

水溶性木材防腐剤に関する研究(第9報)

弗素-クロム-ヒ素-4,6ジニトロオルトクレゾール系
木材防腐剤による処理材の性能

教授 芝本 武夫

研究生 井上 嘉幸

Takeo SHIBAMOTO and Yoshiyuki INOUE

Studies on Water-borne Wood Preservatives. (IX).

Properties of Treated Wood with Preservative of
Fluor-Chrome-Arsenate-Phenol Mixture Type.

目	次
I. 緒言	349
II. 試験方法	352
1. 供試防腐剤	352
2. 試験材	352
3. 試験体の作成	355
4. 防腐剤の定量法	355
5. 浸潤度の測定	355
6. 防腐効力試験	356
7. 金属腐食試験	356
8. 強度試験	356
III. 試験結果	356
1. 防腐剤の定量	356
2. 浸潤度の測定	356
3. 防腐効力試験	353
4. 金属腐食試験	363
5. 強度試験	363
IV. 考察	363
1. 防腐剤の定量	363
2. 浸潤度の測定	372
3. 防腐効力試験	374
4. 金属腐食試験	377
5. 強度試験	377
V. 摘要	378
文献	378
Résumé	379

I. 緒言

フェノール類・無機弗化物系木材防腐剤 JIS K 1550 (1958) の1種 A に相当する マレニッ ト¹⁾²⁾ の1.25% 溶液は、わが国における水溶性防腐剤の代表的のものとして、過去30年間にわたって、主として木柱の防腐処理に使用されてきた。しかし、その耐久性は、一般の水溶性防腐剤の場合と同様に、クレオソート油処理木柱にくらべて劣ることが認められ、クレオソート油に匹適する耐久年数をもつ防腐木材を生産できる水溶性防腐剤の出現に対する要望には甚だ強いものがある。それは、薬剤費を比較的低廉にすることができる他に、処理する木柱の乾燥程度がクレオソート油処理の場合ほど高なくてよく、ことに処理法として *incising, preboring* および *oscillating pressure* 法³⁾ などを用いると、含水率の高い状態においてもよく防腐処理でき、素材乾燥期間の短縮による利益が大きいからである。近年シロアリによる被害が著しくなり防蟻剤

を加味した防腐剤に対する要望が強くなるにつれて、多くヒ素化合物の混入がみられるようになった。従来ヒ素化合物は、それがもつ人畜に対する毒性のために敬遠されていたのである。ヒ素化合物の人畜および農作物に対する毒性については、従来多くの研究がある。すなわち、

1) 人体に対するヒ素の毒性についてみると、つぎのとおりである。一般に少量の場合には代謝を促進するが、多量になると、中毒作用をおこす。ヒ素は人体のすべての組織に存在し、ことに毛髪・表皮などに多い。Bourret⁴⁾ は毛髪中のヒ素を定量したところ 100 g 中に 0.26 mg であったが、ヒ素を含む歯磨粉を使用しているものでは 0.69 mg であったと報告している。医薬として、ホーレル水・ピアールソン水・サルバルサン等が用いられる。ヒ素化合物の毒性について、実際に対象となるものはヒ酸および亜ヒ酸とその塩類、ヒ化水素（アルシン）、有機ヒ素化合物などであろう。亜ヒ酸は甚だ有毒で、その人体に対する致死量は 0.1 g である。薬局方では1回極量は 0.005 g で、1日 0.015 g と定められている。ヒ酸またはその塩は、体内で還元されて亜ヒ酸またはその塩になり、毒性を呈するといわれている。ヒ化水素は気体で、亜ヒ酸またはヒ酸などが強い還元をうけたときに生成する。

これらのヒ素化合物が人体に作用する際には、消化器・呼吸器あるいは皮膚から吸収され、主として腸より排泄されるが、一部は腎臓・皮膚などからも排泄される⁵⁾⁶⁾⁷⁾。しかし、人体はヒ素に対して順応性が大きく、ヒ素に慣れた者と慣れない者とがうける中毒の程度には著しい差があるという。中毒症状は頭痛・神経炎・麻痺・胃障害などである。スタイエルマルク地方の人には健康の保持あるいは登山労働に対する耐久力増強の目的で幼時からヒ石を常用する者があるといわれ、その0.4 g を用いても異常をきたさない者さえあるといわれる。

2) ヒ素を含む防腐防蟻剤の人体に対する毒性⁸⁾ についてみると、つぎのとおりである。ヒ素化合物を含む防腐防蟻剤としては、スウェーデンではボリデン塩、ドイツではUA塩、米国ではタナリスUA、フランスではコブラ塩などが用いられ、とくにボリデン塩は1936～1947年の間に7823.7 屯が生産されている。Wirgin⁹⁾ はボリデン塩による処理材は人体および温血動物に対して極めて安全であると報告している。すなわち、処理材に接触したり、舐めたり、表面の薬剤粉末を吸入したり、または、菌類によってヒ素剤が分解した場合にも無害であるとしている。スウェーデン国立公衆衛生院の報告¹⁰⁾ においても、ボリデン塩は住宅に用いて危険性がないことを認めている。

オーストラリア¹¹⁾ ではヒ素化合物で処理した木材を屋外で使用する場合には危険性のないことを認めている。防腐処理した杭木が火災によって燃焼する際の危険性について、Curzon¹²⁾ は材中のヒ酸ナトリウムの95%がアルシンとなっても、その濃度は0.04%以下で、アルシンに対する一酸化炭素の比は0.002:0.152 となり、一酸化炭素の毒性に比べてアルシンは無視できると報告している。しかし、Kofoid¹³⁾ はヒ素化合物を住宅などに使用する際の危険性を強調し、またWagner¹⁴⁾ もタナリスに関する研究で住宅および炭鉱における処理材の危険性を報告している。

一般に、ポリデン塩・UA塩・タナリスUAなどでは、注入後2～3週間ぐらい防腐処理材を貯材して、木材中の定着反応を終了させることが必要である。

3) 動植物に対する毒性についてみると、つぎのとおりである。世界におけるヒ素の全産出量は45,000屯で、殺虫剤として広く使用され、そのうち50～60%が米国で使用されている。Piercy¹⁶⁾は牛の体重100ポンドにつき0.4gの亜ヒ酸を飲ませた場合約3.5日以内に死亡したと報告し、また、Kovács¹⁶⁾はヒ酸カルシウムで死亡した牛の牛脂中には1mg/kg、肉には5mg/kg以下のヒ素(亜ヒ酸として)が含有されていて食用としても差支えないと判断している。Scheidy¹⁷⁾は豚に52～104mg/30ポンドのヒ素を1週間経口投与しても、著しい変化を認めなかった。山羊について、初めは0.005gを与え、次第に増量して24日目には0.1gを与えたところ尿中には投与した翌日ヒ素が検出されるが、排泄ははやく、体内には蓄積しないようである。すなわち、鉛・水銀などは体内に残留するが、ヒ素は排泄される。Delga¹⁸⁾は魚についてヒ素の毒性を報告している。ヒ素の植物に対する毒性¹⁹⁾については約20年前に無害であるという結論がある。すなわち、100l中に150gのパリスグリーンを含む溶液を1ヘクタールに1000l撒布し、これを2回行なった場合100gの土壌中に存在する亜ヒ酸の量 x はつぎのとおりである。

$$x = \frac{1500 \times 2 \times 100}{10000^2 \times 25 \times 2.6} \times \frac{1}{2} = 0.023 \text{ (mg)}$$

ただし 25:土壌の深さ(cm) 2.6:土壌の比重 $1/2$:パリスグリーン中の亜ヒ酸の量

4) 取扱法および解毒法についてみると、つぎのとおりである。中毒には急性中毒と慢性中毒とがあるが、防腐防蟻剤については、未だほとんど研究が行なわれていない。Cherkinskii²⁰⁾はヒ素化合物製造の際の廃水について、沈澱による除去や貯水槽でうすめることによって無害にできると報告している。予防法として防毒衣・布製または防塵マスク²¹⁾・室内の換気・入浴が必要である。防腐処理に際しては、溶解時の粉末の吸入、パイプその他の個所よりの薬液漏れ、注薬終了後注薬缶内から材を取出す際の蒸気の吸入および定着までの放置期間²²⁾の管理などに注意する必要がある。誤って嚥下した場合の解毒剤としては、BAL²³⁾・ハイポ・水酸化鉄がある。またサラダ油・ミルク・卵・石鹼水・澱粉などを水とともに多量に与え、つぎに食塩水または芥子水を与えて嘔吐させてもよい。水酸化鉄は塩化鉄にアンモニアを加えて沈澱させた新しいものがよい。これは亜ヒ酸を亜ヒ酸鉄として不溶性にして血液中に吸収させないためである。Meluikowa²⁴⁾はBALの効果の著しいことを認め、ヒ素1gに対してBAL 8.5gで解毒できると報告している。いずれにしても、応急手当をしたのちに医者診察をうけるようにしなければならない。

わが国においても、シロアリ被害を防除するための防腐防蟻剤が強く要望されるようになったので、1958年にJIS K 1550が改正され、従来用いられてきた1種Aのほかに、新たにヒ素化合物およびクロム化合物を含む2種、3種、4種(クロム化合物のみを含む)、5種が加えられた。しかし、これら防腐剤の性能については従来試験がほとんど行なわれていない。

この報告はマレニット (M-1), ヒ素化合物およびクロム化合物を含む防腐剤 (M-2) おびクレオソート油によってそれぞれ処理した木柱の性能を明らかにし, とくに M-2 の実用化に関する基礎資料を得ることを目的として行なった試験の結果である。M-2 は 4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウム・弗化ナトリウムに防虫剤とくに防蟻剤としてヒ素化合物を添加し, ヒ素化合物の定着と金属に対する防銹を目的としてクロム化合物²⁵⁾を添加した防腐防蟻剤である。1959 年より M-1 は木柱の防腐処理にはほとんど用いられなくなり, 坑木その他に使用されているに過ぎない。これにかわって JIS K 1550 に規定された防腐剤のうち 2 種, 3 種および 4 種の A が用いられはじめている。実験には各種の含水率に調整した丸太を用い, M-1・M-2・クレオソート油を加圧注入した。注入後の浸潤度を測定し, また耐候操作を行なった後に木材中に残存している防腐剤の定量・防腐効力試験・浸潤度の測定・金属腐食試験・強度試験を行なった。

本研究に当り, 種々協力された中部電力株式会社渡辺益造, 日本耐火防腐株式会社桜井秀夫および日本マレニット株式会社見城芳久・広瀬六郎の各位に対して, 厚く謝意を表する。

II. 試 験 方 法

1. 供 試 防 腐 剤

マレニット (M-1) は従来実用されてきたもので, その組成は, 4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウム 10%, 弗化ナトリウム 85%, アンチモン錯塩 (NaSbF₄) 3% および水酸化ナトリウム 2% を配合した。4,6-ジニトロオルトクレゾール-弗素-クロム-ヒ素系木材防腐剤 (M-2) は 4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウム 15%, 弗化ナトリウム 25%, 重クロム酸カリウム 35%, ヒ酸一水素ナトリウム 21%, 水酸化ナトリウム 3% および 2,4-ジニトロオルトシクロヘキシルフェノールナトリウムを 1% 配合した。2,4-ジニトロオルトシクロヘキシルフェノールは殺卵・殺虫効力を強化する目的および浸潤度の測定を簡易にする目的で添加したが, 1% では少なく, 3~5% 程度添加しなければならないと考えられる。クレオソート油は JIS K 2470 (1959) の 1 号油を用いた。

Table 1. Composition of preservatives.

Preservative	Composition %
M-1	NaF : 85, Na-4,6-DNOC : 10, NaSbF ₄ : 3, NaOH : 2
M-2	NaF : 25, Na-4,6-DNOC : 15, K ₂ Cr ₂ O ₇ : 35, NaOH : 3, Na ₂ HAsO ₄ : 21, Na-2,4-DNOCHP : 1
Creosote oil	JIS K 2470 (1959) No. 1

2. 試 験 材

試験材は三重県紀伊木本市附近のスギ木柱 (直径約 20 cm・長さ 8 m) を 8 本用い, これを長

さ 1.5 m ずつに切断したのち、1~40 の番号をつけた。試験丸太は元口および末口を常温硬化性のフェノール樹脂で封じたのち、風乾し、処理前の含水率をほぼ 25 %, 50%, 75% および 100% の 4 段階にそれぞれ調整して試験するために、2~3 日目ごとに丸太の両端附近の 2 ケ所ずつから生長錐で採取した試料片につきその含水率を赤外線含水率計で測定し、ほぼ所期の含水率になったときにそれぞれ加圧注入を行なうことにした。ただし、含水率を高くするためには、丸太を水中に浸漬したのち、風乾にして、所期の含水率に調整するようにした。丸太の年輪密度は 2~3 ケ/cm、辺材長は 3~4 cm である。防腐剤の種類と試験丸太の本数を Table 2 に示す。

Table 2. Classification of test logs.

