

Title	木材防腐剤に関する研究：第3報 松根原油の硫黄処理と殺菌作用について
Author(s)	井上, 吉之; 西本, 孝一; 越中, 清行
Citation	木材研究：京都大学木材研究所報告 (1951), 6: 7-16
Issue Date	1951-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/52729
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

木材防腐劑に關する研究 第3報

松根原油の硫黄處理と殺菌作用について

井上吉之・西本孝一・越中清行

(木材化学第2研究室)

Yoshiyuki INOUE, Koichi NISHIMOTO, and Kiyoyuki ECCHU : Studies on the Wood Preservatives III On the Unhydrogenous Reactions with Sulfur in Pine Root Oil and the Sterilizing Action.

I 緒 言

第1報¹⁾に於て Cresol の硫黄脱水素生成物の殺菌作用について発表したが、今回松根原油を硫黄脱水素してその殺菌作用を知る為に研究を進めた。

従来テルペン類の硫黄脱水素について行われた研究はその反応機構のみについて論じ、その生成物の殺菌作用については何ら論じていないので著者等は反応機構と生成物の殺菌力との間に何か密接な興味ある関係があると予測し、その探求の第1歩として本実験を行ったのである。

元来松根原油それ自体も殺菌力はかなり有するのではあるが、これを硫黄脱水素することに依り、更に強力な殺菌力を得、且つ粘着性も増大さし好適な防腐剤を作り、実地に使用する予定である。

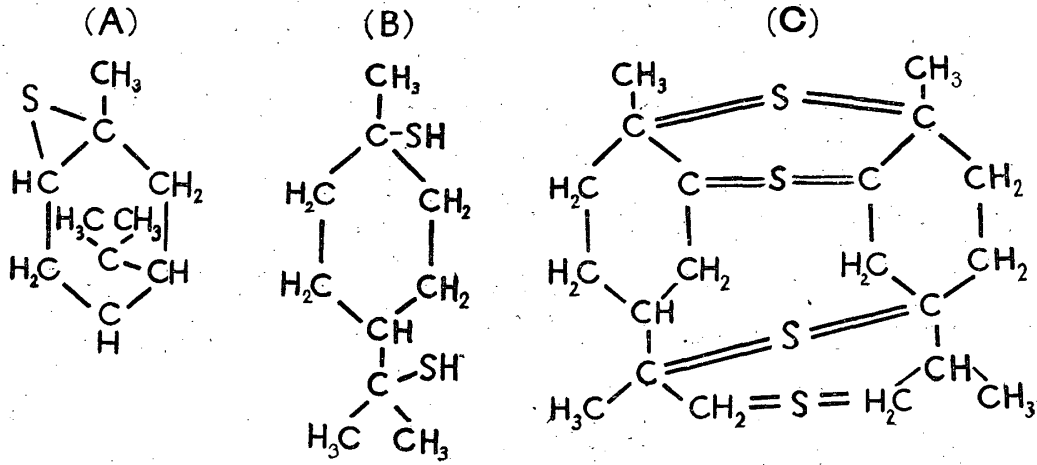
II 松根原油の硫黄に依る脱水素生成物の機構

脱水素剤中簡易にして安価な硫黄を使用する事は、テルペン中の二重結合の増加及びこれに依つて生成する硫化物の両面から殺菌力を合理的に高めんと意図し、かかる処理を施した。従来からテルペン類の脱水素反応は行われているが、その機構は複雑にして現在に至るも未だ定説がない。

硫黄脱水素反応は α -pinene に関して BUDNIKOFF (1922)²⁾、大阪工業試験所及び当研究室に於いて行われているが、反応は進行し難く硫化物となつて重合し易いと発表されている。この反応の際に発生する硫化水素は一旦重合した硫化物が分解に際して放出するものらしく、硫黄含量の増加につれて右旋性を減すると云われているが、その機構は明らかではない。

