

蒸散法に関する研究(第2報)

ユーパレンと TPN 剤の煙化について

瀬崎滋雄・芳岡昭夫・松本恭昌

Studies on the Device of Jowsan Fogger (Steam Fogger). 2.

Converting Euparen and TPN to smoke under the device of Jowsan Fogger.

Shigeo SEZAKI, Akio YOSHIOKA and Yasumasa MATSUMOTO

緒 言

蒸散法は水蒸気蒸留の考え方を利用したもので、加熱水蒸気で効率よく薬剤を気化させ、大気中で放冷煙化させるため、薬剤の分解も少なく、利用範囲も広いように思われる。

蒸散法による施設栽培の病虫害防除については、前報などにおいて報告したが¹⁾²⁾、それらによると本法処理の結果、施設内に薬剤が分散し十分な効果を示している。そこで、いろいろな薬剤を蒸散法に利用する場合、より効率的な条件が望まれる。そのためには、薬剤の蒸散法における物理、化学的性質を知る必要がある。

物質は一般的な性質として、温度が上るにつれて固体、液体、気体と態を変えるものや、直接固体から気体に昇化するものがあるが、大部分の化合物は、ある温度以上になると分解してしまうものが多い。薬剤を煙化する場合、一度薬剤を気化させ、それを空気中で放冷し煙化に導くが、この段階で薬剤の分解量をできるだけ少なくする必要がある。また、その煙化率は、処理薬剤の100%に近づけることが望まれる。

筆者らは、蒸散法における薬剤の煙化状態と煙化量を調べるために、ユーパレンと TPN 剤について、以下の実験を行つたのでその結果を報告する。

実験 I. 蒸散法による水蒸気温度がユーパレンと TPN 剤の煙化状態におよぼす影響

実験材料

○ユーピーグレン：ユーパレン (N, N-dimethyl-N'-phenyl-(N'-fluorodichloromethylthio)-sulphamide)²⁾ 40%ペレット (その他は鋳物質)。

○ダコグレン：TPN 剤 (Tetrachloroisophthalonitrile)²⁾ 50% ペレット (その他は鋳物質)。

○小型電気式蒸散器：構造は第1報を参照。

○ガスクロマトグラフィー：日本電子製，1100型。
検出器：ECD (⁶³Ni, 15mCi)

カラム：ガラスカラム，長さ1 m，内径3 mm。

充填剤：液層，silicon OV-17 5%。

固層，chromosorb G. WAW. DMCS. 60~80 mesh。

○ユーパレン純品：原体をアセトン+n-ヘキサンで再結晶したもの。

○TPN 剤純品：原体をアセトン+n-ヘキサンで再結晶したもの。

実験方法

蒸散器の操作は、外界の影響を少なくするためにドラフトの中で行つた。

蒸散器に水を入れ、所定の条件に設定し蒸気発生後、薬剤を薬筒に2.3g入れ、蒸散を開始した。蒸散開始後、適当な間隔で5秒間ずつ、気化および煙化してきた薬剤を回収した。この回収は、蒸留水を吸わせた沓紙(東洋沓紙 No. 2, 直径11cm)を蒸散状態の中に露出して、薬剤を沓紙に吸着させず方法で行つた。沓紙は薬筒上3cm, 水平に位置した。

薬剤を付着させた沓紙は共栓付三角フラスコに入れ、n-ヘキサン100mlで浸漬抽出した。抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水し、ガスクロマトグラフィーの試料に供した。残渣は乳鉢で粉碎後n-ヘキサンで抽出し、ガスクロマトグラフィーの試料に供した⁴⁾。測定は絶対検量線法で行つた。

