

技術ノート

草炭からの吸水性材料の作製とその利用

山本 真*

Synthesis and utilization of water-absorbent materials derived from peat

Makoto YAMAMOTO

1. はじめに

近年、地球温暖化防止、ヒートアイランド化防止を目指して都市ビル緑化が強力に推進されている。またアメニティー向上のため各種施設の悪臭除去が進められている。未利用天然資源である土壌中の草炭（PEAT）はそのような方面の環境保全型製品へ利用できる可能性を有していると考えられる。草炭は保水性材料としても知られているが、吸水能力は自重と同じか多くても数十倍程度である。一方、自重の数百倍以上の水を吸収する橋かけされた高吸水性材料が市場を伸ばしており、主に紙おむつや生理用品などに使用されている¹⁾。当所では草炭等から、グラフト重合による高分子ゲルの作製を検討してきた結果、高い収率と優れた吸水性機能を有する改質物が得られた²⁾。しかし、商品化を目指す際には、さらなる製造コストの低減と用途開発が求められる。

今回、吸水性材料の作製およびその利用に際し、従来と比較して反応容器のスケールアップ化、プロセスの簡略化および改質物の希釈化等を行った場合について検討した。また、得られた改質物の用途開発の一環として、土壌改良効果および脱臭効果について検討した。

2. 実験方法

北海道産の草炭（北海道PEATモスKK製A級）に、フミン酸等を原料にした前報^{3)、4)}と同様にグラフト重合、加水分解反応および橋かけ反応を行い、三次元構造化（ゲル化）した改質物を作製した。すなわち3Lにスケールアップしたガラス製四つ口フラスコ中で、草炭をN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）水溶液に分散し、触媒存在下、窒素気流中70℃でアクリロニトリルのグラフト重合反応を8時間行った。アクリロニトリル単体重合物をDMFで溶解・除去し、洗浄した後減圧乾燥してグラフト物を得た。次いで80℃で水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液中（フラスコ2L）でアルカリ加水分解し、乾燥して三次元構造化した改質草炭を得た。

改質草炭を元の原料草炭に10%混合（乾燥重量割合）

して作製した草炭吸水材、草炭吸水材をさらに同量の三宅島火山灰または東京都下水道局新河岸処理場の焼却下水汚泥で希釈した草炭吸水材・火山灰および草炭吸水材・下水を作製した。各段階において得られた作製物について以下の実験を行いそれらの利用法を検討した。①純水の吸水倍率の算出、②常圧固定床流通系装置を利用したアンモニアガスの吸着による除去率の測定、③ポット栽培による小松菜の発芽率の観察。

3. 結果と考察

改質草炭および草炭吸水材等のティーバッグ法による純水の吸水倍率を表1に示した。改質草炭の吸水倍率は334で改質フミン酸の2倍以上を示しているが、生産コスト低減のために反応フラスコを15~20倍にスケールアップすると120にまで低下した。この原因は現在検討中であるが、加水分解時のゲル化過程の温度制御および純水洗浄不足による水酸化ナトリウムの残留によると考えられる。さらにプロセス簡略化のために加水分解後の純水洗浄工程を省略し、水酸化ナトリウムの残留した改質物を作製したところ、その吸水倍率は57となった。これらのことから、本改質物の吸水原理は、市販のアクリル系の高吸水性材料と同様に主にカルボキシル基の親水性と静電イオンの反発に因っていると考えられる。すなわち、ナトリウムイオンが水中に存在するとカルボキシル基がナトリウム塩となり、マイナスの静電反発が弱まり吸水倍率の大幅な減少が生じると考えられる。

表1 作製物の吸水倍率（純水）

作製物	改質草炭 (絶乾品)	改質フミン酸 (絶乾品)	改質草炭 (スケールアップ) (絶乾品)	改質草炭 (スケールアップ) (絶乾品・NaOH残留)
吸水倍率	334	151	120	57
作製物	草炭吸水材 (改質草炭 10%混合) (絶乾品)	草炭吸水材 (スケールアップ 改質草炭10% 混合) (NaOH 残留)	草炭吸水材・火山 (スケールアップ 改質草炭5%混合) (NaOH 残留)	草炭吸水材・下水 (スケールアップ 改質草炭5%混合) (NaOH 残留)
吸水倍率	33	5	1.3	1.3

加水分解反応（80℃、3h）、ティーバッグ法（蒸留水：300ml）

*材料技術グループ

さらにコストを低減するために、本改質草炭を元の原料草炭に10%混合して希釈した草炭吸水材を作製したところ、吸水倍率は約1/10になった。ただし、改質草炭中に残留した水酸化ナトリウムの存在は、草炭の酸性を中和する方向に働くため目指す用途によっては長所にもなり得る。

