

剪定枝などの農林廃棄物の地域資源化技術の確立

吉田 博和* 橋本 俊郎* 中野 睦子** 深町 明*** 高田 有康***

1. はじめに

茨城県は栗の出荷量、収穫量、結果樹面積いずれも全国一を誇り（H20）、これに伴い剪定作業により大量の枝葉・古木が発生している。多くの場合、この剪定枝などは再資源化されることなく、圃場で野焼き処分されている。一方、天然の樹木灰は陶磁器用釉薬の最も重要な原料のひとつである。そして天然樹木灰は成分や製品の安定性に欠ける、市販釉薬原料として割高である等の問題点があるにも関わらず、県内の陶磁器産業では重用されている。

2. 目的

本研究は、主に栗の剪定枝などの有効利用促進を目指し、灰化とその物性調査を行いながら窯業（釉薬）原料として利用するための適切な前処理（灰化・水簸）技術の確立を目指した。通常、樹木灰を釉薬原料とするための水簸作業には長期間を要するが、二酸化炭素ガスをバブリングすることにより迅速化が可能であることを確認したので報告する。食品、繊維分野への用途開発に向けた検討も行ったので併せて報告する。

3. 栗灰の物性調査

3.1 元素組成（蛍光X線分析）

元素組成を比較するため、栗の部位毎に 650℃で灰化したものを 1025℃でか焼した後、ガラスビード法により蛍光X線分析装置（島津製作所：XRF-1700）を用いて半定量分析を行った。結果を表1に示す。各部位で元素組成の違いが見られるが、樹皮部でカルシウム、木質部でカリウムの含有量が多いのが特徴的である。特に樹皮部においてカリウム分が少なく、カルシウム分・強熱減量（LOI）が多いことから、灰の主成分である炭酸カルシウムに最も近い組成と言える。

表1 栗の部位別元素分析結果（簡易定量値：%）

	イガ	鬼皮	樹皮	木質部
LOI	21.8	29.2	34.7	15.4
SiO ₂	13.2	0.3	2.5	3.5
Al ₂ O ₃	4.7	0.5	1.5	2.4
Fe ₂ O ₃	2.0	0.3	0.9	1.1
MnO	0.5	0.3	0.2	0.3
CaO	21.5	18.4	50.5	35.7
MgO	6.6	10.7	5.0	18.0
K ₂ O	22.1	24.4	2.2	11.4
P ₂ O ₅	4.8	12.2	1.2	8.0

3.2 鉱物組成（X線回折）

栗樹皮部を電気炉により 270℃、650～800℃（50℃間隔）の加熱処理を行った。この時の昇温速度は 100℃/h であり、最高温度で 1h 保持した。この加熱試料を

必要に応じて磁製乳鉢で粉碎後、X線回折装置（リガク：RINT-2200 Ultima+）で測定を行った。結果を図1に示す。270℃においてシュウ酸カリウムに由来すると思われるピークが見られる。650℃までは、炭酸カルシウムに由来するピークのみ確認でき、700℃以降は炭酸カルシウムは酸化カルシウムに変化し、800℃では炭酸カルシウムのピークがほぼ完全に消失した。

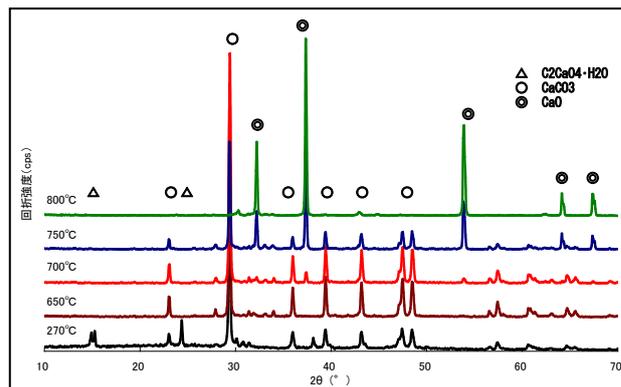


図1 X線回折図

3.3 熱分析（熱重量測定）

栗の剪定枝灰の熱的性質を把握するため、熱重量測定（島津製作所：DTG-60H）を行った（図2）。測定条件は、空気雰囲気下（30ml/min）、白金セル、加熱速度 1℃/min である。

