

donor defined by Lewis distributed over the active surface and disproportionation of methyl parathion molecule to separate *p*-nitrophenyl moiety. The total basicity of talc will be some representative of the chemical active site and will play an important role in this reaction.

Acknowledgement.

The authors wish to express their sincere thanks to Prof. R. Yamamoto of Tokyo Agricultural Univ. for his helpful encouragement. The authors are most grateful to Mr. Kengo Ogawa for his technical assistance in this work.

References

- 1) Marshall A., Agr. and Food Chem., 4, 1038 (1956).
- 2) Matsumoto S., Botyu Kagaku, 22, 327 (1957).
- 3) Matsumoto S., *ibid*, 23, 39, 74, 81, 211 (1958).
- 4) Brown I. C. and Byers H. C., U. S. Dept. Agr. Tech. Bul., 319 (1932).
- 5) Van Slyke D. D and Hiller A. J., J. Biol. Chem., 102, 499 (1933).
- 6) Akamatsu S., J. Biochem., 39, 203 (1952).
- 7) Katsumata I., Chiba J. Med. Soc., 29, 207 (1953).
- 8) Schollenberger C. J. and Simon R. H. Soil Sci., 59, 13 (1945).
- 9) Benewicz J. and Kenner T., Anal. Chem., 24, 1186 (1952).
- 10) Corey B. and Jackson L., Anal. Chem., 25, 624 (1953).
- 11) Kuznetsow V. T., Zavodoskaya Iab., 16, 787 (1950).
- 12) Agrinskaya N. A., Petrashen V. L., Trydi N. P. I., 31, 63 (1955).
- 13) Agrinskaya N. A., Zavodoskaya Lab., 23, 279 (1957).
- 14) Pribl R., Collection Czech. Chem. Commun., 20, 162 (1955).
- 15) Peech, U. S. Dept. of Agr. Circular No. 757 (1957).
- 16) Fritz J. S. and Fulda M. O., Anal. Chem., 25, 1837 (1953).
- 17) Fritz J. S., Anal. Chem., 24, 306, 308, 674 (1952).
- 18) Cundiff R. H. and Markunas P. C., Anal. Chem., 28, 792 (1956).
- 19) Walling, J. Am. Chem. Soc., 72, 1164 (1950).
- 20) Pauling, The Nature of the Chemical Bond (Cornell Univ. Press New York).

Stabilizers for Methyl Parathion Dust Formulation. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. VI. Sinkō Gorō, Ichirō Mura, Rokurō Sato, (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodairamachi, Tokyo) Received, April 30, 1959. *Botyu-Kagaku* 24, 99, 1959 (with English résumé, 107).

21. Methyl parathion 粉剤の分解防止剤について 有機燐殺虫剤の化学的研究 第6報。後藤真康・牟田一郎・佐藤六郎 (農林省農薬検査所) 34. 4. 30 受理。

Methyl parathion 粉剤の分解防止剤を検索して, triphenylphosphate, 脂肪酸, アルコール, alkylbenzenesulfonate などが大部分のキャリアーに対し最も有効である事を見出した。又、これらの作用機構について検討した結果、これらはキャリアーの塩基性を中和し、キャリアーの活性点と考えられる電気的陰性部に吸着されることによりその活性をおさえ、又、混在する重金属や金属化合物の触媒作用を阻害する事によつて分解抑制作用を示すものと思われる。

Methyl parathion はこれを粉剤に製剤した場合、保存中に分解して効力を減ずる事は以前から知られていたが、その原因及び防止法については今日迄充分明かにされたとは云えない。我々は数年前よりこの問題について研究し、各種の重金属及びその塩が著しく分解を促進する事を報告し¹⁾、更に、キャリアー自体の

触媒作用、特にその塩基性が分解の重要な要因である事を明かにした²⁾。鹼性キャリアーが主剤の分解を促進する事は pyrethrin, heptachlor 等においても知られているが、前者に対しては hydroquinone 等を³⁾、後者に対しては diethyleneglycol 等を⁴⁾ 粉剤に添加する事によつて主剤の分解を防止しうる事が報

告されている。

本報では、methyl parathion 粉剤に対し各種の有機物を添加して、その分解におよぼす影響について検討して数種の分解防止剤を発見し、更にその作用機構についても若干の研究を行ったので、その結果を報告する。本研究の目的は、実用的な分解防止剤を発見すると共に、その分解防止機構を追及する事によって、キャリアーの触媒作用の本質を解明する一助とする事である。

I. 各種キャリアーに対する有機物添加の影響

Methyl parathion の分解防止剤としては、我々は既に数年前、脂肪酸及びアルコール類が有効である事を発見し⁵⁾、また松本氏等は非イオン界面活性剤等のキャリアーの表面酸度を低下せしめる物質が有効であると報告している⁶⁾。しかし、分解防止剤の効果はキ

ャリヤーの種類、及び保存条件によって異なる事が考えられるので、代表的な鉱物性天然キャリアー7種を選び、これに第1表に示した28種の物質を添加した粉剤を調製し、50°及び30°における分解におよぼす影響を検討した。

