〈研究論文〉

ラマン分光法で視た木材中のホウ酸 —ホウ酸水溶液含浸処理後のスギ材—

山内 繁*・土居修一*

A Raman Spectroscopic Study for Boric Acid in Wood
—Sugi Wood Treated with Aqueous Boric Acid Solutions—

Shigeru YAMAUCHI*, and Shuichi DOI*

Summary

Raman spectra of sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) sapwood treated with aqueous boric acid solutions ($5\text{g/dm}^3 \sim 45\text{g/dm}^3$) were recorded using a near infrared laser as an excitation source. The Raman measurements were carried out only on earlywood of cross section of the specimens treated with the solutions. As far as boron species, no Raman band was observed except for $\text{B}(\text{OH})_3$. Weight gain of the sugi specimen treated was roughly proportional to the boric acid concentration. The ν_1 band intensity of $\text{B}(\text{OH})_3$ also increased in relation to the concentration above 15g/dm^3 , while the band was scarcely detectable owing to low intensity below 10g/dm^3 . This indicates that there is a discontinuity in variation of the band intensity with the concentration. Herein we attempt to account for the discontinuity in terms of boric acid behavior in wood during the treatment.

要 旨

ホウ酸水溶液 ($5\text{g/dm}^3 \sim 45\text{g/dm}^3$) で処理したスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 辺材の木口面早材部について、近赤外レーザー (1064 nm) を励起光源に用いラマンスペクトルを測定した。処理後のスギ辺材では $\text{B}(\text{OH})_3$ 以外のホウ素を含む化学種はスペクトル上で検出されなかった。含浸による試験体の重量は水溶液の濃度にはほぼ比例して増加した。 $\text{B}(\text{OH})_3$ に帰属されるラマンバンドの強度も含浸溶液の濃度が 15g/dm^3 以上の試験体では濃度とともに増加する傾向を示したが、 10g/dm^3 以下ではほとんど検出できないほど低く、濃度に対する変化は不連続性を有することが示された。この報告では含浸処理過程におけるホウ酸の挙動を考察し、ラマン測定の結果に対する説明を試みる。

1. 緒 言

ヒ素を含むCCA系木材防腐剤は、最近の数年に代替薬剤への転換が急速に進んでいるが、日本ではその中に人間や環境に対する負荷が比較的小さいと考えられているホウ酸またはホウ酸塩が主成分の保存剤は含まれていない。その理由は、これらのホウ素化合物がJISなどで定められた溶脱操作により木材から流れ出てしまうことに

ある。そこでわれわれは、木材へ注入したホウ酸やホウ酸塩の溶脱の遅延、そして半恒久的な定着を最終目標とし、ホウ素を保持するためのマイクロカプセルとなるべき物質を同時に木材に注入する試みを続けている。

一方、この研究においてホウ素の分析法が担う役割は特に大きい。注入操作後、溶脱操作後の木材中にあるホウ素の分布を把握することが、この研究を進める上できわめて重要であり、そのためには非破壊的で定量性のあ

* 秋田県立大学木材高度加工研究所 Institute of Wood Technology, Akita Prefectural University

る局所分析法が必要となる。さらにホウ素の物理的・化学的状态に関する情報が得られれば、その分析法の貢献度はより高くなる。しかしながら、軽い元素であるホウ素は、特に固体の状態では分析が難しい元素の一つであり、X線や電子線を用いた分析法によっても木材中のホウ素を局所的に検出・定量することは容易ではない。

そこでわれわれは固体の表面分析法の一つであり、レーザー光照射部分の情報のみがスペクトルに現われ局所分析に適しているラマン分光法の適用を試みた。この分光法は、特性振動によって物質中の官能基や原子団を同定するのに優れている点で、赤外分光法と同様である。したがって、ホウ素を元素としてではなく、化合物や化学種（例えば $B(OH)_3$ や $B_4O_7^{2-}$ ）として検出することになる。さらに、この分光法の特長として測定の簡便性がある。測定は常温、常圧で行うことができ、また一般的な装置でも一辺が数cm程度の直方体試料がそのまま測定可能で、これらの点でも非破壊的局所分析に有利である。

