

〔報告〕 古墳等の高湿度作業環境下での使用を想定した 木材保存剤のかび抵抗性試験と TVOC 測定

間 潤 創・佐野 千絵・木川 りか

1. 目的

古墳等の保存施設での施工や改修などの作業現場で一時的な用途として使用される木材は、高湿度環境におかれることからカビが発生することがある¹⁾。また事前に木材に対して防カビ処置を行うこともあり、2007年4月より石室解体が行われた高松塚古墳においては土止めの板や構造材の材木、壁材としての合板木材に対して塩化ジデシルジメチルアンモニウム(DDAC)による防カビ処置が行われ、その効果や施工例について報告されている²⁾。

作業現場で使用される木材保存剤に求められる性能として①一度施工すれば数ヶ月から1年くらいは十分な防カビ効果が期待できる、②発掘など長時間の作業が行われる環境であるため、臭いや有害な揮発性ガスがでない、③作業中に作業者が薬剤塗布面に接触したとしても強い毒性がないことなどが挙げられる。上記高松塚古墳石室解体で使用されたDDACの施工はこれらの条件を満たし、また2007年8月21日の石室解体終了までその効果が確認されている²⁾。

一般的な用途・使用方法において、木材保存剤の有効性については(財)文化財虫害研究所や(社)日本木材保存協会などの専門機関が検証を行い、認定薬剤としてその効果が保証されている。しかし古墳等の作業現場は湿度が高く、また換気が悪いことなど、カビの発生に非常に有利であるとともに作業環境としても非常に特殊であることが多い。防カビ効果の強さやその持続期間の比較だけでなく、労働衛生環境への影響を考慮して薬剤の選択や処置計画を立案しなくてはならない。

薬剤の選択の基準は、必要とされる防カビ効果の持続期間、作業内容や使用環境の条件などによって変わることから、本研究では実際に高松塚古墳で効果が確認されたDDACのほか表面処理用の代表的な水性木材保存剤を選択し、ほぼ100%RHに近い高湿度環境における処置木材に対するかび抵抗性試験と、薬剤処置に伴う総揮発性有機化合物(TVOC: Total Volatile Organic Compounds)の濃度測定を行った。今後古墳等の発掘現場や保存施設の様な高湿度で狭小な環境下で木材保存剤を使用する際の薬剤選択と処置計画について参考となるよう防カビ効果と労働衛生環境への影響について考察を行った。

2. 実験

2-1. かび抵抗性試験

木材保存剤を処置した木材試料について(財)日本食品分析センターに依頼しかび抵抗性試験を行った。試験は基本的にJIS Z 2911:2000「かび抵抗性試験方法」一般工業製品(木竹製品)に従った。但し試験環境は20~25℃、期間は8週間、各検体別に水を入れたデシケータ内で行った。またこのかび抵抗性試験(1~8週間)の試験終了後、同様の環境で42週後まで観察を行った。

2-1-1. 試供菌及び孢子懸濁液

JIS Z 2911:2000 かび抵抗性試験法（一般工業製品 / 木竹製品）で規定されている以下の5菌株を試験に供した。

アスペルギルス ニゲル NBRC 6314 (*Aspergillus niger* van Tieghem)

ペニシリウム シトリナム NBRC 6352 (*Penicillium citrinum* Thom)

リゾプス オリゼ NBRC 31005 (*Rhizopus oryzae* Went et Prinsen-Geerlig)

クラドスポリウム クラドスポリオイデス NBRC 6348 (*Cladosporium cladosporioides* (Fresenius) de Vries)

ケトミウム グロボスム NBRC 6347 (*Chaetomium grobosum* Kunze ex Fries)

