

森林総合研究所
交付金プロジェクト研究 成果集 2

機能性付与のための木材炭化技術
及び評価技術の開発調査

独立行政法人 森林総合研究所
2003. 9

序 文

地域資源を活用した山村活性化の一助として特用林産物である木炭の活用法の高度化研究を進めるとともに、政府が優先的に進めているバイオマス戦略及び地球環境温暖化対策の観点からも各種残廃材や古紙から製造される木炭の多様な活用法について科学的な評価を行い、利用拡大に資することが大切である。

本研究「機能性付与のための木材炭化技術及び評価技術の開発調査」は、特定研究として平成10年に開始され、平成14年までの5カ年にわたり、森林総合研究所が実施したものである。以下の5項目、環境浄化材、家屋調湿材、水質浄化材、土壌改良材、古紙木炭の利用について検討を行い、斬増しつつある燃料以外の活用法についてその有効性を検証した。

- 1) 有害物質吸着機能の解明
- 2) 木炭の湿度調整機能の解明
- 3) 木炭の水質浄化機能の解明
- 4) 木材炭化物添加による土壌微生物環境の改善評価及び増殖技術の開発
- 5) 古紙等未利用資材の炭製造と機能評価

この研究成果は、今後の各種残廃材や建築解体材を始めとした未利用の木質系廃材を木炭の形で有効に利用する上で、貴重な知見を与えるものと考え、ここに本書を刊行し、広く関係者の参考に供する次第である。

平成15年9月

独立行政法人 森林総合研究所理事長

田 中 潔

研究課題：機能性付与のための木材炭化技術及び評価技術の開発調査

目 次

研究の要約	-----	1
第1章 有害物質吸着機能の解明	-----	9
第2章 木炭の湿度調整機能の解明	-----	27
第3章 木炭の水質浄化機能の解明	-----	38
第4章 木材炭化物添加による土壌微生物環境の改善評価及び増殖技術の開発	-----	43
第5章 古紙等未利用資材の炭製造と機能評価	-----	55

研 究 の 要 約

I 研究年次及び予算区分

研究年次：平成 10 ～ 14 年（5 カ年）

予算区分：運営費交付金（特定研究、交付金プロジェクト）

II 主任研究者

主査：森林化学科長、樹木化学研究領域長

谷田貝光克（平成 10 年 4 月 1 日～平成 12 年 3 月 31 日）

西田 篤実（平成 12 年 4 月 1 日～平成 15 年 3 月 31 日）

副主査：

取りまとめ責任者：樹木抽出成分研究室長 大平辰朗

III 研究場所

森林総合研究所、本所

IV 研究目的

木炭は、木質資源を炭化することにより得られる素材である。従来は燃料としての用途が主流であったが、石油の出現により、その用途は大きく変更された。最近の用途は燃料としての機能だけでなく、木炭の有する多孔性等の特性を活かした機能性木炭としてのものが多くある。例えば、吸着剤、湿度調整剤、水質浄化剤、土壌改良剤等である。しかしながら、その用途に対する木炭の機能に関しては科学的に解明されているものは少なく、木炭の需要拡大のためにも効果を裏付ける科学的根拠を明らかにすることが望まれている。そこで、本研究では、木炭の有する有害物質吸着能の解明、木炭の調湿機能の解明、木炭の水質浄化機能の解明、木炭の土壌微生物環境の改善及び増殖機能の解明、古紙等未利用資源を用いた木炭の製造及び性能評価を行うことを目的とする。これらの研究により、機能性木炭としての様々な機能を科学的に解明し、木炭の需要拡大のために役立てようとするものである。

V 研究方法

第 1 章 有害物質吸着機能の解明

各種木炭による物質吸着能を明らかにするために、内分泌攪乱化学物質（ビスフェノール A、ペンタクロロフェノール、フタル酸エステル類）、野菜等の鮮度保持において問題となるエチレン、室内環境汚染の原因物質である揮発性有機化合物（VOC）（オルト-キシレン、スチレン、トルエン等）の除去機能を測定し、活性炭等と比較した。さらにそれらの除去率と木炭の細孔特性との関連性についても検討した。また、有害物質を吸着した木炭の再生・無害化について溶媒抽出法、超臨界流体抽出法、加熱脱着法、超臨界水分解法等を検討した。

第 2 章 木炭の湿度調整機能の解明

1. 床下調湿用廃材木炭の吸放湿特性の解明

市販の床下調湿用廃材木炭(広島炭化工業(有)製、出雲土建(株)製)について日周期の湿度変動下における吸放湿特性を測定し、木材パーティクルおよび床土台モデルと比較した。また賦活処理による比表面積の変化の影響および不織布袋の通気度の影響について検討した。

2. 木炭敷設による実大布基礎モデル内の調湿実証試験

森林総合研究所構内に、実大の布基礎モデルを設置した。布基礎モデルの内部は、コンクリート打設や防湿シートの敷き詰めなどの防湿処理を施しておらず、地面は露出した状態である。不織布袋に入った木炭をそのまま地面の上に隙間がないように敷き詰めた。床下では、地面から約0.15mの高さに温・湿度センサーを設置した。また、木質構造実験家屋の外壁に取り付けた小型百葉箱内に同型のセンサーを設置し、外気の温度と湿度を測定した。木炭敷設前の約1年間(1999年8月7日から2000年10月30日)および2000年10月31日に木炭を敷設した後、継続的に実大の布基礎モデル内外における温湿度の変動を測定した。

第3章 木炭の水質浄化機能の解明

木炭を用いた水質浄化システムの開発のために、以下について検討した。

1. 水中に投入した木炭(スギ、ヒノキ、ナラ)と竹炭の成分滲出量、滲出物の種類等の検討。
2. 木炭、竹炭に樹高30cm程のネズミモチ苗木を植栽処理した場合の窒素、リンの除去機能の検討。
3. 木炭と竹炭を混合して用いた場合の窒素、リンの除去機能の検討。

第4章 木材炭化物添加による土壌微生物環境の改善評価及び増殖技術の開発

木炭を土壌に施用した場合の効果について検討するため、林地における施用試験を行い、外生菌根の形成や発達状態の観察、菌根菌の活性バイオマス量の測定、アセチレン還元法による菌根菌の窒素固定活性の測定、粉炭層に広がる外生菌根の根圏リン可溶化能の測定を行った。また、粉炭施用が微生物相に及ぼす影響について検討するために、クロマツ林に18年前に施用した粉炭層を掘り起こし、微生物相を調査した。さらに粉炭を使った土壌改良材の開発を行い、その効果を調べた。

第5章 古紙等未利用資材の炭製造と機能評価

木質系廃棄物のうち、木質材料はサイコロ状に裁断し、古紙は解繊後ペレット化してから炭化実験に供した。炭化温度は800℃～900℃で炭化時間は20分～40分程度とし、高い吸着力を得るために、炭化と同時に水蒸気と炭酸ガスの混合ガスを通して賦活を行った。またガスを用いる賦活法とは別に、アルカリ薬剤の使用やその代替品としての木灰を添加しての炭化を行い炭化時間の短縮や得られる炭化物の吸着性能の向上を図った。得られた炭化物は粉末にして、沃土やメチレンブルーの吸着力を測定した。さらに吸着力の大きな試料については表面積や細孔分布の測定を行った。窒素系接着剤を含む木材廃棄物については炭化物に残る窒素の割合を調べ、また古紙については、含まれる粘土等の充填物が炭化収率に及ぼす影響を検討した。

VI 研究結果

第1章 有害物質吸着機能の解明

1. 木炭による物質除去能について

ビスフェノールAについては、アカマツ、コナラ、スギ等が除去率の高い木炭として見い

だされた。これらの内、特にアカマツの除去性能は活性炭と同等であることが判明した。木炭の細孔特性との関連性の検討結果から、マイクロ細孔直径と除去率に負の相関が認められた。

ビスフェノール A 以外の物質についてもアカマツ木炭は、高い除去能を示すことが明らかになった。エチレン除去能の高い木炭としては、コナラ、スギ、シイ木炭であった。

VOC の除去能については、検討した全ての木炭において、300 分後に 100%の除去率を示した。炭化温度と除去能との関係は、炭化温度が高いほど除去速度が速いことが判明した。

2. 有害物質を吸着した木炭の再生・無害化処理については、超臨界水処理が効果的であり、この方法により吸着した物質を完全に分解できることがわかった。

第2章 木炭の湿度調整機能の解明

1. 床下調湿用廃材木炭の吸放湿特性の解明

木炭は木材と同等の調湿能を持ち、吸放湿速度が速いため床下部材の結露危険性を減らし得ることが明らかとなった。

2. 木炭敷設による実大布基礎モデル内の調湿実証試験

年変動では、木炭敷設によって床下の湿度は、外気に対して相対的に低下した。日変動では、床下の相対湿度は、木炭敷設前には、外気の相対湿度と同じか高い水準にあったが、木炭敷設後、夜間は外気の相対湿度より低くなった。

第3章 木炭の水質浄化機能の解明

1. 水中に投入した木炭（スギ・ヒノキ・ナラ）と竹炭の成分吸収・滲出量

水耕液の実験初日と 10 日目の窒素濃度の差を木炭による吸収効果とみなした。その結果、全ての処理区で窒素濃度が減少していた。リン、カリウム、カルシウム、マグネシウムの初日と 10 日目の差は窒素と異なり全ての処理区で増加していた。

2. 木炭（3 種）、竹炭（1 種）にネズミモチを植栽した処理の窒素・リン除去機能

採水時の pH は純水区が他の区と異なり、実験期間中の平均 pH は 7.1 であった。ヒノキ炭区とスギ炭区 8.2、ナラ炭区 8.3、竹炭区 8.5 であった。採水時の電気伝導度（EC）はタケ区＞ナラ炭＞スギ炭＞ヒノキ炭の順であった。純水区の EC 値は実験期間中変動しなかった。窒素濃度は各処理区で濃度が低下しており、木炭のみの処理とネズミモチ植栽処理の比較では、いずれの炭区でもネズミモチを植栽した場合の方が大きかった。リン除去速度は窒素除去速度同様、竹炭区が最も大きかった。木炭のみの除去速度とネズミモチ併用の場合の除去速度を比較すると、スギ炭区を除いてネズミモチ併用区の除去速度が大きかった。

3. 混合木炭の窒素・リン除去機能

窒素についてはいずれの処理区でも低下し、リンについては純水区で上昇が見られたが他の区では減少していた。窒素除去速度はヒノキ炭＋竹炭区で、リン除去速度はヒノキ炭＋ナラ炭区で最も大きかった。

第4章 木材炭化物添加による土壌微生物環境の改善評価及び増殖技術の開発

1. 粉炭が外生菌根に及ぼす影響

林地に施用した場合の菌根に対する効果を外生菌根の展開によって追跡したところ、ごく普通にみられる外生菌根であっても粉炭上で増殖していることが明らかになった。

粉炭の水抽出物は扱った 11 種の外生菌根菌の成長に明らかな忌避効果を示すことはなく、上記林地施用試験結果を裏付ける結果となった。

外生菌根の根圏に生息する機能性微生物として、窒素固定の活性を調べたが対照土壌との有意な違いはみられなかった。成熟菌根ではリン可溶化能をもった細菌が多かった。一方、糸状菌では強い可溶化はみられなかった。根圏においてリン可溶化能がみられたことは一般的な炭の機能であると考えられる。

2. 長期に渡って炭が微生物に及ぼす影響

砂地に施用した粉炭を18年後に再調査した。総じて、試験開始の2年目に調べた値と大きく異なることはなかった。また、窒素固定やリン可溶化能を示す機能性微生物で突出して増加の傾向をみせたグループはなかった。

3. 粉炭の加工

粉炭を粘土鉱物に混入させ酸化炭素や還元炭素で焼成したところ、酸化炭素で不規則な孔隙部を形成させることができた。3-5mmの焼成粒を用いてトマトにアーバスキュラー菌根菌を接種したところ、胞子形成が活発になった。適当な孔隙部の形成は、土壌改良に有効であったと考えられた。

第5章 古紙等未利用資材の炭製造と機能評価

木質系廃棄物からはその種類を問わず簡単な炭化賦活操作により、市販の活性炭並みの吸着性能を持った炭化物が得られた。特に水蒸気と炭酸ガスの混合ガスでの賦活は燃焼排ガスの利用を考えると有望だと思われる。アルカリ薬剤を使用する賦活法では炭化後薬剤除去が難しいが、木灰を薬剤の代わりに使用した場合、効果はあまり大きくないが、除去操作は容易であった。

Ⅶ 今後の問題点

第1章 有害物質吸着機能の解明

1. 吸着対象物質と吸着剤としての木炭の除去特性については傾向が把握できたが、吸着機構については未解明である。
2. 有害物質を吸着した木炭の再生・無害化については、ビスフェノール A 以外の物質について未解明である。

今後は、木炭の環境浄化資材としての利用を考慮し、生活排水等に対する吸着機能や吸着した物質の最適な処理法について検討していく予定である。

第2章 木炭の湿度調整機能の解明

1. 床下調湿用廃材木炭の吸放湿特性の解明
高湿度での吸放湿特性および断熱性の影響について未解明である。
2. 木炭敷設による実大布基礎モデル内の調湿実証試験
木炭の床下調湿機能が、どの程度続くのか不明である。今後は、床下の温湿度の継続的な測定に基づいて、木炭の床下調湿機能の持続性を検証していく必要がある。

第3章 木炭の水質浄化機能の解明

本研究の成果から推察すると、木炭と樹木の併用の他に木炭と果樹、果菜、花卉類などとの併用に関する研究成果を蓄積することにより、用水路、公園、溜め池などの様々な場所での景観改善型の水質浄化技術の開発が可能になると期待される。しかし、これまでのところこの分野の研究事例は少ないので、今後、研究実績を蓄積する必要がある。

第4章 木材炭化物添加による土壤微生物環境の改善評価及び増殖技術の開発

今回の課題では扱うことができなかった分野として微視的な、すなわち孔隙部における炭と微生物との関わり、界面やイオンの問題がある。炭の機能解析は、微生物の生活機能と合わせ明らかにしていく必要がある。

第5章 古紙等未利用資材の炭製造と機能評価

木質系の炭化物の利用、特に燃料としての利用には長い歴史があり、発展途上国では今後も使われ続けていくであろうが、大量の木質系廃棄物を炭化利用するには新しい用途を考える必要がある。今後需要が見込める分野として吸着剤としての利用が考えられるが、廃棄物由来の炭化物では有害な物質が含まれる可能性があり、こうした物質が原料に含まれていないことを明らかにすることが大事な点である。

VIII 研究発表

第1章

1. 大平辰朗(1999) 木炭を利用した環境改善化技術 森林総合研究所研究会報告 16, 174-178
2. 大平辰朗(2000) 植物による環境浄化 山林 11, 17-26
3. 金子直太(石川県)、大平辰朗、松井直之、谷田貝光克(東大院)、溝口忠(静岡林技セ)(2001) 木質系素材による環境浄化(1) 炭化物による内分泌攪乱物質の吸着 第51回日本木材学会大会研究発表要旨集 p.483
4. 溝口忠(静岡林技セ)、大平辰朗、松井直之、谷田貝光克(東大院)(2001) 木質系素材による環境浄化(2) 炭化物等によるエチレングスの吸着 第51回日本木材学会大会研究発表要旨集 p.484
5. 大矢信次郎(長野林試)、川口エリ子(鹿児島林試)、大平辰朗、松井直之、河村文郎、谷田貝光克(東大院)(2002) 木質系素材による環境浄化(3) 炭化物による室内環境汚染物質(特定測定物質)の吸着 第52回日本木材学会大会研究発表要旨集 p.665
6. 大平辰朗、松井直之、谷田貝光克(東大院)(2003) 木質系素材による環境浄化(4) ビスフェノール A を吸着した木質系素材の無害化処理の検討 第53回日本木材学会大会研究発表要旨集 p.726
7. 大矢信次郎(長野林試)、大平辰朗、松井直之(2003) カラマツ木炭の物性に及ぼす炭化温度の影響 第53回日本木材学会大会研究発表要旨集 p.508
8. 大平辰朗(2003) 植物等による環境浄化 アロマサイエンスシリーズ 21 4 香りと環境 フレグランスジャーナル社 213-221

第2章

1. 外崎真理雄、鈴木養樹、松岡真悟(2001)床下調湿用廃材木炭の吸放湿特性について、第51回日本木材学会大会研究発表要旨集, p.160
2. 外崎真理雄、鈴木養樹、松岡真悟(2001)床下調湿用廃材木炭の吸放湿特性、木材工業、56(10)、p464-467
3. 外崎真理雄、鈴木養樹、富村洋一、大矢信次郎(2002)床下調湿用廃材木炭の吸放湿特性についてⅡー賦活処理の影響ー、第52回日本木材学会大会研究発表要旨集, p.178

4. 外崎真理雄、鈴木養樹(2003)床下調湿用廃材木炭の吸放湿特性(2)－不織布袋の通気度の影響－、木材工業、58(3)、 p119-121
5. 外崎真理雄、鈴木養樹(2003)床下調湿用廃材木炭の吸放湿特性についてⅢ－床土台モデルとの比較および不織布袋通気度との関係－、第53回日本木材学会大会研究発表要旨集, p.181
6. 森川 岳、末吉修三(2002)木炭敷設による床下温湿度の変動 その1 実大布基礎モデルの温熱特性、第52回日本木材学会大会研究発表要旨集, 179
7. 末吉修三、森川 岳(2002)木炭敷設による床下温湿度の変動 その2 木炭による床下調湿、第52回日本木材学会大会研究発表要旨集, 180
8. 森川 岳、末吉修三(2003) 木炭敷設による床下の温湿度変動 第1報 年変動、森林総合研究所研究報告、(投稿中)
9. 末吉修三、森川 岳(2003) 木炭敷設による床下の温湿度変動 第1報 日変動、森林総合研究所研究報告、(投稿中)

第3章

1. 根目澤卓男、久保田正亜、吉武 孝(1999)木炭による水質浄化機能(Ⅰ)、110回日林学術講. 941-942
2. 根目澤卓男、久保田正亜、吉武 孝(2000)木炭による水質浄化機能(Ⅱ)、51回日林関東支論. 145-146
3. 根目澤卓男、久保田正亜、吉武 孝(2000)木炭による水質浄化機能(Ⅲ)、52回日林関東支論. 143-144
4. 吉武 孝(1998)水辺林再生技術の開発と水辺林環境の改善効果、新需要創出グループ別研究会報告書. 19-28
5. Takashi YOSHITAKE(2000) Restoring an Eutrophic Lake with Water-cultured Forests. Farming Japan.34(5).38-42
6. Takashi YOSHITAKE, Kazunori SHIMADA and Michiaki OKANO(2001) Rehabilitating Eutrophic Lakes Using Tree Planting along the Shoreline. JARQ35(4).277-280

第4章

1. 赤間慶子(1995)外生菌根菌の培養菌体中のエルゴステロール定量、日林関東支論、47回、61
2. 岡部宏秋(2000)外生菌根菌の機能利用に向けて、微生物の資材化：研究の最前線(鈴井孝仁ほか編)、ソフトサイエンス社、71-80
3. Okabe, H (2002) Dynamics of ectomycorrhizas and actinorrhizal associations, In: Diversity and interaction in a temperate forest community: Ogawa forest reserve of Japan (eds. Nakashizuka and Matsumoto), Springer-Verlag, Tokyo, 273-284

第5章

1. 富村洋一、桜井孝一(2001)水酸化カリウム処理をした廃材の炭化、第19回日本木材加工技術協会年次大会講演要旨集 19,81-82
2. 富村洋一、桜井孝一(2001) 木質系廃棄物からの活性炭の製造、第13回日本MRS学術シ

ンポジウム要旨集, 13,152

3. Tomimura,Y., Sakurai,K. (2002)Manufacture of Active Carbons from Woody Waste
Materials, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 27(3), 661-664
4. 富村洋一、前田豊 (2002)木灰を添加した木材チップの炭化、第14回日本MR S学術シン
ポジウム要旨集, 14,187

IX 研究担当者

- | | |
|-----|----------------------|
| 第1章 | 大平辰朗、松井直之 |
| 第2章 | 外崎真理雄、鈴木養樹、末吉修三、森川 岳 |
| 第3章 | 吉武 孝 |
| 第4章 | 岡部宏秋 |
| 第5章 | 富村洋一 |

研究課題一覧（１２年度まで）

（１）有害物質吸着機能の解明	生物機能・活性研	10 ～ 12
（２）湿度調整機能の解明	利用・木環研 利用・物性研	10 ～ 12
（３）木炭の微生物増殖機能の解明	森林生物・土微研	10 ～ 12
（４）木炭の水質浄化機能の解明	森林環境・林災研	10 ～ 12
（５）回収古紙の炭化による多目的機能材料の製造	木材化工・木化研	10 ～ 12
研究課題一覧（１４年度まで）		
１．木炭の吸着機能の解明と再生技術の開発	樹木化学・抽出研	13 ～ 14
２．木炭の湿度調整機能の解明	構造・構造居住研 特性・物性研	13 ～ 14
３．木炭の水質浄化機能の解明	気象害・防災林研	13 ～ 14
４．木材炭化物添加による土壌微生物環境の改善 評価及び増殖技術の開発	微生物・微生研	13 ～ 14
５．古紙等未利用資材の炭製造と機能評価	成分利用・木材化 学研	13

第1章 有害物質吸着機能の解明

ア 研究目的

木炭は、多孔質の構造をもち、様々な物質を吸着する機能に優れている。そのため、河川の浄化や悪臭などの除去に利用され、我々の生活において快適な環境を維持するために役立っている。しかし、それらの利用法は経験的な情報に基づいたものが多く、科学的な根拠に基づいたものは少ない。これらのことから除去効果に関する評価が様々で、木炭の利用率も増えない原因となっており、今後の木炭の需要拡大を考慮した場合、科学的な解明が望まれている^{1,2)}。そこで、本課題では、木炭の物質吸着能に着目し、特に生活環境の中で問題になる物質の除去機能を検討することを第一の目的とした。また、環境中から木炭を用いて回収した有害物質は、適切な処理法により無害化しなければ、有害物質が濃縮された廃棄物となり、それらの処理が問題になる。このため、有害物質を吸着した木炭を再生・無害化する処理法についても検討した。

イ 研究方法

① 供試材料

①-1 木炭

吸着機能の試験に供した木炭はいずれも市販品であり、炭化温度は 500 ～ 600 ℃のものである。供試木炭の種類は以下の通りである。

アカマツ (*Pinus densiflora*)、コナラ (*Quercus serrata*) (以上岩手県産)、スギ (*Cryptomeria japonica*) (石川県産)、カラマツ (*Larix kaempferi*) (北海道下川産)、マダケ (*Phyllostachys bambusoides*) (鹿児島県産)、ヤシガラ (*Husk of cocos nusifera*) (産地不明)。

①-2 吸着剤

木炭との吸着機能の比較評価のために、以下の吸着剤を使用した。

多孔質性の吸着剤である活性炭 (ナカライテスク製、分析用、ヤシガラ製)、海砂 (ナカライテスク製)、モレキュラーシーブ (5A,13X)、エチレンガス吸着剤 1 (商品名: クラレコール)、エチレンガス吸着剤 2 (鮮度保持フィルム)、市販消臭剤 (商品名: キムコ) および木材 (スギ (心材、辺材、樹皮)、ヒノキ、ヤクスギ、ヒバ、ベイスギ)。

② 内分泌攪乱化学物質の除去能の検討

吸着対象物質は、環境中での存在が危惧されている代表的な内分泌攪乱化学物質である³⁾以下の物質を使用した。ビスフェノール A (I)、p-ニルフェノール (II)、ペンタクロロフェノール (III)、フタル酸ジエチル (IV)、フタル酸ジブチル (V) である (図 1-1)。

