各条件で36日間にわたって AF-2 および NFS の濃度変化を追跡した結果によれば、氷室中に保存したものについては、製品をボイルしたもの、しないもの、ともに著しい濃度低下が見られなかった。20° で保存したものについてはボイルしたものは70~85%に低下し、ボイルしないものは約1週間後から急速に低下しはじめ、25日目には15%以下となった。しかしボイルしないものについて20°に長期間放置するということは、実際問題として考えなくてもよいから、この場合のデータは単なる参考資料である。

終りにのぞみ、試料の提供等、種々の御便宜を得た東大薬学部水野教授ならびに上野製薬株式会社に対し厚く感謝します。

報文の要旨は、日本食品衛生学会 第5回学術講演会 (昭和38年5月10日、東京) で発表。

文 献

- 1) 菅野三郎, 池田陽男: 食衛誌. 3, 266 (1962).
- 2) 菅野三郎, 池田陽男: 食衛誌. 2, No. 4, 76 (1961).

クン蒸剤「酸化エチレン」に関する研究 (第2報)

殺菌・殺虫効果について

(昭和38年6月1日受理)

鶴田 理*¹ 太田 輝夫*¹
戸部 敬哉*² 原田 豊秋*¹

Studies on Fumigant "Ethylene Oxide" (II) Studies on the Effect of Fungicides and Insecticides

Osamu TSURUTA*¹, Teruo OHTA*¹, Yukiya TOBE*², and Toyoaki HARADA*¹

(*¹Food Research Institute Ministry of Agriculture and Forestry
: 2, Hamazono-cho, Hukagawa, Koto-ku, Tokyo; *² Sanko Chem.
Co.: Samukawa-cho, Ichinomiya Koza-gun, Kanagawa-ken)

Optimal dosage of fumigant, ethylene oxide, was studied, under fundamental experiment and actual environmental conditions. The effect was found to vary according to the amount and the quality of the subject, while the reason of the results being assumed to be due to the difference of gas penetration. It was also concluded that two hundred grams per one and a half cubic meters of the fumigant amount was practically effective against even *Bacilli* having rather high tolerance, and also against Eumycetes and insect.

(Received June 1, 1963)

結 言

酸化エチレンの性状については既報¹⁾のごとく、これを安全かつ有効にクン蒸剤として扱うには臭化メチルとの混用が望ましい。しかしながら、混用以前の基礎的な

研究として酸化エチレンそのものの殺菌・殺虫効果を把握して置く必要があるため、単体での研究を進めた。

酸化エチレンのクン蒸が長期保存性を必要とする殺類のみならず、広範囲の一般食品類・香辛料などの、変敗要因となる微生物あるいは害虫を駆除するのに有効な手段であることは、幾つかの報告^{2)~14)}によって指摘されている。しかし、これらの研究には定量的な方法によ

*¹ 農林省食糧研究所: 東京都江東区深川浜園町2

*² 三光化学工業株式会社:
神奈川県高座郡寒川町一之宮

てなされたものもあるとはいえ、実験室的な検討の域を脱していないものが多い。そのため、われわれは有効薬量を確認する基礎的な実験と、小規模ではあるが実用的な殺菌・殺虫に関する一連の究明を行ない、幾つかの知見を得たので報告する。

実験方法

細菌に関する試料には、主として耐薬性・耐熱性が強いとされている *Bacillus subtilis* の内在が明らかで、それぞれ成分の異なる純カレー粉・ココア粉・粉末油脂・大豆粉を用いた。一方、糸状菌については、穀類の加害微生物中でも特徴的な代謝産物を産出する *Penicillium islandicum* を主体に用いたが、ときには *Penicillium citrinum*, *Pen. phialosporum* あるいは *Aspergillus cabonaliensis*, *Asp. amstelodami*, *Asp. chevaleri* を対象とし、供試に際しては、これら菌種を殺菌調製の玄米に7~10日、28°のもとで寄生繁殖させ、粒面に孢子の形成が密となった状態の被害粒を作成し、これを検体とした。

