

Résumé

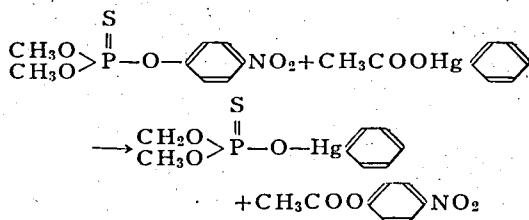
1. Methyl parathion was decomposed with organomercuric compounds in methanolic solution but not decomposed in methanolic solution containing HCl. (Table 1).

2. When methyl parathion was mixed with organomercuric compounds in quartzite dust, the rate of decomposition was proportional to the mol ratio of organomercuric compounds to methyl parathion during storage at 30°C and 50°C. At 50°C the decomposition of methyl parathion was increased by the catalytic action of the decomposed products of organomercuric compounds with methyl parathion.

When phenylmercuric acetate (PMA) was mixed with methyl parathion in quartzite dust,

PMA converts to *O,O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate. The decomposition of organomercuric compound is 31% at 30°C and 50% at 50°C after four weeks storage.

3. By paper chromatography *p*-nitrophenyl acetate (Rf 0.41) and *O,O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate (Rf 0.93) were detected in methyl parathion dust containing PMA. (Fig. 1) Consequently the reaction of methyl parathion with PMA in dust formulation proceeds by the following way.



Effect of Additives on Decomposition of Malathion. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. XI. Masao YAMAUCHI, Ichirō MURA, Rokurō SAITŌ, (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodairamachi, Tokyo) Received July 30, 1959. *Botyu-Kagaku* 24, 168, 1959 (with English résumé, 173).

33. **Malathion の分解に及ぼす添加物の影響** 有機燐殺虫剤の化学的研究 第11報. 山内正雄・牟田一郎・佐藤六郎 (農林省農薬検査所) 34. 7. 30 受理

Malathion を製剤化すると分解して含量の低下を来すことが多い。分解の要因は種々考えられるが、そのうち水分、金属、および金属塩の添加による影響について検討したところ、*O,O*-dimethyl dithiophosphoric acid との親和力の強さと malathion の分解率との間に比例的関係が認められた。また化合物の酸化力、還元力、塩基性も malathion の分解に関与するが、これらの要因が組合された場合には著しい分解を起すものである。

Malathion はこれを粉剤に製剤化した場合、保存中に相当量分解し、商品価値を低下する。A. C. C. 社の J. F. Yost 等¹⁾もこの点に就いて研究した結果、品位低下防止のために粉剤では 0.5%、乳剤では 2% 増しの仕込が望ましいと報告している。我国に於ても A. C. C. 社の報告とはほぼ同程度の仕込によって品位を保持しているが、製剤の分解防止法の確立が強く要望されている。Malathion は水分の存在下で強酸、塩基によって特に分解し易いことが知られている。我々は malathion の分解要因として水分、金属及び金属塩の影響を検討した結果、これら添加物の malathion に対する分解力は *O,O*-dimethyl dithiophosphoric acid との親和力と密接な関係があり、また酸化力、還元力、塩基性も分解要因であることを見出したのでこれを報告する²⁾。

実 験 法

95%工業用原体を使用し、粉剤の場合は珪石粉で稀釈して約 1.7% の含量とし、これに添加物を 1% 加えて乳鉢で混合する。乳剤の場合は Sorpol 2030A を用いて約 52% の乳剤を作り、これに添加物を加えて試料とした。

試料は三角フラスコに入れて密栓し、50° の恒温器中に保存し、一定期間後に公定法を用いて含量を測定して分解率を算出した。有機水銀等の如く分析を妨害する物質を添加した場合には四塩化炭素法³⁾を用いた。

親和力試験法には *O,O*-dimethyl dithiophosphoric acid⁴⁾ を最少量のエタノールにとかし蒸留水で稀釈して、 $1 \sim 10^{-3} \text{M}$ の溶液を作る。これを金属塩の溶液と等量ずつ混合して反応せしめ、沈澱又は発色の起

