

BHCの熱分解に関する研究

大 久 保 良 治⁽¹⁾

1. ま え が き

林木における病虫害の薬剤防除には、各種機械を利用した地上散布、あるいは航空機による空中散布等いろいろな方法が用いられているが、いずれの場合でも農業と比べて大きな違いはない。しかし、実際に森林で病虫害の防除を行なう場合、森林の地形、被害の規模、あるいはそれを構成する林木の形態等いろいろの点で農業とは異なっており、防除法について経済面はもちろん、技術面からも同一視することはできない。そのため、ときには病虫害の被害を受けた森林でも、まったく防除の不可能な場合もおこってくる。このようなとき、林業特有な方法である燻煙剤による防除が、林木の虫害を防ぐうえに適切な効果をもたらすことがよくある。

現在、林業用の燻煙剤として、BHC, DDT, その他2～3の殺ダニ剤が市販されている。燻煙剤はこれら農業を加熱剤とともに筒に入れ、点火し、農業を煙の状態にして使用する防除薬剤である。このときに有効成分である農業が分解をおこすが、その分解量の多少は加熱温度の高低により非常に影響をうけることは十分に察知することができる。

岩田⁹⁾の報告のごとく、燻煙筒には分離加熱式、混合加熱式等その他各種の形式がある。有効成分の分解を左右する原因として、このような燻煙筒の構造の違いをはじめ、充填物の物理性、化学性等が関係していることは当然である。したがって、燻煙剤の加熱温度の高低のみで有効成分の分解を論ずることはできないが、加熱温度は有効成分の分解の最大の条件であることには間違いはない。燻煙剤協会¹⁰⁾では、林業用の大型燻煙筒について、加熱温度を400°Cを越さないように、自主的に規制をしているが、これは当然のことである。しかし、この温度が果たして適当であるかということについては深い根拠はないようである。実際には、殺虫効果とにらみあわせて燻煙剤の加熱温度を定めている。もちろん、含有成分を100%煙にすることはできないが、より適切な温度を求めることは大切である。この基礎資料をうるために、現在もっとも広く用いられているBHC燻煙剤を対象として、BHCの熱分解について検討を行なった。したがって、他の薬剤については、それぞれ異なった温度条件が求められなければならない。この実験を行なうにあたり、防疫薬剤研究室西村鳩子技官にBHCの分析をお願いした。ここに厚くお礼を申しあげる。

2. 実 験 方 法

この実験では、工業用粗リンデンをメタノールで再結晶した融点112～113°Cの γ -BHCを使用した。温度測定にはアルメル・クロメル熱電対を使用した。ただし、冷接点冷却装置を使用しなかったため、室温の補正は補正温度曲線から換算した。

(1) 保護部樹病科防疫薬剤研究室・主任研究官

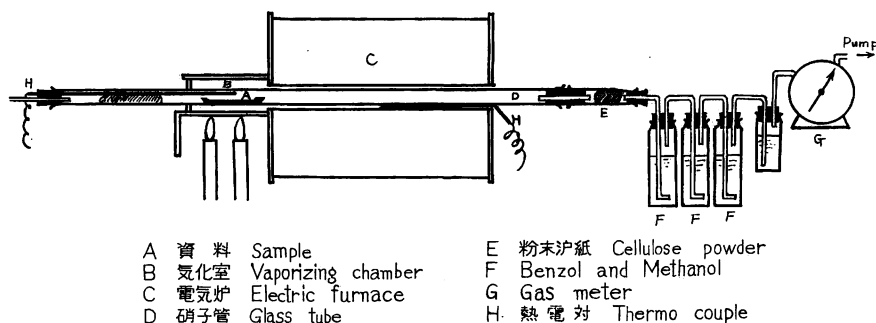


Fig. 1 流通法実験装置

Apparatus of flow method.

実験は加熱温度の上から高温の場合、ならびに低温の場合の2とおりに分けて行ない、さらに、少量の燻煙剤を使用し、BHCの分解量について検討した。

1. 高温度におけるBHCの分解 (250~500°C)

高温度における分解は流通法を用いた。これに用いた装置はFig. 1のごとくである。長さ70cm、内径2cmのガラス管の一端に、1~2gの γ -BHCを入れた燃焼ポートを置き、その点を200°Cを越さないようにゆっくりと加熱してBHCを気化する。ここで気化したBHCは、吸引ポンプにより、毎分25~3200ccの割合で他の端から吸引される。吸引されたBHCガスは途中長さ30cmの電気炉を通過する。この際250~500°Cの範囲でさらに加熱される。この炉を通過する際に、一部のBHCは分解されるが、分解されずにそのまま残ったBHCガスは炉を出るとただちに凝縮し、結晶となってガラス管の出口に付着する。残りのBHCの微粒子は次のガラス管にある粉末沱紙の層に捕集され、BHCはここまでに大部分が回収される。しかし、わずかにガスのまま沱紙層を通過したBHCはガス洗浄ビン中のメタノール、ベンゾール液に吸収される。

吸引は燃焼ポート中のBHCが完全にガス化が終了するのを確かめ、さらに15分間、合計45~60分のあいだ行なった。この操作で、燃焼ポート中のBHCは完全に電気炉を通過する。最後に、ガラス管ならびに沱紙に付着したBHCをアセトンで回収し、アセトンを蒸発後、その残渣をガス洗浄ビン中に捕集したBHCとともにメタノール、ベンゾールに溶解し、溶媒を蒸発し、常法により、ポーログラフを用いて未分解の γ -BHCを定量した。

2. 低温度におけるBHCの分解 (375~100°C)

低温では分解に多くの時間を要するため、前記の方法では逆流がおこり測定が不可能となる。したがって、封管法を用いた。半径0.5cm、長さ7~10cmの硝子管中に、 γ -BHC 10%のアセトン溶液1~3ccをとり、アセトンを完全に蒸発除去、密封し、これを資料とした。管中のBHCの重量を再確認してから一定温度に保った電気炉の中に入れ、所定時間加熱後、ただちに取出し10°C以下に保ったデシケータ中で急冷し、反応を中止させ、低温で保存した。内容物はアセトンでよく洗浄し、未分解のまま残っているBHCを回収し、アセトンを蒸発除去、その残渣から前と同様ポーログラフ法によりBHCを定量した。