水蒸気の温度条件は下記のとおりで行つた。

ユーパレン：150°C, 200°C, 215°C, 260°C, 300°C,

TPN 剤：215°C, 260°C, 300°C。

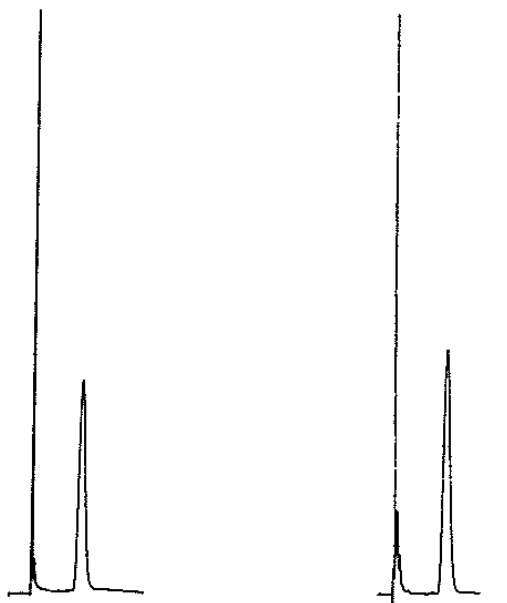
ガスクロマトグラフィー条件は下記のとおりであつた。

キャリアーガス：N₂, 80ml/min。

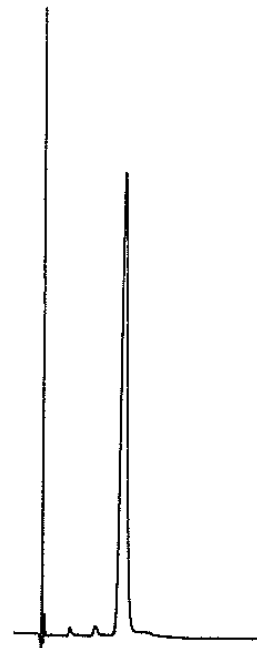
カラム温度：190℃，
 注入口温度：230℃，
 検出器温度：250℃，
 チャート，スピード：5mm/min.
 感度：attenuator 10

実験結果

ガスクロマトグラムのチャートは図1，図2に示した。両剤とも分析に支障をきたすような妨害ピークは見られなかったが，ユーパレンでは，水蒸気温度が高温時に，ユーパレン以外のピークが少し見られた。



