

on temperature was $Y=0.0015X-0.023$. The developmental zero point was 15.02° , and the total effective temperature was 610.1 day degrees.

In analysing the irregularity of the sequential frequency curve of emergence, the curves were transformed into probit to examine the reciprocal normality. In this species, such linearity as observed in many other insects was not observed. The transformed curve was thought to be divided

into two parts (A and B). The percentage of the individuals composed of part B increased at lower temperatures.

The average head width of the emerged adult varied from 0.86 mm at 27.5° to 0.95 mm at 20° . Thus the body size of adult was affected by the rearing condition of postembryonic period.

From the results described above, it is concluded that the optimum temperature for the mass culture of this moth lies at $27^{\circ}\sim 30^{\circ}$.

Effects of Emulsifiers and Additional Substances on Deactivation of Malathion Emulsifiable Concentrates. Hiroshi HONDA and Ryo YAMAMOTO. (Laboratory of Pesticidal Chemistry, Department of Agricultural Chemistry, Tokyo Agricultural University.) Received Oct. 18, 1959. *Botyu-Kagaku* 24, 199, 1959. (with English résumé, 206)

39. マラソン乳剤の経時変化防止について* 本田 博・山本 亮(東京農業大学 農芸化学科 農薬化学研究室) 34. 10. 18 受理

マラソン乳剤は粉剤程著しくないが、有効成分の経時変化があるので、その分解防止は重要課題である。著者等はその分解原因を乳化剤の種類、含有水分、pH、その他、製剤中の不純物質等によるものと考え、又、適当な乳化剤を選択すること及び或種の物質を添加することにより、分解を防止し得るものと考え実験を行った。その結果、得られた二三の知見を報告する。

まえがき

マラソン乳剤中に、水分、ジチオリン酸、リン酸、酢酸等が存在することにより、マラソンの分解を促進することが J. F. Yost 等¹⁾により発表されている。著者等は polyoxyethylene monooleate を用い、乳化剤中の水分及び pH (乳化剤 5% 液) のマラソンに及ぼす影響について検討し、又約 20 余種の乳化剤を用いて、乳化剤の型の相異によるマラソンの影響を検討した。

一方において、マラソン乳剤に金属、抗酸化剤、酸無水物及びエステル、或種のリン化合物等を添加して、それがマラソンの分解に影響するかどうか検討を行った。

実験材料及び実験方法

- (1) マラソン工業品。
- (2) キシロール：ナトリウムで乾燥蒸溜して使用。
- (3) 乳化剤：花玉石鹼株式会社、東邦化学工業株式会社及び日本乳化剤株式会社より提供のもので、第1表乃至第10表に記載の各種乳化剤。
- (4) 添加物質：第7表乃至第10表に記載の各種物質。

(5) 実験方法：マラソン工業品 50%、乳化剤 50% の割合、又はマラソン工業品 50%、キシロール 30%、乳化剤 20% の割合でマラソン乳剤 20g を製剤し、

(添加物質の影響を検討するときは製剤の 2% 量の物質を添加) 50°C の定温器に保存した。保存中は 1 日に 1 度振盪するようにした。製剤直後、7 日後、15 日後及び 30 日後にマラソンを分析し、分解率を求め比較した。

分析方法としては、山内、佐藤、牟田、本田、山本等が 1958 年 2 月、日本農芸化学会関東例会において発表した A. C. C. アルコール鉄酸化法の改良法(溶媒としてメタノールを使用)を採用し、分光光度計(島津製 DU 型)を使用して行った。

実験成績及び考察

1. 乳化剤中の水分及び pH の影響。

乳化剤として polyoxyethylene monooleate を用いて実験した結果は第 1 表の如くである。

この成績に依れば、乳化剤の pH が 2.7 でも 4.5 でもマラソンの分解率には大差がなく、pH が 7.3 になるとマラソンの分解に影響があり、分解率は高くなっていく。次に乳化剤中の水分の面から眺めると、

* 本報告の一部は 1959 年 4 月日本農芸化学会大会において発表。

Table 1. Effects of moisture and pH on the decomposition of malathion emulsifiable concentrates-1.

