

# 燐化アルミニウム剤の性状と効果に関する研究

森 武 雄・川 本 登\*

横浜植物防疫所調査課

## Studies on the Properties and Effect of Fumigant, Aluminium Phosphide

By

Takeo MORI and Noboru KAWAMOTO

Research Division, Yokohama Plant Protection Station

### 目 次

- I. まえがき
- II. 干渉計型ガス分析計によるガス濃度測定法
- III. 燐化アルミニウム錠剤の分解速度
- IV. 殺虫効果
- V. 穀物による燐化水素の起着
- VI. 燐化水素の拡散
- VII. 考 察
- VIII. 摘 要
- IX. 文 献

Summary

### I. ま え が き

燐化アルミニウム剤 (Phostoxin) は、空気中の湿気を吸収して燐化水素を発生し、くん蒸効果を発揮する。このガスは殺虫力が強く侵透性もすぐれ、すでにドイツ、オーストラリアなどにおいては、はしけやサイロなどにばら積みされた穀物のくん蒸に使用されているという。わが国では特定毒物に指定され、従来は船艙内の貯蔵穀物にのみ使用が許可されていたが、最近政令の改正により、倉庫などにも適用できることになった。そこで燐化アルミニウム剤が従来使用されてきたメチルプロマイドと同様に検疫くん蒸に有効に使用できるかどうかを確かめる目的でガスの測定法、殺虫効果や起着性などについて一連の試験を行なったのでその結果をとりまとめてここに報告する。

なお、本試験の一部は日本植物防疫協会の昭和 37 年度委託試験として行なったものである。

本文に入るにさきだち、アズキノウムシの殺虫試験に御協力戴いた当課梅谷技官、供試薬剤、その他について御配慮を戴いた武田製薬株式会社および国際衛生株式会社

社に感謝の意を表する。

### II. 干渉計型ガス分析計による ガス濃度測定法

燐化アルミニウム剤は 1 個の重量 3 gr の錠剤で 52% の燐化アルミニウムのほかに分解促進剤としてカルバミン酸アンモンを含み、空気中の湿気を吸収して 1 gr の燐化水素と若干量の炭酸ガスおよびアンモニヤを発生し、残渣として水酸化アルミニウムを残す。

燐化水素の化学分析法として WHITE ら (1949) の改良法があり、これをくん蒸中のガス濃度の測定に利用することができるが、繁雑な方法で、しかも熟練を要するので実用的には問題が残る。また硝酸銀を用いる定性反応は鋭敏で検知法としてはすぐれているが、正確な濃度を知ることができない。干渉計型ガス分析計は現在メチルプロマイドの測定に実用に供されており、ガスの屈折率が既知であれば燐化水素のみならず、炭酸ガスおよびアンモニヤの濃度測定も理論的に可能である。そこでメチルプロマイド目盛の分析計による燐化アルミニウム剤から発するこれらのガスの測定法を検討した。

#### 1. 理 論

メチルプロマイドガスの屈折率を  $N_m$  とし、同様に燐化水素を  $N_p$ 、炭酸ガスを  $N_c$ 、アンモニヤを  $N_n$ 、空気を  $N_a$  として、濃度をアンモニヤ  $x\%$ 、炭酸ガス  $y\%$ 、燐化水素  $z\%$  とすれば、混合ガスの屈折率  $N'$  は次式で現わされる。

$$N' = \frac{x}{100}(N_n - N_a) + \frac{y}{100}(N_c - N_a) + \frac{z}{100}(N_p - N_a) + N_a$$

\* 現在、横浜植物防疫所羽田支所

このときの分析計の読みを  $X\%$  とすれば

$$X = \frac{N' - N_a}{N_m - N_a} \times 100 = \frac{x(N_n - N_a) + y(N_c - N_a) + z(N_p - N_a)}{N_m - N_a} \quad (1)$$

つぎにアンモニヤを吸収除去した残りのガスの屈折率を  $N''$  とすれば

$$N'' = \frac{y}{100-x}(N_c - N_a) + \frac{z}{100-x}(N_p - N_a) + N_a$$

このときの分析計の読みを  $Y\%$  とすれば

$$Y = \frac{N'' - N_a}{N_m - N_a} \times 100 = \frac{100y(N_c - N_a) + 100z(N_p - N_a)}{(N_m - N_a)(100-x)} \quad (2)$$

つぎにアンモニヤと炭酸ガスを吸収除去した残りのガスの屈折率を  $N'''$  とすれば

$$N''' = \frac{z}{100-x-y}(N_p - N_a) + N_a$$

このときの検定器の読みを  $Z\%$  とすれば

$$Z = \frac{N''' - N_a}{N_m - N_a} \times 100 = \frac{100z(N_p - N_a)}{(N_m - N_a)(100-x-y)} \quad (3)$$

いま

$$\frac{N_n - N_a}{N_m - N_a} = A, \quad \frac{N_c - N_a}{N_m - N_a} = B, \quad \frac{N_p - N_a}{N_m - N_a} = C$$

