酢酸、フェノール、o-クレゾール及びグアイアコールの面積値との関係

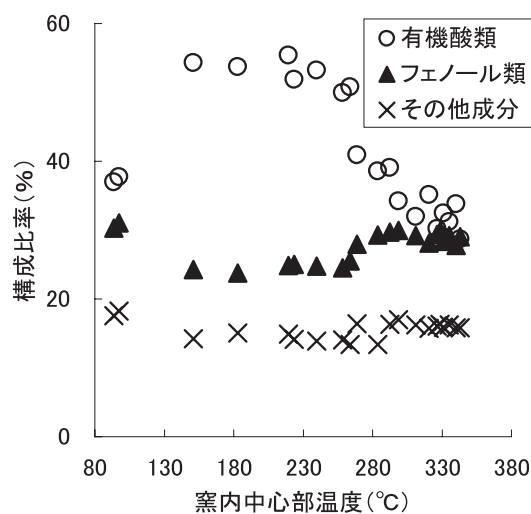


図7 窯内中心部温度と有機酸類、フェノール類及びその他成分の構成比率との関係

## 4 おわりに

岩手大量窯でナラ黒炭を製炭した際に得られる粗木酢液について、窯内部、排煙口、煙突内及び外気の温度と粗木酢液の生成速度、比重及びpH値との関係について調査した。また、粗木酢液の成分分析を行い、成分の変化が比重、pH値に与える影響について解析した。結果を以下に示す。

- (1) 粗木酢液の生成速度は煙突内と外気との温度差が大きいほど粗木酢液の収量が増えることが確認された。
- (2) 粗木酢液の比重は窯内中心部温度約180°Cから増加した。
- (3) pH値は窯内中心部温度の上昇につれ低下し、中心部温度約280°Cで極小値を示したのち上昇した。
- (4) 中心部温度約180°C以上では、温度の上昇とともに粗木酢液中の成分の量及び種類が増加した。
- (5) 有機酸類の構成比率は、窯内中心部温度約260°Cか

ら急減した。

以上の結果から、粗木酢液の比重及びpH値は窯内中心部温度によって大きく変化することが明らかとなった。また、比重の挙動には熱分解生成物の量及びその種類の増加が、pH値には有機酸類の構成比率が影響していることが示唆された。

これにより、木酢液製造にあたっての指標のひとつに窯内中心部温度を利用できる可能性が示された。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、成分分析についてご指導頂いた秋田県立大学木材高度加工研究所谷田貝充克教授、渋谷栄博士、並びに木酢液採取試験に快くご協力頂いた北部産業株式会社佐々木松一社長及び新田徳男氏へ深く感謝致します。

## 引用文献

- 1) 東野孝明, 柴田晃, 谷田貝充克 (2005) 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. 木材学会誌 **51**: 180-188.
- 2) 飯田俊平, 堀啓映子, 谷田貝充克, Gustan Pari (2004) 木材成分の熱分解温度と木酢液の成分組成について. 第54回日本木材学会大会研究発表要旨集: p670.
- 3) 城代進 (1968) 燻煙香料に関する研究 (第1報) 木酢液の溶剤抽出物. 日本食品工業学会誌 **15**: 335-340.
- 4) 嘉村 耕 (1967) 製炭の生産性向上に関する試験 (1) 木酢液の採取方法試験. 岩手県林業試験場業務報告 **19**: 283-288.
- 5) 駒形 修, 本山直樹 (2004) 各種市販及び自家製木酢液・竹酢液の主要成分と抗菌活性. 環動 **15**: 83-94.
- 6) 栗山旭 (1979) 木材の炭化過程に関する研究. 林試研報 **304**: 7-76.
- 7) 松井直之, 大平辰朗, 溝口忠, 鈴木重好, 谷田貝充克 (2002) 木酢液の有効利用技術 (4) 異なった生成温度における機能性の変化. 第52回日本木材学会大会研究発表要旨集: p386.
- 8) 大矢信次郎, 一ノ瀬幸久, 小坂信行 (2003) 木炭及び木酢液の新用途開発. 長野県林業総合センター研究報告 **17**: 29-39.
- 9) 林野庁経営課特用林産対策室 (2003) H14特用林産物需給表: p70.
- 10) 林野庁経営課特用林産対策室 (2005) H16特用林産基礎資料: P107.
- 11) 佐々木健二, 谷田貝充克 (2001) 木酢液のケナフ (*Hibiscus cannabinus* L.) に対する発芽及び生長促進作用—アグロフォレストリー荒川村プロジェクト試験報告その1—. 第51回日本木材学会大会研究発表要旨集: p632.
- 12) 柴本武夫, 栗山旭 (1952) 木材炭化. 朝倉書店, 東京.
- 13) 高木茂, 松瀬收司 (2004) 機能性木炭の生産・利用の検討と木酢液の品質安定化に関する試験. 長野県林業総合センター業務報告: 56-59.
- 14) 高木茂, 松瀬收司 (2005) 機能性木炭の生産・利用の検討と木酢液の品質安定化に関する試験. 長野県林業総合センター業務報告: 74-75.
- 15) 谷内博規 (2006) 気温の変化が粗木酢液の収量, 品質へ与える影響. 岩手県林業技術センター研究報告 **14**: 25-29.
- 16) 上原徹, 堀尾義明, 古野毅, 城代進 (1993) 種子植物に対する木酢液の発芽, 生長促進作用. 木材学会誌 **39**: 1415-1420.
- 17) 谷田貝充克, 雲林院源治 (1987) 炭化副産物に関する研究 (第3報) 木酢液の植物種子に対する発芽・生長促進作用. 木材学会誌 **33**: 521-529.
- 18) 谷田貝充克, 雲林院源治, 大平辰朗 (1988) 炭化副産物に関する研究 (第4報) 木酢液の成分. 木材学会誌 **34**: 184-188.
- 19) 谷田貝充克, 雲林院源治 (1989) 炭化副産物に関する研究 (第5報) 木酢液成分及びその関連化合物の植物種子に対する発芽・生長制御作用—酸及び中性物質について. 木材学会誌 **35**: 564-571.
- 20) 谷田貝充克, 雲林院源治 (1989) 炭化副産物に関する研究 (第6報) 木酢液成分及びその関連化合物の植物種子に対する発芽・生長制御作用—アルコール及びフェノール類について. 木材学会誌 **35**: 1021-1028.
- 21) 谷田貝光克, 山家義人, 雲林院源治 (1991) 簡易炭化法と炭化生産物の新しい利用. p43-44, 財団法人 林業科学技術振興所, 東京.