

平成 22 年 6 月 15 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20780131

研究課題名 (和文) 土壌成分や木材の腐朽生成物が関与する塩化ベンザルコニウムの溶脱メカニズムの解明

研究課題名 (英文) Evaluation of leaching mechanisms of benzalkonium chloride under the influence of soil or decayed wood components

研究代表者

宮内 輝久 (MIYAUCHI TERUHISA)

北海道立林産試験場・性能部・研究職員

研究者番号：20446339

研究成果の概要 (和文)：塩化ベンザルコニウム (BAC) の処理木材からの溶脱メカニズムを解明するため、BAC の 3 種類の同族体 (C12, C14, C16) を用いた検討を実施した。土壌を用いたモデル試験により、3 種類の同族体は土壌中で同程度溶脱することを明らかにし、脱イオン水中を用いた溶脱試験の結果 (C12>C14>C16 の順で溶脱量が多い) とは異なることを示した。さらに、木材の腐朽生成物、代表的な土壌成分、無機塩などを含む水溶液を用いた溶脱試験を実施し、BAC の溶脱に対する影響を明らかにした。以上の結果から、土壌を用いたモデル試験で認められた溶脱の傾向は、土壌中の有機成分の影響による可能性が高いことを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：To evaluate the leaching mechanism of benzalkonium chloride (BAC) from treated wood, leaching characteristics of BAC homologues (C12, C14 and C16) were investigated under various conditions. The leaching rates of the BAC homologues from treated wood in soil were much the same (C12≒C14≒C16). On the other hand, their leaching rates in deionized water were in the following order: C12 > C14 > C16. Results of leaching experiments using various leaching mediums, which contained decayed wood components, organic soil components, or inorganic salts, show that organic soil components accelerate the leaching of BACs; the acceleration was in the following order: C16 > C14 > C12. Thus, these results indicate that the leaching of BAC homologues in soil is caused by the organic components of soil.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：木材保存学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：木材保存剤, 保存処理木材, 塩化ベンザルコニウム, 同族体, 溶脱

1. 研究開始当初の背景

近年、様々な社会背景から住宅用外構部材や道路施設等の屋外構造物に木材を使用する事例が増えている。木材を屋外で使用する場合、腐朽や蟻害による劣化の危険性が高くなる。そのため、長期間の耐用年数を必要と

する構造物の場合、防腐防蟻処理 (保存処理) 木材を使用する必要がある。

屋外では雨水をはじめとし、“水”と接触する機会が多くなる。よって、防腐防蟻剤 (木材保存剤) の有効成分の溶出 (溶脱) による効果の低下や溶脱した有効成分による環境

への影響が懸念されている。そのため、有効成分の溶脱挙動の把握やそのメカニズムの解明が必要とされている。

木材保存剤の有効成分の溶脱について検討する場合、処理木材を脱イオン水に浸漬する試験方法が用いられることが多い。しかし、実際の使用環境では土壌成分などの環境因子が溶脱に影響する可能性がある。

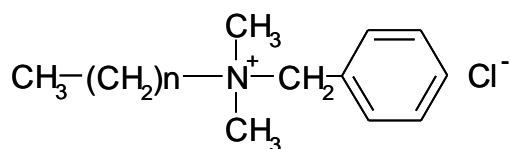
1990年代半ばまで、圧倒的なシェアを誇っていたクロム・銅・ヒ素化合物系木材保存剤 (CCA) については、溶脱に関する研究例も多く [Lebow S : The International Research Group on Wood Preservation (IRG), Stockholm, Sweden, Document No. IRG/WP 97-50088, 1997 など], 土壌成分をはじめとする環境因子が溶脱に及ぼす影響に関する知見が充実している。

一方、CCA 代替薬剤として現在主に用いられている、銅・第4級アンモニウム化合物系木材保存剤 (ACQ) や銅・アゾール化合物系木材保存剤 (CUAZ) および第4級アンモニウム化合物系木材保存剤 (AAC) には有効成分として有機系抗菌剤が用いられている。しかし、有機系抗菌剤の溶脱に関する知見は少なく、環境因子の影響など未解明な点が多く残されている。