とおけば, (1), (2), (3) より

$$X = Ax + By + Cz \quad (4)$$

$$Y = \frac{100}{100-x}(By + Cz) \quad (5)$$

$$Z = \frac{100Cz}{100-x-y} \quad (6)$$

(4), (5), (6) の連立方程式から,

$$x = \frac{100(X-Y)}{100A-Y} \quad (7)$$

$$y = \frac{100(100A-X)(Y-Z)}{(100A-Y)(100B-Z)} \quad (8)$$

$$z = \frac{(100A-X)(100B-Y)Z}{(100A-Y)(100B-Z)C} \quad (9)$$

$N_m = 1,000$  ( $20^\circ\text{C}$ , 1 気圧における  $D$  線に対する屈折率を  $(N-1) \times 10^{-6}$  で表わした数値, 以下同じ)  $N_n = 358$ ,  $N_c = 417$ ,  $N_p = 735$ ,  $N_a = 273$  とおけば,

$$A = 0.1169$$

$$B = 0.1981$$

$$C = 0.6355$$

すなわち,  $X, Y, Z$  を実測すれば (7), (8) および

(9) 式からそれぞれのガス濃度を知ることができる。

## 2. 測定法

ガス吸収剤として, アンモニヤに対しては径 4 mm 前後のクエン酸の結晶, 炭酸ガスに対しては, 径 1 mm 前後のソーダライムが適当である。これらの吸収剤は目的のガスを完全に吸収除去し燐化水素を吸収しない。ただし, クエン酸は炭酸ガスを吸収しないが, ソーダライムはアンモニヤを若干吸収するので, 実際の測定の場合はまず吸収剤なしで全ガスを測定し, つぎにクエン酸をつめた吸収管をつけて測定し, 最後にソーダライムをつめた吸収管も用いて測定する。これらの 3 測定値から前述の計算式で 3 成分ガスの濃度を決定する。

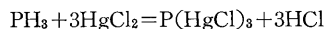
## 3. メチルプロマイド目盛干渉計型ガス分析計による測定値と化学分析値の比較

a. 燐化水素——まず, 測定ガスが燐化水素だけの場合について分析計による測定値と化学分析値とを比較した。

燐化アルミニウム錠剤若干個を濾過瓶に入れて稀塩酸を注ぎ, ガスを急速に発生させ, 塩酸と苛性ソーダでアンモニヤと炭酸ガスを吸収除去して, 燐化水素だけをくん蒸箱<sup>1)</sup>に送り込み, 分析計で測定すると同時に試料ガス一定量を取って化学分析した。

分析計の読み  $\rightarrow$  燐化水素濃度の換算には (9) 式の  $X=Y=Z$  と置き  $z=Z/C$  から計算した。

化学分析には White らの改良法を用いた。これは下式の反応によって生成した HCl を定量するものである。



一定量の試料ガスを 1.5%  $\text{HgCl}_2$  液に吸収させ, 反応によって生成した  $\text{P}(\text{HgCl})_3$  を濾別して濾液中の HCl 量をメチルオレンジを指示薬として N/10 NaOH で定量した。

その結果は第 1 表のとおりで化学分析値は分析計による測定値の平均, 94.2% であった。

つぎにアンモニヤと炭酸ガスが混在する場合について, 両測定値を比較した。

前述のくん蒸箱内に若干個の燐化アルミニウム錠剤を 1~3 日間放置してガスを発生させ, 前記 2 の方法によって分析計で測定した。化学分析の場合は試料ガスを  $\text{HgCl}_2$  液に吸収させるまえに約 1N の HCl と NaOH を通過させてアンモニヤと炭酸ガスを除去した。

1) ステンレス製ガラス張り, 容積 278 l

第1表 干渉計型ガス分析計と化学分析による  
 燐化水素濃度測定値の比較 (I)

ガス分析計 測定値 (%) (A)	化学分析値 (%) (B)	(B)/(A)×100
0.694	0.653	94.1
0.711	0.660	92.8
1.089	1.036	95.1
1.118	1.058	94.6
} 平均 94.2		

第2表 干渉計型ガス分析計と化学分析による  
 燐化水素濃度測定値の比較 (II)

ガス分析計による測定値 (%)	化学分析値 (%)		(B)/(A)×100	
	炭酸ガス	燐化水素 (A)		
アンモニア	燐化水素 (B)			
0.167	0.210	0.431	0.404	93.7
0.449	0.515	0.725	0.687	94.8
0.490	0.549	0.904	0.842	93.1
0.462	0.606	1.175	1.125	95.7
0.463	0.628	1.215	1.175	96.7
} 平均94.8				

その結果は第2表に示したように (参考のため炭酸ガスとアンモニアの測定値も付記した), 化学分析値は分析計による測定値の平均, 94.8% で第1表の結果と一致した。

b. アンモニアと炭酸ガス——さらにアンモニアと炭酸ガスの分析計による測定値と化学分析値を比較した。

化学分析では, 試料ガスを一定量の N/10 HCl, 一定量の N/10 Ba(OH) および 1.5% HgCl<sub>2</sub> 液の各吸収瓶を通過させてアンモニア, 炭酸ガスおよび燐化水素を吸収させたのち, HCl 吸収液は N/10 Ba(OH)<sub>2</sub> によっ

て, Ba(OH)<sub>2</sub> 吸収液は上澄液一定量をとって N/20 HCl によって, HgCl<sub>2</sub> 液は前記の方法によってそれぞれ定量し, 各ガスの濃度を決定した。

その結果は第3表に示したとおりで, アンモニアと炭酸ガスの化学分析値は分析計による測定値よりも若干低かった。

これは計算式に採用した両ガスの屈折率の正しさにも関係するが, (燐化水素では前記のように屈折率に基づく計器の読みと化学分析値の差が約 6% あった), 両ガスの屈折率が小さいため, 分析計の読みの誤差も相当大きく影響したものと考えられる (例えば, 第3表のアンモニアの濃度は計器の目盛にして 0.06~0.09% である。計器の読みの誤差は 1 測定につき ±0.01% あるので, この程度のガス濃度ではかなり大きな測定誤差を伴うことになる)。しかしこの程度の誤差は燐化水素測定値に大きな影響を及ぼさない。

