

浅川実験林苗畑の杭試験(5)

硫酸銅, ウォルマン塩系防腐剤ならびにポリデン塩系
防腐剤による処理杭中における金属
残存量の10年間の経年変化

雨宮 昭二⁽¹⁾・庄司 要作⁽²⁾

Shôji AMEMIYA and Yôsaku Sûôji :

The Stake Test at Asakawa Experiment Forest (5)

Changes of metal residues in the stakes treated with copper sulphate,
Wolman salt and Boliden salt during ten exposure years

要 旨：浅川実験林苗畑で実施している杭試験のうち、10年間継続して抜きとってきた防腐処理杭の圧縮強度を測定した試験片を利用して、その木材中に残存している薬剤の成分である金属を、原子吸光度計を用いて定量し、野外にばくろした防腐処理杭中の薬剤残存量について、10年間における経年変化を明らかにした。

対象とした防腐剤の種類は硫酸銅、ウォルマン塩系防腐剤、ポリデン塩系防腐剤の3種類であり、定量した金属は硫酸銅では Cu, ウォルマン塩では Cr と As, ポリデン塩では Cr, As, Cu, Zn であった。

試験結果によれば、木材中の金属残存量は予想以上に多く、とくに Cr と Cu の残存量は他のものより多かった。また、水溶性無機系防腐剤の木材中での固着と防腐効力の持続のためにはクロム化合物の効果が非常に大きいこと、銅化合物は土壌中における防腐効力が優れていること、ウォルマン塩は薬剤残存量に関係なく、土壌中の防腐効力が小さいことなどが明らかにされた。ひ素化合物はクロム化合物により木材中での固着が行われていると考えられているが、まだ十分とは考えられない。

木材中からの金属の流脱速度は木材中における金属残存量との間に一定の法則性のあることが明らかとなった。

1. ま え が き

木材部防腐研究室においては昭和33年以来、浅川実験林苗畑において、各種の防腐剤によって処理された杭を地中に設置して、防腐剤の効力の持続性の大小を、もっともきびしい野外環境において明らかにしようという目的で杭試験を実施してきており、将来も継続する予定である。それらの杭の被害評価方法、10年間の被害経過、強度変化については林業試験場研究報告に、第2報としてすでに発表済みである⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。その報告の中にまとめられている特定の数種の薬剤で処理された杭の強度変化は、毎年各薬剤ごとに3本ずつの杭を抜きとり、それらの杭の各部から切りとった試験片の圧縮強度を測定することによって、経年変化を明らかにした。その試験片が各薬剤ごとに10年間分まとめて保管されていたので、それらを用いれば、薬剤残存量の10年間の経年変化を明らかにすることが可能であった。

そこで、各種薬剤の効力限界量や流脱量を求め、防腐剤の開発、改良や土壌汚染の有無などに役立たせるためには、これら試験片中の薬剤残存量を測定し、薬剤量の経年変化を明らかにすることが重要なことであると考え、また、このような資料はわが国のみならず諸外国においても、ほとんど発表されていないので本実験を実施した。なお、クレオソート油処理杭中の残油量の経年変化については第4報において、

すでに発表済みである⁴⁾。今回は硫酸銅、ウォルマン塩ならびにポリデン塩などの、無機塩系の防腐剤で処理された杭中の薬剤成分金属を原子吸光光度計により定量し、それにより薬剤残存量の10年間の経年変化を推定することができたので、それらをまとめて報告する。なお、本実験の原子吸光光度計による金属定量に際しては防腐研究室、井上 衛技官の多大のご協力を受けたことを深謝する。

2. 供試用処理杭の薬剤吸収量

供試用の杭は秋田産スギの辺材で、初期の寸法は $3 \times 3 \times 60$ cm で、その両木口面より各々 6 cm 長さの試片を切りとり、それらを杭の基準強度測定用とし、残り $3 \times 3 \times 48$ cm 寸法で薬剤処理を行った。処理後、各杭の一方の木口面より 6 cm 長さの試片を切りとって、処理後の基準強度測定用とし、残った寸法 42 cm の長さの杭を地中に立てた。その際、処理後切断した木口面の方が地中になるようにし、全長の半分は地上に出るように立てた。

杭の数は各薬剤とも室内保存用 5 本、野外設置用 30 本とし、同時に地中に立てて、毎年 3 本ずつ、10 年間継続して抜きとり、圧縮強度を測定した。

本実験で測定した薬剤と処理液の濃度は、硫酸銅 5, 1, 0.5%, ウォルマン塩 2, 0.4%, ポリデン塩 2, 0.4% で、その各々の薬剤組成成分と金属含有割合はつぎの通りである。

硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Cu として 25%

ウォルマン塩, W-3 (JIS K 1550 1 種 1 号)

NaF	25%	
フェノール類	12.5	
Na_2HAsO_4	25	As として 10.07%
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	37.5	Cr として 13.26
計	100	

ポリデン塩 S-25

As_2O_5	36%	As として 23.47%
CrO_3	23	Cr として 11.96
ZnO	11.6	Zn として 9.32
CuO	3.9	Cu として 3.12
H_2O	25.5	
計	100	

各杭の薬剤吸収量の範囲は Table 1 の通りであるが、毎年抜きとってきた 3 本の杭のなかから、Table 2 に示すような吸収量のものを 1 本えらんで定量用に供した。ただし、硫酸銅処理杭のみは、3 本の杭をすべて定量用に供した。

3. 薬剤残存量測定用試験片

毎年抜きとってきた杭は地中部 3 か所、地上部 3 か所から $3 \times 3 \times 6$ cm の試験片を切りとり圧縮強度を測定した。その各々の位置は地下部、地上部ともに木口面から 1 cm の位置から 2 個、地際から 1 cm の位置から 1 個の 3 個である。それら 6 個の試験片の No. は地下部から順次 No. 2~7 とした。

強度試験は毎年抜きとった時に行い、試験を終了した試験片は、各杭ごとに6個ずつまとめて、室内に保管しておいた。

薬剤残存量を測定するための試験片は、このように保管されていたものを用い、硫酸銅処理杭は3本の杭の同じ位置のものの3個をまとめて、他は1本の杭の各位置の試験片1個ずつを粉碎して、その各々について定量を行った。

Table 1. 各杭の薬剤吸収量範囲
Retention range on the group of the stakes treated with the same preservative

薬 剤 名 Preservative	処 理 液 濃 度 Conc. of treating solution %	吸 収 量 Retention kg/m ³ min.~av.~max.
CuSO ₄ ·5H ₂ O	5	15.4~18.9~21.6
	1	2.7~ 3.3~ 4.1
	0.5	1.4~ 1.8~ 2.0
Wolman salt	2	6.57~7.57~8.44
	0.4	0.85~1.33~1.60
Boliden salt S-25	2	6.01~7.35~8.15
	0.4	1.36~1.44~1.54

Table 2. 供試用処理杭の吸収量(kg/m³)
Retentions of preservatives in the stakes used in this test

薬 剤 Preservative	硫 酸 銅 ¹⁾ CuSO ₄ ·5H ₂ O			ウォルマン塩 Wolman salt		ポリデン塩 S-25 Boliden salt	
濃 度 Conc.	5%	1%	0.5%	2%	0.4%	2%	0.4%
ばくろ年数 Exposure year							
0 室内 (in room)	—	—	—	7.23 7.14	1.44 1.44	7.01 6.87 5.59	1.56 1.54 1.19
1	17.2	3.6	1.7	7.37	1.40	7.04	1.64
2	18.0	3.5	1.7	7.21	1.42	6.87	1.33
3	17.0	3.2	1.7	7.49	1.29	6.98	1.48
4	19.7	3.3	1.6	7.16	1.33	6.57	1.44
5	17.1	3.4	1.8	7.58	1.42	7.43	1.48
6	19.4	3.8	1.6	7.01	1.27	7.08	1.59
7	17.7	3.1	1.6	6.75	1.31	7.05	1.48
8	17.5	3.2	1.7	7.19	1.38	7.09	1.59
9	17.8	3.2	1.7	7.39	1.35	7.29	1.40
10	18.4	3.4	1.8	6.67	1.38	7.05	1.46

1) 各年とも3本の平均吸収量 Average retention of three stakes.

4. 木材中の金属定量法

(1) 定量用試料の調製

3. で記したような圧縮強度を測定した、3×3×6 cmの試験片の表面に付着している土ならびにちりをていねいに拭きとった後、マッチ棒状に割り、それを粉碎機にかけて50メッシュ以下の木粉に粉碎した。

(2) 木材分解法

処理濃度2%以上のものは木粉重量約1gを、濃度0.4%のものは木粉重量約2gを秤量びんにとり、105°Cの乾燥器において全乾して精秤し、ケルダール分解フラスコに移した。

このフラスコ中に過酸化水素水約 40 ml を、器壁に付着している木粉を洗い落しながら加え、底部に集まった木粉が十分に湿った後、さらに濃硫酸を 2 ml 静かに滴下した。

このフラスコを弱火で徐々に加熱すると、はげしく発泡するが、しばらくすると発泡がおさまる。その後、強火にすると木粉は茶褐色となり、さらに乳白色に変わり、ついに分解して透明な液となる。この間約 10 分間を要した。

このように木材質はほとんど分解して透明な液となっても、多少未分解物が残っているので、さらに同じ操作を 2 回繰返して木材質ならびにその他の不純物をできるだけ完全に分解または溶解させた。

(3) 金属定量法

分解液は水（イオン交換樹脂を通した後に蒸留したもの）を用いて、金属濃度に応じて 250 ml, 500 ml, 1,000 ml, 最高 6,250 ml まで希釈した。その液の吸光度を日立 208 形原子吸光度計を用いて測定し、同時に測定した同金属の標準液の吸光度による検量線より、金属濃度を求め、木材中の金属含有量を計算した。

原子吸光度計における金属ごとの測定条件を示すと Table 3 のとおりである。

Table 3. 原子吸光度計測定条件
Measuring conditions of atomic
absorption spectrophotometer

測定金属 Metal	ランプの波長 Wave length of lamp mm	加熱条件 Heating condition		
		ガス Gas	圧力 Pressure kg/cm ²	流量 Flow l/min
Cr	3579	air	1.8	14
		C ₂ H ₂	0.5	3
As	1975	Ar	1.8	14
		H ₂	0.8	3
Cu	3247	air	1.8	14
		C ₂ H ₂	0.5	3
Zn	2141	air	1.8	14
		C ₂ H ₂	0.5	3

(4) 木材中の金属含有割合の表現法

この表現法としては、木材実質の重量に対する金属含有重量との百分比率と、木材の一定容積中に含まれる金属重量 (kg/m³) との 2 つを用いた。前者はその値そのものは正確に求められるが、木材実質が腐朽などにより密度が変化すると、金属含有量に変化がなくとも、含有率は変化する可能性をもっている。後者の場合は、容積の測定が不正確なので、この値そのものは精度は高くない。また、一般的に薬剤が流脱したから、木材質が腐朽するの

で、腐朽部分の金属含有率が健全部分より高くなることは実際にはほとんどない。そこで、本実験では、両者の表現法で木材中の金属残存量を表現すれば、実用的には十分に有効な値となりうると考えて、あえて補正をしないで求められた値をそのまま用いた。

5. 実験結果

5-1 硫酸銅処理杭

硫酸銅処理杭の場合に、毎年抜きとった 3 本の杭の同一位置の試験片 3 個をまとめて粉碎したので、すべての値は 3 個の平均的な値を意味する。

(1) 圧縮強度の経年変化

Fig. 1 に 5%, 1% ならびに 0.5% 液処理杭の各位置の 10 年間の強度変化を示す。この薬剤の場合は杭を野外に設置する前に両端から標準強度を求める試片をきりとりおかなかったため、比較的健全な状

態を保持している地上部の中間の位置の No. 6 を基準値として他の位置の試片の強度を比較した。

この薬剤の特徴は杭の頂部から腐朽が進行し、地下部は逆にほとんど腐朽が認められないで、強度低下もほとんどなかった。

(2) 杭中の銅 (Cu) 量の経年変化

各位置における Cu 量を定量し、それを経年別に地下部の試験片 No. 2, 3, 4 の平均値と地上部の試験片 No. 5, 6, 7 の平均値で示すと Fig. 2 の通りである。

