

森林総合研究所
交付金プロジェクト研究 成果集 32

地域材を活用した保存処理合板の開発

独立行政法人 森林総合研究所
2011. 3

序 文

平成19年6月に住生活基本法が施行され、同年9月に住生活基本計画（全国計画）が閣議決定された。これにより、日本の住宅政策はこれまでの数を増やす方向から良好な住宅ストックを形成する方向へと転換し、「長期の安定した居住を可能とする耐久性を有するように、構造躯体の劣化防止について、適正な水準を確保する。」ことが明記された。近年の在来木造（いわゆる新在来木造）においては、土台や柱を合板等面材で一体化して構造躯体とする工法が主流となりつつあるため、構造躯体の劣化防止を図る上で軸材の劣化防止に加え、面材の劣化防止が必須となっている。

軸材の劣化防止に関しては製材（軸材）についてはJAS規格の中に保存処理製材の項が設けられ、その中で使用できる木材保存剤の種類や注入すべき量などの基準が定められている。これに対し、合板の保存処理に関してはJAS規格が未だに制定されていない。そこで、保存処理合板のJAS規格を制定し、長寿命住宅の構造部材として使用し得る高耐久保存処理合板を上市していくことが喫緊の課題となっている。このような社会ニーズに応えるため、農林水産省では平成19年度からの合板のJAS見直しプロセス（合板のJAS原案に関する委員会）において、保存処理合板のJAS化が検討されることとなった。

本研究は、保存処理合板のJAS化の検討に必要な接着耐久性、保存剤の分析方法、防腐・防蟻（シロアリ）・防虫性能及び揮発性有機化合物放散に関するデータの蓄積・整備することを目的に実施された。

本プロジェクト「地域材を活用した保存処理合板の開発」の遂行により保存処理合板のJAS化に必要なデータは概ね整備された。合板に保存剤を加圧注入（製品加圧処理法）した保存処理合板や接着剤混入処理合板に加えて、従来構造用合板のJASで認められていなかった単板を保存処理した合板についても、JAS格付けが可能となった。しかし、時間的な問題等もあり、今回のJAS改正では保存処理合板のJAS化は見送られた。本プロジェクトの成果を次回の改正に活かすことが今後の課題である。

保存処理合板のJAS化が進めば、「長期優良住宅の普及の促進に関する法律」や「公共建築物等における木材の利用の促進に関する法律」等において、耐久性に関する品質が明らかな合板として使用され、これまで以上に建築物全体の信頼性を高めることが可能となる。ここに、本書を刊行することにより本研究で得られた知見を広く関係者の参考に供する次第である。

最後に、本研究の推進においては、筑波大学大学院生命環境科学研究科教授土居修一氏には外部評価委員としてご指導とご鞭撻を賜りました。ここに深く感謝の意を表し、厚くお礼申し上げます。

平成23年3月

独立行政法人 森林総合研究所
理事長 鈴木和夫

研究課題：地域材を活用した保存処理合板の開発

目 次

研究の要約	1
供試保存剤と各種処理法および供試体の記号の一覧	10
第1章 保存剤が接着耐久性に及ぼす影響の解明	11
第2章 保存処理合板中の保存剤定量法の開発	26
第3章 保存処理合板の防腐・防蟻性能担保に必要な 薬剤量の解明	43
第4章 保存処理合板からの揮発性有機化合物(VOC) 放散特性の解明	56

研 究 の 要 約

I 研究年次及び予算区分

研究年次：平成19～21年（3か年）

予算区分：運営費交付金（交付金プロジェクト）

II 主任研究者

主 査：複合材料研究領域長 秦野恭典

副主査：積層接着研究室長 井上明生

取りまとめ責任者： 秦野恭典、井上明生

III 研究場所

（独）森林総合研究所・本所

北海道立林産試験場（現：地方独立行政法人 北海道立総合研究機構 森林研究本部
林産試験場）

IV 研究目的

平成19年6月に施行された住生活基本法にその理念が述べられているように、日本の住宅政策はこれまでの数を増やす方向から良好な住宅ストックを形成する方向へと転換した。その後同9月にこの理念を総合的かつ計画的に推進する目的で住生活基本計画（全国計画）が閣議決定され、良好な住宅ストックを示す指針となる住宅性能水準の一つに『耐久性』を挙げ、「長期の安定した居住を可能とする耐久性を有するように、構造躯体の劣化防止について、適正な水準を確保する。」ことを明記した。

構造躯体の劣化防止については、既存在来木造の構造躯体が土台・柱・筋交い等軸材を中心として構成されていたため、軸材の劣化防止を考えていれば良かった。しかし、近年の在来木造（いわゆる新在来木造）においては、土台や柱を合板等面材で一体化して構造躯体とする工法が主流となりつつあるため、構造躯体の劣化防止を図る上で、軸材の劣化防止に加え面材の劣化防止が必須となっている。

軸材の劣化防止を図る最も安価で確実な方法が保存処理剤の加圧注入であることから、製材（軸材）についてはJAS規格の中に保存処理製材の項が設けられ、その中で使用できる木材保存剤の種類や注入すべき量などの基準が定められてきた。これに対し、合板の保存処理については合板の耐久性が住宅の耐久性を左右する新在来木造の歴史が浅いことからその必要性がこれまで認識されていなかった。このため保存処理合板のJAS規格が未だに制定されていない現状にある。そこで、保存処理合板のJAS規格を制定し、長寿命住宅の構造部材として使用し得る高耐久保存処理合板を上市していくことが喫緊の課題となっている。

このように高い品質を有する保存処理合板を求める市場の要請を受け、農林水産省による平成19年度からの合板のJAS見直しプロセスにおいて保存処理合板のJAS化が合板のJAS原案に関する委員会で

検討されることになったため、その検討に必要となる接着耐久性、保存剤の分析方法、防腐・防蟻（シロアリ）・防虫性能及び揮発性有機化合物放散に関する資料を早急に整備することが必要となった。本研究の目的はこれらのデータを整備し、保存処理合板のJAS化を推進することである。

本研究の遂行により、価格が安い間伐材等国産針葉樹のB材からの新たな高付加価値合板の製造、さらにはJASマークによる品質及び性能表示が可能となる。平成18年9月8日に閣議決定された森林・林業基本計画では「森林及び林業に関し、政府が総合的かつ計画的に講ずべき施策」の一つとして「消費者ニーズに対応した製品開発や供給・販売戦略の強化」を挙げているが、その中には「間伐材の用途開発等にも取り組む」あるいは「JASマーク等による品質及び性能の表示を促進する」との文言がある。本研究は、まさにその施策に合致するものである。

スギ等地域材の新たな需要拡大を図るため、保存処理合板のJAS規格制定に必要なデータを整備することを目的に研究を行う。得られたデータは関係諸機関に積極的に提供し、保存処理合板の需要拡大に努める。

また、森林総合研究所の中期目標との兼ね合いでは、第2期中期目標の（1）研究の推進方向（イ）に、「木材を利用した住環境については、災害に強く、健康に不安を与えない、安全で快適なものとすることが求められている。」、「（このため、）安全で快適な住環境の創出に向けた木質資源利用技術の開発を行う。」とある。本課題は、保存処理合板の各種評価を通して「災害に強く、健康に不安を与えない」住環境整備に資するものである。さらに、同中期計画の3．行政機関との連携に、「国等の策定する規格、基準等について、策定委員会等への参加及びデータの積極的な提供により試験・研究成果の活用」に努める。」とある。最初に記したように、本課題の目的はJAS規格制定に向けたデータ整備及び提供であることから、本課題推進は行政機関との連携を文字通り進めることになる。以上のことから、本課題の遂行は、中期目標達成に「研究の推進」及び「行政機関との連携」という両面から貢献し得るものである。

V 研究方法

保存処理合板の製造方法には、①単板処理法、②接着剤混入法、③製品加圧注入処理（以下、製品加圧処理）法がある。

単板処理法は、単板に木材保存処理剤（以下、保存剤）を注入した後に積層接着する方法である。

接着剤混入法は、保存剤を混合した接着剤を用いて単板を積層接着する方法である。

製品加圧処理法は、合板に保存剤を加圧注入する方法である。

なお、本プロジェクトで用いた接着剤は、保存処理が必要な環境で使用される特種用合板用のフェノール樹脂接着剤（以下、PF）を用いた。また、本プロジェクトで使用した保存剤と各種処理法と供試体の記号を表1（10頁）に示す。

第1章 保存剤が接着耐久性に及ぼす影響の解明

それぞれの保存処理が接着性能に関連する因子及び接着強さ及び影響を検討した。各処理法による測定項目と測定方法は下記のとおりである。

①単板処理法については

保存剤混入が接着剤の硬化挙動に及ぼす影響：動的粘弾性の測定及び示差走査熱分析

単板表面のぬれ性：水滴の接触角測定

接着強さ：合板の JAS における特類試験（スチーミング繰返し試験及び連続煮沸試験）

②接着剤混入法

保存剤が接着剤の硬化挙動に及ぼす影響：動的粘弾性の測定及び示差走査熱分析

接着強さ：合板の JAS における特類試験（スチーミング繰返し試験及び連続煮沸試験）

③製品加圧処理法

接着強さ：合板の JAS における特類試験（スチーミング繰返し試験及び連続煮沸試験）

第2章 保存処理合板中の保存剤定量法の開発

現在の木材保存剤は有機系の殺菌剤・殺虫剤を用いたものが主流となっている。これらの殺菌剤・殺虫剤は、微量で効果があるため木材中の濃度が低く、分析時に木材抽出成分と類似した挙動をとるため、保存処理製材においても正確な分析が非常に難しい現状にある。しかも、保存処理合板の場合、上記に加えさらに接着剤の未硬化成分や合板製造時の熱圧によって変成した抽出成分が発生するため、その分析がより一層困難になることが予想される。そこで、本課題では固相抽出を使用した抽出成分のクリーンアップ手法や、機器分析の際に選択性の高い検出器を用いることで、保存処理合板に含まれる保存剤量を正確に測定する技術を開発した。

（1）高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いた分析

接着剤混入法に用いる薬剤およびシプロコナゾールの溶媒中での UV スペクトルを測定し、これらの薬剤の UV 検出器で分析する際に適した波長を選定した。これらの薬剤と無処理スギ合板またはメラッチ合板から抽出した成分を HPLC で分析し、a. クリーンアップをしない場合、b. 固相抽出のシプロコナゾール分析を適用した場合、c. イミダクロプリド分析を適用した場合について保存剤の検出が可能かどうか検討した。

（2）ガス・クロマトグラフィー質量分析計（GC/MS）を用いた分析

木材保存剤の各種有効成分をメタノールに溶解させ、減圧下 40℃で乾固させたものをクロロホルムに再度溶解させた液を無水硫酸ナトリウムで脱水し GC/MS 分析を行った。また、スギ、カラマツ、トドマツ、エゾマツの辺材または心材からのメタノール抽出物やスギまたはメラッチ合板からのメタノール抽出物の GC/MS 分析を行い、保存剤の検出が可能かどうか検討した。

（3）誘導結合プラズマ（ICP）発光分析装置を用いた分析

スギ辺材またはスギ心材を ACQ 溶液または CUAZ 溶液を用いて調製した木粉を試験に使用した。JAS に準じた方法および希硝酸抽出法により銅を可溶化し、ICP 発光分析装置を用いて保存処理木材に含まれる CUAZ または ACQ の銅イオンを分析した。

第3章 保存処理合板の防腐・防蟻性能担保に必要な薬剤量の解明

本研究では製品加圧注入処理、単板処理、接着剤混入処理により製造した各種保存処理合板の防腐・防蟻・防虫性能を解明することを目的とした。

製品加圧注入処理合板に関しては、接着層を越えてどの程度内部まで木材保存剤が浸透するか確認するため、合板の端部と中央部付近より採材後、各木材保存剤の有効成分の検出に適切な呈色試薬を用いて薬剤の浸透性を確認した。

防腐・防蟻・防虫性能に関しては、室内防腐試験は、日本工業規格 JIS K 1571 (2004) ³⁾ 記載の 4.2.1.

1. 防腐性能試験・室内試験・注入処理用に準じ（図 3-2）、褐色腐朽菌オオウズラタケを供試菌として、試験・評価した。ファンガスセラー試験は、JIS K 1571 (2004) ³⁾記載の 4.2.2.2 防腐性能試験・ファンガスセラー試験・腐朽槽試験に準じた。野外防腐試験は JIS K 1571 (2004) ³⁾記載の 4.2.3 防腐性能試験・野外試験に準じた。室内防蟻試験は、JIS K 1571 (2004) ³⁾記載の 4.3.1.1 防ぎ（蟻）性能試験・室内試験・注入処理用に準じた。野外防蟻試験は JIS K 1571 (2004) ³⁾記載の 4.3.2.1 防ぎ（蟻）性能試験・野外試験・注入処理用に準じた接地・暴露条件における杭試験および、米国保存協会規格 (E 21-06) ⁴⁾ 記載の試験法を一部改変して、非接地・非暴露条件における促進劣化試験を行った。防虫試験は（社）日本木材保存協会規格 8 号 1992 ⁵⁾ および接着剤混入処理用木材防虫剤の試験方法及び性能基準 (JWPA-IW-G.1) ⁶⁾ を参考に、成虫試験ならびに幼虫試験を行った。当該規格ではヒラタキクイムシが供試虫であるのに対し、飼育の都合上、アフリカヒラタキクイムシですべて試験を行った。

第 4 章 保存処理合板からの揮発性有機化合物 (VOC) 放散特性の解明

対象とする VOC は、建築基準法の規制対象となっているホルムアルデヒドと、国土交通省の住宅の品質確保の促進等に関する法律に基づく住宅性能表示制度で対象としているトルエン、キシレン、スチレン及びエチルベンゼン (4VOC) とした。供試材料は、代表的な木材保存剤で処理した合板および無処理の合板とした。ホルムアルデヒドについては、合板の JAS におけるホルムアルデヒド放散量試験（デシケーター法）により、また、4VOC については小形チャンバー法（JIS J A 1901）により放散量を測定した。

VI 研究結果

研 究 計 画 表

課 題 名	担 当	期 間
(1) 保存剤が接着耐久性に及ぼす影響の解明	北海道林産試験場 複合材料研究領域	19～21
(2) 保存処理合板中の保存剤定量法の開発	木材改質研究領域 北海道林産試験場	19～21
(3) 保存処理合板の防腐・防蟻性能担保に必要な薬剤量の解明	木材改質研究領域 京都大学生存圏研究所	19～21
(4) 保存処理合板からの揮発性有機化合物 (VOC) 放散特性の解明	複合材料研究領域	19～21

第 1 章 保存剤が接着耐久性に及ぼす影響の解明

保存処理が接着に関与する諸因子に及ぼす影響を調べ、適切な接着手法を検討し、保存処理合板の接着耐久性を明らかにした。

単板処理用の保存剤である ACQ が PF の硬化反応に及ぼす影響を調べた結果、ACQ が混入することで PF の硬化に影響するが、混入量が少なければほとんど問題のないことが示された。また、ACQ で処理された単板のぬれ性は向上することが示された。無処理合板で十分な接着強さを発現する接着条件で ACQ 処理された単板を接着した場合、仮接着性が悪く、接着強さが低下した。これは、ACQ 処理によるぬれ性の向上が接着剤の過浸透を引き起こしたためと考えられたため、接着剤の塗布量を増やし、圧縮時間を長くしたところ、接着強さは改善され、JAS 基準値を満たす接着耐久性を持つ保存処理合板

を製造できることが示された。

接着剤混入法で用いられる保存剤（IM・IP・OPP、CF・IF・IP、N・AZ、AC・AZ）を添加した PF について、硬化過程でおこる化学反応の発熱量を DSC で調べた結果、N・AZ を添加した場合には発熱量が減少した。そこで、PF 接着剤の硬化が十分に進むかどうか調べるために、硬化過程における力学的性質（動的粘弾性）測定した結果、N・AZ を添加することによって PF の硬化は遅延されるが、十分な時間をかけて硬化を進めることにより N・AZ を添加していない PF と同程度の力学的性質を持つ硬化物が得られることを明らかにした。この結果に基づき、製造時の熱圧時間が保存処理合板の接着耐久性に及ぼす影響を調べた。その結果、熱圧時間が 282 秒（30 秒/mm）以下では部分的に接着されていない箇所が認められたが、熱圧時間を 329 秒（35 秒/mm）以上にすると、無処理合板と同等以上の接着性能を発現し、JAS 基準値を満たす接着耐久性を得ることができた。

製品加圧処理法を用いて製造した保存処理合板の常態接着強さ、スチーミング繰返し試験および連続煮沸試験での接着強さは、JAS 基準値を上回ることが示された。

第2章 保存処理合板中の保存剤定量法の開発

HPLC を使用した分析法の検討では、固相抽出することによりシプロコナゾール、テブコナゾール、イミダクロプリドの分析を妨害する木材抽出成分の除去が可能となり、これらの薬剤を正確に分析する手法を確立した。

GC を使用した分析法の検討では、検出器に MS を使用し、適切な M/Z（質量／電荷数）値を選定することで、木材抽出成分共存下であっても含有している薬剤有効成分を定量できることを明らかにした。

ICP を用いた分析法の検討では、木粉を硫酸と過酸化水素水とで加熱分解する JAS 法では危険を伴うが、この方法に代えて、希硝酸で CUAZ または ACQ 処理木材に含まれる銅イオンを抽出する簡易で安全な方法を用いることにより、処理木材を分解することなしに、JAS 法（湿式分解法）とほぼ等しい結果が得られることを明らかにした。

第3章 保存処理合板の防腐・防蟻性能担保に必要な薬剤量の解明

各種製品加圧注入処理合板の薬剤浸潤度に関しては、単板使用樹種および薬剤により、薬剤の浸透性に差があることが明らかとなった。

防腐性能に関しては、室内試験において、K3・AQ2 種相当の保存処理スギ合板すべてが JIS K 1571³⁾ の性能基準をクリアした。ファンガスセラー試験および野外試験においては、接着剤混入処理試験体の劣化の進行が他処理試験体よりも早く、接着剤混入処理試験体の中でも AQ3 種の方が AQ2 種よりも劣化の進行が早いという傾向が認められたが、耐用年数に達した処理試験体はなかった。

防蟻性能に関しては、室内試験において、スギ、メランチ両方とも、K3・AQ2 種相当処理合板はすべて JIS K 1571 の性能基準をクリアした。野外試験においては、接地・暴露条件での杭試験では全種類の保存処理合板において JIS K 1571 における性能基準をクリアした。非接地・非暴露条件での試験では、野外防腐試験と同様、接着剤混入処理試験体の劣化の進行が他処理試験体よりも早く、接着剤混入処理試験体の中でも AQ3 種の方が AQ2 種よりも劣化の進行が早いという傾向が認められたが、ファンガスセラーの結果とは逆に a. メランチ基材よりスギ基材の方が劣化の進行が早い傾向が認められた。防虫性能に関しては、成虫試験ではすべての処理合板において、産卵、食害および成虫の発生は認められなかった。幼虫試験においては、試験体の割れをつたって側面から成虫が脱出した試験体が

1 個あったが、それ以外の試験体では、成虫の脱出は認められなかった。いずれの試験体でも接着層を突破した幼虫はいなかった。

第4章 保存処理合板からの揮発性有機化合物(VOC)放散特性の解明

各種の保存薬剤処理（接着剤混入処理、製品加圧処理、単板処理）を行って製造された保存処理合板について、ホルムアルデヒドおよび4種類の揮発性有機化合物（VOC）放散特性を評価した。

JAS デシケーター法を用いて測定されたホルムアルデヒド放散量について、1種類を除いて、いずれの保存処理合板も JAS において最も放散量の少ない等級である F☆☆☆☆基準を満足した。スギ単板と ACQ 薬剤を用いた単板処理合板（ACQ-v）のみが F☆☆☆☆基準となった。この合板製造に用いた使用されたフェノール接着剤は屋外用（足場板用）であり、低ホルムアルデヒド対応していなかったことが原因と考えられる。

いずれの樹種および薬剤処理においても、無処理合板と処理合板はほぼ同様の測定値を示したことから、保存薬剤処理はホルムアルデヒド放散に影響を及ぼさないことが明らかとなった。

JIS 小形チャンバー法による VOC 放散速度について、建材への自主表示基準の対象となる4種類の VOC（トルエン、エチルベンゼン、キシレンおよびスチレン）の放散速度は、いずれも定量下限値以下もしくは下限値付近となった。したがって、本研究で用いた保存処理合板は、4VOC 放散基準を満足することが明らかとなった。

Ⅶ 成果の利活用

保存処理合板の JAS 化を進める上で欠けていた各種データを本プロジェクトにより蓄積できたことから、製板に保存処理した合板や接着剤混入処理合板に加えて、従来構造用合板の JAS で認められていなかった単板を保存処理した合板についても、JAS 格付けが可能となった。

本プロジェクトの成果で保存処理合板の JAS ができることにより、「長期優良住宅の普及の促進に関する法律」や「公共建築物等における木材の利用の促進に関する法律」等に使用する合板を、これまでの耐久性に関する品質が不明の合板から品質が明らかな合板に替えることが可能となるため、建築物全体の信頼性をこれまで以上に高めることが可能となる。

また、本プロジェクトの成果や成果を得るためにおこなった実験手法は、単板積層材を始めとする各種木質材料の JAS 化等にも応用可能であることから、これらの材料を構造躯体に使用した建築物の信頼性についても今後の研究により高めることが可能である。

Ⅷ 今後の問題点

本プロジェクト遂行により高耐久合板の JAS 化に必要なデータは概ね整備されたと考えられたが、プロジェクト推進期間中に高耐久合板の JAS を作成することは出来なかった。本プロジェクトの成果を次回の改正に活かすことがプロジェクト全体の今後の課題である。

一方、各課題に残された問題点は以下の通りである。

第1章では、合板の JAS における特類合板の基準を満たす接着耐久性をもつ保存処理合板の製造条件を確立した。今後は、屋外暴露試験や促進劣化試験などを行い、実用条件を考慮した接着耐久性の評価が必要である。

第2章では、接着剤混入処理合板の有効成分添加量とその回収率との間に大きな乖離があることが報告されている。回収率低下の原因については未だ不明であるため、今後の検討課題である。

第3章では、防腐性能に関して、室内試験では今回褐色腐朽菌オオウズラタケに対する性能を検討したが、さらに白色腐朽菌カワラタケに対しても性能評価を行い、防腐性能の一般化を図る必要がある。また、ファンガスセラーおよび野外防腐試験を継続して試験体の経過観察を行い、保存処理合板の長期耐朽性を検証する。

防蟻性能に関しては、保存処理合板の使用環境を考慮した促進劣化試験法を整備しなくてはならないと考える。また、最近被害地域が拡大しているアメリカカンザイシロアリに対する防蟻性能も今後検討すべきであろう。

防虫性能に関しては、公的規格の試験法を一部改変して試験を行ったが、こちらも同様に試験法の整備を進めるべきである。なお今回の防虫試験では、最近、関西地区で発生事例が急増しているアフリカヒラタキクイムシですべて試験を行った。(社)日本木材保存協会規格における試験法ではヒラタキクイムシが供試虫である。今後、ヒラタキクイムシを供試虫としても防虫性能を検討し、耐虫性能の一般化を担保することが必要である。木材害虫は種類により生態が異なり、薬剤耐性も異なることから、これらの害虫種に対する耐久性についても、順次検討してデータを蓄積していくことにより、保存処理合板の総合的な生物劣化抵抗性への信頼が確保されると思われる。

