〈 研 究 〉

金属石鹼の木材防腐剤としての評価^{*1}

蒔田 章^{*2}, 石野信之^{*2}, 松永茂樹^{*3}, 檜垣宮都^{*4}

Evaluation of Various Metallic Soaps as Wood Preservatives

Akira MAKITA^{*2}, Nobuyuki ISHINO^{*2}, Shigeki MATSUNAGA^{*3}, Miyato HIGAKI^{*4}

Summary

Mycelium of the brown rot fungus (*Tyromyces palustris*) introduced into agar mediums containing various metallic soaps with different acid values and zinc contents were investigated for fungicidal efficacy. Further more, wood samples of Sugi (*Cryptomeria japonica*) were treated with the various metallic soaps and exposed to the brown rot fungus for months. Its performance regarding fungicidal efficacy, leaching and iron corrosion were investigated.

The results were as follows; 1) In the agar test, naphthenic acids with higher acid values showed effective inhibition of fungal growth than the lower acid values. The zinc naphthenates of which the acid values of the original naphthenic acids were high, also showed effective inhibition of fungal growth than those prepared from low acid values. For zinc versatate and zinc octylate, the former showed a slightly higher inhibition of fungal growth than the latter. 2) In the wood decay test, the fungicidal efficacy of zinc naphthenates were varied depending on acid value for each naphthenic acid, even though the retention for zinc were the same. The lower acid values in zinc naphthenates showed the highest fungicidal efficacy. It was preferred that the effectiveness of zinc naphthenates against the fungus be determined by its retention as metallic soaps rather than the zinc content. The naphthenates with higher acid values were readily leachable than the lower acid value naphthenates. It was suggested that differences in leachability may affect the efficacy of the metallic soaps. 3) The results for iron corrosion of the metallic soaps were found to be insignificant in practice.

要 旨

ナフテン酸亜鉛及び合成酸亜鉛を木材防腐剤として評価するため腐朽菌に対する発育阻止濃度, 防腐効力, 溶脱抵抗性さらに鉄腐食性について検討した。結果を要約し以下に示す。

(1) ナフテン酸の腐朽菌に対する発育阻止効果はその酸価によって差が見られ, 酸価の高いものほど低濃度で腐朽菌の発育を阻止した。ナフテン酸亜鉛についても酸価によって差が見られ, 酸価の高いものほど効果的であ

った。

(2) バーサチック酸亜鉛の方がオクチル酸亜鉛より腐朽菌の発育阻止効果が高かった。

(3) 亜鉛量を揃えナフテン酸亜鉛の防腐効力試験を行うと, 酸価の違いによって防腐効力に差が見られ, 低酸価のナフテン酸亜鉛ほど安定した効果が認められた。また, 溶脱抵抗性は酸価と密接に関係し, 低酸価のナフテン酸亜鉛ほど高い溶脱抵抗性を示した。この溶脱抵抗性の差が防腐効力に影響しているものと考えられる。

(4) 高酸価のナフテン酸亜鉛は酸価がほぼ同じのバー

*1 本報告の概要は, 第8回日本木材保存協会年次大会(1992年4月東京)で発表した。

*2 大日本木材防腐(株), *3 大日本インキ化学工業(株)鹿児島工場, *4 東京農業大学

サチック酸亜鉛とよく似た性能を示した。

(5) ナフテン酸亜鉛の防腐効果はいずれの酸価においても注入されたナフテン酸亜鉛の多寡によって決定された。

(6) 金属石鹼乳剤の鉄腐食性は実用上問題となる程度ではなかった。

1. 緒 言

環境問題が世界的な規模で取り上げられ、環境に優しい商品の開発が叫ばれる昨今、木材保存業界においても例外ではない。早急に何らかの対策を講じる必要がある。

防腐処理業界では従来から主に加圧注入用の薬剤としてCCA系防腐剤が種々の用途に広く使われてきた。しかし、最近では防腐木材についても用途が多様化し、長期間の防腐効果を必要としない用途や木材を着色しない薬剤の要望も多くなるなどCCA系防腐剤だけで対応するには難しい状況になってきた。

事実、何種類かのCCA以外の加圧処理用の防腐剤が開発され一部の用途で既に実用化されている。最近、木製遊具はじめ種々の屋外用外構部材の加圧処理に使用されている防腐剤のひとつにナフテン酸金属塩がある。ナフテン酸金属塩は安全性が高く¹⁾²⁾³⁾、しかも防腐・防蟻効果⁴⁾⁵⁾⁶⁾も比較的大きいことから米国やヨーロッパ諸国を中心に古くから規格化⁷⁾⁸⁾⁹⁾され、広く使用されてきた

保存剤である。特にナフテン酸亜鉛は処理木材がCCA系防腐剤のように着色しないところから、木理をそのまま生かした用途にも適した薬剤であると云える。

現在、我が国で木材防腐用として使用されているナフテン酸金属塩は含有する金属の量によって区分され、使い分けされている程度で、この薬剤に関する規格はなく使用者独自の判断で選択し使用されている。

ナフテン酸は単一の成分から構成された薬剤ではなく、産地によっても含有される成分構成は異なっている。これらのナフテン酸を区別する一方法として、その酸価を測定することが一般に行われている。また金属石鹼を合成するにはナフテン酸もしくは合成酸と金属の過剰率を規定することも必要であると云われている。AWPA規格⁹⁾ではナフテン酸銅についてはナフテン酸の酸価は180~250、しかもナフテン酸は全て銅と反応していることが規定されている。また、ナフテン酸金属塩として市販されている製品によっては合成酸金属塩が添加されていることがあり、このことが防腐性能の安定しない原因の一つである¹⁰⁾ことも指摘されている。

ここでは、酸価の異なるナフテン酸と合成酸の亜鉛石鹼について、その特徴を把握することにより木材防腐剤として評価することを目的として、特に木材防腐性の基礎的な性能について比較検討した。

Table 1 Acid value and molecular weight of naphthenic acids and metallic soaps tested.