第1図 ユーパレンのガスクロマトグラムチャート

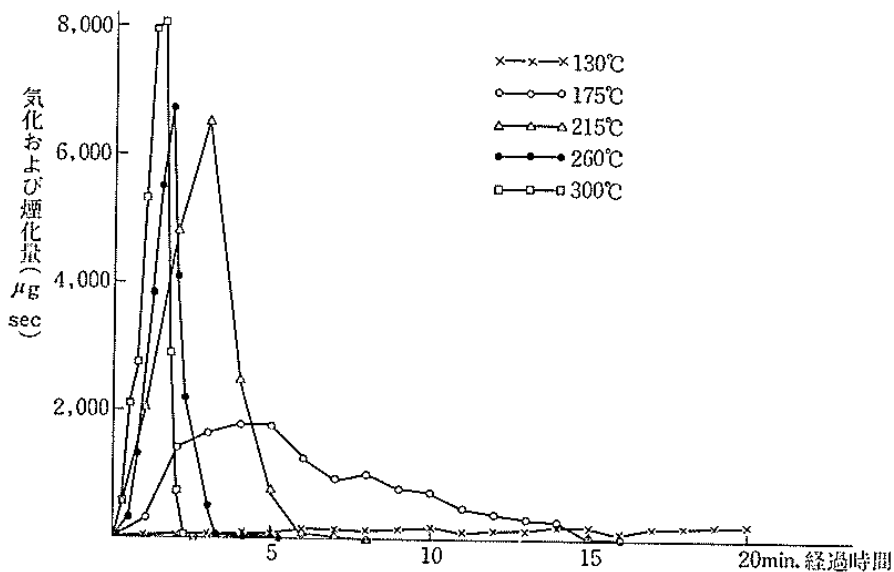


水蒸気温度260℃

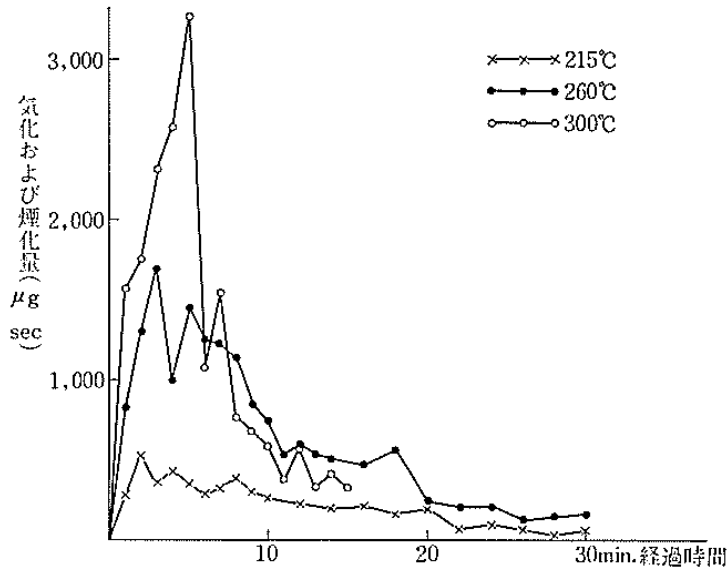
第2図 TPN 剤のガスクロマトグラムチャート

薬剤の気化および煙化状態を時間的な経過でもって，図3，4に示した。ユーパレンと TPN 剤の気化および煙化状態を見ると，両剤とも，ある時間に気化および煙化量のピークをもつ変化が見られる。そしてユーパレンでは，そのピークの位置が，水蒸気温度の高いほど，短い時間に見られる。両剤とも水蒸気温度が高くなると，5秒間の気化および煙化量の最大量は増す傾向が見られた。

表1，2は，ユーパレンと TPN 剤の蒸散後における



第3図 ユーパレンの気化および煙化量と蒸気温度および経過時間の関係



第4図 TPN 剤の気化および煙化量と蒸気温度および経過時間の関係

る、残渣中の薬剂量を示した。両剤とも、残渣中における薬剤の残留量は、水蒸気温度が高いほど少なくなっている。特にユーパレンでは、130°Cで20分後に61%残っている一方、310°Cでは、4分後で0%になつてしまつている。

実験2. 蒸散法における水蒸気量、水蒸気温度とユーパレン、TPN 剤の煙化量との関係

実験材料

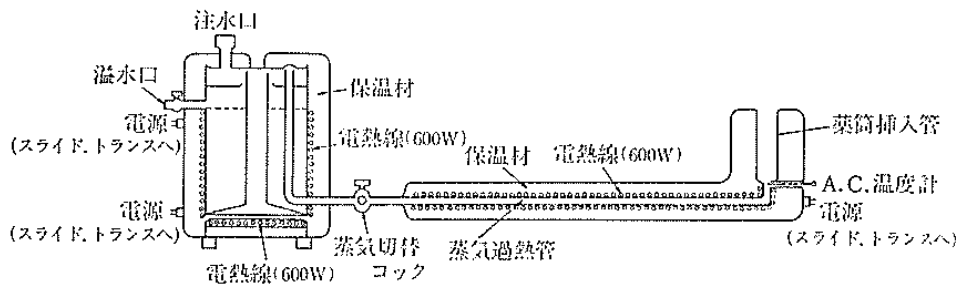
- ユーピーグレン：実験(1)と同じ物を用いた。
 - ダコグレン：実験(1)と同じ物を用いた。
 - 電気式蒸散試験器：構造は図5に示した。
 - 蒸散薬剤回収装置：構造は図6に示した。
 - ガスクロマトグラフィー：島津製、GC4A
- 検出器：FID
 カラム：ガラスカラム、長さ1.0m、内径4mm
 充填剤：液層 silicon DC. QF-1, 15%+silicon DC-200 10%。
 固層 chromosorb G. WAW, DMCS, 160~80 mesh.

