流木木酢液ベンゼン抽出物の燻臭成分とその抗酸化性

宮川雄太[§], 宮川富三雄, 西山由隆*, 村 清司*, 徳江千代子*

開発工事株式会社 茅ヶ崎研究所

*東京農業大学 応用生物科学部 栄養科学科

Antioxidative Smoke Flavor Extraction in Wood Vinegar Prepared from Drift Wood

Yuta Miyakawa[§], Fumio Miyagawa, Yoshitaka Nishiyama*, Kiyoshi Mura* and Chiyoko Tokue*

Kaihatukozi CO., Ltd., chigasaki laboratory, 328-3, Amanuma, Chigasaki-shi, Kanagawa, 253-0004, Japan

*Tokyo University of Agriculture, Faculty of Applied Bioscience, Department of Nutrition,
1-1-1, Sakuragaoka, Setagaya-ku, Tokyo 156-8502, Japan

The purpose of this research is to utilize wood vinegar manufactured from drift wood as a food additive as one of the effective utilization methods, removal of formaldehyde and methanol from wood vinegar recovered from drift wood, and smoke flavors and their antioxidant properties have been examined. Extracted wood vinegar from drift wood with benzene fractionated to acidic, phenolic and neutral Fraction using 5%NaHCO₃ and 5%NaOH. Twenty-three main smoke flavors were identified by GC and GC-MS. Each content of formaldehyde and methanol was 5 ppm or less in any fraction and the content of organic acids were 0.01% or less in any fraction. Phenolic fraction showed most strong antioxidative activity and DPPH radical scavenging activity. Guaiacol derivatives, 2,6-dimethoxyphenol derivatives showed strong antioxidative activity and radical scavenging activity. Wood vinegar using drift wood as a raw material can be manufactured without consuming forest resources compared with conventional wood vinegar. In addition, the smoke flavors extraction from wood vinegar has possibility for application to food as a safer product than conventional wood vinegar. (Received Mar. 3, 2003 ; Accepted Aug. 11, 2003)

木酢液は木炭を製造する際、発生する煙を冷却した赤褐色の水溶性液体である。古くから燻製食品の原料¹⁾²⁾として用いられ、経験的に殺菌作用、防臭効果、抗酸化作用が知られていた。その後学術的な追試により殺菌作用^{3)~5)}、抗酸化作用^{5)~7)}のあることが報告された。

しかし木酢液は殺菌作用、抗酸化作用を示すもののホルムアルデヒド、メタノールが含有されているため⁸⁾⁹⁾、そのまま食品へ利用することは不適切と思われる¹⁰⁾。

クスギ、ナラ等の広葉樹¹¹⁾やスギ、マツ等の針葉樹¹²⁾¹³⁾から製造された木酢液には200種から300種の成分⁵⁾⁸⁾¹²⁾があるとされ、特有な燻臭を有している。

通常、木酢液の原料となる樹木は自生している成木を人の手で伐採しており、近年、自然破壊や環境汚染が深刻化する中、現在の方法で原料を調達していくと、今後、ますます森林破壊が進むと考えられ、伐採した樹木を原料としない木酢液の製造が必要になってくると考えられる。

福島県会津地方の水力発電所ダムに流れてくる流木量は

年間5000~6000 m³になり、その流木から製造される木酢液量は年間約3600 Lにも上る。

流木は水力発電所ダムから水を放流する際、障害となって発電に支障を与えたり、ダムの貯水機能を低下させる原因となる。本来、流木は廃棄物として処理されてきたが、山間部に処分場や処理設備を十分に確保できない等の問題があることから流木の再資源化として木酢液を製造する事を考案した。

そこで本研究では流木木酢液の有効利用の1つとして食品へ利用することを目的に流木木酢液からホルムアルデヒド、メタノールを除去すると共に燻臭成分とその抗酸化性について検討した。