NBRC: NITE Biological Resource Center (独) 製品評価技術基盤機構 (NITE) バイオテクノロジー本部 生物遺伝資源部門

孢子懸濁液は試供菌をポテトデキストロース培地 (Difco) で25±1℃, 11日間培養し, 得られた孢子を0.005%スルホコハク酸ジオクチルナトリウム水溶液に懸濁させ, 滅菌ガーゼでろ過した。この懸濁液を血球計算盤を用いて1mL当りの菌数が約106となるように調整し, 単一孢子懸濁液とした。各単一孢子懸濁液を等量混合し, 混合孢子懸濁液とした。

孢子懸濁液は木材試験片 (板目5cm×5cm) に対して1.4mLを噴霧によって接種した。より厳しい条件での試験を目的としたため, JIS Z 2911:2000 (3cm×3cmに対し0.5mLの割合) よりも多い接種量とした。

2-1-2. 使用木材

輸入木材は加工段階や輸出入時に防カビ・防虫処理が行われている可能性が考えられることから, 試験には防カビ・防虫処理が行われていない国産スギ材 (辺材) を使用し, 板目取り5×5cm (厚さ1cm) の木材板を作成し試料とした。また試験に際し日本液炭株式会社 に依頼し事前に酸化エチレン製剤による初期滅菌を行った。酸化エチレンによる初期滅菌処置の確認として, かび抵抗性試験において孢子懸濁液を接種しない木材試験片を対照Aとした。

2-1-3. 試験薬剤

選択した薬剤の一覧を表1に示す。一般の環境での防カビ効果が確認されている (財) 文化財虫害研究所と (社) 日本木材保存協会による認定薬剤から選択した。MSDS (Material Safety Data Sheet: 製品安全データシート) や技術資料をもとにした含有成分の一般名及びCAS登録番号を記載した。有機溶媒や界面活性剤などは非公開・社外秘のため明記されていないものもある。

一般的に雨水の影響を受ける屋外環境などでは, 定着性の良い油性木材保存剤の使用や浸漬法・加圧注入法等で処置が行われる。しかし古墳等での作業環境は狭小で換気が悪いことなどが想定され, 屋外で薬剤処置をした木材を古墳等の保存施設へ持ち込むだけでなく, 長期にわたる木材使用では現場・施設内設置後に薬剤の再処置が必要となる場合も想定される。労働環境の面から揮発性有機溶媒の含有量が比較的少ない水性の薬剤を選択基準の一つとし, また再処置が容易な表面塗布法を採用した。薬剤の木材試験片への処置は刷毛塗りとし, 濃度および木材への処置量は各製品の使用方法に従った (表1)。

表1 木材保存剤一覧

商品名 / 製造	含有成分	処置	備考
①カチオン DDC-50 / 三洋化成工業 (株)	塩化ジデシルジメチルアンモニウム DDAC CAS 7173-51-5 エタノール CAS 64-17-5 イソプロピルアルコール CAS 67-63-0	10倍希釈 300mL/m ²	JIS K1570 木材防腐剤 アルキルアンモニウム 化合物 (AAC) 系木材 防腐剤
②水性キシラモン3W / 日本エンバイロケミ カルズ (株)	クロチアニジン (殺虫剤) CAS 210880-92-5 プロピコナゾール (殺菌剤) CAS 60207-90-1 2- ヨード -2- プロピニルブチルカーバメート IPBC (殺菌剤) CAS 55406-53-6 ノニオン系界面活性剤及び乳化安定剤 グリコール系溶剤	3倍希釈 200mL/m ²	(財) 文化財虫害研究所 認定薬剤 第18号 (社) 日本木材保存協会 認定薬剤 A-5367
③オブティガード20EC / シンジェンタ・ジャ パン (株)	チアマトキサム (殺虫剤) CAS 153719-23-4 シプロコナゾール (殺菌剤) CAS 94361-06-5 チアベンダゾール TBZ (殺菌剤) CAS 148-79-8 アニオン系及びノニオン系界面活性剤 グリコール系溶剤	20倍希釈 300mL/m ²	(財) 文化財虫害研究所 認定薬剤 第24号 (社) 日本木材保存協会 認定薬剤 A-5383
④モクポーベネザープ / 大日本木材防腐 (株)	ほう酸 (木材 / 土壌用防腐防蟻剤) CAS 10043-35-3 エチレングリコール CAS 107-21-1	4倍希釈 300mL/m ²	(財) 文化財虫害研究所 認定薬剤 第11号
⑤ミラクルローレル BAM / (株) 片山化学工業 研究所	ベンチアゾール TCMTB (殺菌剤) CAS 21564-17-0 メチレンビスチオシアネート MBTC (殺菌剤) CAS 6317-18-6 N, N- ジメチルアセトアミド (溶剤) CAS 127-19-5 溶媒・界面活性剤	200倍希釈 100g/m ²	(社) 日本木材保存協会 認定薬剤 A-3014

