

主反応は前報で述べた通りキャリアーの塩基または陰荷電した活性点によりP原子が攻撃されることによる加水分解であり高温時には異性化が伴うものと思われる。

なお合成は当所久保博司氏の協力をえた。

文 献

- 1) 佐藤六郎・久保博司：防虫科学, 24, 159 (1959)
- 2) Menn, J.J. et al : J. Agr. Food Chem. 5, 601 (1957)
- 3) Hanes, C.S. and Isherwood, F.A. : Nature 164, 1107 (1949)

Résumé

Decomposition products of methyl parathion in dust formulation were investigated.

The results of the fractional estimation of *p*-nitrophenol and the phosphorus components in stored dusts showed that *p*-nitrophenol was contained as free form and the phosphorus components were insoluble in ether, soluble in water and methanol.

By the paper chromatography and infra-red spectra, the phosphorus components were identified as *O*·*O*-dimethyl thiophosphate, its *S*-methyl isomer and *O*-methyl-*O*-*p*-nitrophenyl thiophosphate. The decomposition of methyl parathion in dust formulation seemed to be the hydrolysis promoted by the attack of the base or the negative charged centers on the surface of the carrier to the phosphorus atom of methyl parathion.

The Physical Properties of Carriers and their Behavior on the Decomposition of Methyl Parathion Dust Formulation. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides XV. Tukasa KASUWA, Rokurō SARŌ. (Agricultural Chemical Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodaira-mati, Tokyo) Received July 31, 1960. *Botyu-Kagaku* 25, 115, 1960 (with English résumé, 122)

22. キャリヤーの物理的性質が Methyl parathion 粉剤の経時変化におよぼす影響 (有機燐殺虫剤の化学的研究 第15報)* 柏 司, 佐藤六郎 (農林省 農業検査所) 35. 7. 31 受理

Methyl parathion 粉剤の調製に際して2種以上のキャリアーを混合して使用すると、その経時変化は単一キャリアーを用いたものよりも大きくなることもある。この現象は吸着力の著しく異なる2種のキャリアーを混合して使用する場合に認められるものである。その機構はキャリアー間で methyl parathion 気体分子の移動が行われ、吸着力の強いキャリアーの表面に濃厚に集積した状態になり、分解率が大きくなるためであることが明らかにされた。

Methyl parathion を純品または工業用原体の形で保存するときは経時変化は極めてわずかであるが、これを1.5% 粉剤の形で保存するとかなり大きい分解率を示し、その分解率の大小には主として使用したキャリアーの種類や性状が大きく関係する。

このように1.5% methyl parathion 粉剤の経時変化に重要な意味をもつ粘土鉱物微粉の実態を知るため市販品約100点を入手して物理的性質、化学的活性、水分、X線回折図などによって調査した結果によれば農業用キャリアーとして使用されているものは不純物ないし混合物というべきである。粘土鉱物の主成分の methyl parathion 分解作用に対して混在成分はその種類、性状、条件などによってそれぞれおよぼす影響が異なることが考えられる。また物理的諸性質のうち特に吸着現象が分解作用に対して重要な意義をもつので、

この実験を行った。

実験と考察

I. 天然キャリアーによる分解

X線回折により純品であることを確かめた粘土鉱物微粉と市販の農業用キャリアーとを用いてそれぞれ1.5% methyl parathion 粉剤を調製し分解率を調べると、Fig. 1に示すようにその分解率曲線は純品の場合には直線的であり市販キャリアーの場合は時間の経過とともにゆるやかになる。これは不活性成分の存在によるものでありX線回折により市販キャリアー中に多量の quartz の存在を認めた。この quartz の効果をみるため純品といわれる満洲タルクに混合して分解率を測定した (Table 1)。

* 第14報：防虫科学, 25, 111, 1960.

