

講演

## 木材保存用処理薬剤について

—主としてクロルデン・CCA および新規防腐剤—



昭和61年8月29日、林産試験場において表記の講演会が開催されました。

広く用いられていた木材防虫・防蟻剤クロルデンが特定化学物質に指定されることにより、一般の使用が禁止されることになった経緯を始め、新しい木材保存薬剤や木材保存分野における今後の研究課題などについて、先生から興味深いお話を伺うことができました。

(編集委員会)

### はじめに

本日は、木材保存分野におきます最近の保存薬剤のうつりかわりについて、種々の試験データを織り混ぜて説明します。最初に、人体に対する毒性が問題となっていますクロルデン（防虫、防蟻剤）について、現在の状況とこれに代わる薬剤の説明を行います。つぎに、長年木材の注入薬剤として使用されていますCCAについて、処理廃材の扱いが問題になっていますので、この点を若干含め、CCAそのものの説明をします。さらには、新しい木材保存剤の開発状況と、今後の木材保存分野の問題点を述べることにします。

### クロルデンとシロアリ駆除剤の変遷

北海道ではそれほどでもない様ですが、本州においては木造建築物のシロアリ被害が重要な問題になっています。シロアリ防除薬剤として、土壤処理、木部処理に、主にクロルデン（有機塩素化合物）が使用されています。1年間に約2000トンのクロルデン原体が消費されています（米国では

約8000トン／年。この薬剤は、米国のベルシコール社が開発したものです。実際の使用においては、薬剤を2%濃度に希釈しますので、土壤処理の場合、原体量の50倍の薬剤が国土にばらまかれることになります。通常の散布量は5ℓ/m<sup>2</sup>です。

クロルデンは、自然界において分解しないという性質を持っています。米国では今までの35年間にわたり、クロルデンの野外分解試験を行っていますが、分解は全く観察されていません。したがいまして、散布されたクロルデンは半永久的に自然界に残存することになり、前述の大量散布から社会的な環境汚染問題に発展しました。

我が国のシロアリ防除剤の歴史的変遷についてまとめたのが表1です。1950年前後まで、亜ヒ酸が主に使用されました。しかし亜ヒ酸が劇毒物（経口急性毒性；300mg/kg以下）に該当することから、（社）日本しろあり対策協会（以下、白対協と略す）が自主規制に乗り出し、シロアリ防除剤として亜ヒ酸は使用されなくなりました。これに代わるものとして登場したのが有機塩素系

表1 シロアリ防除剤の変遷

区分	シロアリ防除剤	年代	規制
無機塩類	亜ヒ酸 ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )	1910年前後 ~1950年前後	毒物 白対協 <sup>a)</sup> 自主規制化合物
有機塩素系	ヘプタクロール	1950年代後半 ~1980年	劇物 白対協自主規制化合物
	$\gamma$ -BHC	1950年代後半 ~1980年	劇物 (1.5%以上) 特定化学物質 白対協自主規制化合物
	アルドリン	1950年代後半 ~1980年	劇物, 特定化学物質 白対協自主規制化合物
	ディルドリン	1950年代後半 ~1980年	劇物, 特定化学物質 白対協自主規制化合物
	エンドリン	1950年代後半 ~1980年	毒物, 特定化学物質 白対協自主規制化合物
	DDT	1950年代後半 ~1980年	特定化学物質 白対協自主規制化合物
	クロルデン	1950年代後半 ~現在	劇物 (6.0%以上)
有機リン系	クロロピリホス ホキシム	1984年~現在 1984年~現在	劇物 (1.0%以上) 普通物

注 a) (社)日本しろあり対策協会の略称。

b) 農業および防疫用殺虫剤としては、昭和46年(1971年)に製造が中止されている。

化合物(ヘプタクロール,  $\gamma$ -BHC, アルドリン, ディルドリン, エンドリン, DDTおよびクロルデン)です。主にはディルドリンが用いられ、1950年以降1980年ころまで使用されました。しかし、ディルドリンも劇物に該当し、人体による影響を与えないということから、特定化学物質(化学物質の審査および製造等の規制に関する法律施行令—昭和49年政令202号—により指定)に指定され一般使用が禁じられました。

