

## 木材防腐剤に関する研究

### 第 1 報

# O-Cresol Sulfur Resin の木材腐朽菌に対する 殺菌力について

井上吉之・中村陽・西本孝一

(木材化学第2研究室)

Yoshiyuki INOUE, Takashi NAKAMURA and Koichi NISHIMOTO:

Studies on the Wood Preservatives. I. The Sterilizing Power of O-Cresol Sulfur Resin against Wood Destroying Fungi.

#### 1. 緒言

従来木材防腐剤と言へば、クレオソート油と言はれる程、クレオソート油はその王座を占めて居り、これに次ぐものとして硫酸銅、鹽化亜鉛等があるが、これらは濕潤な本邦では諸外國の様な効果は期し難い。

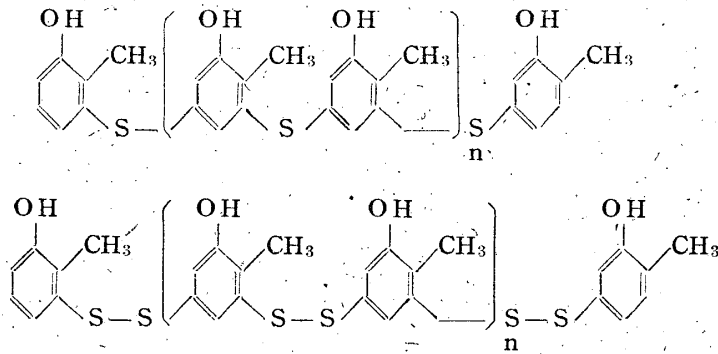
然るに終戦後石炭産出量の減少製鐵工業の縮小に依り、クレオソート油の産出量は極度に減少し、その需要を満す事は不可能である。又一方最も防腐加工を必要とする枕木電柱等は戦時中の取替不充分的爲、その毀損甚しくこれ等の増強の爲には莫大な用材を必要とする。然るに日華事變前すでに纖維工業の著しい發達に伴ひ木材の需要範圍ますます擴大され、従つて木材は年毎に不足を告げ、その不足をかるうじて輸入に依つて補つてきたが、事變後我國において外材の輸入が不能となる一方需要益々増大して木材資源の濫伐となり遂にその底をつかんとするに至つた。更に終戦後は戦災復興の爲に膨大な木材生産が要求されてゐる。それ故枕木として最上の用材であるクリ、ヒノキ等はその供給殆んどなされず、若木が使用される爲、従來のものに比して耐久力が低下し、従來は防腐加工を施さなくとも相當長年月の使用に耐へ得たこれ等の材種にも防腐加工が必要となつた。更にこれ等の材種の不足を補ふ爲ブナ、マツ、ナラ等の耐久力少き材種をも使用する様になつたので益々防腐加工の必要が生じたのである。

斯様に今後の防腐加工は非常に重要な問題となつた。當研究室に於ては國內に豊富に産出する原料を使用して、クレオソート油より更に強力な防腐剤の合成を目標とし本實驗を行つた次第である。

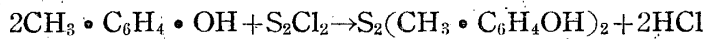
o-Cresol Sulfur Resin は強力な殺菌力を有し、農業用殺菌剤として廣く使用される様になつた。斯様に作物病害菌に強力な殺菌力を示す故、これと近縁關係にある木材腐朽菌に対する殺菌力を檢定する事は非常に興味のある事である。

本實驗では木材腐朽菌としてヒイロタケ、スエヒロタケの2種の菌を使用し、U. S. Method, 即ち Nutrient Method<sup>1) 2)</sup>にてその殺菌力を檢定した。

o-Cresol Sulfur Resin は黒褐色粘液狀の樹脂で、次の様な構造式を有すると考へられてゐる。



o-Cresol と鹽化硫黃の反應については次式も考へられている。<sup>3)</sup>



## 2. o-Cresol Sulfur Resin の合成。

石炭タール酸性油の 185°~195° C 溜分を取り、更に精溜し、188°~192° C 溜分を o-Cresol の試料とした。

o-Cresol Sulfur Resin の合成に當つては第 1 表の割合に o-Cresol, 鹽化硫黃を使用した。

300cc 三角フラスコに o-Cresol を取り、攪拌しつつこれに鹽化硫黃を徐々に滴加すると、發熱的に激しく反應し、鹽酸ガスを發生する。反應生成物は黒褐色の油狀又は飴狀の樹脂になる。これを約 7 日間熟成後水蒸氣蒸溜して鹽酸ガスを完全に除去する。この性状及び收率は第 2 表の様である。