2. 研究の目的

これまでに、著者らは有機系抗菌剤の溶脱について、環境因子が及ぼす影響を明らかにするための検討を実施している。その一環として、塩化ベンザルコニウム (BAC) の溶脱についての検討を進めている。

BAC はカチオン界面活性剤であり、図に示すように長鎖のアルキル基を有している。抗菌剤などとして使用されている BAC は、アルキル鎖長の異なる複数の同族体で構成されていることが多い。ACQ に含まれる BAC は C12, C14, C16 の同族体で構成されており (図 1), C12 の割合が最も高く、次いで C14 であり、C16 はこれらよりもかなり低い。



C12: n=11
C14: n=13
C16: n=15

図 1 塩化ベンザルコニウムの構造式

BAC の水に対する溶解性や木材に対する親和性は同族体間で異なることが報告されている。したがって、BAC の溶脱について同族体間の差を明らかにすることで、環境因子の影響がより明らかとなると考えられた。

そこで、著者らは脱イオン水、人工海水や無機酸を含む水溶液などを用いた溶脱試験を実施し、同族体間の差異を評価することで、海水塩などの無機物や無機酸が BAC の溶脱に及ぼす影響について明らかにしている。

[Miyachi T, Mori M : *Wood Science and Technology*, 43, p225-235, 2009 ; Miyachi T, Mori M : *Journal of Wood Science*, 54, 490-494, 2008 など]。

本研究では、これまで得られた知見をさらに充実させるため、土壌中あるいは土壌に関連する成分を用いた溶脱試験を実施し、土壌に関連した環境因子が BAC の溶脱に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。なお、特に有機物の影響について着目し検討を行った。

3. 研究の方法

土壌中での塩化ベンザルコニウムの溶脱傾向を把握するため、屋外より採取した土壌を用いたモデル試験を実施した。次に、土壌成分や木材の腐朽生成物が溶脱に及ぼす影響を把握するため、様々な成分を含む水溶液を用いた溶脱試験を実施した。

(1) 処理木材の調製

1%モノエタノールアミン水溶液に、所定の濃度 (表 1) となるよう BAC の同族体を加え溶解したものを処理用の薬液とした。スギ辺材の試験体 (2×2×1 (cm)) を 60℃ のオーブンで 48 時間乾燥後、22±3℃, 52±3%

(R.H.) 下で調湿した試験体を薬液中に浸漬した。これを 1 時間減圧下に置いた後、常圧下で 2 時間静置した。試験体を取り出し、過剰な薬液をふき取った後、乾燥を防止した状態で 1 週間静置した。次に、室温下で 72 時間、50℃ で 48 時間乾燥することで処理木材を調製した。これらの試験体は溶脱試験を行うまで、実験室内で保管した。

表 1 薬液に含まれる BAC の同族体の濃度

略称	濃度 (mM)		
	C12	C14	C16
C12-H	7.5	—	—
C14-H	—	7.5	—
C16-H	—	—	7.5
C12-L	3.75	—	—
C14-L	—	3.75	—
C16-L	—	—	3.75
MIX-H	3.75	3.75	3.75
MIX-L	1.25	1.25	1.25

処理木材中に含まれる BAC の同族体の量は、試験体を溶媒抽出した後、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた定量分析で求め、吸収量とした。

(2) 土壌中での溶脱試験

北海道立林産試験場内の屋外暴露試験地

で採取した土壌をプラスチック製のポットに入れ(写真1),最大保水量となるように水分を添加した。これに試験体を設置し,合板で蓋をした後,26℃の恒温室に12週間静置した。1週間ごとにポットの重量を測定し,減少した重量分の脱イオン水を加えた。



写真1 土壌中での溶脱試験の様子

12週間後,試験体を回収し,表面を水で洗浄した後,室温下で72時間,50℃で48時間乾燥した。乾燥後の試験体に含まれるBACを,(1)に示した方法で定量し,これを残存量とした。吸収量と残存量を比較することで,BAC溶脱を評価した。

