ホウ酸—メタノール溶液含浸処理スギ材 —ホウ素の化学的挙動と分布に関するラマン分光学的研究—

山 内 繁*, 土 居 修 一*

Japanese cedar treated with methanolic boric acid solutions
 —A Raman spectroscopic study of chemical behavior and distribution of boron species—

Shigeru YAMAUCHI*, and Shuichi DOI*

Chemical behavior and distribution of boron species in Japanese cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) specimen treated with methanolic boric acid solutions were investigated by means of weight and Raman spectra measurements. After this treatment, weight gain of the specimens was approximately proportional to the boron concentration in the range of 1.8×10^{-1} to 1.1 mol/dm^3 . From the Raman measurements, it was revealed that the bulk of boron remains in the specimens as $\text{B}(\text{OH})_3$, although a small amount of boron was emitted into air during air-drying. These results indicated that the high concentrated methanolic solutions make it possible to impregnate wood with considerably large amounts of boron in comparison with the aqueous solutions. The Raman spectra, however, suggested that boron was extremely concentrated near the surfaces of the air-dried wood specimen.

スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 辺材に、ホウ酸 ($\text{B}(\text{OH})_3$)—メタノール溶液として注入されたホウ素の化学的挙動および乾燥後のホウ素の分布について、重量変化の計測とラマン分光法による分析結果に基づき検討を行った。含浸処理後に風乾したスギ辺材試験体は、本実験で用いた処理溶液の濃度範囲 ($1.8 \times 10^{-1} \sim 1.1 \text{ mol/dm}^3$) でホウ素濃度にはほぼ比例して重量が増加していた。ラマン測定から、風乾中に少量のホウ素は揮発性化合物として放散するが、処理後の試験体では注入されたホウ素の大部分が $\text{B}(\text{OH})_3$ として木材中に残ることが明らかになった。これらから、メタノールを溶媒として用いることにより、水溶液よりも多量のホウ素を容易に木材中に含浸できることが示された。しかし、ラマン測定の結果から、風乾による溶媒除去法では、ホウ素は試験体表面近傍だけに偏在してしまうことも示唆された。

* 秋田県立大学 木材高度加工研究所 秋田県能代市宇海詠坂11-1

* Institute of Wood Technology, Akita Prefectural University 11-1 Kaieisaka, Noshiro 016-0876, Japan

1. 緒 言

世界的に CCA 系木材防腐剤は代替薬剤への転換が急速に進んでおり、そのひとつにホウ酸またはホウ酸塩を主成分とする保存剤がある。この保存剤は環境負荷が比較的少なく、70年ほども前から注目されていたが^{1,2)}、現在日本において防腐、防カビ、防蟻剤としての実用化はほとんど進んでいない。この理由のひとつはホウ酸系木材保存剤が JIS などに基づく溶脱操作で容易に木材から流出しやすいこと、すなわち直接降雨に曝される場所での使用に適していないことである。したがって、木材へのホウ素固定化³⁻⁸⁾や溶脱^{9,10)}に関する研究も多数報告されてきているが、低コストでかつ屋外での使用に耐える方法はまだ開発されていない。この点を踏まえ、われわれはホウ酸系保存剤の難溶脱化を目指し、多面的なアプローチを試みている。基礎的な面では特に木材中でのホウ酸塩化合物の化学的挙動に着目し、これまでにホウ酸水溶液で処理したスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 材について主にラマン分光法を用いて検討し、その分析結果を報告してきている^{11,12)}。

近年、蒸気圧の高いホウ酸エステルを気体として木材へ注入する方法も実用化に向けて研究されている^{13,14)}が、多くはホウ酸系化合物を水溶液として含浸させる注入法が用いられている。最も一般的なホウ素化合物であるホウ酸は、廉価ではあるが水への溶解度が低いいため、通常の方法では木材への注入量は限定される。そのため、より溶解度の高いホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) などのホウ酸塩と組み合わせて用いられることが多いが、アルカリ金属のホウ酸塩は水溶液の pH を上昇させるため使用が制限され、また価格もホウ酸以上である。

