

# 木材腐朽菌に対する銅塩類の影響 (第3報)

## 銅塩類の効力保持について

Kin-ichi KENO: Effects of copper salts upon the mycelial growth of wood-destroying fungi. (III). Keeping the toxicity of copper salts against *Poria vaporaria*.

農林技官 慶野金市

### 目 次

緒 言	39
実 験	39
結果及び論議	41
摘 要	43
参 考 文 献	44
Résumé	44

### 緒 言

著者は第1及び2報に於て、乳酸生産菌に対する木材防腐剤として、銅以外の有効成分を含ませ銅塩を用いる場合、その効力が、著しく低下することについて報告したのであるが、その後之が対策について研究した。先ず第一に考えられることは、酸醗酵阻害剤と銅とを結合せしめることである。従来用いられている酸醗酵阻害剤は<sup>5) 6)</sup>、有機無機に亘つて多数の化合物があるけれども、今回は無機のうち、銅と難溶性塩を形成する砒酸及び亜砒酸を選んで用いた。

これ等と相似の薬剤、例えば、Z.M.A. (Zinc metaarsenite), Chemonite, Ascu 等が既に造られ、極めて有効なものであることが報告されている<sup>1)</sup>。著者の場合も、銅以外に有効成分を含ませ場合と比べて格別の効果が現われ、扁平培養試験に於ける有効濃度に、注入材の150日間の腐朽試験に於ける有効濃度が、略匹敵する結果を示した。

尙本研究の遂行に当り種々御指導を戴いた田窪技官、及び圧縮強度試験機の使用を快諾された東大・林学・木材材料学第一教室に対し深謝する。

### 実 験

#### I 砒酸銅及亜砒酸銅のワタグサレタケに対する有効濃度

馬鈴薯寒天扁平培地 (直径 90 mm のペトリ皿) に、砒酸銅及び亜砒酸銅の微細粉末を、0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.7 及び 1.0% になる様に加えて分散せしめ、別に培養

して置いたワタグサレタケの菌叢の約 4 mm<sup>2</sup> をその中央に植え、26°C の定温器中で 14 日間培養し、その間 4 回菌絲の伸長状況を見、「+」又は「-」で表示した。

## II 亞砒酸銅に対するワタグサレタケの Spot culture の影響

実験 I と同様に、粉末亞砒酸銅の 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 及び 1.0% を含む培地を作り、この中央に直径 25mm の spot<sup>3)</sup> を設け、ワタグサレタケを spot の中央に植え、26°C で 14 日間培養し、その間 4 回観察して「+」又は「-」で表わした。

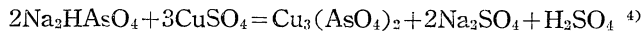
## III 亞砒酸ソーダのワタグサレタケに対する有効濃度

実験 I と同様に、亞砒酸ソーダの水溶液を加え、Na<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O の 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 及び 1.0% を含む培地を作り、之にワタグサレタケを植え、26°C で 10 日間培養し、その間 3 回観察して「+」又は「-」で表わした。

## IV 砒酸銅及び亞砒酸銅のアンモニア溶液注入材のワタグサレタケに依る腐朽試験

実験の方法及び順序は、第 2 報に於ける実験 VII に同じであるが<sup>2)</sup>、化学分析の項を省略した。

### i) 砒酸銅のアンモニア溶液

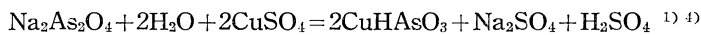


の反応を考慮して、次の処方を用いた。例えば、5.0% 溶液は次の如し。

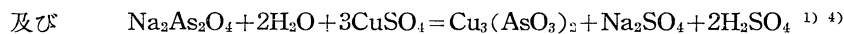
Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	90 g
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	80 g
アンモニア水 (25%)	400 cc
水	430 cc

之を 5, 10, 25, 50 及び 100 倍に水を以て稀釈して、1.0, 0.5, 0.2, 0.1 及び 0.05% 溶液とした。

### ii) 亞砒酸銅のアンモニア溶液



(Bloxham's の式)



(Sharples' の式)

の反応を考慮して、次の処方を用いた。例えば、5% 溶液は次の如し。

Na <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	36 g
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	80 g
アンモニア水 (25%)	400 cc
水	500 cc