実 験 方 法

1. 材 料

流木木酢液は福島県会津地方の水力発電所ダムに流れてくる流木(ブナ、マツ、スギ)を用いて次の手順で製造した。

流木を天日干しし、一定の長さ(110 cm)に切断後、炭釜(容積5.4 m³)に入れ、釜の温度400℃、煙突80℃に保

〒253-0004 神奈川県茅ヶ崎市甘沼328-3

* 〒156-8502 東京都世田谷区桜丘1-1-1

[§] 連絡先 (Corresponding author), yuta.miyagawa@kaiko.co.jp

持しながら 48 時間煙を採取した。その後しばらく放置して 3 層に分離させ、中間層（粗木酢液）を採取し、6 ヶ月以上静置後、濾過した流木木酢液（pH 2.53, 比重 1.006, 水分 94.9%, ホルムアルデヒド 510 ppm, メタノール 0.19%）を材料とした。

2. 流木木酢液からの抽出と分画法

流木木酢液 100 ml にベンゼン 200 ml を加え、室温にて 30 分間、2 回振とう抽出を行ない、得られた抽出液に無水硫酸ナトリウムを加え、脱水し、無水硫酸ナトリウム除去後、ロータリーエバポレータで冷却器温度 4℃～5℃、減圧下 140～130 mmHg、浴温 50℃ の条件により溶媒除去したものをベンゼン抽出物とし、これをホルムアルデヒド、メタノール分析及び有機酸類分析に供した。また新たに流木木酢液からベンゼン抽出した抽出液に 5% 炭酸水素ナトリウム、5% 水酸化ナトリウムをそれぞれ加えて振とう抽出を行ない、得られた水層に塩酸を加えて酸性にした後、再度等量のベンゼンで室温にて 30 分間、2 回振とう抽出を行ない、同条件で溶媒を除去したものを酸性部、フェノール部、中性部として分画した。

3. ホルムアルデヒドの分析

流木木酢液のベンゼン抽出物に 50% (v/v) エタノール溶液 100 ml を加えて溶解したものを試料とし、アセチルアセトンによる吸光光度法¹⁴⁾によりホルムアルデヒドの残存の有無を確認した。

4. メタノールの分析

流木木酢液のベンゼン抽出物に 99.5% エタノール 100 ml を加えて溶解したものを試料とし、以下の条件で GC 分析を行ないメタノールの残存の有無を確認した。

機器：Shimadzu GC-14B (FID), カラム：Gaskuropak 55 (80～100 mesh, 3 mm×2 m, ジーエルサイエンス), カラム温度：120℃, 注入口温度：250℃, 検出器温度：250℃, キャリアガス：He

5. 有機酸類の分析

流木木酢液のベンゼン抽出物に 50% (v/v) エタノール 100 ml を加えて溶解したものを試料とし、以下の条件で HPLC 分析を行ない、流木木酢液及び残渣と比較した。

機器：島津, LC-10AD, カラム：Shodex RSpak C-811 (8 mm×L500 mm, 昭和電工), カラム温度：40℃, 移動相：3 mmol/L 過塩素酸, 反応液：0.2 mM ブロムチモールブルー含有 15 mM リン酸水素二ナトリウム溶液, 測定波長：445 nm, 流速：移動相 1.0 ml/min, 反応液 1.4 ml/min

6. 燻臭成分の分析及び同定

流木木酢液のベンゼン抽出酸性部、フェノール部、中性部それぞれに 99.5% エタノール 100 ml を加えて溶解したものを試料とし、それぞれの燻臭成分を以下の条件で GC 及び GC-MS 分析に供した。

(1) 機器分析

機器：島津, GC-1700 (FID), カラム：CBP-Hicap (I.D.