第4章では保存処理合板のホルムアルデヒドおよび4VOC放散については、いずれも低いことが明らかとなった。実際の工場生産においては、原料や薬剤に対象となる化学物質を使用しないことはもちろん、製造工程から製品の輸送まであらゆる段階において混入を防ぐよう留意することが肝要である。

IX 研究発表

第1章 保存剤が接着耐久性に及ぼす影響の解明

- 1) 宮崎淳子（北林産試）（2007.6）屋外で使用される構造用集成材の接着性能の検討，ウッドイエンス，No.4
- 2) 荘保伸一（越井木材工業），新谷岳士（越井木材工業），山口秋生（越井木材工業），井上明生，宮本康太（2008.10）防腐防蟻剤を単板加圧注入した合板の接着力について，第26回日本木材加工技術協会年次大会要旨，27-23
- 3) 井上明生，宮本康太，塔村真一郎，平林靖（北林産試），古田直之（北林産試），宮崎淳子（北林産試）（2009.3）スチーミング繰返し試験による保存処理合板の接着性能評価，第59回日本木材学会大会要旨集，153(PN002)
- 4) 平林靖（北林産試），古田直之（北林産試），宮崎淳子（北林産試），秋津裕志（北林産試），井上明生（2009.3）連続煮沸繰返し試験による保存処理合板の接着性能評価，第59回日本木材学会大会要旨集，134(PJ002)
- 5) 宮崎淳子（北林産試），平林靖（北林産試），古田直之（北林産試），井上明生，宮本康太，塔村真一郎（2009.11）単板処理された保存処理合板の接着性能，日本木材学会北海道支部講演集，第41号47-19
- 6) 宮崎淳子（北林産試），平林靖（北林産試），古田直之（北林産試），井上明生，宮本康太，塔村真一郎（2010.3）接着剤混入用防腐薬剤がフェノール樹脂の硬化に及ぼす影響，第60回日本木材学会大会研究発表要旨集（CD-ROM），J19-1100

- 7) 平林靖（北林産試），森満範（北林産試），古田直之（北林産試），宮内輝久（北林産試），宮崎淳子（北林産試），井上明生（2010.3）強制腐朽試験による保存処理合板の接着性能評価，第60回日本木材学会大会研究発表要旨集（CD-ROM），PJ001

第2章 保存処理合板中の保存剤定量法の開発

- 1) 宮内輝久，桃原郁夫，森満範（2007.10）固相抽出-HPLC-UV法によるタナリスCY処理木材中のシプロコナゾールの定量，木材保存，33，5，218-225
- 2) 宮内輝久，森満範，桃原郁夫，大村和香子（2008.11）HPLC-UVを用いた木材中のシラフルオフエンの定量分析—官能基タイプおよび移動相組成による木材成分由来の妨害の除去—，日本木材学会北海道支部・平成20年度研究発表会，40:37-38
- 3) 宮内輝久，森満範，桃原郁夫，大村和香子（2008.6）HPLCを用いた接着剤混入型木材保存剤の有効成分の定量分析—検出波長の設定と合板由来成分による妨害の確認—，（社）日本木材保存協会第24回年次大会，24:38-39
- 4) 宮内輝久，森満範，桃原郁夫，大村和香子（2009.5）合板由来成分と木材保存剤有効成分の固相抽出による分離，（社）日本木材保存協会第25回年次大会 研究発表論文集，52-53
- 5) 宮内輝久，宮内輝久，森満範，桃原郁夫，大村和香子（2010.3）蒸発光散乱検出器(ELSD)を用いた液体クロマトグラフィーによる第4級アンモニウム化合物の定量分析，第60回日本木材学会大会研究発表要旨集，78(N18-1000)
- 6) I. Momohara・T. Miyauchi・M. Mori，（2007.5）Quantitative Determination of Cyproconazole in Wood treated with Tanalith CY，IRG/WP，07，20369
- 7) 桃原郁夫，渋谷達也，大村和香子，羽生直人，吉村剛（2007.05）構造用エンジニアードウッド等の生物劣化評価手法の開発，（社）日本木材保存協会第23回年次大会研究発表論文集，48-49
- 8) 桃原郁夫，大村和香子，宮内輝久，森満範（北林産試）（2009.3）GC/MSによる木材保存剤の定量，第59回日本木材学会大会要旨集，81(N15-1545)

第3章 保存処理合板の防腐・防蟻性能担保に必要な薬剤量の解明

- 1) 桃原郁夫，渋谷達也，大村和香子，羽生直人，吉村剛（2007.05）構造用エンジニアードウッド等の生物劣化評価手法の開発，（社）日本木材保存協会第23回年次大会研究発表論文集，23，48-49
- 2) 榎原寛，大村和香子，井上国雄（2007.06）合板工場において捕獲された甲虫類(I)ーフライング・インターセプション・トラップの利用ー，環動昆，18(2)，97-101
- 3) 大村和香子，榎原寛，吉村剛，今村祐嗣，森満範，宮内輝久，井上国雄（2008.05）合板等木質材料の虫害の現状と耐虫性，（社）日本木材保存協会第24回年次大会要旨集，24，40-41
- 4) 大村和香子，桃原郁夫，井上明生，吉村剛（2009.03）保存処理合板の生物劣化抵抗性(I)，第59回日本木材学会大会要旨集，153(PN004)
- 5) 大村和香子（2009.11）木質材料・家屋の虫害の実状，木材情報，222，5-9
- 6) 古川法子，中山友江，吉村剛，今村祐嗣（2009.05）（社）日本木材保存協会第25回年次大会要旨集，25，46-47
- 7) 古川法子，吉村剛，今村祐嗣（2009.11）ヒラタキクイムシ類による家屋被害調査—加害種および発生地域の特定—，木材保存，35，6，260-264

- 8) 古川法子, 吉村 剛, 今村祐嗣 (2010. 03) 日本におけるアフリカヒラタキクイムシの分布拡大と食害生態, 第 60 回日本木材学会大会要旨集, 79 (N18-1115)

第 4 章 保存処理合板からの揮発性有機化合物 (VOC) 放散特性の解明

- 1) 井上明生 (2007. 11) 室内空気環境における VOC 規制の現状と今後, 平成 19 年度 (株) オーシカ接着技術講習会テキスト (名古屋), 1-11
- 2) 宮本康太 (2007. 11) 木質建材・接着剤の VOC 対策の現状と今後の取り組み, 平成 19 年度 (株) オーシカ接着技術講習会テキスト (大阪・徳島・広島), 1-12
- 3) 宮本康太 (2007. 11) 合板のトルエン等 4VOC 放散実態, 2007 年合板技術講習会「合板 100 年の変遷と未来」テキスト (日本木材加工技術協会), 4, 1-9
- 4) 井上明生 (2008. 8) 第 4 章 合板・集成材・ボード類・フローリング等の 4VOC 放散量, 「木質建材からの VOC 証明・表示研究会」報告書 (日本住宅・木材技術センター), 29-42
- 5) 宮本康太, 井上明生, 塔村真一郎 (2009. 3) 保存処理合板のホルムアルデヒドおよび VOC 放散特性, 第 59 回日本木材学会大会要旨集, 153 (PN001)

X 研究担当者

第 1 章 保存剤が接着耐久性に及ぼす影響の解明

宮崎淳子、平林靖、古田直之（地方独立行政法人北海道立総合研究機構林産試験場）、井上明生、塔村真一郎、宮本康太

第 2 章 保存処理合板中の保存剤定量法の開発

桃原郁夫、大村和香子、宮内輝久（地方独立行政法人北海道立総合研究機構林産試験場）

第 3 章 保存処理合板の防腐・防蟻性能担保に必要な薬剤量の解明

大村和香子、桃原郁夫、吉村剛（京都大学生存圏研究所）

第 4 章 保存処理合板からの揮発性有機化合物 (VOC) 放散特性の解明

井上明生、宮本康太、塔村真一郎

供試保存剤と各種処理法および供試体の記号の一覧

本プロジェクトで使用した保存剤と各種処理法およびその組み合わせの略号一覧を表1に示す。供試した保存剤の種類が多く、またそれらの名称が長いので、本文中では保存剤や供試体を略号で示す。

表1 供試試料一覧

略号	薬剤の種類		処理方法	備考
	JIS/AQ表示 による略号	有効成分		
Control-g	—	なし	無処理	接着剤混入処理の コントロール
Control-p	—	なし		製品加圧および単板 処理のコントロール
CF・IF・IP-g	CF・IF・IP	シフェノトリン、IF-1000、IPBC	接着剤混入処理	K2(AQ3種)
IM・IP・OPP-g	IM・IP・OPP	イミダクロプリド、IPBC、O-フェニルフェノール		
AC・AZ-g	AC・AZ	アセタミプリド、シプロコナゾール		
N・AZ-g	N・AZ	イミダクロプリド、シプロコナゾール		
AAC-p	AAC-1	ジデシルジメチルアンモニウムクロリド	製品加圧処理	K3(AQ2種)
ACQ-p	ACQ-1	銅化合物、 N-アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド		
AZN-p	AZN	イミダクロプリド、シプロコナゾール		
CUAZ-p	CUAZ-2	銅化合物、シプロコナゾール		
ACQ-v	ACQ-1	銅化合物、 N-アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド	単板処理	

第 1 章 保存剤が接着耐久性に及ぼす影響の解明

ア 研究目的

フェノール樹脂 (PF) は耐水性、耐熱性が高く、PF で接着した合板は過酷な促進劣化処理を加えてもある程度の接着強さを維持すること (井上, 2007)、住宅部材として 30 年使用された後も新品合板とほぼ同程度の接着強さを発現すること (古田, 2010) が報告されている。保存処理合板についても PF を用いれば、高い接着耐久性を発現することが期待されるが、保存処理が接着に影響しないことが求められる。

保存処理合板の製造方法には、①単板処理法、②接着剤混入法、③製品加圧注入処理 (以下、製品加圧処理) 法がある。単板処理法は、単板に保存剤を注入した後に積層接着する方法である。保存処理された単板の表面には薬剤成分が付着しているとともに、加圧注入処理が表面の形状に影響する (宮崎ら, 1998) ことから、保存処理単板の接着面の性質は、無処理単板とはまったく異なっていると考えられる。接着面の性質は接着層の形成に大きな影響を与えるため、保存処理に伴う単板表面の変化が接着強さや接着耐久性に及ぼす影響を把握する必要がある。接着剤混入法は、保存剤を混合した接着剤を用いて単板を積層接着する方法であり、接着剤に混合した保存剤は接着剤の硬化に影響を与えないことが必要である。また、製品加圧処理法では、合板に保存剤を加圧注入する工程で接着層にダメージを与えるおそれがある。

そこで、第 1 章では、それぞれの製造方法において保存処理が接着に及ぼす影響を検討した。単板処理法については、接着剤に保存剤が混入することによる硬化への影響、保存処理による単板のぬれ性の変化を調べた。接着剤混入法については、保存剤が接着剤の硬化に及ぼす影響を調べた。製品加圧処理法については、合板に保存剤を加圧注入処理することによる接着強さ、接着耐久性への影響を調べた。これらの結果に基づいて適切な製造条件を検討し、保存処理合板の接着耐久性を明らかにした。

イ 研究方法

a. 試料

厚さ 3.2mm のスギおよびメラノチ単板を用いた。表 1-1 に本試験で用いた保存剤の一覧を示す。接着剤は、特類合板用の PF (ディアノール D117、(株) オーシカ) および屋外用の PF (D17-S (株) オーシカ) を用いた。

b. Torsional braid analysis (TBA)

PF を一定温度で加熱したときの硬化過程における力学特性の経時変化を調べるために TBA 法による動的粘弾性測定を行った。PF100 部に対して炭酸ナトリウム 3 部を加え、十分に攪拌した後、単板処理用の保存剤である ACQ、接着剤混入用の保存剤である CF・IF・IP、IM・IP・OPP、AC・AZ、N・AZ をそれぞれ添加して十分に混合した。なお、ACQ の添加量は混合液中の保存剤の濃度が 0.5～5.0% になるように調整した。接着剤混入法用の保存剤の添加量は、それぞれの推奨量に従い、CF・IF・IP、IM・IP・OPP、AC・AZ では PF100 部に対して 4.8 部加え、N・AZ では PF100 部に対して 6 部加えた。混合液をガラスブレードに塗布し、室内環境下で 3 時

間風乾した後、室温、酸化リン(V) 上で 20 時間真空乾燥した。TBA 測定はレスカ製 RD-1100AD を用いた。昇温速度 20°C/min で室温から任意の温度 (100~140°C) まで加熱し、そのまま 60 分間保持した。その後、180°C まで昇温速度 20°C/min で加熱し、20 分間保持した。任意の温度に到達した時点をも 0 分として、1 分ごとに相対剛性率 (G'/G'_{∞})、損失正接 ($\tan\delta$) を測定した。なお、 G'/G'_{∞} は 180°C で 20 分間加熱したときの G' を基準 (G'_{∞}) とした。

表 1-1 本試験で用いた保存剤の名称と有効成分、および保存処理合板の種類とその略称

処理方法	JIS/AQ表示による略号	有効成分	合板の略称
単板処理	ACQ-1	銅化合物、N-アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド	ACQ-v
接着剤混入処理	CF・IF・IP IM・IP・OPP AC・AZ N・AZ	シフェノトリン、IF-1000、IPBC イミダクロプリド、IPBC、O-フェニルフェノール アセタミプリド、シプロコナゾール イミダクロプリド、シプロコナゾール	CF・IF・IP-g IM・IP・OPP-g AC・AZ-g N・AZ-g
無処理	-	なし	Control-g
製品加圧処理	AAC-1 ACQ-1 AZN CUAZ-2	ジデシルジメチルアンモニウムクロリド 銅化合物、N-アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド イミダクロプリド、シプロコナゾール 銅化合物、シプロコナゾール	AAC-p ACQ-p AZN-p CUAZ-p
無処理	-	なし	Control-p

c. 示差走査熱 (DSC) 分析

保存剤の混入が PF の硬化反応に伴う発熱挙動に及ぼす影響を調べるために DSC による熱分析を行った。PF に ACQ、および CF・IF・IP、IM・IP・OPP、AC・AZ、N・AZ をそれぞれ添加し、十分に攪拌した。保存剤の添加量はイ b. で述べたとおりである。この混合液を耐圧 5MPa の SUS 製容器に約 5 mg 入れ、密封し、DSC 測定に供した。測定はリガク製 TAS100 を使い、窒素流量 40 ml/min、昇温速度 10°C/min で行った。コントロールとして PF のみについても同様の条件で測定した。

d. 接触角測定

ACQ で処理されたスギ単板、メランチ単板のぬれ性を調べるために接触角測定を行った。単板への ACQ の加圧注入処理は越井木材工業 (株) で行われた。900 mm×1800 mm×3.2 mm (厚) のスギ単板またはメランチ単板に前排気 15 分、加圧 90 分、後排気 90 分で ACQ を加圧注入処理した。このときの ACQ の濃度は 4% であった。ACQ で処理された単板を室内環境下で風乾した後、20°C、相対湿度 65% で 2 週間以上調湿した。この単板に 20 μ l の蒸留水を滴下して、10 秒後、60 秒後の接触角を測定した。接触角は、単板の繊維に対して直角方向および平行方向から測定し、単板 1 枚あたり 7 箇所ずつ計測した。また、コントロールとして無処理単板の接触角も測定した。

e. 合板の接着耐久性試験

接着試験に用いた保存処理合板の一覧を表 1-1 に示す。いずれも等厚 3ply 合板である。

単板処理法による合板の製造方法は以下のとおりである。3.2mm 厚さのスギおよびメランチ単板にイ d. と同様の方法で ACQ を加圧注入処理した。室内環境下で風乾したのち、20°C・40%RH で調湿し、含水率を 9.2~10.1% に調整した。特類合板用の PF (D117) を使い、接着

剤の塗布量、熱圧条件を変えて合板を製造した。接着剤の配合比、接着条件を表 1-2、1-3 に示す。なお、仮接着性を調べるために、冷圧が終了した後、室内環境下で 5 分間静置したときのはく離の様子を観察した。また、メーカーで製造された単板処理合板も用意した。製造は越井木材工業（株）で行われた。スギ、メランチ単板の加圧注入は前述と同様に行い、屋外用 PF（D17-S）で積層接着した。

表 1-2 接着剤の配合比（単板処理法）

	重量部
主剤	100
小麦粉	10
炭酸カルシウム	17
ソーダ灰	3
水	10

表 1-3 単板処理合板の製造条件

塗布量	40～50g/1800cm ²		
冷圧	1MPa	室温	30分
熱圧	1MPa	130℃	30～45 秒/mm

接着剤混入法を用いた保存処理合板の製造方法は以下のとおりである。表 1-4 のとおりに配合した接着剤を 44 g/1800cm² 塗布し、0.98 MPa で 60 分間冷圧した後、130℃または 135℃、0.78 MPa で、235 秒（25 秒/mm）～423 秒（45 秒/mm）間熱圧し、合板を製造した。また、メーカーで製造された保存処理合板も用意した。製造は（株）オーシカで行われた。接着剤の配合比、塗布量、冷圧条件は前述と同様であった。熱圧条件は、メランチで 135℃、0.78 MPa、405 秒、スギで 135℃、0.78 MPa、360 秒であった。

表 1-4 接着剤の配合（接着剤混入法）

	CF・IF・IP	IM・IP・OPP	AC・AZ	N・AZ	コントロール
PF (D117)	100	100	100	100	100
小麦粉	10	10	10	10	10
炭酸カルシウム	10	10	10	10	10
ソーダ灰	3	3	3	3	3
プライタンAP	2	2	2	2	2
保存剤	4.8	4.8	4.8	6	0

製品加圧処理法による保存処理合板の製造方法は以下の通りである。スギ、メランチ単板を PF（D117）で積層接着した。合板の製造は合板メーカーで行われた。この合板に ACQ、AAC、CUAZ、AZ・N を加圧注入した。これらの加圧注入処理は保存薬剤メーカーで行われた。注入量および吸収量を表 1-5 に示す。また、コントロールとして保存剤を加圧注入していない合板を用意した。なお、製品加圧処理法でのコントロールは単板処理合板のコントロールを兼ねている。

表 1-5 製品加圧処理法における保存剤の有効成分量、注入量、吸収量

合板 略称	樹種	有効成分量 %	注入量 kg/m ³	吸収量 kg/m ³
AAC-p	スギ	1.05	563	5.91
	メランチ		581	6.10
ACQ-p	スギ	※-	-	-
	メランチ		-	-
AZN-p	スギ	-	-	-
	メランチ		-	-
CUAZ-p	スギ	0.24	568	1.36
	メランチ		419	1.01

※-: 不明

上述のとおり製造した保存処理合板の接着耐久性を調べるために、合板の JAS に準じた特類合板のスチーミング繰返し試験および連続煮沸試験を行った。スチーミング繰返し試験の条件は、2 時間以上冷水に浸漬→2 時間 130℃でスチーミング→1 時間冷水に浸漬→2 時間 130℃でスチーミング→冷水に浸漬→ぬれた状態で引張りせん断試験である。また、連続煮沸試験の条件は、72 時間煮沸→室温水中で冷却→ぬれた状態で引張りせん断試験である。いずれの試験についても、1 サイクル目が終了した後に 60℃で一晩乾燥し、2 サイクル目の上記処理を行った後の接着強さも測定した。なお、引張りせん断試験におけるクロスヘッドスピードは、スチーミング繰返し試験で 10 mm/min、連続煮沸試験で 2 mm/min とした。また、常態接着強さについてはクロスヘッドスピード 2 および 10 mm/min で測定した。1 条件あたりの試験片数は保存処理合板で 24 片、無処理合板で 36 片であった。

ウ 結果及び考察

(1) 単板処理法による保存処理が接着耐久性に及ぼす影響

a. ACQ が PF の硬化に及ぼす影響

図 1-1 は ACQ を添加した PF および ACQ を添加していない PF を 120℃で加熱したときの等温硬化過程における G'/G'' 、 $\tan \delta$ の経時変化を示したグラフである。ACQ を添加していない PF では、 G'/G'' は増加、 $\tan \delta$ は減少した後、一定値に達した。 G'/G'' の増加、 $\tan \delta$ の減少は、PF の分子鎖の易動性が低下していることを示しており、加熱によって架橋結合が形成され、ネットワーク構造が発達していることがうかがえる。これらの値が一定値に達したあたりで、硬化はほぼ完了したと考えられる。ACQ の添加量が 0.5% の場合、PF の G'/G'' および $\tan \delta$ の経時変化は、ACQ を添加していない PF とほぼ同じであった。添加量が 3.0%、5.0% では、PF のみの場合よりも急激に G'/G'' が増加、 $\tan \delta$ が減少し、短時間で一定値に達した。これは ACQ を添加すると PF のセグメント運動の拘束が急速に起こり、短時間で硬化が完了したことを示唆する。ACQ には銅が含まれている。銅はフェノール樹脂のゲル化時間を早める作用がある (Pizzi, 1979) ことを考えると、ACQ 中の銅によって PF の硬化反応が速められた可能性が考えられる。

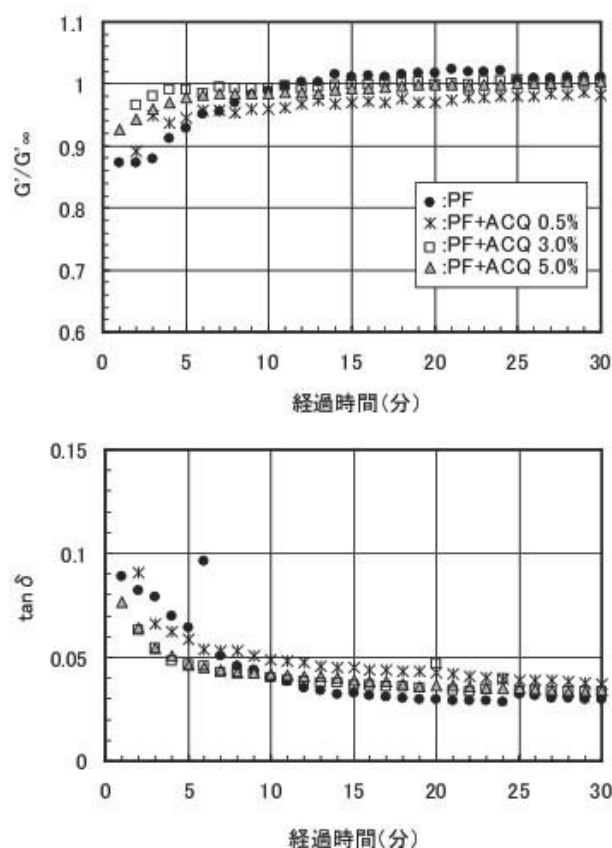


図 1-1 PF および ACQ を添加した PF の等温硬化過程の G'/G'_{∞} 、 $\tan \delta$ の経時変化
(加熱温度 120°C、D17-S)