一方、水よりも多くのホウ酸を溶解する溶媒を用いることによって、ホウ素の注入量を増加させることができる。ホウ酸を溶解する有機溶媒にはメタノール、ジオキサン、エチレングリコールなどがあり、いずれも親水性である。これらの中で、メタノールは最も廉価で、水より多量のホウ酸を容易に溶解する。また、沸点も低く、含浸後の溶媒除去回収もしやすいと期待される。これら点から、われわれはメタノールを溶媒として用い、

より高濃度のホウ素を注入することを試みた。ホウ酸のメタノールに対する溶解は化学溶解であり、溶液中では溶媒であるメタノールと反応してエステルを形成する。実験に用いたメタノール溶液中ですべてのホウ素がホウ酸トリメチル ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) として存在しているかどうかはわからないが、いずれにしても大部分のホウ素は、水溶液中とは異なった化学種として存在することは容易に推定される。

したがって、メタノール溶液を用いた含浸処理を水溶液と対比して評価するためには、処理後の木材中でのホウ素の化学的状態および分布に関する情報を得ることが不可欠であり、ホウ素分析が担う役割は重要である。しかしながら、ホウ素は固体状態での分析が難しい元素であり、さらに局所分析という条件が加われば分析手法はかなり限定される。そのため、木材中でのホウ素の化学状態や分布を調べた研究は、われわれの報告を除いて EPMA を用いた研究があるのみである¹⁵⁾。その点ラマン分光法は、測定が比較的簡便で非破壊的測定や局所分析にも適しており、さらに、ホウ素を化合物や化学種—例えば $\text{B}(\text{OH})_3$ や $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ —として識別することができる。また、水の妨害を受けにくい木材中のホウ素化合物を検出しやすく、この点では同じ振動分光法の赤外分光法より優れているといえる。

この研究では、ホウ酸—メタノール溶液で処理したスギ材中のホウ素化合物を同定し、さらに分布に関する情報を得ることを目的とし、ラマンスペクトルのマッピング測定を行った。本論文では、重量変化とラマン測定から得られたホウ酸—メタノール溶液処理スギ材中でのホウ素の挙動に関する知見を報告し、水溶液による含浸処理との比較検討を行う。

2. 実 験

2.1 試験体

風乾した80年生の秋田県産スギ材の辺材を用いて、二方桁の直方体を作成し試験体として実験を行った。寸法は10mm(放射方向)×10mm(接線方向)×50mm(繊維方向)とした(図1a参照)。すべての試験体は恒温恒湿器内(25℃, 60%RH)で恒量化し、これを基準重量とした。恒量化後、ホウ

図1 スギ辺材試験体
(a) 切断前, (b) ラマンスペクトル測定のための切断後

Fig. 1 Japanese cedar block
(a) before cutting, (b) after cutting for Raman measurement

酸のメタノール溶液および水溶液の含浸処理を行った。

2.2 ホウ酸溶液の調製と含浸処理

ホウ酸およびメタノールは JIS 特級試薬をそのまま使用した。ホウ酸トリメチルは JIS 一級相当品をそのままラマン測定に供した。ホウ酸溶液は既知量のホウ酸を水またはメタノールに溶解し、さらに溶媒を加えて全容を 1 dm^3 にすることで調製した。濃度は溶液 1 dm^3 中のホウ素量 (モル), mol/dm^3 で表す。ホウ素濃度の範囲は水溶液が $9.9 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ から $7.3 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$, メタノール溶液が $1.8 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ から 1.1 mol/dm^3 であった。濃度ごとに3個の試験体に含浸処理を行った。内径約70mmのポリプロピレン製ピーカーに、柎目面 (放射断面) が上下に、木口面 (横断面) が鉛直になるように試験体を置き、ステンレスの重りを載せた後、約 0.15 dm^3 のホウ酸溶液を注ぎ試験体全体を浸した。その容器を内容量約 2 dm^3 の真空デシケータに入れ、水流ポンプを用いて室温で減圧含浸を行った。減圧時間は約5分間で、水溶液は $50 \sim 60 \text{ mmHg}$ に、メタノール溶液は $100 \sim 110 \text{ mmHg}$ に減圧した。その後、常圧に戻し60分間そのままの状態を保った。試験体をホウ酸溶液から取り出して、試験体表面の余剰な溶液を濾紙で素早くふきとり、この状態での重量 (湿重量) を測定した。ここまでの溶液調製、含浸操作はすべて室温 ($25 \pm 2^\circ \text{C}$) で行った。なお、各メタノール溶液について、含浸処理とは別に試験体がない状態で減圧操作を行い、減圧による重量減