Preservative	Concentration %	Standard initial moisture content %	Number of log
M-1	1.25	100	2
		75	2
		50	2
		25	2
	2.00	100	2
		75	2
		50	2
		25	2
M-2	1.25	100	2
		75	2
		50	2
		25	2
	2.00	100	2
		75	2
		50	2
		25	2
Creosote oil	original liquid	75	2
		50	2
		25	2
Untreated	—	25	2

処理条件は Table 3 に示す。

Table 3. Treating conditions.

Preservative used	Treating process	Preliminary vacuum	Treating* pressure kg/cm ²	Preservative temperature °C	Final vacuum	Standard retention kg/cm ³
M-1 & M-2	Bethell	30 minutes at 600 mmHg	14	30 ~ 40	no	225
Creosote oil	Lowry	no	10	50 ~ 60	40 minutes at 600 mmHg	230

* Pressure period was not same and not measured.

Table 4. Result of treatment.

No. of log	Dimension Top (diameter) × Butt (diameter) cm	Average moisture content %	Weight of log kg/m ³	Retention kg/m ³	Classification * ₂	No. of log	Dimension Top (diameter) × Butt (diameter) cm	Average moisture content %	Weight of log kg/m ³	Retention kg/m ³	Classification * ₃
1	15.0 × 17.5	107	586	128	M-2 -2 -100	21	19.0 × 21.0	120	486	178	M-1 -2 -100
2	17.0 × 18.5	49	637	186	M-2-1.25-50	22	22.0 × 23.0	52	570	178	M-1-1.25-50
3	19.0 × 20.5	110	652	203	M-2-1.25-100	23	23.0 × 24.5	51	572	179	M-1 -2 -50
4	20.5 × 22.0	27	627	175	M-1-1.25-25	24	24.0 × 24.5	27	596	260	M-1 -2 -25
5	22.0 × 24.0	26	632	198	M-2-1.25-25	25	25.0 × 25.5	28	582	156	C ————25
6	15.5 × 16.5	117	800	140	M-2 -2 -100	26	17.5 × 21.0	28	498	312	M-2 -2 -25
7	18.0 × 20.5	115	705	216	M-2-1.25-100	27	19.0 × 20.5	59	703	180	M-2-1.25-50
8	19.5 × 20.5	72	675	288	M-1 -2 -75	28	20.0 × 22.0	53	525	248	M-1-1.25-25
9	21.0 × 23.5	48	716	72	C ————50	29	22.5 × 23.0	—	—	—	Untreated
10	23.0 × 28.5	30	513	226	C ————25	30	23.5 × 24.0	—	—	—	Untreated
11	17.0 × 17.5	70	667	265	M-1-1.25-75	31	16.5 × 17.0	110	660	190	M-1 -2 -100
12	18.0 × 19.0	78	680	183	C ————75	32	17.0 × 20.0	46	574	334	M-1-1.25-50
13	19.0 × 20.0	76	688	205	M-1-1.25-75	33	19.5 × 21.0	57	625	194	M-2 -2 -50
14	20.5 × 22.0	48	650	174	M-1 -2 -50	34	20.5 × 22.0	52	638	188	M-2 -2 -50
15	22.5 × 25.0	31	600	202	M-2-1.25-25	35	22.5 × 24.5	77	602	172	M-1 -2 -75
16	15.0 × 17.0	97	537	132	M-1-1.25-100	36	22.0 × 23.0	77	635	430	M-2-1.25-75
17	16.5 × 19.0	98	490	84	M-2-1.25-100	37	17.0 × 18.5	68	535	269	M-2 -2 -75
18	21.5 × 22.5	83	502	128	M-2-1.25-75	38	20.5 × 22.5	55	580	119	C ————50
19	22.5 × 23.5	28	515	181	M-2 -2 -25	39	16.0 × 19.0	70	568	232	M-2 -2 -75
20	23.0 × 23.5	28	585	165	M-1 -2 -25	40	23.5 × 25.0	77	710	167	C ————75

*₁ length : 150 cm.*₂ preservative — concentration — standard moisture content, C : creosote oil.

含水率の相違は処理時間に著しい影響をおよぼすが、処理時間については測定を行なわなかった。試験丸太の含水率・容積・重注入量は Table 4 に示す。

3. 試験体の作成

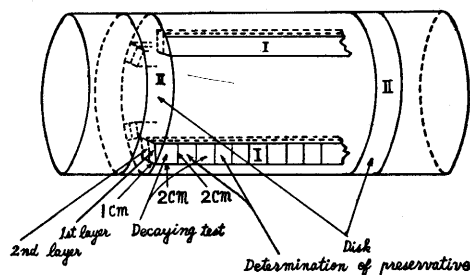
加圧処理したのち約3週間風乾にした処理丸太から、防腐剤の定量用と防腐効力試験用との試験体および浸潤度測定用の円盤を採取した。防腐剤の定量用と防腐効力試験用とは、処理丸太の中央部から、半径方向1cm、切線方向2cm、繊維方向約100cmのものを層別(1層および2層)に採取し、試験体(2×2×1cm)を作成した。採取した位置は Fig. 1 に示す。なお、金属腐食試験用および強度試験用の試験体は別に作成した。

4. 防腐剤の定量法

抽出法: M-1 および M-2 は、1個または数個の試験体を3~4mmに細断し、これに少量の水を加えてミキサーで細粉にしたのち、試験体1個につき約80mlとなるように水を加え、85~90°Cで24時間抽出した。これを濾過し、試験体1個につき100mlになるように調整した。クレオソート油は試験体をマッチ軸程度の大きさに細断し、試験体1個につき約80mlのキシロールを加え、85~90°Cで24時間抽出した。これを濾過し、試験体1個につき100mlになるように調整した。

定量法: 弗化ナトナトリウム(M-1)は、抽出液20mlを用い、JIS K 1550 (1958)によって弗素を定量し、弗化ナトリウムとして表わした。光電比色計を用いる場合には、530mμによって測定できる。4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウム(M-1)は、抽出液に水酸化ナトリウムを加えてpHを約12とし、光電比色計を用いて360mμの吸光度を測定し、あらかじめ作製した検量線から定量した。クロム化合物を分離するためのエーテル抽出は行なわなかった。重クロム酸カリウム(M-2)は、はじめに抽出液を用いてクロムを定量したところ、クロム化合物は抽出されないで大部分が木材中に残留していることが明らかになった。よって、試験体をルツボ中で灰化し、炭酸ナトリウム(または過酸化ナトリウム)を加えて溶融したのち、冷却し、水を加え、さらに硫酸で酸性にし、これにジフェニールカルバチッドのアルコール溶液を加え、540mμで吸光度を測定し、あらかじめ作製した検量線からクロムを定量し、重クロム酸カリウムとして表わした。なお溶融したのち、JIS K 1550を用いても重クロム酸カリウムの定量は可能である。ジニトロフェノール類(M-2)は、4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウムと同じ方法を用いた。クレオソート油は、抽出液を少量採取し、400mμで吸光度を測定し、クレオソート油を定量した。ヒ酸一水素ナトリウムについては、定量を行なわなかった。

5. 浸潤度の測定



I: sample for the determination of preservative and decaying test

II: disk for the penetration measurement

Fig. 1. Sampling in a treated log.

Fig. 1 に示すとおり、試験体の採取位置のとなりから、巾約 2cm の円盤をつくった。弗素はジルコニールクロライドとアリザリンスルホン酸ナトリウムとの呈色によって、ジニトロフェノール類とクレオソート油とは着色した部分によって浸潤度を測定した。浸潤度(%)=浸潤面積/辺材面積×100。また、重クロム酸カリウムは処理後つぎの方法で浸潤度の測定が可能である。この場合クロム化合物の定着反応が進行すると、測定は困難になる。1)ジフェニールカルバチッド²⁸⁾、2)硝酸銀、3)過酸化水素によって測定できる。

6. 防腐効力試験

防腐剤の定量に用いた試験体のとなりから採取した試験体を用い、JIS A 9302 を準用して、オオウズラタケ (*Coriollus palustris*) に対する防腐効力試験を行なった。ただし、板目面を上にして菌叢上におき、また耐候操作の回数は、0 回・3 回を行わずに 10 回・20 回とした。

7. 金属腐食試験

処理丸太とは別の木材片から試験体をつくり、JIS A 9304 を準用して亜鉛鍍金した鉄釘に対する金属腐食試験を行なった。

8. 強度試験

処理丸太とは別の木材片から試験体をつくり、JIS A 1007 によって処理材の曲げ強度試験を行ない、また、JIS A 1010 によって衝撃曲げ試験を行なった。

III 試験結果

1. 防腐剤の定量

Table 5 は M-1 に含まれる 4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウムと弗化ナトリウムとの定量値について、Table 6 は M-2 に含まれるジニトロフェノール類(ナトリウム塩)と重クロム酸カリウムとの定量値について、Table 7 はクレオソート油の定量値について示す。試験体の数は約 1200 個である。べつに試験体に重クロム酸カリウム溶液を注入したのち、灰化し、過酸化ナトリウムを加えて加熱したものについて、JIS K 1550 (1958) を準用して重クロム酸カリウムを定量した。その結果は Table 8 に示すとおりである。

2. 浸潤度の測定

M-1 および M-2 処理丸太の浸潤度を測定した結果を Table 9 に示す。クレオソート油処理丸太のほとんどは約 90 % 以上の浸潤度を示したが、これは後期浸潤によるほか、小さな傷穴および石炭酸樹脂で密封できなかった場所からの浸潤のためと考えられる。このような影響のない場所から、生長錐によって約 6 cm の試料を採取し、浸潤長の測定をした結果を Table 10 に示す。

3. 防腐効力試験

防腐効力試験には防腐剤の定量用試験体に接した試験体を用いた。その結果は Table 11 に示

Table 5. Residual amount of preservative contained in test block treated with M-1 after weathering.

No. of log	Preservative Weathering times Layer	Sodium fluoride mg/2×2×1 cm ³			Sodium 4,6-dinitro- <i>o</i> -cresylate mg/2×2×1 cm ³		
		0	10	20	0	10	20
4	1 st	15.1(8.2)	10.7(5.6)	7.6(4.0)	1.34(1.74)	0.62(1.30)	0.26(0.12)
	2 nd	5.5(8.2)	7.0(5.3)	5.6(1.3)	0.39(0.28)	0.63(0.56)	0.27(0.14)
28	1 st	11.6(12.4)	9.3(2.7)	6.9(1.2)	1.48(1.82)	0.54(0.35)	0.27(0.06)
	2 nd	7.7(2.9)	6.6(2.7)*	4.4(2.6)*	0.41(0.18)*	0.41(0.31)	0.26(0.14)*
22	1 st	17.4(18.0)	7.8(5.7)	6.9(2.5)	1.86(2.92)	0.92(0.32)	0.43(0.18)
	2 nd	9.6(13.9)	7.6(5.3)	6.6(2.5)	2.30(3.52)	0.74(0.52)	0.36(0.29)
32	1 st	9.2(8.5)	9.6(4.4)	6.2(5.4)	1.45(2.30)	0.65(0.87)	0.30(0.17)
	2 nd	4.5(5.5)	8.0(8.4)	4.3(2.6)	0.96(0.94)	0.51(0.78)	0.26(0.25)
11	1 st	16.5(20.5)	11.5(6.7)	6.9(7.9)	1.28(1.87)	0.68(0.20)	0.36(0.25)
	2 nd	9.3(16.4)	8.7(3.5)	4.9(6.6)	0.66(1.28)	0.80(0.49)	0.32(0.27)
13	1 st	11.0(2.7)	10.0(3.4)	5.3(6.6)	0.90(1.00)	0.62(0.85)	0.27(0.15)
	2 nd	3.9(5.4)	5.0(1.4)	4.6(3.9)	0.53(1.20)	0.35(0.43)	0.21(0.08)
16	1 st	9.3(8.0)*	6.2(2.7)*	5.3(2.7)	0.53(0.84)	0.55(0.06)	0.31(0.07)
	2 nd	5.3(5.4)*	4.4(2.7)*	5.3(5.1)*	0.41(0.46)*	1.61(0.42)*	0.38(0.19)*
17	1 st	8.4(6.2)*	6.0(1.3)	4.4(1.4)	0.61(0.94)	0.95(0.19)	0.23(0.11)
	2 nd	3.5(2.7)*	3.1(1.3)*	4.4(2.7)*	0.30(0.34)*	0.52(0.20)*	0.26(0.07)*
24	1 st	26.0(4.2)	16.5(2.6)	11.2(11.9)	3.92(4.02)	1.44(0.03)	0.59(0.24)
	2 nd	8.3(7.1)	12.5(12.3)	3.9(5.1)	0.63(0.46)	0.90(0.36)	0.32(0.07)
20	1 st	26.4(10.4)	21.9(22.0)	8.9(5.3)	3.00(1.78)	0.88(0.31)	0.33(0.05)
	2 nd	20.3(23.4)	21.1(18.7)	8.6(8.0)	1.68(1.70)	1.12(0.36)	0.33(0.27)
14	1 st	12.6(16.4)	15.2(9.3)	9.9(6.7)	1.65(1.54)	0.74(0.43)	0.34(0.23)
	2 nd	9.9(24.7)	11.3(12.0)	5.9(2.5)	0.83(0.56)	0.56(0.07)	0.25(0.17)
28	1 st	17.8(13.7)	19.2(20.2)	10.3(1.3)	2.23(4.98)	0.75(0.55)	0.34(0.29)
	2 nd	6.6(18.7)	14.0(7.9)	7.5(1.2)	1.45(2.10)	0.66(0.09)	0.27(0.08)
8	1 st	17.3(16.9)	7.3(2.7)	8.9(8.0)	2.23(2.30)	0.74(0.40)	0.45(0.28)
	2 nd	12.2(22.7)	9.3(10.6)	5.6(2.7)	1.30(1.41)	0.54(0.23)	0.34(0.05)
35	1 st	23.5(18.1)	12.5(13.4)	7.6(2.7)	3.48(6.90)	0.75(0.20)	0.52(0.49)
	2 nd	9.5(9.2)	13.0(1.6)	5.9(2.5)	1.21(2.52)	0.47(0.12)	0.25(0.08)
21	1 st	13.4(10.9)	13.6(13.4)	6.9(2.5)	1.30(2.26)	0.57(0.21)	0.23(0.01)
	2 nd	9.7(6.2)	10.6(21.2)	7.2(4.0)	0.57(0.56)	0.48(0.09)	0.25(0.12)
31	1 st	15.8(16.6)*	14.0(2.4)*	10.1(8.0)*	1.02(1.38)*	0.70(0.36)*	0.37(0.15)*
	2 nd	18.6(10.6)**	10.1(4.4)**	5.3(1.0)	0.94(0.11)**	0.57(0.10)**	0.31(0)**

