

キトサンと木材保存

環境適合型保存剤の開発

環境木材研究所

NPO 環境生物科学研究会

古川郁夫・小林智紀 著



海青社

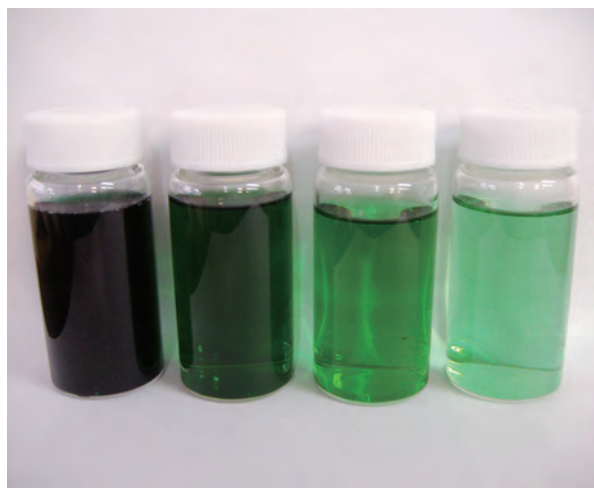
キトサンと木材保存

環境適合型保存剤の開発

環境木材研究所

NPO 環境生物科学研究会

古川郁夫・小林智紀 著



キトサン銅錯体薬液

左から濃厚液、3 倍希釈、5 倍希釈、10 倍希釈



海青社

1 キトサン銅錯体の注入試験



液圧式注入試験現場(左：加圧注入装置、右：注入作業準備)



空気圧式注入試験現場(左：加圧注入装置、右：注入作業準備)

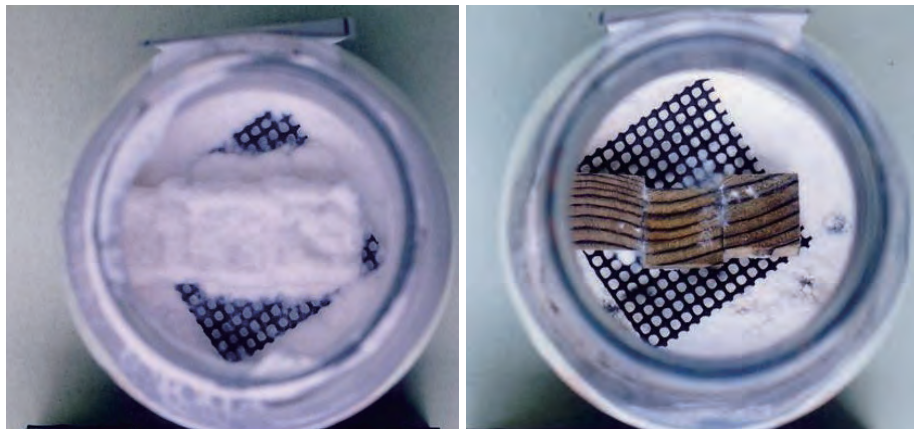


キトサン銅錯体注入処理用木材
(左：スギ、中：ベイツガ、右：ベイマツ)



キトサン銅錯体注入処理材
(モスグリーン色に仕上がる)

2 防腐効力試験の状況



室内防腐試験の状況(左:オオウズラタケ、右:カワラタケ)



室内防腐試験後の試験片(左:キトサン銅錯体処理、右:無処理)



野外防腐効力試験現場(左:茨城県つくば、右:奈良県明日香)
キトサン銅錯体処理材の防腐試験は奈良県明日香において実施された
(酒井温子ほか、木材保存 43(3)、2017)

③ 防蟻(シロアリ)効力試験



室内防蟻効力試験
(左：試験状況、右上：無処理、右下：キトサン銅錯体処理)



野外試験の状況

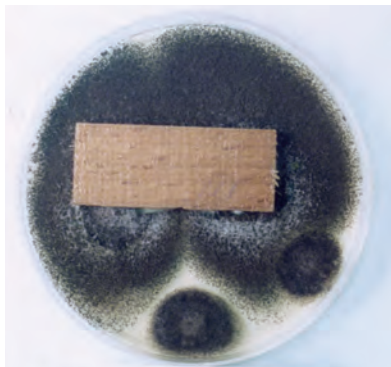


中央がキトサン銅錯体処理試験体、
周囲の5本は無処理試験体(誘蟻木)



試験後の状況(左5本：処理試験体
右5本：無処理試験体)

4 防カビ性能評価試験



黒麹カビ (*Aspergillus niger*)



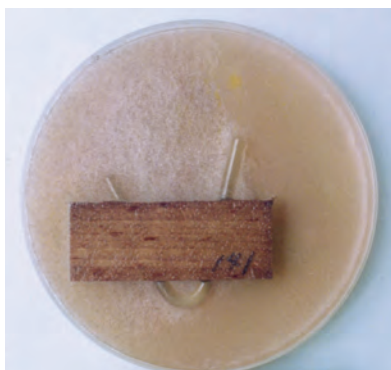
青カビ (*Penicillium funiculosum*)



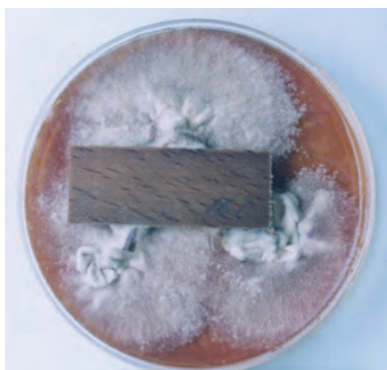
クモノスカビ (*Rhizopus oryzae*)



黒ベタカビ (*Auleobasidium pullulans*)



黒緑カビ (*Gliocladium virens*)



毛玉カビ (*Chaetomium globosum*)

キトサン銅錯体処理した木片の防カビ試験

5 フナクイムシ忌避試験



バケット式海中浸漬試験



浮遊式海中浸漬試験

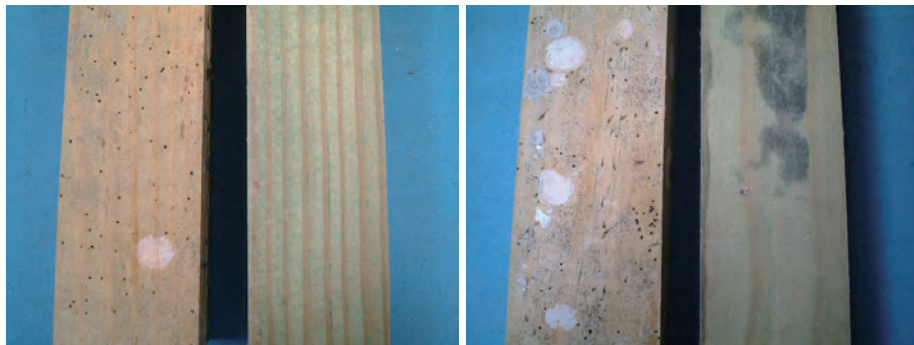


キトサン銅錯体注入処理試験体(左:アカマツ、右:スギ)



無処理試験体(左:アカマツ、右:スギ)

6 フジツボの付着抑制効果試験



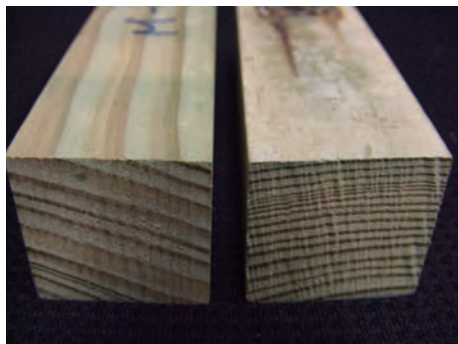
試験開始 30 日目の状況(左: スギ、右: アカマツ)