0.22 mm×25 m, 島津), キャリアガス：N₂, カラム温度：60℃ から 5℃/min で 200℃ まで昇温, 注入口温度：230℃, 検出器温度：230℃

(2) GC-MS 分析

機器：島津 GC-MS QP-5050A, カラム：DB-WAX (I.D. 0.32 mm×30 m, J&W 社), キャリアガス：He, カラム温度：50℃ から 10℃/min で 220℃ まで昇温, 注入口温度：230℃, 検出器温度：230℃, イオン化電圧 (EI)：70 eV, スキャンレンジ：m/z=29～500

成分の同定は下記に示した標準品を用いて、その保持時間 (t_R) とマスフラグメントの値の一致により行なった。

7. 標準品

(1) フェノール類

フェノール, *o*-クレゾール, *m*-クレゾール, *p*-クレゾール, グアヤコール, マルトール, バニリン, アセトバニロンは和光純薬(株) から, クレオゾール, 4-エチルグアヤコール, 2,6-ジメトキシフェノール, 2,6-ジメトキシ-4-メチルフェノール, アセトシリンゴン, シリンガアルデヒドは東京化成工業(株) から, 4-アリル-2,6-ジメトキシフェノールはアルドリッチ・ジャパン(株) からそれぞれ購入した。

(2) ケトン類

2-シクロペンテン-1-オン, 3-メチル-2-シクロペンテノン, シクロテンはアルドリッチ・ジャパン(株) から購入した。

(3) フラン類

2-フルアルアルデヒド, 2-アセチルフラン, 5-メチルフルラルはアルドリッチ・ジャパン(株) から購入した。

(4) その他

γ -ブチロラクトンは和光純薬(株) から, 2-フォルミルピロールはアルドリッチ・ジャパン(株) からそれぞれ購入した。

8. 抗酸化測定

(1) リノール酸- β -カロテン溶液を用いた抗酸化測定

抗酸化測定は津志田ら¹⁵⁾の方法を一部改良し用いた。すなわち, 0.5 ml の β -カロテン溶液 (10 mg/10 ml クロロホルム), 0.2 ml のリノール酸溶液 (1 g/10 ml クロロホルム), 1.0 ml のツイーン 40 溶液 (2 g/10 ml クロロホルム) をそれぞれ 200 ml の三角フラスコに取り, 窒素ガスでクロロホルムを完全に除去した後, 100 ml の蒸留水を加え溶解し, リノール酸- β -カロテン溶液を作成した。次にこの溶液 45 ml に 4 ml の 0.2 M リン酸緩衝液 (pH 6.8) を加え, 静かに攪拌した後, 4.9 ml を 10 ml 容共栓試験管に分注し, これに 0.1 ml の流木木酢液ベンゼン抽出酸性部, フェノール部, 中性部 (99.5% エタノール溶液) をそれぞれ添加・混合し, すばやく 50℃ の暗所でインキュベートし, 15 分毎に吸光度 (470 nm) を測定し, 15 分後から 45 分後まで吸光度 (470 nm) の減少量を求めた。

また試料溶液の色が測定結果に与える影響を考慮し、リノール酸- β -カロテン溶液の代わりに蒸留水を加えたものを試料ブランクとした。

さらに BHA 溶液 (1 mg/100 ml) を添加し、減少量を求め、次の式より算出された値を抗酸化活性値とした。

抗酸化活性

$$= \frac{\text{試料(15分O. D. - 45分O. D.)} - \text{試料ブランクのO. D.}}{\text{BHA(15分O. D. - 45分O. D.)}}$$

(2) DPPH 法によるラジカル消去能測定

ラジカル消去能測定は寺沢ら¹⁶⁾の方法に準じて測定した。すなわち、2 ml の流木木酢液ベンゼン抽出酸性部、フェノール部、中性部 (99.5% エタノール溶液)、2 ml の 0.1 M 酢酸緩衝液 (pH 5.5)、1 ml の 0.5 mM DPPH/エタノール溶液をそれぞれ 10 ml 容共栓試験管に分注・混合し、混合直後と 30 分後に吸光度 (517 nm) を測定した。

また、試料溶液の色が測定結果に与える影響を考慮し、DPPH ラジカルに関与しない系として 0.5 mM DPPH/エタノール溶液の代わりにエタノールを加えたものを試料ブランクとし、次の式によりラジカル消去能を求めた。