Formulation No.	Emulsifier		Initial concentration %	After 7 days at 50°C.		After 15 days at 50°C.		After 30 days at 50°C.	
	moisture %	pH		concentration %	decomposition %	concentration %	decomposition %	concentration %	decomposition %
1	0.03	2.7	47.4	45.1	4.9	43.3	8.7	39.9	15.8
2	0.24	2.7	47.2	44.3	6.1	43.2	8.5	40.0	15.3
3	0.89	2.7	47.4	44.4	6.3	42.7	9.9	38.6	18.6
4	0.03	4.5	48.1	45.7	5.0	43.2	10.2	41.1	14.5
5	0.26	4.5	47.4	45.4	4.2	43.7	7.8	40.0	15.6
6	0.76	4.5	47.4	44.2	6.8	42.5	10.3	39.2	17.3
7	0.02	7.3	47.1	41.6	11.7	39.4	16.3	35.5	24.6
8	0.24	7.3	47.6	41.4	13.0	39.3	17.4	36.1	24.2
9	0.68	7.3	47.8	41.3	13.6	38.6	19.3	34.7	27.4
11	0.03	2.7	47.1	46.3	1.7	44.4	5.7	40.6	13.8
12	0.24	2.7	47.3	45.1	4.7	44.0	7.0	40.8	13.7
13	0.89	2.7	47.6	45.0	5.5	43.9	7.8	40.9	14.1
14	0.03	4.5	46.8	44.8	4.3	44.0	6.0	42.2	9.8
15	0.26	4.5	47.1	45.2	4.0	44.3	6.0	41.8	11.3
16	0.76	4.5	47.2	44.4	5.9	43.2	8.5	40.5	14.2
17	0.02	7.3	46.7	41.9	10.0	40.1	14.3	36.3	22.2
18	0.24	7.3	47.0	42.2	10.2	40.6	13.6	36.4	22.6
19	0.68	7.3	46.6	41.3	11.4	39.2	15.9	35.2	24.4

Emulsifier; polyoxyethylene monooleate.

Moisture; not in formulation, but in emulsifier.

pH; in 5% aqueous emulsion of emulsifier.

Formulation; 10g of malathion (technical grade) and 10g of emulsifier in formulation No. 1 to 9, and 10g of malathion, 4g of emulsifier and 6g of xylol in formulation No. 11 to 19.

Table 2. Effects of moisture and pH on the decomposition of malathion emulsifiable concentrates-2.

Formulation No.	Emulsifier		Initial concentration %	After 7 days at 50°C.		After 15 days at 50°C.		After 30 days at 50°C.	
	moisture %	pH		concentration %	decomposition %	concentration %	decomposition %	concentration %	decomposition %
1	0.27	3.8	48.0	44.2	7.9	42.4	11.7	40.7	15.2
2	0.61	3.8	47.7	44.2	7.3	42.5	10.9	40.2	15.7
3	0.23	6.1	48.5	46.0	5.2	44.7	7.8	44.1	9.1
4	0.84	6.1	47.6	45.3	4.8	44.5	6.5	43.2	9.2
5	0.17	9.6	48.1	44.7	7.1	43.6	9.4	38.6	19.8
6	0.33	9.6	48.4	45.0	7.1	43.8	9.5	39.4	18.7

Emulsifiers; ammonium alkyl benzene sulfonate in formulation No. 1 and 2, sodium dialkyl sulfosuccinate (containing methanol) in formulation No. 3 and 4, and sodium petroleum sulfonate in formulation No. 5 and 6.

Formulation; 10g of malathion (technical grade), 4g of emulsifier and 6g of xylol.

Moisture; not in formulation, but in emulsifier.

pH; in 5% aqueous emulsion of emulsifier.