表-1 供試薬剤の酸価と分子量

薬 剤	亜 鉛 (%)	亜鉛石鹼 (%)	過剰率 (亜鉛/酸)	酸価 (mgKOH/g)	平均分子量
ナフテン酸(1)	—	—	—	186	300
ナフテン酸(2)	—	—	—	201	280
ナフテン酸(3)	—	—	—	234	240
ナフテン酸(4)	—	—	—	266	210
ナフテン酸(5)	—	—	—	312	180
ナフテン酸亜鉛(1)	6.0	62	1.00	184	673
ナフテン酸亜鉛(2)	10.0	88	1.00	220	573
ナフテン酸亜鉛(3)	13.0	75	1.13	312	423
ナフテン酸亜鉛(4)*	8.0	—	—	—	—
バーサチック酸亜鉛(1)	15.0	100	0.95	321	413
バーサチック酸亜鉛(2)	18.6	100	1.18	321	413
オクチル酸亜鉛	22.2	100	1.21	386	353
トール油脂肪酸亜鉛	9.5	95	1.00	191	651

* 市販品を使用した。

2. 供試薬剤及び実験方法

2.1 供試薬剤

2.1.1 供試薬剤の種類

表-1 に示したナフテン酸 (5 種類), ナフテン酸亜鉛 (4 種類), パーサチック酸亜鉛 (2 種類), オクチル酸亜鉛及びトール油脂脂肪酸亜鉛を試験に供した。

2.1.2 酸価の測定

ナフテン酸及び合成酸の酸価は JIS K 2501-1980「石油製品中和価試験方法」に規定された方法に準じて行った。

酸価は次式により算出した。

$$A_t = \frac{(A-B) N \times 56.1}{W} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに

A_t : 酸価 (mgKOH/g)

A : 試料の滴定に要した N/10KOH 液の量 (ml)

B : 空試験の滴定に要した N/10KOH 液の量 (ml)

N : N/10KOH 液の規定度

W : 試料の採取量 (g)

2.1.3 平均分子量の算出

ナフテン酸及び合成酸の平均分子量は次式により算出した。

$$MW = \frac{56100}{A_t} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに MW : 平均分子量

A_t : 酸価 (mgKOH/g)

2.2 発育阻止濃度の測定

2.2.1 供試菌

供試菌はオオウズラタケ (*Tyromyces palustris* (BERK. et CURT.) MURR. FFPRI 0507) 及びカワラタケ (*Coriolus versicolor* (L. ex. FR.) QUEL. FFPRI 1030) の両菌種を用いた。

2.2.2 試験濃度

ナフテン酸はアセトン溶液及びノニオン及びアニオン系界面活性剤を用いて乳化液とし, また, 亜鉛石鹼は乳化液のみ培地に添加した。試験濃度はナフテン酸ではナフテン酸として 100, 200, 500, 1000 及び 2000 ppm になるように PDA 培地に添加し調製した。亜鉛石鹼については, あらかじめ亜鉛濃度が 8 % の乳剤を調製し, これを PDA 培地に 100, 200, 500, 1000 及び 2000 ppm になるように添加し調製した。従って, これらの培地にはそれぞれ 8, 16, 40, 80 及び 160 ppm の亜鉛が含まれてい

ることになる。ただし, 亜鉛濃度が 8 % 以下の亜鉛石鹼については亜鉛含有率が 4 % の乳剤を調製し, 培地には上記の 2 倍量添加した。

2.2.3 発育阻害度の算出

あらかじめ PDA 培地上で前培養し, コルクボーラー ϕ 5 mm で打ち抜いた菌糸を試験培地の中央に接種し, 28°C で 1 週間培養したのち, 生長円の直径を測定し, 次式から阻害度 (菌糸発育阻害) を算出した。なお, 繰返しは各濃度とも 3 とした。

$$H = \frac{C - C_g}{C} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここに

H : 阻害度 (%)

C : 薬剤無添加の場合の菌叢直径 (mm)

C_g : 薬剤を添加した場合の菌叢直径 (mm)

2.3 防腐効力試験

2.3.1 薬剤吸収量

試験体の薬剤吸収量が亜鉛としてそれぞれ 1.3, 2.6 及び 3.9 kg/m³ になるように注入処理した。なお, 注入薬剤はキシレン溶液及び乳剤を用いた。

2.3.2 耐候及び抗菌操作

耐候操作及び抗菌操作は JIS A 9201-1991「木材防腐剤の性能基準及び試験方法」に準じて行った。供試菌はオオウズラタケを用いた。

2.4 溶脱抵抗性試験

2.4.1 試験体の処理

ナフテン酸亜鉛及び合成酸亜鉛を亜鉛濃度が 0.4% (w/w) になるように白灯油に溶解した。ただしトール油脂脂肪酸亜鉛は亜鉛濃度が 0.4 % になるようキシレンに溶解した。次にこれらの薬剤をスギ辺材 (2×2×1cm) に減圧注入し約 1 ヶ月間室内で風乾し溶脱抵抗性の試験に供した。

