

Title	木材防腐剤に関する研究(第5報) : 松根原油及びその塩素化合物の殺菌力について
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), 7: 33-44
Issue Date	1951-06
URL	http://hdl.handle.net/2433/52738
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

木材防腐剤に関する研究

(第5報)

松根原油及びその塩素化合物の殺菌力について

井上吉之・西本孝一・越中清行

(木材化学第2教室)

Yoshiyuki INOUE, Kōichi NISHIMOTO and Kiyoyuki ECCHU : Studies on the Wood Preservatives V. On the Stesilizing Power of Pine Root Oil and its Chloride.

緒 言

本研究室は松根原油を化学処理する事により、優秀なる防腐剤、殺菌剤を作製するのに研究を続けて来ている。第3報及びその追補に於いては、松根原油の脱水素に依り一層殺菌力を高める事に成功した。本研究ではこれを塩素処理する事により、殺菌力並に粘着力その他の因子を更に強力にして優秀なる防腐、殺菌剤を得ると共に、塩素処理の機構と殺菌作用との間に興味ある関連を見出さんとしたものである。

なお、本実験に用いし各化合物はすべて本研究室に於いて合成せしものである。

(A) 松根原油及びその塩素化合物の殺菌作用

I. 実験方法

松根原油を分溜に依つて7つの溜分に分類し、各溜分に水で冷却しながら、乾燥塩素ガスを2時間通じ、夫々塩素化したものの比重及び塩素吸収量を調査して(第1表の如し)、殺菌試験に使用した。

第1表

番 号	分溜温度(°C)	溜分の比重	塩素化物の比重	塩素吸収量(%)
I	0~180	0.873	1.200	59.0
II	181~210	0.902	1.285	66.0
III	211~240	0.940	1.314	72.0
IV	241~270	0.962	1.312	68.0
V	271~300	0.977	1.278	56.0
VI	301~330	0.990	1.262	42.0
VII	331~360	1.012	1.246	34.5

上記各溜分及びその塩素化して得たものにアラビヤゴムを同量混合し、これに水を加えて 100 cc. となし、馬鈴薯寒天培養基に加えて殺菌試験を行つた。

但し、培養基は馬鈴薯寒天に葡萄糖 1% を加えて pH を 5.5 とせり。各薬剤の培養基に対する濃度は有効成分が塩素化しないものは 0.1%, 0.3%, 0.5%, 塩素化したものは 0.001%, 0.005%, 0.008%, 0.01%, 0.03%, 0.05% とした。

供試菌はウスバタケモドキ (*Irpex consors* BERK), ネンドタケ (*Polyporus gilvus* FR.) の二種を使用し、各々の濃度について 4 ケのシャーレに分配して殺菌試験を行い、その平均値を次の実験結果の数値として報告する。

II. 実験結果

上記の実験方法により得たる結果は第 2 表～第 8 表及び第 1 図～第 4 図である。

第 2 表 第 I 溜分の殺菌試験
(Sterilizing test of the first fraction)

薬 剤	菌 種	濃 度 (%)	菌 叢 直 径 (mm)				
			接 種 日	第 1 日	第 3 日	第 5 日	第 7 日
未 処 理 物	ウスバタケモドキ	0.1	10.2	10.5	30.3	71.8	85.0
		0.3	10.4	—	18.0	62.0	85.0
		0.5	10.9	—	—	15.8	51.0
		0	10.1	11.6	40.8	73.1	85.0
	ネンドタケ	0.1	10.7	±	12.5	24.1	37.8
		0.3	9.8	±	10.1	21.1	30.3
		0.5	10.1	—	—	12.7	20.1
		0	10.3	10.6	16.2	30.9	42.8
塩 素 化 物	ウスバタケモドキ	0.001	11.2	11.8	45.0	85.0	85.0
		0.005	8.5	10.4	43.6	85.0	85.0
		0.01	10.3	11.3	44.7	83.6	85.7
		0.05	11.6	±	23.7	49.8	86.3
		0.1	9.4	—	11.3	24.2	41.2
		0	10.8	16.5	47.0	85.0	85.0
	ネンドタケ	0.001	8.5	±	11.4	26.3	40.5
		0.005	9.1	±	10.2	25.8	39.0
		0.01	9.3	±	11.3	22.3	35.2
		0.05	8.5	±	±	15.2	30.3
		0.1	8.5	±	±	12.0	27.2
		0	9.5	±	10.9	28.5	45.8