ラジカル消去能(%)

$$= \frac{(\text{コントロール0分O. D.}) - \{(\text{試料30分O. D.} - \text{試料ブランクのO. D.})\}}{\text{コントロール30分O. D.}}$$

×100

実験結果及び考察

1. ホルムアルデヒド及びメタノールの含有量

流木木酢液、ベンゼン抽出物及び残渣についてホルムアルデヒド及びメタノールの含有量を表 1 に示した。

流木木酢液に含有されているホルムアルデヒドは 510 ppm、メタノールは 0.19% であった。ベンゼン抽出物に含有されているホルムアルデヒド及びメタノールはそれぞれ 5 ppm 以下であり、ベンゼン抽出後の残渣にホルムアルデヒドが 400 ppm、メタノールが 0.15% と殆ど残存していた。ベンゼン抽出物中のホルムアルデヒド、メタノールが 5 ppm 以下であった理由はロータリーエバポレーターの冷却器 4℃~5℃、減圧下 140 mmHg~130 mmHg、浴温 50℃ の条件で溶媒除去する事により僅かに移行したホルムアルデヒド、メタノールと一緒に除去されたと考えられる。

表 1 ホルムアルデヒド及びメタノールの含有量

試料	ホルムアルデヒド	メタノール
流木木酢液	510 ^{*1}	0.19 ^{*2}
ベンゼン抽出物	— ^{*3}	— ^{*3}
残渣	400	0.15

*¹ ppm, *² %, *³ 検出せず (検出限界 5 ppm)

尚、抽出に用いたベンゼンは抽出物を濃縮する際、完全に除去するため、抽出物からは検出されなかった。

流木木酢液からホルムアルデヒド、メタノールを除去し、燻臭成分を抽出した精製法の特許¹⁷⁾と同様な結果が得られた。

2. 有機酸類の含有量

流木木酢液、ベンゼン抽出物及び残渣についてそれぞれの有機酸類の含有量を表 2 に示した。

流木木酢液には酪酸が 0.02%、プロピオン酸が 0.13%、酢酸が 2.17%、ギ酸が 0.10% 含有されていた。ベンゼン抽出物の有機酸類の含有量はいずれも 0.01% 以下であり、ベンゼン抽出後の残渣にプロピオン酸が 0.08%、酢酸が 1.73%、ギ酸が 0.08% それぞれ含有され、殆どの有機酸類が残存し、酸臭を有していた。ベンゼン抽出物の有機酸類の含有量が 0.01% 以下であった理由は上記 1 と同様に溶媒除去する際、一緒に除去されたと考えられる。

3. 流木木酢液ベンゼン抽出各画分の燻臭成分

ホルムアルデヒド及びメタノールが除去されたベンゼン抽出酸性部、フェノール部、中性部を GC により分析した結果のガスクロマトグラムを図 1 に示した。

さらに GC-MS によって分析した結果、23 種類の主な燻臭成分が同定された (表 3)。

酸性部には酢酸などの有機酸類は確認されず、4 種のフェノール化合物、 γ -ブチロラクトンが認められた。 γ -ブチロラクトンが認められたが、今回と同様に酸性部からラクトン類が検出された報告例⁸⁾¹²⁾もある。

フェノール部には焦げ臭さを示すグアヤコールや特有なにおいを示すフェノールや *o*-, *m*-, *p*-クレゾールや燻臭に特徴を与える 2,6-ジメトキシフェノール、2,6 ジメトキシ-4-メチルフェノール、4-アリル-2,6 ジメトキシフェノールや甘い香りのするバニリン、アセトバニロン、マルトールが認められた。その他に MS *m/z*: 182 (*M*⁺100%), 181 (50%), 167 (15%), 111 (17%) を示すシリングアルデヒドや MS *m/z*: 196 (*M*⁺58%), 181 (100%), 153 (13%) を示すアセトシリングンが認められた。これらもまたフェノール、グアヤコールと同様にリグニンの熱分解によって生成されたと考えられる¹⁸⁾。

