

木材防腐剤・アルキルアンモニウム化合物の雑学

- 研究の経過と分析方法の変遷 -

伊 東 英 武

はじめに

アルキルアンモニウム化合物（以後A A Cと呼ぶ）とは、第3級アミン塩類と第4級アンモニウム化合物の総称です。第4級アンモニウム塩に限れば、Q A C (Quarternary Ammonium Compound) と呼ぶこともあります。

A A Cは家庭用殺菌剤や点眼剤、塗料の殺菌剤などに使われています。また、優れた界面活性を利用して、潤滑剤、帯電防止剤、繊維の軟化剤、調髪剤としても使用されています。

A A Cが木材防腐剤として世界中の木材研究機関から注目された理由は、

- (1) 水溶性である。
- (2) 広い範囲の生物に対して効力がある。
- (3) 従来の薬剤より環境に及ぼす影響が小さい。
- (4) クロム - 銅 - ヒ素のような従来の防腐剤に価格が近い。

などによります¹⁹⁾。

わが国では、平成3年に薬品処理木質外構部材の製造基準²²⁾に、平成年にJ I S A 9108土台用加圧式防腐処理木材²¹⁾に、また平成6年には製材の日本農林規格（農林水産省告示第1625号、平成6年11月30日付け官報）に、A A C系木材防腐剤としてジデシルジメチルアンモニウムクロライド(D D A C)と、銅A A C系防腐剤としてアルキルベンジルアンモニウムクロライド(B K C)が指定されました。現在、北海道立林産試験場では、この新しい防腐剤の通産材に対する効力について、研究を進めています。

この機会にA A Cの研究の始まりから現在にい

たる経過を紹介します。

A A C以前の木材防腐剤

木材保存剤としてのA A Cは、1965年旧東ドイツで、初めて発表されました²⁴⁾。以後A A Cの研究には、この論文がしばしば引用されています。1950から60年代にかけてのドイツの研究論文によれば、当時の防腐剤は、「U - 塩」と呼ぶフッ素 - クロム混合物と「U A - 塩」と称するフッ素 - クロム - ヒ素の混合薬剤が主流で、U - およびU A - 塩の定着機構³⁰⁾、これら薬剤の溶脱と定着¹³⁾、カミキリムシおよびシバンムシへの殺虫効力¹⁾研究に、その例を見ることができます。これらの論文には、ドイツでは既に20世紀初頭にフッ素と共にニトロフェノールを含む防腐剤が使われ、その鉄腐食性を防止するために、少量の重クロム酸塩を混合したり、さらに30年代初期になってフッ素およびヒ素に多量のクロム塩を添加するようになった、という記述がありますから、かなり長い歴史があったわけです。

当時使用されていたフッ素 - クロム、銅 - クロムおよびヒ素を含むポリデン塩などに水溶性防腐剤には難溶脱性、安価、無臭という長所がありますが、高濃度が得難いこと、定着に長時間が必要なこと、処理材に健康阻害のおそれがあることも指摘されました。浸漬法で規定の6 kg/m³を注入しようとしても、処理溶液濃度を高くできないため、処理時間を延長しなければなりません、日産40m³処理するような大きな処理業者では、経営的、技術的および在庫空間的な制約から、処理時

間を延ばすことは行われず、規定量の薬剤量が注入されていないとも述べられています。

防腐剤とこれを注入した木材を取り扱うときに発生する別の問題は、健康障害が発生するおそれがあることです。特に注入後間もない処理材のクロムを含む防腐剤が皮膚に接触すると、アレルギー性のクロム湿疹が発生することがあります。注入後間もない処理材が建築に使われ、釘止めされる時にゴム手袋をはめることができないため、まだ濡れている材料と皮膚との接触によりクロム湿疹症が起きるわけです。

U - 塩防腐剤のもう一つの短所は、定着に要する時間が長いことです。薬剤の組成やpH、含水率、温度などの要因が研究されてきましたが、処理材が長期間降雨にさらされることがない場合は別にして、坑木、電柱および建築材のような長期的には溶脱のおそれがある材料には不向きであると指摘されました。

AACの登場

これに代わる木材防腐材として、AACの一種であるジメチルアルキルアミンのギ(蟻)酸および酢酸塩(論文ではQ81, Q108と試験符号をつけています)を取り上げ、木材腐朽菌、青変菌および食材昆虫に対する効力や耐溶脱性、鉄腐食性を報告しています。

木材腐朽菌に対する効力を、東ドイツ工業規格TGL0-52176により試験し、溶脱による効力低下は従来の防腐剤に比べ、著しく小さいことがわかりました。即ち溶脱操作後の効力限界値は、Q81では2.59~5.22, Q108では、2.71~5.92kg/m³を得ました。