ラマン分光法は、これまでもホウ酸やホウ酸塩に関する多くの研究で用いられており、特に水溶液あるいはガラスに含まれているホウ素化合物の同定には欠かせない分析法となっている。これに対し、1993年以前は木材の研究にラマン分光法を用いた例はごくわずかであった。これは励起光源に可視レーザーを使用すると、木材試料からラマン散乱光よりはるかに高強度の蛍光が発せられ、ラマンバンドの測定が困難になるためである。しかしながら、FTシステムの開発と周辺機器の発達により、近赤外レーザーが励起光源として実用化された結果、多くの木材試料について蛍光の影響を最小限に抑え、良好なラマンスペクトルを得ることが可能になった。その結果、ここ数年間でラマン分光法を用いた木材に関するいくつかの研究¹⁻³⁾がなされている。われわれもこの分光法を利用して木材中にある接着剤の非破壊的分析⁴⁾を行い、またイソシアネート系接着剤の反応と浸透挙動⁵⁻⁷⁾についても報告してきた。

われわれは、木材中のホウ素化合物をラマン分光法によって検出、同定することを目的として、ホウ酸水溶液で処理したスギ(*Cryptomeria japonica* D. Don)材のスペクトルを測定した。ここではその結果とともに、総合的な考察から得られたホウ酸水溶液の木材中での挙動に関する知見について報告する。

2. 実験

2.1 試験体

秋田県産80年生の風乾したスギを材料として、木取りが二方柱の直方体を作成した。辺材のみを使用し、寸法は木口面が 20×20 mmで長さ(繊維方向)は5 mmとした。恒温恒湿器内(25°C, 60% RH)で調湿し恒量測定後、ホウ酸水溶液を含浸させた。

2.2 ホウ酸水溶液の調製と含浸

ホウ酸水溶液は既知量(5~45 g)のホウ酸(JIS 試薬特級)を純水に溶解し、さらに純水を加えて全容を 1 dm^3 にすることで調製した。濃度は水溶液 1 dm^3 中のホウ酸($B(OH)_3$)の重量, g/dm^3 で表す。各濃度につき5個の試験体を調製した。ビーカー中のホウ酸水溶液に、木口面が鉛直になるようにして重りを載せ試験体を浸した。そのビーカーを真空デシケータに入れ、室温で減圧含浸を行った。減圧はアスピレータで行い、デシケータ内の圧力が一定になった後、60分間そのままの状態を保った。その後、常圧に戻し試験体を水溶液から取り出して、余分な水溶液をろ紙で素早くふきとり、この状態で重量(湿重量)を測定した。湿重量を測定した試験体は2日間室内(23±1°C)で乾燥した後、さらに含浸前と同一の条件(25°C, 60% RH)で恒量測定した。純水を同様に減圧含浸した試験体を重量変化の基準とした。

2.3 ラマンスペクトル

ラマンスペクトルは日本電子製フーリエ変換赤外分光装置JIR7000にラマン分光ユニットRS-RSU200を装填し、励起光に対し180°方向の散乱光をアラニンドープのTGS検出器で計測することによって得た。励起光源には Nd^{3+} :YAGレーザー(1064 nm)を出力220 mWで用いた。スペクトル分解能は 4 cm^{-1} (2 cm^{-1} ごとの測定)、試料面上のレーザー照射部分の直径は約0.5 mmであった。いずれの試料についても、上方から鉛直方向に入射してくるレーザー光に対し測定面を垂直にし、照射のジオメトリが一定になるように位置を調整した。スギ試験体の測定は木口面の早材部についてのみ行った。測定点付近の表面をごく薄く削り取ってから測定を行ったが、これは余剰な水溶液から析出して表面に付着している可能性のあるホウ素化合物の影響を取り除くためである。測定は濃度ごとに5個の試験体すべてについて行い、1個につき2カ所以上を測定した。

