

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 6日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23658141

研究課題名（和文）

CCA 処理廃材のレーザ誘起ブレイクダウン分光法による瞬時識別法の開発

研究課題名（英文）Development of instant identification method of CCA treated lumber by laser induced breakdown spectroscopy

研究代表者

服部 順昭 (HATTORI NOBUAKI)

東京農工大学・大学院・農学研究院・教授

研究者番号：90115915

研究成果の概要（和文）：住宅解体時に発生する CCA 処理木材は、建設リサイクル法の指針により分別・適正処理せよとなっている。そこで、新規購入の小型で短パルス YAG レーザと既存の分光器や光学系を組み合わせたレーザ誘起ブレイクダウン分光 (LIBS) 装置を開発し、下記の結果を得た。

気乾状態の廃木材では、As 228.8 nm と Cr 267.8 nm の相対発光強度により CCA 処理廃材が識別できること。湿潤状態の廃木材では、C 247.8 nm の相対発光強度が 400 以上のスペクトルを用いると、誤判定が避けられることが分かった。

現場で使えるコンパクトな装置を設計したが、設計ミスから計算通りのプラズマが発生せず、CCA 処理材の小型識別装置の開発には失敗した。

研究成果の概要（英文）：Waste CCA-treated wood must be separated from other treated wood because of environmental pollution by chromium and arsenic when it is incinerated by the regulation. Therefore, a method to identify CCA-treated wood at a demolition site was developed using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). Fluorescence from the plasma was collected by an ellipsoidal mirror and analyzed by a spectrometer in the range of 190–300 nm. The results showed that the 228.8 nm line from As and 267.8 nm line from Cr were useful for the identification of CCA-treated wood. As the discrimination capacity was confirmed by the elemental composition analysis by X-ray fluorescence, it was concluded that LIBS can specifically identify CCA treated wood.

But, we failed to develop a compact LIBS apparatus usable in a demolition site because of design mistake.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：CCA、保存処理木材、廃材、クロム、ヒ素、識別、YAG レーザ、LIBS

1. 研究開始当初の背景

(1)1960 年代から 1997 年まで木造住宅の土台などに多用されてきた Cu, Cr, As の化合物の混合薬剤(CCA)を加圧注入した CCA 処理木材が多用されてきた。

(2)CCA 処理木材は、住宅等の解体に伴い、

大量に発生し、住宅除却時の築年数関数による予測では、2015 年をピークに 100 年以上排出が続くとされている。

(3)この木材を焼却処分すると、Cr と As の化合物が土壌や大気に排出され、深刻な環境汚染を起こすので、建設リサイクル法の指針

では、「解体現場で分別し、適正に処理せよ」とある。

(4)ところが、解体現場で瞬時に CCA 処理材を識別する技術は無く、問題が潜在化している。

(5)識別法には、Cu の呈色反応、近赤外分光（市販装置有り）、可搬型蛍光 X 線分析が考えられるが、反応時間が分オーダーと長い、CCA 処理材を健全材と誤判定する、X 線暴露の危険性といった問題がそれぞれある。

(6)LIBS 識別法の報告もあるが、検出容易な Cr の蛍光のみで識別しており、Cr を含む塗料や Cr メッキ材料との接触汚染などによる誤判定があるので、実用化されていない。

2. 研究の目的

(1)これから 1 世紀以上に渡って排出される Cr と As を含む CCA 薬剤を注入した木造住宅における土台や公園等に多用されている外構材の解体時に、法に則り、現場で瞬時識別・分別するために、レーザー誘起ブレイクダウン分光法（LIBS）による識別法を 2 年以内に確立する。

(2)本識別法の特徴は、木材中の C を基準物質として Cr と As の蛍光強度を正規化し、相対強度から CCA 処理材か否かを瞬時に識別すること、一つのスペクトル内で見出した C, Cr, As の蛍光波長より重金属の存否を判断すること、他の多数の保存処理薬剤も識別できる発展性があることの 3 点に集約される。