2.4.2 耐候操作及び評価方法

溶脱抵抗性は JIS A 9201-1991「木材防腐剤の性能基準及び試験方法」の耐候操作に準じ溶脱, 揮散操作を行った。この操作をそれぞれ 0, 3, 5, 10, 15 及び 20 回行い, 所定回数の耐候操作を終了した試験体について残存する亜鉛の量を原子吸光光度法で測定し, 次式により薬剤残存率を算出した。

$$Z = \frac{C}{C_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに

Z : 薬剤残存率 (%)

C : 耐候操作後の残存亜鉛量 (mg)

C₀: はじめに注入した亜鉛の量 (mg)

2.5 鉄腐食性試験

2.5.1 試験液の調製

ナフテン酸亜鉛乳剤及び合成酸亜鉛乳剤を調製し、脱イオン水で亜鉛濃度が0.4% になるように希釈し試験液とした。比較のため、脱イオン水及び界面活性剤でも試験した。なお、界面活性剤の試験濃度は乳剤試験液中の界面活性剤の濃度と同じにした。

2.5.2 供試材料

JIS A 5508-1963 (鉄丸くぎ) に規定された BWG # 14, 長さ38mmの鉄くぎを、あらかじめサンドペーパーで表面を磨き、更に表面に付着している油分をキシレンで十分に洗浄し試験に供した。

2.5.3 鉄腐食性試験及び評価方法

100 ml のビーカーに、鉄くぎを1cmの間隔で、くぎが平行になるように打ち込だ合板をのせ、鉄くぎの約半分が液に漬かる状態まで試験液を注ぎ込んだ。これを25°Cの恒温器内に置き、くぎの状態を気相部及び液中部にわけて目視観察した。

また、試験液を入れた100mlのビーカーに、あらかじめ重量を測定した鉄くぎ2本を互いが交差するようにセットし、25°Cの恒温器内に置いた。1ヵ月経過後鉄くぎを取り出し、付着物を全て洗い流した後、10% クエン酸二ナトリウムの水溶液中で20分間煮沸し乾燥重量を測定し、くぎの質量減少率を算出した。

3. 結果及び考察

3.1 供試薬剤の酸価と平均分子量

供試薬剤の酸価、平均分子量、亜鉛の含有率及び過剰率を表-1 に示した。平均分子量は式(1) によって求められ、この関係式より酸価の大きいナフテン酸ほど低分子量の成分の割合が大きくなることが判る。ナフテン酸等の有機酸と亜鉛は理論的には式(5) に示す反応式に従って反応が進行し亜鉛石鹸を生成すると考えられる。なお、反応式では有機酸を RCOOH で示した。

しかし、実際にはこの反応系以外に亜鉛が理論量より過剰に反応することも知られている。参考までに過剰反応の場合の推定反応式の一例を式(6) に示す。

ナフテン酸もしくは合成酸の酸価と亜鉛の理論含有率の関係及び供試薬剤の酸価と亜鉛含有率の関係を比較すると、供試薬剤は理論直線から多少外れていた。これは過剰率の違いと亜鉛石鹸が溶剤で希釈されている等の理由による。このことから、従来から慣用的に行われている亜鉛の含有率だけでは亜鉛石鹸を区別する方法として充分でなく、過剰率や酸価についても考慮する必要があると考える。

3.2 発育阻止濃度

ナフテン酸は石油原油中に存在する酸性物質中で最も重要な一群の化合物であり、含有量は産地によっても異なるが通常は原油中に2~7% 含まれている。主として五員環をもつ飽和モノカルボン酸からなる組成物で R (CH₂)_nCOOH の一般式で表わされ、R は通常五員環またはアルキル基をもつ五員環と複環であると定義されている。このようにナフテン酸と云われる組成物は種々の化合物の混合されたものであり、従って抗菌性能についても差が見られることが予想される。そのため商業的にはこれらの混合物の酸価を測定し、酸価によってナフテン酸を区分し取引されている。酸価はナフテン酸1g を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数と定義されている。従って酸価の高いナフテン酸ほど分子量の小さい化合物、すなわち単環構造の化合物を多く含有し、逆に酸価の低いナフテン酸ほど分子量の大きい化合物、すなわち多環構造の化合物を多く含むことになる。従って、ナフテン酸金属塩の殺菌効力を評価する場合、使用するナフテン酸によって性能上どの様な特徴が見られるのか、またナフテン酸自体にも抗菌性能が認められるのか、認められるとしたら酸価の違いによって殺菌性能にどの様な違いが現れるのかについて検討しておくことは今後この薬剤を使用する場合に必要なことであると考えられる。

そこで、ここでは先ず酸価の異なるナフテン酸のオオウズラタケ及びカワラタケに対する発育阻止濃度を測定した。オオウズラタケを用いたときの結果を図-1A,B に、カワラタケを用いたときの結果を図-1C,D に示した。なお図は横軸に薬剤濃度の対数を、縦軸に阻害度を取り図示した。この結果からも明らかなようにナフテン酸自体にも腐朽菌の発育を抑える効果が認められ、その効果は酸価の違いによって大きく変動することが判った。すなわち、酸価が高いものの方が酸価の低いナフテン酸に比べより高い発育抑制効果を示した。この傾向は薬剤の剤型によらず油剤及び乳剤ともほぼ同じ傾向を示した。また、オオウズラタケ及びカワラタケともほぼ同じ傾向を

図-1 酸価の異なるナフテン酸溶液の濃度と腐朽菌に対する生育阻害度の関係

Fig.1 Relationship between concentration of solutions of naphthenic acids with different acid value and growth inhibition against decay fungi.

