

リン化アルミニウムくん蒸による銅の腐食について

杵 雅雄・安友 純・秋山 博志

横浜植物防疫所調査研究部調査課

Corrosion of copper plate by fumigation with phosphin. Masao MOKU, Jun YASUTOMO and Hiroshi AKIYAMA (Research Division, Yokohama Plant Protection Station) Res. Bull. Pl. Prot. Japan 16: 99-100 (1980).

Abstract: Corrosion of copper plate by fumigation was observed for one week at 10°C with 500 to 1200 ppm of phosphine.

It was observed that even at low temperature near 10°C copper plate was corroded with phosphine. Then the corrosion of copper plate in a container showed that the container was fumigated with phosphine. Copper plate began to be corroded earlier at high humidity (70% RH) than at low humidity (27% RH). In spite of small copper plate, much phosphine reacted with the copper, then the concentration of phosphine decreased.

リン化アルミニウムくん蒸を行うと、銅や銅合金の器材部分が腐食されることが知られているが、この腐食に関する研究は、温度 20°C 以上の条件で行った中山らの報告^{1),2)}(1971) の他には、少ないようである。

本報では、20°C 以下のリン化アルミニウムくん蒸においても、同様の腐食が起こるのか、銅の腐食によって、リン化水素の定性的検知ができるかどうかの検討を行った。

材料及び方法

1. リン化水素: FAO の勧告 (1975) による方法³⁾に準じて、リン化アルミニウム小型錠剤から発生させて使用した。この時のガスの濃度は約 90% であった (錠剤から発生させるため、二酸化炭素等のガスが含まれる)。
2. くん蒸びん: 6~6.5 l のガラス製デシケーターを使用した。このデシケーターは、リン化水素を用いて 1 週間測定したところ、十分な気密性を持っていた。

第 1 表 リン化水素濃度の経日変化

ガス濃度 及び追加投薬量	湿度 くん蒸びん 投薬量	70%	50%	27%
		6,284ml 7.4ml	6,194ml 7.3ml	6,257ml 7.4ml
投薬 3 時間後		1,150ppm	1,200ppm	1,100ppm
1 日 後		950ppm	1,100ppm	1,350ppm
2 日 後		650ppm	800ppm	950ppm
3 日 後		380ppm	550ppm	500ppm
追 加 量		4.6ml	3.3ml	3.7ml
4 日 後		830ppm	650ppm	450ppm
追 加 量		—	—	4.0ml
5 日 後		600ppm	400ppm	300ppm
追 加 量		3.0ml	4.5ml	5.0ml
7 日 後 (開 放)		550ppm	350ppm	15ppm

3. 銅板: 市販の銅板及び JIS (K-8660) 1 種規格の銅板を 1cm 平方に切断し、1つのくん蒸びんにそれぞれ 2 枚、計 4 枚を使用した。

4. 温度及び湿度: 温度 10°C、湿度 30% (但し、測定値は 27%)、50%、70% に調節した電気低温恒温恒湿器 (日本医化器製) を用い、くん蒸びんの蓋を半分開けて入れ、半日経過後手早く閉め、所定の温湿度とした。

5. 投薬及びガス濃度測定: 注射筒を用い、リン化水素が 1,000 ppm になるよう投薬した。ガス濃度は、毎日、北川式 D 型検知管で測定した。なお、500 ppm 以下に低下した場合は、1,000 ppm になるようリン化水素を追加投薬し、1 週間くん蒸した。

結果及び考察

くん蒸中のリン化水素濃度は、第 1 表に示した。

銅板は、湿度 70% 区では、くん蒸 1 日後から表面が黒変し始め、3 日後には黒く細かい斑点状に腐食し、その後あまり変化が見られなかった。

27% 区では、2 日後あたりまで変化は見られなかったが、3 日後から急速に黒変し始め、5 日後では銅板の表面が黒色の液体で覆われるほど腐食された。

50% 区は、70% 区と 27% 区の間様の様相を呈した。

くん蒸終了時、くん蒸びん内の湿度を測定したところ、当初 27% であったくん蒸びんは 56% に、50% は 62% に、70% は 74% にそれぞれ高くなっていた。又、開放後・銅板の腐食部は乾燥し、日がたつにつれ白色の化合物に、一部では青白色から緑青色の化合物に変化した。これらの物質は、中山らによると、黒色腐食物は非晶質のリン化水素附加物、その他の化合物は結晶質のリン化銅 $[\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 、 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び塩基性のリン酸銅 $[\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 、 $\text{CuOH} \cdot \text{CuPO}_4$ と推定並びに一部確認されている。

その他、この試験で判明したことは、次の通りであ

る。

1. 10°C の低温においても、500~1200 ppm のリン化水素によって銅板は腐食される。

2. 市販品の銅板と、JIS 規格の銅板とでは、特に明確な差は認められなかったが、JIS 規格適合銅板の方がより腐食されているように思われた。

3. くん蒸中にリン化水素は、用いた銅板が少量にもかかわらず、湿度 70% 区で 15.8 mg、50% 区で 17.3 mg、27% 区で 26.2 mg と相当多量に化学反応により消失した。

4. 市販品、JIS 規格の銅板共、くん蒸前にくらべ重量は増加していたが、正確な増加量は測定できなかった。

以上の諸結果から、くん蒸施設 (倉庫・コンテナ等) 内に銅片を設置しておけば、温度が 10°C 付近の低温、かつ低湿度であっても、リン化アルミニウム剤でくん蒸を行えば (500 ppm 以上の濃度が維持されていれば)、銅片は腐食する。従って、設置された銅片に腐食が認められれば、リン化アルミニウム剤でくん蒸が行われたことの定性的証明として利用できるものと考えらる。

引用文献

- 1) 中山秀夫・松元 忍・上原 実 (1971) ホストキシンガスの器材への影響とその防止策に関する研究 (第一報)、秦野たばこ試験場、特別報告、8: 53~56
- 2) 上原 実・中山秀夫 (1971) ホストキシンガスの器材への影響とその防止策に関する研究 (第二報)、秦野たばこ試験場、特別報告、8: 57~61
- 3) FAO Method No. 16 (1975) Recommended methods for measurement of resistance of agricultural pests to pesticides. FAO Plant Prot. Bull. vol. 23, No. 1 (秋山博志訳、横浜植物防疫ニュース No. 491-492)