超臨界二酸化炭素を利用する木材および 木質材料の保存処理

角 田 邦 夫^{*1}，ムスリザル・ムイン^{*2}

1. はじめに

木材および木質材料を「材料」として利用する場合、木材腐朽菌やシロアリなどの食材性昆虫に侵害されること、すなわち、生物劣化を受けることが大きな欠点として挙げられる。木材や木質材料の生物劣化抑止は、殺菌性や殺虫・殺蟻性を有する保存薬剤によって行うのが一般的である。これまでに多種多様な木材保存薬剤が開発されてきた。一方、材料中に保存薬剤を導入する処理法は、圧力を利用して薬液を注入するベセル法が1830年代に開発されて以来、原理的に変革がない。他分野では、新たな技術が続々と開発されている事実からすれば、技術革新が認められない稀な事例と言わざるを得ない。

使用する保存薬剤によっては、例えば、CCAのように、環境負荷が大きいため、世界的に使用禁止される傾向にあるものもあり、また、保存処理木材・木質材料を安全に廃棄することも世界的に大きな問題として顕在化してきている。これらの事情を背景にして、環境負荷が少ない保存処理技術の研究・開発の必要性が強調され、毒性がなく安全な超臨界二酸化炭素を溶媒として利用する保存処理法が注目されるようになった。

超臨界二酸化炭素をはじめとする超臨界流体は、液体と気体の中間的な物理的・化学的性質を有しており、木材や木質材料中に液体より浸透し易く、気体より浸透し難いと考えてよい。二酸化炭素の場合、31.1℃、75.2kgf/cm²以上になると超臨界状態に達し、従前は抽出手段として超臨界

二酸化炭素が利用されてきた。

木材保存分野にあつては、超臨界二酸化炭素をキャリアガスとして利用し、水不溶性の木材保存に有効な成分を木材・木質材料中に導入し、保存性能を賦与する可能性が研究されてきた。小型の木材試験片を用いた研究では、超臨界二酸化炭素をキャリアガスとして利用して注入処理した場合、物理的・機械的性質に悪影響がないことが確認されている¹⁻⁹⁾。さらに、超臨界二酸化炭素をキャリアガスとして木材保存薬剤を注入した木材・木質材料は、耐朽性が改善されることが実証されている^{10,11)}。デンマークでは、2002年に実大規模の超臨界二酸化炭素を利用する保存処理工場が稼動を開始し、木材の保存処理が行われるようになった^{12,13)}。

しかしながら、既往の研究結果から超臨界二酸化炭素を利用する木材・木質材料の保存処理技術の実用性を結論付けるには、実験データが余りにも少ない。

2. 処理の原理

超臨界二酸化炭素に溶解させた保存薬剤を耐圧処理容器に導入し、処理容器内に収めた保存処理に供する木材あるいは木質材料が保存薬剤に接触することによって保存薬剤が吸収される。その間、処理容器内は超臨界状態を維持する。保存薬剤が吸収された後、容器内の圧力を徐々に降下させながら、保存薬剤を木材・木質材料中に残留させる。

処理容器内の昇圧あるいは降圧速度は、木材・木質材料に物理的劣化が生じないように調整しな

*1 京都大学生存圏研究所

*2 インドネシア・ハサヌディン大学

ければならないことは勿論である⁹⁾。また、降圧速度は、保存剤の残留パターンに影響することが想定されるため²⁾、処理に供する木材や木質材料別に処理条件を設定しなければならない。

超臨界二酸化炭素をキャリアガスに利用して保存処理した場合の木材・木質材料の物理的・機械的性能、生物劣化抵抗性については、いくつかの報告がされているが^{6-11, 19-21)}、処理される木材・木質材料の種類、保存薬剤、処理条件と処理された材料の性能との関係については殆ど知見がない。

3. 超臨界二酸化炭素による保存処理の背景

木材保存処理は保存処理薬剤の開発に支えられてきた感が強い。一方、現実的には、難注入性木材の処理、作業環境、排水処理、廃棄保存処理木製品の処分など、解決すべき問題が山積している。

