

穀類の Methyl Bromide ガス収着に関する研究

[1] 小麦粉, 小麦, 大豆, 米について

森 武 雄・小 田 保*

横浜植物防疫所調査課

Studies on the Sorption of Methyl Bromide Gas by Grains and Beans.

[1] Wheat Flour, Wheat, Soy Bean and Rice

By

Takeo MORI, Tamotsu ODA

Research Division, Yokohama Plant Protection Station

目 次

I. ま え が き

II. 材 料

III. 方法と結果

1. 穀類の methyl bromide ガス収着量
2. 穀類の methyl bromide ガス収着速度
3. methyl bromide ガスの脱着速度
4. 水の methyl bromide ガス吸収量
5. 水の methyl bromide ガス吸収速度

IV. 考察と結論

V. 摘 要

VI. 文 献

Summary

I. ま え が き

被くん蒸物がくん蒸ガスを収着し、ガス濃度を著しく低下せしめることは、我々のよく経験するところである。

例えば、倉庫くん蒸において開放時のガス濃度が投葉量から計算したガス濃度に較べ常に著しく低いこと、或は被くん蒸物の種類、量により開放時のガス濃度が異なることは、倉庫からのガスの漏洩、倉庫構造物のガス収着などの要素の影響もあるが、被くん蒸物の収着が大きな要因であることは明らかである。また堆積した被くん蒸物中えのくん蒸ガスの浸透、あるいは

は倉庫を開放した後の被くん蒸物からのくん蒸ガスの脱着など収着現象の関与する問題も多い。従ってこの収着現象を無視しては効果的なくん蒸をおこなうことは不可能と考えられるが、この種の研究はあまりなされておらず、解明されていない点が多い。

筆者らは、検疫くん蒸において重要な部分を占めている穀類の methyl bromide (以下本文中においては MB と略す) ガス収着に関して、若干の試験をおこなった。

なお、この報告では methyl bromide と試料の表面吸着現象を吸着、内部組織との結合を吸収、両者を総合して収着と称した。

II. 材 料

試験に用いた穀類は下記の4種である。

小麦粉：昭和産業 K.K. 製品準強力一等粉（三笠）

水分含量 14.8%，比重 1.45

小 麦：アメリカ産 W.W. No. 1

水分含量 13.8%，比重 1.33

白 米：カルホルニアパールライス

水分含量 14.9%，比重 1.40

大 豆：アメリカ大豆 水分含量 13.0%

粗脂肪含量 17.4%，比重 1.19

なお、水分含量、粗脂肪含量は一例として記載したもので生産時期あるいは輸入時期の異なるものも用いた。水は比抵抗 $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の純水を用いた。

* 現在国際課
(1960 年 1 月受領)

III. 方法と結果

1. 穀類の methyl bromide ガス収着量

(1) 高温時の収着量

試験方法：MB ガスが試料に収着される場合、試料の表面に物理的に吸着されるものと、試料内部に吸収され組織と結合するものがあると思われるので、両者を分離定量して収着量を決定した。

吸着量の測定：上部の蓋に攪拌器および 2 個の活栓を取付けた約 26 l 容の硝子製くん蒸瓶中に、材料 50 ~ 200 g を入れた約 500 cc 容の濾過瓶を横にして、試験温度 28°C に 3 時間以上おいた後、くん蒸瓶内圧力を所定の減圧にし、活栓を通じて大気圧となるまで、MB ガスを送入した。圧力は他の活栓に取り付けた U

字形水マノメーターで測定し、減圧度により大体のガス量を規制した。攪拌 5 分後、干渉計型メチルブロマイドガス検定器で精密にガス濃度を測定して、試験温度におき、48 時間後再び攪拌、前記同様にガス濃度の測定を行なった後、2 個の活栓を取り付けたごむ栓で濾過瓶に栓をして取り出した。濾過瓶の一方の活栓は 5% monoethanolamine methyl alcohol 溶液 40 cc 宛を入れた 5 本の吸収瓶と水流ポンプに直列つなぎ、一方の活栓をわずかに開き、1 昼夜約 1 l/20 min. の流速で吸引し、濾過瓶内空間および試料から脱着した MB ガスを吸収せしめ、VOLHARD 法により分析した。試料の MB 吸着量は次式により与えられる。