ホウ酸(微結晶)をメノウ乳鉢で十分粉碎し、ディスクに成型して測定に供した。ホウ酸水溶液は上部が開放

されたガラス容器に入れ(深さ約10mm), 液面の高さが試験体の測定面と同一になるように調整して測定した。測定はすべて室温(23±1°C)で行った。

3. 結果と考察

図1に微結晶のホウ酸, および45 g/dm³のホウ酸水溶液のラマンスペクトルを400~2000 cm⁻¹の波数領域について示す。微結晶ホウ酸では線幅の狭いバンドがいくつか観測されているが, 879 cm⁻¹に現れている最も高強度のバンド(B(OH)₃の全対称伸縮振動ν₁)が特徴的である。これに対して, 45 g/dm³の水溶液でもやや低波数の875 cm⁻¹付近に同様のラマンバンドが観測されている。ただし, その強度はきわめて弱いが, 単位体積あたりに含まれているB(OH)₃の数は結晶に比べ約1/33であることを考慮すれば予想される結果といえる。なお, 微結晶では495 cm⁻¹付近にも比較的高強度のバンドが観測されているが, これをO-B-Oの変角振動に帰属している研究⁸⁾もある。

また, ホウ酸は水溶液中でイソポリ酸を形成し易く, pHが高くなるとB(OH)₃のほかはB(OH)₄⁻, あるいはB₃O₃(OH)₄⁻やB₄O₅(OH)₄²⁻などとしても存在すると考えられており, これらの化学種に対応するラマンバンドも報告されている⁹⁻¹¹⁾。しかしながら, pHが5以下の酸性領域では90%以上がB(OH)₃であると見積もられており^{10, 11)}, 一方, 本実験で用いた5 g/dm³から45 g/dm³

図1 ホウ酸のラマンスペクトル
(a) 結晶性ホウ酸, (b) ホウ酸水溶液(45 g/dm³)
Fig. 1 Raman spectra of boric acid
(a) crystalline, (b) aqueous solution (45 g/dm³)

図2 ホウ酸水溶液含浸処理スギ材のラマンスペクトル
(a) 含浸水溶液のホウ酸濃度; 40 g/dm³,
(b); 35 g/dm³, (c); 25 g/dm³, (d); 20 g/dm³
(e); 15 g/dm³, (f); 10 g/dm³
Fig. 2 Raman spectra of sugi wood treated
with aqueous boric acid solutions
(a) boric acid concentration; 40 g/dm³, (b);
35 g/dm³, (c); 25 g/dm³, (d); 20 g/dm³, (e);
15 g/dm³, (f); 10 g/dm³

までの水溶液はpHが5.0から3.6であった。さらに, ラマンスペクトルでは水溶液中にB(OH)₃以外のホウ素化学種を確認することはできなかった。したがって, これらの点から含浸実験に用いた一連の水溶液において, ホウ素の大部分はB(OH)₃として溶存していると推定される。

次に, ホウ酸水溶液を減圧含浸させたスギ辺材試験体のラマンスペクトルについて考察する。測定はすべての濃度について行ったが, 図2に示すのは10 g/dm³, 15 g/dm³, 20 g/dm³, 25 g/dm³, 35 g/dm³, および40 g/dm³のホウ酸水溶液を含浸させた試験体の調湿後のラマンスペクトルである。木材成分とホウ酸の相互作用をNMRで観測した研究¹²⁾も報告されているが, ラマンスペクトルではホウ素に関しB(OH)₃に帰属されるバンド

表1 ホウ酸水溶液含浸処理によるスギ辺材試験体の重量変化
Table 1 Weight gain of sugi sapwood specimens treated with aqueous boric acid solutions

ホウ酸濃度(g/dm ³) boric acid concentration	含浸前重量(g)* weight before the treatment	含浸後重量増加率(%)* increment of weight % after the treatment
5	0.729	0.81
10	0.615	2.25
15	0.730	2.62
20	0.680	4.29
25	0.673	5.56
30	0.710	6.31
35	0.724	7.61
40	0.730	8.61
45	0.702	10.13

#: 5個の試験体の平均値
average of five replications

のみが観測された。同一の試験体内でも $B(OH)_3$ のバンド強度は測定点に依存する傾向が見られ、高濃度のホウ酸水溶液で処理した試験体ほどその傾向が顕著であったが、図には平均的なスペクトルを掲げてある。なお、スギの成分に帰属されるバンド^{5,6)}の線型はすべての試験体について大きな変化はなく、ホウ酸水溶液を含浸したことによる影響をスペクトルから直接的に見ることはできなかった。