Note: A, C: アセトン溶液 acetone solution, B, D: 乳剤 emulsified solution,
A, B: オオウズラタケ *Tyromyces polustris*,
C, D: カワラタケ *Coriolus versicolor*.

Legend: 酸価 Acid value; ○ 312, □ 266, ■ 234, △ 201, ● 186

図-2 ナフテン酸亜鉛乳剤の濃度と腐朽菌に対する発育阻害度の関係

Fig.2 Relationship between concentration of emulsified zinc naphthenates and growth inhibition against decay fungi.

Note: A, オオウズラタケ *Tyromyces palustris* B, カワラタケ *Coriolus versicolor*

Legend: 亜鉛含有率 Zn contents; ○ 6%, ● 8%, □ 10%, ■ 13%

図-3 合成酸亜鉛乳剤の濃度と腐朽菌に対する発育阻害の関係

Fig.3 Relationship between concentration of emulsified zinc soaps prepared from synthetic acids and growth inhibition against decay fungi.

Note: A, オオウズラタケ *Tyromyces palustris*, B, カワラタケ *Coriolus versicolor*

Legend: ○: パーサチック酸亜鉛 (亜鉛含有率15%) Zn-Versate (Zn contents 15%)
●: パーサチック酸亜鉛 (亜鉛含有率18.6%) Zn-Versate (Zn contents 18.6%)
□: オクチル酸亜鉛 (亜鉛含有率22.2%) Zn-Octylate (Zn contents 22.2%)
■: トール油脂脂肪酸亜鉛 (亜鉛含有率9.5%) Zn-Tallate (Zn contents 9.5%)

示した。ただ乳剤ではいずれのナフテン酸ともアセトン溶液に比べ低い濃度でオオウズラタケ及びカワラタケの発育を阻害する傾向が見られた。

図-2, 3 はナフテン酸亜鉛, 合成酸亜鉛のオオウズラタケ及びカワラタケに対する発育阻止濃度を測定した結果である。ナフテン酸亜鉛についてはナフテン酸単独の場合と同様の傾向が見られ, 高酸価のナフテン酸を使用して調製したナフテン酸亜鉛が最も高い阻止効果を示し, 逆に酸化の低いナフテン酸を用いて調製したナフテン酸亜鉛については低い阻止効果を示さなかった。又, オオウズラタケ及びカワラタケとも同様の傾向を示した。なお, 今回の試験では亜鉛の濃度を揃えて培地中のナフテン酸亜鉛の量は高酸価のナフテン酸亜鉛に比べ低酸価のナフテン酸亜鉛の含有量が多くなっている。

合成酸亜鉛についてはバーサチック酸亜鉛がオオウズラタケ及びカワラタケの両菌種に対し比較的高い発育阻止効果を示した。ただ, この場合にはバーサチック酸と亜鉛の過剰率の違いによって発育阻止効果に多少の差が見られ, 亜鉛を過剰反応させたバーサチック酸亜鉛に比べほぼ当量比で反応させた方が多少効果的であった。これらの結果は高酸価のナフテン酸亜鉛と同程度の効果であった。オクチル酸亜鉛はバーサチック酸亜鉛に比べ腐朽菌の発育を阻止するには更に高濃度が必要となる。トール油脂酸亜鉛は最も効果が低かった。

ナフテン酸及び亜鉛石鹼の腐朽菌に対する発育阻止濃度を測定した結果を要約すると

- ① ナフテン酸の腐朽菌に対する発育阻害効果は酸価の違いによって差が見られた。
- ② ナフテン酸亜鉛についても使用するナフテン酸の酸価の違いによって腐朽菌の発育阻害効果に差が見られた。
- ③ 合成酸亜鉛についてはバーサチック酸亜鉛, オクチル酸亜鉛で腐朽菌の発育阻害効果に差が見られた。

これらの結果からも使用する酸の酸価の違いが防腐効果に影響することが予測された。

3.3 防腐効力

ナフテン酸金属塩, とりわけ銅塩や亜鉛塩の防腐性能については古くからの実績に基づき高く評価されている¹¹⁾。しかし, 我が国ではナフテン酸金属塩は主に表面処理用の薬剤としての使用実績であり, 加圧注入用の薬剤として使用され始めたのは最近のことである¹²⁾。この理由として我が国では諸外国のように石油系溶剤を用いた溶剤処理システムの実績に乏しいことが上げられる。最近,

