HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ミズナラの熱分解生成物
Author(s)	野澤, 彰夫; 里中, 聖一
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 39(1), 163-189
Issue Date	1982-05
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/21069
Type	bulletin (article)
File Information	39(1)_P163-189.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

ミズナラの熱分解生成物*

野澤彰夫** 里中聖一***

Pyrolysis Products of a Japanese Oak (*Quercus mongolica* FISCH. var. *grosseserrata* REHD. et WILS.)*

By

Akio NOZAWA** and Seiichi SATONAKA***

1. 緒　　言

木材の熱分解生成物に関する研究は，木ガス，木酢液，木タール，木炭などに分けて，古くから研究されてきている。しかし，生成物を化合物の段階まで詳細に分析するようになったのは，まだあまり古いことではない。しかも，数多くの化合物を分析している例は非常に少ない。木材の熱分解機構や木材防火および生成物利用などの研究の基礎として，広範にわたる熱分解生成物の定性的，定量的分析が必要とされる。

古くからなされてきた木材の熱分解に関する研究は，1950年頃までの成果が「Wood Chemistry[1]」の中にまとめられており，木材やその成分の乾留による液状生成物に含まれるとされる物質として，213の化合物が列記されている。その後の研究でも，木材の熱分解生成物を分析している例[2~6]や，セルロース及び関連物質[7~15]，ヘミセルロース[16]，リグニン[17~19]，抽出物[20]などの木材成分の熱分解生成物を分析している例がある。分析手段としては，複雑な混合物中の多くの化合物を分析するために，GCを利用している場合[2~16,18~20]が多く，GC-MSも利用[5,6,12,14]されてきている。また分離分画操作をしている場合[2,3,6,17,20]もある。さらに防火の面から，防火薬剤で処理したセルロースなどを熱分解し，生成物を分析，比較している例[9,12~14]もある。また，SHAFIZADEHら[21~23]は，セルロースおよびアンヒドロ糖などの関連物質，分解物の熱分解を詳細に研究しており，本研究では分析していない水溶性部分に関して，詳細に分析し，多数の報告を出している。多数の化合物を分析している例として，HEYNSら[24]はD-Glucoseを300°Cで熱分解し，GC分離，MS分析により，56の化合物を同定している。

---

* 本報の一部は第13回日本木材学会北海道支部大会（1980年10月，旭川）で発表した。
1981年8月31日受理　Received Aug. 31, 1981.

** 北海道大学農学部林産製造学教室（現在　栃木県庁）
Laboratory of Chemical Technology of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University. Present Address: Tochigi Prefecture.

*** 北海道大学農学部林産製造学教室
Laboratory of Chemical Technology of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University.

本研究では，ミズナラ木粉を400°Cおよび800°Cで熱分解し，留出物のエチルエーテル可溶部分を分離分画し，GC-MS分析することによって，生成物のより詳細な分析を目的とした。

本報告の内容の一部は，第13回日本木材学会北海道支部大会（1980年10月，旭川）で発表[25]した。また，修士学位論文[26]の一部を含んでいる。

本研究をおこなうに当り，種々ご助言いただいた林産製造学講座香山彊教授に感謝する。またMS操作について多大の援助を与えられた農芸化学科農薬化学講座渡部賢二技官，GC-6 AM使用の便宜を与えられた北大演習林の氏家雅男助教授，種々助力をされた林産製造学講座三浦清助手，小島康夫氏，木材化学講座横田明彦氏にたいし感謝の意を表する。

2. 実　　験

2.1 熱分解および捕集方法

熱分解する木材試料として，ミズナラ木粉（北大農学部付属雨竜地方演習林産ミズナラ，7～20 mesh. 含水率：8.1%）を用いた。熱分解および捕集装置の概略をFig. 1に示す。内径34 mm，長さ約70 cmのステンレス管を電気炉で所定温度に加熱し，雰囲気として窒素または乾燥空気を200 mℓ/minの速度で流しておく。次に，木粉試料風乾5.00 gを金網ボートに入れて，加熱部から離れた冷却部に設置したまま雰囲気を置換した後，加熱部に導入し，10分間保持，熱分解した。熱分解温度は400°Cおよび800°Cとした。残渣は冷却後秤量した。

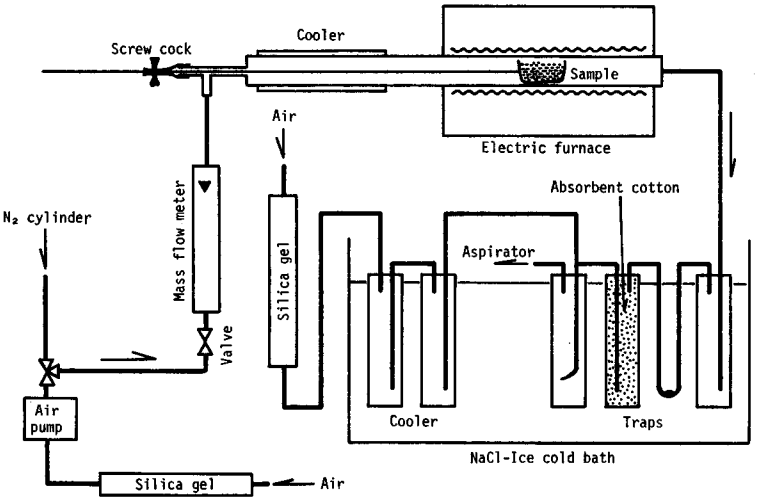

Fig. 1. Apparatus for pyrolysis and trapping.

留出物は，冷却するとミスト状となるものがあり，完全捕集は困難であるが，4連のトラップで完全捕集に努めた。

2.2 分　離　法

捕集した留出物は，そのままでは非常に複雑な混合物であるため，GCでの十分な分離が

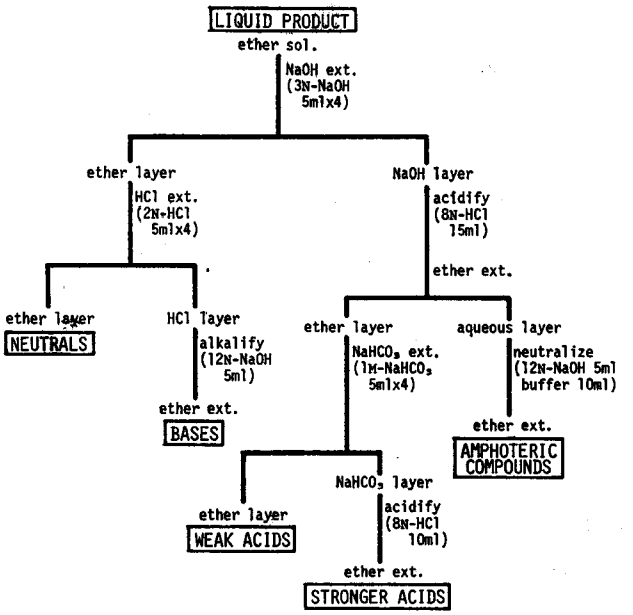

Fig. 2. Separation procedure.

困難であった。そこで，酸塩基性によって分離した後，GC 分析をすることにした。

捕集した留出物をエチルエーテルで十分溶出し，Fig. 2 に示す分離法によって，強酸性部，弱酸性部，中性部，塩基性部，両性部に分離した。分離法は，混合物の分離法[27,28] を参考にして決めた。分画液は硫酸ナトリウムで乾燥した後，濃縮，冷蔵した。なお，留出物の酸化，縮合などの変性を極力防止するため，熱分解から分離，乾燥までは連続操作した。

2.3 ガスクロマトグラフィー

各フラクションは，ガスクロマトグラフィー (GC) 分析を行った。使用機器は Shimadzu Gas Chromatograph GC-6 AM, GC-4 CM PF および Yanaco Gas Chromatograph G 8 である。カラムは glass column, I. D. 3 ϕ×2000 mm を用い，キャリアガス：N_2；40 mℓ/min, 検出器：FID とした。強酸性部は担体：Neosorb NS；60～80 mesh, 固定相：FFAP；10% として，100～250°C；5°C/min で昇温分析した。その他のフラクションは，担体：Gaschrom Q；60～80 mesh, 固定相：GE SE－30；10% とし，70～270°C；6°C/min で昇温分析した。各ピーク面積は Shimadzu Chromatopac C-R 1 A によって算出した。

2.4 ガスクロマトグラフィー質量分析

GC で分離された各ピークを同定するため，ガスクロマトグラフ—質量分析計 (GC-MS) で分析を行った。使用機器は Hitachi Gas Chromatograph K 53 および Mass Spectrometer RMS-4 で，GC-MS 間は，全ガラス製の Biemann-Watson 型ヘリウムセパレータ[29] で連結されており，セパレータと MS の間に電磁バルブが設置されている。マススペクトルの記録は SAN-EI Visigraph FR-301 で行った。GC カラムは GC 分析と同一で，キャリアガスは He；

0.5～1.0 kg/cm² (主に 0.6 kg/cm²) とした。カラム温度は，固定液相の使用最低限界温度で試料の溶媒を流出させてから，分析目的物質の最低流出温度付近まで速やかに昇温 (10°C/min 程度) した後，1～5°C/min (主に 2°C/min) で昇温した。MS 条件は，電子加速電圧：80 V，電子電流：45 μA，イオン加速電圧：4.8 kV とした。イオン源温度および各ライン，セパレータの温度は，GC から流出した高沸点物質が各部に凝縮するのを防ぐため，200～290°C で適宜選択した。また試薬のマススペクトルを測定する場合は，主に固体・液体導入法によって行い，イオン源温度は 200°C とした。この時の真空度は 1×10^{-6} Torr 程度である。

GC-MS 分析の場合，キャリアガスの流入によって真空度が低下するので，GC と MS の兼ね合いから，セパレータ前後のしぼり (Constriction)[29] を調節して，GC キャリアガス圧：0.6 kg/cm² でカラム温度が使用最低温度の時，イオン源の真空度が 1×10^{-5} Torr 程度となるようにした。

試料注入量は，十分なマススペクトル強度を得るために，多目の量とした。分析直前に試料の一部を取り，粘性が出るくらいまで濃縮し，Hamilton 7105 で 3～5 μℓ 注入した。

3. 結果と考察

熱分解残渣は，400°C；窒素気流で 26.0%，空気流で 24.4%，800°C；窒素気流で 11.9%，空気流で 7.3% であった。木粉風乾 5 g の完全燃焼に必要な空気量は約 21 ℓ なので，空気供給速度 200 mℓ/min では，酸素供給量としてはかなり少ない。そのために 400°C では窒素気流と空気流の残渣率が近い値になったものと考えられる。若干の酸化分解が加わった条件として空気流条件を設定したが，空気流速が小さかったため，後に述べる留出物についても，窒素気流と空気流とで近似した発生を示したものと考えられる。特に 800°C では，熱分解炭化が短時間に行われ，留出物が発生した後も，空気が供給されると炭化物の酸化分解が進行するため，残渣率は異なるが留出物はほとんど変わらない結果になったものと考えられる。