キトサン銅錯体処理区(上: 試験前、下: 試験後)

無処理区(上: 試験前、下: 試験後)

フジツボ付着、フナクイムシ食害試験結果(スギ、75 日間)



処理区(左: 試験前、右: 試験後)

無処理区(左: 試験前、右: 試験後)

フジツボ付着、フナクイムシ食害試験結果(アカマツ、75 日間)

木製ベンチの屋外耐久性試験

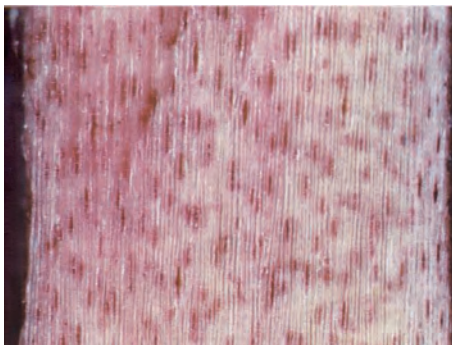
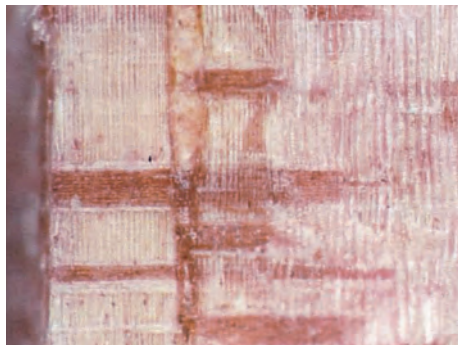


キトサン銅錯体注入処理ベンチ

無処理ベンチ

上：天板裏面の様子、中：天板表面の様子、下：脚部裏面の様子

8 木材中におけるキトサン銅錯体の存在部位



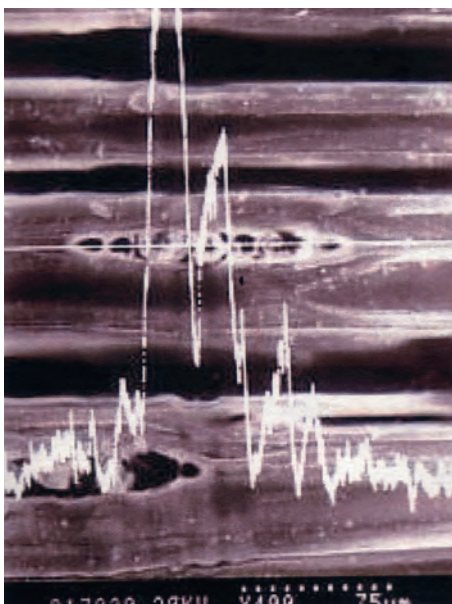
断面目：表層(左側)から髄部に向かって(アカマツ)

断面目(スギ)

キトサン銅錯体処理木材内部の顕微鏡写真(着色部分がキトサン銅錯体浸透部位)



キトサン銅錯体は放射線細胞壁に局在していた
(スギ)



放射線細胞中に存在し、仮道管内には存在しなかった
(アカマツ)

キトサン銅錯体処理木材内部の電子顕微鏡写真
(白線に沿ってEDXAで分析し、ピーク部分にキトサン銅錯体が存在していることを示す)

9 木材、ジュート麻紐およびジュート麻布の耐光性評価試験



キトサン銅錯体処理ベンチ



無処理ベンチ

屋外に放置(8.5年間)された木製ベンチの天板状況



ウメ(左:処理紐、右:無処理紐)



サザンカ(左:無処理紐、右:処理紐)

キトサン銅錯体処理シュロ紐の耐光性試験状況(大北拓史氏提供)



処理布(上:照射後、下:照射前)



無処理布(上:照射後、下:照射前)

キトサン銅錯体処理したジュート麻布のウェザーメーター暴露試験(大北拓史氏提供)

10 クローバーの成長促進効果(大北拓史氏提供)



播種後 20 日目
(左より無処理麻布区、処理麻布区、麻布なし)



播種後 55 日目



播種後 73 日目



播種後 87 日目



播種後 218 日目



播種後 244 日目



播種後 275 日目



播種後 309 日目

Ⅱ 屋外におけるジュート麻の腐朽試験



試験地の草抜き



約 10 cm の深さまで掘り起こす



試験材を樹脂ネットで包む



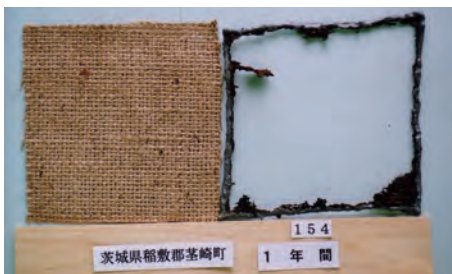
掘った穴の中に試験材を並べる
表面を平滑にならす

試験材の上から土を被せる



茨城県稲敷郡茎崎町

1 年 間



茨城県稲敷郡茎崎町

1 年 間

キトサン銅錯体処理ジュート麻の屋外腐朽試験の結果(試験開始1年目)(茨城県)
左:処理区、右:無処理区(それぞれ左側は試験前の試験材)

図 大根、コカブの成長に及ぼす影響



上左：無処理ジュート麻布を畝に敷いた
 上右：キトサン銅錯体処理ジュート麻を畝に敷いた
 下：収穫されたダイコン
 左：無処理布を敷いた畝
 右：キトサン銅錯体処理布を敷いた畝

ダイコンの成長に及ぼすキトサン銅錯体処理ジュート麻敷設の影響(大北拓史氏写真提供)



キトサン銅錯体処理ジュート麻布を
 植木鉢の周囲に巻き付けてある



キトサン銅錯体処理ジュート
 麻布を土の中に埋め込んだ



無処理

キトサン銅錯体処理ジュート麻によるコカブ葉のナメクジ食害抑制効果(大北拓史氏写真提供)

13 ナメクジ、アフリカマイマイに対する忌避効果



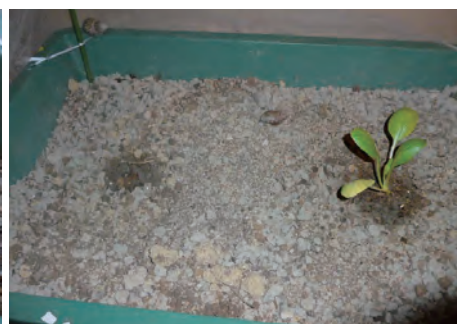
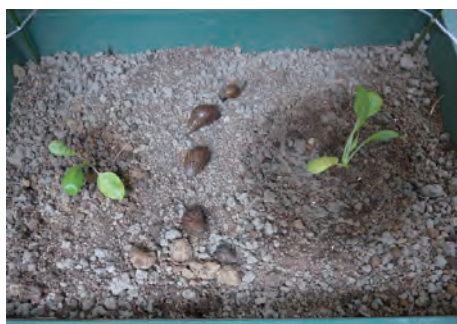
キトサン銅錯体含侵テープの効果
左：テープを巻き付けてある
右：何もしていない



キトサン銅錯体含侵顆粒剤の効果 (旭和也氏写真提供)
左：含侵顆粒
右：無処理顆粒



左：無処理顆粒、右：処理顆粒
キトサン銅錯体含侵顆粒のアフリカマイマイ忌避効果 (永松ゆきこ氏写真提供)



左：試験前 (右側にキトサン銅錯体水溶液散布)、右：試験後
小松菜を使ったアフリカマイマイ忌避試験 (永松ゆきこ氏写真提供)