る最低確認濃度に於ける兩溶液のモル数の相乗積の逆対数をとって、金属塩の *O, O*-dimethyl dithiophosphoric acid に対する親和力の指標とした。

実験結果および考察

O, O-dimethyl dithiophoric acid の金属塩に対する親和力

第1表の如く *O, O*-dimethyl dithiophoric acid (以下 DDA と略称する) の金属塩に対する親和力は $HgCl_2$ が最も強く、 $HgCl_2 > CuCl_2 > Hg(NO_3)_2 = Bi(NO_3)_3 > Hg(NO_3)_2 > CuCl_2 = AgNO_3 > PbCl_2 > SnCl_4 > Hg_2Cl_2 > CdCl_2 > NiCl_2 > FeCl_3 > SnCl_4 > FeCl_2 = CoCl_2$ の順に弱まり $CrCl_2$ 以下の金属塩は DDA と全く反応しない。Malathion はその構造より分解様式を大別すれば、DDA と maleate に別れる場合と、分離せずに分解される場合との2つが考えられる。親和力の強い化合物は、以上2つの分解様式のいずれの場合にも、最初に DDA と結合し、次いで分解が起ると考えられる。従って malathion の分解は金属塩との親和力が必要な役割をなすものである。

Table 1. Affinity of *O, O*-dimethyl dithiophoric acid with metallic salts

| Metallic salt | Conc. (10M) of metallic salt | Conc. (10M) of <i>O, O</i> -dimethyl phosphoric acid | Affinity - (A+B) |
|-----------------------------------|------------------------------|--|------------------|
| | A | B | |
| HgCl ₂ | -5 | -3 | 8 |
| Hg ₂ Cl ₂ | -3.5 | 0 | 3.5 |
| Hg(NO ₃) ₂ | -4 | -3 | 7 |
| HgNO ₃ | -4.5 | -3 | 7.5 |
| CuCl ₂ | -4.8 | -3 | 7.8 |
| CuCl | -3.5 | -3 | 6.5 |
| Bi(NO ₃) ₃ | -4.5 | -3 | 7.5 |
| AgNO ₃ | -3.5 | -3 | 6.5 |
| PbCl ₂ | -3 | -2 | 5 |
| SnCl ₄ | -0.3 | 0 | 0.3 |
| SnCl ₂ | -3 | -1 | 4 |
| CdCl ₂ | -1 | -2 | 3 |
| NiCl ₂ | -1.5 | 0 | 1.5 |
| FeCl ₃ | 0.28 | -1 | 0.7 |
| FeCl ₂ | 0 | 0 | 0 |
| CoCl ₂ | 0 | 0 | 0 |
| CrCl ₂ | negative | negative | negative |
| ZnCl ₂ | ∕ | ∕ | ∕ |
| CaCl ₂ | ∕ | ∕ | ∕ |
| BaCl ₂ | ∕ | ∕ | ∕ |
| MgCl ₂ | ∕ | ∕ | ∕ |
| AlCl ₃ | ∕ | ∕ | ∕ |

I. 粉剤に於ける添加試験

水分は添加量が 0~5% の間では malathion を分解しない。3% を超えると分解率は、低下する傾向が見られるが、これは実験に使用した珪石粉中に含有される少量の粘土鉱物の分解活性が水の添加により不活性化されたことによるものと思われる。

金属粉を添加して実験した結果は第2図の如く $Cu > Pb > Hg > Sn$ の順に分解率は減少し、Zn 以下では影響が認められない。又この順序は低級塩化物の DDA に対する親和力の順序にほぼ合致する。

