

- イギーアクチエンゲゼルシャフト：芳香族化合物の塩素添加生成物の製法，特公昭24-533 (1949)。
- 31) Schwabe, K.: 異性体と混在せる γ -hexachlorocyclohexane のポーラログラフ法に依る定量, Z. Naturforsch., 3, 217 (1948)。
- 32) Solvay & Cie: hexachlorocyclohexane, Belg. 469, 299 (1947); C.A. 43, 1436.
- 33) _____: 粗製 BHC と純異性体の同時製造法, Belg. 471, 941 (1947); C.A. 43, 1436.
- 34) _____: chlorobenzene, Belg. 469, 692 (1947); C.A. 43, 1437.
- 35) _____: hexachlorocyclohexanes, Belg. 470, 621 (1947); C.A. 43, 4295.
- 36) 高野武之助, 村沢勇, 大野稔: BHC 混用線香に就て, 防虫科学, 11, 15~9 (1949)。
- 37) *田村幹雄, 志田正二, 下島光: α -hexachlorocyclohexane の脱塩化水素反応, 日本化学会第2年会 (1949)。
- 38) 田中知行, 玉虫伶太: heptachlorocyclohexane のポーラログラフ法, I, 滴下水銀電極による α -1, 1, 2, 3, 4, 5, 6-heptachlorocyclohexane の還元 (予備的研究), 化学と工業, 2, 125 (1949)。
- 39) Technique chimique belg. Soc. anon.: BHC 工業製品の無臭誘導体と製剤, Belg. 471, 385 (1947); C.A. 43, 1436.
- 40) _____: hexachlorocyclohexane, Belg. 471, 772 (1947); C.A. 43, 1436.
- 41) Thomas, F.J.D., I.C.I.: 殺虫剤, Brit. 573, 689 (1945); C.A. 43, 2732.
- 42) Trenner, N.R., Walker, R.W., Arison, B., Buhs, R.P.: BHC の γ 異性体の定量 (mass isotope dilution method) Anal. Chem. 21, 235 (1949)。
- 43) Vloten, van G.W., Kruissink, Ch.A., Strijk, B., Bijvoet, J.M.: 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane (Gammexane) の結晶構造, Nature, 162, 771 (1948); C.A. 43, 3686.
- 44) Webster, K.C., Smart, J.C., I.C.I.: BHC の脱臭に関する改良, Brit 586, 434 (1947)。
- 45) 山本有彦, 龜崎忠夫, 笠原三千世: BHC の合成に関する研究 I, BHC の工業的製法の基礎研究 1, 防虫科学, 12, 1~5 (1949)。
- 46) *吉野常夫: cyclohexane 誘導体の異性体の数に就て, 日本化学会第2年会 (1949)。

抄 録

殺虫剤の稀釋剤としての非金属性粉末類に就て

L.R. Moretti: Western Use of Non-Metallic Minerals. Agricultural Chemicals, 4 (3), 24, 1949.

非金属稀釋剤は五つに大別することが出来る。クレイ (clay), 滑石 (talc), シリカ類 (silicas), 石灰製品及び其他の稀釋剤である。此の最後の部類に属するものに有効成分として用いられる硫黄があり、その他特殊な目的に使用される石膏、胡桃殻、オリブ油粕等がある。

クレイ類 (clays) は更に分類すると、カオリン (Kaolin), フラースアース類 (Fullers earth type), ベントナイト (Bentonite) 及雑となり、此等の化学的及物理的特性を第一表に示す。

タルク類は鉱物学及物理学の上から五つの一般型に分類出来る。即ち繊維質 (fibrous), 鱗片状 (lamellar), 結晶質 (Crystalline), 石鹼石 (soapstone) 及ピロフィライト (pyrophyllite) である。タルク類は一般に非常に安定で、pH 値が広範囲に変化しても出来た粉剤には本質的に問題にならない。使用されているタルク類を第二表に示す。