図2 メタノール溶液処理試験体切断面上のラマン測定点

Fig. 2 Raman measurement points on the cutting-surface of wood block treated with methanolic boric acid solution

少は1%未満であることを確認した。

湿重量測定後、試験体は柎目面を上下にして、アルミニウム製Lアングルの角で底面の2カ所を支持し、3～4日間常温常湿 ($25 \pm 2^\circ \text{C}$, $50 \sim 70\% \text{RH}$) で風乾した後、さらに含浸前と同一の条件 (25°C , $60\% \text{RH}$) で恒量測定した。純メタノールおよび純水を用いて同様に減圧含浸処理した試験体を、重量変化およびラマン測定の基準とした。また、上記とは別に、いくつかの濃度のメタノール溶液について、含浸後の試験体をコニカルピーカー内で風乾する実験も行った。

2.3 ラマンスペクトル測定

日本電子製フーリエ変換赤外分光装置 JIR7000 W にラマン分光ユニット RS-RSU200 を接続し、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ラマンスペクトルを得た。励起光源には $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ レーザー ($1,064 \text{ nm}$) を出力約 200 mW で用いた。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。スペクトル分解能は 4 cm^{-1} (2 cm^{-1} ほどの測定), 積算は $1000 \sim 2000$ 回行った。測定はすべて室温 ($23 \pm 1^\circ \text{C}$) で行った。

繊維方向のホウ素分布に関する測定は以下のように行った。含浸処理が完了したスギ試験体を繊維方向に沿って柎目面と平行に二等分に切断し、切断面についてラマンスペクトルを計測した (図1b および図2 参照)。測定は早材部についてのみ

行い、測定面を上方から入射するレーザー光に対して垂直にし、照射のジオメトリが一定になるよう試料の位置を調整した。

3. 結果と考察

3.1 含浸処理による試験体の重量増加

同一濃度の水溶液、メタノール溶液で処理した3個の試験体は含浸直後の重量増加、すなわち湿重量と基準重量の差がほぼ一定（標準偏差は平均値の3%以下）であった。すべてのスギ辺材試験体は一枚の厚板から切り出しており、大きさ、木取りも同じである。よって、同一濃度の溶液が試験体全体に均一に浸透したと仮定すれば、その浸透量はいずれの試験体でも同一であることが期待される。また、スギ辺材は細胞壁孔の閉塞率も低く、透過性が高いことが知られている。したがって、上記の結果は減圧含浸によって、各試験体に対し溶液がほぼ全体に浸透したこと、すなわち溶液がほとんどの細胞内腔および細胞間隙を充たし、細胞壁にも一定の割合でしみこんだことを示していると考えられる。

図3に25℃、60%RHで風乾、恒量化後のスギ辺材試験体の重量増加と処理に用いたメタノール溶液のホウ素濃度の関係を示す。以下特に断らない

図3 試験体の重量増加と処理溶液中ホウ素濃度の相関

○：メタノール溶液，●：水溶液

Fig. 3 Relationship between weight gain and concentration of boron
○：methanolic solution, ●：aqueous solution

限り、重量増加とは風乾、恒量化後の重量増加を指すこととする。比較のため水溶液処理した試験体の結果も併せて示したが、重量は処理溶液のホウ素濃度に対して直線的に増加している。ホウ酸の水に対する溶解度は25℃で約 $8.8 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ であるため、この直線性は全濃度領域にわたって維持されていると考えられる。また、ここに示したホウ酸水溶液処理材の重量増加は、すでに報告した結果^{11,12)}とよい一致を示した。

一方、メタノール溶液で処理した試験体も重量増加はホウ素濃度とともに大きくなっているが、ここで注目すべき点は、濃度 1.1 mol/dm^3 のメタノール溶液で処理した試験体の重量増加が、飽和濃度 ($8.8 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$) の水溶液で処理した場合よりも大きくなるであろうと予想されることである。つまり、風乾後のメタノール溶液処理スギ材中のホウ素が、水溶液処理材中と同じ化学種として存在すると仮定すれば、メタノールを溶媒として用いることにより飽和水溶液で処理するよりも、より多量のホウ素を注入できることが示唆されているのである。また、ホウ酸の水に対する溶解度は30℃で約 1.1 mol/dm^3 であるのに対し、メタノールでは29℃で約 3.7 mol/dm^3 である。つまり、常温ではメタノールは水の3倍以上のホウ酸を溶解することが期待される。したがって、本実験で使用した最も高濃度のメタノール溶液は 1.1 mol/dm^3 であるが、より高い濃度の溶液を調製することも可能であり、水溶液に比べかなり多量のホウ素を木材へ含浸することができると考えられる。

