

磷胺化合物處理材之抗白蟻性¹

李鴻麟² 林勝傑³ 夏滄琪⁴

【摘要】本試驗目的在於評估經磷胺化合物處理木材之抗白蟻性，試材係選取台灣二葉松邊材分別與五氧化二磷及五種不同之丙胺、辛胺、苯胺、對-甲苯胺及對-硝基苯胺等，於二甲基甲醯胺溶劑中反應，而後再經2天丙酮與14天蒸餾水兩段淋溶處理，並依照美國木材保存協會E1-97試驗標準進行抗白蟻試驗。結果顯示：磷胺化合物處理材之抗白蟻性十分優異，經過四週試驗後，磷胺化合物處理材幾不受到白蟻啃食，且其白蟻死亡率均為100%；而對照組試材表面則被嚴重啃食，且白蟻仍活動旺盛；又磷胺化合物處理材中以經含硝基苯胺官能基處理者之抗白蟻性最佳。

【關鍵詞】磷胺化合物、抗白蟻性、死亡率。

Termite Resistance of Wood Reacted with Phosphoramides¹

Hong-Lin Lee² Shung-Jei Lin³ Tsang-Chyi Shiah⁴

【Abstract】Termite resistance of wood reacted with phosphoramides was evaluated in this study. Sap wood of *Pinus taiwanensis* was reacted with a mixture which was derived by compounding phosphorus pentoxide with each one of five amines, including propylamine, octylamine, aniline, p-toluidine, and 4-nitroaniline in N, N-dimethylformamide. Reacted woods were further leached by acetone for 2 days, and then leached by distilled water for another 14 days. Termite resistance of phosphoramide-reacted-woods was determined according to approach of AWPA E1-97. Over a 4-week testing period, phosphoramide-reacted-woods exhibited good resistance properties against termite attack, resulting in almost no or little damage on the surface of all reacted woods. Mortality of termite attributed by all phosphoramide-reacted-woods was 100%, respectively. Whereas, a severe damage on the wood surface was observed in the control specimens, in terms of termites were still very active in the tested bottles. Among all phosphoramide-reacted-woods, wood reacted with phosphorus pentoxide and 4-nitroaniline showed the best termite resistance attributes.

【Key words】 Phosphoramide, Termite resistance, Mortality.

¹ 林業試驗所報告登記第 136 號

Contribution No. 136 of Taiwan Forestry Research Institute

2,3,4 行政院農業委員會林業試驗所副研究員(通訊作者)、助理研究員、助理

Associate Research Fellow, Assistant Research Fellow(corresponding author), and Research Assistant, Taiwan Forestry Research Institute, Council of Agriculture, Executive Yuan, Taiwan, ROC.

一、前言

本省位於亞熱帶高溫多雨，極適合微生物、黴菌及蟲類生長，而木材主要是由纖維素、半纖維素與木質素所組成的碳水化合物，這些生物常常寄生於木材中，並以木材做為食物，是造成木材生物劣化 (biodegradation) 的主要因子。木材一旦遭受到侵食，不但在外觀上產生了變化，更對於其物理化學性質產生了永久性的改變，其結果將使木材喪失了使用功能。又每年木材製品因生物劣化所造成的損失更是不計其數，如何有效抑制木材之生物劣化，已是目前林產科學之重要研究課題之一。

白蟻是一種本省極為常見的木材危害生物之一，已有 15 種被發現，而其中又以家白蟻 (*Coptotermes formosanus* Shiraki) 之危害最為嚴重，木材製品一旦被發現受其侵食往往是很難根除。又家白蟻的族群極為龐大且族群分佈廣泛、適應性極為優異，在氣溫 10 至 35°C 的範圍內均有攝食行為 (Smythe *et al.*, 1972)，而其危害的對象除了主要以木質材料、纖維製品外，並對於非纖維質之柏油、石綿、鉛與金屬薄片等亦會啃食 (Bultman *et al.*, 1979)。因此，家白蟻之危害情形不但既廣泛且深遠，而其所造成的財物損失更是無法估計。為了要防除白蟻危害，木材在使用前大都先經抗白蟻藥劑處理，藉藥劑的毒性以毒殺白蟻，或藉藥劑所產生的氣味使白蟻不敢親近與啃食，進而達到保護木材的功效 (Chen *et al.*, 1986; Mauldin *et al.*, 1980; Smith, 1979)。