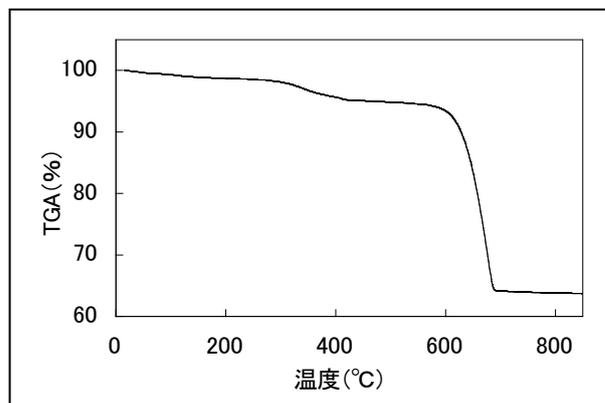


図2 栗剪定枝の熱重量測定

X線回折でも確認された炭酸カルシウムから酸化カルシウムへの反応による重量減少が、600～700℃付近で確認された。X線回折では、750℃の試料で炭酸カルシウムと酸化カルシウムが共存しているものの、図2では 700℃前後で炭酸カルシウムの分解反応が終了している。これは、昇温速度、保持時間の違いによるものと思われる。つまり、図2の測定では 1℃/min と昇温速度が低いため、分解反応が進行する温度が低温側にシフトしたためであると考えられる。

4. 灰の水簸処理技術の検討

木材を燃やして得られた灰を水簸する目的は、水溶

性のアルカリ成分（主にカリウム）を水に溶かして除去するアク抜きと大きすぎや小さすぎる粒子や水に浮く炭や鉄などの重すぎる粒子を篩等で除く粒度の調整である。

4.1 灰の粒度による成分の違い

焼却・灰化して得られた灰は2mmの篩にかけて礫を除いた。30、60、100及び200メッシュの試験篩を用い、乾式分級を行った。目開きは各々、500、250、150及び75μmである。各サイズの灰について蛍光X線分析で元素組成を調べた結果を表2に示した。

表2 灰の大きさによる元素含量の違い (%)

	サイズ	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅
栗	500μm以上	12.9	10.5	5.8	4.0	30.9	7.9	16.3	7.6
	250~500μm	15.6	6.1	3.6	1.8	36.6	9.1	14.1	9.0
	150~250μm	15.1	6.2	3.4	1.9	36.7	9.6	13.9	9.2
	75~150μm	16.8	4.1	2.6	1.1	38.2	10.4	12.9	10.0
	75μm以下	19.4	1.9	1.4	0.6	41.3	10.8	10.7	10.3
ピオーネ	500μm以上	1.0	50.6	15.3	7.2	5.2	5.0	11.9	1.9
	250~500μm	4.2	33.8	10.5	4.7	18.5	7.5	10.8	7.5
	150~250μm	6.3	26.3	8.4	4.2	23.4	8.7	9.8	10.3
	75~150μm	8.3	16.7	6.9	3.4	30.2	9.7	9.5	12.8
	75μm以下	10.7	13.8	5.9	2.4	34.7	9.4	8.2	12.5

栗や葡萄（ピオーネ）の500μm以上の大きさの灰には、有用成分であるカルシウムの含有量が他区分の灰に比べて少なく、着色原因となる鉄や土壌由来と思われるケイ酸やアルミナが多かった。そこで水簸作業として30メッシュ篩上または40目篩上の灰は捨てることとした。

4.2 アク抜きのための攪拌時間と水の交換回数

30メッシュ篩下の灰1gに30mlの蒸留水を加えてスターラーで一定時間攪拌後、遠心分離して灰と上澄みに分けて、上澄みのpH及び滴定アルカリ度（1/10N塩酸の滴定数）を測定した。15分ごとにサンプリングして攪拌時間とアルカリ度の変化をみると45分以上の攪拌時間でほぼ平衡に達した（図3）。

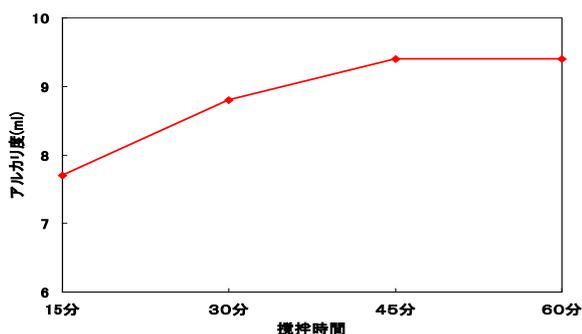


図3 攪拌時間による水溶性アルカリ成分の溶出
* 1gの灰に30mlの水を加えて攪拌し、遠心分離上清を0.1N-塩酸で滴定した。

次に45分間攪拌後、遠心分離で灰と水を分離し、新しい水を加えて再び45分間攪拌・分離を繰り返して、分離した水のpHとアルカリ度の変化を調べた。最初の水のアルカリ度を100mlとすると2回目で20.3ml、3回目で6.4ml、4回目で5.1ml、5回目で4.7mlとほぼ1/20になった。しかしpHは、最初が12であり5回目はpH10.8とわずかな変化であった（図4）。