実験法

キャリアーに添加物1%及び、benzeneで10%溶液にした methyl parathion 1.5%を加え、benzene臭がなくなるまで乳鉢中でよく混合し、ガラス瓶に入れて密栓し、30°及び50°の恒温器中に保存した。保存期間後その1部をとり、*p*-nitrophenol法によって methyl parathion 含量を測定し、分解率を算出した。

実験結果

結果を第2表に示す。30°及び50°に保存した場合

Table 1. Additive organic substances

Code name	Additive	Grade
T. P. P.	Triphenylphosphate	reagent grade
T. B. P.	Tributylphosphate	//
D. P. Pt.	Diphenylphthalate	//
D. B. Pt.	Dibutylphthalate	//
D. P.	Diphenyl	//
D. P. E.	Diphenylether	//
D. P. M.	Diphenylmethane	//
C. A.	Cetyl alcohol	//
P. G.	Propylene glycol	//
B. F. A.	Beef Tallow Fatty Acids 牛脂直鎖脂肪酸	commercial grade
T. O.	Toll oil	//
P. O.	Palm oil	//
E. A.	Ethyl acetate	reagent grade
P. O. E. O. 7.	Polyoxyethyleneoctylphenylether n = 7	commercial grade
P. O. E. O. 8.	// n = 8	//
P. O. E. B.	Polyoxyethylenediphenylether	//
P. O. E. L.	Polyoxyethylenelaurylester	//
P. O. E. O. A.	Polyoxyethyleneoleilalcohol	//
Na-D. N. S.	Sodium-dibutylphthalenesulfonate	//
Na-L. S.	Sodium-laurylsulfonate	//
Na-A. B. S.	Sodium-alkylarylsulfonate	//
Ca-A. B. S.	Calcium- //	//
NH ₄ -A. B. S.	Ammonium- //	//
Na-D. O. S. S.	Sodium-diisooctylsuccinylsulfonate	//
A. HCl.	Aniline hydrochloride	reagent grade
T. E. A. HCl.	Triethanolamine hydrochloride	//
A. H. T. D. HCl.	Amine HTD hydrochloride	commercial grade
C. CB.	Polyoxydihydroalkylbenzylchloroammonium	//

の影響を比較すると、大体同じ物質が同じ程度の分解防止効果を示している。従って、50°における実験の結果から室温の保存条件下での効果を判断しても支障はないと思われる。また、タルク F と C、クレー A と H のように同一種類のキャリアーでは大体同じ物質が有効であるが、キャリアーの種類が異ると有効な物質の種類も異なる。即ち、タルクに対しては T. P. P., D. P. Pt., D. B. Pt., C. A., P. G., B. F. A., A. B. S. 等が最も有効であり、D. P., D. P. E., P. O., E. A. 等がこれに次ぐ。クレーに対しては T. P. P., C. A., P. G., P. O., A. B. S. 等が、酸性白土には T. P. P., P. G., A. B. S. 等が効果がある。カオリンには E. A., A. HCl, C. CB.

以外のすべてが有効である。珪砂粉はそれ自体にはほとんど分解作用がないので、これをキャリアーに用いた場合の分解率は添加物自体の作用によるものと見られる。その結果によれば、非イオン界面活性剤、芳香族アミン塩等は著しい分解促進作用をもち、天然キャリアー中に添加した場合も分解を促進する。ただし、使用した界面活性剤は市販品なので、不純物の影響があるかも知れない。結局すべてのキャリアーに対して有効なのは triphenylphosphate, 脂肪酸, アルコール及び alkylbenzenesulfonate である。

そこで更に、これらの類縁化合物の効果をタルク F、酸性白土 A をキャリアーとして検討した。その結果は第3表に示す通りで、脂肪酸は酢酸のような低級から

Table 2. Decomposition (%) of methyl parathion in dust formulation containing organic substances. I.

