

木材防腐剤としての有機水銀，錫化合物に関する研究（第6報）

有機水銀化合物の耐光性について

布施 五郎*・西 本 孝 一*

Gorō FUSE* and Kōichi NISHIMOTO* : Studies on the Organo Mercuric and Tin Compounds as the Wood Preservatives. VI. On the Durability of the Organo Mercuric Compounds against Light.

緒 言

有機水銀，有機錫化合物を木材防腐剤として使用する際，その有効性を決定する重要な因子として耐候性の問題がある。農薬と異なり木材防腐剤としての効果は予備防腐剤でも3カ月～1年，本防腐剤となれば数十年野外曝露の状態で効力の持続性を必要とする。このため木材防腐剤の性能試験では耐候操作が最も重要な課題の1つとなっている。いかに殺菌力が大きく木材への浸透性の大きな薬剤でも耐候性の低い薬剤は木材防腐剤として不適当である。

薬剤の耐候性はその薬剤の耐光性，耐雨性，蒸散性あるいは酸化，加水分解など化学的安定性の総合としてあらわれるものでこれが木材に使用された場合はさらに木材への浸透性，固着性などが加つて複雑な条件に支配される。しかし特別の場合を除いては耐候性を決定づける大きな因子は耐光性，蒸散性と耐雨性である。耐雨性は薬剤の水に対する溶解性と木材への固着性によつて定まるが，有機水銀剤，有機錫剤の耐候性は水溶性の大きい2～3の薬剤を除いては耐雨性よりも耐光性や蒸散性による影響が大きいと考える。農薬上散布剤として水銀剤を使用する際の具備条件として兼子氏¹⁾は次の3項をあげている。すなわち

イ 蒸気圧の低い化合物であること。

ロ 水に対する溶解度があまり大きくないこと。

ハ 散布された化合物は適当な大きさの粒子であること。

木材防腐剤の中で予備防腐剤はこの散布剤に近い性質のものであり，本防腐剤はさらに高い安定性を必要とす。光線の木材への透過性は小さく特に400 mμ以下の光では殆んどなく，数細胞に限られる²⁾。したがつて薬剤の耐光性も表面的な問題と考えられるがしかし散布処理，塗布処理および短時間の浸漬処理などの簡易処理においては薬剤の木材中での分布は表面的であり光線の影響を強く受ける。また加圧注入などの木材中への薬剤の浸透が大きいものでも長年月において薬剤の表面への移動や日割れ，風化などによつてかなり影響を受けるものと考えられる。したがつて有機水銀，錫化合物などの有機化合物の光線に対する安定性は無機化合物と異なり木材防腐剤として甚だ重要な意義を有する。農薬上，有機水銀剤の安定性に関して殺菌力におよぼす紫外線の影響など2～3^{3),4)}の報告がある。筆者は木材防腐剤として使用する場合の諸条件を考慮し，これらの条件における有機水銀化合物の光線照射前後の殺菌力，抗菌力の変化率より見た耐光性について一連の実験をおこない木材防腐剤としての適否を検討した。

* 木材生物研究部門 Div. of Wood Biology, Wood Res. Inst., Kyoto Univ.

実験方法

光線の照射：東洋理化製 WE-2 型万能老化試験機を使用して光線の照射をおこなった。各種有機水銀化合物のうちエチルリン酸水銀, Phenyl mercury fixtan (F.M.F.) は0.1%水溶液の状態、他の薬剤は少量のメチルセルツルブに溶かし界面活性剤で0.1%の安定な乳化液とした状態で紫外線 (300~350 μm) をとおす Optical Pyrex 級の厚み 1.5 mm の硝子製試験管(内径 1 cm, 長さ 15 cm) に 10 ml とり, 老化試験機に取り付け6ヵ月分(駆動時間104時間), 3ヵ月分(駆動時間52時間), 1ヵ月分(17時間20分)の照射をおこなった。この際の表面温度は 40~45°C, 2時間間隔で試験管を振盪した。また粉末の状態でも照射をおこなった。200~300 mesh の細粉を 2 cm² の載物ガラスに 10 mg 均一にのせこれを時計皿の上に置いて試料皿に並べた。照射時間は6ヵ月分でこの際の表面温度は 60°C であつた。この温度では光線による分解のみでなく蒸散もおこるものと考えられる。

