

Studies on the Herbicide "Aqua 2,4-D (MCP)". On the Physical Properties of Wettable Powder. Hiroshi SHIINA, Masayuki ICHIHASHI, and Hiroo HAGA (Yokkaichi Institute, Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.) Received Nov. 20, 1961. *Bolyu-Kagaku*, 27, 1, 1962.

1. 除草剤「水中 2,4-D (MCP)」の研究. 水和剤の物理的性質について. 椎名 博, 市橋正幸, 芳賀広男 (石原産業株式会社 四日市研究所) 36. 11. 20 受理

湛水田除草剤としては 2,4-D エチルエステル水和剤が最も有効であることを見つけ, その稀釈剤の物理化学的性質について検討した結果, 粒度分布, 親水性, 吸油量, pH が重要であることが判明した. また稀釈剤としては水飩した鉋物粉末が最適であり, 0.5~5 μ 粒経で, かつ高吸油量のものが得られた. 水中 MCP 水和剤についても同様である.

水中 2,4-D の研究経過について簡単に述べれば除草剤として 2,4-D が我国に導入せられた当時はソーダ塩, アミン塩等の水溶性製品であり, 又米国及び欧州等に於ける本剤の使用は畑に限られ, 日本の如き水田は用水不足で一旦落水すれば何時灌漑水が入るか解らない旱魃地帯, 湿田で落水不能の地帯, 畦灌排水路の不完全な地帯が大部分を占めており, 之等の地帯に於ける水稻栽培に対して今迄の除草剤では農業技術として導入するには非常に困難であり除草剤体形の確立から云つても之等完全なる水田湛水用除草剤の研究が極めて要望されていた.

今 2,4-D のソーダ塩, 10a 分 50g を 5cm の湛水状態のまま水田の田面水に散布すれば 1ppm の濃度となり, 之はむしろ植物生長調整作用を示すに近い濃度となる. 従つて水田の状況, 空中と水中との薬剤動行の差より水中剤としての必須条件としては,

1. 水に難溶性又は遅溶性除草剤なる事
2. 水中を沈降せしめる為比重が水より大なる事
3. 水中によく均一に分散し, 湛水面下の雑草面によく附着する事が大切である事が判明した.

この結果は実験によつても確認せられたが, 2,4-D エチルエステルの水和剤が最も適している事が解つた.

然し乍ら従来の水和剤, 例えば BHC 水和剤, DDT 水和剤, 有機水銀水和剤等は何れも散布時均一懸濁液を得る事のみに目的が置かれていた. 水中 2,4-D 用水和剤は水田田面水の流水, 対流の行われている水中を沈降, 雑草葉面に停止附着し, 且散布器中にて散布終了まで出来る丈沈降の少ない様な水和剤を製造する目的で最適粒子形態を研究した. 即 X 線回折, 電子顕微鏡, 粒度分布その他の物理測定法を利用し研究を行ない特に水中 2,4-D 水和剤用稀釈剤として具備すべき条件を求めた所次の通りであつた.

a) 粒子の大きさ, 水中 2,4-D の粒子の粒度分布を規定するものとしては, (i) 1 つは水田の水中を少なく

とも 1 昼夜以内に沈降する事であり, (ii) 他の 1 つは噴霧器中で沈降しない事である. 今粒子の大きさを 0.5~6 μ として夫々の沈降速度を計算すれば表 1 の通りである. 今水中を沈降する粒子を球状と仮定すれば, Stokes の法則が適用されるので本式に基づき次の条件で計算した.

$$\text{Stokes の法則 } \frac{H}{T} = \frac{2g(d_1 - d_2)}{9q} r^2$$

H : 水深 10cm

T : 沈降時間

g : 980cm sec⁻²

d₁ : 粒子の比重 2.3g cm⁻³

d₂ : 水の比重 1g cm⁻³

q : 水の粘度 0.0157g cm⁻¹sec⁻¹ とすると
10cm の水深を沈降する時間は表 1 の通りである.

Table 1.