第3表 第Ⅱ溜分の殺菌試験
(Sterilizing test of the second fraction)

薬 劑	菌 種	濃 度 (%)	菌 叢 直 径 (mm)				
			接種日	第 1 日	第 3 日	第 5 日	第 7 日
未 処 理 物	ウ ス バ タ ケ モ ド キ	0.1	8.4	—	10.3	45.1	70.4
		0.3	10.7	—	—	—	—
		0.5	10.2	—	—	—	—
		0	9.8	18.1	65.7	85.0	85.0
	ネ ン ド タ ケ	0.1	10.3	10.6	11.3	17.9	25.3
		0.3	10.1	—	—	—	—
		0.5	10.5	—	—	—	—
		0	9.9	10.5	14.3	31.0	44.3
塩 素 化 物	ウ ス バ タ ケ モ ド キ	0.001	11.3	13.4	33.8	76.4	85.0
		0.005	10.0	11.3	32.7	73.9	85.0
		0.008	8.4	10.5	29.4	70.3	85.0
		0.01	10.8	12.8	31.5	67.4	85.0
		0.03	9.9	10.7	21.5	47.2	77.7
		0.05	9.5	±	14.6	26.8	38.3
		0	9.1	14.3	36.2	84.5	85.0
	ネ ン ド タ ケ	0.001	9.1	—	12.2	23.4	38.2
0.005		10.2	±	12.0	23.2	39.0	
0.008		9.1	±	11.8	21.7	33.5	
0.01		7.0	—	±	18.3	32.7	
0.03		9.5	±	11.8	20.1	21.4	
0.05		9.5	±	11.1	19.4	30.2	
0		9.0	±	10.9	28.5	45.8	

第4表 第Ⅲ溜分の殺菌試験
(Sterilizing test of the third fraction)

薬 劑	菌 種	濃 度 (%)	菌 叢 直 径 (mm)				
			接種日	第 1 日	第 3 日	第 5 日	第 7 日
未 処 理 物	ウ ス バ タ ケ モ ド キ	0.1	10.5	±	27.4	48.5	81.3
		0.3	9.1	—	—	—	—
		0.5	11.2	—	—	—	—
		0	10.3	16.1	43.3	74.0	85.0
ネ ン ド タ ケ	ネ ン ド タ ケ	0.1	10.3	—	±	15.3	21.3
		0.3	9.9	—	—	—	—
		0.5	10.8	—	—	—	—
		0	10.3	10.9	13.9	27.3	43.1

塩 素	ウスバタケモドキ	0.001	7.8	10.2	32.4	72.9	85.0
		0.005	11.3	12.2	33.3	75.7	85.0
		0.008	10.4	11.7	27.7	60.9	85.0
		0.01	9.1	9.9	23.0	59.0	85.0
		0.03	9.0	±	15.1	25.3	59.4
		0.05	9.1	±	13.5	23.1	36.2
		0	9.1	14.3	36.2	84.5	85.0
		化 物	ネンドタケ	000.1	6.5	—	10.6
0.005	7.3			—	12.8	24.1	39.8
0.008	6.8			±	9.3	21.6	30.6
0.01	7.7			—	8.1	17.4	24.4
0.03	8.1			±	9.1	18.1	21.4
0.05	8.6			±	±	14.1	19.6
0	7.1			7.3	14.9	26.8	42.0

第5表 第Ⅲ溜分の殺菌試験
(Sterilizing test of the fourth fraction)

