

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科
基盤科学研究系 物質系専攻

平成18年度

修士論文

CCA 処理木材の燃焼時における重金属元素の挙動

2007年1月30日提出
指導教員：月橋 文孝 教授



56144：松本貴彦

目次

第 1 章 緒言	1
1-1.研究背景	1
1-2.バイオマス	2
1-3.木質バイオマス	3
1-3-1.木質バイオマスの利用法	3
1-3-1a.マテリアルリサイクル	3
1-3-1b.エネルギーリサイクル	3
1-3-2.木質バイオマスの利用状況	4
1-4.木材保存剤	6
1-4-1.木材防腐剤	6
1-4-1a.表面処理用木材防腐剤	6
1-4-1b.接着剤混入用木材防腐剤	6
1-4-1c.加圧処理用木材防腐剤	6
1-4-2.木材保存処理技術	9
1-4-2a.加圧式処理法	9
1-4-2b.インサイジング	10
1-5.CCA 処理木材	11
1-5-1.CCA 木材保存剤	11
1-5-2.CCA 処理木材中に存在する銅、クロム及びヒ素の化学種	16
1-5-2a.木材構成成分	16
1-5-2b.CCA 木材保存剤と木材の反応生成物の研究	18
1-5-2c.CCA 処理木材中に存在する重金属元素化合物の X 線による構造解析	19
1-5-3.CCA 処理木材の防腐・防蟻効果	20
1-5-4.CCA 処理木材の有害性	20
1-5-4a.CCA 処理木材の燃焼による環境への悪影響	20
1-5-4b.CCA 処理木材からの環境影響物質の溶出	21
1-5-5.CCA 処理木材の使用経緯	22
1-5-6.CCA 処理木材の分離・分別	26
1-6.既往の研究	28
1-6-1.CCA 処理木材の燃焼のモデル化による研究	28
1-6-1a.木くず(黄色マツ)	28
1-6-1b. As_2O_3	29
1-6-1c. As_2O_5	30
1-6-1d. CuO	31
1-6-1e. Cr_2O_3	33
1-6-1f. CuO & As_2O_5 混合物	34

1-6-1g. Cr_2O_3 & As_2O_5 混合物	35
1-6-1h. 木くず& As_2O_5 混合物	36
1-6-2.CCA 処理木材の燃焼に関する研究	38
1-6-2a. A.J.Dobbs らによる研究(1978 年)	38
1-6-2b. McMahon らによる研究(1986 年)	38
1-6-2c. 西谷らによる研究(1994 年)	39
1-6-2d. 北村らによる研究(2000 年)	42
1-6-2e. Joseph M.Rogers らによる研究(2006 年)	44
1-6-3.CCA 処理木材の炭化に関する研究	45
1-6-4.CCA 処理木材の無害化に関する研究	45
1-7.研究目的	46
 第 2 章 CCA 処理木材の分析	 47
2-1.CCA 処理木材試料	47
2-2.濃度分布	47
2-2-1.試料	47
2-2-2.分析方法	48
2-2-3.結果	49
2-3.木材柱表層部分の分析	49
2-3-1.試料	49
2-3-2.分析方法	50
2-3-3.結果	50
 第 3 章 CCA 処理木材の燃焼	 52
3-1.完全燃焼	52
3-1-1.実験方法	52
3-1-2.結果	53
3-1-2a.焼却残渣の分析結果	53
3-1-2b.排ガス吸収液の分析結果	55
3-1-2c.焼却残渣の粉末 XRD 測定	56
3-2.一定の燃焼時間の下での完全燃焼	60
3-2-1.実験方法	60
3-2-2.結果	61
3-2-2a.焼却残渣の分析結果	61
3-2-2b.質量分析計による蒸気種の測定	75
3-2-2c.排ガス吸収液の分析結果	83
3-2-2d.ビニールチューブの洗浄液の分析結果	84

第 4 章 結言	87
文献	88
謝辞	92

第1章 緒言

1-1.研究背景 1,2)

20 世紀に科学技術文明が開花し、化石燃料をエネルギー基盤として短期的に爆発的な成長を遂げた。成長と共にエネルギー消費量が急激に増加し、数億年にわたって蓄積された化石燃料を僅か数百年で使い果たすほど多くなった。日本での発電量の推移を Fig.1-1 に示す。

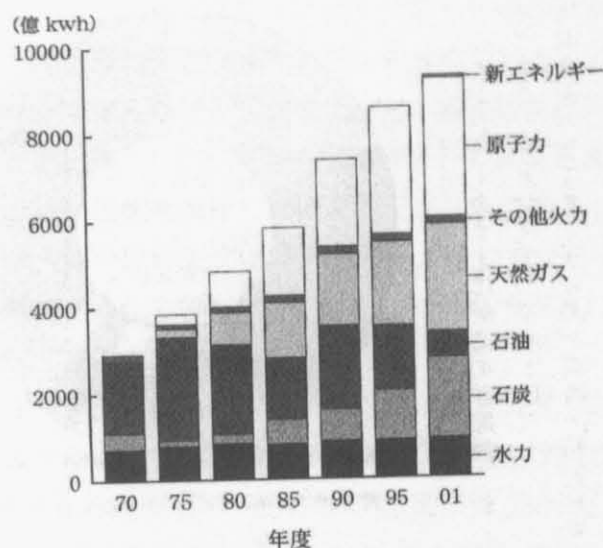


Fig.1-1 日本での発電量の電源別内訳 2)

Figure1-1 より、かつて日本は水力発電が主体であったが、20 世紀後半からの経済発展と電力需要の急増に対応するため、安価な化石燃料を焚く火力発電へシフトすることで対処してきた。以後の需要の伸びには原子力発電で対応し、石油への依存度は相対的に低くなってきたように見えるものの、実際には天然ガスを含めた火力発電の絶対量は増加している。化石燃料を急速度で使用することは有限な地球環境に CO_2 を急速度で放出することであり、現在では地球の熱収支が僅かに高温側にシフトし、それにより気候変動が起きつつある。これまでの大量生産、大量消費、大量廃棄の社会システムは自然の浄化能力を超え、地球温暖化、廃棄物処分問題、有害物質の拡散などの様々な環境問題を深刻化させている。

地球温暖化問題は、人類が早急に取り組まなければならない重要な環境問題の一つである。2005 年に京都議定書が発効され、日本においては、基準年(原則 1990 年)の温室効果ガスの排出量に比べ 6%の削減を 2008 年から 2012 年までの第 1 約束期間に達成する義務が課されている。ところが 2003 年の温室効果ガス排出量は基準年比 8.3%の増加となっており、削減約束との差は 14.3%と広がっており、この義務の遂行を確実なものとするため 2005 年 4 月に「京都議定書目標達成計画」が策定された。

現在、社会活動が無秩序に規模を拡大してきたために生じた諸問題から地球環境に目を向けられるようになり、環境負荷の少ない、持続的循環型社会に向けた新エネルギー源に関する研究がなされるに至っている。

1-2. バイオマス^{1,3)}

バイオマスとは、生物資源(bio)の量(mass)を表す概念で、「再生可能な、生物由来の有機性資源で化石資源を除いたもの」を指す。バイオマスは、生物が太陽のエネルギーを用いて無機物である水と二酸化炭素(CO₂)から光合成によって生成した有機物であり、我々のライフサイクルの中で生命と太陽エネルギーがある限り持続的に生産可能な資源である。

バイオマスの燃焼等により放出される CO₂ は生物の成長過程において光合成により大気中から吸収した CO₂ であることから、バイオマスは我々のライフサイクルの中で大気中の CO₂ を増加させないという‘カーボンニュートラル’と呼ばれる性質を有している。このことから、化石資源由来のエネルギーや製品をバイオマスに置き換えることで、温室効果ガスの一つである CO₂ の排出削減に大きく貢献することが出来る。化石資源の中に含まれる炭素も大昔の大気中の CO₂ が固定されたものであるが、これは何億年もかけて蓄積されてきたものであって、現在に限って言えば化石資源を使用することは大気中の CO₂ ガスを増加することにつながる。したがって化石資源はカーボンニュートラルの性質を有しておらず、いずれは枯渇が予想される有限の資源である。

バイオマスには、エネルギー密度の低さ、収集・運搬にかかるコスト、効率の高い変換技術の開発の遅れなどの課題が存在するものの、日本のバイオマス賦存量は約 1657PJ/年(原油換算 4300 万 kL/年)であり、利用可能量はその約 76%の 1261PJ/年(原油換算 3300 万 kL/年)と見られている。それぞれ日本の 1 次エネルギー供給量(原油換算約 59700 万 kL/年, 2003 年度)の約 7%、5%に相当するほど大量である。バイオマスをエネルギーや製品として最大限利用していくため、日本は 2002 年 12 月に「バイオマス・ニッポン総合戦略」を策定し、国家プロジェクトとしての取り組みを開始している。また、「電気事業者による新エネルギー等の利用に関する特別措置法」である RPS(Renewable Portfolio Standard)法*の適用といった政策的配慮もある。このような背景のもと、再生可能な新しいエネルギー資源としてのバイオマスに、より一層の関心が集まっている。

* RPS(Renewable Portfolio Standard)法

2003 年 4 月に施行された法律であり、電気事業者は毎年度その販売電力量に応じ、一定割合以上の新エネルギー電気(風力、太陽光、バイオマス、地熱、水力を変換して得られる電気)の利用を義務付けられている。電気事業者は義務を遂行するに際し、①自ら発電する、②他から新エネルギー等電気を購入する、③他から新エネルギー等電気相当量を購入する、ことが可能であり、最も有利な方法を選択することが出来る。

1-3.木質バイオマス⁴⁾

日本の総面積は 37.78 万 km²、森林面積は 25.25 万 km²で森林率は約 67%であり、フィンランド、スウェーデンに次いで木質バイオマス資源が豊富であるものの、用材の自給率は 20%程度に過ぎず、80%を輸入に頼っているのが現状である。一方、スウェーデンでは林地残材の効率的な収集・運搬技術の確立、熱供給源としての需要、インフラの整備の充実などから既に木質バイオマスエネルギーは一次エネルギーの 20%を占めている。まだ利用率は低いものの、日本では木質バイオマスが豊富に存在しており、木質バイオマスは地域的な広がりをもつため林業振興や森林資源の保護に繋がる、という面からも注目されている。地方自治体や森林組合でも独自に利用技術を模索するところが出てきており、今後大きな市場になっていくと考えられている。

1-3-1.木質バイオマスの利用法

木質系バイオマスの利用方法として、大きく分けてエネルギーリサイクル、マテリアルリサイクルの二通りの方法が存在する。

1-3-1a.マテリアルリサイクル⁵⁾

マテリアルリサイクルとしては、様々な技術開発が行われてきており、木質系廃材を粉砕してから再構成する再生木質ボードや、木材・プラスチック複合素材は既に広く利用されている。さらに、リグニンと古紙との複合による木質プラスチックの製造技術が実証レベルに達しており、グラファイトを始めとする木質系素材の製造技術の開発も精力的に行われている。

1-3-1b.エネルギーリサイクル

木質系バイオマスのエネルギー変換技術には現時点で稼働している手法、もしくは開発中の手法が幾つか存在し、それらについて以下に記す。

<直接燃焼>^{4,6)}

木材を直接燃焼して熱利用のみを行う手法であり、発生した熱は、加温、給湯、暖房、乾燥等に利用される。製材所などでは廃熱利用、ゴミの減容化の利点があり、また廃棄物処理費用の削減も図れるため積極的に利用されている。また、比較的大規模な一部の製材所では、熱利用に加えて発電によるエネルギー利用も行われている。財団法人日本エネルギー経済研究所の調査によると、1999 年における木材産業の木質バイオマスエネルギーの利用状況に関して、エネルギー利用施設設置工場数は 174 ヶ所存在し、その全てが熱利用を行っており、12 ヶ所の工場が発電を兼ねているとされている。発電単価が安いことから売電は行われず自社の電力需要を賄うための利用が一般的であったが、2003 年 4 月に RPS 法が施行され、その状況は変化しつつあると考えられている。直接燃焼による利用法には、ダイオキシン対策、発電効率の向上等の課題も存在している。

＜炭化＞

木質バイオマスを酸化剤遮断下で加熱し、熱分解させることにより、効率よく炭素含有率の高い固体生成物を得る技術であり、高カロリー化技術として古くから利用されている。熱分解反応によって炭、タール、可燃性ガスが生成するが、炭の生成量を高める操作を行うことによって炭素を主成分とする燃料である炭を主として得ることが出来る。

＜混焼＞

石炭火力発電所等で石炭等の化石資源とバイオマスを混合燃焼する技術であり、バイオマスの添加により大気中への CO₂ の排出量を削減することが出来る。現在、日本では実証段階にあり、電力安定供給の確保、環境規定値のクリア、発電効率の低下の抑制等の課題がある。

＜ガス化＞⁷⁾

バイオマスを加熱して分解、低分子化し、可燃性のガスとして燃焼利用したり、液体燃料を合成する原料として利用する技術である。空気、酸素あるいはこれらに水蒸気を添加してガス化剤とし、ガス化を行うのが一般的である。高温場に投入されたバイオマス粒子は 100～10,000℃/sec の速度で昇温し、熱分解する。昇温に伴うバイオマス粒子の熱分解速度は周囲の反応性ガスとの反応より速く、主として熱分解生成物である揮発成分とチャーがガス化剤と反応する。反応性の異なる熱分解生成物とガス化剤の組み合わせを最適化することにより高カロリーガス、水素リッチガスを製造し、エネルギー源として使用する。直接燃焼による利用法とは異なり、エネルギーの利便性の点において優れている。生成ガスをエンジンで発電し、排ガスで蒸気タービンをまわす複合コンバインドや、生成ガスの水素純度を上げ燃料電池の燃料として利用するシステム、また、生成ガスに水素を加圧下で反応させてメタノールを合成する方法など、応用が多様であり、現在高効率な実用化に向けた研究⁷⁾がなされている。

1-3-2.木質バイオマスの利用状況^{1,4)}

2005 年度の木質バイオマスの発生量とその利用状況を Table1-3 に示す。表中の利用率は、2002 年に建設工事に係る資材の再資源化等に関する法律が完全施行されたことにより、2002 年と比較して向上している。

Table1-3 2005 年度における木質バイオマスの発生量とその利用状況¹⁾

対象バイオマス	年間発生量 [万トン/年]	利活用の状況
工場端材	約500	エネルギー・堆肥利用 約90%
間伐材	約370	ほとんど未利用
建設発生木材	約460	製紙原料、ボード原料、家畜敷料等への利用 約60%

木質バイオマスの種類及び利用形態と設備規模の関係を Fig.1-3 に示す。電力・熱の利用方法としては、自家消費が主流である。木質バイオマスには大きく分けて間伐材、工場端材、建設廃材の3つがあり、利用量としては間伐材は少なく、工場端材、建設廃材の順に処理規模が大きくなっている。

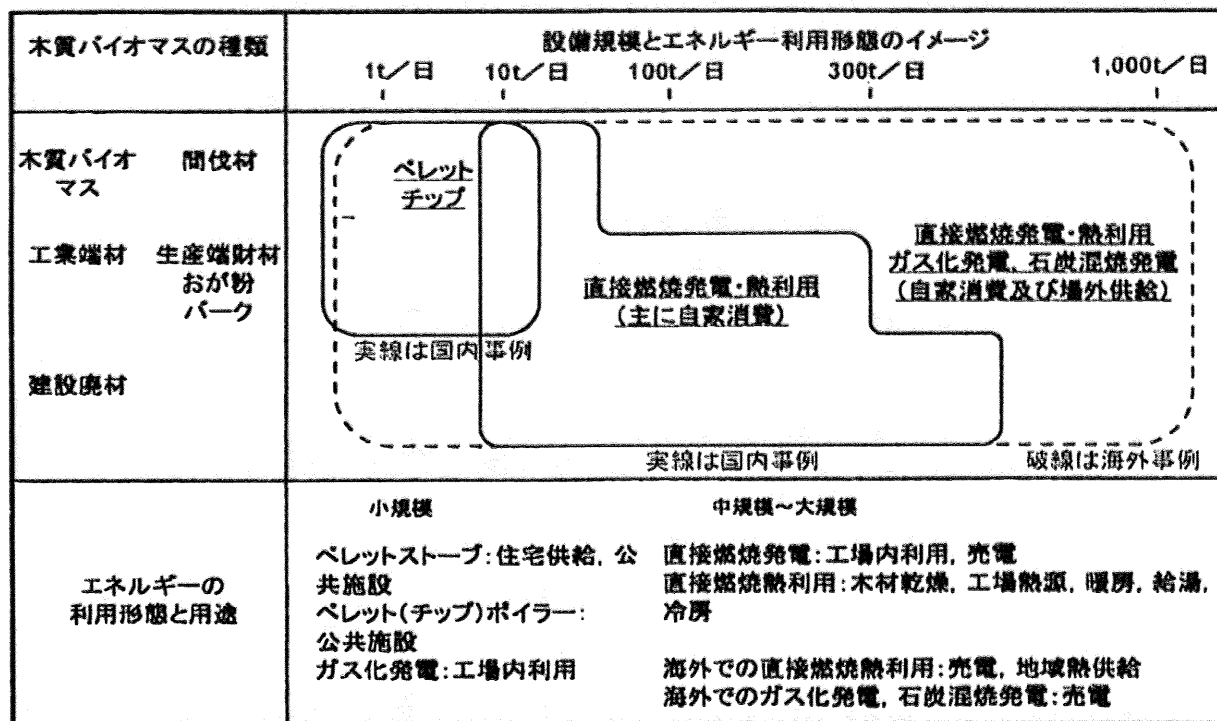


Fig.1-3 木質バイオマス利用事例の設備規模と利用形態 ④

エネルギーへの変換に関して、従来より直接燃焼を中心として相当量が利用されてきたが、今後はエネルギー変換効率の高い革新的な変換技術の開発、特に、資源は豊富に存在するが利用が進んでいない間伐材等の利用を念頭においた技術開発、経済性及び利便性の向上が重要であると考えられている。

1-4.木材保存剤⁸⁾

木材は一般的に、燃焼、腐朽、害虫、老化などの劣化を受けることが知られている。木材保存剤はこれら木質材料を劣化から守り、耐用年数を延長するために用いる薬剤を指し、主に腐朽、害虫などの生物劣化を防止するために用いる薬剤を意味し、市場に出回っている木材製品のほぼ全てがなんらかの木材保存剤によって処理されている。木材保存剤は、その劣化原因によって、さらに、生物劣化の原因となる生物の種類によって、木材防腐剤、木材防かび剤、木材防虫剤、木材防蟻剤、木材防火剤などに分類されている。中でも、過去において木材防腐剤の使用量が多いことから、以下、特に木材防腐剤について述べる。

1-4-1.木材防腐剤

木材防腐剤の目的は、木材腐朽菌に対する殺滅、増殖防止である。よって、単一細胞である腐朽菌の細胞を殺滅するか、または細胞に異変を起こして活動を止められれば目的は達成されたことになる。木材防腐剤の性能を明確にする試みは各国において数多く実施されてきた。日本では、この目的のために(社)日本木材防腐協会が日本木材保存協会規定を制定し、試験方法及び性能基準を定めている。