あらかじめ蒸留水にて洗浄した各種木炭 (25g, 10<mesh<5) をガラス製カラム (内径: 23mm, 長さ: 300mm) に詰め、所定濃度に調整した各種吸着対象物質 (5000ppb, 50ppb) の水溶液 400mL をカラム上部から導入し、滴下速度 3mL/min で滴下させた。木炭層を通過させた後、試験液を HPLC (高速液体クロマトグラフィー) にて下記の条件で分析した。なお、試験液は、同じ木炭層中を 3 回繰り返して通過させた。木炭による物質吸着能は、処理前の試験液の濃度と木炭層を通過させた後の試験液の濃度の比較により除去率を求めた。

除去率は以下の式により求めた。

$$\text{除去率 (\%)} = ((\text{木炭層通過前の試験液濃度} - \text{木炭層通過後の試験液濃度}) / \text{木炭層通過前の試験液濃度}) \times 100$$

HPLC 分析条件：カラム：LICHROSPHER 100RP-18, カラム温度：40 °C、溶出液：CH₃CN/H₂O=7/3 (v/v)、流速：1.0mL/min、検出：UV at 275nm。注入量：10 μL

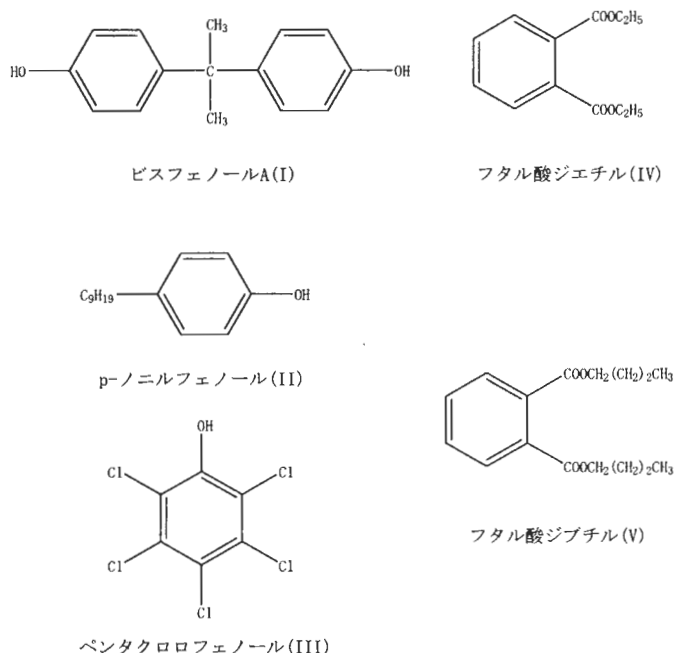


図1-1. 木炭による物質吸着性を検討した内分泌攪乱化学物質

③ エチレン除去能の検討

実験に供した木炭はアカマツ、コナラ、ヤシガラ、マダケ、シイ、ヒノキ、スギである。これらの比較対照として活性炭（前述）を用いた。使用する木炭は、ウィリーミルにて粉碎して、4種類の粒度に区分した（5mesh<、10-5mesh、20-10mesh、30-20mesh）。また、木粉は20-10meshの粒度にふるいわけし、エチレンガス吸着剤2（鮮度保持フィルム）は、2cm 角に裁断して使用した。エチレン吸着剤2を除く、すべての試料は実験開始前に105 °C、3時間乾燥後、デシケーター内で、一定期間冷却後、使用した。

メリクロンフラスコ容器に前処理を終えた試料15g（乾燥重量）を入れて栓をし、エチレンガス（純度：99.986 %）0.25mL をガスタイトシリンジで容器に注入し、容器内のエチレンガス濃度の経時的な変化を検討した。なお、測定は、ガスクロマトグラフィーにより行った。

除去率は以下の式により求めた。

$$\text{除去率 (\%)} = ((\text{木炭のない時の濃度} - \text{木炭をセット後の濃度}) / \text{木炭のない時の濃度}) \times 100$$

測定条件は、以下の通りである。カラム：DB-WAX, カラム温度：50 °C, 検出器:FID。

④ 揮発性有機化合物(VOC)の吸着能の検討

使用した木炭は、マダケ、スギ、ナラ（炭化温度別；300 °C、400 °C、600 °C、800 °C、1000 °C）である。比較として活性炭（前述）を用いた。各種木炭は、5 ~ 10mesh に調整し、実験開始直前に105 °Cで3時間乾燥後、デシケーター内にて放冷して使用した。

吸着対象物質は、シックハウス症候群の原因物質と考えられている揮発性有機化合物(VOC)^{4,5)}の中で、特に日本住宅性能表示基準で制定されている特定測定物質の中からオルト-キシレン、スチレン、エチルベンゼン、トルエン（以上、和光純薬製）を選定した。

メリクロンフラスコ（内容量；657mL）底部に木炭を均一に1 g 程度しきつめ、シリコン栓で密封後、あらかじめ調整した VOC 4 種混合ガスを所定量注入した。最終濃度は、0.2ppm になるように調整した。測定には固相マイクロ抽出用ファイバー（PDMS、SUPELCO 製）を用い、メリクロンフラスコ中に残存している VOC ガスを捕集し、ガスクロマトグラフィーにて測定した。捕集時間は1分、捕集温度は25℃である。除去率は以下の式により求めた。

$$\text{除去率 (\%)} = (\text{木炭のない時の濃度} - \text{木炭をセット後の濃度}) / \text{木炭のない時の濃度} \times 100$$

測定条件は以下の通りである。カラム：DB-5, カラム温度：40℃。一連の測定は3回繰り返し行った。

⑤ 木炭の細孔特性の評価

木炭の細孔特性の評価には、定容法窒素ガス吸着法の装置（AUTOSORB1- MP、ユアサイオニクス製）を用い、BET 比表面積、全細孔容積、平均細孔直径、細孔分布等を測定した。前処理は、5～10mesh に調整した試料を200℃で12時間真空乾燥した。木炭表面の化学的特性の評価には、試料を105℃12時間乾燥後、透過法 FT-IR（FT/IR-400 PLUS, 日本分光製）を用いて測定した。

また、試料を恒温恒湿室（20 ± 2℃、65 ± 2%）に24時間放置した後、水分、灰分、揮発分、固定炭素は JISM8812 に準じ、pH は JIS K1470 に準じて測定を行った。

⑥ 内分泌攪乱物質を吸着した木炭の再生化および無害化

代表的な内分泌攪乱物質としてビスフェノール A を用い、均一濃度のビスフェノール A を吸着させた活性炭を作成した。それらから物質を効率的に回収する方法や木炭を再生する方法について検討するために、回収・再生法としては有機溶媒抽出法〔（使用溶媒：ノルマルヘキサン、酢酸エチル、エタノール、アセトン、蒸留水）、各溶媒で室温下、24時間抽出〕（超臨界二酸化炭素抽出法（抽出温度；40℃、抽出圧力；80kgf/cm²、100kgf/cm²、200kgf/cm²、300kgf/cm²、エントレーナーとしてエタノール、アセトンを添加（超臨界二酸化炭素：有機溶媒＝10:1））、加熱脱着法（ヘリウムガスの流速下、100、190、230、270、320、360℃で加熱）、亜・超臨界水処理（圧力；250kgf/cm²、温度；200、300、380℃）をそれぞれ検討した。各処理法の評価は、処理後の活性炭に残存しているビスフェノール A の残存割合から評価した。分析は、HPLC に行い、検出は蛍光検出器を用いて行った。分析条件は以下の通りである。カラム：LICHROSPHER 100RP-18, カラム温度：40℃、溶出液：CH₃CN/H₂O=4/6（v/v）、流速：0.8ml/min、検出：蛍光検出 Ex:224nm、Em:313nm、注入量：10 μL。

ウ 結果

① 木炭の物性評価結果について

実験に供した各種木炭の物性評価の結果を表 1-1,1-2 に示した。pH については、アカマツ炭のみ酸性であり、他の炭では弱アルカリ性を示していた。灰分、揮発分、固定炭素は、一般的な木炭の分析値と同等であった。水分値は、吸着実験開始前のものであるが、5～8%の間であった。細孔特性の測定結果（表 1-2）から、アカマツ、コナラ、スギ、シイ、マダケ等の木炭の比表面積が100～400m²/gであり、比較として用いた活性炭の1/2以下であ

った。全細孔容積では、アカマツ炭の値が活性炭以外の木炭の中で特に大きかった。平均細孔直径には大差はなく、1.8～2.5nmの間であった。

表 1-1 木炭の工業分析結果

	pH	水分値 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)
アカマツ	6. 7 1	8. 2 5	0. 7 5	1 0. 4 8	7 8. 9 9
カラマツ	8. 2 9	5. 7 5	0. 9 2	2 0. 5 5	7 2. 7 8
コナラ	8. 8 1	9. 4 5	1. 3 7	1 0. 6 5	7 8. 5 3
マダケ	7. 3 8	6. 8 3	2. 7 3	2 8. 3 3	6 2. 1 2
ヤシガラ	7. 9 0	7. 8 8	2. 5 8	1 9. 3 9	7 0. 1 5
スギ	8. 0 5	8. 0 5	0. 8 0	9. 7 6	8 5. 3 9

表 1-2 内分泌攪乱化学物質及びエチレンの吸着性を検討した炭化物の細孔特性

	BET比表面積 (m ² /g) [*] [マイクロ比表面積 (m ² /g)] [*]	全細孔容積 (cc/g) ^{**} [マイクロ細孔容積 (cc/g)] ^{**}	平均細孔直径 (nm) [マイクロ平均細孔直径 (nm)] ^{***}
アカマツ	396.5[358.2]	0.2462[0.1922]	2.48[1.50]
コナラ	342.5[323.0]	0.1997[0.1671]	2.33[1.68]
スギ	347.2[330.0]	0.1996[0.1749]	2.30[1.68]
シイ	381.7[375.9]	0.1753[0.1636]	1.84[1.68]
ヒノキ	39.3[36.8]	0.0241[0.0183]	2.45[1.78]
マダケ	138.0[134.8]	0.0752[0.0695]	2.18[1.80]
ヤシガラ	284.8[277.9]	0.1445[0.1315]	2.03[1.74]
モレキュラーシブ [®] ス5A	633.9[407.6]	0.2242[0.2130]	2.26[1.20]
モレキュラーシブ [®] ス13A	477.4[442.0]	0.3310[0.2338]	2.77[1.02]
活性炭	988.9[905.6]	0.6052[0.4636]	1.77[1.16]
エチレン除去剤 1	1193.0[1125.0]	0.6680[0.5682]	2.24[1.64]

*: BET 比表面積は、P/P0=0.01~0.1 の多点法で解析した。

** : ミクロ比表面積および細孔容積は、t-プロット法にて解析した。

*** : ミクロ平均細孔直径は、DA 法にて解析した。

② 吸着性能の評価について

②-1 内分泌攪乱化学物質の吸着性能

代表的な内分泌化学物質であるビスフェノール A の試験液濃度 5000ppb の時の各種木炭による除去率の結果を図 1-2 に示した。除去率の高い順番に活性炭>アカマツ>コナラ>スギ>カラマツ>ヤシガラ=マダケであった。アカマツ炭は活性炭と同等の除去率を示していた。試験液濃度を 50ppb にした時はアカマツ、コナラ、スギ炭のいずれも除去率が 90%以上を示し、活性炭と同等の除去性能を示した (図 1-3)。除去率の高かったアカマツ炭を用いて、他の内分泌攪乱化学物質について検討した結果を図 1-4 に示した。いずれの物質に対しても高い除去率を示し、最も低いペンタクロロフェノールの場合でも 85%であった。

検討した木炭の中で二番目に除去率の高かったコナラ炭では、吸着対象物質の種類により、

除去率に差が現れ、最も除去率の高い物質は、フタル酸ジブチルで 95%、最も低い物質はペンタクロロフェノールで 70%であった（図 1-5）。また、スギ炭では、コナラ炭以上に吸着対象物質の種類による除去率の差が大きく現れ、最も高い物質の除去率はフタル酸ジブチルで 98%、最も低い物質の除去率はビスフェノール A で 50%であった（図 1-6）。スギ炭の粒度を変化させた時の除去率に及ぼす影響をビスフェノール A を用いて検討した結果を図 1-7 に示した。10 メッシュより小さいスギ炭では、90%以上の除去率を示したが、それ以上の大きさのスギ炭では除去率は低下し、用いる炭の粒度が除去率に大きく影響することがわかった。

ビスフェノール A の吸着性と木炭の細孔特性の関係を検討したところ、比表面積が $340\text{m}^2/\text{g}$ 以上の木炭の物質吸着性能が高いこと、ミクロな平均細孔直径と物質除去能（吸着能）の間に直線性が認められ、直径が小さいほど物質吸着能が高いことが判明した（図 1-8）。

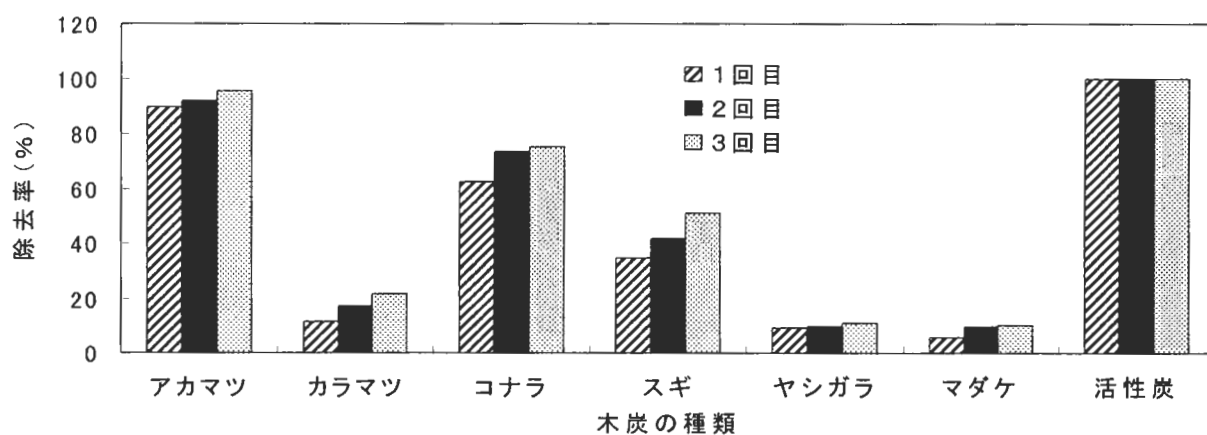


図1-2 各種木炭によるビスフェノールA(5000ppb)の除去率

$$\text{除去率 (\%)} = (\text{木炭層通過前の濃度} - \text{通過後の濃度}) / \text{木炭層通過前の濃度} \times 100$$

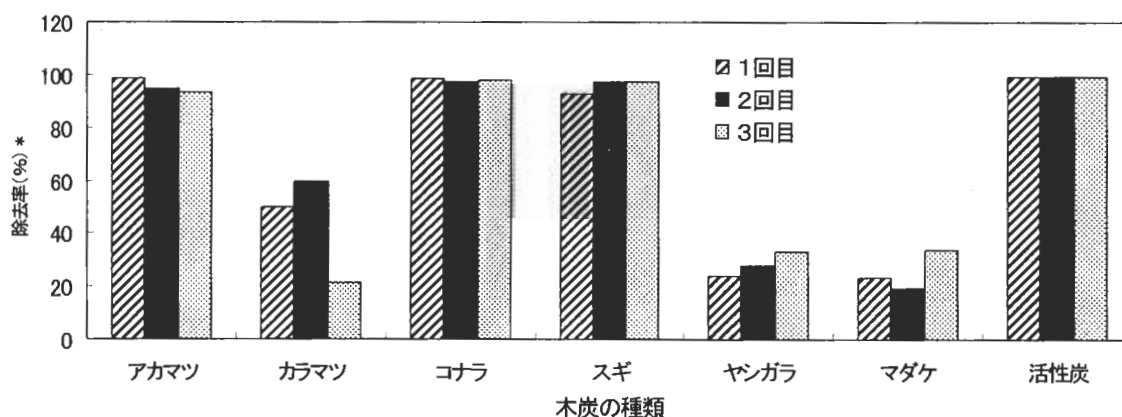


図1-3 各種木炭によるビスフェノールA(50ppb)の除去率

$$\text{除去率 (\%)} = (\text{木炭層通過前の濃度} - \text{通過後の濃度}) / \text{木炭層通過前の濃度} \times 100$$

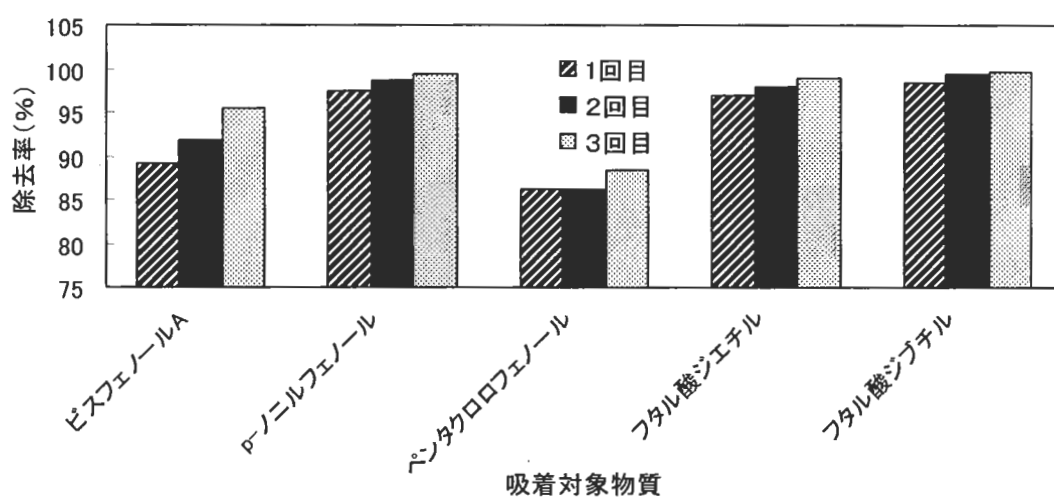


図1-4 アカマツ炭による内分泌攪乱化学物質の除去率

除去率 (%) = (木炭層通過前の濃度-通過後の濃度) / 木炭層通過前の濃度 × 100

濃度 : 5000ppb.

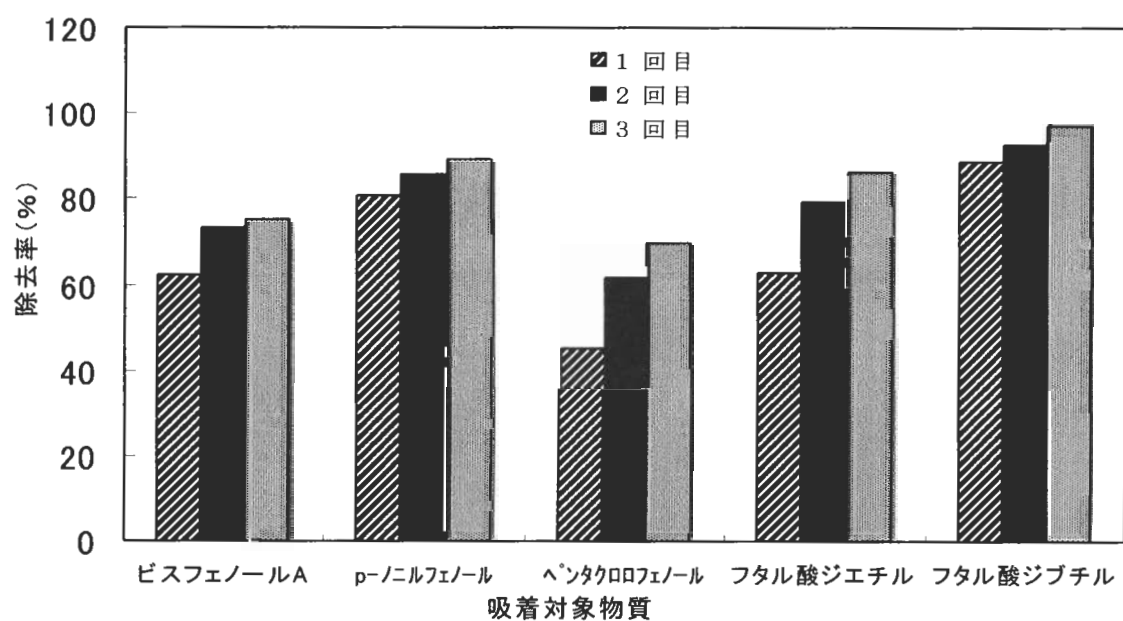


図 1-5 コナラ炭による内分泌攪乱化学物質の除去率

除去率 (%) = (木炭層通過前の濃度-通過後の濃度) / 木炭層通過前の濃度 × 100

濃度 : 5000ppb.

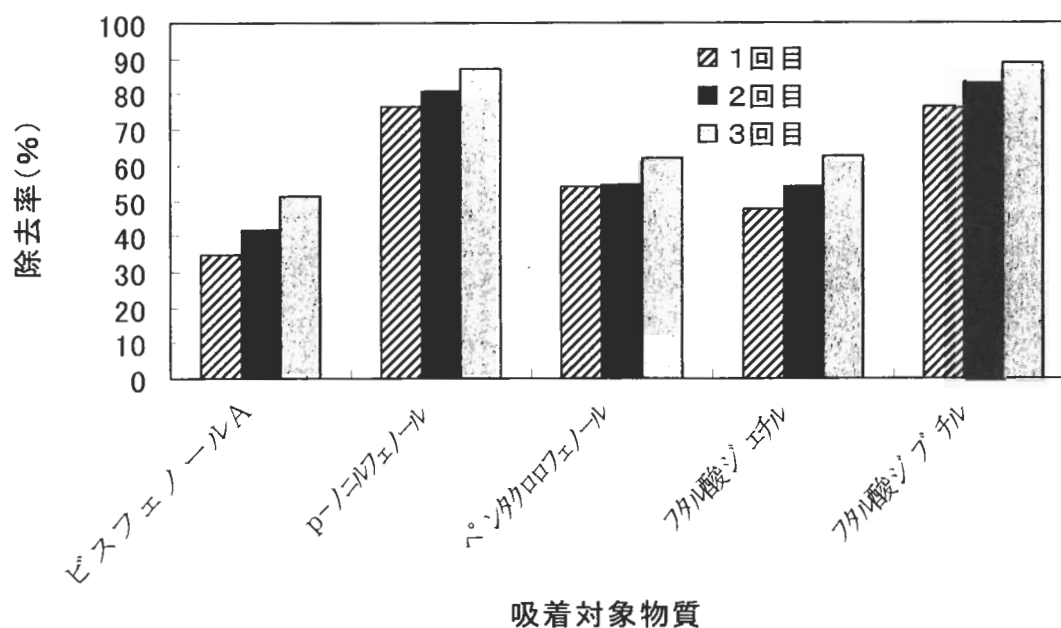


図 1-6 スギ炭による各種内分泌攪乱化学物質の除去率

除去率 (%) = (木炭層通過前の濃度 - 通過後の濃度) / 木炭層通過前の濃度 × 100

濃度 : 5000ppb

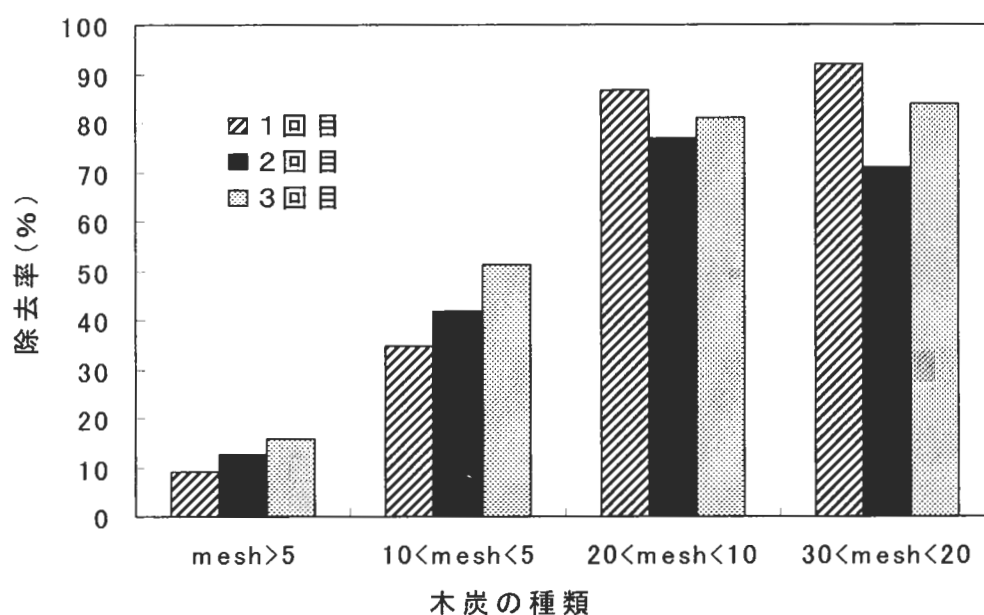


図1-7 スギ炭の粒度別ビスフェノールAの除去率

除去率 (%) = (木炭層通過前の濃度 - 通過後の濃度) / 木炭層通過前の濃度 × 100

濃度 : 5000ppb.