薬 剂	菌 種	濃 度 (%)	菌 叢 直 径 (mm)				
			接 種 日	第 1 日	第 3 日	第 5 日	第 7 日
未 処 理 物	ウスバタケモドキ	0.1	11.4	—	22.3	36.5	72.8
		0.3	9.2	—	—	—	—
		0.5	10.8	—	—	—	—
		0	10.3	16.1	43.3	74.0	85.0
	ネンドタケ	0.1	10.4	—	12.0	18.1	25.8
		0.3	11.0	—	—	—	—
		0.5	9.8	—	—	—	—
		0	10.1	±	16.2	28.1	43.9
塩 素	ウスバタケモドキ	0.001	8.7	9.8	32.3	77.9	85.0
		0.005	11.3	12.4	34.9	79.3	85.0
		0.008	9.4	10.9	32.3	96.0	85.0
		0.01	10.8	11.7	33.6	72.4	85.0
		0.03	9.5	10.1	22.7	51.6	84.3
		0.05	10.2	10.5	18.9	45.6	77.8
		0	10.5	11.7	35.3	85.0	85.0
		化 物	ネンドタケ	0.001	7.1	—	14.2
0.005	8.8			±	14.1	27.9	41.1
0.008	9.5			—	14.7	28.5	38.6
0.01	7.2			—	12.4	24.0	37.7
0.03	8.1			—	11.2	23.3	37.5
0.05	7.8			±	10.2	20.0	32.8
0	7.1			7.3	14.9	26.8	42.0

第6表 第V溜分の殺菌試験
(Sterilizing test of the fifth fraction)

薬 劑	菌 種	濃 度 (%)	菌 叢 直 径 (mm)				
			接 種 日	第 1 日	第 3 日	第 5 日	第 7 日
未 処 理 物	ウスバタケモドキ	0.1	10.8	—	19.4	62.5	85.0
		0.3	8.4	—	—	29.4	62.2
		0.5	11.3	—	—	—	—
		0	10.5	18.5	37.9	83.2	85.0
	ネンドタケ	0.1	10.4	10.6	10.8	19.8	27.9
		0.3	9.8	—	—	±	20.1
		0.5	10.7	—	—	—	—
		0	10.1	±	16.8	31.7	40.4
塩 素 化 物	ウスバタケモドキ	0.005	11.1	13.3	35.7	79.7	85.0
		0.008	7.2	9.6	33.8	75.7	85.0
		0.03	8.1	10.4	20.4	63.6	85.0
		0.05	9.2	9.9	25.4	54.3	82.5
		0	8.6	10.7	40.7	85.0	85.0
	ネンドタケ	0.005	7.9	±	14.0	28.1	42.5
		0.008	9.3	—	15.0	25.6	43.0
		0.03	9.4	—	13.5	23.6	38.7
		0.05	9.9	—	12.0	23.1	24.3
		0	7.2	7.4	13.8	33.2	46.7