#### 4. 燐化水素の屈折率の補正

燐化水素の分析計による測定値を化学分析値に等しくするためには (9) 式の C の値を補正しなければならない。

化学分析値に相当する C を C', N<sub>p</sub> を N<sub>p</sub>' とすれば,

$$C' = \frac{C}{0.942} = \frac{1}{727} \times \frac{462}{0.942} = \frac{490}{727} = 0.6746$$

よつて, N<sub>p</sub>' = 273 + 490 = 763

この補正した屈折率に基いて, メチルプロマイド目盛ガス分析計で燐化水素を測定する場合の換算計数を求めると第4表のようになる。アンモニアと炭酸ガスの換算計数も同表に示したとおりである。

第3表 干渉計型ガス分析計と化学分析によるアンモニアと炭酸ガス濃度測定値の比較

ガス分析計測定値 (%) (A)			化学分析値 (%) (B)			(B)/(A)×100		
アンモニア	炭酸ガス	燐化水素	アンモニア	炭酸ガス	燐化水素	アンモニア	炭酸ガス	燐化水素
0.679	0.717	1.266	0.495	0.665	1.192	73.0	92.8	94.2
0.843	1.015	1.617	0.747	0.827	1.570	88.3	81.5	97.5

第4表 メチルプロマイド目盛干渉計型ガス分析計で燐化水素,  
 アンモニアおよび炭酸ガスを測定する場合の換算係数

ガス分析計 目盛	燐化水素		アンモニア		炭酸ガス	
	(%)	(g/m <sup>3</sup> )	(%)	(g/m <sup>3</sup> )	(%)	(g/m <sup>3</sup> )
1%	1.48	20.9	8.65	61.3	5.05	92.4
1 mg/l	0.0375	0.529	0.218	1.55	0.127	2.34

### 5. 簡易計算法

(7), (8), (9) 式による計算は若干はんざつであるのと共に実際にはんく蒸濃度がかんりの低濃度であるため、アンモニヤと炭酸ガス濃度を正確に測定することは困難である。

前述のようにアンモニヤと炭酸ガスは屈折率が小さく、またソーダライムがアンモニアも若干吸収するので分析計にソーダライムをつけて測定し、分析計の読みに第4表の換算係数を乗じて燐化水素濃度としても大きな誤差を生じない。

### III. 燐化アルミニウム剤の分解速度

燐化アルミニウム剤の分解速度は空气中の湿度と温度に比例するといわれている。これを確かめるためつぎの試験を行なった。

#### 1. 方法

容積約 26 l の硝子製くん蒸瓶の底に第5表に示す比重の硫酸 200 cc を入れた大型シャーレを置き、1昼夜密閉して所定湿度に保たせた後燐化アルミニウム剤1個を投入して直ちに密閉し、干渉計型ガス分析計で燐化水素濃度を経時的に測定した。

試験温度は 25°C, 15°C および 5°C とした。

第5表 硫酸比重と相対湿度の関係

硫酸比重	相対湿度
1.043	98.0
1.238	72.9
1.346	48.5
1.465	24.0
1.765	1.3

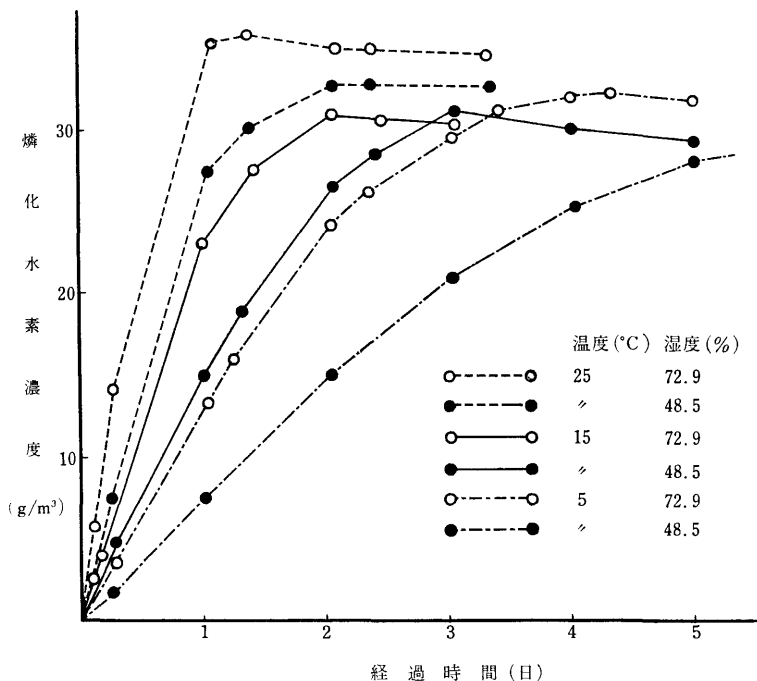
### 2. 結果

第1図に1例を示したように、燐化アルミニウム剤は同一温度では相対湿度が高いほど速く、また、同一相対湿度では温度が高いほど速く分解した。このことは第6表に示したように分解速度は本質的には温度とは直接関係がなく空气中的水分含量(絶対湿度)に比例するものと思われる。

### IV. 殺虫効果

#### 1. 材料

第7表に示した5種の代表的貯穀害虫の各 stage を供



第1図 燐化アルミニウム剤の分解速度

第6表 燐化アルミニウム剤の完全分解所要時間と湿度の関係

温度 (°C)	相対湿度 (%)	絶対湿度 (g/m <sup>3</sup> )	完全分解所要時間(日)
25	98.0	22.6	<1
	72.9	16.9	1
	48.5	11.3	2
	24.0	5.5	3~4
	1.3	0.4	分解せず
15	98.0	12.7	1~2
	72.9	9.4	2
	48.5	6.2	3
	24.0	3.1	7
5	98.0	6.7	3
	72.9	5.0	4
	48.5	3.3	7
	24.0	1.6	12

