

令和4年度 木材製品の消費拡大対策および国内森林資源活用・  
建築用木材供給力強化対策事業のうちCLT建築実証支援事業のうち  
CLT等木質建築部材技術開発・普及事業

# 木材の保存処理性能の試験方法の JAS 化のための妥当性検証事業

## 事業報告書

2024年(令和6年)2月

公益社団法人 日本木材保存協会



## 目 次

はじめに .....	1
第 1 章 事業内容 .....	2
1.1 事業の背景 .....	2
1.2 事業の目的と実施内容 .....	3
1.3 事業の実施体制 .....	5
1.4 委員会の開催 .....	6
第 2 章 試験（吸収量の測定）方法に関する手順書の作成 .....	7
2.1 手順書の作成 .....	7
2.2 処理木材・木質材料中のジデシルジメチルアンモニウムクロリド（DDAC），N-アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド（BKC）の測定方法の手順書 ...	7
2.3 処理木材・木質材料中の N,N-ジデシル-N-メチル-ポリオキシエチル-アンモニウムプロピオネート（DMPAP）の測定方法の手順書 .....	13
第 3 章 配布用試料の調製と均質性の評価 .....	18
3.1 配布用試料の調製 .....	18
3.2 配布用試料の均質性の確認 .....	18
3.2.1 均質性の評価方法 .....	18
3.2.2 均質性の評価結果と濃度レベルの確認 .....	18
第 4 章 室間共同試験 .....	25
4.1 実施方法 .....	25
4.2 統計量と精度指標の算出 .....	25
4.3 室間共同試験の結果 .....	26
4.3.1 DDAC および BKC の室間共同試験の結果 .....	26
4.3.2 DDAC および BKC の測定方法の部分的な変更による精度の向上 .....	27
4.3.3 DMPAP の室間共同試験の結果 .....	36
第 5 章 まとめ .....	40
参考文献 .....	42



## はじめに

農林水産省は、平成 29 年 6 月 23 日に交付された JAS 法の改正において、それまではモノ（農林水産物・食品）の品質のみを対象にしていた JAS 規格から、強みのアピールにつながる多様な JAS 規格の戦略的な制定・活用を図るため、モノの生産方法、試験方法、事業者の取扱い方法など、「モノ」から「方法」、それを満たす「事業者」までを広く対象とすることとした。それにより、「木材保存剤の吸収量の測定方法（以下、「木材保存剤の測定方法」）についても統一的な規格化が可能となった。しかしながら、試験方法の規格化に当たっては、国際的（IUPAC など）なガイドラインに従った試験方法の妥当性の検証が求められる等、これまでにはない新たな条件が求められるようにもなった。（公社）日本木材保存協会では、平成 29 年度から 31 年度にわたり農林水産省の補助事業を通じて、「木材保存剤の測定方法」の JAS 化に向けて海外調査や予備試験の実施による室間共同試験の準備を進めていたが、その後、コロナ禍等の影響を受けたこともあり、現在に至るまで、「木材保存剤の測定方法」の JAS 化には至っていない。

現在、保存処理に用いられている木材保存剤の有効成分が多様化しており、また対象となる樹種も多様化しているため、従来の測定方法では、正確な測定が困難な場合も指摘されている。これに対し、効率的かつ高精度な測定方法が提案され、順次、林産物の JAS に反映されている。一方、木材保存剤の測定方法は製材、集成材、合板、LVL など、各品目に個別に記載されているが、品目によって JAS 改正のタイミングが異なるため、品目間での木材保存剤の分析方法の整合性を取れなくなるという不都合が生じている。また、新たに導入された測定方法は従来の方法に追加される形となっており、測定方法に関する記載がより複雑化してしまっている。これらの問題を解決するため、全品目に対応可能な測定方法として「木材保存剤の測定方法」の JAS 化は急務であると考えられる。

このような背景と緊急な必要性のもと、令和 4 年度林野庁補正予算による補助を受け、「木材の保存処理性能の試験方法の JAS 化のための妥当性検証事業」を実施した。本年度の事業では、現在、JAS の対象となっている木材保存剤有効成分のうち、第四級アンモニウム化合物に分類されるものの測定方法について、ASTM E691 に準拠した室間共同試験を実施し、妥当性を検証した。また、その成果は、現在進められている「製材 JAS」の改正への新たな分析試験方法の追加のための基礎資料として活用されている。さらに、次年度以降は他のグループについても同様の室間共同試験を実施し、木材保存剤の分析試験方法の JAS 化に向けて活動を推進する所存である。

本事業の実施にあたって、ご協力をいただいた委員をはじめオブザーバーとして貴重なアドバイスを頂いた関係各位に対して心から御礼申し上げます。

令和 6 年 2 月 27 日  
事業委員長 東京大学名誉教授 鮫島正浩

## 第1章 事業内容

### 1.1 事業の背景

各種木質材料の JAS 規格では、保存処理された木材・木質材料の保存処理性能（品質基準）基準として、性能区分に応じた浸潤度と吸収量が規定されている。そのため、保存処理性能の試験方法は、浸潤度または吸収量の試験（測定）方法を指す。浸潤度の測定方法は、使用される薬剤の有効成分または浸潤度測定用に添加された物質を色素により発色させ、その面積を測定するものであり、比較的単純で実施しやすい方法である。

一方、吸収量の測定は、木材保存剤の有効成分に有機物や無機物を含む多様な化合物が用いられているため、試料調製の方法や使用する分析機器も多様で複雑である。また、有効成分によっては木材・木質材料に由来する成分が機器分析に影響するため、これを回避する試料精製方法を含めると、吸収量の測定方法はさらに複雑になる。このように多様で複雑な測定方法に関する記載内容が、現在の JAS のなかでかなりのボリュームを占めており、規格書としてアンバランスで使い難いものとなっている。また、現在の JAS では、各種材料の JAS それぞれに吸収量の試験方法が記載されているため、新たな測定方法が確立されたとしても、それぞれの JAS で改正を行う必要があり、すべての JAS に迅速に反映させることが困難な状況にある。

平成 29 年の JAS 法改正により、試験方法の JAS 化が可能となった。そこで、当協会では、上記の JAS の問題点を解決することを主目的とし、木材の保存処理性能の試験方法の JAS 化に向けた取り組みを行ってきた<sup>1,2)</sup>。この JAS 化については、農林水産省のホームページで「JAS の制定等に関する手続の進捗状況」として公開されている（農林水産省ホームページにて公開、[https://www.maff.go.jp/j/jas/attach/pdf/jas\\_consul-8.pdf](https://www.maff.go.jp/j/jas/attach/pdf/jas_consul-8.pdf)、最終アクセス日 2024 年 2 月 21 日）。これまで試験方法の JAS として、食品分野について 7 つの規格が制定されている。これらの JAS 化に際しては、試験方法の精度に関する情報（精度指標）を明らかにするため、国際的なガイドラインに従った、複数機関参加による室間共同試験による妥当性の検証が行われている。

妥当性の検証とは、すなわち、その試験（測定）方法による結果のばらつき（精度）に関する情報（精度指標）を明らかにし、その妥当性を評価することである。試験方法の JAS には、その試験方法について行われた室間共同試験の概要と、得られた精度指標が記載されている。そのため、木材の保存処理性能の試験方法を JAS 化する場合についても、国際的なガイドラインに従った室間共同試験により精度指標を取得し、その妥当性を検証することが求められている。

食品分野の JAS における室間共同試験は、IUPAC（国際純正・応用化学連合）のガイドライン<sup>3)</sup>に準拠して行われている<sup>4,5)</sup>。しかし、我が国の木材保存分野では、国際的なガイドラインに従った妥当性の検証の実績がなく、また、IUPAC のガイドラインで必要とされる試験室数（最低 8 機関以上、通常は 10～12 程度の試験室数で実施されている）が確保できない状況にあった。そこで、当協会では、木材保存分野の室間共同試験の事例について国内外

の調査を行い、AWPA（米国木材保存協会）では ASTM E691<sup>6)</sup> に準拠した室間共同試験が行われていることを確認した<sup>2)</sup>。ASTM E691 で求められる参加試験室数は IUPA のガイドラインよりも少なく、木材保存分野でも実施可能であると考え、予備試験等を通じ、ASTM E691 に準拠した室間共同試験の実施体制を構築した。本事業は、試験方法の JAS 化に必要な情報を整備するため、この体制をベースとして本格的な室間共同試験を実施し、吸収量の測定方法の精度指標の取得とこれを考慮した測定方法の妥当性の検証を行うものである。

## 1.2 事業の目的と実施内容

本事業の目的は、木材保存剤の測定方法について室間共同試験を実施し、得られる精度指標をもとにその妥当性を検証することである。室間共同試験では、ある分析者がある試験室で対象とする測定方法を用いた場合、得られる測定値にどれだけのばらつきが生じるかを評価すること、すなわち測定方法の精度を評価することである。

室間共同試験により得られる測定値は、図 1.1 のような変量モデル式に基づいて解析される。 $\mu$ （真値）は室内共同試験で得られた測定値の総平均により推定される<sup>7)</sup>。試験室内におけるばらつきを表す室内標準偏差 $\sigma_r$ と試験室間のばらつきを表す室間の標準偏差 $\sigma_L$ の推定値である $S_r$ と $S_L$ は、室間共同試験の結果から算出される。これらの値から、ある分析者がある 1 試験室で 1 回の測定を行った時の測定値のばらつきにあたる室間再現標準偏差 $S_R$ が算出される。実際の室間共同試験では、対象となる測定方法の手順書と測定に使う試料である配布用試料を参加試験室に配布され、集約された参加試験室の測定の結果の解析により（図 1.2）、 $S_r$ 、 $S_L$ 、 $S_R$ が算出される。

本事業では、現在、JAS の対象となっている木材保存剤の有効成分を 4 つのグループに分け（表 1.1）、概ね 1 年度につき 1 グループの有効成分を目標に ASTM E691 に準拠した室間共同試験を実施し、その結果を基に測定方法の妥当性を検証することとした。本年度は、グループ 1 に属する有効成分を対象に、下記の項目を実施した。また、本事業の実施内容の確認、進捗状況の確認、成果のとりまとめを目的とした委員会を開催した。

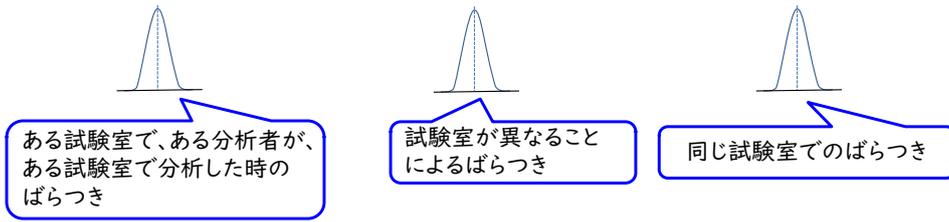
項目 1：対象とする測定方法に関する手順書の作製（第 2 章）

項目 2：室間共同試験に用いる配布用試料の調製（第 3 章）

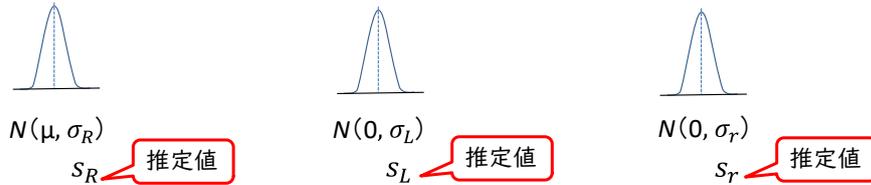
項目 3：室間共同試験の実施（第 4 章）

項目 4：室間共同試験の結果の解析による精度指標の整理と妥当性の評価（第 4 章）

$$x_{ij}(\text{測定値}) = \mu(\text{真値}) + (\text{試験室間のばらつき}) + (\text{試験室内のばらつき})$$



$$x_{ij}(\text{測定値}) = \mu(\text{真値}) + (\text{試験室間のばらつき}) + (\text{試験室内のばらつき})$$



\* $N(\quad)$  は正規分布を表す

図 1.1 室内共同試験により得られる測定値のモデル

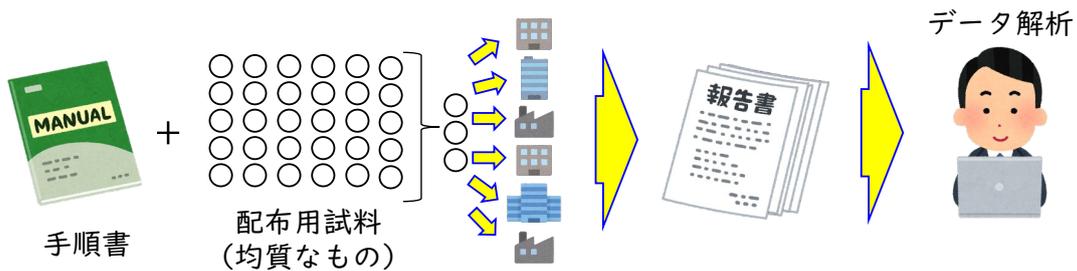


図 1.2 空間共同試験の概要

表 1.1 対象とする有効成分のグループ分け

グループ	有効成分の種類	有効成分
1	第四級アンモニウム化合物	ジデシルジメチルアンモニウムクロリド (DDAC)
		N-アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド (BKC)
		N,N-ジデシル-N-メチル-ポリオキシエチル-アンモニウムプロピオネート (DMPAP)
2	トリアゾール/ ネオニコチノイド化合物	シプロコナゾール
		テブコナゾール
		イミダクロプリド
3	ピレスロイド化合物	シラフルオフェン
		ペルメトリン
4	銅/亜鉛/ほう素化合物	銅
		亜鉛
		ほう素

### 1.3 事業の実施体制

本事業は公益社団法人日本木材保存協会に事務局を置く、下記の構成員による委員会を組織し、下図に示した協力体制により実施した。

	氏名	所属等
委員長	鮫島 正浩	東京大学名誉教授 日本木材保存協会参事
副委員長	藤井 義久	京都大学名誉教授 日本木材保存協会会長
委員（主査）	宮内 輝久	（地独）北海道立総合研究機構 林産試験場
委員	祇園 紘一郎	（一社）全国木材検査・研究協会
委員	南田 英樹	（一社）北海道林産物検査会
委員	小関 真琴	（公財）日本合板検査会
委員	関澤 外喜夫	日本木材防腐工業組合
委員	佐野 敦子	（公財）日本住宅・木材技術センター
委員	神原 広平	（国研）森林整備・研究機構 森林総合研究所
委員	山本 幸一	（国研）森林整備・研究機構 森林総合研究所
委員	五十嵐 盟	兼松サステック（株）
委員	池田 学	（株）ザイエンス
委員	久保 友治	（株）コシイプレザービング
委員	西澤 翔太	大日本木材防腐（株）
委員	森田 珠生	越井木材工業（株）
オブザーバー	川原 聡	農林水産省 新事業・食品産業部 食品製造課
オブザーバー	今村 正輝	（独）農林水産消費安全技術センター 規格調査部 規格調査課
オブザーバー	松永 浩史	（国研）森林整備・研究機構 森林総合研究所
オブザーバー	青木 謙治	東京大学大学院 農学生命科学研究科 准教授
オブザーバー	高木 望	林野庁林政部木材産業課木材製品技術室
オブザーバー	立花 紀之	林野庁林政部木材産業課木材製品技術室
事務局	片桐 芳男	（公社）日本木材保存協会
事務局	鈴木 昭	（公社）日本木材保存協会
事務局	小林 理恵	（公社）日本木材保存協会