つぎにシロアリ防除剤として使用されたのがクロルデンです。1950年代から用いられ出し、1960年代に入りましてから大量に消費されました。し

きなくなり、残存物は回収されることになります。

表2 化審法による特定化学物質判定基準

	難分解性	蓄積性	慢性毒性
第1種	有	有	有
第2種	有	無	有
指定化物	有	無	不明

### クロルデンの代替薬剤、有機リン系化合物について

クロルデンに代わるシロアリ防除剤としてクロー

かしこれについても毒性が問題になり、昭和58年には、クロルデンを6%以上含有するものが劇物に指定されました。加えて、近く特定化学物質にも指定される運びとなっています。(61年9月17日に指定されました。)

したがいまして、クロルデンの一般使用が認められなくなります。

ここで、特定化学物質指定基準について説明します。化学物質の審査および製造等の規制に関する法律(昭和48年法律117号、以下化審法と略す)により、難分解性、蓄積性、慢性毒性の有無から化学物質を分類します。これを表2に示しました。

そして、第1種に該当するものを自動的に、場合によっては第2種を、特定化学物質に指定する訳です。そうしますと、その物質は一般使用がで

表3 有機リン系化合物

一般名	商品名	化 学 名	毒 性 ( $LD_{50} \cdot mg/kg$ )
cyanophos (CYAP)	サイアノックス	p-cyanophenyl dimethyl phosphorothionate	マウス: 720-830 コイ: 15
fenthion (MPP)	バイジット レバジット	dimethyl-4-methylthio-m-tolyl phosphorothionate	マウス: 150-227(2%) コイ: 3.3
fenitrothion (MEP)	スマチオン ホリチオン	dimethyl-4-nitro-m-tolyl phosphorothionate	マウス: 1336-1416 コイ: 8.2
chlorpyrifos-methyl	ダウレルダン	dimethyl-3, 5, 6-trichloro-2-pyridyl phosphorothionate	マウス: 2032-2254 コイ: 4
chlorpyrifos	ダーズパン ローズパン	diethyl-3, 5, 6-trichloro-2-pyridyl phosphorothionate	マウス: 102 コイ: 0.13
disulfoton	ダイシステム エカチンTD	diethyl-s-(2-ethylthioethyl) phosphorothiolothionate	ラット: 2.6-12.5(5%) コイ: 8.7
isothioate	ホスドン	s-2-(isopropylthio)-ethyl dimethyl phosphorothiolothionate	マウス: 44-55(4%) コイ: 7.1
phosalone	ルビトックス ゾロン	s-[(6-chloro-2-oxo-3-benzoxazolinyl) methyl] diethyl phosphorothiolothionate	マウス: 93-118(2.2%) コイ: 1.2
prothiofos	トクチオン	2, 4-dichlorophenyl ethyl s-propyl phosphorothiolothionate	マウス: 940-960 コイ: 9.5
tetrachlorvin-phos, stirofos (CVMP)	ガードサイド	2-chloro-1-(2, 4, 5-trichlorophenyl) vinyl dimethyl phosphate	マウス: 4200-17000 コイ: 4.3
acephate	オルトラン	O, S-dimethyl N-acetylphosphoramidothiolate	マウス: 361 コイ: >30
EPBP	エスセブン	2, 4-dichlorophenyl ethyl phenyl phosphorothionate	マウス: 330-390(3%) コイ: 15
phoxim	ホキシム	(diaethoxythiophosphoryl oximino)-phosphorothionate	ラット: 2000

ズアップされたものが、有機リン系化合物です。これらを表3に示しました。×印のあるものが劇物に該当します。主なるものとして、ピリダフェンチオン、フェニトロチオン、クロルピリホス、テトラクロルビンホスおよびホキシムを挙げることができます。なお、クロルピリホスは1%以上のものが劇物になります。