銅化合物は親和力が強いので第3図の如くいずれも大きな分解率を示す。特に、不安定で酸素、硫黄を取り易い性質をもつ Cu_2O が分解率最大で、次に酸化

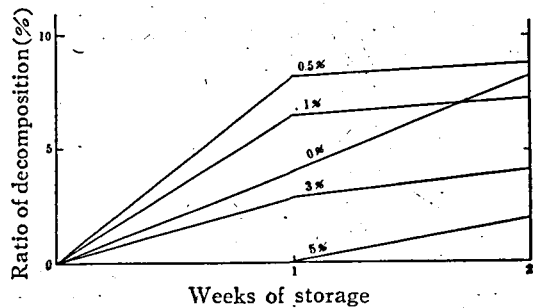


Fig. 1. Effect of moisture on decomposition of malathion in quartzite dust

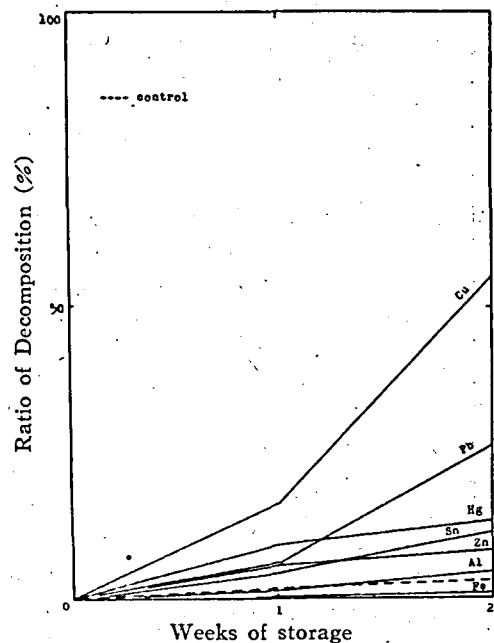


Fig. 2. Effect of metals on decomposition of malathion in quartzite dust

性を有する $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、塩基性を有する CuCO_3 、 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO}$ (王銅) が大きな分解率を示す。

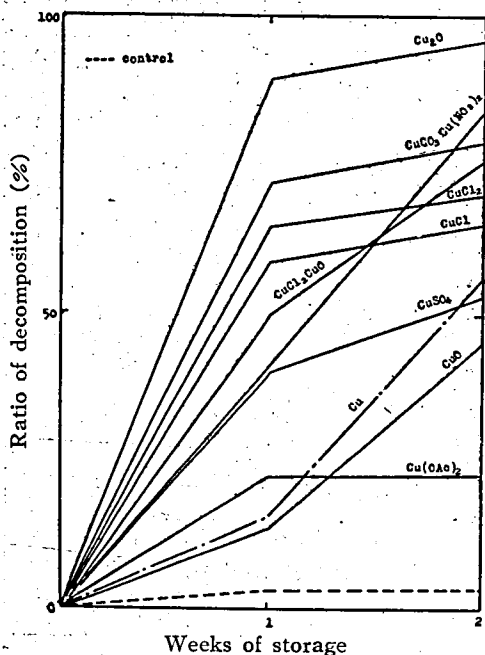


Fig. 3. Effect of copper compounds on decomposition of malathion in quartzite dust

鉛化合物では第4図の如く PbO のみが大きい分解率を示し、他の化合物は標準と殆ど差がない。 PbO の分解能の原因は塩基性酸化物であるためと考えられる。

水銀化合物は DDA に対する親和力が大きいため、殆どのものが大きな分解率を示した。特に、酸化性を有する $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ と HgO が最も激しい。有機水銀化合物は大体 50% 前後の分解率を示し、モル反応の様相を示している。

錫化合物は DDA に対する親和力が小さいが、 SnCl_4 、 SnCl_2 の如く強い酸化力や還元力を有するものは大きな分解率を示す。亜鉛化合物は DDA に対する親和力が全くないので malathion の分解に影響が認められない。

マグネシウム及びカルシウム化合物はいずれも DDA に対する親和力はないから、第7図の如く分解率が小さい。 MgO と $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ではやや分解するが、これはいずれも酸化性またはアルカリ性に基因すると考えられる。