抗菌効力試験：第1報⁵⁾ に述べた寒天希釈法を用い菌糸の発育状態を測定し, 発育阻止濃度 (T.I.P.) および阻害度を求めた。1区3枚のペトリ皿を用いその平均値をとつた。木材腐朽菌は *Poria vaporaria* (PERS.) FR. である。この場合の阻害度は次式によつてえた。

$$H = (1 - C_g/C) \times 100\%$$

C : 培養96時間後における無処理寒天上の菌叢直径 (mm)

C_g : 培養96時間後における薬剤を添加した寒天上の菌叢直径 (mm)

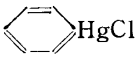
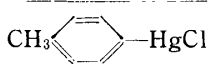
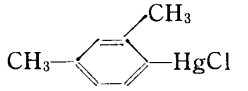
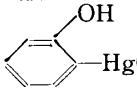
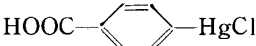
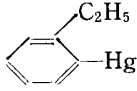
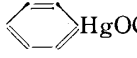
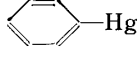
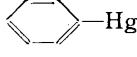
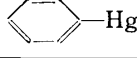
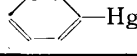
即ち光線照射後も薬液の濃度を 0.1%とし, これを基準に一定濃度に希釈し, 寒天平板によつて T.I.P. を求め, また各濃度における阻害度を上式により求めた。次いでこの阻害度と濃度の関係をプロットして阻害度曲線を図示し, 光線照射前における抗菌力も同様に求め, これ等の関係を比較検討した。

実験結果と考察

化学構造と光線照射による抗菌力の変化

種々の有機水銀化合物を 0.1% の水溶液および乳化液の状態で6ヵ月分光線を照射し得られた阻害度曲線と照射前の阻害度曲線との関係を Fig. 1~4 にしめす。この結果をみると C₂H₅HgX のエチル系水銀化合物はいずれも光線の照射によつて著しくその殺菌力を低下する。すなわち耐光性が非常に小さいと云える。これらの化合物の中でXの違いによる抗菌効力の低下率より見た光に対する安定性即ち照射後の効力性の順位は 1>H₂PO₄>Br=OCOCH₃>Cl であつた。RHgCl 化合物のアルキル基の炭素数の変化による照射後の効力性はC数が増大するほど殺菌力低下の割合が小さくなる。しかし C₇ 以上になると照射前の薬剤自体の殺菌力が小さいので耐光性を増しても意味がない。これら脂肪族の化合物に反して芳香族の化合物および有機錫化合物は照射後もなお強い抗菌効力をしめした。Fig. 3 に P.C.P.-Na 0.1% 水溶液の6ヵ月分照射後における阻害度曲線を同時にしめしたがこれと比較してこれらの化合物が耐光性が高いことが明瞭である。◇HgX の水銀化合物では I がもつとも強い耐光性をしめしその順位は I>Br>Cl=NO₃>OCOCH₃ であつた。しかしいずれも耐光性が高く抗菌力には大きな差がなかつた。Table 1 は0.1%乳化液を6ヵ月分照射後 1/50 に希釈して0.002%における阻害

Table 1. Inhibitory action of organo-mercuric compounds at 104 hours of irradiating time against *Poria vaporaria*.

Chemicals	T.I.P. (%)*	H (%)**
 HgCl	0.001	100
 HgCl	0.001	93
 HgCl	0.001	100
 HgCl	0.002	83
 HgCl	0.002	87
 HgCl	0.001	80
 HgOCOC ₂ H ₅	0.0008	73
 HgOCOC ₃ H ₇	0.0008	73
 HgOCOC ₄ H ₉	0.0008	83
 HgOCOC ₅ H ₁₁	0.0008	83
 HgOCOC ₁₇ H ₃₃	0.001	97

* : Total Inhibition Point

** : $H = (1 - C_g/C) \times 100\%$ (measuring value in 0.002% emulsion)

C_g : Growth length of mycelium by using organo-mercuric emulsion irradiated for 104 hrs.

C : Growth length of mycelium by using original solution (mm)
(Incubation hours : 96 hrs.)