Additive	Carrier Temp. storage Days storage	Quartz			Talc F						Talc C		
		50°			50°			30°			50°		
		7	14	28	7	14	28	45	90		7	14	28
None		0.4	1.3	1.9	15.3	25.0	36.5	13.6	20.6		7.9	16.0	26.4
T. P. P.		0.8	1.5	2.0	7.2	13.1	21.2	7.1	10.9		2.6	6.6	12.6
T. B. P.		5.1	7.4	11.2	17.5	29.5	40.2	14.1	23.6		6.6	15.4	24.6
D. P. Pt.		0.5	1.2	1.9	8.3	15.4	24.6	8.6	14.2		4.7	9.5	15.0
D. B. Pt.		0.4	0.7	1.2	8.2	14.9	25.0				3.2	8.2	14.7
D. P.		0.6	0.6	1.2	10.1	18.0	30.7	12.2	18.8		4.4	9.3	15.8
D. P. E.		0.4	0.9	1.5	10.4	18.3	29.0				4.0	9.7	16.6
D. P. M.		0.3	0.8	1.5	11.1	18.2	29.0				4.1	9.0	14.8
C. A.		0.8	1.6	2.3	6.5	12.5	25.0	6.3	12.0		2.8	7.3	15.6
P. G.		3.7	6.3	8.8	7.1	16.9	35.6	5.9	10.9		3.7	13.5	32.4
B. F. A.		0.9	2.0	5.1	2.9	6.1	13.2	3.0	5.7		0.7	2.1	5.5
T. O.		0.9	2.3	4.0	3.6	7.2	14.8				1.8	5.4	10.8
P. O.		0.5	2.2	1.3	11.3	18.6	29.6	9.3	14.3		5.4	11.6	17.2
E. A.		0.9	1.7	2.8	12.7	20.6	33.8	14.7	21.5		6.4	12.6	19.5
P. O. E. O. 7.		9.2	13.6	19.9	22.0	28.3	36.0	19.0	27.2		13.5	21.2	31.3
P. O. E. O. 8.		9.1	13.1	18.9	21.0	31.0	33.4				13.7	21.6	31.3
P. O. E. B.		13.1	14.4	19.5	23.0	32.0	40.7				15.3	23.0	27.8
P. O. E. L.		10.4	22.0	23.3	21.3	29.3	39.4				12.6	20.7	31.9
P. O. E. O. A.		8.2	11.6	18.1	21.3	29.0	38.7				11.2	20.0	30.3
Na-D. N. S.		1.7	1.9	3.8	4.4	8.3	17.3				1.7	5.0	12.0
Na-L. S.		2.1	3.8	4.0	4.1	10.0	19.8	5.0	9.9		2.3	6.7	15.7
Na-A. B. S.		0.7	1.8	2.5	4.9	9.3	18.3	4.8	8.1		4.4	5.1	11.1
Ca-A. B. S.		0.4	0.7	0.3	4.0	8.1	16.7				3.0	5.9	11.9
NH ₄ -A. B. S.		1.4	2.8	3.9	9.2	16.7	26.5				7.6	16.3	27.2
Na-D. O. S. S.		1.9	3.0	3.9	4.0	7.3	14.9				1.6	4.8	9.6
A. HCl.		41.6	52.5		54.0		81.5				18.1	73.8	
T. E. A. HCl.		2.7	4.1	5.7	13.8	20.4	30.0	7.4	16.6		8.9	14.3	23.0
A. H. T. D. HCl		1.5	1.8	5.2	12.6	22.8	35.4	9.3	15.1		11.0	16.9	25.2
C. CB.		45.8	50.3		34.7	53.6	82.3				32.1	75.3	

Table 2. Decomposition (%) of methyl parathion in dust formulation containing organic substances. II.

Carrier Temp. storage Additive Days storage	Clay A					Clay H		
	50°			30°		50°		
	7	14	28	45	90	7	14	28
None	7.7	13.7	23.8	5.5	7.5	3.4	6.9	14.2
T. P. P.	5.5	9.9	22.8	5.3	7.7	1.9	3.9	8.7
T. B. P.	7.4	13.8	26.3	7.5	12.5	2.5	5.5	11.1
D. P. Pt.	7.0	12.7	26.6	6.0		2.4	4.7	9.5
D. B. Pt.						2.1	3.8	7.9
D. P.	7.1	12.4	21.0	6.4	9.4	3.3	6.3	12.3
D. P. E.						3.5	6.9	13.9
O. P. M.						3.1	6.1	11.3
C. A.	3.8	7.9		3.2	4.8	1.5	3.2	6.6
P. G.	3.2	7.8	17.4	2.6	4.4	1.1	2.7	7.6
B. F. A.	5.3	11.4	19.7	1.7	2.3	1.8	3.7	7.2
T. O.						1.8	4.4	8.3
P. O.	4.6	9.0	17.3	3.9	5.7	1.7	3.2	6.1
E. A.	7.1	13.8	22.6	6.8	9.5	3.9	7.7	15.3
P. O. E. O. 7.	12.6	20.4	24.7	10.3	14.6	4.7	10.0	16.2
P. O. E. O. 8.						4.6	9.8	16.8
P. O. E. B.						4.8	11.3	20.1
P. O. E. L.						6.5	11.8	21.4
P. O. E. O. A.						3.0	6.9	14.8
Na-D. N. S.						1.6	3.2	7.1
Na-L. S.	1.6	3.7	7.8	2.1	3.3	1.4	3.4	8.4
Na-A. B. S.	1.3	3.0	7.2	2.0	4.9	1.9	4.8	9.4
Ca-A. B. S.						2.1	4.8	11.7
NH ₄ -A. B. S.						1.3	2.7	6.6
Na-D. O. S. S.						1.3	2.4	5.4
A. HCl.						22.2	40.6	88.2
T. E. A. HCl.	10.2	13.0	28.4	7.2	10.1	6.0	12.4	23.7
A. H. T. D. HCl.	3.0	7.4	16.7	2.8	3.9	6.4	11.8	21.8
C. CB.						72.4	80.7	88.0

stearic acid のような高級脂肪酸まですべて効果があり、特にタルクに対して有効である。また遊離酸ばかりでなく、Na 塩、Ca 塩も若干効果がある。アルコールはタルクよりも酸性白土に有効であり、ケトンあまり効果がない。エステルは phthalate, maleate 等がタルクに対し効果がある。Benzenesulfonic acid はタルクよりも酸性白土に対する効果が大であり、Na 塩、Ca 塩も有効である。これらの結果はキャリアーの触媒作用が塩基的なものである事を示し、しかもそれが単に OH⁻ ばかりではなく、固体塩基的なものである事を示唆している。

