

## 1 緒言

工業化社会の発展に伴う環境への影響は昭和45年以降の高度経済成長時代に公害問題として大きく社会化した。しかしその後、環境保全とクリーンな社会環境をつくるための企業努力や地方自治の対策が講じられることにより、多くの水質汚染や空気汚染が解消されてきたが、昨今は人口の増加に伴うエネルギーの需要拡大とそれに対応するエネルギーの有効利用が、環境保全の問題と関連して今日の大きな社会的課題となってきた。たとえば、有限資源である化石燃料が炭酸ガスの放出による地球温暖化を引き起こすことは様々な議論の対象となった。一方、石油や石炭の代替エネルギーとしての地熱エネルギーは、環境に優しい資源として注目を集めている反面、十分なエネルギー供給の位置を占めるまでには至っていない。これらを背景としてエネルギー消費の少ない環境浄化に関連した技術開発が急務とされている。

これまでの、岩手県八幡平地区に豊富に存在する未利用な森林資源と同松川地区の硫化水素型温泉水の成分および熱エネルギーの有効利用を目的に、新たな機能性木材の開発を行ってきた。その結果、酸性温泉水で煮沸処理された木材の空孔率が向上し、木材組織の結晶領域が成長すること、特に温泉の成分である硫酸イオンや各種カチオンが処理後の木材の構造の安定化に寄与していることを確認した<sup>1)</sup>。また、それらの特性をいかしたガス吸着や微生物担持などの機能を有する温泉水処理木材の製品化も提案しており一部は実用化している<sup>2)</sup>。

また、先の章において合成温泉水中の鉄イオンが、酸性化された木材とともにアンモニアの吸着に大きな影響を与えることを確認し、処理された木材中の金属イオンが処理木材の特性に影響を与えることを導き出した。

ある種の金属塩の存在下で木材を焼成すると、得られた炭化物が電磁波シールド機能を有するなど、木材中の金属イオンが炭化物に機能を付与することがすでにいくつか報告<sup>3), 4)</sup>されているが、本章では各種金属塩を含んだ酸性温泉水で処理した木材が特徴ある微細構造を形成することに注目し、それを炭化した場合の染料の吸着特性について検討を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 木材試料

木材試料は岩手県北地区で伐採されたスギおよびナラを用い、木取りは木口面を $2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$ 、厚さを $1.0 \text{ cm}$ とした。スギの平均年輪幅は $4 \text{ 本}/2 \text{ cm}$ 、ナラの平均孔圏幅は $8 \text{ 本}/2 \text{ cm}$ である。また、木材試料はいずれも屋外で6ヶ月以上自然乾燥された形態の安定した木材から採取した。

### 2.2 合成温泉水

本実験では同じ泉脈から得られた湯花を用いて調製した合成温泉水 (Artificial hot spring water : AHS-water) を用いた。合成温泉水は岩手県八幡平松川地区から産出する湯花 $5 \text{ g}$ を $1 \text{ dm}^3$ の蒸留水 (Distilled water : D-water) に添加し、30分間煮沸処理して得た懸濁液のろ液を $\text{pH} 2.7$ に調整したものである。合成温泉水と実際の温泉水の成分分析結果をTable 2-1に示す。両者を比較してみると、温泉水には $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンが、合成温泉水には $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+, 3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオンがより多く含まれている。温泉水の化学成分比が一般的に不安定であること、および両溶液の $\text{pH}$ が同じであること、ならびに実際の温泉水と木材の処理効果について大きな差がみられなかったことから<sup>5)</sup>、本実験では温泉水の代わりに合成温泉水を用いることにした。

### 2.3 前処理

木材試料は炭化する前に合成温泉水中で前処理を行った。前処理は還流冷却付コニカルピーカーの中に合成温泉水 $0.2 \text{ dm}^3$ を入れ、木材試料を浸漬後、所定時間、煮沸して行った。処理された木材試料は $105^\circ\text{C}$ で24時間減圧乾燥したのちデシケーター中で保存し、次の炭化実験に用いた。なお、合成温泉水の効果と比較するため、同じ $\text{pH}$ の硫酸水溶液でも同様の前処理を行った。

### 2.4 前処理木材の炭化と評価

前処理した木材試料6個を燃焼ポート (高アルミナセラミックス製、 $3.0 \times 1.5 \times 11.8 \text{ cm}$ ) に入れ、Fig. 6-1に示す炭化炉内に挿入して窒素気流中 ( $150 \text{ ml/min}$ ) で炭化を行った。炉の昇温速度は $6.7^\circ\text{C/min}$ 、保持温度は $500^\circ\text{C}$ と $800^\circ\text{C}$ で、保持温度に達してから30分間その温度を保ちその後自然放冷した。



得られた木炭の評価は精錬度と比表面積の測定により行った。精錬度は、三洋電機製作所製木炭精錬計FA56型を用いて測定し、試料表面二点間の電気抵抗値から精錬度 $T(10^4\Omega)$ を求めた。比表面積は、柴田科学器械工業製迅速表面積測定装置SA-1100型を用い、窒素吸着のBET1点法により求めた。

## 2. 5 染料吸着実験

合成温泉水ならびに比較の硫酸水溶液や蒸留水で前処理された木材試料は、炭化後100メッシュ以下に粉碎し、染料の吸着実験に用いた。染料としては陽イオン性染料のメチレンブルー( $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$ )、陰イオン性染料のオレンジII( $C_{16}H_{11}N_2O_4S^-Na^+$ )を用いた。吸着実験は、粉碎した木炭0.1gを染料濃度 $30\mu mol/dm^3$ のメチレンブルーまたは $100\mu mol/dm^3$ のオレンジII水溶液 $25cm^3$ に入れ、常温で24時間振とうすることにより行った。染料の吸着量は、遠心分離して得た液相中の残存濃度を(株)日立製作所吸光光度計U-1100型により測定し、吸着前後の濃度差から求めた。

木炭表面の分析はアルバック・ファイ(株)製X線光電子分光分析装置ESCA5000で行った。なお、XPSスペクトルの化学シフトは表面汚染炭素の結合エネルギーを基準( $284.8eV$ )として決定した。また、X線回折は理学電気(株)製X線回折装置RINT2200型でCu-K $\alpha$ 線を用いて測定を行った。

## 3 結果と考察

### 3. 1 前処理条件と収炭率および精錬度

合成温泉水および硫酸水溶液で処理された木材を $500^\circ C$ および $800^\circ C$ で炭化して得た炭化物の収炭率と精錬度をTable6-1およびTable6-2にそれぞれ示す。なお、収炭率は前処理後の重量に対する炭化後の重量の比から求めた。

各溶液で煮沸処理した木材の収炭率は未処理試料のものと比較して減少している。これは木材を酸性の合成温泉水や硫酸水溶液で長時間煮沸処理することにより、水溶性の糖類や加水分解されたヘミセルロースの一部が溶出し重量が減少したこと<sup>1)</sup>と、さらに加水分解で生じた木材表面の多くの水酸基が炭化時に容易にガス化されることから、結果的に炭化物の生成量が減少したものと思われる。

収炭率に対する処理溶液の影響は明確ではないが、処理時間が長くなると収炭率は

わずかに増える傾向を示した。これは木材試料を煮沸処理することで炭化前の重量が減少し、見掛け上収炭率が上がったことによる。

炭化の度合いを示す精錬度はスギ、ナラともに $800^\circ C$ の炭化で0.0を示したが、 $500^\circ C$ で炭化したナラの場合は前処理時間が長いものほど値が下がっており、すなわち精錬度が向上し、特に合成温泉水と硫酸水溶液で処理したものは約150時間処理以降、急激に値が小さくなっている。

木材を酸性水溶液で煮沸処理するとセルロースの結晶領域がわずかに成長することはすでに知られているが<sup>6)</sup>、われわれの実験では合成温泉水で処理された木材の結晶領域が、溶液中の鉄イオンの影響を受けてさらに成長することを確認している<sup>7)</sup>。このことから合成温泉水および硫酸水溶液で煮沸処理した木材の結晶領域の成長が、その後の木炭の結晶性向上に影響を与えたものと考えられ、よって木材を前処理することにより炭化物の精錬度が向上したものと思われる。

### 3. 2 前処理条件と炭化物の比表面積

合成温泉水で96時間処理したスギを $800^\circ C$ で炭化した時のSEM像を未処理のスギ木炭と比較してFig.6-2に示す。前処理を行うことによって木炭の細胞壁がわずかに薄くなり、全体の構造が収縮していることがわかる。

合成温泉水および硫酸水溶液で前処理したスギ、ナラを炭化して得られた炭化物の比表面積をFig.6-3とFig.6-4にそれぞれ示す。一般に前処理溶液の種類に関係なく煮沸処理時間が長くなるにしたがい炭化物の比表面積は増大している。これは煮沸処理による木材中の糖類の溶出に伴う空孔率の増加<sup>1)</sup>が木炭の比表面積の向上に影響を与えたものと考えられる。また、未処理の場合、スギ、ナラともに炭化温度 $500^\circ C$ で得られた木炭の方が $800^\circ C$ の場合よりも大きな比表面積を示しているが、これは高温で炭化した時に生じる木炭の収縮が原因と思われる。しかし、前処理時間が長くなるにしたがい炭化温度 $800^\circ C$ のものは急激に比表面積を増加させ、炭化温度 $500^\circ C$ のものより大きな値を取っている。すなわち、収炭率の場合と同様に、前処理による細胞壁中の糖類の溶出が炭化時のガス化成分の減少を促し、タール成分の木炭の微細孔への付着による目詰まりや炭化時の収縮を防ぐことになり、結果として比表面積を増大させたものと考えられる。また、処理溶液の種類による炭化物の比表面積への影響は明



確には得られなかった。

### 3. 3 前処理条件と染料吸着

活性炭をはじめとする各種木炭は上下水道処理、化学、食品、医薬品および化学工業などの広い分野で溶液の脱色や吸着材として用いられていることから、木炭の新用途開発のためにはまず液相における高い吸着性能が望まれる。液相吸着特性はJIS K1474で規定するようにメチレンブルーによって行われるのが一般的であるが、同時に陰イオン染料としてオレンジⅡの吸着実験を行っている研究報告は多い。そこで、合成温泉水で前処理を行った木材から得られた木炭の液相吸着特性を調べるために、メチレンブルーとオレンジⅡの吸着率を前処理時間との関係で求めた。

一般に木炭の吸着特性は比表面積の大きさと、炭化温度による木炭表面の電荷の状態に影響されるといわれている。合成温泉水および硫酸水溶液で前処理した木材より得られた炭化物に対するメチレンブルーの吸着量をFig.6-5およびFig.6-6にそれぞれ示す。500℃で炭化したスギの場合、前処理時間が長くなるにつれて吸着量はわずかながら減少しているが、800℃で炭化した場合は逆に吸着量が増加している。