アルミニウム化合物は DDA に対する親和力もなく、両性化合物である等の理由から殆ど影響が認められない。

鉄化合物は DDA に対する親和力は小さいから、第9図の如く、一般に分解は小である。ただし FeCl_3 、

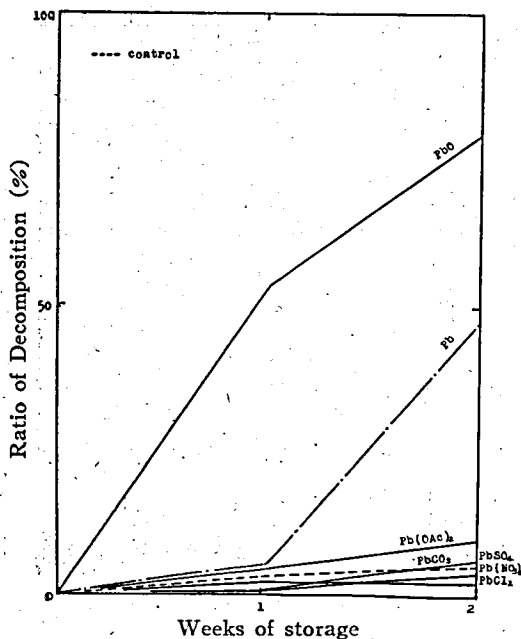


Fig. 4. Effect of lead compounds on decomposition of malathion in quartzite dust

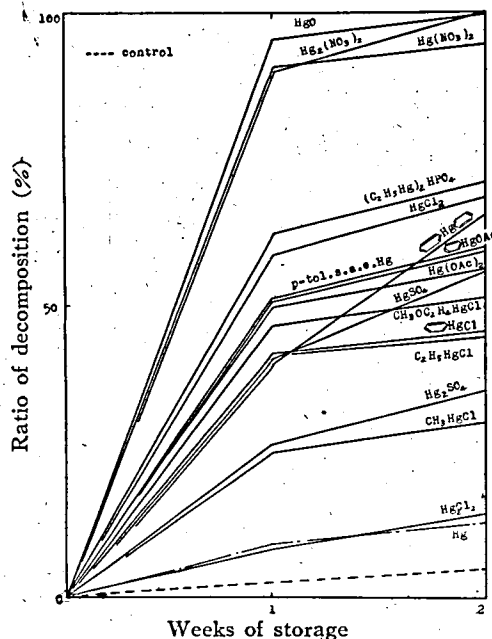


Fig. 5. Effect of mercury compounds on decomposition of malathion in quartzite dust

Fe(NO₃)₃ の如き酸化性物質, FeCl₃ の如き還元性物質では著しく分解される。

以上珪石粉を用いた malathion 粉剤について、2週間保存後の分解率が50%以上を示した添加物を

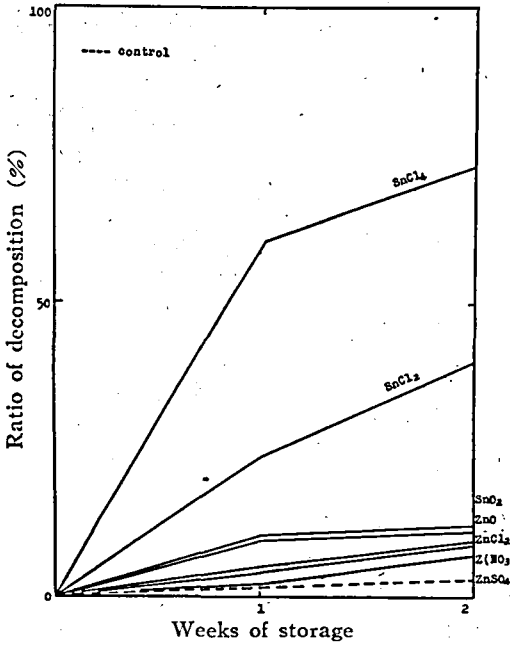


Fig. 6. Effect of tin and zinc compounds on decomposition of malathion in quartzite dust

