

スギ CCA 処理材の Cr, Cu, As 元素分布^{*1}松永 浩史^{*2} ・ 松村 順司^{*2}

I. はじめに

水溶性防腐剤の中で最も代表的な CCA 防腐剤は、その注入性、定着性の良好さを有するにも関わらず、ヒ素に関する 97 年の法規制によってそのシェアが 90% から 7% に激減した (3)。そのため、代替防腐剤の開発がさかんに行われているが、CCA と同等の防腐性能を持つ新薬はいまだ開発されていない。代替剤の開発は数多くなされているが、銅イオンは防腐効果があるため、現時点では ACQ や タナリス といった、ヒ素を含まない銅系水溶性防腐剤を使用しているのが実状である。

ところで、薬液中に溶解している金属イオンの木材内での分布状態は、木材成分との吸着性や定着性によって異なることが考えられるが、このことを木材組織構造と関連づけて考察した報告はあまりない。

そこで、金属イオンと木材成分との吸着性を明らかにするための基礎資料を得ることを目的に、この研究では、定着性に優れた CCA 処理材を例にとり、SEM (走査型電子顕微鏡) と EDXA (エネルギー分散形 X 線分析装置) を用いて、クロム・銅・ヒ素の 3 元素の分布状態を表面化学分析し、木材組織構造との関連づけを行った。

II. 実験方法

II-1 供試材と試料作製

CCA 水溶液を加圧注入したスギ心持ち角材を乾燥後、十分養生期間をおいた。そののち、一様に CCA 水溶液で染色された辺材部から、半径断面の電子顕微鏡用試料を切り出し、試料をカーボンで真空蒸着した。蒸着後、木材中のクロム・銅・ヒ素の 3 元素の分布状態を SEM-EDXA を用いて観察・分析した。なお、この装置では、試料に電子線を照射したときに発生する特性 X 線を検出して、元素の定性分析及び分布状態を観察することができる。

II-2 SEM-EDXA の観察・分析条件

SEM での形態観察には、反射電子像を採用し、組成差

の違いも含めて観察した。反射電子像は試料の凹凸の情報を表すのに加え、原子番号の大きい元素が存在している場所ほど、コントラストが強調され白くなる。

EDXA で特性 X 線を検出した際の分析条件は、次の通りである。加速電圧は 15kV で、照射電流量を示すスポットサイズは 45 付近に設定した。作動距離 (Working Distance) は 20 mm に固定した。特性 X 線にはいくつか種類があるが、スペクトル分析は、クロム・銅元素の K_α 線、ヒ素元素の L_α 線で行った。そのあと、面分析 (マッピング) を行った。特性 X 線の発生領域は、試料の密度、分析する元素、測定時の加速電圧に依存するので、上記の条件から、本実験の発生領域はおおよそ 4~6 μm の深さまでと考えられる。

II-3 デジタルマッピング像の出力

画素数は 512 × 512 を採用した。デュエルタイム (1 画素に電流を当てる時間) は、0.1 msec を採用した。また、EDXA で分析に要した測定時間は、1 画像につき 1~2 時間であった。元素の分布像を示すマッピング像は、クロム・銅・ヒ素がそれぞれ RGB 表示され、特性 X 線の強度が大きい場所ほど、明度が高く表わされる。

III. 結果

元素分布の観察結果

図-1a) に、反射電子像とクロム・銅・ヒ素それぞれの元素のマッピング像を示す。マッピング像は、RGB 表示がグレースケール表示に変換され、元素濃度が高い場所ほど、黒から白へと明るい色で表示される。

反射電子像から、仮道管に比べ、放射柔細胞や軸方向柔細胞のコントラストが強調され、相対的に原子番号の大きい元素が存在することが推測された。他方マッピング像から、これらの組織に 3 元素が集中して分布することもわかった。

そこで、次に放射柔細胞と軸方向柔細胞について、拡大して詳細な観察・分析を行った。

*1 Matsunaga, H. and Matsumura, J. : Distribution of Cr, Cu and As elements in sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) sapwood with CCA treatment.