II. 分解防止剤の作用機構

1. 接触遮断効果：分解防止剤の作用機構として第

1に考えられるのは、キャリアーの表面を被覆する事により methyl parathion との接触を遮断する事である。そこでこの事実の有無を検するため、添加物を混和したキャリアーを methyl parathion のガスと接触させ、キャリアーに吸着され、分解される methyl parathion の量を測定した。

実験法

添加物1%をよく混和したキャリアー1gを100cc容の広口瓶に、薄層になるように入れた。濾紙を2cm角に切り、methyl parathion 30mgを0.05ccのacetoneにとおして附着させ、acetoneが蒸発した後ゴム栓の内側に虫ピンでとめた。このゴム栓で試料をいれた広口瓶を密栓し、50°の恒温器中に静置して

Table 2. Decomposition (%) of methyl parathion in dust formulation containing organic substance. III.

Additive	Carrier	Acid clay A					Kaolin C				
	Temp. storage	50°			30°		50°			30°	
	Days storage	7	14	28	45	90	7	14	28	45	90
None		13.0	30.3	52.1	8.6	16.2	11.9	20.0	42.9	7.0	13.1
T. P. P.		7.0	17.5	36.7	6.8	9.7	4.3	8.3	16.7	2.5	4.4
T. B. P.		10.5	22.8	46.9	7.0	12.6	4.3	7.6	15.2	3.1	5.4
D. P. Pt.		12.1	26.3	49.1	7.5	15.1	3.2	7.0	15.9	2.5	4.7
D. B. Pt.							4.0	7.8	14.0		
D. P.		15.0	30.5	53.6	12.8	22.8	5.5	13.3	25.4	3.9	7.1
D. P. E.							5.2	10.5	20.3		
D. P. M.							5.8	11.3	22.8		
C. A.		14.0	31.9	53.4	11.8	20.6	2.1	4.3	9.8	1.4	2.3
P. G.		10.6	26.0	47.6	6.3	12.7	1.9	4.4	11.4	0.9	1.8
B. F. A.		10.5	28.7	55.6	5.3	11.0	1.4	3.2	6.7	1.1	3.3
T. O.							3.1	5.6	10.9		
P. O.		17.8	37.1	59.6	12.0	22.6	3.9	8.2	14.3	2.8	4.3
E. A.		12.6	25.8	48.0	8.6		9.4	19.0	35.7	5.1	9.8
P. O. E. O. 7.		13.0	27.9	50.2	8.1	14.7	7.3	14.8	35.0	0.6	1.3
P. O. E. O. 8.							7.0	14.4	25.9		
P. O. E. B.							7.6	14.9	26.8		
P. O. E. L.							5.4	12.4	22.5		
P. O. E. O. A.							7.7	13.7	24.4		
Na-D. N. S.							1.5	3.5	8.4		
Na-L. S.		6.0	17.0	40.9	3.8	7.5	2.5	5.9	13.7	1.5	0.5
Na-A. B. S.		5.3	14.5	30.1	2.9	6.5	2.6	5.9	13.7	1.2	2.9
Ca-A. B. S.							3.5	5.8	18.4		
NH ₄ -A. B. S.							1.7	3.9	9.1		
Na-D. O. S. S.							1.6	3.4	7.1		
A. HCl.							27.0	65.1	95.9		
T. E. A. HCl.		16.0	31.1	51.3	9.1	15.3	10.1	21.4	36.2	5.0	9.0
A. H. T. D. HCl.		14.0	25.5	47.1	8.3	16.0	5.4	11.1	24.1	3.1	5.8
C. CB.							71.8	83.1			

保存期間後キャリアー中に吸着され、分解された methyl parathion の量を *p*-nitrophenol 法で定量した。

実験結果を第4表に示す。実験法が不備なため変動が大きいので、分散分析を行い90%の有意水準で control と差の認められるものをゴチック数字、70%で差の認められるものをイタリック数字によって示した。Methyl parathion の吸着量は添加物によってあまり変化していないが、分解量・分解率は triphenyl-phosphate、牛脂直鎖脂肪酸、alkylbenzenesulfonate を加えた試料では著しく低下している。この事はこれらの分解防止剤の作用機構が単なる接触遮断

作用のみではなく、キャリアーの作用点を直接阻害している事を示すものと思われる。

2. 表面酸性：松本氏等はキャリアーの表面酸性を低下させるような物質が分解防止効果をもつ事を報告しているので、添加物を加えたキャリアーの表面酸度 (pKa) を測定した。

Walling の方法⁷⁾により、試料の少量を濾紙上にとり、指示薬 A (*p*-dimethylaminoazobenzene) 及び B (benzene azodiphenylamine) の 0.1% benzene 溶液を滴加し、試料表面における色素の変色を観察し、次のように pKa を定めた。

Table 2. Decomposition of methyl parathion in dust formulation containing organic substance. IV.