中性部にはカラメル様な香りを示すフラン類の 2-フララルアルデヒド、2-アセチルフラン、5-メチルフルフラールが認められ、枯れ草様なにおいを示すケトン類の 2-シクロペンテン-1-オン、3-メチル-2-シクロペンテン-1-オン、シ

表 2 有機酸類の含有量

試料	酪酸	プロピオン酸	酢酸	ギ酸
流木木酢液	0.02 ^{*1}	0.13	2.17	0.10
ベンゼン抽出物	— ^{*2}	—	—	—
残渣	—	0.08	1.73	0.08

*¹ %, *² 検出せず (検出限界 0.01% 以下)

クロテンや2-フォルミルピロールが認められた。

4. ベンゼン抽出各画分の抗酸化活性及び DPPH ラジカル消去能

GC-MS によって同定された燻臭成分を含有したベンゼン抽出酸性部、フェノール部、中性部それぞれの抗酸化活性及び DPPH ラジカル消去能を表 4 に示した。

酸性部は抗酸化活性を全く示さず、ラジカル消去能も 30% と弱い値を示し、フェノール部は抗酸化活性 0.68, ラジカル消去能 89.0% を示し、中性部は抗酸化活性 1.01, ラジカル消去能 80.2% を示した。中性部に抗酸化活性及びラジカル消去能が認められた原因として分画操作の際、分離が不十分であったためか、フェノール類が中性部に残存し抗酸化活性及びラジカル消去能を示したと考えられる。

5. フェノール化合物の抗酸化活性

流木木酢液ベンゼン抽出フェノール部に抗酸化活性及びラジカル消去能が最も強く認められたので、燻臭成分のフェノール化合物 12 種類についてリノール酸- β -カロテン溶液を用いた抗酸化測定¹⁵⁾を行なった。

その結果を表 5 に示した。4-アリル-2,6-ジメトキシフェノールは抗酸化活性 0.64 を示し、12 種類のうち最も強く、続いて 4-エチルグアヤコールは抗酸化活性 1.00, 2,6-ジメトキシ-4-メチルフェノールは抗酸化活性 1.01, アセトシリンゴンは抗酸化活性 1.44, シリンガアルデヒドは抗酸化活性 1.57, クレオゾールは抗酸化活性 1.70, 2,6-ジメトキシフェノールは抗酸化活性 2.01, グアヤコールは抗酸化活性 2.37 の順に示した。

図 1 流木木酢液ベンゼン抽出各画分のガスクロマトグラム

GC 条件：Shimadzu GC-1700 (FID), カラム；CBP-Hicap (Shimadzu, I.D. 0.22 mm×L 25 m), カラム温度；60℃～200℃ (5℃/min), 注入口温度；230℃, 検出器温度；230℃, キャリアガス；N₂, Split 比；1:20.

表 3 流木木酢液ベンゼン抽出物の燻臭成分

ピーク No	化合物名	相対割合 (%) ^{*1}	同定
1	2-Cyclopenten-1-one	1.44±0.10	MS, <i>t_R</i>
2	2-Furaldehyde	4.31±0.02	MS, <i>t_R</i>
3	2-Acetylfruran	1.56±0.02	MS, <i>t_R</i>
4	3-Methyl-2-cyclopenten-1-one	2.84±0.16	MS, <i>t_R</i>
5	5-MethylFurfural	2.53±0.22	MS, <i>t_R</i>
6	γ-Butyrolactone	3.88±0.30	MS, <i>t_R</i>
7	Cyclotene	9.52±0.42	MS, <i>t_R</i>
8	Guaiacol	5.79±0.38	MS, <i>t_R</i>
9	Creosol	3.66±0.18	MS, <i>t_R</i>
10	Maltol	3.56±0.27	MS, <i>t_R</i>
11	<i>o</i> -Cresol	1.56±0.02	MS, <i>t_R</i>
12	Phenol	11.0 ±0.35	MS, <i>t_R</i>
13	2-Formylpyrrole	0.21±0.04	MS, <i>t_R</i>
14	4-Ethylguaiacol	0.85±0.01	MS, <i>t_R</i>
15	<i>m</i> -Cresol	1.76±0.05	MS, <i>t_R</i>
16	<i>p</i> -Cresol	1.97±0.08	MS, <i>t_R</i>
17	2,6-Dimethoxyphenol	8.57±0.20	MS, <i>t_R</i>
18	2,6-Dimethoxy-4-methylphenol	1.33±0.01	MS, <i>t_R</i>
19	4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol	Trace	MS, <i>t_R</i>
20	Vanillin	0.97±0.01	MS, <i>t_R</i>
21	Acetovanillone	0.53±0.05	MS, <i>t_R</i>
22	Syringaldehyde	1.44±0.02	MS
23	Acetosyringone	0.80±0.05	MS

