

木質系バイオマスの炭化生成物の調製と分析

:スギ樹皮およびスギ葉の炭化生成物

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: Carbonization Products from Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) Bark and Leaf

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

Abstract

The material balance of carbonization products of Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) inner bark, leaf, and sapwood at 400 °C was determined. The yield of charcoal from inner bark was the highest. The yield of wood-vinegar from sapwood was the highest.

The pH of charcoal-dispersed aqueous solution from leaf, inner bark, and sapwood was 10.35, 9.25, and 5.68, respectively. The ash content of the charcoal from leaf, inner bark, and sapwood was 10.70, 7.36, and 0.79 wt.%, respectively. The charcoal from sapwood showed the high adsorption capacity for ammonia gas. These results suggest that each ash content of charcoals affects the pH and the adsorptive activity.

Key words:

Carbonization, Charcoal, Wood-vinegar, Wood-tar, Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don), Bark, Leaf

1. 緒言

近年、人々の地球環境への関心が高まるとともに、酸性雨や地球温暖化をはじめとするさまざまな環境問題が取り上げられるようになってきた。中でも石油をはじめとする化石資源の枯渇問題は深刻さを極めている。そのような状況において、とりわけ木材資源は、光合成のエネルギー変換効率が低いことや地球上

に存在する資源量が豊富なことから、今後の需要の増大に対しても十分に対応しうる資源の一つとして注目されている。

スギは宮崎に広く造林されており、宮崎県のスギ材の丸太生産量は日本一である。スギの製材時に大量に出される樹皮や葉などは、以前は大半が焼却処分されていた。しかし、平成14年12月、ダイオキシン規制に伴い「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」が強化されたため、樹皮などの残廃材の処理コストが発生し問題となっている。一方、樹木等から得られる炭化物は、吸着性能を活かした室内の調湿や脱臭、飲料水中の微量有機化合物除去など、さまざまな分野の研究が

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助教授
3) 宮崎大学工学部物質環境化学科助手
4) 宮崎大学大学院工学研究科物質工学専攻院生

活発に行われている。

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きた¹⁾。本研究では、スギの樹皮および葉の有効利用を目指し、その基礎研究として窒素雰囲気下で炭化反応を行った。炭化生成物（炭化物、木酢液、木タール）の物質収支およびスギの各部位の炭化物の物性分析を行い比較した。また、炭化物の吸着性能を評価するため、アンモニアおよび硫化水素ガス吸着実験を行い比較した。

2. 実験

2.1 試料

宮崎県産スギ(*Cryptomeria japonica* D. Don)の材は辺材を、樹皮は内皮を、スギ葉は緑色の軟らかい部分を分けて集めた。分けた内皮と葉は2週間程度風乾させ、3×7 cmほどの大きさに切り、ワイヤー型粉砕機でおがくず状にした。試料はふるいを用いてメッシュ10-115の大きさに分け、105℃の乾燥器中で恒量になるまで乾燥させた。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 炭化生成物の調製

試料の炭化は、既報²⁾に従い、炉心管出口に冷却浴とリービッ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。試料は燃焼ボート(20 mm×12 mm×150 mm)に20 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℃/hで炭化温度400℃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。炭化の間に留出する木タール・木酢液を受け器に集め、遠心分離して上層の木酢液と木タールにそれぞれ分離した。炉心管内部に付着する木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、受け器に捕集した木タールと合わせて収量とした。得られた炭化物はワンダーブレンダー(大阪ケミカル(株)製)で微粉末化にし、105℃の乾燥器中で12時間乾燥した後各種分析の試料とした。

2.3 炭化物のフーリエ変換赤外吸収(FT-IR)スペクトル測定

フーリエ変換赤外スペクトル装置FT/IR-300(日本分光(株)製)を測定に用いた。FT-IRスペクトル測定はKBr

法により行い、炭化物を1 mg/100 mgの試料濃度として測定した。

2.4 炭化物の懸濁水溶液のpH測定

JIS K 1474の方法に準じて測定を行った。30分間沸騰して脱気した蒸留水50 cm³に炭化物0.5 gを加え、懸濁水溶液を10分間沸騰した。蒸発による減少分の蒸留水を追加し、炭化物懸濁水溶液を密栓して室温まで冷却した。炭化物懸濁水溶液をしばらく攪拌した後、静置して懸濁水溶液にpH測定器F-13(株式会社堀場製作所)の電極の先端を浸してpHを測定した。

2.5 炭化物中の灰分分析

JIS K 1474の方法に準じて灰化を行った。炭化物の灰化は炭化用電気炉装置を用いて行った。炭化物を磁性るつぼに詰め炉心管中央に置いた。空気ボンベから空気を500 cm³/minで流しながら、昇温200℃/hで850℃まで昇温し、850℃で2時間保持して灰化した後、自然冷却した。

