

## 第3章 保存処理の耐久性と耐久性能に関する検討

### 3.1 目的

優良な住宅ストック形成を図ることを目的に、「住宅の品質確保の促進等に関する法律（品確法）」が施行され、「評価方法基準」が制定された。同基準では、木造住宅に使用される材料の劣化の進行を遅らせるための対策がどの程度講じられているかを、通気・換気をはじめとする構法上の工夫や、高耐久の木材の使用・保存処理の種類などの点から評価し、外壁の軸組等を例にとれば、「通気層を設けた構造」で、「防腐及び防蟻に有効な薬剤が塗布され、加圧注入され、浸漬され、若しくは吹き付けられたもの又は防腐及び防蟻に有効な接着剤が混入されたもの」であれば小径 10.5cm の軸組を使用した住宅でも劣化等級 3 と表示できることになった。

この品確法の「防腐及び防蟻に有効な薬剤」については、日本農林規格や日本工業規格をはじめとする諸規格によって規定されているが、それらの薬剤で処理された保存処理木材の効力の持続性については、一部の注入処理用木材保存剤について屋外暴露 20 年以上の長期試験の実績があるものの、その他多くの木材保存剤では注入処理用木材保存剤で 10-15 年、表面処理用木材保存剤では 2 年程度の試験実績しかないものがほとんどである。また、屋外暴露の劣化環境は通常の住宅内の劣化環境よりもはるかに厳しいことから、屋外暴露で求められた耐用年数をそのまま保存処理木材を住宅部材として使用した際の耐用年数とすることは適切ではない。

そこで、保存処理木材を適切に管理された住宅の構造用部材として長期間使用した際の耐久性を予測することを目的に、木粉に添加された状態で高温条件下に暴露する促進劣化試験を実施してきた。本年度、この促進劣化試験を継続しておこない、促進劣化試験の効果を確認する。

### 3.2 事業実施体制

事業は、以下のメンバーからなる「保存処理の長期耐久性検討 TG」および分析協力企業により実施した。

#### 保存処理の長期耐久性検討 TG 参画機関

独立行政法人 森林総合研究所  
日本木材保存剤工業会（三井化学アグロ株式会社）  
日本木材防腐工業組合（兼松日産農林株式会社）  
財団法人 日本住宅・木材技術センター  
公益財団法人 日本合板検査会  
住友林業株式会社  
一般社団法人全国木材検査・研究協会

#### 分析協力企業

大日本木材防腐株式会社  
株式会社コシイプレザービング

### 3.3 実験

#### 3.3.1 表面処理用木材保存剤の有効成分に関する検討

##### (1) 供試有効成分

一昨年度調製し曝露を開始した試料を供試試料とした。使用した薬剤は以下の通り。

- ① チアメトキサム（和光純薬分析用標準品、純度 99.0%）
- ② イミダクロプリド（和光純薬分析用標準品、純度 98.0%）
- ③ ペルメトリン（Dr.Ehrenstorfer GmbH 試薬、純度 94%）
- ④ エトフェンプロックス（和光純薬分析用標準品、純度 99.5%）
- ⑤ ビフェントリン（和光純薬分析用標準品、純度 98%以上）
- ⑥ IPBC（Working STD、純度 99.8%）
- ⑦ シプロコナゾール（和光純薬分析用標準品、純度 99.0%）
- ⑧ F-69（Working STD、純度 98%以上）
- ⑨ テブコナゾール（和光純薬分析用標準品、純度 98.0%）
- ⑩ プロピコナゾール（和光純薬分析用標準品、純度 99.0%）

##### (2) 試料の調製

スギ辺材をブレンダーミルで粉碎後メタノール洗浄し脱脂した 50-100 メッシュの木粉 1.5g を試験容器である 50 ml 容の PP 製遠沈管（φ 約 3 cm, 高さ約 12 cm, スクリューキャップ付）に入れた。

この容器内の木粉に上記有効成分の内の 1 つを所定濃度で溶解させたアセトニトリル 0.55ml ずつ滴下し、処理木粉を調製した。

処理木粉を試験容器ごと室温、50℃、80℃の環境に暴露した。その際、室温条件に曝した試料は、薬剤ごとに仕分けしてプラスチック製コンテナに収め、実験室内に静置した。50℃条件、80℃条件も同様に薬剤ごとに仕分けし、それぞれの温度条件に設定した恒温器内に静置した。静置期間中はいずれも遮光条件とした。