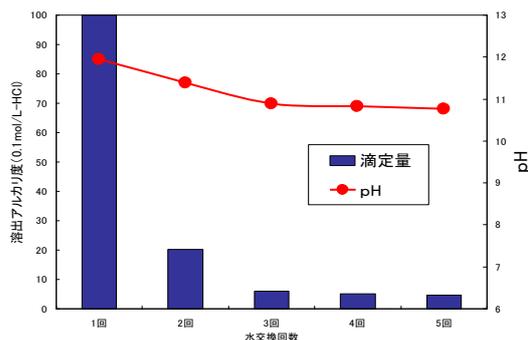


図4 水交換回数によるpH、アルカリ度の変化

* 45分間攪拌して遠心分離後の上清を調べた。

表3に水簸前の灰と水交換5回及び2ヶ月間水簸した灰の比較を示した。水交換5回でカリウムは1/6に減少して2%となり、市販栗灰より少なくなった。

表3 水簸栗灰の無機成分 (%)

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O
水簸前	3.0	0.9	39.0	12.1
2ヶ月水簸	4.8	1.3	40.8	0.7
5回水交換	3.4	1.1	44.8	2.0
市販栗灰	18.9	1.7	32.8	3.1

4.3 炭酸ガスを用いた新水簸法

図1、2に示す様に栗の灰は、600~700℃以上の高温で処理すると炭酸カルシウムは酸化カルシウムへ変化し、800℃では全て酸化カルシウムに変化する。0.5gの酸化カルシウムに30mlの水を加えて45分間攪拌、5回の水交換を行ったところ、上澄み液のアルカリ度及びpHは5回目も最初の数値と全く変わらなかった（図5、図6）。従って栗の焼却灰に酸化カルシウムが混じっている場合、水簸によるアク抜きはかなり困難になると考えられる。この酸化カルシウム懸濁液に炭酸ガスをバブリングさせたところ、炭酸カルシウムへ再変換されてpHは7以下に下がった（アルカリ度0）。同様に栗灰2gに水を20ml加えてパスツールピペットの先端から炭酸ガスを吹き出させてバブリングしたところ、15分間のバブリングでpHは7付近となった。

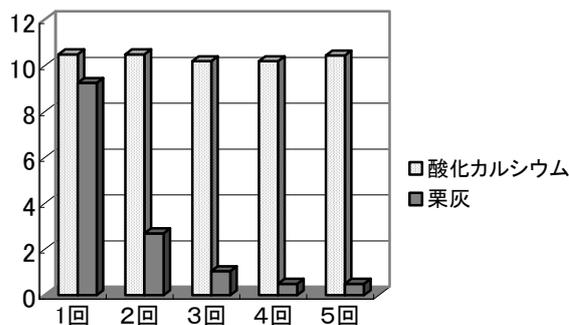


図5 水交換によるアルカリ度の変化

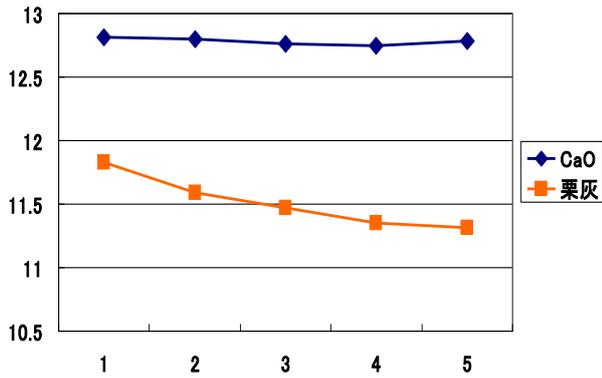


図6 水交換による pH の変化

一般的に焼却灰の水簸作業には最低でも数ヶ月を要するが、図7のプロセスにより、栗灰を水簸したところ最短3日間で水簸作業を終了することができた。

表4に従来法(5回水交換)と炭酸ガス水簸法による灰の性状を示した。鬼皮灰と試作灰では、炭酸ガス水簸法が従来法に比べ顕著にカリウム分が少なく、より十分なアク抜きが出来たと言える。カルシウムについては、いずれも炭酸ガス水簸法でより高い数値を示した。これは酸化カルシウムから炭酸カルシウムへの再変換が原因と考えられる。なお、灰に含まれるカルシウムの主な存在形態は炭酸カルシウムであるが、本報では表4を含め、全て酸化物換算の元素分析値である。