試して燐化アルミニウム剤による殺虫試験をおこなった。このうちヒラタコクヌストモドキは神戸植物防疫所大阪支所から分与されたもの、他の4種は川本ら(1963)

が記載した系統である。いずれも温度 28°C, 湿度 70~80% で累代飼育をおこなっているものである。

## 2. 方法

(1) くん蒸方法: 薬量, くん蒸時間およびくん蒸温度は第8表に示したとおりである。このうち2時間くん蒸ではIで述べたくん蒸箱に供試虫を入れ, 所定量の燐化アルミニウム剤に熱湯を注いでガスを急速に発生させ, 扇風機を使用してガスを均一化させた。6時間以上の長時間くん蒸の場合は, IIで述べたくん蒸瓶に所定量の錠剤を入れ, 25時間25°Cに置いてガスを完全に発生させてから試験温度に置き, ゴム栓を開けて供試虫を瓶の中央に吊し, 直ちに密閉して所定時間くん蒸した。

なお, 各種の成虫およびコクヌストモドキとヒラタコクヌストモドキの蛹と幼虫は, 径 1.5 cm 長さ 15 cm のガラス管に入れて両端を木綿布で被い, その他のものはガーゼに包んでそれぞれ供試した。

(2) 殺虫効果の検定方法: くん蒸を終った供試虫を飼育温湿度に置き, 第7表に示す方法で生死を判定した。

第7表 供試虫の種類, stage, 令, 供試虫数および生死の調査方法

種名	stage	くん蒸時期	1区の供試虫数	調査方法
コクゾウ <i>Sitophilus zeamais</i>	成虫	羽化後 10~15 日	100	くん蒸後7日目の生死数
	蛹	産卵後 27~33 日	約 150(玄米15g)	羽化数
	幼虫	" 15~21 日	"	"
	卵	" 1~3 日	"	"
グラナリヤコクゾウ <i>Sitophilus granarius</i>	成虫	羽化後 10~15 日	50	くん蒸後7日目の生死数
	蛹	産卵後 29~35 日	約 150(玄米15g)	羽化数
	幼虫	" 15~24 日	"	"
	卵	" 1~3 日	"	"
アズキゾウムシ <i>Callosobruchus chinensis</i>	成虫	羽化後 1 日	50	くん蒸後5日目の生死数
	蛹	産卵後 25 日	約 150(小豆15g)	羽化数
	幼虫	" 15 日	"	"
	卵	" 1 日	"	"
コクヌストモドキ <i>Tribolium castaneum</i>	成虫	羽化後 10~25 日	50	くん蒸後7日目の生死数
	蛹	蛹化後 2~3 日	"	羽化数
	幼虫	3~4 令	"	くん蒸後7日目の生死数
	卵	産卵後 1~3 日	約 50(碎玄米15g)	ふ化数
ヒラタコクヌストモドキ <i>Tribolium confusum</i>	成虫	羽化後 10~25 日	50	くん蒸後7日目の生死数
	蛹	蛹化後 2~3 日	"	羽化数
	幼虫	3~4 令	"	くん蒸後7日目の生死数
	卵	産卵後 1~3 日	約 50(碎玄米15g)	ふ化数

第 8 表 殺 虫 効 果 (%)

(1) コクゾウ

時 間 (hr)	PH <sub>3</sub> (g/m <sup>3</sup> )	温 度 区 と 虫 の Stage											
		25 °C				15 °C				5 °C			
		成 虫	蛹	幼 虫	卵	成 虫	蛹	幼 虫	卵	成 虫	蛹	幼 虫	卵
2	2.0	1.9	—	—	8.9	—	—	—	—	—	—	—	—
	3.0	2.3	—	—	27.3	—	—	—	—	—	—	—	—
	5.0	42.9	32.8	18.3	33.9	—	—	—	—	—	—	—	—
	10.0	64.7	57.3	38.6	55.7	—	—	—	—	—	—	—	—
	15.0	89.9	67.4	82.2	83.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	20.0	98.9	66.3	84.4	83.7	—	—	—	—	—	—	—	—
24	0.1	98.7	61.6	96.9	50.0	87.4	39.9	62.1	57.3	—	—	—	—
	0.5	99.3	61.5	98.1	78.0	97.3	41.2	55.2	68.3	91.0	85.5	99.0	65.2
	1.0	96.1	67.4	97.4	90.0	98.7	51.4	55.2	80.8	100	91.2	99.7	62.1
	2.0	100	75.4	98.1	95.3	100	60.9	55.1	81.1	99.6	94.7	100	80.6
	4.0	97.7	79.3	97.5	97.9	100	60.3	65.2	83.8	100	98.7	100	83.9
	8.0	97.7	82.5	97.0	98.7	100	60.3	92.7	94.5	100	98.7	100	91.1
	16.0	—	—	—	—	—	—	—	—	100	98.7	99.7	87.1
48	0.1	100	69.3	95.8	94.0	100	84.6	95.5	61.1	—	—	—	—
	0.5	100	84.1	98.8	99.6	100	92.3	98.9	93.1	100	63.1	100	99.4
	1.0	100	89.4	99.5	100	100	97.1	99.1	84.5	100	62.9	100	100
	2.0	100	93.5	99.8	100	100	95.2	99.8	100	100	73.5	100	100
	4.0	100	98.2	100	100	100	98.4	98.7	99.8	100	87.5	100	100
	8.0	100	98.8	100	100	100	98.9	99.4	100	100	89.9	100	100
	16.0	—	—	—	—	—	—	—	—	100	94.2	99.8	99.4
72	0.1	100	79.1	99.5	97.6	100	93.5	99.3	100	—	—	—	—
	0.5	100	92.4	100	99.9	100	93.1	99.6	100	100	96.9	100	98.1
	1.0	100	98.6	100	100	100	—	100	100	100	100	99.8	99.1
	2.0	100	100	100	100	100	96.4	100	100	100	99.5	100	97.7
	4.0	100	100	100	100	100	99.3	99.8	100	100	100	100	99.5
	8.0	100	100	100	100	100	99.5	100	100	100	99.5	100	99.5
	16.0	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100	99.3
96	0.1	—	—	—	—	100	99.5	100	100	—	—	—	—
	0.5	—	—	—	—	100	99.8	100	100	100	99.7	100	100
	1.0	—	—	—	—	100	100	100	100	100	93.3	99.7	100
	2.0	—	—	—	—	100	100	100	100	100	93.3	100	100
	4.0	—	—	—	—	100	100	100	100	100	100	99.7	100
	8.0	—	—	—	—	100	100	100	100	100	98.5	100	100
	16.0	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100	100
120	0.1	100	100	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.5	100	99.7	100	100	—	—	—	—	100	99.3	99.2	100
	1.0	100	98.2	100	100	—	—	—	—	100	99.3	99.7	100
	2.0	100	99.4	100	100	—	—	—	—	100	99.8	99.7	100
	4.0	100	100	100	100	—	—	—	—	100	99.7	100	100
	8.0	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100	100
	16.0	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100	100