処理後 18 ヶ月後および 24 ヶ月後の計 2 回サンプリングを実施した。その際、各試料の繰り返し数はそれぞれ 3 とした。

サンプリング後の試験容器に抽出溶媒 40 ml を加え、180 分間超音波に付した後、上澄み液を 1.5 ml 採取し前処理フィルタに通して分析用試料とした。検量線溶液は薬剤ごとに用時調製した。

分析用試料または検量線溶液 25 μl を島津 LC-10Avp シリーズ（PDA 検出器付）に注入し、得られたピークを島津 Labsolutions LC で解析した。HPLC 分析で得られた検量線溶液のピーク面積と濃度から回帰直線をプロットし、得られた近似式を検量線とした。各薬剤は別々に分析した。以下に、HPLC 測定条件の一例を示す。

表 3.1 HPLC 測定条件の例 (チアメトキサム及びイミダクロプリド用)

カラム	STR ODS-II $\phi$ 4.6×150 mm
カラム温度	40°C
波長	チアメトキサム 250 nm (スリット幅 4nm) イミダクロプリド 270 nm (スリット幅 4nm)
移動相	混合溶媒*/水=20/80, v/v
流速	1.0 mL/min
タイムプログラム	0-14 分 混合溶媒*/水=20/80, v/v (洗浄: 14.01-17 分 同 95/5, v/v) (調整: 17.01-24 分 同 20/80, v/v)
保持時間	チアメトキサム: 約 7.5 分 イミダクロプリド: 約 12.6 分
注入量	25 $\mu$ L
最終液量	40 mL

混合溶媒\*: メタノール/アセトニトリル混合溶媒=1/1, v/v

### 3.3.2 加圧処理用木材保存剤の有効成分に関する検討

#### (1) 供試試料

一昨年度に調製し曝露を開始した試料を用いた。薬剤の種類は以下の通り。

(a) 第四級アンモニウム化合物系(AAC)

有効成分-DDAC

(b) 銅・第四級アンモニウム化合物系(ACQ)

有効成分-CuO、BKC (塩化ベンザルコニウム)

(c) 銅・アゾール化合物系木材保存剤 (CUAZ)

有効成分-CuO、シプロコナゾール

(d) 第四級アンモニウム・非エステルピレスロイド化合物系(SAAC)

有効成分-DMPAP、シラフルオフェン

(e) アゾール・ネオニコチノイド化合物系(AZN)

有効成分-シプロコナゾール、イミダクロプリド

#### (2) 促進曝露試験

促進曝露試験は三井化学アグロ株式会社 農業化学研究所において実施した。木材保存剤を注入し養生した処理供試体を、室温、50°C、80°Cの環境下に所定期間放置した。なお、50°C及び80°Cでの促進曝露は恒温器を用いておこない、曝露時の湿度については特に調整しなかった。

#### (3) 残存木材保存剤の分析

残存木材保存剤の分析は昨年度の方法に準じておこなった。なお、分析機関は、(財)日本住宅・木材技術センターおよび保存処理各社(兼松日産農林(株)、大日本木材防腐(株)、(株)コシイプレザービング)とした。以下に、分析方法の一例としてCUAZに含まれるシプロコナゾールを分析した例を記す。

CUAZ 中のシプロコナゾール量の定量方法

試料木粉約 0.5g を 20ml スクリュー管瓶に正確に量りとり、エタノール 15ml を加えて栓をし、1 時間ごとによく振り混ぜながら超音波による抽出（水温は 40℃以下に維持）を 3 時間行う。静置後、抽出物を吸引ろ過するとともに、木粉をエタノールで洗浄した。ろ液は 45℃の湯浴上で減圧乾固した。放冷後、エタノール 3ml に溶解して試料液とした。

試料液を Oasis MCX 6mg/3cc 30 μ m (Waters)を用いて精製し、溶出液を回収した。溶出液を 45℃の湯浴上で減圧乾固し、放冷後エタノール 2ml に溶解したものを測定溶液とした。測定溶液を HPLC 用フィルタでろ過した後、HPLC で分析した。