次に，各フラクションについての分析結果を述べるが，GC-MS 分析の結果，塩基性部と両性部は発生量が微量であり，また分離が不完全なため，他フラクション物質の妨害により，分析不能であった。そこで強酸性部，弱酸性部，中性部の分析結果を述べる。

3.1 強酸性部

強酸性部濃縮液は褐色を呈し，400°C；窒素気流の液は濃褐色であった。各試料は GC 分析され，そのクロマトグラムを Fig. 3 に示す。400°C と 800°C を比較すると，Peak Nos. 1～5 は類似した発生を示しているが，400°C では高沸点部，特に高沸点で GC-MS 分析のできなかった部分が多量に発生している。800°C では高沸点部はほとんど消えている。また，窒素気流と空気流を比較すると，800°C では近似しているが，400°C では窒素気流の方が発生が多く，特に高沸点部が多い。このことから，酸素の存在や高温によって，高沸点部は二次分解されてしまうものと思われる。

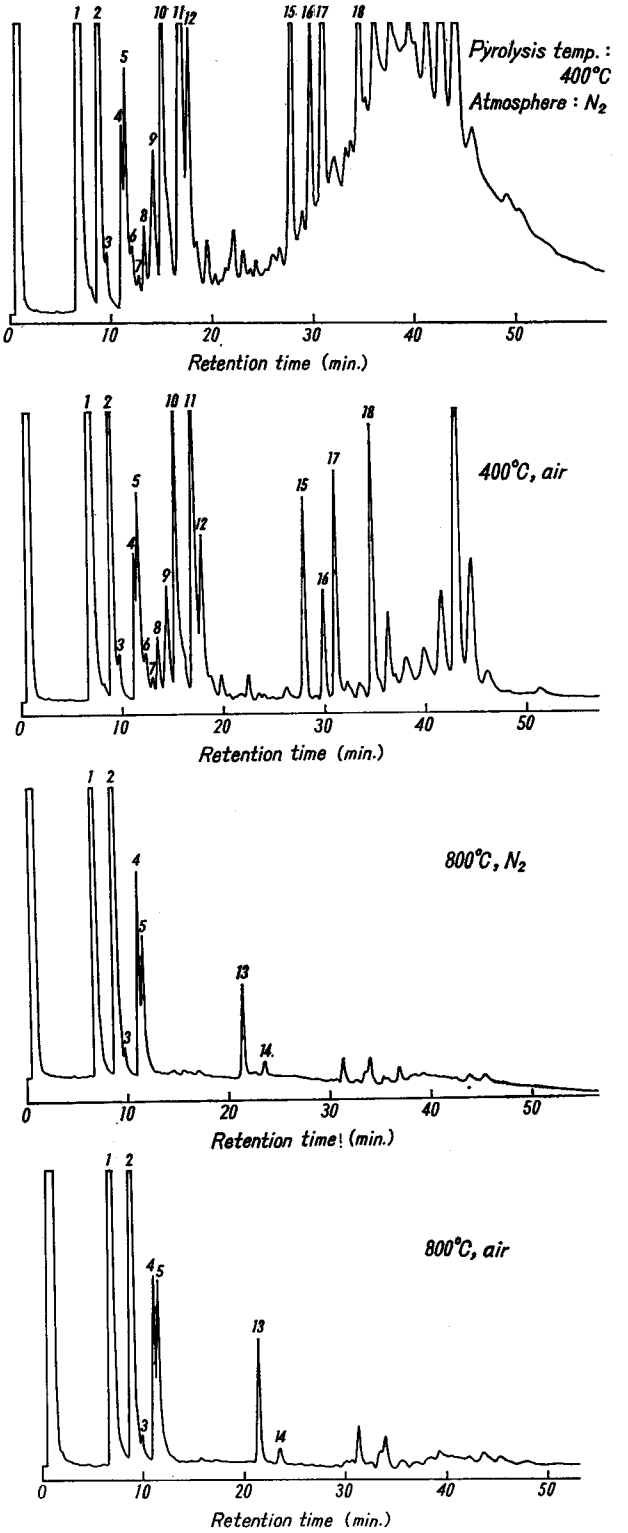

Fig. 3. Gas chromatograms of stronger acid fractions.

次に各試料をGC-MS分析し，マススペクトルのデータ[26,30,31]と比較してGCの各ピークの物質を推定した。推定した化合物のうち，試薬の入手できるものについてはそのマススペククトルを測定比較した。試薬のMS測定にあたって，同一物質を連続して何回も測定した場合でも，試料圧の変化，種々の条件の変化，安定イオンの残留などによって，フラグメントイオンの相対強度が若干変化する場合もあった。しかし，MSパターンが変わることはなく，測定したMSデータ[26]は，各イオンの相対強度の若干の違いを除いて，文献値[30]と一致した。また，文献のデータは多くの機器による分析結果を集大成したものなので，装置特性の出やすいMSにおいては，相対イオン強度にばらつきが出ていると言える。

推定した物質についてはGCの保持時間(Rt)を比較した。Peak Nos. 1～6はそれぞれ，Acetic acid. Propionic acid, Isobutyric acid, *n*-Butyric acid, Acrylic acid, Isovaleric acidと同定され，MS, GC(Rt)とも良く一致した。Peak Nos. 7～10のMSには，いずれも分子イオンピークと推定されるm/e 86が観察され，MSおよびGC(Rt)からNo. 7: Methacrylic acid, No. 9: Vinylacetic acid, No. 10: Crotonic acidと同定された。No. 8はIsocrotonic acidのMS[30]と良く一致し，またGC(Rt)は測定していないが，各化合物の沸点[31] (Methacrylic acid: bp. 162-3^{757}, Vinylacetic acid: bp. 169^{764}, Crotonic acid: bp. 185^{760}, Isocrotonic acid: bp. 169. 3^{760})を比較すると，GC(Rt)もほぼ一致すると推定される。

Peak No. 11のMSをFig. 4に示す。ピークの前半と後半を比較すると，m/e 100, 83, 69, 55, 45, 43, 41, 39の相対強度が後半で増加している。したがって，分子イオンがm/e 112で，m/e 87, 73, 60にフラグメントイオンを有する化合物と，分子イオンがm/e 100で，m/e 83, 69, 55にフラグメントイオンを有する化合物の混合ピークと推定される。分子量100のカ

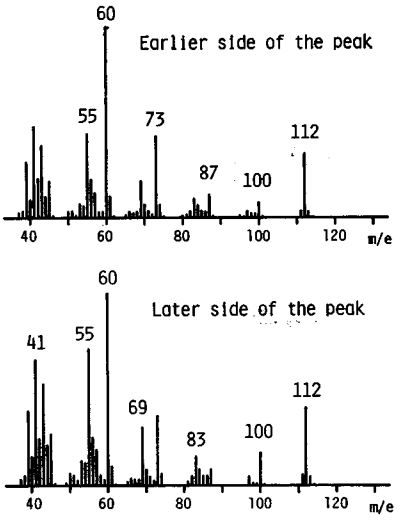

Fig. 4. Mass spectra of the GC peak No. 11 of stronger acid fraction (pyrolysis temp: 400°C) by GC-MS.

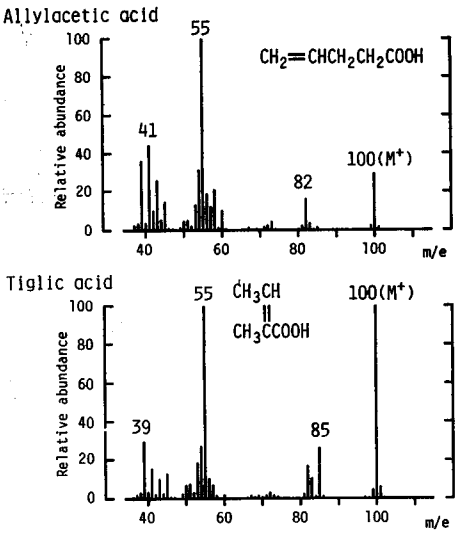

Fig. 5. Mass spectra of allylacetic acid and tiglic acid.

ルボン酸で入手できた Allylacetic acid と Tiglic acid の MS を Fig. 5 に示す。Allylacetic acid は文献[30] にデータのないものであり, Tiglic acid は文献値とよく一致したスペクトルを示している。Pentenoic acid の異性体の MS データ[30] として Senecioic acid がある。これは m/e 100 (100%), 85 (25), 83 (34), 82 (32), 55 (32), 39 (34) の値が示されている。また, Pentenoic acid 異性体の沸点[32] は, α-Ethylacrylic acid: bp. 180[760], Angelic acid: bp. 185, Allylacetic acid: bp. 188–189, 2-Ethylidenepropionic acid: bp. 191–192, Tiglic acid: bp. 198.5, Senecioic acid: bp. 199, *cis*-Propylideneacetic acid: bp. 201–202[760] となっている。GC (Rt) は Allylacetic acid が No. 10 の後のショルダーの位置にあり, Tiglic acid は No. 11 に重なるが, 中心よりわずかに前の位置にある。しかし, No. 11 の MS は Tiglic acid とも Senecioic acid とも異なる。固定相: FFAP が極性物質なので沸点だけから, 一概に GC (Rt) の前後を予想することはできないが, Tiglic acid よりも高沸点の Pentenoic acid も存在するので, GC (Rt) の一致するものが他にあると考えられ, No. 11 には Pentenoic acid の異性体が含まれると推定される。他方, 分子量 112 のカルボン酸は, Furoic acid, Cyclopentenecarboxylic acid, Hexadienoic acid, Hexynoic acid が考えられるが, 2- および 3-Furoic acid は明らかに MS が異なり, Hexadienoic acid の一つの Sorbic acid も MS[30] が異なる。ところが, M−C≡CH と考えられる m/e 87 が存在するところから m/e 112 (M^+), 87 (M−C≡CH), 73 (87−CH_2), 60 (CH_2=C(OH)$_2$) と考えられ, 分子末端に三重結合を持つ Hexynoic acid と推定される。

Peak No. 12 の MS を Fig. 6 に示す。ここで m/e 124, 109, 81 は Guaiacol の MS と一致し, GC (Rt) も一致した。また m/e 100, 55, 45, 43, 41, 39 は m/e 100 (M^+), 55 (M–COOH) と考えられ, Pentenoic acid の一種と推定される。Peak No. 13 は Phenol および *o*-Cresol, No. 14 は *p*-, *m*-Cresols および Xylenols, No. 15 は Syringol[33] と同定され, MS, GC (Rt) とも良く一致した。No. 16 は弱酸性フラクション Peak No. 16–a (Fig. 12) と同一の MS を示し, Rt も Syringol の次であることから 4-Methylsyringol と推定した。No. 17 は 2-Furoic acid および Benzoic acid と同定され, MS, GC (Rt) とも良く一致した。

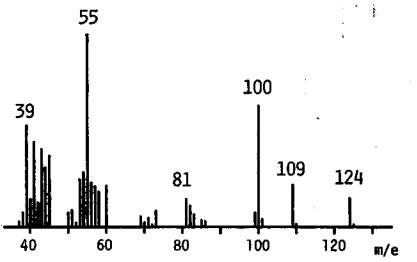

Fig. 6. Mass spectrum of the GC peak No. 12 of stronger acid fraction (pyrolysis temp.: 400°C) by GC–MS.