図 1-2 は PF および ACQ を添加した PF の DSC 曲線である。ACQ を添加していない PF は 130°C 付近に発熱ピークが現れ、140°C 付近にショルダーが示された。ACQ を添加すると 130°C 付近のピークは高温側にシフトし、140°C 付近のショルダーピークはほとんど認められなくなった。PF の硬化反応は発熱反応であることから、これらの発熱ピークは硬化反応による発熱に対応していると考えられる。ACQ を添加することによって発熱ピークの形状が変化したことから、ACQ は PF の硬化反応に何らかの影響を及ぼした可能性が考えられる。表 1-6 にピーク面積から算出した PF の単位重量あたりの発熱量 (ΔH) を示す。ACQ の添加量が 0.5% では、PF のみの ΔH とほぼ同じ値であったことから、硬化反応に影響しないと考えられる。これは TBA の結果と一致している。ACQ の添加量を増加すると ΔH は減少したことから、硬化反応に伴う発熱量が低下したことが示された。これは、ACQ によって PF の硬化反応が阻害されたことを示唆する。TBA の結果から、ACQ の添加量が 3.0%、5.0% の場合、ACQ を添加していない PF よりも分子鎖の易動性の低下が急速に起こることが示された。分子運動が拘束されると反応の機会が奪われ、反応が抑制されることから、ACQ の添加量が 3.0%、5.0% の場合、PF の硬化反応が短時間で抑制された結果、 ΔH が減少したのかもしれないが、ACQ が PF の硬化反応にどのように作用しているかを明らかにするにはさらに詳細な検討が必要であり、ここでは不明である。いずれにしても TBA、DSC の結果から ACQ が PF に多量に混入しなけれ

ば、硬化反応への影響はほとんどないことが明らかになった。

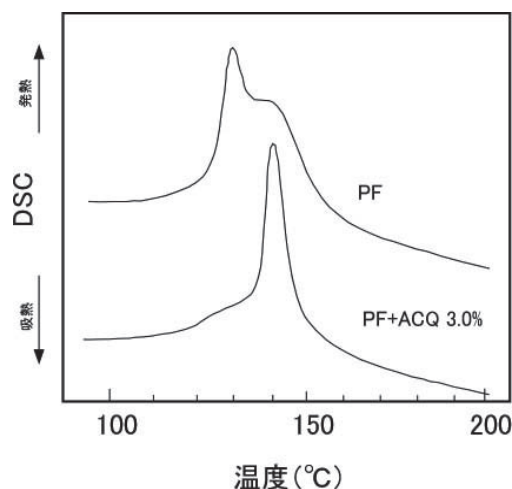


図 1-2 PF および ACQ を添加した PF の DSC 曲線 (D17-S)

表 1-6 ACQ を添加した PF の ΔH

ACQ添加量	ΔH
%	mJ/mg
0	124.8
0.5	125.3
1.0	120.8
5.0	105.8

b. ACQ で処理された単板のぬれ性

表 1-7 に ACQ で処理されたスギ、メランチ単板の接触角を示す。ACQ で処理されたスギ単板の接触角は無処理よりも小さかったことから、ACQ で処理することによってぬれ性が向上することが示された。メランチ単板についても同様の結果が示された。ACQ 処理によるぬれ性の向上は、接着剤の過浸透を引き起こすおそれがある。

表 1-7 ACQ を加圧注入した単板の接触角

繊維方向		直角		平行	
		無処理	ACQ処理	無処理	ACQ処理
スギ	10秒後	107.7	65.4	107.8	68.7
	60秒後	88.6	65.5	99.1	64.7
メランチ	10秒後	122.6	92.1	107.5	75.4
	60秒後	119.2	70.5	99.2	65.3

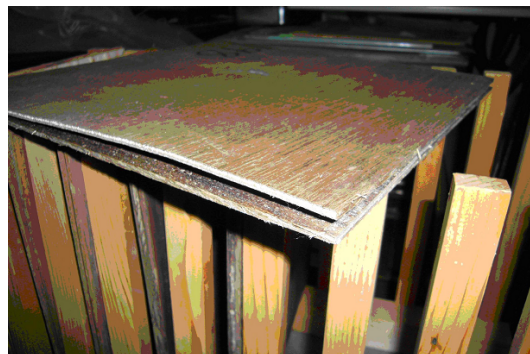
c. 単板処理された保存合板の接着耐久性

図 1-3 は、ACQ で処理されたスギ単板、メランチ単板に接着剤を塗布し、冷圧後、室内環境下で 5 分間静置したときのはく離の様子である。ACQ で処理されたスギ単板、メランチ単

板を接着した場合、塗布量が $40\sim 50\text{ g}/1800\text{ cm}^2$ のいずれの場合においても 5 分後にはく離が観察された。他方、無処理単板では、冷圧後、室内環境下で 60 分間静置してもはく離は認められなかった。ACQ 処理によって単板のぬれ性が向上したことを考慮すると、接着剤が過剰に浸透し、単板の接着面に十分な糊液が残存しなかったため、はく離したと考えられる。



スギ



メランチ

図 1-3 冷圧後、5 分間室内環境下で静置したときの単板処理合板のはく離の様子

表 1-8 は接着耐久性試験の結果を示す。スギ、メランチの無処理合板は、塗布量 $40\text{ g}/1800\text{ cm}^2$ 、圧縮時間 288 秒 (30 秒/mm) で、JAS の基準値をクリアすることが示された。同じ条件で接着したスギの ACQ 処理合板は、常態接着試験、連続煮沸試験の結果、無処理と同程度の接着強さを示した。メランチを用いて同じ条件で接着した場合、ACQ 処理合板の常態接着強さは、無処理に比べて低かった。塗布量を $45\text{ g}/1800\text{ cm}^2$ に増やした場合、熱圧時間が 288 秒 (30 秒/mm) では接着強さがさらに低下したが、熱圧時間を 384 秒 (40 秒/mm) に延長すると、無処理と同程度の接着強さを得ることができた。このときの連続煮沸試験の結果は、無処理よりも低いものの JAS の基準値である 0.7 N/mm^2 を上回った。

以上の結果から、メランチでは塗布量を増加し、熱圧時間を増やすことで、JAS の基準値をクリアする接着性能を得られることが明らかになった。これは、塗布量を増やすことで接着剤の過剰な浸透が補われたためと考えられる。また、塗布量が増えたために十分に硬化させるには熱圧時間を延長する必要があると考えられる。他方、スギでは、メランチと同様に ACQ で処理することでぬれ性が向上したにもかかわらず、塗布量を増加しなくても無処理合板と同等以上の接着強さを得ることができた。スギは密度が低く、圧縮によって材面がつぶされて、被着材同士は比較的密着しやすいと考えられる。そのため、接着剤の塗布量を増やさなくても接着剤を介して被着材同士が密着し、十分な強度性能を持つ接着層が形成されたと考えられる。

表 1-9 は、メーカーで製造された単板処理合板の常態接着強さ試験、スチーミング繰返し試験、連続煮沸試験の結果である。スチーミング繰返し試験、連続煮沸試験の結果、単板処理合板の接着強さは JAS 基準値の 0.7 N/mm^2 を上回ることが示された。危険率 5%で有意差検定 (t 検定) を行った結果、スギ合板ではスチーミング繰返し試験で有意差が認められた。連続煮沸試験では有意差はなかった。危険率 1%で t 検定を行うと、メランチ合板のスチーミング繰返し試験、連続煮沸試験で有意差が認められた。常態試験では、スギ合板、メランチ合板とも危険率 1%で有意差が認められた。いずれの場合についても木破率が高かったことから、DSC、TBA の結果で示されたような ACQ による PF の硬化阻害が接着強さに影響したとは考えにく

く、加圧注入処理が単板の品質に影響したことが関与していると推察される。

表 1-8 接着剤の塗布量、熱圧条件を変えて製造した単板処理合板の接着強さ

樹種	処理	塗布量 (g/1800cm ²)	熱圧時間 (秒/mm)	常態試験				連続煮沸試験			
				接着強さ (N/mm ²)	標準偏差 (N/mm ²)	変動係数 (%)	木破率 (%)	接着強さ (N/mm ²)	標準偏差 (N/mm ²)	変動係数 (%)	木破率 (%)
スギ	無処理	40	30	1.08	0.24	22.4	39	0.81	0.14	17.2	7
	ACQ	40	30	1.15	0.24	20.6	55	0.86	0.11	12.5	3
	ACQ	45	30	0.98	0.29	30.1	49	—	—	—	—
	ACQ	50	30	0.88	0.38	42.5	32	—	—	—	—
メランチ	無処理	40	30	1.47	0.16	11.2	13	1.05	0.15	14.3	10
	ACQ	40	30	0.73	0.23	32.0	13	0.56	0.14	24.9	7
	ACQ	45	30	0.62	0.16	25.5	8	0.50	0.13	25.8	4
	ACQ	50	30	0.52	0.12	22.6	5	—	—	—	—
	ACQ	40	40	0.73	0.12	16.4	42	—	—	—	—
	ACQ	45	40	1.35	0.15	10.9	59	0.82	0.13	15.8	18
	ACQ	50	45	0.78	0.07	8.8	9	—	—	—	—

表 1-9 単板処理合板の常態接着試験、スチーミング繰返し試験、連続煮沸試験の結果

		接着強さ N/mm ²	標準偏差 N/mm ²	変動係数 %	木破率 %	接着強さ N/mm ²	標準偏差 N/mm ²	変動係数 %	木破率 %
常態試験									
		常態試験 1※				常態試験 2※※			
スギ	Control-p	1.11	0.25	22.5	97	1.31	0.27	20.5	67
	ACQ-v	0.87*	0.26	29.9	100	1.20	0.23	19.2	78
メランチ	Control-p	1.28	0.24	18.8	100	1.38	0.33	23.9	80
	ACQ-v	0.93*	0.20	21.5	100	1.11*	0.19	17.1	87
スチーミング繰返し試験※									
		1回				2回			
スギ	Control-p	0.87	0.26	29.9	86	0.80	0.20	25.0	93
	ACQ-v	0.72**	0.16	22.2	83	0.70**	0.17	24.3	85
メランチ	Control-p	1.09	0.30	27.5	100	0.98	0.28	28.6	100
	ACQ-v	0.85*	0.18	21.2	100	0.75*	0.19	25.3	94
連続煮沸試験※※									
		1回				2回			
スギ	Control-p	0.80	0.26	32.5	68	0.86	0.29	33.7	60
	ACQ-v	0.80	0.20	25.0	73	0.78	0.22	28.2	63
メランチ	Control-p	1.08	0.37	34.3	100	0.87	0.19	21.8	73
	ACQ-v	0.86*	0.21	24.4	68	0.83	0.20	24.1	100

※: クロスヘッドスピード 10 mm/min、※※: 2 mm/min

*: 危険率 5% で有意差あり、**: 危険率 1% で有意差あり

(2) 接着剤混入法による保存処理が接着耐久性に及ぼす影響

a. 保存剤が PF の硬化に及ぼす影響

図 1-4 に IM・IP・OPP を添加した PF および保存剤を添加していない PF の DSC 曲線を示す。接着剤混入法で用いた PF は単一の発熱ピークを示し、単板処理法で用いた PF の DSC 曲線とは異なっていた。PF の発熱ピークの形状は初期縮合物の重合度や固形分量によって変わることから (Holopainen, 1997)、単板処理法で用いた PF と接着剤混入法で用いた PF では主剤の組成が異なっていると考えられる。表 1-10 に発熱ピークの面積から算出した ΔH を示す。IM・IP・OPP, CF・IF・IP, AC・AZ を PF に添加した場合、 ΔH の値は PF のみよりも高く、これらの保存剤は PF の硬化反応を阻害しないことが示唆された。PF に N・AZ を添加した場合、PF のみよりも ΔH は低かったことから、硬化反応が阻害されたことが示唆された。

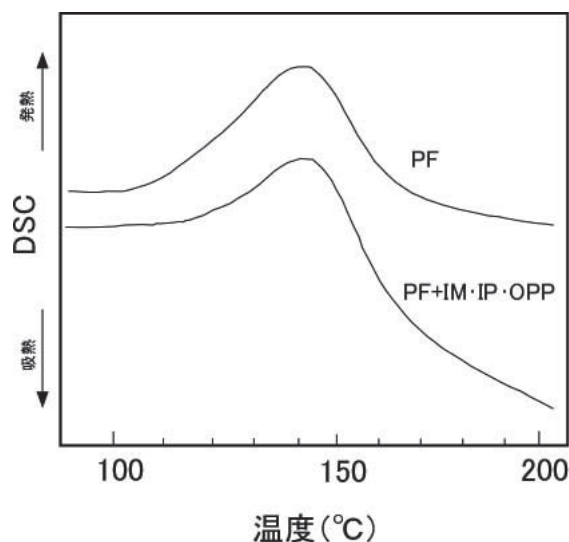


図 1-4 PF および IM・IP・OPP を添加した PF の DSC 曲線 (D117)

表 1-10 PF および接着剤混入法用の保存剤を添加した PF の ΔH

	ΔH J g^{-1}
PF	110.4
PF+CF・IF・IP	122.2
PF+IM・IP・OPP	120.5
PF+N・AZ	99.5
PF+AC・AZ	128.7

図 1-5 に保存剤を添加した PF および保存剤を添加していない PF を 120℃で加熱したときの G'/G'_{∞} , $\tan \delta$ の経時変化を示す。保存剤を添加していない PF は、時間経過に伴い G'/G'_{∞} が増大, $\tan \delta$ が減少した後、一定値に達した。IM・IP・OPP, CF・IF・IP, AC・AZ を添加したときの G'/G'_{∞} , $\tan \delta$ は、保存剤を添加していない PF とほぼ同じ経時変化が示された。従って、IM・IP・OPP、CF・IF・IP、AC・AZ は PF の硬化にほとんど影響しないと考えられる。他方、N・AZ を添加した場合、保存剤を添加していない PF よりも G'/G'_{∞} の増加、および $\tan \delta$ の減少は緩やかになった。また、 G'/G'_{∞} , $\tan \delta$ が一定値になるまでの時間は、PF のみよりも長かった。このことから、N・AZ を添加することで PF の硬化が遅延されることが示された。また、一定値に達したときの $\tan \delta$ は、N・AZ を添加した PF と無添加の PF ではほぼ同じ値であったことから、N・AZ を添加しても、十分に硬化を進めれば、保存剤を添加していない PF と同程度の力学的性質をもつ硬化物が得られることが示唆された。この結果から、加熱時間に配慮して、十分に硬化を進めれば、N・AZ を添加しても、PF のみのときと同等の接着性能が得られると推測される。

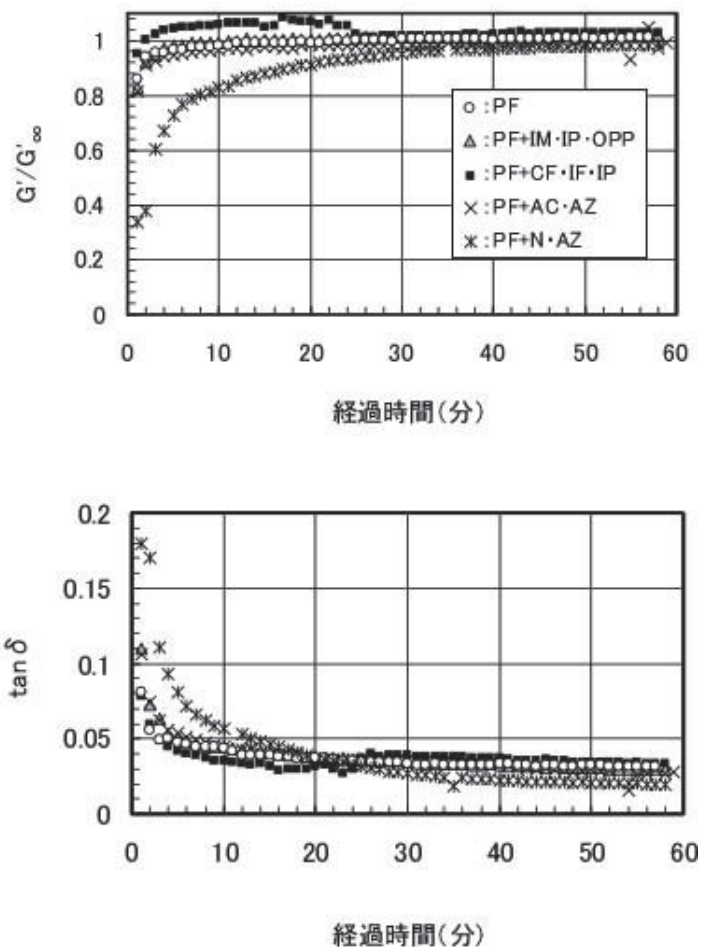


図 1-5 PF および接着剤混入法用の保存剤を添加した PF の等温硬化過程における G'/G'_{∞} 、 $\tan \delta$ の経時変化（加熱温度 120°C、D117）

b. 接着剤混入法で製造された保存処理合板の接着耐久性

表 1-11 は、N・AZ を添加した PF を用いて製造した保存処理合板について、熱圧温度、熱圧時間を変えたときの常態接着試験、連続煮沸試験の結果を示す。Control-g では、熱圧温度が 135°C で圧縮時間が 329 秒（35 秒/mm）～423 秒（45 秒/mm）の場合、常態接着強さは 1.56～1.76 N/mm² で、連続煮沸試験による接着強さは 0.97～1.22 N/mm² であった。圧縮時間を短縮して 282 秒（30 秒/mm）にすると、常態接着強さは 1.19 N/mm²、連続煮沸試験の結果は 0.77 N/mm² となり、JAS の基準値を満たすものの接着強さは低下した。さらに圧縮時間を短縮して 235 秒（25 秒/mm）にすると、常態接着強さは 1.07 N/mm²、連続煮沸試験の結果は 0.67 N/mm² となり、JAS の基準値を下回った。N・AZ-g では、熱圧温度が 135°C の場合、圧縮時間を 329 秒以上にすると Control-g と同程度の接着強さを示したが、圧縮時間を 282 秒、235 秒に減らすと、合板の一部に接着されていない箇所（未接着部）が観察された。282 秒、235 秒では、圧縮時間が不十分であることが示された。熱圧温度が 130°C の場合、Control-g では、熱圧時間 235 秒で未接着部が観察された。282 秒では常態接着強さが 1.46 N/mm² であり、連続煮沸試験の結果

は 1.04 N/mm² で JAS 基準値を満たし、これ以上圧縮時間を増やしても接着強さはほとんど変わらなかった。N・AZ では、圧縮時間を 329 秒以上にすると常態接着強さが 1.49～1.65 N/mm²、連続煮沸試験の結果が 0.98～1.11N/mm²であったが、圧縮時間を 282 秒に減らすと常態接着強さが 1.14 N/mm²、連続煮沸試験の結果が 0.56 N/mm² となり、接着強さが大きく低下した。さらに 235 秒まで減らすと、未接着部が認められた。これらの結果から、N・AZ を用いた保存処理合板の製造では、通常の構造用合板の製造よりも熱圧時間を長くする必要があることが示された。

表 1-12、1-13 は、メーカーで製造された保存処理合板の常態接着強さ、スチーミング繰返し試験、連続煮沸試験の結果である。常態接着強さは、メランチ材－AC・AZ-g の場合においてのみ危険率 1% で Control-g との間に有意差が認められたものの、他の保存剤を用いた保存処理合板では、Control-g との間に有意差は認められなかった。スチーミング繰返し試験、連続煮沸試験、保存剤を添加した合板と Control-g との間に有意差はなく、いずれも JAS 基準値を満たすことが示された。

表 1-11 種々の熱圧条件で製造した保存処理合板の接着強さ(接着剤混入法)

	熱圧温度	圧縮時間														
		423秒(45秒/mm)			376秒(40秒/mm)			329秒(35秒/mm)			282秒(30秒/mm)			235秒(25秒/mm)		
		接着強さ	木破率		接着強さ	木破率		接着強さ	木破率		接着強さ	木破率		接着強さ	木破率	
		N/mm ²	STD	%	N/mm ²	STD	%	N/mm ²	STD	%	N/mm ²	STD	%	N/mm ²	STD	%
常態試験																
Control-g	135°C	1.56	0.22	44	1.63	0.30	67	1.76	0.26	35	1.19	0.18	54	1.07	0.14	59
N・AZ-g	135°C	1.77	0.31	61	1.77	0.26	45	1.70	0.20	29	<u>1.14</u>	<u>0.28</u>	<u>42</u>	<u>0.69</u>	<u>0.33</u>	<u>18</u>
Control-g	130°C	1.34	0.21	67	1.46	0.21	69	1.16	0.19	71	1.46	0.27	50	<u>0.80</u>	<u>0.35</u>	<u>29</u>
N・AZ-g	130°C	1.65	0.13	62	1.61	0.28	35	1.49	0.18	52	1.14	0.16	46	<u>0.60</u>	<u>0.25</u>	<u>26</u>
連続煮沸試験																
Control-g	135°C	0.97	0.22	40	1.02	0.19	69	1.22	0.18	44	0.77	0.15	50	0.67	0.20	65
N・AZ-g	135°C	1.14	0.26	41	1.22	0.25	16	1.16	0.14	14	<u>0.70</u>	<u>0.15</u>	<u>27</u>	<u>0.05</u>	<u>0.12</u>	<u>2</u>
Control-g	130°C	0.85	0.21	48	0.95	0.19	29	0.74	0.15	52	1.04	0.23	56	<u>0.39</u>	<u>0.25</u>	<u>51</u>
N・AZ-g	130°C	1.11	0.12	27	1.05	0.21	23	0.98	0.12	36	0.56	0.16	71	<u>0.03</u>	<u>0.08</u>	<u>5</u>

※下線は未接着部分があった合板のうち、接着部分の接着力を調べた結果

表 1-12 接着剤混入法で製造した保存処理合板の常態接着試験、
スチーミング繰返し試験、連続煮沸試験の結果(スギ)

	接着強さ N/mm ²	標準偏差 N/mm ²	変動係数 %	木破率 %	接着強さ N/mm ²	標準偏差 N/mm ²	変動係数 %	木破率 %
常態試験								
	常態試験 1 [※]				常態試験 2 ^{※※}			
Control-g	1.07	0.26	24.3	100	1.44	0.24	16.7	76
CF・IF・IP-g	0.90	0.37	41.1	100	1.51	0.40	26.5	74
IM・IP・OPP-g	1.06	0.25	23.6	100	1.42	0.32	22.5	75
AC・AZ-g	1.07	0.21	19.6	100	1.54	0.26	16.9	80
N・AZ-g	1.09	0.27	24.8	100	1.54	0.31	20.1	71
スチーミング繰返し試験 [※]								
	1回				2回			
Control-g	1.06	0.21	19.8	70	0.98	0.22	22.4	87
CF・IF・IP-g	0.99	0.24	24.2	70	0.97	0.23	23.7	56
IM・IP・OPP-g	1.02	0.22	21.6	88	0.96	0.23	24.0	100
AC・AZ-g	1.02	0.22	21.6	97	1.04	0.14	13.5	87
N・AZ-g	1.02	0.20	19.6	91	1.00	0.19	19.0	88
連続煮沸試験 ^{※※}								
	1回				2回			
Control-g	1.05	0.22	21.0	75	1.06	0.18	17.0	67
CF・IF・IP-g	1.04	0.22	21.2	63	1.03	0.22	21.4	64
IM・IP・OPP-g	0.92	0.23	25.0	79	1.00	0.23	23.0	71
AC・AZ-g	1.08	0.17	15.7	85	1.04	0.21	20.2	71
N・AZ-g	1.09	0.26	23.9	85	1.06	0.22	20.8	67

※:クロスヘッドスピード 10 mm/min、※※:2 mm/min

*:危険率 5%で有意差あり、**:危険率 1%で有意差あり

表 1-13 接着剤混入法で製造した保存処理合板の常態接着試験、
スチーミング繰返し試験、連続煮沸試験の結果(メランチ)