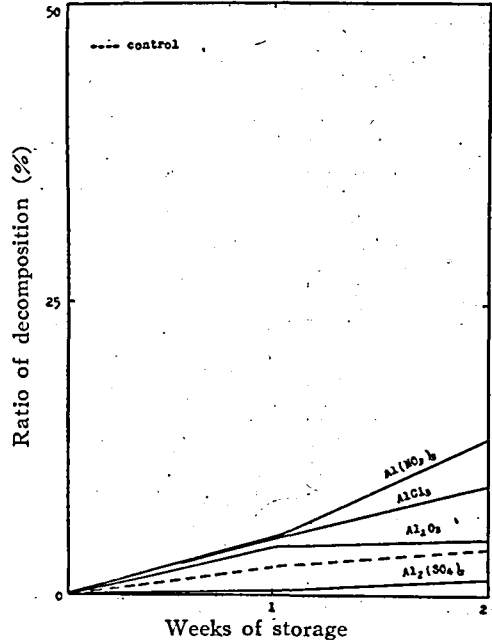


Fig. 8. Effect of aluminum compounds on decomposition of malathion in quartzite dust

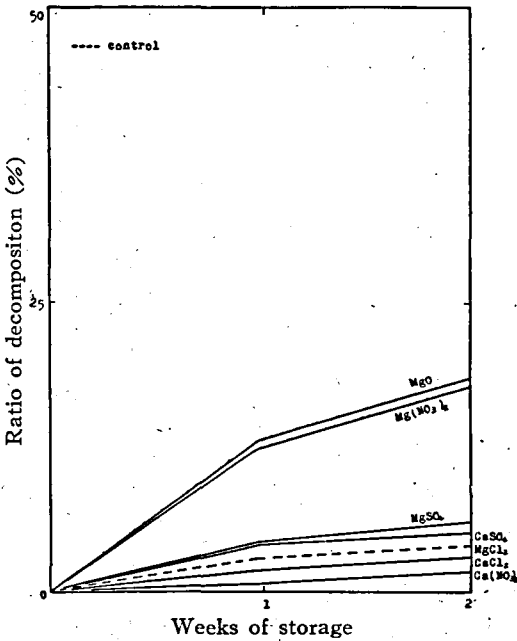


Fig. 7. Effect of calcium and magnesium compounds on decomposition of malathion in quartzite dust

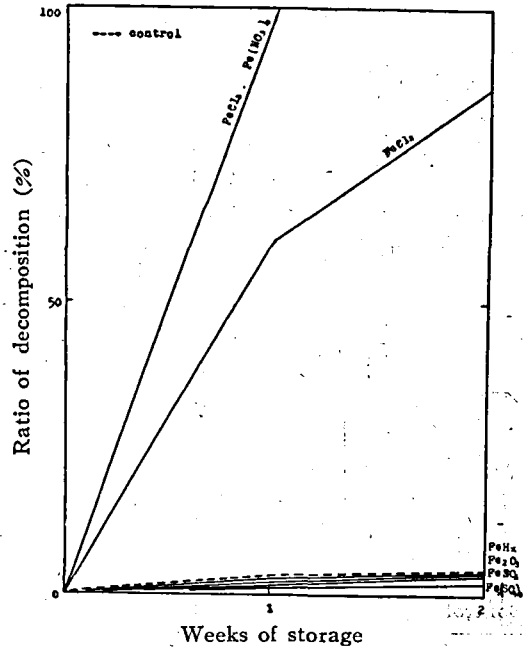



Fig. 9. Effect of iron compounds on decomposition of malathion in quartzite dust

その分解率の大きさの順序に列記すると、第2表の如くである。Malathion を最も激しく分解するものは、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の如く DDA に対する親和力が強く、更に酸化能力を有するもの、及び SnCl_4 、 FeCl_3 、や SnCl_2 、 FeCl_2 の如く、DDA に対する親和力は小さいが、強力な酸化力或は還元力を有する化合物である事が判る。また $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO}$ 、 CuCO_3 の如く DDA に対する親和力に塩基性の加わった化合物も大きな分解率を示すが、親和力の他には酸化、還元力等の作用を持たない多くの有機水銀剤やその他の化合物では、これらの化合物よりも低い分解率を示す。要するに DDA に対する親和力に酸化力、還元力、塩基性などの性質が組合わかった場合に特に分解が促進される。

