

植物検疫くん蒸における臭化メチル 薬量設定に関する研究

1. 各種植物の臭化メチルの収着に及ぼす温度, 収容比, 薬量の影響

相馬 幸博*・秋山 博志・川本 登
横浜植物防疫所業務部調査課

Studies on Some Factors Affecting Plant Quarantine Fumigation of Commodities with Methyl Bromide: I. Effects of Temperature, Load and Dosages on Sorption of Methyl Bromide Gas. Yukihiro SOMA, Hiroshi AKIYAMA and Noboru KAWAMOTO (Research Division, Yokohama Plant Protection Station) *Res. Bull. Pl. Prot. Japan* **15**: 15-22 (1978).

Abstract: Experimental fumigations of 19 commodities were conducted by using specially designed 1-liter glass jars. Methyl bromide was applied as a gas into the jars with a glass syringe. Load factors of 0.1, 0.3 and 0.5 kg/l were used. Temperatures were set at 5, 15, 20 and 25°C and the dosages were 10, 30 and 50 mg/l. The gas concentrations present were measured using a gas chromatograph at intervals of time (0.5, 1, 3, 6, 24, 48, and 72 hr).

1. Type of sorption curves for several commodities tested fell into six groups as follows: (1) adzuki bean, mustard seed, coffee beans; (2) wheat, malt, peppercorn; (3) corn, milo, rapeseed, buckwheat; (4) soybean, sesame seed, groundnut; (5) cereal bran pellet, safflower seed, groundnut meal, safflower seed meal and (6) soya meal. The group (1) showed that sorption was so little that the concentrations were higher than the applied dosage at the early period. The concentration at the early period got higher with an increased load but this relation was turn over at the end of 72-hr fumigation. The groups (2), (3) and (4), showed that the concentration decreased gradually and its rate of decrease was higher with an increased load. The groups (5) and (6) showed that methyl bromide gas was sorbed rapidly at the early period and the rate of sorption got higher with an increased load.

2. The rate of sorption on each commodities was constant in spite of the different dosages applied. Thus the rate of increase of concentration $\times$ time (CT) products was constant in any commodities except soya meal as follows; 10 mg/l: 30 mg/l: 50 mg/l (the applied dosages) = 1: 3.6: 6.1 (as 1 for CT at 10 mg/l).

3. The concentrations were higher at 25°C than at 5°C within the earlier period and then this relation was turn over in most commodities.

はじめに

穀類・豆類等の大量貯蔵食品を加害している害虫を殺虫するため行う臭化メチルくん蒸の薬量は、害虫の臭化メチルに対する感受性、くん蒸時間、温度、ガスの拡散、浸透、くん蒸施設の種類及びくん蒸物の収着等各種の要因を総合して計算する必要がある。現在植物検疫くん蒸で規定されている基準薬量は、これらの諸要因を研究した SUN (1946)、森・小田 (1961) 及び森・川本 (1960, 1961) らの報告を基礎にして作成されている。しかしながらその後のくん蒸物の多様化により基準薬量

を再検討する必要がある。

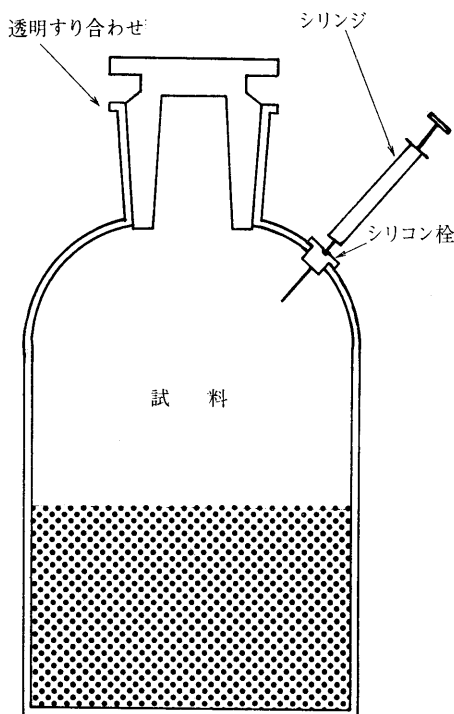
本試験は、主な検疫くん蒸物の臭化メチルの収着について調査するため、以下の2つの試験を行った。試験 I では、18種類の植物について薬量・温度を一定にし、各植物の収容比が収着に及ぼす影響を調査した。試験 II では、10種類の植物について収容比を一定にし、温度・薬量が収着に及ぼす影響を調査した。