木材防腐剤を、その適用面から分けると、表面処理用木材防腐剤、接着剤混入用木材防腐剤、加圧処理用木材防腐剤に分けられる。

1-4-1a.表面処理用木材防腐剤

塗布、吹き付け及び短時間の浸漬による薬剤処理では、薬剤は木材表面から2～3mm程度しか浸透しないことからこれらの処理を表面処理といい、この処理に用いる薬剤を表面処理用木材防腐剤と称する。木材への浸透性の良さから油溶性薬剤が表面処理薬剤として多用されていたが、現在は乳化剤も使用されている。

1-4-1b.接着剤混入用木材防腐剤

接着剤混入用木材防腐剤は、防腐合板の製造時に糊液に配合する薬剤を言う。油性や油溶性の有機防腐剤が乳化製剤として使用されている。

1-4-1c.加圧処理用木材防腐剤⁸⁻¹²⁾

加圧処理用木材防腐剤は、溶解性と製剤形態により、油性、水溶性、油溶性、および乳化性に類別される。加圧処理用木材防腐剤の種類をTable1-4-1に示す。

Table1-4-1 加圧処理用木材防腐剤の類別⁸⁾

製剤形態	木材防腐剤
油性（油状）	クレオソート油
水溶性	クロム・銅・ヒ素化合物系 CCA アルキルアンモニウム化合物系 AAC 銅・アルキルアンモニウム化合物系 ACQ 銅・ほう素・アゾール化合物系 CUBAZ 銅・アゾール化合物系 CUAZ ほう素・アルキルアンモニウム化合物系 BAAC
油溶性	脂肪酸金属塩系 ナフテン酸銅 NCU、ナフテン酸亜鉛 NZN
乳化性	脂肪酸金属塩系 ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、パーサチック酸亜鉛 VZN アゾール化合物系 AZP

Table1-4-1 に示す薬剤は一般的に加圧処理によって注入される薬剤であり、その薬剤の詳細が JIS により規定され、処理木材の吸収量の適合基準も各規格(JIS,JAS,AQ(優良木質建材等認証))に記載されている。加圧処理用木材防腐剤は、防腐効力のみならず防蟻効力をも要求されるため、防腐成分と防虫成分を配合したものもある。日本における加圧処理材の生産割合は、土台 50%、枕木 14%、電柱 1%以下、その他 25%となっている。

油性木材防腐剤とは、クレオソート油のように有効成分自体が油状化合物、またはその混合物であって原体が油状を呈するものを指す。クレオソート油は石炭の乾留によって得られるコールタールを蒸留して得られる油であり、フェノール、クレゾール、ナフタレンなど 200 以上の化合物を含む。古くからその防腐・防虫効力は、多数の化合物の総合効果として認められている。この薬剤の長所は木材への浸透性が高く、耐候性に優れている点であり、短所は悪臭や汚れがあり、塗装性・接着性が低下する点が挙げられる。

水溶性木材防腐剤は、原体、界面活性剤、増量剤、安定剤などで構成される粉末又は粒状の固体制剤であり、水で希釈溶解し、水溶液として使用される薬剤である。クロム・銅・ヒ素化合物系(CCA)は、クロム、銅、ヒ素の無機化合物を水に溶解し、注入処理後、木材と反応し水に不溶な化合物を生じる定着型の水溶性木材防腐剤であり、世界で最も多量に用いられてきた。処理木材の概観は緑色を呈する。かつて CCA は加圧処理用木材防腐剤の主力であったが、その毒性、排出基準の強化などにより、現在日本ではほとんど使用されていない。1-5 節にて、CCA 保存剤及び CCA 処理木材について詳細に述べる。アルキルアンモニウム化合物系(AAC)は、水に可溶な第四級アルキルアンモニウム化合物であるジデシルジメチルアンモニウムクロライド(DDAC)を水に溶解した防腐剤であり、ほう素・アルキルアンモニウム化合物系(BAAC)は、DDAC とほう素化合物を配合した薬剤である。DDAC は、ヤシ油を原料とする界面活性剤で、強い殺菌力を持ち、水やアルコールに溶け易く、扱い易いという特徴を持つ。AAC はほとんど無色の薬剤で、保存処理した木材の概観は無処理材とほとんど変わらず新規薬剤として需要は年々増加している。遊具、ログハウス等に用いる加圧処理用水溶性防腐剤として、DDAC を主体とした薬剤が用いられて

いる。銅・アルキルアンモニウム化合物系(ACQ)は、銅化合物と水に可溶な第四級アルキルアンモニウム化合物であるベンザルコニウムクロライド(BKC)を配合し、水に可溶化した薬剤である。銅・ほう素・アゾール化合物系(CUBAZ)は銅化合物、ほう素化合物及びトリアゾール系防腐剤テブコナゾールを、銅・アゾール化合物系(CUAZ)は、銅化合物とトリアゾール系防腐剤シプロコナゾールを配合・可溶化した木材防腐剤である。

油溶性木材防腐剤は、水に不溶である油性及び油溶性薬剤を灯油などの石油系溶剤に溶解した薬剤を指す。木材への浸透性が良いとされるものの、その溶剤の安全性や、注入工場や作業液が消防法の規制を受けること、処理直後の木材が災害を促進する可能性があることから、現在はほとんど用いられていない。ナフテン酸銅(NCU)、ナフテン酸亜鉛(NZN)などの脂肪酸金属塩が溶媒回収型の加圧処理に用いられている。

乳化性木材防腐剤は、水に不溶である油性及び油溶性薬剤を有機溶媒などに溶解し、界面活性剤(乳化剤)を添加し、水に乳化させるように製剤した薬剤である。ナフテン酸銅およびナフテン酸亜鉛を主体とする微粒子乳化製剤が使用されている。

加圧式防腐処理材の使用例を Table1-4-2 に、日本における加圧処理木材の生産量の推移を Fig.1-4-1 に示す。

Table1-4-2 加圧式防腐処理材の使用例 ¹⁾

区 分		例	区 分	例
建築用	屋内用	土台、大引、根太、床板、胴縁、間柱、壁下地板、筋かい、合板、たる木、屋根下地板（合板）、浴室軸組および床組材、地下室用材等	土木用	まくら木、防雪柵、電柱、基礎杭、杭木、道路用防音壁、踏切板、橋梁、港湾用材、防風壁等
			公園用	支柱、フラワーポット、柵欄、遊具、木レンガ、ベンチ、パーゴラ等
	屋外用	外構部材、ログハウス、バルコニー、テラス、物干台、門扉、ログキャビン、東屋、ぬれ縁、デッキ材等	園芸用	ビニルハウス、花壇枠、案内板、造園用材等
			農業用	牧柵、家畜舎等
			その他	梱包用材、コンテナ用材、造船用材、集成材、冷却塔用材、甲板等

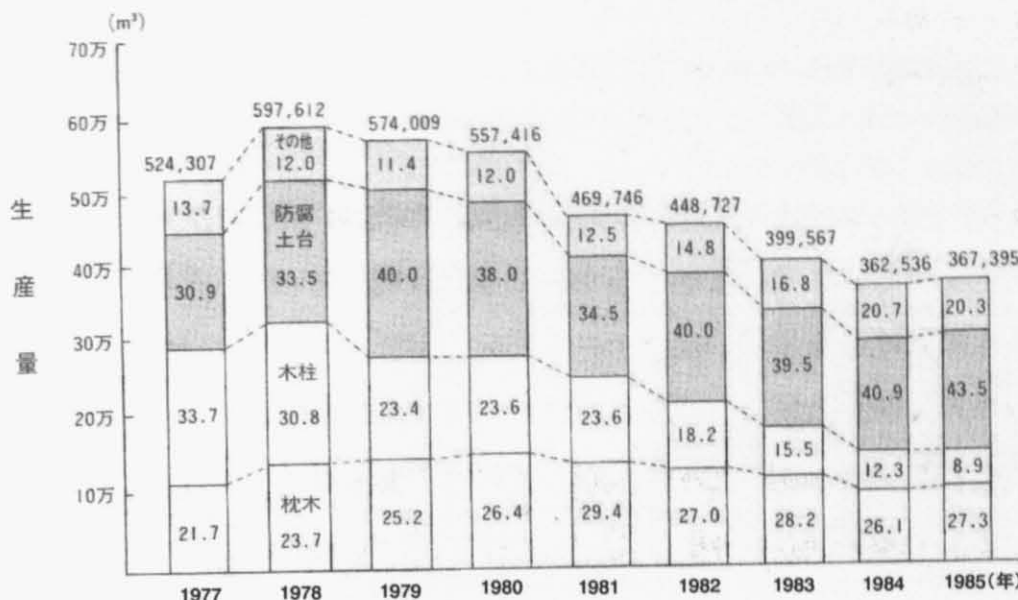


Fig.1-4-1 加圧処理木材の生産量の推移 11)

1-4-2.木材保存処理技術 8)

木材の保存処理においては、薬剤を木材中の深部まで均一に浸透させることが望ましい。木材は中空で繊維状細胞の集積体であることから液体浸透性は容易であると考えられるが、孤立した空隙系をもつ樹種が多く、注入は必ずしも容易ではないとされている。木材の保存処理法には、塗布・吹付け、浸せき、拡散、温冷浴、減圧、加圧・減圧、接着剤混入など様々な方法がある。中でも、加圧式処理による方法が世界的に最も多く採用されており、薬液の浸透効果に優れている。

1-4-2a.加圧式処理法 8,10)

木材内の圧力と周囲の薬液の圧力との間に高い圧力を作り出し、薬液を圧入する処理法の総称である。基本的には、木材を密閉耐圧容器(注薬缶)中に入れ、加圧や減圧の操作を行って薬液を注入する方法であり、JIS 規格では加圧式処理法と命名されているが、単に加圧操作だけではないところから、一般的には加・減圧処理法や加圧処理法とも呼ばれている。

JIS 規格に示された最も基本的な加圧式処理法に、ベセル法がある。注薬缶内部の木材に対して、前排気ー加圧ー後排気の工程を経て木材の細胞空隙に薬液を充填させる手法である。前排気によって木材中の空気を排除して薬液の浸潤を高め、加圧下で薬液を浸透させ、後排気により木材表層部の過剰な薬液を排出させ、回収する。最大の注入量を得たいとき、または難注入材に対して用いられる手法である。木材への CCA 薬剤による処理には、加圧式処理法が主流であった。これは、耐久性の弱いベイツガなどの輸入木材が多用されるようになり、より効果的な処理法が望まれるようになったことに起因している。

1-4-2b. インサイジング⁸⁾

刃物などで木材の側面に多数の傷をつけて、人為的に新たな細かい繊維切断面をつくることによって、表面から均一な深さの薬液処理層を形成する技術を指し、難注入材への薬液の吸収量や浸潤度を向上させる有効な手段として知られている。刃物を用いる刺傷の他、最近は炭酸ガスレーザーやウォータージェットを利用した手法も研究されている。一般的なインサイジング実用機の刃物は、刃長さ 10mm、幅 10～15mm、厚さ 2～4mm が標準である。通常、土台用加圧式防腐処理木材には 3500～4800 刃数/m² の加工が行われる。

1-5.CCA 処理木材

CCA 処理木材は、水溶性木材防腐剤である CCA 木材保存剤による注入処理が施された木材である。一般的に CCA 保存剤は耐久性の低い木材の性能向上のために用いられ、木材へのインサイジングによる前処理後、加圧処理による薬剤の注入を経て生産されてきた。CCA 処理木材は、その有害性、使用経緯など他の保存処理木材と比較して特異な点が多いことから、CCA 木材保存剤と共に以下に詳細に記す。

1-5-1.CCA 木材保存剤¹³⁻¹⁵⁾

CCA 保存剤の歴史的経緯として、1931 年にインドの林業試験場の S.Kamesan とドイツの R.Falck が開発した Falkamesan と呼ばれる五酸化二ヒ素とクロム塩との混合薬剤に、硫酸銅を添加すると、クロムによりヒ素と銅が木材中に不溶性化合物を形成することを 1933 年に S.Kamesan が見出し、特許を取得したことに始まる。一方、スウェーデンのポリデン鉱山会社は、廃棄される鉱滓中のヒ素化合物を木材保存剤に利用する研究を 1932 年に開始し、ヒ酸、ヒ酸塩、硫酸亜鉛、重クロム酸塩をもとにして Boliden Bis なる名称の木材保存剤を製造した。その後改良が加えられ、Boliden S, Boliden S25 を経て 1955 年に Boliden K33 が開発されるに至る。ヒ素化合物を利用した木材防腐剤は農薬と共に古くから用いられてきたが、従来のヒ素系木材防腐剤と異なる点は、そのものが木材中に注入された場合に不溶性のヒ酸塩に変わることであり、そのため水溶性防腐剤であり、極めて安定性が高いという特性を持っている。Boliden Bis、Boliden S25 について以下に簡単に記す。

<Boliden Bis>

ヒ酸 H_3AsO_4 、ヒ酸ナトリウム Na_2HAsO_4 、重クロム酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の混合物で橙黄色粉末であり、潮解性がある。水に易溶であり、その溶液は弱酸性を示し pH は 2.8~3.0 である。木材への注入の際には、この塩に対し硫酸亜鉛を加えることにより木材中にヒ酸クロム及びヒ酸亜鉛の沈殿を生じさせる。

実験室的製造法としては、粗砒(亜ヒ酸 90%含有)を主原料とし、曹達にて一部を中和して、亜ヒ酸と亜ヒ酸ナトリウムの混合物とし、これを HNO_3 、 Cl_2 、 O_3 及び電気酸化等により酸化してヒ酸及びヒ酸ナトリウムとし、これに重クロム酸ナトリウムを加えて作成される。現在工業的ヒ酸製造に最も多く用いられているものは硝酸である。

<Boliden S25>

ヒ酸 H_3AsO_4 、重クロム酸亜鉛 ZnCr_2O_7 の混合物で暗黄橙色粉末であり潮解性を有する。水に易溶で、その水溶液は暗黄褐色で弱酸性を示し、pH は 2.0~2.2 で水溶液は加熱しても安定である。

実験室的製造法として、粗砒(亜ヒ酸 90%含有)を原料として硝酸による酸化からヒ酸を得る。このヒ酸に重クロム酸亜鉛を混合すれば作成可能である。

日本の CCA 保存剤の導入期である 1951～1961 年は高度経済成長期の胎動期であり、木材需要の増大および木材価格の異常な高騰を生み出した。1952 年にスウェーデンから Boliden S が持ち込まれ、薬剤組成の分析に始まり、定着機構の解明、浸透性、防腐効力試験等が 1957 年までに実施された。研究の目的として、当時日本の主たる木材保存剤であったクレオソート油の品不足、増産体制にあった炭坑の坑木の保存処理、およびポリデン鉱山と同様な状態にあった北海道の日鉄喜茂別鉱山から廃棄される年間 2,000 トンの鉱滓の資源的有效利用とその実現化にあった。研究の結果、鉱滓の亜ヒ酸スラグから電解酸化等を経て安価なヒ酸が製造され、比較的容易に Boliden K33 を製剤化できることが確認されたが、ポリデン社の特許に触れることから生産計画は中断されるに至った。1962 年、越井電柱木材(株)の社長である越井健がポリデン鉱山会社と折衝し、Boliden K33 の日本における販売権を獲得し、製品の輸入を開始した。Boliden K33 が JIS 規格に申請されたことから、Table1-5-1 に示す塩類型を 1 号、酸化物型を 2 号とした日本で最初の CCA 保存剤についての JIS 規格「クロム・銅・ヒ素化合物系木材防腐剤」(K 1554-1963)が 1963 年 5 月に制定された。

Table1-5-1 最初に規定された JIS 規格「クロム・銅・ヒ素化合物系木材防腐剤」(K1554-1963)¹³⁾

種 類	1 号	2 号
成 分		
クロム化合物 ($K_2Cr_2O_7$ として) %	50以上	30以上
銅化合物 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ として) %	30以上	35以上
ひ素化合物 ($As_2O_5 \cdot 2H_2O$ として) %	10以上	25以上
水不溶解分 %	1 以下	1 以下

この規格において CCA2 号成分は、1 号と同様に塩類換算で表示したが、Table1-5-2 に示す 1967 年の改正で Boliden K33 の組成である酸化物として 2 号の表示が変更された。

Table1-5-2 1967 年改正の JIS 規格「クロム・銅・ヒ素化合物系木材防腐剤」(K 1554-1967)¹³⁾

種類	1 号	2 号
成分		
クロム化合物	($K_2Cr_2O_7$ として%) 50～60	(CrO_3 として%) 25～29
銅化合物	($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ として%) 30～37	(CuO として%) 14～17
ひ素化合物	($As_2O_5 \cdot 2H_2O$ として%) 10～13	(H_3AsO_4 として%) 40～45
水不溶解分	1 % 以下	1 % 以下
有効成分の合計	—	82.3% 以上
pH	—	1.6～2.2
製品の状態	液状	ペースト状

1970 年代初めには木材市場に占める輸入木材の割合が国産材を上回るようになり、ベイマツ、北洋カラマツなどが木柱用樹種として採用され始めた。これらの樹種は CCA 作業液との接触によって夏季に作業槽に沈殿物を堆積し、処理作業を阻害することから、酸化物原料の使用による処理作業性の向上を目的に CCA1 号の化合物の塩類組成を酸化物組成に変更した組成を JIS 規格に追加し、従来の 1 号を A として新たに 1 号に B が追加された。1975 年に改正された JIS 規格を Table1-5-3 に示す。1 号 A および B は、有効成分の配合比が同一であり、原料が塩類であるか酸化物であるかの分類があるのみである。1 号 B 型が採用されたことにより、処理作業性の改善と共にポリデン鉱山会社が 1955 年に Boliden S25 を K33 に改良し、塩類の欠点であった吸湿性、金属腐食性、電気抵抗性の品質向上や硫酸ナトリウムの材面への析出防止などの改善が図られた。

Table1-5-3 1975 年改正の JIS 規格「クロム・銅・ヒ素化合物系木材防腐剤」(K 1554-1975)¹³⁾

項 目	種 類	1 号		2 号
		A	B	
クロム化合物 (%)		($K_2Cr_2O_7$ として) 50~60	(CrO_3 として) 59~67	(CrO_3 として) 25~29
銅化合物 (%)		($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ として) 30~37	(CuO として) 16~20	(CuO として) 14~17
ひ素化合物 (%)		($As_2O_3 \cdot 2H_2O$ として) 10~13	(H_3AsO_4 として) 17~21	(H_3AsO_4 として) 40~45
水不溶解分 (%)		1 以下	1 以下	1 以下
有効成分の合計 (%)		—	—	82.3 以上
pH		—	1.6~2.2	1.6~2.2
製 品 の 状 態		液状	液状	ペースト状

1970 年代半ばから、アメリカでは CCA 保存剤の開発初期に使用された AWWA(American Wood Preservers Association)規格の塩類型の TypeA を TypeC に転換し、TypeC が CCA 保存剤シェアの 80% 以上を占めるようになった。イギリスにおいても TypeC と類似配合の CCA 保存剤 Tanalith C が作業液の安定性と定着性から多用されていた。このような背景のもと、日本においても TypeC の配合の CCA 保存剤を JIS 規格に 3 号として追加されることとなった。1985 年改正の JIS 規格を Table1-5-4 に示す。この 3 号の JIS 規格への追加を機会に化合物を酸化物に統一して表示し、AWPA 規格との整合性が整えられた。