殺虫率は各種の成虫およびコクヌストモドキとヒラタコクヌストモドキの蛹と幼虫の場合は Moore & Bliss の補正式で算出し、その他のものについては次式によって計算した。

$$\text{殺虫率} = 100 - \frac{(\text{試験区の羽化, ふ化数}) \times 100}{(\text{対照区の羽化, ふ化数})}$$

なお、同一区を 3 回反覆し、平均値を求めた。

### 3. 結 果

結果は第 8 表に示したように、アズキノウムシ、コクヌストモドキおよびヒラタコクヌストモドキの感受性がとくに高く、25°C 下で 0.1 g/m<sup>3</sup>、24 時間のくん蒸でアズキノウムシ蛹 (99.7%) を除き、すべて 100% 殺虫された。

これらに対してコクゾウとグラナリヤコクゾウの感受

## (2) グラナリヤコクゾウ

時間 (hr)	PH <sub>4</sub> (g/m <sup>3</sup> )	温度区と虫の Stage										
		25 °C				15 °C				5 °C		
		成虫	蛹	幼虫	卵	成虫	蛹	幼倍	卵	成虫	蛹	幼虫
24	0.1	100	79.1	—	—	100	73.8	98.2	16.7	—	—	—
	0.5	100	84.3	—	—	99.3	90.8	99.3	59.9	80.7	7.4	34.6
	1.0	100	94.2	—	—	99.3	86.6	100	70.7	—	—	—
	2.0	100	93.6	—	—	100	92.1	100	87.3	98.7	23.4	99.4
	4.0	100	96.2	—	—	100	95.8	100	88.2	—	—	—
	8.0	100	95.3	—	—	100	95.0	100	90.7	100	43.2	99.4
	16.0	—	—	—	—	—	—	—	—	100	74.0	98.1
48	0.1	100	79.7	—	—	93.2	76.8	99.3	98.3	—	—	—
	0.5	100	91.9	—	—	97.7	81.0	99.3	99.0	—	—	—
	1.0	100	93.8	—	—	100	82.6	99.3	100	—	—	—
	2.0	100	98.8	—	—	100	80.7	100	98.0	—	—	—
	4.0	100	99.8	—	—	100	85.8	100	98.7	—	—	—
	8.0	100	100	—	—	100	95.7	100	100	—	—	—
72	0.1	100	98.0	100	—	100	100	99.7	95.2	—	—	—
	0.5	100	99.0	100	—	100	100	100	99.4	100	54.3	100
	1.0	100	99.7	100	—	100	100	100	99.5	—	—	—
	2.0	100	100	100	—	100	100	100	100	100	63.4	100
	4.0	100	100	100	—	100	100	100	99.7	—	—	—
	8.0	100	100	100	—	100	100	100	100	100	90.4	100
	16.0	—	—	—	—	—	—	—	—	100	94.5	100
120	0.1	100	99.7	100	100	100	88.6	100	95.9	—	—	—
	0.5	100	100	100	100	100	96.6	100	100	100	99.6	100
	1.0	100	100	100	100	100	95.6	100	100	100	100	100
	2.0	100	100	100	100	100	99.0	100	100	100	100	100
	4.0	100	100	100	100	100	99.0	100	100	100	100	100
	8.0	—	—	—	—	100	100	100	100	100	100	100
	16.0	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100

性ははるかに低く、全 stage のうち最も感受性が高い成虫でも、温度、濃度にかかわらず 100% 殺虫するためには、コクゾウは 48 時間以上、グラナリヤコクゾウは 72 時間以上のくん蒸時間を必要とした。その他の stage はいずれも成虫よりも感受性が低く、とくに蛹において顕著であった。なお殺虫効果は薬量やくん蒸時間に比例しない場合があり、かなり不整な結果を示した。

また、燐化アルミニウム剤は他のくん蒸剤に比べて、濃度の増大に伴う殺虫率の上昇割合が非常に小さい、すなわち、濃度死亡率曲線の傾斜が非常に緩やかになることも特徴で、くん蒸時間が長いときにとくにこの傾向がいちじるしくなる。このような薬剤性質が前述の成績

