

穀類, 豆類くん蒸におけるリン化水素の収着性

相馬 幸博・岸野 秀昭・赤川 敏幸

横浜植物防疫所調査研究部

Sorption of Phosphine in Cereal Grains and Beans. Yukihiro SOMA, Hideaki KISHINO and Toshiyuki AKAGAWA. (Chemical & Physical Control Laboratory, Research Division, Yokohama Plant Protection Station). *Res. Bull. Pl. Prot. Japan* 32: 47-50 (1996).

Abstract : Cereal grains and beans were fumigated with phosphine at doses of 0.5 mg/ℓ and 2.0 mg/ℓ at 15 °C for 6 days with loading of 0.25 kg/ℓ and 0.5 kg/ℓ to study sorption ratios to commodities. The sorption ratios were classified to three categories on the basis of the residual gas ratio (residual gas concentration after fumigation / applied dose of 0.5 mg/ℓ or 2.0 mg/ℓ × 100) ; lower sorption ratio (100 ~ 145%) : brown rice, wheat, rye, barley, soybean, sesame seed and coffee bean, middle sorption ratio (60 ~ 90%) : maize, peanuts, rapeseed, cashewnuts and cocoa bean, and higher sorption ratio (0 ~ 45%) : cotton seed, milo, buck wheat and safflower seed. Higher CT value ratios of 100 ~ 140% were confirmed on brown rice, wheat, rye, barley, soybean, sesame seed coffee bean, maize, rapeseed and cashewnuts when compared the two CT value ratios (CT value without commodity / CT value with commodity × 100). Phosphine fumigation for such commodities with lower sorption ratios could be possible with lower doses and shorter periods than aluminium phosphide.

Key Words : fumigation, phosphine, sorption, cereal grains, beans

はじめに

リン化水素は、検疫消毒に使用されているリン化アルミニウム剤の有効成分である。近年、リン化水素をボンベに直接充填した製剤が開発され、半導体産業で多く使用されている。害虫防除では、オーストラリアにおいてリン化水素と炭酸ガスを混合し、ボンベに充填した製剤をサイロ下から投薬する方法が開発され (Winks and Ryan ; 1990)、リン化水素を安全、かつ簡便に使用することが可能となった。

リン化アルミニウム剤からリン化水素を発生させるためには、ある程度の湿度、温度及び時間を必要とするが、リン化水素を直接使用することによって、これらの条件が不要となり、くん蒸時間を大幅に短縮できる可能性がある。

本試験は、リン化水素を穀類、豆類などのくん蒸に使用した場合を想定し、くん蒸薬量決定要因の一つである被くん蒸物へのガス収着性について調査したので報告する。

材料及び方法

供試品目, 収容比及びくん蒸基準

穀類として日本産玄米, アメリカ産小麦, カナダ産ライ麦, オーストラリア産大麦, アメリカ産トウモロ

コシ, アルゼンチン産マイロ及びアメリカ産ソバの7品目を, 豆類としてアメリカ産大豆及び落花生の2品目を, 油料原料としてミャンマー産ゴマ, オーストラリア産綿実, カナダ産ナタネ, オーストラリア産ベニバナの4品目を, その他インド産カシューナッツ, グアテマラ産コーヒー豆, ガーナ産カカオ豆の3品目を含め, 合計16品目を供試した。

収容比は、通常倉庫に搬入される品目では 0.25 t/m³(kg/ℓ), サイロに搬入される品目では 0.5 t/m³(kg/ℓ)とし、輸入植物検疫規程 (1950) のリン化アルミニウム剤による消毒基準 (15 °C, 6日間, リン化水素として倉庫 0.5 mg/ℓ, サイロ 2.0 mg/ℓ) でくん蒸した。また、くん蒸温度及び薬量がガス収着性に及ぼす影響を調査するため、小麦については 5 °C, 15 °C, 25 °Cの区及び収容比 0.25 kg/ℓ, 0.5 kg/ℓの区を設けた。

くん蒸及びガス濃度の測定

5~8ℓのガラス製くん蒸ビン (ガス投薬, ガス濃度測定及び温度測定兼用セプタム付き) に試料を入れて密封し、リン化水素ガス (PH₃ 10%, N₂ 90%の混合ガス) を一定量注射器で投薬した。ガスの採取は Fig.1 のとおり、リン化水素ガスボンベに専用圧力調整機、ガス採取装置及び圧力調整バルブを取り付け、