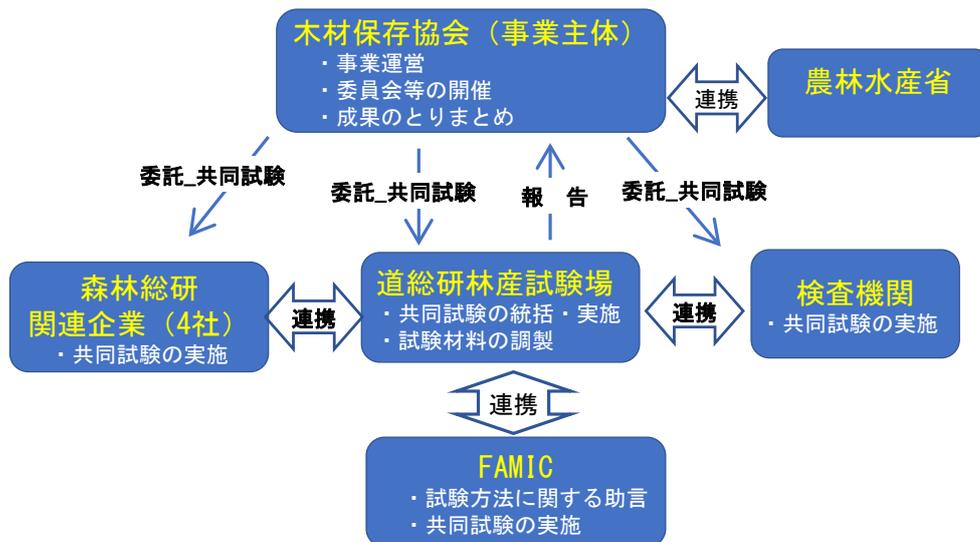


図 1.3 実施体制

#### 1.4 委員会の開催

- 1) 2023年5月10日 10:00～12:00 対面およびオンラインにて開催  
事業目的の確認、実施内容および実施時期の概要を決定した。
- 2) 2024年1月17日 10:00～12:00 オンラインにて開催  
事業成果の概要の確認（委員会幹部のみの参加）
- 3) 2024年2月7日 10:00～12:00 対面およびオンラインにて開催  
事業のとりまとめの委員会として下記の内容を実施した。
  - ・ 室間共同試験の実施状況および結果の確認。
  - ・ 今年度対象とした測定方法の精度指標などを基にした妥当性の評価。
  - ・ 得られた成果の活用状況（製材の JAS 改正時の基礎資料として活用された）の確認。
  - ・ 今後の事業の展開方法や課題の整理。

## 第2章 試験（吸収量の測定）方法に関する手順書の作成

### 2.1 手順書の作成

現行の製材の JAS では、DDAC と BKC の測定方法は同じ方法が用いられている。まず、所定の位置から切り出した試験片を粉砕し、溶媒抽出により測定対象成分を抽出する。抽出された DDAC や BKC を色素（オレンジ II）と反応させ、生じたイオンペア化合物を水-クロロホルム系で液-液分配する。次に、クロロホルム相に含まれるイオンペア化合物の 485nm における吸光度により DDAC や BKC が定量される。

一方、集成材の JAS では、製材の JAS に記載されている方法のほか、この方法を効率化したものが記載（「分光光度法-2」として記載）されている。本事業では、DDAC および BKC の測定方法として、より効率的な方法を対象とすることを方針とし、分光光度法-2 および効率化の基礎となった参考資料<sup>8,9)</sup>を基に手順書を作成した。製材の JAS では、同じく第四級アンモニウム化合物である DMPAP の測定方法について、DDAC や BKC とやや異なる手法が記載されている。本事業では、第四級アンモニウム化合物に分類される有効成分について測定方法を統一するという点から、DMPAP についても同じ測定方法を用いた検証を行うこととした。以下に手順書の内容を記載する。

### 2.2 処理木材・木質材料中のジデシルジメチルアンモニウムクロリド（DDAC）、N-アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド（BKC）の測定方法の手順書

#### 2.2.1 適用範囲

この手順書は、木材・木質材料に加圧注入された木材保存剤の有効成分のうちジデシルジメチルアンモニウムクロリド（DDAC）、N-アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド（塩化ベンザルコニウム、BKC）に適用する。

#### 2.2.2 測定方法の概要

粉砕した試料にギ酸-メタノールを加えて抽出する。オレンジ II とのイオンペア生成物を水-クロロホルムにより分配し、クロロホルム相を分光光度計により分析し、DDAC または BKC の含有量を測定する。

#### 2.2.3 注意事項

- (a) 試薬を取り扱う際には、適切な個人用保護具（保護手袋、保護メガネ、有機ガス用マスク、保護面等）を着用し、操作はよく換気された場所で行う。
- (b) メタノールは引火性が高いため、火気に注意する。
- (c) メタノール、クロロホルムは環境有害性があるため、屋外に放出しない。
- (d) ギ酸が皮膚に付着した場合は、直ちに多量の水で洗い流す。
- (e) 測定により生じる廃液は、法令の規定に基づき適切に処分する。

## 2.2.4 器具および装置

- (a) 全量ピペット：JIS R 3505 に規定するクラス A のもの、またはそれと同等以上の精度を持つもので、呼び容量 20mL または 40mL のもの。
- (b) パスツールピペット：長さが 7~15 cm 程度のもの。
- (c) ピペット吸引器具：前述の全量ピペット、メスピペットおよびパスツールピペットそれぞれに接続可能なもの。
- (d) 全量フラスコ：呼び容量 20, 100mL のもので JIS R 3505 に規定するクラス A または同等以上のもの。
- (e) メスシリンダー：呼び容量 50~1000 mL のもので JIS R 3505 に規定するクラス A または同等以上のもの。
- (f) ピストン式ピペット：JIS K 0970 が規定するもので、容量 100, 200, 500, 800, 900, 1000 $\mu$ L に対応できるもの。
- (g) ピペットチップ：上記 (f) に対応するもの。
- (h) ピストン式ディスペンサ：JIS K 0972 に規定されるもので、20mL または 40mL の分注に対応できるもの。
- (i) ねじ口サンプル瓶：抽出操作に用いるもので容量 50mL 程度のもの、ガラス製で超音波抽出時の圧力に耐性があり、キャップはメタノールに対する耐性のある素材であるもの。30mL 程度の容量で、抽出後のろ液を保管できるもので、キャップはメタノールに対する耐性のある素材であるもの。
- (j) 試験管：ガラス製、ポリプロピレン製、またはクロロホルムに耐性のある樹脂製で、容量 10~15mL 程度のもの。
- (k) カートリッジ式メンブレンフィルター：フィルター材質が親水性 PTFE で、孔径が 0.45  $\mu$ m でディスポーザブルシリンジ (1) に装着可能なもの (例：ADVANTEC 製 DISMIC25-HP, 型番 13HP045AN)。
- (l) ディスポーザブルシリンジ：ポリプロピレンまたはメタノールに耐性のある樹脂製で、カートリッジ式メンブレンフィルターが装着可能で容量 30mL 以上のもの。
- (m) 電子天びん：0.1 mg の桁の精度で量る機能をもつもの。
- (n) 超音波洗浄機：抽出に用いるねじ口サンプル瓶が入る大きさのもの。
- (o) 温度計：40  $^{\circ}$ C を測定範囲に含むものまたは超音波洗浄機に内蔵のもの。
- (p) タイマー：抽出時間 (のべ 3 時間) を計測することができるもの、または超音波洗浄機に内蔵のもの (照射時間を設定できるもの)。
- (q) 試験管ミキサー：振動により試験管内の溶液を十分攪拌できるもの (同等の機能を有するものでも可)。
- (r) 分光光度計：JIS K 0115 に規定するもの、またはこれと同等以上のもの。波長 485 nm に設定可能なもの。
- (s) 分光光度計測定用セル：光路長 10 mm のもので、測光面に汚れがないもの。ガラス製

または石英ガラス製など波長 453 nm に適合し、クロロホルムによる変質がないもの。  
光路長 10 mm のフローセルを用いた分光光度計専用のサンプルシッパーでもよい。

### 2.2.5 試薬

- (a) 水：イオン交換法によって精製した水または逆浸透膜法，蒸留法，イオン交換法などを組み合わせた方法によって精製したもので，JIS K 0557 に規定する A2 以上の品質を有するもの。
- (b) メタノール：JIS K 8891 が規定する特級または同等以上の品質のもの。
- (c) クロロホルム：JIS K 8322 が規定する特級または同等以上の品質のもの
- (d) ギ酸：JIS K 8264 が規定する特級または同等以上の品質のもの。
- (e) 酢酸：JIS K 8355 が規定する特級または同等以上の品質のもの。
- (f) 酢酸ナトリウム：JIS K 8372 が規定する特級または同等以上の品質のもの。
- (g) 塩化ナトリウム：JIS K 8150 が規定する特級または同等以上の品質のもの。
- (h) 硫酸ナトリウム：JIS K 8987 が規定する特級または同等以上の品質のもの
- (i) オレンジⅡ：特級あるいは純度 95%以上として市販されているもの。
- (j) ジデシルジメチルアンモニウムクロリド：純度 90 %以上のもの。
- (k) 塩化ベンザルコニウム：純度 90 %以上のもので，長鎖のアルキル鎖に含まれる炭素数が 12 または 14 のもの。同族体の混合物の場合は，長鎖のアルキル鎖に含まれる炭素数が 12~16 のものが主たる構成成分であるもの。

### 2.2.6 試薬の調製

#### 2.2.6.1 ギ酸-メタノール混液

ギ酸とメタノールとを，3：100（体積比）で混合したもの。

#### 2.2.6.2 過飽和食塩水

水に飽和濃度以上になる量の塩化ナトリウムを加え激しく攪拌したもの。（適当な容量のガラス容器を用い，塩化ナトリウム 40g に対して水 100g の割合で混合したもの）

#### 2.2.6.3 酢酸緩衝液

酢酸 5.70g と酢酸ナトリウム 0.41g を 1000mL の全量フラスコに正確に量り取り，水で定容したもの。

*\*5.70g の酢酸を 100mL 容程度の三角フラスコ等に正確に量り取り，水を加えよく混合したものを 1000mL の全量フラスコに加え，水で定容する方法でもよい。*

#### 2.2.6.4 オレンジⅡ溶液

オレンジⅡ 0.1 g を 100mL の全量フラスコに正確に量り取り，水で定容したもの。

#### 2.2.6.5 DDAC または BKC 標準液（1mg/mL の調製）

- (a) DDAC または BKC 約 100mg を 100mL の全量フラスコに 0.1mg の桁まで量り取り，その値を記録する。

- (b) メタノールを (a) の 100mL の全量フラスコに入れ定容した後、よく混ぜて DDAC または BKC を溶解する。DDAC または BKC が溶けにくい場合は水を入れた超音波洗浄器内に全量フラスコを浸けて超音波を発生させ、溶解する。
- (c) (b) で調製した溶液をメタノールに耐性があり不純物の溶出がない密栓できる容器に移し蓋をする。調製後ただちに使用しない場合、または、使用後は 5°C 以下で保管する。
- (d) 使用前に保管庫から取り出す場合は、室温で 120 分以上静置し、よく混和してから使用する。

#### 2.2.6.6 DDAC または BKC 標準液 (0.1mg/mL の調製)

- (a) 1mg/mL の DDAC または BKC 標準液 (2.2.6.5) 2000 $\mu$ L を 20mL の全量フラスコに入れ、メタノールで定容する。
- (b) 調製後の取り扱いは 2.2.6.5 の (c), (d) と同様とする。

### 2.2.7 測定

#### 2.2.7.1 抽出溶液の調製

- (a) 木材試料 1 g を 0.1 mg の桁まで量り取り、スクリュウキャップにより密栓できる 50 mL 容のねじ口サンプル瓶に入れ、40mL のギ酸-メタノール混液 (2.2.6.1) を全量ピペットまたは分注器を用いて正確に加える。
- (b) スクリューキャップをした後、ねじ口サンプル瓶の重さを量り記録する。
- (c) ねじ口サンプル瓶を水の入った超音波洗浄機に浸け、超音波を発生させた状態をのべ 3 時間継続することで抽出を行う。この際、水温が 35 度を超えないように管理する (例えば、60 分ごとに槽内の水を入れ替えるなど)。また、抽出中 2~3 回、サンプル瓶を激しく振り混ぜる。
- (d) 抽出後、サンプル瓶を取り出し、表面についた水をふきとった後、サンプル瓶の重さを測り記録する。(c) の記録と比較し抽出前後の変化を確認する。
- (e) 測定後、サンプル瓶を室温下で 30 分程度放置し、激しく攪拌した後 1 分間静置する。
- (f) 静置後、サンプル瓶内の溶液の一部、または全部を  $\phi$  25 mm のカートリッジメンブレンフィルターが取り付けられた 30 mL のディスポーザブルシリンジに移し、シリンジバルブで加圧して得られるろ液を 30 mL 容程度のサンプル瓶に受け、これを抽出溶液とする。

#### 2.2.7.2 含水率の測定

- (a) 木材試料 1g を 0.1 mg の桁まで量り取り、耐熱性の容器に入れ 103 $\pm$ 2 °C の恒温器で重さ一定 (全乾状態) になるまで乾燥する。  
\*24 時間の乾燥で十分である。
- (b) デシケータ内で室温になるまで放置後 (\*30~40 分程度)、乾燥後の重さを測定する。吸湿による誤差を少なくするため、耐熱性容器に蓋をしてデシケータ内に入れ、蓋をしたままデシケータから取り出し重さを測定する。
- (c) 下記の式に従い含水率を求める。配布試料につき繰返し 2 回測定し、その平均値 (Z)

を求める。

$$\text{含水率(\%)} = \frac{m1-m2}{m1-m0} \times 100$$

m0 : 耐熱性の容器の重さ (g)

m1 : 乾燥前の木粉試料を含む耐熱性の容器 (蓋込み) の重さ (g)

m2 : 乾燥後の木粉試料を含む耐熱性の容器 (蓋込み) の重さ (g)

