

ペンタクロルフェノール塩類による 落差式木柱防腐処理に関する研究

教授 芝 本 武 夫
庄 司 龍 史

Takeo SHIBAMOTO and Ryuji SHOJI :

Studies on the so-called Boucherie Process for Wood
Poles Preservation by Pentachlorophenolates.

目 次

| | | | |
|----------------------|-----|-------------|-----|
| I 緒 言..... | 187 | II 総 括..... | 198 |
| II 実験の部..... | 188 | 引用文献..... | 198 |
| 1. PCP 塩類の諸性質..... | 188 | Résumé..... | 199 |
| 2. 落差式処理法に関する研究..... | 193 | 図 版 III-IV | |
| 3. 溶脱量に関する実験..... | 197 | | |

I 緒 言

ペンタクロルフェノール (PCP) 及びペンタクロルフェノールナトリウム (Na-PCP) の性質及び用途に関しては既に多くの研究報告がある。アメリカに於いては十数年来土木用材の防腐に対しては PCP を高沸点ナフテン系重油の 5% 溶液にし、或はクレオソート油の 2.5% 溶液にして使用され、年々増加の傾向にある。しかし Na-PCP については殺菌効力の点では PCP と差がないにも拘わらず、水溶性であるだけに雨水により溶脱されることと、処理材に対する滲潤性が劣ることとのために、主として予備防腐剤として注目使用されているに実状のようである。^{1) 2) 3) 4) 5) 6)}

我が国においてはアメリカと事情を異にし、PCP の溶媒に乏しく、またクレオソート油に混入することは経費がかさむ上に少なくとも現在供給されているクレオソート油の品質の上からするとその必要性も少ないので、多くは水溶性の PCP 塩類に主眼をおき、それによる木材防腐処理法についての研究が進められている。

著者等は Na-PCP 水溶液を用いる落差式木柱防腐処理について二、三の実験を行つたので、ここにその結果を報告する。

防腐剤として硫酸銅水溶液を用いる落差法は一般に丹攀注入法またはブーシェリー法と呼ばれ、1838 年仏人 BOUCHERIE 氏の創案にかかる極めて簡単な方法であり、我が国では専ら電柱用木柱に対して応用されている。その処理量はクレオソート油及びマレニット・イワニットのフッ

化ナトリウム・ジニトロフェノール (FD) 等防蝕剤を用いる加圧注入法に比して少ない。いま我が国における落差法による工場敷処理量などを示すと第1表の通りである。

Table 1. Boucherie process plants in Japan.

| Age | Number | Area (ha) | Capacity (m ³) | Amount of treated poles (m ³) | Consumed CuSO ₄ (t) |
|------|--------|-----------|----------------------------|---|--------------------------------|
| 1947 | 9 | 9.7 | 27,970 | 6,810 | 147.0 |
| 1948 | 16 | 15.3 | 39,560 | 15,850 | 342.0 |
| 1949 | 22 | 19.6 | 51,710 | 16,680 | 360.0 |
| 1950 | 32 | 24.0 | 79,510 | 22,630 | 488.0 |
| 1951 | 38 | 25.5 | 93,690 | 31,050 | 670.0 |
| 1952 | 49 | 29.0 | 101,750 | — | — |

Notices; 1) There may be some more plants in operation besides this table.

2) Amount of consumed CuSO₄ was calculated as follows:

treated poles (m³) × 21.6 kg.

現在では硫酸銅だけが用いられているが、落差式の防蝕剤としては硫酸銅だけに限られるべきものではない。水溶性防蝕剤ならばすべてこれに応用できる筈である。しかしまだその研究成績に乏しい。本研究は PCP 塩類を使用する場合にはどんな成績が得られるか、またその使用液濃度及び処理時間並びに薬剤滲潤量をどうきめるべきかなどの問題を検討する資料に供しようとして行つたものである。研究の実施に当つて種々御協力を得た東京大学農学部附属千葉県演習林長高原末基氏・川名明氏・清澄作業所職員の各位と、実験に用いた PCP 塩類を提供し援助された三井化学・保土ヶ谷化学・旭電化・旭硝子の各株式会社に対して深甚な謝意を表する。

II 実験の部

1. PCP 塩類の諸性質

1. PCP 塩類の溶解度 供試塩類はやや不純であつたが、その結果は第2表のようである。

Table 2. Solubility of pentachlorophenol and its salts.

| Compound | Color | at 20°C | at 40°C | at 70°C | Reference |
|----------------------|--------|---------|---------|----------|-------------------------|
| PCP | white | 0.0016 | 0.0028 | 0.0085 | g/100g H ₂ O |
| Na-PCP | " | 25.0 | 29.0 | 35.5 | |
| NH ₄ -PCP | " | 0.49 | 0.96 | 1.53(?) | |
| Cu-PCP | violet | 0.046 | 0.073 | 0.12 | |
| Zn-PCP | white | 0.27 | 0.28 | 0.30 | |
| Hg-PCP | yellow | 0.052 | 0.070 | 0.024(?) | |
| Al-PCP | white | 0.022 | 0.024 | 0.032 | |

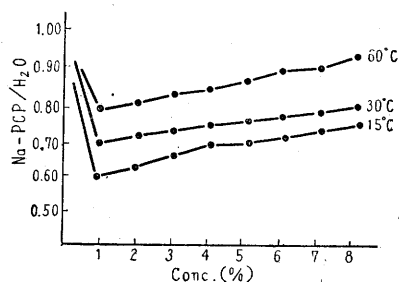
2. Na-PCP 水溶液の滲潤性 Na-PCP 水溶液中に短冊型濾紙を懸垂して液を滲潤拡散上昇させると、処理条件によつて溶媒（この場合は水）と溶質との各拡散上昇距離の間にかんがりの差異が認められる。実験は恒温器を用いて、内部温度をほぼ 100% として 20 分間処理したのち、

濾紙を乾燥し、1%の硝酸銅液を吹霧して Na-PCP の拡散上昇点を知り、水の拡散上昇距離との比を求めた。その結果は第3表及び第1図に示す通りである。

Table 3. Na-PCP and H₂O diffusion ratio in the vertical direction on filter paper.

| Conc. (%) | at 15°C | at 30°C | at 60°C | Reference |
|-----------|---------|---------|---------|-----------------------|
| 0.00 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | only H ₂ O |
| 1.00 | 0.582 | 0.676 | 0.763 | |
| 2.00 | 0.623 | 0.713 | 0.810 | |
| 3.00 | 0.654 | 0.718 | 0.818 | |
| 4.00 | 0.690 | 0.742 | 0.828 | |
| 5.00 | 0.687 | 0.757 | 0.860 | |
| 6.00 | 0.711 | 0.765 | 0.880 | |
| 7.00 | 0.723 | 0.777 | 0.890 | |
| 8.00 | 0.736 | 0.785 | 0.910 | |

Fig. 1. Diffusion ratio (Na-PCP/H₂O) in case of various conc. and temp. (by Table 3).