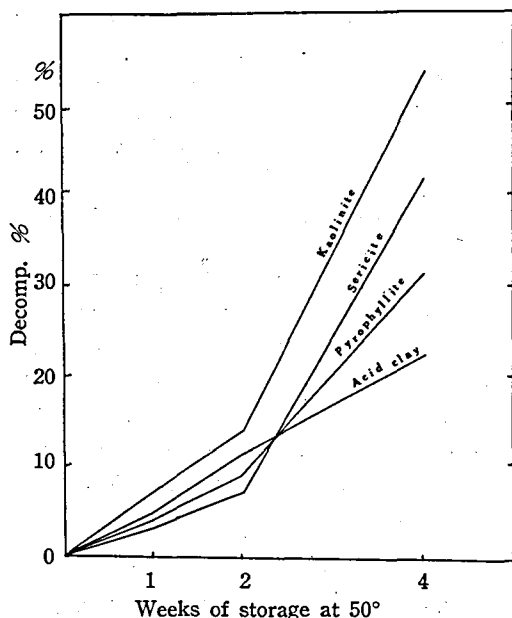


Fig. 1-1. Decomposition of methyl parathion on pure clay minerals.

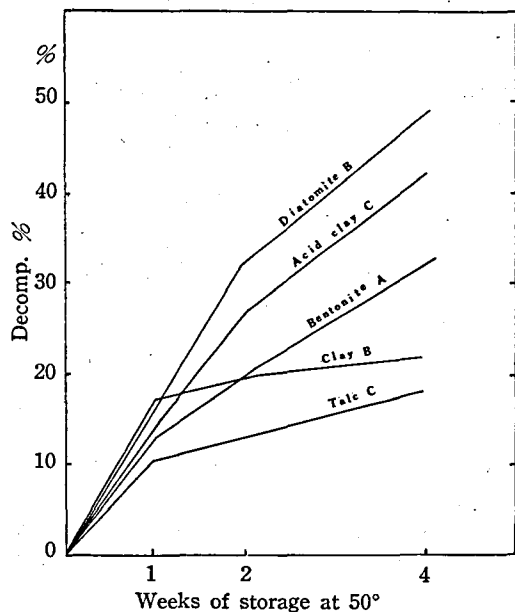


Fig. 1-2. Decomposition of methyl parathion on commercial carriers.

黒青色の濃い市販タルクから磁力によって鉄を分離し、これを満洲タルクに混合して分解率を測定した。その結果 Table 2 に示すように鉄分の除去または添加によりそれぞれ分解率は増加または減少した。即ち quartz, 鉄などの不活性成分でうすめられるとタルク

Table 1. Decomposition of active ingredient in 1.5% methyl parathion dusts formulated with pure talc and with mixed carrier.

Carrier	Conc. of MP	Amt. of decomp. at 50° Weeks storage	
		1	2
Talc	1.5%	1.33mg	2.11mg
Talc and quartz (1:1)	1.5	1.06	1.67

Talc : produced in Manchuria.

Table 2. Effect of magnetic attractive part (MA) in talc on decomposition of active ingredient in 1.5% methyl parathion dust formulation.

Code No.	Carrier	Decomp. % of MP at 50°
1	Talc (commercial) containing MA	16.7%
2	Talc (commercial) taken MA away	20.4
3	Talc (pure, Manchuria)	10.0
4	Talc (pure, Manchuria) added MA	8.7

では methyl parathion の分解率は低下する。

II. 混合キャリアーによる分解

昭和29年度製市販のホリドール粉剤のうちから異常に大きく経時変化しているものが数点見出されたが、この例はどれも酸性白土との混合キャリアーを用いた製品に見られたもので明らかにキャリアー混合の影響と思われた。

(a) キャリアーの混合効果について

上記の現象をもっと明らかにするため単一キャリアーおよび2種混合のキャリアーを用いて1.5% methyl parathion 粉剤をつくり50°で1, 2および4週間後の分解率を測定し混合によって分解率に変化が起るかどうかを調べた (Fig. 2).

Fig. 2 のR値は混合の影響をみるための数値で次のように表わされる。

$$R = \frac{D_{(1+2)}}{D_1M_1 + D_2M_2}$$

ここで D_1 , D_2 , $D_{(1+2)}$ はそれぞれ前記のキャリアー、後記のキャリアー、混合キャリアーを用いて調製した1.5% methyl parathion 粉剤の分解率; M_1 , M_2 は前記のキャリアー、後記のキャリアーのそれぞれ混合率を表わす。

Rが1に近ければ混合による影響が少なく、1より離れるほど混合による影響が大きいと見るべきものである。このようにして Fig. 2 をみると (1)タルク、クレー*, カオリン*のように吸着力、分解力ともに弱