筆者以磷胺化合物處理木材，已經證明其處理材具有良好的耐燃性與耐腐朽性 (Lee *et al.*, 1998; 1999)，為了進一步瞭解其他性質，以拓展其日後使用範圍，遂進行本抗白蟻性試驗。

二、材料及方法

(一) 試驗材料

本試驗所使用的試材為台灣二葉松 (*Pinus taiwanensis* Hay.) 邊材，試材係伐採自本所蓮華池分所，並依照美國木材保存協會 (AWPA)

E1-97室內抗蟻性試驗方法之規定，於每塊試材內，選取每公分含 2-3 年輪之無節、無缺陷邊材，並製作成規格為 25mm (徑向, radial) x 25mm (縱向, longitudinal) x 6mm (弦向, tangential) 之試材。為了減少試驗誤差，選取氣乾重量差在 0.5g 範圍內之試材進行化學改良處理。

(二) 試材處理

1. 將 15 片試材放置於 105°C 烘箱中乾燥 24hr，乾燥後取出並放置於乾燥器 (desiccator) 中冷卻，再置於天秤上稱重 (W1)。
2. 將稱重後試材置於反應器中，並減壓抽真空 30min，再將乾二甲基甲醯胺 (dried N, N-dimethylformamide) 300ml 緩緩注入反應器中。
3. 木材以脫水葡比喃糖 (1-4, anhydroglucopyranose) 為基準計算其莫耳數，並將五氧化二磷 (phosphorus pentoxide)、有機胺類 (amine) 與木材 (wood) 以 1:3:1 莫耳比值稱量試藥，稱量後先將五氧化二磷倒入反應器中，並攪拌之使試藥溶解，再將有機胺試藥緩緩加入反應器中，同時以攪拌器將試藥攪拌均勻。本試驗所使用之試藥詳如表 1。
4. 將反應器移置於電加熱包 (heating mantle) 上，反應器並上接冷凝管後，將反應溫度設定為 115°C 加熱反應，並分別於反應時間為 1, 2, 4hr 後各取出 5 片試材。
5. 試材反應後放置於室溫中 24hr，再將 15 片處理材浸漬於 300ml 丙酮溶劑中 48hr 進行淋溶處理 (leaching)，而後再將處理材取出並於室溫中氣乾 24hr。
6. 將經丙酮淋溶之處理材浸漬於 250ml 蒸餾水中，並加以抽氣以使所有試材沈浸在水中，試材並在每經過 24hr 後更換新的蒸餾水，繼續進行 14 天的水淋溶處理，以除去未反應的藥劑。
7. 14 天後取出試材，放置於 105°C 烘箱中乾燥 24hr，乾燥後取出並放置於乾燥器中冷卻，再置於天秤上稱重 (W2)。
8. 化學處理後重量留存百分率：

$$\text{重量留存百分率(weight gain \%)} = \frac{W2 - W1}{W1} \times 100$$

W2: 反應後試材重量 W1: 反應前試材重量

(三) 試驗方法

1. 培養瓶之準備

- (1) 採用口徑 6 cm，腰徑 8 cm 左右之食品業使用之廣口瓶，先以清水洗淨，再經表面消毒液淋洗消毒後，將其烘乾備用；並在鐵蓋中心位置鑿一 0.5-0.6 cm 之孔洞，再以棉花塞之，以供通氣之需。
- (2) 將建築用砂先經篩選及充分洗淨後，放置於烘箱內經 140°C 高溫乾燥殺菌處理並冷卻之備用。
- (3) 稱取絕乾重 100 g 之砂，並依照 AWPA E1-97 之方法測定其飽水率，再據以計算培養瓶所應添加之蒸餾水量。