BUDNIKOFF, U. E. A. CHIBOW (1922)³⁾ に依ると、硫黄は “ $\rightarrow\text{C}-\text{S}-\text{C}\leftarrow$ ” の如くチオエーテル状となり、核や側鎖に入るものと推定している、(A)、亦硫黄の為に発生する発生機の硫化水素に依つて、(B) の如く “ $-\text{SH}$ ” 基が入るものとも考えられるが、中土氏³⁾はこれを否定している。尙酸化剤として使用した硫黄は RUZIKA に依ると脱水素反応物に遊離硫黄はなく、全部反

応を行つて消費されると云つてゐるが、HABERLAND は当量以下の硫黄を使用しても反応は定量的に進み、一部分接触的ならんと云つてゐる。



尙中土氏は⁴⁾デペンテンに於いては一旦数分子が重合し、例へば (C) の如くなり、此の物質が加熱され分解を受けて、一方にはP-サイメン又は構造未知のテルペンと硫黄とを生じ、他方では硫黄が水素と共に入り来り一硫化物を得ると云つてゐる。

III 実験方法

A. 材料

松根原油を常圧蒸溜に附し、分溜に依つて次の温度に分けた。

175°C 以下	Terpentine oil	30.6%
175 ~ 240°C	Cresol oil	16.8%
240 ~ 320°C	Pine oil	13.0%

松根原油の分溜を施せる各溜分について、次の割合に硫黄を加え加熱時間も次の段階とした。

第 1 表

番号	油の種類	油量 (g)	硫黄量 (%)	加熱時間 (h)
T-1	Terpentin oil	100	20	1
T-2	"	"	"	2
T-3	"	"	"	8
T-4	"	"	"	16
T-5	"	"	40	8
T-6	"	"	"	16
T-7	"	"	80	16
T-0	"	"	0	-

番号	油の種類	油量 (g)	硫黄量 (%)	加熱時間 (h)
M-1	Cresol oil	100	20	1
M-2	"	"	"	2
M-3	"	"	"	8
M-4	"	"	"	16
M-5	"	"	40	8
M-6	"	"	"	16
M-0	"	"	0	-

番号	油の種類	油量 (g)	硫黄量 (%)	加熱時間 (h)
P-1	Pine oil	100	20	1
P-2	"	"	"	2
P-3	"	"	"	8
P-0	"	"	0	-

但し Terpentine oil は硫黄を 40%, 80% 加えて加熱したものは 40%, の場合は 1, 2 時間, 80% の場合は 1, 2, 8 時間で硫黄を析出し, Cresol oil では 40% の場合 1, 2 時間で硫黄を析出し, 又 80% の場合は 8 時間でも硫黄を析出し 16 時間では重合した. 更に Pine oil では 40%, 80% の硫黄を加える時, 1, 2 時間で硫黄の析出を見, 20% の硫黄を加え 16 時間加熱したもの及び 40%, 80% 硫黄を加えて 8, 16 時間加熱したものは重合した. それ故に以上これ等の硫化物は殺菌試験に採用しなかつた.

B. 殺菌試験

上記の如く調製した 16 種の硫化物及び 3 溜分を夫々アラビヤゴムと水とで 40 倍に稀釈し, 予め作つておいた馬鈴薯寒天培養基 100g に各々 0.2%, 0.1%, 0.05% の割合に混合し, これをシヤレー 4 枚に分配し別に予め純粋培養したヒイロタケ (*Polystictus sanguineus*), マツオウジ (*Lentinus lepideus*) の菌叢約 5mm を取つて各々シヤレー 2 枚宛に接種し, 28°C に保つた恒温器内に静置して 7 日間生育状態を観察した.

Ⅲ 実 験 結 果

上記の実験方法に依つて得た結果は第 2 表～第 7 表及び第 1 図～第 6 図である.