草炭は従来よりピート脱臭と呼ばれる悪臭除去機能を有していることが知られている。しかし、それらの機能は草炭に担持されているバクテリアの作用に因っている。そこで、スケールアップして作製した改質草炭を10%混合した草炭(草炭吸水材)のアンモニア吸着による脱臭性を測定した(常圧固定床流通系装置)。表2に示すように、アンモニア濃度が250ppmの場合、草炭および草炭吸水材はいずれも95%程度の高い除去率を示し、良好な脱臭材であることが明らかになった。また、アンモニア濃度を4%の高濃度にして除去率を比較した場合、草炭吸水材は草炭のみに比較して初期には40%程度高かった。さらに、三宅島火山灰および焼却下水汚泥を混合した吸水材も、草炭と同程度の除去率を示していることから、コストダウンのための希釈材としてこれらの廃棄物が有効利用できることが明らかになった。

表2 作製物のアンモニア除去率(%)

アンモニア濃度	作製物	経過時間		
		20分	60分	100分
250 ppm	草炭	94.9	94.9	95.7
	草炭吸水材	98.6	96.4	95.2
4 %	草炭	48.3	24.9	23.2
	草炭吸水材	87.6	65.1	43.5
	草炭吸水材・火山	62.1	18.9	12.7
	草炭吸水材・下水	55.5	14.3	16.6

作製物前処理：純水浸漬後、25℃、95%、24時間放置
測定装置：常圧固定床流通系、検出方法：GC、検知管

一方、本改質物の土壌改良材への利用の可能性を、ポット栽培(全体量：200ml)による小松菜の種子の発芽率について検討した。草炭についての土壌改良効果は既に広く知られており、表3に示すようにガラスビーズ(ソーダガラス、φ2mm)と混合すると小松菜の種子の発芽を促進する。しかし、草炭吸水材の場合(表4)、ガラスビーズに対する混合割合を増加すると発芽率は減少する傾向にあり、最適の混合割合が存在することが示唆された。また、三宅島火山灰や焼却下水汚泥で希釈すると発芽率が増加することが明らかとなり安全性の問題等が解決されれば廃棄物の有効利用につながると思われる。

本研究における改質物の水系培養液中での生分解性を生物化学的酸素消費量(BOD)および全有機炭素量(TOC)

表3 草炭による小松菜の発芽率(%)

播種後経過日数	草炭/ガラスビーズ (容積比)				
	0	2	4	6	8
7日	0	60	60	60	50
12日	0	65	75	75	70

播種時期：9月、水やり：20ml/日、200mlポット栽培

表4 草炭吸水材による小松菜の発芽率(%)

播種後経過日数	試料 / ガラスビーズ (容積比)								
	草炭吸水材				草炭吸水材 火山		草炭吸水材 下水		草炭
	0	0.5	1	1.5	2	2	2	2	
7日	0	0	0	0	0	20	80	70	
12日	0	60	5	20	0	50	85	85	

播種時期：2月、水やり：20ml/日、200mlポット栽培

の面から測定した。BOD測定装置はクーロメトリー法で、炭酸ガス発生までの完全生分解性を検出する一方、TOCは水溶性の有機物までに生分解されれば検出できる。また、植種源には所内敷地内土壌から標準試験培養液で抽出した液を使用した。その結果、改質草炭等の完全生分解は起きていない(BOD値：1ppm)が、ある程度結合の分解が生じてTOCの値(12ppm)には増加が見られた。

4. まとめ

未利用天然資源である草炭から直接作製した吸水性材料は、反応のスケールアップおよび水酸化ナトリウムの残留により吸水倍率の大幅な低下が見られた。しかし、草炭に一定割合で混合した草炭吸水材は、地球環境保全の面から都市ビル緑化や、悪臭を発生する諸施設の環境改善のためのゲル系資材として使用できる可能性が明らかになった。反応装置は、いずれのプロセスにおいても一般的な機器であり低コストで実用化し易い技術といえる。

参考文献

- 1) 増田房義：高吸水性ポリマー、P52、共立出版(1992)。
- 2) 山本真、中澤敏、高宮信夫、山口達明：特開平10-287694、1998-10-27
- 3) 山本 真：東京都立産業技術研究所研究報告、第3号、153-154(2000)。
- 4) 山本 真：東京都立産業技術研究所研究報告、第4号、137-138(2001)。

(原稿受付 平成14年8月1日)