

氏名	宮内輝久
学位(専攻分野)	博士(農学)
学位記番号	論農博第2673号
学位授与の日付	平成20年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	Development of a New Analytical Method for Quantifying Benzalkonium Chloride in Treated Wood and Evaluation of its Leaching Characteristics under Different Ambient Conditions (処理木材中の塩化ベンザルコニウムの新規な定量分析法の確立と異なる環境下での溶脱挙動の解明)
論文調査委員	(主査) 教授 今村 祐嗣 教授 中野 隆人 教授 梅澤 俊明

論文内容の要旨

現在、クロム・銅・ヒ素化合物系木材保存剤 (CCA) に代わる木材保存剤として、銅と有機系抗菌剤を有効成分とする銅・アゾール化合物系木材保存剤 (CUAZ) および銅・第四級アンモニウム化合物系木材保存剤 (ACQ) が世界的に主流となっている。使用中の処理木材から有効成分が溶脱すると、処理木材の耐久性能が低下するだけでなく、溶脱した有効成分が環境に影響を及ぼすことが懸念される。そのため、有効成分の溶脱性は木材保存剤の性能を評価する重要な項目とされている。しかし、主要代替木材保存剤の内 ACQ の主要な有効成分である塩化ベンザルコニウム (BAC) の溶脱挙動については十分に検討されていなかった。また、ACQ に用いられている BAC がアルキル鎖長の異なる複数の同族体で構成されており、同族体間で抗菌性能や水への溶解性などの性質が異なるにもかかわらず、各同族体に着目した検討はほとんどされていなかった。そこで本論文では、ACQ の有効成分として使用されている BAC の各同族体の溶脱挙動、および環境因子が BAC の各同族体の溶脱に及ぼす影響を明らかにし、溶脱の低減方法を提案すること目的とした研究を行った。その主な内容は以下のとおりである。

1. 高速液体クロマトグラフィーを用いた処理木材中の有機系抗菌剤の定量分析方法の確立：

処理木材中に含まれる BAC を同族体ごとに定量することが可能な方法を確立するため、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた分析を試みた。その結果、HPLC を用いることで、同族体ごとの定量分析が可能になった。しかし、木材由来の成分 (抽出成分など) が HPLC 分析を妨害することが示されたため、固相抽出法を用いた妨害成分の除去方法について検討し、固相抽出法と HPLC による同族体ごとの定量分析法を確立した。さらに、固相抽出法を応用し、CUAZ の有効成分であるトリアゾール化合物の分析方法を改良した。

2. 塩化ベンザルコニウム (BAC) の処理木材からの溶脱挙動の解明：

木材保存剤の有効成分の溶脱挙動を把握する場合、通常は蒸留水あるいは脱イオン水を用いた室内試験が実施されている。そこで、蒸留水を用いた溶脱試験を実施したところ、蒸留水中では、BAC の同族体のうち C12 の方が C14 よりも溶脱しやすいことを確認した。次に、環境因子による影響を確認するため、人工海水を用いた溶脱試験を実施した結果、人工海水中においても C12 の方が C14 よりも溶脱しやすいことを示した。さらに、C12 および C14 の溶脱は人工海水によって促進される傾向を確認した。さらに、カラマツ心材を試験体とした特定の条件では、C14 の方が C12 よりも溶脱しやすいことを明らかにした。

次に、より実際に近い環境下での溶脱挙動を把握するため、配合土壌および海水中 (横須賀湾) に試験体を設置し、BAC の溶脱を調べた。その結果、配合土壌中では C14 の方が C12 よりも溶脱しやすく、この傾向は、前述のカラマツ心材で認められた例外的な傾向と一致した。一方、海水中での結果では、室内試験と同様の傾向、すなわち、C12 の方が C14 よりも溶脱しやすいことを確認した。

3. 塩化ベンザルコニウム (BAC) の処理木材からの溶脱に影響を与える因子の解明：

配合土壤中およびカラマツ心材を用いた室内試験で確認された例外的な挙動の要因を明らかにするため、水可溶性心材成分を含む水溶液を用いた溶脱試験を行った。その結果、水に可溶性心材成分が、C12よりC14の溶脱促進に寄与していることを明らかにし、さらに詳細に検討したところ、フェノール性化合物が関与していることを確認した。この結果から、配合土壤中の場合も、土壤中に含まれるフェノール性化合物が影響していると推測した。