I 各種植物の臭化メチル収着と収着に及ぼす収容比の影響

材料及び方法

収着試験びん (第1図参照): 内容積 1.2 l

* 現在、横浜植物防疫所塩釜支所宮古出張所



第1図 収着試験びんへのガスの注入

ガスクロマトグラフ・FID 検出器付 (日本電子製 JGC-20K): 分析条件

キャリアーガス	N ₂	0.7 kg/cm ²
空気		1.6 kg/cm ²
水素		0.7 kg/cm ²
カラム温度		50°C
検出器, 気化室温度		200°C
カラム	ステンレス 3 mm φ × 3 m	Silicone GE SE
	-30 10% Chromosorb W-AW	80~100
		メッシュ
レンジ		10 ⁻¹⁰ A

臭化メチル: 純度 99.5% 以上 (三光化学製)

供試植物: 小麦, 麦芽, ソバ, トウモロコシ, 大豆, アズキ, ゴマ, ナタネ, 落花生, コーヒー豆, カラシナ種実, コシヨウ, ベニバナ種子, 穀類粕ペレット, 大豆粕, 落花生粕, ベニバナ種子粕

試験は, 上記の 18 種類の植物について単位薬量 30 mg/l, 温度 20°C として臭化メチルくん蒸した時の, それぞれの空間ガス濃度をガスクロマトグラフで経時的 (投薬後 0.5, 1, 3, 6, 24, 48 及び 72 時間) に測定し, ガス濃度減少曲線及び 24, 48, 72 時間後の濃度・時間積 (CT 値) を求めた。

くん蒸は, ガラス注射器で所定量の臭化メチルガスを注入して行い, 注入前わずかに減圧にしておき, 注入後は直ちに常圧に戻した。

収着試験びんの気密度は, 72 時間後のガス保有率で $96.9 \pm 2.1\%$, 投薬による誤差は $\pm 0.87\%$ であった。

結 果

1. 空間ガス濃度の経時変化

ガス濃度の減少曲線の型により試験に用いた植物を 6 群に分類することができた。これらの各群の特徴を第 2 図及び次に示した。

アズキ, カラシナ種実, コーヒー豆: 供試植物中で最も収着が少なく, くん蒸初期の濃度が高い。特に収容比 0.1 及び 0.3 では, 72 時間後においてもガス濃度の減少は少なかった。しかし収容比 0.5 では, くん蒸初期の濃度が極めて高いのに対し, その後の減少が大きかった。

小麦, 麦芽, コシヨウ: 小麦では投薬 30 分後のガス濃度は, 収容比の大きいほど高く, 収容比 0.5 では 35 mg/l であった。しかしその後は収容比の大きいほど濃度の減少が大きく, 24 時間後では収容比 0.1 の濃度 25.2 mg/l に対し, 0.3 では 19.4 mg/l, 0.5 では 14.4 mg/l の濃度を示した。72 時間後では 21.2 mg/l に対し, それぞれ 12.3 mg/l, 7.2 mg/l となり, 収容比の影響は経過時間が長くなるほど増大した。

麦芽, コシヨウでも小麦と同様の経時変化を示した。

トウモロコシ, ソバ, ナタネ, マイロ: 臭化メチルガスの収着は, くん蒸初期に大きく, 特に収容比 0.3 以上の減少率が大きいので, 収容比間の濃度差が増大した。