木材に関する既往研究結果は、樹種だけでなく試料の浸透性を向上させること（例えば、インサイジングや圧縮前処理など）、あるいは、液体と異なる性状のキャリアガス（溶媒）（例えば、気相処理や超臨界流体など）を利用して処理性を向上させることである。前者については、日本ではインサイジングが汎用されている。後者に関しては、最近では、トリメチルホウ素による気相処理が研究された経緯があるが¹⁴⁻¹⁸⁾、実用化には至っていない。

4. 既往の研究成果

供試材料、供試保存薬剤、処理条件について要約する。

4.1 供試材料

寸法の異なる様々な木材（樹種）や木質材料が、保存剤を無添加あるいは溶解させた超臨界二酸化炭素を利用した処理に供されてきた。超臨界処理による供試木材への影響は、試験体寸法が研究毎に異なっているため、樹種間の比較は困難である。さらに、処理装置の規模に制限を受け、アメリカ合衆国での初期段階の研究は、試験体寸法は小型に限定されている。2.4×2.4×54mmのホワイトスプルース（*Picea glauca* Moench Voss）心材を超臨界二酸化炭素で注入処理した場合、機械的性質

には影響がないことが報告されている²⁾。ポンドローサパイン辺材に関しても同様な結果が得られている³⁾。しかしながら、試験体寸法19×19×500mmのサザンパインの1種（*Pinus taeda* Linn.）では、曲げヤング係数の顕著な低下が認められた¹⁹⁾。

日本では、異樹種を同一処理条件下で超臨界二酸化炭素による注入処理に供し、機械的性質への影響が研究された。難注入性樹種であるカラマツ心材（15×15×120mm）では、早材部に落ち込みが生じ、繊維方向に割れが発生した。当然ではあるが、曲げ破壊係数が無処理材の83%に低下した。同寸法のアカマツとスギの心材および辺材では、機械的性質の低減は認められなかった²⁰⁾。このように試験体寸法の影響が大きいことを物語っている。木質材料に関しては、種類や試験体寸法に関係なく、超臨界二酸化炭素による注入処理による明白な物理的・機械的性質の低下は認められていない^{7, 20)}。

4.2 供試保存薬剤

これまでに供試された保存薬剤の種類は多くなく、超臨界二酸化炭素中の溶解度についても情報が限定されている。調べられた4種の保存剤の溶解度を大きい順に並べると、IPBC、ナフテン酸銅、PCP、8-オキシキノリン銅であった¹⁾。同時に、補助溶媒（Co-solvent）の採用によって、保存薬剤の吸収量が増大することが知られている⁸⁾。

4.3 処理条件

アメリカ合衆国の研究では、処理温度35℃～80℃、処理圧力70kgf/cm²～316kgf/cm²、処理時間5分～120分が検討されたが、最適処理条件は絶対的なものではなく、処理材料に応じて異なることが示唆されている。ホワイトスプルース心材では処理温度を50℃から80℃に引き上げると保存薬剤の吸収量は増大したが¹⁾、木質材料では高温処理で保存剤吸収量が低下した^{5, 7, 22)}。

処理圧力の影響も大きいことが判っている。前出のサザンパインの場合には、127kgf/cm²や183kgf/cm²下の処理で、曲げ破壊係数が無処理材と比較すると低下したが、147kgf/cm²、169kgf/cm²、253kgf/cm²では曲げ破壊係数の低下がなかった¹⁹⁾。処理圧力を127kgf/cm²から253kgf/cm²に引き上げると、木質材料（パーティクルボードやMDFなど）では保存剤の吸収量が増加したが、さ

らに316kgf/cm²に上げると、反対に吸収量は低下する傾向を示した^{5,7)}。これらの設定処理圧力は臨界値を大きく上回っている。二酸化炭素やエネルギーの消費を抑えるためには、臨界圧力付近での処理性の検討が重要である。圧力70kgf/cm²から120kgf/cm²、処理時間30分で超臨界二酸化炭素処理した場合、合板やMDFを含む5種の木質材料では、吸収量の多さで判断すると、100~120kgf/cm²が適当であった²²⁾。

処理時間に関しても、処理材料によって異なる影響が認められている。処理時間30~120分でホワイトスプルス心材を処理すると、処理時間の延長に伴い吸収量は増加した¹⁾。一方、MDFを処理したところ、処理時間5分、30分よりも15分の方が吸収量は低い値となった^{5,7)}。