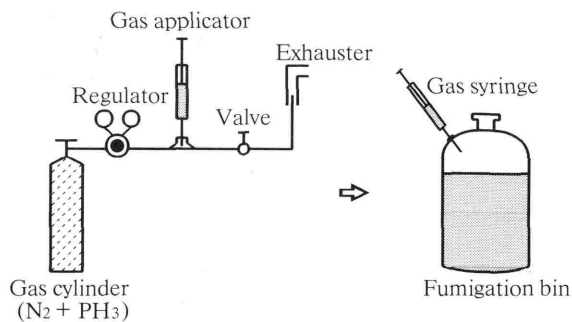


Fig. 1. Fumigation apparatus and gas collecting system used for phosphine fumigation.

ガス圧を利用してシリンジにガスを採取する方法により行った。

くん蒸中のガス濃度の測定は、2時間、2日及び6日後にガス濃度測定用セプタムからくん蒸容器空間部のガスをマイクロシリンジで採取し、ガスクロマトグラフ (TCD: GC-14A, 島津製作所製) を用いて、赤川・相馬 (1995) の方法により行った。また、くん蒸中の温度は、自動温度記録計 (白金-白金ロジウム熱電対付: チノ製) で測定した。

結果及び考察

1. 被くん蒸物によるガス収着性

15℃、収容比 0.25 及び 0.5 kg/ℓ、リン化水素 0.5 及び 2.0 mg/ℓ でくん蒸したときの供試植物別のガス濃度は Table 1 のとおりである。ガス収着性の大きさを比較するために、単位薬量 (0.5 mg/ℓ または 2.0 mg/ℓ) を 100 とし、くん蒸 6 日後のガス濃度の割合 (ガス残存率) が 100% 以上のものを収着性が小さい品目、50% 以上 100% 未満のものを収着性が中程度の品目、50% 未満のものを収着性が大きい品目として分類すると、収着性が小さい品目 (100 ~ 145%) は玄米、小麦、ライ麦、大麦、大豆、ゴマ及びコーヒー豆、中程度の品目 (60 ~ 95%) はトウモロコシ、落花生、ナタネ、カシューナッツ及びカカオ豆、大きい品目 (0 ~ 45%) はマイロ、ソバ、ベニバナ及び綿実であった。

ガス濃度の経時変化を代表的な品目で示すと Fig. 2 のとおりで、小麦、大豆等は 2 日目以降ほとんどガス濃度が低下しないのに対し、マイロ (同グループ: カカオ豆、綿実、ナタネ及びベニバナ) は 2 日目以降も濃度の低下が大きかった。また、ソバは、ガス濃度が急激に低下し、2 日後にはほとんど検出されなかった。

Table 1. Progressive gas concentration and gas residual ratio for cereal grains and beans fumigated with phosphine at doses of 0.5 and 2 mg/ℓ for 6 days at 15℃ with loading of 0.25 and 0.5 kg/ℓ.

Commodity	Dose (mg/ℓ)	Load (kg/ℓ)	Gas concentration (mg/ℓ)			Gas residual ratio (%)
			2hrs.	2days	6days	
brown rice			0.6	0.5	0.5	100
coffee bean			0.7	0.7	0.7	140
cocoa bean			0.7	0.5	0.3	60
peanuts	0.5	0.25	0.6	0.4	0.4	80
cashunuts			0.8	0.5	0.4	80
sesame seed			0.7	0.6	0.5	100
cotton seed			0.7	0.3	0.2	40
wheat			3.0	2.6	2.5	125
rye			3.6	2.5	2.3	115
barly			3.1	2.8	2.9	145
maize	2.0	0.50	2.8	2.2	1.9	95
milo			2.7	1.6	0.9	45
buck weat			2.4	0.1	0.0	0
soybean			2.9	2.1	2.0	100
rapeseed			3.5	2.3	1.4	70
safflower seed			3.7	1.1	0.4	20

* Gas residual ratio = (residual gas concentration after 6 days / initial doses of 0.5 and 2 mg/ℓ) × 100.0