この結果では 5% 液処理杭は 2 年までに急激な薬剤の流出があり、あとはゆるやかに流出してゆく傾向を示し、地上部は地下部より高い含有率を示し、地上部は含有率 0.2% に地下部は 0.15% に漸近してゆく。1% 液処理杭と 0.5% 液処理杭は 1 年から 10 年まで徐々に含有率が低下してゆき、地上部は地下部より多少含有率が高いが、5 年以後は両者の差は非常に小さくなり、含有率 0.1% に漸近してゆく傾向を示している。

(3) 杭の部位による Cu 含有量の変化

杭を地下部と地上部に分け、地下部の木口面に近い位置の試験片を No. 2 とし、地下部の地際位置のものを No. 4、その間のものを No. 3、地上部の地際位置のものを No. 5、地上部の木口面に近い位置のものを No. 7、その中間のものを No. 6 とすると、各位置の試験片の Cu 含有率は、Table 4 の通りである。

この結果からみると、地下部は木口面に近い No. 2 の含有率が高いものもあるが、全体的にみると 3 個の試験片の含有率は大差な

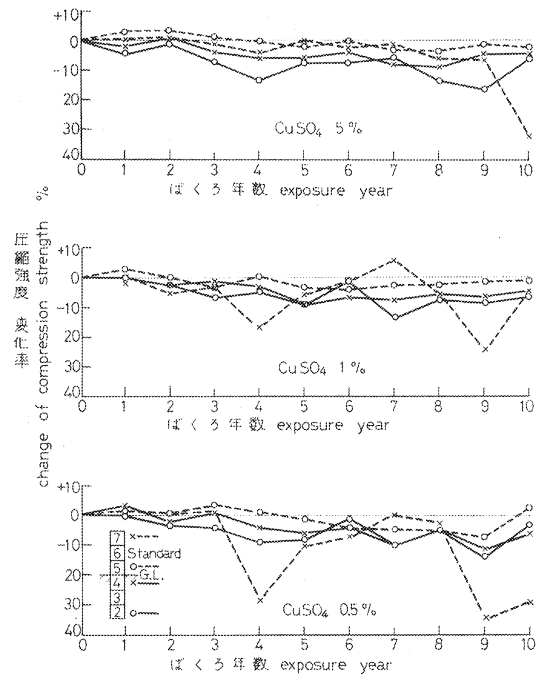


Fig. 1 硫酸銅処理杭の圧縮強度の変化
Change of compression strength on the stakes treated with copper sulphate.

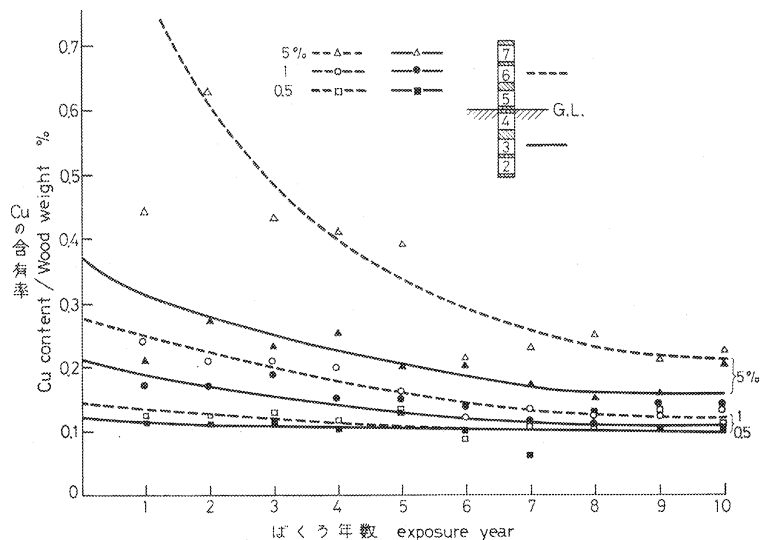


Fig. 2 硫酸銅処理杭中の Cu 含有率の変化
Change of Cu contents in the stakes treated with CuSO_4 .

Table 4. 硫酸銅処理杭の部位別の銅含有率 (%)
Percentage of Cu content in each position of the stakes
treated with copper sulphate

処理液濃度 Conc. of treating solution %	杭の位置 Position number ¹⁾	ばくろ年数 Exposure year							
		2 ²⁾	4 ²⁾	6		8		10	
				外層 Outer	内層 Inner	外層 Outer	内層 Inner	外層 Outer	内層 Inner
0.5	2	0.138	0.113	0.100	0.113	0.125	0.150	0.113	0.138
	3	0.113	0.113	0.100	0.100	0.113	0.138	0.113	0.125
	4	0.088	0.088	0.088	0.088	0.125	0.113	0.075	0.088
	5	0.088	0.138	0.100	0.063	0.113	0.088	0.113	0.075
	6	0.113	0.113	0.125	0.075	0.113	0.138	0.100	0.138
	7	0.150	0.088	0.100	0.063	0.075	0.100	0.113	0.125
	Av.	0.115	0.108	0.101	0.083	0.106	0.117	0.104	0.115
1.0	2	0.163	0.150	0.125	0.125	0.100	0.125	0.125	0.163
	3	0.175	0.138	0.138	0.138	0.088	0.138	0.138	0.175
	4	0.163	0.163	0.113	0.125	0.075	0.100	0.113	0.138
	5	0.225	0.238	0.113	0.125	0.113	0.125	0.138	0.088
	6	0.200	0.213	0.150	0.138	0.138	0.138	0.150	0.163
	7	0.200	0.138	0.113	0.100	0.113	0.113	0.113	0.125
	Av.	0.188	0.173	0.125	0.133	0.104	0.123	0.129	0.142
5.0	2	0.278	0.250	0.175	0.200	0.188	0.150	0.175	0.213
	3	0.263	0.238	0.200	0.213	0.138	0.188	0.200	0.238
	4	0.275	0.250	0.188	0.238	0.113	0.138	0.175	0.225
	5	0.781	0.538	0.263	0.163	0.138	0.225	0.238	0.300
	6	0.669	0.425	0.288	0.200	0.238	0.356	0.225	0.288
	7	0.450	0.275	0.188	0.175	0.213	0.338	0.125	0.150
	Av.	0.452	0.329	0.217	0.198	0.171	0.232	0.190	0.235

1) 地下部 Under ground……No. 2, 3, 4.

地上部 Above ground……No. 5, 6, 7.

2) 内層と外層を区別しない。They are mixed outer and inner parts in the test pieces.

い。地上部のものはいずれも明らかに地下部のものに比べれば含有率は高いが、地上部の3個の試験片の間では、どの位置のものが含有率とくに高いという明らかな傾向はみられないで、処理液濃度や経過年数によってまちまちである。また、6年以後の杭について、1つの試験片の表面から5mmの外層部分と、その内層部分とに分けて定量し、含有率を比較してみると、同じ位置ならば多少内層部分の方がCuの含有率は高いものが多いが、大きな差はない。以上のように、杭の部位におけるCu含有率は地下部より地上部が大きく、地上部の木口部のNo.7の含有率は他に比べて比較的高い値を示しているが、Fig.1の強度変化をみると最も低下率が大きく、肉眼による観察でも明らかに頂部から褐色の腐朽が進行している。

5-2 ウォルマン塩系防腐剤処理杭

この防腐剤処理杭の場合は、硫酸銅処理杭のときと異なって、毎年抜いてきた3本の杭のうち、平均的な吸収量をもっているもの1本をえらんで試験に供した。この防腐剤の成分割合は2.の項に示す通りな

ので、その各部位の6個の試験片を用いて、この防腐剤の成分であるクロム化合物のクロムと、ひ素化合物のひ素の定量を行ったが、ふっ化ナトリウムならびにフェノール類の定量は行わなかった。

(1) 圧縮強度の経年変化

ウォルマン塩系の防腐剤とは JISK 1550 1種1号(PF), 処理濃度は 2, 0.4, 0.2% の3種類を用いたが、圧縮強度を測定したのは 2% と 0.4% 液で、Fig. 3 に示す値は定量に用いた各年の1本の杭の各部位における強度変化を示す。

2% 液処理杭では地上部は10年でもほとんど強度低下はないが、地下部は5年頃より徐々に強度低下があらわれている。0.4% 液処理杭では地上部は10年でもほとんど強度低下はないのは2% 液処理杭と同じであるが、地下部は5年頃より急激な強度低下を示し、8年目で30~40%の低下率に達している。

この薬剤の特徴は地上部ではよく菌の侵入を防止するが、地下部ではあまり大きな効果は期待できないことを示していて、硫酸銅の効果の逆である。

(2) 杭中のクロム(Cr)ならびにひ素(As)

含有率の経年変化

杭の6個の試験片中のクロムとひ素の量をそれぞれ別々に定量し、地下部試験片 No. 2, 3, 4 それぞれの金属含有率の3個の平均値を地下部金属含有率としてあらわし、地上部試験片 No. 5, 6, 7 の3個の平均値を地上部金属含有率として経年別に Fig. 4 と 5 に示した。

この杭の処理に用いられたウォルマン塩系防腐剤中のクロム化合物の成

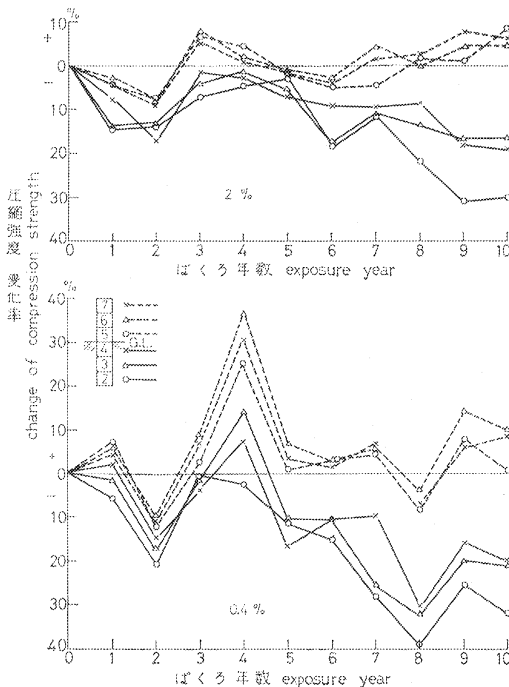


Fig. 3 ウォルマン塩系防腐剤処理杭の圧縮強度変化
Change of compression strength of the stakes treated with Wolman salt.

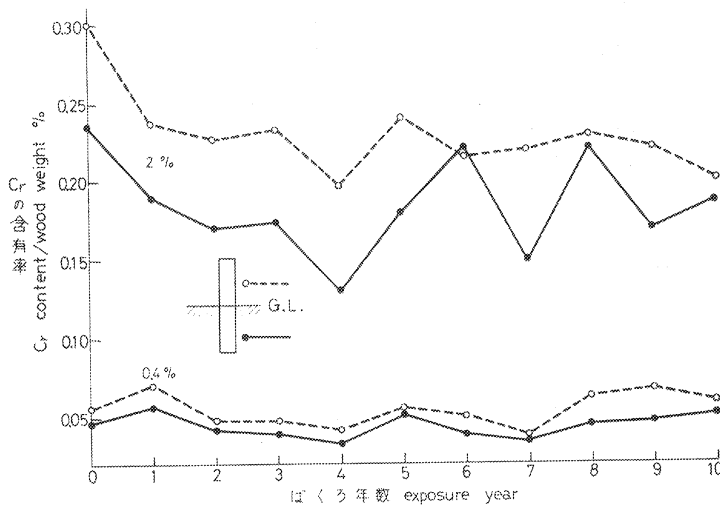


Fig. 4 ウォルマン塩系防腐剤処理杭中のクロム含有率の変化
Change of Cr contents in the stakes treated with Wolman salt.