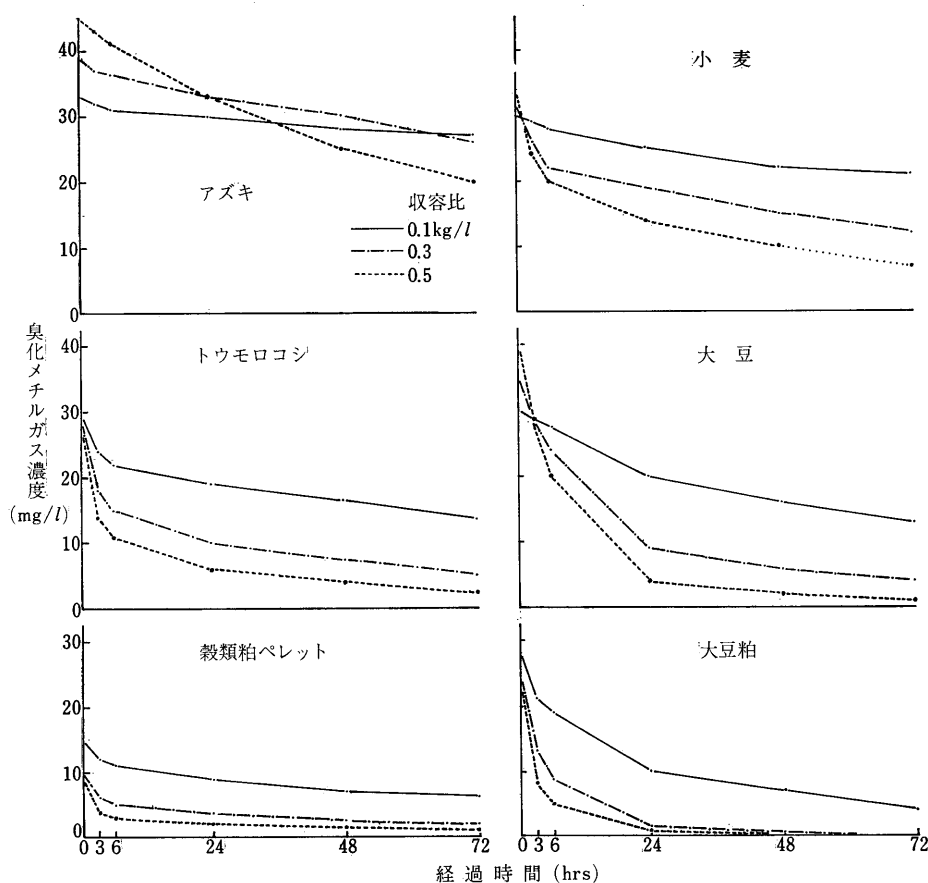
大豆, ゴマ: くん蒸初期の濃度が高いのに対し, 6 時間以後の濃度の減少が著しく, 特に大豆, ゴマの収容比 0.5 ではそれが顕著で, 72 時間後の濃度が次の群と同程度になった。

落花生粕, ベニバナ種子, 穀類粕ペレット, ベニバナ種子粕: ガス濃度が投薬直後に急激に低下するのが特徴である。特に収容比 0.3 以上では著しく, 0.5 では 6 時間後の濃度がすでに 2.5~6.5 mg/l となった。しかし, それ以後大きな減少はみられなかった。

大豆粕: ガス濃度の減少が急激かつ, 持続的であった。特に収容比が大きくなると, その低下は一層強まり, 収容比 0.3 以上では 48 時間後に 0.2 mg/l 以下となった。

2. ガス濃度・時間積 (CT 値) による各種植物とその収容比の違いによる収着量の比較

第 3 図は, 各供試植物の CT 値を収容比別に示したもので, 収着の少ない植物, すなわち CT 値の大きいものは, アズキ, カラシナ種実, コーヒー豆等であった。ま



第2図 アズキ、小麦、トウモロコシ、大豆、穀類粕ペレット、大豆粕の収容比別空間臭化メチルガス濃度の経時変化（投薬ガス濃度 30 mg/l、温度 20℃）

た CT 値の小さいものは、収容比 0.3 以上のベニバナ種子、ペレット類および粕類であり、これらはくん蒸時間が長くても CT 値はほとんど増加せず、大豆粕では 48 時間以後の CT 値の増加はなかった。