灰化物(15 mg)をほう酸(4.0 g)と混合してビートサンプラー(3491A1 理学電気工業)を用いて加熱融解後、自然冷却してペレットを作成し、分析試料とした。灰化物の無機成分は蛍光X線分析装置(3270 E 理学電気工業)で分析し、その酸化物の重量を灰化物重量に対する百分率で算出した。

2.6 炭化物の比表面積の測定

ヨウ素吸着法により炭化物の比表面積を求めた。ヨウ素に対する吸着実験は、炭化物0.5 gを0.2 Mヨウ素水溶液10 cm³中に懸濁し、25℃で120時間振とう後、上澄み液を秤取して0.1 Mチオ硫酸ナトリウム水溶液でヨウ素滴定し、ヨウ素吸着量を求めた。炭化物1.0 gあたりの比表面積を次の式により算出した。

$$\text{比表面積}(m^2/g) = \frac{\text{ヨウ素吸着量}(g)}{\text{ヨウ素分子量}(g) \times \text{アボガドロ定数} \times 0.400(m^2)} \times \text{炭化物重量}(g)$$

2.7 炭化物を吸着剤としたガス吸着実験

アンモニアに対する吸着実験は、炭化物100 mgをテドラーバックに入れ、窒素ガス5 dm³を封入後、シリンジで初期濃度が700 ppmになるようにアンモニアガスを注入して行った。経時的にテドラーバック内の気体を採取し、ガステック社製アンモニアガス検知管でアンモニアガス濃度を測定した。硫化水素については、アンモニアと同様に測定した。

3. 結果および考察

3.1 炭化生成物の物質収支

スギ辺材, 内皮および葉を炭化反応し, 得られた炭化生成物 (炭化物, 木酢液, 木タール) の物質収支を表 1 に示した。炭化物の収率は, 内皮の 44% が最も高い収率となった。木酢液の収率は, 辺材の 34% が最も高い収率となり, また木タールの収率は葉の 18% が最も高い収率となった。

3.2 炭化物の分析

炭化物の FT-IR スペクトルを図 1 に示した。炭化物の懸濁水液の pH 値と炭化物中の灰分量を表 2 に示した。FT-IR スペクトルから各炭化物は 1700 cm^{-1} (C=O) の吸収と 3400 cm^{-1} (O-H) 付近の幅広い吸収を示した。既に著者らは, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ で調製した辺材炭化物にカルボキシル基が存在することを報告しているが^{2,5)}, 今回の内皮と葉の $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ で調製した炭化物でもカルボキシル基が存在していることが分かった。しかし, 炭化物の pH 値は辺材の 5.68 に対し, 内皮は 9.25, 葉は 10.35 と塩基性を示した。炭化物中の灰化物の量は辺材の 1% に対し, 内皮は 7%, 葉は 11% であり, 内皮や葉は炭化物中に多くの灰化物を含んでいた。内皮や葉の炭化物の塩基性はこの灰化物の量が多いためと考えられる。

炭化物を灰化し得られた灰化物の無機成分の分析は蛍光 X 線分析装置を用いて行った。分析結果から, 無機酸化物の相対重量比を求め, その値から炭化物中の無機酸化物の重量比を求めた (表 3)。いずれの灰化物でもカルシウムが最も多く, ケイ素, カリウム, リン,

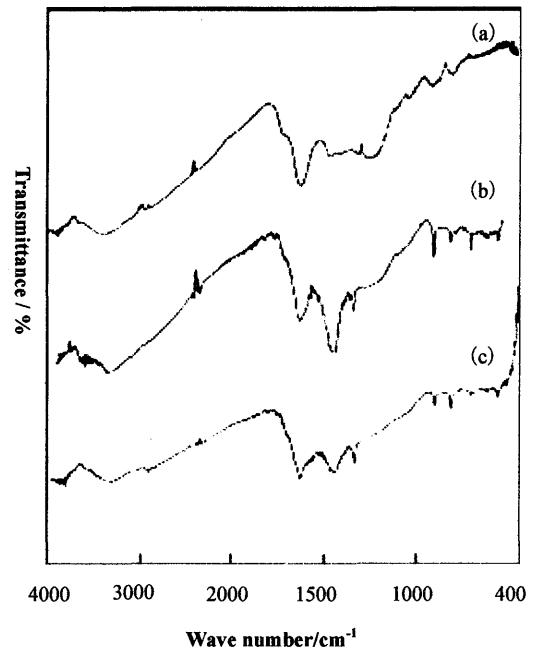


Fig.1 FT-IR spectra of charcoals from Sugi sapwood (a), inner bark (b), and leaf (c).

