

木材防腐剤に関する研究

第7報

松根油塩素化物の木材防腐効果について

井上吉之・黒木康雄

(木材化学第二研究室)

Yoshiyuki INOUE, and Yasuo KUROKI : Studies on the Wood Preservatives VII.
The efficiency of the Wood preservatives with chlorinated Pine root oil.

I 緒 言

本研究室に於ては松根原油の化学処理により優秀なる防腐剤作成の研究を続けて居り、既に第3報¹⁾、第5報²⁾として発表されて居る。第5報³⁾に於ては松根油の塩素処理により殺菌力、粘着力並に他の因子を増強せんとした。併しながら既知の如く寒天培地上の殺菌試験のみでは新しい防腐剤としての使用は危険である。即ち木材に処理した場合に於ける腐朽菌に対する作用、薬剤の安定性、及び薬剤の木材に対する作用が不明であり実地使用にあたり、これらの因子が薬剤の殺菌効力と共に大きく影響する。以上の因子を知るために木材を薬剤で処理して人工的に腐朽を行なつて試験する必要がある。本研究にあたつて最近良く用いられる Pentachlorophenol⁴⁾、従来からの Creosote 等を用いて前記松根油塩素化物の効力と比較した。

尙上記の試験は通常3ヵ月乃至6ヵ月を要するもので結果が迅速に出ない。第6報⁵⁾に於て発表した効果試験改良方法は1ヵ月又は1ヵ月半で結果を得る事が出来るため併せて之を行つて第6報の検討とし、又第5報では未だ発表し得なかつた松根油各溜分及びその塩素化物の腐朽菌に対する KP (Killingpoint) 及び T.I.P (Total inhibition point) について第5報の補足をする事とした。

II 第 一 実 験

本実験に於て薬剤処理木材の人工腐朽試験を行つたがその結果腐朽程度の決定には重量減少又は強度減少を測定する。木材は腐朽菌のためにセルローズ、リグニンを侵され、重量及び強度を減少する。この場合強度減少率が常に重量減少率より大であると言われる。木材成分中半量を占めるセルローズは木材に強さを与える主成分で木材中のセルローズと強度との関係は辻氏によれ

ば大体正比例すると言われる。その他に繊維間の結合力、細胞管壁の厚さ、紋孔、舂出髓の大小、及びその形状等も木材の強さに関係する因子であるが、それよりもセルローズ量が大切な因子である。木材は腐朽によりセルローズ量の激減を見るためにそれに平行して強度は減少する。殊に Brown rot はセルローズを主に分解するためにそれが著るしい。前記の如く細胞管壁の形状すら木材の引張り、圧縮に強い影響を与えられその一部に僅かな重量減少を示す程度の腐朽に於ても強度には相当大きな影響があるとされて居る。又防腐処理を施した木材に於ては薬剤の流失、蒸発、分解等が起るために正確に木材の重量減少を知る事は難しく、その上に強度の減少率より小さな率で出るために腐朽初期の決定には重量の減少を測定するより強度の減少を測定する事が適當である。

木材腐朽菌としては Brown rot のヒロハノキカイガラタケ (*Lenzites subferruginea Berk*) 及び White rot のウスバタケモドキ (*Irpex consors Bere*) を用いた。本実験によつて両腐朽菌の腐朽力及び薬剤に対する抵抗性を比較し、併せて各樹種の薬剤処理による耐朽力の増加を知る事が出来る。

1) 実験方法

本実験に用いた薬剤は次の如きものである。

i 薬剤 a 松根原油塩素化物

松根原油第4溜分 (240-270°C.) 100g. に対して塩素 68g. 吸収せしめたものである。やや粘稠な液体であるが加温すれば防腐処理に適當な粘度となる。

ii 薬剤 b Pentachlorophenol 0.001% 松根油溶液

iii 薬剤 c Pentachlorophenol Na salt 0.01% 水溶液

iv 薬剤 d Creosote-Coaltal (75:25)