合成温泉水や硫酸水溶液のような酸性下で木材を煮沸処理すると糖類が溶出し、ヘミセルロースなどが加水分解されることから、木材表面の水酸基は増加する。しかし、それらは炭化時にガス化しやすいため得られた木炭表面の水酸基は減少する。したがって、前処理時間が長い木炭ほど負の官能基と陽イオン性染料との静電的相互作用が少なくなることが考えられ、500℃のように低い温度で炭化した場合はメチレンブルーの吸着が減少したものである。一方、800℃で炭化したスギ木炭の場合は前処理を行うことで比表面積は急激に増加しており、また高温での炭化が木炭を構成する芳香環の縮合の進行を促すことから、染料の吸着は静電的相互作用よりも疎水的相互作用が優先的に生じるものと思われる。よって、800℃で炭化したスギ木炭の場合は、前処理時間と共にメチレンブルーの吸着量が増加したものである。しかし、ナラの場合は炭化温度に関係なく前処理によって吸着量が減少する傾向が見られた。

前処理による木材の加水分解と水酸基の増加ならびに炭化時にそれらがガス化し易いことや木炭表面の官能基が減少することはスギの場合と同様であるが、広葉樹のナラはヘミセルロースがリグニンを介さずに存在するため、針葉樹のスギよりも加水分

解されやすく、重量減少率も大きいことから<sup>1)</sup>、炭化されたナラの表面官能基はスギと比較してより少ないものと考えられる。したがってナラ木炭とメチレンブルーとの静電的な結合が少なくなり、結果的に染料の吸着量が減少したものである。

同様にして調べたオレンジⅡの吸着量をFig.6-7およびFig.6-8にそれぞれ示す。

陰イオン性染料であるオレンジⅡは木炭表面の水酸基やカルボキシル基などの負の官能基と反発するため静電的相互作用による大きな吸着は期待できない。しかし、500℃で焼成したスギ木炭の場合、わずかではあるが前処理時間が長くなるにしたがい吸着量は増加し、800℃の焼成ではさらにその傾向が強くなっている。特に合成温泉水で前処理した木材から得た木炭の吸着量は大きく、800℃で焼成したナラ木炭の場合は未処理試料の約4倍の吸着量を示した。このことは前述したように前処理による木炭の比表面積の増加と、木炭表面の負の官能基の減少と関係している。すなわち、陰イオン性染料と木炭表面の官能基との反発の減少と、染料と木炭の間の強い疎水的相互作用がこの場合の染料吸着特性に影響を与えたものと考えられる。しかし、合成温泉水処理で得られる木炭の吸着能の向上を静電的相互作用だけで十分に説明することはできない。

合成温泉水中には各種陽イオンが存在しており、その中でも特に鉄イオンが木材の結晶領域の安定した成長を促す要因になっていることを著者らはすでに報告している<sup>7)</sup>。また、活性炭表面のイオン交換能を使って担持された金属イオンが触媒作用を有することもよく知られている<sup>8)</sup>。これらのことから、合成温泉水処理された木材中の鉄イオンと木炭の吸着性能の関心に注目し、96時間合成温泉水で処理した木材中の鉄イオンの含有量を調べた。その結果をTable6-3に示す。スギの場合は未処理試料の約3倍、ナラの場合は約10倍の鉄イオンが含有量されていることがわかる。合成温泉水中に大量に存在する硫酸イオンが2価の鉄イオンを安定に存在させること、さらに3価の鉄イオンに関しては一般にセルロースのヒドロキシル基と配位し、錯体を形成することなどから<sup>9)</sup>、これら合成温泉水処理木材中の鉄イオンが炭化後の染料吸着量に何らかの影響を与えているものと思われる。すなわち、セルロースの水酸基と配位した鉄イオンは、還元雰囲気下で焼成されることにより金属鉄や酸化鉄として木炭中に存在し、水溶液の中にあってはやがて重炭酸鉄に酸化されて2価の鉄イオンとして解離するこ



とが考えられる。よって陽イオン性のメチレンブルー溶液中では、木炭表面の酸化鉄と染料の反発が生じ染料の吸着が阻害されやすくなり、また陰イオン性のオレンジⅡ溶液中では逆に吸着量が増大するものと考えられる。しかし、実際は木炭表面の負の官能基と酸化鉄量が染料の選択的な吸着を決定する因子となるため、炭化前の合成温泉水による木材の加水分解量と鉄イオンの配位が、最終的な木炭の吸着能に影響することになる。たとえば、広葉樹のナラの場合はヘミセルロースが加水分解を受けやすいために鉄イオンとの配位が多く存在し、未処理のものと比較して約10倍の鉄イオンを含むことになる。そのためメチレンブルーと木炭表面の鉄イオンとの反発がスギの場合よりも大きくなり、結果的に前処理時間が長くなると染料の吸着量が減少するものと考えられ、またオレンジⅡに対しては逆に鉄イオンとの親和性により吸着量が増加したものと思われる。

### 3.4 前処理条件とXPS

ナラを合成温泉水および硫酸水溶液で96時間処理しさらに800℃で炭化した物の表面をXPSで解析を行った。その結果をFig.6-9およびFig.6-10に示す。

結合エネルギーに対する各元素の量を示したFig.6-9では、炭化された表面のCとOのピークに示されるように、合成温泉水および硫酸水溶液で処理されたナラを炭化することにより、Oの量が減少しO/Cの比率が未処理に対して約半分になっていることが分かる。すなわち、前処理された木材は加水分解されて表面に多くの水酸基を有する構造をとるが、炭化工程でのガス化によりOを減少させていることがうかがえる。

炭化された後のCの状態を検証するためにC1s軌道をガウス式によりピーク分割した結果をFig.6-10に示す。C1の結合エネルギーを284.6eV、C2を285.0eV、C3を286.1eV、C4を287.6eV、C5を290.1eV、C6を291.2eVとして各帰属のピークを比較すると未処理、合成温泉水処理、硫酸水処理で傾向が異なっていることが分かる。この結果から得られたC1からC6のピーク面積比をTable6-4に示す。

合成温泉水で処理した炭化物のC2およびC3、C4、C5の面積比が他と比較して小さくなっているのに対し、C1の比率が大きくなっている。すなわち、グラファイト化率を意味するC1の面積比が、前処理したものを500℃で炭化した場合、未処理試料と比較して約20倍、800℃で炭化した場合で約2倍の値を示していることから、合成温泉水に

よる前処理が炭化物のグラファイト化向上に影響を与えていることが推測される。

さらに、この試料のX線回折を行った結果Fig.6-11に示すように合成温泉水処理された試料から得た炭化物のみがグラファイトのピークを示した。

なお、これらの関連した実験から特許を1件申請した。

(1) 特願平11-277719「木材の炭化処理法」

## 4 結 論

硫化水素型の合成温泉水ならびに比較の硫酸水溶液や蒸留水で前処理した木材から得られた炭化物の特性について検討した結果、以下のことがわかった。

(1) 前処理された木材からの収炭率は未処理のものと比較して減少するが、処理時間が長くなると収炭率は増える傾向にある。また、処理時間が長い試料ほど精錬度は低く、特に合成温泉水や硫酸水溶液で処理した場合、150時間処理後、急激に値が小さくなった。

(2) 前処理溶液の種類に関係なく煮沸処理時間が長くなるにしたがい炭化物の比表面積は増大する。これは煮沸処理による木材中の糖類の溶出と空孔率の増加が影響しているものと考えられる。

(3) 前処理して得られた木炭への染料の吸着特性は針葉樹のスギと広葉樹のナラでは傾向が異なった。

(4) 合成温泉水で処理した木材中には鉄イオンが未処理試料と比較してスギで約3倍、ナラで約10倍存在することから、加水分解された木材に配位した鉄イオンが炭化後の染料の吸着性に関与しているものと思われる。

(5) 合成温泉水で前処理された試料を炭化することによりグラファイト化が進む。



文 献

- 1) 佐々木 陽,久保田 史,高橋 亨,梅津芳生,成田榮一,森 邦夫, 高分子論文集,54 (5),316,(1997).
- 2) 佐々木 陽,成田榮一,森 邦夫, 高分子加工,47 (3),132,(1998).
- 3) 鈴木 勉,藤沢武範,中西喜美雄,二俣正美, 第49回日本木材学会大会大会研究発表要旨集,東京,(1999),p.462.
- 4) 鈴木 勉,麦島光彦,山田哲夫,本間恒行,日本木材学会誌,38 (5),509,(1992).
- 5) 佐々木 陽,蓬田 茂,小笠原涉,梅津芳生,成田榮一: 温泉科学投稿中.
- 6) 高橋雅江,竹内はる子: 繊維学会誌, 35 (3),99,(1979).
- 7) 佐々木 陽,蓬田 茂,梅津芳生,成田榮一,森 邦夫, 高分子論文集,56 (2),61,(1999).
- 8) 真田雄三,鈴木基之,藤元 薫,“新版 活性炭”,講談社, 東京,(1997), p.165.
- 9) 猪狩俣将, 繊維学会誌, 42 (12),500,(1986).

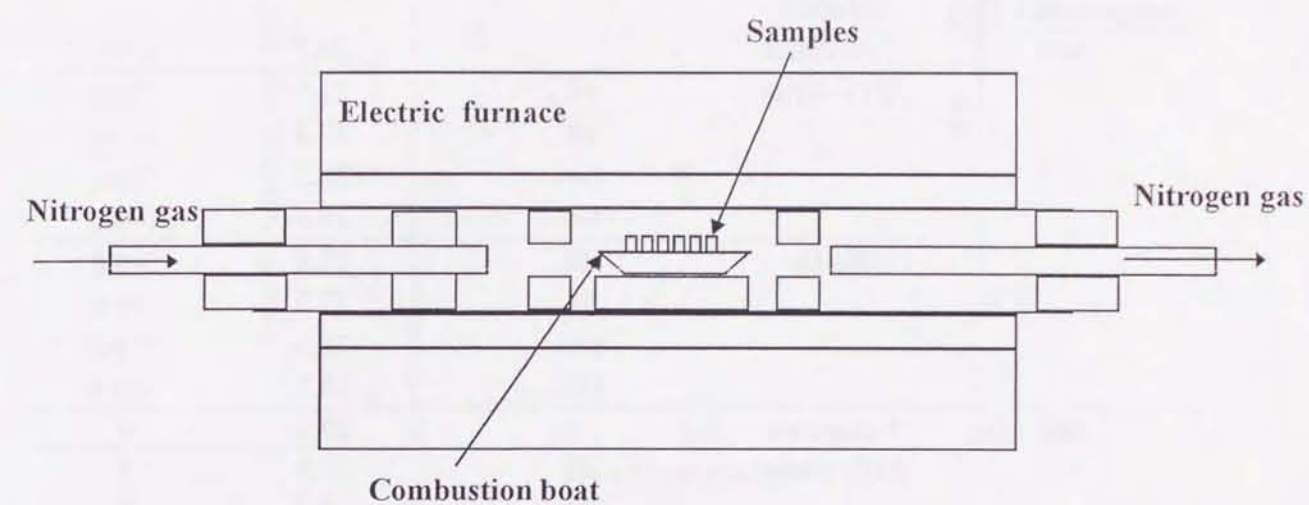


Fig. 6-1 Heat treatment apparatus.