第一表 Clays 普通の非金属稀釋剤の化学的及物理的特性

	Kaolin	Fullers Earth Type	Bentonite (膨潤)	雑
SiO ₂	41.60—59.00	53.00—64.00	59.57—64.32	54.5—71.51
Al ₂ O ₃	27.81—42.50	10.56—27.37	19.67—24.64	12.5—20.52
MgO	0.05—0.77	1.51—10.50	2.20—2.67	1.03—2.5
CaO	0.00—1.06	0.11—2.02	0.41—0.72	1.08—5.2
K ₂ O	0.03—0.53	0.33—3.31	0.15—0.40	0.34—0.66
Na ₂ O	0.01—1.51	0.21—1.61	0.60—2.60	0.34—0.27
Fe ₂ O ₃	0.02—2.29	2.36—7.69	0.26—3.60	1.40—5.40
TiO ₂	0.40—2.30	0.39—.....		0.25—2.20
H ₂ O遊離	0.50—7.00	1.0—1.50	7.5—9.0	0.30—5.00
見掛け比重 (lb/ft ³)	23—44	38—59	54—60	29—36
%-325	92—99.9	80—96	90—99	85
pH	4.5—6.8	4.5—7.4	7.5—9.2	7.6—9.1
供用物質	ロテノン ピレトリン DDT 氷晶石 ニコチン 硫酸塩類 BHC	ロテノン ピレトリン DDT 氷晶石 含液粉剤* BHC	含液粉剤* 乳濁液	種々

* liquid bearing dust

第二表 Talcs

使用されているタルク類

	繊維質	鱗片状	結晶質	石鹼石	pyrophyllite
SiO ₂	39—62	37—57	43—61	43—53	73—79
MgO	23—33	38—34	28—32	23—32	0.1—...
Al ₂ O ₃	1—10	1—5	0.3—6.0	0.3—9.0	17—21
CaO	3—6	0.1—10.0	0.2—8.0	2—5	0.1—...
Fe ₂ O ₃	0.6—1.0	0.2—7.0	0.1—7.0	6—10	0.1—0.5
H ₂ O遊離	0.5—2.0	0.5—3.0	0.5—3.0	0.5—3.0	0.5—3.0
見掛比重 (Lb/ft ³)	51—62	51—62	35—60	42—60	30—60
%—325	98—99	95—99.7	95—99.7	95—9.7	0—5
pH	8—9.5	8—9.5	7—9.5	8—9.5	6—8
供用物質種々		ロテノン ニコチン	ピレトリン DDT 砒酸塩類 BHC	DDT 氷晶石	

シリカ類 (Silicas) は僅か三種類であるが、この中珪藻土 (diatomaceous earth) と pumicite が使用され第三の tripolite は大して重要でない。その個々の特性を要約して第三表に示す。

第三表 Silicas

シリカ類の三つの型

	珪藻土	軽石及 Pumicite	Tripolite
SiO ₂	73—91	72.90—73.18	93—99
Al ₂ O ₃	2—10	11.20—15.46	
MgO		0.36—0.40	
CaO	0.1—2.0	0.80—1.37	
K ₂ O		3.66—4.38	
Na ₂ O		3.66—3.64	
Fe ₂ O ₃	0.5—2.0	0.86—1.09	
TiO ₂		0.06...	
H ₂ O		0.05—7.0	
見掛比重 (Lb/ft ³)	12—20	46—60	55—...
%—325	97—99	90—99.6	88—98
pH	4.5—7.0	5.4—8.9	5.4—7.0
供用物質	主剤 気体又は液体を含む粉剤	DDT ロテノン ピレトリン 氷晶石 ニコチン 砒酸塩類	

消石灰及粉碎石灰石 (炭酸カルシウム) は合成殺虫剤に使用せられる。石灰は一部分、粉末調整剤とし、又有効成分として広く使用せられる。此等を第四表に示す。

第四表

殺虫剤に於ける石灰製品の使用

	消石灰	炭酸カルシウム
CaO	70—74	CaCO ₃ 78—99.5
MgO	0.4—12.0	MgCO ₃ 0.3—12
Ca(OH) ₂	85—98	
Fe ₂ O ₃	0.99—0.3	0.01—0.34
CO ₂	32—71	
見掛比重 (Lb/ft ³)	32—71	30—55
%—325	90—99.7	95—99.8
pH	11—12.5	7.7—9.5
供用物質	有効薬物として 一部分補助剤として	種々