我が国でもナフテン酸金属塩, 特に処理木材を着色しない亜鉛塩が見直され, 防腐性能についても検討が加えられている^{6) 7)}。これらの試験ではナフテン酸金属塩の防腐効力は主に試験体に注入された金属の量によって結果が評価されており, 使用したナフテン酸の性質, 例えば酸価や過剰率についての検討は充分ではない。一般に市販されているナフテン酸金属塩は木材防腐剤として開発されたものではない。ナフテン酸金属塩は木材防腐剤としての用途以外に塗料用の乾燥剤はじめ潤滑油添加剤, 塩化ビニル用安定剤等に広く使用されている。現在, 我々がナフテン酸金属塩として入手する薬剤は純粋にナフテン酸から製造されたもの, これに少量の, 例えばオクチル酸等の合成酸が添加されているものなど様々である。これらの現状から, ここではナフテン酸亜鉛の防腐性能を評価する方法として従来から行われている金属の量だけで評価することで不都合が生じないか検討した。

亜鉛の吸収量をそれぞれ 3.9, 2.6, 1.3 kg/m³ に揃え, 供試菌としてオオウズラタケを用い防腐効力試験を行い, その結果を図-4 に示した。図-4A に示したように油剤で耐候操作を行わないときには亜鉛としての吸収量が 3.9 kg/m³ 以上になるように注入処理すれば, トール油脂酸亜鉛以外はいずれの亜鉛石鹼も質量減少率は 3% 以下であり充分な効果が認められた。亜鉛としての吸収量が 2.6 kg/m³ では亜鉛を過剰に反応させたバーサチック酸亜鉛及びオクチル酸亜鉛で質量減少率が 3% を超えた以外はいずれも充分な防腐効果を示した。しかし, 亜鉛としての吸収量が 1.3 kg/m³ ではそれぞれの亜鉛石鹼の防腐効力にかなり特徴的な傾向が見られ, 合成酸亜鉛と高酸価のナフテン酸亜鉛で質量減少率が 3% を大きく超えたが, 低酸価のナフテン酸亜鉛では大きな質量減少も見られず, 充分な防腐効力を示した。これは発育阻止濃度の測定結果とは一致せず, 酸価の低いナフテン酸を使用して調製したナフテン酸亜鉛が比較的安定した結果を示した。特に, 高酸価のナフテン酸を使用して調製したナフテン酸亜鉛の防腐挙動はむしろバーサチック酸亜鉛やオクチル酸亜鉛のような合成酸亜鉛に類似した傾向を示した。図-4B に示したように油剤で耐候操作を行った場合には, それぞれの亜鉛石鹼の防腐効果はかなり特徴的な挙動を示した。すなわち, 亜鉛としての吸収量が 3.9 kg/m³ でも高酸価のナフテン酸亜鉛とオクチル酸亜鉛は質量減少率が 3% 以上を示し, これらの薬剤は耐候性に乏しいことが示唆された。これとは対照的に低酸価のナフテン酸亜鉛では腐朽による質量減少が全く

図-4 金属石鹸処理材のオオウズラタケに対する防腐効力

Fig.4 Fungicidal effectiveness against *Tyromyces palustris* in metallic soap-treated Sugi wood.

Note: A, B: キシレン溶液処理 treated with xylene solution of soaps

C, D: 乳剤処理 treated with emulsified soaps

A, C: 耐候操作なし no-weathered B, D: 耐候操作あり weathered

Legend: ■: ナフテン酸亜鉛 (亜鉛含有率6%) Zn-Naphthenate (Zn contents 6%)
 □: ナフテン酸亜鉛 (亜鉛含有率8%) Zn-Naphthenate (Zn contents 8%)
 □: ナフテン酸亜鉛 (亜鉛含有率10%) Zn-Naphthenate (Zn contents 10%)
 □: ナフテン酸亜鉛 (亜鉛含有率13%) Zn-Naphthenate (Zn contents 13%)
 □: ナフテン酸亜鉛 (亜鉛含有率15%) Zn-Naphthenate (Zn contents 15%)
 □: ナフテン酸亜鉛 (亜鉛含有率18.6%) Zn-Naphthenate (Zn contents 18.6%)
 □: ナフテン酸亜鉛 (亜鉛含有率22.2%) Zn-Naphthenate (Zn contents 22.2%)
 □: ナフテン酸亜鉛 (亜鉛含有率9.5%) Zn-Naphthenate (Zn contents 9.5%)
 □: パーサチック酸亜鉛 (亜鉛含有率15%) Zn-Versatate (Zn contents 15%)
 □: パーサチック酸亜鉛 (亜鉛含有率18.6%) Zn-Versatate (Zn contents 18.6%)
 □: パーサチック酸亜鉛 (亜鉛含有率22.2%) Zn-Versatate (Zn contents 22.2%)
 □: トール油脂脂肪酸亜鉛 (亜鉛含有率9.5%) Zn-Tallate (Zn contents 9.5%)

見られず、安定した防腐効果が期待された。亜鉛としての吸収量が 2.6 kg/m^3 ではこの傾向がより顕著に現われ、高酸価のナフテン酸亜鉛と合成酸亜鉛でいずれも大きな質量減少を示したが、低酸価のナフテン酸亜鉛では全く質量減少が認められなかった。亜鉛としての吸収量が、 1.3 kg/m^3 ではいずれの亜鉛石鹼とも質量減少率が3%を超えたが、ナフテン酸の酸価が184のナフテン酸亜鉛では他の亜鉛石鹼に比べ最も質量減少率が小さく、溶脱抵抗性が高いことが判った。これらの結果からも亜鉛石鹼の酸価の違いは特に耐候性に大きな影響を及ぼすことが推察される。

