

The Studies on Physico-Chemical Properties of Insecticides I. The Measuring Method of Practical Properties of Insecticidal Dusts and Carriers. Nakaaki ODA and Tadashi HAYASHI. (Nippon Soda Co. Ltd. Takaoka Factory) Received Aug. 4, 1950. *Botyū-Kagaku* 15, 134, 1950 (with English résumé 139)

23. 農薬の物理化学的諸性質に関する研究 (第1報) 粉剤及びその担体の実用的諸性質の測定法について 小田仲彬, 林 正 (日本曹達株式会社高岡工場) 25. 8. 4 受理

緒 言

水田や麦畑の如き広い面積に使用する農薬の形態は、粉剤の方が水和剤や乳剤よりも軽便で、且つ簡易に施薬が出来る等、使用の面に多くの利点をもつてゐる。従つて施用の時機を失することなく有効に適用することが出来て普及し易い。戦後我國に於いては食糧の緊急増産の必要性和粉剤の利点とが相俟つて、稲や麦に対する農薬の施用が急速に普及した。その反面、粉剤の物理化学的性質特に実用効果に関する諸性質については殆んど説明されてゐない。然るに実用上粉剤の殺虫効果は撒布した場合に一定量の粉剤が、占る幾何学的分布の大小 (1)、植物体への附着率 (2)、及び附着した粉剤が風雨に耐え得る割合 (3) 等に関係し、之等の諸性質は配合比が同一であつても更に種々な要因によつて相異なることは云ふ迄もない。(1)、(2)、(3)の定量的表示を夫々分散度、附着度及び固着度とよぶことにする。之等の諸性質が一定であつても殺虫効果は担体に対する主剤の分布状態 (4)、即ち担体に主剤が均一に附着してゐるかどうかが及び担体と主剤の相対的位置によつて相異なることが考へられる。粉剤に関する上述の (1)~(4) の諸性質を茲では便宜上実用的諸性質とよぶことにする。吾々が粉剤の実用價値を増大せしめ或は比較する爲には殺虫試験と併行に先づ之等の諸性質を測定し他の物理化学的諸性質との關係を明かにすることが必要であるが、之等の実用的性質に関しては殆んど研究されてゐない様である。斯る見地

から吾々は先づ粉剤に関する上述の実用的諸性質を測定する装置及び方法について実験し実用に供し得る方法を明らかにした。之等の方法を用ひて我國の各社製粉剤 (DDT や BHC) と担体の実用的性質を測定し現在我國で市販されている粉剤の実用的性質には著しい差違があることを認めその結果から粉剤の実用的諸性質の相関々係等を推計した。更に進んで粉剤の粒度と実用的諸性質との關係を解明し粉剤粒度の実用的意義とその適正值をも明らかにしたい。本第1報に於いて主として測定装置と方法に関し実験した結果について報告する。

