

平成14年度

博士（工学）学位論文

古紙から造った炭の特性と担子菌類の培養基としての利用

Characteristics of charcoal made from used paper and utilization  
as a culture medium for basidiomycetes

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻 物質・環境システム工学コース

学籍番号：1046001

今西隆男

Takao Imanishi

## 目 次

第 1 章 緒論	5
1.1 紙類の生産と古紙回収・利用の現状	5
1.2 古紙の再利用の現状	5
1.3 炭の利用の現状	8
1.4 炭に関する従来研究	10
1.5 古紙から造った炭の特徴	11
1.6 炭の多孔性と菌類への利用	12
1.7 本研究の位置づけ	12
参考文献	13
第 2 章 古紙の炭化過程	16
2.1 緒言	16
2.1.1 紙の原料とその主成分	16
2.1.2 紙の製造方法と古紙の成分	17
2.2 実験方法	19
2.2.1 古紙の熱変化に伴う重量減少	19
2.2.2 古紙の熱変化に伴う収縮	19
2.2.3 電子顕微鏡写真による収縮挙動の観察	19
2.2.4 炭化過程での発生ガス	19
2.3 結果と考察	20
2.3.1 炭化過程での重量変化	20
2.3.2 古紙の熱分解挙動	23
2.3.3 炭化過程での収縮	27
2.2.4 電子顕微鏡写真による収縮挙動の観察	28
2.3.5 炭化過程での発生ガス	29
2.4 結言	31
参考文献	32
第 3 章 古紙炭の特性	33
3.1 緒言	33
3.2 試験方法	34
3.2.1 古紙の炭化	34
3.2.2 古紙炭の収炭率	34
3.2.3 古紙炭の有する空隙（気孔）量と細孔分布及び内部比表面積	34

3.2.4	pH	-----	36
3.2.5	灰分	-----	36
3.2.6	NaOH,HCl 吸着量	-----	36
3.3	結果と考察	-----	36
3.3.1	収炭率	-----	36
3.3.2	気孔	-----	37
3.3.2.1	炭素間の空隙	-----	37
3.3.2.2	炭素上のミクロ気孔	-----	41
3.3.2.3	高密度と空隙(気孔)量	-----	42
3.3.3	炭化前後の高密度	-----	42
3.3.4	pH と灰分	-----	45
3.3.5	NaOH,HCl 吸着量	-----	46
3.4	結言	-----	47
	参考文献	-----	48
第4章	古紙炭での担子菌類の生長	-----	49
4.1	緒言	-----	49
4.2	実験方法	-----	50
4.2.1	古紙の炭化	-----	50
4.2.2	菌糸生長試験に供した種菌	-----	50
4.2.3	供試菌の適性 pH 試験	-----	50
4.2.4	古紙炭での菌糸生長条件の検討	-----	51
4.2.4.1	含水率別試験	-----	51
4.2.4.2	pH 別試験	-----	51
4.2.5	古紙固形炭での菌糸伸長とグルコサミン量の定量	-----	51
4.2.5.1	培地の調製と菌の培養	-----	51
4.2.5.2	グルコサミン量の定量	-----	52
4.3	結果と考察	-----	52
4.3.1	供試菌の適性 pH	-----	52
4.3.2	菌糸伸長試験	-----	54
4.3.2.1	含水率	-----	54
4.3.2.2	pH	-----	55
4.3.3	古紙固形炭での菌糸伸長とグルコサミン量	-----	55
4.4	結言	-----	58
	参考文献	-----	58

第5章 古紙炭の担子菌類培養基としての利用	59
5.1 緒言	59
5.1.1 担子菌類とは	59
5.1.2 担子菌類の位置づけ	60
5.2 食用菌の利用	61
5.2.1 実験方法	61
5.2.1.1 古紙の炭化	61
5.2.1.2 古紙炭での栽培条件の検討	62
5.2.1.3 古紙固形炭でのヒラタケ栽培	63
5.2.1.4 その他のきのこ類の栽培	63
5.2.2 結果と考察	64
5.2.2.1 古紙炭での栽培条件の検討	64
5.2.2.2 古紙固形炭でのヒラタケ栽培	68
5.2.2.3 その他のきのこ類の栽培	70
5.3 菌根菌の利用	72
5.3.1 実験方法	73
5.3.1.1 古紙の炭化	73
5.3.1.2 試験に供した菌根菌	73
5.3.1.3 菌根菌を培養した古紙炭を利用したクロマツの育苗	73
5.3.1.3.1 供試菌の培養	73
5.3.1.3.2 クロマツ実生苗の育苗	74
5.3.1.3.3 実生苗の生長量の測定	75
5.3.2 結果及び考察	75
5.3.2.1 実生苗の生長の経過	75
5.3.2.2 菌根の形成	77
5.3.2.3 実生苗の生長量	78
5.4 白色腐朽菌の利用	84
5.4.1 実験方法	85
5.4.1.1 白色腐朽菌の選抜	85
5.4.1.2 古紙の炭化	85
5.4.1.3 古紙炭での菌糸生長とグルコサミン量の定量	85
5.4.1.4 農薬イブコナゾールの分解試験	86
5.4.1.4.1 白色腐朽菌の培養	86
5.4.1.4.2 試料の調製と分解試験	86
5.4.1.4.3 イブコナゾールの定量	86
5.4.2 結果及び考察	87

5.4.2.1 白色腐朽菌の選抜	87
5.4.2.2 古紙炭での菌糸生長とグルコサミン量の定量	87
5.4.2.3 農薬イブコナゾールの分解試験	88
5.5 結言	90
参考文献	91
第6章 総括	92
6.1 古紙の炭化過程と古紙炭の特性	92
6.2 古紙炭での菌糸伸長特性と担子菌への利用	94
6.3 展望と課題	95
謝辞	97

## 第1章 結論

### 1.1 紙類の生産と古紙回収・利用の現状

紙の消費は文化、産業水準を計るバロメーターであるといわれるように、紙は教育や文化、産業の発展には欠かすことの出来ないものである。我が国の紙・板紙の生産量はアメリカに次いで世界第2位(Fig. 1 - 1)、国民一人当たり消費量は約 250 kg でフィンランド、ベルギー、アメリカ、スウェーデンに次いで第5位であり(Fig. 1 - 2)<sup>1)</sup>、世界有数の紙の生産・消費国である。日本の紙・板紙生産量の推移は Fig. 1 - 3 のように増加傾向にあり、平成 13 年の生産量は、印刷用紙、新聞巻取紙、情報紙、包装用紙、衛生用紙などの紙類 1,839 万トン、段ボール原紙や紙器用などの板紙類 1,235 万トンとなっている。このように、毎年、大量の紙類が生産され、新聞紙や雑誌、書籍、段ボール等として消費されている。このうち書籍のように蔵書となるものなどを除くと、新聞紙や雑誌など、目的を終えた大半の紙は廃棄処分されている。我が国の古紙の回収・利用に関しては「国等による環境物品等の調達の推進等に関する法律(グリーン購入法)」が平成 13 年 4 月に施行され、官公庁が積極的に再生紙を利用する影響もあって、近年、急激な伸びを示している(Fig. 1 - 4)。平成 13 年の古紙回収率は 62.0 %、古紙の利用率[(古紙消費量 + 古紙パルプ消費量) ÷ (パルプ消費量 + 古紙消費量 + 古紙パルプ消費量 + その他繊維原料)]は紙 33.8 %、板紙 90.3 % となっている<sup>2)</sup>。しかしながら、製紙原料として回収可能な古紙の限界は 72.6 %、利用面での技術的・物理的限界は 65 %程度と試算されており、古紙の再生利用回数については 3 ~ 5 回が限界だといわれている<sup>3)</sup>。また、シュレッダーで処理されたものは紙の繊維が細かく裁断されすぎ再生が難しいことや、需給バランスの崩れから過剰な回収古紙がだぶつく現象もみられる。さらに、家庭等から出されるゴミに占める紙の量も 25 ~ 50 % と高く(Table 1 - 1)<sup>4-9)</sup>、古紙の利用率は上昇してはいるが、資源の有効利用や古紙を焼却・埋め立てることによる二酸化炭素の排出等による環境への負荷を考えた場合、その有効な活用方法の開発が必要となっている。

### 1.2 古紙の再利用の現状

回収された古紙は、殆どが製紙原料として再利用されている。新たな用途としては新聞古紙を原料としたファイバーボードの製造<sup>10)</sup>や古紙パルプを原料とした多孔質複合化合物の開発<sup>11-12)</sup>も試みられている。さらに、機能性を付与した素材開発として、古紙を炭化することによる、水質浄化や大気汚染物質除去を目的とした活性炭の試作<sup>13-15)</sup>、水銀の吸着<sup>16)</sup>も試みられている。しかしながら、いずれも試作、研究段階であるとともに、活性炭等の代替品としての考えが強く、古紙を利用することの特性を發揮するものではない。古紙のリサイクルを考えた場合、従来品の代替としての用途開発も必要ではあるが、古紙のもつ特性や優位性を十分に活かした高付加価値機能を有する製品開発を行うことが重要である。

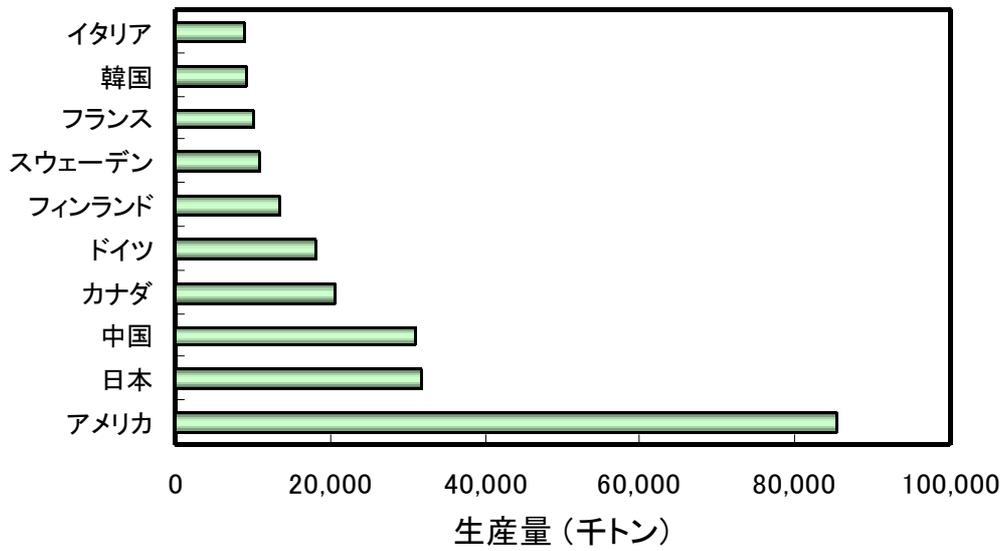


Fig. 1 - 1 世界の紙・板紙の生産量

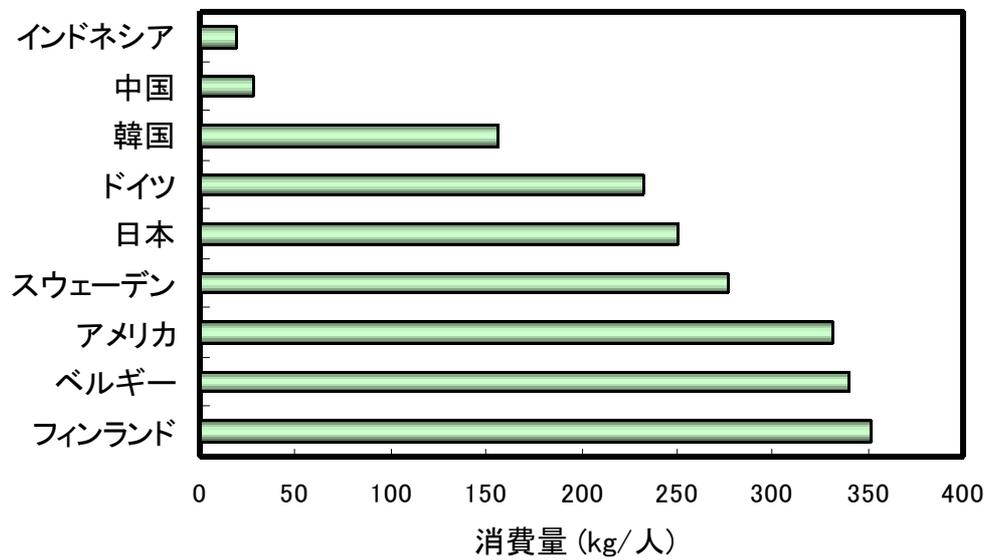


Fig. 1 - 2 国民一人あたり紙・板紙消費量

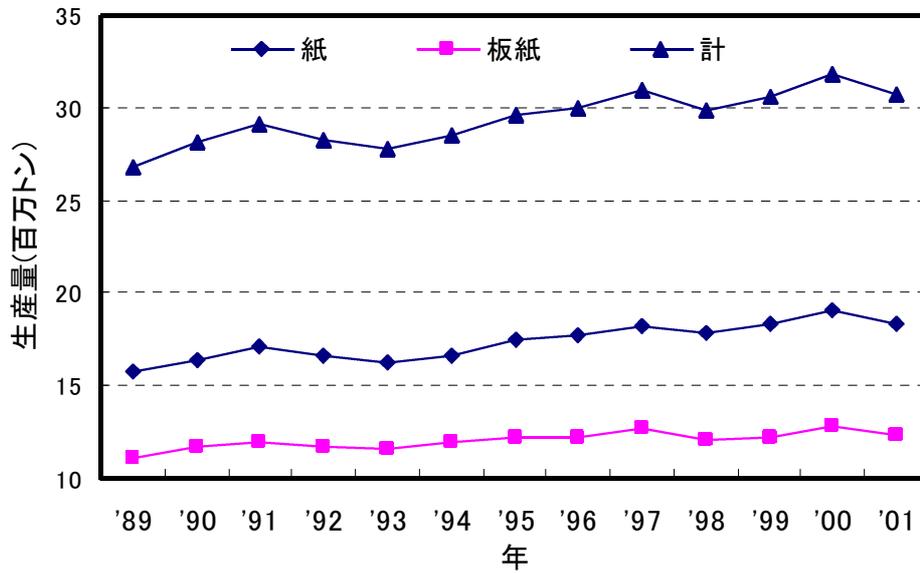


Fig. 1 - 3 日本の紙・板紙生産量の推移

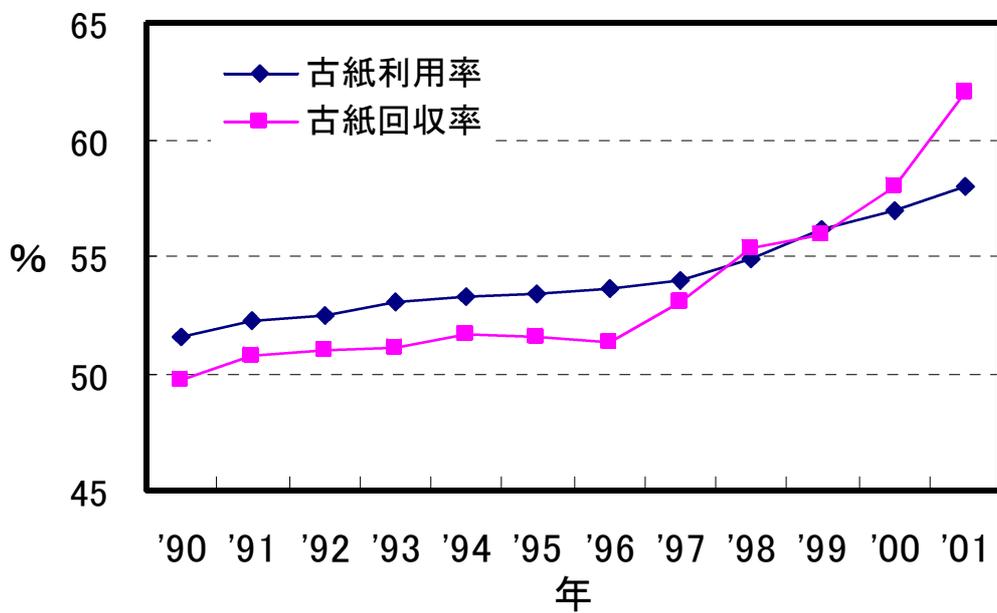


Fig. 1 - 4 日本の古紙回収率と利用率の推移

Table 1 - 1 都市別ごみの組成 (1998 年) <sup>4-9)</sup>

	湿重量基準 (%)					
	札幌市	仙台市	東京都(区部)	名古屋市	京都市	神戸市
紙	25.8	37.3	52.5	39.6	33.3	36.9
繊維	4.3	3.3	4.0	2.8	2.8	
木・竹・わら	4.0	1.6	9.0	5.1	1.0	7.6
ゴム・皮革	14.7	0.4	0.2	0.4	1.2	
プラスチック		14.6	6.9	12.7	15.2	11.1
金属	1.5	0.8	0.4	1.7	2.8	1.1
ガラス	1.7	0.9	0.2	1.7	2.9	0.9
陶器・土石		0.4	0.2		2.4	1.8
厨芥	46.3	38.1	26.6	31.3	36.2	40.6
その他	1.7	2.6	-	4.7	2.2	

### 1.3 炭の利用の現状

有機高分子化合物は非酸化性雰囲気加熱されると、水素、酸素、窒素および低炭素化合物を遊離し、減量しながら次第に炭素比率の高い結合で構成された安定な構造へと移行する。そして炭素単体とみなし得る物質に変化する現象を「炭化」という<sup>17)</sup>。炭化によって生産されるものの代表に木炭がある。木炭は、昭和 30 年代までは燃料や暖房用として国民生活の必需物資であり、また山村農民の大きな収入源であった。昭和 32 年頃までは、山村の主要産業として毎年 200 万トン以上生産されていたが、急激な経済成長、電気やガスの普及による燃料革命によって急減し、平成 12 年は 24,729 トン（粉炭 31,727 トン）と最盛期の 1.2 % まで減少している<sup>18)</sup>。木炭は主要な燃料としての需要は激減したが、近年、本物志向やグルメブーム、アウトドアブームなどから焼き鳥屋等の営業用や屋外でのバーベキュー用として再び見直されている。燃料以外では Table 1 - 2<sup>19)</sup>のように減農薬や連作障害に対処した農業用、畜産用や家屋の調湿用としての新用途での需要の伸びが大きい。木炭の用途は Table 1 - 3<sup>20)</sup>に示すように、その特性を活かして物理的利用や化学的利用、趣味的利用と多岐にわたっている。一方、里山で拡大している竹林問題から竹材を、また、ダイオキシン類対策特別措置法が平成 12 年 1 月 15 日から、建設リサイクル法が平成 14 年 5 月 30 日から施行されたことに伴って、建築廃材や製材所で発生する端材を炭化して利用する動きも活発化している。

Table 1 - 2 木炭の用途別販売量の推移 (トン) <sup>19)</sup>

用途	平成9年	平成10年	平成11年
農業用	13,881	17,983	15,553
ゴルフ場用	2,999	2,413	2,050
調湿用	3,490	4,416	9,107
畜産用	2,931	14,573	11,347
養殖用	54	96	240
緑化園芸用	1,044	1,281	1,804
炭埋用	731	554	429
水処理用	2,655	441	242
鮮度保持用	4	79	208
消臭用	102	306	283
炊飯用	214	373	312
飲料水用		162	319
寝具・枕用	171	280	407
融雪用	669	321	260
風呂用	39	254	548
その他	4,815	7,870	7,729
計	33,789	51,401	50,835

Table 1 - 3 木炭の利用例 <sup>20)</sup>

物理的利用	<p>多孔性を利用 活性炭, 水処理材, 空気清浄材, 排気処理材, 土壌改良材, ろ過材, 各種構造成材, 魚礁, 微生物培養器材, 住宅露点防止材等</p> <p>研磨性を利用 漆器研磨, 印刷用銅板・亜鉛版研磨, 七宝研磨化粧, 器具清浄用等</p> <p>吸光性利用 温水器, 融雪材, 地温上昇材等</p> <p>電気特性を利用 電流アース用, 電磁波遮断用材, カーボンフィラメント, 空気電池用等</p> <p>その他 断熱材, 防音材等</p>
化学的利用	<p>反応性を利用 金属精錬, 着火材, 黒色火薬, 二硫化炭素その他化学薬品の製造, 木炭ガス化</p> <p>エネルギー的利用 家庭用, 業務用, 動力用</p> <p>無機成分を利用 無機質肥料, 微量元素の補給, 釉薬その他セラミックス利用</p>
趣味的利用	お花炭, 各種植物各部の炭化物, 装飾炭, 華道用, 木炭オブジェ等

#### 1.4 炭に関する従来研究

近年、炭が再び注目されるのは、その原材料が主に環境に優しい天然素材であること、廃棄物を含む殆どの有機物が利用できること、多孔質で吸着能力が高いなどの優れた特性を有していることによる。

木炭に関する研究は、Gottlieb の木材の熱量の測定<sup>21)</sup>、Chorley・Ramsay の乾留実験による木炭・留出液・ガスの収量の測定<sup>22)</sup>などにはじまる。我が国においても、昭和初期から、木材の炭化による収縮<sup>23-24)</sup>、木炭の元素分析<sup>25-26)</sup>、木炭の吸着力<sup>27-28)</sup>、木炭の水蒸気吸着<sup>29)</sup>、木炭の湿式酸化による反応性<sup>30)</sup>などの多くの研究が行われた。木炭は昭和 30 年代までは燃料としての位置づけが強く、主な研究分野も燃料としての木炭や炭化を対象としたものが多い。また、炭窯の構造や製炭技術に関する著書<sup>31-32)</sup>も多く出版されている。里中はミズナラでの炭化温度と木炭・留出液・ガスの収量、試料の収縮、木炭の諸性質、ガスの発生量と組成との関係、北海道産の主要樹種 75 種の木材分析、全国 323 種の木炭の元素分析や発熱量などを詳細に分析した<sup>33)</sup>。栗山は木材やセルロース、リグニンの熱分解過程の赤外線吸収スペクトルと元素分析による炭化過程での構造変化、角形ブロック窯による炉内の温度分布と推移、熱的挙動等を明らかにした<sup>34)</sup>。岸本らは市販木炭の比表面積の測定や内部表面官能基と遊離基について<sup>35-36)</sup>、熊谷らは示差熱天秤分析装置を使って空気および窒素雰囲気での 14 種類の木材の熱重量分析を行っている<sup>37)</sup>。

近年の木炭に関する研究の特徴は、木炭の有する多孔性や吸着能力に主眼が置かれるようになったことや、間伐材や木質廃棄物の用途開発を目的としたもの、高性能な分析機器を使った解析などである。最近の研究には、安部らの樹種と炭化方法による細孔構造とベンゼン蒸気・ヨウ素・フェノールの吸着特性<sup>38)</sup>、人見らの市販木炭やスギ・ヒノキ木炭での窒素ガス・ヨウ素・アンモニアガス・フェノール・酸・塩基の吸着特性<sup>39-40)</sup>、甲斐らのスギ・ヒノキ木炭による水銀・カドミウム・鉛の吸着特性<sup>41)</sup>、遠藤らの 14 樹種の木炭によるトルエン・アンモニア・酢酸の吸着能力<sup>42)</sup>、樋口らや浅野らのスギ木炭でのホルムアルデヒドの吸着特性<sup>43-44)</sup>、森らの炭化処理した木質廃棄物でのホルムアルデヒド吸着性能<sup>45)</sup>、兼平らの建築廃材炭化物でのビスフェノール A の吸着特性<sup>46)</sup>、矢田貝らの樹種と細孔容積等による水質浄化能力<sup>47)</sup>、中野らの木炭の床下調湿能力<sup>48)</sup>など多くの報告がある。また、有馬は熱重量測定、示差走査熱量測定の同時測定によって木材の熱分解過程を樹種、雰囲気、昇温速度の面から明らかにするとともにその成分の熱分解挙動について考察した<sup>49-50)</sup>。石丸らは樹種や炭化条件による炭化過程の微細構造について X 線光電子顕微鏡、高分解能走査型電子顕微鏡、分析電子顕微鏡、高分解能透過型電子顕微鏡で解析した<sup>51)</sup>。また、木炭を新たな機能性炭素材料としての視点から全般的にとりまとめた総説も発表されている<sup>52-53)</sup>。

このように、木炭は、主にその多孔質な特性や吸着能力を中心に多くの研究が行われてきた。そして、樹種や炭化温度、炭化条件によって、木炭の細孔構造などの特性

や吸着能力に差が現れることが報告されている。古紙炭についても、木炭と同様にその多孔質な特性が主要な評価の対象となるが、これまでに古紙を対象とした炭化挙動や特性に関する研究例は全くない。

### 1.5 古紙から造った炭の特徴

古紙から造った炭は、一般の木炭等が有する特性を備えるとともに、古紙を炭化することによって、次の優位性を併せ持つ。

再生紙等としてリサイクルが難しい低質古紙も利用することができる。

焼却処分されるような古紙を利用することによって、古紙に含まれる炭素を固定し、地球温暖化の原因の一つである二酸化炭素の発生を防ぐことができる。

インク等を含んだ古紙と比較すると不純物質が少ない。

炭化することによって腐敗しなくなる。

材料の調整時に利用目的に応じた様々な形状や大きさに成形することができる。

軽量である。

土壌改良材としての再利用が可能である。

また、これまでの研究から古紙炭はマツやハイビスカス、トマトなど様々な樹木や植物、野菜を栽培することが可能であり、その清浄性や軽量さなどから、植物の栽培床として、屋内外での観賞用、屋上緑化、育苗などでの利用が期待される。一般の木炭では植物を栽培することはできないのに対して、古紙炭が植物の栽培床として適している理由は、古紙炭の構造が木炭のそれとは異なり、木炭とは比較にならないほど多くの空隙を有することによると考えられる。

木材などの有機物を炭化すると、その加熱過程で重量減少と収縮が起きるが、その構造は炭化前に有していた基本骨格をそのまま引き継ぐ。木材には水分などを送るために仮道管や道管などの樹幹方向に続く大きな孔と、その細胞壁にある隣接細胞との連絡通路である有縁壁孔を備えている<sup>54)</sup>。そして、木炭の構造はその樹木のもつ樹種特有の構造がそのまま維持され、針葉樹は比較的大きな孔を多数有するのに対して、広葉樹は細胞壁が厚いため大きな孔は少ないという特徴をもつ。さらに炭の有する孔は、水蒸気や二酸化炭素のガスや塩化亜鉛、リン酸の薬品で賦活<sup>55)</sup>させ活性炭化させることによってさらに微細な細孔を増加させることができる。しかしながら、仮道管や道管に由来するような大きな孔を制御することは不可能である。一方、古紙炭は、その製造過程で、粉碎・成型することによって木炭とは異なった趣を呈するようになる。すなわち、古紙の成型過程で大きさや形状、嵩密度等を制御することによって、木炭には存在しないような大きな空隙を造ることができると考えられる。

## 1.6 炭の多孔性と菌類への利用

炭の多孔性を活かした用途の一つとして微生物の住みかとしての利用がある。炭は大小様々な孔を有しており、土壌改良材として根粒菌やらん藻菌、菌根菌などの増殖環境の整備、水中での嫌気性微生物であるメタン発酵菌の固定<sup>56)</sup>等に利用されている。

木炭と菌類との関係では、マツ林に木炭を施用するとショウ口の発生が促進されたという報告がある<sup>57-59)</sup>。これはショウ口がクロマツの細根に外生菌根を形成し、寄主から炭水化物をもらい、寄主へは砂や炭の中にある水や、窒素、リン、ミネラルなどを送って共生しているからである。埋められた炭の中では窒素固定菌が増殖して空中窒素を固定し、酸素が多く水分も豊富なためにクロマツの根が良く生長する。そして、この根にそって、ショウ口が菌糸束をつくって伸び、菌根を形成して炭の塊を菌床にかえると言われている<sup>60)</sup>。また、木炭のもつ通気性や保水性、腐生性の微生物の餌となる有機物が少なく、無菌状態に近い条件などがショウ口の繁殖環境に適しており、木炭の施用がショウ口の発生促進に効果があると言われている<sup>61)</sup>。

このように木炭は菌根菌の増殖に効果的であるものの、これまでの利用方法は土壌中に施用して、土壌環境の改善を図ることを目的としたもので、直接、炭の中に菌類を住ませようとするものではない。それは、木炭の有する孔は、担子菌類が侵入することは出来るものの、その内部に多くの菌糸を増殖させる程の容積は有していないことによる。

## 1.7 本研究の位置づけ

古紙炭は植物を栽培することが可能なほどの大きな空隙を有することと、炭が微生物の住みかとして適していることから、古紙炭は、従来の木炭では全く顧みられなかった糸状菌の担体や培養基材としての利用に適していると考えられる。そして、糸状菌の中でも有用な種類の多い担子菌類を利用することによって、古紙炭の用途が拡大し、高付加価値化されると考える。担子菌類にはシイタケやヒラタケなどの食用菌や樹木などと共生関係にあり互いに栄養のやりとりをするマツタケなどの菌根菌<sup>62)</sup>、ダイオキシンやPCBなどの有害物質を分解することが出来る一部の白色腐朽菌<sup>63-64)</sup>などがある。その利用は、食用きのこ類の栽培の合理化や新たな栽培方式の開発、荒廃地や切り取り法面などの緑化、衰退した森林の回復、ダイオキシンや農薬類などで汚染された土壌の環境浄化等が期待される。

以上のことから、古紙から造った炭の高付加価値利用として、古紙炭の有する多孔質な特性を活かすとともに、さらに機能性を高めた用途として担子菌類の培養に利用することを考え、炭素材料と菌類という境界領域に新たな分野を切り開くことを考えた。古紙炭を利用する上で、最も基本となる古紙の炭化条件を解明するため、熱変化に伴う古紙の炭化過程について、炭化の進行する温度域とその挙動について考察する

とともに、担子菌類の生長に最も影響する古紙炭内の空隙量の特性とその制御方法について考察した。また、古紙炭での担子菌類の生長条件について考察し、具体的な古紙炭と担子菌類の利用方法について検討した。

## 参考文献

- 1) PPI 誌資料
- 2) 通商産業大臣官房調査統計部，紙・パルプ統計年表及び月報，社団法人通産統計協会
- 3) 松本哲生：林業技術，727，24-27，(2002)
- 4) 札幌市環境局清掃部資料（平成 10 年度実績）
- 5) 仙台市平成 9 年度環境局事業概要
- 6) 東京都清掃のあらまし 1999
- 7) 名古屋市平成 11 年度環境事業局事業概要
- 8) 京都市平成 10 年度環境局資料
- 9) 神戸市平成 10 年度家庭系一般廃棄物組成調査結果報告書
- 10) 松田敏彦，桜井孝一，富村洋一，細谷修二，秋山演亮：第 48 回日本木材学会大会要旨集，594，(1998)
- 11) 原田一夫，江畑進，伊勢哲郎，葛西章，青山政和，石原茂久：第 48 回日本木材学会大会要旨集，675，(1998)
- 12) 伊勢哲郎，山根健司，原田一夫，江畑進，葛西章，青山政和：第 48 回日本木材学会大会要旨集，676，(1998)
- 13) 葛西章，青山政和，伊勢哲郎，山根健司，井手勇，原田一夫，江畑進，石原茂久：第 48 回日本木材学会大会要旨集，677，(1998)
- 14) 島田勝広，瓦田研介，飯田孝彦，浜辺久嗣，岡山隆之：第 48 回日本木材学会大会要旨集，512，(1998)
- 15) 岡山隆之，成安知樹，大田歌子，富永洋司：第 48 回日本木材学会大会要旨集，513，(1998)
- 16) 青山政和，葛西章，関一人，栗本康司，陳克利，土居修一：第 50 回日本木材学会大会要旨集，540，(2000)
- 17) カーボン用語辞典編集委員会：カーボン用語辞典，アグネ承風社，212，(2000)
- 18) 岸本定吉：炭，創森社，15，(1998)
- 19) 全国燃料協会資料
- 20) 岸本定吉：炭，創森社，317，(1998)
- 21) Gottlieb,E.:J.prakt. Chem.,28,385，(1883)
- 22) Chorley,J.C.and Ramsay,W.： J. Soc.Chem.Ind.,11,395，(1982)

- 23)松原卓二：岐阜高農学学術報告，**50**,65, (1943)
- 24)三宅勇，杉浦銀治：日林誌，**32**,244, (1950)
- 25)西田屹二，高木徳一，深水徳一：林誌，**11**，387, (1929)
- 26)福山伍郎：北海道林業会報，**32**,211, (1934)
- 27)三浦伊八郎：大日本山林会報，**456**，1, (1920)
- 28)福山伍郎：札幌農林学会報，**19**，315, (1928)
- 29)賀田立二：燃料研究所研究報告，**10**，1, (1930)
- 30)岸本定吉：林誌研究報告，**65**，135, (1953)
- 31)内田憲：これからの製炭法，全国林業改良普及協会, (1959)
- 32)内田憲：理論・技術 木炭と加工炭，朝倉書店, (1952)
- 33)里中聖一：北海道大学農学部演習林報告，**22** (2), 609-814, (1963)
- 34)栗山旭：林誌研報，**304**,7-76, (1979)
- 35)岸本定吉，阿部房子：木材学会誌，**10** (3), 120-122, (1964)
- 36)岸本定吉，橘田紘洋：木材学会誌，**15** (5), 208-213, (1969)
- 37)熊谷八百三，大内丈夫，小野昌孝：木材学会誌，**19** (6), 265-270, (1973)
- 38)安部郁夫，岩崎訓，岩田良美，古南博，計良善也：炭素，**185**，277-284, (1998)
- 39)人見充則，計良善也，立本英機，幾田信生，川舟功朗，安部郁夫：炭素，**156**，22-28, (1993)
- 40)人見充則，計良善也，立本英機，安部郁夫，川舟功朗，幾田信生：炭素，**160**，247-254, (1993)
- 41)甲斐登起雄，山本晉平，金川靖，石原茂久：第 27 回炭素材料学会年会要旨集，196-201, (2000)
- 42)遠藤幸治，井津元世士郎，杉浦涉，安田一誠：第 52 回日本木材学会大会研究発表要旨集，464, (2002)
- 43)樋口光夫，伊藤裕二，森田光博：第 48 回日本木材学会大会研究発表要旨集，666，(1998)
- 44)浅野典男，西村淳，西宮耕栄，畑俊充，今村祐嗣，石原茂久，富田文一郎：第 48 回日本木材学会大会研究発表要旨集，661, (1998)
- 45)森美知子，齊藤幸恵，信田聡，有馬孝禮：第 48 回日本木材学会大会研究発表要旨集，508, (1998)
- 46)兼平賢一，阿部徹，佐々木陽，平林英俊，成田榮一：第 52 回日本木材学会大会研究発表要旨集，667, (2002)
- 47) Mitsuyoshi YATAGAI, Ran ITO, Tatsuro OHIRA, Kihachiro OBA: Mokuzai Gakkaishi,**41** (4), 425-432, (1995)
- 48)中野達夫，葉石猛夫，水野徹哉，武田孝志，徳本守彦：木材工業，**51** (5), 198-202, (1996)