The figures in parentheses show the difference between max. and min. of four test blocks.

* The difference between max. and min. of three test blocks

** The difference between max. and min. of two test blocks

Table 6. Residual amount of preservative contained in test block treated with M-2 after weathering.

No. of log	Preservative Weathering times Layer	Dinitrophenols (sodium salt) mg/2×2×1 cm ³					
		0		10		20	
5	1 st	3.50	(10.58)	1.70	(2.85)	1.22	(2.08)
	2 nd	0.46	(0.26)	0.69	(0.86)	0.32	(0.23)
15	1 st	2.39	(2.54)	1.56	(0.30)	1.20	(1.01)
	2 nd	1.21	(2.74)	0.69	(0.68)	0.64	(1.26)
2	1 st	1.02	(1.72)	0.48	(0.95)	0.64	(0.61)
	2 nd	1.45	(2.06)	0.62	(0.21)	0.52	(0.70)
27	1 st	1.58	(2.14)	0.99	(0.38)	0.99	(0.90)
	2 nd	0.62	(0.22)	0.46	(0.37)	0.31	(0.20)
18	1 st	2.77	(3.48)	1.52	(0.70)*	1.54	(1.01)
	2 nd	1.59	(3.40)	1.55	(2.24)	1.25	(1.65)
36	1 st	1.79	(1.48)	0.98	(0.81)	0.99	(1.02)
	2 nd	1.02	(1.72)	0.85	(0.55)	0.49	(0.30)
3	1 st	—		—		—	
	2 nd	2.60***		—		—	
7	1 st	1.72	—	1.33	(0.41)	1.12	(0.42)
	2 nd	0.75	(0.86)*	0.54	(0.18)*	0.31	(0.06)*
19	1 st	—		—		—	
	2 nd	0.60***		—		—	
26	1 st	8.67	(3.40)*	3.76	(2.02)*	2.12	(0.44)*
	2 nd	4.20	(0.04)**	1.54	(1.64)	1.06	(1.16)*
33	1 st	2.36	(4.88)	1.54	(2.62)	1.27	(1.54)
	2 nd	0.66	(0.66)	0.61	(1.11)	0.55	(0.88)
34	1 st	1.85	(3.30)	1.46	(1.40)	1.24	(1.50)
	2 nd	1.02	(2.60)	0.91	(0.93)	0.67	(1.20)
37	1 st	1.21	(2.20)	0.89	(1.30)	0.75	(1.16)
	2 nd	1.08	(2.36)	0.74	(0.75)	0.43	(0.53)
39	1 st	3.28	(5.82)	1.84	(2.22)	1.41	(1.47)
	2 nd	1.28	(2.54)	0.91	(0.84)	0.70	(1.08)
1	1 st	0.93	(1.22)	0.63	(0.53)	0.57	(0.71)*
	2 nd	0.55	(0.66)*	0.51	(0.17)*	0.49	(0.43)*
6	1 st	1.65	(2.90)*	1.19	(0.62)*	1.14	(0.89)*
	2 nd	0.40	(0.26)*	0.74	(0.28)	0.55	(0.08)*
		Potassium bichromate mg/2×2×1 cm ³					
27	1 st	3.83	(1.3)	3.30	(1.4)	3.07	(1.5)
6	1 st			3.6 ***			
29	1 st			5.6			
19	1 st					2.0 ***	

*** one test block.

Table 7. Residual amount of creosote oil contained in test block after weathering.

No. of log	Layer	Preservative Weathering times	Creosote oil ml/2×2×1 cm ³					
			0		10		20	
10	1 st		1.72	(1.54)	1.50	(1.35)	1.16	(0.30)
	2 nd		1.17	(0.39)	0.15	(0.33)	0.27	(0.87)
25	1 st		0.96	(1.52)	0.77	(1.42)	0.64	(0.93)
	2 nd		0.10	(0.26)	0.10	(0.35)	0.08	(0.19)
9	1 st		0.84	(0.32)	0.71	(0.32)	0.47	(0.33)
	2 nd		0.15	(0.33)	0.34	(0.94)	0.07	(0.16)
38	1 st		0.72	(1.21)*	1.02	(2.13)*	0.87	(1.78)*
	2 nd		0.14	(0.20)	0.57	(1.16)	0.08	(0.11)
12	1 st		0.47	(0.38)*	0.49	(0.36)	0.35	(0.22)*
	2 nd		0.56	(0.56)	0.43	(1.38)	0.50	(0.48)
40	1 st		0.68	(1.52)	0.68	(0.85)	0.51	(0.44)
	2 nd		0.52	(0.83)	0.48	(0.60)	0.31	(0.32)

Table 8. Determination of chromium contained in test block treated with potassium bichromate aqueous solution.

Concentration %	Air dried weight of wood	Absorbed solution	K ₂ Cr ₂ O ₇ found %
1.0	1.25	258.1	99.78
0.5	1.31	253.8	99.84
0.1	1.27	259.2	99.51
0.01	1.24	258.5	99.25

Table 9. Percent of area of sapwood penetrated (M-1 and M-2).

Standard moisture content %	Preservative Concentration %	M-1								M-2							
		1.25				2.00				1.25				2.00			
		25	50	75	100	25	50	75	100	25	50	75	100	25	50	75	100
Percent of sapwood		62.7	73.7	78.2	72.5	42.3	72.3	66.2	77.1	61.8	71.3	59.7	65.2	70.3	70.1	79.2	70.3
		80.0	—	77.1	80.8	59.3	63.5	—	—	—	77.6	82.7	84.8	—	68.6	74.5	60.2
Sapwood pene- trated %	Sodium fluoride	98.5	75.7	100.0	98.8	100.0	98.2	100.0	100.0	97.2	100.0	84.6	98.8	100.0	97.8	100.0	98.0
		100.0	—	86.8	100.0	100.0	98.7	—	—	—	63.0	100.0	99.0	—	92.3	100.0	99.1
	Dinitrophenols	39.5	33.6	36.8	25.3	72.4	35.9	41.6	19.4	41.5	42.4	48.0	23.7	41.5	44.1	42.6	29.4
		46.8	—	50.1	73.2	52.9	46.9	—	—	—	29.6	71.4	55.1	—	51.5	55.7	62.3

Table 10. Penetration length (creosote oil).

No. of log	Sapwood length cm	Pentration length cm
10 and 25	4.0	2.4
9 and 38	4.0	1.6
12 and 40	4.6	4.1

Table 11. Result of decaying test.

Preservative concentration %	Layer	Weather- ing procedure times	Standard moisture content %	Weight after drying g	Weight loss %	Effective value	Days of incubation							
							5	10	15	20	30	50	70	90
M-1 1.25	1 st	10	25	1.40	0.7	96.6	+	+	+	+	++	++	##	##
			50	1.35	0	100	+	+	+	+	++	++	##	##
			75	1.29	0	100	±	+	+	+	+	++	##	##
			100	1.45	0.7	96.6	+	+	+	+	++	++	##	##
	20		25	1.35	0	100	±	+	+	+	++	++	##	##
			50	1.36	0	100	+	+	++	++	++	++	##	##
			75	1.29	2.3	88.8	+	+	+	+	++	++	##	##
			100	1.46	3.1	89.8	+	+	+	+	++	++	##	##
M-1 2	1 st	10	25	1.43	0.7	96.6	+	++	++	++	++	##	##	##
			50	1.32	0.1	70.2	+	++	++	++	++	##	##	##
			75	1.38	0	100	+	++	++	++	++	##	##	##
			100	1.51	2.0	90.2	+	++	++	++	##	##	##	##
	20		25	1.43	2.8	86.3	+	++	++	++	##	##	##	##
			50	1.31	8.4	59.0	+	++	##	##	##	##	##	##
			75	1.36	9.6	53.2	+	++	++	++	##	##	##	##
			100	1.50	8.0	61.0	+	++	##	##	##	##	##	##
M-2	1 st	10	25	1.15	0.9	95.6	+	+	+	+	++	++	++	++
			50	1.40	0.7	96.6	±	+	+	+	+	++	++	++
			75	1.37	0.7	96.6	±	+	+	+	+	++	++	++
			100	1.27	0.2	99.0	+	++	++	++	##	##	##	##
	20		25	1.15	0.9	95.6	±	+	+	++	++	++	++	##
			50	1.41	0.7	96.6	+	+	+	+	++	++	##	##
			75	1.39	0	100	+	++	++	++	++	++	++	++
			100	1.30	3.8	81.5	+	++	##	##	##	##	##	##
M-2	1 st	10	25	1.41	0.1	99.5	+	++	++	++	++	##	##	##
			50	1.59	4.4	78.5	+	++	++	++	++	##	##	##
			75	1.27	3.9	81.0	+	++	##	##	##	##	##	##
			100	1.48	14.9	27.4	++	##	##	##	##	##	##	##
	20		25	1.34	5.2	74.6	+	++	++	++	##	##	##	##
			50	1.57	6.4	68.9	+	++	++	++	++	##	##	##
			75	1.26	4.6	76.6	++	##	##	##	##	##	##	##
			100	1.49	18.8	8.3	++	##	##	##	##	##	##	##
M-2	1 st	10	25	1.29	2.3	88.8	±	±	+	+	+	+	+	+
			50	1.54	2.6	87.3	+	++	++	++	##	##	##	##
			75	1.04	1.9	90.7	±	+	+	+	+	+	+	+
			100	1.36	2.2	89.3	+	++	++	++	++	##	##	##
	20		25	1.29	3.1	84.9	±	±	+	+	+	+	+	+
			50	1.54	4.5	78.0	+	++	++	##	##	##	##	##
			75	1.04	1.9	90.7	+	+	+	+	++	++	##	##
			100	1.32	2.3	88.8	+	++	++	++	##	##	##	##

Table 11-2.

