

# 数種木材防腐剤の防腐効力

## — 特に振盪法による溶脱性について —

阿 部 寛<sup>(1)</sup>

松 岡 昭 四 郎<sup>(2)</sup>

### 緒 言

木材防腐剤を実用に供するにあたって、具備すべき必要条件として、人体に対する有害の程度、木材に及ぼす影響、取扱い上の難易、価格などの供用条件と防菌性、およびその安定性に関する防腐効力に示される主要条件との二者が考えられる。後者の防腐効力は、薬剤が防菌効力を長く保持する性質であつて、その判定は実地に防腐処理材を用いて、その耐久年限を統計的に知る方法が、最も信用しうるのであるが、試験結果をうるに長期を要し、しかも、その結果は供用状況などの諸条件の影響を受ける欠点がある。したがつて、短時日の間に試験を終了し、しかも、その結果が実際に適合する実験室的方法の確立が必要である。

防腐処理材の安定性に、最も影響を与えるものは、雨水により薬剤が溶脱されることである。この試験方法としては、従来、流水法、水の減圧および減圧加圧注入などによるものがあるが、試験法としてはまだ確立されていない状態である。

本実験では、現今用いられている防腐剤、あるいは今後用いられる可能性のある防腐剤を用いて、振盪法により安定度試験を検討したものである。

本実験を行うに際して、終始ご尽力を賜つた防腐研究室長島崗技官、実験逐行上ご助力をお願いした綿木多満喜技官、試験体の撰択、および調製につきご援助を賜つた強度研究室の方々に対して、深甚なる謝意を表します。

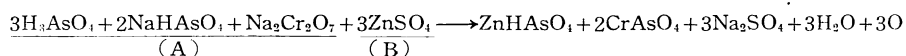
### I 実験方法

#### 1. 使用防腐剤

##### a. 亜鉛化合物を含むもの

亜鉛化合物は、それ自身防菌性は少ないが、混合防腐剤として最近注目されており、さらに防火の見地より採り上げた。

Boliden salt は、スエーデンにおいて考えられた防腐剤であり、木材中で以下の反応をし不溶性の塩を残すことにより、その防腐効力を維持するといわれている。なお、安定剤については、数種考えられている。



(1) 木材部材質改良科材質改研究室員 (2) 木材部材質改良科木材防腐研究室員

防 腐 剤 名 Preservatives	組 成 Parts by weight	使 用 濃 度 Concentration %
ボリーデン塩 Boliden salt	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> 28 %, Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> 25 % Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 17 %, ZnSO <sub>4</sub> 30 %	3.0 % 1.5 %
ヤード混合防腐剤 Yard mixture	ZnSO <sub>4</sub> 91 % Triolith 9 % (NaF 75%, K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 5%) Dinitro-o-cresol 20%	3.3 % 1.65 %
銅・クローム化塩化亜鉛 A Cupperized chromated zinc chloride A	ZnCl <sub>2</sub> 73 %, K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 20 % CuSO <sub>4</sub> 7 %	3.0 % 1.5 %
〃 B	同 上+木酢液 (使用液の1/4量) do.+Wood vinegar	3.0 % 1.5 %
亜鉛亜砒酸 A Zinc meta-arsenite	ZnO 60 %, As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40 %	3.0 % 1.5 %
〃 B	同 上+木酢液 (使用液の1/4量) do.+Wood vinegar	3.0 % 1.5 %

その調製法は、使用に際して (A) 液および (B) 液を混合して所定の濃度の溶液とする。

Cupperized chromated zinc chloride, および Zinc meta-arsenite は米国において用いられており、Cupperized chromated zinc chloride は、防火剤としてもかなり広く使用されている。いずれも微酸性において溶解するものである。