表1 ユーパレンにおける蒸気温度と残渣の関係

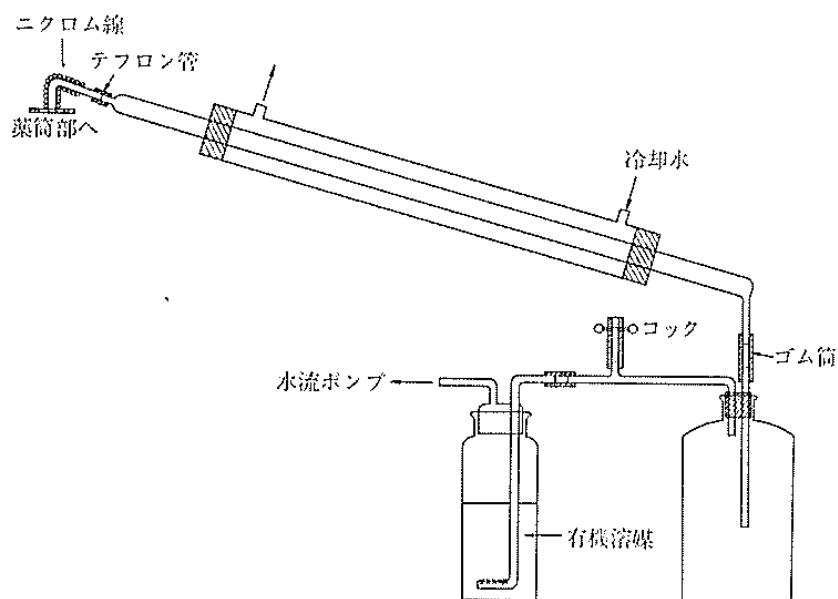
蒸気温度	経過時間	
	10	20min.
130°C		61%
175°C		6%
215°C	0%	
260°C	0%	
300°C	0%	

表2 TPN 剤における蒸気温度と残渣の関係

蒸気温度	経過時間	
	15	30min.
215°C		73%
260°C		21%
300°C	7%	



第5図 電気式蒸散試験器



第6図 蒸散薬剤回収装置

- ユーパレン純品：実験(1)と同じ物を用いた。
- TPN 剤純品：実験(1)と同じ物を用いた。
- 内部標準物質：セバシン酸ジ-n-ヘキシル

air : 860ml/min.

H₂ : 10ml/min.

チャート・スピード : 5mm/min.

感度 : sensitivity 10²MΩ. rang 0.8V.

実験方法

薬剤を薬筒の中に2.3g取り、所定の条件に設定した蒸散試験器の中に薬筒を入れ、水蒸気を流した。洗気ビンの中には回収溶媒（ユーパレンにはクロロホルム、TPN 剤にはキシレン）を入れた。装置の中で水蒸気が正常に流れるように、洗気ビンの端から水流ポンプで少し吸引した。蒸散終了後、回収装置の中を回収溶媒で洗い、全部合わせて煙化量とした。薬筒の中の残渣は粉砕後、回収溶媒で抽出した。

蒸散条件

水蒸気量 : 1.5gH₂O/min., 15gH₂O/min.

蒸散時間 : 30分

水蒸気温度

ユーパレン : 150°C, 175°C, 200°C.

TPN 剤 : 200°C, 250°C, 300°C.

抽出した溶液は無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリー、エバポレーターで濃縮し、内部標準物質を加えてガスクロマトグラフィーの試料に供した。

ガスクロマトグラフィーの条件は下記のとおりであった。

カラム温度 : 180°C.

検出器温度 : 220°C.

注入口温度 : 210°C.

キャリアーガス : N₂ 115ml/min.