度を求めた結果である。T.I.P. は照射前の発育阻止濃度である。この値をみると CH₃ 基を2個付加することによってやや耐光性が増大し他の付加基によって耐光性が減少している。また $\langle \rangle$ HgOCOR の形ではR基の炭素数の増加によってその耐光性をやや増大している。以上は化学構造と耐光性の関係をしめすものであるが、これら耐光性の高い化合物は概して蒸気圧が低く耐光性と蒸気圧には密接な関係がある。Fig. 5 は有機水銀化合物の蒸気圧曲線をしめすものであるが、蒸気圧の高い化合物は蒸散性が大きく、耐光性も一般に小さい。これに対し蒸気圧の低い化合物は蒸散、光線に対しきわめて安定であるといえる。

薬液濃度と光線照射による抗菌力の変化

有機水銀，有機錫化合物を木材防腐剤として使用する際，その殺菌性，経済性を考慮して濃

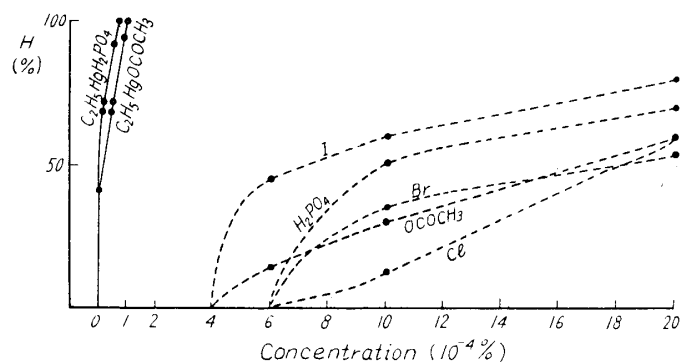


Fig. 1. Relation between H and concentration of various ethyl mercuric compounds (incubation hours : 96 hrs.).
 — : Inhibiting curve of original solution.
 --- : Inhibiting curve of solution irradiated for 104 hrs. by weather meter.
 H : $(1 - Cg/C) \times 100\%$

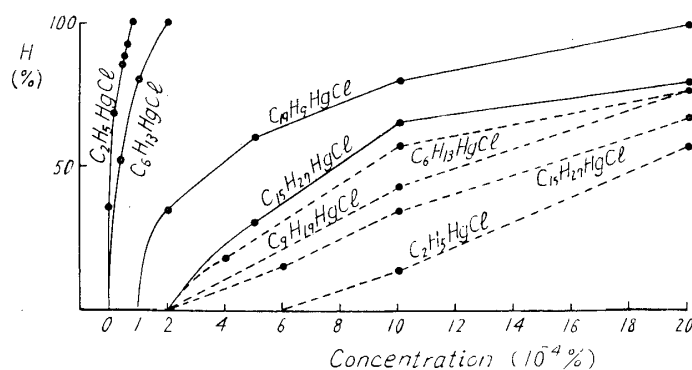


Fig. 2. Relation between H and concentration of various alkyl mercuric chlorides.

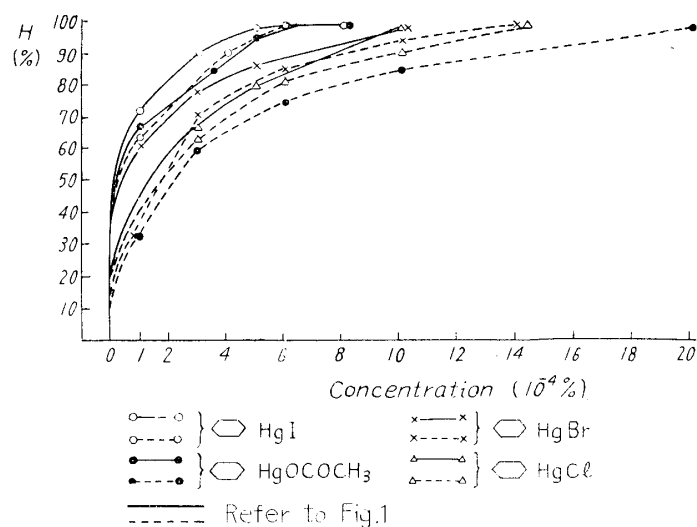


Fig. 3. Relation between H and concentration of various phenyl mercuric compounds.