*2 九州大学農学部 Fac. of Agric., Kyusyu Univ., Fukuoka 812-8581

(1) 放射柔細胞

図-1b)に、反射電子像とクロム・銅・ヒ素元素のマッピング像を重ね合わせた合成像を示す。図-1a)と同様、仮道管に比べて、放射柔細胞に3元素の分布割合が高かった。さらに、反射電子像でコントラストが強調されていた分野壁孔部には、3元素がとくに集中して分布していた。

(2) 軸方向柔細胞

図-1c)に、反射電子像とクロム・銅・ヒ素元素のマッピング像を重ね合わせた合成像を示す。図より、軸方向柔細胞に、3元素が集中して分布する様子が観察された。とくに、柔細胞中で顆粒状に存在する内容物を形どって、3元素が分布していた。また、一部の有縁壁孔にも、3元素が分布していた。

これまでの結果から、放射柔細胞と軸方向柔細胞で、3元素の分布濃度が高いことがわかった。つぎに、それぞれの元素ごとに、分布の違いがあるか否かについて分析した。その結果を、図-1d)に示す。銅とヒ素に関しては、分布の差異はあまり認められなかった。しかし、一部の柔細胞では、クロムのみが高濃度に分布する様子が観察された。

IV. 考 察

以上の結果から、スギ辺材部で、CCA水溶液が一樣に浸透していた領域にも関わらず、放射柔細胞や軸方向柔細胞に3元素が集中して分布していることが明らかになった。この理由について、以下に考察する。

元来、CCA水溶液は水溶液中では反応性がなく、木材中に注入して初めて不溶成分ができる。したがって、木材内での固着化とその後の定着性が生まれ、結果として防腐効果が発現される。すなわち、なんらかの化学反応が、CCAと木材成分との間で起こっていると推察される。そのときの材内での定着反応は、表-1に示すような反応が起こっていると考えられる(1)。つまり、水溶液中では平衡状態にあったCCAのうち、6価クロムが木材成分と酸化還元反応し、3価クロムに還元される。その結果、水溶液中のpHの平衡状態が崩れ、難溶化する。要するに、最初にクロムの還元反応が起きなければ、CCAは木材中で難溶化しない。そこで、放射柔細胞や軸方向

柔細胞における6価クロムの還元に着目した。

クロムの還元相手として、従来はセルロースやリグニンの水酸基に、その由来を求めていた。しかし、還元剤としてみれば、セルロースやリグニンの水酸基よりも、単糖類や二糖類(ショ糖を除く)の水酸基の方が還元能は高い。一方、光合成で生成された単糖類は、辺材部ではでんぷんなどの多糖類の貯蔵物質として、柔細胞中に蓄えられている(2)。したがって柔組織には、セルロースやリグニンなどよりも、還元能の高い有機物が多く存在していると考えられる。

以上のことから、柔細胞中ではクロムの還元反応が起こりやすく、ひいてはCCAが難溶化する化学反応が進みやすい環境にある。このことが仮道管よりも、柔細胞内に、クロム・銅・ヒ素が多く吸着した理由と考えられる。

V. ま と め

CCA水溶液が一樣に浸透していたスギ辺材部におけるクロム・銅・ヒ素の3元素の分布状態を、SEM-EDXAを用いて表面化学分析を行った結果、以下の5つのことが明らかになった。

- ①仮道管に比べて放射柔細胞及び軸方向柔細胞で、3元素の分布が集中して認められた。
- ②分野壁孔部に、3元素が吸着されていた。
- ③軸方向柔細胞中の内容物に、3元素が吸着されていた。
- ④一部の柔細胞では、クロムのみ元素分布が認められた。
- ⑤柔組織で、クロム・銅・ヒ素の3元素の分布濃度が極めて高かった理由は、クロムの還元反応に由来する柔細胞中の内容物との化学反応に因るものであると考えられた。

以上のように、木材組織中の細胞の種類の違いによって、3元素の分布状態は異なることが分かった。

引用文献

- (1) 井上嘉幸：木材の劣化と防止法, p.103, 森北出版, 東京, 1972
- (2) 島地謙ほか：木材の構造, p.41, 文永堂出版, 東京, 1994
- (3) 鈴木憲太郎：木材工業, 53, 512-515, 1998

表-1 クロム・銅・ヒ素系防腐剤の木材における定着反応

作用	反応
溶 解	$CrO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + Cr_2O_7^{2-}$
	$As_2O_5 + 3H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2H_2AsO_4^-$
	$CuO + 2H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+}$
6価クロムの還元	$CrO_3 + \text{木材成分}(3R_2CHOH) \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + R_2CO$
難溶化	$Cr^{3+} + H_2AsO_4^- \rightleftharpoons CrAsO_4$
	$Cu^{2+} + H_2AsO_4^- \rightleftharpoons CuHAsO_4$