- 49) 有馬孝禮：木材学会誌，**19** (9), 435-442, (1973)
- 50) 有馬孝禮：木材学会誌，**19** (9), 443-450, (1973)
- 51) 石丸謙吾，畑俊充，小林恵美子，今村祐嗣，Paul Bronseveld, Tomas Vystavel, Jeff Hosson：第29回炭素材料学会年会要旨集，76-77, (2002)
- 52) 石原茂久：木材学会誌，**42** (8), 717-723, (1996)
- 53) 石原茂久：材料，**48** (5), 473-482, (1999)
- 54) 吉野毅，澤辺攻編：木材科学講座2 組織と木材，41-88, (1996)
- 55) 西野博：新版活性炭，47-54，講談社, (1992)
- 56) 大谷杉郎：炭素・自問自答，97-105，裳華房, (1997)
- 57) 平佐隆文：島根県林業技術センター研究報告，**43**, 25-30, (1992)
- 58) 徳田進助，濱田甫：日本林学会九州支部研究論文集，**42**, 319-320, (1989)
- 59) 阿部実，伊藤精二：日本林学会東北支部会誌，44, 245-246, (1992)
- 60) 小川眞：木炭と木酢液の新用途開発研究成果集，191-197, 木材炭化成分多用途利用技術研究組合, (1990)
- 61) 小川眞：研究ジャーナル，**7** (3), 41-46
- 62) 小川眞：きのこの増殖と育種，農業図書，82-89, (1992)
- 63) Satoshi Takada, *Chemistry* **52**, 24-25, (1997)
- 64) 三好進裕，伊藤和貴，橘燦郎：第51回日本木材学会大会要旨集，351, (2000)

## 第2章 古紙の炭化過程

### 2.1 緒言

#### 2.1.1 紙の原料とその主成分

我が国では、古くから紙の原料としてコウゾやミツマタ、ガンピなどの韌皮繊維が用いられてきた。その後、木材のパルプ化が実用化されたことにより、近代の紙・パルプ工業では主要な紙の原料は木材（木部繊維）となっている<sup>1)</sup>。

紙の原料として多く用いられる木材の主成分は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンからなり、副成分として脂肪族化合物、芳香族化合物、テルペン類、窒素化合物、ペクチン類、無機質を含有している<sup>2)</sup> (Fig. 2 - 1)。

セルロースは樹木繊維の骨格を構成しており、針葉樹では木材の約 40 %、広葉樹では約 50 %を占めている。元素組成は  $C_6H_{10}O_5$  で示され、無機酸で加水分解すると定量的にグルコースを生成する。セルロースは D-グルコースが -1,4 グルコシド結合をした長鎖状のホモポリマーで、グルコース基 1 個当たり 3 個の遊離水酸基を 2,3,6 位に持っている<sup>3)</sup>。その化学構造を Fig. 2 - 2 に示す<sup>4)</sup>。

ヘミセルロースは植物の細胞壁を構成する非セルロース系の多糖類で、加水分解するとキシロース、アラビノース、グルコース、マンノース、ガラクトース、ウロン酸、酢酸等を生じる。構成する糖の種類や組み合わせによってヘミセルロースの種類は異なり、針葉樹は 7 ~ 15 %のアラビノグルクロノキシランと 5 ~ 15 %のガラクトグルコマンナンとからなり、広葉樹は 15 ~ 35 %のグルクロノキシランが主体となっている<sup>2)</sup>。ヘミセルロースは 1,500 ~ 30,000 程度の数平均分子量を持ち、糖の性質の他、高分子化合物としての性質も合わせもつ。セルロースと異なり、主鎖に短い側鎖構造やアセチル基を持つため、セルロースのような高い結晶性は示さず、むしろ非結晶性で、セルロースよりも高い反応性をもつ。ヘミセルロース乾燥試料の軟化点はマツのグルコマンナンの場合、181 程度で湿潤試料ではこれよりも軟化点は低下し、この軟化点以上に加熱すると分解を始める<sup>5)</sup>。ヘミセルロースの一つであるアラビノグルクロノキシランの構造式を Fig. 2 - 3 に示す<sup>6)</sup>。

リグニンは多糖類とともに植物体の骨格を構成している物質で、針葉樹は 22 ~ 35 %、広葉樹では 18 ~ 29 %含有している。リグニンはフェノール性の物質で通常、植物の生育につれて合成され、組織を強固にする役割を果たす<sup>2)</sup>。リグニンの化学構造は非常に複雑で、全体像を図示することは不可能であるが模式図は示されている (Fig. 2 - 4)<sup>7)</sup>。

副成分は低分子で高温加熱には不安定なため、木材を加熱していくと主要成分が熱分解を始める前に揮発するか、熱分解を起こして消失する<sup>8)</sup>。

## 2.1.2 紙の製造方法と古紙の成分

紙の製造方法は木材などの原料を細かくほぐしてパルプ(繊維の集まり)にした後、水に分散し漉きあげて乾燥させる。パルプの種類はその製法により、木材を機械的に摩砕する機械パルプと化学薬品で蒸煮などの化学処理する化学パルプ、そしてその両面を併せ持った半化学パルプに分類される。機械パルプは木材に対する収率は95%と高く、木材の成分を殆ど含んでおり、繊維の長い針葉樹材を用いる。紙の白色度は低い、薄く不透明度の高い紙ができるので新聞用紙などの主原料に用いられる。一方、化学パルプは薬品処理により着色しているリグニンなどを溶出除去して繊維だけを取り出すので収率は45~55%と低いが、強い紙や高白色度の紙を作ることができ、上質紙などに利用される。古紙を再利用した古紙パルプには、ほぐして洗浄・除塵しただけの離解パルプとさらにインキを抜いて白くした脱墨パルプがあり、前者は板紙用、後者は新聞、印刷、衛生用紙などに用いられている<sup>9)</sup>。

古紙の成分は紙の原料であるパルプの種類により決まる。化学パルプを原料としたものは主にセルロースとヘミセルロースである。新聞紙は機械パルプと古紙パルプ、晒化学パルプの配合が標準であるが<sup>10)</sup>、古紙の比率が高くなってきていること(高知新聞は古紙100%)から、主成分はセルロースとヘミセルロースであり、リグニンは含まれていないか、含まれていても少量であると考えられる。

木材やセルロースの加熱に伴う熱変化については、木材の炭化過程での組成変化<sup>11)</sup>、木材・セルロースの熱分解速度論<sup>12)</sup>、セルロースの熱分解機構におけるレボグルコサンの挙動<sup>13-14)</sup>など、木炭の製造や木材からの燃料ガスや化学物質の製造、木材を含めたセルロース材料の燃焼などの技術開発など数多くの研究がある。しかしながら、本研究の対象としている古紙の炭化過程に関する研究例はない。古紙炭の利用には、その炭化方法が重要であるので、古紙炭の効率的な製造条件を解明するために、古紙の炭化過程について、加熱変化に伴う重量減少を中心に考察した。

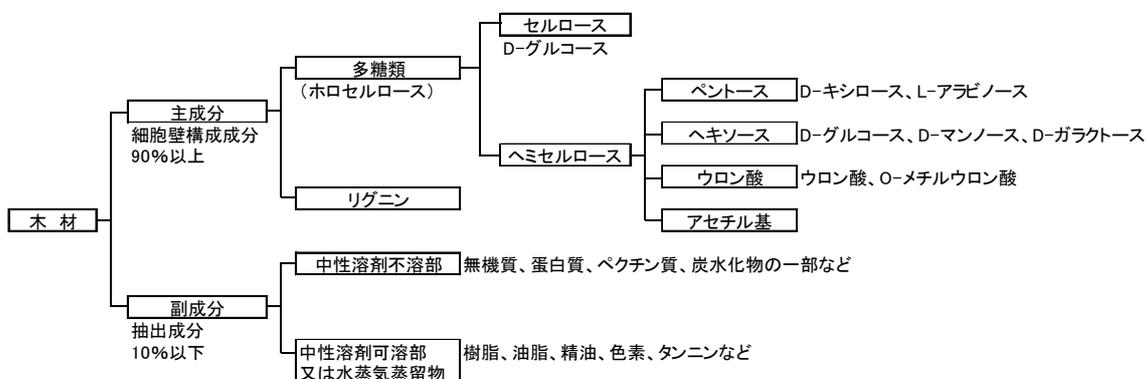


Fig. 2 - 1 木材成分の構成<sup>2)</sup>

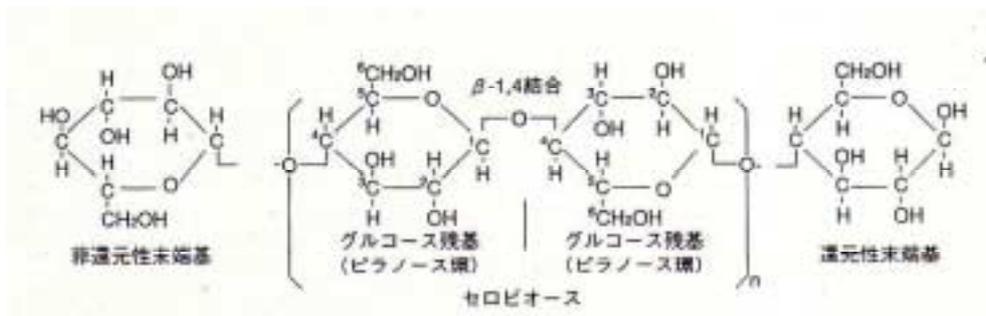


Fig. 2 - 2 セルロース<sup>4)</sup>

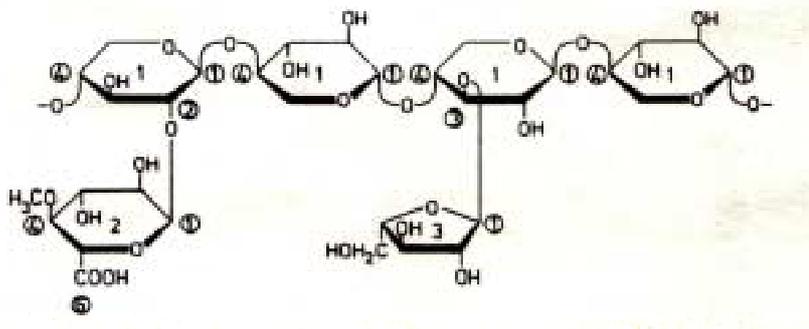


Fig. 2 - 3 アラビノグルクロノキシラン<sup>6)</sup>

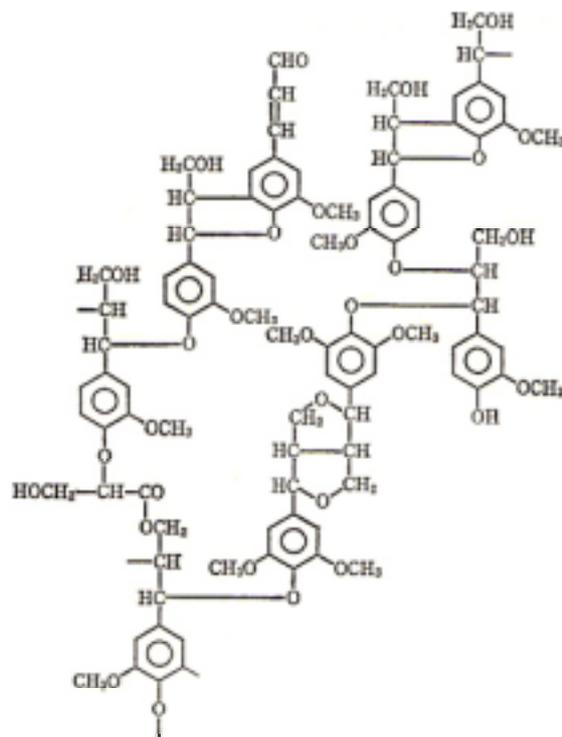


Fig. 2 - 4 Nimz によるカバ材リグニンの構造の一部<sup>7)</sup>

## 2.2 試験方法

### 2.2.1 古紙の熱変化に伴う重量減少

古紙の熱変化に伴う重量変化について、熱分析システム WS002（株式会社マック・サイエンス）の示差熱天秤（TG）で分析した。乾燥試料約 5 mg を Pt パンに入れて試料ホルダーにセットし、200 ml/min の流速で窒素ガスを流入させて系内を不活性雰囲気にした。昇温速度 5 /min, 10 /min, 20 /min で室温から 600 まで昇温させ、熱変化に伴う重量減少量を 1 秒間隔で測定した。測定時の基準物質にはアルミナを使用した。供試試料は古新聞紙とともに、木材の主成分であるセルロース（ADVANTEC 社製 FILTER PAPER（セルロース 99 %以上））、ヘミセルロースの一つとしてキシラン（ナカライテクス株式会社（カラス麦製））、リグニン（ナカライテクス株式会社）を用いた。なお、測定に当たっては含有する水分の影響を避けるため、105 で 24 時間乾燥した後、供試した。

### 2.2.2 古紙の熱変化に伴う収縮

家庭用ミキサー（容量 0.8L）に古新聞紙約 20g と約 500 ml の水を入れて、約 30 秒間粉碎した。粉碎したスラリー状の古紙をザルに取り、水分を取り除いた後、円筒形の金型（直径 20 mm）に充填し、油圧式プレス機を用いて 200 kgf の圧力を加え成形、直径 20 mm、長さ約 30 mm の試料を作製した。105 で 48 時間乾燥させた後、厚さ 3 mm、1 辺の長さ 5 mm 程度の小片を切り出し測定用試料とした。この試料を、熱分析システム WS002（株式会社マック・サイエンス）のディラトメーター（TMA）の支持管の試料台にセットし、200 ml/min の流速で窒素ガスを流入させて系内を不活性雰囲気にした後、昇温速度 10 /min で、室温から 600 までの昇温させ、熱変化に伴う縦方向の収縮量を測定した。

### 2.2.3 電子顕微鏡写真による収縮挙動の観察

上記と同様の方法で調製した試料の小片をディラトメーターの小型電気炉内にセットし、窒素雰囲気下（窒素流量 200 ml/min）、昇温速度 10 /min で、古紙が主に収縮する温度域である 280 , 340 , 370 , 420 及び 800 まで昇温させ炭化した。冷却後、古紙炭を取り出し、その一部分を走査電子顕微鏡 JSM-5310 SCANNING MICROSCOPE（日本電子株式会社）を用いて倍率 200 倍で撮影した。そして、各炭化温度につき 3 枚の写真を用いて縦横 400 μ m の方形内を縦横 10 列の 100 のブロックに区分し、各ブロックの中心付近にある炭素化した紙の繊維幅、繊維間幅を定規で測定し、平均値を求めた。

### 2.2.4 炭化過程での発生ガス

古新聞紙 5g をアルミナ容器に入れ、シリコニット電気炉（シリコニット高熱工業

株式会社,炉内径 40 mm,長さ 1000 mm)内に挿入し,窒素雰囲気下(流量 200 ml/min), 8 /min で昇温させて 800 までの温度で炭化した。炭化中の 100 毎に排出される排ガスを 1 ml シリンジで採取し, 1 ml 中に含まれる主要なガスの量をガスクロマトグラフ GC-8A (株式会社島津製作所)で測定した。なお,木材の炭化過程で発生する主要なガス成分が一酸化炭素,二酸化炭素,メタン,水素などの低分子炭化水素であることや<sup>15)</sup>,予備試験で測定した結果から,この4成分以外は非常に微量であったため,これらの4成分を測定対象とした。使用した検出器は熱伝導度検出器(Thermal conductivity detector),キャリアガスはアルゴンガス,カラムは一酸化炭素,水素,メタン及び炉内に流入している窒素の測定にはモレキュラーシーブ,二酸化炭素の測定にはポラパックQを用いた。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 炭化過程での重量変化

古紙とセルロース,キシラン,リグニンの昇温速度 10 /min での熱変化に伴う重量減少率の推移とその微分曲線を Fig. 2 - 5 ~ 6 に示す。古紙の重量減少は 200 付近から緩やかに始まって 280 付近で著しくなり 380 付近から再び緩やかになった。そして 600 における重量は炭化前の約 15 %程度であった。この重量減少から古紙は主に 250 から 400 付近の温度域で熱分解していることが判る。その微分曲線には 340 付近に明瞭なピークがあり,この付近での減少が最も著しいといえる。また,古紙の主成分であるセルロースは 260 付近から重量減少が始まって 320 から 380 での減少量が大きく,微分曲線のピークは古紙と同じ 360 付近であった。ヘミセルロースの主成分であるキシランは 200 付近から重量減少が始まって 230 から 310 での減少量が大きく,微分曲線のピークは 290 付近であった。リグニンは微分曲線のピークは 340 付近であったが,重量減少は 280 から 380 を中心に 200 から 600 まで穏やかに進行した。古紙とその主成分であるセルロース,キシランの重量減少曲線から,古紙の 200 付近の穏やかな重量減少,そして次に起きる急激な重量減少に最も寄与する成分はそれぞれヘミセルロース,セルロースであると推定される。また古紙中のリグニンの存在は明確ではないが,重量減少にリグニンが関与している可能性も考えられる。

昇温速度を, 5 /min, 10 /min, 20 /min に変化させた場合の重量減少率とその微分曲線を Fig. 2 - 7 ~ 8 に示す。木材の熱分解過程においては,一般に昇温速度が遅いほど次のことがいえる<sup>11)</sup>。

主要成分のそれぞれの分解反応の分離が良くなる。

分解による吸発熱ピークが小さくなるとともにブロードになる。

各ピーク温度が低い方へ移動するため低温で熱分解が進行する。

重量減少速度がゆるやかになる。

熱分解に要する時間が長くなるが炭化物の収量が多くなる。

古紙の場合も同様の傾向を示したが、5 /min ~ 20 /min 程度の範囲では、重量減少する温度域に大きな差はなく、いずれの場合も 400 までには主要な重量減少は完了した。

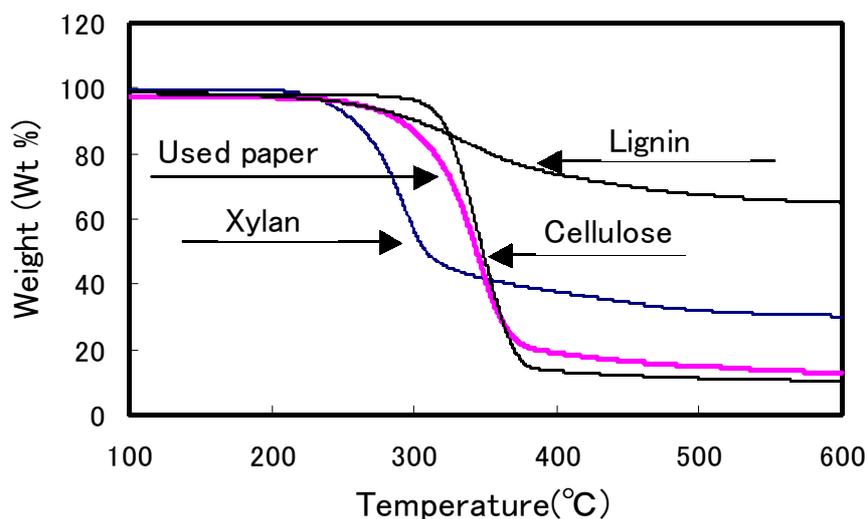


Fig. 2 - 5 Weight change of used paper, cellulose, xylan and lignin during carbonization

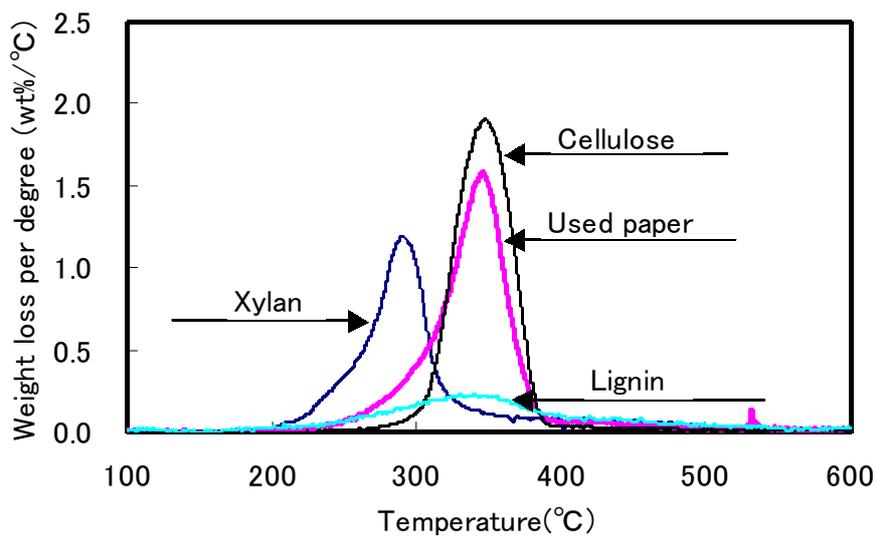


Fig. 2 - 6 Derivative thermo-gravimetric curve of used paper, cellulose, xylan and lignin during carbonization

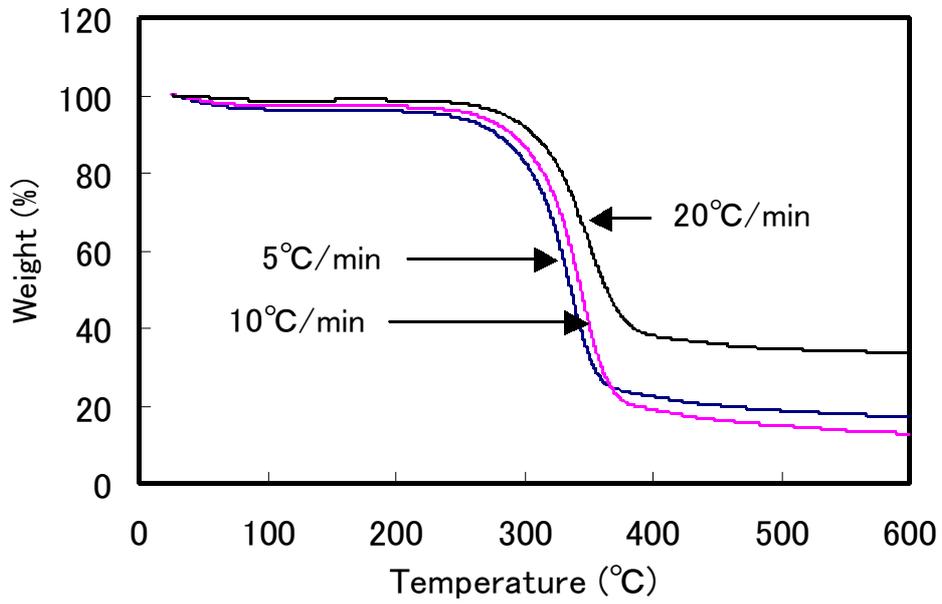


Fig. 2 - 7 Weight change of used paper during carbonization

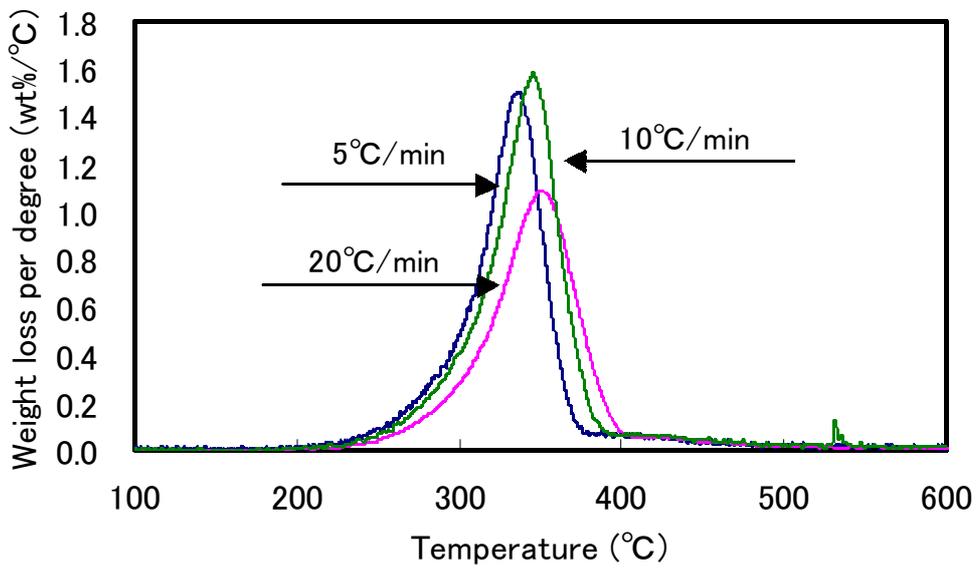


Fig. 2 - 8 Derivative thermo gravimetric curve of used paper by heating rate

### 2.3.2 古紙の熱分解挙動

紙の主成分であるセルロースにおける 200 以上での加熱により観測される変化は、構造の秩序化による結晶化度の増加である。そして、少し遅れて発生するのは非晶領域での分解で、その生成物の揮化によって相対的な結晶化度が增加する。非晶領域における初期の熱分解反応は、主にグルコシド結合の切断及び脱水で、分子間架橋が形成される。さらに温度が高くなるとセルロースは急激な質量減少を起こし、殆どレボグルコサンで占められる無水グルコースを主体とする大量のタールを生成する。レボグルコサンは熱分解反応ではセルロースのモノマーと解釈され、Fig. 2 - 9 のような生成機構が受け入れられている。グルコシド結合の切断によって末端に無水グルコース単位および非還元性末端基を有する 2 分子が形成される<sup>12)</sup>。セルロースの熱分解機構は、単一の素反応ではなく、グルコシド結合の切断とその後に起きるレボグルコサンの形成という 2 段階の分解機構が提案されている<sup>16)</sup>。

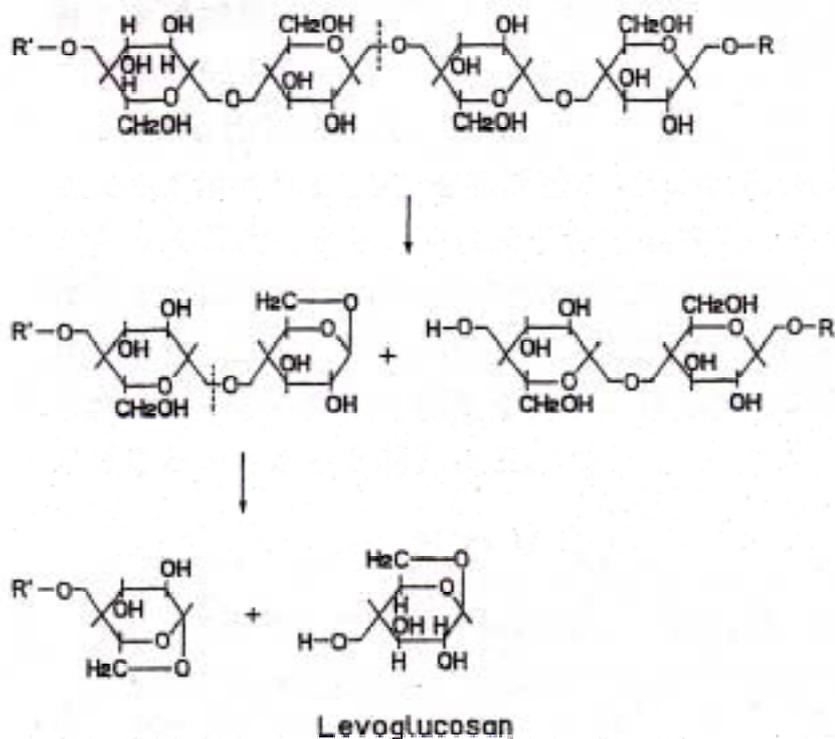


Fig. 2 - 9 Production mechanism of levoglucosan from cellulose pyrolysis

Fig. 2 - 10 にセルロース重量減少の微分曲線を示す。微分曲線の形状は曲線のピークを境に低温側と高温側を比較すると、低温側の方が高温側よりも緩やかである。セルロースの熱分解機構が 2 段階であるなら、この微分曲線を表す実験式も反応初期と反応後期の 2 種類の実験式を合成したもので形成されると考えられる。この微分曲線の単位温度当たりの変化量は、一般的に絶対温度との指数関数の関係にあり、次の関係式で表すことができる。ここで、a は曲線の高さ、b は幅、c はピーク温度、T は絶対温度を表す。

$$f(T) = a * \exp \{ b (T-c)^2 \}$$

そこで、セルロースの反応初期の実験式  $f_1(T)$  と反応後期の実験式  $f_2(T)$  を合成した関数として、微分曲線にフィットした実験式を検討した結果、次の式を得た。

$$\begin{aligned} f(T) &= f_1(T) + f_2(T) \\ &= 0.75 \exp\{-0.00095 (T-613)^2\} + 1.20 \exp\{-0.002 (T-622)^2\} \end{aligned}$$

この実験式から求めた理論曲線と微分曲線を Fig. 2 - 11 に示す。 $f_1(T)$  と  $F_2(T)$  を合成した理論曲線と実測値である微分曲線とがよく一致している。

次に、古紙とセルロースの微分曲線を Fig. 2 - 12 に示す。古紙とセルロースの微分曲線のピーク位置は殆ど同じであるが、古紙の立ち上がり部分にセルロースとは重複しない部分が存在する。この部分は古紙の成分や重量減少の起きる温度域からヘミセルロースの分解によるものと考えられる。そこで、古紙の微分曲線から、立ち上がり部分がフィットするようにセルロースの理論曲線の a の値を変化させて差し引くと、Fig. 2 - 13 の太線の曲線が得られた。この曲線がヘミセルロースの微分曲線の実験式に相当すると考えられる。このヘミセルロースの微分曲線についてもセルロースと同様に 2 つ理論式で構成されていると想定し、この曲線にフィットする実験式を検討した。そして、古紙の重量減少はセルロースとヘミセルロースの重量減少が合成させたものと想定し、次の 2 つの式を得た。

$$\begin{aligned} \text{セルロース: } f(T) &= f_1(T) + f_2(T) \\ &= 0.25 \exp\{-0.00095 (T-613)^2\} + 0.82 \exp\{-0.002 (T-622)^2\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ヘミセルロース: } f(T) &= f_1(T) + f_2(T) \\ &= 0.43 \exp\{-0.00055 (T-590)^2\} + 0.26 \exp\{-0.006 (T-617)^2\} \end{aligned}$$

この 2 つの実験式と合成式の理論曲線、および古紙の微分曲線を Fig. 2 - 14 に示す。セルロースとヘミセルロースの実験式から求めた合成曲線と微分曲線は良く一致して

いる。この重量減少の解析からも古紙の主成分はセルロースとヘミセルロースであることを推定できる。

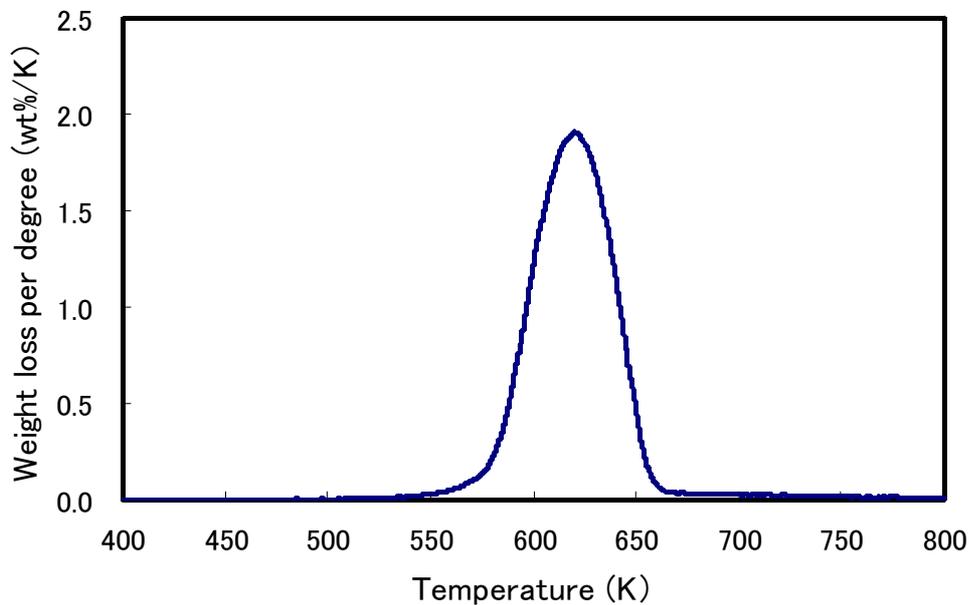


Fig. 2 - 10 Derivative thermo-gravimetric curve of cellulose during carbonization