	接着強さ N/mm ²	標準偏差 N/mm ²	変動係数 %	木破率 %	接着強さ N/mm ²	標準偏差 N/mm ²	変動係数 %	木破率 %
常態試験								
	常態試験 1 [※]				常態試験 2 ^{※※}			
Control-g	1.27	0.19	15.0	100	1.46	0.16	11.0	85
CF・IF・IP-g	1.29	0.28	21.7	100	1.43	0.34	23.8	87
IM・IP・OPP-g	1.30	0.19	14.6	100	1.43	0.21	14.7	85
AC・AZ-g	1.18	0.17	14.4	100	1.34*	0.13	9.7	86
N・AZ-g	1.37	0.20	14.6	100	1.46	0.27	18.5	83
スチーミング繰返し試験 [※]								
	1回				2回			
Control-g	1.16	0.24	20.7	100	1.04	0.22	21.2	100
CF・IF・IP-g	1.16	0.29	25.0	100	1.02	0.28	27.5	100
IM・IP・OPP-g	1.22	0.21	17.2	100	1.03	0.17	16.5	95
AC・AZ-g	1.12	0.18	16.1	100	0.97	0.15	15.5	100
N・AZ-g	1.24	0.23	18.5	100	1.08	0.22	20.4	100
連続煮沸試験 ^{※※}								
	1回				2回			
Control-g	1.13	0.22	19.5	95	1.07	0.20	18.7	100
CF・IF・IP-g	1.21	0.30	24.8	97	1.03	0.30	29.1	96
IM・IP・OPP-g	1.20	0.21	17.5	81	1.02	0.19	18.6	98
AC・AZ-g	1.13	0.12	10.6	93	1.00	0.15	15.0	100
N・AZ-g	1.23	0.25	20.3	96	1.12	0.23	20.5	100

※:クロスヘッドスピード 10 mm/min、※※:2 mm/min

*:危険率 5%で有意差あり、**:危険率 1%で有意差あり

(3) 製品加圧処理が接着耐久性に及ぼす影響

表 1-14、15 は、製品加圧処理によって製造された保存処理合板の常態接着試験、スチーミング繰返し試験、連続煮沸試験の結果を示す。常態接着試験の結果、スギはどの保存剤で処理されも接着強さは Control-p よりもやや低かった。メランチでは、AAC-p、ACQ-p で Control-p よりも接着強さがやや低かった。また、スチーミング繰返し試験、連続煮沸試験の結果、いずれの保存剤で処理された場合も Control-p とほぼ同程度の接着強さが得られた。これらの結果から、製品加圧処理は合板の接着耐久性に影響しないと考えられる。保存処理合板の常態接着強さが Control-p よりもやや低かったことについては、いずれの場合についても木破率が高かったことを考慮すると、加圧注入処理が単板の品質に影響したためと考えられ、加圧注入処理による接着層へのダメージはほとんどないと考えられる。

表1-14 製品加圧処理法で製造した保存処理合板の常態接着試験、スチーミング繰返し試験、連続煮沸試験の結果(スギ)

	接着強さ N/mm ²	標準偏差 N/mm ²	変動係数 %	木破率 %	接着強さ N/mm ²	標準偏差 N/mm ²	変動係数 %	木破率 %
常態試験								
	常態試験 1 [※]				常態試験 2 ^{※※}			
Control-p	1.11	0.25	22.5	97	1.31	0.27	20.5	67
AAC-p	0.97**	0.21	21.6	100	1.15**	0.22	19.1	80
ACQ-p	0.93**	0.29	31.2	100	1.22	0.33	27.0	77
AZN-p	0.94*	0.20	21.3	100	1.19	0.22	18.5	82
CuAz-p	0.97**	0.17	17.5	100	1.14**	0.23	20.2	87
スチーミング繰返し試験[※]								
	1回				2回			
Control-p	0.87	0.26	29.9	86	0.80	0.20	25.0	93
AAC-p	0.86	0.21	24.4	76	0.82	0.16	19.5	77
ACQ-p	0.80	0.24	30.0	75	0.70	0.20	28.6	97
AZN-p	0.83	0.21	25.3	98	0.79	0.16	20.3	86
CuAz-p	0.86	0.21	24.4	98	0.78	0.14	17.9	94
連続煮沸試験^{※※}								
	1回				2回			
Control-p	0.80	0.26	32.5	68	0.86	0.29	33.7	60
AAC-p	0.90	0.17	18.9	38	0.90	0.21	23.3	41
ACQ-p	0.80	0.25	31.3	42	0.77	0.22	28.6	47
AZN-p	0.91	0.18	19.8	68	0.93	0.26	28.0	65
CuAz-p	0.79	0.15	19.0	70	0.85	0.19	22.4	62

※: クロスヘッドスピード 10 mm/min、※※: 2 mm/min

*: 危険率 5%で有意差あり、**: 危険率 1%で有意差あり

表 1-15 製品加圧処理法で製造した保存処理合板の常態接着試験、
スチーミング繰返し試験、連続煮沸試験の結果(メランチ)

	接着強さ N/mm ²	標準偏差 N/mm ²	変動係数 %	木破率 %	接着強さ N/mm ²	標準偏差 N/mm ²	変動係数 %	木破率 %
常態試験								
	常態試験 1 [※]				常態試験 2 ^{※※}			
Control-p	1.28	0.24	18.8	100	1.38	0.33	23.9	80
AAC-p	1.07*	0.19	17.8	100	1.25	0.26	20.8	76
ACQ-p	1.07*	0.20	18.7	100	1.19**	0.34	28.6	73
AZN-p	1.20	0.24	20.0	100	1.26	0.30	23.8	79
CuAz-p	1.16	0.20	17.2	100	1.27	0.30	23.6	67
スチーミング繰返し試験 [※]								
	1回				2回			
Control-p	1.09	0.30	27.5	100	0.98	0.28	28.6	100
AAC-p	1.05	0.27	25.7	100	0.92	0.27	29.3	100
ACQ-p	1.04	0.31	29.8	100	0.94	0.30	31.9	100
AZN-p	1.01	0.29	28.7	100	0.89	0.23	25.8	100
CuAz-p	1.04	0.25	24.0	100	0.96	0.26	27.1	100
連続煮沸試験 ^{※※}								
	1回				2回			
Control-p	1.08	0.37	34.3	100	0.87	0.19	21.8	73
AAC-p	1.05	0.23	21.9	66	0.96	0.28	29.2	51
ACQ-p	1.05	0.32	30.5	58	0.99	0.32	32.3	63
AZN-p	1.01	0.34	33.7	88	0.94	0.32	34.0	93
CuAz-p	1.03	0.30	29.1	94	0.99	0.31	31.3	94

※:クロスヘッドスピード 10 mm/min、※※:2 mm/min

*:危険率 5%で有意差あり、**:危険率 1%で有意差あり

エ 今後の問題点

本試験では、合板の JAS における特類合板の基準を満たす接着耐久性をもつ保存処理合板の製造条件を確立した。今後は、屋外暴露試験や促進劣化試験などを行い、実用条件を考慮した接着耐久性の評価が必要である。

オ 要約

保存処理が接着に関与する諸因子に及ぼす影響を調べ、適切な接着手法を検討し、保存処理合板の接着耐久性を明らかにした。

単板処理に用いられる保存剤である ACQ が PF の硬化反応に及ぼす影響を調べた結果、ACQ が混入することで PF の硬化に影響するが、混入量が少なければほとんど影響しないことが示された。また、ACQ で処理された単板のぬれ性は向上することが示された。無処理合板で十分な接着強さを発現する接着条件で ACQ 処理された単板を接着した場合、仮接着性が悪く、接着強さが低下した。これは、ACQ 処理によるぬれ性の向上が接着剤の過浸透を引き起こしたためと考えられた。そこで、接着剤の塗布量を増やし、圧縮時間を長くしたところ、接着強さは改善され、JAS 基準値を満たす接着耐久性を持つ保存処理合板を製造できることが示された。

接着剤混入法で用いられる保存剤 (IM・IP・OPP, CF・IF・IP、N・AZ、AC・AZ) を添加した PF について、硬化過程での発熱量を DSC で調べた結果、N・AZ を添加した PF では発熱

量が減少した。硬化過程の力学的性質の経時変化を調べた結果、N・AZ を添加することによって PF の硬化が遅延されるが、十分な時間をかけて硬化を進めることで N・AZ を添加していない PF と同程度の力学的性質を持つ硬化物を得ることができることが示された。製造時の熱圧時間が保存処理合板の接着耐久性に及ぼす影響を調べた結果、熱圧時間が 282 秒(30 秒/mm) 以下では部分的に接着されていない箇所が認められた。熱圧時間を 329 秒(35 秒/mm) 以上にとすると、無処理合板と同等以上の接着性能を発現し、JAS 基準値を満たす接着耐久性を得ることができた。

製品加圧処理法を用いて製造した保存処理合板の常態接着強さ、スチーミング繰返し試験および連続煮沸試験での接着強さは、JAS 基準値を上回ることが示された。

カ 引用文献

- 1) 井上明生 (2007) 木材接着耐久性の予測, 第 28 回木材接着研究会講演要旨集, 1-14
- 2) 古田直之 (2010) 構造用途に使用された合板の耐久性能その 1 含水率と接着性能, 日本建築学会学術講演梗概集 C-1 分冊, 65-66
- 3) Holopainen T, Alvila L, Rainio J, Pakkanen T T (1997) Phenol-formaldehyde resol resins studied by ^{13}C -NMR spectroscopy, gel permeation chromatography, and differential scanning calorimetry., J. Apply. Polym. Sci., 66, 1183-1193
- 4) 宮崎淳子, 中野隆人, 平林靖, 岸野正典 (1998) 接着性能に及ぼす防腐薬剤の影響, 木材学会誌, 45, 34-41
- 5) Pizzi, A. (1979) Phenolic and Tannin-based Adhesive Resins by Reaction of Coordinated Metal Ligands. I. Phenolic Chelates, J. Apply. Polym. Sci., 24, 1247-1255

(宮崎淳子、平林靖、古田直之、井上明生、宮本康太、塔村真一郎)

第2章 保存処理合板中の保存剤定量法の開発

ア 研究目的

現在の木材保存剤は有機系の殺菌剤・殺虫剤を用いたものが主流となっている。これらの殺菌剤・殺虫剤は、微量で効果があるため木材中の濃度が低く、分析時に木材抽出成分と類似した挙動をとるため、保存処理製材においても正確な分析が非常に難しい現状にある。しかも、保存処理合板の場合、上記に加えさらに接着剤の未硬化成分や合板製造時の熱圧によって変成した抽出成分が発生するため、その分析がより一層困難になることが予想される。

本課題では、固相抽出を使用した抽出成分のクリーンアップ手法や、機器分析の際に選択性の高い検出器を用いることで、保存処理合板に含まれる保存剤量を正確に測定する技術を開発する。

イ 研究方法

(1) HPLC を用いた分析

a. クリーンアップをしない場合

接着剤混入法に用いる薬剤およびシプロコナゾールの溶媒中での UV スペクトルを測定し、UV 検出器をつけた高速液体クロマトグラフィー(HPLC)でこれらの薬剤を分析する際に適した波長を選定した。これらの薬剤を ODS 系カラム (Xbridge C18, Waters) を付けた HPLC に通した際の保持時間やピーク形状を溶媒組成を変えて検討した。次に、無処理スギ合板またはメラッチ合板から調製した木粉を木材保存剤の抽出溶媒であるメタノールまたは蟻酸-トルエン中に浸し、超音波を3時間照射した。木粉から抽出された成分を(1)で検討した条件に従って HPLC で分析し、その時現れるピークについて検討した。

b. 固相抽出のシプロコナゾール分析への適用

無処理のスギ合板、メラッチ合板の粉碎物 1g に対し 20mL のメタノールを加え、超音波洗浄器内で2時間抽出を行った。得られた抽出液をろ過後、用いた粉碎物 1g に対して 20mL のメタノールとなるように調製し、メタノール抽出液とした。それぞれのメタノール抽出液 1mL を濃縮乾固し、HPLC の移動相に再溶解して HPLC 分析を行った。

次いで、メタノール抽出液に CuAz の K4 相当 (K4 よりも多い)、K2 相当 (K2 よりも少ない) となるようシプロコナゾールを加えた。また、これと同量のテブコナゾールもそれぞれ加えた。この溶液 1mL を固相抽出に供し、サンプルのクリーンアップを試みた。

c. イミダクロプリド分析への適用

イミダクロプリドの HPLC による定量分析について、抽出溶媒、クリーンアップ手法、HPLC 条件等の点から検討を行った。抽出条件の検討としては、イミダクロプリドの抽出に用いられている沸点が高く濃縮操作等に手間がかかるトルエンを、同じくイミダクロプリドの抽出に用いられているジクロロメタンに変更することを試みた。クリーンアップ手法としては、各種固相抽出を検討した。HPLC 条件については、適切な分離条件を得るために移動相の有機溶媒比率について検討した。

(2) GC/MS を用いた分析

木材保存剤の有効成分であるオルソフェニルフェノール(OPP)、3-ヨード-2-プロピニル プチル カーバメイト(IPBC)、4-クロロフェニル-3-ヨードプロパルキルフォーマル(IF-1000)、シプロコナゾール、アセタミプリド、シフェノトリンを1~50mg/lとなるようメタノールに溶解させたものを標準液とした。標準液 2ml を減圧下 40℃で乾固させたものを、クロロホルム 2ml に再度溶解させた液を無水硫酸ナトリウムで脱水し GC/MS 分析用試料とした。

スギ、カラマツ、トドマツ、エゾマツの辺材または心材からのメタノール抽出物やスギまたはメランチ合板からのメタノール抽出物は、各木粉 1g に対して 10ml のメタノールを加え、超音波照射下 3 時間処理して得た。除菌フィルターに通した抽出液を単独または標準液と混合した後、上述した方法で GC/MS 分析用試料とした。

GC/MS 分析は GCMS-QP5000 (Shimadzu)を用いておこなった。

GC/MS 分析条件

GC 部

カラム:InterCap1(GL science 内径 0.25mm, 長さ 30m, 膜厚 0.25μm)

注入口温度:250℃

昇温条件:100℃(5min),10℃/min to 300℃, 300℃(5min)

MS 部

イオン化法:EI

測定モード:SCAN または SIM

(3) ICP を用いた分析

a. サンプルの調製

スギ辺材またはスギ心材から調製した木粉を試験に使用した。気乾スギ木粉 1g を 100ml 容のサンプル管に入れ、木粉 1g 中の銅の量がおおよそ 1 から 12mg となるよう予め調製した ACQ 溶液または CUAZ 溶液を各サンプル管内の木粉に 1ml ずつ滴下し、滴下後速やかにボルテックスミキサーを用いて十分攪拌した。この処理木粉を、キャップをしたサンプル管内で室温下数ヶ月養生した。養生後、処理木粉をサンプル管内でキャップを外した状態で 60℃1 日間乾燥したものを定量試験に用いた。

b. 銅の可溶化操作

1) JAS に準じた方法

処理木粉が入ったサンプル管に過酸化水素水 10ml および硫酸 2ml を添加した後、サンプル管をホットプレート上で加熱した。加熱により液量が減った場合には過酸化水素水を適宜添加し、固形物が完全に見えなくなるまで加熱および過酸化水素水の添加を継続した。反応終了後反応液が十分冷えてから、内部標準溶液（塩化イットリウム・六水和物 2g を 0.7%硝酸水溶液 1000ml に溶かしたもの）20ml をサンプル管に添加しよく攪拌した。この溶液から 100μl を抜き取り、全量を 0.7%希硝酸でおおよそ 10ml にメスアップしたものを ICP 発光分析の測定用試料とした。

2) 希硝酸抽出法

処理木粉が入ったサンプル管に内部標準溶液 20ml を添加し、超音波洗浄器内で 2 時間処理した。なお、その際 30 分に 1 回の間隔でサンプル管を緩やかに攪拌した。また、超音波照射下、30 分、60 分、120 分の時点で、サンプルの上澄み液を 100 μ l ずつ抜き取り、およそ 10ml の 0.7% 希硝酸水溶液で希釈したものを ICP 発光分析の測定用試料とした。

c. Inductively-Coupled Plasma (ICP)発光分析

ICP 発光分析測定用試料を孔径 0.2 μ m のフィルターを通した後 ICP 発光分析装置で分析した。分析はパーキンエルマー Optima 4300DV を用いておこない、分析条件は装置マニュアルに従った。

ウ 結果及び考察

(1) HPLC を用いた分析

a. クリーンアップをしない場合

無処理合板由来の成分が HPLC を用いた殺菌剤・殺虫剤の HPLC 分析に及ぼす影響を確認した。まず、接着剤混入法に用いる有効成分 4 種および加圧注入用木材保存剤の有効成分であるシプロコナゾールの UV スペクトルを測定し、HPLC 分析時の検出波長を選定した。得られ

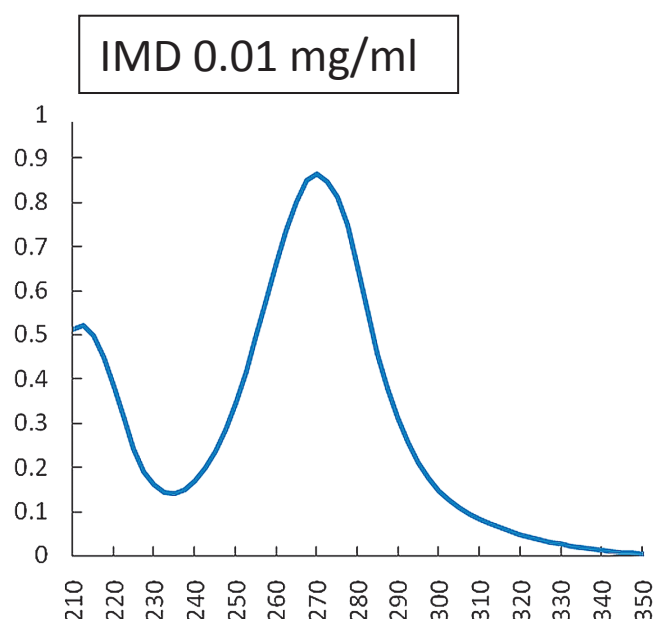


図 2-1 イミダクロプリドの溶媒中の UV 吸収スペクトル

た UV スペクトルのうち、一例としてイミダクロプリドの結果を図 2-1 に示す。

次に、これらの薬剤を ODS 系カラム (Xbridge C18, Waters) または ODS に極性官能基を結合させたカラム (Xbridge RP18, Waters) を付けた HPLC に供し、各有効成分について選定した検出波長によるクロマトグラムを取得した。無処理スギ合板またはメラッチ合板から調製した木粉を木材保存剤の抽出溶媒であるメタノールまたは蟻酸-トルエン中に浸し、超音波を 3 時

間照射し、メタノール抽出物、ギ酸ートルエン抽出物を得た。得られた抽出物を HPLC の移動相に再溶解し、上記有効成分の分析に用いた検出波長を用いた HPLC 分析に供し、有効成分のクロマトグラムと比較した。イミダクロプリド（検出波長 270 nm の場合）についての例を図 2-2 に示す。スギ、メランチともメタノール抽出物の方が、合板由来の成分のピークが大きいことが確認され、イミダクロプリドの分析が妨害されることが予想された。メランチの場合、ギ酸ートルエン抽出物のピークはメタノール抽出物の場合よりも大幅に減少しているがイミダクロプリドのピークと同一の位置に合板由来のピークが確認され、分析が妨害されることが予想された。

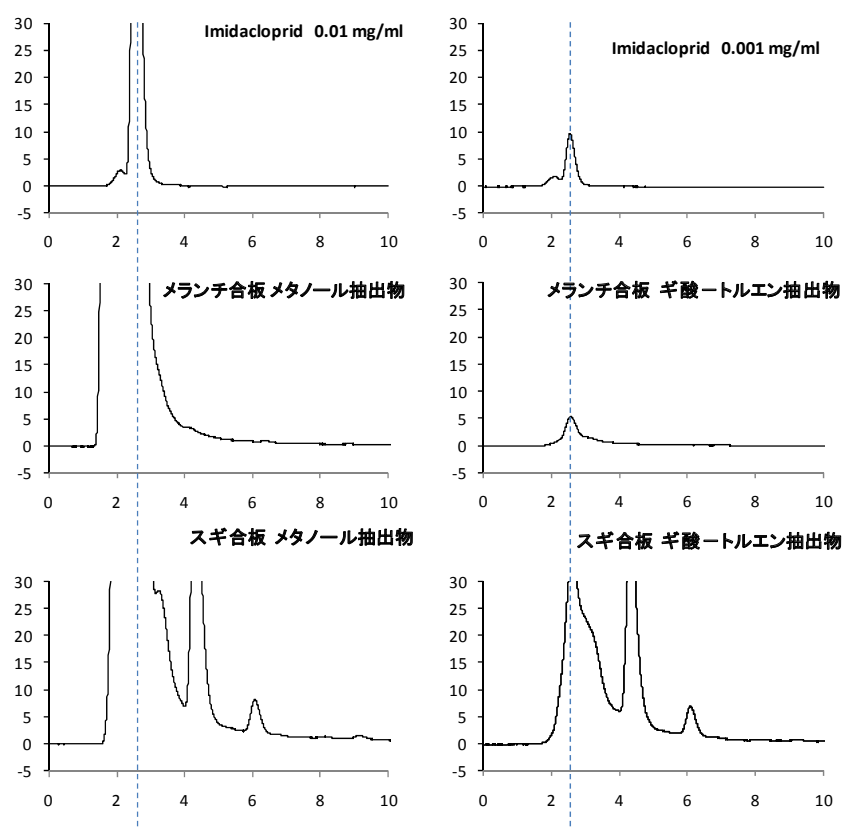


図 2-2 検出波長 270 nm の HPLC クロマトグラム

また、他の有効成分の検出に用いた検出波長すべてにおいて、スギの方がメランチよりも抽出物由来のピークが大きくその数も多いことが確認された。また、メタノール抽出物の方がギ酸ートルエン抽出物よりもピークが大きく、数も多いことが確認された。以上の点から、今回検討した有効成分を HPLC により定量分析する場合、より有効成分に対して選択的な抽出溶

媒の選定や固相抽出などを利用した HPLC 分析試料のクリーンアップ法を用いる必要があると考えられた。各有効成分に対するスギおよびメランチ合板の妨害の可能性を表 2-1 に示す。

表 2-1 合板抽出成分の有効成分定量への影響の可能性

有効成分	スギ合板	メランチ合板
IMD 270nm	妨害の可能性大	妨害の可能性大
OPP 245nm	妨害の可能性大	妨害の可能性小
OPP 285nm	妨害の可能性小	妨害の可能性小
IPBC 225nm	妨害の可能性大	妨害の可能性大
IF-1000S 225nm	妨害の可能性大	妨害の可能性小
CYP 220nm	妨害の可能性大	妨害の可能性小

b. 固相抽出のシプロコナゾール分析への適用

上述したとおり、特にスギ合板から溶出してくる木材抽出成分が有効成分の定量を妨害する可能性が高かった。そこで、まずシプロコナゾールの定量性向上を目的に、固相抽出を用いた試料のクリーンアップを試みた。なお、クリーンアップする対象として、シプロコナゾールに加えて内部標準として添加したテブコナゾールについても検討した。

まず、スギ合板およびメランチ合板を溶媒で抽出した際の抽出成分を HPLC で分析したところ、スギ合板由来の成分のピークがシプロコナゾールの分析を妨害する可能性が高いこと、テブコナゾールの分析にも影響を与えることを確認した。メランチについても、シプロコナゾールの近傍にやや大きなピークが存在しており影響する可能性が考えられた。そこで固相抽出によるクリーンアップをおこなった。処理後のクロマトグラムを図 2-3 に示す。