分析条件

カラム Waters XBridge C18 5 μ m、カラムサイズ 内径 2.1mm×長さ 150mm  
 ガードカラムサイズ 内径 2.1mm×長さ 10mm、  
 移動相 アセトニトリル：水=60：40 (v/v)、移動相流速 0.2ml/分  
 検出器 UV 221nm、カラムオープン温度 40℃、注入量 2 μ L

得られたシプロコナゾールのピーク面積から測定溶液中のシプロコナゾール濃度を求め、その値から木粉中のシプロコナゾール量を算出した。

3.4 結果と考察

3.4.1 表面処理用木材保存剤の有効成分に関する検討

表面処理用木材保存剤の有効成分を脱脂スギ木粉に添加し、室温、50℃、80℃の環境に 18 ヶ月または 24 ヶ月暴露した後に残存していた各有効成分の残存率(%)を示す。

表 3.2 チアメトキサムの残存率（初期値=100%）

曝露期間（月）		0	18	24
曝露温度	室温	100	6.1	5.9
	50℃	100	5.0	3.3
	80℃	100	2.4	0

表 3.3 イミダクロプリドの残存率（初期値=100%）

曝露期間（月）		0	18	24
曝露温度	室温	100	8.3	6.6
	50℃	100	7.0	5.7
	80℃	100	5.6	2.3

表 3.4 ペルメトリンの残存率（初期値＝100%）

曝露期間（月）		0	18	24
曝露温度	室温	100	8.7	8.1
	50℃	100	7.7	7.5
	80℃	100	5.7	4.5

表 3.5 エトフェンプロックスの残存率（初期値＝100%）

曝露期間（月）		0	18	24
曝露温度	室温	100	7.1	7.4
	50℃	100	6.1	6.5
	80℃	100	3.4	4.0

表 3.6 ビフェントリンの残存率（初期値＝100%）

曝露期間（月）		0	18	24
曝露温度	室温	100	0	0
	50℃	100	0	0
	80℃	100	0	0

表 3.7 IPBC の残存率（初期値＝100%）

曝露期間（月）		0	18	24
曝露温度	室温	100	6.6	2.2
	50℃	100	2.1	0
	80℃	100	0	0

表 3.8 シプロコナゾールの残存率（初期値＝100%）

曝露期間（月）		0	18	24
曝露温度	室温	100	57	43
	50℃	100	48	40
	80℃	100	28	19

表 3.9 F-69 の残存率（初期値＝100%）

曝露期間（月）		0	18	24
曝露温度	室温	100	73	68
	50℃	100	67	62
	80℃	100	55	49

表 3.10 テブコナゾールの残存率（初期値＝100%）

曝露期間（月）		0	18	24
曝露温度	室温	100	67	51
	50℃	100	54	43
	80℃	100	49	40

表 3.11 プロピコナゾールの残存率（初期値 = 100%）

曝露期間（月）		0	18	24
曝露温度	室温	100	52	53
	50℃	100	44	39
	80℃	100	24	21

今回試験した有効成分の中では、ビフェントリンと IPBC の有効成分が比較的速く失われる傾向にあった。また、防蟻成分と防腐成分との比較では、防蟻成分が曝露温度に関わらずいずれも比較的速やかに失われたのに対し、IPBC を除く防腐成分は 80℃に曝露した場合であってもおよそ 20%以上が残存していた。

### 3.4.2 加圧処理用木材保存剤の有効成分に関する検討

加圧処理用木材保存剤の分析では分析機関間の誤差が混入するのを防ぐため、試験機関ごとの結果を示す。

#### (1) 日本住宅・木材技術センターでの分析結果

各処理試験体中の有効成分量を表 3.1 から表 3.5 に示す。

表 3.12 ACQ 処理試験体中の有効成分量

		吸収量 (kg/m <sup>3</sup> )	
		CuO として	BKC
暴露前		2.2	4.9
		2.3	4.4
室温	20 ヶ月	2.1	3.6
	27 ヶ月	2.2	4.3
50℃	20 ヶ月	2.0	3.1
	27 ヶ月	2.2	3.1
80℃	20 ヶ月	2.4	3.1
	27 ヶ月	2.7	4.7