供試植物の収容比と CT 値の間には、一般に収容比が増加するにつれて CT 値が減少する傾向がみられた。しかしアズキのように収着量の少ないものは、収容比が高いほど 24 時間、48 時間で CT 値が増加する例もあった。

II 各種植物の臭化メチル収着に及ぼす薬量と温度の影響

材料及び方法

供試植物及び含水率：小麦（11.8%）、アズキ（12.4%）、コーヒー豆（9.0%）、マイロ（11.9%）、トウモロ

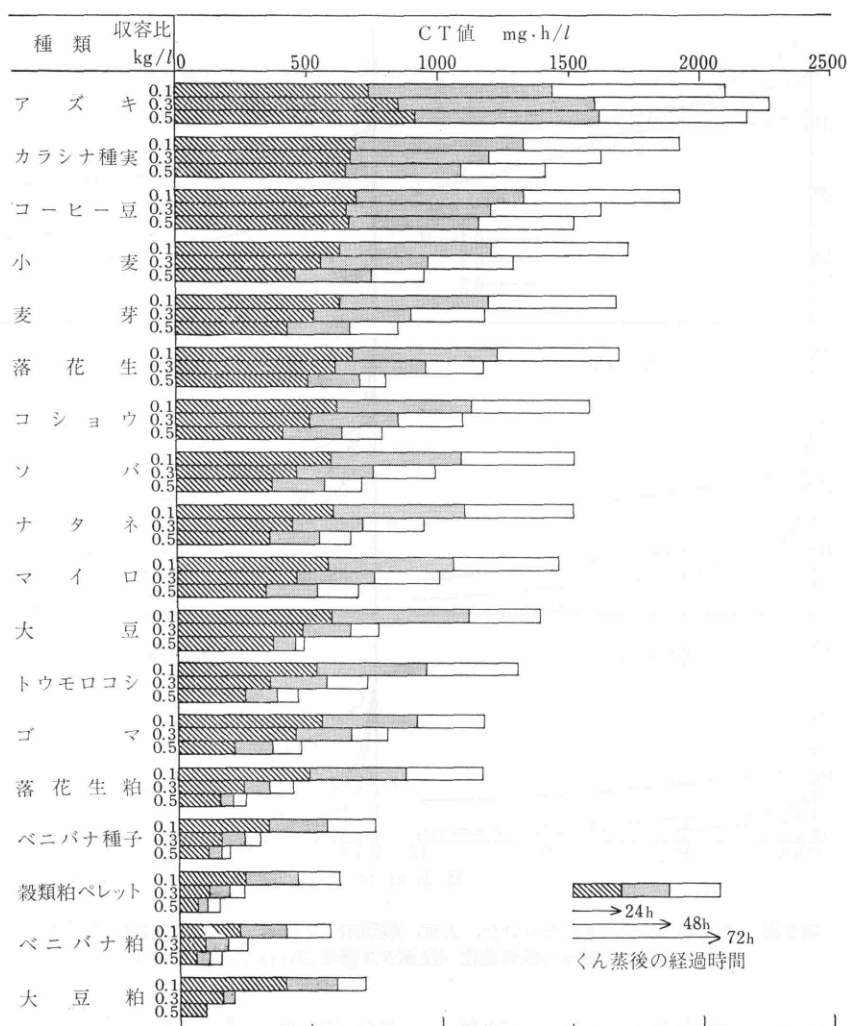
コシ（13.0%）、大豆（11.6%）、ソバ（15.0%）、アルファルファペレット（9.7%）、穀類粕ペレット（10.6%）、大豆粕（11.7%）。

試験は上記の 10 種類の植物について収容比 0.5 kg/l とし、温度 5、15、25℃、単位薬量を 10、30、50 mg/l として臭化メチルくん蒸をした時の空間ガス濃度を、試験 I と同様にして測定し、ガス濃度減少曲線及び 24、48、72 時間の CT 値を求めた。