Carrier Temp. storage Additive Days storage	Bentonite A					Diatomite D				
	50°			30°		50°			30°	
	7	14	28	45	90	7	14	28	45	90
None	7.7	14.6	25.2	8.5	13.0	23.2	36.6	50.2	23.6	34.1
T. P. P.	4.8	9.2	17.1	5.4	9.0	16.0	24.7	34.7	15.4	22.0
T. B. P.	8.0	17.6	30.9	8.9	15.7	19.9	33.0	53.1	20.8	29.4
D. P. Pt.	8.1	19.0	31.6	10.2	16.5	18.1	30.7	42.2	18.3	27.4
D. B. Pt.										
D. P.	16.0	30.2	46.7	17.0	13.0	21.9	35.0	47.0	24.4	34.4
D. P. E.										
D. P. M.										
C. A.	8.0	16.8	28.1	10.9	17.4	21.1	36.1	51.2	24.8	35.4
P. G.	4.5	9.3	24.3	4.9	8.2	11.3	21.3	34.4	11.5	19.3
B. F. A.	4.7	10.7	21.0	5.0	9.5	12.2	25.5	40.9	12.5	20.9
T. O.										
P. O.	9.4	20.3	31.9	6.7	12.3	23.2	40.2	53.3	25.1	35.8
B. A.	6.3	13.0	21.8	7.5	12.3	20.5	35.3	56.0	22.3	32.1
P. O. E. O. 7.	12.9	21.6	31.9	10.3	17.3	17.4	31.2	46.0	19.1	28.0
P. O. E. O. 8.										
P. O. E. B.										
P. O. E. L.										
P. O. E. O. A.										
Na-D. N. S.										
Na-L. S.	5.6	11.1	20.9	6.8	12.2	10.2	22.1	36.6	13.1	22.2
Na-A. B. S.	6.0	14.3	24.2	7.4	11.4	9.8	19.7	33.2	11.7	18.8
Ca-A. B. S.										
NH ₄ -A. B. S.										
Na-D. O. S. S.										
A. HCl										
T. E. A. HCl	4.6	10.4	19.4	5.6	11.1	18.7	34.2	47.0	21.5	29.3
A. H. T. D. HCl.	20.3	31.3	32.6	14.3	23.2	18.6	34.8	48.5	19.5	29.8
C. CB.										

(変 色)	(pKa)
A, B共強く変色	1.5>
Aが強く, Bは僅かに変色	1.5
Aのみ変色	1.5~3
Aのみ僅かに変色	3
両者共変色せず	3<

結果は第5表の如く、非イオン界面活性剤等が僅かに表面酸性を低下させるのみで大部分の添加物はpKaに影響を与えない。従って pKa と分解防止効果は無関係であると思われる。

3. 液相反応に対する影響: Methyl parathion は

溶液中では酸に対しては安定であるが、塩基に対しては極めて不安定で、加水分解する。粉剤中での methyl parathion の分解も塩基によるものと考えられるので、アルカリ溶液中での methyl parathion の分解に対し分解防止剤がどのように働くかを検討した。

実験法

Methyl parathion 及び添加物を 90% methanol にとかし、KOH 溶液を加えて各々の濃度が 2×10^{-3} mol になるようにし、恒温水槽中に放置し、一定時間後、methyl parathion の分解によって生じた p-nitrophenol の量を比色法により定量して分解率を算出した。また methyl parathion を含まない同一

Table 3. Decomposition (%) of methyl parathion in dust formulation containing stabilizer, stored at 50° C. I.

Carrier Additive \ Weeks storage	Talc F		Acid clay A		Kaolin C	
	1	2	1	2	1	2
None	17.6	26.0	14.4	23.7	12.4	23.4
Acetic acid	6.1	14.3	9.2	20.7	78.4	
Butyric acid	4.6	13.6	6.9	21.0	2.1	5.6
Malonic acid	7.9	10.6	9.0	19.6	2.9	6.1
Malic acid	5.4	7.7	9.9	18.8	4.2	7.1
Isobutanol	8.9	17.8	9.0	22.9	6.7	12.9
Octylalcohol	14.3	25.7	8.2	21.6	1.7	5.2
Ethyleneglycol	13.1	24.7	11.5	25.5	1.8	4.0
Cyclohexanol	12.2	19.8	9.3	22.1	2.5	5.5
Phenol	7.1	15.6	9.1	20.7	1.2	5.4

Table 3. Decomposition (%) of methyl parathion in dust formulation containing stabilizer, stored at 50° C. II.