またその水溶液を濾紙上に滴下して、Na-PCP 拡散浸潤の状態をみると、おたがいの接触面に帯状の浸潤しない部分が認められる。(第Ⅲ図版写真1参照)

3. PCP 塩類の殺菌濃度 寒天培養基を用いて行つた各種腐朽菌に対する PCP 及びその塩類の殺菌濃度は第4表に示す通りである。ある濃度で発育の阻止されたものは、さらに薬剤を添加しない寒天培養基に移植して、菌の死滅を確認するようにした。

Table 4. Killing concentration for fungi on agar medium.

| Fungi | PCP (%) | Na-PCP (%) | NH ₄ -PCP (%) |
|---|---------|------------|--------------------------|
| <i>Fomes pinicola</i> (Sw.) Fr. | 0.003 | 0.003 | 0.003 |
| <i>Ganoderma lucidum</i> (Léys.) Karst. | 0.004 | 0.004 | 0.005 |
| <i>Irpex lacteus</i> Fr. | 0.004 | 0.004 | 0.004 |
| <i>Lerries betlina</i> (L.) Fr. | 0.003 | 0.003 | 0.003 |
| <i>Polyporus sulphureus</i> (Full.) Fr. | 0.002 | 0.002 | 0.003 |
| <i>Polystictus sanguineus</i> (L.) Fr. | 0.003 | 0.003 | 0.003 |
| <i>Polystictus versicolor</i> (L.) Fr. | 0.003 | 0.003 | 0.004 |
| <i>Poria vaporaria</i> (Pers.) Fr. | 0.005 | 0.006 | 0.006 |
| <i>Schizophyllum commune</i> Fr. | 0.003 | 0.004 | 0.005 |
| <i>Stereum udbrinum</i> S. et C. | 0.002 | 0.002 | 0.003 |

また Na-PCP にフッ化ナトリウム・塩化亜鉛を混入したものの防菌効力は第6表の通りである。いずれの場合にも NaOH を添加して沈澱の生成するのを防いだ。

4. Na-PCP の防腐効力 木材試験片を用いてクレオソート油・FD・硫酸銅などとの防腐効力を比較した結果の一例は第6表の通りである。また、この結果を縦軸に重量減少比を横軸に各濃度の対数をとると第2図の通りである。

つぎに、処理した試験片を室温 (25~28°C) で10倍容量の蒸留水中に浸漬したのちに腐朽実験を行つた結果は第7表の通りである。以上の各実験に用いた Na-PCP は旭電化株式会社の製

Table 5. Prevention effect for fungi growth on agar medium (colony diameter).
 Experimental conditions: Fungus.....*Poria vaporaria*
 Culture.....28°C, 10 days, 5 petri dishes.
 F. D.....NaF 82%,
 Dinitroresol 10%,
 Double salt of Sb 5%.

| Preserv. | Conc. (%) | Max. dia. (mm) | | | Min. dia. (mm) | | |
|-----------------------|--------------|----------------|-------|-------|----------------|-------|-------|
| | | Range | Aver. | Ratio | Range | Aver. | Ratio |
| Contrast | 0.000 | 80~87 | 84.0 | 100.0 | 78~87 | 83.0 | 100.0 |
| Na-PCP | 0.001 | 27~40 | 33.7 | 40.1 | 24~38 | 31.3 | 37.9 |
| " | 0.002 | 6~12 | 8.7 | 10.6 | 6~12 | 8.0 | 9.6 |
| Na-PCP | | | | | | | |
| +NaF 1:9 | 0.001 | 80~85 | 81.7 | 97.2 | 80~85 | 80.7 | 97.2 |
| " " | 0.002 | 52~60 | 55.0 | 65.5 | 49~58 | 53.0 | 63.9 |
| " 2:8 | 0.001 | 77~80 | 79.0 | 94.0 | 70~80 | 75.0 | 90.4 |
| " " | 0.002 | 42~64 | 53.7 | 63.9 | 42~58 | 49.7 | 59.9 |
| " 3:7 | 0.001 | 74~80 | 76.3 | 90.8 | 64~80 | 72.3 | 87.1 |
| " " | 0.002 | 32~38 | 35.3 | 42.0 | 32~38 | 35.3 | 42.5 |
| " 4:6 | 0.001 | 74~78 | 74.7 | 88.9 | 72~74 | 72.7 | 87.6 |
| " " | 0.002 | 30~50 | 40.0 | 47.6 | 23~48 | 38.0 | 45.8 |
| " 5:5 | 0.001 | 40~48 | 44.0 | 52.6 | 38~45 | 41.0 | 49.4 |
| " " | 0.002 | 28~32 | 30.3 | 36.1 | 27~32 | 29.0 | 34.9 |
| Na-PCP+ | | | | | | | |
| ZnCl ₂ 1:9 | 0.001 | 80~84 | 81.3 | 96.7 | 80~80 | 80.0 | 96.4 |
| " " | 0.002 | 72~80 | 75.7 | 90.1 | 65~73 | 70.0 | 84.4 |
| " 2:8 | 0.001 | 70~80 | 75.7 | 90.1 | 68~77 | 73.3 | 88.3 |
| " " | 0.002 | 60~70 | 64.3 | 76.5 | 60~70 | 63.3 | 76.3 |
| " 3:7 | 0.001 | 53~63 | 58.7 | 69.9 | 51~60 | 56.3 | 67.8 |
| " " | 0.002 | 35~46 | 41.7 | 49.6 | 33~46 | 39.7 | 47.8 |
| " 4:6 | 0.001 | 40~55 | 45.7 | 54.4 | 35~50 | 40.3 | 48.4 |
| " " | 0.002 | 33~38 | 34.7 | 41.3 | 28~35 | 32.0 | 38.6 |
| " 5:5 | 0.001 | 41~65 | 51.3 | 61.0 | 40~60 | 48.7 | 58.7 |
| " " | 0.002 | 22~38 | 28.7 | 34.2 | 22~36 | 28.0 | 33.7 |
| F. D. | 0.001 | 62~70 | 66.0 | 78.5 | 60~68 | 63.3 | 76.3 |
| " | 0.002 | 55~60 | 57.7 | 68.7 | 52~58 | 55.0 | 66.3 |

品で、純度は 94.7%のものである。

5. 考察 PCP 塩類の溶解度は、ナトリウム塩を除くと、いずれも小さく、殊に水銀塩・アルミニウム塩は前者の 1/10,000 以下である。すなわち Na-PCP 処理材をさらに後処理して難溶性塩類に変化させる手段を講ずると、その溶脱性はかなり防止できよう。各種塩類の殺菌濃度は腐朽菌の種類によつて異なり、実験範囲では 0.002~0.006% で、クレオソート油の 0.1~1.6%・FD の 0.05~0.1%・硫酸銅の 0.6~1.0% に比較して極めて強力であることが判る。またこれに NaF や ZnCl₂ を混入したものは Na-PCP 単独の同一濃度のものよりも僅かにすぐれているが、不溶性の塩を生成するので過剰のアルカリを添加しなければならない。Na-PCP 水溶液を短冊型濾紙に拡散上昇させると、濃度及び塩度の増加に伴つて溶媒と溶質の上昇長比は大きくなつてくる。もちろん木材の場合にはこのような単純な結果になるとは限らないが、その