青変菌に対しては、マツの辺材に青変菌の懸濁液を塗布して培養し、断面の変色面積を比較して調べますが、5g/m²で青変を防止できることがわかりました。

食材昆虫に対するQ81の効力試験をTGL18986により行いましたが、シバンムシ幼虫の活動を阻止する効果はX-線写真から判断して、U-塩の30~42kg/m³に対し32.2~64.0kg/m³となり、

UA-塩よりやや劣ることがわかりました。

また、鉄に対する腐食性試験をTGL18973により行い、これらの10%溶液で許容重量減少量5mg/M²を超えていました。この腐食防止にリン酸アルカリが高沸点ピリジン塩基の添加を勧めています。

この後英国では、製材のカビや青変防止剤として、また製紙工場のスライム防止剤として使われていた水銀製剤と塩素化フェノール類の使用が規制を受けることになったのを契機に、代替薬剤の一つとしてAACが取り入れられました²⁷⁾。1970年代の後半からは、ニュージーランド森林研究所(FRI)で、AACの効力を精力的に検討して実用化しました²⁻⁹⁾。しかし、実用生産では接地環境での欠陥が現れましたが、この原因と対策は、まだ完全には確立されていません。

北米では、野外環境での性能や、AACの効力に影響する因子の研究を行っています^{26, 28, 29)}。

わが国でもいくつかの研究^{12, 33-38)}がありますが、国産材を対象とした研究をもっと推進する必要があると思います。



AAC分析方法の変遷

菌類や昆虫類に対する効力値を求めたり、処理後の溶脱による経年変化を調べたり、公的規格に基づく保証のための検査を行うためには、木材内に存在する薬剤の分布と量を求めなければなりません。また品質管理のうえからも、処理溶液の濃度管理は不可欠です。ここでは、AAC薬剤の定性・定量方法を概観してみます。

(1) 色の变化による測定

AAC処理材は、その浸潤長と吸収量で性能が

判定されます。この原理は、アニオン性の色素とカチオン性のAACが反応して、水に不溶性の着色物を生成することを利用して、AACを色の变化として検出することです。

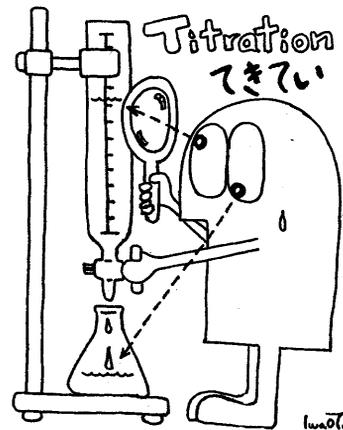
JIS A 9801の浸潤長の検出方法は、AAC処理材を酢酸で濡らした後、プロモフェノールブルー（BPB）の0.2%アセトン溶液を塗布し、青色に発色した部分を測定します。

ニュージーランドでは、BPBメタノール溶液と酢酸溶液との発色は、色調の変化に曖昧なことがあるため、19種の代替試薬を検討し²⁵⁾、プロモクレゾールグリーン/硫酸キニーネおよびチオシアン酸コバルトがBPBの代替発色指示薬として使えるとの報告もあります。

(2) 光の吸収による測定

JIS A 9801 土台用加圧式防腐処理木材の付属書や木材防腐材の試験方法、木材防腐材の吸収量の測定方法に定められるAACの定量方法には、容量法と吸光度法があります²⁰⁾。

容量法は、カチオン系の防腐剤を数%から数十%程度含む試料に適した方法で、吸光度法は、ppm単位で含む試料に適しています。その原理は、次のように説明されます¹⁷⁾。メテレンブルーやBPBのようなイオン性色素は、クロロホルムや臭化ベンゼンのような有機溶媒に溶けにくいいため、水と水に混合しない溶媒と共存する二相系では、有機溶媒層を極めてわずかしき着色しません。しかし、ある種の界面活性剤が存在すると、水よりも有機溶媒に溶けやすい色素-界面活性剤塩を生成して選択的に分離され、容量法では水と有機溶媒層の色調の変化、吸光度法では、あらかじめ作成された吸光度の濃度曲線から定量できます。JIS A 9801の容量法では、試料溶液にpH10の緩衝液、クロロホルム、BPB指示薬を加え、テトラフェニルホウ酸アニオン標準溶液で、クロロホルム層の青色が消え、水層が淡紫色に着色した時点を終点として滴定します。土台試料の吸収量は、塩酸エタノール溶液で抽出後、pH3.5の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液、オレンジ色素溶液、