14 海中杭打ち込み試験



汽水域汀線沿いにキトサン銅錯体処理杭を打ち込む



漁港の防舷材として岸壁に沿ってキトサン銅錯体処理材を打ち込む



15 その他、キトサン銅錯体処理材の施工例



石谷家表門(鳥取県)



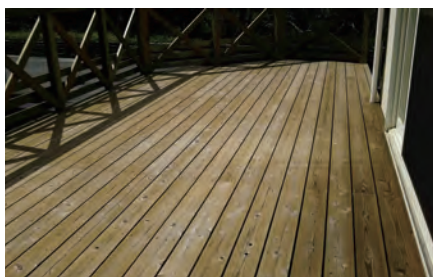
保育園パーゴラ(鳥取県)



山頂避難小屋(鳥取県)



浮き桟橋(鳥取県)



木製デッキ(埼玉県)



牧柵(鳥取県)



植生土嚢(鳥取県)



シイタケ樽場の下地(岡山県)

緒 言

木とカニとキトサン金属錯体;これがこの本のキーワードである。

「木」は樹木の幹の部分に形成された二次木部の部分、通常木材と言えばこの部分を指す。木材は板材あるいは柱材の形で私たちの生活の場である「居住空間」を構成する。しかし、木材は永久不滅の材料ではない。むしろ、その逆である。手入れをちゃんとして、管理をしっかりとすれば、それは法隆寺の木材が示すように1000年でも持ちこたえることができる。そのカギを握るのが「保存方法」である。

木材の保存には、クレオソート時代からさまざまな保存剤が使われてきた。なかには猛毒に近いものから効果のそれほど強くないものまでいろいろある。大半の木材保存剤は木材害虫を死滅させることが主たる目的であるため、人間にとって全く安全ということはない。

しかし現在は、地球環境を大切にというのが常識化しつつあるなか、環境に優しく、かつ木材害虫には良く効くということが理想であるが、そんなに都合のよい木材保存剤はない。それならば、そのような木材保存剤をつくればいいのではないかと、かなり向こう見ずな発想から生まれたのが、本書で紹介するキトサン金属錯体である。キトサン金属錯体を開発し始めた頃は、まだキッチン・キトサンの利用・用途も限られていた。その中で最もよく使われていたのが污水处理剤(重金属元素の沈澱除去用)としての利用であった。

污水处理剤として重金属類を収着させたキトサンをもう一度溶かせばどうなるのだろうと、ふと考えたところから、キトサン金属錯体の開発を思いついた。そこでこの研究を手伝ってくれる人を探したところ、最初に手を挙げてくれたのが小林智紀氏であった。以来、小林氏はキトサン金属錯体の開発にとって必要不可欠な存在となった。

ところで、キトサン金属錯体系木材保存剤を「キトエース」と命名したのは古川である。当時、木材保存薬剤には〇〇エースと名の付くものが多くあり、

これにあやかって、キトサンを使った保存剤であり、しかもエース級の性能を持つことを願ってのネーミングである。

キトサン金属錯体の真価はユーザーの評価にお任せしているが、少なくともこれを考案し、製品の責任者である我々、古川と小林は自信を持って世に送り出したものである。キトエースが世に出て、既に10年以上になるが、今のところ特段の問題も苦情もなくご使用いただいている。

キトサン金属錯体には有効成分として銅系と亜鉛系の2種類があり、効き目は銅系の方が優れているが、より安全で無色なものを望まれるユーザーには亜鉛系を勧めている。銅系は処理材に少し淡緑色が着くが、亜鉛系は無色である。これらの金属種(有効成分)を木材成分にしっかりと固着させているのがキトサンである。キトサンは水には不溶であるが、薄い有機酸溶液(酢酸とか乳酸とかギ酸などの希釈水溶液)には容易に溶解する。

ところでキトサンの主原料はカニ殻である。なかでもベニズワイガニの殻には多量のキチン質が含まれている。現在、キトサン(その元となる原料のキチン質)はすべてカニ殻から製造されている。カニの水揚げで有名な鳥取県の境港市にはキチン・キトサン関連の製造工場がある。かつて、私共の研究室に在籍した大森裕司氏のご実家(大伸水産株式会社)が境港でキトサンの製造をしていた。これが縁でキトサンを使った木材保存剤の研究が始まった。

キトサンを木材保存剤にとの我々の強い思いはやがて実現することになった。まずなんといっても、通産省の補助金事業である地域新生コンソーシアムの2005～2006年度事業に『キトサン金属錯体を基材とした環境適合型総合防汚剤の開発』が採択されたことが実用化に向かう大きな原動力となった。このコンソーシアム事業はわずか2年間であったが、キトサン金属錯体系木材保存剤「キトエース」の開発にとってその骨格となる部分を固めることができた。すなわち、キトサン金属錯体の製造方法ならびにキトサン金属錯体の加圧注入方法の確立、キトサン金属錯体を加圧注入処理した木材の防腐・防虫・防カビ・防汚性能の確認、キトサン金属錯体の薬剤としての安全性と安定性と作業性の確認、キトサン金属錯体作業液の保存方法、キトサン金属錯体含浸シート敷設による野菜・花卉類の成長に及ぼす効果の検討、キトサン金属錯体処理木材を設置したところの水質や土壌への汚染の有無の確認、キトサン金属錯体の安全

データシート(SDS)の作成に必要な試験項目の実施と確認をすることができた。さらに、長期間使用する予定のところに施工したキトサン金属錯体加圧注入処理材は施工後も定期的に観察を続けているが、現在までのところ、なんの問題も起きていない。私たちはキトサン金属錯体の安定した効力の持続性と安全性に自信を深めているところである。

本書は2部8章構成となっており、第1部の第1章と第2章は古川郁夫が、第2部の第3章以下は主に小林智紀が執筆した。各章の内容は以下のとおりである。

第1章では地球の歴史を背景に木材とカニ殻キトサンの不思議な関わりについて述べ、第2章ではキチン・キトサンに特異的に認められる諸特性(資源として優位性、錯体形成能のあること、生体適合性に優れていること、生分解性のあること、生物学的防除効果のあること、抗菌性を有することなど)がこれまでにないキトサン金属錯体系木材保存剤「キトエース」の開発にとって有利であることを解説する。第3章では現行の各種木材保存剤と比べてキトサン金属錯体系木材保存剤「キトエース」の優れている点を各種性能評価試験の結果に基づいて述べる。第4章ではこのユニークなキトサン金属錯体が木材保存剤として実用的に使えるものかどうかを長期間にわたって試験した結果(実用性能試験の結果)を紹介する。第5章ではキトサン金属錯体を加圧注入処理した木材を屋外で実際に使用する場合に遭遇するいろいろな問題点について評価試験をした結果を示す。第6章ではキトサン金属錯体の木材保存分野以外での有用な使い方について紹介する。第7章ではキトサン銅錯体加圧注入処理木材を実際に長期間ご使用いただいている現場の施工事例を紹介する。最後に第8章ではキトサン金属錯体の木材保存薬剤としての性能評価試験の結果ならびに薬剤としてのキトサン金属錯体の取扱い上の諸注意を記した。

なお、本書を上梓するにあたり、著者の古川がひそかに温めていたキトサンを使った木材保存剤の開発構想に早くから積極的に興味を示し、この夢の実現に向かってひたむきに実験を繰り返し、着実に成果を積み重ねてこられた共著者の小林智紀氏(元ケミプロ化成開発部長、現ライオンケミカル専務)にまず謝

