原 報

クン蒸剤「酸化エチレン」に関する研究（第1報）

酸化エチレン-臭化メチル混合剤のクン蒸剤としての性状

（昭和38年5月1日受理）

戸 部 敬 哉* 原 田 豊 秋**
太 田 輝 夫** 鶴 田 理**Studies on Fumigant "Ethylene Oxide" (I)
Properties of Mixture of Ethylene Oxide and Methyl BromideYukiya TOBE, Toyooki HARADA, Teruo OHTA, and Osamu TSURUTA
(Sanko Chem. Co.: Ichinomiya, Samukawa-cho, Koza-gun, Kanagawa-ken;
Food Research Institute, Ministry of Agriculture and Forestry: Hamazono-cho, Fukagawa, Koto-ku, Tokyo)

The limits of gaseous mixture of ethylene oxide and methyl bromide are measured. These findings indicate methyl bromide is effective as a diluent which narrows the inflammable range of gaseous ethylene oxide. Then the evaporating velocity of ethylene oxide and methyl bromide are compared as they evaporate from the mixture of these compounds.

This comparison shows the evaporating velocity of methyl bromide is slightly more rapid than that of ethylene oxide. This fact assures safety for the processes of fumigation.

The polymerization of ethylene oxide in the mixture of methyl bromide is investigated by means of heating. It is found as a result of this experiment that the addition of methyl bromide does not influence the polymerization of ethylene oxide.

The foregoing discussions lead to the conclusion that the mixture of ethylene oxide and methyl bromide have some excellent properties as a fumigant.

(Received May 1, 1963)

I. 緒 言

酸化エチレンは、石油化学において、ナフサの接触分解によるエチレンの空気酸化によって大量に合成され、エチレングリコール・非イオン活性剤などの有機合成中間物質として広く使用されていることは衆知のごとくであるが、本剤はまた、古くから殺菌性、殺虫性の高い低沸点クン蒸剤として認識されていた。しかし本剤のクン

蒸剤としての実用試験例は少ない。これは一つには、従来の酸化エチレンの製造法がアルコールの脱水によるエチレンをソースとしていたため、きわめて高価なものであったことによる。また一つには、本剤は空気との混合比において広い爆発域を有し、このため、単体でクン蒸剤として使用することは、取り扱い上、はなはだ危険があるためである（第2次世界大戦下、ドイツにおいて、本剤をクン蒸剤として用いたところ、倉庫に火災事故が起こった例もある¹⁾）。

最近、上述のごとく、石油化学において、酸化エチ

* 三光化学工業株式会社：神奈川県高座郡寒川町一之宮

** 農林省食糧研究所：東京都江東区深川浜園町2

レンが大量かつ廉価に得られるにつれて、この種の研究もまた再現してきた。一方、酸化エチレンの爆発域を狭くすることは、過去の文献にみられるごとく、酸化エチレンが他の化合物に対して、広い溶解度を示すことを利用して、不活性剤との混合物を作る方法が用いられる。すなわち、本剤に亜硫酸ガスを等モル混合して付加化合物とする方法²⁾³⁾⁴⁾、あるいは、炭酸ガスと混合・使用する方法⁵⁾がある。また、このような物理的性状の改良とは全く別の目的で、たとえば、酸化エチレンの間における相剰効果を目的として行なった例には、臭化メチルと混合使用する方法⁶⁾、酸化プロピレンまたはジブロムメタンと混合使用する方法⁷⁾等がある。

しかしながら、酸化エチレンにハロゲン化炭化水素を混合して、爆発性を少なくするような試みは見当らない。そこで、筆者らはハロゲン化炭化水素のなかで、比較的、殺菌・殺虫性の高い臭化メチルを用いて、この混合系の物理的・化学的性質を調べたところ、興味ある知見を得たので報告する。

II. 酸化エチレン・臭化メチルの物理的・化学的性質の対比

酸化エチレンと臭化メチルの物理恒数を対比させて表にすると第1表を得る。

第1表 酸化エチレンと臭化メチルの物理恒数の対比

	酸化エチレン	臭化メチル
分 子 式	CH_2-CH_2 $\diagup \quad \diagdown$ O	CH_3Br
分 子 量	44.05	94.95
比 重	0.887 D ₄ ²⁰	1.732
融 点	1.53	3.28
沸 点	-111.7°	-93.7°
融 点	10.7°	4.5°
溶 解 度	水 アルコール エーテル	0.09 g/100 g ~ 易
爆発限界 v %	上限 100 下限 3	14.5 13.5