(3) 水溶液中での溶脱試験

試験体の容積に対し30倍の容積の水溶液中に試験体を浸漬し,1時間減圧下に置いた。常圧復帰後,25℃の恒温槽内に入れ,スターラーを用いて144時間攪拌した(写真2)。24,72時間後に,水溶液を回収し,新しい水溶液を加えた。24,72,144時間後に回収した水溶液中に含まれるBACを定量分析し溶脱量を求め,次式により溶脱率を求めた。

なお,溶脱試験に用いる水溶液は,a.脱イ

$$\text{溶脱率 (\%)} = \left(\frac{\text{全溶脱量}}{\text{吸収量から算出した試験体中の全量}} \right) \times 100$$



写真2 水溶液中での溶脱試験の様子

オン水,土壌成分を含むものとしてb.塩化ナトリウム,c.フミン酸ナトリウム,腐朽木材成分を含むものとしてd.腐朽木材の水抽出物(腐朽生成物),木材の普及に関連する成分および土壌成分としてe.シュウ酸,f.シュウ酸ナトリウムを含む水溶液を用いた。

4. 研究成果

(1) 土壌中での溶脱試験の結果

図2に示すように,C12,C14あるいはC16を含む薬液で処理した試験体中に含まれるBACの吸収量はどの同族体もほぼ同程度であった。一方,土壌に設置した試験体中の残存

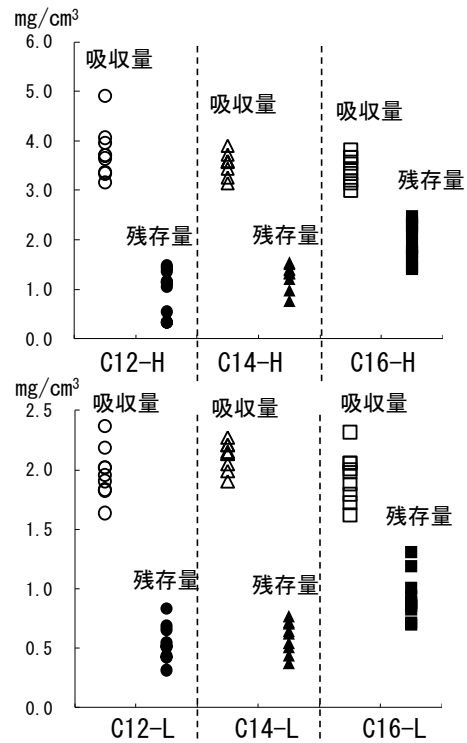


図2 土壌中での溶脱試験結果

量はこれらよりも低かった。同族体間で残存量を比較すると,C12とC14はほぼ同等であり,C16はやや高い値を示した。また,吸収量と残存量の平均値を比較したところ,C12,C14で7割程度,C16で5割程度減少していることが確認された。

次に,各同族体を等量混合した薬液で処理した試験体を用い,同様の試験を実施した。この場合も,吸収量はどの同族体もほぼ同程度であり,土壌に設置した試験体中の残存量はこれらよりも低かった。また,残存量はどの同族体もほぼ同等であり,吸収量と残存量の平均値を比較したところ,どの同族体も7割前後減少していることが確認された。

以上の結果におけるBACの減少がすべて溶脱によるものとすると,どの同族体も土壌中ではかなり溶脱すると考えられた。また,C16はやや少ない場合があるものの,土壌中ではどの同族体も同程度溶脱すると考えられた。

以上のような溶脱における傾向は,溶脱を評価する場合に用いられる脱イオン水へ浸漬する溶脱試験で得られる結果(後述)とは異なるものであった。

(2) 水溶液中での溶脱試験の結果

各種水溶液を用いた溶脱試験の結果を表 2 に示す。塩化ナトリウム水溶液中では、どの同族体の溶脱率も脱イオン水中よりも高かった。また、溶脱率は C12>C14>C16 の順で高く、脱イオン水中での傾向と同様であった。しかし、前述したように、この傾向は土壌中での傾向とは異なっていた。