意を表します。さらに海青社社長の宮内 久氏は、長年にわたって辛抱強くキトサンを使った木材保存剤の研究を見守っていただき、これを刊行することをすすめて下さいました。この両氏のお陰で、本著を世に出すことができました。両氏には衷心より感謝の意を表します。

2020(令和2)年10月吉日

鳥取市湖山町内の自宅にて

古川 郁夫 記す

キトサンと木材保存

環境適合型保存剤の開発

目 次

口 絵

- 1 キトサン銅錯体の注入試験
- 2 防腐効力試験の状況
- 3 防蟻(シロアリ)効力試験
- 4 防カビ性能評価試験
- 5 フナクイムシ忌避試験
- 6 フジツボの付着抑制効果試験
- 7 木製ベンチの屋外耐久性試験
- 8 木材中におけるキトサン銅錯体の存在部位
- 9 木材、ジュート麻紐およびジュート麻布の耐光性評価試験
- 10 クローバーの成長促進効果
- 11 屋外におけるジュート麻の腐朽試験
- 12 大根、コカブの成長に及ぼす影響
- 13 ナメクジ、アフリカマイマイに対する忌避効果
- 14 海中杭打ち込み試験
- 15 その他、キトサン銅錯体処理材の施工例

緒 言	1
I 木とキトサンの類似性とキトサンの諸特性	9
第1章 はじめに	10
1.1 木は遠い昔、カニであったか?	10
1.2 木とカニの骨格構造と骨格成分の類似性	12
第2章 キチン・キトサンの諸特性	13
2.1 豊富なバイオマス資源	13
2.2 稀少金属元素の回収能	15
2.3 化学的安定性	16
2.4 生物学的安全性	18
2.5 代替性	21
2.6 住環境快適性	24
2.7 浄化作用	27
I 参考文献	30
II キトサン金属錯体系木材保存剤の開発と利用	35
第3章 キトサン金属錯体系木材保存剤の開発	36
3.1 木材保存の考え方	36
3.2 木材保存剤の歴史	42
3.3 木材保存剤が具備すべき要件	45
3.4 新たな木材保存剤の開発	48
3.5 キトサン金属錯体系木材保存剤開発の着想	50
3.6 キトサン金属錯体系木材保存剤開発の経過	52

第4章 キトサン金属錯体の木材保存剤としての適合性	55
4.1 キトサン金属錯体の最適生成条件.....	55
4.2 キトサン金属錯体の木材固着性.....	58
4.3 キトサン金属錯体の木材浸透性.....	60
4.4 キトサン金属錯体の実寸大木材への注入処理.....	64
4.5 キトサン金属錯体の木材中での浸透部位.....	68
4.6 キトサン金属錯体の繰り返し注入試験における薬剤安定性.....	69
4.7 キトサン金属錯体の防腐性能.....	70
4.8 キトサン金属錯体の防蟻性能.....	75
4.9 キトサン金属錯体の鉄腐食性.....	81
4.10 キトサン金属錯体の吸湿性.....	82
4.11 キトサン金属錯体の防カビ効果.....	83
第5章 キトサン銅錯体処理材の屋外実用試験	87
5.1 屋外における野外腐朽試験.....	87
5.2 転落防止柵の長期設置試験.....	90
5.3 フナクイムシに対する忌避効果.....	93
5.4 フジツボの付着防止効果.....	96
5.5 木製ベンチの耐久性試験.....	97
第6章 キトサン銅錯体処理の諸効能	101
6.1 木材の紫外線劣化抑制効果.....	101
6.2 シュロ紐の紫外線劣化抑制.....	102
6.3 ラミー糸の耐光性向上.....	104
6.4 白色レーヨン布の紫外線吸収反応.....	106
6.5 ジュート織物に対する劣化抑制効果.....	107
6.6 ジュート麻布製土嚢袋の耐久性改善.....	111
6.7 シロツメグサの生長に及ぼすキトサン銅錯体処理シート敷設の効果.....	112
6.8 ダイコンの生長に及ぼすキトサン銅錯体処理シート敷設の効果.....	114
6.9 花弁栽培におけるキトサン銅錯体処理シート敷設の効果.....	115

6.10	蚊の羽化抑制効果.....	116
6.11	ナメクジに対する忌避効果(1).....	119
6.12	ナメクジに対する忌避効果(2).....	121
6.13	アフリカマイマイに対する忌避効果.....	122
6.14	大腸菌に対する殺菌効果.....	123
第7章	キトサン銅錯体処理材の施工事例.....	125
7.1	鳥取県智頭町石谷家住宅表門.....	125
7.2	保育所パーゴラ.....	126
7.3	山頂避難小屋.....	127
7.4	砂浜防砂壁.....	128
7.5	浮き栈橋.....	129
7.6	木製防舷材.....	131
7.7	転落防止柵.....	132
7.8	木製デッキ.....	133
7.9	海苔養殖網固定用木杭.....	135
7.10	植木鉢・プランター.....	135
第8章	キトサン銅錯体処理の使用上の注意事項.....	137
8.1	キトサン銅錯体の安全性.....	137
8.2	キトサン銅錯体の魚毒性.....	138
8.3	キトサン銅錯体の使用上の注意.....	138
Ⅱ	参考文献.....	141
	あとがき.....	147
	索引・用語解説.....	151

I

木とキトサンの類似性と キトサンの諸特性

甲殻類のエビやカニ殻の主成分であるキチン類は、地球上ではセルロースに次いで多いバイオマスである。このキチン類を熱苛性ソーダ溶液で処理するとキトサンが得られる。キトサンは機能性多糖類であるとともに、金属元素とも容易に錯体をつくる性質がある。この性質を利用して、キトサンに銀とか銅とか亜鉛などの金属元素をつけることによって、従来の木材保存剤とは全く異なるタイプの木材保存剤（キトサン金属錯体系木材保存剤「キトエース」）を作ることができる。と古川は考えた。

第1章 はじめに

1.1 木は遠い昔、カニであったか？

45億年の地球の歴史(バートン, V. L. 1962, フォーティー, R. 2003)を振り返ると、今から約30億年前ごろは「先カンブリア紀」と呼ばれ、この時期には「始生代」(地球誕生期)と称される「無生物の時代」があった。その頃の地球の表面は真っ赤に溶けた溶岩に覆われ、その表面を濃い蒸気やチリやガスが厚く覆い、太陽の光は全く地表に届いていなかった。それから長い、長い年月が経ち、地球の表面は徐々に冷えて、固まり、薄い岩の層ができた。これが火成岩(30～20億年前)である。つづいて、固まった地球の表面はゆっくりと縮みはじめた。地球のしわは、高い山や低い谷、深い海の床を作り、古い岩は締め付けられたり、突きこまれたり、突きあげられたりした。熱や圧力がこれまでの岩を別の種類の岩に変えた。こうしてできた岩が變成岩(12億年前)である。生物はもう現れていたかもしれないが、その証拠は残っていない。やがて地表を覆っていた厚い雲が切れ、冷えて硬くなった地球の表面に滝のような雨が、激しく降り注いだ。雨は海床を満たし、山の土を削り、どんどん押し流した。大きな川や小さな川が岩のかけらを運んで、海の底に幾重にも堆積した。これらの砂や砂利や粘土の層は時が経つにつれて固まって岩となった。これが水成岩(5億5千万年前)である。この頃の化石がいくつか発見されている。

この後、「原生代」になって初めて地球上に生物が出現した。それらは熱く、暗い海底火山噴出口の近くで誕生した。その生物は原生生物と呼ばれるもので、海藻類、バクテリア類(藍藻類、シアノバクテリア)、菌類、原生動物、海綿動物、クラゲ・サンゴの類、二枚貝、巻貝、頭足類(イカやタコの類)、三葉虫、エビ・カニの類、ウニの類などである。