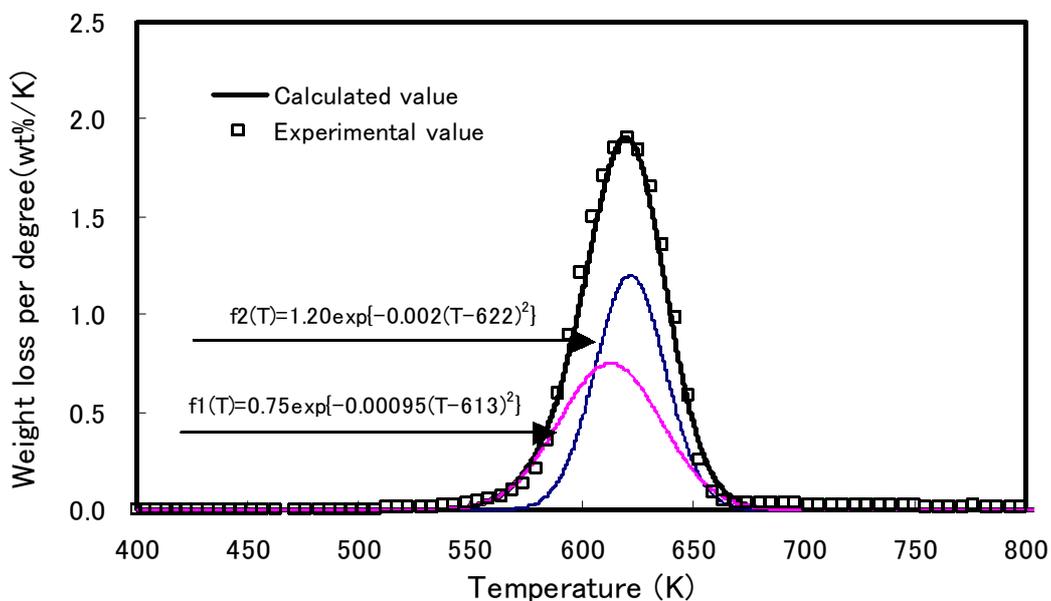
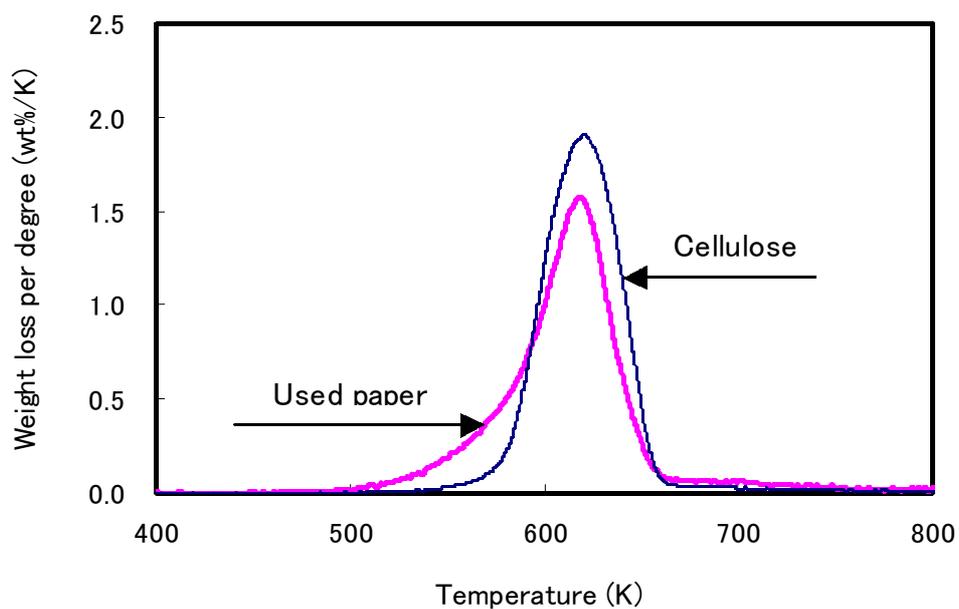
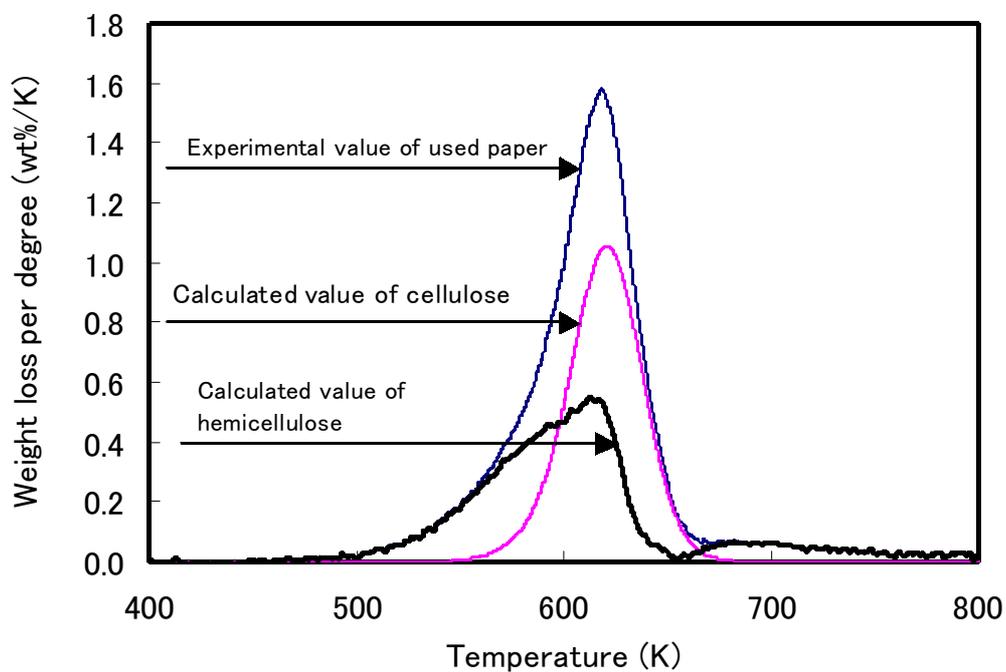


Fig. 2 - 11 Derivative thermo-gravimetric curve of cellulose during carbonization



**Fig. 2 - 12** Derivative thermo-gravimetric curve of used paper and cellulose during carbonization



**Fig. 2 - 13** Derivative thermo-gravimetric curve of used paper during carbonization

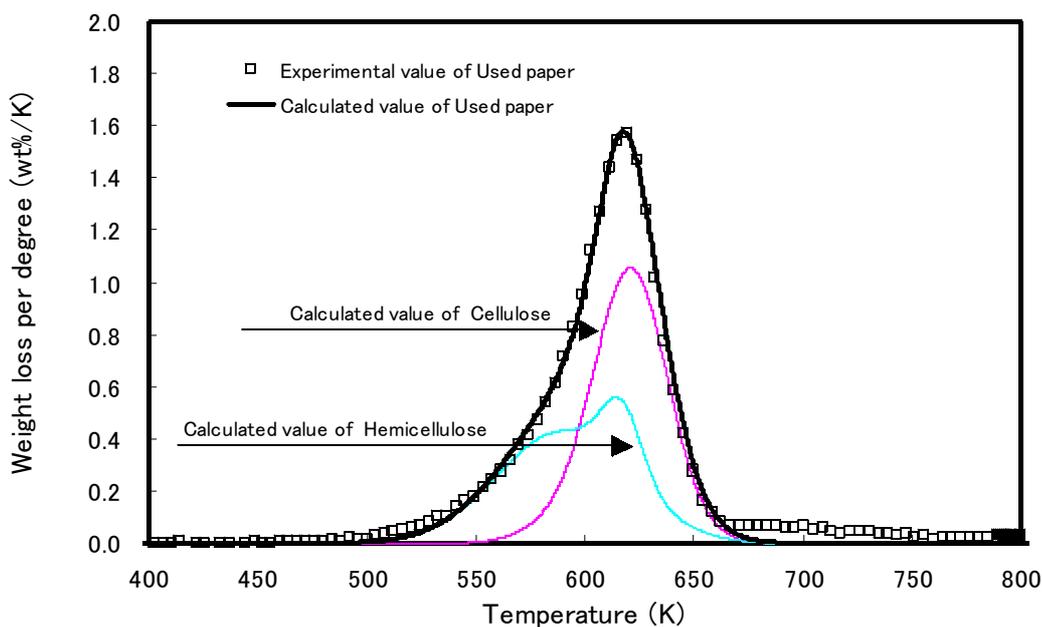


Fig. 2 - 14 Derivative thermo-gravimetric curve of used paper during carbonization

### 2.3.3 炭化過程での収縮

古紙の熱変化に伴う収縮率，および重量変化率の推移を Fig. 2 - 15 に示す。古紙の収縮は 260 付近から緩やかに始まって 310 付近で急激に著しくなり 400 付近からは再び緩やかになった。そして 600 における収縮率は炭化前の約 70 %程度であった。この変化を重量減少と比較すると約 20 程度遅れて始まり，その減少割合は小さかったが，おおむね同じ温度域で起こっているといえる。

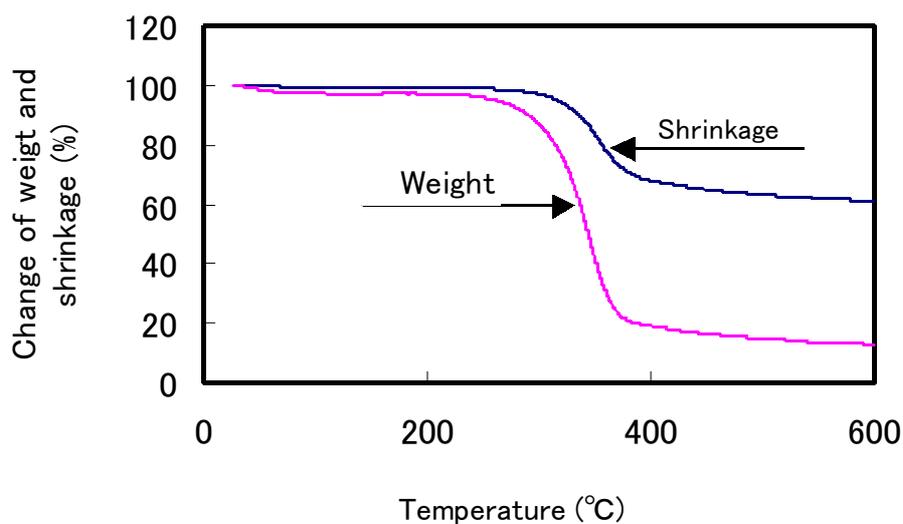
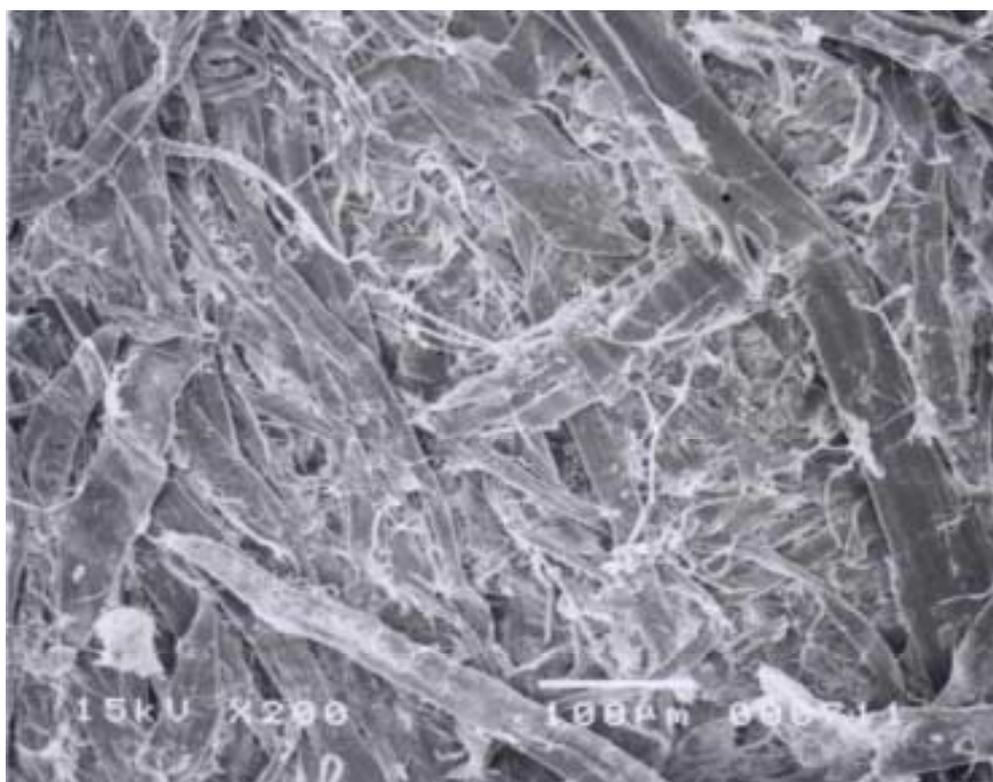


Fig. 2 - 15 Change of weight and shrinkage of used paper during carbonization

#### 2.3.4 電子顕微鏡写真による収縮挙動の観察

古紙炭を電子顕微鏡で観察すると、Fig. 2 - 16 のように大小多数の古紙繊維に由来する炭素が絡み合っ構成されている。炭化温度別に測定した古紙繊維に由来する炭素幅、炭素間幅を Table 2 - 1 に示す。大きな収縮が開始する炭化温度 280 °C における炭素幅は 20.1  $\mu\text{m}$ 、炭素間幅は 13.3  $\mu\text{m}$ 、合計幅は 33.4  $\mu\text{m}$  であった。熱分解が著しくなる 340 °C では、炭素幅は 15.9  $\mu\text{m}$  と 20 % 収縮したのに対して、炭素間幅は 14.9  $\mu\text{m}$  と 12 % 拡大し、合計幅は 30.8  $\mu\text{m}$  で 8 % 収縮した。そして熱分解のほぼ終了する 420 °C では炭素幅は 13.7  $\mu\text{m}$ 、炭素間幅は 11.3  $\mu\text{m}$ 、合計幅は 25  $\mu\text{m}$  となった。収縮の開始する 280 °C を 100 とした時の炭素幅、炭素間幅、合計幅の推移をみると Fig. 2 - 17 のとおりで、炭化温度が上昇すると、炭素幅が収縮することによって、相対的に炭素間幅は拡大し全体的には収縮した。さらに温度が上昇すると、炭素幅、炭素間幅、合計幅とも収縮して、全体としては収縮している。古紙の熱変化に伴う収縮は、立体的に進行しており、平面的な観察である電子顕微鏡写真からは本当の収縮の姿を知ることは難しい。しかしながら、古紙炭の有する大きな空隙は、古紙の繊維に由来する炭素と炭素の間に形成されており、その大きさは紙繊維に由来する炭素が収縮することによって拡大しているといえる。



————— 100  $\mu\text{m}$

Fig. 2 - 16 SEM photograph of charcoal made from used paper

Table 2 - 1 Change of width of carbon and between carbons

Temperature °C	Width of carbon μ m	Width between carbons μ m	Total μ m
280	20.1	13.3	33.4
340	15.9	14.9	30.8
370	13.9	14.6	28.5
420	13.7	11.3	25.0
800	12.9	9.3	22.2

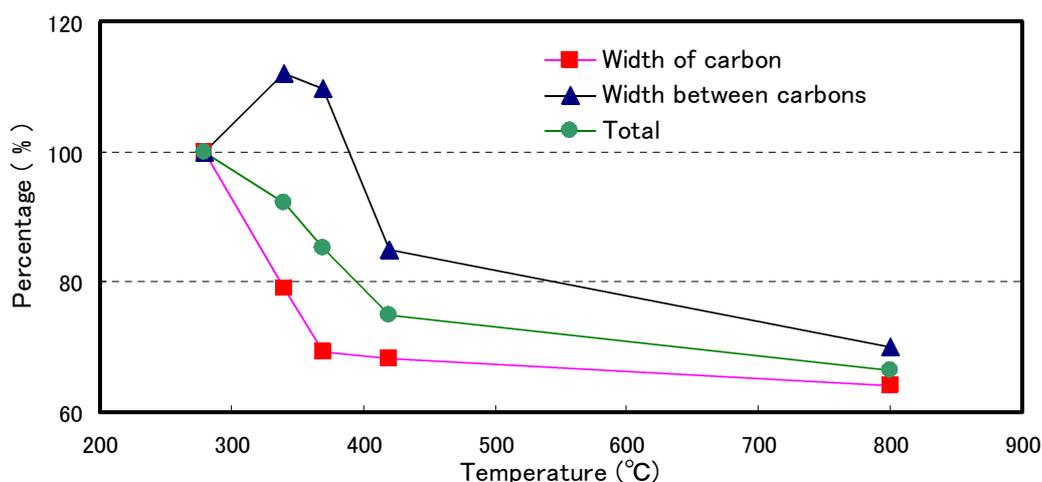


Fig. 2 - 17 Change of width of carbon and between carbons

### 2.3.5 炭化過程での発生ガス

木材が熱分解する過程で発生する煙は、木ガスと空冷または水冷により液化する液体生成物に大別され、液体生成物は木酢液とタールに大別される。また、木ガスの成分は一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、水素、及びエチレン等の低分子炭化水素であることが知られている<sup>15)</sup>。木材などの炭化過程は結合の開裂と、より安定な結合への組み替えであり、具体的には低分子化とともに起こる芳香族化や芳香環の重縮合である<sup>17)</sup>。また、セルロースの加熱による変化は4段階に区分でき、第1段階(150 まで)の吸着水の脱水、第2段階(150 ~ 240 )のセルロース環からの脱水、第3段階(240 ~ 400 )の主鎖、その他のC - O及びC - C結合の熱的なラジカル開裂、第4段階(400 以上)の芳香族化と進んでいく<sup>18)</sup>。

里中<sup>19)</sup>がミズナラを用いて測定した、1100 までの炭化過程で発生した全ガス量の割合は、200 までは1%、200 ~ 300 の間は20%、300 ~ 400 の間は22%、400 ~ 500 の間は10%、500 ~ 600 の間は10%、600 ~ 700 の間は12%、700 ~ 800 の間は9%、800 ~ 900 の間は6%、900 ~ 1000 の間は5%、1000 ~ 1100 の間は5%であった。ガスの組成は、炭化の盛んな300 ~ 500 までは二

酸化炭素が主で二酸化炭素と一酸化炭素が大部分を占める。600 では二酸化炭素は減少し、一酸化炭素が最大となり、水素とメタンの量が増加してくる。700 では水素とメタンが主成分となり全量の 90 %を占めるようになる。以後 1100 まで水素が大部分を占め、メタンは次第に減少してくる。また、一酸化炭素は 1100 まで発生した。1100 までの全ガス量のうち二酸化炭素と水素が各 30 %、一酸化炭素が 26 %、メタンは 13 %であった。

古紙の炭化過程の各温度における排出ガス 1 ml 中に占める発生ガスの種類毎の割合の変化を Fig. 2 - 18 に示す。また、排出ガス 1 ml 中に含まれる発生ガス成分の量と昇温速度 (8 /min), 流出ガス量 (200 ml/min) から、供試した古紙試料 5 g から発生した各温度域 (100 の上昇) でのガス量を、次式により算出すると、Table 2 - 2 のとおりであった。

$$V=(v_1+v_2)/2 \times 100/8 \times 200$$

V : 100 の上昇過程で発生するガス量 (ml)

v<sub>1</sub>,v<sub>2</sub> : 連続する 100 ごとの炭化温度での 1ml 当たりガス発生量(ml)

昇温速度 8 /min, 1 分間のガス流量 200 ml/min とする。

総発生ガス量は 602.8 ml で、ミズナラ 4.27g から 800 までの炭化で発生した積算ガス量 855 ml と比較すると 70 %程度であった。炭化温度別の各発生ガスの排出ガス 1 ml に占める割合は、300 では二酸化炭素だけで 1 %であった。400 ではガス量は増加し、二酸化炭素 4.2 %、一酸化炭素 2.5 %、メタン 0.2 %、水素 0.1 %となった。500 になると二酸化炭素は 0.7 %、一酸化炭素は 1.5 %まで減少、代わって水素(0.2 %)とメタン(0.8 %)が増加した。600 では水素が 1.5 %と増加し、一酸化炭素は 1.3 %と微減、メタンは 1 %に増加した。700 以降は一酸化炭素。二酸化炭素、メタンは減少ないし横ばいであったが、水素だけは増加を続けた。800 までに発生した 4 成分のガス量の内訳は、一酸化炭素 28 %、二酸化炭素 27 %、メタン 10 %、水素 35 %であり、ミズナラのそれとほぼ同程度であった。また、炭化温度域別に見ると、300 までに全量の 2 %、300 ~ 400 の間に 16 %、400 ~ 500 の間に 21 %、500 ~ 600 の間に 15 %、600 ~ 700 の間に 20 %、700 ~ 800 の間には 26 %が発生した。古紙は、その原材料が木材であり、木材の主成分がセルロースであることから、木材やセルロースの炭化過程と同様のガスが発生することが予想される。ミズナラの炭化過程における発生ガスの変化と比較すると、水素の発生挙動が異なるものの、他のガス成分については、類似した発生挙動を示した。

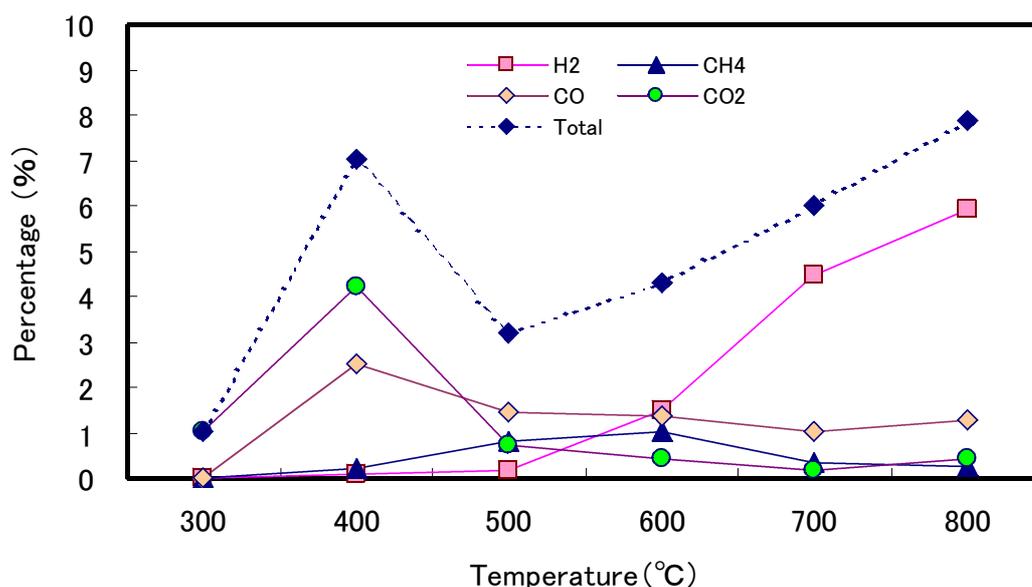


Fig. 2 - 18 Change of components of generated gas during carbonization process of used paper

Table 2 - 2 Amount of components of generated gas during carbonization process of used paper ( ml/ 5g )

	200-300°C	300-400°C	400-500°C	500-600°C	600-700°C	700-800°C	Total
H <sub>2</sub>		0.9	2.8	19.5	69.7	117.0	209.8
CH <sub>4</sub>		2.7	12.6	22.1	16.2	6.8	60.5
CO		31.1	48.6	33.3	27.9	26.3	167.2
CO <sub>2</sub>	12.6	64.7	60.7	13.6	7.1	6.5	165.3
Total	12.6	99.4	124.8	88.5	120.9	156.6	602.8

## 2.4 結言

古紙の加熱による炭化過程の挙動について試験した結果、次の知見を得た。

1. 古紙の重量減少は 200 付近から始まり 280 付近で急激に著しくなり、380 付近から再び穏やかになった。主な重量減少は 400 までには完了し、600 までの加熱で加熱前の約 15 %に重量減少した。
2. 昇温速度 5 ~ 20 /min の間では、重量減少の挙動に及ぼす影響は小さかった。
3. 熱分解の微分曲線の解析から、古紙の主成分はセルロースとヘミセルロースであることを推定できた。
4. 古紙の収縮は、重量減少よりも約 20 高い温度域から始まった。
5. 収縮の挙動は、紙の繊維が収縮することにより、相対的に繊維間が拡大した。全

体の形状は徐々に収縮し，600 の温度域で加熱前の 70 %となった。

6．炭化過程での主要な発生ガスは，一酸化炭素，二酸化炭素，メタン，水素であった。

#### 参考文献

- 1)王子製紙株式会社：紙・パルプの実際知識(第5版),東洋経済新報社,57,(1993)
- 2)出井利長,木材科学講座4化学,海青社,15-19,(1993)
- 3)上原徹:木材科学講座4化学,海青社,38-46,(1993)
- 4)藤田稔:木材科学講座2組織と材質,海青社,90,(1994)
- 5)山口彰:木材科学講座4化学,海青社,47-52,(1993)
- 6)E.スヨストローム:木材化学 基礎と応用,講談社,61,(1983)
- 7)善本知孝:木材利用の化学,共立出版株式会社,5,(1983)
- 8)谷田貝光克:木酢液の不思議,林業改良普及双書,144-145,(1996)
- 9)王子製紙株式会社:紙・パルプの実際知識(第5版),東洋経済新報社,21-25,(1993)
- 10)王子製紙株式会社:紙・パルプの実際知識(第5版),東洋経済新報社,92,(1993)
- 11)栗山旭:林業試験場研究報告,304,7-76,(1979)
- 12)平田利美:木材学会誌,41(10),879-885,(1995)
- 13)河本晴雄,坂志朗:第50回日本木材学会大会研究発表要旨集,507,(2000)
- 14)村上勝,河本晴雄,坂志朗:第48回日本木材学会大会研究発表要旨集,491,(1998)
- 15)谷田貝光克,山家義人,雲林院源治:簡易炭化法と炭化生成物の新しい利用:林業科学技術振興所,43,(1991)
- 16)Pronoy K. Ghattejee and Carl M. Conrad:Textile Research Journal,36(6),487-494,(1966)
- 17)大谷杉郎,真田雄三:炭素化学の基礎,才-ム社,1,(1980)
- 18)大谷杉郎,真田雄三:炭素化学の基礎,才-ム社,120,(1980)
- 19)里中聖一:北海道大学農学部演習林報告,22(2),610-814,(1963)

### 第3章 古紙炭の特性

#### 3.1 緒言

古紙を不活性雰囲気中で加熱していくと、古紙の主成分であるセルロースなどが熱分解し、重量減少や収縮を生じ、その成分にも変化が生じる。Fig. 3 - 1 にスギとセルロースの昇温過程における van Krevelen のコールバンドを示す<sup>1)</sup>。この図から炭化温度の上昇に伴い、炭素に対する水素と酸素の割合は小さくなり、炭素の含有率が高くなることが判る。

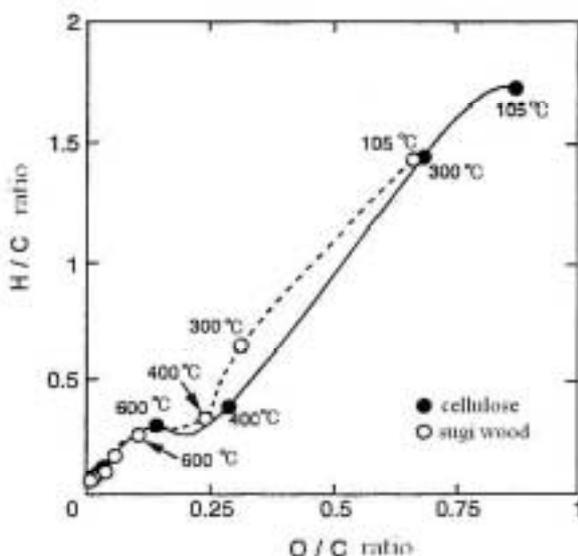


Fig. 3 - 1 Krevelen diagram for carbonized materials.

The plots in this diagram show the change of elements during carbonization

一般に、木材を不活性雰囲気中で加熱すると、温度の上昇に伴って重量減少や収縮、炭素含有率の増加が起きるとともに、その温度特有の特性を示すようになる。炭化温度の違いによる木炭の主な特性は、気孔量・内部比表面積、電気特性、酸・塩基性などである。木炭の内部比表面積は、炭化温度の上昇に伴って増加し 1000 前後でピークを迎える。さらに炭化温度が上昇すると生成自由エネルギーが低くなる芳香族化、中でも安定な縮合多環分子を生成する新しい結合が生じ、全体が稠密化することにより比表面積は減少する。電気特性は、炭化温度 600 までは絶縁性を示し、600 ~ 700 では芳香族多環化合物の重縮合反応とそれによって生成する層状構造間の架橋が進み、半導性に転じ、800 を越えると導電性を示すようになる。また、500 以下程度の低温度域で炭化した木炭表面にはカルボキシル基などの酸性基が多く存在し酸性を示すのに対して、600 程度以上の高温域で炭化した木炭は酸性基が減少するとともに微量成分のアルカリ金属やアルカリ土類金属の遊離もあって塩基性を示すよう

になる<sup>2)</sup>。

古紙炭で担子菌の菌糸を培養する場合、菌糸の生長や増殖を支配する古紙炭の特性は、菌糸が進入・増殖するための空隙量や気孔径などの物性、菌糸との親和性である。そこで、担子菌類の菌糸の生育に関与する古紙炭の特性を解明するため、気孔量等の物理特性や pH などの化学特性について試験した。

## 3.2 試験方法

### 3.2.1 古紙の炭化

家庭用ミキサー（容量 0.8L）に古新聞紙約 20g と水約 500 ml を入れて、約 30 秒間粉砕した。粉砕したスラリー状の古紙をザルに取り、水分を取り除いた後、円筒形の金型（直径 20 mm）に充填し、油圧式プレス機で約 200 kgf の圧力を加えて、長さ約 30 mm、直径約 20 mm の円筒形の試料を作製した。試料は 105℃ で 48 時間乾燥させた後、重量、直径、長さを測定した。そして、シリコニット電気炉（シリコニット高熱工業株式会社、炉内径 40 mm、長さ 1000 mm）を用いて窒素ガスの流入による不活性雰囲気下、昇温速度 10℃/min、目的温度での保持時間 60 分間で炭化した。自然冷却後、炉内から取り出し、直ちに炭化後の重量、直径、長さを測定した。その重量と容積から古紙炭の嵩密度（開気孔と閉気孔との両者を含んだ単位体積当たりの重量（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ）<sup>3)</sup>）を算出した。

また、炭化前後の嵩密度の変化と添加物の物性に与える効果について検討するため、古紙及び籾殻とビール粕を混ぜたものを、機械的な圧力は加えずに、直径 70 mm、長さ 100 mm の塩ビパイプに詰め、ルツボ型電気炉（増田理化工業株式会社、炉内径 400 mm、高さ 500 mm）を用いて上記と同様の方法で炭化した。

### 3.2.2 古紙炭の収炭率

シリコニット電気炉で炭化した古紙炭の炭化前後の重量から算出した。

### 3.2.3 古紙炭の有する空隙（気孔）量と細孔分布及び内部比表面積

古紙炭の構造は Fig. 2 - 16 に示す走査型電子顕微鏡写真のように、紙の繊維に由来する炭素が複雑に絡み合っていて形成されている。そして、この繊維に由来する炭素と炭素の間に、加熱変化に伴って炭素の収縮による空隙が形成される。また、炭素には Fig. 3 - 2 ように 25 nm 以上のマクロ孔から 0.4 nm 以下のサブミクロ孔までの細孔が広範囲にわたって分布している<sup>4)</sup>。一方、IUPAC（International Union of Pure and Applied Chemistry）の分類では、気体吸着機構の違いから、細孔径 50 nm 以上の細孔をマクロ孔、2 ~ 50 nm の細孔をメソ孔、2 nm 以下の細孔をミクロ孔と定義している<sup>5)</sup>。このように気孔の分類の定義は様々であるが、ここでは便宜上、炭素上に形成されるものを気孔又はミクロ気孔、炭素間に形成されるものを空隙とよぶこととする。

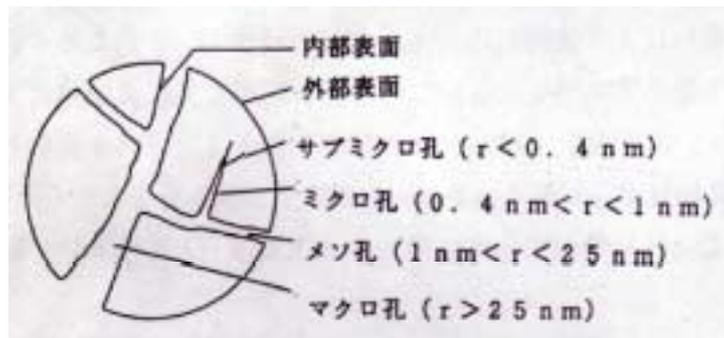


Fig. 3 - 2 Schematic presentation of pores <sup>4)</sup>

繊維に由来する細孔半径が 1 nm 程度以上の炭素間の空隙と炭素自身が有する気孔について、水銀ポロシメーター PASCAL140・440 (Thermo Quest 社) で、水銀圧入法により空隙 (気孔) 量と細孔分布を測定した。測定は炭化後、デシケーター内で吸引・真空保存しておいた古紙炭の薄片をディラトメーターに入れ、水銀の圧入により最大 200 kPa で、さらにオイルで圧入することにより最大 400 MPa での水銀の浸入量から測定した。細孔半径は、サンプルを水銀中に浸した状態で圧力を負荷したとき時、サンプルの細孔に水銀が浸入すると、細孔半径と水銀の圧力には次の関係が成立することから算出された。このため、炭素間の空隙は連続した空間であるが、孔とみなして算出されている。

$$p \cdot r = 2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta$$

$r$  : 細孔半径,  $p$  : 絶対圧力,  $\gamma$  : 水銀の表面張力 ( = 480 dyne/cm )

$\theta$  : 水銀の接触角 ( = 141.3 ° )

炭の細孔径 0.1  $\mu\text{m}$  以下のマイクロ気孔については内部比表面積を比表面積測定装置 NOVA1200 (ユアサイオニクス社) を用いて測定した。60 メッシュ以下に粉碎した試料約 0.2 g をセルに入れ 300  $^\circ\text{C}$  で 1 時間真空脱気した後、液体窒素温度 (-196  $^\circ\text{C}$ ) における、相対圧力 0.1, 0.2, 0.3 での窒素ガスの吸着量から、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 3 点法 <sup>6)</sup> により炭化温度別の内部比表面積を、また吸着等温線から BJH 法により細孔分布を求めた。

水銀ポロシメーターで測定できないような大きなサンプルの空隙量をゲーリュサック型比重瓶を用いて測定した。「比重瓶」、「比重瓶と古紙炭」、「比重瓶と古紙炭と蒸留水」、「比重瓶と蒸留水」のそれぞれの重量から古紙炭の嵩比重を求めた。次に、加熱して古紙炭中の気泡を除去した重量を測定し、真比重を測定した。また、除去し

た気泡の量を古紙炭内の空隙量とみなした。なお，対照としてスギと広葉樹の炭についても測定した。

### 3.2.4 pH

pH は日本工業規格 JIS K 1474 に準じて測定した<sup>7)</sup>。60 メッシュ以下に粉碎した乾燥粉末試料 1.0g を 200 ml 三角フラスコに入れ，蒸留水 100 ml を加えて沸騰が続くように 5 分間加熱し，冷却後，攪拌して懸濁液を DIGITAL pH METER HM-60V (東亜電波工業株式会社) で測定した。