\*含水率 (Z) はウェットベース

### 2.2.7.3 分光光度計による測定

#### (a) 測定条件の設定

分光光度計 の取扱説明書に従い、波長 485nm における吸光度を測定する。

#### (b) DDAC の検量線作成用の分析試料の調製

100mL 容の三角フラスコまたはビーカーに、全量ピペット、分注器またはピストン式ピペットを用いて水 40mL、酢酸緩衝液 10mL を加える。これに、ピストン式ピペットを用いて 1mg/mL の標準液 (2.2.6.5) 1000, 400, 200, 100 $\mu$ L, 0.1mg/mL の標準液 (2.2.6.6) 500, 200 $\mu$ L を 100mL 容のビーカーまたは三角フラスコに入れる。標準液を加えないビーカーまたは三角フラスコを用意し、分光光度計の対照セルおよび 0 点校正用に用いる。これに水 40mL、酢酸緩衝液 10mL を加え攪拌した後、100 または 200mL 容の分液ロートに全量注ぎ込む (洗液を分液ロートに加える)。3mL のオレンジ II 水溶液、5mL の過飽和食塩水をおよび 20mL のクロロホルムを全量ピペットまたは分注器により分液ロートに加え、手作業により軽く浸透し、コックの開閉によるガス抜きを行う。引き続き、振とう機等を用い、分液ロートを 5 分間激しく振り混ぜる。30 分間静置した後、クロロホルム層の一部 (8~10mL 程度) を 3g の硫酸ナトリウムを入れた試験管に回収し、試験管ミキサーで激しく攪拌したものを分析試料とする。分析試料は速やかに分光光度計による吸光度測定に供し、クロロホルムの揮散が懸念される環境では、回収した試験管に封をすることが望ましい。

#### (c) BKC の検量線作成用の分析試料の調製

100mL 容の三角フラスコまたはビーカーに、全量ピペット、分注器またはピストン式ピペットを用いて水 40mL、酢酸緩衝液 10mL を加える。これに、ピストン式ピペットを用いて 1mg/mL の標準液 (2.2.6.5) 800, 400, 200, 100 $\mu$ L および 0.1mg/mL の標準液 (2.2.6.6) 500, 200 $\mu$ L を 100mL 容のビーカーまたは三角フラスコに入れる。標準液を加えないビーカーまたは三角フラスコを用意し、分光光度計の対照セルおよび 0 点校正用に用いる。これに水 40mL、酢酸緩衝液 10mL を加え攪拌した後、100 または 200mL 容の分液ロートに全量注ぎ込む (1~2mL 程度の水で洗浄し、洗液を分液ロートに加える)。3mL のオレンジ II 水溶液、5mL の過飽和食塩水および 20mL のクロロホルムを全量ピペットまたは分注器により分液ロートに加え、手作業により軽く浸透し、コックの開閉によるガス抜きを行う。引き続き、振とう機等を用い、分液ロートを 5 分間激しく振り混ぜる。30 分間静置

した後、クロロホルム層の一部（8～10mL 程度、試験管ミキサーで液全体を攪拌できる量）を 3g の硫酸ナトリウムを入れた試験管に回収し、試験管ミキサーで激しく攪拌したものを分析試料とする。分析試料は速やかに分光光度計による吸光度測定に供し、クロロホルムの揮散が懸念される環境では、回収した試験管に封をすることが望ましい。

#### (d) 検量線の作成

標準液を加えずに調製した分析試料を対照セルに入れ装置にセットする。同溶液を用いて 0 点校正した後、検量線作成用の分析試料の吸光度を測定する。2.2.6.5 および 2.2.6.6 で調製した標準液の濃度から計算した、ビーカーまたは三角フラスコにはかり取った DDAC と BKC の全量を横軸（x）に、(b)において測定された吸光度を縦軸（y）にして、原点を含めない直線回帰の検量線（ $y = a + bx$ ）を作成する。作成した検量線の直線性を目視により確認するとともに、相関係数（R）が 0.995 以上である場合は適切な検量線であると判断し、抽出溶液から作成した分析試料に含まれる DDAC または BKC 量の算出に用いる。

#### (e) 抽出溶液の分析

2.2.7.3 (b) と同様の操作において、標準液の代わりに抽出溶液（2.2.7.1）1000 $\mu$ L を加えることで、抽出溶液の分析試料を調製する。この分析試料について、2.2.7.3 (d) と同様に吸光度を測定し、2.2.7.3 (d) で得られる式から抽出溶液 1000 $\mu$ L に含まれる DDAC または BKC の量を求める。

#### 2.2.7.4 計算

次式により、木材試料および絶乾木材試料中の DDAC または BKC 量（mg/g）を算出する（小数第 5 位を四捨五入し第 4 位まで求める）。計算はパソコンや電卓を用いて行い、計算途中では数値を丸めない。

$$\text{木材試料中の DDAC または BKC 量 (mg/g)} = \frac{X \times 40}{Y}$$

$$\text{全乾木材試料中 DDAC または BKC 量 (mg/g)} = \frac{X \times 40}{Y \times \left(1 - \frac{Z}{100}\right)}$$

X : 2.2.7.3(e) で求めた抽出溶液 1000 $\mu$ L 中の DDAC または BKC 量（mg）

Y : 2.2.7.1(a) で抽出に用いた木材試料の量（g）

Z : 2.2.7.2 で測定した木材試料の平均含水率（%）

## 2.3 処理木材・木質材料中の N,N-ジデシル-N-メチルーポリオキシエチルーアンモニウムプロピオネート (DMPAP) の測定方法の手順書

### 2.3.1 適用範囲

この手順書は、木材・木質材料に加圧注入された木材保存剤の有効成分のうち N,N-ジデシル-N-メチルーポリオキシエチルーアンモニウムプロピオネート (DMPAP) に適用する。

### 2.3.2 測定方法の概要

粉碎した試料にギ酸-メタノールを加えて抽出する。オレンジⅡとのイオンペア生成物を水-クロロホルムにより分配し、クロロホルム相を分光光度計により分析し、DMPAP の含有量を測定する。

### 2.3.3 注意事項

- (a) 試薬を取り扱う際には、適切な個人用保護具（保護手袋，保護メガネ，有機ガス用マスク，保護面等）を着用し，操作はよく換気された場所で行う。
- (b) メタノールは引火性が高いため，火気に注意する。
- (c) メタノール，クロロホルムは環境有害性があるため，屋外に放出しない。
- (d) ギ酸が皮膚に付着した場合は，直ちに多量の水で洗い流す。
- (e) 測定により生じる廃液は，法令の規定に基づき適切に処分する。

### 2.3.4 器具および装置

- (a) 全量ピペット：JIS R 3505 に規定するクラス A またはそれと同等以上の精度を持つもので，呼び容量 20mL または 40mL のもの。
- (b) パスツールピペット：長さが 7～15 cm 程度のもの。
- (c) ピペット吸引器具：前述の全量ピペット，メスピペットおよびパスツールピペットそれぞれに接続可能なもの。
- (d) 全量フラスコ：呼び容量 20，100mL のもので JIS R 3505 に規定するクラス A または同等以上のもの。
- (e) メスシリンダー：呼び容量 50～1000 mL のもので JIS R 3505 に規定するクラス A または同等以上のもの。
- (f) ピストン式ピペット：JIS K 0970 が規定するもので，容量 100，200，400，500，900，1000 $\mu$ L に対応できるもの。
- (g) ピペットチップ：上記 (f) に対応するもの。
- (h) ピストン式ディスペンサ：JIS K 0972 に規定されるもので，20mL または 40mL の分注に対応できるもの。
- (i) ねじ口サンプル瓶：抽出操作に用いるもので容量 50mL 程度のもので，ガラス製で超音波抽出時の圧力に耐性があり，キャップはメタノールに対する耐性のある素材であるも

の。30mL 程度の容量で、抽出後のろ液を保管できるもので、キャップはメタノールに対する耐性のある素材であるもの。

- (j) 試験管：ガラス製，ポリプロピレン製またはクロロホルムに耐性のある樹脂製で，容量 10～15mL 程度のもの。
- (k) カートリッジ式メンブレンフィルター：フィルター材質が親水性 PTFE で，孔径が  $0.45 \mu\text{m}$  でディスポーザブルシリンジ (1) に装着可能なもの (例：ADVANTEC 製 DISMIC25-HP ，型番 13HP045AN)。
- (l) ディスポーザブルシリンジ：ポリプロピレンまたはメタノールに耐性のある樹脂製で，カートリッジ式メンブレンフィルターが装着可能で容量 30mL 以上のもの。
- (m) 電子天びん：0.1 mg の桁の精度で量る機能をもつもの。
- (n) 超音波洗浄機：抽出に用いるねじロサンプル瓶が入る大きさのもの。
- (o) 温度計：40 °Cを測定範囲に含むもの，または，超音波洗浄機に内蔵のもの。
- (p) タイマー：抽出時間 (のべ3 時間) を計測することができるもの。または，超音波洗浄機に内蔵のもの (照射時間を設定できるもの)。
- (q) 試験管ミキサー：振動により試験管内の溶液を十分攪拌できるもの (同等の機能を有するものでも可)。
- (r) 分光光度計：JIS K 0115 に規定するものまたはこれと同等以上のもの。波長 485 nm に設定可能なもの。
- (s) 分光光度計測定用セル：光路長 10 mm のもので，測光面に汚れがないもの。ガラス製または石英ガラス製など波長 453 nm に適合し，クロロホルムによる変質がないもの。光路長 10 mm のフローセルを用いた分光光度計専用のサンプルシッパでもよい。

### 2.3.5 試薬

- (a) 水：イオン交換法によって精製した水または逆浸透膜法，蒸留法，イオン交換法などを組み合わせた方法によって精製したもので，JIS K 0557 に規定する A2 以上の品質を有するもの。
- (b) メタノール：JIS K 8891 が規定する特級または同等以上の品質のもの。
- (c) クロロホルム：JIS K 8322 が規定する特級または同等以上の品質のもの。
- (d) ギ酸：JIS K 8264 が規定する特級または同等以上の品質のもの。
- (e) 酢酸：JIS K 8355 が規定する特級または同等以上の品質のもの。
- (f) 酢酸ナトリウム：JIS K 8372 が規定する特級または同等以上の品質のもの。
- (g) 塩化ナトリウム：JIS K 8150 が規定する特級または同等以上の品質のもの。
- (h) 硫酸ナトリウム：JIS K 8987 が規定する特級または同等以上の品質のもの。
- (i) オレンジ II：特級あるいは純度 95%以上として市販されているもの。
- (j) N，N-ジデシル-N-メチル-ポリオキシエチル-アンモニウムプロピオネート (DMPAP)：純度 70 %以上のもの。

## 2.3.6 試薬の調製

### 2.3.6.1 ギ酸-メタノール混液

ギ酸とメタノールとを，3：100（体積比）で混合したもの。

### 2.3.6.2 過飽和食塩水

水に飽和濃度以上になる量の塩化ナトリウムを加え激しく攪拌したもの。（適当な容量のガラス容器を用い，塩化ナトリウム 40g に対して水 100g の割合で混合したもの）

### 2.3.6.3 酢酸緩衝液

酢酸 5.70g と酢酸ナトリウム 0.41g を 1000mL の全量フラスコに正確に量り取り，水で定容したもの。

\*5.70g の酢酸を 100mL 容程度の三角フラスコ等に正確に量り取り，水を加えよく混合したものを 1000mL の全量フラスコに加え，水で定容する方法などでもよい。

### 2.3.6.4 オレンジⅡ溶液

オレンジⅡ 0.1 g を 100mL の全量フラスコに正確に量り取り，水で定容したもの。

### 2.3.6.5 DMPAP 標準液（1mg/mL の調製）

- (a) DMPAP 約 140mg を 100mL の全量フラスコに 0.1mg の桁まで量り取り，その値を記録する。
- (b) メタノールを (a) の 100mL の全量フラスコに入れ定容した後，よく混ぜて DMPAP を溶解する。DMPAP が溶けにくい場合は水を入れた超音波洗浄器内に全量フラスコを浸けて超音波を発生させ，溶解する。
- (c) (b) で調製した溶液をメタノールに耐性があり不純物の溶出がない密栓できる容器に移し蓋をする。調製後ただちに使用しない場合，または，使用後は 5°C 以下で保管する。
- (d) 使用前に保管庫から取り出す場合は，室温で 120 分以上静置し，よく混和してから使用する。

### 2.3.6.6 DMPAP 標準液（0.1mg/mL の調製）

- (a) 1mg/mL の DMPAP 標準液（2.3.6.5）2000 $\mu$ L を 20mL の全量フラスコに入れ，メタノールで定容する。
- (b) 調製後の取り扱いとは 2.3.6.5 の (c)，(d) と同様とする。

## 2.3.7 測定

### 2.3.7.1 抽出溶液の調製

- (a) 木材試料 1 g を 0.1 mg の桁まで量り取り，スクリュウキャップにより密栓できる 50 mL 容のねじロサンプル瓶に入れ，40mL のギ酸-メタノール混液（2.3.6.1）を全量ピペットまたは分注器を用いて正確に加える。
- (b) スクリューキャップをした後，ねじロサンプル瓶の重さを量り記録する。
- (c) ねじロサンプル瓶を水の入った超音波洗浄機に浸け，超音波を発生させた状態のべ 3 時間継続することで抽出を行う。この際，水温が 35 度を超えないように管理する（例え

ば、60分ごとに槽内の水を入れ替えるなど)。また、抽出中2～3回、サンプル瓶を激しく振り混ぜる。

- (d) 抽出後、サンプル瓶を取り出し、表面についた水をふきとった後、サンプル瓶の重さを量り記録する。(c)の記録と比較し抽出前後の変化を確認する。
- (e) 測定後、サンプル瓶を室温下で30分程度放置し、激しく攪拌した後1分間静置する。
- (f) 静置後、サンプル瓶内の溶液の一部、または全部をφ25mmのカートリッジメンブレンフィルターが取り付けられた30mLのディスポーザブルシリンジに移し、シリンジバルブで加圧して得られるろ液を30mL容程度のサンプル瓶に受け、これを抽出溶液とする。

### 2.3.7.2 含水率の測定

- (a) 木材試料1gを0.1mgの桁まで量り取り、耐熱性の容器に入れ103±2℃の恒温器で重さ一定(全乾状態)になるまで乾燥する。

\*24時間の乾燥で十分である。

- (b) デシケータ内で室温になるまで放置後(\*30～40分程度)、乾燥後の重さを測定する。吸湿による誤差を少なくするため、耐熱性容器に蓋をしてデシケータ内に入れ、蓋をしたままデシケータから取り出し重さを測定する。
- (c) 下記の式に従い含水率を求める。配布試料につき繰返し2回測定し、その平均値(Z)を求める。

$$\text{含水率(\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

m0: 耐熱性の容器の重さ (g)

m1: 乾燥前の木粉試料を含む耐熱性の容器(蓋込み)の重さ (g)

m2: 乾燥後の木粉試料を含む耐熱性の容器(蓋込み)の重さ (g)

### 2.3.7.3 分光光度計による測定

- (a) 測定条件の設定

分光光度計の取扱説明書に従い、波長485nmにおける吸光度を測定する。

- (b) DMPAPの検量線作成用の分析試料の調製

100mL容の三角フラスコまたはビーカーに、全量ピペット、分注器またはピストン式ピペットを用いて水40mL、酢酸緩衝液10mLを加える。これに、ピストン式ピペットを用いて1mg/mLの標準液(2.3.6.5)900, 400, 200, 100μL, 0.1mg/mLの標準液(2.3.6.6)500μLを100mL容程度のビーカーまたは三角フラスコに入れる。標準液を加えないビーカーまたは三角フラスコを用意し、分光光度計の対照セルおよび0点校正用に用いる。これに水40mL、酢酸緩衝液10mLを加え攪拌した後、100または200mL容の分液ロートに全量注ぎ込む(洗液を分液ロートに加える)。3mLのオレンジII水溶液、5mLの過飽和食塩水をおよび20mLのクロロホルムを全量ピペットまたは分注器により分液ロートに加え、手作業により軽く浸透し、コックの開閉によるガス抜きを行う。引き続き、振とう機等を用い、分液ロートを5分間激しく振り混ぜる。30分間静置した後、クロロホルム