3.2 ラマンスペクトル測定

ホウ酸は純水に溶解するとごく一部が解離して H^+ と B(OH)_4^- になるが、大部分は B(OH)_3 の形で溶存している ($\text{B(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{B(OH)}_4^-$, $\text{pK}_a = 9.24$)。われわれは水溶液処理したスギ材中のホウ素もそのほとんどがホウ酸 (B(OH)_3) として存在していることを、ラマン分光法によって確認し報告している^{11,12)}。ホウ酸やホウ酸塩の水溶液における反応、溶存状態についてはNMRやラマン分光法を用いた研究が多数行われてきている¹⁶⁻²¹⁾が、メタノール溶液中でホウ素がどのような化学状態にあるかを詳しく調べた研究は、われわれの知る限りではほとんど発表されていない。しかしながら、一般にホウ酸とアルコール (ROH)

は硫酸で脱水縮合することによりホウ酸エステル ($B(OR)_3$) が生成し、そのエステルはさらにアルコールと反応して $H[B(OR)_4]$ を生じるから、メタノールに溶解したホウ酸は水溶液中とは全く異なった化学種として存在していることが予想される。化学分析としてはまだ予備的な段階であるが、ラマン測定では含浸処理に用いたホウ酸-メタノール溶液中に $B(OH)_3$ または $B(OH)_4^-$ に対応するバンドは検出されず、この予想を支持する結果が得られている。さらに、各濃度のメタノール溶液において、 $B(OCH_3)_3$ に帰属されると考えられるバンドが 730cm^{-1} 付近に現れることも確認している。

したがって、前述したように、ホウ素の含浸量に関する正確な情報を得るためには、重量増加を計るだけでなく、風乾・恒量化後の試験体中にあるホウ素の状態分析を行い、どのような化学種として木材中に存在するかを確認することが不可欠であるといえる。

3.2.1 処理材表面のラマンスペクトル

$7.3 \times 10^{-1} \text{mol/dm}^3$ のホウ酸-メタノール溶液を含浸し、風乾・恒量化した後のスギ試験体表面のラマンスペクトルを図4に示す。木口面、柾目面、板目面（接線断面）の早材部について各々数カ所測定を行ったが、同一断面内ではスペクトルの線形および強度に測定位置による顕著な変動は認められなかった。なお、対照のためホウ酸微結晶と無処理スギ材木口面早材部のラマンスペクトルも併せて示してある。スギ辺材のラマンスペクトルについては、われわれはこれまでに多数の報告^{11,12,22-25)}を行ってきたが、本実験で得られたスペクトルもそれらとの間に有意の差はなかった。

いずれの断面でも 879cm^{-1} (全対称伸縮振動 ν_1) と 497cm^{-1} (ν_2) にホウ酸 ($B(OH)_3$) に特徴的な鋭いラマンバンドが観測されており、試験体表面および表面近傍にはかなり多量のホウ酸が微結晶として析出していることがわかる。なかでも木口面ではホウ酸のラマンバンドがスギ材に対して最も高い相対強度で観測されており、 1167cm^{-1} (ν_3) のバンドもスペクトル上に確認できるほどである。このことから、いったん試験体内部にまで浸透したメタノール溶液が、風乾時に繊維方向に沿って木口へと移動したことが推察される。

図4 ホウ酸-メタノール溶液 ($7.3 \times 10^{-1} \text{mol/dm}^3$) で処理した試験体表面のラマンスペクトル (a) ホウ酸(微結晶), (b) 木口面, (c) 柾目面, (d) 板目面, (e) 無処理試験体(木口面)

Fig. 4 Raman spectra of surfaces of wood block treated with methanolic boric acid solution ($7.3 \times 10^{-1} \text{mol/dm}^3$) (a) boric acid (microcrystalline), (b) transverse sectional surface, (c) radial sectional surface, (d) tangential sectional surface, (e) control wood block (transverse sectional surface)