乳化剤中の水分が 0.03% 位でも 0.25% 位でもマラソンの分解には差が見られず、水分が 0.68~0.69% 位になると、マラソンの分解率は高くなり、分解に水分が影響していると思われる。製剤番号 1~9 のものに比し、製剤番号 11~19 のものは約 2% 位、分解率が低くなっている。これは製剤方法の相違や、実験期日が同じでないために起因する僅かな条件の相違によるものであろうが、マラソンの分解率の傾向は同じである。

次に乳化剤の種類を変えて、同様な実験を行った。その結果は第 2 表の如くである。

乳化剤の種類が違っても、乳化剤中の水分が 0.84% 以下のとき、マラソンの分解率に差は見られない。マラソンの分解に大きく影響を及ぼす乳化剤中の水分含量は約 1% 以上になったときではないだろうか。むしろ乳化剤の pH 又は乳化剤の相違の方がマラソンの分解に影響が大きいように伺える。

2. 乳化剤の差異による影響。

先ず試みに 11 種の乳化剤を用いて実験した結果は第 3 表の如くである。

水分含量の多い乳化剤を使用したとき、マラソンの分解率は高く、水分の影響があるが、水分含量の少な

く、0.1% 以下で、しかも pH が 4~6 であったとしても乳化剤の相違により、マラソンの分解率に相当の差がある。Polyoxyethylene monooleate, 及び polyoxyethylene phosphated castor oil methyl ester を乳化剤としたとき、マラソンの分解率は低い。これは第 1 表の成績と一致しない。第 1 表の実験において使用した乳化剤 polyoxyethylene monooleate は pH 調製のために無水リン酸を使用しているためか、又は実験期日の相違のためか、よく判らない。それで今後、Sorpil-2030A を対照乳化剤と選定し、乳化剤の物理化学的性質は別問題として、一応マラソンの分解に大きな影響を及ぼさない乳化剤をスクリーニングすることにした。

更に数種の乳化剤を使用して実験した結果は第 4 表の如くである。

製剤番号 1~8, 9~10, 及び 11~13 は夫々実験期日の違ったものである。やはり polyoxyethylene monooleate を使用したものが最もマラソンの分解が少なく、50°C, 30 日後で約 4% の分解率を示すにすぎず、次いでヒマシ油の硫酸化油を使用したものが約 6% の分解率であり、Sorpil-2030A, calcium dodecyl benzene sulfonate, 及び polyoxyethylene

Table 3. Effects of the different emulsifiers on the decomposition of malathion emulsifiable concentrates-1.

Formulation No.	Emulsifier chemical structure	mois- ture pH		Initial	After 15 days at 50°C.			After 30 days at 50°C.	
		%		concent- ration %	concent- ration %	decom- position %	concent- ration %	decom- position %	
1	calcium dodecyl benzene sulfonate	5.61		45.5	32.5	27.8	23.1	48.6	
2	ammonium dodecyl benzene sulfonate	3.34	6.8	45.2	29.1	35.6	21.0	53.4	
3	triethanolamine dodecyl benzene sulfonate	2.63	7.6	45.1	26.8	40.6	11.1	75.4	
4	polyoxyethylene castor oil	0.06	5.9	45.5	33.4	26.6	26.1	42.7	
5	polyoxyethylene octyl phenyl ether	0.04	5.4	46.0	39.1	15.0	35.1	23.7	
6	polyoxyethylene naphthyl ether	0.07	4.1	46.6	39.2	15.9	31.9	33.8	
7	polyoxyethylene o-biphenyl ether	0.10	5.6	46.6	37.9	18.7	30.7	34.2	
8	polyoxyethylene monooleate	0.23	4.1	45.8	46.3	0.0	44.0	4.4	
9	polyoxyethylene isopropylidene diphenyl ether	0.06	6.1	47.0	33.7	28.3	24.1	48.7	
10	polyoxyethylene sorbitan monooleate	0.08	5.3	45.9	34.1	25.7	29.4	36.0	
11	polyoxyethylene phosphated castor oil methyl ester	0.04	4.9	44.7	43.2	2.9	40.3	9.8	

Formulation; 10g of malathion (technical grade) and 10g of emulsifier. PH; in 5% aqueous emulsion of emulsifier.