測定は 3 回行ない、その平均値と標準偏差を示した。

^{*1} 相対割合は溶媒ピークを除いた全ピーク面積を 100% として算出し、化合物が 2 つ以上の画分から検出されたときはその和を示した。

表 4 流木木酢液ベンゼン抽出各画分の抗酸化活性及び DPPH ラジカル消去能

各画分	抗酸化活性 ^{*1}	DPPH ラジカル 消去能 (%) ^{*3}
酸性部	— ^{*2}	30.3±0.09
フェノール部	0.68±0.03	89.0±0.06
中性部	1.01±0.08	80.2±0.11

測定は 3 回行ない、その平均値と標準偏差を示した。

抗酸化活性は数値が低いほど強い

ラジカル消去能は数値が高いほど強い

^{*1} 抗酸化活性

= $\frac{\text{試料}(15\text{分O.D.}-45\text{分O.D.})-\text{試料ブランクのO.D.}}{\text{BHA}(1\text{mg}/100\text{mL})(15\text{分O.D.}-45\text{分O.D.})}$

^{*2} 抗酸化活性なし

^{*3} ラジカル消去能 (%)

= $\frac{(\text{コントロール0分O.D.})-\text{試料30分O.D.})-(\text{試料ブランクのO.D.})}{\text{コントロール30分O.D.}}$

×100

しかし、フェノールと *o*, *m*, *p*-クレゾールは抗酸化活性を示さなかった。

Tilgner⁷⁾ は代表的なフェノール化合物をナタネ油とラードに添加し、その抗酸化性について検討した。その結果フェノール化合物のうち *o*, *m*, *p*-クレゾールはナタネ

表 5 フェノール化合物の抗酸化活性及び DPPH ラジカル消去能

化合物 ^{*1}	抗酸化活性値	DPPH ラジカル 消去能 (%)
Phenol	— ^{*2}	— ^{*3}
<i>o</i> -Cresol	—	18.7±3.82
<i>m</i> -Cresol	—	—
<i>p</i> -Cresol	—	15.3±4.00
Guaiacol	2.37±0.09	85.7±0.64
Creosol	1.70±0.21	90.6±1.06
4-Ethylguaiacol	1.00±0.04	93.0±1.56
2,6-Dimethoxyphenol	2.01±0.13	78.3±1.98
2,6-Dimethoxy-4-methylphenol	1.01±0.19	88.7±0.92
4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol	0.64±0.02	93.8±1.20
Syringaldehyde	1.57±0.13	25.1±4.88
Acetosyringone	1.44±0.12	—

測定は 3 回行ない、その平均値と標準偏差を示した。

^{*1} 0.1 mg/ml に調整したものをを用いた。 ^{*2} 抗酸化活性なし

^{*3} ラジカル消去能なし

油に対して弱い抗酸化性を示したが、*m*-クレゾールはラードに対して抗酸化性を示さなかったと報告している。今回のリノール酸-β-カロテン溶液を用いた抗酸化測定では *o*, *m*, *p*-クレゾールいずれも抗酸化活性を示さず、一致しなかった。