木酢液は林産物の副産物であり、それに薬剤を添加した防腐剤が、数種市販に供せられている。木酢液は、それ自身優れた防菌性はないが、醋酸、および Phenol 性成分を含有することにより、ある種の薬剤に対しては醋酸酸性において、溶解せしめ、処理後醋酸の揮発、Phenol 成分の不溶化などにより、薬剤の溶脱を防ぎ防腐効力を維持する可能性が考えられる。ゆえに Cupperized chromated zinc chloride, Zinc meta-arsenite の添加剤として使用した。なお、比較として木酢液単独のものを用いた。ここに使用した木酢液は、林業試験場木炭研究室のご好意により、供用を受けたものである。

b. F・D 系防腐剤

マレニツト A Malenit A	NaF 87 %, SbF <sub>3</sub> 3 % Dinitro-o-cresol 10 %	3.0 % 1.5 %
〃 A'	NaF 87 %, SbF <sub>3</sub> 3 % Dinitro-cresol 10 %	3.0 % 1.5 %
トリオリス B Triolith B	NaF 85 %, Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 5 % Dinitrophenol 10 %	3.0 % 1.5 %
〃 B	NaF 85 %, Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 5 % Dinitro-o-cresol 10 %	3.0 % 1.5 %
タナリス Tanalith	NaF 25 %, K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 37.5 % Dinitro-o-cresol 12.5 %, NaAsO <sub>4</sub> 25%	3.0 % 1.5 %

F・D 系防腐剤は NaF, Dinitro phenol 類を主とし、Wolman salt と称せられ、最も広く用いられている水溶性防腐剤である。ここでは、1) Dinitro-o-cresol と混合 Cresol の Dinitro 化合物間の効力

の差, 2) Dinitro phenol と Dinitro-o-cresol 間の効力の差, 3)  $SbF_3$  と  $Na_2Cr_2O_7$  との差を検討する目的をもって, 各種の組成のものを使用して行つた。なお, Dinitro-o-cresol, および Dinitro phenol については, 研究室において調製したものをを使用した。

c. PCP およびその Na 塩

Pentachlorophenol (PCP)	1.5 %	白灯油溶液 Fuel oil solution
Sodium-pentachlorophenate	3.0 % 1.5 %	水溶液 water solution

PCP およびその塩は, そのきわめて優れた殺菌効力のために, 近年, 特に注目されている防腐剤である。

使用した薬剤は, 精製した純粋なもので, PCP の溶剤としては白灯油を用いた。

d. Coal tar creosote

Coal tar creosote は防腐剤の代表的なものとして, 防腐効力の点より最高のものである。供試剤は, 実際, 工場で用いられているものを使用した, 分析は行わなかつた。

e. Control

木酸液 Wood vinegar	25 %	水溶液	25 % (in water)
無処理 Untreated blocks			—

## 2. 試 験 体

試験体は, スギ辺材 (秋田県能代営林署管内産) を使用し, 繊維方向 4 cm, 髓線方向 2 cm, 年輪方向 1 cm で鉋仕上げたものの気乾材を, 60°C で恒量となるまで乾燥し, 重量 ( $W_1$ ) を求めた。なお, 容積 ( $V$ ) は各辺の長さより求めた。

## 3. 薬 剤 処 理

薬剤処理は真空デシケーター中に試験体を入れ, 160±2 mmHg の減圧で 10 分間保ち, 所定濃度の薬剤を流入し, 常圧にもとして液中に 2 時間放置し, 表面をぬぐい直ちに秤量した ( $W_2$ )。なお, 油性防腐剤は注入後処理液を容器より排出せしめ, 200 mmHg で 10 分間保つて過剰の防腐剤を除いた。

以上の処理材は, 27°C の恒温室に 20 日間放置した。

なお, 吸収量は  $\frac{W_2 - W_1}{V}$  により薬液吸収量を求め, 各濃度から薬剤吸収量を, 1 m<sup>3</sup> 当りの kg とし算出した。

## 4. 溶 脱 試 験 法

実験室的な効力判定の一つとしての, 溶脱試験法の確立は, 防腐剤間の妥当な比較を可能ならしめ, その改良進歩を図りうるわけである。しかるに, 先に述べたごとく, 種々の方法が行われてきたが, まだ確立されていない現状である。したがつて, その合理的な試験方法の検討は急務のことである。

振盪方法は, ドイツで規格として採用されているものであり, 多くの試料について行うことができ, し

かも容易に同一条件で試験しうる利点があると考えられるので、本方法を採用した。

すなわち、防腐剤注入後の気乾材を、1 l の広口瓶に入れ、試験体 20 個につき 400 cc の水を加え、振盪機で 1 日 8 hr 振盪し、そのまま翌日まで水中に放置し、水を取り換え、この操作を 20 日間繰り返した。