第 2 表 Terpentine oil の硫黄脱水素生成物のヒイロタケに対する殺菌作用

薬 剤	濃 度 (%)	菌 叢 直 径 (mm)				
		接 種 日	第 1 日	第 3 日	第 5 日	第 7 日
T-0-a	0.20	3.2	—	—	11.3	26.5
-b	0.10	3.5	±	7.0	19.5	41.0
-c	0.05	3.5	5.3	8.2	28.3	61.6
T-1-a	0.20	5.0	7.7	12.2	29.0	50.0
-b	0.10	4.5	9.1	15.2	39.5	53.0
-c	0.05	3.7	11.8	25.0	41.3	75.8
T-2-a	0.20	3.6	6.7	12.0	19.1	28.7
-b	0.10	4.0	8.5	16.5	29.0	46.0
-c	0.05	5.5	13.5	23.3	38.9	58.8
T-3-a	0.20	5.3	6.4	8.2	11.3	16.9
-b	0.10	4.4	8.3	11.6	12.7	18.5
-c	0.05	5.5	10.0	15.3	20.4	29.0
T-4-a	0.20	5.7	8.6	11.3	22.0	34.4
-b	0.10	3.9	8.0	13.2	25.1	40.8
-c	0.05	5.0	10.9	17.2	29.6	46.9
T-5-a	0.20	5.7	12.3	19.0	24.8	43.0
-b	0.10	3.4	12.6	21.3	29.1	49.8°
-c	0.05	3.0	17.7	25.5	32.9	61.0

T-6-a	0.20	6.0	8.3	12.5	22.5	43.2
-b	0.10	3.0	8.5	15.6	32.1	50.0
-c	0.05	5.0	11.0	20.1	35.7	59.3
T-7-a	0.20	5.4	—	9.5	10.1	12.2
-b	0.10	3.7	—	9.1	16.7	18.6
-c	0.05	5.3	±	9.2	18.2	31.0

第3表 Terpentine oil の硫黄脱酸素生成物のマツノウジに対する殺菌作用

薬 剂	濃 度(%)	菌 叢 直 径 (mm)				
		接 種 日	第 1 日	第 3 日	第 5 日	第 7 日
T-0-a	0.20	4.5	—	7.0	11.2	31.5
-b	0.10	4.7	4.9	7.4	14.8	42.1
-c	0.05	3.2	4.7	11.3	26.5	67.8
T-1-a	0.20	5.0	10.0	18.5	33.0	53.0
-b	0.10	4.5	10.2	22.1	35.6	58.7
-c	0.05	3.6	12.7	24.2	35.8	62.3
T-2-a	0.20	6.0	7.9	12.0	21.0	35.5
-b	0.10	3.5	7.1	17.5	30.5	42.4
-c	0.05	5.6	11.0	20.0	36.2	57.8
T-3-a	0.20	4.5	5.2	8.2	9.8	10.0
-b	0.10	4.5	6.9	9.8	16.7	17.5
-c	0.05	4.7	7.6	12.6	17.3	28.0
T-4-a	0.20	3.8	5.4	8.3	14.1	21.8
-b	0.10	4.2	6.5	9.9	16.5	31.3
-c	0.05	5.0	9.8	23.7	30.7	51.4
T-5-a	0.20	4.2	8.1	15.0	15.3	20.5
-b	0.10	4.5	8.8	16.2	18.0	31.0
-c	0.05	5.0	10.2	26.2	35.8	53.5
T-6-a	0.20	6.8	8.0	9.5	12.7	22.8
-b	0.10	3.0	8.4	12.4	15.8	32.1
-c	0.05	4.9	9.8	14.4	27.8	45.3
T-7-a	0.20	4.1	6.6	9.3	12.5	14.1
-b	0.10	4.0	6.7	9.2	12.7	23.8
-c	0.05	5.2	8.3	11.5	15.2	37.0

第4表 Cresol oil の硫黄脱酸素生成物のヒイロタケに対する殺菌作用

薬 剂	濃 度(%)	菌 叢 直 径 (mm)				
		接 種 日	第 1 日	第 3 日	第 5 日	第 7 日
M-0-a	0.20	5.8	—	6.8	7.0	17.4
-b	0.10	3.7	—	4.4	13.4	34.0
-c	0.05	5.8	7.2	10.3	15.9	42.2

