

キトサン金属塩系木材保存剤の 開発に関する研究

Studies on the Development of Chitosan - Metal Salts
for Wood Preservatives.

小林智紀

1997

目 次

緒言	1
第1章 キトサン金属塩の最適生成条件	8
1. はじめに	8
2. 供試材料および試験方法	9
2. 1 キトサン金属塩生成量とキトサン／水溶性金属塩比率	9
2. 1. 1 供試化合物	9
2. 1. 2 生成方法および分析方法	9
2. 2 反応時間と金属イオン吸着率との関係	10
2. 2. 1 供試化合物	10
2. 2. 2 生成方法および分析方法	10
3. 結果および考察	10
3. 1 キトサン金属塩生成量とキトサン／水溶性金属塩比率との関係	10
3. 2 キトサン金属塩生成量と反応時間との関係	14
4. 要約	15
第2章 キトサン金属塩の木材固着性	16
1. はじめに	16
2. 供試材料および試験方法	16
2. 1 供試材料	16
2. 1. 1 薬剤	16
2. 1. 2 薬剤濃度	17
2. 1. 3 供試木材	17
2. 2 試験方法	17

3. 結果および考察	19
3. 1 キトサン銅塩の固着性	19
3. 2 キトサン亜鉛塩の固着性	21
3. 3 キトサン金属塩の注入性および固着性	22
4. 要約	25
第3章 キトサン金属塩の木材への浸透性	26
1. はじめに	26
2. 供試材料および試験方法	27
2. 1 供試材料	27
2. 2 試験方法	27
2. 2. 1 試験片の調製	27
2. 2. 2 注入処理	27
2. 2. 3 浸透性の試験方法	28
3. 結果および考察	28
3. 1 薬剤の浸透性	28
3. 2 薬剤の注入量と吸収量	32
3. 3 薬剤の浸透性の評価	32
4. 要約	37
第4章 キトサン金属塩の実大材での浸透性と薬剤安定性	39
1. はじめに	39
2. 供試材料および試験方法	39
2. 1 供試材料	39
2. 2 試験方法	40
2. 2. 1 供試薬剤の濃度調整	40
2. 2. 2 薬剤注入方法	40

2. 2. 3	薬剤の浸潤度および吸収量の測定	41
2. 2. 4	薬剤の安定性評価方法	41
3.	結果および考察	43
3. 1	実大材での注入量	43
3. 2	薬剤の浸潤度および吸収量	47
3. 3	薬剤の安定性	48
4.	要約	55
第5章	キトサン金属塩の木材防腐効力	56
1.	はじめに	56
2.	供試材料および試験方法	56
2. 1	防腐効力試験	56
2. 1. 1	供試材料	56
2. 1. 2	試験方法	57
2. 2	鉄腐食性試験および吸湿性試験	58
2. 2. 1	供試材料	58
2. 2. 2	試験方法	59
3.	結果および考察	59
3. 1	木材防腐効力	59
3. 2	鉄腐食性および吸湿性	71
4.	要約	72
第6章	キトサン金属塩の防蟻効力	74
1.	はじめに	74
2.	供試材料および試験方法	75
2. 1	供試材料	75
2. 2	試験方法	75

2. 2. 1	室内防蟻効力試験	75
2. 2. 2	野外防蟻効力試験	76
3.	結果および考察	76
3. 1	室内防蟻効力	76
3. 2	野外防蟻効力	83
4.	要約	89
第7章	キトサン金属塩の木材防カビ効力	91
1.	はじめに	91
2.	供試材料および試験方法	91
2. 1	供試材料	91
2. 2	供試試験体の調製	92
2. 3	防カビ効力試験	92
3.	結果および考察	93
4.	要約	102
総括		104
引用文献		112
謝辞		118
SUMMARY		119
学会誌等公表論文一覧		124

結 言

わが国は亜寒帯の北海道から、亜熱帯の沖縄まで様々な気候帯の中に位置する南北に長い国であり、夏期の高温多湿、冬期の降雪あるいは低温乾燥と、四季を通じて変化する気候風土の中でわれわれは生活している。また、太平洋沿岸、日本海沿岸あるいは内陸部によっても気候は複雑に変化する。したがって生活の拠点となる住宅は、こうした多様な気候の変化に対応できるものでなければならない¹⁾。木材は、この複雑な気候変化に対応できる唯一の材料と考えられる。よく西洋の石の文化に対比して、日本は木の文化と言われるが、まさに日本という国にとって、住宅と木材は切り離して考えることのできない関係にある。

林野庁の統計によると、平成6年度の住宅着工数は約157万戸で、平成3年度に激減（平成2年度：約171万戸、平成3年度：約137万戸）したが、その後毎年増加の傾向にある²⁾。しかし、その中の木造住宅の比率は昭和50年代には50%以上を占めていたものの、平成4年度以降減少傾向にあり、平成6年度は約46%と平成3年度とほぼ同率に留まっている。一方平成6年度の木材（用材）の需要は、その影響を受けてか、製材用は約5,100万m³とほぼ前年並であったが、合板用は1,410万m³と前年より減少した²⁾。日本の気候風土を考えると、むしろ木材をもっと利用すべきであろう。

ところで木材はコンクリートや鉄に比べて熱拡散率が低く、同一厚さで比較した場合、コンクリートやグラスウール等の断熱材に比べて、断熱性能や温度調節性能に優れている^{3~5)}。また木材は他の材料に比べて吸湿性が高く、しかも周囲の相対湿度の変化に応じて吸放湿を繰り返す湿度調節性能を持つことも知られている^{4, 5)}。さらに、木材が他の建築材料に比較して優れている点は比強度が大きいことである。木材の強度を他の材料と比較すると、ヒノキ材の縦方向の引張り強度は鋼鉄の1/4～1/5、圧縮強度はコンクリートの1.3～2.5倍程度で、いずれも他の材料と比べ中庸よりやや高く、しかも木材の比重は他の材料と比べて小さく、単位重量当たりの強度で比較すると、木材は最も優れた

構造用材料であることがわかる³⁾。すなわち木材は軽くて丈夫な材料であり、建築材料として極めて優れていると言える。さらに木材のもつ色相、光の反射性能や紫外線を吸収する性質は、精神的にも安定感を与え、触覚的にも非常になじみ易く、これらも木材の利点である^{4, 5)}。ただ、木材は聴覚特性として吸音効果には優れるものの、遮音性能に欠けるという点に問題がある⁴⁾。

このように、木材が建築材料として優れた物理的性能を有していることは、周知のとおりであるが、一方で木材が生物材料であることによる大きな欠点もある。木材はセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンという3大成分により構成され、その比率は針葉樹材、広葉樹材ともセルロースは42±2%、ヘミセルロースは針葉樹材では25~30%、広葉樹材では20~40%、またリグニンは針葉樹材で25~35%、広葉樹材で18~25%となっている⁶⁾。セルロース、ヘミセルロースは一種の炭水化物類であり、これらの成分は抽出成分中のデンプンや糖類とともに他の生物の栄養源となるため、酵素的分解によって容易に劣化する。これを木材の生物劣化と呼び、光劣化、熱劣化、オゾン劣化、放射線劣化、機械的劣化および化学劣化等の物理化学的劣化と並び木材の主要な劣化パターンの一つである^{6, 7)}。木材の生物劣化を引き起こす生物群は大きく3つに分類される。すなわち真菌類、放線菌類や細菌類等の微生物類(菌類)、シロアリ、キクイムシ類等の昆虫類およびフナクイムシ等の海虫類である。特に微生物類や昆虫類は、われわれの住宅に最も深刻な被害をもたらす^{6~8)}。

平成7年1月17日の早朝、阪神地区を突然襲った兵庫県南部地震は、住宅に対して全壊家屋 100,209、半壊家屋 107,074(自治省消防庁調べ、1995年5月現在)という甚大な被害をもたらした⁹⁾。被災した家屋の建築工法を調査した結果から、当初は木造住宅は地震に対して弱く、プレハブ住宅あるいは2×4住宅が強いという報道がマスコミによってなされ、在来工法住宅の将来に極めて深刻な問題を投げかけた。しかしその後の専門家による綿密な調査により、在来工法の木造住宅であったことが被害を大きくしたのではなく、筋かいの欠如等の構造上の欠陥、並びに十分な保存処理、すなわち防蟻・防腐処理が施されていないことが主因とわかり、全壊家屋の倒壊原因のかなりの部分を、

蟻害、腐朽の単独あるいは複合被害が占めることが判明した^{9)~11)}。これは木材が生物材料であることを十分理解し、適当な処置を施さなかったことによるものである。

日本における木材保存の歴史は井上の著書に詳しく紹介¹²⁾されている。明治初期に電柱の落差式注入（プーシェリー法）が行われたことに始まり、やがて鉄道の開通とともにクレオソート油による枕木の加圧注入処理が始まった。しかし、その当時木材を保存処理するという点に関しては、木材を防腐処理すると木材が売れなくなるという商売上の理由から、木材問屋の大反対を受けた。明治末期から大正にかけて、水溶性薬剤に関する研究が盛んになったが、まだクレオソート油等の油性薬剤による処理が中心であった。昭和16年～18年には臨時日本標準規格により、クレオソート油や硫酸銅が標準規格品として認定され、それに続いて電柱や枕木の標準処理規準や処理規格が制定されるに至った。今日の木材保存の基礎となった木材防腐特別措置法は昭和28年に制定され、本格的な木材保存処理の時代が始まった。昭和35年にはこれまでの加圧注入処理に加え、表面処理による防腐、防蟻処理が始まった。また加圧注入用薬剤もクレオソート油等の油性薬剤に代わり、住宅土台の防腐処理用としてCCA（クロム、銅、ひ素系木材防腐剤）やPF（フェノール類、無機ふっ化物系木材防腐剤）等の水溶性薬剤が主流を占めるようになった。現在では、依然としてCCAが加圧用薬剤の中心であるが、公害等の環境問題から脱CCA系薬剤が徐々に使用され始めている。一方、表面処理用薬剤も当時の有機塩素系防蟻剤や有機スズ系防腐剤から、より安全な薬剤へと変わりつつある。

ところで木材保存処理方法には、塗布・吹付け・浸漬処理等の表面処理法や加圧注入処理法に加え、温冷浴法、拡散法等があり、それぞれ目的、用途あるいは現場処理か工場処理かによって使い分けられている。しかし、防蟻、防腐性能を長期間維持するためには、加圧注入処理法が最も適している。したがって、住宅用を含め建築材料として必要な各種部材、公園遊具等の外構部材、橋梁、電柱、枕木等の公共構築物の部材等の保存処理には加圧注入処理が義務づけられている。

加圧注入処理用薬剤として最も代表的なCCA は、1933年インドにおいて定着型木材防腐剤として開発され、1963年にJIS K 1554に認定されて以来、わが国でも広く使用されてきた¹³⁾。今日においても平成6年度におけるCCA の作業薬液量が100,942 kgと全木材防腐剤の約87%を占め¹⁴⁾、またCCA 処理木材量も359,227 m³ (全処理木材量の約83%)¹⁴⁾ に達する。しかし、CCA には有害なクロム化合物およびヒ素化合物が含まれていることから、その取り扱いについて毒性面で常に問題となっている¹⁵⁾。現場的にはCCA は木材中での定着性に極めて優れており^{16~18)}、処理後の溶脱もほとんどないことから、安全なものとして使用されてきた。確かに効力面では長期間の持続性^{18、19)}があり、経済コストも低いことから有用な薬剤である。ところが最近CCA 処理木材の廃棄方法について、深刻な問題が生じている。特に廃材を焼却する際、いったん木材中に固着したクロム化合物が再び水溶性となったり、ヒ素化合物が熱により揮散することによる環境汚染が懸念されている。それに加えて排水基準の改正等環境規準も厳しくなり^{21~23)}、CCA の廃棄、取り扱いおよび製造に対して種々規制を受けるようになってきた。そのような事情から、より環境汚染の少ない木材保存剤に関する研究が開始され^{24~45)}、すでに数種の低毒性薬剤が市販されている。使用量も統計上に初めて数値が示された平成3年度には、わずか3,752 kgであったものが、平成6年度には8,655kgと約2.3倍にまで増加し、全薬剤の約7.5%を占めている¹⁵⁾。CCA に対して比較的寛容な米国においてさえ、低毒性の新薬剤に関する研究が展開されている^{39、41、42)}。

これらの新しい薬剤は大きく5系統に分類される。第1が第四級アンモニウム塩系統、第2が脂肪酸金属塩系統、第3が銅金属塩を主成分に第四級アンモニウム塩あるいはその他の有機系薬剤等を配合した系統、第4が各種水溶性塩類の混合剤系統、そして第5が有機防腐、防虫剤の混合剤系統である。第四級アンモニウム塩系統の薬剤は、いずれもジデシルジメチルアンモニウムクロライド (DDAC) を主成分とし、そこに種々の添加剤を配合している^{25、26、35、36、39、41)}。脂肪酸金属塩系統は、ナフテン酸銅および亜鉛あるいはパーサチック酸亜鉛を乳化型に調製したもの^{27、28、30、32~34、37、38)} である。銅金属塩を主

成分とした混合剤はいずれも酸化銅を使用し、第四級アンモニウム塩の塩化ベンザルコニウム、トリアゾール系の殺菌剤であるテブコナゾールを配合した薬剤等^{31, 43, 44)} がある。各種水溶性塩類の混合剤としては、珪フッ化銅、重クロム酸アンモニウムおよびリン酸二アンモニウムの混合剤 (CFK) およびその改良剤等²⁹⁾ がある。また、有機防腐、防虫剤の混合剤系統としては、現在、トリアゾール系防腐剤のシプロコナゾールと有機リン系防虫剤のプロピタンホスとの混合剤⁴⁵⁾ がある。特に脂肪酸金属塩系統あるいは含金属塩系統の薬剤に関する研究は多い^{27, 28, 30, 32~34, 37, 38, 40, 43)}。一方、第四級アンモニウム塩系統には、処理後木材表面を劣化させる恐れがあり^{46, 47)}、また、これを土壌中に設置すると有効成分の溶脱が懸念されることから、第四級アンモニウム塩は、土壌非設置箇所に使用する木材への処理に使用するのが適当である³⁹⁾との指摘もある。金属をベースにした薬剤は効力が優れている^{19, 20)}ものの、製剤化あるいは木材中での定着、固着が難しいという難点がある。なお現在使用されている加圧用薬剤の主なものは、JIS K 1570にすでに認定されている。

そこで本研究では、環境汚染が少なく、効力的に優れ、しかも木材固着性の高い新しいタイプの木材保存剤を開発することを試みた。まず、防腐、防蟻効力の面で優れている金属成分のうち、比較的安全性の高い銅および亜鉛金属を有効成分とし、水溶性で取り扱いが容易なこれらの塩化物を使用することにした。木材への固着性の向上には天然高分子物質のキトサンを使用し、これらを結合させたキトサン金属塩を用いることによって、目的とする性能を確保しようとした。キトサンはエビやカニ類のクチクラ質、菌類や昆虫類の外殻成分中に含有するキチンを強アルカリにて処理することにより得られ、木材の主成分であるセルロースと極めてよく似た構造をしている。セルロースがD-グルコースの β - (1, 4) 結合したものであるのに対し、キトサンは結晶単位中のC₂がアミノ基 (-NH₂) に変わっただけのD-グルコサミンが β - (1, 4) 結合したものである^{48, 49)}。一般に木材はポリアニオン性を示すのに対し、キトサンはその構造内にアミノ基を有することからポリカチオン性を示し、キトサンと木材

は電氣的に強固に固着することが予想される。また、キトサンは多くの金属イオンと錯塩を形成する性質を有する^{48, 49)}。したがって、銅あるいは亜鉛金属を吸着したキトサンが、木材と固着することにより優れた木材保存効力を示すことが予想された。木材保存剤として水溶性金属塩とキトサンを併用する方法は、すでに古川ら^{50, 52, 53)}、熊谷ら⁵¹⁾、李ら^{54~56)}の報告があるが、2段階処理であり、実用面からは1段階処理が有利であることは言うまでもない。

本論文は、あらかじめキトサンに金属イオンを結合させて生成したキトサン金属塩の木材保存剤としての実用性を確認するため、木材保存剤として必要な性能である木材固着性、防腐、防蟻性能あるいは木材への浸透性、木材注入性等について検討した結果をとりまとめたものである。

本論文の構成は以下の通りである。

第1章では、まず本研究に用いるキトサン金属塩の最適生成条件に関する知見を得る目的で試験した結果について報告する。より経済的に、かつ効率的にキトサン金属塩を生成することが、このキトサン金属塩を木材保存剤として開発するうえで重要である。

第2章では、生成したキトサン金属塩を実際に木材に注入し、耐候操作を行うことにより、溶脱性を試験した結果を報告する。木材に対する固着性能は木材保存剤としての効力の持続性を大きく左右する。

第3章では、木材保存剤の木材中への浸透性について試験した結果を報告する。木材保存剤として木材中に容易に浸透するか否かは、処理木材の耐用年数に大きく影響する。もし薬剤の浸透性が悪く、木材内部への薬剤浸透が不十分であれば、乾燥割れなどによって薬剤未処理部分が露出した場合に、その部分から腐朽あるいは蟻害が発生する恐れがある。したがって、木材保存剤の木材浸透性は、その薬剤の効力を十分に発揮させるためには重要な性能となる。

第4章では、実用化のための検討項目として、実物大寸法の木材を用い、実際の工場レベルでの処理条件で注入試験を行った結果を報告する。第3章における注入試験に比べ、試験材が大きくなり、しかも現実に使用されている難注

入性の樹種あるいは心辺材混合材を使用することにより、室内試験レベルで明らかにできなかった現実の注入特性を知ることができる。

第5章では、生物劣化抵抗性の中でも最も代表的な木材腐朽菌に対する抵抗性を知る目的から、キトサン金属塩の防腐効力を試験した結果を報告する。キトサン金属塩が木材固着性、木材への注入性あるいは浸透性が優れていたとしても、防腐効力が不十分であれば木材保存剤としての実用性は期待できない。腐朽は木材の生物劣化の中で最も被害発生率が高いことから、防腐効力は木材保存剤の最も重要な性能である。

第6章では、シロアリに対する抵抗性を知る目的から、防蟻効力について試験した結果を報告する。防蟻効力は、防腐効力に並んで重要な性能であり、地域によっては腐朽より重要な問題を引き起こすこともあり、木材保存剤として要求される重要な性能である。

第7章では、防カビ性能について試験した結果を報告する。腐朽害、蟻害と比べ直接木材への被害はないものの、処理された木材の商品的価値に影響を与える場合がある。各種カビ類に対する抑制効果については、特に加圧処理目的に使用する木材保存剤については、通例あまり検討されることがない。

第1章 キトサン金属塩の最適生成条件⁵⁷⁾

1. はじめに

既知のとおり、キトサンはその分子構造内にアミノ基 ($-NH_2$) をもつためポリカチオン性を示す。この性質は、最近では木材塗装の分野において、ポリアニオン性の酸性染料の木材表面への吸着性を高め、塗料の耐候性を向上させるために応用されている。^{58, 59)}。しかし、一般的には従来から行われているように、金属イオンを大量に含有する汚水の処理剤、すなわち金属凝集剤として使用されることがほとんどである^{48, 49)}。このように、キトサンが高い金属吸着能性を有することはすでに知られている。一方、木材保存剤が長期間にわたって木材保存効力を持続するためには、有効成分として金属元素が最も効果的である。そこで、あらかじめ有効な金属成分である銅あるいは亜鉛とキトサンで錯塩を生成し、次にキトサンのポリカチオン性を利用してポリアニオン性の木材にこれを固着させることで、持続性と木材保存効果の高い薬剤ができること考えた。

ところで、キトサンにはかなりの高分子から、最近では超低分子のものまで種々のものが市販されている。しかし、キトサンは有機酸等を用いて水に溶解させた場合、高分子のものほど粘度が高くなり、作業性が悪くなるという欠点がある。一方、低分子のものは、製造上かなり高価になるという欠点がある。したがって、使用するキトサンは、経済性と利便性を考慮して選択しなければならない。また、キトサン金属塩の生成方法も、経済性を考慮して検討しなければならない。すなわち、キトサン分子と金属成分の両者がむだなく反応し、かつできるだけ短時間で目的とするキトサン金属塩が生成されるための反応条件を決定する必要がある。また、生成されたキトサン金属塩中に含有する金属成分濃度が高いほど、薬剤としては有効である。

しかし、キトサンと銅化合物あるいは亜鉛化合物との結合性について定量的に研究した報告は少ない。そこで最も効率的にキトサンとこれら金属との錯塩を生成する方法を決定するとともに、生成したキトサン金属塩に含有する各金

属塩量を求めることを目的に試験した。

2. 供試材料および試験方法

2. 1 キトサン金属塩生成量とキトサン／水溶性金属塩比率

2. 1. 1 供試化合物

供試キトサンとして甲陽ケミカル(株)製のSK10 (脱アセチル化度・86.5%、灰分・0.30%、粒度・3.0 mm以下、分子量・10,000~50,000) を使用した。水溶性金属塩として CuCl_2 と ZnCl_2 を使用した。なお、塩化物を使用したのは、反応時に生成する塩酸によりキトサンがわずかながらでも低分子化し、木材への浸透性が向上することを期待したためである。

2. 1. 2 生成方法⁶⁰⁾ および分析方法

キトサンと各水溶性金属塩は、Table 1-1 に従って配合し、反応させた。

Table 1-1 キトサン金属塩の生成におけるキトサンと水溶性金属塩の混合比率

供 試 薬 剤	配合比率 (重量比)							
キ ト サ ン	1.00							
水溶性金属塩	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.75	2.00

1,500 ccの蒸留水に、あらかじめ必要量の CuCl_2 あるいは ZnCl_2 を溶解し、ウォーターバス内で45~50℃に加熱し、攪拌しながらキトサンを徐々に投入した。なお、キトサン量は75 gに固定し、反応終了後直ちにプラスチック製の網 (目幅、約0.25mm) でろ過した。ろ別した生成物は洗浄液が完全に透明になるまで十分に蒸留水で洗浄した。洗浄後、60±2℃の循環式オーブンで完全に乾

燥させた。

次に、生成したキトサン金属塩に含有する金属量をJIS A 9108に準拠し、原子吸光分析法により求めた。あらかじめ正確に重量を測定した各キトサン金属塩を硫酸(97 W/W%) + 蒸留水(1 : 2) および過酸化水素水(35 W/W%)により湿式分解を行い、原子吸光光度計(株島津製作所製 AA 6500S)により金属量を測定し、各キトサン金属塩中の金属含有率を求めた。

2. 2 反応時間と金属イオン吸着率との関係

2. 2. 1 供試化合物

使用した供試化合物は、2. 1. 1の通りである。

2. 2. 2 生成方法⁶⁾ および分析方法

キトサンと各水溶性金属塩を、1 : 1 (W/W) に配合した。まず1,500 ccの蒸留水に75 gのCuCl₂あるいはZnCl₂を溶解させ、ウォーターバス内で45~50℃に加熱し、攪拌しながら75 gのキトサンを徐々に投入した。反応時間は1、2、4および8時間とし、反応終了後2. 1. 2と同様にろ別、洗浄し乾燥させた後、湿式分析し、原子吸光光度計により各キトサン金属塩中の金属含有率を求めた(JIS A 9108)。

3. 結果および考察

3. 1 キトサン金属塩生成量とキトサン/水溶性金属塩比率との関係

キトサンと反応させる各水溶性金属塩量を種々に変化させてキトサン金属塩の生成を試み、得られた金属塩に固定された金属量を分析した。結果をFig. 1-1に示した。

キトサン銅塩では、キトサン : CuCl₂ の比率が1 : 0.10ではキトサン金属塩中のCu²⁺の含有率が5.3%、1 : 0.25では8.1%と、添加したCuCl₂が増加するにつれて、生成するキトサン金属塩中のCu²⁺量も増加した。しかし、さらにCuCl₂の比率を増加させ1 : 0.50~1 : 2.00では含有するCu²⁺量にはほとんど変化がなく、9.7~10.2%とほぼ一定の値となった。一方、キトサン亜鉛塩では、キトサン : ZnCl₂ の比率が1 : 0.10ではキトサン亜鉛塩中のZn²⁺の含有率

が3.8 %を示したが、 $ZnCl_2$ の比率が増加するにしたがってキトサン銅塩と同様、 Zn^{2+} の含有率が7.2、10.2、11.2%と急激に増加した。しかし、1 : 2.00では12.6%とやや高い値を示したが、1 : 1.00~1 : 1.75では11.7~12.0%とほとんど変化がなく、ほぼ一定の値となった。キトサンに対する水溶性金属塩の量の割合を1 : 1より増加させても、キトサンに固定化する金属量にはほとんど変化がなく、未反応の水溶性金属塩量が増加するにすぎなかった。したが

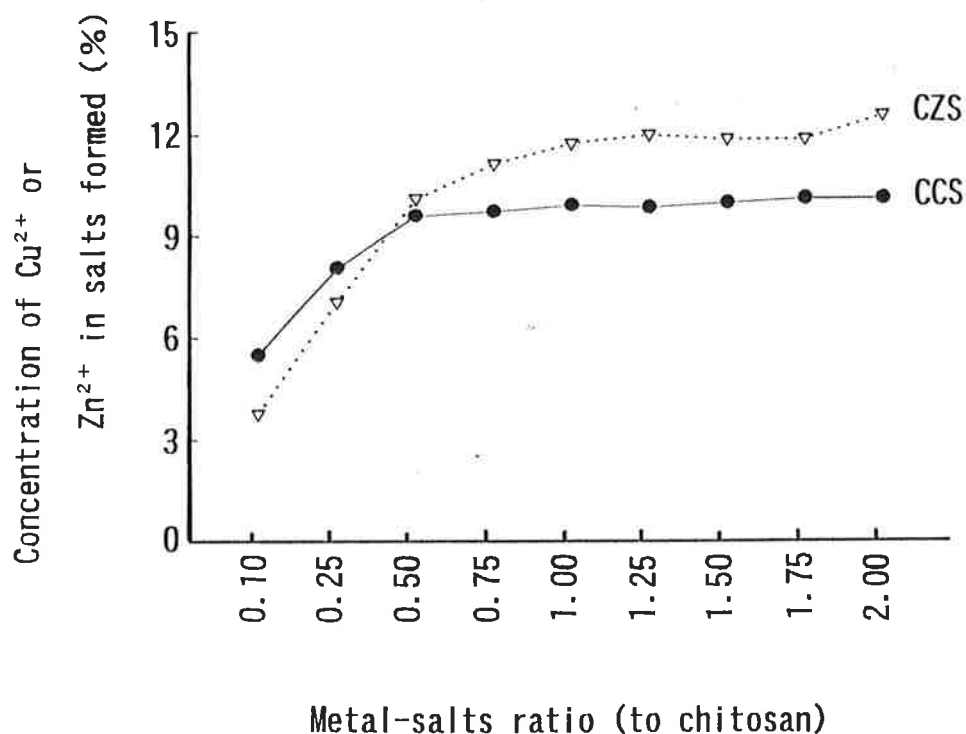


Fig. 1-1 キトサン金属塩生成量とキトサン：水溶性金属塩比率との関係
 CCS ;キトサン銅塩
 CZS ;キトサン亜鉛塩

って、洗浄による廃液問題、生成の効率性および経済性等を考慮すると、キトサンに対する水溶性金属塩量は、本試験に使用した薬剤においては1：1が最適であると考えられた。生成されたキトサン金属塩の状況をPhoto. 1-1～1-3に示した。キトサン亜鉛塩ではキトサンとほとんど色に違いがなく、いずれも淡褐色を呈した（Photo. 1-1）。一方、キトサン銅塩では、キトサンとCuCl₂を反応させた直後は、乳緑色を呈したが洗浄により鮮やかな緑色に変わった（Photo. 1-2）。