結 果

1. 空間ガス濃度の経時変化

薬量別ガス濃度の経時変化の比較は、単位薬量に対する残存ガス濃度の割合（以下残存率という）によって行った。小麦、ソバの薬量別経時変化を第 4 図に示した。その他の植物においても同様な傾向を呈し、低薬量ほど残存率が低下する傾向を示したが、薬量間において大き



第3図 18種植物を各種収容比で臭化メチルくん蒸した時の空間ガス濃度・時間積 (CT 値)
(投薬ガス濃度 30 mg/l, 温度 20°C)

な差は認められなかった。

温度の相違によるガス濃度への影響は、供試植物により特徴ある傾向を示し、4群に分けることができた。単位薬量 30 mg/l, 収容比 0.5 kg/l の時の温度の影響を傾向別に分類し、その経時変化の代表的なものを第5図に示した。各供試植物の特徴は次のとおりである。

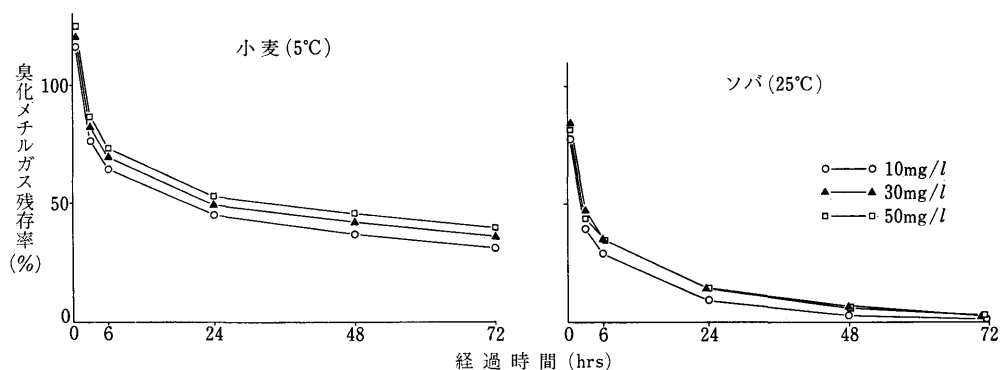
小麦、マイロ、トウモロコシ：温度の影響が顕著に現われたのは、投薬24時間後であり、25°C のガス濃度減少が大きかった。