Radius of particle	Sedimentation Time for 10cm depth of water
0.5 μ	39.2 hrs.
1	9.8
2	2.6
3	54 mins.
4	36
5	24
6	16

次に噴霧器の場合として, 噴霧器の容器に一ぱい水を張つた時の水深を 50cm とし, 静止状態に置いたとすれば表 2 の通りである.

先の(i)の水田水中を沈降する場合は, 水による流亡, 対流, 分解を考慮に入れば 0.5~1 μ 以上の大きさの粒を必要とし, (ii)の噴霧器に一ぱい水を入れた時の水深は大体 50cm でこの中 1 割までの沈降は止むを得

Table 2.

Radius of particle	Sedimentation Time for 50cm depth of water
5 μ	120 mins.
6	80

ないとし、1回散布するのに15分要するとすれば5cmを沈降するのに15分位かかる粒子経であれば大体良い事となるが実際には歩きつつ又は圧力をかけバツブルさせながら歩くので12分/5cmの粒子経、即5 μ 以下の粒子であれば良いと云える。

従つて(4)(5)両条件より粒子の大きさは0.5~5 μ の半径をもつものが望ましい。そこで全国より粒子の細かいと称されるサンプルを取寄せて測定した結果水産品以外は何れも思はしくなく、水産により0.5~5 μ の粒子を集めれば良い事が判つた。

b) 親水性 粒子は水和剤用であるから水に親和性のものが必要であるが特に水中2,4-Dは油状の2,4-Dエステルを18%以上の多量混合コートせしめる為、特に親水性の強い事が必要であつた。

c) 吸油量 同じ粒度分布を示す稀釈剤でも、之に2,4-Dエステルを混合コートせしめると沈降が早くなる傾向が全般的に認められた。この原因について検討した結果、吸油量に関係がある事が判り、吸油量をより大きくしてより高濃度の製品を得るため、鉱物組成、水産、粉碎、その他の諸条件について検討を行い、現

在の如く、18%もの高濃度水和剤が得られた。

d) pH 一般に農薬の有効成分が稀釈剤のアルカリによつて分解される事は知られているが、水中2,4-Dは主成分がエステルである為、鉱石のpHによつて分解されるであろう事を推定し、その分解試験を行い中性が望ましい事を認めた。

e) その他は従来の水和剤と変らず又2,4-DエステルとMCPエステルとは大体同様の傾向を示した。

実 験

1) 各種稀釈剤粉末の粒度測定

全国より特に微粉¹⁾のものを取寄せ、島津粒度分布測定器で粉末の粒度を測定した。測定法としては500ccビーカーに300ccの蒸留水を入れる。一方ガーゼを4枚重ね合はし、サンプル7gを包み、前記ビーカー中の水の中で軽く振り水中に懸濁させる。測定し得る様に用意した平皿沈澱管の中へガラス棒で攪拌しつつ液を入れ直ちに測定を始める。以下常法通りである。測定結果は表3の通りである。

以上の通りで通常325メツシユ(43 μ 相当)パスのカオリン、粘土、タルク、等は粒子が大きすぎて沈降早く測定不能のものが多かつた。この実験により、0.5 μ ~5 μ の粒子を集めるには水産による事が一番良好なる事が判明した。

2) pH の影響

2,4-Dエステル分解法: 45g Sample に2,4-Dエステルエステル5gを加えよく混合したものを500cc容量メスフラスコにとり水300cc加え、60°C及び100°C

Table 3.