の不整一をもたらした原因のひとつとも考えられる。

さらに、昆虫の種類やくん蒸温度にかかわらず、ガスの濃度よりもくん蒸時間の方が殺虫効果に大きな影響を及ぼし、高濃度短時間くん蒸よりも低濃度長時間くん蒸の効果がより大きかった。

グラナリヤコクゾウとアズキゾウムシについての成績では低温度の方が殺虫効果が低下する傾向が見られたが、コクゾウについては明かな差は認められなかった。

## V. 穀物による燐化水素の収着

くん蒸ガスが穀物などの被くん蒸物にどの程度収着されるかは効果にも影響する重要な問題である。これまで





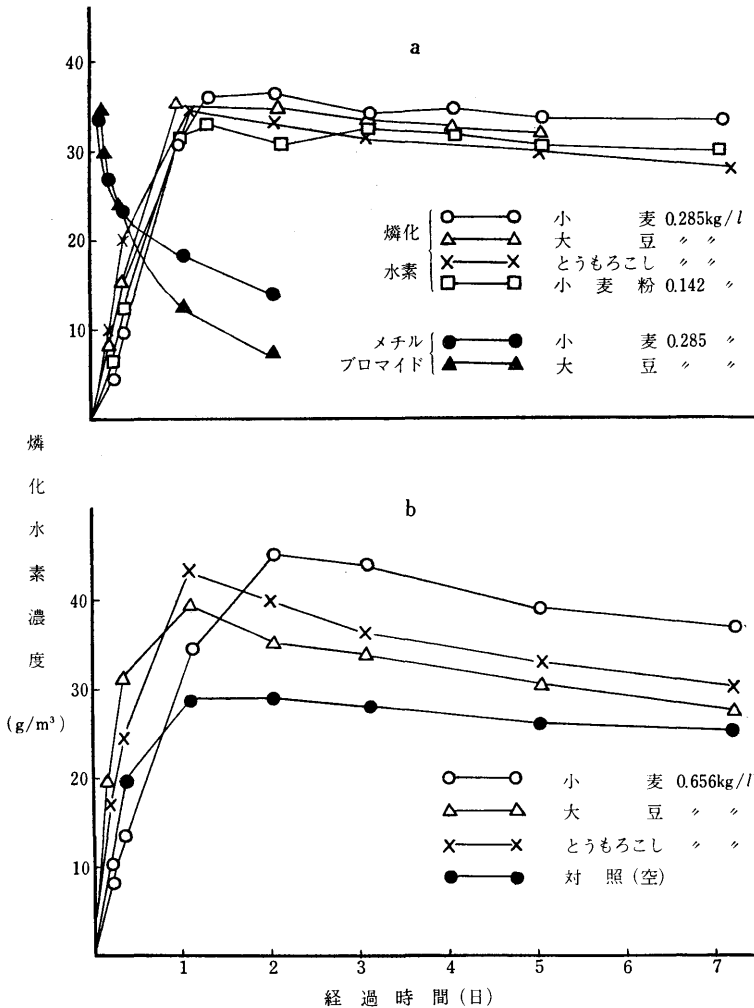
のくん蒸剤のうち最も収着されにくいメチルプロマイドでも、穀物によってはかなりの量が収着され、とくに油脂含量の多いものや粉状のものにはいちじるしく多量に収着される。そこで小麦など数種の代表的穀物を材料として燐化水素の収着性を検討した。

1. 材料および方法

小麦、大豆、とうもろこしおよび小麦粉をIIで述べたくん蒸瓶に入れ燐化アルミニウム剤1個を材料中に挿入して密閉し、燐化水素ガス濃度の時間的变化を干渉計型ガス分析計で測定した。試験温度は25°Cとし、穀物量はくん蒸瓶容積に対し0.285 kg/l(小麦粉の場合は0.142 kg/l)および0.656 kg/lとした。

2. 結果

第2図-aに示したように、メチルプロマイドの場合は穀物に収着されて急激にガス濃度が低下するが、燐化水素は7日間経過してもほとんどガス濃度の低下は認められなかった。また、メチルプロマイドでは穀物量が多いほど収着のためガス濃度の低下はよりはげしいが、第2図-bに示したように燐化水素の場合は穀物量が多い場合には、空間容積が減少するため空くん蒸の場合よりもガス濃度が逆に高くなった。このように燐化水素は収着されにくいガスではあるが、大豆やとうもろこしにおいては小麦よりもやや多く収着する傾向が認められた。



第2図-a, b 穀物による燐化水素ガスの収着

## VI. 燐化水素の拡散

メチルプロマイドなどのようにガスが空気よりも重いくん蒸剤は倉庫などで投薬後長いあいだ床に帯留し、また青酸のように空気よりも軽いガスは投薬後上昇して均一化するまでかなりの時間を要する。ガスが空気中で速かに均一化するかどうかはくん蒸効果に重要な影響を及ぼすので燐化アルミニウム剤についてこの点を調査した。

### 1. 方 法

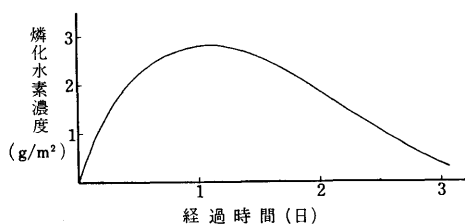
内容積 22.7 m<sup>3</sup>、高さ 4 m の鉄筋コンクリート倉庫に 1 m<sup>3</sup> 当り 4 錠の燐化アルミニウム剤を床上に散布し、写真記録式干渉計型ガス分析計で庫中央部の上中下 3 カ所の燐化水素濃度を投薬後 72 時間連続的に測定した。上は天井から 20 cm 下部、下は床上 20 cm、中はその中間位置とした。試験は 3 回反復した。実験時における気象条件は第 9 表に示したとおりである。