コーヒー豆、ソバ：ガス濃度は、投薬直後では高温ほど高いが、その後は高温ほど濃度の低下が激しく、特に

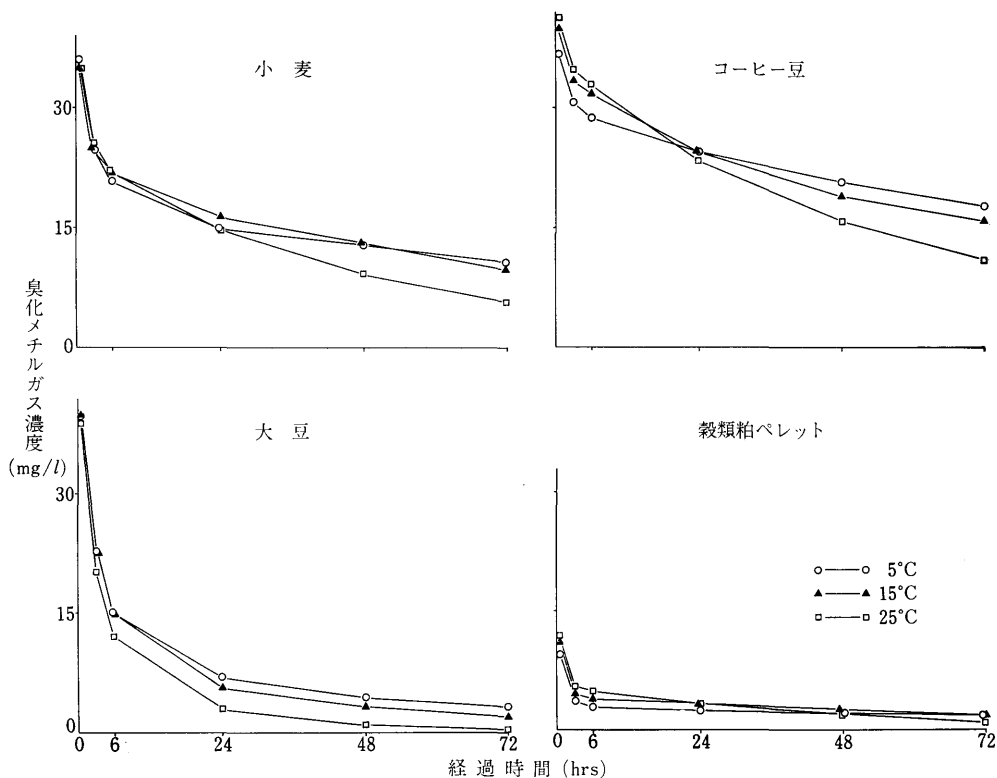
25°C の低下が著しかった。

大豆、アズキ、大豆粕：投薬後まもなく濃度による差異が現われ、高温ほど、また経過時間が大きいほど濃度の減少が著しかった。特に大豆、大豆粕の 25°C の減少量が大きく、大豆粕では 24 時間後の残存率が 1% 以下となった。

穀類粕ベレット、アルファルファベレット：くん蒸初期のガス濃度は、いずれの温度でも著しく下がり、低温ほどガス濃度が低くなったが 24~48 時間以後は 5°C の濃度がほとんど変化しないのに対し、25°C では減少が継続した。



第4図 小麦及びソバを各単位薬量でくん蒸した時の空間臭化メチルガス残存率の経時変化
(残存率 % = 空間ガス濃度 / 投薬ガス濃度 × 100, 収容比 0.5 kg/l)