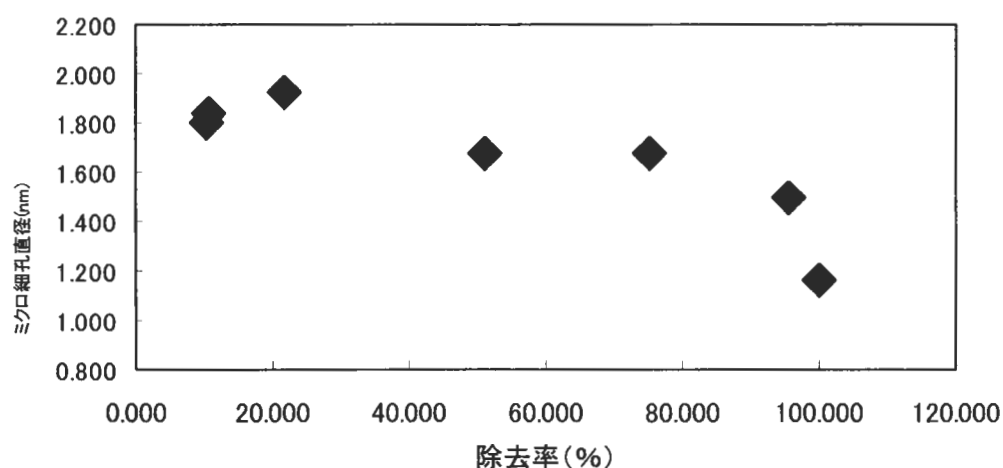


図 1-8 各種木炭によるビスフェノール A 除去率とマイクロ細孔直径との関係

②-2 エチレン吸着性能

各種木炭 (15 g) によるエチレン除去性能を検討した結果を図 1-9 に示した。吸着性能の高い木炭はコナラ、スギ、シイであり、これらの除去率は活性炭と同程度の値を示した。

内分泌攪乱化学物質の除去率の高かったアカマツ炭は試験に用いた木炭の中では最もエチレンの除去率が低く、最大でも 65% であった。

吸着性能の高かったコナラ、スギ、シイ木炭の使用量を増加させたところ、除去性能も向上し、2 倍量を用いた時にはエチレン除去剤 1 と同等の除去性能を示すことが判明した。

また、これらの木炭では粒度を変化させたところ、いずれの木炭でも 10-5 メッシュの時が最も高い除去率を示すことが判明した。

木炭になる前の木粉での除去性能を検討した結果を図 1-10 に示した。いずれの木粉でも除去率は低く、最も高い秋田杉心材部でも 37% であった。スギの部位毎の除去率の結果では樹皮 > 辺材 > 心材の順に除去率が高かった。

ゼオライト系の吸着剤であるモレキュラーシーブ等の吸着剤は除去率が高く、除去速度も早く、実験開始 10 分で除去率 97 % を示した。

市販されているエチレン除去剤 1 は、除去速度の点ではモレキュラーシーブに劣るが、60 分経過後で除去率 98% を示していた。市販されている脱臭剤や試薬用の活性炭ではエチレンガス除去剤に比べ、除去速度が遅く、24 時間後の除去率も劣っていた (図 1-11)。

②-3 揮発性有機化合物 (VOC) の吸着特性

各種木炭による VOC ガスの除去性能を検討した結果を図 1-12 に示した。検討した木炭の全てで除去速度が速く、実験開始後 10 分で除去率が 80% を超える結果となり、300 分後には、殆どの木炭で除去率が 100% に達していた。これらの性能は比較として用いた活性炭と同等であることも判明した。また、吸着対象物質間での除去率の違いは、少ないが、いずれの木炭でも吸着速度が最速な物質はスチレンであり、最も遅い物質はオルト-キシレンであった。炭化温度の異なるナラ炭の結果を図 1-13 に示した。炭化温度の違いと吸着性の間には明確な相関はなかったが、炭化温度が低い炭ほど除去速度は遅く、炭化温度が高い炭ほど

除去速度が速いことが判明した。

炭化温度の異なるナラ炭の IR 分析の結果を図 1-14 に示した。300℃前後の低温で製造された炭ではカルボニル基、オレフィンの存在が示唆され、これらの官能基は炭化温度が上昇するにつれ、しだいに減少する傾向を示し、600℃を越える温度で製造されたナラ炭では消失していた。

また、炭化温度の異なるナラ炭の表面積、全細孔容積、平均細孔直径は、共に炭化温度が上昇するに従い変化し、平均細孔直径以外は温度が上昇すると増加し、炭化温度が 800℃の時最も高い値を示した。ミクロ細孔分布を検討すると、800℃の時、ミクロ孔が最も多く分布していることが判明した（表 1-3）。

表1-3 VOC吸着実験に用いた炭化物の細孔特性

	BET比表面積 (m ² /g) [ミクロ比表面積 (m ² /g)]	全細孔容積 (cc/g)	平均細孔直径 (nm)
コナラ黒炭 (400℃)	49.5[10.0]	0.0365	2.95
コナラ黒炭 (600℃)	367.1[287.3]	0.1978	2.35
コナラ黒炭 (800℃)	475.2[404.3]	0.2683	2.26
コナラ黒炭 (1000℃)	272.3[191.0]	0.1645	2.42
コナラ白炭	15.8[2.7]	0.0103	2.60
カラムツ黒炭	20.5[12.4]	0.0158	4.11
スギ黒炭	347.2[330.0]	0.1996	2.30
竹炭	107.2[97.6]	0.0671	1.25
活性炭	988.9[707.1]	0.6052	1.22

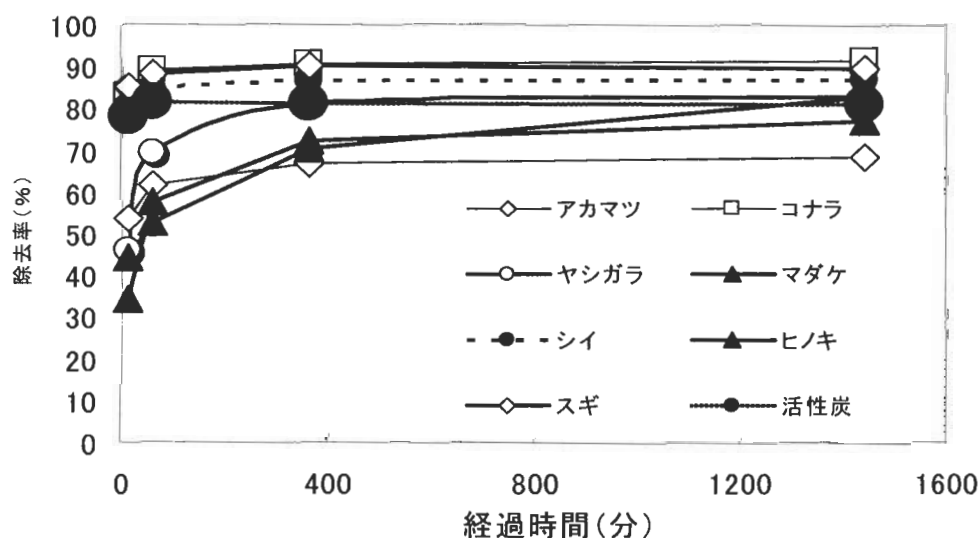


図1-9 各種木炭によるエチレンの除去率

除去率 (%) = (試験開始前の濃度 - 木炭と接触して所定時間経過後の濃度) / 試験開始前の濃度 × 100

濃度 : 380ppm.

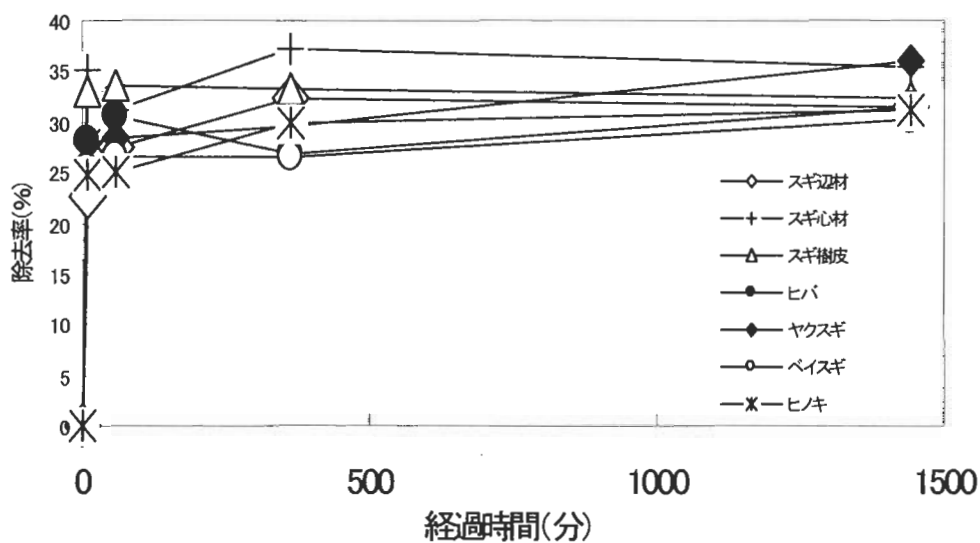


図1-10 各種木粉によるエチレンの除去率

除去率 (%) = (試験開始前の濃度 - 木材と接触して所定時間経過後の濃度) / 試験開始前の濃度 × 100

濃度 : 380ppm.

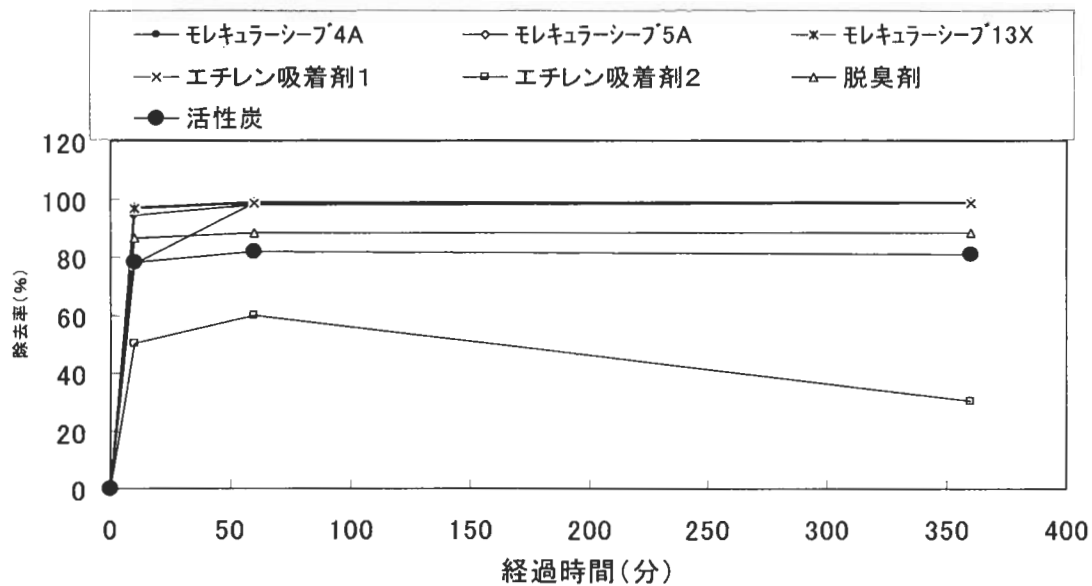


図1-11 各種吸着剤によるエチレンの除去率

除去率 (%) = (試験開始前の濃度 - 吸着剤と接触して所定時間経過後の濃度) / 試験開始前の濃度 × 100

濃度 : 380ppm

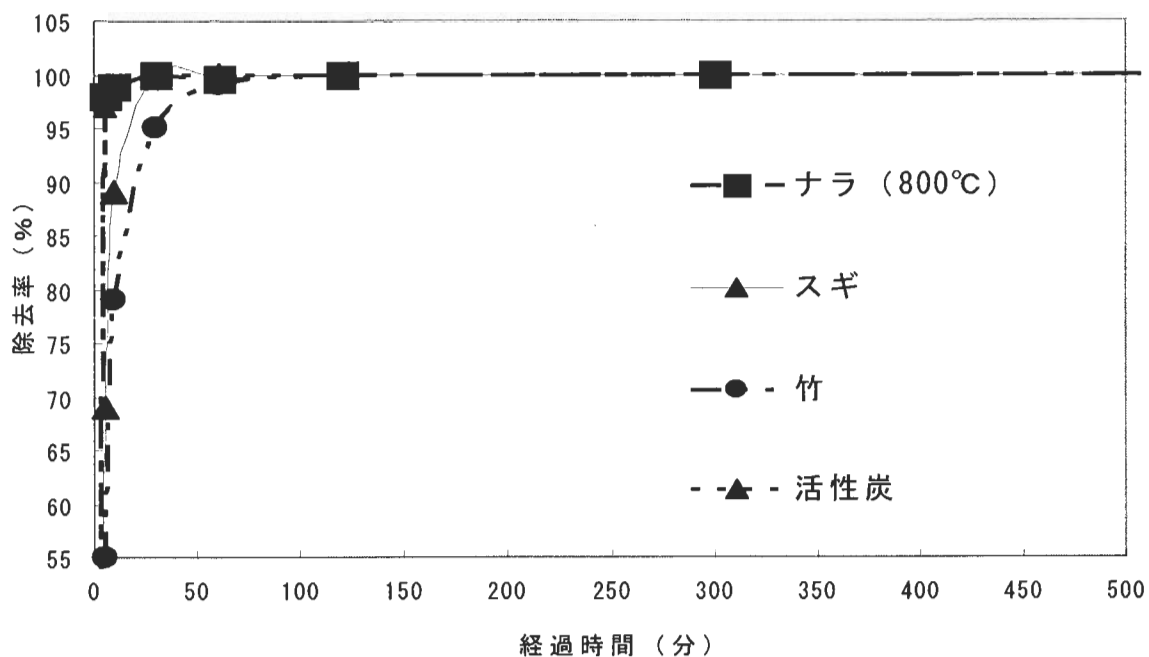


図1-12 各種木炭による VOC(オルト-キシレン)の除去率

除去率 (%) = (試験開始前の濃度-吸着剤と接触して所定時間経過後の濃度) / 試験開始前の濃度 × 100

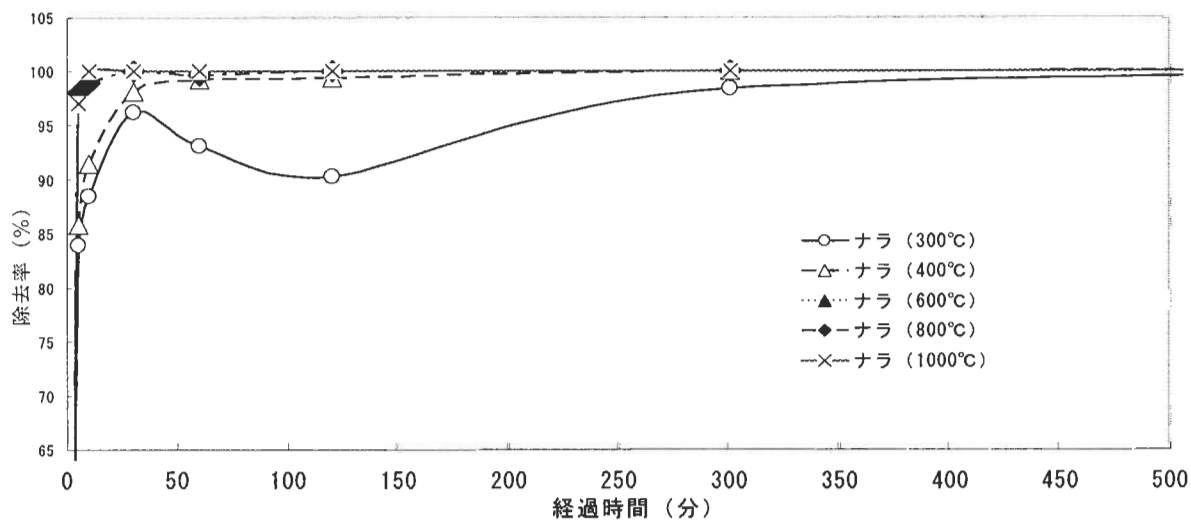


図1-13 炭化温度別ナラ炭による VOC(オルト-キシレン)の除去率

除去率 (%) = (試験開始前の濃度-吸着剤と接触して所定時間経過後の濃度) / 試験開始前の濃度 × 100

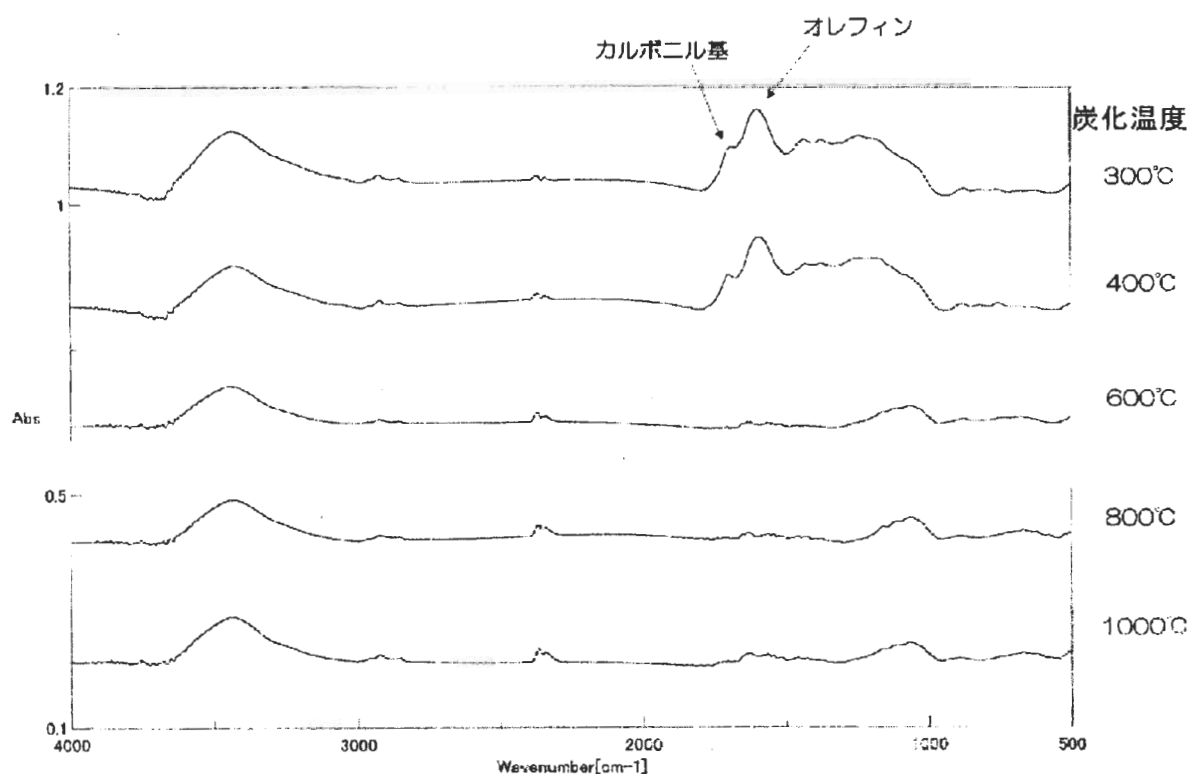


図1-14 炭化温度別ナラ炭の透過法FT-IRスペクトル

②-4 有害物質を吸着した木炭の再生化および無害化

有害物質としてビスフェノール A を吸着した活性炭からのビスフェノール A の回収法を検討するために、有機溶媒法を試みたところアセトン>エタノール>酢酸エチル>ヘキサン>蒸留水の順番にビスフェノール A の回収率が高いことが判明した (図 1-15)。超臨界二酸化炭素による回収を試みたが、いずれの条件でも回収率は低く、エントレーナー効果も殆どなかった (図 1-16)。ヘリウムガス流速下での加熱脱着法を試みたところ、190℃以下では残存率が 50%以上であるが、270℃を越えると残存率が 20%未満となり、360℃では残存率が 1%前後となっていた (図 1-17)。次に亜臨界・超臨界水による処理を試みたところ、200℃の亜臨界水処理では残存率が 80%前後であるが、300℃の亜臨界水処理では残存率が 20%未満となり、380℃の超臨界水処理では残存しているビスフェノール A が検出されなかった (図 1-18)。超臨界水分解回収液中にはビスフェノール A が検出されず、ベンゼン、ヘキサン、トルエン、フェノール、パラ-キシレン、 α -メチルスチレン等が主要物質として検出された (表 1-4、図 1-19)。

