

木炭および竹炭の灰分に含まれる微量元素のPIXE分析

山根健司 景守紀子 今村祐嗣 ニッ川章二*¹ 世良耕一郎*²

京都大学木質科学研究所
611-0011 宇治市五ヶ庄

*¹ (社) 日本アイソトープ協会仁科記念館サイクロトロンセンター
020-0173 岩手県滝沢村字留が森 348-58

*² 岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0173 岩手県滝沢村字留が森 348-58

1. はじめに

近年、木炭および竹炭は環境浄化材などの機能性材料として身近な存在となっており、将来は化石資源に替わる炭素材料素材として注目されつつある。一般に、木炭および竹炭の性質・機能は、表面状態および炭素間の構造・組織によって定まり、さらに熱処理温度、雰囲気状態などの製造条件も大きく影響する。処理温度が低温域の木炭および竹炭の炭素構造はいわゆるアモルファスであるが、処理温度が高くなると黒鉛類似の結晶構造となって、全く新しい特性を有する炭素材料となる^{1, 2)}。さらに易黒鉛化性炭素については、遷移金属元素およびその酸化物が結晶化に有効な触媒作用をはたし、低温黒鉛化が可能であることが知られている³⁾。また、難黒鉛化性炭素である木炭についても同様の効果が期待され、筆者ら⁴⁾はスギ炭と酸化鉄を粉末状態で混合して放電焼結を試み、その効果を確認した。しかしながら木炭および竹炭においては、本来それ自体に多種の微量元素が存在しており⁵⁻⁷⁾、その含有量は原料である樹木・竹の生育・立地条件によっても変動すると予測される。したがって、遷移金属元素を触媒として新たに添加して黒鉛化におよぼす効果を正確に知るためには、木炭および竹炭にもともと存在する微量元素の含有量を正確に把握しておく必要がある。

ここでは、多元素同時分析として有効なPIXEを用いて木炭および竹炭の灰分に含まれる微量元素を測定し、幾つかの知見を得たのでその結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試原材料

木炭の原材料である木材には千葉県産の樹齢20年のスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 間伐材、カンボジア産の紫檀：ローズウッド (*Dalbergia cochinchinensis* Pierre (Leguminosae)) およびアフリカ産の黒檀：ブラックウッド (*Diospyros* sp. (Ebenaceae))、竹炭の原材料である竹材には4年生と思われる福井県産および千葉県産のモウソウチク (*Phyllostachys pubescens* Mazel et H. de Lehaie) を用いた。また、和歌山県産の備長炭の原材料はウバメガシ (*Quercus phillyraeoides* A. Gray) である。

2.2 試料調製方法

スギ炭、紫檀炭、黒檀炭および竹炭は、それぞれの材料を10mm×30mm×100mm程度に裁断し、ステンレス製の炭化炉で窒素雰囲気中、700 もしくは800 を1時間保持して炭化処理したものである。ウバメガシ炭は市販品の備長炭を用いた。PIXE分析用の試料には、これらの木炭および竹炭を電気炉中815 で十分に空気を供

給しながら5時間以上焼成して灰化したものを用いた。

2.3 分析方法

木炭および竹炭の固定炭素、揮発分および灰分の含有量は JIS M 8812 石炭およびコークス類工業分析法に準じて測定した。また、木炭および竹炭の灰分に含まれる微量元素の定量は、NMCC で実施されている PIXE 分析法および SAPIX 解析法により行った。

3. 結果

3.1 木炭・竹炭の工業分析値

炭化温度 700 ~ 800 の木炭、竹炭および市販品備長炭の工業分析値を表1に示す。この温度は良好な木炭、竹炭を製造できる温度であって、それぞれに含まれる固定炭素の含有率は 84% ~ 92% と高い値を示している。ウバメガシ炭（備長炭）においては生産の最終工程で約 900 の精煉を行っているため炭化が進行して未炭化分である揮発分の含有率は 4.9% 程度と低く、固定炭素の含有率は 94.4% と高い値となっていた。揮発分および固定炭素含有率は炭化温度によって変化するが、灰分含有率は材料固有の値であって、紫檀炭、黒檀炭および竹炭の灰分含有率は 2% ~ 4% と高く、スギ炭およびウバメガシ炭の 3 倍 ~ 6 倍となっていた。