$$X = \left(a - C \times \frac{V-v}{1,000} \right) \times \frac{100}{S}$$

第 1 表 高温時の穀類の methyl bromide ガス収着量

項 目 試 料 名	ガ ス 濃 度 (mg/l)	吸 着 量 (mg/100g)	吸 収 量 (mg/100g)	収 着 量 (mg/100g)	k
小 麦 粉	21.3	7.6	19.2	26.8	12.6
	22.9	8.0	22.1	30.1	13.1
	43.9	17.4	31.2	48.6	11.1
	79.4	30.0	49.6	79.6	10.0
	83.9	38.4	54.8	93.2	11.1
	90.8	33.2	48.7	81.9	9.0
					平均 11.2
小 麦	30.1	2.8	4.9	7.7	2.56
	44.4	4.4	5.4	9.8	2.20
	59.8	6.9	9.3	16.2	2.71
	77.5	8.6	12.6	21.2	2.74
					平均 2.55
大 豆	17.0	1.7	8.3	10.0	5.88
	31.7	2.9	11.1	14.0	4.42
	46.0	5.0	16.3	21.3	4.63
	59.9	6.9	22.6	29.5	4.93
	79.9	7.1	28.9	36.0	4.52
					平均 4.88
白 米	14.5	1.4	3.4	4.8	3.31
	29.1	2.5	5.5	8.0	2.75
	41.7	4.8	6.3	11.1	2.70
	55.2	6.6	8.6	15.2	2.75
	75.6	8.5	12.6	21.1	2.80
					平均 2.86

- 註 1. k はガス濃度 1 mg/l の場合に資料 1 kg が収着する methy bromide の mg 数
 2. 無処理試料の Br 含量、試料 100 g につき小麦粉 1.4, 小麦 1.4, 大豆 0.8, 白米 0.7 mg
 3. 白米の場合のみくん蒸温度は 19.5~29.0°C

X: 試料 100 g が吸着した MB 量 mg
 a: MB 分析値 mg
 C: くん蒸終了時の MB ガス濃度 mg/l
 V: 濾過瓶の容積 cc
 v: 試料の占める容積 cc
 S: 試料の重量 g

濾過瓶をくん蒸瓶より取り出す際、MB ガスが漏失するおそれがあったので、空の濾過瓶で実測した結果平均 1.1% のガス損失が認められたが、ガス濃度測定誤差が 1% 程度あるので無視することにした。なお 48 時間後のガス濃度は、くん蒸直後のガス濃度より 5~10% 低下したので、後記試験成績の薬量として両測定値の平均値を用いた。

吸収量の測定: 処理試料の Br 含量の増加は試料の MB 吸収に起因する。従って処理および無処理試料の Br 含量を測定すれば、次式により吸収された MB 量が計算される。

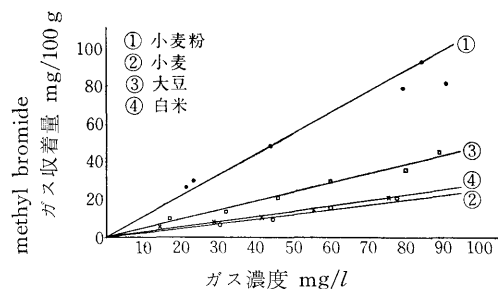
$$X = (a_t - a_c) \times \frac{95.0}{79.9} \times \frac{100}{S}$$

X: 試料 100 g が吸収した MB 量 mg
 a_t : 処理試料の Br 含量 mg
 a_c : 無処理試料の Br 含量 mg
 S: 試料の重量 g
 95.0: MB の分子量
 79.9: Br の原子量

Br の分析法: 試料中の Br 分析法は GERHARDT ら (1951) の方法に従った。

これは試料に alcoholic KOH を加え灰化した後 Br 化物を CrO_3 で酸化し、発生した Br_2 を KI 溶液に捕え $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定する方法である。

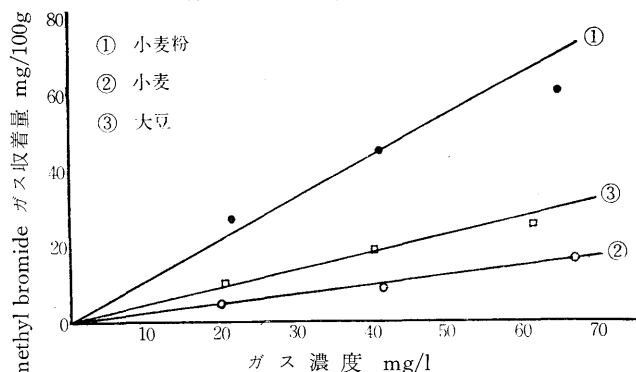
試験成績: 第1表および第1図のとおりである。



第1図 高温時の穀類の methyl bromide ガス吸着量

(2) 低温時の吸着量

試験方法: 前記高温時の場合と同様である。ただし室温で行なったため温度は 6.0~14.5°C であった。



第2図 低温時の穀類 methyl bromide のガス吸着量

第2表 低温時の穀類の methyl bromide ガス吸着量

項目 試料名	ガス濃度 (mg/l)	吸着量 (mg/100g)	吸収量 (mg/100g)	吸着量 (mg/100g)	k
小麦粉	21.6	19.1	8.0	27.1	12.5
	41.0	31.7	14.0	45.7	11.1
	65.0	43.3	17.8	61.1	9.40
				平均	11.0
小麦	20.0	3.4	1.8	5.2	2.60
	41.3	6.6	2.7	9.3	2.26
	66.9	12.2	3.9	16.1	2.41
				平均	2.42
大豆	20.5	5.7	4.4	10.1	4.93
	40.1	10.8	8.1	18.9	4.72
	61.3	14.9	10.6	25.5	4.15
				平均	4.60