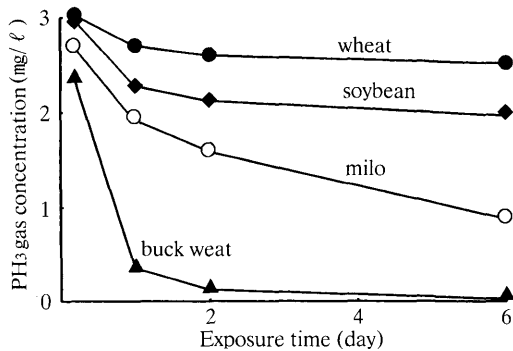


Fig. 2. Progressive gas concentration during fumigation in cereal grains fumigated with phosphine at a dose of 2 mg/l for 6 days at 15°C with loading of 0.5 kg/l.

これまで森・川本 (1966) が報告しているとおり、小麦、トウモロコシ等のリン化水素収着性は臭化メチルに比較してかなり小さかったが、ソバのように収着性の極めて大きい品目も存在することが明らかとなった。また、収着性の傾向は、臭化メチルの収着量が少ない小麦、ライ麦、大麦、コーヒー豆などの品目 (相馬ら;1978) ほどリン化水素でも収着量が少なく、収着量が多いソバ及びベニバナはリン化水素でも収着量が多いことが判明した。

2. 収着性に対する温度及び薬量の影響

小麦を収容比 0.5 kg/l、リン化水素 2.0 mg/l でくん蒸したときの温度別ガス濃度は Fig.3 のとおりである。

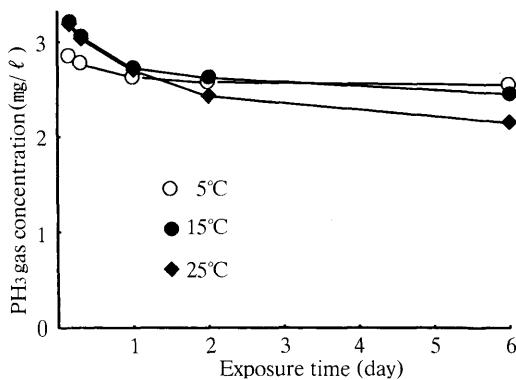


Fig. 3. Progressive gas concentration during fumigation and gas residual ratio for wheat fumigated with phosphine at a dose of 2 mg/l for 6 days at 5, 15 and 25°C for 6 days with loading of 0.5 kg/l.

る。5°Cでは投薬2時間後のガス濃度が15°C及び25°Cに比較して低かったが、2日目以降は温度が高いほどガス濃度が低下する傾向が認められた。

小麦を15°C、収容比0.5 kg/lでくん蒸したときの薬量別ガス残存率は Fig.4 のとおりである。薬量が多いほどガス残存率はやや高くなる傾向が認められた。

3. 濃度・時間積 (CT) 値による比較

リン化水素で2日または6日間くん蒸した場合のCT (mg·h/l) 値を品目別に比較すると、Fig.5及びFig.6のとおりである。

2日間のくん蒸では、ソバを除く15品目が空くん蒸のCT値 (くん蒸日数に0.5 mg/lまたは2.0 mg/lの単位薬量を乗じた値) よりも高いCT値 (100~152%) を示した。6日間のくん蒸では、玄米、小麦、ライ麦、大麦、大豆、ゴマ、コーヒー豆、トウモロコシ、ナタネ及びカシューナッツの10品目が100~144%の高いCT値を示したが、カカオ豆、落花生、綿実、マイロ及びベニバナの5品目では65~93%の範囲であった。ソバはくん蒸2日後にガス濃度がほとんど検出されなかったことから、その後CT値は増加せず、空くん蒸に対して23%の極めて低い値であった。CT値の高い、すなわち収着性の小さい品目では、被くん蒸物の収容量が多いほどくん蒸中のCT値が増加するため、低薬量でのくん蒸が可能であるが、収着性が極端に大きいソバではリン化水素によるくん蒸そのものが困難であると考えられる。