表1 木炭・竹炭の工業分析値

試料名	木 炭				竹 炭	
	千葉県	和歌山県	カンボジア	アフリカ	福井県	千葉県
項 目	スギ炭	ウバメガシ炭	紫檀炭	黒檀炭	モウソウチク炭	モウソウチク炭
炭化温度 ()	700	900*	800	800	700	700
木炭収率 (%)	27.7	25.0*	29.6	32.7	28.1	31.3
揮発分 (%)	7.23	4.86	10.9	11.5	8.30	9.08
灰 分 (%)	0.670	0.740	2.20	4.40	2.00	2.42
固定炭素 (%)	92.1	94.4	86.9	84.1	89.7	88.5

注 1) 工業分析値および木炭収率はドライベース

2) * 印は推定値

3.2 木炭・竹炭およびこれらの灰分の微量元素

木炭および竹炭の灰分に含まれる微量元素の分析結果を表2に示す。スギ炭、ウバメガシ炭、紫檀炭および黒檀炭の灰分には、Ca および Sr が共通して多く含まれており、Ca の含有量は灰分の 40% ~ 60% を占めていた。スギ炭灰分には Na、Si および Fe が他の木炭 灰分より比較的多く含まれており、スギ炭灰分の Si の含有量は紫檀炭および黒檀炭の灰分の 1000 倍程度と高い値であった。スギ炭およびウバメガシ炭の灰分には K および Fe が紫檀炭および黒檀炭のその 10 倍程度多く含まれていた。また、ウバメガシ炭灰分には S および Zn が他の木炭灰分のおよそ 10 倍多く含まれていた。

紫檀炭および黒檀炭の灰分の特徴としては Mn の含有量が、スギ炭およびウバメガシ炭のおよそ 10 倍となっていたことである。

竹炭灰分には、兵庫県産、千葉県産共に Na、Mg、K、Si、Mn および Zn が同程度に多量に含まれており、K の含有量は灰分の 15% ~ 24% となっていた。このことは木炭類とは異なった点であって竹炭類の大きな特徴といえる。また、竹炭灰分には、木炭灰分に見られた遷移金属の Cr、Ni、Mo および重金属類の Hg、Pb が全く検出されなかった。木炭および竹炭の灰分には、遷移金属の Fe、Cu が微量ではあるが同程度に含まれていた。

また、表3には工業分析値(表1)および微量元素の分析結果(表2)を基にして、竹炭および木炭に含まれる

微量元素の含有率を計算した結果を示した。ここで、木炭と竹炭を比較すると、いずれの木炭にも Ca および Sr が竹炭より多く含まれていた。とくに紫檀炭および黒檀炭においては Ca の含有率は 2 % 程度であって、スギ炭およびウバメガシ炭の 3 倍～ 8 倍、竹炭の 35 倍～ 80 倍と高い値であった。また、福井県産および千葉県産の竹炭においては共通して K、Mg、Na、Si、Mn および Zn が木炭類より多量に含まれていた。

表 2 木炭・竹炭の灰分中の微量元素 ($\mu\text{g/g}$)