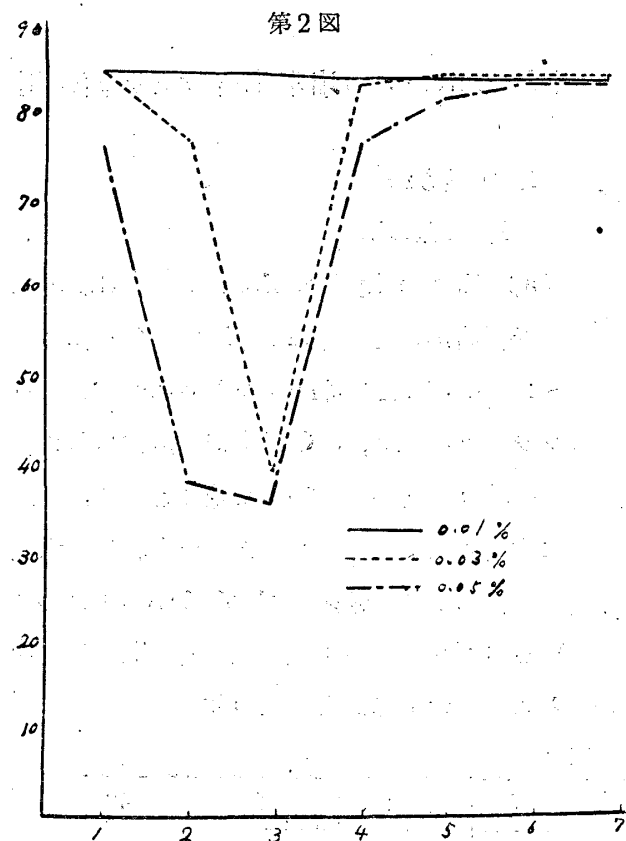
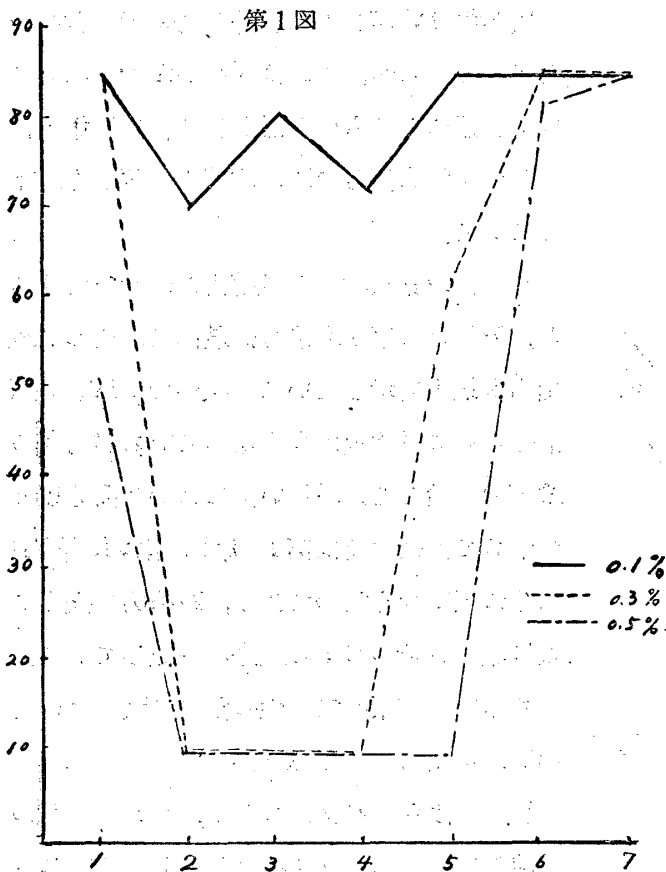
第7表 第VI溜分の殺菌試験
(Sterilizing test of the sixth fraction)

薬 劑	塩 素	濃 度 (%)	菌 叢 直 径 (mm)				
			接 種 日	第 1 日	第 3 日	第 5 日	第 7 日
未 処 理 物	ウスバタケモドキ	0.1	8.3	10.4	24.7	63.3	85.0
		0.3	10.8	10.9	23.7	58.3	85.0
		0.5	10.2	±	18.7	49.7	81.8
		0	10.5	18.5	37.9	83.2	85.0
ネンドタケ	ネンドタケ	0.1	11.3	—	14.4	22.2	35.2
		0.3	10.5	—	±	20.7	31.4
		0.5	10.8	—	—	13.0	23.2
		0	10.1	10.3	16.8	31.1	40.4

化 物 菌 種	ウスバタケモドキ	0.01	9.4	11.2	31.9	65.2	85.0
		0.05	8.1	10.4	28.0	59.6	85.0
		0.08	7.6	9.1	28.7	55.5	77.6
		0.1	9.5	10.4	25.7	56.6	73.7
		0	9.9	12.3	37.1	72.4	85.0
	ネンドタケ	0.01	8.1	±	15.2	37.3	47.6
		0.05	8.7	±	13.0	37.3	45.1
		0.08	8.6	±	13.3	26.2	38.0
		0.1	7.2	±	12.5	22.7	32.7
		0	6.2	6.5	11.6	40.1	53.5