実験結果

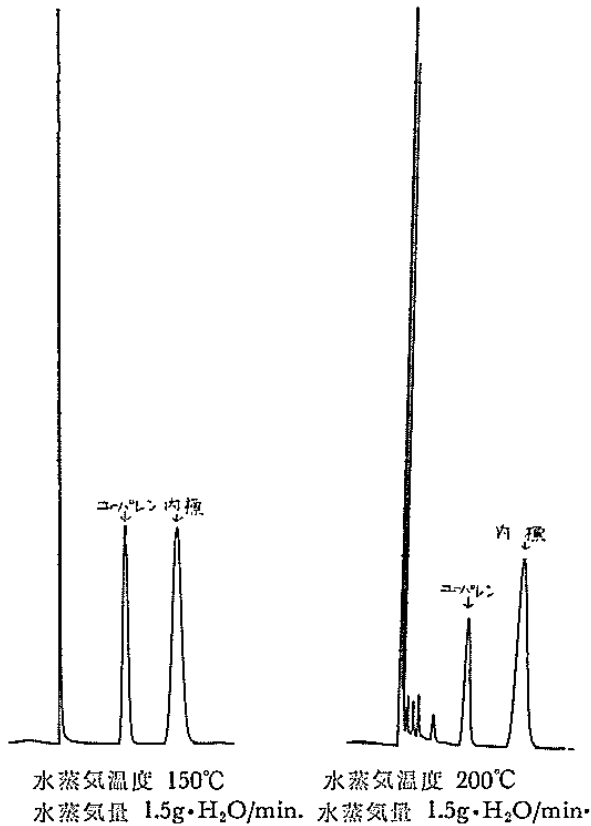
ガスクロマトグラムのチャートは図7, 8に示したとおり、分析を妨害するようなピークは見られなかったが、ユーパレンの水蒸気温度が高い場合に、ユーパレンや内部標準物質以外のピークが少し見られた。

ユーパレン、TPN 剤の蒸散結果は図9, 10に示した。

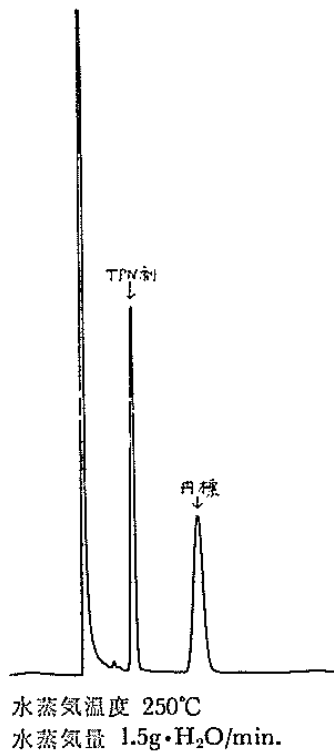
ユーパレン : 水蒸気量を 1.5gH₂O/min. から 15gH₂O/min. に上げると、煙化率が増している。一方、水蒸気温度が150°Cで、残渣中に薬剤が残っているが、175°C, 200°Cになると残っていない。煙化率は水蒸気温度が175°Cで最大となっている。水蒸気温度を上げると未回収率が増しており、また、水蒸気量を増すと、その未回収率が下がっている。

TPN 剤 : 水蒸気量を増した効果は、煙化率、残渣率、未回収率にほとんど見られなかった。一方、水蒸気温度に対して変化が見られ、200°Cの時には残渣があるが、250°C, 300°Cになるとほとんど残渣が見られない。煙化率は水蒸気温度200°Cの時には35%前後であるが、250°C, 300°Cの時には、ほとんど100%に近くなっている。未回収率は水蒸気量、水蒸気温度によつて、ほとんど影響をうけなかった。