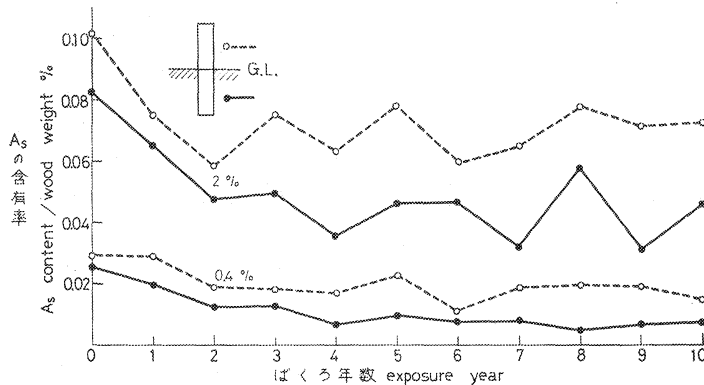


Fig. 5 ウォルマン塩系防腐剤処理杭中のひ素含有率の変化
Change of As contents in the stakes treated with Wolman salt.

防腐剤の吸収によるものと仮定するならば、その含有率の経年変化は防腐剤の残存量と関係があると考えられる。

Cr の含有率は Fig. 4 に示すように、2%液処理杭では、野外にばくろさせないで室内に放置したもの、すなわち、ばくろ年数 0 のものでは、地上部相当部位で 0.3%、地下部相当部位で 0.23% の含有率となっている。1年後で急激に減少しているが、その後は、わずかに低下するのみで、地上部の平均含有率は 0.2% 付近にあり、地下部は多少地上部より低くて平均含有率は 0.15% 付近にある。0.4% 液処理杭では室内放置のばくろ年数 0 のものを初期含有率と考えると、地上部地下部ともに 0.05% 前後で、その後のばくろの杭はほとんど含有率の低下がないか、わずかに低下しているのみで、0.04~0.05% の間に漸近している。全体の傾向としては、Cr 金属は 2% の高い濃度の処理杭では、ばくろの初期に多少の薬剤の流脱があるが、ほとんど木材中に固着してしまって流脱はしない。しかも、ばくろ 2~3 年後には、2% 液処理杭では、木材重量に対して約 0.2% 前後の含有率に、0.4% 処理杭では 0.04% 前後の含有率に漸近している。Fig. 5 に示すように、防腐剤の As 含有率は Cr よりわずかに少ない程度で杭中の As 含有率は地上部、地下部ともに、室内放置の杭もかなり低い値を示している。しかも野外ばくろの杭は 2% 液処理杭で 1 年後で、0.07% から年々低下して 0.04% まで、0.4% 液処理杭で 1 年後で、0.02% から年々低下して 0.01% までの値を示している。

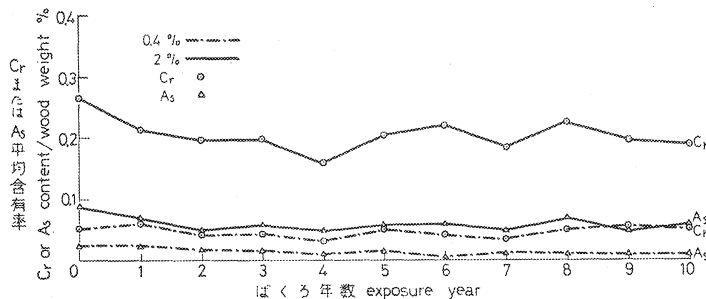


Fig. 6 ウォルマン塩系防腐剤処理杭中のクロム、
ひ素平均含有率変化
Changes of average Cr and As contents
in the stakes treated with Wolman salt.

分は $K_2Cr_2O_7$ として、37.5%、ひ素化合物の成分は Na_2HAsO_4 として 25% の構成割合をもっており、Cr 金属の含有割合に換算すると 13.26%、As の含有割合に換算すると 10.07% となっている。もし、この系統の防腐剤で処理された杭中の Cr, As 含有量はすべて

全体の傾向としては、Cr と同じように As も地上部は地下部よりやや高い含有率を示しているが、Cr の場合のような、ある値に漸近して、その後はほとんど低下しないというのではなくて、年々わずかながらと含有率が低下してゆくという傾向を示している。

また、2%という高い濃度の処理杭では、0.4%の濃度の処理杭に比べて As の含有率の低下割合は大きい。

地上部と地下部とに分けないで、6個の試験片のそれぞれの Cr と As の含有率の平均値を求めて、経年別に示すと、Fig. 6 のようになる。Cr も As もともに、その含有率は処理液濃度 2% の杭は 0.4% のものに比べて約 5 倍の含有率を示していて、処理液濃度に比例していることが明らかとなった。ただ両者の金属の防腐剤中における構成割合に比べて、材中での両者の含有率は Cr が As の約 3 倍となっていて、大きな差があらわれている。

(3) 杭の部位によるクロム (Cr) 含有率とひ素 (As) 含有率の変化

各ばくろ年数ともにほぼ共通して、地上部の頂部すなわち No. 7 の含有率が最も大きく、つづいて地下部の木口部の No. 2 で、そのつぎは地上部の No. 6、残りの No. 3, 4, 5 はほとんど差がないが、Table 5 に示すように多少 No. 5 が大きい含有率を示していて、杭の処理時、すなわち室内放置(ばくろ年数 0)における薬剤分布とほぼ同じ傾向を示している。

各試験片の表層と内層との薬剤含有率については、両者を分けて定量を行わなかったので両者の間に差があるか、ないかは明らかでないが、硫酸銅処理杭の場合と大差ないものと考えられる。

5-3 ポリデン塩系防腐剤処理杭

この系統の防腐剤はスエーデン製のもので、ポリデン塩—S 25 と称する旧タイプのもので、その組成は 2. の項に示す通りなので、それぞれの成分化合物のうちの、クロム、ひ素、亜鉛、銅の金属を定量した。

Table 5. ウォルマン塩系防腐剤処理杭の部位別の金属含有率 (%)
Percentage of Cr and As contents in each position of
the stakes treated with Wolman salt

処理液濃度 Conc. of treating solution %	杭の位置 Position number	ばくろ年数 Exposure year					
		0 ¹⁾		3		7	
		Cr	As	Cr	As	Cr	As
0.4	2	0.050	0.025	0.042	0.010	0.030	0.008
	3	0.046	0.026	0.038	0.012	0.035	0.007
	4	0.047	0.024	0.036	0.014	0.035	0.008
	5	0.046	0.023	0.044	0.014	0.037	0.016
	6	0.048	0.026	0.042	0.018	0.034	0.018
	7	0.067	0.036	0.054	0.020	0.038	0.020
	Av.	0.051	0.027	0.043	0.015	0.036	0.013
2.0	2	0.270	0.095	0.212	0.055	0.170	0.035
	3	0.224	0.079	0.162	0.045	0.140	0.030
	4	0.210	0.072	0.142	0.050	0.140	0.030
	5	0.215	0.079	0.160	0.055	0.140	0.043
	6	0.249	0.090	0.205	0.070	0.190	0.057
	7	0.424	0.138	0.335	0.100	0.330	0.092
	Av.	0.265	0.092	0.203	0.062	0.185	0.050

1) 室内放置の意味で、対照材と考える。

The stakes at exposure year zero are control stakes which were not exposed at the test site.

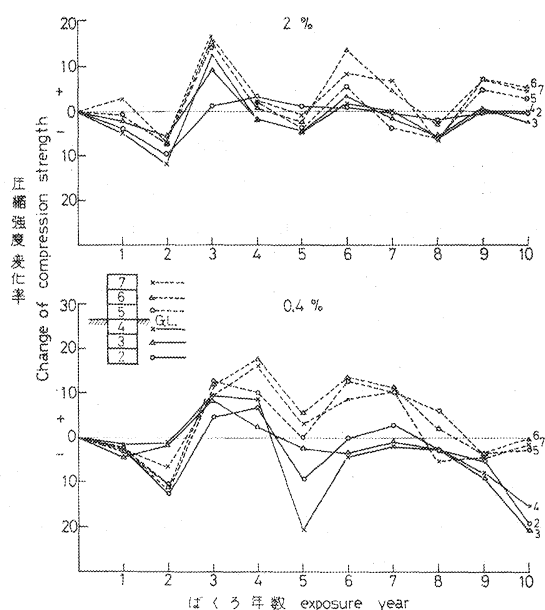


Fig. 7 ボリデン塩系防腐剤処理杭の
圧縮強度の変化

Change of compression strength on the
stakes treated with Boliden salt.

入が認められる。

(2) 杭中のクロム (Cr), ひ素 (As), 亜鉛 (Zn), 銅 (Cu) の含有率の経年変化

1本の杭の6個の試験片の各々について、クロム、ひ素、亜鉛、銅の定量を行い、ウォルマン塩系のもと同じように、地下部と地上部とに分けて、平均値を求め、経年別に示すと Fig. 8~11 の通りである。

杭中の Cr の含有率の変化は Fig. 8 に示すように、地上部の方が地下部より多少含有率の大きい、室内放置 (10年) の杭と野外ばくろの杭との間の Cr 含有率の間に、ほとんど差がないことが明らかである。

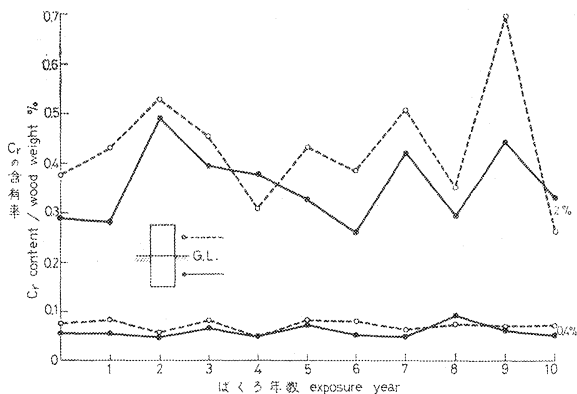


Fig. 8 ボリデン塩系防腐剤処理杭中の
クロム含有率変化

Change of Cr contents in the stakes
treated with Boliden salt.

実験に用いた杭はウォルマン塩の場合と同じで、1年に3本抜いたなかから1本を選んで定量に用いた。

(1) 圧縮強度の経年変化

ポリデン塩系防腐剤の処理杭は処理液濃度は 2, 0.4, 0.2% の3種類を用いたが、圧縮強度を測定したのは 2% と 0.4% 液のもので、Fig. 7 に示す値は定量に用いた各年の1本の杭の各部位における強度変化を示す。

2% 処理杭は10年間地上部も地下部もほとんど強度低下はなく、腐朽も認められなかった。0.4% 液処理杭では地上部はほとんど強度低下は認められなかったが、地下部は8年頃より徐々に強度が低下している。

この薬剤もウォルマン塩系の場合と同じで、地上部よりも地下部からさきに菌の侵入が認められる。

2% 液処理杭では、1~10年のばくろ期間中を通じて、Cr 含有率は 0.4% 前後を、0.4% 液処理杭では 0.06% 前後を上下して、ほとんど薬剤の流脱はなかったような含有率の変化を示している。

杭中の As の含有率の変化は Fig. 9 に示すように、2% 液処理杭の As 含有率は地上部地下部ともに年々の変動ははげしいが全体の傾向としては年々徐々にではあるが低下してゆく傾向にあって、10年間に含有率 0.4% から 0.2% まで低下している。0.4% 液処理杭では 2% 液

処理杭は10年間の各年のAs含有率の変動の幅は小さいが、やはり年数を追うごとに徐々に低下してゆく型は2%液の場合と同じで、10年間に初期に0.1%の含有率のものが0.02%までゆっくり低下している。

杭中のZnの含有率の変化は、Fig. 10に示すように2%液処理杭は含有率0.2%から0.16%まで多少低下の傾向にあり、0.4%液処理杭では、10年間にける含有率の変動幅は小さいが、0.02%から0.01%までわずかに低下してゆく傾向にある。

杭中のCuの含有率の変化は、Fig. 11に示すように、防腐剤中のCu含有量が他のものに比べて少ないため、材中の含有率も最も小さくて、2%液処理杭ではCu含有率は0.1%前後、0.4%液処理杭では0.02%前後の含有率で、いずれも10年間、ほとんど変化していない。

Fig. 8からFig. 11までは、金属別に地上部地下部に分けて示したが、金属相互間の関係は比較にくい。そこで、各杭ごとに6個の試験片中に含まれる金属の含有率を平均して示すとFig. 12のようになって、金属相互の関係が明らかにされる。

この図に示すようにCrの残存量が最も大きく、ついでAsで、Zn、Cuという順である。

この順序は2%処理液でも0.4%処理液でも同じである。ただ、2%処理液のCrとAsはいずれも、その含有率がばくろ年数によってはげしく変動して、ばくろ年数の長短と含有率との関係が矛盾したものもある。

これらの結果をみると、一般的な傾向

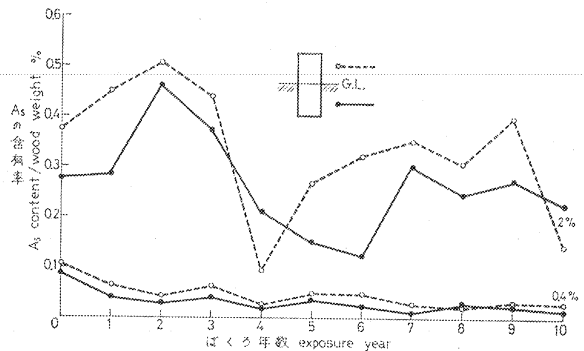


Fig. 9 ポリデン塩系防腐剤処理杭中の
砒素含有率変化

Change of As contents in the stakes
treated with Boliden salt.