図4が示すもうひとつの重要な結果は、 $B(OH)_3$ 以外のホウ素化合物に帰属されるラマンバンドがいずれの断面においても検出されなかったことである。このことは風乾後の試験体表層では、メタノール中でエステル化したホウ酸が風乾時に速やかに加水分解し、ホウ素の大部分が $B(OH)_3$ として存在していること示唆している。なお、ホウ酸のラマンバンド強度は処理溶液の濃度とともに減少したが、いずれのメタノール溶液で処理した試験体でも、各断面のラマン測定において同様の結果が得られた。

3.2.2 処理材内部におけるホウ素分布

次に試験体内部のホウ素分布と化学的狀態に関する情報を得るため、ホウ素濃度 1.1mol/dm^3 のメタノール溶液で処理した試験体を柾目面と平行に二等分に切断し、その切断面について繊維方向に

図5 ホウ酸－メタノール溶液 (1.1mol/dm³) で処理した試験体切断面上繊維方向のラマンスペクトル変化
(a) 木口からの距離; 0.5mm, (b); 1 mm, (c); 2 mm, (d); 3 mm, (e); 5 mm, (f); 10mm, (g); 25mm

Fig. 5 Line map of Raman spectra in the longitudinal direction of the cut surface of wood block treated with methanolic boric acid solution (1.1mol/dm³)
(a) distance from an end grain; 0.5mm, (b); 1 mm, (c); 2 mm, (d); 3 mm, (e); 5 mm, (f); 10mm, (g); 25mm

沿って測定したラマンスペクトルを図5に示す。木口からの距離が最も短い0.5mmの測定点ではきわめて強いB(OH)₃のラマンバンドが観測されているが、その強度は距離の増加とともに急激に減少しており、木口付近にホウ素が偏って存在していることが示されている。このようなホウ素の偏在は水溶液処理材でも同様に観測されている¹²⁾。また、いずれのスペクトルでもB(OH)₃以外のホウ素化合物に帰属される振動バンドは検出されておらず、このことから、風乾・調湿後のメタノール溶液処理材内部に含まれているホウ素は、ほとんどすべてがB(OH)₃として存在するものと予想される。

また、図5では試験体の内部に入り込むにつれホウ素量の急激な減少が現れているが、木口からの距離が最も長い25mmの測定点においても、微

図6 ホウ酸－メタノール溶液 (1.1mol/dm³) で処理した試験体切断面上繊維方向のラマンスペクトル変化 (波数領域700-1000cm⁻¹)
(a) 木口からの距離; 3 mm, (b); 5 mm, (c); 10mm, (d); 25mm, (e)無処理試験体

Fig. 6 Line map of Raman spectra in the range from 700cm⁻¹ to 1,000cm⁻¹ in the longitudinal direction of the cut surface of wood block treated with methanolic boric acid solution (1.1mol/dm³)
(a) distance from an end grain; 3mm, (b); 5 mm, (c); 10mm, (d); 25mm, (e) control wood block

小ながらν₁バンドがピークとして検出されているように見える。この点を確認するために、ν₁近傍の波数領域を拡大したスペクトルを図6に示す。未処理材と比較すると、明らかにいずれの距離においても879cm⁻¹の波数にν₁バンドが現れている。このことは、いったんメタノール溶液が浸透すれば木口からの距離が大きくとも、風乾後もある程度の量のホウ素が残っていることを示している。また、距離が数ミリメートル以上になるとν₁強度減少の割合はきわめて小さくなり、特に10mm以上ではほとんど減少していないこともこの分布の特徴である。

試験体内部で上記のようなホウ素の分布が起こることの解釈については、さらに詳細な検討が必要であるが、いずれにしても本実験の方法で含浸・風乾処理を行えば、ホウ素は表面および表面

近傍にのみに濃縮すると考えられる。つまり、水溶液、メタノール溶液いずれを用いても、材内部のホウ素濃度は含浸溶液濃度および重量の増加から期待するほどは上昇しない可能性が高いということになる。