### 3.2.5 灰分

古紙炭を白金るつぼに入れ，マッフル炉を用いて 1000 ℃，1 時間で灰化した。冷却後，灰分を 0.4g 分取し，ホウ酸リチウムを溶材としてガラスビードを作成し，蛍光 X 線分析装置 (3270 型，株式会社リガク) で主な成分を分析した。

### 3.2.6 NaOH, HCl 吸着量

古紙炭の NaOH, HCl 吸着量を甲斐らが行った方法に準じて測定した<sup>8)</sup>。60 メッシュ以下に篩い分けした乾燥試料 0.2g に 0.02N-HCl, あるいは 0.02N-NaOH を 25 ml 加え，200 rpm で 24 時間振とう後，ろ液 8 ml を採取し，フェノールフタレインまたはメチルオレンジを指示薬として 0.02N-NaOH あるいは 0.02N-HCl で滴定して吸着量を算定した。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 収炭率

炭化前後の重量減少量から求めた古紙炭の収炭率を Fig. 3 - 3 に示す。300 ℃での収炭率は 45 % 程度であったが，600 ℃にかけて大きな減少があり，800 ℃以上では約 23 % でほとんど変化しなかった。古紙の収炭率を，甲斐らがスギとヒノキで測定した収炭率<sup>8)</sup>と比較すると，500 ℃以上では同程度であったが，300 ℃から 400 ℃ではスギよりも 15 %，ヒノキよりも 5 % 程度小さい値を示した。このことから古紙は木材よりも低温度域での熱分解の進行が大きいと考えられる。また，古紙の主成分であるセルロース，ヘミセルロースが活発に熱分解する温度域は，それぞれ 260 ~ 380 ℃，200 ~ 300 ℃程度であったことから，300 ℃までの重量減少は主にセルロースとヘミセルロースの熱分解，300 ℃以上の重量減少はセルロースの熱分解に起因すると考えられる。示差熱天秤で測定した微量試料において，活発な熱分解がほぼ 400 ℃で終了していることを考えると，理論的には 400 ℃の炭化温度で主な重量減少は完了するものと考えられる。しかしながら，実際の古紙試料の炭化過程では，比較的試料が大きく，炉内の雰囲気温度が上昇しても，試料全体が均一に温度上昇しているとは限らな

い。収炭率の変化から、炉内の雰囲気温度 600 程度までの温度域で試料の外側から内側にかけて熱分解が進行していき、主な熱分解が完了したものと考えられる。このことは、古紙が炭としての特性を有するためには、炭化が概ね完了する温度域である 400 での保持時間を十分にとるか、または、試料内部まで 400 に達するように炉内温度を上昇させる必要があるといえる。

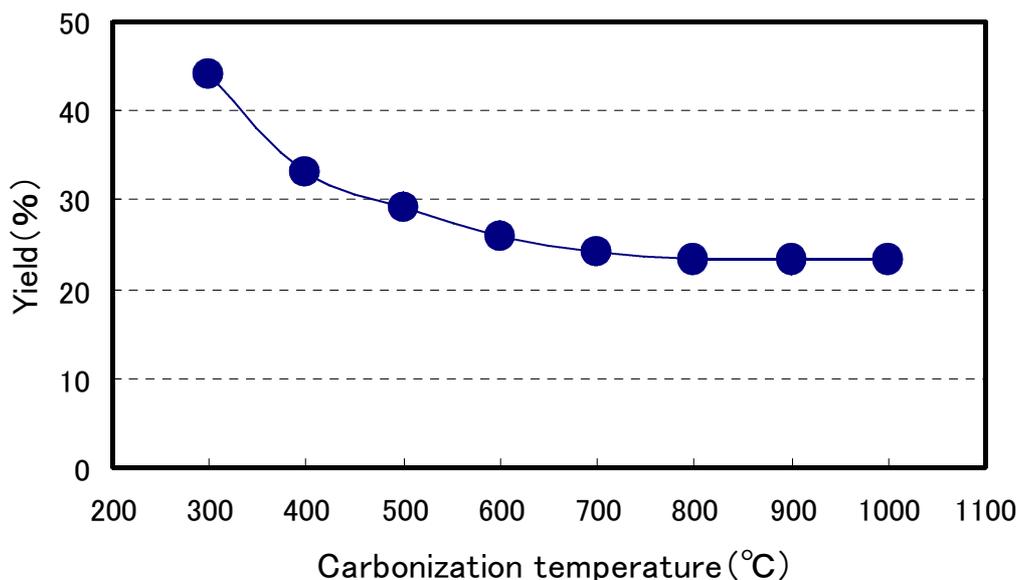


Fig. 3 - 3 Yield of charcoal carbonized at various temperatures

### 3.3.2 気孔

#### 3.3.2.1 炭素間の空隙

重量減少の著しい温度域である 260 から 400 までは 20 毎、600 以上は 200 毎の温度で炭化した炭の水銀ポロシメーターで測定した直径 1 μm 以上の空隙（気孔）量と気孔径を Fig. 3 - 4 ~ 5 に示す。空隙（気孔）量は 260 では 1,500 mm<sup>3</sup>/g 程度であったが、360 では 3,200 mm<sup>3</sup>/g まで急増した。そして、600 でピークとなり（3,800 mm<sup>3</sup>/g）、再び微減した。この空隙（気孔）量の変化の様子は加熱変化による熱分解に伴って急激に生じる重量減少や収縮と類似した挙動を示した。また、気孔径もほぼ同様の挙動を示した。

古紙炭（嵩密度：0.15）とスギ炭の気孔分布を Fig. 3 - 6 に示す。古紙炭の気孔分布は 1 μm 未満は 676 mm<sup>3</sup>/g（全体の 13%）、1 ~ 10 μm は 1,147 mm<sup>3</sup>/g（23%）、10 ~ 1,000 μm は 3,197 mm<sup>3</sup>/g（63%）、1,000 ~ 10,000 μm は 51 mm<sup>3</sup>/g（1%）で、全空隙（気孔）量は 5,070 mm<sup>3</sup>/g で 87% が 1 μm よりも大きな空隙（気孔）である。これに対して、スギ炭の気孔分布は 1 μm 未満は 167 mm<sup>3</sup>/g、1 ~ 10 μm は 512

mm<sup>3</sup>/g, 10 ~ 10,000 μ m は 693 mm<sup>3</sup>/g で, 全気孔量は 1,373 mm<sup>3</sup>/g と古紙炭の 3 分の 1 以下である。スギ炭は, 木炭の中では気孔量が多い種類の一つであり, 木炭と比較すると, 古紙炭には大量の空隙 (気孔) が存在することが判る。また, 菌類の菌糸の大きさは数ミクロンであり, 古紙炭は菌糸が生長できる大きさの空隙を有しているといえる。

古紙炭に存在する繊維に由来する炭素間に形成される空隙と炭素自身に形成される気孔は, 炭素の大きさから概ね 1 μ m を境に区分けすることができる。炭化温度の上昇に伴うこの 2 つの空隙 (気孔) 量の変化を Fig. 3-7 に示す。炭化温度の上昇に伴って, 炭素自身に形成される気孔量は 260 °C では 90 mm<sup>3</sup>/g のものが 400 °C では 280 mm<sup>3</sup>/g まで増加し, 600 °C でピーク (380 mm<sup>3</sup>/g) となり再び減少した。この間の増加幅は 300 mm<sup>3</sup>/g 足らずで増加量は小さい。一方, 炭素間の空隙は 260 °C では 1,400 mm<sup>3</sup>/g のものが 360 °C では 3,000 mm<sup>3</sup>/g まで急増し, 600 °C でピーク (3,400 mm<sup>3</sup>/g) となり, その後は微減した。この間の増加幅は 2,000 mm<sup>3</sup>/g と大きい。このように重量減少や収縮の生じる温度域で空隙量が増加することは, 電子顕微鏡写真の観察による古紙炭を形成する炭素と炭素間の収縮・拡大の状況と一致する。また, 古紙炭の空隙 (気孔) 量は, 炭素自身に形成される気孔量の影響は小さく, 炭素間に形成される空隙量に支配されるといえる。

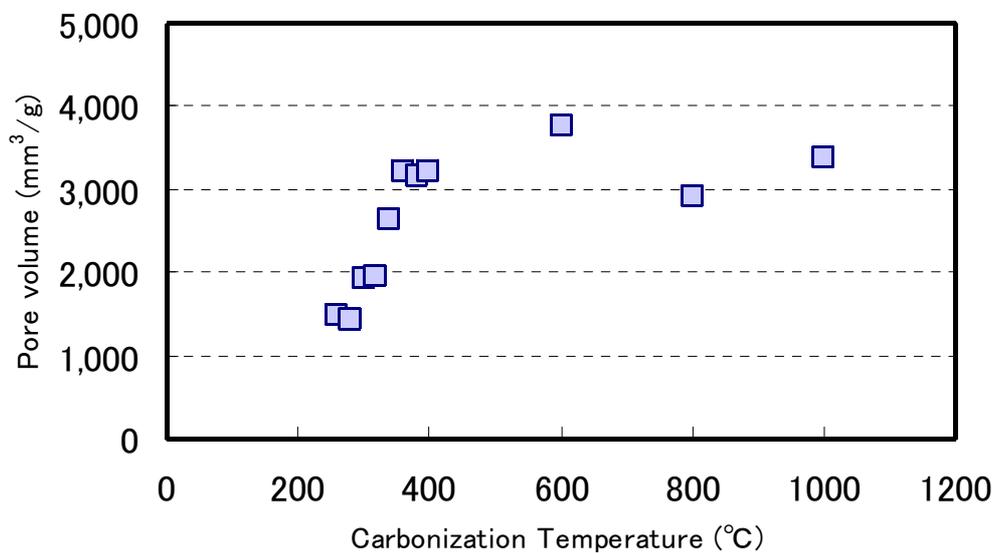


Fig. 3 - 4 Pore volume at various carbonization temperature ( )

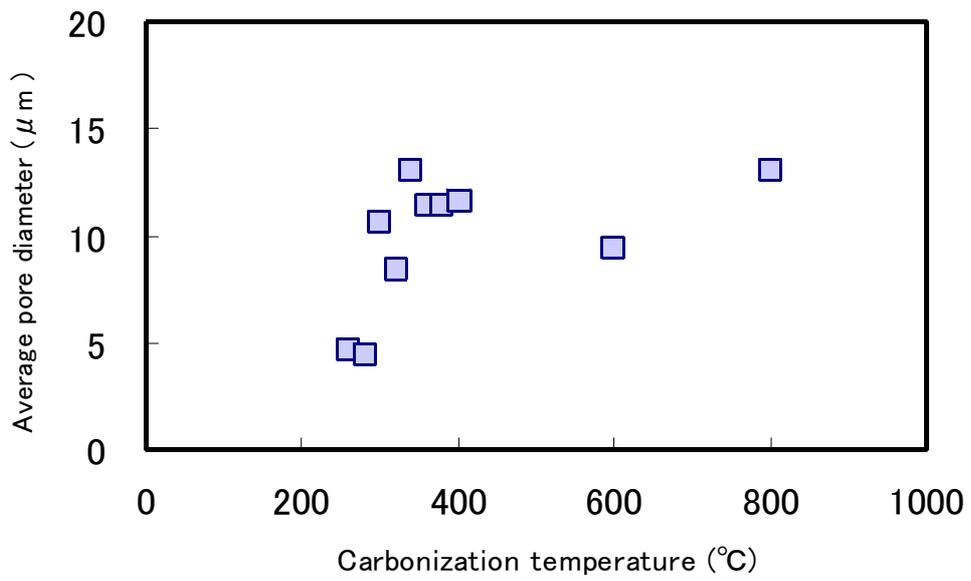


Fig. 3 - 5 Average pore diameter at various carbonization temperatures

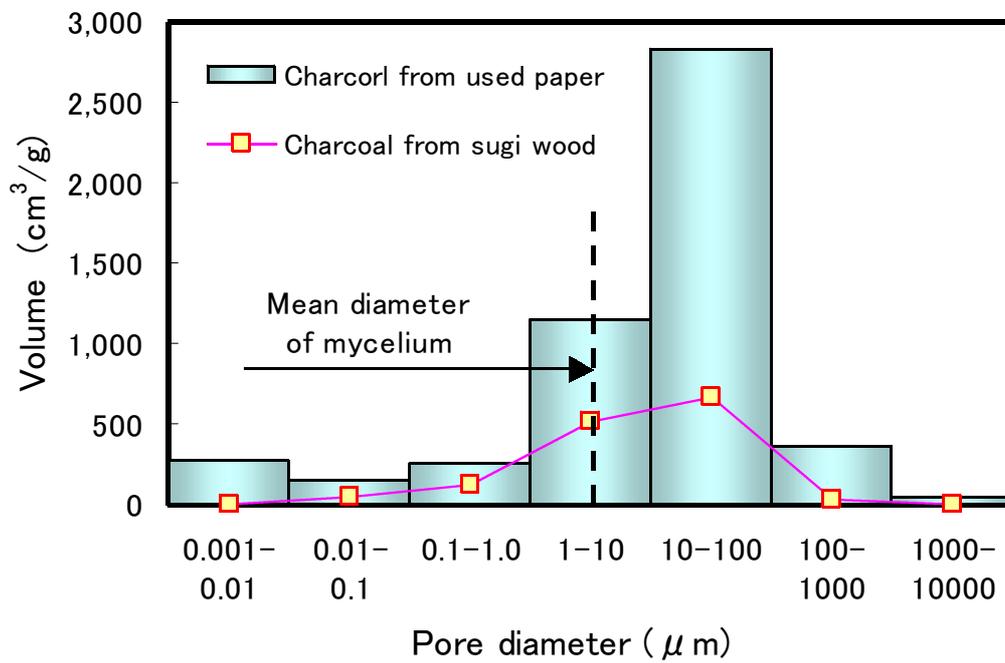


Fig. 3 - 6 Pore diameter distribution of charcoal from used paper and sugi wood

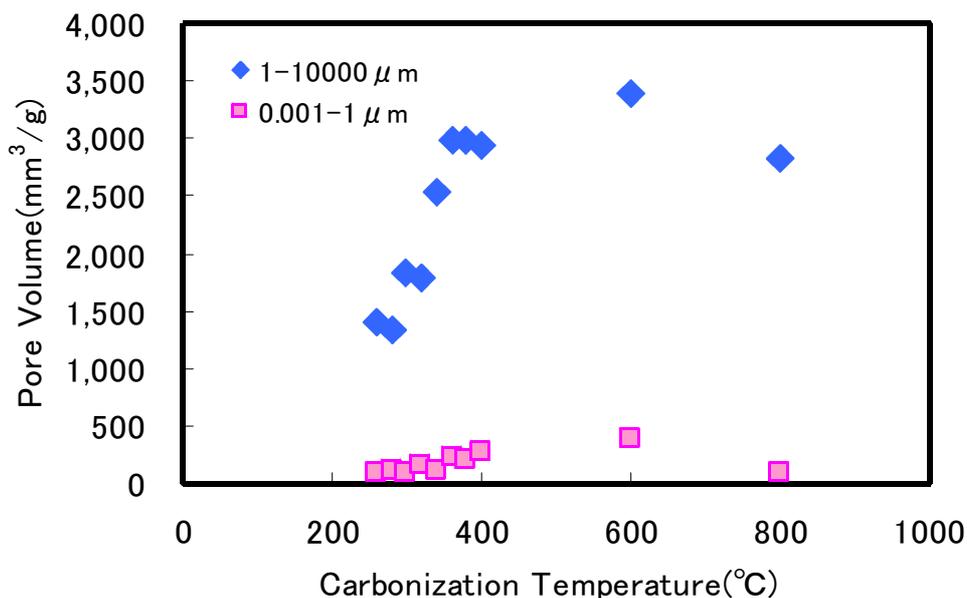


Fig. 3 - 7 Volume change of small and large pores during carbonization

比重瓶で測定した真比重や空隙量等の値を Table 3 - 1 に示す。真比重の値は 1.13 ~ 1.40g/cm<sup>3</sup> で炭の原材料の違いによる差は小さかったが，古紙炭の嵩比重は 0.14g/cm<sup>3</sup> でスギ炭の半分以下，広葉樹炭の 3 分の 1 以下であり，空隙量は 6,200 mm<sup>3</sup>/g でスギ炭の 2.5 倍，広葉樹炭の 5 倍以上を有した。水銀ポロシメーターで測定した古紙炭の空隙量は 3,800 mm<sup>3</sup>/g であり，比重瓶で測定した値は，この 1.6 倍の量を有した。水銀ポロシメーターでは少量のサンプルで測定するため，実際の古紙炭には水銀ポロシメーターでは測定できないような大きな空隙を炭素間に有していると考えられる。

Table 3 - 1 Density and pore volume of charcoal

Material	Bulk density g/cm <sup>3</sup>	Real density g/cm <sup>3</sup>	Pore volume mm <sup>3</sup> /g	Pore ratio %	Carbonization temperature °C
Used paper	0.14	1.13	6,200	87	600
Sugi wood	0.31	1.40	2,500	78	600
Hardwood	0.50	1.31	1,200	62	-

### 3.3.2.2 炭素上のミクロ気孔

BET法で測定した、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の気孔の内部表面積を Fig. 3 - 8 に示す。500 までは小さな値を示したが、600 で急増し 900 まで横ばいから減少、そして 1,000 で再び急減した。このことから古紙炭に存在するミクロ気孔は 500 から 600 の変化の過程で形成されていると考えられる。炭化温度 700 と 1000 の細孔分布を Fig. 3 - 9 に示す。10 nm 以上の大きさの細孔分布は殆ど同じであるが、2 nm 未満の細孔を比較すると 700 では  $0.9\ \text{ml/g}$  であるのに対して、1000 では  $0.2\ \text{ml/g}$  と 20 % 近くまで減少している。このことは炭化温度の上昇に伴う熱収縮によって、2 nm 未満のミクロ気孔の大部分が潰されてしまったことによると考えられる。ミクロ気孔は、菌類が生長過程で発生する有害なガスや酸などの代謝物を吸着して、菌糸の生長を促す働きもあり<sup>9)</sup>、広い表面積を有することも重要である。

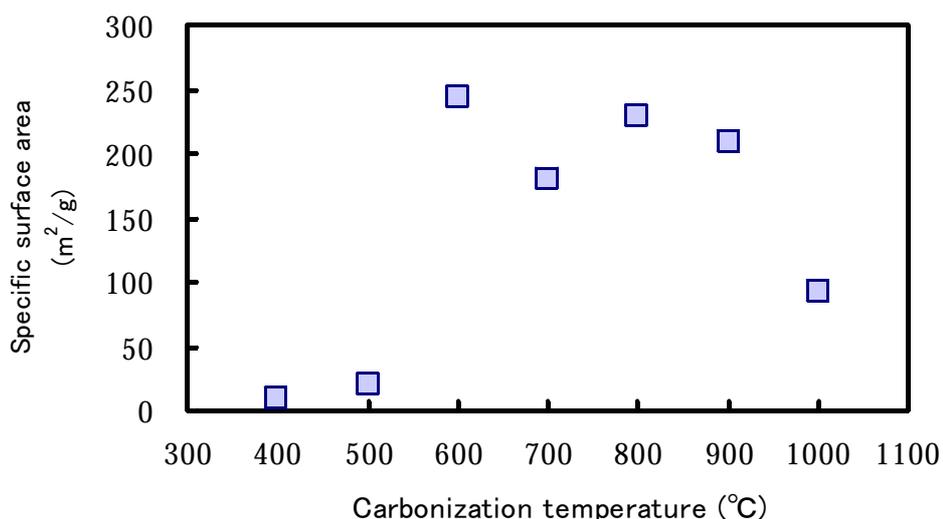


Fig. 3 - 8 Specific surface area at various carbonization temperatures

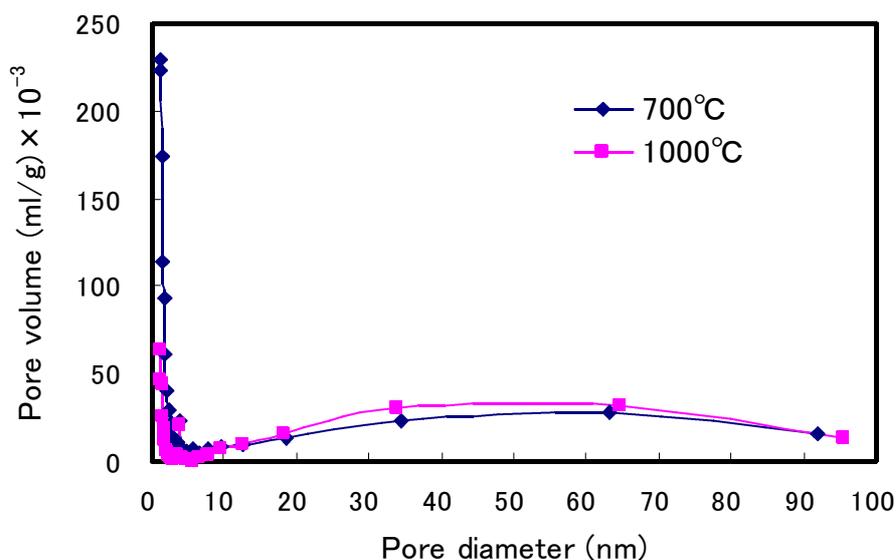


Fig. 3 - 9 Pore size distribution at carbonization temperatures 700 , 1000

### 3.3.2.3 嵩密度と空隙（気孔）量

成型圧を変化させて成型した試料を 800 で炭化した古紙炭の嵩密度と気孔量の関係を Fig. 3 - 10 に示す。嵩密度の上昇に伴い総空隙（気孔）量は減少した。空隙（気孔）量を炭素間に形成された空隙と炭素自身に形成された気孔に分けると、1 μ m 以下の炭素自身に形成される気孔量は、嵩密度約 0.1 ~ 0.6g/cm<sup>3</sup>の間では、680 mm<sup>3</sup>/g から 320 mm<sup>3</sup>/g とその変化は小さかった。一方、炭素間にできる空隙は同じ嵩密度の変化に対して、4,400 mm<sup>3</sup>/g から 500 mm<sup>3</sup>/g と大きく変化した。嵩密度が 0.6 程度までであれば、古紙の成型時に成型圧を変えることによって変化するの、炭素間の空隙だけであり、炭素自身に形成される気孔にはあまり影響を与えないといえる。

また、嵩密度と平均気孔径の関係は Fig. 3 - 11 のとおりで嵩密度 0.2g/cm<sup>3</sup> の時は 13 μ m 程度だったものが、嵩密度の増加に伴い、嵩密度 0.6g/cm<sup>3</sup> では 1 μ m 以下にまで小さくなった。

### 3.3.3 炭化前後の嵩密度

炭化の前後での嵩密度の変化を Fig. 3 - 12 に示す。古紙成型時の嵩密度 0.15 ~ 0.25g/cm<sup>3</sup> に対する炭化後の嵩密度は 0.08 ~ 0.13g/cm<sup>3</sup> で、その相関係数は 0.92 と炭化前の嵩密度が小さいと炭化後の嵩密度も小さくなった。この関係から炭化後の嵩密度は炭化前のものの約半分程度になるといえる。また、古紙の成型時に初穀 20 %、ビール粕 50 %を加えた場合の炭化前後の嵩密度の変化を Fig. 3 - 13 に示す。古紙に対する添加割合が増加するほど、炭化後の嵩密度の低下率が高かった。

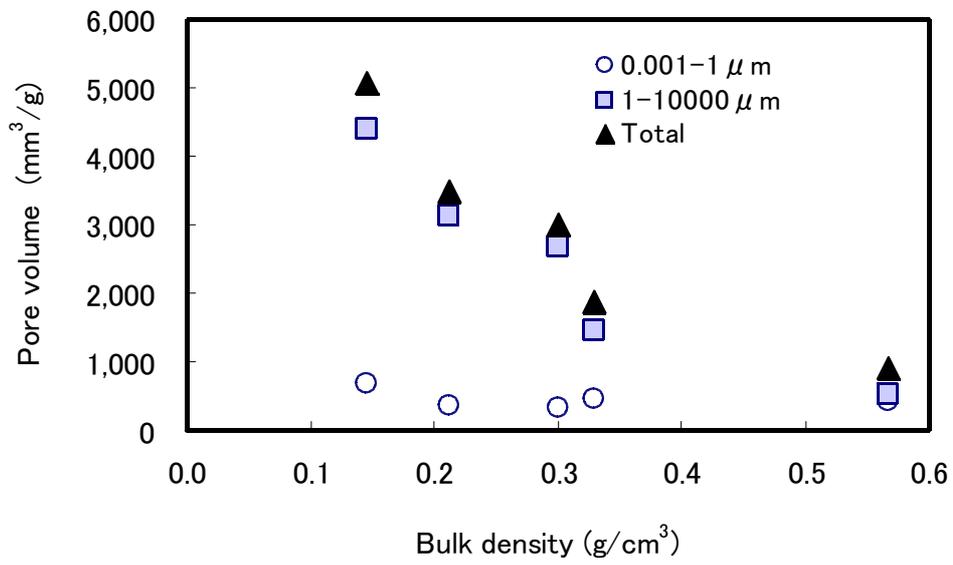


Fig. 3 - 10 Relationship between bulk density and pore volume

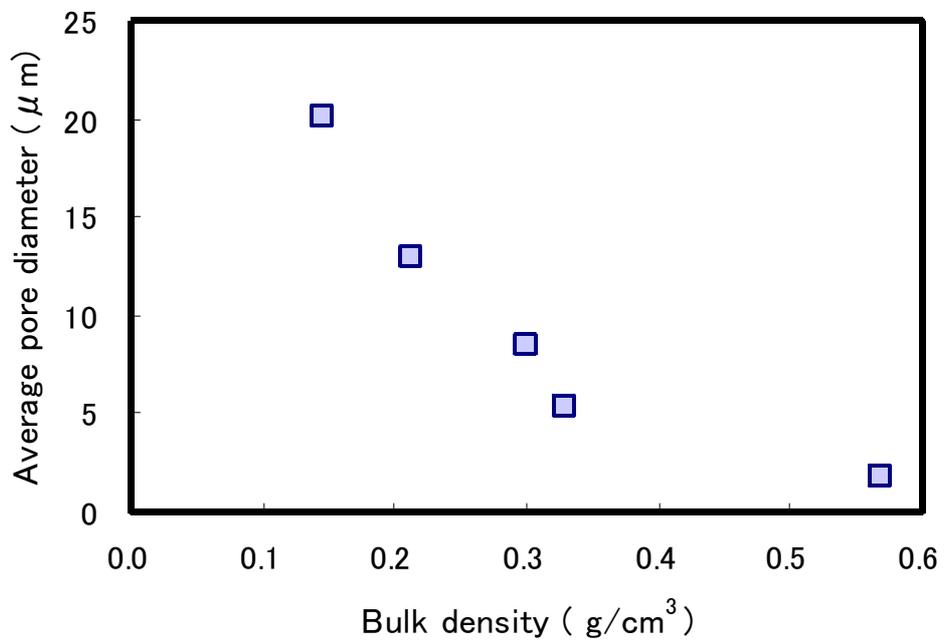


Fig. 3 - 11 Relationship between bulk density and average pore diameter

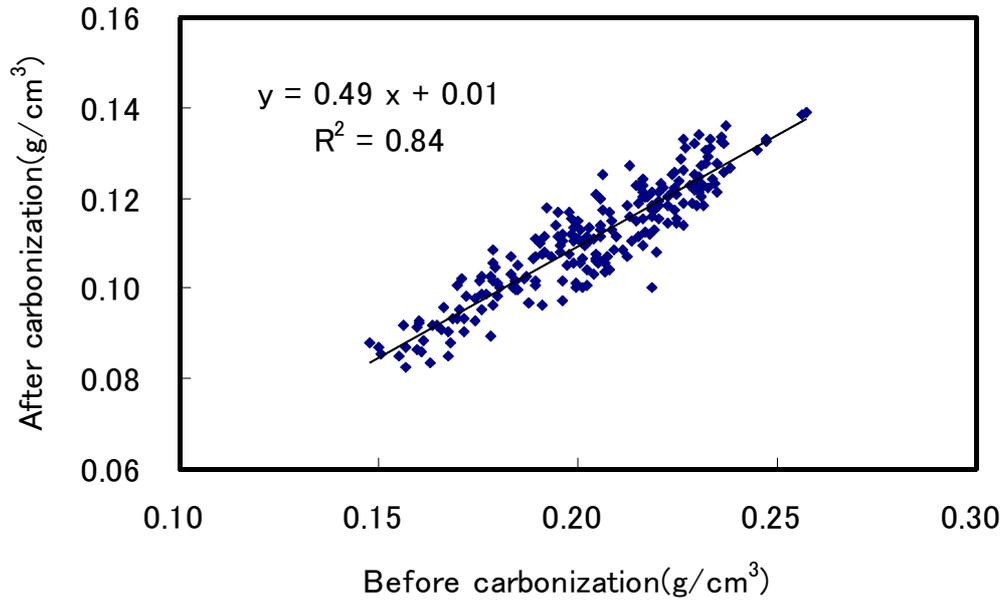


Fig. 3 - 12 Change of bulk density before and after carbonization

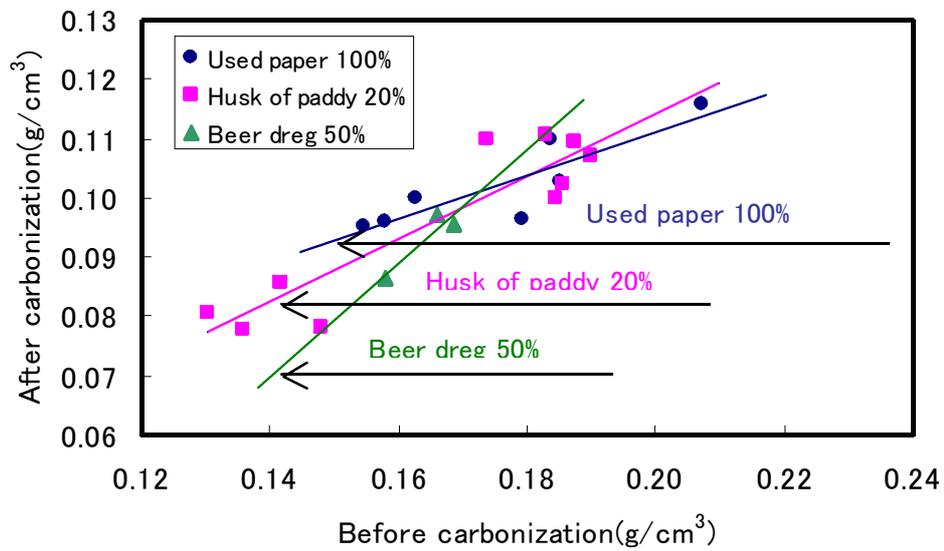


Fig. 3 - 13 Change of bulk density before and after carbonization

### 3.3.4 pH と灰分

一般に低温度域炭化の木炭は、木炭表面にカルボキシル基などの酸性基が多く、酸性を示すのに対して、高温度域炭化の木炭は表面の酸性基が減少するとともに微量成分のアルカリ金属やアルカリ土類金属の遊離もあって塩基性を示す<sup>2)</sup>。

炭の懸濁液を煮沸し、そのろ液を測定した炭化温度の上昇に伴う古紙炭の pH の変化を Fig. 3 - 14 に示す。なお、対照として甲斐らが測定したスギ木炭の pH の変化<sup>8)</sup>も同時に示す。両者の値とも、炭化温度の上昇とともに高くなった。スギの pH は 500 までは酸性を、そして 600 以上ではアルカリ性を示し、1000 での pH は 9 程度となる。これに対して古紙炭の pH は 800 までは酸性を示し、1000 の pH は 7.5 と木炭のそれと比較すると 1 ~ 2 程度低い値を示した。甲斐らは、スギ木炭のろ液の pH 値について、500 以下の低温側では木材中の未分解有機酸及び酸性熱分解生成物溶出により酸性を示し、600 以上の高温側では木材中のカリウム溶出に起因して塩基性を示すとしている<sup>8)</sup>。木炭が塩基性を示す要因であるアルカリ金属やアルカリ土類金属は木材の有する無機成分に由来する。一方、古紙炭の原材料である紙はその製造過程で繊維間の空隙を埋めて不透明度、白色度、平滑度などを向上させるために白土、タルク（滑石）などの填料が加えられる<sup>10)</sup>。試験に供した古紙炭とナラを原料とした木炭の灰分<sup>11)</sup>の成分は Table 3 - 2 のとおりで、木炭はナトリウム、カリウム、カルシウムが多いのに比べて、古紙炭はケイ素、アルミニウムなどが主要な成分となっており、木炭とは異なった様相を呈している。このように古紙炭が木炭と比較して低い pH を示すのは、灰分の成分の違いによる影響が大きいと考える。

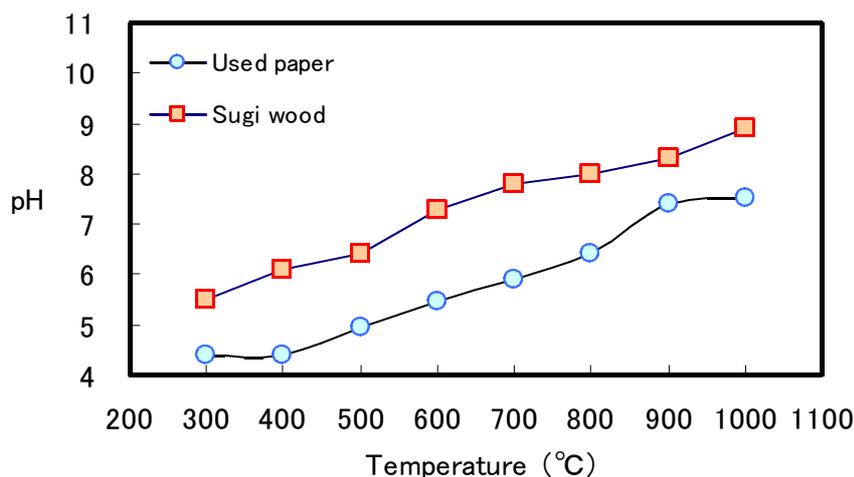


Fig. 3 - 14 pH change of charcoal from used paper and sugi wood during carbonization

**Table 3 - 2** Contents of ash elements of charcoal from used paper and wood (Nara)

	wt %						
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Charcoal made from used paper	0.7	0.5	3.0	11.0	19.0	63.0	2.2
Charcoal made from wood (Nara)	16.29		5.01	45.62	0.23	0.9	1.76