註 無処理資料の Br 含量, 資料 100 g につき小麦粉 0.6, 小麦 0.8, 大豆 0.6 mg

また吸着量の測定に当り通気時間を小麦粉1日、小麦2日、大豆4日間とした。

試験成績：第2表及び第2図のとおりである。

2. 穀類の methyl bromide ガス収着速度

収着速度の測定には検圧計を利用して収着による圧力の減少を見る方法と、前記くん蒸瓶に試料を入れてくん蒸し、収着によるガス濃度の低下を測定する方法を併用した。

(1) 検圧計による収着速度の測定

試験方法：第3図の様に蓋に2個の活栓を有する630~640cc容の2個の硝子瓶に同量(10~20g)の試料を入れ、試料の中央に水1~3ccを入れたガラスチューブを置いた。両器は恒温器中の水槽に頭部を除いて沈め、活栓a', b'をiso-caproic acidを使用した0.5mm目感の検圧計につなぎ、a, bを閉じて一昼夜放置して器内の圧力を平衡に到らしめた。次に試験容器Aを所定圧力だけ減圧した後、同じ水槽に浸漬したガス溜り活栓aを通じてMBガスをA内に導入して平衡圧とし、直ちに、試料のMB収着によって生ずるA内の圧力減少を検圧計により測定した。測定値は容器恒数kにもとずきMBの量に換算した。kは次式でえられる。これは検圧計の1mmに対応するMB mg量を表わす。

$$k = \left(1 + \frac{A/2 P_0}{v'}\right) \left(\frac{v \cdot 273/T}{P_0} + \frac{A}{2} \cdot \frac{273}{T}\right) \times \frac{95000}{22412000}$$

A: 検圧計の断面積 mm²

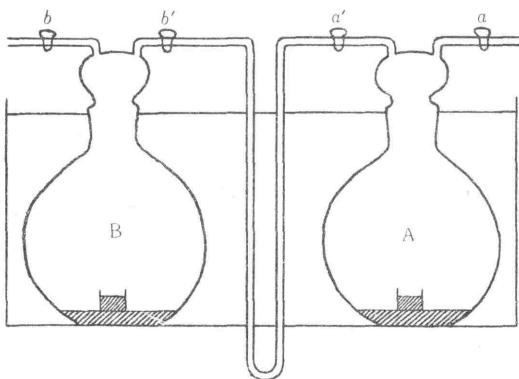
P₀: 1気圧に相当する iso-caproic acid 液柱 mm

v: 試験容器の空間容積 cc

v': 対照容器の空間容積 cc

T: 試験時の絶対温度

95000: MBの1g分子 mg

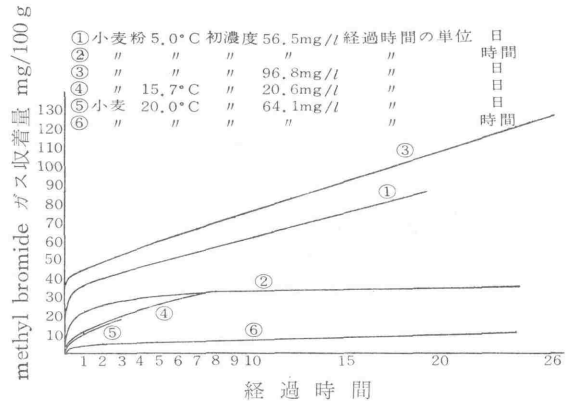


第3図 検圧装置

22412000: 0°C, 1気圧におけるg分子容 m cc

なお、恒温水槽の温度変化などにより、平衡時においても±0.75mmの液柱の変動があった。水を入れたのは容器内の圧力を速かに平衡に達せしめるため、この水のMBガス吸収は小さいので無視した。

試験結果：第4図のとおりである。

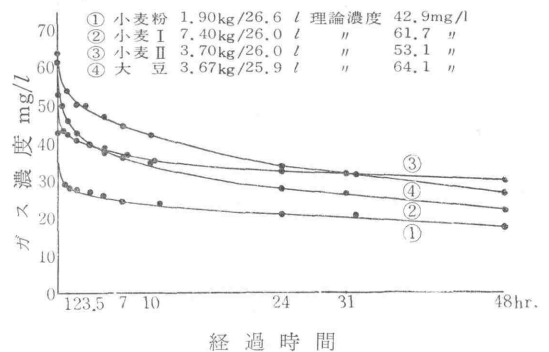


第4図 小麦粉及び小麦の methyl bromide ガス収着速度

(2) くん蒸瓶による収着速度の測定

試験方法：前記くん蒸瓶に試料一定量および精秤したMBアンプルを入れ密閉し、30°Cに3時間おいた後アンプルを破碎し、30~60分間攪拌して静置し、一定時間毎にガス濃度を測定した。ガス濃度の測定には干渉計型メチルブロマイドガス検定器を用いた。ガス濃度測定前後には10~20分間攪拌した。