3.3 重量増加率の差異について

最後にメタノール溶液処理した試験体が水溶液処理材に比べ、重量増加率が低かったこと（図3参照）について考察する。すでに述べたように、水溶液処理材と同様メタノール溶液処理材でも、ラマン測定で検出されたホウ素はすべて $B(OH)_3$ として存在していた。この結果から、減圧処理中にメタノール溶液のホウ素濃度が減少するか、または風乾中に何らかのかたちで試験体外へホウ素が放出されることが原因となって、重量増加率が低下したことが示唆される。しかしながら、減圧処理に伴うメタノール溶液全体の減少率が1%未満であることから考えて、前者の影響は大きくないことが推定される。一方、後者については、液体としてメタノール溶液が風乾中に試験体から流出するような現象は、少なくとも肉眼では認められなかったが、ビーカー内でメタノール溶液処理材を風乾した実験では、ビーカー内壁に白色粉末状物質の付着が見られた。このことは風乾中にホウ素が揮発性化合物として試験体外へ放散されたことを示唆している。

ラマン測定の結果、この付着物質はホウ酸であることがわかったが、この放散が水溶液処理材に比べてメタノール溶液で処理した試験体の重量増加率が低下する主な原因であると考えられる。つまり、メタノール溶液中でホウ素は常温でも蒸気圧の高い化学種として存在し、その一部が風乾の際に溶媒であるメタノールとともに気体として試験体外へ放出されるものと解釈される。低級のホウ酸エステル ($B(OR)_3$) は揮発性を有するため、もし少ない割合であっても $B(OCH_3)_3$ が生成していれば図3のメタノール処理材に関する結果を説明できる。なお、いったんエステル化したホウ素化合物は、風乾によって溶媒であるメタノールが蒸発するとともに加水分解され、 $B(OH)_3$ に戻るものと考えられる。

4. 結 言

本実験におけるラマンスペクトル測定から、ホウ酸-メタノール溶液を用いて含浸処理したスギ材中でのホウ素の化学的挙動と分布に関して、ホウ酸水溶液処理材との比較から以下の知見が得られた。

ホウ酸-メタノール溶液として注入されたホウ素は、一部が風乾時に揮発性の化合物として木材から放散するが、大部分は風乾・調湿後 $B(OH)_3$ として材内に留まる。したがって、水よりも高濃度のホウ酸溶液を調製できるメタノールを溶媒として用いることにより、総量としてより多くのホウ素を木材中に容易に注入することができる。しかしながら、注入後、通常の風乾によってメタノールを除去すれば、ホウ素は木材の表面および表層に濃縮され、高濃度の溶液を用いても材内部のホウ素量は、注入されたホウ素の総量から期待するほど上昇しない可能性が高い。

以上のことはホウ酸-メタノール溶液の注入が、木材へのホウ素含浸法として実用化の可能性を有していることを示しているとともに、ホウ素を処理材内部により均一に分布させるための検討が必要なことを示唆している。

引用文献

- 1) Cummins, J. E. : Recommendations for the commercial treatment of green veneer to render it immune from attack by the powder post beetle. *Aust. Timber J.*, **4**, 661-667 (1938).
- 2) Spiller, D. and Denne, R. W. : The larval transfer method of determining toxicity of timber preservatives to *Anobium punctatum* De Geer. *New Zealand J. Sci. Technol.*, **30**, 129-139 (1948).
- 3) Murphy, R. J., Barnes, H. M. and Gray S. M. : Decay and soil depletion studies with polymer/boron preservative systems. *Forest Products J.*, **45**, 77-81 (1995).
- 4) Pizzi, A. and Baecker, A. : A new boron fixation mechanism for environment friendly wood preservatives. *Holzforschung*, **50**, 507-510 (1996).
- 5) Thevenon M. F., Pizzi, A. and Haluk, J. P. : Non toxic albumin and soja protein borates as

