

木材の耐久化及び機能化のための超臨界二酸化炭素処理の最適化手法の探索

研究課題：木材の耐久化及び機能化のための超臨界二酸化炭素処理の最適化手法の探索

目 次

研究の要約	174
第 1 章 超臨界二酸化炭素処理を用いた木材への薬剤注入処理法の探索	179
第 2 章 超臨界二酸化炭素処理による樹木由来高機能性成分の木材への注入と固定化	186

研 究 の 要 約

I 研究年次及び予算区分

研究年次：平成 16～平成 17 年（2 か年）

予算区分：運営交付金（交付金プロジェクトⅡ）

II 主任研究者

主 査：機能化研究室長 松井宏昭（平成 16 年 4 月 1 日～平成 18 年 3 月 31 日）

副主査：機能化研究室 松永正弘（平成 16 年 4 月 1 日～平成 18 年 3 月 31 日）

バイオマス化学研究領域長 大原誠資（平成 16 年 4 月 1 日～平成 18 年 3 月 31 日）

取りまとめ責任者：松井宏昭

III 研究場所

森林総合研究所・本所

IV 研究目的

気体の拡散力を持ち、液体のように高い溶解力を有する「超臨界二酸化炭素」を用いた化学加工技術は、均一反応場の実現、処理時間の大幅な短縮などローコストで高性能化を図るだけでなく、グリーンケミストリー（製造から使用、廃棄するまでの全ての段階で環境に配慮した化学プロセス）の実現に欠かせない環境に優しい技術として化学工学会、工業界を問わず高い注目を集めており、各種原材料の抽出、薬剤の注入、洗浄、高性能化・機能化処理など、実用化を目指した競争的研究が積極的に行われている。

木材の耐久化・機能化についても、この技術は極めて有用である。例えば木材に薬剤を注入する場合、水を溶媒とする従来法では処理前から処理後の養生まで木材の含水率調整に多大な時間とエネルギーを要する。さらに、水溶性の薬剤が水分移動に伴って環境に流出するおそれがある。一方、非水系の注入技術も実用化されているが、ジクロロメタン等の溶媒が木材に残留することから、これが VOC として健康や環境に影響する懸念がある。これらを解決する技術として、環境に優しい超臨界二酸化炭素処理法を早急に木材にも適用し、低エネルギー消費型かつ環境に優しい高機能化・高耐久化技術を確立する必要がある。我々は、これまでに超臨界二酸化炭素処理により、処理後の水の浸透量が未処理木材と比較して約 7 倍に向上することを明らかにしてきた。これは、前処理としての有用性のみならず、超臨界二酸化炭素を直接溶媒とした場合に高浸透の注入が可能であることを示唆している。さらに、樹木有用成分の効率的な抽出法として超臨界二酸化炭素処理法が有効であることを明らかにしてきた。

本研究では、これらの成果を踏まえ、木材の耐久化及び機能化のための超臨界二酸化炭素処理の最適化手法を探索することを目的とする。

V 研究方法

第 1 章 超臨界二酸化炭素処理を用いた木材への薬剤注入処理法の探索

超臨界二酸化炭素やエントレーナ（供溶媒）への溶解性を考慮して数種の木材保存剤を選択し、

各種条件にてスギ心材に注入し、重量増加率や呈色試験、SEM-EDXA 観察、HPLC・GC 分析などから試片内部への浸透状況や注入量を観察・評価した。

第2章 超臨界二酸化炭素処理による樹木由来高機能性成分の木材への注入と固定化

カテキン、アカシアタンニンの低分子量及び高分子量画分を各種条件にて超臨界二酸化炭素処理し、スギ心材への注入試験を行った。木材の重量増加あるいは処理液中のタンニン成分の含有量を定量することにより、木材中への注入量を評価した。また、タンニン成分を注入した木材の VOC 吸着能や抗酸化性を評価した。

VI 研究結果

研究計画表

課題名	担当	期間
超臨界二酸化炭素処理を用いた木材への薬剤注入処理法の探索	機能化研 木材保存研	16～17
超臨界二酸化炭素処理による樹木由来高機能性成分の木材への注入と固定化	樹木化学研究領域	16～17

第1章 超臨界二酸化炭素処理を用いた木材への薬剤注入処理法の探索

容積約 90cc のバッチ容器内にスギ心材試片（50mm(L)×20mm(R)×20mm(T)）1 本と木材保存剤としてアルコールへの溶解度が非常に高いテブコナゾールと IPBC を保存剤として選択し、注入実験を行った。温度は 40～60℃、圧力は 30MPa、処理時間が 0.5～3h で、薬剤 2.5～5.0g とメタノールもしくはエタノール 5～10ml を加えてバッチ処理した。その結果、テブコナゾールでは試片の重量増加率は 2.6～3.3% と高い値を示した。そこで、試片内部への浸透程度を評価するため、試片を両木口面から 15mm のところで切って三分割し、側面 2mm を切り取ってから各部位を粉碎した。そして各ブロックから採取した木粉をメタノールで抽出し、注入薬剤量を HPLC で測定したところ、中央の試片ブロックにおいてもテブコナゾールが 0.3～2.3% 注入されていることがわかり、防腐・防蟻性能の発揮に十分な量の薬剤が注入されていることを確認した。IPBC でも、試片全体の重量増加率は 0.3～4.0%、GC 分析による試片中央部の IPBC 含有率は 0.5～1.8% であり、テブコナゾールと同様に試片内部まで十分量の薬剤が注入されていることが明らかとなった。また、IPBC にはヨウ素が含まれているため、試片中心部を SEM-EDXA で観察し、元素の測定を行ったところ、ヨウ素は仮道管二次壁や細胞間層からは検出されなかったが、細胞内腔からは高い濃度で検出された。このことから、IPBC は主に細胞内腔を経由して試片中心部まで到達しており、細胞内腔から仮道管二次壁や細胞間層に浸透・湿潤することはほとんどないと考えられる。

試片サイズを大きくしても IPBC 注入が問題なく行われるかどうか確認するため、容積約 900cc のバッチ容器を用いて、体積が約 10 倍のスギ心材試片（100mm(L)×50mm(R)×40mm(T)）を IPBC 注入処理した。処理条件は 40℃、26MPa、3h で、IPBC を 25g、エタノールを 50ml 加えてバッチ処理した。その結果、試片の重量増加率は 2.9～3.3% で、試片サイズが小さいときと比較しても十分な量の IPBC が含浸されていることがわかった。GC 分析でも試片中央部において IPBC の含有率は 0.9

～2.9%であることが確認され、サイズの大きい試片でも IPBC 注入が可能であることがわかった。

第2章 超臨界二酸化炭素処理による樹木由来高機能性成分の木材への注入と固定化

バッチ容器内にスギ心材試験片（50mm (L) × 20mm (R) × 20mm (T)）とタンニン系試料（1.0g）を入れ、さらにエントレーナーとしてエタノール、90%エタノール水あるいは80%メタノール水（5-10mL）を加えた。容器を密閉後、温度40-60℃、圧力30MPaの条件で3時間、超臨界二酸化炭素処理を行った。カテキンを供試した場合（エントレーナーとしてエタノールを使用）には、60℃、3時間の条件で0.8%の重量増加が認められた。しかし、カテキンのエタノールに対する溶解性に限界があり、カテキンの供試量をさらに増大して処理を行うことができなかった。試験片を用いず、カテキンのみを用いて上記と同様の条件で超臨界二酸化炭素処理を行ったところ、いくつかの変性物の生成が確認された。このことは、超臨界二酸化炭素処理においてカテキンが一部変性を受けることを示している。