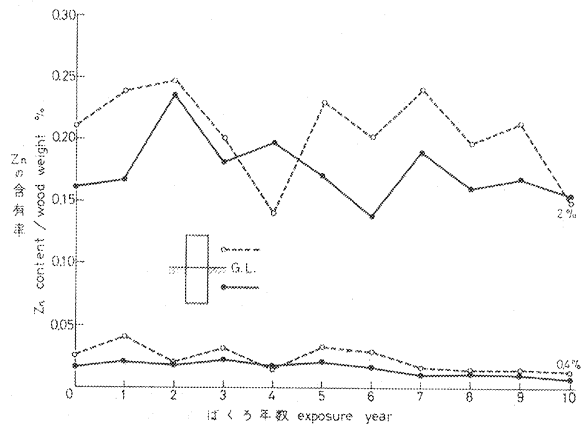


Fig. 10 ポリデン塩系防腐剤処理杭中の
亜鉛含有率変化

Change of Zn contents in the stakes
treated with Boliden salt.

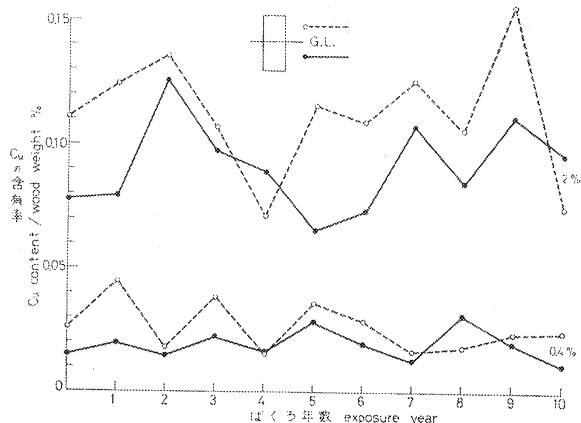


Fig. 11 ポリデン塩系防腐剤処理杭中の
銅含有率変化

Change of Cu contents in the stakes
treated with Boliden salt.

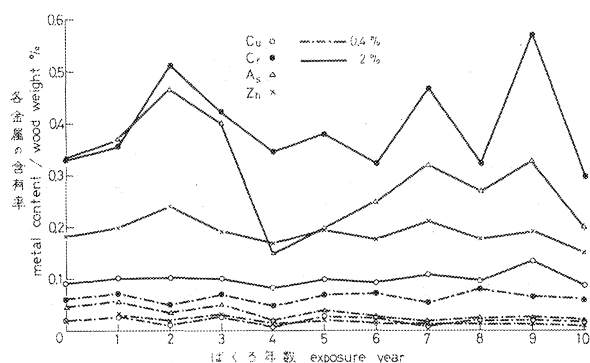


Fig. 12 ポリデン塩系防腐剤処理杭中の
各金属の平均含有率の変化

Changes of average metal contents in the
stakes treated with Boliden salt.

0.4%液では Cr と Cu の金属においては、ばくろ初期と終期との間ではほとんど含有率の差は認められない。しかし、As と Zn とは含有率がわずかなずつ毎年低下していく傾向がある。

(3) 杭の部位による各金属の含有率の変化

1 本の杭の地下部の木口部分から地上部の木口部分までの部位による金属残存量の差は、処理時における杭中の薬剤の分布の差とばくろ時における杭のまわりの環境の差との2つの条件の総合された結果として示される。

Table 6 に示すように、ばくろ年数 0 とは、室内放置しておいたものであるから、水で洗われて失なわ

Table 6. ポリデン塩系防腐剤処理杭の部位別金属含有率 (%)
Percentage of Cr, As, Zn and Cu contents in each position
of the stakes treated with Boliden salt

処理液濃度 Conc. of treating solution %	杭の位置 Position number	ばくろ年数 Exposure year							
		0				7			
		Cr	As	Zn	Cu	Cr	As	Zn	Cu
0.4	2	0.061	0.043	0.018	0.019	0.063	0.021	0.018	0.021
	3	0.049	0.049	0.021	0.013	0.053	0.011	0.012	0.011
	4	0.046	0.037	0.012	0.011	0.053	0.011	0.005	0.007
	5	0.052	0.050	0.015	0.015	0.055	0.024	0.012	0.009
	6	0.070	0.055	0.023	0.024	0.089	0.034	0.018	0.014
	7	0.105	0.052	0.040	0.041	0.110	0.031	0.023	0.026
	Av.	0.064	0.048	0.021	0.021	0.071	0.022	0.015	0.015
2.0	2	0.317	0.309	0.182	0.085	0.490	0.360	0.225	0.126
	3	0.277	0.261	0.151	0.074	0.395	0.268	0.181	0.102
	4	0.267	0.260	0.151	0.073	0.385	0.272	0.172	0.094
	5	0.306	0.290	0.167	0.086	0.378	0.315	0.197	0.103
	6	0.360	0.320	0.186	0.101	0.475	0.260	0.228	0.119
	7	0.466	0.523	0.281	0.147	0.680	0.475	0.300	0.157
	Av.	0.332	0.330	0.186	0.094	0.467	0.325	0.217	0.116

としては、2%液についてはばくろ3年までの減少量は大きく、その後はほとんど木材に固着して流脱していない。As の場合、やはりばくろ初期に流脱は大きい、あとはわずかなずつ流脱してゆく。Zn は初期も後期も含有率については、ほとんど変化がないようであるが、多少長い年数になるとわずかなではあるが低下してゆく傾向にある。Cu の場合はほとんど流脱はないようで、ばくろの初期においても、終期においても、含有率に変化がなく、木材での固着が非常に高い。

れた薬剤はないはずである。それ故、この杭の No. 2 から No. 7 までの含有率の差は処理時における杭中の薬剤の分布の相対的關係、すなわち両木口部分の No. 7 と No. 2 の金属含有率が高くて、中央になるほど含有率は小さくなるという分布を示している。

このことは、この杭が加圧処理法によって処理され、薬剤の浸透の大部分が両木口面を通して浸透しているから、両木口部分の試験片の含有率が高くなっているのも当然である。また No. 2 の側の木口面は処理後、約 6 cm の長さの試験片をその先端部分から切りとって、強度試験に使用しているので、No. 2 の含有率は No. 7 の含有率より低い値を示している。

このような杭を野外にばくろした場合の杭の部位における含有率の変化を 7 年ばくろ後の杭を例にとりて示すと、その結果では各金属の含有率はばくろ 0 年のものに比べて、ばくろ 7 年後のものでも、No. 2 から No. 7 までの含有率の差、すなわち薬剤分布の形は 0 年のときのものの分布の型とほとんど同じような傾向を示していて、ばくろ年数が多くなっても、薬剤分布の相対的關係はほとんど変化がない。このことは、ウォルマン塩系防腐剤で処理された杭の場合でも、Table 5 に示すように、同じような傾向を示している。

6. 考 察

6-1 硫酸銅処理杭

(1) 処理液濃度別比較

Cu の定量値から $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の量に換算し、地上部、地下部の平均値を、その杭の平均残存量として容積当たりの重量 (kg/m^3) で表すと Fig. 13 のようになる。これらの杭の処理液濃度別の初期における平均吸収量は Table 1 に示したように 5% 処理杭では 18.9 kg/m^3 、1% 液処理杭では 3.3 kg/m^3 、0.5% 液処理杭では 1.8 kg/m^3 であるから、この図のばくろ 0 年における吸収量はその値を用いた。この図をみてわかるように、5% 処理杭は、その他の低濃度液処理杭に比べて、ばくろ初期 3 年までの薬剤の流脱が非常にげしく、その後、ゆるやかになって約 2 kg/m^3 の付近に漸近してゆく。1% 液と 0.5% 液の処理杭は初期から徐々に流脱が行われ、1% 液処理杭は 1.2 kg/m^3 付近に、0.5% 処理杭は 1 kg/m^3 付近に漸近している。

これらの 3 濃度の残存量変化曲線を見ると、5% 液では 8 年頃、1% 液で 6 年頃、0.5% 液で 2 年頃よりほとんど残存量の変化はなく、10 年以上放置しても、もうこれ以上の流脱はほとんどなくなって、平衡状態に達しているものと考えられる。このことは硫酸銅という薬剤は、単独でも木材に固着されやすい性質をもっていることを示している。ただ、処理液濃度の高いものは初期の流脱速度が大

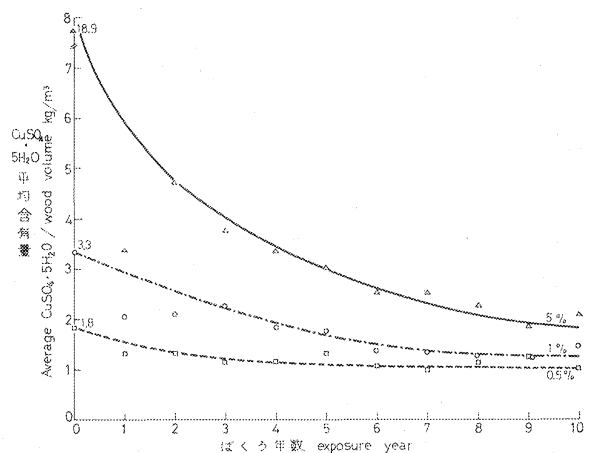


Fig. 13 硫酸銅処理杭中の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 平均含有量の変化
Change of average $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ contents in the stakes treated with copper sulphate.

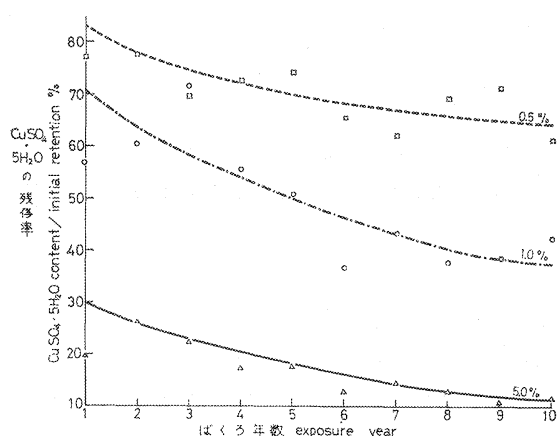


Fig. 14 硫酸銅処理杭中の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 残存率の変化

Change of ratio of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ residue to initial retention in the stakes.