2-1-4. 評価法

酸化エチレンによる初期滅菌を行い、孢子懸濁液・木材保存剤を接種していないものを対照 A, 孢子懸濁液を接種し木材保存剤を接種していないものを対照 B, 各試料は N = 5 としてかび抵抗性試験を行った。

JIS Z 2911:2000に従い試験結果は肉眼による目視で行った。但し JIS Z 2911:2000は試験期間 4 週間での 3 段階評価 (0: 試料又は試験片の接種した部分に菌糸の発達が認められない, 1: 試料又は試験片の接種した部分に認められる菌糸の発達部分の面積は, 全面積の 1/3 を超えない, 2: 試料又は試験片の接種した部分に認められる菌糸の発達部分の面積は, 全面積の 1/3 を超える) であるが, 木川らによる DDAC を用いた試験²⁾ から, 木材試験体の全面積の 1/3 を指標とすることは区別が大きいと判断し, 本実験では中程度の菌糸の発達 (木材試験体全面積の 25~50%) を追加し, 表 2 に示す 0~3 の 4 段階評価として評価を行った。

表2 試験結果の表示方法

菌糸の発育	結果の表示
肉眼でカビの発育は認められない	0
菌糸の発育はわずかで、発育部分の面積は試料の全面積の25%を超えない	1
菌糸の発育は中程度で、発育部分の面積は試料の全面積の25~50%	2
菌糸はよく発達し、発育部分の面積は試料全面積の50~100%	3

2-2. TVOC 濃度測定

かび抵抗性試験と同様の木材および薬剤を用いた木材試験片を作成した。25℃の環境で水を入れた約2200cm³デシケータ内（水を除いた空間は約1900cm³）へ木材保存剤塗布試料を封入し、TVOCモニター（PIDVOCモニター ppb RAE plus/UV：10.6eV [RAE systems社]）によって直接サンプリングし測定を行った。本機はPID（光イオン検出器）を用いた作業環境の労働衛生、安全管理に使用されるVOCモニターで、内蔵イオン化装置（UVランプ）の光子エネルギー：10.6eVよりもイオン化エネルギーが低い化合物（ベンゼン：9.25eV、トリクロロエチレン：9.47eV、エタノール：10.47eVなど）を検知する。イオン化エネルギーが10.6eVよりも高くイオン化しない物質（ジクロロメタン：11.22eV、四塩化炭素：11.47eV、酸素：12.1eV、水：12.6eV、二酸化炭素：13.8eVなど）は検知されない。較正は専用の活性炭管を用いたゼロ点と10ppm イソブチレン校正用標準ガスを同機に直接接続することで行った（2点間較正）。試料は木材保存剤を処置した5×5cm一面を残しアルミホイルで遮蔽することで放散面積を限定した。10秒間隔で測定を行い、5分間測定した平均を測定値とした。