アカシアタンニンを用いた場合には、試験片へのタンニンの注入がほとんど認められなかった。アカシアタンニンの分子量が大きいこと及びアカシアタンニンがエタノールに完全に溶解しないことが原因と考えられた。そこで、エタノールに対する溶解性を高めるため、アカシアタンニンを酢酸エチル抽出して低分子量画分を分画した。得られたアカシアタンニン低分子量画分を用いて超臨界二酸化炭素処理を行ったところ、40℃、3時間の条件で0.4%の重量増加が認められた。次に、アカシアタンニン（低分子量画分）に対する溶解力がエタノールよりも高い90%エタノール水をエントレーナーとして用いて同様の処理を行ったところ、1.2%の重量増加が認められた。

スギ心材中にはテルペン系の脂溶性抽出成分が存在することが知られている。そこで、予めスギ試験片中の脂溶性成分を除去する前処理を試みた。スギ心材試験片を80%メタノール水をエントレーナーに用いて超臨界二酸化炭素処理（40℃、3時間）することにより、試験片重量に対して1.2%の脂溶性抽出成分を除去することができた。その後、アカシアタンニン（低分子量画分）及びエントレーナーとして90%エタノールを用いて超臨界二酸化炭素処理を行ったところ、前処理後の試験片に対して1.7%の重量増加が認められた。

上記で得られたアカシアタンニン（低分子量画分）注入試験片のホルムアルデヒド吸着能をJIS規定のデシケータ法に準じて測定した。コントロールに比べてホルムアルデヒド濃度が38%減少したが、タンニンを注入していないスギ試験片でもホルムアルデヒド濃度が30%減少することから、この効果は注入したタンニンの効果というよりも、試験片自体によるホルムアルデヒド吸着が原因と考えられた。一方、アンモニアガスの吸着は顕著であった。アカシアタンニンはB環がピロガロール骨格を有する縮合型タンニンであり、アンモニアとの反応性が高いことが知られている。従って、上記アカシアタンニン注入試験片のアンモニアガス捕捉能は、注入したアカシアタンニンの機能によるものと考えられる。

次に、アカシアタンニン注入試験片の抗酸化作用の測定を試みた。密閉容器中にアカシアタンニン注入試験片とカテキン水溶液を入れ、一定時間経過後のカテキンの酸化による消失量を測定することによって試験片の抗酸化能を評価した。上記で得られたアカシアタンニン注入試験片の抗酸化作用の測定では、活性を確認することができなかった。抗酸化性を付与するためには、さらに多量のタンニンを木材中に注入する必要があると考えられた。

VII 今後の問題点

第1章 超臨界二酸化炭素処理を用いた木材への薬剤注入処理法の探索

今回の研究では超臨界二酸化炭素処理の効果を確認するため大過剰のテブコナゾールまたはIPBCを用いて実験を行った。今後はより少ない量の薬剤で処理した場合の注入量について検討していく必要がある。

第2章 超臨界二酸化炭素処理による樹木由来高機能性成分の木材への注入と固定化

タンニンの超臨界二酸化炭素への溶解性に限界があることから、分子内に多量のガロイル基を含む茶葉カテキン類やマングローブ樹皮タンニン等の含水エタノールや含水メタノールに対する溶解性の高いタンニン類を試料とする必要がある。また、超臨界二酸化炭素の処理温度を高くすると、タンニンが一部変性することが確認されたことから、超臨界二酸化炭素処理はタンニンの木材中への注入よりも、タンニンの有用物質への変換の手段として利用する方が有効であると思われる。

VIII 研究発表

第1章 超臨界二酸化炭素処理を用いた木材への薬剤注入処理法の探索.

- 1) 松永浩史(2004)銅系木材保存剤の木材組織における分布特性, 木材工業 59(3), 108-112.
- 2) 松永浩史・武智洋平・松村順司・小田一幸(2004)銅系木材保存剤の固着性に及ぼす木材組織の影響, 木材保存, 30(3), 95-102.
- 3) 松永正弘・松井宏昭(2004)超臨界水及び亜臨界水処理によるスギの高速化学変換, 木材学会誌, 50(5), 325-332.
- 4) H. Matsunaga, J. Matsumura and K. Oda(2004)X-ray Microanalysis Using Thin Sections of Preservative-treated Wood - relationship of wood anatomical features to the distribution of copper - IAWA Journal 25(1), 79-90.
- 5) H. Matsunaga, J. Matsumura and K. Oda(2004)Anatomical Characteristics to the Distribution of Water-borne Copper Wood Preservatives in Wood. The Internat. Res. Group on Wood Preserv. Doc. IRG/WP04-40277 Ljubljana, Slovenia.
- 6) H. Matsunaga, Y. Takechi, J. Matsumura, K. Oda and M. Kiguchi (2004)Wood Anatomical Influence on the Distribution and Fixation of Copper-Based Preservatives. 3rd International Symposium on Surfacing and Finishing of Wood Kyoto, Japan 215-222.
- 7) M. Matsunaga, H. Matsunaga, Y. Kataoka and H. Matsui (2005)Improved water permeability of sugi heartwood by pretreatment with supercritical carbon dioxide J. Wood. Sci., 51(2), 195-197.
- 8) 松永浩史・松村順司・小田一幸(2005)SEM-EDS において特性 X 線の空間分解能を向上させる試み, 医学生物学電子顕微鏡技術学会誌, 19(1), 87.
- 9) 松永正弘・松井宏昭(2004)超臨界二酸化炭素処理による高浸透性木材の創製, 化学工学会第 69 年会講演要旨集.
- 10) 松永正弘・松永浩史・片岡厚・松井宏昭(2004)超臨界二酸化炭素前処理による木材の浸透性改善(III) -スギ材と他樹種との比較-, 第 54 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 284.
- 11) 松永浩史・松永正弘・片岡厚・木口実・松井宏昭(2004)超臨界二酸化炭素前処理による木材の浸透性改善(IV) -壁孔膜に及ぼす影響-, 第 54 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 603.

- 12) 松永正弘・松井宏昭・山本誠一・大塚剛樹・清水孝浩(2004)亜臨界水処理による木材のケミカルリサイクル(II)-半流通式処理装置を用いたラボスケールでの最適処理条件の模索-, 第 54 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 434.
- 13) 松永正弘・松井宏昭・大塚剛樹・山本誠一(2005)亜臨界水処理による木材のケミカルリサイクル(III)-半流通式処理装置による実用化に向けたスケールアップ実験-, 第 55 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 147.
- 14) 松永浩史(2005)薬剤の材内分布及び材中での定着性に関する研究, 第 21 回日本木材保存協会年次大会論文集, 65-70.
- 15) 松永正弘・松井宏昭・山本誠一・大塚剛樹・清水孝浩(2004)超臨界水及び亜臨界水処理による木質資源の高速糖化, 森林総合研究所平成 15 年度研究成果選集 2003, 40-41.
- 16) 松永正弘・松井宏昭(2004)超臨界水及び亜臨界水処理による木質資源の高速糖化, 農林水産主要研究成果(平成 15 年度)農林水産技術会議事務局, 80-81.
- 17) 松永正弘(2005)超臨界水・亜臨界水処理技術を用いた木質資源の高速糖化とバイオエタノール生産への利用, エコマテリアルフォーラムニュース, 43, 2-3.
- 18) 松永正弘(2005)超臨界二酸化炭素を用いた木材改質処理技術の開発, 第 35 回木材の化学加工研究会シンポジウム講演集, 1-6.
- 19) 松永正弘(2005)木材からアルコールを創り出す-超臨界水及び亜臨界水処理を用いた木材の高速糖化-, 農林水産技術研究ジャーナル, 28(12), 25-29.
- 20) 松永正弘・松井宏昭・片岡厚(2006)木材の改質方法, 特願 2006-037401.