\* Concentration of each oxide contained in incinerated charcoal

### 3.3.5 NaOH, HCl 吸着量

炭素を構成する結晶子の端面及び基底面欠損部の炭素原子は、結晶子内の炭素原子とは異なり、非常に反応性に富んだ不飽和の結合手を有し、酸素などの異種原子と反応する。表面含酸素官能基はこの活性な炭素原子と酸素が結合して生成するが、生成条件などにより種々の含酸素官能基ができるといわれている。これまでに報告されている表面含酸素官能基は酸性、中性、塩基性官能基に大別される。酸性官能基は塩基を中和する能力を有し、カルボキシル基、フェノール性水酸基、ラクトンなどがある。中性官能基はカルボニル基、エーテル構造などで、塩基性官能基は酸を中和する能力があり、クロメン型構造やピロン様構造などが提案されている<sup>12)</sup>。

古紙炭の炭化温度による HCl および NaOH の吸着量を Fig. 3 - 15 に示す。HCl の吸着量では炭化温度による差は小さかったが温度が高くなると増加する傾向にあり、900 の炭化で 0.72 meq/g と最大値を示した。また NaOH の吸着量は 500 で 2.33 meq/g と最大値を示し 600 以上では減少しほぼ同じ値となった。活性炭によるアルカリ吸着は酸性表面酸化物により、酸吸着は塩基性表面酸化物によると報告されている<sup>13)</sup>。すなわち、酸性表面酸化物は水溶液中で解離し、遊離した水素イオンは水酸化物イオンと中和反応を起こすとともに解離した酸性表面酸化物によってナトリウムイオンなどの陽イオンが静電的に補足される。一方、塩基性表面酸化物は水溶液中の水素イオンを吸着するとともにその結果生じた正電荷によって塩化物イオンなどの陰イオンが水素イオンと同量静電的に二重層内へとりこまれ、電気的中和が保持されるとしている。古紙炭の NaOH および HCl の吸着は表面酸化物によるものと考えられ、NaOH 吸着量の多い 500 以下では酸性表面酸化物が多く、HCl 吸着量が最大となる 900 では塩基性表面酸化物が最も多くなったと考えられる。

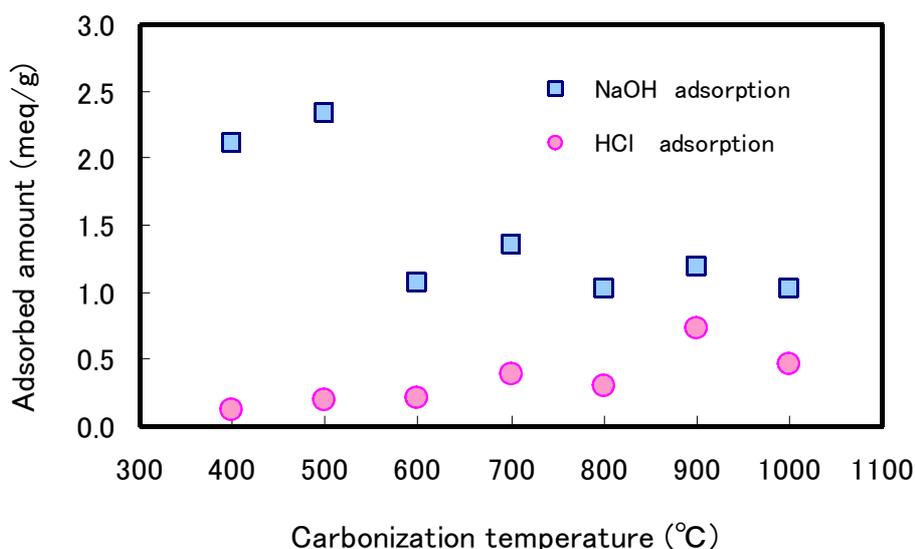


Fig. 3 - 15 Change of adsorption of NaOH and HCl during carbonization

### 3.3 結言

古紙炭の特性について試験した結果、次の知見を得た。

- 1．古紙炭の収炭率は、800 以上で約 23 %であった。
- 2．古紙炭の主要な空隙（気孔）は重量減少の著しい温度域である 250 ~ 400 で形成された。
- 3．古紙炭の空隙は気孔径 10 ~ 100  $\mu$  m の範囲が約 60 %を占め、スギ木炭の 3 倍以上の空隙量を有した。また、その大きさは担子菌の菌糸の生長に適した大きさであった。
- 4．古紙炭は繊維に由来する炭素間にできる空隙と、炭素上にできる気孔を有した。加熱温度の上昇に伴う空隙（気孔）量の変化は、炭素間の空隙の増加量は大きい、炭素上の気孔量の変化は小さかった。
- 5．炭素自身に形成されるミクロ気孔の比表面積は、主に炭化温度 500 ~ 600 の昇温過程で形成された。1,000 以上では、細孔が潰されることにより比表面積は減少した。
- 6．古紙炭は嵩密度が大きくなると、空隙（気孔）量は減少した。その減少量は炭素間に形成される空隙は大きいのに対して、炭素上の気孔は殆ど変化しなかった。
- 7．古紙炭の炭化前後の嵩密度の関係は、正の相関にあり、炭化後の嵩密度は炭化前の約 2 分の 1 となった。また、古紙に添加物を加えることにより嵩密度のコントロールが可能であった。

8. 古紙炭の pH 値は，一般の木炭の値よりも小さく，炭化温度 800 以下では酸性を示した。一般に菌類は酸性を好むので，菌類の生長には適した pH 値である。pH 値が低い理由は，含有する灰分の主成分が，通常の木炭はカリウムやナトリウムなどのアルカリ金属，アルカリ土類金属が多いのに対して，古紙炭の場合はケイ素やアルミニウムであることによる影響が大きいと考えられる。
9. 古紙炭は NaOH 吸着量の多い 500 以下では酸性表面酸化物が多く，HCl 吸着量が最大となる 900 では塩基性表面酸化物が最も多くなった。

## 参考文献

- 1) Koei Nishimiya , Toshimitsu Hata , Yuji Imamura , Shigehisa Ishihara : J.Wood Sci., **44** , 56-61, (1998)
- 2) 石原茂久：材料，**48** (5), 473-482, (1999)
- 3) カーボン用語辞典編集委員会：カーボン用語辞典，アグネ承風社，52，(2000)
- 4) 中原雅則：新・炭素材料入門，(株)リアライズ社，72, (1996)
- 5) 金子克美，瀬戸山徳彦：新・炭素材料入門，(株)リアライズ社，124, (1996)
- 6) 堤和男：新版活性炭，講談社サイエンティフィク，24-26，(1992)
- 7) 活性炭試験方法，JIS K 1474，日本規格協会，(1991)
- 8) 甲斐登起雄，山本晋平，石原茂久：資源処理技術，**47** (3), 132-139, (2000)
- 9) 小川眞：木炭と木酢液の新用途開発研究成果集，木材炭化成分多用途利用技術研究組合，194，(1990)
- 10) 王子製紙株式会社：紙・パルプの実際知識(第5版)，東洋経済新報社，41, (1993)
- 11) 岸本定吉：炭，創森社，248，(1998)
- 12) 中原雅則：新・炭素材料入門，(株)リアライズ社，69, (1996)
- 13) 亀川克美，吉田久良：日化，**1**, 12-18, (1986)

## 第4章 古紙炭での担子菌類の生長特性

### 4.1 緒言

担子菌類の菌糸生長は、細胞伸長と細胞数増加の2つの過程からなる。細胞伸長は先端菌糸細胞において物質合成を伴いながら細胞が伸長する過程であり、この過程は酵素作用によって営まれるので、菌糸生長には酵素作用の影響が大きい。従って、菌糸生長には酵素作用の影響する環境要因が関係する。主な環境要因には物理的環境や栄養的環境、ガス環境があげられる。そして、物理的環境要因の主なものは温度、湿度、培地 pH、光である<sup>1)</sup>。

温度が上昇すると酵素反応は活発になり、生長速度も早くなる。一般に最も菌糸生長の活発な温度域は 20 ~ 30 である。さらに温度が上昇すると生長速度は急激に低下し、35 ~ 40 で生長は停止する。きのこ類の栽培では、一般的に最適温度よりも低い温度で培養する。これは菌糸の呼吸により発生する熱によって培養基内が外部環境よりも 2 ~ 3 高温になることや、高温培養では過度の呼吸増進により栄養分の消費が大きくなり、菌体内に貯蔵養分を蓄積しにくいことなどによる<sup>1)</sup>。

菌糸は水を媒体として栄養基質と接しており、栄養は菌糸の体表と接している溶液から吸収される。そして、溶液の物理化学的状態は菌糸の生活に大きな影響を与えるが、その要因の一つが pH である。マグネシウムやリンのイオンは pH が低いときは溶液中に別々に溶けているが、pH が高くなると不溶性の塩を生じる。鉄、カルシウム、亜鉛も同様に高 pH で不溶性の塩を形成する。菌糸は水に溶けない塩を利用することはできないため、培地 pH が高いと無機養分欠乏に陥りやすい<sup>1)</sup>。

光は担子菌の菌糸生長を抑制することが知られており<sup>2)</sup>、菌糸の培養だけを考えると、暗黒の環境が望ましい。

栄養的環境は、細胞壁や細胞内のエネルギー源となる様々な貯蔵物質の構成要因となる炭素、きのこの各種構成成分となる窒素、そして、リンや硫黄、カリウム、カルシウム、マグネシウム、鉄、マンガン、亜鉛、ビタミン類などが必要である<sup>3)</sup>。炭には 2 ~ 3 %の灰分が含まれ、カルシウムやカリウムなどの無機元素を有しているが<sup>4)</sup>、ほとんどは炭素であるため、菌糸が生育するための栄養は有していない。そこで、古紙炭で菌糸を培養するには、その菌に適した栄養を添加する必要がある。

担子菌類の生理特性と古紙炭の特性を考えると、栄養、温度、光環境は、培養時に古紙炭の外部から影響する要因であり、その最適な条件設定は、古紙炭の特性とは無関係である。また、ガス環境については、培養する容器や室内の換気に大きく左右される他、古紙炭内部の酸素量や菌糸代謝物の吸着に影響する気孔量、吸着能力も関係する。古紙炭の菌糸生長に対して、古紙炭のもつ特性や培地調製時に影響を及ぼすと考えられる主な要因は、古紙炭の気孔量等の物性、pH 等の化学性、水分量である。そこで、古紙炭で担子菌類を培養するための最適条件を見出すため、古紙粉砕炭を用いて pH と水分量について菌糸の生長条件との関係を検討した。次に古紙固形炭を用

いて、古紙炭内部に伸長した菌糸に含まれるグルコサミン量を定量し、菌糸伸長量と古紙炭の物性や水分量との関係を考察した。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 古紙の炭化

家庭用ミキサー（容量 0.8L）に古新聞紙約 20g と水約 500 ml を入れて、約 30 秒間粉砕した。粉砕したスラリー状の古紙をザルに取り、水分を除去した後、立方体の型枠（80 mm × 80 mm × 80 mm）に詰めて成型した。型枠から取り出し、105 °C で 48 時間乾燥させた後、ルツボ型電気炉（増田理化工業株式会社、炉内径 400 mm、高さ 500 mm）を用いて炉内温度約 400 °C、600 °C、800 °C で炭化した。炭化条件は窒素雰囲気下で 10 °C/分で昇温し、目的の温度で 60 分間保持した。

### 4.2.2 菌糸生長試験に供した種菌

菌糸生長試験には比較的生長が速いとともに、一般にも良く知られた食用菌として株式会社キノックスのヒラタケ（*Pleurotus ostreatus*）東北 H67 号を用いた。滅菌シャーレに 121 °C で 15 分間高圧蒸気殺菌したポテトデキストロース寒天培地（日水製薬株式会社：ポテト抽出液末 4g、Glucose 20g、Ager 15g、Distilled Water 1000 ml）20 ml を分注し、冷却固化した培地の中央に、予め培養しておいた菌糸を接種した。20 °C で培養し、菌糸の先端がシャーレの縁に到達する前に、菌糸生長の活発な周辺部分の菌糸を内径 5 mm のコルクボーラーで抜き取ったものを接種源として試験に供した。

### 4.2.3 供試菌の適正 pH 試験

菌類の生長には pH の値が大きく影響する。一般的に菌類は酸性を好み、ヒラタケ菌の生長可能な pH の範囲は 4 ~ 8、最適 pH は 6.0 といわれている<sup>1)</sup>。古紙炭を使った菌糸伸長試験に先立って、使用する種菌の最適 pH を測定した。300 ml 三角フラスコに YMG 培地 200 ml（Yeast Extract 0.8g、Malt Extract 4g、Glucose 0.8g、Ager 3g、Distilled Water 200 ml）を調製後、0.1N HCl または 0.1N NaOH で、pH の値を 4.0 から 8.0 に 0.5 おきに調整し、121 °C で 15 分間殺菌した後、滅菌シャーレに 20 ml ずつ分注した。培地中央にヒラタケ菌を接種し、20 °C で培養し、生長した菌糸の 4 方向の先端位置を培養開始 3 日目、それ以降は 2 日毎に測定した。そして 4 方向の菌糸伸長量の平均値から測定日と菌糸伸長量の関係の回帰係数を求め、菌糸の伸長速度及び伸長の近似直線式を求めた。

#### 4.2.4 古紙炭での菌糸生長条件の検討

古紙炭に対するヒラタケ菌の適性について検討するため、菌糸生長試験を行った。古紙炭は固形のままでは含水率等の条件設定を均一にすることが難しいので、1 mm 以下に粉碎した後、105 °C で 24 時間以上乾燥させたものを使用した。古紙粉碎炭の乾燥重量を測定し、目的とする含水率になるように菌類培養用の培地、YMG 液体培地 (Yeast Extract 4g, Malt Extract 20g, Glucose 4g, Distilled Water 1000 ml) を加えて混ぜ合わせた。そして含水率 (湿量基準) を調整した古紙炭を試験管 (18 × 180 mm) に詰め綿栓をして、121 °C で 60 分間殺菌した。冷却後、培地表面に種菌を接種し、温度 20 °C、相対湿度 70 % の条件で培養、菌糸が 10 mm 程度下方に伸びた時点から定期的に生長した菌糸の先端部分を試験管の周囲に印した。上端部からの最長と最短の長さの平均値を菌糸伸長量とし、測定日と菌糸伸長量の関係から回帰係数を求め菌糸の伸長速度及び伸長の近似直線式を求めた。

##### 4.2.4.1 含水率別試験

最適な水分量について検討するため、炭化温度 800 °C で炭化した古紙炭の含水率を湿量基準で 50 %、60 %、70 %、80% に調整して試験した。

##### 4.2.4.2 pH 別試験

pH の条件について検討するため、炭化温度 800 °C で炭化した古紙炭を含水率 70 % に調整した後、1N の HCl または NaOH を数滴加えて酸性、アルカリ性、未処理の 3 種類の試料を調整して試験した。

#### 4.2.5 古紙固形炭での菌糸伸長とグルコサミン量の定量

##### 4.2.5.1 培地の調製と菌の培養

古紙固形炭内部への菌糸の伸長量について、使用する炭の炭化温度と古紙以外の培地基材との混合によって形成される古紙炭の菌糸体生長に及ぼす影響、培地の水分量や高密度との関係について検討した。混合物は古紙固形炭内部の空隙増加等の物理的改善を目的とし、比較的容易に入手できる廃棄物として籾殻とビール粕を使用した。ブロック状 (80 mm × 80 mm × 80 mm) に成形した後、炭化温度 400 °C、600 °C、800 °C で炭化した。また、参考のためスギおがくず培地も用いた。培地条件等は Table 4 - 1 のとおりである。

古紙固形炭 (約 60 mm × 60 mm × 60 mm) を YMG 液体培地に 1 晩浸して水分と栄養剤を吸収させた。スギおがくずは米ぬかを加え (容積比 3 : 1)、含水率を約 65 % に調整してブロック状 (80 mm × 80 mm × 80 mm) に成型した。そして、フィルター付きの培養袋に入れ、121 °C で 60 分間殺菌し、冷却後、予め YMG 液体培地で培養しておいたヒラタケ菌糸をホモジナイザーで粉碎し培地表面中央部に 10 ml 接種

した。その後，温度 20 ， 相对湿度 70 % ， 暗黒の条件で培養した。

**Table 4 - 1** Raw materials and preparative conditions of culture medium

Raw materials	Carbonization temperature	Bulk density	Moisture content	Wet weight
		g/cm <sup>3</sup>	%	g
Used paper 100%	400°C	0.09	68	96
Rice husks 20%	400°C	0.11	63	96
Beer dreg 50%	400°C	0.10	80	147
Used paper 100%	600°C	0.08	83	134
Rice husks 20%	600°C	0.07	81	95
Rice husks 50%	600°C	0.08	89	225
Beer dreg 50%	600°C	0.09	86	211
Used paper 100%	800°C	0.10	83	144
Rice husks 20%	800°C	0.08	87	180
Beer dreg 50%	800°C	0.09	87	203
Sawdust of sugi	-		65	

#### 4.2.5.2 グルコサミン量の定量

培養 30 日目に培地表面の菌系を取り除いて，培地内の一部を採取し，80 で乾燥させ菌系体量測定用の試料とした。きのこ類の菌糸体の細胞壁構成成分であるキチンは N-アセチルグルコサミンが  $\beta$ -1, 4 結合で直鎖状に連なった化合物であることから<sup>5)</sup>，炭内部に生長した菌体量を比較するため，Arima ら<sup>6)</sup>と Tokimoto ら<sup>7)</sup>の方法に準じてグルコサミンの量を測定した。すなわち，細かく粉碎した乾燥粉末試料 0.2g に 72 % 硫酸 2.4 ml を加えて 26.5 で 24 時間処理した後，蒸留水 55 ml を加えてさらに 100 で 24 時間処理して加水分解した。これに水酸化バリウム飽和液を加えて，pH 6.0 とし，1N 酢酸ナトリウム (pH 6.0) を加えて pH を安定させ，100 で 30 分間放置した後，ろ液を濃縮して 25 ml とした。次にイオン交換樹脂 (Amberlite-IR120B) を充填したガラスカラム (1 cm<sup>2</sup> × 15 cm) に 0.1N 水酸化ナトリウムを含んだ 2M 塩化ナトリウムを注入した後，0.01M 酢酸ナトリウム (pH 6.0) で平衡させ，先の試料を注入し 0.05M 炭酸ナトリウム (pH 9.0) 100 ml でグルコサミンを溶出した。溶出したグルコサミンは Elson-Morgan 反応により発色させ定量した。すなわち，試料 1ml にアセチルアセトン溶液 (1 ml アセチルアセトンを 0.5N 炭酸ナトリウム 50 ml に溶かす) 1 ml を加え，沸騰水浴中で 15 分間加熱し，冷却したあと Ehrlich 試薬 (N,N'-ジメチル-p-アミノベンズアルデヒド 0.8g をエタノール 30 ml，濃塩酸 30 ml に溶解する) 1 ml を加え，60 分間放置した後，分光光度計で 525 nm の吸光度を測定した。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 供試菌の適正 pH

培地調製時に pH を 4.5 から 8.0 まで 0.5 おきに pH を調整したが，殺菌によって Table 4 - 2 のように全体的に酸性側に変化した。殺菌後の各 pH における菌系伸長

の近似直線式は Table 4 - 3 , pH と伸長速度との関係は Fig. 4 - 1 のとおりで pH6.0 付近に伸長のピークがあり文献によるヒラタケ菌の最適 pH<sup>1)</sup>と一致した。

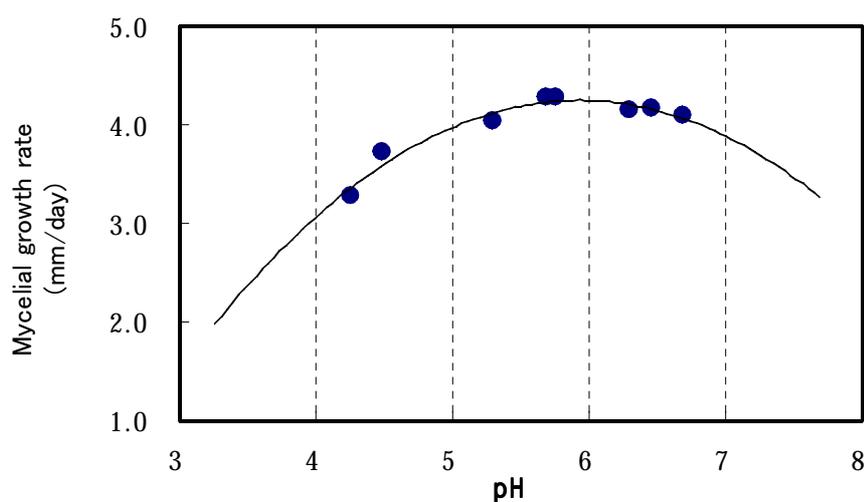
**Table 4 - 2** Change of pH before and after sterilization

Before sterilization	After sterilization
4.50	4.26
5.00	4.49
5.50	5.30
6.00	5.69
6.50	5.76
7.00	6.29
7.50	6.46
8.00	6.69

**Table 4 - 3** Approximate line of growth rate at various pH

Y: Mycelial growth (mm) , X: Duration of cultivation (days)

pH	Approximate line
4.26	$Y=3.277X-3.308$
4.49	$Y=3.718X-4.991$
5.30	$Y=4.037X-5.849$
5.69	$Y=4.282X-6.110$
5.76	$Y=4.270X-6.052$
6.29	$Y=4.145X-6.184$
6.46	$Y=4.166X-6.166$
6.69	$Y=4.095X-7.149$



**Fig. 4 - 1** Effect of pH on mycelial growth

## 4.3.2 菌糸伸長試験

### 4.3.2.1 含水率

含水率の違いによる接種後 23 日目までの菌糸の伸長曲線は Fig. 4 - 2 , 菌糸伸長の近似直線式は Table 4 - 4 のとおりで, 含水率が高くなるに従い伸長速度も大きくなった。おがくずによるヒラタケのビン栽培では培地含水率を 65 %程度に調整しているが<sup>8)</sup>, この値と比べるとこの結果は高い値である。菌糸生長は温度などの物理的条件, 栄養素の供給や pH, ガス環境, 生理活性を有する化学物質などの化学的条件の影響を受けている<sup>1)</sup>。この試験では同じ炭化温度の炭を使用しているため, 生長の差に關与するのは水分, 栄養, ガス環境などと考えられる。菌糸が炭内部で生長するための栄養は液体として水と同時に供給されるため, 水分量の高い条件では栄養の量も多くなり菌糸伸長量が大きかったものと考えられる。

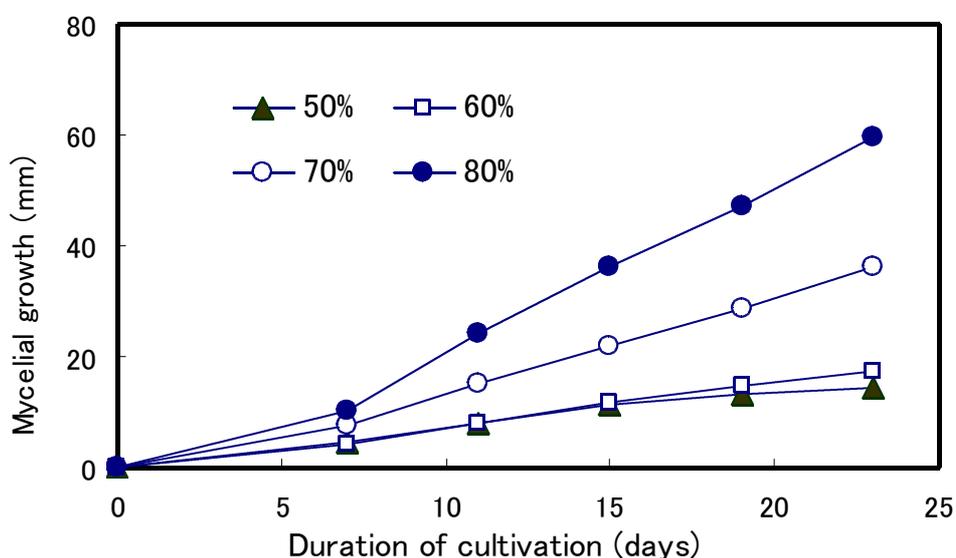


Fig. 4 - 2 Effect of moisture contents on mycelial growth

Table 4 - 4 Approximate line of growth rate at various moisture content

Y: Mycelial growth (mm) , X: Duration of cultivation (days)

Moisture rate	Approximate line
50%	$Y=0.611X+1.031$
60%	$Y=0.829X-1.282$
70%	$Y=1.783X-4.894$
80%	$Y=3.030X-9.945$

#### 4.3.2.2 pH

pH 調整した培地の殺菌後の pH 値は、酸性処理のものが 6.0、未処理 7.2、アルカリ処理 8.7 であった。接種後 18 日目までの菌糸伸長曲線は Fig. 4 - 3、菌糸伸長の近似直線式は Table 4 - 5 のとおりで pH6.0 が pH7.2 の 1.5 倍近い伸長速度を示し、pH8.7 では殆ど生長しなかった。これは供試菌の適正 pH 試験の結果とも同様の値で、特に pH の高い条件では菌糸生長が難しいといえる。

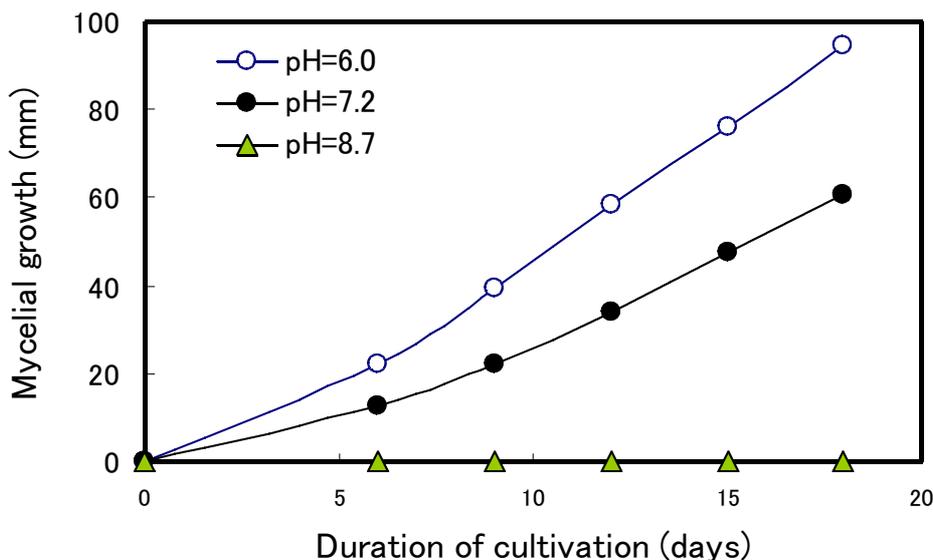


Fig. 4 - 3 Effect of pH on mycelial growth

Table 4 - 5 Approximate line of growth rate by pH

Y: Mycelial growth (mm) , X: Duration of cultivation (days)

pH	Approximate line
6.0	$Y=6.065X-14.750$
7.2	$Y=4.149X-13.117$
8.7	-

#### 4.3.3 古紙固形炭での菌糸伸長とグルコサミン量

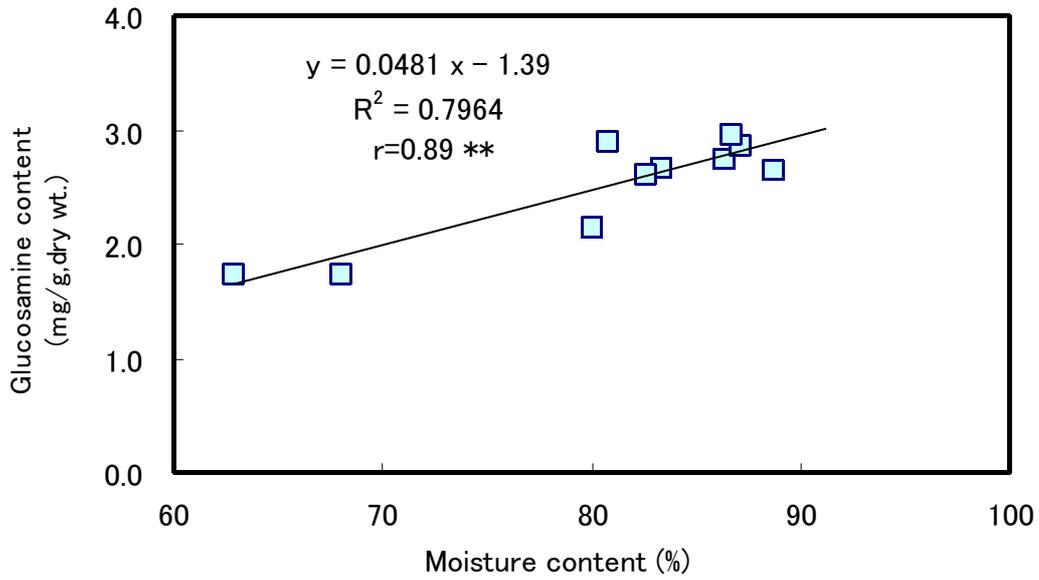
炭化温度及び古紙以外の培地基材との混合によって形成された古紙固形炭内の培養 30 日目の乾燥培地重量 1g 当たりのグルコサミン量を Table 4 - 6 に示す。同じ培地基材での炭化温度による違いを比較すると 400 と比べて 600、800 は 27 ~ 67 % 多かった。培地の水分量を比較すると、400 の古紙炭は吸水性が悪く、他の温度と比べると 6 ~ 18 % 水分量が少なかった。低温で炭化した炭の表面は水素や酸素の化

化合物を多く有し疎水性を示すのに対して、炭化温度の上昇に伴ってこれらの化合物が揮発し親水性へと変化していく<sup>9)</sup>。培地の水分量の違いは栄養量にも関係するため、炭化温度による吸水性の違いがグルコサミン量の差となって現れたと考えられる。水分量とグルコサミン量の関係は、水分量が多いと栄養量も多い事もあって Fig. 4 - 4 のように相関係数は 0.89 で水分量が多いとグルコサミン量も多くなった。また、嵩密度とグルコサミン量の関係は、Fig. 4 - 5 のように相関係数は-0.64 で、嵩密度が小さいとグルコサミン量は多くなった。古紙以外の培地基材との混合による効果について同じ炭化温度で比較すると、混合物によってグルコサミン量は最大で 20 %程度の増加がみられた。混合物を加えることによる効果を嵩密度と水分量の変化からみると嵩密度は余り変化しないが、水分量の増加が見られたことから、吸水性が良くなったものと考えられる。古紙炭のグルコサミン量をスギおがくず培地と比較するとスギおがくずの 24 ~ 41 %であった。

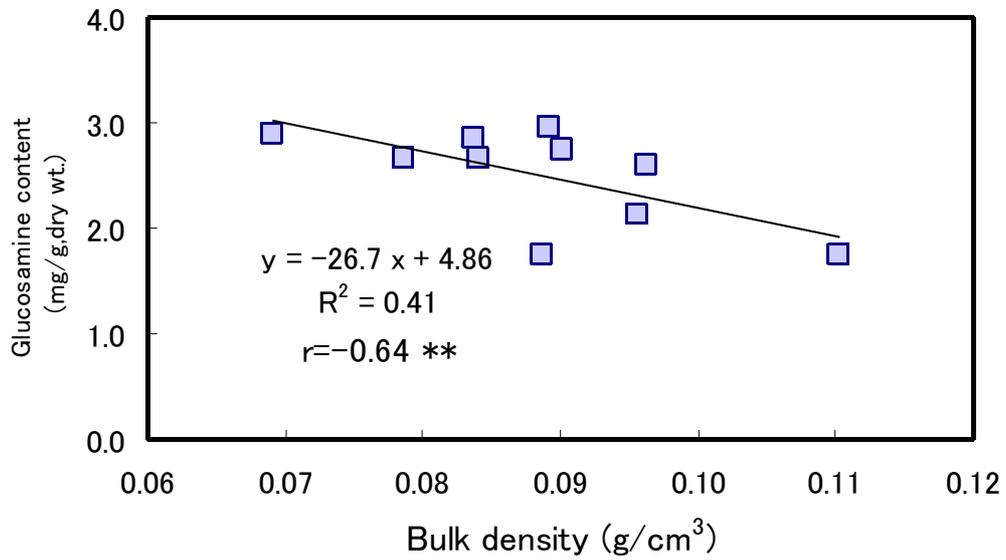
**Table 4 - 6** Change of glucosamine contents on the 30th day after inoculation

Raw materials	Carbonization temperature	Glucosamine content mg/g·dry wt.	Index <sup>a)</sup>
Used paper 100%	400°C	1.74	24
Rice husks 20%	400°C	1.74	24
Beer dreg 50%	400°C	2.13	30
Used paper 100%	600°C	2.65	37
Rice husks 20%	600°C	2.90	40
Rice husks 50%	600°C	2.65	37
Beer dreg 50%	600°C	2.74	38
Used paper 100%	800°C	2.60	36
Rice husks 20%	800°C	2.86	40
Beer dreg 50%	800°C	2.96	41
Sawdust of sugi	-	7.19	100

a) Index: : Ratio to sawdust of sugi



**Fig. 4 - 4** Relationship between moisture contents and glucosamine contents of media



**Fig. 4 - 5** Relationship between bulk density and glucosamine contents of media

#### 4.4 結言

古紙炭での担子菌類の生長特性について、ヒラタケ菌を使って菌糸伸長試験を行った結果、次の知見を得た。

1. ヒラタケ菌糸は古紙炭上で十分に生長可能であった。
2. 古紙炭でのヒラタケ菌の生長には、従来のオガクズ培地より高い水分量が必要であった。
3. 古紙炭での菌糸の生長には pH 値の影響が大きく、ヒラタケ菌の場合は pH 6.0 の条件が最適であった。
4. 古紙固形炭では、低温で炭化した炭は吸水性が悪いため菌糸伸長量は小さかった。
5. 古紙固形炭での菌糸伸長量は、水分量が多く嵩密度が小さい方が大きかった。
6. 古紙固形炭に添加物を加えることによって、固形炭内に含まれるグルコサミン量が最大で 20 % 増加した。

#### 参考文献

- 1) 衣川堅二郎：きのこの事典，朝倉書店，53-71, (1982)
- 2) 北本豊，鈴木彰：きのこ学，共立出版株式会社，84, (1992)
- 3) 鈴木彰：きのこハンドブック，朝倉書店，319-324, (2000)
- 4) 谷田貝光克，山家義人，雲林院源治：簡易炭化法と炭化生成物の新しい利用，林業科学技術振興所，20-22, (1991)
- 5) 堀越孝雄：きのこの一生，築地書館，54-55, (1990)
- 6) Arima, K. and T. Uozumi, *Agri. Biol. Chem.* **31**, 119 (1967)
- 7) Keisuke Tokimoto and Masaki Fukuda, *Taiwan Mushrooms*, **5** (1), 1 ~ 5 (1981)
- 8) 岩瀬剛二：きのこハンドブック，朝倉書店，94, (2000)
- 9) 須貝稔：環境を守る炭と木酢液，家の光協会，37, (1992)