クン蒸の際における被クン蒸物質の供試状態は、あらかじめ殺菌を施した両端綿センのガラス管(径1.7×長さ7.5cm)内に、粉状のものは2g、粒状のものは管内を満たす適量を入れて用いた。クン蒸は1.5m³(扇風機・温度調節器付)の金属製容器内に行なったが、基礎的な実験の場合にはガラス管入の試料を中央部に吊下がるように配置し、実用的な効果を知るための手段としては、普通状態でクラフト紙袋に包装されている玄米・小麦粉・ココア粉・大豆粉を用い、それぞれの袋内の外側部あるいは中央部に前記の試料入ガラス管を入れてクン蒸を行なう方法によった。包装物質内へのガス浸透状態については、単位時間ごとにガスを試料挿入部より肉厚の内径0.8mm ポリエチレン管を通して注射器で50 ml 吸引採取し、これを0.1N H₂SO₄ (40% MgBr₂を含む) 10 ml 中に注入してよく振とうしたのち、0.1N NaOH で滴定する方法により測定を行なった。殺菌効果の判定に際しては、粉状の2g供試のものはその全量を所定量の滅菌水に懸濁希釈後、常法の流し込み培養を行ない、出現する菌数を無処理区との対比により算出した。また糸状菌に対する効果は、扁平培地上に被クン蒸米粒の個個をそのまま静置して適温に置き、生存菌糸・孢子類の発育を促す簡便で実用的な方法によって調べた。害虫関係の実験には、穀類に加害度の高いコクゾウを対象としてとりあげ、これらの成虫・サナギ・幼虫・卵の各世代について薬剤に対する抵抗性を調べた。このほか、コナダニも一部で供試したが、この際の生死は検鏡により判定した。

実験結果および考察

1. 基礎的な実験

実験を進める段階として、耐薬性が強いとされている細菌がどの程度の薬量で死滅するかを知り、かつ既報の文献値との対比の意味も含めた予備的な実験を行なっ

た。

1) クン蒸時間と死滅率との関係

まず、クン蒸時間の検討を行なうべくクン蒸容器内に少量の供試料を入れ、25°のもとで各時間、薬量216g/1.5m³のクン蒸を行ない第1表の結果を得た。この結果より明らかなごとく、殺菌・殺虫のための有効薬量が本実験での投薬量もしくは、それ以下にあることを知った。この値は方法に差があるため断定できないが既報の数値よりも低い。クン蒸時間については24.5時間以上としてもほとんど差が認められていない。そのため今後実施する実験は、クン蒸時間を24時間と規定した。

第1表 クン蒸時間と殺菌・殺虫効果との関係

供試料 クン蒸時間	純カレー粉		ココア粉		コクゾウ (成虫・サナギ・幼虫・卵)死滅率
	g 当りの細菌生菌数	死滅率	g 当りの細菌生菌数	死滅率	
0	1,500,000	—	650,000	—	—
24.5	5,000	99.7	5,000	99.2	100
48	2,500	99.8	< 2,500	100	100
72	< 2,500	100	< 2,500	100	100

2) クン蒸薬量と死滅率との関係

前項同様、被クン蒸物質へのガス浸透を度外視できる状態の供試料を用いて、内在する微生物を殺菌するのに要する薬量、あるいは殺虫に要する薬量をコクゾウによって把握するため、各薬量を用いて24時間クン蒸を行ない第2表を得た。この結果、細菌・真菌については有効薬量を知ることができたが、コクゾウについては、クン蒸時間の短縮など考慮を払ったが殺虫に要する最低薬量を把握できなかった。

しかしながら、本実験の過程で25g/1.5m³・2hr クン蒸区で見られた開放直後には生存していたが、24時間常態の飼育ビン中に入れて置いた場合には100%死滅する現象が認められた。このことより、コクゾウの死滅限界値がこの付近にあることが推測されたのでさらに検討を試みた。

3) コクゾウの死滅限界値

供試料にはコクゾウの成虫を主として用いたが、サナギ・幼虫・卵の各世代についても抵抗性の検討を行なった。このほか付随的にコナダニあるいは *Pen. islandicum* の寄生した被害粒への効果を知るべく、これらも検査対象として供試した。方法としては、前項で得た結果に従い、薬量は25g/1.5m³とし、クン蒸時間は15分間隔に2時間を区分して、その単位時間内に死滅する状態を調べた。その結果、コクゾウの成虫については第3表のごとく、クン蒸終了直後においてはいずれの試験区も生存していたが、逐次時間が経過するに従って死滅率が高まる傾向を認めた。このような現象は薬剤によって異なり、致死量限界値付近の薬量では仮死状態のものが正