Preservative concentration %	Layer	Weather-ing procedure times	Standard moisture content %	Weight after drying g	Weight loss %	Effective value	Days of incubation							
							5	10	15	20	30	50	70	90
1.25	2 nd	10	25	1.46	2.1	89.8	±	+	+	+	+	+	+	+
			50	1.39	18.0	12.2	++	##	##	##	##	##	##	##
			75	1.20	1.7	91.7	+	+	++	++	++	++	++	++
			100	1.42	18.3	10.7	+	##	##	##	##	##	##	##
		20	25	1.42	2.8	86.3	±	+	+	+	+	+	+	+
			50	1.53	19.0	7.3	++	##	##	##	##	##	##	##
			75	1.19	3.4	83.4	+	++	++	++	++	++	++	++
			100	1.41	12.8	37.6	+	##	##	##	##	##	##	##
M-2 2	1 st	10	25	1.38	0.1	99.5	±	+	+	+	+	+	+	+
			50	1.30	1.5	92.7	+	++	++	++	++	++	++	++
			75	1.28	0	100	+	+	++	++	++	++	++	++
			100	1.51	2.6	87.3	+	+	+	+	++	++	++	++
		20	25	1.39	0	100	+	+	+	+	+	+	+	+
			50	1.30	1.5	92.7	+	++	++	++	++	++	++	++
			75	1.30	0.8	96.1	+	++	++	++	++	++	++	++
			100	1.51	0.7	96.6	+	+	+	+	++	++	++	++
	2 nd	10	25	1.48	2.7	86.8	+	++	++	++	##	##	##	##
			50	1.33	18.0	12.2	+	##	##	##	##	##	##	##
			75	1.07	4.7	77.1	+	++	++	++	##	##	##	##
			100	1.48	16.9	17.6	++	##	##	##	##	##	##	##
		20	25	1.47	7.5	63.4	+	++	++	++	##	##	##	##
			50	1.31	19.8	3.4	++	##	##	##	##	##	##	##
			75	1.10	8.2	60.0	+	++	++	++	##	##	##	##
			100	1.34	14.9	27.3	+	##	##	##	##	##	##	##
Creo- sote oil	1 st	10	25	2.13	1.1	94.6	±	+	+	+	+	++	##	##
			50	2.15	2.3	88.8	±	+	++	##	##	##	##	##
			75	1.74	1.1	94.6	±	++	++	##	##	##	##	##
		20	25	1.95	1.5	92.7	+	+	+	+	++	++	++	##
			50	2.00	1.0	95.1	+	++	##	##	##	##	##	##
			75	1.71	1.2	94.1	+	++	##	##	##	##	##	##
	2 nd	10	25	1.57	4.5	78.0	+	++	##	##	##	##	##	##
			50	1.51	3.8	81.5	+	##	##	##	##	##	##	##
			75	1.84	3.8	81.5	±	+	++	##	##	##	##	##
		20	25	1.45	2.1	89.8	+	++	##	##	##	##	##	##
			50	1.44	13.9	32.2	+	##	##	##	##	##	##	##
			75	1.79	3.9	81.0	±	++	++	##	##	##	##	##
Untreated				1.32	20.5	0	##	##	##	##	##	##	##	##

Effective value is the mean of ten test blocs.

Weight loss of untreated is the mean of ten test blocs.

- : no growht

± : slight

+ : moderate growth

++ : growth at the side area

: severe growth all over the block

Table 12. Corrosive test of galvanized iron nail by wood preservatives.

Preservative	Concentration %	Weight of galvanized nail before test g	Loss in weight of test nail g	Loss in weight of test nail %	Ratio of corrosive action
M-1	1.25	1.0911 (1.0458~1.1256)	0.0963 (0.0757~0.1139)	8.83 (7.24 ~10.48)	1.02
	2.00	1.0990 (1.0530~1.1347)	0.0997 (0.0865~0.1169)	9.07 (7.84 ~10.30)	1.05
M-2	1.25	1.0938 (1.0804~1.1088)	0.0900 (0.0801~0.1021)	8.23 (7.31~ 9.45)	0.95
	2.00	1.0884 (1.0408~1.1589)	0.0902 (0.0789~0.1122)	8.29 (7.17~ 9.68)	0.96
Creosote oil		1.1041 (1.0805~1.1200)	0.0536 (0.0468~0.0626)	4.85 (4.27~ 5.64)	0.56
Untreated		1.0938 (1.0765~1.1212)	0.0947 (0.0760~0.1139)	8.66 (7.00~10.30)	1.00

The figures in parentheses show max. and min. of five test nails.

Table 13. Bending and impact bending test of treated wood.

Preservative	Concentration %	Bending test		Impact bending test	
		Bending strength kg/cm ²	Young's modulus ton/cm ²	Annual ring number/cm	Absorbed energy kg·m/cm ²
M-1	1.25	450.3 512.2 309.7 455.9 315.2	45.2 38.6	3 2.5 2 3 2.5	0.250 0.200 0.175 0.275 0.300
	2.00	422.1 416.5 337.7 484.1 523.5	51.0 46.4	2.5 2.5 3 3 4	0.325 0.263 0.268 0.200 0.400
M-2	1.25	551.6 562.9 540.3 394.0 455.9	55.3 58.5	2 2.5 3 2.5 3	0.300 0.225 0.225 0.258 0.200
	2.00	506.6 332.1 343.3 551.6 343.3	53.3 50.6	2 2.5 2 2 2.5	0.245 0.213 0.225 0.208 0.188
Creosote oil		354.6 416.5 399.6 394.0 450.3	42.2 51.7	2 2 2.5 2.5 2.5	0.325 0.225 0.270 0.275 0.375
Untreated		433.4 242.0 337.7 484.0 281.4	48.5 25.7 33.8 42.2	4.5 4.5 3 4.5 2.5	0.425 0.425 0.370 0.225 0.250

すとをりである。腐朽させた試験体は約 700 個であり、効力値は、同一条件の処理丸太が 2 本ずつあるため試験体 10 個の平均値である。効力値のバラッキは極めて大であった。

4. 金属腐食試験

JIS A 5508 の鉄丸クギを 亜鉛鍍金したのち、防腐剤の金属腐食試験を行なった。その結果を Table 12 に示す。

5. 強度試験

スギ辺材 ($2 \times 2 \times 40$ cm) を加圧処理したのち、強度試験を行なった。その結果を Table 13 に示す。

IV. 考 察

1. 防腐剤の定量

1) 丸太含水率と防腐剤含有量との関係

試験丸太は、2 本ずつ圧入量をほぼ一定にして加圧処理したが、各丸太間の注入量のバラッキは大であった。丸太含水率と防腐剤量の平均値との関係を Fig. 2~5 に示す。防腐剤量 (mg. または ml) は試験体 ($2 \times 2 \times 1$ cm) 1 個の含有量である。

Table 2~5 に示すとをり、1 層 (材表から 1 cm) は含水率が多いほど防腐剤量が多い傾向が認められた。2 層 (材表から

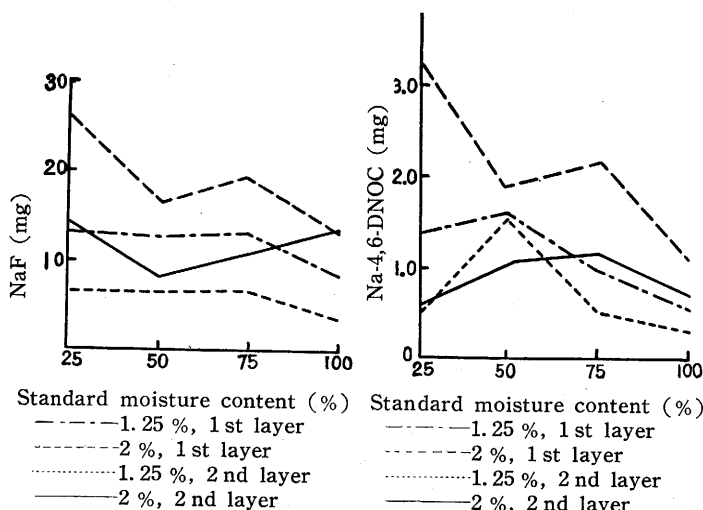


Fig. 2. Relation between standard initial moisture content of test log and sodium fluoride contained in test block treated with M-1.

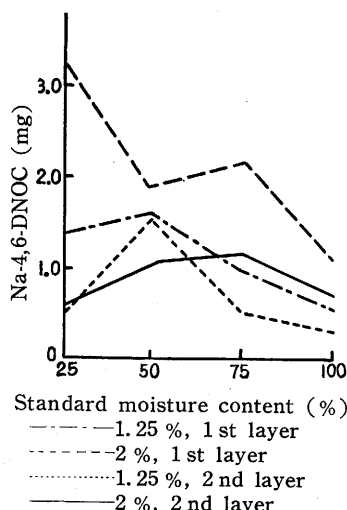


Fig. 3. Relation between standard initial moisture content of test log and sodium 4,6-dinitro-*o*-cresylate contained in test block treated with M-1.

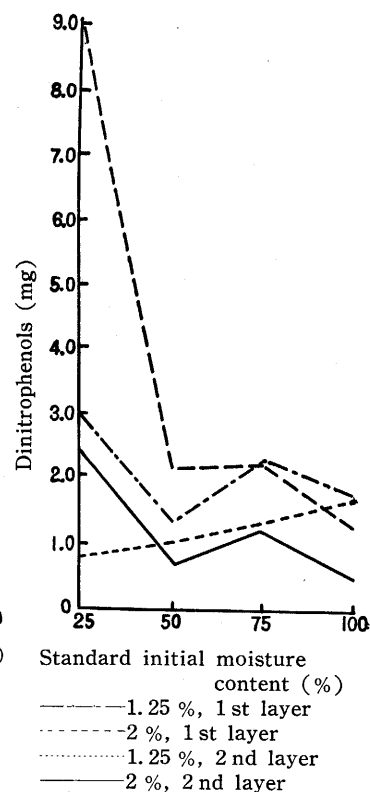


Fig. 4. Relation between standard initial moisture content of test log and dinitrophenols (sodium salt) contained in test block treated with M-2.

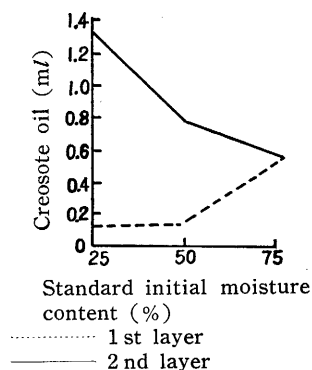


Fig. 5. Relation between standard initial moisture content of test log and creosote oil.

1~2cmの間)において1層と同じ傾向のものは M-2 の2% 溶液の処理におけるジニトロフェノール類のみで、その他の場合にはほぼ一定かまたは逆に含水率が多いほど防腐剤量が多い傾向 (M-2, 1.25%のジニトロフェノール類, クレオソート油) が認められた。

2) 薬剤量のバラツキ

防腐剤別に, 1本の処理丸太の円周方向の4個所から採取した試験体から防腐剤を定量した場合の平均値とバラツキとの関係を示すと, Fig. 6 のとおりである。含水率および層別による変化は認められないので, その区別は行なわなかった。

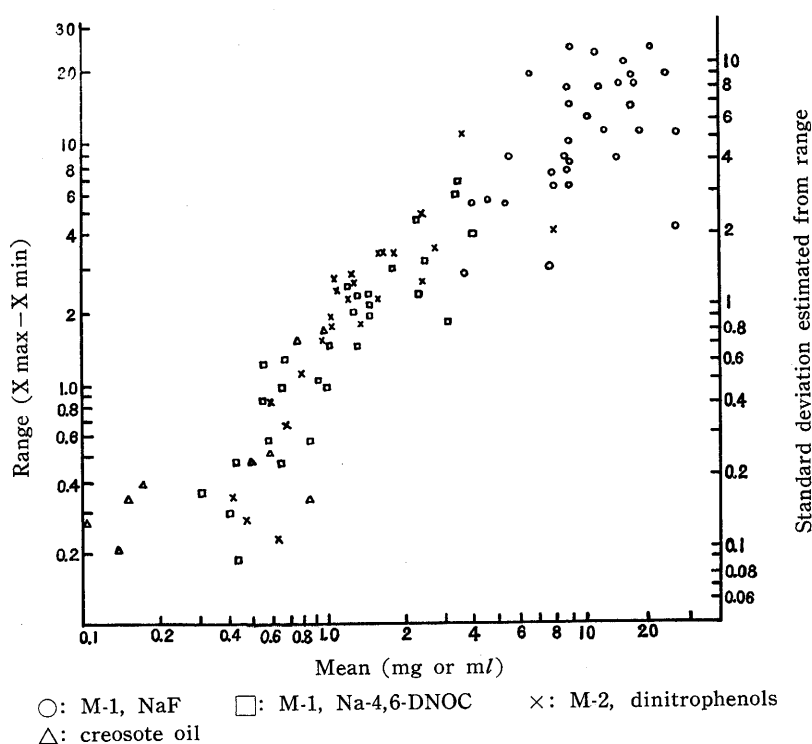


Fig. 6. Relation between mean value and dispersion at circumference direction.

Fig. 6 によれば, いずれの防腐剤でも変動係数 (標準偏差/平均値) は, ほぼ 0.5 である。試験丸太は含水率を調整したために, 実際に防腐処理を行なった木柱の防腐剤量のバラツキがこの程度であるか否かは明らかでない。とくに, 水中貯木材などでは含水率が不均一になり, 防腐剤量のバラツキがさらに大きくなると想像されるが, 実際の防腐木柱に対しての参考にはなるであろう。また, 耐候操作を行なわない場合の防腐剤量よりも耐候操作後の防腐剤量が多いという不

合理的結果が認められることから考えると、繊維方向のバラツキもかなり大きいのであろう。

3) 防腐剤量と注入量

防腐剤量と注入量との関係を調べるために、M-1 および M-2 について 1 層の防腐剤量から推定したその部分の注入量 (kg/m³) を求めると、Table 14 のとおりである。

Table 14. Retention estimated from preservative contained in 1st layer.