Table1-5-4 1985 年改正の JIS 規格「クロム・銅・ヒ素化合物系木材防腐剤」(K1554-1985)¹³⁾

項 目		種 類		
		1 号	2 号	3 号
		CCA-1	CCA-2	CCA-3
有効成分 の配合比	クロム化合物 (CrO_3 として) wt%	59~69	33~38	45~51
	銅化合物 (CuO として) wt%	16~21	18~22	17~21
	ヒ素化合物 (As_2O_5 として) wt%	15~20	42~48	30~38
有効成分 ⁽¹⁾ の含有量 wt%		20以上で、かつ 表示含有量以上	65以上で、かつ 表示含有量以上	50以上で、かつ 表示含有量以上
製品の状態		液状	ペースト状	液状又はペースト状
水不溶解分 wt%		1 以下		
pH 値		1.6~2.8		

成分表示は全て酸化物で表されているが、使用出来る化合物は酸化物に限定されるものではなく、クロム化合物としては三酸化クロムの他、ニクロム酸カリウム、ニクロム酸ナトリウムなどが、銅酸化物としては、酸化第二銅のほか硫酸銅、水酸化銅、炭酸銅、ヒ酸銅などが、ヒ素化合物としては五酸化二ヒ素(無水ヒ酸)の他、オルトヒ酸、ピロヒ酸、ヒ酸銅などが使用出来る。しかし、化合物の組み合わせによっては溶解しなかったり、溶解度が小さく規定濃度のものを製造することが出来なかったり、規定の pH の範囲内に入らなかったりすることがある。最も通常に使用される組み合わせは、三酸化クロム CrO_3 、酸化第二銅 CuO 、およびオルトヒ酸 H_3AsO_4 の組み合わせである。

CCA 木材保存剤は世界各国で非常に多くの種類のものが使用されてきた。その中でも代表的なものを Table1-5-5 に示す。Table1-5-5 から分かるように、CCA1 号、2 号、3 号はそれぞれ AWPA 規格の TypeA、TypeB、TypeC と同一組成であり、CCA3 号及び TypeC は表中の BS(英国規格: British Standard)Type1、Type2 と類似の組成となっている。アメリカでは、3 種類のタイプの CCA 保存剤のうち 80%以上が TypeC で占められており、また、イギリスにおいても TypeC と類似の組成が使われてきた。以上より、TypeC(3 号)の CCA 保存剤および類似の組成の製品が世界各国で広く使用されてきた経緯がある。

Table1-5-5 主要各国で使用されてきた CCA 木材保存剤¹⁵⁾

名称	組成 (標準値)		酸化物比		備考
	化合物	含有量 [%]	化合物	比率	
JIS K 1554 1号	CrO ₃	65.5	CrO ₃	65.5	日本
	CuO	18.1	CuO	18.1	
	As ₂ O ₅	16.4	As ₂ O ₅	16.4	
JIS K 1554 2号	CrO ₃	35.3	CrO ₃	35.3	日本
	CuO	19.6	CuO	19.6	
	As ₂ O ₅	45.1	As ₂ O ₅	45.1	
JIS K 1554 3号	CrO ₃	47.5	CrO ₃	47.5	日本
	CuO	18.5	CuO	18.5	
	As ₂ O ₅	34	As ₂ O ₅	34	
AWPA TypeA	CrO ₃	65.5	CrO ₃	65.5	アメリカ
	CuO	18.1	CuO	18.1	
	As ₂ O ₅	16.4	As ₂ O ₅	16.4	
AWPA TypeB	CrO ₃	35.3	CrO ₃	35.3	アメリカ
	CuO	19.6	CuO	19.6	
	As ₂ O ₅	45.1	As ₂ O ₅	45.1	
AWPA TypeC	CrO ₃	47.5	CrO ₃	47.5	アメリカ
	CuO	18.5	CuO	18.5	
	As ₂ O ₅	34	As ₂ O ₅	34	
BS Type 1	K ₂ Cr ₂ O ₇	41	CrO ₃	45.6	イギリス
	CuSO ₄ ・5H ₂ O	32.6	CuO	17	
	As ₂ O ₅ ・2H ₂ O	26.4	As ₂ O ₅	37.4	
BS Type 2	K ₂ Cr ₂ O ₇	45	CrO ₃	51.8	イギリス
	CuSO ₄ ・5H ₂ O	35	CuO	18.9	
	As ₂ O ₅ ・2H ₂ O	20	As ₂ O ₅	29.3	
IS 401	K ₂ Cr ₂ O ₇	50	CrO ₃	59.9	インド
	CuSO ₄ ・5H ₂ O	37.5	CuO	21.1	
	As ₂ O ₅ ・2H ₂ O	12.5	As ₂ O ₅	19	
ポリデン K-33	CrO ₃	26.6	CrO ₃	35.3	JIS 2号 AWPA Type B に相当
	CuO	14.8	CuO	19.6	
	As ₂ O ₅	34	As ₂ O ₅	45.1	
セルキュア A コパス LC	K ₂ Cr ₂ O ₇	40	CrO ₃	45.2	BS Type 1 に相当
	CuSO ₄ ・5H ₂ O	32	CuO	17	
	As ₂ O ₅ ・2H ₂ O	21	As ₂ O ₅	37.8	
	Na ₄ As ₂ O ₇	7			
セルキュアA(P)	Na ₂ Cr ₂ O ₇ ・2H ₂ O	40	CrO ₃	45.2	BS Type 1 に相当
	CuSO ₄ ・5H ₂ O	23.2	CuO	17	
	CuO	2.8			
	As ₂ O ₅ ・2H ₂ O	26.5	As ₂ O ₅	38.2	
セルキュアAN	Na ₂ Cr ₂ O ₇	32	CrO ₃	34.8	JIS 2号 AWPA Type B に相当
	CuSO ₄	30	CuO	21.3	
	As ₂ O ₅ ・2H ₂ O	28.5	As ₂ O ₅	43.9	
	Na ₄ As ₂ O ₇	9.5			
タナリス C	K ₂ Cr ₂ O ₇	45	CrO ₃	51.8	BS Type2 に相当
	CuSO ₄ ・5H ₂ O	35	CuO	18.9	
	As ₂ O ₅ ・2H ₂ O	20	As ₂ O ₅	29.3	
タナリス CA	Na ₂ Cr ₂ O ₇	39	CrO ₃	40.7	
	CuSO ₄	22.4	CuO	15.2	
	As ₂ O ₅ ・2H ₂ O	33.4	As ₂ O ₅	44.1	
	Na ₄ As ₂ O ₇	5.2			
タナリス NCA	Na ₂ Cr ₂ O ₇	31.7	CrO ₃	34.7	JIS 2号 AWPA Type B に相当
	CuSO ₄	29.7	CuO	21.2	
	As ₂ O ₅ ・2H ₂ O	26.3	As ₂ O ₅	44.1	
	Na ₄ As ₂ O ₇	12.3			

1-5-2.CCA 処理木材中に存在する銅、クロム及びヒ素の化学種

水溶性木材保存剤である CCA 木材保存剤は、銅、クロム、ヒ素それぞれの塩あるいは酸化物から構成されている。水に溶解し、木材中に注入した際に不溶性化合物を形成することにより木材中に定着・安定化する。木材中に存在する銅、クロム、ヒ素の化学種に関する研究がなされており、それらについて以下に記す。

1-5-2a.木材構成成分⁸⁾

木材は主として、炭素、水素および酸素から構成されており、平均するとモル比でおよそ炭素 50%、水素 6%、酸素 43%、その他が 1%となっている。木材を構成する化学物質は細胞壁成分と抽出成分に分けられ、セルロース、ヘミセルロース、リグニンを主成分とする細胞壁部分が量的に大部分を占めている。20~30%あるいはそれ以上も含む特異的な場合もあるが、一般的に抽出成分が占める割合は木材重量全体の数%程度と低い。このようなことから、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの 3 つの成分は木材の主要成分と呼ばれている。

セルロースはグルコースが β -1,4-グルコシド結合で直線上に数千~1 万個以上つながった高分子多糖であり、木材中に 45~60%の割合で存在している。グルコース鎖は同一方向に並んで束をなし、結晶性の繊維構造を形成している。Fig.1-5-1 に、セルロースの結合様式を示す。

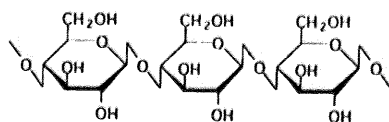


Fig.1-5-1 セルロースの結合様式⁸⁾

リグニンはフェニルプロパン(C_6-C_3)体がラジカル的に脱水素重合した高分子化合物であり、木材中に 20~35%の割合で存在している。他の天然高分子が規則的な結合様式で重合しているのとは異なり、リグニンは多様なエーテル結合や炭素-炭素結合で複雑に重合した構造を持っており、硬くて曲げに強い性質がある。リグニンは疎水性の化合物であり、セルロースやヘミセルロースが親水性であるのとは対照的である。リグニンの例として、針葉樹リグニンのモデル構造を Fig.1-5-2 に示す。

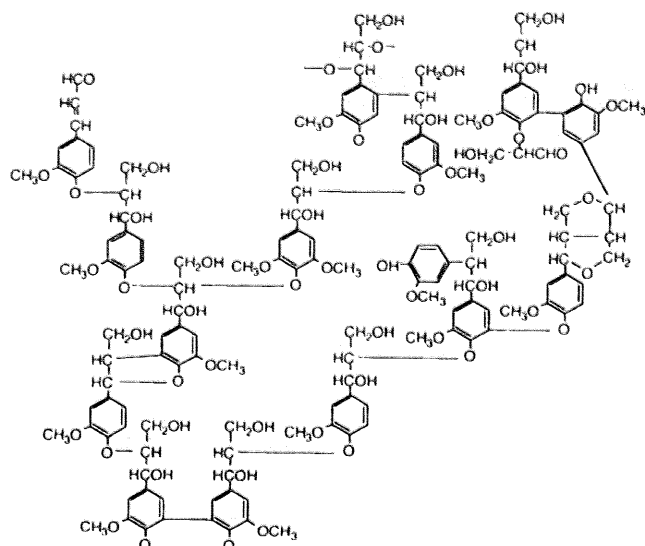


Fig.1-5-2 針葉樹リグニンのモデル構造⁸⁾

木材リグニン中フェニルプロパン単位の基本構造であるグアヤシル構造、及びシリンギル構造を Fig.1-5-3 に示す。針葉樹リグニンではグアヤシル構造をとっているのに対して、広葉樹ではグアヤシル構造とシリンギル構造の混合体となっている。これらの割合の相違によるリグニン骨格の多様性が細胞の性質にも大きな影響を与えていると考えられるが、詳細については不明である。

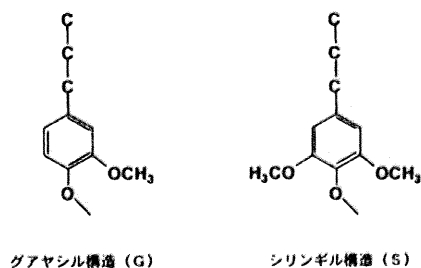
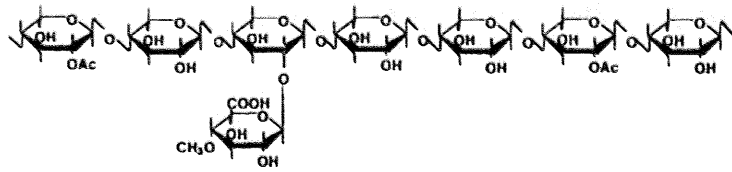


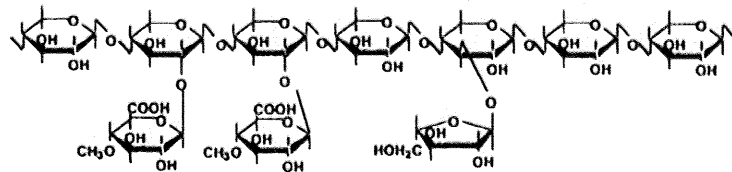
Fig.1-5-3 木材リグニン中フェニルプロパン単位の基本構造⁸⁾

ヘミセルロースはセルロース以外の木材細胞壁を構成する高分子多糖の総称であり、木材中に 15～30% の割合で存在している。ヘミセルロースは親水性の非結晶多糖であり、また加水分解性のグリコシド結合によって重合しているため、セルロースやリグニンに比べると易分解性である。ヘミセルロースは細胞壁中ではセルロースとリグニンの間に存在し、両者を結びつける役割を担っている。代表的なヘミセルロースの構造を Fig.1-5-4 に示す。

広葉樹キシラン



針葉樹キシラン



針葉樹グルコマンナン

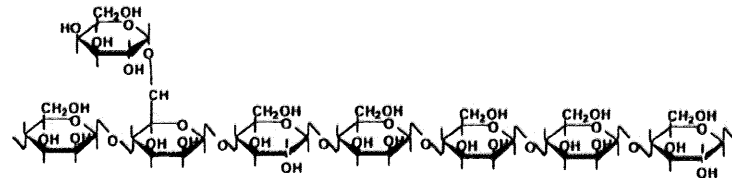


Fig.1-5-4 代表的なヘミセルロースの構造 8)

以上の木材細胞壁成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンが CCA 木材保存剤と複雑に反応し、不溶性化合物を形成しているとされている。

1-5-2b.CCA 木材保存剤と木材の反応生成物の研究 16-19)

木材に CCA 保存剤が定着する際に形成される、銅、クロム及びヒ素の化学種についての詳細な研究が、Pizzi によって行われている 16-19)。一連の研究の中で、 CrO_3 と木材の反応の研究 16) に始まり、 CrO_3 及び $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と木材の反応 17)、 CrO_3 及び $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と木材の反応 18)、3 号タイプの CCA 保存剤($\text{CrO}_3/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)と木材の反応に関する研究 19)が行われている。この一連の研究の最後に 3 号タイプの CCA 保存剤と木材の反応の研究が行われ、その結果は以前の研究結果 16-18)と同様の傾向に従うことが示されている。

3 号タイプの CCA 保存剤と D(+)-グルコース及びグアヤコールの反応によって形成される化学種の性質を明らかにするため、反応によって得られた沈殿物の原子吸光法による分析が行われた。ここで、D(+)-グルコース及びグアヤコールは、木材中の細胞壁成分であるセルロース、リグニンの基本構造であり、両者の混合物は木材を模したモデル化合物を表している。吸光光度法によってクロムの 3 価および 6 価の割合が算出されている。CCA 保存剤の木材への定着及び不溶性化合物の形成には、6 価クロムの 3 価への還元が大きく関わっている。分析結果から、沈殿物の大半がヒ酸クロム CrAsO_4 からなっており、CCA の系の約 95% が CrAsO_4 と CuCrO_4 から成っていることが確認された。ヒ素の全量が CrAsO_4 として存在し、 CrAsO_4 と CuCrO_4 のモル比は約 8 : 1 であった。 CuCrO_4 はリグニンと重合錯体を形成し、 CrAsO_4 はリグニンとの錯体の形成あるいは

はセルロース上への沈殿が示されている。系中のヒ素の濃度が高い場合には、6 価クロムの還元および CrAsO_4 の形成速度が増加し、 CrAsO_4 の量が増加する。逆の場合には CuCrO_4 の量が増加する。ここで、系中の銅の約 10% のみがクロムと結びついて CuCrO_4 として存在し、残りの 90% の銅はセルロース及びリグニンと結合しているとされている。但し、3 号タイプの CCA 保存剤よりもヒ素の割合の高い CCA 保存剤を用いた場合には、 $\text{As}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ や $\text{As}_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ といったヒ酸銅の形成の可能性も示されており、木材の密度や細胞壁成分(セルロース、ヘミセルロース、リグニン)の割合、CCA 保存剤中の銅、クロム、ヒ素の割合によって生成物の化学種やその割合が変化すると考えられる。リグニンは CuCrO_4 の形成によるクロム錯体の結合に対する重要なサイトであり、リグニンの割合の多い軟木は硬木よりも CCA 保存剤による処理効果が高い。3 号タイプの組成の CCA 保存剤は、アメリカをはじめ多くの国で最も多く使用されてきた経緯があることから、世の中に存在する CCA 処理木材中の重金属元素の化学種の大半は CrAsO_4 および CuCrO_4 であると考えられている。

1-5-2c.CCA 処理木材中に存在する重金属元素化合物の X 線による構造解析

David C.Bull ら²⁰⁾によって、CCA 処理木材の X 線吸収端微細構造(XAFS:X-ray absorption fine structure)による分析が行われた。分析結果より、ヒ素は木材中で $\text{CrAsO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の形態で定着しており、銅は木材中のサイトと錯体を形成していることが示された。ヒ酸銅(II)は確認されなかった。

PETER S.NICO ら²¹⁾によって、CCA 処理木材の X 線吸収分光(XAS: X-ray Absorption Spectroscopy)による分析が行われた。CCA 木材試料として、未使用の CCA 木材、及び 5 年間デッキとして使用した CCA 木材が用いられた。分析結果から、全ての試料中において、ヒ素およびクロムの主な価数はそれぞれ、5 価および 3 価であることが示された。

Shirley J. Wasson ら²²⁾によって、CCA 処理木材の X 線吸収端微細構造(XAFS:X-ray absorption fine structure)による分析が行われた。その結果、CCA 処理木材サンプル中のクロムの 97% 以上が 3 価で、ヒ素の 90% 以上が 5 価の状態ではほとんどがヒ素酸化物(AsO_4^{3-})で存在していることが示された。また、銅は主に 2 価の状態で存在していた。

以上の CCA 処理木材中の銅、クロム、ヒ素の化学種に対する構造解析の結果から、CCA 保存剤中では 6 価であったクロムのほとんどが 3 価に還元されており、ヒ素及びクロムが主に CrAsO_4 で存在していることが示されている。

1-5-3.CCA 処理木材の防腐・防蟻効果

ヒ素化合物は昔から知られている代表的な毒物であり、農業に用いられてきた経緯もある。このヒ素の経口摂取による毒性をシロアリなどの害虫駆除に活用するための研究から、CCA 保存剤の誕生に至ったとされている²³⁾。このことから、ヒ素の毒物としての性質が CCA 処理木材の保存効果として最も大きいと言える。Pizzi の研究¹⁶⁻¹⁹⁾によると、CCA 保存剤中のクロムは CrAsO_4 の形成によってヒ素の木材への定着および不溶化に貢献している。また、 CuCrO_4 はリグニンとの重合錯体を形成することから、リグニンのネットワーク間の橋かけ構造が形成され、木材に撥水効果を与えられていると考えられている。銅に関しては、その抗菌効果が木材の保存効果に有効に働いていると考えられる。銅はイオン化することで高い抗菌効果を発揮することが知られており、これは銅イオンが生物の細胞中の SH 基と反応し、代謝を阻害することによる。大気中に含まれる水分子が材料表面に吸着して水膜を作り、この膜中で銅イオンが溶出することで細菌の増殖の阻害や殺菌効果が発揮されるものと考えられる。Pizzi の研究¹⁹⁾の中でも、銅はヒ素やクロムと不溶解性化合物を形成している割合が少ないことが示されており、ヒ素やクロムと異なり銅はイオンとして溶出し易く、その溶出量及び期間と保存効果の関係も議論されている。

1-5-4. CCA 処理木材の有害性

CCA 処理木材中にはヒ素、クロムおよび銅が含有されており、使用済みとなった CCA 処理木材が焼却処分あるいは埋め立て処分される際に環境汚染を引き起こすことが指摘されており、究極の産業廃棄物であると認識されている。現在、CCA 処理木材が廃木材のリサイクルを進める上で大きな障害となっている。