木材供試体としてブナ、クロマツ、クリ、ヒノキの健全材より (1.5×1.5×2cm.) 四方桁木取りの試片を作製して用いた。木材腐朽菌は前記ヒロハノキカイガラタケ、ウスバタケモドキを用いた。

2) 実験順序

上記各樹種の試片を夫々 33 個づつ絶乾し、3 個は直ちに圧縮強度を測定し、他は 6 個づつ 4 種の防腐剤を 2 回塗り残りの 6 個は無処理とする。以上の如く準備せる試片を夫々 3 個づつ一組とし予め腐朽せしめた人工腐朽容器内の鋸屑上に置き、別に培養した平板寒天上の腐朽菌を試片上に置き 28°C. 湿度 90% の恒温器内に静置し、3 カ月後これを取り出して絶乾となし、残存圧縮強度を測定して強度減少率、耐朽比を算定した。

3) 実験結果

上記の実験方法、順序に従つて得た実験の結果は第1表乃至第4表の如くである。

第1表 ウスバタケモドキ、ヒロハ、ノキカイザラタケに対してブナ材に塗布した防腐剤の効果
(The efficiency of antiseptics on applied Buna against Usubatakemdki and Hirohanokikaigaratake.)
(ウスバタケモドキ) (ヒロハノキカイガラタケ)

薬 剤	圧 縮 強 度			耐朽比 *	順位 効果 下より小	薬 剤	圧 縮 強 度			耐朽比 *	順位
	健全材	腐朽材	減少率				健全材	腐朽材	減少率		
	kg/cm ²	kg/cm ²	%				kg/cm ²	kg/cm ²	%		
a	783	648	17.3	2.26	3	a	783	654	16.5	9.08	1
b	783	652	16.7	2.27	2	b	783	606	22.6	8.44	2
c	783	295	62.3	1.03	4	c	783	141	82.1	1.96	4
d	783	752	3.9	2.62	1	d	783	587	25.1	8.15	3
無処理	783	287	63.4	1.00	5	無処理	783	72	90.8	1.00	5

* 第6報参照

第2表 ウスバタケモドキ、ヒロハノキカイガラタケに対しクロマツ材に塗布した防腐剤の効果
(The efficiency of antiseptics on applied Kuromatsu against Usubatakemodoki and Hirohanokikaigaratake)
(ウスバタケモドキ) (ヒロハノキカイガラタケ)

薬 剤	圧 縮 強 度			耐朽比	順位	薬 剤	圧 縮 強 度			耐朽比	順位
	健全材	腐朽材	減少率				健全材	腐朽材	減少率		
	kg/cm ²	kg/cm ²	%				kg/cm ²	kg/cm ²	%		
a	411	357	13.1	1.11	3	a	411	494	—	—	1
b	411	365	11.2	1.13	2	b	411	384	6.8	—	3
c	411	334	18.7	1.03	4	c	411	59.7	85.7	—	4
d	411	473	—	1.46	1	d	411	397	3.41	—	2
無処理	411	323	21.4	1.00	5	無処理	411	0	100	—	5

第3表 ウスバタケモドキ、ヒロハノキカイガラタケに対しクリ材に塗布した防腐剤の効果
(The efficiency of antiseptics on applied Kuri against Usubatakemodoki and Hirohanokikaigaratake)
(ウスバタケモドキ) (ヒロハノキカイガラタケ)

薬 剤	圧 縮 強 度			耐朽比	順位	薬 剤	圧 縮 強 度			耐朽比	順位
	健全材	腐朽材	減少率				健全材	腐朽材	減少率		
	kg/cm ²	kg/cm ²	%				kg/cm ²	kg/cm ²	%		
a	783	806	—	1.99	2	a	783	603	23.0	2.31	1
b	783	820	—	2.03	1	b	783	474	39.5	1.74	2
c	783	409	47.8	1.01	4	c	783	372	52.5	1.43	3
d	783	453	42.1	1.08	3	d	783	278	64.6	1.07	4
無処理	783	404	48.4	1.00	5	無処理	783	260	66.8	1.00	5