第 1 表

| 試 料                     | No. I | No. II | No. III |
|-------------------------|-------|--------|---------|
| 藥 劑 名                   |       |        |         |
| o-Cresol 使用量 (g)        | 27.0  | 27.0   | 27.0    |
| 鹽化硫黃使用量 (g)             | 67.5  | 33.7   | 16.8    |
| o-Cresol : 鹽化硫黃<br>のモル比 | 1 : 2 | 1 : 1  | 1 : 0.5 |
| S/o-Cresol (%)          | 118.5 | 59.3   | 29.6    |

第 2 表

| 試 料                             | No. I  | No. II | No. III |
|---------------------------------|--------|--------|---------|
| 藥 劑 名                           |        |        |         |
| o-Cresol, 鹽化硫黃<br>使用量 (g)       | 94.5   | 60.7   | 43.8    |
| o-Cresol Sulfur<br>Resin 收率 (g) | 65.7   | 42.3   | 35.0    |
| 收 率 (%)                         | 69.5   | 69.6   | 79.8    |
| 性 状                             | 黒褐色半固體 | 黒赤色飴狀  | 赤褐色飴狀   |

## 3. 殺菌試験

殺菌試験には次の 2 種の菌を使用した。

スエヒロタケ *Schizophyllum commune* Fr.

ヒイロタケ *Polystictus sanguineus* Fr.

培養基としては馬鈴薯寒天培養基（馬鈴薯 500g, 寒天 50g, 水 2000cc）を用いた。この培養基を 300cc 三角フラスコに 100cc づゝ取り、先に合成した薬劑Ⅰ, Ⅱ, Ⅲを培養基に對し各々 0.001, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1, 1%（薬劑中の有効成分、即ち S+o-Cresol）を加へ加壓殺菌する。薬劑は 10%苛性ソーダを添加し、泥狀となし、PH 7 にして使用した。かくして作成した培養基を乾熱殺菌したシャーレに分配し、これに腐朽菌菌叢直徑約 5mm を接種し、25°C の恒温器内にて 10日間菌糸の發育状態を檢定した。比較試験の爲 o-Cresol も同一方法にて檢定した。この結果は第 3 表、第 4 表の様である。結果は同一濃度のもの 4 個の菌叢直徑の平均である。