1-5-4a.CCA 処理木材の燃焼による環境への悪影響

CCA 処理木材の燃焼時におけるヒ素の揮発、残渣中への CCA 成分の残存が問題とされている。また、焼却後の残渣灰から、Table1-5-6 に示す基準値を大きく上回る濃度の 6 価クロム及びヒ素が溶出することが報告²⁴⁾されている。焼却灰中の 6 価クロムの環境負荷金額は大きく、年間の処理費用が約 1400 億円になると見込まれている。これに伴い、焼却残渣のセメント固化、薬剤処理、熔融処理等による無害化の研究も行われている。

N.W.Tame ら²⁵⁾によって、CCA 処理木材を野焼きした場合に残渣灰中に生成するダイオキシンについての研究が行われた。約 60g の CCA 木材試料の野焼きを模擬した、非制御下での燃焼実験が行われた。CCA 木材試料中の銅、クロム、ヒ素の平均濃度は、それぞれ約 0.23mass%、0.40mass%、0.30mass%であった。燃焼後の残渣灰の分析の結果、CCA 処理木材試料の燃焼後の残渣灰に含まれる PCDD/Fs による毒性は、通常の木材の燃焼後の毒性の約 700 倍であった。CCA 処理木材中の銅が PCDD/Fs の生成に関して触媒の作用を果たすという報告が幾つか存在している²⁶⁾。ダイオキシンの生成を抑制するには、その生成に必須な元素(炭素、酸素、水素、塩素)や生成に有効な温度帯(250~400℃)などの条件のどれかを取り除くことが必要であるとされてい

る。

1-5-4b.CCA 処理木材からの環境影響物質の溶出

CCA 処理木材を埋め立て処理した場合の環境中への重金属元素の溶出、特に溶出性が高く、毒性の強い 6 価クロムやヒ素の溶出が懸念されている。

阿賀ら²⁴⁾によって、CCA 処理木材試料の溶出試験が行われた。木材試料中の銅、クロム、ヒ素の平均濃度はそれぞれ約 0.072mass%、0.088mass%、0.104mass%であり、鋸くずを試料として用いた。試験方法は環境庁告示 13 号法に従っている。純水 200ml に対し鋸くず 10g と 2g の 2 通りでの振とう試験が行われ、振とう条件は、約 20℃、200 回/分、振とう幅 4～5cm、6 時間であった。結果、クロムは共に 0.1mg/L 以下であったが、ヒ素に関しては、10g および 2g の振とうにより 8.24mg/L、1.77mg/L と Table1-5-6 に示す基準値を超えた。

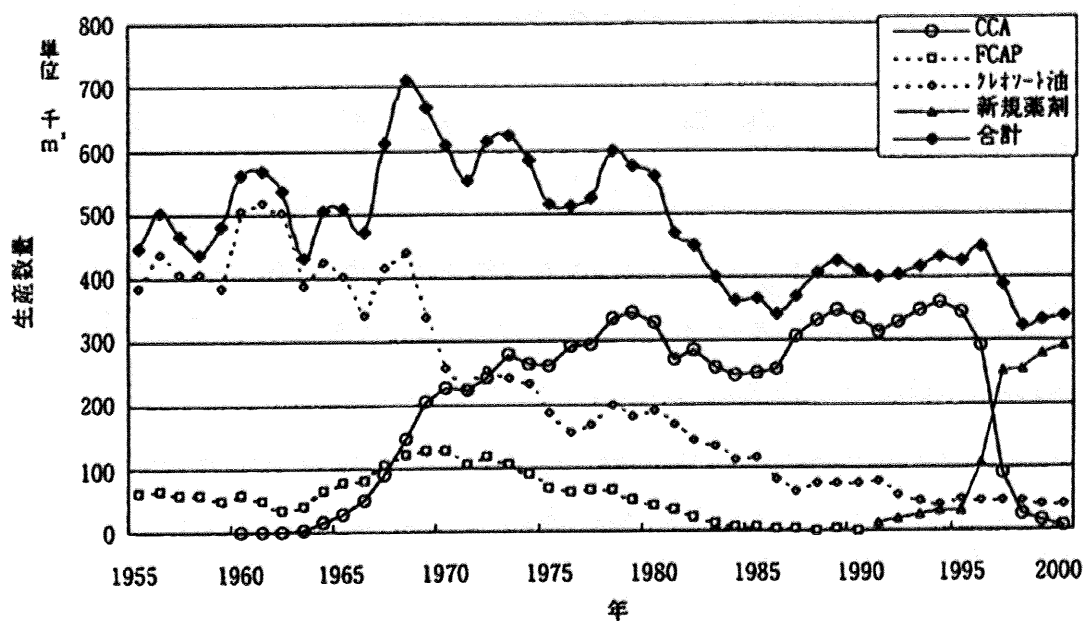
酒井ら²⁷⁾によって、CCA 処理木材試料の溶出試験が行われた。木材試料中の銅、クロム、ヒ素の平均濃度はそれぞれ約 0.043mass%、0.110mass%、0.046mass%であり、試料形状は粉体(粒径 0.1～1mm)および固体(約 10×10×50mm)であった。試験方法は環境庁告示 13 号法に従っている。結果、全ての試料でヒ素及びクロムの溶出が Table1-5-6 に示す基準値を超えており、粉体試料では約 7.7mg/L 及び 10.7mg/L、固体試料では約 1.2mg/L、6.4mg/L であった。

Table1-5-6. 環境庁告示 13 号法における判定基準参照値

金属	金属を含む煤塵、 汚泥に係る判定基準	水道水質基準 10倍値
ヒ素	0.3mg/L以下	0.1mg/L以下
6価クロム	1.5mg/L以下	0.5mg/L以下
銅	—	10mg/L以下

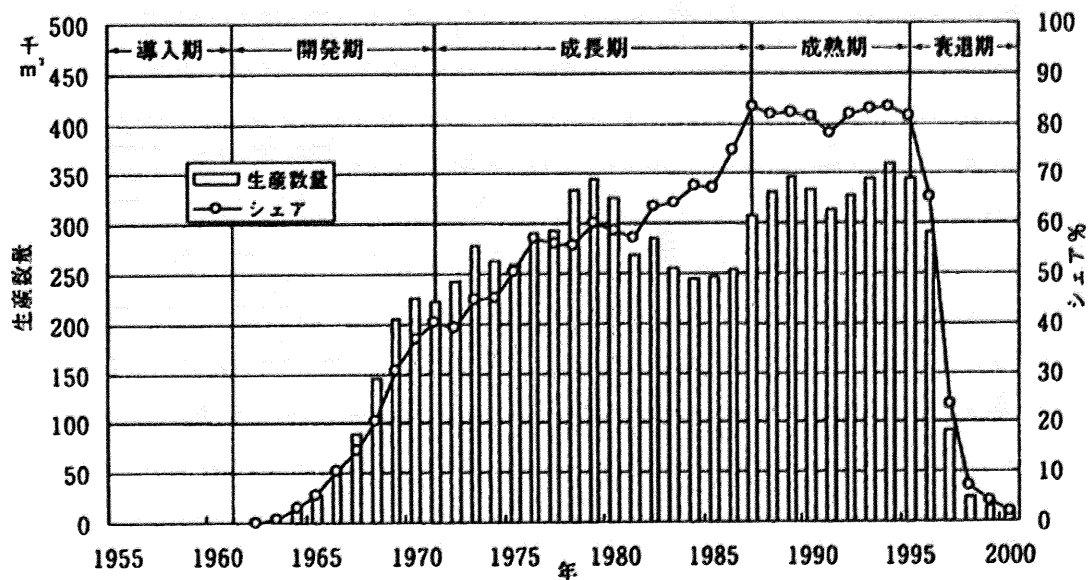
1-5-5.CCA 処理木材の使用経緯 5,13,28-33)

日本での過去数十年間にわたる木材保存剤で処理された保存処理木材の生産量の推移を Fig.1-5-5 に、CCA 木材保存剤で処理された木材の生産量数とシェアの推移を Fig.1-5-6 に示す。



(資料：日本木材防腐工業組合資料より作成)

Fig.1-5-5 日本における保存処理木材の生産量の推移¹³⁾



(資料：日本木材防腐工業組合資料より作成)

Fig.1-5-6 日本での CCA 処理木材の生産量とシェアの推移¹³⁾

Figure1-5-5 及び 1-5-6 より、日本において過去に大量の CCA 処理木材が使用されてきたことが分かる。Fig.1-5-6 より、CCA 処理木材は過去数十年にわたり保存処理木材の約 60%のシェアを占めてきた。1965 年頃からの新設住宅着工工数の急増により、住宅資材、外構用材、産業用材を中心として CCA 処理木材の生産数量が伸び始め、木材保存剤の中で大きなシェアを占めるに至った。CCA 木材保存剤が普及した理由は、それまで主力であったクレオソート油は色と臭いがきついのに対して、無色無臭で、極めて優れた防腐効果を持つことによる。

日本における CCA 処理木材生産量の推移を Table1-5-7 に示す。これは、Fig.1-5-6 に示す CCA 処理木材の生産量の内訳を示している。Table1-5-7 より、1960 年から 2002 年までに日本で生産された CCA 処理木材の総生産量は 8,618,466m³であり、この総生産量の 0.2%である 15,583m³が枕木に、18.6%である 1,602,582m³が電柱に、59.1%である 5,096,579m³が建築土台用に、22.1%である 1,903,722m³がその他建設用に用いられてきたと算出することが出来る。

Table1-5-7 日本での CCA 処理木材生産量推移 ³²⁾

CCA処理木材生産量推移修正値 (単位 m ³)				
年	枕木	電柱	建築土台用	その他建設用
1960	0	0	0	0
61	0	0	0	0
62	0	0	0	0
63	0	2,879	368	0
64	0	13,820	1,251	0
65	0	25,351	3,166	0
66	8	41,549	7,426	0
67	21	64,834	24,670	0
68	427	96,304	49,022	0
69	16	118,567	86,125	0
70	156	114,741	110,142	0
71	281	117,508	104,284	0
72	20	117,843	123,794	0
73	108	120,007	116,311	41,709
74	58	97,844	113,804	52,130
75	1,015	79,279	131,460	48,003
76	921	69,321	158,932	62,276
77	797	74,453	155,006	62,934
78	1,548	76,328	192,319	63,156
79	1,299	64,083	222,479	57,229
80	712	58,547	209,117	58,876
81	575	53,945	161,183	53,112
82	405	46,361	177,986	60,578
83	236	36,454	157,804	61,324
84	934	25,597	155,149	62,528
85	525	19,703	161,666	65,154
86	457	10,969	172,763	69,627
87	475	7,863	212,920	85,810
88	363	6,822	229,710	95,905
89	568	6,841	242,607	97,107
90	579	5,994	231,416	95,485
91	305	5,521	220,502	86,774
92	435	5,884	236,258	86,347
93	601	5,071	228,947	111,345
94	570	4,352	231,302	123,000
95	473	4,225	210,493	130,012
96	502	2,007	179,635	109,319
97	193	851	55,366	34,960
98	0	759	11,296	11,295
99	0	105	6,510	7,382
2000	0	0	1,980	4,888
1	0	0	1,460	5,457
2				

以上より、CCA 処理木材は過去数十年に渡り、保存処理木材市場で約 60%のシェアを占め、CCA 処理木材は住宅資材、外構用材、産業用材に対して主に使用されており、特に CCA 木材全生産量の約 6 割が住宅用土台として使用されてきた経緯があると言える。

1997 年 1 月、水質汚濁防止法によるヒ素及びヒ素化合物の排出基準値が 0.1mg/L へと改正された。この基準値をクリアーするのに莫大な設備費用を要することから、各 CCA 処理工場は一斉に CCA 木材保存剤の使用をやめて非 CCA 保存剤への転換を図った。これにより CCA 処理木材の生産量は急速に落ち込み、市場から CCA 処理木材は消滅したが、今後数十年間にわたり使用済みとなった CCA 処理木材が大量に廃棄されると考えられる。現在日本において CCA 処理木材の生産は行われていないが、土台材やエクステリア材として主に北米から毎年およそ 25 万 m³程度が輸入されているとも言われており、問題となっている。

Table1-5-8 に、日本での保存処理木材の廃棄量予測を示す。

Table1-5-8 日本での保存処理木材の廃棄量予測 (千 m³)³⁰⁾

年* ¹	マクラギ* ²	電柱* ²	土台* ²	その他* ²
2001	105	23	165	88
2002	114	17	162	96
2003	142	15	200	104
2004	145	14	230	107
2005	147	12	208	106

* 1 耐用年数を、マクラギ25年、電柱15年、土台25年、その他（主として外構用）15年と仮定した。

* 2 マクラギについては全量がクレオソート、電柱は12、土台については全量、その他の用途では90%が CCA 処理木材と予測される。

* 3 これらの数字は日本防腐工業組合加盟の企業のみが生産量をもとにしており、その他の企業のものを加えると10~20%の大きめの廃棄量を考える必要があろう。

木マクラギの防腐処理については、一部 CCA 処理を施されているものもあるが、ほぼ全量がクレオソート油で処理されたものであり、電柱材についてはそのほぼ半分、木造住宅の土台に関してはほぼ全量が CCA 処理され、1975 年以降は土台は主にベイツガ材を用いて製造されたと報告されている。「その他」の用途にはウッドデッキ等外構部材が含まれており、そのうち約 90%が CCA 処理木材であると考えられている。Table1-5-8 より、住宅土台および外構用材を主として、今後約 30 万 m³の CCA 木材が廃棄されていくものと予想出来る。

CCA 保存剤は日本のみならず、世界中で最も多く使用されてきた木材保存剤である。2005 年において、世界中の木材保存産業は毎年 3 千万 m³の木材を扱っており、それには約 50 万トンの

保存用化学薬品が使用されており、これらの約 3 分の 2 が CCA 処理されているとされている。アメリカでは 2004 年 1 月に CCA の使用が禁止され、ヨーロッパにおいては、欧州委員会(EC)によって 2001 年 12 月 5 日に CCA の使用禁止の提案がなされ、一部産業用途への適用を除いて 2002 年末に使用禁止となった。CCA 処理された廃木材の処分に関する問題は世界中で深刻なものとなっており、CCA 処理木材の処分法に関しては、国によって様々である。アメリカでは毎年およそ 100 万 m³ の CCA 処理木材が使用済みとなって回収され、埋め立て処理されている。一方ヨーロッパでは CCA 処理木材の多くが焼却処理されている。

世界中で CCA 木材保存剤の使用が規制されていく最中、CCA 木材保存剤の代替品として、Table1-5-9 に示すヒ素を含有しない薬剤が用いられている。これらは主として銅の殺菌効果に依存しており、銅に耐性を持つ菌による腐食を避けるために他の殺菌成分も入っている。これら代替薬剤の使用によって多量の銅および他の殺菌成分が環境に排出されるという報告があるが、これらの成分はヒ素ほど生体に有害ではなく、環境への影響は少ないと考えられている。

Table1-5-9 CCA 代替薬剤の標準組成 ²⁹⁾

Preservative formulation as listed in AWP standards	Proportion of preservative component		Retention kg/m ³ (lb/ft ³)	
			Above ground	Ground contact
Acid copper chromate (ACC)	32% CuO	68% CrO ₃	4.0 (0.25)	6.4 (0.40)
Alkaline copper quat (ACQ-B, D)	67% CuO	33% DDAC ^a	4.0 (0.25)	6.4 (0.40)
Alkaline copper quat (ACQ-C)	67% CuO	33% BAC ^b	4.0 (0.25)	6.4 (0.40)
Copper azole (CA-B)	96% Cu	4% Azole ^c	1.7 (0.10)	3.3 (0.21)
Copper azole (CBA-A)	49% Cu	2% Azole ^c 49% H ₃ BO ₃	3.3 (0.20)	6.5 (0.41)
Copper citrate (CC)	62% CuO	38% citric acid	4.0 (0.25)	6.4 (0.40)
Copper bis dimethyldithiocarbamate (CDDC)	17%–29% CuO	71%–83% SDDC ^d	1.6 (0.10)	3.2 (0.20)
Copper HDO (CX-A) (pending EPA registration)	61.5% CuO	14% CuHDO ^e 24.5% H ₃ BO ₃	2.4 (0.15)	NA ^f

^a Didecyl dimethyl ammonium chloride; ^b Alkyl benzyl dimethyl ammonium chloride; ^c Tebuconazole

^d Sodium dimethyldithiocarbamate; ^e Bis-(N-cyclohexyldiazeniumdioxy)copper; ^f Not in standards as yet.

CCA 保存剤は、日本に導入されて以来およそ半世紀にわたり多くの研究者、技術者により改善が加えられ、コストパフォーマンスに優れた唯一の水溶性保存剤として各分野で使用されてきたが、有害物質であるヒ素化合物やクロム化合物の配合、それら有害物質の工場からの排出規制の強化、困難な適正廃棄処理など、新しい 21 世紀の循環型経済社会に適応出来ず、20 世紀の終わりと共に市場から姿を消した。

1-5-6.CCA 処理木材の分離・分別^{6,10,34-37)}

CCA 処理木材は、住宅土台および外構用材を主として、今後大量に廃棄されていくものと予想されている。CCA 処理木材は非常に人体に有害であり、かつ安全な処分が困難な産業廃棄物であることから、まず第一にその分別プロセスが重要である。

外構用材に関しては、その多くが行政等の公共事業に関連して施行されることから、薬剤種別なども明確で、管理が比較的容易である。

一方、住宅土台を含む建設廃材中の CCA 処理木材の分離・分別は現在確立されていない。2002 年 5 月に建設リサイクル法が全面施行され、CCA 処理木材の分離・分別の必要性が示されたこともあり、現状では、再資源化を行っている業者には CCA 木材の取り扱いに対する意識が高くなっているが、有効な判別方法や作業手順などは明確にされていない。再資源化が困難な CCA 処理木材を適正に処置するための技術開発が必要とされている。現在幾つかの CCA 処理木材の判別手法が存在し、それらについて以下に述べる。

<木材の概観による判別>

CCA 処理木材はクロムの定着によって薄緑色を呈するため、概観による判別が可能である。しかし、長期間の使用によって概観が変化することがあるため、家屋解体時点では見分けが付きにくい場合がある。また、JIS や JAS による木材表面への品質表示印や、木材表面のインサイジング処理を基準にした判別も有効とされている。インサイジング処理は 1981 年に JAS で正式に認められて普及した経緯があることから、これ以降に生産された CCA 処理木材にはインサイジング処理が施されている可能性が高いとされている。

<呈色試薬による判別>

1.5・ジフェニルカルボノホドラジド 0.5g を 2-プロパノール 50ml に溶解し、50ml の水を加えたものを塗布または噴霧すると、淡赤褐色または赤紫色に呈色することが JAS により示されている。また、クロムアズロール S0.5g と酢酸ナトリウム 5g を蒸留水 200ml に溶解した後エチルアルコールで 500ml に希釈した溶液は CCA 成分中の銅と反応し、CCA 処理木材の場合青色に発光し、CCA 処理木材以外の場合はオレンジ色またはピンク色に変化することが知られている。

<機器による判別>

近赤外線を CCA 処理木材に照射することにより、CCA 化合物の吸光特性から判別出来る装置「ウッドスキャン」が開発されている。ハンディタイプの装置で、主に建設解体現場においての使用を想定した装置であり、被検査木材表面の汚れや濡れの影響を受けずに、非破壊・非接触で瞬時に判別が可能とされている。