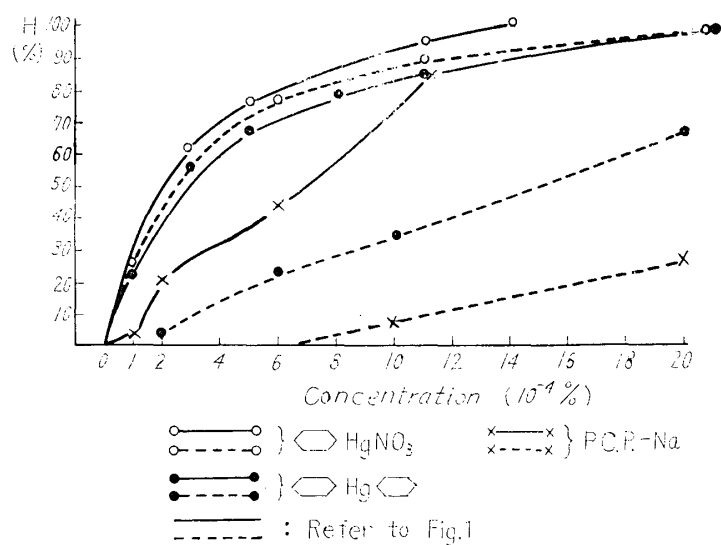


Fig. 4. Relation between H and concentration of phenyl mercuric compounds or P.C.P.-Na.

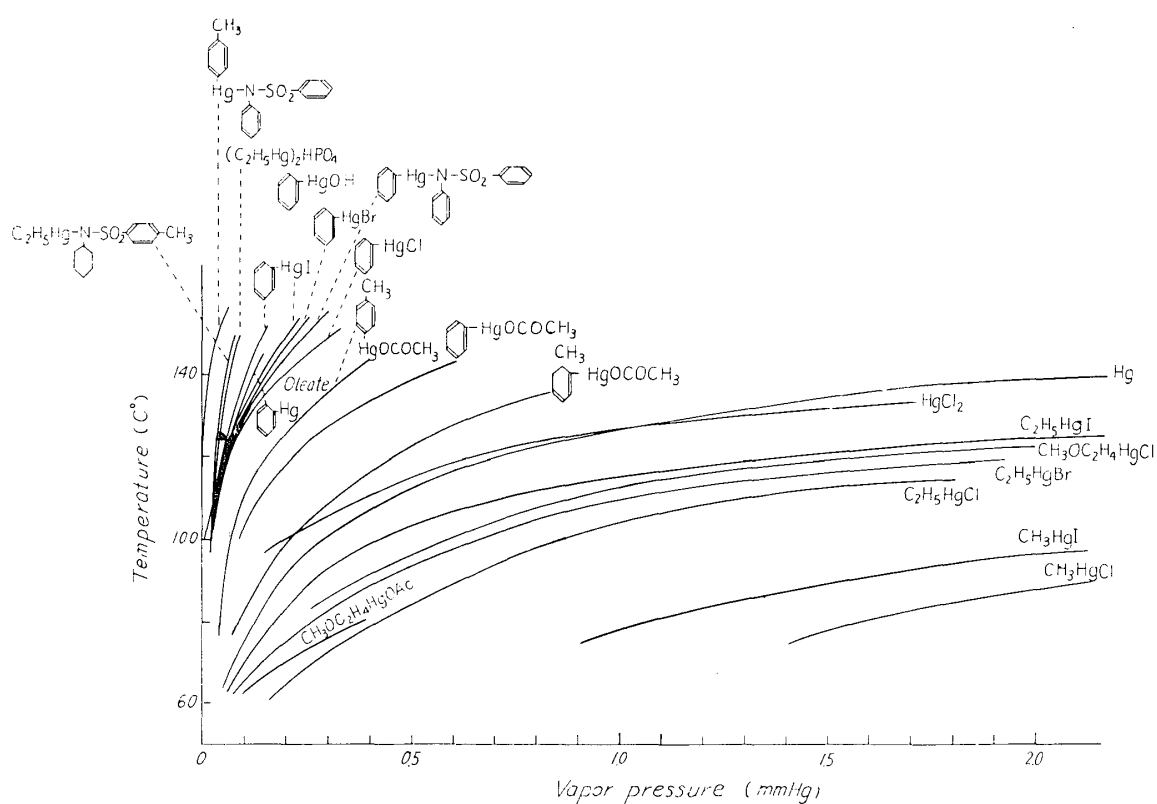


Fig. 5. Vapor pressure of organo-mercuric compounds at various temperatures.