3. 燻煙剤使用によるBHCの分解

a. 錠剤の場合のBHCの分解

衛生害虫駆除に用いる室内燻煙用BHC錠剤の燻煙による分解量を定量した。錠剤のままでは燻煙温度

の測定が不適当なため、これを碎き、その 1～5 g を直径 0.8 cm の硝子管内に熱電対とともに充填し、この資料を流通法の装置を用い、マッチ点火の方法により燻煙させ、その煙を毎秒 400 cc の速さで吸引し、凝縮した BHC を回収、定量した。錠剤中の BHC 含有量をあらかじめ定量し、回収 BHC の量と比較し、有効に煙になった BHC の割合を計算した。

b. 小型燻煙筒の場合の BHC の分解

リンデン 7 g を含有する、内容 15 g の衛生害虫駆除用の市販小型 BHC 燻煙筒を用いた。この燻煙筒を径約 15 cm の吸引口付きデシケーター内で燻煙し、煙は吸引口よりガラス管で粉末沓紙層および吸収ビンに導き、BHC を捕集した。捕集された未分解の BHC はアセトンで回収した。燻煙を終わった燻煙筒には多量の BHC が付着しているので、筒の外部のみをアセトンでよく洗浄し、前者とあわせ、最後にメタノール、ベンゾールに溶解し、溶媒を蒸発、残渣をポーログラフ法により定量した。

3. 実験結果

1. 高温における BHC の分解

空試験として、分解用電気炉の加熱を行わず、BHC の気化室のみ 200°C に加熱し、毎分 50～400 cc の速度で吸引した。この空試験により回収された未分解 BHC は 95～99% の範囲であることがわかった。このことから、BHC を気化するための加熱が 200°C 以下ならば熱分解のおそれはないが、回収操作の上約 5% の誤差は考えられる。

この方法では、吸引速度があまりに遅くなると、BHC の気化する量が流速をはるかにうまわる。そのため、一部逆流をおこし、BHC ガス全体が均一に加熱炉を通過することができない。したがって、吸引速度は毎分 25 cc 以下におとすことは不可能である。逆に、吸引速度を毎分 3200 cc 以上にあげるとは管内の圧力が極度に低下し、流速を均一に保つことができない。これ以上吸引速度をはやめるためには反応管をより太くする必要がある。また、流通法では流体の管壁の影響も考えなければならない。

この試験結果は Table 1 のごとくである。この結果から、BHC は 350°C 以下の温度では比較的安定であるが、500°C 近くの高温ではほとんど瞬間的に反応が進行し、ただちに大部分の BHC が分解するこ

Table 1. 流通法により熱分解しなかった BHC
Residual rate of BHC by inclosed method.

流速 Flow velocity cc/min. 温度 Temp.	残 存 率 Residual rate							
	25	50	100	200	400	800	1,600	3,200
250°C		98.1	97.0	89.2				
300		95.6	98.6	96.1	99.0			
350	40.0	81.6	94.0	94.5	97.5			
375	13.6	30.7	65.1	88.6	90.6			
400			7.3	30.6	57.7	77.4	98.0	
425			0.5	28.3	59.9	78.1	96.3	
450		0.4	1.0	5.2	21.9	54.4	76.0	
475					2.6	14.3	46.6	94.4
500		0.5	0.4	0.8	1.1	2.3	2.9	65.7

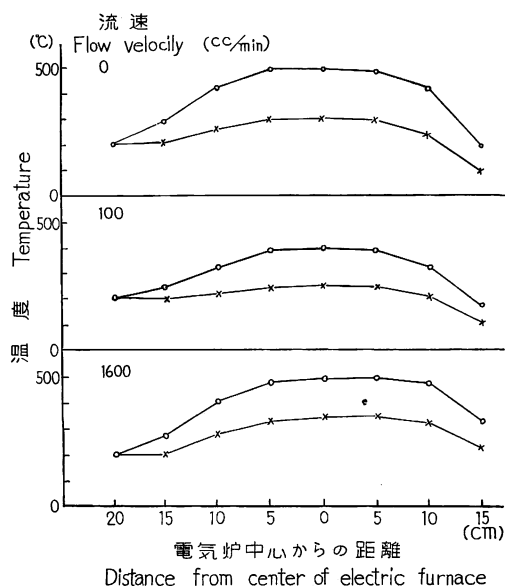


Fig. 2 ガラス管内の温度分布の一例

Distribution of temperature in the glass tube.

てすくなく、その温度幅は流速によりそれほど影響しない。また、電気炉自身の最高温度とガラス管内の最高温度との間に、特に差は認められなかった。したがって、この実験では、BHC ガスが分解するに必要な加熱時間と加熱温度の関係は、BHC ガスがガラス管内 10cm の距離を通過する間、電気炉の最高温度で加熱したと考えることにした。これから計算すると、第 1 表の流速 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1600, 3200 cc/min はそれぞれ 70, 35, 18, 9, 4.5, 2.5, 1.2, 0.6 秒の加熱時間であったと考えられる。

2. 低温度における BHC の分解

この方法で最も障害となるものとして次のことがらが考えられる。

1. BHC を封入したガラス管内の温度を、要求する高さまで上げるのにある程度の時間が必要である。
2. 反応中止のため、急冷するが、管内の温度はただちに下がらず、反応はさらに進行する。
3. 封管内の圧力が上がる。

温度上昇に対するおくれの影響は封管の大きさにより異なるようである。したがって、封管はできるだけ大きさを均一にすることが大切である。ことに高温では、加熱時間が短いので影響が大きい。この試験では、加熱時間が 3 分以内のときにこの影響が顕著にあらわれている。加熱終了後の影響についても全く同じことがいえる。圧に対する影響は温度の違い、封管の大きさ、封管内の資料の量により異なってくる。資料は 1 測定点ごとに 0.1~0.3g の範囲で 2~3 回繰り返しおこなったが、この範囲内では温度に比較して圧の影響は認められなかった。均一相一次反応では反応速度は圧力とは関係がないといわれている⁶⁾。

試験結果は Fig. 3 に示す。この結果から低温になると BHC は非常に安定し、150°C 以下の温度では数か月経過しても分解量はきわめてすくない。

3. 燐煙剤における BHC の分解

錠剤ならびに小型燐煙筒の煙の中に含まれている、BHC の量は Table 2 のとおりである。

とがわかる。

この試験では加熱時間を空気の流速で表わしている。したがって、実際の加熱時間を知るには、電気炉内におけるガラス管の体積と流速から求める必要がある。加熱時のガラス管内の温度分布は Fig. 2 のごとくである。気化室を加熱せず、空気の流れのないときは、ガラス管内の温度分布は電気炉の中心に対し、左右全く対称になるわけであるが、中心部と両端では相当の温度差がある。気化室を加熱すると、入口の温度はやや高くなり、中心から出口までは影響がない。ガラス管内の空気の吸引を行えば当然温度分布の山が出口の方へ傾いてくる。しかし、電気炉の中心温度が 300°C 以上の高さになれば、その中心部約 10cm の範囲内は中心温度との差がきわめ