3. 研究の方法

(1)本研究の目的に合った LIBS の設計と製作を行う。

(2)LIBS により廃材中に含まれる Cr と As の元素を瞬時に検出し、CCA 処理材であるか否かの判断を信頼性よく下す識別方法を最適 YAG レーザの選定、木材表面で分析に適したプラズマを発生させる照射光学系の開発、プラズマが基底状態に戻るときに発する微弱な蛍光の効率の良い集光光学系の開発によって、2 年間で確立する。

(3)結果の検証は現有の蛍光 X 線分析装置（XRF）で行う。

4. 研究成果

建設現場で発生する CCA 処理木材は、建設リサイクル法の指針により分別・適正処理しなければならない。平成 23 年度に購入した現有のものより小型でパルス幅が 1 桁短い YAG レーザと既存の分光器や光学系を組み合わせた現場で使える LIBS 装置の開発を下記のように行った。

気乾状態の廃木材の分析では、As 228.8 nm と Cr 267.8 nm の蛍光を検出することで CCA 処理廃材の識別に成功した。

湿潤状態の廃木材では、発光強度の低いスペクトルを正規化すると、信号のみならずノイズも増幅してしまい、気乾状態の廃木材識別で採用したしきい値を用いる限り非 CCA 処理木材を CCA 処理木材として誤判定してしまう可能性があることが分かったこと、対策として、これまでの実験における As のしきい値である「228.8 nm の相対発光強度が 27」という設定ではなく、正規化に用いる C 247.8 nm 相対発光強度が 400 以上のスペクトルを識別に用いると、誤判定が避けられることが分かった。よって、湿潤状態にある木材が CCA 処理木材であるかどうかの識別は、これ以上の強度のスペクトルにより識別すれば問題ないことが明らかになった。

識別に用いたレーザーは現有のレーザーである Q スイッチ Nd:YAG レーザ(波長 1064 nm、パルス幅 4 ns)で、照射によって発生したプラズマからの発光を楕円ミラーにより集光し、小型分光器(測定波長範囲 190~300 nm、分解能 0.15 nm)でスペクトル分析を行う装置で、その模式図を図 1 に示した。

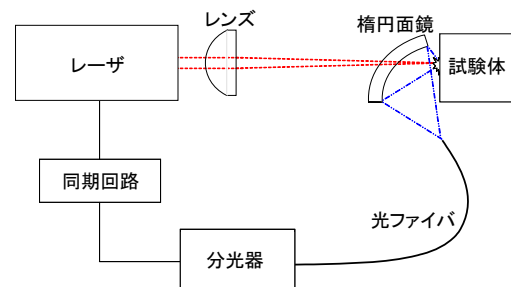


図 1 試作 CCA 処理木材識別用レーザー誘起ブレイクダウン分光装置

測定は、レーザーからの 4 ns の短パルス光を焦点距離 150 mm のレンズを通して試験体表面上に集光させると、その焦点付近では、高いフルエンスのために、原子がプラズマ化する。プラズマ化した原子はその原子に特有の蛍光を発生して、基底状態に戻る。その蛍光を楕円面鏡で集め、焦点付近に設置した光ファイバーに集めた。ここで、楕円面鏡の片方の焦点はプラズマ発生位置に、もう片方の焦点は光ファイバーの端面にそれぞれ合わせた。光ファイバーに導いた蛍光を分光器で分析した。蛍光をプラズマ光から分離して集めるために、同期回路を用いて、YAG レーザの発振を制御した。

識別に供試した試験体は、図 2 の一覧にある解体現場などから集めた CCA 処理木材 18 体、非 CCA 処理木材 12 体、処理不明木材 8 体、コントロールになる未処理木材 2 体の合計 40 体で、解体現場で土台や根太から切り出したものや出所不明のもの、未利用のもの

