

hours after treatment. Per cent mortality was revised by Abbott's formula. The lethal action was computed by Finney's method, and the results were presented in Table 3 and 4. As shown in Table 4, LC-50 or LD-50 of parathion and methyl parathion varied by the larvae fed on different varieties. The larvae fed on Matsuyama-omachi were considerably more resistant to parathion and methyl parathion than the larvae fed on other varieties in both years under experimentation. As regards the results of 1955, the relative resistance of the

larvae fed on Ihara No. 5, Kidama and Aikoku No.1 to those fed on Matsuyama-omachi was 0.61, 0.53 and 0.51 in female, and 0.81, 0.71 and 0.54 in male. The female was always more resistant to methyl parathion than the male. This may be due to the heavy weight of the female larvae.

The correlation of the resistance of the larvae fed on different varieties to their body weight is shown in Fig. 2. In this case, the resistance was not proportional to the body weight.

Effect of Emulsifier and Organic Solvent on Deactivation of Malathion Emulsifiable Concentrates. Studies on Organophosphorus Insecticides. IX Seizo MATSUMOTO. (Nihon Noyaku Co., LTD) Received July 20, 1959. *Botyu-Kagaku* 24, 123, 1959 (with English résumé, 130).

25. マラソン乳剤の経時変化防止について 有機燐製剤に関する研究 (第9報)* 松本清蔵 (日本農薬株式会社) 34. 7. 20 受理

マラソン乳剤も粉剤の場合と同様に、有効成分の経時変化著しくその分解防止は一大課題である。過去の実験からその分解原因は乳化剤、有機溶剤の種類、製剤中の水分、貯蔵温度等が類推出来るが、更に分解原因、分解防止の方策を明確にすべく、各種の観点から、殊に乳化剤に重点をおいて研究をすゝめ、二三の知見を得たので報告する。乳化剤の pH($\times 100$)、製剤の pH($\times 100$)、乳化剤中の水分、及びポリエチレングリコールの混在等が分解惹起の主原因と考えることが出来る。

著者は既報においてメチルパラチオン、マラソン、粉剤の貯蔵中における分解防止について報告した¹⁻⁷⁾。此等有機燐化合物は粉剤のみならず乳剤の形態においても広く使用されているが、粉剤形態の場合と同様に貯蔵中における経時変化は著しく、その分解防止は重大な問題である。メチルパラチオン乳剤については前に若干触れたが⁸⁾、マラソン乳剤については、今迄に顕著なる報文もなく今茲に著者の研究の概略をまとめて報告することにした。マラソン乳剤経時変化防止については、研究に着手してすでに4年を閲し、現在においては、初期の頃の製品と比較するとその安定性は非常に良好になっているのは勿論であるが分解防止の決定的手段を見出し得ないのが現状である。殊にマラソンは有機燐化合物中で最も低毒性であり農薬としての利用面の広いことは周知の通りであり、更にその低毒性は防疫用薬剤としての前途も明るい。しかし防疫用の場合は殆ど乳剤形態であり、その貯蔵中における経時変化がその発展の芽を押えている感がある。従ってマラソン乳剤の安定化ということは農薬、防疫薬剤の両面において重要課題であると言わねばならぬ。初

期の頃のゲル化はマラソン原体の容器の問題とか、乳化剤中の金属の影響(殊に Al, Zn, Fe 化合物など)を検討することにより解決したが⁹⁾、一方経時変化が案外大きく、此の点の解決の必要性に直面したのであった。ゲル化の原因は明確なる結論を得た訳ではないが金属イオンへ非イオン活性剤がファンデルワールス力で引きつけられミセル会合状態を呈したのでであると推定した。そして乳剤形態における分解原因は、マラソン原体を 40°, 1ヶ月以上貯蔵しても分解が起らないことから、有機溶剤と乳化剤の選択及び品質に原因しているものの如く、先づ分解防止方法はそれらの厳選と第三物質の添加によることは丁度粉剤の場合と同様である¹⁰⁾。有機溶剤や乳化剤の選択に当りては、それが植物に対して毒性がないこと、水で稀釋した場合の乳化性、安定性、分散性、分散粒子の大小、表面張力、接触角更に又拡張性、固着性などが大切であり殺虫力と大きく関連するものである。以上の性状を考慮し有機溶剤、乳化剤を漸次改良し有効成分の分解率を可成り低下せしめることに成功したが¹¹⁾、此等初期の研究を更に明確にすべく各種の有機溶剤及び乳化剤を