5.5～2.5億年前を「古生代」と呼び、古生代は「カンブリア紀(5.5～5.05億

このプレビューでは表示されないページがあります。

第2章 キチン・キトサンの諸特性

2.1 豊富なバイオマス資源

キチン質(chitin)は地球上でセルロース(図2-1)に次いで2番目に多い有機資源(バイオマス)であり、甲殻類の甲羅やエビ類や昆虫類の外被殻中、さらに菌類や酵母菌の細胞壁中に存在する多糖類の一種である。キチン質は2-ジオキシ- β -D-グルコピラノース分子(図2-1)が鎖状に結合したホモポリマーであり、そのキチンを脱アセチル化处理(濃厚な苛性ソーダ液で煮沸処理)することによって得られる2-アミノ-2-ジオキシ- β -D-グルコピラノース分子(図2-1)がキトサン(chitosan)である。脱アセチル化度が50%以上になると弱酸性の有機酸類や水に可溶性となることが知られている(Hudson 1997)。

キチン・キトサンは、人類にとって機能性に富む有益なバイオマスであるだけでなく、動植物にとってもその生分解性や生体適合性などの特性は有益である。

ムザレリーの著書(Muzzarelli 1977)によれば、オディール(Odier 1823)は昆虫のクチクラ層に植物の細胞壁と同様の役割を果たす骨格物質が存在することを発見し、その物質を「キチン類」と名づけた。ロージー(Rouget 1859)はキチン類を濃厚苛性カリ水溶液中で煮沸処理することによって有機酸に可溶になることを発見した。この有機酸に可溶なキチン類を「キトサン」と命名したのはホップシーラー(Hoppe-Seyler 1894)である。1950年代にはキトサンの分子構造が詳しく調べられ、その結果、キトサンの分子構造はセルロースモデルに一致することが判明した。現在、キチンに関して得られている知見はすべて1950年以降に得られたものである。ランドル(Rundall 1967)、フリードマン(Friedman 1970)、ホーンとシーアー(Hohnke & Scheer 1970)、フント(Hunt 1970)は、キチン類の獣医学的利用価値を明らかにした。さらにゴードウィン

このプレビューでは表示されないページがあります。

I 参考文献

- Allan, G.G. *et al.* (1975) : Marine Polymers. 3, Modifications of paper with partially deacetylated chitin. *ACS Symp. Ser.* **10**, 172-180.
- Allan, G.G. *et al.* (1984) : Biomedical application of chitin and chitosan. In *Chitin, Chitosan and Related Enzymes*. Zikakis, J.P., ed., Academic Press, New York, 119-133.
- Andreev, P.F., *et al.* (1962) : *Interaction of dilute solutions of uranyl salts with chitin and some cellulose ethers*. *Geokhimiya*, 536-539.
- Asano, T. *et al.* (1976) : Centrifugal dewatering of municipal and industrial sludges.
- Austin, P.R. (1975) : Solvents and purification of chitin. *U.S.* **3**, 892, 731.
- Balassa, L.L. (1969) : Wound healing accelerators. *Ger.* **1**, 906, 155.
- Balassa, L.L. (1970) : Chitin effect on healing of wound. *Ger.* **1**, 906, 159.
- Balassa, L.L. (1971) : Chitin-containing wound healing compositions. *Brit.* **1**, 252, 373.
- Balassa, L.L. (1972) : Use of chitin for promoting wound healing. *U.S.* **3**, 632, 754.
- Balassa, L.L. (1975) : Promoting wound healing with chitin derivatives. *U.S.* **3**, 911, 116.
- Bough, W.A. (1975) : Coagulation with chitosan: An aid to recovery of byproducts from egg breaking waste. *Poultry Sci.*, **54**, 1904-1912.
- Bough, W.A. (1975) : Reduction of suspended solids in vegetable canning waste effluents by coagulation with chitosan. *J. Food Sci.* **40**, 297-301.
- Bough, W.A. *et al.* (1975) : Use of chitosan for the reduction and recovery of solids in poultry processing waste effluents. *Poultry Sci.* **54**, 992-1000.
- Bough, W.A. (1976) : Chitosan, a polymer from sea food waste, for use in treatment of food processing wastes and activated sludge. *Process Bioch.* **11**, 13-16.
- Capozza, R.C. (1975) : Enzymically decomposable biodegradable pharmaceutical carrier. *Ger.* **2**, 505, 305.
- Carlstrom, D. (1957) : Crystal structure of α -chitin. *J. Biophys. Bioch. Cytol.* **3**, 669-683.
- Cuero, R.G. *et al.* (1991a) : Enhancement of phytoalexin and chitosanase by chitosan in germinating peanuts: Biocontrol of toxigenic fungi and mycotoxins. In *Advance in Chitin and Chitosan*. Brine, C.J. *et al.*, ed., Elsevier Applied Science, London and NY, 419-432.
- Cuero, R.G. *et al.* (1991b) : N-carboxy-methylchitosan inhibition of *Aspergillus* species growth and aflatoxin production: Role of zinc. *Biotech. letters*, 441-444.
- Danilov, S.N. and Plisko, E.A., (1954) : Chitin. Action of acids and alkalis on chitin. *Zhur. Obs. Khim.* **24**, 1761-1769.
- Deans, J.R. (1991) : Novel rhizobium delivery system for legumes. In *Advance in Chitin*

このプレビューでは表示されないページがあります。

II

キトサン金属錯体系木材保存剤の 開発と利用

古川の発想に基づいて、小林智紀は初めてキトサン金属錯体系の物質2種(「キトサン銅錯体」と「キトサン亜鉛錯体」)を製造し、これらを加圧注入処理した木材の防腐・防汚性能評価試験を行い、最終的にキトサン銅錯体を製品化した。小林は木材保存会社で培った豊富な実務経験に基づいて、原材料の選定からキトサン金属錯体の製造方法を確立するとともに、これらの木材保存剤としての各種の性能評価試験(防腐・防蟻性能、防カビ性能、海洋性有害虫の忌避性能、注入処理した木材の耐光性ならびに耐候性の評価試験、さらにこれらの薬剤含浸シートを圃場に敷設して野菜や花卉類への有害昆虫類の忌避効果の試験)を行った。これらの成果は論文に公表するとともに、キトサン銅錯体を新規木材防腐剤として市場に出した。なお、これらの新規薬剤の安全性能評価は専門の試験機関で行い、確認している。

第3章 キトサン金属錯体系木材保存剤の開発

3.1 木材保存の考え方

木材はセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンの3大成分により構成されている。針葉樹および広葉樹の正常な材には通常 $42 \pm 2\%$ のセルロースを含むといわれ、リグニンは針葉樹では25～35%、広葉樹では18～25%と針葉樹に比べやや少ない。残るヘミセルロースは針葉樹と広葉樹で大きく異なり、針葉樹では一部アセチル化された16～18%のO-アセチル-ガラクト-グルコマンナンと、10%程度のアラビノグルクロノキシラン、一方広葉樹ではアセチル基を持つO-アセチル-グルクロノキシランが20～35%と大半を占めており、グルコマンナンは3～4%程度となっている(越島ほか 1973; 日本木材加工技術協会・関西支部編 1992)。

セルロース分子は、グルコース(ブドウ糖)が β -1,4グルコシド結合で直鎖状に連なったものが螺旋状の構造をしている。一方ヘミセルロースはキシロース、アラビノース、マンノース、ガラクトース、グルコース、グルクロン酸、ガラクトツロン酸等の糖類が、一般に2種以上の糖単位でところどころに側鎖を形成しながら直鎖状に連なった構造をしている。また、リグニンはフェニルプロパン単位がC-O-CおよびC-C結合で結びついた三次元高分子物質である。このように木材は有機化合物で構成されていることから、生物による劣化を受けやすい(高橋 1989)。