実 験

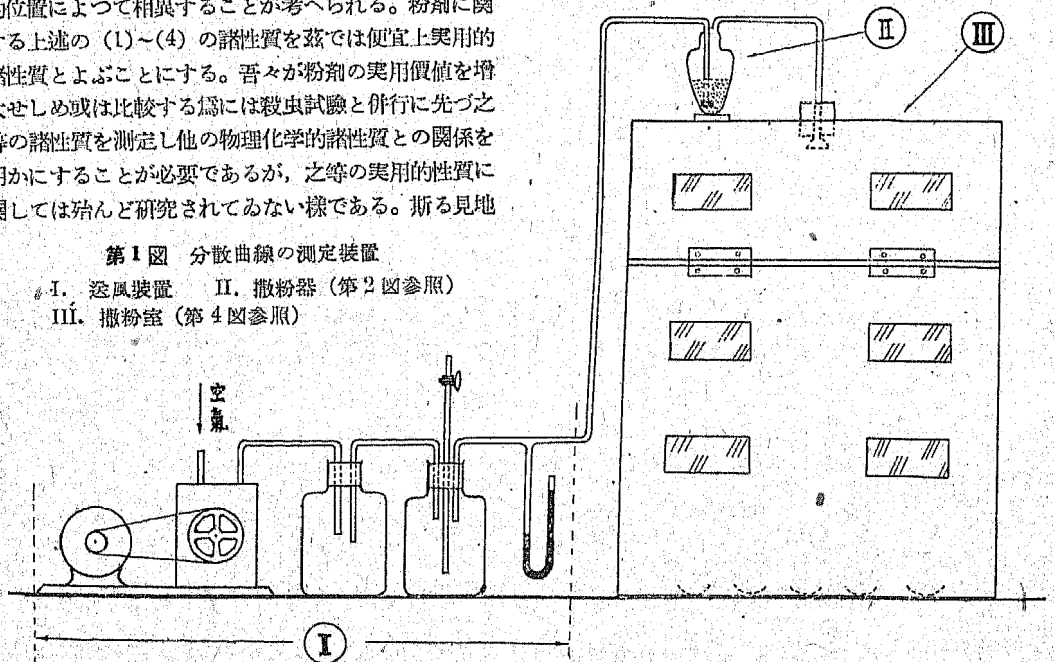
1. 分散度の測定法

1) 装 置

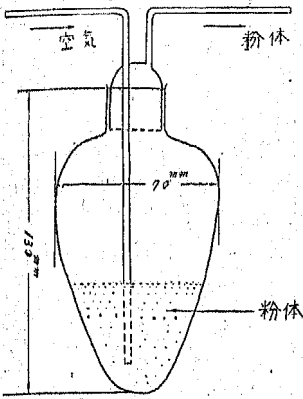
粉体を鉛直下方に向つて撒布した場合、撒布方向に垂直な平面上に沈降する粉体は、撒布口を通る鉛直線を中心線とする円錐の如き分布状態をなすことは一般に経験されてゐる事実である。此の性質を利用して分散度の測定を行はんが爲に種々実験の結果第1図の如

第1図 分散曲線の測定装置

- I. 送風装置 II. 撒粉器 (第2図参照)
- III. 撒粉室 (第4図参照)

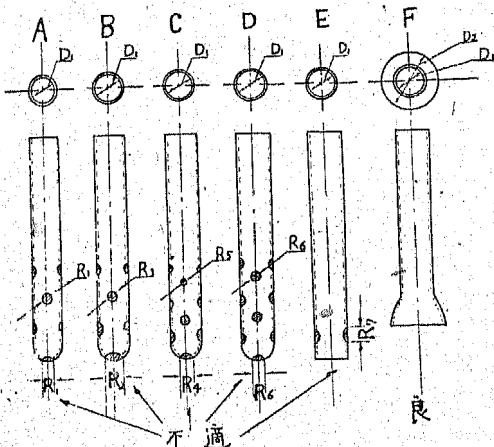


第2圖 撒粉器 (容量 200 cc)

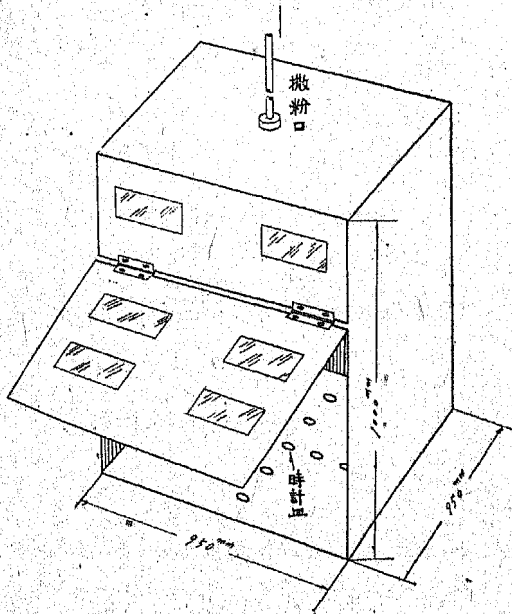


き装置が適當であることを認められた。圖から明かなる様に (I) は撒粉壓力を任意に調節し得る送風装置, (II) は撒粉器であつてその形状はイチゴ型(第2圖)が最も適當である。その他の形状例へば, 細口の試