Table 4. Effects of the different emulsifiers on the decomposition of malathion emulsifiable concentrates-2

Formulation No.	Emulsifier			Initial	After 7 days at 50°C.			After 15 days at 50°C.		After 30 days at 50°C.	
	Chemical structure	mois- ture %	pH	concent- ration %	concent- ration %	decom- position %	concent- ration %	decom- position %	concent- ration %	decom- position %	
1	Sorpol-2030A	0.42	5.6	47.7	45.6	4.4	44.2	7.3	43.3	9.2	
2	polyoxyethylene monooleate	0.23	4.1	46.9	47.1	—	45.7	3.0	45.0	4.5	
3	sodium dialkyl sulfosuccinate	0.04	3.8	48.5	44.5	8.3	42.4	12.6	40.7	16.1	
4	polyoxyethylene phosphated castor oil methyl ester	0.04	4.9	48.7	46.0	5.5	45.0	7.6	43.8	10.1	
5	polyoxyethylene p-biphenyl ether			46.3	43.0	7.1	39.4	14.9	38.1	17.7	
6	calcium dodecyl benzene sulfonate	0.50	5.2	46.7	44.2	5.4	42.8	8.3	42.1	9.8	
7	polyoxyethylene p-biphenyl ether 50% calcium dodecyl benzene sulfonate 50%	Mix.		47.7	44.4	6.9	42.7	10.5	41.4	13.2	
8	sulfated castor oil			47.9	46.8	2.3	46.1	3.8	45.2	5.6	
9	Sorpol-2030A			48.1	46.5	3.3	45.8	4.8	43.4	9.8	
10	polyoxyethylene monooleate	0.31	4.1	47.6	47.4	0.4	47.1	1.1	45.8	3.8	
11	Sorpol-2030A			47.6	45.3	4.8	44.4	6.7	41.9	12.0	
12	polyoxyethylene bisnonyl phenyl ether	0.37	6.7	46.8	40.0	14.5			38.4	18.1	
13	sodium petroleum sulfonate	0.53	5.4	47.4	46.1	2.7	44.2	6.7	41.1	13.3	

Formulation; 10g of malathion (technical grade), 6g of xylol, and 4g of emulsifier.
 pH; in 5% aqueous emulsion of emulsifier.
 Sorpol-2030A; commercial name and the mixture of several emulsifiers.

phosphated castor oil methyl ester を使用したものが約 10% 位の分解率を示した。しかし乍ら第3表の成績を見ると calcium dodecyl benzene sulfonate を使用したものはマラソンの分解率が高い。これは乳化剤中の水分が多いためであると考え。又、実験期日の違いにより、マラソンの分解率に差があることが伺え、全く同じ条件で実験を繰返すことが出来なかったことが判る。

次に polyoxyethylene monooleate の polyoxyethylene のモル数の差の影響を検討した実験成績は第5表の如くである。
 この成績は全体的分解率が低い、やはり polyoxy-

ethylene monooleate を使用したものがマラソンの分解率が少ないことが判るが、残念乍ら、polyoxyethylene のモル数の影響は伺えなかった。乳化剤ではないが、polyethylene glycol を使用したものが Sorpol-2030A に比しマラソンの分解率が大きい。Polyoxyethylene monooleate の中に polyethylene glycol の存在が考えられるから、第1表の成績においてマラソンの分解率が大きかったのは、このことが一原因かも知れない。

更に二三の乳化剤を用いて実験した結果は第6表の如くである。

製剤番号 1~3, 4~6 は夫々実験期日の違ったもの

Table 5. Effects of the different emulsifiers on the decomposition of malathion emulsifiable concentrates-3

Formulation No.	Emulsifier			Initial	After 7 days at 50°C.		After 15 days at 50°C.		After 30 days at 50°C.	
	Chemical structure	mois- ture %	pH	concent- ration %	concent- ration %	decom- position %	concent- ration %	decom- position %	concent- ration %	decom- position %
1	Sorpol-2030A			47.5	46.9	1.3	45.7	3.8	44.3	6.7
2	polyoxyethylene (10 mol) monooleate	0.46	4.5	47.4	47.3	0.2	46.3	2.3	45.9	3.2
3	polyoxyethylene (12 mol) monooleate	0.36	5.3	45.8	45.8	0.0	44.9	2.0	44.0	3.9
4	polyoxyethylene (5 mol) monooleate	0.31	4.1	47.5	47.6	0.0	46.3	2.7	46.6	2.6
5	polyoxyethylene (5 mol) monooleate	0.16	5.5	47.4	48.0	0.0	47.2	1.7	46.0	4.2
6	polyoxyethylene (5 mol) monooleate	0.19	4.9	48.0	48.0	0.0	47.4	1.3	46.6	2.9
7	polyoxyethylene (10 mol) monooleate	1.07	5.2	47.3	47.2	0.2	47.1	0.4	46.4	1.9
8	polyoxyethylene (2 mol) monooleate	0.17	5.2	47.2	47.5	0.0	46.9	1.3	46.1	3.0
9	polyoxyethylene (8.5 mol) monooleate	0.18	5.2	47.3	47.1	0.4	46.6	1.5	45.1	4.7
10	polyethylene glycol	0.27	5.5	47.8	45.4	5.0	43.6	8.8	42.7	10.7
11	polyoxyethylene sorbitan laurate	1.04	7.3	47.0	43.8	6.8	41.9	10.9	40.1	14.7