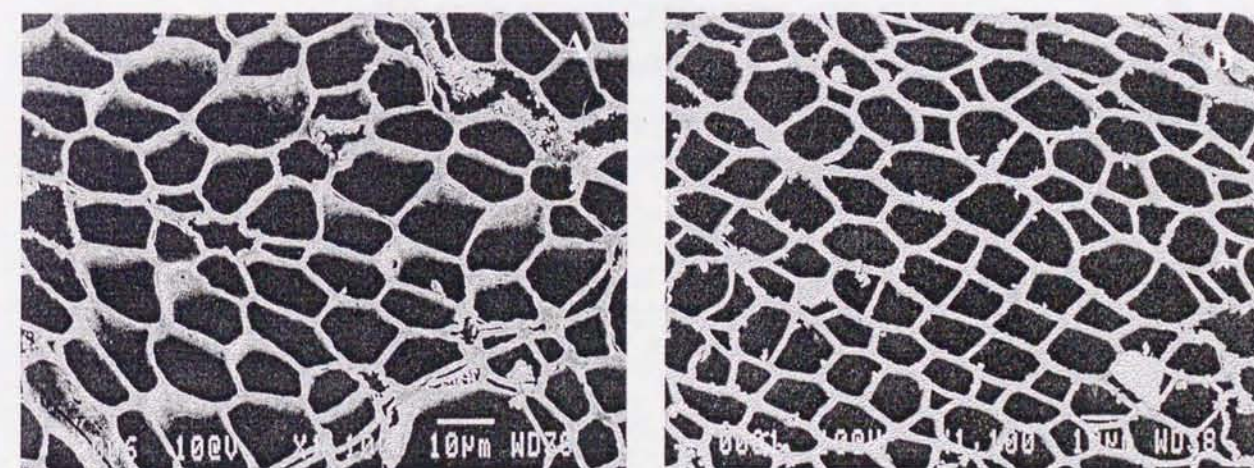


Fig. 6-2 Scanning electron micrographs of Nara charcoal carbonized at 800°C.

Legend:

- A : Untreated,
- B : Treated with AHS-water for 96h .



Table 6-1 Yield percentage and refinement of Sugi charcoals carbonized after treatment with AHS-water and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

| Carbonization temperature (°C) | Treatment solution             | Treatment time (h) | Yield (%) | Refinement |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|-----------|------------|
| 500                            | Untreated                      |                    | 34.7      | >9.0       |
|                                | AHS-water                      | 48                 | 27.5      | >9.0       |
|                                |                                | 96                 | 27.4      | >9.0       |
|                                |                                | 144                | 28.7      | >9.0       |
|                                |                                | 192                | 28.6      | >9.0       |
|                                | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 48                 | 27.8      | >9.0       |
|                                |                                | 96                 | 27.3      | >9.0       |
|                                |                                | 144                | 28.5      | >9.0       |
|                                |                                | 192                | 28.7      | >9.0       |
| 800                            | Untreated                      |                    | 29.7      | 0          |
|                                | AHS-water                      | 48                 | 27.0      | 0          |
|                                |                                | 96                 | 23.7      | 0          |
|                                |                                | 144                | 24.6      | 0          |
|                                |                                | 192                | 24.9      | 0          |
|                                | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 48                 | 21.9      | 0          |
|                                |                                | 96                 | 24.2      | 0          |
|                                |                                | 144                | 25.5      | 0          |
|                                |                                | 192                | 24.7      | 0          |

Table 6-2 Yield percentage and refinement of Nara charcoals carbonized after treatment with AHS-water and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

| Carbonization temperature (°C) | Treatment solution             | Treatment time (h) | Yield (%) | Refinement |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|-----------|------------|
| 500                            | Untreated                      |                    | 31.1      | 8.9        |
|                                | AHS-water                      | 48                 | 29.4      | 8.7        |
|                                |                                | 96                 | 32.8      | 8.8        |
|                                |                                | 144                | 31.0      | 8.7        |
|                                |                                | 192                | 29.6      | 6.3        |
|                                | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 48                 | 27.1      | 8.9        |
|                                |                                | 96                 | 33.2      | 8.8        |
|                                |                                | 144                | 29.6      | 9.0        |
|                                |                                | 192                | 30.3      | 6.7        |
| 800                            | Untreated                      |                    | 30.0      | 0          |
|                                | AHS-water                      | 48                 | 26.9      | 0          |
|                                |                                | 96                 | 28.2      | 0          |
|                                |                                | 144                | 25.6      | 0          |
|                                |                                | 192                | 31.3      | 0          |
|                                | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 48                 | 26.3      | 0          |
|                                |                                | 96                 | 28.9      | 0          |
|                                |                                | 144                | 26.3      | 0          |
|                                |                                | 192                | 29.7      | 0          |

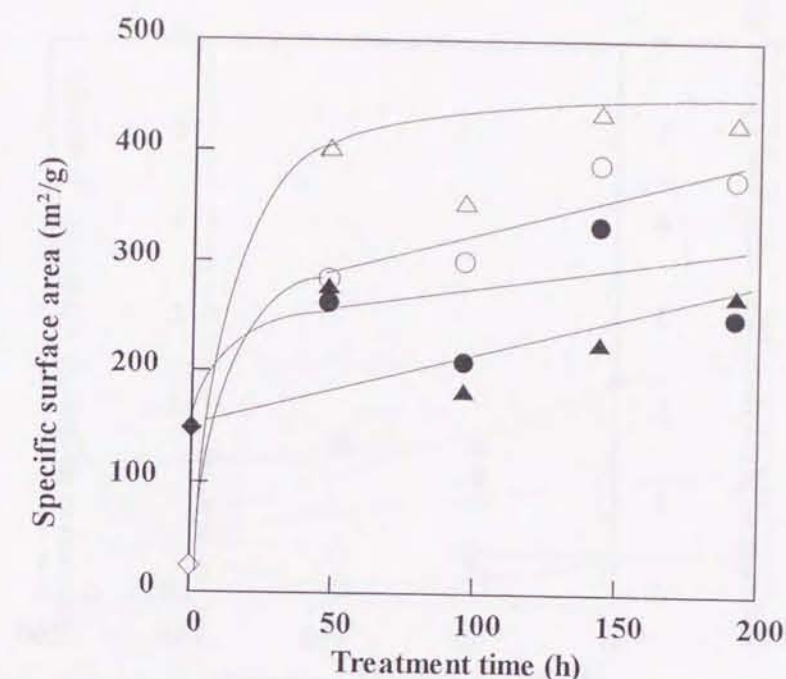


Fig. 6-3 Specific surface area of Sugi charcoals carbonized after treatment with AHS-water and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Legend:

Carbonized at 500°C;

◆:Untreated, ●:AHS-water, ▲:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Carbonized at 800°C;

◇:Untreated, ○:AHS-water, △:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

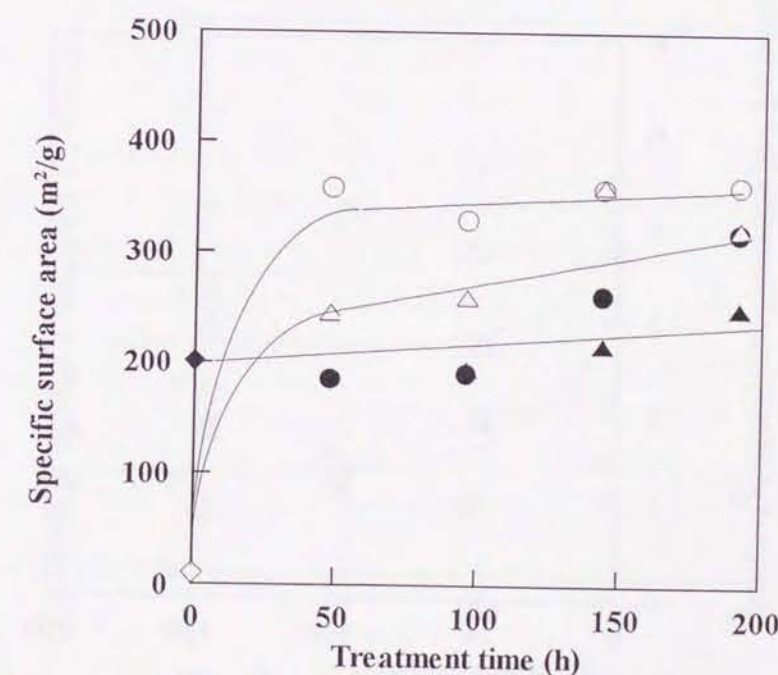


Fig. 6-4 Specific surface area of Nara charcoals carbonized after treatment with AHS-water and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Legend: The same as in Fig. 6-3.



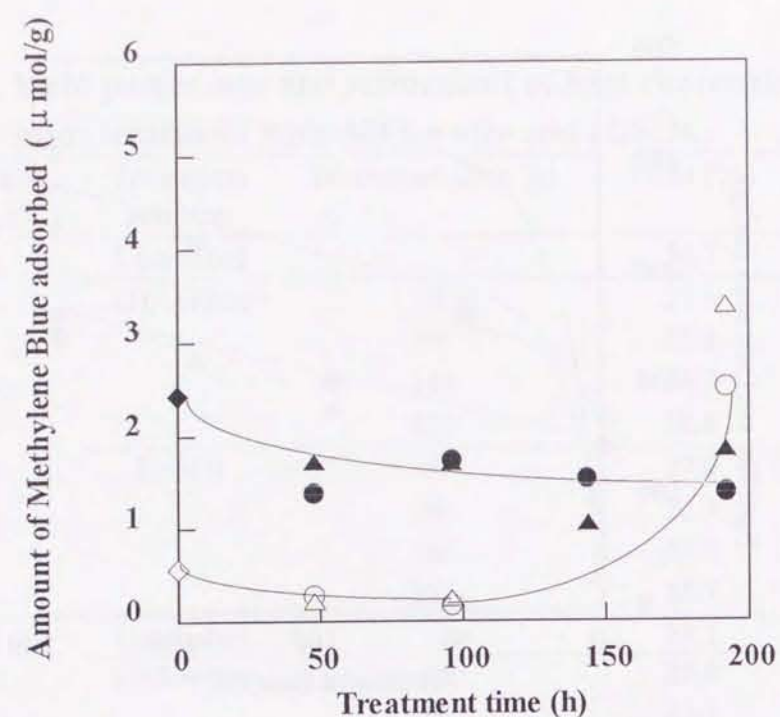


Fig. 6-5 The Amount of Methylene Blue adsorbed on Sugi charcoals carbonized after treatment with AHS-water and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Legend: The same as in Fig. 6-3.

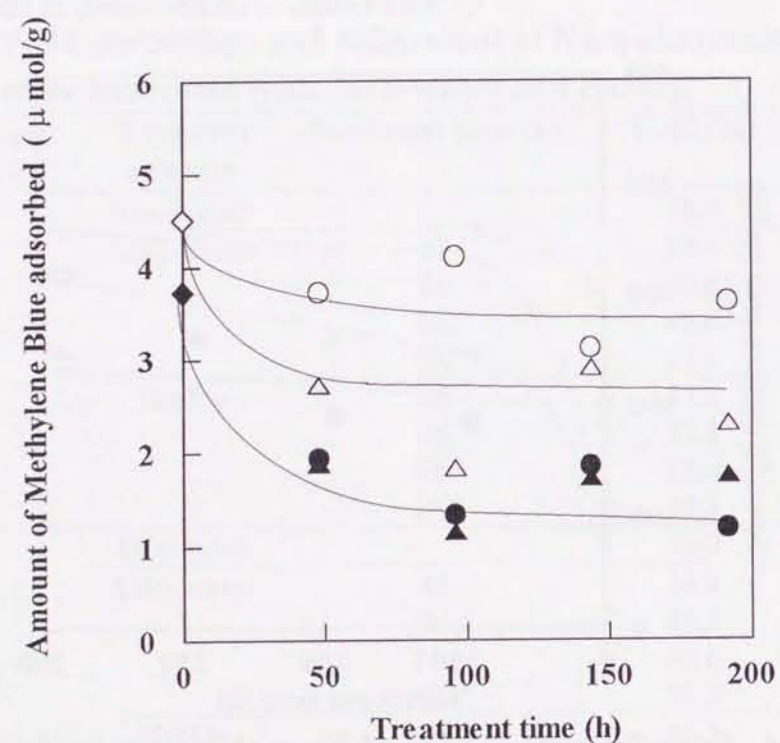


Fig. 6-6 The Amount of Methylene Blue adsorbed on Nara charcoals carbonized after treatment with AHS-water and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Legend: The same as in Fig. 6-3.