Peak No. 18 は MS および GC (Rt) が良く一致することから Vanillin と推定された。Vanillin は Fig. 2 の分離法に従えば, 弱酸性部に移動すると思われたので, 他の極性物質の影響を考え合わせ, Acetic acid, Syringol, 2-Furoic acid, Vanillin の混合溶液を Fig. 2 に従って分離操作した。その結果, Vanillin および 2-Furoic acid のほとんど全量が強酸性部に移動し, Syringol の大部分は弱酸性部へ, 微量が強酸性部へ移動した。また Acetic acid は,

Table 1. Identified compounds of stronger acid fractions

GC peak	Identification	Molecular formula	Molecular weight	Means of identification[a]		Yield[b] (μg/g of O.D. sample)				References
						400°C		800°C		
				MS	GC(Rt)	N_2	air	N_2	air	
1	Acetic acid	$C_2H_4O_2$	60	P	P	3299	2775	1178	1762	1, 2, 6, 7, 8, 11, 14, 17, 21
2	Propionic acid	$C_3H_6O_2$	74	P	P	1157	1003	993	1161	1, 2, 6, 11, 12, 17
3	Isobutyric acid	$C_4H_8O_2$	88	P	P	107	109	51	42	1, 2
4	*n*-Butyric acid	$C_4H_8O_2$	88	P	P	267	214	292	256	1, 2, 6, 11, 17
5	Acrylic acid	$C_3H_4O_2$	72	P	P	573	549	336	385	1
6	Isovaleric acid	$C_5H_{10}O_2$	102	P	P	184	161			1, 2, 6
7	Methacrylic acid	$C_4H_6O_2$	86	P	P	83	73			1
8	Isocrotonic acid	$C_4H_6O_2$	86	P	N I	263	212			—
9 a	*n*-Valeric acid	$C_5H_{10}O_2$	102	P	P	449	394			1, 2, 17
9 b	Vinylacetic acid	$C_4H_6O_2$	86	P	P					1
10	Crotonic acid	$C_4H_6O_2$	86	P	P	1171	909			1, 2
11 a	Hexynoic acid	$C_6H_8O_2$	112	T	N I	1150	795			—
11 b	Pentenoic acid	$C_5H_8O_2$	100	T	N I					1, 2
12 a	Pentenoic acid	$C_5H_8O_2$	100	T	N I	709	529			1, 2
12 b	Guaiacol	$C_7H_8O_2$	124	small	P					1, 2, 3, 4, 5, 6, 17, 18, 19, 20
13 a	Phenol	C_6H_6O	94	P	P					1, 2, 4, 6, 14, 17, 18, 19, 20
13 b	*o*-Cresol	C_7H_8O	108	small	P					1, 2, 4, 6, 14, 17, 18, 20
14 a	*p*-・*m*-Cresols	C_7H_8O	108	P	P			199	292	1, 2, 3, 4, 6, 14, 17, 18, 20
14 b	Xylenols	$C_8H_{10}O$	122	small	P			59	79	1, 2, 4, 6, 17, 18, 20
15	Syringol	$C_8H_{10}O_3$	154	P	P					1, 2, 3, 19, 20
16	4-Methylsyringol	$C_9H_{12}O_3$	168	T	N I	1150	381			1, 2, 4, 18, 19
17 a	2-Furoic acid	$C_5H_4O_3$	112	P	P	972	246			1
17 b	Benzoic acid	$C_7H_6O_2$	122	small	P	1323	432			17
18	Vanillin	$C_8H_8O_3$	152	P	P	1561	509			5, 18
Total of all GC peaks						23673	11450	3732	4382	

a) P: Positive identification T: Tentative identification NI: not identified
b) Yield was represented as the GC peak area calculated in acetic acid equivalent.

微量が強酸性部へ移動したにすぎず，ほとんどは水溶液層に逃げてしまった。この結果から，Vanillin は強酸性部に含まれる物質であり，No. 18 は Vanillin と同定された。また，低級脂肪酸は水溶液層に逃げるものが多く，実際は分離操作後に検出する量よりも，ずっと多量に発生しているものと考えられる。

以上の結果をまとめると Table 1 のようになり，その一部の構造式を Fig. 7 に示す。Table 1 の各物質の発生量の値は，GC ピーク面積を Acetic acid として換算した場合に，絶乾 1 g の木粉から発生する量として示した。文献は，各化合物が木材またはその成分の熱分解で発生することを確認または推定しているものを示した。

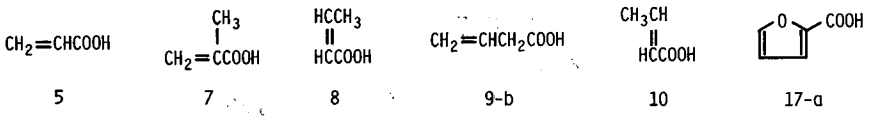

Fig. 7. Constitutional formulae of identified compounds of stronger acid fractions.

分離法が不完全で，弱酸性部が多少入り込んでしまった。FID はカルボニルに感度がない[34]ので，ピーク面積を Acetic acid として換算した場合，フェノール性物質や，同じモノカルボン酸でもより高級なものは，実際の発生量よりも大きな値になっていると考えられる。例えば FID の重量相対感度は Phenol を 1 とすると Acetic acid が 0.27 であった。したがって，水溶液層に逃げる分を考え合わせると，強酸性部の多くの部分は Acetic acid であると考えられる。発生量は 400°C の方が多く，広い分子量にわたって相当量の物質が発生している。800°C では低分子部分がほとんどで，より高級な鎖式カルボン酸類は二次分解されてしまうものと考えられる。

本実験では GC と MS を結合した方法で分析してきたが，この方法は高沸点物質の分析が難しく，400°C の試料の高沸点部には大ピークでありながら分析できないものを残してしまった。これらの大ピークは，GC で分取し，MS 分析（直接導入）する方法を取れば，分析可能であると考えられる。

3.2 弱酸性部

濃縮液は赤褐色を呈し，特に 800°C；窒素気流の試料は濃色であった。各試料のガスクロマトグラムを Fig. 8 に示す。400°C と 800°C では対照的なクロマトグラムになっている。800°C では低沸点のピークが大部分を占めるのに対して，400°C では高沸点のピークが多くを占め，特に窒素気流では Peak No. 24 以後にブロードで大きなピークを有し，一次熱分解で生成した高沸点物質が，二次分解をあまり受けずに留出して来ると考えられる。400°C と 800°C ではクロマトグラムのパターンが全く異なることから，熱分解機構が著しく異なると考えられる。

次に各試料を GC-MS 分析し，推定した化合物のうち入手できた試薬については GC (Rt) を測定した結果，Peak Nos. 1-7 はそれぞれ Phenol, *o*-Cresol, *p*-·*m*-Cresols, Guaiacol, 2, 6-

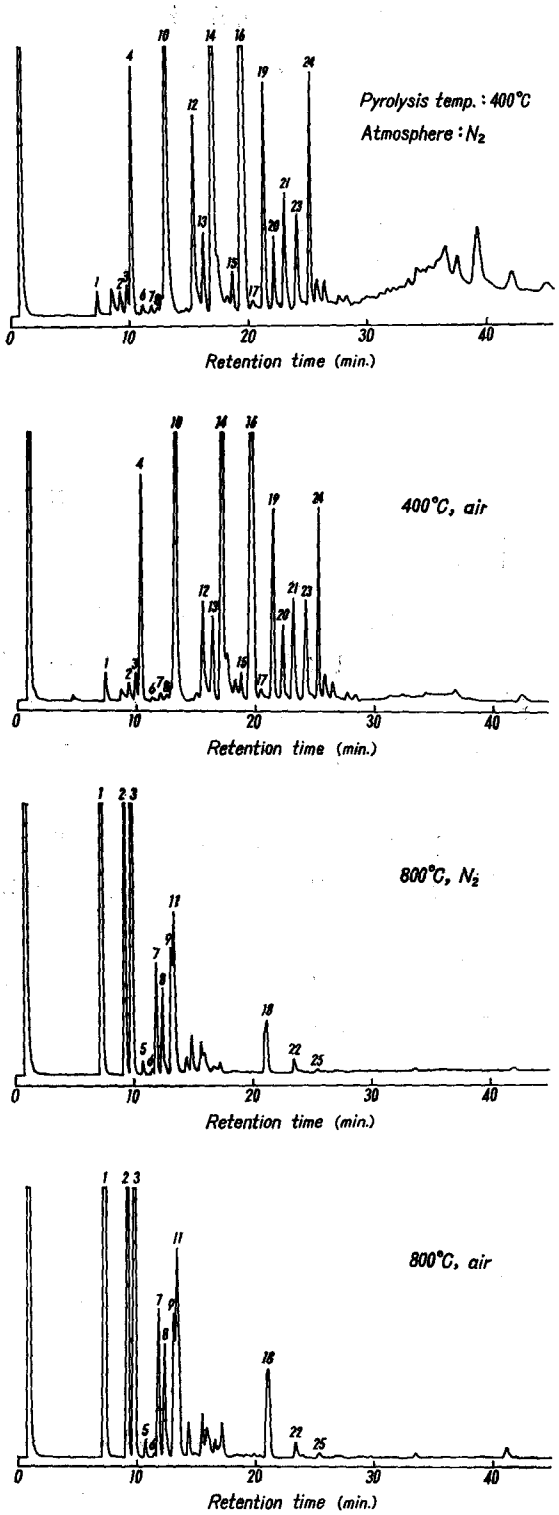

Fig. 8. Gas chramatograms of weak acid fractions.

Xylenol, *o*-Ethylphenol, Xylenols と同定され，それぞれの MS, GC(Rt) とも良く一致した。No. 8 は *p*-・*m*-Ethylphenols と Xylenols の混合ピークと同定され，MS, GC(Rt) とも一致した。しかし，*p*-・*m*-Cresols, *p*-・*m*-Ethylphenols, Xylenols のそれぞれの異性体は MS で区別するのが難しく，GC(Rt) が重なる異性体は区別できなかった。

Peak No. 9 の MS を Fig. 9 に示す。このスペクトルは，マススペクトルデータ[30]のいずれにも一致しないので，これまで検討されてきているマススペクトルフラグメンテーション[35]を参考にして，物質の構造を推定した。それぞれのイオンピークは m/e 120 (M^+), 94 (M–CH≡CH), 91 (M–CHO), 65 (91–CH≡CH) で，m/e 91 は tropylium ion またはその他の安定な構造をとると考えられ，Vinylphenol と推定される。Peak No. 11 は，No. 9 と同様なスペクトルの他に m/e 110 (M^+), 92, 81, 64 などが増加し，これは Pyrocatechol と一致し，GC(Rt) も一致した。したがって，No. 11 は Vinylphenol と Pyro-

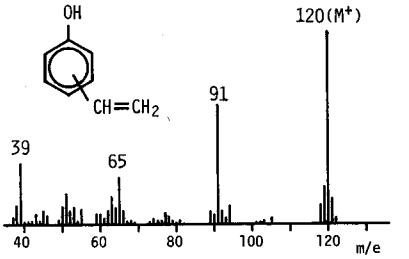

Fig. 9. Mass spectrum of the GC peak No. 9 of weak acid fraction (pyrolysis temp.: 800°C) by GC–MS.