第2表 クン蒸薬量と殺菌・殺虫効果との関係

薬量	供試料 容器内の 温湿度	純カレー粉		粉末油脂		Pen. islandicum の胞子および寄生 の被害粒		コクゾウ (成虫・サナ ギ・幼虫・卵) 死滅率
		g当りの 細菌生菌 数	死滅率	g当りの 細菌生菌 数	死滅率	胞子 死滅率	被害粒 殺菌効果	
0 g/1.5 m ³		300,000	—	45,000	—	—	—	—
16.5 g/1.5 m ³	28~26° 77~80	250,000	16.7	—	—	100	*	100
25 g/1.5 m ³	29° 76~79%	220,000	26.7	4,000	91.1	100	100	100 2時間クン蒸 100
50 g/1.5 m ³	28~29° 74~78%	16,000	94.7	2,300	94.9	100	100	100 3時間クン蒸 100
100 g/1.5 m ³	28° 86~90%	3,500	98.8	< 100	100	100	100	100 15時間クン蒸 100
200 g/1.5 m ³	28~32°	< 100	100	< 100	100	100	100	100 15時間クン蒸 100

* *Aspergillus chevaleri*, *Asp. amstelodami*, *Asp. cabnalicus*, *Penicillium citrinum*, *Pen. phialosporum* の寄生した被害米粒を供試したが完全な効果は認められなかった。

第3表 クン蒸終了後における経過時間と
コクゾウ成虫の死滅率との関係

(温度 29°, 湿度 82%)

クン蒸時 間(分)	クン蒸終了後における経過時間と死滅率				
	クン蒸終 了直後	24時間後	43時間後	62時間後	91時間後
0	0	0	0	0	0
15	0	0	4	18	18
30	0	0	20	44	66
45	0	2	16	34	34
60	0	44	62	72	84
75	0	90	92	94	98
90	0	100	100	100	100
105	0	100	100	100	100
120	0	100	100	100	100

常空気に触れることによって生き返る本剤と逆の結果を見る場合もある。サナギ・幼虫および卵の生死については、クン蒸終了後飼育ビン内に入れて生育を促し30

日後に調べた結果、例数が少ないので適確な判定はくだせないが卵は90分、幼虫・サナギでは75分以上のクン蒸区には生存例が認められなかった。このようにコクゾウの致死限界の一端を薬量 25 g/1.5 m³ を用いて検討を行ない、いずれの世代も90分以上で完全に死滅することを認めた。また、コナダニは15分クン蒸区では生存していたが、30分以上では生存例が認められなかった。供試した *Pen. islandicum* 寄生の被害粒は、最長2時間クン蒸区でも効果が得られなかった。

2. 実用的な実験

基礎的な実験において、酸化エチレンの殺菌・殺虫効果についてある程度の知見を得たとはいえ、クン蒸ガスが被クン蒸物質への吸着・浸透を度外視できる状態で作られているため、実用段階に利用するには、これらの点を検討しておくなくてはならない。そこで、実験方法の項にも記したごとく、玄米・小麦粉・ココア粉・大豆粉のクラフト紙に内包するものを用い、これの所定位置(袋の中心部および袋の内側に沿った部分)に基礎実験と同様方法によって作成した試料を入れて検討を進め

第4表 供試料の挿入位置と殺菌効果

供試料	死滅率(%)	同一容器内の各位置における殺菌効果			
		容 器 内	玄米袋内の外側	玄米袋の中心部	小麦粉袋内の外側 小麦粉袋の中心部
Pen. islandicum 寄生の被害粒		100	100	100	100
Asp. chevaleri 寄生の被害粒		100	100	100	100
カレー粉内に生存 する細菌		96	95.5	91	87

た。

1) 玄米 30 kg, 小麦粉 20 kg を 1.5 m³ のクン蒸容器に入れて 26° のもとで 24 時間, 薬量 200 g のクン蒸を行ない, 殺菌効果については第 4 表の結果を得た。また, この際における位置的なガス濃度の動態を測定した結果は第 5 表のごとくであった。これらの状態より殺菌効果を見ると, 基礎試験の場合よりやや効力を減じた傾向が認められる。この現象についてはクン蒸物質量とその浸透度あるいは吸着量との関係によるものと推定されたので, さらに究明を行なうことにした。