固相抽出によりスギ、メランチ合板いずれの場合も、合板由来の成分を除去できることが確認され、K4、K2 のレベルにおいて 95%以上の回収率が得られることが分かった（表 2-2）。

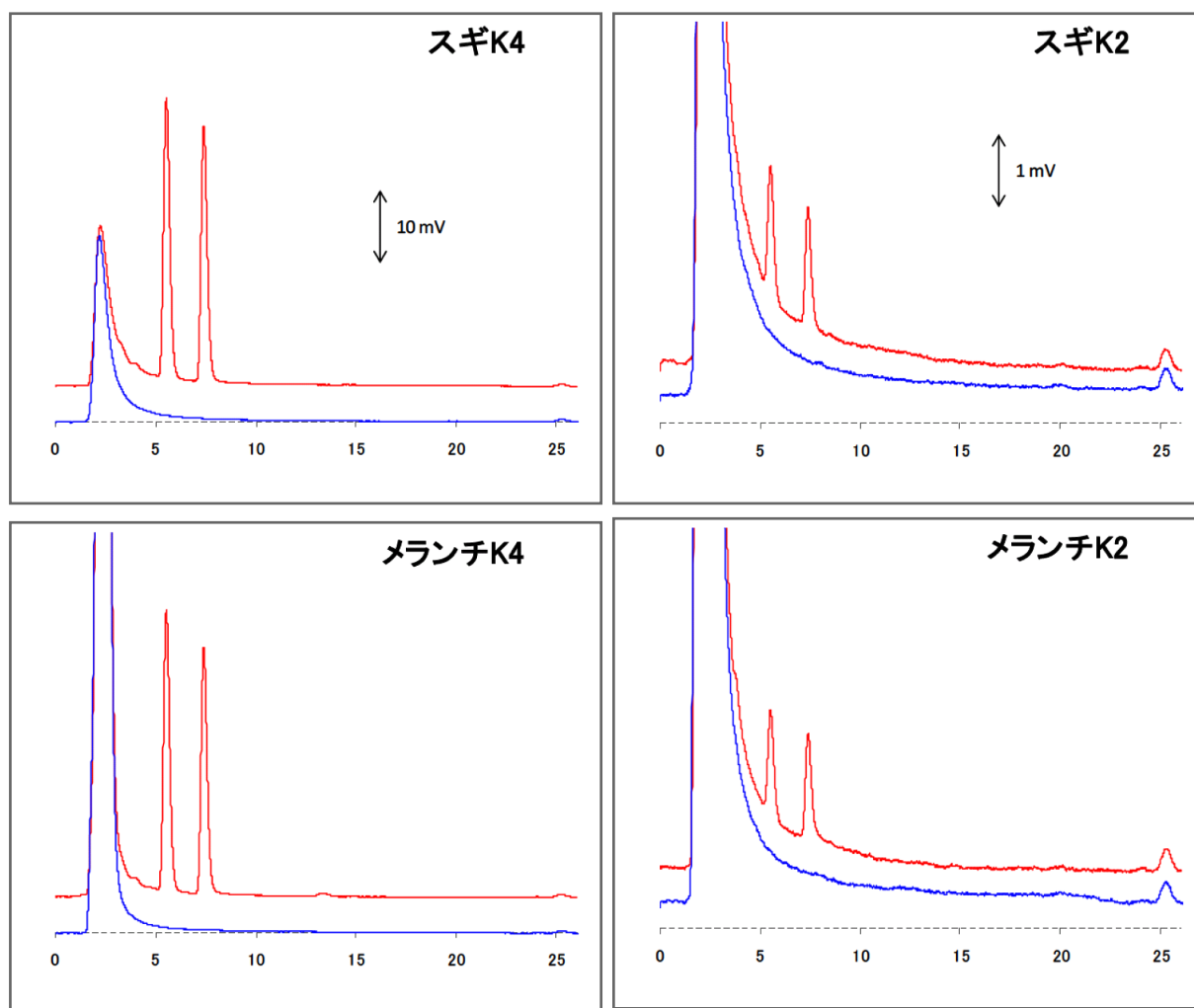


図 2-3 固相抽出後のクロマトグラム

青:スギ合板またはメランチ合板抽出物

赤:青+シプロコナゾールおよびテブコナゾール(濃度は K4 または K2 相当)

表 2-2 固相抽出における回収率

回収率(%)							
K4 レベル				K2 レベル			
シプロコナゾール	テブコナゾール	シプロコナゾール	テブコナゾール	シプロコナゾール	テブコナゾール	シプロコナゾール	テブコナゾール
100	(0.84)	97	(0.98)	98	(1.34)	99	(2.09)
99	(1.38)	95	(3.74)	97	(8.71)	93	(5.46)

()内は変動係数

b. 固相抽出のイミダクロプリド分析への適用

イミダクロプリドを分析する条件でスギ木粉抽出物を分析した際のクロマトグラムを図 2-4 に示す。薬剤を抽出する溶媒をメタノールにするか蟻酸-トルエンにするかで多少の違いはあるものの、およそ 3 分程度のところに出現するイミダクロプリドのピークと重なるように合板抽出物のピークが出現することが確認された。また、長波長側に特徴的なピークを持っていないことから、検出波長を変えることによる検出感度の改善も期待できないと考えられた。

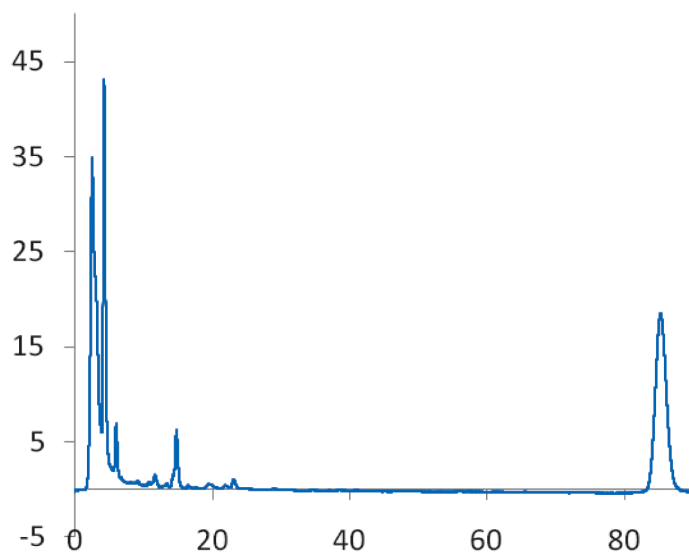


図 2-4 スギ木粉のトルエン抽出物の HPLC クロマトグラム

そこで、シリカ系固相抽出カートリッジを用いたクリーンアップを以下に示す手順でおこなった。

イミダクロプリドの固相抽出手順

- ①ロード:トルエン抽出物 1mL
- ②洗浄:アセトン:ヘキサン(3:7) 5mL
- ③溶出:アセトン:ヘキサン(4:6)5mL

溶出液は濃縮乾固後、HPLC 移動相 1ml に溶解し、HPLC で分析した。固相抽出によるクリーンアップ後のクロマトグラムを図 2-5 に示す。3 分付近に若干のピークがあるものの、その高さが大きく低下した。また、80 分過ぎに溶出してきた疎水性の抽出成分が固相抽出により除去できたことから、分析時間を大幅に短縮できることが分かった。

スギ木粉抽出物にイミダクロプリドを添加し、固相抽出前後のクロマトグラムを比較した物を図 2-6 に示す。クリーンアップにより、木材抽出成分の影響をほぼ程度除去できることが分かった。

しかし、スギ心材抽出成分の影響をほぼ除去できることが認められたものの、溶出時間が

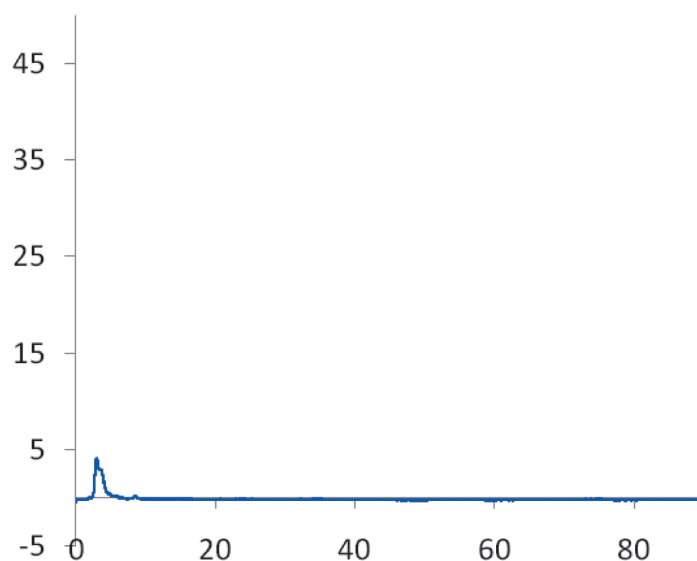


図 2-5 固相抽出後のスギ木粉トルエン抽出物

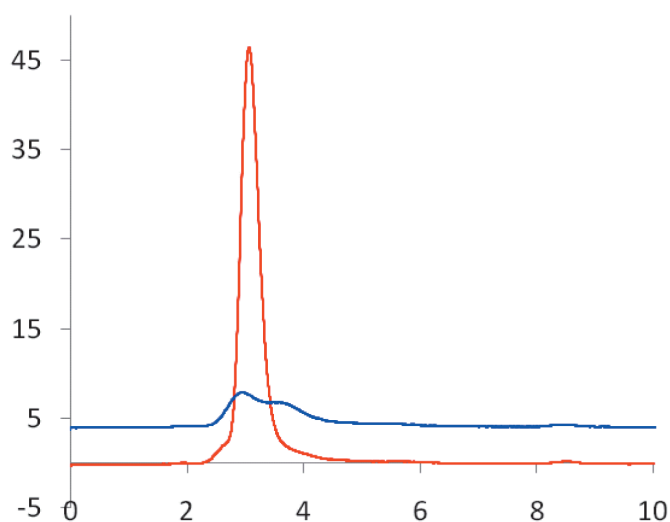


図 2-6 スギ木粉抽出物またはイミダクロプリドのクロマトグラム
 青線:スギ木粉抽出物を固相抽出でクリーンアップしたサンプル
 赤線:上記サンプルにイミダクロプリドを添加した物

早いことや、若干のピークの重なりが認められていたため、HPLC分析に使用する溶媒を変え、溶出時間を遅くすることで分離改善を図った。また、抽出時に使用する溶媒を変え、抽出後の濃縮等の操作の迅速化を図った。

検討の結果、抽出溶媒にジクロロメタンを使用し、固相抽出後（表 2-3）に溶出溶媒にアセトニトリル：水：100mM ギ酸アンモニウム緩衝液(pH 2.1) [20:70:10 (v/v/v)] を用いて HPLC で分析することで良好な分析結果を得ることができ、分析時間の短縮化も図れることが分かった（図 2-8, 2-9）。

表 2-3 イミダクロプリドの固相抽出条件

ステップ	操作内容
コンディショニング(1)	5ml アセトン
コンディショニング(2)	5ml アセトン:ヘキサン(3:7)
試料ロード	1ml ジクロロメタン抽出液
洗浄	5ml アセトン:ヘキサン(3:7)
溶出	5ml アセトン:ヘキサン(4:6)

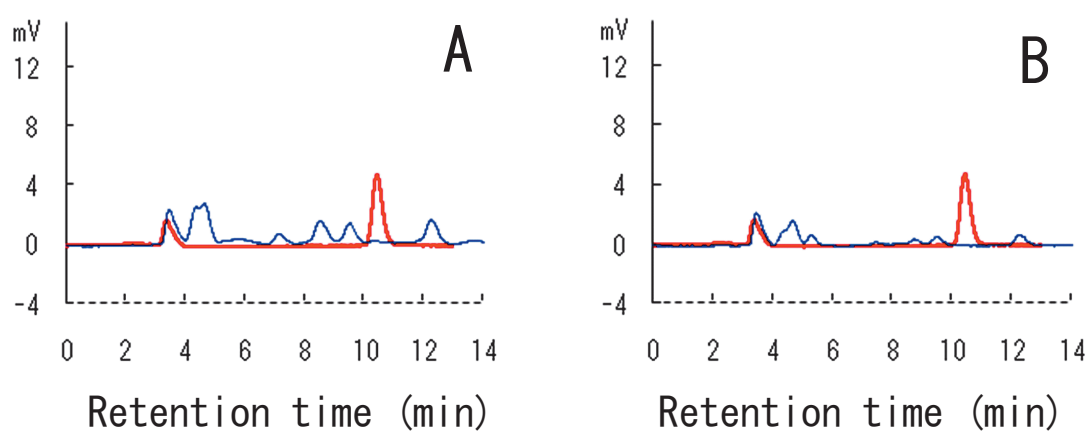


図 2-8 固相抽出後のクロマトグラム(部分)

A: スギ合板抽出物(青線)、イミダクロプリド標品(赤線)
B: メランチ合板抽出物(青線)、イミダクロプリド標品(赤線)

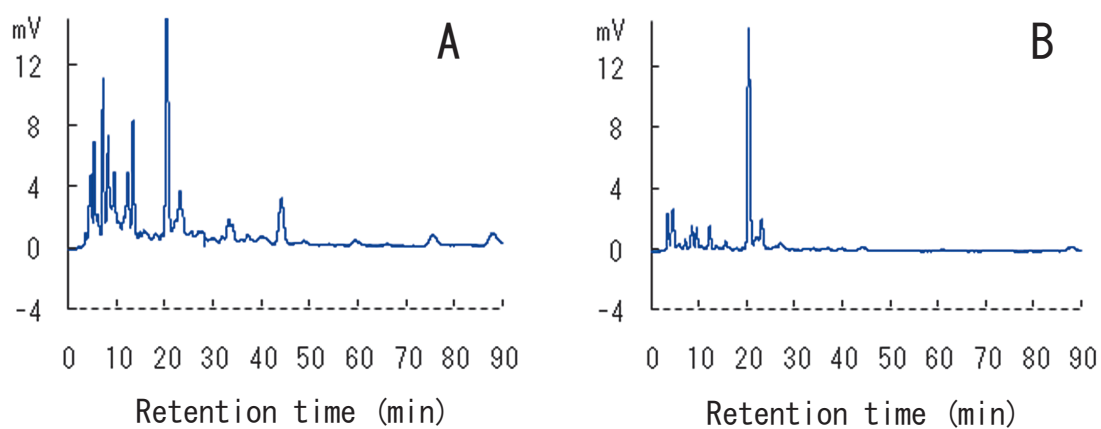


図 2-9 スギ合板抽出後のクロマトグラム(全体)

A: スギ合板抽出物を直接分析した場合
B: スギ合板抽出物を固相抽出後に分析した場合

(2) GC/MS を用いた分析

a. TIC による分析

木材保存剤をガスクロマトグラム検出器で分析する場合、非選択的な検出器である FID 検出器を用いることが一般的である。そこで、GC/MS の測定モードの中でも最も非選択的なモードであるトータルイオンクロマトグラム(TIC)で各種木材抽出成分を分析したところ、いくつかの樹種で非常に大きなピークが現れるのが観察された。ここでは、代表的な例としてスギ心材の例を示す(図 2-10)。

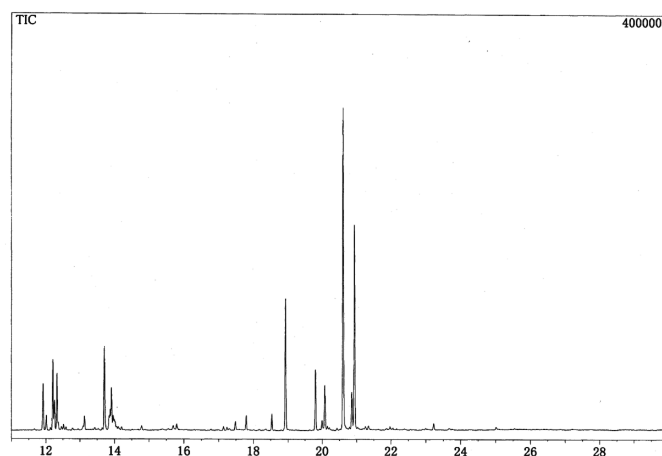


図 2-10 スギ心材抽出物の TIC(フルスケール 40 万)

一方、IPBC、IF-1000、シプロコナゾール、アセタミプリド、シフェノトリンを 5ppm 含む溶液の TIC を図 2-11 に示す。木材抽出成分の中にはピーク高さが数万を超えるものが多数あるのに対し、有効成分のピーク高さが数千程度と非常に低いことから、TIC のような非選択的な検出方法では、木材抽出成分が共存する場合の有効成分定量がうまくできないことが示唆された。そこで、各有効成分に特異的な m/z 値で有効成分を定量することを試みた。

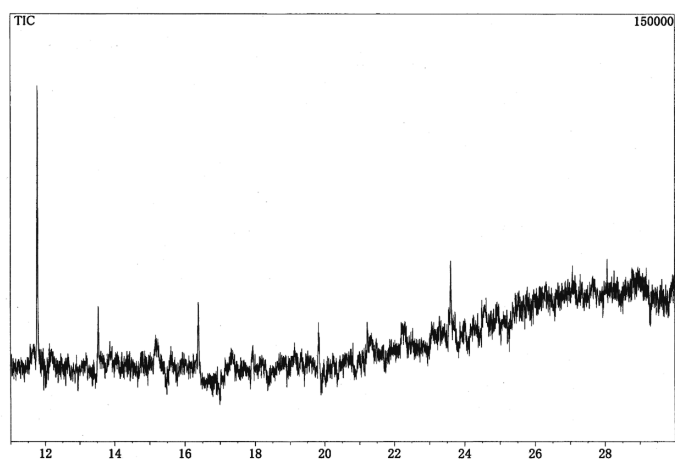


図 2-11 木材保存剤の有効成分を 5ppm ずつ含む溶液の TIC(フルスケール 1.5 万)

b. Selected Ion Monitoring (SIM)を用いた分析

定量に使用可能な m/z 値を検索するため、各有効成分のマスキロマトグラムを測定した。一例として、シプロコナゾールのマスキロマトグラムを図 2-12 に示す。得られたマスキロマトグラムの中から比較的大きなピークを示す m/z 値を各有効成分について選定した。選定した m/z 値を表 2-4 に示す。

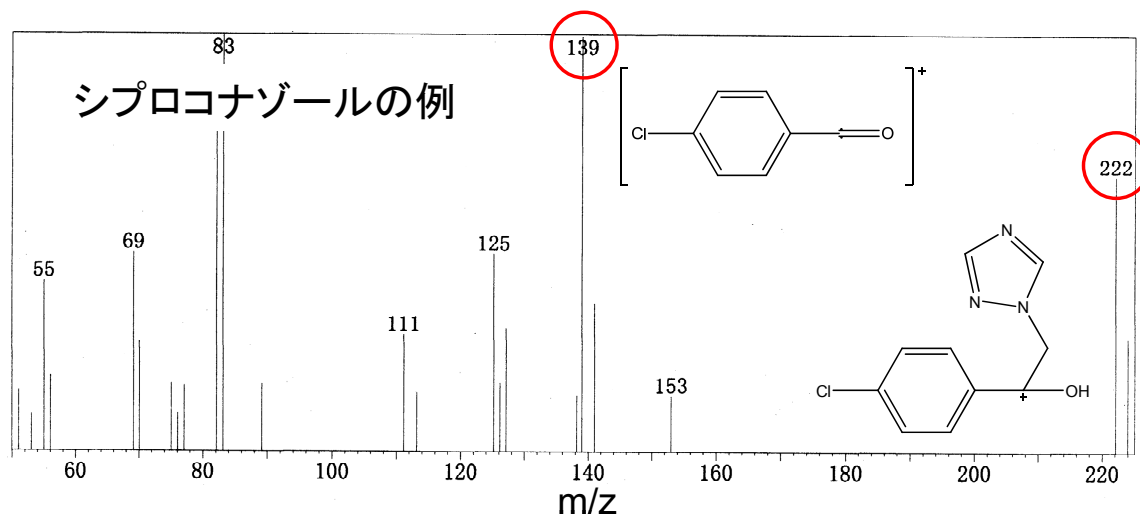


図 2-12 シプロコナゾールのマスキロマトグラム
赤丸が定量に適したと考え選定した M/Z 値

表 2-4 各有効成分の定量に適した M/Z 値

有効成分	m/z 候補1	m/z 候補2	m/z 候補3
OPP	170	141	115
IPBC	165	182	127
IF-1000S	165		
Cyproconazole	139	222	
Acetamiprid	152	126	
Cyphenothrin	123	181	

表 2-4 で選定した m/z 値を用いて木材抽出成分を含む溶液を GC/MS で分析した結果を図 2-13 に示す。いずれの試料についても、赤い矢印で示した薬剤有効成分のピーク付近に大きなピークが存在しなかったことから、上記 m/z を用いて薬剤を分析することで、木材抽出成分の妨害無しに分析できることが明らかとなった。

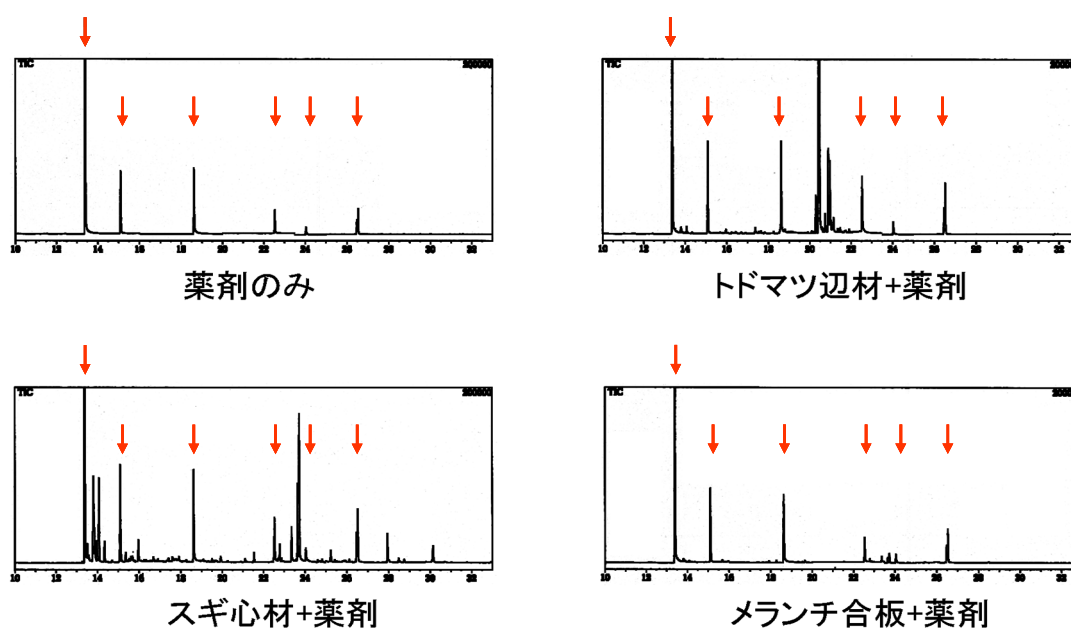


図 2-13 木材抽出成分および薬剤有効成分の SIM クロマトグラム

図 2-14 には、今回検討した試料の中でも特に抽出成分が多かったスギ心材抽出物と有効成分との SIM を示す。有効成分濃度が 5ppm 程度になると有効成分のピーク付近に抽出成分のピークが出現したが、GC のキャピラリーカラムで成分が適切に分離されているため、定量には問題無いことが判明した。