表2 水溶液を用いた溶脱試験結果(MIX-H)

	溶脱率*		
	C12	C14	C16
a. 脱イオン水	4.8 (0.1)	1.7 (0.1)	0.2 (0.0)
b. 塩化ナトリウム	17.7 (2.1)	6.9 (0.6)	1.0 (0.2)
c. フミン酸ナトリウム	8.4 (0.5)	12.3 (0.7)	13.0 (1.0)
d. 腐朽木材の水抽出物	22.3 (1.2)	7.7 (0.4)	2.5 (0.2)
e. シュウ酸	86.2 (2.0)	53.0 (1.5)	15.2 (1.1)
f. シュウ酸ナトリウム	12.6 (1.7)	5.1 (0.6)	0.8 (0.1)

*()内は標準偏差

腐朽木材の水抽出物、シュウ酸、シュウ酸ナトリウムを含む水溶液の場合も、その程度には差があるが、溶脱を促進すること、また、溶脱率は C12>C14>C16 の順で高いことが確認され、(表 2)、土壌中の傾向と異なっていた。

BAC は主にイオン交換相互作用で木材に保持されていると考えられている[Loubinoux B, Malek H, Joly JP, Kilbertus G : Forest Products Journal 42, 55-58, 1992 など]。そのためナトリウムイオンなど競合するカチオン種が存在する場合や酸性の水溶液中では、保持されている BAC が脱離することで溶脱が促進されると考えられた。

塩化ナトリウムやシュウ酸などと同様、競合するカチオン種を含む人工海水や塩酸を含む酸性水溶液を用いた場合も同様の傾向が認められている[Miyauchi T, Mori M : *Wood Science and Technology*, 43, p225-235, 2009 ; Miyauchi T, Mori M : *Journal of Wood Science*, 54, 490-494, 2008 など]。また、これらの場合も溶脱率は土壌中での溶脱試験とは異なり C12>C14>C16 で高いことが確認されている。したがって、無機陽イオンの存在や酸性下という条件のみでは土壌中での溶脱が再現できないと考えられた。

土壌に関連する成分であるフミン酸ナトリウムを含む水溶液を用いた場合も、すべての同族体の溶脱率が脱イオン水中よりも高くなることが確認された。興味深いことに、フミン酸ナトリウムを含む水溶液の場合、C16>C14>C12 の順で溶脱率が高いことが確認された。

フミン酸ナトリウム水溶液中においても、ナトリウムイオンが存在すると考えられる。しかし、塩化ナトリウム水溶液やシュウ酸ナトリウム水溶液を用いた場合、C16>C14>C12 という傾向は認められなかった。したがって、フミン酸ナトリウムの有機部分の影響により C16>C14>C12 という傾向が引き起こされていると考えられた。さらに、シュウ酸

ナトリウムの場合、C16>C14>C12 という傾向が認められなかったことから、フミン酸ナトリウムに特徴的な有機部分の影響により C16>C14>C12 傾向が生じたと考えられた。

以上のように本課題で検討した水溶液のうちフミン酸ナトリウムを含むもの以外は、C16 の溶脱率を C12 や C14 と同等にするほどの作用はなかった。実際の土壌中での BAC の溶脱については、様々な成分が複合して作用していると考えられる。しかし、土壌中での溶脱試験で認められた傾向には、本課題により C16 の溶脱をより促進させることが明らかとなったフミン酸ナトリウムのような有機物が関与していることが示唆された。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 2 件)

- ①宮内輝久, 土壌成分を含む水溶液中での塩化ベンザルコニウムの溶脱 —アルキル鎖長の異なる同族体の比較—, 第 59 回日本木材学会, 平成 21 年 3 月 16, 松本
- ②宮内輝久, 土壌成分あるいは腐朽材抽出物を含む水溶液中での塩化ベンザルコニウムの溶脱挙動, 日本木材学会北海道支部講演集, 平成 21 年 11 月 9 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮内 輝久 (MIYAUCHI TERUHISA)
北海道立林産試験場・性能部・研究職員
研究者番号 : 20446339