表 3.13 CUAZ 処理試験体中の有効成分量

		吸収量 (kg/m <sup>3</sup> )	
		CuO として	シプロコナゾール
暴露前		1.3	0.0091
		1.4	0.0093
室温	20 ヶ月	1.2	0.0037
	27 ヶ月	1.1	0.0017
50℃	20 ヶ月	1.3	0.0036
	27 ヶ月	1.2	0.0022
80℃	20 ヶ月	1.1	0.0018
	27 ヶ月	1.3	0.0010

表 3.14 AAC 処理試験体中の有効成分量

		吸収量 (kg/m <sup>3</sup> )	
		DDAC	
暴露前		7.5	
		5.7	
室温	20 ヶ月	6.9	
	27 ヶ月	7.3	
50°C	20 ヶ月	5.3	
	27 ヶ月	5.3	
80°C	20 ヶ月	5.2	
	27 ヶ月	4.9	

表 3.15 SAAC 処理試験体中の有効成分量

		吸収量 (kg/m <sup>3</sup> )	
		DMPAP	シラフルオフェン
暴露前		11	0.023
		10	0.035
室温	20 ヶ月	7.9	0.024
	27 ヶ月	8.7	0.021
50°C	20 ヶ月	7.3	0.027
	27 ヶ月	8.1	0.022
80°C	20 ヶ月	8.3	0.013
	27 ヶ月	7.5	0.006

表 3.16 AZN 処理試験体中の有効成分量

		吸収量 (kg/m <sup>3</sup> )	
		シプロコナゾール	イミダクロプリド
暴露前		0.14	0.061
		0.14	0.064
室温	20 ヶ月	0.12	0.061
	27 ヶ月	0.098	0.036
50°C	20 ヶ月	0.12	0.061
	27 ヶ月	0.11	0.042
80°C	20 ヶ月	0.060	0.029
	27 ヶ月	0.044	0.011

(2) 大日本木材防腐(株)での分析結果

大日本木材防腐(株)では、CUAZ 及び AAC の定量をおこなった。暴露前、暴露 20 ヶ月目、27 ヶ月目のデータを以下に示す。

表 3.17 CUAZ 試料の有効成分の吸収量

		吸収量(標準偏差) (kg/m <sup>3</sup> )	
		CuO として	シプロコナゾール
暴露前		1.2	0.021
室温	20 ヶ月	1.2	0.020
	27 ヶ月	1.7	0.020
50℃	20 ヶ月	1.2	0.021
	27 ヶ月	1.5	0.020
80℃	20 ヶ月	1.1	0.017
	27 ヶ月	1.5	0.015

表 3.18 AAC 試料の有効成分の吸収量

		吸収量(標準偏差) (kg/m <sup>3</sup> )	
		DDAC	
暴露前		6.3	
室温	20 ヶ月	6.9	
	27 ヶ月	7.0	
50℃	20 ヶ月	6.0	
	27 ヶ月	7.0	
80℃	20 ヶ月	4.0	
	27 ヶ月	4.0	

(3) (株)コシイプレザービングでの分析結果

(株)コシイプレザービングでは、ACQ 及び SAAC の分析をおこなった。また、数個の試料から調製した木粉を混ぜ合わせた試料中に含まれる有効成分を定量しているため、標準偏差については記載しなかった。

表 3.19 ACQ 試料の有効成分の吸収量

		吸収量 (kg/m <sup>3</sup> )	
		CuO として	BKC
暴露前		2.3	2.0
室温	20 ヶ月	2.2	1.9
	27 ヶ月	3.3	2.4
50℃	20 ヶ月	2.3	1.9
	27 ヶ月	2.5	2.0
80℃	20 ヶ月	2.1	2.0
	27 ヶ月	2.9	2.0

表 3.20 SAAC 試料の有効成分の吸収量

		吸収量 (kg/m <sup>3</sup> )	
		DMPAP	シラフルオフエン
暴露前		3.2	0.02
室温	20 ヶ月	4.0	0.02
	27 ヶ月	4.0	0.02
50℃	20 ヶ月	3.6	0.02
	27 ヶ月	3.6	0.02
80℃	20 ヶ月	3.3	0.02
	27 ヶ月	3.3	0.02

