

平成22年 6月 11日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19780138

研究課題名（和文） 顕微・分光学的手法による木材保存剤の材内 *in situ* 解析研究課題名（英文） *In-situ* microspectroscopic analysis of wood preservatives in wood

研究代表者

松永 浩史 (HIROSHI MATSUNAGA)

独立行政法人森林総合研究所・木材改質研究領域・主任研究員

研究者番号：80391184

研究成果の概要（和文）：顕微・分光学的手法を用いて、銅系木材保存処理材中における銅の分布状態の解析を行ったところ、結合状態の分析が可能であること、同一試料内の同一視野における溶脱操作前後の銅の濃度・分布の変化を組織構造と連携させて解析出来ることなどを示した。また、径20～700nmの銅微粒子が放射組織、仮道管の内腔面、有縁壁孔の壁孔室内に目立って分布することを明らかにし、さらにより微細な銅粒子が細胞壁内にも浸透した可能性を示唆した。

研究成果の概要（英文）：Microspectroscopic analysis showed promise as a means of chemical state analysis of copper in wood treated with copper-based preservatives. It also enabled the analysis of copper microdistribution and concentration in wood before/after leaching in the same location within the same specimen. Copper nanoparticles ranged in size from 20 to 700 nm could penetrate the porous microstructure of wood and were abundantly present in pit chambers and on tertiary wall layers adjacent to the lumens of tracheids and ray parenchyma cells. Furthermore it was supposed that smaller copper nanoparticles were able to penetrate tracheid cell walls.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	900,000	0	900,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,500,000	480,000	2,980,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：林学・林産科学・木質工学

キーワード：ACQ、MCQ、保存処理木材、FE-SEM-EDX、EPMA、薬剤分布、ナノ銅粒子

1. 研究開始当初の背景

我が国を始め世界中で使用されている木材保存剤の多くは、木材成分と反応する「固

着型」であるにもかかわらず、雨水等の影響を受ける屋外使用環境においては、保存剤の溶脱現象が指摘されている。

また、薬液処理後の高含水率状態の保存処理材を再度人工乾燥して出荷するケースが増えつつあるが、処理材中の有効成分が熱変性してしまうことも指摘され始めた。

しかしながら、有効成分のこのような物理化学的な変化の詳細は明らかになっていないばかりでなく、木材組織構造と関連づけた検証もなされていない。

他方、2006年に既存の銅系水溶性木材保存剤 (ACQ、CuAz 等) とは全く異なる概念の保存剤 [MCQ (微粉化した炭酸銅)] が開発された。これらの有効成分は基本的に ACQ や CuAz と同一であるが、前者がアンモニア性銅 (銅イオン) であるのに対し、MCQ では水に不溶性の銅微粒子 (サイズ分布: $1\text{nm}\sim 25\mu\text{m}$) を採用しているのが最大の違いである。

細胞壁内部における保存剤の分布状態は、保存効力に直接関係するにもかかわらず、MCQ 保存剤中の銅が木材細胞壁内にどのように浸透し分布するのかという最も基本的な情報は明らかにされていない。

2. 研究の目的

本研究は、走査電子顕微鏡-エネルギー分散形 X 線分光器 (SEM-EDX) や電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) といった顕微・分光学的手法を用いて、各種木材保存処理材中における有効成分の分布状態の解析と溶脱現象の把握を木材組織構造と関連付けて解明することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 銅-木材成分の状態分析

スギ辺材 (20(R)×20(T)×10(L) mm) に市販の銅系水溶性保存剤 (CuAz) を減圧注入し、十分養生を行ったあと、電子顕微鏡用の小試験片を作成した。木口面をカーボン蒸着したのち、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) を用いて、銅元素-木材の化学結合の状態分析を行った。併せて標準試料 (Cu、CuO および Cu_2O) の状態分析も行った。

(2) LVSEM-EDX による保存剤の溶脱メカニズムの解明に向けた最適条件の抽出

カーボン等の蒸着を施さなくても無蒸着で観察・分析が可能な低真空走査電子顕微鏡-エネルギー分散形 X 線分光器 (LVSEM-EDX) に着目し、前項で使用した CuAz 処理材を対象に、in situ による保存剤の溶脱メカニズムの解明に向けた最適条件の検討を行った。

(3) MCQ 処理材中の銅微粒子の分布状態の可視化

供試材は市販の MCQ 加圧注入処理されたサザンパイン板材 (厚さ 38×幅 140×長さ 1500mm) を用いた。処理材中央部の辺材部から横断面、放射断面の分析試料を作成した。

これらはカーボンもしくはイリジウムでコーティングし、EDX 分析に供した。汎用型 (タングステン型) SEM では、加速電圧 15kV、照射電流 1.5nA の条件で分析を行い、特性 X 線は K 線を用いた。ドリフト補正機能を有した高分解能走査電子顕微鏡 (FE-SEM) では、加速電圧 5kV および 15kV、照射電流 0.7nA の条件とし、特性 X 線は必要に応じて K 線と L 線を使い分けた。