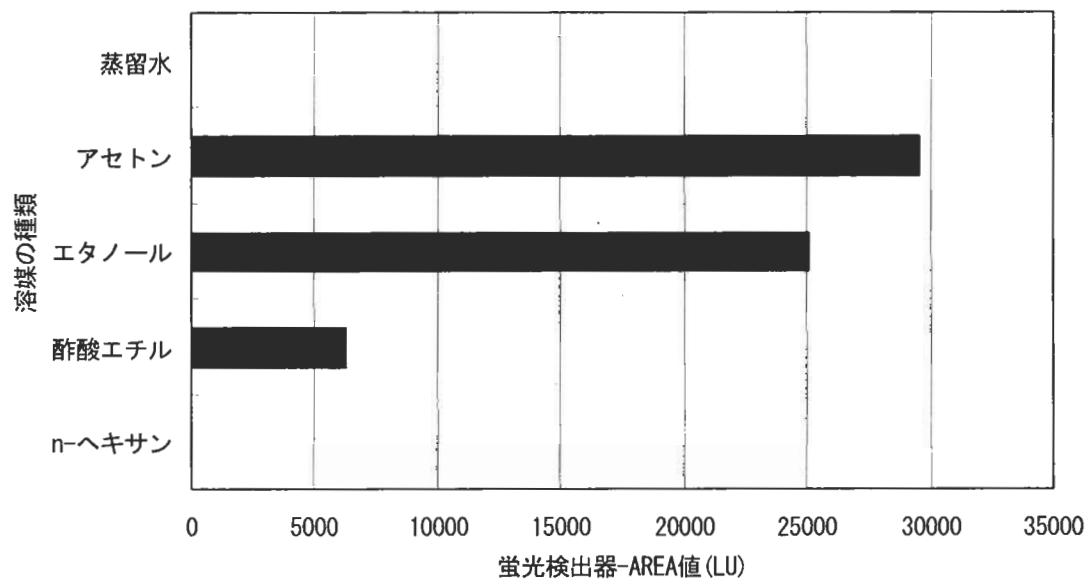


図1-15 各種有機溶媒による吸着したビスフェノールAの回収割合

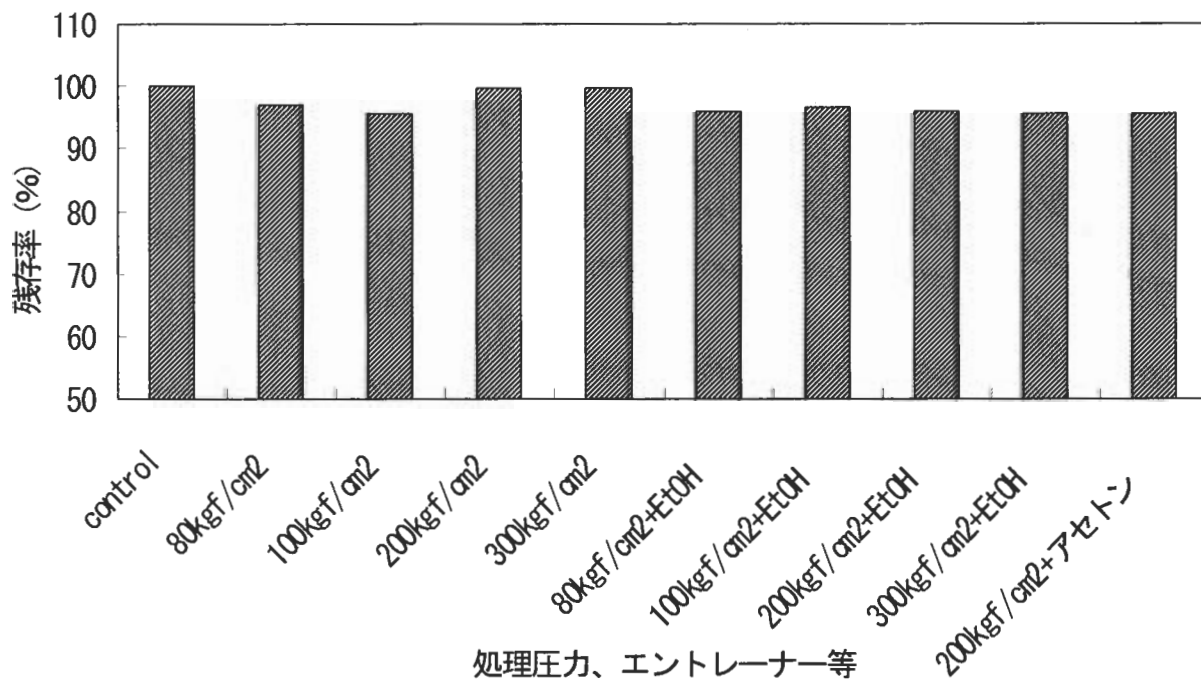


図1-16 超臨界二酸化炭素による活性炭に吸着したビスフェノールAの回収

残存率 (%) : 活性炭に残存しているビスフェノールAの割合

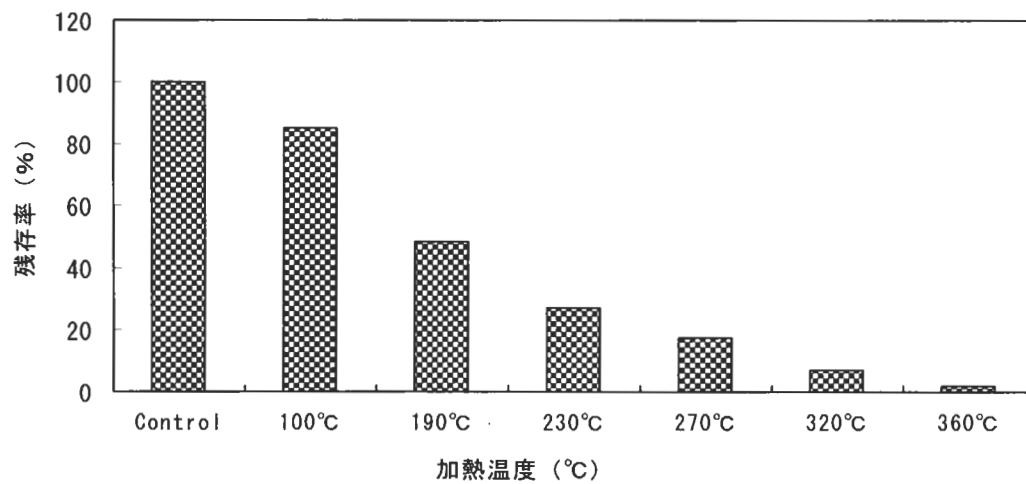


図1-17 加熱脱着処理による吸着したビスフェノールAの回収

残存率 (%) : 活性炭に残存しているビスフェノールAの割合

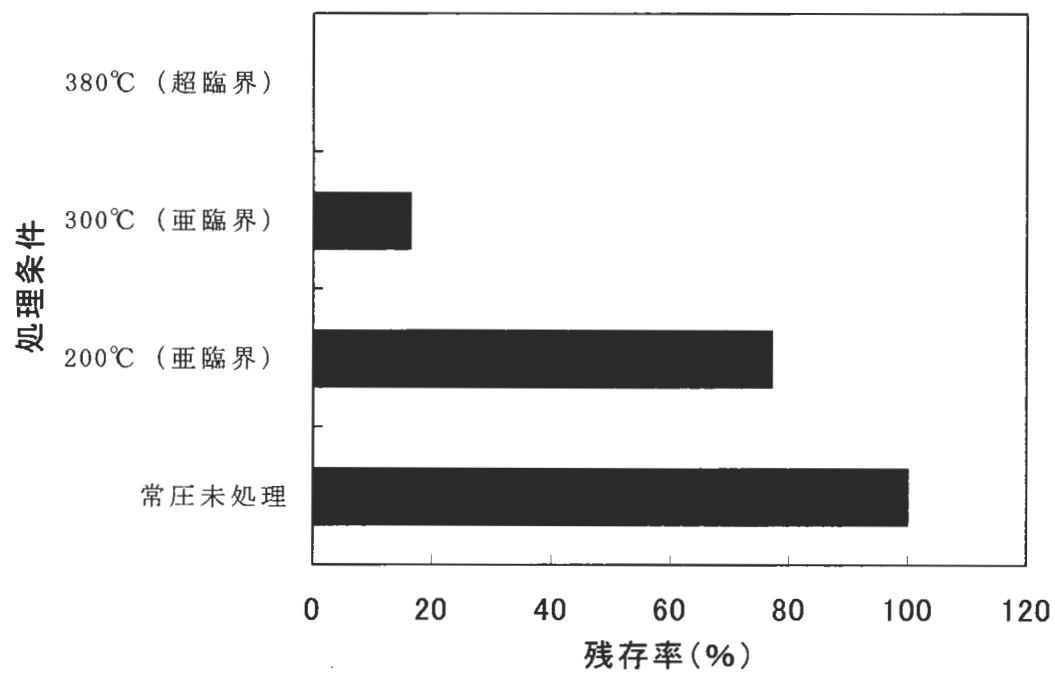


図1-18 超・亜臨界水処理による吸着したビスフェノールAの回収

処理圧力 : 250kgf/cm².

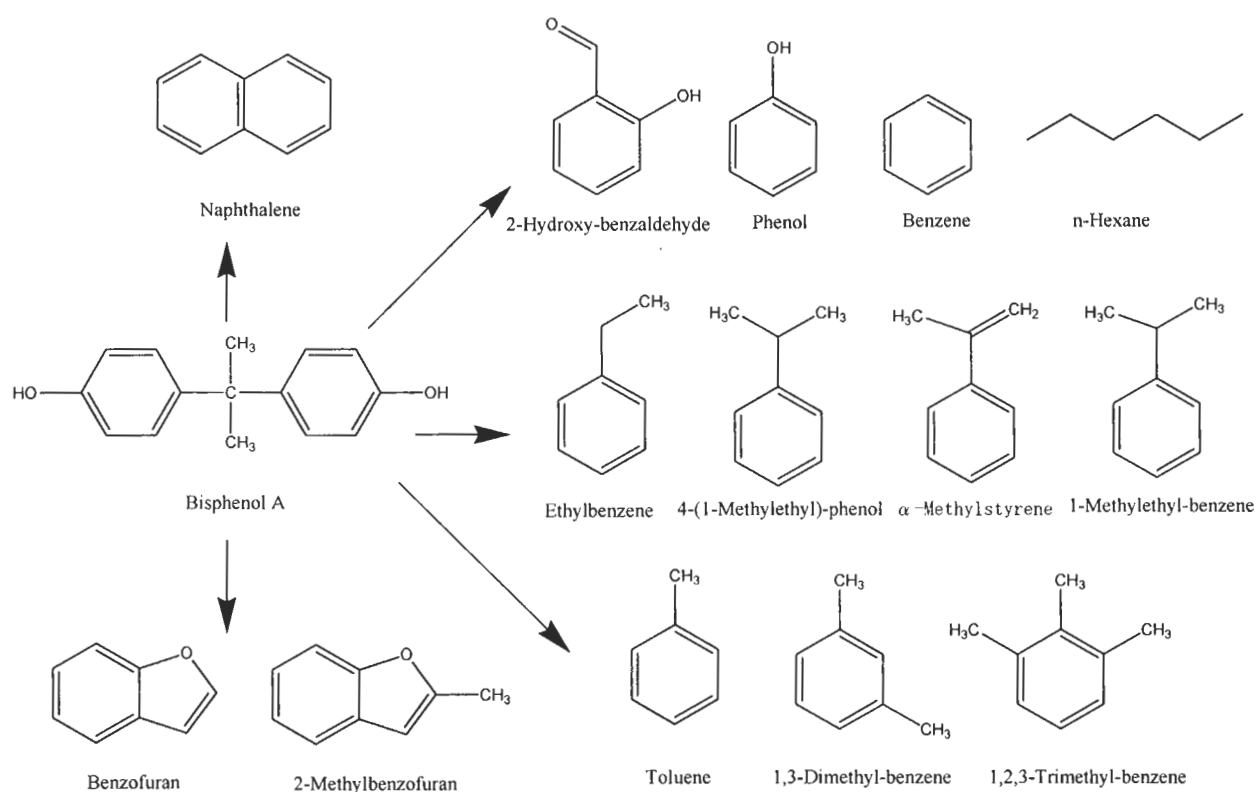


図1-19 超臨界水処理回収液から検出された物質

表1-4 超臨界水処理回収液中で検出された物質

化合物	相対割合 (%)
n-Hexane	20.1
Benzene	23.8
Toluene	15.5
Ethylbenzene	2.5
p-Xylene	4.9
1,3-Dimethyl-benzene	3.3
1-Methylethyl-benzene	1.7
Phenol	18.6
α-Methylstyrene	3.2
Benzofuran	1.1
1,2,3-Trimethyl-benzene	0.7
2-Hydroxy-benzaldehyde	0.7
2-Methyl-benzofuran	1.1
2-(1-Methylethyl)-phenol	2.1

エ 考察

木炭の物質吸着機能については、従来より経験的に知られており、河川、湖沼の浄化に用いられている。しかし、科学的なデータの裏付けに乏しく、正しい利用法等が確立されていない。ここでは、木炭の吸着能力について、液相中と気相中にわけ、それぞれの状態で物質の吸着性を実験室レベルで検討した。液相での吸着性では、代表的な内分泌攪乱化学物質を検討した。その結果、アカマツ炭等の性能がよいことが判明し、比較対象として検討した活性炭の吸着性と同等のものであった。それらの機能と各種木炭の物性との関係を検討すると、マイクロ細孔直径と吸着性との間に相関性が認められた。一般に木炭のような多孔性素材による物質の吸着には、比表面積、細孔の大きさなどの物理的な要因だけでなく、木炭表面の極性基や表面荷電状態などの化学的な要因も影響するといわれている^{6,7)}。今後は表面荷電等の化学的な要因との関わりについても検討したい。

気相での吸着性では、エチレンを検討した。エチレンは植物ホルモンの一種であり⁸⁾、呼吸作用の促進、葉・花または果実の離脱促進、果実の成熟促進、葉緑素の分解促進、開花の促進と抑制など植物にとって重要な役割をはたし、野菜や果実の鮮度と深い関係がある。しかし鮮度保持等を考慮する上では、鮮度低下を引き起こす原因物質と考えられており、物質の制御が必要となり、効率的な吸着剤が求められている⁸⁾。市販されている吸着剤としては活性炭やゼオライトなどの鉱物質を基材とし、酸化剤や触媒を混入したものがある。ここではより安全で安価な吸着剤の開発を目的として、木炭によるエチレン除去効果を検討した。吸着性の高い木炭は、コナラ、スギ、シイであり、これらの吸着性能は活性炭と同等であった。興味深いことにこれらの木炭の内分泌攪乱化学物質に対する除去率は高くなく、逆に内分泌攪乱化学物質の除去率の高かったアカマツ炭は、エチレンガスの除去率が最も低い結果となり、吸着対象物質の特性が木炭の吸着性に大きく影響すると考えられた。吸着剤は同一であっても気相、液相下での吸着性が一般に異なることも知られていることから、吸着対象物質の特性だけでなく、それらが含まれている状態（液相、気相）でも吸着性に違いがあると推測される。環境浄化資材として木炭を使用する上で、予想される吸着対象物質の種類、それらが含まれている状態（液相、気相）と木炭の種類の3者の関係をさらに検討する必要があるだろう。

ナラ炭では炭化温度別に炭を製造し、それらの物性と吸着性を検討した。吸着速度の早い炭は炭化温度が高い炭であった。これらの炭の表面化学構造を検討すると、温度が600℃以上では官能基が殆ど認められず、芳香族多環構造が主であると考えられ、今回用いたVOC成分のような疎水性の物質に対しては、官能基が殆どない状態の木炭が適した素材であると考えられる。木炭の表面化学構造と製造温度の関係については西宮らの研究⁹⁾がある。それによると炭化温度が、上昇するにつれ、脱水反応と脱水素反応により水酸基が減少し、カルボニル基の生成が起き、600℃以上になると芳香環の生成が起これ、黒鉛型に移行するとされており、IRによる検討の結果も西宮らの結果を支持するものであった。木炭の表面化学構造と物質の吸着に関する特性は、一般に不明な部分が多く、今後の研究の進展が必要である。

環境中で問題になっている物質を吸着した木炭の無害化については、ビスフェノールAを吸着した活性炭について検討した。木炭の再生を目的として有機溶媒による抽出を試みたところ、アセトンやエタノールが回収効率の高い溶媒として選択できた。抽出効率の高さと

環境低負荷型である点を考慮して超臨界二酸化炭素による抽出を検討したが、抽出効率は低かった。抽出効率の改善を目的としてエントレーナー効果も検討したが、効果は殆どなかった。これらのことから、抽出効率の高いアセトンが最適な回収溶媒と考えられるが、回収溶媒としての実用化には安全性などの点で問題が残る。また、加熱による脱着の検討結果をみると、加熱温度が 360℃以上の時、吸着していた木炭から殆どすべてが脱着したことから、温度は 360℃以上が必要であると考えられる。しかし、脱着した後、気化した物質の処理の必要性を考慮すると、環境汚染物質の無害化の点で問題が残る。

亜臨界・超臨界水による処理では超臨界状態の水（380℃）で処理した時、木炭中の物質の残存率がゼロとなっていた。回収液中のビスフェノール A の存在も確認できず、完全に分解できたことがわかった。分解生成物の組成を考慮すると、トルエン、ベンゼンをはじめとするビスフェノール A の骨格由来と推測される物質の生成が認められた。分解機構については不明であるが、生成されている物質の種類や微生物分解の結果から考慮すると、複数の反応が生じているのではないかと推測される。これらのうちベンゼン、トルエン等環境に負荷を与える物質の存在が判明しているが、それらの分解まで完全に行うための超臨界水処理の条件検討が重要となるだろう。超臨界水処理はこれまでの研究でダイオキシン、PCB 等の難分解性物質の処理法として極めて効率的な方法であることが判明している¹⁰⁾。用いるものが我々の身近にある水だけであり、処理が終了すると超臨界状態の水から普通の水に戻ることや、反応終了までに要する時間が極めて短いことなどから、環境低負荷型の処理システムとして今後ますます注目されると考えられる¹⁰⁾。本課題では、木炭の吸着機能を生かした環境浄化資材の開発を主な目的としたが、超臨界水による環境中から回収された汚染物質の無害化までを含めた一連のシステムとして位置づけることもおもしろいかもしれない。

オ 今後の問題点

市販の木炭を使用した環境浄化資材としての適性を検討するための基礎的資料として本課題では吸着対象物質、気相、液相、樹種の間の各関係を明らかにすることができた。また、有害な物質を吸着した木炭を再生する方法や、有害物質の無害化法についても一部の物質で検討し、効率的な方法を見いだすことができた。しかし、個々の物質別の除去特性の解明ではなく、実際のフィールドにおける生活排水に対する環境浄化資材としての機能について未解明であり、今後の課題である。また、吸着した有害物質の無害化についての検討は、ビスフェノール A についてのものだけであり、他の物質についての検討も今後の課題である。

カ 要約

1. 各種木炭による内分泌攪乱化学物質の除去率を検討した結果、アカマツ、コナラ等の木炭の除去率が高いことが判明した。特にアカマツ炭は比較として用いた活性炭と同等の除去率を示した。ビスフェノール A の除去率と木炭の物性の関係は、ミクロ細孔特性と負の相関が認められた。
2. エチレンの除去率を検討したところ、コナラ、スギ、シイ等の木炭の除去率が高いことが判明した。
3. VOC の除去については、検討した木炭でいずれも除去率が高かった。炭化温度の違いと除去率との間の明確な相関性は認められないが、炭化温度が高いほど除去速度が速いことが判

明した。

- 4.ビスフェノール A を吸着した活性炭の再生・無害化の検討では、超臨界水処理が最も効果的な方法であることが判明した。

キ 引用文献

- 1) 谷田貝光克、山家義人、雲林院源治(1991)簡易炭化法と炭化生産物の新しい利用、林業科学技術振興所、東京、27-28
- 2) 谷田貝光克(1998)森林の水質浄化機能、林業技術、675、15-18
- 3) 「化学」編集部(1998)環境ホルモンとダイオキシン、化学同人、東京、198pp.
- 4) 田辺新一(1998)室内化学汚染、講談社、東京、188pp
- 5) J.D.Sengler, J.M.Samet, J.F.McCahy (2001) INDOOR AIR QUALITY HANDBOOK, McGraw Hill, New York, 3-19
- 6) 玉井久司、佐々木雅彦、安田源(1998)活性炭の表面荷電と吸着特性、炭素、184、219-224
- 7) 安部郁夫、岩崎訓、岩田良美、古南博、計良善也(1998)木炭の製造方法と吸着特性の関係、炭素、185、277-284
- 8) 漆崎未夫(1996)農産物の鮮度保持、筑波書房、つくば、198pp
- 9) K.Nishimiya, T.Hata, Y.Imamura, S.Ishihara (1998) Analysis of chemical structure of wood charcoal by x-ray photoelectron spectroscopy, J. WOOD SCI. 44, 56-61
- 10) 新井邦夫、佐古猛、福里隆一、鎗田孝(2000)超臨界流体の環境利用技術、NTS, 東京、136pp

(大平辰朗)

第2章 木炭の湿度調整機能の解明

1. 床下調湿用廃材木炭の吸放湿特性の解明

ア 研究目的

木造建築物の床下周り部材の耐腐朽性等を向上させるため、床下に木炭を敷設する手法が古くから存在するが、広く普及しているとは言い難い。

この手法の有効性を実証するため、床下環境の現場試験結果が報告され、またその結果を理論的に考察するための木炭の水・熱等に関する基礎的物性についても報告されている^{1,2)}。

ところで平成12年の「建設リサイクル法」の制定および2年後の施行により、分別解体が義務づけられる事などから、大量の再資源化すべき木材廃材が出てくると予想される。これらは地球環境の見地から最低でもエネルギーとしての再利用が必要であるが、より高い付加価値の製品としてマテリアルリサイクルした方が炭素貯蔵・省資源の見地からも望ましい。

平成11年の新築工事における木造建築物の階数別延べ床面積³⁾から試算すると、床下面積は約3,269万㎡となり、市販の床下調湿用木炭の標準的な施工例から、それら全てに使われたとしたら、約48万トンの需要が存在し得たことになる。木造建築ストック全体を考えると需要ポテンシャルは更に大きい。

さらに床下被害は人の生命・財産にも関わることから炭の床下調湿機能に関する多くの科学的データを公表し、普及に努めることが重要である。

本課題では、湿度周期変動下における動的吸放湿試験手法を新たに提案するとともに従来から行われてきた湿度定常状態での静的吸放湿試験も行い、床下調湿用廃材木炭の吸放湿挙動について木材パーティクルや床土台モデルと比較検討して木炭の調湿機能を明らかにした。また賦活処理による吸放湿特性変化や不織布袋の通気度との関連など製造・施工における諸問題について実験的検討を行い得られた知見を報告する。

イ 研究方法

① 動的吸放湿試験

床下の湿度変動の日変化に対応した吸放湿特性を明らかにするために、恒温恒湿装置内の湿度を温度25℃一定のもと、RH65%を始点としてRH85%からRH45%を湿度振幅とする24時間周期の正弦波近似パターンでコントロールし、5周期後RH65%で一定となる条件を設定した。

試料の吸放湿量としては槽内に設置した精度1mgの電子上皿天秤に、下面からも吸放湿可能なように金網を成形したものを台座として試料を載せ、その重量を5ないし10分間隔でコンピュータに取り込み、重量変化量を吸放湿量とした。データの解析についてはRH65%時の重量に対する最大・最小重量の差をこの試験条件下での吸放湿量として比をとり、調湿能(g/g)とした。

槽内の風により重量測定が不安定となるため、電子天秤と試料は穴あきステンレス板およびアクリル板によって作られた風防内に設置した。

温湿度は試料近傍に設置した温湿度計で測定し、重量と同様にコンピュータに記録した。

後述するように試料重量は正弦波状に変動するが、湿度変動に対して遅れが生ずる。湿度最大・最小値の時点と重量最大・最小値の時点の時間差をとって位相差(min)とした。

② 静的吸放湿試験

湿度定常状態での静的吸放湿試験は、試料約 20g をシャーレに入れ、各種飽和塩によって湿度調整されたデシケーター内でおおむね恒量になるまで吸放湿させ、経過時間毎の重量を測定することにより行った。温度条件を動的吸放湿試験に合わせるため、デシケーターを 25℃ に設定した恒温恒湿装置内においた。

吸湿過程は 105℃ 全乾状態を始点とし、炭酸カリウムによる RH43% 条件、硝酸アンモニウムによる RH63%、塩化カリウムによる RH84% へと順次試料を移して行った。放湿過程はその後 RH63% へ、また RH43% へと移して行った。各湿度値は湿度センサーによって実測したものである。これらの湿度条件は、動的吸放湿試験の湿度振幅にほぼ対応する値となるよう選択した。

③ 試料

木炭試料は 2 社が木材廃材から連続炭化炉で製造し、床下調湿用として市販しているものである。平均炭化温度は会社により異なり、約 600℃ と約 800℃ とのことで嵩比重も異なる。これらを篩い分け、6.73 ～ 3.36mm, 3.36 ～ 1.68mm, 1.68 ～ 1.0mm メッシュの 3 段階の粒度で分類し、木炭大、中、小とした。試料は内法 20cm 角の不織布袋を作って入れた。

比較試料として木材廃材パーティクルを同じ粒度に篩い分けしたもの、および床土台モデルとして 10.5cm 角のスギ心持正角材を 7cm の長さにし、木口シールした物を用いた。

④ 賦活処理および比表面積測定

賦活処理は二酸化炭素雰囲気下で加熱し、900℃ で 10 分保持後冷却という手法である。粒度は同様である。比表面積等の測定は各試料 0.75-1.2g を用い、ユアサアイオニクス社製ガス吸着測定装置 Autosorb1-C で行った。

⑤ 不織布袋の通気度

4 社が製造した 5 種類の通気度 ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$) が異なる不織布で、内法 20cm の袋を各 2 袋作り、粒度大の木炭を約 100g 入れ、袋の口はビニールテープで封じたものを試料とした。同じ木炭を次々と移し替えて測定し、試料の不均質性を排除した。通気度については製造各社が試験した数値を用いて解析した。