試験成績：第5図の通りである。なおガス採取およびくん蒸瓶のガス収着によるガス損失が若干あるが補正はおこなっていない。表中の理論濃度はくん蒸瓶容積から試料の容積を差引いて計算したものである。



第5図 穀類の methyl bromide ガス収着によるガス濃度の低下 (30°C)

第3表 穀類からの methyl bromide ガス脱着速度

種 類	ガス濃度 (mg/l)	経 過 時 間										
		直 後	1 時間	3 "	6 "	12.5 "	1 日	2 "	4 "	6 "	30 "	60 "
小麦粉	58.6	31.6	19.2	19.8(2)			22.6	19.7		19.7(7)		
"	120.1	29.8			19.5	19.1	18.2	23.7				
"	152.6	50.7	43.4	33.7	35.6	30.1	34.5	28.2		30.8	31.3	26.8
小 麦	120.1	12.3			8.5	8.2	7.9	7.9	9.3			
"	152.6	36.4	17.4	12.2	11.2	8.3	7.9	7.1		6.9	7.1	
大 豆	120.1	40.6			35.8	32.4	27.8	29.3	21.3		23.7(50)	20.5
"	152.6	51.7	36.6		36.6	35.2	37.6	30.3		20.6	21.0	19.0

註 1. 分析値の単位は mg/100 g 2. () 内は経過時間

3. methyl bromide ガスの脱着速度

(1) 高温時の脱着速度

試験方法: 前記くん蒸瓶で、試料を 28°C. 24 時間くん蒸した後取り出して大型シャーレに入れ、開放して室内に放置し、一定時間ごとに試料 20 g を採取し、試料中に含まれる Br を分析してその減少状態を測定した。分析方法は前記吸収量の測定に用いた方法によった。

試験成績: 第 3 表に示すとおりである。なお分析値は MB 換算値である。

(2) 低温時の脱着速度

前記 1, (2) (低温時の穀しゆく類の MB ガス吸着量) の吸着量測定の際、通気時間と MB ガス脱着量との関係を簡単に測定した結果は第 4 表の通りであった。

4. 水の methyl bromide ガス吸収量

試験方法: 前記約 500 cc 容過瓶に純水 50 cc を入れ、活栓付きごむ栓で密閉し、3 時間試験温度においた後減圧にして所定量の MB ガスを送入し大気圧にした。数分間激しく振とうして 1 時間試験温度に放置し、再び激しく振とうした後、瓶内部空間のガスが

第4表 穀類からの methyl bromide ガス脱着速度
10°C 内外

小麦粉	試料 50 gr	41.0 mg/l	48 時間くん蒸
	最初の 1 日間の脱着量		15.9 mg
	その後 2 日間の "		0
小 麦	試料 150 gr	41.4 mg/l	48 時間くん蒸
	最初の 1 日間の脱着量		9.2 mg
	その後 2 日間の "		0.7 mg
大 豆	試料 150 gr	40.1 mg/l	48 時間くん蒸
	最初の 1 日間の脱着量		7.6 mg
	その後 3 日間の "		2.7 mg
	" 9 日 "	" "	0.3 mg

漏洩しないように注意しながら一方の口から水を吸収液 (10% monoethanolamine methyl alcohol 溶液 100 cc) 中に流し込み、1 昼夜放置した後 VOLHARD 法により MB を分析した。他方瓶中の MB ガスは吸収液 (30% monoethanolamine methyl alcohol 溶液 10 cc) を送入し振とうして完全に吸収せしめ、1 昼夜放置した後同じく VOLHARD 法により分析した。この場合、瓶中の MB ガス濃度は次のようになる。

第5表 水の methyl bromide ガス吸収量

29°C							
ガス濃度 mg/l	3.83	12.1	15.3	17.6	28.5	62.3	
吸収量 mg/100 cc	1.40	4.52	5.36	6.38	10.4	21.2	
k	3.66	3.73	3.50	3.63	3.64	3.40	平均 3.59
5°C							
ガス濃度 mg/l	6.20	18.5	34.1	61.1			
吸収量 mg/100 cc	4.26	12.4	23.4	38.2			
k	6.87	6.70	6.86	6.25			平均 6.67

註 k はガス濃度 1 mg/l の場合に水 1 l が吸収する methyl bromide の mg 数

$$\text{分析値} \times \frac{1000}{\text{濾過瓶容積} - 50} \text{ mg/l}$$

試験成績：第 5 表のとおりである。

5. 水の methyl bromide ガス吸収速度

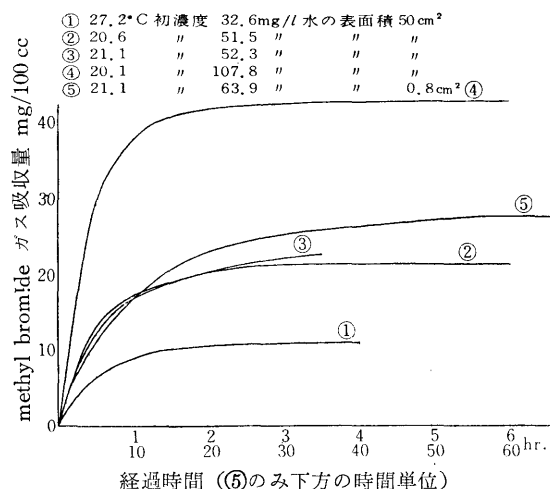
試験方法：前記 2, (1) に述べた検圧計法により、試験対照容器に純水 20 cc 宛を入れておこなった。この場合水の表面積は約 50 cm² であった。一方水の表面積の小さい場合の吸収速度を測定するためガラスチューブに水 15 cc を入れて測定した。この場合水の表面積は約 0.8 cm² であった。