層の一部（8～10mL 程度）を 3g の硫酸ナトリウムを入れた試験管に回収し，試験管ミキサーで激しく攪拌したものを分析試料とする。分析試料は速やかに分光光度計による吸光度測定に供し，クロロホルムの揮散が懸念される環境では，回収した試験管に封をすることが望ましい。

(c) 検量線の作成

標準液を加えずに調製した分析試料を対照セルに入れ装置にセットする。同溶液を用いて 0 点校正した後，検量線作成用の分析試料の吸光度を測定する。2.3.6.5 および 2.3.6.6 で調製した標準液の濃度から計算した，ビーカーまたは三角フラスコに量り取った DMPAP の全量を横軸 (x) に，(b)において測定された吸光度を縦軸 (y) にして，原点を含めない直線回帰の検量線 ( $y = a + bx$ ) を作成する。作成した検量線の直線性を目視により確認するとともに，相関係数 (R) が 0.995 以上である場合は適切な検量線であると判断し，抽出溶液から作成した分析試料に含まれる DMPAP 量の算出に用いる。

(d) 抽出溶液の分析

2.3.7.3 (b) と同様の操作において，標準液の代わりに抽出溶液 (2.3.7.1) 1000 $\mu$ L を加えることで，抽出溶液の分析試料を調製する。この分析試料について，2.3.7.2 (c) と同様に吸光度を測定し，2.3.7.3 (c) で得られる式から抽出溶液 1000 $\mu$ L に含まれる DMPAP の量 (=抽出液中の DMPAP 濃度 mg/mL に相当) を求める。

2.3.7.4 計算

次式により，木材試料および絶乾木材試料中の DMPAP 量 (mg/g) を算出する (小数第 5 位を四捨五入し第 4 位まで求める)。計算はパソコンや電卓を用いて行い，計算途中では数値を丸めない。

$$\text{木材試料中の DMPAP 量 (mg/g)} = \frac{X \times 40}{Y}$$

$$\text{全乾木材試料中 DMPAP 量 (mg/g)} = \frac{X \times 40}{Y \times \left(1 - \frac{Z}{100}\right)}$$

X : 2.3.7.3(d) で求めた抽出溶液 1000 $\mu$ L 中の DMPAP の量 (=抽出溶液中の DMPAP の濃度 mg/mL)。

Y : 2.3.7.1(a) で抽出に用いた木材試料の量 (g)

Z : 2.3.7.2 で測定した木材試料の平均含水率 (%)

## 第3章 配布用試料の調製と均質性の評価

### 3.1 配布用試料の調製

現行の JAS で規定されている木材保存剤のうち、DDAC を有効成分とするものには AAC-1、BAAC、AZNA、ACQ-2 があるが、配布用試料に用いる試験体の加圧注入処理には AAC-1 を用いた。一方、BKC を有効成分とする木材保存剤は ACQ-1 のみ、DMPAP を有効成分とする木材保存剤は SAAC のみであることから、これらを用いた。均質な処理材（薬剤の浸透）を得るため、処理に供する試験体はある程度の大きさにカットしたものを用いた。また、加圧注入処理に用いる試験体にはいくつかの樹種を混在させた（表 3.1）。

JAS で規定されている性能区分 K2~K4（BKC は K5）までを包含するように、5 段階（DMPAP は 4 段階）の有効成分の濃度レベルを設定し、加圧注入処理を実施した。複数存在する DDAC を含む薬剤は薬剤毎に濃度レベルが異なるが、すべての薬剤の性能区分を包含するように 5 段階の濃度レベルを設定し、AAC-1 を用いた加圧処理を行った。AAC-1 以外は複数の有効成分を含むため、同じ性能区分における DDAC の吸収量は AAC-1 のそれよりも低い。JIS K1570 で規定されている有効成分の比率から、DDAC の濃度レベルが最も低いものは BAAC であると判断された。そこで、AAC-1 を用いて、AAC-1 と BAAC の濃度レベルを包含するよう加圧注入処理を行った。試験体には濃度レベルに対応するマテリアル名を付した（表 3.1）。

処理後の試験体のある程度の大きさに裁断し、最終的に目開き 2 mm のふるいを通すようにカッター式ミルで粉砕した（写真 3.1、図 3.1）。各マテリアルの粉砕物を、それぞれ 55 本のねじ口式ガラス瓶に小分けにしたものを配布用試料とした（図 3.1）。

### 3.2 配布用試料の均質性の確認

#### 3.2.1 均質性の評価方法

ひとつのマテリアルにつき、配布用試料 55 本のうちから 10 本を無作為に抽出し、均質性の評価に用いた。なお、吸収量は処理材の単位体積当たりに含まれる有効成分量として表されるが、室間共同試験で用いた配布用試料が粉体であることから、測定結果は単位重さ当たりの有効成分量 (mg/g) として求めることとした。

均質性の評価は食品分野の試験方法の JAS 等で用いられている “IUPAC の技能試験のハーモナイズドプロトコル”<sup>10)</sup> に従って実施した。各マテリアルで抜き出した 10 本の配布用試料について、1 本当たり併行 2 回の測定を実施した。得られた測定結果について、コクラン検定（片側危険率 1%）による外れ値の確認を行った後、一元配置分散分析（危険率 5%）によって均質性を確認した。

#### 3.2.2 均質性の評価結果と濃度レベルの確認

均質性の評価のために抜き出した各マテリアルの配布用試料の測定結果を図 3.2~3.4 に示す。それぞれのマテリアル内で配布用試料の測定値は同レベルの測定値を示していた。これらの結果についてコクラン検定を行った結果、いずれのマテリアルにおいても外れ値は検出されなかった（表 3.2~3.4）。引き続き、一元配置分散分析を行ったところ、すべての

マテリアルにおいて F 値が危険率 5%の棄却限界値以下であったことから、均質であると判断された（表 3.2～3.4）。

各マテリアルについて得られた測定結果の総平均（表 3.2～3.4）と配布用試料の調製に用いた処理試験体の密度から、本来の吸収量の単位である単位体積当たりの有効成分量（kg/m<sup>3</sup>）を算出した。配布用試料が設定した濃度レベルにあるかどうかを確認するため、算出値と JAS の基準値を比較した（図 3.5～3.7）。配布用試料の DDAC の濃度は、想定した範囲を包含していることが確認された。BKC は最も濃度の低いマテリアル 6 の測定値が、設定した値より僅かに高かったが、おおむね想定した濃度範囲を包含していることが確認された。一方、DMPAP は BKC の場合と同じく、最低濃度のマテリアル 11 が設定した値よりも高く、K2 と K3 の中間ほどの値であった。しかし、実際の認定では K3 以上の場合が多いこともあり、今回の検討では、これらの配布用試料を用いて室間共同試験を実施することとした。

表 3.1 処理試験体の情報

有効成分	マテリアル名	樹種	濃度レベル(設定値)	処理時の形状(凡その寸法)
	マテリアル 1	スギ(辺材)	<K2(BAAC 想定)	断面 25×25, 長さ 200 mm
	マテリアル 2	スギ	<K2(AAC 想定)	断面 25×80, 長さ 200 mm
DDAC	マテリアル 3	ベイマツ	K2～K3	断面 25×80, 長さ 200 mm
	マテリアル 4	ベイツガ	K3～K4	断面 25×80, 長さ 200 mm
	マテリアル 5	スギ(辺材)	K4<	断面 30×30, 長さ 300 mm
	マテリアル 6	ヒノキ	<K2	断面 105×105, 長さ 50 mm
	マテリアル 7	ベイツガ	K2～K3	断面 105×105, 長さ 50 mm
BKC	マテリアル 8	ベイツガ	K3～K4	断面 105×105, 長さ 50 mm
	マテリアル 9	スギ	K4～K5	断面 105×105, 長さ 32 mm
	マテリアル 10	スギ	K5<	断面 105×105, 長さ 32 mm
	マテリアル 11	ヒノキ	<K2	断面 105×105, 長さ 50 mm
DMPAP	マテリアル 12	ベイツガ	K2～K3	断面 105×105, 長さ 50 mm
	マテリアル 13	ベイツガ	K3～K4	断面 105×105, 長さ 50 mm
	マテリアル 14	ベイツガ	K4<	断面 105×105, 長さ 50 mm



写真 3.1 処理試験体の形状の例（左）と粉碎後の状態例（右）

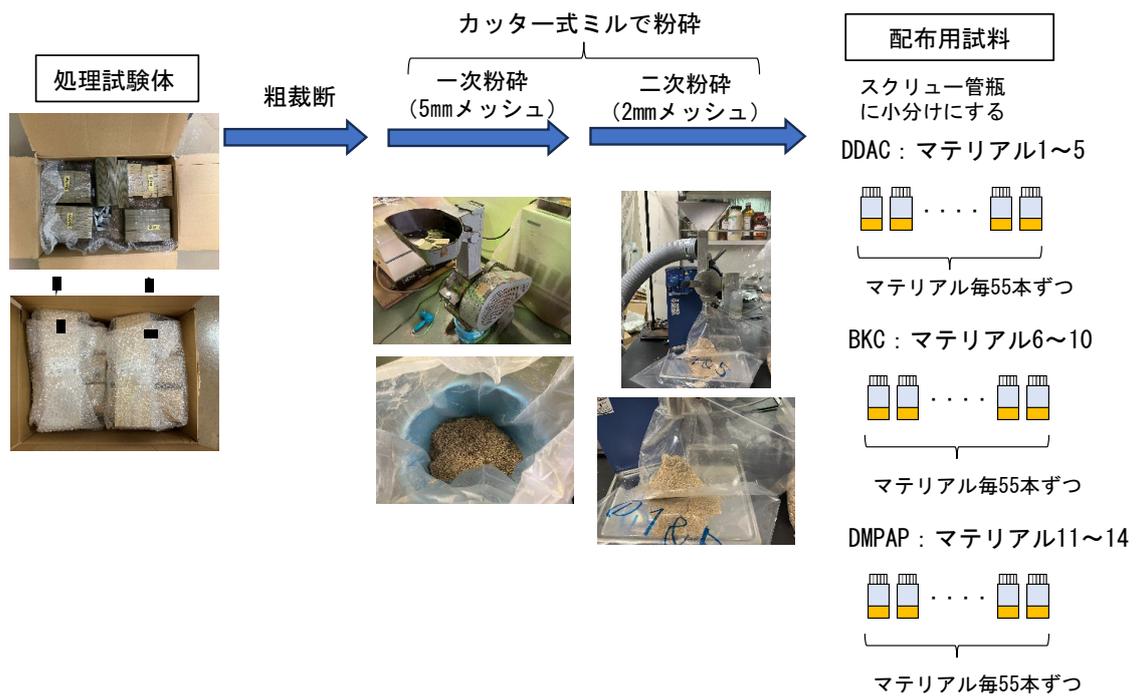


図 3.1 配布用試料の作製

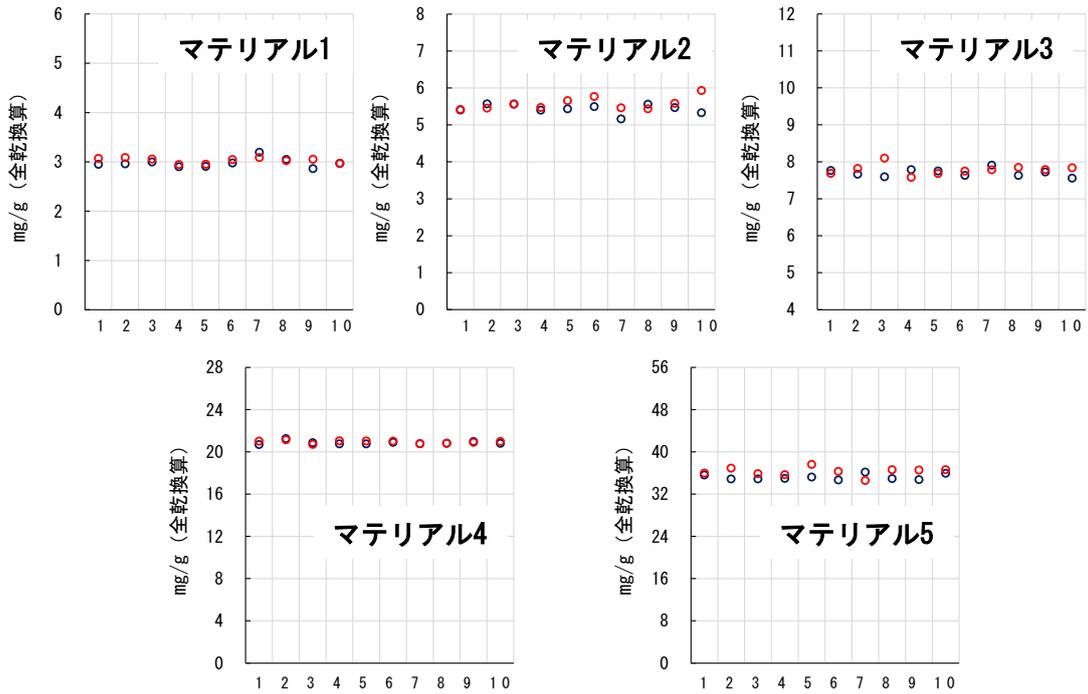


図 3.2 均質性確認のための DDAC の測定結果

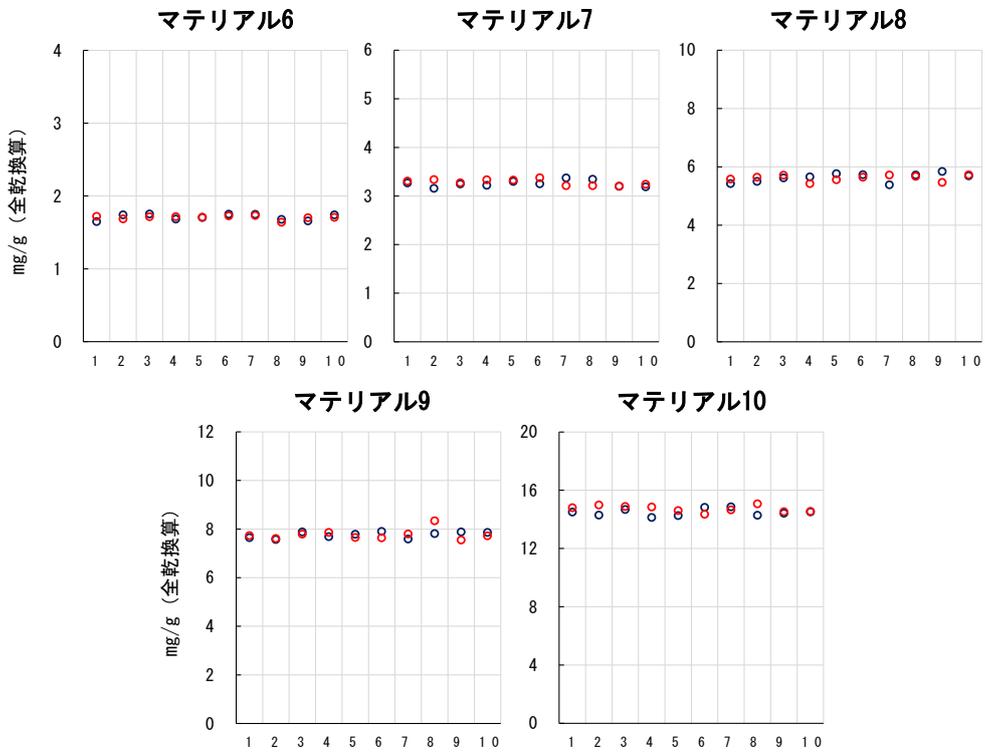


図 3.3 均質性確認のための BKC の測定結果

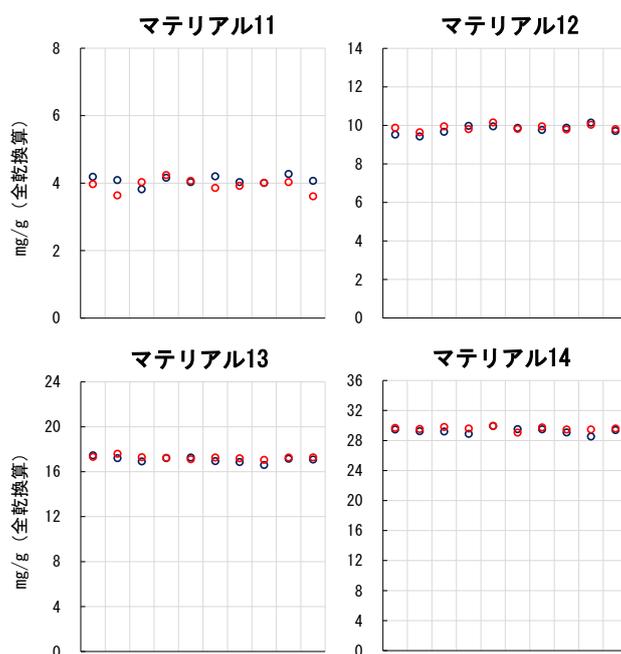


図 3.4 均質性確認のための DMPAP の測定結果

表 3.2 配布用試料の均質性の評価結果(DDAC)

