

氏 名 (本国籍)	Duldulao Maricel Narciso (フィリピン共和国)
学位の種類	博士 (農学)
学位記番号	農博甲第 558 号
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 14 日
学位授与の要件	学位規則第 3 条第 1 項該当
研究科及び専攻	連合農学研究科 生物資源科学専攻
研究指導を受けた大学	静岡大学
学位論文題目	Properties of Waste Biomass and Evaluation of their Application Potentials (未利用バイオマスの特性と有効利用)
審査委員会	主査 静岡大学 教授 鈴木 恭 治 副査 静岡大学 教授 釜 谷 保 志 副査 岐阜大学 教授 光 永 徹 副査 静岡大学 准教授 渡 邊 拓 副査 信州大学 教授 武 田 孝 志

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

オクラ (*Abelmoschus esculentus* Moench syn. *Hibiscus esculentus* L) は木化した茎を有し、その実は食用に供されている。本研究では、以下に示す 2 点について結果を得た。

A : オクラ茎の吸着特性

B : オクラ系から製紙した紙の特性

1 つめの研究では吸着等温線により、オクラ茎の吸着特性を検討した。オクラ茎は 5 通りの温度で炭化を行い、炭化物の吸着能は水溶液中の染料吸着 (メチレンブルー、ヨウ素) 及び気相吸着にて評価を行った。更に水蒸気吸着能の測定も行った。

2 つめの研究では、オクラ茎からの製紙の可能性を検討するために、Soda-AQ 法と Kraft 法にて蒸解、製紙を行い、パルプと紙の特性について検討を行った。

オクラ茎炭化物は、炭化温度が上がるにつれて収率が下がった。BET 比表面積は 600℃ で最大値になった。水蒸気吸着実験では、デシケータ内の相対湿度の上昇につれて、炭化物の平衡含水率が高くなった。相対湿度 81% まででは炭化温度による影響は見られなかったが、相対湿度 100% においては炭化温度の影響が見られた。このことは、ホルムアルデヒドのような水溶性の物質の吸着を考慮した場合、重要なことである。

染料吸着では、メチレンブルー吸着がメソ孔に、ヨウ素吸着がマイクロ孔の吸着に適用することができる。メチレンブルー吸着では、72 時間後に吸着平衡が見られた。また、振とう水槽の温度が高くなると吸着量の増加が見られた。メチレンブルー吸着では、炭化温度 800℃ と 900℃ のもので最大の吸着量を示した。これは、表面物性がより塩基性になるの

と、比表面積が増大したことによるものと考えられる。

Langmuir 式を用いた吸着等温線によって、炭化物の吸着能を知ることができ、他のバイオマス吸着の研究結果より吸着能が高いことがわかる。一方、Freundlich 式からは炭化物の表面物性の状態がわかる。炭化物による吸着の結果から、Langmuir model によく当てはまっていることがわかったが、メチレンブルー吸着では Freundlich の方がより良く当てはまっていた。算出した吸着容量からは、他の研究結果での活性炭より高いことがわかった。ヨウ素吸着では、炭化物のマイクロ孔の量が明確にわかり、ヨウ素吸着量から低分子化合物の吸着・除去の能力の可能性を推測することができた。BET 比表面積は炭化温度 600℃でピークになったが、メチレンブルー吸着とヨウ素吸着ともに炭化温度の上昇とともに吸着量の増大が見られた。これらの結果より、単相吸着と多層吸着双方のことがわかり、炭化物の多孔性だけでなく表面の化学物性のことも明らかとなった。

ホルムアルデヒド吸着実験では、オクラ茎炭化物及びオクラ茎活性炭化物いずれにおいても良好な吸着能を示し、市販の活性炭素よりも吸着能が高いことがわかった。またオクラ茎炭化物においては、炭化温度に関わらず同様の吸着傾向を示した。オクラ茎炭化物では 78%のホルムアルデヒドを吸着し、市販の活性炭素では 30%のホルムアルデヒドを吸着し、未炭化のオクラ茎では 28%のホルムアルデヒドを吸着していることが明らかになった。

トルエン吸着実験では、オクラ活性炭化物の方がオクラ炭化物よりも高い吸着能を示した。しかし、いずれの炭化物より、市販の活性炭素の方が高い吸着能を有していることがわかった。キシレン吸着実験においては、炭化温度 800℃のものを除いてトルエン吸着実験と同様の傾向を示し、市販の活性炭素より高い吸着能を有していることがわかった。

オクラ茎は、非木材資源より高い $\alpha$ セルロース含有量を有し、木材より高いヘミセルロース含有量を示し、リグニンは木材より低い含有量であった。しかし灰分はそれらの資源より高かった。これら化学組成は、蒸解してパルプ得る上で重要なことである。Soda-AQ法と Kraft 法ともに得たパルプ収量は、広葉樹パルプやいくつかの針葉樹パルプより高いものであった。じん皮部より得たパルプは 1.550mm と繊維長が長かった。中心部の繊維長は平均 0.814mm でじん皮部より短かったが、厚みはじん皮部より厚かった。パルプより製紙したものは、銅価が非常に低く、白色度は高く、高い強度特性を示した。引き裂き強さや引っ張り強さは製紙の上で重要な因子であるので、より長時間の叩解は必要ないものと思われる。