試験成績：第 6 図に示すように水の表面積 50 cm² の場合はほぼ 3 時間で吸収を完了したが 0.8 cm² の場合は約 60 時間を要した。平衡濃度と吸収量の関係は第 6 表に示す。

第 6 表 水の methyl bromide ガス吸収量

温 度 °C	27.2	20.6	21.1	20.1	21.2	
ガス濃度 mg/l	29.0	44.5	45.1	90.2	57.1	
吸 収 量 mg/100 cc	10.9	21.3	22.7	42.9	27.7	平均
k	3.76	4.78	5.03	4.71	4.86	4.86*

* 27.1°C の k を除く



第 6 図 水の methyl bromide ガス吸収速度

IV. 考察と結論

被くん蒸物のくん蒸剤ガスの収着についての報告は比較的少ないが、SUN (1946) は Patent flour のくん蒸剤ガス収着量は一般にくん蒸剤の沸点が高い程大きくなることを認めた。LUBATTI および SMITH (1948) はジャガイモの MB ガス収着量を測定し、恒温収着曲

線はほぼ着線となること、温度の高い程収着量は増加し、かつ組織と結合する量の比率が大きくなることなどを示した。PEPPER ら (1947) は小麦および粉碎小麦の四塩化炭素ガス収着量を測定し、小麦に収着された四塩化炭素は、小麦内部の油脂に理想溶液の形で吸収されており、恒温収着曲線は下方に彎曲するが粉碎小麦においては、粉碎によりさらに未知の吸収要因を生じ、恒温収着曲線はほぼ直線となる。また、小麦では吸収平衡に達するのに約 3 週間を要するが、粉碎小麦では 2 日以内で完了すると述べている。GERHARDT ら (1951) は walnut の MB 減圧くん蒸において、walnut に残留する Br を分析し、かなりの量の Br が残留すること、残留量はおよそ 2 日以後は変化しないことを認めている。筆者らは穀類の MB ガス収着に関して若干の試験をおこなったのであるが、その結果から次のことが考察された。

恒温収着曲線：代表的穀類、小麦粉、小麦、大豆、白米を 28°C (但し白米の場合のみ 19.5~29.0°C) および室温 (6.0~14.5°C) で 48 時間 MB くん蒸した場合、試料の MB ガス収着量はいずれもガス濃度に比例して増大する傾向を示し、本試験のガス濃度の範囲内では、恒温収着曲線はほぼ原点を通る直線になるものと思われる。ただし、小麦粉のみはガス濃度軸側にやや彎曲する傾向がある。小麦粉のみならず他の試料でもこのような傾向があるのかもしれないが、小麦粉に比べ収着量が小さいため明かに現れなかったとも解される。第 1 図および第 2 図は本試験の結果から得られた恒温収着直線である。

収着量：収着量は高温、低温いずれの場合も小麦、白米、大豆、小麦粉の順に大きくなっているが (ただし、低温では白米は試験をおこなわず)、この大きさは恒温収着直線が、ガス濃度軸となす角度の正切 k で表わすことができる。この k の単位を、MB ガス濃度 1 mg/l の時 1 kg の試料が収着する MB の mg 数で表わしたものが、第 1, 2 表の平均 k で、高温では小麦 2.55, 白米 2.86, 大豆 4.88, 小麦粉 11.2, 低温では小麦 2.42, 大豆 4.60, 小麦粉 11.0 となっている。この k を収着係数と呼ぶことにする。 k は高温の場合より低温の場合がわずかに小さいがほぼ等しいといえる。

収着の機構：収着された MB ガスは新鮮な空気中に置くことにより脱着する部分と、試料の組織と化学的に結合して試料中に残留する部分がある。本報告においては前者を吸着、後者を吸収と呼ぶことにする。

第7表 穀類の吸着係数及び吸収係数

温度	項目	現象 種類	吸 着				吸 収			
			小麦粉	小麦	白米	大豆	小麦粉	小麦	白米	大豆
高温	係数		3.84	1.05	1.06	1.01	7.33	1.50	1.79	3.87
	小麦の係数を1とした比例値		3.7	1.0	1.0	1.0	4.9	1.0	1.2	2.6
低温	係数		7.73	1.71	—	2.64	3.27	0.71	—	1.96
	小麦の係数を1とした比例値		4.5	1.0	—	1.5	4.6	1.0	—	2.8