* 本研究は主として著者が富士化学工業株式会社に実施したものである。

選択し分解率を検定し若干の知見を得たので此等を取りまとめ参考に供する次第である。外国文献としては J. F. Yost 等^{15, 16}, の研究がある。何れにせよマラソンに限らずダイアジノン, DDVP, Dipterex, EPN 等何れも経時変化あり, 今後製剤化した場合の有効成分の経時変化防止は農薬研究の一大課題となった。

実験材料及び実験方法

(1) 有機溶剤: マラソンの溶解度からみて, メタノール, エタノール, イソプロピルアルコール, アセトン, シクロヘキサノン, トルオール, 醋酸エチル, 大豆油, 綿実油, エーテル, クロロフォルム, メチルナフタレン等が有機溶剤として挙げられるが著者は主として第1表に示せるものを使用し, そのマラソンの分解に及ぼす影響を検討した。尚此等は何れも試薬一級品である。

Table 1. Physical properties of organic solvent

Sovent	Dielectric constant ϵ	Dipolemoment (Debye 単位 = 10^{-18} e. s. u.)
Isopropylalcohol	19.2	1.699
n-Butylalcohol		1.66
Isoamylalcohol		1.82
Benzene	2.28	0
Xylene	2.52	<i>p</i> -0, <i>o</i> -0.52, <i>m</i> -0.34
Water	80.00	

(2) 乳化剤: *o*-, *p*-, フェニルフェノール, ノニルフェノール, オクチルフェノール等の酸化エチレン附加体が一般に使用されて居り, マラソンが pH>7.0, pH<5 にて加水分解することから, 此等の乳化剤は一般に pH($\times 100$) が 6~7 に調整されているのが普通である。著者は各種の乳化剤につき数多の実験を繰返してきたがマラソン分解防止の決め手を見出すことが出来なかった。只乳化剤中の水分, 不純物(無機金属類)等の影響が大きいと考え, 此等の点を追求し漸次安定性良好なるマラソン乳剤を得る様になったので更に乳化剤の影響を明確にすべく第2表に示す様に種々中和剤を変えた乳化剤を用い実験を行った。此等乳化剤の代表的合成例を示すと,

ノニルフェノール 220g を 1L 容四ツ口フラスコにとり 200° 温度計, ガス吸込管, トラップを附し 0.22g の粒状 NaOH と共に N₂ 気流下に 150° 迄加熱攪拌する。温度が上昇したら別に附属せる目盛りを附した沸騰管に用意した約 500cc の酸化エチレンを加温し沸騰させガス状にてソーダライム管を通じた後ガス吸込管より四ツ口フラスコ内に導入し

Table 2. Emulsifying agents, used in the preparation of malathion emulsifiable concentrates.

Emulsifying agents. No	Neutralization Agent	pH ($\times 100$)	Moisture %
1	H ₂ SO ₄	5.6	0.15
2	Dodecylbenzene-sulfonic acid	6.8	0.19
3	Acetic acid	6.5	0.18
4	Fatty acid	7.0	0.18
5	Oxalic acid	6.9	0.18
6	Fumaric acid	6.9	0.29
7	none	7.6	0.08
8	acetic acid	6.4	0.72
9	//	6.9	0.05
10	//	6.7	0.27
11	//	6.7	0.55

反応が開始したら窒素気流を止める。反応完全の時はガストラップより酸化エチレンは殆ど逃げない。反応は発熱的であり, 反応中殆ど加温の必要なきも反応温度は主に 180°~200° に調節する。酸化エチレン 460cc を蒸発させた後冷却して酸化エチレンの沸騰を止め再び N₂ 気流を通じ常温まで冷却する。反応物収量 610g である。次に酸で中和を行い pH = 6.5 にするのであるが, 此の際に用いる中和剤のマラソンの分解に及ぼす影響を見るために, 硫酸, 醋酸, 脂肪酸, 蔞酸, フマル酸等を用いて pH を調節した。今回使用した乳化剤はオクチルフェノールに対して酸化エチレン 8 モルの附加体 10 部とベンジルフェニルフェノールに対して酸化エチレン 10.6 モル附加体 12 部の混合物であり, 乳化分散等の物理的性質を考慮し作成したものである。