などが混在していた。

処理薬剤	記号	状態	個数
銅、クロム、ヒ素系	CCA	未使用材	3
		廃材(土台、大引、樫、デッキ)	15
第四級アンモニウム化合物系	AAC	廃材(土台、根太)	4
ホウ素、第四級アンモニウム化合物系	BAAC	廃材(土台)	2
銅、第四級アンモニウム化合物系	ACQ	未使用材	2
		廃材(根太)	1
銅、アゾール化合物系	CUAZ	廃材(不明)	2
クレオソート	-	廃材(台輪)	1
無処理	-	未使用材	2
不明	-	廃材(土台)	8

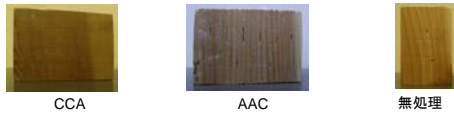


図2 識別に用いた試験体と外観例

現場で使えるコンパクトな光学系を設計したが、楕円面鏡の設計ミスから計算通りのプラズマが発生せず、CCA 処理材の小型識別装置の開発には失敗したので、以降の結果は現有の小型 YAG レーザを用いて得たものである。

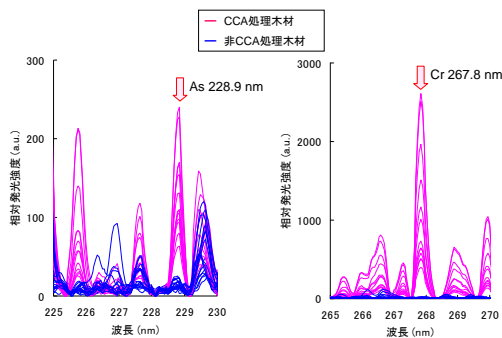


図3 LIBS のスペクトル

全ての試験体を LIBS で分析した結果を図3に示した。As からの発光は左図の波長範囲に、Cr からの発光は右図の波長範囲にそれぞれ含まれており、CCA 処理木材と非 CCA 処理木材の間では両者のピークの有無が明確であることが分かった。

LIBS では測定の度に発光強度が変わるので、その都度標準物質の発光強度で補正する必要がある。木材を構成する原子の一つは炭素 C であるので、本研究ではそれを基準原子とし、その発光強度で検出したい原子の発光強度を正規化し、相対発光強度として試験体が CCA 処理木材であるか否かの識別を行った。結果は図4に示したようになり、CCA 処理木材は他の薬剤を加圧注入した保存処理木材や未処理木材とは明確に区別できる発光強度を呈した。ここで、用いた識別の閾値は、無処理木材における Cr と As の発光線に相当する波長の発光強度の平均値 + 3σ とし、

それらは、Cr では 18、As では 28 となった。この CCA 処理されているか否かの識別結果は同じ試験体を XRF で測定して得られた結果と完全に一致したことから、本研究で開発した LIBS による CCA 処理木材の識別方法は、150 万円で市販されている CCA 処理材を健全材と誤判定するといった判断ミスの多い近赤外を用いた識別装置とは異なり、CCA 処理木材を間違いなく識別できる方法であることが判明した。次の段階は、現場で使えるコンパクトな半導体パルスレーザの開発と、雑に扱っても信頼性良く測定できる光学ヘッドの開発になる。

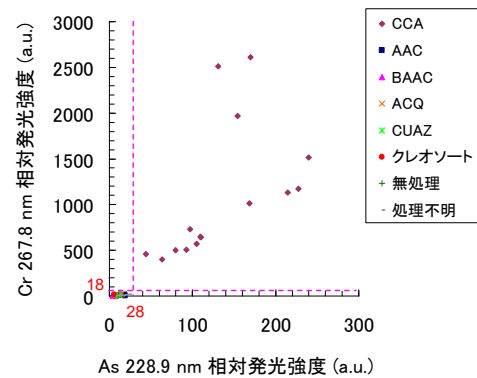


図4 CCA 処理木材の識別結果

図4ではしきい値設定の妥当性が分からないので、図の原点に近い部分を拡大して、図5に示した。この図で、ACQ のように、Cr のしきい値を少し超える保存処理木材もあるが、同時に As のしきい値を超える非 CCA 処理木材は見当たらないことから、この両者の相対発光強度で識別すればよいことが分かる。