- ground-contact wood preservatives. *Holz Roh-Werkstoff*, **55**, 293-296 (1997).
- 6) Thevenon, M. F., Pizzi, A. and Haluk J. P. : Protein borates as non-toxic, long-term, wide-spectrum, ground-contact wood preservatives. *Holzforschung*, **52**, 241-248 (1998).
- 7) Yalinkilic, M. K., Imamura, Y., Takahashi, M. and Yalinkilic, A. C. : In situ polymerization of vinyl monomers during comprehensive deformation of wood treated with boric acid to decay boron leaching. *Forest Products J.*, **49**, 43-51 (1999).
- 8) Toussaint-Dauvergne, E., Soulounganga, P., G (rardin, P. and Loubinoux, B. : Glycerol/glyoxal : a new boron fixation system for wood preservation and dimensional stabilization. *Holzforschung*, **54**, 123-126 (2000).
- 9) 角田邦夫, Grace, J. K., Byrne, T. and Morris, P. I. : 地下シロアリおよび腐朽に対するハノウ酸二ナトリウム四水和物 (ティンボア) 処理家屋土台の劣化防止効果, 木材学会誌, **48**, 107-114 (2002).
- 10) Byrne, T., Minchin, D. R., Morris, P. I. and 角田邦夫 : 湿潤コンクリート, 結露あるいは浸水条件に暴露した場合の処理土台からのホウ酸の溶脱, 木材学会誌, **48**, 115-121 (2002).
- 11) 山内繁, 土居修一 : ラマン分光法で見た木材中のホウ酸-ホウ酸水溶液含浸処理後のスギ材, 木材保存, **26**, 266-272 (2000).
- 12) Yamauchi, S. and Doi, S. : Raman spectroscopic study on the behavior of boric acid in wood. *J. Wood Sci.*, **49**, 227-234 (2003).
- 13) Vinden, P., Burton, R. J. and Bergervoet, A. J. : Vapour phase treatment of wood with trimethyl borate. *Royal Soc. Chem.*, 265-274 (1991).
- 14) Hashim, R. Murphy, R. J., Dickinson, D. J. and Dinwoodie, J. M. : The physical properties of boards treated with vapor boron. *Forest Products J.*, **47**, 61-66 (1997).
- 15) 古野毅, 後藤崇志, 加藤定信 : ケイ酸塩-ホウ素化合物系による木材無機質複合体の EPMA 観察と酸素指数法による難燃性評価, 材料, **50**, 383-390 (2001).
- 16) Smith, H. D. Jr. and Wiersema, R. J. : Boron-11 nuclear magnetic resonance study of polyborate ions in solution. *Inorg. Chem.*, **11**, 1152-1154 (1972).
- 17) Maya, L. : Identification of polyborates and fluoroborate ions in solution by Raman spectroscopy. *Inorg. Chem.*, **15**, 2179-2184 (1976).
- 18) Maeda, M., Hirao, T., Kotaka, M. and Kaki-hana, H. : Raman spectra of polyborates ions in aqueous solution. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1217-1220 (1979).
- 19) Adams, C. J. and Clark, I. E. : On the nature of the peroxoborate ion in solution. *Polyhedron*, **2**, 673-675 (1983).
- 20) Salentine, C. G. : High-field ^{11}B NMR of alkali borate/aqueous polyborate equilibria. *Inorg. Chem.*, **22**, 3920-3924 (1983).
- 21) Flanagan, J., Griffith, W. P., Powell, R. D. and West, A. P. : Nature of peroxoborate species in aqueous solution/a study by boron-11 nuclear magnetic resonance and Raman spectroscopy. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1651-1655 (1989).
- 22) 山内繁, 小泉章夫, 栗本康司, 田村靖夫 : 振動分光法による木材および木質材料の研究 (第 1 報) ラマン散乱測定による木材中の MDI の検出, 日本接着学会誌, **32**, 453-456 (1996).
- 23) 山内繁, 小泉章夫, 栗本康司, 田村靖夫 : 振動分光法による木材および木質材料の研究 (第 2 報) 赤外分光法とラマン分光法から見た木材に対する MDI の浸透挙動, 日本接着学会誌, **33**, 95-102 (1997).
- 24) 山内繁, 田村靖夫, 栗本康司, 小泉章夫 : 振動分光法による木材および木質材料の研究 (第 3 報) 木材に含まれる接着剤の非破壊的識別法としての FT-ラマン分光法, 日本接着学会誌, **33**, 380-387 (1997).
- 25) 山内繁, 田村靖夫, 栗本康司, 小泉章夫 : 振動分光法による木材および木質材料の研究 (第 4 報) MDI の木材への浸透挙動に及ぼす希釈剤の溶媒効果, 日本接着学会誌, **35**, 300-308 (1999).

(2004. 1. 26 受付)

(2004. 3. 11 受理)