* 供試したクレー、カオリンはX線回折によりいずれもピロフィライトというべきであるが、本文では市販品の名称をそのまま用いた。

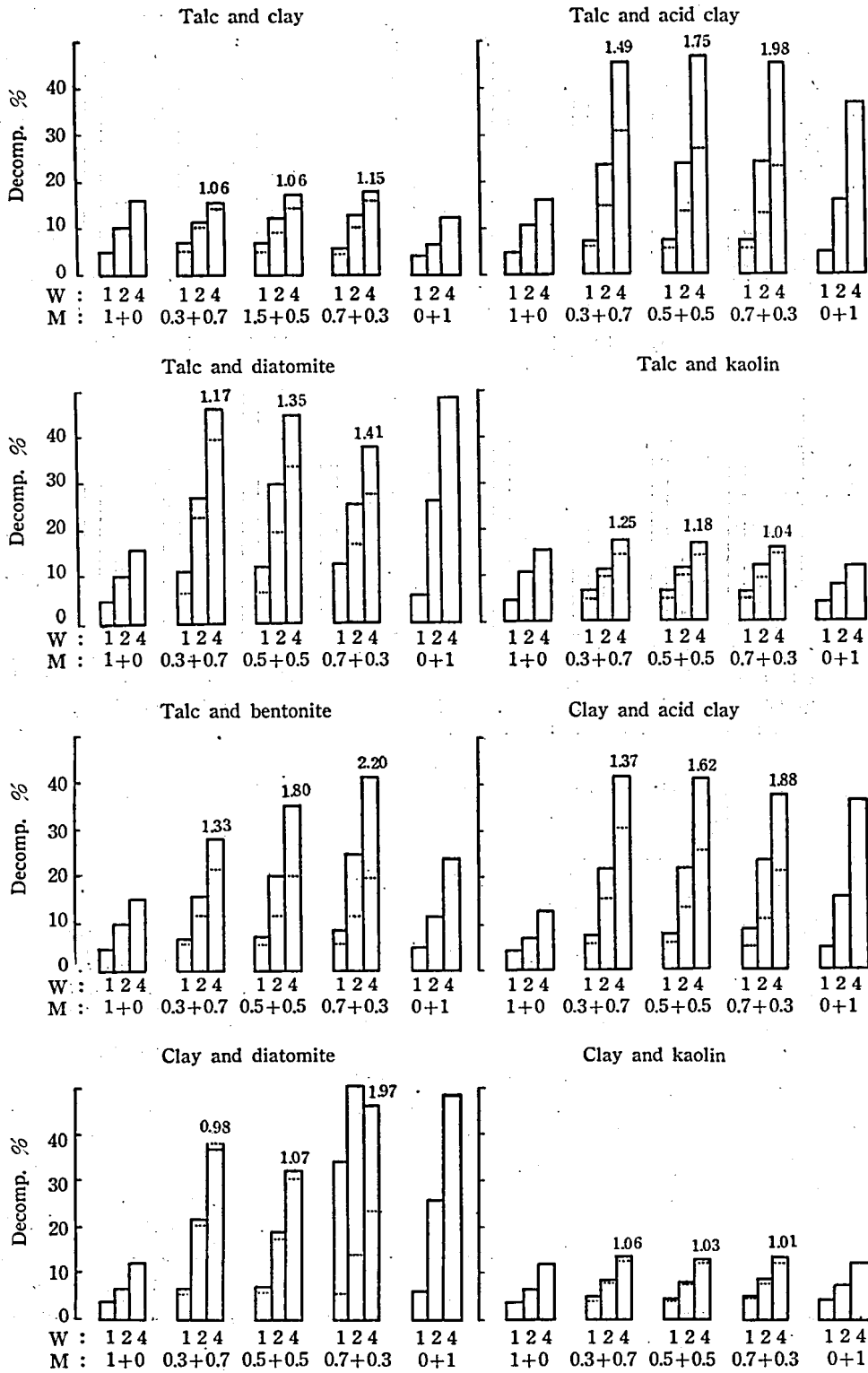


Fig. 2

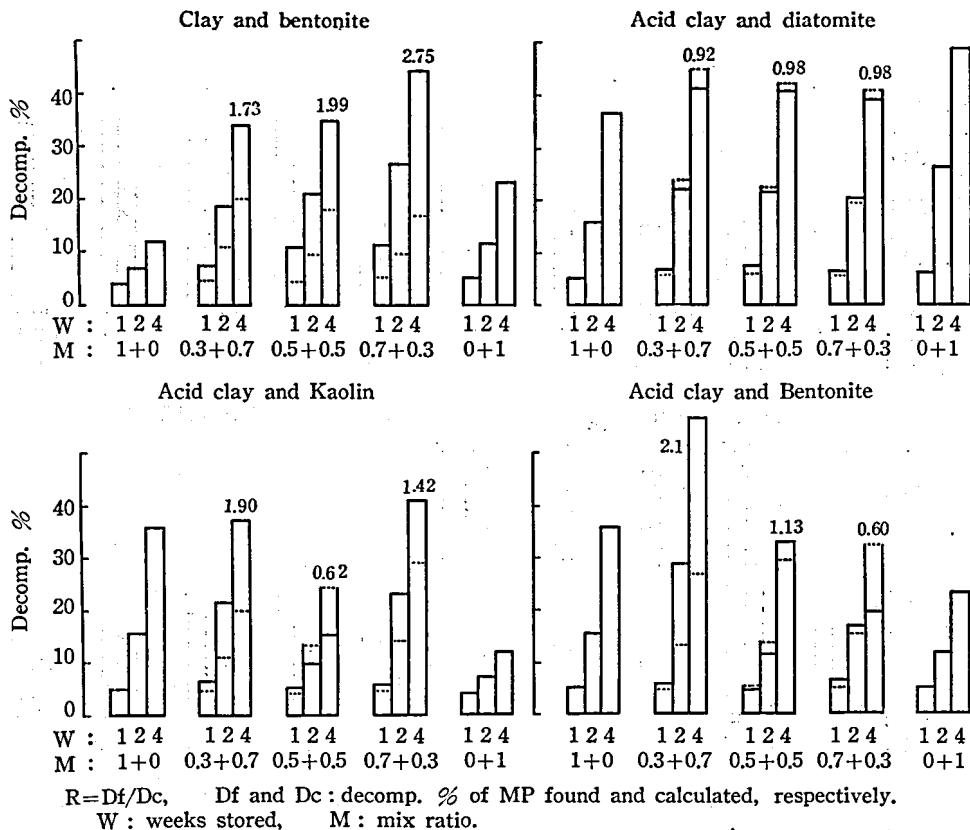


Fig. 2

Effect of mixing carriers on the rates of decomposition of active ingredient in methyl parathion dusts.

いキャリア同志を混合した場合には得られるRの値は1に近い値を示し混合による影響はない。(2)酸性白土、珪藻土、ベントナイトのように吸着力、分解力ともに強いキャリア同志を混合した場合にはかならずしも一定の傾向が得られなかった。ところが、(3)タルク、クレーのように吸着力、分解力ともに弱いキャリアに酸性白土、珪藻土、ベントナイトのように強いキャリアを混ぜた場合にはRは常に1より大きくなる。この現象を混合効果と呼ぶことにする。タルクと酸性白土の混合キャリアを使用した市販品の methyl parathion 粉剤の分解率が著しく大きかったことは混合効果として説明される。

(b) キャリアーの混合効果の解明

i) キャリアーの吸着力と化学的活性のいずれが混合効果に影響するか

市販の農業用のキャリアーを用いて調製した 1.5% methyl parathion 粉剤を 50° に保存しておくとき Fig. 1 に示すように初期に分解率は急上昇するが時間の経過

とともに分解は次第にゆるやかになりキャリアーの分解活性が鈍化したことを示すものである。この場合キャリアーの物理的な吸着力と化学的分解力が関与するものと思われるがこれらが時間の経過とともに鈍化するかどうかを調べた。50° に4週間保存して分解活性が鈍くなった methyl parathion 粉剤に同一キャリアーを使用した調製直後の methyl parathion 粉剤を 1:1 に混合し、50° に保存して前記と同様にR値を求めたところ Table 3 にみるように1に近い値が得られた。このことは時間の経過によってキャリアーの吸着力が低下しないことを示しており従って経時によるキャリアーの分解活性の低下は主として化学的活性の減退による。なお Conway 装置 (Fig. 3) を用いて調製直後の粉剤と4週間保存のものとの吸着力を調べたところ吸着力に差のないことが判り、このことから経時による分解率の低下は化学的活性の鈍化したものであると言える。