M-1-a	0.20	5.0	5.0	6.3	6.9	—
—b	0.10	5.3	—	8.0	12.9	16.4
—c	0.05	5.7	6.1	11.5	18.1	29.3
M-2-a	0.20	4.9	—	5.1	6.5	12.7
—b	0.10	5.7	6.1	10.5	29.7	33.2
—c	0.05	4.2	5.3	16.7	31.1	40.1
M-3-a	0.20	5.0	—	5.8	8.2	24.4
—b	0.10	5.3	—	6.8	15.0	26.4
—c	0.05	4.0	4.5	11.8	15.1	32.1
M-4-a	0.20	4.9	—	8.6	9.6	19.6
—b	0.10	5.2	5.9	15.0	27.9	36.0
—c	0.05	5.0	7.0	20.0	35.8	55.0
M-5-a	0.20	4.0	—	9.0	13.7	32.9
—b	0.10	5.8	6.1	10.9	18.7	32.1
—c	0.05	5.9	9.3	15.1	19.5	36.3
M-6-a	0.20	4.8	—	5.8	6.5	—
—b	0.10	4.0	4.5	10.5	11.8	25.9
—b	0.05	5.6	6.0	14.3	23.0	30.5

第5表 Cresol oil 硫黄脱水素生成物のマツノウヂに対する殺菌作用

薬 劑	濃 度(%)	菌 叢 の 直 径 (mm)				
		接 種 日	第 1 日	第 3 日	第 5 日	第 7 日
M-0-a	0.20	5.9	—	6.1	16.4	27.3
—b	0.10	3.7	—	5.1	19.1	34.3
—c	0.05	4.2	—	6.7	22.0	38.7
M-1-a	0.20	5.7	—	6.2	8.5	8.5
—b	0.10	5.1	±	8.5	11.0	16.5
—c	0.05	4.2	±	5.9	12.4	30.7
M-2-a	0.20	4.0	—	4.3	4.9	10.6
—b	0.10	5.9	—	6.7	9.8	16.8
—c	0.05	5.3	7.1	14.6	26.0	39.2
M-3-a	0.20	3.5	—	4.8	6.8	15.4
—b	0.10	5.8	6.1	10.1	13.2	23.5
—c	0.05	5.8	6.5	15.1	19.1	28.8
M-4-a	0.20	4.2	—	±	5.4	35.4
—b	0.10	6.0	9.0	18.6	30.0	46.0
—c	0.05	4.0	6.2	14.0	30.5	52.2
M-5-a	0.20	5.3	—	11.2	18.6	35.0
—b	0.10	5.8	—	11.7	20.5	45.5
—c	0.05	6.2	7.2	15.2	21.5	45.8
M-6-a	0.20	4.5	—	—	5.5	25.5
—b	0.10	5.0	6.2	14.5	18.7	34.0
—c	0.05	5.9	7.5	14.6	20.4	34.7

