

(論文内容の要旨)

クロム・銅・ヒ素化合物系木材保存剤（CCA）を用いて処理されたCCA処理木材は、これまで世界中で最も大量に用いられてきた保存処理木材であった。近年、耐用年数を終えたCCA処理木材が大量に廃棄されることが、日本のみならず世界中で予測されており、廃棄時に有害な重金属やヒ素が流出することによる環境への悪影響が強く懸念されている。そのため、これら重金属やヒ素の環境への拡散を防止するためのCCA処理木材の適正なリサイクルや廃棄処理技術の開発が急務とされている。木材と重金属やヒ素を分離することができれば、CCA処理木材の安全な廃棄処理技術となるばかりでなく、木材成分の再利用も可能になると期待される。溶媒抽出法は実用化の可能性のある方法であるが、汎用的な酸、塩基、あるいはキレート剤を用いた既往の溶媒抽出法では、クロム、銅、ヒ素を高効率に抽出することは難しく、また条件によっては木材成分の顕著な分解も生じて廃水処理を困難なものにする等の新たな問題を生じること懸念される。そこで本論文では、CCA処理木材からクロム、銅、ヒ素をできるだけ穏和な条件下で、短時間・高効率に抽出が可能な新規キレート抽出法の設計と開発を行った。その主な内容は以下の通りである。

1. CCA処理木材の溶媒抽出：

汎用的な無機酸と有機酸を用い、CCA処理木材からのクロム、銅、ヒ素の溶媒抽出挙動を検討した。その結果、これら重金属やヒ素の抽出効率は、溶媒の酸解離定数の大きさやキレート剤とクロム、銅、ヒ素の反応による安定化、すなわちキレート効果の影響を受けることが示唆された。しかし、汎用的なこれらの酸を用いて重金属やヒ素を高効率に抽出することは困難であり、また、抽出効率を上げるために、溶媒濃度や抽出温度を高くした過酷な抽出条件下では、木材成分の顕著な分解が観察された。

2. 溶媒抽出前処理としてのCCA処理木材の熱処理：

木材へのクロム、銅、ヒ素の固着特性を変化させるため、溶媒抽出の前処理としてCCA処理木材への熱処理の適用を検討した。熱揮散性が高いヒ素が揮散しない熱処理温度領域を詳細な試験の下で確認し、当該条件下で熱処理を施した。その結果、熱処理を行ったCCA処理木材からの溶媒抽出率は熱処理を施さないものに比べて劇的に低下した。すなわち、熱処理によってクロム、銅、ヒ素が木材中で安定化し、これらが熱分解残渣中により強く固着されて抽出率が低下する現象を観察した。このとき木材は熱処理により重量がおよそ半分程度まで減量化されること、熱分解残渣中でクロム、銅、ヒ素が安定化されることから、埋め立て処分時等の前処理に有用な手法となる可能性が示された。

3. CCA処理木材の二段階キレート抽出工程の設計：

クロム、銅、ヒ素を異なる溶媒を用いて、二段階で順次抽出することを検討した。その結果、一段階目でシュウ酸、二段階目でpHを調整したシュウ酸水溶液、すなわちバイオギザレート（BO）水溶液を用いることで、クロム、銅、ヒ素を高効率で抽出できることを見出した。この手法を用いると、無機酸を用いた時の抽出条件よりも穏和な抽出条件であるにも関わらず、高い抽出率が得られるばかりでなく、木材成分の分解も抑制できることが期待された。また、この二段階抽出法で達成された抽出率は、既往の多段階抽出法に比べて格段に高いものであった。

4. 高効率な一段階キレート抽出工程の設計：

上記の結果から、実用的により効率の良い、一段階抽出への応用の検討を行った。シュウ酸水溶液をベースとして、pH、濃度、温度、固液比、pH調整剤の種類等の諸条件を考慮しながらBOキレート抽出工程を詳細に検討した。その結果、特定の抽出条件に設定することで、CCA処理木材の木粉のみならずチップからも、一段階でクロム、銅、ヒ素を高効率で抽出可能なBOキレート抽出法の確立に至った。