	マテリアル 1	マテリアル 2	マテリアル 3	マテリアル 4	マテリアル 5					
1	2.95	3.07	5.41	5.42	7.77	7.69	20.7	21.0	35.6	36.0
2	2.96	3.09	5.57	5.45	7.67	7.82	21.3	21.1	34.9	36.9
3	3.00	3.06	5.56	5.56	7.60	8.10	20.9	20.7	34.9	35.9
4	2.90	2.95	5.40	5.47	7.79	7.58	20.8	21.1	35.0	35.7
5	2.91	2.95	5.43	5.66	7.75	7.68	20.8	21.0	35.2	37.6
6	2.98	3.05	5.50	5.77	7.63	7.75	20.9	21.0	34.7	36.3
7	3.20	3.09	5.16	5.47	7.91	7.79	20.8	20.8	36.2	34.6
8	3.05	3.03	5.56	5.43	7.63	7.85	20.8	20.8	35.0	36.6
9	2.86	3.05	5.47	5.58	7.72	7.79	21.0	20.9	34.8	36.6
10	2.97	2.98	5.33	5.93	7.56	7.84	20.8	21.0	36.0	36.6
総平均(mg/g)	3.01	5.51	7.75	20.9	35.8					
Cohran 検定	有意差なし	有意差なし	有意差なし	有意差なし	有意差なし					
一元配置 分散分析 F 値	1.796	0.621	0.279	1.603	0.248					
危険率 5%の 棄却限界値	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020					

表 3.3 配布用試料の均質性の評価結果(BKC)

	マテリアル 6	マテリアル 7	マテリアル 8	マテリアル 9	マテリアル 10					
1	1.65	1.72	3.27	3.31	5.43	5.58	7.65	7.73	14.5	14.8
2	1.74	1.69	3.16	3.34	5.50	5.65	7.57	7.62	14.3	15.0
3	1.75	1.72	3.25	3.27	5.62	5.72	7.89	7.80	14.7	14.9
4	1.68	1.72	3.22	3.34	5.66	5.43	7.69	7.87	14.1	14.9
5	1.71	1.71	3.30	3.33	5.77	5.56	7.79	7.66	14.3	14.6
6	1.75	1.73	3.25	3.38	5.73	5.64	7.91	7.65	14.8	14.3
7	1.75	1.73	3.37	3.22	5.39	5.72	7.59	7.80	14.9	14.7
8	1.68	1.64	3.35	3.22	5.72	5.67	7.81	8.34	14.3	15.1
9	1.66	1.70	3.20	3.20	5.84	5.47	7.89	7.55	14.4	14.5
10	1.74	1.71	3.19	3.24	5.69	5.73	7.87	7.73	14.5	14.5
総平均(mg/g)	1.71	3.27	5.63	7.77	14.6					
Cohran 検定	有意差なし	有意差なし	有意差なし	有意差なし	有意差なし					
一元配置 分散分析 F 値	1.786	0.549	0.527	1.119	0.264					
危険率 5%の 棄却限界値	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020					

表 3.4 配布用試料の均質性の評価結果(DMPAP)

	マテリアル 11	マテリアル 12	マテリアル 13	マテリアル 14				
1	4.19	3.97	9.52	9.88	17.5	17.3	29.5	29.7
2	4.09	3.64	9.42	9.64	17.2	17.6	29.3	29.5
3	3.82	4.03	9.67	9.95	16.9	17.3	29.2	29.8
4	4.16	4.24	9.97	9.80	17.2	17.2	28.9	29.6
5	4.03	4.07	9.95	10.2	17.3	17.1	29.9	29.9
6	4.20	3.86	9.87	9.82	17.0	17.3	29.5	29.1
7	4.03	3.92	9.76	9.95	16.9	17.2	29.5	29.7
8	4.01	4.01	9.88	9.79	16.6	17.1	29.1	29.5
9	4.27	4.03	10.1	10.0	17.2	17.3	28.5	29.5
10	4.07	3.61	9.71	9.80	17.1	17.3	29.4	29.6
総平均(mg/g)	4.01	9.84	17.2	29.4				
Cohran 検定	有意差なし	有意差なし	有意差なし	有意差なし				
一元配置 分散分析 F 値	0.768	2.606	1.412	1.084				
危険率 5%の 棄却限界値	3.020	3.020	3.020	3.020				

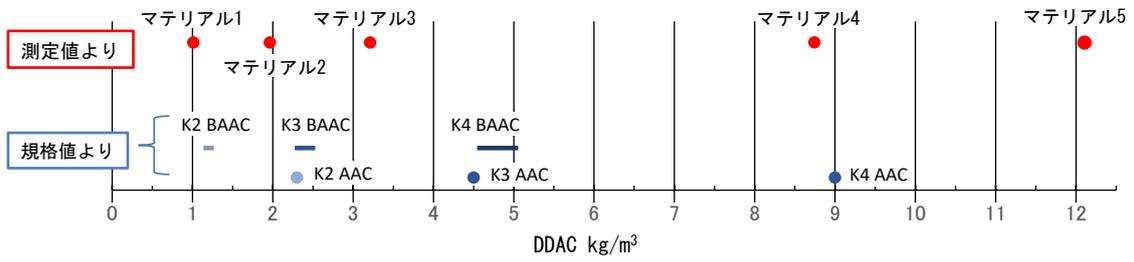


図 3.5 規格値および均質性評価の測定結果から算出した DDAC の吸収量

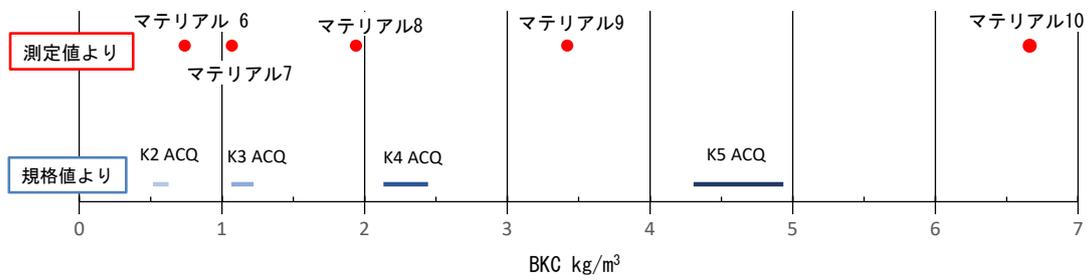


図 3.6 規格値および均質性評価の測定結果から算出した BKC の吸収量

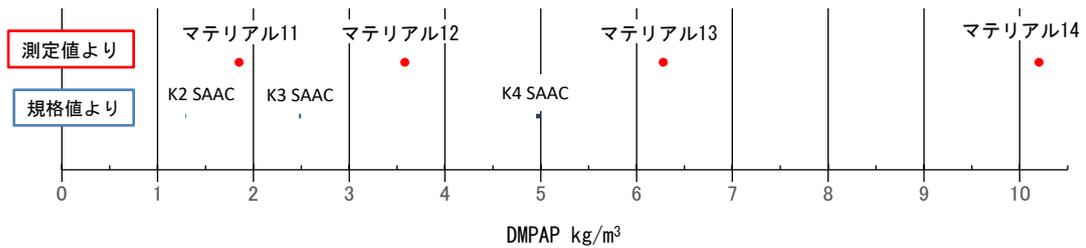


図 3.7 規格値および均質性評価の測定結果から算出した DMPAP の吸収量

## 第4章 室間共同試験

### 4.1 実施方法

参加試験室（参加試験室数は7）には、各マテリアルから無作為に抽出された3本の配布用試料を配布した（薬剤毎に15本（3本×5濃度レベル））。濃度非明示でランダムな番号を付した状態で送付された配布用試料について、各試験室で手順書に従った測定を実施し、所定の様式を用いて報告することとした。

### 4.2 統計量と精度指標の算出

各試験室から報告された測定値を集約し、各種統計量を算出した<sup>7,9,10,11</sup>。ここで、あるマテリアルの配布用試料についての測定結果を $x_{ij}$ （試験室*i*における*j*番目の結果）とし、下記の①～⑪を求めた。また、各試験室の結果についてマンデルの検定統計量 $k$ （下記⑥）と $h$ （下記⑦）を求めた。 $k$ と $h$ の危険率0.5%の棄却限界値により外れ値を検出し、外れ値を除いた試験室で再計算し、最終的な結果とした。なお、下記の式で $n$ は併行回数を、 $p$ は計算に用いた試験室数を示す。

① 試験室*i*の平均( $\bar{x}_i$ ) =  $\sum_j x_{ij} / n$

② 試験室*i*の標準偏差( $S_i$ ) =  $\sqrt{\sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 / (n - 1)}$

③ 試験室の平均の平均（総平均,  $\bar{x}$ ) =  $\sum_i \bar{x}_i / p$ ,

④ 試験室の平均の標準偏差( $S_{\bar{x}_i}$ ) =  $\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (p - 1)}$

⑤ 併行標準偏差( $s_r$ ) =  $\sqrt{\sum_i S_i^2 / p}$

⑥ 試験室*i*のマンデルの $k$   $k_i = S_i / S_r$

⑦ 試験室*i*のマンデルの $h$   $h_i = (\bar{x}_i - \bar{x}) / S_r$

⑧ 室間の標準偏差( $S_L$ ) =  $S_{\bar{x}_i}^2 - S_r^2 / n$

⑨ 室間再現標準偏差( $S_R$ ) =  $\sqrt{S_r^2 + S_L^2}$   
( $s_{\bar{x}_i}^2 - s_r^2 / n$ が負の場合は0とする)

⑩ 併行許容差 =  $2.8 \times S_r$

⑪ 室間再現許容差 =  $2.8 \times S_R$

⑫ HorRat =  $RSD_R / PRSD_R$  ここで、 $RSD_R$ (室間再現相対標準偏差, %) =  $S_R / \bar{x} \times 100$

$$PRSD_R(RSD_Rの予測値, \%) = 2 \times C^{-0.1505}$$

$C$ は $\bar{x}$ の質量分率、上式は今回の濃度範囲の場合

以下に、上記のうちいくつかの数値について説明を加える。

⑤併行標準偏差( $s_r$ )：併行条件\*で得られた分析値または測定結果の標準偏差

\*併行条件とは同一と見なされる試料の分析において、短時間に、同じ分析者が、同じ試験室で同じ機器を用いて、同一の試験・測定項目について同じ分析法を用いて、独立し

た分析値・測定結果を得る観測条件。

⑨室間再現標準偏差( $s_R$ )：再現条件\*\*で得られた分析値・測定結果の標準偏差。

\*\*再現条件とは同一と見なされる試料の分析において、異なる分析者が、異なる試験室で異なる機器を用いて、同一の試験・測定項目について同じ分析法を用いて、独立した分析値・測定結果を得る観測条件。

⑩併行許容差：併行条件で得られた2つの測定結果の差が、この値を超えると、危険率5%で有意差ありと判定される。

⑪室間再現許容差：再現条件で得られた2つの測定結果の差が、この値を超えると、危険率5%（両側）で有意差ありと判定される。

⑫HorRat：室間共同試験の国際的なガイドラインのひとつである AOAC のガイドライン<sup>11)</sup>で、測定方法が妥当であるかどうかの判断に用いられている値で、 $0.5 < \text{HorRat} \leq 2.0$ であれば、その測定方法が妥当であると判断することとしている。IUPAC のガイドライン<sup>10)</sup>では、HorRat は妥当性の判断基準とされていないが、客観的な判断材料として有用であることから、食品分野の試験方法の JAS でも参考されている<sup>4,5,7)</sup>。

### 4.3 室間共同試験の結果

#### 4.3.1 DDAC および BKC の室間共同試験の結果

各試験室から報告された DDAC および BKC の測定結果（図 4.1～4.2）について、外れ値（試験室）の検出を行った。ASTM E691<sup>6)</sup>ではマンデルの $k$ と $h$ が外れ値の検討に用いられる。前者は試験室内のばらつきについて、特定の試験室に異常な傾向が認められるかどうか、後者は測定結果が大きく異なる試験室があるかどうかの目安となる。DDAC および BKC の測定結果から算出されたマンデルの $k$ と $h$ を図 4.3 と 4.4 に示す。ASTM E691 では $k$ と $h$ について危険率 0.5%の棄却限界値が示されており、本検討でもこの棄却限界値を適用したところ、DDAC の場合はマテリアル 4 の $k$ で（図 4.3 左の試験室番号 6）、BKC の場合はマテリアル 6 の $k$ とマテリアル 7 の $h$ で棄却限界値を超える試験室が 1 つずつ確認された（図 4.4 左の試験室番号 6 と右の試験室番号 5）。

今回の検討では、外れ値に該当する試験室の結果を除外して各種統計量を算出した。また、得られた精度指標について客観的な評価を行うため、食品分野の試験方法の JAS でも参考に用いられている HorRat を算出した<sup>4,5,7)</sup>。各種統計量および HorRat の値を、マテリアル毎に表 4.1～4.5 および表 4.6～4.10 に示す。

