

木質系バイオマスの炭化生成物の調製と分析

茶殻および茶葉の酢液・タールの分析

松井 隆尚¹⁾・松下 洋一²⁾・菅本 和寛³⁾・角石 衛⁴⁾

Preparation and Analysis of Carbonization Products from Wood Biomass :Analysis of Vinegars and Tars from Tea (*Camellia sinensis* L.) Leaf

Takanao MATSUI, Yoh-ichi MATSUSHITA, Kazuhiro SUGAMOTO, Mamoru KAKUISHI

Abstract

Tea materials (used tea leaf-A, used tea leaf-B and leaf) were carbonized at 400 °C for 1 h under nitrogen atmosphere. The material balance of carbonization products (charcoal, vinegar liquid and tar) prepared from each tea material was determined, respectively.

The vinegars from tea materials were all alkaline solutions (pH=8.1~9.1). The constituents of vinegar and tar were determined by gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS). The vinegars from tea materials (used tea leaf-A and tea leaf) contained 57 compounds such as alcohols, carboxylic acids, furans, phenols, and nitrogen-contained compounds. The tars from tea materials (used tea leaf-A and tea leaf) contained 83 compounds such as alcohols, ketones, furans, phenols, alkanes, aromatic hydrocarbons, and nitrogen-contained compounds.

Key words:

Carbonization, Charcoal, Vinegar, Tar, Tea (*Camellia sinensis* L.)leaf, Used tea leaf

1. 緒言

当研究室では、木質バイオマスの化学的利用を目的とし、スギ、マツ、タケ等の材部およびスギの樹皮・葉の炭化によって生成する炭化物、木酢液および木タールについて研究を行っている¹⁾。

緑茶は茶葉(*Camellia sinensis* L.)の熱水抽出により得

られる日本の伝統的な飲料である。近年、缶やボトルに入った飲料茶が工場で、商業的に生産され、その生産量は逐年増加し、それに伴い残渣として茶殻の処理が問題となっている。茶殻をバイオマス資源と見なし、炭化反応により生成される炭化物^{2, 3)}、木酢液(酢液)⁴⁾、木タール(タール)⁵⁾および木ガス⁶⁾の研究も行われている。

炭化反応時に生成する酢液は着色した水溶液で、アルコール類、ケトン類、カルボン酸類、フェノール類、フラン類等の多種多様な成分を含有しており、抗菌性^{7, 8)}、抗酸化性等の機能性があり、農薬補助剤⁹⁾、殺虫

1) 宮崎大学工学部物質環境化学科教授

2) 宮崎大学工学部物質環境化学科准教授

3) 宮崎大学工学部物質環境化学科助教

4) 宮崎大学大学院工学研究科物質環境化学専攻院生

剤¹⁰⁾、忌避剤¹¹⁾および悪臭の除去等に幅広く活用されている。一方、炭化反応時に生成するタールは着色した有機液体で、酢液よりも有機成分の種類・含有量が多く、殺菌性および独特の薫香性があり、鳥獣忌避剤¹²⁾および燃料¹³⁾等に利用されている。酢液およびタールは原料や製造方法の違いにより性状や成分組成が異なり、有効利用するにはこれらの性質を知る必要がある。

本研究では、茶殻および茶葉を窒素雰囲気下で炭化反応を行った。炭化生成物(炭化物、酢液、タール)の物質収支および茶殻および茶葉の酢液およびタールの成分分析を行い、スギ材の酢液およびタールと比較した。

2. 実験

2.1 試料

宮崎県産の乾燥した茶(*Camellia sinensis* L.)葉を用いた。茶葉 200 g を 90 °C の蒸留水 8.6 dm³ で 1 分間熱水抽出し、105 ± 3 °C の乾燥器中で一晩乾燥し、茶殻-A を得た¹⁴⁾。ステンレス容器 (30 × 30 cm) に茶葉 300 g および 90 °C の蒸留水 9 dm³ を入れ、上部にジムロート管と温度計を取り付け、マントルヒーターで加熱し、100 °C で 3 時間熱水抽出した。放冷後、吸引濾過し熱水抽出残渣を得た。この熱水抽出を合計 3 回行った後、105 ± 3 °C の乾燥器中で一晩乾燥し、茶殻-B を得た。茶殻および茶葉はウィレー型粉砕機でおがくず状にした。ふるいを用いてメッシュ 10 - 115 の大きさに分け、105 ± 3 °C の乾燥器中で一晩乾燥した。乾燥後、試料は含水率を一定に保つためデシケーターの中で保存した。