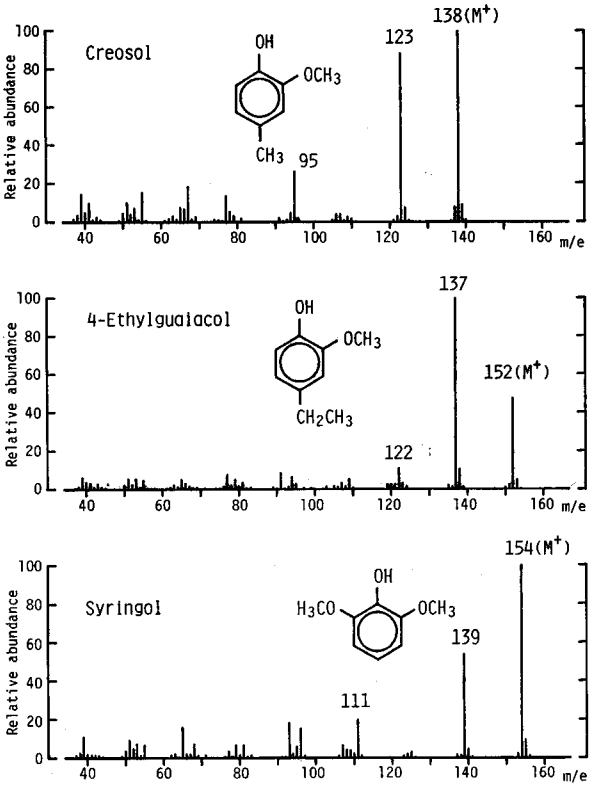

Fig. 10. Mass spectra of creosol, 4-ethylguaiacol and syringol.

catechol の混合ピークと推定した。

Peak No. 10 は Creosol, No. 12 は 4-Ethylguaiacol, No. 14 は Syringol[33] と Eugenol (微量) と同定され, MS, GC (Rt) とも良く一致した。Creosol, 4-Ethylguaiacol, Syringol の MS は文献[30] にデータがないので, その MS を Fig. 10 に示しておく。Creosol は m/e 138 (M^+), 123 ($M-CH_3$), 95 (123-CO), 77 (95-H_2O), 67 (95-CO) と考えられる。4-Ethylguaiacol は m/e 152 (M^+), 137 ($M-CH_3$), 122 (137-CH_3) と考えられる。また, Syringol は m/e 154 (M^+), 139 ($M-CH_3$), 111 (139-CO), 96 (111-CH_3), 93 (111-H_2O) と考えられる。

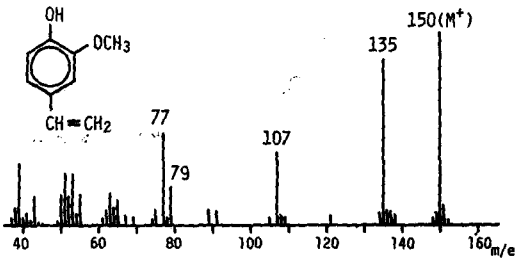

Fig. 11. Mass spectrum of the GC peak No. 13 of weak acid fraction (pyrolysis temp.: 400°C) by GC-MS.

Peak No. 13 の MS は Fig. 11 に示すものであり, m/e 150 (M^+), 135 ($M-CH_3$), 107 (135-CO), 79 (C_6H_7; benzenium ion), 77 (C_6H_5) と考え, 4-Vinylguaiacol と推定した。

Peak No. 15 は Isoeugenol と同定され, No. 16 にも同じパターンのスペクトルが現われた。Isoeugenol は *cis*- および *trans*- 異性体があり, *cis*-: bp. 134-5[13], *trans*-: bp. 141-2[13 31] というデータがあり, Isoeugenol の GC (Rt) は Nos. 15, 16 に一致するので, No. 15 を *cis*-Isoeugenol, No. 16 を *trans*-Isoeugenol と推定した。No. 16 の MS を Fig. 12 に示す。ここで m/e 164 (M^+), 149 ($M-CH_3$), 133, 131, 121, 103, 91, 77, 55 に Isoeugenol のスペクトルが含まれている。これらを差し引いて, m/e 168 (M^+), 153 ($M-CH_3$), 125 (153-CO), 110 (125-CH_3), 107 (125-H_2O) と考え, 4-Methylsyringol と推定した。

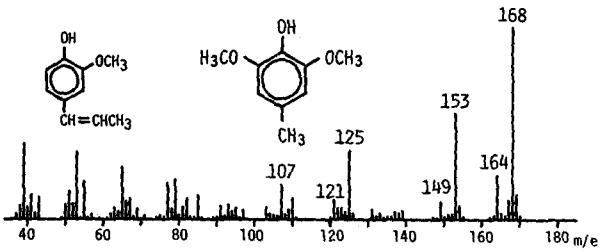

Fig. 12. Mass spectrum of the GC peak No. 16 of weak acid fraction (pyrolysis temp.: 400°C) by GC-MS.

Peak No. 17 は Acetovanillone, No. 18 は 1- および 2-Naphthols と同定され, MS, GC (Rt) ともに良く一致した。1-Naphthnol と 2-Naphthol は GC (Rt) が若干ずれるが, 完全に分離せず, Fig. 8 のクロマトグラムでも混合ピークであることがわかる。MS もフラグメント強度が異なり, ピークの前半と後半とを比較すると, 前半が 1-Naphthol, 後半が 2-Naphthol と判る。

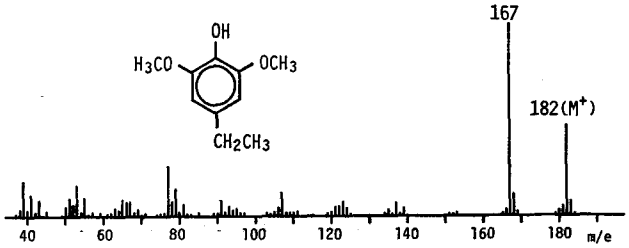

Fig. 13. Mass spectrum of the GC peak No. 19 weak acid fraction (pyrolysis temp.: 400°C) by GC-MS.

Peak No. 19 の MS を Fig. 13 に示す。m/e 182 (M^+), 167 ($M-CH_3$, base ion) と考え，脱メチルしやすいことから，エチル基を含むと考えられる。さらに 4-Ethylguaiacol の MS (Fig. 10) との比較から，4-Ethylsyringol と推定した。

Peak No. 20 の MS を Fig. 14 に示す。m/e 180 (M^+), 165 ($M-CH_3$), 137 (165-CO), 122 ($137-CH_3$), 119 ($137-H_2O$) と考え，Syringol (Fig. 10) および 4-Vinylguaiacol (Fig. 11) の MS との比較から，4-Vinylsyringol と推定した。

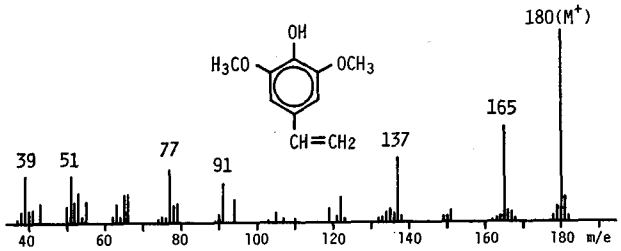

Fig. 14. Mass spectrum of the GC peak No. 20 of weak acid fraction (pyrolysis temp.: 400°C) by GC-MS.

Peak No. 21 の MS を Fig. 15 に示す。前半と後半でスペクトルが異なり，前半の物質の分子イオンが m/e 194，後半が m/e 196 と思われる。また前半に m/e 196 がほとんどないことから，前半に現われる m/e 167 は，この物質のフラグメントだと考えられる。前半の物質は m/e 194 (M^+), 179 ($M-CH_3$), 167 ($M-CH=CH_2$), 151 (179-CO) と考え，4-Allylsyringol と推定され，MS データ[30] のパターンとも良く一致した。後半の物質は，前半の物質のテーリングピークを差し引いて，m/e 196 (M^+), 167 ($M-C_2H_5$, base ion) と考え，脱エチルしやすいことからプロピル基を有すると考えられる。さらに 4-Propylguaiacol との比較から，4-Propylsyringol と推定した。

Peak No. 22 の MS を Fig. 16 に示す。GC ピークが小さいので，MS のうち強度の弱いフラグメントイオンはあまりはっきりしなかった。Cresols や Naphthalenes, Naphthols などの MS と比較した結果，m/e 158 (M^+), 157 (M-H), 141 (M-OH, benztropylium ion), 129 (M-CHO or 157-CO, naphthalenium ion), 128 (157-CHO or 127-H, naphthalene ion), 115 (benzcyclopentadienyl cation) などの安定した分子およびフラグメントイオンが考えられ，

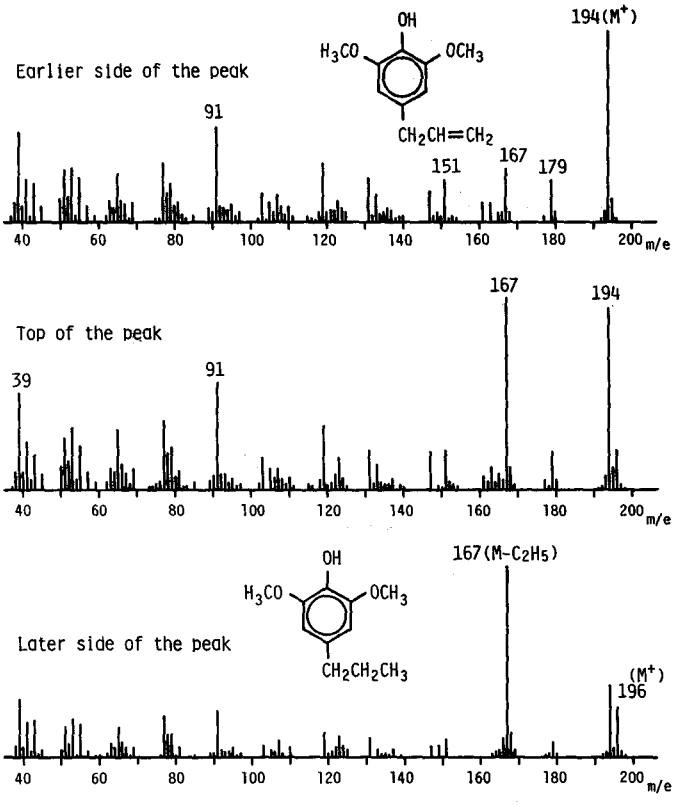

Fig. 15. Mass spectra of the GC peak No. 21 of weak acid fraction (pyrolysis tem.: 400°C) by GC-MS.