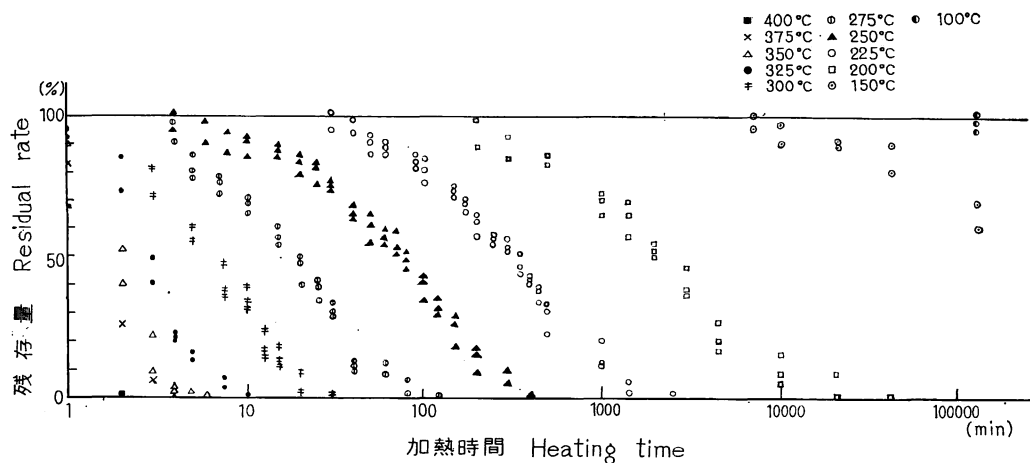


Fig. 3 封管法による BHC 残存量
Residual rate of BHC by inclosed method.

Table 2. 燻煙による BHC 残存率
BHC residue in insecticidal smoke by the
use of tablets and small can generators.

Sample			使用前 BHC BHC in sample mg	残 存 BHC Residual BHC		温 度 Temp. °C
No.	型 Type	BHC 濃度 Concentration %		Weight mg	Rate %	
1	Tablet	27.0	294.35	269.17	91.4	400
			588.74	542.93	92.2	365
			883.15	821.46	93.0	350
2	Tablet	39.6	699.58	617.00	88.1	320
			622.60	546.06	87.7	320
			966.46	795.65	82.3	290
3	Tablet	29.4	1482.58	1111.55	74.9	300
			1188.42	928.47	78.1	330
			1845.04	1433.10	77.6	280
4	Can		7000	5174.96	73.9	350
			7000	5334.12	76.2	350
			7000	5035.26	71.9	340
5	Tablet	22.5	931.00	688.16	73.9	440
			931.00	705.71	75.8	430

Samp. 5 は Samp. 1 に 20% の点火剤を加えた。

Samp. 5 is mixed 20% priming powder in Samp. 1.

錠剤 1 の分解量はわずかである。2, 3 は 1 に比べ、温度が低いにもかかわらずより多くの量が分解されている。一度に使用した量がすくないので、求められた温度にいくらかの誤差は考えられるが、この試験では温度と分解量との間に相関は認められなかった。

小型燻煙筒の BHC 含量は製品に表示されてある量を採用し、特に分析は行なわなかった。それより計算すると70%近くが有効成分として煙になったことになる。もちろん、薬剤の組成が異なるので簡単には決めることはできないが、錠剤と比較して特に分解量が多いとは思われない。このことから、分解量は温度以外にも種々の条件が影響していることがわかる。

資料5は、点火剤近くの BHC の分解を見る目的で、資料1に点火剤20%を混入したものである。温度がわずかに高くなっており、BHC の分解量もふえている。この結果では温度の上昇が BHC の分解に影響し、特に高温ではその影響が大きくなる。

4. 考 察

BHC はきわめて安定な化合物であり、保存中はもちろん、散布後日光、雨等の気象条件による分解もあまりない。土壤に混入されたり、植物体に吸収されても同様にきわめて安定である。BHC は他の有機塩素剤に比べ、蒸気圧が高いので、散布された場合割合に早く逃げ去るが、一度植物体等に収着されると長い間残存している。ただ、アルカリにより容易に脱塩酸をして Trichlorobenzene に変化⁵⁾¹²⁾¹⁴⁾する。この反応については詳細な研究がなされている。また、この反応は BHC の定量や無効成分である γ 体以外の BHC 異性体の利用法として応用されたりした。BHC を加熱するとアルカリによる場合と同様、脱塩酸をおこし Trichlorobenzene になることもわかっている⁵⁾。しかし、BHC の熱分解についての研究はすくなく、とくに、燻煙剤の利用に参照できる報告はあまりない。

BATERMAN²⁾ は DDT ならびに BHC 燻煙筒の試験を行なっている。それによると、4つの異性体を含有している工業用 BHC は、沸点である 290°C 付近で分解をおこし、180°C で分解する DDT より熱に対し安定であるので、燻煙剤として BHC を使用することは適当であるといっている。また、BHC 燻煙筒の効率率は、気化しなかった BHC を除いて、平均 69.8% であったと報告している。この報告は燻煙筒の組成と分解について詳細な実験を行なっているが、温度との関係についての実験はなされていない。BALABAN¹⁾ も DDT は割に低い温度で熱分解することを認め、ことに精製品と粗製品では違うといっている。中島⁷⁾ は BHC を 250~270°C の温度で3~4時間、フラスコ内で加熱し、その大部分が分解すると報告している。GUTHAN⁴⁾ によれば、BHC は DDT より熱に対して安定しており、120°C の温度に4~24時間おいてもほとんど分解することはない、このことは α 、 β 、 γ 、 δ の4つの異性体すべてについていえるが、粗製品はわずかに分解し、とくに、鉄イオンは分解を促進するといっている。陸月¹³⁾ はリンデンのガソリン溶液を器に入れ、白金綿をつめた口金を用い、徐々に加熱し、分解のおそれなくリンデンの蒸気を拡散することを確認している。この報告では、加熱温度については全くふれていない。