Table 6. Preservation effect for *Poria vaporaria* on wood test pieces.
 Experimental conditions: Wood test pieces Sugi (*Cryptomeria japonica* Don.),
 1×1×6 cm, contained 4 year rings per cm.
 Decaying.....28°C, 90 days, 4~6 pieces.
 F. D.Same as in the previous table.
 Na-POP : NaF...8 : 2.

| Preserv. | Conc. (%) | Wt. before decayed (g) (a) | | Wt. after decayed (g) | | Decreased weight (g)(b) | | (b/a)×100 | | Impact bending | | | |
|-------------------|-----------|----------------------------|-------|-----------------------|-------|-------------------------|-------|-------------|-------|----------------|-----------|-------|-------|
| | | Range | Aver. | Range | Aver. | Range | Aver. | Range | Aver. | Ratio | Range | Aver. | Ratio |
| Contrast | — | 1.51~1.60 | 1.55 | 0.83~0.87 | 0.85 | 0.65~0.72 | 0.68 | 43.92~45.28 | 44.77 | 100.00 | 30.2~33.1 | 31.3 | 100.0 |
| " | — | 1.48~1.59 | 1.53 | 0.96~1.06 | 1.01 | 0.48~0.57 | 0.52 | 31.17~37.25 | 33.84 | 75.59 | 0.6~0.9 | 0.7 | 2.2 |
| F. D. | 0.001 | 1.51~1.54 | 1.53 | 1.18~1.25 | 1.22 | 0.40~0.46 | 0.42 | 24.54~28.05 | 25.76 | 57.54 | 0.1~1.8 | 1.4 | 4.4 |
| " | 0.010 | 1.63~1.66 | 1.64 | 1.29~1.39 | 1.34 | 0.12~0.18 | 0.15 | 7.95~11.84 | 10.70 | 23.50 | 3.0~3.9 | 3.6 | 11.5 |
| " | 0.100 | 1.44~1.52 | 1.49 | 1.40~1.58 | 1.49 | 0.04~0.07 | 0.06 | 2.47~4.46 | 3.68 | 8.22 | 9.8~12.5 | 11.4 | 36.4 |
| " | 0.500 | 1.46~1.62 | 1.55 | 1.49~1.61 | 1.54 | — | — | — | — | — | 14.4~19.0 | 16.3 | 52.1 |
| " | 1.000 | 1.49~1.61 | 1.54 | 1.32~1.62 | 1.51 | — | — | — | — | — | 19.0~23.6 | 22.0 | 70.3 |
| " | 2.000 | 1.32~1.62 | 1.51 | 1.04~1.13 | 1.09 | 0.34~0.47 | 0.43 | 24.64~29.56 | 27.56 | 61.56 | 23.6~28.2 | 26.6 | 85.0 |
| CuSO ₄ | 0.001 | 1.38~1.59 | 1.52 | 0.84~1.16 | 0.97 | 0.40~0.49 | 0.44 | 25.64~35.25 | 31.58 | 70.54 | 0.9~1.2 | 1.1 | 3.5 |
| " | 0.010 | 1.27~1.56 | 1.41 | 0.99~1.36 | 1.23 | 0.18~0.31 | 0.24 | 11.84~23.85 | 16.54 | 36.94 | 1.2~2.1 | 1.7 | 5.4 |
| " | 0.100 | 1.30~1.58 | 1.47 | 1.34~1.64 | 1.52 | 0.04~0.21 | 0.12 | 2.70~15.00 | 7.80 | 17.42 | 10.2~15.7 | 12.7 | 40.6 |
| " | 1.000 | 1.55~1.73 | 1.64 | 1.51~1.55 | 1.54 | 0.02~0.10 | 0.06 | 1.34~6.37 | 4.13 | 9.22 | 14.4~19.0 | 15.9 | 50.8 |
| " | 5.000 | 1.57~1.65 | 1.60 | 1.35~1.59 | 1.51 | 0.01~0.03 | 0.02 | 0.75~1.89 | 1.51 | 3.37 | 16.4~17.2 | 16.8 | 53.7 |
| " | 10.000 | 1.36~1.62 | 1.53 | — | — | — | — | — | — | — | 20.7~22.6 | 21.4 | 68.4 |
| Creosote | — | 1.52~1.59 | 1.55 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Na-FOP | 0.001 | 1.51~1.62 | 1.55 | 0.79~0.82 | 0.81 | 0.70~0.80 | 0.74 | 46.36~49.38 | 47.92 | 107.03 | 0.6~0.6 | 0.6 | 1.9 |
| " | 0.010 | 1.38~1.68 | 1.55 | 0.90~1.11 | 1.04 | 0.48~0.57 | 0.51 | 30.19~34.78 | 32.97 | 73.64 | 1.5~3.0 | 2.3 | 7.3 |
| " | 0.100 | 1.46~1.51 | 1.48 | 1.22~1.36 | 1.28 | 0.15~0.25 | 0.20 | 10.87~17.74 | 15.21 | 33.97 | 9.5~12.2 | 10.4 | 33.2 |
| " | 0.500 | 1.40~1.63 | 1.54 | 1.29~1.57 | 1.46 | 0.06~0.11 | 0.08 | 3.70~7.91 | 5.14 | 11.48 | 12.2~19.0 | 15.2 | 48.6 |
| " | 1.000 | 1.62~1.69 | 1.65 | 1.58~1.63 | 1.60 | 0.04~0.06 | 0.05 | 2.48~3.59 | 2.86 | 6.39 | 21.0~25.2 | 23.8 | 76.0 |
| " | 2.000 | 1.56~1.62 | 1.61 | — | — | — | — | — | — | — | 25.2~25.8 | 25.4 | 81.2 |
| Na-POP+NaF | 0.001 | 1.49~1.64 | 1.57 | 1.10~1.15 | 1.12 | 0.34~0.53 | 0.45 | 22.82~32.32 | 28.65 | 64.00 | 0.5~0.5 | 0.5 | 1.6 |
| " | 0.010 | 1.56~1.64 | 1.59 | 1.22~1.24 | 1.23 | 0.32~0.42 | 0.36 | 20.51~25.61 | 22.80 | 50.93 | 3.0~3.9 | 3.3 | 10.5 |
| " | 0.100 | 1.27~1.56 | 1.43 | 1.16~1.42 | 1.31 | 0.11~0.14 | 0.12 | 8.16~9.86 | 9.17 | 20.48 | 9.5~17.1 | 14.4 | 46.0 |
| " | 0.500 | 1.37~1.55 | 1.48 | 1.35~1.50 | 1.44 | 0.02~0.05 | 0.04 | 1.48~3.33 | 2.68 | 5.99 | 19.7~21.0 | 20.1 | 64.2 |
| " | 1.000 | 1.63~1.59 | 1.56 | 1.52~1.58 | 1.54 | 0.01~0.03 | 0.02 | 0.64~1.95 | 1.09 | 2.43 | 24.2~24.9 | 24.9 | 79.6 |
| " | 2.000 | 1.41~1.49 | 1.45 | 1.41~1.49 | 1.45 | — | — | — | — | — | 24.9~27.9 | 25.9 | 82.8 |