ウ 結果

木炭および木材パーティクル試料の吸放湿による重量変化は湿度変化に遅れて追従して正弦波状に変化し、RH65% 一定となった後は緩やかに変化して初期の RH65% 時の重量に復帰する。

調湿能についてはこの粒度範囲では、それぞれほとんど同じ値で、木材パーティクルの方がこの実験での木炭より大きい。木炭の嵩比重が木材の 1.3 倍程度であるため、同体積で比較すると木材並みの吸放湿能力があることになる。位相差については明らかに木炭の方が 1 時間ほど小さく、また粒が小さいほど位相差が小さい傾向にある(表 2-1)。

静的吸放湿試験による各湿度における平衡含水率を見ると、木材パーティクルの方が差が大き

表2-1 動的吸放湿試験			表2-2 静的吸放湿試験(平衡含水率%)					
	調湿能(g/g)	位相差(min)		RH43%	RH63%	RH84%	RH63%	RH43%
木炭大	0.015	129	木炭大	7.41	8.78	10.69	9.42	8.20
木炭中	0.017	128	木炭中	7.32	8.67	10.57	9.36	8.15
木炭小	0.018	102	木炭小	7.51	8.90	10.89	9.68	8.42
木粉大	0.021	196	木粉大	6.99	9.66	15.14	12.08	10.44
木粉中	0.022	170	木粉中	6.93	9.57	15.00	11.84	10.18
木粉小	0.021	162	木粉小	6.89	9.51	14.90	11.91	10.17

表2-3 賦活処理結果			表2-4 賦活木炭動的吸放湿試験		
	BET比表面積(m ² /g)	平均細孔直径(nm)		調湿能(g/g)	位相差(min)
廃材木炭大	12.1	3.7	廃材木炭大	0.015	129
廃材木炭中	6.7	4.4	廃材木炭中	0.017	128
廃材木炭小	5.9	4.5	廃材木炭小	0.018	102
賦活木炭大	277.2	2.4	賦活木炭大	0.018	119
賦活木炭中	299.4	2.5	賦活木炭中	0.018	148
賦活木炭小	308.3	2.7	賦活木炭小	—	—

表2-5 賦活木炭静的吸放湿試験(平衡含水率%)					
	RH45%	RH65%	RH85%	RH65%	RH45%
廃材木炭大	7.41	8.78	10.69	9.42	8.20
賦活木炭大	6.85	9.62	11.46	10.34	7.56

表2-6 不織布袋データ		
袋種類	面密度(g/cm ²)	通気度(cm ³ /cm ² /s)
A	0.015	5-10
B	0.012	17
C	0.013	25
D	0.011	40-50
E	0.014	129.34

く、また吸湿過程と放湿過程の含水率差が大きくヒステリシスが大きい結果となっている(表 2-2)。また RH84%と RH43%時の平衡含水率から動的吸放湿試験条件と対応した調湿能を計算してみると、木炭の吸湿過程での調湿能は平均 0.030(g/g)、放湿は 0.023、木粉は吸湿 0.074、放湿 0.042 とそれぞれ動的試験の結果より大きい。吸放湿の平均値で比較すると木炭は動的試験に対し約 1.6 倍、また木粉は約 2.7 倍であった。

実際の床下状況に近い床土台モデルとの比較では、不織布袋入り木炭の調湿能が 0.017g/g、位相差 146min に対し、ソリッドの木材では 0.004g/g と 203min であり、調湿能は約 4 倍、位相差は 1 時間程度小さい。

賦活処理により木炭の比表面積は 20-50 倍程度増加した。また平均細孔直径は減少し、微細孔が賦活処理により増加したことを示している(表 2-3)。それにもかかわらず動的吸放湿試験の調

表2-7 不織布袋動的吸放湿試験		
袋種類	調湿能(g/g)	位相差(min)
A-1	0.025	122
A-2	0.025	136
B-1	0.024	122
B-2	0.025	124
C-1	0.023	126
C-2	0.025	117
D-1	0.024	123
D-2	0.024	113
E-1	0.025	133
E-2	0.026	127

湿能・位相差ともあまり変わっていない(表 2-4)。しかしながら静的吸放湿試験では平衡含水率の差が賦活処理により若干開いているようにも見受けられ、長期間での吸放湿能力は若干大きくなったとも考えられる(表 2-5)。

不織布袋の通気度(表 2-6)との関係を調べた試験では、用いた木炭試料の調湿能は木材パーテイクル以上の値を示しており、炭化温度が高いことが影響しているかもしれない。

通気度は約 $5\text{--}130\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$ の範囲にあるが、この範囲では調湿能・位相差ともほとんど変わらない結果となった(表 2-7)。

エ 考察

床下調湿の目的は、床下部材を腐朽菌・白蟻害から守ることにある。そのためには木材に自由水が存在しないか存在時間を極力短くすることが重要になる。壁内結露・雨水・配管漏れなどは論外とすると、降雨による絶対湿度が高い空気の吹き込みや屋内からの透湿による水分供給と床下部材の温度低下による結露の発生抑制が重要となる。

床下に粒状の木炭を敷き詰めることで、床下部材の木材よりも大きな吸湿量が期待できる。また木炭の特性としてより重要なのは吸放湿速度に対応する位相差が小さいことで、木材部材に先駆けて絶対湿度を低下させることにより結露危険性を低下させるとともに、結露水が生じた際は木材に吸収されて含水率が上がる可能性を減らすことができる。

木炭の吸放湿速度が大きいのは、木材の主として水素結合による高エネルギーの水分吸着と異なった機構での吸着によると考えられる。ヒステリシスの小ささもそれに関連していると思われる。また他の化学物質の吸着とは異なり、吸放湿については可逆的で低湿度下では放湿を行い、効果が無くなることはないものと考えられる。

賦活処理により比表面積が増加したにもかかわらず、日周期での調湿能がほとんど変わらなかったのは、この吸放湿が賦活処理で主として増加した微細孔で起こっているのではなく、中間的な大きさの孔で生じているからと考えられる。賦活が生じるほどの高温で炭化すると収率は大きく落ちるが、床下調湿の用途に限っては比表面積だけにこだわって微細孔を増加させる処理はあまり意味がないことになる。床下敷設すると、ある厚さを持った平面状に吸放湿面が存在するわけであるから、そこでの吸放湿量が確保できておればよいことになる。

市販の床下調湿用廃材木炭は粒状であるため、施工性から不織布袋に入れられている。木炭の吸放湿は不織布を透して行われるため、その通気度の影響を受けるはずである。通気度が非常に小さい場合は調湿能は 0 に近づき、位相差は大きくなり、そして通気度が大きくなれば最終的に木炭自体の調湿能・位相差に収束すると考えられる。試験した範囲の通気度で差がほとんど無いというのは既に収束状態の通気度であったためと理解できる。

施工性の点で木炭粉の飛び散りや袋の引き裂き強度などが問題となるが、本試験で行った通気度の範囲では吸放湿特性に影響が無かったため、不織布の選択はどれでもかまわないということになる。

オ 今後の問題点

本課題の動的吸放湿試験では電子天秤を恒温恒湿装置内に設置したので、電子天秤の結露危険を避けるため最高湿度を RH85%にとどめざるを得なかった。吸放湿現象は非線形性であり、床

下結露が生じるような高湿度域では動的特性も変化する可能性がある。

床下土壌水分が問題となるような場合は、吸放湿特性だけではなく、袋入り木炭の断熱性なども重要と考えられるが、未解明である。

カ 要約

床下湿度の日周期に対応した床下敷設木炭の動的吸放湿試験を行った。木炭が木材並みの調湿能を持つことおよび吸放湿速度に対応する位相差が木材よりも1時間近く小さいという結果を得た。敷設した木炭が床下部材に先駆けて吸湿し、結露危険性を減らし得ることが明らかになった。また微細孔を増やす賦活処理は調湿にはあまり影響しないことや通気度 $5\text{--}10\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$ 以上の不織布袋であれば吸放湿特性は変わらないことが分かった。

キ 引用文献

- 1) 中野達夫他(1996)木炭による木造住宅床下の湿度及び部材の含水率状態の改善－木炭の吸湿性、吸水性、及び熱伝導率－, 木材工業, 51(5), 198-202
- 2) 滝本裕美他(2000)木炭による木造住宅床下の湿度及び部材の含水率状態の改善－4種類の木炭の吸湿性及び吸水性に及ぼす粒度の影響－, 木材工業, 55(1), 14-17
- 3) 建設省建設経済局調査情報課(2001)建築統計年報(平成12年度版), 建設物価調査会

(外崎真理雄、鈴木養樹)

2. 木炭敷設による実大布基礎モデル内の調湿実証試験

ア 研究目的

建築廃材を炭化処理した粒状木炭については、土壌改良、水質浄化、調湿など生活環境の改善を目指した利用がすすめられている。しかしながら、現状では、木炭の個々の機能に関する科学的実証データが十分に示されているとはいえない。このような状況の中で、木炭の調湿機能を活用した用途の一つとして、住宅の床下調湿に着目し、木炭による床下の調湿機構を解明する研究がすすめられた¹⁻⁶⁾。

本研究では、これらの既報の成果を踏まえて、実験室における静的および動的吸放湿試験^{7,8)}でその調湿機能が確認されている建築廃材由来の木炭を不織布袋に入れて実大の布基礎モデルに敷設し、床下や外気の温湿度の年変動、並びに季節ごとの日変動に基づいて、四季を通じて発揮される木炭の床下調湿機能を実証することを目的とした。

イ 研究方法

床下の調湿には、市販の床下調湿用木炭(広島炭化工業(有)製)を用いた。木炭は建築廃材をチップにして炭化したもので、不織布袋(0.45m×0.45m)に約2kgずつ入れられており、そのまま床下に敷き詰めることができる。

森林総合研究所構内に既設の木質構造実験家屋（大断面集成材の軸組構造、1階は地上高約1mの高床）の床下空間に、図2-1に示すような実大の布基礎モデルを設置した。布基礎モデルは、東西、南北それぞれ3.6mで、中央で東西に仕切られている。その高さは、東側で0.4m、西側で0.25mである。換気口は南北に各々2カ所、東西に各々1カ所設けられている。布基礎モデルの周囲には、排水処理のための溝などは特に施工されていない。布基礎モデル上部は、木質パネル（0.9m×1.80m×0.1m）8枚で被った。布基礎モデルの内部は、コンクリート打設や防湿シートの敷き詰めなどの防湿処理を施しておらず、地面は露出した状態である。不織布袋に入った木炭をそのまま地面の上に隙間が空かないように敷き詰めた。

温度、相対湿度、および土壌含水率の各測定位置を図2-2に示す。床下では、地面から約0.15mの高さに温・湿度センサー（ヴァイサラ社製、HMP45A）を設置した。また、木質構造実験家屋の外壁に取り付けた小型百葉箱内に同型のセンサーを設置し、外気の温度と湿度を測定した。

木炭敷設前の約1年間（1999年8月7日から2000年10月30日）および2000年10月31日に木炭を敷設した後、継続的に実大の布基礎モデル内外における温湿度の変動を測定した。

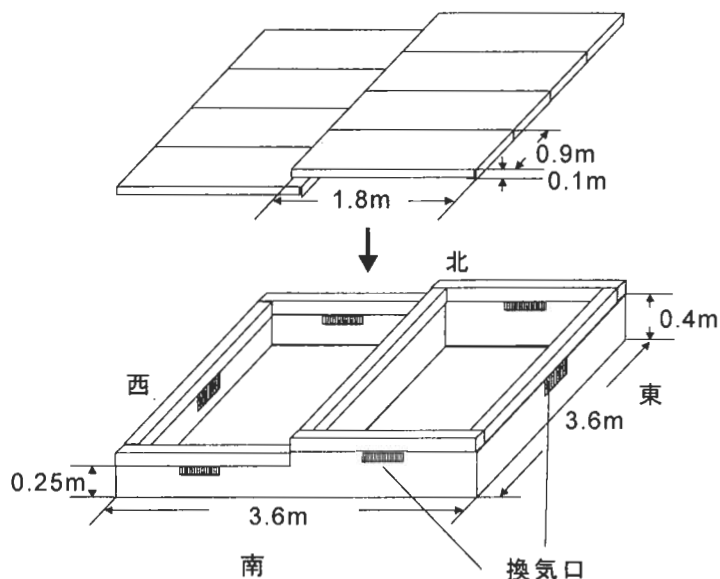


図2-1 実大布基礎モデル

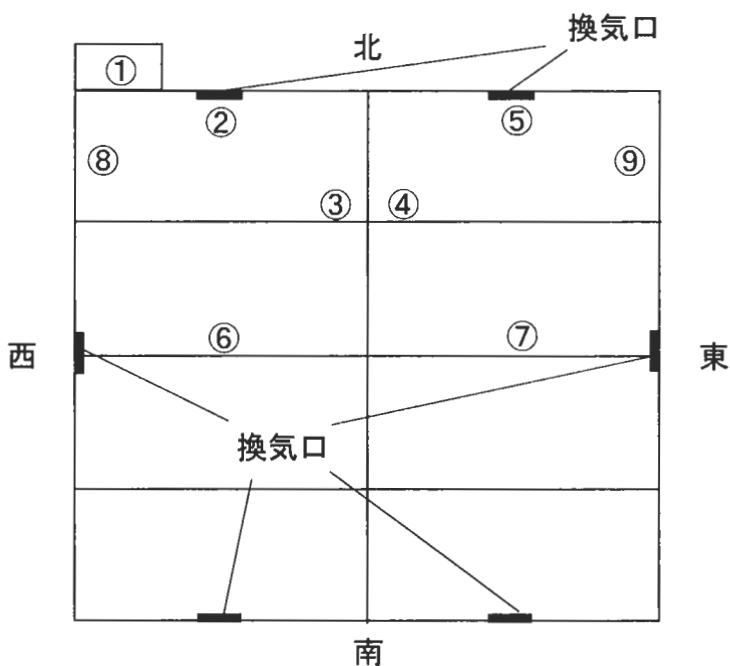


図2-2 温湿度センサーと土壌含水率センサーの配置
①～⑦: 温湿度センサー、⑧、⑨: 土壌水分計

ウ 結果

(ア) 年変動

図2-3は、実大布基礎モデルに設置した温湿度センサーの出力データを10日間ごとに平均してプロットしたものである。木炭敷設前の床下と外気の温度変化を見ると、秋から冬にかけては外気より床下のほうが若干高く、逆に春から夏にかけては外気より床下のほうが高い。木炭敷設後もこのような温度の経時的変化は基本的に変わらないことから、床下の温度は、外気のそれより若干緩和された状態で外気に追従して推移していることが分かった。一方、床下と外気の相对湿度変化を見ると、木炭敷設前には外気より床下の相对湿度は数%高かったが、木炭敷設後の両者の差は小さくなった。すなわち、外気に対して、床下の相对湿度が相対的に低下した。

なお、土壌含水率については、西側より東側の区画のほうが常に5～10%低かった。この傾向は、木炭を敷設しても大きく変わらなかった。

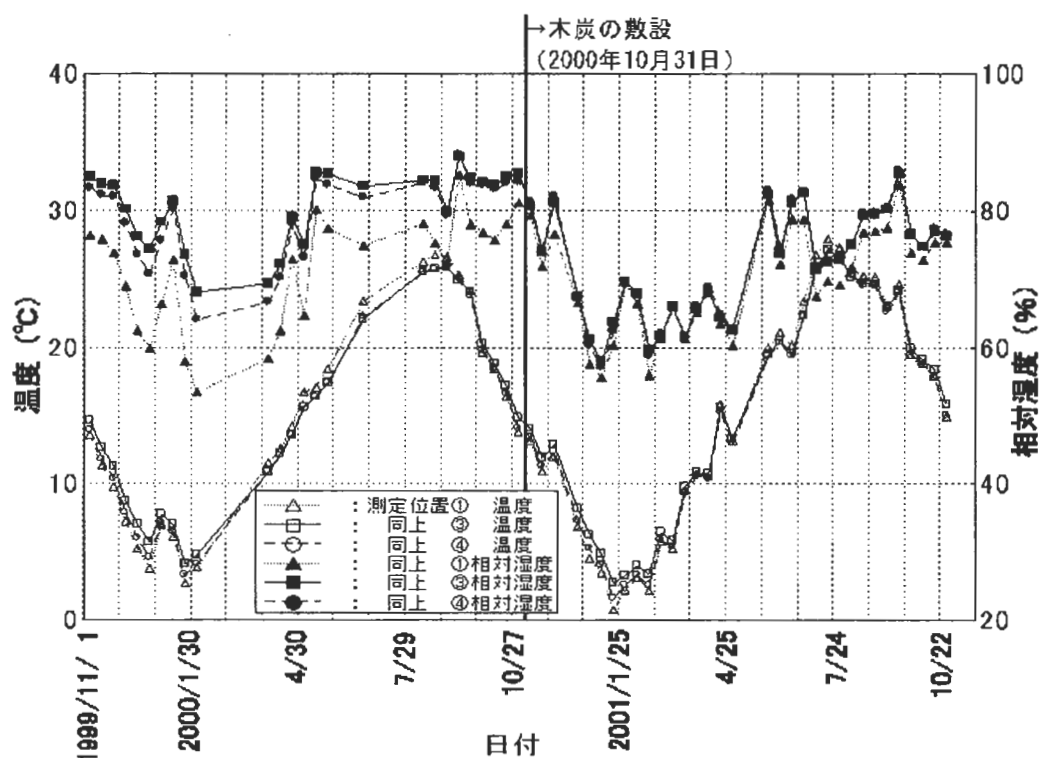


図2-3 床下と外気の温度と相对湿度の変化(10日毎平均)

(イ) 日変動

春夏秋冬の各季節で晴天の日を選定して、木炭敷設前後の外気と床下の温湿度の経時変化を図2-4から図2-7に示した。1日の周期で相对湿度の変化を見ると、四季を通じて、木炭敷設前の床下の相对湿度は、外気に対して常に同水準か高い。一方、木炭敷設後の床下の相对湿度は、夜間床下のほうが低く、昼間は外気のほうが低く推移することがわかる。温度については、木炭敷設に関わらず、夜間は外気のほうが低く、昼間は床下のほうが低い。本研究で用いた屋外の実大布基礎モデルでは、木炭敷設によって1日の中での外気と床下の相对湿度の変化は影響を受け

るが、温度の変化は基本的に変わらない。このような傾向は、季節を問わず認められた。

木炭敷設によって影響を受ける床下の相対湿度について、季節ごとに1日の経時変化を詳細に見てみると、木炭敷設前の床下の相対湿度は、外気に対して常に同水準か高い傾向を示した。とくに図2-7に示すように、冬季は一日中、外気より床下のほうが高い相対湿度を示しており、床下が加湿状態にあることがわかる。ところが、木炭敷設によって、いずれの季節においても、床下の相対湿度は外気に対して相対的に低下し、外気と床下の相対湿度が昼夜で逆転する傾向が捉えられた。つまり、木炭の敷設によって、床下は一日の周期で相対湿度が逆転する可逆的な湿度環境になったことを示す結果が得られた。

エ 考察

床下温湿度の年変動については、木炭敷設前後で床下と外気の温度変動の傾向が変わらないにもかかわらず、木炭敷設によって床下の湿度は相対的に低下したことから、木炭による床下調湿効果が実証された。

床下温湿度の日変動については、木炭の吸放湿機能によって、床下の相対湿度の変化は直接影響を受けるものの、比較的単純な構造の布基礎モデルでは換気口を介して外気と床下の熱移動が容易に生じるので、床下の温度変化は木炭敷設によって大きく影響を受けないものと推察される。床下の湿度環境は、木炭を敷設することによって、一日の周期の中で外気の相対湿度と逆転する可逆的な状態になっていることが実証された。この結果は、木炭敷設による持続的な床下調湿の可能性を示すものである。

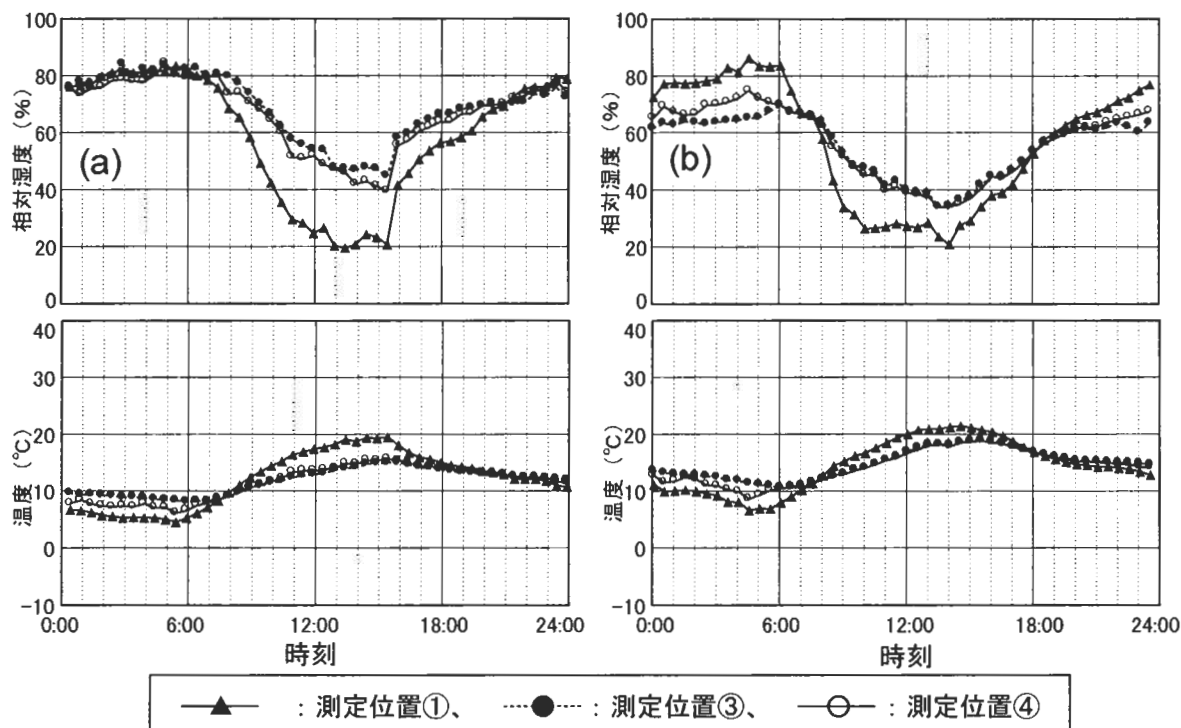


図2-4 相対湿度と温度の日変動(春)