燻煙剤の煙の中にある BHC の定量法としては、戸部¹⁷⁾および慶野¹¹⁾の報告がある。前者は燻煙筒の煙の中の BHC を化学的に定量する方法であり、後者は山林用の BHC 1/3kg 筒を使用し、ポーラログラフを用いて定量したもので、70%前後の有効 BHC を回収している。これらのものは既成燻煙筒の検定に役だつものである。燻煙剤の適正な加熱温度を求めるためには、広い範囲の温度変化による BHC の分解について検討する必要がある。燻煙剤の煙の物理性、すなわち形、大きさ、濃度等は殺虫効果に大きな影響を与える¹²⁾。これは燻煙剤の組成、筒内の温度、圧力等によってきまる。たとえば、燻煙筒の温度を下げれば BHC は安定であるが、適当な大きさの粒子を作ることができず、完全に煙化することもできない。温度を上げると BHC は不安定になる。したがって、BHC の分解のすくない温度範囲で、最も効果的な

煙を作ることが燻煙剤を作るうえに大切な条件となる。

一般に化学反応は、常温付近では温度 10°C 上がるごとに 2～4 倍速くなるといわれている。したがって、常温ではあまり反応が進まないときでも高温になるとたちまち反応が進行することがある。

現在では化学反応の速度について、全経過を理論的に導くことはできない。そのため、反応速度について実験的に反応速度式を決定する必要がある。BHC が加熱された場合、第 1 段階として、3 分子の塩酸をだし Trichlorobenzene になるが、さらに加熱をつづけると、反応はなお進行するはずである。おそらく、Benzene から、ついには炭酸ガスになると思われる。ここでは、これらの第 2 段階以降の反応ならびに生成物質についての検討は行なわないで、BHC が殺虫効果を失う第 1 の段階についてのみ検討する。

BHC は各異性体により分解速度が異なる。工業用の粗製 BHC は、純粋な各異性体より低温で分解する。この実験では純粋な γ -BHC についてのみ検討しているので実際の燻煙剤では分解がより速やかに行なわれると考えてよい。

反応速度を定める実験には種々な方法がある。加熱方法としては動的方法、静的方法の 2 つが考えられる。BHC 分解量の測定にも化学的に分析する方法、直接または間接的な物理的測定法がある。燻煙剤では 400°C 付近の反応の進み方を見る必要があるが、この温度では反応の進行が速く、当実験では前記の方法により推測することにした。また、分解量の測定は連続的に追及することが望ましいが、ここでは時間ごとに分けて定量した。

化学変化により、ある物質が時間とともに変わっていく場合、その変化率をもって反応速度 v を計算すると、次式で表わすことができる。

$$v = -\frac{dx}{dt}$$

x は各瞬間におけるその物質の量、 t は時間をあらわす。

このように反応速度は反応物質の濃度に支配されるが、温度、他物質の存在、反応する媒質の性質、その他いろいろの影響を受ける。ここでは温度についての関係を明らかにする。化学反応の速度は反応物質の濃度の積に比例するので、逆反応を考えなければ

$$v = k \cdot x_A^a \cdot x_B^b \cdots \cdots \cdots$$

となる。この式によって反応速度は温度一定の条件のもとでは反応物質の濃度のみの函数として表わされる。反応物質の中の 1 つの物質の濃度の時間的な変化をもって速度を表わすならば、

$$-\frac{dx}{dt} = k \cdot x_A^a \cdot x_B^b \cdots \cdots \cdots$$

となる。温度一定の条件のもとでは、その反応固有の定数 k が定まることになる。

$a+b+\cdots\cdots\cdots=n$ の値は反応物質の分子数で整数である。この n が 1 の場合は一次反応であり、その場合前式は

$$-\frac{dx}{dt} = kx$$

となる。すなわち、反応速度は単にひとつの反応物質の現存の濃度に比例する。最初から、ある時間に変化した物質の量を求めると、これを積分して、

$$-\ln x = kt + \text{Const.}$$

であり, Const. は積分定数である。x の反応開始時の値を a とすると,

$$-\ln a + \text{Const.}$$

となるので,

$$kt = \ln a - \ln x = \ln \frac{a}{x}$$

常用対数にすると,

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{x}$$

となる。

したがって, t に対し $\log \frac{a}{x}$ を図示するとき直線関係を得られれば一次反応であり, その傾きから速度定数が定まるわけである。今この実験結果から反応を測定する上に最も適切であると思われる 2, 3 の例として, 封管法における 250°C, 270°C, 300°C の値を前式に代入すると Fig. 4 のごとくなる。反応開始直後, 反応終了直前の両極端を除くと, これらの点はほぼ直線となる。したがって, BHC が熱分解する場合, すくなくとも第 1 段階では一次反応の形をとると考えられる。

前式から各温度の速度定数を求めると, Table 3, 4 のごとくである。この表の第 4 列の値は速度定数を示すものであり, 各温度ごとに一定にならなければならない。実際には反応進行途上においてはおおむねこのことを満足していると認められるが, 反応初期と終了直前では必ずしも一定ではない。この現象は封管法, 流通法いずれの場合でも認められる。これは初期の反応が定常的でないこと, あるいは反応の進み方に対し, 分析誤差が大きくあらわれているためと考えられる。高温になると反応の進行が急に速くなるため誤差も多くなり, 速度定数を求めるには適当でない。ことに 500°C では非常にふれが大きい。封管法では反応開始から 3 分以内では速度定数は一定にならない。これは封管内の温度が加熱温度まであが

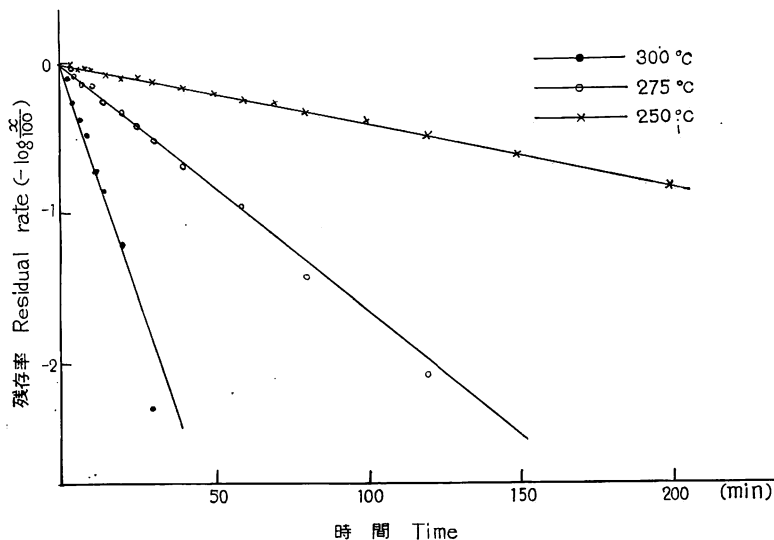


Fig. 4 反応時間と分解量の関係

Relationship between residual weight and reacting time at BHC thermal decomposition.