2. 生物檢定 - 強制式白蟻飼養試驗

依照美國木材保存協會 (AWPA) E1-97 之室內抗蟻性試驗方法，其試驗步驟為：

- (1) 將 200 g 細砂裝填入培養瓶內，並加入適量的蒸餾水後，靜置過夜。
- (2) 將一試驗木塊放入培養瓶內，並使試材之一邊緊靠培養瓶之邊緣，以利於觀察。
- (3) 每一培養瓶放入 45 隻工蟻與 5 隻兵蟻，並將瓶蓋鬆鬆蓋上，以利於通氣。
- (4) 另外準備一不放置試材之對照培養瓶，用以

觀察白蟻在饑餓環境下之存活與活動情形。

- (5) 將培養瓶放置於恆溫 (26.5 ± 10°C) 恆濕 (85%RH) 箱內培養 4 週，並定期進行下列各項觀察：

- a. 任選 5 培養瓶，每週重覆稱量一次，藉以校正其瓶內之含水量。
- b. 於第一週末，檢測未放置試材之培養瓶內之白蟻，若白蟻完全存活，則表示所採用之白蟻活力旺盛，本試驗可以繼續進行。
- c. 於第一週末及第四週末，分別觀察各培養瓶白蟻活動情形，並記錄之：
 - (a) 蟻道之存在否：用來判別白蟻之活力情形。
 - (b) 大部分白蟻活動之位置：在培養基質之表面或下層。
 - (c) 白蟻死亡率：可將白蟻死亡率區分為四級，其分級如下：

等 級	死亡率 (%)
輕 度(slight, S)	0-33
中 度(moderate, M)	34-66
重 度(heavy, H)	67-99
完 全(complete, C)	100

- d. 經過 4 週後，先計算各培養瓶內白蟻死亡數目，再取出試材，並以毛刷清除試材外表之雜物後，以下列分級系統，觀察各試材受白蟻之危害情形；而後再將試材放置於 105°C 中

表 1. 以磷胺化合物處理木材所使用之藥劑

Table 1. Chemicals used in reacting wood with phosphoramidate.

Chemicals	Structural formula	Molecular weight	Symbol
N,N-Dimethylformamide	HCON(CH ₃) ₂	73.09	DMF
Phosphorus pentoxide	P ₂ O ₅	141.94	P
Propylamine	C ₃ H ₇ NH ₂	59.11	PAM
Octylamine	C ₈ H ₁₇ NH ₂	129.25	OAM
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	93.13	AN
p-Toludine	C ₆ H ₄ CH ₃ NH ₂	107.16	TLD
4-Nitroaniline	C ₆ H ₄ NO ₂ NH ₂	138.13	NAN

3hr 烘乾，以計算其重量損失率。試材受害程度分級評分如下：

- 10分 - 試材無瑕疵或表面有被細啃之痕跡。
- 9分 - 試材受輕微傷害，有明顯之啃食現象。
- 7分 - 中度危害，試材被啃食且貫穿至橫切面。
- 4分 - 試材被嚴重危害。
- 0分 - 試材受嚴重啃食且有碎裂之現象。

三、結果與討論

(一) 白蟻活動分佈情形與試材之關係

木材之抗白蟻反應機制可分為三類(張上鎮等, 1995)：第一類是經由接觸所產生的毒殺現象，亦即化學物質經由白蟻接觸，而使化學物質入侵蟲體，進而侵害其神經或器官組織而使白蟻中毒死亡。第二類是經由啃食所產生的毒殺現象，亦即化學物質經由白蟻啃食後，而使白蟻產生中毒死亡。第三類是藉由揮發性的物質，進而使白蟻不敢接近、不敢啃食，以達到防除白蟻的目的。以化合物處理木材用來防除白蟻的目標即是在於達到上述目的之一，而白蟻活動分佈情形與試材的處理藥劑種類與方法均息息相關。以強