IX 研究担当者

第1章 超臨界二酸化炭素処理を用いた木材への薬剤注入処理法の探索

松永正弘, 松永浩史, 桃原郁夫, 大村和香子, 松井宏昭, 片岡厚, 瀬戸山幸一

第2章 超臨界二酸化炭素処理による樹木由来高機能性成分の木材への注入と固定化

大原誠資

第1章 超臨界二酸化炭素処理を用いた木材への薬剤注入処理法の探索

ア. 研究目的

近年、製造から廃棄に至る全プロセスにおいて環境負荷の低いグリーンプロセス技術の開発が求められるようになった。そこで、環境調和型溶媒の一つとして超臨界二酸化炭素の利用が期待されている。二酸化炭素の臨界点は31℃・73気圧と室温付近にあり、非常に扱いやすい上、毒性が低く不燃性であるために安全であること、化学的にも安定であること、安価であることなど、多くの利点を持っている。さらに、処理後の乾燥工程も必要なく、減圧操作によって二酸化炭素と未反応薬剤とを容易に分離・回収し、再利用することが可能であるため、廃液処理の問題もない。以上のような多くの利点を持つ超臨界二酸化炭素は、香料や食品などの分野ではすでに幅広く実用化されている^{1,2)}。

木材保存分野においても、超臨界二酸化炭素を薬剤のキャリア溶媒として利用するための研究が数多く行われている。注入薬剤には、テブコナゾールや3-ヨード-2-プロピニルブチルカーバメート (IPBC)、シラフルオフェンなどが選択され、中比重ファイバーボード (MDF) や配向性ストランドボード (OSB)、パーティクルボード、合板など、木質系複合材料を対象とした研究が多い³⁻⁹⁾。それに対して、木材を対象とした保存処理研究もいくつか報告があるが^{6,9)}、その数は少ない。

一方、筆者らは実大材レベルでの木材を対象とした超臨界二酸化炭素処理技術の開発を最終目標とし、これまで一連の研究を進めてきた¹⁰⁻¹³⁾。超臨界二酸化炭素処理の木材に対する有効性を検討してきた結果、スギ心材部の水浸透量が、未処理材と比較して最大で約7倍に改善されること、また、浸透性の改善は特に壁孔部分に堆積している沈着物質が除去されることに由来する可能性が高いことを明らかにした¹⁴⁾。

そこで、本研究ではスギ心材を対象に、超臨界二酸化炭素を用いた薬剤注入処理を行った。そして試片各部位の薬剤注入量の測定や組織内での分布状態の観察を行うことで、スギ心材に対する超臨界二酸化炭素処理の有効性を評価した。

イ. 方法

1. 供試材料

実験にはスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) を用い、心材部からサイズの異なる2種類の試片を作製した。試片寸法は小試片が50mm(L)×20mm(R)×20mm(T)、大試片が100mm(L)×50mm(R)×40mm(T)である。実験を行う前に試片を60℃で二晩減圧乾燥し、全乾状態での質量と寸法をあらかじめ測定した。

2. 超臨界二酸化炭素処理

実験に用いた処理装置の概略図を図1-1に示す。小試片の実験では内寸が35mm(f)×94mm(L)のバッチ容器を用い、テブコナゾール (純度93%以上、ランクセス (株)) もしくは IPBC (純度97%以上、ランクセス (株)) を容器内に入れた。次に、薬剤と試片とが直接接触しないよう、試片を脚付きの金網カゴに乗せてバッチ容器に入れ、密閉した。真空ポンプで容器内を真空にした後、二酸化炭素 (純度99.9%以上、ニチゴー日興 (株)) を充填させた。最初は炭酸ガスボンベから直接二酸化炭素をバッチ容器に送り、続いて冷却して液化させた二酸化炭素を送液ポンプで注入した。

さらに電気ヒーターでバッチ容器の外側から加熱し、容器内部を所定の温度・圧力まで昇温昇圧した。それからエントレーナ（共溶媒）としてメタノール（純度 99.8%, 片山化学工業（株））またはエタノール（純度 99.5%, 和光純薬工業（株））を送液ポンプでバッチ容器内に注入した。そして、マグネチックスターラーで攪拌（約 200rpm）させつつバッチ処理を行った。バッチ処理の詳細な処理条件は以下のとおりである。

- ①テブコナゾール注入処理：テブコナゾール 2.5g または 5.0g, メタノール 5ml または 10ml, 温度 40℃, 圧力 30MPa, 処理時間 0.5hrs または 3.0hrs
- ②IPBC 注入処理：IPBC 2.5g または 5.0g, エタノール 5ml または 10ml, 温度 60℃, 圧力 30MPa, 処理時間 0.5hrs または 3.0hrs

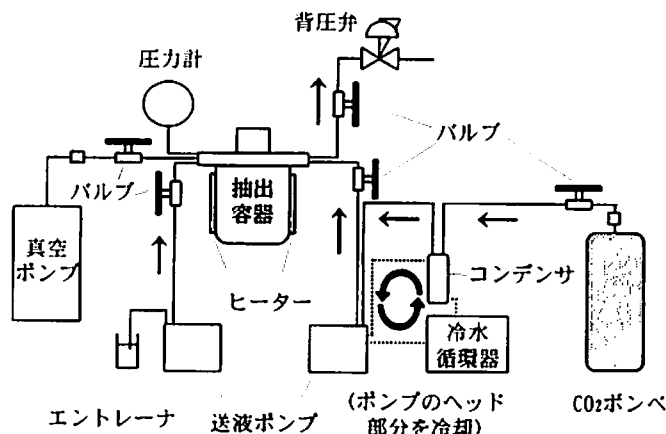


図1-1 超臨界二酸化炭素処理装置概略図

処理後、取り出した試片は 60℃で二晩減圧乾燥し、重量と寸法を測定して重量増加率と寸法変化率を求めた。

大試片の実験では寸が80mm(f)×180mm(L)のバッチ容器を用い、IPBCを25g, エタノールを50ml入れて、40℃・26MPa・3hrsの条件でバッチ処理した。

3. 薬剤注入量測定

3.1 テブコナゾールの注入量分析

小試片を図 1-2 のように木口面から L 方向に 2 分割し、一方を(a), 他方を(b)とした。(b)については試片表層に付着したテブコナゾールの影響を排除するために木口面を除いた側面を 2mm ずつ切り取った。(a)および(b)両木口面から 15mm のところで 3 分割し、端から 1, 2, 3 と番号をつけた。各試験片を粉碎し（粒径：約 1.5mm）, 60℃で一晩乾燥して重量を測定した後、20ml のメタノールで超音波をかけながら 2 時間抽出処理した。抽出した試料はフナロートで吸引濾過し、さらに少量のエタノールで木粉を洗浄したのち濾過液をエバポレータで減圧乾固した。