マグネシウムなどが多く含まれていた。辺材の灰化物には鉄, マンガン, ニッケル, 亜鉛などの重金属の含有率が大きかったが, 内皮や葉は少なかった。しかし, 葉はマグネシウムの含有率が 6.24% と特異的に多かった。これは, 葉がクロロフィルの構成元素としてマグネシウムを多く含んでいる結果を反映していると考えられる。炭化物中に含まれている無機成分の含有率をみると, 辺材は 0.78%, 内皮は 7.36%, 葉は 10.70% であり, 内皮と葉の炭化物には無機成分が多く含まれていた。カルシウムの含有率は内皮の炭化物に 5.97%, 葉の炭化物に 8.22% 含まれていることがわかった。そ

Table 1 Material balance of carbonization products from Sugi sapwood, inner bark, and leaf

Wood part / (g)	Yield / g (%)			
	Charcoal	Wood vinegar	Wood tar	Total
Sapwood (20.5)	8.3 (37)	7.7 (34)	2.8 (13)	18.8 (84)
Inner bark (18.65)	8.2 (44)	4.9 (26)	1.5 (8)	14.6 (78)
Leaf (19.30)	6.2 (32)	4.6 (24)	3.6 (18)	14.4 (75)

Table 2 pH and ash content of charcoals from Sugi sapwood, inner bark, and leaf

Wood part	pH ^{a)}	Ash content/ wt. %
Sapwood	5.68	0.79
Inner bark	9.25	7.36
Leaf	10.35	10.70

a) The dispersed solution of charcoal (1.0 g) in distilled water (100 cm³, pH 7.56) was measured.

れに対し、辺材の炭化物の無機成分含有量は極めて低く、最も多いカルシウムでも0.49%の含有率であった。

炭化物の吸着表面積の測定をヨウ素吸着法により行った。炭化物の単位重量当たりに吸着したヨウ素重量を求め、ヨウ素1分子の含有面積(0.004 nm²)から換算して比表面積を算出した(表4)。炭化物の比表面積は内皮が大きく924.7 m²/gであり、辺材と葉はほぼ同じで約700 m²/gであった。

3.3 炭化物の気相吸着特性

辺材、内皮、葉の炭化物に対するアンモニアおよび硫化水素の気相吸着実験を行った。図2の(a)にアンモニア、(b)に硫化水素の吸着の経時変化を示した。塩基性であるアンモニアの吸着は、辺材の炭化物の吸着量が最も多く、次いで内皮、葉の順番であった。この実験結果は比表面積の値とは相関しなかった。しかし、炭化物のpHが低いほどアンモニア吸着量が多い傾向

Table 3 Inorganic content in ashes and charcoals

Part of Sugi	Inorganic content in ashes / wt.% (Inorganic content based on charcoals / wt.%)											
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	ZnO
Sapwood	2.2	2.2	1.1	7.3	2.7	1.1	4.2	62.3	3.1	7.3	2.2	3.0
	(0.02)	(0.02)	(0.01)	(0.06)	(0.02)	(0.01)	(0.03)	(0.49)	(0.02)	(0.06)	(0.02)	(0.02)
Inner bark	0.812	2.15	1.24	3.67	2.80	0.912	6.58	81.1	trace	0.639	trace	trace
	(0.06)	(0.16)	(0.09)	(0.27)	(0.21)	(0.07)	(0.48)	(5.97)	(—)	(0.05)	(—)	(—)
Leaf	0.614	6.24	0.769	3.70	3.11	0.946	6.27	76.8	0.123	1.25	0.0563	trace
	(0.07)	(0.67)	(0.08)	(0.40)	(0.33)	(0.10)	(0.67)	(8.22)	(0.01)	(0.13)	(0.01)	(—)

Table 4 Adsorption of iodine and apparent surface area of charcoals from Sugi sapwood, inner bark, and leaf

Wood part	Adsorbed I ₂ / g·g ⁻¹	Surface area / m ² ·g ⁻¹
Sapwood	0.365	693.5
Inner bark	0.487	924.7
Leaf	0.360	683.9