制飼養法飼養家白蟻一週後，白蟻的存活情形如表2與圖1所示。

試驗結果顯示：白蟻所形成的蟻道，可以在空白組、對照組及經磷胺化合物處理之各試驗組中被發現，而對照組之木塊上明顯地有白蟻之堆沙活動情形(圖1)，且空白組與對照組中白蟻均全部存活，此結果顯示試驗中所使用之白蟻族群活力精旺，而本試驗可以繼續進行。又經磷胺化合物處理之試材，其白蟻活動情形亦因處理藥劑種類不同而有所差異：以脂肪族有機胺處理者，白蟻死亡率幾乎為零，而不同碳鏈數的脂肪族有機胺亦影響白蟻的活動情形。脂肪族有機胺中含三碳數的PPAM處理材，其白蟻主要活動位置在木塊上及蟻道中，而含八碳數的POAM處理材，則白蟻均遠離木塊活動(圖1與表2)，此結果顯示POAM處理材之毒性可能較PPAM處理材大，或其含有白蟻厭惡之氣味，因此使白蟻不敢接近木塊，而在遠離木塊的位置活動。又木材以芳香族有機胺處理者，白蟻亦均遠離木塊活動(圖1與表2)，且白蟻在經強制飼養一週

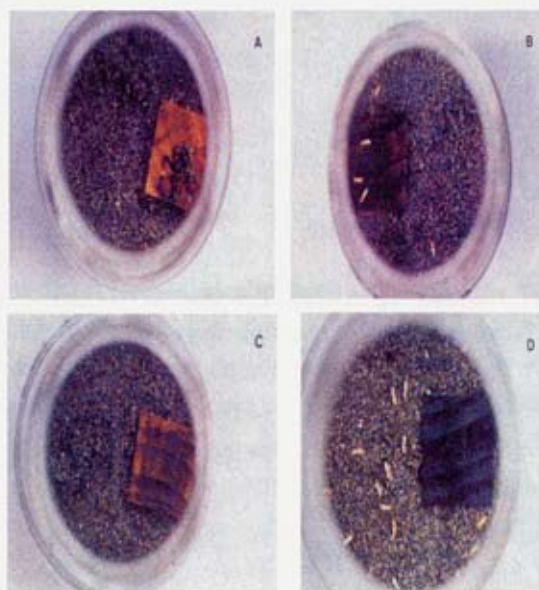


圖1. 家白蟻飼養於磷胺化合物處理材一週後之活動情形

A. 對照組; B. PPAM-3; C. POAM-2; D. PNAN-3

Fig. 1. Exercise of *Coptotermes formosanus* after one-week feeding with phosphoramidate-reacted-woods.

A. Control; B. PPAM-3; C. POAM-2; D. PNAN-3

表 2. 家白蟻飼養於磷胺化合物處理材一週後之活動與死亡率情形
 Table 2. Exercise and mortality of *Coptotermes formosanus* after feeding phosphoramidate-reacted-woods for one week.

Treatments	Retention of chemicals (%)	Tunnel* location	Main exercise* location	Mortality**	
				(%)	Grade
Blank	-	a	f	0	S
Control	-	b	g	0	S
DMF	-	c, e	a, f	0	S
PPAM-1	1.7	c, e	d	0	S
PPAM-2	5.7	c, e	d	0	S
PPAM-3	11.6	c, e	d, e, f	0	S
POAM-1	6.7	e	e, f	1.6	S
POAM-2	10.2	e	e, f	0	S
POAM-3	16.0	e	e, f	0	S
PAN-1	9.0	c, e	e	54.8	M
PAN-2	12.7	c, e	e	46.8	M
PAN-3	14.4	c, e	e	78.8	H
PTLD-1	4.6	e	e, f	1.2	S
PTLD-2	8.1	e	e, f	1.2	S
PTLD-3	9.8	e	e, f	1.6	S
PNAN-1	6.3	c, e	c, e	28.8	S
PNAN-2	8.5	c, e	c, e	52.4	M
PNAN-3	10.8	c, e	c, e	85.2	H