度は0.1%前後が適当と考える。したがって乳化液の濃度1%, 0.1%, 0.01%の3段階について3カ月分光線照射後その抗菌力の変化を測定した。Table 2は各濃度の乳化液を照射後寒天培養基濃度が0.002%となるように希釈してその濃度における阻害度を測定した結果である。この結果によれば濃度が高くなるにつれて抗菌力の低下率は小さい。各薬剤分子の受ける光エネルギー量を考えれば当然の結果である。0.1%液で阻害度が100%近い値をしめす薬剤はフェニル塩化水銀, トリル塩化水銀, フェニルオレイン酸水銀などであるが, これは3カ月分照射後においても照射前のP.C.P.-Naの抗菌力と同程度の効力をしめすることを意味する。

Table 2. Relation between H and concentration of various organo-mercuric emulsion.

Chemicals \ Concentration	0.01%	0.1%	1%
C_2H_5HgCl	47	53	80
$C_2H_5HgH_2PO_4$	83	93	100
$CH_3OC_2H_4HgCl$	67	67	87
$C_2H_5Hg-N-SO_2-\text{C}_6\text{H}_4-CH_3$ 	47	87	100
 -HgCl	100	100	100
$CH_3-\text{C}_6\text{H}_4-HgCl$	93	97	100
 HgOCOCH ₃	67	73	100
$CH_3-\text{C}_6\text{H}_4-Hg-N-SO_2-\text{C}_6\text{H}_4-CH_3$	33	78	90
P.M.F.	67	87	93
 HgOCOC ₁₇ H ₃₃	90	97	100

(H : measuring value in 0.002%)

光線照射時間による抗菌力の変化

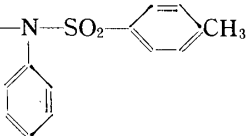
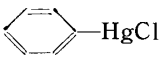
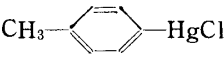
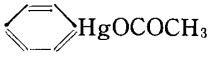
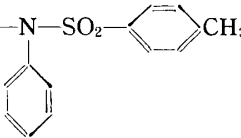
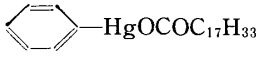
光線照射時間によつて抗菌力がどの程度低下するかは使用上また重要な問題である。0.1%乳化液にそれぞれ1カ月分, 3カ月分, 6カ月分照射し, 照射後この薬液で0.01%, 0.005%, 0.002%に希釈した寒天培養基を調製しその阻害度を求めた。Table 3はこの結果をしめすもので薬剤の種類によつて低下の度合を異にしている。エチル系の水銀剤は1カ月分照射では, なお強い抗菌力をしめすが3カ月分になるとかなり抗菌力を減じ6カ月分では0.01%の高濃度でも発育阻止濃度とならない。フェニル系の水銀剤ではフェニル塩化水銀, トリル塩化水銀,

フェニルオレイン酸水銀などは6カ月分でもかなり強い抗菌力をしめし，この程度の光線照射によつても効力を持続出来るものと考ええる。フェニル醋酸水銀は比較的耐光性は小さく6カ月分の照射によつてかなり抗菌力を減じている。T.M.T.S. は蒸気圧もつとも低く安定な化合物と考えられるが，やや抗菌力を減じている。これは木材腐朽菌に対する薬剤自体の殺菌力がここにあげた他の薬剤にくらべて小さくしかもこの薬液の抗菌濃度は重量%でしめされているためと考える。以上のごとく6カ月分照射によつても0.002%濃度で100%近い阻害度をしめすフェニル塩化水銀，トリル塩化水銀，フェニルオレイン酸水銀は光線に対して安定な薬剤で木材防腐剤として甚だ有用である。

粉末状での光線照射による効力菌の変化

10 mg の細粉を光線照射後エチルリン酸水銀は水に，他の薬剤はメチルセルソルブ 2 ml に

Table 3. Relation between H and irradiating times.