第3圖 送風管の形状

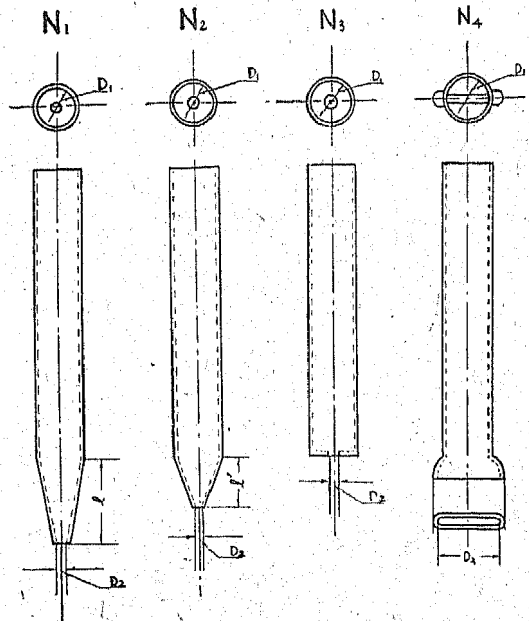


第4圖 撒粉室



第5圖 撒粉口の形状

$N_1 \sim N_3$ は不適, N_4 は適



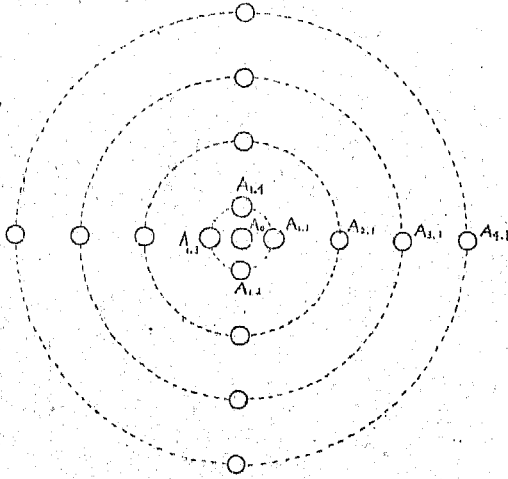
薬瓶等は何れも空気による攪拌が円滑に行はれ難く粉剤が隅に残る。その空気送入口は第2圖に示す様に粉剤の中に管が入る様にすることが必要である。その先端の形状についても色々実験した結果, 第3圖に示すFの様に管の先端をラツパロの様に押し広げた方が最も適當である。(III) (第1圖, 第4圖) は撒粉室であつて上部の中央に取つけられた撒粉口の形状によつて粉剤の分散状態が異なる。第5圖に示す $N_1 \sim N_3$ の撒粉角は N_4 のそれに比して小である。我々は測定精度の見地から N_4 の型を採用した。撒粉室の底部には第6圖に示す様な位置に沈降した粉剤を受ける時計皿をおく (第4圖参照)。

2) 分散曲線, 分散角

第1圖の装置で撒粉を行ふと撒布された粉体は時間の経過と共に撒粉室の底面に沈降し, 上述の様に撒粉口を通る鉛直線を中心線とする円錐体* の如き分布状態をなすことが認められる。取扱ひの便宜上底部に第6圖に示す様に配置せる各同心円上の時計皿 $A_0, A_{1,1}, A_{1,2}, A_{1,3}, A_{1,4}, \dots, A_{1,n}, A_{2,2}, A_{2,3}, A_{2,4}, \dots, A_{2,n}, A_{3,3}, A_{3,4}, \dots, A_{3,n}$ に沈降した粉剤の量を夫々 $a_0, a_{1,1}, a_{1,2}, a_{1,3}, a_{1,4}, \dots, a_{1,n}, a_{2,2}, a_{2,3}, a_{2,4}, \dots, a_{2,n}, a_{3,3}, a_{3,4}, \dots, a_{3,n}$ とし, (1), (2) 式から求められる T に対する中心及び同心円別平均値の百分率 $P_0, P_1, P_2, \dots, P_i, \dots, P_n$ (2 式) を縦軸, 対応する同心円の中心からの距離 (r_i) を横軸とする曲線 (分散曲線