なお、振盪機は振盪培養機を用い、振巾 6 cm、振動数 120 回転/分である。

以上の操作終了後、試験体を 60°C で 2 週間乾燥し、さらに 105°C で絶乾とし重量 ( $W_2$ ) を求めた。

## 5. 抗 菌 操 作

菌種はワタグサレタケ *Poria vaporaria*、キドタケ *Coniophora cerebella*、カイガラタケ *Lenzites betulina* を用いた。

培養瓶 (牛乳瓶) に麦芽寒天培地 50 cc を加えて斜面とし、菌接種後、菌が全面に繁殖したもの (約 1 週間経たもの) に、径約 3 mm の V 字形のガラス棒の架台をおき、その上に試験体を横にして載せ、4 か月間菌にさらした。

抗菌操作終了後、試験体を取り出し、付着せる菌体をていねいに剝ぎとり、102~105°C に保ち恒量として重量 ( $W_3$ ) を測定した。

## II 実 験 結 果

次頁に掲げる表は、ワタグサレタケによる結果であるが、キドタケについては、Copperized chromated zinc chloride の 1.5%、同じく木醋添加の 3.0%、および 1.5% が腐朽し、それぞれ 41%、38%、39% の重量減少率を示した。また木醋液単独、および Control はそれぞれ 59%、60% であり、それ以外は腐朽は起らなかったが、キドタケによる腐朽は、ワタグサレタケにおける傾向とはほぼ同一であった。

カイガラタケについては、全然重量減少がみられなかった。

(a) 実験結果は表に示すごとく、この程度の試験では、PCP, Coal tar creosote は他に比して非常にすぐれた結果を示している。

(b) 水溶性防腐剤においては、Na-PCP, Boliden salt, Triolith A, Malenit A、および Triolith B の 3% 処理が優れた効果を示した。

(c) 個々に関しては、Zn 混合物中 Boliden salt は非常にすぐれ、材中に薬剤が固定されたためと考えられよう。他の Zn 混合物は、特筆すべき効果は認められなかった。木醋添加については、期待した効果は認められず、むしろ、Copperized chromated zinc chloride において逆効果を示している。

(d) F・D 系防腐剤における、Dinitro phenol と Dinitro-o-cresol 間、すなわち Triolith A と Triolith B の場合では、殺菌試験では Dinitro-o-cresol の方がすぐれているが、本実験では、Dinitro phenol 添加の方が優れた結果を示した。これは Dinitro-o-cresol は、Na 塩として使用しなければならないのに対して、Dinitro phenol は free のものを用いたとき、その溶脱性において、Dinitro phenol の方が優れていることを示したものと考えられる。

SbF<sub>5</sub> と Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の間には、あまり差はみられなかった。

また、Malenit において、o-cresol が p-cresol に比してすぐれていることは、すでに報告されているが、本実験においても、Dinitro-o-cresol (Malenit A) を使用したものが、para を含むもの (Malenit A') よりも良い結果を示している。しかし、これらの確認については、さらに研究をつづけなければなら

ワタグサレタケによる防菌試験結果

Resistance of leached blocks to fungus attack (*Poria vaporaria*)

防腐剤 Preservatives	濃度 Concentration	吸収量(kg/m <sup>3</sup> ) Retention	平均重量減少率 Average of percent loss (by weight)	効力値 Effectiveness
ポリデーデン塩 Boliden salt	3.0	21.10	4	94
	1.5	12.90	13	81
ヤード混合防腐剤 Yard mixture	3.3	24.57	44	34
	1.65	12.23	41	39
銅クローム化塩化亜鉛 A Copperized chromated zinc chloride A	3.0	22.45	8	88
	1.5	11.45	27	60
" B	3.0	22.67	38	43
	1.5	12.40	41	39
亜鉛・亜砒酸混合 Zinc meta-arsenite	3.0	21.79	27	60
	1.5	11.46	42	37
" B	3.0	22.39	24	64
	1.5	11.39	50	25
マレニツト Malenit	3.0	21.27	1	99
	A			
" A'	3.0	24.22	18	73
トリオリス Triolith	3.0	23.56	1	99
	1.5	11.37	22	67
" B	3.0	22.50	3	96
	1.5	12.17	57	15
タナリス Tanalith	3.0	22.50	12	82
	1.5	12.17	26	61
ペンタクロロフェノール Pentachlorophenol	1.5	10.23	1	99
ソデウム・ ペンタクロロフェネート Sodium-pentachlorophenate	3.0	24.34	1	99
	1.5	12.32	1	99
クレオソート油 Coal tar creosote	—	629.72	0	100
木 醋 液 Wood vinegar	—	188.55	64	4
無 処 理 Untreated blocks	—	—	67	—