Methylnaphthol と推定した。

Peak No. 23 および No. 24 の MS は，いくつかのフラグメントイオン強度が若干異なる他は，全く一致したパターンを示した。No. 23 の MS を Fig. 17 に示す。この MS は Fig. 15 の 4-Allylsyringol の MS と良く似ており，m/e 167 が弱いのを除くと，ほとんど一致している。これは，Eugenol と Isoeugenol の関係に類似しており，また Isoeugenol に *cis*-, *trans*- の幾何異性体があるのと同様，No. 23 と No. 24 は *cis*-, *trans*- 異性体であると考えられる。m/e 194 (M^+), 179 ($M-CH_3$), 151 (179-CO) と考え，No. 23 を *cis*-Propenylsyringol, No. 24 を *trans*-Propenylsyringol と推定した。

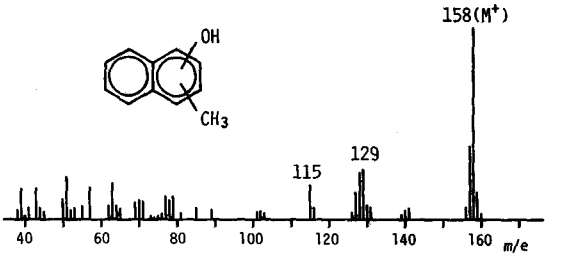

Fig. 16. Mass spectrum of the GC peak No. 22 of weak acid fraction (pyrolysis temp.: 800°C) by GC-MS.

Peak No. 25 の MS は 3- および 4-Hydroxybiphenyls と一致した。2-Hydroxybiphenyl (bp. 275) は MS が若干異なり，GC (Rt) も早かった。3-Hydroxybiphenyl は MS のデータ[30]

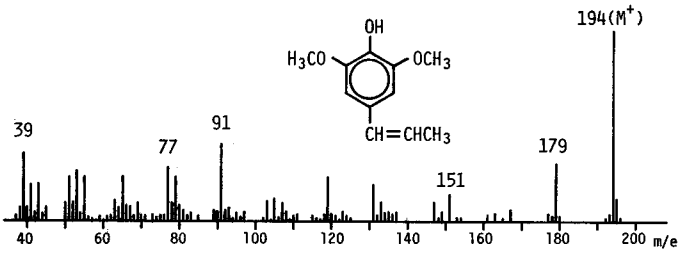

Fig. 17. Mass spectrum of the GC peak No. 23 of weak acid fraction (pyrolysis temp.: 400°C) by GC-MS.

以外は不明である。4-Hydroxybiphenyl (bp. 305-8[32]) は MS, GC (Rt) とも一致した。

以上の結果をまとめると Table 2 のようになり，その一部の構造式を Fig. 18 に示す。各物質の発生量は，GC ピーク面積を Phenol として換算した値である。400°C で発生量の多い化合物は，Guaiacol, Creosol, 4-Ethylguaiacol などの Guaiacyl type の化合物と，Syringol および 4-Methyl-, 4-Ethyl-, 4-Propenyl- などの Syringyl type の誘導体であった。それに対して 800°C では，Phenol と Cresols が圧倒的に多く，トータル値の過半を占め，その他は Xylenols, Vinylphenols, Naphthols などが発生している。800°C ではメトキシル基を伴う化合物は観察されず，800°C という高温では，メトキシル基は完全に脱離してしまうものと考えられる。また 400°C ではメトキシル基を伴う高沸点物質が多量に発生しており，特に窒素気流では GC-MS 分析が不可能な高沸点部分の発生が多く，熱分解生成物が高次の熱分解を受けないまま留出して来ると考えられる。

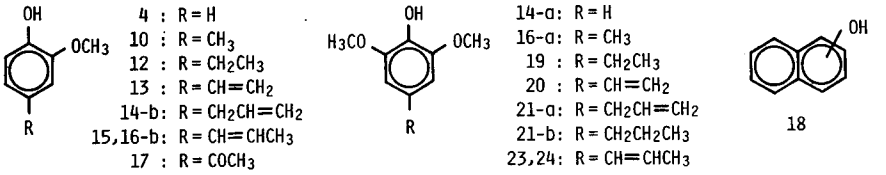

Fig. 18. Constitutional formulae of identified compounds of weak acid fractions.

これら弱酸性部の生成物はいわゆる Phenols (フェノール類) であり，主にリグニンに由来すると考えられる。熱分解生成フェノール類の利用を考える場合，400°C ではメトキシル基や側鎖の付いた化合物が雑多に存在し，量としては多いが利用はしにくい。一方 800°C では Phenol や Cresols が圧倒的に多く，利用しやすいと思われる。ただ，収率としては少ないので，利用を目的とする場合は，温度条件の他，酸素供給量や触媒などの検討が必要であろう。また，比較的低温で熱分解してより多量の単量体を得た後，さらにこれを高温高圧で水素添加し，石炭液化の C. C. C. 法[38] のように生成物を単純化する方法も考えられる。

Table 2. Identified compounds of weak acid fractions

GC peak	Identification	Molecular formula	Molecular weight	Means of identification[a]		Yiele[b] (μg/g of O.D. sample)				References[c]
						400°C		800°C		
				MS	GC(Rt)	N_2	air	N_2	air	
1	Phenol	C_6H_6O	94	P	P	119	105	1339	1643	1, 2, 4, 6, 14, 17, 18, 19, 20
2	*o*-Cresol	C_7H_8O	108	P	P	118	100	500	577	1, 2, 4, 6, 14, 17, 18, 20
3	*p*-・*m*-Cresols	C_7H_8O	108	P	P	107	93	881	1059	1, 2, 3, 4, 6, 14, 17, 18, 20
4	Guaiacol	$C_7H_8O_2$	124	P	P	494	404			1, 2, 3, 5, 6, 17, 18, 19, 20
5	2, 6-Xylenol	$C_8H_{10}O$	122	P	P			39	36	—
6	*o*-Ethylphenol	$C_8H_{10}O$	122	P	P	65	42	3	2	1
7	Xylenols	$C_8H_{10}O$	122	P	P	58	49	218	226	1, 2, 4, 6, 17, 18, 20
8 a	*p*-・*m*-Ethylphenols	$C_8H_{10}O$	122	P	P	43	39	201	220	2, 18, 20
8 b	Xylenols	$C_8H_{10}O$	122	P	P					1, 6, 20
9	Vinylphenol	C_8H_8O	120	T	N I			187	96	—
10	Creosol	$C_8H_{10}O_2$	138	P	P	921	812			1, 2, 3, 4, 5, 6, 17, 18, 19, 20
11 a	Vinylphenol	C_8H_8O	120	T	N I			385	483	—
11 b	Pyrocatechol	$C_6H_6O_2$	110	small	P					1, 4, 17, 20
12	4-Ethylguaiacol	$C_9H_{12}O_2$	152	P	P	558	317			1, 2, 3, 6, 17, 18, 19, 20
13	4-Vinylguaiacol	$C_9H_{10}O_2$	150	T	N I	250	269			1, (2), 18, 19
14 a	Syringol	$C_8H_{10}O_3$	154	P	P	1268	1042			1, 2, 3, 19, 20
14 b	Eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	trace	P					1, 4, 6, 18
15	*cis*-Isoeugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	P	P	242	142			1, 4, 5, 6
16 a	4-Methylsyringol	$C_9H_{12}O_3$	168	T	N I	1397	1202			1, 2, 4, 18, 19
16 b	*trans*-Isoeugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	small	P					1, (4), 5, 6, 18
17	Acetovanillone	$C_9H_{10}O_3$	166	P	P	85	55			(6)
18	1-・2-Naphthols	$C_{10}H_8O$	144	P	P			222	301	—
19	4-Ethylsyringol	$C_{10}H_{14}O_3$	182	T	N I	492	388			1, 2, 19
20	4-Vinylsyringol	$C_{10}H_{12}O_3$	180	T	N I	246	264			—
21 a	4-Allylsyringol	$C_{11}H_{14}O_3$	194	P	N I	334	290			—
21 b	4-Propylsyringol	$C_{11}H_{16}O_3$	196	T	N I					1, 2, 19
22	Methylnaphthol	$C_{11}H_{10}O$	158	T	N I			122	102	—
23	*cis*-4-Propenylsyringol	$C_{11}H_{14}O_3$	194	T	N I	271	281			—
24	*trans*-4-Propenylsyringol	$C_{11}H_{14}O_3$	194	T	N I	614	469			—
25	Hydroxybiphenol	$C_{12}H_{10}O$	170	P	P			56	43	—
Total of all GC peaks						16704	8383	5364	6077	

a) Refer to the footnote for Table 1. b) Yield was represented as the GC peak area calculated in phenol equivalent.
c) ( ) means tentative identification.

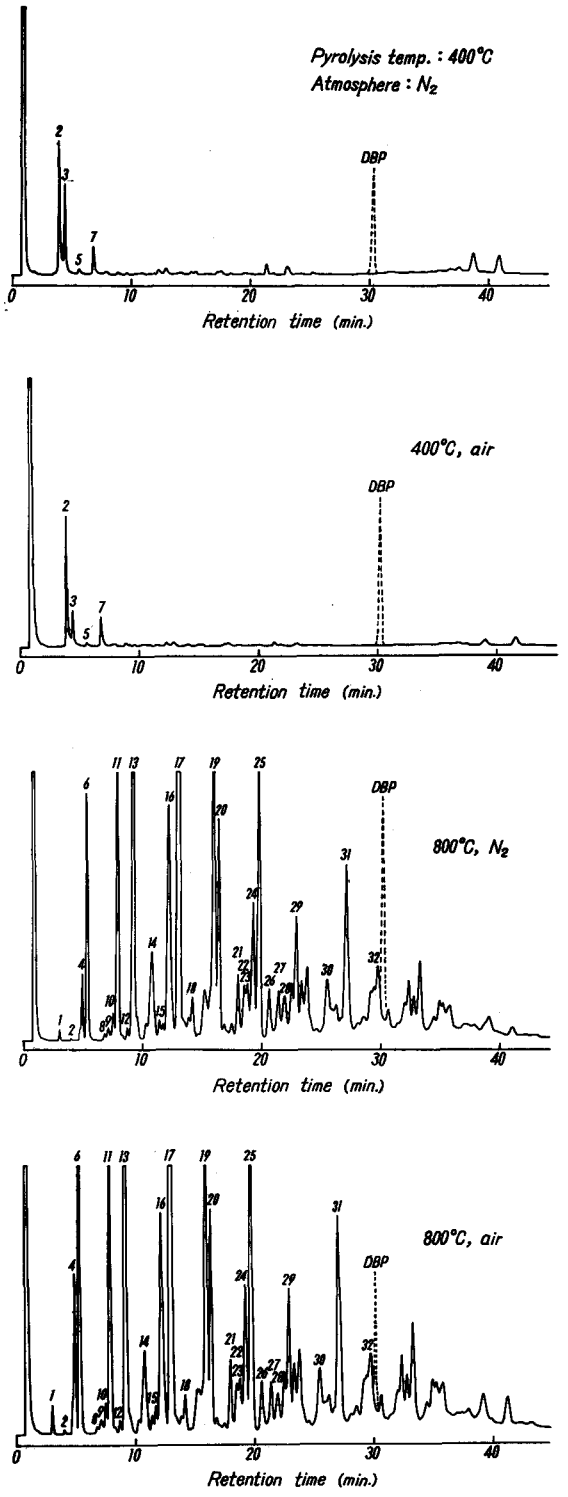

Fig. 19. Gas chromatograms of neutral fractions.