Sample Name	The place of production	The radius of particles					
		0~1 μ	1~2 μ	2~3 μ	3~4 μ	4~5 μ	5<
大 分 白 土	大 分 産	26.4%	12.6%	8.1%	5.7%	5.7%	41.5%
福 島 白 土	福 島 産	7.7	24.1	22.5	6.5	7.1	32.1
アンチバイオール	大 阪 産	35.7	12.7	13.6	10.7	6.8	20.4
村 上 粘 土	新 潟 産	46.3	6.0	6.7	8.5	5.1	27.4
服 部 鉱 業	岡 山 産	10.8	4.4	2.0	1.4	1.4	80.0
大宝 鉱 業	—	—	5.1	1.0	3.9		90.0
勝光山クレー	岡 山 産	—	15.2	6.3	2.7	3.6	72.2
サンドライト	福 島 産	2.0	3.8	3.8	3.8	3.8	32.5
Gemlite	九 州 産	—	—	—	8.9	15.2	75.9
セリ サイト	大 阪 産	50.3	14.6	5.7	5.7	3.4	20.3
伊 藤 産 業 A*	名 古 屋	30	20	15	7	9	19
伊 藤 産 業 B	名 古 屋	11	14	10	5	9	51
白田カオリン*	広 島 産	22	22	15	8	8	25
ジークライト*	山 形 産	11	15	23	33	9	8
Superfloss*	U. S. A.	11.5	39.5	24.0	11.5	12.5	1.0

* elutriation,

に時々振盪しつつ4時間加熱処理し、冷後 500cc の標線に達せしめてこの抽出液を夫々 100cc 宛とり、稀硫酸 (1:1) にて酸性となし、一夜放置すれば 2,4-dichlorophenoxyacetic acid が析出する。これをエーテル抽出法に従つて定量した。表4により活性度の高い活性白土の表面活性よりもむしろエステル分解は pH によつて左右される事が解つた。

Table 4.

Sample Name	pH at 20° C	pH at 80° C	Decomp. of 2,4-D ester	
			at 60° C	at 100° C
ベントナイン	7.0~7.2	9.0~9.2	1.0	10.0%
活性白土	7.2~7.4	8.8~9.0	1.2	8.9%
ジークライト	5.8~6.0	7.0~7.2	0.3	2.7%

solu. 2g/50 cc H₂O

3) 吸油量測定

従来吸油量と云ふ概念は農薬稀釈剤として余り考慮されていなかったが、水中 2,4-D の如く高濃度のエステルを稀釈剤に含有させる意味に於て極めて大切であり、これに関し次の研究を行った。

吸油量の測定法：水分除去した Sample 粉末 2g を硝子板上に置き、ビュレット (10cc 容 1/20cc 目盛) よりまず ethyl 2,4-dichlorophenoxyacetate (2,4-D エステルと以下称す) 1cc を中央へ滴下する。それを一定規格のヘラを用い練つてゆく、バラバラなれば更に 1 回に 2 滴づつ 2,4-D エステルを加え練合はし、順次くり返し、全 Sample がヘラに固着する点を終点とし消費 cc 数を読む。

吸油量 = 2,4-D エステル消費 cc × 比重 × 50 本法によつて各種稀釈剤を測定した結果は表5の通りである。

以上の実験結果吸油量の多いのは、極めて微粉末のもの (シリカ、酸化チタン)、珪藻土 (Super floss, Gemlite) 鉱石粉末 (ジークライト) であつた。水中 2,4-D 用として、余り微粉末のものは沈降せず不適

で、珪藻土は高価に過ぎるので以下鉱石粉末について種々検討した。

a) 鉱石処理法と吸油量との関係

イ) ボールミル粉砕法 鉄製ボールミルにてジークライト原鉱を粉砕し、一定時間毎に Sampling を行つて吸油量を測定した結果は表6の通りである。

Table 6.

Crushing time (hr.)	Oil Absorption
0	23.4
1	21.8
2	20.2
4	22.5
6	23.4

used Jeaklite ore

本実験より通常粉砕すれば表面積が増加して吸油量が増す筈であるがボールミルで粉砕すれば初期段階で磨滅により表面が平滑になり、吸油量が減少し、更に長時間粉砕すれば粒子が全体として小となる為吸油量が増大するものと思われる。

ロ) アトマイザー粉砕風箏法：ボールミルでは磨滅の影響があると思えたので粉砕器の種類を選び特に破砕を主とするアトマイザーを用い粉砕風箏して吸油量を測定して見た所表7の通りであつた。

Table 7.

Sample Name	Oil absorption
福島白土原鉱粉砕品	20.0
同上粉砕風箏品 (細)	16.6
" (粗)	15.3

表7より、粉砕風箏により必ずしも吸油量が上る事はなく何か他の因子がある様に思はれる。

Table 5.