* termite tunnel and main exercise locations:

a: under the deeper layer of the sand b: beneath the block c: around the block d: on the block surface

e: on the sand surface and far away from the block f: in tunnel g: sanding on the block surface

** percentage and grading of termite mortality:

0-33% / Slight, S ; 34-66% / Moderate, M ; 67-99% / Heavy, H ; 100% / Complete, C

後的死亡率，均較脂肪族有機胺處理材為高，此結果亦顯示芳香族磷胺化合物之毒性可能較脂肪族磷胺化合物大，而其中又以含硝基者(PNAN)之白蟻死亡率最大，且隨著藥劑留存量之增大而增加，此結果亦顯示處理材中以PNAN處理者具有最佳之抗白蟻性(表2)。

(二) 藥劑種類對於抗蟻性之影響

1. 藥劑留存量對於抗白蟻性之影響

磷胺化合物處理材之抗白蟻性，隨著藥劑留存量的增加而增加，此結果由表2中可得知。比

較同藥劑留存量之不同處理材經強制性飼養一週後其白蟻之死亡率結果顯示：以PNAN與PAN處理材之重量留存率為10.8%與9.0%時，其白蟻死亡率分別為85.2%與54.8%，具有較佳之抗白蟻性；而經PPAM、POAM與PTLD處理材之重量留存率分別為11.6%、10.2%與9.8%時，其白蟻死亡率為0%、0%與1.6%，結果顯示此三種處理材其初期之抗白蟻性較差。然而隨著藥劑留存量的增加，所有處理材之白蟻死亡率均有增加的趨勢，此結果亦顯示提高處理材之藥劑留

存量，將有助於縮短毒殺白蟻的時間。又家白蟻經強制性飼養四週後之結果如表3與圖2所示：所有磷胺化合物處理材之白蟻死亡率均達到100%，且其評分等級均為10；而對照組與DMF處理材之白蟻死亡率則分別為29.2%與41.6%，其評分等級均為7，且對照組之木塊上有嚴重啃食現象，此結果顯示木材若未經適當藥劑處理即易受到白蟻危害。又由以上結果亦顯示：磷胺化合物是一種極為有效的抗白蟻藥劑，即使木材以1.7%低藥劑留存量之PPAM處理，亦可達到防除白蟻的功效，而增加藥劑留存量則有助於加快白蟻的死亡數量，縮短白蟻防治時間。因此，可以因應使用目的之需要而選取不同之磷胺化合物以防除白蟻。

又磷胺化合物處理材經強制性飼養四週後，其木塊之重量損失率介於0.7-4.0%間，而對照組試材則為5.4%，處理材之木塊重量損失率，亦有隨著重量留存率增加而增加之趨勢，究其確實原因係藥劑在高濕度環境下所流失，抑或有其他原因，則有待進一步探討。

2. 官能基種類對於抗白蟻性之影響

一般合成的防腐、防蟲藥劑，其毒性的大小可因其所使用藥劑種類、以及官能基之不同而有所差異。筆者之一以磷胺化合物處理材進行褐腐與白腐試驗結果顯示 (Lee *et al.*, 1998)：在脂肪族磷胺化合物中，增加碳鏈數目亦增加其木材防腐效果，而其原因係隨著有機胺碳鏈數目之增加，其藥劑毒性亦隨之增加。同樣的，在抗白蟻試驗中所得之結果亦相類似，以POAM處理之試材，白蟻均遠離木塊活動，而以PPAM處理之試材，則白蟻在木塊上或其周圍活動 (表2與圖1)，此結果可能亦係碳鏈數較大的POAM(八個)遠較碳鏈數較小的PPAM(三個)毒性為強，因而使白蟻不敢接近木塊。