Carrier Additive \ Weeks storage	Talc F		Acid clay A	
	1	2	1	2
None	14.0	23.7	13.5	30.8
Benzene sulfonic acid	8.6	16.4	5.0	12.4
Na-benzene sulfonate	10.1	18.3	7.6	16.6
Ca-benzene sulfonate	15.7	25.9	10.8	25.2
p-Toluene sulfonic acid	8.8	13.7	4.3	10.5
pp'-Cl-diphenyl sulfone	13.9	23.2	14.8	30.6
C. P. C. B. S.	11.3	19.2	16.0	31.6
Caprylic acid	3.3	8.4	6.4	16.7
Na-Caprylate	6.6	16.5	12.2	24.4
Ca-Caprylate	8.1	17.8	10.6	22.6
Cu-Caprylate	72.6		90.0	
Oleic acid	3.1	6.6	9.9	23.2
Stearic acid	6.7	13.9	10.7	23.3
Acetone	12.5	22.5	11.6	23.8
Methylethyl ketone	13.8	21.6	11.9	24.2
Cyclohexanone	14.0		9.9	21.0

組成の溶液をつくり、その pH をガラス電極 pH メーターで測定した。脂肪酸等の明かに液の pH を変化させるようなものは添加物から除いた。

第6表に示すように、diphenylphthalate, phenol 等は液のアルカリ性を減じ、又、分解率を低下させる。しかし、分解防止剤としてより有効な triphenylphosphate, alkylbenzenesulfonate 等はあまり影響を与えていない。

Table 3. Decomposition (%) of methyl parathion in dust formulation containing stabilizers, stored at 50° C. III.

Carrier Additive \ Weeks storage	Talc F		Acid clay A	
	1	2	1	2
None	18.5	28.3	13.6	28.9
Triphenylphosphate	8.8	11.8	8.1	19.0
Tricresylphosphate	10.5	16.6	8.6	17.7
Tributylphosphate	17.0	27.3	10.0	22.2
KH ₂ PO ₄	15.1		10.9	24.6
Na ₂ HPO ₄	16.5	28.5	10.7	28.9
Diphenylphthalate	10.2	16.9	11.4	23.3
Dibutylphthalate	9.7	16.5	11.5	22.5
Dicyclohexylphthalate	11.1	18.3	13.1	28.4
Diethylphthalate	11.3	19.8	14.5	20.4
Diethylmaleate	5.5	11.5	9.5	21.7
Diethylmaleate	11.2	18.4	14.4	30.1
Dibutylsebacate	6.4	15.4	12.3	28.0
Diethylsebacate	13.3	21.8	16.3	34.6
Diethyladipate	14.1	22.5	13.8	28.9

4. 金属に対する影響：銅、鉛等の重金属や、水酸化鉄等の金属化合物が著しく分解を促進する事が知られている。従って、これらの物質の触媒作用を分解防止剤によって抑制しうるかどうかを検討した。

珪砂粉をキャリアーとし、これに金属銅粉末、又は水酸化鉄 0.5% を加えてよく混和し、更に methyl parathion 1.5% 及び添加物 1% を加えて粉剤をつくり、50° に保存して p-nitrophenol 法により分解率を測定した。

第7表に示すように、金属銅の触媒作用は diphenyl, diphenylphthalate によって抑制され、水酸化鉄は phenol, 脂肪酸, benzenesulfonic acid 等の酸性物質により抑制される。しかし triphenylphosphate, alkylbenzenesulfonate 等はあまり顕著な効果を示さない。

III. 考 察

Triphenylphosphate, 脂肪酸, alkylbenzenesulfonate 等が大部分のキャリアーに対して分解抑制効果を持ち、しかもその作用が物理的な接触遮断作用だけではなく、キャリアーの触媒作用の活性点を直接阻害しているものと考えられる事は、これらのキャリアーに共通した methyl parathion 分解機構が存在する事を示している。その本質は、前報²⁾に記したキャリアーの物理化学的性状に対する考察からみて、又、主として酸性物質が分解抑制効果をもつ事から考えて、おそらく塩基的なものであると思われる。第1図Aは

Table 4. Sorption and decomposition of methyl parathion on carrier containig stabilizer stored at 50°C.

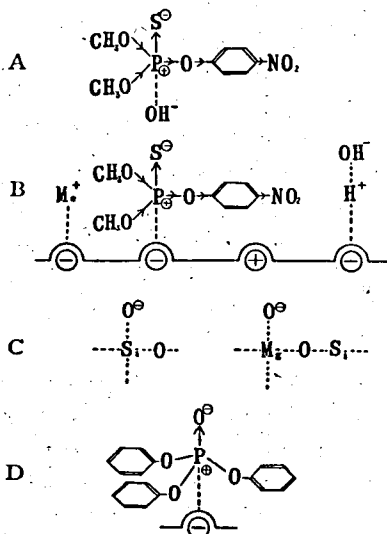
Additive	1 week			2 weeks			4 weeks		
	Abs. r/g	Dec. r/g	R.D. %	Abs. r/g	Dec. r/g	R.D. %	Abs. r/g	Dec. r/g	R.D. %
Triphenylphosphosphate	744	32.6	4.3	1160	51.7	4.5	2428	226	9.3
KH ₂ PO ₄	775	132	17.1	1394	34.2	24.7	1458	609	42.3
Diphenyl	655	78.8	12.0	1138	310	27.5	1366	542	54.6
Cetylalcohol	786	117	14.9	1179	349	29.8	1178	607	54.5
Phenol	737	79.7	10.7	1320	299	22.9	1828	553	30.7
Beef tallow-fatty acids	569	22.6	4.0	859	59.8	7.0	889	169	19.1
Palm oil	658	180	27.4	1190	329	27.6	1925	536	27.7
P. O. E. Octylphenylether	788	64.3	8.1	1438	259	18.1	2264	1210	54.6
Na-alkylbenzenesulfonate	740	82.4	10.8	1164	237	21.4	1408	573	41.1
NH ₄ -alkylbenzenesulfonate	764	49.9	6.6	1189	163	13.7	1402	426	31.3
None	683	109	16.0	1491	385	26.0	1356	614	46.4
s				143	14	3.2	462	108	13.8

s = Standard deviation

All values are the average of twice replication.