井上嘉幸：「木材の劣化と防止法」p.103より転載（一部改変）

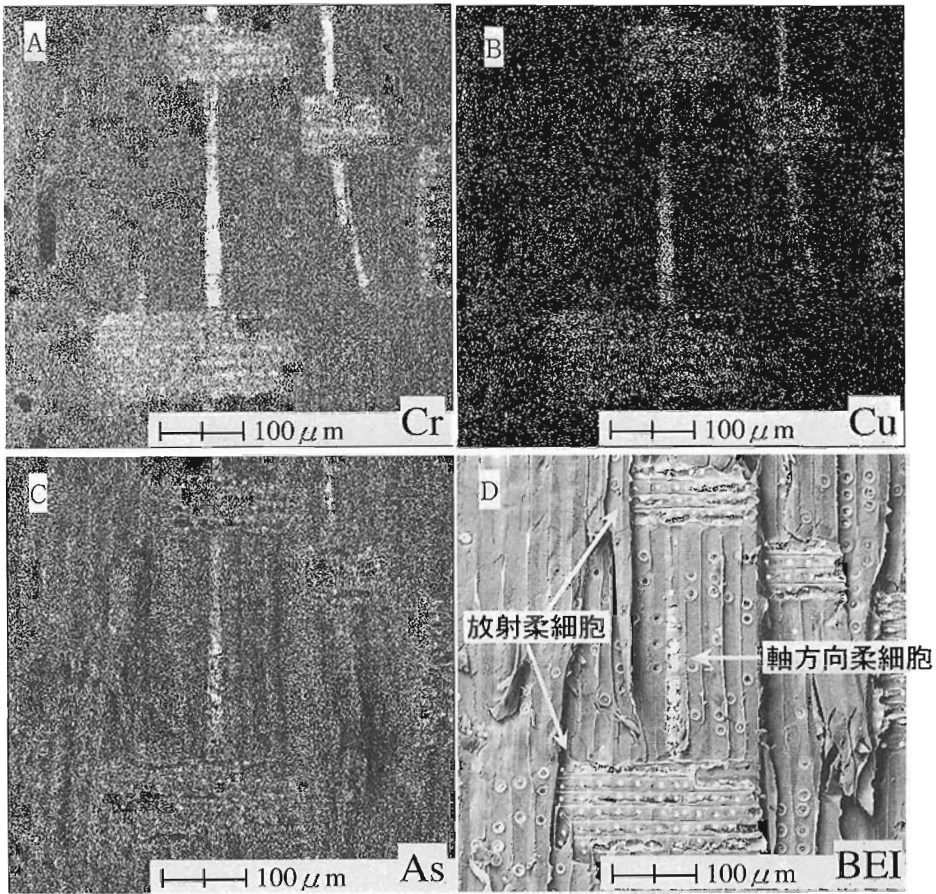
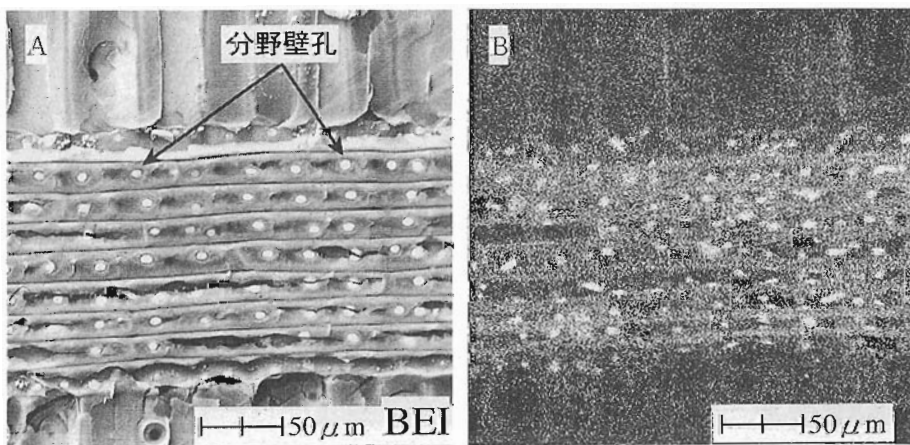
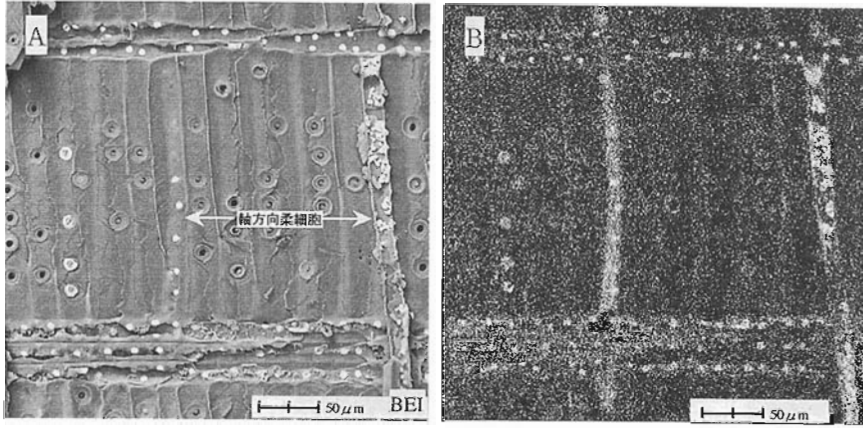