第1表より、両剤のクン蒸剤としての性質を検討すると、沸点は、酸化エチレン 10.7°に対し、臭化メチル 4.5°で酷似しており、これを混合した場合は、ほとんど同時に蒸発することが予想される (V. 参照)。また、ガス比重はいずれの場合も、空気より重く、酸化エチレンが空気の1.53倍であるのに比し、臭化メチルは3.28倍である。このことから、クン蒸中のガスの挙動はほとんど同じであることが予想される。また、水に対する溶解度は、酸化エチレンが水と任意の割合に溶解しあうのに比べ、臭化メチルの溶解度はきわめて少ない。一般にク

ン蒸剤の水に対する溶解度は、クン蒸中の系内湿度、被クン蒸物質の含有または付着水分と相関を有しており、殺菌または殺虫効果・被クン蒸物質への浸透力、被クン蒸物質への化学的ないし物理的吸着に大きな影響を与える。これらに関する報告は、R. W. Kolb, R. Schaefer¹⁰⁾¹¹⁾, S. Kaye, C. R. Phillips¹²⁾, D. E. Munneche, R. A. Ludwig, R. E. Sampon¹³⁾¹⁴⁾、角田、鶴田¹⁵⁾、角田、戸部¹⁶⁾らによって記載されている。また、両剤の空気との二成分系における爆発限界は、前述したごとく、酸化エチレンが、3~100%の広い範囲にわたっているのに比べ、臭化メチルの場合は13.5~14.5%の範囲内にあるにすぎない。そして、これらクン蒸剤を混合した場合の空気との三成分系における爆発限界の測定結果はⅢ.に示す。

Ⅲ. 酸化エチレン・臭化メチル・空気の三成分系における爆発限界

酸化エチレン・臭化メチル・空気の三成分系における爆発限界をつぎの方法によって求めた。

実験装置および操作

大略第1図のごとき装置を組立てる。

爆発容器は、第1図のごとき内径20 mm、長さ250 mmの硬質円筒ガラスを水平に置いたもので、両端にはゴムセンをする。ガス入口のゴムセンには、ガス挿入口および両電極を挿入する。電極の先端は、直径0.1 mm、長さ5 mmのマンガニン線で接続される。この容器は目ガラスをつけた鉄製の防爆容器の中においておく。酸化エチレンおよび臭化メチルの蒸発器をわずかに加熱し、またポンプをまわして、空気を送り、空気・臭化メチル・酸化エチレンの全ガス量が1分間に1.5 L~2.0 Lになるように所定混合比のガスを爆発容器内に流通させる。流速が一定になってから、1分ないし2分経過したのち、爆発容器のガス入口および出口のピンチコックを止め、流通を停止させたのち、出口側のゴムセンをゆるく締め直し、直ちに遠隔地より、両電極に100 Vの直流電流を通じてマンガニン線を熔断し、スパークさせて、爆発の有無を調べる。

一つの混合比について、1回ないし5回の実験を反覆する。

爆発域にあるときはゴムセンは飛んで激しい音をたてて爆発するが、非爆発域のときはマンガニン線はスパークして熔断するにとどまる。

本測定方法は、柳生¹⁷⁾の指摘するごとく、多少、爆発限界がせまくなる傾向があると考えられる。なんとなれば、

イ. 爆発容器の直径は、本実験では20 mmを用いたが、このような管径では、火焰が冷却されてその伝播を抑制する現象が起こるので、これより管径を太くすることによって、爆発限界は本測定値よりも広くなると考えられる。

第 1 図 臭化メチル・酸化エチレン・空気の 3 成分系の爆発限界測定装置

口。火焰の伝播方向は、一般に容器を垂直にして、着火源を下部におき上方へ伝播させた方が、容器を水平にして水平に伝播させる本方式よりも、爆発限界が広くでる。

また、本実験方法は、流通ガス量の調制等に若干の難点があるが、爆発限界線付近では、数回の実験を行なって、爆発の起こる割合を算出し、爆発率が100%の場合、70~99%の場合、40~69%の場合、10~39%の場合、0%の場合に分けて記録した。

測定結果および考察

21点の混合比について実験を行ない、第2図に示す結果を得た。

第2図よりあきらかなごとく、臭化メチルが存在するときは、酸化エチレン-空気の爆発域を狭くすることが可能であり、臭化メチルは酸化エチレンの燃焼性、爆発性を阻止するのに有効であることがわかった。

一般に、酸化エチレンのごとき分解爆発性気体に不活性ガスを混合して、爆発限界を狭くする方法は、よく試みられるところであり、窒素、炭酸ガス、またはメタン等を希釈剤とした場合の爆発限界は、L. G. Hess, V. V. Tilton らによって測定されている。ところが、酸化エチレンをクン蒸剤として用いた場合、その爆発限界を狭くして安全に取り扱うことができるようにすることは必須の条件であるが、この場合、このような目的で加えられる不活性ガスもまた病虫害に有効である方が好ましいことはいうまでもない。この点、窒素、炭酸ガス