Standard moisture content %	M-1						M-2			
	1.25 %			2 %			1.25 %		2 %	
	Actual retention kg/m ³	Estimated from sodium fluoride kg/m ³	Estimated from sodium 4,6-dinitro- <i>o</i> -cresylate kg/m ³	Actual retention kg/m ³	Estimated from sodium fluoride kg/m ³	Estimated from sodium 4,6-dinitro- <i>o</i> -cresylate kg/m ³	Actual retention kg/m ³	Estimated from dinitrophenols kg/m ³	Actual retention kg/m ³	Estimated from dinitrophenols kg/m ³
25	175	360	268	260	387	462	198	389	181	—
	248	295	296	165	393	354	202	266	312	603
50	178	415	352	174	188	195	186	113	194	166
	334	219	290	179	265	263	180	176	188	128
75	265	392	256	288	258	263	128	307	269	84
	205	262	180	172	350	410	430	199	232	220
100	132	221	106	178	200	153	203	—	128	65
	84	200	122	190	236	121	216	190	140	115

Table 14 の実際の注入量が同一でないために、防腐剤量から推定した注入量と実際の注入量との比を Table 15 に示す。

Table 15. Ratio of estimated retention and real retention.

Standard moisture content %	Ratio		Estimated from sodium fluoride		Estimated from sodium 4,6-dinitro- <i>o</i> -cresylate or dinitrophenols			
	Preservative Concentration %		M-1	M-1	M-1	M-1	M-2	M-2
			1.25	2	1.25	2	1.25	2
25			2.06	1.49	1.53	1.77	1.96	—
			1.19	2.38	1.19	2.14	1.32	1.94
50			2.33	1.08	1.97	1.12	0.61	0.86
			0.66	1.48	0.87	1.48	0.98	0.68
75			1.48	0.90	0.97	0.91	2.40	0.31
			1.28	2.04	0.88	2.39	0.46	0.95
100			1.67	1.12	0.80	0.86	—	0.51
			2.38	1.24	1.45	0.64	0.88	0.82

Table 15 によれば、濃度別の相違および M-1, M-2 による相違は認められない。

4) M-1 における各防腐剤量の比較

M-1 処理丸太の1層に含まれる弗化ナトリウムと 4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウムとの関係を Fig. 7-1 に示す。含水率が 25, 75, 100 % については、ほぼ同一直線上にあるが 50% の場合にはバラツキが大きい。これは 50% 以下に比較して弗化ナトリウムの量の少ない部分に 4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウムの量がやや多いと考えられる。一般に注入量の少ない場合に、4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウムの量が弗化ナトリウム量に比較して少ない傾向が認められた。また、濃度による明らかな相違は認められない。2層では、1層とことなり、バラツキが1層の場合よりも大きくなったが、概して M-1 の成分の混合割合に近くなった。その結果を Fig. 7-2 に示す。また2層においても Fig. 7-1 と同じように含水率が 50% の場合には、他の場合に比較して 4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウムの量がやや多い。その結果を Table 16 に示す。

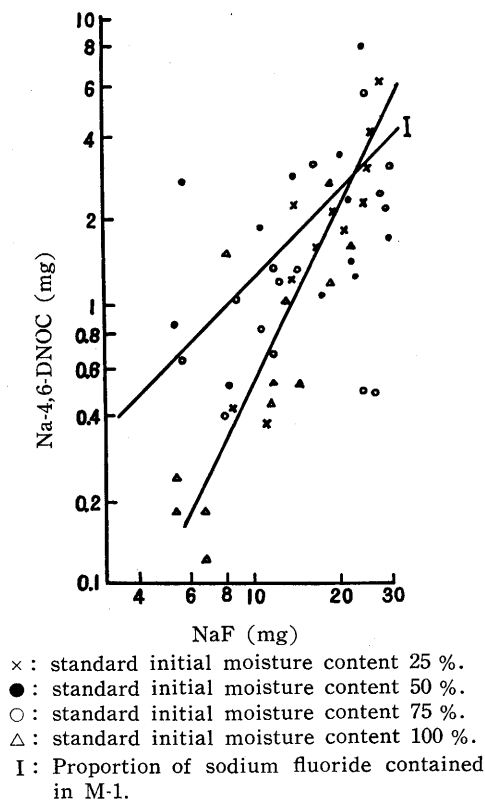


Fig. 7-1. Proportion of sodium fluoride contained in 1st layer of test block treated with M-1.

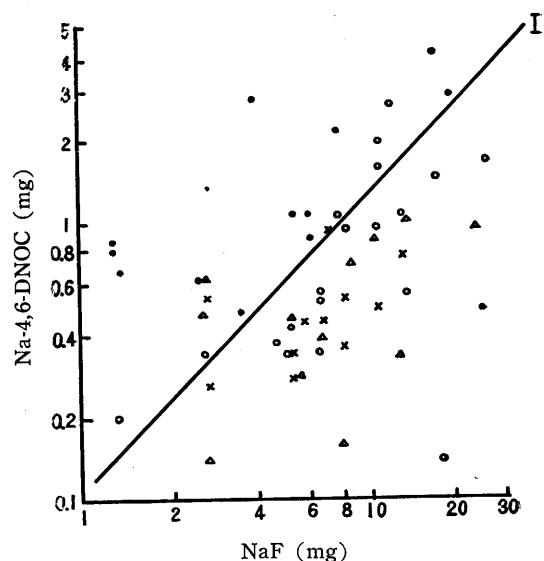


Fig. 7-2. Proportion of sodium fluoride contained in 2nd layer of test block treated with M-1.

5) 層別の防腐剤量の比較

M-1 処理丸太の1層と2層との弗化ナトリウムの量を比較した結果を Fig. 8 に示す。含水率が 25% および 100% では比較的明らかな相関が認められる。当然のことながら 25% の場合

Table 16. Proportion of component of preservative contained in 2nd layer of test block treated with M-1.

Standard moisture content Item %	Example number			
	25	50	75	100
I	2	13	5	2
II	9	2	9	10

I : amount of sodium 4,6-dinitro-*o*-cresylate was greater than initial proportion of component of preservative

II : amount of sodium 4,6-dinitro-*o*-cresylate was less than initial proportion of component of preservative

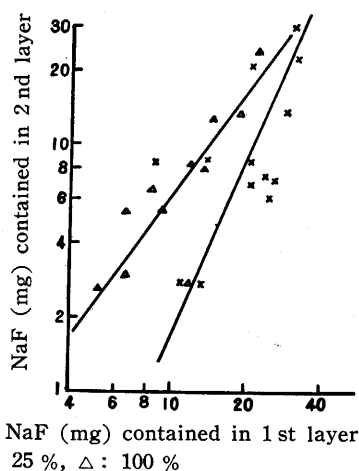


Fig. 8-1. Comparison between 1st and 2nd layer containing sodium fluoride (M-1).

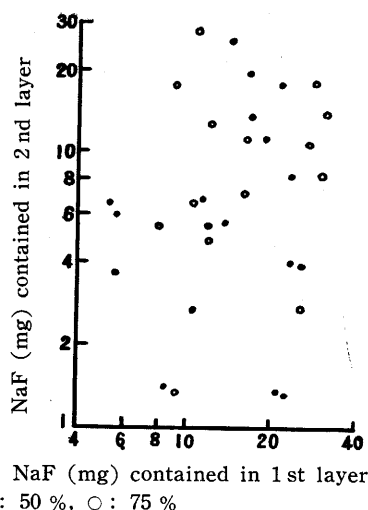


Fig. 8-2. Comparison between 1st and 2nd layer containing sodium fluoride (M-1).

にくらべて、100% の場合の処理丸太内部の薬剤濃度の減少率（濃度勾配）が小さい。1 層の弗化ナトリウムの量が、試験体 1 個について約 30 mg になると、2 層の弗化ナトリウムの量は両含水率の場合を通じてほぼ同一になった。

M-1 および M-2 処理丸太における 4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウムまたはジニトロフェノール類の濃度勾配は Fig. 9 のとおりである。Fig. 9 では明らかな濃度勾配の傾向は認められず、また M-1 と M-2 との相違も認められない。よって、濃度勾配の分布を調べた結果を Table 17 に示す。

Table 17 によれば、含水率が 25% の場合には、他の場合にくらべて、1 層と 2 層との薬剤量の差が大であると推察される。クレオソート油処理丸太は、Fig. 9 と同じように、濃度勾配の相違は認められない。濃度勾配の分布を Table 18 に示す。Table 18 によれば、含水率が大きいほど 1 層と 2 層とのクレオソート油の量の差が小さい。

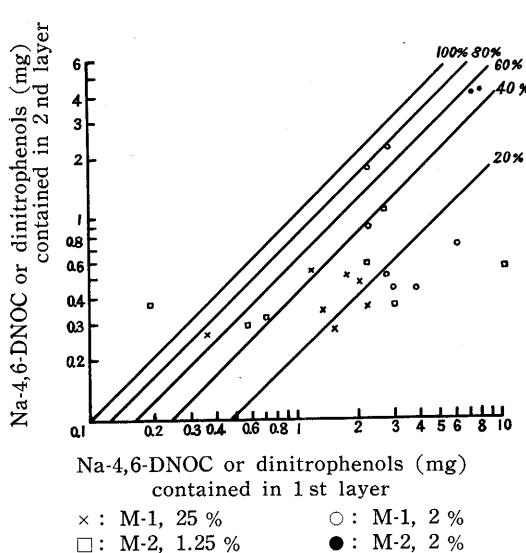


Fig. 9-1. Comparison between 1st and 2nd layer containing sodium 4,6-dinitro-*o*-cresylate or dinitrophenols (M-1 and M-2, standard moisture content 25 %).

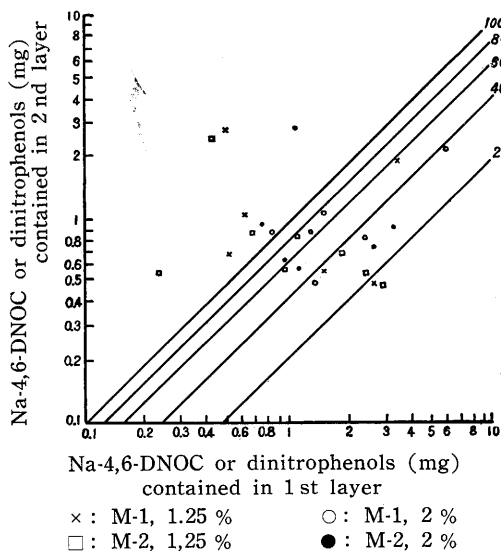


Fig. 9-2. Comparison between 1st and 2nd layer containing sodium 4,6-dinitro-*o*-cresylate or dinitrophenols (M-1 and M-2, standard moisture content 50 %).

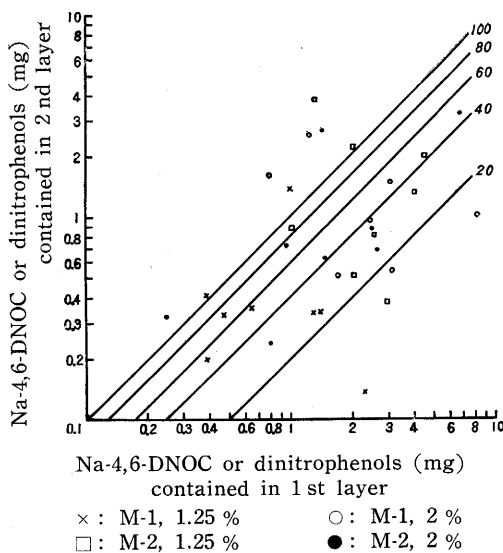


Fig. 9-3. Comparison between 1st and 2nd layer containing sodium 4,6-dinitro-*o*-cresylate or dinitrophenols (M-1 and M-2, standard moisture content 75 %).

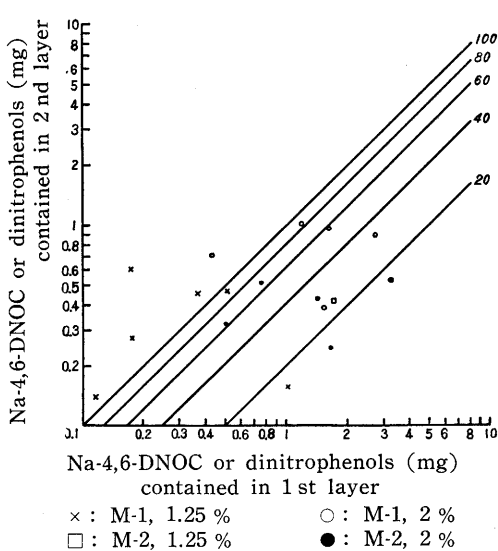


Fig. 9-4. Comparison between 1st and 2nd layer containing sodium 4,6-dinitro-*o*-cresylate or dinitrophenols (M-1 and M-2, standard moisture content 100 %).