Formulation; 10g of malathion (technical grade), 6g of xylol, and 4g of emulsifier.
pH; in 5% aqueous emulsion of emulsifier.

である。先ず製剤番号 1~3 を考察するに製剤番号 2 及び 3 は製剤番号 1 に比し、マラソンの分解が非常に少ない。これは製剤中の polyoxyethylene alkyl phosphate の存在が関係しているものと考えられる。それを確かめるために続いて実験を行ったのが、製剤番号 4~6 なのである。明らかに polyoxyethylene alkyl phosphate の存在がマラソンの分解を少なくするものと思われる。

3. 添加物質の影響。

先ず、金属単体を添加した場合の影響を実験した結果は第7表の如くである。

一般に分解率が高くなっているのはマラソン工業品の手持がなかったために古い工業品を使用したためであろう。乳化剤 Emalgen 906 の化学組成は polyoxyethylene nonylphenyl ether [pH (2%) 6.2, H₂O (K. F) 0.25%] である。この成績からは金属の影響

は顕著に見られない。なお金属イオンの影響については実験しなかった。それについて、山内が実験した結果⁹⁾では顕著な影響は見られていない。

次に数種の物質を添加して行った実験成績は第8表の如くである。

この成績では無水マレイン酸、パラトルエンスルホン酸及びスルホサリチル酸を添加したとき、マラソンの分解を抑えるようであるが顕著ではない。スルホサリチル酸と無水マレイン酸を組合せて添加するとマラソンの分解が大きくなっている。

各種抗酸化剤及びそれらを無水マレイン酸と組合せて添加した場合、各種抗酸化剤の影響はみられなかった。ピロガロールを添加するとマラソンの分解が大きくなっている。なお、乳化剤 MX-T503 の化学組成は methylene bis-nonylphenol polyglycol ether [pH (2%) 6.8, H₂O (K. F) 0.18%] である。

Table 6. Effects of the different emulsifiers on the decomposition of malathion emulsifiable concentrates-4.

Formulation No.	Emulsifier			Initial			After 15 days at 50°C.			After 30 days at 50°C.		
	chemical structure	mois- ture %	PH	concent- ration %	concent- ration %	decom- position %	concent- ration %	decom- position %	concent- ration %	decom- position %		
1	Sorpol-2030A			44.3	42.3	4.5	41.2	7.0				
2	polyoxyethylene alkyl phenyl phenol	50%	0.10 5.8	44.9	44.6	0.6	43.8	2.5				
	polyoxyethylene alkyl phenol	25%										
3	polyoxyethylene alkyl phosphate	25%	0.08 5.7	44.5	44.4	0.2	43.4	2.5				
	polyoxyethylene fatty alcohol	40%										
	polyoxyethylene alkyl phosphate	60%										
4	polyoxyethylene octyl aryl ether	0.76	5.2	47.3	44.0	7.0	43.4	8.2				
5	0,0-di-polyoxyethylene-0-(methyl ricinoleate)-phosphate			47.8	47.0	1.7	46.4	2.9				
6	polyoxyethylene octyl aryl ether	50%		47.4	45.9	3.2	45.0	5.1				
	0,0-di-polyoxyethylene-0-(methyl ricinoleate)-phosphate	50%										

Formulation; 10g of malathion (technical grade), 6g of xylol and 4g of emulsifier.
 PH; in 5% aqueous emulsion of emulsifier.
 Sorpol-2030A; commercial name and the mixture of several emulsifiers.

Table 7. Effects of additional substances on the decomposition of malathion emulsifiable concentrates-1.