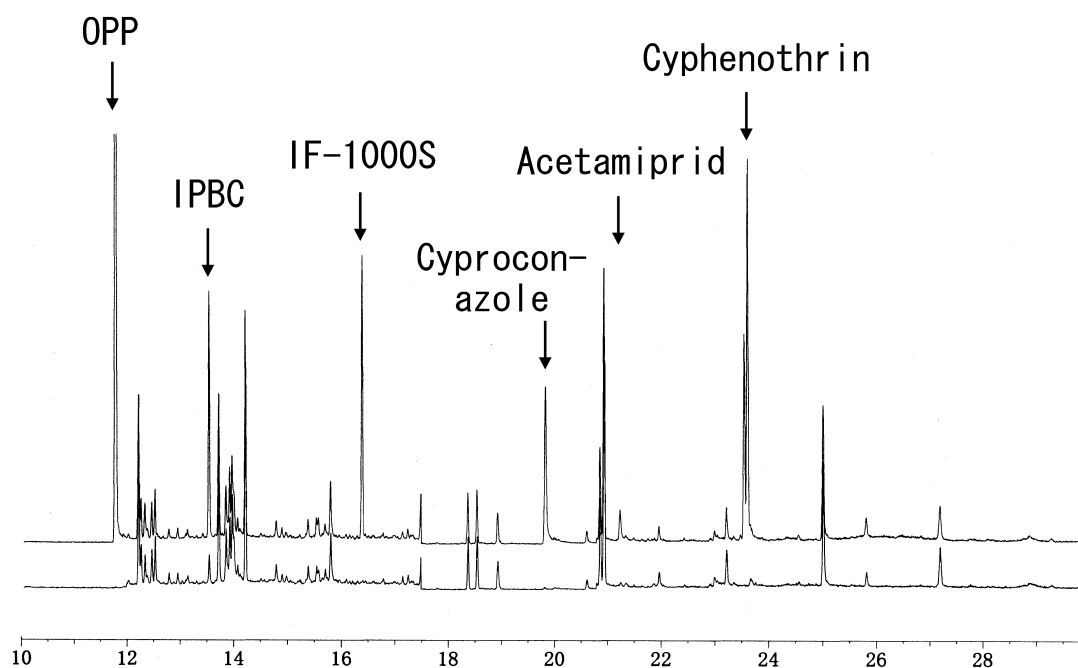


図 2-14 スギ心材抽出成分と+薬剤有効成分の SIM クロマトグラム

上:スギ心材抽出成分+有効成分、下:スギ心材抽出成分のみ

一方、有効成分濃度を変えた場合のピーク面積を測定した結果を図 2-15 に示す。いずれの有効成分についても下に凸の二次曲線が得られたが、有効成分濃度が低いところでは一次式で近似できることが認められた。

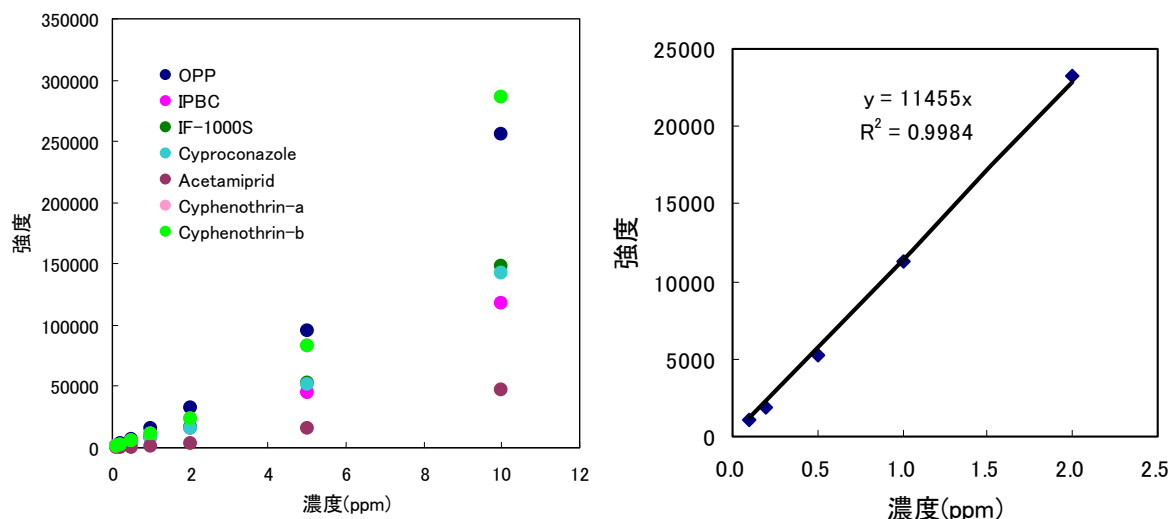


図 2-15 有効成分濃度とピーク面積との関係
左: 0-10ppm での濃度とピーク強度との関係、右: 低濃度範囲における定量性

スギ心材等の素材やスギおよびメランチ合板に含まれる有効成分が GC/MS で適切に定量可能であることが示されたため、抽出成分が多く正確な定量が困難となっている ASAM に含まれるシフェノトリンの定量に GC/MS が適用可能かを確認した。

図 2-16 には ASAM 抽出成分を含むシフェノトリンのリテンションタイム付近の TIC および SIM を示す。非選択的な検出法である TIC では、多量の抽出成分の影響で TIC が全体的に高い値を示したことから、非選択的な検出法ではたとえ GC で ASAM 抽出成分とシフェノトリンを分離したとしても、シフェノトリンを正確には定量出来ないことが示唆された。一方、

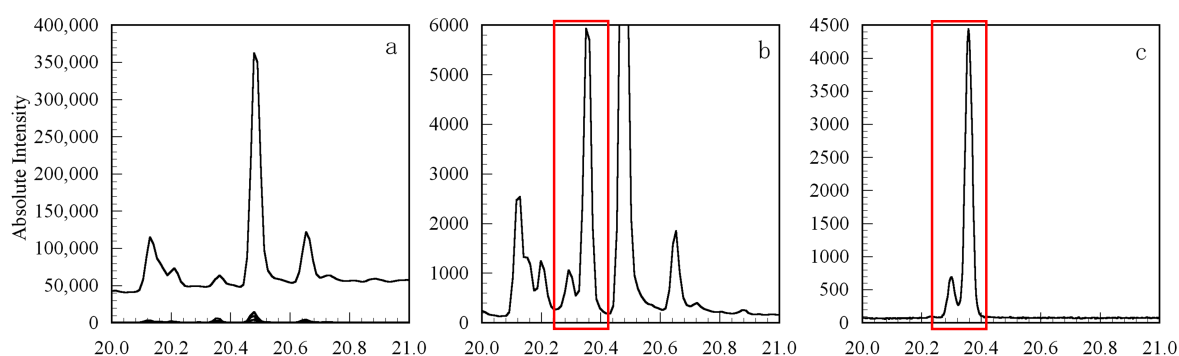


図 2-16 シフェノトリン 1ppm と ASAM 抽出物を含む試料のクロマトグラム
左: 試料の TIC(上: ASAM 抽出物、下: シフェノトリン標品)
中: 試料の SIM クロマトグラム(赤枠部分がシフェノトリンのピーク)
右: シフェノトリン標品の SIM クロマトグラム

フェノトリンに特徴的な m/z で測定した場合には、ASAM の抽出成分を含む場合であってもシフェノトリンのピークが ASAM のピークと分離できたことから、十分定量可能であることが示唆された。

(3) 銅の簡易定量

JAS 法による保存処理木材中の銅の定量では、木粉を硫酸と過酸化水素とで加熱分解するため処理に時間がかかり、加熱した濃硫酸を使用することから危険を伴う。そこで、この操作を簡便にする目的で希硝酸を用いて保存処理木材中の銅を溶解させることを試みた。CUAZ を K3 相当量添加した木粉(CUAZ-S-3)及び、その 4 分の 1 又は 4 倍量添加した木粉(CUAZ-S-1 又は CUAZ-S-5)から希硝酸中に溶脱してくる銅イオン量が時間と共にどのように変化したかを図 2-17 に示す。辺材に添加した場合、ACQ、CUAZ 共に最初の 30 分間でほぼ全ての銅が木粉から抽出された。一方、心材に添加した場合は、ACQ、CUAZ 共に 30 分を超えても抽出時間の増加に伴い抽出液中の銅濃度も上昇した。

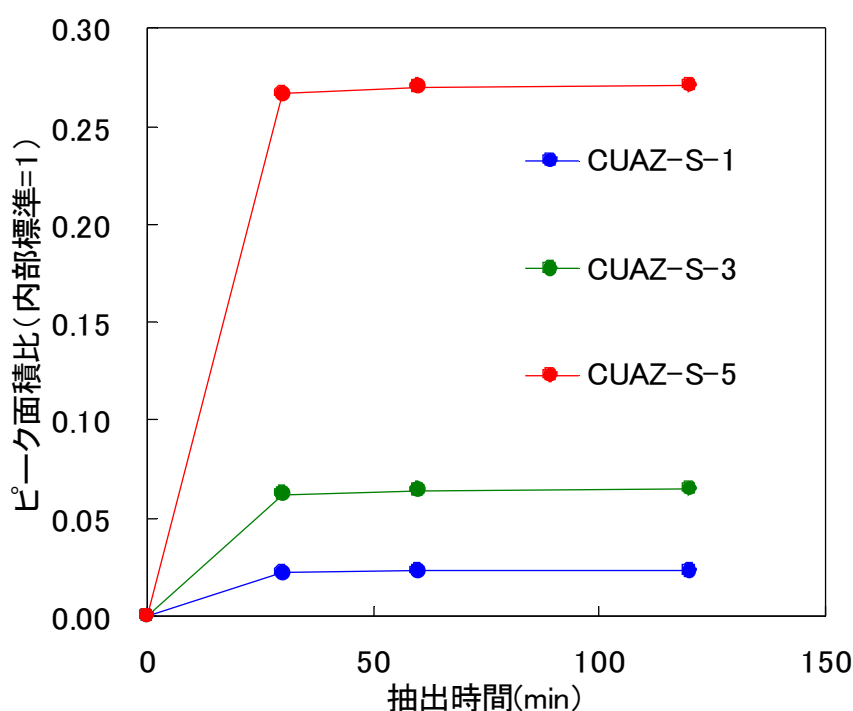


図 2-17 抽出時間とピーク面面積比との関係
CUAZ で処理したスギ辺材木粉の場合

一方、JAS 法に準じて調製した値を 100% として表示した図 2-18 から明らかなように、希硝酸を用いて長時間抽出した試料の方が、硫酸で加水分解した試料より銅イオン量が多くなる結果を示した。この理由については不明であるが、肉眼で完全に溶けたように見えた試料であっても、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のフィルターにトラップされるような銅（イオン）を含む微小粒子があるのかもしれない。なお、このピーク面積値が硫酸加水分解した試料の値を超えるという傾向は、

CUAZ をスギ心材に添加した試料でも認められたが、ACQ、CUAZ をスギ辺材に添加した試料については認められなかった。

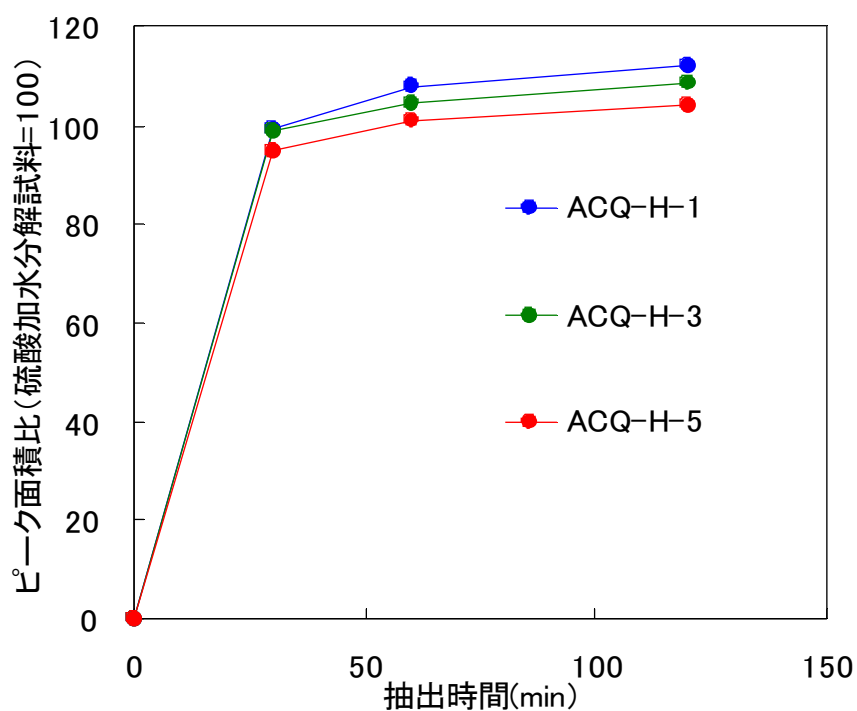


図 2-18 抽出時間と JAS 法で求めたピーク面積比との関係
ACQ で処理したスギ心材木粉の場合

図 2-19 には希硝酸抽出法による定量値のばらつきが分かるよう、繰り返し数を 3 としたときの標準偏差を誤差棒で示した。変動係数の平均値は 1.3 であり、十分実用的だと考えられた。これらの結果は、希硝酸を用いておよそ 1 時間の抽出操作をおこなうだけで JAS 法とほぼ同様の結果が得られることが明らかになった。

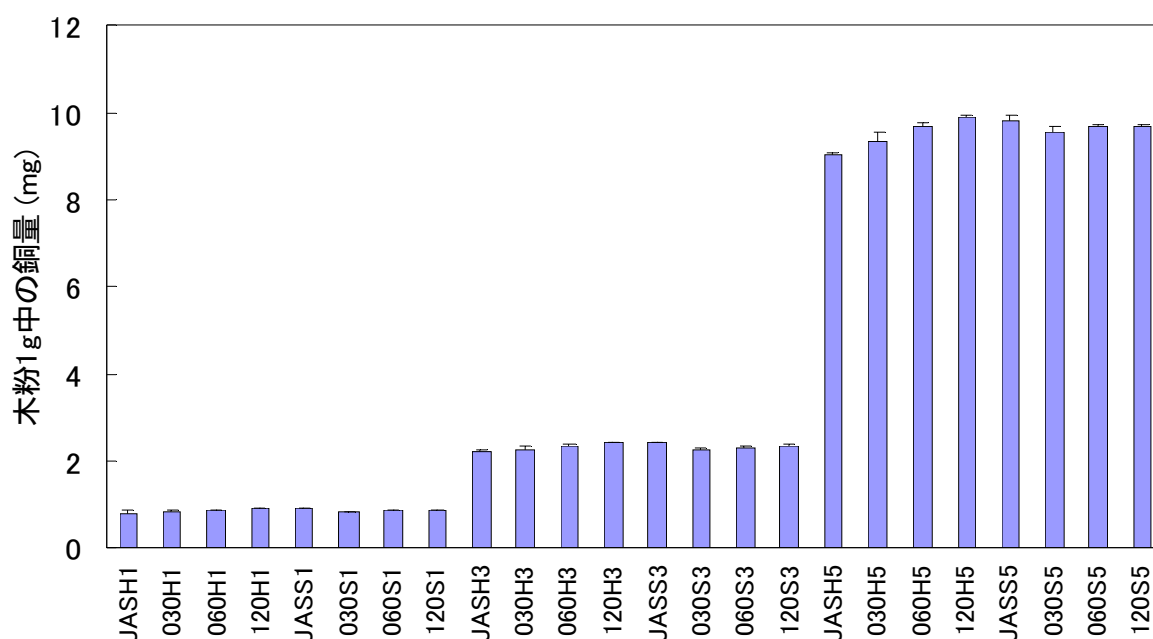


図 2-19 希硝酸により木材保存剤中の銅を抽出した場合の繰り返し誤差 (n=3)

記号の説明：記号は、A+B+C からなる。

A: 前処理の種類 JAS=硫酸+過酸化水素により分解後
数字=希酸抽出 (数字は抽出時間 (分))

B: 心材・辺材の別；H=心材木粉、S=辺材木粉

C: 薬剤添加量；1=JAS K2 の 1/2 相当の添加量、
3=JAS K3 相当の添加量、5=JAS K5 相当の添加量

エ 今後の問題点

接着剤混入処理合板では、有効成分添加量とその回収率との間に大きな乖離があることが報告されている。回収率低下の原因については未だ不明であるため、今後の検討課題である。

オ 要約

(1) HPLC を使用した分析法の検討では、シプロコナゾール、テブコナゾール、イミダクロプリドの分析を妨害する木材抽出成分を固相抽出により除去し、これらの薬剤を正確に分析する手法確立した。

(2) GC を使用した分析法の検討では、検出器に MS を使用し、適切な m/z を選定することで、木材抽出成分共存下であっても含有している薬剤有効成分を定量できることを明らかにした。

(3) ICP を用いた分析法の検討では、希硝酸で CUAZ または ACQ 処理木材に含まれる銅イオンを抽出する方法を用いることにより、処理木材を分解することなしに、湿式分解法とほぼ等しい結果が得られることを明らかにした。

カ 引用文献

製材の日本農林規格

(桃原郁夫、宮内輝久)

第3章 保存処理合板の防腐・防蟻性能担保に必要な薬剤量の解明

ア. 研究目的

現在の木材保存剤は有機系の殺菌剤・殺虫剤を用いたものが主流となっているため、接着剤にこれら有機系木材保存剤を混入・処理し、合板を製造する場合、高温・高圧で熱圧することで殺菌剤・殺虫剤の分解・蒸発等による防腐・防蟻・防虫性能の低下が懸念される。また、厚物合板に加圧注入する場合には、接着層を越えてどの程度内部まで木材保存剤が浸透するのか不明である。

そこで、本研究では製品加圧処理、単板処理、接着剤混入処理により製造した各種保存処理合板の防腐・防蟻・防虫性能を解明することを目的とした。

イ. 研究方法

単板に3 mm厚のスギ辺材およびメランチ、ならびにミズナラ辺材を用い、製品加圧処理、単板処理、接着剤混入処理の各法により合板を作成した。なお、スギ辺材およびメランチ基材の合板は防腐・防蟻性能試験、ミズナラ辺材基材の合板は防虫性能試験に各々供試した。

(1) 木材保存剤の浸透性の確認

接着層を越えてどの程度内部まで木材保存剤が浸透するのか確認するため、スギ辺材およびメランチを単板基材として製造した27 mm厚の合板(1810×910 mm)に対して、銅系2種(ACQ-p、CUAZ-p)、第四級アンモニウム化合物系(AAC-p)、アゾール・ニコチノイド化合物系(AZN-p)の計4種類の木材保存剤を各々加圧注入した保存処理合板(製品加圧処理合板)について、合板の端部と中央部付近より採材(図3-1)後、各木材保存剤の有効成分の検出に適切な呈色試薬を用いて薬剤の浸透性を確認した。

なお呈色試薬^{1), 2)}として、銅系2種(ACQ-p、CUAZ-p)ではクロムアズロール、第四級アンモニウム化合物系(AAC-p)では酢酸水溶液+ブロムフェノールブルー(0.2 %アセトン溶液)とブロムフェノールブルー(0.2 %トルエン溶液)、アゾール・ニコチノイド化合物系(AZN-p)ではジチゾン(0.1 %クロロホルム溶液)とキシレノールオレンジ(0.05 %メタノール溶液)を各々使用した。

(2) 各種生物劣化評価試験方法(表3-1)

製品加圧処理合板の試験体は、厚さ27 mm×1810 mm×910 mmの合板から、単板処理合板の試験体は厚さ27 mm×910 mm×1820 mmの合板から、接着剤混入処理合板の試験体は厚さ27 mm×910 mm×910 mmの合板から各々採材した。なお製品加圧処理法に関しては、無処理の合板から室内試験用、ファンガスセラー試験用、野外防腐・防蟻試験の接地暴露用試験体用の各寸法に裁断後、加圧注入処理したものを試験に供した。

a. 防腐性能

1) 室内防腐試験方法

室内防腐試験は、日本工業規格JIS K 1571(2004)³⁾記載の4.2.1.1. 防腐性能試験・室内試験・注入処理用に準じ(図3-2)、褐色腐朽菌オオウズラタケを供試菌として、攪拌水中で8時間(薬剤の)溶脱操作後、60℃乾燥器中で16時間揮散操作を10回繰り返す耐候操作後の試験体のみを試験・評価した。試験体形状は厚さ10 mm×20 mm×20 mmとした(繰り返し数各9)。

2) ファンガスセラー試験方法

ファンガスセラー試験は、森林総合研究所構内に設置した腐朽槽において(図3-3)、JIS K 1571(2

004) ³⁾記載の4.2.2.2 防腐性能試験・ファンガスセラー試験・腐朽槽試験に準じ、上述の耐候操作後の試験体のみを試験・評価した。試験体は厚さ20 mm×20 mm×長さ100 mmとし、長さ方向90mm程度を土壌に埋設した（繰返し数10）。

3) 野外防腐試験方法

野外防腐試験はJIS K 1571(2004) ³⁾記載の4.2.3 防腐性能試験・野外試験に準じ、茨城県つくば市の森林総合研究所試験地（図3-4）において遂行した。試験体は厚さ27 mm×30 mm×長さ600 mmとし、長さ方向の半分に相当する300mmを地中に埋設した（繰返し数10）。

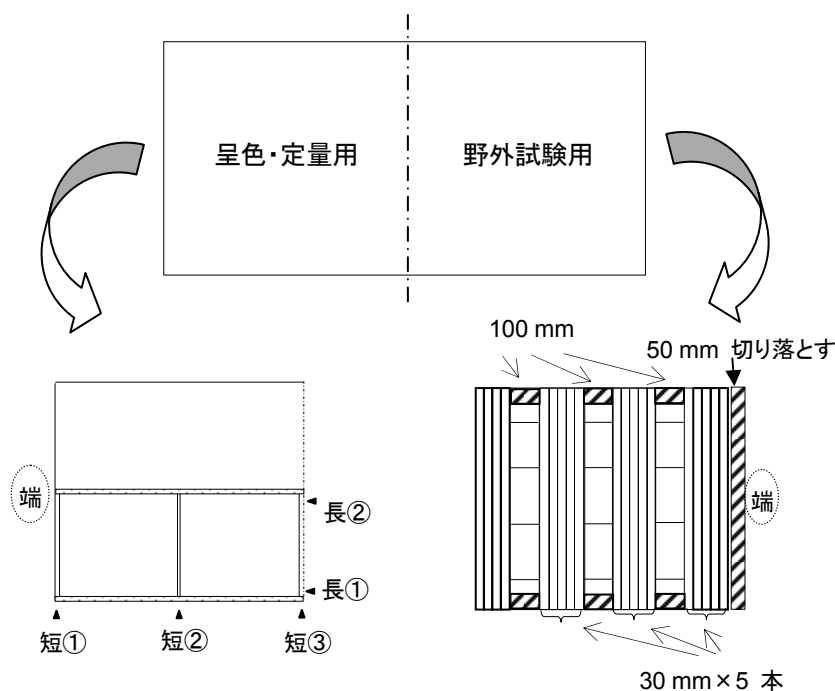


図 3-1 試験体の採材方法

表 3-1 各種生物劣化評価試験法

性能区分と試験方法		性能項目	性能基準	試験規格等
防腐性能	室内試験（注入処理用）	質量減少率（％）	3以下	JIS K 1571 (2004)
	ファンガスセラー試験	耐用年数	—	
	野外試験	耐用年数	—	
防蟻性能	室内試験（注入処理用）	質量減少率（％）	3以下	AWPA (2008)
	野外試験	接地・暴露	食害指数	
		非接地・非暴露	食害度	
防虫性能	成虫試験	発生虫数	0	(社) 日本木材保存協会規格試験法を一部改変
	幼虫試験	平均成虫脱出率（％）	95以上	