第4表 ウスバタケモドキ, ヒロハノキカイガラタケに対しヒノキ材に塗布した防腐剤の効果
 (The efficiency of antiseptics on applied Hinoki against Usubatakemodoki and Hirohanokikaigaratake)
 (ウスバタケモドキ) (ヒロハノキカイガラタケ)

薬 剤	圧 縮 強 度			耐朽比	順位	薬 剤	圧 縮 強 度			耐朽比	順位
	健全材	腐朽材	減少率				健全材	腐朽材	減少率		
	kg/cm ²	kg/cm ²	%				kg/cm ²	kg/cm ²	%		
a	695	539	22.4	1.02	4	a	695	698	—	1.14	1
b	695	544	21.7	1.02	2	b	695	691	0.6	1.13	2
c	695	561	19.3	1.06	1	c	695	687	1.2	1.12	3
d	695	540	22.3	1.02	3	d	695	632	9.1	1.03	4
無処理	695	530	31.3	1.00	5	無処理	695	614	11.6	1.00	5

4) 考 察

ブナ材に就いてはウスバタケモドキ (以下 Irpex と略す) に対する薬剤の効果は d, b, a, c の順序で c は無処理材の強度減少率と大差がない。クロマツ材に於いては大体ブナ材と同じ傾向であつた。クリ材に於いては b, a, d, c の順序で a, b が殆んど健全であるに反し c, b は相当侵されて居る。ヒノキ材では c, b, d, a の順を示して居るが、各処理材に於ける強度減少の差は少く、無処理材との差も少ない。これはヒノキがこの腐朽菌に対し抵抗力が大である事を示して居る。ヒロハノキカイガラタケ (以下 Lenzites) は Brown rot であるから White rot の Irpex より木材強度の減少に対する影響は大きいと考えられ、この実験の結果は果して Lenzites が Irpex より腐朽力大であつた。ブナ材に於ける Lenzites に対する薬剤の効果は a, b, d, c の順序で c の処理材は殆んど完全に腐朽して居る。クロマツ材に於いてはブナ材とほぼ同じ傾向を示して居る。クリ材に於いては a, b, c, d の順を示し Irpex の場合と同じく c, d の結果が悪い。ヒノキ材に於いては最も処理材間の差が少く、無処理の材に於いても僅かに 10% 未満の減少を示すに過ぎない。

• 以上の結果より Irpex に対する薬剤の効果は d, b, a, c の順序を示し Lenzites に対しては a, b, d, c の順であるが前三者は互に効力の差少くほぼ同じ程度と見なせる。

薬剤の塗布は 2 回行つたが塗布量は第 5 表に示す如くブナ、クロマツは各薬剤共良く吸収し、次いでヒノキである。クリは目立つて吸収量が少ない。特にクリ材に於いて薬剤 d の量が少なく強度減少率と平行して居る。薬剤 c を除いて各材共薬剤の吸収量と残存強度が平行して居り薬剤の滲透性の重要な事示して居る。

実験に使用した腐朽菌の腐朽力及び薬剤に対する抵抗性は 寒天培地上に於いては Irpex の抵抗性、發育力は Lenzites に比して大きい、木片上に於いては Lenzites が大であつた。腐朽力は Lenzites が相当強い。

第5表 防腐剤の塗布量と強減少率との関係
(Relation between the rate of strength decrease and
the using amount of antiseptics.)

樹 種	薬 剤	平均塗布量	平均強度減少率 %	
			white rot	Brown rot
ブ ナ	a	0.265	17.3	16.5
	b	0.252	16.7	22.6
	c	0.123	62.3	82.1
	d	0.263	3.9	25.1
クロマツ	a	0.336	13.1	0
	b	0.225	11.2	6.8
	c	0.126	18.7	85.7
	d	0.295	0	3.41
ク リ	a	0.101	0	23.0
	b	0.069	0	39.5
	c	0.052	47.8	52.5
	d	0.054	42.1	64.6
ヒ ノ キ	a	0.155	22.4	0
	b	0.125	21.7	0.6
	c	0.125	19.3	1.2
	d	0.167	22.3	9.1