(a) 木炭敷設前、(b) 木炭敷設後

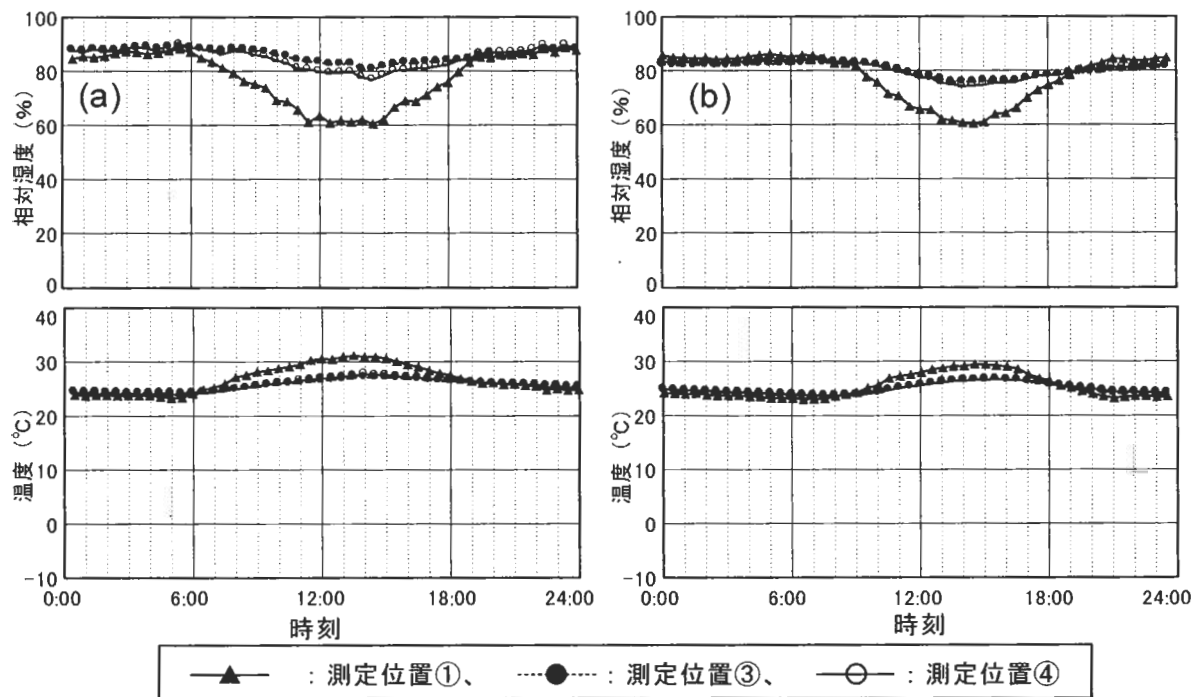


図2-5 相対湿度と温度の日変動(夏)
(a) 木炭敷設前、(b) 木炭敷設後

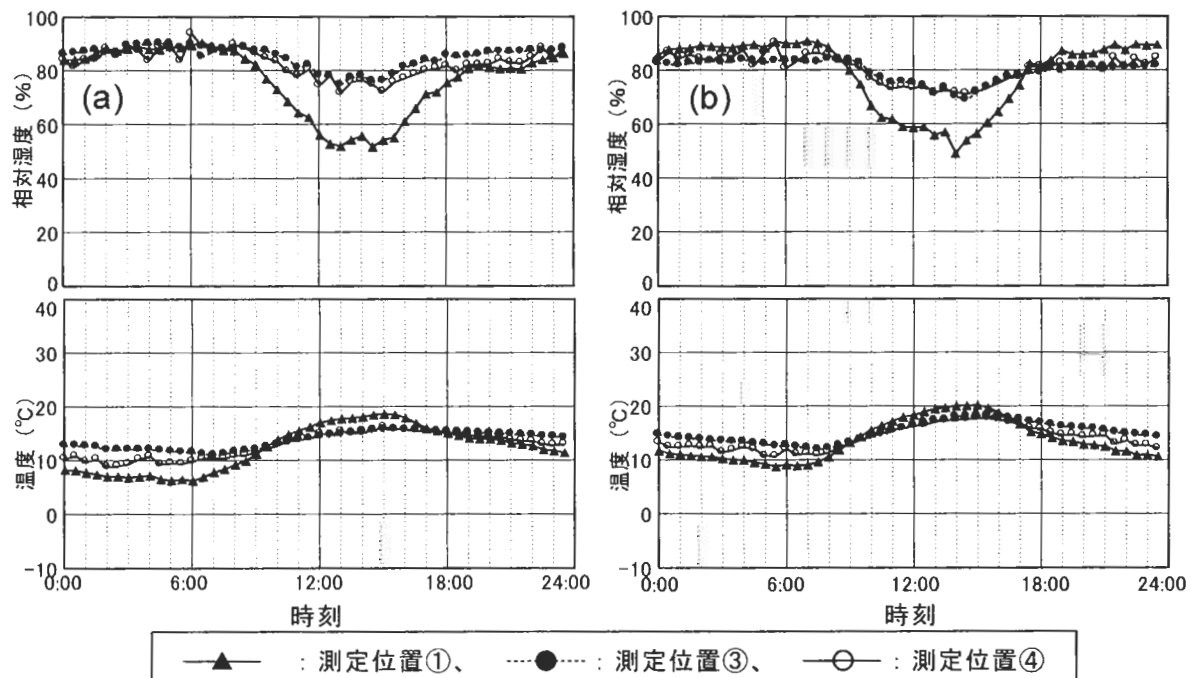


図2-6 相対湿度と温度の日変動(秋)
(a) 木炭敷設前、(b) 木炭敷設後

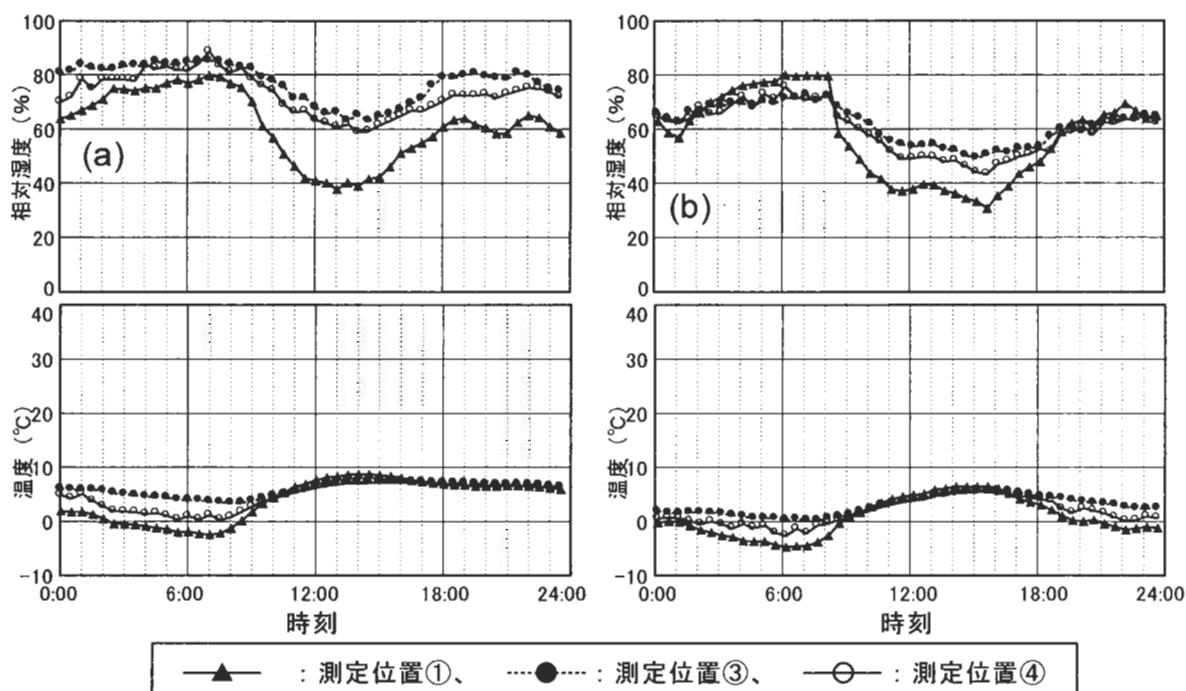


図2-7 相対湿度と温度の日変動(冬)

(a) 木炭敷設前、(b) 木炭敷設後

オ 今後の問題点

木炭の床下調湿機能が、どの程度続くのか不明である。今後は、床下の温湿度の継続的な測定に基づいて、木炭の床下調湿機能の持続性を検証していく必要がある。

カ 要約

木炭を敷設した床下の温度と湿度の年変動および日変動を観察した。年変動では、木炭敷設にかかわらず、床下の温度は、外気のそれより若干緩和された状態で外気に追従して推移していることが分かった。木炭敷設によって床下の相対湿度は、外気に対して相対的に低下した。日変動では、床下の温度は木炭敷設の影響を大きく受けなかった。床下の相対湿度は、木炭敷設前には、外気の相対湿度と同じか高い水準にあったが、木炭敷設後、夜間は外気の相対湿度より低くなった。すなわち、木炭敷設によって、床下と外気の相対湿度は1日の周期で逆転を繰り返す可逆的状态になったことが実証された。

キ 引用文献

- 1) 中野達夫・葉石猛夫 (1995) 木炭による木造住宅床下の湿度及び部材の含水率状態の改善 — 4年間の測定結果 —, 第45回日本木材学会大会研究発表要旨集, 68
- 2) 中野達夫・葉石猛夫・水野徹哉・武田孝志・徳本守彦 (1996) 木炭による木造住宅床下の湿度及び部材の含水率状態の改善 — 木炭の吸湿性, 吸水性及び熱伝導率 —, 木材工業, 56,

- 3) 葉石猛夫・織部雄一朗 (1996) コンクリート布基礎床下の気象環境 (I) 布基礎模型による湿度分布の観察, 第46回日本木材学会大会研究発表要旨集, 49
- 4) 藤田晋輔・服部芳明・橘田紘洋・葉石猛夫・中野達夫・元木英夫 (1995) 木造住宅床下の気象環境改善 (3) 5地区の床下気象環境の改善状況, 第45回日本木材学会大会研究発表要旨集, 621
- 5) 藤田晋輔・服部芳明・寺床勝也・橘田紘洋・葉石猛夫・中野達夫・元木英夫 (1996) 木造住宅床下の気象環境改善 (4) 4地区の床下気象環境の改善状況, 第46回日本木材学会大会研究発表要旨集, 601
- 6) 藤田晋輔・松尾敦子・服部芳明・寺床勝也・橘田紘洋・葉石猛夫・中野達夫・元木英夫 (1997) 木造住宅床下の気象環境改善 (5) 4地区の床下気象環境の改善状況, 第47回日本木材学会大会研究発表要旨集, 515
- 7) 外崎真理雄・鈴木養樹・松岡真吾 (2001a) 床下調湿用廃材木炭の吸放湿特性について, 第51回日本木材学会大会研究発表要旨集, 160
- 8) 外崎真理雄・鈴木養樹・松岡真吾 (2001b) 床下調湿用廃材木炭の吸放湿特性, 木材工業, 56, 464-467

(末吉修三、森川 岳)

第3章 木炭の水質浄化機能の解明

ア 研究目的

屋外の水路で水質浄化のために利用されている木炭の早期目詰まりを防止し、長期間にわたる浄化機能を維持するために植物と木炭・竹炭を組み合わせた水質浄化システムの開発のために樹木を植栽した木炭と竹炭の窒素、リンの除去機能を解明する。

イ 研究方法

① 水中に投入した木炭（スギ・ヒノキ・ナラ）と竹炭の成分滲出量

室温30℃、照度50,000Lx、照明時間12時間、湿度70～75%に設定した人工気象室内で容積60ℓの水槽にそれぞれ木炭（3種）、竹炭（1種）をフィルター（0.031m²、深さ6cm）に詰めて水耕液52ℓを10日間循環させた。水耕液は丸ツバメ尿素複合液肥1号を純水で希釈して窒素12mg/ℓ、P₂O₅ 4.8mg/ℓ、K₂O 4.8mg/ℓとした。¹⁾

水耕液は採水時点でpH（コンパクトpHメーターB-212堀場製作所製）、電気伝導度（DiST電子導電率計 ハンナインスツルメンツ・ジャパン社製）、水温と溶存酸素（DO、ODT-100型携帯型O₂/DO計 柴田科学器械工業社製）を測定した。窒素は全窒素自動測定装置（TN-301P、アナテックヤナコ製）、リンは工場排水試験方法JISK0102によって測定した。カリウム、カルシウム、マグネシウムは日立製ゼーマン原子吸光光度計Z-6100型で測定した。¹⁾

② 木炭区（3種）、竹炭区（1種）にネズミモチを植栽した処理の窒素・リン除去機能

スギ、ヒノキ、ナラ、タケの4種類の木炭をそれぞれ容積60ℓ水槽のフィルター（面積0.031m²、深さ6cm）に入れ、30日間水耕液52ℓを循環させた。その後水槽1個にネズミモチ苗木（樹高33cm）を1本植栽した。水耕液は丸ツバメ尿素複合液肥1号を純水で希釈してN12mg/ℓ、P₂O₅ 4.8mg/ℓ、K₂O 4.8mg/ℓに調整した。水槽は室温30℃、照度50,000Lx、照明時間12時間、湿度70～75%に調整した人工気象室に設置した。²⁾

まず木炭をフィルターに入れて30日間経過した後、平均樹高33cmのネズミモチを各水槽の木炭の中に1本ずつ植栽して32日間実験を継続した。各処理区の水質浄化機能は実験1日目と実験終了日の32日目の採水中の窒素、リンの濃度差で評価した。²⁾

水耕液は採水時点でpH（コンパクトpHメーターB-212堀場製作所製）、電気伝導度（DiST電子導電率計 ハンナインスツルメンツ・ジャパン社製）、水温と溶存酸素（DO、ODT-100型携帯型O₂/DO計 柴田科学器械工業社製）を測定した。窒素は全窒素自動測定装置（TN-301P、アナテックヤナコ製）、リンは工場排水試験方法JISK0102によって測定した。²⁾

③ 混合木炭の窒素・リン除去機能

室温25℃、照度27,000Lx、照明時間12時間、湿度70～75%に調節された人工気象室に容積60ℓの水槽を設置した。純水区（1）、水耕液区7（スギ炭＋ヒノキ炭・竹炭＋ナラ炭・スギ炭＋竹炭、ヒノキ炭＋竹炭・スギ炭＋ナラ炭・ヒノキ炭＋ナラ炭、4種類混合）の8処理とした。³⁾

純水又は水耕液は50ℓ入れた。木炭はフィルター（面積0.031m²、深さ6cm）に各種類900mℓずつ合計1800mℓ詰めた。4種類混合については各種類400mlずつ合計1600mℓ詰めた。水耕液はハイ

ポネクス液5-10-5 (N5%、P10%、K5%、Mg0.05%、Mn0.001%、B0.005%) を純水で希釈したものを用いた。実験初日と34日目に採水して成分分析を行った。³⁾

水耕液の成分分析は採水時点でpH (コンパクトpHメーターB-212堀場製作所製)、電気伝導度 (DiST電子導電率計 ハンナインストルメンツ・ジャパン社製) を測定した後、窒素は全窒素自動測定装置 (TN-301P、アナテックヤナコ製)、リンは工場排水試験方法JISK0102、カリウム、カルシウム、マグネシウム (ゼーマン原子吸光光度計Z-6100型、日立製) によって測定した。³⁾

ウ 結果

① 水中に投入した木炭 (スギ・ヒノキ・ナラ) と竹炭の成分吸収・滲出量

実験初日と10日目の水耕液の窒素濃度の差を木炭による吸収効果と見なした。その結果、全ての処理区で減少していた。それぞれの減少量は竹炭区145g/m²/day、ヒノキ炭区98.5mg/m²/day、ナラ炭区73.4mg/m²/day、スギ炭区33.4mg/m²/dayであった。¹⁾

一方、リンの初日と10日目の差は窒素と異なり全ての処理区で増加していた。それぞれの増加量は竹炭区41.2mg/m²/day、ヒノキ炭区12.4mg/m²/day、スギ炭区10.9mg/m²/day、ナラ炭区7.85mg/m²/dayであった。¹⁾

カリウムは全処理区で増加していた。竹炭区4,160mg/m²/day、ナラ炭区2,300mg/m²/day、ヒノキ炭区412mg/m²/day、スギ炭区254mg/m²/dayであった。¹⁾

カルシウムは全処理区で増加し、その量はナラ炭区310mg/m²/day、スギ炭区56.8mg/m²/day、ヒノキ炭区26.7mg/m²/day、竹炭区2.50mg/m²/dayであった。¹⁾

マグネシウムは全処理区で増加して、竹炭区30.1mg/m²/day、ナラ炭区15.0mg/m²/day、スギ炭区7.51mg/m²/day、ヒノキ炭区6.68mg/m²/dayであった。¹⁾

② 木炭 (3種)、竹炭 (1種) にネズミモチを植栽した処理の窒素・リン除去機能

採水時のpHは図3-1に示したように、純水区が他の区と異なり、実験期間中の平均pHは7.1であった。ヒノキ炭区とスギ炭区8.2、ナラ炭区8.3、竹炭区8.5であった。採水時のECは図3-2のように、タケ炭区>ナラ炭区>スギ炭区>ヒノキ炭区の順であった。純水区のEC値は実験期間中変動しなかった。同じく実験期間中の水温は20.4~21.5℃であり、そのときの溶存酸素(DO)値は8.11~9.17mg/ℓであった。実験期間中竹炭区が最も高い値であった。²⁾

窒素濃度の変化は図3-3に示した。各処理区で濃度が低下していた。実験1日目と32日目の濃度差ではヒノキ炭区202mg/m²/day、ナラ炭区159mg/m²/day、竹炭区272mg/m²/day、スギ炭区103mg/m²/dayで竹炭区の除去速度が最も大きかった。木炭区のための処理とネズミモチ植栽処理の比較では図3-4のようにいずれの木炭もネズミモチを植栽した場合の方が大きかった。ネズミモチによる窒素除去速度はヒノキ炭区104mg/m²/day、ナラ炭区85.6mg/m²/day、竹炭区127mg/m²/day、スギ炭区69.6mg/m²/dayであったと推定される。²⁾

リン濃度の変化を図3-5に示す。リン除去速度はヒノキ炭区37.9mg/m²/day、ナラ炭区57.6mg/m²/day、竹炭区113mg/m²/day、スギ炭区9.69mg/m²/dayであり、窒素除去速度同様竹炭区が最も大きかった。木炭のみの除去速度とネズミモチ併用の場合の除去速度を比較すると、図3-6のようにスギ炭区を除いてネズミモチ併用区の除去速度が大きかった。²⁾

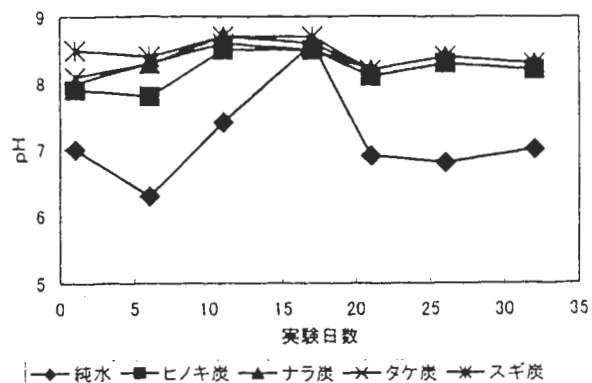


図3-1 採水時のpH値

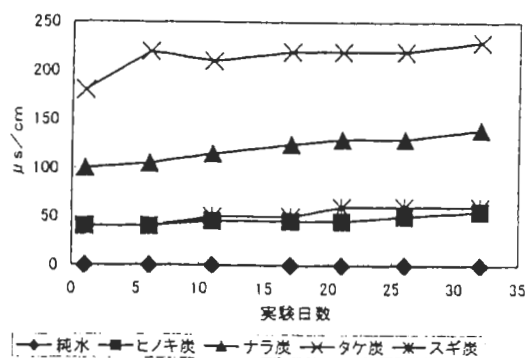


図3-2 採水時のEC値

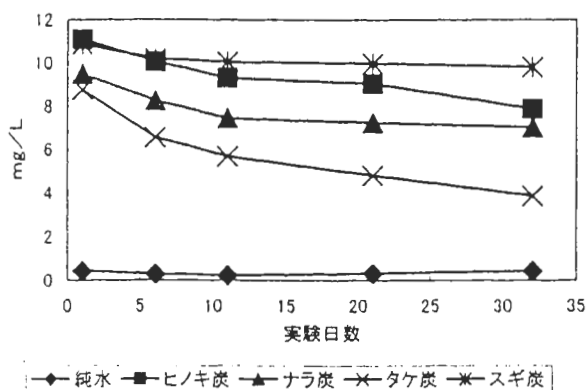


図3-3 窒素濃度の変化

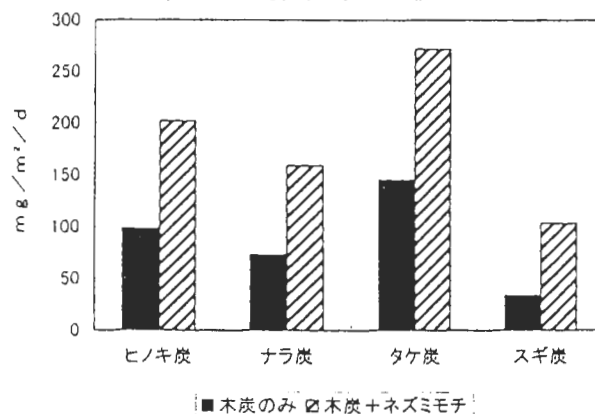


図3-4 窒素除去速度の比較

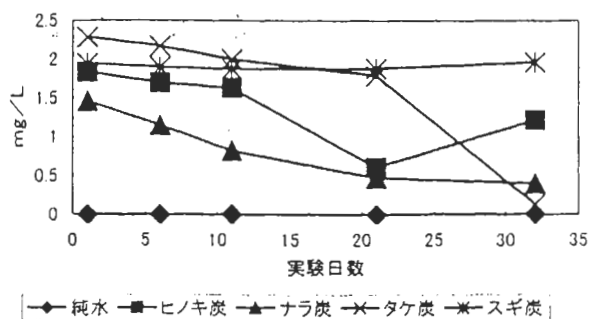


図3-5 リン濃度の変化

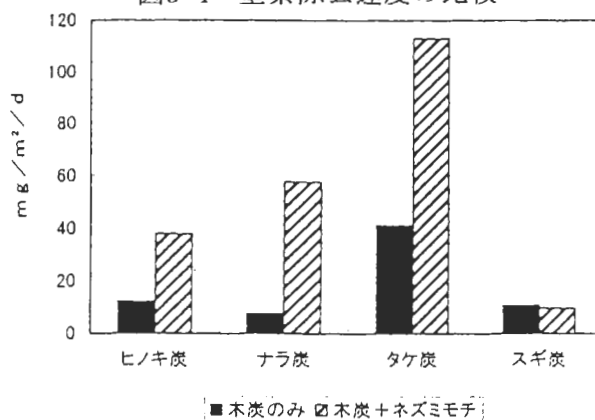


図3-6 リン除去速度の比較

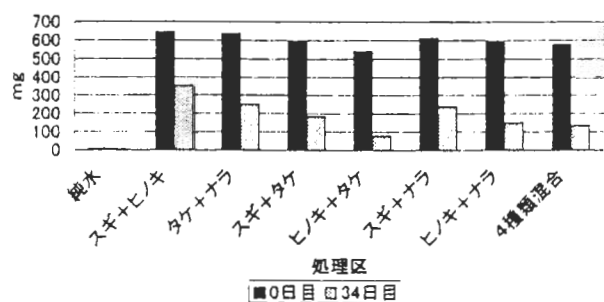


図3-7 窒素量の変化

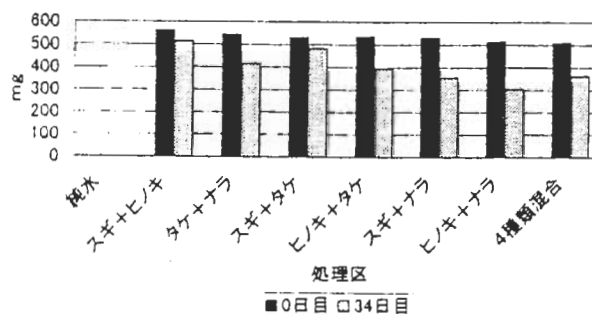


図3-8 リン量の変化

③ 混合木炭の窒素・リン除去機能

実験開始日と34日目の窒素、リン量の変化を図3-7、図3-8に示す。窒素についてはいずれの処理区でも低下し、リンについては純水区で上昇が見られたが他の区では減少していた。³⁾開始日から34日目までに減少した量を実験日数で割った値を除去速度とした。窒素除去速度はヒノキ炭＋竹炭区で、リン除去速度はヒノキ炭＋ナラ炭区が最も大きかった。³⁾

エ 考察

① 水中に投入した木炭（スギ・ヒノキ・ナラ）と竹炭の成分吸収・滲出量

木炭を水中に投入した場合、暗黒化ではカリウム、カルシウム、マグネシウムが溶出するが、用水路における一般的な水質浄化方法では太陽の日射を受ける条件下であるため、12時間の照明下で行った。その結果、水耕液は照明を受けて藻が繁茂したため、水耕液中の窒素が木炭の吸収量だけでなく藻にも吸収されたことで減少量が増加したものと考えられた。一方、リンは窒素ほど藻に吸収されなかったか、木炭から滲出した量が多かったために増加したと思われた。今回の実験結果によれば木炭・竹炭を水中に投入した場合、投入直後には木炭・竹炭から各種ミネラル成分が水中に溶け出すことが判明した。