試料名			木 炭				竹 炭	
分類	Z	元素名	千葉県	和歌山県	カンボジア	アフリカ	福井県	千葉県
			スギ炭	ウバメガシ炭	紫檀炭	黒檀炭	モウソウチク炭	モウソウチク炭
軽金属	11	Na	8.01×10^3	3.65×10^3	1.73×10^3	1.06×10^3	1.49×10^4	1.36×10^4
	12	Mg	3.69×10^4	6.93×10^4	1.25×10^4	5.82×10^3	7.80×10^4	6.45×10^4
	13	Al	3.44×10^3	5.46×10^2	8.85×10^2	2.18×10^2	8.90×10^2	1.36×10^3
	19	K	4.69×10^4	4.01×10^4	3.26×10^3	1.10×10^3	2.38×10^5	1.49×10^5
	20	Ca	4.24×10^5	6.35×10^5	6.39×10^5	5.50×10^5	2.03×10^4	1.19×10^4
	38	Sr	2.26×10^3	4.84×10^3	1.19×10^3	9.75×10^3	2.68×10^2	1.70×10^2
		小計	5.22×10^5	7.54×10^5	6.59×10^5	5.68×10^5	3.52×10^5	2.45×10^5
非金属	14	Si	1.62×10^4	—	3.25×10^1	1.74×10^1	5.95×10^4	1.24×10^5
	15	P	1.03×10^4	1.09×10^4	1.86×10^3	6.41×10^2	2.36×10^4	2.75×10^3
	16	S	9.00×10^3	2.16×10^4	3.31×10^3	2.76×10^3	1.42×10^4	5.09×10^3
	17	Cl	3.26×10^2	—	—	—	6.60×10^2	2.46×10^2
	35	Br	7.20×10^0	3.10×10^0	3.37×10^0	6.27×10^0	—	—
		小計	3.58×10^4	3.25×10^4	5.21×10^3	3.43×10^3	9.80×10^4	1.32×10^5
遷移金属	22	Ti	8.80×10^1	—	7.86×10^1	—	2.71×10^2	9.30×10^1
	24	Cr	1.71×10^2	5.14×10^2	1.23×10^2	6.88×10^1	—	—
	25	Mn	4.52×10^2	8.70×10^2	3.75×10^3	2.39×10^3	9.80×10^3	1.05×10^4
	26	Fe	1.53×10^3	1.11×10^3	5.81×10^2	3.34×10^2	9.61×10^2	9.90×10^2
	27	Co	—	2.60×10^1	—	4.76×10^0	—	—
	28	Ni	8.55×10^1	8.80×10^0	1.49×10^1	6.68×10^0	—	—
	29	Cu	4.56×10^2	7.56×10^2	2.55×10^2	1.45×10^2	2.01×10^2	1.81×10^2
42	Mo	6.70×10^0	1.55×10^1	—	1.29×10^1	—	—	
		小計	2.79×10^3	3.30×10^3	4.81×10^3	2.96×10^3	11.2×10^3	11.8×10^3
重金属	30	Zn	6.30×10^1	1.98×10^2	1.81×10^1	4.80×10^1	9.25×10^2	3.23×10^3
	31	Ga	1.64×10^0	—	—	—	—	—
	80	Hg	4.30×10^1	1.90×10^0	6.17×10^{-1}	5.48×10^0	—	—
	82	Pb	1.60×10^1	3.81×10^1	1.42×10^1	1.56×10^1	—	—
		小計	1.24×10^2	2.38×10^2	3.29×10^1	6.91×10^1	9.25×10^2	3.23×10^3
	合計		5.60×10^5	7.89×10^5	6.69×10^5	5.75×10^5	4.63×10^5	3.88×10^5

4. 考 察

木材および竹材（マダケ）においては、灰分量およびそれに含まれる微量元素は樹種、樹齡、樹種部分によって変動することが知られている。また産地の土壌条件の影響を受けても微量元素の含有量は異なることが予想されている⁵⁻⁶⁾しかし、本研究の結果からは、木炭の灰分の主要成分は Ca であり、竹炭のそれは K、Mg および Si であること、そして木炭の灰分には Sr、竹炭の灰分には Mn および Zn がそれぞれ比較的少量に含まれていることが認められた。この灰分に見られる特徴は、木炭および竹炭中の含有量に換算した場合においても認められ、さらに、木炭にくらべると竹炭では産地などの立地条件による影響が比較的少ないことも特徴のひとつとみることができる。

なお、木材および竹材には表 2 に示された元素以外の揮発性の元素が多数含まれていると考えられるが、これらは炭化処理および灰化処理の段階で逸散したものと推察される。また、木炭および竹炭の灰分に含まれる微量元素の合計が 100% ($10^6 \mu\text{g/g}$) となっていないことは、これらが酸化物として存在していたためと思われる。

本分析の結果、木炭および竹炭には黒鉛化触媒として有効な遷移金属元素の、Fe、Cu および Mn が極めて微量ではあるが含まれていることが判明した。したがってこれらの元素と接触した極微小組織には結晶化の効果は現われるかもしれないが、組織全体としては接触が困難であろうと推測されるため、これら含有微量元素が結晶化に与える影響はきわめて少ないものと考えられる。