ここで、HorRat についての説明を加える。AOAC で実施された多くの室間共同試験の結果、測定値の平均と室間再現標準偏差から算出される室間再現相対標準偏差は、分析種や定量分析方法などに関わらず濃度の変数になっていることが報告されるとともに、室間再現相対標準偏差の予測式が示されている（4.2⑫参照）。この予測値と室間共同試験で得られた室間再現相対標準偏差の比が HorRat である（4.2⑫参照）。AOAC のガイドライン<sup>11)</sup>では、 $0.5 < \text{HorRat} \leq 2.0$ であれば、その測定方法が妥当であると判断することとしている。IUPAC の

ガイドラインでは、HorRat を妥当性の判断基準とはしていないが、客観的な判断材料として有用であることから、食品分野の試験方法の JAS でも参考にされている<sup>4,5,7)</sup>。

室間共同試験の結果から算出された HorRat は、マテリアル 1 と 6 を除き、 $0.5 < \text{HorRat} \leq 2.0$  を満たしており、測定方法が妥当であると判断された。一方、DDAC または BKC の濃度が最も低いマテリアル 1 と 6 で HorRat が 2 よりも大きく、測定精度に疑問が残る結果となった。

#### 4.3.2 DDAC および BKC の測定方法の部分的な変更による精度の向上

低濃度の場合の測定精度の向上を図るため、測定方法の一部を変更し、マテリアル 1 と 6 再測定を行った。具体的な変更点は、「2.3.7.3 分光光度計による測定」の「(e) 抽出溶液の分析」で、加える抽出溶液の量を  $1000 \mu\text{L}$  から  $2000 \mu\text{L}$  にしたところである。これにより分光分析に供するクロロホルム相には 2 倍の量のイオンペア化合物が含まれ、安定した分析が実施できると考えられた。

変更した手順を用いた場合の各試験室の測定結果を図 4.5 に、マンデルの検定統計量を図 4.6 と 4.7 に示す。マテリアル 1 について、試験室 3 のマンデルの  $k$  が棄却限界値を超えていたため、この結果を除いて各種統計量と HorRat を算出した (表 4.11, 4.12)。マテリアル 1 と 6 のいずれも、 $0.5 < \text{HorRat} \leq 2.0$  を満たすことが確認された。なお、マテリアル 1 について、試験室 3 の結果を加えて算出した場合も HorRat は 1.3 であり、 $0.5 < \text{HorRat} \leq 2.0$  を満たしていた。以上の結果から、想定される濃度に応じた手順とすることで、今回検証した DDAC および BKC の測定方法は妥当であると判断された。

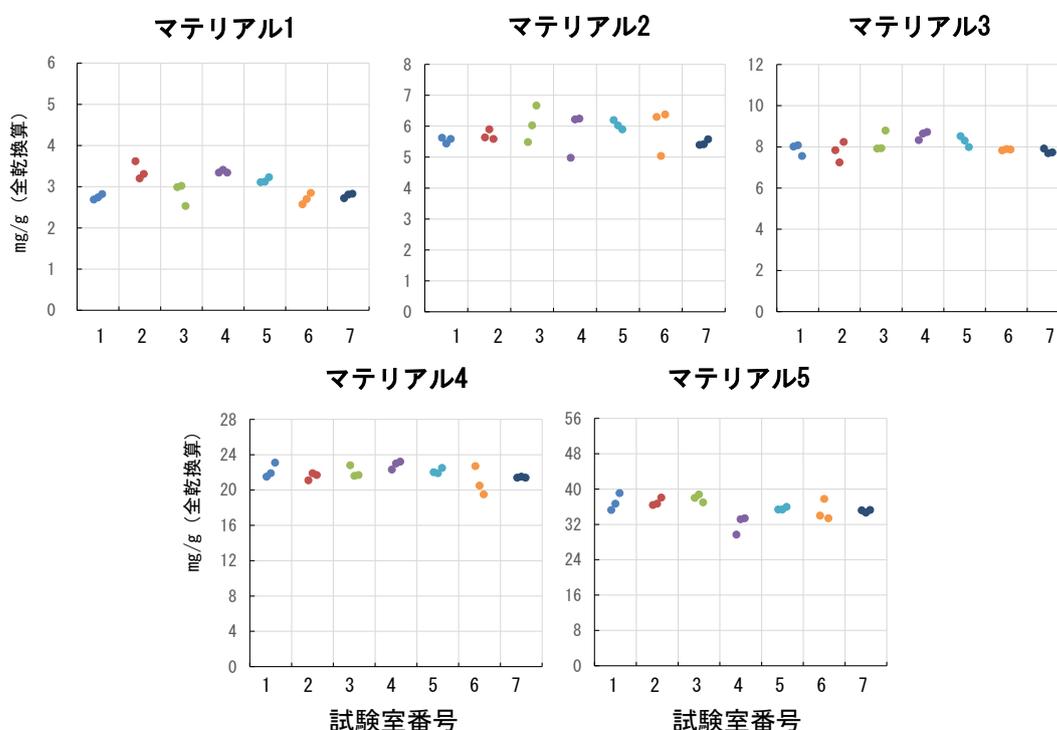


図 4.1 参加試験室による DDAC の測定結果(併行 3 回)

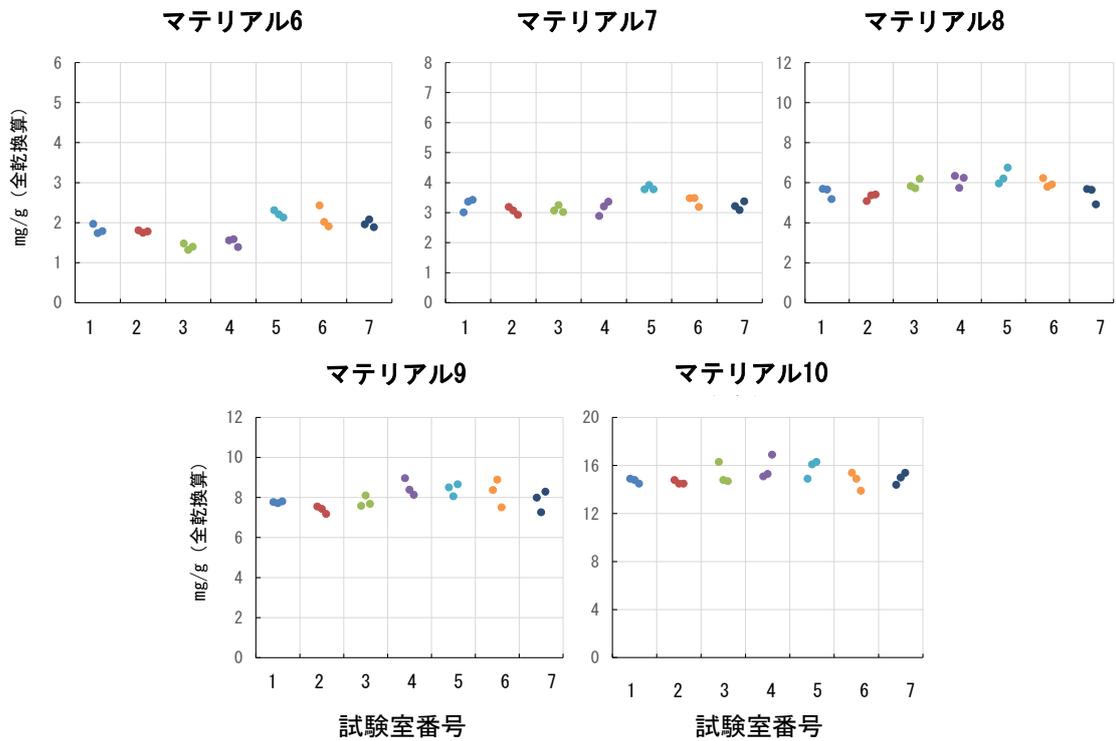


図 4.2 参加試験室による BKC の測定結果(併行 3 回)

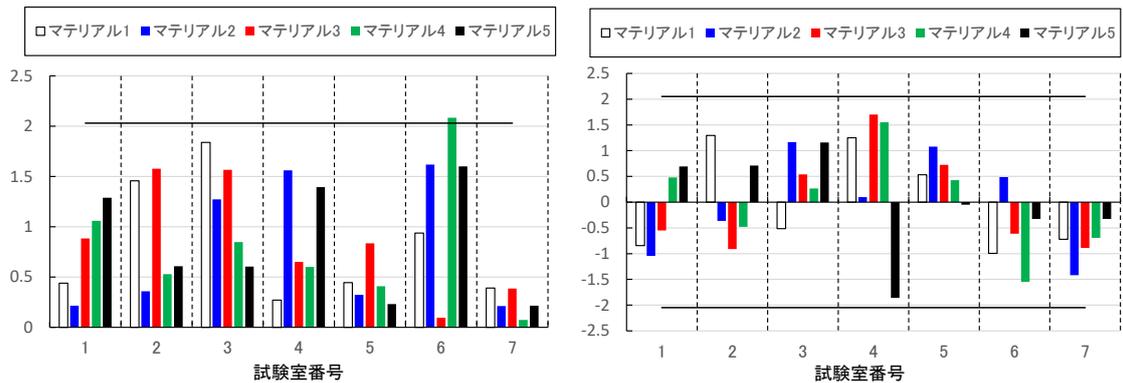


図 4.3 DDAC の測定結果の各試験室のマンデルの  $k$ (左)および  $h$ (右)

\*横軸に平行な直線は棄却限界値(危険率 0.5%)を示す

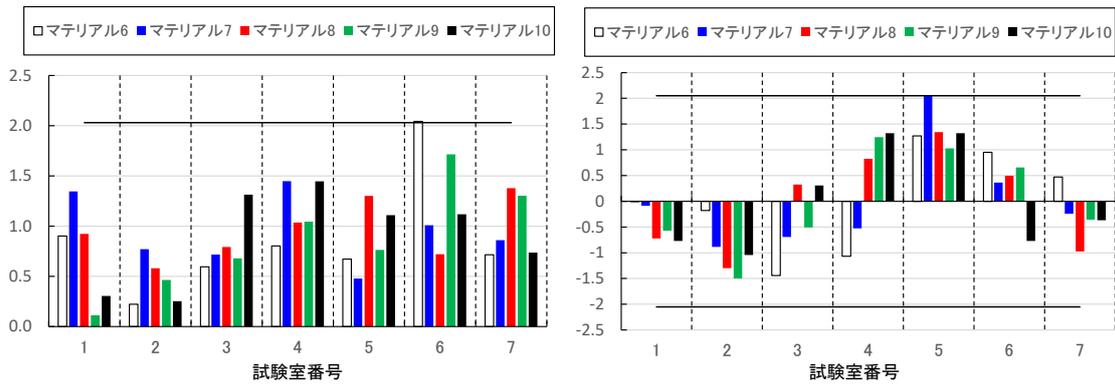


図 4.4 BKC の測定結果の各試験室のマンデルの $k$ (左)および $h$ (右)

\*横軸に平行な直線は棄却限界値(危険率 0.5%)を示す

表 4.1 マテリアル 1 の結果

試験室番号 ( $i$ )	測定結果 $x_{ij}$			平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 ( $j=1$ )	2 ( $j=2$ )	3 ( $j=3$ )			$k_i$	$h_i$
1	2.69	2.74	2.82	2.75	0.07	-0.85	0.44
2	3.62	3.20	3.31	3.38	0.22	1.29	1.46
3	2.99	3.02	2.53	2.85	0.27	-0.52	1.84
4	3.34	3.41	3.34	3.36	0.04	1.25	0.27
5	3.11	3.12	3.23	3.15	0.07	0.53	0.45
6	2.57	2.70	2.85	2.71	0.14	-0.99	0.94
7	2.72	2.81	2.83	2.79	0.06	-0.72	0.39
試験室の平均の平均	$\bar{\bar{x}}$	3.00					
併行標準偏差	$S_r$	0.15					
室間再現標準偏差	$S_R$	0.32					
HorRat		2.2					

表 4.2 マテリアル 2 の結果

試験室番号 ( <i>i</i> )	測定結果 $x_{ij}$			平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 ( <i>j</i> =1)	2 ( <i>j</i> =2)	3 ( <i>j</i> =3)			$k_i$	$h_i$
1	5.63	5.44	5.59	5.55	0.10	-1.04	0.22
2	5.64	5.90	5.59	5.71	0.17	-0.36	0.36
3	5.49	6.03	6.67	6.06	0.59	1.16	1.27
4	4.98	6.22	6.25	5.82	0.72	0.10	1.56
5	6.20	6.03	5.90	6.04	0.15	1.08	0.32
6	6.30	5.04	6.38	5.91	0.75	0.49	1.62
7	5.40	5.42	5.58	5.47	0.10	-1.42	0.21
試験室の平均の平均		$\bar{\bar{x}}$	5.79				
併行標準偏差		$S_r$	0.46				
室間再現標準偏差		$S_R$	0.46				
HorRat			1.8				

表 4.3 マテリアル 3 の結果

試験室番号 ( <i>i</i> )	測定結果 $x_{ij}$			平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 ( <i>j</i> =1)	2 ( <i>j</i> =2)	3 ( <i>j</i> =3)			$k_i$	$h_i$
1	8.01	8.08	7.56	7.88	0.28	-0.55	0.88
2	7.84	7.24	8.24	7.77	0.50	-0.91	1.58
3	7.92	7.93	8.79	8.21	0.50	0.54	1.57
4	8.33	8.65	8.72	8.57	0.21	1.70	0.65
5	8.52	8.30	7.99	8.27	0.27	0.72	0.83
6	7.83	7.89	7.87	7.86	0.03	-0.61	0.10
7	7.92	7.69	7.73	7.78	0.12	-0.89	0.39
試験室の平均の平均		$\bar{\bar{x}}$	8.05				
併行標準偏差		$S_r$	0.32				
室間再現標準偏差		$S_R$	0.40				
HorRat			1.2				

表 4.4 マテリアル 4 の結果

試験室番号 ( <i>i</i> )	測定結果 $x_{ij}$			平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 ( <i>j</i> =1)	2 ( <i>j</i> =2)	3 ( <i>j</i> =3)			$k_i$	$h_i$
1	21.5	21.9	23.1	22.2	0.83	0.28	1.59
2	21.1	21.9	21.7	21.6	0.42	-0.92	0.80
3	22.8	21.6	21.7	22.0	0.67	0.01	1.27
4	22.3	23.0	23.2	22.8	0.47	1.61	0.90
5	22.0	21.9	22.5	22.1	0.32	0.21	0.61
7	21.4	21.5	21.4	21.4	0.06	-1.19	0.11
試験室の平均の平均	$\bar{\bar{x}}$	22.0					
併行標準偏差	$S_r$	0.52					
室間再現標準偏差	$S_R$	0.66					
HorRat		0.8					