これらの亜鉛石鹼の乳剤を調製し防腐効力試験を行った結果を図-4C, Dに示した。トール油脂脂肪酸亜鉛はすべての条件で10%以上の大きな質量減少率を示した。耐候操作を行わない場合にはいずれの亜鉛石鹼とも油剤より安定した効果が得られ、亜鉛としての吸収量を 1.3 kg/m^3 以上にすればオクチル酸亜鉛で質量減少率が3%を多少超えたが、それ以外の薬剤については十分な防腐効果が認められた。図-4Dにも示したように乳剤では耐候操作を行うことにより、特に低濃度区で防腐効果が急激に低下する傾向が見られた。亜鉛の吸収量が 3.9 kg/m^3

では亜鉛を過剰に反応させたパーサチック酸亜鉛で質量減少率が約7%を示した以外は充分な防腐効果が認められた。亜鉛の吸収量が 2.6 kg/m^3 では先のパーサチック酸亜鉛に加え、オクチル酸亜鉛で10%以上の質量減少率を示した以外は他の薬剤はいずれも質量減少率が3%以下であった。亜鉛の吸収量が 1.3 kg/m^3 では高酸価のナフテン酸亜鉛と合成酸亜鉛で20%以上の質量減少率を示したが、低酸価のナフテン酸亜鉛については数%の質量減少率を示し、乳剤に調製した場合にも耐候性は高酸価の酸を使用して調製した亜鉛石鹼と比較し優れていることが予想された。しかし、乳剤の場合には、特にその耐候性との関連性については製剤化の問題と密接に関係しあい、ここで得られた結果から直ちに薬剤自体の耐候性を評価するには多少無理があるように思われる。

以上のように亜鉛としての吸収量を揃えて防腐効力を比較したところ、使用するナフテン酸の酸価によって防腐効力に差が見られ、特に低酸価のナフテン酸亜鉛ほど安定した防腐効果が得られた。また、高酸価のナフテン酸亜鉛は酸価がほぼ同じの例えばパーサチック酸亜鉛等の合成酸亜鉛とよく似た防腐挙動を示すことが判った。しかし、同じナフテン酸亜鉛でも酸価が異なるだけで防

図-5 ナフテン酸亜鉛としての吸収量と腐朽試験(オオウズラタケ)での質量減少率の関係
Fig.5 Relationship between retention as zinc naphthenate and mass loss in JIS A 9201 decay test used *Tyromyces palustris*.

Note: A: キシレン溶液処理 treated with xylene solution of soap

B: 乳剤処理 treated with emulsified soap

Legend: 耐候操作なし no-weathered

亜鉛含有率 Zn contents; ○ 6%, □ 8%, △ 10%, ▽ 13%

耐候操作あり weathered

亜鉛含有率 Zn contents; ● 6%, ■ 8%, ▲ 10%, ▼ 13%

図-6 合成酸亜鉛としての吸収量と腐朽試験(オオズラタケ)での質量減少率の関係

Fig.6 Relationship between retention as zinc soap prepared from synthetic acid and mass loss in JIS A 9201 decay test used *Tyromyces palustris*.

Note : A : キシレン溶液処理 treated with xylene solution of soap

B : 乳剤処理 treated with emulsified soap

Legend : 耐候操作なし no-weathered

○ : パーサチック酸亜鉛(亜鉛含有率15%) □ : パーサチック酸亜鉛(亜鉛含有率18.6%)
Zn-Versate(Zn contents 15%) Zn-Versate(Zn contents 18.6%)

△ : オクチル酸亜鉛(亜鉛含有率22.2%)
Zn-Octylate (Zn contents 22.2%)

耐候操作あり weathered

● : パーサチック酸亜鉛(亜鉛含有率15%) ■ : パーサチック酸亜鉛(亜鉛含有率18.6%)
Zn-Versate(Zn contents 15%) Zn-Versate(Zn contents 18.6%)

▲ : オクチル酸亜鉛(亜鉛含有率22.2%)
Zn-Octylate (Zn contents 22.2%)

腐効果に差が生じる原因は何処にあるのか考察するため、亜鉛石鹼の吸収量を横軸に、質量減少率を縦軸にとり図示したのが図-5.6である。この図からも判るように亜鉛の量が同じになるように調製した試験体でもその中に含有されている亜鉛石鹼の量は大きく違ってくる。亜鉛量で吸収量を揃えた場合には、木材に注入された亜鉛石鹼としての吸収量は亜鉛の含有率の高い亜鉛石鹼、すなわち高酸価のナフテン酸もしくは合成酸を使用して製造した亜鉛石鹼では少なくなる。また、金属量を基準にして吸収量を規定すると低濃度区よりも高濃度区で試験体に注入された薬剤の絶対量は大きく異なることになり、防腐試験でもその影響が大きく現われる。

図-5Aからナフテン酸亜鉛油剤では、耐候操作がない場合にはナフテン酸亜鉛としての吸収量が 15 kg/m^3 以上、耐候操作を行った場合には 20 kg/m^3 以上の吸収量を確保すれば十分な防腐効果が期待できると考えられる。図-6Aは同じ考えに基づいて合成酸亜鉛油剤の防腐効力を図示したものである。この図から本試験に用いた合成