一般にブナ、クロマツは耐朽力少なくクリ、ヒノキは耐朽力大である、とされて居るがブナ、クロマツに於いても良い薬剤を用い適当に処理した材は非常に耐朽力が增加する。又反対にクリの如く耐朽力大なりと信用せられて居る材も無処理又は薬剤処理の適当ならざる場合には相当腐朽菌に侵害されて適当に処理されたブナ、クロマツに劣る事数段であり、如何に防腐材の効果が大きく、且つ薬剤の滲透性とその殺菌力と共に重要な問題であるかを明らかに示したものである。

Ⅲ 第 2 実 験

木材防腐剤の効果決定試験は種々の方法があり、その中で比較的信頼すべき結果を得るものは木材供試体の人工腐朽によるものである。併し、この方法は試験期間が長い欠点がある。先に第6報として発表したものは主としてこの試験期間の短縮を目的とした改良方法である。この方法では1ヵ月半の腐朽期間を採用し試片は(0.8×0.8×10cm.)のものをを用いて居るが、本実験に於いては(0.5×0.5×10cm.)とし、腐朽期間を1ヵ月に短縮して試験を行い、第1実験の結果と対照して改良方法の検討を行なう事とした。

1) 実験方法

本実験に用いた薬剤は第1実験に用いたものと同じである。

- (i) 薬剤a 松根原油塩素化物
- (ii) 薬剤b Pentachlorophenol 0.001% 松根油溶液
- (iii) 薬剤c Pentachlorophenol 0.01% 水溶液
- (iv) 薬剤d Creosote-Coaltar (75:25)

を用い、木材供試体として健全なるブナ、クロマツ、クリより2方桁木取り(0.5×0.5×10cm.)の試片を作製して用いた。木材腐朽菌はウスバタケモドキ (*Irpex consors* Bere) を用い、1ヵ月間人工腐朽せしめた。

2) 実験順序

上記の供試体夫々18本を絶乾とし3個は直ちに衝撃強度を測定し、他は3個ずつ4種の薬剤を2回塗り、3個は無処理のまま第1実験と同じ方法で人工腐朽せしめる。1ヵ月後に取出し絶乾の上、衝撃試験を行つた。試験は30 kgm. Sharpy 衝撃試験機を用いスパン9 cm.で行つた。

3) 実験結果

上記の実験方法、順序によつて得た実験結果は第6表の如くである。

第6表 a ブナ材に塗布した防腐剤効果比較
(The efficiency of antiseptics on applied Buna.)

薬 剤	健全材 強度 kg/cm ²	腐朽材 強度 kg/cm ²	強度減少率 %	耐 朽 比*	順 位
a	26.1	16.4	37.2	1.51	3
b	26.1	18.2	30.3	1.67	2
c	26.1	20.9	19.9	1.92	1
d	26.1	14.1	41.0	1.29	4
無 処 理	26.1	10.9	58.3	1.00	5

* 第6報参照

第6表 b クロマツ材に塗布した防腐剤効果比較
(The efficiency of antiseptics on applied Kuromatu.)

薬 剤	健全材 強度 kg/cm ²	腐朽材 強度 kg/cm ²	強度減少率 %	耐 朽 比	順 位
a	19.1	14.1	26.2	1.31	3
b	19.1	15.6	18.3	1.45	2
c	19.1	16.5	13.6	1.53	1
d	19.1	14.1	26.2	1.31	4
無 処 理	19.1	10.8	43.5	1.00	5

第6表 c クリ材に塗布した防腐剤効果比較
(The efficiency of antiseptics on applied Kuri.)