6) 耐候操作による防腐剤量の減少

Fig. 10 は M-1 処理の弗化ナトリウム量の減少について, Fig. 11 は M-1 処理の 4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウム量の減少について, Fig. 12 は M-2 処理のジニトロフェノ

ール類の量の減少について, Fig. 13 はクレオソート油量の減少について示す。

Table 17. Comparison between 1st and 2nd layer containing sodium 4,6-dinitro-*o*-cresylate or dinitrophenols.

Standard moisture content 2nd layer / 1st layer %	Example number			
	25	50	75	100
Above 1.00	1 (4%)	11 (34%)	8 (26%)	5 (29%)
0.80 ~ 0.99	1 (4)	0 (0)	1 (3)	2 (12)
0.60 ~ 0.79	3 (12)	4 (12.5)	2 (6.5)	2 (12)
0.40 ~ 0.59	6 (24)	3 (9)	7 (22.5)	1 (6)
0.20 ~ 0.39	6 (24)	10 (31)	9 (29)	4 (23.5)
Below 0.1	8 (32)	4 (12.5)	4 (13)	3 (17.5)
Mean gradient	0.40	0.62	0.58	0.64

Table 18. Comparison between 1st and 2nd layer containing creosote oil.

Standard moisture content 2nd layer / 1st layer %	Example number		
	25	50	75
Above 1.00	0	1	3
0.80 ~ 0.99	0	0	1
0.60 ~ 0.79	0	0	2
0.40 ~ 0.59	1	1	1
0.20 ~ 0.39	1	1	0
Below 0.19	6	4	0

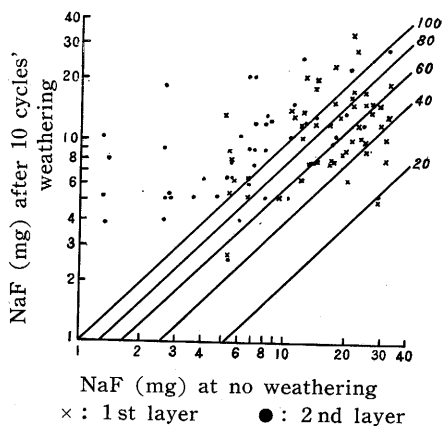


Fig. 10-1. Decrease of sodium fluoride after 10 cycles' weathering (M-1).

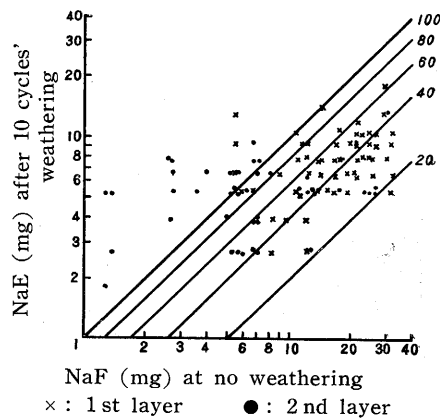
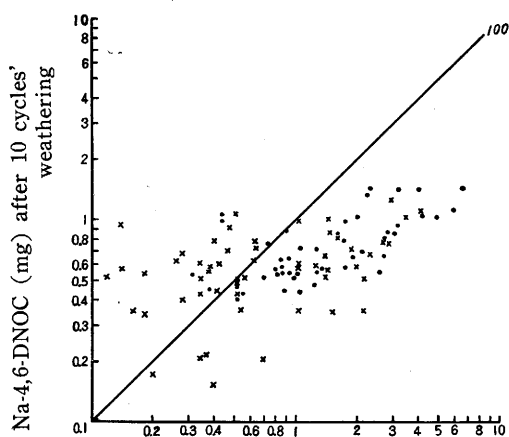
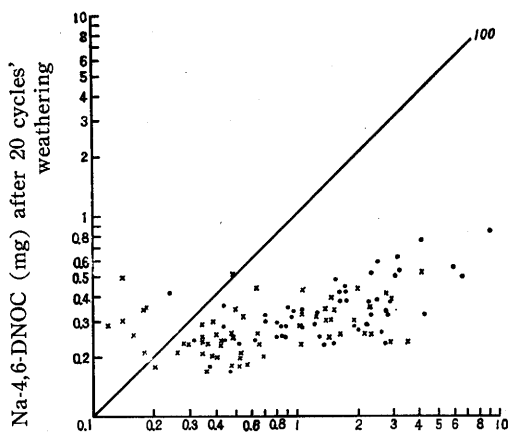


Fig. 10-2. Decrease of sodium fluoride after 20 cycles' weathering (M-1).



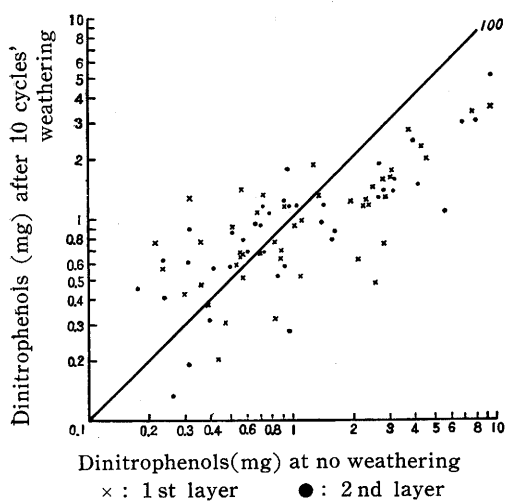
Na-4, 6-DNOC (mg) at no weathering
 × : 1st layer ● : 2nd layer

Fig. 11-1. Decrease of sodium 4,6-dinitro-*o*-cresylate after 10 cycles' weathering (M-1).



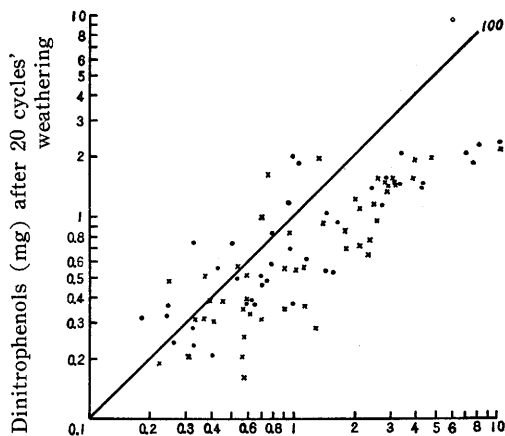
Na-4, 6-DNOC (mg) at no weathering
 × : 1st layer ● : 2nd layer

Fig. 11-2. Decrease of sodium 4,6-dinitro-*o*-cresylate after 20 cycles' weathering (M-1).



Dinitrophenols (mg) at no weathering
 × : 1st layer ● : 2nd layer

Fig. 12-1. Decrease of dinitrophenols after 10 cycles' weathering (M-2).



Dinitrophenols (mg) at no weathering
 × : 1st layer ● : 2nd layer

Fig. 12-2. Decrease of dinitrophenols after 20 cycles' weathering (M-2).

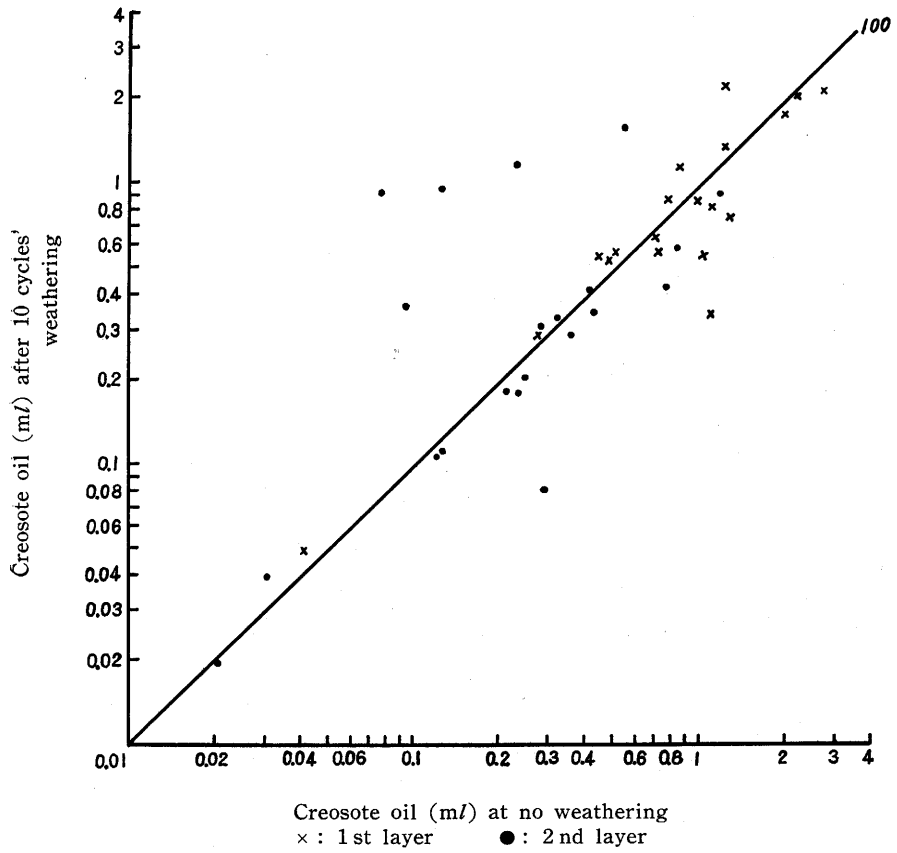


Fig. 13-1. Decrease of creosote oil after 10 cycles' weathering.

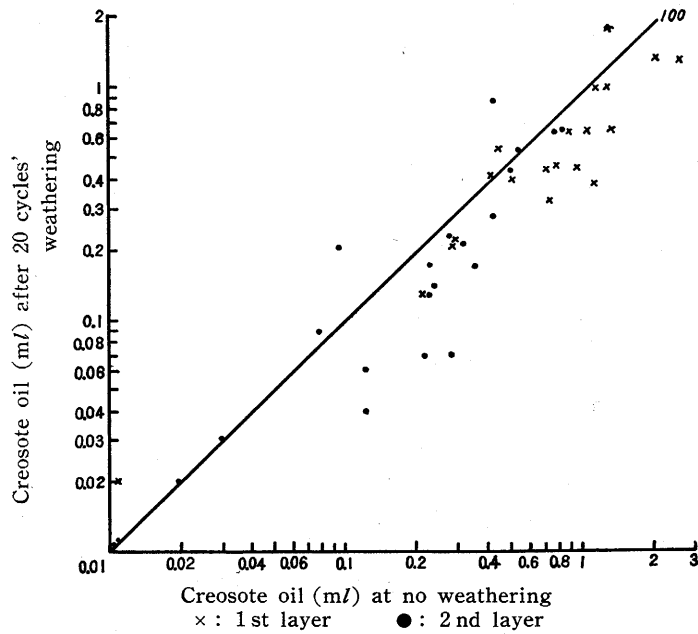


Fig. 13-2. Decrease of creosote oil after 20 cycles' weathering.

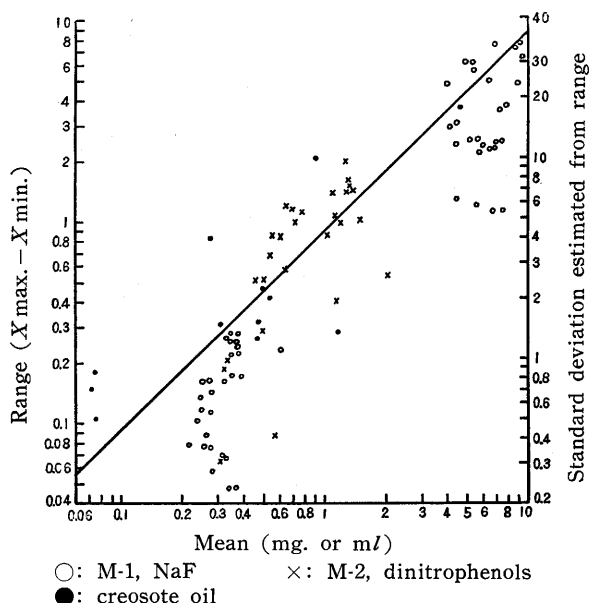


Fig. 14. Relation between mean value and dispersion at circumference direction (after 20 cycles' weathering).