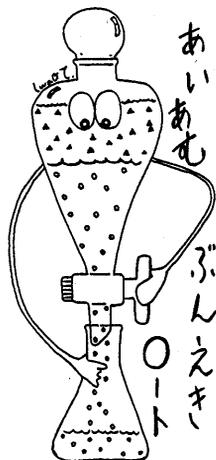
塩化ナトリウム、クロロホルムを加えて振とうし、クロロホルム層の485nmにおける吸光度を測定して求めます。

このJIS A 9108のほか、JIS K 3362（合成洗剤試験方法）やJIS K 3363（合成洗剤の生分解試験方法）、米国木材防腐処理業者協会（AWPA）の水溶性防腐剤規格P5-81などでも、同様の試験方法を採用しています。このような規格の制定では、高価な分析装置や特別な技術を必要としないように配慮されていますが、実際の測定作業は非常に煩雑で時間がかかります。

ところが、極低濃度の検出が必要になったり、あるいは多数の試料を早急に分析したいことが多々あります。工業および農業の分野で使用される第四級アンモニウム化合物の分析は、妨害物質を伴うことが多く、目的物質の分離と濃縮による回収率の向上が検討されてきました。

その結果、セルロースイオン交換剤を使用すると、ppmレベルの第4級アンモニウム化合物の回収率を向上し、吸光度法で測定できるようになり、添加量、家畜用試料および化合物の種類の検討に応用できることがわかりました¹⁶⁾。容量法については、有機溶媒層のクロロホルムにニトロプロパンを混合したり、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどの電解質を添加することによって界面活性剤の回収率を向上できることが報告されています³⁷⁾。

しかしこれらの方法も、精度の向上には寄与しますが、その操作の煩雑さを解消したり測定時間



を短縮するにはまだ改良の余地があります。このため、工場排水、河川、湖沼の水や血液、尿など、環境保護や生物学的に重要な各種イオンの機器分析による迅速化の研究が続けられてきました。

(3) 熱分解ガスクロマトグラフィ、液体クロマトグラフィの利用

その結果、熱分解ガスクロマトグラフィー (GC) を用い、熱分解で生成する塩化メチルを測定することによって、除草剤バラコート濃度を定量すること¹¹⁾や、GCにマススペクトル分析 (MS) を加えた熱分解GC-MS法により、第4級アンモニウム塩類を容易に分離・同定することができるようになりました²³⁾。

これまでの論文は、ほとんど前記の容量法と吸光度法による測定で占められていましたが、最近になって高速液体クロマトグラフィを使用した測定例¹⁵⁾が現われました。

液体クロマトグラフィーで第4級アンモニウムカチオンを分離し、定量する際の難しい問題は、紫外線の吸収が極めて低いことです。つまり、液体クロマトグラフィーによるイオンの検出では、分離が問題ではなく、検出が障害になっていました。すなわち、伝導度検出器で濃度を測定する場合、分離用のイオン交換樹脂カラムを通すだけでは、イオンの溶出に使用する電解質を含んだ溶出溶液の伝導度と目的イオンの運動度との差がないことが障害となっていました。このため、分離用

カラムの後に溶出溶液の電解質を除去するアニオン抑制カラムを直列に連結して、ここを通過後に伝導度で検出する方法³¹⁾や、イオン交換樹脂と溶出溶液を改良し、分離カラムだけで分析できる方法が開発されました¹⁰⁾。

さらに、単一カラムと吸光度検出器を組み合わせ、吸光性の溶出溶液を背景に透明な試料イオンを逆転した谷ピークとして検出する間接吸光法も見いだされました¹⁴⁾。

分析精度の向上と自動化並びに迅速化は、研究の促進や処理工程、製品の品質管理にとって重要な課題です。必要な物を必要な量だけ必要な時に生産したり調達するいわゆるJust-in-timeで建築部材を製造する場合には、原材料の品質を迅速に分析することは極めて重要です。AACの科学的特性から見て、分析用試料を粉碎などの前処理をせずに分析する非破壊分析は、今後当分は実現困難と思われる。AAC構成元素の塩素を測定することによって濃度を測定する方法にも、まだ問題がありますので¹⁵⁾、カチオンを測定する液体 (イオン) クロマトグラフィーの導入など機器分析の検討が必要と思います。

おわりに

本稿では、AAC研究の始まりと検出方法の研究を概観しました。木材保存剤の選抜や新規開発には、細菌学、生化学、化学、昆虫学、酵素学、菌学、統計学、木材科学の専門知識が必要¹⁸⁾。木材防腐剤より条件が苛酷な農薬では、実験室で合成された化学物質が、農薬登録を取得して売り出されるまで、最低10年の期間と、直接経費だけでも20億円を超す費用が必要といわれ、実験室で合成した約1万個の化学物質を選抜して10年後に1個でもものになったら成功だとされるそうです³⁹⁾。木材保存剤の市場規模から見て、既に実績のある多数の農業および工業用殺菌剤の中から、木材の保護に適するものを選抜する方向は妥当性があり、これからも続きます。今回JISに登場したAACにも、将来すぐれた薬剤の出現、現在予想できなかった欠点の発生があれば、保存剤とし

