

氏名(本籍)	きむ 金	りよん 栄	すく 淑	(韓国)
学位の種類	農学博士			
学位記番号	博甲第364号			
学位授与年月日	昭和61年3月25日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
審査研究科	農学研究科			
学位論文題目	木材防腐防虫処理剤の定着に関する界面化学的研究			
主査	筑波大学教授	農学博士	井上嘉幸	
副査	筑波大学教授	農学博士	青山経雄	
副査	筑波大学教授	農学博士	山澤新吾	
副査	筑波大学教授	農学博士	安井恒男	

論文の要旨

木材は、独特の長所をもつてゐるので、好んで広く大量に使用され、その用途は建築用、紙、パルプ、家具、車両、船舶用、工業原料など広範多岐にわたつてゐる。しかし、木材の長所を高度に生かして長く保持させ、高度利用の実をあげるために、腐朽、虫害などの劣化を防止する処理を必要とする。木材に防腐防虫処理を施す際には、一般に、薬剤を適当な溶媒に溶解し、木材中に浸透させる場合が多く、薬剤溶液が浸透し、吸着または定着反応が進行する。

本論文は、木材保存分野への界面電気化学的手法の導入を試みるとともに、界面化学的に木材および腐朽材さらに木材防腐防虫剤の吸着あるいは定着現象の解明を試みることを目的としたものである。研究方法としては、流動電位の測定を中心とし、流動電位から、Helmholtj-Smoluchowski式によりゼータ電位を求めた。

本研究では、まず、木材と溶液の界面における界面電動現象とくに流動電位を明らかにするため、樹種別ゼータ電位、抽出木材のゼータ電位、木粉粒度とゼータ電位の関係、膨潤現象とゼータ電位等について検討を行つた。つづいて、木材腐朽菌のうちセルロース分解菌としてのオオウズラタケおよびリグニン分解菌としてのカワラタケにより腐朽させた木材について、腐朽の進行に伴う腐朽材の界面の動電現象を明らかにした。さらに、各種の木材防腐防虫剤を用い、材中における防腐防虫剤の吸着および定着反応などを、主として、処理材の流動電位の面から考察し、木材劣化防止分野における界面電気化学的手法の有用性を明らかにした。

本研究において得られた結果はつきのとおりである。

1. 流動電位法により、スギおよびブナなどの木材のゼータ電位を測定し、つぎの結果を得た。

(1) 木材のゼータ電位は、 $-6 \sim 7$ mVで、また、広葉樹が針葉樹に比較し小さくなり、樹種間に相違があることが明らかになった。

(2) 木粉の粒度の違いによって、ゼータ電位は相違し、粒子径が大きいと、経時変化が著しく、150 メッシュ以上で、ほぼ、一定し、木材の流動電位の測定には 150 メッシュ以上が適することを明らかにした。

(3) 木粉を長時間水に浸漬すると、膨潤現象が起こり、ゼータ電位は大きくなるが、24 時間以上になるとほぼ一定の値が得られることが明確になった。

(4) 木材抽出物は、ゼータ電位に大きな影響を与え、アルコール・ベンゼン抽出を行うことにより、ほぼ、一定の測定値が得られることを見出した。

(5) ゼータ電位が大きくなる理由は、電気二重層が厚くなり、滑りの起る面までの距離が大きくなるためと考察した。

2. 木材腐朽菌のうち、オオウズラタケおよびカワラタケを用いて木材を腐朽させ、流動電位を測定し、腐朽の進行過程を検討した結果、腐朽材のゼータ電位は樹種および菌種によって異なることが明らかになり、ゼータ電位を測定することにより、腐朽状態を明らかにすることができた。なお、腐朽材のゼータ電位に及ぼす因子としては、主として、木材中のカルボキシル基であることが明らかになった。

3. 処理材の流動電位を測定することにより、木材防腐防虫剤の吸着および定着性の解明を試みた。供試薬剤のうち、銅・クロム・ヒ素系薬剤としては、タナリス C 型、セルキュア K-33 型およびウォルマン型を用い、第四級アンモニウム塩系薬剤としては、ケイ素含有第四級アンモニウム塩および塩化ベンザルコニウムを用いた。

(1) 銅・クロム・ヒ素系薬剤の定着と流動電位について検討し、処理材は無処理材に比較してゼータ電位が減少するが、薬剤の種類によって相違することを明らかにした。つぎに、処理材のゼータ電位から薬剤の定着性を考察した結果、セルキュア K-33 型は、10 日間の定着期間で定着反応が完結し、タナリス C 型およびウォルマン型は、定着期間が 30 日間を経過しても定着反応が完全に終了しないことが明らかになった。