乾固した試料を希釈液（メタノール：イオン交換水：酢酸＝80：20：1.5（v/v））10ml に溶解させ、さらに 100 倍に希釈した後、高速液体クロマトグラフ（HPLC）を用いてテブコナゾール濃度を測

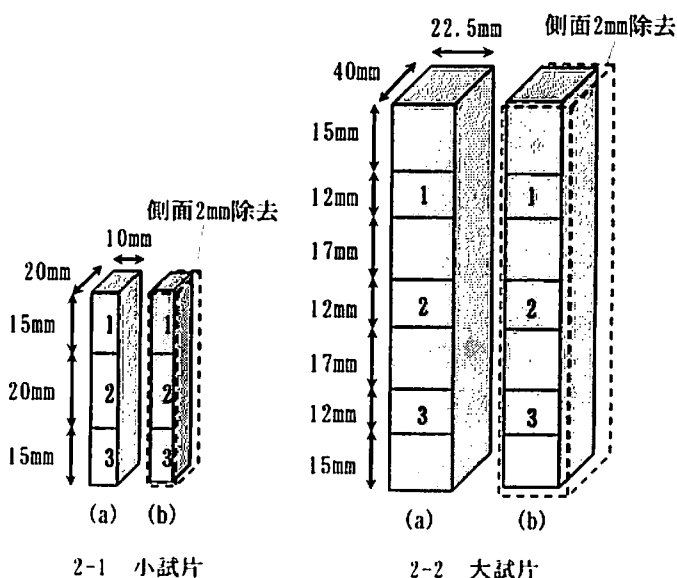


図1-2 薬剤注入量分析での試片分割図

定した。分析条件は、カラム：信和化工（株）社製 STR ODS-II，溶離液：メタノール：イオン交換水：酢酸 = 80:20:1.5 (v/v)，流速：1 ml/min，カラム温度：70 ℃，検出器：島津 SPD-10A，検出波長：220 nm とした。

3.2 IPBC の注入量分析

小試片の分割方法及び木粉の作成方法は 3.1 と同様である。大試片については図 1-2 のように 7 分割したうちの 3 試験片から木粉を作成した。木粉は 60℃で一晩乾燥して重量を測定した後，各試料 2g にギ酸 10ml とトルエン（純度 99.5 %，和光純薬製）60ml を加え，超音波で 60 秒間浸透（2 回）させ，トルエン 100ml を加え 48 時間浸漬し，抽出した。抽出した試料はプフナロートで吸引濾過し，濾過液に蒸留水 100ml を加え洗浄した。トルエン層を採取した後，無水硫酸ナトリウム（純度 99.0 %，和光純薬製）を加え乾燥し，エバポレーターで減圧乾固した。乾固した試料に内部標準溶液 1ml を加えて測定試料とした。内部標準物質にはナフタレン（純度 99%，和光純薬製）を使用し，アセトン 50ml に対してナフタレンを 0.0250g 加え，内部標準溶液とした。そしてガスクロマトグラフ（GC）を用いて IPBC の濃度を測定し，木粉中の注入量を算出した。装置は Shimadzu GC 14B（島津製作所製）を用い，検出器は FID を使用した。分析条件は以下の 2 通りで行った。①小試験体用：カラム：DB-1HT(Agilent 製，15 m× 0.25 mmf，膜厚 0.1μm)，120℃(1min, hold)，120 to 165℃(5℃/min)，165℃(0 min, hold)，②大試験片：カラム：DB-5 (Agilent 製，30m× 0.53 mmf，膜厚 1.5μm)，80℃(1 min, hold)，80 to 280℃(10℃/min)，280℃(5 min, hold)。

4. IPBC 注入試片の SEM-EDXA 観察・分析

IPBC ($C_8H_{12}IO_2N$) 中にはヨウ素が含まれている。そこで，IPBC 処理材中のヨウ素を SEM（走査電子顕微鏡 日本電子 JSM840）-EDXA（エネルギー分散形 X 線分析装置 日本電子 JED2140）で観察・分析することによって，材内における IPBC の浸透経路および濃度分布を調べた。試片の中心部から，電子顕微鏡用試料を横断面，放射断面について作製し，横断面についてはスライディングミクロトームで面出し，放射断面についてはのみで割裂して，それぞれの断面を割出した。そのあと，試料をカーボンで真空蒸着（盟和商事 TB500）し，カーボン支持台に載せて分析に供した。分析条件は次の通りである。加速電圧：15kV，照射電流量：1.5nA，作動距離：39mm，X 線取り出し角：40°，試料傾斜角：0°，エネルギー幅：3.88-4.00keV (I-La)。なお，点分析は有効時間 100 秒間で行った。

表1-1 テブコナゾール注入処理試片の重量増加率および薬剤含有率

処理条件	重量増加率 (%)	HPLC分析	
		試片No.	薬剤含有率 (%)
処理時間：3.0hrs 薬剤量：2.5g メタノール：5ml	2.6	(a)-1	4.6
		(a)-2	1.6
		(a)-3	5.7
		(b)-1	2.5
		(b)-2	1.4
		(b)-3	3.9
処理時間：0.5hrs 薬剤量：2.5g メタノール：5ml	3.2	(a)-1	2.8
		(a)-2	0.7
		(a)-3	4.2
		(b)-1	3.1
		(b)-2	0.3
		(b)-3	4.9
処理時間：3.0hrs 薬剤量：5.0g メタノール：10ml	3.3	(a)-1	4.1
		(a)-2	1.9
		(a)-3	7.3
		(b)-1	3.9
		(b)-2	2.3
		(b)-3	6.8

ウ. 結果

1. テブコナゾール注入量の評価

テブコナゾール注入処理した小試片の重量増加率および HPLC 分析結果を

表 1-1 に示す。重量増加率は、処理時間が長く、仕込薬剤量が多いときに最も高い値を示し、3.3%であった。しかし、処理時間や仕込薬剤量を減じた他の処理条件でも 3%前後の高い重量増加率が得られた。寸法変化率は 3 方向いずれも $\pm 0.3\%$ 未満で、挫屈や変形など外観上の変化も目視では確認されなかった。

次に、試片内部へのテブコナゾール注入量を評価するため、HPLC 分析により薬剤含有率を測定した。側面を除去しなかった試片(a)と除去した試片(b)とを比較したところ、(b)のテブコナゾール含有率が若干少なくなる傾向にあったものの、両者に顕著な差は見られなかった。また、試片を 3 分割し、各部位のテブコナゾール含有率を測定した結果、含有率は両端で特に高くなったが、中心部においても 0.3~2.3%の含有率が得られた。

2. IPBC 注入量の評価

IPBC 注入処理を行った試片の重量増加率および GC 分析結果を表 1-2 に示す。小試片の場合、重量増加率は 0.3~4.0%で、処理時間が長く、仕込薬剤量が多い試片で高い値となった。また、GC 分析で得られた IPBC 含有率でも、重量増加率ほど極端ではないが、ほぼ同様の傾向が認められた。試片中心部の IPBC 含有率は 0.5~1.8%で、テブコナゾールと同じく、試片内部まで防腐・防蟻性能の発揮に十分量の薬剤が注入されていることが明らかとなった。なお、側面除去の有無による IPBC 含有率の顕著な差異は見られなかった。また、寸法変化率は 3 方向とも $\pm 0.6\%$ 未満で、外観上の大きな変化は確認されなかった。