## 第5章 古紙炭の担子菌類培養基としての利用

### 5.1 緒言

#### 5.1.1 担子菌類とは

担子菌類は、菌類の中で真菌類、高等菌類に位置づけられる<sup>1)</sup>。さらに担子菌類は原生担子菌綱、異型担子菌綱、真正担子菌綱に分類され、真正担子菌綱の中の帽菌亜綱にきのこの過半数以上が含まれる<sup>2)</sup> (Fig. 5 - 1)。担子菌類の特徴は、孢子形成構造である担子器にある。子のう菌類が内生孢子を形成するのと対照的に、担子器はFig. 5 - 2のように孢子を外生的に、普通は小柄という突起の上に生じる。担子器は円筒形の単細胞で隔壁はない。担子器あたりの孢子の数は典型的には4個であるが、2孢子性の担子器もごく普通である<sup>3)</sup>。

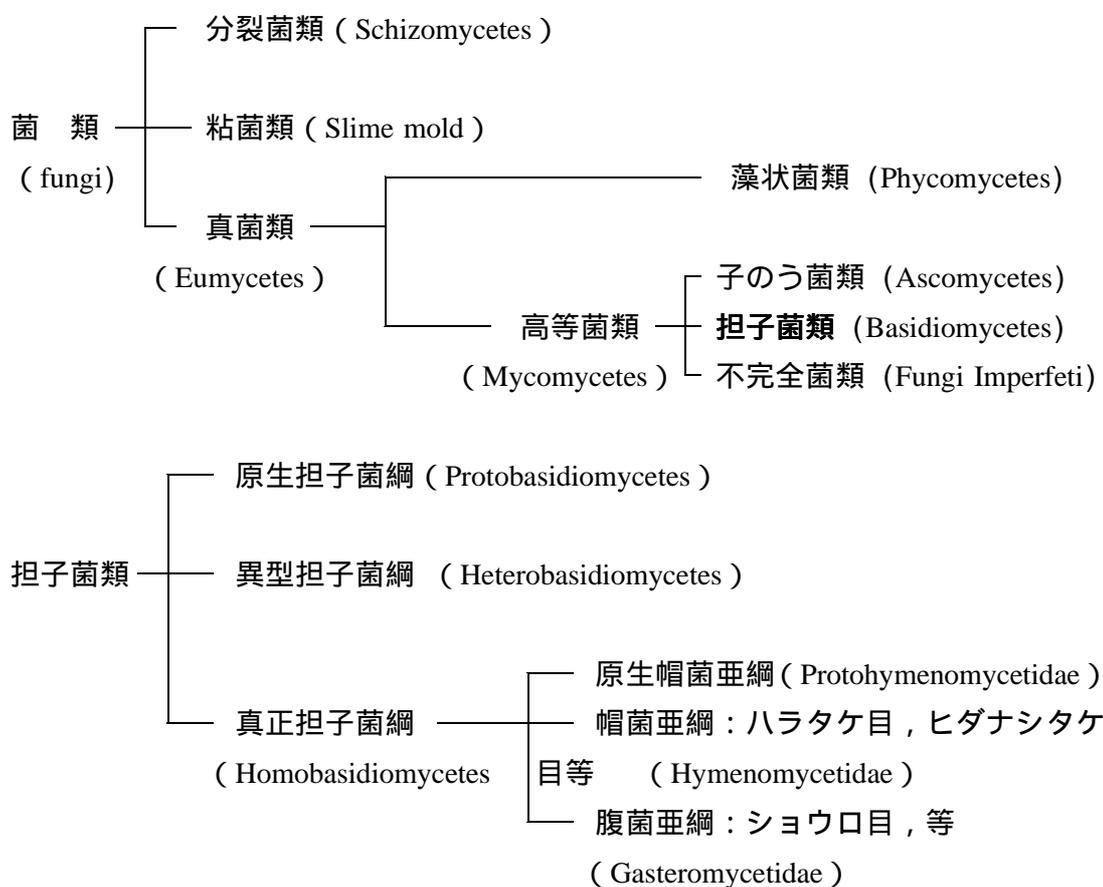


Fig. 5 - 1 菌類の分類<sup>1-2)</sup>

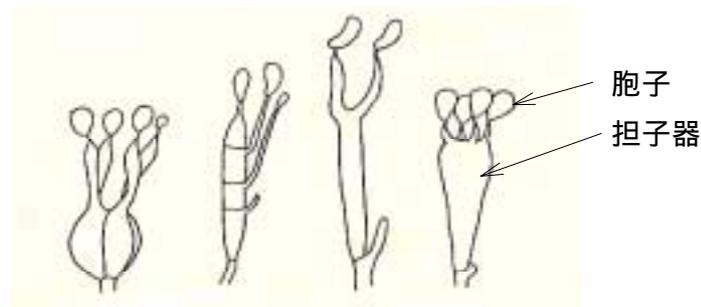


Fig. 5 - 2 担子器諸型<sup>4)</sup>

### 5.1.2 担子菌類の位置づけ

担子菌類には、一般にきのこ（孢子を着生する子実体が肉眼で認められるほど大きく発達したもの）といわれているものの大部分が含まれる。担子菌類のきのこは、自然界では枯れ木や落ち葉の分解者として、また、マツなどの樹木と共生して森林の健全な営みを支えるものとして位置づけられ、物質循環や森林の形成に重要な役割を果たしている<sup>5)</sup>。また、その子実体は自然食品、健康食品、薬用品としての需要も高く、食生活の改善や健康の維持にも貢献している。きのこ類は、全国各地で森林の自然条件を活かして、また施設栽培によって生産されており、山村地域の重要な産業としても位置づけられている。担子菌類は、栄養の摂取方法によって自ら木材などを分解することのできる腐朽菌、樹木と共生して栄養の授受を行う菌根菌に大別される。

担子菌類のなかで、有用な菌類として食用菌、菌根菌、白色腐朽菌について、古紙炭を培養基とした具体的な利用について検討した。

## 5.2 食用菌の利用

現在、我が国で栽培されているきのこの種類は、シイタケ、エノキタケ、ブナシメジ、ヒラタケ、ナメコ、マイタケ、マッシュルーム、エリンギ、ハタケシメジなど10種類以上に及ぶ<sup>6)</sup>。人工栽培されているきのこは木材腐朽菌や落ち葉分解菌の腐生性きのこで木材などを分解して栄養を得ることができる種類である。一方、マツタケなどの菌根性のきのこは生きた樹木と共生しているため人工栽培は難しい。

従来きのこ栽培は主にクヌギやコナラなどの原木に種菌を接種して、林内に伏せ込み、春や秋に自然発生するものを採取する方法、またはハウスで温度環境の制御や温度・物理的刺激を与えることにより人工的に発生させる方法等によって栽培されてきた<sup>7)</sup>。しかしながら、近年、生産者の高齢化や原木栽培が重労働であること、安定生産や収量の増大を図ることを目的としておがくずを利用した菌床栽培が主流となっている。シイタケや一部のきのこを除くと、殆どのきのこは菌床栽培によって生産されている。菌床栽培は広葉樹やスギ等のおがくずに米ぬかやフスマ等の栄養剤を加え、水分量を調整して、ビンや袋に詰めて、殺菌、種菌の接種をした後、培養、発生という工程を経る<sup>6)</sup>。その原材料の調整方法や培養・発生の温度・湿度等の条件はきのこの種類や品種によって大きく異なる。従来原木による自然栽培は、栽培環境を自然条件に依存していたため、安定した生産を行うことは難しかったが、近年の空調による施設栽培では、最適の条件に管理することによって、安定した生産を行うことが可能になってきている。

きのこ類の栽培は農山村での重要な産業として位置づけられている。しかしながら、近年の海外産品の輸入の増加等による価格の低迷や厳しい産地間競争、生産コストの高騰などにより、その経営は厳しく、生産コストの低減や合理的な栽培方法の開発が求められている。

古紙のリサイクルによる古紙炭でのきのこ栽培は、生産コストの低減や新たな栽培方法として、栽培の合理化や製品の差別化が期待できる。古紙炭でのきのこ類の栽培の可能性について、きのこの中でも良く知られているヒラタケを使って、古紙炭の栽培培地としての条件について検討するとともに、古紙固形炭での栽培を試みた。

### 5.2.1 実験方法

#### 5.2.1.1 古紙の炭化

古新聞紙を乾式粉碎機で綿状から数ミリ程度に粉碎、水を加えて混ぜ合わせて立方体の型枠(80 mm × 80 mm × 80 mm)に入れて成形・乾燥させた後、ルツボ型電気炉(増田理化工業株式会社、炉内径400 mm、高さ500 mm)を用いて炭化した。炭化は窒素雰囲気下、10 /分で昇温させ、目的温度で60分間保持した。炉内で冷却後、直ちに古紙炭の個々の重量と容積(縦×横×高さ)を測定し、嵩密度を算出した。

### 5.2.1.2 古紙炭での栽培条件の検討

古紙で造った炭のきのこ栽培に対する適性と栽培条件について検討した。

種菌は、2% Malt extract 液体培地 (Malt extract 20g, distilled water 1000 ml) を 300 ml 三角フラスコに約 150 ml 分注し、121 ℃ で 15 分間殺菌、冷却後、PDA 寒天培地 (日水製薬株式会社) で培養しておいたヒラタケ菌東北 H67 号 (株式会社キノックス) を接種し、暗黒、20 ℃ で 20 日間静置培養したものをを用いた。

使用した培地基材は Table 5 - 1 のとおりで、400 ℃、600 ℃、800 ℃ で炭化した古紙炭、古紙、スギおがくずを用いた。古紙炭は培地条件を均一にするため粉碎した後、2.5 mm 以下と 2.5 ~ 5.0 mm の 2 種類の粒径に篩い分けした。古紙は乾式粉碎机で粉碎した炭化前と同じものを用いた。菌系の生長に必要な栄養剤は米ぬかを用い、培地組成は培地基材：米ぬか = 1：1.15 (乾燥重量比) とした。含水率を湿量基準で 65 % 又は 75 % に調整し、培養 UM サンプル瓶 (450 ml) に、1 ビン当たりの米ぬかの量が乾燥重量で 24g になるように含水率 65 % では 150g、75 % では 210g ずつ詰めた。培地の pH はおおむね 6.0 前後で、古紙が 6.8 で最も高かった。ビン詰めしたものは、高圧滅菌器 (三浦工業株式会社) で 121 ℃、60 分間殺菌し、冷却後、あらかじめ培養しておいたヒラタケ菌系をホモジナイザーで粉碎して培地表面中央部に 5 ml 接種した。

**Table 5 - 1** Substrates and preparative conditions in cultivation of *Pleurotus ostreatus* using crushed charcoal

Name of medium	Substrates	Carbonization temperature	Size	Moisture content	pH	Number of bottle
400S65	Charcoal from used paper	400℃	~2.5mm	65%	5.79	5
400S75	"	"	"	75%	-	5
400L65	"	"	2.5~5.0mm	65%	5.98	5
400L75	"	"	"	75%	-	5
600S65	"	600℃	~2.5mm	65%	5.88	5
600S75	"	"	"	75%	-	5
600L65	"	"	2.5~5.0mm	65%	6.14	5
600L75	"	"	"	75%	-	5
800S65	"	800℃	~2.5mm	65%	5.92	5
800S75	"	"	"	75%	-	5
800L65	"	"	2.5~5.0mm	65%	6.26	5
800L75	"	"	"	75%	-	5
Used paper	Used paper	-	-	65%	6.80	10
Sawdust	Sawdust of sugi	-	-	65%	5.71	10

培養は温度 20 ℃、相対湿度 70 %、暗黒の条件で行った。菌系が培養ビン側面で数 mm 程度生長した培養開始後 11 日目から 30 日目までの 20 日間、3 ~ 4 日ごとに 7 回、培養ビン表面上の菌系先端位置をビンの周囲に印付けした。そして、培地表面からの最長と最短の距離の平均値を測定日までの菌系伸長量とし、測定期間内の菌系伸長量から 1 日当たりの菌系伸長量を求めた。なお伸長量の算出に当たって、30 日目までにビン全体に菌系が蔓延したのものについてはその日までの期間とした。培養開始後 30 日目に培地表面上の菌系を掻き取るとともに、水道水をビン口に注水し 2 時間放置し

た後、排水した。温度 14℃、相対湿度 95%、照度約 350Lux（8 時間/日）の環境に移動して、子実体の発生に要する日数を測定するとともに、子実体の傘が 8 分開きとなった時点で収穫し生重量を測定した。採取した子実体は 50℃ で 48 時間乾燥させて乾燥重量を測定した。

### 5.2.1.3 古紙固形炭でのヒラタケ栽培

培地基材は 600℃ で炭化したブロック状の古紙固形炭（約 60 mm × 60 mm × 60 mm）を用いた。また対照としてスギおがくずを用いた。培地基材の重量、容積、嵩密度、含水率、供試培地数を Table 5 - 2 に示す。使用した炭は乾燥重量 18 ~ 26g、嵩密度 0.06 ~ 0.09g/cm<sup>3</sup> で、吸水後の含水率は 88 ~ 93 % であった。菌糸の生長に必要な栄養剤は、ヒラタケ栽培に用いられている米ぬかを水 1 リットルに対して 200g の割合で加えて 1 時間煮沸した後、ガーゼで濾過した抽出液を用いた。古紙固形炭をこの抽出液に一晩浸して吸収させた。スギおがくずは米ぬかと 3 : 1（容積比）の割合で混合して含水率を約 65 % に調整し、古紙固形炭と同じように立方体に成型した。そして、フィルター付きの菌床シイタケ栽培用（1.2 kg 用）培養袋に入れ、高圧滅菌器で 121℃、60 分間殺菌し、冷却後、予め培養しておいたヒラタケ菌糸をホモジナイザーで粉碎して培地表面中央部に 10 ml 接種した。

培養は温度 20℃、相対湿度 70%、暗黒の条件で行い、培養 32 日目に温度 14℃、相対湿度 95%、照度約 350Lux（8 時間/日）の環境に移し、子実体の発生に要する日数を測定するとともに、子実体の傘が 8 分開きとなった時点で収穫し、生重量を測定した。

Table 5 - 2 Conditions of solid charcoal

Substrate	Weight	Volume	Bulk density	Moisture content	Number of medium
	g	cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	%	
Charcoal average	21	270	0.08	91	47
Charcoal max	26	309	0.09	93	
Charcoal min	18	221	0.06	88	
Sawdust Average	-	-	-	65	8

### 5.2.1.4 その他のきのこ類の栽培

古紙固形炭を利用して、エノキタケとエリンギの栽培を試みた。ヒラタケの場合と同様に培地を調製し、通常のおがくず栽培に準じて培養、発生管理を行った。

## 5.2.2 結果と考察

### 5.2.2.1 古紙炭での栽培条件の検討

培地基材別の「1日当たり菌糸伸長量」、「菌かきから収穫までの期間」、「1ビン当たりの子実体発生量」の結果を Table 5 - 3 に示す。

1日当たり菌糸伸長量は炭化温度 600 ・粒径 2.5 mm 以下・含水率 75 %が  $9.0 \pm 1.3$  mm/日 (平均値  $\pm$  標準誤差, 以下同じ) でずば抜けて大きく, 一元配置の分散分析の後, Tukey's HSD test で検定した結果, スギおがくずと比べて有意差があった。その他は 3.0 ~ 5.4 mm/日でスギおがくずと比べて有意差はなかったが, 炭化温度 400 ・粒径 2.5 mm 以下を除く含水率 75 %の培地は含水率 65 %の培地よりも大きい値を示し, 古紙炭培地での菌糸伸長には含水率の影響が大きいと考えられる。また, 古紙炭の菌糸伸長量に対する粒径の影響をみると, 炭化温度 400 のすべて, および炭化温度 600 と 800 の含水率 65 %では粒径の大きい方が伸長量が大きく, 他は逆の傾向にあった。

菌かきから収穫までの期間が最も短かったのは古紙の  $18 \pm 0.7$  日で, それに次ぐ炭化温度 400 ・粒径 2.5 ~ 5.0 mm・含水率 75 %とともにスギおがくずと比べて有意差があった。その他は 21 ~ 28 日でスギおがくずと比べて有意差はなかった。培養期間の 30 日を加えると, 接種から収穫までに要した期間は 48 ~ 58 日であった。また, 菌糸伸長量と収穫までに要した期間は異なる結果となったが, 他の値とかけ離れて菌糸伸長量の大きかった炭化温度 600 ・2.5 mm 以下・含水率 75 %の値を除外して, 菌糸伸長量と収穫までの期間の関係をみると Fig. 5 - 3 のように相関係数-0.69 で菌糸伸長速度が早いと子実体の形成に要する期間も短かかった。

1ビン当たりの子実体発生重量は, スギおがくずと比較すると, 全ての試験区が大きい値を示し, 最大で 1.5 倍の発生量があった。炭化温度 800 ・粒径 2.5 mm 以下を除いた含水率 75 %の古紙炭でスギおがくずと比べて有意差があった。また, 乾燥重量も全ての試験区でスギおがくずより大きい値を示し, スギおがくずよりも栄養の吸収量が大きかったといえる。子実体の含水率は培地含水率が 65 %では 88 ~ 89 %であったのに対して 75 %では 89 ~ 91 %と水分量が多く, 培地中の水分量が多いと子実体の水分量も多くなった。含水率の違いによる子実体発生量の差は生重量と比べて乾燥重量では小さく, 培地含水率の違いは主に子実体の水分量に影響しているといえる。Fig. 5- 4 ~ 5 に古紙炭及びスギおがくずでの子実体形成の状況を示す。発生量の差はあったものの, いずれの培地条件でも同様の子実体形成がみられた。

次に, 古紙炭の条件が菌糸伸長や子実体発生量等に与える影響について考察するため, 炭化温度・粒径・含水率の各々の条件間で比較した結果を Table 5 - 4 に示す。含水率及び粒径は「1日当たり菌糸伸長量」を Welch's t-test, 「収穫までに要した期間」と「子実体発生量」を Student's t-test で検定した。また, 炭化温度は一元配置の分散分析の後, Tukey's HSD test で検定した。含水率の違いのみ有意差があり, 65 %より

も 75 %の方が「菌糸伸長量」,「収穫までに要する期間」,「子実体発生量」とも大きな値を示し,炭化温度と粒径では有意差はなかった。また,通常のおがくず栽培では含水率を約 65 %に調整している<sup>8)</sup>ことと比較すると,炭の利用に際してはより多くの水分が要求されるといえる。

炭化温度の変化による炭の特性の違いには,炭素含有量や内部比表面積,導電性,pH,親水性などがある<sup>9)</sup>。炭素含有量や内部比表面積,導電性等の違いは培地の物理的・化学的特性も変化させ,その内部における菌糸伸長にも影響を与えると考えられる。しかし,一般にきのこ栽培での菌糸生長に影響する主な要因としては温度、湿度、pH、光などがあげられており<sup>10)</sup>,炭の特性の中では親水性和 pH の影響が大きいと考えられる。本試験での1日当たり菌糸伸長量に与える含水率の影響は大きく,親水性は菌糸生長を左右する大きな要因であるといえる。また,pH については,ヒラタケの生長可能な pH は 4 ~ 8,最適 pH は 6.0 といわれている<sup>11)</sup>。木炭の pH は一般に 9.0 以上である<sup>12), 13)</sup>のに対して古紙炭の pH は 400 から 800 の間では 4.5 から 6.5 程度の値で推移する。古紙炭の pH は炭化温度に関係なく,比較的ヒラタケの生長適正值に近かったことが炭化温度の影響を受けなかった原因の一つであると考えられる。

以上の栽培試験の結果から,古紙炭はヒラタケの栽培基材として十分に利用可能であるといえる。

**Table 5 - 3** Effects of substrates and conditions on the mycelial growth, the period from fruiting induction to harvest and the weight of fruit bodies

Name of medium	Mycelial growth (mm/day) <sup>a), b)</sup>		Days after induction to fruit (day) <sup>b)</sup>		Weight of fruit bodies (g/bottle) <sup>b)</sup>		Weight of dried fruit bodies (g/bottle)
		Index <sup>c)</sup>		Index <sup>c)</sup>		Index <sup>c)</sup>	
400S65	3.6 ± 0.3	0.89	26.3 ± 1.9	1.05	29.0 ± 1.7	1.23	3.2
400S75	3.0 ± 0.4	0.75	28.4 ± 1.8	1.14	31.6 ± 2.8	1.34 *	3.1
400L65	4.3 ± 0.5	1.08	23.2 ± 1.8	0.93	29.7 ± 2.0	1.26	3.4
400L75	4.7 ± 0.2	1.18	18.0 ± 0.3	0.72 **	34.5 ± 1.2	1.46 **	3.2
600S65	3.4 ± 0.4	0.86	26.8 ± 1.2	1.08	27.6 ± 1.7	1.17	3.2
600S75	9.0 ± 1.3	2.26 **	23.0 ± 0.6	0.92	33.3 ± 1.1	1.41 **	3.4
600L65	3.5 ± 0.5	0.88	25.6 ± 1.4	1.03	24.4 ± 1.2	1.03	3.0
600L75	4.5 ± 0.4	1.12	22.2 ± 0.5	0.89	34.9 ± 1.7	1.47 **	3.5
800S65	3.9 ± 0.2	0.97	21.8 ± 1.0	0.88	24.0 ± 1.9	1.01	2.9
800S75	5.4 ± 0.3	1.35	21.2 ± 0.6	0.85	29.2 ± 1.4	1.23	3.2
800L65	4.4 ± 0.3	1.12	26.2 ± 1.2	1.05	29.4 ± 2.3	1.24	3.3
800L75	5.1 ± 0.2	1.29	20.8 ± 1.4	0.84	31.6 ± 2.3	1.33 *	3.0
Used paper	4.2 ± 0.1	1.06	17.7 ± 0.7	0.71 **	35.0 ± 1.4	1.48 **	3.6
Sawdust	4.0 ± 0.1	1.00	24.9 ± 1.2	1.00	23.7 ± 0.6	1.00	2.6

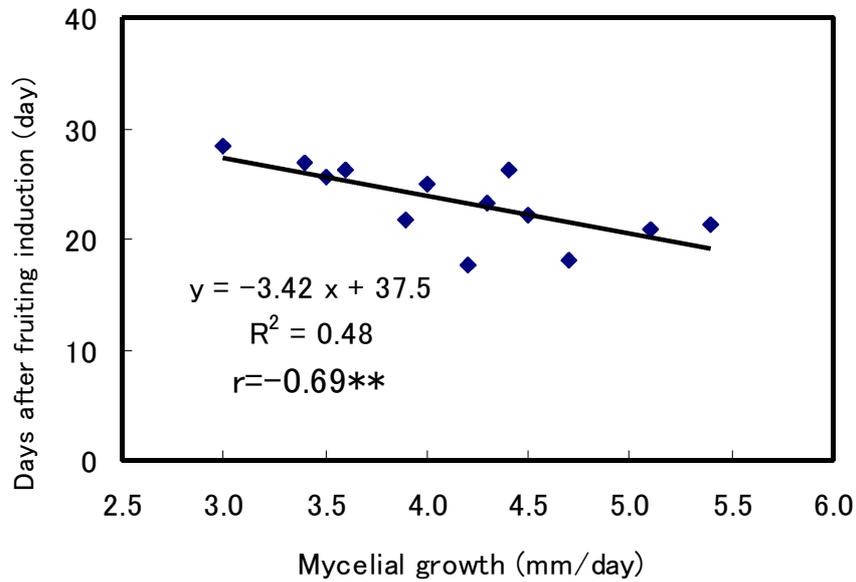
a) Mycelial growth per day from the 11th day of cultivation to the 30th day

b) Each datum represents the mean with standard error

c) Index: Ratio to sawdust of sugi

\*\* : Significant at p <0.01 as compared with the datum on sawdust of sugi

\* : Significant at p <0.05 as compared with the datum on sawdust of sugi



**Fig. 5 - 3** Relationship between mycelial growth and days after fruiting induction

**Table 5 - 4** Effect of charcoal conditions on the mycelial growth, the period from fruiting induction to harvest and the weight of fruit bodies

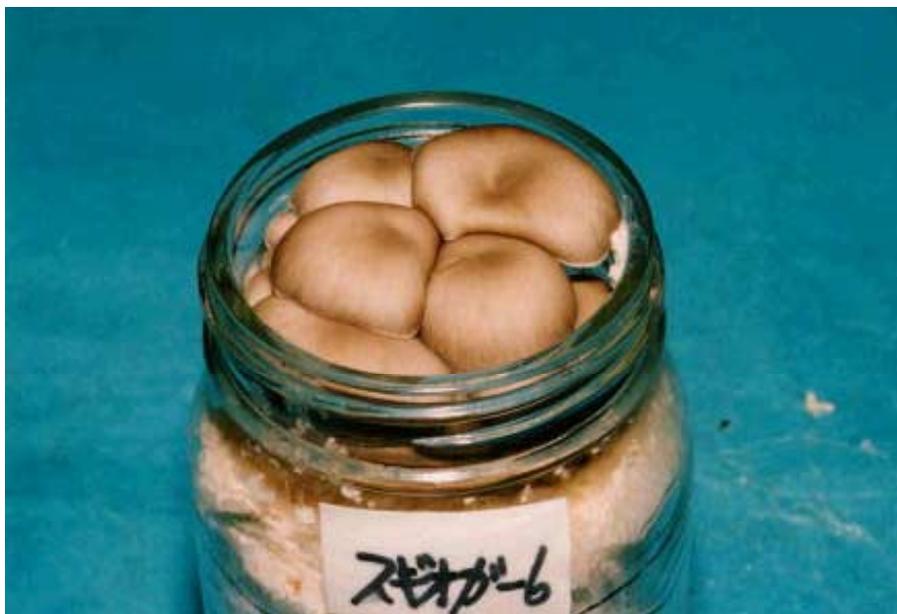
		Mycelial growth (mm/day) <sup>a)</sup>	Days after fruiting induction (day) <sup>a)</sup>	Weight of fruit bodies (g/bottle) <sup>a)</sup>
Moisture content	65%	3.9 ± 0.2	24.9 ± 0.6	27.3 ± 0.8
	75%	5.3 ± 0.4 **	22.3 ± 0.7 **	32.5 ± 0.8 **
Charcoal size	~2.5mm	4.8 ± 0.5	24.5 ± 0.7	29.1 ± 0.9
	~5.0mm	4.4 ± 0.2	22.7 ± 0.7	30.8 ± 1.0
Carbonization temperature	400°C	3.9 ± 0.2	23.8 ± 1.2	31.4 ± 1.1
	600°C	5.1 ± 0.6	24.4 ± 0.6	30.1 ± 1.2
	800°C	4.8 ± 0.2	22.5 ± 0.7	28.5 ± 1.1

a) Each datum represents the mean with standard error

\*\* : Significant at  $p < 0.01$  as compared with the datum in each group



**Fig. 5 - 4** Fruit bodies of *Pleurotus ostreatus* on crushed charcoal medium.  
Carbonized temperature 600 , Size of the charcoal 2.5 ~ 5.0 mm



**Fig. 5 - 5** Fruit bodies of *Pleurotus ostreatus* on sawdust medium

### 5.2.2.2 古紙固形炭でのヒラタケ栽培

発生操作から採取までの期間，発生した子実体の重量，培地重量に対する子実体重量の割合を Table 5 - 5 に示す。発生操作後 16 日目から Fig. 5 - 6 の様に子実体が形成されはじめ，採取までに要した期間は  $24 \pm 0.55$  日間であった。子実体の生重量は  $6.2 \pm 0.34\text{g}$ ，培養終了時の培地重量に対する発生重量の比は 2.7 % でスギおがくず培地の 12.9 % と比べると 5 分の 1 程度であった。これはスギおがくずの場合は適量の米ぬかを添加しているのに対して，古紙固形炭の栄養は抽出液だけであり，培地に含まれる栄養量の違いが大きいと考える。発生重量と吸水前嵩密度との関係は Fig. 5 - 7 のとおりで相関係数は 0.25 と有意な相関はなく，子実体発生量は嵩密度の影響を受けなかった。また培地含水率と発生重量との関係は Fig. 5 - 8 のとおり相関係数は 0.41 で含水率が高い方が発生量は多かった。含水率が高くなると水分量とともに含有する栄養量も増加することが発生量の増加につながったものと考えられる。これらのことから，古紙固形炭は液体状の栄養剤を添加することによってヒラタケの発生が可能であるといえる。

Table 5 - 5 Result of cultivation

Substrate		Days after fruiting induction	Weight of medium (A)	Weight of fruit bodies (B)	B/A
		day	g	g	%
Charcoal	Average	24	232	6.2	2.7
	SE	0.55	2.68	0.34	-
Sawdust	Average	20	420	53.98	12.9
	SE	0.18	14.68	2.65	-



Fig. 5 - 6 Fruit bodies of *Pleurotus ostreatus* on solid charcoal medium.

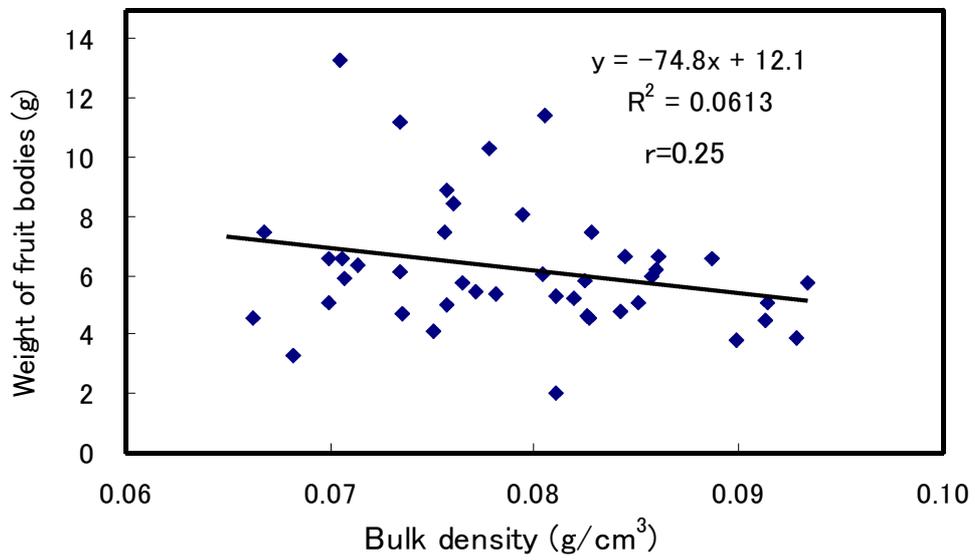


Fig. 5 - 7 Relationship between bulk density and weight of fruit bodies

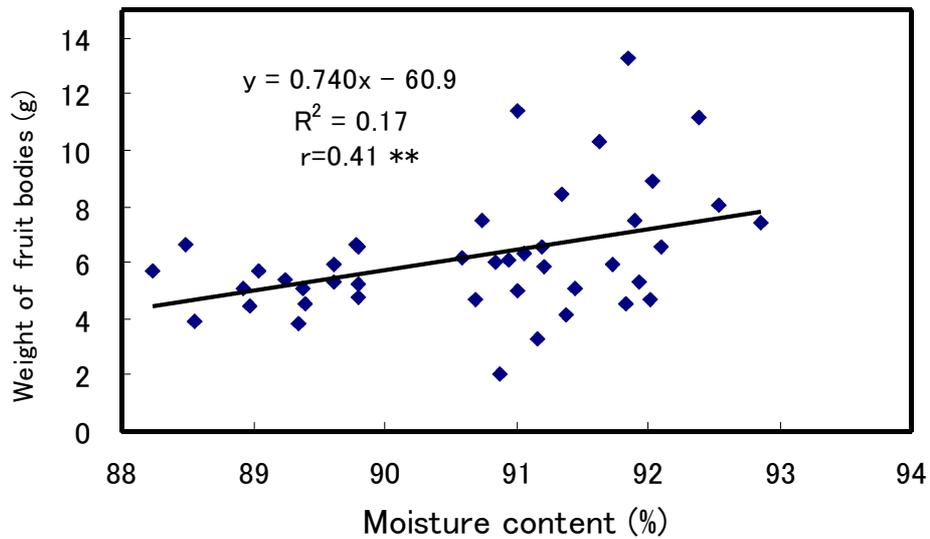


Fig. 5 - 8 Relationship between moisture contents and weight of fruit bodies

### 5.2.2.3 その他のきのこ類の栽培

エノキタケとエリンギについて、通常のおがくず栽培に準じた管理方法で発生を試みた結果、Fig. 5 - 9 ~ 10のように子実体を形成させることが出来た。古紙炭は各種のきのこ栽培が可能である。



**Fig. 5 - 9** Fruit bodies of *Pleurotus eringii* on solid charcoal medium.



**Fig. 5 - 10** Fruit bodies of *Flammulina velutipes* on solid charcoal medium.

### 5.3 菌根菌の利用

#### (1) 菌根菌の特徴

菌根菌とは、シダ類や、草、樹木などの植物の根と共生し、互いの組織を入り組ませた構造である菌根 (mycorrhiza) を形成する菌類のことをいう。菌根の種類には VA 菌根、外生菌根、内外生菌根、エリコイド菌根、アープトイド菌根、モノトロポイド菌根、ラン菌根があり、担子菌類のきのこのなかには外生菌根を形成する種類が多い<sup>14)</sup>。きのこの中には温暖帯の森林・草原のほかにも、熱帯、冷涼な北方の森林、砂漠の縁辺にある乾燥林、海岸の砂丘、ヒース荒原、ステップなどに生える種類があるが、その多くは菌根菌である。それぞれの種は特定範囲の植物種の根に短根をつくらせ、それを菌糸体で厚く包み、細胞間隙に入り込んで外生菌根をつくる。菌根から四方へ伸びる菌糸体は隣り合った同種または異種の植物体にも菌根をつくってそれとつながっている。外生菌根は植物の養分吸収を助け、生長を支えて森林をはぐくみ、植物の耐寒性や耐水性を大きくして、高地、乾燥地、湿潤地などの不利な環境で生長することを可能にしている。また、菌自身も植物から利益を得ている。従って多くの場合、菌根菌のきのこの発生が貧弱になることは、その森林の樹木をはじめとする植物群が活性を失っている兆候でもある<sup>15)</sup>。奈良らが行ったマツ属樹木 7 種に外生菌根菌を接種した試験でも、樹種間での生長差はあるものの、菌根菌の接種により非接種区よりも最大で 6.5 倍の生長量があり、菌根菌の生長促進効果は明らかである<sup>16)</sup>。このため、菌根菌は劣悪地等での緑化資材としての期待が大きい。