2.2 試料のホロセルロースとリグニンの分離

亜塩素酸塩法改良法¹⁵⁾に従い、次の操作によりリグニンを分解・除去し、ホロセルロースを得た。茶葉をソックスレー抽出器で 12 時間メタノール抽出した。メタノール抽出した試料 2.5 g と 0.2 M 酢酸緩衝液 150 cm³ を 300 cm³ 三角フラスコに入れた。次いで、亜塩素酸ナトリウム 1 g および氷酢酸 0.2 cm³ を加え、湯浴中(設定温度 70-80 °C)で 1 時間加熱した。1 時間後、冷却することなく亜塩素酸ナトリウム 1 g と氷酢酸 0.2 cm³ を加えて湯浴中で 1 時間加熱した。この操作を 4 回行い放冷した。放冷後、吸引ろ過し、蒸留水 500 cm³ およびアセトン 50 cm³ で洗浄しホロセルロース 1.56 g を得た。

Klason 法に従い、次の操作により Klason リグニンを

得た。メタノール抽出した茶葉 2 g と 1%水酸化ナトリウム水溶液 100 cm³ を 200 cm³ 三角フラスコに入れ、三角フラスコ上部にジムロート管を付け、油浴中(設定温度 110-120 °C)で 1 時間アルカリ抽出した。抽出後、吸引ろ過し、ついで 90 °C の蒸留水 300 cm³、10%酢酸水溶液 50 cm³、90 °C の蒸留水 300 cm³ で順次吸引ろ過した。アルカリ抽出した試料 1 g および 72%硫酸 15 cm³ を 100 cm³ ビーカーに入れ、室温に 4 時間静置した。4 時間後、ビーカーの内容物を蒸留水 560 cm³ で洗い流しながら、1 dm³ ビーカーに移し、4 時間煮沸し放冷した。放冷後、吸引ろ過し、90 °C の蒸留水 500 cm³ で洗浄し、Klason リグニン 0.94 g を得た。

2.3 炭化生成物の調製

試料の炭化は、既報に従い¹⁾、炉心管出口に冷却浴とリーピヒ冷却器を持つ受け器を接続した炭化用電気炉装置を用いて行った。試料は燃焼ポート(20 mm × 12 mm × 150 mm)に約 25 g を詰め炉心管中央に置いた。窒素気流中(約 20 cm³min⁻¹)下に 200 °C/h で炭化温度 400 °C まで上昇して、その炭化温度で一定時間保持後冷却する方法で炭化を行った。炭化の間に流出する酢液・タールを受け器に集め、遠心分離して上層の酢液とタールにそれぞれ分離した。炉心管内部に付着するタールはアセトンに溶解し、減圧下にアセトンを留去して集め、受け器に捕集したタールと合わせて収量とした。得られた酢液およびタールは冷蔵庫で保管した後、各種分析の試料とした。

2.4 酢液の pH 測定

茶殻および茶葉から調製した酢液を、pH 測定器 F-13 (株式会社堀場製作所)の電極の先端に浸して pH 測定を行った。

2.5 酢液およびタールの成分分析

茶殻-A、茶殻-B および茶葉から調製した酢液およびタールを、GC-MS による成分分析に用いた。GC-MS 分析はガスクロマトグラフ質量分析計(GCMS-QP2010, (株)島津製作所製)を使用して行った。ポリエチレングリコール修飾キャピラリーカラム DB-WAX (0.25 mm I.D. × 25 m, エス・ジー・イー・ジャパン(株)製)を分析に使用した。酢液は蒸留水で、タールはアセトンで希釈し、メンブレンフィルター (0.45 μm) で濾過したのち 1 μL を GC-MS 測定に使用した。GC-MS クロマトグラムの各ピークのマスフラグメントをシミラリティ検索し、成分を推定し、その化合物を分析標品 (Fig.1, 100

種類)とした。成分の同定は試料成分と分析標品のリテンションタイムおよびマスフラグメントの一致により行い、また絶対検量線法を利用して定量分析した。

GC conditions: Capillary column: DB-WAX (0.25 mm I.D. × 25 m, J & W Scientific). Column conditions: 40 °C (0-1 min), 40-245 °C (10 °C/min, 1-21.5 min), 245 °C

(21.5-40 min). Injector temperature: 250 °C. Carrier gas: He. Column flux: 3.00 cm³/min. Split ratio: 1/40.