Photo. 1-1 キトサン亜鉛塩の生成直後、水洗後および乾燥後の状況（左上：キトサン、 右上：反応直後、左下、水洗後、 右下：乾燥後）



Photo. 1-2 キトサン銅塩の生成直後、水洗後および乾燥後の状況（左上：キトサン、 右上：反応直後、 左下、水洗後、 右下：乾燥後）



Photo. 1-3 各種キトサン金属塩の外観比較
 （上：キトサン、 左下：キトサン亜鉛塩
 右下：キトサン銅塩）

3. 2 キトサン金属塩生成量と反応時間との関係

キトサンと水溶性金属塩の比率を一定 (1 : 1) にして、反応時間を変化させ、得られたキトサン金属塩中の金属量の測定結果を Fig. 1-2 に示した。

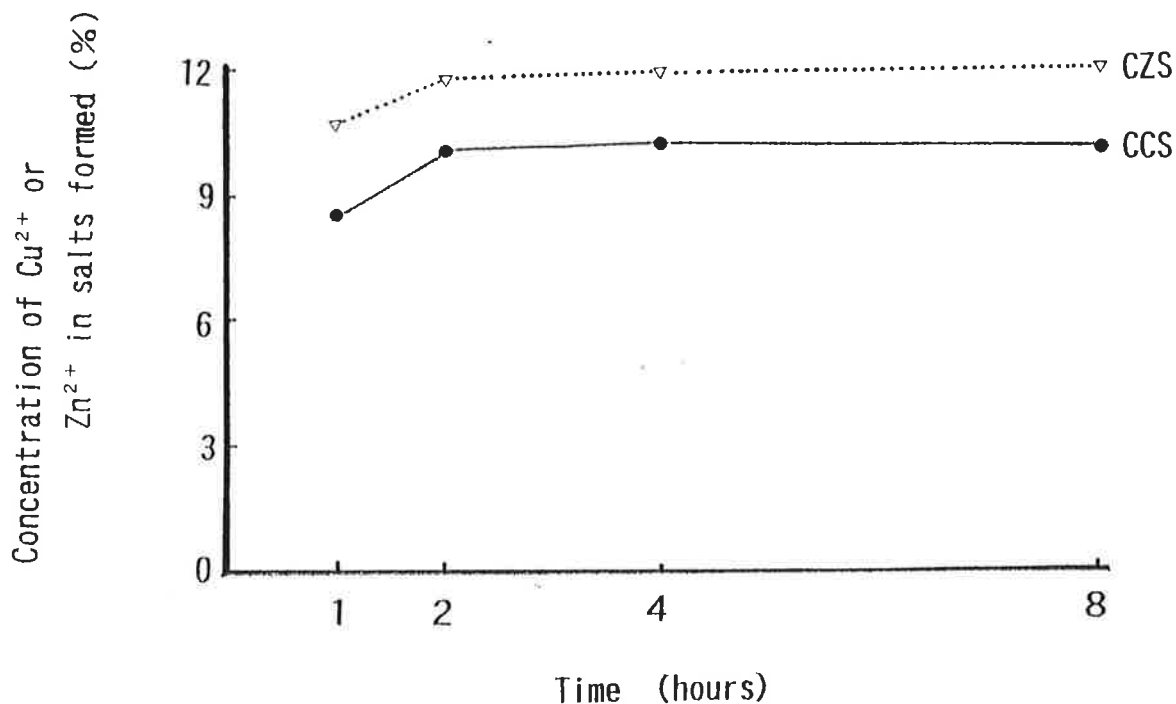


Fig. 1-2 キトサン/水溶性金属塩を 1 : 1 (W/W) に混合したときにおけるキトサン金属塩生成量 (%) と反応時間との関係

CCS ; キトサン銅塩

CZS ; キトサン亜鉛塩

反応時間を 1 時間から 2 時間に延長することにより、キトサン銅塩中の Cu^{2+} 量が 8.5 % から 10.1 % に、キトサン亜鉛塩では Zn^{2+} 量が 10.6 % から 11.8 % へと増加した。しかし、さらに反応時間を 8 時間に延長しても銅塩中の Cu^{2+} 量は 10.1 %、亜鉛塩中の Zn^{2+} 量は 11.9 % に留まった。これは、水溶液中に

存在する銅イオンあるいは亜鉛イオンが、比較的短時間にキトサンに結合することを示唆しており、必要以上に反応時間を延長しても時間、エネルギーコストの面で効率的でないことが分かった。以上の結果より、反応温度45～50℃での最適反応時間は2時間であることが分かった。

一般に加圧注入処理用薬剤は低価格であることが要求される。CCA は、代替として開発された新薬剤に比べ極めて安価であり、これが有害な化合物を含有するにもかかわらず、現在でも主流薬剤となっているゆえんである。薬剤価格を下げるには、安価な原材料を使用することはもちろんであるが、薬剤の生成あるいは製造時間の短縮や高効率化、あるいはこれらにかかるエネルギーコストの低減が必要である。キトサン金属塩は、より少ない原材料でしかも比較的短時間に生成することができるため、コスト面からも充分実用性がある。

なお、以降の各試験には、キトサン：水溶性金属塩の配合比1：1、反応時間2時間および反応温度45～50℃の条件により生成したキトサン銅塩およびキトサン亜鉛塩を使用することとした。

4. 要約

本研究では、キトサン銅塩およびキトサン亜鉛塩の最適生成条件を決定するために、キトサンと CuCl_2 あるいは ZnCl_2 の水溶液を種々条件で反応させ、キトサン金属塩の生成を行なった。

まず、キトサン銅塩および亜鉛塩の生成においては、キトサンと CuCl_2 あるいは ZnCl_2 を1：1 (W/W) の比率で配合し、45～50℃の温度で反応させ、また反応時間を2時間とした場合、キトサン金属塩の生成率は最適となり、より少ない原材料でしかも短時間でキトサン金属塩を効率よく、かつ経済的に生成できることが分かった。

第2章 キトサン金属塩の木材固着性^{5,7)}

1. はじめに

木材保存剤を加圧注入処理剤として使用するにあたっては、効力の持続性が重要な問題となる。木材中に注入された薬剤は、その使用期間中に自然界の様々な影響、とくに雨水により溶脱や温度上昇により揮散し、木材中より徐々に消失する。したがって、薬剤が長期間にわたってその効力を維持するためには木材への固着性が高く、耐候性に優れていることが必要条件である。現在汎用されているCCAは定着型木材防腐剤として耐溶脱性に優れていることはすでに報告されており周知のとおりである^{1,6~1,8)}。したがって、どんなに防腐、防蟻性能が優れていても、木材への固着性に欠ける場合は木材保存剤として充分でない。ほう酸は、優れた防腐、防蟻性能を有するが、耐候操作を行わない条件下でのみ優れた性能を示す^{6,1~6,3)}。すなわち、溶脱操作を行うことにより極端にほう酸の効力は低下する^{6,1)}。そこで耐溶脱性を向上させるために合成樹脂の添加が検討されている^{6,4~6,7)}ものの、複雑な処理を必要とし、実用化にはまだ解決しなければならない問題が多く残されている。

本研究に用いたキトサンはポリカチオン性を有し、ポリアニオン性の木材と強固に、しかも他の固着補助成分を使用することなく固着できるものと予想される。

ここでは、本研究で開発したキトサン金属塩の木材への固着性を検討し、木材保存剤としての有用性を確認することを目的に検討を行った。

2. 供試材料および試験方法

2. 1 供試材料

2. 1. 1 薬剤

木材固着性試験に使用した供試薬剤は、次のとおりである。

- ① キトサン銅塩 (銅含有率：9.95%)
- ② キトサン亜鉛塩 (亜鉛含有率：11.80%)

③ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (銅含有率： 25.46%)

④ CuCl_2 (銅含有率： 47.27%)

⑤ ZnCl_2 (亜鉛含有率： 47.91%)

キトサン銅塩およびキトサン亜鉛塩は、それぞれ1%酢酸水溶液 (W/W) を使用し、また $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 CuCl_2 および ZnCl_2 は蒸留水を使用して所定の濃度を調整して供試薬剤とした。

なお、キトサン銅塩およびキトサン亜鉛塩の生成方法は第1章のとおりである。

2. 1. 2 薬剤濃度

試験に使用した薬剤の濃度は次の通りである。

① キトサン銅塩、 CuCl_2 および $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

銅金属として0.08、0.13および0.18%

② キトサン亜鉛塩および ZnCl_2

亜鉛金属として0.21、0.26および0.31%

2. 1. 3 供試木材

供試木材には、JIS A 9201(1991)に準拠し、奈良県吉野郡吉野産のスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 二方桁辺材を使用し、その大きさは2 cm × 2 cm (木口面) × 1 cm (繊維方向) とした。

2. 2 試験方法

内容量 1,000cc のガラスビーカーに、あらかじめ0.01g まで正確に秤量したスギ試験片を24個入れ、浮かび上がらないようにプラスチック製の網を被せ、その上に重しをのせた後所定の濃度に調整した薬剤を約500 cc 投入した。試験片および薬剤を入れたビーカーを耐圧式注薬シリンダー内に設置し、-93 kPa で2時間減圧、その後4時間常圧に放置して試験片中に薬剤を注入した。注入後ただちに薬剤中より試験片を取り出し、付着した薬剤を拭き取り秤量した。試験片の注入前後の質量の差より薬剤注入量 (kg/m^3) を求めた。また薬剤の有効成分濃度より、計算上の薬剤吸収量を求めた。処理試験片は室内にて30日間風乾した。

次に処理試験片はJIS A 9201(1991)に準拠して耐候操作を行った。まず、処理試験片中より無作為に6片（全体の25%）を取り出し、木表右端より1.0 cm ×0.5 cm（木口面）×1.0 cm（繊維方向）の小片を耐候操作開始前に切り取った。さらにFig. 2-1に示したとおり小片から元の試験片の側面部に相当する部分0.1 cmずつ切り取り、最終的に0.9 cm×0.4 cm（木口面）×1.0 cm（繊維方向）の小片にして分析に供した。分析用試料を切り取った残りの試験片は供試薬剤および吸収量ごとに容量 1,000ccのガラスビーカーに入れ、300ccの蒸留水を投入し、マグネチックスターラーを用いて420~450回/分で攪拌しながら、25℃で8時間の溶脱操作および60±2℃の循環式オープン内にて16時間の揮散操作を行った。この操作を10回繰り返した。

耐候操作を終了した試験片より、耐候処理前の分析用試料を採取したところから、処理前と同様にして分析用試料を採取した。

各分析用試料は正確に形状を測定し、体積を求めた後細かく砕き、硫酸（97 W/W %）+蒸留水（1：2）および過酸化水素水（35 W/W%）により湿式分解

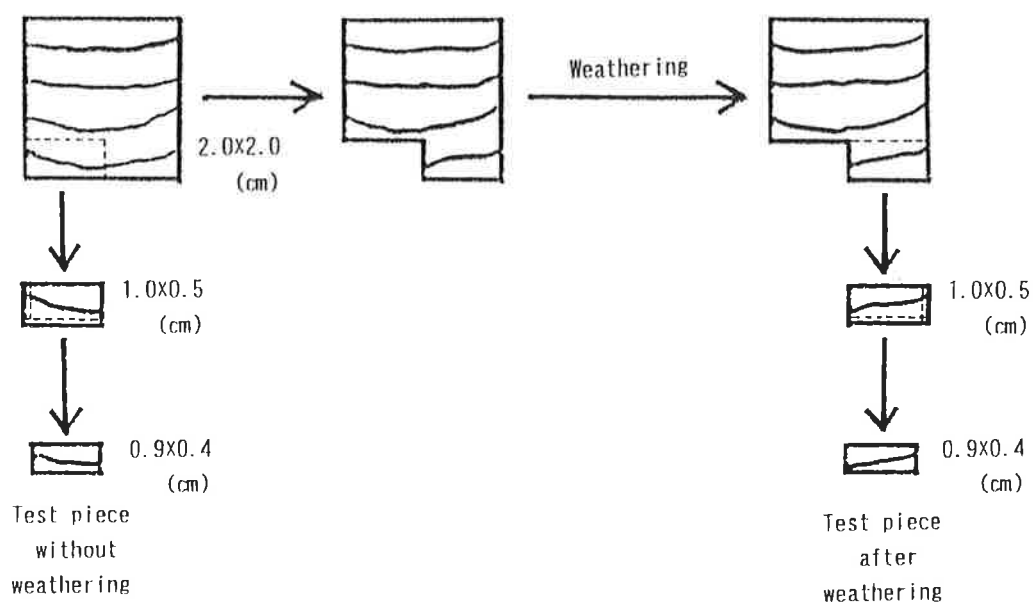


Fig. 2-1 各供試薬剤処理試験片からの分析用試料の採取方法

(JIS A 9108) を行い、原子吸光分析法により金属量を分析した。耐候操作前と後の金属量から次式により溶脱率を求め、供試化合物の木材固着性の評価を行った。

$$\text{溶脱率 (\%)} = (A - B) / A \times 100$$

A : 耐候操作前の試験片中の金属量 (kg/m³)

B : 耐候操作後の試験片中の金属量 (kg/m³)

3. 結果および考察

3. 1 キトサン銅塩の固着性

各種銅塩をスギ辺材に注入した結果を Table 2-1 に示した。平均薬剤吸

Table 2-1 各種銅塩で減圧注入処理した試験片中の平均薬剤吸収量

供試薬剤	供試濃度 ^{a)} (%)	平均薬剤 注入量 (kg/m ³)	平均薬剤吸収量 (kg/m ³)	
			計算値 ^{b)}	分析値 ^{c)}
キトサン銅塩	0.08	781.1	0.62	0.78
	0.13	798.6	1.04	1.13
	0.18	738.7	1.33	1.61
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.08	761.5	0.61	0.77
	0.13	765.9	1.00	1.11
	0.18	765.2	1.38	1.22
CuCl ₂	0.08	756.7	0.61	0.93
	0.13	760.1	0.99	1.11
	0.18	779.3	1.40	1.20

a) 供試濃度：銅金属としての濃度

b) 平均薬剤吸収量（計算値）：（銅金属濃度/100）×平均薬剤注入量

c) 平均薬剤吸収量（分析値）：原子吸光分析法による銅金属量の測定値

収量は、平均薬剤注入量に薬剤の銅金属濃度を乗して求めた計算値と、原子吸光分析法により求めた測定値の2つの値を示した。

キトサン銅塩では薬剤濃度が高くなるとやや薬剤の注入量が減少する傾向がみられたが、平均 740kg/m³以上の注入量が得られた。低濃度キトサン銅塩の注入処理の方が、それと同濃度の水溶性銅塩の単独注入処理より高い注入量であった。

各種銅塩の溶脱試験の結果をTable 2-2 に示した。キトサン銅塩では薬剤吸収量の大小にかかわらず、有効成分である銅金属の溶脱は全く認められなかった。しかし、水溶性銅金属塩の単独処理では、CuSO₄・5H₂Oで24~35%、CuCl₂ で28~29%の高い溶脱率を示した。CuSO₄・5H₂Oでは薬剤吸収量が増加するにしたがって溶脱率も増加した。

Table 2-2 JIS A 9201(1991)に準拠して耐候操作を行なった各種銅塩処理試験片からの銅塩の溶脱率

目標薬剤吸収量 ^{a)} (kg/m ³)	溶脱率 (%) ^{b)}		
	供 試 薬 剤		
	キトサン銅塩	CuSO ₄ ・5H ₂ O	CuCl ₂
0.6	0.0	24.4	27.8
1.0	0.0	31.0	28.8
1.4	0.0	34.7	28.7

a) 目標薬剤吸収量：銅金属としての薬剤吸収量

b) 溶脱率：原子吸光分析法により算出

3. 2 キトサン亜鉛塩の固着性

各種亜鉛塩をスギ辺材に注入した結果をTable 2-3 に示した。亜鉛塩では、キトサン亜鉛塩の注入量と $ZnCl_2$ の単独注入における処理量の間には明確な差がなく、 $760\text{kg}/\text{m}^3$ 以上の値が得られた。

各種亜鉛塩の溶脱試験の結果をTable 2-4 に示した。キトサン亜鉛塩ではわずか2~4%の溶脱に留まったのに対して、 $ZnCl_2$ 単独処理では65~76%と極めて高い溶脱率を示した。亜鉛塩は銅塩に比べて溶脱しやすい傾向にあった。これは両金属のイオン化の大小によるものと思われる。亜鉛金属はイオン化しやすく、木材中でイオンとして残存している率が銅金属に比べ多く、これが水に溶脱するものと考えられる。

Table 2-3 各種亜鉛塩で減圧注入処理した試験片中の平均薬剤吸収量

供試薬剤	供試濃度 ^{a)} (%)	平均薬剤 注入量 (kg/m^3)	平均薬剤吸収量 (kg/m^3)	
			計算値 ^{b)}	分析値 ^{c)}
キトサン亜鉛塩	0. 2 1	7 6 8. 5	1. 6 1	1. 4 6
	0. 2 6	7 8 2. 1	2. 0 3	1. 9 0
	0. 3 1	7 8 9. 5	2. 4 5	2. 2 4
$ZnCl_2$	0. 2 1	7 6 0. 3	1. 6 0	1. 4 5
	0. 2 6	7 8 0. 4	2. 0 3	2. 0 7
	0. 3 1	7 7 4. 6	2. 4 0	2. 2 1

a) 供試濃度：亜鉛金属としての濃度

b) 平均薬剤吸収量（計算値）：（亜鉛金属濃度/100）×平均薬剤注入量

c) 平均薬剤吸収量（分析値）：原子吸光分析法による亜鉛金属量の測定値

Table 2-4 JIS A 9201(1991)に準拠して耐候操作を行なった各種亜鉛塩処理試験片からの亜鉛塩の溶脱率

目標薬剤吸収量 ^{a)} (kg/m ³)	溶脱率 (%) ^{b)}	
	供 試 薬 剤	
	キトサン亜鉛塩	ZnCl ₂
1. 6	4. 2	64. 9
2. 0	2. 4	75. 5
2. 4	3. 9	74. 3

a) 目標薬剤吸収量：亜鉛金属としての薬剤吸収量

b) 溶脱率：原子吸光分析法により算出

3. 3 キトサン金属塩の注入性および固着性

Table 2-1、2-3 の注入量の結果より、キトサン金属塩処理は、水溶性金属塩処理と同程度に木材中に注入できることがわかった。当初キトサンは高分子であることから、十分に注入できるかどうか疑問であったが、本試験の結果から、注入性に関しては問題がないことが分った。ただしこの点については、大型試験材への注入試験および木材内部での有効成分の分布の傾向（濃度勾配）等について、今後さらに詳しく検討する必要がある。

Table 2-1、2-3 には計算による有効分量と原子吸光分析による有効成分の分析結果を示してある。銅塩では測定値が計算値より若干高くなり、逆に亜鉛塩では低くなる傾向がみられた。これも両金属のイオン化の違いによるものと考えられる。すなわち、銅金属は亜鉛金属に比べイオン化しにくく、木材に注入されると木材の構成成分により還元され、水不溶性の銅金属として木材中に遊離し、これが注入操作中に蓄積するためと思われる。

Photo. 2-1 に各種キトサン金属塩により注入処理した試験片の状況を示

した。あわせて、外観比較のため乳化型ナフテン酸銅およびナフテン酸亜鉛、CCA 3号により処理した試験片の状況も示した。乳化型ナフテン酸銅で処理された試験片は、濃緑色を呈するのに比べ、キトサン銅塩で処理された試験片はわずかに緑色を呈しただけで、CCA 3号と比べても変色の程度は少なかった。一方、キトサン亜鉛塩で処理された試験片ではほとんど変色がなく、素材と大差なかった。薬剤で処理することによる多少の着色はやむをえないが、欧米に比べ日本では可能なかぎり素材に近い仕上がりが望まれる。キトサン金属塩はこのニーズに充分あう薬剤であると思われる。

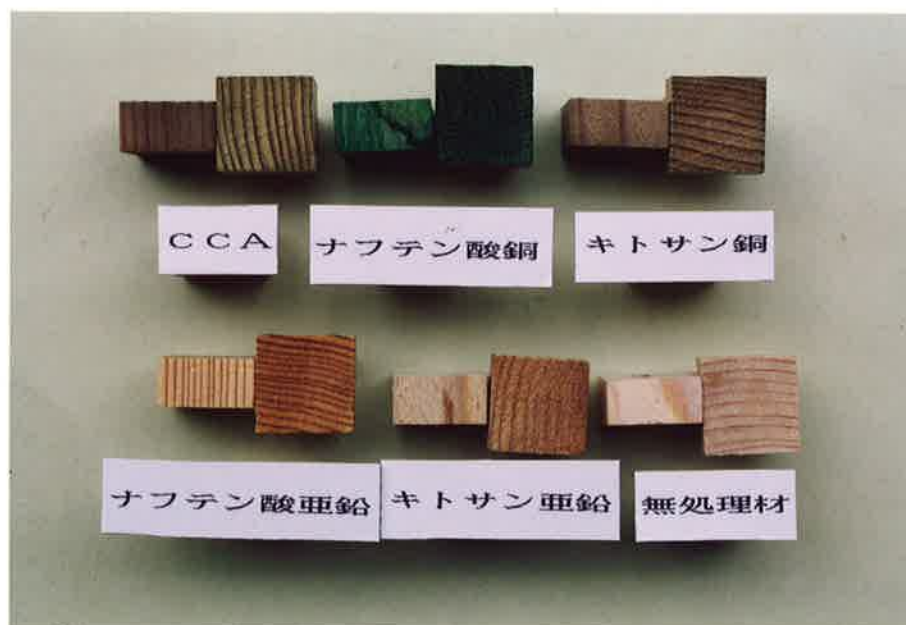


Photo. 2-1 各キトサン金属塩注入後のスギ試験片の状況
 (上左：CCA 3号、上中：乳化型ナフテン酸銅、
 上右：キトサン銅塩、下左：乳化型ナフテン酸亜
 鉛、下中：キトサン亜鉛塩、下右：無処理)

Table 2-2、2-4 の結果より、キトサン金属塩にすることで木材にこれら金属が強固に固着することが確認された。木材への金属の固着メカニズムは現在も検討中であり、まだ充分解明されていないが、当初予想したポリアニオン性（-）の木材とポリカチオン性（+）のキトサンが電氣的に固着しているものと推定される。しかもその固着性は、キトサン金属塩処理での溶脱率と水溶性金属塩単独処理での溶脱率との差から判断して、極めて強固であることが分った。木材への金属の固着には、CCA のように、木材中での化学反応によって水不溶性の塩を形成するものと、銅、アルキルアンモニウム化合物系木材防腐剤（ACQ）³¹⁾ のように銅塩溶解剤のアンモニアが木材注入処理後揮散し、銅塩が析出して木材中に固定されるものが一般に知られている。いずれも木材中で金属が水不溶性の塩として存在することによる物理的な木材固着性と言える。一方、キトサン金属塩の耐溶脱性は、木材成分と電氣的に強固に結合することによるもので、化学的な木材固着性である。したがって、従来の薬剤とは全く異なった新たな固着メカニズムであると言える。単に木材中に不溶性の塩が形成されただけでは、処理木材を切断加工したり、将来木材表面に割れ等が生じ、露出した処理木材の内部に水分が侵入した場合、薬剤成分が水に溶解しなくても物理的に流し出されるおそれがある。しかし化学的な固着では木材と薬剤成分が強固に結合しているため、薬剤成分が水に流れ出るおそれはない。今後、キトサン金属塩のように電氣的に木材に固着させる方式は、防腐、防蟻効力の持続性向上、あるいは薬剤の溶出がより一層少なく、環境にやさしい薬剤の開発のために応用されるものと期待できる。

井上らの報告²⁰⁾によれば、CuSO₄ 処理木材は比較的少ない薬剤吸収量においても18年間の耐用年数を示している。しかし、CuSO₄ は室内試験において耐溶脱性に乏しく、常に基準をクリアーすることができなかった。そこで現在でも各国で銅を木材に固着させるための研究^{68~73)}が進められている。しかし、固着方法が2段階処理であること、木材表面の劣化が激しいこと、操作が極めて複雑であること等の問題がある。例えば、木材への銅固着の1方法として利用されている亜塩素酸ナトリウム⁶⁹⁾ は、木材のアルカリ劣化の問題がある。

本方法のようにキトサンとの錯塩形成能を利用することで、比較的容易に木材に銅を固着できることは、非常に興味深いことである。

今後、防腐・防蟻性能試験、木材への注入性試験等を実施し、木材保存剤としての実用性を検討する予定である。

4. 要約

CCAにかわる新しい木材保存剤として開発したキトサン銅塩および亜鉛塩の木材への固着性を検討した。

キトサン銅塩および亜鉛塩をスギ木片に注入し、JIS A 9201(1991)に準拠して耐候操作を行った。その結果、キトサン銅塩注入処理材では全く金属塩の溶脱が認められず、またキトサン亜鉛塩注入処理材でもその溶脱率は2～4%に留まり、水溶性金属塩単独注入処理の場合と比較して極めて高い木材固着性を有していることが判明した。今後は、木材保存剤として必要な性能を試験し、実用化への可能性を検討する。

第3章 キトサン金属塩の木材への浸透性⁷⁴⁾

1. はじめに

木材中への薬剤の浸透は、樹種によってかなり異なり、特に心材ではその差が顕著である⁷⁾。難注入木材への薬剤の注入については、いろいろ研究されている⁷⁵⁻⁷⁹⁾が、まだ、簡易かつ経済的な方法で難注入木材に十分な薬剤を注入させるまでには至っていない。一般に薬剤注入が容易と言われる国産のスギ材でも、最近よく用いられるようになった中目材には十分薬剤を注入することが困難であると報告されている^{78, 79)}。薬剤の木材内部への浸透は、各細胞間に存在する有縁壁孔、分野壁孔あるいは放射柔細胞を通して行われるが、壁孔の閉鎖状態あるいは木材の成長過程で生産される抽出成分や副産物の沈着量等による影響を受ける。しかしこれらの組織学的要因以外に、使用する薬剤自体の諸性質にも影響される。例えば薬剤の表面張力、粒子径等は、薬剤の木材内部への浸透移動性を左右する。ほう酸のように、高い拡散性を利用して木材中に浸透させる薬剤もある。近年、従来からの水溶性薬剤に加え乳化型の薬剤が開発され、すでに使用されている。乳化型の薬剤は通常粒子径が大きく、木材中には十分浸透しないとされてきた。しかし、鈴木の研究で、乳化型薬剤でも十分に木材中に浸透することが分っており⁸⁰⁾、また、小林らの研究から、乳化型の薬剤でも水溶性の薬剤に劣らない高い安定性のあることが証明された⁸¹⁾。これは、最近の乳化技術の向上によるものである。過去の乳化型の薬剤では、使用する界面活性剤の分散能力が不十分であり、しかも形成されたエマルジョン粒子はかなり大きなものであったためエマルジョン粒子が沈降しやすく、また乳化安定時間も短く、水で希釈後短時間で使用しなければならなかった。しかし、乳化技術の向上によりエマルジョン粒子が微細化し、また乳化安定性も高くなった。したがって、加圧注入処理という極めて苛酷な条件下でも使用することが可能となった。

ところで、キトサン金属塩は、水溶性の薬剤に分類されるが、分子量10,000~50,000という高分子量のキトサンを使用していることから、分子径がかなり

大きく、木材細胞間の通導経路である壁孔や、放射柔細胞を容易に通過できるかどうか不明である。

そこで、本章ではキトサン金属塩の木材中への浸透性を検討した。

2. 供試材料および試験方法

キトサン金属塩の木材浸透性は、鈴木⁸⁰⁾の報告およびJIS K 1570 (附属書1) に準拠して行った。

2. 1 供試材料

供試薬剤として、キトサン銅塩 [(CCS) 銅含有率、9.95%] およびキトサン亜鉛塩 [(CZS) 亜鉛含有率、11.80%] を使用した。なおCCS およびCZSの生成方法は第1章のとおりである。また、比較用薬剤として、CCA 3号を使用した。

供試木材には奈良県吉野郡吉野産のスギ二方桁辺材を使用した。供試木材は含水率を12~15%に調整した後、2 cm×2 cm (木口面) × 12cm (繊維方向) の試験片を調製した。次に、木口1面のみを残し、残り5面をエポキシ樹脂にて完全にシールし、試験まで冷暗所に保管した (Photo. 3-1)。

2. 2 試験方法

2. 2. 1 試験片の調製

CCS は目標薬剤吸収量を銅金属量として $1.0\text{kg}/\text{m}^3$ 、CZS では亜鉛金属量として $2.0\text{kg}/\text{m}^3$ とし、また、CCA 3号では $3.5\text{kg}/\text{m}^3$ とし、供試薬剤を注入し、供試試験片を調製した。