第 2 図 臭化メチル・酸化エチレン・空気の 3 成分系の爆発限界

等のごとき不活性ガスは適当なものとはいえない。もっとも、酸化エチレン-炭酸ガス混合系における炭酸ガスは相対効果を与えるとの記載があるが⁵⁾、これもおのずから一定の限度があろう。これらに対し、ここにとり上げた臭化メチルは不燃性であるのみならず、病虫害に対しても有効に働くので、クン蒸剤としての希釈剤としては価値あるものといえよう。

そこで、筆者らはさらに検討をすすめ、これら混合系

の諸性質を明らかにした。

IV. 混合系の平均分子量, 沸点, 液比重

酸化エチレン-臭化メチル混合系の平均分子量の計算値, 沸点の計算値, 0°における液比重の実測値を第2表に示す。

ただし, 沸点の計算値は, 全く溶け合う理想的二成分系の平衡曲線の求め方に準じた。

また, 液比重は JIS 規格の浮秤りによって測定された。

第2表 混合系の平均分子量, 沸点, 液比重

混合系の重量比	酸化エチレン		臭化メチル					
	0	25	33.3	50	75	100		
	100	75	66.6	50	25	0		
平均分子量	94.95	82.1	77.9	69.5	46.7	44.05		
沸点 (°C)	3.5	4.6	5.0	5.95	7.8	10.7		
液比重 (0°C)	1.732	1.400	1.319	1.185	1.032	0.887		

V. 混合系の蒸発試験

酸化エチレンの倉庫内での爆発性に関して考慮すると, これに混合する不活性剤の沸点は酷似しているか, これよりもわずかに低い方が望ましい。なんとすれば, 不活性剤の沸点が高いときは, これが蒸発しない前に, 系内は酸化エチレンガスで爆発域に達してしまう。また逆に著しく低沸点のものを使用するとき, 本剤を高压容器に収納しておかなければならず, これは取り扱い上はなほ不便となる。筆者らは, このような観点から, 酸化エチレン-臭化メチルの蒸発速度について実験を行った。その結果は, 第3表に示すごとくである。ただし, 実験方法は, 酸化エチレン-臭化メチル両クン蒸剤を氷点以下で混合し, 常温に放置, 一定量が蒸発したのち, その残渣の0°における比重を測定し, 第2表の比重より, 重量比を算出した。

供試液の組成は, 重量で臭化メチル72%-酸化エチレン28%である。

第3表より明らかなごとく, 蒸発量が多くなるに従い, 残渣の比重は小さくなり, 酸化エチレンの濃度は増す。すなわち, 臭化メチルガスの蒸発の方が激しいが, これは顕著なものではない。また不燃剤である臭化メチルガスが燃焼性の酸化エチレンよりも先に蒸発することは, 安全性からいっても好ましいことである。

第3表 混合系の蒸発試験

放置時間 (hr)	残 量		温 度		比重 (0°C)	残量混合比	
	ml	v %	外温	液温		臭化メチル (wt %)	酸化エチレン (wt %)
0	860	100	22	8	1.384	72	28
1.5	645	75	23	10	1.376	71	29
2.75	430	50	23	10	1.354	69.5	30.5
5.30	250	29	19	7	—	—	—
6.75	215	25	19	8	1.324	67.0	33.0
13.30	60	7	18	10	1.268	60.0	40.0

VI. 混合系の熱安定性試験

酸化エチレンの場合は, ある種の化合物を添加することによって, 重合が非常に促進され, 有効成分が不活性化されることがあるので, 混合薬剤の選定に当っては, このような観点からの配慮も肝要である。そこで, 筆者らは酸化エチレンと臭化メチルの混合系に種々の金属を添加し, 一定時間加熱後の重合率を調べた。その結果を第4表に示す。

実験方法は, 肉厚のアンプルに酸化エチレン-臭化メチルの等容混合液を入れ, これに各種金属を共存させて封入し, 鉄製釜の水中に固定, 下から加熱する。100°付

第4表 酸化エチレン, 臭化メチルおよびこれら混合液に金属を添加した場合における100°加熱後の酸化エチレン重合率 (残渣比率)