又同時に上記混合物を分子蒸溜に附し各溜分に分けたものを比較使用した。これは第3表に示した通りであるが第1, 第2溜分は主としてオクチルフェノール型, 第3溜分及び残分は主として多環式非イオンと思われる。

(3) 乳化剤中のヒドロキシル価の測定¹⁵: ヒドロキシル基 0.004~0.010 モルに相当する量の試料(例えば分子量 310 の場合試料 1g) を 300cc 共栓付耐圧三角フラスコに精秤し無水醋酸, ピリジン試薬 (1:9) をピペットにて 100cc 加え水浴上にて1時間加温, 冷却後蒸溜水 10cc を加え5分後 n-ブチルアルコール 100cc を加えて混合指示薬*を用い N/2 酒精性苛性ソーダにて滴定する。同時に空試験も行う。

* 苛性ソーダで中和した 0.1% クレゾールレッド水溶液 1部と同じく苛性ソーダで中和した 0.1% チモールブルー 3部の混合液。

Table 3. Properties of each fraction on molecular distillation of the emulsifying agent (Table 2. No 3)

No	Fraction	Bp(°C)/10 ⁻⁴ mmHg	Distillate %	Moisture %	OH Value	Molecular weight
8	First	200~205	3.3	0.72	142.4	394
9	Second	220~295	40.7	0.05	107.1	524
10	Third	324~330	20.5	0.27	83.6	671
11	Residue		30.4	0.55	60.6	926

Table 4. Stability of malathion-organic solvent mixtures at 40°

Organic Solvent	Initial concentration %	30 days storage	
		Concentration %	Decomposition %
Isopropylalcohol	50.0	46.3	7.40
Benzene	50.3	51.0	0
n-Butylalcohol	50.0	45.3	9.36
Xylene	50.0	50.0	0
Isoamylalcohol	50.0	42.2	15.56
None	95.1	95.0	0

$$\text{OH-value} = \frac{(\text{本試験 cc} - \text{空試験 cc}) \times 28.05 \times N / 2\text{NaOH の力価}}{\text{試料量}}$$

$$\text{分子量} = \frac{56110}{\text{OH value}}$$

(4) 非イオン活性剤中のポリエチレングライコール (PEG) の確認¹⁹⁾：向流分配抽出法である。60段全ガラス製上層液下層液共に 10cc の向流分配装置を用いる。試料 1g を使用し溶剤としては n-Hexane, chloroform, ethanol, water=35:15:40:10 (容量比) の混合液を一夜放置し二層に分離したものをそれぞれ使用する。以上基本法により分配した後、重量法により各フラクションの量を秤りそのグラフを作成し面積比よりポリエチレングリコールを算出する。

(5) 基礎処方、分析方法及貯蔵条件其他：原体は 95% 純分のものを使用し、マラソン原体 54%, 有機溶剤 13%, 乳化剤 33% の処方にて製剤化、塩化第二鉄法により分析した。貯蔵に際しては、十分に洗浄且つ乾燥したローソク瓶中に 50g 宛入れ、栓をし蜜蝋にて封じ更にセロハン紙にて覆い 40°±1° の恒温器中に保存した。

実験結果並びに考察

(1) 有機溶剤の影響について

先づ有機溶剤の影響を見るために、マラソン原体と各種の有機溶剤とをまぜて 40° における分解率を検討したところ、有機溶剤の種類によりマラソンの分解率に可成りの差異があり、原体だけのものは殆ど変化がないことが分る。(第 4 表参照) 更に乳化剤を一定に

して(第 2 表 No.1) 各種の有機溶剤を用いて製剤化し 40° における経時変化をしらべたところ、透電恒数や双極子能率の値の小さいベンゾールやキシロールの場合に分解率が低くブタノール、プロパノール、エタノール等の場合には一般に分解率が大きい。第 5 表 I~VI, 第 7 表 XXII~XXIV に示せる通りである。即ち普通一般に使用されている溶剤について検討した訳であるが、アルコール類の場合がマラソンの分解率が大きく、此の場合 solvolysis を起すのではないかと思われる。

(2) 乳化剤の種類と分解率

前述の実験結果から有機溶剤としてキシロール、ベンゾール、n-ブタノールを選択し乳化剤として第 2 表 No.2 を用いて検討したところキシロールの場合が良好であった。(第 5 表 VII~IX) 更に乳化剤の影響を明確にすべく Table 2 の No.3 を分子蒸溜に対して各フラクションに分けたもの即ち第 3 表 No.8~No.11 を乳化剤とし、前記の通りキシロール、ベンゾール、n-ブタノールを溶剤として製剤化した場合、いずれも普通の乳化剤の場合より分解率が低く、三者の中では、n-ブタノールが一番分解率が大きくベンゾール、キシロールの場合は何れも良好な結果を与えている。即ち普通に用いられている乳化剤を分子蒸溜に附して精製したものは酸化エチレンの重合度分布が狭

Table 5. Decomposition of various malathion emulsifiable concentrates at 40° storage.