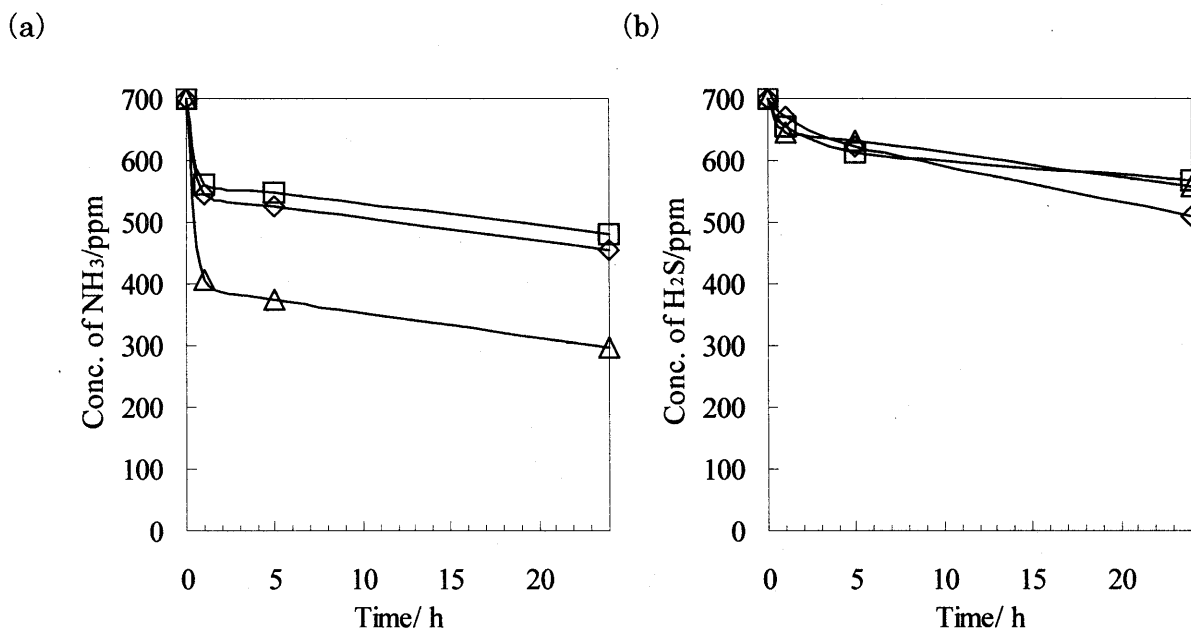


Fig.2 Time courses of adsorption of (a) NH₃ and (b) H₂S on the charcoals from Sugi sapwood (△), inner bark (◇), and leaf (□).

を示している。著者らは既に炭化物のアンモニア吸着は化学吸着の関与が大きいことを明らかにしている²⁻⁵⁾。今回のアンモニアの気相吸着も化学吸着の関与が大きいことを反映していると思われる。一方、硫化水素ガス吸着実験では辺材・内皮および葉の炭化物で、いずれも大きな差は見られず、吸着量も低い値となったことから、pH 値以外の化学吸着の影響が考えられる。

まとめ

- 1) スギの辺材、内皮および葉を 400°C で炭化し、炭化生成物の物質収支を調べた。収率の最も高いものは炭化物では内皮 44%、木酢液では辺材 34%、木タールでは葉 18% となった。
- 2) 炭化物懸濁水液の pH 値は辺材で酸性、内皮と葉で塩基性となった。炭化物中の灰分量が pH に影響すると考えられた。
- 3) 炭化物中の灰化物にはカルシウムが最も多く、ついでケイ素、カリウム、リン、マグネシウムなどが多く含まれていた。葉の灰化物は特にマグネシウムの含有率が高かった。
- 4) アンモニアの気相吸着は、辺材の炭化物の吸着量が最も多く、次いで内皮、葉の順番であった。この実験結果は比表面積の値とは相関せず、炭化物の pH が低いほどアンモニア吸着量が多い傾向を示した。アンモニアの気相吸着は、炭化物の酸性やアルカリ性に起因する化学吸着の影響が大きいと推定した。

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 34 報とする。第 33 報 : Hwang, Young-Hee, Y. Matsushita, K. Sugamoto, T. Matsui, *Journal of Microbiology and Biotechnology*, **15**(5), 1106–1109 (2005).
- 2) 松井隆尚, 松下洋一, 菅本和寛, 徳田陽之助, 小玉和義, 中田一則, 小田誠, 山内博利, *日本化学会誌*, 53-61 (2000).
- 3) 松井隆尚, 松下洋一, 菅本和寛, 徳田陽之助, 小玉和義, 中田一則, 小田誠, 山内博利, *宮崎大学工学部紀要*, **28**, 73–80 (1999).

- 4) 松井隆尚, 松下洋一, 菅本和寛, 藤本逸, 宮崎大学工学部紀要, **32**, 85–90 (2003).
- 5) 菅本和寛, 松下洋一, 藤本逸, 松井隆尚, *炭素*, **212**, 69–74 (2004).