

くん蒸試験における各種ガスの ガスクロマトグラフによる濃度測定法

赤川 敏幸・相馬 幸博

横浜植物防疫所調査研究部調査課

Gas Analytical Methods for Several Gases by Gas Chromatography in Fumigation Test. Toshiyuki AKAGAWA and Yukihiro SOMA (Chemical & Physical Control Laboratory, Research Division, Yokohama Plant Protection Station). *Res. Bull. Pl. Prot. Japan* 31: 125-127 (1995)

Key words : gas analytical method, methyl bromide, hydrogen cyanide, phosphine, sulphuryl fluoride, ethylene, carbon dioxide, oxygen, gas chromatograph

はじめに

くん蒸剤を用いた試験においては、くん蒸中にガス濃度を測定し、殺虫効果の指標となるガス濃度・くん蒸時間の積（CT値）を算出したり、完全殺虫濃度を確認するほか、被くん蒸物等への収・脱着量、梱包剤等の浸透性を調査することが必要（MONRO, 1969；西尾ら, 1970；赤川ら, 1994；三角ら, 1994）である。また、生果実の中には、くん蒸されることによって代謝に伴い生成するガスに変化が生じ、障害の発生要因に関わっていることが知られている（川上ら, 1991；相馬ら, 1994）。

このように、くん蒸試験に伴うガス濃度の測定にあたっては、高濃度から極く低濃度まで、少量のサンプルガスを用いて精度よく、簡便に測定することが必要不可欠である。これらの条件を満足させる方法としては、ガスクロマトグラフ（GC）を用いた測定方法が最も有効であり、臭化メチル（ CH_3Br ）、青酸（ HCN ）、リン化水素（ PH_3 ）、フッ化スルフル（ SO_2F_2 ）、エチレン（ C_2H_2 ）、二酸化炭素（ CO_2 ）及び酸素（ O_2 ）について、GC法によるガス濃度測定条件を調査したので報告する。

材料及び方法

1. 使用機器、器具及び供試果実

くん蒸中のガス濃度及びくん蒸後の脱着ガスあるいは生成ガスの測定に使用した機器及び器具は次のとおりで、測定対象ガスの種類により使い分けた。また、くん蒸後の脱着ガス及び生果実からの代謝に伴う生成ガスについては、くん蒸後密閉容器中に一定時間放置した果実から発生するその他のガスとのピークの分離をりんご（ふじ）、ミカン（温州）、柿（富有）及びブドウ（巨峰）を用いて確認した。

- ・GC本体（検出器：水素イオン化型、熱伝導度型、熱イオン化型）
- ・インテグレータ
- ・GC用ガラスカラム、メガボアカラム
- ・GC用各種担体及び各種液相
- ・マイクロシリンジ
- ・検量線作成用各種ガス：濃度既知のもの（ CH_3Br , HCN , PH_3 , SO_2F_2 , C_2H_4 , CO_2 及び O_2 ）
- ・ガラス製くん蒸ビン及びアクリル製デシケータ

2. GC条件の設定

くん蒸中のガス濃度の測定では、① くん蒸中の最大濃度から抑制濃度までの濃度範囲が測定できること、② 最低でも10分間隔で濃度測定が可能なこと、③ サンプルガス量が1ml以下となることを目標とし

第1表 各種くん蒸剤のくん蒸中又はくん蒸後の脱着ガスガスクロマトグラフによる測定条件及び測定濃度範囲

測定ガスの種類	臭化メチル	青酸ガス	リン化水素		フッ化スルフルル
検出器の種類	水素炎イオン化型	熱イオン化型	熱イオン化型	熱伝導度型(増幅器付)	熱伝導度型(増幅器付)
検出器温度[°C]	110	200	160	110	120
カレント電流[mA]	—	—	—	160	150
注入口温度[°C]	110	200	160	110	105
カラムの種類	2m 10%SE-30/クロモソルブ WAW (80-100メッシュ)	30m×0.53mm GSQメガボアカラム	30m×0.53mm GSQメガボアカラム	2mポラパックQS (80-100メッシュ)	2mポラパックQS (80-100メッシュ)
カラム温度[°C]	85	90	55	80	70
キャリアーガスの種類	窒素	ヘリウム	ヘリウム	ヘリウム	ヘリウム
キャリアーガス流量	1.5kg/cm ³	25ml/min.	20ml/min.	50ml/min.	20ml/min.
リファレンス側流量	—	—	—	30ml/min.	20ml/min.
水素流量	0.6kg/cm ³	3ml/min.	3ml/min.	—	—
空気流量	0.5kg/cm ³	150ml/min.	150ml/min.	—	—
試料ガス注入量[μl]	50	60	10	300	300
測定濃度範囲	くん蒸中のガス濃度 ～10ppm	くん蒸中のガス濃度 ～10ppm	くん蒸中のガス濃度 ～0.3ppm	くん蒸中のガス濃度 ～140ppm	くん蒸中のガス濃度 ～120ppm