第五表にその他の稀釈剤で殺虫剤製造上重要なものを示す。

第五表

	石膏	硫黄	胡桃殻粉
CaSO ₄ 2H ₂ O	95—98	S 99—99.9	
見掛比重Lb/ft ³		35—45	39—42
%—325	95—98	98—99.9	60—96
pH	6.5—7.0	5—6.5	4—5
供用物質	特殊目的に選擇的に使用 廣く使用されない	砒酸鉛 ロテノン	容積及流動性増加の爲

稀釈剤の特性

稀釈剤の pH 値と有効成分とが適合しているのが正しいのであるが、しかし同一の pH 値を有する稀釈剤が有害である場合でも、微量物の接觸作用及び時には認められない含有物、即ち三價の鉄、遊離の水分、或はゆるく結合している結晶水等によつて、或る pH 値を有する稀釈剤が或る特定の有機殺虫剤と共に用いることが出来るように改良されることがある。

一般に酸性側の稀釈剤はロテノン、ピレトリン、DDT、BHC、及氷晶石に用いられ、アルカリ性側のものはニコチン及砒酸塩類に用いられる。

タルク類は pyrophyllite の外はすべてアルカリ側にある。しかし安定性がよいのでロテノン及有機薬剤の擔体として広く使用せられている。有効成分が中毒剤、接觸剤或は燻蒸剤の何であるかによつて擔体の種類はその役割に應じて適當でなくてはならない。それ故擔体が適切な場所へ無駄のないように毒剤を分布させるかどうかを調べる必要がある。實際、或る擔体は自体に薬剤を含み、或るものは薬剤のまわりをとりまいてゐる。例えば、家畜に使用する場合と農作物に使用する場合は

異つた擔体を必要とする。pyrophyllite の如き製品はクレーよりも動物体へつきやすい。

使用法からいつて一般に地上撒粉操作には 35~45 Lb/ft²** の範囲にある粉剤が必要である。飛行機撒布粉剤は 60Lb/ft²** に近い容積密度を有するが、此の使用法による攪乱された氣流狀態の中では比重が大きい程藥劑が定着する傾向が大きくなる。

漂流 (drift) の問題は除草劑の出現によつて増々重要になりつゝある。漂流の爲に、大きい比重を持つ不活性物質は粉剤に一般的なものとなつてゐる。硫酸バリウム (重晶石) の如き稀釈劑は 4.0~4.5 といつた高い比重の極限の範囲で使用せられることがあり、他の擔体と混合した場合には調合した粉剤を地上へ引き寄せる働きをする。漂流は粒子の大きさと容積密度に密接な關係がある。

粒子の大きさ

一般に風別による 325 メッシュ篩を 90~99.9% 通過した鉱物質粉末は満足出来るものである。粒子は有効毒劑を効果的に運ぶのに充分な程の微細度で且高速度で使用する場合に葉を傷めてはならない。稀釈劑粒子の挙動は有効成分と分離するのを防ぐ爲に大氣中でその挙動と正確に一致しなくてはならない。それ故粉剤中の成分の割合は丁度液体中で乳濁液をつくる成分の割合と同様に重要なものである。水和劑がミクロンの程度で良好な結果を示すのに対して粉剤は篩の粒度で良好に使用出来る。有効成分を効果的に使用するのに適当な粒子の大きさを選定するには更に蒸氣圧を考える必要がある。或る場合には蒸氣圧の必要性が最大の重要性を持ち、その爲に粒度の必要條件が決定せられることがある。均整のとれた粉剤には粒子の範囲が平均粒度よりも更に重要である。その範囲が狭い程粉末は粉剤及水和劑に望ましいものである。容積密度の問題も亦大きな要素である。粉剤の流動性 (flowability) は或る程度容積密度を変化さすことによつて調節出来る。容積密度は既に述べたように確かに大氣中で粉体の挙動に影響を與える。

担体がなすべき最も重要な役割は防虫の爲に適切な個所に有効成分を定着させることである。粉剤の流動性を強調する爲に往々附着性を犠牲にしている。担体は屢々或る化学的な附着劑の補助をうけねばならない。乾濕を問わず、あらゆる氣象條件下で粉剤の附着は大いに必要である。現在では粉剤調整物質として新しい一群の樹脂添加物が有望であると考えられる。以上のことから粉剤は多くの特性を具えていなくてはならない、即ち流動性であること、乾濕いずれの状態の植物体にも附着すること、