1998 年に、京都市ごみ清掃工場の市民持ち込みピットから 31 検体の廃木材(主に家屋の柱)の採取及び含有元素の測定が行われた。その結果、3 検体が保存処理木材であり、そのうち 1 検体が CCA 処理木材であったという報告³⁵⁾がなされており、既に建設廃材としての CCA 処理木材の廃棄が確認されている。現状では、建設発生木材を破砕したチップは、パーティクルボード原料、製紙原料、堆肥原料などのマテリアルリサイクル、または燃料としてのサーマルリサイクルが行われている。建設発生木材のリサイクルの推進から、サーマルリサイクルによる利用の拡大が予想されている。比較的大規模な製材所において直接燃焼による熱利用に加えて発電も行われており、用いられる木材は主に自社の工場廃材であるが、それに併せて、未利用量が多く単価の安い建設廃材も燃焼用材料として用いられはじめている。CCA 処理木材の燃焼はヒ素の揮発を伴うため、現在 CCA 処理木材の有効な判別法の確立が望まれている。

1-6.既往の研究

1-6-1.CCA 処理木材の燃焼のモデル化による研究

CCA 処理木材の燃焼時における銅、クロム、ヒ素の挙動を明らかにするため、その熱分解反応をモデル化した熱重量分析による研究が A.K.Kercher ら³³⁾によって行われている。

1-6-1a.木くず(黄色マツ)

空気雰囲気、及び窒素雰囲気での、5℃/min 及び 50℃/min の加熱速度における黄色マツの木くず(1mm 径以下)の熱重量分析の結果を Fig.1-6-1 に示す。

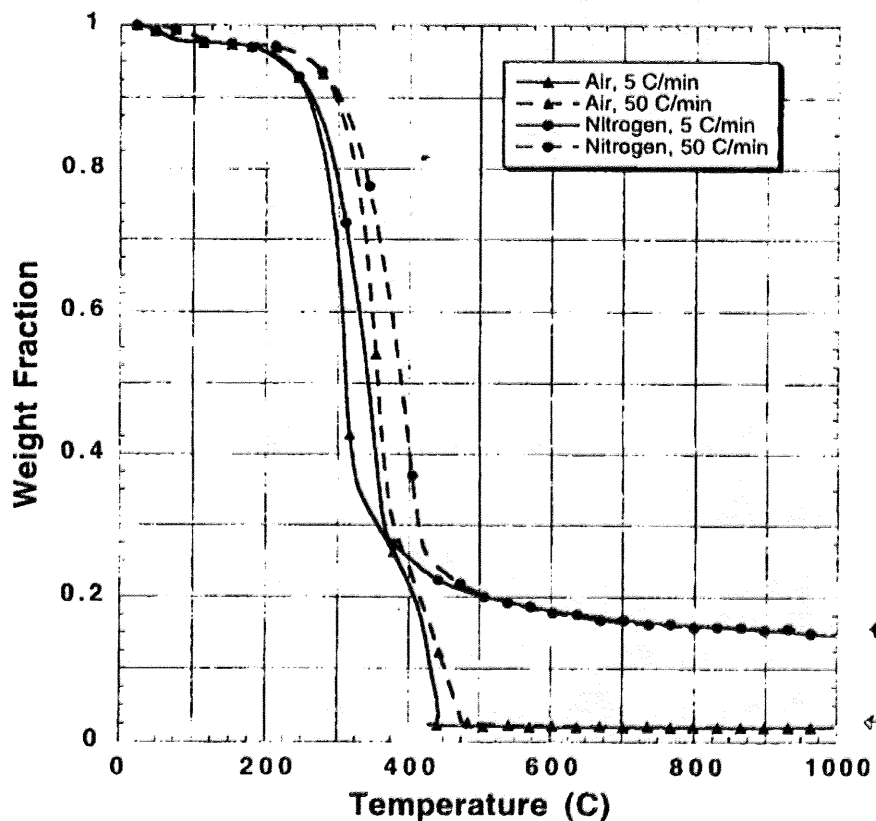


Fig.1-6-1 TGA of Yellow Pine sawdust in air and nitrogen at 5 and 50 °C/min.³³⁾

窒素雰囲気において、最終的に得られる木炭の量は加熱速度に関わらず同様であった。熱重量曲線は低温での揮発損失、主たる熱分解、炭化という3つの段階に分けられる。低温での揮発損失の大部分は、主に水及び抽出物の揮発であると考えられる。

空気雰囲気において、5℃/min 及び 50℃/min の加熱速度それぞれでの主たる熱分解の初期段階までは、熱重量曲線は窒素雰囲気と同様であった。燃焼過程においては、可燃性の熱分解生成物の生成速度が速いため、重量損失が急速に進行するものと考えられる。

1-6-1b. As_2O_3

空気雰囲気、及び窒素雰囲気での、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 及び $50^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度における As_2O_3 の熱重量分析の結果を Fig.1-6-2 に示す。

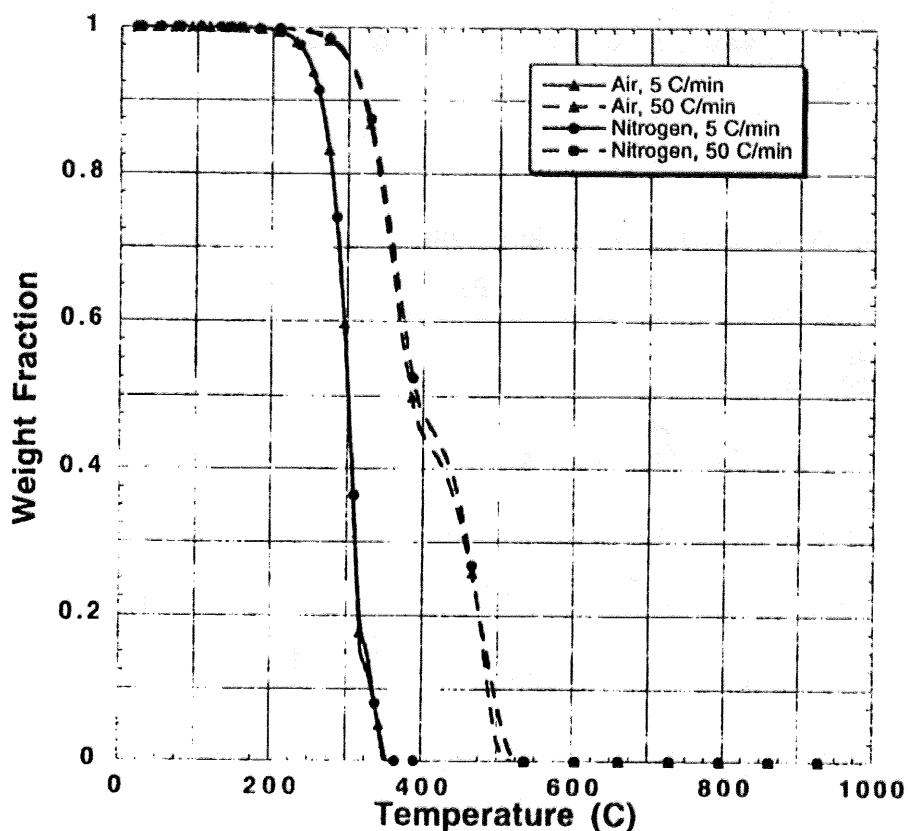
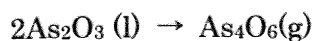


Fig.1-6-2 TGA of arsenic(III) oxide in air and nitrogen at 5 and $50^\circ\text{C}/\text{min}$.³³⁾

Figure1-6-2 より、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 及び $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 両方の加熱速度において、 As_2O_3 の揮発損失は雰囲気による相違がなく、雰囲気中の酸素成分は揮発損失において全く影響を示していない。1981 年の Y.K.Agrawal の研究³⁸⁾の中で、 As_2O_3 の揮発物を冷却し X 線回折による分析を行ったところ、 As_2O_3 のままであることが確認されている。1,000°C までの加熱において、空気雰囲気においても As_2O_3 は As_2O_4 や As_2O_5 に酸化されることはなく、空気、窒素、及びアルゴン雰囲気中での As_2O_3 の熱重量測定（加熱速度； $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，ガス流量；100ml/min）から得られる TG 曲線はほぼ同様であることが示されている。また、2003 年の L.Helsen らの研究³⁹⁾において、乾燥空気雰囲気（窒素雰囲気においても同様の結果が示されている）での As_2O_3 の熱重量測定が行われている。 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で、 170°C 、 180°C 、 190°C それぞれにおいて 60 分間一定温度に保つように設定された熱重量測定から得られた TG 及び DTG 曲線の結果から、等温部での TG 曲線の傾きは一定で、温度の増加と共に傾きが大きくなることが示された。このことから、 As_2O_3 の揮発は高い蒸気圧に依存して起こっており、この蒸気圧は温度の上昇と共に高くなっているとされている。 As_2O_3 は以下の式によって揮発すると考えられている。



あるいは



現在、 As_2O_3 の融点、沸点、昇華点に関する一貫したデータは存在しない³⁹⁾。

1-6-1c. As_2O_5

空気雰囲気、窒素雰囲気、及び水素/窒素混合雰囲気 (5% H_2 /95% N_2) での、5°C/min 及び 50°C/min の加熱速度における As_2O_5 の熱重量分析の結果を Fig.1-6-3 に示す。

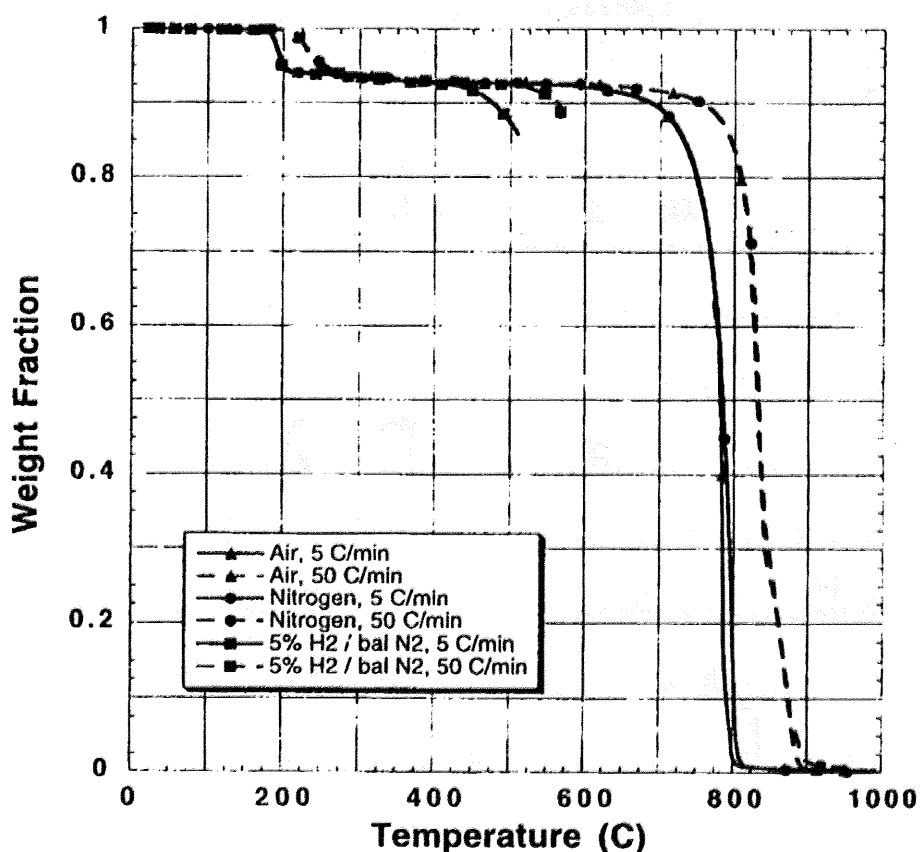


Fig.1-6-3 TGA of arsenic(V) oxide in air, nitrogen, and hydrogen mix at 5 and 50°C/min.³³⁾

As_2O_5 は一般的に、 $2\text{As}_2\text{O}_5(\text{s}) \rightarrow \text{As}_4\text{O}_6(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g})$ に従って揮発すると考えられており、 As_2O_5 の揮発損失は雰囲気中の酸素成分に強く依存していると考えられるが、Fig.1-6-3 より、空気及び窒素雰囲気での加熱の中で、揮発損失における雰囲気中の酸素成分の影響は見られない。よって、 As_2O_5 は As_2O_3 に還元されて揮発しているのではなく、重量損失は As_2O_5 の蒸気圧に依存していると考えられる。2003 年の L.Helsen らの研究³⁹⁾において、熱重量測定装置の出口に質量分析計を備え付けた実験装置を用いたヘリウム雰囲気での $\text{As}_2\text{O}_5\cdot\text{aq}$ の TG-MS 実験から、 O_2 ガスに対応するピークが観測されていないことが示されている。また、1984 年の Barten らの研究⁴⁰⁾において $\text{As}_2\text{O}_5\cdot\text{aq}$ の流動法による分圧測定が行われており、質量分析計を用いた揮発種の分析も行わ

れている。結果、865～1009K の範囲で、 As_2O_5 の蒸気圧は雰囲気中の酸素分圧に依存しないことが示されており、 As_2O_5 は以下の式に従って非解離揮発するものとされている。



As_2O_5 は吸湿性をもつ化合物であり、Fig.1-6-3 での 400℃ までの揮発損失は水の揮発によるものであるとされている。空気及び窒素雰囲気において、5℃/min での As_2O_5 の揮発損失は 600℃ 付近で開始し、815℃ までに揮発が完了し、一方 50℃/min では 650℃ 付近で開始し、900℃ までに完了している。

5% H_2 /95% N_2 混合ガス雰囲気中では、さらに低温下において As_2O_5 が揮発している。Fig.1-6-3 での温度範囲において、水素ガスは、 $\text{As}_2\text{O}_5(\text{s}) \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ という反応を起こすための熱力学的駆動力があることが、エリンガム図にて示されている。CO のような他の還元性ガスも同様の効果を持つ。現在、 As_2O_5 の分解温度は明らかとされていない³⁹⁾。

1-6-1d. CuO

空気雰囲気、窒素雰囲気での 5℃/min 及び 50℃/min の加熱速度、及び水素/窒素混合雰囲気(5% H_2 /bal N_2) での 50℃/min の加熱速度における CuO の熱重量分析の結果を Fig.1-6-4 に示す。

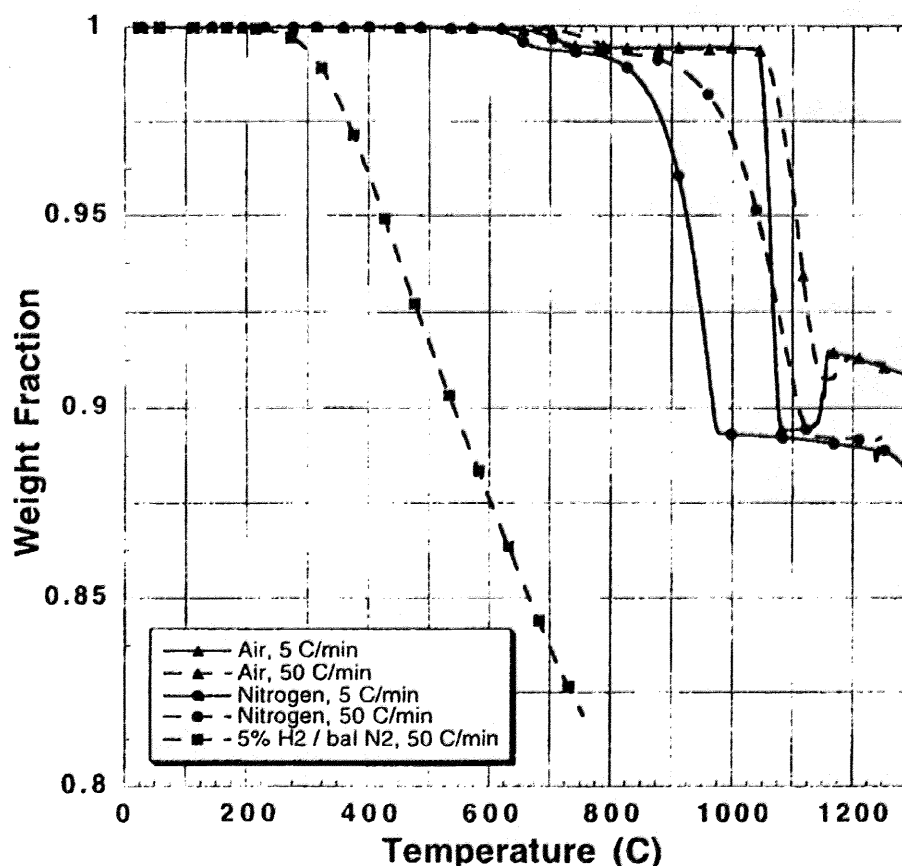
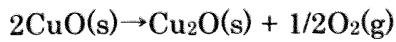
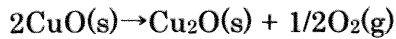


Fig.1-6-4 TGA of copper(II) oxide in air, nitrogen, and hydrogen mix at 5 and 50℃/min.³³⁾

CuO の分解は雰囲気中の酸素成分に強い依存性があることが Fig.1-6-4 より示されている。空気及び窒素雰囲気での 700℃ 付近の最初の重量減少は、水酸化物あるいは他の不純物の分解によるものと考えられている。空気及び窒素雰囲気下での分解において、CuO はおよそ 10% の重量損失を表している。



上式に従う酸素ガスの重量損失はほぼ 10% であり、酸素分圧 1atm のもとで CuO は、



の反応に従って 1397K において分解することが示されている⁴⁰ことから、Cu₂O の生成が考えられる。

5% H₂/95% N₂ の混合ガス雰囲気において、およそ 200℃ という低温下において CuO の還元による重量損失が開始している。金属銅への完全な分解はおよそ 850℃ で起こると考えられ、Fig.1-6-4 でのスムーズな重量損失は酸素の拡散に律速されていることを表している。CuO の粒子サイズがさらに小さければ、分解の温度範囲はさらに縮小するものと考えられている。エリンガム図から、対象となる全ての温度範囲において、水素ガス（あるいは CO ガス）による CuO の還元 $\text{CuO(s)} \rightarrow \text{Cu(s)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)}$ に対する熱力学的駆動力が存在していることが示されている。

1-6-1e. Cr_2O_3

空気雰囲気での $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 及び $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 、及び窒素雰囲気での $50^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度における Cr_2O_3 の熱重量分析の結果を Fig.1-6-5 に示す。