ジニトロオルトクレゾールナトリウムの残留定着作用が促されるためと考えられるが、今後検討するつもりである。クレオソート油は耐候操作による酸化その他の化学変化で吸光度が変化することが考えられるが、その影響の補正は行なわなかった。よってクレオソート油の減少に関しては再検討する必要があるだろう。耐候操作20回後における円周方向の防腐剤量の平均値とそのバラッキとの関係は Fig. 14 に示すとおりである。Fig. 14 を Fig. 6 と比較すると、Fig. 14 は平均値の減少した場合におけるバラッキの減少がやや大である。

2. 浸潤度の測定

Table 8 によれば、M-1 および M-2 の弗化ナトリウムの浸潤度は、いずれも約 100% に近く、含水率、防腐剤および濃度別の相違は認められない。ジニトロフェノール類では同一条件で処理した 2 本の丸太においてもその相違が大きく、したがって含水率、防腐剤および濃度別の明らかな相違は認められない。べつに処理丸太から生長錐で長さ約 6 cm の試料を 10 数個採取し浸潤長を測定した。この場合の M-1 の弗化ナトリウムの浸潤長は辺材長の約 90% であり、クレオソート油では約 50% である。クレオソート油の場合に辺材長の約 90% 以上の浸潤部分が認められたが、その原因は、小さな傷穴および石炭酸樹脂で完全に密封されないと考えられる場所から浸潤したことにあると推定される。含水率と浸潤長との関係は、弗化ナトリウムおよびクレオソート油については明らかに傾向が認められないが、ジニトロフェノール類については、含水率の増加にしたがって浸潤長が減少する傾向が認められた。つぎに浸潤の均一性を調べる目的で浸透分布指数 (α) を求めた。

Fig. 10~13 によれば、耐候操作による防腐剤量の減少はつぎのとおりである。すなわち、クレオソート油処理後耐候操作 10 回の場合のクレオソート油の減少が最も少なく、また防腐剤量が 10 mg 以下では M-1 処理後耐候操作 20 回の場合の 4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウムの減少が最も多いと考えられる。しかし、Fig. 11 および Fig. 12 に示すとおり、M-1 と M-2 とではジニトロフェノール類の減少が異なっている。M-2 ではジニトロフェノール類の減少が M-1 に比較して少ないことが認められた。その原因は、重クロム酸カリウムによって 4,6-

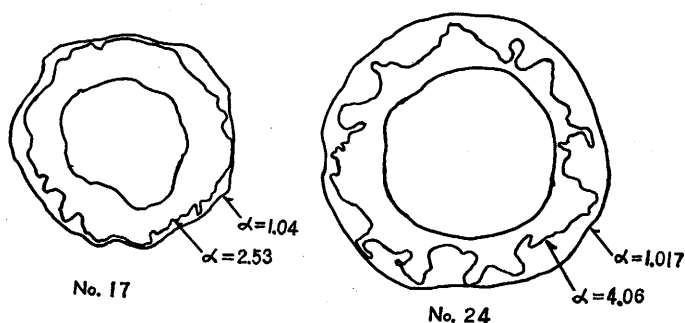
$$\alpha = \frac{l^2}{4\pi S} \dots\dots\dots (1)$$

α : distribution index.

l : length (cm) of penetrating outline.

S : inner area (cm²) of penetrating outline.

l は浸潤度測定用円盤の浸潤輪廓線の長さでキルビメーターで測定し、 S は浸潤輪廓線内の面積でプランニメーターで測定した値である。 α の計算例を示すと、Fig. 15 のとおりである。 α は円の場合に 1 で、この値が大きいほど浸潤が不均一であることを示す。



No. of log	17	24
Area of cross section	294.5 cm ²	477.1 cm ²
Area of sapwood	198.0 cm ²	282.6 cm ²
Area of penetrating NaF	198.0 cm ²	282.6 cm ²
Area of penetrating Na-4,6-DNOC	144.7 cm ²	149.7 cm ²
Lenght of penetrating outline	62 cm	78 cm
Lenght of penetrating outline of Na-4,6-DNOC	62 cm	129 cm

Fig. 15. Example of α index calculation.

この方法は Fig. 16 に示す 偏よった 浸潤の場合には適用できないが、一般にこれによって浸潤の均一性を簡易に比較することができる。ジニトロフェノール類について α を求めた結果を Table 19 に示す。 α と丸太断面積、含水率などとの関係を調べるため、それら項目との相関係数を求めた。その結果を Table 20 に示す。

α と丸太断面積との関係を求めると、つぎのとおりである。

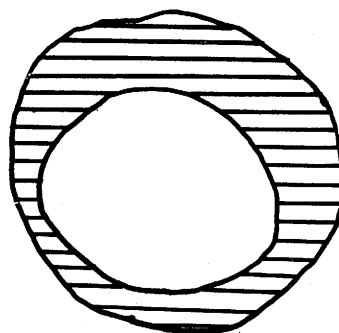


Fig. 16. Drawing shows eccentric penetrating distribution to which α index is not applicable.

Table 19. α value.

Standard moisture content %	Preservative Concentration %	M-1		M-2	
		1.25	2	1.25	2
25		2.48 2.46	2.12 4.00	2.30 —	— 3.14
50		1.43 1.73	4.01 4.38	1.77 1.52	1.82 3.48
75		2.72 2.60	2.34 2.22	1.35 —	4.01 —
100		1.86 2.53	— 1.90	1.76 2.74	1.68 3.55

Table 20. Correlation coefficient (n=27).

	α	Penetrating area of dinitrophenols / Area of sapwood	Penetrating area of dinitrophenols / Area of cross section	Level of significance
Standard moisture content %	0.100	—	—	0.01(0.49) 0.05(0.38)
Area of cross section	0.453	0.498	0.235	
Penetrating area of dinitrophenols / Area of cross section	0.441	—	—	
Penetrating area of dinitrophenols / Area of sapwood	0.437	—	—	

$$\alpha = 0.00508 A + 0.745 \dots \dots \dots (2)$$

A : area (cm²) of cross section

(2) より断面積を 500 cm² にした場合の α を求め、これを α' として各項目との相関関係についてみると、 α' と含水率との相関係数は 0.247、 α' とジニトロフェノール類 / 丸太断面積との相関係数は 0.296、 α' と容積重との相関係数は 0.104 になる。よって α は含水率が大きくなるほどやや大きくなると考えられるが、何分にも例数が少ないので、なお検討の余地がある。 α とジニトロフェノール類浸潤面積 / 断面積との関係もほぼ同じようであるが、ある程度以上の浸潤度になると逆に α は小さくなると推定される。弗化ナトリウムについても、同じような傾向が推察される。

3. 防腐効力試験

Table 11 によれば、M-1、M-2 およびクレオソート油の効力値は、(M-2、1.25 %、1 層の耐候操作 20 回を除く) 濃度および耐候操作の回数に関係なく 80 以上である。しかし無処理試験

体の重量減少率はやや小であった。1.25%溶液の2層の場合には、M-2の効力値がM-1より小さい。一般に、濃度が低い場合には、M-2はM-1に比較して防腐効力がやや小さいと考えられる。JISに規定された耐候操作を20回行った場合については、10回に比較して著しい効力値の低下が認められない。また、野外試験の効力または実用した場合の耐久性について考えると、防虫効力を有するM-2は、M-1よりさらに大きな防腐効力を示すことも考えられる。抗菌試験では、いずれの場合にも、試験体に腐朽菌の発育が認められた。つぎに濃度および層別の区別を行わずに、防腐剤量と効力値との関係を示すとFig. 17~20のとおりである。Fig. 17~20において効力値が50以下の例数を示すと、M-1は2、M-2は8、クレオソート油は1である。同一防腐剤含有量の試験体の効力値とバラツキ（頻度）は、正規分布を示さず、効力値の大きい方に歪んだ形を呈する。これは実際に建植したM-1処理木柱の腐朽した地際部の腐朽長の分布（腐朽長と頻度との関係）と同じ分布曲線で興味ある問題であろう。M-1において、弗化ナトリウムは4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウムより効力値に対する相関関係がやや大きいと考

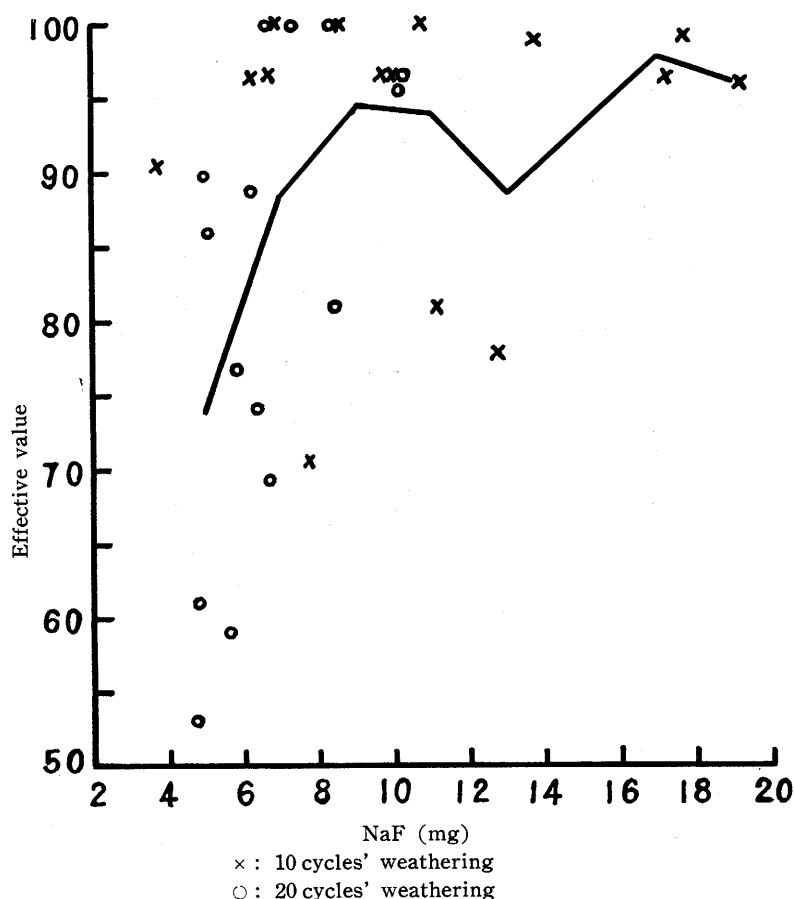


Fig. 17. Relation between amount of sodium fluoride and effective value (M-1).

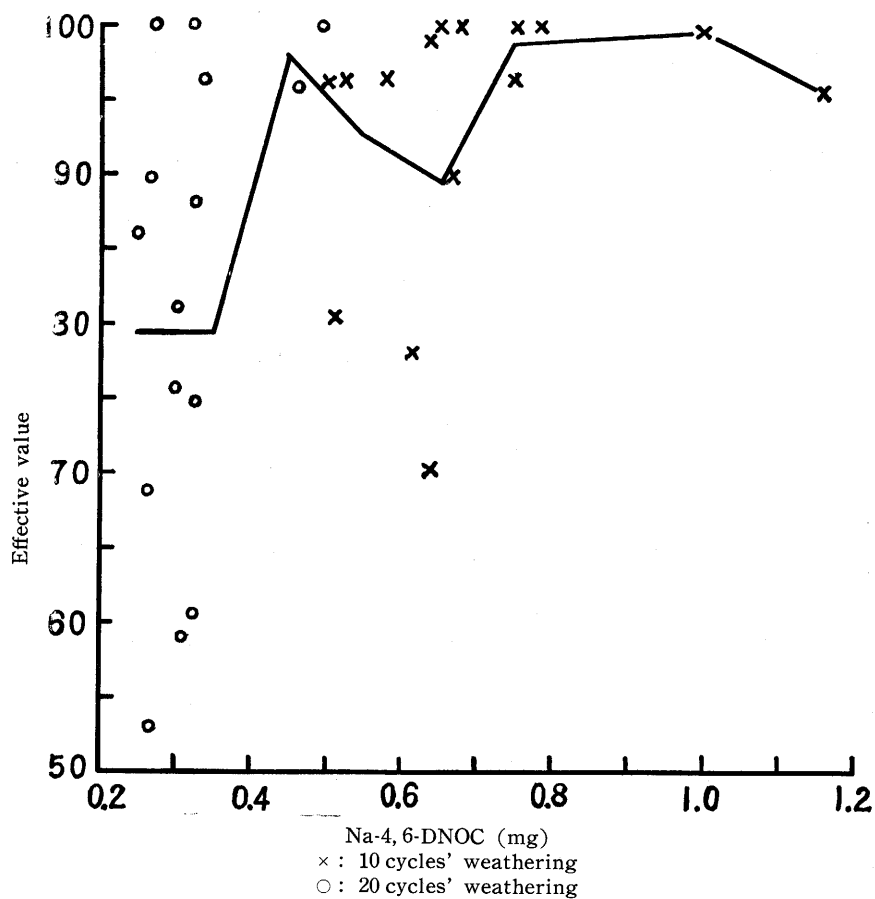


Fig. 18. Relation between amount of sodium 4,6-dinitro-*o*-cresylate and effective value (M-1).