(4) 兼松日産農林(株)での分析結果

兼松日産農林(株)では AZN の定量をおこなった。結果を以下に示す。

表 3.21 AZN 試料の有効成分の吸収量

		吸収量(標準偏差) (kg/m <sup>3</sup> )	
		シプロコナゾール	イミダクロプリド
初期		0.16	0.076
室温	20 ヶ月	0.17	0.078
	27 ヶ月	0.18	0.081
50℃	20 ヶ月	0.16	0.069
	27 ヶ月	0.15	0.073
80℃	20 ヶ月	0.10	0.045
	27 ヶ月	0.087	0.026

(5) 木材保存剤別、有効成分別の傾向

今回暴露試験を実施した木材保存剤の有効成分は、(a)酸化銅（銅イオン）、(b)第四級アンモニウム化合物、(c)第四級アンモニウム化合物以外の低分子有機化合物に大きく分類することができる。

この中の(a)銅イオンは、揮発性が非常に低いため揮散する虞が無く、熱による分解もないため、液体状の水の出入りが無い限り木材から失われないと予想された。(b)の第四級アンモニウム化合物は、分子内にプラスのイオンを持つことから、銅イオン同様揮発性が非常に低く、揮散する虞はないものの、有機化合物であることから長期間環境中に暴露することにより、分解・変質する虞があることが予想された。(c)の有効成分は分子がプラスやマイナスに荷電していないため、前2者と比べ揮発性が高く、また有機化合物であることから長期間の暴露中に分解する虞もあることが予想された。

そこで今回供試した5種の木材保存剤の有効成分の中から上記(a)~(c)に相当するものとして、CuO (a)、DDAC (b)、シプロコナゾール(c)を取り出し、その減少挙動を以下に図示する。CuOについては試験前に予想されたように、暴露温度・暴露期間に関わらず、残存量が大きく低下することはなかった(図3.1~3.3)。一方、揮散しにくく減少しないと考

えられた DDAC を注入した試験体では、80℃に暴露した試験体中の DDAC 量が減少していくのが認められたが、室温や 50℃に暴露した試験体中の DDAC 量についてはほとんど変化していなかった（図 3.4～3.6）。揮散する虞や分解する虞があると考えられたシプロコナゾールについても、DDAC と同様 80℃に暴露した試験体からシプロコナゾールが失われていくのが認められたが、50℃や室温に暴露した試験体ではシプロコナゾールが失われなかった（図 3.7～3.9）。

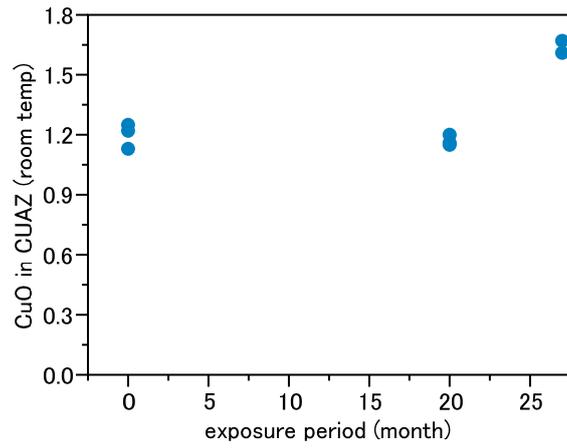


図 3.1 室温に暴露した CUAZ 中の CuO 量の経時変化 (n=3)

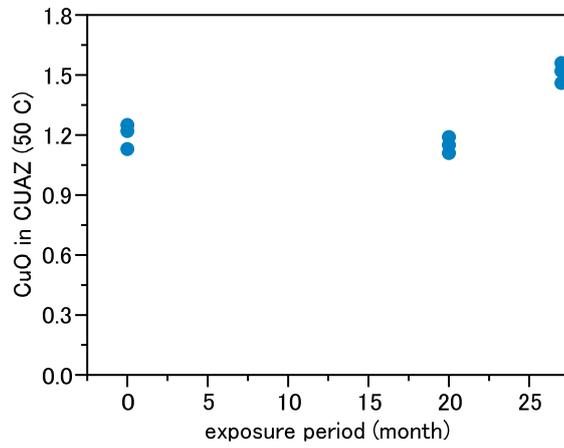


図 3.2 50°Cに暴露した CUAZ 中の CuO 量の経時変化 (n=3)