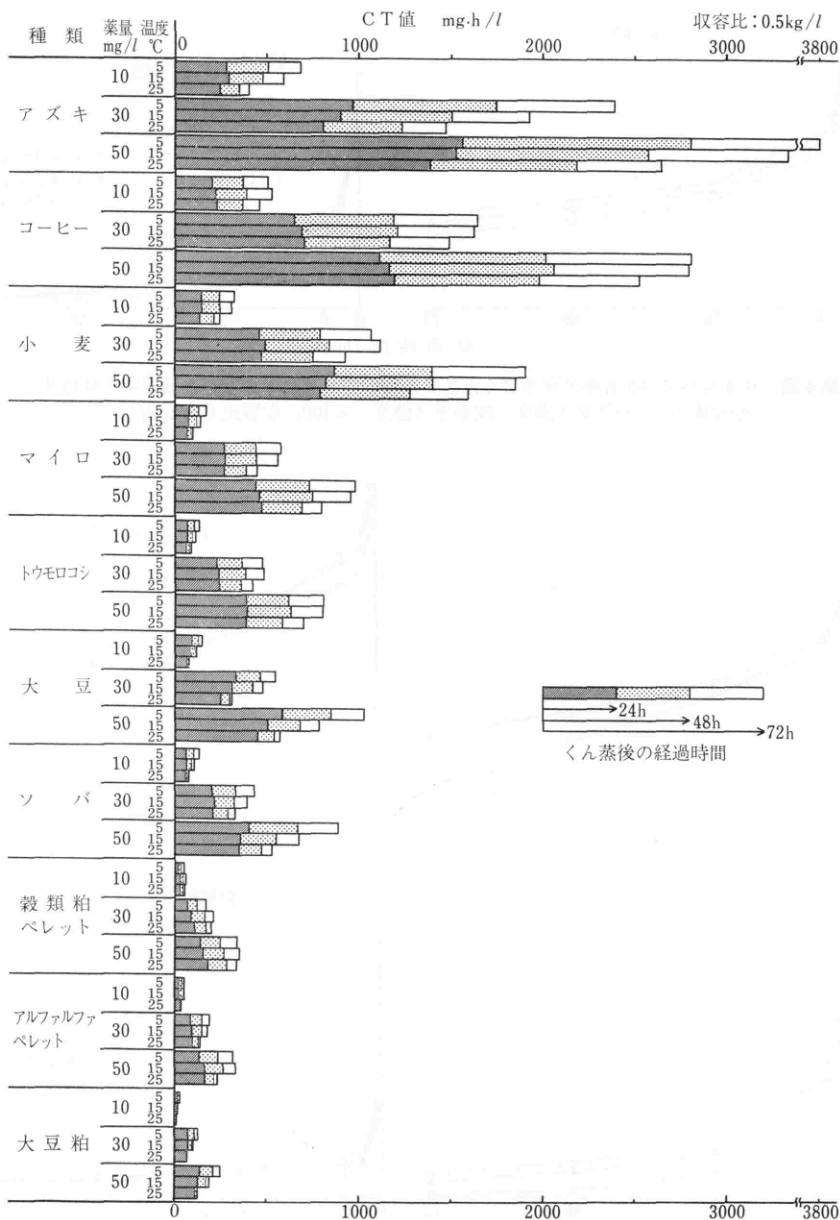


第5図 小麦、コーヒー豆、大豆、穀類粕ペレットを各くん蒸温度で臭化メチルくん蒸した時の空間ガス濃度の経時変化 (収容比 0.5 kg/l, 投薬ガス濃度 30 mg/l)

2. 薬量、温度がガス濃度・時間積 (CT 値) に及ぼす影響

第6図に10種植物について各単位薬量、温度で臭化メチルくん蒸した時の24, 48, 72時間のCT値を示した。

第6図によれば温度の違いによるCT値の増減については、24時間、48時間では各供試植物間において特定の関連が認められなかった。72時間では一般に25°Cのほうが5°Cよりいずれの薬量でもCT値が小さくなり、特に大豆、ソバ、大豆粕ではその差が大きくなった。



第6図 10種植物を各単位薬量、温度で臭化メチルくん蒸した時の空間ガス濃度・時間 (CT 値)

供試植物の薬量とCT値の関係を、薬量の相違によるCT値の増加率で比較したところ、各供試植物間に於て同様の傾向を示し、増加率に大きな差が認められなかった。すなわち、10mg/lのCT値を1とすれば、30mg/lでは 3.58 ± 0.34 倍、50mg/lでは 6.14 ± 0.61 倍（ただし大豆粕は除外した）となり、薬量が高いほど残存率

は大きく、低いほど小さいという相対的關係が明らかになった。

考 察

被くん蒸物による濃度減少の原因が、吸着と吸収によることは知られている。一般に吸着反応は、くん蒸物の

表面積に依存し、瞬間的にかつ低温ほど大きい (BARKER, 1974; BROWN, 1953; HEUSER, 1959; 森ら, 1960・1961; VINCENT, 1971)。しかしくん蒸物が微粉末のかたまりである場合は、内部への拡散が遅れ、ある程度の時間を必要とする場合がある (森ら, 1960・1961)。また吸収は、植物の成分が関与する化学的な場合が多く、そのため反応速度は比較的緩慢で高温ほど大きい (森ら, 1960・1961)。これらの報告及び筆者の試験結果から吸着のもっとも顕著なものは、ペレット及び粕のグループであった。特に温度 5°C ではガスの残存率が投薬 6 時間後に 10 数 % 以下となった。また吸収による濃度低下が顕著に現われたのは、大豆、大豆粕等であり、特に 25°C では 48 時間後にガスがほとんどなくなった。これらをくん蒸効果の観点からみれば、大豆等の吸収の大きい植物では短時間くん蒸が効果的であると思われる。また、ペレットや粕等の吸着量の極めて大きい植物では、ガスの拡散、浸透が妨げられ、さらに 100% 殺虫に必要な CT 値、植物体の薬剤残留等を考慮すると、臭化メチルによるくん蒸が困難であると思われる。

薬量の相違による収着量の増減は、いずれの供試植物でもほぼ同一の比率であった。この関係を応用してくん蒸時間、温度別に各くん蒸物の薬量を算出し、CT 値を一定にすることが可能であり、薬量決定時の一要素として利用できる。