さらに Pikielna⁵⁾ は燻臭成分のうち低沸点より高沸点のフェノール化合物が強い抗酸化性を示すと報告している。今回の結果から高沸点のフェノール類化合物が強い抗酸化性を示し、一致した。

6. フェノール化合物の DPPH ラジカル消去能

フェノール化合物 12 種類について DPPH 法を用いたラジカル消去能測定¹⁶⁾ を行なった。その結果、4-アリル-2,6-ジメトキシフェノールは消去能 93.8% を示し、最も強く、続いて 4-エチルグアヤコールは 93.0%、クレオゾールは 90.6%、2,6-ジメトキシ-4-メチルフェノールは 88.7%、グアヤコールは 85.7%、2,6-ジメトキシフェノールは 78.3% の順に示した。

抗酸化活性を示さなかったフェノール、*m*-クレゾールはラジカル消去能も示さなかった。しかし、抗酸化活性を示さなかった *o*-クレゾールは 18.7%、*p*-クレゾールは 15.3% と弱いながらもラジカル消去能を示した。

また強い抗酸化活性を示したシリングアルデヒドの消去能は 25.1% と弱いながらもラジカル消去能が認められ、アセトシリンゴンはラジカル消去能を示さなかった。

7. フェノール化合物の構造と抗酸化活性

グアヤコール類のうち、4-エチルグアヤコールが最も強く、続いてクレオゾールが強さを示したことから 4 位に有する CH_2CH_3 、 CH_3 の違いによって抗酸化活性の強さに関係していると考えられる。2,6-ジメトキシフェノール類のうち 2 位、6 位に CH_3O のみを有しているだけでは強い抗酸化活性を示さず、4 位に有する CH_3 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ の違いによって強い抗酸化活性を示すと考えられる。

8. フェノール化合物の構造と DPPH ラジカル消去能

グアヤコール類や 2,6-ジメトキシフェノール類は抗酸化活性と同様に官能基の違いによってその強さに関係していると考えられる。アルキルフェノール類は CH_3 を有している 2 位、3 位、4 位の違いによりラジカル消去能に差が現われたと考えられる。

全国には流木対策に苦慮している水力発電所ダムが数多くあり、流木対策は水力発電所ダムを安全に運営するための大きな課題であると思われる。

流木を原料として製造した木酢液は大量生産することができ、廃棄物として処理されてきた流木の再資源化の一つとして木酢液の原料として実用化できる事を示した。

要 旨

流木木酢液からホルムアルデヒド、メタノールを除去すると共にベンゼン抽出物各画分の燻臭成分とその抗酸化性について検討した。

(1) 流木木酢液、ベンゼン抽出及び残査中のホルムアルデヒド、メタノールの含有量を測定したところ、ベンゼン抽出物の含有量は 5 ppm 以下であり、その大部分は残渣

に残存していることが判明した。

(2) 流木木酢液、ベンゼン抽出物及び残査中の有機類の含有量を測定した結果、ベンゼン抽出物の含有量は 0.01% 以下であり、その大部分は残査に残存していたことが判明した。

(3) ベンゼン抽出酸性部、フェノール部、中性部から 23 種類の主な燻臭成分が確認された。

(4) ベンゼン抽出各画分のうちフェノール部に最も強い抗酸化活性及び DPPH ラジカル消去能が認められた。

(5) 抗酸化活性を示す燻臭成分のうち 4-アリル-2,6-ジメトキシフェノールが最も強く、続いて 4-エチルグアヤコール、2,6-ジメトキシ-4-メチルフェノール、アセトシリンゴン、シリングアルデヒド、クレオゾール、2,6-ジメトキシフェノール、グアヤコールの順であり、フェノール、*o*、*m*、*p*-クレゾールは抗酸化活性を示さなかった。