Irradiating times Chemicals	17.3 hrs.			52.0 hrs.			104.0 hrs.		
	0.01	0.005	0.002	0.01	0.005	0.002	0.01	0.005	0.002
C_2H_5HgCl	—	—	100	93	80	53	87	70	40
$C_2H_5HgH_2PO_4$	—	—	—	—	100	93	100	97	80
$CH_3OC_2H_4HgCl$	97	80	67	87	80	67	83	67	60
$C_2H_5Hg-N-SO_2-C_6H_4-CH_3$ 	—	—	100	—	100	87	97	87	73
 $-HgCl$	—	—	100	—	100	100	—	100	100
$CH_3-C_6H_4-HgCl$ 	—	100	100	100	100	97	100	100	93
 $-HgOCOCH_3$	—	100	100	100	87	73	93	78	67
$CH_3-C_6H_4-Hg-N-SO_2-C_6H_4-CH_3$ 	100	100	93	93	80	78	87	80	73
P.M.F.	—	100	93	100	90	87	93	87	83
 $-HgOCOC_{17}H_{33}$	—	100	100	100	100	97	100	100	93

Concentration : 0.01, 0.005, 0.002%

Irradiating times : 17.3 hrs. = 1 month in natural weathertest

52.0 hrs. = 3 months " "

104.0 hrs. = 6 months " "

— : Killing concentration

溶かし、界面活性剤を加え適当な濃度に希釈した乳化液を調製し、前述と同様発育阻止濃度を求める。この際の薬剤濃度は光線照射によつて蒸散または分解した薬剤量を考慮せず最初の 10 mg を薬剤量として計算し T.I.P. の濃度を求めたものである。したがつてこの T.I.P. と照射前の T.I.P. との比較によつて抗菌力の変化を知ることが出来る。脂肪族系のものは耐光性が小さいから 1 カ月分照射後に、芳香族のものは 6 カ月分照射後に、それぞれ T.I.P. を測定した。また 24 時間照射後の各水銀量をジチゾン法^{6,7,8)}によつて定量しその残存量を測定した。こ

Table. 4 Inhibitory action of various organo-mercuric Powder.

Irradiating times	Chemicals	T.I.P. befor irradiation	T.I.P. after irradiation	decrease* rate of Hg content %
17.3 hrs. (1 month)	C_2H_5HgCl	0.0002	0.002	92.2
	$C_2H_5HgH_2PO_4$	0.0002	0.0004	36.1
	$CH_3OC_2H_4HgCl$	0.0005	0.002	72.3
	$C_2H_5-Hg-N-SO_2-\text{C}_6H_4-CH_3$ 	0.0005	0.0008	11.0
104 hrs. (6 months)	 HgOCOCH ₃	0.001	0.002	0
	 HgCl	0.0005	0.002	1.7
	$CH_3-\text{C}_6H_4-Hg-N-SO_2-\text{C}_6H_4-CH_3$ 	0.002	0.002	0
	P.C.P.-Na	0.002	0.003	
		K.P.	K.P.	
	Creosote No. 1 oil	0.2	0.3	
	235~270°C	0.2	0.2	
	270~315°C	0.2	0.2	
	315~355°C	0.4	0.1	
	No. 3 oil	0.4	0.6	

* 24 hrs. irradiation

これらの結果は表4に示されるが脂肪族系の水銀剤は1ヵ月分の照射後でもかなり抗菌力が低下し，ことにエチル塩化水銀は著しく，1/10の効力に低下している。芳香族系のもものは6ヵ月分照射後でもあまり低下せず，T.M.T.S. は全く変化を見ない。乳化液の状態と粉末の状態ではかなり粉末状のものの光線照射による抗菌力の低下は小さい。粒子の分散度より考えて吸収する光エネルギー量より当然の結果であるが，薬剤によつて粉末状で安定な薬剤でも乳化液あるいは水溶液の状態になると光線照射によつて著しく抗菌力を低下する薬剤がある。たとえばフェニル醋酸水銀は粉状で著しく安定であるが，乳化液の状態ではかなり抗菌力の低下をしめた。これは薬剤の耐光性が液状の場合薬剤の蒸気圧，化学構造のみならず，薬剤の溶解度すなわち分子の濃度や分散状態に影響するためと考える。溶解度が大きいと単位分子当りに受ける光線エネルギー量が大きく，したがつて分解の度合も大きくなる。これらの化合物と同時に代表的木材防腐剤として知られるクレオソート油と P.C.P.-Na の耐光性をしめたが，芳香族系の耐光性大なる水銀化合物はこれらの防腐剤の耐光性と比較して木材防腐剤ことに予備防腐剤として十分な効果を發揮出来るものとする。

結 論

以上これらの実験によつて得た結果を要約すると次の通りである。

1) 光線照射前後の抗菌力の変化より見た有機水銀化合物の耐光性は，エチル系でははなはだ小さく予備防腐剤としても適当でない。しかしフェニル系は光線に対して安定で，ことにフェニル塩化水銀，トリル塩化水銀，フェニルオレイン酸水銀などが良好な結果を示した。