第 5 表 クン蒸容器内のガス濃度

クン蒸時間	投薬後における位置的なガス濃度			
	容器内	玄米袋中心部	小麦粉袋内外側	小麦粉袋中心部
1	139	—	—	—
4	115.1	88.5	128.4	35.1
7	115.1	88.5	115.1	48.4
23.5	83.8	107.5	110.5	112.5

2) クン蒸ガスの浸透状態あるいは同一容積内における被クン蒸物質の量と殺菌・殺虫効果との関係など, 幾つかの要因を解明するため玄米 30 kg, 小麦粉 20 kg, ココア粉 20 kg, 大豆粉 10 kg 入れの紙袋を 1.5 m³ のクン蒸容器に入れて 28° のもとで 24 時間・薬量 250 g のクン蒸試験を行なった。この際, 玄米・小麦粉袋内の所定位置に挿入した試料には純カレー粉を用いたが, 大豆粉およびココア粉についてはその物質を, いずれも前項同

様の所定試料管内に入れて実験を行なった。殺虫効果の判定試料にはコクゾウの成虫・サナギ・幼虫・卵の各世代のものを, 殺菌効果判定試料挿入と同一位置に入れて検討を行なった。なお, この際ガスの浸透状態についても前項同様の方法によって調べた。これらの結果は第 6 表および第 7 表に示したごとくである。コクゾウの各世代に対する効果については, クン蒸終了後, 常態の飼育法により 80 日間観察を続けたが生存例を認めなかった。ここにおいて一応, 酸化エチレンのクン蒸剤としての殺菌・殺虫能力を知ることができたが, ここで残された浸透・吸着の問題に触れてみる。

第 6 表 クン蒸容器内各位置における試料の殺菌効果

試料および 試料挿入位置		クン蒸前	クン蒸後	
		g 当りの 細菌生菌数	g 当りの 細菌生菌数	死滅率
容	純カレー粉	1,000,000	500	99.9
器	大豆粉	15,000	100	99.3
内	ココア粉	2,500,000	5,000	99.8
玄米袋内の外側		1,000,000	2,500	99.8
玄米袋の中心部		1,000,000	30,000	99.7
小麦粉袋内の外側		1,000,000	1,500	99.9
小麦粉袋の中心部		1,000,000	30,000	99.7
大豆粉袋内の外側		15,000	100	99.3
大豆粉袋の中心部		15,000	2,000	86.7
ココア粉袋内の外側		2,500,000	25,000	99.0
ココア粉袋の中心部		2,500,000	40,000	98.4

第 7 表 投薬後におけるガスの動態

ガス採取位置	投薬後の経過時間							
	1 時間後	2	3	4	6	8	10	24
容器内	—	—	109	96.2	96.2	—	—	80
玄米袋内の外側	158	105	—	117.1	103.2	—	—	66.5
玄米袋の中心部	60	56	—	82.2	82.2	—	—	66.5
小麦粉袋内の外側	132	119	—	110.2	96.2	—	—	76.0
小麦粉袋の中心部	0	0	20.2	19.5	47.4	56	77.1	66.5
大豆粉袋内の外側	148	119	—	117.1	96.2	—	—	73.5
大豆粉袋の中心部	82.5	71.8	—	82.2	82.2	—	—	60
ココア粉袋の中心部	118	73.5	—	110.2	96.2	—	—	59

3) ガスの浸透・吸着に対する考察

本実験における, 被クン蒸物質へのガス浸透の状態については第 5, 第 7 表でも明らかのごとく, 物質の層が厚く密になるに従って外層と中心部では投薬後の, ある時間内濃度差を認める。このことは同じ粉体でも密度の大きい小麦粉と他の供試料を比較すればうなずけると思う。しかしながら, この現象は単なる物質の形状のみで

なく含水量など幾つかの要因も関与していることが推測される。そのため対象物によってクン蒸時間を考慮しなければ, 有効薬量を投入しても効果が得られない場合が生じる可能性がある。いずれにしても, このような現象の起因は薬剤の性格によってであるが, 実験結果より疑問点として台頭したことに, クン蒸容器内における投薬ガス量の理論値と, 測定して得た観測値との間に生じた