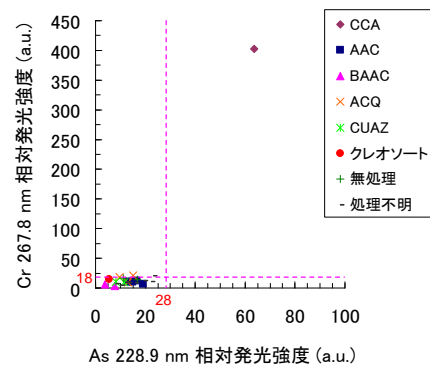


図5 CCA 処理木材識別のしきい値

試験体表面は他の物質で汚染されていたり、含水率がそれまでの使用条件などによって大きく異なっていたり、様々な識別に対する影響因子がある。そこで、表面の汚染はパ

ルスレーザを何回打てば除去されるかや、含水率の高い材における識別能力はと言った実験も行った。

その結果、同じ場所に少なくとも2回以上打てば表面の汚染が除去されること、同じ場所で照射回数が増えるほど欲しい情報が得難くなることから、2~3回目の照射による発光スペクトルで識別するのが望ましいこと、含水率が高い木材については、C247.8 nmの発光強度が350以上になるスペクトルを識別に用いると誤判定を避けられることが分かった。

これまでの成果をまとめると、次のようになる。

(1)CCA 処理木材の識別は、LIBS の手法を用いて、木材中のCの発光強度で正規化することで、CrとAsを含んでいるか否かにより行えること、

(2)木材の表面汚染はパルスレーザを1~2回照射することで、レーザアブレーションにより、除去できること、

(3)湿潤材については、C247.8 nmの発光強度が350以上になるスペクトルを識別に用いると誤判定を避けられること、が明らかになった。

それらを取り入れて、40体の木材からCCA処理木材を判別したところ、XRFの検証によって、100%CCA処理木材が識別できることが明らかになった。今後は、現場で使える高出力のパルス半導体レーザが開発されると、実用化が可能になる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- (1) Yurie AONO, Keisuke ANDO, Nobuaki HATTORI, Rapid Identification of CCA-Treated Wood using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Journal of Wood Science, 査読有り, Vol.58, No.4, 2012, pp. 363-368, DOI 10.1007/s10086-012-1256-8

[学会発表] (計2件)

- ①○青野百合恵、安藤恵介、服部順昭、レーザ誘起ブレイクダウン分光法によるCCA処理木材識別法の開発ー測定面付近に存在する水分の影響についてー、第62回日本木材学会大会、2012年3月15日、北海道大学
- ②○Yurie AONO, Keisuke ANDO, Nobuaki HATTORI, Development of Instant Identification Method of CCA-Treated Wood using Laser-Induced Breakdown

Spectroscopy, 20th International Wood Machining Seminar, June 8, 2011, Skelleftea, Sweden

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

参考

名称：環境に対する有害物質の検出方法、検出装置および検出システム

発明者：服部順昭、安藤恵介

権利者：服部順昭、安藤恵介

種類：特許

番号：特願 2009-186175、特開 2011-117728

出願年月日：平成21年8月10日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

服部 順昭 (HATTORI NOBUAKI)

東京農工大学・大学院農学研究院・教授

研究者番号：90115915

(2) 研究分担者

安藤 恵介 (ANDO KEISUKE)

東京農工大学・大学院農学研究院・助教

研究者番号：70262227