高濃度の溶液を含浸した試験体では、スギ構成成分のラマンバンドの中に $B(OH)_3$ の ν_1 が、微結晶のホウ酸と同じ 879 cm^{-1} に現れている。このバンド強度については含浸した溶液の濃度とともに減少する傾向が現れており、これは予想通りといえるが、この結果の中で注目すべき点として挙げられるのは濃度が 20 g/dm^3 から 10 g/dm^3 の間で ν_1 のバンド強度が著しく減少することである。前述したように測定点によって変動はあるものの、図2に示したように濃度 20 g/dm^3 までは ν_1 が比較的高強度のスペクトルも得られているが、 15 g/dm^3 以下ではいずれの測定においても強度は低く、特に 5 g/dm^3 については本実験で用いた測定系では全く検出することができなかった。つまり、 $B(OH)_3$ に帰属されるラマンバンドの強度は 10 g/dm^3 から 20 g/dm^3 の間で急激に増大すること、言い換えればこの濃度領域で不連続に変化することを示唆する結果が得られたことになる。

このラマン測定の結果に対する考察に入る前に、各ホウ酸溶液を含浸させ恒量化した試験体の重量増加率(試験体5個の平均値)を表1に示す。これらの値は純水を

同様の方法で含浸させた試験体を基準としている。ホウ酸水溶液の濃度に対し、重量増加率は必ずしも直線性が良いとはいえないが、 10 g/dm^3 から 20 g/dm^3 の間でラマンバンドの強度に対応するような不連続な変化はない。また測定した湿重量から、溶液から取り出した直後の試験体が含まれていた $B(OH)_3$ の重量を見積もり、風乾後もホウ素は $B(OH)_3$ としてのみ存在するとして試験体中にとどまっている割合を計算したが、その値は大部分の試験体で70%から90%の範囲にあった。したがって、風乾の間に試験体から大量の $B(OH)_3$ が溶液として流れ出ることとはなかったと考えられる。

これらの重量変化に関する結果を確認した上で、ラマンバンドの強度変化における不連続性について考察を行う。この不連続性に対する第一の解釈として、いずれの試験体中でも大部分のホウ素は $B(OH)_3$ で表わされる化学種として存在するが、ラマンバンドの強度という点では複数の異なる状態で存在し、それらは高い強度のラマンバンドが観測される状態とそうでない状態に大別されることができる。すなわち、低い濃度のホウ酸水溶液を含浸させた試験体では、乾燥後ごく弱い強度のラマンバンドしか得られない状態で存在するが、この状態で存在できる $B(OH)_3$ はある量で限界に達し、それ以上ではラマンバンドの強度が高くなる状態が出現し濃度とともにその割合が増加するという考え方である。これに対し濃度が 15 g/dm^3 付近までは試験体中でホウ素は $B(OH)_3$ 以外の化学種として存在し、 20 g/dm^3 から 25 g/dm^3 以上になると濃度とともに $B(OH)_3$ が増加すると

いう解釈も完全に否定はできない。しかし、一般に木粉を懸濁させ可溶成分を抽出した後の水溶液を測定した値が用いられている木材のpHは、大部分の樹種が4から6の弱酸性領域にあり、スギ辺材も5.4から6.1の範囲にあることが調べられている¹³⁾。したがって、浸透してきたホウ酸水溶液のpHをスギ材から溶け出した成分が大きく上昇させるという効果は考えにくく、前者に比べ後者の可能性は低いと推定される。

そこで、 $B(OH)_3$ がラマンバンドの強度に関し複数の異なる状態で存在するという考え方に焦点を絞って、含浸の段階からホウ酸水溶液の浸透挙動について考察を進めるが、まず溶媒が木材を膨潤させる機構^{14,15)}に準じて次のように考えることができる。試験体は辺材であり細胞どうしをつなぐ有縁壁孔対の閉塞率は低い。また繊維方向の長さも短いため、減圧含浸によってホウ酸水溶液は速やかに試験体の細胞内腔を充たす。同時に細胞壁内部への浸透も始まるが、溶媒である水分子が木材構成成分分子の遊離の水酸基などへ吸着し、近傍の木材成分どうしの水素結合を切って替わりに自らが相互作用を持つことで、細胞壁内部へ入り込んでいくことになる。そして、水分子の細胞壁内部への侵入にともない溶質である $B(OH)_3$ も内部に入り込む。約1時間の含浸時間では試