第 6 表 Pine oil 硫黄脱酸素生成物のヒイロタケに対する殺菌作用

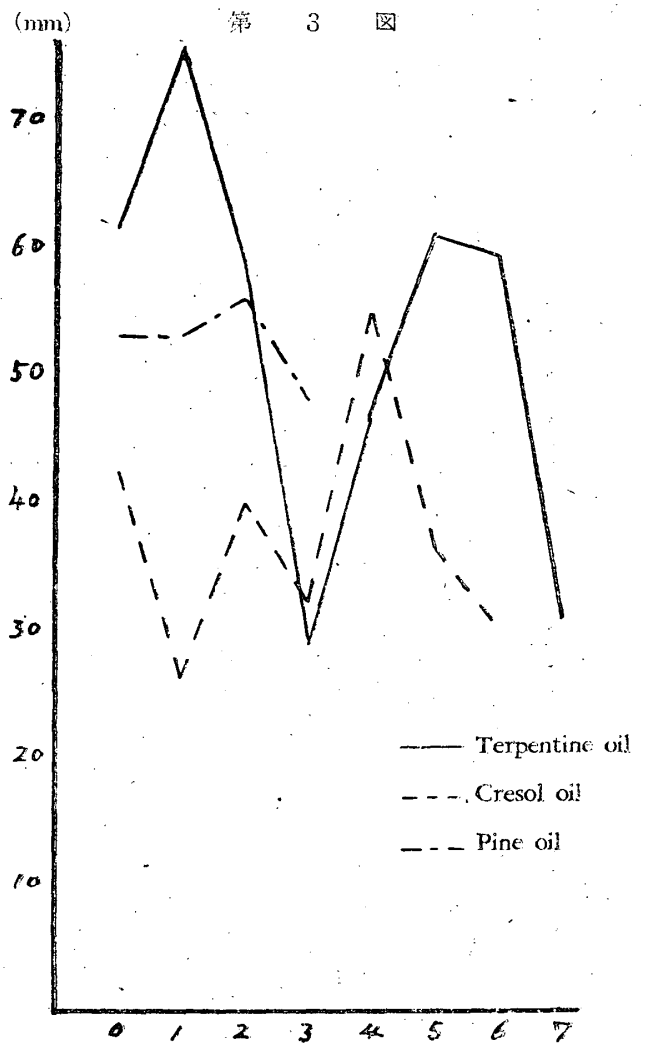
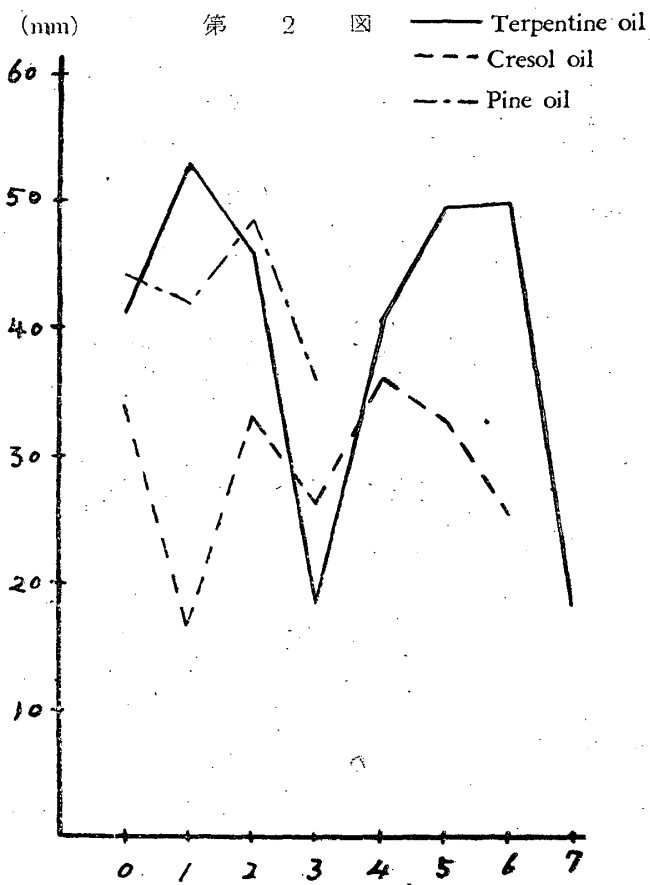
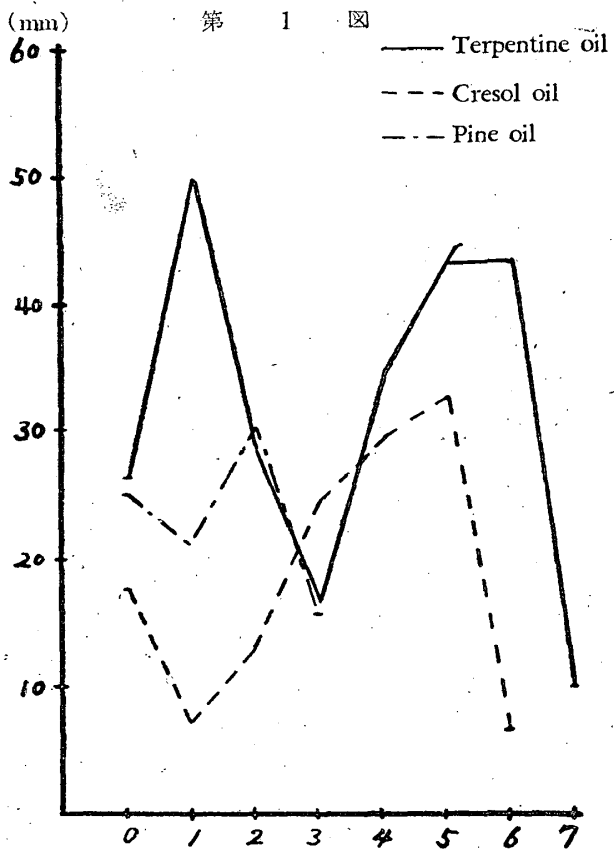
薬 剂	濃 度(%)	菌 叢 直 径 (mm)				
		接 種 日	第 1 日	第 3 日	第 5 日	第 7 日
P-0-a	0.20	5.0	—	—	15.0	25.0
-b	0.10	6.1	—	8.1	18.3	44.2
-c	0.05	4.5	6.7	15.3	29.4	53.0
P-1-a	0.20	5.7	—	—	11.0	21.0
-b	0.10	6.0	8.9	13.2	25.7	42.1
-c	0.05	5.8	11.3	23.0	39.0	53.0
P-2-a	0.20	5.0	5.5	11.8	17.8	30.0
-b	0.10	6.0	6.9	17.1	20.0	48.3
-c	0.05	5.8	10.7	20.1	37.8	56.0
P-3-a	0.20	5.7	±	81.2	13.5	15.6
-b	0.10	4.0	±	10.0	22.4	36.0
-c	0.05	5.9	11.0	20.0	37.3	48.0