化学的活性の鈍化したものと、しからざるものとを

Table 3. Effect of mixing 1.5% methyl parathion dusts on their rates of decomposition

Carrier	Decomp. % at 50°, Weeks storage					
	1			2		
	R		found / calc.	R		found / calc.
found	calc.	found		calc.		
Talc	12.3	13.3	0.93	16.5	16.5	1.00
Clay	9.4	10.0	0.94	12.3	12.9	0.96
Kaolin	8.9	9.6	0.93	12.8	12.2	1.05
Diatomite	32.1	35.1	0.92	40.5	46.0	0.88
Bentonite	18.6	17.0	1.09	20.6	22.5	0.92
Acid clay	25.0	25.0	1.00	33.8	33.6	1.01

Two 1.5% MP dusts, one fresh and the other 4 weeks stored, using the same carrier, were mixed 1:1 and then tested.

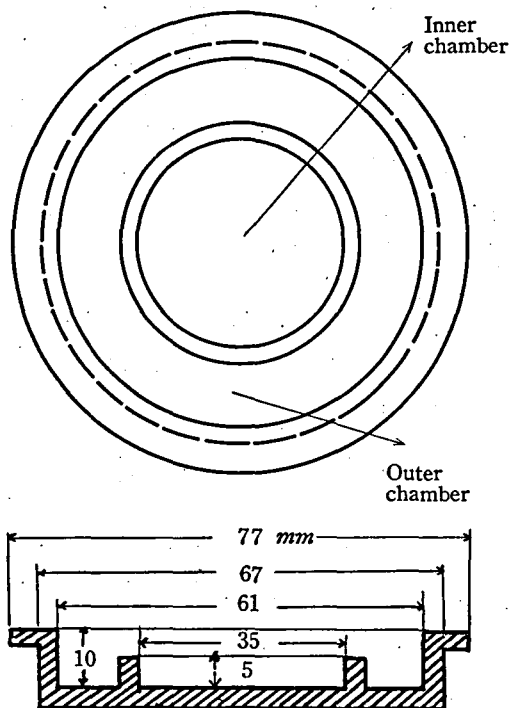


Fig. 3. Conway's unit

混合しても混合効果を生じないことから化学的活性の差は混合効果に余り大きな役割を果すものではないと思われる。

次に吸着力とキャリアーの混合効果との関係を見るため次の二つの実験をおこなった。市販キャリアーを使用して調製した 1.5% methyl parathion 粉剤に珪砂粉をふりまぜて混合し分解率の変化の有無をみた

Table 4. Effect of mixing 1.5% M. P. dust with quartz by shaking on decomposition of active ingredient

Carrier of MP dust	Quartz		Decomp. % at 50°, Weeks storage.	
	1		2	
	found	calc.	found	calc.
Talc (C)	(g)	(g)		
	1	+	0	14.4
	1	+	1	15.5
Clay B	1	+	3	—
	1	+	0	9.5
	1	+	1	10.0
Kaolin B	1	+	3	14.1
	1	+	1	10.0
	1	+	3	14.2
Diatomite B	1	+	0	10.1
	1	+	1	14.7
	1	+	3	10.1
Bentonite A	1	+	0	10.7
	1	+	1	13.2
	1	+	3	11.2
Acid clay C	1	+	0	11.9
	1	+	1	13.5
	1	+	3	14.8
Clay B	1	+	0	29.0
	1	+	1	37.8
	1	+	3	30.3
Kaolin B	1	+	0	29.8
	1	+	1	37.8
	1	+	3	29.8
Diatomite B	1	+	0	21.3
	1	+	1	25.6
	1	+	3	23.6
Bentonite A	1	+	0	27.6
	1	+	1	22.4
	1	+	3	25.6
Acid clay C	1	+	0	25.8
	1	+	1	36.3
	1	+	3	29.0
Clay B	1	+	0	37.4
	1	+	1	31.6
	1	+	3	36.8