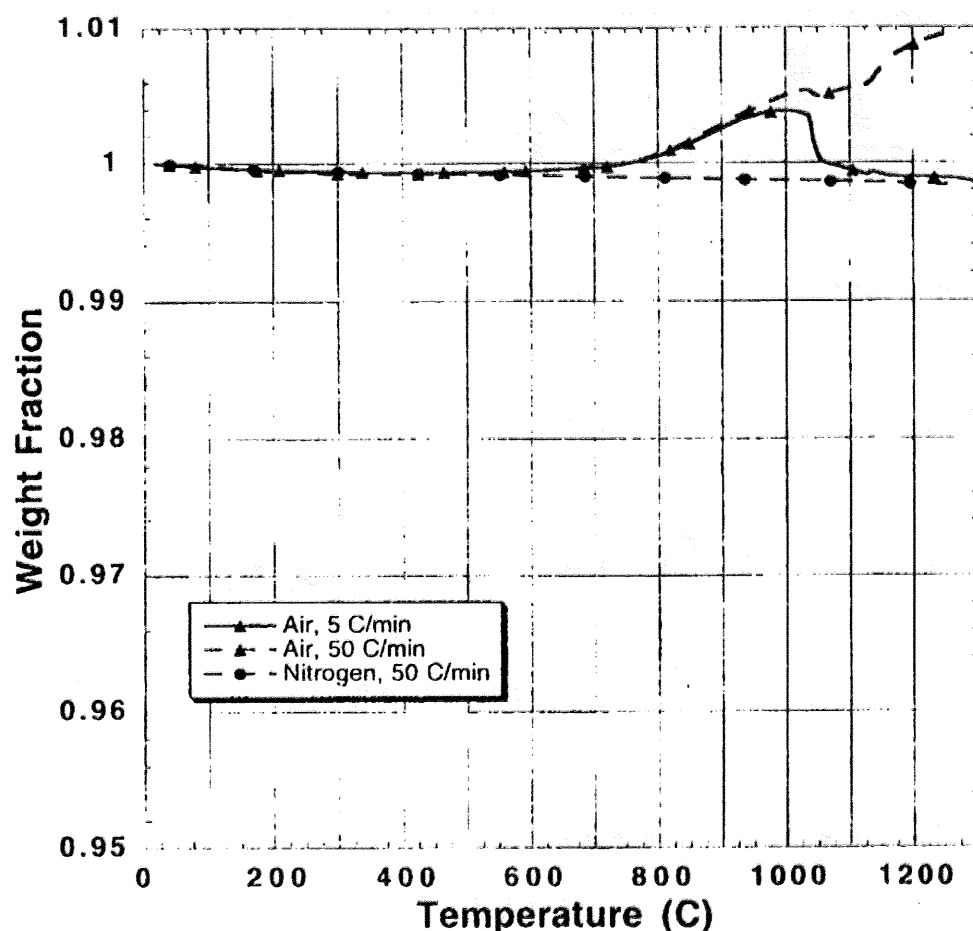


Fig.1-6-5 TGA of chromium(III) oxide in air and nitrogen at 5 and $50^\circ\text{C}/\text{min}$.³³⁾

Figure1-6-5 から、空気及び窒素雰囲気での加熱において Cr_2O_3 は全く反応しない。 Cr_2O_3 が僅かにゆっくりと重量減少を示しているのは、機器による誤差であり、空気雰囲気での 800°C 以上の重量増加の理由は不明であるが、無視出来るものと考えられている。 H_2 のような還元ガスを含む雰囲気での熱重量分析が行われていないのは、 Cr_2O_3 は約 1500K 以下において、 CO 、 CO_2 、 H_2 という還元ガスにより還元されるための駆動力がないことがエリンガム図から読み取れるためであると考えられる。

1-6-1f. CuO & As₂O₅ 混合物

空気雰囲気、及び窒素雰囲気での、5℃/min 及び 50℃/min の加熱速度における CuO と As₂O₅ (モル比 1 : 2) の混合物の熱重量分析の結果を Fig.1-6-6 に示す。

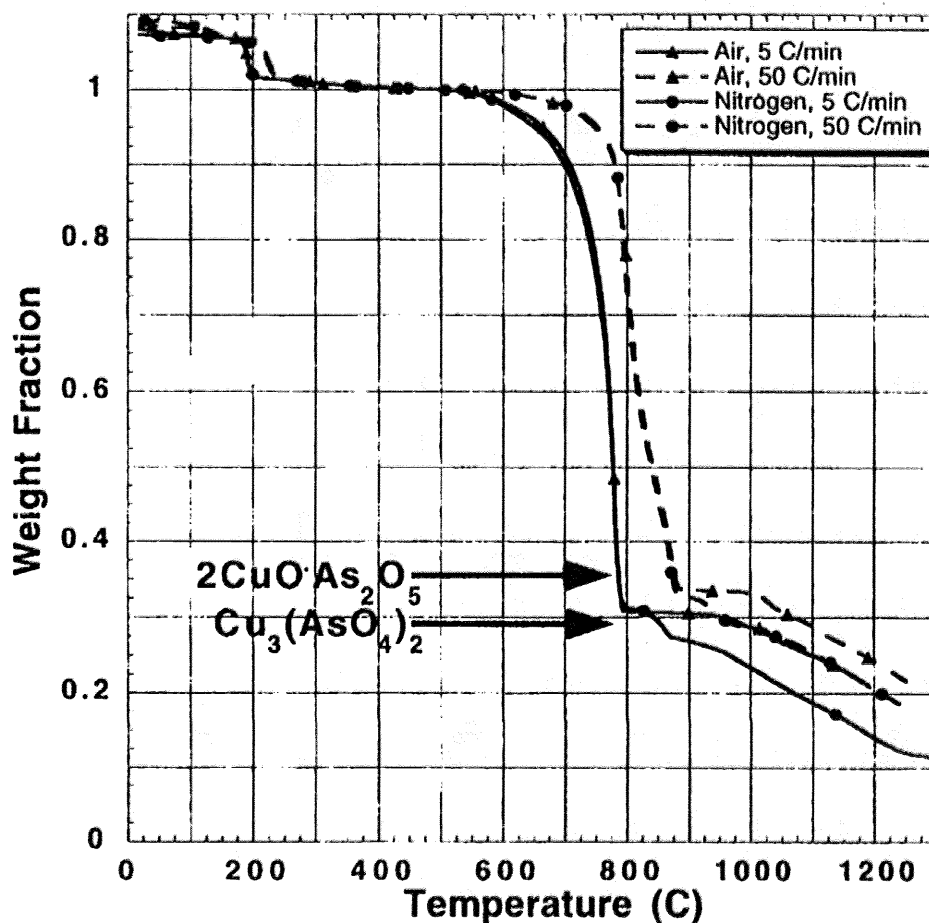
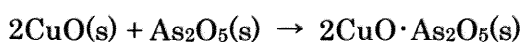
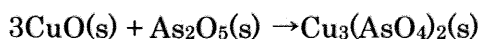


Fig.1-6-6 TGA of 1:2 molar ratio mix of CuO and As₂O₅ in air and nitrogen at 5 and 50℃/min.³³⁾

Figure1-6-6 では、As₂O₅ パウダー中の水分に対する補正が施されている。Fig.1-6-6 より、大部分の As₂O₅ が揮発しており、その揮発損失の開始は、純粋な As₂O₅ 実験でのもの(Fig.1-6-3)よりも僅かに低い温度であることが分かる。As₂O₅ は 5℃/min の加熱速度において、560℃で揮発損失が開始し、50℃/min においては 625℃で開始した。

Figure1-6-6 中の矢印は全ての CuO が As₂O₅ と完全に反応し、砒酸銅を形成した場合に見込まれる重量の割合を表しており、以下の 2 式



に従って Cu₃(AsO₄)₂ 及 2CuO・As₂O₅ が形成される際に得られる重量割合は、Fig.1-6-6 においてそれぞれ 0.29、0.36 である。ヒ酸銅が形成されるまでの熱重量曲線に雰囲気による差はみられな

いが、800℃以上でのヒ酸銅の分解においては雰囲気が強く影響していることが確認できる。空気雰囲気において、5℃/min の加熱速度のもとでヒ酸銅は 900℃まで重量損失がなく、50℃/min では約 1000℃で分解が始まった。窒素雰囲気においては、ヒ酸銅が安定に存在している温度帯は確認されなかった。

1・6・1g.Cr₂O₃&As₂O₅ 混合物

空気雰囲気、及び窒素雰囲気での、5℃/min 及び 50℃/min の加熱速度における Cr₂O₃ と As₂O₅ (モル比 1 : 2) の混合物の熱重量分析の結果を Fig.1-6-7 に示す。

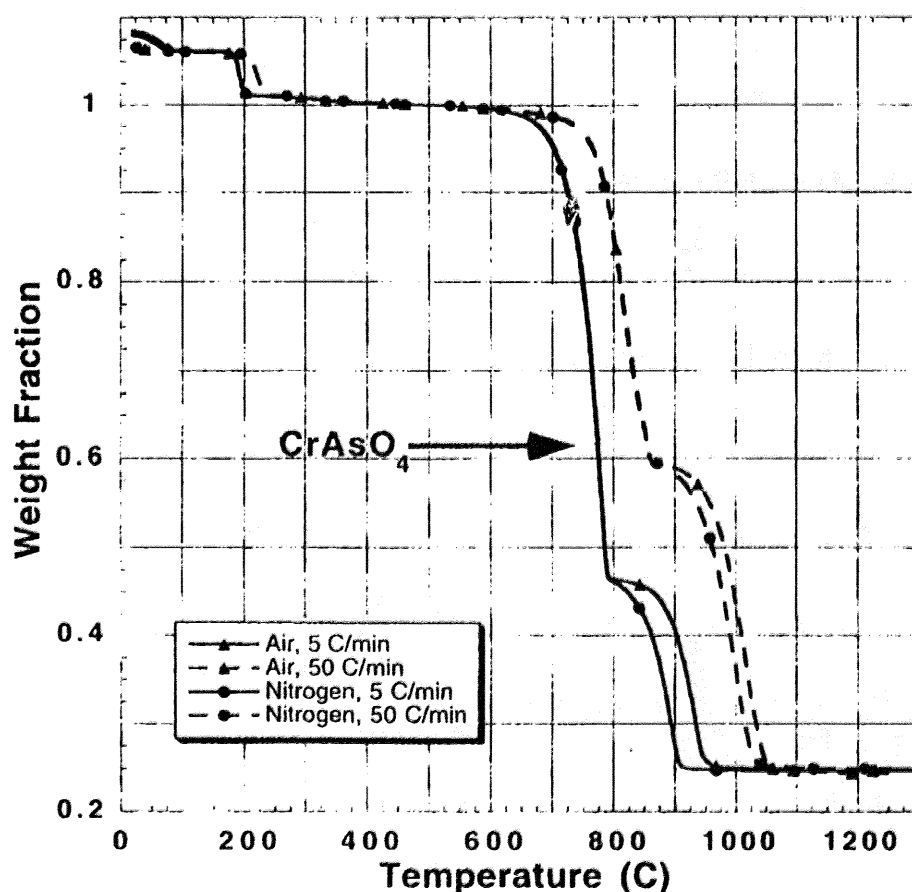
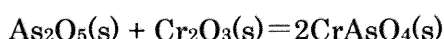


Fig.1-6-7 TGA of 1:2 molar ratio mix of Cr₂O₃ and As₂O₅
in air and nitrogen at 5 and 50℃/min.³³⁾

Figure1-6-7 では、As₂O₅ パウダー中の水分に対する補正が施されている。ヒ酸クロムが形成される前の As₂O₅ の揮発が完了するまでに関して、雰囲気による熱重量曲線の違いはない。空気及び窒素雰囲気において As₂O₅ の揮発は、5℃/min の加熱速度に対しては約 625℃、50℃/min に対しては約 690℃で起こった。As₂O₅ が揮発した後、両方の雰囲気での 5℃/min の加熱速度において重量の割合は 0.46 となり、50℃/min においては 0.60 となった。次式



に従って Cr₂O₃ の全てがヒ酸クロムに転換した場合の重量割合は、0.62 である。よって、50℃/min

の加熱では、 Cr_2O_3 の 90%以上が CrAsO_4 に転換していたと考えられる。ヒ酸クロムは安定に存在する温度域がなく、空気雰囲気よりも窒素雰囲気のほうが分解速度が高かった。ヒ酸クロムの Cr_2O_3 への完全な分解は、窒素雰囲気での $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度においては 900°C までに起こり、空気雰囲気での $5^\circ\text{C}/\text{min}$ においては 950°C までに起こった。

1-6-1h.木くず& As_2O_5 混合物

空気雰囲気での $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 加熱速度における黄色マツの木くずと As_2O_5 (重量比 1:1) の混合物の熱重量分析の結果を Fig.1-6-8 に、 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ での結果を Fig.1-6-9 に示す。

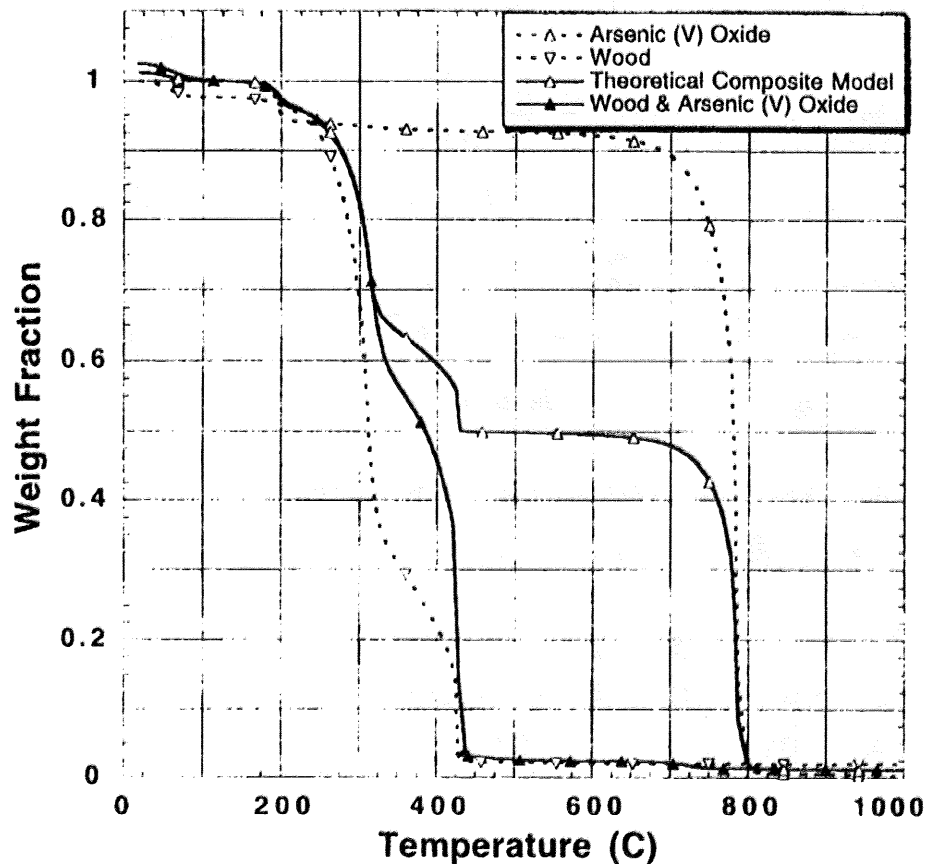


Fig.1-6-8 TGA of 1:1 weight ratio mix of YP sawdust and As_2O_5 in air at $5^\circ\text{C}/\text{min}$.³³⁾

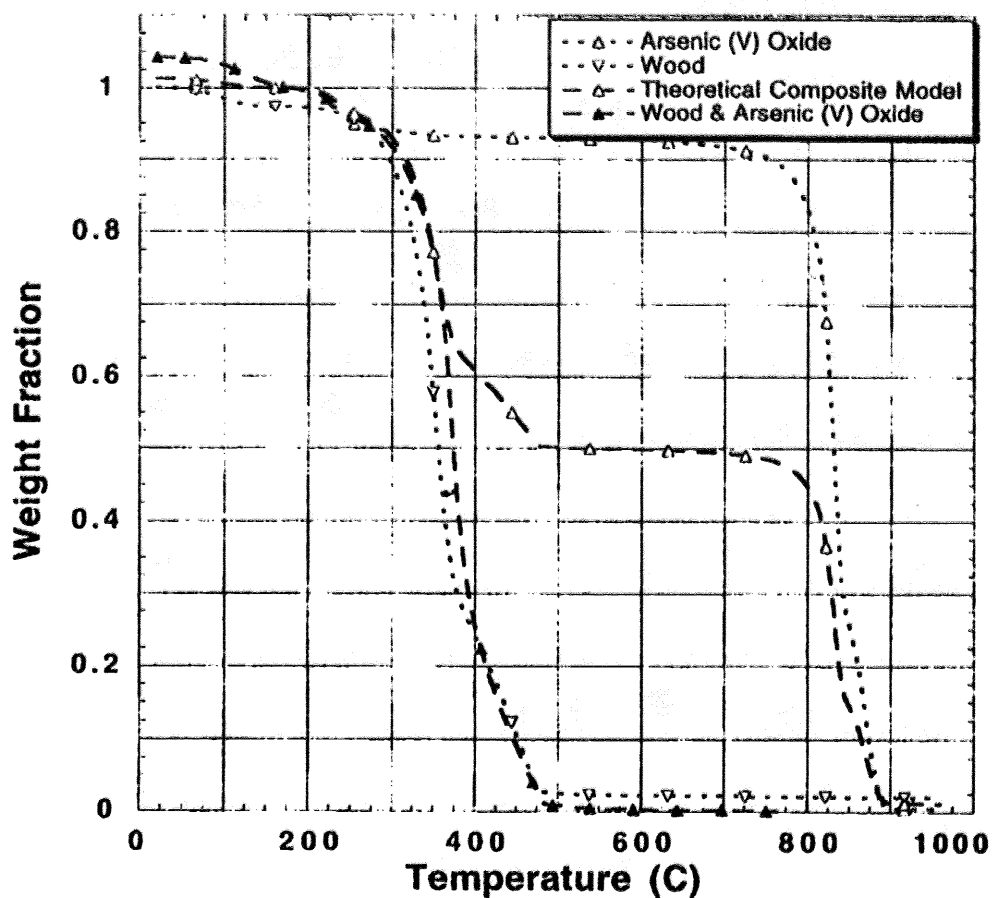
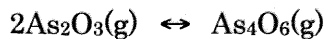
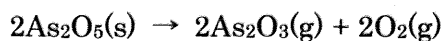


Fig.1-6-9 TGA of 1:1 weight ratio mix of YP sawdust and As_2O_5 in air at $50^\circ\text{C}/\text{min}$.³³⁾

Figure1-6-8 及び 1-6-9 では、適当な雰囲気での黄色マツ木くずと As_2O_5 混合物の過去の TG 実験から構築した理論モデルも併せて表記している。それぞれの熱重量曲線において水の含有量の差が補正されている。Fig.1-6-8 及び 1-6-9 において、 As_2O_5 と木くずの熱分解の初期段階までは、理論モデルと良い一致を示している。 As_2O_5 は木くずと共に燃焼することにより、単独で燃焼した場合よりも遥かに低温化で蒸発しており、その揮発温度は As_2O_3 のものと同様である (Fig.1-6-2)。これは、以下の反応式に従い、木の燃焼によって生じた還元性ガスにより As_2O_5 が還元されて揮発していることが示唆されている⁴²⁾。



1-6-2.CCA 処理木材の燃焼に関する研究

1-6-2a. A.J.Dobbs らによる研究(1978 年)

A.J.Dobbs ら⁴³⁾によって、2 号タイプの CCA 保存剤で処理した木材片約 8g の燃焼の研究が行われた。木材試料中の銅、クロム、ヒ素の平均濃度は、それぞれ約 0.234mass%、0.457mass%、0.315mass%であった。空気、あるいは酸素濃度を増加した空気ガスを 1L/min で供給し、CCA 木材試料の燃焼が行われた。燃焼後の灰は、塩酸及び過酸化水素水による溶出が行われた後、原子吸光分析による銅、クロム、ヒ素の定量が行われた。

結果、ヒ素は空気雰囲気化での燃焼では約 24%が揮発し、酸素濃度の高い空気中では約 59%が揮発した。これは、酸素の供給による燃焼温度の増加によるものと考えられている。銅、クロムの揮発は確認されなかった。

1-6-2b.McMahon らによる研究 (1986 年)

Charles K. McMahon ら⁴⁴⁾によって、3 号タイプの CCA 保存剤で処理した木材(黄色マツ)の水平管炉での燃焼の研究が行われた。燃焼時間及び温度はそれぞれ、10～360 分間、400～1000℃の範囲で、実験に使用した CCA 処理木材は十分に混合した木くず試料であり、それぞれの燃焼に使用したサンプルの量は約 850mg であった。木材試料中の銅、クロム、ヒ素の平均濃度は、それぞれ約 0.164mass%、0.316mass%、0.232mass%であった。導入ガスは空気ガスであり、炉中の流量は 2.8L/min であった。焼却残渣の原子吸光法による分析結果から、銅、クロム、ヒ素の揮発した割合が算出されている。結果を Table1-6-1 に示す。表中の括弧内の数値は標準偏差を示している。

Table1-6-1 Percentage of fuel consumed and CCA components volatilized upon burning treated wood in a tube furnace.⁴⁴⁾

Exposure time (min.)	Furnace temp. (°C)	Fuel consumed Mean (SD)*	Percent volatilized		
			Copper Mean (SD)	Chromium Mean (SD)	Arsenic Mean (SD)
10	400	89.4 (1.7)	10 (2.7)	9 (1.8)	27 (6.1)
20	400	98.6 (0.1)	13 (1.9)	11 (6.3)	13 (1.4)
30	400	98.8 (0.1)	20 (6.0)	21 (3.7)	27 (6.2)
10	800	98.9 (0.1)	6 (2.9)	15 (2.6)	22 (6.3)
20	800	98.9 (0.1)	7 (7.8)	17 (4.9)	42 (4.6)
30	800	98.9 (0.0)	7 (1.9)	19 (2.4)	34 (4.0)
60	800	98.7 (0.0)	8 (6.6)	6 (4.8)	44 (3.6)
60	1,000	99.0 (0.1)	16 (7.9)	22 (8.3)	70 (1.9)
360	1,000	99.1	No Data	No Data	77

*SD is standard deviation, n = 3 in all cases except 360-min. runs where n = 2.