図 3-2 室内防腐試験の様子



図 3-3 ファンガスセラー（腐朽槽）の様子
（森林総合研究所内）



図 3-4 野外防腐試験の様子
（茨城県つくば市森林総合研究所暴露場）

b. 防蟻性能

1) 室内防蟻試験方法

室内防蟻試験は、JIS K 1571(2004)³⁾記載の4.3.1.1 防ぎ（蟻）性能試験・室内試験・注入処理用に準じ、イエシロアリを供試虫として、上述の耐候操作後の試験体のみを試験・評価した。試験体形状は厚さ10 mm×20 mm×20 mmとした（繰り返し数 5）。

2) 野外防蟻試験方法

野外防蟻試験は鹿児島県日置市の国有林地内の森林総合研究所試験地において遂行した。JIS K 1571(2004)³⁾記載の4.3.2.1 防ぎ(蟻)性能試験・野外試験・注入処理用に準じて、接地・暴露条件における杭試験(試験体:厚さ27 mm×30 mm×長さ350 mm)を遂行し、試験体は長さ方向300mmを地中に埋設した。これと併行して、合板の使用環境を考慮して、米国保存協会規格(E21-06)⁴⁾記載の試験法を一部改変して、非接地・非暴露条件における促進劣化試験を行った(図3-5)。

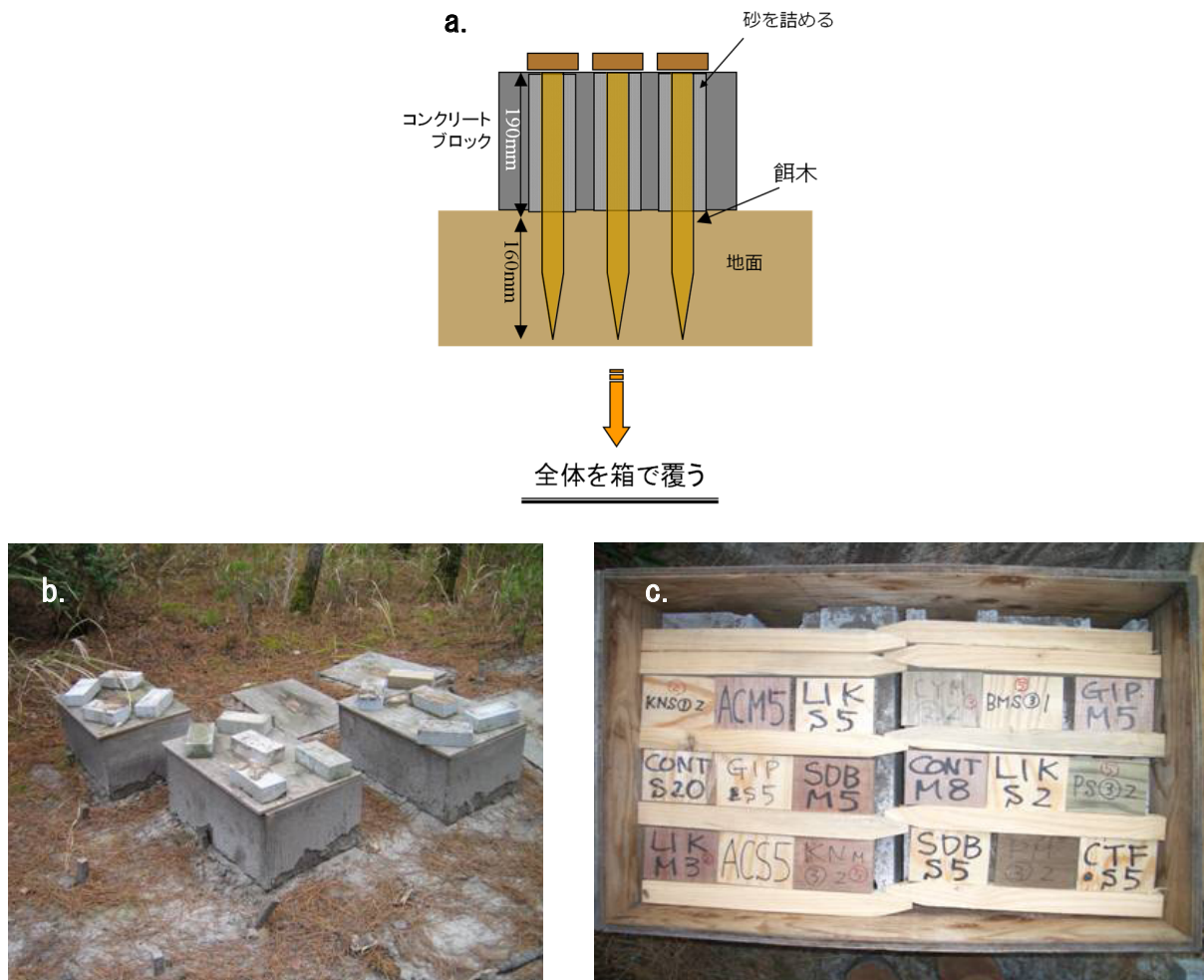


図 3-5 野外試験(非接地・非暴露条件)の概要(鹿児島県日置市)

a. 設置方法 b. 外観 c. 試験体配置の様子

c. 防虫試験方法

防虫試験は(社)日本木材保存協会規格8号 1992⁵⁾および接着剤混入処理用木材防虫剤の試験方法及び性能基準(JWPA-IW-G.1)⁶⁾を参考に、以下の方法で、成虫試験ならびに幼虫試験を行った。当該規格ではヒラタキクイムシが供試虫であるのに対し、飼育の都合上、アフリカヒラタキクイムシですべて試験を行った。試験体に関しては、厚さ9 mm×300 mm×300 mmのミズナラ基材各種合板から厚さ9 mm×40 mm×60 mmの試験体を採材し、試験に供した。

1) 成虫試験

試験体2個を設置した培養ビンに成虫50頭(雌雄は確認しない)を投入し(図3-6)、成虫が試験体に産

卵し、卵から幼虫が孵化後、試験体を食害して生長し、最終的に次世代である新たな成虫が発生するかを確認するための試験を行った。試験期間は6カ月とした。性能基準としては処理試験体において「(次世代の)成虫の発生が全く認められないこと」、つまり発生虫数が0であることとした。

2) 幼虫試験

人工飼料で飼育して生長した終齢幼虫(蛹になる直前の段階の幼虫)を、栄養の補助となる可溶性でんぷんとともに、アルミプレートもしくはアクリルプレートにあけた孔の中にいれて試験体で両側を挟み、強制的に試験体を摂食させることにより、試験体の食害度を評価するとともに、試験期間6カ月後に蛹を経て成虫となっているか否かを確認するための試験をおこなった。JWPA-IW-G.1に準じて、無処理(この場合無処理ミズナラ単板)で3頭以上脱出する条件で試験が有効とし、その条件を満たした上で処理試験体において平均成虫脱出率が0%であることを性能基準とした。



図 3-6 防虫試験(成虫試験)の様子

ウ. 結果と考察

(1) 各種製品加圧処理合板における木材保存剤の浸透性

各種製品加圧処理合板の薬剤浸潤度を呈色試薬で確認した。

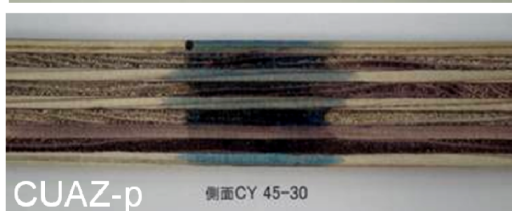
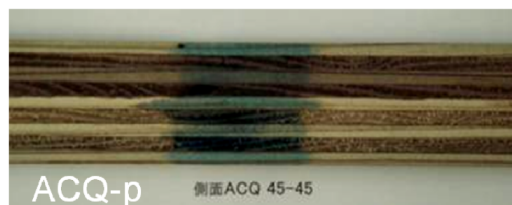
銅系木材保存剤(ACQ-p、CUAZ-p)の場合、スギ辺材合板では、合板の端部、中央付近問わず各単板が一様に呈色し、高い浸透性が認められた。一方メランチ合板では、端部から5 cm内側であっても、内層の単板では割れの部分とその周囲、および道管の一部しか呈色せず、結果として大半の木材組織(主として木繊維)には浸潤していないことが明らかとなった(図3-7)。

第四級アンモニウム化合物系木材保存剤(AAC-p)の場合は、スギ、メランチともに中央部の木材組織まで一様に呈色が認められた。なお、第四級アンモニウム化合物の既存の呈色法である、酢酸水溶液とブロムフェノールブルーを使用する方法では、薬剤の有無にかかわらず合板全体に発色が生じた(図3-8)。そこで、第四級アンモニウム化合物以外に由来する発色を抑制するため、呈色時に用いる溶媒を検討した。その結果、酢酸水溶液の代わりに貧溶媒のトルエンを用いることで、第四級アンモニウム化合物以外に由来する発色を抑制することが明らかとなった。

アゾール・ニコチノイド化合物系木材保存剤(AZN-p)の場合も、第四級アンモニウム化合物系木材保存剤(AAC-p)と同様、スギ、メランチともに中央部の木材組織まで一様に呈色が認められた。アゾール・ニコチノイド化合物系木材保存剤の既存の呈色法の一つである、キシレノールオレンジを使用する方法では、薬剤の有無にかかわらず合板全体に発色が生じた(図3-9)。キシレノールオレンジはpH指示薬としても知られることから、フェノール系接着剤のアルカリ性に反応し、このような全体的な発色が生じたと考えられる。そこで、今回はジチゾン(0.1%クロロホルム溶液)を使った呈色法を行った。ジチゾンは亜鉛の呈色薬であり、アゾール・ニコチノイド化

合物系木材保存剤（AZN-p）では、木材へ処理した際に容易に薬剤浸潤度を判定できるよう、故意に亜鉛を微量混入させている。アゾール・ニコチノイド化合物系木材保存剤（AZN-p）の浸透範囲を確認するためにはジチゾンを用いる方が適切であることが示された。

スギ：内層／中央部まで浸潤



メランチ：割れの部分とその周囲
および道管の一部のみ

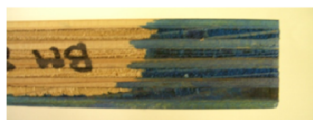


図 3-7 銅系薬剤（ACQ-p, CUAZ-p）の呈色および浸潤度比較

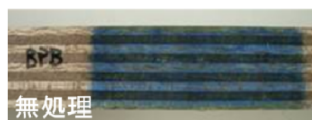
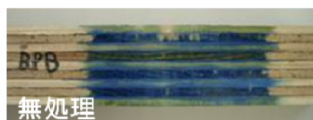
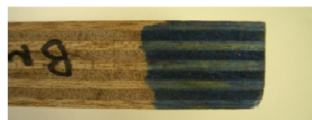
スギ、メランチともに全体的に浸潤

酢酸水溶液＋ブロムフェノールブルー
（0.2 %アセトン溶液）

スギ

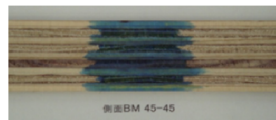


メランチ

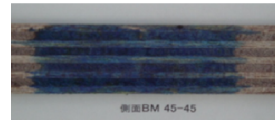


ブロムフェノールブルー
（0.2 %トルエン溶液）

スギ



メランチ



無処理でも合板全体（特に接着層）が発色 ⇒ 貧溶媒の使用により、
不要な発色を抑えることが可能

図 3-8 第四級アンモニウム化合物系木材保存剤（AAC-p）の呈色および浸潤度比較

スギ、メランチともに全体的に浸潤

ジチゾン(0.1% クロロホルム溶液)

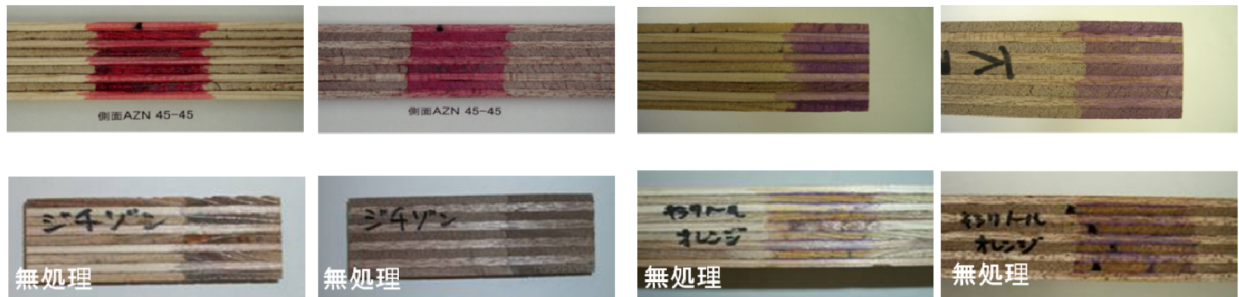
キシレノールオレンジ
(0.05% メタノール溶液)

スギ

メランチ

スギ

メランチ



キシレノールオレンジでは無処理／接着層も呈色 → ジチゾン(Znの呈色剤)が適切

図 3-9 アゾール・ニコチノイド化合物系木材保存剤 (AZN-p) の呈色および浸潤度比較

(2) 各種保存処理合板の生物劣化評価結果

a. 防腐性能

1) 室内防腐試験

各種保存処理合板の室内防腐試験結果を表3-2に示す。

オオウズラタケに対する防腐性能に関しては、K3相当の処理合板ではスギ基材、メランチ基材ともに、すべてJIS K 1571³⁾の性能基準をクリアした。

2) ファンガスセラー試験

ファンガスセラー試験 (表3-3、試験体形状: 20×20×100 mm) では暴露期間 527日において (1)スギ基材よりメランチ基材の方が劣化の進行が早い (2)接着剤混入処理試験体の劣化の進行が他処理試験体よりも早い (3)接着剤混入処理試験体の中でもAQ 3種の方がAQ 2種よりも劣化の進行が早い という傾向が認められ、AQ 3種であるCF・IF・IP-gおよびIM・IP・OPP-gでは耐用年数が527日未満であることが示された。

3) 野外試験

暴露期間 約1年1カ月における結果を表3-4に示す。(1)接着剤混入処理試験体の劣化の進行が他処理試験体よりも早い (2)接着剤混入処理試験体の中でもAQ 3種の方がAQ 2種よりも劣化の進行が早い という傾向が認められたが、暴露期間約1年1カ月の時点では耐用年数に達した処理試験体はなかった。

表 3-2 室内防腐試験結果（質量減少率（％））

略号	処理方法	平均値（標準偏差）	
		スギ	メランチ
CF・IF・IP-g*	接着剤混入	-0.1 (0.4)	-0.1 (0.3)
IM・IP・OPP-g*		-0.3 (0.3)	0.4 (0.7)
AC・AZ-g		-0.1 (0.9)	0.2 (0.2)
N・AZ-g		-0.2 (0.7)	0.3 (0.4)
AAC-p	製品加圧	0.9 (0.2)	0.1 (0.4)
ACQ-p		1.1 (0.2)	1.3 (0.3)
AZN-p		1.2 (0.5)	1.1 (0.3)
CUAZ-p		0.5 (1.1)	0.5 (0.6)
ACQ-v	単板	2.2 (1.2)	0.1 (0.4)
スギ辺材		56.6 (6.3)	60.4 (0.4)

注）*：K2 または AQ3 種相当、他は K3 または AQ2 種相当処理

表 3-3 ファンガスセラー試験結果
(527 日間暴露時点、試験体形状：20×20×100 mm)

略号	処理方法	平均値（標準偏差）	
		スギ	メランチ
CF・IF・IP-g*	接着剤混入	2.7 (0.7)	3.6 (1.1)
IM・IP・OPP-g*		4.0 (1.1)	4.4 (1.0)
AC・AZ-g		0.7 (0.7)	2.1 (1.1)
N・AZ-g		1.1 (0.7)	1.9 (1.0)
AAC-p	製品加圧	0.1 (0.3)	0.3 (0.5)
ACQ-p		0.0 (0.0)	0.2 (0.6)
AZN-p		0.1 (0.3)	0.5 (0.5)
CUAZ-p		0.0 (0.0)	0.2 (0.6)
ACQ-v	単板	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
スギ辺材		4.6 (0.7)	—

注）目視評価は 0～5 の 6 段階評価⁷⁾

*：K2 または AQ3 種相当、他は K3 または AQ2 種相当処理

表 3-4 野外腐朽試験結果
(1 年 1 カ月間暴露時点、試験体形状：30×30×600 mm)

略号	処理方法	平均値 (標準偏差)	
		スギ	メランチ
CF・IF・IP-g*	接着剤混入	0.7 (0.82)	0.7 (0.82)
IM・IP・OPP-g*		1.2 (0.92)	0.9 (0.88)
AC・AZ-g		0.1 (0.32)	0.3 (0.48)
N・AZ-g		0.3 (0.48)	0.1 (0.32)
AAC-p	製品加圧	0.1 (0.3)	0.0 (0.0)
ACQ-p		0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
AZN-p		0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
CUAZ-p		0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
ACQ-v	単板	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
スギ辺材		0.8 (1.14)	0.4 (0.52)

注) 目視評価は 0～5 の 6 段階評価⁷⁾

*: K2 または AQ3 種相当、他は K3 または AQ2 種相当処理

b. 防蟻性能

1) 室内防蟻試験

防蟻試験ではスギ、メランチ両方とも AQ3 種の CF・IF・IP-g の質量減少率が 3 % を越えたが、K3・AQ2 種相当処理合板はすべて JIS K 1571 の性能基準をクリアした (表 3-5)。K2・AQ3 種相当処理製品の防腐・防蟻性能は、通常、揮散操作のみ行ってから評価するが、今回は揮散操作＋溶脱操作を行って評価した。このような耐候操作の影響で、CF・IF・IP-g が性能基準を満たさなかったと考えられる。製品加圧処理に関しては、無処理合板から試験体を採材後、薬剤注入を行ったため、薬剤が試験体全体に浸透してこのような高い防蟻性能を示したと考えられる。

2) 野外試験

非接地・非暴露条件で行った試験に関しては (表 3-6)、腐朽発生率が 11% と低く抑えつつイエシロアリによる食害発生率が 97% と高く、耐蟻性に特化した試験法として有効であることが明らかとなった。この試験においても、野外防腐試験と同様 a. 接着剤混入処理試験体の劣化の進行が他処理試験体よりも早い b. 接着剤混入処理試験体の中でも AQ3 種の方が AQ2 種よりも劣化の進行が早いという傾向が認められ、さらにファンガスセラーの結果とは逆に a. メランチ基材よりスギ基材の方が劣化の進行が早い傾向が認められた。本試験法に関しては米国保存協会規格に類似法が存在するだけで、性能基準が設けられていない。使用環境に応じた試験法のニーズが高まっていることから、今後、試験方法および性能基準に関してさらに検討を重ねることにより、公的規格への採用等の展望が見込まれる試験法と考えられる。一方、JIS K 1571 記載の接地・暴露条件における試験では (表 3-7)、腐朽発生率が 34% とイエシロアリによる食害発生率 21% より大きく、試験体による腐朽または蟻害の発生・進行のバラツキが大きく、蟻害を受けた試験体の大半が腐朽を併発していたものの、全種類の保存処理合板において JIS K 1571 における性能基準はクリアした。

表 3-5 室内防蟻試験結果(質量減少率(%))

略号	処理方法	平均値 (標準偏差)	
		スギ	メランチ
CF・IF・IP-g*	接着剤混入	8.0 (0.92)	5.7 (1.11)
IM・IP・OPP-g*		1.3 (0.19)	1.8 (0.51)
AC・AZ-g		0.2 (0.10)	0.2 (0.11)
N・AZ-g		1.0 (0.26)	0.3 (0.12)
AAC-p	製品加圧	0.5 (0.31)	1.1 (0.51)
ACQ-p		0.6 (0.40)	0.5 (0.17)
AZN-p		0.9 (0.19)	0.9 (0.15)
CUAZ-p		1.3 (0.69)	1.6 (0.35)
ACQ-v	単板	1.9 (0.37)	1.8 (0.30)
Control-p	無処理	14.6 (1.27)	9.2 (1.00)
スギ辺材		20.5(3.61) ~ 23.0(2.65)	

注) *: K2 または AQ3 種相当、他は K3 または AQ2 種相当処理

表 3-6 野外防蟻試験結果 (非接地・非暴露条件、2 過夏)

略号	処理方法	目視平均値 (最大-最小) (N=5)	
		スギ	メランチ
CF・IF・IP-g*	接着剤混入	1.6 (2-1)	0.4 (1-0)
IM・IP・OPP-g*		1.1 (2-0.5)	1.1 (2-0.5)
AC・AZ-g		1.0 (1-1)	0.5 (1-0)
N・AZ-g		1.1 (2-0.5)	0.3 (0.5-0)
AAC-p	製品加圧	0.7 (1-0.5)	0.2 (0.5-0)
ACQ-p		0.2 (0.5-0)	0.1 (0.5-0)
AZN-p		0.2 (1-0)	0.3 (1-0)
CUAZ-p		0.3 (0.5-0)	0.2 (0.5-0)
ACQ-v	単板	0.5 (2-0)	0.2 (1-0)
Control-p	無処理	1.9 (3-0.5)	0.6 (2-0)

注) 目視評価は 0~5 の 6 段階評価⁷⁾

*: K2 または AQ3 種相当、他は K3 または AQ2 種相当処理

表 3-7 野外防蟻試験結果（接地・暴露条件、2 過夏）

略号	処理方法	食害指数** （食害度の最大－最小）（N=5）	
		スギ	メランチ
CF・IF・IP-g*	接着剤混入	5.7 (40-0)	1.6 (10-0)
IM・IP・OPP-g*		0.8 (5-0)	0.4 (10-0)
AC・AZ-g		0 (0-0)	0 (0-0)
N・AZ-g		0.4 (5-0)	0.4 (10-0)
AAC-p	製品加圧	1.6 (40-0)	0 (0-0)
ACQ-p		0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
AZN-p		1.2 (30-0)	0 (0-0)
CUAZ-p		0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
ACQ-v	単板	0 (0-0)	0.4 (10-0)
Control-p	無処理	4 (40-0)	2.4 (10-0)

注) * : K2 または AQ3 種相当、他は K3 または AQ2 種相当処理。

** : 食害指数 = 平均食害度 × 食害発生率。

c. 防虫性能

成虫試験においては単板および無処理合板以外のすべての製品において、産卵、食害および成虫の発生は認められなかった（表 3-8）。幼虫試験においては、無処理単板の 3 反復（6 枚）中の 1 枚で 6 頭の成虫が脱出した（図 3-7）。また、製品加圧注入（ACQ-p）で 1 頭の成虫が試験体の割れをつたって側面から脱出した。それ以外の試験体では、成虫の脱出は認められなかった。いずれの試験体でも、接着層を突破した幼虫（食害度 3）はいなかった。製品加圧注入試験体の方が、内部で死亡している成虫の数が若干多く、幼虫による食害度 2 を示す割合が小さい傾向があった（表 3-9）。