薬劑Ⅰは殺菌力弱く、1%にては兩者は死滅せず殺菌力は o-Cresol より著しく減退した。

薬劑Ⅱは o-Cresol と同濃度に稀釋しても殺菌力は減退しなかつた。0.01%にては各薬劑中殺菌力最大で o-Cresol より優れていた。

薬劑Ⅲは殺菌力が最大で o-Cresol よりはるかに増大した。

第 3 表

| 薬劑                       | 濃度 (%)     | 接種日 (mm) | 1 日 (mm) | 3 日 (mm) | 5 日 (mm) | 7 日 (mm) | 10 日 (mm) |      |
|--------------------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|------|
| 各薬劑各濃度に於けるスエヒロタケの發育状態の比較 | No. Ⅰ—a    | 0.001    | 5.0      | 7.8      | 23.4     | 53.4     | 73.0      | 85.0 |
|                          | —b         | 0.010    | 3.5      | 3.7      | 20.5     | 49.9     | 70.4      | 85.0 |
|                          | —c         | 0.030    | 3.0      | 3.5      | 18.5     | 34.4     | 47.6      | 80.5 |
|                          | —d         | 0.050    | 4.0      | 4.0      | 18.0     | 27.0     | 46.5      | 80.3 |
|                          | —e         | 0.080    | 4.0      | 4.0      | 14.0     | 20.0     | 37.2      | 72.4 |
|                          | —f         | 0.100    | 3.5      | 3.8      | 10.6     | 17.0     | 35.2      | 60.6 |
|                          | —g         | 1.000    | 5.0      | 5.0      | 9.2      | 15.5     | 17.6      | 22.7 |
|                          | No. Ⅱ—a    | 0.001    | 3.5      | 4.0      | 23.9     | 55.7     | 79.5      | 85.0 |
|                          | —b         | 0.010    | 5.0      | 5.5      | 12.0     | 28.0     | 40.1      | 74.5 |
|                          | —c         | 0.030    | 5.0      | 5.0      | 8.2      | 19.0     | 32.3      | 56.3 |
|                          | —d         | 0.050    | 5.0      | 5.0      | 8.0      | 15.4     | 27.6      | 52.8 |
|                          | —e         | 0.080    | 5.0      | 5.0      | 6.0      | 11.5     | 21.9      | 32.5 |
|                          | —f         | 0.100    | 4.5      | —        | —        | —        | —         | —    |
|                          | —g         | 1.000    | 4.3      | —        | —        | —        | —         | —    |
|                          | No. Ⅲ—a    | 0.001    | 4.6      | 4.9      | 27.2     | 72.9     | 85.0      | 85.0 |
|                          | —b         | 0.010    | 3.5      | 3.7      | 17.7     | 43.9     | 57.5      | 69.7 |
|                          | —c         | 0.030    | 5.0      | 5.0      | 6.0      | 8.5      | 10.7      | 27.6 |
|                          | —d         | 0.050    | 4.0      | 4.0      | ±        | ±        | ±         | ±    |
|                          | —e         | 0.080    | 4.0      | 4.0      | —        | —        | —         | —    |
|                          | —f         | 0.100    | 4.0      | 4.0      | —        | —        | —         | —    |
|                          | —g         | 1.000    | 5.0      | 5.0      | —        | —        | —         | —    |
|                          | o-Cresol—a | 0.001    | 4.0      | 4.4      | 22.9     | 53.0     | 73.4      | 85.0 |
|                          | —b         | 0.010    | 4.0      | 4.2      | 16.0     | 39.3     | 53.8      | 71.4 |
|                          | —c         | 0.030    | 4.0      | 4.0      | 8.0      | 16.8     | 33.0      | 65.9 |
|                          | —d         | 0.050    | 5.0      | 5.0      | 6.0      | 11.5     | 14.7      | 42.4 |
|                          | —e         | 0.080    | 4.0      | 4.0      | 4.2      | 5.0      | 10.3      | 15.4 |
|                          | —f         | 0.100    | 5.2      | 5.2      | ±        | ±        | ±         | ±    |
|                          | —g         | 1.000    | 5.0      | 5.0      | —        | —        | —         | —    |
| 對照                       | 0.000      | 5.0      | 7.0      | 32.4     | 69.2     | 85.0     | 85.0      |      |

第 4 表

| 藥 劑                     | 濃 度 (%)   | 接 種 日 (mm) | 1 日 (mm) | 3 日 (mm) | 5 日 (mm) | 7 日 (mm) | 10 日 (mm) |      |
|-------------------------|-----------|------------|----------|----------|----------|----------|-----------|------|
| 各藥劑各濃度に於けるヒイロタケの發育状態の比較 | No. I—a   | 0.001      | 5.0      | 5.9      | 12.1     | 55.4     | 74.0      | 85.0 |
|                         | —b        | 0.010      | 4.5      | 4.7      | 18.2     | 60.0     | 71.0      | 82.1 |
|                         | —c        | 0.030      | 4.5      | 5.0      | 13.9     | 47.2     | 55.0      | 84.3 |
|                         | —d        | 0.050      | 5.0      | 5.0      | 13.5     | 45.0     | 53.0      | 84.0 |
|                         | —e        | 0.080      | 4.0      | 4.0      | 13.2     | 35.0     | 48.3      | 80.5 |
|                         | —f        | 0.100      | 6.0      | 6.5      | 12.5     | 36.1     | 42.9      | 74.9 |
|                         | —g        | 1.000      | 4.0      | 4.8      | ±        | ±        | ±         | ±    |
|                         | No. II—a  | 0.001      | 5.0      | 6.1      | 19.1     | 65.0     | 76.0      | 83.3 |
|                         | —b        | 0.010      | 8.5      | 9.6      | 15.0     | 44.5     | 59.2      | 82.5 |
|                         | —c        | 0.030      | 5.0      | 5.0      | 14.5     | 43.4     | 53.3      | 80.0 |
|                         | —d        | 0.050      | 4.0      | 4.5      | 14.5     | 30.0     | 47.2      | 80.0 |
|                         | —e        | 0.080      | 4.0      | 4.5      | 10.7     | 28.9     | 43.0      | 75.5 |
|                         | —f        | 0.100      | 4.0      | 4.5      | ±        | ±        | ±         | ±    |
|                         | —g        | 1.000      | 4.0      | —        | —        | —        | —         | —    |
|                         | No. III—a | 0.001      | 4.0      | 4.6      | 17.2     | 65.5     | 85.0      | 85.0 |
|                         | —b        | 0.010      | 4.0      | 4.8      | 8.0      | 43.7     | 59.0      | 73.8 |
|                         | —c        | 0.030      | 5.0      | 5.0      | 7.1      | 15.3     | 32.2      | 72.9 |
|                         | —d        | 0.050      | 5.0      | 5.0      | 5.0      | 5.0      | 5.0       | ±    |
|                         | —e        | 0.080      | 5.0      | —        | —        | —        | —         | —    |
|                         | —f        | 0.100      | 5.7      | —        | —        | —        | —         | —    |
|                         | —g        | 1.000      | 5.7      | —        | —        | —        | —         | —    |
| o-Cresol—a              | 0.001     | 4.5        | 4.9      | 14.5     | 67.8     | 74.6     | 82.2      |      |
| —b                      | 0.010     | 4.5        | 4.7      | 12.8     | 53.4     | 72.6     | 80.5      |      |
| —c                      | 0.030     | 4.5        | 4.7      | 10.1     | 20.6     | 54.0     | 74.0      |      |
| —d                      | 0.050     | 4.0        | 4.0      | 6.2      | 9.4      | 20.5     | 39.7      |      |
| —e                      | 0.080     | 4.0        | —        | —        | —        | —        | ±         |      |
| —f                      | 0.100     | 5.5        | —        | —        | —        | —        | —         |      |
| —g                      | 1.000     | 4.6        | —        | —        | —        | —        | —         |      |
| 對 照                     | 0.000     | 5.0        | 6.5      | 28.0     | 65.1     | 85.0     | 85.0      |      |