有機リン系化合物の性質をまとめると以下の様になります。

(1)易分解性。

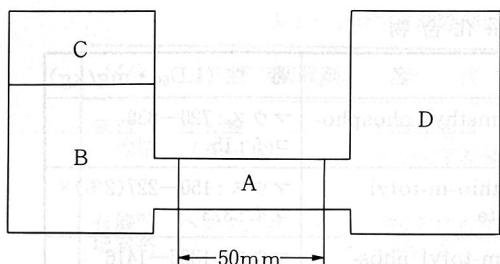
(2)人体等に対する急性毒性が認められない。

(3)人体酵素であるコリンエステラーゼ\*を破壊する。

有機塩素系化合物と異なりまして、有機リン系化合物には難分解性と急性毒性の問題は生じません。しかし、上記(3)に示す新しい問題があります。これについては後に述べたいと思います。

つづいて、有機リン系化合物のシロアリ防除効

\* 神経系の化学興奮伝達物質であるアセチルコリンを分解する。例えば、アセチルコリンの働きにより筋肉の収縮が生じ、コリンエステラーゼが筋肉の収縮を解く。コリンエステラーゼが無ければ、筋肉に収縮したままとなる。



A ; 薬剤散布土（サンディーローム）  
B ; サンディーローム  
C ; シロアリ散布場所  
D ; 木粉

表4 室内耐蟻試験結果

耐候操作条件	薬剤濃度 2.0%		薬剤濃度 1.0%	
	生存日数(日)	進行距離(mm)	生存日数(日)	進行距離(mm)
なし	5 11	39 0	5 10	47 0
40°C×15日	13 7	0 28	18 16	0 0
40°C×1カ月	14 14	0 14	20 15	0 0

注) 供試薬剤 : クロルデン  
薬剤処理量 : 土壌10gに対して薬剤1gを添加した。  
生存日数 : 職蟻300頭, 兵蟻30頭が死滅するのに要した日数  
進行距離 : 長さ50mmの薬剤処理区間を進んだ距離

表5 室内耐蟻試験結果

薬剤濃度 (%)	耐候操作条件	ダウ・ケミカル製		日本化薬製		イスラエル製	
		生存日数	進行距離	生存日数	進行距離	生存日数	進行距離
1.0	なし	1 1	0 0	1 1	0 0	1 1	0 0
	40°C×15日	1 1	0 0	1 1	0 0	1 1	0 0
	40°C×1カ月	1 1	0 0	1 1	0 0	1 1	0 0

注) 供試薬剤 : クロルピリホス  
薬剤処理量 : 土壌100gに対して薬剤8.8gを添加した。  
生存日数(日) : 職蟻300頭, 兵蟻30頭が死滅するのに要した日数  
進行距離(mm) : 長さ50mmの薬剤処理区間を進んだ距離  
薬剤が工業用(不純物を含む)のため, 3社の製品を比較した。

亡していることがわかります。これに対し、有機リン系化合物クロルピリホス、ホキシム (+ S-421) では1.0%の濃度でも全く蟻道が作られず、かつ1日でシロアリが死んでいます。クロルデンは、シロアリ防除効力の大きな薬剤とは言い難いことが示されました。

また、シロアリ防除薬剤の効力試験方法として、上記室内試験に加えて野外試験（改良グランドボ

ード法採用、内容は割愛）も行っています。

有機リン系化合物は、シロアリ

防除剤として効力がある反面、人体中の酵素コリンエステラーゼを破壊することが明らかになっています。したがいまして、薬剤の散布作業時に危険が伴うことになります。床下にて、土壤や木材に薬剤を撒く際に、鼻や口から飛散した薬剤微粒子を吸引しないようにしなければなりません。

このような労働衛生の面から、薬剤散布作業が許される気中薬剤濃度の基準が必要になります。

米国の産業衛生監督官会議において、この基準値が決められていますので、それを表7に示しました。クロルデンのTLV-TWAとTLV-STELは、それぞれ0.5, 2 mg/m<sup>3</sup>であるのに対しクロルピリホスでは、各々0.2, 0.6 mg/m<sup>3</sup>と定められています。クロルピリホスの方が低濃度でも危険であることがわかります。

実際に床下という密閉環境下で、薬剤の散布を行った場合の薬剤気中濃度測定結果例を表8に示しました。これによりますと、散布直後では1.1 mg/m<sup>3</sup>の濃度にもなり、クロルピリホスのTLV-TWAの5~6倍の値にも達しています。一方、散布3時間後には、検出されずという結果も出ています。