Table1-6-1 より、銅及びクロムはそれぞれ平均で 11%及び 15%揮発しており、炉中の温度及び加熱時間がこれらの損失にほとんど影響していない。一方、ヒ素の揮発損失は炉の温度及び停滞時間の増加に伴って増大している。これから、ヒ素の排出は残渣灰がどれだけ長い時間高温にさらされていたのかということに多分に依存している。

1-6-2c.西谷らによる研究（1994 年）

西谷ら⁴⁵⁾によって、3号タイプのCCA保存剤で処理した木材(米ツガ材)の燃焼の研究が行われた。用いられた木材試料は、1cm角のブロック状チップであり、試料中のクロム、銅、ヒ素の平均濃度は、それぞれ約0.45mass%、0.22mass%、0.39mass%であった。実験装置をFig.1-6-10に示す。

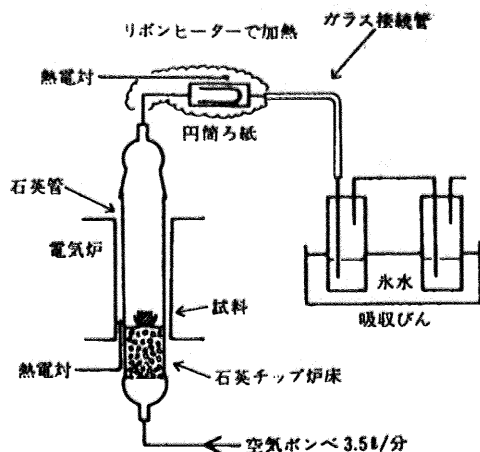


Fig.1-6-10 実験装置⁴⁵⁾

導入ガスは空気ガスで、流量は3.5L/minであり、吸収溶液は0.4%NaOH溶液70mlが用いられた。実験条件をTable1-6-2に示す。

Table1-6-2 実験条件⁴⁵⁾

実験No	炉温度	実験時間	ろ紙温度	備考
R-1	600°C	2時間	100°C	
R-2	800°C	2時間	100°C	
R-3	1000°C	2時間	100°C	
R-4	800°C	6時間	100°C	
R-5	800°C	2時間	100°C	Ca(OH) ₂ 付着ろ紙
R-6	800°C	2時間	200°C	Ca(OH) ₂ 付着ろ紙

実験 No.R-1～R-3 での炉温度とヒ素収支の関係を Fig.1-6-11 に示す。

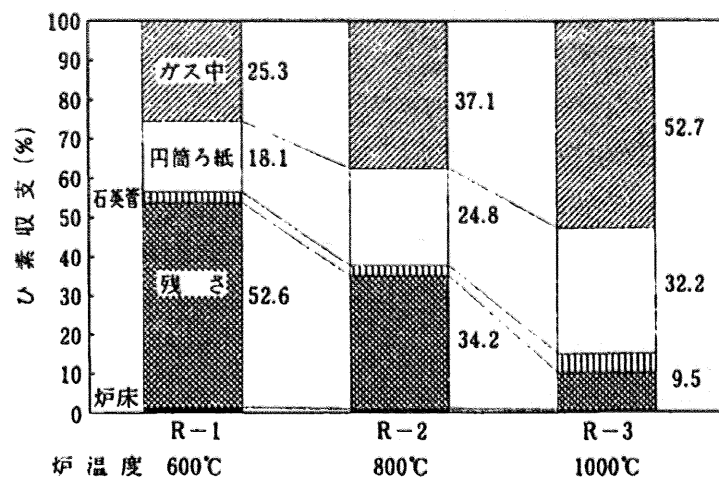


Fig.1-6-11 ヒ素収支へ及ぼす炉温度の影響⁴⁵⁾

Figure1-6-11 中の数値は%を表している。Figure1-6-11 から、炉温度が高温になるにしたがってガス中、及び円筒ろ紙中のヒ素捕集率が急激に増加し、一方残渣中のヒ素が減少している。また、温度上昇に伴ってろ紙捕捉分も増加しているものの、ろ紙を通過してしまったガス中分が大幅に増加している。クロム、銅はほとんど全てが残渣灰中に残存した。

実験 No.R-1～R-3 での NaOH 吸収液中への捕集によって得られた累積ヒ素量の経時変化を Fig.1-6-12 に、実験 No.R-4 での結果を Fig.1-6-13 に示す。

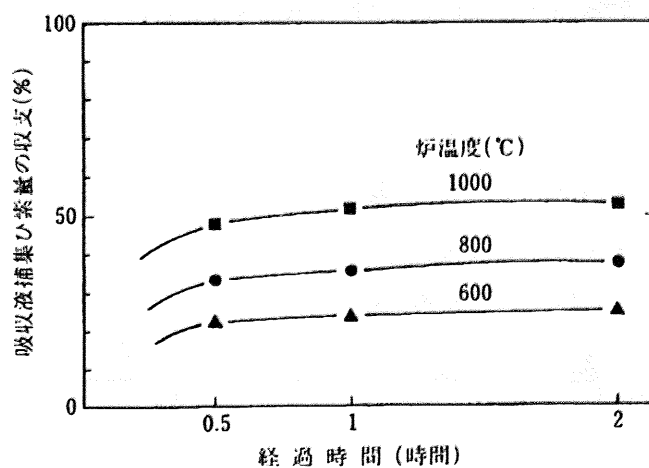


Fig.1-6-12 吸収液捕集ヒ素の経時変化(実験 No.R-1～R-3)⁴⁵⁾

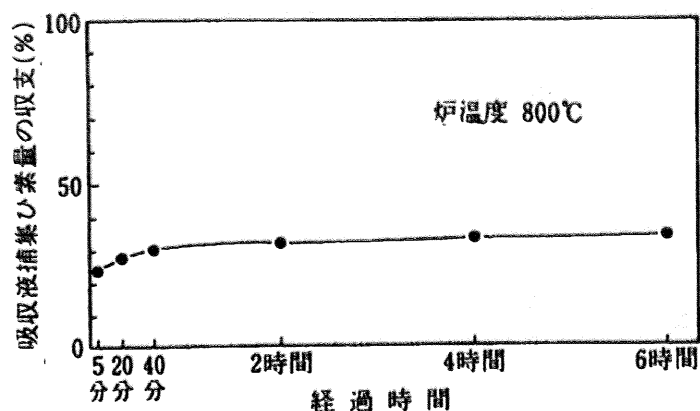


Fig.1-6-13 長時間加熱によるヒ素揮発量の経時変化(実験 No.R-4)⁴⁵⁾

Figure1-6-12 及び 1-6-13 から、ヒ素のほとんどが実験初期段階で急激に揮発していることが分かる。木材試料は炉中で急加熱され、急激なガス化燃焼が起こり還元性雰囲気での燃焼状態にあり、ヒ素化合物は一気に分解及び揮発するものと考えられている。その後可燃物が少なくなり安定した燃焼状態になると、残渣中に大量に存在するクロム、銅との反応による揮発しにくい化合物形態の形成により、長時間加熱してもそれ以上ヒ素がしないと考えられている。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ のヒ素捕集能力に関する実験も行われた。実験 R-2、R-5、及び R-6 でのヒ素収支における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ によるヒ素の捕集能を Fig.1-6-14 に示す。

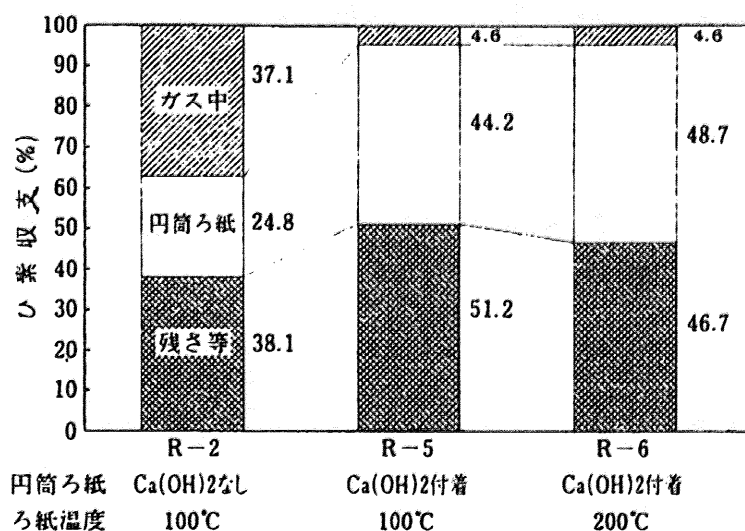


Fig.1-6-14 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ によるヒ素捕集効果 ⁴⁵⁾

Figure1-6-14 から、ガス中のヒ素量は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在によって急激に減少している。実験 R-6 は、ろ紙部分を 200°C の高温にした上、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を実験 R-5 の半分程度に減らした条件であるものの、除去率は R-5 に劣ることはないことが分かる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による排ガス中のヒ素除去率は、約 90% であった。

Chang-Yu Wu ら⁴⁶⁾によって、CCA 処理木材の燃焼によって揮発したヒ素の化学的吸着にアルカリ土類金属元素及びアルカリ金属元素が有用である、ということが示されている。また、石炭の燃焼時に揮発するヒ素の回収の研究⁴⁷⁻⁴⁹⁾がなされており、三酸化ヒ素の吸着剤としての $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や CaCO_3 、 CaO の使用が非常に有効であると報告されている。

1-6-2d. 北村らによる研究 (2000 年)

北村ら⁵⁰⁾により、2 号タイプ及び 3 号タイプの CCA 保存剤で処理した木材(スギ材)の燃焼の研究が行われた。2 号タイプ及び 3 号タイプの CCA 木材試料中の銅、クロム、ヒ素の平均濃度はそれぞれ、0.78mass%、0.91mass%、1.54mass%、及び 0.42mass%、0.78mass%、0.63mass% であった。1cm 角、約 2.5g の木材試料が熱天秤中にて燃焼され、導入ガスとして 1L/min の空気ガスが供給された。試料は 100℃/min で所定温度まで加熱昇温し、1 時間保持した後急冷された。燃焼後の残渣灰はアルカリ融解後、ICP-AES による分析が行われた。2 号タイプ、3 号タイプの残渣灰の分析結果をそれぞれ Fig.1-6-15、Fig.1-6-16 に示す。

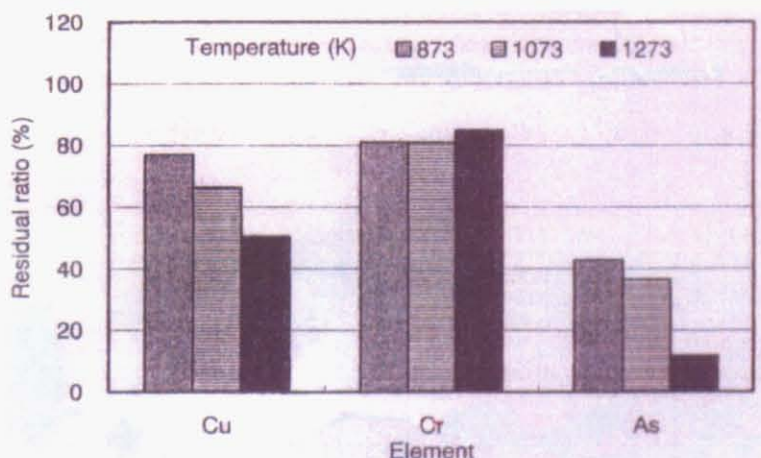


Fig.1-6-15 残渣灰中の銅、クロム、ヒ素の残留率(2 号タイプ CCA 木材試料)⁵⁰⁾

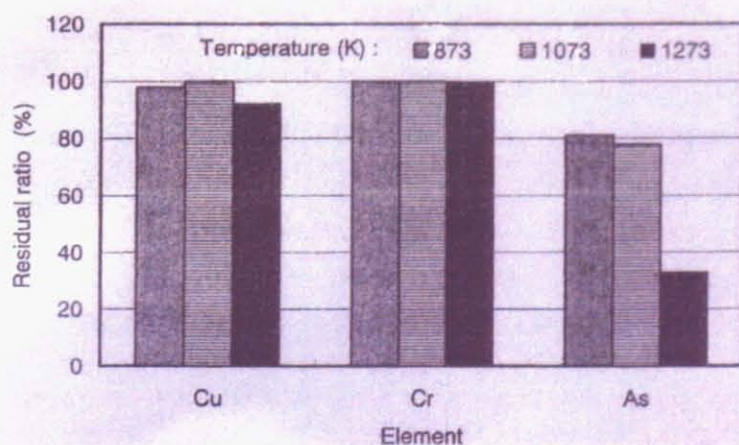


Fig.1-6-16 残渣灰中の銅、クロム、ヒ素の残留率(3 号タイプ CCA 木材試料)⁵⁰⁾

Figure1-6-15 及び 1-6-16 から、銅及びクロムは燃焼温度に関わらず残渣灰中への高い残留率を示しており、一方ヒ素は燃焼温度の増加と共に残留率が低下していることが分かる。Fig.1-6-16 より Fig.1-6-15 での残留率が低く、これは、B タイプの CCA 保存剤で処理した木材のほうが各重金属の含有量が高く、燃焼時に重金属成分の濃化する割合が高くなり揮発が促進されたものと考えられている。

2 号タイプの CCA 保存剤で処理した木材を空気雰囲気中で燃焼させた場合を想定し、熱力学平衡計算ソフトウェア Chemsage を用いて、揮発する化学種とその分圧の温度依存性に対する検討が行われている。結果、ヒ素は AsO 、 AsO_2 、 As_4O_6 などの形で揮発し、クロムについては、1200K 程度まではヒ素と比べて蒸気種に分圧は低く、蒸発しにくいことが示されている。また、共存する固相は、 Cr_2O_3 、 CrAsO_4 などと算出されている。

2 号タイプの CCA 木材試料を 1273K にて 1 時間燃焼した後の残渣灰の X 線回折による相の同定が行われた。結果を Fig.1-6-17 に示す。図より、 Cr_2O_3 、 CrAsO_4 、 CuCrO_2 、 $3\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ が存在している可能性が高いことが示された。

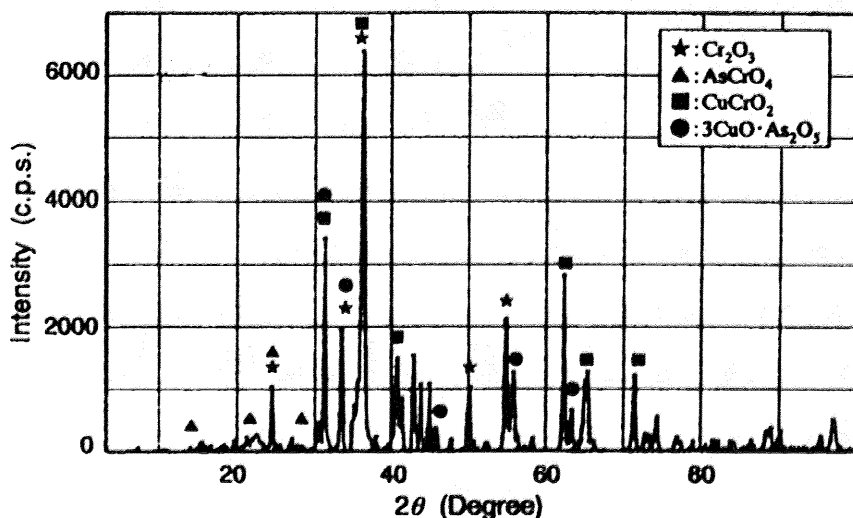


Fig.1-6-17 X 線回折パターン(2 号タイプ CCA 木材試料, 1273K)⁵⁰⁾

一方、Shirley J. Wasson ら²²⁾によって、野外燃焼施設で CCA 処理木材の野焼きが行われ、燃焼後の飛散灰及び残渣灰の混合物中の重金属化合物の X 線吸収端微細構造(XAFS:X-ray absorption fine structure)による分析が行われた。その結果、灰中のヒ素は 3 価と 5 価の両方が確認され、3 価の割合はおおよそ 80~90%であり、クロムはほぼ全てが 3 価の状態が存在していた。また、銅の X 線吸収端近傍微細構造(XANES)スペクトルの結果から、銅は灰中に CuCrO_2 と CuCr_2O_4 の形態で存在しており、それぞれの存在率が 68%、31%であることが示された。

1-6-2e. Joseph M. Rogers らによる研究(2006 年)

Joseph M. Rogers ら⁵¹⁾により、約 3～5g の CCA 処理木材片の燃焼の研究が行われた。木材試料中の銅、クロム、ヒ素の平均濃度はそれぞれ 0.221mass%、0.350mass%、0.266mass%であり、燃焼温度 400～960℃、酸素分圧 0.05～0.21atm の供給ガスを導入し、炉中で試料の燃焼が行われた。燃焼後の灰は、硝酸及び過塩素酸の混酸により 180℃で加熱溶解したのち、ICP-AES 分析を行い、残渣灰中への各元素の残留率を求めた。残渣灰の分析結果を Fig.1-6-18 に示す。