Notices, 1). Amount of penetrated solution

Creosote.....140 kg/m³,

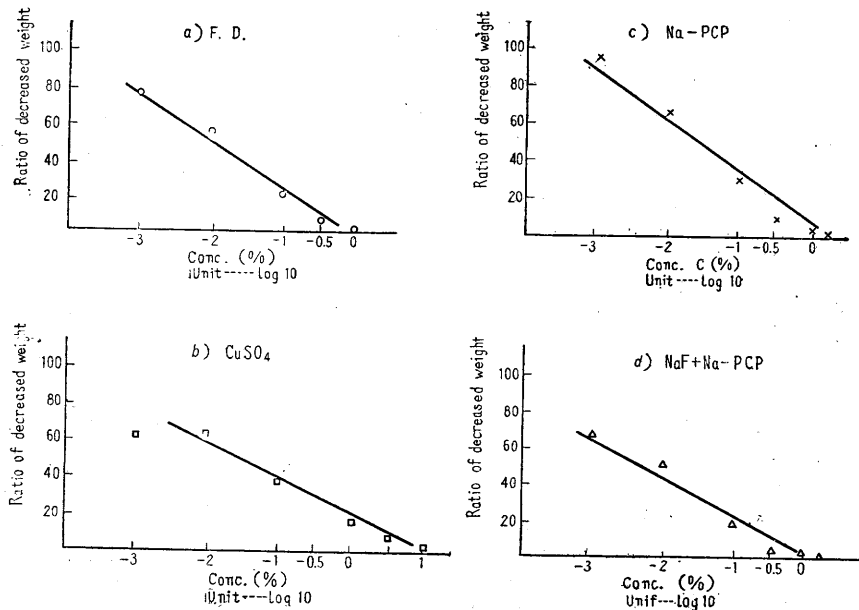
Others.....300 kg/m³.

2). Impact bending showed the absorbed energy in radial section.

Table 7. Preservation effect for *Poria vaporaria* on wood test pieces (After leaching out by water).
Experimental conditions: Same as in the previous Table.

| Preserv. | Conc. (%) | Weight before decayed (g) (a) | Submerged hours (hr) | Weight after decayed (g) | Decreased weight (b) | (b/a) × 100 |
|-------------------|-----------|-------------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|-------------|
| contrast | — | 1.53 | — | 0.85 | 0.68 | 44.77 |
| F. D. | 1.00 | 1.54 | — | 1.54 | — | — |
| " | " | 1.52 | 24 | 1.47 | 0.05 | 3.29 |
| " | " | 1.55 | 48 | 1.47 | 0.08 | 5.16 |
| CuSO ₄ | 5.00 | 1.60 | — | 1.54 | 0.06 | 4.13 |
| " | " | 1.57 | 24 | 1.44 | 0.13 | 8.28 |
| " | " | 1.62 | 48 | 1.46 | 0.16 | 9.88 |
| Na-PCP | 1.00 | 1.65 | — | 1.60 | 0.05 | 2.86 |
| " | " | 1.48 | 24 | 1.43 | 0.05 | 3.38 |
| " | " | 1.53 | 48 | 1.43 | 0.10 | 6.54 |
| Na-PCP + NaF | 1.00 | 1.56 | — | 1.54 | 0.02 | 1.09 |
| " | " | 1.61 | 24 | 1.55 | 0.06 | 3.73 |
| " | " | 1.52 | 48 | 1.42 | 0.10 | 6.58 |

Fig. 2. Relation between Preserv. conc. to decreased weight (by Table 6).



場合にも上昇長比が大きくなる条件を研究しさえすれば、PCP 塩類をかなり満足すべき程度にまで滲潤させ得るのではないかと考えられる。

木材試験片による防腐効力の実験結果によると、寒天培養基による殺菌濃度の場合と異なり、低濃度ではクレオソート油や FD に比較して劣っている。また NaF を混入したのも Na PCP 単独使用の場合よりはすぐれている。こうした矛盾はなにに基因するのであろうか。試験片はすべて 30 mm 減圧下で注入処理したのであるが、Na-PCP は殆んど材の表面近くだけに滲潤して内部に及ばない。そのためにその防腐効果も充分には現わされなかつたものと考えられる。

すなわちその均齊な滲潤条件を考慮することなく、慣行通りの加圧処理を行つても、Na-PCPを材中に完全に滲潤させることは困難である。濃度と腐朽による重量減少率の対数グラフはいずれの防腐剤でもほぼ直線で表わされる。

水中に浸漬して溶脱した後腐朽させたものは、いずれの水溶性薬剤でも防腐効力は劣り、殊に硫酸銅の場合に最も甚だしい。

2. 落差式処理法に関する研究

1. 予備実験 7 mの落差をつくり、直径4~6 cm、長さ30 cmのスギ丸太材を用いた(心材部は認められない)。試験材の元口にガラス・キャップをかぶせ、上部液槽とはゴム管で連絡した。処理後試験材を縦断して1%硝酸銅溶液を吹霧して、Na-PCPの滲潤度を検したが、いずれも辺材は完全に呈色した。これら処理材から一定容積の試験片を取り、細碎して、稀アルカリ液を加え、材中のNa-PCPを抽出し(3~4回、7~10日にわたつて抽出した)、濾過し、濾液を酸性にして、生じたPCPを濾紙上に集め、濾液が中性を呈するまで洗滌し、60°Cで乾燥したのち、95%エタノールに溶解し、メタクレゾール・パープルを指示薬としてN/10 NaOH液で適定し、これをNa-PCPに換算した。また硫酸銅処理材は灰化した後に常法によつて定量した。洗滌による溶出量及び未処理材に含有される銅量は無視した。これらの結果は第8表の通りである。またその成績からNa-PCPの滲潤速度を求めると、第9表のようである。

Table 8. Experimental conditions and amount of the penetrated preservatives in the treated poles.

| Preserv. | Conc. (%) | pH | *Hours (hr.) | Amount of preserv. (kg/m ³) | Reference |
|----------------------|-----------|-----|--------------|---|-----------------------|
| Na-PCP | 0.1 | 9.5 | 9.5 | 9.80 | Treated more 6 hrs. |
| " | 0.5 | " | 4.5 | 10.78 | |
| " | 1.0 | 9.6 | 3.0 | 10.46 | |
| " | 2.0 | " | — | 17.35 | Treated about 10 hrs. |
| CuSO ₄ aq | 1.5 | — | — | 11.42 | Treated about 4 hrs. |

Notices; *Shows required hours during which Na-PCP reached to the top.