Formulation No.	Additional substances	Initial			After 15 days at 50°C.			After 30 days at 50°C.		
		concent- ration %	concent- ration * %	decom- position %	concent- ration * %	decom- position %	concent- ration * %	decom- position %		
1	none	54.4	46.6	14.3	41.1	24.4				
2	iron powder	54.4	45.2	16.9	39.0	28.2				
3	copper powder	54.4	44.6	18.0	39.4	27.5				
4	tin powder	54.4	46.4	14.7	40.9	24.8				
5	zinc powder	54.4	44.8	17.6	36.9	32.1				
6	lead powder	54.4	45.6	16.1	40.1	26.2				
7	EDTA (free acid)	54.4	45.2	16.9	40.2	26.1				

Formulation; 12g of malathion (technical grade in 1955), 8g of emulsifier (Emalgen-906) and 0.2g of additional substances.

* Note; weighed samples without taking metal powders.

各種の有機酸及びエステルを添加して行った実験成績は第9表の如くである。

製剤番号 1~8 と 9~15 とは実験期日の異なるものである。この成績では顕著な影響は見られないが、

無水チトラコン酸及びマレイン酸エチルが幾分、マラソンの分解を抑えているように見受けられる。

次に、二三の有機リン化合物を添加して行った実験成績は第10表の如くである。

Table 8. Effects of additional substances on the decomposition of malathion emulsifiable concentrates-2.

Formulation No.	Additional substances in malathion emulsifiable concentrates (20g.).	Initial	After 30 days at 50°C.	
		concentration %	concentration %	decomposition %
1	none	49.7	42.3	14.9
2	phthalic anhydride 0.4g	48.7	42.3	13.1
3	maleic anhydride 0.4g	48.7	44.5	8.8
4	BHT (butylated hydroxy toluene) 0.1g	49.5	43.3	12.5
5	BHA (butylated hydroxy anisole) 0.1g	49.5	42.8	13.5
6	maleic anhydride 0.5g and BHT 0.1g	48.6	44.2	9.0
7	p-toluenesulfonic acid 0.8g	47.8	43.0	10.0
8	maleic anhydride 0.8g and sulfosalicylic acid 0.4g	46.9	39.6	15.6
9	sulfosalicylic acid 0.4g	48.7	43.8	10.0
10	none	48.5	39.3	19.0
11	maleic anhydride 0.4g	47.5	43.8	7.8
12	maleic anhydride 0.4g and IONOL 0.2g	47.1	42.2	10.4
13	maleic anhydride 0.4g and Tenox-II 0.2g	47.1	38.9	17.4
14	maleic anhydride 0.4g and Tenox-VI 0.2g	47.1	38.3	18.6
15	maleic anhydride 0.4g and pyrogallol 0.2g	47.1	34.4	27.0

Formulation; 10g. of malathion (technical grade), 6g of xylol, and 4g of emulsifier.
Emulsifiers; Emalgen-906 in formulation No. 1 to 9 and MX-T503 in formulation No. 10 to 15.

Table 9. Effects of additional substances on the decomposition of malathion emulsifiable concentrates-3.

Formulation No.	Additional substances	Initial	After 15 days at 50°C.		After 30 days at 50°C.	
		concentration %	concentration %	decomposition %	concentration %	decomposition %
1	none	46.9	45.7	2.6	43.7	6.8
2	maleic anhydride	46.4	45.9	1.1	43.6	6.0
3	succinic anhydride	46.0	44.8	2.6	42.9	6.8
4	citraconic anhydride	46.0	44.9	2.4	43.5	5.4
5	succinic acid	46.6	44.8	3.9	43.2	6.1
6	adipic acid	46.7	44.2	5.3	42.7	8.5
7	azelaic acid	46.0	44.1	4.1	42.0	8.7
8	oleic acid	46.0	44.8	2.6	43.4	5.7
9	none	48.4	45.4	6.2	43.6	9.9
10	ethyl maleate	47.4	45.2	4.6	43.4	8.4
11	ethyl crotonate	47.4	44.9	5.3	43.1	9.1
12	ethyl oleate	47.4	44.7	5.7	43.1	9.1
13	linoleic acid	47.4	43.9	7.6	43.0	9.3
14	oleic acid	47.4	43.8	7.6	42.9	9.5
15	crotonic acid	47.4	44.5	6.1	42.8	9.7

Formulation; 10g of malathion (technical grade), 6g of xylol, 4g of emulsifier (Solpol-2030A) and 0.4g of additional substances.