また、薬剤散布の噴霧圧力を低くすると、飛散する薬剤の気中濃度が低下することもわかっています。これらの事実から、床下作業のみならず、

表6 室内耐蟻試験結果

耐候操作		ホキシム + S 421	ホキシム	テトラクロ	ピリダフェ
期間 (日)	温度 (°C)		+ S 421	ルビンホス	ンチオン
0	—	2—0	8—0	18—16	12—10
15	26 40	3—0 4—0	10—0 14—0	28—32 21—>50	12—8 16—17
30	26 40	3—0 4—0	13—0 12—0	19—43 21—40	17—13 16—47
90	26 40	— 3—0	— 12—0	>30—50	>30—50

注) 薬剤 濃度: 1.0%

薬剤処理量: 土壤 100gに対して薬剤 8.8g を添加した。  
表示は生存日数—進行距離を示す。

表7 米国産業衛生監督官会議にて示された  
気中薬剤許容濃度

薬剤名	TWA <sup>a)</sup> (8時間)	STEL <sup>b)</sup> (15分)
クロルデン	0.5 (mg/m <sup>3</sup> )	2 (mg/m <sup>3</sup> )
クロルピリホス	0.2	0.6
ディルドリン	0.25	0.75
ヘプタクロル	0.5	2

a) 時間荷重平均ばくろ限界 (TLV-TWA)

1日8時間、1週40時間の正規の労働時間中の時間荷重平均濃度、大多数の労働者はその条件に繰り返しへばくろされても健康障害を起こさない。

b) 短時間ばくろ限界 (TLV-STEL)

1日平均ばくろが TLV-TWA をこえないことを条件として短時間継続的にばくろされても、体に異常を生じないばくろ濃度の限界を表す。

上記a), b)の外に上限値 (TLV-C) があり、これはたとえ瞬間にでも超えてはならない濃度を示す。

工場における室内作業の際にも、薬剤散布の作業標準や基準等を適正に定めることが求められます。

薬剤の気中飛散には、処理した木材からの揮散もあります。この防止策としては、合板の場合などは、薬剤を接着剤に混合するという方法があります。

表8 各メーカーの散布時の気中濃度

A社	床下で散布直後の気中濃度	1.1mg/m <sup>3</sup>
B社	床下で散布直後の気中濃度試験	0.78mg/m <sup>3</sup>
	床下で散布直後の気中濃度試験	0.46mg/m <sup>3</sup>
	床下で散布後1時間後試験	0.18mg/m <sup>3</sup>
	床下で散布後3時間後試験	検出せず
C社	床下で散布後0~10分	0.26mg/m <sup>3</sup>
	床下で散布後10~30分	0.025mg/m <sup>3</sup>
	床下で散布後30~60分	0.011mg/m <sup>3</sup>
	床下で散布後60~90分	0.003mg/m <sup>3</sup>
D社	床下で散布直後15分間試験	0.045mg/m <sup>3</sup>
	床下で散布30分間終了前	0.0101mg/m <sup>3</sup>
	床下で散布直後15分間試験	0.017mg/m <sup>3</sup>

### CCAと新しい防腐剤

つぎに、CCA木材防腐剤について説明します。参考までに、表9に昭和51年から57年までの防腐木材生産量を示しました。使用された薬剤は、クレオソート油、PFおよびCCAでありまして表10にこれらの比率を示します。PF(フェノール・フッ素系木材防腐剤)は、耐候性能に欠けることから、加圧注入剤としてはほとんど使用され

なくなりました。

CCAとは、銅(Cu)、クロム(Cr)およびヒ素(As)の無機塩を、種々の配合で調製した木材防腐剤を言います。我が国ではJISにより、1号から3号の組成を定めています。1号はクロム、2号はヒ素の含有率が高いという特徴があり、3号は1号と2号の中間的組成になっています。また、海外においてもセルキュアやタナリスと呼ばれるCCA系防腐剤が用いられています。