### 2. 結 果

燐化水素濃度変化の状況は第 9 表および第 3 図に示したとおりである。いずれの試験においても上中下の位置によるガス濃度差は認められなかった。燐化水素ガスの重さが空気に近い（ガス比重 1.18）速かに拡散したものと考えられる。72 時間後のガス濃度が最高濃度に比べて非常に低いのも、漏洩すなわち間隙から庫外へ

第 9 表 燐化アルミニウム剤による空倉庫くん蒸時の気象条件および燐化水素濃度

試験区	1	2	3
温度 °C	20	19	10
湿度 %	80	88	80
燐化水素最高濃度 g/m <sup>3</sup>	3.2	4.3	2.4
同上所要時間 hr	24	18	30
72時間後の燐化水素濃度 g/m <sup>3</sup>	0.4	0.3	0



第 3 図 燐化アルミニウム剤による空倉庫くん蒸における燐化水素濃度経時変化の 1 例

のガスの拡散も速かであったことを示すものと思われる。

## VII. 総合考察

燐化水素は沸点  $-87.4^{\circ}\text{C}$ 、発火点  $150^{\circ}\text{C}$  の可燃性ガスである。人蓄に対する毒性は極めて強くその忍限度は 0.05 ppm といわれている。この燐化水素をそのままの形でくん蒸剤として用いることは上述の諸性質からみて非常に危険であるが、この燐化アルミニウム剤は空気中の水分によって分解させ燐化水素を安全、手軽に扱えるよう考案されたものである。錠剤としたために穀物に挿入したり適当に混合するなどの方法により、従来のくん蒸剤では困難であったばら積みの穀物を有効にくん蒸できるようにしたことは大きな利点であるが、その反面、これらの形質のため使用面で若干の制約を受けることにもなる。

くん蒸剤の優劣には、殺虫力だけでなく、ガスの着着性、浸透性、拡散性などの物理的諸性質が関与するが、燐化アルミニウム剤の形質から見てその使用法の研究も重要な課題になるものと思われる。

燐化アルミニウム剤を有効に使用するためには錠剤の分解速度すなわち燐化水素の発生状況を知る必要がある。試験の結果では、錠剤の分解速度は空気中の水分含量に比例するもので、完全に分解するには、相対湿度が普通の状態（50% 以上）ならば、 $25^{\circ}\text{C}$  で 2 日、 $15^{\circ}\text{C}$  で 3 日、 $5^{\circ}\text{C}$  では 1 週間前後を必要とする。しかし例えば穀物中に挿入または混合された場合、その穀物の水分含量によって左右されるなど使用する場面によって多少異なるが、一応上記を目安としてよいものと思われる。この分解速度は薬効だけでなく、人蓄に対する危害防止の点からも実際くん蒸で考慮されねばならない因子である。

燐化水素は試験成績が示すとおり、強力な殺虫力を持っているが、他のくん蒸剤に比べて特異な性質がある。メチルプロマイドなど従来のくん蒸剤は、薬効に対して薬量と時間がほぼ同等な作用をおよぼす。つまり薬量と時間の積が一定ならば一定の殺虫効果を持つものとされている。もちろん、厳密には薬量または時間の比重が一方に偏した薬剤もあるが、その開きは少ない場合が普通である。しかし燐化水素の場合は時間の比重が極端に大きく、短時間のくん蒸では薬量を増加してもそれほど効果が増大せず、その反面、くん蒸時間を長くすれば少ない薬量でも大きな効果を発揮する。このため感受性の低いコクゾウやグラメリヤコクゾウに対しては少なくとも

3~4 日以上のかん蒸時間を必要とする。したがって前述の錠剤の分解速度の観点からも、また殺虫効果の面からも、一般に燐化アルミニウム剤によるかん蒸は長時間を必要とする。

昆虫の種類による感受性の差が他のかん蒸剤よりも大きいことも特徴で、感受性の高いコクヌストモドキやアズキゾウムシなどに対しては、わずかな薬量で2~3日間のかん蒸を行なうことによって各 Stage を完全に殺虫できるものと考えられる。LINDGREN ら (1958) も同様の試験をおこない、グラナリヤコクゾウ蛹の感受性は最も低く、かん蒸時間を長くすれば少量でも 100% 近い殺虫率は得られること、およびそれ以上かん蒸時間を長くし、薬量を増加しても 100% 殺虫できない場合があることを指摘した。この理由については明かにされていないが、毒物学的には興味ある現象である。これらの事実は燐化アルミニウム剤が害虫の経済防除には有力な薬剤であることを示しているが、完全殺虫を目的とする検疫かん蒸にはある程度の制約になるものと考えられる。

被かん蒸物によるかん蒸ガスの着着はガス濃度を低下させかん蒸効果を減少させる原因になるので、着着性の比較的少ないメチルプロマイドの場合でも穀物の種類や量によって薬量を増減しなければならぬが、燐化水素は穀物にほとんど着着されないので、かん蒸にあたり着着によるガス損失を考慮する必要がない点、かん蒸剤として非常に優れた性質といえる。これはまた、穀物層へのガスの浸透がよいことを予想させるもので LINDGREN ら (1958) の小麦と小麦粉の層への浸透に関する試験結果もこれを示唆している。