ころ Table 4 に示すように、いずれのキャリアーもほとんど影響されないことが判った。次に市販キャリアーを使用した 1.5% methyl parathion 粉剤を用意し別に珪砂を使用した 1.5% methyl parathion 粉剤をつくり両者を 1:1 に混合して 50° に保存し分解率を測定して前記と同様に R 値を調べた。その結果 (1) タルク、クレーのごとく珪砂と吸着力の差が余り大きくないものとは R は 1 に近くなり混合効果による分解率の促進は見られず (2) 酸性白土、珪藻土、ベントナイトのように吸着力の強いもの場合は R は 1 より大きくなり混合効果による分解率の促進が起り、これはあらかじめキャリアーを混合しておいて、原体を配合して 1.5% methyl parathion 粉剤を調製した場合と全く同じであった (Table 5)。

以上を総合すると、キャリアーの混合効果は (1) methyl parathion 粉剤にそのキャリアーより吸着力の弱い粘土鉱物粉を加えてふりまぜてうすめた場合 (2) 吸着力の差の小さいキャリアー同志を使用して methyl parathion 粉剤を調製した場合は、いずれもキャリアーの混合効果があらわれないところが (3) 吸着力の差が大きいものをまぜた場合は常に混合効果があらわれ methyl parathion 粉剤の調製に際して原体の配合を 2 種のキャリアーの混合前に行っても、混合後に行ってもその順序に関係がなく認められるものである。

Table 5. Effect on the decomposition of active ingredient by mixing two 1.5% methyl parathion dusts prepared with quartz and commercial clay mineral.

Carrier	Amt. of MP decomposed at 50°, Weeks storage					
	1			2		
	found	calc.	R value	found	calc.	R value
Talc C, quartz	1.06mg	0.90mg	1.2	1.67mg	1.35mg	1.2
Clay B, quartz	0.79	0.74	1.0	1.11	1.14	1.0
Kaolin B, quartz	0.65	0.64	1.0	1.83	1.80	1.0
Diatomite B, quartz	1.83	1.24	1.5	3.38	2.25	1.5
Bentonite A, quartz	1.74	0.82	2.1	3.15	1.27	2.5
Acid clay C, quartz	1.86	1.03	1.8	3.76	1.99	1.9

Table 6-1. Absorbability of methyl parathion on various sorts of carriers, tested with Conway's unit.

Clay mineral	Amt. of MP absorbed		
	30°	50°	
	7 days	5 days	14 days
Talc C	0.037mg	— mg	1.24mg
Acid clay C	0.056	0.273	1.69
Bentonite A	0.195	0.388	2.20
Clay B	0.046	0.222	1.49
Diatomite B	0.169	0.365	1.86
Quartz A	—	—	0.66

Table 6-2. Absorbability of methyl parathion on acid clay with various moistures.

Conc. of H ₂ SO ₄ in desiccator	Amt. of MP absorbed
0%	1.15mg
25	1.29
50	1.32
75	1.32
100	2.03

Moisture of carriers was controlled by keeping them above various concentrations of H₂SO₄.

Table 6-3. Absorbability of methyl parathion on talc (Manchuria) with various particle sizes (mesh).

Particle size (mesh)	Amt. of MP absorbed
100~150	0.278mg
150~200	0.301
200~250	0.330
250~300	0.358
300~	0.384

ii) キャリヤーの吸着力の差がなぜ混合効果を引き起こせるか

Conway の装置によって実験した結果 Table 6. に見られるように吸着力はキャリヤーの種類によって異なるばかりでなく粒度、水分などによっても影響されるものであって methyl parathion の分解率はこれらと密接な関係がある。酸性白土と珪砂粉とを用いてそれぞれ 1.5% methyl parathion 粉剤をつくり Conway's unit の外室と内室に入れ 50° に保存して測定したところ Table 7 に示すように酸性白土側の

Table 7. Transferring of methyl parathion from the carrier having weaker absorbency to stronger in Conway's unit.

Carrier	Amt. of methyl parathion		
	Initial	1 week	2.5 weeks
Acid clay	8.00 mg	8.85(+0.85)	10.10(+2.10)
Quartz	7.65	6.70(-0.95)	4.94(-2.70)

methyl parathion は漸次増加し、珪砂側の methyl parathion はそれに対応する量だけ漸次減少する。つまり珪砂の部分から酸性白土部分へ両室間のシキリ上の空間を越えて methyl parathion が移行する現象であると見られる。これは methyl parathion の蒸気が unit 内で気化したとき吸着力の強いキャリヤーの固体表面で methyl parathion 蒸気の吸着が強くなる現象の結果その周辺の methyl parathion の蒸気圧が低下して平衡が破れ吸着力の弱いキャリヤーの表面から methyl parathion が気化、移動してこれを補う。このようにして遂に吸着平衡になるとき、はじめて methyl parathion の移行は停止するものと思われる。つまり吸着力の強いキャリヤーを使った methyl parathion 粉剤を弱いキャリヤーを使った methyl parathion 粉剤に近接させると前者は methyl parathion を奪って濃

Table 8. Relationship between concentration and decomposition of methyl parathion.