Table 10. Effects of additional substances on the decomposition of malathion emulsifiable concentrates-4.

Formulation No.	Additional substances	Initial	After 15 days at 50°C.		After 30 days at 50°C.	
		concentration %	concentration %	decomposition %	concentration %	decomposition %
1	none	47.5	43.4	8.6	41.4	12.8
2	tributyl phosphate	46.6	41.8	10.3	40.0	14.1
3	tricresyl phosphate	46.6	41.9	10.1	40.5	13.1
4	triphenyl phosphate	46.6	43.1	7.5	41.3	11.4
5	none	47.3	44.0	7.0	43.4	8.2
6	tricresyl phosphate	46.6	44.3	4.9	43.6	6.5
7	triphenyl phosphate	46.3	45.2	2.4	44.5	3.9

Formulation; 10g of malathion (technical grade), 6g of xylol 4g of emulsifier and 0.4g of additional substances.

Emulsifiers; Sorpol-2030A in formulation No. 1 to 4 and polyoxyethylene octyl aryl ether in formulation No. 5 to 7.

製剤番号 1~4 と 5~7 とは実験期日の異なるものであるが、トリフェニルホスフェイトを添加するとき、マラソンの分解が抑えられている。トリフェニルホスフェイトはメチルパラチオン粉剤の分解防止剤である³⁾。

以上の実験成績を総合して考察すると、乳化剤の差異がマラソンの分解に顕著に影響するものであり、polyoxyethylene monooleate, polyoxyethylene alkyl phosphate 等は、マラソンの分解の立場より考慮すれば、よい乳化剤と云える。しかし、乳化剤の物理化学的性質を考慮するならば、又別問題である。

今まで取扱った種々の添加物質中に顕著にマラソンの分解を防止するものは見当らなかったが、無水マレイン酸、マレイン酸エチル、無水チトラコン酸、パラトルエンスルホン酸、トリクレジルホスフェイト、トリフェニルホスフェイト等は僅か乍らマラソンの分解を抑えている。Triortho triphenyl phosphate (TOTP) がマラソンの分解防止剤として報告⁴⁾されているが、本実験成績において、polyoxyethylene alkyl phosphate, triphenyl phosphate を使用したときマラソンの分解が少なかったことより、比較的高分子の有機リン化合物の中に分解防止剤があるものと類推できる。

マラソンの分解には種々の要因があると思われるが、分解の反応機構は明瞭でない。単なる加水分解のみであろうか。分解の反応機構の解明により、分解防止の問題は解明されるものと思う。

要 約

マラソン乳剤の経時変北を検討するのに 50°C の温度条件が適当であるかどうかは別問題として、又乳

化剤の物理性を度外視すれば、以上の実験成績を要約して次の事が云える。

(1) 乳化剤中の水分が 0.5% 以下ならばマラソンの分解には余り影響がなく、顕著な影響が現われるのは、水分が 1% 以上のときであろう。

(2) 乳化剤 5% 液の pH が 2.7 でも 4.5 でもマラソンの分解には大差はないが、pH が 7 以上になると、マラソンの分解は大きくなるものと思う。

(3) 乳化剤の差異はマラソンの分解に大きく影響し、polyoxyethylene monooleate, ヒマシ油の硫酸化油、polyoxyethylene alkyl phosphate を乳化剤として使用したとき、マラソンの分解は少なかった。

(4) 実験に使用した各種抗酸化剤はマラソン乳剤の分解に大きく影響しなかった。

(5) 無水マレイン酸、マレイン酸エチル、無水チトラコン酸、パラトルエンスルホン酸、スルホサリチル酸及びトリフェニルホスフェイト等を添加したとき、マラソン乳剤の分解は幾分抑制された。

参 考 文 献

- 1) J. F. Yost, et al: Agr. Chem., 10, No. 9, 43~45, 137~139 (1955); *ibid.*, 10, No. 10, 42~44, 105~107 (1955).
- 2) 山内, 牟田, 佐藤: 防虫科学, 24, 168 (1959).
- 3) 後藤, 牟田, 佐藤: 防虫科学, 24, 99 (1959).
- 4) S. D. Murphy: Proc. Soc. Exp. Biol. & Med., 100, 483 (1959).