図-1 スギCCA処理材におけるCr, Cu, As元素の分布(辺材, 半径断面)

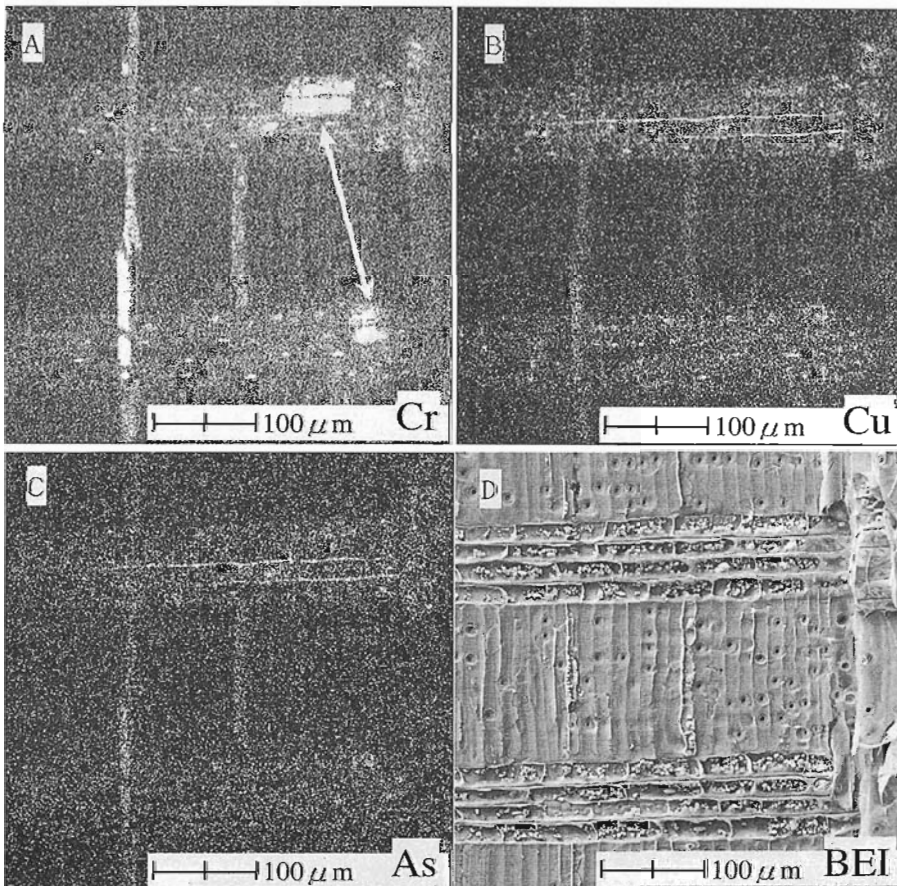
a) A: Cr元素のマッピング像, B: Cu元素のマッピング像, C: 反射電子像(BEI)
放射柔細胞, 軸方向柔細胞に3元素が集中して分布している。



b) A: 反射電子像, B: Cr, Cu, As元素の合成像
放射柔細胞, 特に分野壁孔部に3元素が吸着している。



c) A : 反射電子像 (BEI), B : Cr, Cu, As 元素の合成像
軸方向柔細胞中の内容物に 3 元素が吸着している。



d) A : Cr 元素のマッピング像, B : Cu 元素のマッピング像,
C : As 元素のマッピング像, D : 反射電子像 (BEI)
一部の柔細胞ではクロムのみ分布している。