2. 2. 2 注入処理

供試試験片は0.01gの単位まで質量を測定した後、プラスチック製の容器内にならべ、浮かび上がらないようにプラスチック製の網と重しをのせ、所定の濃度に調整した各供試薬剤を上から投入した。なお薬剤濃度は、目標薬剤注入量を $700\sim 750\text{kg}/\text{m}^3$ とした場合に所定の目標薬剤吸収量が得られるように設定した。プラスチック製の容器を耐圧性の金属製ミニシリンダー (直径30cm、長さ200 cm、ステンレス製) 内に設置し、 -93 kPa で2時間減圧して供試薬剤

を供試試験片中に注入した。注入後直ちにプラスチック容器から供試試験片を取り出し、表面に付着した薬剤を軽く拭き取り、その質量を0.01 gまで測定した。注入前と後の供試試験片の質量および供試薬剤濃度よりJIS A 9201(1991)に従って薬液注入量および薬剤吸収量を算出した。薬剤処理した供試試験片をまずポリ塩化ビニリデン製のフィルムに包んで7日間、次にフィルムをはずして20日間以上室内に放置し、養生した。

2. 2. 3 浸透性の試験方法

室内に養生した後の薬剤処理供試試験片の側面に、開放木口面より2、4、6および8 cmの部分にマークをし、その部分を中心に0.5 cmの幅で試験片を切り取った。各試験片ごとに比重を求めた後、CCS およびCCA 3号は、0.5 gの1, 5-ジフェニルカルボノヒドラジドを50 gの2-プロパノールに溶解し、さらに50 gの蒸留水にて希釈した指示液を、またCZS はジフェニルチオカルバゾンの0.1 w/v %クロロホルム溶液をそれぞれ各試験片木口に散布し、呈色した面積より部位ごとの浸潤度を求めた。次に各試験片を砕いて木粉にし、一定量を取り正確に秤量後、硫酸(97 w/w%) + 蒸留水(1 : 2) および過酸化水素水(35 w/w%)により湿式分解(JIS A 9108)し、原子吸光分析法により、CCS では銅金属量、CZS では亜鉛金属量、CCA 3号ではクロム、銅およびひ素化合物量をそれぞれ測定した(Fig. 3-1)。分析結果より、試験片の開放木口面からの薬液浸透距離ごとに存在する有効成分量を求め、供試薬剤の浸透性の評価を行った。

3. 結果および考察

3. 1 薬剤の浸透性

開放木口から、一定距離ごとに切り取った試験片に各供試薬剤ごとに専用の指示薬を散布し、呈色部より薬剤の浸潤度を測定した。

その結果、供試薬剤、浸透距離に関係なくすべての試験片でほぼ100 %の薬剤浸潤度を示した。これは、各供試薬剤が、いずれも木口から8 cmに至るまでほぼ均一に浸透していることを示している(Photo. 3-2~3-4)。

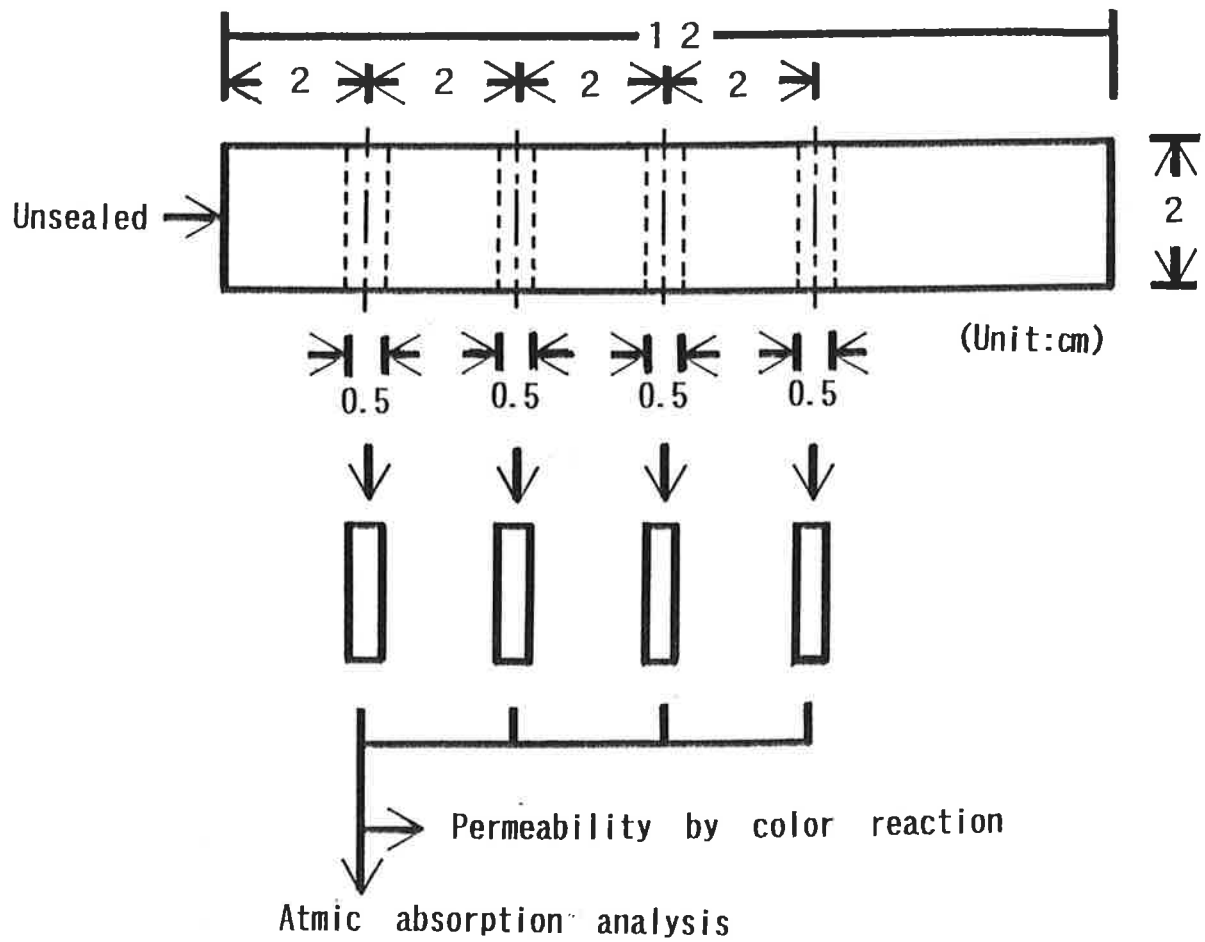


Fig. 3-1 各供試薬剤にて処理された試験片から、浸潤度
および薬剤吸収量測定のための試験片の採取方法



Photo. 3-1 各キトサン金属塩の木材浸透性試験に供する試験片の状況

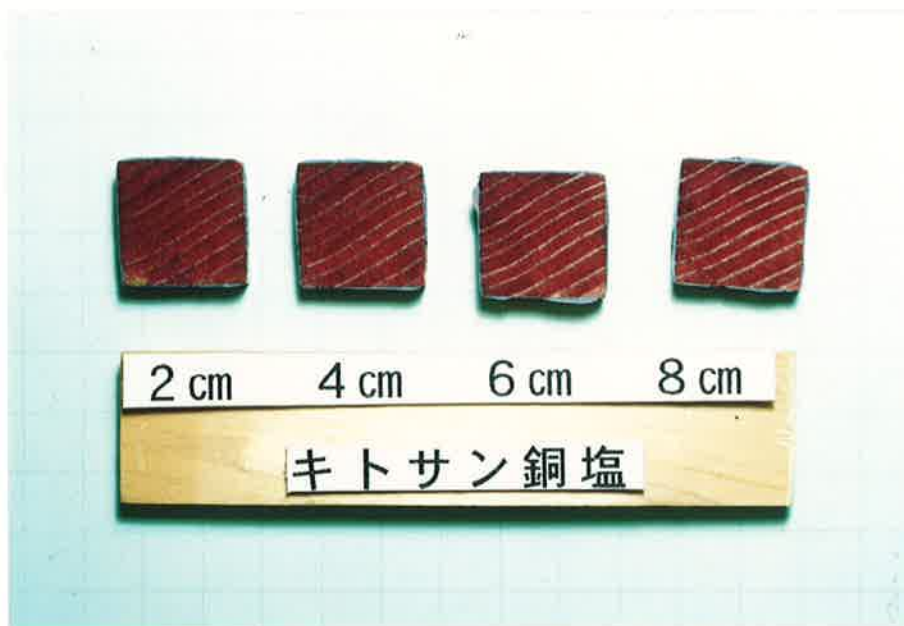


Photo. 3-2 キトサン銅塩を注入処理した供試試験片の各部位における薬剤の浸潤状況
(写真左より、開放木口面からの距離2、4、6および8 cmの部分)

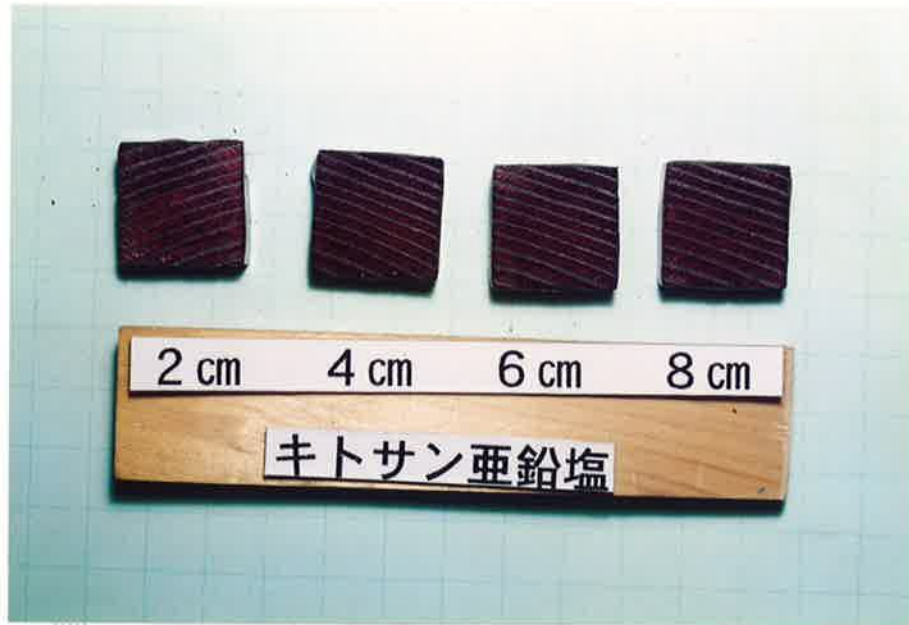


Photo. 3-3 キトサン亜鉛塩を注入処理した試験片の各部位
 における薬剤の浸潤状況
 (写真左より、開放木口面からの距離2、4、6お
 よび8 cmの部分)

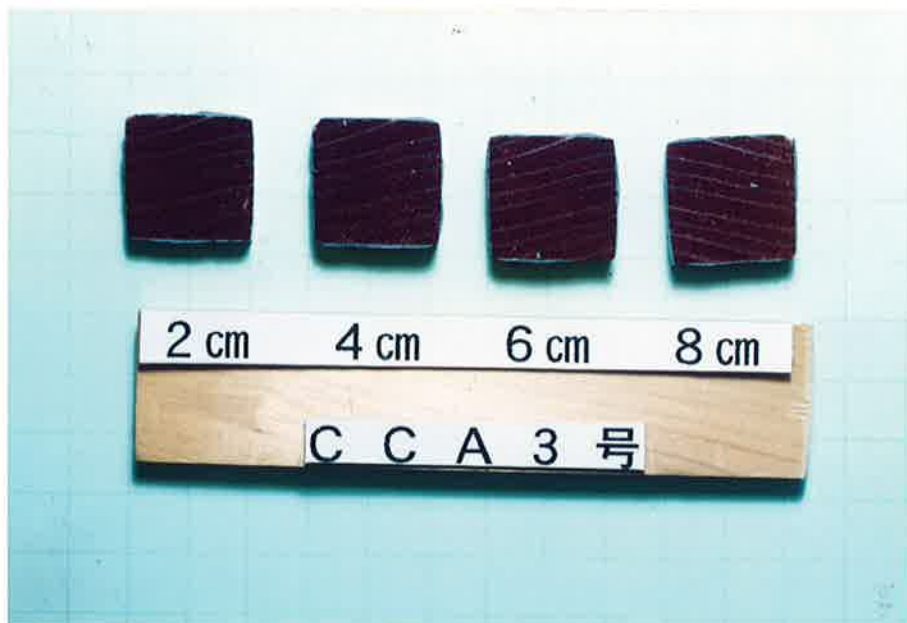


Photo. 3-4 CCA 3号を注入処理した試験片の各部位におけ
 る薬剤の浸潤状況
 (写真左より、開放木口面からの距離2、4、6お
 よび8 cmの部分)

3. 2 薬剤の注入量と吸収量

各供試薬剤を供試試験片に注入処理した結果をTable 3-1 に示した。

Table 3-1 各供試薬剤の試験片への平均薬剤注入量および平均薬剤吸収量

供試薬剤	平均薬剤注入量 (kg/m ³)	平均薬剤吸収量* (kg/m ³)
キトサン銅塩 (CCS)	719.4	1.06
キトサン亜鉛塩 (CZS)	716.5	2.10
CCA 3号	724.6	3.61

※平均薬剤吸収量：キトサン銅塩 ; 銅金属として
キトサン亜鉛塩 ; 亜鉛金属として
CCA 3号 ; 総酸化物として

キトサン金属塩の平均薬液注入量は銅塩、亜鉛塩ともに 720kg/m³前後で、CCA 3号の平均薬剤吸収量とほぼ近い値を示した。この結果より、キトサン金属塩の木材注入性はCCA 3号と同程度と思われた。また、各供試薬剤の平均薬剤注入量は、当初の目標どおりの値となった。また、各供試薬剤の平均薬剤吸収量は、いずれもほぼ目標薬剤吸収量に近い値を示した。このことは、キトサン金属塩が細胞間の壁孔や柔細胞を十分に通過し、試験片中に均等に浸透したことを意味する。この結果からも、キトサン金属塩はCCA 3号と同程度の薬剤注入性を有するものと思われた。

3. 3 薬剤の浸透性の評価

CCS で処理した試験体について、開放木口面から一定距離ごとに含有する銅金属の吸収量を分析した結果をFig. 3-2 に示した。

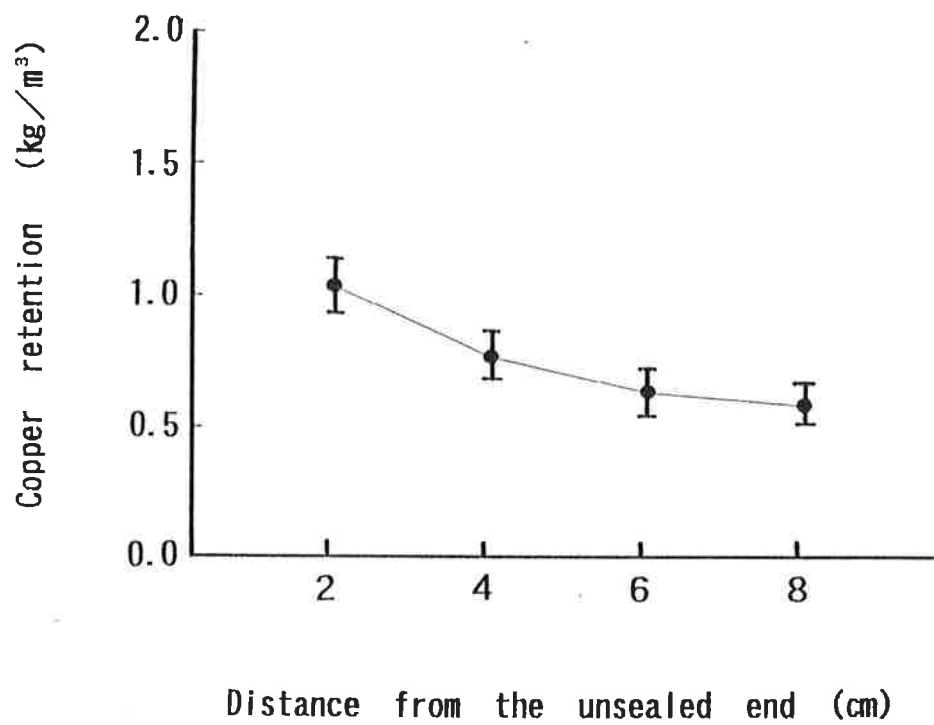


Fig. 3-2 キトサン銅塩を注入処理した試験片についての開放木口面からの距離ごとの平均薬剤吸収量（銅金属として）

開放木口面から 2 cm の部分の銅金属としての平均薬剤吸収量は $1.04\text{kg}/\text{m}^3$ 、4 cm では $0.77\text{kg}/\text{m}^3$ 、6 cm では $0.64\text{kg}/\text{m}^3$ 、8 cm では $0.59\text{kg}/\text{m}^3$ を示した。2 cm の部分に含有する銅金属としての平均薬剤吸収量を 100 とした場合に、各部位に含有する銅金属としての平均薬剤吸収量の比率を求めた結果、それぞれ 4 cm では 74、6 cm では 63 また 8 cm では 57 となり、開放木口面から 8 cm の部分でも 2 cm の部分の約 57% が存在することがわかった。薬剤の浸透距離と、浸透長の増加に伴う薬剤吸収量の減少率との関係から、薬剤の木材への浸透性を評価した報告は過去にはなく、本研究結果から供試薬剤の木材への浸透性を評価することは難しいが、鈴木は CCA と乳化型ナフテン酸亜鉛について同様な比較試験を行い、CCA 処理試験片の各部位の薬剤吸収量を分析した結果から 2 cm 部分の平均薬剤量に対し、8 cm 部分の平均薬剤量が 50% 以上であれば CCA と同程度の浸透性を有するものと判断できると考察⁸⁰⁾ しており、CCS も乳化型ナフテン酸亜鉛と同様に CCA と同程度の木材浸透性を有するものと判断できる。

CZS で処理した試験体について、CCS と同様に分析した結果を Fig. 3-3 に示した。

開放木口面から 2 cm、4 cm、6 cm および 8 cm の部分の亜鉛金属としての平均薬剤吸収量は、それぞれ $2.04\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $1.55\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $1.26\text{kg}/\text{m}^3$ および $1.13\text{kg}/\text{m}^3$ で、キトサン銅塩の場合と同様に、2 cm の部分に含有する亜鉛金属としての平均薬剤吸収量を 100 とした場合の 4 cm、6 cm および 8 cm の各部位に含有する亜鉛金属としての平均薬剤吸収量の比率は 76、62 および 55 となった。CCS と同様に、開放木口面から 8 cm の部分に含有する亜鉛金属の平均薬剤吸収量は 2 cm の部分の 50% 以上を示した。したがって、CZS も CCA と同程度の木材浸透性を有すると判断できる。

一方、CCA 3号処理木材について分析した結果を Fig. 3-4 に示した。なお結果は含有成分である金属酸化物の CrO_3 、 CuO および As_2O_5 量で示した。

開放木口面から 2 cm、4 cm、6 cm および 8 cm の部分の CrO_3 の平均薬剤吸収量は、それぞれ $1.60\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $1.32\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $1.12\text{kg}/\text{m}^3$ および $0.91\text{kg}/\text{m}^3$ 、 CuO の平均薬剤吸収量は、 $0.84\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $0.73\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $0.64\text{kg}/\text{m}^3$ および $0.51\text{kg}/\text{m}^3$ 、

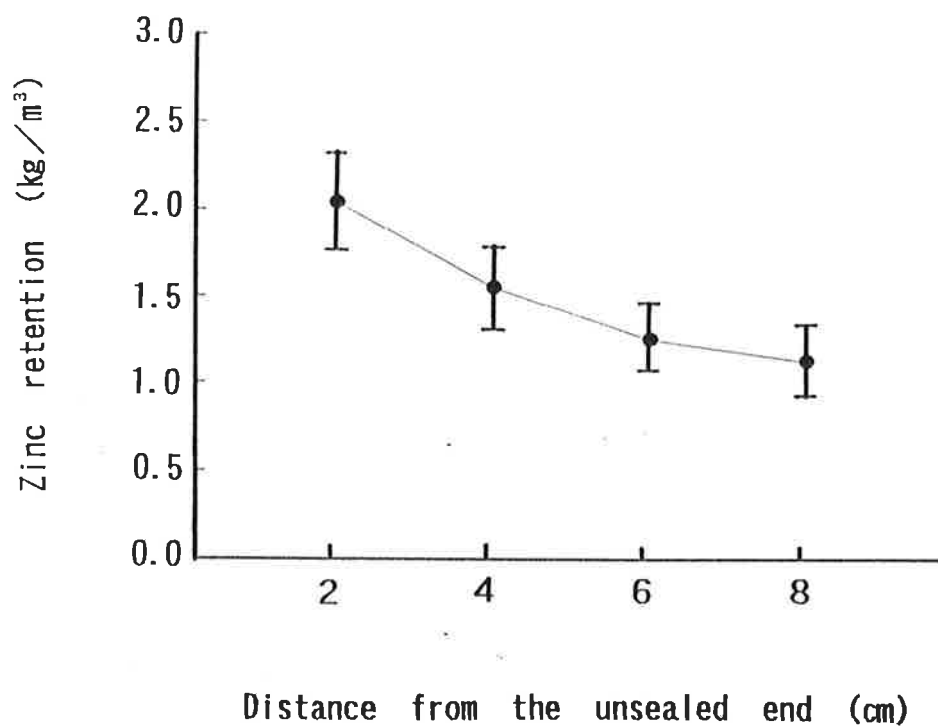


Fig. 3-3 キトサン亜鉛塩を注入処理した供試試験体の開放木口面からの距離ごとの平均薬剤吸収量（亜鉛金属として）

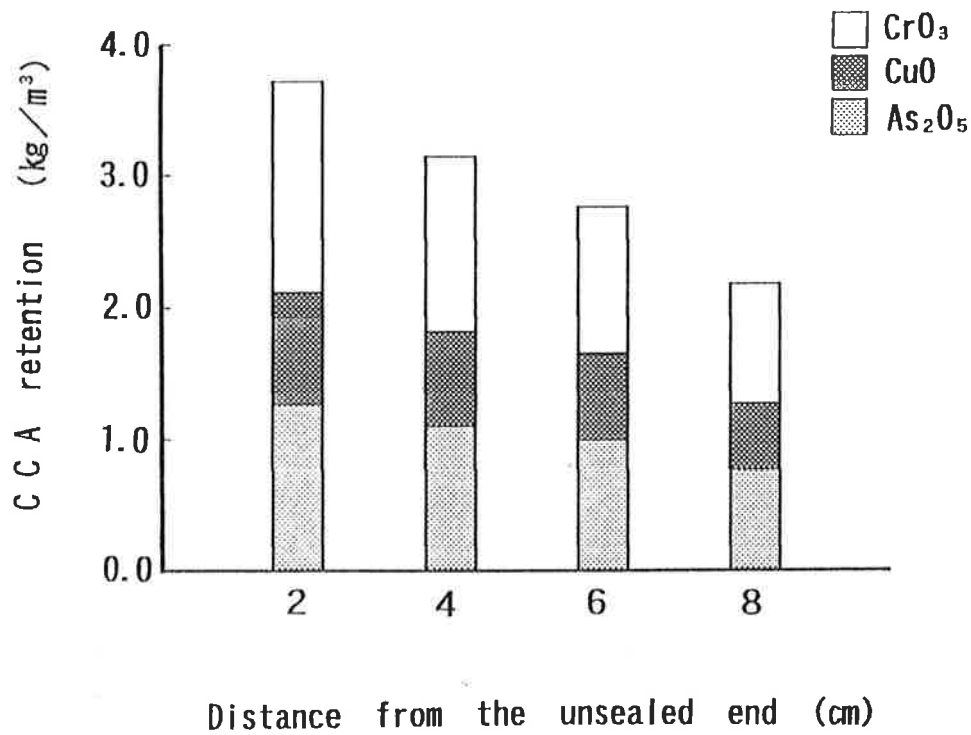


Fig. 3-4 CCA 3号を注入処理した試験体についての開放
木口面からの距離ごとの平均薬剤吸収量（総酸化物お
よび各構成成分として）

As₂O₅ の平均薬剤吸収量は、1.28kg/m³、1.10kg/m³、1.01kg/m³および0.77kg/m³またCCA 3号としては3.72kg/m³、3.15kg/m³、2.77kg/m³および2.20kg/m³を示した。開放木口面から2cmの部分に含有する各成分の平均薬剤吸収量に対する8cmの部分に含有する平均吸収量の比率はCrO₃、CuO、As₂O₅ およびCCA 3号の順にそれぞれ57、62、61および59を示し、鈴木の実験結果にほぼ近い値を得た⁸⁰⁾。浸透長の増加に伴うCCA 3号の各含有成分の含有比の変化をみると、CrO₃は浸透長が増加するにつれてやや減少し、逆にAs₂O₅ はやや増加した。一方、CuO はほとんど変化しなかった。開放木口面から2cm部分に対する8cm部分の平均薬剤吸収量の比率について、キトサン金属塩の実験結果とCCA 3号の実験結果を比較したところ、わずかにキトサン金属塩の値の方が小さい傾向がみられたものの、ほとんどCCA 3号との間に差はなくキトサン金属塩は木材への浸透性の点で実用上問題のないことがわかった。また、浸透長と含有分量の変化をみると、キトサン金属塩では開放木口からの距離2cmから4cmにかけてやや有効成分の減少率が大きく、4cm～8cmの間では小さくなる傾向がみられた。一方、CCA 3号では、2cm～8cmの間ほぼ一定の割合で有効分量が減少する傾向がみられ、鈴木の実験報告と類似した傾向を示した⁸⁰⁾。

以上、キトサン金属塩の木材中への浸透性について、供試薬剤の平均薬剤注入量、注入面からの浸透長と薬剤浸潤度および平均薬剤吸収量との関係を調べた結果、対照用薬剤のCCA 3号と大差がなかった。室内における簡易試験だけではキトサン金属塩の木材浸透性を判断することはできないが、木材保存剤として浸透性の点からは充分実用に供することができると思われる。さらに実物大の試験材についても浸透性試験を実施し、キトサン金属塩の木材注入性を確認したい。

4. 要約

キトサン金属塩 (CCS) の木材浸透性を確認するため、鈴木⁸⁰⁾ の報告およびJIS K 1570に準拠して、浸透性試験を実施した。

その結果、CCS では薬液が開放木口面より2cm、4cm、6cmおよび8cmと薬

剤が浸透するにしたがって、各部分における薬剤の平均薬剤吸収量（銅金属として）が徐々に減少し、8 cmの部分における平均薬剤吸収量は、2 cmの部の値の約57%であった。また、同様にキトサン亜鉛塩（CZS）の場合でも薬液が浸透するにしたがって減少し約55%であった。鈴木⁸⁰⁾の報告およびJIS K 1570では8 cmの部分における平均薬剤量吸収量が、2 cmの部分の50%以上であればCCAの浸透性と同程度であると判断している。一方CCA 3号では構成成分によって減少の傾向が多少異なり、CrO₃では約57%、CuOでは約62%、またAs₂O₅では約61%であった。3成分を混合したCCA 3号としては、約59%であった。キトサン金属塩とCCA 3号について、2 cmにおける平均薬剤吸収量に対する8 cmの結果の比率を比較すると大差がなかった。また、供試薬剤の種類に関係なく、開放木口面から8 cmまでの間の薬剤浸潤度は100%であった。

第4章 キトサン金属塩の実大材での浸透性と薬剤安定性⁸²⁾

1. はじめに

第3章で報告したJIS K 1570 (附属書1) に規定される木材防腐剤の浸透性試験方法は、室内において簡易的に木材への浸透性を判定する目的から、1995年にJIS 改正に伴って新たにJIS 化された。本来この試験方法は乳化型木材保存剤の浸透性確認のために規定された⁸⁰⁾。しかし乳化型に限らず、以前より簡易的に木材保存剤の木材浸透性を評価する方法の確立を望む声はあったが、実現されずに今回のJIS の規定に至った。本試験方法はまだ規定されたばかりであり、その有用性は今後乳化型薬剤以外のあらゆる薬剤を用いて試験し、実証する必要がある。また、実大寸法の木材を使用した注入試験の結果との間の相関性についても、検討する必要性がある。