Table 9. Penetration velocity of the Na-PCP solution (by Table 8).

| Conc. (%) | Penetration velocity for 10 cm (min.) |
|-----------|---------------------------------------|
| 0.1 | 150 |
| 0.5 | 80 |
| 1.0 | 65 |

つぎに同じような試験材を60°Cにて乾燥後、圧力6 kg/cm²、温度60°C、時間60分の条件で水溶液を注入し、縦断して硝酸銅溶液を吹霧したところ、両木口から約30 mmの深さまで滲潤していた。

2. 本実験 東面の広葉樹林内の45°の傾斜地を利用して8 mの落差をつくり、160 l

及び 600 l の液槽を設け、下部の供試材とはゴム管で連結した。(第Ⅲ図版写真-2 及び第Ⅳ図版写真-3 参照)

供試木の末端には受器をおき滲出液量を測定した。実験に用いた Na-PCP は三井化学株式会社の製品、NH₄-PCP は保土ヶ谷化学株式会社研究所の製品であり、硫酸銅は市販の農業用のものを購入したものである。溶解に使用した水は実験現場近くの湧水である。

i) 薬剤の純度

Na-PCP 91.2 %

NH₄-PCP 93.4 %

硫酸銅 97.2 %

ii) 注入実験 10 数時間前に伐採した材を実験に供した。処理条件その他は第 10~11 表に示した。実験途中で一度試験材の上下を転換し、ほぼ 96 時間を目標として注入を行つたが、時間は滲潤度その他の理由によつて必ずしも同一ではない。また硫酸銅の場合には注入開始後 20 時間で早くも末端の一部が青色となつたが、さらに 28 時間継続処理した。ケヤキは実験中に木口に割裂を生じたので中止した。

Table 10. Wood Samples.

| Name of wood | No. | Length (m) | Volume (m ³) | Diameter (cm) | | | Sap wood (%) | | Number of year rings | | |
|--------------|-----|------------|--------------------------|---------------|--------|---------|--------------|---------|----------------------|------------|----------|
| | | | | Butt end | Middle | Top end | Butt end | Top end | Total | Heart wood | Sap wood |
| Sugi | A | 4.80 | 0.122 | 24.0 | 18.0 | 17.0 | 60.94 | 65.42 | 47 | 29 | 18 |
| " | B | 6.10 | 0.117 | 20.0 | 15.6 | 13.0 | 57.77 | 63.00 | 49 | 28 | 21 |
| " | C | 4.90 | 0.118 | 20.6 | 17.5 | 15.5 | 60.92 | 73.34 | 44 | 26 | 18 |
| " | D | 5.00 | 0.096 | 18.0 | 15.6 | 13.5 | 55.56 | 55.56 | 44 | 26 | 18 |
| " | E | 4.70 | 0.109 | 21.0 | 17.2 | 16.5 | 65.33 | 66.85 | 44 | 20 | 24 |
| " | F | 5.16 | 0.104 | 18.5 | 16.0 | 14.5 | 61.35 | 69.55 | 41 | 23 | 18 |
| Hinoki | G | 5.08 | 0.116 | 21.8 | 17.2 | 13.0 | 46.11 | 57.20 | 54 | 28 | 26 |
| " | H | 5.18 | 0.124 | 21.0 | 17.5 | 14.5 | 52.31 | 61.50 | 47 | 18 | 19 |
| Keyaki* | I | 2.70 | 0.073 | 22.0 | 20.0 | 18.5 | 77.64 | — | 31 | 14 | 17 |
| Sugi | J | 5.10 | 0.103 | 19.0 | 16.0 | 13.7 | 60.11 | 70.01 | 41 | 20 | 21 |

Notice ; * Branched out from near top end.

iii) 薬剤の滲潤量 注入処理を終つたものはほぼ中央から鋸断し、元口・中央及び末口から厚さ 3~6 cm の円盤をとつてその辺材部について薬剤滲潤量を定量し、また各中央から厚さ 3 cm の板をとり、1 %硝酸銅溶液を塗布したところ、着色に濃淡の差はあつたが、辺材部にはすべて十分に滲潤しているようであつた。但し心材部に近いところに幅 0.4~0.7 cm の帯状未滲潤部が認められた(写真 5, 6 参照)。これは恐らく材を構成する細胞の特殊性質に基因するものと考えられる。

つぎに各円盤の辺材部から得た各 3 個の試験片について定量した滲潤薬剤量は第 12 表の通りである。

Table 11. Experimental conditions.

| Sample No. | Preserv. | Conc. (%) | pH | Treated hours (hr.) | Total solution (l) | Oozed solution (l/hr) | Temp. (C°) |
|------------|----------------------|-----------|-----|---------------------|--------------------|-----------------------|------------|
| A | Na-PCP | 1.0 | 8.1 | 86 | 108 | 1.75 | 19~22 |
| B | " | " | " | 96 | — | 0.84 | " |
| C | " | 0.5 | " | 97 | 130 | 0.94 | " |
| D | " | 0.3 | " | 97 | 65 | 0.74 | " |
| E | " | 0.1 | " | 89 | 73 | 0.40 | " |
| F | NH ₄ -PCP | 0.3 | " | 89 | 64 | 0.75 | " |
| G | Na-PCP | 1.0 | " | 96 | 95 | 0.84 | " |
| H | " | 0.5 | " | 96 | 89 | 0.62 | " |
| I* | " | " | " | 28? | — | 1.00? | " |
| J | CuSO ₄ aq | 1.5 | — | 43 | 100 | 2.00 | " |

- Notices ; 1) Total solution shows the volume of consumed solution.
 2) Oozed solution shows volume that comes out from top end per hour.
 3) * There is no data because sample was broken.
 4) Oozed solution decreased with elaps of time.
 5) Date.....From 12 th July to 5 th August.

Table 12. Amount of the penetrated preservatives.