表 4.5 マテリアル 5 の結果

試験室番号 ( <i>i</i> )	測定結果 $x_{ij}$			平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 ( <i>j</i> =1)	2 ( <i>j</i> =2)	3 ( <i>j</i> =3)			$k_i$	$h_i$
1	35.3	36.7	39.1	37.0	1.92	0.69	1.29
2	36.4	36.7	38.1	37.1	0.91	0.71	0.61
3	38.0	38.8	37.0	37.9	0.90	1.16	0.60
4	29.7	33.2	33.4	32.1	2.08	-1.86	1.39
5	35.4	35.4	36.0	35.6	0.35	-0.05	0.23
6	34.0	37.8	33.4	35.1	2.39	-0.33	1.60
7	35.2	34.7	35.3	35.1	0.32	-0.33	0.22
試験室の平均の平均	$\bar{\bar{x}}$	35.7					
併行標準偏差	$S_r$	1.49					
室間再現標準偏差	$S_R$	2.28					
HorRat		1.9					

表 4.6 マテリアル 6 の結果

試験室番号 ( <i>i</i> )	測定結果 $x_{ij}$			平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 ( $j=1$ )	2 ( $j=2$ )	3 ( $j=3$ )			$k_i$	$h_i$
1	1.97	1.74	1.79	1.83	0.12	0.16	1.31
2	1.81	1.75	1.78	1.78	0.03	-0.02	0.33
3	1.48	1.32	1.40	1.40	0.08	-1.29	0.87
4	1.56	1.59	1.39	1.51	0.11	-0.91	1.17
5	2.31	2.21	2.13	2.22	0.09	1.44	0.98
7	1.96	2.08	1.89	1.98	0.10	0.64	1.04
試験室の平均の平均	$\bar{\bar{x}}$	1.79					
併行標準偏差	$S_r$	0.09					
室間再現標準偏差	$S_R$	0.31					
HorRat		3.3					

表 4.7 マテリアル 7 の結果

試験室番号 ( <i>i</i> )	測定結果 $x_{ij}$			平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 ( $j=1$ )	2 ( $j=2$ )	3 ( $j=3$ )			$k_i$	$h_i$
1	3.01	3.37	3.43	3.27	0.23	0.57	1.27
2	3.19	3.07	2.93	3.06	0.13	-1.19	0.73
3	3.07	3.25	3.02	3.11	0.12	-0.77	0.67
4	2.89	3.21	3.37	3.16	0.24	-0.40	1.36
5	3.48	3.49	3.19	3.39	0.17	1.56	0.95
7	3.22	3.09	3.38	3.23	0.15	0.23	0.81
試験室の平均の平均	$\bar{\bar{x}}$	3.20					
併行標準偏差	$S_r$	0.18					
室間再現標準偏差	$S_R$	0.19					
HorRat		1.2					

表 4.8 マテリアル 8 の結果

試験室番号 ( <i>i</i> )	測定結果 $x_{ij}$			平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 ( <i>j</i> =1)	2 ( <i>j</i> =2)	3 ( <i>j</i> =3)			$k_i$	$h_i$
1	5.69	5.66	5.18	5.51	0.29	-0.72	0.92
2	5.08	5.37	5.41	5.29	0.18	-1.30	0.58
3	5.83	5.72	6.19	5.91	0.25	0.32	0.79
4	6.34	5.74	6.24	6.11	0.32	0.83	1.04
5	5.96	6.21	6.75	6.31	0.40	1.34	1.30
6	6.23	5.80	5.91	5.98	0.22	0.50	0.72
7	5.68	5.64	4.92	5.41	0.43	-0.97	1.38
試験室の平均の平均		$\bar{\bar{x}}$	5.79				
併行標準偏差		$S_r$	0.31				
室間再現標準偏差		$S_R$	0.46				
HorRat			1.8				

表 4.9 マテリアル 9 の結果

試験室番号 ( <i>i</i> )	測定結果 $x_{ij}$			平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 ( <i>j</i> =1)	2 ( <i>j</i> =2)	3 ( <i>j</i> =3)			$k_i$	$h_i$
1	7.77	7.71	7.80	7.76	0.05	-0.57	0.11
2	7.55	7.43	7.18	7.39	0.19	-1.50	0.46
3	7.58	8.10	7.68	7.79	0.28	-0.51	0.68
4	8.96	8.39	8.13	8.49	0.42	1.25	1.04
5	8.50	8.06	8.66	8.41	0.31	1.03	0.76
6	8.37	8.89	7.51	8.26	0.70	0.66	1.71
7	7.99	7.26	8.29	7.85	0.53	-0.36	1.30
試験室の平均の平均		$\bar{\bar{x}}$	7.99				
併行標準偏差		$S_r$	0.41				
室間再現標準偏差		$S_R$	0.52				
HorRat			1.6				

表 4.10 マテリアル 10 の結果

試験室番号 ( <i>i</i> )	測定結果 $x_{ij}$			平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 ( <i>j</i> =1)	2 ( <i>j</i> =2)	3 ( <i>j</i> =3)			$k_i$	$h_i$
1	14.9	14.8	14.5	14.7	0.21	-0.77	0.31
2	14.8	14.5	14.5	14.6	0.17	-1.04	0.25
3	16.3	14.8	14.7	15.3	0.90	0.31	1.31
4	15.1	15.3	16.9	15.8	0.99	1.32	1.45
5	14.9	16.1	16.3	15.8	0.76	1.32	1.11
6	15.4	14.9	13.9	14.7	0.76	-0.77	1.12
7	14.4	15.0	15.4	14.9	0.50	-0.37	0.74

試験室の平均の平均	$\bar{\bar{x}}$	15.1
併行標準偏差	$S_r$	0.68
室間再現標準偏差	$S_R$	0.74
HorRat		1.3

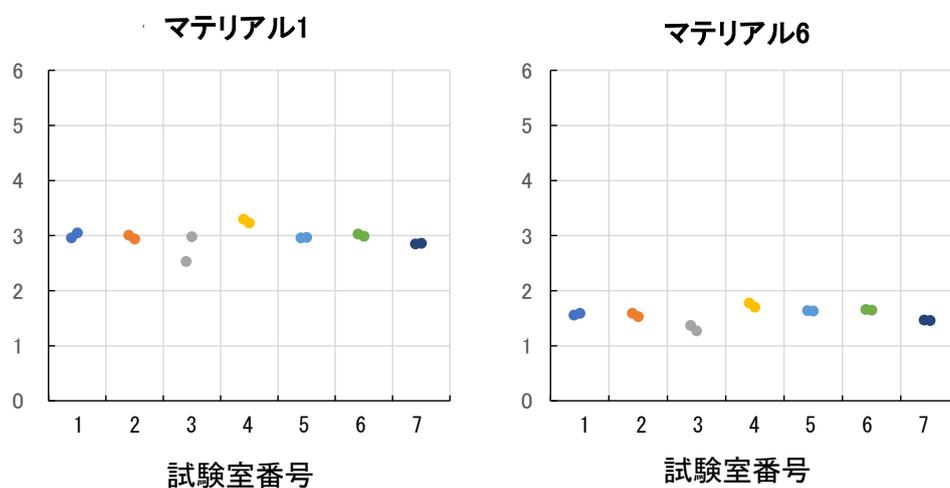


図 4.5 変更した手順による参加試験室の測定結果（併行 2 回）

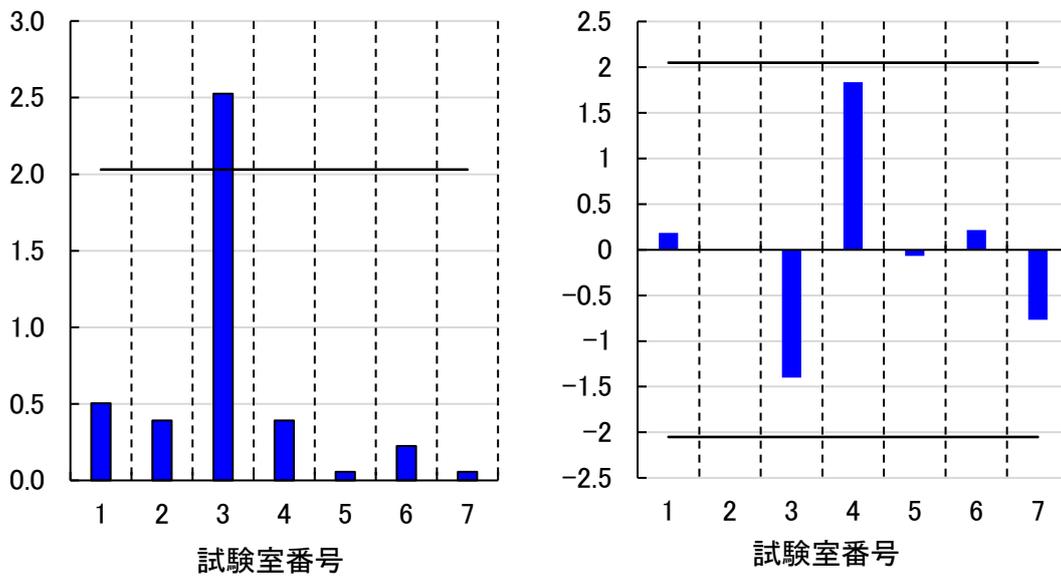


図 4.6 一部変更した測定方法を用いた材料 1 の結果のマンデルの  $k$ (左)および  $h$ (右)  
 \*横軸に平行な直線は棄却限界値(危険率 0.5%)を示す

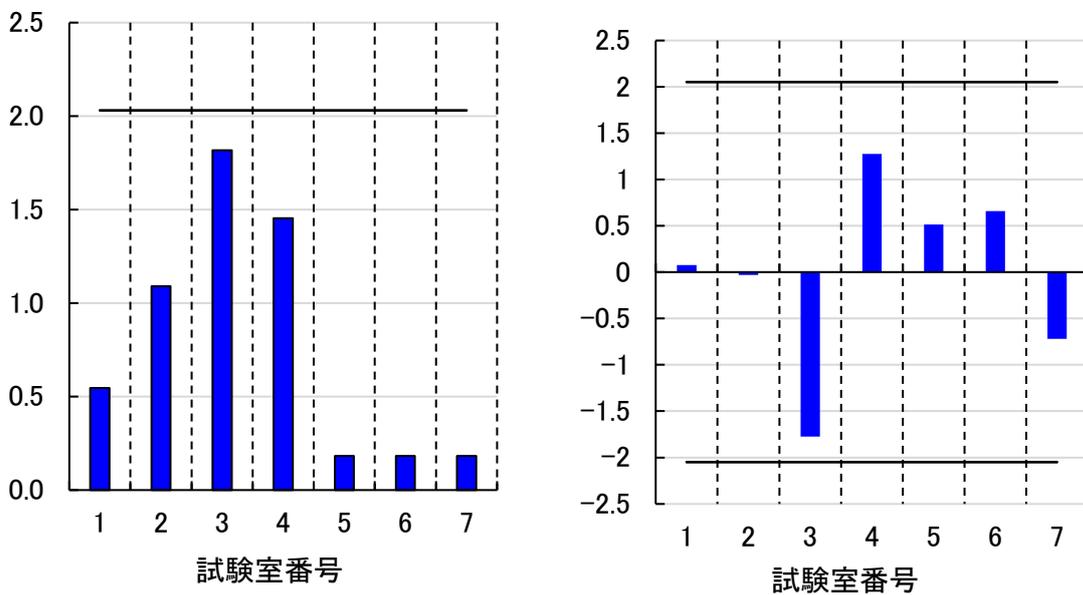


図 4.7 一部変更した測定方法を用いた材料 6 の結果のマンデルの  $k$ (左)および  $h$ (右)  
 \*横軸に平行な直線は棄却限界値(危険率 0.5%)を示す

表 4.11 一部変更した測定方法を用いたマテリアル 1 の結果

試験室番号 (i)	測定結果 $x_{ij}$		平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 (j=1)	2 (j=2)			$k_i$	$h_i$
1	2.96	3.05	3.01	0.06	-0.06	1.57
2	3.01	2.94	2.98	0.05	-0.28	1.22
4	3.30	3.23	3.27	0.05	1.86	1.22
5	2.96	2.97	2.97	0.01	-0.35	0.17
6	3.03	2.99	3.01	0.03	-0.02	0.70
7	2.85	2.86	2.86	0.01	-1.16	0.17
試験室の平均の平均	$\bar{\bar{x}}$	3.01				
併行標準偏差	$S_r$	0.04				
室間再現標準偏差	$S_R$	0.13				
HorRat		1.0				

表 4.12 一部変更した測定方法を用いたマテリアル 6 の結果

試験室番号 (i)	測定結果 $x_{ij}$		平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 (j=1)	2 (j=2)			$k_i$	$h_i$
1	1.56	1.59	1.58	0.02	0.08	0.55
2	1.59	1.53	1.56	0.04	-0.03	1.09
4	1.37	1.27	1.32	0.07	-1.77	1.82
5	1.78	1.70	1.74	0.06	1.28	1.45
6	1.64	1.63	1.64	0.01	0.51	0.18
7	1.66	1.65	1.66	0.01	0.66	0.18
試験室の平均の平均	$\bar{\bar{x}}$	1.56				
併行標準偏差	$S_r$	0.04				
室間再現標準偏差	$S_R$	0.14				
HorRat		1.7				

#### 4.3.3 DMPAP の室間共同試験の結果

各試験室から報告された DMPAP の測定結果 (図 4.8) について、外れ値 (外れ試験室) の検出を行った。DMPAP の測定結果から算出されたマンデルの  $k$  と  $h$  を図 4.9 に示す。DMPAP については外れ値が検出されなかったため、すべてのマテリアルについて、全試験室の結果を用いて解析を行った。その結果を表 4.13~4.16 に示した。DMPAP の場合も、最低濃度のマテリアルの HorRat が 2 を超えていた (表 4.13)。その他のマテリアルについては、 $0.5 < \text{HorRat} \leq 2$  の条件を満たしており、測定方法は妥当であると考えられた。

DMPAP の場合も、測定方法の一部を変更することで、最低濃度のマテリアル 11 についても精度が向上することが期待される。このことについて、検証を実施中である。

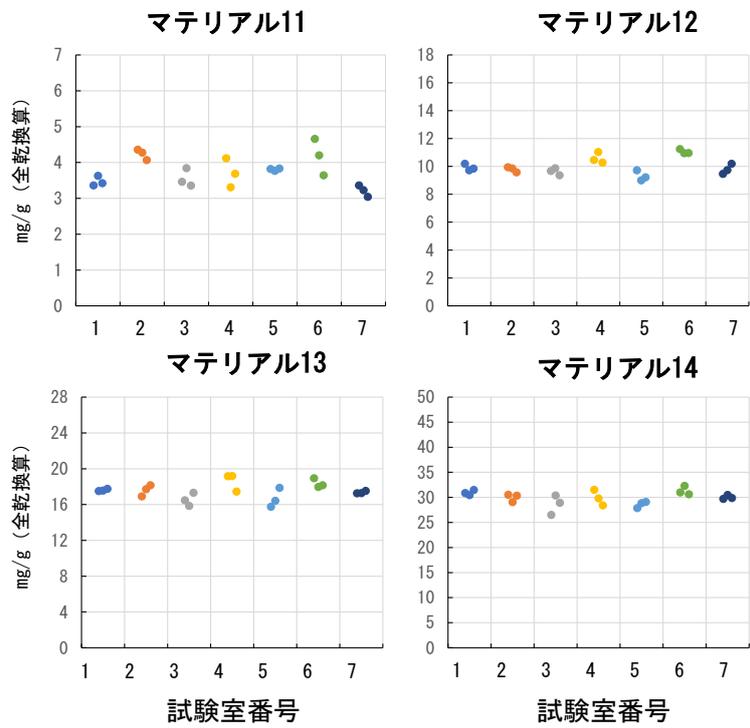


図 4.8 参加試験室による DMPAP の測定結果 (併行 3 回)