一方、大試片の場合、重量増加率は 2.9~3.3%で、小試片と比較しても十分な量の IPBC が注入されていることが確認された。さらに GC 分析でも試片中心部において IPBC の含有率は 0.9~2.9%であることが確

表1-2 IPBC注入処理試片の重量増加率および薬剤含有率

1. 小試片 (50mm(L)×20mm(R)×20mm(T))

処理条件	重量増加率(%)	GC分析	
		試片No.	薬剤含有率(%)
処理時間：3.0hrs 薬剤量：2.5g エタノール：5ml	0.9	(a)-1	2.0
		(a)-2	0.9
		(a)-3	2.3
		(b)-1	1.0
		(b)-2	0.7
		(b)-3	2.4
処理時間：0.5hrs 薬剤量：2.5g エタノール：5ml	0.3	(a)-1	1.9
		(a)-2	0.9
		(a)-3	2.5
		(b)-1	1.6
		(b)-2	0.5
		(b)-3	1.2
処理時間：3.0hrs 薬剤量：5.0g エタノール：10ml	4.0	(a)-1	1.8
		(a)-2	2.4
		(a)-3	3.0
		(b)-1	2.3
		(b)-2	1.8
		(b)-3	2.4

2. 大試片 (100mm(L)×50mm(R)×40mm(T))

処理条件)	重量増加率(%)	GC分析	
		試片No.	薬剤含有率(%)
処理時間：3.0hrs 薬剤量：25.0g エタノール：50ml	3.3	(a)-1	4.2
		(a)-2	1.0
		(a)-3	0.8
		(b)-1	2.6
		(b)-2	0.8
		(b)-3	0.9
処理時間：3.0hrs 薬剤量：25.0g エタノール：50ml	3.1	(a)-1	2.9
		(a)-2	0.9
		(a)-3	0.9
		(b)-1	1.7
		(b)-2	0.8
		(b)-3	1.2
処理時間：3.0hrs 薬剤量：25.0g エタノール：50ml	2.9	(a)-1	1.0
		(a)-2	0.5
		(a)-3	1.4
		(b)-1	1.1
		(b)-2	0.7
		(b)-3	2.5

認された。

3. 木材組織内におけるIPBCの分布

IPBCの木材内における分布を確認するため、IPBC注入処理（処理条件：温度 40℃、圧力 30MPa、時間 3hrs、IPBC 5g、エタノール 10ml、重量増加率 4.5%）した小試片を別途用意し、SEM-EDXA分析を行った。横断面における分析（図 1-3）から、ヨウ素は仮道管二次壁や細胞間層からは検出されなかった。そこで、放射断面用試料を使ってさらに分析を行った。結果を図 1-4 に示す。図より、仮道管細胞内腔面からヨウ素が高濃度で検出された。また、軸方向柔細胞内容物からはヨウ素は検出されなかった。

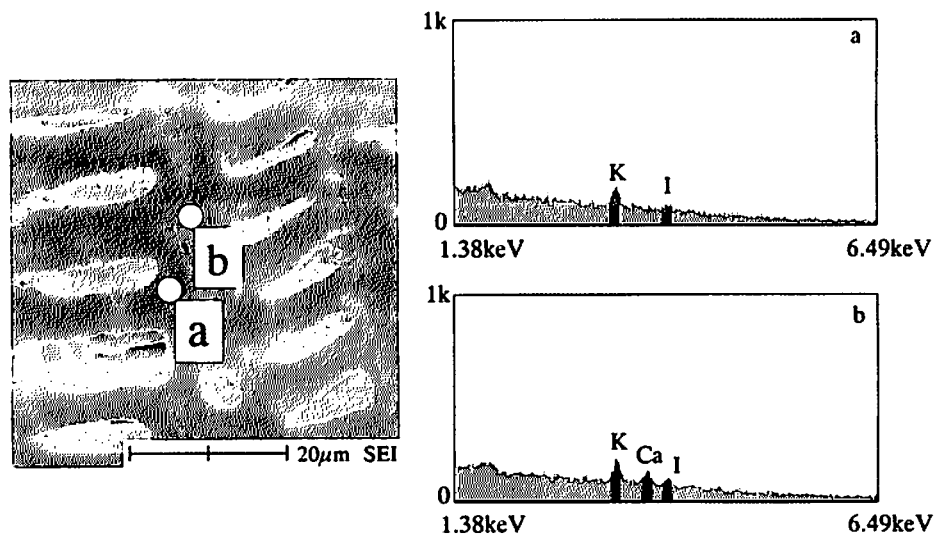


図1-3 IPBC注入試片中心部（横断面）のSEM-EDXA分析
a：仮道管二次壁，b：細胞間層

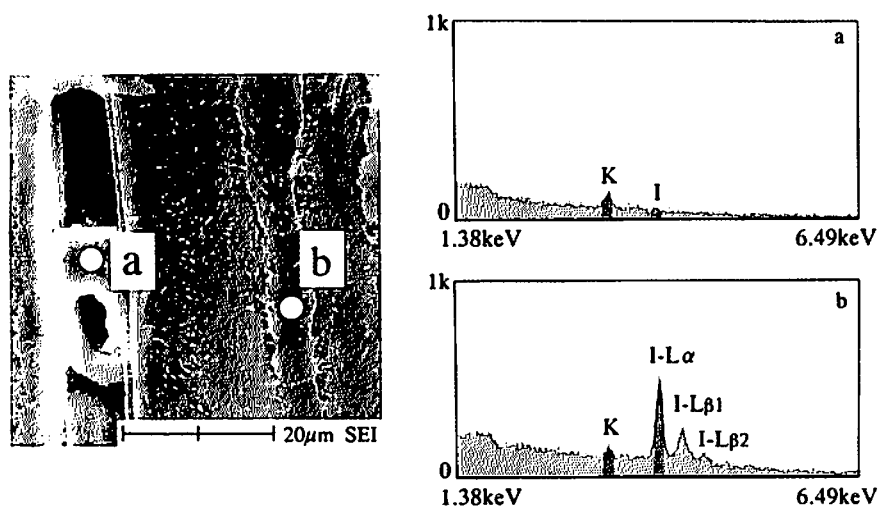


図1-4 IPBC注入試片中心部（放射断面）のSEM-EDXA分析
a：軸方向柔細胞内容物，b：仮道管細胞内腔面

エ 考察

超臨界二酸化炭素を用いたテブコナゾール注入処理においては、Acda ら⁹⁾が、時間処理と薬剤含浸量との間に相関関係が見られなかったことを報告している。このことから、おそらくテブコナゾールは短時間処理でも比較的速やかに材内へ注入される薬剤であると予想される。本研究においても、テブコナゾール注入処理では短時間処理でも約 3%の重量増加率が得られた。さらに、テブコナゾールは試片表面や表層部にのみ分布しているのではなく、内部まで注入されており、防蝕性能の発揮に十分な量のテブコナゾールが、試片中心部まで注入されていることが確認された。中心部までの薬剤注入料に関しては、処理時間が長く仕込薬剤量の多い試片の方が中心部のテブコナゾール含有率が高くなる傾向が認められた。以上の結果より、木質系複合材料だけでなく、木材のスギ心材に対しても、超臨界二酸化炭素処理によってテブコナゾールを試片中心部まで注入させることが可能であることが明らかとなった。