Summary

The effects of moisture, pH, emulsifiers and additional substances on the decomposition of

malathion in its emulsifiable concentrates were investigated and the following results were obtained.

1. The decomposition was not remarkably influenced by moisture at 0.5% or less, but became appreciable at 1% or more.

2. When malathion was formulated with polyoxyethylene monooleate, the decomposition did not differ remarkably at PH 2.7 or 4.5. but became remarkable at 7.3 (in 5% aqueous emulsion of emulsifier).

3. The extent of the decomposition was greatly influenced by the different emulsifiers

and found to be slight, when polyoxyethylene monooleate, sulfated castor oil, or polyoxyethylene alkyl phosphate was used as emulsifier.

4. Metal powders and antioxidants, when they were added to malathion emulsifiable concentrates, had, no remarkable effects on the decomposition of malathion.

5. When maleic anhydride, diethyl maleate, *p*-tolenesulfonic acid, sulfosalicylic acid, citraconic anhydride and triphenyl phosphate were added to malathion emulsifiable concentrates, the extent of the decomposition was decreased.

Stabilizers for Methyl Parathion Dust Formulation. II. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. XII. Shinkō Gorō, Ichirō Mura and Rokurō Satō, (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodaira-mach, Tokyo) Received Oct. 29, 1959, *Botyu-Kagaku* 24, 207, 1959 (with English résumé 216)

40. **Methyl Parathion 粉剤の分解防止剤について (その2)** 有機燐殺虫剤の化学的研究 第12報 後藤真康・牟田一郎・佐藤六郎 (農林省農薬検査所) 34. 10. 29 受理

前報にひきつづき methyl parathion 粉剤の分解防止剤について、その添加量、組合わせ、混合方法などについて研究した。有機酸は多量に使用するとかえって分解防止効果が減退するが、ester ではこの現象はみられない。2種の防止剤を混合使用しても、混合の順序をかえても、防止効果に大差はない。大部分の carrier に対しては、fatty acid, sulfonic acid, esterなどを1~2%添加するのが適当である。

前報¹⁾において、methyl parathion 粉剤に benzene sulfonic acid, fatty acid, esterなどを添加すると、主剤の分解を抑制しうる事、及びその抑制機構は、carrierの塩基をおさえるものである事を報告した。その後更に、防止剤の添加量、組合わせ、混合方法などについて実験を行ったので、その結果を報告する。

分解防止剤の検索

各種の有機酸, alcohol, aldehyde, ketone, ester および各種界面活性剤について分解防止効果を検討し、fatty acid, benzene sulfonic acid, alcohol, triphenylphosphate, diethylmaleate および、陰イオン界面活性剤が有効である事を前報に報告したが、その後更に若干の有機物、無機物について試験を行った。

粉剤の調製は防止剤の混合を充分よくするため coating 法によった。即ち、添加剤および methyl parathion を carrier と等量の ether にかし、carrier とよく混ぜ、室温で数時間放置した。Ether

が蒸発した後、よく攪拌してその一部をガラス瓶中にとって密栓し、50°Cの恒温器中に保存し、一定期間後その一部をとって *p*-nitrophenol 法により methyl parathion を定量し、分解率を算出した。

結果は第1表に示す通り、既に報告したもの以外には特に有効なものはみつからなかった。第2表で primary alcohol が最も効果があり、tertiary alcohol はほとんど効果がない事は、一見 alcohol が酸化抑制剤として働いているようにもみえるが、酸化力がほとんどなく、酸素の有無が分解にあまり影響しないタルクCにおいても同じ傾向がみられるので、何か他の原因によるものと思われる。

無機酸は0.5%ではほとんど影響がないが(第3表)2%以上添加すると分解を著しく促進する。

分解防止剤の添加量

添加量をました場合効果がどうかかわるか、又、1種類の防止剤で methyl parathion の分解を完全におさえるかどうかを、前項と同様な方法で検討した。

第4表に示すように、防止剤の添加量をましていく