3.3 中 性 部

中性部の濃縮液は400°Cでは黄褐色，800°Cでは濃暗褐色を呈していた。各試料のガスクロマトグラムをFig. 19に示す。400°Cでは発生量がわずかで，主要な物質は低沸点部に3ピークあるにすぎない。それに対し，800°Cでは発生量が非常に多く，クロマトグラムも非常に複雑である。中性部を見る限り，400°Cと800°Cでは熱分解機構が全く異なると思われる。

次に各試料をGC-MS分析，および推定した試薬のGC(Rt)を測定した結果，Peak Nos. 1～3はそれぞれToluene, Furfural, Furfuryl alcoholと同定され，MS, GC(Rt)とも良く一致した。Peak No. 4は，立上がりのショルダーがEthylbenzeneと同定され，MS, GC(Rt)とも良く一致した。主ピークはXylenesおよびPhenylacetyleneの混合ピークはと同定され，MS, GC(Rt)とも良く一致した。

Peak No. 5は2-Acetylfuranと同定され，MS, GC(Rt)とも良く一致した。No. 6はStyreneと同定され，MS, GC(Rt)とも良く一致した。StyreneとMSが類似したものにCyclooctatetraeneがあるが，この物質は共鳴による安定化がほとんどなく，芳香族的性質を示さない[32]ため，フラグメントイオン強度がStyreneよりずっと強い[30]ので，No. 6はStyreneであると判断された。No. 7は5-Methylfurfuralと同定され，MS, GC(Rt)とも一致した。No. 8はBenzaldehydeと同定され，MS, GC(Rt)とも一致した。BenzaldehydeのGC(Rt)は量が多いとわずかに早くなるが，量を減らすとNo. 8のRtに近付き，試料にBenzaldehydeを加えた場合も同様な挙動を示した。

Peak No. 9のMSはm/e 120 (M^+, 25%), 105 (base ion)のピークを有し，近似したMSを持つ物質にEthyltoluenesおよびCumene (Isopropylbenzene)があり，類似したMSにTrimethylbenzenes (m/e 120がより強い)がある。これらの化合物は類似した物質であり，固定相もほとんど非極性と言えるので，GC(Rt)の順序はほぼ沸点順序[36]と考えられる。そこで，入手できた試薬のGC(Rt)を測定し，各化合物の沸点データ[31]と比較して，GC(Rt)を推定する。*p*-Ethyltoluene (bp. 162^{760})はPeak No. 9と一致し，1, 3, 5-Trimethylbenzene (bp. 164.7^{760})はNo. 9とNo. 10の間にあり，Pseudocumene (1, 2, 4-Trimethylbenzene; bp. 169.35^{760})はNo. 11に一致する。また異性体の沸点は，Cumene: bp. 152.4^{760}, *m*-Ethyltoluene: bp. 161.3^{760}, *o*-Ethyltoluene: bp. 165.2^{760}, 1, 2, 3-Trimethylbenzene: bp. 176.1^{760}であり，*p*-Ethyltoluenesの他にNo. 9に一致するのは*m*-Ethyltoluenesだけだと考えられる。

Peak No. 10はIsopropenylbenzene (bp. $163.4^{760}/165.4^{760}$)と同定され，MS, GC(Rt)とも一致した。Peak No. 11は，いずれも類似したMSを示すMethylstyrenes, Allylbenzene, Propenylzene, Indan (m/e 118, 117, 115, 103, 91)のいずれかと，Benzofuran (Coumarone; m/e 118, 90, 89, 63)の混合ピークと推定され，Pseudocumene (m/e 120, 105)もわずかに観察された。BenzofuranとPseudocumeneについては，MS, GC(Rt)とも一致した。*m*-Methylstyrene (bp. 168^{760})[31]および*p*-Methylstyrene (bp. 169^{760})のGC(Rt)は，No. 11と一致した。

また Indan (bp. 178) は No. 13 と重なり，中心より前にずれていた。さらに，Allylbenzene (bp. 156^{760}), *o*-Methylstyrene (bp. 171^{760}), Propenylbenzene (*trans*-: bp. 175–6) の各沸点を比較すると，*o*-Methylstyrene だけが No. 11 と重なる可能性があると考えられる。Peak No. 12 は Methylstyrenes と類似した MS を有するが，m/e 118<m/e 117 であり，沸点を考え合わせると Propenylbenzene と推定される。Peak No. 13 の MS は Indene (m/e 116>m/e 115) と一致し，類似した MS に Methylphenylacetylene (m/e 116<m/e 115) があるが，Indene の MS とはフラグメント強度まで良く一致し，GC (Rt) も一致したので，Indene と同定した。

Peak No. 14 の前のショルダーは，m/e 132 (M^+), 117 (base ion), 115, 105, 91, 77 の MS であり，Dimethylstyrenes, Ethylstyrenes, Allyltoluenes, Phenylmethylpropenes など，類似した MS を有する異性体があり，推定は困難だが，*o*-Allyltoluene (bp. $182–3^{757}$)[31] の MS に最も近似し，沸点からも可能性が高いと思われる。No. 14 は MS[30,31] から Methylbenzofurans と推定された。No. 15 は MS から Divinylbenzenes と推定され，3 異性体混合試薬で GC (Rt) を測定したところ，No. 14 とその前のショルダーの間，No. 14 と No. 15 の間および No. 15 に重なる 3 ピークに分れた。したがって，No. 15 は 3 異性体のうち Rt の最も遅い Divinylbenzene と推定される。No. 16 は MS[30,31] から Methylindenes と推定された。なお，No. 14 と No. 16 の GC ピークはは他のピークに比べて若干ブロードであり，異性体の混合ピークと考えられる。

Naphthalene (bp. 218^{760}) の MS および Azulene (bp.: 270 dec)[31] の MS[30] の両者はほとんど一致しており，No. 17 の MS と良く一致する。しかし Naphthalene の GC (Rt) は No. 17 と一致し，Azulene は沸点が全く異なるので含まれないと考えられる。Peak No. 18 は MS[30] から Vinylbenzofuran と推定された。No. 19 の前にあるピークは，m/e 144 (M^+), 129 (base ion), 115 の MS を有し，Dimethylindene および Methyldihydronaphthalene の MS に類似していた。Nos. 19, 20 の MS はほとんど同じパターンを示し，Methylnaphthalene 異性体と推定された。GC (Rt) の測定結果から，No. 19 が 2-Methylnaphthalene, No. 20 が 1-Methylnaphthalene と同定された。No. 21 は Biphenyl と同定され，MS, GC (Rt) とも良く一致した。

Peak No. 22 の MS は Ethylnaphthalenes (1-: bp. 258.67^{760}, 2-: 257.9^{760})[31] と一致し，前ピークの Biphenyl (bp. 255.9^{760}) および次のピークを考え合わせると，GC (Rt) も一致するだろうと思われる。No. 23 は MS から Dimethylnaphthalene と推定された。Dimethylnaphthalene は異性体が 10 種あり，その沸点は 262～270°C[31] にわたる。異性体混合試薬の GC (Rt) を測定したところ，そのピークは No. 23 から No. 26 後半の位置にわたっていた。したがって No. 23 は，単一かどうかは判断できないが，Dimethylnaphthalene のうち沸点の低い異性体だと考えられる。

Peak No. 24 の MS を Fig. 20 に示す。No. 24 は分子イオンが m/e 156 と m/e 154 の物質の混合ピークと考えられ，m/e 156 は GC (Rt) も合わせて Dimethylnaphthalene と推定さ

れる。またフラグメント強度を考えるとm/e 155, 141, 128, 115の一部はDimethylnaphthaleneに由来すると考えられる。これを差し引いて考えると，m/e 154 (M^+), 153 (M-H), 152 (M-H_2), 141 (benztropylium ion), 128 (naphthalene ion), 115 (benzcyclopentadienyl cation), 76 (C_6H_4) と考えられ，Vinylnaphthaleneと推定した。なおm/e 76はAcenaphthene, Acenaphthylene, Phenanthrene, Anthracene, Dimethylnaphthalenes, Ethylnaphthalenesなどから生成され，特殊なイオンと考えられる。

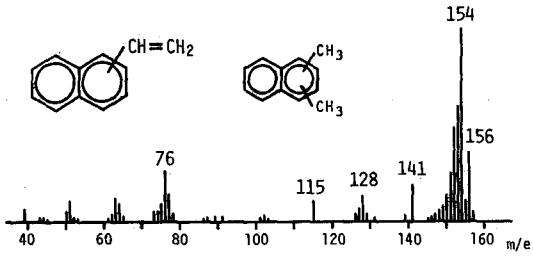

Fig. 20. Mass spectrum of the GC peak No. 24 of neutral fraction (pyrolysis temp.: 800°C) by GC-MS.

Peak No. 25はAcenaphthyleneと同定され，MS, GC (Rt) とも良く一致した。Acenaphthyleneの MSは文献[30]にデータがないのでFig. 21に示しておく。また，No. 25にはDimethylnaphthaleneのMSが微量観察された。Peak No. 26は分子イオンがm/e 168とm/e 154の物質の混合ピークと思われるMSを示した。m/e 154 (M^+) の物質はAcenaphtheneと同定され，GC (Rt) も一致した。Acenaphthene試薬のMSはフラグメントイオン強度が文献データ[30]と多少異なり，m/e 153, 152は文献値よりやや小さく，m/e 76はやや大きなピークを示した。次にNo. 26のMSからAcenaphtheneのMSを差し引いて考えると，m/e 168, 167, 153, 152, 141, 128, 115などが残り，MS[30]からAllylnaphthaleneと推定された。Peak No. 27はDibenzofuran (Diphenylene oxide) と同定され，MS, GC (Rt) とも良く一致した。No. 28はMS[30]からMethylbiphenylと推定された。

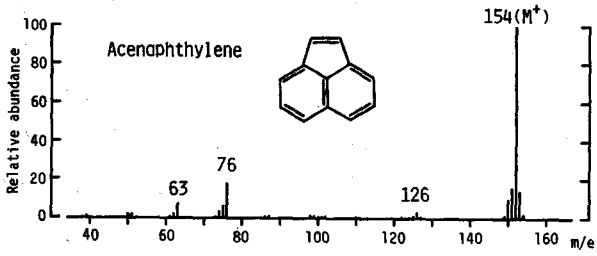

Fig. 21. Mass spectrum of acenaphthylene.