MS conditions: Interface temperature: 250 °C. Ion source temperature: 200 °C. Scan time conditions: 1.5-4.0 min

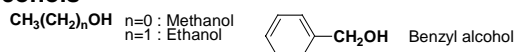
(12.00-250.00 m/z), 6.0-40.0 min (41.00-350.00 m/z).

3. 結果および考察

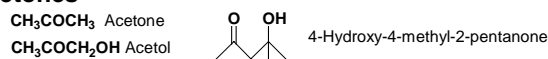
3.1 炭化生成物の物質収支および試料の構成成分の分析

茶殻-A、茶殻-B および茶葉を炭化反応し、得られた炭化生成物 (炭化物、酢液、タール) の物質収支を Table 1 に示す。炭化物の収率は、茶殻および茶葉で 44% となりスギ材の 39% に比べ高い収率となった。酢液の

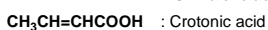
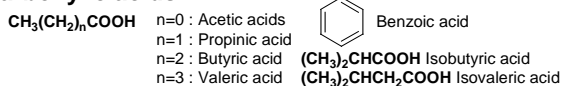
Alcohols



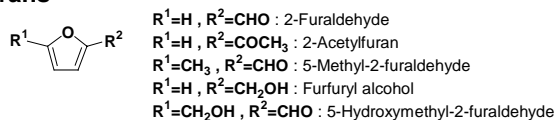
Ketones



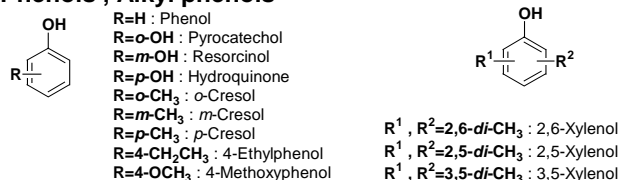
Carboxylic acids



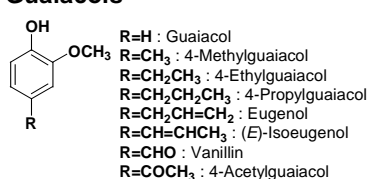
Furans



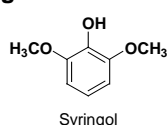
Phenols, Alkyl phenols



Guaiacols

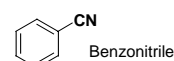
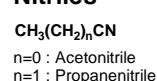


Syringols

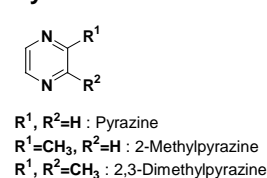


Nitrogen-contained compounds

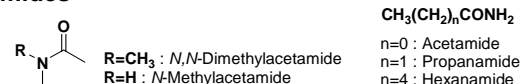
Nitriles



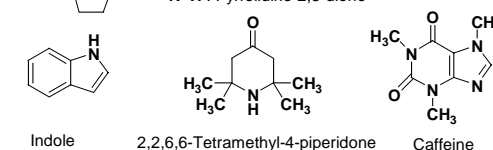
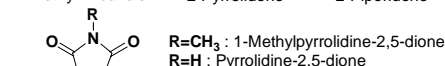
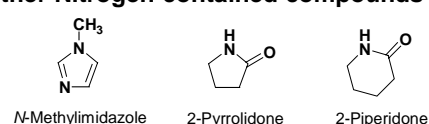
Pyrazines



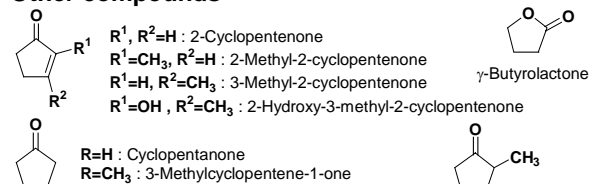
Amides



Other Nitrogen-contained compounds



Other compounds



Aromatic hydrocarbons

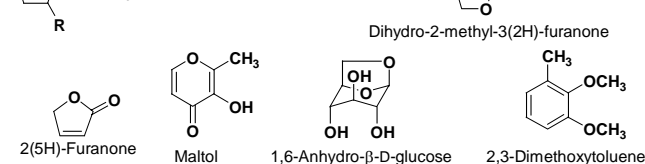
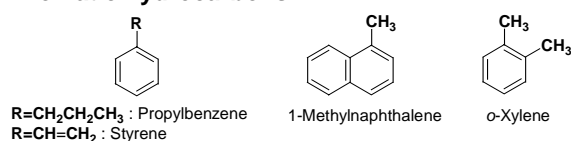


Fig.1. Standard compounds for determination of constituents of vinegars and tars from Tea materials and Sugi wood.