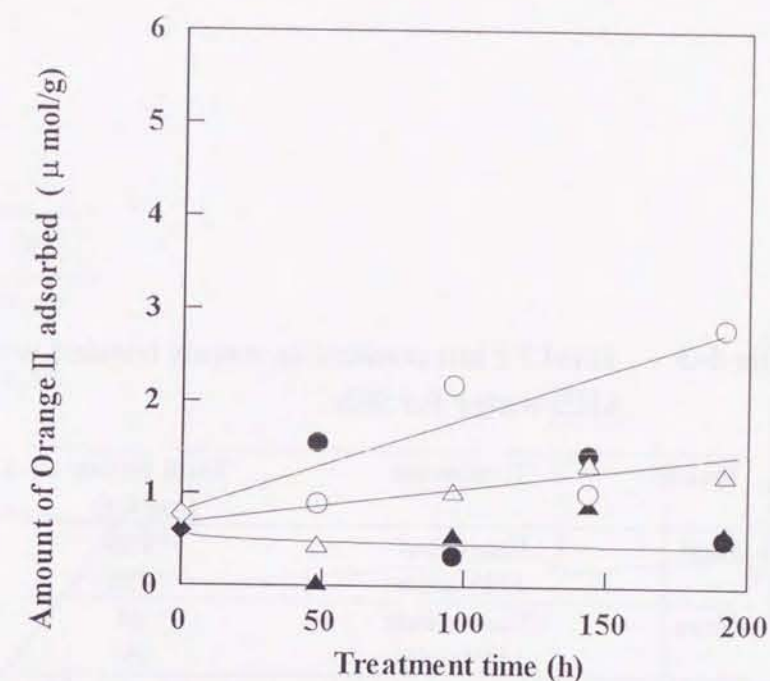


Fig. 6-7 The Amount of Orange II adsorbed on Sugi charcoals carbonized after treatment with AHS-water and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Legend: The same as in Fig. 6-3.

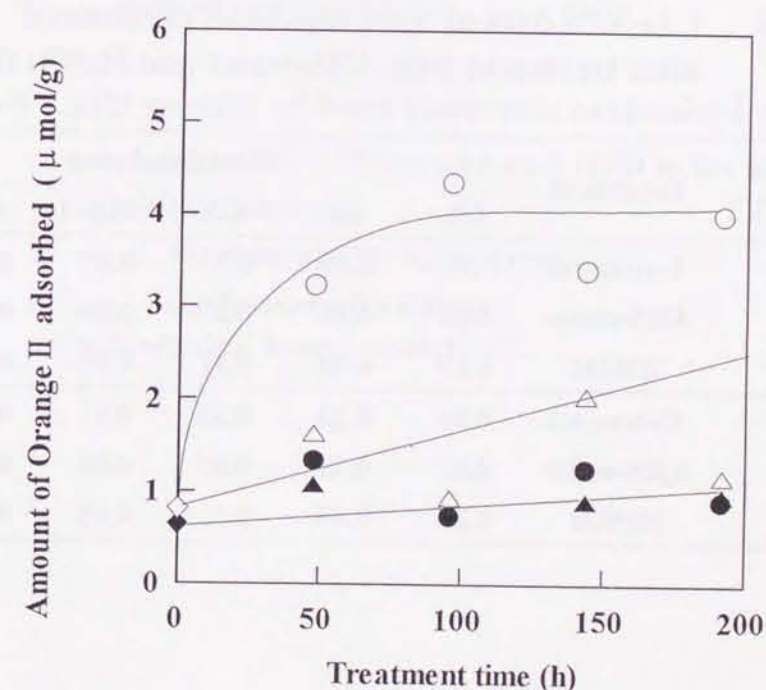


Fig. 6-8 The Amount of Orange II adsorbed on Nara charcoals carbonized after treatment with AHS-water and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Legend: The same as in Fig. 6-3.



Table 6-3 Total Fe ion content in woods treated with AHS-water for 96h.

| Wood | Treatment | Total Fe ion (mg/kg) |
|------|-----------|----------------------|
| Sugi | Untreated | 156                  |
|      | AHS-water | 436                  |
| Nara | Untreated | 44                   |
|      | AHS-water | 457                  |

Table 6-4 C1s-XPS data of Nara charcoals carbonized after treatment with AHS-water and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 96 h.

| Carbonization temperature (°C) | Treatment                      | Fractional area |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|
|                                |                                | C1              | C2   | C3   | C4   | C5   | C6   |
| 500                            | Untreated                      | 0.03            | 0.59 | 0.23 | 0.07 | 0.10 | -    |
|                                | AHS-water                      | 0.63            | 0.20 | 0.07 | 0.05 | 0.04 | 0.01 |
|                                | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.29            | 0.51 | 0.11 | 0.05 | 0.03 | 0.01 |
| 800                            | Untreated                      | 0.34            | 0.23 | 0.30 | 0.11 | 0.03 | -    |
|                                | AHS-water                      | 0.67            | 0.18 | 0.05 | 0.06 | 0.03 | 0.01 |
|                                | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.32            | 0.45 | 0.12 | 0.05 | 0.03 | 0.01 |

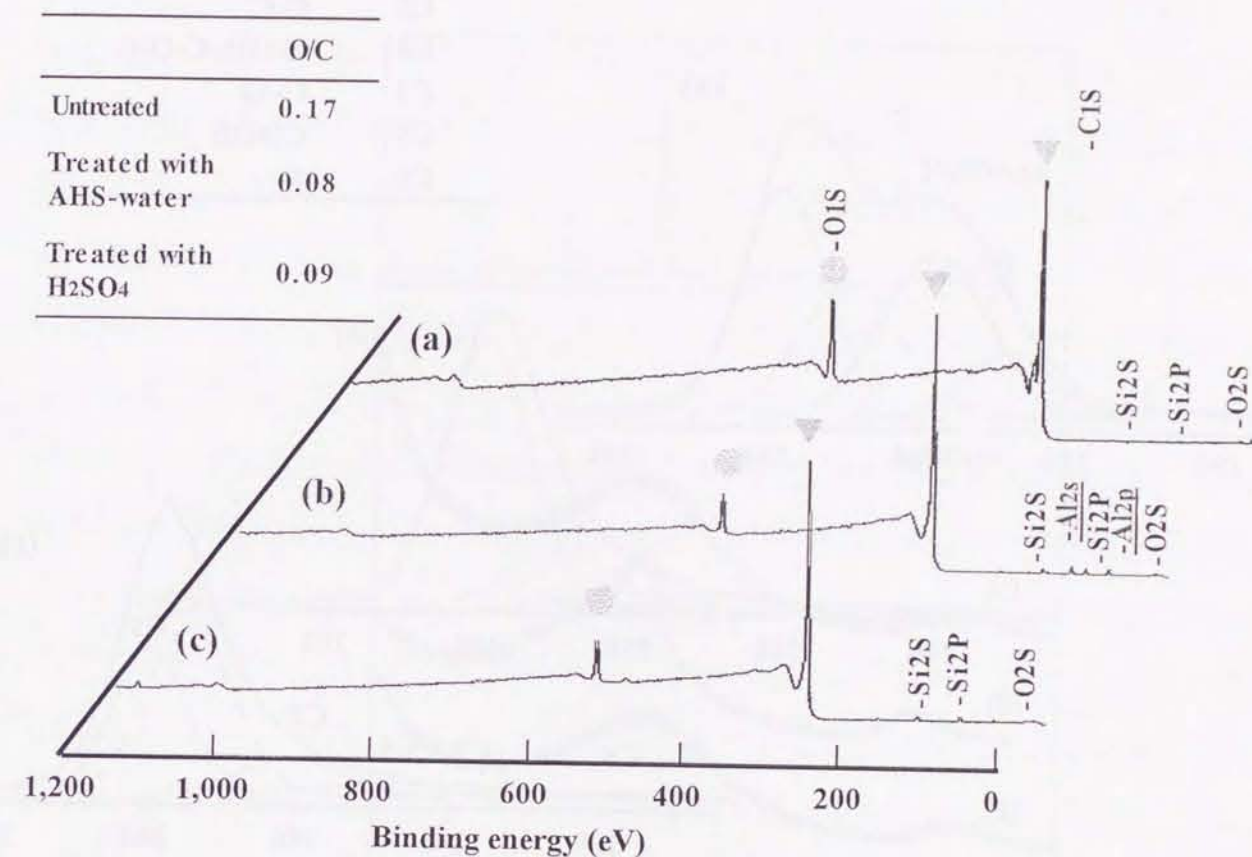


Fig. 6-9 XPS spectra of Nara charcoals carbonized after treatment with AHS-water and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 96h.

Legend: (a): Untreated,

(b): Treated with AHS-water,

(c): Treated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Carbonization temperature: 800°C.