そこで、キトサン金属塩の実大寸法の木材への浸透性を確認する目的から、実際に住宅の土台、柱等に使用されている寸法の木材を使用し、できるだけ現実に近い条件で薬剤の浸透性試験を行うことにした。あわせて、繰り返し使用による供試薬剤の安定性および有効成分濃度の変化についても検討した。

2. 供試材料および試験方法

2. 1 供試材料

供試薬剤には、キトサン銅塩 [(CCS) 銅含有率、9.95%]、キトサン亜鉛塩 [(CZS) 亜鉛含有率、11.80%] および比較のためCCA 3号を使用した。CCS およびCZS の生成方法は第1章のとおりである。

供試木材には、一般に住宅の土台あるいは柱材等として使用されている樹種の中から、比較的薬剤の注入性が良い日本産のスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don)、薬剤の注入性が中程度のベイツガ (*Tsuga heterophylla* (Raf.) Sarg.) および薬剤難注入性のベイマツ (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) の3種類を選択した。それぞれ、9 cm × 9 cm (木口) × 100 cm (繊維方向) の大きさに調製し、さらに製材の日本農林規格 (JAS) に準拠してイン

サイジング加工 (5,000 個/m²) を施した。なお、各樹種とも供試薬剤ごとに試験材を3個ずつ準備した。

供試木材の性状は、Table 4-1 の通りである。

Table 4-1 供試木材の物理的性状

樹種	平均含水率 (%)	平均年輪幅 (mm)	平均心材率 (%)
スギ	22.3	2.3	84.4
ベイツガ	20.4	0.7	—
ベイマツ	25.5	2.6	87.2

2.2 試験方法

2.2.1 供試薬剤の濃度調整

各供試薬剤の目標薬液注入量を350 ~400 kg/m³、また、目標薬剤吸収量をCCSでは銅金属として1.0 kg/m³、CZSでは亜鉛金属として2.0 kg/m³およびCCA 3号では酸化物合計として3.5 kg/m³に設定して、供試薬剤の濃度調整を行なった。

2.2.2 薬剤注入方法

まず、始めに各供試木材の初期重量を測定した後、試験材を耐圧式ミニシリンダー（直径30cm、長さ200 cm、ステンレス製）内にセットし、-93 kPaの減圧度で40分間の前排気、次に供試薬剤を投入しながら徐々に常圧に戻し、薬剤がシリンダー内に充満し、シリンダー内圧力が常圧に戻りしだい、1.0 MPaの圧力にて300分間の加圧、最後に-93 kPaの減圧度にて30分間の後排気を行った。直ちに供試木材をシリンダー内から取り出し、充分液切りをした後に注入

処理後の重量を測定した。処理前と後の重量差および供試薬剤濃度より薬液注入量および薬剤吸収量を算出した。処理試験材を、風通しがよく、雨の当たらない日陰にて4週間以上乾燥させたものを処理試験体とした。

2. 2. 3 薬剤の浸潤度および吸収量の測定

2. 2. 2で注入処理した供試試験体を使用して薬剤浸潤度および薬剤吸収量の測定を行った。まず、供試試験体の繊維方向中央部より厚さ0.5cmの試験片を切り取り、直ちに木口断面に下記の指示薬を噴霧し、呈色部より薬剤の浸潤度を測定した。

CCS およびCCA 3号 : 0.5 g の 1, 1-ジフェニルカルボノヒドラジドを50 g の2-プロパノールに溶解し、さらに50 g の蒸留水にて希釈した溶液

CZS : ジフェニルチオカルバゾンの0.1 w/v %クロロホルム溶液

次にJAS に準じ、Fig. 4-1の通り、試験片の各側面の中央部より2 cm × 1 cm、厚さ0.5 cmの分析用試験片を切り取った。各試験片はさらに側面~0.5 cm、0.5 cm~1 cmの部分に分け、各切片ごとに比重を求め、同一部位ごとに一つにまとめ、全量粉碎して木粉にした。次に各試料より一定量を採り正確に重量を測定し、硫酸(97w/w %) + 蒸留水(1 : 2) および過酸化水素水(35w/w %)により湿式分解し、原子吸光分析法により有効成分量を分析した。

2. 2. 4 薬剤の安定性評価方法

20cm(幅) × 25cm(高さ) × 110 cm(長さ)の金属製バットに、9 cm × 9 cm(木口) × 100 cm(繊維方向)のスギ(5,000 個/m²のインサイジング加工済み)を2本並べ、浮かび上がらないように重しで押さえ、これを耐圧式ミニシリンドー内にセットした。次に木材の上から2. 2. 1で調製した各供試薬剤をそれぞれ25kgずつ投入し、-93 kPaの減圧度で40分間の前排気した後、常圧に戻し、1.0 MPaの圧力にて300分間の空気加圧、最後に-93 kPaの減圧度にて30分間の後排気を行った。直ちに、供試木材を金属製バットより取り出し、新しいスギと交換し、また供試薬液は注入処理により減少した分のみを追加して、同様に注入操作を行なった。注入処理は合計5回行った。各注入処理が終

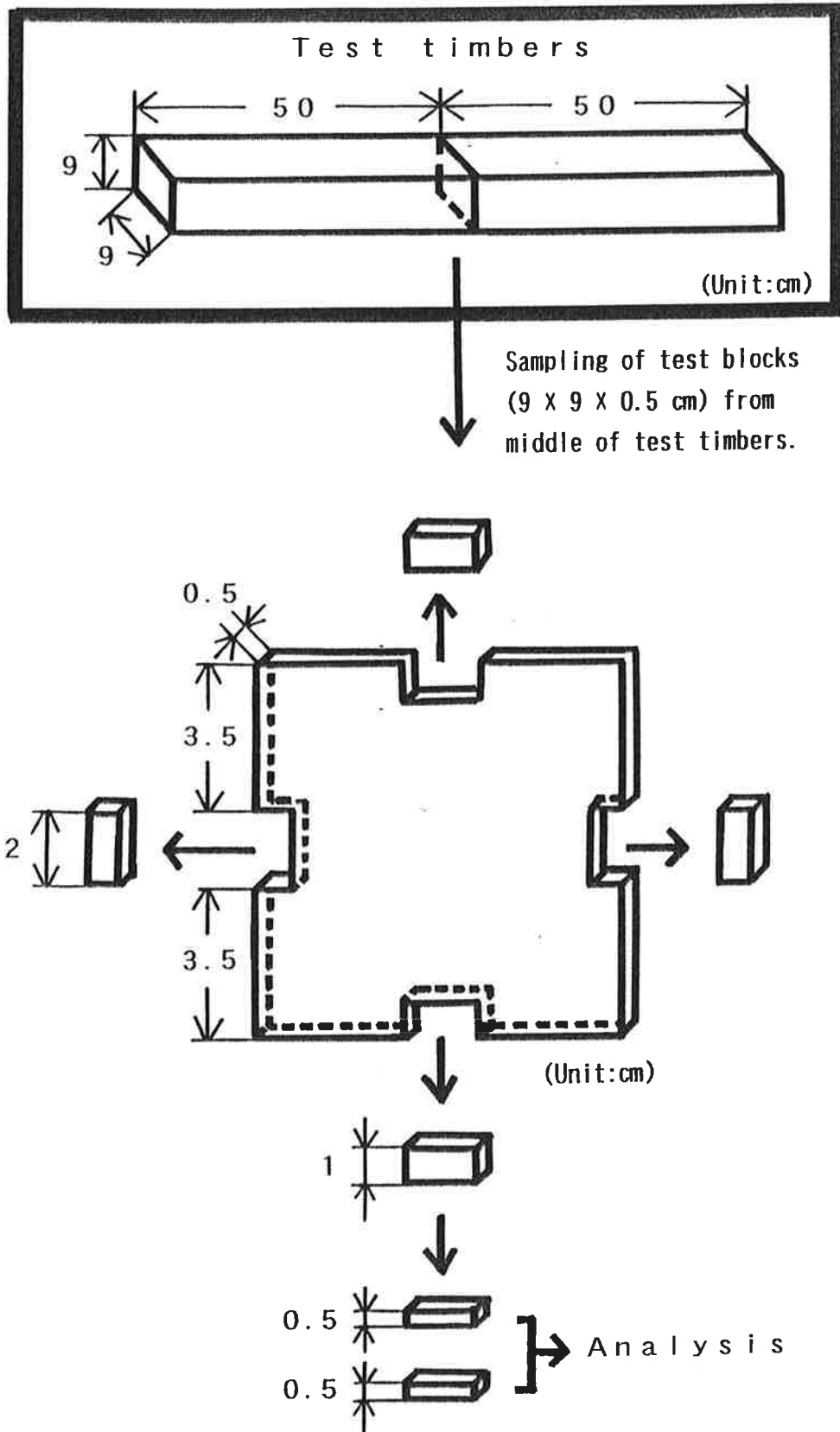


Fig. 4-1 各供試薬剤にて処理された木材から、薬剤吸収量測定のための分析用試験切片の採取方法

了するごとに処理薬液を1 ccずつ採り、湿式分解の後、原子吸光分析法により含有する有効成分量を測定するとともに、全注入処理終了後、各供試薬剤を容量100 ccのカシアフラスコおよび容量100 ccのベンゼン類試験用メスシリンダーに採り、24時間放置後の沈殿物量あるいは浮遊物量を定量的に測定し、分離率を求めた。なお、分離率は次式により求めた。

$$\text{分離率 (\%)} = [\text{沈殿物あるいは浮遊物量(cc)} / \text{採取薬剤量(cc)}] \times 100$$

3. 結果および考察

3. 1 実大材での注入量

各供試薬剤を注入処理した結果をTable 4-2 に示した。また、各供試薬剤を注入した状態をPhoto. 4-1~4-3に示した。

スギに対する平均薬液注入量は薬剤間で大差がなく、340 ~ 350 kg/m³であった。ベイツガではCZS でやや低い値となったが、500 kg/m³以上の平均薬剤吸収量を示し、供試木材の中では最も多い薬剤注入量となった。一方、ベイマツでは平均薬剤吸収量が240 ~ 280 kg/m³と、全体的に低い値となった。同一樹種ごとにCCS およびCZS とCCA 3号の平均薬液注入量を比較すると、値に大差がなく、キトサン金属塩はCCA 3号の注入処理と同様な処理条件で、充分木材中に注入できることがわかった。樹種間の注入量を比較すると、スギの値がベイツガの値より小さく、一般に考えられている結果と異なった。その原因として、今回試験に供したスギのほとんどが心持ち材であり、これが薬剤注入性に影響したものと考えられる。一方、ベイマツの薬剤注入性は他の樹種に比べかなり低く、ベイツガの半分程度に留まった。ベイマツは、樹木の中でも心材率の高い樹種に属し、今回の試験に供試した試験材もスギと同様にほとんどが心材であったと考えられる。これらスギ心材およびベイマツの薬剤難注入性について、谷川らは木材の組織的要因から考察している⁷⁵⁾。加圧注入処理における薬剤の浸透性は、繊維方向では有縁壁孔の閉鎖状態、放射方向では分野壁孔および放射柔細胞間の浸透性、接線方向では仮道管間の放射壁有縁壁孔を通

過する仮道管相互間の浸透性の難易度に左右されるが、スギの心材およびベイマツは各細胞間の開口部である壁孔の閉鎖度が高く、これが薬剤の浸透を阻害していると考えられる。CCS とCZS ではCZSの方がCCSに比べやや薬剤注入性が劣る傾向があった。目標薬剤吸収量 (CCS : 1.0 kg/m^3 CZS 2.0 kg/m^3) を達成するために、CZS はCCS よりキトサン金属塩としての濃度が約1.8倍と高濃度になり、これが目標注入性になんらかの影響をおよぼしたのではないかと考えられた。この点は、実用化において重要な問題と考えられるため、今後電子顕微鏡により木材組織内におけるCZSの浸透機構を観察し、その原因を解明しなければならないが、原因の1つとしてキトサン金属塩の木材との固着特性が考えられる。第2章でも報告したとおり、キトサン金属塩は木材と極めて強固に固着することが確認されている。そこで、キトサン金属塩の濃度が比較的低い状態では木材へ固着しても、薬剤の浸透性にはほとんど影響ないが、濃度が高くなると木材への固着量が増加し、細胞組織間の開口部を閉鎖し、薬剤の浸透を阻害するのではないかと考えられる。

注入処理木材を中央で切断したところをPhoto. 4-1~4-3に示した。CCS、CCA 3号ともに全体的に緑色を呈した。特に木口断面は濃緑色を呈し、薬剤の分布状況が目視で確認できるほどであった。両薬剤を比較するとCCSの方が呈色はわずかに少なかった。一方、CZSでは側面での呈色はほとんどなく素材と区別できない程度であった。しかし、木口断面では心材部を中心に黒色を呈した。CZSは淡黄色の薬剤であり、処理面が黒色を呈することは考えにくい。この原因として、CZS中の亜鉛金属が心材中のフェノール成分と反応し、黒色の着色物質を形成した^{8,3)}ものと思われる。この現象はCCSでもわずかに見られた。

Table 4-2 注入処理木材中に含有される各供試薬剤の平均薬剤吸収量

供試薬剤	供試樹種	平均薬剤 注入量 (kg/m ³)	平均薬剤吸収量 ^{a)} (kg/m ³)			平均薬剤 浸潤度 (%)
			木材表面からの距離 (cm)			
			0-0.5	0.5-1	0 - 1 ^{b)}	
キトサン 銅塩 (CCS)	スギ	343.1	1.26	0.73	0.99	100
	ベイツガ	572.5	1.09	0.81	1.00	100
	ベイマツ	284.5	0.90	0.55	0.73	100
キトサン 亜鉛塩 (CZS)	スギ	338.2	2.27	1.72	2.00	100
	ベイツガ	500.0	2.30	1.63	1.97	100
	ベイマツ	253.2	2.09	1.43	1.76	100
CCA 3号	スギ	352.1	4.36	3.39	3.88	94
	ベイツガ	554.3	4.61	3.04	3.83	100
	ベイマツ	243.9	3.86	2.76	3.31	86

a) 平均薬剤吸収量：キトサン銅塩；銅金属として、キトサン亜鉛塩；亜鉛金属として、CCA 3号；総酸化物量として

b) 0～1cm：1～0.5cmおよび0.5～1cm部分の平均薬剤吸収量の平均値



Photo. 4-1 キトサン銅塩により処理した状況
(左;スギ、 中;ベイツガ、 右;ベイマツ)



Photo. 4-2 キトサン亜鉛塩により処理した状況
(左;スギ、 中;ベイツガ、 右;ベイマツ)



Photo. 4-3 CCA 3号により処理した状況
(左;スギ、 中;ベイツガ、 右;ベイマツ)

3. 2 薬剤の浸潤度および吸収量

供試薬剤の平均薬剤浸潤度および平均薬剤吸収量を、Table 4-2 に示した。なお、平均薬剤浸潤度については、JIS A 9108(1992)に基づいて表面から1 cm部分について求めた。平均薬剤吸収量は表面～0.5 cm、0.5～1 cmおよびその平均値（表面～1 cm）を示した。また、平均薬剤浸潤度を求めるために木口断面に指定された指示薬を散布し、薬剤浸潤部を呈色させた状況をPhoto. 4-4～4-12に示した。

平均薬剤浸潤度では、CCA 3号で処理したスギ、ベイマツでそれぞれ平均浸潤度94%、86%を示した他は、いずれも100%を示し、インサイジング加工の効果もあり、十分薬剤を木材内部に浸透させることができた。JAS では、薬剤の浸潤度を辺材部分もしくは心材1 cm部分の80%以上と規定しており、いずれも基準を上回っていた。ベイツガは、薬剤注入結果でも明らかのように、各供試薬剤とも木材の内部深く浸透していた。一方ベイマツでは、薬剤浸潤は周辺部のインサイジング部分に限られた（Photo. 4-6、4-9、4-12）。谷川らの報告によると、スギあるいはウェスタンヘムロックでは薬剤の浸透は、繊維方向だけでなく他の方向へも副次的に起こるが、ベイマツでは繊維方向のみに限られる⁷⁵⁾ ため、インサイジング加工を施してもほとんど薬剤の浸潤度が改善されなかったためと考えられる。

CCS の表面～1 cm部分における平均薬剤吸収量は、スギ、ベイツガで約1 kg/m³であった。しかし、ベイマツでは約0.7 kg/m³と他の樹種に比べかなり小さい値となった。スギおよびベイツガでは予定した平均薬剤吸収量が得られたが、ベイマツでは目標の約70%程度の平均薬剤吸収量に留まった。表面～0.5 cm部分の平均薬剤吸収量に対する0.5 cm～1 cm部分の平均薬剤吸収量の比率を求めたところ、それぞれスギで58%、ベイツガで74%およびベイマツで61%であった。また、CZS では表面～1 cm部分における平均薬剤吸収量がスギ、ベイツガで約2 kg/m³、またベイマツでは約1.8 kg/m³となった。CCS と同様、ベイマツでは予定した平均薬剤吸収量を得ることができなかった。表面～0.5 cm部分の平均薬剤吸収量に対する0.5 cm～1 cm部分の平均薬剤吸収量の比率は、

それぞれスギで76%、ベイツガで71%およびベイマツで68%で、CCSの結果と比べ、スギでは0.5 cm～1 cm部分にも表面～0.5 cm部分の約80%の薬剤が浸透していることがわかった。一方、CCA 3号では表面～1 cmにおける平均薬剤吸収量がスギ、ベイツガでは3.9～3.8 kg/m³、またベイマツでは3.3 kg/m³であった。表面～0.5 cm部分の平均薬剤吸収量に対する0.5 cm～1 cm部分の平均薬剤吸収量の比率は、それぞれスギで78%、ベイツガで66%およびベイマツで72%であった。

本試験より、キトサン金属塩の薬剤処理性能は、ほぼCCA 3号と同程度であり、通常の処理条件で、容易に必要な薬液注入量、薬剤浸潤度および薬剤吸収量を得られることが分った。また、表面～0.5 cm層、0.5 cm～1 cm層の薬剤吸収量を測定した結果、いずれの供試薬剤とも浸透長が増加するにしたがって、薬剤吸収量が減少したが、供試薬剤および供試樹種間に大差がなく、本結果からも、キトサン金属塩の木材浸透性はCCA 3号と同程度であることが確認された。薬剤難注入性のベイマツへの薬剤処理方法についてはCCA 3号もあわせ、今後検討していく必要がある

3. 3 薬剤の安定性

スギを使用して5回の繰り返し注入処理を行ない、薬剤有効成分濃度の経時の変化を測定した結果をTable 4-3に示した。なお、結果は初期調整時の供試薬剤中の有効成分濃度に対する各注入処理後の供試薬剤中の有効成分濃度の比率を求め、供試薬剤中の有効成分残存率として表示した。

CCSでは薬剤調整時における有効成分(銅金属)濃度に対し、有効成分残存率が100%を越える場合もあったが、100%を中心に±4%の範囲に留まり、5回の平均がほぼ100%と、ほとんど有効成分濃度に変化のないことがわかった。また5回の繰り返し注入後の薬液を24時間放置し、沈殿物量あるいは分離物量を測定したが全く確認されなかった。CZSでは注入操作を繰り返すにしたがい徐々に薬液中の有効成分(亜鉛金属)濃度は減少し、5回の操作終了後の有効成分残存率は94.8%であった。同様な亜鉛金属塩の繰り返し注入処理安定性試験としては、小林ら⁸¹⁾が脂肪酸の亜鉛塩(乳化型防腐剤、JIS K 1570)

について室内にて行った簡易試験がある。本結果によると、供試薬剤間でバラツキはあるものの、有効成分の残存率は93%~115%の範囲に入った。今回試験に供したCZS もほぼ同様な値を示し、CCS に比べ数値にバラツキが見られた

Table 4-3 5回繰り返し注入処理後の各供試薬剤の安定性

供試薬剤	繰り返し回数 (回)	有効成分残存率* (%)	供試薬剤の 安定性	分離率 (%)
キトサン銅塩 (CCS)	1	103.7	安定 沈殿物なし	0
	2	98.3		
	3	96.4		
	4	101.3		
	5	99.1		
	平均	99.8		
キトサン亜鉛塩 (CZS)	1	95.1	安定 沈殿物なし	0
	2	97.4		
	3	93.6		
	4	94.5		
	5	93.4		
	平均	94.8		
CCA 3号	1	101.1	微量の沈殿 物	<0.1
	2	98.4		
	3	99.3		
	4	100.2		
	5	97.9		
	平均	99.4		

※有効成分残存率：キトサン銅塩；銅金属として
キトサン亜鉛塩；亜鉛金属として
CCA 3号；総酸化物量として
(いずれも、注入試験前の各有効成分量を100とした。)

が、充分JIS の性能基準 (100 ±10%) に適合した。分離物、沈殿物等についてはCCS 同様全く確認されなかった。CCA 3号の有効成分残存率は、酸化物合計として測定した。その結果、CCS とほぼ類似した傾向を示した。平均値は、若干100 %を下回ったものの、従来から確認されているとおり、優れた繰り返し使用安定性を示した。CCA は、3種類の水溶性塩類を水に溶解させただけの単純な薬剤であり、水中では有効成分が極めて安定して存在することが予想される。また蒔田らが還元剤のD-グルコースや木粉あるいはカラマツ抽出成分をCCA 水溶液に混入して安定性を確認した試験でも、CCA がこれら一般に薬剤の安定性を低減させるといわれる物質の影響を受けることなく、極めて安定していることが確認されている¹⁶⁾。なお、微量の沈殿物が確認された。



Photo. 4-4 キトサン銅塩で処理したスギ内部での薬剤の浸潤状況



Photo. 4-5 キトサン銅塩で処理したベイツガ内部での薬剤の浸潤状況



Photo. 4-6 キトサン銅塩で処理したベイマツ内部での薬剤の浸潤状況



Photo. 4-7 キトサン亜鉛塩で処理したスギ内部での薬剤の浸潤状況



Photo. 4-8 キトサン亜鉛塩で処理したベイツガ内部での薬剤の浸潤状況

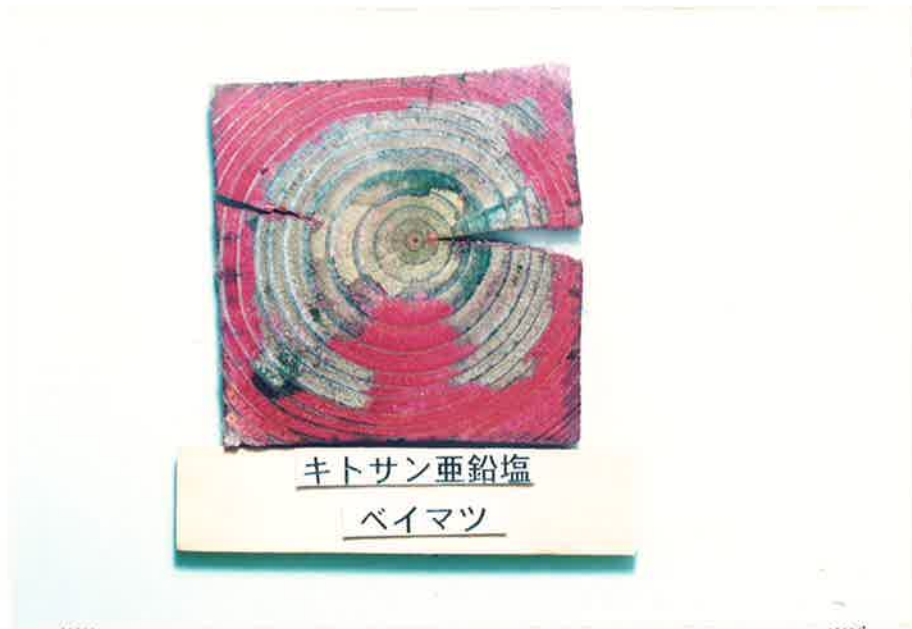


Photo. 4-9 キトサン亜鉛塩で処理したベイマツ内部での薬剤の浸潤状況

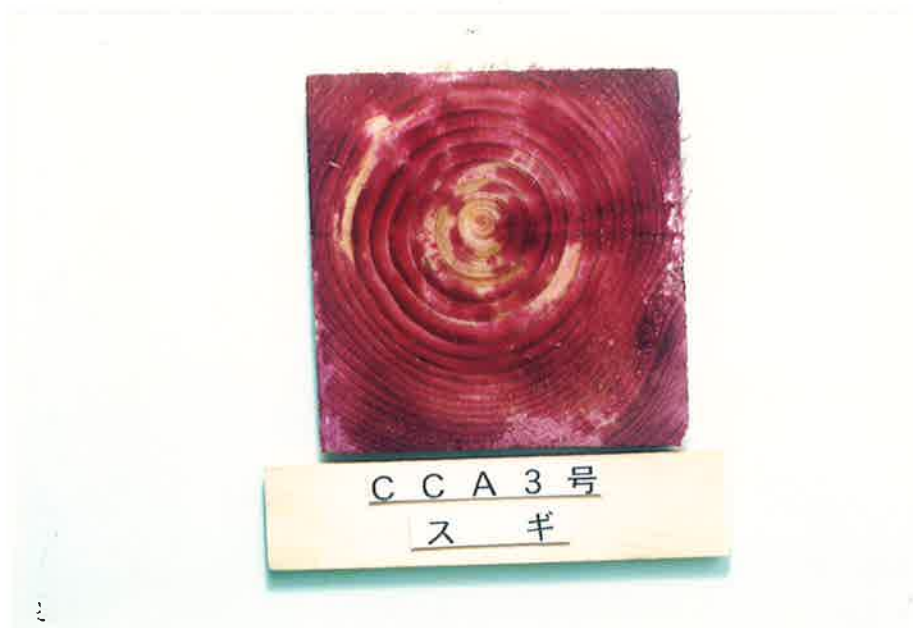


Photo. 4-10 CCA 3号で処理したスギ内部での薬剤の浸潤状況



Photo. 4-11 CCA 3号で処理したベイツガ内部での薬剤の浸潤状況



Photo. 4-12 CCA 3号で処理したベイマツ内部での薬剤の浸潤状況

4. 要約

実物大寸法の木材を用いてキトサン金属塩の注入試験を行った。あわせて繰り返し注入操作による薬剤の安定性についても検討した。

注入処理試験の結果、キトサン銅塩 (CCS)、キトサン亜鉛塩 (CZS) および CCA 3号では薬剤注入量に大差がなく、平均薬剤注入量がスギでは $340 \sim 350 \text{ kg/m}^3$ 、ベイツガでは $500 \sim 570 \text{ kg/m}^3$ 、またベイマツでは $240 \sim 280 \text{ kg/m}^3$ あった。供試木材中央部の木口断面において、周辺1 cm部分における薬剤浸潤度を調べた結果、CCS、CZSともに100%を示したが、CCA 3号ではスギでは94%、ベイマツでは86%であった。しかしいずれもJASの基準に適合した。また、各供試木材の表面～1 cmの平均薬剤吸収量を求め、CCSでは銅金属として $0.73 \sim 1.00 \text{ kg/m}^3$ 、CZSでは亜鉛金属として $1.76 \sim 2.00 \text{ kg/m}^3$ またCCA 3号では酸化物合計として $3.31 \sim 3.88 \text{ kg/m}^3$ という結果を得た。いずれの供試薬剤ともスギおよびベイツガでは十分な薬剤吸収量を得ることができたが、ベイマツでは予定した目標薬剤吸収量を得ることはできなかった。これはベイマツでは細胞間に開口した有縁壁孔、分野壁孔が閉鎖状態にあり、薬剤の内部への浸透を阻害しているためと考えられる。繰り返し注入試験では、CCA 3号で微量の沈殿物が確認されたものの、実用上問題となる沈殿物あるいは分離物は確認されなかった。過去の研究より、CCAは一般に沈殿形成あるいは分離物形成に関与するといわれる還元剤のD-グルコースや木粉、あるいはカラマツ抽出成分の影響をほとんど受けず、安定していることが確認されている。また5回の繰り返し注入処理後の供試薬剤中の有効成分残存量は、CZSで約95%を示したものの、他の供試薬剤では全く変化がなく、実用上問題はないと考えられた。