収率は、茶殻および茶葉で約 20%となりスギ材の 35% に比べ低く、またタールの収率は茶殻および茶葉でそれぞれ 18, 15%となりスギ材の 9%に比べ高い収率となった。

木材の熱分解を行う温度範囲はヘミセルロースでは 180~300 °C、セルロースでは 240~400 °C、リグニンでは 280~550 °C とされている^{16,17)}。炭化温度 400 °C においては、ヘミセルロースとセルロースがほぼ炭化物、留出液（酢液とタール）およびガスに熱分解されていると思われる。従って、酢液の収率は試料中に含まれるホロセルロース量に影響され(Table 2)、茶葉酢液で 20%となり、スギ材酢液の 35%に比べて低くなったと考えられる。

3.2 酢液の pH 値

Table 1 Material balance of carbonization products from tea leaf and Sugi wood

Tea material / (g)	Yield / %			
	Charcoal	Vinegar	Tar	Total
Used tea leaf-A (24.75)	44	20	18	82
Used tea leaf-B (24.83)	43	17	16	76
Tea leaf (31.13)	44	21	15	80
Sugi wood (12.70)	39	35	9	83

a) Water content of the used teal leaf-A: 1.5%, used tea leaf-B: 1.8%, tea leaf: 1.5%, Sugi wood: 1.6%.

Table 2 Content of hollocellulose and Klason lignin from tea leaf and Sugi wood

Sample	Hollocellulose / wt.%	Klason lignin / wt.%
Tea leaf	35.8	6.7
Sugi wood	76.9	28.5

スギ材酢液(pH=2.2)は酸性を示したのに対し、茶殻酢液-A (pH=8.1)、茶殻酢液-B (pH=9.1)および茶葉酢液 (pH=8.4)は塩基性を示した。

3.3 酢液の成分分析

茶殻-A、茶殻-B および茶葉から調製した酢液を GC-MS を用いて成分分析し、各成分量は絶対検量線法を用いて定量分析した。結果を Table 3 に示す。

スギ材酢液を基準として、定性した 74 種類の化合物について茶殻酢液と茶葉酢液について比較した。茶殻酢液および茶葉酢液はアルコール類、ケトン類、カルボン酸類、フェノール類、アルキルフェノール類、グ

アイアコール類、含窒素化合物および他の化合物を含有していた。中でも、含窒素化合物はスギ材酢液にほとんど含まれず、茶殻酢液および茶葉酢液の特徴である。その含窒素化合物はカフェインを主とし、ニトリル類、ピリジン類、ピラジン類、ピロール類、アミド類および他の化合物である。カフェインは昇華温度が 178 °C であるため、炭化反応時に試料から昇華して、酢液中に凝縮すると思われる。茶葉を熱水抽出した茶殻から調製した酢液中のカフェインの含有量が少ないのは、熱水抽出によりカフェインが溶出したからだと考えられる。スギ材酢液の主成分 (酢液 1 kg 当り 1 g 以上の含有成分) はメタノール、アセトール、酢酸およびピロカテコールであり、これに対し茶殻酢液はメタノールおよび酢酸、茶葉酢液はメタノール、酢酸、ピロカテコール、ヒドロキノン、アセトニトリルおよびカフェインであった。茶殻酢液および茶葉酢液はカルボン酸類のうち、酢酸を主として含有するが、プロピオン酸、酪酸、吉草酸とその異性体をほとんど含有せず、フラン類では 2-アセチルフランとフルフリルアルコールを含有するが、2-フルアルデヒドとその誘導体をほとんど含有しなかった。また、フェノール類ではフェノール、ピロカテコールおよびヒドロキノン含有するが、グアイアコール類をほとんど含有していなかった。