薬 剤	健全材 強度 kg/cm ²	腐朽材 強度 kg/cm ²	強度減少率 %	耐 朽 比	順 位
a	18.8	16.8	10.6	1.14	3
b	18.8	18.7	0.05	1.27	1
c	18.8	18.4	0.21	1.25	2
d	18.8	16.1	14.3	1.10	4
無 処 理	18.8	14.7	21.8	1.00	5

4) 考 察

以上の結果を見るとブナ、クロマツ材に於いては薬剤の効果は c, b, a, d の順序であるが、クリ材に於いては b, c, a, d の順序で b と c が入れ代つて居る。併し実際は b, c は殆んど健全でその差は僅少である。薬剤 a はブナ、クロマツ、クリ共に第3位で夫々の材に於ける強度減少率は 37.2%, 26.2%, 10.6% を示し、この菌に対する無処理材の耐朽力と平行して居る。

本実験に於いて注目すべき事は、第1実験で甚だしく成績の悪かつた薬剤 c が最も成績の良い事である。この理由としては、腐朽期間が1ヵ月であつたために3ヵ月の腐朽で殆んど効力の見られなかつた薬剤が、まだ供試体内に存在して防菌効力を示して居た、と考えられる。かかる点でこの改良方法は油性防腐剤の場合は別として、水溶性防腐剤を使用する場合にはその結果を直ちに用うる事は危険である。併しこの実験を行うにあたり、予め薬剤の流失、蒸発、分解等の試験を行い、それに就いてこの試験法を実施すれば満足すべき結果が得られると思う。

Ⅲ 松根原油各溜分及びその塩素化物の木材腐朽菌に対する K.P 及び T.I.P

K.P (Killing point) T.I.P (Total inhibition point)

使用した木材腐朽菌は次のものである。

ウスバタケモドキ (*Trpex consors Bere*)

ネンドタケ (*Polyporus gilous Fr*)

スエヒロダケ (*Schizophyllum commune Fr*)

ヒロハノキカイガラタケ (*Lenzites subferruginca Berk*)

ヒイロタケ (*Polystictus sanguineus L. Fries*)

尚薬剤の番号は蒸溜温度 151~180°C. 181~210°C. 211~240°C. 241~270°C. 271~300°C. 301~330°C. 331~360°C. の溜分を夫々薬剤 I, II,VII とし、その塩素化物を夫々 I', II', VII' とした。尚殺菌試験の方法は第5報に於いて報告した方法で行つた。

第7表 松根油各溜分及びその塩素化物の腐朽菌に対する K. P 及び T. I. P
(Killing point and total inhibition point of Pine-rootoil and its chloride against fungus.)

第7表 a			第7表 b			第7表 c		
薬 剤	ウスバダケモドキ		薬 剤	ネンドタケ		薬 剤	スエヒロタケ	
	T. I. P %	K. P %		T. I. P	K. P		T. I. P	K. P
I	0.50—0.80	1.00	I	0.50—0.80	1.00	I	0.80	1.00
II	0.10	0.30	II	0.10	0.30	II	0.10	0.30
III	0.10	0.30	III	0.10	0.30	III	0.10	0.30
III'	0.10	0.30	III'	0.10	0.30	III'	0.10	0.30
V	0.10—0.30	0.50	V	0.10	0.30	V	0.10—0.30	0.50
VI	1.00	2.00	VI	0.80	1.00	VI	0.80—1.00	2.00
VII	5.00以上	5.00以上	VII	5.00	5.00以上	VII	5.00	5.00以上
I'	0.10—0.20	0.25	I'	0.08—0.10	0.15	I'	0.08—0.15	0.20
II'	0.04	0.05	II'	0.02—0.04	0.05	II'	0.03—0.04	0.05
III'	0.03—0.04	0.05	III'	0.01—0.04	0.05	III'	0.02—0.04	0.05
III'	0.06—0.08	0.09	III'	0.06—0.07	0.08	III'	0.06—0.08	0.09
V'	0.10—0.25	0.30	V'	0.06—0.07	0.08	V'	0.10—0.25	0.30
VI'	0.50—0.60	0.70	VI'	0.15—0.25	0.30	VI'	0.40—0.45	0.50
VII'	2.00	2.50	VII'	1.50—2.00	2.50	VII'	0.80	1.00