。以上の結果から、各藥劑の Total Inhabit Point 及び Killing Point は第5表の様になる。

第 5 表

| 藥 劑      | ス エ ヒ ロ タ ケ           |                 | ヒ イ ロ タ ケ             |                 |
|----------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
|          | Total Inhabit Point % | Killing Point % | Total Inhabit Point % | Killing Point % |
| No. I    | 1 以上                  | —               | 1                     | 1 以上            |
| No. II   | 0.08~0.1              | 0.1             | 0.1                   | 0.1~1           |
| No. III  | 0.05                  | 0.08            | 0.05                  | 0.08            |
| o-Cresol | 0.1                   | 0.1~1           | 0.08                  | 0.1             |

#### 4. 結 論

a. o-Cresol Sulfur Resin の木材腐朽菌に對する殺菌力は o-Cresol と鹽化硫黃のモル比が 1:0.5 の時最大であり o-Cresol より殺菌力が増大した。

b. 鹽化硫黃の多い場合は殺菌力が減少した。

c. 最大の殺菌力を示す薬劑Ⅲのスエヒロタケ、ヒイロタケに対する Total Inhabit Point は 0.05 %、Killing Point は 0.08% であつた。

終りに臨んで o-Cresol Sulfur Resin の合成の御指導を下さつた本學農學部眞谷五郎氏に深く感謝する。

#### SUMMARY

Throughout recent several years, the wood-preservation industry has been faced with a cycle of creosote shortage and owing to some conditions it has been forced frequently to change its ideas as to what has been wanted or would be accepted as the substitute of coal tar creosote.

This experiment has the objects to compose some wood preservatives which are prepared from the wealthy materials in Japan and to increase its sterilizing power than that of creosote oil.

Preparing o-cresol sulfur resin, 2, 1, 0.5 mol of sulfur monochloride is added respectively to 1 mol of o-cresol. *Schizophyllum commune Fr.* and *Polystictus sanguineus Fr.* is used as the objects of sterilizing test by American method, i. e. Nutrient agar method.

Consequently, the sterilizing power of o-cresol sulfur resin against the wood destroying fungi is the strongest when the mol ratio between o-cresol and sulfur monochloride is 1 : 0.5, and increases more than that of o-cresol itself, but the power decreases rather in the case of adding more monochloride.

The compound which has the greatest strilizing power, i. e. the mol ratio between o-cresol and sulfur monochloride is 1 : 0.5, gives results of the total inhabit point 0.05% and the killing power 0.08%.

#### 文 献

- 1) Bateman, E. (1933) U. S. Dept. Agr. Tech. Bull. 346
- 2) Schmitz, H. (1930) Ind. Eng. Chem. Anal., Ed. 2. 361
- 3) Ellis, C. : 'The chemistry of synthetic resin'
- 4) 北島君三：'木材防腐及腐朽菌'