* 厳密に云へば確率の正規分布曲線の如き形状をなす。

第6図 受皿の配置図



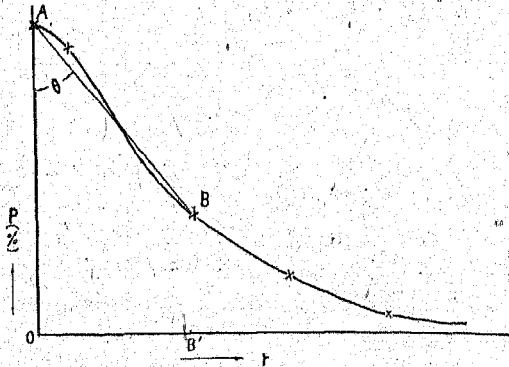
(第7図) とよぶ) を求める。

$$a_0 + 1/4 (a_{1,1} + a_{1,2} + a_{1,3} + a_{1,4} + \dots + a_{i,1} + a_{i,2} + a_{i,3} + a_{i,4} + \dots + a_{n,1} + a_{n,2} + a_{n,3} + a_{n,4}) = T \quad (1)$$

$$\left(\frac{a_{i,1} + a_{i,2} + a_{i,3} + a_{i,4}}{4} \right) \frac{100}{T} = P_i (\%) \quad (2)$$

同心円の数を充分にとれば、この分散曲線によつて分散状態は定量的に表示される。然し通常我々が取扱ふ粉剤の粒度は250メツシ以下であり、その実用的性質としての分散状態は分散曲線の全域よりもその主要部の分布を比較すれば充分である場合が多い。斯様な場合には第7図に示す AB と縦軸とのなす角(分散角)

第7図 粉剤の分散曲線



θ によつて分散状態を比較することが出来る。この分散角に比例する量を分散度と定義する。分散角は B' 点の中心からの距離によつて異なるが、第1図の装置については種々の試料で実験した結果、 $\overline{OB'}$ が 10~20 cm の範囲内では分散角に比例することが認められたので我々は通常 $\overline{OB'} = 15$ cm (一定) に於いて分散角を比較してゐる。

3) 分散角に及ぼす測定条件の影響

第1図に示す装置で分散角の測定を行ふ場合、測定値に影響を及ぼすものと思はれる主なる事項は、粉剤が一定の場合には (イ) 撒粉圧力、(ロ) 撒粉器の振動数、(ハ) 沈降時間等である。之等の影響を他の条件一定の下に於いて実験した結果の一例は第1表の通りである。即ち此の装置では一定試料に対し分散角の測定に影響を及ぼすものは撒粉圧力のみであつて、撒粉器の振動数や沈降時間等は其の値を適当に選択すれば多少の変動は測定には殆んど影響を及ぼすものではないことが認められた。

第1表 分散角に及ぼす測定条件の影響

区分	実験条件	分散角(度)	備考
撒粉圧力 (mm/Hg)	5.8	12	(1) 試料はベントナイト
	12.5	34	
	16.2	65	
撒粉器の振動数 (回/分)	12	60	(2) 各測定値は何れも3回測定の平均値を示す
	150	36	
	200	36	
沈降時間 (分)	240	36	
	15	42	
	30	45	
	60	42	

4) 分散角の測定法

以上から明かなる様に第1図~第5図に示す装置で粉剤の分散角、従つて分散度を測定する方法は次の通りである。即ち一定条件に於いて粉剤を撒粉室に撒粉し、予め撒粉室の底面に配置されたる時計皿に沈降せる粉剤の量から (1), (2) 式に従つて中心及び各同心円上の P_i を算出し、第7図と同様にして分散曲線から分散角を測定する。測定の適正条件は実験の結果次の通りである。即ち、

試料; 5g, 撒粉圧力; 13 mmHg, 撒粉器の振動数; 200回/分, 時計皿の径; 6cm, 時計皿を配置する各同心円の半径; 0, 5, 15, 25, 35 cm, 放置時間; 30分,

以上の条件で一試料につき4回測定の平均値をもつて表示すれば、その測定偏差は約5%である。

2. 附着度の測定法

一定面積に附着する粉剤量を a, その真比重を ρ とし、 a/ρ を附着度と定義する。粉剤が一定であつてもその附着度は粉剤の附着する面の状態及び粉剤を附着させる方法等によつて相異なる。粉剤を附着させる方法を決定するために力学的意義を異にする次の二方法について比較実験した。第1法(撒粉法); 第1図と同様な装置を用ひ撒粉室の側面から粉剤を撒粉し、撒粉口から一定の距離(50cm)において撒粉方向に対し垂直においた4枚の擦ガラスに附着する量から附着度を求める。第2法(挿込法); 粉剤中に擦ガラスの