Table 3. 流通法における加熱時間と反応速度定数の関係
Calculation of reaction velocity constant by flow method.

時間 t Time min.	残存比 x Residual rate %	$\log \frac{100}{x}$	$\frac{2.303}{t} \log \frac{100}{x}$	時間 t Time min.	残存比 x Residual rate %	$\log \frac{100}{x}$	$\frac{2.303}{t} \log \frac{100}{x}$
a 500°C				e 400°C			
0.01	65.7	0.1818	418.685	0.04	98.0	0.0128	0.739
0.02	2.9	1.5376	177.065	0.08	77.4	0.1106	3.184
0.04	2.3	1.6383	94.324	0.15	57.7	0.2381	3.655
0.08	1.1	1.9586	56.385	0.3	30.6	0.5146	3.950
0.15	0.8	2.0969	32.195	0.6	7.3	1.1355	4.504
0.3	0.4	2.3970	18.408	f 375°C			
0.6	0.5	2.3010	8.832	0.08	90.6	0.0414	11.92
b 475°C				0.15	88.6	0.0492	0.755
0.01	94.4	0.0253	5.826	0.3	65.1	0.1875	1.440
0.02	46.6	0.3444	39.652	0.6	30.7	0.5132	1.970
0.04	14.3	0.8426	48.513	1.2	13.6	0.8633	1.657
0.08	2.6	1.5851	45.632	g 350°C			
c 450°C				0.08	97.5	0.0128	0.370
0.02	76.0	0.1173	14.655	0.15	94.9	0.0212	0.325
0.04	54.4	0.2625	15.111	0.3	94.0	0.0253	0.194
0.08	21.9	0.6599	18.997	0.6	81.6	0.0899	0.345
0.15	5.2	1.2840	19.713	1.2	40.0	0.3979	0.764
0.3	1.0	2.0000	15.353	h 300°C			
0.6	0.4	2.3979	9.204	0.08	99.0	0.0432	1.244
d 425°C				0.15	96.1	0.0170	0.262
0.02	96.3	0.0170	1.866	0.3	98.6	0.0086	0.0660
0.04	78.1	0.1072	6.173	0.6	95.6	0.0212	0.0813
0.08	59.9	0.2227	6.412				
0.15	28.3	0.5478	8.410				
0.3	0.5	2.3010	17.664				

Table 4. 封管法における加熱時間と反応速度定数の関係
Calculation of reaction velocity constant by inclosed method.

時間 t Time min.	残存比 x Residual rate %	$\log \frac{100}{x}$	$\frac{2.303}{t} \log \frac{100}{x}$	時間 t Time min.	残存比 x Residual rate %	$\log \frac{100}{x}$	$\frac{2.303}{t} \log \frac{100}{x}$
a 400°C				e 300°C			
1	67.7	0.1703	0.392	3	75.7	0.1206	0.0925
2	0.5	2.3010	2.650	5	58.0	0.2380	0.109
b 375°C				7.5	40.6	0.3909	0.120
1	82.7	0.0828	0.191	10	35.7	0.4492	0.102
2	25.6	0.5922	0.682				
3	5.6	1.2516	0.961	12.5	18.5	0.7332	0.129
4	0.4	2.3979	1.381	15	14.0	0.8543	0.131
c 350°C				20	5.7	1.2440	0.143
1	90.1	0.0453	0.0104	30	0.5	2.3010	0.177
2	46.4	0.3345	0.385	f 275°C			
3	15.3	0.8149	0.626	4	94.8	0.0212	0.0122
4	2.0	1.6990	0.978	5	81.3	0.0899	0.0414
5	1.3	1.8861	0.869	7	75.4	0.1206	0.0397
6	0.3	2.5229	0.968	10	68.2	0.1673	0.0385
d 325°C				15	56.9	0.2455	0.0377
1	95.2	0.0212	0.0488	20	45.5	0.3424	0.0394
2	79.6	0.1004	0.166	25	38.0	0.4199	0.0386
3	44.4	0.3522	0.270	30	30.8	0.5119	0.0393
4	21.7	0.6637	0.382	40	21.1	0.6758	0.0389
5	15.2	0.8186	0.377	60	10.8	0.9666	0.0371
7.5	5.2	1.2840	0.392	80	3.8	1.4203	0.0409
10	0.8	2.0969	0.253	120	0.8	2.0810	0.0399

Table 4. (つづき) (Continued)

時間 t Time min.	残存比 x Residual rate %	$\log \frac{100}{x}$	$\frac{2.303}{t} \log \frac{100}{x}$	時間 t Time min.	残存比 x Residual rate %	$\log \frac{100}{x}$	$\frac{2.303}{t} \log \frac{100}{x}$
g 250°C				i 200°C			
4	98.3	0.0086	0.00495	100	98.2	0.0086	0.000198
6	94.4	0.0253	0.00671	200	94.5	0.0253	0.000291
8	90.6	0.0414	0.01192	300	90.1	0.0453	0.000348
10	90.1	0.0453	0.01044	500	84.7	0.0719	0.000332
15	87.9	0.0607	0.00932	1,000	69.4	0.1492	0.000344
20	83.1	0.0792	0.00911	1,440	63.6	0.2014	0.000322
25	80.2	0.0969	0.00893	2,000	52.3	0.2810	0.000324
30	75.4	0.1239	0.00951	3,000	40.8	0.3892	0.000299
40	65.7	0.1818	0.01047	4,500	21.6	0.6656	0.000340
50	60.6	0.2175	0.01002	10,080	9.8	1.0086	0.000230
60	56.7	0.2455	0.00942	21,600	4.3	1.3666	0.000148
70	54.1	0.2672	0.00879	43,200	0.4	2.3979	0.000128
80	48.3	0.3160	0.00910	j 150°C			
100	40.1	0.3962	0.00912	7,000	97.8	0.0086	0.00000283
120	32.6	0.4900	0.00940	12,500	94.7	0.0253	0.00000466
150	24.6	0.6096	0.00936	21,600	90.7	0.0414	0.00000441
200	14.6	0.8370	0.00963	43,200	85.4	0.0682	0.00000364
300	7.6	1.1339	0.00870	132,480	64.8	0.1875	0.00000326
500	0.4	2.3010	0.01060	k 150°C			
h 225°C				132,480	98.8	0.0043	0.000000734
30	99.4	0.0043	0.00033				
40	96.7	0.0128	0.00074				
50	90.1	0.0453	0.00209				
60	88.3	0.0531	0.00204				
90	84.3	0.0755	0.00193				
100	80.3	0.0969	0.00232				
150	73.2	0.1367	0.00210				
175	68.6	0.1644	0.00216				
200	61.4	0.2122	0.00244				
250	56.6	0.2480	0.00228				
300	53.6	0.2695	0.00207				
350	46.9	0.3284	0.00216				
400	42.4	0.3729	0.00215				
450	36.7	0.4362	0.00223				
500	28.6	0.5441	0.00251				
1,000	15.1	0.8206	0.00189				
1,440	3.6	1.4439	0.00231				
2,500	0.9	2.0458	0.00188				
10,080	0.4	2.3979	0.00548				