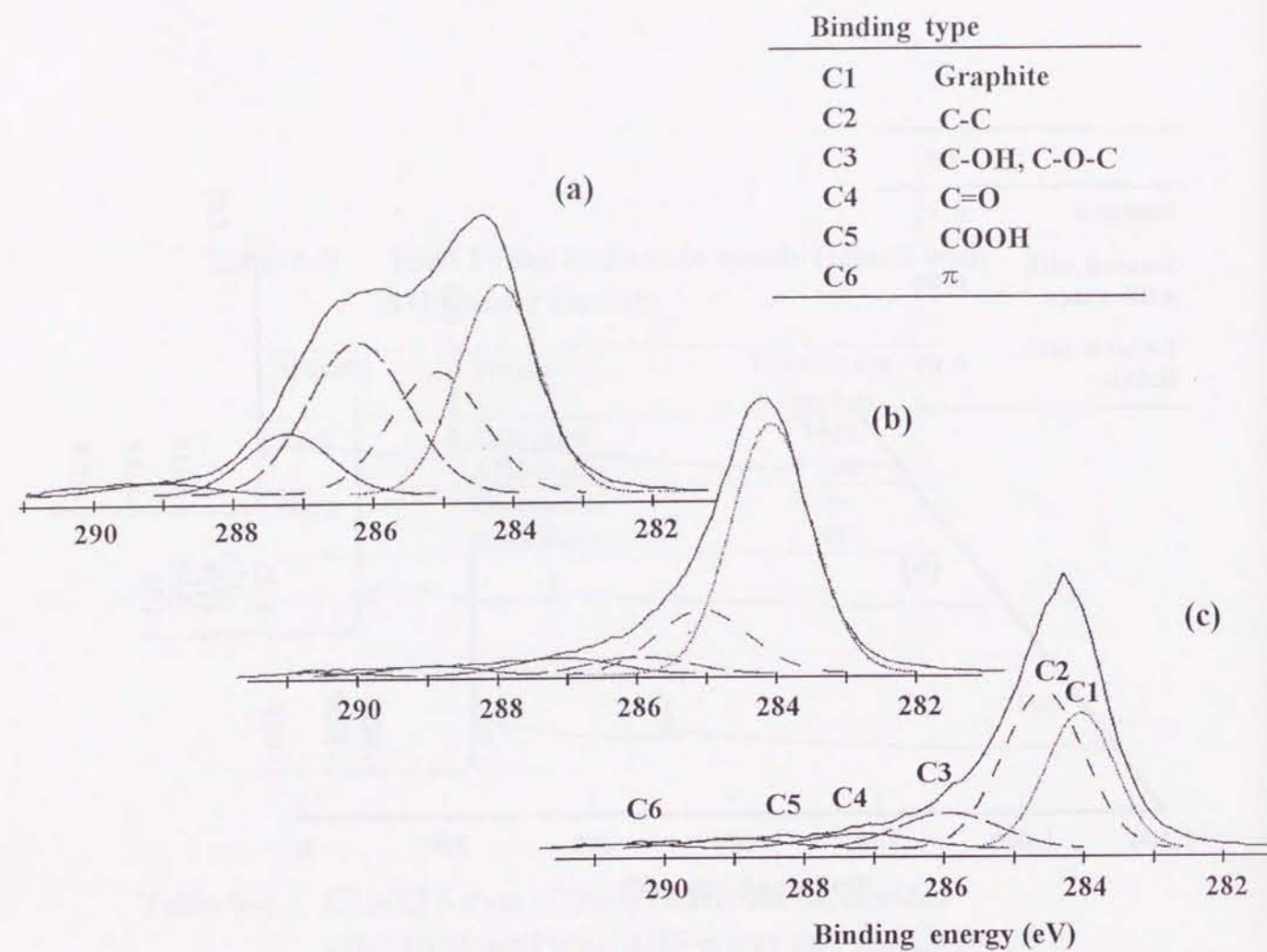


Fig. 6-10 C1s-XPS spectra of Nara charcoals carbonized after treatment with AHS-water and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Legend: The same as in Fig. 6-9.

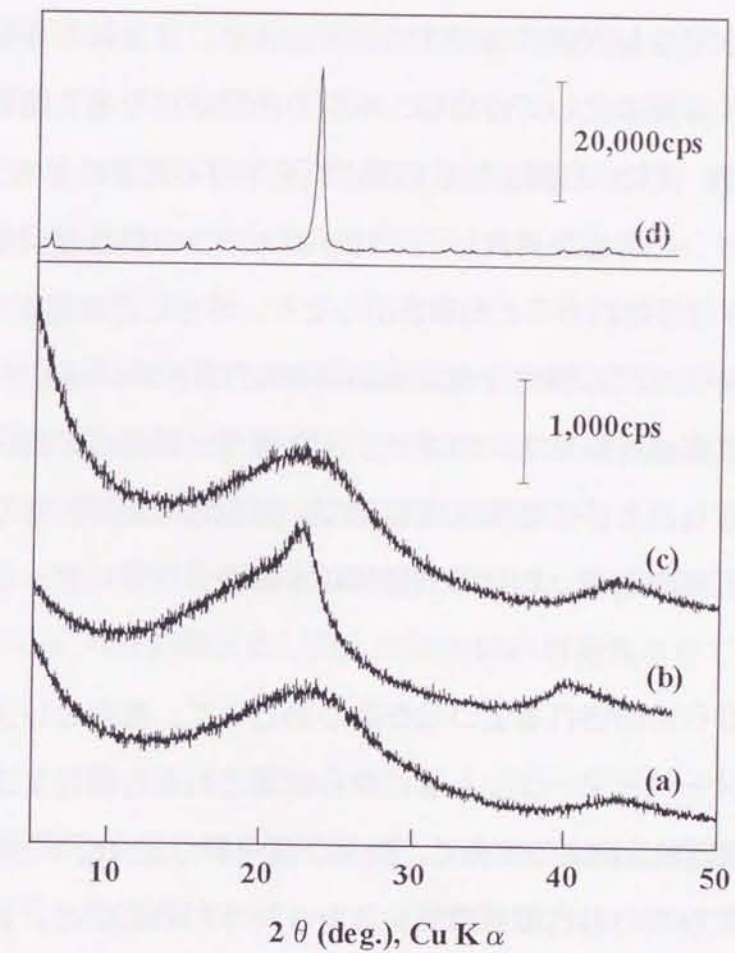


Fig. 6-11 X-ray diffraction patterns of Nara charcoals carbonized after treatment with AHS-water and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 96h.

Legend: (a): Untreated,  
(b): Treated with AHS-water,  
(c): Treated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
(d): Graphite.

Carbonization temperature: 1,000°C.



## 1. 緒言

酸性の温泉水で木材を煮沸処理することにより、非晶質セルロースおよび多糖類が加水分解され、単糖類として溶出し、木材の内部がより多孔質になることはすでに先の章で述べた<sup>1)</sup>。また、合成温泉水処理された木材の結晶性が向上する理由として、含浸された鉄イオンの影響を推測し、それら鉄イオンの酸触媒反応によりアンモニアガスの除去能力が付与されることも導き出した<sup>2)</sup>。さらに合成温泉水で処理した木材を炭化することにより、グラファイト化が進み、染料の吸着率が向上することも確認した<sup>3)</sup>。

本章では合成温泉水処理木材のポーラスな構造と結晶性の高い構造を活かし、木材内部に新たに作られた多くの多孔性部分が、微生物の担体となりうるかどうか、その可能性について検討を行った。まず始めに本章のテーマに至ったその背景について述べる。

現在、家庭から排出される生ゴミをはじめとして、都会のレストラン、ホテル、給食センター、スーパーマーケットなどから廃棄される有機性生ゴミは、その処分方法に関して様々な問題を抱えつつある。例えば燃焼炉の温度低下とダイオキシンの発生、あるいは堆肥化しない場合のゼロエミッションへの対応など、解決すべき新たな課題が生じているが、それに対し燃焼せずに微生物を用いて生ゴミを完全分解してしまう方法が近年注目をあびるようになった。しかし、このシステムでは効果的に微生物発生を促す担持物が必要とされる。この担持体物には一般にセラミックあるいは高分子の多孔質体を用いられているが、ランニングコストが高いために、こうしたシステムの普及が遅れる原因を生んでいる。よって、コスト面と環境面に配慮した微生物担持体の開発が急務となっているのである。

そこで、本章では硫化水素型温泉処理した木材チップを微生物の担体とした場合の微生物学的な特徴について検討を加えた。すなわち、家庭用ゴミ処理装置を用いた有機物分解のモデル試験を行い、硫化水素型温泉水処理をした木材チップを用いた場合の窒素含有成分の分解能力と微生物数の変化を測定し、未処理チップの場合と比較した。

## 2 実験方法

### 2. 1 実験装置

実験装置は市販の家庭用小型ゴミ処理装置（三洋SNS-K1（HD））で、仕様は以下の通りである。標準おがくず18dm<sup>3</sup>使用した場合、最大1.0kg/日の生ゴミの投入が可能で、屋外設置用、本体は484×374×594mmの大きさである。消費電力は最大75W、保温用ヒーターは30℃台に設定され、送風機能があり、攪拌は30分ごとに約2分間自動的に行われる。本実験装置の概要をFig.7-1に示す。

### 2. 2 試験担体

木材チップは（有）日本エコシステムの製品用原料（樹種はスギ）を対象区に用いた。スギの木材チップはザラメカッターで粉碎されたもので、約5mmの針状をしており、約1m<sup>3</sup>を1袋として梱包し、3袋を同時に温泉水処理を行った。温泉水処理は八幡平の松川温泉にある（株）温浴研究所の処理装置を用い、3日間硫化水素型温泉水の中で煮沸処理を行い、これを試験区とした。処理後は自然乾燥させて常温下で保管した。

### 2. 3 微生物試験法

微生物試験は衛生試験法注解<sup>4)</sup>に基づいて行った。一般細菌数は、標準寒天培地（日水製薬製）を用いて37℃、24時間で測定した。生酸菌数は、BCP加プレートカウントアガール（日水製薬製）を用いて、37℃、24時間で測定した。嫌気性菌数は、変法GAM培地（日水製薬製）に脱酸素剤を用い、37℃、24時間で測定した。

### 2. 4 成分分析

窒素分析は、ケルテック（日本ゼネラル）を用いてケルダール法により測定した。水分率は試料約1gを耐熱ビーカーに精秤し、135℃の送風乾燥機で2時間乾燥し減少した重量から求めた。

### 2. 5 試験条件

試験には蒸留水を加え水分率を60%に調整した木材チップ18dm<sup>3</sup>（約4.0kg）を使用した。生ゴミの代わりの基質となる栄養成分は市販の試薬で調製し、試料の20%重量に相当する約800gを加えた。添加した栄養成分は、窒素源としてペプトン（ディフコ：バクトペプトン）40g、炭素源としてブドウ糖（関東化学：試薬特級）10g、



でんぷん（ナカライ：試薬特級）20g、リンゴジュース（岩手県産：100%果汁で無添加：糖質11g含有）0.2dm<sup>3</sup>である。

木材チップおよび栄養成分を投入した家庭用小型ゴミ処理装置は、37℃、湿度65%の恒温恒湿機内に入れ、微生物による分解試験を行った。

### 3 結果と考察

#### 3.1 重量変化・槽内温度の変化

槽内の総重量の変化は、Fig.7-2に示してある。温泉水処理木材チップを用いた試験区が対象区よりも早く総重量を減少させていることが分かる。水分の減少と共に微生物分解が起これば槽内の重量は減少する。しかし、槽内の水分率はFig.7-3に示されるように、温泉水処理木材チップの方が早く減少していることから、重量減少だけで温泉水処理チップが微生物担持に有利だとは言えない。しかし、槽内の温度変化がFig.7-4されるように、試験区のものが60時間後に環境雰囲気温度より約3℃高い値を示し対象区との違いを現したことから、温泉水処理したチップ内で発生した微生物が有機物分解を積極的に行っていることが確認された。

#### 3.2 窒素含量の変化

本実験では外部から微生物をいっさい投入せずに、木材チップおよび栄養源物質が保持している自然な状態での微生物を利用して有機物の分解を行った。よって、実験槽内において有機物の分解菌が増殖しやすい環境が得られれば、高い分解率が得られるはずである。分解率をタンパク質のモデルあるペプトンの窒素成分の減少率で比較検討した結果をFig.7-5に示す。ケルダール法によって求めた実験槽内の窒素分解率の変化は、全体の傾向として温泉水処理した木材チップのほうが分解率が高く、8日目の状態で比較すると、未処理チップに対して試験区は約50%の分解率の向上が認められた。このことから窒素成分の分解は、同じ条件下では温泉水処理した木材チップのほうが有利であることが分かった。

#### 3.3 槽内の微生物の変化

生ゴミ分解装置内の一般細菌数および生酸菌数、嫌気性細菌数の変化をFig.7-6およびFig.7-7、Fig.7-8に示す。水分が少ない条件下の8日目の処理においても、温泉水