スギ材 Klason リグニンの炭化反応により得た酢液の成分分析から、ピロカテコールとグアイアコール類はリグニンから生成すると報告されている¹⁶⁾。炭化試料中の Klason リグニン量はスギ材で 29%、茶葉で 7% となり、スギ材の方が多く、グアイアコール類は Klason リグニン量と対応した関係が見られた。しかし、ピロカテコールは関係が見られないことから、リグニン以外の熱分解物が考えられる。タバコの葉の熱分解物からピロカテコールが多く生成することが報告されている¹⁸⁾。樹皮や葉には材に比べタンニン類を多く含み、さらに茶葉にはカテキン類も多く含むことが知られており、このことから、茶葉酢液中のピロカテコールはカテキン類およびタンニン類からも生成されることが考えられる。また、茶葉を熱水抽出した茶殻酢液中のピロカテコールの含有量が少ないのは、熱水抽出によりカテキン類およびタンニン類が溶出したからだと考えられる。

Table 3 Determination of constituents of vinegars from tea materials and Sugi wood

Group	Compound	Amount / mg kg ⁻¹			
		Used tea leaf-A	Used tea leaf-B	Tea leaf	Sugi wood
Alcohols	Methanol	5435	9365	6258	1582
	Ethanol	5	74	23	2
	Benzyl alcohol	20	15	34	0
	Total	5460	9454	6315	1584
Ketones	Acetone	255	765	520	65
	Acetol	488	131	658	9589
	Total	743	896	1178	9654
Carboxylic acids	Acetic acid	10461	1447	10280	6535
	Propanoic acid	0	0	0	806
	Isobutyric acid	1	0	2	12
	Butyric acid	0	0	0	150
	Isovaleric acid	0	0	0	7
	Valeric acid	46	0	40	9
	Crotonic acid	0	0	0	124
	Benzoic acid	0	0	0	128
	Total	10508	1447	10322	7771
Furans	Furfural	6	79	0	851
	2-Acetylfuran	81	158	72	74
	Tetrahydrofurfuryl alcohol	0	0	0	194
	5-Methylfurfural	3	23	6	122
	Furfuryl alcohol	666	598	696	498
	5-Hydroxymethylfurfural	0	0	0	71
	Total	756	858	774	1810
Phenols	Phenol	396	7	861	197
	Pyrocatechol	1208	0	1875	1750
	Hydroquinone	514	0	1104	818
	Resorcinol	1	0	1	0
		2119	7	3841	2765
Alkyl phenols	<i>o</i> -Cresol	8	7	14	33
	<i>m</i> -Cresol	7	0	13	34
	<i>p</i> -Cresol	36	86	12	29
	2,6- Xylenol	0	0	0	6
	4-Ethylphenol	11	0	10	3
	Total	62	93	49	105
Guaiacols	Guaiacol	72	59	121	884
	4-Methylguaiacol	4	4	3	361
	4-Ethylguaiacol	0	7	2	186
	4-Propylguaiacol	0	0	0	40
	Eugenol	0	0	0	90
	(<i>E</i>)-Isoeugenol	0	0	0	92
	Vanillin	1	0	0	92
	4-Acetylguaiacol	0	21	0	182
	Total	77	91	126	1927
Syringols	Syringol	59	0	77	0
Nitrogen-contained compounds					
Nitriles	Acetonitrile	957	2587	1805	0
	Propanenitrile	0	0	0	0