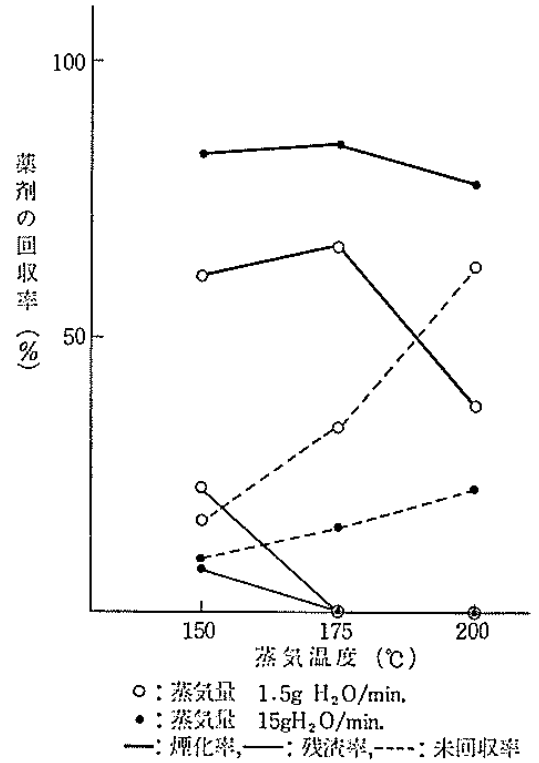
実験3. 蒸散法におけるユーパレンの濃度と煙化の関係



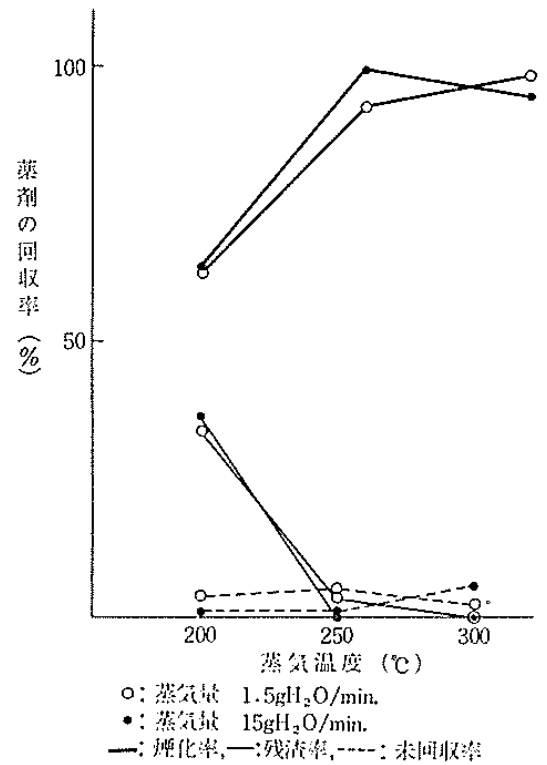
第 7 図 ユーパレンのガスクロマトグラムチャート



第 8 図 TPN 剤のガスクロマトグラムチャート



第 9 図 蒸散法によるユーパレンの蒸気温度、蒸気量と燃化率、残渣率、未回収率との関係



第 10 図 蒸散法による TPN 剤の蒸気温度、蒸気量と燃化率、残渣率、未回収率との関係

実験材料

○ユーパレン：実験(1), (2)と同じ。ただし、濃度は10%, 20%, 40%, 50%, 60%, 80%, 90%, 100%のものを用いた。

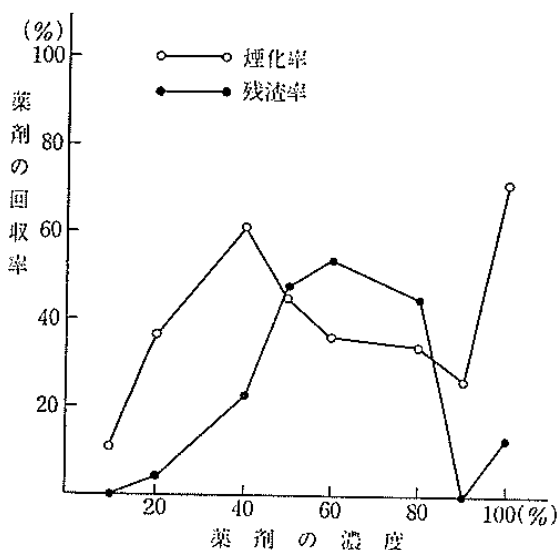
○その他は実験(2)と同じ。

実験方法

実験(2)におけるユーパレンと同じ操作で行った。ただし、水蒸気温度150°C、水蒸気量 1.5gH₂O/min. の蒸散条件を用いた。

実験結果

結果は図11に示した。それぞれの煙化率は、薬剤の濃度が増すとともに上り、40%にピークが見られ、それ以上では下がっていくが、100%になると急激に上っている。残渣率も濃度が増すとともに上がり、60%になると少し上っていた。薬剤濃度が高くなると、薬筒内で薬剤が液化、沸騰状態になり、やがて一時に白煙を出し、炭化した。その濃度や、炭化するまでの時間は一定しなかった。