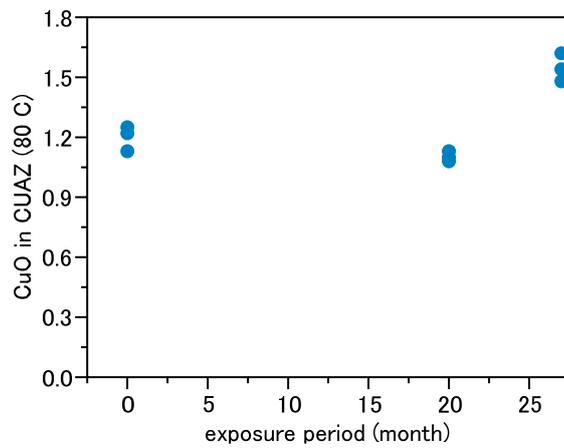


図 3.3 80°Cに暴露した CUAZ 中の CuO 量の経時変化 (n=3)

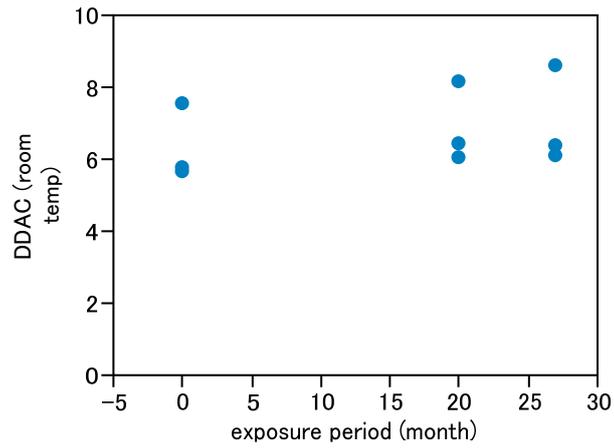


図 3.4 室温に暴露した AAC 中の DDAC 量の経時変化 (n=3)

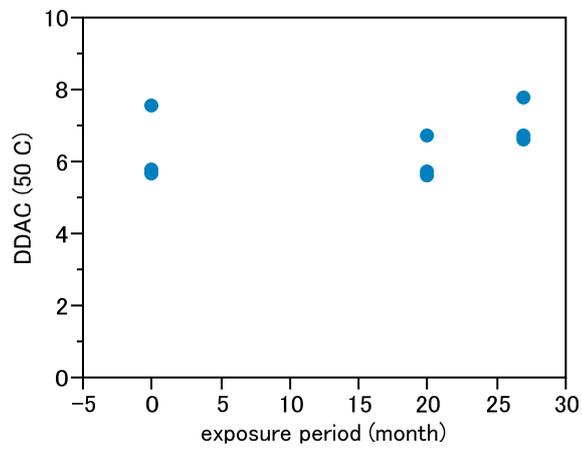


図 3.5 50°Cに暴露した AAC 中の DDAC 量の経時変化 (n=3)

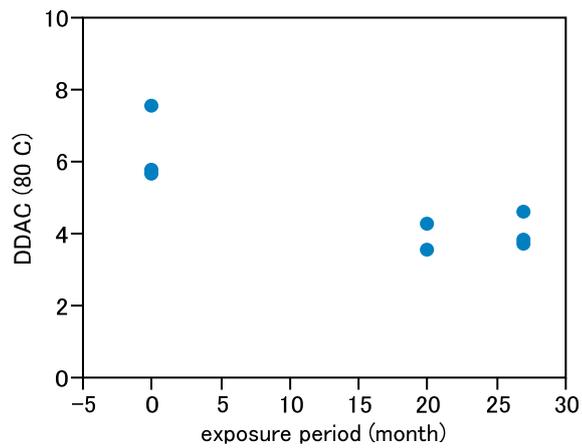


図 3.6 80°Cに暴露した AAC 中の DDAC 量の経時変化 (n=3)