5. BOキレート抽出法の応用：

BOキレート抽出法の応用として二段添加BOキレート抽出法を検討した。すなわち、一段目としてシュウ酸水溶液でキレート抽出を開始し、適時水酸化ナトリウムを添加することで、二段目としてBOキレート抽出を行う手法を検討した。その結果、一段目のシュウ酸水溶液を用いたキレート抽出下で銅の難溶性キレートが生成するものの、これは二段目で可溶化されて抽出される現象が観察された。すなわち、水酸化ナトリウムをシュウ酸に添加するタイミングは、抽出前でも抽出途中でも最終的な抽出効率は変わらず、クロム、銅、ヒ素を効果的に抽出できることを確認した。

最後に、現在、CCAの代替として世界的に多用されている銅・第四級アンモニウム化合物系木材保存剤（ACQ）、及び、銅・アゾール化合物系木材保存剤（CuAz）で処理された木材から、薬剤主成分である銅のキレート抽出を試みた。その結果、BOキレート抽出法でACQ、及び、CuAz処理木材からも高効率に銅を抽出できることが確認された。また、CCA、ACQ、CuAz処理木材の混合物を用いてBOキレート抽出を行った結果、これらからも高効率にクロム、銅、ヒ素が抽出できることが確認され、BOキレート抽出法の幅広い応用の可能性が確認された。

(論文審査の結果の要旨)

クロム・銅・ヒ素化合物系木材保存剤 (CCA) はこれまで世界中で大量に使用されてきた。近年、CCA処理木材は大量に廃棄時期を迎えているが、環境に有害な重金属やヒ素を含むCCA処理廃材の適正な廃棄処理やリサイクル方法は開発されておらず、世界的な問題となっている。CCA処理廃木材の適正な取り扱い技術を開発することは、重金属やヒ素の環境への流出による環境汚染を防止するだけでなく、保存処理木材が環境調和材料として今後更に利用されていくためにも極めて重要である。本研究は、CCA処理木材からクロム、銅、ヒ素を短時間・高効率に除去するための新規キレート抽出法の設計と開発を行い、新たなキレート剤の適用と抽出条件の詳細な検討によりそれを可能にするとともに、他の銅系木材保存剤を用いて処理された木材からも、主要成分である銅を短時間・高効率に抽出できることを見出したものである。評価される主な点は以下のとおりである。

1) 汎用的な無機酸と有機酸を用いたCCA処理木材からのクロム、銅、ヒ素の溶媒抽出時における挙動を明らかにすると同時に、クロム、銅、ヒ素のこれら溶媒に対する抽出特性を確認した。

2) これまで不明確であったCCA処理木材の熱処理時におけるヒ素の揮散挙動を明らかにすることにより、ヒ素が揮散しない熱分解条件の設定に成功し、さらには熱処理が、クロム、銅、ヒ素を熱分解残渣中に溶媒抽出に対して極めて難抽出性の固着状態へと変化させるものである新たな現象を見出した。

3) 一段階目にシュウ酸水溶液、二段階目にpHを調整したシュウ酸水溶液を用いる二段階キレート抽出法で、無機酸を用いた時の抽出条件よりも穏和な抽出条件であるにもかかわらず、高い抽出率が得られるばかりでなく、木材成分の分解の抑制が期待できることを見出した。

4) 二段階抽出法の応用として、pH、濃度、温度、固液比、pH調整剤の種類等の諸条件を詳細に検討することによって、CCA処理木材の木粉のみならずチップからも、一段階で短時間・高効率にクロム、銅、ヒ素を抽出できることを見出し、バイオギザレート (BO) キレート抽出法として提案した。

5) BOキレート抽出法が、CCAの代替として、現在、世界的に多用されている銅・第四級アンモニウム化合物系木材保存剤 (ACQ)、及び、銅・アゾール化合物系木材保存剤 (CuAz) で処理された木材から、薬剤の主成分である銅の抽出に応用可能なことを示した。

以上のように、本論文はCCA処理木材からクロム、銅、ヒ素を短時間・高効率に抽出できるキレート抽出法を初めて確立するとともに、現在、世界的に主要な木材保存剤の地位を占めているACQ及びCuAz処理木材からも、主成分である銅の抽出も同様に可能であることを示したものであり、木材保存学、木材化学、錯体化学、分析化学、環境化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12月18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。