験体が完全に膨潤し、水溶液と細胞壁との間で $B(OH)_3$ の分配が平衡状態に達するのには充分ではないかもしれないが、このことはホウ酸水溶液の浸透挙動を考察しラマンスペクトル測定の結果を定性的に説明していく上では大きな問題にはならない。

さらに、溶液から取り出して乾燥過程に入ると水分子の蒸発が試験体の表面から起こるが、細胞壁内部に侵入した水分子よりも、まず細胞内腔に水溶液としてある水分子の減少が先に始まる。したがって、濃度が高くなった細胞内腔の水溶液から細胞壁へ $B(OH)_3$ の侵入が起こる。濃度が低いホウ酸水溶液では、減圧含浸が終了した時点で内腔に存在したほとんどすべての $B(OH)_3$ が細胞壁内部へ入り込んでしまうが、入り込める量には限界があるため、含浸させたホウ酸水溶液の濃度がある値を超えると内腔に残り結晶性の固体として析出する $B(OH)_3$ が現われ、乾燥が進み繊維飽和点に達するまで析出が続く。以上が含浸処理過程におけるホウ酸水溶液の浸透挙動と $B(OH)_3$ の存在状態に関する一つの考え方であり、ホウ酸水溶液の濃度が高くなるほど処理後の試験体ではより多くの $B(OH)_3$ が細胞内腔に固体として存在することになる。この考え方にに基づき、充分に高濃度のホウ酸水溶液を用いて処理する過程を、模式図（試験体の仮道

図3 ホウ酸水溶液含浸処理過程の模式図（仮道管の横断面）

Fig. 3 Process of treating with aqueous boric acid solution (cross section of tracheid)

管断面、木口面)として図3に表した。

次に各々の状態にある $B(OH)_3$ から得られるラマンバンドの強度について考察する。まず、単位体積当たりの $B(OH)_3$ の数について考えてみると、たとえ含まれる量が最大限に達していたとしても、細胞壁内部にある数は $B(OH)_3$ 自体の結晶性固体に比べてかなり少ないことは明らかである。また励起光は試料表面(照射面)からごく限られた深さまでしか到達しないため、ラマン散乱光が得られるのは最表層の部分に限定されてしまう。したがって、 $B(OH)_3$ の数だけに着目すれば、単位面積当たりから得られる $B(OH)_3$ のラマンバンドの強度は細胞壁に比べ、内腔に析出している結晶性固体の方がはるかに強いと考えられる。つまり、細胞内腔に $B(OH)_3$ が析出し始めると、観測されるバンドの強度が急激に増大することが予想される。

ラマンバンドの強度についてより厳密な考察を行うためには、励起光の照射を受ける $B(OH)_3$ の数だけではなく、各々の状態における $B(OH)_3$ の配向性や構造の微少な差異にまで言及しなければならない。そのためには、乾燥後の試験体において細胞壁中にある $B(OH)_3$ に関するより詳細な情報(例えば単一分子または数個から数十個程度のクラスターとして均一に分散しているのか、あるいはより大きな集合体か微結晶として細胞間層や各壁層の間などに偏在するのかなど)が必要であるが、現段階ではこの点に関して確実な知見は得られていない。しかしながら、ホウ酸水溶液の測定結果などから考えて、木材中の $B(OH)_3$ の配向や構造が上記の推定を覆すほどラマンバンドの強度に大きな影響を与えることはないであろうと推定される。

4. 結 言

ラマンスペクトルの測定結果に基づいて行った含浸処理過程における木材中のホウ酸の挙動に関する考察を、まとめると次のようになる。

スギ材にホウ酸水溶液として減圧含浸されたホウ素は、風乾後化学種としては大部分が $B(OH)_3$ の形をとるが、大別して2種類の状態に分類される。一つは細胞壁内に入り込んでいる状態、もう一つは内腔に結晶性の固体として析出している状態である。すなわち、含浸後、 $B(OH)_3$ は細胞壁内に浸入するが、この状態はある量で飽和に達し、残った $B(OH)_3$ は自由水がなくなるまで析出を続けることになる。