Formulation No	Organic solvent	Emulsifying agent	Initial concentration %	pH (1% aq. soln)		30 days storage		60 days storage		110 days storage	
				Initial	60 days storage	Concentration %	Decomposition %	Concentration %	Decomposition %	Concentration %	Decomposition %
I	Isopropylalc. Benzene(1:1)	1	52.92	3.8	3.3	42.27	19.16	41.73	20.23	—	—
II	Benzene	1	51.93	3.8	3.3	45.28	12.80	44.35	16.52	39.40	24.2
III	n-Butanol	1	51.53	3.7	3.0	39.35	22.40	38.88	24.54	33.42	35.14
IV	Xylene	1	51.71	3.8	3.2	42.72	17.38	41.24	20.24	39.59	23.3
V	Isopropylalc.	1	52.22	3.7	2.9	37.64	27.90	35.20	32.59	—	—
VI	Isoamylalc.	1	50.84	3.6	3.1	42.44	16.52	38.57	24.13	—	—
VII	Xylene	2	50.71	3.5	3.1	40.45	20.23	40.46	20.21	—	—
VIII	Benzene	2	51.29	3.5	3.0	40.23	21.50	36.95	26.00	—	—
IX	n-Butanol	2	50.83	3.4	2.8	40.74	21.40	38.43	24.39	—	—
X	Xylene	10	52.05	3.9	3.5	48.98	5.89	48.98	5.89	47.11	9.5
XI	Benzene	10	52.60	3.9	3.6	50.65	3.71	49.35	1.18	47.96	8.8
XII	n-Butanol	10	52.54	3.8	3.1	46.57	11.36	44.99	14.37	41.59	20.87
XIII	Xylene	8	51.81	3.9	—	49.23	4.98	—	—	—	—
XIV	Xylene	9	50.75	3.9	—	50.74	0	—	—	—	—
XV	Xylene	11	51.18	3.9	—	50.09	3.60	—	—	—	—
XVI	Xylene 1% H ₂ O add	1	52.90	3.8	3.0	40.80	22.80	37.84	28.46	—	—

くると同時に合成の際に混在してくるポリエチレングリコール HO(CH₂CH₂O)_nH(以後 PEG)の大部分が除去されているのであって、PEGがマラソンの経時変化に可成りの影響を及ぼしていることが推定出来るのである。第5表に示せる経時変化試験の中から代表的なものを選択して更に貯蔵期間を延長して分解率を検討した結果は第6表の通りである。これからも分子蒸溜に附した各フラクションを乳化剤としベンゾール、キシロールを溶剤とした場合が良好なる結果を与えている。

さて前述の合成法からも分る通り触媒としてNaOHを用いているがマラソンが pH<7, pH>5の間で安定なことから、酸を用いて pH=6~7 に中和調製した乳化剤が慣用されている。そこで此の中和剤の影響

を見るために第2表 No. 3~6 の乳化剤を検討すると共に、中和をしないまゝの No. 7 を同時に使用し有機溶剤はキシロールに一定して分解率を検討したところ第7表の如き結果を得た。此の結果から未中和の No. 7 が一番分解率が少なく、中和剤を用いて pH=6~7 に調製したものは分解率に大差なきも蔭酸の場合が比較的良好である。ともかくマラソン乳剤の分解に対しては乳化剤の影響が大きく同時に有機溶剤も可成りの関連を有していることが分る。

(3) 水分及び温度の影響

乳化剤、有機溶剤以外に貯蔵温度及び乳剤中の水分の影響が大きいことはパラチオン研究会にて報告したり¹⁶⁾。その結果を図示すると Fig 1, Fig 2 の通りである。即ち分解率は温度の上昇と共に急激に大きく

Table 6. Stability of malathion emulsifiable concentrates at 40°

Formulation No	Initial concentration %	150 days storage	
		Concentration %	Decomposition %
II	51.93	37.31	28.4
III	51.53	28.88	44.0
IV	51.71	35.89	30.6
X	52.15	48.36	7.0
XI	52.60	47.73	9.3
XII	52.54	39.00	25.7

Table 7. Decomposition of malathion emulsifiable concentrates, prepared with several emulsifying agents at 40° storage.