一方、IPBC 注入処理を行った試片の場合も、テブコナゾールと同じく、試片内部まで防蝕・防蟻性能の発揮に十分量の薬剤が注入されていることが明らかとなった。大試片についても、小試片と比較しても十分な量の IPBC が注入されていることが確認され、超臨界二酸化炭素処理はサイズの大きい試片についても IPBC 注入が可能であることが分かった。

スギ心材の場合、超臨界二酸化炭素処理によって有縁壁孔に堆積していた沈着物質が取り除かれ、浸透性が大幅に向上することを以前に報告した¹⁴⁾。従って、今回の SEM-EDXA 分析の結果から、本研究においても、超臨界二酸化炭素処理の間、試片の浸透性を向上させながら IPBC は細胞内腔を経由して試片の中心部まで到達し、結果として細胞内腔面に IPBC が蓄積したと考えられる。また、IPBC は超臨界二酸化炭素よりも主としてエントレーナであるエタノールに溶解している。そして、エタノールが超臨界二酸化炭素中で分散し、試片内へ注入される。従って、仮道管二次壁や細胞間層で IPBC が検出されなかったのは、分散したエタノールが細胞内腔面から木材実質中へ浸透・湿潤することがほとんどなかったためと推測される。これは処理条件によって改善される可能性もあり、今後検討する必要がある。

いずれにしても、超臨界二酸化炭素処理が難浸透部位の心材試片の中心部に、薬剤を浸透させることが可能であることが、SEM-EDXA 分析によって明らかとなり、本処理の有効性が示された。

オ 今後の問題点

今回の研究では超臨界二酸化炭素処理の効果を確認するため大過剰のテブコナゾールまたは IPBC を用いて実験を行った。今後はより少ない量の薬剤で処理した場合の注入量について検討していく必要がある。

カ 要約

本研究では、スギ心材試片を対象に超臨界二酸化炭素を用いたテブコナゾール及び IPBC の注入処理を行い、薬剤含有率の測定や木材組織内での薬剤分布の観察を行った。その結果、薬剤は試片表面や表層部だけでなく、試片中心部まで注入されていることが明らかとなった。また、試片サイズを大きくしても、防蝕・防蟻効果を発揮するのに十分な量の薬剤が試片中心部で検出された。SEM-EDXA を用いて IPBC 注入試片を観察したところ、仮道管細胞内腔から高い濃度でヨウ素が検出された。これは、超臨界二酸化炭素処理で壁孔の沈着物質が除去され、IPBC を含む超臨界二酸化

炭素の移動が容易になり、主に細胞内腔を経由して試片中心部まで IPBC が到達したものと推測される。以上の結果から、木質複合材料だけでなくスギ心材においても超臨界二酸化炭素による薬剤注入処理の有効性が確認された。

キ 引用文献

- 1) 福里隆一(2002) “食品への超臨界流体応用ハンドブック”, (株)サイエンスフォーラム, pp.191-196.
- 2) 三島健司(2004) “超臨界流体の最新応用技術”, (株)テクノシステム, pp.259-286.
- 3) Acda, M.N., Morrell, J.J. and Levien, K.L. (1996) Decay resistance of composites following supercritical fluid impregnation with tebuconazole, *Mater. Org.*, **30** (4), 293-30.
- 4) Acda, M.N., Morrell, J.J. and Levien, K.L. (1997) Effects of supercritical fluid treatments on physical properties of wood-based composites, *Wood Fiber Sci.*, **29** (2), 121-130.
- 5) Acda, M.N., Morrell, J.J. and Levien, K.L. (1997) Effects of process variables on supercritical fluid impregnation of composites with tebuconazole, *Wood Fiber Sci.*, **29** (3), 282-290.
- 6) Muin, M., Adachi, A., Inoue, M., Yoshimura, T. and Tsunoda, K. (2003) Feasibility of supercritical carbon dioxide as a carrier solvent for preservative treatment of wood-based composites, *J. Wood Sci.*, **49** (1), 65-72.
- 7) Muin, M. and Tsunoda, K. (2003) Preservative treatment of wood-based composites with 3-iodo-2-propynyl butylcarbamate using supercritical carbon dioxide impregnation, *J. Wood Sci.*, **49** (5), 430-436.
- 8) Muin, M. and Tsunoda, K., (2003) Termiticidal performance of wood-based composites treated with silafluofen using supercritical carbon dioxide, *Holzforschung*, **57** (6), 585-592.
- 9) Acda, M.N., Morrell, J.J. and Levien, K.L. (2001) Supercritical fluid impregnation of selected wood species with tebuconazole, *Wood Sci. Tech.*, **35**, 127-136.
- 10) 松永正弘・松井宏昭 (2002) 超臨界二酸化炭素前処理による木材の浸透性改善, 第 52 回日本木材学会大会研究発表要旨集, **52**, 296.
- 11) 松永正弘・松井宏昭 (2003) 超臨界二酸化炭素前処理による木材の浸透性改善(II), 第 53 回日本木材学会大会研究発表要旨集, **53**, 303.
- 12) 松永正弘・松永浩史・片岡厚・松井宏昭 (2004) 超臨界二酸化炭素前処理による木材の浸透性改善(III) -スギ材と他樹種との比較-, 第 54 回日本木材学会大会研究発表要旨集, **54**, 284.
- 13) 松永浩史・松永正弘・片岡厚・木口実・松井宏昭 (2004) 超臨界二酸化炭素前処理による木材の浸透性改善(IV) -壁孔膜に及ぼす影響-, 第 54 回日本木材学会大会研究発表要旨集, **54**, 603.
- 14) Matsunaga, M., Matsunaga, H., Kataoka, T. and Matsui, H. (2005) Improved water permeability of sugi heartwood by pretreatment with supercritical carbon dioxide, *J. Wood Sci.*, **51** (2), 195-197.

第 2 章 超臨界二酸化炭素処理による樹木由来高機能性成分の木材への注入と固定化

ア 研究目的

多くの高等植物の木本植物の樹皮にはタンニンと総称される天然ポリフェノール成分が多量に含有されている。最近の研究により、タンニンには抗菌作用、VOC 吸着能、消臭作用、抗酸化能等の様々な機能が報告されている¹⁾。

超臨界二酸化炭素とは、温度が 31℃以上、圧力が 73 気圧以上の二酸化炭素のことで、気体並の高い流動性・浸透性と液体並の高い溶解性を合わせ有している。我々はこれまでに、超臨界二酸化炭素による抽出で木材（ヒバ、ヒノキ、ベイスギ）、針葉（アオモリトドマツ）等から脂溶性のテルペン成分を抽出する条件を見出してきた²⁾。