第 8 表 第 VII 溜分の殺菌試験
(Sterilizing test of the seventh fraction)

薬 劑	菌 種	濃 度 (%)	菌 叢 直 径 (mm)				
			接 種 日	第 1 日	第 3 日	第 5 日	第 7 日
未 処 理 物	ウスバタケモドキ	0.1	10.8	11.4	37.2	73.9	85.0
		0.3	12.3	12.8	28.7	67.7	85.0
		0.5	9.1	±	31.9	71.2	85.0
		0	10.5	18.5	37.9	83.2	85.0
	ネンドタケ	0.1	9.1	±	11.2	28.8	46.5
		0.3	11.4	—	15.5	26.6	41.7
		0.5	11.9	—	±	25.2	37.7
		0	10.1	10.3	16.8	31.1	40.4
塩 素 化 物	ウスバタケモドキ	0.01	10.5	11.9	33.3	75.1	85.0
		0.05	9.4	10.4	30.9	72.1	85.0
		0.08	7.2	9.1	31.3	70.3	85.0
		0.1	11.3	12.1	30.1	68.0	85.0
		0.3	10.9	±	24.9	63.0	80.4
		0	9.8	12.3	37.1	72.4	85.0
	ネンドタケ	0.01	8.7	±	12.6	30.1	50.7
		0.05	10.5	±	14.3	32.0	49.7
		0.08	9.0	±	15.1	29.4	45.0
		0.1	7.2	±	11.2	29.1	40.2
ネンドタケ	0.3	8.1	±	±	23.5	34.3	
	0	6.2	±	16.2	35.4	51.3	



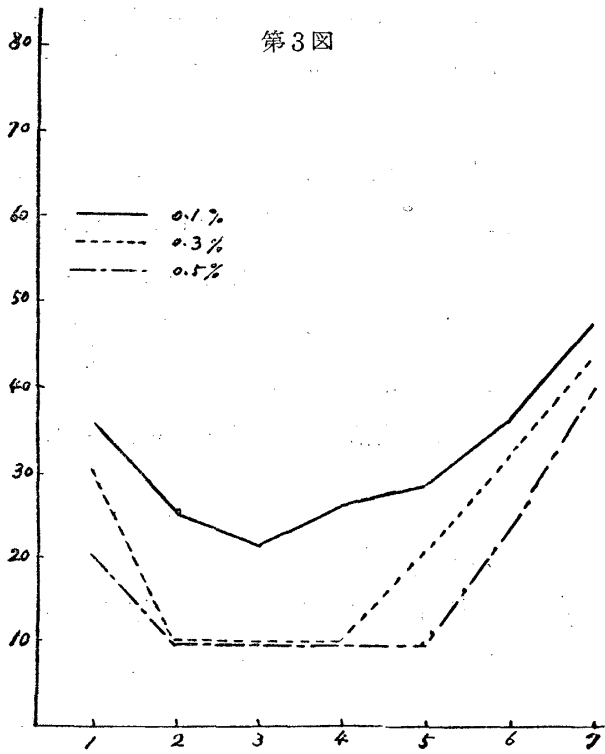
前記実験測値に就いて菌叢直径第7日目の値を各濃度別にグラフを作つた。(第1図～第4図)

但し第1図は未処理物、第2図は塩素化物の各々ウスバタケモドキに対する値、第3図は未処理物、第4図は塩素化物の各々ネンドタケに対する値を示し、縦軸に菌叢直径、横軸に薬剤番号をとる。なお縦軸10mmは接種菌叢の大きさ、85mmはシヤレーの直径である。

III. 考 察

松根原油中の化学成分は多種であつて、同一方法に依る塩素化を行つてもその作用機構は一概に断ずる事は出来ない。而して Chlorination に依つて一分子中に入つた塩素は塩素吸収量から考えて Dichlor- 及び Trichlor- 化合物程度と推察される。塩素吸収量は第 III 溜分迄増大してゆくが第 III 溜分以下は吸収量は降下し、比重も之に従つて小さくなつてゐる。高沸点溜分では重合、発泡し、塩素化は著しく進行し難い。第 III 溜分附近に於いて最も塩素吸収量の多い事は不飽和度が最も高い事と思考される。