Table 2. Metallic compounds, caused remarkable decomposition of malathion in quartzite dust

| Compound | Decomposition (%) of malathion after 2 weeks | Affinity |
|--|--|----------|
| $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ | 100 | 7.5 |
| FeCl_3 | // | 0.7 |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ | // | |
| HgO | 98.8 | |
| Cu_2O | 96.5 | |
| $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ | 95.9 | 7 |
| FeCl_2 | 87.1 | 0 |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ | 83.6 | |
| PbO | 81.2 | |
| CuCO_3 | 78.5 | |
| $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO}$ | 76.5 | |
| SnCl_4 | 73.1 | 0.3 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_2\text{HPO}_4$ | 71.4 | |
| CuCl_2 | 69.6 | 7.8 |
| HgCl_2 | 68.0 | 8 |
| CuCl | 66.7 | 6.6 |
| p-tol. s. a. e. Hg | 59.3 | |
|  HgOCOCH | 58.7 | |
| $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ | 56.9 | |
| HgSO_4 | 56.3 | |
| Cu | 56.2 | |
| CuSO_4 | 52.8 | |
| $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{HgCl}$ | 52.2 | |
| Control | 5.2 | |

II. 乳剤に於ける添加試験

乳剤の場合は水分は第3表に示す如く著しく影響

し、malathionの分解率は水分含量に比例する。

金属塩の影響： FeCl_3 、 AlCl_3 、 ZnCl_2 について 1M、0.5Mの溶液を作り、malathion 乳剤 22.9g に対し各溶液 0.1cc を加えて試料とした。結果は第4表に示す如く、 FeCl_3 も 0.1% 以下の濃度では殆ど影響は見られなかった。

酸無水物の影響：無水酢酸以外はやや分解促進の傾向が認められる。

Table 3. Effect of moisture on decomposition of malathion in emulsion

| $\text{H}_2\text{O}(\%)$ | Decomposition (%) of malathion | | |
|--------------------------|--------------------------------|--------|----------------|
| | 1week | 3weeks | 5weeks at 50°C |
| 0 | 5.0 | 7.3 | 11.9 |
| 0.5 | 9.5 | 11.6 | 11.6 |
| 1.5 | 14.1 | 16.9 | 17.7 |
| 2.5 | 18.5 | 24.5 | 26.3 |
| 5.0 | 24.7 | 35.6 | 40.0 |
| 15.0 | 27.7 | — | 78.2 |

Table 4. Effect of metallic salts on decomposition of malathion in emulsion

| Additive | Decomposition (%) of malathion | | |
|-----------------------|--------------------------------|--------|----------------|
| | 1week | 3weeks | 5weeks at 50°C |
| 0.08% FeCl_3 | 8.6 | 13.7 | 17.8 |
| 0.04% // | 5.7 | 10.5 | 16.3 |
| 0.07% AlCl_3 | 8.5 | 14.9 | 15.4 |
| 0.03% // | 7.8 | 15.3 | 15.7 |
| 0.07% ZnCl_2 | 9.6 | 12.9 | 16.0 |
| 0.03% // | 9.3 | 12.3 | 16.1 |
| Control | 9.5 | 11.6 | 11.6 |

Table 5. Effect of acid anhydrides on decomposition of malathion in emulsion

| Additive | Decomposition (%) of malathion | | |
|-------------------------|--------------------------------|--------|----------------|
| | 1week | 3weeks | 5weeks at 50°C |
| 1.2% acetic anhydride | 3.0 | 6.5 | 9.3 |
| 2.4% // | 2.3 | 7.0 | 10.1 |
| 4.8% // | 3.3 | 5.0 | 6.8 |
| 1.7% phthalic anhydride | 6.4 | 12.4 | 18.0 |
| 0.6% oxalic anhydride | 4.8 | 9.0 | 11.0 |
| 1.1% // | 6.7 | 10.6 | 12.0 |
| none | 2.8 | 5.1 | 5.6 |