大多數的有機殺蟲劑都是苯環類，因為此種化合物具有優異的疏水性，不易被水溶出、時效長、且此類分子結構上的官能基，亦可因應使用範圍、毒性強弱需求而予以改變。磷胺化合物處理材中，以PNAN處理者之抗白蟻性最佳，其原因可能亦係含有硝基苯環之化合物能在新陳代謝

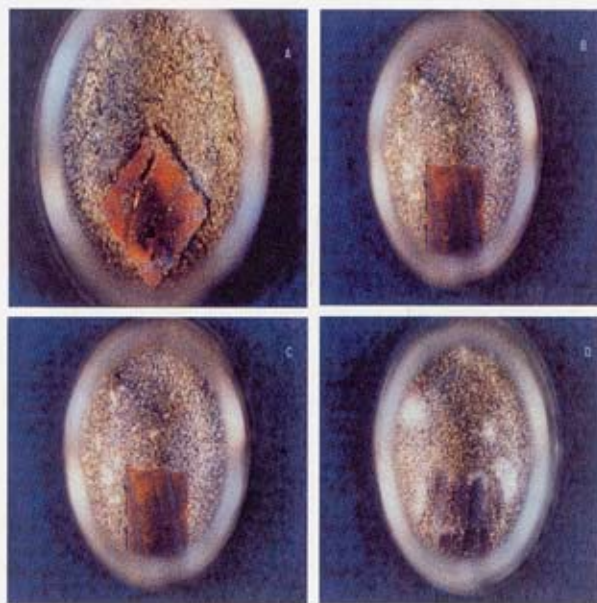


圖 2. 家白蟻飼養於磷胺化合物處理材四週後之結果

A. 對照組； B. PPAM-3； C. POAM-2； D. PNAN-3

Fig. 2. Results of phosphoramidate-reacted-woods after feeding *Coptotermes formosanus* for four weeks.

A. Control; B. PPAM-3; C. POAM-2; D. PNAN-3

表3 家白蟻飼養於磷胺化合物處理材四週後之試材重量損失率(%)與家白蟻死亡率(%)情形
Table 3. Weight loss of phosphoramidate-reacted-woods and mortality of *Coptotermes formosanus* after four-week feeding of such reacted-woods.

Treatments	Retention of chemicals (%)	Mortality (%)			Wood block weight loss (%)	Block* evaluation
		Worker	Soldier	Total		
Blank	-	99.1	100	99.2	-	-
Control	-	32.0	4	29.2	5.4	7
DMF	-	45.3	8	41.6	4.0	7
PPAM-1	1.7	100	100	100	0.7	10
PPAM-2	5.7	100	100	100	1.4	10
PPAM-3	11.6	100	100	100	2.7	10
POAM-1	6.7	100	100	100	1.4	10
POAM-2	10.2	100	100	100	2.0	10
POAM-3	16.0	100	100	100	2.0	10
PAN-1	9.0	100	100	100	3.5	10
PAN-2	12.7	100	100	100	4.0	10
PAN-3	14.4	100	100	100	3.8	10
PTLD-1	4.6	100	100	100	1.6	10
PTLD-2	8.1	100	100	100	2.0	10
PTLD-3	9.8	100	100	100	2.5	10
PNAN-1	6.3	100	100	100	2.3	10
PNAN-2	8.5	100	100	100	2.5	10
PNAN-3	10.8	100	100	100	2.5	10

* 10: Sound, surface nibbles permitted ; 9: Light attack ; 7: Moderate attack, penetration ; 4: Heavy attack ; 0: Failure

中之氧化磷酸化反應進行中 (oxidative phosphorylation)，產生不偶合 (uncoupling) 反應，進而抑制 ATP (adenosine triphosphate) 之形成 (Levi, 1973; Strauss, 1979; Suttie, 1972)，因此白蟻一旦啃食，此硝基苯環化合物將抑制白蟻的代謝循環，進而使白蟻大量死亡。又在苯環中加入甲基亦將減弱藥劑之毒性，以PTLD藥劑處理者具有一甲基之官能基，而其白蟻經強制飼養一週後之死亡率，亦遠較 PAN 與 PNAN 處理者為低，此結果可能亦因其毒性較低所致 (Matolcsy *et al.*, 1988)。因此，藥劑種類及其官能基之不同，均足以影響磷胺化合物之抗白蟻