木材の生物的劣化は、大きく菌害と虫害に分けられる。菌害を引き起こす菌類としては担子菌類、子のう菌類、不完全菌類、接合菌類がある。このような菌類には、直接木材の内部に侵入し、酵素により木材を分解して栄養源にして成長するものや、木材の表面だけに繁殖して、木材自身には大きな被害は与えないが、木材中の水溶性糖類などを分解して栄養源にして成長するものなどさ

このプレビューでは表示されないページがあります。

第4章 キトサン金属錯体の木材保存剤としての適合性

木材保存剤として開発されたキトサン金属錯体(特にキトサン銅錯体およびキトサン亜鉛錯体)について、木材保存剤としての適合性を検討した。木材保存剤として要求される項目ならびにその確認のための試験方法は前章3.3で述べたとおりである。

4.1 キトサン金属錯体の最適生成条件

初期のキトサン金属錯体は前章3.6でも紹介したが、水に水溶性金属塩を溶解し、そこにキトサンを投入して攪拌することでキトサンに金属イオンを吸着させ、これを濾別、乾燥した物であった。単純な操作ながら、金属塩を無駄なく吸着させるためには最適な組み合わせを見つけることが必要であり、かつ生成されたキトサン金属錯体が果たして木材に強固に固着するのかを確認する必要があった。この研究は、著者らがキトサン金属錯体を取り扱うことになった出発点である。

(1) キトサンの選別

キトサンは、*N*-アセチル-D-グルコサミンが β -1,4結合した天然高分子化合物である(矢吹 1988; 宮尾 1995)。甲殻類などの殻を希水酸化ナトリウムで脱タンパク質した後、希塩酸で処理しカルシウムなどの灰分を除去したものがキチンである。このキチンをさらに濃水酸化ナトリウムで処理することで、脱アセチル化し、キトサンとなる。得られたキトサンはかなりの高分子である。これを過酸化水素水、塩酸などを用いて、あるいは水酸化ナトリウムによる脱アセチル化の過程を経ることで、低分子化キトサンを得る。

高分子キトサンは低分子化の過程を経ないことから安価に仕上がるが、希有機酸に溶解した際に高粘度となり、取り扱いが難しい。一方、低分子化が進む

このプレビューでは表示されないページがあります。

第5章 キトサン銅錯体処理材の屋外実用試験

5.1 屋外における野外腐朽試験

1993年、奈良県林業試験場(現、奈良県林業技術センター)の中村氏、酒井氏より、銅を主成分とする各種木材保存剤の野外試験を実施するので、関係ある薬剤を提供して欲しい旨の連絡をいただいた。そこで、当時著者の小林が所属していた企業が取り扱っていたナフテン酸銅の微粒子分散型乳剤とキトサン銅錯体を提供することになった。

同研究機関は数社に声をかけ、最終的にCCA(クロム、銅、ひ素化合物系木材防腐剤)2号および3号、乳化型ナフテン酸銅、キトサン銅錯体、8-オキシキノリン銅、ACQ(銅、アルキルアンモニウム系保存剤)が集められ、これらの薬剤で処理した試験片は同研究機関の所有する奈良県飛鳥の野外試験場に設置された(酒井ほか 2010)。

この試験には木口 30 mm×30 mm、長さ 600 mm のスギ辺材試験片が用いられ、各薬剤の注入処理が行われた。その際、キトサン銅錯体だけは木口形状は同じだが長さが 750 mm の試験片に注入処理されたため、埋設試験直前に両木口より 75 mm ずつ切り取られ最終的に他剤処理のものと同じ 600 mm の長さに調製されて試験に供された。

各供試薬剤による処理条件は、薬剤および処理機関により若干異なるが、キトサン銅錯体では -0.93 KPa で 30 分間の前排気を行った後、0.95 MPa で 120 分間の加圧、最後に -0.93 KPa で 30 分間の後排気とした。結果的には銅として約 1.2 kg/m³ の薬剤吸収量の試験材を得ることができた。

試験地は水田や果樹園の跡地で土壌はレキが少なくやや湿潤な場所で、ヤマシロアリの生育も確認されていた。そこに、各薬剤で処理した試験片を 300 mm の深さまで埋め込み 1 年ごとに抜き取り、頂部、地際部、底部の劣化

このプレビューでは表示されないページがあります。

第6章 キトサン銅錯体処理の諸効能

6.1 木材の紫外線劣化抑制効果

前章の5.5で「木製ベンチの耐久性試験」の概要とその結果を紹介した。本試験には鳥取県産スギ材が使用された。スギ材は通直な材が木取りしやすく、加工も容易なことから、我が国では汎用されてきた。住宅部材では、土台など圧縮強度がかかる部分の構造材にはヒノキ、ヒバ、ベイツガなどが一般的であるが、スギ材は柱材、管柱、板材などに多く使われてきた。

スギ材には上記のような利点がある反面、長期間風雨や直射日光に暴露される場所に放置すると、早材部分のみがえぐれるような劣化が生じ、著しく外観が損なわれるという欠点がある。木痩せと呼んでいるが、手でこするととげ刺さりの原因にもなり、嫌われる。

今回8.5年間の長期屋外暴露試験を実施した結果、造膜塗装処理したベンチのスギ材天板では木痩せが起こって、痩せた早材と痩せの少ない晩材が連続して残っている形状は、かつて使われていた洗濯板を思わせるような姿になっていた。一方のキトサン銅錯体で処理されたベンチの天板は全く木痩せが見られず、平滑なままであった(写真6-1)。ベンチを作製して「夢・みなと博覧会」に設置した当初、キトサン銅錯体で処理したベンチは短期間で色が銀白色に変化して、本来の色が早々になくなってしまったという報告を聞いており、一方の造膜塗料仕上げのベンチと比べられ見劣りしているような評価を受けたことを覚えている。

しかしながら、色の変化は速く起こったものの、木材表面の物理的劣化がほとんどなかったことが長期間の暴露試験で判明した。塗装処理を施されたベンチの天板の劣化部分には腐朽の形跡がみられなかったことから紫外線による光劣化が考えられた。そうだとすれば、キトサン銅錯体には紫外線劣化を抑制す

このプレビューでは表示されないページがあります。

第7章 キトサン銅錯体処理材の施工事例

7.1 鳥取県智頭町石谷家住宅表門

鳥取県東部に位置する智頭町は町の約93%が森林で、吉野、北山と並ぶ歴史ある林業地である。特にスギの有名林地であり、建築材だけでなく均一に詰まった木目や心材の美しい色合いから内装材としても高い評価を受けている。また、智頭町はもともと宿場町であり、古い歴史ある街並みが今も残っている。石谷家は智頭町で大庄屋を務めた家柄で、現存する住宅は1919(大正8)年に着工され昭和初期にわたる長い年月をかけて建築された住宅である。もともと石谷家は塩問屋業を営んでいた関係から町屋形式であったが、その後大規模な山林経営を営むようになり、多くの部屋や蔵を持つ現在の屋敷形式になった。敷地面積3000坪、建物面積641坪、部屋数40以上と広大な敷地に大規模な住宅が建っている。建物は国指定の重要文化財で、庭園は国登録指定記念物に指定されている。母屋の梁・桁には巨木や良材がふんだんに使われており、木材に興味ある者にとっては一見の価値がある。