一方、より高いアルカリ濃度やより多くの化学薬品添加による蒸解は、収率をより高くするものと考えられる。銅価は、特に Kraft 法の漂白過程に大きく関与しており、Soda-AQ法による紙では非常に高い銅価を得た。ろ水度は薬品添加量の増加とともに高くなり、330-475mLの範囲にあった。また強度特性では、耐折、破裂引っ張り強さいずれも高い結果となった。また薬品添加量の増加とともに引き裂き強さのわずかな減少が見られた。パルプをより長時間叩解すると、強度特性が高くなり、ろ水度が減少し、白色度が低くなると考えられる。

## 審 査 結 果 の 要 旨

Duldulao Maricel Narciso は、次に示す 2 点について明らかにした。

A : オクラ茎の吸着特性、 B : オクラ系から製紙した紙の特性

A : オクラ茎炭化物は、炭化温度が上がるにつれて収率が下がった。BET 比表面積は 600°C で最大値になった。水蒸気吸着実験では、デシケータ内の相対湿度の上昇につれて、炭化物の平衡含水率が高くなった。相対湿度 81% まででは炭化温度による影響は見られなかったが、相対湿度 100% においては炭化温度の影響が見られた。このことは、ホルムアルデヒドのような水溶性の物質の吸着を考慮した場合、重要なことである。

染料吸着では、メチレンブルー吸着がメソ孔に、ヨウ素吸着がマイクロ孔の吸着に適用することができる。メチレンブルー吸着では、72 時間後に吸着平衡が見られた。また、振とう水槽の温度が高くなると吸着量の増加が見られた。メチレンブルー吸着では、炭化温度 800°C と 900°C のもので最大の吸着量を示した。これは、表面物性がより塩基性になるのと、比表面積が増大したことによるものと考えられる。Langmuir 式を用いた吸着等温線によって、他のバイオマス吸着の研究結果より吸着能が高いことがわかった。一方、Freundlich 式から炭化物の表面物性の状態がわかる。炭化物による吸着の結果から、Langmuir model によく当てはまっていることがわかったが、メチレンブルー吸着では Freundlich の方がより良く当てはまっていた。算出した吸着容量からは、他の研究結果での活性炭より高いことがわかった。ヨウ素吸着量から低分子化合物の吸着・除去の能力の可能性を推測することができた。BET 比表面積は炭化温度 600°C でピークになったが、メチレンブルー吸着とヨウ素吸着ともに炭化温度の上昇とともに吸着量の増大が見られた。これらの結果より、単相吸着と多層吸着双方のことがわかり、炭化物の多孔性だけでなく表面の化学物性のことも明らかとなった。

ホルムアルデヒド吸着実験では、オクラ茎炭化物及びオクラ茎活性炭化物いずれにおいても良好な吸着能を示し、市販の活性炭素よりも吸着能が高いことがわかった。またオクラ茎炭化物においては、炭化温度に関わらず同様の吸着傾向を示した。トルエン吸着実験では、オクラ活性炭化物の方がオクラ炭化物よりも高い吸着能を示した。キシレン吸着実験においては、炭化温度 800°C のものを除いてトルエン吸着実験と同様の傾向を示し、市販の活性炭素より高い吸着能を有していることがわかった。

B : オクラ茎は、非木材資源より高い  $\alpha$  セルロース含有量を有し、木材より高いヘミセルロース含有量を示し、リグニンは木材より低い含有量であった。しかし灰分はそれらの資源より高かった。Soda-AQ 法と Kraft 法ともに得たパルプ収量は、広葉樹パルプやいくつかの針葉樹パルプより高いものであった。パルプより製紙したものは、カップー価が非常に低く、白色度は高く、高い強度特性を示した。引き裂き強さや引っ張り強さは製紙の上で重要な因子であるので、より長時間の叩解は必要ないものと思われる。一方、より高いアルカリ濃度やより多くの化学薬品添加による蒸解は、収率をより高くするものと考えられる。カップー価は、特に Kraft 法の漂白過程に大きく関与しており、Soda-AQ 法による紙では非常に高いカップー価を得た。また強度特性では、耐折、破裂引っ張り強さいずれも高い結果となった。また薬品添加量の増加とともに引き裂き強さのわずかな減少が見られた。

以上について、審査委員全員一致で本論文が岐阜大学大学院連合農学研究科の学位論文として十分価値あるものと認めた。

#### 基礎となる学術論文

題目：木化茎を有するバイオマスの有効利用 —オクラ茎炭化物の液相吸着特性—

雑誌名：木材工業、2010年6月、65巻6号

著者名：ドゥルドゥラオ、マリセル、渡邊 弘、釜谷保志、鈴木恭治

題目：Papermaking Potential of Okra Stalks

雑誌名：Journal of Packaging Science & Technology JAPAN

2010年7月、19巻4号

著者名：Maricel DULDULAO, Hiromu WATANABE, Yasushi KAMAYA and Kyoji SUZUKI