要 約

植物検疫くん蒸における臭化メチルの薬量計算の基礎資料とするため、植物の種類、収容比、温度、薬量の違いが臭化メチルの収着に及ぼす影響を明らかにした。

試験は、19 種類の植物について、収容比 0.1, 0.3, 0.5 kg/l, 薬量 10, 30, 50 mg/l, 温度 5, 15, 25°C に設定して行った。くん蒸時間は 72 時間とし、GLC (FID) によって、ガス濃度を経時的に 7 回にわたって測定した。

1. 各種植物の臭化メチル収着と、収容比が収着に及ぼす影響を調べたところ、収着の型により次の 6 群に分類できた。

① アズキ、カラシナ種実、コーヒー豆 ② 小麦、麦芽、コショウ ③ トウモロコシ、マイロ、ナタネ、ソバ ④ 大豆、ゴマ、落花生 ⑤ 穀類粕ペレット、ベニバナ種子、落花生粕、ベニバナ種子粕 ⑥ 大豆粕

すなわち、収着が少なく、初期濃度は高く、また初期では収容比が高いほどガス濃度が高いが、長時間経過後は逆転して低くなるアズキ型。初期濃度は高いが、その後の収着が大きい大豆型。初期から収容比に比例して急

激に濃度が低下するペレット型、及びそれらの中間型等になった。

2. 薬量の違いによる各植物の CT 値 (ガス濃度・くん蒸時間積) の増加割合は、各植物ともほぼ同じであった。すなわち、薬量 10 mg/l の CT 値を 1 として比較すれば、30 mg/l では 3.58 ± 0.24 倍、50 mg/l では 6.14 ± 0.61 倍となった。

3. 温度による影響は、各植物によって異なり、4 群に分類された。一般に初期濃度は 25°C が高く、5°C が低く、経過時間と共に逆転する型が多い。また、ペレット類では、低温短時間くん蒸ほど温度の影響が大きく、大豆、大豆粕等では、高温、長時間くん蒸ほど大きかった。小麦、トウモロコシ、コーヒー豆では、だいたい中間の型を示し、温度の影響は少なかった。

引 用 文 献

BARKER, P.S. (1974) The penetration on methyl bromide into wheat at freezing temperatures. The manitoba entomologist 8: 90-93.

BROWN, W.B. and S.G. HEUSER (1953) Behaviour of fumigants during vacuum fumigation. II. Penetration of methyl bromide into bagged wheat feed and related diffusion experiments. J. Sci. Food Agric. 8: 378-386.

HEUSER, S.G. (1959) Behaviour of fumigants during vacuum fumigation: IV. Sorption of fumigants by wheat and wheat feed under atmospheric and reduced pressure. J. Sci. Food Agric. 2: 93-100.

国生義信 (1974) 粕類の MB ガス収着試験 メチルプロマイド研究会誌 2: 12-15.

森 武雄・小田 保 (1961) 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、植防研報 1: 44-53.

森 武雄・川本 登 (1960) 穀類のメチルプロマイドガス収着について、昭和 35 年度調査研究報告 pp. 79-80.

森 武雄・川本 登・山崎慎一 (1961) メチルプロマイドガスの拡散について、昭和 36 年度調査研究報告 pp. 74-75.

無 名 (1969) メチブロン燻蒸トウモロコシの残留臭化物について、くのしまタイムス 10: 56-61. 帝人化成 (株) 三原研究所

無 名 (1970) サイロによる粉体の徹くん蒸試験報告 その 1 棉実粕、くのしまタイムス 11: 1-10. 帝人化成 (株) くん蒸技術部.

SUN, Y. (1946) An analysis of some important factors affecting the results of fumigation tests in insects. Minn. Agric. Exp. Sta. Tech. Bull. No. 177 (柏 司訳, 神戸植物防疫情報 No. 61)

VINCENT, L.E. and D.L. LINDGREN (1971)

comparison of the sorption of hydrogen phosphide, methyl bromide, ethylene dibromide and hydrocyanic acid by wheat and corn of different moisture contents and load factors. J. Econ. Ent. **64** (1): 122-123.