吸収量が吸着量の中で占める割合は、高温の場合は平均、小麦粉 65%、小麦 59%、白米 63%、大豆 79% となりいずれも吸着量の半分以上占めている。低温の場合は小麦粉 30%、小麦 29%、大豆 43% で、高温の場合とは逆に吸着量の半分以下になっている。吸着量の場合は吸収量とは全く逆の関係になる。即ち、高温と低温では吸着量はほぼ等しいが、高温の場合は吸収量が、低温の場合は吸着量が大きくなる。また、大豆は他の種に比べ吸収量の占める割合がとくに大きい。

次に吸着量、吸収量について吸着係数と同じく吸着係数、吸収係数を計算し、さらに小麦の係数を1とした他の試料の係数の比例値を計算してみると第7表のようになる。

小麦を1とした比例値を、高温と低温について比較してみると両温度ともほぼ等しい。ただし、大豆の低温の比例値 1.5 は高温の比例値 1.0 よりやや大きい。

以上の結果から穀類の MB ガス吸着は基本的には吸着と吸収とからなり、吸着量は温度が低い程、また試料の単位表面積が大きい程大きく、吸収量は温度が高い程、また単位吸着量が大きい程大きいと思われる。小麦粉の吸着量が小麦、白米よりはるかに大きいのは、成分組成にそれほど相違がないことから考えて小麦粉の粒子が小さく表面積が極めて大きいためと思われる。

大豆の吸着量が小麦、白米に比べて大きいのは大豆の吸収量が特に大きいためであるが、大豆の粒子の大きさと、また、試験成績からみて、表面吸着の影響とは考えられない。大豆成分の影響でないかと思われる。小麦粉、小麦、白米の各成分含量はほぼ等しいが大豆は前3者に比してとくに蛋白、油脂および灰分含量が大きく、炭水化物が少ない。

MB がこれら成分の部分にどのように結合するかは明らかでないが、これら成分中 MB がとくに油脂に溶解しやすいことに重要な関係があるように思われる。

MB ガスが試料に吸着される過程を考えてみると、まず試料表面に吸着され、ついで試料内部に拡散し、組織と化学的に結合するのであるが、大豆の場合は内部に拡散したガスが一度油脂に溶解し、さらに組織と化学結合に入る状態も考えられる。そして、この溶解速度が比較的大きいため、組織と化学的結合を起しう状態の MB 量が小麦、白米に比べて多く、吸収量が増大したものと考えられる。第2の理由として油脂の MB 保有力が強い、くん蒸終了後油脂中から MB の逸出に時間を要し(脱着速度の項参照)、その間に未反応の MB が組織と化学的結合に入ることが考えられる。さすれば第1、2表の吸着量と吸収量は、くん蒸終了時の状態(量)と若干異なると思われる。低温時の大豆の吸着量が小麦の1.5倍となっていたのは表面に吸着されていた部分と油脂中に溶解して逸出してきた部分との合計であったためであろう。高温時の大豆の吸着量が小麦の吸着量にほぼ等しかったのは、高温のため溶解量が少なかったことと、通気時間の不足のためと思われる。以上のような関係は試料の水分あるいは小麦などの油脂についてもいえることであろうが、MB が水に溶けにくい、また小麦などは油脂含量が小さいため影響が少なかったものと思われる。したがって MB を良く溶かす成分の多少もまた MB ガス吸着に影響を与えられ、吸着の過程として吸着→拡散→溶解→吸収(結合)なる関係が考えられる。吸着は表面に吸着したものだけでなく、試料の成分中に溶解し、くん蒸終了後試料外に逸出してきたものを含むことになる。

吸着速度 第4、5図に示すように、吸着速度は始めは極めて大きく、時間の経過とともに徐々に小さくなるが、3～5時間後急激に小さくなり以後はほぼ一定し吸着速度曲線は直線に近づく。これは吸着速度が最初の間は主としてガスが試料表面に吸着される速度により支配され、3～5時間後表面吸着がほぼ終了し

以後は試料成分えのガスの結合あるいは溶解速度により支配されるためと思われる。したがってくん蒸時間の短い程収着量は少なくなり、かつ収着量中に占める吸収量の割合が小さくなるものと思われる。試料の種類によって収着速度は異なり、一般に収着係数の大きいもの程収着速度は大きく、また、同一試料でも高温の場合は低温の場合よりもくん蒸初期の表面吸着が支配的な期間中は収着速度は小さく、以後の結合または溶解が支配的な期間では大きくなるものと思われる。

収着平衡に達するには極めて長時間を要するようで本試験の範囲内（最長は小麦の 26 日間）では収着平衡に達しなかった。

脱着速度 試料からの MB の脱着速度は、実際くん蒸においてはくん蒸の後の効果と開放した倉庫からのガスの完全な脱出時間に重要な関係がある。本試験は高温時は各測定とも 1 点宛の分析で変動が割合大きく、また、低温時は吸収量測定の際簡単に測定したもので、正確にはいいがたいが大体次のように推定された。小麦粉の脱着は最も速く高温時、低温時とも 1 日以内に完了する。小麦も割合早く高温時はほぼ 1 日以内、低温時では 2 日以外である。大豆は最も時間を要し、高温時低温時とも 4 日前後である。大豆の脱着が遅いのは油脂中に溶解した MB が脱出し難いためであろう。小麦は小麦粉より若干時間を要するようであるが、粒子の大きさが関係しているものと想像される。