既往研究では、処理温度・圧力・時間を種々に組み合わせて、処理材料の機械的性質、処理性（吸収量）、生物劣化抵抗性が検討されている。ホワイトスプルスでは、これらの処理要因をどのように組み合わせても、機械的性質に対する影響に大差なく^{1,2)}、ペイマツ心材では、浸透性に差が殆ど認められなかった⁶⁾。木質材料についても同様であった^{7,20)}。しかしながら、難注入性材であるカラマツ心材では、曲げ強度の低下が認められており、処理材料自体の浸透性（処理性）が、超臨界二酸化炭素を利用する注入処理条件の設定に重要であることを伺い知ることができる²⁰⁾。

処理性に関し、処理基質である木材や木質材料の処理前の含水率の影響を研究した事例はない。

5. 超臨界二酸化炭素による保存処理の長所と欠点

長所として、

- ① 安全かつ安価な二酸化炭素をキャリアガスとして利用する。
- ② 注文に応じて必要な時に必要な量を処理することができる。
- ③ 乾式処理であるため、処理後の乾燥が不要で直ぐに利用できる。
- ④ 処理後の二酸化炭素と保存薬剤を分別回収し、再利用ができることなどが挙げられる。

一方、欠点としては、

- ① 超臨界状態に導くために高圧を必要とするの

で容器が高価（処理容器の大きさによるが、数億から10億円）である。

- ② 吸収量を決定するには、処理された材料を化学分析する必要がある。
- ③ 保存薬剤の注入と同時に処理に供される材料から何らかの物質が抽出されるため、抽出物の回収・処理が必要であることなどである。

6. 今後の課題

デンマークで実用化されていることから判るように、超臨界二酸化炭素を利用する木材・木質材料の保存処理法の有用性は実証されている。しかしながら、既往研究成果はいかなる材料であっても処理できることを示すものではなく、汎用性を高めるために解決しなければならない課題は多い。

研究課題として考えられるものとして、

- ① 木材・木質材料の処理性に影響を与える因子（空隙率、含水率、寸法・形状など）の解明。
 - ② 超臨界二酸化炭素処理に供することができる保存薬剤の選別（溶解度、補助溶媒）。
 - ③ 処理に供する木材や木質材料別の好適処理条件（処理温度・圧力・時間）の決定。
 - ④ 処理後の分別回収法の開発。
 - ⑤ 品質管理技術の開発
- などが挙げられる。

7. おわりに

筆者が超臨界二酸化炭素をキャリアガスとして利用する木材・木質材料の保存処理の可能性を追求し始めたのは、約10年前であった。日本での基本特許が公開²³⁾されて数年が経過しており、20年後に保存処理法として実用化されるようになればと考えていた。そのため、研究開発の経緯が全く公表されないまま、2002年にデンマークで世界初の超臨界二酸化炭素による処理プラントが稼動した時には、驚きと同時に時期尚早ではないかとの危惧を抱いたものである。日本やアメリカ合衆国以外のオーストラリアなども研究開発に着手したが、実用化には至っていない。