処理試料の一般細菌数は10<sup>9</sup> 個/gを維持しており、また生酸菌数は10<sup>8</sup>～10<sup>9</sup> 個/gの高濃度範囲にあり、いずれも温泉水で処理された木材チップの試験区が対象区の菌数を上まっていることが確認された。これらの結果から、一般細菌の数が減少しない、微生物が発生しやすい環境が確保されつつ、しかし雑菌が繁殖しにくい環境を作る生酸菌の数が高いことから、温泉水処理木材チップの微生物担持が非常に有利であることが分かった。また、生ゴミ分解時に発生しやすいかびなどの腐敗菌に類する嫌気性細菌数が、未処理区では10<sup>8</sup>個/gのオーダーから始まるのに対して、温泉水処理区では開始時点から1オーダー低い10<sup>7</sup>個/gを示し、さらに分解実験を開始した後も増殖する傾向を示さないことから、温泉水処理木材チップの存在下では明らかに嫌気性細菌の発生が抑制されているものと思われる。

これらの実験をもとに実際の試験装置（Fig.7-9）を作り、約100kgの生ゴミとして、野菜と魚のあらを投入した実験結果をFig.7-10およびFig.7-11に写真で示す。温泉水で処理した木材チップ350kgの中に100kgの生ゴミを投入した結果、約12時間後には骨以外の有機物がすべて消滅してしまった。それらはすべて水、二酸化炭素、アンモニア、二酸化窒素に分解されてしまったものと考えられる。

### 4 結 論

温泉水処理をした木材チップと未処理のチップを用い、家庭用小型ゴミ処理装置内での有機物の分解状態について比較検討した結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 窒素成分の分解率が、未処理の対象区と比較し約50%向上していることから、温泉水処理木材チップ内での微生物の分解効果が著しいことが確認された。
- 2) また、そのことは実験装置内の温度変化からも推測された。すなわち、試験区の槽内で試験開始54時間後に約3℃の温度上昇が認められた。一般的に、これらの温度上昇は微生物の活動量に起因するといわれているので、温泉水処理木材チップが、微生物の活動を促進する条件を整えていると考えられた。
- 3) 生ゴミ分解時に成育する微生物数については、温泉水処理チップの試験区において、一般細菌数が保持されやすいという結果が得られた。さらに、酸を放出し他の雑菌の発生を押さえる生酸菌数の急激な減少が見られず、基質や水分が減少した場合で



も常に安定した高濃度の微生物の生息が可能であることが観察された。このことは、腐敗及び腐敗臭の原因となる嫌気性細菌の発生にも影響を与えている。すなわち、試験区において嫌気性細菌の発生と増殖が押さえられている結果と一致する。

以上のことから温泉水処理チップは、有機物を分解する微生物担体として優れた構造と機能をもっており、生ゴミ分解装置に対しても常に安定した微生物の発生と環境を作りうる事が分かった。

なお、これらの関連した実験から特許を2件申請した。

- (1) 特願平9-247911「生ゴミ処理用多孔質酸性化木材チップおよびその製造方法」
- (2) 特願平11-203739「微生物担体およびこれを利用した生ゴミ処理装置」

#### 文 献

- 1) 佐々木 陽, 久保田 史, 高橋 亨, 梅津芳生, 成田榮一, 森 邦夫, 高分子論文集, 54, (5), 316, (1997).
- 2) 佐々木 陽, 蓬田 茂, 梅津芳生, 成田榮一: 温泉科学投稿中.
- 3) 佐々木 陽, 蓬田 茂, 梅津芳生, 成田榮一: 木材学会誌投稿中.
- 4) 日本薬学会編, "衛生試験法、注解", 金原出版(株), 東京(1990), P.142.

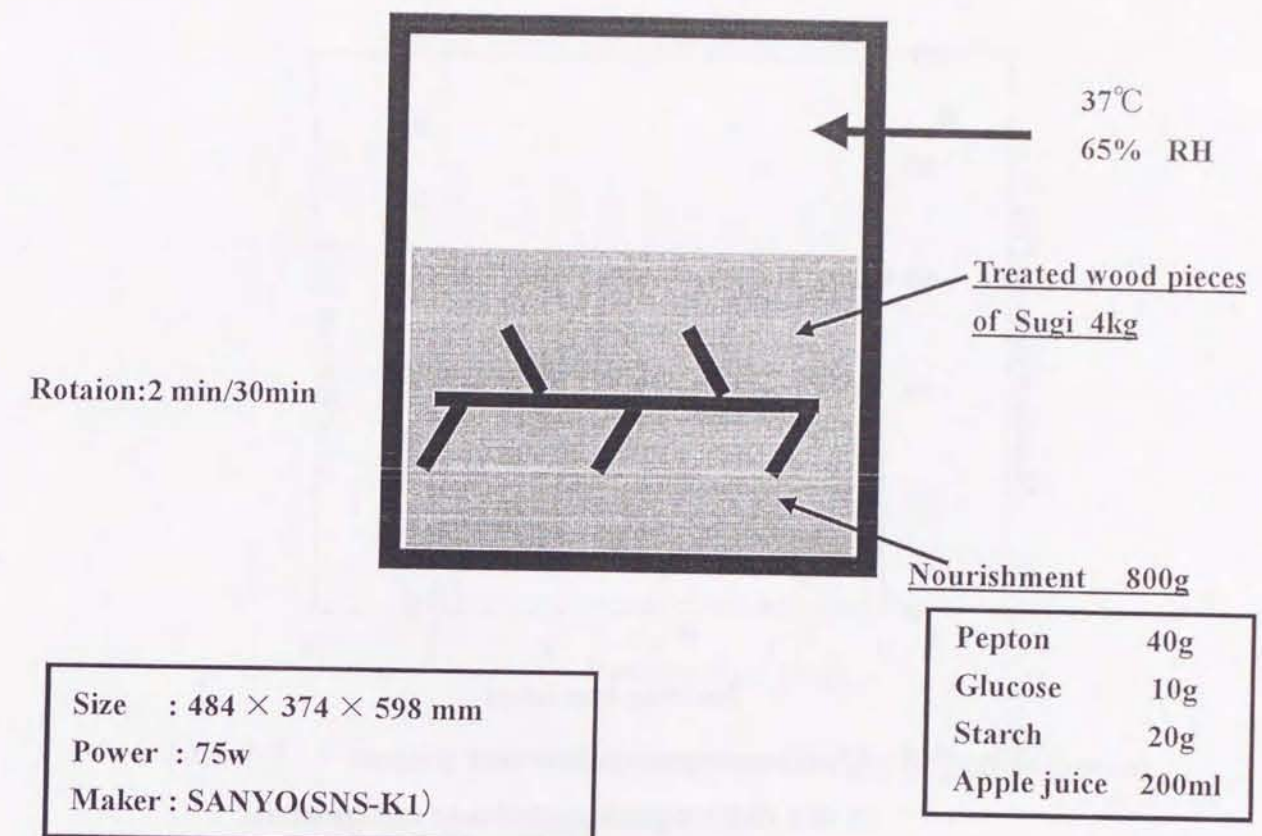


Fig. 7-1 Decomposing garbage equipment.

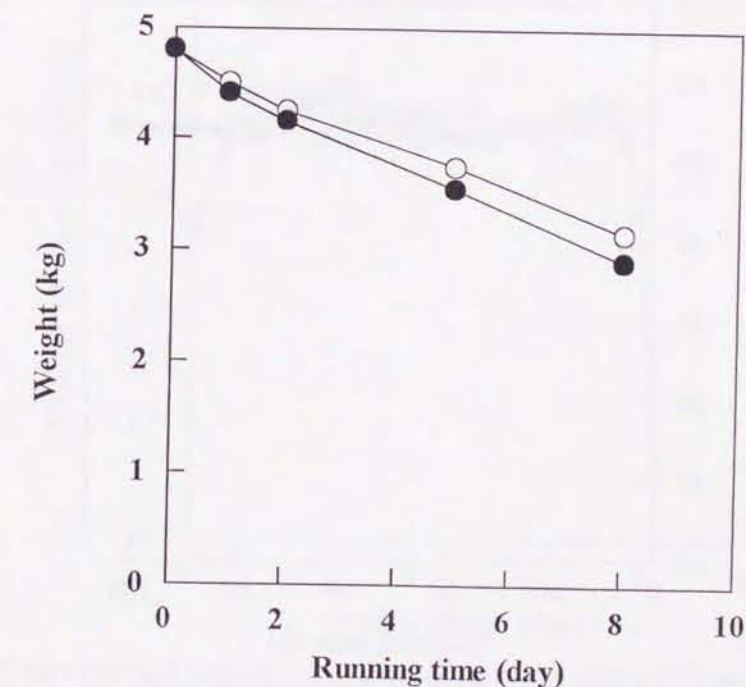


Fig. 7-2 Weight of decomposing garbage.

Legend: ○ : Untreated wood pieces,  
● : Treated wood pieces with AHS-water for 3 days.



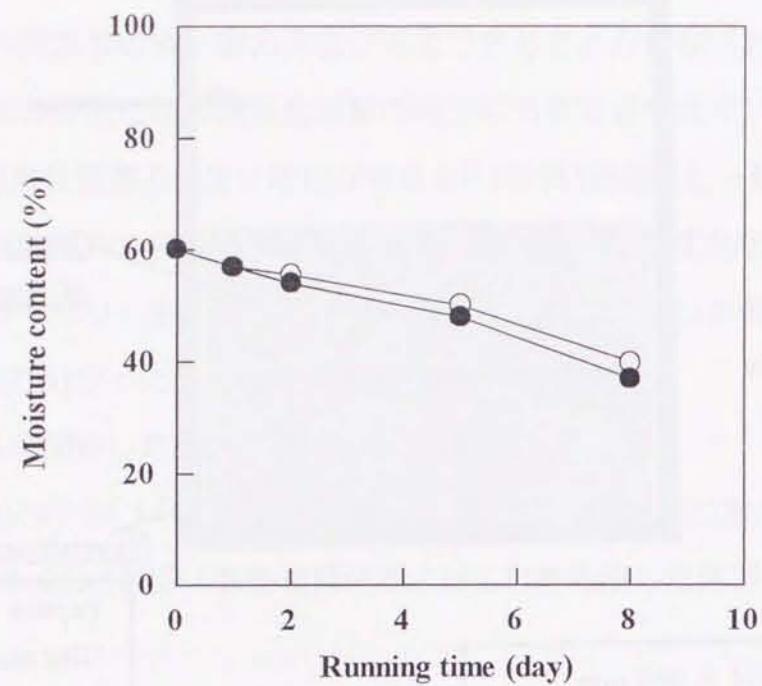


Fig. 7-3 Moisture content in wood pieces in the decomposing garbage equipment.

Legend: The same as in Fig. 7-2.