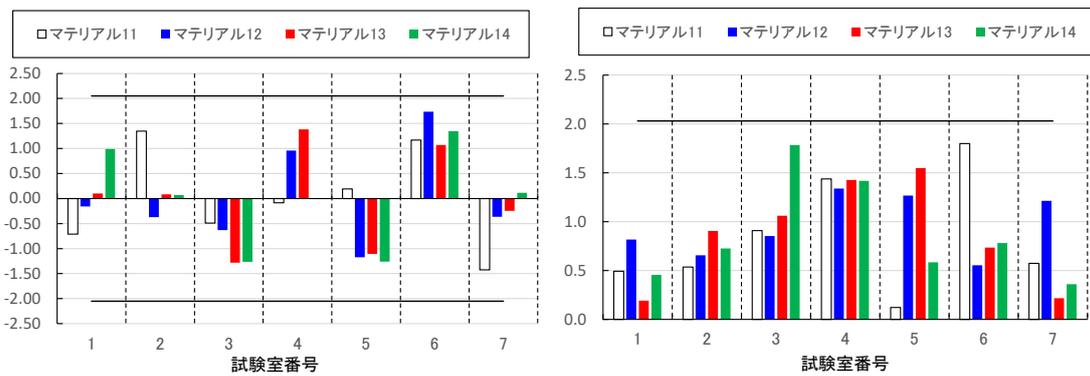


図 4.9 DMPAP の測定結果の各試験室のマンデルの  $k$ (左)および  $h$ (右)

\*横軸に平行な直線は棄却限界値 (危険率 0.5%) を示す

表 4.13 マテリアル 11 の結果

試験室番号 ( <i>i</i> )	測定結果 $x_{ij}$			平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 ( $j=1$ )	2 ( $j=2$ )	3 ( $j=3$ )			$k_i$	$h_i$
1	3.36	3.63	3.43	3.47	0.14	-0.71	0.49
2	4.36	4.28	4.07	4.24	0.15	1.35	0.54
3	3.46	3.85	3.36	3.56	0.26	-0.49	0.91
4	4.12	3.31	3.69	3.71	0.41	-0.08	1.44
5	3.82	3.77	3.83	3.81	0.03	0.19	0.12
6	4.66	4.20	3.65	4.17	0.51	1.17	1.80
7	3.36	3.23	3.04	3.21	0.16	-1.42	0.57
試験室の平均の平均		$\bar{\bar{x}}$	3.74				
併行標準偏差		$S_r$	0.28				
室間再現標準偏差		$S_R$	0.44				
HorRat			2.5				

表 4.14 マテリアル 12 の結果

試験室番号 ( <i>i</i> )	測定結果 $x_{ij}$			平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 ( $j=1$ )	2 ( $j=2$ )	3 ( $j=3$ )			$k_i$	$h_i$
1	10.2	9.72	9.84	9.92	0.24	-0.16	0.82
2	9.94	9.86	9.57	9.79	0.19	-0.37	0.66
3	9.67	9.87	9.37	9.64	0.25	-0.63	0.85
4	10.5	11.0	10.3	10.6	0.40	0.96	1.34
5	9.73	8.99	9.22	9.31	0.38	-1.17	1.27
6	11.2	11.0	11.0	11.1	0.16	1.74	0.55
7	9.47	9.73	10.2	9.80	0.36	-0.36	1.21
試験室の平均の平均		$\bar{\bar{x}}$	10.0				
併行標準偏差		$S_r$	0.30				
室間再現標準偏差		$S_R$	0.64				
HorRat			1.6				

表 4.15 マテリアル 13 の結果

試験室番号 ( <i>i</i> )	測定結果 $x_{ij}$			平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 ( $j=1$ )	2 ( $j=2$ )	3 ( $j=3$ )			$k_i$	$h_i$
1	17.5	17.6	17.8	17.6	0.13	0.10	0.19
2	16.9	17.7	18.2	17.6	0.63	0.08	0.91
3	16.5	15.9	17.3	16.6	0.74	-1.28	1.06
4	19.2	19.2	17.5	18.6	1.00	1.38	1.43
5	15.8	16.4	17.9	16.7	1.08	-1.11	1.55
6	19.0	18.0	18.2	18.4	0.51	1.07	0.73
7	17.3	17.3	17.5	17.4	0.15	-0.24	0.22
試験室の平均の平均		$\bar{\bar{x}}$	17.5				
併行標準偏差		$S_r$	0.70				
室間再現標準偏差		$S_R$	0.96				
HorRat			1.5				

表 4.16 マテリアル 14 の結果

試験室番号 ( <i>i</i> )	測定結果 $x_{ij}$			平均値 $\bar{x}_i$	標準偏差 $S_i$	マンデルの検定統計量	
	1 ( $j=1$ )	2 ( $j=2$ )	3 ( $j=3$ )			$k_i$	$h_i$
1	30.9	30.5	31.5	30.9	0.50	0.99	0.45
2	30.5	29.1	30.4	30.0	0.80	0.07	0.73
3	26.5	30.4	28.9	28.6	1.97	-1.26	1.78
4	31.5	29.8	28.4	29.9	1.57	0.00	1.42
5	27.9	28.8	29.1	28.6	0.65	-1.26	0.58
6	31.0	32.3	30.6	31.3	0.86	1.35	0.78
7	29.7	30.5	29.9	30.0	0.40	0.11	0.36
試験室の平均の平均		$\bar{\bar{x}}$	29.9				
併行標準偏差		$S_r$	1.11				
室間再現標準偏差		$S_R$	1.37				
HorRat			1.4				

## 第5章 まとめ

本事業では、第四級アンモニウム化合物の吸収量の測定方法について室間共同試験を実施した。室間共同試験の実施においては、測定を実施する配布用試料の均質性が非常に重要である。配布用試料の作成に用いる処理試験体について、ある程度の大きさに切断した状態で加圧注入処理を行い、この全量を粉砕し、粉砕物を小分けにする方法で、均質な配布用試料を調製できることが確認された。一方、配布用試料の濃度レベルは設定した濃度レベルからずれることが確認された。本事業で対象とする測定方法は、加圧注入処理材の製品に適用されるものであることから、配布用試料の作製において実際の処理に近い装置を用いて処理を行うこと、実際の処理材にできるだけ近い形状の試験体を処理することを優先した。加えて、第四級アンモニウム化合物はイオニックな相互作用により木材に吸着することが分かっており<sup>12)</sup>、そのことも濃度レベルのコントロールを難しくした要因であると考えられた。しかし、概ね、目標とする濃度範囲に収まっていたこと、実際に検査される頻度の高い性能区分に対応できていたことを考えると、十分な配布用試料を調製できたと考える。

室間共同試験で得られた測定方法の精度情報を取りまとめたものを表 5.1～5.3 に示す。いずれの有効成分も、最低濃度のマテリアルを除き、良好な測定精度が得られた。最低濃度のマテリアルについても、測定手順の一部を変更することで、良好な測定精度を得られることが明らかとなった。以上の結果から、本事業で検証した第四級アンモニウム化合物の測定方法は妥当であると結論付けられた。

今年度の事業では、4つのグループに分けた木材保存剤の有効成分のうちのグループ1(表 1.1)の有効成分の測定方法について、ASTM E691<sup>6)</sup>に準拠した室間共同試験を行い、その妥当性の検証を行い、おおむね妥当であるという結論を得た。この検証結果は、現在進められている“製材のJAS”改正作業において、より効率的な吸収量の測定方法をJASに追加するための基礎資料として活用されており、検査機関における格付け業務の効率化に貢献している。国際的なガイドラインに準拠した木材保存剤の測定方法の妥当性の検証事例は、前述のAWPAの事例以外ほとんどなく、我が国においては初の試みであったが、産学官が連携した実施体制を構築することができ、大変有用な成果を得ることができた。

本事業の最終目的は、吸収量の測定方法を“試験方法のJAS”として新たに制定することであることから、表 1.1のグループ2～4の有効成分についても同様の検証を進める必要がある。これらについても順次検証を進め、得られる成果を国内外で広く公表し、我が国の保存処理木材・木質材料の信頼性の高さをアピールすることで、国際的な需要拡大に貢献することも期待される。しかし、今年度の事業での経験により、手順書の作成や配布用試料の調製などを含めた室内共同試験の実施には、多大な時間と労力を要することが分かり、残りの検証を効率的に実施するためには、実験環境を含め実施体制を強化する必要がある。

表 5.1 DDACの測定方法の精度指標

マテリアル番号 有効成分 想定性能区分	1		2		3		4		5	
	DDAC	DDAC*	DDAC	DDAC	DDAC	DDAC	DDAC	DDAC	DDAC	DDAC
	<K2_BAAC		<K2_AAC		K2~K3		K3~K4		K4<	
参加試験室数	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
結果が採択された試験室数	7	6	7	7	7	7	6	7	7	7
平均値, mg/g	3.00	3.01	5.79	8.05	22.0	35.7				
併行標準偏差 $S_r$ , mg/g	0.15	0.04	0.46	0.32	0.52	1.49				
併行相対標準偏差 $RSD_r$ , %	4.98	1.34	8.01	3.96	2.37	4.18				
併行許容差 $r$ ( $r = 2.8 \times S_r$ ), mg/g	0.42	0.11	1.30	0.89	1.46	4.18				
室間再現標準偏差 $S_R$ , mg/g	0.32	0.14	0.46	0.40	0.66	2.28				
室間再現相対標準偏差 $RSD_R$ , %	10.6	4.61	8.01	4.97	2.98	6.40				
併行許容差 $R$ ( $R = 2.8 \times S_R$ ), mg/g	0.89	0.39	1.30	1.12	1.84	6.40				
HorRat	2.2	1.0	1.8	1.2	0.8	1.9				

\*一部変更した手順の場合(併行2回の結果)

表 5.2 BKCの測定方法の精度指標

マテリアル番号 有効成分 想定性能区分	6		7		8		9		10	
	BKC	BKC*	BKC	BKC	BKC	BKC	BKC	BKC	BKC	BKC
	<K2		K2~K3		K3~K4		K4~K5		K5<	
参加試験室数	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
結果が採択された試験室数	6	7	6	7	7	7	7	7	7	7
平均値, mg/g	1.79	1.56	3.20	5.79	7.99	15.1				
併行標準偏差 $S_r$ , mg/g	0.09	0.04	0.18	0.31	0.41	0.68				
併行相対標準偏差 $RSD_r$ , %	5.16	2.49	5.60	5.36	5.09	4.52				
併行許容差 $r$ ( $r = 2.8 \times S_r$ ), mg/g	0.26	0.11	0.50	0.87	1.14	1.91				
室間再現標準偏差 $S_R$ , mg/g	0.31	0.14	0.19	0.46	0.52	0.74				
室間再現相対標準偏差 $RSD_R$ , %	17.3	8.98	5.86	7.97	6.54	4.93				
併行許容差 $R$ ( $R = 2.8 \times S_R$ ), mg/g	0.86	0.39	0.53	1.29	1.46	2.08				
HorRat	3.3	1.7	1.2	1.8	1.6	1.3				

\*一部変更した手順の場合(併行2回の結果)

表 5.3 DMPAPの測定方法の精度指標

マテリアル番号 有効成分 想定性能区分	11		12		13		14	
	DMPAP							
	K2		K2~K3		K3~K4		K4	
参加試験室数	7	7	7	7	7	7	7	7
結果が採択された試験室数	7	7	7	7	7	7	7	7
平均値, mg/g	3.74	10.0	17.5	29.9				
併行標準偏差 $S_r$ , mg/g	0.28	0.30	0.70	1.11				
併行相対標準偏差 $RSD_r$ , %	7.56	2.96	3.99	3.70				
併行許容差 $r$ ( $r = 2.8 \times S_r$ ), mg/g	0.79	0.83	1.96	3.10				
室間再現標準偏差 $S_R$ , mg/g	0.44	0.64	0.96	1.37				
室間再現相対標準偏差 $RSD_R$ , %	11.7	6.44	5.47	4.59				
併行許容差 $R$ ( $R = 2.8 \times S_R$ ), mg/g	1.22	1.81	2.68	3.84				
HorRat	2.5	1.6	1.5	1.4				

## 参考文献

- 1) (公社)日本木材保存協会, JAS 規格化等のテーマに関する調査事業「JAS法改正に即した木材保存剤分析方法の規格化」成果報告書,平成30年2月
- 2) (公社)日本木材保存協会, JAS 規格化等のテーマに関する調査事業「木材保存剤分析方法に関する JAS 規格策定」委託事業成果報告書,平成31年3月
- 3) Thompson, M., et al., The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories, *Pure Appl. Chem.*, 78 (1),145-196 (2006)
- 4) 法邑 雄司, 稗島 佑介, 児玉 貴志, 田中 真澄, 堀江 秀樹, 鈴木 忠直, 安井 明美, ベにふうき緑茶中のメチル化カテキン測定法の室間共同試験による妥当性確認, 日本食品科学工学会誌, 63(7), 312-318 (2016)
- 5) 熊谷 雅孝, 門倉 雅史, 水田 賢司, 田中 真澄, 生駒 吉識, 鈴木 忠直, 安井 明美, ウンシュウミカン中の $\beta$ -クリプトキサンチン測定法の室間共同試験による妥当性確認, 日本食品科学工学会誌, 63(10),450-454 (2016)
- 6) ASTM E691-23: Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method (2023)
- 7) 安井明美 編集委員長ほか. 食品分析法の妥当性確認ハンドブック : 最新版, サイエンスフォーラム (2010)
- 8) (公社)日本木材保存協会, CLT 等新製品・新技術利用促進事業のうち耐久性等品質向上事業成果報告書, 平成27年2月 (2015).
- 9) 宮内 輝久, 伊佐治 信一, 赤堀 裕一, 池田 学, 大澤 朋子, 中井 大二郎, 桃原 郁夫, 保存処理木材中に含まれる DDAC の定量分析方法の効率化, 木材保存, 42(6), 303-308 (2016)
- 10) Horwitz, W., Protocol for the design, conduct and interpretation of method - performance studies. *Pure Appl. Chem.*, 67, 331-343 (1995).
- 11) AOAC International., Appendix D: Guidelines for Collaborative Study Procedures to Validate Characteristics of a Method of Analysis. Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL (22), AD-1-AD-12
- 12) Miyauchi, T., Mori, M. Effects of alkyl chain length and the mixing of homologues with different alkyl chains on the leaching characteristics of benzalkonium chloride. *Wood Sci Technol* 43, 225-235 (2009).



令和4年度 林野庁委託事業

令和4年度 木材製品の消費拡大対策および国内森林資源活用・  
建築用木材供給力強化対策事業のうちCLT建築実証支援事業のうち  
CLT等木質建築部材技術開発・普及事業  
木材の保存処理性能の試験方法のJAS化のための妥当性検証事業  
事業報告書

2024年（令和6年）2月

公益社団法人 日本木材保存協会