CCAには防腐効力の外、防蟻効力もあると言われていますが、木材1m<sup>3</sup>に対しヒ素が1kg以上存在していないと望ましい防蟻効力が表れません。

つぎに、CCA注入処理を施した後の廃材の処理方法についてお話しします。(社)日本木材保存協会(以下JWPAと略す)でCCA処理廃材安全廃棄処理推進事業が行われることになり、廃材処理委員会が組織されました。農林水産省の委託により、CCA処理木材生産工場の焼却設備やCCA処理木材の燃焼処理法の調査、および基礎研究等を行っています。昨年3月には、研究結果の中間発表を行いました。

また、この問題については業界団体でも検討中であり、近いうちに安全な処分方法についての指針が示されることになるでしょう。

3つ目のテーマとして、今後使用されると考えられます新しいタイプの木材防腐剤について説明します。

商品名として、IF-1000、サンプラス、Busan30、NCH-A1、TWY等の薬剤があります。

CCAでは木材に10kg/m<sup>3</sup>以上の注入量が望まれるのでに対して、有機ヨード系薬剤はその1割以下の量で十分な効力が得られる

表9 防腐木材生産量(加圧式)(%)

年次	まくら木	電柱・はりけた・坑木	土台	腕木・ねかせ丸太 木レンガ他	計 (単位:m <sup>3</sup> )
昭51	20.6	33.1	32.2	14.1	511.123
52	21.7	33.7	30.9	13.7	524.307
53	23.7	30.8	33.5	12.0	597.612
54	25.2	23.4	40.0	11.4	574.009
55	26.4	23.6	38.0	12.0	557.416
56	29.4	23.6	34.5	12.5	469.746
57	27.0	18.2	40.1	14.7	448.727

表10 薬剤別防腐木材生産量(加圧式)(%)

年次	クレオソート油	PF系水溶液	CCA系水溶液
昭51	30.6	12.4	57.0
52	31.7	12.4	55.9
53	33.2	11.0	55.8
54	31.1	8.8	60.1
55	33.8	7.5	58.7
56	35.6	7.2	57.2
57	31.6	4.8	63.6

という特徴を持っています。しかし、有機ヨード系薬剤は油性防腐剤であることから、溶剤の回収と再利用を行わないとコスト面に問題が出ます。また、これには防蟻、防虫効力が無いという欠点があります。

一方、油性であるということから、乾燥木材に薬剤を直接注入した後、乾燥操作を行うことなく、即当該木材の使用ができ、さらには木材の寸法変化やくるいも生じないという利点があり、欧洲では、この溶剤回収型技術が盛んに利用されています。

### 木材保存剤の認定方法

ここで、我が国における木材保存薬剤の認定方

法について簡潔に説明します。図2にフローチャートを示しました。日本木材保存剤審査機関という組織があり、新しい薬剤の審査を行います。審査委員会を中心とする各委員会において、薬剤の性能や安全に関する審査がなされ、合格するとJWPA、または白対協からの認定が下り、その薬剤の一般使用が認められるということになります。

### 木材保存に関する今後の課題

最後のテーマになりますが、私が感じますところの、今後の木材保存における問題点を3点ばかり述べたいと思います。第1点としまして、木材保存という分野は広く、防腐、防蟻、防虫さらに防火まで広がっており、そのための木材処理方法も多様化しています。

木造建築物の耐久性ということを中心に置いて、木材の保存処理方法を考えた場合、各種木材保存薬剤の木材への注入方法としては、加圧注入法が望ましいと思います。ところがこの方法は、我が国で実施されて以後その技法が改善されることなく現在に至っているのです。したがいまして、より短時間に有効な薬剤を木材に注入するために、加圧注入法の方法論と使用する薬剤の検索を研究すべきです。

第2点としましては、防虫剤がクロルデンから有機リン系薬剤に代わりますので、これをより安全に使用することを考える必要があります。さらには、有機リン系薬剤のつぎに用いられるものと