前述のようにメチルプロマイドなど一般のかん蒸ガスは空気よりもはるかに重く、投薬後ガスは倉庫などの床上に滞留し、均一化するまでかなりの時間を要する。燐化アルミニウム剤は製剤形態や薬効発現の方法が異なるので一般のかん蒸剤とは同一に論じることはできないが、ガスの重さが空気とほぼ等しいため、ガス化すれば空気中をすみやかに拡散することはやはり有利な点で、麻袋積み倉庫では投薬にあたり倉庫の上、中、下部に立体的に錠剤を散布する必要はなく床上に散布すれば充分であると考えられる。反面この性質は漏洩しやすい欠点にもつながるのでこの点は十分考慮しなければならない。

このほか、穀物の発芽力を阻害せず品質を損なわない (LINDGREN ら; 1958) こともすぐれた性質として指摘することができる。

検疫かん蒸剤として燐化アルミニウム剤を考えると、重要害虫の多いマメゾウムシ類に対し、高い効力を持つことは、今後に期待が持てるが、長時間のかん蒸を必要とすることはひとつの制約になると思われる。すなわち輸入穀類は陸揚げ後港頭に保管されるものと後背地にただちに発送されるものがあり、前者の場合にはかん蒸時間の長短はとくに問題にはならないが、後者の場合は短期間の処理が望まれるためである。

さらにかん蒸効果を判定する検定虫の撰定も十分研究がされていないので残された問題である。とくに燐化アルミニウム剤に対して感受性の低いコクゾウやグラナリヤコクゾウの蛹は検定用の昆虫として不相当であるので、この問題については今後の調査にまかたいと思う。

## VIII. 摘 要

かん蒸剤燐化アルミニウム剤について基礎的な試験をおこなった。

1. メチルプロマイド目盛干渉計型ガス分析計による燐化アルミニウム剤から発生するガスの測定方を検討した結果、吸収剤としてソーダライムおよびクエン酸を用いることにより、燐化水素、炭酸ガスおよびアンモニアの3成分ガスの測定が可能となった。ただし、炭酸ガスおよびアンモニアについてはガスの屈折率が小さい(空気に近い)ので、通常のかん蒸濃度では測定誤差が大きく実用的でなく、また、吸収剤としてソーダライムだけを用いても炭酸ガスのほかにアンモニアの一部も吸収するので実用的に燐化水素濃度を測定するには大きな誤差はないものと思われる。

2. 燐化アルミニウム剤の分解速度は温度に影響されず空気中の水分含量に比例した。

3. 5種の代表的貯穀害虫の殺虫試験を行なった結果はつぎのとおりであった。

1) アズキゾウムシ、コクヌストモドキおよびヒラタクコクヌストモドキの感受性は非常に高く、コクゾウとグラナリヤコクゾウの感受性は低かった。

2) 各 stage のうち一般に各種類とも成虫の感受性が最も高く、蛹が最も低かった。

3) 短時間かん蒸に比べて長時間かん蒸の効果が非常に大であった。

4) グラナリヤコクゾウとアズキゾウムシに対しては低温時よりも高温時の効果がすぐれていたが、コクゾウではその差が認められなかった。

4. 小麦、大豆、とうもろこしおよび小麦粉の燐化水素ガス収着量は極めて少なかった。

5. 錠剤の分解により発生した燐化水素は空气中をすみやかに拡散することがわかった。

## IX. 文 献

川本 登・山崎正吾・渡辺睦雄・高田昌稔 (1963) 数種の貯穀害虫のメチルプロマイドガスに対する感受性の比較. 植物防疫所調査研究報告. No. 2, 10~16.

LINDGREN, D. L., L. E. VINCENT and R. G. STRONG (1958) Studies on Hydrogen Phosphide as a Fumigant. Jour. Econ. Ent., 51: 900~903.

WHITE, W. E., and A. H. BUSHEY (1949) Aluminum Phosphide-Preparation and Composition. J. Am. Chem. Soc., 66: 1666~1672.

### Summary

Basic studies made on fumigant, aluminium phosphide (Phostoxin) are summarized as follows.

(1) By using both soda lime and citric acid as the absorbent, the use of the interferometric gas analyser with the graduation for methyl bromide could also be extended to the measurement of the three component to gases hydrogen phosphide, carbon dioxide and ammonia generated from Phostoxin tablets. However, due the slim difference of the refraction ratio of carbon dioxide and ammonia from that of air, the application of the analyser to these two gases at the ordinary low fumigation concentration is bound to give significant errors and, therefore, not considered practical. The single use of soda lime as the absorbent was found to

be equally efficient and reliable for hydrogen phosphide as it absorbs not only carbon dioxide but also a part of ammonia.

(2) The decomposition rate of aluminium phosphide tablets was not affected by temperature but was positively proportional to the moisture content of atmosphere.

(3) The results of the test on the toxicity of aluminium phosphide to five representative species of stored grain insects were as follows.

- 1) *Callosobruchus chinensis* L., *Tribolium castaneum* Hbst. and *T. confusum* Duv. were highly susceptible, whereas *Sitophilus zeamais* Motsch. L. and *S. granarius* L. were relatively insusceptible.
- 2) Of the various stages, the adult stage was the most susceptible, whereas the pupae was the most resistant.
- 3) The insecticidal effect was multiplied by extending the duration of exposure.
- 4) Hydrogen phosphide was more effective to *S. granarius* and *C. chinensis* at higher temperature but the effect on *S. zeamais* was not in the least affected by raising temperature.

(4) The sorption of hydrogen phosphide to wheat, soy bean, maize and wheat flour was found to be appreciably low.

(5) The hydrogen phosphide that was generated from aluminium phosphide tablets diffused readily into the atmosphere.