有効成分を植物体へ運ぶことが出来なくてはならない。

磨滅性

磨滅の問題は殺虫劑製造業者、使用者双方にとつて重大な問題である。粉剤中に含まれる遊離のシリカは粉碎機、撒粉機、噴霧機を速かに消耗させてしまうことがある。遊離のシリカを多量に含む或る種の pyrophyllite を高速度撒粉機で使用した場合に撒粉機の破壊を惹起した例がある。

シリカ (silica) と云う語は SiO₂ なる化合物或は鉱物の組成が SiO₂ を有するものを包含している。此の SiO₂ はマグネシア (MgO) 或は他元素と結合して我々が周知の非常に軟いタルク (talc; 滑石) の如き天然物を形成することがある。シリカは亦石英、黒珪石、長石及他の類似鉱物のような化合物としても存在し、それ等は本質的な硬さの爲に研磨材として使用せられる。磨耗性を與えるのはシリカの化学的のみならず物理的狀態にも歸因する。

稀釈劑の收着性 (sorption qualities) の問題は粉末に液体を加え、同時に、落ちる粉末製劑を固着したいと云う場合に極めて重要なことである。

收着は又、塩素化カンフェン (chlorinated camphene; Toxaphene) 及び DDT の如き低融点の化合物を粉碎、調合する際に重要なことである。又液狀乳化劑を濕潤劑として添加する場合にも非常に望ましいことである。クレー及び珪藻土は通常、粉剤が收着を必要とする際に最も有効である。收着は實驗室に於いて容易に試験出来る特性の一つである。

吸着 (absorption) と附着 (adhesion) の程度は流動性 (flowability) と密接な關係がある。更に (a) 担体を煨焼し、325 メッシュに粉碎した後の流動性、(b) 粉剤中に含有せられた後の流動性も問題である。此の特性は調製後と貯藏後とでは屢々著しい相違がある。流動性はむらのない浮遊をおこさせて均一な分布を得る場合に特に重要である。或る擔体の混合或は粉碎の能力は他の擔体と著しく異なる。例えば二種のクレーのあらゆる物理的、化学的特性が同一でありながら一つは他よりも DDT を時間当りにより多く粉碎することがある。或る擔体は混合機又は上昇機の中で球になる傾向があり、その爲に生産が可成り減少する。又担体が余り軽すぎて機械的に補助しないと斜管を流下出来ないことがある。(堀内健二)

或る種の貯穀害虫に對して不活性微粉が致死的に働く部分に就いて。

V.B. Wigglesworth: The site of action of inert dusts on certain beetles infesting sto-

* 35~45 Lb/ft² = 0.56~0.72 g/cc

** 60 Lb/ft² = 0.96 g/cc

red products. *Proc. Royal Ent. Soc. London Ser. A*, 22(7-9): 65-69. 1947.

化学的に不活性な物質の微粉が、或る種の昆虫に対して致死をもたらす原因に就いては、現在いくつかの説がとえられているが、先に Wigglesworth (1945) は、之が致死原因説のひとつとして昆虫の表皮をおおつて、水分を透過せしめない様な役割を演じている蠟質の薄皮層を不活性物質の微粉が、きづつける為であると発表した。然らば之等の擦過傷 (abrasion) は昆虫の如何なる部分に起るかを究明したのが、本論文の骨子で、*Tenebrio molitor* L., *Rhizopertha dominica* FABRICIUS, *Calandra granaria* L., *Anobium punctatum* DEGEER, *Tribolium confusum* JAQUELIN 及び *Ptinus tectus* Beied の 6 種の甲虫がこの研究に用いられている。微粉に依つて蠟質の薄皮層が傷つけられると、アンモニヤ性水酸化銀を還元する物質、(多分 dihydroxyphenols) を含有する下部層が露出する故、之を此の液に浸漬すれば abrasion をうけた部分は濃褐色又は、黒色に染まる筈で、此の原理を應用して、その部分の究明を行つている。先ず甲虫を alumina の微粉にまぶし、ガラス管に