Peak No. 29はFluoreneと同定され，MS, GC (Rt) とも良く一致した。No. 30のGCピークは多少ブロードであり，そのMSからMethyfluoreneとDiphenylethyleneの混合ピークと推定される。Diphenylethyleneのうち*trans*-StilbeneについてはGC (Rt) も一致した。No. 31のGCピークもブロードで，そのMSはPhenanthrene, Anthracene, Diphenylacetyleneに近似している。Phenanthrene (bp. 339)[32]のGC (Rt) はピーク中央に一致し，Anthracene (bp. 339.9)[32]は中心よりも後に少しずれて，はっきりしないショルダーになる。単一物質

のピークはほとんど左右対称形（例えば Peak Nos. 17, 19, 20, 25, 29 など）となっているが，No. 31 は後側がふくらんでおり，その部分が Anthracene と考えられ，No. 31 は Phenanthrene と Anthracene の混合ピークと同定された。また，Diphenylacetylene (bp. 300^{760})[31] は沸点が異なり，GC (Rt) もずれると考えられる。No. 32 は MS から Methylphenanthrene ; m/e 192 (M^+), 191 (M–H) と Phenanthrindene (bp. 353)[32] ; m/e 190 (M^+), 189 (M–H), 94.5 (189^{++}) の混合ピークと推定された。なお，Phenanthrindene (4, 5–Methylene phenanthrene) の文献データ[30] では m/e 95.5 に大きなピークがあるが，これは 94.5 の誤りだと考えられる。

Peak No. 32 の次に破線で示したピークは，中性区分のいずれにも含まれており，その MS は m/e 149 に強い base ion を示した。m/e 149 のみに特徴的に強い base ion を有する物質はフタル酸誘導体[30] で，このピークの MS は m/e 278 (M^+), 223 ($M-C_4H_7$), 205 ($223-H_2O$), 149 ($205-C_4H_8$) と考えられ，Dibutyl phthalate と推定された。このうち Diisobutyl- および D-*n*-butyl- の試薬で GC (Rt) を測定したところ，Di-*n*-butyl phthalate (DBP) が一致した。しかし，その構造から考えて，木材の熱分解により多量に発生するとは思われず，捕集，分離操作の中で混入したものと考えられた。DBP は各種合成樹脂（ポリ塩化ビニル，ポリ酢酸ビニルなど）の一次可塑剤[32] であるので，操作中に用いた合成樹脂（シリコンゴム，ゴム栓，ビニル管，サンプルビンキャップ）を用いて，エチルエーテル抽出を行った。その結果，ビニル管から多量のオイル状抽出物が得られ，MS, GC (Rt) は DBP のそれと一致した。トラップのガラス管の接続に短いビニル管を使用しており，生成物を集める時にエーテルで洗ったので，このピークはビニル管からの溶出による DBP と考えられた。そのため，この GC ピークは差し引いて考察を行うことにした。

以上の結果をまとめると Table 3 のようになり，その一部の構造式を Fig. 22 に示す。各物質の発生量は GC ピーク面積を Phenol として換算した値である。400°C では Furfural が中性分の多くの部分を占めた。しかし，発生量は 800°C に較べると非常に少なく，生成物も 4 つのフラン誘導体が見出されたにすぎなかった。それに対して 800°C では，Styrene, Benzo-

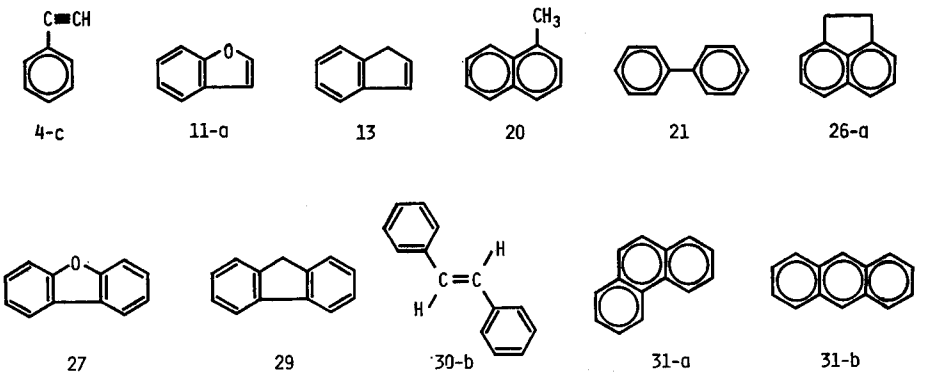

Fig. 22. Constitutional formulae of identified compounds of neutral fractions.

Table 3. Identified compounds of neutral fractions

GC peak	Identification	Molecular formula	Molecular weight	Means of identification[a)]		Yield[b)] (μg/g of O. D. sample)				References
						400°C		800°C		
				MS	GC (Rt)	N_2	air	N_2	air	
1	Toluene	C_7H_8	92	P	P			7	19	1, 6, 14
2	Furfural	$C_5H_4O_2$	96	P	P	240	250	2	6	1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 21
3	Furfuryl alcohol	$C_5H_6O_2$	98	P	P	124	51			1, 5, 12, 14, 21
4 a	Ethylbenzene	C_8H_{10}	106	small	shoulder					—
4 b	Xylenes	C_8H_{10}	106	P	P			90	255	1
4 c	Phenylacetylene	C_8H_6	102	P	P					—
5	2-Acetylfuran	$C_6H_6O_2$	110	P	P	12	8			1, 6
6	Styrene	C_8H_8	104	P	P			545	1112	—
7	5-Methylfurfural	$C_6H_6O_2$	110	P	P	53	55			1, 5, 6, 11, 12, 13, 14, 21
8	Benzaldehyde	C_7H_6O	106	P	P			8	10	—
9	Ethyltoluenes	C_9H_{12}	120	P	P			17	25	—
10	Isopropenylbenzene	C_9H_{10}	118	P	P			29	34	—
11 a	Benzofuran	C_8H_6O	118	P	P					1
11 b	Methylstyrenes	C_9H_{10}	118	P	P			594	714	—
11 c	Pseudocumene	C_9H_{12}	120	trace	P					1
12	Propenylbenzene	C_9H_{10}	118	P	T			16	16	—
13	Indene	C_9H_8	116	P	P			1190	1489	—
14	Methylbenzofurans	C_9H_8O	132	P	N I			201	190	—
15	Divinylbenzene	$C_{10}H_{10}$	130	P	P			23	19	—
16	Methylindenes	$C_{10}H_{10}$	130	P	N I			631	602	—
17	Naphthalene	$C_{10}H_8$	128	P	P			2589	3009	1

18	Vinylbenzofuran	$C_{10}H_8O$	144	P	N I			38	37	—
19	2-Methylnaphthalene	$C_{11}H_{10}$	142	P	P			648	670	6
20	1-Methylnaphthalene	$C_{11}H_{10}$	142	P	P			357	368	6
21	Biphenyl	$C_{12}H_{10}$	154	P	P			81	91	—
22	Ethylnaphthalenes	$C_{12}H$	156	P	T			76	69	—
23	Dimethylnaphthalene	$C_{12}H_{12}$	156	P	P			65	64	6
24 a	Vinylnaphthalene	$C_{12}H_{10}$	154	T	N I			229	255	—
24 b	Dimethylnaphthalene	$C_{12}H_{12}$	156	small	P					6
25 a	Acenaphthylene	$C_{12}H_8$	152	P	P			544	704	—
25 b	Dimethylnaphthalene	$C_{12}H_{12}$	156	trace	P					6
26 a	Acenaphthene	$C_{12}H_{10}$	154	P	P			75	76	—
26 b	Allylnaphthalene	$C_{13}H_{12}$	168	P	N I					—
27	Dibenzofuran	$C_{12}H_8O$	168	P	P			91	73	—
28	Methylbiphenyl	$C_{13}H_{12}$	168	P	N I			59	60	—
29	Fluorene	$C_{13}H_{10}$	166	P	P			185	242	—
30 a	Methylfluorene	$C_{14}H_{12}$	180	P	N I			131	141	—
30 b	*trans*-Stilbene	$C_{14}H_{12}$	180	P	P					—
31 a	Phenanthrene	$C_{14}H_{10}$	178	P	P			352	504	—
31 b	Anthracene	$C_{14}H_{10}$	178	P	shoulder					—
32 a	Methylphenanthrene	$C_{15}H_{12}$	192	P	N I			59	60	—
32 b	Phenanthrindene	$C_{15}H_{10}$	190	P	N I					—
Total of all GC peaks						670	453	9960	12323	

a), b): Refer to the footnote for Table 2.

furan, Indene, Naphthalenes, Acenaphthylene, Fluorene, Phenanthrene など，発生量も種類も多かった。そのうちでも Naphthalene が特に多く，トータル量の 1/4 を占め，Methylnaphthalenes を加えると 1/3 に達する。これら 800°C で発生した化合物の多くは縮合環を有しており，縮合安定化した化合物と言える。熱分解は常圧で，雰囲気の流れも非常に遅いため，生成物の高温加熱部滞留時間が長く，非常に安定化した化合物以外は二次的に分解もしくは縮合をして，最終的に安定化した化合物のみが生成物として得られると考えられる。また，ミズナラを乾留した場合，水素の発生は 600～700°C で急激に増加してくる[37]ことから，加熱温度が 600～700°C になると脱水素縮合環化反応が急激に増大してくるものと考えられ，これらの縮合環化合物の発生も増加するものと思われる。これら 800°C での生成物は，石炭の乾留で生成するタールの主要成分[38]と一致するところが多い。石炭の乾留はかなり高温で行われるものであり，原料の違いにもかかわらず，反応機作の温度に依存する部分が大きくなるため，生成物が類似してくるのであろう。さらにこれらの縮合環化合物のほとんどは，これまで木材の熱分解で見出されていない物質であるが，これまでの研究は比較的低温での熱分解が多いことと，沸点の高い多数の混合物を分析することが難しいこと，また GC-MS も高沸点物質の分析は難しいことなどによると思われる。

弱酸性部，中性部双方を比較してみると，弱酸性部では 400°C の方が全体の発生量が多く，中性部では 800°C が多い。400°C ではリグニンの分解物と思われるメトキシル基を持ったフェノール類が，弱酸性部として多量に発生しているが，これらになるべきものが 800°C では二次的な熱分解を受け，脱メトキシルおよび側鎖の切断によって Phenol や Cresols などの弱酸性部として発生し，脱水や脱水素縮合によって多量の中性部として発生したものと思われる。このことは，石炭乾留のタール分において，低温 (600°C) 乾留タールは高級フェノールなど酸性油を多く含み，高温 (1000～1100°C) 乾留タールは芳香族炭化水素を主成分としている[39]ことと類似しており興味深いものがある。

中性部の生成物は，ここで分析された物質の他に，主に炭水化物由来の水溶性物質[21~23]が多様に発生していると思われる。本実験では GC 分析可能な揮発性物質であっても，例えば酢酸のように水溶性の物質は，分離操作で逃がしてしまっている。また低沸点物質も濃縮操作で逃がしている。これらの物質は，熱分解ガスクロマトグラフィーやこれに質量分析計を連結するなどの方法によれば，損失もなく定性定量が可能と思われる。熱分解は非常に複雑に多様な反応が入り組んでおり，分析や解析が非常に困難であるが，瞬間加熱法，減圧熱分解，モデル化合物の熱分解など，より解析しやすい方法を取り入れて詳細な研究を進めて行く必要があると思われる。