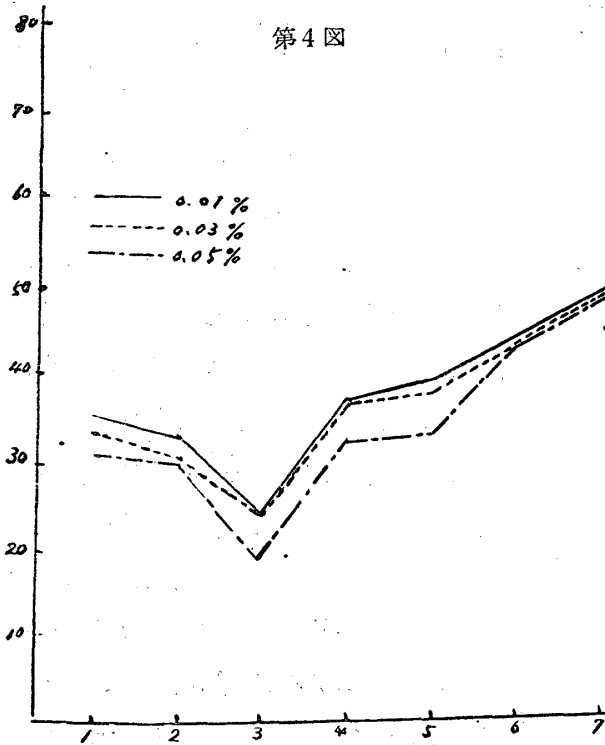
殺菌試験に於いて松根原油の各溜分の殺菌力を見ると、第 I 溜分は Terpentin oil に属し、第 II, III 溜分は Cresol oil に、第 IV, V, VI, VII 溜分は Pine oil に属するが、第3報にて Cresol oil が3溜分中最大の殺菌力を示した事実より当然第 II, III 溜分が強い殺菌力を示す事は明白である。即ち本実験に於いてもこの溜分が最大の殺菌力を示している。



所が第 IV 溜分もこれ等と同程度の殺菌力を示しているが、これは Cresol oil に近き成分状態にあるものと思われる。以下第 V, 第 VI, 第 VII 溜分の順に殺菌力は著しく低下している。

更に、塩素吸収量と殺菌力とについて見ると、吸収量は第 III 溜分が最高で、従つて殺菌力も最大を示している。次いで第 IV, 第 II 溜分の順に吸収量は少くなつてはいるが両者の殺菌力は殆んど差異ない。これ等 3 溜分以外の溜分では吸収量は第 I, 第 V, 第 VI, 第 VII 溜分の順に少くなつており、殺菌力も全くこの塩素吸収量の多少の順序に一致している。この傾向は塩素の殺菌性の如何に大きいかを如実に物語るものと思う。

供試菌はウスバタケモドキ、ネンドタケの三種を用いたが、ウスバタケモドキの方が生育旺盛で薬剤に対する抵抗力も大きい。



(B) Pinene の塩素化合物と殺菌作用

I. 実験方法

1. 薬剤の調製

(a) Pinene hydrochloride [$C_{10}H_{15}HCl$]

松根油から得た pure pinene (B. p. 155 ~ 156°C) に之と同量の chloroform を三口フラスコに取り、0°C に冷却、攪拌し乍ら乾燥塩酸ガスを徐々に通じて飽和させる。それに水を加えて重炭酸ソーダーで中和し、水蒸気蒸溜に依つて精製し alcohol から再結して融点 127°C のものを得た。此の際の反応温と収率との関係は第 1 表の如し。

第 1 表

反 應 温 度 (°C)	0	5	15	20	40
収 量 (%)	56	54	55	52	43

(b) Pinene pentachlorohydrochloride [$C_{10}H_{11}Cl_5HCl$]