一定面積を挿し込んで抜き出した場合の附着量から附着度を求める。実験の結果両者による測定値は大體同一の傾向を示すことが認められた(第2表)。両者には一長一短があつて、前者では操作が著しく煩雜であるのに対し、後者では実験操作を一定にすることが極めて重要である。又後者の操作を比較した結果は第2表に示す様に各操作の間には大體同様な傾向を示すことが認め得られる。

第2表

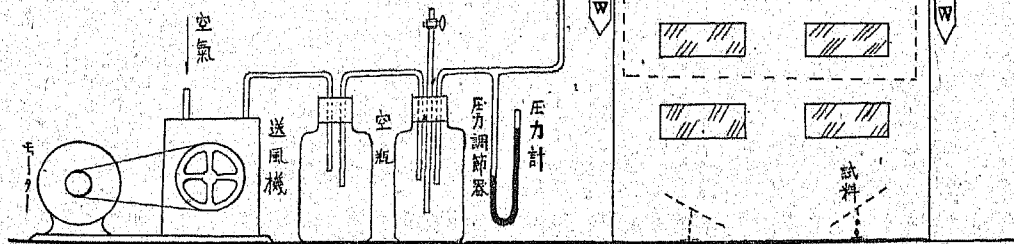
試料	附着量 (mg)			
	第1法 (撒粉法)	第2法 (挿込法)		
		垂直に一回入れた場合	同左に静かに入れた場合	横に倒して附着させた場合
タルク	0.1902	7.2	4.4	8.9
ベントナイト	0.1897	3.4	1.8	2.4
カオリン		2.8	1.8	5.6
珪藻土		0.5	0.5	2.0
白土		1.0	0.8	1.6

挿入法について更にその実験操作を比較検討した結果、次の様な操作で測定すれば第3表に示す様に可成り一定した結果が得られる。即ち片面擦ガラス板(4×5cm)の一定面積を試料中に垂直に挿込み、之を横に数回倒して(此の操作で固つたまゝについてゐる方が除

第3表 挿入法によつて測定した附着度の一例

試料	附着量 (mg)					平均値	平均値に対する各測定値の平均偏差 (%)	附着度
	1回	2回	3回	4回	5回			
タルク	3.7	3.8	3.5	3.5	3.5	3.6	± 3.9	2.17
カオリン	2.9	2.5	2.8	2.7	2.5	2.68	± 8.1	1.12
ベントナイト	2.2	2.0	2.0	2.2	2.0	2.08	± 5.4	0.94
白土	1.9	1.7	1.6	1.6	1.6	1.63	± 7.7	0.78
珪藻土	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	-	0.81

第8図 人工雨に対する附着度の測定装置



去される)から引き上げて附着量(片面に対する)を測定する。第3表は斯様に測定した結果の一例であつて、平均値に対する各測定値の平均偏差(%)は試料によつて相異なるが8%以内である。

3. 固着度の測定法

一旦附着した粉剤が落ちる原因は色々あるが、その主なものとしては風、雨及びその組合せを挙げることが出来る。両者に対する抵抗即ち固着性は根本的に相異なるが故に我々は之を別々に測定する方法を考案した。

1) 人工雨に対する固着度の測定法

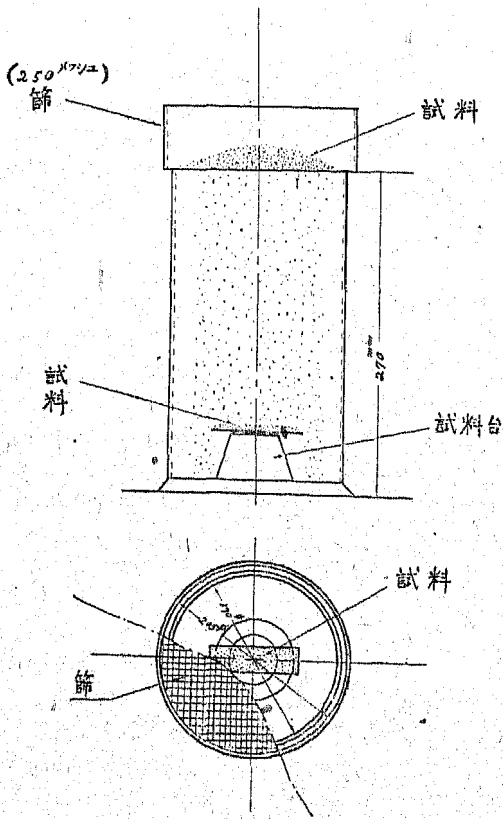
装置: 第8図は人工雨に対する固着度を測定する爲に設計したもので、その構造は分散度の場合と同様であるが本装置では降雨量の調節を可能ならしめる爲に降雨室の天井を上下出来る様にしてある。