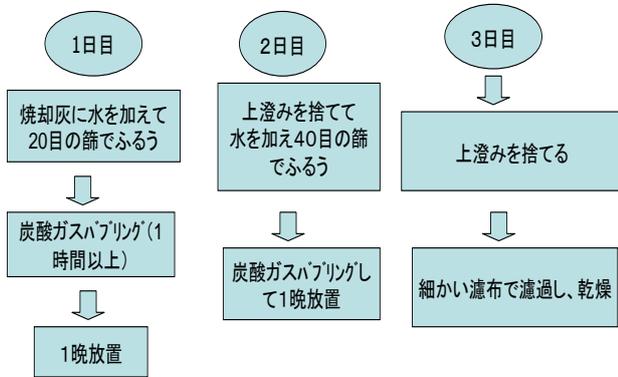


図7 炭酸ガスを用いた迅速水簸法

表4 炭酸ガス水簸法と従来法の比較

試料名	樹皮灰		鬼皮灰		試作灰	
	従来法	CO2法	従来法	CO2法	従来法	CO2法
LOI	39.1	38.3	24.5	24.3	31.2	32.9
SiO2	2.5	2.3	0.2	0.3	4.2	2.5
Fe2O3	0.9	0.9	0.4	0.5	1.3	1.2
CaO	48.1	53.9	27.1	32.6	43.8	48.0
MgO	5.0	Trace	18.1	12.7	8.3	4.3
K2O	0.5	0.8	5.1	1.8	2.1	1.1
P2O5	1.2	1.2	22.5	25.3	6.2	6.5

5. 釉薬基礎試験と試作

栗剪定枝灰を数 kg 確保するため、笠間市内から発生した剪定枝を収集し、試作灰化炉を用いて焼却灰を得た。これを炭酸ガスを用いて水簸した灰を使って基礎的な釉薬試験と試作を行った。水簸後の灰の収率が

0.5~1%程度であった。比較対照のため、市販の天然栗皮灰(カネゼン釉薬)を含めた元素分析結果は表5のとおり。

試作栗灰または市販天然栗皮灰(20~100%) - 福島長石白(0~80%) - 合成ワラ灰(0~80%) - 蛙目粘土(外割10%)の配合比で釉薬の基礎試験を行なった。素地は2種類(笠間土, 信楽特澆土)を用い、予め800℃で素焼し、それぞれの釉薬を浸し掛けした後、本焼成を行った。焼成は電気炉による酸化焼成(最高温度1250℃まで100℃/hで昇温し、1h保持)とガス炉による還元焼成(SK9半倒)を行った。図8には試作栗灰・笠間土・酸化焼成の場合の結果を示すが、いずれの組み合わせでも、栗灰の原料配合率が高くなると釉が垂れるという一般的な現象は見られたものの、決定的な欠陥は見られなかった。これにより炭酸ガスを用いた迅速水簸に大きな弊害はないと判断した。そこで、商品化を念頭に試作を行った(図9)。

表5 栗灰の簡易定量値(%)

	水簸前	水簸後	市販天然栗皮灰
LOI	29.4	32.9	27.7
SiO2	3.8	2.5	18.9
Al2O3	1.3	1.4	4.9
Fe2O3	1.2	1.2	1.7
CaO	41.3	48.0	32.8
K2O	7.2	1.1	3.1
P2O5	5.8	6.5	1.1

