

木材防腐剤に関する研究

(第16報) 木材中のP.C.P.の検出法について

西本孝一・布施五郎・井上吉之

(木材化学第二研究室)

Koichi NISHIMOTO, Goro, FUSE, and Yoshiyuki INOUE : Studies on the Wood Preservatives XVI. On the detecting Methode of Pentachlorophenol in Wood.

緒 言

P.C.P.並びにそのソーダ塩が木材防腐に応用される傾向が大になるにつれ、それに関する研究も数多く見る様になった。米国ではP.C.P.は石油系の溶剤に溶解し十数年前より電柱、土木材等に使用しているが、Na-P.C.P.は予備的な防腐に使用され広範囲に使用されていないと言われている。この原因は種々の事が考えられるが、我国では溶剤の乏しく、且高価な事より専らNa-P.C.P.の研究に集中されるべきであり、又近時は富にその傾向がある様に思う。然し、未だ問題は緒端に着手された現状で、従来Na-P.C.P.は浸潤性不良と云われているが、その原因が主として何によるか解明されていない。勿論Na-P.C.P.の分子の細胞壁への吸着、材中で遊離のP.C.P.の生成、木材成分との化学結合、Na-P.C.P.の分子の大きさ等によると推察されているが、いずれによるかは判明していない。かかる現状にかんがみ、我々はこの原因を研究すると共に果して如何程注入し難いか、又従来の浸潤状態測定法にて満足でありや否やという根本的問題を検討し、更にその実用化についての種々の問題を検討すべく本研究を取り上げた次第である。

従来P.C.P.の検出に行われて来た方法として、この塩素を含む有機化合物を分解し、塩化物にして、それを硝酸銀で滴定するが、P.C.P.を硝酸で酸化してO-tetrachlorchinonとP-tetrachlorchinonとの赤い混合物を得るか、或はP.C.P.を赤褐色の銅化合物に移行せしめるかしていたが、之等の方法はまわりくどい分析が数回必要な事、並びに鮮明な像を示さない事等があつて従来の試みは不満足なものであつた。その原因として考える事はP.C.P.のPhenol基は多数の塩素原子に依つて強く立体的に引き止められているので、典型的なPhenol反応をなさず、又硝酸による酸化は同時に木材をも酸化して暗色の反応物を生ずる為であると思う。そこで新しい試みとして次の実験を行つて見た。即ち前述の如く、木材中のP.C.P.の酸化によつてO-tetrachlorchinonとP-tetrachlorchinonとが生ずるが、この中のP-tetrachlorchinonは多数の呈色反応を与える事が知られている。故にP.C.P.に緩やかな酸化を起し、木材質に対しては分解作用を起さない酸化剤があれば、生ずるP-tetrachlorchinonに依つて呈色反応が与えられ、鮮明な像を生じP.C.P.の存在

が確認出来る理屈である。そこでかかる酸化剤を探す必要があり、種々の文献及び実験の結果、硝酸や塩素は問題外で chlordioxyd が非常に良い事が分つたので、これを酸化剤とし以下述べる実験を行い、従来最も広く採用され簡易な検出法たる $2N\text{-CuSO}_4$, $2N\text{-CH}_3\text{COONa}$, Aceton の3液等量混合液による方法と、その示す像の鮮明度及びP.C.P.の低濃度に対する鋭敏度等につき比較し、本検出法の優秀性を確認した。

実 験 之 部

本検出法は次の如き操作による。

適当な大きさのデシケータ中に 100 g の亜塩素酸ソーダを入れ、これに 100 cc の蒸溜水及び 20cc の醋酸を加え、この上に置かれた網上に検査すべき Na-P.C.P. 溶液注入の木材片をおく。但し厚さは任意なるも検査すべき個所が表面になつてゐる事を必要とする。約3時間放置する事により、発生する黄色の ClO_2 の気体にて酸化が完了する。所定時間後、試片を取出し、軽く水洗し乾燥して当量の benzen に溶かした dimethylanilin 溶液を検査面に噴きつけると、直ちに或は短時間後に Na-P.C.P. 液の滲透している個所に紫青色の鮮明な色彩が現われる。この場合、P.C.P. の酸化により生じた P-tetrachlorchinon はただ dimethylanilin を methylviolett に移行せしめる酸化剤として働くにすぎないのである。