(6) DPPH ラジカル消去能では 4-アリル-2,6-ジメトキシフェノール、4-エチルグアヤコール、クレオゾール、2,6-ジメトキシ-4-メチルフェノール、グアヤコール、2,6-ジメトキシフェノールの順であり、フェノール、*m*-クレゾール、アセトシリンゴンはラジカル消去能を示さなかった。

(7) フェノール化合物の抗酸化活性及びラジカル消去能の強さは CH_3O 、 CH_3 の位置などによって関係していると考えられる。

本研究に対して材料をご提供して頂いた開発工事(株)会津営業所の皆様に深く感謝の意を表わします。

本研究は日本食品科学工学学会第 48 回 (2001 年、香川)、第 49 回大会 (2002 年、名古屋) において発表した。

文 献

- 1) 「食品加工用 天然物便覧 第 9 版」, (食品と科学社 大阪), pp. 144 (1986).
- 2) 「食品衛生法改訂に伴う既存添加物名簿関係法令通知集」, 厚生省生活衛生局食品化学課編, (日本食品衛生協会 東京), pp. 111 (1996).
- 3) 「天然物利用による食品保存技術」, (衛生技術会 東京), pp. 230-231 (1981).
- 4) 太田静行, 高坂和久, グェン・ヴァン・チュエン, 「スモーク食品」, (恒星社厚生閣 東京), pp. 56-57, pp. 125-128 (1997).
- 5) Pikielna, N.B., Contribution of smoke compounds to sensory, bacteriostic and antioxidative effect in smoke foods, *Pure and Appl. Chem.*, **49**, 1667-1671 (1977).
- 6) 太田静行, 高坂和久, グェン・ヴァン・チュエン, 「スモーク食品」, (恒星社厚生閣 東京), pp. 57-58 (1997).
- 7) Tilgner, D.J., Daun, H. and Rudnicki, A., Rapeseed Oil Used as Specific Substrate for Antioxidant Activity Investigations of Phenolic Fraction of Curing Smoke, *International symposium for the chemistry and technology of rapeseed oil and other Cruciferae oil*, 227-231 (1967).
- 8) 岸本定吉, 「炭・木酢液の利用」, (創林社, 東京), pp. 248-249 (1997).
- 9) グェン・ヴァン・チュエン, 加藤博通, くん煙フレー

- バー研究の現状 (その 2), 日食工誌, **30**, 722-728 (1983).
- 10) 「わかりやすい 食品衛生の手引」, 食品保健研究会編, (新日本法規出版 名古屋), pp. 129-131, pp. 1122 (1999).
- 11) 谷田貝光克, 雲林院源治, 太平辰朗, 炭化副産物に関する研究 (第 4 報), 木材学会誌, **34**, 184-188 (1988).
- 12) Yasuhara, A., Sugiura, G., Volatile Compounds in *Pyro-ligneous* Liquids from Karamatu and Chisima-sasa, *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 3049-3060 (1987).
- 13) 城代 進, 矢野省一, 上原 徹, 木酢液の成分とその燻香, 木材学会誌, **35**, 555-563 (1989).
- 14) 「衛生試験法・注解」, 日本薬学会編, (金原出版 東京), pp. 661-662 (2000).
- 15) 津志田藤二郎, 鈴木雅博, 黒木柁吉, 各種野菜類の抗酸化性の評価および数種の抗酸化成分の同定, 食科工, **41**, 611-618 (1994).
- 16) 寺沢なお子, 山崎 希, 福井優美子, ハーブ水抽出成分の抗酸化活性, 食科工, **48**, 99-104 (2001).
- 17) 開発工事(株), 高品質木酢液原料の製造方法, 特許第 3002166 号 (1999.11.12).
- 18) 松井隆尚, 松下洋一, 菅本和寛, 田中達成, 李 元祥, カシ材, スギ材およびタケ材木酢液の成分分析, 宮崎大学工学部研究報告, **27**, 57-61 (1998).
- (平成 15 年 3 月 3 日受付, 平成 15 年 8 月 11 日受理)
-