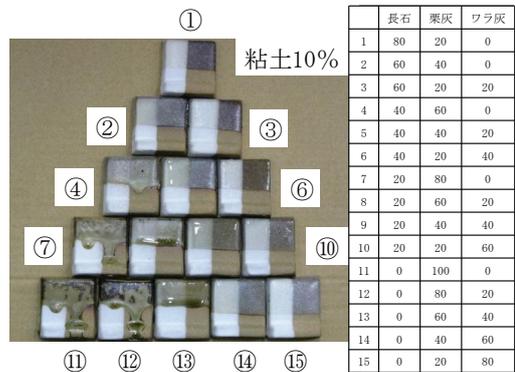


図8 釉薬基礎試験の一例



図9 試作品

6. 窯業分野以外の検討

6.1 染色堅ろう度

繊維分野へは、①栗実皮をそのまま煮沸抽出した上澄み液を染液として、あるいは②各部位の灰を熱湯中で攪拌し得られた上澄み液を媒染剤として、利用する等が考えられる。染液として栗実皮抽出液とエンジュ（市販植物染料）、媒染剤として栗実皮灰、栗樹皮灰、栗木質部灰の抽出液を用い手紡糸への染色および染色堅ろう度試験（JIS L 0843, L 0845, L 0846, L 0849）を行なったところ、灰上澄み液の媒染剤としての強い効果は確認できなかった。しかし栗実皮を染料として用いると発色は良く、耐光に対する染色堅ろう度等に課題が残るが、利用できる可能性を見出した（表 6）。

表 6 染色堅ろう度試験

媒染剤 (灰)	染料	耐光【級】	摩擦 (II 型)		熱湯 (60°C・20min)			水 (16h)		
			乾【級】	湿【級】	変退色【級】	汚染 (綿)【級】	汚染 (綿)【級】	変退色【級】	汚染 (綿)【級】	汚染 (綿)【級】
実皮	栗実皮	3	4-5	4	5	4-5	5	5	4-5	4-5
樹皮		3↓	5	4-5	5	4-5	5	5	4-5	4-5
木質部		3↓	5	4-5	5	4-5	5	5	4-5	5
なし		3↓	5	4-5	5	4-5	5	5	4-5	4-5
実皮	エンジュ	3	5	4-5	4	4-5	5	4-5	4-5	5
樹皮		3	5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5	5
木質部		3	5	4-5	4-5	4-5	5	4-5	4-5	4-5
なし		3↓	5	4-5	4-5	4-5	5	4-5	4-5	5

6.2 か焼栗灰の抗菌性

栗灰の用途として抗菌性を検討した。水簸栗灰に抗菌性は認められなかったが、蛍光 X 線分析の前処理と同条件（1025°C）でか焼した栗灰には強い抗菌性が認められた。

乳酸菌あるいは大腸菌の生菌を 1ml あたり 10 の 5 乗から 6 乗になるように栗灰の 0.01~0.1%懸濁液に加えて室温で振とうし、経時的に生存菌数を測定した。

0.05%以上の懸濁液の上澄みに生菌を加えて 1 時間振とうした場合、1ml あたり生菌の存在は認められず、ほぼ完全殺菌された（図 10）。

この殺菌力は濃度かつ時間依存的であり、0.1%の懸濁液上清に添加した場合 1 時間で 1 万分の 1 に殺菌減少し、5 分後はほぼ完全滅菌された。か焼栗灰には重金属など有害物質の含有は認められないので野菜や調理器具等の殺菌に利用できる可能性がある。

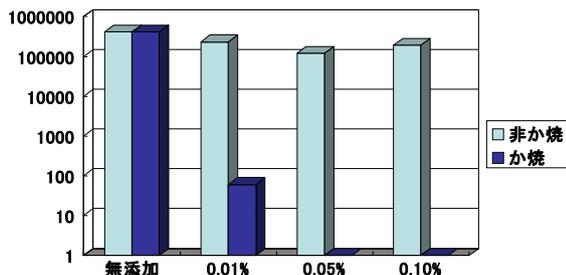


図 10 か焼栗灰の抗菌力

* 灰懸濁液上清に大腸菌を 1ml あたり 80 万になるように加え、1 時間放置後の生菌数を測定。

7. まとめ

- ・栗の剪定枝及びその灰の物性を把握するとともに、釉薬原料とするための技術開発を行った。
- ・栗の部位別にはカルシウム分の多い樹皮が有用であった。
- ・炭酸ガスを利用した迅速な水簸法によって、高品質の灰を得ることができた。
- ・栗の実皮の抽出液は染料として利用可能であることが分かった。
- ・か焼した灰は強い抗菌力を示した。

8. 謝辞

本研究を進めるに当たり、試料を提供していただいた（株）小田喜商店、茨城県農業総合センター園芸研究所の皆様、栗剪定枝収集等にご協力くださった笠間市役所農政課の皆様、多大な助言を頂きました、いばらき炭の会 山井宗秀氏に感謝いたします。