本研究では、環境低負荷型反応溶媒である超臨界二酸化炭素を用い、樹皮タンニン等の水溶性の機能性成分を木材へ注入固定化する技術の探索を目的とする。

イ 研究方法

1. 試料

タンニン試料としてカテキン（図 2-1(a)）、アカシアタンニン（図 2-1(b)）の低分子量画分及び高分子量画分を用いた。カテキンは市販品（EXTRASYNTHÈSE 製、フランス）を購入して使用した。アカシアタンニンは、熊本県天草地域に生育している 4-5 年生のモリシマアカシア樹皮の 70%アセトン、または水抽出物を常法に従って低分子量画分と高分子量画分に分画し、以後の実験に供した。木材試料としては、スギ心材試験片（50mm (L) X 20mm (R) X 20mm (T)）を使用した。

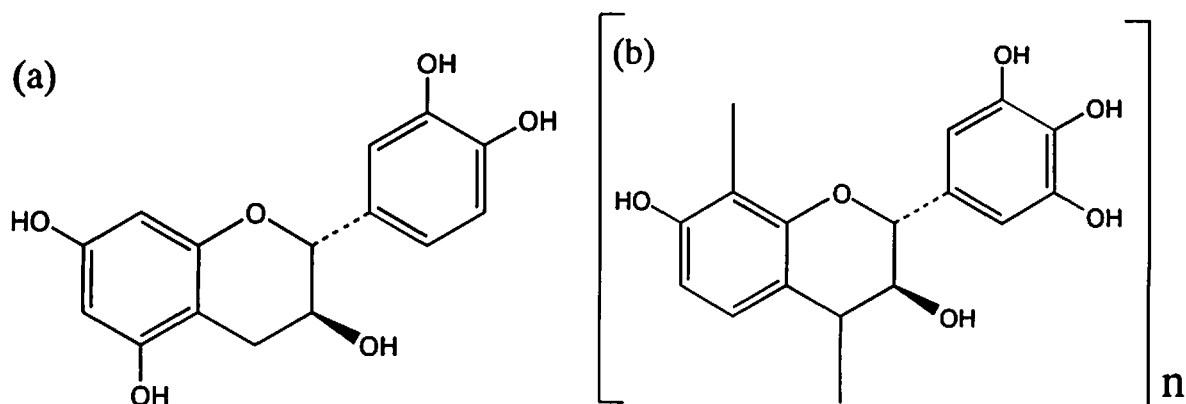


図 2-1 カテキン(a)及びアカシアタンニン(b)の化学構造

2. 注入試験

図 2-2 に示した実験装置を用いて超臨界二酸化炭素処理を行った。バッチ抽出容器内にスギ心材試験片とタンニン試料（1.0g）を入れ、さらにエントレーナー（供溶媒）としてエタノール、90%エタノール水あるいは 80%メタノール水（5-10ml）を送液ポンプによって容器内に加えた。容器を密閉後、温度 40-60℃、圧力 30MPa の条件で 3 時間、超臨界二酸化炭素処理を行った。試験片の重

量増加あるいは処理液中のタンニン成分の残存量を定量することにより、試験片中への注入量を評価した。

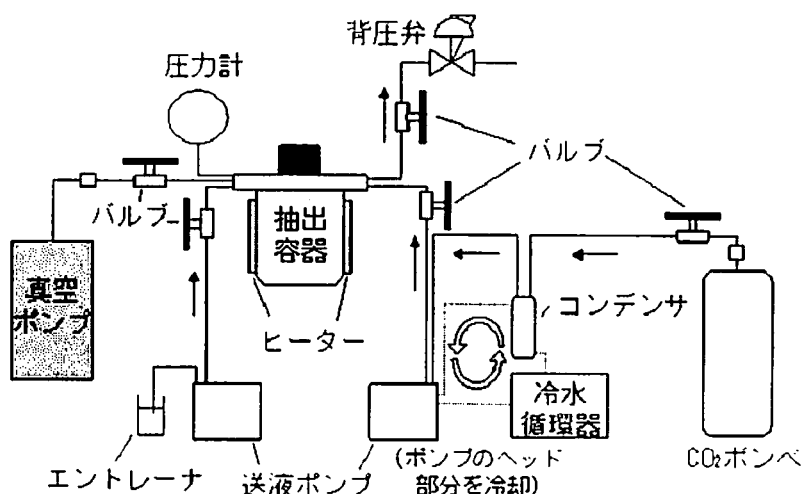


図 2-2 超臨界二酸化炭素処理装置の概略図

3. タンニン注入試験片のホルムアルデヒド吸着試験

アカシアタンニン（低分子量画分）を注入した試験片のホルムアルデヒド吸着能を JIS A 1460 に準じてデシケータ法により評価した³⁾。即ち、タンニン注入スギ心材試験片 4 個及びホルムアルデヒド発生源（0.5%ホルムアルデヒド水溶液 0.5ml）をデシケータ中に入れ、24 時間後にデシケータ底部に置いた 300ml 水中のホルムアルデヒド濃度をアセチルアセトン法で定量した。

4. タンニン注入試験片のアンモニア消臭試験

上記と同様のデシケータ法に準拠して測定した。即ち、アカシアタンニン（低分子量画分）を注入した試験片 4 個をデシケータ中に吊し、0.25%のアンモニア水溶液 1ml を含浸させたろ紙を発生源としてデシケータ底部に置き、密閉して 60 分後のアンモニア濃度を検知管によって測定した。

5. タンニン注入試験片の抗酸化作用の測定

密閉容器中にアカシアタンニン（低分子量画分）注入試験片とカテキン水溶液を入れ、アルミ箔で容器を覆うことによって遮光し、1-7 日経過後のカテキンの酸化による消失量を Folin-Ciocalteu 法⁴⁾によって測定した。また、カテキン水溶液の色の変化を観察するとともに、280nm 及び 380nm における紫外線吸光度の変化を測定した。

6. カテキンの超臨界二酸化炭素処理

バッチ抽出容器内にカテキン（1.0g）を入れ、さらにエントレーナー（供溶媒）としてエタノールを送液ポンプによって容器内に加えた。容器を密閉後、温度 40-60℃、圧力 30MPa の条件で 3 時間、超臨界二酸化炭素処理を行った。処理後の反応生成物を薄層クロマトグラフィで検索するとともに、生成物の一部をセファデックス LH20 カラムクロマトグラフィで単離した。単離物の同定は NMR、FAB-MS の機器分析に拠った。

ウエ 結果及び考察

1. 木材へのタンニン類の注入

カテキンを供試した場合（エントレーナーとしてエタノールを使用）には、60℃、3 時間の条件で、0.8%の重量増加が認められた。しかし、カテキンのエタノールに対する溶解性に限界があり、カテキンの供試量をさらに増大して処理を行うことが出来なかった。

アカシアタンニン（高分子量画分）を用いた場合には、試験片へのタンニンの注入がほとんど認められなかった。アカシアタンニンの分子量が大きいこと及びアカシアタンニンがエタノールに完全に溶解しないことが原因と考えられた。