2013年、その石谷家表門の改修工事の計画が持ち上がり、キトサン銅錯体を保存処理薬剤として使用することが決定された。重要文化財住宅の入り口に当たる表門ということで、大変名誉なことで全面的に協力することとなった。加工は地元の工務店が担当し、スギ、ヒノキを用材としてこれを兵庫県内の薬剤処理加工会社まで搬送して、薬剤注入処理を委託した。処理にあたり、あらかじめ使用される木材の形状情報(処理容積量)を受け取り、そこから過去の経験に基づいて最低必要薬剤処理量を算出した。この計算結果にしたがって薬剤処理会社でキトサン銅錯体を加圧注入した。

建築部材の薬剤処理は2013年10月末に完了し、その後3週間かけて乾燥・養生を経て地元工務店による最終加工が施され、11月に現地に設置した。そ

このプレビューでは表示されないページがあります。

第8章 キトサン銅錯体処理の使用上の注意事項

8.1 キトサン銅錯体の安全性

キトサン銅錯体の安全性については、財団法人食品医薬品安全評価センター（現、安評センター社）において行った。

あらかじめ当方で50℃に加熱した水道水1000mlに25gの塩化銅を溶解し、水温を維持しながら25gのキトサンを投入し、4時間攪拌しながら反応させた。これを濾別、乾燥した物（キトサン銅錯体）を作製し、同機関に安全性評価用試料として提供した。

（1）急性経口毒性

16時間絶食したラット雄5匹に、体重100g当たり1ml（2000mg/kgに相当）に胃ゾンデを使って単回投与し7日間観察した。その結果、死亡個体、異常を示す個体共に認められなかったことから、急性経口毒性は2000mg/kg以上であった。

（2）皮膚感作性

Maximization法に基づき5匹のモルモットを用いて試験を行った。その結果48時間後、72時間後における皮膚感作性は陰性であった。

（3）皮膚一時刺激性

雌ウサギを用い、6cm²のフランネル上に試料微粉末500mgをのせ、背部右側に4時間閉鎖パッチした後、72時間観察した。その結果、フランネル除去後、1、24、48および72時間後いずれの観察においても皮膚反応は認められなかった。

（4）復帰突然変異性

ネズミチフス菌を用いてエイムス試験法により復帰突然変異スクリーニング試験を行った。その結果は陰性であった。

このプレビューでは表示されないページがあります。

Ⅱ 参考文献

- Barnes, H.M. (1993) : *Wood Protecting Chemicals for the 21th Century*.
- Crefield, J.W. (1993) : A study on effectiveness of didecyldimethyl ammonium chloride to protect wood from stack by termite. IRG/WP, 93-30009.
- Grace, J.K. (1993) : Laboratory evaluation of copper naphthenate pressure treatment against the formosan subteranean termite. IRG/WP, 93-10005.
- Jin, L. *et al.* (1991) : Surface Characteristics of wood treated with Various AAC, ACQ and CCA Formulation after weathering. IRG/WP, 2369.
- Liu, R. *et al.* (1993) : FTIR Studies on the Weathering of Didecyldimethylammonium Chloride (DDAC) Treated Wood. IRG/WP, 93-30013.
- Mohamado Reza (2014) : 「発展途上国においてマラリアをはじめとする蚊媒介性疾患を制御することを目的とした簡単で低費用な蚊幼虫撲滅方法の研究」, 自治医大学位論文.
- Tsunoda, K. *et al.* (1991) : *Laboratory evaluation of naphthenates as wood preservatives*.
- 旭和也 (2013) : 「ナメクジ忌避実地試験」未発表実験データ.
- 石井陽一郎ほか (1995) : 「加圧湯防腐・防蟻剤SB-150」, 第11回日本木材保存協会大会要旨集, 1-9.
- 井上嘉幸 (1969) : 『木材保護化学』, 内田老鶴園新社.
- 井上嘉幸 (1972) : 『木材の劣化と防止法』, 森北出版.
- 岩崎克己 (2008) : 「米国の住宅周辺外構部材市場からCCA系保存処理木材が排除された背景」, 木材保存 **34** (1), 2-12.
- 大北拓史 (2002) : 「キトサン銅含浸ジュート麻敷設プランターでのクローバー栽培試験」, 未発表実験データ.
- 大北拓史 (2003) : 「ラミー系試料のサンシャインウェザーリング20時間照射前後における強度・伸度の変化」, 未発表実験データ.
- 大北拓史 (2004) : 「キトサン銅処理シュロ縄の引張強度試験」, 未発表.
- 大北拓史 (2005a) : 「キトサン銅塩添加したテープを圃場に敷設した場合の白クビ大根栽培試験」, 未発表実験データ.
- 大北拓史 (2005b) : 「キトサン銅塩含浸ジュート麻を敷設した畑での花栽培試験」, 未発表実験データ.
- 大北拓史 (2012) : 「キトサン銅処理レーヨン布の紫外線透過性」, 未発表実験データ.
- 柏崎清作ほか (1985) : 「AAC系木材保存剤, レザックの性能について」, 第3回日本木材加工技術協会大会要旨集, 43-44.

このプレビューでは表示されないページがあります。

あとがき

先日何気なくテレビ(BS171ch／テレ東)を見てみると、「スゴイゾ！ ニッポンの木のチカラ 2020」というタイトルで木造建築物の最新情報やこれからの林業のことが紹介されていました。その中で特に驚いたのは、木造で7階建てビルの建築にチャレンジしているという話題です。これまで木造と言えば3階建てが限度だと思い込んでいました。その訳は、木造だと耐火性や接合部の強度や木材自体の強度のばらつきなどがあるからです。この7階建てビルでは接合部に金物をうまく使い、構造材にはCLT(直交集成板)や集成材を適切に使うことで強度の安定化を図ることに成功していました。

日本は国土の約70%が森林で、豊富な木に囲まれて私たちは生活しています。木材(=木)は快適な住環境を提供してくれる材料として、昔から重宝されてきました。しかしながら、木材の有する致命的な弱点や林業に携わる人の減少による品質の低下や供給不足、加えて安価な代替建築材料の出現などの理由から木離れが進み、ますます森林が放置されるといった負の循環が起こっています。

しかし近年、建築材料としての木材を見直す動きが少しずつではあるが始まっています。木材を化学的・物理的に加工することで無垢の木材ではカバーし切れなかった品質や強度の安定化を図り、またCLT表面に無機材料を貼り合わせることで耐火性能を向上させるなど、木材であることの欠点がひとつずつ解消され、これが木造建築物を再考するきっかけとなっています。

木材の品質や強度の安定化は最新の技術によってますます進んでいくものと思われそうですが、残された課題は「生物的劣化」です。第3章でも紹介しましたが、木材は有機物で構成された天然素材であるため、木材腐朽菌や木材害虫にとっての栄養源でもあります。時にはこの問題が木材の持つ多くの利点を打ち消してしまうことさえあります。これを防ぐのが木材保存技術であり、中でも最も効果的で安価な方法が木材保存剤の加圧注入処理です。

現在、主に使用されている木材保存剤については本文中(第3章)でも紹介しましたが、せっかく環境や人畜にやさしい材料である木材を使用するのであれば、使用する薬剤も可能な限り環境にやさしい材料でありたいとの願いからキトエース(キトサン金属錯体)は誕生しました。

共著者の古川先生はキトサンを木材保存剤に利用するという考えを早くからお持ちで、いろいろ試験した結果、木材保存剤の助剤として十分利用できるという確信を掴み、これがキトサン金属(銅あるいは亜鉛)錯体を木材保存剤として利用する研究の出発点となりました。小林が古川先生のこの研究プロジェクトに参加できたことは大変に幸運なことでした。