No.	添加金属	供 試 液	加 熱 条 件	蒸 発 残 渣	
				重 量 (g)	酸化エチレンに対する重量比 (%)
1	スズ	臭化メチル+酸化エチレン 9.1 g	加熱温度 93~97° 加熱時間 3時間	0.0032	0.035
2	亜鉛	" 8.2 g		0.0022	0.023
3	スズメッキ	" 9.3 g		0.0027	0.029
4	鉄粉	" 8.9 g		0.1676	1.89
5	ナシ	" 8.5 g	加熱せず	0.0029	0.034
6	ナシ	臭化メチルのみ 9.0 g		0.0002	0
7	ナシ	酸化エチレンのみ 7.3 g		0.0040	0.055

近く3時間加熱したのち取り出し、常温に放冷し、さらに氷冷する。アンプルの口を割り、全量をあらかじめ精秤した秤量ビンに移し、恒量になるまで硫酸デシケーター上に放置する（デシケーターのフタは、真空乾燥用のものを用い、コックは開けておく）。酸化エチレンの重合率は次式で計算する¹⁹⁾。

$$\begin{aligned} & \text{(酸化エチレン重合率)} \\ &= \frac{\text{(蒸発残渣の重量)}}{\text{(試料品中の酸化エチレン重量)}} \times 100 \end{aligned}$$

第4表より明らかなごとく、酸化エチレンに臭化メチルを添加しても、酸化エチレン自身の重合が促進されることはない。また添加金属の影響は明らかに認められ、鉄の共存は酸化エチレンの重合を促進する。これに比し、スズ、亜鉛は本反応に無関係である。筆者らはさらに、No.5の条件で、18時間、42時間、66時間加熱後の重合率を測定し、変化のないことを確認した。すなわち、本混合系の長期保存は可能であることが示唆された。

Ⅶ. 総 括

酸化エチレンが殺菌性低沸点クン蒸剤として有効であることは、古くから知られていたところであるが、本剤は空気との二成分系において広い爆発域を有しているため、単体で使用することははなはだ危険であった。筆者らはこれを改良するため、酸化エチレンと比較的性質の近似し、かつ、クン蒸剤として価値の高い臭化メチルを酸化エチレンと混合させて、その爆発性に関して実験を行なった。その結果、臭化メチルは酸化エチレンの爆発限界を狭くすることに有効であることがわかった。

つぎに、酸化エチレンと臭化メチルの混合系の蒸発試験が行なわれたが、不燃剤である臭化メチルの蒸発が、可燃性の酸化エチレンの蒸発よりもわずかに速く、不燃剤が蒸発する前に、系内が酸化エチレンの爆発雰囲気になるような危惧はないことがわかった。

また、酸化エチレンは、ある種の化合物の添加によって非常に重合が促進され、不活性化されることがあるが、臭化メチルの添加はこのような反応に全く無関係であることがわかった。

以上より、酸化エチレン-臭化メチル混合系は、クン蒸剤として優秀な性能を有するものと考えられたので、筆者らは、さらにこれら混合系のクン蒸効果試験を行なっている。

文 献

- 1) PB レポート BIOS 439, 32.
- 2) F.L. Campbell, W.C. Fernelius : USP 2,381,257 Aug. 7 (1945).
- 3) F.L. Campbell, W.C. Fernelius : USP 2,413,405 Dec. 31 (1946).
- 4) F.L. Campbell, W.C. Fernelius : USP 2,413,408
- 5) Wm. B. Brown, E.F. Turtle : Brit. p 555,585 Aug. 30 (1943).
- 6) Deutsche Gald und Silver-Scheideanstalt vorm. Roesser DBP 1015, 195 Feb. 27 (1958).
- 7) G.G. Mayer, H. Kaemmerer : Chem. Abstr. 52, 13249 g (1957).
- 8) 日本化学会編：“化学便覧” 234, 264 (1961) 丸善.
- 9) 有機合成協会編：“工業薬品安全取扱要覧” 87, 308 (1954) 丸善.
- 10) R.W. Kolb, R. Schreiner : J. Bact. 59, 401 (1949).
- 11) R.W. Kolb, R. Schreiner : Arch. Ind. Hyg. Occupational Med. 5, 354 (1952).
- 12) S. Kaye, C.R. Phillips : Ann. J. Hyg. 50, 296 (1949).
- 13) R.E. Sampson, R.A. Ludwig : Can. J. Botany 34, 37 (1956).
- 14) D.E. Munnecke, R.A. Ludwig, R.E. Sampson : Can. J. Botany 37, 51 (1959).
- 15) 角田, 鶴田 : 食糧研究所報告 8, 69 (1943).
- 16) 角田, 戸部 : 食糧研究所報告 12, 34 (1957).
- 17) 柳生 : 安全工学 1, No.1, 52 (1962).
- 18) 橋口 : 安全工学 1, No.2, 89 (1962).
- 19) 日本工業規格 : JIS 1526 (1961).