#### (2) 菌根菌の利用の現状と課題

FAO によれば、1981 年～ 1990 年までに世界中で年平均 1,463 万 ha、1990 年～ 1995 年まででは年平均 1,291 万 ha の熱帯林が喪失しているという<sup>17)</sup>。これは日本の国土面積の約 3 分の 1 に相当する。また、1989 年の世界の森林面積のうち約 18 %、アジア地域では 27 % が森林の伐採や開発などにより劣悪化しており、マレーシアのように国土の 57 % が潜在的な土壌劣悪化の可能性をもっているといわれている地域もある<sup>18)</sup>。熱帯林に多いフタバガキ科の樹種は外生菌根を形成することが報告されている<sup>19-20)</sup>。熱帯林での育苗では、活着率の高さや育苗期間の短縮、省肥料化、育苗管理の省力化が求められており、菌根菌の利用が試みられている。

緑化工事における播種工の木本群落の導入植生において、発芽後間もない稚樹の「苗木立枯れ病」、いわゆるダンピングオフで大量に枯死する場合がある。これは稚樹が病原菌の感染により伝染的・集団的に枯死する現象である。このダンピングオフを防止する方策が求められており、横内らはヤシャブシに対して VA 菌根菌資材を使用した試験でダンピングオフによる個体数の大幅な減少を抑制できたことを報告している<sup>21)</sup>。

このように、菌根菌の施用は熱帯林の再生や国内の緑化工事、衰退した森林の回復

に有効である。菌根菌の接種方法には、自生地の土を接種源としてポット土壌や苗畑の土に加える方法、孢子の懸濁液を散布する方法、菌根菌の孢子を土壌資材に固定化、カプセル化、ペレット化する方法、栄養菌体をピートモスやバーミキュライトを基本とした土壌で増殖しポット苗に接種する方法などがある<sup>22)</sup>。しかしながら、孢子接種法は子実体の採取が不可欠であることや発芽の不安定さ、感染までに長時間を要する欠点がある。その他の方法についても効果が安定しないなどの難点があり、安価で大量、安定的に供給できる接種源の開発が求められている。古紙炭を菌根菌の培養に利用することによって、菌糸の生育が安定した新たな緑化資材の開発が期待できる。古紙炭の菌根菌培養試験として、菌根菌を培養した古紙炭を使って、クロマツ実生苗の育苗に施用し、その効果について検討した。

### 5.3.1 実験方法

#### 5.3.1.1 古紙の炭化

古新聞紙を乾式粉碎機で綿状から数ミリ程度に粉碎したものに、水を加えて混ぜ合わせ、施用に適するように直径 1 cm 程度の球形に成型した。そして、105℃ で 24 時間乾燥させた後、ルツボ型電気炉（増田理化工業株式会社、炉内径 400 mm、高さ 500 mm）を用いて炭化した。炭化条件は窒素雰囲気下、10℃/分で昇温させ約 600℃ で 60 分間保持した。

#### 5.3.1.2 試験に供した菌類

試験に供した菌類は樹木の生長に促進効果があるといわれているコツブタケ (*Pisolithus tinctorius*) (財団法人発酵研究所 (IFO) より購入, (No. 32465)) と森林技術センターで保有していたショウロ (*Rhizopogon rubescens*) を用いた。

#### 5.3.1.3 菌根菌を培養した古紙炭を利用したクロマツの育苗

##### 5.3.1.3.1 供試菌の培養

種菌は菌根菌培養用の MMN 液体培地 (Malt Extract 3.0g, Glucose 10.0g, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.25g, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.50g, MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 0.15 g, CaCl<sub>2</sub> 0.05g, FeCl<sub>3</sub> 1.2 ml (1% 溶液), NaCl 0.025g, Tiamine HCl 100 mg, Distilled water 1,000 ml) を 300 ml 三角フラスコに 150 ml 分注し、121℃ で 15 分間殺菌、冷却後、MMN 寒天培地 (Malt Extract 3.0g, Glucose 10.0g, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.25g, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.50g, MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 0.15 g, CaCl<sub>2</sub> 0.05g, FeCl<sub>3</sub> 1.2 ml (1% 溶液), NaCl 0.025g, Tiamine HCl 100 mg, Agar 15g, Distilled water 1,000 ml) をシャーレに分注した平板培地で培養しておいた菌糸を接種し、暗黒、20℃ で培養したものを供した。古紙炭を MMN 液体培地に浸して、煮沸することによって古紙炭内に栄養剤を吸収させた後、培養 UM サンプル瓶 (450 ml) に入れ、121℃ で 30 分間殺菌し、冷却後、予め培養しておいた種菌をホモジナイザーで粉碎して培地表面中央部

に 10 ml 接種した。そして温度 23℃，相対湿度 70%，暗黒の条件で培養した。

### 5.3.1.3.2 クロマツ実生苗の育苗

平成 13 年 10 月に高知市内の海岸林で採取したクロマツ(*Pinus thunbergii*)の種子を，平成 14 年 3 月に育苗箱に入れた鹿沼土に播種し，アクリルハウス内で 70 日間育苗した。苗の高さが 30 mm 程度に生長した時点で，育苗土（赤玉土：桐生砂：ピートモス = 4：1：1）を入れたポット（上面直径 10 cm，底面直径 7.5 cm，高さ 9 cm）に移植した。移植の際に，Table 5 - 6 の試験区分に従ってコツブタケとショウ口の菌糸を培養した古紙炭，MMN 液体培地を吸収させた古紙炭，未処理の古紙炭を Fig. 5 - 11 のように各ポットに 2 個ずつ根の側に置いた。また，対照区として育苗土のみの未処理区を設けた。なお，育苗期間中は朝夕 2 回，各 2 分間，ミストによる散水を行うとともに，移植後 14 日目に実生苗の周囲の土壌表面に遅効性の化成肥料（窒素 10%，リン酸 10%，カリ 10%，苦土 1%）を 5 個施用した。

**Table 5 - 6** Grouping of experimentation

記号	区 分	供試数
C +P.	コツブタケ区（コツブタケを培養した古紙炭）	15
C +R.	ショウ口区（ショウ口を培養した古紙炭）	15
C+MMN	栄養炭区（MMN 培地を添加した古紙炭）	10
C	古紙炭区（未処理の古紙炭）	10
Control	対照区（未処理）	15



**Fig. 5 - 11** Charcoal from used paper inoculating mycelia is put near *Pinus thunbergii*

### 5.3.1.3.3 実生苗の生長量の測定

実生苗の植え替え時に、実生苗の重量と根元径、幹の高さ、枝張りを測定するとともに、移植後 2 週間毎に 24 週間、幹の高さ、根元径、枝張りの生長量を測定した。測定方法は幹の高さは地際からの実生苗の木質部の高さ、根元径は地際部の幹の直径、枝張りは樹冠を真上から見たときの枝の広がり平均直径とし、移植時の値を 100 として生長した割合を算出した。また、移植後 180 日目に実生苗をポットから取り出し、葉の枚数と重量、幹の高さと重量、根元径、根の重量と主根の長さを測定するとともに実体顕微鏡を用いて菌根の形成状況を観察した。そして、測定の終わった実生苗は部位別に分け、105℃ で 48 時間乾燥した後、乾燥重量を測定した。測定したデータについては一元配置の分散分析に引き続き、有意水準 5 % 以上で有意差があった場合は Tukey's HDS test により多重比較し各試験区間の有意差を解析した。

## 5.3.2 結果と考察

### 5.3.2.1 実生苗の生長の経過

実生苗の移植後の経過の状況は、移植直後は何れも順調な生長がみられ、葉の数も増加していったが、8 週目頃から徐々に生長が衰え、葉は下部から徐々に黄色く色づき、枯死するものが目立つようになった。そのような中で、菌根菌を培養した古紙炭を施用した区は他の区と比べて生長は良好で、特に葉の生長に顕著な違いが見られた。実生苗の移植から 42 週間後までの幹の高さ、根元径、枝張りの推移を Fig. 5 - 12 ~ 14 に示す。

幹の高さは 8 週目までは全ての区で良好に生長したが、対照区と古紙炭区は移植時の 180 ~ 200 % 程度で生長が停止し、それ以降は横ばいとなった。コツブタケ区とシヨウロ区は 12 週目で約 250 % まで生長し、それ以降は横ばいとなった。

根元径は測定日の天候等の影響を受け減少することもあったが、対照区と古紙炭区、栄養炭区は約 180 % で生長が横ばいとなったのに対して、24 週目でシヨウロ区は移植時の 250 %、コツブタケ区は 340 % と良好な生長を続けた。

枝張りは対照区と古紙炭区はほぼ 110 % で横ばい、栄養炭区とシヨウロ区は 14 週以降、約 130 % で横ばいであったのに対して、コツブタケ区は生長をつづけ、24 週目の大きさは移植時の約 300 % であった。

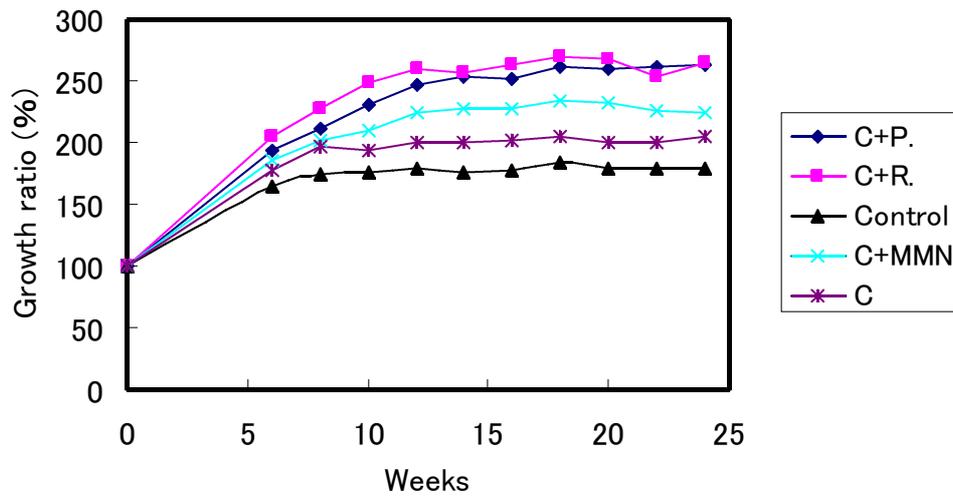


Fig. 5 - 12 Growth of trunk height

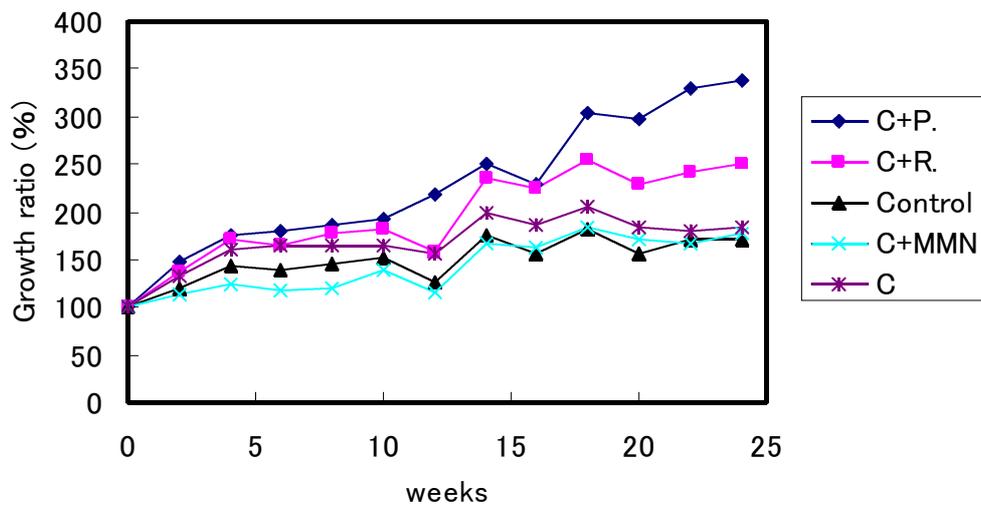


Fig. 5 - 13 Growth of base diameter

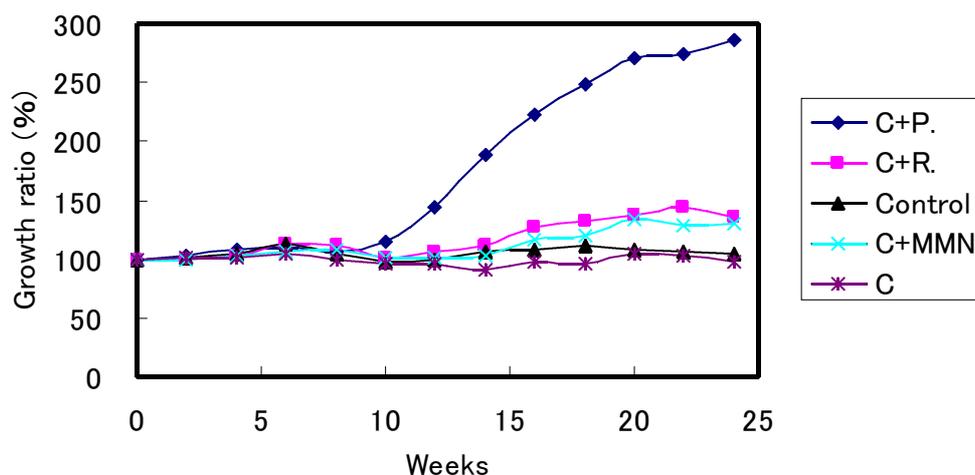


Fig. 5 - 14 Growth of branch width

### 5.3.2.2 菌根 (mycorrhiza) の形成

移植から 42 日間経過した時点で、コツブタケ区とショウロ区から各 1 サンプルを取り出し、菌根の形成状況を確認した。コツブタケには菌根の形成が認められたが、ショウロでは認められなかった。さらに移植から 180 日間が経過した時点で全てのサンプルを掘りとり菌根の形成状況を観察すると、コツブタケは 79 %、ショウロは 71 %の菌根形成率であった。菌根の形成の様子は Fig. 5 - 15 のようにクロマツの根を菌糸が覆い、根は通常のものよりも太く変形し、先端が Y 字状に分岐していた。菌根の数はコツブタケと比べるとショウロでは少なかった。また、菌根の形成があるものとないものでは、実生苗の生長に明らかな差がみられた。



Fig. 5 - 15 Formation of mycorrhiza

### 5.3.2.3 実生苗の生長量

生長量の測定値は各試験区ごとに平均値を算出した。古紙炭に菌根菌を培養した区では、菌根形成の有無により生長に著しい差異がみられたので、菌根が形成されなかったサンプルはデータから除外した。

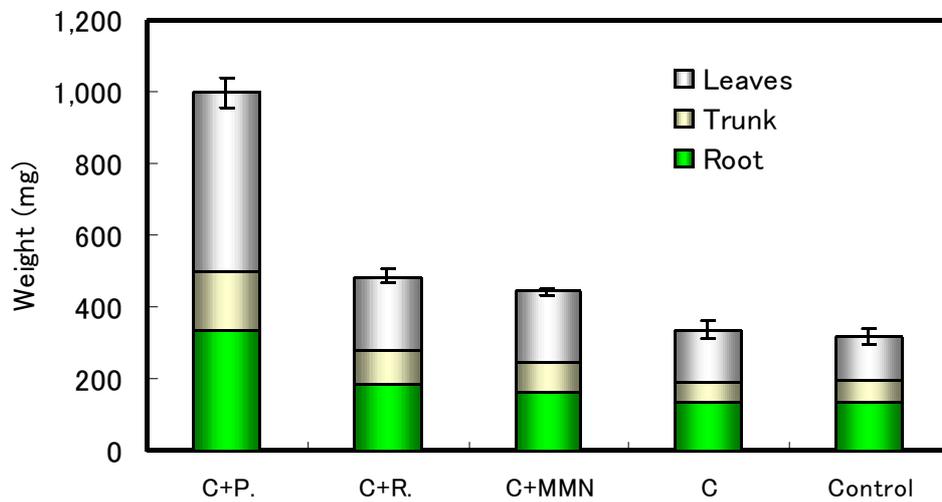
葉と茎、根の部位別の乾燥重量を Fig. 5 - 16 に示す。総重量はコツブタケ区が  $998 \pm 43$  mg (平均値  $\pm$  標準誤差, 以下同じ) で最も重く、対照区の 3 倍以上の値を示し、他の区と比べて有意水準 1 % で有意差があった。部位別の重量比率は、幹の割合はいずれの区も 17 ~ 19 % であったが、葉と根についてみるとコツブタケ区は葉の重さが 50 % と最も高い比率を占め、シウロ区、栄養炭区、古紙炭区は葉の割合が根よりも数パーセント多かったのに対して、対照区は根の割合が最も多かった。

それぞれの部位別にみると、根の乾燥重量は Fig. 5 - 17 に示すようにコツブタケ区が  $333 \pm 37$  g で最も重く、他の区と比べて有意水準 1 % で有意差があった。また、根の長さには Fig. 5 - 18 のように対照区が  $458 \pm 34$  mm で最も長かったが試験区間に有意差はなかった。主根の長さは大差なかったが、根の重量が示すようにコツブタケ区は多数の側根や枝分かれした細根を有しており、主根以外の根の生長が旺盛であった。

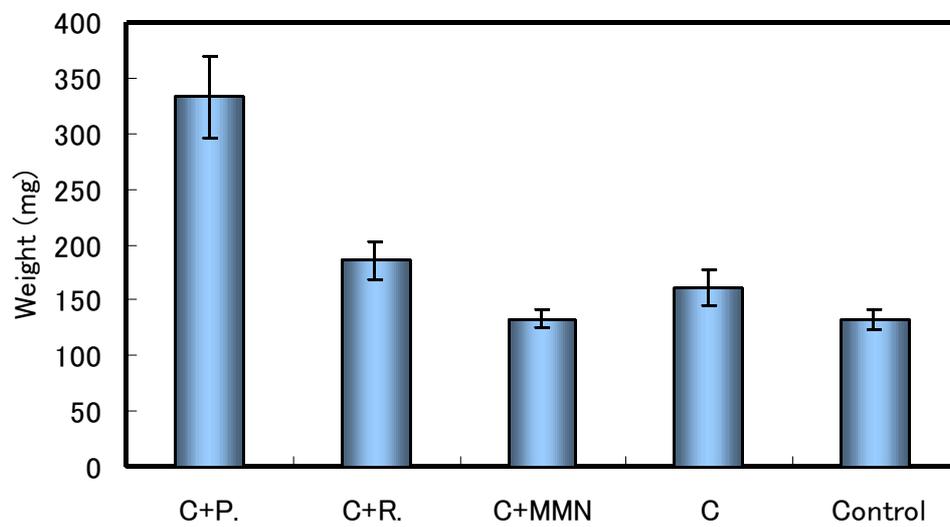
幹の高さは Fig. 5 - 19 のとおりで、コツブタケ区が  $72.9 \pm 9.7$  mm で最も高かったものの各試験区間に有意差はなかった。しかしながら幹の根元径及び幹の乾燥重量は Fig. 5 - 20 ~ 21 のようにコツブタケ区が  $166 \pm 12$  mg,  $24 \pm 1.1$  mm で最も大きな値を示し、他の区と比べて有意水準 1 % で有意差があった。また、シウロ区の根元径は  $17 \pm 0.7$  mm で対照区と比べて有意水準 1 % で有意差があった。

葉の乾燥重量は Fig. 5 - 22 のようにコツブタケ区が  $499 \pm 43$  g と対照区の 3.5 倍の値を示し、他の試験区と比べて有意水準 1 % で有意差があった。葉の数も Fig. 5 - 23 のようにコツブタケ区が最も多く、また葉数の枯死率は対照区 53 %、栄養炭区 41 %、古紙炭区 56 % と高い値を示したのに対して、シウロ区とコツブタケ区は 36 %、11 % と比較的低い値であった。葉の枯死率を乾燥重量で比較すると Fig. 5 - 24 のとおりでコツブタケ区 2 %、シウロ区 19 %、栄養炭区 37 %、古紙炭区 23 %、対照区 33 % であり、コツブタケ区は健康な葉の量が多いことが判る。シウロ区だけは葉数よりも乾燥重量による枯死率が大きい値を示したが、このことはシウロの枯死した葉は枯死後間もないことを意味している。

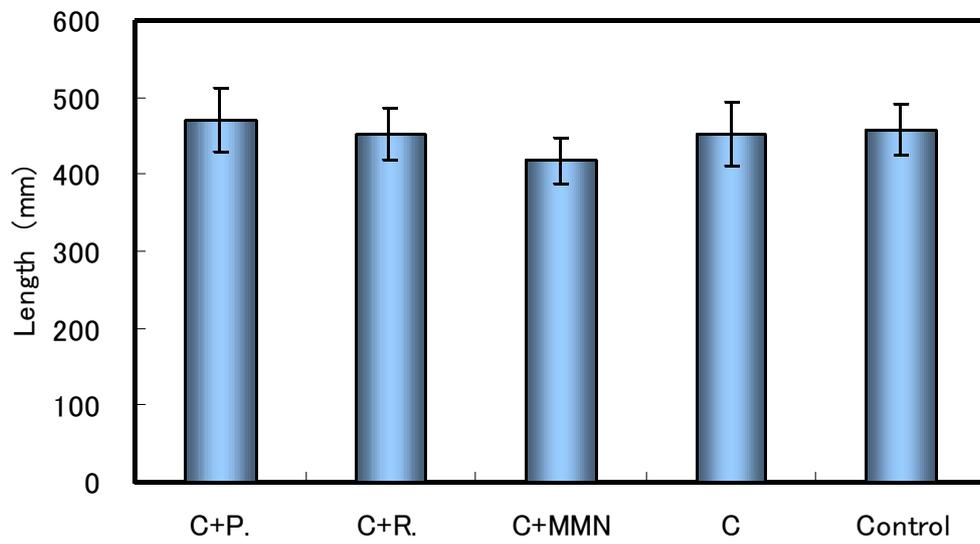
以上のことから、クロマツの植栽時に、菌根菌を培養した古紙炭を施用することによって、根、幹、葉ともに生長が良く、特に葉の生長が著しかった。また、生長に従って対照区等は下方から黄色く枯れていったが、コツブタケ区は青々と健全な葉色を示し、Fig. 5 - 25 のように明らかな生長差がみられた。しかしながら、コツブタケ区の生長が著しかったことに比べると、シウロ区は菌根の形成があったものの生長量は小さかった。菌根菌の種類や樹種によって生長促進効果に差があると考えられる。



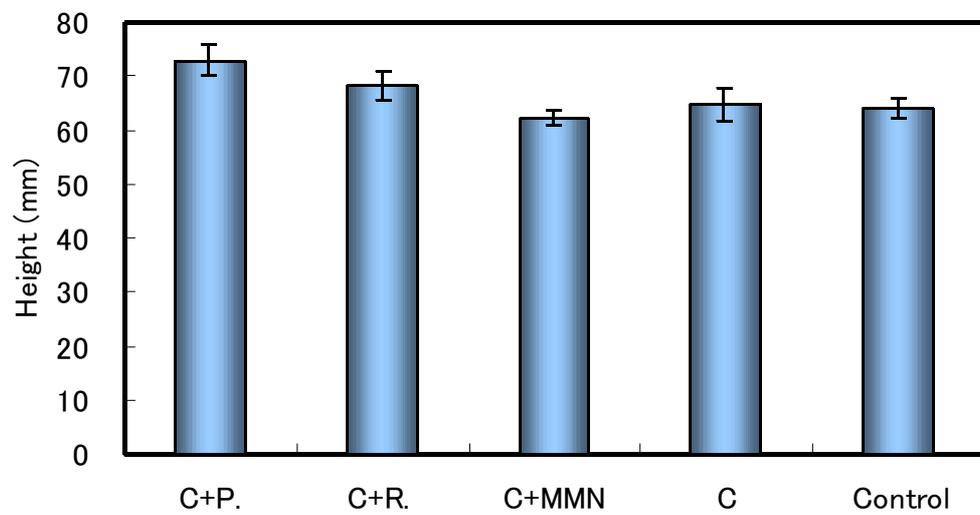
**Fig. 5 - 16** Weight of dried parts of plants in different conditions



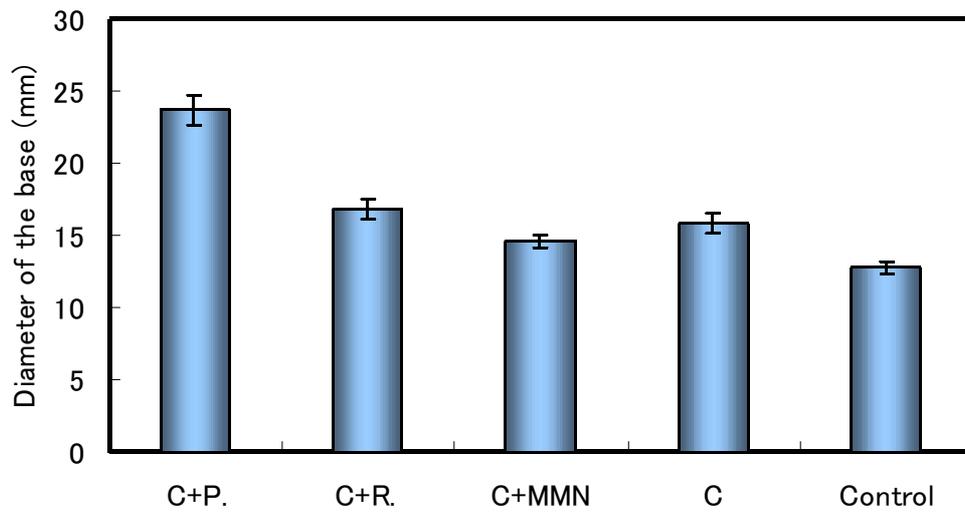
**Fig. 5 - 17** Weight of dried root in different conditions



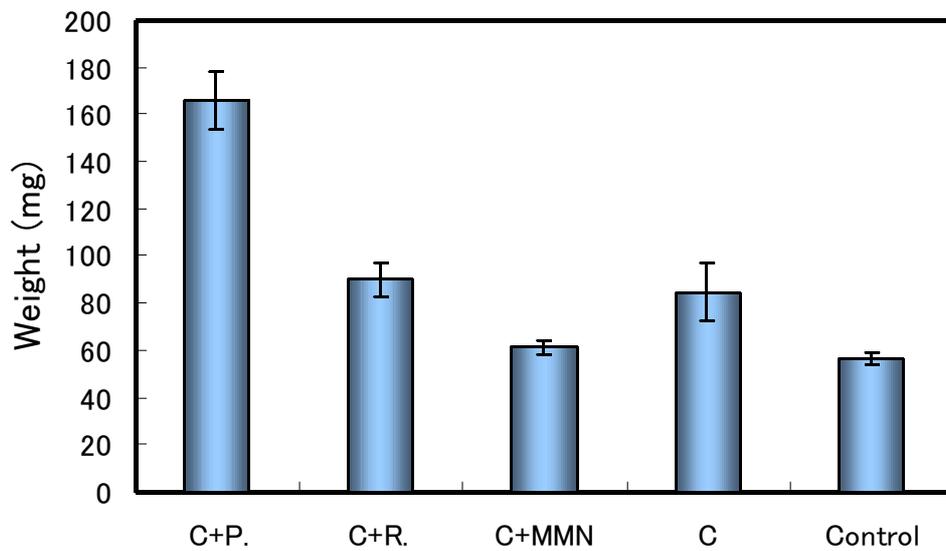
**Fig. 5 - 18** Length of root in different conditions



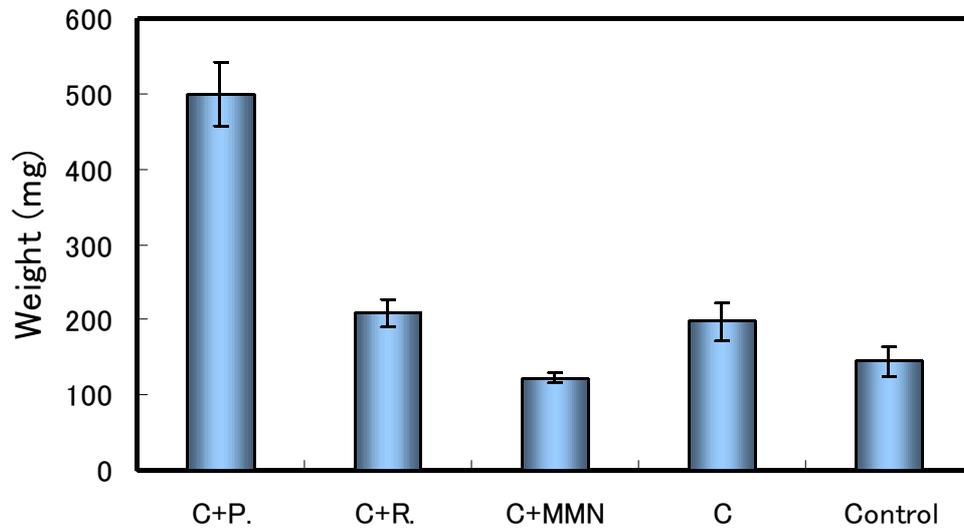
**Fig. 5 - 19** Height of trunk in different conditions



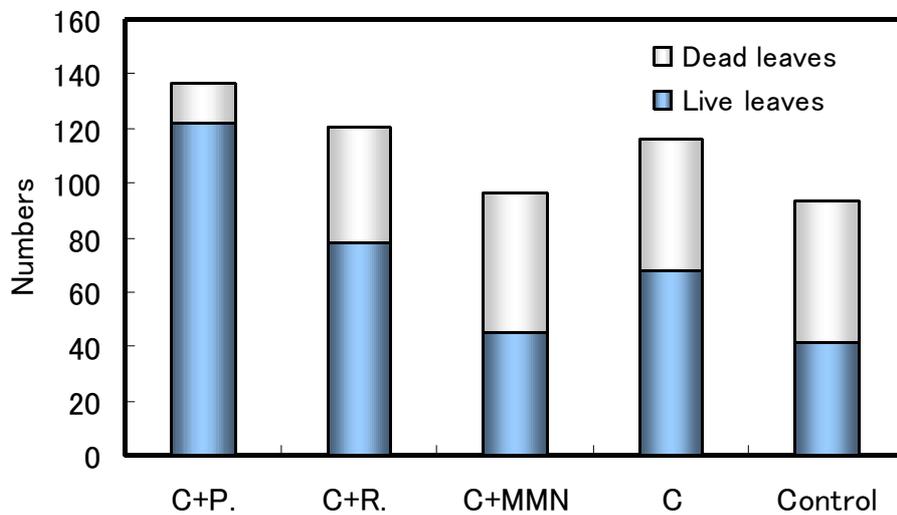
**Fig. 5 - 20** Diameter of the base in different conditions



**Fig. 5 - 21** Weight of dried trunk in different conditions



**Fig. 5 - 22** Weight of dried leaves in different conditions



**Fig. 5 - 23** Number of dead and live leaves in different conditions

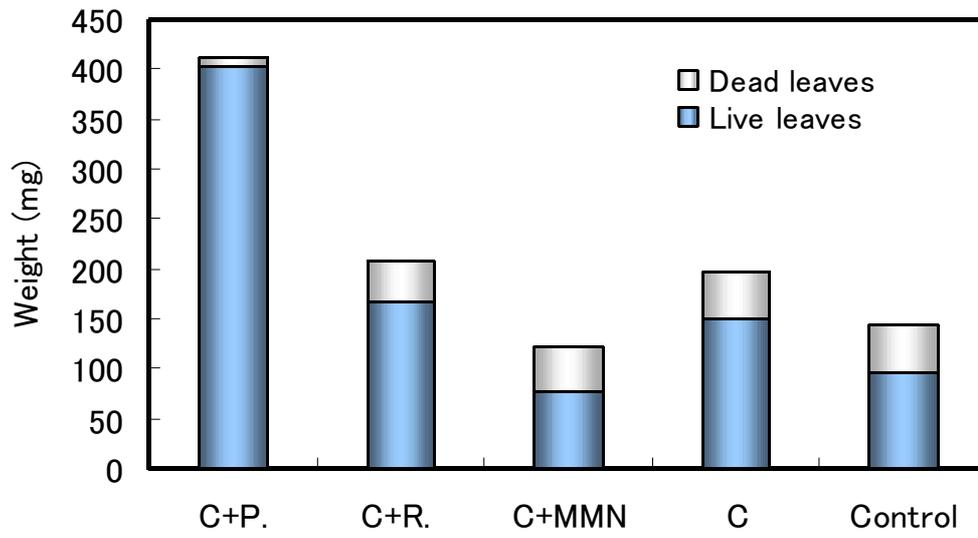


Fig. 5 - 24 Weight of dead and live leaves in different conditions

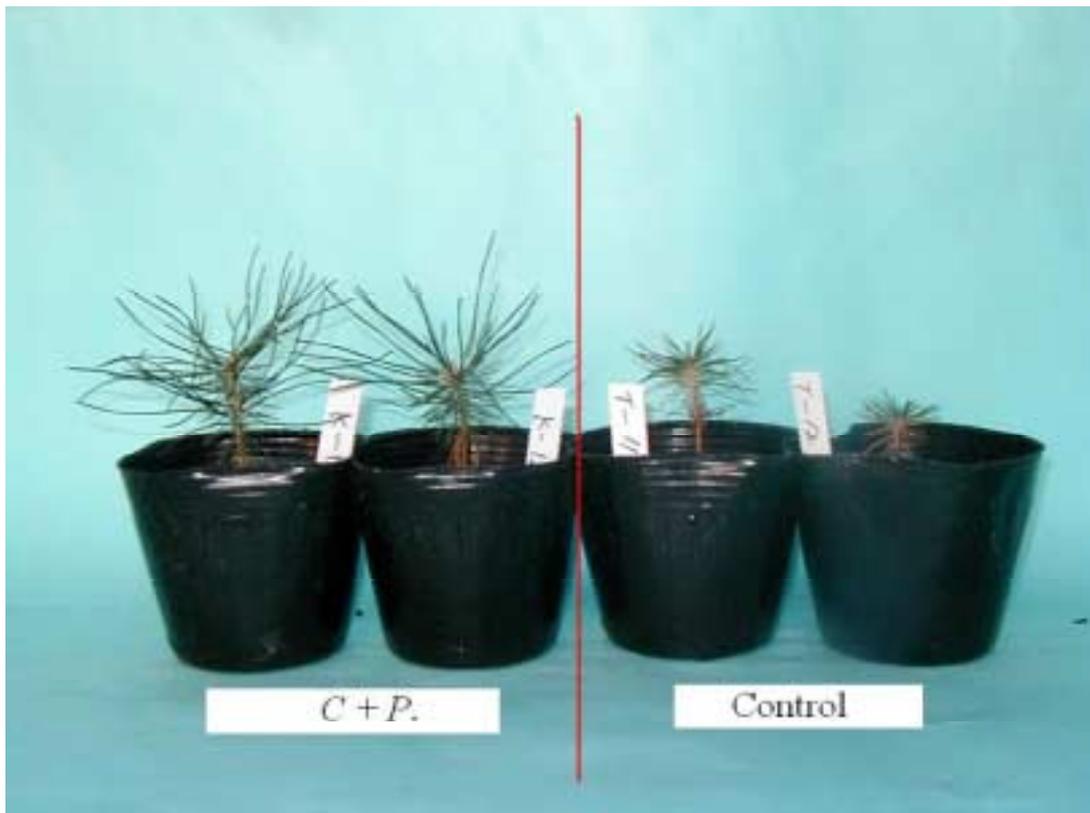


Fig. 5 - 25 Growth of *Pinus thunbergii*

## 5.4 白色腐朽菌の利用

### (1) 木材腐朽菌の特徴

真菌類による木材の腐朽型は、腐朽の進展した木材の外観から、褐色腐朽、白色腐朽、軟腐朽の3型に分けられ、それぞれの腐朽型を生ずる菌を褐色腐朽菌、白色腐朽菌、軟腐朽菌と呼んでいる。褐色腐朽菌は木材細胞壁を構成するセルロースとヘミセルロースをほぼ同じ割合で分解し、リグニンにも作用するが完全に分解することが出来ないため、腐朽の進展した木材は残存リグニンが多いため褐色を呈する。自然界では針葉樹をよく侵すものが多い。白色腐朽菌はセルロース、ヘミセルロースだけでなく、リグニンも同時に分解することができ、腐朽材は色あせたり白っぽくなるのでこの名がある。自然界では広葉樹材に多く発生する<sup>23)</sup>。白色腐朽菌の有するリグニン分解酵素にはリグナーゼ(リグニンペルオキシダーゼ)、Mn ペルオキシダーゼ、ラッカーゼがある。リグニンはコニフェリルアルコール、シナピルアルコール、*P*-クマリルアルコールなどが酵素的脱水素重合して生じた芳香族高分子化合物である。白色腐朽菌によるリグニン分解は側鎖C - C 間の酸化分解、- アリルエーテル結合の開裂と側鎖構造の変化、リグニン芳香環の酸化的開裂を通して行われるといわれている。主要反応はC - C の開裂であり、非フェノール性分子に対しては酵素リグニナーゼが、フェノール性分子に対してはラッカーゼが関与するといわれている<sup>24)</sup>。