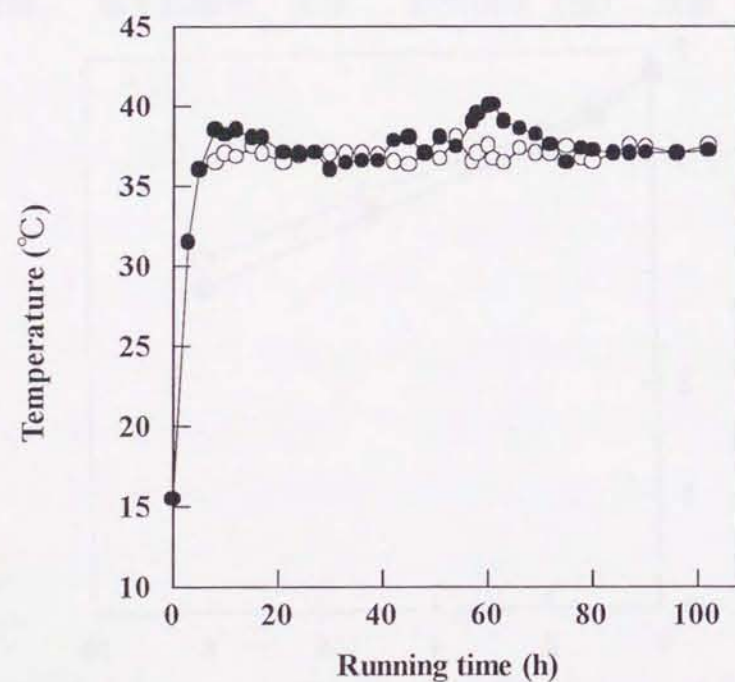


Fig. 7-4 Temperature in the decomposing garbage equipment.

Legend: The same as in Fig. 7-2.

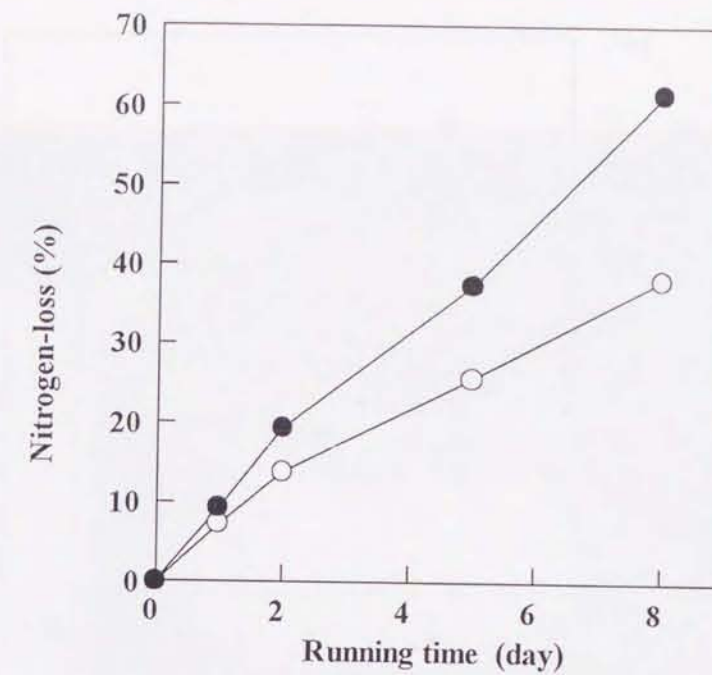


Fig. 7-5 Nitrogen-loss in the decomposing garbage equipment.

Legend: The same as in Fig. 7-2.

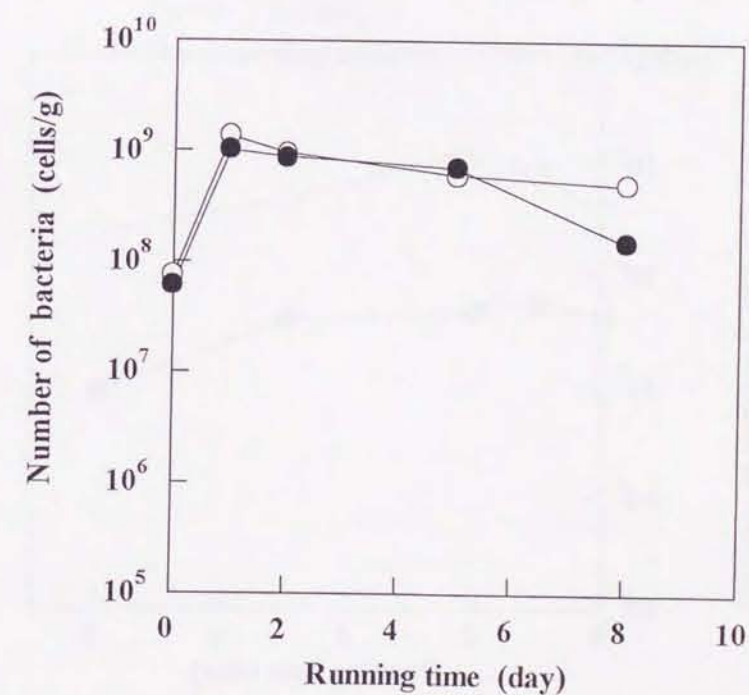


Fig. 7-4 Number of bacteria in the decomposing garbage equipment .

Legend: The same as in Fig. 7-2.



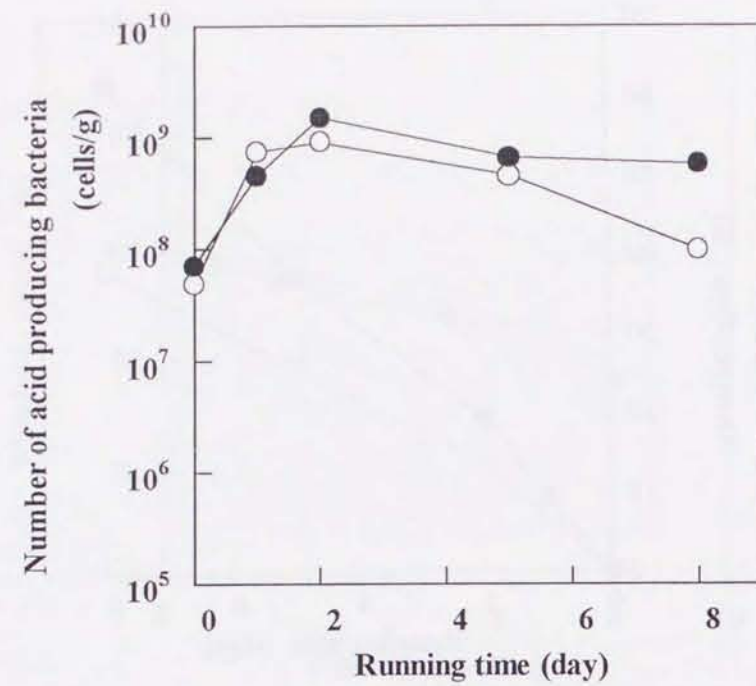


Fig. 7-7 Number of acid producing bacteria in the decomposing garbage equipment.

Legend: The same as in Fig. 7-2.

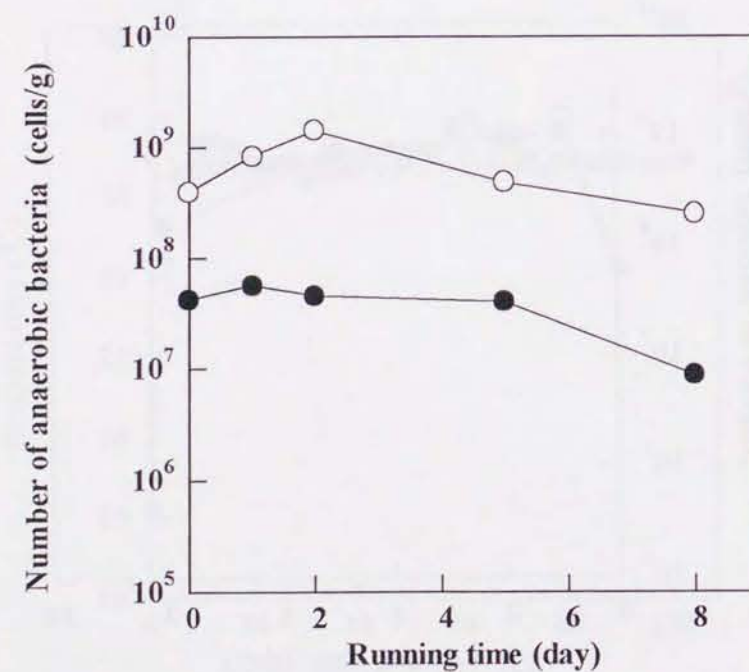


Fig. 7-8 Number of anaerobic bacteria in the decomposing garbage equipment.

Legend: The same as in Fig. 7-2.



Fig. 7-9 Decomposing garbage system.

#### Specifications

Weight : 1,550 kg,

Size : 3.06m(L) × 1.47m(R) × 1.75m(T),

Power : 1.5 kw,

Decomposing capacity : 100 ~ 150kg/day.



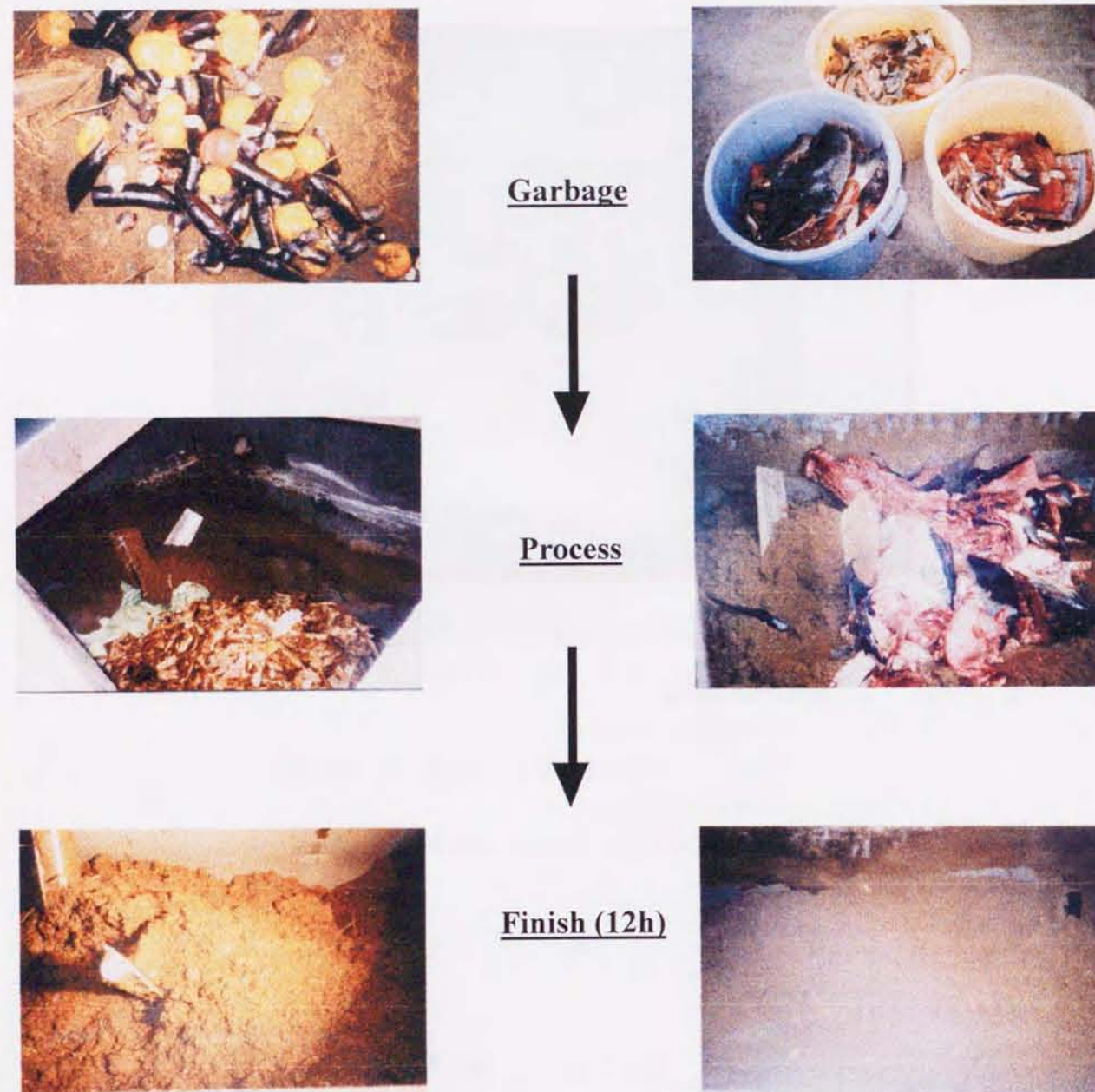


Fig. 7-10 Change of garbage with passage of time in decomposing garbage system.