酸亜鉛についてはナフテン酸亜鉛の場合と同様、耐候操作がない場合には合成酸亜鉛として 15 kg/m^3 以上、耐候操作を行った場合には 20 kg/m^3 以上の吸収量を確保すれば十分な防腐効果が期待される。

乳剤の結果を図-5B, 6Bに示した。ナフテン酸亜鉛乳剤では、耐候操作がない場合にはナフテン酸亜鉛として 10 kg/m^3 以上、また耐候操作を行うとナフテン酸亜鉛の酸価に関係なく 20 kg/m^3 以上の吸収量で十分な防腐効果が期待できる。合成酸亜鉛乳剤についても同様の関係が成立し、ここで使用した合成酸に関する限り合成酸の種類によって防腐性能が大きく変わることはなく、パーサチック酸でもオクチル酸でも同様の傾向を示した。すなわち、耐候操作を受けない条件下では合成酸亜鉛として 10 kg/m^3 以上、また耐候操作を行った場合には 20 kg/m^3 以上の吸収量で防腐効果が期待できる。

以上の結果からナフテン酸金属塩、例えば亜鉛塩を木材防腐剤として使用する際、使用するナフテン酸の酸価を全く規定せず、亜鉛の量のみ考慮して使用することは

図-7 金属石鹼の溶脱抵抗性

Fig.7 Leachability of metallic soap.

Note: A: ナフテン酸亜鉛 zinc naphthenates

B: 合成酸亜鉛 zinc soaps prepared from synthetic acids

Legend: A: ナフテン酸亜鉛 Zn-Naphthenate 亜鉛含有率 Zn contents; ○ 6%, ● 10%, □ 13%
 B: △: バーサチック酸亜鉛 (亜鉛含有率 15%) ▲: バーサチック酸亜鉛 (亜鉛含有率 18.6%)
 Zn-Versatate (Zn contents 15%) Zn-Versatate (Zn contents 18.6%)
 ◇: オクチル酸亜鉛 (亜鉛含有率 22.2%) ◆: トール油脂脂肪酸亜鉛 (亜鉛含有率 9.5%)
 Zn-Octylate (Zn contents 22.2%) Zn-Tallate (Zn contents 9.5%)

防腐効力を評価する場合に多少問題があり、むしろナフテン酸亜鉛としての吸収量によって評価の方がより現実的である。

3.4 溶脱抵抗性

ナフテン酸金属塩は比較的耐候性の大きい薬剤¹³⁾である。しかし、使用するナフテン酸の酸価や過剰率の違いが耐候性に影響するかについては検討されていない。一般的に酸価とナフテン酸の成分の関係は前述のように酸価が高いナフテン酸ほど単環構造の分子量の小さい成分を多く含有し、逆に酸価の低いナフテン酸ほど分子量の大きい多環構造を持つ成分が多くなり、従って水溶性が低下し耐候性が高くなる傾向があると考えられる。ここでは、ナフテン酸亜鉛及び合成酸亜鉛の耐候性について比較した。図-7Aは酸価の異なるナフテン酸亜鉛の耐候性を溶脱、揮散操作を繰り返すことにより比較した結果である。高酸価のナフテン酸亜鉛では耐候操作10回までの間に成分が急激に溶出する傾向が認められたが、低酸価のナフテン酸亜鉛については耐候操作の回数を重ねるにつれて徐々に成分が溶脱する傾向が見られ、概して高い溶脱抵抗性を示した。この試験では吸収量を亜鉛の量で揃えたため、低酸価のナフテン酸亜鉛は高酸価のものに比べ試験体に注入されたナフテン酸亜鉛の量は約2倍

になっている。このようにナフテン酸亜鉛の耐候性は、特に試験体に注入されたナフテン酸分の量の多寡及びその中に含まれている分子量の大きい、例えば多環構造の成分の量によって影響されることが推測された。

合成酸亜鉛の溶脱抵抗性を比較したのが図-7Bである。この図を先のナフテン酸亜鉛の溶脱曲線と比較すると高酸価のナフテン酸亜鉛のそれとよく似た傾向を示した。特に、バーサチック酸亜鉛の溶脱抵抗性はバーサチック酸と亜鉛の過剰率によって大きな差異は見られなかったし、また溶脱曲線も先の高酸価のナフテン酸亜鉛のそれとよく似た傾向を示した。オクチル酸亜鉛についてはバーサチック酸亜鉛や高酸価のナフテン酸亜鉛と比べ耐候操作が5回程度までに急激に溶脱する傾向が見られるが、以後は比較的なだらかに減少する傾向が見られた。

これらの結果から高酸価のナフテン酸亜鉛や合成酸亜鉛では低酸価のナフテン酸亜鉛に比べ耐候性が悪いことが予想された。

3.5 鉄腐食性

加圧用薬剤の実用化に際して薬剤の金属腐食性が問題になる。一般に防腐剤の金属腐食性、とりわけ鉄腐食性については処理木材の鉄腐食性と作業液の鉄腐食性にかけて考える必要がある。処理木材の鉄腐食性については

図-8 金属石鹼乳剤の鉄腐食性

Fig. 8 Iron corrosion of emulsified metallic soaps.