差の問題がある。ガス濃度測定法は、内容 1.1 L の広ロビン中に酸化エチレン 0.175 g 入アンプルを入れて減圧したのち、強振してそのアンプルを破壊し、完全に蒸発させてからビン内を常圧とし、その内から 50 ml を注射器で抜き取ったものを本試験に採用したガス分析法で測定する基礎試験の場合には、理論値の 97.5~93.5% を検出しているにもかかわらず、実用段階で得た第 6, 第 7 表の測定値は、かなり理論値を下回っていることである。この現象の起因については投薬時・ガス抽出時などでの漏失、物質あるいは容器壁へ存在する湿気の影響、物質への吸着など種々の要因が推察されるが、なかでも被クン蒸物質への吸着については把握の要があるため、II 2) の試験の際にクン蒸終了と同時に小麦粉の外側部、中心部と、容器内に置いた少量のバナナパウダーより試料を採取して分析を行ない、小麦粉 (外) 2.9 mg/100 g, 小麦粉 (内) 0.79 mg/100 g, バナナパウダー (容器内湿度の影響で吸湿した) 1.02 mg/100 g の値を得ているが、いずれにしても量的に少ないためクン蒸物質への吸着が容器内のガス濃度理論値にそれほど影響を及ぼしているとは考えられない。

要 約

クン蒸剤としての酸化エチレンの性状を知るため、殺菌・殺虫効果を主体にクン蒸物質への吸着量などの究明を行ない、大要つぎのごとき知見を得た。

- 1) 本剤のクン蒸時間は、浸透度が被クン蒸物質によって異なるが、24 時間とするのが妥当のようである。
- 2) 殺菌に要する薬量は、同一クン蒸容積でも被クン蒸物質の量あるいは成分によって異なるが、耐薬性の強い *Bacillus subtilis* を 90% 以上殺菌するに要する量は、少量の場合 25~50 g/1.5 m³、物質量の多い場合はその約 4 倍を必要とする。また、糸状菌については主として *Pen. islandicum* を対象としたが、細菌を死滅させる薬量内で効果が得られ、その有効薬量は約 1/2 程度であることが認められた。
- 3) 殺虫効果については殺菌効果の究明と併行して検

討を行なったが、かなり少ない薬量で致死するため充分致死限界値の解明がなされなかったが、供試したコクゾウでは各世代とも薬量 25 g/1.5 m³ 90 分クン蒸で、コナダニについては同量の薬量で 30 分クン蒸することによって充分の効果が認められた。

- 4) クン蒸物質への吸着量もクン蒸終了直後に小麦粉・バナナパウダーについて測定したが、いずれも 2.9~0.79 mg/100 g を示した。

以上、酸化エチレンは殺菌・殺虫効果の点から見て有効なクン蒸剤であることを認めたが、さらにクン蒸物質の含水量との関係など、幾つかの因子との関連を究明したいと思っている。

文 献

- 1) 戸部, 原田, 太田, 鶴田: 食衛誌. 4, 130(1963).
- 2) E.E. Turtle: Ann. Applied Biol. 35, 302(1948).
- 3) W. Verhoeven: Voeding 8, 150 (1947).
- 4) R. Whelton, H.J. Phaff, E.M. Mark, C. D. Fisher: Food Ind. 18, 23, 174, 318, 320(1946).
- 5) A.T. Wilson et al.: J. Exptl. Med. 91, 449 (1950).
- 6) F.K. Baerwald: U.S. 2, 370, 768, Mar. 6(1945).
- 7) A.I. Balzer: U.S. Dept. Agr. Farmers' Bull. 1906, 22 pp. (1942).
- 8) H. Velu, A. Lepigre, P. Bellocq: Chem. Zenter 1942 II 93; Bull. acad. md. 126, 62 (1942).
- 9) G. Peters, W. Ganter: Z. gas. Getreide-Mhlen-Bckerei 22, 122~140 (1935).
- 10) R.S. McBride: Food Ind. 7, 370 (1935).
- 11) J.A. Massibot: Agron. trop 1, 621 (1946).
- 12) A.B.P. Page, O.F. Lubatti: Chemistry & Industry 732 (1948).
- 13) Anon: Federal Register 22, 931(February 14, 1957).
- 14) Charles R. Phillips Sanl Kaye: Ann. J. Hyg 50, 270 (1949).