之を水を以つて稀釈して、1.0, 0.5, 0.1 及び 0.05% 溶液を作つた。

iii) 注入及び腐朽その他の手続 第2報と同様である。期間は 150 日。

之とは別に、硫酸銅のアンモニア溶液<sup>2)</sup> 注入材の腐朽を行つて比較した。

結果及び論議

I 砒酸銅・亜砒酸銅の生育阻止濃度と、亜砒酸ソーダの生育阻止濃度との関係

実験 I の結果は、第1及2表に示す如く、砒酸銅は 0.2%, 亜砒酸銅は 0.1% の濃度に於て、各ワタグサレタケの生育を阻止した。

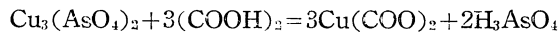
Table 1. The inhibiting-concentration of copper arsenate to growth of *Poria vaporaria*.

Conc. %	1.0	0.7	0.5	0.2	0.1	0.05	0.01	0.005	0
Date									
9 / III	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.
13 / III	—	—	—	—	±	+	+	+	+
17 / III	—	—	—	±	+				
22 / III	—	—	—	±					

Table 2. The inhibiting-concentration of copper arsenite to growth of *Poria vaporaria*.

Conc. %	1.0	0.7	0.5	0.2	0.1	0.05	0.01	0.005	0
Date									
9 / III	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.
13 / III	—	—	—	—	—	±	±	±	+
17 / III	—	—	—	—	±	±	+	+	
22 / III	—	—	—	—	±	+			

これは



に依つて遊離する砒酸、亜砒酸の効果に依るものであろうとの考えから、実験 III で亜砒酸ソ

Table 3. The inhibiting concentration of natrium arsenite to growth of *Poria vaporaria*.

Conc. %	1.0	0.5	0.2	0.1	0.05	0.01	0
Date							
4 / VII	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.
7 / VII	—	—	—	—	+	+	+
10 / VII	—	—	—	±			
13 / VII	—	—	—	±			

ーダの効力を見ると第3表の如く、0.1% で生育を阻止し、亜砒酸銅の場合と略同程度の効果を示した。

### II 亜砒酸銅に対する Spot culture の影響

実験 II の結果は第4表に示す如く、0.2% でワタグサレタケの生育が完全に阻止され、特に spot culture の影響が顕著に現われて来なかつた。

Table 4. The effect of the spot culture upon *Poria vaporaria* in agar plate containing copper arsenite.

Conc. %	1.0	0.5	0.2	0.1	0.05	0
Date						
24 / VI	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.	Inocu.
29 / VI	—	—	—	±	+	+
3 / VII	—	—	±	+		
8 / VII	—	—	±			

以上の結果から見ると、砒酸銅、亜砒酸銅は水に極めて難溶であるけれども、ワタグサレタケの代謝産物である蔞酸に依り、砒酸、亜砒酸を遊離せしめ、効力を現わし得たものと断定することが出来る。

### III 砒酸銅、亜砒酸銅溶液注入材の腐朽

実験 IV に依れば、重量減少率は第1図に、圧縮強度減少率は第2図に示す如く、砒酸銅では0.5% で多少侵害を受けていたけれども、1.0% では殆んど侵害されて居らなかつた。亜砒酸銅では0.2% で多少侵害を受け、0.5% で完全に侵害を阻止していた。

之を、硫酸銅のアンモニア溶液注入材と比較して見ると、100 日間の成績では、2.5% で相当の侵害を受け、5.0% で初めて若干侵害は阻止し得たのと、明確な相違を示している。尙、

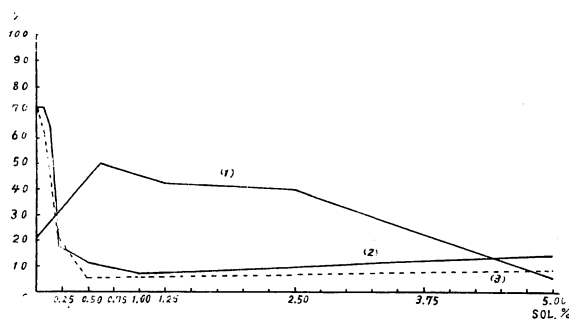


Figure 1. The decreasing percentage of dry weight of the wood rotted by *Poria vaporaria*.

- (1) The wood impregnated with cupric amino-sulphate sol.
- (2) The wood impregnated with ammoniacal sol. of copper arsenate.
- (3) The wood impregnated with ammoniacal sol. of copper arsenite.