Formulation No	Organic solvent	Emulsifying agent No.	Initial concentration %	30 days storage		60 days storage	
				concentration %	Decomposition %	Concentration %	Decomposition %
XVII	Xylene	3	49.10	42.49	13.63	37.82	22.9
XVIII	Xylene	4	49.40	43.85	11.24	37.30	24.9
XIX	Xylene	5	50.10	44.80	10.58	40.07	20.0
XX	Xylene	6	49.50	41.77	15.62	37.35	24.5
XXI	Xylene	7	50.10	45.20	9.80	41.85	18.67
XXII	Ethyl alcohol	3	50.62	39.04	22.87	—	—
XXIII	Cyclohexanone	3	51.20	39.55	20.93	—	—
XXIV	Velsicol AR60	3	50.22	41.16	18.04	—	—
XXV	Xylene	none	50.40	50.60	0	50.34	0

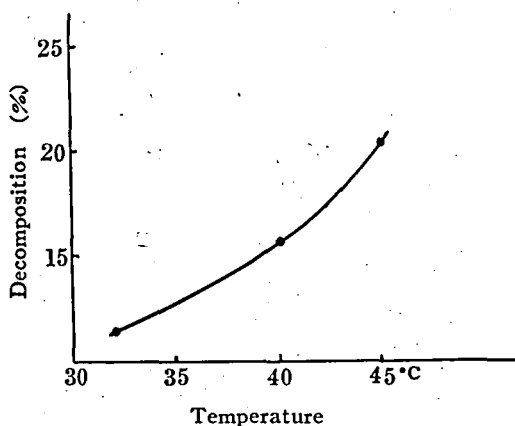


Fig 1. Effect of temperature on the decomposition of malathion emulsifiable concentrate

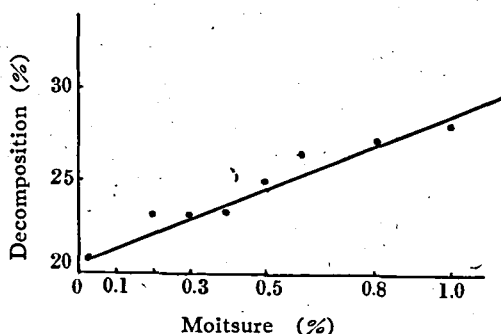


Fig 2. Effect of moisture on the decomposition of malathion emulsifiable concentrate

なることを示している。30°~40°間の曲線の勾配は40°~45°間の勾配の半分である。又水分の増加と共に分解率が大きくなる。水を添加すると乳剤の粘度は低

下する傾向があるがこれを45°で貯蔵すると水分を含まぬものに比し粘度が増加する傾向を示している。例えば水分なきものの粘度は10分40秒、水分0.5%のものは12分40秒であった。マラソン乳剤中への水の混入の主原因は乳化剤中の水分が主なものであって、乳化剤選択に際しては水分の含有量を厳重に規定すべきであろう。

(4) 乳化剤についての検討

さて実際問題を考える場合乳化剤を分子蒸溜することはコストの面からも又乳化性、分散性等の物理化学的面からも不利である。そこで前記実験結果、好成绩を示した第2表 No. 7 即ちベンチルフェニルフェノール×10.6モル (C₂H₄O) とオクチルフェノール×8モル (C₂H₄O) を1.2:1の割合に混ぜて、中和剤を加えてpHを6~7に調整しないものについて検討を加えた。此のものの諸性質は第8表の通りである。

Table 8. Chemical and physical properties of emulsifying agent No 7 listed in Table 2.