| Name of wood | Sample No. | Preserv. | Conc. (%) | Preserv. (kg/m ³) | | Reference |
|--------------|------------|----------------------|-----------|-------------------------------|-------|--|
| | | | | Range | Aver. | |
| Sugi | A-1 | Na-PCP | 1.0 | 9.70~10.43 | 10.04 | A-1.. Butt end of A A-2.. Middle of A A-3.. Top end of A |
| | A-2 | | | 4.90~ 5.17 | 5.06 | |
| | A-3 | | | 1.85~ 2.51 | 2.20 | |
| " | B-1 | " | " | 10.25~11.37 | 10.99 | |
| | B-2 | | | 5.65~ 6.20 | 5.91 | |
| | B-3 | | | 0.32~ 0.48 | 0.39 | |
| " | C-1 | " | 0.5 | 5.00~ 5.17 | 5.07 | |
| | C-2 | | | 2.95~ 3.46 | 3.11 | |
| | C-3 | | | 0.11~ 0.20 | 0.16 | |
| " | D-1 | " | 0.3 | 2.56~ 2.89 | 2.70 | |
| | D-2 | | | 1.85~ 2.42 | 2.13 | |
| | D-3 | | | 0.10~ 0.15 | 0.13 | |
| " | E-1 | " | 0.1 | 1.27~ 1.37 | 1.32 | |
| | E-2 | | | 0.09~ 0.12 | 0.10 | |
| | E-3 | | | — | — | |
| " | F-1 | NH ₄ -PCP | 0.3 | 4.11~ 4.52 | 4.36 | |
| | F-2 | | | 0.51~ 0.66 | 0.57 | |
| | F-3 | | | 0.16~ 0.28 | 0.22 | |
| Hinoki | G-1 | Na-PCP | 1.0 | 10.85~13.63 | 12.16 | |
| | G-2 | | | 4.71~ 5.05 | 4.98 | |
| | G-3 | | | 0.11~ 0.29 | 0.20 | |
| " | H-1 | " | 0.5 | 4.81~ 5.31 | 5.02 | |
| | H-2 | | | 1.02~ 1.24 | 1.12 | |
| | H-3 | | | 0.09~ 0.12 | 0.10 | |
| Keyaki | I-1 | " | " | 2.40~ 2.71 | 2.58 | |
| | I-3 | | | 0.22~ 0.29 | 0.24 | |
| Sugi | J-1 | CuSO ₄ aq | 1.5 | 9.85~10.08 | 9.95 | |
| | J-2 | | | 6.30~ 7.80 | 7.01 | |
| | J-3 | | | 4.89~ 5.93 | 5.36 | |

iv) 腐朽実験 注入材の各円盤の辺材部からできるだけ同一形状の試験片を2個ずつとり、寒天培地に培養したワタグサレタケ菌叢上にのせ(その際乾熱殺菌したマッチ軸木を枕木とした)、40日間腐朽させた。その結果は第13表に示す通りである。

Table 13. Results of decay by *Poria vaporaria*.
Experimental conditions: 28°C, 40 days, 2 pieces.

| Name of Wood | Sample No. | Weight before decayed (g)(a) | | Weight after decayed (g) | | Decreased weight (g) (b) | | (b/a) × 100 | | |
|--------------|------------|------------------------------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|-------------|-------|--------|
| | | Range | Aver. | Range | Aver. | Range | Aver. | Range | Aver. | Ratio |
| Sugi | Contrast | 0.98~1.09 | 1.035 | 0.53~0.54 | 0.535 | 0.45~0.55 | 0.500 | 45.92~50.46 | 48.19 | 100.00 |
| " | A-1 | 0.82~0.85 | 0.835 | 0.80~0.81 | 0.805 | 0.02~0.04 | 0.030 | 2.44~4.71 | 3.59 | 7.41 |
| " | A-2 | 0.86~0.89 | 0.875 | 0.84~0.86 | 0.850 | 0.02~0.03 | 0.025 | 2.33~3.39 | 2.85 | 5.91 |
| " | A-3 | 0.67~0.69 | 0.680 | 0.62~0.67 | 0.645 | 0.02~0.05 | 0.035 | 2.90~7.46 | 5.18 | 10.75 |
| " | B-1 | 0.88~0.89 | 0.885 | 0.87~0.87 | 0.870 | 0.01~0.02 | 0.015 | 1.14~2.25 | 1.70 | 3.53 |
| " | B-2 | 0.89~0.98 | 0.935 | 0.86~0.95 | 0.905 | 0.03~0.03 | 0.030 | 3.06~3.37 | 3.22 | 6.68 |
| " | B-3 | 0.58~0.59 | 0.585 | 0.43~0.45 | 0.440 | 0.14~0.15 | 0.145 | 23.73~25.86 | 24.80 | 51.46 |
| " | C-1 | 0.64~0.64 | 0.645 | 0.63~0.63 | 0.630 | 0.01~0.01 | 0.010 | 1.56~1.56 | 1.56 | 3.24 |
| " | C-2 | 0.75~0.77 | 0.760 | 0.72~0.75 | 0.735 | 0.02~0.03 | 0.025 | 2.60~4.00 | 3.30 | 6.85 |
| " | C-3 | 0.60~0.66 | 0.630 | 0.44~0.47 | 0.455 | 0.16~0.19 | 0.175 | 26.67~28.74 | 27.73 | 57.54 |
| " | D-1 | 0.91~0.94 | 0.925 | 0.88~0.91 | 0.895 | 0.03~0.03 | 0.030 | 3.19~3.30 | 3.25 | 6.74 |
| " | D-2 | 0.81~0.88 | 0.845 | 0.79~0.85 | 0.820 | 0.02~0.03 | 0.025 | 2.47~3.41 | 2.94 | 6.10 |
| " | D-3 | 0.93~1.01 | 0.970 | 0.53~0.61 | 0.570 | 0.40~0.40 | 0.400 | 39.60~43.01 | 41.31 | 85.72 |
| " | E-1 | 0.69~0.70 | 0.695 | 0.67~0.68 | 0.675 | 0.02~0.03 | 0.025 | 2.86~4.35 | 3.61 | 7.49 |
| " | E-2 | 0.56~0.59 | 0.575 | 0.33~0.37 | 0.350 | 0.22~0.23 | 0.225 | 37.29~41.07 | 39.18 | 81.30 |
| " | E-3 | 0.59~0.64 | 0.615 | 0.35~0.40 | 0.375 | 0.24~0.24 | 0.240 | 37.50~40.68 | 39.09 | 81.12 |
| " | F-1 | 0.88~0.94 | 0.910 | 0.87~0.92 | 0.895 | 0.01~0.02 | 0.015 | 1.14~2.13 | 1.64 | 3.40 |
| " | F-2 | 0.70~0.71 | 0.705 | 0.59~0.60 | 0.595 | 0.11~0.11 | 0.110 | 15.49~15.71 | 15.60 | 32.37 |
| " | F-3 | 0.48~0.65 | 0.565 | 0.39~0.44 | 0.365 | 0.19~0.21 | 0.200 | 32.31~39.58 | 35.95 | 74.60 |
| Hinoki | Contrast | 0.70~0.75 | 0.725 | 0.37~0.40 | 0.385 | 0.33~0.35 | 0.340 | 46.67~47.14 | 46.91 | 100.00 |
| " | G-1 | 1.02~1.09 | 1.055 | 0.99~1.05 | 1.020 | 0.03~0.04 | 0.035 | 2.94~3.67 | 3.31 | 7.06 |
| " | G-2 | 0.80~0.84 | 0.820 | 0.79~0.82 | 0.805 | 0.01~0.02 | 0.015 | 1.25~2.38 | 1.82 | 3.88 |
| " | G-3 | 0.92~0.97 | 0.945 | 0.82~0.87 | 0.845 | 0.10~0.10 | 0.100 | 10.31~10.87 | 10.59 | 22.58 |
| " | H-1 | 0.75~0.77 | 0.760 | 0.72~0.75 | 0.735 | 0.02~0.03 | 0.025 | 2.60~4.00 | 3.30 | 7.04 |
| " | H-2 | 0.71~0.78 | 0.745 | 0.64~0.75 | 0.695 | 0.03~0.07 | 0.050 | 4.11~9.86 | 6.99 | 14.90 |
| " | H-3 | 0.84~0.89 | 0.865 | 0.53~0.56 | 0.545 | 0.31~0.33 | 0.320 | 36.90~37.08 | 36.99 | 78.86 |
| Keyaki | Contrast | 0.95~1.04 | 0.995 | 0.42~0.45 | 0.435 | 0.53~0.59 | 0.560 | 55.79~56.73 | 56.26 | 100.00 |
| " | I-1 | 1.23~1.37 | 1.300 | 1.17~1.31 | 1.240 | 0.06~0.06 | 0.060 | 4.38~4.88 | 4.63 | 8.23 |
| " | I-3 | 1.20~1.21 | 1.205 | 0.71~0.72 | 0.715 | 0.49~0.49 | 0.490 | 40.50~40.83 | 40.67 | 72.27 |
| Sugi | J-1 | 0.70~0.83 | 0.765 | 0.65~0.79 | 0.720 | 0.04~0.05 | 0.045 | 4.82~7.14 | 5.98 | 12.41 |
| " | J-2 | 0.73~0.77 | 0.750 | 0.66~0.70 | 0.680 | 0.07~0.07 | 0.070 | 9.09~9.59 | 9.34 | 19.38 |
| " | J-3 | 0.75~0.82 | 0.785 | 0.61~0.71 | 0.660 | 0.11~0.14 | 0.125 | 13.41~18.67 | 16.04 | 33.28 |