現在TVOCに関する定義や測定方法には世界的なコンセンサスがなく、補完的指針として取り扱われており、また本研究でのTVOC測定は室内空気環境における厳密な測定ではなく簡易なTVOCモニターを用いて測定を行っているため、空気質の状態の目安として考えている。また労働環境であることやTVOCの定義・測定方法の点から、国内で一般的に引用されるシックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会報告書（厚生労働省）のガイドライン値（暫定値400μg/m³、新築時1000μg/m³）との直接的な比較は妥当ではないと考える。労働環境におけるTVOC許容濃度について日本産業衛生学会によるOELs（Occupational Exposure Limits）やACGIH（American Conference of Governmental Industrial Hygienists：米国産業衛生専門家会議）によるTLV（Threshold Limit Value）によって設定されていない。またTVOCは検出されるVOCの総計であるため、人にとっての有機化合物への臭いや刺激応答は含まれるVOCによって異なり、従ってTVOC濃度だけではなく官能的な臭気についても重要な判断材料になると考えられる。

3. 結果と考察

3-1. かび抵抗性試験

かび抵抗性試験結果を表3に示す。

対照A（初期滅菌のみ）は試験期間中カビの発生が見られなかったことから、酸化エチレンによる木材試料の初期滅菌が確認された。

孢子懸濁液を接種した対照B（孢子懸濁液接種）は8週間のかび抵抗性試験期間には発生が見られなかったが、その後の観察により17週後までに発生が見られた。ただし9週後から16週後までの間は観察していないため、対照Bおよび④モクポーベネザープに関して、9～16週後

にはカビが発生していた可能性がある。

⑤ミラクロール BAM を除き、19週間後（約5ヶ月）までにカビの発生が見られた。カビの発生が見られた後、24週以降の①カチオン DDC-50と④モクポーベネザーブの発育面積は対照 B と大きな差異は認められなかったのに対して、②水性キシラモン 3W、③オプティガード 20EC には抑制効果が見られた。

表3 木材保存剤のかび抵抗性試験結果

検体 / 期間 (週)	1	2	3	4	5	6	7	8	17	19	20	22	24	26	32	42
対照 A (初期滅菌のみ)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
対照 B (孢子懸濁液接種)	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	2	2	2	3
①カチオン DDC-50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	2	2	2	2	3
②水性キシラモン 3W	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1
③オプティガード 20EC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1
④モクポーベネザーブ	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	2	2	2	2	3	3
⑤ミラクロール BAM	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

本実験で使用した木材保存剤は一般的な環境ではその効果が確認されている。しかし高湿度環境での長期間（42週、約10ヶ月間）の観察において、⑤ミラクロール BAM を除き、約20週（5ヶ月）程度でカビが発生し、対照 B との差が少ない結果となった。17週後以降の観察ではデシケート内には多量の結露が見られ、木材表面も濡れた状態であったことから、結露水による木材保存剤の溶脱・表面薬剤濃度の低下が原因であると考えられる。

木材保存剤の溶脱について、乳剤である②キシラモン 3W、③オプティガード 20CE、⑤ミラクロール BAM は、水への溶解性がある①カチオン DDC-50や同じく水への溶解性があり非定着型木材保存剤とされている④モクポーベネザーブよりも、カビ発達面積の抑制に対して有利であったものと考えられる。

木材保存剤の溶脱については、屋外や水中での使用を想定して各製品について流水による耐候性試験や残存率についての試験が行われることがあるが、溶剤が揮発し水不溶性の有効成分が木材に残存・定着する油性木材保存剤と比較すると、一般的に水性木材保存剤は水に対する溶脱性が高い。古墳等の発掘現場や保存施設での水性木材保存剤の使用において、雨水や結露水による防カビ効果の低下は避けられないものと考えられる。