	Concentration		
	0.25%	0.10%	0.05%
Surface tension* dyne/cm	35.1	35.2	38.2
Contact angle**	49°	51°	54°
Cloud point (1%)	24°C		
Refractive index n _D ²⁵	1.5115		
OH Value	80.1		
PEG content %	4.1 av. molecular wt 800		

* Ring method (du Noüy) at 25°C

** Goniometer (vs silicon varnish) method after one minute at 25°C

Table 9. Effect of various emulsifying agents on the decomposition of malathion emulsifiable concentrates at 40° storage. Solvent : xylene

Formulation No	Emulsifying agent	Additive	pH of emulsifying agent (×100)	pH of fomulation (×100)	Malathion intial concentration %	20 days storage at 40°C	
						malathion concentration %	Decomposition %
1	No. 7 listed in table 2	none	7.6	4.0	51.23	48.63	5.10
2	//	NaOH	8.5	4.2	50.80	48.06	5.40
3	No. 5 listed in table 2	none	6.6	3.8	51.18	46.16	9.80
4	No. 7 listed in table 2	CH ₃ COOH	4.5	3.7	51.04	45.25	11.34
5	//	CH ₃ COOH	3.5	3.65	50.94	44.12	13.40

Dist. water pH=6.8

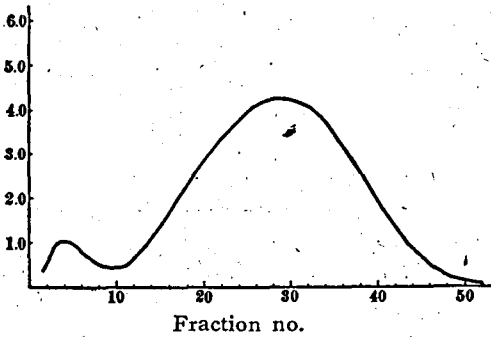


Fig. 3. Typical countercurrent distribution curve for the addition of 10.6 mols of ethylene oxide to a benzyl phenyl phenol. PEG : 6.1%

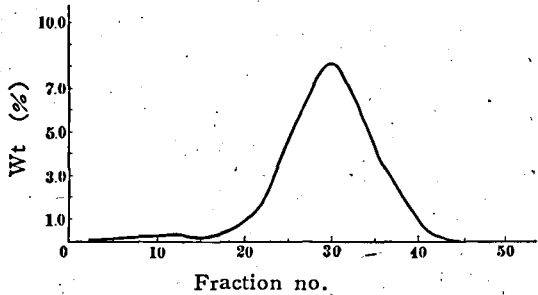
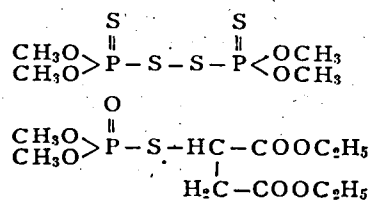
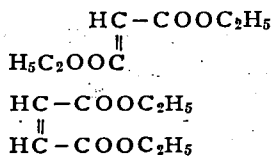
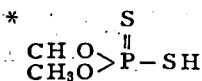


Fig. 4. Typical countercurrent distribution curve for the addition of 8.0 mols of ethylene oxide to an octyl phenol. PEG : 1.7%

尚 PEG の定量については久米¹⁶⁾, 中川・森¹⁷⁾, 中川・宗行¹⁸⁾等は涙紙クロマトグラフを試みているが著者は前述の通り向流分配装置を用いて行った, その結果は夫々 Fig 3, Fig 4 に示す通りで乳化剤 No.7 としては PEG は約 4.1% 含まれる。著者はこの未中和の乳化剤 No.7 に対して NaOH, CH₃COOH を加えて pH をかえたものを乳化剤として用い, 有機溶剤はキシロールに一定して分解率を検討した処, 第9表の如き結果を得た。即ち CH₃COOH を加えて pH 値を低くしたものは未中和のものに比べて何

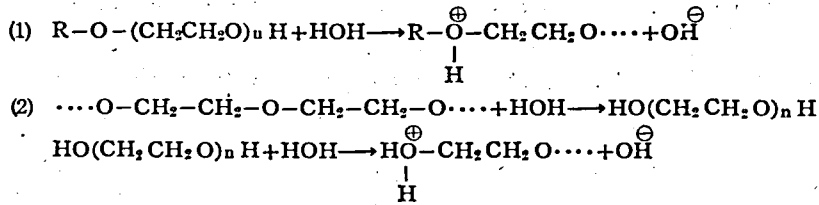
れも分解率は大きく NaOH を加えて pH=8.3 にしたものは未中和のものに大差がなかった。マラソンは pH>5, pH<7 で安定といってもマラソン原体中には不純物* が約5%程度含まれ, 原体のみでは 40° 1カ月の貯蔵でも変化なきも, 乳化剤, 有機溶剤等を加えて製剤化された場合, 此等不純物が何らかの影響を惹起するものと思われる。結局マラソン乳剤の経時変化の主原因をなすものは乳化剤中の PEG, 水分, pH 有機溶剤の種類, 温度等が挙げられる。その分解については次の如き過程が推定される。