測定法: 人工降雨に対する固着度の測定法としては、一定量の粉剤を均一に分布せしめた擦ガラス又は植物の葉を第8図に示す様に装置し、所要の雨量を降らしてからその減量を測定し次式から固着度を求める。

$$\text{固着度} = \frac{\text{降雨後の残量}}{\text{試料量}} \times 100 \quad (3)$$

実験試料として一定量の試料をガラス板又は葉に均一に分布せしめる爲に、附着度を測定する場合と同様な挿入法や撒粉法、及び篩落法等を比較検討した結果、最も良い結果に到達したのは篩落法である。篩落法は第9図の様にガラス円筒に載せた篩に試料を入れ、羽毛で静かに篩を通して試料を円筒底部におかれたガラス板に落下せしめて試料とする。

第9圖 固着度の測定試料の調製法 (篩落法)



固着度の測定に於いて試料量を均一且つ一定量採取することの必要性は、試料の量のみを異にした場合に試料量の増加と共に固着度が増加する第4表の実験結果から明らかであらう。尙試料量のみならず、降雨量や降雨時間等の測定条件の変化も測定結果に著しく影響することを吾々は実験によつて認めた。

第4表 固着度に及ぼす試料量の影響

試料重量 (mg)	残留重量 (mg)	固着度	備考
15	1.5	10	(1) 試料量以外の条件は一定
25	3.5	14	
35	5.8	16.6	(2) 試料はベントナイト
45	14.0	31.1	
55	20.5	37.3	
65	36.5	56.2	

これ等の実験的事実は上述の様な方法で測定される固着現象が極めて複雑であることに原因し、その原因は必ずしも明かではない。従つて固着度は一定条件に於いて測定することが必要であり、測定値はその条件

下に於いてのみ意義をもつ実用的性質であつて、絶対表示は可成り困難であるものと云ふ事が出来る。然し一定条件下に於いては上述の装置と方法によれば測定結果は、第5表に示す様に平均値に対する測定値の平均偏差は約5%である。

第5表

実験番号	試料量 (mg)	固着度 (%)	平均値	平均値に対する偏差 (%)	平均偏差 (%)	備考
1	45	34.9	34.8	+0.29	±5.5	(1) 各測定値は4回測定結果の平均値 (2) 測定条件(一定)は次の通り 総降雨量; 100 cc 降雨時間; 1分30秒 ガラスプレート (7.2×3.1 cm) 雨量; プレート1ヶ当り 1 cc 風圧; 70 mm Hg 試料; 担体用ベントナイト
2	〃	34.9		+0.29		
3	〃	31.6		-9.2		
4	〃	35.8		+2.0		
5	〃	32.2		-7.5		
6	〃	36.6		+5.2		
7	〃	35.5		+2.0		
8	〃	35.5		-2.0		
9	〃	37.7		+8.3		
10	〃	33.3		-4.3		

2) 衝撃に対する固着度

衝撃に対する固着度を測定する爲に用ひた方法は次の通りである。即ち直径7mm、長さ84mm(固着面積は38.5cm²)の軟質ガラス管に試料を圧する事なく軽く充満した後、逆にして試料を落す。次に管口を下方にして2.5cmの上方より垂直に囲き木板上に5回自由落下せしめた後、管壁の固着量を秤量し次式によつて一定面積に対する固着度を求める。