Carrier	Conc. of MP	Amt. of MP decomposed	
		1 week	2 weeks
Talc C	12 %	3.68mg	4.88mg
	6	2.41	3.04
	3	1.58	2.03
	1.5	1.27	1.43
	0.75	0.94	1.20
	0.375	0.68	0.90
	0.188	0.34	0.72
Bentonit A	12	7.20	14.90
	6	5.50	11.58
	3	3.01	5.87
	1.5	1.01	1.75
	0.75	0.46	0.78
	0.375	0.26	0.44
	0.188	0.14	0.27
Acid clay C	12	5.42	11.23
	6	5.37	11.28
	3	3.34	6.52
	1.5	1.49	3.12
	0.75	0.37	0.65
	0.375	0.10	0.20
	0.188	0.05	0.09
Clay B	12	1.21	2.36
	6	1.13	2.08
	3	0.88	1.73
	1.5	0.58	0.98
	0.75	—	—
	0.375	0.35	0.59
	0.188	0.18	0.40
Diatomite B	12	4.52	7.58
	6	3.80	6.44
	3	2.79	4.82
	1.5	1.60	3.17
	0.75	0.73	1.44
	0.375	0.11	0.25
	0.188	0.044	0.09

度が高くなってくる。Methyl parathion の濃度が高くなると Table 8 によって明らかなように methyl parathion の分解絶対量がふえてくる。キャリアーを混合すれば粒子間の距離が極めて小さい状態であると考えられるので同様の現象が一層はつきり現われ吸着力の強いキャリアーの表面は濃度が高くなると思われるから分解量が増すようになる。一方弱いキャリアー上では methyl parathion の濃度が減少し分解が低下するがその程度は前者の分解促進に較べると遙かに小さく分解の増加と低下の差が混合効果となって現われる。

■. Methyl parathion 粉剤の分解機構においてキャリアーの吸着が果たす役割

天然キャリアーでは吸着力の強弱と分解力の大小とは随伴する場合が多いが Table 9 の molecular sieve (13Å) のように吸着力が極めて強いにもかかわらず分解力は比較的小さいものもある。また吸着力を零に近付ける目的で vinyl acetate でキャリアーをあらかじめ coating し、これを使って methyl parathion 粉剤を作つて 50° における分解率を測定すると Table 10 に示すように分解率は激減する。

Methyl parathion 粉剤を 0° に保存するときは殆んど分解率は零となるが、この現象を明らかにするため次の二つの実験を行つてみた。1N 苛性ソーダ水溶液と結晶の methyl parathion とをそれぞれ 0° に冷しておき両者を混合して引き続き 0° に保存すると1週間後には分解物か nitrophenol の黄色が明らかに認められるようになるが、この両者を Conway's unit の外室と内室に分つて入れ、0° に保存すると2週間後でも methyl parathion の移行、分解は認められなかった。これは 1N 苛性ソーダ溶液は分解力を有するにもかかわらず methyl parathion の蒸気圧が極めて低い

Table 9. Decomposition of methyl parathion on molecular sieve

Carrier	Diam. of pore	Absorbency for MP	Decomp. % of MP Weeks storage	
			1	2
Molecular sieve	13Å	strong	3.0%	5.5%
Molecular sieve	4Å	none	25.9	31.6

Table 10. Decomposition of methyl parathion in dust prepared with talc coated with vinyl acetate.