高松塚古墳解体時の DDAC 処置²⁾では約30週間以上（約7ヵ月以上、2007年1月・断熱覆屋完成～2007年8月21日・石材搬出完了）の防カビ効果が認められたことと比較して、本実験の孢子懸濁液の接種や結露により木材表面が濡れるといった、より厳しい条件では同じ①カチオン DDC-50で約20週（5ヶ月）程度の防カビ効果であった。高松塚古墳解体時の事例では長期にわたる防カビ効果が得られたが、古墳等の発掘現場や保存施設の雨水の流入・浸透や地温に対して外気温が低下する冬季の結露などの状況によっては、本実験同様木材保存剤の防カビ効果とその持続性が低下する可能性があると考えられる。水性木材保存剤の表面塗布処理を採用する限りにおいて、いずれの薬剤であっても水分環境や現場の真菌汚染度の程度の違いによって、期待される防カビ効果が得られないことが考えられる。本実験の結果から、目安とし

て約20週（5ヶ月）以上の木材使用が見込まれる場合は、木材設置後の現場での再処置を念頭に置く必要があると考えられる。

3-2. TVOC 濃度測定

TVOC 測定結果を表4に示す。本実験の条件は容積約1900cm³のに対して木材試験片の放散面積25cm²（一面のみ）～最大45cm²（側面含み）であり、ローディングファクター（単位容積当りの放散面積）は約0.16～0.29m²/m³程度であった。

いずれの薬剤も処理直後にはある程度のTVOCが検出された。①カチオン DDC-50と③オプティガード20ECにおいて1000μg/m³を超える値となったが、42週後には対照Aと差異が見られなかった。

処置直後にTVOC濃度の高かった①カチオン DDC-50（1440μg/m³）と③オプティガード20EC（1422μg/m³）についてエタノール用気体検知管（ガステック（株）製気体検知管No.112エタノール）で測定した所、アルコール類が検出された。①カチオン DDC-50のTVOCについては含有成分であるエタノールであると推測される。消毒用エタノール（76.9～81.4vol%）や無水エタノール（99.5vol%）は古墳の発掘現場や保存施設において一般的に殺菌消毒に使用されているが、①カチオン DDC-50（使用濃度である10倍希釈でエタノール濃度約1%）のVOCに関してはエタノールと同様の許容濃度が適用できるものと考えられる。③オプティガード20ECについてはMSDSや技術資料などから含有される有機溶媒のものと考えられるが、界面活性剤や有機溶剤の成分については非公表のため詳細は不明である。

臭気についての官能的な評価としては、所定濃度に希釈した場合において⑤ミラクルローレル BAMは比較的強く感じられ、①カチオン DDC-50、②キシラモン3W、③オプティガード20ECはいずれも低臭、④モクポーベネザープは微臭であった。

表4 木材保存剤処置木材からのTVOC（トルエン換算値：μg/m³）

	対照A	①カチオン DDC-50	②キシラモン3W	③オプティガード20EC	④モクポーベネザープ	⑤ミラクルローレル BAM
処置直後	63	1440	358	1422	443	605
42週後	60	73	100	74	88	59

④モクポーベネザープのTVOC濃度は443μg/m³と比較的TVOC濃度が低く、また臭気が最も弱いことからTVOC濃度と官能的評価との一致が見られた。これに対して⑤ミラクルローレル BAMのTVOC濃度は605μg/m³と、本研究で選択した木材保存剤の中では中程度であったが、臭気に関しては比較的強く感じられた。作業環境の労働衛生、安全管理に使用されるVOCモニターでの測定値と官能的な臭気は必ずしも相関しないため、古墳の発掘現場や保存施設などでの木材保存剤再処置が計画される場合には、VOCとともに臭気についても考慮する必要がある。

いずれの木材保存剤も42週後にTVOCはバックグラウンド値と同程度になることから、木材保存剤処置後に古墳等の発掘現場や保存施設に持ち込むことに関して労働衛生環境に与える影響は少ないと考えられる。しかし3-1の結果から、古墳等の発掘現場や保存施設の水分環境や汚染度によっては、現場での木材保存剤再処置が必要となる可能性もある。処置直後にはVOC濃度や臭気が強いものもあることから、木材使用期間や再処置の可能性、ローディングファクターを考慮して木材保存剤処置を計画する必要があると考えられる。