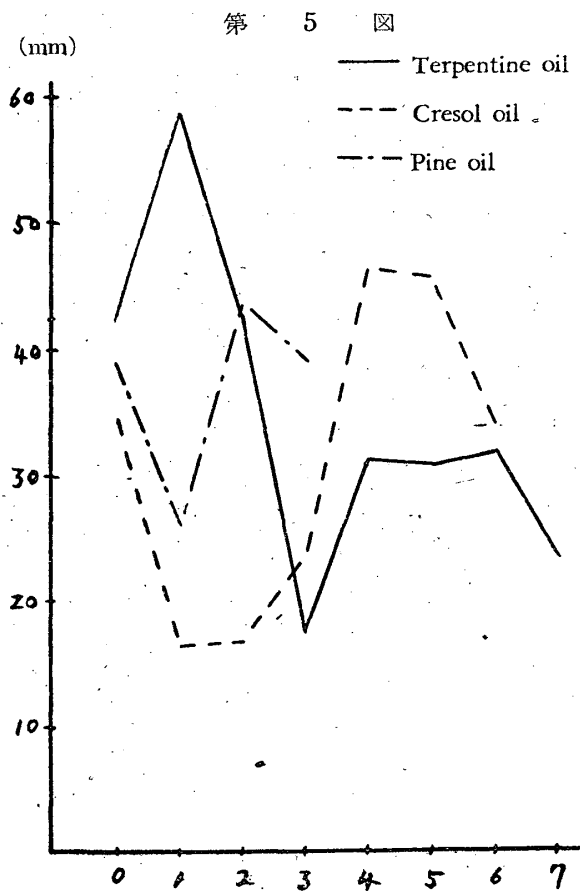
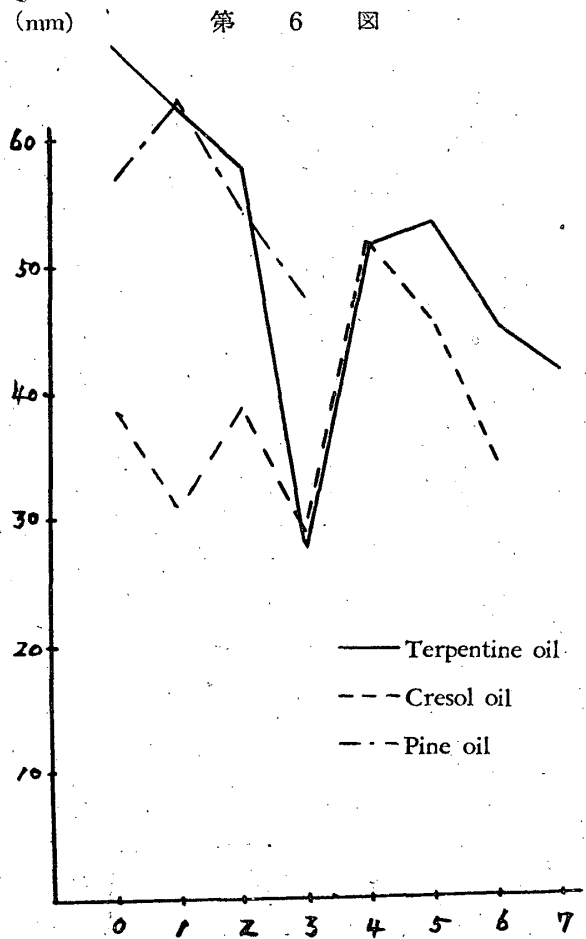
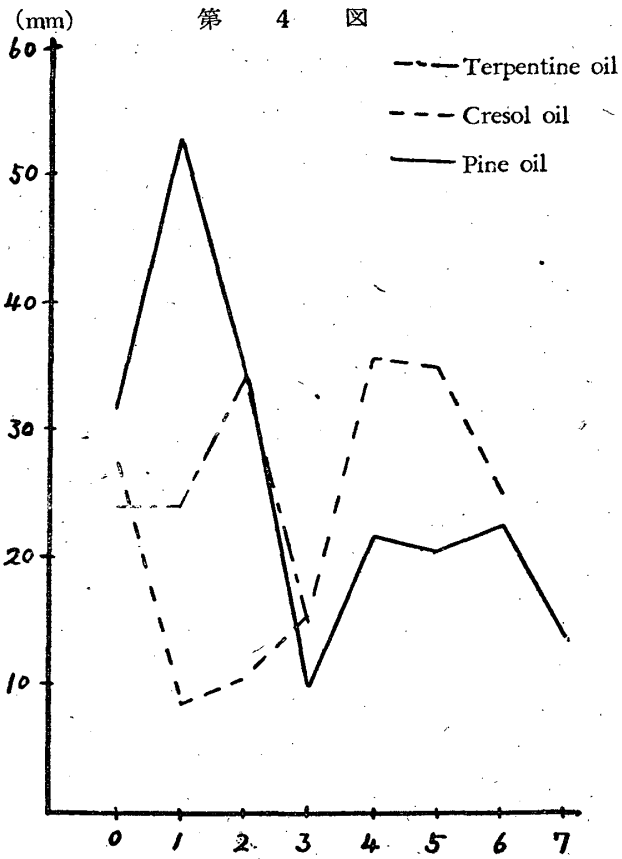
第 7 表 Pine oil 硫黄脱酸素生成物のマツオウジに対する殺菌作用