る時間が、冷却による反応中止までの時間を上まわることが最大の原因であり、短時間の加熱では必ず理論値より低い実験値が得られている。流通法においては、反応前に資料がある程度まで加熱されるので、このような現象は認められなかった。

これらの誤差をすくなくするため、この実験では $\log \frac{100}{x}$ の値が 0.05 から 1.00 の範囲以外のもの、および封管法における 3 分以内の測定値はすべて除外して考えることにした。その結果 Table 3, 4 より求めた各温度における BHC 熱分解の速度定数は Table 5 のごとくなる。

化学反応の速さは温度の上昇にともなって著しく増大する。温度と化学反応速度に関しては ARRHENIUS の式がある。

$$\ln k = C - \frac{A}{T}$$

A, C 温度と無関係の恒数, k 反応速度定数, T 絶対温度

Table 5. 反 応 速 度 定 数
Reaction velocity constant was determined from Table 3 and 4.

温 度 Temp.		実 測 値 Observed		Logarithm		計 算 値 Calculated		補 正 値 Corrected
°C	$\frac{1}{T}$	流通法 Flow m.	封 管 法 Inclosed m.	流通法 Flow m.	封 管 法 Inclosed m.	流通法 Flow m.	封 管 法 Inclosed m.	
500	$\times 10^{-5}$ 129	186.614		2.27		65.6		132.0
475	132	44.599		1.65		42.1		81.3
450	138	16.766		1.22		17.4		32.7
425	143	6.998		0.84		8.48		15.2
400	149	3.823		0.58		3.41		6.27
375	154	1.689		0.23		1.63		2.86
350	161	0.555	0.924	-0.26	-0.03	0.579	0.986	0.986
325	167		0.384		-0.43		0.396	0.396
300	175		0.130		-0.89		0.117	0.117
275	183		0.0389		-1.41		0.0346	0.0346
250	191		0.00935		-2.03		0.0101	0.0101
225	201		0.00218		-2.66		0.00178	0.00178
200	211		0.000288		-3.54		0.000297	0.000297
150	237		0.00000345		-5.46		0.00000339	0.00000339

この式が適用されるためには $\ln k$ と $\frac{1}{T}$ とはたがいに直線関係を示さなければならない。この関係を図示すると Fig. 5 のごとくである。あきらかに直線関係をなしている。これらの現象は、広い温度範囲では正確には成立しないこともあるといわれている⁷⁾。この実験でも、低温になるにしたがって直線は下向きになる傾向を示している。特に、250~225°C を境にしてこの傾向がはっきりしている。したがって、ここでは 250°C 以上、ならびに 250°C 以下に分けてこれら直線の実験式を求めた。500°C における値は測定誤差がはっきりと認められるのでこの計算から除外した。

$$\text{流通法} \quad \log k = 10.2284 - 0.0652 \frac{1}{T}$$

$$\text{封管法 225°C 以上} \quad \log k = 10.6359 - 0.0661 \frac{1}{T}$$

$$250^\circ\text{C 以下} \quad \log k = 12.4241 - 0.0755 \frac{1}{T}$$

これらの実験式を比較すると、流通法、封管法と測定法が異なっているにもかかわらず、その方向係数は大差がない。すなわち、BHC 熱分解の速度定数の求め方は妥当であったと考えられる。ただ、両式の位置に相当の違いが認められるが、実際には両

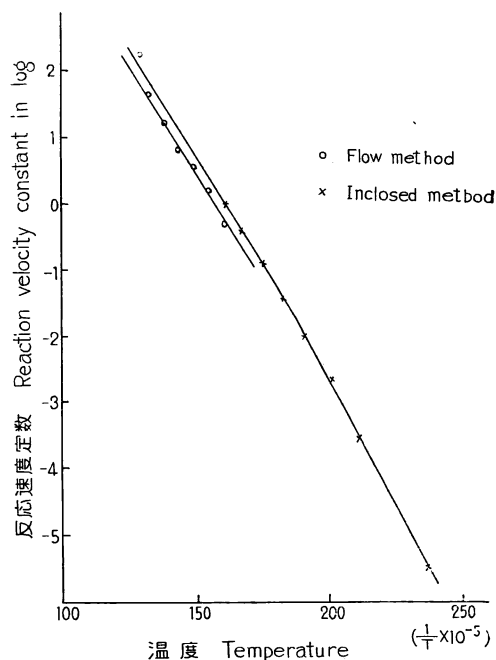


Fig. 5 熱分解速度定数
Reaction velocity constant in
thermal decomposition of BHC.

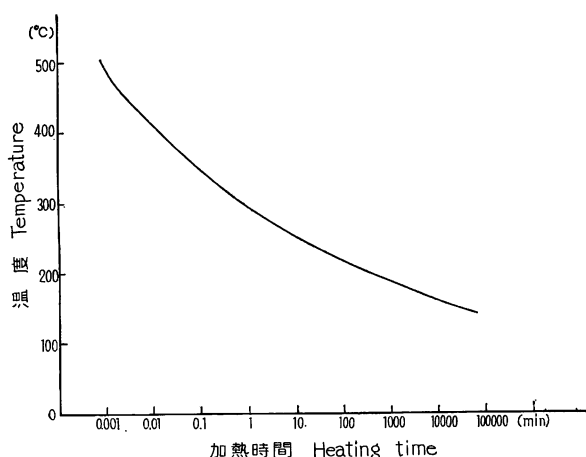


Fig. 6 10%分解曲線

Heating time for 10% of BHC to be decomposed.