た。また、代謝に伴う生成ガスの測定では、① それぞれの生成ガスの濃度範囲に必要なガス濃度が測定できること、② 果実の保管容器の容積を考慮し、サンプルガス量が100μl以下となることを目標とした。

GC条件の設定にあたっては、測定ガスの種類により検出器及びカラムの選定を行い、キャリアーガス流量及び温度条件の設定を行った。

3. 検量線作成用標準ガスの作製

検量線作成用の標準ガスは、5lまたは1lのくん蒸びんに、シリンジを用いて既知濃度のガス（10～100%）を一定量注入し、測定するガス濃度に合わせて3点以上作製した。

結果及び考察

1. くん蒸中又はくん蒸後の脱着ガスの濃度測定

CH₃Br, HCN, PH₃及びSO₂F₂のくん蒸中またはくん蒸後に脱着するガス濃度を測定できるGC条件は第1表のとおりである。ガス濃度はそれぞれの標準ガスを用いて作成した検量線から求めるが、くん蒸中のガ

ス濃度のように比較的高濃度で、かつ、標準ガスとの濃度差が小さい場合は1点検量線でも大きな誤差は認められなかった。

2. 植物の代謝に伴う生成ガスの測定

植物の代謝に伴うC₂H₄, CO₂及びO₂の果実から生成するガス濃度を測定できるGC条件は第2表のとおりである。果実を使用した調査では異種ガスの存在が確認されたが、ピークの分離は良好であった。

3. 測定濃度範囲及び妨害物質等について

くん蒸時のガス濃度は、高濃度のため高い精度で測定できるが、抑制濃度付近の低濃度では、十分な精度が得られない場合があるので、次の点に留意する必要がある。

CH₃Br：抑制濃度（15ppm）まで十分に測定できるが、1ppm以下の濃度では検出器をECDに変更する必要がある。

HCN：抑制濃度（10ppm）付近までが限界である。

PH₃：熱イオン化型検出器を使用すれば抑制濃度

第2表 植物の代謝に伴う生成ガスのガスクロマトグラフによる測定条件及び測定濃度範囲

測定ガスの種類	エチレン	二酸化炭素	酸 素
検出器の種類	水素炎イオン化型	水素炎イオン化型 (Ni触媒付)	熱伝導度型 (増幅器付)
検出器温度[℃]	110	—	110
カレント電流[mA]	—	—	80
注入口温度[℃]	110	300(Ni触媒温度)	110
カラムの種類	2m 10%SE-30/クロモソルブ W AW (80-100メッシュ)	2m Active Carbon (60-80メッシュ)	3m モレキュラシーブ 5A (60-80メッシュ)
カラム温度[℃]	85	170	90
キャリアーガスの種類	窒素	窒素	ヘリウム
キャリアーガス流量	1.5kg/cm ³	1.6kg/cm ³	50ml/min.
リファレンス側流量	—	—	30ml/min.
水素流量	0.6kg/cm ³	1.1kg/cm ³	—
空気流量	0.5kg/cm ³	1.0kg/cm ³	—
試料ガス注入量[μℓ]	50	50	50
測定濃度範囲	ppmオーダー	%オーダー	%オーダー

(0.3ppm) 付近まで測定できるが、熱伝導度型検出器では140ppm程度が限界である。

SO₂F₂：120ppm程度が限界であるので低濃度では測定が難しい。

C₂H₄：ppmオーダーでの濃度測定が可能である。

CO₂：大気中の濃度（0.03%）以下の濃度測定は困難であった（現在の機種では10ppm程度まで測定可能とされている。）。

O₂：%オーダーでの測定が可能である。ただし、本分析法では、大気中の成分であるアルゴン（0.93%大気中に存在する。）との分離ができないため測定値から差し引く必要がある。

引用文献

- 赤川敏幸・薮田重樹・岸野秀昭・松岡郁子・後藤睦郎・相馬幸博（1994）臭化メチルくん蒸における穀類の臭素残留量に関する調査Ⅱ．くん蒸時間及びくん蒸温度と臭素残留量，植防研報 30：19-25.
- 川上房男・相馬幸博（1991）臭化メチルくん蒸されたりんご果実の障害発生要因と障害防止，植防研報 27：41-46.
- 三角 隆・川上房男・溝淵三必・田尾政博・町田真生・井上 亨（1994）臭化メチルくん蒸によるウンシュウミカン果実に寄生するフジコナカイガラムシおよびミカンヒメコナカイガラムシの殺虫試験，植防研報 30：57-68.
- MONRO, H. A. U. (1969) MANUAL OF FUMIGATION FOR INSECT CONTROL. FAO Agri. Stud. 79: 14-37.
- 西尾 清・森上和夫・西田 実・馬場與市（1970）被くん蒸物の種類とメチルプロマイドガスの浸透及び脱着，植防研報 8：57-59.
- 相馬幸博・川上房男・三角 隆・中村三恵子・砂川邦男（1994）臭化メチルくん蒸された温州みかん果実の障害発生要因と障害防止，植防研報 30：1-9.