3. 考察 以上の実験により、PCP 塩類は落差式処理法による場合にはスギ・ヒノキともに辺材には殆んど完全に滲潤することを知った。滲潤速度は供試材・溶液濃度などによつて異なるが、硫酸銅に比して小さい。溶液濃度の高いものほど末口からの滲出液量は多い。従つて滲潤速度が大きくなるものと考えられる。ヒノキの滲出量はスギに比してやや少なく、ケヤキは多い。

処理材の辺材部に含有される薬剂量は濃度の高いものほど多く、また元口から遠ざかるに従つて減少する。供試材 A を除くと、いずれも末口面では僅かに検出し得る程度にすぎなかつた。またスギ・ヒノキの心材部からも少量の沈澱を生じたが、PCP 塩類であるか否か確認していない。一、二の場合を除いて、中央部の含有量は元口の約 1/2 である。1% 溶液で処理した A の末口からは 2.2 kg/m^3 の薬剂量を得たが、B では僅かに 0.4 kg/m^3 に過ぎない。こうした差の原因としては、単に供試材の長さの差だけではなく、材質の相違もまた関係するのではないかと考えられる。

元口及び中央部の腐朽による重量減少率は、E・F 及び J を除くと 1.5~7.0% で、無処理材のそれに対する比は僅かに 3~15 である。末口の重量減少率は A を除くと、いずれも 25% を越え、無処理材と大差がない。いまこれを硫酸銅処理材 (J) に比較すると、元口・中央部は PCP 塩類が優れている。また薬剂含有量と重量減少率との関係を見ると、 10 kg/m^3 以上のものと、 1.3 kg/m^3 のものとの間には差がなく、 0.4 kg/m^3 以下のものは無処理材とかわらない。この結果により、Na-PCP で木材防腐処理を行うには材積 1 m^3 当り 1.3 kg を含有させるようにすると、その効果が充分である。最低限界量は恐らく 1.0 kg/m^3 前後ではないかと考えられる。然しながら落差式処理法に於いても材中に均一に滲潤させることと、処理時間を短縮させることなどについてなお今後の研究の余地が残されている。

3. 溶脱量に関する実験

予備実験によつて得た 2.0% Na-PCP 及び 1.5% 硫酸銅処理材から一定容積の試験片をとり、10 倍量の蒸溜水中に浸漬し、液中に溶出した薬剂量を定量した。その結果は第 14 表の通りである。

Table 14. Amount of preservatives leached out by immersing in water.
Experimental conditions: 20°C , 3 pieces.

| Preserv. | Volume of piece (cc) | Amount of preserv. in piece (g) (a) | After treatment | 24 hrs. immersed | | After 48 hrs. immersed | | Total | |
|--------------------------|----------------------|-------------------------------------|---|--|--------------------|--|--------------------|------------------------------------|----------------------|
| | | | | Weight of preserv. leached out (g) (b) | (b/a) $\times 100$ | Weight of preserv. leached out (g) (c) | (c/a) $\times 100$ | Weight of preserv. leached out (g) | (b+c)/a $\times 100$ |
| Na-PCP | 13 | 0.226 | — | 0.014 | 6.19 | 0.009 | 3.98 | 0.023 | 10.18 |
| " | " | " | 1.0% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ covered by paraffin | 0.003 | 1.33 | 0.003 | 1.33 | 0.006 | 2.65 |
| " | " | " | — | — | — | — | — | — | — |
| CuSO_4aq | " | 0.148 | — | 0.031 | 20.95 | 0.042 | 28.38 | 0.073 | 49.32 |

第 1 表によつて明らかなように、Na-PCP の溶脱率は硫酸銅のそれに比して著しく小さく、殊に後処理として硫酸アルミニウム溶液で表面処理を行うと、溶脱防止の効果が顕著である。

Ⅲ 総 括

1. 各種 PCP 塩類について二、三の性質を明らかにしたのち、落差式注入によるスギ・ヒノキの防腐処理法について研究した。

2. PCP 塩類の溶解度は、ナトリウム塩を除くと、いずれも小さい。これを応用した二重処理により溶脱性防止が可能であると考えられる。

3. 寒天培地によ殺菌力は他のものに比して極めて大きい、処理木材片の耐朽性は必ずしもそれに相応する優れた成績を示すとは限らない。これは PCP 塩類が木材組織に対して均齊には滲潤し難いことが原因であると考えられる。滲潤条件を無視した浸漬法や加圧処理法では殆んど材の表面近くだけに滲潤するにすぎない。

4. 短冊型濾紙を用いて PCP 溶液を拡散上昇させ溶媒と溶質の上昇長比を測定したところ、温度及び濃度の増加に伴つてその値は大きくなつてくる。

5. PCP のナトリウム塩及びアムモニウム塩は落差式処理によつて、スギ・ヒノキの辺材部に殆んど完全に滲潤させることができる。後者は溶解度が小さいので実験には 0.3%前後の溶液を調製して用いた。水に対する溶解度が小さいだけに雨水による溶脱量が少ないものと考えられる。

6. 滲潤速度は濃度の高いものほど大きい、硫酸銅に較べると小さい。滲潤速度を大きくする条件の研究が必要である。

7. 腐朽実験の結果によると、 0.4 kg/m^3 以下のものは無処理材と大差がない。木材 1 m^3 当り 1.3 kg 以上の PCP 塩類を含有させたものは、硫酸銅処理材よりも耐朽性が大きい。電柱用木柱一本 (0.7 石、辺材率 60%として) 当りに換算すると、所要薬剤量は僅かに 0.15 kg 内外である。