上述の通り、超臨界二酸化炭素を利用する木材・木質材料の保存処理法は、初期の設備投資額が桁外れに大きいことが、実用化を妨げる最大の

要因であると理解されている。環境負荷の少ない保存処理法として本法が定着するには、「産」だけではなく、「官」の援助と「学」の協業が求められる。

引用文献

- 1) Morrell, J. J. , Levien, K. L. , Demessie, E. S. , Kumar, S. , Smith, S. M. and Barnes, H. M. : Treatment of wood using supercritical fluid processes, Proc. CWPA, **14**, 6 -25 (1993).
- 2) Smith, S. , Morrell, J. J. , Demessie, E. S. and Levien, K. L. : Supercritical fluid treatment : Effects on bending strength of white spruce heartwood, IRG Document IRG/WP 93-20008 (1993).
- 3) Smith, S. M. , Demessie, E. S. , Morrell, J. J. , Levien, K. L. and Ng, H. : Supercritical fluid (SCF) treatment : Its effect on bending strength and stiffness of ponderosa pine sapwood, Wood and Fiber Sci. , **25** (2), 119-123 (1993).
- 4) Morrell, J. J. , Levien, K. L. , Demessie, E. S. , Kumar, S. and Barnes, H. M. : Impregnation of wood poles using supercritical fluid treatment process, Proc. Intern. Conference-Wood Poles and Piles, 325-337 (1994).
- 5) Acda, M. N. , Morrell, J. J. , Levien, K. L. : Impregnation of wood-based composites using supercritical fluid : A preliminary report, Proc. CWPA, **16**, 9 -28 (1995).
- 6) Demessie, E. S. , Levien, K. L. , Kumar, S. and Morrell, J. J. : Supercritical carbon dioxide treatment : Effect on permeability of Douglas-fir heartwood, *ibid.* , **27** (3), 296-300 (1995).
- 7) Acda, M. N. , Morrell, J. J. and Levien, K. L. : Effects of supercritical fluid treatments on physical properties of wood-based composites, Wood and Fiber, **29** (2), 121-130 (1997).
- 8) Morrell, J. J. , Levien, K. L. , Demessie, E. S. and Acda, M. N. : Impregnating wood with biocides using supercritical carbon dioxide : Process parameters, performance, and effects on wood properties, Proc. AWP, **93**, 367-384 (1997).
- 9) Tsunoda, K. , Inoue, M. , Yoshimura, T. and Adachi, A. : Supercritical fluid application to wood preservation : (1) Principle of treatment and mechanical properties of treated wood, Proc. of the 4th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium, 333-339 (1998).
- 10) Acda, M. N. , Morrell, J. J. and Levien, K. L. : Decay resistance of composites following supercritical fluid impregnation with tebuconazole, Material und Organismen, **30** (4), 293-300 (1996).
- 11) Tsunoda, K. , Yoshimura, T. , Inoue, M. and Adachi, A. : Supercritical fluid application to wood preservation : (2) Laboratory evaluation of decay resistance of treated wood, Proc. of the 4th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium, 340-344 (1998).
- 12) Evans, P. : Emerging technologies in wood protection, For. Prod. J. , **53** (1), 14-22 (2003).
- 13) Iversen, S. B. , Larsen, T. , Henriksen, O. and Felsvang, K. : The world's first commercial supercritical wood treatment plant , Proc. 6th Intern. Symposium of Supercritical Fluids, 13 pp. (2003).
- 14) Vinden, P. , Fenton, T. and Nasheri, K. : Options for accelerated boron treatment : a practical review of alternatives, IRG Document IRG/WP/3329 (1985).
- 15) Murphy, R. J. and Turner, P. : A vapour phase treatment of manufactured wood based board materials , Wood Sci. Technol. , **23**, 273 - 279 (1989).
- 16) Hashim, R. , Murphy, R. J. , Dickinson, D. J. and Dinwoodie, J. M. : The mechanical properties of boards treated with vapor boron, For. Prod. J. , **44** (10), 73-79 (1994).
- 17) *ibid.* : The physical properties of boards treated with vapor boron, *ibid.* , **47** (1), 61-66 (1997).
- 18) Tsunoda, K. : Preservative properties of vapor-boron-treated wood and wood-based composites, J. Wood Sci. , **47**, 149-153 (2001).
- 19) Kim, G. H. , Kumar, S. , Demessie, E. S. , Levien, K. L. and Morrell, J. J. : Bending properties of TCMTB-treated southern pine sapwood using supercritical carbon dioxide

- impregnation process, IRG Document IRG/WP 97-40080 (1997).
- 20) Muin, M., Adachi, A., Inoue, M., Yoshimura, T. and Tsunoda, K. : Feasibility of supercritical carbon dioxide as a carrier solvent for preservative treatment of wood-based composites, J. Wood Sci, **49**, 65-72 (2003).
- 21) Muin, M. and Tsunoda, K. : Preservative treatment of wood-based composites with 3-iodo-2-propynyl butylcarbamate using supercritical carbon dioxide impregnation, *ibid.*, **49**, 430-436 (2003).
- 22) *ibid.* : Termiticidal performance of wood-based composites treated with silafluofen using supercritical carbon dioxide, Holzforschung, **57**, 585-592 (2003).
- 23) 伊東延義, 扇谷高志, 谷口正幸, 今村等: 木材の防腐処理法, 特許公開 昭59-101311(1984). (2004. 3. 27受付)