リン化アルミニウム剤によるくん蒸では、リン化水素を発生させるために一定の日数が必要である。例え

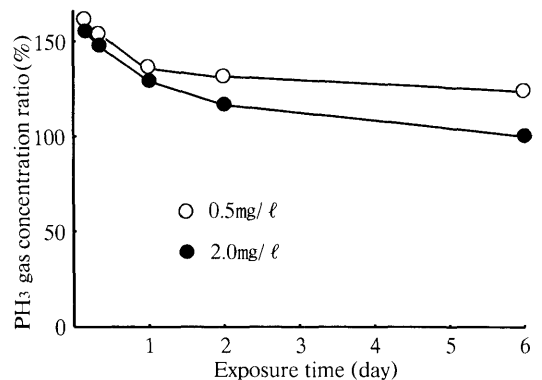


Fig. 4. Relationship between phosphin gas concentration and gas residual ratio for wheat fumigated at doses of 0.5 and 2 mg/l for 6 days at 15°C.

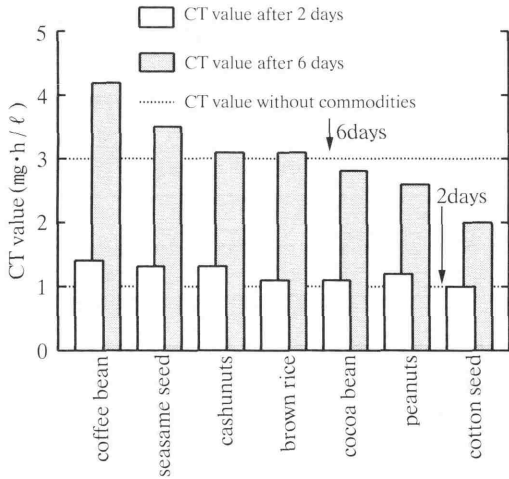


Fig. 5. CT value in each commodity fumigated with phosphine at a dose of 0.5 mg/ℓ for 2 and 6 days at 15 °C with loading of 0.25 kg/ℓ.

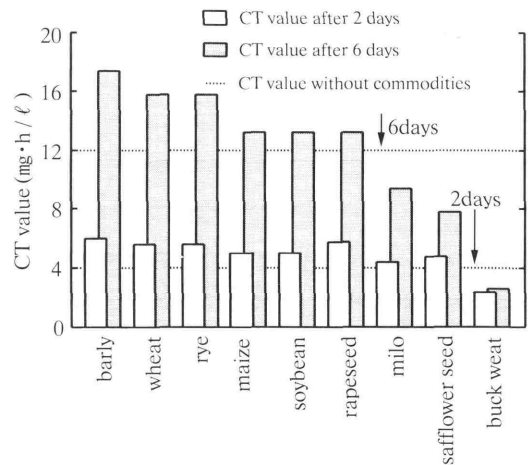


Fig. 6. CT value in each commodity fumigated with phosphine at a dose of 2 mg/ℓ for 2 and 6 days at 15 °C with loading of 0.5 kg/ℓ.

ば、15 °C、38 % R. H.の条件でリン化水素を約 70 % 発生させるために 4～7 日を要し、温度及び湿度が低い場合はさらに日数を必要とする (楯谷ら；1974)。これに対し、リン化水素によるくん蒸では、投薬直後にガスをかく拌して濃度を均一にできることから、温度及び湿度の条件は必要としない。ヒラタコクヌストモドキは、0.1～0.5 mg/ℓ、24 時間 (25 °C) で各態が完全殺虫される (森・川本；1966) ことから、リン化水素による消毒はリン化アルミニウム剤の基準よりも薬量の大幅な削減及び処理日数の大幅な短縮が可能であると考ええる。

引用文献

赤川敏幸・相馬幸博 (1995) : 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. 植防研報 31 : 125～127.

森 武雄・川本 登 (1966) : リン化アルミニウム剤の性状と効果に関する研究. 植防研報 3 : 24～35.

相馬幸博・秋山博志・川本 登 (1978) : 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. 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. 植防研報 15 : 15～22.

楯谷昭夫・佐伯 聡・川本 登 (1974) : リン化アルミニウム剤の分解に及ぼす温・湿度の影響. 植防研報 12 : 28～30.

Winks, R.G. and Ryan, R. F. (1990) : Recent Development in the Fumigation of Grain with Phosphine. 5th Int. Work Conf. Stored Prod. Prot., Bordeaux : 9-14 Sept.