4. まとめ

古墳等の発掘現場や保存施設での木材保存剤の使用を想定したかび抵抗性試験とその後の観察では、木材保存剤未処置試料と比較して差が小さい結果となった。雨水や結露による木材保存剤の溶脱により一般的な環境と比較して防カビ効果が低下する可能性が高いことから、目安として約20週（5ヶ月）程度以上の木材使用期間が見込まれる場合は現場での再処置を念頭に置く必要がある。

木材保存剤処置42週間後の TVOC 濃度は低く、木材保存剤処置後に古墳等の発掘現場や保存施設に処置木材を持ち込むことに関して労働衛生環境に与える影響は少ないと考えられる。しかし処置直後には TVOC や官能的な臭気が強い薬剤もあり、木材使用期間や再処置の可能性などを考慮して木材保存剤処置を計画する必要があると考えられる。

謝辞

木材試料の処理に協力していただいた日本液炭株式会社、木材保存剤および資料の提供をして下さった独立行政法人 森林総合研究所 桃原郁夫博士、(株)片山化学工業研究所、大日本防腐株式会社、シンジェンタ・ジャパン (株)、ケミホルツ (株)、日本エンバイロケミカルズ (株) に感謝いたします。

引用文献

- 1) 江本義数, 江本義理: 装飾古墳内の微生物調査 福岡県王塚古墳, 熊本県チブサン古墳, 保存科学, 12, 95-102 (1974)
- 2) 木川りか, 間渕創, 高妻洋成, 降幡順子, 肥塚隆保: 高松塚古墳発掘 / 石室解体作業に伴う取合部・断熱覆屋使用木材等の防カビ対策: DDAC の検討と施工, 保存科学, 47, 21-26 (2008)

キーワード: 木材保存剤 (wood preservation agent); 防カビ (fungal resistance); TVOC (total volatile organic compounds)

Test for Fungus Resistance and TVOC Concentration of Wood Preservation Agents Used under High Humidity Condition within Confined Workplace

Hajime MABUCHI, Chie SANO and Rika KIGAWA

In a high humidity environment like that of a conservation facility of tumulus, wood preservation agents are often applied to inhibit mold growth on wooden construction materials. In the case of the dismantlement of the mural stones of Takamatsuzuka Tumulus, didecyl dimethyl ammonium chloride (DDAC) was applied to wooden panels and timbers in the facility, and it achieved good inhibition of mold growth under a high humidity environment, over 90%RH, from January to August 2007.

For general use of wood preservatives, some agents are tested for their fungal resistance effect and toxicity to humans and are guaranteed by the Japan Institute of Insect Damage to Cultural Properties (JIIDCP) and the Japan Wood Preserving Association (JWPA).

In the case of conservation facility of tumuli or excavation sites, it is a more favorable condition for mold growth because of high humidity and bad ventilation. Thus we selected some water soluble wood preservation agents containing low organic solvent, which are guaranteed by JIIDCP and JWPA, and carried out the fungus resistance test in a well moistened condition. Because treatment would be conducted under bad ventilation within a confined work place, Total Volatile Organic Compounds (TVOC) concentration of vapor from preservation agents applied to wood pieces were measured by PID-VOC monitor(ppb RAE plus/RAE systems).

As a result, it was found that the fungus resistance effect of wood preservation agents declined in a well moistened environment because of condensation of water. TVOC were not detected from wooden pieces which have been stored over 42 weeks after the agents were applied. But immediately after application, TVOC exceeded over $1000\mu\text{g}/\text{m}^3$ and a stimulating odor was detected in some cases.

From the result of fungal resistance test and TVOC measurement of water soluble wood preservation agents, it was concluded that when wooden materials are intended to be used for over 5 months in a high humidity environment like that of a conservation facility of tumulus, re-applying agents after settlement should be considered, and it must also be remembered that the agents may cause odor in a confined workplace.