での寿命が尽きる日がやってきます。
いずれ、AACの菌類や昆虫類に通用される生物試験方法やAACの定着などを紹介したいと思います。

参考資料

- 1) Becker, G. : Holz als Roh-und Werkstoff, 19, 482-489 (1961)
- 2) Butcher, J. A. and Drysdale, J. A. : Material und Organismen, 12, 271-177 (1977)
- 3) Butcher, J. A. and Greaves, H. : IRG/WP/3188 (1982)
- 4) Butcher, J. A., Preston, A. F. and Drysdale J. A. : Forest Products Journal, 27, (7), 19-22 (1977)
- 5) Butcher, J. A., Hedley, M. E. and Drysdale, J. A. : Forest Products Journal, 27 (7), 22-25 (1977)
- 6) Butcher, J. A. and Drysdale, J. A. : N. Z. J. Forest Science 8 (3), 403-409 (1978)
- 7) Butcher, J. A., Preston, A. F. and Drysdale J. A. : N. Z. J. Forest Science, 9 (3), 348-358 (1979)
- 8) Butcher, J. A., Preston, A. F. : N. Z. Forest Science, 8 (3), 397-402 (1978)
- 9) Butcher, J. A. : Material und Organismen, 14 (1), 43-53 (1979)
- 10) Fritz, J. S., Gjerde, D. T. and Becker, R. M. : Analytical Chemistry, 52, 1519-1522 (1980)
- 11) Harrington, K. J. : Wood Science and Technology, 13, 21-28 (1979)
- 12) Hedley, M. E. : IRG/WP/2135 (1980)
- 13) Jonas, G. Z. : Holz als Roh-und Werkstoff, 15, 413-423 (1975)
- 14) Larson, J. R. and Pfeiffer, C. D. : Analytical Chemistry, 55, 393-396 (1983)
- 15) Loubinoux, B. and Malek, H. : Holzforschung, 46, 537-539 (1992)
- 16) Metcalfe, L. D. : Analytical Chemistry, 32, 70-72 (1960)
- 17) Mukerjee, P. : Analytical Chemistry, 28, 890-873 (1956)
- 18) Nicholas, D. D. : Forest Products Journal, 31 (9), 28-33 (1981)
- 19) Nicholas, D. D., Williams, A. D. : Forest Products Journal, 41 (1), 41-44 (1991)
- 20) 日本分析化学全編：分析化学便覧，試料編 991-993 (1991)
- 21) 日本規格協会 JIS K9801 土台用加圧式防腐処理木材，平成2年
- 22) 日本木材保存協会：薬品処理木質外構部材の製造基準並びに解説，平成3年
- 23) 大野，葉山，田中：分析化学 25, 736-742 (1976)
- 24) Certel, J. : Holztechnologie, 6 (4), 243-247 (1965)
- 25) Plackett, D. V. : IRG/WP/3279, 1984.
- 26) Preston, A. F., Walcheski, P. J., Mackaig, P. A. and Nicholas, D. D. : AWP, 331-348, 1987.
- 27) Richardson, B. A. : Paperi ja Puu. 10, 613:624 (1972)
- 28) Ruddick, J. N. R. : IRG/WP/3436, 1987.
- 29) Ruddick, J. N. R. : IRG/WP/3248. 1983.
- 30) Sandermann, W., Jonas G. Z. und Stockman, H. : Holz als Roh-und Werkstoff, 12, 324-326 (1954)
- 31) Small, H., Stevens, T. S. and Bauman, W. C. : Analytical Chemistry, 47, 1801-1809 (1975)
- 32) Small, H. and Miller, E. Jr. : Chemistry, 54, 462-469 (1982)
- 33) Takahashi, M., Imamura, ., Tsunoda : IRG/WP/3633 (1990)
- 34) Tsunoda, K. and Nishimoto, K. : IRG/WP/3232 (1983)
- 35) Tsunoda, K. and Nishimoto, K. : IRG/WP/3421 (1987)
- 36) Tsunoda, K. and Nishimoto, K. : IRG/WP/2164 (1981)
- 37) Yamamoto, k., Matsuoka, S. : IRG/WP/3521 (1989)
- 38) Zhu - Ping, L. and Rosen, M. J. : Analytical Chemistry, 53, 1516-1519 (1981)
- 39) 河野修一郎：日本農薬事情（岩波新書）
(林産試験場 主任研究員)