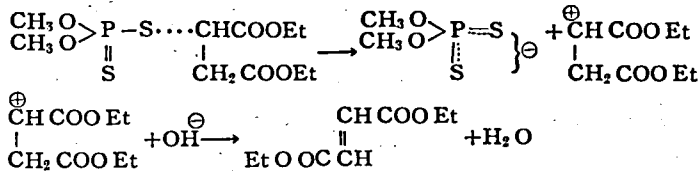
0.5% 以下

合せて 2~3%

若干, 此の他に溶剤, 水分等。



即ち OH^{\ominus} により次の如き分解が考えられる。



かくして生じた水は再び上記の反応を繰返すのであろう。

- (3) マラソン原体中の遊離酸が水が存在する場合は酸触媒による加水分解類似反応を惹起する。

以上の如きケースが考えられ、どれが律速であるか全く不明なるも、ともかく前掲の主要原因と目される各因子が入り混ってマラソンの分解を惹起するのであろう。従って分解を防止するには、分子蒸溜した乳化剤の結果からも分る通り PEG の混在が少く且つ C_2H_4O の重合度分布の狭い各種の mol 数のものを合成し、これらをマラソンの HLB に合致する様に組合せたものを乳化剤として使用するときは分解率の低いマラソン乳剤を得ることが出来るであろう。水分はカールフischer法で少くも 0.1% 以下であることが大切であるとしてマラソンが $pH > 5$ $pH \leq 7$ の範囲で安定であるといっても不純物のあるかぎり乳化剤に酸を加えて $pH 6-7$ に調整することは全く無意味であり、寧ろ乳化剤 No. 7 の結果からも分る通り $pH 7.5-8.0$ の範囲が却って良好であり、且つマラソン原体、乳化剤、有機溶剤より成る製剤の ($\times 100$) の pH が 4.0 より大きい程分解率が少い傾向があることは注目に値する。乳化剤中のアルカリ分はマラソン原体中の遊離酸を中和し、好結果を与えるのかも知れない、本報において分明せる如く、結局乳化剤の影響が一番大きく従って乳化剤の使用量を少なくするのも分解防止の一方法であり、これについても良好なる結果を得ているが殺虫力試験も含めて鋭意検討中である。又分解防止剤として、トルイジン、パラトルエンスルホン酸ブチルエステル、エチルエステル等を試験したが顕著なる結果は得られなかった。

要 約

マラソン粉剤と同様にマラソン乳剤の経時変化も著しく、1956年以來マラソン乳剤の安定性について検討を加えてきたので、今回はその概要をまとめてみた。その結果は次の通りである。

- (1) マラソン乳剤経時変化の主要原因と考えられるのは、乳化剤及び有機溶剤の種類であり、此の外製剤中の水分の影響、貯蔵温度等である。
- (2) 有機溶剤としてキシロール、ベンゾールが良好なる結果を与える。
- (3) 製剤中の水分は殆ど乳化剤中の含有水分であり、水分の影響は極めて大きい。又乳化剤の $pH(\times 100)$ も充分吟味さるべきであり、 $pH=7.5-8.0$ が良好であると考えられる。
- (4) 乳化剤中のポリオキシエチレングリコール (PEG) がマラソンの分解に関係がある。
- (5) 乳化剤を分子蒸溜に附したものは PEG が殆ど除去され分解率は極めて低い結果を与える。
- (6) マラソン乳剤を工業的に製造する場合に用いる乳化剤は、先づ合成時、触媒として用いた NaOH 等の中和をしない方がよい。即ち $pH=6-7$ に調整せずに $pH=7.5-8.0$ のままでよい。此の場合分解率は他に比して、低い値を与える。
- (7) マラソン乳剤の $pH(\times 100)$ も 4.0 以上が望ましい。
- (8) 分解防止の方策としては前掲 (1)~(7) 迄が要点であるがマラソンの分解に最も関連のある乳化剤の使用量を少なくする方法も分解防止の一手段と考えることが出来る。

本研究を実施するに当り始終御援助を賜ったライオン油脂株式会社石渡孝氏に深謝する。

文 献

- 1) 松本清蔵, 大久保達雄, 上田一誠: 防虫科学 22, 327 (1957).
- 2) 松本清蔵, 上田一誠: 防虫科学 23, 39 (1958).