第11図 薬剤濃度を変えた場合の煙化率、残渣率の関係

考察

以上の実験結果が示すとおり、蒸散法よって、ユーパレン、TPN 剤は薬剤そのものが明らかに気化および煙化されている。その気化、煙化状態は図1, 2に示したとおり、ある経過時間後に気化および煙化量のピークを

もつ変化を示している。この変化の中で、最初の気化および煙化量が少ないのは、水蒸気のエネルギーが薬筒内の温度を上げるのに使われるためであろうと思われる。そして、薬筒内の温度上昇とともに気化および煙化量が多くなり、ピーク後は、薬筒内の薬剤の減少とともに少なくなっていくと考えられる。実験(1)は、蒸散状態の中に汚紙を入れ汚紙への付着量を定量したのであるため、気化および煙化してきた薬剤を全部回収したのではないが、気化および煙化状態の傾向を見るためには充分であったと思われる。

蒸散法における蒸散条件に、水蒸気温度、水蒸気量、蒸散時間、薬剤濃度、薬剤量等、いろいろな要因が考えられる。その中で、本実験では、水蒸気温度、水蒸気量、蒸散時間、薬剤濃度について検討してみた。

まず、水蒸気温度は常圧において、100°C以上の温度が必要とされる。ユーパレンにおいては水蒸気温度が、150°C、175°C、200°Cについて検討した。水蒸気温度が150°Cでは、30分の蒸散後にも残渣が見られ、まだ温度不足の状態であろう。そして、175°C以上からは残渣が見られないが、煙化率は200°Cになると落ちている。このことから、175°C近辺に残渣もなく煙化率の最大なる条件があると考えられる。一方、未回収率は水蒸気温度の上昇により、ほぼ直線的に増している。この未回収率は、日本特殊炭業株式会社の社内報にも、ユーパレンが137°C近辺で不安定な状態になつている³⁾と報告していることから見て、薬剤が何らかに変化したものと思われる。実際、ガスクロのチャート上にも、ユーパレンの前に少しピークが見られるのはその結果であろう。

TPN 剤については、200°C、250°C、300°Cの水蒸気温度で検討した。200°Cでは、30分の蒸散後に残渣が見られたので温度不足と考える。水蒸気温度が250°C、300°Cでは90%以上煙化を認め、かつ残渣もなかつたことから、TPN 剤には250°C以上の温度が必要であると考えられる。未回収率はそれぞれ5%以下で出ているが、これは実験中の誤差であろう。TPN 剤はくん煙剤として使われるほど熱に対して安定で、この程度の水蒸気温度では、分解はなかつたと思われる。

水蒸気量については、その量が多いほど水蒸気の線速度が高まり、薬剤の煙化量が増すものと考えられたので、水蒸気量を1.5g・H₂O/min. と15g・H₂O/min. について検討した。ユーパレンにおいては、水蒸気量を増すと煙化率を上げ残渣率と未回収率を下げる効果があつた。この未回収率は分解によるものと考えられ、水蒸気量の増加が薬剤の気化を促進し、また、高温水蒸気中の薬剤存在時間を短くすることにより、分解をおさえた

思われる。その効果は水蒸気温度が高いほど顕著であった。しかし、水蒸気量を増やすことが効果的であるとしても、蒸散器の構造上に限度があり、このように薬剤に必要な水蒸気量をコントロールすることは今後の問題にならう。一方、TPN 剤では、水蒸気量増加の効果が見られなかつたことから、薬剤の種類により水蒸気量に対する感応の差異が見られた。この実験の場合、水蒸気の線速度は約 20cm/sec.~200cm/sec. で相当大きなものである。この大きな線速度においては、TPN 剤は他の要因が大きく働いて、線速度増加の効果がみられなかつたものと考えられる¹⁾。