8. 処理材に対する PCP 塩類の滲潤量は、末口に至るに従つて減少している。防腐に必要な最低量を均齊に滲潤させ、しかも処理所要時間を短縮するために必要な条件について、さらに研究を進める必要がある。

9. PCP 塩類の溶脱率は硫酸銅に比して極めて小さく、殊に後処理に硫酸アルミニウム溶液を用いて二重処理を行うようにすると、その溶脱性は著しく改善される。

引用文献

- (1) T.S. Carswell; Ind. Eng. Chem., vol. 30. p. 622 (1938)
- (2) Proceeding. A.W.P.A., p. 88 (1948)

- (3) 森徹, 浅野猪久雄; 建設省建築研究所要報, 第 112 号 (1950)
- (4) 静岡県経済貿易観光課; 竹材の防虫と防黴 (1950)
- (5) 繁沢 静夫; 木材工業, vol. 6, p. 205 (1951)
- (6) 服部 守一; 米国木材防腐事情 (1952)
- (7) 高木 誠司; 定量分析の実験と指針, 第 2 卷, p. 367 (1950)

Résumé

The authors studied on some properties of the pentachlorophenolates and so-called Boucherie process for wood pole preservation.

1) The pentachlorophenolates are soluble in water and valuable fungicide on the agar medium but their treated wood were easily attacked by wood destroying fungi, because their penetration for wood tissue are very poor under usual conditions.

2) By Boucherie process Na- and NH_4 -PCP were penetrated satisfactorily for sap wood of Sugi (*Cryptomeria japonica* DON.) and Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* SIEB. et ZUCC.) and 1.3 kg. per cubic meter is very valuable for preservation, but 0.4 kg. is not effective.

3) The pentachlorophenolates content in the treated wood tissue do not show uniformity.

4) The penetration velocity is greater at high concentration than at lower concentration, but in every case, it is smaller than that CuSO_4 .

5) The amount of Na-PCP that leached out by water is far smaller than that of CuSO_4 , and retreatment by $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ is very suitable.

6) From these results, pentachlorophenolates will be able to use well for Boucherie process, but they must be study further on the optimum treatment conditions.

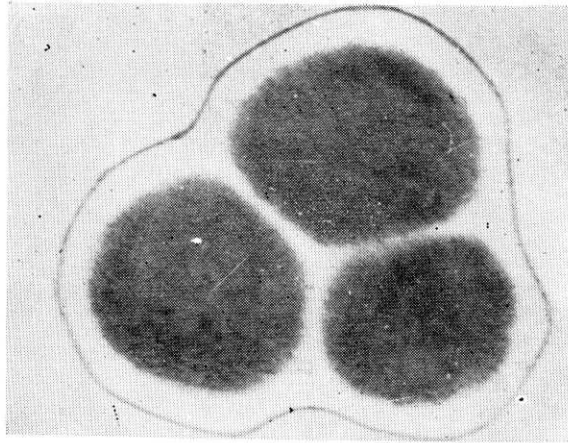


Plate 1. Diffusion of Na-PCP solution that dropped at three points on the filter paper. Outside line shows diffusion limit of solvent (water) and inner darkish portion is Na-PCP that colored by $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$



Plate 2-a

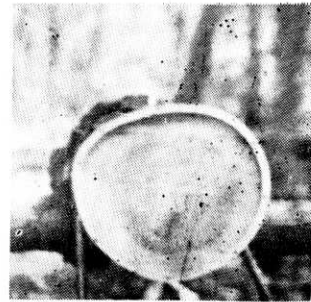


Plate 2-c



Plate 2-b

Plate 2. Experimental instrument

- a. Upper portion.
- b. Treatment of poles.
- c. Butt end of pole.

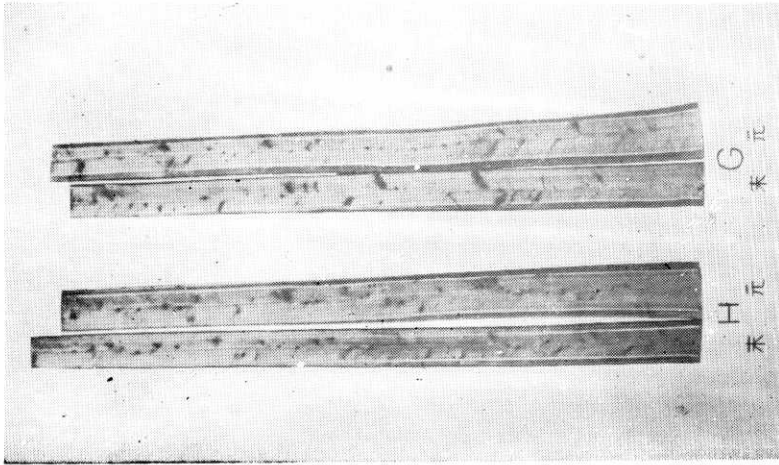


Plate 3-b

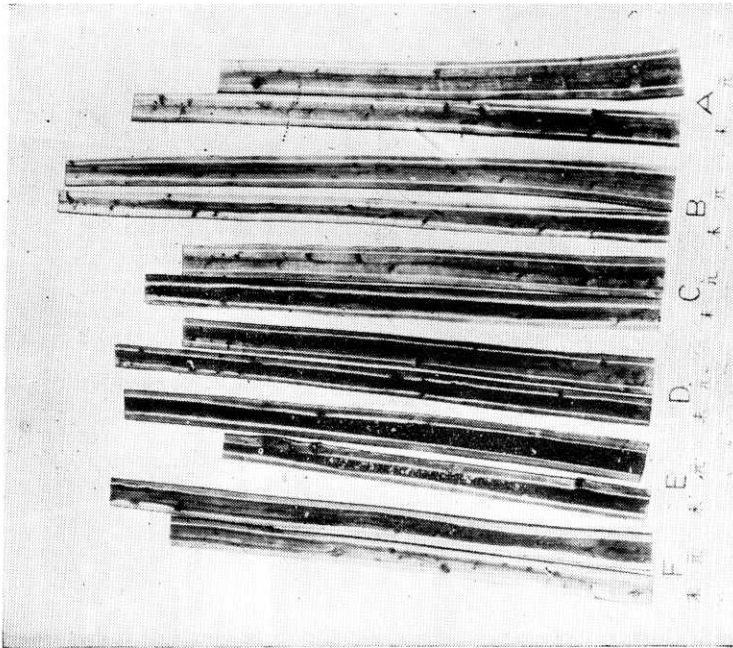


Plate 3-a

Plate 3. Penetrated Na-FCP and NH₄-PCP in the treated poles.

Sap woods were penetrated (colored by Cu(NC₃)₂) but white zone between sap and heart wood are not. (Right.....Down trunk, Left.....Upper trunk)

- a. Sugi (*Cryptomeria japonica* D. DON)
- b. Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* ENDL)