第6表

試料の 数値は 真比重	測定回数	固着度 (固着量/真比重)		固着度の偏差	
		測定値	平均値	平均値に対する各測定値の偏差 (%)	平均偏差 (%)
ダルク (1.61)	1	5.2	3.21	-0.3	±8.8
	2	5.5	3.42	+6.2	
	3	4.3	2.67	+14.1	
	4	5.5	3.42	+6.2	
	5	5.5	3.42	+6.2	
ベント ナイト (2.23)	1	3.2	1.47	+2.8	±11.5
	2	3.4	1.55	+8.4	
	3	3.1	1.39	-2.8	
	4	2.8	1.25	+12.6	
	5	3.3	1.48	+3.5	
カオリン (2.40)	1	3.9	1.64	+1.2	±18.7
	2	3.3	1.37	-15.4	
	3	3.1	1.29	-20.4	
	4	4.2	1.75	+8.0	
	5	4.9	2.04	+26.0	

$$\text{固着度} = \frac{\text{固着量}}{\text{真比重}} \quad (4)$$

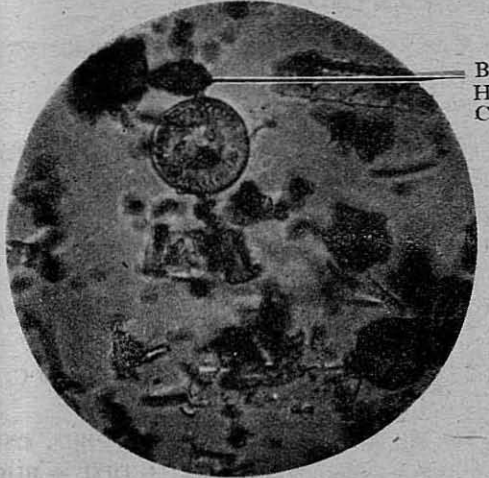
この場合の測定誤差の一例は第6表に示す様によつて相異し。一般に固着度が大い程測定誤差は小である。その平均偏差は約12%である。

4. その他の性質の測定について

1) 真比重

粉剤の実用的性質を求める時には多くの場合真比重が必要である。真比重は比重瓶を使用する常法によつて求め得られるが、媒体に水を使用すると粉剤の一部が浮遊し且つ気泡が入る。之をさけるには、媒体にキシロールの如き有機溶剤を使用する方が適當である。

第10図 BHC と担体の混合状態の顯微鏡写真 (780 X)



第11図 DDT と担体との附着状態の電子顯微鏡写真 (5000 X)



此の場合DDT やBHC は多くの有機溶媒に溶解するから之を次式によつて補正する。

$$S = \frac{W}{W - (Q' - Q)} G \quad (5)$$

但し、 S =比重、 W =試料の重量、 Q =比重瓶の重量+比重瓶と同体積の溶媒の重量、 Q' =比重瓶の重量+試料の重量+媒体の重量、 G =媒体の比重である。

2) 担体と主剤との結合状態

担体と主剤との結合状態につき電子廻折法、電子顯微鏡法及び常光線と偏光の光学顯微鏡法を比較した結果、電子顯微鏡や偏光光学顯微鏡を用ゐれば粉剤に於ける主剤と担体の混合状態を明確に観測することが出来る。第10図は BHC と担体の混合状態を偏光顯微鏡で観測し常光線で撮影した結果の一例である。第11図は DDT と担体の附着状態を電子顯微鏡で観測した結果の一例である。

摘 要

本報告を要約綜合すれば次の通りである。

1. 粉剤の実用効果は基体の殺虫力の外に、その物理化学的諸性質によつて著しく影響されることを指摘し、実用的性質としての分散度、附着度、固着度及び混合状態を定義した。

2. 之等の定義に従ふ、実用的性質の測定法や装置につき研究し、夫々簡単な装置で簡易に測定出来る方法を明かにした。

3. 我々の用ひた方法や装置は恰かも金属材料に於ける硬度や抗張力等と同様に極めて直観的な方法であり、測定される実用的性質は物理化学的には可成り複雑な現象であるが之等の方法によつて粉剤の実用効果を可成り定量的に比較し得ることを認めた。

4. 我々の用ひた各実用的性質の測定法の精度を平均値に対する各測定値の平均偏差(%)で示せば次の通りである。

第7表 実用的性質の測定精度

実 用 的 性 質	平均値に対する各測定値の平均偏差
分 散 度	5 %
附 着 度	8 %
人工雨に対する固着度	5 %
衝撃に対する固着度	12 %

Résumé

The authors pointed out that the practical effects of insecticidal dusts depend not only upon its own insecticidal activities, but remarkably upon its practical physico-chemical properties—degree of dispersion, adhesiveness, fixity and the state of the mixture of main ingredient and carriers.