表3 木炭 竹炭の微量元素 (ppm)

試料名		木 炭				竹 炭	
分類	元素名	千葉県 スギ炭	和歌山県 ウバメガシ炭	カンボジア 紫檀炭	アフリカ 黒檀炭	福井県 モウソウチク炭	千葉県 モウソウチク炭
軽 金 属	Na	5.37×10^1	2.71×10^1	3.81×10^1	4.66×10^1	2.98×10^2	3.29×10^2
	Mg	2.47×10^2	5.13×10^2	2.75×10^2	4.56×10^2	1.56×10^3	1.56×10^3
	Al	2.31×10^1	4.04×10^0	1.95×10^1	9.59×10^0	1.78×10^1	3.29×10^1
	K	3.14×10^2	2.97×10^2	7.17×10^1	4.84×10^1	4.76×10^3	3.61×10^3
	Ca	2.84×10^3	4.70×10^3	1.41×10^4	2.42×10^4	4.06×10^2	2.88×10^2
	Sr	1.51×10^1	3.32×10^1	2.62×10^1	4.29×10^2	5.36×10^0	4.11×10^0
	小計	3.49×10^3	5.57×10^3	1.45×10^4	2.52×10^4	7.05×10^3	5.82×10^3
非金属	Si	1.09×10^2	—	7.15×10^{-1}	7.66×10^{-1}	1.19×10^3	3.00×10^3
遷 移 金 属	Cr	1.15×10^0	3.81×10^0	2.71×10^0	3.03×10^0	—	—
	Mn	3.03×10^0	6.44×10^0	8.25×10^1	1.05×10^1	1.96×10^2	2.54×10^2
	Fe	1.03×10^1	8.21×10^0	1.28×10^1	1.47×10^1	1.92×10^1	2.40×10^1
	Cu	3.10×10^0	4.14×10^0	5.61×10^0	6.38×10^0	4.02×10^0	4.38×10^0
	小計	1.76×10^1	2.26×10^1	1.04×10^1	3.45×10^1	2.19×10^2	2.82×10^2
重金属	Zn	4.22×10^{-1}	1.47×10^{-1}	3.98×10^{-1}	2.11×10^0	1.85×10^1	7.82×10^1
	合計	3.62×10^3	5.60×10^3	1.47×10^4	2.52×10^4	8.48×10^3	9.19×10^3

5. おわりに

PIXE 分析法によって、木炭および竹炭の灰分に含まれる微量元素の種類とその量を確認できたことは、これからの炭研究に役立つ重要な成果である。また、微量遷移金属元素と接触可能な木炭・竹炭の炭素組織の構造変化についての究明は今後の課題となる。加えて、木炭と竹炭（木材と竹材）の微量元素に特徴的な違いが存在することがわかったことは、樹木と竹の成長などに係わる基本的な事象とも推察され、この方面の研究においても多いに興味を持たれる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、PIXE 分析で (社) 日本アイソトープ協会仁科記念館サイクロトロンセンターのスタッフの皆様方にお世話になったこと深く感謝致します。また、試料木材の紫檀、黒檀をご提供いただいた (株) カワサキ 専務取締役 川崎正雄氏に厚く謝意を表します。

文 献

- 1) 山根健司、石原茂久、奥田宏史、炭素、**182** 95-100 (1998)
- 2) 山根健司、畑 俊充、石原茂久、炭素、**186** 2-6 (1999)
- 3) M. Inagaki, K. Fujita, Y. keuci, K. Oshida, H. wata and H. Konno, *Carbon* **39** (2001) 921-929
- 4) 山根健司、西宮耕栄、古塚毅士、石原茂久：第 48 回日本木材学会研究発表要旨集、663 (1998)
- 5) 三浦伊八郎：“木材化学”、丸善、1938、pp.43-51
- 6) K. Taneda, M. Ota and M. Nagashima, *Mokuzai Gakkaishi* **32** (10) 833-841 (1986)
- 7) N. Okada, Y. Katayama, T. obuchi, Y. Ishimaru and A. Aoki, *Mokuzai Gakkaishi* **36** (1) 1-6 (1990)