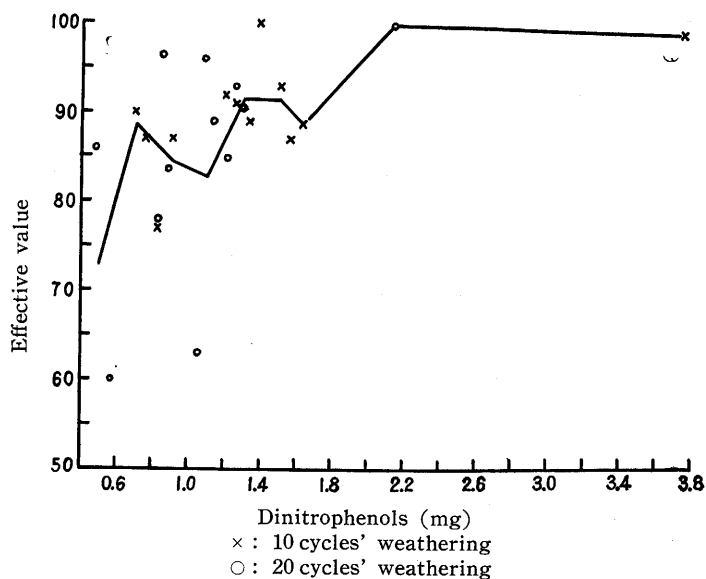


Fig. 19. Relation between amount of dinitrophenols and effective value (M-2).

えられる。一般に、防腐剤の残留量と防腐効力との関係については、残留防腐剤が効力を有する化合物の場合と効力を有しない化合物とがあるため、検討する必要がある。腐朽阻止限界防腐剤量を推定すると、ほぼつぎのとおりである。すなわち、M-1の弗化ナトリウムは $6\text{ mg}/4\text{ cm}^3$ 、4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウムは $0.4\text{ mg}/4\text{ cm}^3$ 、M-2のジニトロフェノール類は $0.6\text{ mg}/4\text{ cm}^3$ 、クレオソート油は $0.15\text{ ml}/4\text{ cm}^3$ である。

4. 金属腐食試験

JIS A 9304 は鉄に対する腐食試験を規定しているが、防腐木柱に接触する金属は、ほとんど亜鉛鍍金されているので、亜鉛鍍金した鉄釘に対する試験を行なった。Table 12 に示すとおり、クレオソート油の腐食が最も小さく、M-2 がこれにつぎ、M-1が最も大きい。M-2 処理木柱の金属腐食性は実用上差支えないと考えられる。

5. 強度試験

Table 13 を要約した結果を Table 21 に示す。曲げ試験において、同一条件内のバラツキが大きいため、防腐剤の種類による明確な相違は認め難い。しかし、M-2 の曲げ強さ、曲げヤング係数の平均値がやや大きいことから、重クロム酸塩による木材組成成分の酸化によりもろくなっていることが考えられる。実際に M-2 の衝撃試験における吸収エネルギーもまた小さい値を示した。しかし、試験体の年輪密度、含水率の調整などのランダムネスに不備の点があったので、明

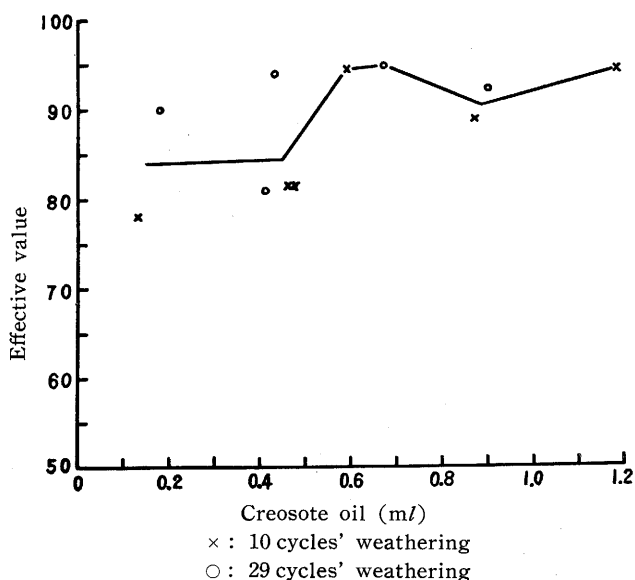


Fig. 20. Relation between amount of creosote oil and effective value.

Table. 21. Bending and impact bending test of treated wood.

Preservative	Concentration %	Bending strenght kg/cm^2		Young's modulus ton/cm^2	Absorbed energy in impact bending $\text{kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$	
		Mean	Range (Xmax.Xmin.)		Mean	Range (Xmax.Xmin.)
M-1	1.25	409	203	42.0	0.24	0.13
	2.00	437	186	48.7	0.29	0.20
M-2	1.25	501	169	56.9	0.24	0.10
	2.00	415	219	52.0	0.22	0.06
Creosote oil	Original liquid	403	96	46.9	0.29	0.15
Untreated	—	356	242	37.5	0.29	0.20

確な結論は得られなかった。

V 摘 要

1 処理材に含まれる防腐剤量と処理前の木材の含水率および防腐剤溶液の濃度との関係、処理材に含まれる防腐剤量のバラツキ、防腐剤成分の比率、濃度勾配および耐候操作による防腐剤量の減少について考察した。ジニトロフェノール類は、M-1 処理材より M-2 処理材の方が耐候操作による減少がすくない。これは重クロム酸カリウムの作用によると考えられる。また、M-1 処理材において、注入量が少ない場合には、弗化ナトリウムに比較して 4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウムが木材中に浸潤し難い。

2 ジニトロフェノール類の浸潤度について、防腐剤、含水率および濃度別による著しい相違は認められない。また、 α すなわち、 $\frac{l^3}{4\pi S}$ より浸潤の均一性を検討したところ、明らかな相違は認められない。

3 M-2 は、M-1 に比較して 1.25 % 溶液の防腐効力値がやや小さいが、2 % 溶液ではほぼ同程度である。腐朽阻止限界薬剤量を推定すると、M-1 の弗化ナトリウムは $6 \text{ mg}/4 \text{ cm}^3$ 、4,6-ジニトロオルトクレゾールナトリウムは $0.4 \text{ mg}/4 \text{ cm}^3$ 、M-2 のジニトロフェノール類は $0.6 \text{ mg}/4 \text{ cm}^3$ 、クレオソート油は $0.15 \text{ ml}/4 \text{ cm}^3$ である。

4 亜鉛鍍金した鉄釘に対する腐食試験の結果は、クレオソート油の腐食性が最も小さく、M-2 がこれにつぎ、M-1 が最も大きい。

5 M-2 処理材の曲げ強さおよびヤング係数がやや大きな値を示し、また衝撃吸収エネルギーがやや小さな値を示したことから、M-2 処理材は、いくぶんもろくなっていると考えられる。

文 献

- 1) A. Becker : Die Holzimprägnierung, ihre Spezialmaschinen und Apparate, 8 (1927).
- 2) Allgemeine Holzimpägnierung G. M. B. H. : 35 Jahre Holzschutz durch Wolman-Salze, 21 (1938).
- 3) M. S. Hudson and S. T. Henriksson : For. Prod. J., 6, 381 (1956).
- 4) J. Bourret : Ann. méd légale, Criminal., police sci., méd, et toxical, 33, 144 (1953).
- 5) 永井守一: 婦人科, 32, 155 (1937).
- 6) 八木 実: 成医, 55, 2349 (1936).
- 7) 井村 秀: 成医, 58, 81 (1939).
- 8) H. C. Dudley : Bull. office intern. hyg. pub., 30, 2612 (1938).
- 9) G. Wirgin and B. Groth : Extract from a report for the Boliden Mining Company. (1936).
- 10) S. Forssman and G. Fischer : Arsenic-impregnated wood for building purposes. Stat. Inst. Publ. Health Tomtebod 19/10 (1948).
- 11) The preservation of timbers. : J. Counc. Sc. Ind. Res. Austral. Trade Circ., 27 (1935).
- 12) G. E. Curzon, et al. : Safty in Mines Research Estab. Research Rept., No. 78, 15 (1953).

- 13) C. A. Kofoed : Termite and termit control. Berkeley (1934).
 - 14) H. Wagner : Erfahrungen über die Schutzbehandlung des Holzes in den Tropen, insbesondere gegen Termiten. Int. Holzmarkt, **50**, 16 (1943).
 - 15) S. E. Piercy : J. Comp. Path. Therap., **56**, 237 (1946).
 - 16) Jenő Kovács : Magyar. Allatorvosok Lapja, **4**, 277 (1949).
 - 17) S. F. Scheidy : J. Am. Vet. Med. Assoc., **123**, 341 (1953).
 - 18) J. Delga : Compt. rend. Soc. biol., **136**, 799 (1942).
 - 19) 町田佐一: 糧食, **126**, 43 (1937).
 - 20) S. N. Cherkinskii and F. I. Ginzburg : Vodosnabzhenie Saut. Jekh. No. 2, 99 (1939).
 - 21) 大木保男: 劳科, **29**, 419. (1953). 興 重治, 坂部弘之: 劳科, **29**, 496 (1953).
 - 22) 阿部 豊・布村昭夫・大山幸夫: 北海道立林業指導所研究報告, No. 4, 23 (1955).
 - 23) E. Sariarelli : Med. lavoro, **45**, 146 (1954).
 - 24) V. F. Meluikowa : Farm. Toksikol., **10**, No. 6, 52 (1947).
 - 25) W. Kinberg : Holz Roh-u. Werkstoff, **14**, 186 (1956).
 - 26) H. B. Van Groenou, H. W. L. Rischen and J. Van Den Berge : Wood préservation during the last 50 years, 308 (1951).
- ヒ素化合物に関する文献の一部は C. A. より引用した。

Résumé

Preservatives for wood poles treated with pressure were chiefly creosote oil and Malenit(M-1), which were used successfully in Japan. Recently F-4,6-DNOC-Cr-As type preservative (M-2 type) same as Tanalith has been used as substitute for Malenit. However, the durability of these poles in service test has not yet been thoroughly investigated. Wood poles used in Japan are almost Japanese cedar (*Cryptomeria japonica*) and in general the durability of treated poles is extremely variable. Japanese cedar poles treated with 1.25 % Malenit solution have been decayed and attacked by termite at the groundline parts, in spite of the other parts showing no decay or no attack by termite.

The purpose of this study is to determine the effects of moisture content of log before treatment and of concentration of preservative solution on impregnation of preservative. Wood presevatives used are M-1, M-2 and creosote oil. 8 poles of Japanese cedar were taken at random and cut down 1.5 m in length. After treatment, the test block (2×2×1 cm) was prepared. By using this test block, the determination of preservative and the decaying test were carried out by the modified method in JIS A 9302 after 10 and 20 cycles' weathering. The penetrating area and the uniformity of penetrating distribution were measured on the disk obtained from the treated log. The corrosive test on galvanized iron nail was done by the method in JIS A 9304. The bending and the impact bending tests of treated wood were carried out by JIS A 1007 and JIS A 1010 in order to inspect the effect on the strength of treated wood.

The results obtained are as follows :

1) The decreasing amount of dinitrophenol by weathering procedure of M-2 was somewhat less than that of M-1. It seems that the dinitrophenols contained in M-2 become more stable in wood by the addition of potassium bichromate. In the case of logs to which a small amount of M-1 was impregnated, the penetration of sodium 4,6-dinitro-*o*-cresylate into wood may be difficult as compared with the penetration of sodium fluoride.

2) The penetrability of dinitrophenols was not affected by the kind of preservatives, by the moisture content of log before treatment and by the concentration of preservative. In the uniformity of penetrating distribution measured with α index ($\alpha = \frac{l^2}{4\pi S}$), remarkable difference between M-1 and M-2. was not observed.

3) Effective values against decay of test block treated with 1.25 % solution of M-1 had somewhat greater than that of M-2, but in the case of 2 % solution, no significant difference was observed. The limiting amount of preservatives against decay are as follows : 6 mg/4cm³ for sodium fluoride of M-1, 0.4 mg/4cm³ for sodium 4,6-dinitro-*o*-cresylate of M-1, 0.6 mg/4 cm³ for dinitrophenols (sodium salt) of M-2 and 0.15 ml/4 cm³ for creosote oil.

4) As to the metal corrosive test by using galvanized iron nail, the relative effects on the prevention of corrosion were as follows : creosote oil > M-2 > M-1.

5) The bending strength and the Young's modulus of M-2 treated wood were greater than that of M-1 treated wood. On the other hand, the energy of impact strength was more decreased in M-2 treated wood. From these results, it seems that M-2 treated wood may be more fragile than M-1 treated wood.