(2) 薬剤の処理濃度の増加によってゼータ電位は減少し、また、処理材のゼータ電位により、表面電荷密度を求め、表面電荷密度から定着量を求めた結果、単位容積当たりの銅およびヒ素の定着量は、セルキュア K-33 型による処理材の場合に最も多いことを明らかにした。

(3) 薬剤の溶脱性について、流動液の銅イオン濃度および電気伝導率を測定し、その結果、最も良好な定着性を示したセルキュア K-33 型の場合には、タナリス C 型およびウォルマン型に比較して溶脱性の低いことを明確にした。

(4) 処理材のゼータ電位より求めた定着量と木材腐朽菌に対する抗菌効力との関係を明らかにするため、抗菌性について検討した結果、定着量が多い薬剤の方が良好な効力を示した。これよ

り、木材防腐防虫剤の定着および効力を知る新しい方法として、処理材の流動電位を測定することが有用であると考察した。

- (5) 第四級アンモニウム塩系薬剤の吸着と流動電位について検討し、まず、薬剤の化学構造および吸着の相違からゼータ電位が著しく相違することを明らかにした。すなわち、ケイ素含有第四級アンモニウム塩で処理した場合には、無処理材に比較してゼータ電位が正の値を示すのに對し、塩化ベンザルコニウムの場合には、負の値を示し、それぞれの吸着機構を明らかにした。
- (6) 薬剤の処理時間とゼータ電位の関係について、ケイ素含有第四級アンモニウム塩の場合には、処理時間が 0.75% 以下では 30 秒、1.5% 以上では約 7.5 分でゼータ電位が一定となり、吸着反応の完結が認められた。これに反して、塩化ベンザルコニウムの吸着時間は、0.75% 以下では 15 分、1.5% 以上では約 7.5 分であり、吸着様式の相違が認められた。
- (7) 処理材のゼータ電位は、ケイ素含有第四級アンモニウム塩では薬剤の増加により大きくなり、表面電荷がゼロになるのに反して、塩化ベンザルコニウムによる処理材のゼータ電位は、薬剤濃度が増加すると負の状態で小さくなり、ゼロになる点を通らないことが明らかになり、薬剤間で吸着様式の相違が示唆された。
- (8) 処理材の流動電位測定において、ゼータ電位の経時変化が認められた。ケイ素含有第四級アンモニウム塩処理材では経時変化が著しく、反応の進行が推察された。これに反して、塩化ベンザルコニウム処理材では、経時変化が少なく、吸着状態が安定であることが明らかになった。
- (9) ケイ素含有第四級アンモニウム塩および塩化ベンザルコニウム処理材の表面電荷密度は、ゼータ電位と直線関係のあることが明らかになった。すなわち、ケイ素含有第四級アンモニウム塩処理材では、ゼータ電位の増加により表面電荷密度が増大し、塩化ベンザルコニウム処理材では、ゼータ電位の減少とともに表面電荷密度が減少した。表面電荷密度より吸着量を求めた結果、薬剤濃度の増加により、吸着量は直線的に増加することが認められた。
- (10) 塩素イオン濃度の測定から溶脱性を検討した結果、ケイ素含有第四級アンモニウム塩では第四級アンモニウムイオンの吸着量の著しいことが明らかになった。塩化ベンザルコニウム処理材において、溶脱量は濃度の増加にしたがって多くなったが、溶脱時間が 4 時間以上になると溶脱されなくなることが明らかになった。
- (11) 処理材のゼータ電位より求めた吸着量と薬剤の木材腐朽菌に対する抗菌性について検討した結果、ケイ素含有第四級アンモニウム塩で処理した場合には、吸着量の増加によつても効力値は大きくならず、塩化ベンザルコニウムの場合には吸着量の増加によつて効力値は大きくなつた。

審　　査　　の　　要　　旨

本論文は、木材防腐防虫処理剤の定着に関し界面化学的研究を行い、まず、流動電位法により、

スギおよびブナ等の木材のゼータ電位測定方法をはじめて確立し、ついで、流動電位等を用いて腐朽の進行過程を解析した。つづいて、処理材の流動電位より、銅・クロム・ヒ素系薬剤および第四級アンモニウム塩系薬剤の定着性および吸着性を詳細に検討し、多くの知見を提供した。従来、界面電気化学的手法を木材劣化防止分野へ導入した報告はなく、界面電気化学的立場からの解明こそ意味があり、木材中の定着反応を検討し、木材腐朽菌による腐朽進行状態および木材防腐防虫剤の吸着および定着性を明らかにしたことは高く評価できる。

よって、著者は農学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。