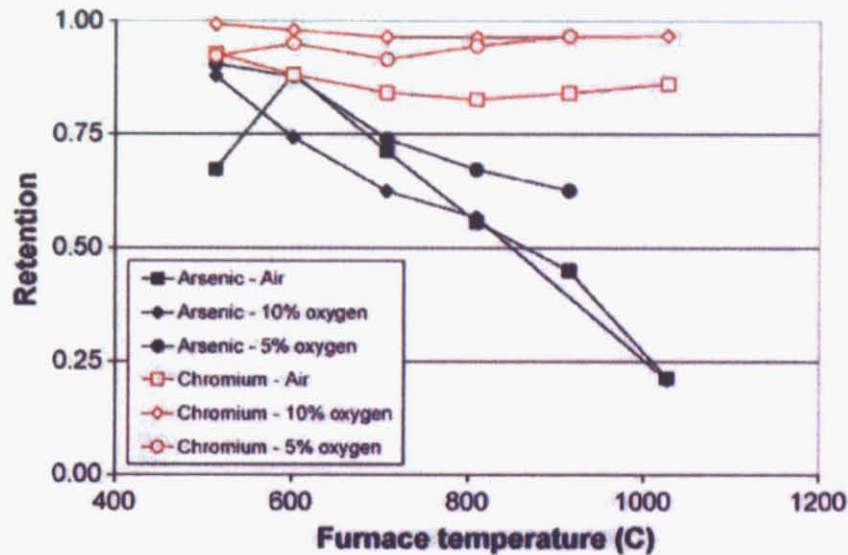


Fig.1-6-18 Retention of metals from the solid products of combustion in air.⁵¹⁾

Figure1-6-18 中のヒ素及びクロムの残留率は以下の式で定義される。

$$\text{Arsenic retention} = \frac{([As]/[Cu])_{\text{ash}}}{([As]/[Cu])_{\text{feed}}}$$

$$\text{Chromium retention} = \frac{([Cr]/[Cu])_{\text{ash}}}{([Cr]/[Cu])_{\text{feed}}}$$

これは、木材試料中の重金属元素濃度のバラツキに起因する誤差をなくすために定義されたもので、実験装置中の排ガス吸収フィルターに銅が検出されなかったことから銅の揮発率を 0 としたことに依っている。

Figure1-6-18 より、銅及びクロムのほぼ全量が残渣灰中に残存し、一方ヒ素は燃焼温度の増加と共に揮発割合が増加した。ヒ素の揮発率に対する導入ガス中の酸素分圧の影響は小さいものの、酸素分圧の増加と共に揮発率が僅かに上昇した。

1-6-3.CCA 処理木材の炭化に関する研究

木質系廃棄物の減容化、及び低温化でヒ素の揮発を抑えた状況下での乾留により発生するエネルギーガス及び熱分解液の回収を主たる目的として、CCA 処理木材の炭化の研究⁵²⁻⁶³⁾が数多く行われている。炭化時における重金属元素の挙動を明らかにするために、ヒ酸クロムの熱重量分析、CCA 処理木材の炭化時に蒸発するヒ素の速度論的研究、SEM による CCA 処理木材および残渣中の重金属元素の分布の観察などが行われている。CCA 処理木材の乾留により、クロムと銅のほとんどが残渣中に残り、ヒ素はガス相中に放出され、残留率は温度と共に低下することが明らかとされている。低温下(300~400℃)での CCA 木材の乾留でもヒ素の揮発が確認されており、熱的処理をする以上、ヒ素の揮発は避けられないとされている。未だヒ素の揮発を制御したプロセスは確立されておらず研究段階にあり、また、重金属元素が濃縮した炭の処理に関する問題も残っている。

1-6-4.CCA 処理木材の無害化に関する研究

熱化学的処理に依らず、CCA 処理木材から重金属元素を除去し、無害化するための研究も数多くなされている。具体的には、Feroz Kabir M.Kazi ら⁶⁴⁾による CCA 処理木材からの H₂O₂ による重金属元素の除去に関する研究、貫上ら⁶⁵⁾による CCA 処理木材からの硫酸による重金属元素の除去に関する研究、竹下ら⁶⁶⁻⁶⁷⁾、あるいは Samir Abd El-Fatah ら⁶⁸⁾による CCA 処理木材からの超臨界二酸化炭素による重金属元素の抽出の研究、S.Nami Kartal ら⁶⁹⁾によるキチン及びキトサンを用いた CCA 処理木材からの重金属元素の除去に関する研究、S.Nami Kartal⁷⁰⁾によるエチレンジアミン四酢酸(EDTA: Ethylenediaminetetraacetic acid)を用いた CCA 処理木材からの重金属元素の除去に関する研究などがある。

これらの手法には、熱化学的処理に伴うヒ素の揮発、残渣灰中に残った重金属元素による環境汚染等の問題は存在しないものの、普及させるためにかかるコストや除去能力等に関しての問題があり、まだ研究段階にある。

1-7.研究目的

木質バイオマスのエネルギー利用は今後活発に行われると考えられ、現在、大量の CCA 処理廃木材を含んでいる建設廃材の利用率が増加しつつある。CCA 処理木材の無害化に関する研究など多くの報告⁵²⁻⁷⁰⁾がなされているが、コスト面等の問題が多く存在し、目下研究段階にある。CCA 処理木材は産業廃棄物に該当し、一般的に産廃は中間処理工程を経て焼却・埋め立てによって処分されることが多いと考えられるため、CCA 処理木材の燃焼時における重金属元素の挙動を把握することが、環境汚染および生体への悪影響を防ぐために有益である。

既往の研究では、CCA 処理木材の燃焼時に揮発する化学種、および残渣灰中に存在する重金属元素の形態等に関して不明な点が多く、本研究ではそれらを明らかにすると同時に燃焼時における重金属元素のより明確な挙動に関する知見を得ることを目的としている。木材を燃焼させた時の木材表面におけるガス温度がおよそ 673~1230K 程度である⁵¹⁾ことから、過去の研究では 1273K 以下での燃焼実験が行われている。本研究では、重金属元素のさらなる挙動を確かめるため、導入ガス中酸素分圧 0.105~0.40atm、1673K 以下の条件の下での CCA 処理木材の燃焼時の重金属元素の挙動について研究を行った。

第2章 CCA 処理木材の分析

2-1.CCA 処理木材試料

実験試料として用いた CCA 処理木材試料を Fig.2-1 に示す。試料は $105 \times 105 \times 425\text{mm}$ の角材であり、3 号タイプの CCA 保存剤で処理されたベイツガ材である。ベイツガ材は主として輸入木として日本に入ってくることが多く、腐りやすいことから CCA 保存剤による加圧注入処理が施されることが多かった。廃棄物として現れる CCA 処理廃木材のうち、量的に約 7~8 割が 3 号タイプの CCA 保存剤で処理された木材であるとされていることから、これを実験試料として選択した。



Fig.2-1 CCA 処理木材試料

2-2.濃度分布

Figure2-1 に示す柱状の CCA 処理木材表面にはインサイジング加工が施されており、木材柱の表層部分に主に薬液が浸透していることが目視により確認出来た。このことから、木材試料中の銅、クロム、ヒ素の濃度分布の調査を行った。

2-2-1.試料

Figure2-2-1 に柱状 CCA 木材試料の断面図を示す。断面の中心から周辺部にかけての薬液の濃度分布を調べるため、CCA 木材試料を断面に垂直に約 4mm の厚さに切断し、その薄板から、Fig.2-2-1 に示す Sample1~4 の部分を鑿で切り取り、さらにそれぞれをニッパーを用いて Fig.2-2-2 のように細かくした。

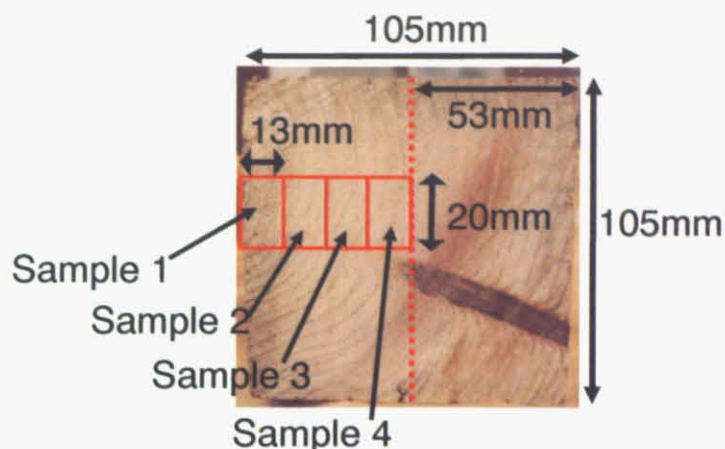


Fig.2-2-1 柱状 CCA 処理木材試料の断面



Fig.2-2-2 ニッパーで細かくした木材試料

Figure2-2-2 に示すように細かくした木材 Sample1~4 それぞれを、分析試料として用いた。

2-2-2.分析方法

Figure2-2-2 のように細かくした試料 Sample1~4 それぞれ約 0.5g を、300ml のコニカルビーカー中で硝酸 20ml で加熱溶解した。試料が完全に溶解した後、溶液を 5 B のろ紙を用いてろ過し、100ml のメスフラスコに移し、水を用いて正確に 100ml にした。ICP 発光分光分析法により、銅、クロム、ヒ素の分析を行った。クロムおよびヒ素の標準溶液は特級試薬の原子吸光用標準原液 1000ppm を用い、銅の標準溶液は純銅(純度 99.99%)を硝酸で加熱溶解した溶液を水で正確に 100ml に希釈して作成した約 1000ppm の溶液を用い、それぞれを水で希釈し、酸濃度を試料溶液と同程度に調整してブランク溶液を含む 3 つの濃度を分析して検量線を作成し、分析した。ICP 発光分光分析装置により試料溶液中それぞれの元素の発光強度を測定し、検量線を用いて試料溶液中の濃度を求めた。

2-2-3.結果

Sample1～4 中の銅、クロム、ヒ素の分析結果を Table2-2, Fig.2-2-3 に示す。

Table2-2 Results of ICP-AES analysis.

Sample	Weight of sample [g]	Volume after dilution [ml]	ICP-AES data [ppm]			Concentration of elements in samples [mass%]		
			Cr	As	Cu	Cr	As	Cu
Sample1	0.6105	100	16.275	19.045	12.160	0.267	0.312	0.199
Sample2	0.5566	100	0.455	0.903	0.237	0.00817	0.0162	0.00426
Sample3	0.5019	100	0.060	0.225	0.055	0.00120	0.00448	0.00110
Sample4	0.5704	100	0.064	0.191	0.029	0.00112	0.00335	0.000508

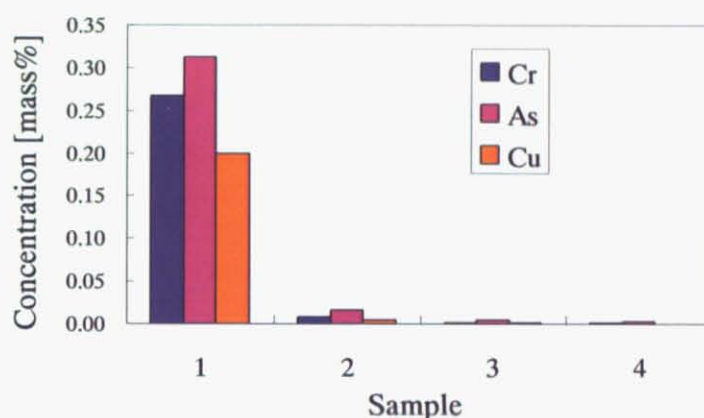


Fig.2-2-3 Concentration of heavy metal elements in each samples.

Figure2-2-3 より、他の部分と比較して、Sample1 中に高濃度の銅、クロム、ヒ素が含まれていた。これより、柱状の CCA 木材試料の表層部分に主として薬剤が含浸していることが確かめられた。

2-3.木材柱表層部分の分析

Figure2-2-1 の Sample1 の部位に高濃度の銅、クロム、ヒ素が含浸されていたことから、柱状の CCA 木材試料の表層部分の詳細な分析を行った。

2-3-1.試料

Figure2-3-1 に柱状 CCA 木材試料を断面に垂直に約 4mm の厚さに切断した薄板を示す。断面の中心から周囲にかけて等間隔で 4 つのセクションに区切ったときの、一番外側の部位を採取した。試料採取にあたり、木の節の部分は非常に硬く、他の部分と比較して薬液の浸透性の悪さが目視で確認出来たため、この部分を避けて採取した。

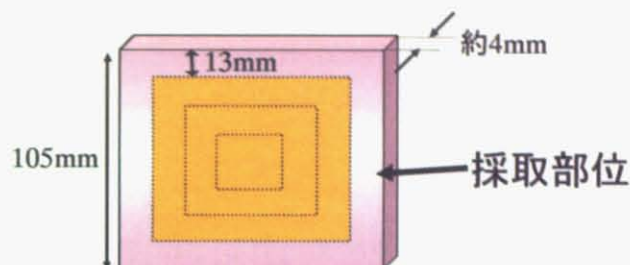


Fig.2-3-1 柱状 CCA 木材切断後の薄板

試料中重金属元素濃度に均一性を持たせるため、Fig.2-3-2 に示すように、採取した部位をステンレス製すり鉢で十分に粉碎・混合したものを分析試料として用いた。銅、クロム、ヒ素に加え、木材中に非常に多く含まれるミネラル成分であるカルシウム、マグネシウムの分析も行った。



Fig.2-3-2 粉碎・混合処理後の CCA 処理木材試料

2-3-2.分析方法

Figure2-3-2 のように粉碎・混合した試料約 0.5～1.0g を、300ml のコニカルビーカー中で硝酸約 30ml および硫酸(1+1)約 10ml で加熱溶解した。試料が完全に溶解した後、溶液を 5 B のろ紙を用いてろ過し、100ml のメスフラスコに移し、水を用いて正確に 100ml にした。ICP 発光分光分析法により、銅、クロム、ヒ素、カルシウム、マグネシウムの分析を行った。クロム、ヒ素、カルシウム、マグネシウムの標準溶液は特級試薬の原子吸光用標準原液 1000ppm を用い、銅の標準溶液は純銅(純度 99.99%)を硝酸で加熱溶解した溶液を水で正確に 100ml に希釈して作成した約 1000ppm の溶液を用い、それぞれを水で希釈し、酸濃度を試料溶液と同程度に調整してブランク溶液を含む 3 つの濃度を分析して検量線を作成し、分析した。ICP 発光分光分析装置により、試料溶液中それぞれの元素の発光強度を測定し、検量線を用いて試料溶液中の濃度を求めた。

2-3-3.結果

分析結果を Table2-3-1 に示す。

Table2-3-1 Results of ICP-AES analysis of CCA treated wood.

Sample	Weight of sample [g]	Volume after dilution [ml]	ICP-AES data [ppm]					Concentration in sample [mass%]				
			Cr	As	Cu	Ca	Mg	Cr	As	Cu	Ca	Mg
PSCW1	0.5191	100	10.863	11.484	7.476	no data	no data	0.209	0.221	0.144	no data	no data
PSCW2	0.5227	100	12.069	12.366	8.752	no data	no data	0.231	0.237	0.167	no data	no data
PSCW3	0.5067	100	11.349	12.627	8.300	no data	no data	0.224	0.249	0.164	no data	no data
PSCW4	0.5017	100	11.490	12.394	8.449	no data	no data	0.229	0.247	0.168	no data	no data
PSCW5	0.5468	100	12.361	12.718	8.233	no data	no data	0.226	0.233	0.151	no data	no data
PSCW6	0.5079	100	12.492	13.219	8.796	no data	no data	0.246	0.260	0.173	no data	no data
PSCW7	0.5048	250	6.041	6.792	2.835	no data	no data	0.299	0.336	0.140	no data	no data
PSCW8	0.5046	100	12.295	13.547	9.000	no data	no data	0.244	0.268	0.178	no data	no data
PSCW9	0.4738	100	11.402	11.853	7.949	no data	no data	0.241	0.250	0.168	no data	no data
CW15	1.0012	100	23.458	21.007	15.041	5.460	1.476	0.234	0.210	0.150	0.0545	0.0147
CW16	1.0168	100	30.607	27.989	18.857	6.653	1.696	0.301	0.275	0.185	0.0654	0.0167
CW17	1.0036	100	29.577	26.436	18.116	6.221	1.626	0.295	0.263	0.181	0.0620	0.0162
CW18	1.0028	100	29.420	26.481	18.570	6.124	1.542	0.293	0.264	0.185	0.0611	0.0154
CW19	1.0151	100	27.447	24.558	17.740	6.187	1.561	0.270	0.242	0.175	0.0609	0.0154
CW20	1.0041	100	30.781	27.993	19.575	6.684	1.663	0.307	0.279	0.195	0.0666	0.0166
CW21	1.0125	100	28.305	25.726	17.450	5.958	1.564	0.280	0.254	0.172	0.0588	0.0154
CW22	1.0192	100	29.244	26.249	17.690	6.026	1.608	0.287	0.258	0.174	0.0591	0.0158
CW23	1.0282	100	31.624	29.032	19.410	6.607	1.606	0.308	0.282	0.189	0.0643	0.0156
CW24	1.0056	100	28.148	25.413	16.779	6.171	1.551	0.280	0.253	0.167	0.0614	0.0154
CW50	1.0125	100	23.502	22.415	13.156	6.455	1.374	0.232	0.221	0.130	0.0638	0.0136
CW51	1.0122	100	27.215	26.114	15.254	6.958	1.516	0.269	0.258	0.151	0.0687	0.0150
CW52	1.0347	100	28.049	26.794	16.243	7.077	1.491	0.271	0.259	0.157	0.0684	0.0144
CW53	1.0131	100	25.558	24.637	14.409	6.602	1.467	0.252	0.243	0.142	0.0652	0.0145
CW54	1.0217	100	24.262	23.598	13.891	6.957	1.485	0.237	0.231	0.136	0.0681	0.0145
CW55	1.0362	100	25.015	23.316	13.902	7.015	1.523	0.241	0.225	0.134	0.0677	0.0147
CW56	1.0582	100	25.785	23.143	14.316	7.223	1.524	0.244	0.219	0.135	0.0683	0.0144
CW57	1.0517	100	24.862	23.101	14.701	6.847	1.388	0.236	0.220	0.140	0.0651	0.0132
CW58	1.0184	100	25.024	23.060	14.468	6.709	1.420	0.246	0.226	0.142	0.0659	0.0139
CW59	1.0518	100	28.283	26.334	16.446	7.091	1.523	0.269	0.250	0.156	0.0674	0.0145

Table2-3-1 に、分析結果および CCA 木材試料中の各元素濃度を示す。十分に粉砕・混合した試料を用いて分析を行ったが、それぞれの試料中の各元素濃度に不均一性が見られた。濃度の不均一性は、木材の密度の差異、細胞壁成分(セルロース、ヘミセルロース、リグニン)の配合比率、インサイジング加工による薬液浸透性のムラなどに起因すると考えられる。

Table2-3-1 で得られた CCA 木材試料中各元素濃度の平均値を Table2-3-2 に示す。Table2-3-2 中の平均値は、Table2-3-1 に示す各々の木材試料中に含まれる各元素重量の合計値と、木材試料重量の合計値の比から算出した。

Table2-3-2 Average value of results of ICP-AES analysis of CCA treated wood.

Sample	Concentration of elements in samples [mass%]				
	Cr	As	Cu	Ca	Mg
Average value	0.262	0.248	0.160	0.0642	0.0150

以降、Fig.2-3-2 に示す柱状 CCA 処理木材試料の表層部分を十分に粉砕・混合したものを CCA 木材試料として用いた。