### (2) 白色腐朽菌による難分解性物質の分解

近年、ゴミ焼却炉等から発生するダイオキシン類や農薬などによる環境汚染が深刻な社会問題となっている。これらの難分解性物質に対して、微生物等の生物を用いて環境浄化しようとする研究、バイオレメディエーションが注目されている。ダイオキシンの分解方法には、燃焼分解法、光分解法、化学分解法、微生物分解法などがあるが、一般に、施設整備に多額の経費が必要である。微生物分解法は、比較的安価で、さらに環境に与える付加も小さいことから、環境中に広範囲に存在するダイオキシン類の処理方法として期待されている<sup>25)</sup>。微生物によるダイオキシン類の分解については Bumpus ら<sup>26)</sup>の木材腐朽菌 *Phanerochaete chrysosporium* による 2,3,7,8-TCDD の分解など数多くの報告がある<sup>27-29)</sup>。しかしながら、それらは、専ら、実験室内のフラスコ等による液体培地での分解試験であり、フィールドに適応できる実用的な処理方法の開発が求められている。

白色腐朽菌の利用について、難分解性物質を分解することを想定して実験に供する菌を選抜した。また、古紙炭に培養した白色腐朽菌を汚染土壌に施用することを想定した分解実験として、農薬イプコナゾールの分解を試みた。イプコナゾールは稲の種子消毒に使用されているアゾール系殺菌剤で、一般に広く利用されているが、環境問題から使用した廃液の安全で適切な処理が求められている。イプコナゾールの環境中での分解過程には土壌微生物が関与すると考えられている。その分解のメカニズム

は解明されていないが、土壌中で分解能を有する微生物には放線菌や細菌とともに糸状菌も含まれている<sup>30)</sup>。そこで、白色腐朽菌を培養した古紙炭を土壌に施用した場合の菌系の挙動について考察するため、白色腐朽菌を培養した古紙炭の実用試験例として、イプコナゾールの分解試験を行った。

#### 5.4.1 実験方法

##### 5.4.1.1 白色腐朽菌の選抜

試験に供した菌は、高知県香美郡土佐山田町内の近隣の山林から採取した白色腐朽菌、及び高知県立森林技術センターで保存してあった白色腐朽菌 17 種の中から、ダイオキシン等の難分解性物質を分解することを想定して選抜した。白色腐朽菌によるダイオキシン等の分解はリグニン分解酵素によるもので、その酵素を産出できる菌は色素 Remazol brilliant blue R (RBBR)を脱色できるという報告から、橘らが行った方法に準じて選抜した<sup>28)</sup>。すなわち、下層に Czapek-Dox 培地<sup>31)</sup>(10 ml)を上層に RBBR を 1%含む麦芽 - 寒天培地(8 ml)を重層して調整した寒天培地上に、予め寒天培地で培養した菌を接種し 25℃ で培養して、色素の脱色能力によって選抜した。

##### 5.4.1.2 古紙の炭化

古新聞紙を乾式粉碎機で綿状から数ミリ程度に粉碎し、水を加えて混ぜ合わせて立方体の型枠(80 mm × 80 mm × 80 mm)に入れて成形した。そして、105℃ で 24 時間乾燥させた後、ルツボ型電気炉(増田理化工業株式会社、炉内径 400 mm、高さ 500 mm)を用いて炭化した。炭化条件は窒素雰囲気下、10℃/分で昇温させ約 600℃ で 60 分間保持した。

##### 5.4.1.3 古紙炭での菌系生長とグルコサミン量の定量

古紙炭は汚染土壌等に施用することを考えた場合、作業性や汚染物質との接触面積を多くするためにも細かい粒状の方が適している。また、細かい粒状にすることによって、米ぬかなどの食品廃棄物を栄養剤として、炭に混ぜ合わせることにより利用することが可能となる。そこで、立方体の古紙炭を 3 ~ 5 mm 程度の粒径に粉碎したものに、水および米ぬかを 10%、20%、30%(容積比)の割合で加えて混ぜ合わせた後、フィルター付きのポリ袋タイプ培養容器(アグリフレックス, 500 ml)に入れ、121℃ で 30 分間殺菌した。冷却後、予め PDA 寒天培地(日水製薬株式会社)で培養しておいた供試菌を接種し、20℃ で 14 日間静置培養した。培養終了後、培地内部の一部を採取し、80℃ で乾燥させ、培地内に生長した菌系に含まれるグルコサミン量を 4.2.5.2 の方法で定量した。

#### 5.4.1.4 農薬イブコナゾールの分解試験

##### 5.4.1.4.1 白色腐朽菌の培養

3 ~ 5 mm 程度に粉碎した古紙炭に米ぬか（容積比で 30 %）と水を加えて混ぜ合わせ、フィルター付きのポリ袋タイプ培養容器に入れ、121 °C で 30 分間殺菌した。冷却後、予め PDA 寒天培地（日水製薬株式会社）で培養しておいた供試菌を接種し、20 °C で 7 日間静置培養した。

##### 5.4.1.4.2 試料の調製と分解試験

100 ml 三角フラスコに 1 mm 以下に篩い分けした風乾土壌 20g を入れ、加湿のための蒸留水 5 ml とイブコナゾールを 2.5 ppm 含んだ蒸留水 2.0 ml を添加した。そして、シリコセンをしてオートクレーブで 121 °C , 30 分間殺菌した。冷却後、選抜した白色腐朽菌を培養した古紙炭（菌糸培養炭）、米ぬかを添加した古紙炭（栄養炭）を各 5 ml 添加して、土壌中に混入した。なお、添加しない未処理の区（対照区）も設け、各試験区の供試数は 2 連とした。そして 23 °C の恒温器内で培養し、培養を開始してから 1 週間経過する毎に 4 回、三角フラスコ内の古紙炭やイブコナゾールを含む土壌を全量回収し、土壌中に含まれるイブコナゾールの濃度を定量した。

##### 5.4.1.4.3 イブコナゾールの定量

###### (1) 抽出

土壌に蒸留水 20 ml を加えて放置した後、アセトン 100 ml を加えて振とう機で 30 分間振とうした。ろ過後、ろ液をロータリエバポレーターで減圧濃縮した。

濃縮液を 5 %塩化ナトリウム溶液 100 ml、及び酢酸エチル - ヘキサン（1 : 1v/v）溶液 50 ml に合わせ振とうし、有機溶媒層を分取した。水層には同混合液 50 ml を加えて同様の振とう・分取の操作を繰り返した。得られた有機溶媒層は無水硫酸ナトリウム約 50g で脱水ろ過し、ろ液を減圧濃縮・乾固させた。

乾固物をヘキサン - アセトン溶液（95 : 5v/v）5 ml に溶かし、Sep-pak（Florisil、Waters 製）に流下させた。次に、ヘキサン - アセトン（9 : 1v/v）溶液 30 ml を流下させてイブコナゾールを溶出した。得られた溶出液を 1 ml まで減圧濃縮・乾固させた。

###### (2) 定量

残留物をアセトンに溶解し 4 ml とし、ガスクロマトグラフ GC-7 AG（株式会社島津製作所）で定量した。なお、ガスクロマトグラフの分析条件は次のとおりである。

- ・検出器：FTD (Flame thermionic detector)
- ・カラム温度：250
- ・試料気化室温度：300
- ・キャリアガス：He（30 ml/min）
- ・カラム：TC 5

## 5.4.2 結果と考察

### 5.4.2.1 白色腐朽菌の選抜

色素 RBBR を含んだ培地に供試菌を接種・培養すると、早いものでは培養開始後 4 日目から Fig. 5 - 26 のように脱色が始まった。培養開始後 10 日目で、供試菌 17 種のうち、脱色したものは 8 種でその他の菌では脱色がみられなかった。この中でヒイロタケ (*Pycnoporus coccineus*) の脱色力が最も著しかったので、以後の試験にはこの菌を使うこととした。



Fig. 5 - 26 Decolorization of RBBR by *Pycnoporus coccineus*

### 5.4.2.2 古紙炭での菌糸生長とグルコサミン量の定量

培養開始 3 日目頃から菌糸の生長が著しくなり、1 週間でほぼ全体に菌糸が蔓延した。培養開始 14 日後に測定したグルコサミン量を Table 5 - 7 に示す。米ぬかの混合割合が多い程、グルコサミン量は多かった。古紙粉碎炭で白色腐朽菌を培養する場合は、米ぬかを添加する方法が容易であり、その量が多い方が菌糸生長量も大きいですが、炭の効果を生かすことを考えると最適な量についてはさらに検討の必要があると考える。

Table 5 - 7 Glucosamine contents in charcoal and rice brain medium

Charcoal	Rice brain	Glucosamine contents
%	%	mg/g · dry weight
90	10	1.19
80	20	2.15
70	30	2.73

### 5.4.2.3 農薬イプロナゾールの分解

土壌に *Pycnoporus coccineus* を培養した古紙炭を添加した後、2 日間経過した時点で菌糸の生長が確認出来るようになった。そして、培養開始 7 日目には Fig. 5 - 27 のように全体に菌糸が蔓延し、その後も日を増すごとに菌糸の量は増加していった。培養開始時を 100 として 7 日ごとに測定したイプロナゾールの試験区ごとの濃度変化の割合を Fig. 5 - 28 に示す。培養開始 7 日目のイプロナゾールの濃度は対照区と栄養炭区は 70 % 程度であったのに対して、菌糸培養炭区は 38 % であった。その後は菌糸培養炭区は 25 % , 23 % , 18 % と徐々に減少がみられたが、対照区と栄養炭区は殆ど変化がなかった。対照区と栄養炭区で最初の 7 日間で減少がみられたのは、その後の変化が無かったことから土壌からイプロナゾールを回収する際の回収ロスであると考えられる。また、対照区と栄養炭区の値が殆ど同じことから、炭単独ではイプロナゾールを分解・吸着することは出来ないものと考えられる。対照区の減少率を回収ロスと考え、培養菌糸炭のイプロナゾール減少率から対照区の減少率を差し引いた値を *Pycnoporus coccineus* のイプロナゾール分解率と考えると、Fig. 5 - 29 のようになり、最初の 1 週間で 36 % を分解しているが、それ以降の分解量は小さく、4 週間目での分解率は 45 % 程度であった。



Fig. 5 - 27 Growth of mycelia on the 7th day after inoculation

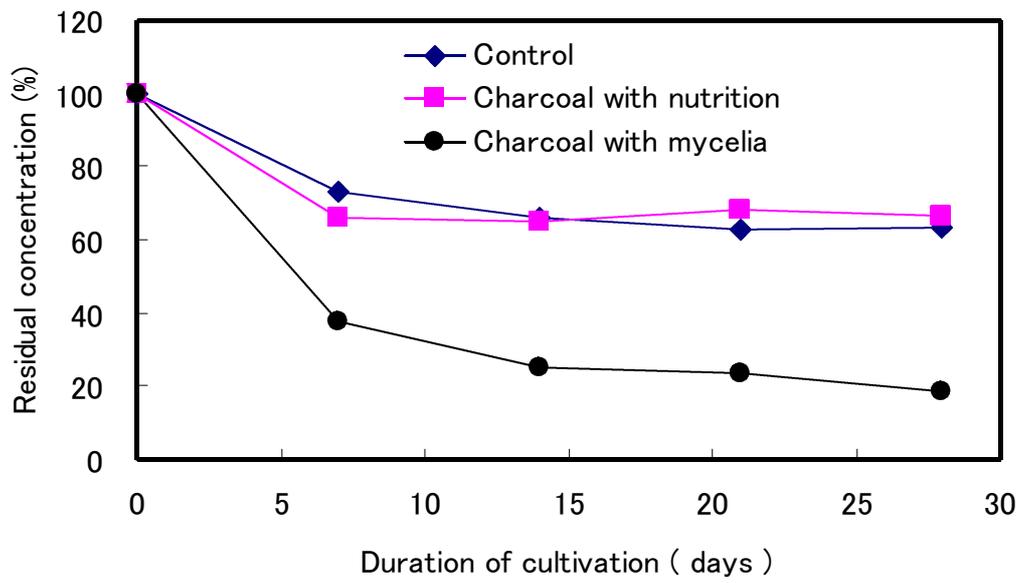


Fig. 5 - 28 Change of ipiconazole contents after inoculation

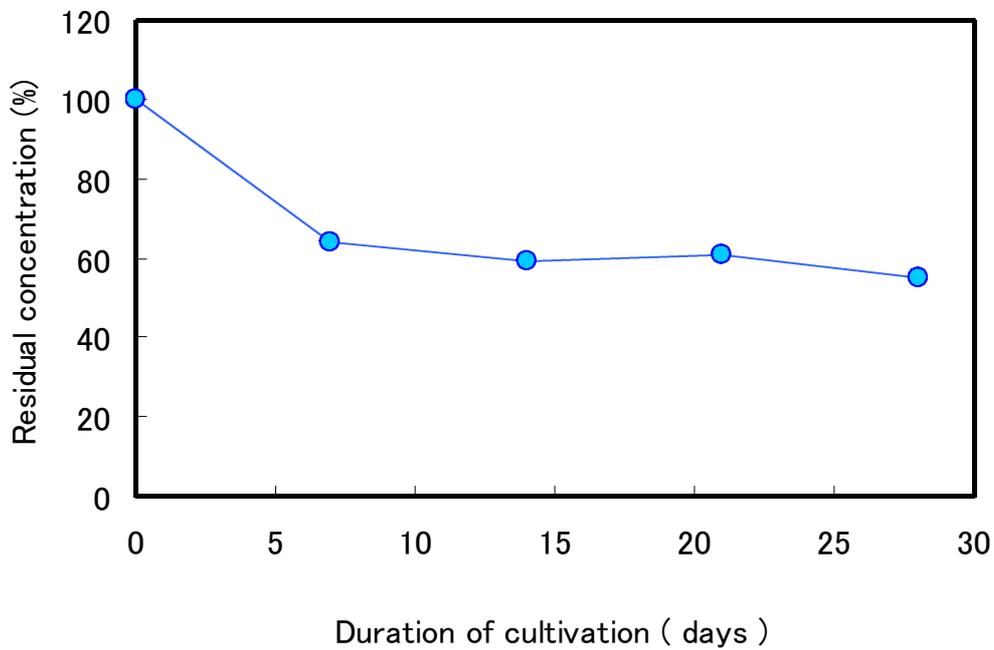


Fig. 5 - 29 Change of ipiconazole contents by *Pycnoporus coccineus*

## 5.5 結言

古紙で造った炭でヒラタケの栽培と菌根菌・白色腐朽菌の培養に利用する試験を行った結果、次の知見を得た。

1. 粉碎した古紙炭を使ったヒラタケ栽培では、米ぬかを添加することによって、一般のおがくず栽培と比較して、最大で 1.5 倍の発生量があった。
2. 古紙粉碎炭でのヒラタケの発生量には炭化温度や粒径よりも含水率の影響が大きかった。
3. 古紙固形炭での栽培ではスギオガクズと比べると発生量は少なかったものの、ヒラタケ、エノキタケ、エリンギの発生が可能であった。
4. コツブタケを培養した古紙炭をクロマツの育苗ポット土壤に施用すると、180 日間の育苗で苗の乾燥重量が対照区の 3 倍以上になるなど、著しい生長促進効果がみられた。
5. 白色腐朽菌を培養した古紙炭を農薬イプロナゾールを添加した土壤に施用すると、菌糸は土壤中で旺盛に生長し、4 週間で農薬を 45 % 分解した。

## 参考文献

- 1)高尾彰一：新版応用微生物学 ，朝倉書店，14-56, (1989)
- 2)今関六也，本郷次雄：原色日本菌類図鑑( )，保育社，2-3, (1987)
- 3) John Webster：菌類概論，講談社サイエンティフィック，381, (1985)
- 4)中沢武：キノコの科学，朝倉書店，13, (1997)
- 5)小川眞：きのこハンドブック，朝倉書店，272-290, (2000)
- 6) 2002年版きのこ年鑑，プランツワールド, (2002)
- 7)古川久彦：食用きのこ栽培の技術，林業科学技術振興所, (1985)
- 8)岩瀬剛二：きのこハンドブック,朝倉書店，94, (2000)
- 9)石原茂久：材料，**48**, 473-482, (1999)
- 10)衣川堅二郎：キノコの事典，朝倉書店，53, (1982)
- 11)衣川堅二郎：キノコの事典，朝倉書店，60, (1982)
- 12)桑垣整，田村勝美：木炭と木酢液の新用途開発研究成果集，全国林業改良普及協会, 33-44, (1990)
- 13)甲斐登起雄，山本晋平，石原茂久：資源処理技術，**47** (3), 132-139, (2000)
- 14)奈良一秀：ブナ林をはぐくむ菌類，文一総合出版，114- 149, (1998)
- 15)小川眞：きのこハンドブック，朝倉書店，5, (2000)
- 16)奈良一秀，寶月岱造：日林論，**107**，227-228, (1996)
- 17) FAO：世界森林白書 1997，27, (1998)
- 18)脇孝介：熱帯林業，**52**，10-20, (2001)
- 19) OGAWA M.：Ectomycorrhiza of Dipterocarps and Rain Forest Research Project,JICA, (1991)
- 20)横田明彦，根田仁，Sugung SANTOSA：日林論，**107**，229-232, (1996)
- 21)横内崇頼，滝沢有紀，山寺喜成：日緑工誌，**26** (1), 42-45, (2000)
- 22)岡部宏秋：森づくりと菌根菌，林業科学技術振興所，55-58, (1997)
- 23)高橋旨象：きのここと木材，20-28，築地書館, (1989)
- 24)川合正允：きのこハンドブック，221，朝倉書店, (2000)
- 25)橘燦郎：用水と排水，**41** (8), 698-705, (1999)
- 26) J.A.Bumpus, M.T.D.Wright, S.D.Aust： Science, **228**, 1434, (1985)
- 27) K.Valli, H.Wariishi, M.H.Gold： Journal of Bacterology, **174** (7), 2131-2137, (1992)
- 28)橘燦郎，大川浩樹，伊藤和貴，沖妙，平林達也：紙パ技協誌，**50** (12), 1806-1815, (1996)
- 29) Satoshi Takada，*Chemistry* **52**，24-25, (1997)
- 30)永塚隆由，千田常明：日本農薬学会第19回大会講演要旨集，135, (1994)
- 31)青島清雄，椿啓介，三浦宏一郎：菌類研究法，共立出版株式会社，396，(1983)

## 第6章 総括

近年、産業や文化の発展に伴い、紙類の生産・消費が増加している。利用を終えた大半の古紙は回収・再利用されているが、廃棄・焼却される量も多い。資源の有効活用や環境への負荷低減を図るため、古紙の有効な活用方法の開発が求められている。古紙の有効活用を図るための手段として、炭化することにより古紙を高機能化し、担子菌類の培養基として高付加価値利用することを検討した。担子菌類には、食用きのこや樹木と共生して活性化させる菌根菌、ダイオキシンなどの有毒物質を分解する白色腐朽菌など多くの有用菌類が存在する。古紙炭で担子菌類を培養するためには、その菌系の生長に適した空間の大きさや量、親和性に関する条件の解明と製造技術の開発が必要である。

古紙の炭化過程の挙動と炭化物の物性、培養条件について試験し、担子菌類の生育に適した古紙炭の製造・培養条件を見出し、古紙炭で菌系が十分に生育することを明らかにした。このことにより、古紙炭を利用した食用菌や菌根菌、白色腐朽菌の培養に適した新しい培養基の開発に成功した。

### 6.1 古紙の炭化過程と古紙炭の特性

古紙に水を加えて粉碎・成型・乾燥することにより、幅 20  $\mu\text{m}$  程度の大小様々な、紙の繊維が複雑に絡み合った古紙の成型物を造ることができる。この古紙成型物は調製方法により大きさや形状を自由にコントロールできる。この古紙成型物を不活性雰囲気中で加熱すると、熱分解により基本的な構造は維持したまま、重量減少と収縮を生じる。800  $^{\circ}\text{C}$  までの加熱で加熱前の約 23 %に重量減少する。古紙の主成分はセルロースとヘミセルロースであり、古紙の熱分解による挙動は、これらの熱分解挙動に支配される。示差熱天秤とディラトメータによる微量試料の分析では、古紙の重量減少はヘミセルロース、セルロースの順に始まり、その挙動は 200  $^{\circ}\text{C}$  付近から緩やかに始まって 280  $^{\circ}\text{C}$  付近で著しくなり、380  $^{\circ}\text{C}$  付近から再び緩やかになる。そして、600  $^{\circ}\text{C}$  までの加熱で加熱前の約 15 %程度に重量減少する。加熱する際の昇温速度は重量減少する温度域等に影響を与えることが知られている。5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  から 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の範囲では、重量減少する温度域に多少の差はあるものの、おおむね 400  $^{\circ}\text{C}$  までに主要な重量減少を完了する。このことから約 400  $^{\circ}\text{C}$  以上に加熱することによって古紙は炭化されるといえる。しかしながら、古紙成型物を炭化した場合の 400  $^{\circ}\text{C}$  における収炭率は約 33 %であり、さらに高温度域でも重量減少を継続する。古紙成型物の内部まで均一に炭化するには 400  $^{\circ}\text{C}$  以上の温度域で十分に保持するか、それ以上の高温度域まで昇温する必要がある。

加熱に伴う古紙の収縮は、重量減少よりも約 20  $^{\circ}\text{C}$  高温側で開始する。その収縮の挙動は、紙の繊維が収縮することにより、相対的に繊維間幅が拡大し、繊維間に大きな空隙が形成される。そして、全体の形状は収縮し、600  $^{\circ}\text{C}$  の温度域で加熱前の約 70

%となる。

古紙の炭化過程では、含有成分の低分子化とともに芳香族化や芳香環の重縮合と分解が起こり、タールやガスなどが発生し、炭化温度の上昇とともに炭素の含有率が高くなる。その炭化過程で発生する主なガス成分は一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、水素である。

古紙炭は、古紙の繊維に由来する炭素間に形成される空隙と、その炭素上に形成されるミクロ気孔を有する。そして電子顕微鏡写真の観察から、この両者の空隙(気孔)は1  $\mu\text{m}$  程度を境に二分できる。炭素間の空隙は、熱分解の激しい250 ~ 400 の温度域で形成され、空隙量は600 でピークになる。この空隙は気孔径10 ~ 100  $\mu\text{m}$  での分布割合が多く、一般の木炭の中では比較的大きな孔を有するスギ木炭の3倍以上の量を有する。この空隙の多さが従来の木炭との大きな相違点である。そして、この古紙炭の有する空隙は、担子菌類の菌系の大きさが数ミクロンであることから、菌系の生長に適した大きさである。一方、炭素上に形成されるミクロ気孔は主に500 ~ 600 の温度域で形成され、600 から900 での変化量は少なく、1000 以上の高温になると、構造の稠密化により細孔が潰れることによって減少する。このミクロ気孔は担子菌類の菌系が生長していく上で必要な酸素や栄養分の貯蔵源であり、菌系が生長過程で発生する有害なガスや酸などの代謝物を吸着して菌系の生長を促す働きもある。加熱に伴う昇温過程での空隙(気孔)量の変化は、炭素間に形成される空隙の増加量は大きく、炭素上に形成されるミクロ気孔の変化は小さい。古紙炭の有する空隙(気孔)の総量は炭素間に形成される空隙量に支配される。

古紙の調製方法によって古紙成型物の嵩密度は変化する。古紙成型物の嵩密度0.15 ~ 0.25g/cm<sup>3</sup> に対する炭化後の嵩密度は0.08 ~ 0.13g/cm<sup>3</sup> で、炭化によって嵩密度は約半分程度となる。また、古紙の成型時に添加物を加えることで、嵩密度を調整することも可能である。古紙炭の嵩密度と空隙(気孔)量の関係は、嵩密度が大きくなると空隙(気孔)量は減少する。この嵩密度の変化に対して、炭素上のミクロ気孔は殆ど変化しないが、炭素間の空隙の変化量は大きい。古紙炭の有する空隙(気孔)量は、嵩密度に依存した炭素間の空隙量によって支配される。

古紙粉炭の懸濁液を煮沸し、そのろ液を測定したpHの値は、炭化温度の上昇に伴って高くなり、炭化温度800 までは酸性を示し、1,000 の値は7.5であった。このpH値はスギなどの木炭よりも1 ~ 2程度低く、一般に酸性を好む担子菌類には適した値である。このように古紙炭が低いpH値を示す理由は、含有する灰分の主成分が、通常の木炭はカリウムやナトリウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属であるのに対して、古紙炭の場合はケイ素やアルミニウムであることによる影響が大きいと考える。

古紙炭は、スギなどの木材を原料とした木炭よりも多くの空隙を有する。この空隙は紙の繊維に由来する炭素間に形成され、古紙成型時に嵩密度を調製することにより、

担子菌類の生育に適した量や大きさにコントロールできる。また、古紙炭の pH 値は概ね酸性を示し、担子菌類の生育に適している。熱分解による重量減少や収縮の概ね完了する温度域である 400 程度以上で炭化することによって、担子菌類の培養に適した古紙炭を造ることができる。

## 6.2 古紙炭での菌糸伸長特性と担子菌の利用

古紙炭で担子菌類を培養する場合、最適な物性を有する古紙炭の製造とともに、菌糸伸長に適した培地調製が必要である。担子菌類の菌糸生長に関与する環境要因は栄養的環境、物理的環境、ガス環境などであり、物理的環境要因は温度、湿度、培地 pH、光などである。この中で、古紙炭の培地調製時に直接影響を及ぼす要因は、湿度（水分量）や pH である。

古紙粉碎炭でヒラタケ菌の菌糸伸長試験を行うと、その菌糸は古紙炭培地で十分に生長した。生長条件は、従来のオガクズ培地は 65 %程度の含水率に調整するのに対して古紙炭では 80 %以上の高含水率が適した。また、培地 pH は菌糸伸長に適した値に調整することが必要で、ヒラタケ菌の場合 pH 6.0 が最適であった。しかしながら、古紙炭の pH は一般の木炭よりも低く、炭化温度 600 ~ 800 では 6.0 前後で、菌糸生長に適した値である。このため、古紙炭での担子菌類の培養では、pH 調整の必要はない。古紙固形炭での菌糸伸長量は水分量が多く、嵩密度が小さい方が多かった。また、添加物を加えて物理性の改善を図ることにより培地内部のグルコサミン量が最大で約 20 %増加した。物性条件を調整した古紙を炭化温度 600 ~ 800 で炭化し、栄養と 80 %以上の水分を吸水させることで、担子菌類に適した培養基となる。

古紙炭の具体的な用途として、古紙粉碎炭に米ぬかを添加した培地でヒラタケの栽培試験を行うと、一般的なおがくず栽培よりも最大での 1.5 倍以上の発生量があった。その栽培条件は、炭化温度や粒径よりも含水率の影響が大きかった。古紙炭はその素材のまま培地材料として適している。また、米ぬか抽出液を添加した古紙固形炭での栽培では、一般的なおがくず栽培と比較すると発生量は少なかったものの、十分に発生が可能で、ヒラタケ、エノキタケ、エリンギの栽培に成功した。その発生量は古紙炭培地の含水率が大きい方が多かった。

菌根菌 *Pisolithus tinctorius* を培養した古紙炭をクロマツの育苗ポット土壤に施用すると、180 日間の育苗で、苗の乾燥重量が対照区の 3 倍以上になるなど、著しい生長促進効果を見た。

白色腐朽菌 *Pycnoporus coccineus* を培養した古紙炭を、農薬を添加した土壤に施用すると、菌糸は栄養のない土壤中でも旺盛な伸長を示し、4 週間で約 45 %の農薬を分解した。

### 6.3 課題と展望

古紙の有効活用の一つとして、成型圧や嵩密度を調製し、600 ~ 800 の温度で炭化することにより、空隙の大きさや pH が担子菌類の生長に適した古紙炭の開発に成功した。古紙炭に有用な担子菌類を培養することで、食用きのこの栽培や樹木の生長促進資材、汚染土壌の環境浄化資材として利用できる。

きのこ栽培への利用では、古紙固形炭での発生量は、従来栽培よりも少なかった。しかしながら、古紙炭は高温で炭化処理するため、現在のきのこ菌床栽培では不可欠で多くの経費と時間、労力を要している殺菌工程を省略あるいは簡素化することが可能である。また腐敗・縮小しないことを活かして、栄養剤の添加等による新たな栽培技術、貧栄養状態や特殊な栄養状態等で生育させることによる新しいきのこの開発も期待できる。炭を使って栽培したきのこであることをセールスポイントとし、商品の差別化を図ることによって高付加価値化につながり、農林家の栽培の合理化や経営の安定にも寄与できる。

菌根菌の利用では、菌糸は古紙炭内で生育し、古紙炭に含まれる水分や栄養を利用することで、乾燥地等の悪条件での施用にも耐えることができる。菌根菌と古紙炭の利用により、砂漠化の進む熱帯林や劣悪地の緑化、マツ枯れなどで衰退した森林の回復に大きな効果のある緑化資材となる。さらに、菌根菌は植物の生長を促進するとともに、自分自身ではきのこも形成し、マツタケ等の有用なきのこ類の栽培技術への応用も可能である。今後は、菌糸の大量・早期培養技術の開発も検討していきたい。

白色腐朽菌の利用では、有害物質で汚染された土壌に菌糸を単独で施用しても、栄養のない状態で生長することは困難である。おがくず等の有機質の培地に培養したものを散布することは培地が腐敗する等の問題が想定され、却って環境が悪化することが懸念される。古紙炭に有用な菌類を培養して施用することにより、古紙炭は菌糸の住みか、栄養や酸素の摂取源となる。そして、菌糸は古紙炭を生活の源として、土壌中に伸長していき、土壌中の有毒物質を分解することができる。ゴミ焼却場や農地等、様々な有害物質で汚染された土壌は多い。古紙炭はこれらの環境浄化資材として利用でき、分解能力のより高い菌を利用することによって、さらに大きな効果が期待できる。

古紙炭を菌類の培養基として利用することは、担子菌類をはじめ多種多様な菌類の新たな用途拡大につながる。古紙炭はリサイクル商品として、グリーン購入の対象になれば、環境浄化や緑化工事等の公共事業での利用も期待される。今後、古紙炭を実用規模で生産・利用するためには、効率的な製造プラントやシステムの設計も必要である。古紙の炭化過程には大量の可燃ガスが発生しており、この可燃ガスの利用によって、古紙をリサイクルした、菌類の培養基としての安価な資材の提供が可能となる。

これまでの研究で、菌類の培養に適した古紙炭の製造技術、および担子菌類の培養

基としての利用の開発に成功した。今後は、これまでの研究成果を生かして、実用規模での試験の実施により、具体的な緑化資材などの商品開発につなげていきたい。また、古紙炭をはじめ、各種炭素材料と菌類の利用についての研究を、さらに深めていきたいと考える。

## 謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成に当たり、終始ご懇切な指導を賜りました高知工科大学物質・環境システム工学コース教授 坂輪光弘博士に深甚なる感謝の意を表しますとともに、有益なるご助言とご教示を賜りました高知工科大学物質・環境システム工学コース 向畑恭男博士，福富兀博士，谷脇雅文博士，河野雅弘博士，有賀修博士，大阪大学大学院工学研究科教授 野村正勝博士に心より感謝申し上げます。

試験研究の実施に当たってご協力頂きました，高知工科大学坂輪研究室の学部・大学院の皆様に御礼申し上げます。

灰分と農薬の分析にあたってご指導・ご協力頂きました，高知県工業技術センター 河野敏夫博士，高知県農業技術センター市原勝農薬管理科長に深く感謝いたします。