要 約

1. 水分は珪石粉を用いた粉剤では影響が認められぬが、乳剤の場合には水分含量に比例した分解が起る。
2. 金属粉による分解は $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Hg} > \text{Sn}$ の順であり、これは低級塩化物の DDA に対する親和力の順位にはほぼ合致する。Cu, Pb の場合に分解が強く、そのほかのものはほとんど影響が認められない。
3. 金属塩の影響は DDA に対する親和力が重要な要因であり、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, HgO , Cu_2O などが分解力が強く、DDA に対する親和力の強いものは分解率も大である。酸化力、還元力、塩基性なども分解の要因であり、これらの性質を併有する化合物は特に分解が大きく現われる。

文 献

- 1) J. F. Yost *et al.*, *Agr., Chem.*, **10**, 43 (1955).
- 2) 佐藤六郎, 牟田一郎, 山内正雄, 日本農藝化学会 関東支部 第184回 (昭和33年6月) において講演。
- 3) Ralph B. March *et al.*, *J. Econ. Entomol.*, **49**, 2 (1956).
- 4) The Report of American Cyanamide Company Stamford Research Laboratories.

Summary

The effect of moisture, metal powders and

metallic salts on the decomposition of malathion in quartz dust and emulsion formulation has been investigated.

1. Moisture had no influence upon the decomposition of malathion in dust formulation. But malathion emulsion suffered great influence and its active ingredient was decomposed in proportion to the amounts of moisture added.
2. The affinity of *O,O*-dimethyl dithiophosphoric acid for metallic ions was determined and it was expressed in inverse logarithm of the product of the least mole concentration of both solutions in which the precipitate or colour can be detectable.

3. Some of the metal powders caused remarkable decomposition of malathion in quartz dust formulation and the order is arranged as follows; $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Hg} > \text{Sn}$. This order is consistent with affinities of metallic chloride of lower valency.

4. Some of the metallic salts also caused remarkable decomposition of malathion in quartz dust in proportion to affinities. Oxydative ability, reducing power and basicity of metallic salts are additional factors which decompose malathion more strongly.

抄 録

ワタノミゾウムシにおける
DDT の吸収と代謝

Blum, M. S., N. W. Earle, and J. S. Roussel: Absorption and metabolism of DDT in the boll weevil. *J. Econ. Entomol.* **52**, 17-20 (1959).

何種類かの昆虫は DDT では十分防除できないことが知られているが、ワタノミゾウムシ *Anthonomus grandis* もその一つである。そこでこの虫の DDT に対する自然的耐性 (natural tolerance) を topical application 及び注射によってしらべ、どの位の量の DDT が体内に吸収され代謝されるかを研究した。

本種の DDT に対する自然的耐性はルイジアナの 3 地点から採集された個体間で非常に違っていた。また越冬成虫は第 1 世代の羽化虫より弱く、羽化後 1~2 日の成虫はそれ以上経過した個体より抵抗力が少い。DDT に対する耐性のつよい系統はエンドリンのような他の有機塩素剤にもやゝ強い傾向がみられる。

DDT を胸部に注射した場合には抵抗性、感受性の系統とも非常に弱い。

Topical application の場合の吸収率には両系統間に差がなく、用いた薬量 $5 \mu\text{g}$ の約 60% が 48 時間以内に吸収された。体内には 48 時間後まで少量の DDT が見出され、その量は感受性の系統にやゝ多かったが、両系統の抵抗力の差を説明できるほどのちがいはない。また DDE はごく少量が検出されたに過ぎず、48 時間後には使用した DDT の約 40% は未知の代謝物質にかわる。DDE, DDA の局所処理を行った結果から、DDT がこれらの物質をへて未知の代謝物にかわるという過程は考え難い。イエバエにおいてすぐれた DDT 共力剤として報告されている 1,1-bis (*p*-chlorophenyl) ethane や 1,1-bis (*p*-chlorophenyl) -2,2,2-trifluoroethanol の併用は、本種では 3~5 倍程度 DDT の毒性を増加させるに過ぎない。イエバエと同様本種でも DDT は低温において毒性がつよい。

(殿 俊一)