② 木炭（3種）、竹炭（1種）にネズミモチを植栽した処理の窒素・リン除去機能

木炭・竹炭とネズミモチを併用した場合の窒素、リン除去機能は竹炭とネズミモチの組み合わせが最も効果が高いと思われた。²⁾ネズミモチは水耕栽培可能な常緑広葉樹であるので都市域の水路の緑化樹として利用できるのも、富栄養化した都市部の水路の水質浄化とコンクリートで覆われた水路の水面緑化を兼ねた樹種として期待できる。水辺の緑化の場合従来はヤナギ類を導入することが多かったが、今回の試験で常緑のネズミモチが水辺の緑化樹として利用できることが分かった。

③ 混合木炭の窒素・リン除去機能

屋外の水路の水質浄化のために使用されている木炭は、一般的には市販の切り炭がそのまま編み目の箱や網袋に入れられて、水中に投入されていることが多く、使用されている木炭も1種類であることが普通である。今回、木炭と竹炭の混合炭を使用して窒素、リンの除去機能を調査した結果、窒素はヒノキ炭と竹炭の組み合わせ、リンはヒノキ炭とナラ炭の組み合わせの場合が最も除去機能の高い傾向があった。³⁾このことから、木炭を利用した用排水路の水質浄化においてヒノキ炭、ナラ炭、竹炭の3種類を組み合わせたものを使用すると浄化機能が高くなることが期待できる。

④ 総合考察

木炭、竹炭の利用による水質浄化方法は、今や全国的なブームとなっており、一般家庭の飲料水や風呂水の浄化から農業用水、下水、河川、溜め池、養魚場などで取り入れられている。しかし、水中に投入した木炭の表面がゴミや泥で詰まるためその機能が十分に発揮される期間はおおよそ1年間であり、長期間持続した浄化機能を維持することは極めて困難である。本研究では木炭

の目詰まり防止のために水耕栽培に耐える樹木を併用することで、木炭表面の目詰まりを軽減した。

オ 今後の問題点

本研究の成果から推察すると、木炭と樹木の併用の他に木炭と果樹、果菜、花卉類などとの併用に関する研究成果を蓄積することにより、用水路、公園、溜め池などの様々な場所での景観改善型の水質浄化技術の開発が可能になると期待される。しかし、これまでのところこの分野の研究事例は少ないので、今後、研究実績を蓄積する必要がある。

カ 要約

木炭・竹炭を水質浄化に利用する際はヒノキ炭、ナラ炭、竹炭の3種類を等量混合して使用すると良い。さらにネズミモチをその中に植栽することにより木炭の目詰まりを軽減して水質浄化機能を長く維持することができる。

キ 引用文献

- 1) 根目澤卓男、久保田正亜、吉武 孝 (1999) 木炭による水質浄化機能 (Ⅰ)、110回日林学術講, 941-942
- 2) 根目澤卓男、久保田正亜、吉武 孝 (2000) 木炭による水質浄化機能 (Ⅱ)、51回日林関東支論, 145-146
- 3) 根目澤卓男、久保田正亜、吉武 孝 (2000) 木炭による水質浄化機能 (Ⅲ)、52回日林関東支論, 143-144

(吉武 孝)

第4章 木材炭化物添加による土壤微生物環境の改善評価および増殖

技術の開発

ア 研究目的

木炭の多孔性、吸着性等の特性は、土壤改良材、水質浄化材、調湿材として活かされ、これらの需要は増え続けている。しかしながら、その用途に対する木炭の機能に関しては科学的に解明されているとはいいいにくい。木炭の需要拡大のためにも実証例を裏付ける科学的根拠を明らかにすることが望まれている。

炭の添加による植物の生育増進は、土壤微生物の増殖と深い関わりがあるとされているが、野外における炭環境と土壤微生物の生活の接点については不明な点が多い。ここでは、主に共生微生物（菌根菌）に与える影響を生態学的にとらえ、木炭による微生物環境の改善や増殖技術に取り組む。

イ 研究手法

① 林地における施用試験

関東森林管理局東京分局森林技術センター内のコナラ・アカマツ・アカシデを主体とした林分（笠間事業区 61 班）において粉炭の施用試験を行った。

林分は、アカマツ 40 年生前後の人工林で、その多くはマツ材線虫病によって枯損し、すでにコナラやアカシデが上層木に発達している場所である。外生菌根性樹種のコナラ・アカマツ・アカシデとこれらの影響のない林分の計 4 カ所において土壌表層にコナラ・カラマツ・スギ・モウソウチクの粉炭を 40cm x 40cm あたり 8L 敷き詰め、粉炭層を設けた。その表面にポリエステル製の不織布を被覆し、その上に約 20L の落葉を積み上げ、不織布下に展開する菌根を観測した。各樹種の粉炭は各樹木のもとで 4 回繰り返した。

以下、粉炭層において、

①-1 外生菌根の形成、発達

粉炭層に展開する外生菌根の成長やその後の移相は、土壌表層に不織布を敷き、その直下に広がる根系、菌根を調べる Mycorrhiza-developing method (Okabe, 2002) によって追跡した。

①-2 菌根菌の活性バイオマス量（エルゴステロール量）の測定

Nylund and Wallander (1992) や一部行程を改変した赤間 (1995) によって、糸状菌のバイオマス量を得ることができる。定法として知られている行程は、抽出、けん化、分画し精製後 HPLC で定量計測するものである。

①-3 粉炭が外生菌根菌の生育に及ぼす影響

カラマツ粉炭の水抽出物が 11 種の外生菌根菌の生育に及ぼす影響を調べるため、粉炭量と同等の水量に浸し 1 昼夜静置した画分をペーパーディスクに含浸させ、これをシャーレの直径方向の 2 点、（中央の接種源から外周に向かって 1/2 の点）に置いた。培地は MP 寒天培地（麦芽エキス 10g, ペプトン 1g, グルコース 10g, 寒天 15g）で接種源から外方へ延伸する菌糸の正円率を計測した。

①-4 アセチレン還元法による菌根圏の窒素固定活性の測定

試料は、コナラ菌根+モウソウチク粉炭、アカシデ菌根+コナラ粉炭、コナラ菌根+コナラ粉炭から採取した成熟菌根、若い菌根、枯死菌根、炭のみ、外生菌糸体を対象とした。試料は重量あたりの活性値に換算しなくてはならないが、菌根、菌糸、炭ともにきょう雑物の除去が困難なので、菌根で約 2cm、菌糸容積と粉炭では 0.5 cm³程度とし、活性値は大まかな数値として表示することにした。まず、試料を試験管に入れ、シリコン栓で密閉し、窒素ガスを試験管内に循環させ無気状態にした後、嫌気条件にするために 1%の濃度で酸素ガスを注入した。嫌気条件の設定は、窒素固定菌の菌根または根の組織内部での活性を確認するためである。続いてアセチレンガスを 10%の濃度で加え、30℃の恒温室内に入れて反応させた。アセチレンガス注入後、3、24 及び 48 時間後に、試験管内のエチレン生成量を測定した。しかしながら 48 時間後では、雑菌の発生など一部の試料に変質が認められたので、アセチレン還元量は、3 時間後のエチレン生成量と 24 時間後のエチレン生成量との差とした。

①-5 粉炭層に広がる外生菌根の根圏リン可溶化能の測定

アカマツ、コナラ、アカシデ林における粉炭層で当初設定した粉炭内に伸長した菌根及び周辺の炭サンプル 18 体、菌根サンプル 14 体を対象とした。対象菌は一般糸状菌及び細菌で、判定方法は、難溶性リンを含ませた白濁培地に菌根及び炭を直接置床し、透明コロニーを指標とした。細菌コロニーは chloramphenicol を、糸状菌コロニーは cycloheximide を添加した培地で判定した。

②粉炭施用が微生物相に及ぼす影響

茨城県下海岸クロマツ林（1980 年農水省グリーンエネルギー計画（'78-'87）の中期において「炭環境の微生物への影響調査」を行った場所）で 1980 年に粉炭の埋め込み試験を行った箇所を掘り起こし、粉炭層における特定の微生物相を追跡調査した。調査年は、1982 年 6 月の総細菌数、糸状菌数、放線菌数、アンモニア酸化細菌数を参考とし、今回同地点で 1998 年 8 月（設定後 18 年経過）に土壤微生物相を調査した。

1982 年における分離では、総細菌はアルブミン寒天培地、アンモニア酸化細菌は改変 Meiklejohn 培地、糸状菌は改変土壤浸出液培地を用いた。

1998 年における分離では、総細菌は YG 培地で、グラム陰性菌はクリスタルバイオレット耐性菌培地で、低栄養細菌は 1/100 栄養寒天培地で、蛍光性 *Pseudomonas* は King B 培地で、窒素固定菌はグルコース寒天培地で、アンモニア酸化細菌は含アンモニア態窒素培地で、亜硝酸酸化細菌は含亜硝酸態窒素培地で、そして脱窒菌は Giltray 培地で行った。1998 年の炭施用区の土壤は、No. 1 では腐植層 2 cm、炭層 4 cm、炭直下 4 cm 深さ、No. 2 では腐植層 1 cm、炭層 7 cm、直下 3 cm 深さとなっており、各サンプルは炭層とその下部土壤からそれぞれ 2 点、また対照地 2 点から土壤を採取した。

③粉炭を使った土壤改良材の形成

鋳物を形成する際に用いる粘土含有砂に粉炭を混ぜ球体加工し、孔隙密度の高さや形状を目安にとして酸化状態及び還元状態で焼成した。一部の焼成粒を使ってトマトにアーバスキュラー菌根菌を接種しその効果を調べた。

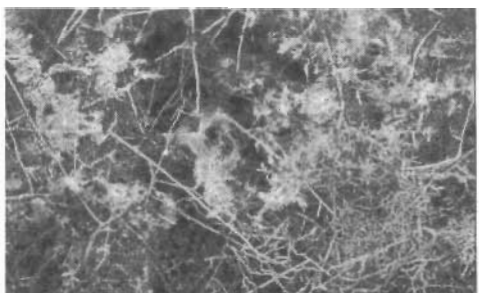
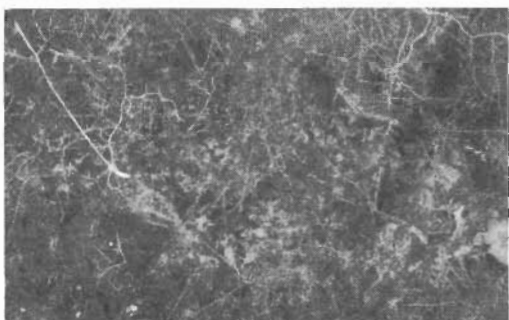
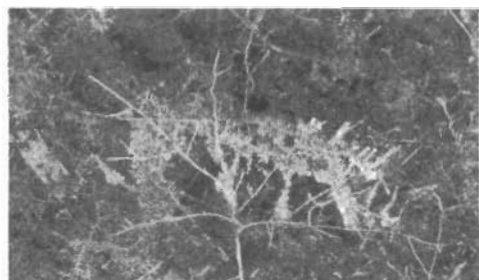
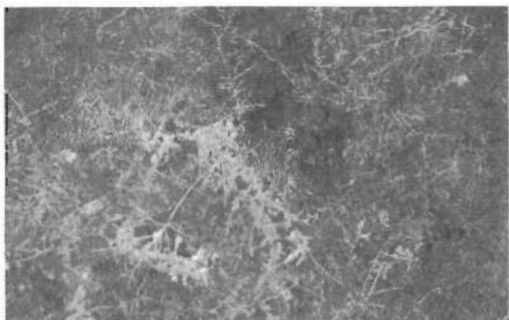
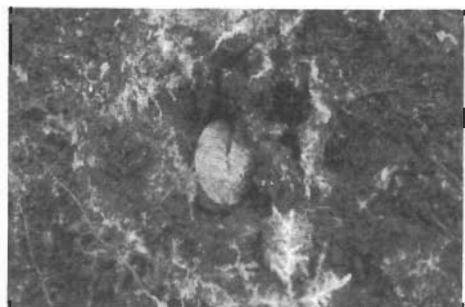
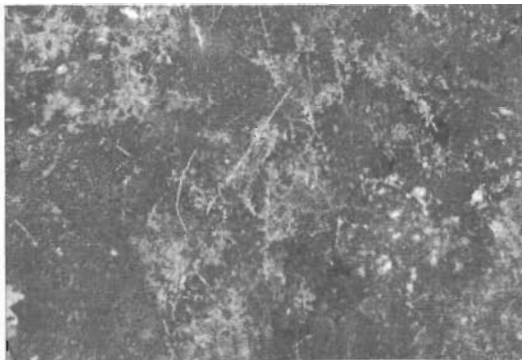
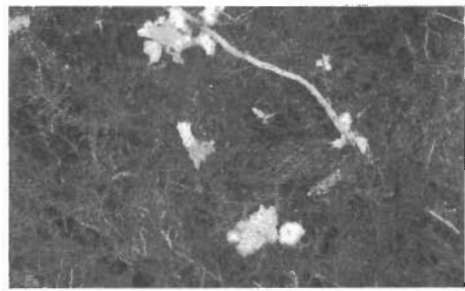
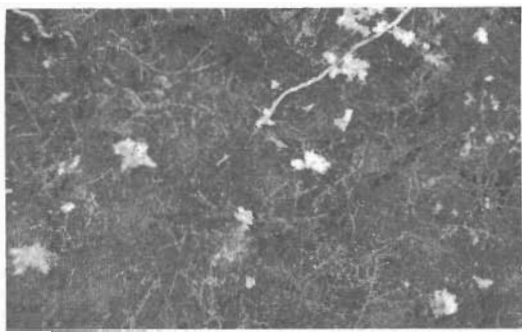


写真 4-1-1 設定3年後の粉炭上に展開したコナラの外生菌根
 左：全体写真、右：拡大写真
 上からカラマツ、ナラ、スギ、モウソウチクの各粉炭

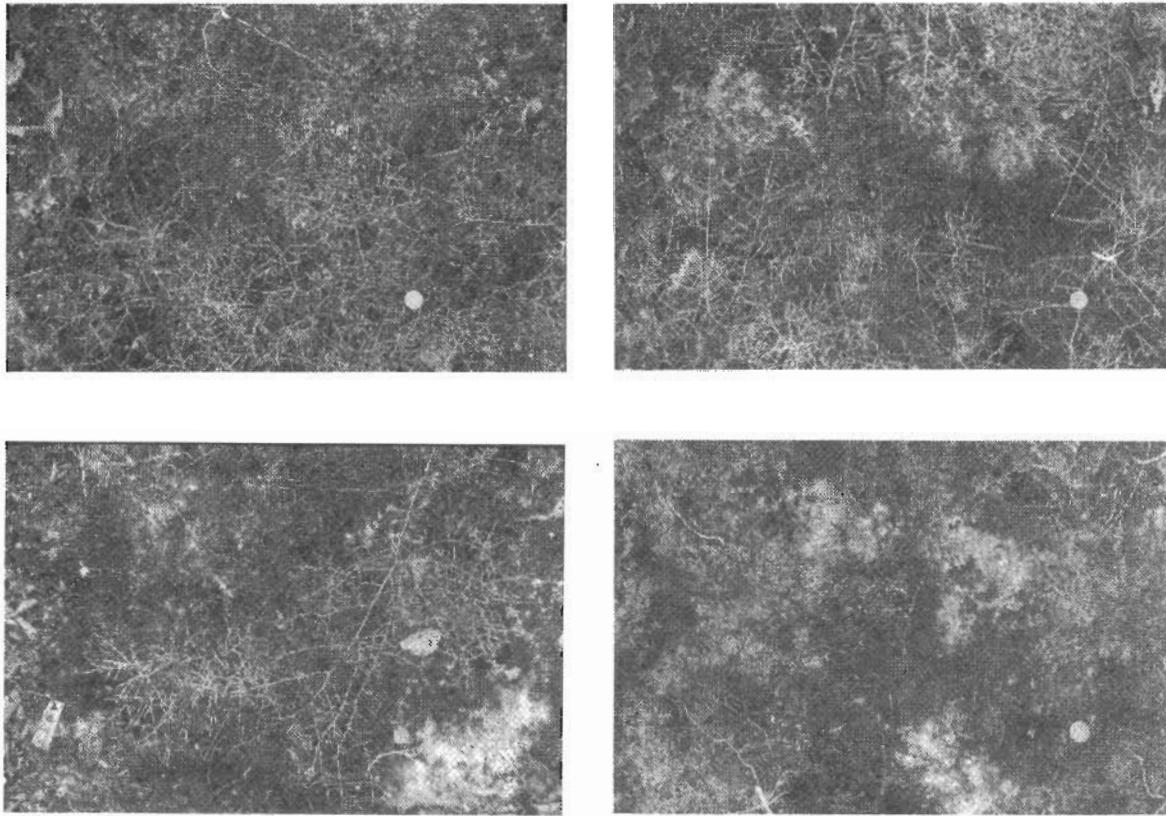


写真 4-1-2 設定3年後の粉炭上に展開したアカシデの外生菌根
 左上：カラマツ、右上：ナラ、左下：スギ、右下：モウソウチク
 各写真の右下の白点は直径1 cm

ウ 結果

①林地における施用試験

①-1 外生菌根の形成、発達

粉炭層における菌根の展開を3年間追跡した。コナラ・アカシデ林における菌根の展開は各樹種ともに活発であった（写真 4-1-1～2）。アカマツは総じて土壌表層に展開する細根が少なく、粉炭の種類ごとに比較できなかったが、多くみられるところでは他樹種と同様に菌根の展開は活発であった。外生菌糸のみられないベニタケ属菌根のいち早い侵入が1年目にあり、次にその菌根が消えて外生菌糸の多いタイプに変わり、やがて斑点状に菌根の種類が増えていった。菌根の発達は、アカシデが最も盛んで、コナラが続く、アカマツは菌根の有無が設定場所で大きく異なっていたものの、粉炭層は多様な菌根の種類を受け入れていた。

外生菌根菌の子実体は、3年目で粉炭設置箇所と接触するように、外生菌根菌のベニタケ属、フウセンタケ属、テングタケ属の子実体が発生したが、発生頻度が低く炭の種類や林相に固有の発生とは考えにかった。

①-2 菌根菌の活性バイオマス量（エルゴステロール量）の測定

粉炭層で発達した一部の菌根のバイオマス量を測定したところ、活性バイオマス量は菌根部位

で多く、離れた炭内では少なかった（図 4-1）。

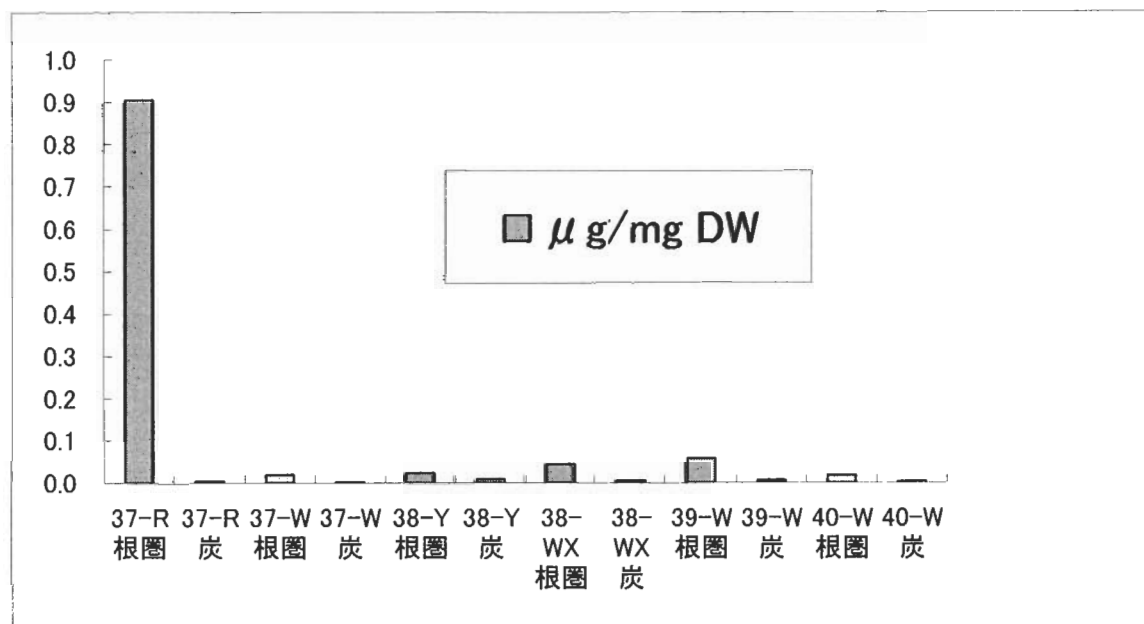


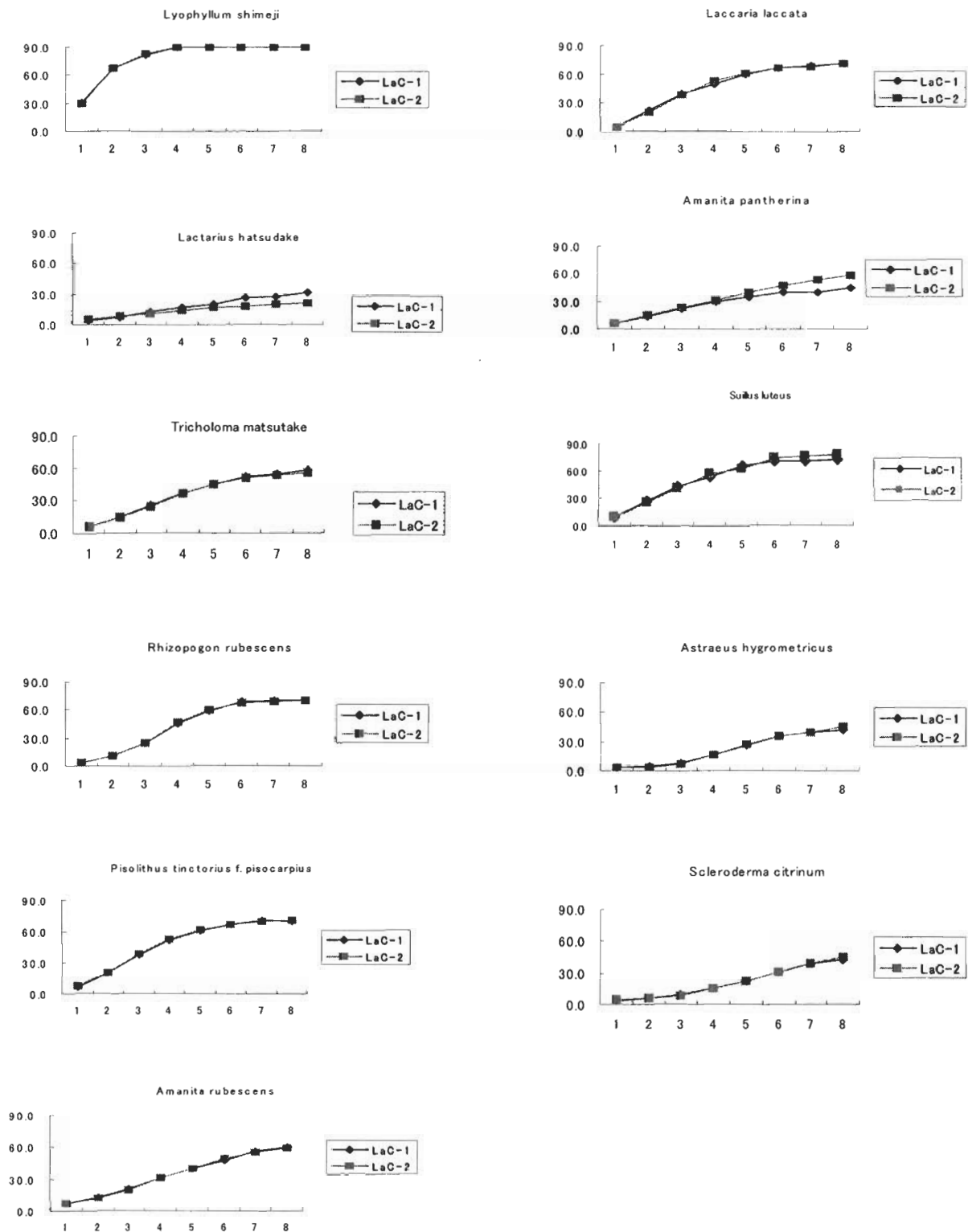
図 4-1 アカシデ林の粉炭上に発達した菌根及び周囲の炭のエルゴステロール含量
数値はプロット No.