4. 研究成果

(1) 銅-木材成分の状態分析

EPMA 分析においては、RAP 分光器を採用した。加速電圧 (5~30 kV) および照射電流量 (5~200nA) を可変させながら、Cu-L 線 (特性 X 線) の最適な検出条件の検討を行ったところ、加速電圧 15kV、照射電流量 200nA の下で、Cu-L α 線と Cu-L β 線のピーク強度と分離が良好となった。またこの条件下で、標準試料の Cu、CuO および Cu_2O の Cu-L α 、L β 線の測定も併せて行ったところ、L β /L α の値が全てのサンプルで異なり、銅の価数の違いによるものと推測された。これを基に、仮道管細胞壁中の銅の状態分析を行い、銅の価数の違いを反映した分析が可能であることを明らかにした。

(2) LVSEM-EDX による保存剤の溶脱メカニズム解明に向けた最適条件の抽出

通常木材のような導電性のない試料を無蒸着で観察・分析すると、帯電現象が起き支障をきたす。そこで、LVSEM-EDX を用いて最適な真空度の条件検討を行ったところ、10Pa 程度の真空度であれば帯電現象、像質の乱れは起こらないことが明らかになった。また、このときの X 線の収集効率も若干落ちるものの、十分分析に耐えうるものであった。その結果、マイクロオーダーで同一試料内の同一視野における溶脱処理前後の保存剤の分布・濃度の変化を組織構造と連携させて解析することが可能となった。

(3) MCQ 処理材中の銅微粒子の分布状態の可視化

汎用型 SEM-EDX (加速電圧 15kV) による分析の結果、放射組織と仮道管の内腔面、および有縁壁孔の壁孔室内において、顆粒状の銅微粒子および鉄微粒子 (炭酸銅の粉碎時に混入) がほぼ同じの個所に分布し堆積していることが示されたが (図 1)、試料のドリフトや電子線ダメージが生じた。一方、FE-SEM-EDX (加速電圧 15kV) ではドリフト補正ソフトを導入し、両元素の K 線だけではなく、低エネルギー側の L 線を用いたマッピング分析についても検討したところ、L 線を用いて空間分解能を大幅に向上させる分析条件を明らかにした。さらに、低加速電圧 (5kV)

での分析条件を検討し、電子線ダメージが大幅に軽減されることが分かった。以上の結果、FE-SEM-EDX では、銅と鉄のナノ/サブミクロン粒子を、それぞれ分離してマッピングすることが可能になり、汎用型 SEM-EDX の空間分解能では、ほぼ同様と見なされていた両元素の材内分布が、実際には異なることを明らかにすることができた (図2)。

さらにこれらの最適分析条件を使い、FE-SEM-EDX を用いて、MCQ 処理材におけるナノ銅粒子の微細分布を検討したところ、径 20~700nm の銅微粒子が放射組織と仮道管の内腔面、および有縁壁孔の壁孔室内において、目立って分布することを明らかにした (図3)。同時に、より微細な粒子が木材実質である細胞壁内部にも浸透した可能性を示唆した。

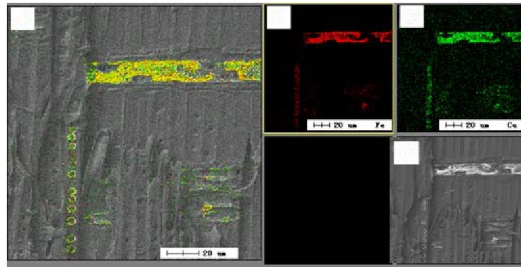


図1 MCQ 処理したサザンパイン辺材の放射断面 (B: 鉄分布、C: 銅分布、D: 反射電子像、A: B-D の重ね合わせ像=黄色は同一箇所には鉄と銅が存在することを示している)

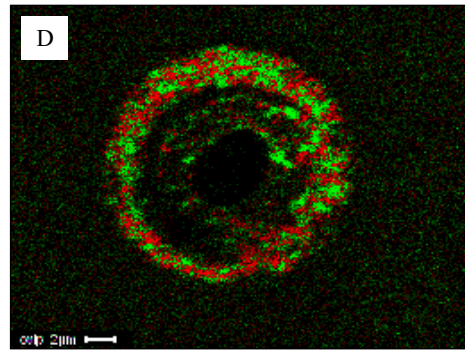
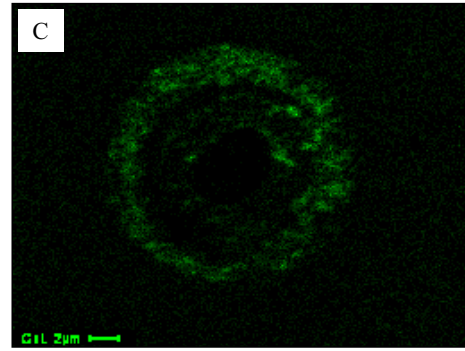
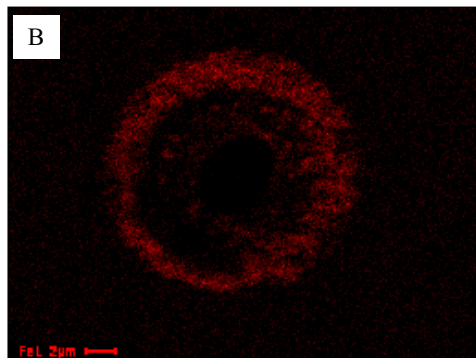
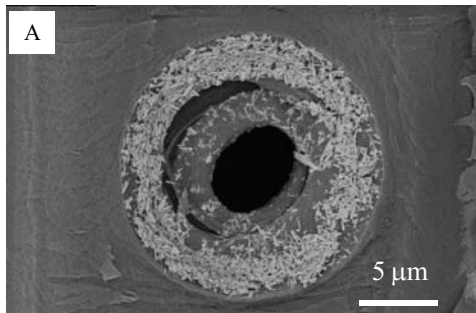