そこで、エタノールに対する溶解性を高めるため、モリシマアカシア樹皮抽出物を水と酢酸エチルで分配し、低分子量画分である酢酸エチル抽出物を得た。得られたアカシアタンニン低分子量画分を用いて種々のエントレーナーを用いて（40℃、3 時間）超臨界二酸化炭素処理を行った時の結果を表 2-1 に示す。エタノールをエントレーナーに用いて場合、0.4%の重量増加が認められた。次に、アカシアタンニン（低分子量画分）に対する溶解力がエタノールよりも高い 90%エタノール水をエントレーナーとして用いて同様の処理を行ったところ、1.2%の重量増加が得られた。スギ心材中には、セスキテルペン、ジテルペン等のテルペン系の脂溶性抽出成分が存在することが知られている⁵⁾。そこで、予めスギ試験片中の脂溶性成分を除去する前処理を試みた。スギ心材試験片を 80%メタノール水をエントレーナーに用いて超臨界二酸化炭素処理（40℃、3 時間）することにより、試験片重量に対して 1.2%の脂溶性抽出成分を除去することができた。その後、アカシアタンニン（低分子量画分）及びエントレーナーとして 90%エタノール水を用いて超臨界二酸化炭素処理を行ったところ、前処理後の試験片に対して 1.7%の重量増加が認められた。

表2-1 エントレーナーの違いによるタンニン注入量^a

エントレーナー	重量増加率(%)
エタノール	0.4
90%エタノール水	1.2
90%エタノール水*	1.7

超臨界二酸化炭素反応条件:40℃, 3時間

*予め80%メタノールをエントレーナーに用いた超臨界二酸化炭素処理により脂溶性成分を除去した試験片を用いた。

2. タンニン注入試験片の機能性評価

上記で得られたアカシアタンニン（低分子量画分）注入試験片のホルムアルデヒド吸着能を測定した。結果を表 2-2 に示す。コントロール（試験片無し）に比べてデシケータ中のホルムアルデヒド濃度が 38%減少したが、タンニンを注入していないスギ試験片でもホルムアルデヒド濃度が 30%減少したことから、この効果は注入したタンニンの効果によるというよりも、試験体自体によるホルムアルデヒド吸着が原因と考えられた。

アカシアタンニン（低分子量画分）注入試験片のアンモニア消臭能の結果を表 2-3 に示す。注入試験片は顕著なアンモニア消臭能を示した。アカシアタンニンはB環がピロガロール核を有するプロロピネチニジン型の縮合型タンニンであり、アンモニアとの反応性が高いことが知られている。橋田らは、アカシアタンニンのアンモニア水処理で、タンニンのピロガロール核にアミノ基が導入されることを報告している⁶⁾。従って、上記アカシアタンニン注入試験片のアンモニア消臭能は、注入したアカシアタンニンの機能によるものと考えられる。

次に、アカシアタンニン注入試験片の抗酸化作用の測定を試みた。通常の抗酸化能の測定は溶液中で行われており、DPPH 法や過酸化水素と光の作用による DNA の開裂阻害を調べる方法が良く使用されている⁷⁾。本研究では、アカシアタンニン注入木材を用いた固体の抗酸化能の評価を試みた。密閉容器中にカテキン水溶液のみを入れて室温で放置すると、2 日後にはカテキン溶液は淡黄色に着色した。一方、アカシアタンニン注入試験片とカテキン水溶液を共に入れた場合には、1 週間後でもカテキン溶液の着色が起こらなかった。しかし、注入試験片を入れた場合でも、Folin-Ciocalteu 法で測定したカテキン濃度にはほとんど変化が認められなかった。抗酸化能を付与させるためには、さらに多量のタンニンを木材中に注入する必要があると考えられた。

表2-2 タンニン注入スギ試験片のホルムアルデヒド
吸着能

試験片	ホルムアルデヒド 濃度減少率(%)*
コントロール(試験片無し)	100
無処理スギ試験片	30
タンニン注入スギ試験片	38

*コントロール(試験片無し)に対するホルムアルデヒド
濃度の減少率

表2-3 タンニン注入スギ試験片のアンモニア消
臭能

試験片	アンモニア濃度 減少率(%)*
コントロール(試験片無し)	100
無処理スギ試験片	20
タンニン注入スギ試験片	82

*コントロール(試験片無し)に対するアンモニア
濃度の減少率

3. 超臨界二酸化炭素処理におけるカテキンの変性

カテキンを温度 40℃、圧力 30MPa の条件で 3 時間、超臨界二酸化炭素処理を行った時には、カテキンの変性はほとんど認められなかった。一方、処理温度を 60℃に上げて同様の処理を行うといくつかの変性物の生成が確認され、そのうちの一つはエピカテキンであった。このことは、温度を上げて超臨界二酸化炭素処理を行うと、カテキンが一部異性化等の変性を受けることを示している。

オ 今後の問題点

含水エタノールをエントレーナーに用いることにより、タンニンのような高極性ポリフェノール成分をある程度までは木材中に注入することができた。しかし、タンニンの溶解性に限界があり、木材の高機能化を実現するのに充分な量のタンニンを注入する技術を確認するまでには至らなかった。今後は、分子内に多量のガロイル基を含む茶葉カテキン類やマングローブ樹皮タンニン等の含水エタノールや含水メタノールに対する溶解性の高いタンニン類を試料とする必要がある。また、超臨界二酸化炭素の処理温度を高くすると、タンニンが一部変性することが確認された。従って、

超臨界二酸化炭素処理はタンニンの木材中への注入よりも、タンニンの有用物質への変換の手段として利用の方が有効であると思われる。

カ 要約

環境低負荷型反応溶媒である超臨界二酸化炭素を用い、水溶性の機能性成分である樹皮タンニンを木材中へ注入固定化する技術の探索を目的とした。アカシアタンニンの低分子量画分を用い、90%エタノール水をエントレーナーとして超臨界二酸化炭素処理を行うことにより、40℃、3時間の処理条件でスギ心材試験片にタンニン成分を注入することができた。また、予め試験片から80%メタノール水をエントレーナーとした超臨界二酸化炭素処理によって脂溶性成分を除去しておく、タンニン成分の注入量をさらに高めることができた。得られたタンニン注入試験片は顕著なアンモニア消臭能を示したが、ホルムアルデヒド吸着能や抗酸化能を発揮するまでには至らなかった。木材の高機能化には、さらに多量のタンニンを木材中に注入する必要があると考えられた。

キ 引用文献

- 1) 大原誠資 (2005) 樹皮タンニンの多彩な機能と有効利用, 八十一出版, 62p.
- 2) Ohira, T., Terauchi, F., Yatagai, M. (1994) Tropolones extracted from the wood of western red cedar by supercritical carbon dioxide, *Holzforschung*, 48, 308-312.
- 3) 日本工業規格 (2001) JIS A 1460, 建築ボードからのホルムアルデヒド放散の定量-デシケータ法.
- 4) Julkunen-Tiitto, R. (1985) Phenolic constituents in the leaves of northern willows: Methods for the analysis of certain phenolics, *J. Agric. Food Chem.*, 33, 213-217.
- 5) Morita, S., Yamada, T., Hidaka, T. (1995) Supercritical fluid extraction of oxygen containing sesquiterpenes from Yakusugi (*Cryptomeria japonica*) wood, *Mokuzai Gakkaishi*, 41, 237-241.
- 6) Hashida, K., Ohara, S., Makino, R. (2006) Improvement of formaldehyde-scavenging ability of condensed tannins by ammonia treatment, *Holzforschung*, 60, 178-183.
- 7) Wang, S.Y., Wu, J.H., Cheng, S.S., Lo, C.P., Chang, H.N., Shyur, L.F., Chang S.T. (2004) Antioxidant activity of extracts from *Calocedrus formosana* leaf, bark and heartwood, *Journal of Wood Science*, 50, 422-426.