Carrier	Decomp. % of MP Weeks storage	
	1	2
Talc treated	2.0%	2.1%
Talc non-treated	10.9	12.8

ためガス状になっている methyl parathion の量が少なく methyl parathion の苛性ソーダ溶液への移行が行われないためと思われる。methyl parathion 粉剤を 0° に保存する場合には分解がほとんど起らないが、その理由は低温のため methyl parathion の蒸気が極めて少なく従つて、化学的活性点との接触がほとんどおこなわれなためと思われる。

以上の実験から methyl parathion 粉剤の分解機構

においてキャリアの吸着の果す役割を次のように推定した。Methyl parathion 粉剤を調製した直後では methyl parathion の大部分は固体または液体としてキャリア粒子の外部表面に付着した状態であり、これが時間の経過とともにその温度における methyl parathion の蒸気圧に相当するだけ気化し、その一部は粒子の空隙に入り内部表面へ向って拡散する。空隙の内面すなわち内部表面はキャリアの表面積の大部分を占めており methyl parathion の蒸気がいったんここに吸着され、ついで化学的活性点によって分解される。その結果蒸気圧が減少するとキャリアの外部表面から methyl parathion が気化し拡散して補充する。つまりキャリアの吸着活性点は methyl parathion 気体分子を外部表面から内部表面に引き寄せて捕捉し内部に点在する化学的活性点に接触する機会を作る。このような現象が継続的に起こわれて分解が進行するものと思われる。

本実験に際して助言をいただいた東京工業大学斯波教授、東京教育大学須藤教授、および実験に協力された渡辺信、恩田恭子、坂本彬の各氏に謝意を表す。

要 約

1. 2種の粘土鉱物微粉を混合して調製した methyl parathion 粉剤の分解率を測定すると混合比から計算される予想値よりも遙かに大きくなる場合がある。この現象はキャリアの吸着力の差が大ききときに起るもので methyl parathion は吸着力の強いキャリアへ移行して表面における濃度が高くなり、その結果分解量が増加することによるものである。
2. 市販の農薬用キャリアを使用してつくった methyl parathion 粉剤の分解率は時間が経つにつれて次第にゆるやかになるが、その原因は物理的よりはむしろ化学的要因が不活性化するためと思われる。
3. 多孔質のキャリアではその吸着力は粒子の外部表面に付着している methyl parathion を内部表面に引き寄せて捕捉し化学的活性点に接触させる機会をつくる役割をすすると思われる。
4. Methyl parathion 粉剤は純粋な粘土鉱物微粉をキャリアとして使うと methyl parathion の分解は経時によって直線的に進行し、また分解率も高いが市販の農薬用キャリアの場合は分解は時間の経過とともに次第にゆるやかになり分解率は前者に比べると

低い値を示す。

Résumé

We studied on the relationship between the properties of carriers and the rate of decomposition of active ingredient in the dust formulation at storage.

Two kinds of carriers were mixed at various ratio and prepared 1.5% methyl parathion dust and stored at 50°. The degradation of active ingredient of mixed carriers, $D_{(1+2)}$ was compared with that of each composing carriers, D_1 , D_2 . The degradation can be expected by the following equation.

$$D_{(1+2)} = D_1 M_1 + D_2 M_2.$$

where M_1 and M_2 are the partial ratios of two composing carriers. However, many mixed carriers had shown more promoted degradation than expected from above equation.

This phenomenon was conspicuous when some carriers were mixed with that of strong absorbency.

We made several experiments in order to confirm the effect of mixing carrier on the rate of decomposition of the active ingredient in the methyl parathion dust formulation.

We could ascertain that the difference between the carriers caused the transition of methyl parathion vapor from the particle surface of one carrier having weaker absorbency to the other stronger, and caused the increase of methyl parathion concentration on the latter, then it accelerated decomposition of the active ingredient of the methyl parathion dust formulation.

In the case of pure clay mineral powders, as acid clay, pyrophyllite, séricite, and kaolinite, the rate of decomposition proceeded in a straight line (with a slope of Fig. 1-1).

But in the case of commercial mineral carriers decomposition of active ingredient decreased as the time goes on (the points are illustrated in Fig. 1-2). It seemed to be caused by degradation of chemical activity of carriers, not of physical activity.

昭和35年8月25日印刷 昭和35年8月31日発行

防虫科学 第25巻一 定価 ¥100.

主幹 武居三吉 編集者 内田俊郎
京都市左京区北白川 京都大学農学部

発行所 財団法人 防虫科学研究所
京都市左京区吉田本町 京都大学内
(振替口座・京都5899)

印刷所 昭和印刷
京都市下京区猪熊通七条下ル