Sample Name	Oil Absorption	Sample Name	Oil Absorption	Sample Name	Oil Absorption
大分白土	16.6	勝光山クレー	10.2	白田カオリンC	18.5
福島白土	16.6	サンドライト	12.6	ベントナイト	12.5
アンチバイオール	10.0	ジークライト	29.9	タルク	11.0
村上粘土	10.3	Super floss	63.5	石膏	17.6
服部鉱業	12.6	Gemlite	45.7	酸化チタン	23.0
大宝鉱業	10.0	伊藤産業 A	16.0	微粉末シリカ	75.2

ハ) 水鏡法^{2),3)} Sample をビーカーに入れ更に水を加えてよく攪拌し10分間放置後沈澱物を捨て懸濁液中の粒子を濾し取り乾燥粉碎して試料とした結果は表8の通りである。

Table 8.

Sample Name	Sample	Elutriation Sample
勝光山クレー	10.2	17.5
服部 鋳 業	12.6	15.3
村 上 粘 土	10.3	17.9

表8の通り水鏡を行えば吸油量が多くなる事が判つた。

b) 高吸油量鉱石の検討

前記の通り鉱石の種類によって吸油量が変わるが、この原因が何処にあるかを追究する目的でまず高吸油量を有するジークライト⁴⁾と低吸油量の大分白土について電子顕微鏡にて検討してみた所次の通りであつた。

イ) 電子顕微鏡による法 ジークライトは六角形のカオリン⁵⁾以外に薄片状のセリサイトを多く含有しているに反し、大分白土は α -Cristobalite の塊状物で両者を比較した丈でも吸油量間に差が生ずると思われた。尚両鉱石粉末の成分はX線回析、結晶形より判定した。

ロ) X線回析による方法 ジークライト製品中吸油量 14.07 より 47.0 までの試料 13 ケを取出し各々 X 線

回析図⁶⁾よりその組成を求め、夫々の第一ピークの intensity を計り、吸油量と組成について検討を行った所セリサイト/カオリンの比が大きい程、 α -Quartz が少ない程、ハロイサイト⁷⁾の混入がある程、吸油量が大である事が判明した。その結果は表9の通りである。

ハ) 比表面積との関係

比表面積測定法として最も簡便な空気透過法により Carman⁸⁾ の式を用い、装置は試料充填層に空気を通過せしめる水渡氏等⁹⁾の実験を参考として行つた。

比表面積について吸油量との関連性があると思はれたが表10の通り一定の傾向はこの場合認められなかつ

Table 10.

No.	Time of Passing	Rate of Surface Area	Mean Diameter
1	6' 55"	$0.92 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$	$6.5 \times 10^{-5} \text{ cm}$
2	8' 10"	1.10×10^5	5.5×10^{-5}
3	10' 20"	1.33×10^5	4.5×10^{-5}
4	8' 40"	1.16×10^5	5.2×10^{-5}
5	10' 01"	1.31×10^5	4.6×10^{-5}
6	7' 36"	1.02×10^5	5.9×10^{-5}
7	7' 43"	1.05×10^5	5.7×10^{-5}
8	10' 39"	1.37×10^5	4.4×10^{-5}
9	7' 33"	1.04×10^5	5.8×10^{-5}
10	9' 29"	1.25×10^5	4.8×10^{-5}
11	7' 58"	1.09×10^5	5.5×10^{-5}
12	15' 50"	1.94×10^5	3.1×10^{-5}
13	17' 45"	2.14×10^5	2.8×10^{-5}

Table 9.

No.	Oil Absorption	Intensity				
		Sericite	Kaolinite	SiO ₂	Halloysite	Sericite/Koslinite
1	14.07	15.6	35.6	38.3	Trace	44
2	17.42	15.2	53.6	28.7	"	28
3	19.43	22.2	50.5	31.0	"	40
4	21.10	15.8	25.8	41.0	"	61
5	22.10	15.6	24.8	40.6	"	63
6	22.10	15.6	19.0	37.6	"	82
7	22.15	15.5	33.9	39.0	"	46
8	27.45	16.7	23.5	40.8	"	71
9	27.98	16.6	30.8	43.7	"	54
10	31.49	21.1	25.5	26.5	5	83
11	32.16	19.4	23.8	26.6	Trace	82
12	41.60	11.0	5.1	17.5	5.4	220
13	47.0	14.0	12.5	16.7	6.2	112

た.