The quantitative determination method of these practical properties has been studied, and the new simple experimental apparatus has been devised. By the author's process, the experimental errors are very small as shown on the table.

From these results it is concluded that the author's process is very suitable for practical use.

Practical properties	Mean deviation for mean value
Degree of dispersion	5 %
Adhesiveness	8 %
Fixity for artificial rain	1.5 %
Fixity for shock	1.2 %

The Studies on Physico-Chemical Properties of Insecticides. II. The Properties of Insecticidal Dusts and Carriers of Several Makers. Nakaaki ODA, Minoru HARADA, and Tosiichi YABU (Nippon Soda Co., Ltd., Takaoka Factory) Received Aug. 4, 1950. *Botyu-Kagaku* 15, 140, 1950 (with English résumé 148)

24. 農薬の物理化学的諸性質に関する研究 (第2報) 各社製粉剤及び担体の諸性質

小田仲彬, 原田稔, 藪俊一 (日本曹達株式会社高岡工場) 5. 8. 4. 受理

緒言

現在我国には多数の農薬製造所があり、何れも DDT や BHC の粉剤を製造してゐる。一部不良製品のためか、或は施薬法が不適の爲か、その理由は明かではないが DDT や BHC 粉剤に対する一般の批判は可成り厳しく、之が爲に屢々 DDT や BHC 粉剤の無効を唱へるが如き極論さへ耳にすることがある。此の間の事情を解明する一助に資せんが爲に、我國の各社製粉剤につきその実用的諸性質を測定して現況を明かにした。又之等の測定値から粉剤の諸性質の相關々係やその適正值についても考察し度い。

実験及び考察

1. 試料及び測定法

実験試料は昭和 23 年末~24 年末の間に集めたもので、各試料の製造所はアルファベットで適宜に區別した。各試料が該当製造所全製品をどの程度に代表し得るかは重要な事であるが、此の間の情報は全然得てゐない。各実用的性質の定義及び測定法や装置は前報で報告したものを何れもその儘採用し、見掛比重等は農薬界で慣用の方法に従つた。粒度の測定は顕微鏡で粒子直径の限界を突測したが、粒度分布の中心は分布曲線によらず観測によつて推定した。顕微鏡試験は

「ライヘルト」社製万能顕微鏡を使用し、観測には常光並びに偏光を併用した。

2. 試験結果

各社製粉剤 (DDT 及び BHC) 及び担体の諸性質について求めた結果は第1表、第2表、及び第1図~第3図の通りである。第1図、第2図、第3図は夫々 DDT 粉剤、BHC 粉剤、担体の顕微鏡寫眞である。

第1表 備考

- (1). 何れの測定も全試料を同一條件に於いて行つたもので測定結果は 3~4 回の平均値である。
- (2). 水分の測定條件は 85 mm Hg, 45°C ± 10°C, 4 時間である。
- (3). 眞比重の測定には 25 cc の比重瓶を用ひ、媒体にキシロールを使用し溶解した DDT や BHC の補正*を行つた。
- (4). 分散度、附着度、固着度の測定條件は前報に於いて記載した装置と方法を用ひた。
- (5). 粒度に符した記号 (°) は粒度分布の推定最大値を示し、上限又は下限不記載のものは推定困難なものを表わす。

* 本報告第1報参照 (防虫科学 15, 134)

第1表 各社製粉剤の諸性質

区分	試料名	試料の外見	水分 (85 mm Hg) (45°C ± 10°C)	見掛比重	眞比重	分散度 (度)	附着度		固着度		粒度 (μ)
							附着量 (mg)	眞比重	固着量 (mg)	眞比重	
A		灰色か、つた 白色	1.64	0.42		18	1.82	0.78	5.7	2.5	3~15°~
B		薄褐色	7.19	0.42	2.07	20	1.48	1.20	1.8	0.6	1~50°~
C		〃	5.22	0.28	1.70	20	0.86	0.50	2.2	1.3	2~50°~