次に、蒸留水、人工海水および実際の海水中でC12の方がC14よりも溶脱しやすいことが、BACの各同族体の水溶性に基づくものであることを確認するため、C12、C14およびC16で処理した木材を用いて溶脱挙動を調べた。その結果、蒸留水中での溶脱はC12>C14>C16で起こりやすいこと、海水中ではどの同族体の溶脱も促進されること、海水中でも溶脱はC12>C14>C16で起こりやすいことを明らかにした。以上の点から、水溶性の低い同族体の方が溶脱しがたいことを確認し、アルキル鎖の長い同族体で構成されたBACを用いることが、海水中などでの溶脱を防止する方法であると考えた。

さらに、アルキル鎖長の長い同族体で構成されるBACに溶脱を防ぐ効果が認められたため、C12とC14、C12とC16、C14とC16を組み合わせることで処理した木材を用い、各同族体の溶脱挙動を確認した。その結果、C12についてはC14、あるいはC16と組み合わせても差異が認められなかったが、C14とC16については、C12との組み合わせよりも、C16やC14を組み合わせる方が溶脱しがたいことが示され、アルキル鎖長の長い同族体で構成されたBACを用いることで、海水中での溶脱を防止できる可能性を確認した。また、BACの溶脱は、各同族体の水溶性のみが影響しているわけではなく、アルキル鎖を介した木材中でのBACの自己組織化など、吸着様式が関与している可能性を示した。

論文審査の結果の要旨

銅と有機系抗菌剤を有効成分とする銅・第四級アンモニウム化合物系木材保存剤 (ACQ) は、毒性の高いクロム・銅・ヒ素化合物系木材保存剤 (CCA) の代替薬剤として、わが国だけではなく世界的に使われている主要な木材保存剤の一つである。これらの保存剤で処理された木材は、屋外構造物、河川施設などの用途に積極的に利用されているが、屋外では環境因子が木材保存剤の有効成分の溶脱に影響を及ぼすことが予想される。保存剤の有効成分の溶脱のメカニズムを明らかにすることや環境因子による影響を把握することは、保存処理木材の性能向上のために重要であり、木材の構造材料としての信頼性を向上させることにつながる。本研究は、ACQの有効成分である塩化ベンザルコニウム (BAC) の溶脱挙動について、新たな定量分析法を確立し、その方法を用いることで、これまで明らかにされていなかったBACの溶脱挙動について新たな視点から検討するとともに、環境因子によって溶脱挙動が異なることを明らかにしたものである。評価される主な点は以下のとおりである。

- 1) 処理木材中のBACについて、高速液体クロマトグラフィーと固相抽出法を用いることで、従来の吸光度法では不可能であった同族体ごとの定量分析が可能となった。
- 2) 上記の手法を用い、これまで明らかにされていなかった蒸留水中での各同族体の溶脱挙動を精査し、アルキル鎖長の短い同族体の方が溶脱しやすいことを見出した。
- 3) これまで確認されていなかった、海水によるBACの溶脱促進を明らかにした。
- 4) より実際の使用環境に近い条件である、配合土壤中および海水中でのBACの各同族体の溶脱挙動を明らかにし、環境因子による影響が同族体によって異なることを示した。
- 5) BACの溶脱を促進する因子として、木材成分、特にフェノール成分の関与により、アルキル鎖長の長い同族体の方が溶脱しやすくなることを明らかにした。
- 6) 蒸留水および海水中では、BACの各同族体の水溶性や木材中での自己組織化が関与し、アルキル鎖長の長い同族体ほど溶脱抵抗性が高いことを見出した。
- 7) 環境因子による影響が同族体間で異なることから、想定される環境因子に対応した応用アルキル鎖長の同族体を選択することによって、溶脱を防止する手法を提案した。

以上のように、本論文によって、処理木材中の保存剤の有効成分の分析に関して、従来の方法より優れた分析方法が確立された。また、本論文は、現在、世界的に主要な木材保存剤のACQの有効成分であるBACの溶脱挙動を、BACの物理

的・化学的性質を明らかにした上で、異なる環境因子の影響と関連づけて解明したものであり、木材保存学、薬剤分析化学、木質成分化学、および生物材料物理学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成20年2月12日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。