ところで小林は、学生時代から木材保存に携わり、企業に就職してからも一貫して木材保存剤の開発担当業務に関わってきました。就職してほぼ10年が経過した頃、古川先生からキトサン金属錯体を木材保存剤に利用してみないかというお誘いを受けたのです。ちょうど、CCA(銅、クロム、ひ素化合物系木材防腐剤)が環境問題から徐々に撤退・自粛の方向に進みつつある時であり、これに代わる新薬剤の開発が盛んになった時期とも重なっていました。当然、開発担当者として新規薬剤の開発に携わっていましたが、企業が望むような安価で高い効果を持つ薬剤となると、どうしても合成化合物に頼らざるを得ないのが実状でした。そこに突然現れたのが、天然由来物質だけで環境や人畜にやさしい木材保存剤を作ろうという古川先生のアイデアで、これには正直驚きました。

キトサン金属錯体を用いた木材保存剤の研究は、やがて経産省の地域新生コンソーシアムにも採択され、それまでの基礎研究から実用化に向けた研究へとステップアップしました。その後、コンソーシアムでの成果を広く紹介した結果、木材保存とは異なる分野からも興味を持っていただき、実用の幅が大きく広がりました。

キトサン金属錯体との出会いから今日まで20年余り、古川先生のご指導、周囲の関係者のご助言をいただきつつ、当初木材保存剤に限定された用途も、現在ではナメクジなどの不快害虫やある種の有害菌の忌避や生育抑制、さらに紫外線吸収剤にまで広がりました。恩師でもある古川先生を始め、ご指導、ご協力いただいた関係各位の皆様に感謝申し上げます。また、これまでの成果を

1冊の書籍として残してやろうとお声掛けをいただいた海青社の宮内 久代表には、そのご厚意と発刊までのご丁寧なご指導に深く感謝申し上げます。

キトサン金属錯体には、まだまだ私たちの知り得ていない効用があると考えております。最近ではこれを悪臭除去剤として利用できないかという方も現れ、現在検討していただいております。古川先生共々これからもキトサン金属錯体の未知の効用を開拓しつつ、新たな用途展開にまい進したいと考えております。引き続き関係各位の皆様のご指導をお願いして、あとがきに代えさせていただきます。

2020(令和2)年10月吉日 小林智紀

このプレビューでは表示されないページがあります。

索引・用語解説

A～Z

ACQ(銅・第四級アンモニウム塩系木材保存剤) 49, 56, 87 / 銅と第四級アンモニウム塩を配合した環境に配慮した木材保存剤。酸化銅と塩化ベンザルコニウムなどを配合したものなどある。

CCA(クロム・銅・ひ素系木材防腐剤) 43, 47, 48-49, 83, 87 / クロム化ヒ酸銅。クロム(Cr)、ひ素(As)および銅(Cu)化合物からなる木材保存剤。木材固着性、防腐・防虫効果に優れ、汎用されていたが、廃棄後の環境汚染が問題となり、2007年JAS認証から外れ、現在は使用が自粛されている。

CuAz(銅・アゾール化合物系木材保存剤) 49, 56 / 銅・アゾール化合物系木材保存剤。酸化銅とトリアゾール系のシプロコナゾールあるいはテブコナゾールを配合したものなどがある。

PCP(ペンタクロロフェノール) 43 / 塩素化フェノール化合物で、フェノール環に結合した水素基が全て(5)塩素に置換された構造を持つ。優れた殺菌効果を有していたが、環境への配慮から使用が禁止された。

あ 行

アカマツ 76 / マツ科マツ属の2葉常緑針葉樹。日本では一般にメマツと呼ばれている。主に内陸部に生育し、光を好む陽樹である。

アフリカマイマイ 122-123 / 軟体動物門、腹足綱、柄眼目、アフリカマイマイ科に

属する大型のカタツムリ。もともと食用に持ち込まれたものが、逃げ出し野外で爆発的に繁殖した。広東住血線虫の中間宿主で、これに感染すると好酸球性髄膜脳炎を引き起こし、場合によっては死に至る。農産物の大害虫である。

石谷家住宅 125 / 鳥取県八頭郡智頭町の智頭宿にある国の重要文化財住宅。1万m²以上の敷地に40の部屋と7つの土蔵が日本庭園を取り囲むように配されている。

印刷時の目途め 27

植木鉢 135

浮き栈橋 129

ウメ 103-104

オオウズラタケ 45, 72-74 / 代表的な褐色木材腐朽菌。主にセルロース、ヘミセルロースを分解する。被害は針葉樹に多い。JISにおける耐朽性試験の標準菌である。

蚊 116-118 / 節足動物門、昆虫綱、ハエ目、カ垂目、カ科。幼虫時代は水中で生活している。メスは産卵のため哺乳動物などから吸血する。伝染病を媒介する宿主となる。

か 行

カタツムリ 135 / 軟体動物、腹足綱、有肺目。カタツムリは特定の個体を示すのではなく、軟体動物門の腹足類に属する陸貝の内、殻を持つものの総称(無いもの

このプレビューでは表示されないページがあります。

● 著者紹介

古川 郁夫 (FURUKAWA Ikuo)

1946年生。木材解剖学、木材材質学、環境木材科学が専門。農学博士(京都大学)。鳥取大学農学部助手、助教授、教授を経て、現在、環境木材研究所(EWRI)所長、鳥取大学名誉教授。内蒙古農業大学客員教授(林産工学)、日本放送大学学園客員教授(環境木材学)、鳥取大学連合農学研究科長、文部科学省産学連携推進機構統括コーディネータ、農林水産省産学連携推進コーディネータ、鳥取県森林緑化推進会会長、鳥取県木材工業研究会会長を歴任。主な著書に、『広葉樹の文化』(海青社、2010;共編)、『広葉樹の育成と利用』(海青社、1998;共編)、『広葉樹資源の管理と活用』(海青社、2011共編)がある。

小林 智紀 (KOBAYASHI Tomonori)

1953年生。木材保存学が専門。農学博士(鳥取大学)。東洋木材防腐(株)(現・ケミプロ化成(株))研究開発部長、三和インセクティサイド(株)代表取締役を経て、現在、ライオンケミカル(株)専務取締役。NPO法人環境生物科学研究会理事長、環境木材研究所(EWRI)役員。研究業績として、学術論文13篇、プロシーディングス等12篇、研究資料10篇、研究報告書8篇、研究記事7篇、著書7篇、研究発表44篇、学位論文(修士号、博士号各1篇)、特許等28篇、受賞2回がある。

Chitosan Metal Complex and its application to Wood Preservation

by I. Furukawa and T. Kobayashi

きとさんともくざいほぞん

キトサンと木材保存

環境適合型保存剤の開発



本書web

発行日：2020年11月30日 初版第1刷

定 価：カバーに表示してあります

著 者：古 川 郁 夫

小 林 智 紀

発行者：宮 内 久



海 青 社
Kaiseisha Press

〒520-0112 大津市日吉台2丁目16-4
Tel. (077) 577-2677 Fax (077) 577-2688
<http://www.kaiseisha-press.ne.jp>
郵便振替 01090-1-17991

© I. Furukawa and T. Kobayashi, 2020.

ISBN978-4-86099-356-6 C3061 Printed in JAPAN. 印刷・製本：亜細亜印刷株式会社

乱丁落丁はお取り替えます。

本書のコピー、スキャン、デジタル化等の無断複製は著作権法上での例外を除き禁じられています。本書を代行業者等の第三者に依頼してスキャンやデジタル化することはたとえ個人や家庭内の利用でも著作権法違反です。