水の MB ガス吸収量 MB は水に溶け難いくん蒸剤であるがそれでもかなりの MB ガスを吸収する。実測の結果、第 5, 6 表に示すように、水の MB ガス吸収量は Henry の法則（吸収量はガス濃度に比例する）に従い、かつ温度が低い程吸収量は多く、1 l の純水は MB ガス濃度 1 mg/l の時 5°C で 6.67 mg, 20°C 附近で大体 4.86 mg, 29°C で 3.59 mg の MB ガスを吸収する。しかしながら、この程度の吸収量では、穀類の収着現象にさほどの影響おぼさないものと考えられる。

収着試料が水だけの場合はこの k を用いて容易に平衡濃度を知りうる。容積 v l の水を含む漏洩収着のない容積 V l の容器に a mg/l (V に対し) の割合で MB ガスを送入した場合の平衡濃度 x mg/l は次式で与えられる。

$$x = \frac{aV}{V + v(k-1)} \dots \dots \dots (1)$$

水の MB ガス吸収速度 第 6 図に示すように吸収速度曲線は穀類の MB ガス収着速度曲線に類似し、

静止した水の MB ガス吸収速度は、水の吸収表面の広さに支配される。水の吸収表面がその容積に比べ十分に大であれば比較的速かに吸収平衡に達するものと思われる。

実際くん蒸の場合に穀類の MB ガス収着がガス濃度におよぼす影響： 前述のように穀類の MB ガス収着の形態は表面吸着現象のみならず、内部組織との結合、あるいは試料成分えの溶解を含む複雑な様相を示し、なお究明しなければならない点が多い。一方、実際の倉庫くん蒸の場合は、ガスの拡散速度、穀類堆積中えのガスの浸透、倉庫構造物のガス収着、倉庫からのガス漏洩など考慮せねばならない要素が多く、本試験の結果のみでは、実際くん蒸の場合の適切な薬量算定は困難であるが、これらの諸要素を考慮せず、今まで得られた結果だけで各試料の MB ガス収着がガス濃度におよぼす影響を簡単に比較してみれば次のようになると思われる。

容積 V l の倉庫で s kg の被くん蒸物を a mg/l (V に対し) の初濃度で 28°C, 48 時間くん蒸した場合最終濃度が x mg/l になったとする。倉庫のガス収着、漏洩がないものと仮定すれば、

$$aV = x(V - s/d) + kxs$$

aV : 全薬量
 $x(V - s/d)$: 空間に残存するガス量
 kxs : 収着されたガス量
 d : 被くん蒸物の比重
 k : 収着係数

これより

$$x = \frac{aV}{V + s(k-1/d)} \dots \dots \dots (2)$$

今 $a = 16.3$ mg/l (1 lb/1,000 尺³), $V = 3510,000$ l (130,000 尺³), $s = 1000,000$ kg とおくと 48 時間くん蒸後のガス濃度は次のようになる。

小麦 10.8 mg/l, 白米 10.1 mg/l, 大豆 7.1 mg/l, 小麦粉 4.1 mg/l

ここで V および s の値は、横浜港における小麦、大麦の検疫くん蒸 52 例の倉庫容積に対する貨物の重量の割合の平均値である。

この場合、試料の収着量はガス濃度が最初から最後まで x mg/l であるとして計算したものであるが、実際のガス濃度は初濃度 $a \times \frac{V}{V - s/d}$ mg/l から x mg/l に変化するもので x mg/l より常に高いはずである。したがって実際の収着量は kxs より大きく、ガス濃度の低下はこの式から計算されたものより大きい。この誤差はガス濃度の低下が大きい程即ち k の大きい程ま

た試料の量が多い程大となる。したがって実際のガス濃度はこれらの値よりは常に小さいはずである。

次に白米、大豆、小麦粉の場合の最終ガス濃度を前記の小麦の 10.8 mg/l にひとしくするために必要とする初濃度を (2) 式を変形した下記 (3) 式より計算すると次のようになる。

$$a = \frac{x\{V + s(k-1/d)\}}{V} \dots\dots\dots (3)$$

白 米 17.4 mg/l = 16.3 mg/l × 1.07

大 豆 23.2 " = " " × 1.42

小麦粉 43.2 " = " " × 2.65

すなわち白米で 7%, 大豆で 42%, 小麦粉で 165% 以上の薬量を増大しなければならない。

次に試料の量が上記の半分 500,000 kg の場合を計算してみると次のようになる。

	初濃度 16.3 mg/l の 場合の最終濃度 mg/l	最終濃度を 10.8 mg/l にす るために要する初濃度 mg/l
小 麦	13.0	13.6 = 16.3 × 0.84
白 米	12.5	14.1 = 16.3 × 0.87
大 豆	10.3	17.4 = 16.3 × 1.07
小麦粉	6.7	26.3 = 16.3 × 1.61