第5章 キトサン金属塩の木材防腐効力⁸⁴⁾

1. はじめに

木材保存剤として、非金属系の有機化合物を利用した薬剤もある^{24-26)、36、39、41、45)} が、一般的には有機化合物は生分解され易いため、長期間の効力の持続を期待する場合には、金属成分に頼ることが多い。硫酸銅が耐溶脱性に乏しいことは先に報告した⁵⁸⁾ 通りである。それにもかかわらず、長期間にわたって優れた防腐効力を維持していることを井上らは報告している²⁰⁾。また、Glovikらもナフテン酸金属等について、野外試験を実施し、同様に金属成分が長期間にわたって十分な効力を維持していることを報告している¹⁸⁾。

キトサン金属塩は、CCA、硫酸銅あるいはナフテン酸金属とは全く異なった構造、すなわちキトサンと金属との錯塩であり、また、既に述べたように、木材に対して十分な固着性と浸透性を有している。そこで本章ではキトサン銅塩(CCS)およびキトサン亜鉛塩(CZS)の木材防腐効力について検討した。

CCAとキトサンとを木材に併用処理することによって、従来より少量の有効成分量でもって、従来通りの効力が維持されることは、すでに李らによって報告されている^{54、56)}。李らはあらかじめ木材をキトサンの水溶液で処理し、続いてCCAで処理するという併用処理方法を用いて、少量のCCAで高い木材防腐効力の得られることを見いだしている⁵⁶⁾。しかし、併用処理法は作業性が悪く、またCCAの使用は今後社会的に問題になる恐れがある。それに対してCCSおよびCZSは、これらの問題を解決するとともに、防腐効力の面からも期待できる薬剤であると考えた。

2. 供試材料および試験方法

2. 1 防腐効力試験

2. 1. 1 供試材料

供試薬剤として、キトサン銅塩〔(CCS)、銅含有率9.95%〕およびキトサン亜鉛塩〔(CZS)、亜鉛含有率11.80%〕を使用した。これらとは別に比較

用として $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CS1)、 CuCl_2 (CS2) および ZnCl_2 (CZ) を使用した。CCS および CZS の生成方法は第1章のとおりである。また、キトサン単独処理の場合も検討した。

供試木材には奈良県吉野郡吉野産のスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 二方桁辺材を使用した。供試木材は含水率を12~15%に調整した後、2 cm × 2 cm (木口面) × 1 cm (繊維方向) の試験片を作製し、試験まで冷暗所に保管した。

供試菌には、オオウズラタケ [*Tyromyces palustris* (Berk. et Curt.) Murr. FFPRI 0507] およびカワラタケ [*Coriolus versicolor* (L. ex Fr.) Qué1. FFPRI 1030] を使用した。

2. 1. 2 試験方法

供試薬剤のうち、銅金属塩系薬剤 (CCS、CS1、CS2) は、銅金属量として 0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 および 1.5 kg/m^3 を、また亜鉛金属塩系薬剤 (CZS、CZ) は、亜鉛金属として 1.6、1.8、2.0、2.2、2.4 および 2.6 kg/m^3 の吸収量を目標として薬剤濃度を調整した。

供試試験片は循環式乾燥器にて温度 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ で48時間乾燥し、0.01 gの単位まで質量を測定した後、500ccのビーカーに各供試薬剤ごとに24個ずつ入れ、浮かびあがらないようプラスチック製の網と重しをのせた。次に所定の濃度に調整した各供試薬剤 300ccを上から投入した。なお、薬剤濃度は目標薬剤吸収量を $750 \sim 800 \text{kg}/\text{m}^3$ とした場合に、上記目標薬剤吸収量が得られるように設定した。直ちにビーカーを真空デシケータ内に設置し、 -93 kPa で3時間減圧して供試薬剤を供試試験片中に注入した。注入後供試試験片を取り出し、表面に付着した薬剤を軽く拭き取り、その質量を0.01 gまで測定した。注入前と後の供試試験片の質量および供試薬剤濃度より、薬剤注入率、薬剤注入量および薬剤吸収量を算出した。薬剤処理供試試験片は20日以上室内にて風乾し、防腐効力試験に供した。

供試試験片の耐候操作および防腐効力試験は、JIS A 9201 (1991) に準拠して行った。

1,000 ccのビーカーに任意に選択した試験片を18個入れ、浮かび上がらないようにプラスチック製の網と重しで押さえながら、10倍容量の脱イオン水を投入した。次にマグネチックスターラを用い、25℃において420～450回/分で8時間攪拌による溶脱操作と60±2℃の循環式乾燥器にて16時間の揮散操作との組合せを10回繰り返し、耐候操作とした。耐候操作は、供試薬剤および薬剤吸収量別に行った。耐候操作を終了した処理試験片は、室内にて20日間以上乾燥させた。充分風乾した供試試験片は、循環式乾燥器にて温度60±2℃で48時間乾燥し、0.01 gの単位まで質量を測定した後、JIS A 9201 (1991) にしたがって培養基の調製およびオオウズラタケ (TYP) 、カワラタケ (COV) の菌体を培養した。完全にTYP およびCOV の菌体が成長した後、菌叢表面にTYP にはスギ、COV にはブナ (*Fagus crenata* Bl.) の殺菌木粉をそれぞれ菌叢表面が完全に覆われるまでふりかけた。さらに各菌体が成長するのを待って、菌叢表面に5 cm×5 cm、厚さ0.5 cmの殺菌済みのプラスチック製の網 (目の大きさ0.2 cm×0.2 cm) を被せ、その上にあらかじめ酸化エチレンでガス殺菌した各供試試験片を1ピン当たり3個ずつのせ、26±2℃、相対湿度70%で12週間の防腐効力試験を行った。

防腐効力試験を終了した各試験片はピンから取り出し、表面の菌体を除去した後、60±2℃の循環式乾燥器で48時間乾燥し、0.01 gの単位まで質量を測定した。試験前と後の試験片の質量から防腐効力試験における供試試験片の質量減少率を求めた。

2. 2 鉄腐食性試験および吸湿性試験

2. 2. 1 供試材料

供試木材にはいずれもスギの二方桁辺材を使用した。形状は木口面を2 cm×2 cm、繊維方向を鉄腐食性試験用は4.5 cm、吸湿試験用は1 cmとした。

供試薬剤にはCCS およびCZS を使用した。

目標薬剤注入量を鉄腐食性試験では600 kg/m³、吸湿性試験では750 kg/m³とし、目標薬剤吸収量はCCS では銅金属として1.0 kg/m³、CZS では亜鉛金属として2.0 kg/m³となるように供試薬剤濃度を調整し、前述の方法にて減圧注

入した。薬剤処理した試験片は、20日間以上室内にて乾燥させ、試験までデシケータ内に保管した。

2. 2. 2 試験方法

鉄腐食性試験および吸湿性試験は、JIS A 9201 (1991) に準拠して行った。

鉄腐食性試験には、ベンゼンにて脱脂しさらにエタノールにて洗浄したBWG #14、長さ3.8 cmの鉄性くぎを使用した。くぎはあらかじめ0.001g の単位まで質量を測定し、試験片木口面の1対角線を3等分する2点に、割れが入らないよう頭部まで打ち込んだ。これを硫酸カリウム飽和水溶液にて40℃、相対湿度約97%に調節したデシケータ内に10日間放置した。試験終了後、直ちにくぎを抜き取り、クエン酸二アンモニウムの10%水溶液につけ、20分間煮沸し、発生したさびを除去し、よく水分を拭き取り質量を測定した。試験前と後のくぎの質量より、質量減少率および処理試験片と無処理試験片の質量減少率の差より鉄腐食比を算出した。なお、繰り返しは各供試薬剤とも5個とした。

吸湿性試験は、処理試験片と無処理試験片との吸湿性の差により判定した。試験前にあらかじめ処理試験片および無処理試験片を 60 ± 2 ℃の循環式乾燥器で48時間乾燥し、0.001gまで質量を秤量した。これを硫酸カリウム飽和水溶液にて40℃、相対湿度約97%に調節したデシケータ内に2日間放置した。試験終了後、直ちに試験片を取り出し、その質量を測定した。試験前と後の質量より吸湿率および処理試験片と無処理試験片の吸湿率の差より吸湿比を算出した。

3. 結果および考察

3. 1 木材防腐効力

防腐効力試験の結果をTable 5-1、5-2 に示した。また、試験の状況をPhoto. 5-1、5-2に、腐朽試験後の供試片の状況をPhoto. 5-3～5-10に示した。Photo. 5-1、5-2に見られるように、腐朽試験期間中に供試試験片全体が菌叢で完全に覆われていたが、CCS およびCZS で処理した試験片は腐朽に対して強い抵抗性を示した。このことから、キトサン金属塩は優れた防腐効力を有するものの、木材腐朽菌に対しては忌避性の低い木材防腐

剤であることが分った。一般に有機合成型の薬剤は菌類に対して高い忌避性を有す。忌避性は、薬剤が徐々に蒸散することにより起こるもので、初期においては極めて優れた防腐効力を示す。しかし、蒸散によりしだいに薬剤が消失するため、効力の持続期間が短くなるという欠点がある。一方、CCA のような無機金属系の薬剤は全く蒸散性なく、忌避性は少ないが効力の持続が長い。木材防腐剤としては、むしろCCA 型の薬剤が理想である。本試験の結果から、キトサン金属塩はCCA 型の薬剤であることが分り、理想的な性能をもった薬剤であるといえる。平均薬剤吸収量と防腐性能の関係をみると、銅塩の場合、CCS 処理区ではTYP に対して、平均薬剤吸収量が銅金属として $0.62\text{kg}/\text{m}^3$ 以下では、平均質量減少率がJIS の防腐性能基準値の3%を越えたが、 $0.84\text{kg}/\text{m}^3$ 区では1.28%と性能基準に適合し、顕著な防腐効力が認められた。さらに $1.26\text{kg}/\text{m}^3$ 以上では質量減少率がほとんどなかった (Table 5-1) 。一方、CS1 処理区では、薬剤吸収量間でかなりのバラツキがあるものの、全ての処理区で平均質量減少率が10%以上を示した。最大平均薬剤吸収量 $1.37\text{kg}/\text{m}^3$ 区でも16.48%を示し、本試験に供した薬剤吸収量では、いずれも防腐性能基準に適合しなかった。また、CS2 処理区でも、ほぼCS1 処理区と同様な傾向を示した。CS1、CS2 ともに非蒸散型の薬剤であり、持続性のある薬剤であるにもかかわらず十分な防腐効力が得られなかった理由は、第2章で報告したとおり、これら薬剤が木材固着性に乏しいからであると考えられる。したがって木材保存剤としては蒸散性が低だけでなく、木材への固着性も高くなければならない。COV ではいずれの供試薬剤、処理量区でも質量減少が全く認められず、COV に対してはいずれの銅塩とも非常に高い防腐効力を有した (Table 5-1) 。これは、褐色腐朽菌 (TYP) と白色腐朽菌 (COV) の腐朽による分解生産物に関係すると考えられる。褐色腐朽菌は木材を分解することによりシュウ酸等の有機酸を生産しこれを蓄積する⁸⁾。この有機酸が金属と結合して塩をつくり、抗菌活性を低減させるものと推察される。白色腐朽菌ではこの有機酸の生産は確認されておらず、したがって、金属成分は十分に抗菌活性を発揮できるものと考えられる。キトサン単独処理区では、キトサンとしての平均吸収量は11.56 kg

／ m^3 で平均質量減少率はTYP で15.94 %、COVで4.85%であった。また、無処理区ではTYPで34.78 %、COV で19.67 %の平均質量減少率を示した。この結果から、キトサン自体にも若干の防腐効力のあることが分った。この現象は李らも報告している⁵³⁾。特にCOV に対する防腐効力が著しかったが、その理由として古川⁸⁵⁾ は、COV による木部細胞壁の酵素分解作用をキトサンが阻害することにより、COV 菌糸の成長を阻害している可能性のあることを指摘している。なお、JIS A 9201 (1991) の規格により無処理区での平均質量減少率が、TYP で30%以上、COV で15%以上である場合にのみ防腐効力試験方法による評価は有効であるとされていることから、本試験の結果は充分信頼性があると判断できる。

次に亜鉛塩の場合、CZS 処理区では、TYP に対し亜鉛金属としての平均薬剤吸収量が $1.82\text{kg}/\text{m}^3$ 以下では、平均質量減少率がJIS の防腐性能基準の3%を越えたが、 $2.03\text{kg}/\text{m}^3$ 以上では1.09%と十分に性能基準に適合した (Table 5-2)。また $2.31\text{kg}/\text{m}^3$ 以上ではほとんど質量減少がなく、CCS 同様優れた防腐性能が確認された。しかしZSでは全ての処理区とも質量減少率が大きく、無処理試験片の結果とほとんど変わらない値となり、全く防腐性能がなかった。

以上の結果より、キトサンを金属塩 (CCS、CZS) にすることで金属塩のみで処理した場合より防腐効力を格段に改善できることが分った。これは、第2章で報告したようにキトサンが銅塩あるいは亜鉛塩を強固に吸着した状態で木材に固着し、耐候操作においても金属イオンを溶脱しないこと⁵⁷⁾、さらに、キトサン自体にも若干の抗菌性があるため、優れた防腐性能が発揮されたのであろう。CCS では銅金属としての平均薬剤吸収量が $0.84\text{kg}/\text{m}^3$ 以上、一方CZS では $2.03\text{kg}/\text{m}^3$ 以上のとき全試験片が防腐性能基準の平均質量減少率3%以下となり、規格に定められた防腐性能基準に適合し、防腐効力の高いことが判明した。ところで、CCS、CZS の防腐効力試験の変動係数 (C.V.) は比較的大きく、結果にバラツキのあることががわかる。試験した大半の試験体で優れた防腐効力を示したにもかかわらず、1ないし2個の試験体が大きな質量減少を示したためこのようにC.V.が大きくなった。その原因の1つとして、防腐効力試

Table 5-1 キトサン銅塩および各種水溶性銅塩の室内における木材防腐
効力試験結果 (JIS A 9201(1991))

供試薬剤	平均薬剤 吸収量* (kg/m ³)	オオウズラタケ			カワラタケ		
		平均質 量減少 率(%)	標準 偏差	変動 係数	平均質 量減少 率(%)	標準 偏差	変動 係数
キトサン 銅塩 (CCS)	0.42	12.42	6.89	55.5	0.00	0.00	-
	0.62	8.03	7.66	95.4	0.00	0.00	-
	0.84	1.28	1.18	92.2	0.00	0.00	-
	1.04	0.63	0.48	76.1	0.00	0.00	-
	1.26	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-
	1.39	0.15	0.09	60.0	0.00	0.00	-
	1.52	0.19	0.10	52.6	0.00	0.00	-
硫酸銅 (CS1)	0.38	16.35	2.49	15.2	0.00	0.00	-
	0.61	15.53	15.40	99.1	0.00	0.00	-
	0.84	17.09	5.40	31.6	0.00	0.00	-
	0.99	12.84	5.99	46.7	0.00	0.00	-
	1.25	15.77	7.03	44.6	0.00	0.00	-
	1.37	16.48	7.55	45.3	0.00	0.00	-
塩化銅 (II) (CS2)	0.37	15.29	7.57	49.5	0.00	0.00	-
	0.61	13.98	3.79	27.1	0.00	0.00	-
	0.83	12.88	14.20	110.3	0.00	0.00	-
	0.98	8.61	6.59	76.5	0.00	0.00	-
	1.18	14.31	7.46	52.1	0.00	0.00	-
	1.40	17.19	6.58	38.3	0.00	0.00	-
キトサン	11.56	15.94	12.28	77.0	4.85	2.16	44.5
無処理	-	34.78	4.82	13.8	19.67	1.85	9.4

※平均薬剤吸収量：銅金属として

Table 5-2 キトサン亜鉛塩および各種水溶性亜鉛塩の室内における木材防腐効力試験結果 (JIS A 9201(1991))

供試薬剤	平均薬剤 吸収量* (kg/m ³)	オオウズラタケ			カワラタケ		
		平均質量減少率(%)	標準偏差	変動係数	平均質量減少率(%)	標準偏差	変動係数
キトサン 亜鉛塩 (CZS)	1.61	9.58	12.46	130.0	0.00	0.00	-
	1.82	4.18	9.28	220.0	0.00	0.00	-
	2.03	1.09	2.06	188.5	0.00	0.00	-
	2.31	0.38	1.08	282.8	0.00	0.00	-
	2.45	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-
	2.69	0.15	0.09	60.0	0.00	0.00	-
塩化亜鉛 (ZS)	1.58	30.40	5.23	17.2	1.47	0.67	45.3
	1.77	28.86	7.17	24.9	1.27	1.28	100.0
	2.07	31.99	7.16	22.4	0.18	0.52	282.8
	2.26	28.63	7.62	26.6	0.70	1.00	143.6
	2.40	32.67	13.30	40.7	0.00	0.00	-
	2.66	28.02	9.98	35.2	0.00	0.00	-
キトサン	11.56	15.94	12.28	77.0	4.85	2.16	44.5
無処理	-	34.78	4.82	13.8	19.67	1.85	9.4

※平均薬剤吸収量：亜鉛金属として

験に供した試験片の細胞組織内におけるキトサン金属塩の分布状況と、TYP 菌糸の組織内侵入特性になんらかの関係があるものと予想される。また木材中への浸透メカニズムあるいは固着のメカニズムが従来の木材保存剤と異なり、薬剤処理過程でなんらかの原因により処理ムラが生じ、これが結果のバラツキを大きくしたことも予想された。そこで古川らは、電子顕微鏡 (SEM-WDXA) を用いて CCS で処理されたスギ木片中における薬剤 (銅金属) の微視的分布と、オウズラタケの木材組織内侵入状況を調べている⁸⁸⁾。その結果、CCS は木材中の放射組織中と軸方向柔細胞中に選択的に内部まで充分浸透していたが、仮道管には表層部を除いて、ほとんど浸透していないことを見出した。一方、TYP の菌糸も、この放射組織中や軸方向柔細胞中に選択的に侵入しており、キトサン金属塩の木材防腐効果の発現が、木材中でのキトサン金属塩の存在部位と木材腐朽菌菌糸の侵入経路の一致に由来する可能性のあることを示唆している。現在古川らはこの点について引き続き検討中である。このメカニズムの解明を待って、処理方法をさらに改善することによって、さらに低濃度、低吸収量でも優れた効力を発揮させることが可能であると考えている。キトサン金属塩は CCA に比べ安全性の高い薬剤であるが、この特異的な浸透性を利用し、菌の侵入経路だけを選択的に保護することで、できるだけ少ない量で効率のよい防腐効力を発揮させるという理想的な保存処理が可能となり、より安全性を高めることができる。

一方、CZS の方が CCS に比べて、同等の防腐効力を発揮するのに約 2 倍量の薬剤吸収量を必要とした。このことは性能的には CZS の方が CCS より劣っていることを示している。JIS A 9108 によれば、要求されるナフテン酸銅の吸収量はナフテン酸亜鉛のそれよりもかなり少量である。すなわち吸収量規格ではナフテン酸銅の場合、銅金属として 0.8 kg/m^3 以上、ナフテン酸亜鉛の場合、亜鉛金属として 1.6 kg/m^3 以上必要とし、同等な防腐性能を保証するのに亜鉛塩の吸収量を銅塩の 2 倍量と規定している。本試験でもほぼ同様の傾向が確認された。本試験は、新規格の JIS A 9201 (1991) に準拠して行った。現在の JIS A 9108 に規定される加圧注入処理用薬剤は、CCA を含めて耐候操作方法がより厳

しい条件に改正される前の旧規格、JIA A 9301でその性能が評価されており、今回のキトサン金属塩の防腐性能の結果と同一レベルで比較することはできない。改正規格で試験したナフテン酸銅の防腐性能データは、角田ら³⁷⁾の報告があるだけである。その報告によると、銅金属としての平均薬剤吸収量が1.0 kg/m³の場合、TYP で平均質量減少率が4.19%、COV で0.59%となり、また平均吸収量が2.1 kg/m³の場合、TYP で平均質量減少率が2.04%、COV で0.24%を示した。角田らの試験でも、金属塩がTYP よりCOV で優れた性能を示すことが報告されている。角田らの結果と本試験の結果を比較すると、CCSの方がナフテン酸銅より優れた防腐性能を示すと思われる。同じ銅塩でありながらCCSが優れた効力を示したのは、前述のようにキトサンが銅塩を木材に強固に固着し、耐候操作においても銅金属イオンを溶脱しないこと、さらに、キトサン自体の持つ若干の抗菌性が優れた防腐性能を発揮させたのであろう。



Photo. 5-1 Kitosan銅塩処理木材の防腐効力試験状況
(オオウズラタケ)



Photo. 5-2 Kitosan亜鉛塩処理木材の防腐効力試験状況
(オオウズラタケ)

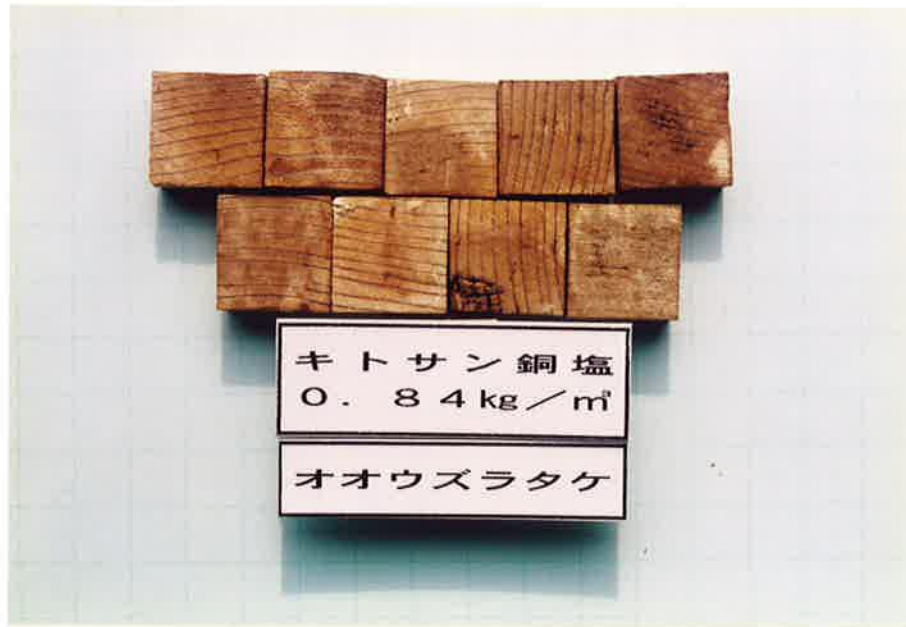


Photo. 5-3 キトサン銅塩処理木材（銅としての平均薬剤
吸収量：0.84kg/m³）の防腐効力試験結果（オオウ
ズラタケ）



Photo. 5-4 CuSO₄·5H₂O処理材（銅としての平均薬剤
吸収量：0.84kg/m³）の防腐効力試験結果（オオ
ウズラタケ）

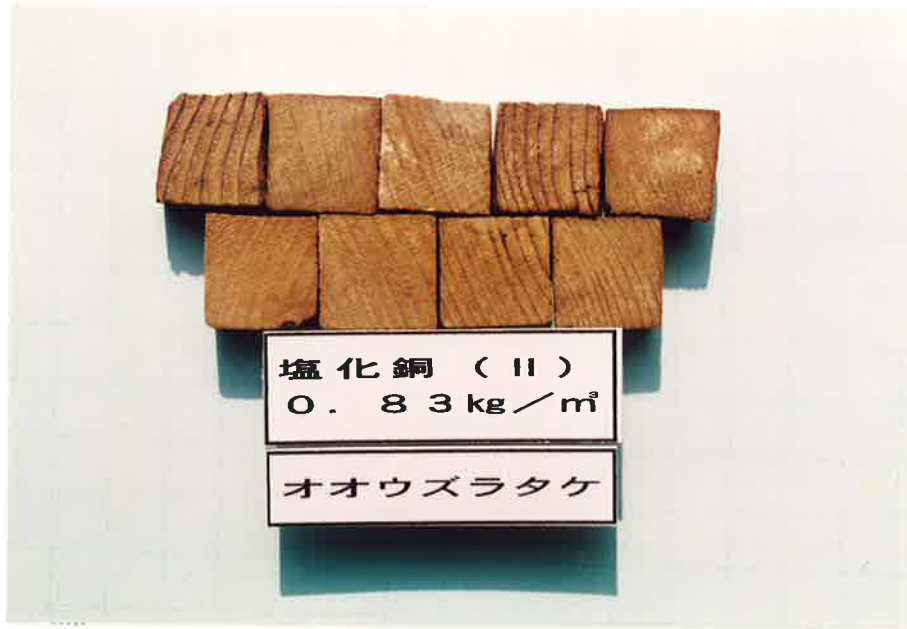


Photo. 5-5 CuCl_2 処理木材（銅としての平均薬剤吸収量： $0.83\text{kg}/\text{m}^3$ ）の防腐効力試験結果（オオウズラタケ）

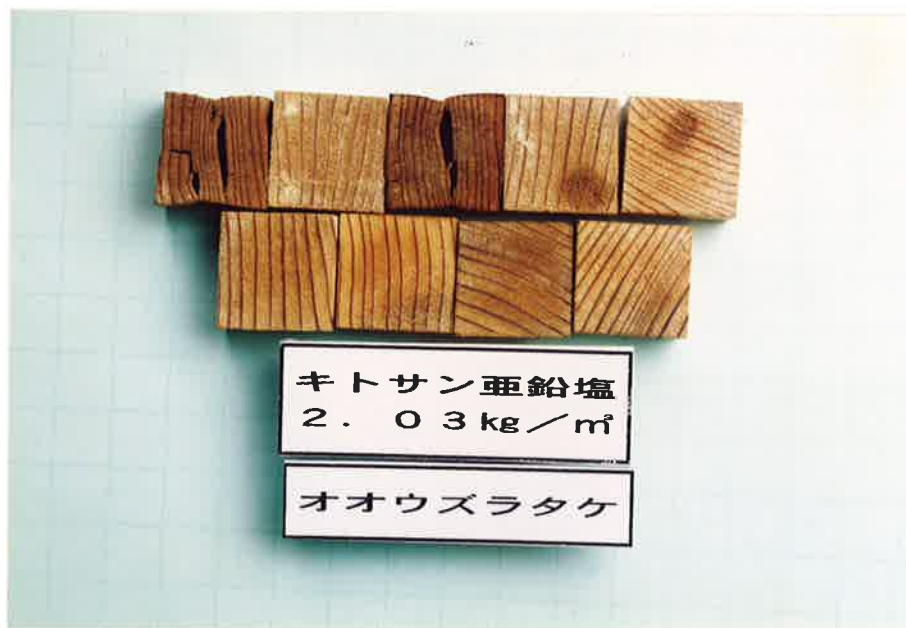


Photo. 5-6 キトサン亜鉛塩処理木材（亜鉛としての平均薬剤吸収量： $2.03\text{kg}/\text{m}^3$ ）の防腐効力試験結果（オオウズラタケ）