図2 MCQ 処理したサザンパイン辺材の有縁壁孔 (A: 反射電子像、B: 鉄分布 C: 銅分布、D: 鉄+銅の重ね合わせ像)

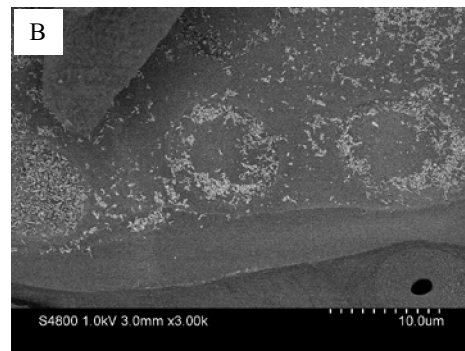
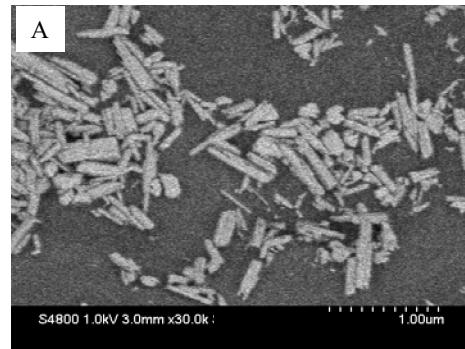


図3 MCQ 処理材中の銅微粒子 (放射断面) (A: 仮道管内腔面、 B: 放射組織)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- ① Hiroshi Matsunaga、Makoto Kiguchi、Philip Evans : Microdistribution of copper carbonate and iron oxide nanoparticles in treated wood、Journal of Nanoparticle Research、査読有、11巻、2009年、1087-1098
- ② Philip Evans、Hiroshi Matsunaga、Makoto Kiguchi : Large-scale application of nanotechnology for wood protection、Nature Nanotechnology、査読有、3巻、2008年、577
- ③ Hiroshi Matsunaga、Makoto Kiguchi、Bill Roth、Philip Evans : Visualisation of metals in pine treated with preservative containing copper and iron nanoparticles、IAWA Journal、査読有、29巻、2008年、387-396

〔学会発表〕(計6件)

- ① 松永浩史、片岡厚、木口実、Philip Evans : Micronized保存剤で処理されたサザンパイン材におけるナノ銅粒子ーナノ銅粒子は細胞壁中に浸透し得るか？ー、日本木材保存協会 第26回年次大会、2010年5月25日、メルパルク東京(東京都)
- ② Hiroshi Matsunaga、Yutaka Kataoka、Makoto Kiguchi、Philip Evans : Copper nanoparticles in southern pine wood treated with a micronised preservative: Can nanoparticles penetrate the cell walls of tracheids and ray parenchyma?、International Research Group on Wood Protection、IRG/WP10-30547、2010年5月9-13日、Biarritz、France
- ③ Hiroshi Matsunaga、Makoto Kiguchi、Yutaka Kataoka、Philip Evans : Microdistribution of copper and iron nanoparticles in wood treated with a newly-developed wood preservative、6th International Symposium on Electron Microscopy in Medicine and Biology、60、2009年9月16-18日、神戸大学(神戸市)
- ④ 松永浩史、片岡厚、木口実、Philip Evans : MCQ処理材におけるナノ金属粒子の可視化、第59回日本木材学会大会、2009年3月15日、松本大学(松本市)
- ⑤ 松永浩史 : EDXAによる木材中の薬剤の分布状態の可視化、第38回木材の化学加工研究会シンポジウム講演会、2008年11月6-7日、高知城ホール(高知市)
- ⑥ Hiroshi Matsunaga、Makoto Kiguchi、Philip Evans : Micro-distribution of metals in wood treated with a nano-copper wood preservative、International Research Group on Wood Protection、IRG/WP 07-40360、2007年5月24日、Jackson Lake、Wyoming、

USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松永 浩史 (MATSUNAGA HIROSHI)

独立行政法人森林総合研究所・木材改質研究領域・主任研究員

研究者番号 : 80391184

(2) 研究分担者 : なし

(3) 連携研究者 : なし