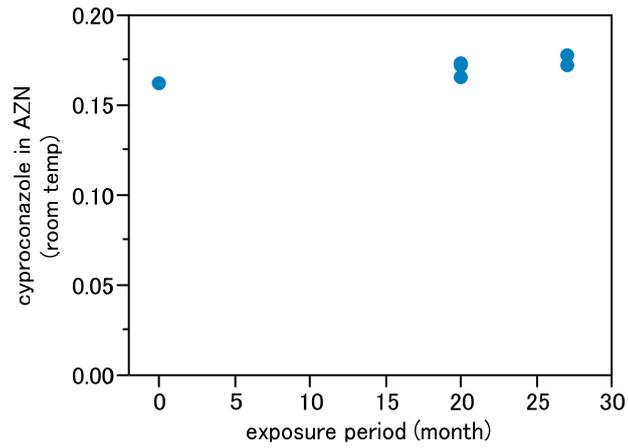


図 3.7 室温に暴露した AZN 処理木材中のシプロコナゾール量の経時変化 (n=3)

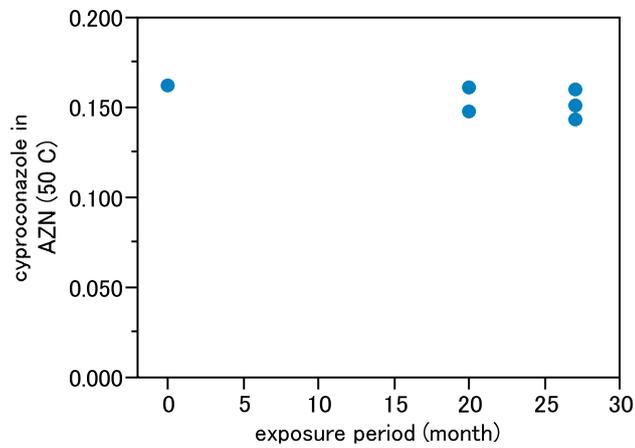


図 3.8 50°Cに暴露した AZN 処理木材中のシプロコナゾール量の経時変化 (n=3)

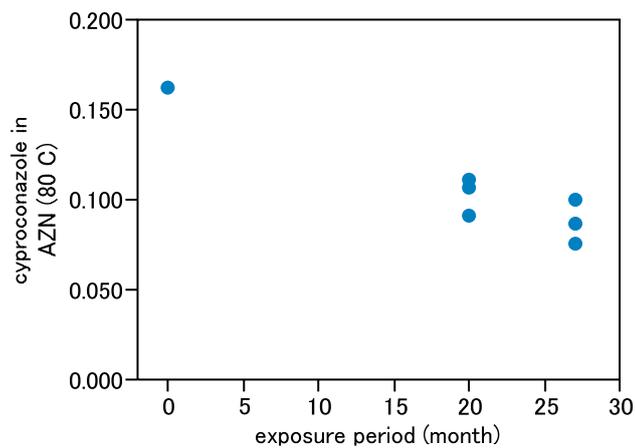


図 3.9 80°Cに暴露した AZN 処理木材中のシプロコナゾール量の経時変化 (n=3)

### 3.4.3 暴露方法間の比較

今回の実験では、表面処理用木材保存剤の有効成分標品を木粉に添加し各種温度に暴露する方法と、加圧処理用木材保存剤を1×1×2cmの試験体に注入した後各種温度に暴露する方法とを用いて促進暴露をおこなった。これらの暴露方法間の違いを確認する目的で、両方法に暴露したシプロコナゾールおよびイミダクロプリドの減少率を確認したところ、有効成分を木粉に添加して暴露した場合には80℃、20ヶ月の暴露で残存量が2.3%および19%へと減少したのに対し、注入処理した試験体では試験機関によって結果に違いがあるものの、いずれの試験機関・薬剤であっても40%以上の残存率を示した。

この結果は、表面積の広い木粉の形状で暴露するよりも、表面積の小さい試験体の形状で暴露した方が、薬剤の減少速度が遅くなることを示唆した。

### 3.4.4 暴露温度と減少速度

薬剤有効成分の種類によって異なるものの、暴露期間中に減少していった有効成分については、暴露温度が高くなるに従って残存率が小さくなる傾向にあった。しかし、同じ温度に暴露した有効成分残存率が暴露期間が増加すると増加する場合が認められるなど、暴露期間と残存率との適切な関係式を構築するには問題が多い場合もあった。また、速度常数が求められた場合であっても、その値をアレニウス式に代入した際に直線関係が認められないものが多かった。

今後、暴露期間が長くなるに従って残存率が必ず低下するような高い精度で実験・測定をおこなうと共に、有効成分の減少傾向をシミュレートするモデル式を構築する必要がある。