- Note: A: ナフテン酸亜鉛 (亜鉛含有率 6%)
 Zn-Naphthenate (Zn cont. 6%)
 B: ナフテン酸亜鉛 (亜鉛含有率 10%)
 Zn-Naphthenate (Zn cont. 10%)
 C: ナフテン酸亜鉛 (亜鉛含有率 13%)
 Zn-Naphthenate (Zn cont. 13%)
 D: パーサチック酸亜鉛 (亜鉛含有率 15%)
 Zn-Versatate (Zn cont. 15%)
 E: パーサチック酸亜鉛 (亜鉛含有率 18.6%)
 Zn-Versatate (Zn cont. 18.6%)
 F: オクチル酸亜鉛 (亜鉛含有率 22.2%)
 Zn-Octylate (Zn cont. 22.2%)
 G: 界面活性剤
 Surface-active agent
 H: 水
 Water

JIS A 9201 に試験方法及び性能基準が規定されている。しかし、防腐工場では鉄容器を用いて防腐処理作業を行うため作業液の鉄に対する影響についても考慮しておく必要がある。もし作業液に金属腐食性がある場合には注薬設備類の劣化は勿論のこと処理木材の金属汚染が問題となる。

亜鉛石鹼の乳剤の鉄腐食性について試験したところ、目視観察ではパーサチック酸亜鉛以外の亜鉛石鹼では多少金属光沢が低下したものも見られたが鉄くぎの変色は全く見られなかった。パーサチック酸亜鉛については酸と亜鉛の過剰率が腐食性に影響することが予想され、未反応の酸が残存する場合には鉄の表面が変色する傾向が見られた。これに対し過剰反応の系では金属の表面変色の程度は大きく改善された。界面活性剤のみの組成では短時間の浸漬では全く変化しないが、時間が経過するに従って金属光沢が低下する傾向が見られた。脱イオン水の場合には浸漬初期から橙色の鉄さびの発生が見られた。

図-8 は鉄くぎの質量減少率を図示したものである。

この図からも判るように、いずれの薬剤とも殆ど同じ質量減少率を示し、脱イオン水の場合の1/3以下であった。

以上の結果からナフテン酸亜鉛及びオクチル酸亜鉛の乳剤では鉄腐食性が殆どないことが確かめられた。これに対しパーサチック酸亜鉛では多少金属を変色させる傾向があるが、酸と亜鉛を多少過剰に反応させることにより改善することができた。このように亜鉛石鹼の乳剤では実用上問題になるような鉄腐食性は認められないが、一般的に乳剤の鉄腐食性は使用する界面活性剤の種類によっても影響されるので、実用化に際しては十分に検討しておくことが大切である。

4. ま と め

ナフテン酸亜鉛はじめ合成酸亜鉛について防腐性能を中心に、この薬剤を木材防腐剤として実用化する際に必要となる事項を検討した。その結果、これらの亜鉛石鹼を防腐剤として評価するには、木材への吸収量を亜鉛の量で規定するのではなく、むしろ亜鉛石鹼としての量で

把握する方が防腐性能をより正確に把握でき、現実的であった。

その為に

① 使用する酸の種類，すなわちなフテン酸か合成酸か，あるいはこれらの混合物かを特定すること。

② 使用酸の酸価を測定すること。

③ 酸と亜鉛の過剰率を規定すること。

が必要である。

ただ，これらの薬剤を製剤化し実際に使用する際には，例えば表面処理用として使用する場合には耐候性を重視して選択する必要があるし，加圧用として使用する場合には耐候性の他に木材への浸透性，注入された木材内での薬剤分布，作業液の安定性等を充分に考慮して薬剤を選択し製剤化することが大切である。

参 考 文 献

- 1) 日本防菌防霉学会編：“防菌防霉剂事典”，日本防菌防霉学会，1986，p.173～174
- 2) Richard A. Angerhofer and Lynn M. Balczewski：U.S. Army Environmental Hygiene Agency STUDY No.75-51-0497-87，1-20 (1987)
- 3) William T. Rockhold：Am. Med. Assoc. Archives of Industrial Health，**12**，477-482 (1955)
- 4) L.R.Gjovik and D.I.Gutzmer：Forest Products Laboratory USDA Forest Service Research Note FPL-02，24-25 (1985)
- 5) 檜垣宮都，鈴木利克，飯島倫明：防菌防霉，**15**(8)，381-388 (1987)
- 6) K. Tsunoda and M. Sakurai：IRG/WG/3654，1991
- 7) British Standard 3770 (1964)
- 8) British Standard 5056 (1974)
- 9) American Wood-Preservers' Association Standard p.8-91 (1991)
- 10) Kevin Archer, Jackie van der Waals and Micheal Hedly：Proc. Amer. Wood Pres. Assoc.，**86**，78-95 (1990)
- 11) J.G.Wilkinson：“Industrial Timber Preservation”，Associated Business Press, Ludgate House, 1979，p.134-139
- 12) 例えは，林経新聞：昭和58年5月29日付け記事，日刊木材新聞：昭和58年6月1日付け記事
- 13) 桜井誠，角田邦夫：第41回日本木材学会大会研究発表要旨集，松江，1991，p.404

(1992. 8. 18受理)