第7表 d

薬 剤	ヒロハノキカイガラタケ	
	T. I. P %	K. P %
I	0.80	1.00
II	0.10	0.30
III	0.10	0.30
III'	0.10	0.30
V	0.10	0.30
VI	0.80—1.00	2.00
VII	3.00—5.00	5.00以上
I'	0.03—0.05	0.06
II'	0.02—0.04	0.05
III'	0.01—0.03	0.04
III'	0.05—0.07	0.08
V'	0.07—0.10	0.15
VI'	0.10—0.35	0.40
VII'	0.50—0.80	0.90

第7表 e

薬 剤	ヒイロタケ	
	T. I. P	K. P
I	0.50	1.0
II	0.10	0.3
III	0.10	0.3
III'	0.10	0.3
V	0.10—0.30	0.5
VI	1.00—2.00	2.0
VII	5.00以上	5.0以上
I'	0.10—0.20	0.25
II'	0.03—0.04	0.05
III'	0.03—0.04	0.05
III'	0.06—0.08	0.09
V'	0.15—0.25	0.30
VI'	0.60—0.70	0.80
VII'	2.00	2.50

V 要 約

- 1) 本研究は松根油塩素化物, Pentachlorophenol, Pentachlorophenol Nasalt, 及び

Creosote-Coaltar の木材防腐効果を木片を用いて試験したものである。

2) 第1実験はブナ, クロマツ, クリ, ヒノキの小片 ($1.5 \times 1.5 \times 2\text{cm.}$) を用い上記の防腐剤により処理し, 3 ヶ月間人工腐朽を行つてから圧縮試験をした。

3) 第2実験はブナ, クロマツ, クリの小片 ($0.5 \times 0.5 \times 10\text{cm.}$) を用い上記の防腐剤により処理し, 1 ヶ月間人工腐朽を行つてから衝撃試験をした。

4) 松根油塩素化物, Pentachlorophenol, Creosote-Coaltar の効力は大体同じであつた。

5) 水溶性の防腐剤は薬剤の流失防止をなす必要がある。

6) 木材防腐剤の改良のために薬剤の流失, 蒸発と同時に滲透について考えねばならないという結論に達する。

Ⅵ Résumé

Researches on the efficiency of the wood preservatives with chlorinated Pine-root oil, Creosote-Coaltar, Pentachlorophenol and its sodium salt by using wood block was investigated.

In the first experiment, block ($1.5 \times 1.5 \times 2.0\text{cm.}$) of Buna, Kuromatu, Kuri and Hinoki were used, and they were artificially decayed by Usubatakemodoki and Hirohanokikaigaratake for three months, previously handling with four kinds of antiseptics, of the above described, and then they were tested on the compressive intensity. In the second experiment, block ($0.5 \times 0.5 \times 10\text{cm.}$) of Buna, Kuromatu and Kuri were used, and they were artificially decayed by Usubatakemodoki for one month, previously handling with the same kinds of antiseptics as the above, and then they were tested on the impact intensity.

Efficiencies of chlorinated Pine-root oil, Pentachlorophenol and Creosote-Coaltar are much the same.

In regard to the water-soluble antiseptics, it was cleared that it require the protection from leaching. It was concluded that, for the further improvement of the wood preservatives it must be in mind on the leaching and evaporation as well as the penetration of the agents.

文 献

- 1) 井上吉之, 西本孝一, 越中清行 ; 木材研究 6 (昭26)
- 2) 井上吉之, 西本孝一 ; 木材研究 6 (昭26)
- 3) 北島君三 ; 林業試験報告 28 (昭3)
- 4) 北島君三 ; 林業試験報告 30 (昭5)
- 5) 十代田三郎 ; 建築学会論文集 11, 12, 13.
- 6) 辻 行雄 ; 林業試験報告 27 (昭2) 28 (昭8)
- 7) A. F. Verall & P. V. Mook ; Ind. Eng. Chem. 1350~54 (1950)
- 8) Reed. W. V. & Robert. L. K. Ind. Eng. Chem. 1102~7 (1951)
- 9) 井上吉之, 西本孝一 ; 木材研究 4 (昭25)