すなわち最終濃度を 10.8 mg/l にするためには、小麦 1,000 屯で初濃度 16.3 mg/l の場合に較べ、薬量を小麦で 16% 減、白米で 13% 減、大豆で 7% 増、小麦粉で 61% 増としなければならない。

上記のような計算法では低温時でもほぼ同様な結果がでるが、実際には高温時よりも収着によるガス濃度の低下は少ないはずである。すなわち、ガス濃度の低下とともに試料表面に吸着されたガスは脱着してくるが、吸収されたガスは完全なガス損失となるからである。これらの式は単なる比較に用いたもので、実際の状態を表わすものではない。

V. 摘 要

1. 28°C および室温 (6.0~14.5°C) で 48 時間 methyl bromide くん蒸した小麦粉、小麦、大豆、白米の methyl bromide ガス収着量を測定した結果

- (1) 収着量はガス濃度に比例し、恒温収着曲線はほぼ原点を通る直線となった。
- (2) 高温時と低温時の収着量は、各試料ともほぼひとしかった。
- (3) 収着量は小麦粉が最も大きく、ついで大豆、白米、小麦の順であった。
- (4) 収着は吸着と吸収よりなり、吸着量は温度が低

い時、試料の単位表面積が大きい時大きく、吸収量は温度が高い時、試料の単位吸着量が大きい時大きかった。

- (5) 大豆の収着では油脂成分の影響が大きいように思われた。

2. 穀しゆく類の methyl bromide ガス収着速度は初めは極めて大きく、除々に小さくなり、3~5 時間後はほぼ一定となった。収着平衡に達するには極めて長時間を要すると思われ、小麦粉では 26 日後も平衡に達しなかった。

3. 小麦粉の methyl bromide 脱着は 1 日以内に完了した。小麦は高温時は 1 日内外、低温時では 2 日内外であった。大豆は 4 日前後を要した。

4. 水の methyl bromide ガス吸収は Henry の法則にしたがいかつ温度が低い程吸収量は多かった。また、吸収表面が広ければかなり速かに吸収平衡に達した。

5. 実際くん蒸の場合に穀類の methyl bromide ガス収着がガス濃度に及ぼす影響を比較した。

VI. 文 献

- Gerhardt, P.D., D.L. Lindgren and W.B. Sinclair (1951) Methylbromide fumigation of walnuts to control two Lepidopterous pests, and determination of Bromine residue in walnut meats. Jour. Econ. Ent. 44 (3): 384-389.
- 岩田久敬 (1947) 総合食品化学 pp. 651
- Lubbatti, F. & B. Smith (1948) Determination of fumigants. xx. The sorption of methylbromide by potatoes. Jour. Soc. Chem. ind. 67 (9): 347-354.
- Pepper, J.H., E. Hastings & T.A. Douglas (1947) The mode of absorption of carbon tetrachloride by wheat. Jour. Econ. Ent. 40 (1): 60-68
- Sun, Y. (1947) An analysis of some important factors affecting the results of fumigation tests on insects. Tech. Bull. Minn. agric. Exp. Sta. no. 177, 104 pp.

Summary

1. The methyl bromide gas sorption by grains and beans was measured under the fumigation for 48 hours at 28°C and room temperature (6.0~14.5°C).

The results were as follows.

(1) The sorption of methyl bromide gas was proportional to the gas concentration and the sorption isotherms formed nearly straight lines which crossed the original point.

(2) The sorption amount of methyl bromide gas at high temperature was nearly equal to that at low temperature.

(3) The highest sorption was observed in case of wheat flour, followed by soy bean, polished rice in order, and the lowest sorption was obtained in case of wheat.

(4) The sorption seems to consist in adsorption and absorption. While the adsorption increases in lower temperature in proportion to the unit surface area of the materials, the absorption increases in higher temperature and in proportional to the unit adsorption amount of the materials.

(5) As to the sorption mechanism in case of soy bean, its oil and fat content seems to be very much responsible for the sorption amount.

2. Sorption ratio of methyl bromide gas was remarkably high at the beginning, then became

gradually smaller and reached a nearly constant ratio after 3 to 5 hours.

It seemed to take a long period to attain the sorption equilibrium. In case of wheat flour the equilibrium condition was not attained even after 26 days.

3. Desorption of methyl bromide gas ended within 24 hours in case of wheat flour, while, in case of wheat, it took about 24 hours in higher temperature and about 48 hours in lower temperature. Soy bean completed the desorption nearly after 4 days.

4. Absorption of methyl bromide gas by pure water was found to conform to Henry's law, and the absorption amount increases at lower temperature.

When the absorption surface is wide enough, pure water seems to attain the absorption equilibrium at fairly high speed.

5. Influence of the sorption of methyl bromide gas by grains and beans upon methyl bromide gas concentration in case of the practical fumigation was also studied.