効力値は次式で表わす

The effectiveness was figured by the following formula:

$$\text{Effectiveness} = \frac{U - T}{U}$$

U: 無処理試験体の補正平均重量減少率  
Corrected average loss in weight of control blocks

T: 処理試験体の補正平均重量減少率  
Corrected average loss in weight of treated blocks

ないと思う。

(e) Na-PCP は水溶性防腐剤中では最もよい結果を示した。これは滲透性においては欠けているが、本実験に用いた程度の試験体の大きさでは、薬剤がじゆうぶんに行き渡っているために、すぐれた結果を示したものと考えられる。

(f) 本実験において使用した振盪法は、上述の結果よりみて、かなり薬剤間および濃度別の特徴を、はっきり示していることから、溶脱試験方法としてすぐれた方法であると思われる。しかし、本実験に用いた振盪機は、振盪培養機を用いたために、振動数、振巾などの根本的条件にたいする、じゆうぶんな検討がなされなかつたために試験体の表面が衝突により摩擦し、試験体個々の履歴が不明になる欠点を生じたが、それらの条件の改良検討によつて方法を確立すれば、有望であると考えられる。

(g) 本実験において、Control の各試験体間の重量減少率のバラツキは少ないのにかかわらず、殺菌限界濃度付近においては、大きなバラツキを生じた。これは菌の活力、その他生理的に微妙なことが関与していること、さらに試験体の調製に際して、個々の試験体の精選に意をじゆうぶんにはらいえなかつた欠陥が、こういう結果をもたらしたものとも考えられるので、今後さらに実験をすすめて明らかにしなければならない。

#### 文 献

- 1) HÄGER, B.: Preservation of wood with the boliden preservative. Proe. A. W. P. A. 37, (1941) p. 45~53
- 2) DIN DVM 2176, Blatt 1: Entwurf für eine mykologische Kurzprüfung von Holzschutzmitteln (Klötzchen-Verfahren). (1938) New Edition DIN 52, p. 176.
- 3) 太田暢人：合成殺虫殺菌除草剤 (1949)

**Resistance to Leaching and Decay Protection of Various Wood  
Preservatives by Shaking Method.**

Hiroshi ABE and Shōshirō MATSUOKA

(Résumé)

The purpose of experiments described in this report was to study of the Zinc salt mixture, Wolman salts, Sodium-pentachlorophenate, and two oil type preservatives (Pentachlorophenol-petroleum solution and Creosote), with regard to resistance to leaching by shaking method.

The tests were made on small blocks of Sugi (*Cryptomeria japonica* D. DON) sapwood, 1.0 by 2.0 by 4.0 cm in size.

The conditioned blocks were attacked by the wood-destroying fungi; *Poria vaporaria*, *Coniophora cerebella* and *Lenzites betulina*.

It was indicated in the results of this work that in many groups the untreated blocks and the test blocks treated with Cupperized chromated zinc chloride were decayed by *Coniophora cerebella*.

But none of the blocks were decayed by *Lenzites betulina*.

The following results describe the experiments using *Poria vaporaria*.

The oil type preservatives, Coal tar creosote and Pentachlorophenol-petroleum solution, were remarkably effective under the testing condition.

Of the water-born type preservatives, Sodium-pentachlorophenate, Boliden salt and Wolman salt in higher concentration were effective.

Of course, untreated blocks were all exhaustively destroyed by the fungi.

The leaching method is a good one because a great number of blocks can be tested under the same conditions and at the same time.

But more tests must be carried out on the conditions of shaking method, especially on frequency and amplitude.