	Benzonitrile	0	0	0	0
	Total	957	2587	1805	0
Pyridines	Pyridine	168	453	189	6
	2-Methylpyridine	95	192	88	0
	3-Methoxypyridine	24	17	13	0
	2-Aminopyridine	35	173	32	0
	3-Hydroxy-2-methylpyridine	173	596	140	0
	3-Hydroxypyridine	958	2041	529	57
	Total	1453	3472	991	63
Pyrazines	Pyrazine	101	372	87	0
	2-Methylpyrazine	197	658	204	0
	2,3-Dimethylpyrazine	26	69	27	0
	Total	324	1099	318	0
Pyrroles	Pyrrole	242	331	355	0
	2-Acetylpyrrole	44	71	49	9
	Total	286	402	404	9
Amides	<i>N,N</i> -Dimethylacetamide	506	607	560	0
	Acetamide	965	2740	763	0
	Propionamide	80	378	69	0
	Hexanamide	26	27	37	0
	<i>N</i> -Methylacetamide	65	128	36	0
	Total	1642	3880	1465	0
Other Nitrogen-contained compounds					
	<i>N</i> -Methylimidazole	17	91	2	0
	1-Methylpyrrolidine-2,5-dione	33	68	36	0
	2-Pyrrolidone	675	3791	561	10
	2-Piperidone	83	436	68	0
	Indole	60	21	70	0
	Pyrrolidine-2,5-dione	48	352	209	42
	Caffeine	1179	0	2606	0
	Total	2095	4759	3552	52
Other compounds	Cyclopentanone	141	331	172	221
	3-Methylcyclopentanone	0	0	0	4
	Dihydro-2-methyl-3(2 <i>H</i>)-furanone	22	0	29	0
	2-Cyclopentenone	19	249	35	710
	2-Methyl-2-cyclopentenone	53	189	49	109
	3-Methyl-2-cyclopentenone	56	225	52	78
	γ -Butyrolactone	163	104	195	183
	2(5 <i>H</i>)-Furanone	0	0	0	438
	Maltol	0	0	0	194
	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentenone	69	291	48	852
	1,6-Anhydro- β -D-glucose	0	0	0	883
	Total	523	1389	580	3672
	Total	27064	30434	31797	29412

3.4 タールの成分分析

茶殻-A、茶殻-B および茶葉から調製したタールを GC-MS を用いて成分分析し、各成分量は絶対検量線法を用いて定量分析した。結果を Table 4 に示す。

スギ材タールを基準として、定性した 99 種類の化合物

について茶殻タールおよび茶葉タールについて比較した。茶殻タールおよび茶葉タールはアルコール類、ケトン類、フラン類、フェノール類、アルカン類、芳香族炭化水素、含窒素化合物および他の化合物を含有していた。中でも、アルカン類、芳香族炭化水素および

含窒素化合物はスギ材タールにほとんど含有せず、茶殻酢液・茶葉酢液と同様、茶殻タール・茶葉タールの特徴である。その含窒素化合物はカフェインを主とし、ニトリル類、ピリジン類、ピラジン類、ピロール類、アミド類および他の化合物が含まれていた。スギ材タールの主成分（タール1 kg 当り 2 g 以上の含有成分）は、アセトール、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、酢酸、2-フルアルデヒド、フルフリルアルコール、フェノール、ピロカテコール、グアイアコール、4-メチルグアイアコール、4-エチルグアイアコール、4-プロピルグアイアコール、オイゲノール、(E)-イソオイゲノール、4-アセチルグアイアコール、2-シクロペンテン-1-オン、シクロテンおよび 1,6-アンヒドロ-β-D-グルコピラノー

スであった。これに対し、茶殻タール-A および茶葉タールのスギ材タールと共通の主成分は、フェノール、ピロカテコールおよびヒドロキノンの 3 成分であった。また、茶殻タール-A および茶葉タールの主成分は 3 成分に加えてヘネイコサン、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、トルエン、3-ピリジノール、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリドン、2-ピロリジノンおよびカフェインであった。

フェノール類では茶殻タールおよび茶葉タールはスギ材タールに比べ含有量が全体的に多く、グアイアコール類では含有量が全体的に少なかった。これらの結果は茶殻酢液および茶葉酢液にグアイアコール類がスギ材酢液に比べ少ない結果と一致した。

Table 4 Determination of constituents of tars from tea materials and Sugi wood

Group	Compound	Amount / mg kg ⁻¹			
		Used tea leaf-A	Used tea leaf-B	Tea leaf	Sugi wood
Alcohols	Benzyl alcohol	97	0	90	0
Ketones	Acetol	0	0	0	11688
	4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone	1867	5281	1221	8918
	Total	1867	5281	1221	20606
Carboxylic acids	Acetic acid	0	0	0	4688
	Propanoic acid	0	0	0	1518
	Isobutyric acid	0	0	0	39
	Butyric acid	0	0	0	311
	Isovaleric acid	0	0	0	42
	Valeric acid	0	0	86	65
	Crotonic acid	0	0	26	209
	Tiglic acid	0	0	19	0
	Benzoic acid	0	0	0	660
	Total	0	0	131	7532
Furans	2-Furaldehyde	0	0	0	3867
	2-Acetylfuran	0	0	0	502
	Tetrahydrofurfuryl alcohol	0	0	0	676
	5-Methyl-2-furaldehyde	0	0	0	765
	Furfuryl alcohol	669	979	654	5933
	5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde	14	0	0	219
Total	683	979	654	11962	
Phenols	Phenol	4648	7962	12481	2868
	Pyrocatechol	8231	0	17043	13700
	Hydroquinone	4991	698	17684	1386
	Resorcinol	270	0	380	0
	Total	18140	8660	47588	17954
Alkyl phenols	<i>o</i> -Cresol	499	1412	1219	1207
	<i>m</i> -Cresol	363	435	970	1818
	<i>p</i> -Cresol	383	484	994	1727
	2,6- Xylenol	56	223	135	159
	2,5-Xylenol	0	0	0	861
	4-Ethylphenol	61	2723	159	165