FRANKFOSTER & FRARY²⁾ に依る方法を適用した。即ち pinene hydrochloride を chloroform に溶かした既知量に同量の水を加えて振盪し、更に同量の過マンガン酸カリを加え、次いで徐々に塩酸を注加する。Chlorine が常に飽和されている事に注意し乍ら一週間放置した。斯くして得たものを骨炭脱色し、alcohol から再結して融点 $174^{\circ}C$. の結晶を得た。

2. 殺菌試験

上記の如く調製した薬剤及び Pinene をアラビヤゴムの同量と混合しこれに水を加えて 100cc. となし馬鈴薯寒天培養基に加えて行つた。

但し、両薬剤の培養基に対する濃度は有効成分が 0.01%, 0.005%, 0.001% とし、各々の濃度について4ヶのシャーレに分配して試験し、その平均値を以つて表とした。供試菌はナメコ (*Collybia velutipes* QUEL), ヤケイロタケ (*Polyporus adustus* FR.) の二種を使用した。

II. 実験結果

上記の実験方法によつて得たる結果は第2表、第3表である。

但し、表中薬剤の欄の P-H-C, P-P-C なる記号は次の如く表わすものとする。

P-H-C.....Pinene hydrochloride

P-P-C.....Pinene pentachlorohydrochloride

第 2 表

Pinene 及びその塩素化物のナメコに対する殺菌試験表

(Sterilizing power of Pinene and pinenechloride against *Collybia velutipes* QUEL)

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-H-C	0.01	4.0	—	—	—	—
	0.005	4.7	—	—	—	7.2
	0.001	5.1	—	—	±	9.9
P-P-C	0.01	5.5	—	—	—	—
	0.005	6.6	—	—	—	±
	0.001	5.4	—	—	—	8.4
Pinene	0.08	4.4	—	—	±	18.3
	0.05	4.6	—	—	14.2	33.8
	0.02	5.5	±	13.0	40.3	55.0

第 3 表

Pinene 及びその塩素化物のヤケイロタケに対する殺菌試験表
(Sterilizing power of pinene and pinenechloride against Polyporus adustus Fr)

薬 劑	濃 度 (%)	菌 叢 直 径 (mm)				
		接 種 日	第 1 日	第 3 日	第 5 日	第 7 日
P-H-C	0.01	4.8	—	—	—	—
	0.005	6.5	—	—	±	18.3
	0.001	4.8	—	±	9.5	21.1
P-P-C	0.01	5.4	—	—	—	—
	0.005	4.1	—	—	—	±
	0.001	5.3	—	—	±	16.9
Pinene	0.08	5.4	—	—	—	10.8
	0.05	4.6	—	—	18.1	40.0
	0.02	6.1	±	18.7	26.4	70.8

III. 考 察

Pinene の高級塩素化合物に関して FRANKFOSTER 及び FRARY は 1906 年に Penta, hexa, nona-chloride を合成している。何れも Pinene hydrochloride から出発して高級塩素化合物を得ている。筆者等の実験に於いても Pinene 自体に直接塩素化した場合は目的の高級化合物は得られなかつた。之は化学的活性度の高い 2 の位置を塩酸塩として固着せしめて置く事は、塩素化に際しての重合や他の妨害をなくする為の有効であると考えられる。

Pinene hydrochloride の合成に際しては、その収率に関する最大の要因は水分と反応温度^{3), 4)}とである。微量の水分は妨害する。反応温度に関しては J. M. KILMOND は反応温度を 15°C. 以下に保つ必要があるとしている。筆者等の実験に於いては加熱に依れば収率は減するが、全く冷却しなくても収率は大きくて差違はなく 50~60 %であつた。Pinene hydrochloride の融点⁵⁾は FRANKFOSTER, FRARY に依れば 130~131°C. であるが屢々 125°C. の事もある。本薬劑は 127°C. を示した。

