コカナダモの炭化挙動と炭化物の利用

京都工芸繊維大学大学院・先端ファイブ科学専攻 河原 豊・西川午郎
金井重要工業(株) 金井宏彰・瀧川久幸

Carbonization Behavior of Water Plants, *Elodea Nuttallii*, and Utility of Carbonized Materials

Yutaka Kawahara^{*1}, Goro Nishikawa^{*1}, Hiroaki Kanai^{*2}, and Hisayuki Takigawa^{*2}

^{*1}Advanced Fibro-Science, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

^{*2}Kanai Juyo Kogyo Co. Ltd., 31 Okuhata 5Chome, Itami, Hyogo 664-0025, Japan

Abstract: The carbonization behavior for the water plants, *Elodea nuttallii*, was investigated using Fourier transform infra-red spectroscopy, FTIR, coupled to a diamond attenuated total internal reflectance accessory, ATR, and wide-angle X-ray diffraction, WAXD, measurements. FTIR-ATR spectra for the carbonized materials suggested that the formation of benzene rings was promoted with elevating the carbonization temperature. However, the carbonized materials showed keen WAXD peaks from inorganic compounds instead of the carbon such as 002, 10 diffractions etc. Similar carbonization treatment was performed on the refined cellulose from the water plants. It showed distinct WAXD peaks of carbon. It seems that certain inorganic compounds in the water plants suppressed the polycondensation of benzene rings. The carbonized materials from the water plants showed a poor adsorption capacity to methylene blue, but had an excellent property for the cultivation of vegetables.

(Received 12 May, 2001; Accepted 17 July, 2001)

1. 緒 言

1961年に琵琶湖において発見された帰化植物であるコカナダモ[1]は、1990年に大発生して以来、毎年、初夏に湖面に流れ藻となって大量に浮遊し、水道事業、漁業などに影響を及ぼしている。琵琶湖における現存量は6,300tと推定されている[1]。日常生活の面から見ると厄介者に他ならないが、湖の環境面から見たとき、コカナダモは流れ藻となることによって湖底の栄養塩を湖面に運搬し、湖底の環境維持にとって重要な機能を果たしている。したがって、環境維持の機能面を維持させつつ、一部をバイオマスとして有効利用することはエネルギー循環型の産業を考える上でも重要であろう。

既報[2,3]では、コカナダモからのセルロース繊維の分離・精製方法や、精製されたセルロースの物性について検討した。コカナダモは大部分が細胞壁の未発達な柔細胞からなるため、分離精製されるセルロースの分子量は低く、強度を必要とする用途には不向きであることがわかった。ここではコカナダモの機能面を活かした用途開発を目指し、炭化を試みた結果について報告する。炭化物は土壌改良材として用いられる他、富栄養化の進んだ貯水池の水質改善においても利用され注目されている[4]。

2. 実 験

2.1 試料

1998年7月13日に滋賀県高島町萩の浜で採集したコカナダモ（流れ藻）を天日乾燥したのち、乾燥機で絶乾（105℃）して炭化処理に供した。

2.2 炭化処理

乾燥藻を磁製皿に載せて約60mmの均熱帯を有する炭化炉に入れ、窒素雰囲気下（1L/min）において400～800℃（昇温速度10℃/min）で15分間処理した後、徐冷して炭化処理を行った。

2.3 測定方法

熱重量分析装置（TGD9600, 真空理工）を用いて、乾燥藻50mgについて熱重量変化（以下、TGと記す）を窒素雰囲気下（100ml/min）において測定した（温度範囲、室温～750℃、昇温速度20℃/min、750℃-15分間保持）。

フーリエ変換赤外分析装置（FTIR, System2000, Perkin-Elmer）にダイヤモンドATRユニット（Golden gate diamond ATR, Specac）を搭載して、炭化・粉碎処理したコカナダモについて、赤外吸収スペクトルの測定を行った。

炭化品を粉碎した後、内径2mmのキャピラリーチューブ（石英製）に詰め込み、管球式X線回折装置

(RINT2100FSL、理学電機)を用いて、CuK α 線による広角X線回折(WAXD)測定を行い、(002)および(10)回折ピークの変化を測定した。また、(002)回折ピークの半価幅からScherrerの式により微結晶サイズを求めた。