	4-Methoxyphenol	7	0	0	29
	Total	1369	5277	3477	5966
Guaiacols	Guaiacol	383	744	452	8238
	4-Methylguaiacol	64	201	85	6675
	4-Ethylguaiacol	152	338	226	5587
	4-Propylguaiacol	59	96	94	2800
	Eugenol	0	0	0	3081
	(<i>E</i>)-Isoeugenol	49	374	136	9353
	Vanillin	8	0	0	611
	4-Acetylguaiacol	54	0	67	2010
	Total	769	1753	1060	38355
Syringols	Syringol	305	0	658	0
Alkanes	Decane	917	2301	1763	0
	Undecane	488	1718	989	0
	Dodecane	613	2373	1160	11
	Tridecane	834	2453	1672	0
	Tetradecane	897	2674	1846	0
	Pentadecane	1182	4129	2326	0
	Hexadecane	899	2984	1601	0
	Heptadecane	316	1204	529	0
	Octadecane	391	1813	610	0
	Nonadecane	694	2189	1005	39
	Icosane	944	3528	1530	17
	Henicosane	1266	5049	2035	0
	Docosane	1333	4643	2187	0
	Tricosane	2078	7902	3302	0
	Tetracosane	2044	8444	3213	0
	Total	14896	53404	25768	67
Aromatic hydrocarbons					
	Toluene	6874	36168	10217	0
	Ethylbenzene	545	114	1168	0
	<i>m</i> -Xylene	96	253	214	0
	<i>o</i> -Xylene	114	353	229	58
	Propylbenzene	164	407	304	0
	Styrene	332	1438	585	8
	1-Methylnaphthalene	41	108	71	42
	Total	8166	38841	12788	108
Nitrogen-contained compounds					
Nitriles	Propanenitrile	139	729	232	0
	Benzonitrile	95	190	277	0
	Total	234	919	509	0
Pyridines	Pyridine	268	820	433	0
	2-Methylpyridine	472	1636	842	0
	3-Methoxypyridine	50	28	55	0
	2-Aminopyridine	0	926	603	0
	3-Hydroxy-2-methylpyridine	905	3384	874	86
	3-Hydroxypyridine	2070	4020	2388	9
	Total	3765	10814	5195	95
Pyrazines	Pyrazine	0	118	27	0
	2-Methylpyrazine	152	597	53	0
	2,3-Dimethylpyrazine	0	0	68	0

	Total	152	715	148	0
Pyrroles	Pyrrole	739	3529	1284	0
	2-Acetylpyrrole	98	352	95	130
	Total	837	3881	1379	130
Amides	<i>N,N</i> -Dimethylacetamide	206	322	446	0
	Acetamide	803	2907	1541	0
	Propionamide	141	537	259	16
	Hexanamide	42	547	79	28
	<i>N</i> -Methylacetamide	0	0	230	0
	Total	1192	4313	2555	44
Other Nitrogen-contained compounds					
	2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidone	2584	117	4135	0
	<i>N</i> -Methylimidazole	41	298	141	39
	1-Methylpyrrolidine-2,5-dione	149	277	327	0
	2-Pyrrolidone	3034	10720	5228	0
	2-Piperidone	510	0	1067	153
	Indole	1593	4706	2727	0
	Pyrrolidine-2,5-dione	396	437	480	153
	Caffeine	9158	0	35059	0
	Total	17465	16555	49164	345
Other compounds	Cyclopentanone	313	1507	525	1014
	3-Methylcyclopentanone	19	102	20	41
	2-Cyclopentenone	179	0	100	2976
	2-Methyl-2-cyclopentenone	282	1362	596	933
	3-Methyl-2-cyclopentenone	496	1461	755	686
	γ -Butyrolactone	279	121	640	581
	2(5 <i>H</i>)-Furanone	126	352	163	1032
	2,3-Dimethoxytoluene	0	0	0	272
	Maltol	0	0	0	333
	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentenone	336	1005	0	3073
	1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose	0	0	0	2907
	Total	2030	5910	2799	13848
	Total	71967	157302	161947	117012