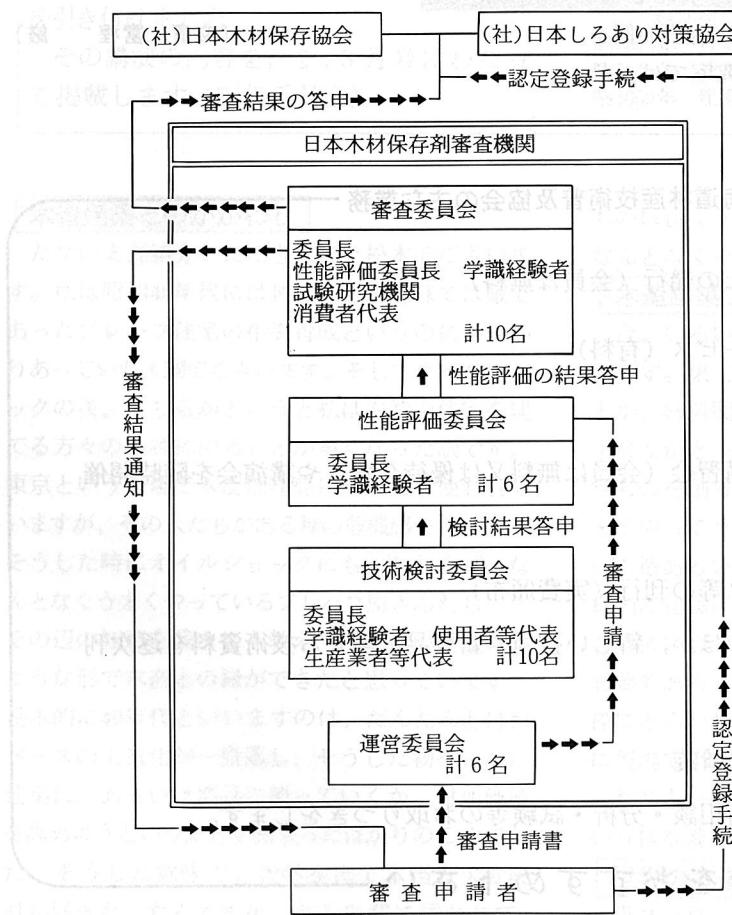


図2 日本木材保存剤審査機関の審査フローチャート

して、ピレスロイド系化合物があります。当該薬剤の卑近な例としては、蚊取り線香に用いられている除虫菊の殺虫主成分です。これらは、人体に対する影響が非常に低いものです。通産省も研究テーマに取り上げたい意向をもっているようですが、早急なる研究開発とその実用化が望まれています。

第3点は、人工林檜材の耐久性、耐蟻性についての問題です。長野県、福島県、兵庫県および鹿児島県の国有林からの、人工林檜の主・間伐材を用いて耐蟻効果を試験したところ、天然林檜と異なり、シロアリに食われやすいことがわかりました。したがいまして今後は、檜の防腐、防蟻を考える必要があり、これを行わなければ日本の木造建築には、いつまでも問題が残ることになると思うのです。

また、蛇足ではありますが、ひとつ面白い例を挙げてお話をします。私どもの研究室では、最

近、松下電工㈱と共に、ゴキブリを寄せつけないフローリングというものを開発しました。これは、ゴキブリがシロアリにごく近い虫であるということで、研究対象になった訳です。ゴキブリはオレンジのにおいを嫌いますので、それに似たにおいを一もちろん人間には感じませんが一木材中に定着させ、徐々に放出するようにしたのです。これは、木材の微細構造を利用した訳ですが、こうした技術は、シロアリやその他の木材害虫にも応用できるものと思っております。また、木材の微細構造を利用したという点を考えますと、木材でなければならないということですから、むしろ他の材料では真似のできないことであるとも言えます。

(文責 富権 嶽)

### 北海道林産技術普及協会の主な業務

- 会誌「ウッディエイジ」の発行（会員は無料）

- 文献・資料のコピーサービス（有料）

- 講習会・講演会

木材加工技術に関する講習会（会員は無料又は優待会費）や講演会を隨時開催しています。

- 現場技術のハンドブック等の刊行（実費頒布）

「テクニカルノート」のほか、新しい技術や新製品に関する技術資料を逐次刊行しています。

- 技術相談・試験依頼等の斡旋

林産試験場に対する技術相談・分析・試験等のお取りつきをします。

### 入会をおすすめ下さい