当然残存薬剤量も多くなり、平衡値も高くなるのである。杭の初期吸収量は、ばくろ年数別に Table 2 に示されているが、個々の杭の初期吸収量と残存薬剤量との比率を薬剤残存率として示すと Fig. 14 のようになる。

この図をみてもわかように、うすい濃度の処理液で処理された杭ほど残存率は高くなっている。このことは B. HAGER¹⁵⁾ の CuSO_4 単独処理の松木粉の場合の流脱試験の結果ともよく一致している。すなわち 1 年後で 0.5% 液では残存率 80%、1% 液では 70%、5% 液では 30% となっていて、10 年後では 0.5% 液で 65%、1% 液で 35%、5% 液で 10% となっている。5% 液処理杭は残存量そのものは他より高いが、残存率では初期吸収量の $1/10$ しか残らないということで、あまり高濃度で処理することは必ずしも経済的ではない。

(2) 強度変化率と薬剤残存量

Fig. 1 に示した硫酸銅処理の圧縮強度の経年変化をみると、3 濃度とも地下部はほとんど強度変化はないのに地上部の方が強度低下がはげしい。しかも、処理液濃度が 5% でも地上部の木口部分の強度は 30% も低下している。その試験片を観察すると杭の頂部の中心部から腐朽が進行して繊維の方向に貫通している。

Cu の含有量をみると Table 4 に示すように、どの処理液濃度でも、とくに No. 7 の Cu 含有量が他の位置の試験片よりとくに少ないことはなくて、地下部と大差ないか、逆に高いものもある位である。

この両者を考え合わせてみると、頂部からの杭の腐朽は薬剤残存量とは直接関係がないことが明らかであって、別な原因を考えねばならない。以前から硫酸銅処理木材の寿命が短命のものが出たり、硫酸銅は、単独では褐色腐朽菌に対する抵抗力が非常に弱いといわれており、JIS の防腐効力試験結果でも、第 2 報で示すように²⁾、褐色腐朽菌オオウズラタケによりはげしく腐朽し、防腐効果のないことが明らかにされている。そのため、褐色腐朽菌が硫酸銅処理杭に侵入したならば、薬剤残存量に関係なく杭を腐朽させるものである。

ただ、何故に杭の頂部からのみ褐色腐朽菌が侵入し、地下部からは侵入を受けないのであるか、同じ場

きく、残存割合は小さいが、それでも処理液濃度の低いものに比べて、高い値の残存量で平衡に達していることはクレオソート油処理液濃度と残油量の変化の場合と同じような傾向である⁴⁾。

そのとき考察した理由としては、クレオソート油でも、硫酸銅でも、液体が細胞の細い間げきに入るとき、浸透する液量は同じだと仮定すると、処理時において高い濃度の液の方が、薬剤のその部分に残存する量が多くなる。野外ばくろ後でも、細い間げきに入った薬剤は簡単には流脱されなくなると仮定すると、最初に多量の薬剤が間げきに入った杭ほど、

所で、地上部の空気中には褐色腐朽菌が多く、地下部は白色腐朽菌が多いというようなことが考えられるであろうか。常識的に考えるならば、地上部でも地下部でも両者の菌は均等に分布していると考えられる。

そこで、もしある菌に対して抵抗力のない薬剤で処理された杭には、地上、地下に関係なく均等に同じグループの菌が侵入してもよいと考えられるが、実際は明らかに地下部は菌の侵入を受けていない。

このような現象は土壤中における菌の勢力分布、侵入順序などと合わせて検討しないと、解明できない問題かもしれない。

(3) 薬剤の流脱速度と残存率

硫酸銅で処理した杭中からの硫酸銅の流脱速度を考える場合、これまでの結果から考えて、杭中の初期吸収量が高いものほど流脱速度は大きく、また杭中の薬剤残存量が小さくなるにしたがって流脱速度は小さくなり、杭中の平衡残存量に漸近するにしたがって0に近くなっている。この関係は木材中からの水分の蒸発による乾燥速度と木材含水率との関係と類似しているの、つぎのような式が考えられる。

$$-\frac{dR}{dt} = K \left(\frac{R - R_e}{R_a - R_e} \right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$-\frac{dR}{dt}$: 薬剤の流脱速度 R_a : 初期吸収量
 t : ばくろ年数 R_e : 平衡残存量
 K : 比例常数 (流脱係数) R : t 年後の残存量

(1) 式を積分すると、

$$\log \left(\frac{R - R_e}{R_a - R_e} \right) = -Kt + c \quad \dots\dots\dots (2)$$

c : 積分常数

(2) 式の左辺は薬剤残存率であり、右辺は一次式である。それ故、たて軸に薬剤残存率の対数をと、横軸にばくろ年数の自然数をとると、この式は直線になるはずである。杭中の硫酸銅残存率の経年変化をこのような図で表してみると、Fig. 15 のようになって、両者の関係が直線で表わされ、(2) 式が成立することを示す。(2) 式で $t=0$ の場合は、ばくろする前であるから当然薬剤残存率は 100 でなければならない。Fig. 15 では 0.5% 液と 1.0% 液処理杭の直線は、ばくろ 0 年で 100% の点に集まっているが、5% 液処理杭では 43% になっている。

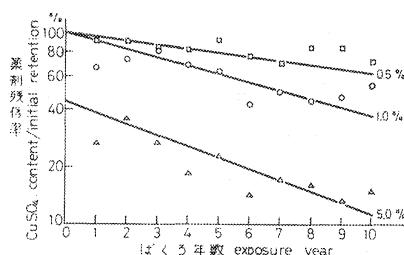


Fig. 15 硫酸銅処理杭の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 残存率とばくろ年数との関係
 Relation between ratio of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ residue to initial retention and exposure years.

Table 7. 硫酸銅処理杭の野外ばくろ後の平衡残存量 (R_e)

Equilibrium residues (R_e) of Cu and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in the stakes after exposure in the field for ten years

処理液濃度 Conc. of treating solution %	平衡残存量 (R_e) Equilibrium residue	
	銅含有率 Cu content %	硫酸銅含有量 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ content kg/m ³
0.5	0.1	1
1.0	0.12	1.2
5.0	0.2	2.0

このことは 5% 液処理杭の初期吸収量は、みかけ上の吸収量、すなわち杭の処理時における差重から計算した吸収量より、杭のなかに真に吸収された量がはるかに少なかったか、あるいは、ばくろ 1 年以前の短い期間に急激に薬剤が流脱して、この式が、その期間のみは成立しなかったのか、いずれかである。

薬剤の流脱速度は 0.5% 液処理杭が最も小さく、1.0% 液処理杭がそれにつぎ、5% 液処理杭が最も大きくなっている。また、(2) 式の R_e 、すなわち平衡残存量を Fig. 2 ならびに Fig. 13 から推定してみると Table 7 のようになる。これらの値をみると、処理液濃度が 10 倍になっても、残存量は 2 倍にしかならない。

6-2 ウォルマン塩系防腐剤処理杭

(1) 薬剤残存量

ウォルマン塩系防腐剤の成分には、ひ素化合物、クロム化合物の他、ふっ化ナトリウム、フェノール類も含まれているが、本実験では前 2 者の金属のみを定量して、後の 2 者は定量を行わなかった。しかし、G. BECKER と、C. BUCHMANN⁵⁾ などの結果によると、この系統の防腐剤では、ふっ化ナトリウムの流脱は非常に早く、比較的短時間で 80% 近く流脱してしまっており、固着率は非常に小さいという結果が出ていて、あまり長期間のふっ化物の変化を追跡する意味がないようである。そこで本実験ではひ素、クロムの残存量の変化に焦点を絞って検討してみた。

Fig. 6 に示した杭中の Cr と As の含有率を容積当たりの含有量 (kg/m^3) に換算し、ばくろ 0 年の値は室内放置して野外にはばくろさせない杭中の含有量を用いて、経年別の変化を示すと、Fig. 16 のようになる。

Cr の 2% 液処理杭と 0.4% 液処理杭とを比べてみると、2% 液の方がばくろ初期における流脱速度が大きく、3 年後まで多少薬剤の流脱があるが、それ以後はほぼ $0.65 \text{ kg}/\text{m}^3$ の値に漸近して流脱はほとんどない。2% 液の $1/4$ 濃度の 0.4% 液ではばくろ初期から急激な流脱はなく、ばくろ 1 年以後はほぼ $0.15 \text{ kg}/\text{m}^3$ の値に漸近して流脱がないことは、2% 液の場合と同じである。しかも 2 つの処理液の濃度間の比率と平衡残存量間の比率はほぼ同じになっている。

As の場合、やはり 2% 液処理杭の方が、0.4% 液のものよりわずかに流脱速度が大きい、いずれもばくろ 2 年後に流脱速度は非常に小さくなっている。しかし、ばくろ 10 年後には初期の含有量よりは、わずかの低下が認められ、Cr のように平衡残存量という考え方を As の場合にも適用するには少し無理

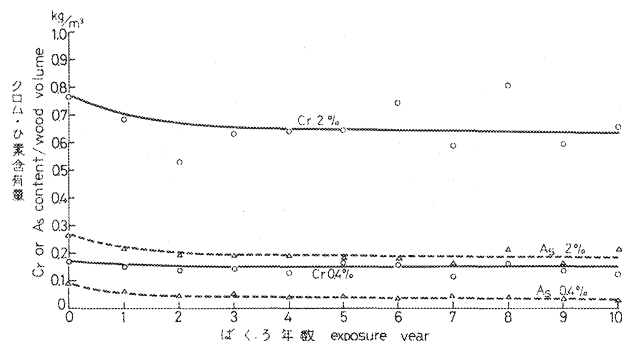


Fig. 16 ウォルマン塩系防腐剤処理杭中のクロムならびにひ素の含有率の変化
Changes of Cr and As contents in the stakes treated with Wolman salt.

がある。

ただし、近似的に平衡に達していると考え、その値は 2% 液では約 $0.18 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、0.4% 液で約 $0.03 \text{ kg}/\text{m}^3$ となっている。

B. HÄGER¹⁵⁾ によると、ひ素化合物単独処理では材中からの流脱がはげしく、それにクロム化合物を添加した場合は、非常に流脱は少なくなっており、固着率が高くなるという結果をえている。ただし、W. T. HENRY,

Table 8. ウォルマン塩系防腐処理杭中の Cr と As の
初期含有量に対する残存率(%)Ratio (%) of Cr and As residues to initial contents
in the stakes treated with Wolman salt

ばくろ年数 Exposure year	処理液濃度 Treating solution conc.	吸収量 Reten- tion kg/m ³	Cr				As			
			a ¹⁾ kg/m ³	b ²⁾ kg/m ³	残存率 % residue/initial content		a ¹⁾ kg/m ³	b ²⁾ kg/m ³	残存率 % residue/initial content	
					b/a	b/c			b/a	b/c
0	2%	7.23	0.959	0.864	90.1	—	0.723	0.302	41.8	—
0		7.14	0.947	0.658	69.5	—	0.714	0.230	32.2	—
Av.				0.761(c) ³⁾		100		0.266(c)		100
1		7.37	0.977	0.685	70.1	90.0	0.737	0.217	29.5	81.6
2		7.21	0.956	0.523	54.8	68.7	0.721	0.739	19.3	52.3
3		7.49	0.993	0.638	64.1	83.8	0.749	0.197	26.2	74.1
4		7.16	0.949	0.643	67.7	84.5	0.716	0.192	26.8	72.2
5		7.58	1.005	0.641	63.7	84.2	0.758	0.190	25.1	71.4
6		7.01	0.930	0.748	80.4	98.3	0.702	0.181	25.8	68.0
7		6.75	0.895	0.584	65.1	76.7	0.676	0.157	23.2	59.0
8		7.19	0.953	0.806	84.2	105.9	0.721	0.219	30.4	82.3
9		7.39	0.980	0.590	60.1	77.5	0.739	0.154	20.8	57.9
10		6.67	0.884	0.658	74.3	86.5	0.668	0.214	32.1	80.5
Av.					68.5	85.6			25.9	69.9
0	0.4%	1.44	0.191	0.150	78.5	—	0.144	0.085	58.8	—
0		1.44	0.191	0.190	99.5	—	0.144	0.091	62.7	—
Av.				0.170(c)		100		0.088(c)		100
1		1.40	0.186	0.151	81.4	88.3	0.140	0.058	41.4	65.9
2		1.42	0.188	0.138	73.4	80.7	0.142	0.049	34.2	55.7
3		1.29	0.171	0.148	83.5	86.5	0.129	0.051	39.5	58.0
4		1.33	0.176	0.125	70.7	73.1	0.133	0.044	33.2	50.0
5		1.42	0.188	0.165	87.9	96.5	0.142	0.049	34.5	55.7
6		1.27	0.168	0.157	93.4	91.8	0.127	0.032	25.2	36.4
7		1.31	0.174	0.117	68.1	68.4	0.131	0.042	32.2	47.7
8		1.38	0.183	0.166	77.4	97.1	0.138	0.038	23.3	43.2
9		1.35	0.179	0.135	75.8	78.9	0.135	0.031	22.8	35.2
10		1.38	0.183	0.121	65.8	70.8	0.138	0.026	19.0	29.5
Av.					79.1	83.2			30.5	47.7