- 3) 松本清蔵, 本田一郎, 大久保達雄: 防虫科学 23, 74 (1958).
- 4) 松本清蔵: 防虫科学 23, 81 (1958).
- 5) 松本清蔵, 大久保達雄, 本田一郎: 応昆動 I, 179 (1958).
- 6) 松本清蔵: 防虫科学 23, 211 (1958).
- 7) 松本清蔵: 防虫科学 23, 219 (1958).
- 8) 松本清蔵外: 九病研会報 3, 79 (1957).
- 9) 松本清蔵: 未発表.
- 10) 松本清蔵, 上田一誠: パラチオン研究会に発表 (1957).
- 11) 松本清蔵: 未発表.
- 12) J. F. Yost et al.: Agr. chem. 10, No. 9, 43 (1955).
- 13) J. F. Yost et al.: Agr. Chem. 10, No. 10, 42 (1955).
- 14) H. F. Drew & J. R. Schaeffer.: Ind. Eng. Chem. 50, 1253 (1958).
- 15) C. L. Ogg, W. L. Pörfert & C. O. Willito: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17, 394~397 (1945).
- 16) S. Kume, T. Yamamoto, K. Otozoi, S. Fukusima: Bull. Chem. Soc. Japan. 26, 93 (1953).
- 17) 中川俊行他: 薬誌 75, 1322 (1955).
- 18) 中川俊行他: 同上 77, 985 (1957).

Résumé

The degradation of Malathion emulsifiable concentrate during storage comes up to 20 to 30% in a year; this is a serious matter for the manufacture and application of the concentrate.

In this report is given an outline of the study since 1955 upon the stability of Malathion e. c.

- (1) The degradation of Malathion e. c. depends

mostly upon the kind of the emulsifiers and organic solvents, the moisture in the formulation, the storage temperature etc..

- (2) Xylene and benzene gave good results as solvent.

- (3) Moisture in the formulation is mostly derived from emulsifiers and has a very important effect upon the degradation of Malathion. pH of the emulsifiers ($\times 100$) is also important; optimum pH is 7.5 to 8.0 (Table 9)

- (4) Polyoxyethylene glycol (PEG) in the emulsifiers affects the degradation of Malathion (Table 3, Table 5, X, XI, XII, XIII)

- (5) Use of the molecular-distilled emulsifier, which contains very little quantity of PEG, brings forth low degradation. (Table 2, Table 5)

- (6) It is recommendable that NaOH etc., which are used as catalysts, are not be neutralized in the process of synthesizing the emulsifiers for use in Malathion e. c., i. e., it is not necessary to adjust pH at 6 to 7; pH=7.5 to 8.0 is quite all right. Namely, the emulsifier No. 7 (Table 2) gave lower degradation of Malathion than the other.

- (7) More than 4.0 is desirable for the pH of Malathion e. c. ($\times 100$).

- (8) The essentials for preventing the degradation are written at above (1)~(7). It may be, however, preventative measures to use smaller quantity of emulsifiers, which have most important relations with the degradation of Malathion e. c.

Non-enzymatic Conversion of Dipterex into DDVP and Their Inhibitory Action on Enzymes. Studies on the Mode of Action of Dipterex I. Junshi MIYAMOTO (Research Laboratory, Osaka Works, Sumitomo Chemical Co.) Received July 24, 1959. *Botyu-Kagaku* 24, 130, 1959.

26. Dipterex の DDVP への非酵素的変化およびその酵素阻害作用について Dipterex の作用機構に関する研究 第1報 宮本純之(住友化学工業株式会社大阪製造所研究部) 34, 7, 24 受理

Dipterex は弱アルカリ性の溶液においてのみならず, 中性, 弱酸性の条件においても, 容易に1分子の塩酸脱離と転位をおこして DDVP となる。種々の pH 下における家蠅頭部の acetylcholin-esterase, および chymotrypsin に対する Dipterex, DDVP の阻害実験をおこなった結果, Dipterex はそれ自身では, ほとんどあるいは全く阻害作用なく, Dipterex の *in vitro* における