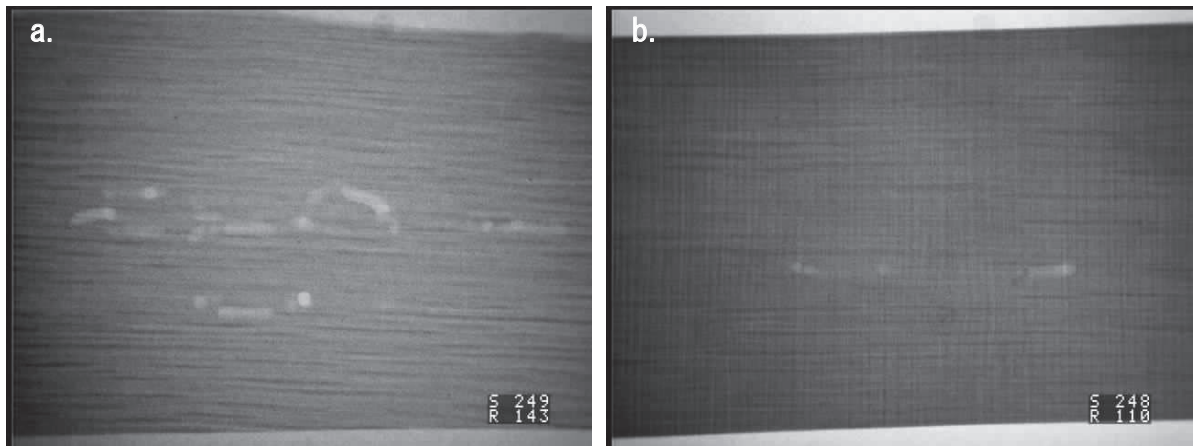
表 3-8 防虫試験結果（成虫試験、N=8 (=2 試験体 × 4 ビン)

供試虫：アフリカヒラタキクイムシ

試験体略号	成虫発生数				平均値（標準偏差）
	1	2	3	4	
CF・IF・IP-g	0	0	0	0	0 (0)
IM・IP・OPP-g	0	0	0	0	0 (0)
AC・AZ-g	0	0	0	0	0 (0)
N・AZ-g	0	0	0	0	0 (0)
AAC-p	0	0	0	0	0 (0)
ACQ-p	0	0	0	0	0 (0)
AZN-p	0	0	0	0	0 (0)
CUAZ-p	0	0	0	0	0 (0)
ACQ-v	0	0	0	0	0 (0)
無処理合板（ミズナラ）	4	2	0	0	1.5 (1.9)
無処理単板（ミズナラ）	0	2	0	0	0.5 (1.0)

図 3-7 幼虫試験に暴露した試験体の軟 X 写真

a. 無処理単板（ミズナラ） b. 薬剤処理合板（例：単板処理合板 ACQ-v）



注）中央部の筋状のものが幼虫の食痕

表 3-9 防虫試験結果（幼虫試験、N=6 (=2 試験体×3 ビン）
供試虫：アフリカヒラタキクイムシ

試験体略号	合計脱出 孔数	成虫数（合計）		幼虫数（合計）			食害度：0～3 の各食害度を示した幼虫の累積数（合計で幼虫 10 頭 × 6 枚で 60 となる）			
		脱出	内部で 死亡	内部で生 存	内部で死亡 （比較的長期間 生存と推定）	内部で生存	食害度 0 食害無し	食害度 1 アルミ板の穴 と接した部分 のみ食害	食害度 2 穴から繊維方 向に沿って食 害が延伸	食害度 3 接着層を通過 して食害が延 伸
CUAZ-p	0	0	11	0	11	0	39	18	3	0
AAC-p	0	0	14	1	6	1	34	24	2	0
AZN-p	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ACQ-p	1*	1	9	0	7	2	43	12	5	0
ACQ-v	0	0	10	0	11	1	39	19	2	0
N・AZ-g	0	0	9	0	7	2	27	28	5	0
AC・AZ-g	0	0	0	3	15	1	34	15	11	0
IM・IP・OPP-g	0	0	6	1	12	2	38	16	6	0
CF・IF・IP-g	0	0	8	0	13	1	32	21	7	0
無処理合板 （ミズナラ）	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
無処理単板 （ミズナラ）	6**	6	3	0	19	0	44	10	0	6**

注）*：試験体の割れをつたって側面から脱出、**：単板を表面まで突破して脱出

エ. 今後の問題点

防腐性能に関しては、室内試験では今回褐色腐朽菌オオウズラタケに対する性能のみ検討したが、今後白色腐朽菌カワラタケに対しても性能評価を行い、両菌に対する性能の違い等を検討する必要がある。また、ファンガスセラーおよび野外防腐試験を継続して試験体の経過観察を行い、保存処理合板の長期耐朽性を検証する予定である。

防蟻性能に関しては、保存処理合板の使用環境を考慮した促進劣化試験法を整備しなくてはならないと考える。また、最近被害地域が拡大しているアメリカカンザイシロアリに対する防蟻性能も今後検討すべきであろう。

防虫性能に関しては、公的規格の試験法を一部改変して試験を行ったが、こちらも同様に試験法の整備を進めるべきである。なお、幼虫試験においては、接着層を突破した幼虫（食害度3）がいなかったことから、複合フローリングや化粧合板の製造の際、基材として使用する合板や集成材に虫害の危険性がある場合でも、以下のような措置により成虫の発生を止めることが可能と考える。すなわち、基材の木口面へは必ず薬剤塗布を行い、貼り付ける単板等には必ず薬剤処理を施したものを使用する、もしくは薬剤を混入させた接着剤を用いて単板等を貼り付けるという措置である。

なお今回の防虫試験では、飼育の都合上、アフリカヒラタキクイムシですべて試験を行った。（社）日本木材保存協会規格における試験法ではヒラタキクイムシが供試虫である。今後、ヒラタキクイムシを供試虫として防虫性能を再検討し、両種での違いを明らかにすることが必要と考える。木材害虫は種類により生態が異なり、薬剤耐性も異なることから、これらの害虫種に対する耐久性についても、順次検討してデータを蓄積していくことにより、保存処理合板の総合的な耐久性への信頼が確保されると思われる。

オ. 要約

各種製品加圧処理合板の薬剤浸潤度を呈色試薬で確認し、薬剤および基材樹種により、浸潤度が異なることを明らかにした。防腐性能および防蟻性能ではK3相当処理合板（スギ、メランチ基材）がJIS K 1571の性能基準を満たし、防虫性能も処理合板すべてにおいて、産卵、食害および成虫の発生を阻止した。

カ. 引用文献

- 1) 製材の日本農林規格
- 2) 優良木質建材等の品質性能試験の係る防腐・防蟻処理試験の試験方法（別冊）、（財）日本住宅・木材技術センター（2000）
- 3) 日本工業規格JIS K 1571（2004）
- 4) Standard test method for the evaluation of preservative treatments for lumber and timbers against subterranean termites in above-ground, protected applications (UC1 and UC2) (E21-06)、American Wood Protection Association Standard（2008）
- 5) 日本木材保存協会規格 第8号 1992、（社）日本木材保存協会規格集（2001）
- 6) 接着剤混入処理用木材防虫剤の試験方法及び性能基準、同解説、木材保存、30（2）（2004）
- 7) 雨宮昭二：林業試験場報告 150, 143-156（1963）。

（大村和香子、桃原郁夫、吉村 剛）

第4章 保存処理合板からの揮発性有機化合物(VOC)放散特性の解明

ア 研究目的

いわゆるシックハウス問題への対策として、厚生労働省は、ホルムアルデヒドを端緒として、トルエンなどの揮発性有機化合物(VOC)を含む13物質の室内濃度指針値と総揮発性有機化合物(TVOC)の暫定目標値を策定している。また、2003年の建築基準法の一部改正によって、ホルムアルデヒドに関する規制が導入された。規制の中で、ホルムアルデヒド発散建築材料は、その発散速度によって区分され、内装仕上げ材として用いる場合の使用面積が区分ごとに制限されている。そして、建築基準法の告示において、JAS・JIS規格におけるデシケータ法によるホルムアルデヒド放散等級と建築基準法の発散速度による区分との対応が示されており、最も放散量の少ないF☆☆☆☆等級(デシケータ値0.3mg/L以下)であれば、内装仕上げ材として面積制限を受けることなく使用できることとなっている。また、国土交通省の住宅の品質確保の促進等に関する法律に基づく住宅性能表示制度においては、選択事項として室内空気中の化学物質の濃度を測定し表示することができる。対象化学物質は、ホルムアルデヒドと4種類のVOC(トルエン、キシレン、エチルベンゼンおよびスチレン)となっている。

これらを背景として、現在では、住宅に使用される建築材料として、ホルムアルデヒドおよび4VOCについて低放散型もしくは放散しない材料の需要が高まっている。

そこで本研究では、各種の保存薬剤処理合板を対象として、JASホルムアルデヒド放散量試験によりホルムアルデヒド放散特性を解明するとともに、JIS小形チャンバー法により、トルエン、キシレン、スチレン及びエチルベンゼンの放散特性を解明する。

イ 研究方法

代表的な木材保存剤で処理した合板および無処理の合板について、デシケータ法によってホルムアルデヒド放散量を、また、小形チャンバー法によって4種類のVOC(トルエン、キシレン、スチレン及びエチルベンゼン)およびTVOC放散量を測定した。なお、試験に供した保存処理合板の製造方法および薬剤の種類については、前述の研究の要約「表1 供試材料一覧」または第1章の「表1-1」を参照されたい。

(1) デシケータ法によるホルムアルデヒド放散量測定

試験合板は、いずれも合板工場などで製造された後、速やかに送付された。到着後速やかに、試験合板の中央部付近から15cm×10cmの試験体を20枚採取し、ビニル袋に密封して20℃の環境下で24時間静置した。その後、JASデシケータ法(合板の日本農林規格、2003)にしたがって、ホルムアルデヒド放散量を測定した。試験は、各保存処理合板について、それぞれ2回繰り返して行われた。なお、試験前の試験片の含水率は、いずれも樹種に依らず、接着剤混入処理合板では6~7%、製品加圧処理合板では10~13%、単板処理合板では4~5%と処理方法によって異なっていた。



図 4-1 デシケーター法の様子

(2) 小形チャンバー法による VOC 放散量測定

試験片の作製は試験材料を入手した直後に行った。試験片の寸法は 16.5×16.5 (cm)とし、各材料とも 2 枚準備した。試験片は他の材料からの VOC 汚染を防止するためにポリエチレンバッグに密封され、放散試験開始まで 20°C の環境下で保管された。VOC の放散試験には、小形チャンバー法 (JIS A 1901、2003) を用いた。測定および分析の一部は (株) 三菱化学アナリテックに依頼し、残りは森林総合研究所において行った。小形チャンバー法の試験条件は、チャンバー容積 20L、温度 28°C 、湿度 50%RH、換気回数 0.5 回/h、試料負荷率 $2.2\text{m}^2/\text{m}^3$ である。試験期間は 7 日間とし、試験片設置から 1、7 日経過後のチャンバー内の気中濃度を測定し、放散速度を求めた。チャンバー内空気の捕集について、アルデヒド類には 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) カートリッジ (Supelco、LpDNPH S10L) を、VOC には Tenax-TA (Supelco、25090-U) をそれぞれ捕集管として用いた。



図 4-2 小形チャンバー法の様子

アルデヒド類の分析について、まず、捕集を終えた DNPH カートリッジ内のカルボニル化合物 DNPH 誘導体を、アセトニトリルで抽出することで 5mL の試験液を得た。作製した試験液を高速液体クロマトグラフ (HPLC) で分析した。表 4-1 に HPLC の分析条件を示す。定量

には標準試薬（Supelco、CARB 1004 DNPH Mix2）を用いた。VOC の分析には、加熱脱着装置ーガスクロマトグラフ質量分析計を用いた。表 4-2 に VOC の分析条件を示す。室内大気分析用標準試薬（Supelco、49148-U）を用いて、マススペクトルおよび保持時間を比較することで、対象物質を定量した。標準試薬に含まれない他の VOC については、マススペクトルを基にライブラリサーチを行うことで同定した。また、総揮発性有機化合物（TVOC）は、クロマトグラム上で n-ヘキサンから n-ヘキサデカンまでのピークの総和をトルエン換算した値とした。なお本研究での定量下限値は、放散速度換算で VOC では $0.2\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ であった。

表 4-1 ホルムアルデヒドの分析条件

Apparatus	SHIMADZU LC-10Avp System
Column	Inertsil® ODS-3 ($5\mu\text{m}$ $3.0 \times 150\text{mm}$) (GL Sciences Inc.)
Mobile phase	Acetonitrile/Distilled water
Gradient	40:60 (0-5 min), 100:0(5-30 min), 100:0(30-35 min), 40:60(35-36 min), 40:60(36-50 min)
Flow rate	1.0 ml/min
Injection volume	20 μl
Oven temp.	40 °C
Detector	UV 360 nm

表 4-2 VOC の分析条件

加熱脱着装置	
Apparatus	Perkin Elmer, TurboMatrix ATD
Desorption temp.(time)	270°C (10min)
Cold trap sorbent	Tenax TA
desorption temp. (time)	5°C → 300°C (42min)
heating rate	40°C/sec
ガスクロマトグラフー質量分析計	
Apparatus	SHIMADZU, GC-2010 + GCMS-QP2010
Column	J&W DB-624 ($0.32\phi \times 60\text{m.}$, $1.8\mu\text{m}$)
Oven temp. (time)	40°C (4min) ~ (7°C/min)~ 100°C ~ (10°C/min) ~ 240°C (10min)
Measuring mode	SCAN method

ウ 結果及び考察

(1) デシケーター法によるホルムアルデヒド放散量測定

表 4-3 に JAS デシケーター法によって測定された保存処理合板のホルムアルデヒド水中濃度を示す。なお、試験体記号と処理薬剤との対応については、前述の研究の要約「表 1 供試材料一覧」または第 1 章の「表 1-1」を参照されたい。

デシケーター法で測定した結果、単板にメランチを用いた合板については、すべての薬剤処理において JAS の F☆☆☆☆（建築基準法の規制対象外）の基準を満足した。スギを用いた合板についても、1 種類を除いて F☆☆☆☆基準を満足した。スギ単板および ACQ 薬剤を用いた単板処理合板（ACQ-v）のみが F☆☆☆☆基準となった。使用されたフェノール接着剤が足場板用（屋外用、D-17S）のため、低ホルムアルデヒド型に対応していなかったことが原因と考えられる。したがって、この結果は薬剤処理によって引き起こされたのではないといえる。また、いずれの樹種および薬剤処理においても、無処理合板と処理合板はほぼ同様の測定値を示し、ホルムアルデヒド放散量に及ぼす保存薬剤処理の影響はみられなかった。同じ薬剤で樹種を比較すると、スギ合板の方がメランチ合板よりもホルムアルデヒド放散量が若干多くなった。このように、針葉樹合板の放散量が広葉樹合板より大きくなることは、薬剤処理を行わない普通の合板にも一般的に認められる現象である。したがって、本研究でみられた樹種依存性は、保存薬剤処理の影響とは関係しないと考えら

表 4-3 デシケーター法によって測定された保存処理合板のホルムアルデヒド放散量

試験体			JAS ホルムアルデヒド放散量 (mg/L)				JAS 規格
処理方法	記号	単板樹種	測定値 1	測定値 2	平均値	最大値	表示基準
無処理	Control-g	メランチ	0.01	0.01	0.0	0.0	F☆☆☆☆
		スギ	0.11	0.12	0.1	0.1	F☆☆☆☆
	Control-p	メランチ	0.00	0.00	0.0	0.0	F☆☆☆☆
		スギ	0.16	0.16	0.2	0.2	F☆☆☆☆
接着剤 混入処理	CF・IF・IP-g	メランチ	0.01	0.01	0.0	0.0	F☆☆☆☆
		スギ	0.18	0.20	0.2	0.2	F☆☆☆☆
	IM・IP・OPP-g	メランチ	0.01	0.02	0.0	0.0	F☆☆☆☆
		スギ	0.24	0.25	0.2	0.3	F☆☆☆☆
	AC・AZ-g	メランチ	0.02	0.03	0.0	0.0	F☆☆☆☆
		スギ	0.19	0.19	0.2	0.2	F☆☆☆☆
	N・AZ-g	メランチ	0.02	0.03	0.0	0.0	F☆☆☆☆
		スギ	0.25	0.24	0.2	0.3	F☆☆☆☆
製品加圧 処理	AAC-p	メランチ	0.01	0.00	0.0	0.0	F☆☆☆☆
		スギ	0.01	0.01	0.0	0.0	F☆☆☆☆
	ACQ-p	メランチ	0.00	0.01	0.0	0.0	F☆☆☆☆
		スギ	0.08	0.07	0.1	0.1	F☆☆☆☆
	AZN-p	メランチ	0.00	0.00	0.0	0.0	F☆☆☆☆
		スギ	0.07	0.07	0.1	0.1	F☆☆☆☆
	CUAZ-p	メランチ	0.04	0.04	0.0	0.0	F☆☆☆☆
		スギ	0.06	0.07	0.1	0.1	F☆☆☆☆
単板処理	ACQ-v	メランチ	0.19	0.19	0.2	0.2	F☆☆☆☆
		スギ	0.44	0.45	0.4	0.5	F☆☆☆☆

れる。

以上の結果より、各薬剤による保存処理はホルムアルデヒド放散量に大きな影響を及ぼさないことが明らかとなった。

(2) VOC 放散

表 4-4 に JIS 小形チャンバー法によって測定された保存処理合板の VOC 放散速度を示す。表に示す放散速度は、小形チャンバー法 7 日目の測定値である。建材への自主表示基準の対象となる 4 種類の VOC（トルエン、エチルベンゼン、キシレンおよびスチレン）の放散速度は、いずれも定量下限値以下もしくは下限値付近となった。既往の研究（大村ら、2005）においても数種の接着剤混入処理合板の 4VOC 放散が低いことが示されており、本課題の結果と併せて、保存薬剤処理合板の 4VOC 低放散性が示された。

表 4-4 各種保存処理合板の VOC 放散速度（JIS 小形チャンバー法 7 日目）

試験体			放散速度 (μg/m ² h)				
処理方法	記号	単板樹種	トルエン	エチルベンゼン	キシレン	スチレン	TVOC
無処理	Control-g	メランチ	0.6	<0.2	0.5	1.4	110
		スギ	0.6	<0.2	0.8	1.2	2200
	Control-p	メランチ	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	217
		スギ	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	73
接着剤混入処理	CF・IF・IP-g	メランチ	0.5	<0.2	1.8	<0.2	623
		スギ	<0.2	<0.2	0.4	<0.2	259
	IM・IP・OPP-g	メランチ	0.4	<0.2	0.8	<0.2	316
		スギ	0.5	<0.2	0.6	<0.2	377
	AC・AZ-g	メランチ	0.6	0.2	1.3	<0.2	511
		スギ	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	183
	N・AZ-g	メランチ	0.3	<0.2	1.1	<0.2	1250
		スギ	<0.2	<0.2	0.2	<0.2	248
製品加圧処理	AAC-p	メランチ	0.4	<0.2	<0.2	<0.2	59
		スギ	0.8	<0.2	<0.2	<0.2	1960
	ACQ-p	メランチ	1.4	0.7	6.3	1.0	493*
		スギ	1.1	0.9	9.0	<0.2	1690*
	AZN-p	メランチ	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	68
		スギ	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	57
	CUAZ-p	メランチ	0.3	<0.2	<0.2	<0.2	123
		スギ	0.3	<0.2	<0.2	<0.2	706
単板処理	ACQ-v	メランチ	0.4	<0.2	<0.2	<0.2	<15
		スギ	0.2	<0.2	<0.2	<0.2	25

*検出限界を超えたため参考値。

総揮発性有機化合物（TVOC）は保存薬剤の種類によって放散特性が異なった。単板処理では、両樹種とも処理を施した方が無処理よりも低い TVOC 放散速度を示した。一方、接着剤混入処理では、両樹種とも処理を施した試験体の方が無処理よりも高い TVOC 放散速度を示した。TVOC 放散特性については、そもそも木材が有する放散のばらつきに依存することも考えられ、処理条件の詳細や保管状況なども併せてさらに比較検討する必要がある。

エ 今後の問題点

本課題によって、保存処理合板のホルムアルデヒドおよび 4VOC 放散については、いずれも低いことが明らかとなった。実際の工場生産においては、原料や薬剤に対象となる化学物質を使用しないことはもちろん、製造工程から製品の輸送まであらゆる段階において混入を防ぐよう留意することが肝要である。

オ 要約

各種の保存薬剤処理（接着剤混入処理、製品加圧処理、単板処理）を行って製造された保存処理合板について、ホルムアルデヒドおよび 4 種類の揮発性有機化合物（VOC）放散特性を評価した。

JAS デシケーター法を用いて測定されたホルムアルデヒド放散量について、1 種類を除いて、いずれの保存処理合板も JAS において最も放散量の少ない等級である F☆☆☆☆基準を満足した。スギ単板と ACQ 薬剤を用いた単板処理合板（ACQ-v）のみが F☆☆☆☆基準となった。使用されたフェノール接着剤が低ホルムアルデヒド対応していなかったことが原因と考えられる。また、いずれの樹種および薬剤処理においても、無処理合板と処理合板はほぼ同様の測定値を示したことから、保存薬剤処理はホルムアルデヒド放散に影響を及ぼさないことが明らかとなった。

JIS 小形チャンバー法による VOC 放散速度について、建材への自主表示基準の対象となる 4 種類の VOC（トルエン、エチルベンゼン、キシレンおよびスチレン）の放散速度は、いずれも定量下限値以下もしくは下限値付近となった。したがって、本研究で用いた保存処理合板は、4VOC 放散基準を満足することが明らかとなった。

カ 引用文献

- 1) JIS A 1901 (2003) 建築材料の揮発性有機化合物(VOC), ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法－小形チャンバー法
- 2) 大村和香子・桃原郁夫 (2005) 保存処理建材から発生する室内空気汚染物質(第 1 報)接着剤混入保存処理合板からの VOC およびアルデヒド類の放散量
- 3) 合板の日本農林規格 (2003) 平成 15 年 2 月 27 日号外農林水産省告示 233 号

(宮本康太、井上明生、塔村真一郎)

~~~~~

「交付金プロジェクト」は、平成13年度に森林総合研究所が独立行政法人となるにあたり、これまで推進してきた農林水産技術会議によるプロジェクト研究（特別研究など）の一部、および森林総合研究所の経費による特別研究調査費（特定研究）を統合し、研究所の運営費交付金により運営する新たな行政ニーズへの対応、中期計画の推進、所の研究基盤高揚のためのプロジェクト研究として設立・運営するものである。

この冊子は、交付金プロジェクト研究の終了課題について、研究の成果を研究開発や、行政等の関係者に総合的且つ体系的に報告することにより、今後の研究と行政の連携協力に基づいた効率的施策推進等に資することを目的に、「森林総合研究所交付金プロジェクト研究成果集」として刊行するものである。

~~~~~

ISSN 1349-0605

森林総合研究所交付金プロジェクト研究 成果集 32

「地域資源活用と連携による山村振興」

発 行 日 平成23年 3月31日

編 集・発 行 独立行政法人 森林総合研究所

〒305-8687 茨城県つくば市松の里1番地

電話. 029-873-3211 (代表)

印 刷 所 大成印刷株式会社