薬 剂	濃 度(%)	菌 叢 直 径 (mm)				
		接 種 日	第 1 日	第 3 日	第 5 日	第 7 日
P-0-a	0.20	4.0	—	8.3	14.0	24.0
-b	0.10	5.7	—	11.1	20.6	38.8
-c	0.05	5.0	7.3	18.0	36.5	57.0
P-1-a	0.20	5.5	6.5	10.1	17.9	24.1
-b	0.10	5.8	8.1	16.0	24.0	26.1
-c	0.05	6.0	10.1	18.7	33.3	63.0
P-2-a	0.20	5.0	—	9.6	22.9	34.0
-b	0.10	6.1	7.9	15.5	28.5	43.4
-c	0.05	5.7	9.1	20.0	36.2	54.6
P-3-a	0.20	4.9	—	—	±	14.9
-b	0.10	5.7	7.0	14.5	27.8	39.0
-c	0.05	5.9	11.0	19.4	34.5	47.4

上記殺菌試験の結果として各濃度別に第7日目の菌叢直径をグラフに画いた。即ち第1図は 0.20%, 第2図は 0.10%, 第3図は 0.05% のヒイロタケ, 第4図は 0.20%, 第5図は 0.10% 第6図は 0.05% のマツオウジについてのグラフである。

各グラフ共に縦軸に菌叢直径, 横軸に溜分の処理番号を取つてある。





V 考 察

グラフから考察するに、Terpentine oil 及び Pine oil に比し Cresol oil は常にグラフ上の下位にあり強い殺菌力を示している。これは Cresol oil 中に他の溜分のない比較的殺菌力の強い成分が含まれているものと見るべきである。