Photo. 5-7 ZnCl₂ 処理木材（亜鉛としての平均薬剤吸収量：2.07kg/m³）の防腐効力試験結果（オオウズラタケ）

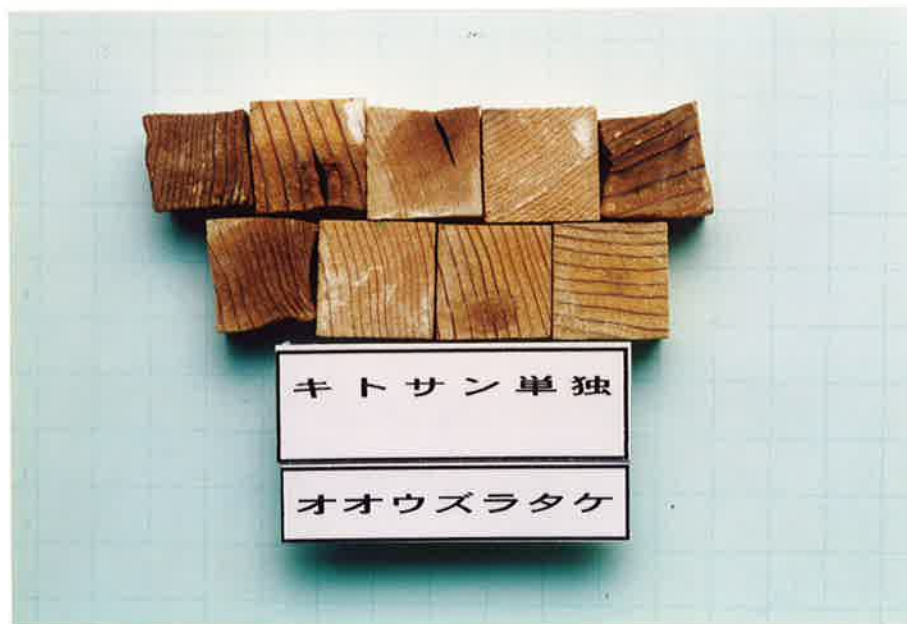


Photo. 5-8 キトサン処理木材（キトサンとしての平均薬剤吸収量：11.56 kg/m³）の防腐効力試験結果（オオウズラタケ）



Photo. 5-9 無処理木材の防腐効力試験結果（オオウズラタケ）



Photo. 5-10 無処理木材の防腐効力試験結果（カワラタケ）

3. 2 鉄腐食性および吸湿性

鉄腐食性および吸湿性試験の結果をTable 5-3、5-4 に示した。CCSでは鉄腐食比1.23、吸湿比1.11、またCZSでは鉄腐食比1.18、吸湿比1.08を示した。いずれもJIS A 9201(1991)に規定される性能基準の鉄腐食比2.0 以下、吸湿比1.2 以下であり、キトサン金属塩は、木材防腐剤として鉄腐食性および吸湿性には問題のないことがわかった。

Table 5-3 キトサン金属塩の鉄腐食性試験結果

供試薬剤	処理区分	平均薬剤 吸収量* (kg/m ³)	平均質量 減少率 (%)	標準偏差	変動係数	鉄腐食比
キトサン銅塩 (CCS)	処理	1.01	1.93	0.05	2.59	1.23
	無処理	—	1.57	0.05	3.18	
キトサン亜鉛塩 (CZS)	処理	1.96	1.78	0.06	3.37	1.18
	無処理		1.51	0.07	4.64	

※平均薬剤吸収量：キトサン銅塩；銅金属として
キトサン亜鉛塩；亜鉛金属として

Table 5-4 キトサン金属塩の吸湿性試験結果

供試薬剤	処理区分	平均薬剤 吸収量* (kg/m ³)	平均 吸湿率 (%)	標準偏差	変動係数	吸湿比
キトサン銅塩 (CCS)	処理	0.96	12.69	1.86	14.80	1.11
	無処理	—	11.43	1.16	10.14	
キトサン亜鉛塩 (CZS)	処理	1.96	12.97	0.73	5.86	1.08
	無処理	—	12.01	0.93	7.78	

※平均薬剤吸収量：キトサン銅塩；銅金属として
キトサン亜鉛塩；亜鉛金属として

4. 要約

キトサン金属塩の防腐効力、鉄腐食性および吸湿性を評価するため、改正された新規格のJIS A 9201 (1991) に準拠して各種性能試験を行った。まず、防腐効力試験においてキトサン銅塩 (CCS) は銅金属として 0.84kg/m^3 以上、また、キトサン亜鉛塩 (CZS) は亜鉛金属として 2.03kg/m^3 以上の平均薬剤吸収量において、いずれも供試試験片の平均質量減少率が3%以下を示し、JIS に規定される防腐性能基準に充分適合することが分った。一方、水溶性金属塩の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CS1)、 CuCl_2 (CS2) あるいは ZnCl_2 (CZ) では、いずれも本試験に供した薬剤吸収量区では性能基準に適合しなかった。キトサン金属塩の優れた防腐効力は、主としてキトサンが防腐剤としての有効成分である銅あるいは亜鉛金属を強固に木材中に固着し、耐候操作においても金属イオンを溶脱させないで木材中に残存させたことによるものと考えられる。さらに、キトサン自体の持つ若干の抗菌性も関係すると考えられる。キトサン金属塩は、オオウズラタケ (TYP) の菌糸が選択的に侵入する放射組織中や軸方向柔細胞中に集中して存在するという、特異的な薬剤浸透性を示すことが古川らの研究でわかっており、今後、薬剤浸透メカニズムの解明により、より少ない薬剤量で効率的

な防腐処理を行うことも可能であると考えられる。CCS はCZS より少ない薬剤吸収量で優れた防腐効力を示した。これは、ナフテン酸金属と同様な結果であり、亜鉛塩は銅塩より防腐効力が劣るためと考えられる。また、キトサン金属塩に限らず、いずれの薬剤でもカワラタケ (COV) に対してはTYP よりも優れた防腐効力を示すことが分った。これは、TYP 等の褐色腐朽菌の生産する有機酸に関係すると思われた。すなわち、有機酸が有効成分の金属と塩を形成し、抗菌活性を低下させるためと考えられる。また、鉄腐食性および吸湿性は、それぞれ鉄腐食比が2.0 以下、吸湿比が1.2 以下を示し、防腐効力試験と同様にJIS の性能基準を満たした。以上の結果より、キトサン金属塩は、木材防腐剤として十分な性能を有するものと考えられた。

第6章 キトサン金属塩の防蟻効力⁸⁾

1. はじめに

保存処理をされた木材の使用環境は、多岐にわたる。日本国内を例にとっても北海道のような寒冷地から、沖縄のような亜熱帯地域にまで至る。したがって、木材保存剤に対して要求される性能もおのずと異なってくる。世界的には使用環境と木材の劣化状況を考慮して、環境区分（一般的にハザードクラスと呼んでいる）を設定している。これは最近国際標準化機構（ISO）により世界共通の規格にしようという動きがある⁹⁾。日本においても1995年の製材の日本農林規格（JAS）の改正により、従来の3区分から5区分にグレードが拡大され、また正式にハザードクラスの考えが導入された。JASによると、最も弱い劣化環境（ K_1 ）は、水による溶脱の影響を全く受けない環境を意味し、これはヒラタキクイムシに代表される乾燥木材害虫対策のための基準である。現在これに該当する薬剤にはほう酸がある。続いてかつてのJASにおける3種（北海道等の寒冷地）、2種（一般環境）、1種（特に劣化を受ける度合の高い地域）の概念をそれぞれ K_2 、 K_3 、 K_4 として盛り込んでいる。これらの環境に使用する薬剤にはCCAを始め、新しく開発された薬剤が該当し、それぞれ使用環境に応じて薬剤吸収量を変えることにより対応している。最も厳しい環境（ K_5 ）には、現在のところCCAとクレオソートしか該当する薬剤はなく、早くこれらに替わる薬剤が開発される必要がある。

ところで、薬剤処理木材の使用環境には K_1 クラスを除き、木材腐朽菌だけでなくシロアリの被害も考慮しなければならない。日本国内にはヤマトシロアリやイエシロアリを始め、亜熱帯地方に限定されて棲息するダイコクシロアリ、カタンシロアリ、タカサゴシロアリ等の乾材シロアリ等数種のシロアリが棲息する⁹⁾。ヤマトシロアリは、北海道の一部を除きほぼ日本全国に分布し、われわれにもっとも関係のあるシロアリである。一方、イエシロアリは、千葉県の九十九里浜以西の太平洋沿岸部、四国、九州に棲息するシロアリで、極めて木材食害能力が高く、その被害の程度も大きいことから、最も問題となるシロ

アリである⁹²⁾。したがって、木材保存剤として実用化するにあたっては、防腐効力とともに防蟻効力も優れたものでなければならない。キトサン金属塩は前章にて報告したとおり、優れた防腐効力を有した⁸⁵⁾ものの、防蟻効力については不明である。

本章では、キトサン金属塩の防蟻性能を検討した結果について報告する。

2. 供試材料および実験方法

2. 1 供試材料

供試材料として、キトサン銅塩〔(CCS) 銅含有率、9.95%〕およびキトサン亜鉛塩〔(CZS) 亜鉛含有率、11.80%〕を使用した。また、比較対照剤として $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および ZnCl_2 を使用した。なお、CCS およびCZSの生成方法は第1章のとおりである。

各試薬剤の目標吸収量は次のとおりとし、薬剤濃度を調整した。なお、供試薬剤の目標注入量は、室内試験用試験片、野外試験用試験杭とも 650 mg/m^3 とした。

CCS および $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ：銅金属として、0.4、0.6、0.8、1.0 および 1.2 kg/m^3 とした。

CZS および ZnCl_2 ：亜鉛金属として、1.6、1.8、2.0、2.2、2.4 kg および 2.6 kg/m^3 とした。

供試木材には、アカマツ (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) 辺材を使用した。

2. 2 試験方法

2. 2. 1 室内防蟻効力試験

キトサン金属塩の室内における防蟻効力試験は、(社)日本木材保存協会規格(JWPAS)第11号(1)の総合試験方法に準拠して行った。まず、供試木材より $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ (木口面) $\times 2 \text{ cm}$ (繊維方向)の試験片を作製し、供試薬剤を目標薬剤吸収量まで減圧注入(-93 kPa で2時間)した後、室内にて4週間以上風乾した。次に、イエシロアリ (*Coptotermes formosanus* Shiraki) の職蟻150

頭および兵蟻15頭を用いて3週間の防蟻効力試験を行った。なお、今回は耐候操作を行った薬剤処理試験片についてのみ防蟻効力試験を行った。ただし、耐候操作方法はJIS A 9201(1991)に準拠して行った。まず薬剤処理試験片をビーカーに入れ、浮かび上がらないようにプラスチック製の網と重しで押さえながら、10倍容量の脱イオン水を投入した。次にマグネチックスターラを用い、25℃に保ちながら420～450回/分で8時間攪拌しながら溶脱操作および60±2℃の循環式乾燥器にて16時間の揮散操作からなる耐候操作を10回繰り返した。

2. 2. 2 野外防蟻効力試験

キトサン金属塩の野外防蟻効力試験は、JWPAS 第12号の野外試験方法に準拠して行った。まず供試木材より3cm×3cm(木口面)×35cm(繊維方向)の試験材を調製し、先端をとがらせ杭状にした。次に、供試薬剤を目標薬剤吸収量まで加圧注入(前排気：-93 kPaで30分間、加圧：1.0 MPaで180分間、後排気：-93 kPaで30分間)し、室内にて4週間以上風乾した後、野外試験に供した。なお、野外試験地は、鹿児島県日置郡金峰町の高橋潟国有林内に設定し、1993年5月に試験を開始した。1年ごとに食害状況を観察し、その結果から高橋ら⁹³⁾の方法を参考にして、次式により蟻害指数を求めた。

蟻害指数 = 平均蟻害度 × 劣化発生率

蟻害度：0；健全、10；微候、30；軽度、

50；中度、100；激甚

劣化発生率 = 被害が発生した試験杭数 / 全試験杭数

3. 結果および考察

3. 1 室内防蟻効力

室内防蟻試験の結果をTable 6-1に示した。また、防蟻効力試験後の試験片の状況をPhoto. 6-1～6-3に示した。

CCSは銅金属としての平均薬剤吸収量0.96kg/m³以下において、平均質量減少率がいずれもJWPAS 第14号の防蟻性能基準値の3%を越えた。しかし、1.18

Table 6-1 キトサン金属塩の室内試験における防蟻効果

供試薬剤	平均薬剤 吸収量* (kg/m ³)	質量減少率 (%)			平均 死虫率 (%)
		平均値	標準偏差	変動係数	
キトサン銅塩 (CCS)	0.58	6.44	2.49	38.7	35.4
	0.74	5.44	1.15	21.1	37.5
	0.96	3.60	0.49	13.6	45.5
	1.18	1.88	0.43	22.9	65.8
硫酸銅 (CuSO ₄ ·5H ₂ O)	0.56	6.89	1.16	16.8	30.4
	0.77	6.07	1.10	18.1	25.8
	0.90	5.40	2.31	42.8	36.5
	1.10	6.53	1.98	30.3	42.5
キトサン 亜鉛塩 (CZS)	1.57	6.18	1.43	23.1	30.6
	1.74	5.16	2.45	47.5	35.2
	1.96	4.81	0.92	19.1	34.5
	2.15	1.69	0.29	17.2	58.5
塩化亜鉛 (ZnCl ₂)	1.57	7.64	2.21	28.9	25.8
	1.76	6.22	1.69	27.2	32.8
	1.94	7.05	1.73	24.5	33.0
	2.17	7.77	2.00	25.7	40.5
キトサン	9.85	15.55	1.06	6.8	10.5
無処理	—	23.09	1.67	7.2	4.2

※平均薬剤吸収量：キトサン銅塩、硫酸銅；銅金属として
キトサン亜鉛塩、塩化亜鉛；亜鉛金属として

kg/m³では平均質量減少率が1.88%となり、充分性能基準に適合した。一方、CuSO₄·5H₂Oではいずれの処理区とも性能基準に適合せず平均薬剤吸収量が1.10 kg/m³においても平均質量減少率が6.53%を示した。平均質量減少率は平均薬剤吸収量に関係なく6~7%となった。しかし無処理試験片の平均質量減少率

が23.09 %であったことから考えると、耐候操作により一部溶脱されずに残った有効成分の効果が現われたものと思われる。第2章の各供試薬剤に対する溶脱試験の結果では、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が10回の耐候操作により約30%が溶脱⁵⁷⁾ することを報告した。また、第5章の防腐効力試験の結果では、防腐効力がかなり低減⁸⁵⁾ することを報告し、この効力の低減が薬剤の溶脱によるものであることを報告した。本章の防蟻試験でも同様な傾向が認められた。これらの結果から、薬剤が十分な防腐、防蟻性能を発揮するためには、薬剤の木材への固着性が高いことが重要であることが分る。

CZS では、亜鉛金属としての平均薬剤吸収量が $1.96\text{kg}/\text{m}^3$ 以下において、平均質量減少率が性能基準の3%を越えた。しかし、 $2.15\text{kg}/\text{m}^3$ では1.69%を示し、性能基準の3%以下となった。一方、 ZnCl_2 では $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 同様、本試験に供した試験区内ではいずれもJWPAS の性能基準に適合せず、平均薬剤吸収量が $2.17\text{kg}/\text{m}^3$ でも平均質量減少率が7.77%を示した。 ZnCl_2 は溶脱試験でも溶脱率が70%以上⁵⁷⁾ を示し、木材への固着性が乏しい化合物であることがわかってきたが、防蟻効力試験でも質量減少率が高く、十分な防蟻効力を示さなかった。

キトサンを単独で処理した試験片の平均質量減少率は15.55 %であった。無処理試験片の平均質量減少率に比べ、若干低い値を示したが、防腐効力試験の際のキトサン単独の腐朽抑制効果⁸⁵⁾ に比べると抑制効果はわずかであり、キトサン単独の防蟻効力はあまり期待できないと考えられた。キトサンにはタンパク質を凝集する作用⁴⁸⁾ があり、シロアリ体内に取り込まれたキトサンが消化酵素を凝集させ、不活性化することでシロアリの栄養吸収能力を低下させ、シロアリを餓死させることができるものと予想した。しかし、本試験からはその効果は確認されなかった。

室内試験における防腐効力試験の結果と防蟻効力試験の結果を比較すると、十分な防腐性能を示すために必要な最低薬剤吸収量が、CCS では銅金属として約 $0.8\text{kg}/\text{m}^3$ 、CZS で亜鉛金属として約 $2.2\text{kg}/\text{m}^3$ あったのに対し、防蟻性能においては、CCS では銅金属として $1.18\text{kg}/\text{m}^3$ 以上、CZS で亜鉛金属として

2. $17\text{kg}/\text{m}^3$ 以上必要であることがわかった。相対的に、腐朽菌に対するよりもイエシロアリに対する効力の方が、若干劣る傾向が確認された。銅金属あるいは亜鉛金属を含有する木材保存剤の防蟻効力について室内試験した報告には、わが国では檜垣ら²⁷⁾ および竹内ら²⁸⁾ によるナフテン酸銅およびナフテン酸亜鉛に関する研究、雪竹ら³¹⁾ による銅、アルキルアンモニウム化合物系木材防腐剤 (ACQ) に関する研究、長野ら⁴³⁾、⁴⁴⁾ による銅、アゾール系木材防腐剤に関する研究等がある。特に檜垣らあるいは竹内らは単一成分すなわちナフテン酸銅あるいはナフテン酸亜鉛のみを主成分とした薬剤について、防蟻効力を試験しているが、ナフテン酸銅では銅金属としての平均薬剤吸収量が $0.5\text{ kg}/\text{m}^3 \sim 1.0\text{ kg}/\text{m}^3$ 、また、ナフテン酸亜鉛では亜鉛金属として $0.5\text{ kg}/\text{m}^3$ 以上で、JWPAS の適合基準を満足すると報告している。これらの報告とキトサン金属塩の防蟻効力試験の結果を比較すると、キトサン金属塩ではナフテン酸金属塩より高い薬剤吸収量が必要であると思われる。特にCZS では同じ亜鉛塩であるナフテン酸亜鉛に比べ、亜鉛金属として4倍以上の平均薬剤吸収量が必要であると思われる。しかしナフテン酸金属ではJWPAS 規格に準拠して耐候操作を行っており、一方、キトサン金属塩は新JIS 規格を採用したことから、耐候操作方法の違いが薬剤の耐溶脱性に影響し、防蟻効力を左右したとも思われる。JWPAS 規格では耐候操作方法について、静水30秒間浸漬した後 $26 \pm 2^\circ\text{C}$ で4時間の湿潤操作、 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ で20時間の揮散操作を10回繰り返すと規定している。一方、新JIS 規格ではJWPAS 規格のような比較的ゆるやかな湿潤操作の代わりに8時間の溶脱操作を行い、揮散操作も $60 \pm 2^\circ\text{C}$ と 20°C も高い温度で行うことを規定しており、JWPAS 規格に比較してかなり苛酷な条件になっている。このように条件がかなり違うことから、同一条件で試験された結果からキトサン金属塩とナフテン酸金属との効力の差を比較しなければならない。新JIS 規格とJWPAS 規格との耐候操作の違いによる防蟻試験結果の比較を行った報告はないが、防腐効力については比較的溶脱操作がゆるやかであった従来のJIS A 9302 (1976)と改正後のJIS A 9201 (1991)により、ナフテン酸銅について比較試験した結果が角田らにより報告³⁷⁾ されている。本報告によるとJIS A 9302 (1976)

に準拠して耐候操作を行い、防腐効力試験を行った結果、銅金属としての平均薬剤吸収量が 1.0 kg/m^3 において、オオウズラタケ [*Tyromyces palustris* (Berk. et Curt.) Murr.] による平均質量減少率が0.4 %を示し、また、カワラタケ [*Coriolus versicolor* (L. ex Fr.) Qué1] による平均質量減少率が0.1 %を示した。一方、JIS A 9201(1991)では銅金属としての平均薬剤吸収量が 1.0 kg/m^3 において、オオウズラタケでは11.9%、カワラタケでは 1.0 kg/m^3 および 2.1 kg/m^3 でそれぞれ1.5 %、2.6 %を示した。両試験結果の比較より、耐候操作の違いが防腐効力に大きく影響することがわかる。防蟻効力にも耐候操作の程度の違いが影響するものと考えられる。したがって、ナフテン酸金属についても同一条件により耐候操作を行った上で、防蟻効力を比較しなければならない。

防蟻効力試験終了後におけるシロアリの死虫率は、CCS およびCZS では30~60%、また $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および ZnCl_2 では30~40%といずれの薬剤とも死虫率が100 %を示さなかった。その理由としてこれらがいずれも食毒性の薬剤であり、比較的初期の段階で、薬剤処理試験片を食べ死亡したシロアリに対し、他の健全なシロアリが異常を感じ、食害活動を停止した結果、質量減少率とともに死亡率も低くなったと考えられる。



Photo. 6-1 キトサン金属塩の室内防蟻効力試験方法



Photo. 6-2 キトサン銅塩処理木材の室内防蟻効力試験結果 (銅金属として $1.18\text{kg}/\text{m}^3$)



Photo. 6-3 キトサン亜鉛塩処理木材の室内防蟻効力試験
結果 (亜鉛金属として $2.15\text{kg}/\text{m}^3$)



Photo. 6-4 無処理木材の室内防蟻効力試験結果

3. 2 野外防蟻効力

野外防蟻試験の結果をTable 6-2 に示した。また、野外試験の実施状況は、Photo. 6-5、6-6、野外試験結果の一部はPhoto. 6-7~6-11 に示した。本試験の結果は、一般にJWPAS で定める食害の有無による評価ではなく、高橋らの提案する指数法^{9,3)} により評価し、被害の程度をより明確に表示した。

CCS ではいずれの処理区においても、2年間全くイエシロアリによる食害が確認されず、平均薬剤吸収量が銅金属として $0.47\text{kg}/\text{m}^3$ という低い値でも十分な防蟻性能を示した。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ では、1年目より低い薬剤吸収量区ですでにイエシロアリによる軽微な食害が確認され、平均薬剤吸収量 $0.43\text{kg}/\text{m}^3$ および $1.01\text{kg}/\text{m}^3$ 区で2年目における蟻害指数が10.0を示し、すべての試験杭に徴候（部分的に食痕あり）程度の食害が認められた。 $1.18\text{kg}/\text{m}^3$ 区では最も高い薬剤吸収量を有するにもかかわらず、蟻害指数が18.0を示し、5本中2本の試験杭に軽度（部分的に明確な食害あり）の被害が確認された。しかし、 $0.84\text{kg}/\text{m}^3$ 区では逆に蟻害指数が1.6 と小さかった。この試験区では無処理試験杭へのイエシロアリの接近が遅く、また無処理試験杭の食害度も小さかったことからシロアリのコロニーの活性が弱かったためと思われる。したがって、さらに試験を継続した上で効力を判断する必要がある。

一方、CZS では平均薬剤吸収量が亜鉛金属として $1.66\text{kg}/\text{m}^3$ 区で2年目に蟻害指数が6.4 を示し、若干の食害が確認された。しかし $1.93\text{kg}/\text{m}^3$ 以上ではほとんど食害がなかった。 ZnCl_2 では、 $1.77\text{kg}/\text{m}^3$ 区および $1.99\text{kg}/\text{m}^3$ 区で軽度（蟻害度30）の被害を含む蟻害指数9.6、また、 $2.66\text{kg}/\text{m}^3$ 区で蟻害指数10.0をそれぞれ示した。 ZnCl_2 においても $2.66\text{kg}/\text{m}^3$ 区に比べ、 $2.10\text{kg}/\text{m}^3$ 区および $2.41\text{kg}/\text{m}^3$ 区の蟻害指数が小さくなった。これも、シロアリのコロニーの活性が弱かったことが原因である。一般に野外試験では実際に試験を実施し、一定の期間を経過して初めて試験地におけるシロアリの活性度が判定できる。したがって、供試薬剤の効力評価をする際、薬剤処理試験杭の周囲に設置した無処理試験杭の食害度を含め、総合的に判断しなければならない。本試験におい

Table 6-2 キトサン金属塩の野外試験における防蟻効果

供試薬剤	平均薬剤 吸収量 ^{a)} (kg/m ³)	蟻害指数		備 考 (無処理試験杭の食害状 況等)
		1年目	2年目	
キトサン 銅塩 (CCS)	0.47	0	0	試験開始3ヶ月以内に 無処理試験杭が食害を受 け、1年目には蟻害度が 100を示した。
	0.67	0 ^{b)}	0 ^{b)}	
	0.88	0	0	
	1.05	0	0	
	1.18	0	0	
硫酸銅 (CuSO ₄ ·5H ₂ O)	0.43	6.4	10.0	0.84kg/m ³ 区は2年目 においても無処理試験杭 の蟻害指数が50以下であ った。他の処理区はCCS と同様であった。
	0.64	6.0	6.0 ^{b)}	
	0.84	0.4	1.6	
	1.01	1.6	10.0	
	1.18	1.6	18.0 ^{c)}	
キトサン 亜鉛塩 (CZS)	1.66	1.6	6.4	無処理試験杭の食害状 況は、CCSと同様であっ た。
	1.93	0	1.6	
	2.03	0.4	1.6	
	2.22	0	0	
塩化亜鉛 (ZnCl ₂)	1.77	9.6 ^{c)}	9.6 ^{c)}	1.99、2.41kg/m ³ 区は 2年目においても無処理 試験杭の蟻害指数が50以 下であった。他の処理区 はCCSと同様であった。
	1.99	1.6	9.6 ^{c)}	
	2.10	0.4	1.6	
	2.41	1.6	3.6	
	2.66	0	10.0	
キトサン	9.51	44.9 ^{c)}	66.0 ^{c)}	無処理杭の食害状況は CCSと同様であった。

a) 平均薬剤吸収量：キトサン銅塩、硫酸銅；銅金属として

キトサン亜鉛塩、塩化亜鉛；亜鉛金属として

b) 5本中1部の試験杭が試験中に行方不明となった。

c) 蟻害度30以上の試験杭が存在した。

ては、CCS 試験区、CZS 試験区ともにシロアリの活性が高く、無処理試験杭が試験開始3ヶ月以内にすでにシロアリの食害を受け、1年目には蟻害指数100を示した。キトサン単独処理区においては、1年目には蟻害指数44.0、2年目には66.0を示し、キトサン自体にはほとんど防蟻効力のないことが分った。これは室内試験の結果とも一致した。蟻害指数をもとに薬剤の効力を評価する場合、具体的な評価基準はまだ確立されていないが、中村³⁸⁾は、蟻害指数が10以下であることを必須条件とすることを提唱している。一方、これに加えて蟻害度30(軽度の食害)以上は、明確な蟻害であり全試験杭中に1本でもこれが存在した場合は、その処理区は防蟻効力がないと判断できることからこれらの判断基準を基に、キトサン金属塩の適性薬剤吸収量を決定するなら、CCSは銅金属としての平均薬剤吸収量 $0.47\text{kg}/\text{m}^3$ 以上、またCZSは亜鉛金属としての平均薬剤吸収量 $1.66\text{kg}/\text{m}^3$ 以上となる。野外においてナフテン酸銅あるいはナフテン酸亜鉛について試験した結果、檜垣らはナフテン酸銅について銅金属としての平均薬剤吸収量 $0.16\text{kg}/\text{m}^3$ 以上において1年間²⁷⁾、竹内らはナフテン酸亜鉛について亜鉛金属として $0.42\text{kg}/\text{m}^3$ 以上、またナフテン酸銅について銅金属として $0.43\text{kg}/\text{m}^3$ 以上で2年間²⁸⁾それぞれ優れた防蟻効力を示したことを報告している。キトサン金属塩とナフテン酸金属の野外試験の結果と比較すると、CCSは銅金属としての薬剤吸収量がナフテン酸銅の約2倍量、CZSはナフテン酸亜鉛の約4倍量を必要とすることがわかった。しかしJIS A 9108(1992)ではナフテン酸金属の必要薬剤吸収量を、ナフテン酸銅では銅金属としての薬剤吸収量 $1.0\text{kg}/\text{m}^3$ 以上、またナフテン酸亜鉛では亜鉛金属として $2.0\text{kg}/\text{m}^3$ 以上と規定している。キトサン金属塩の必要薬剤吸収量はほぼこの値と一致した。JIS規格は5年程度の野外試験の結果をもとに規定されており、今後キトサン金属塩についてもさらに野外試験を継続し、ナフテン酸金属との防蟻効力の比較を行いたい。



Photo. 6-5 キトサン金属塩の野外試験状況（鹿児島県日置郡金峰町の高橋潟国有林内）



Photo. 6-6 キトサン金属塩の野外試験状況（中央：薬剤処理試験杭、周囲5本：無処理試験杭）



Photo. 6-7 キトサン銅塩処理木材の野外防蟻効力試験結果（2年目）〔左側：処理試験杭（銅金属として0.47kg/m³）、右側：無処理試験杭〕



Photo. 6-8 CuSO₄·5H₂O処理木材の野外防蟻効力試験結果（2年目）〔左側：処理試験杭（銅金属として1.18 kg/m³）、右側：無処理試験杭〕



Photo. 6-9 キトサン亜鉛塩処理木材の野外防蟻効力試験結果（2年目）〔左側：処理試験杭（亜鉛金属として $2.22\text{kg}/\text{m}^3$ ）、右側：無処理試験杭〕