炭化品に含まれる灰分を蛍光X線分析装置(3270型、理学電機)により測定し、酸化物換算で成分量の比率を求めた。

3. 結果および考察

3.1 炭化挙動

Fig.1にコカナダモのTG曲線を示す。約220℃から熱分解が始まり、250~330℃において急激な重量減少が生じた後、750℃-0分において約30%の炭化収率のあることがわかる。750℃で15分間保持する間に約6%の重量減少があった。既報[3]の熱分解挙動の測定から、220℃からはじまる重量減少はコカナダモの細胞壁を結合しているペクチンの熱分解によると考えられる。その後の急激な重量減少は、ペクチンの分解熱で誘発されたセルロースの熱分解によると考えられる。Fig.2に赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。処理温度が高温になるにつれて1459 cm⁻¹の芳香族環の面内骨格振動に対応する吸収が強くなることがわかる。Fig.3に広角X線回折測定の結果を示す。赤外吸収スペクトルの測定から芳香族環の形成が示唆されたが、炭素化を示す(002)あるいは(10)に対応した回折ピークは観測されなかった。一方、 $2\theta = 29^\circ, 41^\circ$ 付近に鋭いピークが観測され、熱処理温度の増加とともに強度が増加することから、主としてコカナダモの細胞壁にペクチンのカルボン酸塩として定着している無機物が焼結して、それらがピークを生じさせていると推定される。750℃で製造した炭化品の蛍光X線分析結果から、炭化品中の全灰分は約10%であり、灰分の中には2~3%のMnと約1%のFe等の重金属が含まれていることがわかった。重金属は炭化反応において触媒として作用することが知られている。坂田ら[5]は、竹および杉の粉末にFe(NO₃)₃を定着させ炭化処理を行ったところ、700~800℃においてグラファイトのピークを観測した。この機構として、700℃以上でFe(metal)に還元された鉄が触媒となり、クラッキングを受けた炭化水素高分子がFe粒子の周囲に炭素析出を起こすためにグラファイト化が生じると報告している。コカナダモの場合においては、金属がカルボン酸塩として存在していたことと、多種の金属が混在していたためにクラッキングの方が促進され、結果的に炭素化が阻害されたと考えられる。藻に含まれるセルロース、ペクチン等の炭化性を確認するために、コカナダモに酵素精製[2]を行った後、750℃で炭化して測定した広角X線回折をFig.3に示す。炭素化を示す(002)および(10)の回折ピークが観測された。(002)回折ピークからScherrerの式により微結晶サイズを求めたところ1.09 nmであった。コカナダモの炭化物がアモルファスとなったのは藻中の

金属塩のためと考えられる。

3.2 炭化物の吸着性能

非晶質の炭化物は多くの空隙を含むと考えられるので、JISK1474にしたがって800℃の炭化物を粉砕して粒径を150 μ m以下にし、メチレンブルーの残留濃度が0.24 mg/Lにおける吸着量を求めた。市販の活性炭が200 mg/g程度であるのに対して、吸着量は5.7 mg/gにすぎなかった。この炭化物にさらに800℃で15分間、二酸化炭素雰囲気(N₂, 1 L/min; CO₂, 0.2 L/min)で賦活処理を行い吸着量を測定したが、32.0 mg/gにすぎなかった。このように吸着量が少なかったのは、既報[3]に示すように、コカナダモは大部分が細胞壁の未発達な柔細胞からなるためと考えられる。

3.3 炭化物の育苗資材への応用

炭化物の用途として水中の微生物を炭化物に固着・増殖させることによって水を浄化する試みが注目されている。これは、炭化物が好気的環境を作ることと関係していると報告されている[4]。そこで、炭化物を植物栽培用の資材に応用することを試みた。炭化物の土壌改良材としての応用は数多く報告されているが、植物工場で使用される灌水マットについては報告されていない。従来、灌水マットには玄武岩から作られるロックウールが主として用いられてきた。しかし、生分解性でないために廃棄処分が問題となっている。そこで、天然繊維からなる生分解性の灌水マットにコカナダモの炭化物を複合化して栽培試験を試みた。コマツナをロックウールおよび炭化物を複合化していない生分解性のマットのみを用いて水耕栽培(88日間)した場合、1株あたりの平均質量はそれぞれ95.6 gおよび81.3 gであった。一方、生分解性のマットに様々な熱処理条件で処理したコカナダモの炭化品を混合比率を変化させて複合化し栽培試験を繰り返したところ、1株あたりの平均質量を120.6 gにまで高めることができた。コカナダモの炭化物には顕著な成長促進効果が認められた。この原因として、コカナダモの炭化物が非晶質のために好気的環境を作るのに役立った、あるいは、コカナダモの無機成分のうちMnは植物中の各酵素を活性化させる他、光合成にも関与する[6]ことから、このような成分を含まない灌水マットに比べて植物の成長が促進されたと考えられる。

謝辞：ダイヤモンドATR法による赤外吸収スペクトルの測定にご協力下さいました、京都市工業試験場、北川和男氏、仙波 健氏、および、灰分の蛍光X線分析にご協力下さいました同試験場、西内滋典氏に感謝いたします。

付記：本研究の一部は、(財)けいはんなの平成12年度、可能性試験(受託研究)「セルロース(藻、故紙)への新規炭化技術の応用による高度利用に関する研究」として実施された。

Fig. 1 TG curve for water plants, *elodea nuttallii*.

Fig. 2 Diamond-ATR-FTIR spectra for the water plants, *elodea nuttallii*, carbonized at (a) 400 °C, (b) 600 °C, and (c) 800 °C.

Fig. 3 WAXD curves for the water plants, *elodea nuttallii*, carbonized at (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C, and for (d) refined cellulose carbonized at 750 °C.

文 献

1. E. Hamahata, "Kasenkankyo To Suihensyokubutu" (S. Okuda and Y. Sasaki, Eds.), Sofutotsaiensu, pp. 71-92 (1996).
2. Y. Kawahara, *Sen'i Gakkaishi*, **55**, 194 (1999).
3. Y. Kawahara, G. Kawashita, and A. Kawarabayashi, *Sen'i Gakkaishi*, **56**, 416 (2000).
4. M. Sato, T. Yamada, M. Shinohara, Y. Kamiishi, S. Otani, and A. Kojima, *Sen'i Gakkaishi*, **56**, 388 (2000).
5. Y. Sakata, M. Tanihara, A. Muto, and U. M. Azhar, *Bamboo J.*, **16**, 41 (1999).
6. Y. Masuda, "Syokubutsuseirigaku", Baifukan, p. 144 (1999).