R、W：ベニタケ科の菌根

X、Y：不明の菌根

①-3 粉炭が外生菌根菌の生育に及ぼす影響

カラマツ粉炭の水抽出物が外生菌根菌の生育に及ぼす影響を調べた。粉炭の水抽出物が外生菌根菌の成長に及ぼす効果を寒天培地上で正円率として評価した。テングタケ (*Amanita pantherina*) が 78%、ハツタケ (*Lactarius hatsudake*) は 148%を示した。ヌメリイグチ (*Suillus luteus*)、ニセシヨウロ (*Scleroderma citrinum*)、コツブタケ (*Pisolithus tinctorius*) などが 90%以上、マツタケ (*Tricholoma matsutake*)、ガンタケ (*Amanita rubescens*) が 102-103%で正円に近い値を示した（図 4-2）。



X 軸：週数、Y 軸：コロニー幅 (mm)

Lac-1：ペーパーディスク間を結んだ方向の伸長成長

Lac-2：ペーパーディスク間の直交方向の伸長成長

図 4-2 カラマツ粉炭の水抽出物が外生菌根菌の生育に及ぼす影響

①-4 アセチレン還元法による菌根圏の窒素固定活性の測定

粉炭上で展開したコナラ及びアカシデの菌根の窒素固定活性（2000年7月12日、21日採取）を調べた。おのおのの窒素固定は明らかに多いという量は認められなかった。土壌中に展開する菌根にはしばしば窒素固定活性が認められるが、ここにみる粉炭中の菌根には窒素固定菌が定着する可能性が低いように思われた（表4-1）。

表4-1 窒素固定活性

表4-1-1 粉炭や粉炭上で展開させた菌根にみる窒素固定活性

採取区	窒素固定活性*	炭、菌根の特徴、メモ
アカシデ菌根+コナラ粉炭	-0.04	新鮮なベニタケ科？の菌根
アカシデ菌根+コナラ粉炭	-0.07	古いベニタケ科？の菌根
アカシデ菌根+コナラ粉炭	-1.40	炭
コナラ菌根+モウソウチク粉炭	-0.73	深緑の菌根
コナラ菌根+コナラ粉炭	-0.04	白色菌糸体
コナラ菌根+コナラ粉炭	-0.57	炭

表4-1-2 粉炭上で展開させたコナラ菌根にみる窒素固定活性

採取区	窒素固定活性*	炭、菌根の特徴、メモ
コナラ菌根+コナラ粉炭	0.00	白色、フウセンタケ？
コナラ菌根+コナラ粉炭	-0.00	フウセンタケ外生菌糸を含む炭部分
コナラ菌根+カラマツ粉炭	0.03	白色、フウセンタケ？
コナラ菌根+カラマツ粉炭	0.08	菌根、ベニタケ科？
コナラ菌根+モウソウチク粉炭	0.03	菌根、ベニタケ科？
コナラ菌根+モウソウチク粉炭	0.03	菌根、高密度の白色菌糸
コナラ菌根+コナラ粉炭	0.08	菌糸 深緑色
コナラ菌根+スギ粉炭	0.00	菌糸のない炭部分
コナラ林の土壌	0.00	対照土壌

* 窒素固定活性： $\mu\text{moles} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ 発生量／試験管／日

①-5 粉炭層に広がる外生菌根の根圏リン可溶化能の測定

炭及び外生菌根圏のリン可溶化能を調べた。細菌の可溶化能サンプルが多く、菌根の成熟・枯死を比較したところ、成熟菌根で透明ゾーンが明確なものが見られた。一方、糸状菌では初期生育段階で不明瞭ながら認められたが、成長するにつれ透明ゾーンが不鮮明になり判定にいたらなかった。これらの炭の種類による違いははっきりしなかった。

②炭施用の微生物効果とその後の経過

炭施用後の2年目と18年後の炭内の総細菌数に違いはみられず（表4-2），対照土壌でも

ほとんど違いはなかった。2年後の糸状菌数および放線菌数（表 4-2 の欄外）も、ほぼ対照区と同じ値であった。アンモニア酸化細菌数がやや高い値を示していた。

18 年後（表 4-2）では、同じ処理区内でのバラツキが大きく処理間の違い明らかな違いはなかった。わずかにグラム陰性細菌が炭区において減少しており、亜硝酸酸化細菌数は炭区、炭直下区では、対照区に比べて低くなっていた傾向がみられた。炭添加 18 年後では、特に対照区よりも増加しているというような菌の集積効果は見られず、検体微生物の炭に対するはっきりとした特異性は認められなかった。

表 4-2 粉炭散布 2 年後及び 18 年後の微生物相（単位：／g 乾重試料）

		総細菌 ($\times 10^6$)	グラム陰性細菌 ($\times 10^5$)	低栄養細菌 ($\times 10^6$)	脱窒菌 ($\times 10^2$)	アンモニア酸化細菌 ($\times 10$)	亜硝酸酸化細菌 ($\times 10^2$)
1982 年*							
炭		2.2	-	-	-	4.8	-
対照土		2.7	-	-	-	0.0	-
1998 年							
炭	No. 1	2.1	0.83	0.6	5.7	0.0	0.0
	No. 2	2.3	0.82	1.7	0.4	0.0	0.0
炭直下土壌	No. 1	4.0	7.6	7.9	2.4	3.8	0.0
	No. 2	2.0	0.0	0.9	1.5	0.0	0.0
対照土壌	No. 1	3.4	1.3	1.4	1.7	0.0	3.7
	No. 2	2.4	2.0	3.0	2.4	0.0	8.4

蛍光性細菌 *Pseudomonas* は検出できず、また窒素固定菌は計数するにはいたらなかった。

1982 年 6 月におけるそのほかの菌数

	糸状菌数 ($\times 10^4$)	放線菌数 ($\times 10^5$)
炭	20.8	12.5
対照土壌	15.3	15.3

粉炭施用後の 2 年目と 18 年後の炭内の総細菌数に違いはみられず、対照土壌でもほとんど違いはなかった。2 年後の糸状菌数および放線菌数も、ほぼ対照区と同じ値であったが、アンモニア酸化細菌数がやや高い値を示していた。18 年後では、同じ処理区内でのバラツキが大きく処理間の明らかな違いはなかった。わずかにグラム陰性細菌が炭区において減少していたこと、亜硝酸酸化細菌数は炭区、炭直下区では対照区に比べて低くなっていたことなどの傾向がみられた。炭添加 18 年後では、特に対照区よりも増加しているというような菌の集積効果は見られず、検体微生物の炭に対するはっきりとした特異性は認められなかった。

③粉炭を使った土壌改良材の形成

焼成した球体は、酸化炎によって灰化した孔隙部が得られた（写真2）。還元炎では炭の形態が維持された。これらは700-900℃で形成された。

この中から孔隙部を形成した3-5mmの焼成粒を入れた滅菌土壌でトマトにアーバスキュラー菌根菌を接種した（図4-3）。焼成粒の使用区は不使用区より生育良好の傾向がみられた。接種区はいずれも無接種区に比べて生育良好であった。市販の焼成粒との比較では、植物体の差ははっきりしなかったもののアーバスキュラー菌根菌の胞子数は今回作成した球体を加えた区で多く形成された。どちらも、容積率で10%混入させた土壌でピークがあった。

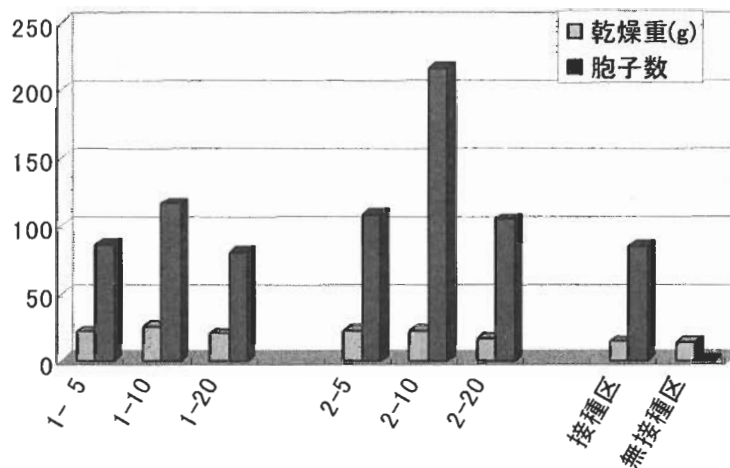


図4-3 トマトにアーバスキュラー菌根菌(*Gigaspora margarita*)を接種した効果

接種日(2002.8.26)-胞子計測日(2002.1.8)

接種量(*G. margarita*の胞子数、15/ポット)

乾燥重(乾燥重量×100g)

1-(市販アクセラ), 2-(炭・粘土焼成土), -5,-10,-20(容積混合率%)

接種区(市販アクセラ及び炭・粘土焼成土なし、AM菌接種)

無接種区(市販アクセラ及び炭・粘土焼成土なし、AM菌無接種)

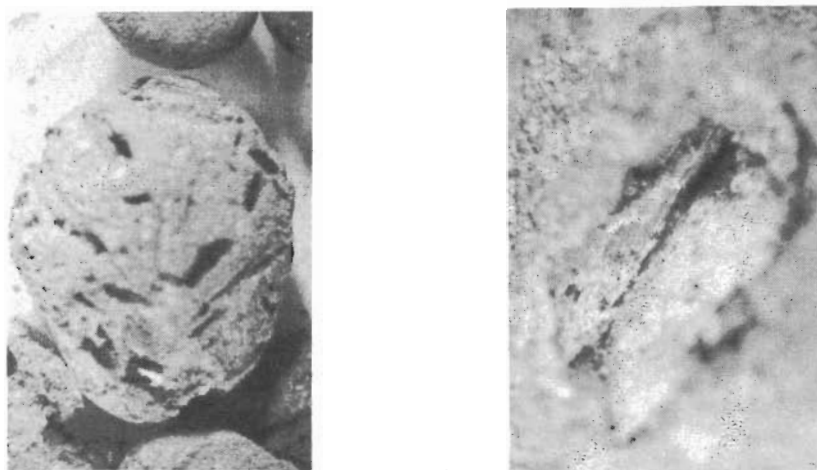


写真 4-2 酸化炭で焼成した粉炭混入の粘土粒
左: 焼成し炭が灰化し孔隙した粒、 右: 灰を残した孔隙部

エ 考察

① 林地における施用試験

①-1 外生菌根の形成、発達

粉炭層に展開する外生菌根相は、いち早く進出するグループからその後侵入するグループへと移った。最初に展開するベニタケ属様の菌根は一面に広がる生育形を示し、後続する菌根群は局所的、あるいは根系の沿ったライン状に展開するなど、多様な生育形がみられた。前者は菌根外部に向けて高密度の菌糸を展開しないタイプで、後続するグループはいずれも菌根を包み込む菌糸を持ち、その菌糸は粉炭層に侵入した。この移相は対照区においても同様にみられたので菌根の発達はこれまでのところ、侵入初期の動きとして自然な動きと考えられた。

一方、非外生菌根性樹種では、総じて細根の発達は活発ではなく、アーバスキュラー菌根の形成も活発とはいえなかった。一部の樹種では細根が一端高密度に展開するものの翌年には枯死し、新たな細根がみられなかった。

また、4 樹種の粉炭による外生菌根菌の展開の仕方に明らかな違いは認められなかった。時間とともに、根系の侵入だけでなく、土壤動物の侵入が高頻度で、そのためと思われるネズミやモグラの侵入も相次ぎ、それらによって持ち込まれた土壌や糞の影響も一部認められた。

炭は、ショウロやホンシメジの発生を促すとされているが、ここでははっきりとしなかった。菌根が展開した年に子実体形成したのではなく 3 年後に発生したこと、初期から展開した種類ではなく、後続して進出した種類が子実体形成したことなど、炭環境の変化も要因となった可能性がある。粉炭層は特異な環境であるが、いわば好炭菌ともいえるべき外生菌根菌グループのみが増殖するだけではないように思われた。

①-2 菌根菌の活性バイオマス量（エルゴステロール量）の測定

菌根および菌根を包む菌糸を菌体の活性という尺度でとらえたエルゴステロール量の測定から、初期の粉炭では菌体不在であり、菌体は根系の発達とともに増大するようであった。先に菌体が広がるのではなく、根系が先行し、菌体が追いかける。養分欠如した炭空間を利用するには、後押しとなる根系がまず発達する必要がある。

①-3 粉炭が外生菌根菌の生育に及ぼす影響

11種の外生菌根菌の結果であり、限られているが、おおよそ炭の水抽出、すなわち雨水と見立てた水によって浸出する抽出成分がはっきりと成長阻害を起こした事例はなかった。一部、テングタケが炭によってやや生育がわるく、またハツタケが促進されたようにみられるが、抽出物の影響をはっきり受けたとはいえなかった。林地での施用試験にみるように多くの菌根が粉炭を忌避することなく成長しており、これをほぼ支持する結果となった。

①-4 アセチレン還元法による菌根圏の窒素固定活性の測定

土壌から菌根、菌糸を明確に取り出すことはできない。Mycorrhiza-developing method(菌根展開法)では、汚染の少ない菌根や菌糸を採取できるが、微視野で観察するとゴミがみられ、分析に影響したものと考えられる。しかしながら、これらの汚染要因をはるかに越えた大きな測定値を得ることはできず、ここでの粉炭上の菌根圏の窒素固定活性をはっきりと示すことはできなかった。なお、対照土壌でも計測できなかった。

②粉炭施用が微生物相に及ぼす影響

海岸の砂地で18年前に粉炭を敷設し、今回残存層と認められた粉炭と比較した。おおまかにみると、クロマツ林土壌では設定2ヶ月後と18年後で大きな違いは認められなかった。砂地条件が大きく影響したとも考えられるが、物理的な攪乱がない炭環境は、安定したフロラが継続すると思われた。

③粉炭を使った土壌改良材の形成

酸化雰囲気によって出来た孔隙部は、菌体の進入が容易であり炭密度の調整によって菌糸が孔隙部間を伸長することが可能と思われた。実際、酸化によって灰化した孔隙部は不規則な空隙を形成し、孔隙間をつなぐ箇所では菌体の移動が、あるいはホンシメジでは不均質な粒子の隙間を通過し、高い菌体密度が得られた。一方、還元雰囲気では炭の性質が生かされると考えられる形態が得られた。試験しなかったが、これは水環境での効果が期待されるかもしれない。

トマトにアーバスキュラー菌根菌を接種し、これらの有用性を検討したところ、繰り返し回数や規模が小さいので問題があるものの、菌体の住みかとして有効だと思われる結果を得た。生産効率の高い方法が開発されることによって、期待される土壌改良材になるものと考えられる。

オ 今後の問題点

木炭は、限られた微生物からみても、また用途の面からみても木炭の孔隙を維持することができれば、継続した利用を期待できると思われる。炭の空隙部の「雰囲気」は素材や製造工程によって異なるといわれる。土壌改良資材としての炭の効用は確かにある。一方で、不確かさがある。今回の課題では扱うことができなかった分野として微視的な、すなわち孔隙部における炭と微生物との関わり、界面やイオンの問題がある。炭の機能解析はたんなる空隙の解析ではなく、微生物の生活機能と合わせ明らかにしていく必要がある。

カ 要約

① 粉炭が外生菌根に及ぼす影響

菌が粉炭を林地に施用した効果を外生菌根の展開によって追跡したところ、ごくふつうにくられる外生菌根であっても粉炭上で増殖していることが明らかになった

粉炭の水抽出物は扱った 11 種の外生菌根菌の成長に明らかな忌避効果を示すことはなく、林地における菌根の挙動を示唆するものであった。

外生菌根の根圏に生息する機能性微生物として、窒素固定の活性を調べたが明らかな値は得られなかった。リン可溶化能は成熟菌根で細菌を多く確認したが、糸状菌では強い可溶化はみられなかった。根圏にみられるリン可溶化能がみられたことは一般的な炭の機能にも通ずるものと考えられる。

② 長期に渡って炭が微生物に及ぼす影響

砂地に施用した粉炭を 18 年後に再調査した。総じて、2 年目に調べた値と大きく異なることはなかった。また、機能性微生物で突出して増加の傾向をみせたグループはなかった。

③ 粉炭の加工

粉炭を粘土鉱物に混入させ酸化炭や還元炭で焼成したところ、酸化炭で不規則な孔隙部を形成させることができた。3-5mm の焼成粒を用いてトマトにアーバスキュラー菌根菌を接種したところ、孢子形成が活発になった。適当な孔隙部の形成は、土壌改良に有効であったと考えられた。

キ 引用文献

- 1) Nylund, J. E. and Wallander, H. (1992) Methods in Microbiology, vol. 24, 77-88
- 2) 赤間慶子(1995)外生菌根菌の培養菌体中のエルゴステロール定量、日林関東支論、47 回、61
- 3) 岡部宏秋(2000)外生菌根菌の機能利用に向けて、微生物の資材化：研究の最前線（鈴木孝仁ほか編）、ソフトサイエンス社、71-80
- 4) Okabe, H (2002) Dynamics of ectomycorrhizas and actinorhizal associations, In: Diversity and interaction in a temperate forest community, Ogawa forest reserve of Japan (eds. Nakashizuka and Matsumoto), Springer-Verlag, Tokyo, 273-284

(岡部宏秋)

第5章 古紙等未利用資材の炭製造と機能評価

ア 研究目的

木質資源を炭化して利用することは古くから行われてきたが、燃料としての用途が主流を占めていた。しかし木質の炭化物は吸着剤としても優れた性質を有しており、水質の浄化など吸着剤としての用途への期待が高まっている。^{1, 2)} ここでは、多量に排出される回収古紙や建築解体材など未利用木質資源を簡単な炭化装置で炭化するとともに同時に賦活処理もおこない、吸着力に優れた炭化物を得ることを目的とした。

イ 研究方法

原料となる古紙はペレット化して、また木材、合板ボード類はチップ化して炭化し、20 g程度を原料として電気炉を用いて炭化した。また炭化に先立ちこれらの原料中に含まれる灰分について調べた。炭化については電気炉中に挿入したステンレス管を炭化炉として、温度900℃、炭化時間は40分として同時に行った。賦活処理は炭酸ガス及び水蒸気の混合ガスを用いたガス賦活法を用いた。これとは別に原料を予め薬剤で処理して炭化する薬剤賦活法も用いた。薬剤は水酸化カリウム、木灰等を使用した。得られた炭化物について収率を調べるとともに、微粉末化して吸着力を検討した。吸着力はJIS 1470に従って沃素吸着力と日本水道規格JWWAK 113に従ってメチレンブルー脱色力を測定した。また吸着力の高いものについては細孔分布測定装置を用いて、表面積や細孔分布を測定した。

ウ 結果の概要

古紙のうち塗工紙及び段ボールは灰分が多く、収率が悪く原料としては不適であった。新聞古紙は他の紙類のような充填剤が少なく木材に近い材料のため、これまでの研究例³⁾が示す通り古紙類の中では原料として優れていた。ガス賦活は炭酸ガスを温水中にバブリングするだけで水蒸気と炭酸ガスの混合ガスが容易に得られ、簡単な炭化装置と組み合わせるだけで900℃、40分程度の一段階での炭化賦活処理により、冷蔵庫用の脱臭剤に用いられている市販品の活性炭に匹敵する吸着性能をもつ活性炭が得られた。表5-1に主な原料からの活性炭の性質を示す。

表5-1. 各種原料からの活性炭の性質

原料	性質	収率(%)	沃素吸着量(mg/g)	メチレンブルー脱色力(ml/g)	BET 表面積(m ² /g)
合板		8.5	806	145	886
パーティクルボード		9.7	730	130	857
MDF		9.3	685	118	823
OA古紙		11.4	530	105	653
雑誌古紙		15.6	501	83	578
新聞古紙		12.2	576	110	735

薬剤賦活では水酸化カリウムが効果が非常に大きいことが知られている⁴⁾。しかし水酸化カリウムの使用は原料の50%以上の添加量が必要でコスト高なこと、腐食性が大きいこと、生成

これらのアルカリ金属も活性炭の製造工程で酸化を触媒する働きがあることが知られている。⁶⁾
代替え品として木灰を使うと、高温での炭化が必要で、時間短縮や増収の効果は小さいが、腐食性がなく取り扱いやすいこと、炭化後、灰は篩い分け操作で簡単に取り除けることなどが利点であった。

エ 考察

古紙及び廃材を簡単な炭化装置で炭化しつつ二酸化炭素ガス及び水蒸気混合ガスを通ずること
で吸着性能に優れた活性炭を得ることができたが、これは木質の燃焼の際発生する排ガスを利用
できることを示しており、装置を工夫することで効率のよい活性炭製造炉を作れる可能性がある。
また製造時に出る木灰をアルカリ金属の触媒代わりに使用して炭化時間の短縮と生成炭の吸着力
向上を図れる可能性がある。

オ 今後の問題点

廃棄物は多量に排出されるので、炭化物の新しい用途を開拓する必要がある。また原料のうち
接着剤を含む廃材を炭化する際に出る悪臭を伴う有害な含窒素化合物の処理方法が問題となる。
対策としては炭化炉の熱を利用して高温で燃やし、窒素酸化物として回収処理する必要がある。

カ 要約

各種木質系廃棄物を原料として炭化・賦活を一段階で行い、吸着力の高い炭化物を得ることが
できた。

キ 引用文献

- 1) 谷田貝光克(1998) 森林の水質浄化機能 水質回復に向けて一木炭による水質浄化：林業技術 No.675,15-18
- 2) 阿部郁夫(1996) 木炭吸着剤の製造と利用：木材工業 51(7)294-300
- 3) K.Shimada(1997), Proceeding of the 4th IUMRS conference, 39-40
- 4) 音羽利郎(1990) 高表面積活性炭の製造と物性：科学と工業 64(7)331-335
- 5) 丸善編(1982)：木材工業ハンドブック pp136
- 6) 真田雄三・鈴木基之・藤元薫(1997) 新版 活性炭 基礎と応用、講談社、44-70

(富村洋一)

~~~~~

「交付金プロジェクト」は、平成13年度に森林総合研究所が独立行政法人となるにあたり、これまで推進してきた農林水産技術会議によるプロジェクト研究（特別研究など）の一部、および森林総合研究所の経費による特別研究調査費（特定研究）を統合し、研究所の運営費交付金により運営する新たな行政ニーズへの対応、中期計画の推進、所の研究基盤高揚のためのプロジェクト研究として設立・運営するものである。

この冊子は、交付金プロジェクト研究の終了課題について、研究の成果を研究開発や、行政等の関係者に総合的且つ体系的に報告することにより、今後の研究と行政の連携協力に基づいた効率的施策推進等に資することを目的に、「森林総合研究所交付金プロジェクト研究成果集」として刊行するものである。

~~~~~

森林総合研究所交付金プロジェクト研究 成果集 2
「機能性付与のための木材炭化技術及び評価技術の開発調査」
発 行 日 平成15年9月18日
編 集・発 行 独立行政法人 森林総合研究所
〒305-8687 茨城県つくば市松の里1番地
電話. 029-873-3211 (代表)
印 刷 所 朝日印刷株式会社