ARRHENIUS の式は便宜上、

$$\ln k = C - \frac{E}{RT}$$

と書きかえられる。

この場合 E は 1 つの定数であり、この反応の活性化エネルギーと呼ばれる。この直線の傾きから活性化エネルギーが求められる。BHC の熱分解の活性化エネルギーは 30.23 kcal となる。

求められた分解速度定数から、各温度における BHC の安定性を検討すると次のようである。500°C 以上に加熱すると 1 秒以内に 90% が分解する。375°C では 1 分で大部分が分解される。290°C では約 1 分で 10%、275°C で約 1 時間半、250°C で約 3 時間半で 90% が分解することになる。この値は前述の GUTHAN や中島の報告とよく一致する。

燻煙剤に使用する場合を考えて、10% が分解するに要する時間と温度との関係は Fig. 6 に示すとおりである。この結果分解を 10% にとどめるには、加熱温度 400°C では 1 秒、375°C では 2 秒以下に加熱時間をおさえる必要がある。300°C になれば約 1 分以内なら安全である。要は BHC が気化し、燻煙筒外に排出されるまでに高温にさらされる時間が問題になる。蚊取線香のごとく、気化された BHC が、直ちに大気中に排出されるならば、ある程度高温でも安全である。

燻煙筒では大部分のガスは、気化とともに筒内の圧力のためすみやかに排出される。その速さは、もちろん筒の構造、大きさ、加熱剤の組成等により異なるが大差はないと思われる。家庭用の小型筒では 3 ~ 4 分で燻煙が終わるので、275°C 以下なら熱分解の危険性は考えられない。山林用の 1 kg 筒でも燻煙時間は 7 分であり、250°C 以下ならば分解のおそれは全くない。実際には、はるかに高温でも安全である。これらのことは純粋な γ -BHC の分解について検討したものであるから、不純なものや、他の異性体が含まれると変わってくる。ことに、工業用 BHC は分解が速い。

燻煙剤には加熱をつづけるために BHC 以外の加熱剤等がはいっている。これらのものが分解に影響を与えている。中島ら¹⁶⁾は BHC は Zn, Fe, Sn 等の金属粉により分解を促進させ、金属容器中の BHC 粉剤は容器に接した BHC の含量が著しく低下することを指摘している。ことに高温になるほど分解は速

式は一致しなければならないはずである。この原因は流通法における加熱時間の決め方による誤差、すなわち、加熱炉の所定温度範囲を通過する時間が仮定よりさらにすくなかったことに原因するものと推定する。これらのことから判断して、すくなくとも 500°C までは比較的誤差のない封管法による実験式をそのまま用いることにより、この範囲内の温度の速度定数が求められる。この結果は Table 5 の補正值であり、BHC の熱分解の速度定数と考えられる。

Table 6. BHC 燻煙筒の最高温度
Examples of maximum combustion temperature of BHC smoke generator.

Sample		測 定 点 No. of thermocouple					
製造会社 Maker	製 品 Goods	1	2	3	4	5	6
A	1	336	350	365	320	330	365
	2	290	305	315	315	315	330
	3	305	345	355	305	305	340
B	4	285	305	300	295	315	320
	5	320	310	350	330	340	340
	6	350	345	360	360	350	330
C	7	350	345	365	350	?	315
	8	420	415	420	425	450	355
	9	430	370	330	430	400	390
D	10	385	415	395	335	335	395
	11	370	330	355	315	365	465
	12	320	350	430	340	400	420
E	13	390	345	380	375	410	380
	14	360	320	330	365	350	350
	15	360	330	350	365	350	320

No. of thermocouples is the same in the Fig. 7.

くなる。

家庭用 BHC 燻煙用錠剤の試験結果では、温度と分解率の関係は必ずしも一定していない。また γ -BHC 単独の場合に比べて分解率が大きすぎる。これは温度測定 of の誤差もあろうが、燻煙剤の組成に原因すると思われる。

家庭用小型燻煙筒の BHC は、約70%の回収結果を得た。錠剤に比較し分解量は特に多くはない。慶野の報告にもあるように1/3kg 筒でもほぼこれに近い煙化率を得ている。1kg 筒でも同様な効率で煙化しているものと推定される。

この実験より判断して、BHC 燻煙剤の温度は最高 400°C を越すことは好ましくない。375~350°C の範囲内で煙化することができれば熱分解の上からみれば安全である。

BHC 燻煙筒 1 kg 型の試作品による温度測定の結果の 1 例を挙げると Table 6 のごとくである。これは Fig 7 に示したように燻煙筒の側面 6 か所に穴をあけ、各穴ごとに薬層の中央部まで熱電対を挿入し、温度を測定したものである。この結果からみると大部分は 400°C を越えていない。越えても部分的にごくわずかの時間である。したがって、それほど効果には影響を与えないであろう。ただ、C-8 のような製品ではおそらく相当分解がすすみ、効果がおちているものと考えられる。

燻煙剤で有効成分を 100% 煙にすることは不可能である。市販されている BHC 燻煙筒は70%程度の効率で煙化しているとなると、あまり高い効率とはいえない。しかし、加熱温度としてはけっして高すぎるとはいえない。錠剤でも効率に相当の幅があるように、燻煙筒でも構造、組成を変えることにより、さらに

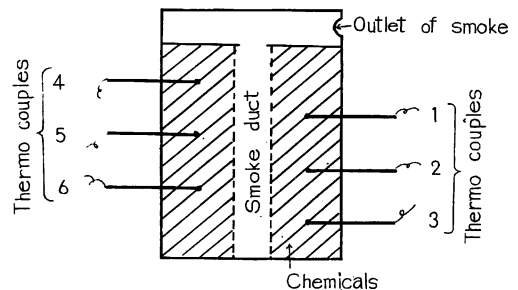


Fig. 7 燃焼温度測定法
Method of measurement of
combustion temperature.