Note: 1) a=吸収量 retention×金属含有率 percentage of metal content(K)=計算初期含有量 initial content
by calculation K=Cr; 0.133 As; 0.100

2) b=分析により求めた含有量 content by analysis

3) c=室内放置杭の含有量 content of stakes in room

E. B. JEROSKI¹⁶⁾によれば、2つの金属の比較において、やはりクロム化合物は非常に木材中に固着しやすいが、ひ素はクロム化合物の添加があっても、やはりわずかずつ流脱は行われると記している。それ故に、上記の結果も、ほぼ両金属の特性を表しており、両者の結果とよく一致する。

ただ、両金属の残存率を考える場合、処理時における吸収量から求めた金属含有量と、室内放置の杭から定量した金属含有量と、いずれを各杭の初期含有量とするかによって、Table 8に示すように残存率に

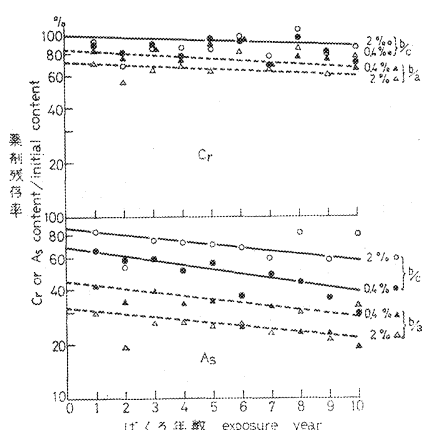


Fig. 17 ウォルマン塩系防腐剤処理杭の薬剤残存率とばくろ年数との関係

$$b/a = \frac{\text{残存量}}{\text{計算初期含有量}}$$

$$b/c = \frac{\text{残存量}}{\text{室内放置杭含有量}}$$

Relation Cr and As residue in the stakes and exposure years

b/a = residue/initial content by calculation

b/c = residue/content by analysis in the stakes in room exposure

Cr の残存率をみると b/c の値は 90% 前後であって実験室での流脱試験結果などとほぼ同じ値である⁷⁻¹²⁾。As の場合も室内試験結果とは b/c の値の方が類似している。Table 8 にある残存率を図に示すと、Fig. 17 の通りであって、Cr の残存率のうち b/c の値が最も式 (2) にあてはまり、他の Cr の b/a と As のすべては、ばくろ 0 年において残存率が 100 にならない。しかし、いずれも、ばくろ年数と残存率との関係は直線となっている。この図における直線の傾斜すなわち流脱速度は Cr が非常に小さく、As は Cr より大きい。

(2) 強度変化率と薬剤残存量

Fig. 3 に示したウォルマン塩系防腐剤処理杭の圧縮強度変化率をみると、2%液処理杭でも 0.4%液処理杭でも、ともに地下部の強度低下が大きく、地上部は 10 年間全く低下していない。この結果は硫酸銅処理杭の変化と全く逆である。薬剤残存量をみると地上部の方が地下部に比べると多少大きい値を示しているから、地上部の強度低下がほとんどないと結論づけてしまうほど含有量の差は大きくない。やはり硫酸銅の場合と同じように、この系統の防腐剤はある種の菌に対する抵抗性が弱いということが、このような差となって表われたのではなかろうか。すなわち、ウォルマン塩系防腐剤は銅化合物が含まれていないため、子の菌や不完全菌を含む軟腐朽菌に対して効力が小さいといわれている⁶⁾¹³⁾¹⁸⁾¹⁹⁾。土中にはそのような菌が多いので、それらの菌単独か、またはそのあと担子菌が侵入して木材が破壊されるのではなかろうか。けっきょく 2%液処理杭では、Cr も As もまだかなりの量が残存しているが、土中ではこれらの薬剤のみではあまり効果を示さないことは明らかである。しかし、地上部のように土に接しない環境なら

非常に大きな差が出る。とくに As の場合はその差が大きい。

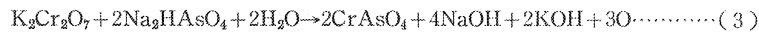
木材中に混合薬剤の溶液が浸透してゆく場合、必ずしも、溶液中の組成割合と同じものが木材中の全体に吸収されるとは限らず、ある成分のみが多く、または少なく吸収される場合が多い。それ故、防腐剤の組成割合で、吸収量から計算した金属含有量は真にその杭中に吸収された金属量と一致するか、どうかは疑わしい。

例えば、室内放置の杭をみても、吸収量より求めた金属含有量と定量より求めた金属含有量との間に大きな差があって、ほとんどが一致しない。もし、薬液と同じような組成で木材中に浸透し、吸収されると仮定するならば、この両者の値は等しくならなければならない。各ばくろ年の杭の残存率を計算する場合、初期含有量は定量できないから、吸収量から求めた値がよいか、室内放置杭の値を平均的な初期含有量として代表させるか、判断はむずかしいが、残存率をみると、室内放置材の含有量を初期含有量とした b/c の値の方が、吸収量より計算した含有量を初期含有量として用いた b/a の値より大きくなっている。

ば、0.4%液処理杭の含有量であっても、十分な効果を示しており、アメリカ、オーストラリアの規格において、この系統の防腐剤が土に接する木材に対しては使用されていないのも理解できる。

(3) Cr と As の残存割合について

ウォルマン塩系防腐剤の組成のうち、クロム化合物とひ素化合物は木材中に浸透した場合、木材中の還元物質によって、つぎに示す反応式の右辺の方向に進行し、ひ酸クロム CrAsO_4 が生成して容解度が小さくなり、木材中に固定されると考えられている¹⁷⁾。



ひ酸クロム CrAsO_4 として木材中に残存していると仮定するならば、Cr と As とはモル比では 1:1 であり、重量比では $\text{As/Cr} = 74.922/51.996 = 1.441$ である。この防腐剤の組成での As と Cr との割合は As が全体の 10%、Cr が 13.26% で $\text{As/Cr} = 0.754$ となり、はじめから As に対して Cr の量は過剰に含有されている。それゆえ、ひ酸クロム生成のためクロム化合物が消費されても、まだ過剰のクロム化合物は残存している。各ばくろ年における各杭の各位置に対応する試験片の As と Cr の定量値から求めた As/Cr の値を、経年別に示すと、Fig. 18 の通りである。この図の 0 年は室内放置杭の As/Cr の値であり、防腐剤の初期における As/Cr 組成比は 0.754 として示す。

この図をみると、室内放置杭でも、2%液で As/Cr の値は 0.370、0.4%液で、ばくろ年数が長くなると、次第にこの値は低下して 0.2~0.3 になっている。

これらの結果からみてもわかるように、杭を処理した時、すでに、防腐剤の組成通りの液が木材中に浸透しているのではなくて、ひ素化合物の方がクロム化合物に比べて少なく吸収されていると考えられ

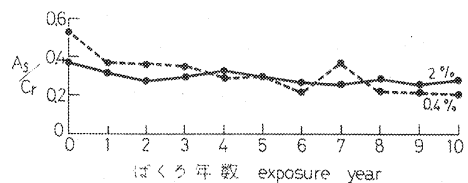


Fig. 18 ウォルマン塩系防腐剤処理杭中の As/Cr の変化

Change of As/Cr in the stakes treated with Wolman salt.

る。それは、ばくろ 0 年の As/Cr の値が防腐剤の組成割合の As/Cr の値 0.754 に比べて、小さい値となっていることから明らかである。また、木材中でひ素化合物とクロム化合物が反応して CrAsO_4 が生成され、固定化されてゆくと考えられるとしても、すべてのひ素化合物が反応するのではなくて、未反応のひ素化合物も共存していると考えられる。さらに、クロム化合物ははじめから過剰に含まれているから、未反応のクロム化合物はひ素化合物に比べてさらに多い。HÄGER の結果によれば¹⁵⁾、ひ素化合物はクロム化合物と反応しなければ、木材中より非常に流脱しやすく、クロム化合物は単独でも木材中に固定されやすいといわれている。Fig. 17, Table 8 に示すように、As 含有率は Cr 含有率に比べて低下速度が大きいから、 As/Cr の値はゆっくりではあるが、次第に低下してゆくのである。

しかし、ばくろ初期と後期との間の As/Cr の値の差は、それほど大きくないので、10 年間の As/Cr の平均値を求めてみると、2%液でも、0.4%液でもほとんど同じ値 0.287 となる、けっきょく、この防腐剤中のひ素化合物とクロム化合物は木材中である割合を保持しながら残存していると考えられる。

6-3 ポリデン塩系防腐剤処理杭

(1) 薬剤残存率

ポリデン塩 S-25 という防腐剤の組成は、前記したように、 As_2O_5 、 CrO_3 、 ZnO 、 CuO の 4 種類の無機化合物からなっているので、杭中に残存している As, Zn, Cr, Cu の各金属を定量した。その結果を木材

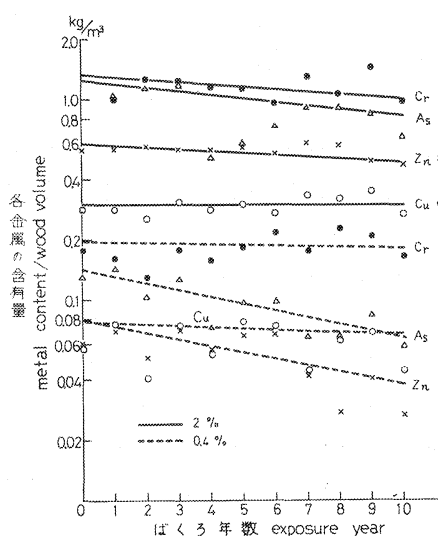


Fig. 19 ポリデン塩系防腐剤処理杭中の各金属含有量の変化

Changes four metals contents in the stakes treated with Boliden salt.