2) 有機水銀化合物の耐光性と化学構造との関係は C_2H_5HgX および $\langle \rangle HgX$ において X の違いによる抗菌効力より見た耐光性の順位は $I > Br > Cl > OCOCH_3$ の順に小さくなる。また $RHgCl$ および $\langle \rangle OCOR$ の R の炭素数を増加することによつて耐光性が大きくなる。トリル塩化水銀の CH_3 基を2個付加することによつて耐光性が増大するが他の付加基によつて減少している。これらの結果より耐光性はその化合物の溶解度や蒸気圧と密接な関係があることを知る。

3) 薬剤の耐光性は粉剤が液剤に比して化合物の如何を問わず安定である。また液剤でもその濃度，液剤の状態によつて安定性を異にする。0.1% 乳化液に光線を3ヵ月分照射してもフェニル塩化水銀，トリル塩化水銀，フェニルオレイン酸水銀などは0.002%希釈液で100%の阻害度をしめし照射しない P.C.P.-Na の殺菌力と同程度の効力をしめた。

4) 光線照射時間の長短による抗菌力の変化によつて各化合物の耐光性の性状が明らかにしめされる。エチル系水銀化合物は1ヵ月分照射では強い抗菌力をしめすが，3ヵ月さらに6ヵ月と著しく抗菌力を減ずる。フェニル系の水銀剤では6ヵ月分照射でも強い抗菌力をしめすものが多く，この程度の光線照射ではほとんど変化がなく十分効力を持続出来る。

5) 先に述べたソイルブロック法による効力試験の結果⁹⁾ とこれら有機水銀化合物の耐光性が密接な関係にあり，エチル系は防腐効力値は小さく，塩化フェニル水銀，塩化トリル水銀，フェニルオレイン酸水銀は高い効力値をしめた。このことは耐光性が木材防腐剤としての適否に重要な役割をなすことを裏書きするものである。

Summary

In this report, the effect of light on inhibiting action of organo mercuric compounds are studied with weather meter in relation to their chemical structures under the various conditions.

The experimental results are summarized as follows.

1) Ethyl mercuric compounds are strongly affected by light to reduce their fungicidal activity, on the other hand, aryl mercuric compounds especially in phenyl mercuric chloride, phenyl mercuric olate and *p*-toluyl mercuric chloride, there is no such a effect observed.

2) In series of compounds, C_2H_5-HgX and C_6H_5-HgX (where $X = \text{anion}$), the effect of light on those fungicidal activity is dependent on the nature of X . The order of decreasing activity is shown by the anion attached to the compounds is as follows : $I > Br > Cl > OCOCH_3$. In the compounds, $RHgCl$ and $C_6H_5HgOCOR$, it is observed that the more carbon number of R increase, the compounds show the more light resistance.

In *p*-toluyl mercuric chloride, introduction of methyl groups meta to the original methyl group cause the increase of light resistance but decrease by other groups.

3) The compounds in powdered state show larger light resistance than those in solution or suspension, but the resistance vary with the concentration of compounds.

4) The fungicidal activity of ethyl mercuric compounds decreases remarkably after 52 or 104 hours irradiation but that of phenyl mercuric compounds do not at those periods.

5) The soil-block test results of these organo mercuric compounds⁹⁾ are strongly affected by the effect of light on inhibiting action of the compounds.

文 献

- 1) 水銀剤に関する諸問題 日植病報 (1957)
- 2) Brown, F. L. and H. C. Simonson : F. P. J., 7 : 10 (1957)
- 3) Razuvear, G. A. and G. G. Petukhov : J. Gem. Chem., 21 : 646 (1951)
- 4) Razuvear, G. A. and G. G. Petukhov : Zhur Obshechi Khim, 23 : 37 (1953), 21 : 646 (1951)
- 5) 布施五郎 : 木材誌, 7 : 151 (1961)
- 6) Polley, D. and V. L. Miller : Anal. Chem., 27 : 1162 (1955)
- 7) 加藤多喜雄, 武井信典, 岡上明雄 : 分析化学, 5 : 689 (1956)
- 8) 芝本武夫, 井上嘉幸 : 木材誌, 6 : 11 (1960)
- 9) 布施五郎, 西本孝一 : 木材研究, No. 26 : 34 (1962)