アルカリ溶液中における methyl parathion の加水分解機構を示したものである。Fukuto⁸⁾ によれば、この反応は methyl parathion の P→S の配位結合及び *p*-nitro 基の電子吸引性によって正に荷電した P 原子を OH⁻ 等の陰性試薬が攻撃する事によって生ずる 2 分子の置換反応である。おそらく粉剤中において

Fig 1.



もこのような反応が主反応になっているものと思われる。しかし、水に難溶で解離度の低い高級脂肪酸や、溶液中で酸性を示さない triphenylphosphate 等が分解防止効果をもつ事は、固体触媒的な反応が行われ

ている事を示している。これはキャリアーの表面自体が図Bに示すように陰性試薬として働いているのではないと思われる。このような活性点は、キャリアーの結晶構造中で同型置換や物理的作用によって生じた図Cのようなものと考えられ、その詳細は前報⁹⁾に述べた通りである。Triphenylphosphate, alkylbenzenesulfonate 等は P→O 又は S→O の配位結合をもち、P 又は S に正に荷電しているので、図Dに示すように、キャリアーの陰性点に吸着されてその活性を阻害する事により分解抑制作用を示すものであろう。これらの分子が phenyl 基をもつ事は吸着を強める働きをすると思う。又 phthalate, maleate 等のエステルは methyl parathion よりも先に加水分解を受ける事によってキャリアーの活性を弱めるものと思われる。一方重金属、金属化合物が methyl parathion の分解を促進する事は明かであり、天然キャリアー中にはこれらの物質が存在するから、diphenyl, 脂肪酸等はその作用を阻害する事によって分解抑制効果を示す。ただし重金属の触媒作用については上記の陰性試薬反応とは別の反応機構が考えられ、このほか異性化や酸化を伴う分解機構の存在も考えられるので、この点は追って報告する。

なお以上の実験は主として触媒作用の解明を目的として行われたものであるから、分解抑制の実用化のためには更に、混合方法、価額、粉剤の物理性、殺虫力、薬害等についても検討する必要がある。

最後にこの実験に協力された東京農業大学山本研究室の関口亨男氏、及び実験試料を提供された各製造会

Table 5. pKa of carrier containing organic substance

Carrier Additive	Talc C	Talc F	Clay A	Clay H	Acid clay A	Kaolin C	Bentonite A	Diatomite D
None	3-1.5	3	1.5	1.5>	1.5>	1.5>	3-1.5	1.5
T. P. P.	3-1.5	3	1.5	1.5>	1.5	1.5>	3-1.5	1.5
T. B. P.	3	3	3-1.5	1.5>	3-1.5	1.5	3	3-1.5
D. P. Pt.	3-1.5	3	1.5	1.5>	1.5	1.5>	3-1.5	1.5
D. B. Pt.	3-1.5			1.5>		1.5>		
D. P.	3-1.5	3	1.1	1.5>	1.5>	1.5>	3-1.5	1.5
D. P. E.	3-1.5			1.5>		1.5>		
D. P. M.	3-1.9			1.5>		1.5>		
P. O. E. O. A.	3<			3-1.5		3		
C. A.	3-1.5		1.5	1.5>	1.5	1.5	3-1.5	1.5
P. G.	3-1.5	3<	3	3-1.5	3-1.5	3	3	3-1.5
B. F. A.	3-1.5	3	1.5	1.5>	1.5>	1.5	1.5	1.5
T. O.	3-1.5			1.5>		3-1.5		
P. A.	3-1.5	3	1.5	1.5>	1.5	1.5	3-1.5	1.5
E. A.	3-1.5	3	1.5	1.5>	1.5	1.5>	3-1.5	1.5
P. O. E. O. 7	3<	3<	3<	3	3	3<	3<	3
P. O. E. O. 8	3<			3		3		
P. O. E. B.	3<			3-1.5		3		
P. O. E. L.	3<			3		3<		
Na-D. N. S.	3<			1.5		1.5		
Na-L. S.	3	3	3-1.5	1.5	1.5	1.5	3-1.5	1.5
Na-A. B. S.	3	3	3-1.5	1.5	1.5	1.5	3-1.5	1.5
Ca-A. B. S.	3			1.5		1.5		
NH ₄ -A. B. S.	3>			1.5		1.5		
Na-D. O. S. S.	3			1.5		1.5		
A. HCl.	3-1.5			3-1.5		3-1.5		
T. E. A. HCl	3	3	1.5	1.5>	1.5	1.5>	3	3-1.5
A. H. T. D. HCl	3	3<	1.5	1.5>	3-1.5	1.5	3	1.5
C. CB.	3<			3<		3<		