な値を示している。0.4%液では両者の値はほぼ同じ値を示している。

As の場合、2%液では初期吸収量 1.2 kg/m^3 に比べて、年をへるごとに Cr よりやや大きな速度で含有量が低下していて、10年後で 0.8 kg/m^3 、0.4%液では、さらに大きな速度で含有量が低下していて、 0.14 kg/m^3 から 0.07 kg/m^3 までになっている。また、計算により求めた初期含有量に比べて、分析によりえられた含有量は非常に小さい値となっている。

Zn の場合、2%液では含有量の低下速度はほぼ Cr と同じで 0.6 kg/m^3 から 0.5 kg/m^3 となっているが、0.4%液ではその低下速度は As に似てかなりはげしく、 0.08 kg/m^3 から 0.04 kg/m^3 となっている。計算により求めた初期含有量に比べて、分析によりえられた含有量は、2%液ではわずかに少ないし、0.4%液では計算値の約 $1/2$ に近い値を示している。

Cu の場合、含有量については2%液でも、0.4%液でも、木材中に吸収されると、ほとんど固着して、2%液では 0.3 kg/m^3 、0.4%液では 0.07 kg/m^3 の値になっており、ばくろ年数が長くなっても木材中の含有量はほとんど変化がない。また、計算により求めた初期吸収量に比べて各年の Cu の含有量はかなり大きな値を示している。

けっきょく、木材中に吸収された薬剤のうち、防腐剤の組成割合に比べて、多く吸収したものはクロム化合物と銅化合物であり、少なく吸収したものはひ素化合物と亜鉛化合物であった。それゆえ、初期吸収量に対する残存率は100%を越えるものや、20%以下のものなどもあって、硫酸銅やウォルマン塩処理杭の場合のような薬剤残存率を計算しても、あまり意味がないので行わなかった。また、室内放置材の含有量を基準にして計算する方法もあるが、その値と各ばくろ年の定量値とを比べてみると大小さまざまで、この残存率もあまり実態を示していない。ただ、Fig. 19 に示すように各金属含有量の経年変化を直線だと仮定して、ばくろ0年におけるその直線上の点を杭の初期吸収量と仮定して、残存率を計算してみると Table 10 のようになる。この結果によると、Cr は比較的残存率は高く、10年後でも、2%液で

との重量比によって、Fig. 8~12 に示した。この値を用いて木材の容積当たりの含有量 (kg/m^3) に換算して、たて軸は含有量の対数、横軸はばくろ年数の自然数で、しかも、両者の関係がほぼ直線で表わされると仮定すると Fig. 19 のようになる。

また、杭の処理時における吸収量から計算した各金属の初期吸収量と、分析により求めた各ばくろ年における杭中の金属含有量を示すと Table 9 のようになる。

Cr の場合、2%液処理杭では、初期吸収量に比べて年をへるごとに 1.3 kg/m^3 からわずかに含有量は低下しているが、0.4%液処理杭では初期吸収量と、ばくろ後の残存量は約 0.2 kg/m^3 でほとんど変化がない。一方、2%液では杭が処理時に吸収した防腐剤吸収量から計算により求めた初期の Cr 含有量に比べて、分析により求めた各杭の Cr 含有量はすべて大きな

Table 9. ポリデン塩系防腐剤処理杭中の初期含有量(a)と分析含有量(b)

Initial metal contents by calculation (a) and metal contents by analysis (b) in the stakes treated with Boliden salt

処 理 液 濃 度 Treating solution conc.	ば く ろ 年 数 Exposure year	吸収量 Retention kg/m ³	Cr		As		Cu		Zn	
			a ¹⁾ kg/m ³	b kg/m ³	a ¹⁾ kg/m ³	b kg/m ³	a ¹⁾ kg/m ³	b kg/m ³	a ¹⁾ kg/m ³	b kg/m ³
2%	0	6.49	0.771	0.991	1.51	0.948	0.201	0.281	0.599	0.557
	1	7.04	0.841	0.998	1.65	1.03	0.220	0.284	0.656	0.565
	2	6.87	0.820	1.264	1.61	1.15	0.214	0.256	0.640	0.598
	3	6.98	0.832	1.253	1.63	1.19	0.218	0.302	0.651	0.573
	4	6.57	0.786	1.153	1.54	0.513	0.205	0.283	0.612	0.565
	5	7.43	0.888	1.121	1.74	0.614	0.232	0.300	0.692	0.595
	6	7.08	0.846	0.962	1.66	0.741	0.221	0.270	0.660	0.534
	7	7.05	0.843	1.321	1.65	0.919	0.220	0.338	0.657	0.615
	8	7.09	0.849	1.077	1.66	0.912	0.221	0.318	0.661	0.597
	9	7.29	0.869	1.467	1.71	0.862	0.227	0.349	0.679	0.495
	10	7.05	0.842	0.925	1.65	0.654	0.220	0.265	0.657	0.477
0.4%	0	1.43	0.171	0.178	0.336	0.130	0.0408	0.057	0.133	0.058
	1	1.64	0.196	0.160	0.385	0.144	0.0512	0.075	0.153	0.070
	2	1.33	0.159	0.127	0.312	0.102	0.0415	0.041	0.124	0.051
	3	1.48	0.177	0.178	0.347	0.129	0.0462	0.073	0.138	0.070
	4	1.44	0.172	0.159	0.338	0.073	0.0449	0.053	0.134	0.057
	5	1.48	0.177	0.184	0.347	0.099	0.0462	0.078	0.138	0.066
	6	1.59	0.190	0.213	0.373	0.098	0.0496	0.073	0.148	0.069
	7	1.48	0.177	0.172	0.347	0.066	0.0462	0.044	0.138	0.044
	8	1.59	0.190	0.224	0.373	0.066	0.0496	0.064	0.148	0.027
	9	1.40	0.167	0.208	0.329	0.086	0.0437	0.069	0.130	0.040
	10	1.46	0.175	0.161	0.342	0.059	0.0456	0.045	0.136	0.027

Note: 1) a=吸収量 retention×金属含有率 percentage of metal (K)=初期含有量 initial content.

K=Cr; 0.120, As; 0.235, Cu; 0.3012, Zn; 0.0932.

77%, 0.4% 液で90% となっている。As の残存率は経年ごとに低下し、10 年後で、2% 液で67%, 0.4% 液で46% となっていて、もとの含有量の $\frac{1}{2}$ 以下になっている。Cu は非常によく、木材中に固着されていて、2% 液では残存率は100% に近く、0.4% 液でも10 年後で86% となっている。

Zn は2% 液では比較的残存率が高くて、10 年後で82%, 0.4% 液では46% となっていて、As について残存率は小さい。

(2) 強度変化率と薬剤残存量

Fig. 7 に示したポリデン塩系防腐剤処理杭の圧縮強度変化率をみると、2% 液処理杭は地上部も、地下部も、ともに、10 年後でもまだほとんど強度低下を示していない。0.4% 液処理杭では地下部が8 年頃より強度低下を示している。

この結果によると、この系統の薬剤はウォルマン塩や硫酸銅のように薬剤は十分残存していても、菌におかされるということではなくて地上部でも地下部でも、そこに侵入しようとするいかなる菌に対しても十分抵抗力を持っているものと考えられる。それゆえ0.4% 液処理杭のように地下において材中よりの流脱

Table 10. Fig. 19 に示したポリデン塩系防腐剤処理杭中の金属含有量
の変化直線より求めた金属残存率

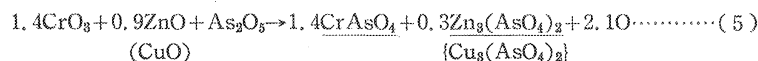
Ratios of metal contents on each exposure year to the initial metal contents (at zero year) on the straight line showing the changes of metal contents in the stakes treated with Boliden salt in Fig. 19

処理液濃度 Treating solution conc. %	ばくろ年数 Exposure year	Cr		As		Cu		Zn	
		残存量 Metal residue kg/m ³	残存率 Ratio of metal residue %	残存量 Metal residue kg/m ³	残存率 Ratio of metal residue %	残存量 Metal residue kg/m ³	残存率 Ratio of metal residue %	残存量 Metal residue kg/m ³	残存率 Ratio of metal residue %
2	0	1.30	100	1.22	100	0.30	100	0.60	100
	2	1.22	96	1.15	94	"	"	0.58	97
	4	1.20	92	1.06	87	"	"	0.55	92
	6	1.12	86	0.98	80	"	"	0.53	88
	8	1.08	83	0.90	74	"	"	0.51	85
	10	1.00	77	0.82	67	"	"	0.49	82
0.4	0	0.20	100	0.142	100	0.078	100	0.080	100
	2	0.19	95	0.120	85	0.075	96	0.068	85
	4	0.19	95	0.103	73	0.072	92	0.059	74
	6	0.185	93	0.088	62	0.070	90	0.051	64
	8	0.182	91	0.076	54	0.069	88	0.044	55
	10	0.180	90	0.065	46	0.067	86	0.037	46

が多く、土中の菌に対する効力の限界量を越えれば、菌の侵入が起り、強度が低下するのである。薬剤成分的に考えれば、ウォルマン塩の組成に銅化合物と亜鉛化合物が加わったものが、ポリデン塩であるから、地下部においてウォルマン塩に比べてポリデン塩が菌に対する抵抗力が強いということは、C. G. DUNCAN¹⁸⁾ や E. W. B. DaCOSTA ら⁹⁾ の結果によれば、杭中に残存しているクロム化合物ならびに砒化合物の量がウォルマン塩より多少多いということのみでなく、少量ではあるが、銅化合物や亜鉛化合物がそれらに加わって残存しているためではないかと考えられる。とくに軟腐朽菌に対しては、銅化合物が最も効果的であるといわれているので、この系統の化合物が存在しているか、どうかの差が土中における腐朽を防止する力の強弱に大きな影響を与えているものと考えられる。ただ Fig. 19 で示したように、Cu と Cr の含有量は経年変化がほとんどなく、As と Zn は経年変化が大きいので、0.4%液処理杭が8年頃より地下部が腐朽しはじめるきっかけを与えているのは、やはり As と Zn の含有量の減少かもしれない。

(3) 各金属間の残存割合について

ポリデン塩 S-25 の各成分は木材中に浸透した場合、木材中の還元物質によって、つぎの(4)、(5)に示す反応式の右辺の方向に進行して、ひ酸クロム、ひ酸亜鉛、ひ酸銅を生成して溶解度が小さくなり、木材中に固定され、水による溶脱が非常に少なくなるように工夫配合された薬剤である。



実際に、この薬剤が木材中に浸透したとき果してすべての成分が反応して、右辺の物質として木材中に固定化されているか、あるいは、S. E. DAHLGREN らによれば⁹⁾、また別な反応も起り、異なる化合物の生

成も考えられるが、これらを確認することは行わなかった。ただ、この薬剤中の各金属の木材中における残存量が比較的高いということは、上記の反応式の右辺の化合物のように、2つの金属が結合したなんらかの新しい化合物が生成していると考えられる。もし、そのような2つの金属よりなる化合物であるならば、当然木材中に残存している金属含有量の間には、ある一定の比率が存在しているはずである。そこで、定量した試験片中の各金属含有量から、As/Cr, Cu/Cr, Zn/Cr, Cu/As, Zn/As, Cu/Zn, の比率を求めて、経年別にその比率の変化を示すと Fig. 20, 21 の通りである。また、防腐剤の配合割合から計算により求めた各金属含有量間の比率はつぎの通りである。

$$\begin{array}{lll} \frac{\text{Cu}}{\text{Cr}} = 0.261 & \frac{\text{As}}{\text{Cr}} = 1.96 & \frac{\text{Zn}}{\text{Cr}} = 0.779 \\ \frac{\text{Cu}}{\text{As}} = 0.133 & \frac{\text{Zn}}{\text{As}} = 0.397 & \frac{\text{Cu}}{\text{Zn}} = 0.335 \end{array}$$

しかし、木材中に吸収されたときの各成分の割合は、薬剤の組成割合とかなり異なっていると考えられるので、実際の木材中に残存している各金属含有量間の比率もほとんど上記の値に一致しない。

Fig. 20, 21 をみると As と Zn の入っている値の変化が大きく、Cu/Cr の値は10年間を通じてほとんど一定である。このことは、各金属の残存率の項で記したように Cr と Cu は10年間を通じて残存率が高く、As と Zn が年数が増加するにしたがって残存率が徐々に低下していることと関係があると考えられる。

しかし、ポリデン塩の成分である4種類の化合物が水にとけて木材中に浸透した場合、もとの化合物のまままで存在しているならば、上記のような結果がえられても不思議はないが、一般的には(4)式または(5)式の反応が起り、 CrAsO_4 , CuHAsO_4 , ZnHAsO_4 , $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ などの化合物が生成して、いずれも難溶性になると考えられている。もし、このような化合物として木材中にあるならば、As と Zn が減少して、Cr と Cu が残存しているということは上記の5つの化合物のうち ZnHAsO_4 と Zn_3

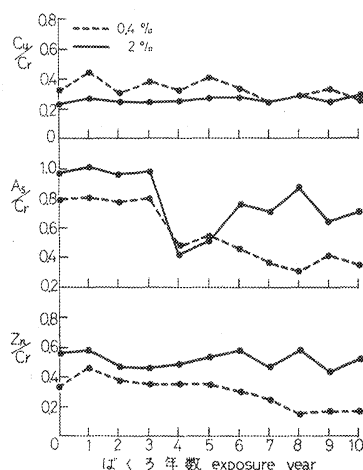


Fig. 20 ポリデン塩系防腐剤処理杭中の金属間の比率 (1)

Ratio among metal contents in the stakes treated with Boliden salt (1).