入れて 25° の環境下に 58 時間おく。此の間に大抵のものは死滅するか、又は瀕死の状態におち入る故、之を 5 % のアンモニヤ性水酸化銀に 1 時間つけて染色する。蒸留水で洗つた後 carnoy's の固定液に 1 時間浸漬して固定する。それから之等が薄い琥珀色、又は変青色になる迄 90% の過酸化水素溶液につけておく。脱色が出来次第洗液し alcohol で脱水し beechwood creosote で綺麗にした後、canada balsam で封ずる方法を採用している。abrasion がおこる部分は種類に依り、又同じ種類でも個体に依り、幾らかの変異があるが、全体的に見て大体一定した場所にあらわれる。即ち abrasion は主として環節の周縁に起る。然し体表について微粉に依つて傷ついた表皮の軟かい部分にも、又は微粉が入りこみそうな、他の可動的な環節の部分にも惹起する。尤も粉、又は貯穀中に生活する昆虫には普通の状態でも日が経つにつれて、極く僅かながら abrasion の現象を認める事が出来る。先報 (1945) に於て述べた様に、こうした abrasion の爲に昆虫の表皮は、水に対する透過性が増し、それに加えて殺虫剤が浸入し易くなる故粉の形で殺虫剤を用いる時は、この点にも注意すべきである。(長沢純夫)。

雑 録

第一回 BHC 技術者研究懇談会記事

(昭和 20 年 5 月 21 日 京都大学化学研究所に於て)

武居研究室が世話役になつて BHC 製造技術者及び農薬関係の人々が集つて相互の連絡をはかり、BHC の製造技術等に就て論じ合つた。午前中は世話役代表としての武居教授の挨拶に次で夫々の会社の代表技術者が製造の概要を述べそれに就て質疑應答が行われ、午後は主として問題を規定しない自由討議を行つた。その内容を茲に簡単に紹介して置きたいと思う。

各社の製法は次の 3 つに大別出来る。

(A) 吹込法—benzene をコルベン或はタンクに入れ瓦斯状塩素を吹込む方法でその目的に応じて種々の形式のものが考案されているが、次の二つの方法に較べて特に目立つ点は人工光源及びアルカリを使用する場合が多いことである。

(B) 流下法—日光照射の下で多連球型硝子管の上方から benzene を内壁に沿つて流下させ塩素を下方から瓦斯状で吹込んで、主として液状 benzene と瓦斯状塩素の 2 相反應による方法である。

(C) 氣相法—反應管を陶器製の反應釜に連絡し、benzene と四塩化炭素を仕込み、加熱して氣化させ反應管中を上昇させて塩素と反應させる方法である。

以上各方法共反應後の処理は蒸氣蒸溜、遠心分離或は兩者を併用している。

自由討議の内容となつた主な事は次の様である。(1) 製造の問題としては γ -含有 BHC の製造の可能性の有無の問題、光源の問題、吹込法と流下法の得失の問題、benzene のロスの問題等が活潑に討議された。波長の差異に基く各異性体生成量の差異はないのではなからうかと言う事、光の存在は反應速度を高める事、若し光のない場合にはアルカリ等の適当な触媒を必要とすること、而してその何れの場合でも或は兩者を併用しても γ -BHC の含量には差異が見出されない事等は綜合された意見である。(2) 農薬としての使用状態とか或は変質及び昇華も色々問題になつたが今後の早急な研究に待つ事となつた。(3) 分析法に関しても種々の意見があり、又中島助教授との間に質疑應答があつた。同助教授によつてその際述べられた内容の詳細は防虫科学誌 13 号に掲載されている。(4) 人畜に対する毒性の問題にも関心が集り、2, 3 の会社から皮膚炎症が報告された。これは個人差が多く又 BHC そのものよりも副生成物に基くものであると云う意見が多かつた。尚工場従業員の一時的な消化器障碍、benzene に基因する軽い痴呆症も報告された。(5) その他薬害、臭氣等も問題になつたがこれ等も又副生成物によるものであるとされた。

当日の出席者は農林省の農薬関係から 10 人、原粉製造会社 (20 社) から 44 人、BHC の加工会社から 12 人、京大農薬化学研究室及び化学研究所武居研究室から 15 人で、合せて 81 名であつた。以て