本論文では硫化水素型地熱水あるいは温泉水をモデルとした合成温泉水溶液で木材を煮沸処理することによる木材の改質化を目的に、まずマクロ的な構造変化と形態の安定性について言及し、ついでミクロ的な構造変化としての結晶領域の大きさの変化をとらえ、さらにそれらを化学修飾（アセチル化、アリル化）することによる熱可塑性の特徴を明らかにした。また合成温泉水中に多く含まれる鉄イオンの存在に注目し、処理木材のアンモニアガスの吸着特性におよぼす鉄イオンの影響をしらべ、さらに含浸した鉄イオンが結晶領域の成長に寄与しているという観点から、合成温泉水処理木材から得られる炭化物の染料吸着特性をしらべ、その結果合成温泉水で処理された木材の特徴には、含浸された鉄イオンの影響が大であることを導きだした。そして最後には合成温泉水処理木材が空隙の多いしかも形態的に安定であること、酸性化していることを利用した実際の応用例として、生ゴミ完全分解装置に投入する微生物担持木材チップ開発について述べた。以上が研究全体の流れであるが、以下では本論文の各章にそって概要を述べる。

第1章では本研究の背景、目的および木材の化学修飾に対する基本的な考え方を述べた。すなわち、環境問題を背景とした未利用木材資源の現状とそれらの有効利用が急務であること、また豊富にある「地熱エネルギー」が生産活動におけるエネルギー問題を解決する重要な資源となりうることを解説し、それらを組み合わせることによって機能性木材を開発する必要性とその可能性を述べた。

第2章では地熱水のモデルとして用いた合成温泉水による木材処理の物理的な変化と、加水分解された抽出物の検証を行った。その結果蒸留水処理との比較で、重量が軽く空孔率の高い木材が得られること、煮沸処理された針葉樹からはアラビノース、キシロースが、広葉樹からはキシロースが多く抽出され、その抽出量は合成温泉水で処理した場合のほうがさらに多いことが分かった。このことから硫化水素型合成温泉水溶液の木材に対する酸加水分解作用とヘミセルロースの分解溶出が確認された。これにより合成温泉水処理で得られた木材は、吸湿成分である多糖類が減少していることから水分に対する膨潤性が改善され、寸法安定性が向上することが確認された。



第3章では合成温泉水処理された木材の結晶領域の構造変化を同一の酸性度を持った硫酸水溶液の場合と比較し、合成温泉水処理木材の特性についてミクロ的な見地から検討を行った。その結果、重量変化では硫酸水溶液で処理したものと大きな差は見られなかったが吸湿率に差が生じ、また加水分解率曲線から求めた結晶化度および加水分解速度常数値から溶液処理による結晶変態がセルロースの折りたたみ構造に基づいて考察できることが分かった。さらに溶液処理の時間と共に結晶領域の幅が広がり、特に合成温泉水処理されたスギの結晶領域幅は硫酸水溶液で処理した物と比較して大きい値を示していることを確認した。しかし結晶領域長はいずれも減少していることから、加水分解による木材中の分子鎖の再配列に関して、合成温泉水で処理した木材は結晶領域幅を保持する構造で変位することが分かった。合成温泉水中で処理された木材中には未処理の木材と比較して約3.3倍量の鉄イオンが存在していることから、木材中の鉄イオンが加水分解時の結晶領域の安定化に関与していることを推定した。

第4章では合成温泉水で処理された木材表面の反応性に注目しXPSによる表面解析と、処理した木材をアセチル化、アリル化した時の熱的特性から可塑化木材の可能性について検討を加えた。合成温泉水処理木材の表面をESCAで解析を行った結果、C1s軌道の結合エネルギーについてガウス式によりピーク分割したばあい、前処理を行うことでC1の比率が減少しC2の比率が増加することが確認された。このことより、硫酸水溶液、合成温泉水、蒸留水の順で木材表面が加水分解され、親水性をもつことがわかった。またC1とO/Cは直線関係にあり、前処理によるO1sのピーク強度が高くなることから、木材表面の反応性の向上が示唆された。しかし、木材は合成温泉水および硫酸水溶液によって加水分解されることによりヘミセルロースなどが分解、流出しそこに帰属する水酸基が減少するため、アセチル化、アリル化に要する水酸基の数は全体として減るものと思われるが、FT-IRによる解析では合成温泉水、硫酸水溶液で前処理を行った後の、アセチル化およびアリル化処理で木材が十分に化学修飾されていることが確認できた。さらに合成温泉水で前処理されたスギおよびナラのTMA、TG-DTA分析を行った結果、TMAのT<sub>2</sub>が未処理のスギと比較して約3%、ナラの場合は約9%減少しており、融点温度が下がることが分かった。合成温泉水で前処理された木材試料をさらにアセチル化すると、軟化温度であるT<sub>1</sub>は前処理を行うことで急

激に値が小さくなり、スギの場合で約25.5%、ナラの場合で約32.3%温度が下がった。このことから合成温泉水や硫酸水溶液で前処理された木材をアセチル化することにより、軟化性能が向上することがわかった。これらの傾向はスギおよびナラで共通であるが処理時間による影響は確認できなかった。一方、融点温度と思われるT<sub>2</sub>はスギとナラでは傾向が異なっている。すなわち、前処理時間に対してスギのT<sub>2</sub>の温度は高くなる傾向を示し、ナラは逆に温度が減少した。こうした傾向の違いはスギ、ナラの構造的な相異によるものと思われる。アリル化された木材はアセチル化と同様に発熱反応を示したが、前処理溶液の違いによる大きな差は見られなかった。それら試料のTMAの結果から歪み量が3%になったときの温度を比較すると、48時間合成温泉水で前処理することにより約50℃の温度低下が見られ、また192時間前処理された試料で約80℃温度が減少していることがわかった。このことから前処理とアリル化を組み合わせることにより木材の熱可塑性がさらに向上することが確認された。アリル化された可塑化木材の応用化を検証するために、合成温泉水で前処理した木材をアリル化してアルミ板との熱圧着実験を行ったところ、市販の接着剤と同等あるいはそれ以上の接着強度を示した。このことから合成温泉水による前処理とアリル化による化学修飾を組み合わせた熱可塑性木材の応用化の可能性が確認された。

第5章では合成温泉水で処理された木材が鉄イオンを多く含むことに注目し、処理された木材の特性をガス吸着特性から検証した。すなわち合成温泉水処理木材が酸性化することと木材内部に含まれる鉄イオンがアンモニアガスの吸着特性に関与する事を推定して実験をおこなった結果、合成温泉水処理された木材のアンモニア吸収率が未処理木材の約2.5倍から4倍あることがわかった。さらに合成温泉水処理後、硫酸第一鉄水溶液で処理した木材は吸着能がより向上することから、木材内部に含浸された鉄イオンがアンモニアガスに対して酸化還元的な触媒作用をすることが確認された。また、実際の温泉水（松尾村松川温泉）で同様の実験を行った結果、温泉水処理した木材のアンモニア吸着能は合成温泉水で処理した場合よりも高いという結果が得られた。

第6章では合成温泉水処理木材中の鉄イオンをさらに機能的に活用するために、処理された木材を炭化し陽イオン性染料と陰イオン性染料の吸着特性について検討を加えた。その結果前処理時間が長くなるほど炭化物の比表面積は増大し、染料吸着の向上が見られた。



その理由として合成温泉水処理した木材中に配位した鉄イオンが炭化時に酸化鉄となり水溶液中でプラスに解離することから、陰イオン性染料の吸着向上がみられたことと、含浸されたく鉄イオンによって炭化時に木炭のグラファイト化が促進し、染料との疎水的結合が増えたと推定して述べた。

第7章では合成温泉水処理木材の実用化応用例として、生ゴミ完全分解処理装置の開発経緯を述べた。すなわち合成温泉水処理された木材チップは空孔率が高く酸性化していることから微生物の発生と育成に有利であり、微生物の担持場所として非常に効果的であると結論した。また結晶領域の成長の影響により従来の木材チップよりも長期間使用に耐えるという特徴も確認した。以上のように本研究の結果から、天然に得られる無尽蔵な地熱水、温泉水、地熱成分および地熱エネルギーを用いることによって、間伐材のような未利用木材資源を改質化する技術とその応用が可能性であることを結論として導くことができた。資源環境に関する問題がグローバル化している昨今、地熱資源と木材資源を組み合わせた新たな技術開発は今後の地域開発や工業的な発展において重要な位置を占めていくものと考えられる。

## 謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文を完成するにあたり懇切なご指導、ご教示を賜りました岩手大学工学部応用分子化学科教授、成田榮一博士に謹んで深甚なる感謝の意を表します。

また本論文をまとめるにあたり、有益な討論とご教示を賜りました岩手大学工学部応用分子化学科教授、森 邦夫博士ならびに熊谷直昭博士、梅津芳生博士に深く感謝申し上げます。

さらに本研究を遂行するにあたり常にご激励とご助言ならびにご協力を賜りました岩手大学工学部応用分子化学科高橋 諭技官、および論文作成に協力をいただいた成田研究室前期博士課程生、蓬田 茂氏にこころより感謝申し上げます。

最後に、本研究の実施にあたって深いご理解とご支援を賜りました岩手県、岩手県工業技術センターの歴代所長、副所長各位、大内化学部長および化学部研究員をはじめとする岩手県工業技術センターの関係各位に心より御礼申し上げます。



原著論文

1. 佐々木 陽、久保田 史、高橋 亨、梅津芳生、成田榮一、  
森 邦夫、

木材の硫化水素型高温温泉水による改質、

高分子論文集、Vol.54、No.5、316-324(1997)。

2. 佐々木 陽、蓬田 茂、梅津芳生、成田榮一、森 邦夫、

硫化水素型温泉水処理による木材の微細構造変化、

高分子論文集、Vol.56、No2、61-67(1999)。

3. Akira SASAKI, Shigeru YOMOGIDA,

Yoshio UMETSU, Eiichi NARITA,

Production of ammonia adsorbents by treatment of  
woods in acid hot spring wayer,

Journal of the Balneological Society of Japan

(温泉科学、1999年11月審査終了)。