4. 要　　約

ミズナラ木粉 (5 g) を Fig. 1 の装置で，400°C または 800°C で熱分解した。雰囲気は窒素

または空気を 200 mℓ/min で流した。液状留出物は冷却捕集し，エチルエーテル可溶部分を Fig. 2 の方法で分離した。各フラクションは GC および GC–MS 分析をした。

強酸性部の結果は Figs. 3～7 および Table 1 である。400°C の方が発生量が多く，多様な物質が発生している。800°C では低分子部分がほとんどで，より高級な鎖式カルボン酸類は二次分解されてしまうものと考えられる。

弱酸性部の結果は Figs. 8～18 および Table 2 である。400°C の方が発生量が多く，多様な発生を見せており，主要な生成物は Guaiacyl type および Syringyl type の化合物であった。800°C では Phenol と Cresols が過半を占め，メトキシル基を伴う化合物は観察されず，メトキシル基は完全に脱離してしまうと考えられる。

中性部の結果は Figs. 19～22 および Table 3 である。400°C では生成量が非常に少なく，その中では Furfural が多くの部分を占めた。800°C では量，種類とも多く，コールタール成分に含まれる多様な縮合環化合物が発生し，特に Naphthalene は多かった。縮合環化合物などの多くが，これまで木材の熱分解生成物として見出されていない物質であった。

文　献

1) A. W. GOOS: "The Thermal Decomposition of Wood", Wood Chemistry 2nd Ed. Vol. 2, ed. by L. E. WISE and E. C. JAHN, Reinhold Pub. Co., NewYork, p. 826 (1952).
2) 栗山　旭："木酢液のカルボン酸類とフェノール類について"，第 17 回日本木材学会大会研究発表要旨，p. 144 (1967).
3) 岸本定吉，平野幸一，山川広之介："燻臭に関する研究（第 1 報）木酢液および燻液の燻臭成分"，木材学会誌，**16**, 382 (1970).
4) 平野幸一，坂井克己，岸本定吉："燻臭に関する研究（第 2 報）木タールの燻臭成分"，木材学会誌，**17**, 79 (1971).
5) F. D. HILEMAN, L. H. WOJCIK, J. H. FUTRELL and I. N. EINHORN: "Comparison of the Thermal Degradation Products of α-Cellulose and Douglas Fir under Inert and Oxidative Environments", Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins, ed. by F. SHAFIZADEH, K. V. SARKANEN and D. A. TILLMAN, Academic Press, New York, San Francisco, London, p. 49 (1976).
6) T. J. ELDER and E. J. SOLTES: "Further Investigations into the Composition and Utility of a Commercial Wood Pyrolysis Oil", ACS/CSJ Chemical Congress, Cellulose, Paper and Textile Div. Paper No. 76, Honolulu 1979.
7) R. F. SCHWENKER, Jr. and L. R. BECK, Jr.: "Study of the Pyrolytic Decomposition of Cellulose by Gas Chromatography", *J. Polym. Sci.* (C), **No. 2**, 331 (1963).
8) S. GLASSNER and A. R. PIERCE III: "Gas Chromatographic Analysis of Products from Controlled Application of Heat to Paper and Levoglucosan", *Anal. Chem.*, **37**, 525 (1965).
9) G. A. BYRNE, D. GARDINER and F. H. HOLMES: "The Pyrolysis of Cellulose and the Action of Flame-Retardants II. Further Analysis and Identification of Products", *J. Appl. Chem.*, **16**, 81 (1966).
10) D. GARDINER: "The Pyrolysis of Some Hexoses and Derived Di-, Tri-, and Poly-saccharides", *J. Chem. Soc.* (C), **1966**, 1473.
11) K. KATO: "Pyrolysis of Cellulose Part III. Comparative Studies of the Volatile Compounds from Pyrolysates of Cellulose and Its Related Compounds", *Agr. Biol. Chem.*,

31, 657 (1967).

12) A. E. LIPSKA and F. A. WODLEY: "Isothermal Pyrolysis of Cellulose: Kinetic and Gas Chromatographic Mass Spectrometric Analysis of the Degradation Products", *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 851 (1969).

13) Y. TSUCHIYA and K. SUMI: "Thermal Decomposition Products of Cellulose", *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2003 (1970).

14) F. A. WODLEY: "Pyrolysis Products of Untreated and Flame Retardant-Treated α-Cellulose and Levoglucosan", *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 835 (1971).

15) A. OHNISHI, K. KATO and E. TAKAGI: "Curie-Point Pyrolysis of Cellulose", *Polymer J.*, **7**, 431 (1975).

16) K. SHIMIZU, F. TERATANI and K. MIYAZAKI: "Effect of the Thermal Treatment on Wood Hemicelluloses, V. Pyrolysis Gas Chromatography and Chemical Changes of Xylan", *J. Japan Wood Res. Soc.*, **17**, 456 (1971).

17) T. L. FLETCHER and E. E. HARRIS: "Products from the Destructive Distillation of Douglas-Fir Lignin", *TAPPI*, **35**, 536 (1952).

18) K. KRATZL, H. CZEPEL und J. GRATZL: "Gaschromathographische Studien zur Pyrolyse des Lignins", *Holz als Roh- und Werkstoff*, **23**, 237 (1965).

19) 渡辺康光, 北尾弘一郎: "リグニンの熱分解ガスクロマトグラフィー", 木材研究, **No. 38**, 40 (1966).

20) E. ZAVARIN and K. SNAJBERK: "The Chemistry of the Natural Phlobaphenes I. Pyrolysis of the Phlobaphenes from Redwood (Sequoia sempervirens Endl.)", *TAPPI*, **46**, 320 (1963).

21) F. SHAFIZADEH: "Industrial Pyrolysis of Cellulosic Materials", *Appl. Polym. Symp.*, **No. 28**, 153 (1975).

22) F. SHAFIZADEH, R. H. FURNEAUX, T. T. STEVENSON and T. G. COCHRAN: "1, 5-Anhydro-4-deoxy-D-*glycero*-hex-1-en-3-ulose and Other Pyrolysis Products of Cellulose", *Carbohydr. Res.*, **67**, 433 (1978).

23) F. SHAFIZADEH, R. H. FURNEAUX, T. G. COCHRAN, J. P. SCHOLL and Y. SAKAI: "Production of Levoglucosan and Glucose from Pyrolysis of Cellulosic Materials", *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3525 (1979).

24) K. HEYNS, R. STUTE und H. PAULSEN: "Bräunungsreaktionen und Fragmentierungen von Kohlenhydraten Teil I. Die Flüchtigen Abbauprodukte der Pyrolyse von D-Glucose", *Carbohydr. Res.*, **2**, 132 (1966).

25) 野澤彰夫, 里中聖一: "木材熱分解生成物の GC-MS 分析", 日本木材学会北海道支部講演集, **12**, 75 (1980).

26) 野澤彰夫: "木粉およびリン酸水素二アンモニウム防火処理木粉の熱分解生成物", 林産学専攻修士学位論文, 北海道大学大学院農学研究科 (1980).

27) 小林貞之助: 化学実験法, 畑一夫ほか4名編, 東京化学同人, p. 273 (1960).

28) 岡林一蔵ほか13名: 有機化学実験書, 有機化学研究会編, 広川書店, p. 281 (1960).

29) J. T. WATSON and K. BIEMANN: "Direct Recording of High Resolution Mass Spectra of Gas Chromatographic Effluents", *Anal. Chem.*, **37**, 844 (1965).

30) E. STENHAGEN, S. ABRAHAMSSON and F. W. MCLAFFERTY: Registry of Mass Spectral Data, John Wiley and Sons. Inc., New York-London-Sydney-Toronto (1974).

31) J. GRASSELLI and W. M. RITCHEY: Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds, 2nd Ed., CRC Press Inc., Cleveland (1975).

32) 化学大辞典編集委員会: 化学大辞典, 共立出版 (1960–63).

33) C. J. COSCIA, W. J. SCHUBERT and F. F. NORD: "Investigations on Lignins and Lignification. XXIV. The Application of Hydrogenation, Hydrogenolysis, and Vapor Phase Chromatography in the Study of Lignin Structure", *J. Org. Chem.*, **26**, 5085 (1961).

34) J. C. STERNBERG, W. S. GALLAWAY and D. T. L. JONES: "Gas Chromatography", Proceedings of the Instrument Society of America Symposium, June 1961, ed. by J. BRENNER, J. E. CALLEN and M. D. WEISS, Academic Press, New York, p. 231 (1962).
35) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI and D. H. WILLIAMS: Mass Spectrometry of Organic Compounds, Holden-Day Inc., San Francisco (1967).
36) 松隈 昭: ガスクロマトグラフィーの実際 第2版, 日本分析化学会編, 東京化学同人, p. 110 (1978).
37) 里中聖一: "木材炭化の基礎的研究", 北大演報, **22**, No. 2, 609 (1963).
38) 安倍義人ほか6名: 化学便覧 応用編改訂2版, 日本化学会編, 丸善, p. 757 (1973).
39) 神谷佳男: 新版 燃料と燃焼の化学, 日本化学会編, 大日本図書, p. 116 (1976).

Summary

Five grams of wood meal (7-20 mesh) of a Japanese oak (*Quercus mongolica* var. *grosseserrata*) was pyrolyzed in the apparatus as Fig. 1 at 400°C or 800°C. A gas flow of nitrogen or air was introduced into the furnace at a flow rate of 200 mℓ/min. Liquid products were trapped and its diethyl ether soluble parts were separated as Fig. 2. Stronger acid fractions were analyzed by gas chromatography (GC) using 2 m glass column packed with 15% FFAP on 60-80 mesh Neosorb NS programmed at 5°C/min from 100°C to 250°C. Other fractions were analyzed by GC using 2 m glass column packed with 10% GE SE-30 on 60-80 mesh Gaschrom Q programmed at 6°C/min from 70°C to 270°C. For the identification of the GC peaks, fractions were analyzed by gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) combination instrument. GC (Hitachi Gas Chromatograph K 53) and MS (Hitachi Mass Spectrometer RMS-4) were coupled and the interface from GC to MS included an all glass helium separator of the Biemann-Watson type. Mass spectral identifications were made by comparing unknown spectra with reference spectra[26,30,31]. When a likely compound was found, its retention time was determined, and if it agreed with that of the unknown, the identification was considered positive.

The results for stronger acid fractions were summarized in Fig. 3 and Table 1. The most abundant product was acetic acid. Stronger acids were produced at 400°C more than 800°C. It seems that relatively higher fatty acids were secondarily decomposed at 800°C.

The results for weak acid fractions were summarized in Fig. 8 and Table 2. Lots of compounds were produced at 400°C, and guaiacyl type and syringyl type compounds were the most part. Phenol and cresols amounted to the greater part at 800°C. The methoxyl group was not observed in the compounds produced at 800°C.

The results for neutral fractions were summarized in Fig. 19 and Table 3. Furfural was the large portion of the products at 400°C, but the amount was only a little. Plenty of aromatic compounds of condensed type were produced at 800°C, and the most abundant product was naphthalene. Most of these condensed ring compounds were not previously found in the pyrolysis products of wood.