ただし現段階では、これはラマンバンドの強度変化に

対する一つの説明であり、ホウ酸の挙動に関する他の考え方を全く否定するものではない。したがって、この推定をより確かなものとするためには、さらに進んだ研究が必要である。

木材保存剤としてより有効にホウ酸を用いるためには、分子レベルでの均一な分布と雨水などによる溶脱の遅延という二つの点が重要になるが、両方において細胞壁内部にある状態が有利であることは明らかである。したがって、木材保存の点からはより多くのホウ素を細胞壁内部にまで浸透させることが望ましいといえる。われわれの推定を前提とすれば、本報告におけるスギ辺材に対する減圧含浸実験から、 $B(OH)_3$ が細胞壁内部にだけ存在し得るホウ酸水溶液濃度の限界は早材部では 10 g/dm^3 から 20 g/dm^3 の間にあると見積もられるが、この濃度は木材の比重、含水率あるいは含浸時間や方法(減圧か加圧)などによっても変化することが予想される。今後、細胞壁内部にまで浸入する $B(OH)_3$ の量がより多くなる含浸条件を見出すことができれば、ホウ酸の効率的な利用に貢献することが期待される。

しかしながら、測定点により $B(OH)_3$ のラマンバンドの強度が変動することは、木材中のホウ素化合物の挙動についてより進んだ議論をするには、その分布を詳細に把握することが必要であることを意味している。そのためにはホウ素分析(ラマン分光法以外の分析法も含めて)を単なる局所分析から二次元、三次元分析へと発展させることが不可欠であり、これは今後の課題の一つでもある。

引用文献

- 1) 武井利之, 飯島倫明, 檜垣宮都, 福住俊郎: 木材学会誌, **40**, 868-873 (1994)
- 2) 武井利之, 加藤紀子, 飯島倫明, 檜垣宮都: 木材学会誌, **41**, 229-236 (1995)
- 3) T. Ona, T. Sonoda, K. Ito, M. Shibata, T. Kato, and Y. Ootake: J. Wood Chem. Tech., **18**, 27-41 (1998)
- 4) 山内繁, 小泉章夫, 栗本康司, 田村靖夫: 日本接着学会誌, **33**, 95-102 (1997)
- 5) 山内繁, 小泉章夫, 栗本康司, 田村靖夫: 日本接着学会誌, **32**, 453-456 (1996)
- 6) 山内繁, 田村靖夫, 栗本康司, 小泉章夫: 日本接着学会誌, **33**, 380-387 (1997)
- 7) 山内繁, 田村靖夫, 栗本康司, 小泉章夫: 日本接着学会誌, **35**, 300-308 (1999)

- 8) R.R.Servoss, and H.M.Clark: J. Chem. Phys., **26**, 1175-1178 (1957)
 - 9) J.O.Edwards, G.C.Morrison, V.F.Ross, and J.W.Schultz: J. Am. Chem. Soc., **77**, 266-268 (1955)
 - 10) L.Maya: Inorg. Chem., **15**, 2179-2184(1976)
 - 11) M. Maeda, T. Hirao, M. Kotaka, and H. Kakihana: J. Inorg. Nucl. Chem., **41**, 1217-1220 (1979)
 - 12) Y. Wang, J. Simonsen, C.P. Neto, J. Rocha, T.G.Rials, and E.Hart: J. Appl. Poly. Sci., **62**, 501-508 (1996)
 - 13) 今村博之, 安江保民, 岡本一, 横田徳郎, 後藤輝男, 善本知孝: “木材利用の化学” 共立出版株式会社, 1983, p. 400-415
 - 14) A.N.Nayer, and R.L.Hossfeld: J. Am. Chem. Soc., **71**, 2852-2855 (1949)
 - 15) 石丸優, 酒井温子: 木材学会誌, **34**, 889-895 (1988)
- (2000. 5. 18 受理)