グレン中の薬剤濃度については、ユーバレンで検討した。10%から90%の範囲内において、40%のものが最も煙化率が高く、また、純品を用いると高くなつていくことから、薬剤の濃度が煙化率に影響を与えると考えられる。これらの理由は明らかでないが、今後検討されることが必要であろう。ただ、純品や高濃度成分量の場合、現在の網の薬筒を用いると、液化されたユーバレンの保持が問題となつて、安定した煙化が得られないと考えられるので、現在ではユーバレン40%のペレットが良いのではないかと思われる。

以上の蒸散条件の他に、蒸散時間がある。この蒸散時間は薬剤を有効に煙化さし、また、農作業上実用的なものである必要がある。一応、今回の実験では、現在市販されている蒸散器の構造から見て、蒸散時間は30分として行つた。この30分が長いか短いかは今後の問題として、30分間に有効に薬剤を煙化する水蒸気温度は、ユーバレンで175°C前後、TPN 剤で250°C以上が適当と思われる。

今回の実験では、薬剤量を防除効果における実験の処理量とあわせ、2.3gに統一して行つたが、実際農家が使用する場合、施設の規模によりいろいろな薬剤量を処理しなければならない。薬剤量が煙化におよぼす影響も当然あるものと考えられるので、今後、検討する必要がある。

摘 要

蒸散法において、ユーバレンと TPN 剤の煙化について検討した。

1. ユーバレンと TPN 剤は薬剤そのものが気化および煙化することを認めた。
2. これらの薬剤は、ある経過時間に気化および煙化量のピークを示した。
3. ユーバレンの水蒸気温度は、処理時間30分で175°C前後、TPN 剤は250°C以上が適当であつた。
4. ユーバレンについては、水蒸気量の多いほど煙化率が多くなると認められた。
5. ユーバレンについて、薬剤濃度をそれぞれかえて煙化率を検討したところ、40%のものが最もよかつた。

本研究の実施に当り、御協力いただいた三光化学工業 K.K.の中地茂樹氏、有意義な助言をいただいた日本特殊農業製造 K.K.の高瀬巖氏に深謝の意を表する。

参 考 文 献

1. HURT M. DAVID 1943. Principles of reactor design. Gas-solid interface reactions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 35 (5) : 522~528
2. 武藤聡雄 : 1970. 農業概説. 技報堂.
3. 日本特殊農業社内報, 1945.
4. VAGELER K., H. NIESSEN 1967. Colorimetric and gas chromatographic determinations of Euparen residues in plants. *Pflanzenschutz-Nachrichten "BAYER"* 20, (2) : 534—549
5. 芳岡昭夫・小島博文・田和嗣司 : 1972. 蒸散法に関する研究 (第1報). 奈良県農業試験場研究報告, 4 : 36—39
6. 芳岡昭夫 : 1972. 蒸散法による施設園芸の省力防除. *農業及園芸*, 47 : 1151—1155.
7. _____ : _____ . 1321—1324.

Summary

Studies were made on the conversion of Euparen and TPN to smoke under the device of Jowsan Fogger.

1. It was observed that Euparen and TPN were vaporized and converted to smoke in their chemicals themselves.
2. Vaporization and conversion to smoke of these chemicals came to the peak in the lapse of a certain time.
3. Temperature of steam of about 175°C was the most reasonable for Euparen and

temperature of steam of more than 250°C was so for TPN, both in the time of run of 30 minutes.

4. As for Euparen, it was found that according to the increase of the mass velocity of steam, the conversion to smoke became more.

5. Concerning to Euparen, 40% concentration was found the best when the percentage of conversion to smoke from the chemicals was inspected, according to the variation of the concentration of the chemicals in pellet.