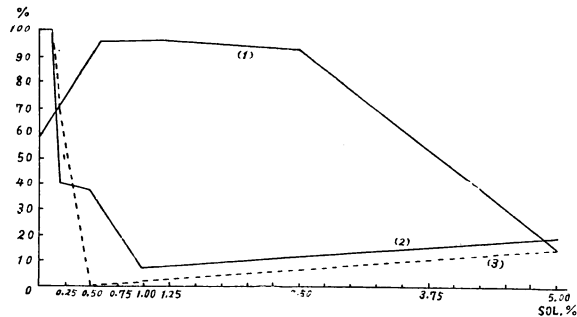


Figure 2. The decreasing percentage of compressive strength of the wood rotted by *Poria vaporaria*. (1) The wood impregnated with cupric amino-sulphate sol. (2) The wood impregnated with ammoniacal sol. of copper arsenate. (3) The wood impregnated with ammoniacal sol. of copper arsenite.

両者共第2報に於けると同様に、5.0% 溶液処理材に於て多少葉害らしきものが見受けられた。

以上の結果を総合すると、極めて強大な足場を有するにも拘らず、木材に注入した場合と雖も、扁平培養試験に於ける生育阻止濃度と極めて近似の濃度に於て、ワタグサレタケの侵害を阻止して居り、銅塩の効力保持の目的が充分達成されているものと認めることが出来る。

尙、注入材については、砒酸ソーダ、亜砒酸ソーダと、砒酸銅、亜砒酸銅との比較試験を行わなかつたのであるが、前二者の易溶性であるのに反して、後二者は難溶性であり、代謝産物に依つて或程度溶解度が高められる点<sup>1)</sup>、同時に砒酸、亜砒酸の安定性を高め、その効力を永く保持する点でも充分役立つものと考えられる。

## 摘 要

著者は、第1及び2報の結果に対する対策として、酸醗酵の阻害剤のうち、砒酸及び亜砒酸を選び、之を砒酸銅及び亜砒酸銅として、その効力をワタグサレタケに依つて試験した。その結果は次の如くである。

1. 扁平培養試験に於て、砒酸銅は0.2%、亜砒酸銅は0.1% (spot cultureの場合は0.2%) で生育を阻害した。
2. 亜砒酸ソーダは0.1%で生育を阻害するので、亜砒酸銅の効力は、恐らくワタグサレタケの生産する蔞酸が亜砒酸銅に作用し、遊離される亜砒酸に由るものであらうと思われる。
3. 注入材については、砒酸銅で1.0%、亜砒酸銅では0.5%で略完全にその侵害を阻止し得た(150日間)。之は扁平培養試験の結果に極めて近似である点が、特に注目すべきである。

以上の結果よりして、硫酸銅及び亜硫酸銅を酸生産菌に対する木材防腐剤として利用することは、銅塩類の効力保持に充分役立つものである。

### 参 考 文 献

- 1) Curtin, L. P.: Experiments in wood preservation. II. Arsenites of copper and zinc, Ind. Eng. Chem., 19, 878; 993. (1927); 20, 28. (1928).
- 2) 慶野金市: 木材腐朽菌に対する銅塩類の影響 (II). 防腐処理材の人工腐朽試験について, 林業試験場研究報告, 54, 1. (昭. 27, 1952).
- 3) ———: 同上 (I). 硫酸銅集積帯の形成について, 同上報告, 44, 71. (昭. 25, 1950).
- 4) Mellor, J. W.; Inorganic and theoretical chemistry, IX. (1922).
- 5) 坂口謹一郎, 馬場眞一郎: 黒黴の酸酵について (第2報), 日本農芸化学会誌, 18, 619. (昭. 17, 1942).
- 6) 照井堯造: 有機酸酸酵の研究 (昭. 21, 1946).

### Résumé

The author has tested the effect of chemicals as preservatives against the wood-destroying fungus, *Poria vaporaria*.

The tests were carried out by the petri dish method and the test piece method using copper arsenate and copper arsenite.

Results may be summarized as follows:

1. The growth of fungus, *P. vaporaria*, was inhibited at 0.2 per cent with copper arsenate, and 0.1 per cent with copper arsenite in petri dish method.
2. The growth of the fungus was inhibited at 0.1 per cent with sodium arsenite in petri dish, so that the toxicity of copper arsenite might be caused by arsenous ion.
3. The destructing action of the fungus was inhibited at 1.0 per cent copper arsenate, and 0.5 per cent copper arsenite ammoniacal solutions in the test piece method.
4. The copper arsenate and arsenite seemed to be very effective as preservatives of wood for the acid producing fungi.