扱て之等薬劑の殺菌試験の結果は Pinene hydrochloride よりも Pentachlorohydrochloride の方が 5 倍の殺菌力を持つているが之は予期せる結果である。而して Pinene hydrochloride は Pinene の 16 倍の効果がある、pinene hydrochloride に於いて殺菌力が急激に増大している事は、2 の位置が化学的に最も活性度の高い処で、其の位置に塩素の入つたものが強力な殺菌力を持つと云う事実を示し、之は化学構造と生理作用に有望な示差を与えるものである。

結 論

本研究は松根原油の各溜分の塩素化合物及び Pinene の塩素化合物を調製し、塩素吸收到量に

依る殺菌力を見ると同時に強力な殺菌力を有する防腐剤の作製を目的とするものである。

1. 松根原油の第 III 溜分 (211~240°C.) は殺菌力、塩素吸収量共に各溜分中最大で、従つてこの塩素化合物の殺菌力も最強である。
2. 第 II (181~210°C.), 第 IV (241~270°C.), 第 V (271~300°C.) 溜分はこの順序に未処理及び塩素化合物共に殺菌力、塩素吸収量は小さくなつてゐる。
3. 第 I (0~180°C.), 第 VI (301~330°C.), 第 VII (331~360°C.) 溜分の塩素化合物は未処理溜分と殺菌力殆んど相違なく塩素が入り難い事を示す。
4. 高沸点溜分は重合、発泡の障害により塩素化は進行し難い。
5. Pinene 塩素化合物の調製に於いては加熱すれば収量は減するが、全く冷却しなくとも収率は大して差異なく 50~60% である。
6. 本実験で調製した Pinene hydrochloride の融点は 127°C., Pinene pentachlorohydrochloride の融点は 174°C. である。
7. Pinene hydrochloride は pinene の 16 倍, Pentachlorohydrochloride は Pinene hydrochloride の 5 倍の殺菌力を有する。

終りに臨み腐朽菌の入手等について御指導を賜つた農林生物赤井教授に深甚の謝意を表すると共に、殺菌試験に多大の援助をしていただいた黒木康雄氏に感謝する。

Résumé

The present research was studied for the purpose of comparing the sterilizing action of each distilling fractions of pine root oil with their chlorinated compounds, that is to know how, more or less, the chlorination effects, and at the same time, to know the relation of sorptive quantity of chlorine of each fraction and their sterilizing power.

1. The thied fraction (211-240°C.) of pine root oil has the most powerfull sterilizing action of all, and also indicates the most sorptive quantity of chlorine. Subsequently, the sterilizing power of the chlorinated compound of the fraction is the maximum of all.

2. The secound (181-210°C.), the fourth (241-270°C.), and the fifth fraction (271-300°C.) decrease orderly in the sterilizing action and the each sterilizing power of those chlorinated compounds are greater than those of untreated fraction.

3. In the higher boiling points fraction, it is difficult to proceed the chlorination by taking place the polymerisation and the babbling.

4. In the first (0~180°C.), the sixth (301~330°C.), and the seventh fraction (331~360°C.), untreated fraction has the sterilizing power as strong as the chlorinated compounds.

5. The yields of pinene hydrochloride and pinene pentachlorohydrochloride

are decreased by heating but the cooling is not always necessary as we get, in a room temperature, almost constant yields (50~60%).

6. The melting point of pinene hydrochloride and pinene pentachlorohydrochloride are each 127°C. and 147°C. in our experiment.

7. The sterilizing power of pinene hydrochloride is sixteen times pinene and pinene pentachlorohydrochloride is eighty times pinene.

文 献

- 1) 井上吉之. 西本孝一. 越中清行 : 木材研究 **6**
- 2) Frankfoster. & Frary : J. Am. Chem. Soc., **23**, 1461. (1906)
- 3) 野村 : 樟技講 **10**, 110.
- 4) 池田 : 理彙報 **4**, 503.
- 5) J. M. Kilmond : "Der technisch syn-Campher" **36**.
- 6) J. Aiban : Ach [5] **6**, 28.