Photo. 6-10 ZnCl_2 処理木材の野外防蟻効力試験結果（2年目）〔左側：処理試験杭（亜鉛金属として $2.66\text{kg}/\text{m}^3$ ）、右側：無処理試験杭〕



Photo. 6-11 キトサン処理木材の野外防蟻効力試験結果（2年目）〔左側：処理試験体（キトサンとして9.51 kg/m³）、右側：無処理試験体〕

4. 要約

JWPAS の試験方法に準拠して、室内および野外においてキトサン金属塩の防蟻効力試験を実施した。室内防蟻効力試験の結果、キトサン銅塩（CCS）は平均薬剤吸収量が銅金属として1.18kg/m³以上、またキトサン亜鉛塩（CZS）は平均薬剤吸収量が亜鉛金属として2.15kg/m³以上においてJWPAS の性能基準に適合した。相対的に防腐効力試験に比べ、十分な効力を示すために必要な薬剤吸収量が多いことが分り、腐朽菌に対するよりもイエシロアリに対する効力の方が若干劣る傾向が確認された。一方シロアリの死虫率は、CCS、CZSともに30～60%といずれも100%を示さなかった。これはCCS、CZSが食毒性の薬剤であり、比較的初期の段階に薬剤処理試験片を食べ死亡したシロアリの状態に異常を感じた他の健全なシロアリが食害活動を停止し、生き残ったためと考え

られる。

野外防蟻効力試験の結果、CCS は平均薬剤吸収量が銅金属として $0.47\text{kg}/\text{m}^3$ 以上、CZS は平均薬剤吸収量が亜鉛金属として $1.66\text{kg}/\text{m}^3$ 以上において2年間イエシロアリによる食害がなく、JWPAS の性能基準に適合した。室内試験に比べ、野外試験では少ない薬剤吸収量で十分な防蟻効力を示した。さらに野外試験を継続しキトサン金属塩の実用性を検討したい。

第7章 キトサン金属塩の木材防カビ効力⁹⁴⁾

1. はじめに

木材の生物劣化には、腐朽害あるいは蟻害のように木材自体の物理的性能を著しく低下させることはほとんどないが、各種カビ類による劣化がある。木材保存剤はそのほとんどが水溶性あるいは水分散型であり、いくら優れた防腐性能を有していても、防カビ性能を欠く場合には、処理後の乾燥過程や使用の間に木材表面にカビの発生による変色を起こし、処理木材の品質、特に外観的価値を損なう恐れがある。しかし、現在用いられている木材防腐剤の防カビ効力については、ほとんど検討されておらず、乳化型のナフテン酸銅とナフテン酸亜鉛および8-オキシキノリン銅が、かなりの高濃度でも十分な防カビ効力を示さないこと^{95, 96)} 以外は不明な点が多い。キトサンを木材保存剤として用いる場合もこの防カビ性能を検討しておく必要がある。キトサンの防カビ性について、抗菌スペクトルが比較的狭く、細菌類に対しては比較的高い成長抑制効果を示すが、糸状菌に対しては成長抑制効果が低いこと、キトサン単独では木材防カビ効果に乏しいことがすでに報告されている^{97~99)}。しかし、キトサンに金属を加えた場合の木材防カビ効力は不明である。そこで本研究は、キトサン銅塩あるいはキトサン亜鉛塩の防カビ効力について調べた。

2. 供試材料および試験方法

2. 1 供試材料

供試薬剤には、キトサン銅塩 [(CCS) 銅含有率、9.95%] およびキトサン亜鉛塩 [(CZS) 亜鉛含有率、11.80%] を使用した。なお、CCS およびCZSの生成方法は第1章のとおりである。また、キトサン単独処理の場合も検討した。

供試木材にはブナ (*Fagus crenata* Bl.) 辺材を使用し、0.3 cm × 2 cm (木口面) × 5 cm (繊維方向) の試験片を作製した。次に馬鈴薯グルコース (PG) 液体培地に3分間浸漬し、60 ± 2 °Cの循環式乾燥器にて充分乾燥し、試験に供

した。なお、PG培地処理供試試験片は、試験まで0℃以下に調整した冷蔵庫内に保管した。

供試菌としては、次の計6種を用いた。

Aspergillus niger van Tieghem IF0 6341

Penicillium funiculosum Thom IF0 6345

Rhizopus oryzae Went & Prinsen-Geerligs IF0 31005

Aureobasidium pullulans (de Bary) Arnaud IF0 6353

Gliocladium virens Miller, Giddens & Fosteb IF0 6355

Chaetomium globosum Kunze ex Fries IF0 6347

2. 2 試験片の調製

供試試験片をあらかじめ60℃で48時間乾燥し重量を測定した後、所定の濃度に調整した各供試薬剤を-93kPaで3時間減圧注入した。注入後常圧に戻し、薬剤に浸漬した状態で3時間放置し充分薬剤を浸透させた。注入後試験片を取り出し表面に付着した薬剤を軽く拭き取り質量を測定した。注入処理前と後の供試試験片の質量および供試薬剤の濃度から、供試薬剤の注入量と吸収量を求めた。注入処理した供試試験片は、3週間以上室内にて乾燥させた後、JIS A 9201(1991)に準拠して耐候操作を行った。

2. 3 防カビ効力試験

キトサン金属塩の防カビ効力試験は(社)日本木材保存協会規格(JWPAS)第2号に準拠して行った。ただし、1ペトリ皿当たりの供試試験片数は1個とし、各供試薬剤、供試菌当たりの供試試験片数をそれぞれ5個とした。

結果はTable 7-1に従って各菌ごとに評価し、平均評価値とその合計を求めた。

次に供試試験片の平均評価値合計と無処理試験片の平均評価値合計より次式により被害値を求め、キトサン金属塩の防カビ効力を評価した。

$$D(\%) = (S_1 / S_0) \times 100$$

D : 被害値

S₀ : 無処理試験片の平均評価値合計

S₁ : 処理試験材片平均評価値合計

Table 7-1 菌体の発育状況

評価値	菌体の発育状況
0	試験片にカビの発育が全く認められない
1	試験片の側面にのみカビの発生が認められる
2	試験片の上面の面積の1/3以下にカビの発育が認められる
3	試験片の上面の面積の1/3以上にカビの発育が認められる

3. 結果および考察

各供試薬剤の平均薬剤吸収量および防カビ試験の結果は、Table 7-2～7-4に示したとおりである。また、防カビ試験の状況はPhoto. 7-1～7-12に示した。供試試験片の平均薬剤吸収量は、CCS では銅金属として0.69kg/m³、0.85kg/m³、CZS では1.38kg/m³、1.61kg/m³、またキトサン単独では5.01kg/m³、9.16kg/m³となった。

CCS では各処理区とも、*Asp. niger* および *Aur. pullulans* に対しては優れた防カビ効力が発揮された。また、*Cha. globosum* に対しては0.69kg/m³の処理区において、若干のカビ発生が認められただけで、優れた防カビ効果を示した。一方 *Gli. virens* に対しても0.65kg/m³ではやや防カビ効力が低かったものの、0.85kg/m³では比較的高い防カビ効力を示した。*Pen. funiculosum*、*Rhi. oryzae* に対しては、効果が全く認められなかった。

CZS においても *Gli. virens* や *Cha. globosum* に対して、CCS よりも効果が低いものの、全体としてはCCS とほぼ同様な傾向を示した。

キトサンの単独処理においては、薬剤吸収量に関係なく、CCS およびCZS と

Table 7-2 キトサン銅塩の木材防カビ効力試験結果

平均薬剤 吸収量 ^{a)} kg/m ³	菌類ごとの平均評価値						S ^{b)}	D ^{c)}
	A ₁ ^{d)}	A ₂ ^{e)}	A ₃ ^{f)}	A ₄ ^{g)}	A ₅ ^{h)}	A ₆ ⁱ⁾		
0.65	0.0	3.0	3.0	0.0	1.6	0.4	8.0	44.4
0.85	0.0	2.6	3.0	0.0	1.2	0.0	6.6	36.7
無処理	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	18.0	-

a) 銅金属として

b) 平均評価値の合計

c) 被害値

d) *Aspergillus niger* van Tieghem IFO 6341e) *Penicillium funiculosum* Thom IFO 6345f) *Rhizopus oryzae* Went & Prinsen-Geerligs IFO 31005g) *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud IFO 6353h) *Gliocladium virens* Miller, Giddens & Fosteb IFO 6355i) *Chaetomium globosum* Kunze ex Fries IFO 6347

Table 7-3 キトサン亜鉛塩の木材防カビ効力試験結果

平均薬剤 吸収量 ^{a)} kg/m ³	菌類ごとの平均評価値						S ^{b)}	D ^{c)}
	A ₁ ^{d)}	A ₂ ^{e)}	A ₃ ^{f)}	A ₄ ^{g)}	A ₅ ^{h)}	A ₆ ⁱ⁾		
1.38	0.0	3.0	3.0	0.0	2.0	0.8	8.8	48.8
1.61	0.0	2.8	3.0	0.0	1.0	0.6	7.4	41.1
無処理	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	18.0	-

a) 亜鉛金属として

b) ~ i) Table 7-2 参照

Table 7-4 キトサンの木材防カビ効力試験結果

平均薬剤 吸収量 ^{a)} kg/m ³	菌類ごとの平均評価値						S ^{b)}	D ^{c)}
	A ₁ ^{d)}	A ₂ ^{e)}	A ₃ ^{f)}	A ₄ ^{g)}	A ₅ ^{h)}	A ₆ ⁱ⁾		
5.01	0.0	2.8	3.0	0.0	3.0	3.0	11.8	65.6
9.16	0.0	2.4	3.0	0.0	2.6	3.0	11.0	61.1
無処理	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	18.0	-

a) キトサンとして

b) ~ i) Table 7-2 参照

同様、*Asp. niger* や *Aur. pullulans* に対して高い効果を発揮したが、他の菌に対しては全く効力が認められなかった。

CCS、CZS およびキトサン単独処理における試験の結果を比較すると、いずれも *Asp. niger* および *Aur. pullulans* に対しては高い防カビ効力を示し、これら2種の菌に対する防カビ効力はキトサン自体によるものと思われた。しかし、*Pen. funiculosus* および *Rhi. oryzae* に対しては、キトサン金属塩は全く防カビ効果がなかった。*Cha. globosum* に対してはキトサン単独では、全く防カビ効果は認められなかったが、CCS および CZS では高い防カビ効果認められ、銅あるいは亜鉛金属添加の効果がかなり現われた。*Gli. virens* に対しては、薬剤吸収量の多い場合のみ、*Cha. globosum* と同様にキトサン金属塩に優れた防カビ効果が認められた。ところでこの種の試験では、特定の菌だけに効果をもたない場合でも被害値が低く出る傾向が大きく、防カビ効果が高いと誤って判断されがちであることから、全ての菌に対して平均評価値が1.0 ~ 1.5 を超さないことが中村によって提案されている⁹⁵⁾。キトサン金属塩はいずれの処理区とも *Pen. funiculosus* および *Rhi. oryzae* で平均評価値が2.6 ~ 3.0 となり、本試験の結果からは、キトサン金属塩は実用的な防カビ効果はないと判断できる。



Photo. 7-1 キトサン銅塩の*Aspergillus niger*に対する防カビ効力試験状況（銅金属としての平均薬剤吸収量、 $0.85\text{kg}/\text{m}^3$ ）



Photo. 7-2 キトサン銅塩の*Penicillium funiculosum*に対する防カビ効力試験状況（銅金属としての平均薬剤吸収量、 $0.85\text{kg}/\text{m}^3$ ）



Photo. 7-3 キトサン銅塩の*Rhizopus oryzae* に対する防カビ効力試験状況（銅金属としての平均薬剤吸収量、 $0.85\text{kg}/\text{m}^3$ ）

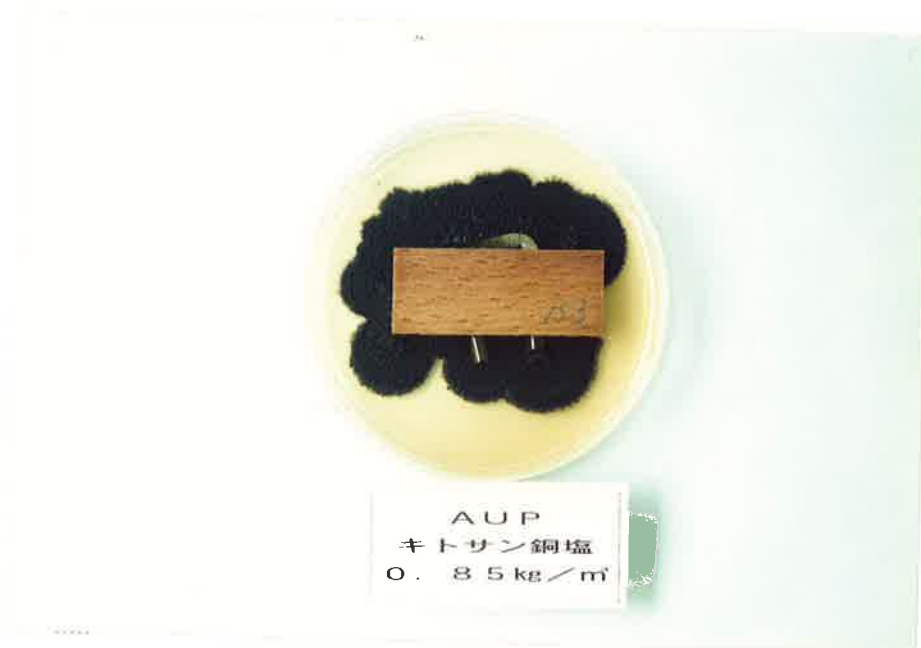


Photo. 7-4 キトサン銅塩の*Aureobasidium pullulans* に対する防カビ効力試験状況（銅金属としての平均薬剤吸収量、 $0.85\text{kg}/\text{m}^3$ ）



Photo. 7-5 キトサン銅塩の*Gliocladium virens* に対する防カビ効力試験状況（銅金属としての平均薬剤吸収量、 $0.85\text{kg}/\text{m}^3$ ）



Photo. 7-6 キトサン銅塩の*Chaetomium globosum* に対する防カビ効力試験状況（銅金属としての平均薬剤吸収量、 $0.85\text{kg}/\text{m}^3$ ）

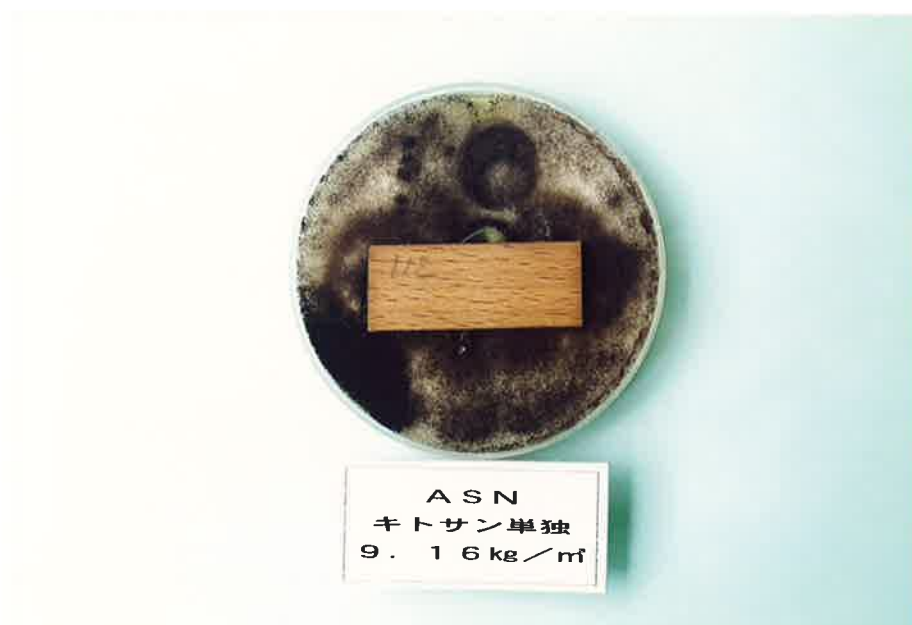


Photo. 7-7 キトサンの*Aspergillus niger*に対する防カビ効力試験状況（キトサンとしての平均薬剤吸量、 $9.16\text{kg}/\text{m}^3$ ）



Photo. 7-8 キトサンの*Penicillium funiculosum*に対する防カビ効力試験状況（キトサンとしての平均薬剤吸量、 $9.16\text{kg}/\text{m}^3$ ）



Photo. 7-9 キトサンの*Rhizopus oryzae*に対する防カビ効力試験状況 (キトサンとしての平均薬剤吸収量、 $9.16\text{kg}/\text{m}^3$)



Photo. 7-10 キトサンの*Aureobasidium pullulans*に対する防カビ効力試験状況 (銅金属としての平均薬剤吸収量、 $9.16\text{kg}/\text{m}^3$)



Photo. 7-11 キトサンの*Gliocladium virens* に対する防カビ効力試験状況 (キトサンとしての平均薬剤吸収量、 $9.16\text{kg}/\text{m}^3$)



Photo. 7-12 キトサンの*Chaetomium globosum* に対する防カビ効力試験状況 (キトサンとしての平均薬剤吸収量、 $9.16\text{kg}/\text{m}^3$)

本試験では、JWPAS に規定される供試菌以外に *Cha. globosum* についても防カビ効力を検討した。*Cha. globosum* は代表的な軟腐朽菌で、木材腐朽菌に次いで重要な害菌であり、木材を腐朽させる能力が比較的高い⁸⁾。キトサン単独では十分な防カビ効果が期待できなかったものの、金属塩にすることにより優れた防カビ効力が確認されたことは実用上有利である。

木材においては単一種のカビのみが発生することはまれで、たいていは数種の菌が複雑な遷移を繰り返し発生する^{100, 101)}。JWPAS に規定する供試菌は、いずれもその代表的なものであり、木材表面には必ず棲息しており、条件さえ整えばいつでも発生する危険性をもっている。したがって、ある種のカビの発生だけを抑制したとしても、すぐに別の薬剤に対して耐性のあるカビが発生する。そのため、防カビ剤としてはできるだけ広い抗菌スペクトルをもつことが必要である。その点から判断して、キトサン金属塩は、木材に関係するカビ類に対しての抗菌スペクトルは狭いと考えられる。

4. 要約

キトサン金属塩で注入処理した木材の防カビ効力を評価するため、JWPAS 第2号に準拠して防カビ試験を実施した。

その結果、CCS は、*Asp. niger*、*Aur. pullulans* および *Cha. globosum* に対し、優れた防カビ効力を示した。しかし、*Pen. funiculosum* および *Rhi. oryzae* に対しては全く防カビ効力は認められなかった。*Gli. virens* に対しては、銅金属としての平均薬剤吸収量 0.85 kg/m^3 において、比較的優れた防カビ効力を示した。また、CZS においても CCS とほぼ同等の防カビ効力を示した。キトサンは、*Asp. niger* および *Aur. pullulans* に対しては優れた防カビ効力を示したが、他の菌に対しては全く防カビ効力を示さなかった。キトサン金属塩とキトサンの防カビ効力を比較すると、特に、*Cha. globosum* に対しては金属塩にすることによる防カビ効力が改善されることがわかった。一方、*Asp. niger* および *Aur. pullulans* に対してはキトサン自体の防カビ効力によるところが大きいと判断された。

以上の結果から、キトサン金属塩の防カビ効力は不十分と判断され、今後供試試験片の薬剤吸収量をさらに増大させることによる防カビ効力の向上を確認したい。

総 括

CCA（クロム、銅、ひ素系木材防腐剤）は木材防腐剤として、現在わが国において最も汎用されている薬剤である。CCAは木材中での定着性に極めて優れた薬剤であり、処理後の溶脱もほとんどないことから安全な薬剤として使用されてきた。効力面では、長期間の持続性が確認されており、また、経済コストも低いことから有用な薬剤である。ところが、CCA中には有害なクロムやひ素化合物が含まれており、その取り扱いについては毒性面で常に問題となってきた。さらに、いったん木材中に固着したクロムやひ素化合物も、CCA処理木材の廃棄に際して燃焼させると、再び水溶性となって溶脱し、環境汚染を引き起こす原因となる。近年環境基準が厳しくなり、廃棄、取り扱いおよび製造上に種々規制を受け始めてきた。そこで、CCAに替わりより環境汚染の少ない木材保存剤を開発するための研究がさかんになり、すでに数種類の薬剤が市販されている。しかし、これらの市販薬剤は耐溶脱性が低いとか、製剤化が困難であるとか木材への固着方法が難しい等の問題をかかえており、まだ検討の余地が残っている。したがってより環境汚染が少なく、そして効力が優れ、しかも木材固着性が高く、製剤化、作業性の容易な全く新しいタイプの木材保存剤の開発が熱望されている。

本研究の主題は、低毒性で、しかも木材固着性、防腐効力、長期にわたる効力持続性に優れた木材保存剤を開発することにある。そして、この目的に適合する薬剤としてキトサン金属塩に着目した。キトサン金属塩は金属元素の選択次第で高い防腐効力と安全性が期待でき、しかもキトサン自体のポリカチオン性を利用することにより木材の固着性も期待できる。

本研究では、まずキトサン金属塩を実際に生成する場合の最適生成条件を決定することから始め、生成されたキトサン金属塩について、その木材固着性、木材浸透性、実大材への浸透性、木材防腐効力、防蟻効力および木材防カビ効力について検討した。その概要は以下のとおりである。

1. キトサン金属塩の最適生成条件⁵⁷⁾

キトサン金属塩の生成方法は、いかに経済的であるかに重点を置いて検討されなければならない。すなわち、キトサンと各水溶性金属塩の両者がむだなく反応し、かつできるだけ短い時間で目的とするキトサン金属塩が生成されるための反応条件を決定する必要がある。また、生成されたキトサン金属塩中に含有する金属成分濃度が高いほど薬剤として有効である。そこで初めに、キトサンと各水溶性金属塩との最適配合比率を決定するため、キトサン：水溶性金属塩の比率が1：0.10、0.25、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50、1.75および2.00になるよう配合し、45～50℃で2時間反応させた。次に、反応時間とキトサン金属塩の生成量の関係を検討するため、キトサン：水溶性金属塩の配合比率は1：1に固定し、反応時間だけを1、2、4および8時間と変化させ、キトサン金属塩の生成を試みた。なお、反応温度は45～50℃とした。各試験の結果、キトサンと水溶性金属塩を1：1に配合し、また、反応時間を2時間とした場合に、最も効率よく、しかも短時間でキトサン金属塩が生成できることが分った。これをキトサン金属塩の最適生成条件とした。なお、その時の反応温度は45～50℃とした。

2. キトサン金属塩の木材固着性⁵⁶⁾

CCAの木材固着メカニズムは、もともと水溶性化合物の混合剤が木材構成成分により還元作用を受け、各構成成分が化学反応を起こして水不溶性の塩を形成することによるものであると言われている。一方キトサン金属塩の場合は、キトサンの骨格構造内にあるアミノ基のカチオン性を利用し、アニオン性の木材に電氣的に結合させようとするものである。また、このアミノ基は金属成分と錯塩を形成させる性質も有し、結果的には、金属成分を木材に強固に固着させる。

キトサン金属塩の木材固着性は、JIS A 9201 (1991) に準拠して試験した。本JIS法は1991年に改正され、従来のJIS法に比較し耐候操作条件がかなり厳しくなり（従来法：1時間の流水溶脱→23時間の揮散操作、改正法：8時間の攪拌溶脱→16時間の揮散操作）、木材保存剤としてはかなり高い耐溶脱性を要

求される。キトサン金属塩の木材固着性は、耐候操作による処理木材からの有効成分（キトサン銅塩では銅金属、キトサン亜鉛塩では亜鉛金属）の溶脱量を原子吸光分析により測定し、溶脱率を求めることにより判断した。耐候操作後の各供試薬剤の処理試験片からの溶脱は、キトサン銅塩では全く起こらなかったが、比較に使用した $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ あるいは CuCl_2 では24~35%が溶脱し、一方キトサン亜鉛では2~4%であったのに対し、同様に ZnCl_2 では65~76%と大半が溶脱することが分った。本試験の結果より、キトサン金属塩の高い木材固着性が確認された。しかしまだそのメカニズムについては未確認であり、今後の課題としたい。

3. キトサン金属塩の木材浸透性^{7,4)}

キトサン金属塩は水溶性の薬剤に分類されるが、高分子量のキトサンを使用していることから、木材細胞間の通導口である壁孔を容易に通過できるかに不安がある。そこでJIS K 1570（附属書1）に準拠して、キトサン金属塩の木材浸透性を調べた。本試験は、木口1面を残し他の5面をエポキシ樹脂でシールしたスギ直方体試験片に薬剤を減圧注入し、開放木口面からの距離と薬剤吸収量の関係を求め薬剤の浸透性を評価する方法で、開放木口面から2 cm部分に含有する薬剤吸収量を100とした場合、8 cm部分の薬剤吸収量が50以上であることを規定している。キトサン金属塩、CCA 3号ともに、開放木口面からの浸透距離が長くなるにしたがって薬剤の平均吸収量は徐々に減少し、開放木口面から2 cmの部分における有効成分の平均薬剤吸収量に対する、8 cmの部分の平均薬剤吸収量はキトサン銅塩では約57、キトサン亜鉛塩では約55となった。またCCA 3号では、総酸化物として約59となった。この結果から、キトサン金属塩はJISの性能基準に適合するだけでなく、CCA 3号とほぼ同等の浸透性を示すことが分った。高分子量のキトサン金属塩が、どのようなメカニズムにより木材中に浸透したかについての解明は、まだ今後の検討課題である。

4. キトサン金属塩の実大材木材への浸透性^{8,2)}

JIS K 1570（附属書1）に定められた木材保存剤の浸透性試験方法は、薬剤の木材注入性を簡易的に判定する方法として規定された。しかし、本試験法はま

だ規定されたばかりであり、実大材を使用した浸透性試験の結果との間の相関性についてはまだ未検討である。そこでキトサン金属塩についても、JIS に規定された試験だけに留まらず、できるだけ現実に近い条件で注入試験を行い、薬剤の浸透性を確認することにした。供試樹種には薬剤注入性の程度によりスギ（注入性良好）、ベイツガ（注入性中程度）およびベイマツ（難注入性）の3樹種を選択した。また、製材の日本農林規格（JAS）に準拠してそれぞれの木材にはインサイジング加工（5,000 個/m²）を施した。木材の形状は9 cm×9 cm（木口）×100 cm（繊維方向）、注入条件は-93kPa の減圧度で40分間の前排気、1.0 MPa の圧力で300 分間の加圧、-93kPa の減圧度で30分間の後排気とした。注入試験後の各試験材は、JAS に準拠して薬剤の浸潤度と表面～1 cm部分における平均薬剤吸収量を求めた。また、さらに表面～0.5 cm、0.5 cm～1 cmに分けて平均薬剤吸収量を求め、木材表面からの薬剤浸透に伴う平均薬剤吸収量の変化を調べた。その結果ベイマツでやや注入性が悪く、その影響で平均薬剤吸収量も低い値を示したが、キトサン金属塩の薬剤注入性はCCA とほぼ同程度であることが確認された。また別にスギを用いて、同一注入条件により5回にわたり繰り返し注入試験を行い、薬剤の安定性を試験した。試験前の有効成分濃度を100 とした場合の各注入試験後の有効成分の濃度を測定し、残存率を求めると、キトサン亜鉛でやや低下する傾向が確認されたものの、JIS K 1570に規定された許容範囲内に留まっており、実用上問題はないと考えられる。キトサン銅塩、CCA 3号ではほとんど変化がみられなかった。室内における簡易試験と実物大寸法木材を使用した実用試験を総合的に判断しても、キトサン金属塩は注入性に問題がなく、比較的容易に木材中に浸透することが確認された。