まとめ

- 茶殻および茶葉の炭化生成物の物質収支はスギ材の炭化生成物に比べ、炭化物とタールの収率が多く、酢液の収率が少なかった。
- スギ材酢液(pH=2.2)で酸性を示したのに対し、茶殻酢液-A(pH=8.1)、茶殻酢液-B(pH=9.1)および茶葉酢液(pH=8.4)で塩基性を示した。
- 茶殻酢液および茶葉酢液はアルコール類、カルボン酸類、フラン類、フェノール類、含窒素化合物および他の化合物の 57 種類を含有していた。
- 茶殻酢液-A および茶葉酢液の主成分は、メタノール、酢酸、ピロカテコールおよびカフェインであった。
- 茶殻酢液および茶葉酢液はスギ材酢液にほとんど含有しない含窒素化合物を含まれていた。
- 茶殻タールおよび茶葉タールはアルコール類、ケトン類、フラン類、フェノール類、アルカン類、芳香族炭化水素、含窒素化合物および他の化合物の 83 種類を含有していた。
- 茶殻タール-A および茶葉タールの主成分はフェノール、ピロカテコール、ヒドロキノン、ヘンイコサン、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、トルエン、3-ヒドロキシピリジン、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリドン、2-ピロリドンおよびカフェインであった。
- 茶殻および茶葉のタールはスギ材タールにほとんど含有しない含窒素化合物、アルカン類および芳香族炭化水素を含まれていた。

参考文献

- 1) この報文を、“樹木バイオマスの有機化学資源としての利用研究の第38報とする”。第37報: 松井隆尚、松下洋一、菅本和寛、角石衛、宮崎大学工学部紀要、**37**、57 - 63 (2008)。
- 2) A. Nakanishi, M. Tamai, N. Kawasaki, T. Nakamura, M. Araki, S. Tanada, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **255**, 59 - 63, (2002)。
- 3) D. K. Singh, J. Lal, *Indian J. Environ. Health*, **34**, 108 - 113, (1992)。
- 4) M. Sakasegawa, M. Yatagai, *J. Wood. Sci.*, **51**, 73 - 76, (2005)。
- 5) D. Guellue, *Energy Sources*, **25**, 753 - 765, (2003)。
- 6) A. Demirbas, *Fuel*, **80**, 1885 - 1891, (2001)。
- 7) 松木伸浩、三田村敏正、土井則夫、日本蚕糸学雑誌、**67**、143 - 145 (1998)。
- 8) S. Inoue, T. Hata, Y. Imamura, D. Meier, *Wood Res.* **87**, 34 - 36 (2000)。
- 9) 森田恭充、林直人、新井真澄、植物防疫、**60**、130 - 146 (2006)。
- 10) M. Yatagai, M. Nishimoto, K. Hori, T. Ohira, A. Shibata, *J. Wood Sci.* **48**, 338 - 342 (2002)。
- 11) 谷田貝光克、林業と薬剤、**156**、1 - 7 (2001)。
- 12) K. Orihashi, Y. Kojima, M. Terazawa, *J. For. Res.*, **6**, 191 - 196, (2001)。
- 13) 井田民男、難波邦彦、佐野寛、高温学会誌、**33**、43 - 47 (2007)。
- 14) 山西貞、お茶の科学、裳華房、pp. 154、(1995)。
- 15) 木材科学実験書 II. 化学編、日本木材学会、pp 154 - 156 (1989)。
- 16) 松下洋一、菅本和寛、日高健一、松井隆尚、日本化学会誌、**3**、385 - 391 (2002)。
- 17) 栗山旭、“木材化学(下)”, 右田伸彦、米沢保正、近藤民雄編、共立出版、pp. 61 - 77 (1968)。
- 18) W. S. Schlotzhauer, R. M. Martin, M. E. Snook, R. E. Williamson, *J. Food Chem.*, **30**, 372 - 374 (1982)。