効率を高めることは可能と考えられるが、現在、BHC 燻煙剤を実際に山林に使用し、立派な成果を挙げている。伊田⁹⁾は小型燻煙筒を用い倉庫内を燻煙し、壁、床に付着している BHC を定量し、相当量を検出している。したがって、現在の製品の品質の低下をきたさないよう心がけることがたいせつである。燻煙筒製作の条件として考えられることは、一部 400°C まで温度が上がるがあっても、大半の薬剤は 375°C 以下で加熱し、分散性、付着性等にすぐれ、高い殺虫効果を示すような物理性を持った煙を出すようにすることである。熱分解のみを考慮して、加熱温度を 325°C 以下におさえることは無意味である。

要 約

1. BHC は常温では安定しているが、加熱すると脱塩酸反応により、Trichlorobenzene になる。
2. この反応速度を流通法ならびに封管法により求めた。その結果、一次反応として作用し、その速度定数と温度との関係は 250~500°C の範囲では次式によって表わされることがわかった。

$$\log k = 10.6359 - 0.0661 \frac{1}{T}$$

3. この式から BHC は高温になると短時間で分解をおこし、1 秒間の加熱で分解する量は、500°C では約 90%、400°C では約 10% である。325°C になると 90% 分解するのに 6 分以上かかる。

4. BHC 燻煙剤では加熱温度を 400°C 以下におさえないと有効成分の熱分解のおそれが大きく、できれば、375°C までに大半の反応が終わるようにすることが望ましい。

5. 現在市販されている BHC 燻煙剤の加熱温度は 400°C 以下であり、これらの製品は約 70% の効率で煙になっているものと推定される。

文 献

- 1) BALABAN, I. E. and F. K. STUCLIFFE: Thermal stability of DDT. *Nature*, **155**, p. 755, (1945)
- 2) BATERMAN, E. W. and G. D. HEATH: The generation of insecticidal smoke. *J. S. C. I.*, **66**, pp. 325~330, (1947).
- 3) GREEN, H. L. and W. R. LANE: Particulate clouds, dusts, smokes and mists. p. 425, (1957)
- 4) GUTHER, F. A.: Thermal decomposition of DDT and benzenhexachloride mixture. *J. Econ. Ent.*, **40**, pp. 874~877, (1947).
- 5) GUTHER, F. A. and R. C. BLINN: Alkaline degradation of benzenhexachloride, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, pp. 1215~1219, (1947).
- 6) 平川芳彦・飯島則夫: 熱分解, 日刊工業新聞社, p. 51, (1961).
- 7) 広田鋼蔵: 反応速度, 共立出版社, p. 47, (1962).
- 8) 伊田 基・勝屋志朗: 倉庫内における lindane aerosol の濃度・附着量, 防虫科学, **22**, 1, pp. 7~14, (1956).
- 9) 岩田貞夫: 煙霧剤と燻煙法, 森林防疫ニュース, **8**, 12, pp. 216~219, (1959).
- 10) 慶野金市: 林野用くん煙剤の規格, 森林防疫ニュース, **6**, 9, pp. 193~195, (1957).
- 11) _____: BHC 煙霧質の利用に関する研究, 75 回日林講, pp. 447~449, (1964).
- 12) LUTHER, H., H. KOEBBEL, E. RUSCHENBURG and F. LAMPE.: The alkaline decomposition of the hexachlorocyclohexanes. *Z. Naturforsch.*, **46**, pp. 133~138, (1949).
- 13) 陸月 亭: 新型 lindane 気化器について, 防虫科学, **18**, 4, p. 135~142, (1953).
- 14) 中島 稔・大久保達雄・勝村安行: BHC 各異性体および近縁化合物の構造とアルカリによる脱塩酸反応について, 防虫科学, **15**, 2, pp. 97~109, (1950).

- 15) 中島 稔・樋口 幹・宗野重徳：BHC 無効成分の利用に関する研究，防虫科学，15, 2, pp. 93～95, (1950).
- 16) 中島 稔・稲垣弘三・館科：BHC と金属粉との反応について，防虫科学，16, 2, pp. 107～111, (1951).
- 17) 戸部 哉：BHC くん煙剤の有効成分定量について，防虫科学，22, 3, pp. 293～296, (1957).

Studies on the Thermal Decomposition of BHC

Ryoji ÔKUBO

(Résumé)

In using insecticidal smoke, it is important to make the best use of as much active principles in it as possible in the form of smoke. In this connection, the vital question concerns thermal decomposition of the active principles. Here the author has studied, among others, the question of thermal decomposition of BHC.

In this experiment, using two methods, the flow method and the enclosed method, the reactive velocities in thermal decomposition of BHC were studied. The flow method was used when the temperature was above 250°C, and the enclosed method when the temperature was below 375°C. In using the flow method, BHC gas was made to run at a uniform rate through a glass tube which had been heated to prescribed temperatures, and in using the enclosed method, a glass tube which had BHC enclosed in it was heated for a given period of time in an electric furnace at prescribed temperatures. The quantity of BHC which was decomposed was measured by polarographid method. As the result, it was found that the thermal decomposition of BHC acted as the first order reaction, and the following empirical formulas were obtained.

$$\log K = 10.6359 - 0.0661 \frac{1}{T} \text{ (Enclosed method)}$$

$$\log K = 10.2284 - 0.0652 \frac{1}{T} \text{ (Flow method)}$$

The relation between the reaction velocity constant and the temperature obtained from this reaction in one method was the same as that in the other method, though there was an insignificant difference. This difference was considered to be due in all probability, to the error of the heating time calculation at flowing method. From this equation, the reaction velocity constant and the heating time for thermal decomposition of BHC were obtained as shown below.

Temp. °C	Reaction velocity constant	Time for decomposition of BHC	
		10% decomposition min.	90% decomposition min.
500	132	0.00079	0.0174
475	81.3	0.00128	0.0283
450	32.7	0.00326	0.0704
425	15.2	0.00686	0.151
400	6.27	0.0166	0.367
375	2.86	0.0365	0.805
350	0.986	0.106	2.33
325	0.396	0.263	6.24
300	0.117	0.891	16.9
275	0.0346	3.02	66.5
250	0.0101	10.3	228.
225	0.00178	58.6	1290.
200	0.000297	359.	7750.

At low temperature, BHC is quite stable. But as the temperature rises, its decomposition proceeds more and more rapidly. At 500°C, about 90% of it was decomposed in one second. It was found, however, that at 400°C 10% was decomposed in the same period, and it took 20 seconds for 90% of it to be decomposed. Most of the BHC smoke generators now on the market are made to be combustible at the highest temperature ranging between 300°C and 400°C. It is considered that the quantity of their decomposable active principles should be about 30%.

The difference in quantity of thermal decomposition in insecticidal smoke is caused not only by the heat to be given but also by the structure of the generator and the composition of the chemical ingredients. For instance, it is said that the technical BHC is more rapid in decomposition than the pure γ -BHC. Consequently, though we can not give too hasty generalization, the combustible temperature of smoke generators should never exceed 400°C at most, and they should be so made as to burn the greater part of their chemicals at less than 370°C. Since one hundred percent combustion of any kind of insecticidal smoke can not be expected, there is no meaning in keeping the heating temperature below 300°C.