かくの如き操作によつて予備的に濾紙を用いて、種々の濃度に対する鋭敏度を調べ、更に木材に注入した場合につき行つたのである。

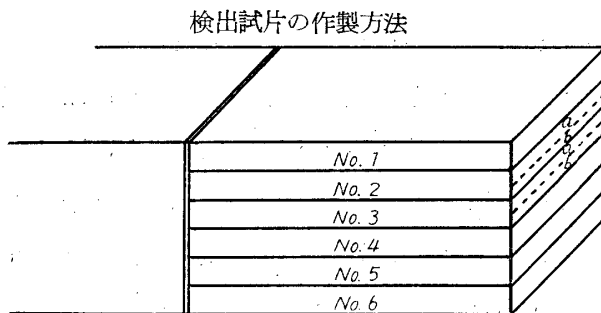
先づ1%, 0.5%, 0.1%, 0.05%, 0.01%, 0.005%の Na-P.C.P. 溶液を調製し、之に 5cm^2 の濾紙を約5分間浸漬して、乾燥後本検出法と上記硫酸銅による方法との鋭敏性を比較実験した。この結果、硫酸銅の方法は0.5%の濃度迄明瞭にその色彩は認められ、0.1%になるとその鮮明度は非常に低下し、僅かに変色が認められる程度であつた。之に反し本検出法は0.05%迄明瞭に認められ、0.005%の低濃度にあつてもその鮮明度はかなり低下するも変色は認める事が出来た。即ち、従来広く使用されていた硫酸銅法より遙かに微量の Na-P.C.P. を鮮明に鋭敏に検出し得るのである。

次にヒノキ材 ($9\times 9\times 150\text{cm}$) を次の如き条件で注入したものについて行つた。即ち前排气 600 mm Hg 20分間、規定圧力 8kg/cm^2 、規定圧力上昇時間10分、規定圧力持続時間20分間、加圧中の液温 34°C 、注入後静止一夜で、乾燥度注入量等は第1表の如し。

第 1 表

試 験 材	注 入 前		注 入 後		
	重 量(kg)	乾燥度(kg/cm^2)	重 量(kg)	差重量(kg)	注入量(kg/cm^2)
A	6.1	502.1	11.4	5.3	436.2
B	6.2	510.3	9.7	3.5	288.1
C	6.3	518.2	8.6	2.3	189.3
D	6.5	535.0	8.7	3.2	181.1

かくの如き注入状態の試験材より最も良い注入量を示す試験材Aを選んで図の如く切断し、その対応する面について夫々本検出法と硫酸銅法との比較を行つた。即ち、図に於いて No. 2, No. 3, を更に中央で切断して No. 1とNo. 2 のA ; No. 2のBとNo. 3 のA ; No. 3のB と No. 4 の夫々対応する両面について、呈色反応を行つたのである。かくする事により出来るだけ滲透状態の等しい個所を選んだ。



之等の呈色面積は写真に示す通りである。又この呈色面積の大きさをプランメーターにて測定した値を比較すると第2表の如くである。即ち、写真及び第2表に示す如く明らかに本検出法による方が検出面積が大きく鋭敏なる事を確証している。

第 2 表

検 出 法	切 断 面	No. 1 と No. 2 a	No. 2 b と No. 3 a	No. 3 b と No. 4
本 検 出 法		456.9 cm ²	430.4 cm ²	438.5 cm ²
硫 酸 銅 法		305.0 cm ²	288.9 cm ²	287.3 cm ²

猶試験材 B.C.D. の切断面について、本検出法により呈色反応を行つた結果も併せて示すと、写真の様な滲透状態となり試験材Aに比べて著しく衰っている。

結 論

以上実験の結果より従来 Na-P.C.P 防腐剤は浸潤性不良の為、実用化を計り難いと考えられていたが、この新しい検出法によつて必ずしも充分満足な結果ではないが、今迄考えられていたよりもかなり浸潤していることが認められ、而も防腐試験の結果、その呈色部分の防腐性も充分であるので、上記電柱腕木大のものであれば実用性も大いに存在する事が考えられる。

Résumé

This paper is concerned of the detecting method of pentachlorophenol (P.C.P.) in wood. The conventional [detecting methods are expensive in a round-about way, and lack clearness and sensibility, because phenol group of P.C.P. does not show the typical phenolic reaction in proportion to Cl atoms and wood is oxidized by the oxidizing agents in the time with the color being changed.

Therefore, the results by such method are far from satisfaction, and more suitable

method is required.

If any suitable oxidizing agent oxidizes mildly and does scarcely act on the wood, P.C.P. in wood may be determined by the color reaction of p-tetrachlorchinon produced by oxidation of P.C.P. This suitable agent is chlordioxyd. When wood impregnated with Na-P.C.P. solution was kept in touch with chlordioxyd for about 3 hours, P.C.P. in wood is oxidized perfectly, then wood is washed with water and dried.

When dimethylanilin-benzol solution (1 : 1) is sprayed on the surface of wood, the clear violet-blue color appears on the part of wood in which P.C.P. is present. Hinoki (9×9×150 cm) impregnated with Na-P.C.P. solution by Bethell method was detected by ClO_2 method and also by CuSO_4 method, one of the conventional methods and the detected area by both methods were compared. The results are shown in the photographs and Table 2. In the photograph, A-D are expressed in Table 1 and No. 1-No. 4 are in Fig. 1.