さて硫黄 20% 処理に依つて得られる曲線は Cresol oil に於いては加熱処理時間とともに上昇する。即ち殺菌力は次第に弱くなる。Terpentine oil では加熱時間とともに下降し、加熱時間 8 時間に於いて最下点を示し、これ以上加熱すると時間に応じて次第に上昇傾向を示す。かかる変化は興味ある問題で化学反応を知る指針になると考えられる。即ち Terpentine oil に於いては前記硫黄脱水素反応にて先づ硫黄は Terpentine oil と化合して重合し、加熱時間と共に更に分解を起して硫化物を得ると云う中土氏の説を証明するものと思われる。何故ならば、硫黄に依つて分子の重合が行われれば一分子の場合よりも殺菌力が弱くなるからである。之に反して、Cresol oil に於いては加熱処理 1 時間で最下点、即ち殺菌力は最大となり既にこの時間にして反応は進行している事を示し、処理時間と共に次第に重合して行く為に殺菌力は弱くなつて行くと思われる。

更に Pine oil に於いては Terpentine oil, Cresol oil 両者の中間的曲線を描いている事も興味ある問題である。即ち硫黄 20% 加熱処理 1 時間で曲線は下降し Cresol oil の場合と同傾向を示し、加熱処理 2 時間で上昇して殺菌力弱まり、加熱 8 時間で再び下降して殺菌力強大となつて Terpentine oil と同傾向を示しているのである。

尚 Terpentine oil の硫黄 80%, 16 時間処理物及び Cresol oil の硫黄 40%, 16 時間処理物は何れも最下点即ち最大の殺菌力を示している。これは加熱処理長き為重合していたものが分解して有効な単分子を混在しているか、あるいは遊離硫黄が存在する為に強力であるかの何れか、若しくはこの両者の総合結果の為であると考えられるも、更に確定的な断定を下すには今後の研究を要するものと考えられる。

VI 結 論

1. 本研究は松根原油の硫黄脱水素に依る殺菌力及び、それと反応との関係を解明せんとして行つた。
2. 無処理のものでは 3 溜分中 Cresol oil が最も殺菌力強く、Pine oil がこれに次ぐ。
3. Terpentine oil では硫黄 20%, 1 時間加熱のものは殺菌力最小にして、8 時間加熱のものは最大を示した。
4. Cresol oil では硫黄 20%, 1 時間加熱のものは最大の殺菌力を示し、加熱時間と共に漸次弱くなつた。
5. Pine oil では硫黄 20%, 1 時間加熱のものは 4 時間加熱のものより殺菌力大きく 8 時間加

熱のものが最大を示した。

6. Terpentine oil の硫黄 80%, 16 時間加熱の時即ち硫黄析出の寸前に於いては殺菌力極めて強くなる。
7. Cresol oil の硫黄 40%, 16 時間加熱の時は前と同様に殺菌力強くなる。
8. 以上これ等殺菌力強き処理物は木材防腐剤の混入薬剤として合理的且つ優秀、安価のものと考える。

Résumé

The research takes aim that explicit the sterilizing power of pine root oil unhydrogenated with sulfur and the relation between sterilizing power and reaction.

- Terpentine oil added sulfur 20% and heated for one hour has the minimum power, and one heated for eight hours has the maximum power. Cresol oil added sulfur 20% and heated for one hour has the maximum power and the sterilizing power decrease gradually along with heating hours. The power of pine oil added sulfur 20% and heated for one hour has more greater than one heated for four hours, and one heated for eight hours has the maximum power.

Terpentine oil added sulfur 80% and heated sixteen hours and cresol oil added sulfur 40% and heated sixteen hours has extremely greater power.

Well, those stronger sterilizer is reasonable, superior, and cheap as the mixed compound of many wood preservatives.

文 献

- 1) 井上吉之・中村陽・西本孝一：木材研究，第 4 号（昭 25）
- 2) Budnikoff, U. E. A. Chibow : Ber., 1122, 55, 3848 (1922)
- 3) 中土：工化誌 33
- 4) 中土：同上 35 915