5. キトサン金属塩の木材防腐効力⁸⁾⁵⁾

防腐効力試験は、JIS A 9201 (1991) に準拠して行った。試験の結果、キトサン銅塩では銅金属としての平均薬剤吸収量0.84kg/m³以上において、またキトサン亜鉛塩では亜鉛金属としての平均薬剤吸収量2.03kg/m³以上において、それぞれ平均質量減少率がJIS 規定される性能基準（3%以下）に適合し、優

れた防腐効力を示した。以上より、最低限必要な薬剤吸収量は、キトサン銅塩では銅金属として $0.84\text{kg}/\text{m}^3$ 、キトサン亜鉛塩では亜鉛金属として $2.03\text{kg}/\text{m}^3$ と考えられた。一方、効力比較のために同様に防腐試験に供した $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 CuCl_2 および ZnCl_2 は、いずれも供試薬剤吸収量の範囲ではJIS に適合する防腐性能を示さなかった。これらの化合物は、既述した通り耐溶脱性に乏しく、十分な防腐効力を示すだけの有効成分が木材中に残存していなかったものと考えられた。すなわち、薬剤の木材固着性と防腐効力は切り離して考えることのできない問題であると言える。

6. キトサン金属塩の防蟻効力⁸⁾⁹⁾

薬剤処理された木材の使用場面は、腐朽の危険性と同時にシロアリによる食害の危険性にもさらされている。そこで、木材保存剤を実用化するにあたっては、防腐効力とともに防蟻効力も優れたものでなければならない。

木材保存剤の防蟻効力試験は、(社)日本木材保存協会規格第11号、第12号に準拠して、室内および野外において行った。その結果、キトサン銅塩は、室内試験では銅金属としての平均薬剤吸収量が $1.18\text{kg}/\text{m}^3$ において平均質量減少率が1.88%を示し、同規格の性能基準(3%以下)に適合した。また、野外試験では平均薬剤吸収量 $0.47\text{kg}/\text{m}^3$ においても2年間全くイエシロアリによる食害が確認されなかった。一方キトサン亜鉛塩は、室内試験では亜鉛金属としての平均薬剤吸収量 $2.15\text{kg}/\text{m}^3$ において平均質量減少率が1.69%を示し、同様に同規格に適合した。また、野外試験では $1.66\text{kg}/\text{m}^3$ ではわずかにイエシロアリによる食害を受けたが、 $1.93\text{kg}/\text{m}^3$ 以上においては、ほとんど食害を受けなかった。室内試験および野外試験の結果を総合してキトサン銅塩は、銅金属としての平均薬剤吸収量が $1.18\text{kg}/\text{m}^3$ 以上、キトサン亜鉛塩は、亜鉛金属としての平均薬剤吸収量が $2.15\text{kg}/\text{m}^3$ 以上において十分な防蟻効力を示すことが確認され、防腐効力とともに実用化において必要な生物劣化抵抗性を有することが分った。

7. キトサン金属塩の木材防カビ効力⁹⁾¹⁾

カビ自体が木材を劣化し、物理的性能を著しく低下させることはほとんどない。しかし、カビの発生した木材には変色が生じ、外観的価値が低下する。し

たがって、木材保存剤は防腐効力は当然ながら、ある程度の防カビ効力を有することが望ましい。

キトサン金属塩で処理した木材の防カビ効力試験は、(社)日本木材保存協会規格第2号にしたがって行った。本試験方法は、主に浸漬、塗布等表面処理用防カビ剤の防カビ試験のために規定されている。キトサン金属塩は防カビ効力試験の結果、*Aspergillus niger*、*Aureobasidium pullulans*に対しては、優れた防カビ効力を示したが、*Penicillium funiculosum*、*Rhizopus oryzae*には全く効力を示さなかった。*Chaetomium globosum*に対しては、キトサンを金属塩にすることでキトサン単独では得られなかった、優れた防カビ効力を示した。*Gliocladium virens*では、薬剤吸収量の多い場合にのみ、効力を示した。以上から、キトサン金属塩の防カビ効力は充分でなく、この点が今後実用化にあたって残された課題である。

キトサン金属塩は、天然に産すキトサンを木材への固着剤として、また銅金属あるいは亜鉛金属を木材防腐成分として利用した、全く新しいタイプの木材保存剤である。キトサン金属塩の生成は比較的容易であり、また金属含有量もほぼ一定になることが確認されている。キトサン金属塩の木材防腐剤としての実用性は、木材固着性、防腐効力試験を始め、簡易および実物大寸法木材を使用した浸透性試験等で充分確認された。木材防腐剤の優れた木材固着性と防腐性能は、木材への十分な浸透によって発揮されることは言うまでもない。しかし、木材は工業製品と異なり天然物であり、1つとして同じものがない。また樹種間で浸透特性も大きく異なる。このことは、木材防腐剤の実用化に際しては、常に薬剤というハードに対し、注入スケジュールというソフトが伴わなければならないということを意味している。注入スケジュールは、使用木材の樹種、産地、伐採時期、含水率を始め、木材の形状等のあらゆる因子を配慮して設定しなければならない。これは机上では不可能であり、今後数多くの現場試験を重ねるしかない。

本研究では、キトサン金属塩の木材固着メカニズムおよび木材への浸透メカ

ニズムが充分解明できなかつた。まず、木材への固着性については理論的にはカチオン性のキトサンがアニオン性の木材と電氣的に結合すると予想される。また、キトサンのカチオン性を示すアミノ基は有効成分である金属を吸着して錯塩を形成する。キトサン金属塩錯体の構造解析は極めて難しく、高度の技術を必要とする。キトサンが金属と錯塩を形成することはすでに確認されているが、その錯体構造については現在のところペンダント模型説、四面体配置模型説がある⁴⁹⁾。銅金属に対しては、四面体配置模型説が有力である。ところでキトサン中のアミノ基が金属吸着のためにすべて利用された場合、生成されたキトサン金属塩のカチオン性は低下すると予想される。しかし、溶脱性試験の結果、キトサン金属塩の強固な木材固着性が確認された。以上の結果から、キトサン金属の木材固着性メカニズムについて、2つの推論ができる。第1はアミノ基による金属の吸着が行われる際全てアミノ基がこれに関与するのではなく、一部未関与アミノ基が存在しこれが木材固着に関与したのではないかという考えである。第2は全てのアミノ基が金属の吸着に関与しカチオン性が低下しても、吸着した金属自体もカチオン性を有することから、これが補助的に作用し強固な木材固着性を示したという考えである。この2つの推論のうちいずれか、あるいは両者が総合的に作用していると考えられる。いずれキトサン金属塩の錯体構造が解明されればこの問題は解明されると思う。次に木材への浸透メカニズムであるが、キトサン金属塩は通常は球状になっており、その直径については明確な報告ない。一説には10~15nmとも言われている⁴⁹⁾が、しかしキトサンは高分子物質であり、分子量の大小によりキトサン分子の直径が変わる。ところで、一般に使用されるキトサンは分子量が数10万というかなりの高分子量のものであり、おそらくこの分子量数10万のキトサン分子を代表させて直径が10~15nmであると記載していると推察される。現在JIS K 1570に規定されている乳化型防腐剤（ナフテン酸金属等）は、薬剤を水で乳化させ薬剤粒子を水中に分散させた状態で木材に注入処理している。一般にこれら薬剤の粒子系は0.1 ~ 3 μm (100~3,000nm) であることが小林らの報告⁸¹⁾ でわかっている。これら乳化型防腐剤の薬剤粒子の直径に比較すると、キトサンの球

状分子の直径はかなり小さいものであると言える。また、乳化型防腐剤の木材への浸透性についてはすでに試験され、CCAと同程度であることは確認されており⁸¹⁾、例えキトサンが金属塩になっていたとしても、十分に木材中に浸透することが予想される。今後、キトサン金属塩の木材への浸透経路が解明されることにより、さらに浸透メカニズムが明確になるものと思われる。

引用文献

- 1) 日本木材学会編：“すばらしい木の世界”、海青社、1995、p.22-65.
- 2) 林野庁監修、林野庁行政研究会著：“木材需要と木材工業の現状”、1995、p.2-18.
- 3) 佐道 健：“木を学ぶ、木に学ぶ”、海青社、1990、p.26-48.
- 4) 日本木材加工技術協会・関西支部編：“木材の基礎科学”、青海社、1992、p.58-73.
- 5) 日本木材学会編：“住まいと木材”、海青社、1990、p.1-32.
- 6) 越島哲夫、杉原彦一、浜田良三、福山万治郎、布施五郎：“基礎木材工学”、フタバ書店、1973、p.45-198.
- 7) (社)日本木材保存協会編著：“木材保存学”、文教出版、1982、p.21-49.
- 8) 井上嘉幸：“木材保護化学”、内田老鶴圃新社、1969、p.27-45.
- 9) 宮野 道雄、土井 正：家屋害虫、17、70-78(1995).
- 10) 疋田洋子、中村嘉明、東実千代、木村菜美：木材保存、21、178-186、(1995).
- 11) 高橋旨象：しろあり、No.101、3-9(1995).
- 12) 井上嘉幸：“長持ちする家のはなし”、イセブ、1990、p.81-109.
- 13) 芝本武夫監修、(社)日本木材保存協会編：“木材保存の歩みと展望”、1985、p.113-125.
- 14) 日本木材防腐工業組合編：“平成6年度事業報告”、1995、p.36-38.
- 15) Robert D. Arsenault (藤岡小太郎訳)：第27回イギリス木材保存協会年次大会記録、木材保存、16、35-62(1980).
- 16) 蒔田 章、太田 博、藤本幸夫：木材保存、9、17-24(1977).
- 17) 蒔田 章、太田 博、藤本幸夫：木材保存、11、21-28(1978).
- 18) 鈴木憲太郎、園部宝積：木材保存、19、154-160(1991).
- 19) Gjovik L. R. and Gutzmer D. I. : Forest Products Laborato-

- ry Reserch Note FPL.-02、23-50(1985).
- 20) 井上 衛、雨宮昭二、松岡昭四郎、鈴木憲太郎、山本幸一：第37回日本木材学会大会要旨集、京都、1987、p. 25.
 - 21) 官報：号外第149号(1991).
 - 22) 官報：号外第36号(1993).
 - 23) 官報：第1308号(1993).
 - 24) 北田正司、井原啓策：第1回日本木材加工技術協会大会要旨集、東京1983、p. 1-2.
 - 25) 柏崎清作、塩沢計信、川村保裕：第3回日本木材加工技術協会大会要旨集、東京、1985、p. 43-44.
 - 26) 園部宝積、白石徹治、上田 洋：第4回日本木材保存協会大会要旨集大阪、1988、p. 9-13.
 - 27) 檜垣宮都、鈴木利克、飯島倫明：防菌防黴、15、381-388(1987).
 - 28) 竹内孝常、松阪 裕、小林智紀、赤尾真一、檜垣宮都：木材保存、15、261-272(1989).
 - 29) 鈴木利克、檜垣宮都：第40回日本木材学会大会要旨集、茨城、1980、p. 358.
 - 30) 中村嘉明：第41回日本木材学会大会要旨集、島根、1991、p. 385.
 - 31) 雪竹靖弘、池谷研之、石井陽一郎、柏崎清作：第8回日本木材保存協会大会要旨集、1992、p. 29-33.
 - 32) 桜井 誠、角田邦夫：第42回日本木材学会大会要旨集、愛知、1992、p. 476.
 - 33) 蒔田 章、石野信之、松永茂樹、檜垣宮都：第8回日本木材保存協会大会要旨集、東京、1992、p. 1-7.
 - 34) 蒔田 章、石野信之、松永茂樹、檜垣宮都：木材保存、18、297-309(1992).
 - 35) 高橋英明、黒田健一、山口 彰、井上嘉幸：防菌防黴、21、11-16(1993).

- 36) 高橋英明、黒田健一、山口 彰、井上嘉幸：防菌防黴、21、195-200
200(1993).
- 37) 角田邦夫、桜井 誠：木材保存、19、272-280(1993).
- 38) 中村嘉明：第10回日本木材保存協会大会要旨集、京都、1994、p. 9-
16.
- 39) Barnes H. M. : International Research Group on Wood
Preservation, Document No. IRG/WG/93-30018(1993).
- 40) Kunio Tsunoda, Makoto Sakurai: International Research
Group on Wood Preservation, Document No. IRG/WG/3654(1991)
- 41) Crffield J. W. : International Research Group on Wood
Preservation, Document No. IRG/WG/93-30009(1993).
- 42) J. Kenneth Grace, Robin T. Yamamoto and Peter E.
Laks : International Research Group on Wood Preservation,
Document No. IRG/WG/93-10005(1993).
- 43) 長野行紘、白石徹治、ジネット ドライスタイル：第12回日本木材加
工技術協会大会要旨集、静岡、1994、p. 29-30.
- 44) 長野行紘、白石徹治：第11回日本木材保存協会大会要旨集、東京、
1995、p. 11-17.
- 45) 石井陽一郎、山下和博、三上憲治、前田恭宏：第11回日本木材保存協
会大会要旨集、東京、1995、p. 1-9.
- 46) Lehong Jin, Kevin Archer and Alan Preston : internation-
al Research Group on Wood Preservation, Document No. IRG/
WG/2369(1991).
- 47) Ruiying Liu and John N. R. Ruddick: International Re-
search Group on Wood Preservation, Document No. IRG/WG/93-
30013(1993).
- 48) 矢吹 稔：“キッチン、キトサンのはなし”、技報堂出版、1988、
“p. 6-13、93~98”.

- 49) キチン、キトサン研究会編：「最後のバイオマス、キチン・キトサン」、技報堂出版、1988、p. 1～78.
- 50) 古川郁夫：木材工業、44、675～680(1989).
- 51) 熊谷 元、古川郁夫、作野友康、岸本 潤：鳥取大学農学部演習林研究報告、19、59～65(1990).
- 52) 古川郁夫、山本 進：鳥取大学農学部演習林研究報告、19、49～58(1990).
- 53) 古川郁夫、石原 肇：第40回日本木材学会大会要旨集、茨城、1990、p. 367.
- 54) 李 鐘信、古川郁夫、作野友康、川田俊成：第41回日本木材学会大会要旨集、島根、1992、p. 382.
- 55) 李 鐘信、古川郁夫、作野友康：木材学会、38、186-192(1992).
- 56) 李 鐘信、古川郁夫、作野友康：木材学会、39、103-108(1993).
- 57) 小林智紀、古川郁夫：防菌防黴、23、263-269(1995).
- 58) 佐藤公彦：第42回日本木材学会大会要旨集、愛知、1992、p. 273.
- 59) 平林靖彦：木材工業、48、454-459(1993).
- 60) 小林智紀：特許第2080251号(1996).
- 61) 檜垣宮都、鈴木利克：第20回日本防菌防黴学会大会要旨集、大阪、1993、p. 115.
- 62) 小林智紀、黒田泰寿、角田邦夫：第44回日本木材学会大会要旨集、奈良、1994、p. 348.
- 63) 小林智紀、角田邦夫：第22回日本防菌防黴学会大会要旨集、大阪、1995、p. 145.
- 64) 柳 在潤、高橋旨象、今村祐嗣：第19回日本防菌防黴学会大会要旨集、東京、1992、p. 177.
- 65) 柳 在潤、高橋旨象、今村祐嗣、梶田 熙：第43回日本木材学会大会要旨集、岩手、1993、p. 375.
- 66) 柳 在潤、高橋旨象、今村祐嗣：第20回日本防菌防黴学会大会要旨集

- 大阪、1993、p.113.
- 67) 柳 在潤、高橋旨象、今村祐嗣：第20回日本防菌防黴学会大会要旨集
大阪、1993、p.114.
- 68) Brita Ohlsson, Rune Simonson : International Research
Group on Wood Preservation, Document No. IRG/WG/3702(1993).
- 69) C. Waldie, J. A. Cornfield : International Research
Group on Wood Preservation, Document No. IRG/WG/3707(1992).
- 70) 山本幸一、Ruddick J. N. R. : 第43回日本木材学会大会要旨集、
岩手、1993、p.371.
- 71) 福田清春：木材保存、19、219-225(1993).
- 72) 岡村徹也、山口東彦、樋口光夫：第43回木材学会大会要旨集、岩手、
1993、 p.374.
- 73) 岡村徹也、山口東彦、樋口光夫：第44回木材学会大会要旨集、奈良、
1994、 p.349.
- 74) 小林智紀、河内葉子、古川郁夫：防菌防黴、23、741-744(1995).
- 75) 谷川 充、古野 毅、城代 進：木材保存、18、260-269(1992).
- 76) 飯田生穂、高山知香子、宮川 修、今村祐嗣：木材学会、38、233-
240(1992).
- 77) 飯田生穂、今村祐嗣、柏 直樹、中村嘉明：木材保存、18、31-37
(1992).
- 78) 吉沢伸夫、高橋伸英、出井利長、安藤 實、藤田一二：第46回日本木
材学会大会要旨集、熊本、1996、p.520.
- 79) 安藤 實、吉沢伸夫、高橋伸英、出井利長、藤田一二：第46回日本木
材学会大会要旨集、熊本、1996、p.521.
- 80) 鈴木憲太郎：第10回木材保存協会大会要旨集、京都、1994、p.23-28.
- 81) 小林智紀、桜井 誠：第10回木材保存協会大会要旨集、京都、1994、
p.17-22、
- 82) 小林智紀、河内葉子、古川郁夫：防菌防黴、24、33-37(1996).

- 83) 川上英夫：木材の普及と研究、28(5)、1A-7A(1980)
- 84) 小林智紀、古川郁夫：防菌防黴、23、343-348(1995).
- 85) 古川郁夫：第44回日本木材学会大会要旨集、奈良、1994、p. 343.
- 86) 安達 聖、角田郁夫：第46回日本木材学会大会要旨集、熊本、1996、p. 451.
- 87) 安達 聖、角田郁夫：第12回日本木材保存協会大会要旨集、東京、1996、p. 15-20.
- 88) 古川郁夫、小谷健二、小林智紀：第46回日本木材学会大会要旨集、熊本、1996、p. 452.
- 89) 小林智紀、河内葉子、古川郁夫：木材保存、21、171-177(1995).
- 90) (財)日本住宅・木材技術センター発行：“ISO/TC165 国内審議会委員会報告書”、1995、p. 38~61.
- 91) 森 八郎：家屋害虫、33、34、47-74(1988).
- 92) (社)日本しろあり対策協会発行：“しろあり及び腐朽防除施工の基礎知識”、1988、p. 11~24.
- 93) 高橋旨象、今村祐嗣、角田邦夫、足立昭男、西本孝一：第39回日本木材学会大会要旨集、沖縄、1989、p. 231
- 94) 小林智紀、古川郁夫：防菌防黴、24、191-193(1996).
- 95) 中村嘉明：第4回日本木材保存協会大会要旨集、大阪、1988、p. 25-32.
- 96) 中村嘉明：木材保存、12、167-179(1986).
- 97) 内田 泰：フードケミカル（2月号）、22-29(1988).
- 98) 三田康蔵：フレグランスジャーナル（2月号）、80-94(1989).
- 99) 宮尾茂彦：防菌防黴、23、421-424(1995).
- 100) 布施五郎、田中裕美、小林智紀：第3回日本防菌防黴学会大会要旨集大阪、1976、p. 34-36.
- 101) 田中裕美、布施五郎：木材学会、27、893-901(1981).

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、研究全般にわたって始終懇切なご指導とご鞭撻、激励を賜った鳥取大学農学部教授・古川郁夫先生、鳥取大学農学部農学部長・作野友康先生、島根大学総合理工学部教授・古野 毅先生に、心から深く感謝の意を表します。また、研究を遂行するにあたって、種々ご指導を賜った、東京農業大学教授・檜垣宮都先生、奈良県林業試験場木材加工課長・中村嘉明先生ならびに論文作成にあたりご指導賜った、京都大学木質科学研究所・高橋旨象先生、近畿大学農学部教授・榎 章郎先生に感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、在職のまま鳥取大学連合大学院での研究を許可され、始終ご理解と励ましを賜った東洋木材防腐株式会社の前代表取締役会長・勝 純宏氏、代表取締役社長・齋藤茂彦氏、また常務取締役・田中 実氏、取締役兼前研究開発部部长、黒田泰寿氏を始め、取締役各位に深く感謝するとともに、わがまますを許し、理解と研究へのご協力をいただいた、研究開発部の諸氏に感謝いたします。

最後に、鳥取大学連合大学院での研究に理解を示し、資金的援助と励ましをおしかなかった、妻、小林貴子氏ならびに小林浅一、重子、大道清治、美知枝を始めとする、両家家族の諸氏のこれまでの多大なる協力と励ましに対し感謝いたします。

S U M M A R Y

CCA (chrome-copper-arsenic type) is very effective wood preservative, but it is contained the toxicity chromate and arsenate. Then instead of CCA, several new preservatives which have high safety is under developping. However all of them have some unresolved problems which must improve for practical use. As compared with them, chitosan-metal salts will be very effective as new type wood preservatives, which have high safety, high preserving effect and high fixation with in wood. The purpose of this study is to develop the new wood preservatives based on chitosan-metal salts for practical use. The obtained results were summarized as follows;

1. It was investigated to determine optimum conditions for the formation of chitosan-metal salts. Chitosan-copper or -zinc salts were formed in the reaction with chitosan and CuCl_2 or ZnCl_2 by heating their aqueous solution mixture for several hours at 45-50°C. Optimum conditions for chitosan-metal salts formation were attained after a 2-hours reaction with 1:1(W/W) ratio of chitosan / metal-salts mixing solution.

2. Fixation of chitosan-metal salts were investigated. sapwood of Sugi(*Cryptomeria japonica* D. Don) wood blocks were vacuum-impregnated with chitosan-metal salts solutions and exposed to laboratory weathering as prescribed in JIS A 9201, which includes 10 repeated cycle of water leaching at 25°C for 8 hours and oven drying at 60°C for 16 hours. Both

type of chitosan-metal salts were very resistant to this weathering, with chitosan-copper salts (CCS) exhibiting 0% loss and chitosan-zinc salts (CZS) showing 2.4% to 4.2% loss. In contrast, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 and ZnCl_2 treated wood blocks showed higher loss value such as 24.4-34.7%, 27.8-28.8% and 64.9-75.5%, respectively.

3. Penetration and retention of chitosan-metal salts were determined by sapwood samples of Sugi, measuring 2 cm(T) × 2 cm (R) × 12cm (L), in JIS K 1570. Five sides of each test piece were sealed with epoxy resin and side left unsealed so that the axial penetration of the test solution from the unsealed end could be measured. Test pieces were vacuum-impregnated with the aqueous solution of CCS, CZS or CCA-type 3, and resultant retentions were 1.06kg/m³ as copper for CCS, 2.10kg/m³ as zinc for CZS and 3.61kg/m³ as total oxides for CCA, respectively. 0.5cm thick cross-sections were taken at 2, 4, 6 and 8 cm distance from the unsealed end for the determination of the axial penetration and the retention of each test chemical. The penetration of test chemicals was measured in terms of colored areas with the help of appropriate chemical reagents. The atomic absorption analysis was employed to determine the retention of test chemicals. All chemicals showed high permeability with a full penetration up to 8 cm from the end grain. Ratios of recovered active ingredients at 8 mm to those at 2 cm were ab.57% for CCS, ab.55% for CZS and ab.60% for CCA (ab.57% for CrO_3 , ab.62% for CuO and ab.61 for As_2O_5). The results suggested that chitosan-metal salts were equivalent to CCA in terms of both

penetration and retention.

4. Penetration and retention rates of chitosan-metal salts were compared with those of CCA preservatives, using full-sized timbers of Sugi, Beitsuga (*Tsugae heterophylla* (Raf.) Sarg.) and Beimatsu (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco). They were pressure-treated with CCS, CZS or CCA-type 3 (CCA), under pressure at -93kPa for 40min., at 1.0MPa for 300min. and at -93kPa for 30min.. Target retentions of these salts were 1.0 kg/m³ for CCS, 2.0kg/m³ for CZS and 3.5kg/m³ for CCA, respectively. Solution uptake by Sugi, Beitsuga and Beimatsu for each chemical was 340-350kg/m³, 500-570kg/m³ and 240-280kg/m³, respectively. Retention of surface 1 cm zone showed that 0.73-1.00kg/m³ as copper for CCS, 1.76-2.00kg/m³ as zinc for CZS and 3.31-3.88kg/m³ as total oxides for CCA, respectively, and penetration rates for this zone were over 80% in any treatment. Stability of aqueous solutions after 5 consecutive treatment cycles proved good in terms of constituent proportions, and remaining rates of active ingredients of CCS, CZS and CCA were respectively ab.100%, ab.95% and ab.99%. Results suggested that both types of chitosan-metal salts were comparable to CCA in the pressure treatment of full-sized wood, in terms of yielding equivalent penetration and retention rates of active ingredients, and stability of treating.

5. The wood-preserving effectiveness of chitosan-metal salts was tested in the laboratory in accordance with the amended JIS A 9201. Sapwood blocks of Sugi were vacuum-impregnated with aqueous solutions of CCS or CZS to yield retentions of 0.4-

1.5kg/m³ as copper, or 1.6-2.7kg/m³ as zinc, respectively. After 10 cycles of weathering, treated blocks were exposed to *Tyromyces palustris* (Ber. et Curt.) Murr. (brown-rot fungus) or *Coriolus versicolor* (L. ex Fr.) Qué1 (white-rot fungus) for 12 weeks. CCS and CZS satisfactorily depressed decay by both fungus at retentions of 0.84 and 2.03kg/m³ as copper and zinc, respectively, while CuSO₄·5H₂O, CuCl₂ and ZnCl₂ could not prevent *Tyr. palustris* infested blocks from decaying even at the highest retentions tested. CCS and CZS also performed well in iron-corrosive and hygroscopicity tests prescribed in JIS A 9201.

6. Termiticidal effectiveness of chitosan-salts was tested in laboratory and field in JWPAS-11(1) and JWPAS-12. Sapwood blocks of Akamatsu (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) were impregnating-treated with aqueous of CCS or CZS to yield retentions of 0.4-1.2kg/m³ as copper or 1.6-2.6 kg/m³ as zinc, respectively. Weathering for laboratory test was subjected to the amended JIS A 9201. On laboratory test, average mass loss of CCS or CZS were showed less than 3% (prescribed in JWPAS) at the average retention of 1.18kg/m³ as copper or 2.15kg/m³ as zinc, respectively. on 2-year field test, CCS or CZS were showed satisfactory effectiveness at the average retentions of more than 0.47kg/m³ as copper or 1.66kg/m³ as zinc, respectively.

7. Antifungal effects of chitosan-metal salts were evaluated in accordance with the methods of JWPAS-2. CCS and CZS showed a high antifungal effect against *Aspergillus niger*, *Aureobasidium pullulans* and *Chaetomium globosum*, but could not

control the growth of *Penicillium funiculosum* and *Rhizopus oryzae*. They showed antifungal effects against *Gliocladium virens* only at higher retention rates. Chitosan showed high antifungal effects against *Asp. niger* and *Aup. pullulans*, but showed little effect against other fungi.

As the results, both chitosan-metal salts (CCS and CZS) were considered to be promising alternatives to conventional water-borne wood preservatives, CCA, for pressure treatment. Antifungal effect was unsatisfactory and needed to investigate for improvement it, but was considered no problem for practical use.

学会誌等公表論文リスト

1. 小林智紀、古川郁夫：「キトサン金属塩の最適生成条件と木材への固着性」、防菌防黴、23、263～269、(1995)
本文中、「第1章」および「第2章」に引用した。
2. 小林智紀、河内葉子、古川郁夫：「キトサン金属塩の木材注入性」、防菌防黴、23、741～744、(1995)
本文中、「第3章」に引用した。
3. 小林智紀、河内葉子、古川郁夫：「キトサン金属塩の実物大寸法木材への注入」、防菌防黴、24、33～37、(1996)
本文中、「第4章」に引用した。
4. 小林智紀、古川郁夫：「キトサン金属塩の木材防腐効力」、防菌防黴、23、343～348、(1995)
本文中、「第5章」に引用した。
5. 小林智紀、河内葉子、古川郁夫：「キトサン金属塩の防蟻性能」、木材保存、21、171～177、(1995)
本文中、「第6章」に引用した。
6. 小林智紀、古川郁夫：「キトサン金属塩の木材防カビ効力」、防菌防黴、24、191～193、(1996)
本文中、「第7章」に引用した。