性，而為因應木材之使用目的與功能，使用者可採用不同的抗白蟻藥劑以因應之。

四、結論

磷胺化合物是極為有效的抗白蟻藥劑，木材之抗白蟻性可以經磷胺化合物處理而改善之，綜合本試驗結果為：

1. 脂肪族與芳香族磷胺化合物均是有效的抗白蟻藥劑。
2. 芳香族磷胺化合物較脂肪族磷胺化合物之初期抗白蟻性強，白蟻在強制飼養一週後具有較高之死亡率，然而在經四週後其白蟻之死亡率均為 100%。

3.增加脂肪族磷胺化合物之碳鏈數目，亦可增加其抗白蟻功效。

4.芳香族磷胺化合物中以含硝基苯者毒性最大，其抗白蟻性最佳。

5.以低毒性與低重量留存率的磷胺化合物處理木材，即可達成抗白蟻之功效。

五、參考文獻

張上鎮、王升陽(1995)抗白蟻性木材抽出成分之探討。林產工業 14(2):149-159。

American Wood-Preservers' Association Standard. (1997)Standard method for laboratory evaluation to determine resistance to subterranean termites. AWWA E1-97. AWWA, Washington, D.C., U.S.A.

Bultman, J. D., R. H. Beal and F. F. Ampong. (1979)Natural resistance of some tropical african woods to *Coptotermes formosanus* Shiraki. Forest Products Journal 29(6): 46-51.

Chen, G. C., R. E. Glenn and R. M. Rowell.(1986) Termite resistance of wood treated with copper (II) compounds derived from tri- and dialkylamine-boric acid complexes. Forest Products Journal 36(5): 18-20.

Lee, H.L.,G.C.Chen and R.M. Rowell.(1998) Flame-retardant and decay resistant properties of wood reacted with phosphorus pentoxide-amines system. In M. Lewin, ed. The annual BCC conference on flame retardancy:Recent advances in flame retardancy of polymeric materials; June 1-3, 1998; Stamford, CT, U.S.A. Business Communications Company, Inc., P.98-119.

Lee, H.L.,G.C. Chen and R.M. Rowell.(1999) Evaluation of phosphoramides to improve

thermal resistance of wood.In S.Y.Wang and M.C. Yeh,eds.International conference on effective utilization of plantation timber:Timber and wood composites for the next century; May 22-24,1999;Chi-Tou, Taiwan, R.O.C. p.266-273.

Levi, M. P.(1973)Control methods. In R. M. Rowell, ed. Wood Deterioration and Its Prevention by Preservative Treatment, Vol I. New York (NY): Syracuse University. p. 183-216.

Matolcsy, Gy., M. Na'dasy and V. Andriska. (1988) Pesticide chemistry. Elsevier Science Publishing Company, New York. p.108-161.

Mauldin, J. K. and N. M. Rich.(1980)Effect of chlortetracycline and other antibiotics on protozoan numbers in the eastern subterranean termite. Journal of Economic Ethomology 73(1): 123-128.

Simth, V. K.(1979)Improved techniques designed on soil in the laboratory. Journal of Economic Entomology 72(6): 877-879.

Smythe, R. V. and L. H. Williams.(1972)Feeding and survival of two subterranean termite species at constant temperatures. Annals of the Entomological Society of America 65(1): 226-229.

Strauss, M. J.(1979)The nitroaromatic group in drug design: Pharmacology and toxicology (for nonpharmacologists). Industry and Engineering Chemistry Product Research and Development 18(3): 158-166.

Suttie, J. W.(1972) Introduction to biochemistry. New York: Holt, Rinehart and Winston Inc. p.392-411.