社に対し、心から謝意を表する。

文 献

- 1) 佐藤六郎・牟田一郎, 日本農芸化学会関東支部第182回, 183回講演会(昭和33年3月, 6月)において講演。
- 2) 佐藤六郎・久保博司, 防虫科学 24, 93 (1959).
- 3) Bell, A., Kido, G., J. Agr. Food Chem., 4, 340 (1956).
- 4) Malina, M. A. et al, J. Agr. Food Chem., 4, 1038 (1956).
- 5) 佐藤六郎, 昭和32年1月農薬工業会において講演。
- 6) 松本清蔵, 他, 防虫科学 22, 327 (1975).
- 7) Walling, C., J. A. C. S., 72, 1164 (1950).

- 8) Fukuto, T. R., Advances in Pest Control Research Vol. 1. New York (1957) P147.

Summary

It is well known that the methyl parathion dust formulated with mineral carriers shows marked decomposition during storage. The mechanism of decomposition or the practical technique of decreasing the rate of the decomposition has not been completely clarified.

In the previous paper, we reported that mineral carriers may act as a basic catalyzer to the hydrolysis of methyl parathion, and so it is desirable to mix the stabilizers in the dust

Table 6. Decomposition (%) of methyl parathion in 90% methanol containing organic substance at 10° C.

Additive	Rate of decomposition (%)				pH		
	1	2	3	4 hr.	1	4	24
Triphenyl phosphate	0.37	0.57	0.78	0.97	12.0	11.9	11.6
Diphenyl phthalate	0.29	0.41	0.52	0.61	11.9	11.5	11.4
Diphenyl	0.38	0.60	0.82	1.05	12.0	11.9	11.8
Phenol	0.30	0.48	0.56	0.66	11.8	11.7	11.6
Cyclohexanon	0.40	0.64	0.87	1.10	12.0	11.8	11.8
Cyclohexanol	0.39	0.61	0.84	1.05	12.0	11.7	11.8
Octylalcohol	0.38	0.61	0.82	1.05	12.0	11.9	11.8
Propylene glycol	0.39	0.62	0.85	1.06	12.0	11.9	11.9
Na-Benzene sulfonate	0.38	0.60	0.82	1.03	12.0	11.9	11.9
Ca-Benzene sulfonate	0.35	0.53	0.71	0.87	11.9	11.7	11.4
Na-Caprylate	0.37	0.58	0.78	0.99	11.9	11.7	11.9
Ca-Caprylate	0.37	0.55	0.74	0.90	12.0	11.7	11.4
None	0.39	0.61	0.83	1.04	11.9	11.9	11.8
s	0.004	0.009	0.009	0.015			

Initial conc. of M.P. = 2.001×10^{-3} M.// NaOH = 2.283×10^{-3} M.// Stabilizer = 2.0×10^{-3} M.

s = Standard deviation

Table 7. Decomposition (%) of methyl parathion in dust formulation with quartzzeit dust containing metal and stabilizer, stored at 50° C.

Stabiliser \ Metal	Metallic Cu 0.5%		Fe(OH) ₃ 0.5%	
Weeks storage	1	2	1	2
Triphenyl phosphate	51.8	86.5	11.0	13.5
Diphenyl phthalate	22.0	54.3	12.0	15.0
Diphenyl	29.6	54.7	9.5	12.6
Cetyl alcohol	83.2	82.3	12.2	16.2
Propylene glycol	93.3	97.2	12.8	19.0
Phenol	94.2	93.0	9.3	14.2
Acetone	81.9	79.1	12.3	15.4
Caprylic acid	84.2	86.4	8.1	11.8
Na-Caprylate	89.0	93.0	18.2	52.8
Benzene sulfonic acid	79.4	89.5	3.2	4.4
Na-Benzene sulfonate	79.2	80.4	11.7	16.0
Na-A. B. S.	80.8	75.8	6.7	9.1
Palm oil	78.2	82.3	8.4	11.5
None	66.0	74.4	12.8	17.2
//		81.9	13.3	17.2
Quartzzeit only	2.1	2.8		

formulations.

In this work, the effects of various organic substances on the decomposition of methyl parathion dust were studied. Seven mineral carriers, e. g. talc, acid clay and kaolin etc. were used, and triphenylphosphate, fatty acids, alcohols and alkylbenzenesulfonates showed the most remarkable stabilizing effect for all carriers used. The mechanism of their stabilizing action was also investigated for clarifying the mechanism of the catalytic action of carriers.

The possible mechanism of the stabilizing action seemed to be as follows;

1. The neutralization of the basicity of carriers.
2. The deactivation of carriers by stabilizers being absorbed on the negatively charged centers on the surface of the carrier, which may be the active centers of the catalytic action.
3. The inhibition of the catalytic action of the heavy metals and metallic compounds in carriers.