Rate of surface area (m^2/cm^3) $\text{St}=8.87 \times 10^7 \times t +$ $\sqrt{(7.868 \times 10^9 \times t^2 + 5.239 \times 10^7 \times t) \times 10^9}$ Mean Diameter (cm) $\text{Dt}=6/\text{St}$

c) 使用鉱石粉末成分

ジークライト $\text{SiO}_2 (\alpha\text{-Q.}) \quad \text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$
 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 大分白土 $\text{SiO}_2 (\alpha\text{-Cristobalite})$ 福島白土 $\text{SiO}_2 (\alpha\text{-C.}) \quad \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 大宝鉱業 $\text{SiO}_2 (\alpha\text{-C.})$ サンドライト $\text{SiO}_2 (\alpha\text{-C.}) \quad \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 伊藤産業A.B $\text{SiO}_2 (\alpha\text{-Q.}) \quad \text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$ 白田カオリン $\text{SiO}_2 (\alpha\text{-Q.}) \quad \text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$
Clay

Superfloss 珪藻土

Gemlite 珪藻土

服部鉱業 $\text{SiO}_2 (\alpha\text{-Q.}) \quad \text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$

以上 X-線回折による.

	H ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	lg. loss
勝光山クレー	0.41	64.42	0.68	28.68	0.08	0.13	5.74
タルク	0.32	51.79	0.59	4.88	1.51	27.77	7.44
ベントナイト	10.15	64.30	3.68	16.67	3.10	3.50	7.78

以上湿式分析による

文 献

- 1) 末野悌六, 岩生周一; 粘土とその利用 p400 (1958)
- 2) 小田伸彬, 原田稔, 藪俊一; 防虫科学 15, 140 (1950)
- 3) 末野悌六, 岩生周一; 粘土とその利用 p363 (1958)
- 4) 湊 秀雄; 鉱物学雑誌 2, 289 (1955)
- 5) Grim, R.; Clay Mineralogy p (1953)
- 6) 末野悌六, 岩生周一; 粘土とその利用 p188 (1958)
- 7) Bates, J. et al; Amer. Mineralogist 35, 463 (1950)
- 8) Carman, P.C.; Trans. Inst. Chem. Eng. 15, 150 (1937)
- 9) 水渡英二; 工化 59, 307 (1956)

総 括

- 1) 2,4-D の湛水田除草剤の研究を行い 2,4-D エチルエステル水和剤が最も適切なる事を知った.
 - 2) 2,4-D エチルエステル水和剤 (水中2,4-D) の製剤形態を研究する目的で水和剤用稀釈剤の物理化学的性質を検討した.
 - 3) 水中 2,4-D 水和剤用稀釈剤としては粒度分布, 親水性, 吸油量, pH, が重要な事が解った.
 - 4) 特に水簸せる鉱物粉末が最適であり, 0.5~5 μ 粒径で且高吸油量のものが得られる事が解った.
 - 5) 水中 MCP 水和剤も 2,4-D と同様であつた.
- 終りに当り種々御指導を給はつた木村所長, 益川次長並びに援助をして戴いた研究室の皆様へ深謝致します.

Summary

- 1) A study controlling submerged aquatic weeds on the paddy field was made by using 2,4-D MCP, and we found that wettable powder of 2,4-D ethyl ester was most effective.
- 2) Next we studied on the physical properties of wettable powder of them, concerned with granula size, hydrophilic property, oil absorption, pH.
- 3) The desirable powder which has $r=0.5-5\mu$ size, high oil absorption was obtained by the method of elutriation.
- 4) The case of "Aqua MCP" was same as "Aqua 2,4-D".