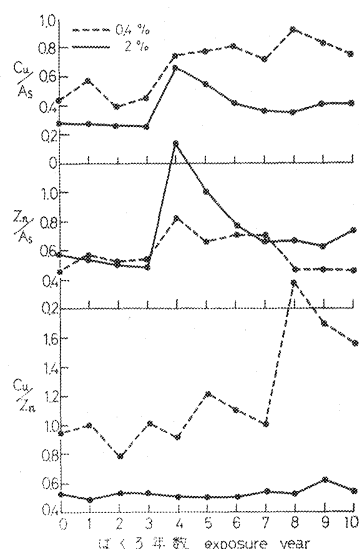


Fig. 21 ポリデン塩系防腐剤処理杭中の金属間の比率 (2)

Ratio among metal contents in the stakes treated with Boliden salt (2).

(AsO_4)₃ が流脱しやすく、残りの 3 化合物が流脱し難いということなのか、または、未反応の As_2O_5 と ZnO のみが流脱して CuO と CrO_3 はそれぞれ単独でも木材中に固着されやすいので、反応生成物が未反応化合物に関係なく、木材中に多量に残存していると解釈すべきか、いずれが正しいのか判断し難い。

ただ、興味があるのはウォルマン塩の場合の As/Cr の値とボリデン塩の 0.4% 液の場合の As/Cr の値が、ばくろ経過年の後半において次第に接近していることである。

また、S.-E. DAHLGREN が発表した Cu-Cr-As の木材中での固着機構が正しいかどうか批判することはできないが、 Cr が固着しても必ずしも As , Zn などは完全に固着しないということは明らかである。そのことが 0.4% 液という低濃度において、とくに顕著に起きていることの原因はわからないが、今後検討すべき点である。

7. 結 論

硫酸銅処理杭は薬剤残存量については、単独薬剤であるため、比較的単純な変化を示し、ある程度法則性が認められるが、ウォルマン塩系防腐剤処理杭やボリデン塩系防腐剤処理杭のように混合薬剤の種類が多くなるにしたがって、残存薬剤の挙動は複雑となって、木材中の難溶性化合物の生成があるのか、あるとしてもすべてか、一部なのか明確な答えはえられなかった。ただ 10 年経過した杭でも、いずれの薬剤とも予想以上に薬剤が残存していて、薬剤残存率が高いことが明らかにされた。そのため、水溶性防腐剤で処理した木材が野外にばくろされて使用された場合、その木材から流脱した薬剤が土壌や河川その他の環境を汚染するかもしれないという懸念に対し、薬剤残存率から逆算して、それほど大量の薬剤の流失は考えられないし、また、その流失は比較的徐々に進行しているので、土壌汚染に対してそれほど神経質にならなくともよいのではなかろうか。

薬剤の種類と杭の腐朽については、薬剤ごとに特徴ある結果がえられた。すなわち、硫酸銅は杭の地上部分に薬剤がまだ多量に残存していても褐色腐朽菌によって腐朽がはげしくなり、薬剤の効力はほとんど認められない。しかし、銅化合物の地下部分は予想以上に防腐効力が認められ、防腐効果の点では無機薬剤中すぐれた化合物の一つであり、今後も大いに利用すべきである。

ウォルマン塩系防腐剤では、硫酸銅と全く逆に、地上部分の菌に対しては非常に抵抗力が強くて 10 年後においてもほとんど腐朽が認められないが、地下部分については、薬剤残存量が多くとも、はげしい腐朽を受けている。それらの点を考えると、この系統の薬剤の使用範囲はできるだけ土に接しない外装材に使用することが好ましい。

ボリデン塩系防腐剤については、上記 2 つの薬剤に比べて、地上部でも地下部でも、比較的防腐効力が高く、低濃度処理杭のみが 8 年頃より腐朽を受けていた。

この実験の対象となった水溶性無機系防腐剤については、木材中での薬剤の固着ならびに防腐効力の持続のためにはクロム化合物の添加が非常に効果的であり、その薬剤の存在がなければ 10 年とか 20 年という長期に木材の耐用年数を保持することが不可能であろうということが再確認された。また、同時に土壌中における防腐効力を持続させるためには銅化合物が非常に優れていることが明らかとなった。

ひ素化合物と亜鉛化合物についてはクロム化合物により木材中での固着が行われているが、まだ、十分とはいえない。

とくに、ひ素化合物については、そのものが毒物であることと考え合わせると、もっと木材中での固着については工夫する必要があるとともに、将来この化合物に代る別な金属化合物を開発する必要がある。

文 献

- 1) 雨宮昭二：浅川実験林苗畑の杭試験 (1) 杭の被害程度を評価する方法，林試研報，150，143～156，(1963)
- 2) 雨宮昭二・松岡昭四郎・庄司要作・井上 衛・阿部 寛・内藤三夫：浅川実験林苗畑の杭試験 (2) 防腐処理杭の10年間の被害経過，林試研報，230，105～142，(1970)
- 3) ————：浅川実験林苗畑の杭試験 (3) 各樹種の野外試験による耐朽性調査結果，林試研報，232，109～135，(1970)
- 4) 雨宮昭二・庄司要作：浅川実験林苗畑の杭試験 (4) クレオソート油処理杭中の残油量の経年変化，木材工業，28，4，15～18，(1973)
- 5) BECKER, G. und C. BUCHMANN : Vergleichende chemische Prüfung der Auswaschbarkeit von Schutzsalz-Gemischen aus verschiedenen Holzarten, *Holzforschung*, 20, 199～204, (1966)
- 6) DA COSTA, E. W. B. and R. M. KERRUSH : Laboratory evaluation of chromated metallic preservatives against soft rot fungi in beech, *Holzforschung*, 17, 12～18, (1963)
- 7) DAHLGREN, S.-E. and W. H. HARTFORD : Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives Pt. I. pH behaviour and general aspects on fixation, *Holzforschung*, 26, 62～69, (1972)
- 8) ———— and ———— : Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives Pt. II. Fixation of Boliden K33, *Holzforschung*, 26, 105～113, (1972)
- 9) ———— and ———— : Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives Pt. III. Fixation of Tanalith C and comparison of different preservatives, *Holzforschung*, 26, 142～149, (1972)
- 10) DAHLGREN, S.-E. : Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives Pt. IV. Conversion reactions during storage, *Holzforschung*, 28, 58～61, (1974)
- 11) ———— : Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives Pt. V. Effect of wood species and preservative composition on the leaching during storage, *Holzforschung*, 29, 84～95, (1975)
- 12) ———— : Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As, VI. The length of the primary precipitation fixation period, *Holzforschung*, 29, 130～133 (1975)
- 13) DUNCAN, C. G. : Soft-rot in wood, and toxicity studies on causal fungi, *Proc. Amer. Wood-Preservers' Assoc.* 56, 27～35, (1960)
- 14) FAHLSTRON, G. B., P. E. GUNNING and J. A. CARLSON : Copper-chrome-arsenate wood preservatives : A study of the influence of composition on leachability, *Forest Prod. J.* 17, 7, 17～22, (1967)
- 15) HÄGER, B. : Leaching tests on copper-chromium-arsenic preservatives, *Forest prod. J.* 19, 10, 21～26, (1969)
- 16) HENRY, W. T. and E. B. JEROSKI : Relationship of arsenic concentration to the leachability of chromated copper arsenate formulations, *Proc. Amer. Wood-Preservers' Assoc.* 63, 187～192, (1976)
- 17) 井上嘉幸：木材の劣化と防止法，森北出版，p. 102, (1972)
- 18) PRICE, E. A. S. : Correlating laboratory and field test on the behaviour of a wood preservative towards soft rot, *Wood* 22, 193～196, (1957)
- 19) SAVORY, J. G. and L. C. PINION : Chemical aspects of decay of beech wood by *Chaetomium globosum*, *Holzforschung*, 12, 99～103, (1958)

The Stake Test at Asakawa Experiment Forest (5)
Changes of metal residues in the stakes treated with copper sulphate,
Wolman salt and Boliden salt during ten exposure years

Shōji AMEMIYA⁽¹⁾ and Yōsaku SHŌJI⁽²⁾

Summary

Changes of metal residues in the stakes treated with three water-born preservatives were measured by atomic absorption spectrophotometer. They are the stakes removed every year from the stake test field at Asakawa Experiment Forest. The stakes, SUGI sapwood, were 3- by 3- centimeters by 60 centimeters in size. All preservative treatments of the stakes were applied by the Lowry process. The kinds of preservatives in the treated stakes for this test are copper sulphate, Wolman salt and Boliden salt S-25. The test pieces for analysing 3- by 3- centimeters by 6 centimeters in size, were cut off the treated stakes. They were used to analyse metal residues in the stakes after measuring the compression strength of the test pieces.

Cu in copper sulphate, Cr and As in Wolman salt, and Cr, As, Cu and Zn in Boliden salt S-25 were analysed as metals in wood, respectively. Retentions of preservatives in the stakes used in this test are shown in Table 2. Measuring condition of atomic absorption spectrophotometer is shown in Table 3.

Changes of compression strength and metal contents in the stakes treated with copper sulphate, Wolman salt and Boliden salt are shown in Figs. 1~12, respectively.

The compression strength of No. 7 test pieces (top end) cut off the stakes treated with 5, 1 and 0.5% solutions of copper sulphate had decreased greatly by decay during a short exposure period. The stakes treated with copper sulphate contained more copper in the parts above ground than under ground. The copper contents in the stakes approach 0.2~0.25% in 5% treating solution, 0.15% in 1% treating solution, and 0.1% in 0.5% treating solution, after long exposure years, respectively, as shown in Fig. 2.

The compression strength of the test pieces cut off the stakes treated with 2% and 0.4% solution of Wolman salt had decreased greatly by decay only under ground after a short exposure period, but had changed little above ground for ten years. The chromium contents in the stakes treated with Wolman salt decreased considerably on the first stage of the exposure periods, and they had decreased little after that. The arsenic contents in the same stakes decreased considerably on the first stage of the exposure period such as chromium, and they also had decreased gradually after that.

The compression strength of all test pieces cut off the stakes treated with 2% solution of Boliden salt had changed little for ten years, and the compression strength of them with 0.4% solution of Boliden salt had decreased by decay only under ground after five years, and had changed little above ground for ten years. Chromium and copper contents in the stakes with

Received February 9, 1976

(1) (2) Wood Technology Division

Boliden salt changed little for ten years, but arsenic and zinc contents in them had decreased gradually with the lapse of exposure year.

From the results in this test, the following conclusion can be made: The amount of chromium content—the fixing agent—is of great importance in determining the fixation of water-born preservatives and the permanence in wood.

Although copper from a simple soluble salt (copper sulphate) has some resistance to leaching without the presence of chromium, the addition of chromium greatly increases the copper fixation.

The stakes treated with a simple solution of copper sulphate are more resistant to decay under ground (in soil), but are less resistant to decay above ground, even if the stakes contain more copper above ground than it does under ground. The decay was caused by brown rot fungi. According to these data, it was shown that copper sulphate was less resistant to decay by brown rot fungi.

The stakes treated with Wolman salt are poorly resistant to decay under ground. The stakes treated with Boliden salt S-25 are more resistant to decay both under and above ground.

The addition of chromium to solution containing arsenic increases the arsenic fixation in wood, but is not completely effective. Ratios between one metal content and another in wood (As/Cr, Cu/Cr, Zn/Cr, Cu/As, Zn/As and Cu/Zn) varied considerably during ten years, as shown in Figs. 18, 20 and 21, and there is no constant relationship between the ratios and the year of exposure.

The leaching rate of copper sulphate is proportional to the difference between residue after t exposure years and equilibrium residue in wood (fixing residue). The relation is indicated in Fig. 15 and in the following formula (1) and (2);

$$-\frac{dR}{dt} = K \cdot \frac{R - R_e}{R_a - R_e} \quad (1)$$

$$\log \frac{R - R_e}{R_a - R_e} = -Kt + C \quad (2)$$

$$\frac{dR}{dt} : \text{leaching rate} \quad t : \text{exposure year} \quad K : \text{proportional constant}$$

$$C : \text{integral constant} \quad R_a : \text{initial retention}$$

$$R_e : \text{equilibrium residue} \quad R : \text{residue after } t \text{ years}$$

$$\frac{R - R_e}{R_a - R_e} : \text{ratio of residue in wood}$$

